جلسه بیست و دوم

بخش دوم

ترمودینامیک و مکانیک آماری

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه
دانشگاه قم
مهر ۹۹

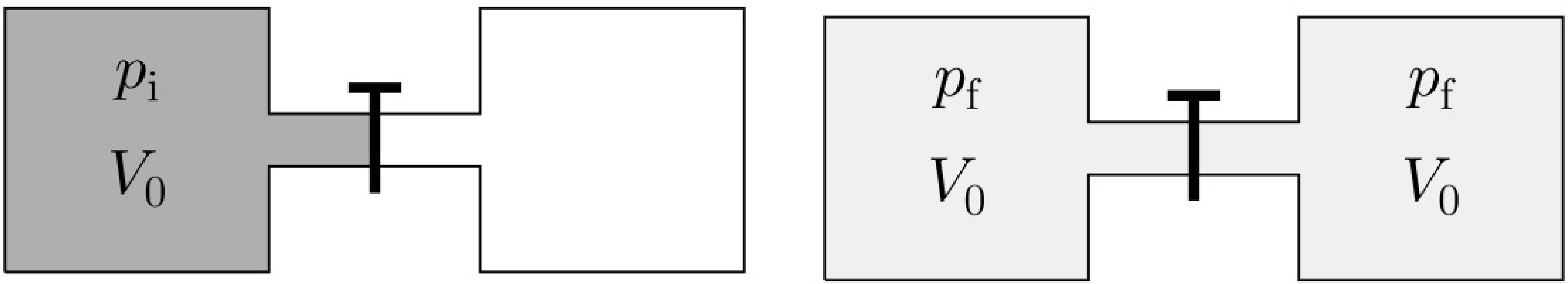
مفاهیمی در فیزیک حرارت

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 همدما و بی‌دررو
- ماشین‌های حرارتی و قانون دوم ترمودینامیک
- انتروپی

انتروپی

انبساط برگشت‌ناپذیر ژول



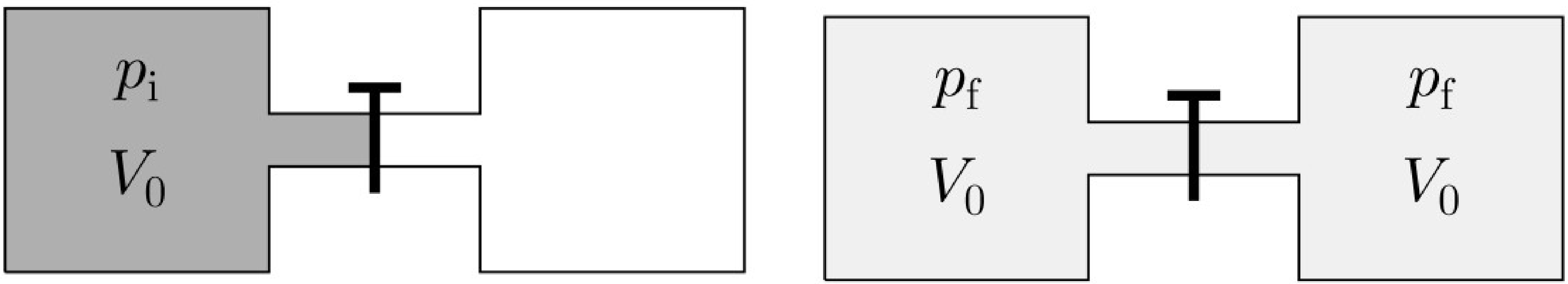
$$p_i V_0 = N k_B T_i \qquad\qquad p_f(2V_0) = N k_B T_f$$

سیستم از نظر گرمائی از محیط اطراف خود جدا شده است. : $\Delta U = 0$

$$\begin{cases} \Delta U = U_f - U_i = 0 \\ U = \frac{3}{2} N k_B T \end{cases} \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow T_i = T_f$$

انتروپی

انبساط برگشت‌ناپذیر ژول



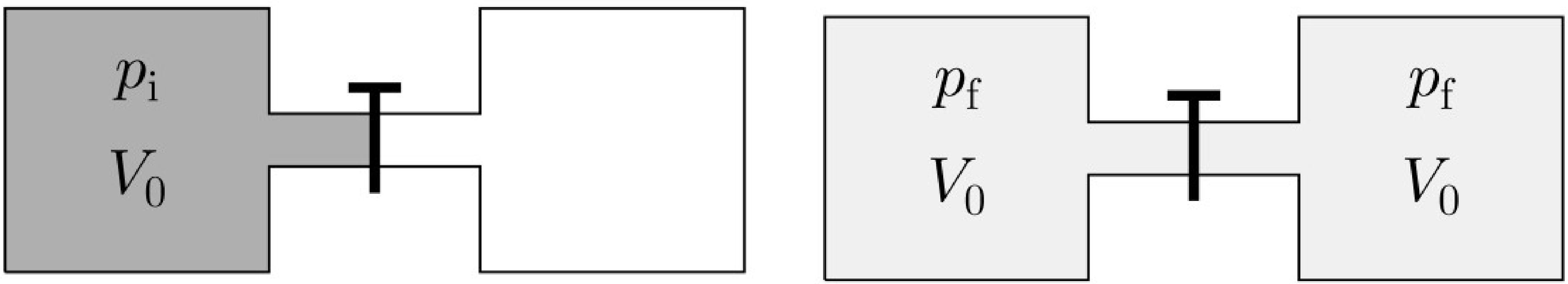
$$p_i V_0 = N k_B T_i \qquad p_f(2V_0) = N k_B T_f$$

سیستم از نظر گرمائی از محیط اطراف خود جدا شده است. : $\Delta U = 0 \Rightarrow T_i = T_f$

$$\begin{cases} T_i = T_f \\ p_i V_0 = N k_B T_i \\ p_f(2V_0) = N k_B T_f \end{cases} \Rightarrow p_i V_0 = p_f(2V_0) \Rightarrow p_f = \frac{p_i}{2}$$

انتروپی

انبساط برگشت‌ناپذیر ژول



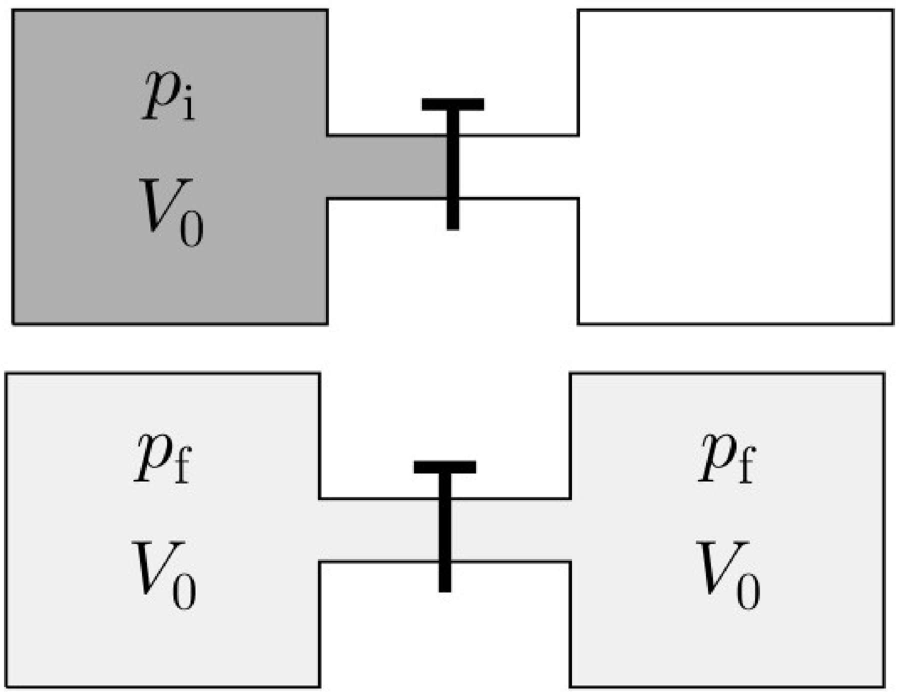
$\Delta U = 0 \Rightarrow T_i = T_f \Rightarrow p_f = \dfrac{p_i}{2}$: سیستم از نظر گرمائی از محیط اطراف خود جدا شده است.

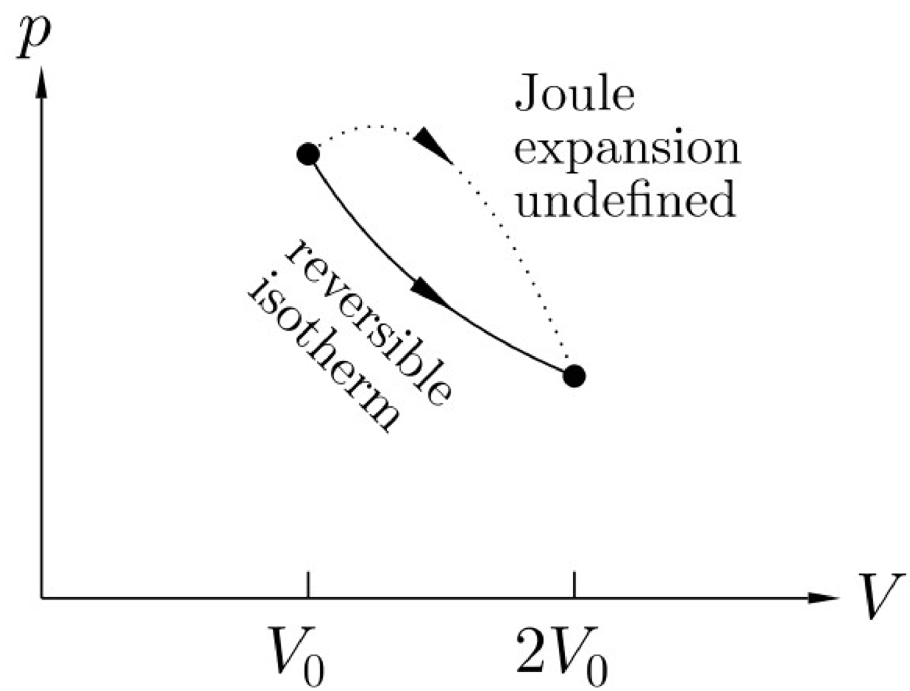
- رفتار گاز بلافاصله پس از حذف پارتیشن غیر تعادلی است. برای این منظور محاسبه مستقیم تغییر انتروپی در انبساط ژول دشوار است.
- از طرفی، انتروپی تابعی از حالت است. بجای مسیر مربوط به فرایند انبساط ژول، می توانیم مسیر دیگری را از حالت اولیه تا حالت نهایی طی کنیم زیرا تغییرات تابع حالت مستقل از مسیر طی شده است.

انتروپی

انبساط برگشت‌ناپذیر ژول

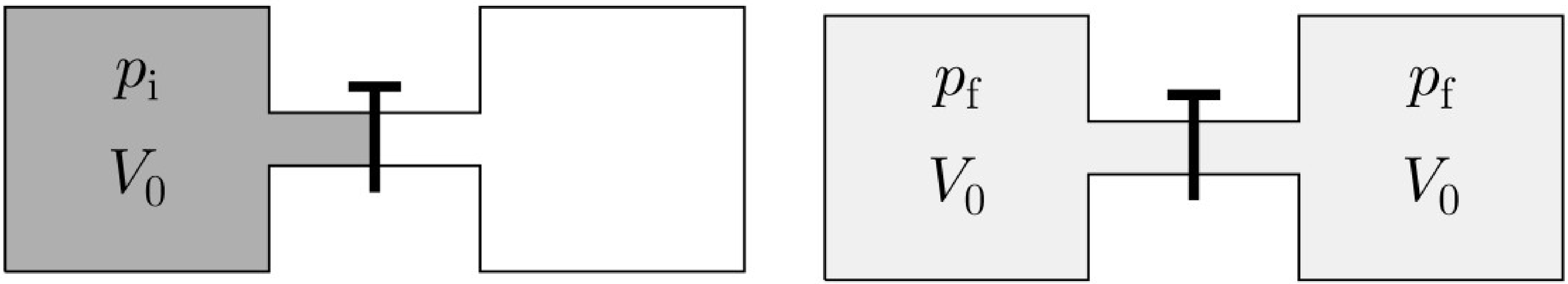
$$\Delta U = 0 \Rightarrow T_i = T_f \Rightarrow p_f = \frac{p_i}{2}$$





- از آنجایی که تغییرات انرژی در انبساط برگشت‌پذیر همدما گاز ایده‌آل برابر صفر است و انتروپی معادله حالت سیستم است. بنابراین تغییرات انتروپی انبساط برگشت‌پذیر همدما و انبساط برگشت‌پذیر ژول برابرند

انتروپی



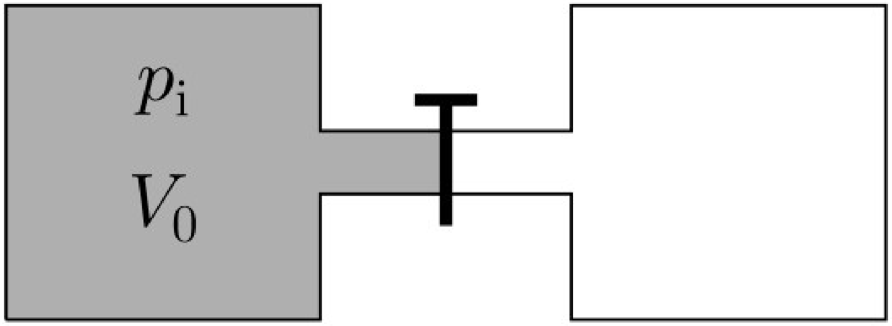
$$\mathrm{d}U = 0$$

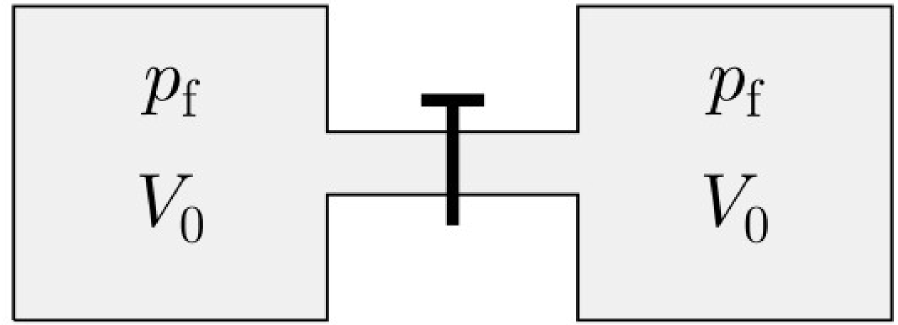
$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \Rightarrow 0 = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \Rightarrow \mathrm{d}S = \frac{p}{T}\mathrm{d}V$$

$$pV = Nk_BT, \quad \mathrm{d}S = \frac{p}{T}\mathrm{d}V = Nk_B\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \mathrm{d}S = Nk_B\int_{V_0}^{2V_0}\frac{\mathrm{d}V}{V} \Rightarrow \Delta S = Nk_B\ln 2$$

انتروپی





$$\Delta S = N k_B \ln 2$$

انبساط ژول

$$\Delta S = N k_B \ln 2$$

$$\Delta S_{\rm Surroundings} = 0$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\rm Universe} &= \Delta S + \Delta S_{\rm Surroundings} \\ &= N k_B \ln 2\end{aligned}$$

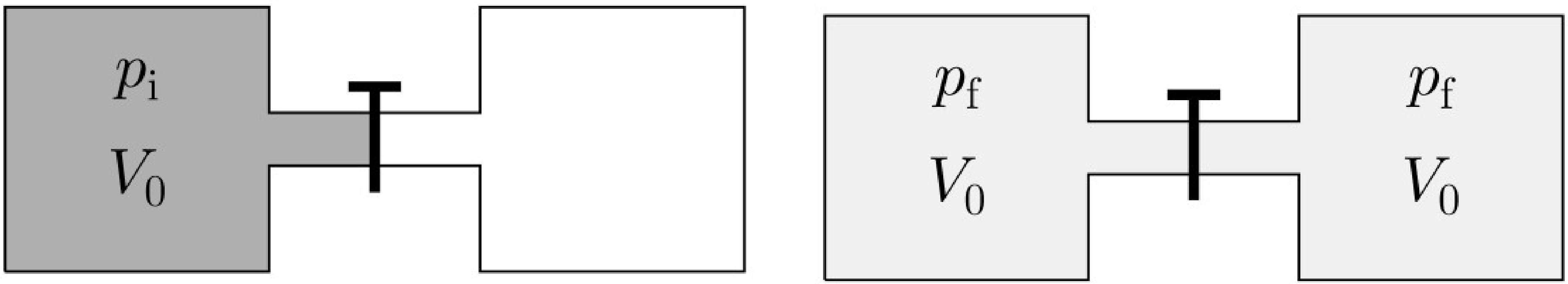
انبساط همدما

$$\Delta S = N k_B \ln 2$$

$$\Delta S_{\rm Surroundings} = -N k_B \ln 2$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\rm Universe} &= \Delta S + \Delta S_{\rm Surroundings} \\ &= 0\end{aligned}$$

انتروپی



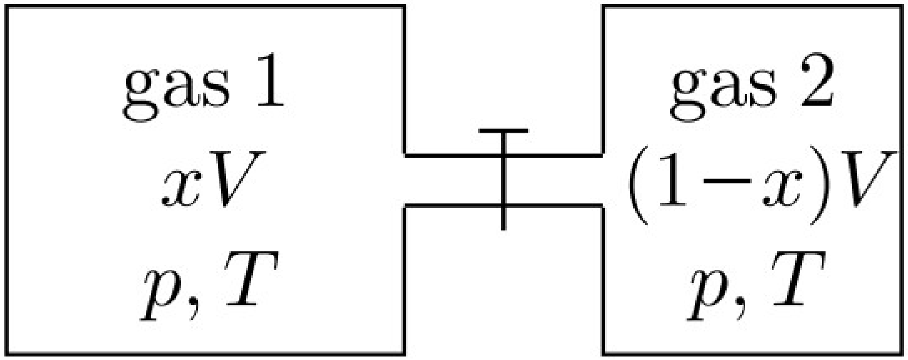
$$\Delta S = N k_B \ln 2$$

$\Delta Q = 0 \quad \Delta U = 0$: سیستم از نظر گرمائی از محیط اطراف خود جدا شده است.

۱ انبساط برگشت‌ناپذیر ژول : $\Delta Q \leq N k_B T \ln 2$

۲ $\Delta S = k_B \ln 2^N = k_B \ln \Omega \Rightarrow \Omega = 2^N$

انتروپی



گاز ایده‌آل:

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT$$

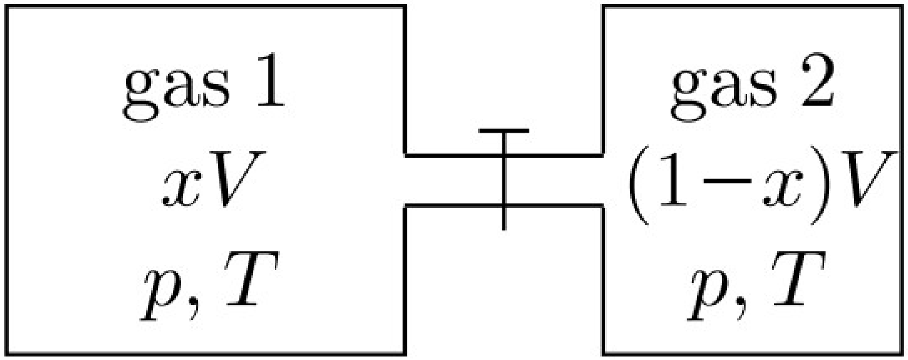
$$pV = Nk_BT$$

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

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT \Rightarrow \mathrm{d}U = \frac{3}{2}Nk_B\mathrm{d}T, \qquad p = \frac{Nk_BT}{V}$$

$$\frac{3}{2}Nk_B\mathrm{d}T = T\mathrm{d}S - \frac{Nk_BT}{V}\mathrm{d}V$$

انتروپی



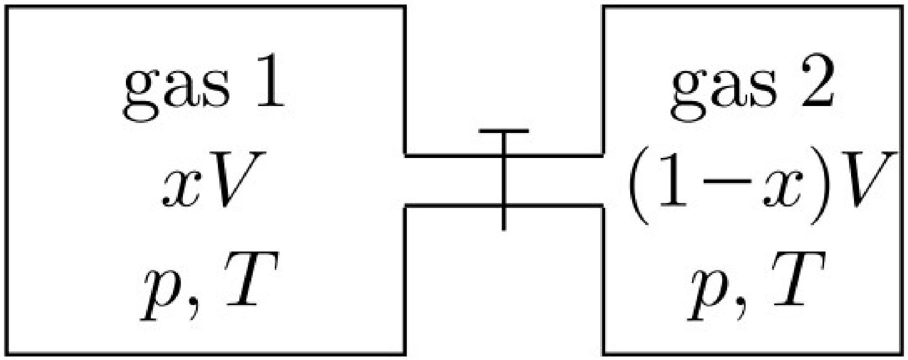
$$\frac{3}{2}Nk_B\mathrm{d}T = T\mathrm{d}S - \frac{Nk_BT}{V}\mathrm{d}V$$

$$\xrightarrow{\div T} \frac{3}{2}Nk_B\frac{\mathrm{d}T}{T} = \mathrm{d}S - Nk_B\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$\mathrm{d}S = Nk_B\left[\frac{3}{2}\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\mathrm{d}V}{V}\right]$$

$$N_1 = xN, \quad N_2 = (1-x)N, \quad T = \mathrm{const.}$$

انتروپی



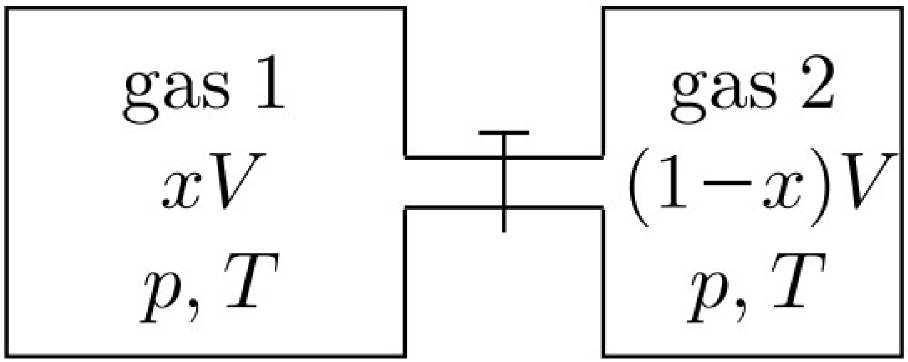
$$\frac{3}{2}Nk_B\mathrm{d}T = T\mathrm{d}S - \frac{Nk_BT}{V}\mathrm{d}V$$

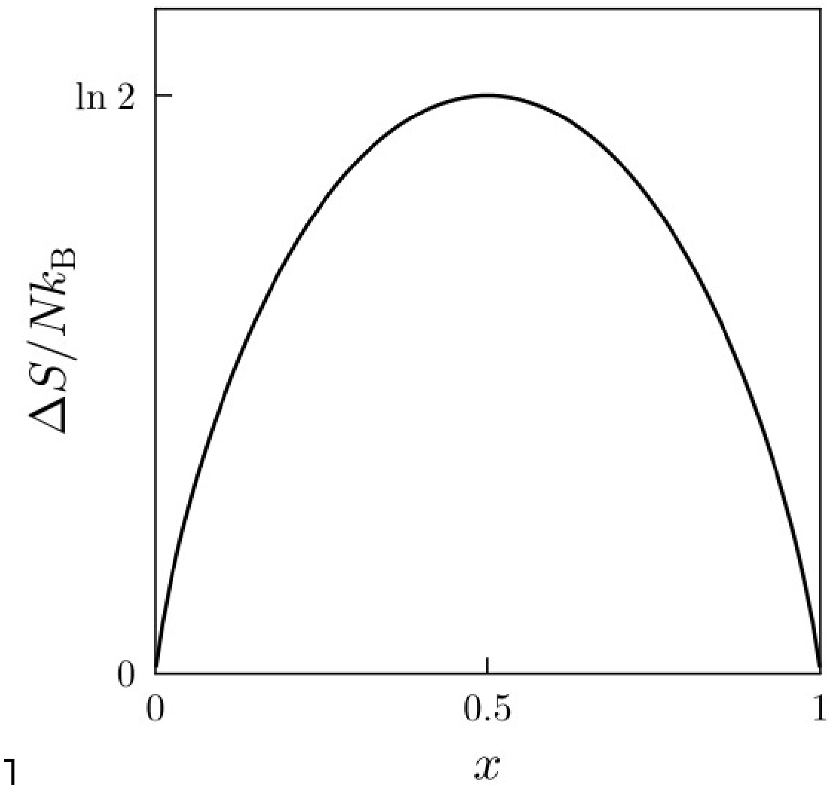
گاز ۱: $\Delta S_1 = xNk_B \int_{xV}^{V} \frac{\mathrm{d}V}{V} = xNk_B \ln\left(\frac{V}{xV}\right) = -xNk_B \ln x$

گاز ۲: $\Delta S_2 = (1-x)Nk_B \int_{(1-x)V}^{V} \frac{\mathrm{d}V}{V} = N_2k_B \ln\left(\frac{V}{(1-x)V}\right)$

$$\Delta S_2 = -Nk_B(1-x)\ln(1-x)$$

انتروپی





$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S = -Nk_B[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\Delta S = 0 \Rightarrow x = \frac{1}{2},\ \Delta S = Nk_B \ln 2 = k_B \ln 2^N = k_B \ln \Omega$$

انتروپی

$$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & & i & \\ \boxed{n_1} & \boxed{n_2} & \boxed{n_3} & \cdots & \boxed{n_i} & \cdots \end{array}$$

$$\sum_i n_i = N, \qquad S_{\rm tot} = k_B \ln N$$

$$\sum_i \frac{n_i}{N} = 1, \quad P_i = \frac{n_i}{N} \Rightarrow \sum_i P_i = 1$$

$$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & & i & \\ \boxed{n_1} & \boxed{n_2} & \boxed{n_3} & \cdots & \boxed{n_i} & \cdots \\ P_1 = \frac{n_1}{N} & P_2 = \frac{n_2}{N} & P_3 = \frac{n_3}{N} & & P_i = \frac{n_i}{N} & \end{array}$$

انتروپی

$$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & & i & \\ \boxed{n_1} & \boxed{n_2} & \boxed{n_3} & \cdots & \boxed{n_i} & \cdots \\ P_1 = \dfrac{n_1}{N} & P_2 = \dfrac{n_2}{N} & P_3 = \dfrac{n_3}{N} & & P_i = \dfrac{n_i}{N} & \end{array}$$

$$S_i = k_B \ln n_i$$

$$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & & i & \\ \boxed{n_1} & \boxed{n_2} & \boxed{n_3} & \cdots & \boxed{n_i} & \cdots \\ P_1 = \dfrac{n_1}{N} & P_2 = \dfrac{n_2}{N} & P_3 = \dfrac{n_3}{N} & & P_i = \dfrac{n_i}{N} & \\ S_1 = k_B \ln n_1 & S_2 = k_B \ln n_2 & S_3 = k_B \ln n_3 & & S_i = k_B \ln n_i & \end{array}$$

انتروپی

$$\begin{array}{ccccccc} 1 & 2 & 3 & & i & \\ \boxed{n_1} & \boxed{n_2} & \boxed{n_3} & \cdots & \boxed{n_i} & \cdots \\ P_1 = \dfrac{n_1}{N} & P_2 = \dfrac{n_2}{N} & P_3 = \dfrac{n_3}{N} & & P_i = \dfrac{n_i}{N} & \\ S_1 = k_B \ln n_1 & S_2 = k_B \ln n_2 & S_3 = k_B \ln n_3 & & S_i = k_B \ln n_i & \end{array}$$

$$S_{\text{micro}} = P_1 S_1 + P_2 S_2 + P_3 S_3 + \cdots + P_i S_i + \cdots$$

$$S_{\text{micro}} = \sum_i P_i S_i = \sum_i P_i \left(k_B \ln n_i\right) = k_B \sum_i P_i \ln\left(P_i N\right)$$

$$S_{\text{micro}} = k_B \sum_i P_i \ln P_i + k_B \sum_i P_i \ln N = k_B \sum_i P_i \ln P_i + k_B \ln N \left(\sum_i P_i\right)$$

انتروپی

1	2	3		i	
n_1	n_2	n_3	$\cdots$	n_i	$\cdots$
$P_1 = \frac{n_1}{N}$	$P_2 = \frac{n_2}{N}$	$P_3 = \frac{n_3}{N}$		$P_i = \frac{n_i}{N}$	
$S_1 = k_B \ln n_1$	$S_2 = k_B \ln n_2$	$S_3 = k_B \ln n_3$		$S_i = k_B \ln n_i$	

$$S_{\text{micro}} = \sum_i P_i S_i = k_B \sum_i P_i \ln P_i + k_B \ln N = k_B \sum_i P_i \ln P_i + S_{\text{tot}}$$

$$S_{\text{tot}} = S + S_{\text{micro}} \Rightarrow S = S_{\text{tot}} - S_{\text{micro}}$$

$$\boxed{S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i}$$

عبارت گیبس برای انتروپی

انتروپی

انتروپی یک سیستم با Ω تا میکروحالت؟

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

$$P_i = \frac{1}{\Omega}$$

$$S = -k_B \sum_i \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = -k_B \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) \sum_i 1 = -k_B \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) \Omega$$

$$S = -k_B \frac{1}{\cancel{\Omega}} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) \cancel{\Omega} = -k_B \ln \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right)$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

انتروپی

مینیمم کردن $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$ با قیدهای $U = \sum_i P_i E_i$ و $\sum_i P_i = 1$

$$\mathcal{L} = -k_B \sum_i P_i \ln P_i - \lambda_1 \left(\sum_i P_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_i E_i P_i - U \right)$$

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta P_j} = 0$$

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta P_j} = -k_B \sum_i \delta_{ij} \ln P_i - k_B \sum_i P_i \frac{\delta_{ij}}{P_i} - \lambda_1 \sum_i \delta_{ij} - \lambda_2 \sum_i E_i \delta_{ij} = 0$$

$$-k_B \ln P_j - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_j = 0$$

انتروپی

مینیمم کردن $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$ با قیدهای $U = \sum_i P_i E_i$ و $\sum_i P_i = 1$

$$-k_B \ln P_j - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_j = 0$$

$$\ln P_j = -1 - \frac{\lambda_1}{k_B} - \frac{\lambda_2}{k_B} E_j$$

$$P_j = \frac{e^{-\frac{\lambda_2}{k_B} E_j}}{e^{1+\frac{\lambda_1}{k_B}}} \equiv \frac{e^{-\beta E_j}}{Z}$$

$$1 + \frac{\lambda_1}{k_B} = \ln Z \Rightarrow \lambda_1 = k_B(\ln Z - 1), \quad \lambda_2 = \frac{1}{T}$$

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم