جلسه دهم

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

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

دما و فاکتور بولتزمن

(مدل انیشتن) سیستمی از N اتم تشکیل شده است که هر اتم آزادانه حول نقطه‌ی تعادلش در هر سه جهت با فرکانس ω_0نوسان می‌کند. بنابراین سیستم N اتمی دارای $3N$نوسانات هارمونیک با فرکانسهای طبیعی و یکسان ω_0 است. انرژی یک نوسانگر هارمونیک با فرکانس طبیعی ω_0 می‌تواند فقط مقادیر گسسته $n\hbar\omega_0$ با $n = 1, 2, 3, \cdots$ را داشته باشد که ثابت $\hbar$ پلانک است.

در اینجا مسئله محاسبه تعداد راههای قرار گرفتن n کوانتا (حفره‌های تشخیص ناپذیر) در میان $3N$ مد نوسانی (چوب خطهای تشخیص پذیر) است. پیکربندی شکل بالا را می‌توان اینگونه توصیف کرد که سه تا کوانتای سمت چپ به مد اول اختصاص داده می‌شوند. دوتا کوانتای بعدی به مد دوم اختصاص داده می‌شود. هیچ کوانتایی به مد سوم اختصاص نمی‌یابد و الی آخر.

دما و فاکتور بولتزمن

(مدل انیشتن)

$$E = n\hbar\omega_0 \Rightarrow n = E/\hbar\omega_0$$

$$3N + n$$

$$\Omega(E) = \binom{3N+n}{3N} = \frac{(3N+n)!}{(3N)!n!} = \frac{(3N+E/\hbar\omega_0)!}{(3N)!(E/\hbar\omega_0)!}$$

$$\frac{S}{k_B} = \ln\Omega(E) = \ln\frac{(3N+n)!}{(3N)!n!} = \ln(3N+n)! - \ln(3N)! - \ln n!$$

$$\frac{S}{k_B} = (3N+n)\ln(3N+n) - (3N+n) - (3N)\ln(3N) + (3N) - n\ln n + n$$

دما و فاکتور بولتزمن

(مدل انیشتن)

$$E = n\hbar\omega_0 \Rightarrow n = E/\hbar\omega_0$$

$$\frac{S}{k_B} = (3N+n)\ln(3N+n) - (3N+n) - (3N)\ln(3N) + (3N) - n\ln n + n$$

$$\frac{S}{k_B} = \left(3N + \frac{E}{\hbar\omega_0}\right)\ln\left(3N + \frac{E}{\hbar\omega_0}\right) - \left(3N + \frac{E}{\hbar\omega_0}\right)$$

$$-(3N)\ln(3N) + (3N) - \left(\frac{E}{\hbar\omega_0}\right)\ln\left(\frac{E}{\hbar\omega_0}\right) + \left(\frac{E}{\hbar\omega_0}\right)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} \Rightarrow \frac{1}{k_B T} = \left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)\ln\left(3N + \frac{E}{\hbar\omega_0}\right) + \cancel{\left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)} - \cancel{\left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)}$$

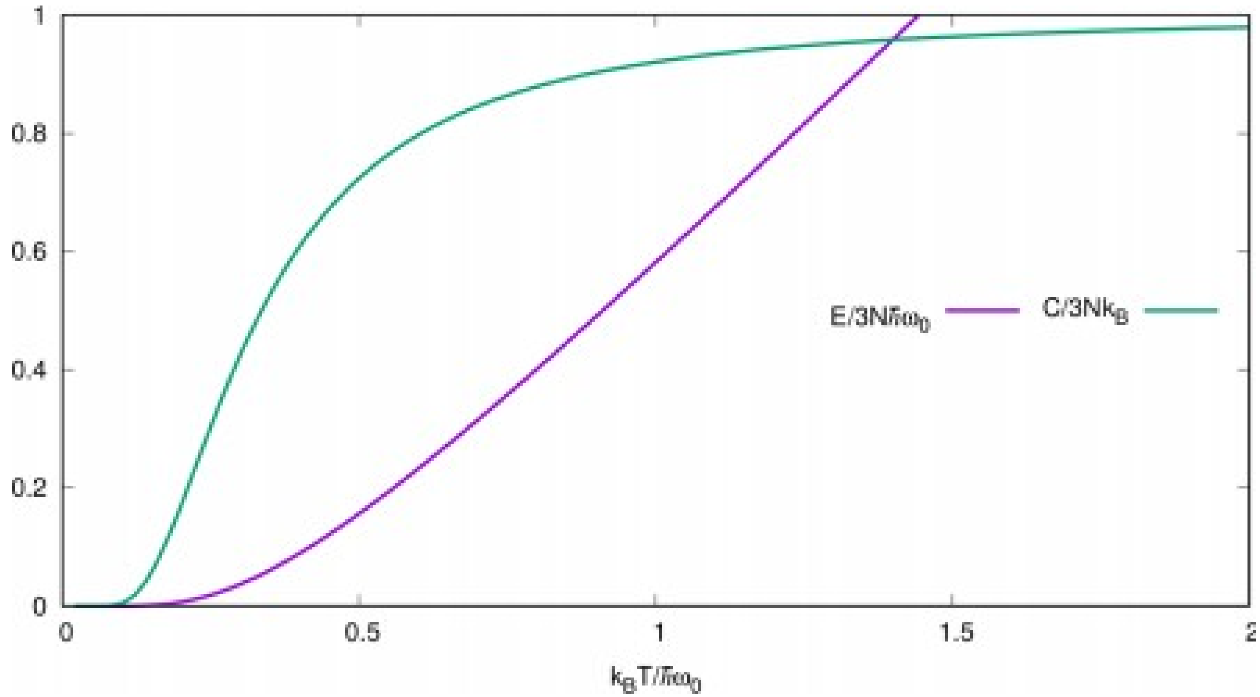
$$- \left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)\ln\left(\frac{E}{\hbar\omega_0}\right) - \cancel{\left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)} + \cancel{\left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)}$$

دما و فاکتور بولتزمن

(مدل انیشتن)

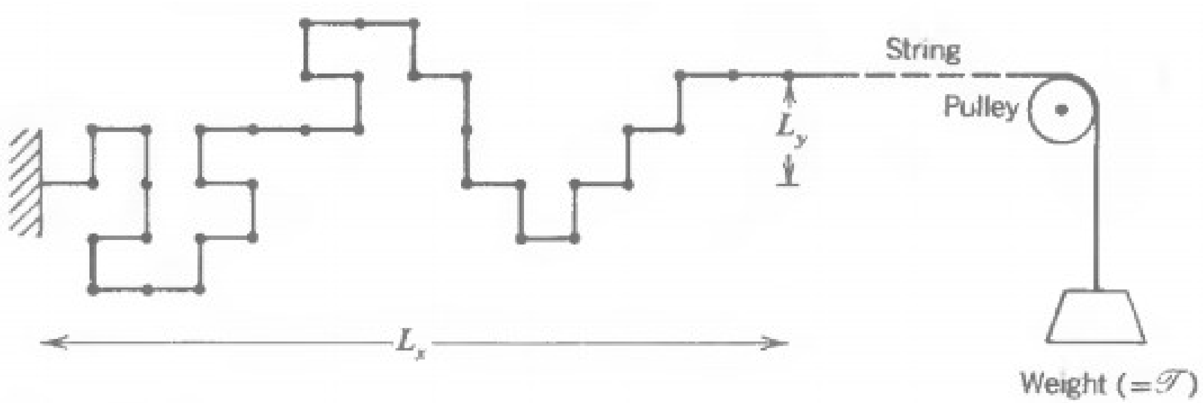
$$E = n\hbar\omega_0 \Rightarrow n = E/\hbar\omega_0$$

$$E = \frac{3N\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_BT} - 1} \Rightarrow C = \frac{dE}{dT} = 3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/k_BT}}{(e^{\hbar\omega_0/k_BT} - 1)^2}$$



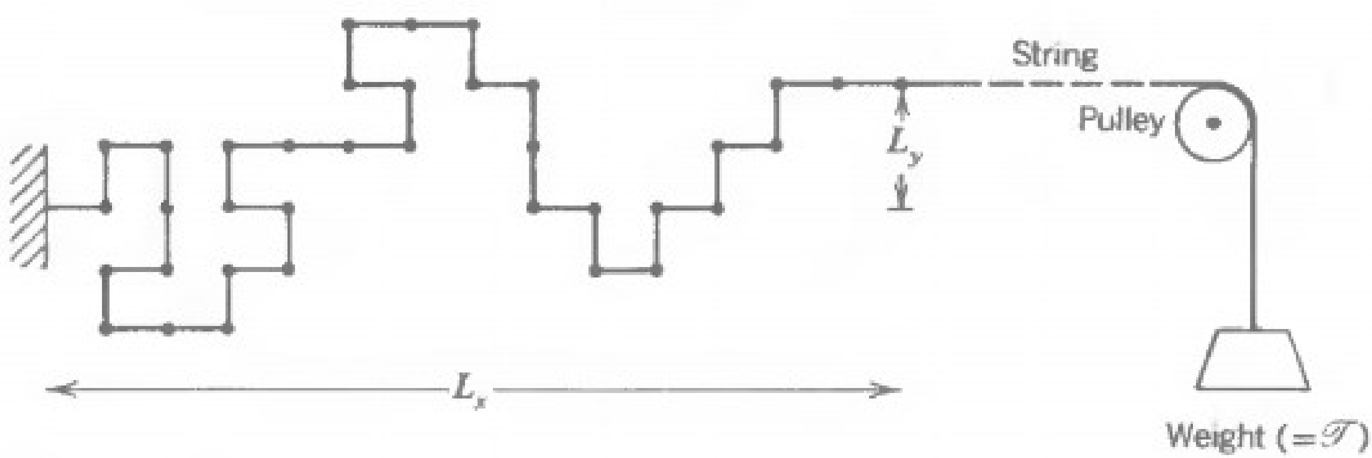
دما و فاکتور بولتزمن

(مدل پلیمری) هر زنجیره‌ی پلیمری از N واحد بطول a تشکیل شده است. یک طرف زنجیره‌ی پلیمری در یک نقطه بعنوان مرکز مختصات ثابت شده است و به طرف دیگر آن نیروی خارجی $\mathscr{T}$ موازی با محور x اعمال می‌شود. در مدل پلیمری هر واحد از زنجیره مجاز به قرار گرفتن در هر دو جهت موازی و پادموازی با محور x را دارد و مقدار انرژی صفر به این دو سمتگیری نسبت داده می‌شود. بعلاوه هر واحد از زنجیره امکان قرار گرفتن در جهتهای عمود بر محور x یعنی $+y$ و $-y$ را نیز دارد. بطوریکه برای هر واحد عمودی یک انرژی مثبت ε اختصاص داده می‌شود. در اینجا فرض می‌کنیم که زنجیره‌ی پلیمری آرایش دوبعدی در صفحه xy دارد و از امتداد z برای سادگی صرفه نظر می‌کنیم.



دما و فاکتور بولتزمن

(مدل پلیمری) در اینجا $+N_x$ و $-N_x$ به ترتیب تعداد واحدهای در امتداد $+x$ و $-x$ است و بطور مشابه $+N_y$ و $-N_y$ تعداد واحدهای در امتداد $+y$ و $-y$ است.



$$N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- = N, \qquad U = (N_y^+ + N_y^-)\epsilon \Rightarrow N_y^+ + N_y^- = U/\epsilon$$

$$L_x = (N_x^+ - N_x^-)a \Rightarrow L_x/a = N_x^+ - N_x^-$$

$$L_y = (N_y^+ - N_y^-)a \Rightarrow L_y/a = N_y^+ - N_y^-$$

دما و فاکتور بولتزمن

(مدل پلیمری)

$$\begin{cases} N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- = N \\ N_y^+ + N_y^- = U/\epsilon \\ N_x^+ - N_x^- = L_x/a \\ N_y^+ - N_y^- = L_y/a \end{cases}$$

$$N_x^+ = \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) \qquad N_x^- = \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right)$$

$$N_y^+ = \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right) \qquad N_y^- = \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)$$

$$\Omega(U, L_x, L_y, N) = \frac{N!}{N_x^+!N_x^-!N_y^+!N_y^-!}$$

دما و فاکتور بولتزمن

(مدل پلیمری)

$$\Omega(U, L_x, L_y, N) = \frac{N!}{N_x^+!N_x^-!N_y^+!N_y^-!}$$

$$\frac{S}{k_B} = \ln N! - \ln N_x^+! - \ln N_x^-! - \ln N_y^+! - \ln N_y^-!$$

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - \cancel{N} - N_x^+ \ln N_x^+ + \cancel{N_x^+} - N_x^- \ln N_x^- + \cancel{N_x^-}$$
$$-N_y^+ \ln N_y^+ + \cancel{N_y^+} - N_y^- \ln N_y^- + \cancel{N_y^-}$$

$$N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- = N$$

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - N_x^+ \ln N_x^+ - N_x^- \ln N_x^- - N_y^+ \ln N_y^+ - N_y^- \ln N_y^-$$

دما و فاکتور بولتزمن

(مدل پلیمری)

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - N_x^+\ln N_x^+ - N_x^-\ln N_x^- - N_y^+\ln N_y^+ - N_y^-\ln N_y^-$$

$$\begin{cases} N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- = N \\ N_y^+ + N_y^- = U/\epsilon \\ N_x^+ - N_x^- = L_x/a \\ N_y^+ - N_y^- = L_y/a \end{cases}$$

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)$$
$$-\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)$$

دما و فاکتور بولتزمن

(مدل پلیمری)

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)$$
$$-\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)$$

$$-\frac{p}{k_B T} = \left(\frac{\partial}{\partial V}\ln\Omega\right)_{E,N} \Rightarrow -\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} \Rightarrow -\frac{p}{T} = \frac{1}{A}\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{E,N} \Rightarrow -\frac{F}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{E,N}$$

$$-\frac{\mathscr{T}_x}{T} = \frac{\partial S}{\partial L_x} \Rightarrow -\frac{\mathscr{T}_x}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial L_x}\left(\frac{S}{k_B}\right)$$
$$-\frac{\mathscr{T}_y}{T} = \frac{\partial S}{\partial L_y} \Rightarrow -\frac{\mathscr{T}_y}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial L_y}\left(\frac{S}{k_B}\right)$$

دما و فاکتور بولتزمن

(مدل پلیمری)

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)$$
$$-\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)$$

$$-\frac{\mathscr{T}_y}{T} = \frac{\partial S}{\partial L_y} \Rightarrow -\frac{\mathscr{T}_y}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial L_y}\left(\frac{S}{k_B}\right)$$

طبق فرض مسأله: $\mathscr{T}_y = 0$

$$\frac{\partial S}{\partial L_y} = 0 \Rightarrow -\frac{1}{2a}\ln\left(\frac{U/\epsilon + L_y/a}{U/\epsilon - L_y/a}\right) = 0 \Rightarrow \frac{U/\epsilon + L_y/a}{U/\epsilon - L_y/a} = 1 \Rightarrow L_y = 0$$

دما و فاکتور بولتزمن

(مدل پلیمری)

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)$$
$$-\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)$$

اگر $\mathscr{T}_y = 0$

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right)$$
$$-\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \left(\frac{U}{\epsilon}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon}\right)$$

دما و فاکتور بولتزمن

(مدل پلیمری)

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \left(\frac{U}{\epsilon}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon}\right)$$

اگر $\mathscr{T}_x = \mathscr{T}$

$$-\frac{\mathscr{T}}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial L_x}\left(\frac{S}{k_B}\right) \Rightarrow \frac{2a\mathscr{T}}{k_B T} = \ln\left(\frac{N - U/\epsilon + L_x/a}{N - U/\epsilon - L_x/a}\right) \Rightarrow \frac{U}{\epsilon} = N - \frac{L_x}{a}\coth\left(\frac{a\mathscr{T}}{k_B T}\right)$$

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{S}{k_B}\right) \Rightarrow \frac{2\epsilon}{k_B T} = \ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) + \ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \ln\frac{1}{4}\left(\frac{U}{\epsilon}\right)^2$$

دما و فاکتور بولتزمن

(مدل پلیمری)

$$\frac{1}{k_BT} = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{S}{k_B}\right) \Rightarrow \frac{2\epsilon}{k_BT} = \ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) + \ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \ln\frac{1}{4}\left(\frac{U}{\epsilon}\right)^2$$

$$\frac{2\epsilon}{k_BT} = \ln\left(\frac{\left(N - \frac{U}{\epsilon}\right)^2 - \left(\frac{L_x}{a}\right)^2}{\left(\frac{U}{\epsilon}\right)^2}\right) \Rightarrow \frac{L_x}{a} = N\frac{\sinh\left(\frac{a\mathscr{T}}{k_BT}\right)}{e^{-\epsilon/k_BT} + \cosh\left(\frac{a\mathscr{T}}{k_BT}\right)}$$

$$\frac{U}{\epsilon} = N\left(1 - \frac{\cosh\left(\frac{a\mathscr{T}}{k_BT}\right)}{e^{-\epsilon/k_BT} + \cosh\left(\frac{a\mathscr{T}}{k_BT}\right)}\right) = N\left(1 - \frac{\cosh\left(\beta a\mathscr{T}\right)}{e^{-\beta\epsilon} + \cosh\left(\beta a\mathscr{T}\right)}\right)$$

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{d\beta}{dT}\frac{dU}{d\beta} = (k_B\beta^2)N\frac{d}{d\beta}\left(\frac{\cosh\left(\beta a\mathscr{T}\right)}{e^{-\beta\epsilon} + \cosh\left(\beta a\mathscr{T}\right)}\right) = \cdots$$