*** ترمودینامیک و مکانیک آماری ۲ :

- پتانسیل شیمیایی μ ⟷ تبادل ذره N ⟷ فرآیندهای شیمیایی / سیستم‌های باز

* آنسامبل کانونی بزرگ :

$$dU = \underbrace{TdS}_{dQ} - \underbrace{PdV}_{dW} + \underbrace{\mu dN}_{\text{تبادل ذره}} \qquad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \qquad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$$

گیبس :

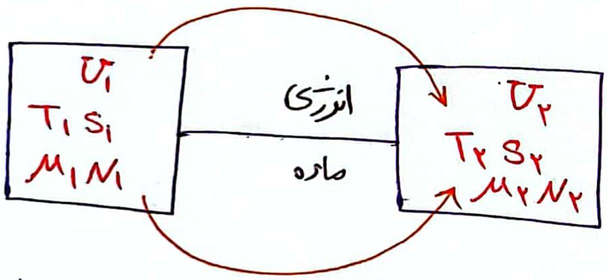
$$dF = SdT - PdV + \mu dN$$

هلمهولتز

$$\rightarrow \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dV$$

- حالت تعادل چه موقعی اتفاق می‌افتد؟



$$dS \geq 0$$

$$d(S_1 + S_2) \geq 0 \longrightarrow dS_1 + dS_2 \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right) dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right) dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right) dU_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right) dN \geq 0$$

$$\frac{1}{T_1} dU_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 + \frac{1}{T_2} \underset{-dU_1}{d\cancel{U_2}} - \frac{\mu}{T_2} \underset{-dN_1}{d\cancel{N_2}} = 0$$

انرژی کل ثابت $\quad U_1 + U_2 =$ ثابت $\longrightarrow dU_1 = -dU_2$

تعداد ذرات کل ثابت $\quad N_1 + N_2 =$ ثابت $\longrightarrow dN_1 = -dN_2$

$$\underbrace{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}_{\downarrow} dU_1 - \underbrace{\left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)} dN_1 = 0$$

$$T_1 = T_2 \quad \& \quad \mu_1 = \mu_2$$

* فرض کنیم که $T_1 = T_2$:

$$\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)dV_1-\left(\frac{\mu_1}{T_1}-\frac{\mu_2}{T_2}\right)dN_1 \geqslant 0$$

- تابع گیبس مولی: $\mu = \frac{G}{N}$

$$\frac{1}{T}(\mu_1-\mu_2)dN_1 \leqslant 0$$

ماده از سیستمی با μ بزرگتر به سیستمی با μ کوچکتر منتقل می شود

$$\mu_1 > \mu_2 \Longrightarrow dN_1 < 0$$

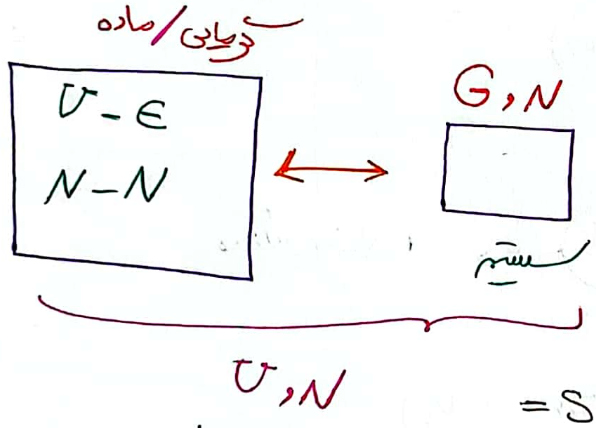
← برای گاز ایده‌آل

$$F = Nk_BT\left(\ln(n\lambda_{th}^3)-1\right)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = k_BT\left(\ln(n\lambda_{th}^3)-1\right) + \cancel{N}k_BT\frac{1}{\cancel{N}} \Rightarrow \mu = k_BT\ln(n\lambda_{th}^3)$$

$$G = Nk_BT\ln(n\lambda_{th}^3) \qquad G = \mu N$$

* تابع پارش کانونی بزرگ:



$$S(U-\epsilon, N-\mathcal{N})$$
$$= S(U,N) - \epsilon\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_N - \mathcal{N}\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_U$$
$$= S(U,N) - \epsilon\frac{1}{T} + \mathcal{N}\frac{\mu}{T} =$$

$$P(\epsilon,\mathcal{N}) \propto e^{\frac{1}{k_B}S(U-\epsilon,N-\mathcal{N})}$$

$$= S(U,N) - \frac{1}{T}(\epsilon, \mathcal{N}\mu)$$

$$\propto e^{-\frac{1}{k_B}\frac{1}{T}(\epsilon-\mathcal{N}\mu)}$$

$$= e^{-\beta(\epsilon-\mathcal{N}\mu)}$$

فاکتور بولتزمان

تغییر در تعداد ذرات

$$P(\epsilon, N) = \frac{e^{-\beta(\epsilon - N\mu)}}{\sum_{\{r\}} e^{-\beta(\epsilon_r - N_r\mu)}}$$

*نکته: تمام کمیت های ترمودینامیکی را برحسب Z می توانیم بدست آوریم.

$$Z_{\text{کانونی بزرگ}} = \underbrace{\sum_{\{r\}} e^{-\beta(\underbrace{\epsilon_r - N_r\mu}_{\text{آ و } \mu \text{ ثابت هستند (مربوط به مخزن هستند)}})}}_{\text{فاکتور گیبس}}$$

تابع توزیع گیبس

*کانونی:

$$Z = \sum_{\{r\}} e^{-\beta\epsilon_r}$$

$$U = \langle \epsilon \rangle = \sum_{\{r\}} \epsilon_r \frac{e^{-\beta\epsilon_r}}{Zk}$$

$$= \cdots = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z$$

*تمرین:

$$U = \langle \epsilon \rangle = \frac{\sum_{\{r\}} \epsilon_r e^{-\beta(\epsilon_r - \mu N_r)}}{\sum_{\{r\}} e^{-\beta(\epsilon_r - \mu N_r)}} =$$

$$= -\left(\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z\right)_\mu + \mu N \longrightarrow \text{میانگین ذرات}$$

*تمرین:

$$N = \langle N \rangle = \frac{\sum N_r e^{-\beta(\epsilon_r - \mu N_r)}}{Z} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial}{\partial\mu} \ln Z\right)_\beta$$

$$S = -k_B \sum P_i \ln P_i = -k_B \sum_i \frac{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}}{Z} \ln\left(\frac{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}}{Z}\right) =$$

$$= \cdots = \frac{U - \mu N + k_B T \ln Z}{T} = S$$

$$U - TS = F(T, V, N)$$

$$U - \mu N + k_B T \ln Z = TS \Rightarrow \underbrace{U - TS}_{F} - \mu N = -k_B T \ln Z$$

$$U(S, V, N)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$$

تبدیل لژاندر

تبدیل لژاندر $S \longrightarrow T$

$N \longrightarrow \mu$

$$\Phi_G = \Phi_G(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$$

$\hookrightarrow$ پتانسیل بزرگ

$$\Phi = -k_B T \ln \mathcal{Z}$$

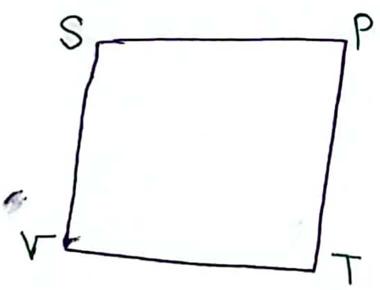
$$\underset{\text{کانونی}}{Z} = e^{-\beta F} \qquad \underset{\text{بزرگ}}{\mathcal{Z}} = e^{-\beta \Phi_G}$$

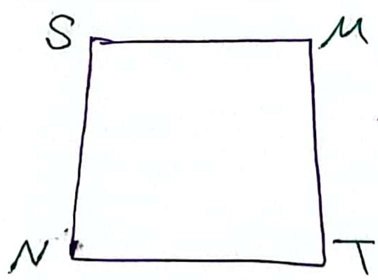
$$\Phi_G = U - TS - \mu N = F - \mu N \qquad d\Phi_G = dF - d\mu N - \mu dN =$$

$$= -SdT - PdV - \mu dN - Nd\mu - \mu dN =$$

$$-SdT - PdV - Nd\mu$$

$$\rightarrow S = -\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$





$\rightarrow$ گاز ایده‌آل

$$\Phi_G = F - \mu N = Nk_BT\left(\cancel{\ln(n\lambda_{th}^3)}\right) - k_BT\cancel{\ln(n\lambda_{th}^3)}N$$

$$= -Nk_BT = -\frac{N}{\beta} \Rightarrow N = \beta\Phi_G = -PV \Rightarrow \Phi_G = -PV$$