بسمه تعالی

جزوه

ترمودینامیک

دانشگاه

تهران

استاد

دکتر صفار

جلسه اول

تعریف ماده خالص: در دید ترمودینامیکی مورد بررسی در حل مسئله‌مان اش را خارج کند.

- اما ما با مواد خالص روبرو نیستیم)

• وقتی سیستم چند مولفه‌ای شود

Simple system

ترمودینامیک I و II ← ماکروسکوپیک (دیدگاه) - ماده خالص - (فشار و حجم)

در ترمودینامیک پیشرفته ← دیدگاه میکروسکوپیک داریم

تعادل در ترمودینامیک مقدماتی جزئی از فرض مسئله بود ← سیستم از تعادل اولیه ← تعادل ثانوی

سیستم های چند جزئی ← اولین مسئله ← تعادل کی حاصل می‌شود با وجود فازهای مختلف

* تعادل ترمودینامیکی ← مکانیکی - حرارتی - شیمیایی را در بر دارد.

درس نسبتاً حجیم است.

* میان ترم ← تا آخر ترمودینامیک آماری است.

اگزرژی ← [1]

آماری ← [2]

مخلوط‌ها ← [4] و [5]

موازنه شیمیایی ← [6]

(ترمودینامیک آماری)

دیدگاه‌ها ← میکروسکوپیک ←

ماکروسکوپیک

توده ماده پیوسته

سیستم یا محیط یا حجمی که توده ماده مورد نظر پیوسته نباشد.

1) ماده خیلی رقیق است.

2) فشار خیلی پایین است

3) دما خیلی پایین است.

← تعداد ذرات کم می‌توانند متغیر [illegible]

آماری ← مکمل کلاسیک می‌باشد.

دو دیدگاه مختلف است.

آماری دو هدف دارد بررسی اش (Statistical)
① عمیق شدن در مفاهیم ماکروسکوپیک
② بررسی یکسری کارهای خاص (گازهای غیر ایده‌آل و ...)
③ عوض شدن دیدگاه مهندسی (به سمت مقیاس نانو رفتیم)

مثلاً از خواص اولیه را هم خوب بشناسیم.

* ذرات وابسته به نوع ماده می‌توانند متفاوت تعریف شوند (مولکول - اتم - الکترون - فوتون ...)
ولی عموماً در حد مولکول‌اند.

در یک in^3 ← 10^{31} ذره داریم.

دینامیکی ← $3 \times 3 \times$ مقدار ذرات ← مؤلفه‌های ممنتم

تعداد معادلات

(most probable)

(most pro..)

به وسیله ترمودینامیک می‌توانیم یک رفتار محتمل را پیش‌بینی کنیم
اگر این کار را بتوانیم انجام دهیم دیگر نیاز به حل معادلات زیاد نیست.
البته به شرط اینکه سیستم در حالت تعادل باشد.
نقطه تلاقی مورد نظر در واقع همان رفتار محتمل می‌باشد.

مثال: کلاس 20 نفره حالت

در مورد ذرات ← اگر در حالت تعادل باشند ← فقط یک حالت محتمل (ممکن) پذیر است و از روی آن هم می‌توانیم خواص ماده را تعیین کنیم.

نتایج ترمودینامیک — هر دو دیدگاه — کاملاً یکسان می‌باشد، با وجود اینکه دیدگاه‌ها کاملاً متفاوت است.

1 جلسه دوم

ترمودینامیک پیشرفته :

1- Statistical Thermodynamics

Mechanics $\begin{cases} \text{Classical} \\ \text{Quantum mechanics} \end{cases}$

\+

Classical Thermodynamics

\+

Probability

* هر سیستم های کامپیوتری امکان (.) direct simulation وجود ندارد.

داریم به ترمودینامیک میکروسکوپی نگاه می‌کنیم به مبدأ نیروها

1- Inter molcular Pot. energy
2- Molecular kinetic energy (Translational energy)

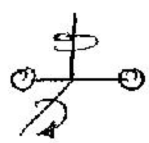
منتسب به مولکول — نسبت شده به مولکول

3- Molcular energy
3-1- Electronic Energy

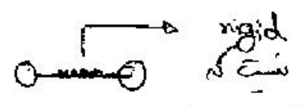
منتسب به مولکول — منتسب شده به مولکول خود ذره

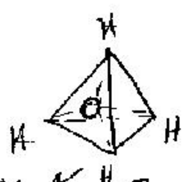
1- orbital angular momentum of electron about nuclear
2- angular momentum of electron about axes.

3-2- Rotation



3-3- vibration





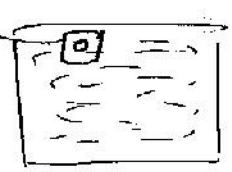
* انرژی پتانسیل بین ذره‌ای : فرمش پتانسیل پیچیده‌ای دارد.

گاز ایده‌آل : هر ذره نسبت به ذره‌ی دیگر کاملاً مستقل است و هیچ اثر نیرویی بر روی یکدیگر ندارند.

* آیا ترمودینامیک آماری امکان بررسی گاز حقیقی را می‌دهد یا خیر ؟

* رفتار پیوسته حقیقی یا تقریباً حقیقی ؟ بستگی داره

شبیه چلتن :
هر ذره روی قطعه‌ای اطلاعاتی می‌توان در نظر گرفت که نیرو می‌داره روش.



* میزان انرژی پتانسیل ملکولی رو صرفنظر کردیم (دیدگاه میکروسکوپیک برای گاز ایده‌آل)

(هوخط بودن)

در مکانیک کوانتوم انرژی پیمانه‌ای است ، ترازهای انرژی داریم .
اگر ذره در این جایگاه باشد ... مقدار خاص انرژی رو داره .

$$\varepsilon_{k_x,k_y,k_z} = \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}(k_x^2+k_y^2+k_z^2)$$

اعداد کوانتومی
(شماره شناسنامه‌ای انرژی)

$$\begin{cases} k_x = 1,2,\ldots\infty \\ k_y = 1,2,\ldots\infty \\ k_z = 1,2,\ldots\infty \end{cases}$$

مقدار صفر نمی‌تواند داشته باشد.

quasi-independent
مستقل گونه

این توان‌ها از حل معادله شرودینگر به دست می‌آید .

m : جرم اتم - ذره - ملکول - فوتون - الکترون یا هرچی که باشه

indistinguishable
تمییز ناپذیر

V : حجمی است که ذره می‌تونه درداخل اون محیط حرکت کنه .

هر وضعیت کوانتومی با اعداد کوانتومی اش مشخص می‌شود

h : ثابت پلانک

ممکنه کوانتوم استیت با هم فرق کنن ولی مقدار انرژی‌ها یکسان بشود.

degenergy

تعداد کوانتوم استیت‌هایی که انرژی یکسان بیان می‌کنه .

برنامه‌ای بنویسید که نظم و یا ترکیب این degenergy ها رو پیدا کنه .

مثال

$$\begin{cases} (1,1,2) \\ (1,2,1) \\ (2,1,1) \end{cases} \longrightarrow 6 \text{ (واحد) انرژی}$$

degenergy بستگی به درجه است

به ازای تغییر تعداد واحد انرژی (مقدار هم‌خط بودن)

با افزایش حجم ... ملکول یا اتم ؟

* تعداد دی‌جنرسی‌ها چه طور تغییر می‌کنه؟

* ممکنه تو یه جایی یه کوانتوم state وجود داشته باشه ولی دلیلی نداره که ذره‌ها هم‌جور state رو تو همون (؟) میزان انرژی رو داشته باشه ، ولی مقدار انرژی رو داره که ... وجود داشته باشه .

$$U = \sum_j \varepsilon_j N_j$$

$$N = \sum_j N_j$$

ولی همیشه تعداد ذرات ثابت است؟

2

$$\varepsilon_j = \begin{cases} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{cases}$$

فقط 4 از ترازهای انرژی اشغال است. حالت‌های کوانتومی ذرات تراز انرژی داشته باشد.

تراز انرژی حالت = 0 به عنوان مبدأ

* هدف قابل تشخیص بودن یا نبودن ذرات بعداً تحت عنوان مکانیک آماری و کلاسیک بررسی می‌شود.

$N=4 \longrightarrow A, B, C, D$

$$\begin{cases} U = 3 \\ N = 4 \end{cases}$$

$U = 3$ ← (انرژی کل) 3 واحد است

ترازهای بالاتر احتمال رسیدن وجود ندارد

$$U = \sum_j N_j \varepsilon_j = 3$$

$$N = \sum N_j = 4$$

Energy level ε_j	macro state I	macrostate II	macro state III
3	1	0	0
2	0	1	0
1	0	1	3
0	3	2	1

ماکروها: نحوه توزیع

برای هر ماکرو خود یک سیستم (حالت‌های تواند وجود داشته باشند.

میکرو state چه کاره و چه داره؟

* یعنی در توزیع ماکرو آماری هر ذره ... مشخص بودن ذرات؟

✓ یعنی هر ذره قابل تشخیص برای که کدام ذره تو کدام سطح انرژی است؟

macro I	macro II	macro III
A0, B0, C0, D3		
A0, B0, D0, C3		
A0, D0, C0, B3		
D0, B0, C0, A3		

وقتی می‌گیم مثلاً A و B توی سطح 1 انرژی هستند دیگر نمی‌توانیم ... ؟

microstate

$W_I = 4$ $\quad W_{II} = 12$ $\quad W_{III} = 4$

$$W_{total} = \sum W = 20$$

احتمال وقوع ها :

① ⟶ $\frac{4}{20}$ ⟶ 20%

② ⟶ $\frac{12}{20}$ ⟶ 60% most propebal

③ ⟶ $\frac{4}{20}$ ⟶ 20%

$$W_{I} = \frac{4!}{3!\,0!\,0!\,1!} = 4$$

$$W_{II} = \frac{4!}{0!\,1!\,1!\,2!} = 12$$

$$W_{III} = \frac{4!}{0!\,0!\,3!\,0!\,1!} = 4$$

* محاسبه مستقیم نشان میدهد Las state

ترازهای انرژی degenerate هستند.

1_ Case study ⟶ احتمال اشغال های

سیستم مهم است.

براساس تجربیات 80% دوست دارن ردیف اول بنشینن

تعریف مسئله خیلی مهم است،

آموزش کلاسیک مهندسی در زمینه ی جامع مسئله سازی ضعف دارد.

ساده ⟵ دقت کم
پیچیده ⟵ مشکل حل شه
باید با کم ترین خطا ها به جواب برسیم. (مثلا تست)

محاسبه : الکترون های مثال قبلی :

ε_j	g_j				
0 ⟶	3	01	02	03	
1 ⟶	3	11	12	13	
2 ⟶	4	21	22	23	24
3 ⟶	4	31	32	33	34

A0, B0, C0, D3

برای ماکرو 1

$3\times3\times3\times4 = 108$

در دنیای کلاسیک کلیه ذرات قابل تشخیص فرض می شوند.

$\boxed{4\times108 = 432}$

در مکانیک کوانتم ⟶ هم یک ذره در یک کوانتم state

هم چند ذره در هر کوانتوم state

3 $W_{II} = (3 \times 3 \times 3 \times 4)\, 12 = \boxed{1296}$

$W_{III} = 4 \times 81 = \boxed{324}$

Molecular Models:

از مکانیک کلاسیک ← ذرات قابل تشخیص هستند.

هر تعداد ذره می تواند وضعیت کوانتومی را اشغال کند.

به مدل آماری بدست آمده اصطلاحاً Boltzman statistic می گویند.

در حالی که در مکانیک کوانتوم ذرات غیرقابل تشخیص اند.

ذرات غیرقابل تشخیص:

- Fermi_Dirac statistics — یک ذره به ازای یک وضعیت کوانتومی

  هدایت الکتریکی - گرما و

- Bose-Einstein station — تعداد ذره به ازای یک وضعیت کوانتومی بستگی به سیستم دارد:

تشخیص فنی خوب است.

مثلاً گاز ایده آل ← بولتزمن خوب است.

روش لتیس بولتزمن هم براساس همین است:

تعداد ماکروحالت یا میکروها؟

$$W = \underset{\text{تعداد ماکروها}}{N!} \prod_j \left(\frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right)$$

$$W_{FD} = \prod_j \frac{g_j}{(g_j - N_j)!\, N_j!}$$

$$W_{BE} = \prod_j \left[\frac{(g_j + N_j - 1)}{(g_j - 1)!\, N_j} \right]$$

: Boltzman statistic

* این 3 رابطه از کجا بدست آمده؟

← از آمار بدست می آید.

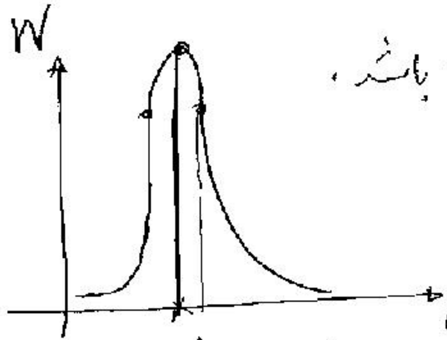
$$W_I = N! \left(\frac{g_0^{N_0}}{N_0!} \right) \left(\frac{g_1^{N_1}}{N_1!} \right) \left(\frac{g_2^{N_2}}{N_2!} \right) \left(\frac{g_3^{N_3}}{N_3!} \right)$$

$$= 4! \left(\frac{3^3}{3!} \right) \left(\frac{3^0}{0!} \right) \left(\frac{4^0}{0!} \right) \left(\frac{4^1}{1!} \right) = \boxed{432}$$

با خود رابطه دلیلی نیز مشکل دارد کنید. داختلاف بین جواب‌ها را بررسی کنید.
که بررسی شود ... اختلاف بین جواب‌ها از یادداشت؟

تعادل از دیدگاه میکروسکوپی: سیستم ماده‌ای ماکروی باشد (توزیع شده باشد) که most probable و متغیر.
مفهوم تعادل از دیدگاه ماکروی.

ماکرو: فرد داخل تعداد ذرات و میزان انرژی

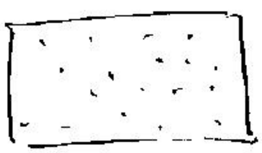


most probable

با ثابت ترمودینامیکی، می‌تواند به شکل‌های مختلف وجود داشته باشد.

که شناسایی ماکرو most probable بسیار مهم می‌باشد.

بعد از آن n Statics مشخص شد macro
در قدم دوم باید ماکرو most Pr. را بتوانیم پیش‌بینی کنیم.



$$N = \sum_j N_j$$
$$U = \sum_j \varepsilon_j N_j$$

یادگرفتیم:
از Statistic پیشین:

$$\ln W = \ln N! + \ln\left(\prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}\right)$$

$$\ln W = \ln N! + \sum_j \left(N_j \ln g_j - \ln N_j!\right)$$

$$\left\{\begin{array}{l} N_j \gg 1 \\ \ln N_j! = \boxed{N_j \ln N_j - N_j} \end{array}\right.$$ با فرض داریم

: Stirling

$$\ln W = N\ln N - N + \sum_j \left(N_j \ln g_j - N_j \ln N_j + N_j\right)$$

$$\ln W = N\ln N + \sum_j \left(N_j \ln g_j - N_j \ln N_j\right)$$

$$d\ln(W) = \sum_j (\log g_j\, dN_j - \ln N_j\, dN_j + dN_j) = 0$$

1) $dN = \sum_j dN_j = 0$ (سیستم ترمودینامیکی ما در یک حجم معین ثابت ایزوله می باشد)

2) $dU = \boxed{\sum_j \varepsilon_j\, dN_j = 0}$ چون حجم ثابت است مقدار انرژی تغییر نمی کند.
بلکه تنها توزیع می تواند تغییر کند.
به گونه ای که انرژی ثابت بماند.

3) $d\ln W = \sum_j \ln\left(\frac{g_j}{N_j}\right) dN_j = 0$

از روش لاگرانژ برای بهینه کردن استفاده می کنیم.

$$\sum \left(\ln \frac{N_j}{g_j} + \alpha + \beta \varepsilon_j\right) dN_j = 0$$

منظور چیست؟ ← مستقل از هم اند.

$(N_j - 2) \longrightarrow$ تعداد N_j های مستقل از هم

$$\overbrace{\left(\ln \frac{N_1}{g_1} + \alpha + \beta\varepsilon_1\right) dN_1}^{(1)} + \overbrace{\left(\ln \frac{N_2}{g_2} + \alpha + \beta\varepsilon_2\right) dN_2}^{(2)}$$

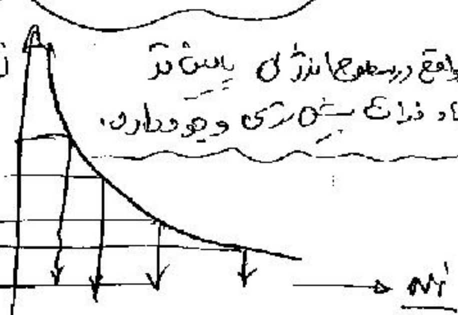
$$+ (\quad) dN_3 + (\quad) dN_4 = 0$$

(1) و (2) $\xrightarrow[\text{دو مجهول}]{\text{دو معادله}}$ $\boxed{\alpha \text{ و } \beta = \checkmark}$

پس dN ها اصلاً صفر نمی شوند، و ( ) باید صفر باشند.

$$\boxed{\left(\ln\left(\frac{N_j}{g_j}\right) + \alpha + \beta\varepsilon_j\right) = 0} \xrightarrow[\text{برای } N]{} N_j = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j}$$

توزیع most prob. بدست می آید.



در واقع در سطوح انرژی پایین تر تعداد ذرات بیشتری وجود دارد.

* اول ترازهای با انرژی پایین تر پر می شوند بعد
ترازها با انرژی بالاتر پر می شوند.

مثال :

$N = 3000$

$U = 4100$

$$\varepsilon_j \left|\begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{matrix}\right. \qquad g_1 = g_2 = g_3 \gg N$$

macro	... $A-\Delta$	A	$A+\Delta$ ...
N_1	1999	2000	2001
N_2	902	900	898
N_3	99	100	101

برای اثبات ماکرو بودن باید قیدهای مسئله رعایت شود (تعداد کل ذرات) (انرژی کل)

معمولاً 200 ماکرو داره

$$\boxed{\frac{W_A}{W_{A-\Delta}} > 1 \ , \ \frac{W_A}{W_{A+\Delta}} > 1} \longrightarrow$$ دارای محتمل
Almost probable

$$W_A = 3000! \ \frac{g^{\overbrace{(N_1+N_2+N_3)}^{3000}}}{2000!\,900!\,100!}$$

$W_{A-\Delta} =$

$$W_{A-\Delta} = 3000! \ \frac{g^{3000}}{1999!\,902!\,99!}$$

$$W_{A+\Delta} = 3000! \ \frac{g^{3000}}{2001! \times 898! \times 101!}$$

$$\begin{cases} N_{j\,mp} = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta\varepsilon_j} \\ N = \sum_j N_j = 3000 \longrightarrow \text{شرط اول} \\ U = \sum_j N_j \varepsilon_j = 4100 \longrightarrow \text{شرط دوم} \end{cases}$$

$$U = e^{-\alpha} \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j} \varepsilon_j$$

$$N = e^{-\alpha} \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}$$

5 $g = g_1 = g_2 = g_3$

$$\frac{U}{N} = \frac{\sum_j \varepsilon_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}} = \frac{e^{-\beta} + 2e^{-2\beta} + 3e^{-3\beta}}{e^{-\beta} + e^{-2\beta} + e^{-3\beta}} = \frac{4100}{3000}$$

$$\boxed{X = e^{-\beta} \qquad X = 0.3185 \quad , \beta = 1.145}$$

$$\begin{cases} \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} = X + X^2 + X^3 = 0.4527 \\ N = e^{-\alpha} g \sum e^{-\beta\varepsilon_j} \end{cases}$$

$$\begin{cases} e^{-\alpha} g = \dfrac{3000}{\sum e^{-\beta\varepsilon_j}} = \dfrac{3000}{0.4527} \\ N_{j_{mp}} = \dfrac{3000 \, (0.3185)^{\varepsilon_j}}{0.4527} \end{cases}$$

$N_1 MP = 213.9 \longrightarrow 214$

$N_2 MP = 672.5 \longrightarrow 672$

$N_3 MP = 213.99 \longrightarrow 214$

* التدرج 500 وحدة؟
مالمو جاره . —

$$N_{jmp} = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j}$$: Boltzman

$$N_{jmp} = \frac{g_j}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_j}}$$

: Bose-Einstien

$$N_{jmp} = \frac{g_j}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_j} - 1}$$

$$N_{jmp} = \frac{g_j}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_j} + 1}$$: Femi-Dirac

$\boxed{\text{: Ideal gas}}$

* در شرایط گاز ایده‌آل هر سه تقریب یکی می‌شن، توزیع‌ها یه جور می‌شن.

$g_j \gg N_j$

$e^{\alpha} \gg 1$ ← P.S.O.P.

$N_{jmp} = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j}$ ⟸ we shall find shortly that, for most gases at low to ~~...~~ moderate density (relatively low pressure or high temperature) the number of quantum state available at any level is much larger than the number of particles in that level.

$$W = \frac{W_{Boltzman}}{N!}$$

(Corrected Boltzman)

* مقادیر β به نوع ماده بستگی ندارد.

β ← به نوعی دارای مفهوم دما است.

* نقش خواص ماده برای اهداف اساسی ترمودینامیک آماری است + افزایش درک مفاهیم

$$Z = \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j}$$

partition function

(تابع تقسیم)

اگر ترازها مشخص باشند ← دیجنرسی‌ها هم مشخص اند.

تعداد محدودی از ترازهای انرژی که می‌توانند روی

مقدار Z تأثیر بذارند چون بالا فراسی

$Z = Z(\beta, V)$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}$$

$$\frac{N_j}{N} = \frac{1}{Z} g_j e^{-\beta \varepsilon_j}$$ نسبت تعداد ذرات قرار گرفته روی یک تراز خاص به کل تعداد ذرات

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_V = -\sum_j g_j \varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j}$$

$$U = \sum \varepsilon_j N_j$$

most pro.

$$= \frac{N}{Z} \sum g_j \varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j}$$

$$\boxed{U = -\frac{N}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_V}$$

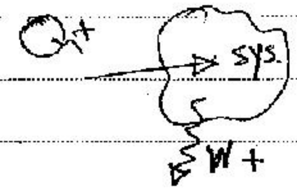
رابطه m.p ـــــ در شرایط در حالت تعادل ترمودینامیکی است.

quasi eq.lib. توزیع mp را می‌توان برای نقاط پایین دست تعادلی که در نظر بگیریم.

* ترازهای انرژی می‌توانند متنوع و متغیر باشند.

قانون اول ترمودینامیک: در سیستم بسته انرژی جنبشی و پتانسیل

$$dU = \delta Q - \delta W$$



در فرآیندی که با ماده تغییر نکند کم انرژی داخلی

Mean Velocity:
در گازها $200\text{-}300 \ \frac{m}{s}$

* توزیع مجدد ذرات بر روی ترازهای انرژی ثابت

$$U = \sum_j \varepsilon_j N_j$$

$$dU = \sum_j \varepsilon_j dN_j + \sum_j N_j d\varepsilon_j$$

حالت توزیع نشده بلکه ترازهای انرژی shift کردن که به واسطه‌ی تغییر حجم این کار رخ داده است

$$\sum N_j \left(\frac{d\varepsilon_j}{dV}\right) dV$$

یعنی ترازها تغییر کرده‌اند.

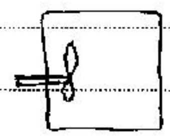
PAPCO

فرآیند رورسیبل : (حتماً فرآیند تعادلی است که کار هم مشخص است) با مدل simple system

با حذف فقط فشار → normalize Generalize force

$$\delta W_F = p\,dV$$

$$\delta W_r = -\sum_j N_j\, d\varepsilon_j = -\sum_j N_j \left(\frac{d\varepsilon_j}{dV}\right) dV$$

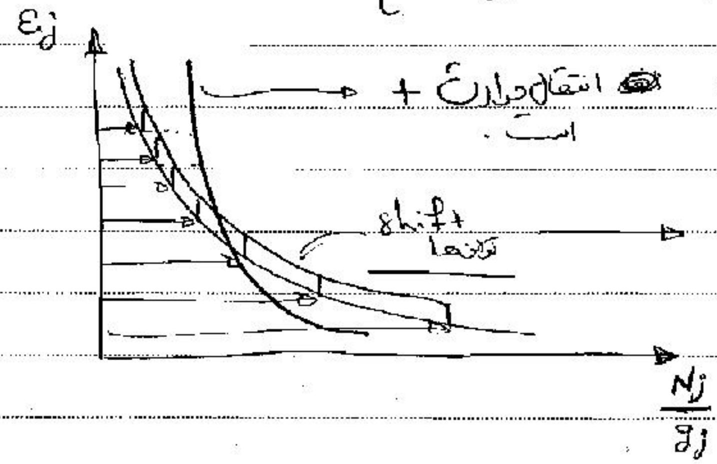


$$\delta Q_r = \sum_j \varepsilon_j\, dN_j$$

* گرفتن کار برگشت ناپذیر باشد

1) توزیع مجدد — ثابت

2) shift ترازها — کار



→ + انتقال حرارت است. از سطوح پر انرژی → سطوح با انرژی

shift ترازها → کار دادیم

$$ds = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} \quad \text{Entropy}$$

* ماده‌ای که آنتروپی زیادی دارد ← اطلاعات ما از آن کمتر است.

مثلاً اطلاعات ما زیاد است ← یک مالکول و این مالکول هم یک میلیمو

هرچه W_{total} بیشتر باشد ما اطلاعاتمان کمتر است.

حالت حاد W_{total}

$W_{total} = 1 \longrightarrow S = 0$ قانون سوم ترمودینامیک 8

هیچ وقت به صفر کلوین نمی‌تونیم برسیم ← اصل عدم قطعیت می‌گه

adetive → احتمال کل =

$S = k \ln W_{tot}$ (shanon entropy)

Boltzmon (ثابت)

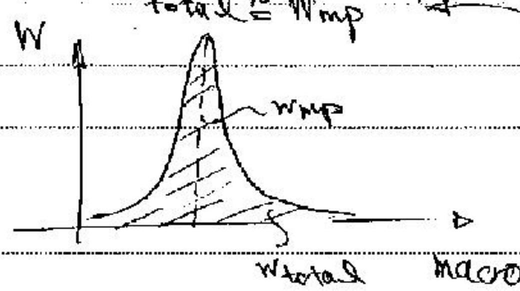
$W_{total} = \sum_{\alpha} W_{\alpha}$

macro

$S_1 = \ln W_{tot1}$, $S_2 = \ln W_{tot2}$ $\Big\}$ $S = S_1 + S_2 = k \ln(W_{tot1} \times W_{tot2})$

جمع‌پذیری   ضرب شدن احتمال‌ها

$W_{total} \cong W_{mp}$ — most probable در وضعیت



در حالت تعادل

جابجایی بیشتر (?) سیستم داریم

حالت‌های غیر محتمل کم هستند

$$\left\{\begin{array}{l} W_{tot} = 100000 \\ W_{mp} = 80000 \end{array}\right. \Longrightarrow \left.\begin{array}{l} \ln W_{tot} = 11.513 \\ \ln W_{mp} = 11.28 \end{array}\right\}$$

$S = K \ln W_{mp}$

Corrected Boltzman

اثبات رابطه‌ی آنتروپی (شروع) :

$$W = \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$$

$$\ln W = \sum_j \left(\ln g_j^{N_j} - \ln N_j!\right)$$

$$\ln N! = N\ln N - N$$

$$\ln W = \sum \left(\ln g_j^{N_j} - N_j \ln N_j + N_j\right)$$

$$\boxed{\ln W = \sum_j N_j \left(\ln \frac{g_j}{N_j} + 1\right)} \Longrightarrow \ln W_{mp} = \sum N_j \left[\ln\left(\frac{Z}{N} e^{-\beta\varepsilon_j}\right) + 1\right]$$

$$\Longrightarrow = \ln\frac{Z}{N} \sum_j N_j + \beta \sum N_j \varepsilon_j + \sum_j N_j$$

$$\Longrightarrow \ln W_{mp} = N \ln\left(\frac{Z}{N}\right) + \beta U + N$$

$$\Longrightarrow S = K \ln W_{mp}$$

(1) اطمینان این رابطه شک داشتن (مهم‌ترین) درسه
پس می‌خواهیم برسیم به این رابطه :

$$S = NK\left[\ln\left(\frac{Z}{N}\right) + 1\right] + K\beta U$$

ادامه‌ی درس کار رو :

$$S = S(V, \beta, N)$$

$$dS = K\left(\frac{N}{Z} dZ + \beta dU + U d\beta\right)$$

$$Z = (\beta, V^{\varepsilon_j}) \quad , \quad Z = \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}$$

$$dZ = (-\beta) \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j} d\varepsilon_j - d\beta \sum_j g_j \varepsilon_j e^{-\beta\varepsilon_j}$$

$$\frac{N}{Z} dZ = \frac{N}{Z}(-\beta) \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j} d\varepsilon_j$$

PAPCO

$$-\frac{N}{Z}\, d\beta \sum_j g_j \varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j}$$

$$\begin{cases} \frac{N}{Z} = e^{-\alpha} \\ N_{jmp} = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j} \end{cases}$$

$$\frac{N}{Z} dZ = \underbrace{-\beta \sum N_{jmp}\, d\varepsilon_j}_{\delta w_r} - d\beta \underbrace{\sum_j N_{jmp}\, \varepsilon_j}_{U}$$

$$\frac{N}{Z} dZ = \beta\, \delta w_r - U d\beta$$

$$dS = K(\beta \delta w_r - \cancel{U d\beta} + \cancel{U d\beta} + \beta dU)$$

(آماری) $ds = K\beta(\delta q_r)$ در نقاطی که تعادل برقرار باشد (برگشت‌پذیر)

(کلاسیک) $ds = \frac{\delta Q_r}{T} \longrightarrow \underbrace{K\beta = \frac{1}{T}} \longrightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{KT}}$

اینها باهم یکی هستند و برابر باید

حالا می‌خواهیم بررسی کنیم ببینیم آیا همواره می‌شود از این رابطه استفاده کرد و یا نه
که برای محاسبه خاص؟

Subject:
Year. ۹۰ Month. ۷ Date. ۴

جلسه پنجم

$$ds = K\beta(\delta w_r + du) \qquad \delta w_r = p\,dV \quad \text{(برگشت پذیر)}$$

$$du = \frac{1}{K\beta}\,ds - p\,dV$$

در سیستم منزوی باشد.

مرز باز

$$du = \frac{1}{K\beta}\,ds - p\,dV + \mu\,dN$$

تغییرات جرم

تراز و بعد با تغییر جرم

پتانسیل شیمیایی

(مثل پتانسیل شیمیایی ـ دما) ثابت intensive (مستقل از جرم هستند)

اگر در این حالت انتگرال بگیریم:

$$PV = N\mu\ \overbrace{U \mp \frac{1}{K\beta}S}^{A}$$

$$A = U - \frac{1}{K\beta}S \longrightarrow \text{(رابطه هلمهولتز)} \longrightarrow \beta = \frac{1}{KT}$$

$$PV = N\mu - A \longrightarrow \boxed{N\mu = PV + A}\ *$$

دیفرانسیل بگیریم

$$dA = du - \frac{1}{K\beta}\,ds - S\,d\left(\frac{1}{K\beta}\right)$$

$$dA = -p\,dV + \mu\,dN - S\,d\left(\frac{1}{K\beta}\right)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,\beta}$$

$$\boxed{A = u - \frac{1}{K\beta}S} \qquad S = NK\left(\ln\left(\frac{Z}{N}\right) + 1\right) + K\beta U$$

$$A = -\frac{N}{\beta}\left[\ln\left(\frac{Z}{N}\right) + 1\right]$$

برحسب partition function

$$-\frac{N}{\beta}\ln\left(\frac{Z}{N}\right)=A+\frac{N}{\beta}$$

$$N\mu=N\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,\beta}=-\frac{N}{\beta}\ln\left(\frac{Z}{N}\right)=A+\frac{N}{\beta}$$

$$\boxed{N\mu=A+\frac{N}{\beta}} \; *$$

$$** \Longrightarrow PV=\frac{N}{\beta} \quad \text{با فرض} \quad \beta=\frac{1}{kT} \Longrightarrow PV=kNT$$

$g_j \gg N_j$ چون براساس تئوری Corrected Boltsman

ثابت جهانی گاز

$$PV=kNT \qquad K=\frac{R_u}{N_0}$$ Universal gass Constant

k ثابت بولتزمن

N تعداد کل

N_0 تعداد ذرات یک مول ماده (عدد آووگادرو)

$$PV=R_u\frac{N}{N_0}T \Longrightarrow PV=nR_uT$$

$$R_u=\bar{R}$$

در ترمودینامیک ماکروسکوپیک (کلاسیک) می‌گفتند که معادله حالت گاز از ارتباط تجربی به دست آمده

در حالی که اینجا این طور نیست.

ترمودینامیک آماری می‌تواند برای گاز حقیقی هم (معادله) بدست بیاورد.

بزرگترین مشکل ← پیدا کردن نیروی بین ذرات است.

یکی از راه‌ها برای بدست آوردن تابع گاز حقیقی

$$dA=du-Tds-sdT \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T=-P$$

$$Tds=du+pdV$$

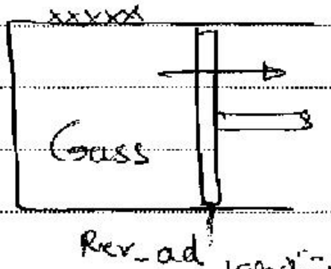
پیشنهاد مثال:

برای A یک روش برای محاسبات خصوصی

بدست آورده شود.

$$dA=T\cancel{ds}-PdV-\cancel{Tds}-sdT$$

PAPCO



اولاً چون برگشت‌پذیر است $dS = \left(\frac{\delta Q_r}{T}\right)$

ثانیاً چون آدیاباتیک است $S_2 = S_1$، $\Delta S = 0$

به دلیل آدیاباتیک بودن ← توزیع جمعیت ذرات ثابت است (فقط انتقال دارد)

اما چون تبادل کار با محیط بوده ← shift ترازهای انرژی داریم.

$$d\ln W = \sum_j N_j \left(\ln\left(\frac{g_j}{N_j}\right)+1\right)$$

* سمت راست فقط وقتی معنی می‌کند توزیع جمعیت ذرات را داشته باشیم.

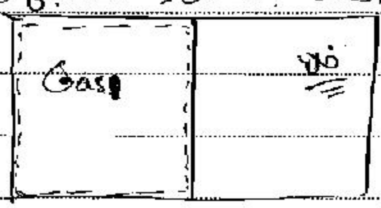
$$S = k\ln(W)$$

چرا؟ بررسی کن

S ثابت

می‌شه گفت مثلاً هر ذره‌ای دیگر جای خودش میره؟

به خاطر همین ← توزیع جمعیت ذرات توی ترازهای انرژی ثابت است؛ بلکه خود ترازهای انرژی تغییر موقعیت داده‌اند یا همون‌طور شیفت می‌شوند.



دیگه اما کار؟ شیفت ترازها

چون حجم تغییر کرده پس جای ذرات هم اتفاق افتاده)

W_{1-2}

$Q_{1\to 2} = 0$

می‌خواهیم اثبات کنیم که توزیع جمعیت هم اتفاق افتاده که

حتماً این بار هم آدیاباتیک نیست

بر اساس این‌ها با شبیه ...

بر اساس قانون $U_1 = U_2$ برقراره

اول ترمودینامیک کلاسیک

(اینقدر سریع اتفاق می‌افته که فرصت انتقال حرارت نداره)

$$dU = \sum \varepsilon_j\, dN_j + \sum N_j\, d\varepsilon_j = 0$$

در فرایند برگشت‌ناپذیر تبادل کار همراه با توزیع جدید و شیفت ترازهای انرژی است.

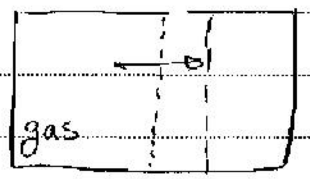
قانون دوم: کلاسیک (چون برگشت ناپذیر است)

$$ds > \frac{\delta Q}{T}$$

$$ds > 0 \longrightarrow S_2 > S_1$$

* مقدار برگشت ناپذیری؟ $\boxed{I = ?}$
با فرض گاز ایده‌آل

دیدگاه ترمودینامیک آماری:



چرا گاز باید منبسط بشه؟
چون گاز بره به سمت most probable بشه

* اگر اتم بخواد جوری اتفاق بیفته (برعکس) نمی‌خواد بیفته
برای هر اتفاقی یک احتمال وجود داره، ولی این اتفاق می‌افته که درواقع
بیشترین احتمال را داره.

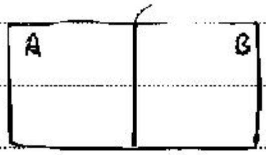
$$W_{total_1} << W_{total_2}$$

* چرا ln مستقیم

$$S_1 = k \ln W_{tot_1} < S_2 = k \ln W_{tot_2}$$

تناقض Gibbs:

غشا



T یکسان برای هر دو گاز ، $P_1 = P_2 = P$

ترمودینامیک کلاسیک: اختلاط دو گاز باعث
افزایش انتروپی می‌شود.

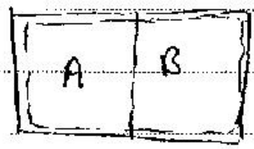
$$\Delta S \overset{?}{=} -\bar{R} \sum_i \ln\left(\frac{1}{x_i}\right)$$ (ثابت کنید؟)

$$x_A + x_B = 1$$

Subject.
Year. Month. Date. ( )

حالا اگر دو گاز هم جنس باشند چی؟ یعنی مخلوط شدن دو گاز همجنس هم باعث افزایش آنتروپی خواهد شد. (از دیدگاه ترمودینامیک کلاسیک است!)

حالا همین مسئله از دیدگاه آماری :



$$S_1 = S_{A1} + S_{B1} = k\ln W_{A1} + k\ln W_{B1}$$

مثل از یاد رفتن ضرب جمع در لگاریتم :

$$S_1 = k\ln W_{A1} \times W_{B1}$$

$$S_2 = k\ln W_{AB_2} = k\ln W_{A2} \times W_{B2}$$

احتمال حضور گاز A و B در ظرف در کنار هم ⟵ احتمال وجود تک تک شان ضرب در هم

$$W_{A_2} \gg W_{A_1}$$

$$W_{B_2} \gg W_{B_1}$$

اگر مولکولها را متمایز در نظر بگیریم * $\Longrightarrow S_2 > S_1$

افزایش آنتروپی برای مخلوط شدن دو گاز غیرهمجنس.

حالا اگر دو گاز همجنس باشند $\Longleftarrow S_2 = S_1$

زیرا اصلاً گاز در دو طرف پرده اصلاً هیچ تفاوتی رو بعد از وجود یا برداشتن پرده احساس نمی کند.

پس در نتیجه هیچ تغییری در آنتروپی سیستم قبل و بعد از برداشتن پرده وجود ندارد.

در حالت همجنس :

PAPCO

$$Z = \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j \beta} \quad (\text{تابع تقسیم})$$

$$\beta = \frac{1}{KT}$$

$$Z = \sum_j g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{KT}}$$

$$N_j = \frac{N}{Z} g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{KT}}$$

$$U = \frac{NKT^2}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = NKT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

$$\boxed{S = NK\left[\ln\left(\frac{Z}{N}\right) + 1\right] + \frac{U}{T}}$$

$$A = U - TS = -NKT\left(\ln\frac{Z}{N} + 1\right)$$

$$G = N\mu = -NKT\ln\left(\frac{Z}{N}\right)$$

باید تابع تقسیم رو بدست بیاوریم:

اگر مقدارهای انرژی هم بدست بیاید ← تابع تقسیم محاسبه می‌شه ← ضمناً

ترمودینامیکی هم محاسبه می‌شه.

تابعی دو متغیره که هر دوی اینا وابسته‌اند:

$$\delta w_r = p\,dV = -\sum_j N_j\, d\varepsilon_j$$

$$p\,dV = -\frac{N}{Z}\sum_j g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{KT}} d\varepsilon_j$$

$$Z = \sum_j g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{KT}}$$

$$dZ = -\frac{1}{KT}\sum_j g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{KT}} d\varepsilon_j$$

(ثابت T)

Subject:
Year. Month. Date.

$$p\,dv = \frac{NKT}{z}\,dz - NKT\,d\ln(z)$$
$$(\text{ثابت } T)$$

$$P = NKT\left(\frac{\partial \ln z}{\partial v}\right)_T$$

تا اینجا یک عبارت کلی است.

اگر مشخصاً گاز ایده‌آل را در نظر بگیریم:

$$PV = NKT$$

$$\frac{NKT}{V} = NKT\left(\frac{\partial \ln z}{\partial v}\right)_T \Longrightarrow \frac{\partial V}{V} = (\partial \ln z)_T$$

$$\Longrightarrow z = V * f(T)$$

$$\ln z = \ln V + \ln f(T)$$
$$\left(\frac{\partial \ln(z)}{\partial T}\right)_V = \frac{d \ln f(T)}{dT}$$

$$① \xrightarrow[\text{جایگذاری}]{} U = NKT^2\left(\frac{d\ln f(T)}{dT}\right)$$

* انرژی کل داخلی وابسته به تعداد $\longrightarrow U = U(N, T)$

حرارت و دمای ماده — انرژی کل داخلی بر واحد حجم ← تنها ⓐ تابعی از دما است

این دقیقاً همان ① نتیجه‌ای است که از ترمودینامیک کلاسیک هم گرفته بودیم.

هدف اساسی ← نحوه‌ی محاسبه‌ی partition function

برای ① هم ← گازهای اتمی

PAPCO

جلسه ششم : ترمودینامیک پیشرفته

$$U = kNT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \qquad \bar{u} = \frac{U}{n} = \bar{R}\,T^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V$$

$$k = \frac{\bar{R}}{N_0} \quad , \quad n = \frac{N}{N_0}$$

$$\bar{h} = \bar{u} + P\bar{v} = \bar{u} + \bar{R}T$$

$$\begin{cases} \bar{c}_{v_0} = \left(\dfrac{d\bar{u}}{dT} \right) \\ \bar{c}_{p_0} = \left(\dfrac{d\bar{h}}{dT} \right) \end{cases} \qquad \bar{s} = \bar{R}\left[\ln\left(\frac{z}{N}\right) + 1 \right] + \frac{\bar{u}}{T}$$

$$\bar{a} = \frac{A}{n} = -\bar{R}T\left[\ln\left(\frac{z}{N}\right) + 1 \right]$$

$$\bar{g} = \frac{G}{n} = -\bar{R}T \ln\left(\frac{z}{N} \right)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{int} + \varepsilon_t$$

$$g = g_t\, g_{int} \rightsquigarrow$$ همزمان احتمال ذره

که امکان نواحی حالت‌های انرژی است

تعداد حالت‌هاست

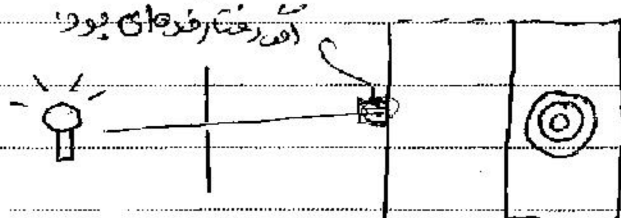
$$\psi = \psi_t\, \psi_{int} \longrightarrow$$ رفتار موجی ذره

ذرات رفتار ← ذرات ریز / موجی شکل

← حل معادله موج ← بدست آوردن ترازهای انرژی

معادله شرودینگر و ... صرفاً با ذره نمی‌توان پدیده‌ها را توضیح کرد.

اگر رفتار ذره‌ای بود



این آزمایش با رفتار ذره‌ای همخوانی جور در نمی‌اومد

این که حلقه‌های روشن و تاریک داریم ← جور در نمیاد

$$\bar{S} = \bar{R}\left[\ln\left(\frac{Z}{N}\right) + 1\right] + \frac{\bar{u}}{T}$$

$$\bar{S}_t + \bar{S}_{int} = \bar{R}\left[\ln\left(\frac{Z_t Z_{int}}{N}\right) + 1\right] + \frac{\bar{u}_{int} + \bar{u}_t}{T}$$

درجه تکان اتمی — همه مشابه هستند

$h_{int} = 0 \longrightarrow$ در پایین‌ترین تراز الکترون است.

$$\begin{cases} \bar{S}_t = \bar{R}\left[\ln\left(\frac{Z_t}{N}\right) + 1\right] + \frac{\bar{u}_t}{T} \\ \bar{S}_{int} = \bar{R}\ln Z_{int} + \frac{\bar{u}_{int}}{T} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \bar{a}_t = -\bar{R}T\left[\ln\left(\frac{Z_t}{N}\right) + 1\right] \\ \bar{a}_{int} = -\bar{R}T\ln Z_{int} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \bar{g}_t = -\bar{R}T\ln\left(\frac{Z_t}{N}\right) \\ \bar{g}_{int} = -\bar{R}T\ln Z_{int} \end{cases}$$

Translation:

سهم بررسی بقیه‌ها

$$\varepsilon_{k_x,k_y,k_z} = \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right)$$

$$Z_t = \sum_j g_{jt}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{jt}}{KT}\right) \longrightarrow g_j \longrightarrow \text{تبهگنی}$$

حالت مختلف.

$$Z_t = \sum_{k_x=1}^{\infty}\sum_{k_y=1}^{\infty}\sum_{k_z=1}^{\infty}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{k_x,k_y,k_z}}{KT}\right)$$

PAPCO

Subject:

Year. Month. Date. ( )

$$z_t = \left[\sum_{k_j=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{k_x,k_y,k_z}}{KT}\right)^3\right]$$

در مورد Translation برای این که بتوان از قضیه مک‌لوران (۱) استفاده کنیم باید پیوسته باشد.

در مورد این Translation که فواصل خیلی نزدیک بود، ترازهای انرژی را می‌توان پیوسته فرض کرد. $=$

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) = \int_0^{\infty} f(x)\,dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f''(0) + \dots$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} e^{-rk^2} = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-rk^2} - 1$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} e^{-rk^2} = \int_0^{\infty} e^{-rk^2}\,dk - \frac{1}{2}$$

* این خیلی کوچک است، می‌شه صرف نظر کرد.

این که چرا ترازهای انرژی Translation پیوسته است؟ ⟸ براساس مکانیک آماری می‌گیم که می‌شه هر سرعتی داشته باشد و حتماً مجبور نیستیم سرعت خاصی داشته باشد.

$$Z_t = \left[\int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}KT} k_i^2\right) dk_i\right]^3$$

$$z_t = V\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

* اگر فشار بالا باشد ← مدل ایده‌آل نیست؛ همه روی هم دیگه تأثیر می‌گذارند.

$$\ln z_t = \ln V + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m k}{h^2}\right) + \frac{3}{2}\ln T$$

$$\bar{u}_t = \bar{R}T^2\left(\frac{3}{2T}\right) = \frac{3}{2}\bar{R}T$$

$$\bar{h}_t = \bar{u}_t + \bar{R}T = \frac{5}{2}\bar{R}T$$

$$\Longrightarrow \begin{cases} c_{v_t} = \frac{3}{2}\bar{R} \\ c_{p_t} = \frac{5}{2}\bar{R} \end{cases}$$

⟸ * اگر گاز تک اتمی باشد ...

PAPCO

Subject:
Year. Month. ۷ Date. ۵

$\lambda = \frac{h}{mc}$ ⟵ * طول موج رفتار ذره‌ای فوتون‌ها

این رابطه مطابقت داشت

البته ما بیش‌تر با کار بر روی این موجی بودن ذرات کار داریم.

دانشمند فرانسوی به نام De Broglie (دانشجوی — این را در تز دکتری نوشت)

$\lambda = \frac{h}{mv}$ ⟵ برای ذره ⟵ مقاله دکترایی

الکترون ← ذره

رفتار موجگانه هم دارد.

فقط بعضی مواقع طول موج الکترون — که می‌توانیم ببینیم یا این‌که خیلی بزرگ

حتی توپ تنیس ← که ما به طور حقیقی رفتار ذره‌ای شبیه موجی نمی‌بینیم

$$\underbrace{\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}}_{\text{موقعیت مکانی}} = \frac{1}{v_p^2}\left(\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}\right)$$

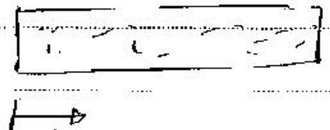
دامنه

$$v_p = \left(\frac{F}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad y(x,t) = f(x)g(t)$$

دو معادله دیفرانسیل به دست می‌آید که ← مستقل از مکان (x)

← مستقل از زمان (t)

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} f = 0 \longrightarrow \lambda = \frac{h}{mv}$$



$$\frac{d^2\psi_x}{dx^2} + \frac{4\pi^2(mv_x^2)}{h^2}\psi_x = 0$$

$$E_x = P_{E_x} + KE_x = \frac{1}{2}mv_x^2 + \Phi_x$$

PAPCO

Subject:
Year. Month. Date.

$$\frac{d^2\psi_x}{dx^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(\varepsilon_x-\Phi_x)\psi_x=0 \Longrightarrow$$ معادله شرودینگر در یک بعد

$$\psi=\psi_x\psi_y\psi_z$$

$$\Phi=\Phi_x+\Phi_y+\Phi_z$$

$$\varepsilon=\varepsilon_x+\varepsilon_y+\varepsilon_z$$

$$\nabla^2\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(\varepsilon-\Phi)\psi_x=0$$

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Translation:

① جعبه‌ای فرض کنید دارای یک حجم بسیار زیاد نسبت به دیگر ابعاد.

② فرض: ذرات در این نوع سطوح انرژی هستند — که حتی قادر به حرکت (انرژی)

آن را به عنوان مرجع صفر در نظر گرفت و internal حرکات صفر است.

تنها حرکت‌ها انتقالی است.

حال حفظ کار؛ این معادله را حل کنیم با فرض: $\Phi_x=0$

معادله شرودینگر ساده شده

$$\frac{d^2\psi_x}{dx^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\varepsilon_x\psi_x=0$$

$$\left.\begin{aligned} B.C\ \ &\psi_x(0)=0\\ &\psi_x(X)=0\end{aligned}\right\}$$

$$\psi_x=C_1\sin\left(x\sqrt{\frac{8\pi^2 m\varepsilon_x}{h^2}}\right)+C_2\cos\left(x\sqrt{\frac{8\pi^2 m\varepsilon_x}{h^2}}\right)$$

$x=0 \quad \psi_x=0$

$$\Longrightarrow 0=C_1(0)+C_2(1) \longrightarrow \boxed{C_2=0}$$

$$\Longrightarrow C_1\sin\left(X\sqrt{\frac{8\pi^2 m\varepsilon_x}{h^2}}\right)=0 \qquad C_1=0 \ \times$$ (در صورتی زیرا تابع موج صفر می‌شود)

$$\longrightarrow X\sqrt{(\quad)}=k_x\pi$$

Subject:
Year. Month. ٧ Date. ۵

$$x\sqrt{\frac{8\pi^2 m \varepsilon_x}{h^2}} = k_x \pi \qquad k_x = 1, 2, \ldots, \infty$$

$$\varepsilon_{k_x} = \frac{h^2}{8 m X^2} k_x^2 \qquad (k_x = 1, 2, \ldots)$$

* حالا C_1 را چه طوری بدست بیاریم ؟

$$\int_0^{x_1} \psi_{k_x}^2(x)\,dx = 1 \xrightarrow{\text{مجموع احتمال ها}} \Longrightarrow C_1 = \sqrt{\frac{2}{k_x}}$$

ψ معنی احتمال دارد $\longrightarrow$ احتمال حضور ذره

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$$

$$\varepsilon_{k_x, k_y, k_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{k_x^2}{X^2} + \frac{k_y^2}{Y^2} + \frac{k_z^2}{Z^2}\right)$$

مسئله 1-6 کتاب ؟

اینجا اثبات می‌شود که حتی [illegible] هم [illegible] ؟

$$\varepsilon_{k_x, k_y, k_z} = \frac{h^2}{8 m V^{\frac{2}{3}}}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right)$$

$$k_x, k_y, k_z = 1, 2, 3, \ldots$$

$$\psi_{k_x, k_y, k_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{XYZ}} \sin\left(k_x \frac{\pi x}{X}\right) \sin\left(k_y \pi \frac{y}{Y}\right) \sin\left(k_z \pi \frac{z}{Z}\right)$$

$$z = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{int} + \varepsilon_t$$

$$g = g_{int}\, g_t$$

PAPCO

Subject:
Year. Month. Date.

$$Z = \left[\sum_{jt} g_{jt} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{jt}}{kT}\right)\right]\left[\sum_{j\,int} g_{j\,int} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{int}}{kT}\right)\right]$$

$$Z = Z_t Z_{int}$$

$$Z_t = \sum_{jt} g_{jt} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{jt}}{kT}\right)$$

$$Z_{int} = \sum_{j\,int} g_{j\,int} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{j\,int}}{kT}\right)$$

بایستی هر کدام رو بروشهای آماری مستقل حساب کنیم.

$$\bar{U} = \bar{R}T^2\left(\frac{\partial \ln(Z_t Z_{int})}{\partial T}\right)_V$$

$$\bar{u} = \bar{R}T^2\left(\frac{\partial \ln Z_t}{\partial T}\right)_V + \bar{R}T^2\left(\frac{\partial \ln Z_{int}}{\partial T}\right)_V$$

$$\bar{U} = \bar{u}_t + \bar{u}_{int}$$

انتقالی

rotation

vibration

$$\bar{U}_t = \bar{R}T^2\left(\frac{\partial \ln Z_t}{\partial T}\right)_V$$

$$\bar{u}_{int} = \bar{R}T^2\left(\frac{\partial \ln Z_{int}}{\partial T}\right)_V$$

$$\bar{h} = \bar{u} + \bar{R}T = \bar{u}_t + \bar{u}_{int} + \bar{R}T \rightsquigarrow$$ سهم * انتقالی

$$\bar{h}_t + \bar{h}_{int}$$

$$\left.\begin{aligned}\bar{h}_{int} &= \bar{u}_{int}\\ \bar{h}_t &= \bar{u}_t + \bar{R}T\end{aligned}\right\} \longrightarrow$$ با نتایج حاصل از ترمودینامیک کلاسیک همخوانی دارد

PAPCO

$$\left\{\begin{matrix} S = k \ln W_{total} \\ S = k \ln W_{mp} \end{matrix}\right\}$$ تقریباً مثل هم؟

* خطای این تعریف چقدر است؟

مسئله 6.1 :

جلسه هفتم :

$$\bar{S}_t = \bar{R}\left[\ln\left(\frac{Z_t}{N}\right) + 1\right] + \frac{\bar{u}_t}{T}$$

$$\bar{u}_t = \frac{3}{2}\bar{R}T$$

$$\bar{S}_t = \bar{R}\left(\ln\left(\frac{Z_t}{N}\right) + \frac{5}{2}\right)$$

$$\frac{Z_t}{N} = \frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$PV = NkT$$

$$\frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$$

$$m_0 = \frac{1}{N_0} = 1.660566 \times 10^{-27}\ kg$$

atomic mass unit

$$m = \frac{M}{N_0} = 1.6605 \times 10^{-27}$$

~~atomic mass unit~~

$$N_0 = 6.02 \times 10^{26}\ \frac{1}{kmol}$$

K برحسب T

kpa برحسب P

$$\frac{Z_t}{N} = 2.594676\ \frac{M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}}}{P}$$

$$(2.59 \times 10^{+4})$$

He

$$\begin{cases} T = 25^{\circ}C \\ P = 100\ kpa \end{cases}$$

$$\bar{h}_t = \frac{5}{2}\bar{R}T = 6197\ \frac{kJ}{kmol}$$

$$\frac{Z_t}{N} = 2.594676\ \frac{(4.0)^{\frac{3}{2}}(298.15)^{\frac{5}{2}}}{100}$$

$$\frac{Z_t}{N} = 3189.21$$

$$\bar{S}_t = \bar{R}\left[\ln\left(\frac{Z_t}{N}\right) + \frac{5}{2}\right] \Longrightarrow \boxed{\bar{S}_t = 126.152\ \frac{kJ}{kmol\,K}}$$

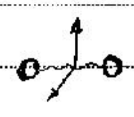
$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_{int}$$

$$\psi = \psi_t \psi_{int}$$

$$\frac{\partial^2 \psi_t}{\partial x^2_{c.m}} + \frac{\partial^2 \psi_t}{\partial y^2_{c.m}} + \frac{\partial^2 \psi_t}{\partial z^2_{c.m}} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\varepsilon_t \psi_t = 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi_{int}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_{int}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_{int}}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(\varepsilon_{int} - \phi_{int}\right)\psi_{int} = 0$$

$$\begin{cases} \varepsilon_{int} = \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e \\ \psi_{int} = \psi_r \psi_v \psi_e \end{cases}$$



در حالت tran ← مختصات را نوشتیم

در حالت int ← مختصات روی نقطه در مرکز جرم نیست

$$\varepsilon_{e_0} = 0$$

$\Longrightarrow$ electronic ground level energy

$$Z_{int} = \sum g_{j,int} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{int}}{KT}\right)$$

$$Z_{int} = Z_e = g_{e_0} + g_{e_1}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{e_1}}{KT}\right) + \cdots$$

PAPCO

Subject:

Year. Month. Date.

$$Z'_e = T\left(\frac{dZ_e}{dT}\right) = \sum_j g_{ej}\left(\frac{\varepsilon_{ej}}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\varepsilon_{ej}}{kT}\right)$$

$$Z''_e = T\left(\frac{dZ'_e}{dT}\right) = \sum_j g_{ej}\left(\frac{\varepsilon_{ej}}{kT}\right)^2\exp\left(-\frac{\varepsilon_{ej}}{kT}\right) - Z'_e$$

$$\bar{u}_{int} = \bar{R}T^2\left(\frac{\partial \ln z_{int}}{\partial T}\right)_V$$

$$\bar{u}_e = \bar{R}T^2\left(\frac{\partial Z_e}{\partial T}\right)_V \frac{1}{Z_e}$$

$$\bar{h}_e = \bar{u}_e = \bar{R}T\,\frac{Z'_e}{Z_e}$$

$$\bar{s}_e = \bar{R}\ln Z_e + \frac{\bar{u}_e}{T} = \bar{R}\left(\ln Z_e + \frac{Z'_e}{Z_e}\right)$$

$$\bar{g}_e = \bar{a}_e = -\bar{R}T\ln Z_e$$

$$\bar{c}_{pe} = \bar{c}_{ve} = \bar{R}\left[\frac{Z''_e + Z'_e}{Z_e} - \left(\frac{Z'_e}{Z_e}\right)^2\right]$$

monoatomic F

$T = 1000\,k$

اگر هم در پایین ترین سطح انرژی باشند بیشترین سهم مربوط به انتقال است.

$$\begin{cases} T = 1000\,k \\ P = 100\,kpa \end{cases}$$

ε_{ej}/k_e	g_{ej}
0	4
40.4	2
10240.65	6
⋮	⋮

Subject:
Year. Month. Date. / /

$$\frac{\varepsilon_{ej}}{KT} = \frac{\varepsilon_{ej}}{hc}\left(\frac{hc}{k}\right)\frac{1}{T}$$

$$\begin{cases} h = 6.626176 \times 10^{-34}\ J/s \\ K = 1.380662 \times 10^{-23}\ J/K \end{cases}$$

$$\begin{cases} C = 2.997925 \times 10^{8}\ m/s \\ \frac{hc}{k} = 14.3879 \end{cases}$$

$$\frac{\varepsilon_{e_1}}{kT} = \frac{\varepsilon_{e_1}}{hc}\left(\frac{hc}{k}\right)\frac{1}{T} = 40.4 \times 14.3879\left(\frac{1}{1000}\right)$$

$$\frac{\varepsilon_{e_1}}{kT} = 0.5813$$

$$\frac{\varepsilon_{e_2}}{kT} = 10240.65\,(14.3879)\left(\frac{1}{1000}\right) = 147.2$$

$$Z_e = 4 + 2e^{-0.5813} + 6e^{-147.2} + \dots \cong 5.118$$

$$N_j = \frac{N}{Z} g_j \cdot e^{\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

$$\frac{N_{ej}}{N} = \frac{g_{ej}\ exp\left(-\frac{\varepsilon_{ej}}{KT}\right)}{Ze}$$

$$\begin{cases} \frac{N_{e0}}{N} = \frac{g_{e_0} \times (1)}{Ze} = \frac{4}{5.118} = 0.782 \\ \frac{N_{e_1}}{N} = \frac{g_{e_1} exp\left(-\frac{\varepsilon_{e_1}}{KT}\right)}{Ze} = 0.218 \end{cases}$$

$$\frac{N_{e_2}}{N} \cong \frac{6 \times e^{-147.2}}{5.118} \cong 0$$

Subject,
Year. Month. Date. ( )

translations $\quad T = 1000\,K$

$$\bar{u}_t = \frac{3}{2}\bar{R}T = 12472 \ \frac{kJ}{kmol}$$

$$\bar{C}_{v_t} = \frac{3}{2}\bar{R} = 12.472 \ \frac{kJ}{kmol\,K}$$

$$\bar{s}_t = \bar{R}\left[\ln\left(\frac{Z_t}{N}\right) + \frac{5}{2}\right]$$

$$\frac{Z_t}{N} = 2.594676\,\frac{M^{\frac{3}{2}}\,T^{\frac{5}{2}}}{P} \Rightarrow \ln\left(\frac{Z_t}{N}\right) = 18.034$$

$$\bar{s}_t = 8.314\,(18.034 + 2.5) = 170.728 \ \frac{kJ}{kmol\,K}$$

$$y_j = \frac{\varepsilon_{ej}}{kT}$$

ε_{ej}	g_{ej}	y_j	e^{-y_j}	$g_{ej}\,e^{-y_j}$
0	4	0	1	4
404	2	0.5813	0.559	1.118
10240.66	6	147.2	~ 0	0
				$Z_e = 5.118$

$y_j\,g_{ej}\,e^{-y_j}$	$y_j^2\,g_{ej}\,e^{-y_j}$
0	0
0.65	0.378
~ 0	~ 0
$Z'_e = 0.65$	$Z'_e + Z''_e = 0.378$

$$\bar{u}_e = \bar{R}T\,\frac{Z'_e}{Z_e} = 1056 \ \frac{kJ}{kmol}$$

$$\bar{C}_{v_e} = \bar{R}\left[\frac{Z''_e + Z'_e}{Z_e} - \left(\frac{Z'_e}{Z_e}\right)^2\right] = 0.48$$

Subject:
Year. Month. Date. ( )

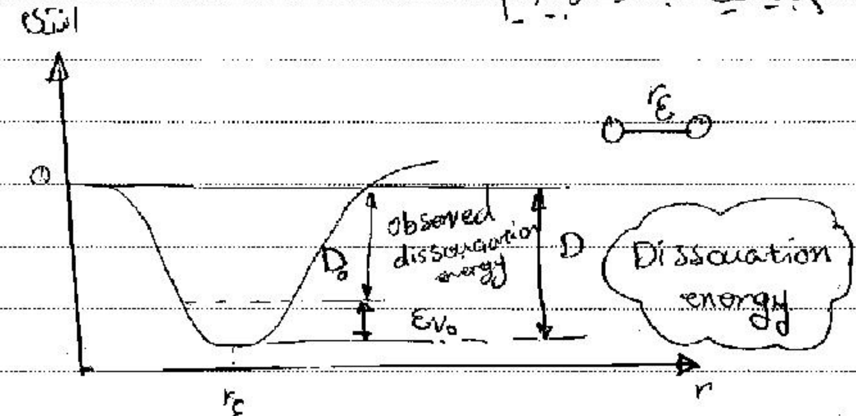
$$\bar{S}_e = \bar{R}\left[\ln Z_e + \frac{Z'_e}{Z_e}\right] = 14.631 \ \frac{kJ}{kmol\,K}$$

ماکم نوشتن ⟵ سهم الکترونیکی هم تر و اکم تری است

گازهای دو اتمی : diatomic gases

$$\varepsilon_{int} = \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e$$

برای گاز دو اتمی هم باید یک مبنا در نظر بگیریم .



$$\varepsilon_v = h\overset{\text{فرکانس}}{\nu_\varepsilon}\left(v + \frac{1}{2}\right) = hc\underbrace{\omega_\varepsilon}_{\text{wave number}}\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

بسامد طبیعی ارتعاش

$v = 0, 1, 2, \dots$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c\omega$$

$$\boxed{\varepsilon_{v_0} = \frac{1}{2} hc\,\omega_\varepsilon = \frac{1}{2} h\nu_\varepsilon}$$

* در صورتی که انرژی صفر داشتیم با انرژی پتانسیل هم جا تغییر شکل اول مورد بررسی قرار گیرد که در اینجا به دلیل سادگی کار این فرض صورت گرفت .

$$\varepsilon_{int} = \varepsilon_r + (\varepsilon_v - \varepsilon_{v_0}) + \varepsilon_{v_0} + \varepsilon_{e_0} - D$$

که مبنای سنجش گاز دو اتمی را از اینجا گرفتم .

$$= \varepsilon_r + (\varepsilon_v - \varepsilon_{v_0}) + \varepsilon_{e_0} - D_0$$

که پایین‌ترین ... سطح تراز الکترونیکی است .

$$Z_{int} = \sum_{all_j} g_{r_j} g_{v_j} g_{e_0} \exp - \left(\frac{\varepsilon_r + (\varepsilon_v - \varepsilon_{v_0}) + \varepsilon_{e_0} - D_0}{KT}\right)$$

Subject:

Year. Month. Date.

$$\varepsilon_{int} = \varepsilon_r + (\varepsilon_v - \varepsilon_{v_0}) + \varepsilon_{v_0} + \varepsilon_{e_0} - D$$

$$\varepsilon_{int} = \varepsilon_r + (\varepsilon_v - \varepsilon_{v_0}) + \varepsilon_{e_0} - \underbrace{(D - \varepsilon_{v_0})}_{D_0}$$

observed dissociation energy

$$\varepsilon_{int} = \varepsilon_r + (\varepsilon_v - \varepsilon_{v_0}) + \varepsilon_{e_0} - D_0$$

$$Z_{int} = \sum_{all\, j} g_{rj}\, g_{vj}\, g_{e_0} \exp - \left[\frac{\varepsilon_{rj} + (\varepsilon_{vj} - \varepsilon_{v_0} + \varepsilon_{e_0}) - D_0}{KT} \right]$$

$$Z_r = \sum_{rj} g_{rj} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{rj}}{KT}\right)$$

$$Z_v = \sum_{j} \exp\left(-\frac{(\varepsilon_{vj} - \varepsilon_{v_0})}{KT}\right)$$

$$Z_{e_0} = g_{e_0} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{e_0}}{KT}\right) = g_{e_0}$$

$$Z_{chem} = \exp\left(\frac{D_0}{KT}\right)$$

مقدار $D_0 . e$ ← یک مقدار انرژی مشخص

← نه تراز داره

← نه تراز انرژی دیجنریشی داره

اگه بخوای خواص گاز دواتمی رو محاسبه کنی باید سهم تک تک رو برای این ترازها بررسی کنیم.

$$Z_{int} = Z_r Z_v Z_{e_0} Z_{chem}$$

$$\ln Z_{int} = \ln Z_r + \ln Z_v + \ln Z_{e_0} + \ln Z_{chem}$$

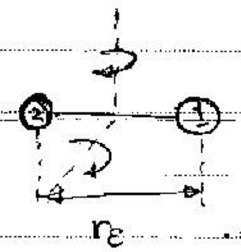
می‌خواهیم خواص تک تک رو جداگانه محاسبه کنیم:

PAPCO

Subject:
Year: Month: Date:

چرخش: (Rotation)

توجه: حول دو محور عمود بر هم چرخش اند



حول محور انرژی ندارد

از حل معادله شرودینگر int حل شده ترازهای انرژی بدست می آید.

$$\left\{\begin{aligned} &\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_\varepsilon} j(j+1) \\ &j = 0, 1, 2, \ldots \\ &g_r = (2j+1) \end{aligned}\right\}$$ از حل معادله شرودینگر:

$$I_\varepsilon = \sum_{i=1}^{a} m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \underbrace{\left(\frac{m_1 m_2}{(m_1+m_2)}\right)}_{\Downarrow\ (m_r r_\varepsilon^2)} r_\varepsilon^2$$

$$Z_r = \sum_{j=0} (2j+1) \exp\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 I_\varepsilon kT} j(j+1)\right]$$

با استفاده از تقریب منحنی $\Sigma \to \int$ تبدیل می شود:

$$Z_r = \int_0^\infty 2y \exp\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 I_\varepsilon kT} y^2\right) dy = \frac{8\pi^2 I_\varepsilon kT}{h^2} = \frac{T}{\theta_r}$$

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_\varepsilon k} \longrightarrow \boxed{\text{Rotational Temprature}}$$

$T >> \theta_r$

در حالت کلاسیک

در مواقعی که دمای خیلی پایین است باید از Σ به جای $\int$ استفاده کنیم

در حالت کلاسیک $\int$ صادق است. (در دماهای متوسط به بالا)

PAPCO

Subject:
Year. Month. Date.

$$Z_r = \frac{T}{\sigma \theta_r}$$

$\left.\begin{array}{ll} \sigma = 1 & \text{hetro nuclear} \\ \sigma = 2 & \text{homo nuclear} \end{array}\right\}$

$$\bar{u}_{int} = \bar{R} T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{int}}{\partial T} \right)_V$$

$$\bar{u}_r = \bar{R} T^2 \left(\frac{1}{T} \right) = \bar{R} T$$

$$\bar{h}_{int} = \bar{u}_{int} \qquad \bar{u}_r = \bar{h}_r$$

$$\bar{c}_{v_r} = \bar{c}_{p_r} = \bar{R}$$

$$\bar{s}_{int} = \bar{R} \ln Z_{int} + \frac{\bar{u}_{int}}{T} \Rightarrow \bar{s}_r = \bar{R} \left[\ln \left(\frac{T}{\sigma \theta_r} \right) + 1 \right]$$

$$\bar{a}_r = \bar{g}_r = -\bar{R} T \ln \left(\frac{T}{\sigma \theta_r} \right)$$

$T = 500\,K \quad N_2 \quad \bar{u}_r, \bar{s}_r$

$r_e = 0.10976$ nm

* راجعه توقيعه هاي Correction بالمتن تاره.

$$m_N = \frac{M}{N_0} = 1.6606 \times 10^{-27} (14.0067) = 23.259 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_r = \frac{m_N m_N}{2 m_N} = \frac{m_N}{2} = 11.63 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$I_e = m_r r_e^2 = 0.1401 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

$$\theta_r = \frac{h^2}{8 \pi^2 I_e K} = \frac{(6.62618 \times 10^{-34})^2}{8 \pi^2 (0.1401 \times 10^{-45})(1.380660 \times 10^{-23})}$$

PAPCO $\theta_r = 2.875$ (K)

$$Z_r = \frac{T}{\sigma \theta_r} = \frac{500}{2(9.845)} , \quad Z_r = 87$$

$$\bar{u}_r = \bar{R} T = 4157 \ \frac{kJ}{kmol}$$

$$\bar{s}_r = \bar{R} (\ln Z_r + 1)$$

$$\bar{s}_r = 45.446 \ \frac{kJ}{kmol K}$$

ارتعاش: (Vibration)

$$\begin{cases} \varepsilon_v = h \nu_E \left(v + \frac{1}{2}\right) \\ \nu = \frac{c}{\lambda} = \omega_E c \end{cases}$$

حل معادله شرودینگر:

برای vibration

مد vib → Non-degenerate

$$\begin{cases} \varepsilon_v = h c \omega_E \left(v + \frac{1}{2}\right) \\ v = 0, 1, 2, 3, \ldots \infty \end{cases}$$

$$v = 0 \qquad \varepsilon_{v_0} = h c \omega_E / 2$$

$$\varepsilon_v - \varepsilon_{v_0} = h \nu_E v$$

$$Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} e^{\left(-\frac{h \nu_E}{kT}\right) v} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

$$x = \frac{\theta_v}{T} \longrightarrow \theta_v = \frac{h \nu_E}{k} = \frac{h c \omega_E}{k}$$

vibrational Temperature

$$\ln Z_v = \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}\right)^{-1} = -\ln (1 - e^{-x})$$

PAPCO

Subject:

Year. Month. Date.

حالا باید [illegible] تک تک [illegible] حاصل [illegible]

$$\bar{u}_{\nu} - \bar{u}_{\nu_0} = RT^2 \left[- \frac{e^{-x}}{1-e^{-x}} \left(- \frac{\alpha}{T} \right) \right] = \bar{R}T \left(\frac{\alpha}{e^{\alpha}-1} \right)$$

[illegible]

int [illegible]

[illegible]

$$\bar{u}_{int} = \bar{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{int}}{\partial T} \right)_V$$

$$\bar{u}_{\nu_0} = N_0 \varepsilon_{\nu_0}$$

$$\varepsilon_{\nu_0} = \frac{1}{2} h c \omega_e$$

$$(\bar{h}_{\nu} - \bar{u}_{\nu_0}) = (\bar{u}_{\nu} - \bar{u}_{\nu_0}) = ✓$$

$$\bar{c}_{p_\nu} = \bar{c}_{v_\nu} = \bar{R} \left[\frac{x^2 e^{x}}{(e^{x}-1)^2} \right]$$

$$\bar{s}_{\nu} = \bar{R} \left[-\ln(1-e^{-x}) + \frac{x}{e^{x}-1} \right]$$

$$\bar{a}_{\nu} - \bar{u}_{\nu_0} = \bar{g}_{\nu} - \bar{u}_{\nu_0} = \bar{R}T \left[\ln(1-e^{x}) \right]$$

: electronic ground level

$$Z_{e_0} = g_{e_0}$$

$$\ln Z_{e_0} = \ln g_{e_0}$$

$$\bar{u}_e = \bar{h}_e = 0$$

$$\bar{c}_{p_e} = \bar{c}_{v_e} = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{s}_{int} = \bar{R} \ln Z_{int} + \frac{\bar{u}_{int}}{T} \\ \bar{s}_e = \bar{R} \ln g_{e_0} \end{array} \right\}$$

$$\bar{a}_e = \bar{g}_e = -\bar{R}T \ln g_{e_0}$$

PAPCO

Subject:
Year. Month. Date.

Chemical energy:

$$\ln z_{chem} = \frac{D_0}{KT} = \frac{N_0 D_0}{\bar{R}T} = \frac{-\bar{h}^{\circ}_{f_0}}{\bar{R}T} \longrightarrow$$ آنتالپی تشکیل ماده در صفر کلوین تنها مد ارتعاشی

کاربردی

$$\bar{h}^{\circ}_{f_0} = -N_0 D_0$$

$$\bar{h}_{chem} = \bar{u}_{chem} = \bar{R}T^2\left(+\frac{\bar{h}^{\circ}f_0}{\bar{R}T^2}\right) = \bar{h}^{\circ}f_0$$

$$\bar{C}_{v\,chem} = \bar{C}_{p\,chem} = 0$$

$$\bar{s}_{chem} = \bar{R}\left(-\frac{\bar{h}^{\circ}f_0}{\bar{R}T}\right) + \frac{\bar{u}_{chem}}{T} = 0$$

$$\bar{a}_{chem} = \bar{g}_{chem} = \bar{h}^{\circ}_{o}f_0$$

مثال:

$T = 0^{\circ}C$ $\quad I_2 \quad cp = ?$

$$\bar{C}_{P_t} = \frac{5}{2}\bar{R} = \frac{5}{2}(8.314) = 20.786 \ \frac{kJ}{kmol\,k}$$

$\theta_{r} = 0.0554\ (k) \ll 273.15\,k \longrightarrow$ ناپیوستگی اصلا مهم

$$\bar{C}_{P_r} = \bar{R} = 8.314$$

$$\omega_e = 21.45$$

$$\theta_v = \underbrace{\left(\frac{hc}{k}\right)\omega_e}_{1.43879 \times 21.45}$$

$$\boxed{\theta_v = 30.86\,K}$$

PAPCO

Subject:

Year. Month Date.

$$X = \frac{\theta_v}{T} = 1.13$$

$$\bar{C}_{p_v} = \bar{R}\left[\frac{x^2 e^{x}}{(-e^{x}-1)^2}\right] , \quad \bar{C}_{p_v} = 7.484 \ \frac{kJ}{kmol.K}$$

$$\bar{C}_{p_{eo}} = 0 , \quad \bar{C}_{p_{chem}} = 0$$

$$\bar{C}_p = \bar{C}_{pt} + \bar{C}_{pr} + \bar{C}_{pv} + \bar{C}_{p\,chem} + \bar{C}_{p_{eo}} = 36.584 \ \frac{kJ}{kmol K}$$

تمرین {
3.16 , 3.18 – 3.12 – 3.9 – 3.8
4.13 – 4.1 – 4.5 – 4.4
6.14 – 6.13 – 6.4 }

PAPCO

Subject:
Year. 90 Month. V Date 19

جلسه نهم

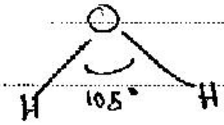
«گازهای چند اتمی»

$3a$ = تعداد مختصات آزادی

تعداد اتم‌ها

CO_2: O — C — O

H_2O:



$3 \times 3 = 9$

برای مولکول خطی CO_2

$$\begin{cases} 3 \text{ Translation} \\ 2 \text{ rotation} \\ 9-5=4 \text{ vibration} \end{cases}$$

→ سیستم باید 4 تا فرکانس طبیعی داشته باشد

✓ تنها تفاوت با مولکول دو اتمی ← همین مدهای vibration

حالا برای مولکول غیر خطی:

$$\begin{cases} 3 \text{ Translation} \\ 3 \text{ Rotation} \\ 3 \text{ vibration} \end{cases}$$

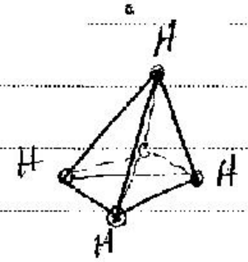
3 Rotation → اینرسی است (3 محور داریم) → (یک تفاوت بعدی)

$$\begin{cases} I_g = \sum_{i=1}^{a} m_i r_i^2 \\ \sum_{i=1}^{a} m_i r_i = 0 \end{cases}$$

$$\bar{U}_V - \bar{U}_{V_0} = \bar{R} T \left(\frac{x}{e^x - 1} \right)$$

هر کدوم از x ها را جدا حساب می‌کنیم چون تاثیرشون جدا جدا

فرکانس‌های طبیعی در کتاب آورده شده هست.



مثال:

$$S_{co_2} \begin{cases} T = 1200 \text{ K} \\ P = 100 \text{ kPa} \end{cases}$$

C — O

0.1160 nm

$$\begin{cases} \omega_1 = 124.29 \text{ nm}^{-1} \\ \omega_2 = 66.73 \text{ "} \quad (\text{Two modes}) \\ \omega_3 = 234.93 \end{cases}$$

$g_{e_0} = 1$

Subject:
Year ۹۰ Month ۷ Date ۱۹

Translations $\quad \dfrac{Z_t}{N} = 2.594676 \dfrac{M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}}}{P}$

$$\frac{Z_t}{N} = 3.7789 \times 10^8$$

$$\bar{S}_t = \bar{R}\left(\ln \frac{Z_t}{N} + \frac{5}{2}\right) = 8.314\,(19.75 + 2.5) = 184.996 \ \frac{kJ}{kmol\,K}$$

$$I_e = \sum_i m_i r_i^2$$

$$I_e = 2(16 \times 0.66 \times 10^{-27})(0.116 \times 10^{-9})^2 = 0.7150 \times 10^{-45} \ kg\,m^2$$

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_e k} = \frac{(6.626 \times 10 \times 10^{-34})^2}{8 \times \pi^2 \times I_e \times (1.38066 \times 10^{-23})}$$

$$\theta_r = 0.563 \ k$$

با داشتن θ_r می‌توانیم از نتایج اشکال برای Z استفاده کنیم.

Symmetry number $= 2 = \sigma$

$$Z_r = \frac{T}{\sigma \theta_r} = \frac{1200}{2(0.563)} = 1065.7$$

$$\bar{S}_r = \bar{R}(\ln Z + 1) = 8.314(\ln 1065.7 + 1)$$

$$\bar{S}_r = 66.293 \ \frac{kJ}{kmol \cdot k}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \theta_{\nu_1} = \dfrac{hc}{k}\omega_1 = 1932\ k \\ \theta_{\nu_2} = 960\ k \ (\text{double}) \\ \theta_{\nu_3} = 3780\ k \end{array}\right\}$$

$$\left\{\begin{array}{l} X_1 = \dfrac{\theta_{\nu_1}}{T} = 1.61 \\ X_2 = \dfrac{\theta_{\nu_2}}{T} = 0.8 \\ X_3 = \dfrac{\theta_{\nu_3}}{T} = 3.2 \end{array}\right\}$$

$$\bar{S}_v = R \sum_{i=1}^{3} -\ln(1-e^{-x_i}) + \frac{x_i}{e^{x_i}-1}$$

$$\bar{S}_v = 8.314\Big[(0.2930+0.4022) + 2(0.5966+0.6598)$$

$$+(0.0615+0.17851)\Big] = 27.971 \ \frac{kJ}{kmol\,K}$$

$$\bar{S}_e = \bar{R}\ln g_{e_0} = 0 \qquad (\text{چون } g_{e_0}=1) \qquad \bar{S}_{chem}=0$$

$$\bar{S} = \bar{S}_t + \bar{S}_r + \bar{S}_v + \bar{S}_e + \bar{S}_{chem}$$

$$\boxed{\bar{S} = 279.244 \ \frac{kJ}{kmol\,K}}$$

مقدار آنتروپی در جدول ها عالی : $\bar{S} = 279.417 \ \frac{kJ}{kmol}$

اختلاف ؟ به خاطر صرف نظر از الکترونیک (Z'_e , Z'_e ← و صرف نظر کردن از حالت های برانگیخته تر
(ترازهای انرژی در نظر گرفته است.)

✓ جداول تابع ها از ترمودینامیک آماری :

$$Z_r = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{8\pi^2 I_y kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{8\pi^2 I_z kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$Z_r = \frac{8\pi^2}{\sigma h^2}\left(I_x I_y I_z\right)^{\frac{1}{2}}\left(2\pi kT\right)^{\frac{3}{2}}$$

محور اصلی دو ویژگی دارد ← روی مرکز جرم است.
← ممان های دورانی حول محورها

Subject:
Year ۹۰ Month ۷ Date ۱۹

$$\sum_{i=1}^{a} m_i x_i = \sum_{i=1}^{a} m_i y_i = \sum_{i=1}^{a} m_i z_i = 0$$

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^{a} m_i (y_i^2 + z_i^2) \longrightarrow$$ ممان اینرسی حول محورهای اصلی نسبت حول x است

$$I_{yy} = \sum_{i=1}^{a} m_i (x_i^2 + z_i^2)$$

$$I_{zz} = \sum_{i=1}^{a} m_i (x_i^2 + y_i^2)$$

$$I_{xy} = I_{yx} = \sum_{i=1}^{a} m_i x_i y_i$$

$$I_{yz} = I_{zy} = \sum_{i=1}^{a} m_i y_i z_i$$

$$I_{zx} = I_{xz} = \sum_{i=1}^{a} m_i z_i x_i$$

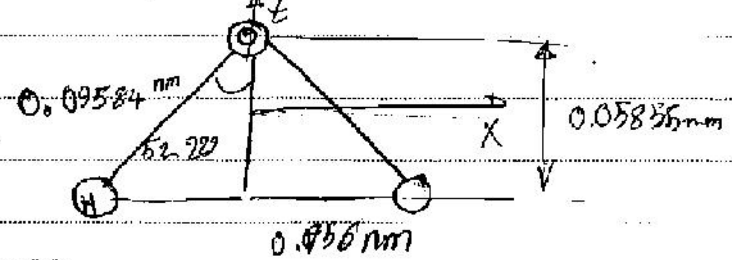
تنها بخشی که می‌تواند روی مولکول، تأثیرات عطف داشته باشد Rotation است.

$$\bar{h}_r = \bar{u}_r = \bar{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln z_r}{\partial T} \right) = \bar{R}T^2 \left(\frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2}\bar{R}T$$

$$\bar{C}_{p_r} = \bar{C}_{v_r} = \frac{3}{2}R$$

$$\bar{s}_r = \bar{R}\ln z_r + \frac{\bar{u}_r}{T} = \bar{R}\left(\ln z_r + \frac{3}{2}\right)$$

$$\bar{g}_r = \bar{a}_r = -\bar{R}T\ln z_r$$



PAPCO

Subject:
Year. Month. Date. ( )

$m_O = 26.57 \times 10^{-27}\ kg$

$m_H = 1.6606 \times 10^{-27}(1.008) = 1.674 \times 10^{-27}\ kg$

$x_O = 0$

$x_H = \pm\ 0.09585$

$x_H = \pm\ 0.0756\ nm$

$Z_O - Z_H = 0.05855\ nm$

$$\sum_{i=1}^{a} m_i z_i = 26.57 \times 10^{-27} \times Z_O + 2(1.675 \times 10^{-27})\left[Z_O - (Z_O - Z_H)\right]$$

$$\left\{\begin{array}{l} Z_O = 0.00655\ nm \\ Z_H = -0.052\ nm \\ I_{xy} = I_{yz} = 0 \end{array}\right\} \quad Y_O = Y_H = 0$$

$I_{zx} = \sum_i m_i z_i x_i = 0 \longrightarrow$ یعنی اصلی است
در نتیجه باید دوران می‌دادیم تا اصلی بشه.

$$I_y = \sum_{i=1}^{3} m_i (z_i^2 + x_i^2) = 0.02932 \times 10^{-45}\ kg\,m^2$$

$$I_z = \sum m_i (x_i^2 + y_i^2) = 0.01913 \times 10^{-45}\ kg\,m^2$$

$$Z_r = \frac{8\pi^2}{\sigma h^2}\left(I_x I_y I_z\right)^{\frac{1}{2}}\left(2\pi k T\right)^{\frac{3}{2}}$$

$I_x = 0.01019 \times 10^{-45}\ kg.m^2$

$Z_r = 263$

$$\bar{g}_r = \bar{R} T \ln Z_r = -46329\ \frac{kJ}{kmol}$$

PAPCO

جلسه دهم :

آنتالپی تشکیل : $25°C$ و $0.1 MPa$

مولکول‌هایی که در طبیعت موجود است مثل آن‌ها استفاده می‌کنیم به عنوان مرجع اختیاری در نظر می‌گیریم و میزان آنتالپی تشکیل آن‌ها را در شرایط بالا صفر در نظر می‌گیریم و مواد دیگر از این مواد تشکیل می‌شوند.

$$O_2 , N_2 , C \longrightarrow \bar{h}^\circ_f = 0$$

می‌خواهیم آنتالپی تشکیل N رو بدست بیاوریم.

$$\bar{h}_{f_{N}} (298.15 \, K , 0.1 \, MPa)$$

$$\boxed{(h^\circ_{f_N}) = ?}$$

$$\bar{h}_N = \bar{h}_t + \bar{h}_e$$

* آیا این روش به صورت اندازه‌گیری مستقیم (توانایی آزمایش کردن داشته) می‌توان آنتالپی تشکیل مواد مختلف را در شرایط استاندارد به دست آورد؟

$$\bar{h}_t = \frac{5}{2} RT = \frac{5}{2}(8.314)(298.15) = 6197 \ \frac{kJ}{kmol}$$

u_{v_0}

$$\varepsilon_{e_0} \longrightarrow 0 \quad mm^{-1}$$

$$\varepsilon_{e_1} \longrightarrow 1922.32$$

$$\varepsilon_{e_2} \longrightarrow 1923.31$$

$$\bar{h}_e = \bar{R}T \frac{ze'}{ze} \simeq 0$$

$$\bar{h}_N = 6197 \ \frac{kJ}{kmol}$$

$T = 25°C$

$$\bar{h}_{N_2} = \bar{h}_t + \bar{h}_r + (\bar{h}_v - \bar{h}_{v_0}) + \bar{h}_e + \bar{h}_{chem}$$

$$\bar{h}_t = \frac{5}{2} \bar{R}T = 6197 \ \frac{kJ}{kmol}$$

$$\bar{h}_r = \bar{R}T = 2479 \ \frac{kJ}{kmol}$$

اسپکتروسکوپی

D_0 را از طریق ... می‌توان به دست آورد.
میزان مشخصی است.

$$\bar{h}_v - \bar{u}_{v_0} = \bar{R}T\left(\frac{X}{e^X - 1}\right) \simeq 0$$

$$\bar{h}_e = 0$$

$$\bar{h}_{chem} = -N_0 D_0$$

این وقتی درست که مقدار $\theta_r << T$ باشد

$$\theta_v = \frac{hc}{k}\omega = 14.3879 (235.76)$$

wave number — ابتدای کتاب

$$= 3392 \ K$$

$$X = \frac{\theta_v}{T} = 11.377$$

Subject:

Year. Month. Date.

$\frac{Qe}{hc} = 7870.94\ \mathrm{mm}^{-1}$ $\qquad \bar{h}_{chem} = -6.022045 \times 10^{+23}$

$(7870.94)(6.626176 \times 10^{-38})$

$(\qquad) = -941574\ \frac{kJ}{kmol}$

$\boxed{\frac{1}{2} N_2 \longrightarrow N}$ $\qquad \boxed{Q_{c.v} + \sum n_i h_i = \sum n_e h_e}$

$Q = \Delta H_{298} = H_P - H_R = 6197 - \frac{1}{2}(-9322898)$

$\boxed{h^\circ_f = Q = h_P - h_R}$

$\Delta H_{298} = 472646\ kJ$

تابع دما، حالت مرجع

$\underbrace{(\bar{h}^\circ_{f_N} + \overline{\Delta h}_{T \to 25})}_{H_P} - \underbrace{(\bar{h}^\circ_{f_{N_2}} + \Delta h)}_{H_R} = 472646$ $\qquad (h^\circ_P + \Delta h_{T \to 25})$

عناصر پایدار Δ *

آنتالپی تشکیل عناصر پایدار را صفر در نظر می گیریم.

$(h^\circ_f)_N = 472646\ \frac{kJ}{kmol}$

☑ در سطح ملکولی Convection بی معنا است. و پتانسیل انرژی جنبشی مطرح است.

مکانیک کلاسیک: Maxwell – Boltzman velocity distribution

اگر بعضا حجم معادل ملکولی و بینهایت کمبود قرار می گیرد:

• رفتار گاز تکاملی که در پایین ترین سطح تراز انرژی است.

اما بعضی وقت ها برای گازهای چند اتمی هم در نظر گرفته می شود و البته اونجا

هدف برای است نه محاسبات، حد انتقال است.

electronic ground level

$\varepsilon_{V_x, V_y, V_z} = \frac{1}{2} m (V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)$

$$\left.\begin{array}{l} V_x \longrightarrow V_x + \Delta V_x \\ V_y \longrightarrow V_y + \Delta V_y \\ V_z \longrightarrow V_z + \Delta V_z \end{array}\right\} \text{بازه های سرعت}$$

تمام سرعت‌ها در تعادل باشند می‌توان Wmp را اعمال کرد.

PAPCO

Subject:

Year: Month: Date:

$$\Delta N_{v_x, v_y, v_z} = \frac{N}{Z_t} g_{v_x, v_y, v_z} e^{-\varepsilon_{v_x, v_y, v_z}}$$

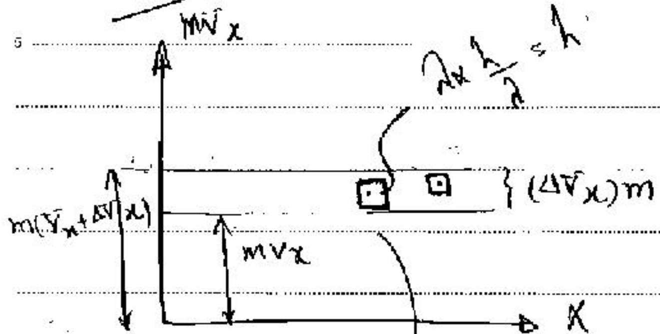
باید محاسبه شود!!!

توزیع سرعت در ترازهای مختلف :

$\lambda \propto \frac{h}{\lambda} = h$

بازه انرژی = بازه سرعت

تعداد g ؟



دیاگرام فازی

در حالت یک‌بعدی

(البته در حالت کلی g نامعلوم است.)

در این بازه ذرات حاضر اند/ باشی ها می‌توانند قرار داشته باشند

برای پیدا کردن تعداد g باید بریم سراغ اصل عدم قطعیت هایزنبرگ :

می‌خواهیم یک میکروسکوپ بگذاریم و می‌خواهیم جای ذرات (location) و (Momentum) را مشاهده کنیم ←

مینیمم فضا ← به اندازه طول موجی است که با آن ذره رو مشاهده می‌کنیم.

مینیمم فضا ← برای بزرگ شدن اثرات باید با طول موج کوتاه‌تری برای تشخیص محل ذره (Δx) استفاده کنیم.

$$\Delta m V_x \propto \frac{h}{\lambda}$$

چون سیستم dynamic می‌باشد هرچه $\lambda \downarrow$ ← مومنتم ذره بیشتر می‌شود ← خطا بیشتر می‌شود.

$$\left.\begin{array}{l}\lambda = \frac{h}{mc} \\ \varepsilon = h\nu\end{array}\right\} \longrightarrow$$

برای تشخیص موقعیت یک ذره هرچه طول موج فوتونی که با آن ذره را مشاهده می‌کنیم کم‌تر باشد خطای اندازه‌گیری هایزنبرگ بیشتر است (اما در مقابل میزان مومنتم انتقالی به ذره هست که شرایط را ناپایدار می‌کنیم

$$g_{v_x} = \frac{m x \Delta V_x}{h}$$

$$g_{v_x, v_y, v_z} = \frac{m^3 V \Delta V_x \Delta V_y \Delta V_z}{h^3}$$

PAPCO

Subject:

Year. Month. Date. ( )

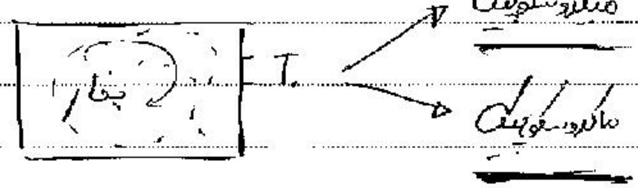
$$\frac{\Delta N_{v_x, v_y, v_z}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z\right]$$

$$\boxed{Z_t = V\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

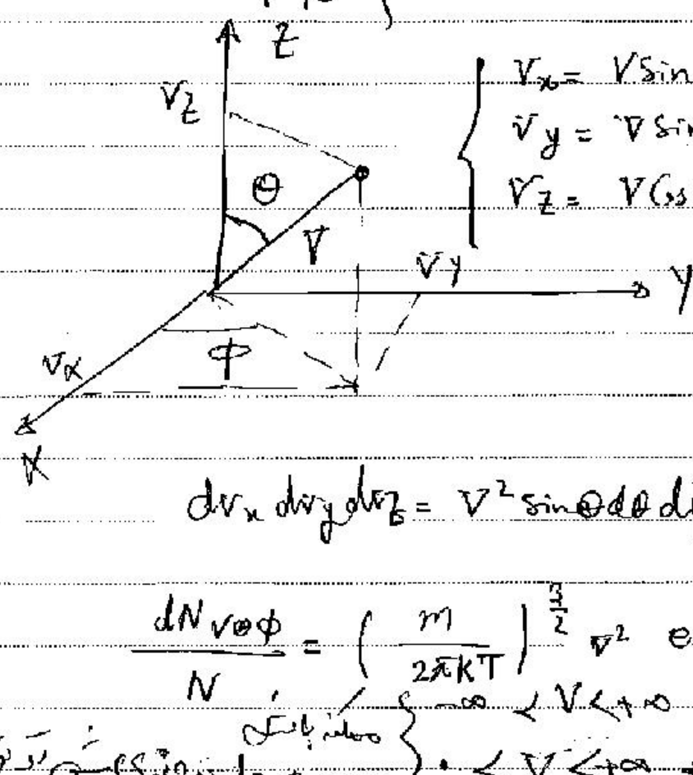
$$\frac{dN_{v_x, v_y, v_z}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)\right] dv_x dv_y dv_z$$

توزیع سرعت ماکسول - بولتزمن

خیلی کاربرد داره ← می‌شه تعداد برخورد ملکول‌ها با یک سطح رو بررسی کرد.



بسته به اینکه در کدام مختصات باشیم محاسبه‌های متفاوته { قطبی / کروی / کارتزین } ما هم همه رو حساب کنیم.



$$\begin{cases} v_x = v\sin\theta\cos\varphi \\ v_y = v\sin\theta\sin\varphi \\ v_z = v\cos\theta \end{cases}$$

$$dv_x\, dv_y\, dv_z = v^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dv$$

$$\frac{dN_{v\theta\varphi}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2\, e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dv$$

در مختصات کارتزین ← $-\infty < v < +\infty$

در مختصات کروی ← $0 < v < +\infty$ ← مطلق باشد ← ولی نه فیزیکی‌ترین

PAPCO

اصطلاحاً ...

Subject:
Year. Month. Date.

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = \int_{v_y}\int_{v_z} dN_{v_x, v_y, v_z}$$

$$Z$$

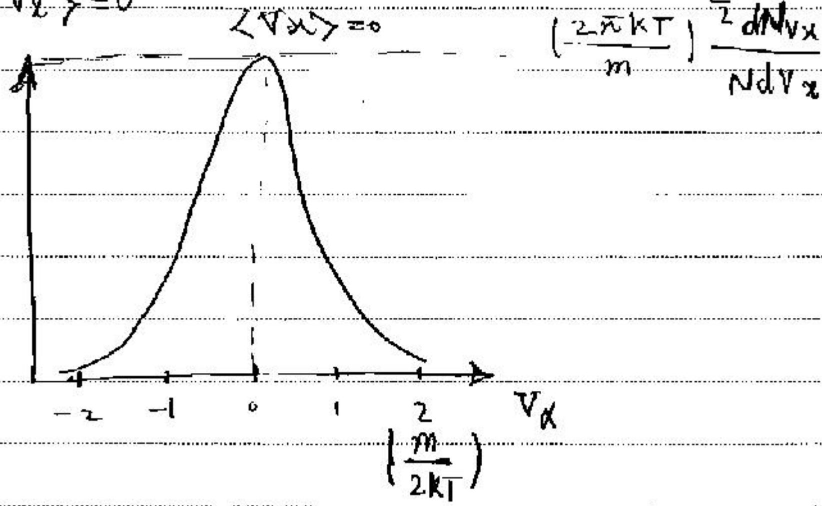
$$\frac{dN_{v_x}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right) dv_y dv_z\right] \right.$$

dv_x

$$\frac{dN_x}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-m}{2kT} v_x^2\right) dv_x$$

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v_x \, dv_x}{N}$$

$$\langle v_x \rangle = 0$$



$$\frac{d}{dv}\left(\frac{dN_v}{N dv}\right) = 0$$

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\left(2 - \frac{mv^2}{kT}\right) = 0$$

$$V_{mp} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} \frac{v \, dN_v}{N} = \int_0^{\infty} v \left(\frac{dN_v}{N dv}\right) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle v \rangle = 1.128\ v_{mp}$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \left(\frac{dN_v}{N dv} \right) dv = \frac{3kT}{m}$$

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \bar{R} T$$

۷/۲۴

* جلسه یازدهم :

مثال : توزیع سرعت را رسم کنید :

He $\quad T = 0°C$

$\quad T = 200°C$

$$He = (1.66 \times 10^{-27})(4.0031) = 6.6450 \times 10^{-27}$$

$$T = 273.15$$

$$v_{mp} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = 106\cancel{4}\ \frac{m}{s}$$

$$\langle v \rangle = 1.128\ v_{mp} = 1201$$

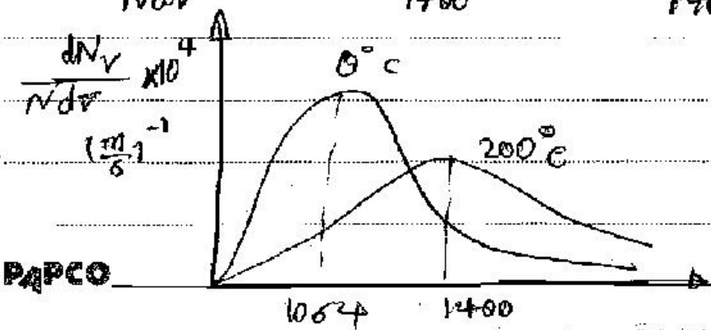
$$\frac{dN_v}{N dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}\ v_{mp}} \left(\frac{v}{v_{mp}} \right)^2 \exp\left(\frac{v}{v_{mp}} \right)^2$$

$$\frac{dN_v}{N dv} = 0.00212 \left(\frac{v}{1064} \right)^2 \exp\left(-\frac{v}{1064} \right)^2$$

$$T = 473.15\ K$$

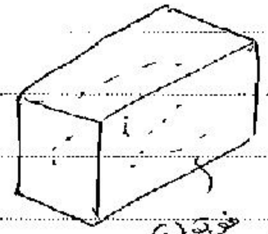
$$v_{mp} = 1400\ \frac{m}{s}$$

$$\frac{dN_v}{N dv} = 0.00161 \left(\frac{v}{1400} \right)^2 \exp - \left(\frac{v}{1400} \right)^2$$



$N_j \ll g_j \longrightarrow e^{\alpha} \gg 1$

ideal gass ⟶ Corrected B



photon ⟶ $\theta^{\alpha} \simeq 1$

یعنی دیوار ← B.C.

نمی شه استفاده کنیم . gass فوتون ⟶ تعدادشون ثابت نیست

نمی کنن

بر سری حالتی ۲ داده

که باید ← بوز - انیشتین رو اصلاح کنیم .

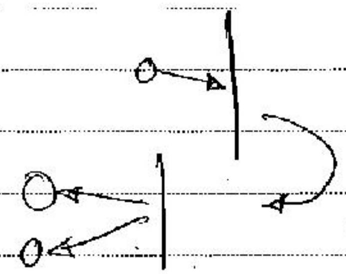
$$W = \prod_j \frac{(g_j+N_j)!}{g_j!\,N_j!}$$

کل راه رو باید دوباره حل بریم .

$U = \sum_j N_j \varepsilon_j \xrightarrow{\text{حل انرژی با ثابت باشه}}$

emition ⟶ در اینجا تعداد ذرات عوض میشه

ثابت نباشه .



$$\ln w = \sum_j \left[(g_j+N_j)\ln(g_j+N_j) - g_j \ln g_j - N_j \ln N_j \right]$$

$$\ln N! = N\ln N - N$$

$$d\ln w = 0 \Longrightarrow \sum_j \ln\left(\frac{g_j+N_j}{N_j}\right) dN_j = 0$$

(قید) $dU = \sum \varepsilon_j dN_j = 0$ (دیوار ثابت است حجم ظرف ثابت است .)

① ترازهای انرژی وابسته به ابعاد ظرف است .

② براساس ضرایب نامعین لاگرانژ :

$$\sum_j \left[-\ln\left(\frac{g_j+N_j}{N_j}\right) + \beta \varepsilon_j \right] dN_j = 0$$

$(N-1)$ ← مستقل اند ← پس باید ضرایب مساوی صفر باشند .

PAPCO

Subject:

Year. Month. Date. ( )

$$N_j = \frac{g_j}{e^{\beta \varepsilon_j} - 1} \qquad \beta = \frac{1}{kT} \quad و \quad \varepsilon_j \,,\, g_j$$

ترازهای انرژی

دیجنرسی این ترازها ← که باید حساب کنیم

$$N_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\varepsilon_j}{kT}} - 1}$$

ذرات نور ← تئوری موجی / تئوری ذره‌ای

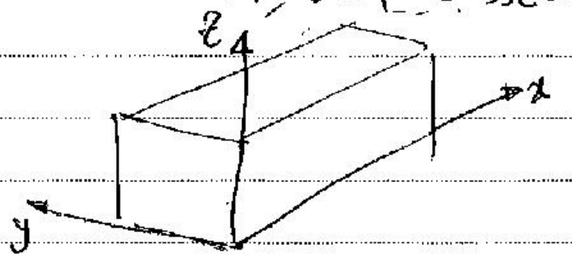
$\varepsilon = h\nu$ ← رابطه پلانک

← فرکانس تابش موج فرض

معنی دیجنرسی اینجا: می‌گه در یک باند فرکانسی تعداد موقعیت‌هایی که در این باند فرکانسی می‌تونه وجود داشته باشه.

← دنبال بدست آوردنش هم هستیم.

برای ذرات داخل باکس اگر معادله موج رو بنویسیم و حل کنیم:

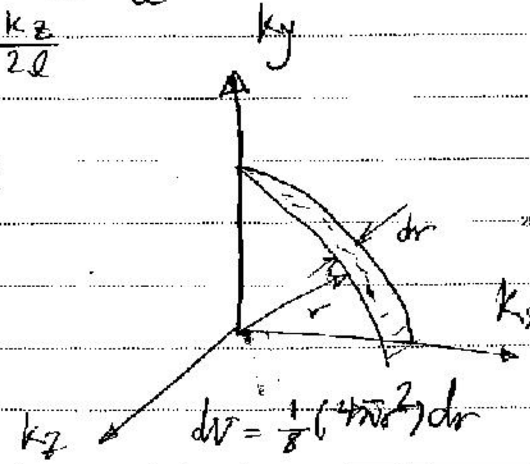


$$\psi_{k_x, k_y, k_z}(x, y, z) = C \sin\left(k_x \pi \frac{x}{l}\right) \sin\left(k_y \pi \frac{y}{l}\right) \sin\left(k_z \pi \frac{z}{l}\right)$$

$$\omega_x = \frac{k_x}{2l} \,,\quad \omega_y = \frac{k_y}{2l} \,,\quad \omega_z = \frac{k_z}{2l}$$

$$\omega = \frac{1}{\lambda} = (\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2) = \frac{n}{2l}$$

$$n = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{\frac{1}{2}}$$



$$dV = \frac{1}{8}(4\pi r^2)\,dr$$

Subject:
Year. Month. Date.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{cr}{2l}$$

با جایگذاری داریم

$$\Longrightarrow \quad d\nu = \frac{1}{8}\,(4\pi)\left(\frac{2l\nu}{c}\right)^2\left(\frac{2l}{c}\right) d\nu$$

در هر فضا دو مود داریم (پولاریزاسیون) (حالا باید این رو با انطباق بدیم با دیجنرسی)

$$\Longrightarrow = \frac{4\pi V}{c^3}\,\nu^2 d\nu$$

این موقعیت در دو جهت‌های ممکن برقرار هم
ایجاد می‌شود پس 2 برابر می‌کنم .

$$g_\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\,\nu^2 d\nu$$

حالا دنبال تراز‌های انرژی محدود در یک حد کلاسیکی باشیم .

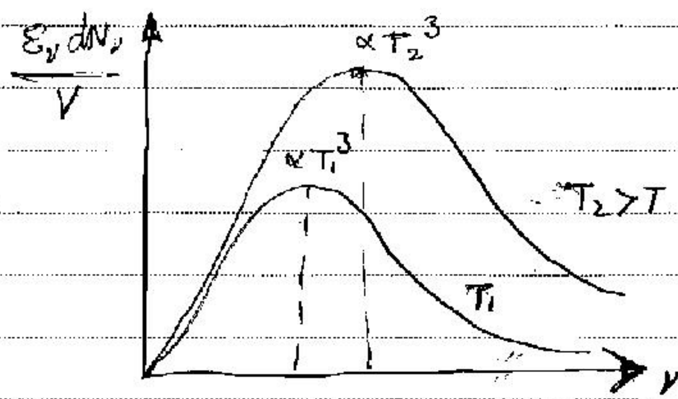
$$\varepsilon_\nu = h\nu = \frac{hcr}{2l} = \frac{hc}{2V^{\frac{1}{3}}}\,(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

اگر تراز انرژی و دیجنرسی رو در N_j جایگذاری کنیم، به توزیع تابع دارای ... خواهیم رسید.

$$dN_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \times \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\, d\nu$$

$$\frac{\varepsilon_\nu\, dN_\varepsilon}{V} = \frac{8\pi h}{c^3} \times \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\, d\nu$$

دانسیته انرژی



low frequenci

$$\frac{h\nu}{kT} \ll 1 \;\Big\downarrow$$

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \approx \frac{h\nu}{kT}$$