*** ترمودینامیک و مکانیک آماری ۲ :

همپاری انرژی

- آنسامبل کانونی ⟵ در تماس مخزن گرمایی (T ثابت)

$$e^{-\epsilon/k_B T} = e^{-\beta\epsilon}$$

$\longrightarrow$ فاکتور بولتزمان

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

$\beta \to (0,\infty)$

$k_B T \to (0,\infty)$

$$P(\epsilon) = \frac{e^{-\beta\epsilon}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}}$$

*همپاری انرژی : equi partition

• فرض : ۱) وابستگی انرژی سیستم به متغیرش مربعی باشد.

۲) متغیر بتواند تمام دامنه خود را اختیار کند.

$$K = \frac{1}{2} m v^2 \qquad v = (-\infty, +\infty)$$

$$U = \frac{1}{2} k x^2 \qquad x = (-\infty, +\infty)$$

$$E(x) = \alpha x^2$$

α ⟵ پارامتر ثابت

$x \longrightarrow$ متغیر

میانگین انرژی

$$\langle E \rangle = \sum_r \epsilon_r P(\epsilon_r)$$

$$\sum_r \longrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dx \qquad P(\epsilon_r) \longrightarrow \frac{e^{-\beta\alpha x^2}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\alpha x^2}}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \alpha x^2 \frac{e^{-\beta\alpha x^2}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\alpha x^2} dx} = \frac{1}{Z}\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha x^2 e^{-\beta\alpha x^2}$$

عدد ⟵ $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\alpha x^2} dx = Z$ تابع پارش

$$\alpha x^2 e^{-\beta\alpha x^2} = \frac{d}{d(-\beta)} e^{-\beta\alpha x^2} = -\frac{d}{d\beta} e^{-\beta\alpha x^2}$$

$$= -\frac{1}{Z}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{d\beta} e^{-\beta\alpha x^2} dx = -\frac{1}{Z}\frac{d}{d\beta}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\alpha x^2} dx = -\frac{1}{Z}\frac{d}{d\beta} Z$$

$$= -\frac{d}{d\beta} \ln Z$$

$$Z=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\alpha x^2}\,dx=\sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha}}$$

$$Z=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\alpha y^2}\,dy\ ,\quad Z^2=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\alpha x^2}\,dx\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\alpha y^2}\,dy$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}dx\int_{-\infty}^{+\infty}dy\; e^{\overbrace{-\beta\alpha(x^2+y^2)}^{r^2}}\qquad \underbrace{dx\,dy}_{r\,dr\,d\theta}=\int_0^{\infty}dr\int_0^{\infty}d\theta\, r\, e^{-\beta\alpha r^2}$$

$$\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}$$

$$x=r\cos\theta$$

$$y=r\sin\theta$$

$$=\frac{2\pi}{-2\beta\alpha}\int_0^{\infty}dr(-2\beta\alpha r)e^{-\beta\alpha r^2}=\frac{2\pi}{-2\beta\alpha}\,e^{-\beta\alpha r^2}\Big|_0^{\infty}=\frac{\pi}{\beta\alpha}$$

*** انتگرال تابع گوسی:

$$Z=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\alpha y^2}\,dy=\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}k_BT}=\sqrt{\frac{\pi k_B}{\alpha}}\;T^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle E\rangle=-\frac{d}{d\beta}\ln Z=-\frac{d}{d\beta}\ln\left(\frac{\pi}{\beta\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$=-\frac{1}{2}\frac{d}{d\beta}\ln\left(\frac{\pi}{\beta\alpha}\right)=-\frac{1}{2}\frac{d}{d\beta}\left(\ln\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)-\ln\beta\right)=\frac{1}{2}\frac{1}{\beta}=\frac{1}{2}k_BT$$

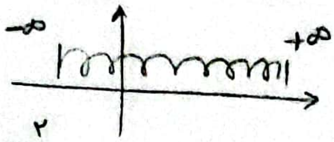
* میانگین انرژی مستقل از جزئیات سیستم همیشه برابر $\frac{1}{2}k_BT$ است.

* میانگین انرژی هیچ ربطی به سیستم ندارد ، میانگین انرژی به α ربطی ندارد.

* در کوانتوم سیستم کوانتیده است ، پس x در عبارت αx^2 نمی تواند x همه ی مقادیر را اختیار کند شرط اینکه میانگین ربطی به سیستم نداشته باشد این است که سیستم کلاسیکی باشد و در مورد سیستم کوانتومی درست نیست این حرف.

$$E=\sum_{i=1}^{N}\alpha_i x_i^2\qquad E=\underbrace{\frac{1}{2}m}_{\alpha_1}\underbrace{v}_{x_1}{}^2+\underbrace{\frac{1}{2}k}_{\alpha_2}\underbrace{x}_{x_2}{}^2$$

$$\langle E\rangle = -\frac{d}{d\beta}\ln Z \qquad Z = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx_N \, e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \alpha_i x_i^2} =$$



$$e^{-\beta\alpha_1 x_1^2} \; e^{-\beta\alpha_2 x_2^2} \cdots e^{-\beta\alpha_N x_N^2}$$

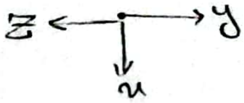
$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \, e^{-\beta\alpha_1 x_1^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\alpha_2 x_2^2} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_N \, e^{-\beta\alpha_N x_N^2} =$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha_1}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha_2}} \cdots \sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha_N}} = \text{اشغال}\ \beta^{-\frac{n}{2}} \qquad \langle E\rangle = \frac{N}{2} k_B T$$

درجه آزادی

همپاری انرژی

* یک ذره ۳ درجه آزادی انتقالی و ۲ تا درجه آزادی چرخشی دارد و ۲ درجه آزادی ارتعاشی.



3 d.o.f درجه آزادی

میله x, y, z 3 d.o.f انتقالی

$$E = \frac{1}{2}\frac{L^2}{I} = \frac{L^2}{2I} = \frac{1}{2} I\omega^2 \qquad I_3 \ll I_{1,2}$$

گشتاور لختی

- ۷ درجه آزادی داریم اینجا:

$$\Rightarrow \langle E\rangle = \frac{7}{2} k_B T$$

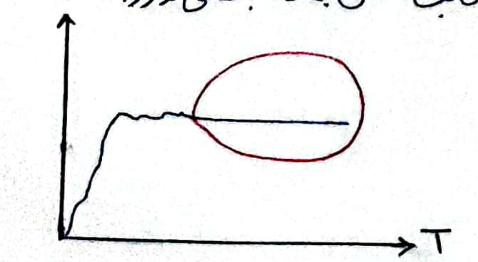
درجه آزادی

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{f}{2} k_B T\right) = \frac{f}{2} k_B$$

N تا ذره $\qquad \langle E\rangle = \frac{Nf}{2} k_B T$

$$C_v = \frac{Nf}{2} k_B = \frac{1}{2} n N_A f k_B = \frac{1}{2} f R$$

* برای گاز کلاسیکی غیر مقید در تماس با مخزن گرمایی ظرفیت گرمایی در حجم ثابت آن به دما بستگی ندارد.



* یک نکته اضافه جالب *

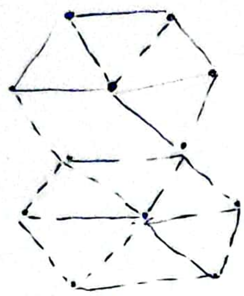
Dulong - Petit

مدل : قانون دولانگ - پتی

- این قانون می‌گوید ظرفیت گرمایی ویژه بلورها ناشی از ارتعاشات شبکه آن‌ها را به صورت تجربی بیان می‌کند.

بر طبق این قانون، ظرفیت گرمایی ویژه تمام بلورها مستقل از ماهیت بلور، برابر است با:

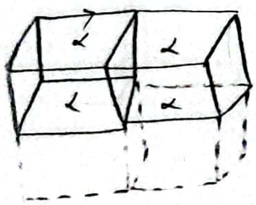
(بر حسب $J.k^{-1}.kg^{-1}$) که در آن R ثابت گازها و M جرم مولی ماده است.



* جامدات فقط درجه آزادی ارتعاشی دارند ۲ درجه آزادی ارتعاشی دارند.

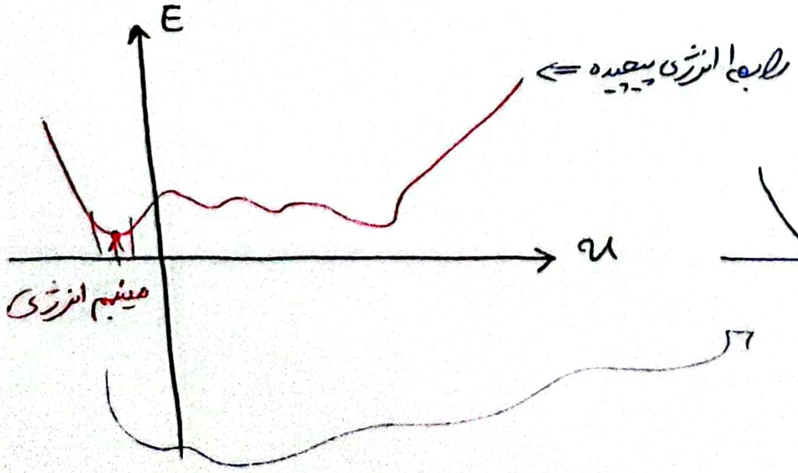
* در جامدات هر اتم بصورت میانگین به ۶ اتم دیگر وصل است یعنی ۶ فقط وصل است.

* ۶N تا بصورت میانگین درجه آزادی داریم.



$$\langle E \rangle = \frac{6N}{2} k_B T = 3 k_B T$$

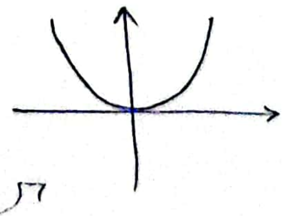
$$C_V = 3N k_B T = 3nR \qquad c_v = \frac{C_v}{n} = 3R$$



*** قضیه همپاری انرژی:

۱) کلاسیک - غیر مقید

۲) $E \propto x^2$



فرض کنیم تعادل $x \simeq x_0$ (تعادل)

$$E(x) = E(x_0) + \frac{d}{dx}\Big|_{x_0}(x-x_0) + \frac{1}{2!}\frac{dE}{dx^2}\Big|_{x_0}(x-x_0) + \cdots$$

$$= \text{ثابت} + \text{ثابت}\, x^2 + \cdots$$

* برای سیستمی کلاسیکی که به تعادل رسیده و در تماس با مخزن گرمایی باشد (مربعی باشد) قضیه همپاری انرژی همواره برقرار است.