۸

جلسه ۵ (ترمودینامیک ۲)　　　　　　　　۱۴۰۱/۱۲/۱۴

تابع پارش آنسامبل کانونی

$$Z = \sum_{\{r\}} e^{-\beta \epsilon_r} \qquad Z = Z(T, V, N)$$

وقتی N و V داریم که چندتا ذره داشته باشیم.

در توزیع ماکسول:

اگر انرژی سیستم بیشتر از انرژی محتمل باشد ← احتمالش کم

اگر انرژی سیستم نزدیک به انرژی محتمل باشد ← احتمالش زیاد

برای حالتی که داخل مخزن فقط گاز ایده آل باشد ← به جای ϵ از $\frac{1}{2}mV^2$ استفاده می‌کنیم

در توزیع ماکسول می‌شود ⇐

$$p(E_r) = \frac{e^{-E_r/k_B T}}{\underbrace{\sum_{\{r\}} e^{-E_r/k_B T}}} \qquad Z = \sum_{\{r\}} e^{-\beta \epsilon_r}$$

به جمع تمام میکرو حالتها Z (تابع پارش) می‌گویند

نکته: اگر تابع پارش را داشته باشیم مثل اینکه آنتروپی را داریم ← چون یک تابع بنیادی برای آنتروپی است

یک تکه‌ی کوچک از تابع پارش انرژی درونی را به ما می‌دهد: $\quad U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$

(Z تابع بنیادی در مکانیک آماری است)

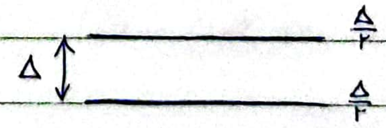
تابع بنیادی مکانیک تحلیلی ← H هامیلتونی　　　تابع بنیادی در ترمودینامیک ← S آنتروپی

تابع بنیادی در تمام شاخه‌های فیزیک ← S کنش

مثال: فرض کنید که یک سیستم دو تراز داشته باشیم:

(تراز اول انرژی صفر و تراز دوم انرژی ϵ دارد)

$$\langle f \rangle = \sum f p$$ تابع توزیع احتمال



$$Z = \sum_{\{r\}} e^{-\beta \epsilon_r} = e^{-\beta_r (\frac{\Delta}{2})} + e^{-\frac{\beta}{r}(\frac{\Delta}{2})} = e^{\beta(\frac{\Delta}{2})} + e^{-\beta(\frac{\Delta}{2})} = 2\cosh\left(\beta \frac{\Delta}{2}\right)$$

$$Z = \sum e^{-\beta h} = e^{-\beta \frac{1}{2}\hbar\omega} + e^{-\beta \frac{3}{2}\hbar\omega} + \cdots \rightsquigarrow E_n = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + n\right)$$

CamScanner

$$Z=\sum_{\{r\}} e^{-\beta\hbar\omega} = e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} + e^{-\beta\frac{3}{2}\hbar\omega} + \dots = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\left(1+e^{-\beta\hbar\omega}+(e^{-\beta\hbar\omega})^2+\dots\right)$$

$$e^{-\beta\hbar\omega}=x = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}(1+x+x^2) \qquad Z=\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$1+x+x^2+\dots=\frac{1}{1+x}$$

یادآوری

احتمال اینکه انرژی در میکروحالت صفر باشد:

$$P(0)=\frac{e^{-\beta(0)}}{e^{-\beta(0)}+e^{-\beta\epsilon}}=\frac{1}{1+e^{-\beta\epsilon}}$$

احتمال اینکه انرژی در میکروحالت ϵ باشد:

$$P(\epsilon)=\frac{e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}}$$

$$\langle\epsilon\rangle=\sum_{n}\epsilon_r P(\epsilon_r)=\frac{\epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}}=\frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon}+1}$$

میانگین انرژی مخزن گرمایی $\leftarrow \frac{1}{\beta}$ مقیاس انرژی نوسانگر $\leftarrow \hbar\omega$

میانگین انرژی یک سیستم دو ترازه:

$$\langle E\rangle=\frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon}+1}$$

برای هر β میانگین انرژی سیستم از این فرمول بدست می‌آید

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = k_BT$$

سیستم تک ذره غیر تبهگن:

ماکروحالت وابسته به انرژی E فقط یک میکروحالت هست و البته است

$$\beta\epsilon\gg1 \rightarrow \epsilon\gg\frac{1}{\beta}=k_BT$$

$\langle E\rangle\rightarrow 0$ چون مخرج کسر به بی‌نهایت میل می‌کند

اگر سیستم تبهگن باشد تابع پارش سیستم عوض می‌شود:

$$\beta\epsilon\ll1 \rightarrow \epsilon\ll k_BT$$

$$\langle E\rangle\rightarrow\frac{E}{2} \qquad \langle E\rangle=\frac{\epsilon}{1+e^{\beta\epsilon}}$$

Extra Note

* نوسانگر هماهنگ ساده طیف انرژی آن گسسته و کوانتومی است *

$\frac{1}{\beta} \gg \hbar w \Rightarrow \beta \hbar w \ll 1$

$$Z = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar w}}{1+e^{-\beta\hbar w}} = \frac{1}{\beta\hbar w} = \frac{k_B T}{\hbar w}$$

شرط کلاسیکی بودن نوسانگر هماهنگ ساده ← طیف انرژی آن پیوسته باشد

ولی وقتی N خیلی زیاد شود انرژی مقترن به آن می رسد و پیوسته به نظر می رسد

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \hbar w\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar w}-1}\right)$$

$$\beta\hbar w \ll 1 \longrightarrow U \rightarrow \hbar w\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{\beta\hbar w}\right) - \frac{1}{2}\hbar w + \beta^{-1}$$

$\beta\hbar w \gg 1$ اگر انرژی مقترن خیلی زیاد باشد انرژی سیستم به سمت کلاسیکی بودن پیش می رود

بسط تیلور ← $e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \dots + \frac{1}{n!}x^n$

یادآوری

تابع بنیادی ⟵ $Z(T, V, N)$

اگر ⟵ $\hbar w \ll k_B T \Rightarrow$ پیوسته کلاسیکی

ثابت پلانک

خیلی بزرگ

گسسته کوانتومی ⟵ اگر معکوس بالا باشد

(بر طول موج بستگی دارد) بسامد زاویه ای

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z \qquad P_i = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{Z}$$

CamScanner

فرمول گیبس برای آنتروپی ←

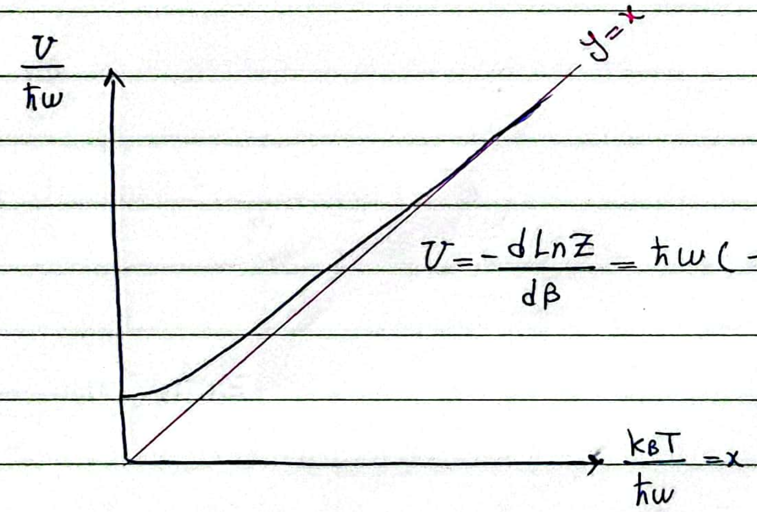
$$S=-k_B\sum_i p_i \,Ln\, p_i=-k_B\sum_i \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{Z}\,Ln\,\frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{Z}=-\frac{k_B}{Z}\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}(-\beta\epsilon_i-Ln Z)=$$

$$=\frac{k_B}{Z}\frac{1}{k_BT}\sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i}+\frac{k_B}{Z}Ln Z\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}=\frac{U}{T}+k_B Ln Z$$

$$\Longrightarrow S=\frac{U}{T}+k_B Ln Z$$

$$ST=U+\frac{1}{\beta}Ln Z\longrightarrow \underbrace{U-TS}_{F \,\rightarrow\, \text{تابع هامیلتونی}}=-\beta Ln Z$$

$$Z=e^{-\beta F}\longrightarrow F=-\frac{1}{\beta}Ln Z\longrightarrow Z=e^{-\beta F}$$



$k_BT \propto$ خطی

$$U=-\frac{d\,Ln Z}{d\beta}=\hbar\omega\left(\frac{1}{2}\;\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right.$$

آنتروپی $= Ln$ (تعداد ترازها) $\qquad k_B Ln\,\Omega \Longrightarrow S=k_B Ln\,\Omega$

در xهای خیلی زیاد ترازهای پایین تراز k_BT به احتمال مساوی را شامل می‌شود با افزایش x انرژی سیستم دارد (تراز به تراز) زیاد می‌شود و بصورت خطی زیاد می‌شود (در بی‌نهایت انرژی بصورت خطی بیان می‌شود)