Statistical physics-4

درس چهارم: آنتروپی.

Note Title 27/02/2009

فهرست مطالب:

☐ قضیهٔ کلازیوس ☐ نتایج قضیهٔ کلازیوس

☐ پتانسیل‌های ترمودینامیکی

☐ انتروپی ☐ انتالپی ☐ انرژی آزاد هلم هولتز ☐ انرژی آزاد گیبس

☐ سیستم‌های با تعداد ذرات متغیر، پتانسیل بزرگ

☐ روابط جانبی

☐ رابطهٔ گیبس - دوهم ☐ روابط ماکسول

☐ قانون گیبس در مورد فازها

☐ قانون سوم ترمودینامیک

☐ قضیهٔ کلازیوس. Clausius theorem.

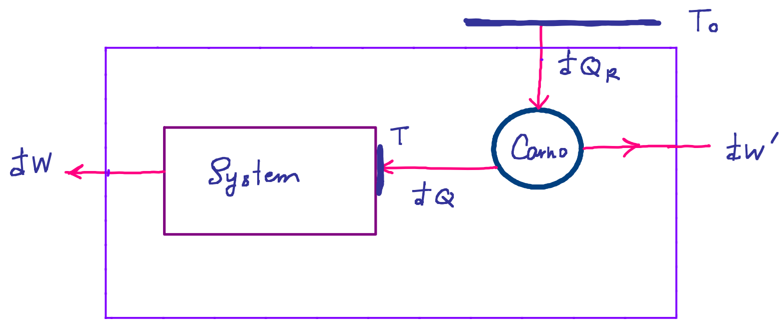
قضیهٔ کلازیوس به دلیل کلیت آن و نتایج مهمی که از آن استخراج می‌شود اهمیت زیادی دارد. سیستمی را در نظر بگیرید مثل گاز (در شکل زیر) که یک فرآیند دلخواه را طی می‌کند. این فرآیند می‌تواند استاتیک‌وار باشد یا نباشد. می‌تواند برگشت‌ناپذیر باشد یا نباشد. هیچ نوع قیدی روی این فرآیند نیست. فرض کنید که سیستم در این فرآیند یک چرخه را طی کند. در این صورت قضیهٔ کلازیوس بیان می‌کند که

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

در این عبارت dQ مقدار جزئی گرمایی است که در هر لحظه سیستم می‌گیرد و T دمایی است که در آن این گرما گرفته می‌شود. از آنجا که سیستم لازم نیست در این چرخه از حالت‌های تعادل عبور کند، دمای کل سیستم ممکن است که

قابل تعریف نباشد، بنابراین T دمای قسمتی از سیستم است که دارد این گرما را می‌گیرد.

اثبات: چرخه‌ای که سیستم طی می‌کند به تعداد زیادی فرآیند کوچک تقسیم می‌کنیم. در هر کدام از این فرآیندها سیستم مقداری جزئی (مثبت یا منفی) گرمای $đQ$ می‌گیرد و آن را به کار تبدیل می‌کند. در طول سیستم نیز تغییراتی رخ می‌دهد. حال همه‌ی این گرماها که در دمای موضعی T وارد سیستم می‌شود از یک ماشین کارنو می‌گیریم که یک منبع در دمای ثابت T_0 دارد.



می‌دانیم به ازای ماشین کارنو رابطه‌ی زیر برقرار است: ① $\frac{đQ}{T} = \frac{đQ_R}{T_0}$. حال فرض کنید سیستم یک چرخه‌ی کامل را طی می‌کند، کل ماشین کارنو + سیستم به حالت اولیه برمی‌گردند و یک چرخه را طی می‌کنند. دقت کنید که برای کل چرخه‌ی سیستم طوری که ممکن است، نیاز به تعداد زیادی ماشین کارنو داشته باشیم، زیرا $đQ$ و T در هر لحظه از فرآیند فرق می‌کنند. ولی ما می‌توانیم یک منبع همه ماشین‌های کارنو را در دمای ثابت T_0 نگه داریم. حال به چرخه‌ای که توسط ماشین‌های کارنو و سیستم طی شده است (نقل مستقیم تجربه) توجه می‌کنیم. تنها اثر این چرخه این است که مقداری گرمای $Q_R = \oint đQ_R$ از یک منبع در دمای T_0 گرفته شده و تماماً به کار تبدیل شده است $W = \oint đW + đW'$. بنابراین طبق قانون دوم کلوین Q_R نمی‌تواند یک عدد مثبت باشد. بنابراین ←

$$Q_R = \oint dQ_R \le 0 \xrightarrow{①} \oint T_0 \frac{đQ}{T} \le 0 \rightarrow \oint \frac{đQ}{T} \le 0.$$

□ نتایج قضیه‌ی کلازیوس.

۱_ هرگاه، سیستم یک چرخه‌ی برگشت‌پذیر را طی کند آنگاه. $\oint \frac{đQ_{rev}}{T} = 0$.

اثبات: برای چرخه‌ی مورد نظر که $\oint \frac{đQ_{rev}}{T} \leq 0$ ② . برای چرخه‌ی وارون نیز داریم

$$\oint \frac{đQ'_{rev}}{T} = -\oint \frac{đQ_{rev}}{T} \leq 0 \quad ③ \qquad ②,③ \rightarrow \oint \frac{đQ_{rev}}{T} = 0 .$$

۲_ آنتروپی: (Entropy)

$$\oint \frac{đQ_{rev}}{T} = 0 \longrightarrow \underbrace{\int_A^B \frac{đQ_{rev}}{T}}_{\text{مسیر ۱}} = \underbrace{\int_A^B \frac{đQ_{rev}}{T}}_{\text{مسیر ۲}} \longrightarrow$$

$\rightarrow \int_A^B \frac{đQ_{rev}}{T}$ is independent of path and only depends on the endpoints.

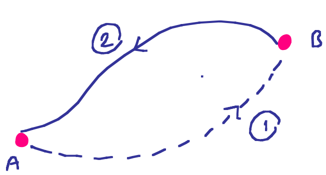
so we define $S_B - S_A := \int_A^B \frac{đQ_{rev}}{T}$ and call S the entropy. $\longrightarrow \frac{đQ_{rev}}{T} = dS$.

بنابراین آنتروپی نیز مثل انرژی، فشار، و حجم یک تابع حالت می‌باشد.

۳_ برای هر فرآیند دلخواه که یک سیستم طی کند داریم:

$$\int_A^B \frac{đQ}{T} \leq S_B - S_A .$$

اثبات:



① = مسیری که در واقع طی شده است.

② = مسیر برگشت‌پذیر که برای کامل کردن چرخه انتخاب کرده‌ایم

بنابر نتیجهٔ (۳) →

$$\oint \frac{đQ}{T} \le 0 \rightarrow \underbrace{\int_A^B \frac{đQ}{T}}_{\text{مسیر ۱}} + \underbrace{\int_B^A \frac{đQ_{rev}}{T}}_{\text{مسیر ۲}} \le 0$$

$$\rightarrow \int_A^B \frac{đQ}{T} + S_A - S_B \le 0 \rightarrow \boxed{\int_A^B \frac{đQ}{T} \le S_B - S_A.}$$

---

۴ - بازنویسی قانون اول ترمودینامیک.

در فضای پیکربندی با انرژی دو نقطهٔ E و E+dE در نظر می‌گیریم.

می‌توان بین این دو نقطه یک مسیر بی‌نهایت کوچک

برگشت‌پذیر انتخاب کرد. (قضیه‌ای از کرم قضیهٔ Caratheodory در

بی‌نهایت تضمین می‌کند که چنین مسیری حتماً وجود دارد). در نتیجه می‌توان نوشت:

$E \rightarrow E+dE$

$$dE = đQ + đW \longrightarrow dE = T\,dS + J\cdot dx \quad (\text{٤}).$$

که در آن dS تغییر انتروپی و $J\cdot dx$ کاری است که در این مسیر انجام می‌شود. نکتهٔ مهم آن است که

رابطهٔ فوق مستقل از فرآیند و رابطه‌ای است بین متغیرها و تابع حالت. از این رابطه می‌توان نتیجه گرفت:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_x = T \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_S = J$$

و یا با بازنویسی آن به صورت

$$T\,dS = dE - J\cdot dx$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_x = \frac{1}{T} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_E = \frac{-J}{T}.$$

در سیستم PVT، به خصوص خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T} \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P.$$

۵- محاسبهٔ آنتروپی یک گاز

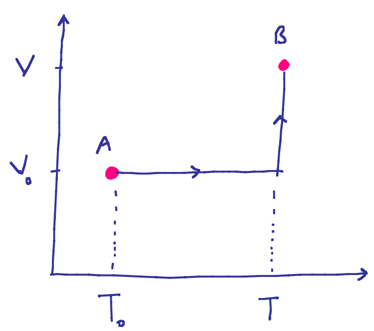
$$TdS = dE + pdV$$ داریم.

علی‌الاصول می‌توان در صفحهٔ (E,V) در هر مسیری انتگرال گرفت و تفاوت آنتروپی در نقطه را حساب کرد، مشروط بر آنکه تغییرات P و T را برحسب (V,E) بدانیم. برای گاز ایده‌آل این تغییرات را داریم: $\left(P=\frac{nRT}{V},\ E=\alpha nRT\right)$

اما بهتر است که کمیت خود را محدود به گاز ایده‌آل نکنیم. در این صورت لازم است از رابطهٔ زیر استفاده کنیم:

$$dE = C_v dT.$$

$$\rightarrow \quad TdS = C_v dT + pdV \ \rightarrow \ dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$



به این ترتیب dS برحسب متغیرهای آشناتر T و V نوشته شد.

$$\rightarrow \Delta S = \int_{\text{هر مسیر}} C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

$$\rightarrow \quad S_B - S_A = \int_{T_0}^{T} C_v \frac{dT}{T} + \frac{1}{T}\int_{V_0}^{V} p\, dV.$$

تغییرات C_v را اگر معلوم فرض کنیم، می‌توان برای تغییرات دمای کم آن را از زیر انتگرال بیرون آورد. حال با داشتن معادلهٔ حالت می‌توان ΔS را حساب کرد. تا این جا، این رابطه کلی است. در حالت خاص گاز ایده‌آل خواهیم داشت: $C_v = \alpha nR,\ P = \frac{nRT}{V}$

$$\rightarrow \quad S_B - S_A = \alpha nR \ln\frac{T}{T_0} + nR \ln\frac{V}{V_0}.$$