جلسه سوم

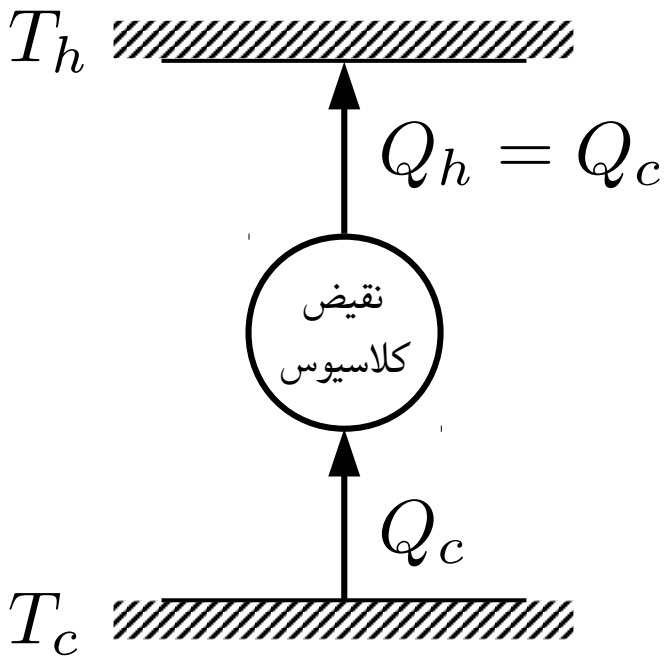
مکانیک آماری

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه
دانشگاه قم
اسفند ۹۸

قانون دوم ترمودینامیک

بیان کلاسیوس

فرایندی **وجود ندارد** که تنها اثر آن انتقال گرما از یک جسم سرد به یک جسم گرم باشد.

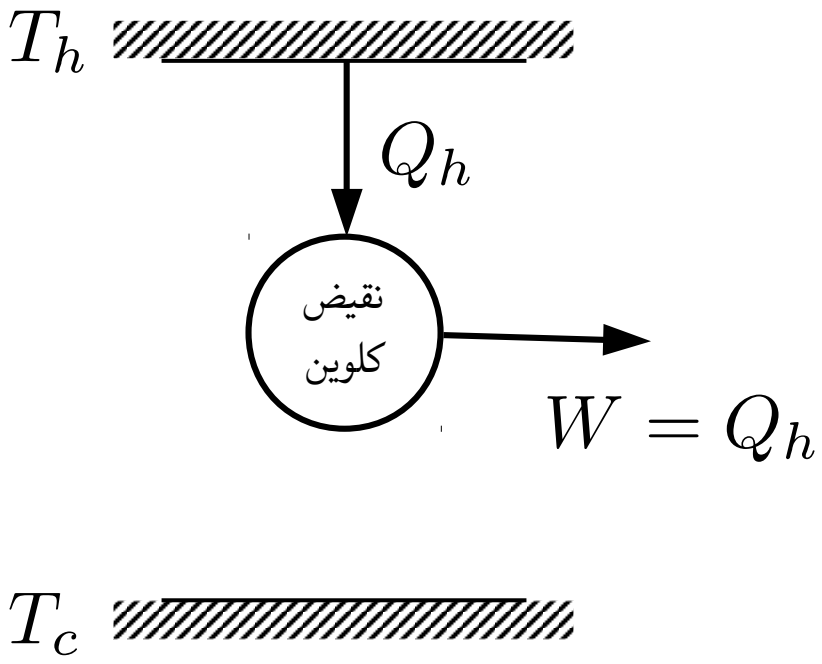


محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

قانون دوم ترمودینامیک

بیان کلوین

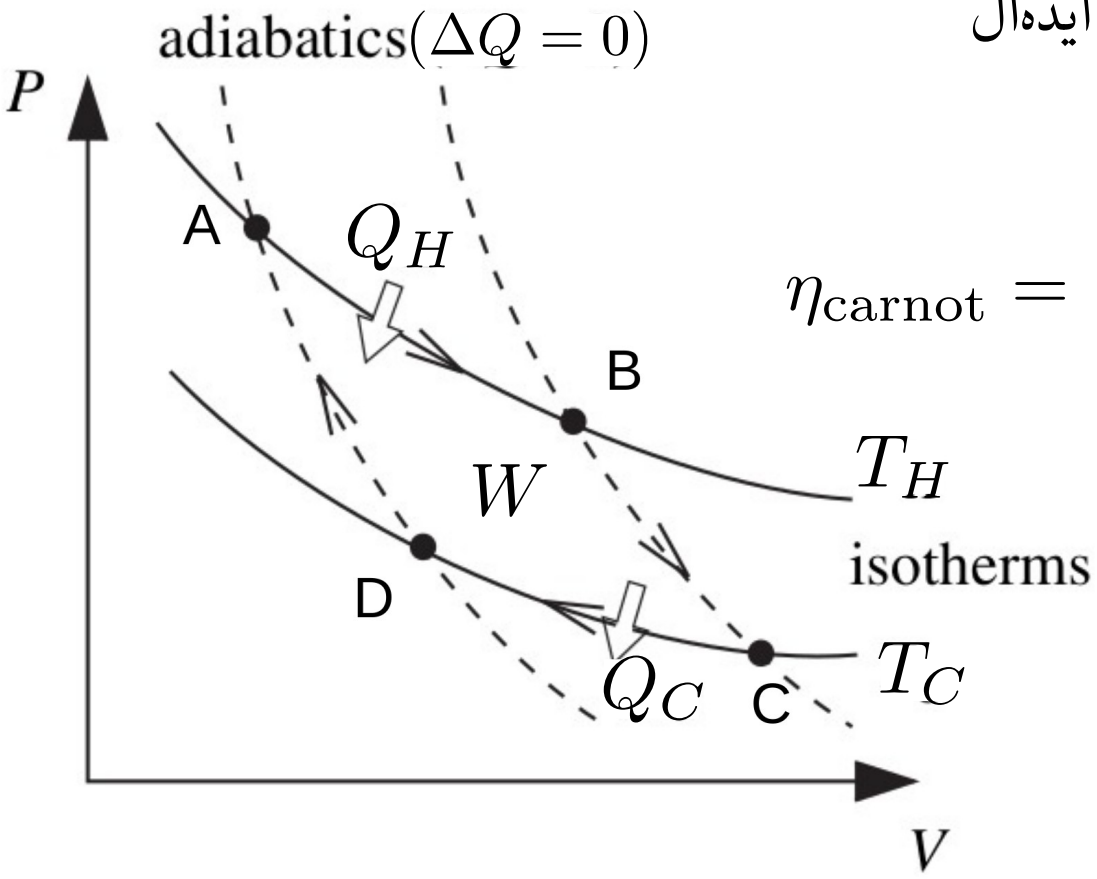
فرایندی **وجود ندارد** که تنها اثر آن استخراج گرما از یک منبع و تبدیل کامل آن به کار باشد.



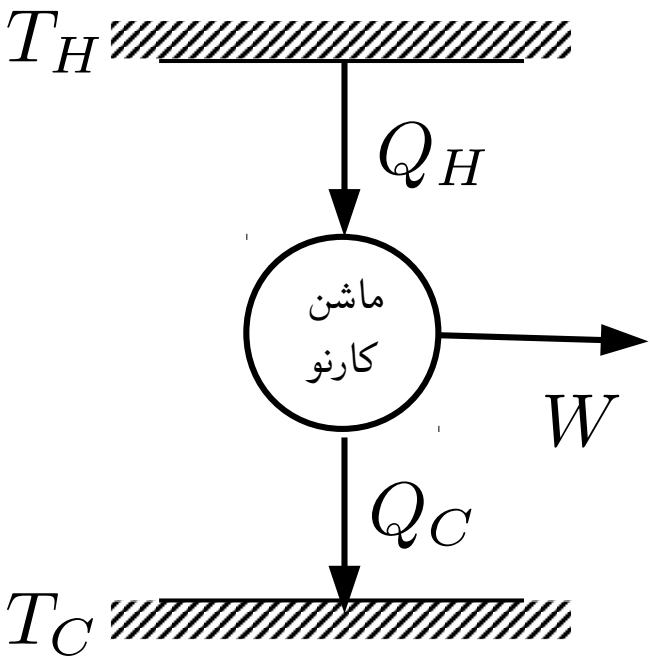
قانون دوم ترمودینامیک

ماشین کارنو

برای یک گاز ایده‌آل



$$\eta_{\text{carnot}} = \frac{|W|}{|Q_H|}$$



محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

در یک **فرایند همدما** تغییرات دما در طی یک فرایند برابر صفر است،

$$\Delta T = 0 \Rightarrow T = \text{const.}$$

برای یک گاز ایده‌آل،

$$đQ = Nk_BT\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

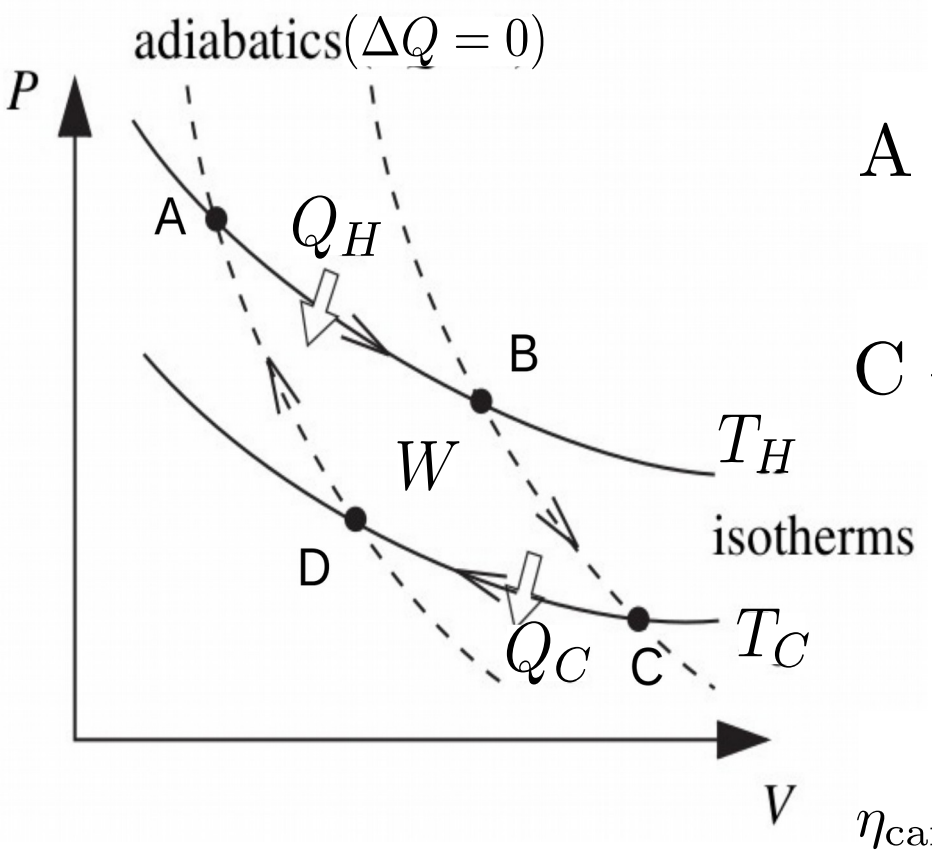
$$A \to B: \quad Q_H = Nk_BT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$C \to D: \quad Q_C = Nk_BT_C \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

قانون دوم ترمودینامیک

ماشین کارنو



$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}: \quad Q_H = Nk_B T_H \ln\left(\frac{V_\mathrm{B}}{V_\mathrm{A}}\right)$$

$$\mathrm{C} \rightarrow \mathrm{D}: \quad Q_C = Nk_B T_C \ln\left(\frac{V_\mathrm{D}}{V_\mathrm{C}}\right)$$

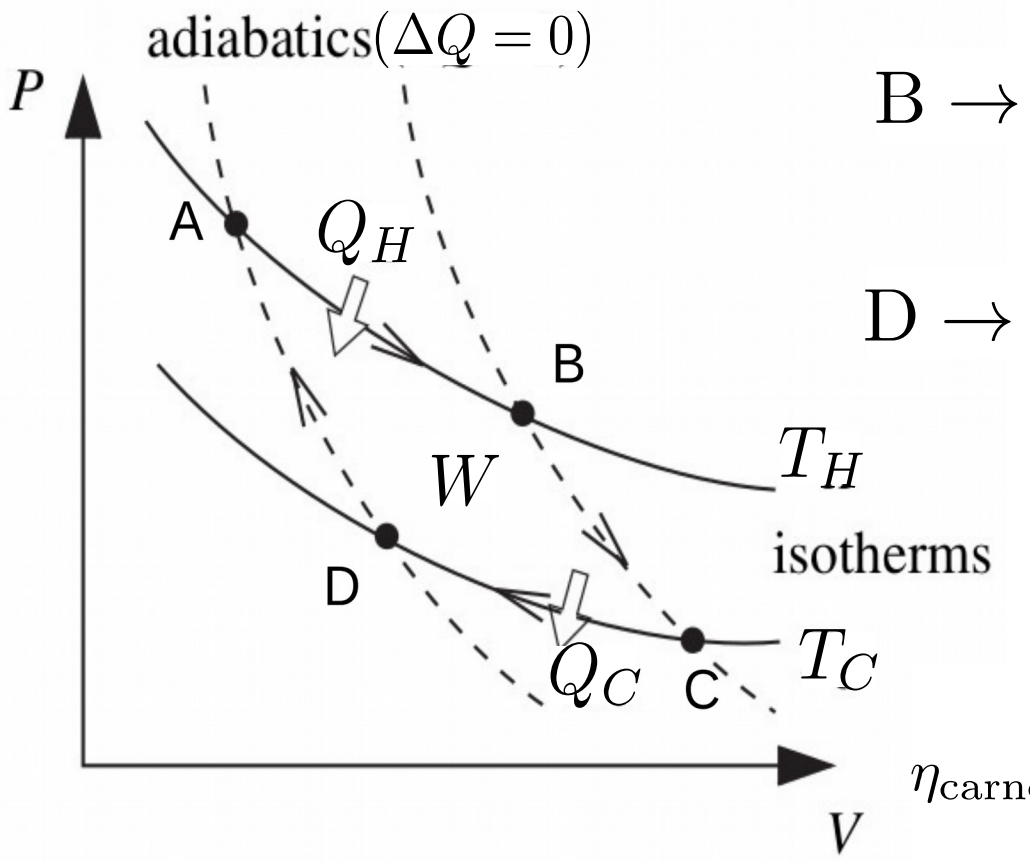
$$W = Q_H - Q_C$$

$$\eta_{\mathrm{carnot}} = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}\frac{\left|\ln\frac{V_D}{V_c}\right|}{\left|\ln\frac{V_B}{V_A}\right|}$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

قانون دوم ترمودینامیک

ماشین کارنو



$$\mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C}: \quad V_{\mathrm{B}}^{(\gamma-1)} T_H = V_{\mathrm{C}}^{(\gamma-1)} T_C$$

$$\mathrm{D} \rightarrow \mathrm{A}: \quad V_{\mathrm{D}}^{(\gamma-1)} T_C = V_{\mathrm{A}}^{(\gamma-1)} T_H$$

$$W = Q_H - Q_C$$

$$\eta_{\mathrm{carnot}} = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \frac{\left|\ln \frac{V_D}{V_c}\right|}{\left|\ln \frac{V_B}{V_A}\right|}$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

قانون دوم ترمودینامیک

ماشین کارنو

$$\begin{cases} V_{\mathrm{B}}^{(\gamma-1)} T_H = V_{\mathrm{C}}^{(\gamma-1)} T_C \\ V_{\mathrm{D}}^{(\gamma-1)} T_C = V_{\mathrm{A}}^{(\gamma-1)} T_H \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_{\mathrm{B}}^{(\gamma-1)} T_H = V_{\mathrm{C}}^{(\gamma-1)} T_C \\ V_{\mathrm{A}}^{(\gamma-1)} T_H = V_{\mathrm{D}}^{(\gamma-1)} T_C \end{cases}$$

$$\Downarrow$$

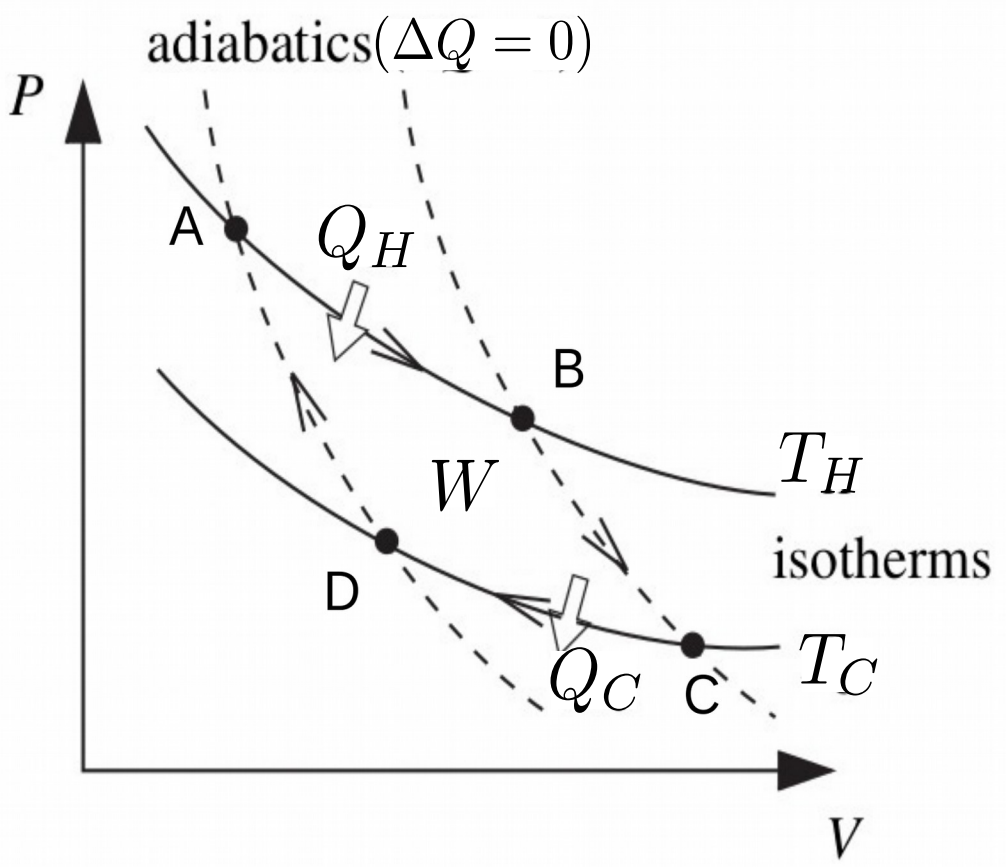
$$\frac{V_{\mathrm{B}}^{(\gamma-1)}}{V_{\mathrm{A}}^{(\gamma-1)}} = \frac{V_{\mathrm{C}}^{(\gamma-1)}}{V_{\mathrm{D}}^{(\gamma-1)}} \Leftarrow \frac{V_{\mathrm{B}}^{(\gamma-1)} T_H}{V_{\mathrm{A}}^{(\gamma-1)} T_H} = \frac{V_{\mathrm{C}}^{(\gamma-1)} T_C}{V_{\mathrm{D}}^{(\gamma-1)} T_C}$$

$$\Downarrow \quad \Rightarrow \quad \frac{V_{\mathrm{B}}}{V_{\mathrm{A}}} = \frac{V_{\mathrm{C}}}{V_{\mathrm{D}}}$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

قانون دوم ترمودینامیک

ماشین کارنو



$$\frac{V_{\rm B}}{V_{\rm A}} = \frac{V_{\rm C}}{V_{\rm D}}$$

$$\eta_{\rm carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H}\frac{\left|\ln \frac{V_D}{V_c}\right|}{\left|\ln \frac{V_B}{V_A}\right|}$$

$$\eta_{\rm carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

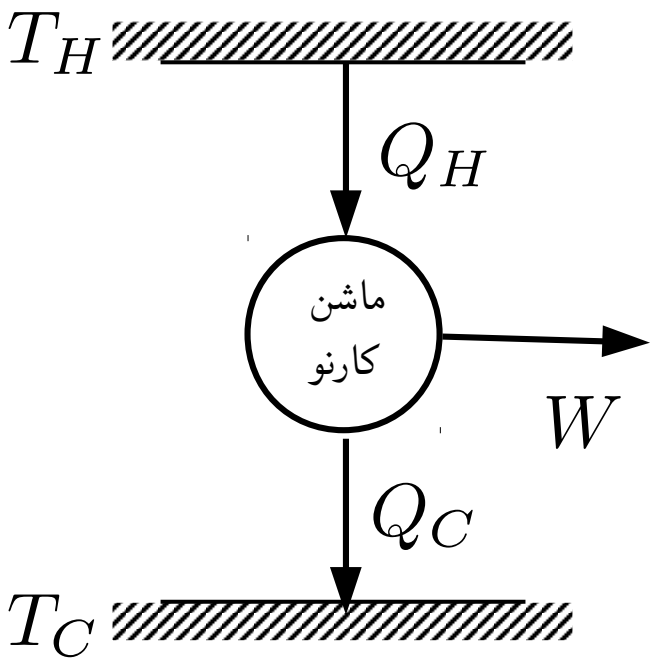
محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

قانون دوم ترمودینامیک

ماشین کارنو

♣ $\frac{Q_C}{Q_H} = -\frac{T_C}{T_H}$ یا $\frac{Q_C}{T_c} = -\frac{Q_H}{T_H}$ یا $\frac{Q_C}{T_c} + \frac{Q_H}{T_H} = 0$

$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

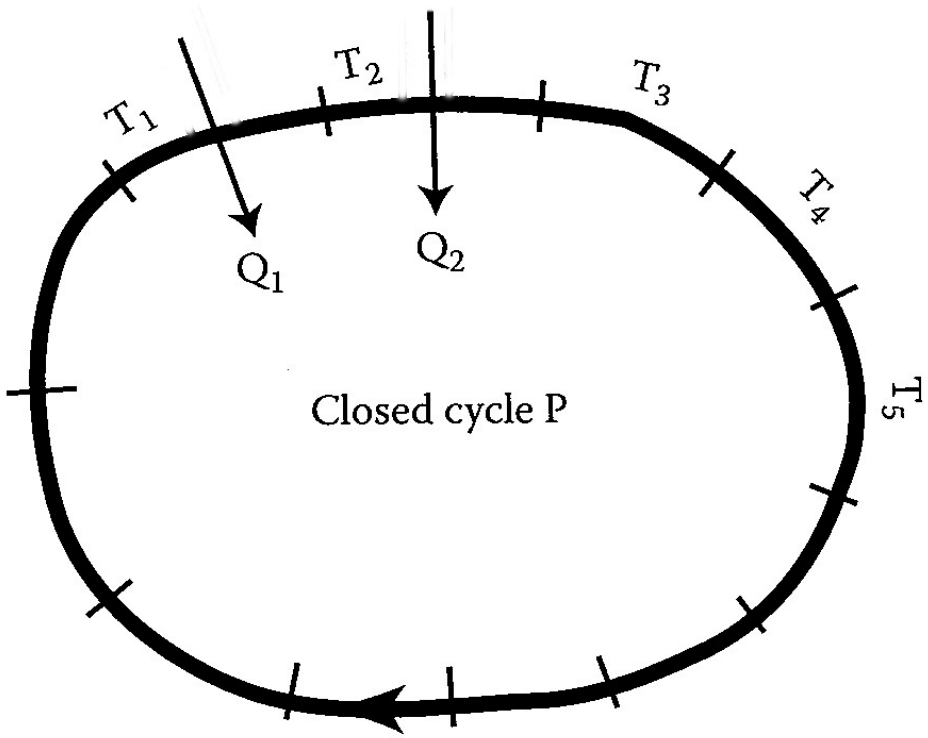


قضیه کارنو: از تمامی ماشین‌های گرمایی
که بین دو دمای داده شده کار می‌کنند،
هیچ کدام موثرتر از ماشین کارنو نیست

$$\eta < \eta_{\text{carnot}}$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

قانون دوم ترمودینامیک



قضیه کلاسیوس: برای هر فرآیند چرخه‌ای، p، نامساوی زیر برقرار است،

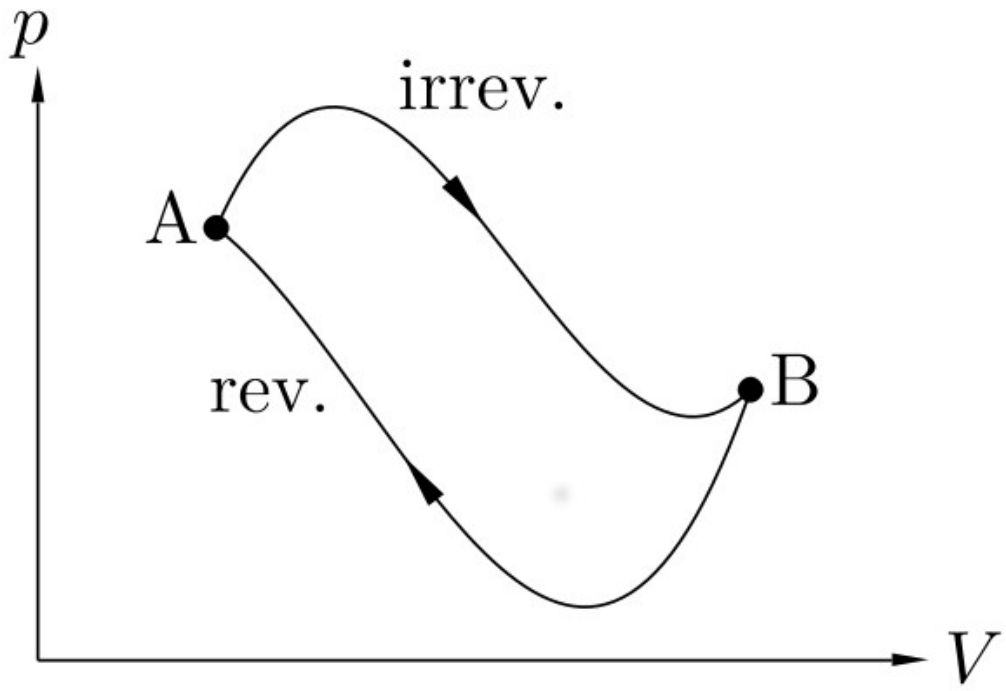
$$\oint_p \frac{\text{đ}Q}{T} \leq 0,$$

که در آن اگر p برگشت‌پذیر باشد، رابطه بالا در حالت تساوی برقرار است.

تعریف آنتروپی : $\mathrm{d}S = \dfrac{\text{đ}Q_{\text{rev}}}{T} \xrightarrow{\text{đ}Q=0} \Delta S = 0$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

قانون دوم ترمودینامیک



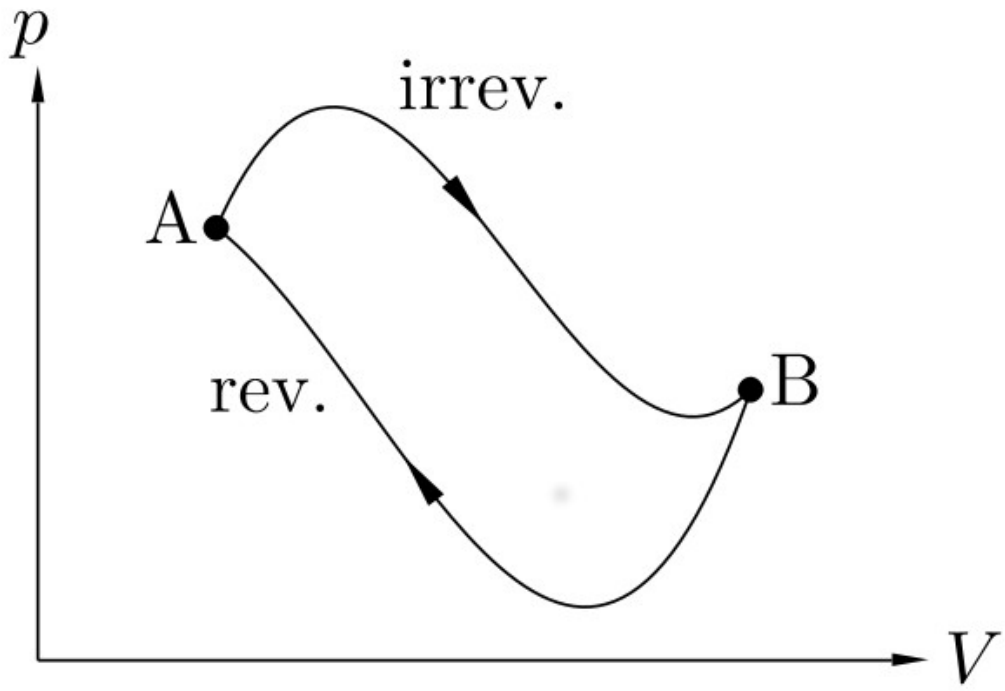
$$\oint_p \frac{đQ}{T} \leq 0,$$

$$\int_A^B \frac{đQ}{T} + \int_B^A \frac{đQ_{\rm rev}}{T} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{đQ}{T} \leq -\int_B^A \frac{đQ_{\rm rev}}{T} \Rightarrow \int_A^B \frac{đQ}{T} \leq \int_A^B \frac{đQ_{\rm rev}}{T}$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

قانون دوم ترمودینامیک



$$\oint_p \frac{\text{đ}Q}{T} \leq 0,$$

$$\int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T} \leq \int_A^B \frac{\text{đ}Q_{\text{rev}}}{T}$$

تعریف آنتروپی : $\mathrm{d}S = \dfrac{\text{đ}Q_{\text{rev}}}{T}$

$$\int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T} \leq \int_A^B \frac{\text{đ}Q_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow \int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T} \leq \int_A^B \mathrm{d}S \Rightarrow \frac{\text{đ}Q}{T} \leq \mathrm{d}S$$

$\text{đ}Q = 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

تعریف آنتروپی

قانون دوم ترمودینامیک

قانون اول ترمودینامیک

$$\mathrm{d}U = đQ + đW$$

فرایند برگشت‌پذیر

$$đQ = T\mathrm{d}S$$

$$đW = -p\mathrm{d}V$$

$$\Rightarrow \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - pdV \Rightarrow$$

توابع حالت و مستقل از مسیر اند.

$$\Uparrow$$

قانون اول ترمودینامیک

$$\mathrm{d}U = đQ + đW$$

فرایند برگشت ناپذیر

$$đQ < T\mathrm{d}S$$

$$đW > -p\mathrm{d}V$$

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

قانون دوم ترمودینامیک

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

$$U = U(S,V) \Rightarrow \mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V$$

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

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

قانون دوم ترمودینامیک

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

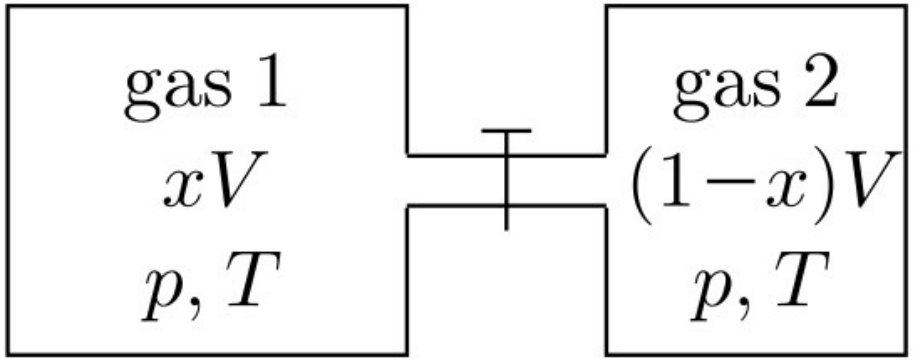
$$\frac{p}{T} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

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

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

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

قانون دوم ترمودینامیک



گاز ایده‌آل:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

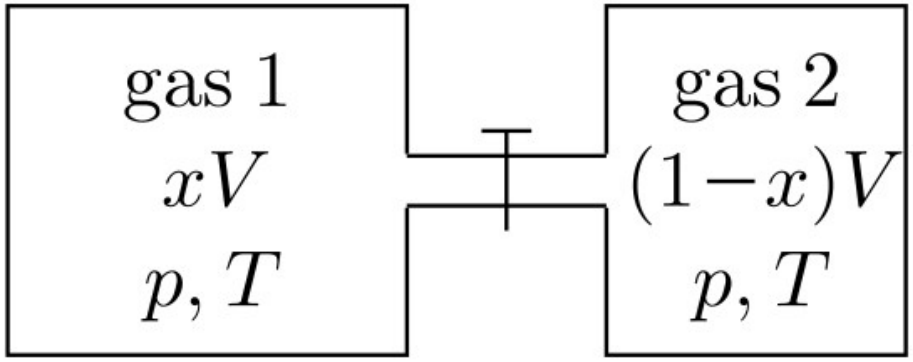
$$pV = N k_B T$$

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

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

$$\frac{3}{2} N k_B \mathrm{d}T = T\mathrm{d}S - \frac{N k_B T}{V}\mathrm{d}V$$

قانون دوم ترمودینامیک



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

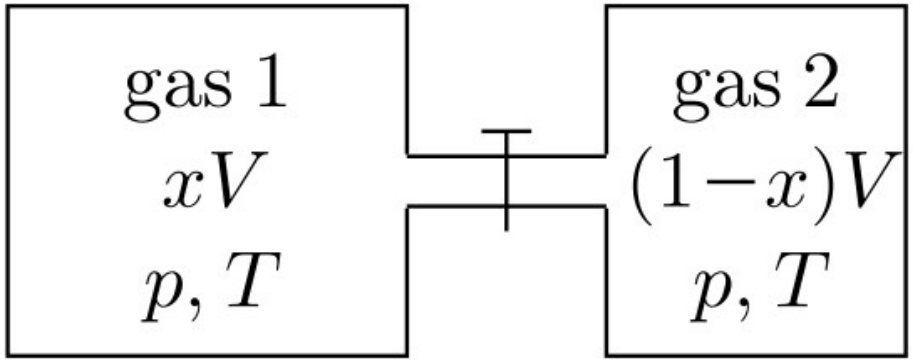
$\div T$

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

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

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

قانون دوم ترمودینامیک



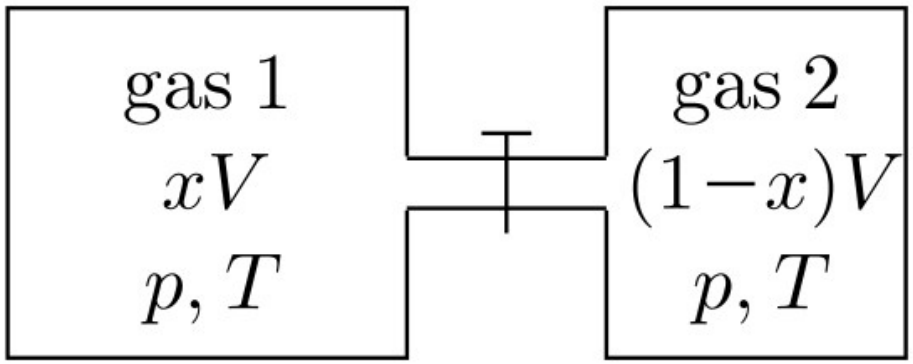
$$\frac{3}{2}Nk_B\mathrm{d}T = T\mathrm{d}S - \frac{Nk_BT}{V}\mathrm{d}V$$

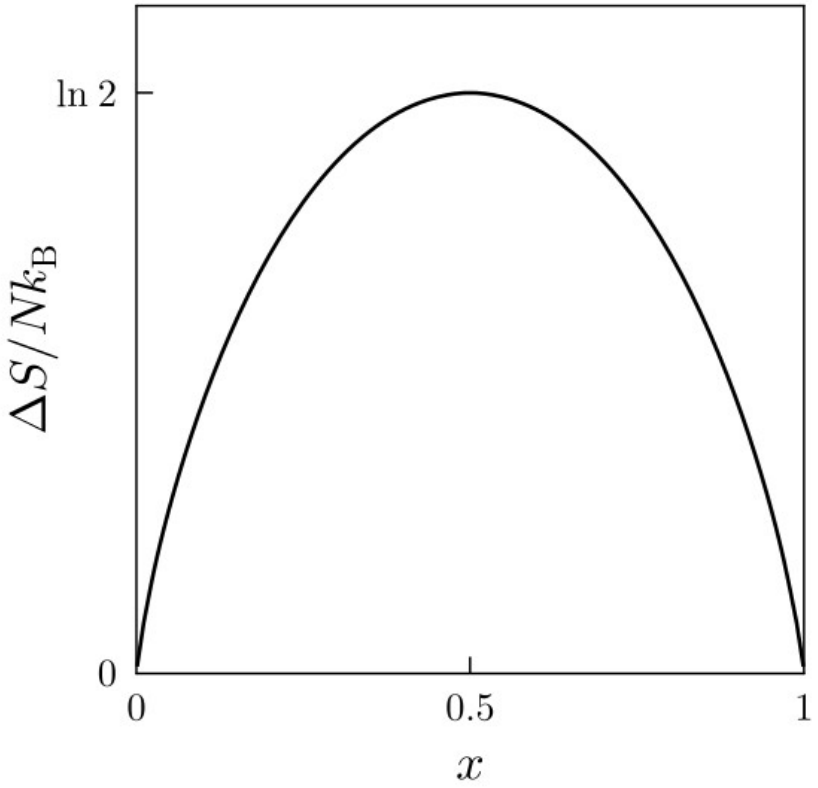
گاز ۱ : $$\Delta S_1 = xNk_B\int_{xV}^{V}\frac{\mathrm{d}V}{V} = xNk_B\ln\left(\frac{V}{xV}\right) = -xNk_B\ln x$$

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

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

قانون دوم ترمودینامیک





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

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

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

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم