

جلسه بیست و دوم

بخش اول

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
- **انتروپی**

انتروپی

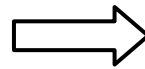
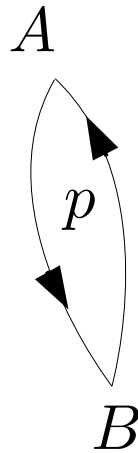
• با توجه به قضیه کلاسیوس، برای هر فرآیند چرخه‌ای، نامساوی $\oint_p \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ برقرار است که در آن اگر p برگشت پذیر باشد، رابطه بالا در حالت تساوی برقرار است.

اگر p برگشت پذیر باشد $\oint_p \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$

دیفرانسیل کامل: $\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = dS$

S : معادله حالت است

$$\int_{A \rightarrow B} dS = S(B) - S(A)$$



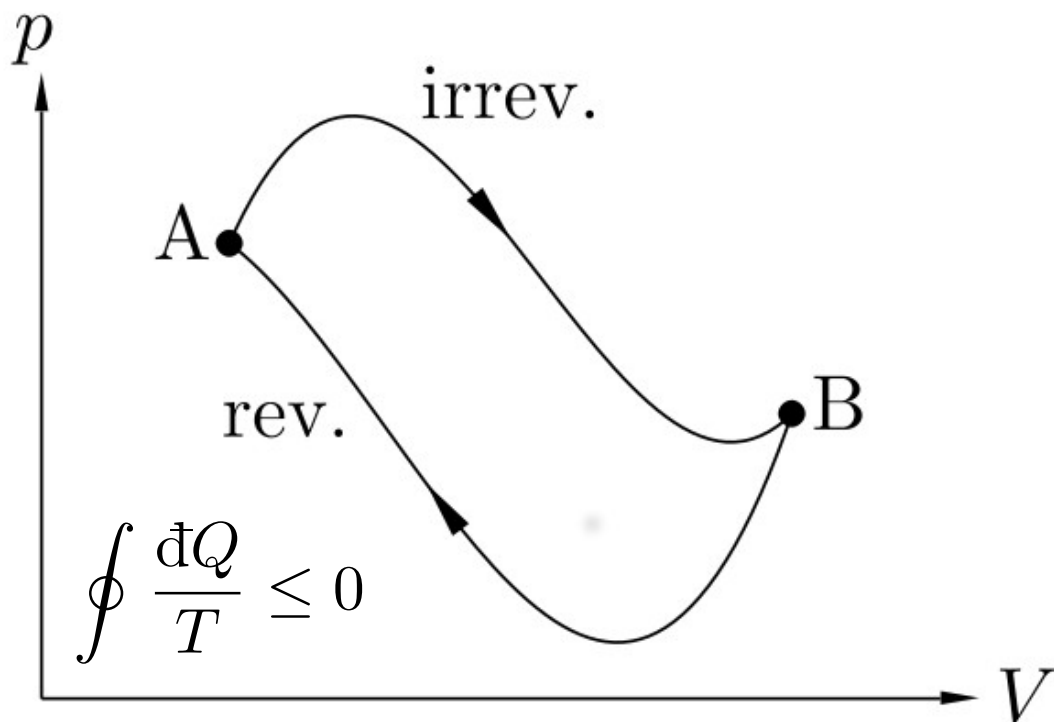
S : انتروپی



در یک فرآیند بی‌دررو و برگشت پذیر $\delta Q_{\text{rev}} = 0$ هیچ تغییری در انتروپی به وجود نمی‌آید.

$$dS = 0$$

چنین فرآیندی isentropy نامیده می‌شود.

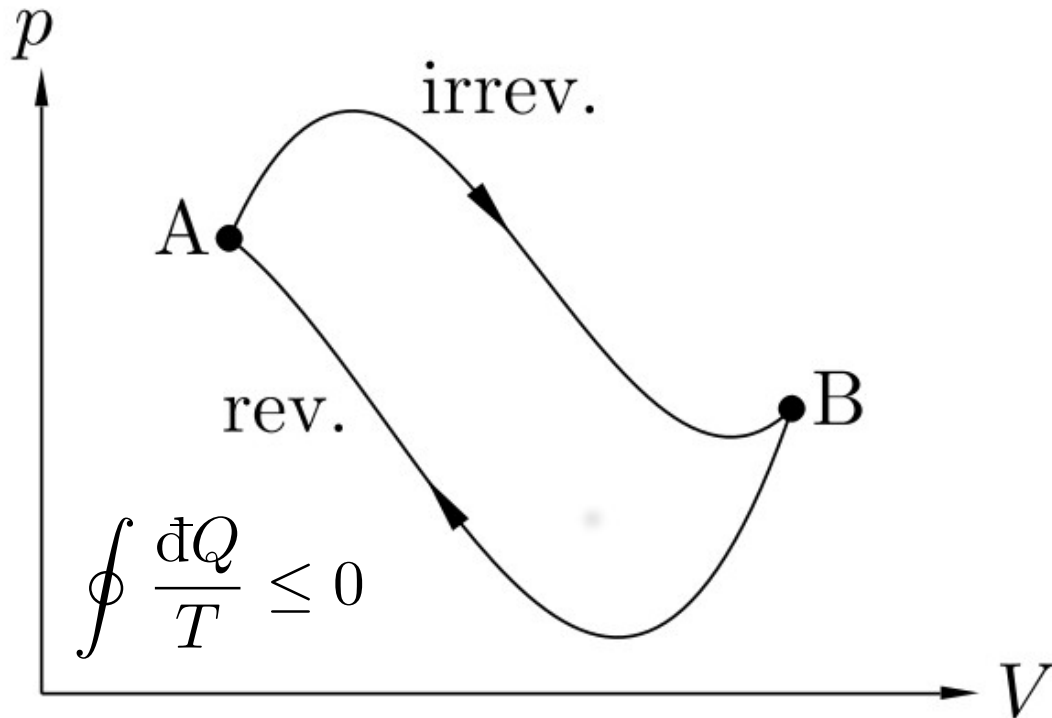


$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq - \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, \quad dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T} \leq \int_A^B dS$$



$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq \int_A^B dS$$

$$\int_A^B dS = S(B) - S(A) = \Delta S$$

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq \Delta S$$

در یک فرایند بی دررو و برگشت ناپذیر

$$dQ = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S \geq 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq \Delta S$$

در یک فرایند بی‌دررو و برگشت ناپذیر

$$dQ = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S \geq 0$$

- در حقیقت $\Delta S \geq 0$ بیان دیگری از قانون دوم ترمودینامیک است.
- رابطه $\Delta S \geq 0$ بیان می‌کند که هر تغییری در سیستم عایق‌بندی شده همیشه منجر به یک انتروپی مشابه (برای فرایندهای برگشت پذیر) می‌شود و یا منجر به افزایش در انتروپی (برای فرایندهای برگشت ناپذیر) می‌شود.
- انتروپی یک سیستم ایزوله تمایل دارد که ماکزیمم شود.

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq \Delta S$$

در یک فرایند بی‌دررو و برگشت ناپذیر

$$dQ = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S \geq 0$$

انتروپی یک سیستم ایزوله تمایل دارد که ماکزیمم شود.

اگر ایده‌ی «انتروپی یک سیستم ایزوله تمایل دارد که ماکزیمم شود» به جهان (Universe) اعمال کنیم، با این فرض که جهان خودش بطور گرمایی یک سیستم ایزوله باشد. دو قانون اول ترمودینامیک می‌شود:

(1) $U_{\text{Universe}} = \text{ثابت}$

(2) S_{Universe} فقط افزایش می‌یابد:

انتروپی

یک منبع بزرگ به دمای T_R در تماس گرمایی با یک سیستم کوچک با دمای T_S قرار داده می‌شود. هر دو نهایتاً به دمای T_R منبع می‌رسند. انتقال گرما از منبع به سیستم بصورت $\Delta Q = C(T_R - T_S)$ می‌باشد که C ظرفیت گرمایی سیستم است.

- اگر $T_R > T_S$ ، گرما از منبع به سیستم منتقل می‌شود. سیستم گرم می‌شود و انتروپی اش افزایش پیدا می‌کند. انتروپی منبع کاهش پیدا می‌کند چون گرما از آن بطرف بیرون شارش پیدا می‌کند.
- اگر $T_R < T_S$ ، گرما از سیستم به منبع منتقل می‌شود. سیستم خنک می‌شود و انتروپی اش کاهش پیدا می‌کند. انتروپی منبع افزایش پیدا می‌کند چون گرما به آن از طرف بیرون شارش پیدا می‌کند.

انتروپی

یک منبع بزرگ به دمای T_R در تماس گرمایی با یک سیستم کوچک با دمای T_S قرار داده می‌شود. هر دو نهایتاً به دمای T_R منبع می‌رسند. انتقال گرما از منبع به سیستم بصورت $\Delta Q = C(T_R - T_S)$ می‌باشد که C ظرفیت گرمایی سیستم است.

• تغییر انتروپی در منبع که دمای ثابت T_R دارد برابر است با

$$\Delta S_{\text{Reservoir}} = \int \frac{dQ}{T_R} = \frac{1}{T_R} \int dQ = \frac{\Delta Q}{T_R} = \frac{C(T_S - T_R)}{T_R} = C \left(\frac{T_S}{T_R} - 1 \right)$$

• تغییر انتروپی در سیستم برابر است با

$$\Delta S_{\text{System}} = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_S}^{T_R} \frac{CdT}{T} = C \ln \left(\frac{T_R}{T_S} \right)$$

انتروپی

یک منبع بزرگ به دمای T_R در تماس گرمایی با یک سیستم کوچک با دمای T_S قرار داده می‌شود. هر دو نهایتاً به دمای T_R منبع می‌رسند. انتقال گرما از منبع به سیستم بصورت $\Delta Q = C(T_R - T_S)$ می‌باشد که C ظرفیت گرمایی سیستم است.

• تغییر انتروپی در منبع که دمای ثابت T_R دارد برابر است با $\Delta S_{\text{Reservoir}} = C \left(\frac{T_s}{T_R} - 1 \right)$

• تغییر انتروپی در سیستم برابر است با $\Delta S_{\text{System}} = C \ln \left(\frac{T_R}{T_s} \right)$

• تغییر انتروپی در جهان برابر است

$$\Delta S_{\text{Universe}} = \Delta S_{\text{System}} + \Delta S_{\text{Reservoir}} = C \left[\ln \left(\frac{T_R}{T_s} \right) + \left(\frac{T_s}{T_R} \right) - 1 \right]$$

انتروپی

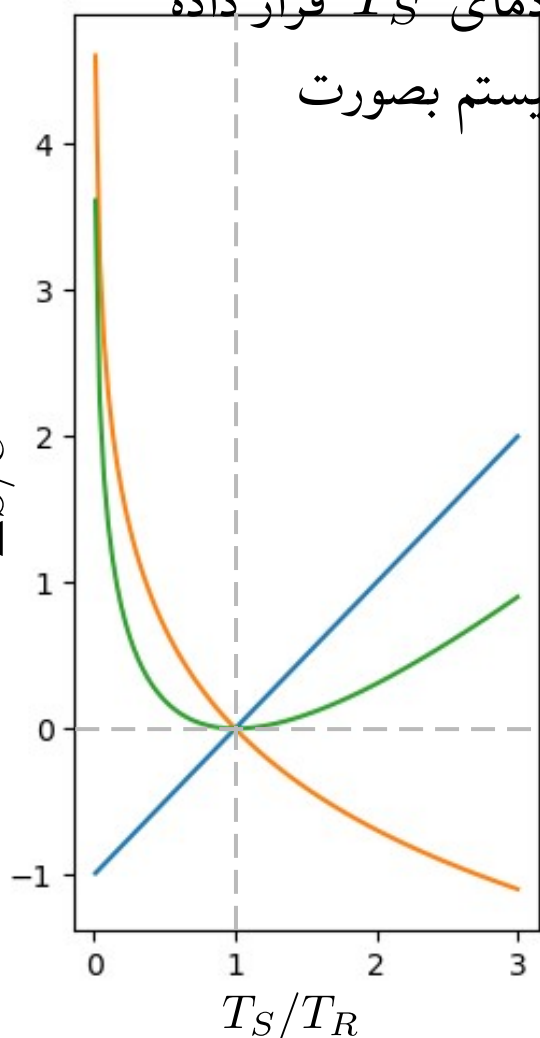
یک منبع بزرگ به دمای T_R در تماس گرمایی با یک سیستم کوچک با دمای T_S قرار داده می‌شود. هر دو نهایتاً به دمای T_R منبع می‌رسند. انتقال گرما از منبع به سیستم بصورت $\Delta Q = C(T_R - T_S)$ می‌باشد که C ظرفیت گرمایی سیستم است.

$$\Delta S_{\text{Reservoir}} = C \left(\frac{T_s}{T_R} - 1 \right)$$

$$\Delta S_{\text{System}} = C \ln \left(\frac{T_R}{T_s} \right)$$

$$\Delta S_{\text{Universe}} = C \left[\ln \left(\frac{T_R}{T_s} \right) + \left(\frac{T_s}{T_R} \right) - 1 \right]$$

$$\Delta S_{\text{Universe}} \geq 0$$



انترپی

قانون اول ترمودینامیک

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

برای یک تغییر برگشت پذیر $\delta Q = TdS$ و $\delta W = -pdV$

$$dU = TdS - pdV$$

تاکید می‌شود که تغییر برگشت پذیر است. تمام کمیتها در معادله بالا تابع حالت هستند پس مستقل از مسیر هستند. این معادله برای فرایندهای برگشت ناپذیر هم حفظ می‌شود.

- برای یک تغییر برگشت ناپذیر $\delta Q < TdS$ و همچنین $\delta W > -pdV$ ، اما δQ کوچک تر از یک فرایند برگشت پذیر است و δW بزرگتر از حالت برگشت پذیر است بطوریکه dU برای هر دو تغییر برگشت پذیر و برگشت ناپذیر یکسان می‌باشد.

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

همیشه درست است.

$$\delta W = -pdV$$

وقتی تغییرات برگشت پذیر باشد.

$$\delta Q = TdS$$

وقتی تغییرات برگشت پذیر باشد.

$$dU = TdS - pdV$$

همیشه درست است.

$$\delta W > -pdV$$

وقتی تغییرات برگشت ناپذیر باشد.

$$\delta Q < TdS$$

وقتی تغییرات برگشت ناپذیر باشد.

انتروپی

قانون اول ترمودینامیک بازینی شده

$$dU = TdS - pdV$$

$$dU = \boxed{T} \boxed{dS} - \boxed{p} \boxed{dV} \quad \left\{ \begin{array}{l} \boxed{} \text{ شدتی} \\ \boxed{} \text{ حجمی} \end{array} \right.$$

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

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

انتروپی

قانون اول ترمودینامیک بازینی شده

$$dU = TdS - pdV$$

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

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

انتروپی

قانون اول ترمودینامیک بازینی شده

$$dU = TdS - pdV$$

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

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

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

انتروپی

قانون اول ترمودینامیک بازینی شده

$$dU = TdS - pdV$$

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad S = k_B \ln \Omega$$