جلسه هجدهم

ترمودینامیک و مکانیک آماری

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

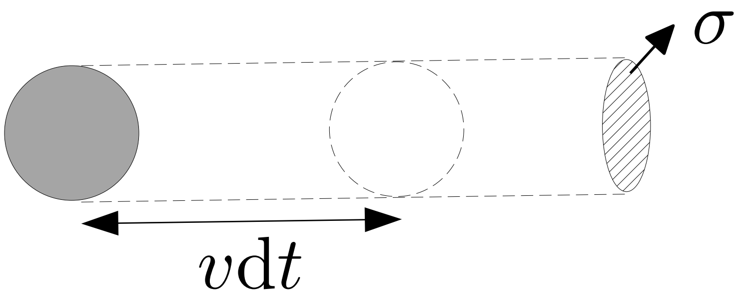
مفاهیمی در فیزیک حرارت

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

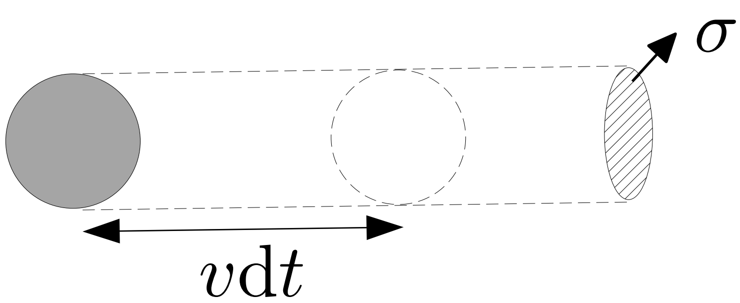
پویش آزاد متوسط و برخوردها

- **یک مولکول** را در حال حرکت در یک **گاز رقیقی از مولکولهای مشابه** دیگر بررسی می‌کنیم.
- فرض می‌کنیم که **مولکول تحت بررسی** با سرعت v حرکت می‌کند و **دیگر مولکولهای گاز در حالت پایا می‌باشند.**
- در اینجا یک مقیاس برخورد σ به هر مولکولی اختصاص می‌دهیم که چیزی شبیه سطح مقطع مولکولی ما است.
- در یک زمان $\mathrm{d}t$ ، مولکول موردنظر حجم $\sigma\, v\mathrm{d}t$ را جاروب خواهد کرد.

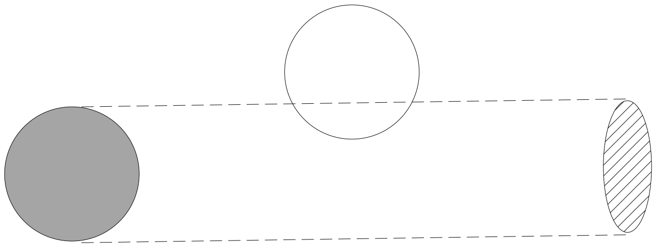


پویش آزاد متوسط و برخوردها

- در یک زمان $\mathrm{d}t$ ، مولکول موردنظر حجم $\sigma\, v\mathrm{d}t$ را جاروب خواهد کرد.



- اگر مولکول دیگری در داخل این حجم قرار بگیرد یک برخورد اتفاق خواهد افتاد.



- با n مولکول در واحد حجم، **احتمال یک برخورد در واحد حجم** برابر است با $n\sigma\, v\mathrm{d}t$.

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- با n مولکول در واحد حجم، **احتمال یک برخورد در واحد حجم** برابر است با $n\sigma v \mathrm{d}t$.

- اگر $P(t)$ را بصورت احتمال مولکولی که تا لحظه t برخورد نکرده است، تعریف می‌کنیم.
- احتمال اینکه مولکول تا لحظه $t + \mathrm{d}t$ برخوردی نکرده باشد،

$$P(t + \mathrm{d}t) = P(t)(1 - n\sigma v \mathrm{d}t)$$

- برای تغییرات کوچک $t + \mathrm{d}t$ داریم

$$P(t + \mathrm{d}t) = P(t) + \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t$$

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- با n مولکول در واحد حجم، **احتمال یک برخورد در واحد حجم** برابر است با $n\sigma\, v\mathrm{d}t$.

- اگر $P(t)$ را بصورت احتمال مولکولی که تا لحظه t برخورد نکرده است، تعریف می‌کنیم.

$$\begin{cases} P(t+\mathrm{d}t) = P(t)(1-n\sigma v\mathrm{d}t) \\ P(t+\mathrm{d}t) = P(t) + \dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t \end{cases} \Rightarrow \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = -n\sigma v P$$

$$\int_{P_0}^{P(t)} \frac{\mathrm{d}P}{P} = -n\sigma v \int_0^t \mathrm{d}t, \qquad P_0 = P(0) = 1$$

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- با n مولکول در واحد حجم، **احتمال یک برخورد در واحد حجم** برابر است با $n\sigma v\mathrm{d}t$.

- اگر $P(t)$ را بصورت احتمال مولکولی که تا لحظه t برخورد نکرده است، تعریف می‌کنیم.

$$\begin{cases} P(t+\mathrm{d}t) = P(t)(1-n\sigma v\mathrm{d}t) \\ P(t+\mathrm{d}t) = P(t) + \dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t \end{cases} \Rightarrow \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = -n\sigma v P$$

$$P(t) = e^{-n\sigma v t}$$

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- با n مولکول در واحد حجم، **احتمال یک برخورد در واحد حجم** برابر است با $n\sigma\, v\mathrm{d}t$.

- اگر $P(t)$ احتمال اینکه مولکولی که تا لحظه t برخورد نکرده باشد

$$P(t) = e^{-n\sigma v t}$$

- احتمال دو برخورد متوالی بین t و $t+\mathrm{d}t$ بصورت زیر داده می‌شود،

$$P(t) n\sigma\, v\mathrm{d}t = e^{-n\sigma v t} n\sigma\, v\mathrm{d}t$$

$$\int_0^{\infty} P(t) n\sigma\, v\mathrm{d}t = \int_0^{\infty} e^{-n\sigma v t} n\sigma\, v\mathrm{d}t = 1$$

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- با n مولکول در واحد حجم، **احتمال یک برخورد در واحد حجم** برابر است با $n\sigma\, v\mathrm{d}t$.

- اگر $P(t)$ احتمال اینکه مولکولی که تا لحظه t برخورد نکرده باشد

$$P(t) = e^{-n\sigma v t}$$

- احتمال دو برخورد متوالی بین t و $t+\mathrm{d}t$ بصورت زیر داده می‌شود،

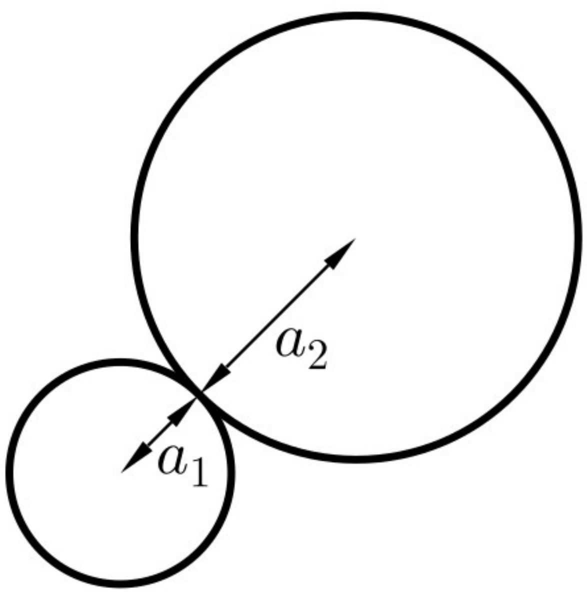
$$P(t)n\sigma\, v\mathrm{d}t = e^{-n\sigma v t} n\sigma\, v\mathrm{d}t$$

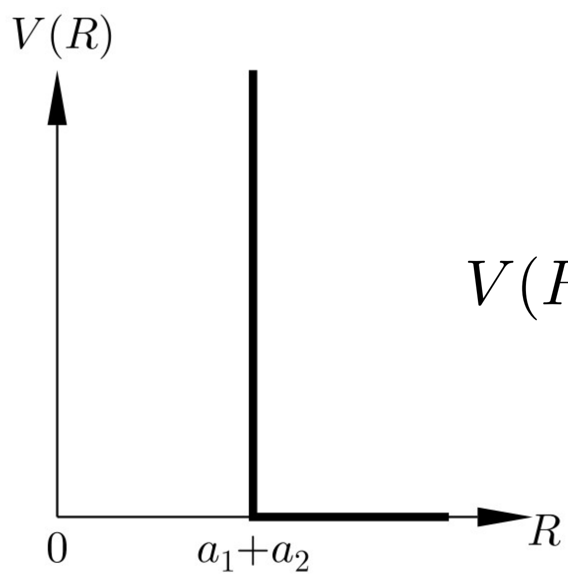
$$\langle t \rangle = \int_0^\infty tP(t)n\sigma v\mathrm{d}t = \frac{1}{n\sigma v}, \quad \boxed{\tau = \frac{1}{n\sigma v}}$$

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- در این قسمت خیال داریم روی سطح مقطع برخورد σ جزئیات بیشتری را بررسی کنیم.

- اینجا دو کره با شعاعهای a_1 و a_2 که یک پتانسیل کره سخت مطابق شکل زیر بین آنها عمل می‌کند را بررسی می‌کنیم.



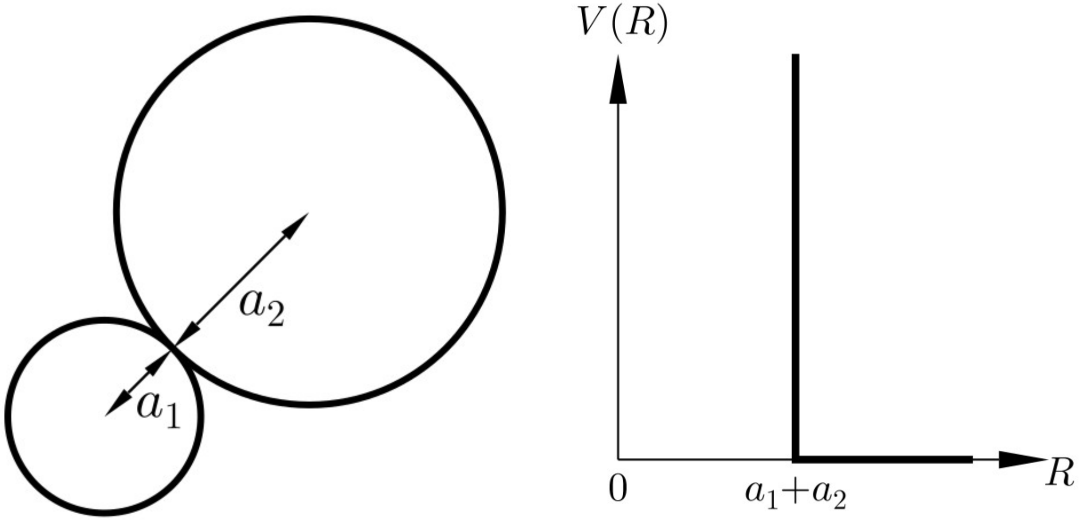


$$V(R) = \begin{cases} 0 & R > (a_1 + a_2) \\ \infty & R \leq (a_1 + a_2) \end{cases}$$

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- در این قسمت خیال داریم روی سطح مقطع برخورد σ جزئیات بیشتری را بررسی کنیم.

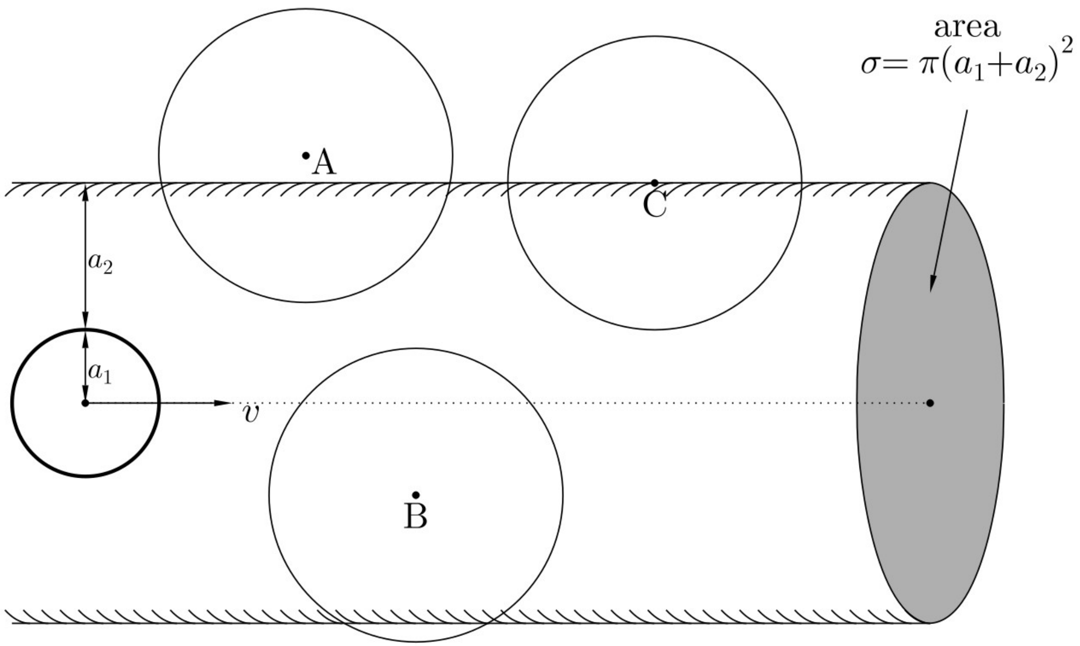
- پارامتر برخورد b بین دو مولکول در حال حرکت بصورت فاصله نزدیکترین رویارویی تعریف می‌شود. برای یک پتانسیل کره سخت فقط یک برخورد وجود دارد اگر $b < a_1 + a_2$.



$$V(R) = \begin{cases} 0 & R > (a_1 + a_2) \\ \infty & R \leq (a_1 + a_2) \end{cases}$$

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- در این قسمت خیال داریم روی سطح مقطع برخورد σ جزئیات بیشتری را بررسی کنیم.



- پارامتر برخورد b بین دو مولکول در حال حرکت بصورت فاصله نزدیکترین رویارویی تعریف می‌شود. برای یک پتانسیل کره سخت فقط یک برخورد وجود دارد اگر $b < a_1 + a_2$.

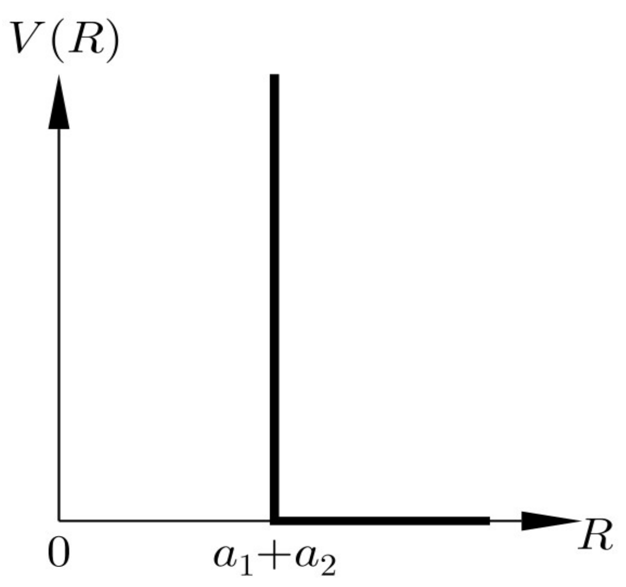
$$\sigma = \pi(a_1^2 + a_2^2) \xrightarrow[\text{حالت خاص}]{a_1 = a_2} \sigma = \pi d^2, \qquad d = 2a$$

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- پارامتر برخورد b بین دو مولکول در حال حرکت بصورت فاصله نزدیکترین رویارویی تعریف می‌شود. برای یک پتانسیل کره سخت فقط یک برخورد وجود دارد اگر $b < a_1 + a_2$.

$$\sigma = \pi(a_1^2 + a_2^2) \xrightarrow{a_1 = a_2} \sigma = \pi d^2, \qquad d = 2a$$

- آیا پتانسیل کره سخت درست است؟ **پتانسیل کره سخت تقریب خوبی در دمای پایین است**، اما با افزایش درجه حرارت به تدریج تقریب بدتر می‌شود.
- مولکولها واقعا کره سخت نیستند و وقتی با سرعت بالایی حرکت می کنند و یکدیگر را با اندازه حرکت بیشتری کنار می‌زنند. به عنوان مثال **گازی که گرم می‌شود ممکن است سطح مقطع کوچکتری داشته باشد.**



پویش آزاد متوسط و برخوردها

- با در اختیار داشتن متوسط زمان برخورد، متوسط پویش آزاد بصورت زیر داده می‌شود،

$$\lambda = \langle v \rangle \tau = \frac{\langle v \rangle}{n \sigma v}$$

- با v در رابطه بالا چه باید بکنیم؟ در حالت اولیه $\langle v \rangle$ استفاده می‌شود اما آن کاملا درست نیست.

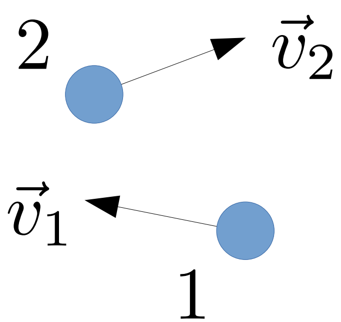
- رویکرد ما در اینجا به اینصورت است که در پراکندگی مولکولی، بر روی فقط حرکت یک مولکول متمرکز می‌شویم و **دیگر مولکولها مانند اردکهای نشسته ثابت در فضا هستند که منتظرند تا برخوردی اتفاق بیفتد.** واقعیت کاملا متفاوت است، تمام مولکول هادر حرکت هستند.

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- با در اختیار داشتن متوسط زمان برخورد، متوسط پویش آزاد بصورت زیر داده می‌شود،

$$\lambda = \langle v \rangle \tau = \frac{\langle v \rangle}{n\sigma v}$$

- ما باید به v نگاه سرعت متوسط نسبی داشته باشیم، یعنی



$$v \to \langle v_r \rangle$$

$$\vec{v}_r = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$

$$v_r^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 \cdot v_2$$

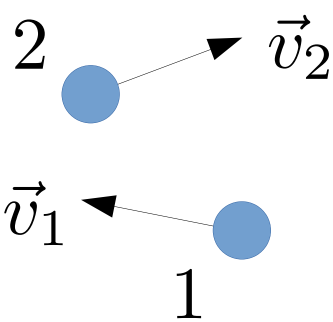
$$\langle v_r^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - 2\langle v_1 \cdot v_2 \rangle$$

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- با در اختیار داشتن متوسط زمان برخورد، متوسط پویش آزاد بصورت زیر داده می‌شود،

$$\lambda = \langle v \rangle \tau = \frac{\langle v \rangle}{n\sigma v}$$

- ما باید به v نگاه سرعت متوسط نسبی داشته باشیم، یعنی



$$v \to \langle v_r \rangle$$

$$\langle v_r^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - 2\langle v_1 \cdot v_2 \rangle$$

$$\langle v_1 \cdot v_2 \rangle = \langle v_1 v_2 \cos\theta \rangle \sim \langle \cos\theta \rangle = 0$$

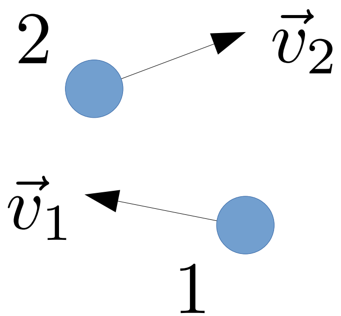
$$\langle v_r^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle$$

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- با در اختیار داشتن متوسط زمان برخورد، متوسط پویش آزاد بصورت زیر داده می‌شود،

$$\lambda = \langle v\rangle \tau = \frac{\langle v\rangle}{n\sigma v}$$

- ما باید به v نگاه سرعت متوسط نسبی داشته باشیم، یعنی



$$v \rightarrow \langle v_r\rangle$$

$$\langle v_r^2\rangle = 2\langle v^2\rangle$$

$$\langle v_r\rangle \approx \sqrt{\langle v_r^2\rangle} = \sqrt{2\langle v^2\rangle} \approx \sqrt{2}\langle v\rangle$$

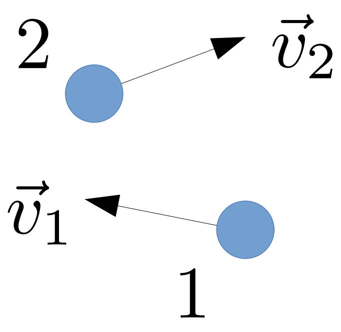
$$\langle v^2\rangle = \frac{3k_BT}{m}, \quad \langle v\rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} \Rightarrow \frac{\langle v\rangle}{\sqrt{\langle v^2\rangle}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \sim 0.92 \Rightarrow \sqrt{\langle v^2\rangle} \sim \langle v\rangle$$

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- با در اختیار داشتن متوسط زمان برخورد، متوسط پویش آزاد بصورت زیر داده می‌شود،

$$\lambda = \langle v \rangle \tau = \frac{\langle v \rangle}{n\sigma v}$$

- ما باید به v نگاه سرعت متوسط نسبی داشته باشیم، یعنی



$$v \to \langle v_r \rangle$$

$$\langle v_r^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle$$

$$\langle v_r \rangle \approx \sqrt{\langle v_r^2 \rangle} = \sqrt{2\langle v^2 \rangle} \approx \sqrt{2}\langle v \rangle$$

$$\boxed{\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}}$$

پویش آزاد متوسط و برخوردها

- با در اختیار داشتن متوسط زمان برخورد، متوسط پویش آزاد بصورت زیر داده می‌شود،

$$\lambda = \langle v \rangle \tau = \frac{\langle v \rangle}{n\sigma v}$$

$$\begin{cases} \lambda = \dfrac{1}{\sqrt{2} n\sigma} \\ n = \dfrac{p}{k_B T} \end{cases} \Longrightarrow \boxed{\lambda \approx \frac{k_B T}{\sqrt{2} p\sigma}}$$