جلسه دوازدهم

ترمودینامیک و مکانیک آماری

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه
دانشگاه قم
مهر ۹۹

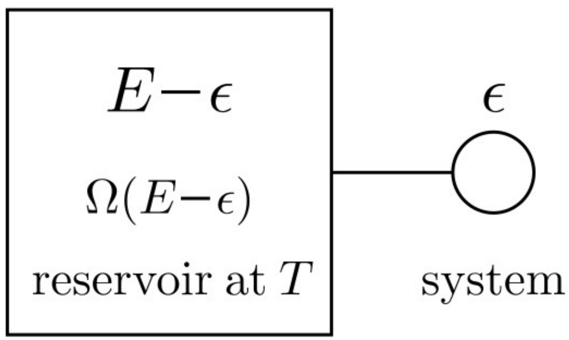
مفاهیمی در فیزیک حرارت

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

آنسامبل کانونیک

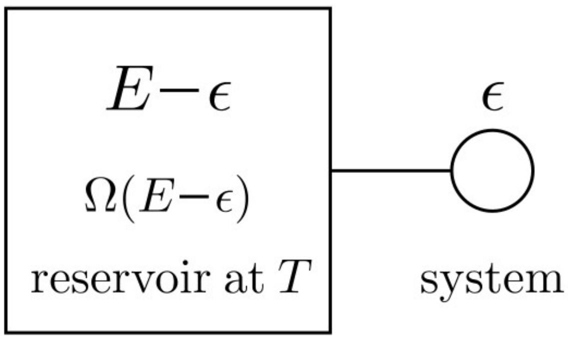


دو سیستم جفت شده‌ای را مانند شکل زیر در نظر بگیرید که می‌توانند مبادله انرژی کنند.

یکی از دو سیستم را **منبع گرمایی** می‌نامیم که می‌توان از آن انرژی بسیار زیادی دریافت کرد ولی با این حال منبع در همان دما باقی بماند. سیستم دیگر که کوچک است، به عنوان **سیستم** تحت بررسی در نظر می‌گیریم.

منبع انرژی $E-\epsilon$ و سیستم انرژی ϵ خواهند گرفت. این **وضعیت که سیستمی در تماس حرارتی با یک منبع بزرگ است به عنوان** آنسامبل کانونیک **شناخته می شود.**

دما و فاکتور بولتزمن



احتمال اینکه انرژی سیستم ϵ باشد متناسب با **تعداد میکروحالتهای قابل دسترس منبع** ضربدر **تعداد میکروحالتهای قابل دسترس سیستم** است.

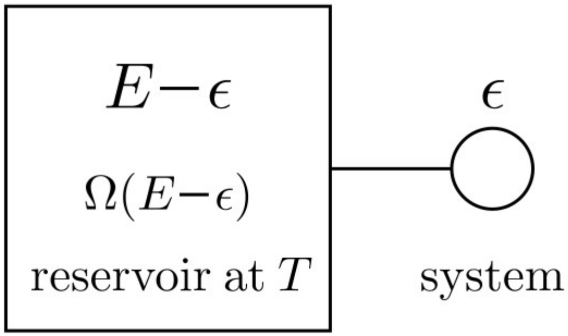
$$P(\epsilon) \propto \Omega(E-\epsilon) \times 1$$

چون تعداد حالتهای در دسترس منبع بیشتر است. احتمال اینکه منبع مقدار انرژی $E-\epsilon$ را پذیرا باشد بیشتر از احتمال اینکه سیستم مقدار انرژی ϵ را پذیرا باشد.

از آنجایی که $E \ll \epsilon$ است، می‌توان عبارت $\Omega(E-\epsilon)$ را برحسب ϵ بصورت زیر بسط داد،

$$\ln\Omega(E-\epsilon) = \ln\Omega(E) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\ln\Omega(E)\epsilon + \cdots$$

دما و فاکتور بولتزمن



احتمال اینکه انرژی سیستم ϵ باشد متناسب با **تعداد میکروحالتهای قابل دسترس منبع** ضربدر **تعداد میکروحالتهای قابل دسترس سیستم** است.

$$P(\epsilon) \propto \Omega(E-\epsilon) \times 1$$

از آنجایی که $E \gg \epsilon$ است، می‌توان عبارت $\Omega(E-\epsilon)$ را برحسب ϵ بصورت زیر بسط داد،

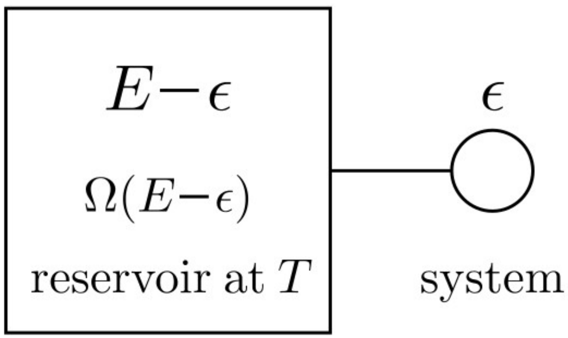
$$\ln \Omega(E-\epsilon) = \ln \Omega(E) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E} \ln \Omega(E) \epsilon + \cdots$$

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

$$\ln \Omega(E-\epsilon) = \ln \Omega(E) - \frac{\epsilon}{k_B T} + \cdots$$

آنسامبل کانونیک
محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

دما و فاکتور بولتزمن



احتمال اینکه انرژی سیستم ϵ باشد متناسب با **تعداد میکروحالتهای قابل دسترس منبع** ضربدر **تعداد میکروحالتهای قابل دسترس سیستم** است.

$$P(\epsilon) \propto \Omega(E-\epsilon) \times 1$$

$$\ln \Omega(E-\epsilon) = \ln \Omega(E) - \frac{\epsilon}{k_B T} + \cdots$$

$$P(E) \propto e^{-\epsilon/k_B T}$$

فاکتور بولتزمن $e^{-\epsilon/k_B T}$ توزیع بولتزمن $P(\epsilon) \propto e^{-\epsilon/k_B T}$

دما و فاکتور بولتزمن

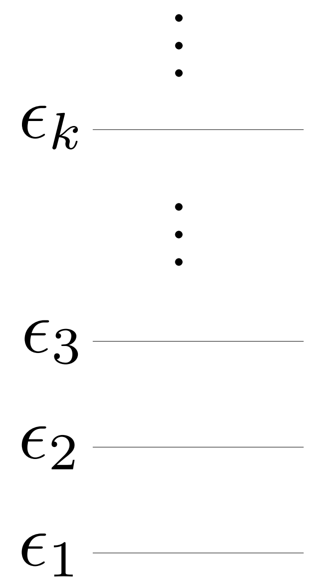
$$\epsilon_1 : \quad P(\epsilon_1) \propto e^{-\epsilon_1/k_BT} \Longrightarrow P(\epsilon_1) = \frac{e^{-\epsilon_1/k_BT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_BT}}$$

$$\epsilon_2 : \quad P(\epsilon_2) \propto e^{-\epsilon_2/k_BT} \Longrightarrow P(\epsilon_2) = \frac{e^{-\epsilon_2/k_BT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_BT}}$$

$$\vdots$$

$$\epsilon_k : \quad P(\epsilon_k) \propto e^{-\epsilon_k/k_BT} \Longrightarrow P(\epsilon_k) = \frac{e^{-\epsilon_k/k_BT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_BT}}$$

$$\vdots$$



$$\sum_i e^{-\epsilon_i/k_BT} = e^{-\epsilon_1/k_BT} + e^{-\epsilon_2/k_BT} + \cdots + e^{-\epsilon_n/k_BT} + \cdots$$

$$Z = \sum_i e^{-\epsilon_i/k_BT}$$ تابع پارش

دما و فاکتور بولتزمن

تابع پارش $\quad Z = \sum_i e^{-\epsilon_i/k_BT}$

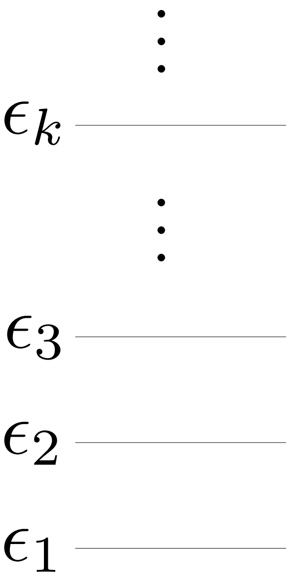
$$P(\epsilon_1) = \frac{e^{-\epsilon_1/k_BT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_BT}} = \frac{e^{-\epsilon_1/k_BT}}{Z}$$

$$P(\epsilon_2) = \frac{e^{-\epsilon_2/k_BT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_BT}} = \frac{e^{-\epsilon_2/k_BT}}{Z}$$

$$\vdots$$

$$P(\epsilon_k) = \frac{e^{-\epsilon_k/k_BT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_BT}} = \frac{e^{-\epsilon_k/k_BT}}{Z}$$

$$\vdots$$



محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

دما و فاکتور بولتزمن

تابع پارش $Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$P(\epsilon_1) = \frac{e^{-\beta \epsilon_1}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{e^{-\beta \epsilon_1}}{Z}$$

$$P(\epsilon_2) = \frac{e^{-\beta \epsilon_2}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{e^{-\beta \epsilon_2}}{Z}$$

$$\vdots$$

$$P(\epsilon_k) = \frac{e^{-\beta \epsilon_k}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{e^{-\beta \epsilon_k}}{Z}$$

$$\vdots$$

$$\vdots$$

ϵ_k

$$\vdots$$

ϵ_3

ϵ_2

ϵ_1

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

دما و فاکتور بولتزمن

متوسط انرژي

$$Z = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}$$ تابع پارش

$$\begin{cases} \langle E\rangle = E = \sum_k \epsilon_k P(\epsilon_k) \\ P(\epsilon_k) = \dfrac{e^{-\beta\epsilon_k}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}} = \dfrac{e^{-\beta\epsilon_k}}{Z} \end{cases} \Rightarrow \boxed{E = \sum_k \epsilon_k \frac{e^{-\beta\epsilon_k}}{Z}}$$

$$\begin{cases} E = \sum_k \epsilon_k \dfrac{e^{-\beta\epsilon_k}}{Z} \Rightarrow E = \dfrac{1}{Z}\sum_k \epsilon_k e^{-\beta\epsilon_k} \\ \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}Z = \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \Rightarrow \dfrac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta} = -\sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i} \end{cases} \Rightarrow \boxed{E = -\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta}}$$

دما و فاکتور بولتزمن

ظرفیت گرمایی

تابع پارش $Z = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

متوسط انرژي $E = \frac{1}{Z}\sum_k \epsilon_k e^{-\beta\epsilon_k}$

متوسط انرژي $E = -\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\ln Z$

ظرفیت گرمایی $C = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}$

دما و فاکتور بولتزمن

ظرفیت گرمایی

متوسط انرژي $$E = -\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\ln Z$$

ظرفیت گرمایی $$C = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(-\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta}\right)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}: \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} = -\frac{1}{k_B T^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}$$

$$C = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(-\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta}\right) = \frac{1}{k_B T^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta}\right) = \frac{1}{k_B T^2}\left[\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}\beta^2} - \left(\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta}\right)^2\right]$$

دما و فاکتور بولتزمن

ظرفیت گرمایی

$$C = \frac{1}{k_B T^2}\left[\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}\beta^2} - \left(\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta}\right)^2\right]$$

$$\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta} = E = \langle E\rangle, \qquad \frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}\beta^2} = ?$$

$$\langle E^2\rangle = \frac{1}{Z}\sum_k \epsilon_k^2 e^{-\beta\epsilon_k} = \frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}\beta^2}$$

$$\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta} = E = \langle E\rangle, \qquad \frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}\beta^2} = \langle E^2\rangle$$

دما و فاکتور بولتزمن

ظرفیت گرمایی

$$C = \frac{1}{k_B T^2}\left[\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}\beta^2} - \left(\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta}\right)^2\right]$$

$$\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta} = E = \langle E\rangle, \qquad \frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}\beta^2} = \langle E^2\rangle$$

$$C = \frac{1}{k_B T^2}(\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2), \qquad \sigma_E^2 = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2$$

$$C = \frac{1}{k_B T^2}\sigma_E^2 = k_B \beta^2 \sigma_E^2$$

دما و فاکتور بولتزمن

(سیستم دو حالته)

$$\epsilon_2 = \Delta$$

$$\epsilon_1 = 0$$

تابع پارش $\quad Z = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}$

$$Z = e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} = 1 + e^{-\beta\Delta}$$

$$E = -\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta} = \Delta\frac{e^{-\Delta\beta}}{1+e^{-\Delta\beta}}$$

$$E = \Delta\frac{1}{1+e^{\Delta\beta}}$$

دما و فاکتور بولتزمن

(سیستم دو حالته)

تابع پارش $$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

$\epsilon_2 = \Delta$

$\epsilon_1 = 0$

$$Z = e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} = 1 + e^{-\beta \Delta}$$

$$E = \Delta \frac{e^{-\beta \Delta}}{1 + e^{-\beta \Delta}} = \Delta \frac{1}{1 + e^{\beta \Delta}}$$

$$C = \frac{1}{k_B T^2} \left[\frac{1}{Z} \frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}\beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta} \right)^2 \right] = \frac{1}{k_B T^2} \left[\frac{1}{Z} \frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}\beta^2} - \frac{\Delta^2 (e^{-\beta \Delta})^2}{(1 + e^{-\beta \Delta})^2} \right]$$

$$\frac{1}{Z} \frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}\beta^2} = \frac{\Delta^2 (e^{-\beta \Delta})^2}{(1 + e^{-\beta \Delta})^2} + \frac{\Delta^2 e^{-\beta \Delta}}{(1 + e^{-\beta \Delta})^2}$$

دما و فاکتور بولتزمن

(سیستم دو حالته)

تابع پارش $\quad Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$

$\epsilon_2 = \Delta$

$\epsilon_1 = 0$

$$Z = e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} = 1 + e^{-\beta\Delta}$$

$$E = \Delta \frac{e^{-\beta\Delta}}{1+e^{-\beta\Delta}} = \Delta \frac{1}{1+e^{\beta\Delta}}$$

$$C = \frac{1}{k_B T^2}\left[\cancel{\frac{\Delta^2 (e^{-\beta\Delta})^2}{(1+e^{-\beta\Delta})^2}} + \frac{\Delta^2 e^{-\beta\Delta}}{(1+e^{-\beta\Delta})^2} - \cancel{\frac{\Delta^2 (e^{-\beta\Delta})^2}{(1+e^{-\beta\Delta})^2}}\right]$$

$$C = k_B \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{-\beta\Delta}}{(1+e^{-\beta\Delta})^2} = k_B \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\Delta/k_B T}}{(1+e^{\Delta/k_B T})^2}$$