

فصل ۱

انترپی

در این فصل از نتایج فصل قبل برای تعریف کمیت انترپی (entropy) و همچنین فهم چگونگی تغییرات آن در فرایندهای برگشت پذیر و برگشت ناپذیر استفاده خواهیم کرد. ما همچنین ریشه‌ی آماری انترپی و انترپی ترکیبی را بررسی خواهیم کرد.

۱.۱ تعریف انترپی

اینجا یک تعریف ترمودینامیک از انترپی را معرفی خواهیم کرد. برای این منظور با یادآوری معادله $\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$ شروع می‌کنیم. انتگرال

$$\int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

مستقل از مسیر انتگرالگیری است. بنابراین کمیت dQ/T یک دیفرانسیل کامل است که می‌تواند آنرا بصورت یک تابع حالت جدید که انترپی نامیده می‌شود نوشت. انترپی بصورت

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

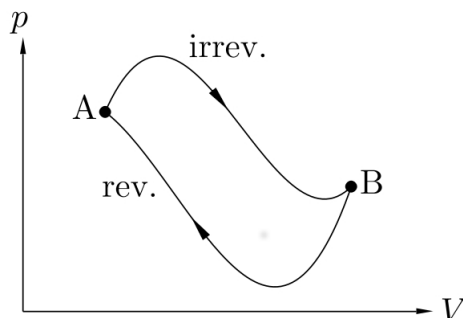
تعریف می‌شود بطوریکه

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

و S یک تابع حالت است. برای یک فرایند بی‌دررو

$$dQ_{rev} = 0$$

است. این نشان می‌دهد که در یک فرایند بی‌دررو و برگشت پذیر هیچ تغییری در انترپی به وجود نمی‌آید. چنین فرایندی آیزانترپی (isentropic) نامیده می‌شود.



۲.۱ تغییر برگشت ناپذیر

انتروپی در جملاتی از تغییرات برگشت پذیر گرما تعریف می‌شود. چون S یک تابع حالت است، انتگرال S حول یک مسیر بسته برابر صفر است، یعنی

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

حالا مطابق شکل بالا حلقه‌ای را بررسی می‌کنیم که شامل یک بخش برگشت ناپذیر ($A \rightarrow B$) و یک بخش برگشت پذیر ($B \rightarrow A$) است. قضیه کلاسیوس در فصل قبل نشان داد که انتگرال، $\frac{dQ}{T}$ ، حول چنین حلقه‌ای کوچکتر از صفر است،

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

طرف چپ را با جزئیات بیشتر می‌نویسیم، یعنی

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

با باز آرایش انتگرالها داریم

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

اگر $dS = dQ_{rev}/T$ بنابراین

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

و

$$dS \geq \frac{dQ}{T}.$$

مساوی در عبارت بالا فقط اگر فرایند برگشت پذیر باشد اتفاق می‌افتد (یعنی $dS = dQ_{rev}/T$). نکته اینکه چون S یک تابع حالت است، تغییر انتروپی در رفتن از A به B مستقل از مسیر است. برای یک سیستمی با عایق‌بندی حرارتی، تغییرات گرما برابر صفر است ($dQ = 0$). نامساوی بالا بصورت

$$dS \geq 0,$$

می‌شود. عبارت بالا معادله خیلی مهمی است. در حقیقت آن بیان دیگری از قانون دوم ترمودینامیک است. این معادله نشان می‌دهد که هر تغییری در سیستم عایق‌بندی شده همیشه منجر به یک انتروپی مشابه (برای

فرایندهای برگشت پذیر) می شود و یا منجر به افزایش در انتروپی (برای فرایندهای برگشت ناپذیر) می شود. معادله بالا هنوز بیان دیگری از قانون دوم ترمودینامیک را می دهد، یعنی "انتروپی یک سیستم ایزوله تمایل دارد که ماکزیمم شود." ما می توانیم این ایده را به جهان (Universe) اعمال کنیم با این فرض که جهان خودش بطور گرمایی یک سیستم ایزوله باشد. در این شرایط دو قانون اول ترمودینامیک می باشند:

$$(۱) U_{\text{جهان}} = \text{ثابت}$$

$$(۲) S_{\text{جهان}} = \text{فقط می تواند افزایش یابد}$$

مثال ۱: یک منبع بزرگ به دمای T_R در تماس گرمایی با یک سیستم کوچک با دمای T_s قرار داده می شود. هر دو نهایتاً به دمای T_R منبع می رسند. انتقال گرما از منبع به سیستم بصورت $\Delta Q = C(T_R - T_s)$ می باشد که C ظرفیت گرمایی سیستم است.

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

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

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

در حالیکه تغییر انتروپی در سیستم برابر است با

$$\Delta S_{\text{سیستم}} = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_s}^{T_R} \frac{C dT}{T} = C \ln \frac{T_R}{T_s}.$$

بنابراین تغییر انتروپی در جهان برابر است با

$$\Delta S_{\text{جهان}} = \Delta S_{\text{سیستم}} + \Delta S_{\text{منبع}} = C \left(\ln \frac{T_R}{T_s} + \frac{T_s}{T_R} - 1 \right)$$

عبارتهای بالا در نمودار زیر رسم شده اند. نمودار توصیف می کند که حتی اگر انتروپی منبع ($\Delta S_{\text{منبع}}$) و انتروپی سیستم ($\Delta S_{\text{سیستم}}$) مثبت یا منفی باشند، همیشه داریم

$$\Delta S_{\text{جهان}} \geq 0.$$

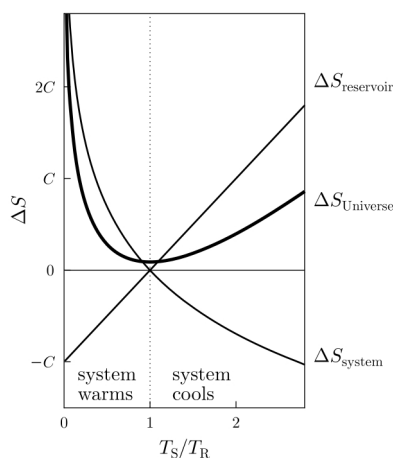
۳.۱ بازبینی قانون اول

قانون اول بوسیله

$$dU = dQ + dW$$

داده می شود. حالا برای یک تغییر برگشت پذیر، ما داریم

$$dQ = T dS$$



و

$$dW = -pdV.$$

با ترکیب عبارتهای بالا، رابطه

$$dU = TdS - pdV.$$

را بدست می‌آوریم. در معادله بالا تاکید شده است که تغییر برگشت پذیر است. با این وجود چون تمام کمیتها در معادله بالا تابع حالت هستند پس مستقل از مسیر هستند. این معادله برای فرایندهای برگشت‌ناپذیر هم حفظ می‌شود. برای یک تغییر برگشت‌ناپذیر $dQ < TdS$ و همچنین $dW > -pdV$ ، اما dQ کوچک تر از یک فرایند برگشت‌پذیر است و dW بزرگتر از حالت برگشت‌پذیر است بطوریکه dU برای هر دو تغییر برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر یکسان می‌باشد. بدین ترتیب رابطه

$$dU = TdS + dW$$

همیشه برقرار است. عبارت بالا نشان می‌دهد که می‌توان U را بصورت تابعی از S و V نوشت. این کمیتها هر دو حجمی هستند و در مقابل، کمیتهای T و p هر دو شدتی هستند. پس به ازای $U = U(S, V)$ می‌توان تغییرات dU را بصورت زیر نوشت،

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

با مقایسه رابطه بالا با رابطه

$$dU = TdS - pdV$$

می‌توان دما و فشار را بصورت زیر بدست آورد،

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

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

کسر p/T را می‌توان برحسب U ، V و S بصورت

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

نوشت. از آنجاییکه

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

داریم

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

همچنین از آنجاییکه

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

داریم

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U = -1$$

یا

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

بنابراین

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

برای یک گاز ایده‌آل ($pV = Nk_B T$ و $U = 3/2 Nk_B T$) عبارت $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$ برابر است با

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

برای ثابت $U = 0$ یا $dU = 0$ داریم

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{dS}{dV}$$

یا

$$\frac{dS}{dV} = \frac{Nk_B}{V} \Rightarrow dS = Nk_B \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = Nk_B \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

که $R = Nk_B$ است.