Statistical physics-2

درس دوم: سیستم‌های ترمودینامیکی ساده، کار، گرما و قانون اول ترمودینامیک

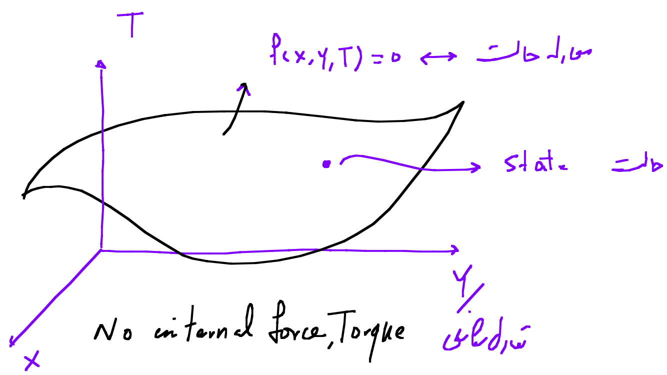
Note Title 08/02/2009

- ☐ حالت، تغییر حالت و تعادل ترمودینامیکی و فرآیندهای ایستاوار
- ☐ معادلهٔ حالت
- ☐ برای یک سیستم هیدروستاتیک ☐ دو رابطهٔ ریاضی مفید
- ☐ کار و مفهوم ترمودینامیکی آن
- ☐ کار انجام شده بر یک سیستم هیدروستاتیک
- ☐ گرما و قانون اول ترمودینامیک
- ☐ مقدمه
- ☐ کار در فرآیندهای بی دررو
- ☐ تابع انرژی داخلی
- ☐ بیان ریاضی قانون اول ترمودینامیک
- ☐ ظرفیت گرمایی ویژه و اندازه‌گیری آن

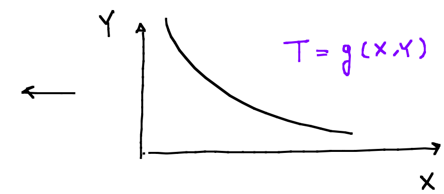
- ☐ حالت، تغییر حالت، تعادل ترمودینامیکی و فرآیند ایستاوار

No internal force, Torque تعادل مکانیکی
No heat exchange, Temperature gradient تعادل حرارتی
No chemical reaction تعادل شیمیایی

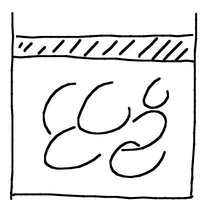
تعادل ترمودینامیکی : X, Y, T مقادیر ثابت و تعریف شده در تمام سیستم دارند = {تعادل مکانیکی، تعادل حرارتی، تعادل شیمیایی}



No internal force, Torque تعادل مکانیکی



سیستم در حال تعادل ≡ یک دمای سراسری دارد.



$P = P_{outside}$
$T = T_{outside}$
No chemical reaction

تغییر حالت : {ناگهانی، استوار}

استوار ⟵ {تغییر دما، تغییر فشار، تغییر حجم} ⟵ گذر از حالت در تعادل

Non-equilibrium thermodynamics : Define P, T & V locally.

$P(x)$, $T(x)$, $V(x)$, . . .

گرادیان دما، گرادیان فشار، گرادیان چگالی، گرادیان ترکیب شیمیایی

□ معادلهٔ حالت :

آزمایش ← معادلهٔ حالت $f(x,Y,T)=0$ ← ~~ترمودینامیک~~

↑

نظریهٔ جنبشی و مکانیک آماری

□ معرفی سیستم هیدروستاتیک : A gas, mixture of gases, or liquid, etc.

$$f(P,V,T)=0.$$

Example: $PV=nRT$

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT.$$

$$\boxed{R = 8.315 \ \text{Joule/mole.Kelvin}}$$

$$V=V(T,P) \rightarrow dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \equiv$ ضریب انبساط گرمایی   unit : K^{-1}

$\kappa = \frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \equiv$ ضریب تراکم‌پذیری همدما   unit : Pa^{-1}

$$\rightarrow dV=\beta V dT-\kappa V dP$$

Note: $dV \equiv$ small compared with macroscopic dimensions

large compared with intermolecular spacing.

□ دو رابطه ریاضی مفید.

① let $f(x,y,z)=0 \rightarrow$

$$z = z(x,y) \rightarrow dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad ①$$

also

$$x = x(y,z) \rightarrow dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad ②$$

با جاگذاری ② در ① $\longleftarrow$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \right) + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\rightarrow \quad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz + \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \right] dy$$

رابطه بالا، یک رابطه بین متغیرهای مستقل y و z است. بنابراین:

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1} \quad ③$$

,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0 \quad ④$$

جاگذاری ③ در ④ $\longleftarrow$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x^{-1}$$

که می‌توان آن را به صورت منظم‌تر زیر نوشت،

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1} \quad ⑤.$$

مثال: مقداری جیوه در حجم ثابت نگه داری می‌شود. اگر دمای جیوه را از $15^\circ C$ به 28 برسانیم، فشار آن چقدر افزایش می‌یابد؟ فشار اولیه یک اتمسفر است.

برای جیوه داریم:

$\beta = 1.81 \times 10^{-4} \quad K^{-1}$

$\kappa = 4.01 \times 10^{-11} \quad Pa^{-1}$

We have: $dp = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$:حل

چون حجم ثابت است ← $dp = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$. برای تعیین $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ از رابطه ⑤ استفاده می‌کنیم.

داریم ↓

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \qquad \beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P , \quad \kappa = \frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{1}{V\beta}\right)(-V\kappa) = -1 \longrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}.$$

$$\Rightarrow dp = \frac{\beta}{\kappa}\, dT. \Rightarrow P_f - P_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\beta}{\kappa}\, dT$$

if $\frac{\beta}{\kappa}$ is Const $\longrightarrow$ $P_f - P_i = \frac{\beta}{\kappa}(T_f - T_i).$

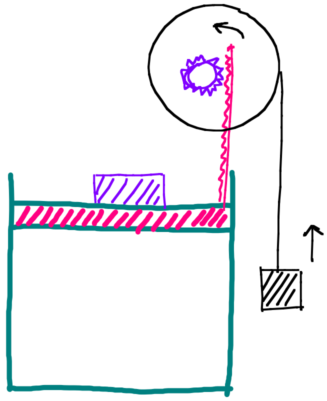
$$\rightarrow P_f - P_i = \frac{1.81 \times 10^{-4}}{4.11 \times 10^{-11}}(10) = 4.51 \times 10^{7}\ \text{pa} = 451\ \text{Atm.}$$

$$\Rightarrow P_f = 452\ \text{Atm.}$$

□ کار و مفهوم ترمودینامیکی آن

Internal work := the work of molecules on each other, or some part of a system on another part

external work = the work on the system by it's environment or vice versa.



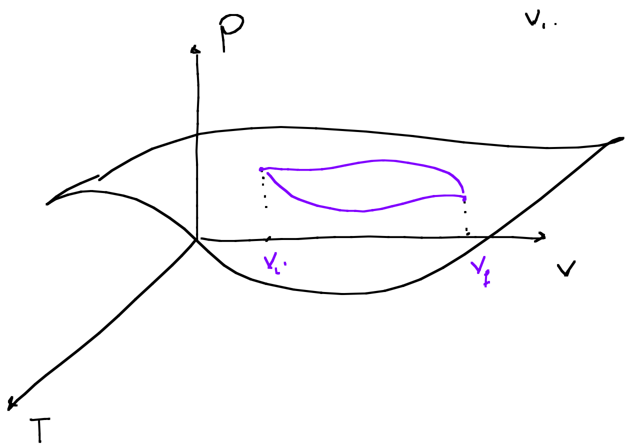
بنابراین وقتی می‌گوییم که سیستم برای بیرون کار انجام می‌دهد معنایش این است که می‌توانیم با سازوکاری از آن استفاده کنیم و وزنه‌ای را بلند کنیم یا کار مکانیکی بیرونی انجام دهیم.

هرگاه فرآیند ایستاوار باشد و فشار بیرونی تنها اندکی با فشار درونی تفاوت داشته باشد می‌توان کار انجام شده را برحسب مشخصات ترمودینامیکی سامانه بیان کرد. برای سیستم PVT، یا سیستم هیدروستاتیک، کار برابر است با:

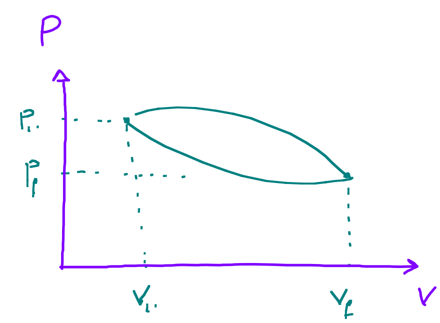
$$đW = p\,dV$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p\,dV$$ کار انجام شده توسط سیستم

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p\,dV$$ کار انجام شده بر سیستم.



$\Rightarrow$



W depends on the path $\Longrightarrow$ W is not a state function.

مثال ۱: حجم ۲ مول از یک گاز ایده‌آل، در دمای ثابت ۲۵°C تا هنگامی که از ۶ لیتر به ۱ لیتر کاهش می‌یابد.

چه مقدار کار برای انجام این فرآیند لازم است؟

حل:

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p\,dV$$

$$pV = nRT \rightarrow p = \frac{nRT}{V} \rightarrow W = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

$$W = nRT \ln \frac{V_i}{V_f} \leftarrow W = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \leftarrow$$ چون فرآیند همدماست

$$\rightarrow W = 2 \times 8.315 \times 293.16 \times \ln \frac{4}{1} = 6753 \text{ Joule.}$$

مثال ۲: برای یک قطعه مس به جرم ۱۰ گرم، به طور همدما، فشار را از یک اتمسفر به 1000 اتمسفر افزایش می‌دهیم. چه مقدار کار باید انجام دهیم. (برای مس داریم: $\rho =$ چگالی $= 8.96 \times 10^3 \ Kg/m^3$

$\kappa = 7.16 \times 10^{-12} \ Pa^{-1}$).

حل:

$$W = -\int_{P_i}^{P_f} p \, dV \quad , \quad -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p} = \kappa$$

at Constant temperature: $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = -\kappa V dp$

$$\rightarrow W = \int_{P_i}^{P_f} \kappa V p \, dp$$

Since κ is so small $\rightarrow$ V can be assumed constant $\rightarrow$

$$W \simeq \kappa V \int_{P_i}^{P_f} p \, dp = \frac{1}{2} \kappa V (P_f^2 - P_i^2).$$

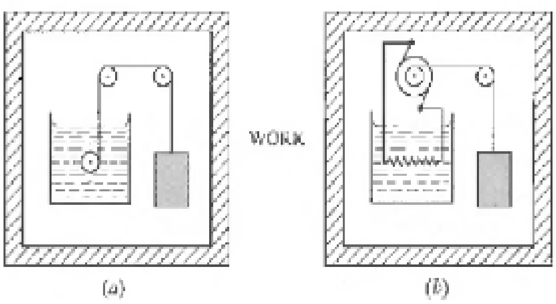
عبارتی باید V را معین کنیم. $\leftarrow$ $\rho = \frac{m}{V}$ $\leftarrow$ $V = \frac{m}{\rho}$ $\leftarrow$

$$W = \frac{1}{2} k \frac{m}{\rho} \left(P_f^2 - P_i^2 \right) = \frac{1}{2} \times 7.16 \times 10^{-12} \times \frac{10^{-2}}{8.96 \times 10^{+3}} \times \left(10^{6} - 1 \right) \times 10^{10}$$

$$\rightarrow W = 4.08 \text{ Joule.}$$

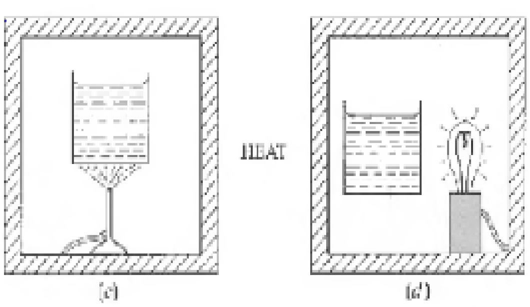
□ گرما و قانون اول ترمودینامیک.

برای تغییر حالت یک سیستم دو راه وجود دارد:
- انجام کار بیرونی
- انتقال حرارت به دلیل اختلاف دما.



انجام کار

نکات مهم: ۱- انتقال حرارت، آن چیزی است که تنها در اثر اختلاف دما رخ می‌دهد. بنابراین اگر اختلاف دما وجود نداشته باشد انتقال حرارتی رخ نمی‌دهد.



انتقال حرارت

۲- به دلیل نکته ۱، معیار تشخیص این که چه موقع کار انجام می‌گیرد و چه موقع انتقال حرارت رخ می‌دهد، تعیین دقیق سیستم دارای اهمیت است.

به عنوان مثال در شکل (a)؛

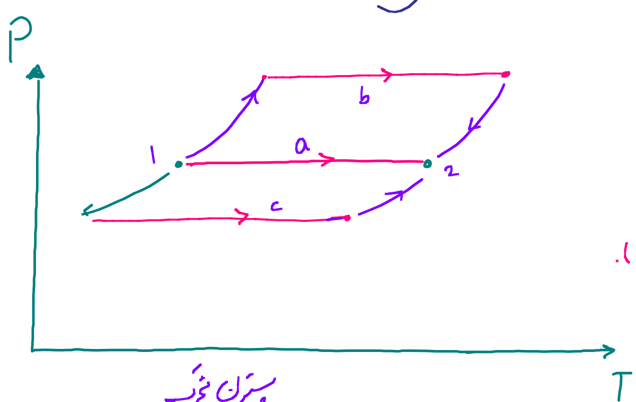
if system = Water + Resistor $\Rightarrow$ Work is done on the system.

if system = Water $\Rightarrow$ Heat is transfered to the system.

دریافت قدیمی از گرما ≡ سیالی به نام کالری که از جسم گرم به جسم سرد جریان می‌یابد.

دریافت جدید از گرما ≡ راهی برای انتقال انرژی از جسم گرم به جسم سرد.

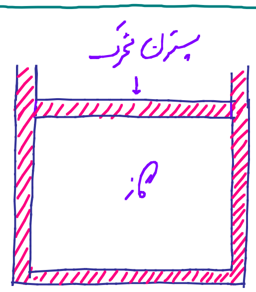
□ کار بی‌دررو. آزمایش‌های گسترده‌ی جیمز پرسکات ژول (سال ۱۸۴۰).



a) کار در حجم و فشار ثابت ([illegible]).

b) افزایش فشار در حجم ثابت، سپس کار (آرام با افزایش حجم).

c) سپس کار (= کاهش فشار)، کار حجم را به حالت ۲ می‌برد.



□ تابع انرژی داخلی

نتیجه آزمایش‌های متعدد: کل کاری که بی‌دررو برای رفتن از نقطه ① به ② لازم است، برای همه مسیرها یکسان است. ⟵ کار فقط به نقطه ابتدا و انتها بستگی دارد.

دلیل. علاوه بر این:
$W_{ab} + W_{bc} = W_{ac}$

$\rightarrow \quad W_{a\rightarrow b} = E_b - E_a. \quad \rightarrow \quad E$ = internal energy.

$\rightarrow$ E is a state function $\rightarrow$ $E = E(T,V)$ or $E = E(P,V)$ etc.

Taking E as $E(T,V) \longrightarrow$
$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

حال می‌توانیم روی یک سیستم بسته‌ای آزمایش انجام دهیم که در آن سیستم با دیوار رسانای گرما از محیط خود جدا شده است.
در تمامی این آزمایش‌ها متوجه می‌شویم که کار انجام‌شده برابر با تغییر انرژی داخلی نیست، که هم این متفاوت است. این مسئله
تفاوت را گرمای انتقال داده شده به سیستم می‌نامیم. بنابراین گرما را نوعی انرژی تعریف می‌کنیم با رابطه:

$$Q := \Delta E - W$$

تعریف: گرما نوعی از انرژی است که در اثر مجاورت سیستم با محیط، در دمای متفاوت به آن انتقال یافته است. با این تعریف گرما،
قانون اول ترمودینامیک به شکل زیر در می‌آید:

$$\boxed{\Delta E = W + Q.}$$

بنابراین قانون اول ترمودینامیک سه جزء دارد:

۱- وجود یک تابع انرژی داخلی که ناشی از این است که کار بی‌دررو بستگی به مسیر ندارد. (ناشی از تجربه است.)
۲- اصل بقای انرژی (ناشی از تجربه است.)
۳- تعریف گرما به عنوان تفاوت ΔE و کاری که روی سیستم انجام شده است: (تعریف گرما).

□ بیان ریاضی قانون اول ترمودینامیک

$$dE = đW + đQ.$$

1) For PVT system: $dE = -p\,dV + đQ.$

2) For a string under Tension. $dE = T\,dL + đQ.$

3) For a surface under Tension $dE = \sigma\,dA + đQ.$

4) For a dielectric $dE = \mathcal{E}\,dP + đQ$

5) For a paramagnetic salt $dE = -p\,dV + \mu_0 H\,dM + đQ.$

□ ظرفیت گرمایی ویژه و اندازه‌گیری آن.

$$C := \frac{\Delta Q}{T_f - T_i} \qquad \text{Average Heat capacity.}$$

$$C(T) := \lim_{T' \to T} \frac{\Delta Q}{T' - T} = \frac{dQ}{dT} \qquad \text{Joule/Kelvin.}$$

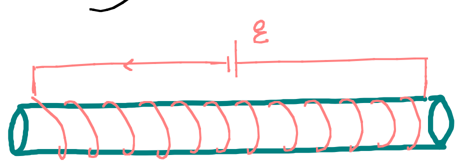
$$c(T) = \frac{1}{n} C = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \qquad \text{Joule/Kelvin. Mole.}$$

گرمای ویژه آب در حدود 4 $kJ/kg.K$ است.

$$C_p(T) := \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \quad , \quad C_v(T) := \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v$$

$\rightarrow$ in general: $\quad C_x(T) := \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x \quad , \quad C_y(T) := \left(\frac{dQ}{dT}\right)_y .$

در اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی، برای گرم کردن جسم به تدریج آهسته از روش الکتریکی استفاده می‌کنیم: ↲



$$dQ = \mathcal{E} I dt.$$

ظرفیت گرمایی ویژه برای یک سیستم هیدروستاتیک (PVT).

$$dE = dQ - p\,dV$$

$$\rightarrow \qquad C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v . \qquad (1)$$

$$C_p \equiv \left(\frac{đQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \qquad ②$$

می‌خواهیم از ترکیب ①، ② رابطهٔ بین C_p ، C_v را بدست آوریم. ←

$$\rightarrow \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} E(T, V(T,P))\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \qquad ③$$

therefore →

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\rightarrow \boxed{C_p = C_v + \left(P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \qquad ④$$

$$④ \rightarrow \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{C_p - C_v}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} - P = \frac{C_p - C_v}{\beta V} - P . \qquad ⑤$$

رابطهٔ ⑤ نشان می‌دهد که می‌توان با استفاده از کمیت‌های C_p ، C_v ، β ، V و P که به راحتی در آزمایشگاه قابل اندازه‌گیری‌اند مقدار کمیت $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ را که در آزمایشگاه به راحتی قابل اندازه‌گیری نیست، اندازه گرفت.

برای یک گاز ایده‌آل داریم: $PV = nRT$. همچنین انبساط آزاد ژول نشان می‌دهد که برای گاز ایده‌آل

$E = E(T)$. یعنی انرژی یک گاز ایده‌آل بستگی به حجم ندارد. بنابراین ←

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 , \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{P} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{C_p = C_v + nR .}$$

For an ideal gas, let us calculate the adiabatic work done on the gas.

we have $dE = đW + đQ$ (1) Since the process is adiabatic $\rightarrow đQ = 0$

let $E = \alpha nRT \Rightarrow \quad dE = \alpha\, d(nRT) = \alpha\, d(pV)$. (2)

$(1, 2) \rightarrow$

$$\alpha\,(p\,dV + V\,dp) = -p\,dV \rightarrow$$

$(\alpha + 1)\,p\,dV + \alpha V\,dp = 0 \rightarrow \quad (\alpha + 1)\dfrac{dV}{V} + \alpha \dfrac{dP}{P} = 0 \rightarrow$

$$\ln V^{(\alpha+1)} P^{\alpha} = \text{const} \rightarrow$$

let us call $\dfrac{\alpha+1}{\alpha} =: \gamma$ then $\rightarrow \quad pV^{\gamma} = P_0 V_0^{\gamma}$ (3) Since $PV = nRT$

(1) $\rightarrow \quad TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1}$.
