جلسه نهم

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
- آنتروپی

دما و فاکتور بولتزمن

- در جستجوی دماسنج‌های کامل که مقدار دما را واقعی می‌دهند، نیازمند به تعریف مطلقی از دما بر اساس فیزیک بنیادی هستیم.
- قصد داریم دما را با توجه به **استدلالهای صرفا آماری** و با استفاده از ایده‌هایی از نظریه احتمالات تعریف کرد.
- برای این منظور، اصطلاحات

 * **ماکروحالتها** (microstates)

 * **میکروحالتها** (macrostates)

را که برای این استدلال مورد نیاز است معرفی می‌کنیم.

دما و فاکتور بولتزمن

- دیکشنری‌ها macro را بصورت large (بزرگ) و micro را بصورت very small (خیلی کوچک) تعریف می‌کنند. اما macrostate (ماکروحالت) و microstate (میکروحالت) در ترمودینامیک فقط تعاریفی از سیستمهای فیزیکی با ابعاد بزرگ و کوچک نیستند.
- ماکروحالتها، حالت ترمودینامیکی هر سیستمی است که دقیقاً با **اندازه گیری** خصوصیات سیستم مانند T ، V ، P و غیره مشخص می شود. این خصوصیات در طول زمان تغییر نمی کند اگر خصوصیات مشاهده شده آن تغییر نکند.

دما و فاکتور بولتزمن

- میکروحالت یک سیستم، مربوط به **زمان و انرژی حرکت مولکولهای** موجود در آن سیستم است. در مایعات و گازها، به دلیل برخورد مولکولها، مقدار انرژی هر مولکول بعد از برخورد تغییر می‌کند. **مقدار انرژی مولکولها در یک سیستم در هر لحظه، یک میکروحالت از سیستم را مشخص می‌کند.**
- یک میکرو حالت چیزی شبیه به یک **عکس فوری** از مکان و تکانه هر مولکول یا اتم در کل ماکروحالت است. این صحبت در "مکانیک کلاسیک" است که در آن مولکول ها دارای موقعیت و حرکت هستند. در "مکانیک کوانتوم" رفتار مولکول ها فقط بر اساس انرژی آنها بر روی سطح انرژی خاص توصیف می شود. این دیدگاه مدرن تری است که ما استفاده خواهیم کرد .

دما و فاکتور بولتزمن

برای تشخیص ماکروحالتها از میکروحالتها مثال زیر را بررسی می‌کنیم.
تصور کنید که یک جعبه بزرگ از ۱۰۰ سکه یکسان دارید. با چفت کردن درب جعبه و تکان طولانی و شدید سکه‌ها را بطور کامل از وضعیت اولیه دستخوش تغییر کنید.
حالا درب جعبه را باز و به داخل جعبه نگاه کنید. بعضی از سکه‌ها بطرف "خط" و بعضی دیگر بطرف "شیر" در جعبه قرار گرفته‌اند.

دما و فاکتور بولتزمن

تعداد پیکربندی‌های ممکن را می‌توان برابر
با $10^{30} \approx 2^{100}$ بدست آورد.
ما می‌خواهیم فرض کنیم که هر یک از
پیکربندیهای مختلف احتمال یکسانی
(equally likely) دارند. هر پیکربندی
خاص تقریبا احتمال 10^{-30} دارد. هر
پیکربندی خاص را یک میکروحالت از
سیستم می‌نامیم.
برای شناسایی یک میکروحالت به نوعی
نیاز به شناسایی هر سکه بطور منفرد است.

دما و فاکتور بولتزمن

احتمالا راهی که شما نتایج آزمایش را دسته‌بندی خواهید کرد،
بطور ساده شمارش تعداد سکه‌هایی که "خط" هستند و شمارش تعداد سکه‌هایی که "شیر" هستند. این نوع طبقه‌بندی یک ماکروحالت از سیستم می‌نامیم.

ماکروحالتها احتمال یکسانی ندارند.

برای تقریباً 10^{30} حالت منفرد

وقتی ۵۰ تا "خط" و ۵۰ تا "شیر"، تعداد حالتها برابر است با

$$\binom{100}{50} = \frac{100!}{50!50!} \approx 4 \times 10^{27}$$

دما و فاکتور بولتزمن

برای تقریباً 10^{30} حالت منفرد

وقتی ۵۳ تا "خط" و ۴۷ تا "شیر"، تعداد حالتها برابر است با

$$\binom{100}{53} = \frac{100!}{53!47!} \approx 3 \times 10^{27}$$

وقتی ۹۰ تا "خط" و ۱۰ تا "شیر"، تعداد حالتها برابر است با

$$\binom{100}{90} = \frac{100!}{90!10!} \approx 10^{13}$$

دما و فاکتور بولتزمن

برای تقریباً 10^{30} حالت منفرد

وقتی ۱۰۰ تا "خط" و ۰ تا "شیر"، تعداد

حالتها برابر است با

$$\binom{100}{100} = \frac{100!}{100!0!} = 1$$

نتیجه‌ی با ۱۰۰ سکه "خط" یک نتیجه کاملا غیر محتمل است. این ماکروحالت فقط شامل **یک میکروحالت** است. اما اگر نتیجه آزمایش چنین بود احتمالا نتیجه می‌گیریم که (۱) تکان جعبه کافی و شدید نبوده است و (۲) اینکه شخصی بادقت سکه‌ها را بصورت "خط" درون جعبه قرار داده است.

دما و فاکتور بولتزمن

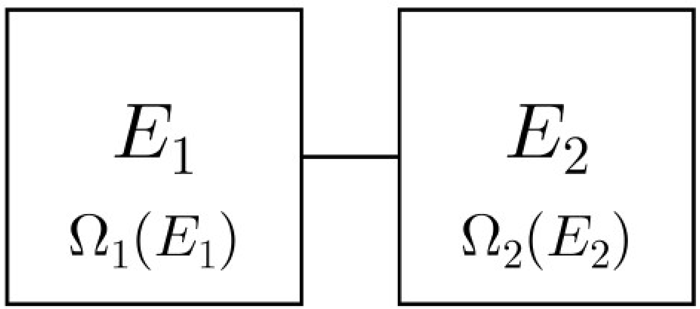
این مثال ساده دو نکته مهم را نشان می‌دهد:

- سیستم را می توان با تعداد بسیار زیادی از میکروحالتها به احتمال یکسان توصیف کرد.
- آنچه در واقع اندازه گیری می کنید یک ویژگی از وضعیت ماکروحالت سیستم است.

ماکروحالتها با احتمال یکسان قابل بررسی نیست، چرا که مقادیر مختلف ماکروحالتها مربوط به تعداد مختلف میکروحالتهاست.

سیستم های حرارتی بسیار شبیه مثال بالا رفتار می کنند. برای تعیین یک میکروحالت از یک سیستم حرارتی، نیاز به دانستن پیکربندیهای میکروسکوپی هر اتم (مانند مکان، سرعت و انرژی) در سیستم است. از طرف دیگر، ماکروحالتهای یک سیستم حرارتی فقط با دادن خواص ماکروسکوپی سیستم مانند فشار، انرژی کل یا حجم مشخص می شوند.

دما و فاکتور بولتزمن

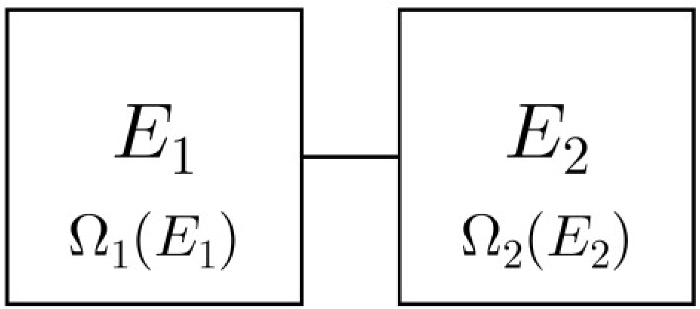


$$E = E_1 + E_2$$
$$E = \text{const}$$

دوسیستم در تماس حرارتی با هم هستند درحالیکه بطور حرارتی از محیط اطراف شان ایزوله شده‌اند.

سیستم اول انرژی E_1 دارد و سیستم دوم انرژی E_2 دارد. انرژی نهایی، $E = E_1 + E_2$، **فرض می‌شود که ثابت باشد** چون دو سیستم در تعادل هیچ انرژی را نمی‌توانند مبادله کنند. هر یک از سیستمها می تواند در تعدادی از میکروحالتهای ممکن باشند. تعداد میکروحالتها یک عدد بسیا ر بزرگ ترکیبی است اما نمی‌خواهیم درباره جزئیات تعداد حالتها نگران باشیم.

دما و فاکتور بولتزمن



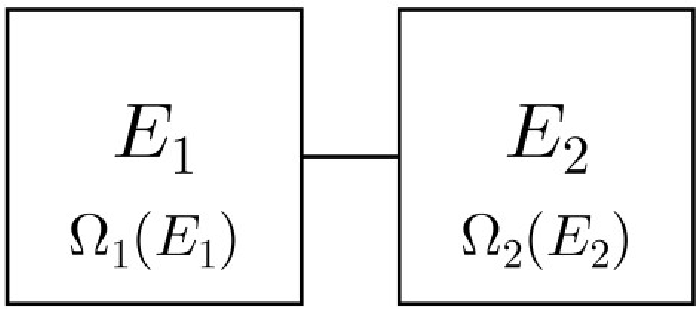
$$E = E_1 + E_2$$

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

فرض کنید که سیستم اول می تواند در هر یک از میکروحالتهای $\Omega_1(E_1)$ باشد و سیستم دوم می تواند در هر یک از میکروحالتهای $\Omega_1(E_1)$ باشد.
بنابراین کل سیستم می تواند در هر یک از میکروحالتهای $\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ باشد. سیستم ها قادر به تبادل انرژی با یکدیگر هستند و فرض می کنیم که آنها به مدت زمان کافی به یکدیگر متصل شده‌اند تا به تعادل حرارتی برسند.

دما و فاکتور بولتزمن

ایده اصلی



وقتی یک سیستم با پیکربندی ماکروسکوپی خاصی مشخص می‌شود که تعداد حالتها را ماکزیمم کند.

فرضهای ایده اصلی

- هریک از میکروحالتهای ممکن سیستم، احتمال یکسانی دارند.
- دینامیک‌های داخلی سیستم چنان می‌باشد که میکروحالتهای سیستم بطور پیوسته تغییر می کند.
- با توجه به زمان کافی، سیستم می‌تواند تمامی میکروحالتهای سیستم را جستجو و یک زمان یکسانی را در هر یک از آنها سپری کند(فرضیه ارگودیک).

$$E = E_1 + E_2$$

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

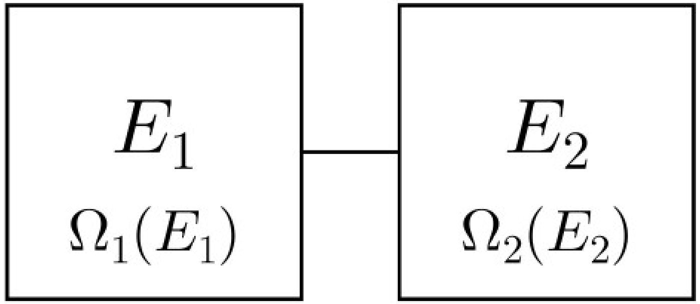
دما و فاکتور بولتزمن

ایده اصلی

$$E = E_1 + E_2$$

وقتی یک سیستم با پیکربندی ماکروسکوپی خاصی مشخص می‌شود که تعداد حالتها را ماکزیمم کند.

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$



$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = 0$$

$$\Omega_2(E_2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1) + \Omega_1(E_1)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_2(E_2) = 0$$

$$E = E_1 + E_2 = \mathrm{const} \Rightarrow \mathrm{d}E_1 + \mathrm{d}E_2 = 0 \Rightarrow \mathrm{d}E_1 = -\mathrm{d}E_2$$

$$\Omega_2(E_2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1) - \Omega_1(E_1)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_2}\Omega_2(E_2) = 0$$

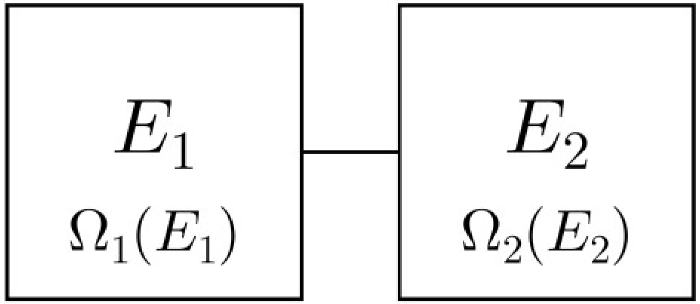
دما و فاکتور بولتزمن

ایده اصلی

$$E = E_1 + E_2$$

وقتی یک سیستم با پیکربندی ماکروسکوپی خاصی مشخص می‌شود که تعداد حالتها را ماکزیمم کند.

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$



$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = 0$$

$$\Omega_2(E_2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1) - \Omega_1(E_1)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_2}\Omega_2(E_2) = 0$$

$\div\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$

$$\frac{1}{\Omega_1(E_1)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1) - \frac{1}{\Omega_2(E_2)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_2}\Omega_2(E_2) = 0$$

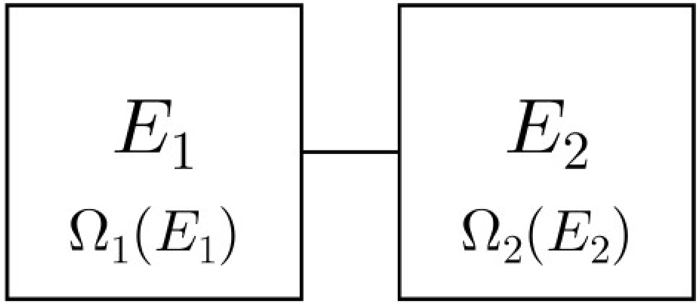
دما و فاکتور بولتزمن

ایده اصلی

$$E = E_1 + E_2$$

وقتی یک سیستم با پیکربندی ماکروسکوپی خاصی مشخص می‌شود که تعداد حالتها را ماکزیمم کند.

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$



$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = 0$$

$$\frac{1}{\Omega_1(E_1)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1) = \frac{1}{\Omega_2(E_2)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_2}\Omega_2(E_2)$$

عبارت بالا، شرایط تقسیم انرژی بین دو سیستم را معین می کند، وقتی تعداد کل میکروحالتها ماکزیمم می‌شود و تعادل حرارتی یا **همدما بودن** بین دو سیستم برقرار است.

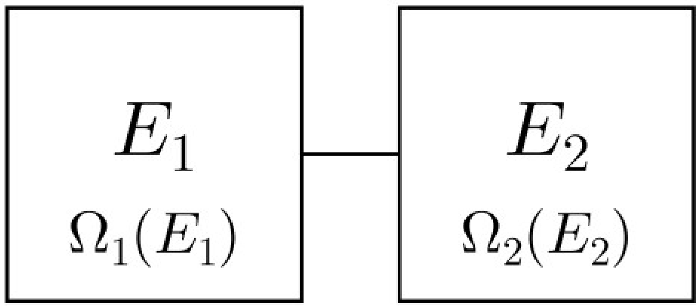
دما و فاکتور بولتزمن

ایده اصلی

$$E = E_1 + E_2$$

وقتی یک سیستم با پیکربندی ماکروسکوپی خاصی مشخص می‌شود که تعداد حالتها را ماکزیمم کند.

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$



$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = 0$$

$$\frac{1}{\Omega_1(E_1)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1) = \frac{1}{\Omega_2(E_2)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_2}\Omega_2(E_2)$$

$$\frac{1}{\Omega(E)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\Omega(E) = \text{const}$$ یا $$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\ln\Omega(E) = \text{const}$$

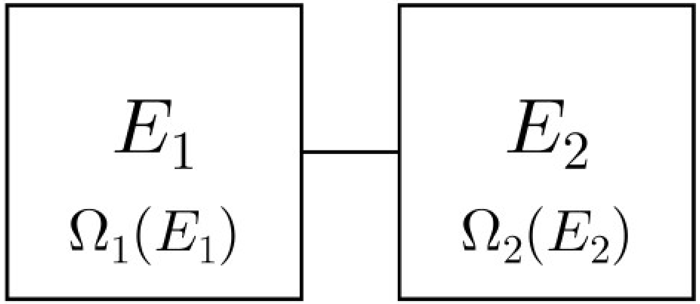
دما و فاکتور بولتزمن

ایده اصلی

$$E = E_1 + E_2$$

وقتی یک سیستم با پیکربندی ماکروسکوپی خاصی مشخص می‌شود که تعداد حالتها را ماکزیمم کند.

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$



$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\ln\Omega(E) = \mathrm{const}$$

تعریف دمای T بصورت

$$\boxed{\frac{1}{k_B T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\ln\Omega(E)}$$

$$k_B = 1.3807 \times 10^{-23}\ \mathrm{JK}^{-1}$$

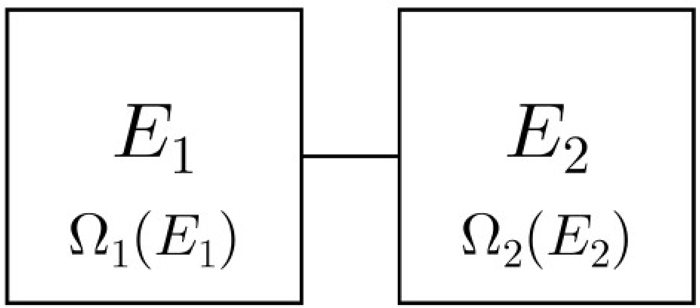
دما و فاکتور بولتزمن

ایده اصلی

$$E = E_1 + E_2$$

وقتی یک سیستم با پیکربندی ماکروسکوپی خاصی مشخص می‌شود که تعداد حالتها را ماکزیمم کند.

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$



$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = 0$$

تعریف دمای T بصورت

$$\boxed{\frac{1}{k_B T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\ln\Omega(E)}$$

بولتزمن اولین بار رابطه ی میان **آنتروپی** و تعداد **میکروحالتها** را بصورت

$$\boxed{S = k_B \ln\Omega}$$

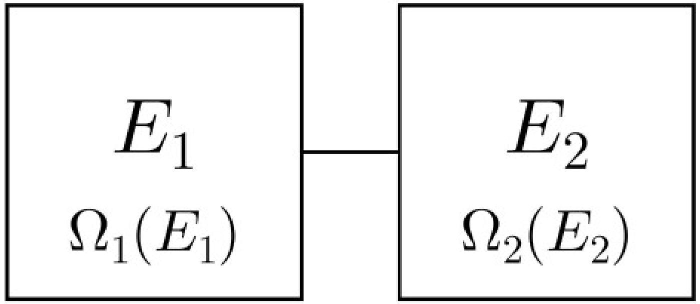
دما و فاکتور بولتزمن

ایده اصلی

$$E = E_1 + E_2$$

وقتی یک سیستم با پیکربندی ماکروسکوپی خاصی مشخص می‌شود که تعداد حالتها را ماکزیمم کند.

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$



$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = 0$$

تعریف دمای T بصورت

$$\boxed{\frac{1}{k_B T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\ln\Omega(E)}$$

بولتزمن اولین بار رابطه ی میان **آنتروپی** و تعداد **میکروحالتها** را بصورت

$$\boxed{S = k_B \ln\Omega}$$

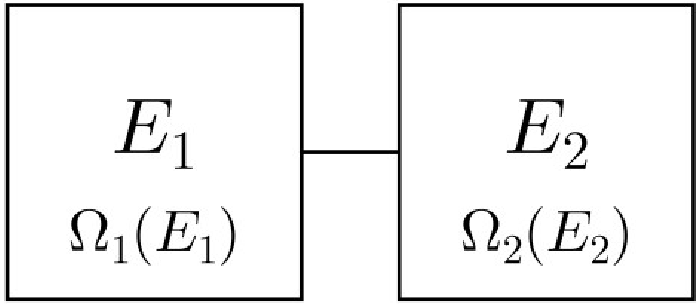
دما و فاکتور بولتزمن

ایده اصلی

$$E = E_1 + E_2$$

وقتی یک سیستم با پیکربندی ماکروسکوپی خاصی مشخص می‌شود که تعداد حالتها را ماکزیمم کند.

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$



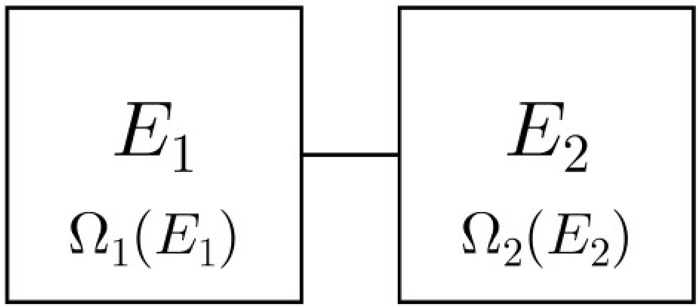
آنسامبل میکروکانونیک

Microcanonical ensemble

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = 0$$

$$\begin{cases} \dfrac{1}{k_B T} = \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\ln\Omega(E) \\ S = k_B \ln\Omega \end{cases} \longrightarrow \boxed{\frac{1}{T} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E}}$$

دما و فاکتور بولتزمن



آنسامبل میکروکانونیک

Microcanonical ensemble

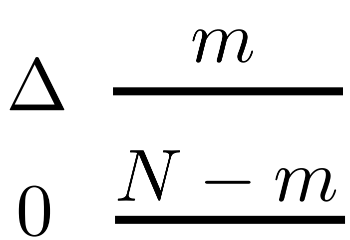
$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E} \ln \Omega(E)$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E}$$

دما و فاکتور بولتزمن

مثال (سیستم دو حالته): در یک سیستم N ذره‌ای، فرض می‌شود که هر ذره می‌تواند دو انرژی صفر یا انرژی Δ را در حالت پایه داشته باشد. انرژی نهایی سیستم برابر است با $E = m\Delta$ که m تعداد ذرات با انرژی Δ می‌باشد. الف) تعداد حالتهای Ω با انرژی E را بدست آورید. ب) اگر سیستم در تعادل گرمایی با منبع گرمایی در دمای T باشد، انرژی نهایی سیستم را بر حسب دما بدست آورید. ج) ظرفیت گرمایی سیستم را بدست آورید.



$$\Omega(E) = \binom{N}{m} = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

$$E = m\Delta$$

دما و فاکتور بولتزمن

مثال (سیستم دو حالته):

$$\begin{array}{ll} \Delta & \underline{\quad m \quad} \\ 0 & \underline{N-m} \end{array}$$

$$\Omega(E) = \binom{N}{m} = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

$$E = m\Delta$$

$$\frac{S}{k_B} = \ln \Omega(E) = \ln N! - \ln(N-m)! - \ln m!$$

$$= [N \ln N - \cancel{N}] - [(N-m)\ln(N-m) - (\cancel{N} - \cancel{m})] - [m \ln m - \cancel{m}]$$

$$= N \ln N - (N-m)\ln(N-m) - m \ln m$$

دما و فاکتور بولتزمن

مثال (سیستم دو حالته):

$$\Delta \quad \underline{\;\; m \;\;}$$

$$0 \quad \underline{\;\; N-m \;\;}$$

$$\Omega(E) = \binom{N}{m} = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

$$E = m\Delta$$

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - (N-m)\ln(N-m) - m\ln m$$

$$E = m\Delta \Rightarrow m = \frac{E}{\Delta}$$

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - \left(N - \frac{E}{\Delta}\right)\ln\left(N - \frac{E}{\Delta}\right) - \frac{E}{\Delta}\ln\left(\frac{E}{\Delta}\right)$$

دما و فاکتور بولتزمن

مثال (سیستم دو حالته):

$$\begin{array}{cc} \Delta & \underline{\quad m \quad} \\ 0 & \underline{N-m} \end{array}$$

$$\Omega(E) = \binom{N}{m} = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

$$E = m\Delta$$

$$\frac{S}{k_B} = N \ln N - \left(N - \frac{E}{\Delta}\right) \ln\left(N - \frac{E}{\Delta}\right) - \frac{E}{\Delta} \ln\left(\frac{E}{\Delta}\right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} \Rightarrow \frac{1}{k_B T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\left(\frac{S}{k_B}\right)$$

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{1}{\Delta} \ln\left(N - \frac{E}{\Delta}\right) + \cancel{\frac{1}{\Delta}} - \frac{1}{\Delta} \ln\left(\frac{E}{\Delta}\right) - \cancel{\frac{1}{\Delta}}$$

دما و فاکتور بولتزمن

مثال (سیستم دو حالته):

$$\Delta \quad \underline{\;\; m \;\;}$$

$$0 \quad \underline{\;\; N-m \;\;}$$

$$\Omega(E) = \binom{N}{m} = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

$$E = m\Delta$$

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{1}{\Delta}\ln\left(N - \frac{E}{\Delta}\right) - \frac{1}{\Delta}\ln\left(\frac{E}{\Delta}\right)$$

$$\frac{\Delta}{k_B T} = \ln\left(\frac{N\Delta - E}{E}\right) \Rightarrow e^{\Delta/k_B T} = \frac{N\Delta}{E} - 1$$

$$1 + e^{\Delta/k_B T} = \frac{N\Delta}{E} \Rightarrow \boxed{E = \frac{N\Delta}{1 + e^{\Delta/k_B T}}}$$

دما و فاکتور بولتزمن

مثال (سیستم دو حالته):

$$\Delta \quad \underline{\quad m \quad}$$

$$0 \quad \underline{\quad N-m \quad}$$

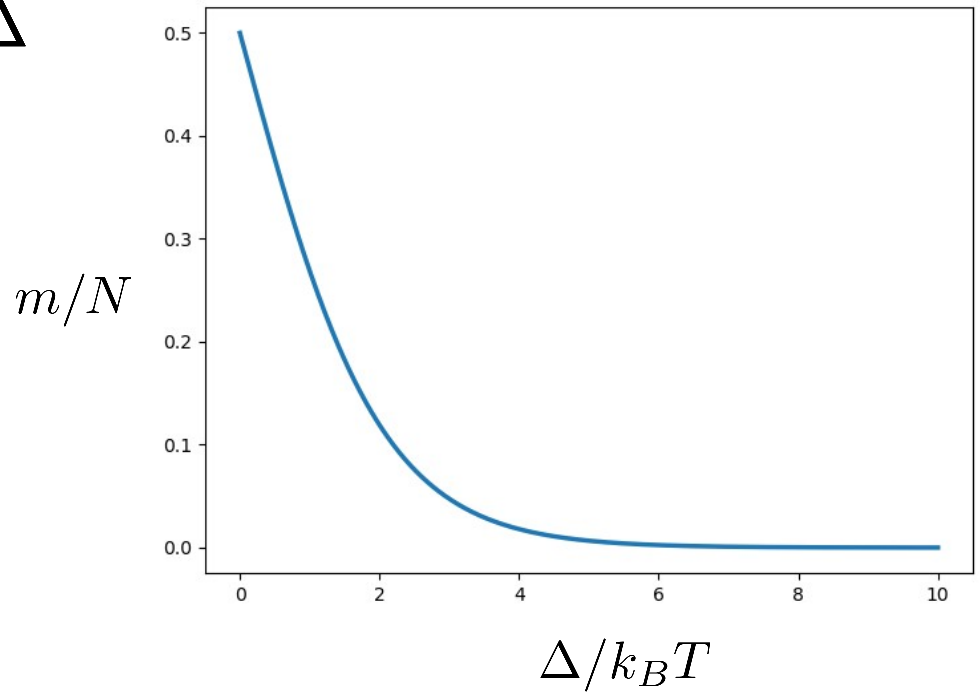
$$\Omega(E) = \binom{N}{m} = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

$$E = m\Delta$$

$$E = \frac{N\Delta}{1+e^{\Delta/k_B T}}, \qquad E = m\Delta$$

$$m\Delta = \frac{N\Delta}{1+e^{\Delta/k_B T}}$$

$$\boxed{m = \frac{N}{1+e^{\Delta/k_B T}}}$$



دما و فاکتور بولتزمن

مثال (سیستم دو حالته):

$$\Delta \quad \underline{\quad m \quad}$$

$$0 \quad \underline{N-m}$$

$$\Omega(E) = \binom{N}{m} = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

$$E = m\Delta$$

$$E = \frac{N\Delta}{1+e^{\Delta/k_BT}}$$

$$C = \frac{dE}{dT} = N\frac{\Delta^2}{k_BT^2}\frac{e^{\Delta/k_BT}}{(1+e^{\Delta/k_BT})^2}$$

$$C = Nk_B\left(\frac{\Delta}{k_BT}\right)^2\frac{e^{\Delta/k_BT}}{(1+e^{\Delta/k_BT})^2}$$