

The Second Law

10/9/2019
Thermal

⊕ Heat flows from hot to cold : high Probability

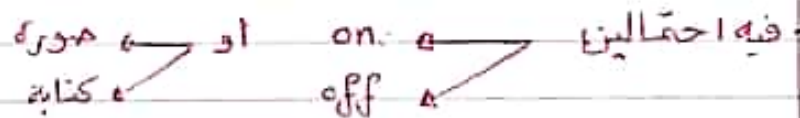
⊖ Heat flows from cold to hot : Very low probability

لو حطينا كاسه في ماء الطاولة وعشنا 10^{30} بليون سنة ممكن نشغل الحرارة بالعكس وكامه المي يتجمد لحالها مع الطاولة بدون ما نطبخها في الفريزر.



⊕ Two-State System

نموذج بسيط للاحتمالات ببيكله Toy System "مثالي"



لو كان عناشيكل (علاه معدني) يكون احتمالاته



بدينا ناخذ ٣ مشواكل
(مش سرفه طبعاً راح ماخدم بي استخاري)

Be Happy
SaRa
physics

1	2	3	
H	H	H	Microstate & Macrostate.
H	H	T	} one Macrostate
H	T	H	
T	H	H	
H	T	T	} one Macrostate
T	H	T	
T	T	H	} Microstate
T	T	T	} one Micro & one Macro State.

Microstate : جرمنا فيها لترتيب يعني سدي الأولى صورت والناية كتابة والثالثة صورت
 Macrostate : مناهم الترتيب (سدي واحد فيهم كتابة و 2 صورت و مناهم كيف ترتيبوا حالهم)

of Microstates = 8 = 2³

of MacroStates = 0, 1, 2, 3
 4 states

⊗ Multiplicity

كم شكل لل Macrostate ؟
 كل شكل في الكورس مراح يكون كيف بحسب multiplicity

Ω : multiplicity

⊗ Multiplicity of the Macrostate (2H, 1T) = 3

Ω بَعْدِي الاحتمالية (Probability)

⊗ Probability of n head = $\frac{\Omega(n)}{\Omega(\text{all})}$

$P(1H) = \frac{3}{8}$

,

$P(3) = \frac{1}{8}$

1 Microstate
عند 1 رأس و 2 عكس

عكس

for 100 coins

of Microstates = 2^{100}

of Microstates = 101

Multiplicity $\Rightarrow \Omega(0H) = 1$

$\Omega(1H) = 100$

بجانب كل مرة مقابل
تحتها من الشواقل
H و الباقي T

$\Omega(2H) = \frac{100 \times 99}{2}$

Binomial distribution
بدون توزيع

$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n}$

N : total No. of coins
n : # heads

- آخر معادلة لأي Two-State System و ما ياترورا بعض

ب. (Ideal gas) ستخدم نزي مبدأ الشواقل إنه ولا شكل دخله بالتاني
(مستقل)

⊗ physical Two-State system (electron spin $\uparrow \downarrow$)

Exp) Pb 2.2

20 coins

[a] How many possible (Microstates) outcomes ?

$$2^{20}$$

[b] What's the probability of getting this sequence
(H T H H T T)

$$P = \frac{1}{2^{20}}$$

[c] What's the probability of getting 12 H & 8 T
(in any order).

$$\frac{\binom{20}{12}}{2^{20}} = \frac{20!}{12!(8!)2^{20}}$$

② Two-State paramagnet

"Up" & "down"

• Each dipole has two values \mp

• N_{\uparrow} : # of up dipoles

N_{\downarrow} : # of down dipoles

$N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ (Total # of Dipoles)

• $\Omega(N_{\uparrow}) = \binom{N}{N_{\uparrow}} = \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!}$

• $U = \mp \mu B$

لو كان مغناطيس في مجال مغناطيسي خارجي يراخ يكون معه طاقة مقدارها $-\mu B$ وهي أقل طاقة ممكنة يحصل عليها μ يكون بنفس اتجاه B

ويراخ يكون معه طاقة $+\mu B$ μ يكون عكس B



$U = +\mu B$



(lowest energy)

الاتجاه الأكبر لأن يعطينا equilibrium state.



The Einstein Model of a Solid

The Model is # of Systems ; each system can store any Number of equal energy units.

تكون في وحدات طاقة متساوية (كمات) quanta

- Harmonic Oscillator has " hf " as an energy unit.
- Each oscillator can have any Number of these units.

$$U = n hf$$

Simple Example

we have 3 oscillators & 3 units of energy

يمكن هي الطاقة تتوزع كالتالي

# 1	# 2	# 3	
0	0	0	} → النظام ما أخذ ولا unit
1	0	0	
0	1	0	} → النظام أخذ unit واحد
0	0	1	
2	0	0	} → النظام أخذ 2 units وهي يمكن تتوزع
0	2	0	
0	0	2	
1	1	0	
1	0	1	} →
0	1	1	

راج أنكم احتمالات لا يا حد

3 units في الصفحة ذرا لأنه ضيق وسج

# 1	# 2	# 3
3	0	0
0	3	0
0	0	3
2	1	0
2	0	1
1	2	0
1	0	2
0	1	2
0	2	1
0	1	1

النظام أخذ 3 units
ووزعهم معشر أشكال

$$\Omega(3) = 10$$

$$\Omega(N, q) = \binom{q+N-1}{q}$$

oscillators
total No. of energy units

$$\Omega(N, q) = \frac{(q+N-1)!}{q!(N-1)!}$$

Exp)

$$N=3, q=3$$

$$\Omega(3, 3) = \frac{(3+3-1)!}{3!(2!)} = \frac{5!}{12} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2}{12} = 10$$

⊗ Interacting Systems

- We have Two Einstein Solids A & B
- They are coupled & Can exchange Energy
- Start with a small system : $N_A = N_B = 3$

$q_{tot} = q_A + q_B = 6$

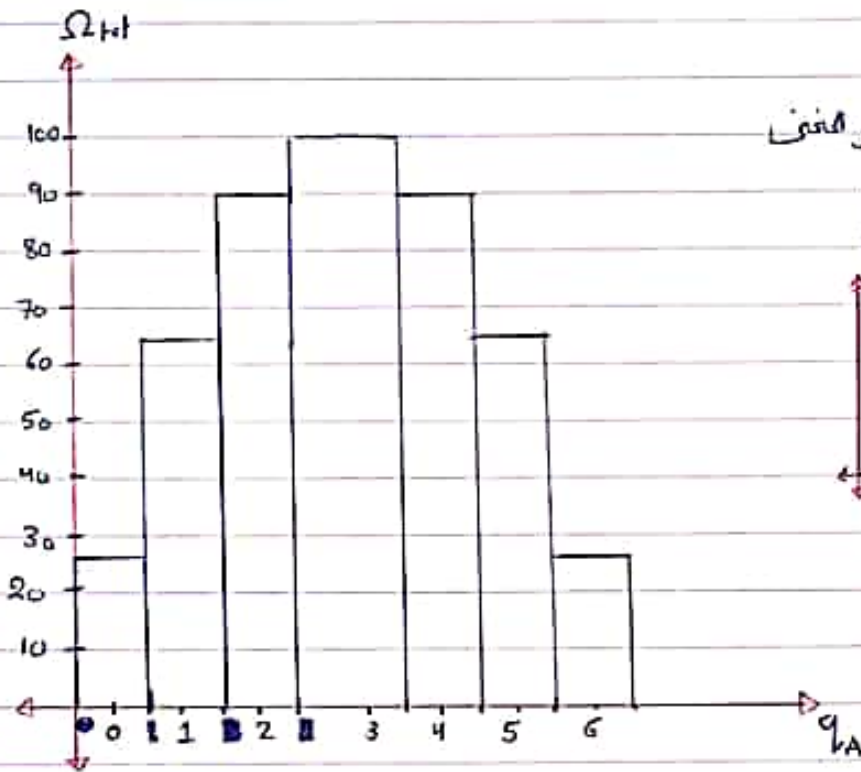
3 harmonic oscillators : A ← في عنا نظامين
3 harmonic oscillator : B ←

تقدروا تبادلوها وحدات الطاقة بينهم والتي عددها الكلي 6

بما نشوف احتمالية الامتثال المختلفة لتوزيعات الطاقة بينهم اللي ابراح فكتبرها في الجدول التالي

	q_A	Ω_A	q_B	Ω_B	$\Omega_{tot} \rightarrow \Omega_A \times \Omega_B$	
عنا ازيد انبي ←	0	1	6	28	28	ملاحظات
	1	3	5	21	63	$\Omega_A = \frac{(N + q_A - 1)!}{q_A! (N-1)!}$ ⊗
	2	6	4	15	90	وحدات الطاقة ارقام صحيحة فتي اضافة وارباع ⊗
	3	10	3	10	100	
	4	15	2	6	90	هاد النظام ممكن يعبر عنا ذرة اليها 3 degrees of freedom في x, y, z ⊗
	5	21	1	3	63	
	6	28	0	1	28	

$\Omega(6) = \frac{(3+6-1)!}{6!(3-1)!} = \frac{8!}{6!(2)!} = \frac{8 \times 7 \times 6!}{6! (2)!} = 28$



② لما تكبر هاي الأرقام بجسر المعنى
نسبه Dirac Delta
function:



⊗ Fundamental Assumption of Statistical Mechanics.

"In an Isolated System in Thermal Equilibrium;
all accessible microstates are equally probable"

- All Microstates are equally probable
- Macrostates with Larger Number of Microstates is More probable.

بمعنى لما يكون عند 3 علامات معدنيه وبدي ترتيب معين مثلاً H T H راج
تكون احتمالها بمعنى لو بدي ترتيب H H H بس لو حكت بدي
(2H و 1T) وعناهم الترتيب ← هاد ال (Macrostate) له احتمال أكبر من
لو حكت بدي 3H لأنه ال 3H بس المهم شكل واحد أما

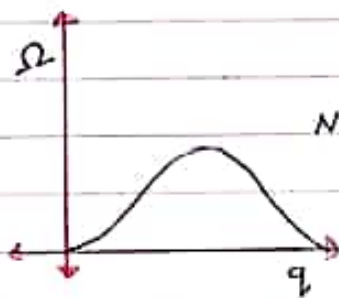
H H T ممكن يكون
H T H
T H H

Exp) for $N_A = 300$
 $N_B = 200$

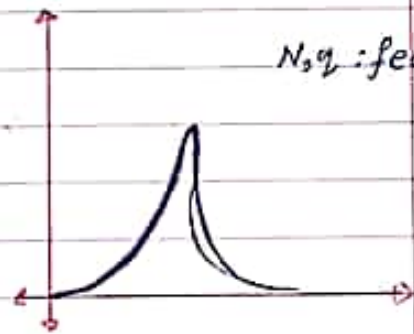
$q_{tot} = 100$ units

② 2nd Law of Thermodynamics is All about Probabilities.
 (Law of increase of Multiplicity)

③ Large Systems



N, q : few hundreds.



N, q : few thousands

كلما كبر العدد، يصبح في أفضلية أوضح حالة معينة مقارنة مع الحالات الأخرى.

Remark) Very Large Numbers : 10^{23}

Large Numbers : 10^{23}

Small Numbers : 205

كل ما كان العدد أكبر، يصبح الأنتي الذي يعرفه عن Equilibrium أكثر.

⊗ Stirling's Approximation

$$N! = N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$$

Accurate for $N \gg 1$

كلما كبر N يحسب التقريب أدق

وأسهل طريقة التعامل مع الأرقام الكبيرة (ناخذ اللوغاريتم)

$$\ln N! = \ln N^N + \ln e^{-N} + \ln \sqrt{2\pi N}$$

$$= N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi N$$

negligible

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

Exp) To find the entropy of a system we need to find $\ln \Omega$.
The Multiplicity of Einstein Solid was.

$$\Omega(N, q) = \frac{(q+N-1)!}{q! (N-1)!} \approx \frac{(q+N)!}{q! N!} \quad \text{for large } N$$

$$\ln \Omega = \ln (q+N)! - \ln q! - \ln N!$$

$$= (q+N) \ln (q+N) - (q+N) - [q \ln q - q] - [N \ln N - N]$$

$$= (q+N) \ln (q+N) - q - N + q + N - q \ln q - N \ln N$$

$$\ln \Omega(N, q) = (q+N) \ln(q+N) - q \ln q - N \ln N$$

Let $q \gg N$: This is called the "high Temperature" limit
 الطاقة أكبر
 معا عدد
 (oscillates) ال

$$\ln \Omega = (q+N) \ln q \left(1 + \frac{N}{q}\right) - q \ln q - N \ln N$$

$$= (q+N) \ln q + (q+N) \ln \left(1 + \frac{N}{q}\right) - q \ln q - N \ln N$$

$$\ln(1 + \epsilon) = \epsilon$$

$$= (q+N - q) \ln q + (q+N) \left[\frac{N}{q}\right] - N \ln N$$

$$= N \ln q + N + \frac{N^2}{q} - N \ln N$$

Negligible

$$\Omega = e^{(\ln q^N + N - \ln N^N)} = e^{\ln q^N} e^N e^{+\ln N^{-N}}$$

$$= q^N e^N N^{-N}$$

$$= \left(\frac{eq}{N}\right)^N \quad ; \quad q \gg N$$

Pb 2.17) Derive a formula for the Multiplicity of an Einstein Solid in the "Low-Temperature" limit $q \ll N$

$$\Omega(N, q) = \binom{q+N-1}{q} = \frac{(q+N-1)!}{q!(N-1)!} \approx \frac{(q+N)!}{q!N!}$$

$$\ln \Omega(N, q) = \ln(q+N)! - \ln q! - \ln N!$$

$$= (q+N) \ln(q+N) - (q+N) - [q \ln q - q] - [N \ln N - N]$$

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

$$= (q+N) \left[\ln N + \frac{q}{N} \right] - q \ln q - N \ln N$$

$$= (q+N) \ln N - N \ln N - q \ln q + (q+N) \frac{q}{N}$$

$$= q \ln N - q \ln q + \underbrace{\frac{q^2}{N} + q}_{\text{negligible } \ll 1}$$

$$\Omega = e^{q \ln N} e^{-q \ln q} e^q = \left(\frac{N e}{q} \right)^q$$

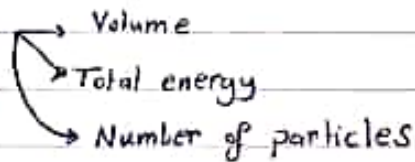
⊗ Sharpness of the Multiplicity function

⇒ Two large interacting Einstein Solids

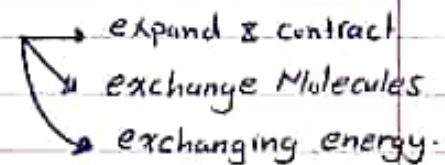


⊗ The Ideal Gas

An Ideal gas is more complicated than an Einstein Solid, because its Multiplicity depends on



When two gases interact, they can often



The Multiplicity function is very sharply peaked around a relatively small subset of Macrostates.

⊗ Multiplicity of a Monoatomic Ideal Gas

⇒ No coupling or interaction among particles

⇒ He atom has 3-degrees of freedom (الطريفة التي مقدر الجسم يوزن) كقارة

• One Atom with energy U in volume V

• We propose $\Omega \propto V$

• We propose $\Omega \propto V_p$ [each point in V_p corresponds to a momentum vector for the particle]

$$K \cdot \text{Energy} = \frac{p^2}{2m}$$

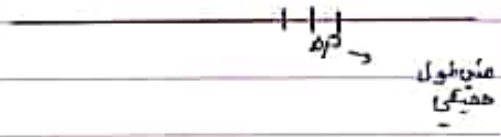
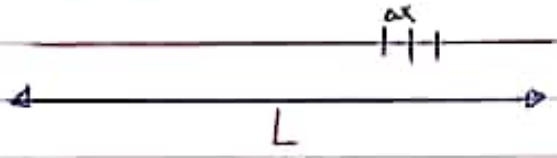
$$\Rightarrow 2mU \xi = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

$$P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = 2mU$$

⇒ Accessible States in Momentum Space describe a sphere surface of Radius $\sqrt{2mU}$

$$\Omega \propto V V_p \quad (\text{Smallest States})$$

بما يعرفه وأما بعد dimension



Δx, Δp
سرويات
مع بعض
ما يقدر
أقصى عدد
عزلة عن
التاريخ

$$\Delta x \Delta p \approx h$$

1D : a single state $V V_p = h$

2D → h^2

3D → h^3

$$\Delta x \Delta y \Delta p_x \Delta p_y \approx h^2$$

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \approx h^3$$

$$\frac{L L_p}{h} ; \frac{A A_p}{h^2}$$

of States in 1D = $\frac{L L_p}{h}$

of States in 3D = $\frac{V V_p}{h^3}$

- What happens if we have 2 particles?

$$\Omega_{tot} = \Omega_1 \Omega_2 = \left(\frac{V V_P}{h^3} \right) \left(\frac{V V_P}{h^3} \right)$$

$$= \frac{V^2 V_P^2}{h^6}$$

$$U = \frac{1}{2m} \left[P_{x_1}^2 + P_{y_1}^2 + P_{z_1}^2 + P_{x_2}^2 + P_{y_2}^2 + P_{z_2}^2 \right]$$

This Equation defines the surface of a 6-Dimensional "Hyper-Sphere"

Surface Area of Hyper Sphere:

$$\frac{2\pi^{d/2}}{(d/2 - 1)!} r^{d-1}$$

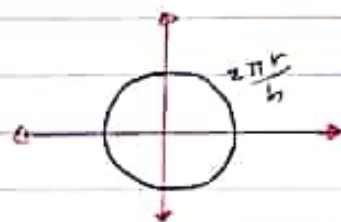
d: dimension
r: radius $\sqrt{2mU}$

3D \Rightarrow $d=3$

$$\frac{2\pi^{3/2}}{(3/2 - 1)!} r^2 = \frac{2\pi^{3/2}}{1/2!} r^2 = 4\pi r^2$$

2D \Rightarrow $d=2$

$$\frac{2\pi^1}{(2 - 1)!} r^1 = 2\pi r$$



$$U = \frac{1}{2} (P_{x_1}^2 + P_{y_1}^2)$$

for $d = 3N$

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{(\frac{3N}{2}-1)!} (\sqrt{2mU})^{3N-1}$$

$$V_p = \frac{2\pi^{\frac{d}{2}}}{(\frac{d}{2}-1)!} r^{d-1}$$

$$\Omega_N = f(N) V^N U^{\frac{3N}{2}}$$

⊗ Interacting Ideal Gas

⇒ We have Two Ideal Gases ; Each has N molecules ; Same Material
 ١١١ من نفس المادة بتفرقت

N_A	N_B
U_A	U_B
V_A	V_B

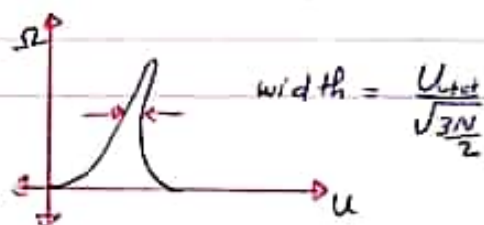
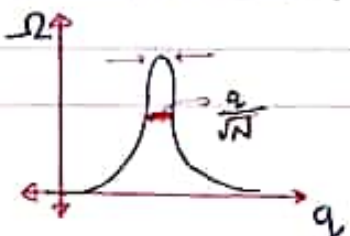
⊗ Thermal Coupling

$$\Omega_{tot} = f(N) V_A^N U_A^{\frac{3N}{2}} f(N) V_B^N U_B^{\frac{3N}{2}}$$

تتغير N و V ونغير المادة

⊗ Compare to $\Omega = (\frac{e}{N})^{2N} (q_A q_B)^N$ for Two Einstein Solid

⇒ Concentrate on $(q_A q_B)^N$ & $(U_A U_B)^{\frac{3N}{2}}$



ملاحظة ان ال width = $\frac{U_{tot}}{\sqrt{3N}}$ صغير ويقتر بان الصفر

• What does it Mean ?

If N is large, Peak width = 0, So only a very small fraction of Macrostates can occur with a Realistic chance.

24/4/2019
 البرة الماخبة مرسا لما يكون تفاعل تبادل الطاقة للغاز المتساوي
 الكسب بلش ال Volume متغير Thermal

N	N
V	V
U_A	U_B

Allows energy flow only

$$\Omega = f(N) V^N U^{3N/2}$$

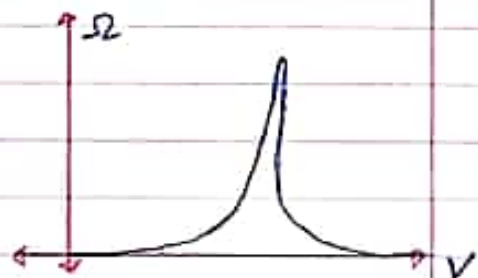
Thermal Interaction

⊗ What happens if the two systems can exchange Volume ?

$$\text{The width of peak} = \frac{V}{\sqrt{N}}$$

مكان ما فيه
 $\frac{3N}{2}$
 ال متغير N
 ال توري V

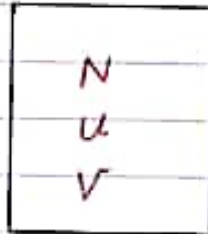
For Statistical Systems (Large N), one State (Macro) has a very Large probability



③ $f(N)$ يجب أن تكون V و u ! لأنه معقد

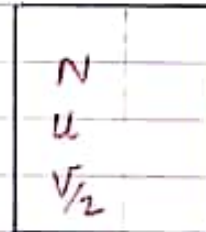
مراج تأخذ تطبيقات بسيطة توخرج علاقة Ω بـ (2^{nd}) (سواء 2^{nd})

Exp)



State 1

(الجزيئات موزعة على كل الحجم)



State 2

(الجزيئات تتركز على $V/2$ فقط الحجم)

بينا حسب تساوي احتمالية الجزيئات، تنحصر في $\frac{V}{2}$ بشكل تلقائي

$$\Omega_1 = f(N) V^N u^{3N/2}$$

$$\Omega_2 = f(N) \left(\frac{V}{2}\right)^N u^{3N/2}$$

$\Rightarrow N = 100$ atoms

حالياً تأخذ Small system

Probability 2^{-100} (احتمالية حصولها بالنسبة (equilibrium state))

④ State 2 is highly Unlikely.

كل الشغل الذي استغلناه Multiplicity هذا يعني اني عالفر يا

⊕ Entropy

⊕ Systems rearranged to be at maximum Ω

⊕ 2nd Law of Thermodynamics :

"Multiplicity Tends to increase"

⊕ Entropy = $S = k \ln \Omega$

↓
Boltzmann
constant (J/K)

اللي بتصوره
 Ω بتصور
S

⊕ Entropy : Logarithm of Number of Ways of arranging things in the System.

Exp) Large Einstein Solid ($q \gg N$)

$$\Omega = \left(\frac{eq}{N}\right)^N$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left(\frac{eq}{N}\right)^N = kN [\ln e + \ln q - \ln N]$$

⊕ Entropy of An Ideal Gas

$$\Omega = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2m\epsilon})^{3N}$$

$$S = kN \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{e 4\pi m \epsilon}{3N h^2} \right]^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

Sackur
- Tetrode
Law

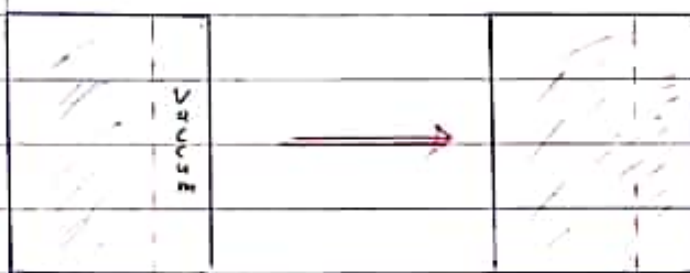
Case 1) Change Volume from V_i to V_f while keeping U, N fixed

$$S_i = Nk \ln V_i + \text{const}$$

$$S_f = Nk \ln V_f + \text{const}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = Nk \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Case 2) Free expansion ; $\Delta U = \overset{Q=0}{Q} + \underset{W=0}{W}$



The energy content of the gas does not change during free expansion

$$\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta S = Nk \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0$$

$Q=0$: No heat came in or went out.

$W=0$: No work done by or on.

⊗ Entropy of Mixing

Case 1: Two Different Monoatomic Ideal Gases; A & B,
Same energy U , Same N , Same V .

N	N_0
V	V
U	U
A	B

remove barrier

$$\Rightarrow \Delta S_A = N k \ln \left(\frac{2V}{V} \right) = N k \ln 2$$

$$\Rightarrow \Delta S_B = N k \ln \left(\frac{2V}{V} \right) = N k \ln 2$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = 2 N k \ln 2$$

Case 2: Start with 1 Mole of Helium in V . Add 1 Mole of Argon with same energy U .

$$S_{\text{He}} = N k \left(\ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3 N h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right)$$

$$S_{\text{Ar}} \approx S_{\text{He}}$$

$\Rightarrow S$ approximately doubles (Ignoring m difference)

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{He}} + S_{\text{Ar}} = 2 N k \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{4\pi m U}{3 N h^2} \right]^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

Now, instead of Argon, let's Add Another mole of Helium (Same N & Same U).

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{He}} + S_{\text{Ar}}$$

$$= 2Nk \left[\ln \left(\frac{V}{2N} \left[\frac{4\pi m U}{3h^2} \right]^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

$$= 2Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{4\pi m U}{3h^2} \right]^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \right) \right]$$

$$= 2Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{4\pi m U}{3h^2} \right]^{3/2} \right) + \ln \left(\frac{1}{2} \right) \right]$$

$$= 2Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{4\pi m U}{3h^2} \right]^{3/2} \right) \right] - 2Nk \ln 2$$

Difference between He-Ar is $2Nk \ln 2$
 & He-He entropy of mixing

This difference is due to $\frac{1}{N!}$ indistinguishability term

He-He
 He-Ar

© Reversible & Irreversible Processes

Irreversible processes create New Entropy.

⊗ Interactions & Implications

Thermal
26/9/2019

II Temperature

مدى كذا نحن نواجهه في التوازن
Einstein Solids

Two-Einstein Solids A & B

$$N_A = 300 \quad \text{و} \quad N_B = 200 \quad \text{و} \quad q_{tot} = 100 \text{ units}$$

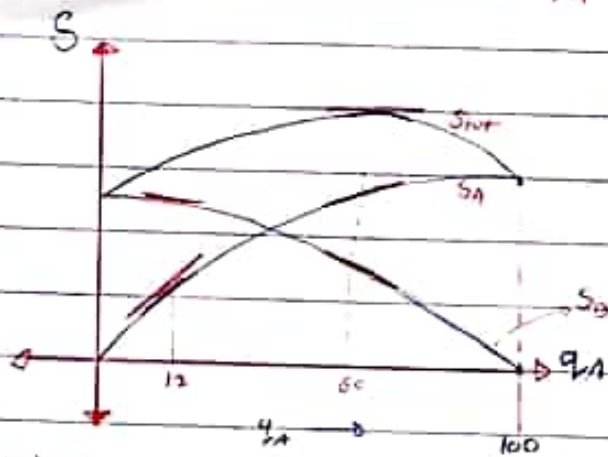
خيلنا نشوفنا كيف ممكن تتوزع الـ (100) وحدات الطاقة في A و B
← راج نعمل جدول بس عشان نكتب كل القيم بس كم قيمة بفرجونا كيف النظام
بتصرف

q_A	Ω_A	S_A/k	q_B	Ω_B	S_B/k	Ω_{tot}	S_{tot}/k
0	1	0	100	2.8×10^{31}	187.5	2.8×10^{31}	187.5
2	45150	10.7	98	3.1×10^{30}	185.3	1.4×10^{25}	196.0
⋮							
59	2.2×10^{68}	157.4	41	3.1×10^{46}	107.0	6.8×10^{14}	264.4
60	1.3×10^{69}	159.1	40	5.3×10^{45}	105.5	6.9×10^{14}	264.4
61	7.7×10^{69}	160.9				6.8×10^{14}	264.4
⋮							
100	1.7×10^{96}	221.6	0	1	0	1.7×10^{96}	221.6

↓ ترتيب

نوع حارة
الـ Max

لنوضحنا نرم القيم بالقبول (S vs q_A)



S_{tot} هو كل لفة وبيع منزل

عند $q_A = 60$ تكون الإنتروبي عند قيمها المظروم ويكون المماس عند حادي النقطة أفقياً والمماسان لكل من S_A و S_B متوازيين في القدار

عند $q_A = 12$ (بعداً عن نقطة الإنفراج يكون S_A أكثر اختصاراً يميل إلى اكتساب الطاقة بشكل طبيعي) ونقول أن درجة حرارة A أعلى من درجة حرارة B

S : reaches a Maximum Value

$$\frac{\partial S_{tot}}{\partial q_A} = 0$$

عند درجة حرارة

لنا يكتبها بدلالة q_A من q

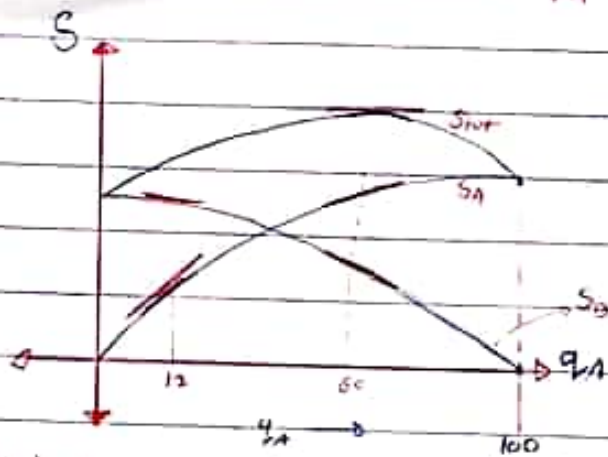
$$\frac{\partial S_{tot}}{\partial U_A} = 0 \text{ at equilibrium}$$

$$\frac{\partial (S_A + S_B)}{\partial U_A} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} + \frac{\partial S_B}{\partial U_A} = 0$$

But $\partial U_A = -\partial U_B$

(إذا واحد زخمها طاقتة) الثاني تكبرها

لنوضحنا ترميم القيم بالقبول (S vs q_A)



S_{tot} هو كل لفة وبيع منزل

عند $q_A = 60$ تكون الإنتروبي عند قيمها المظروم ويكون المماس عند حاجي النقطة (مفترقا) والمماسان لكل من S_A و S_B متساويين في القدار

عند $q_A = 12$ (بعداً عن نقطة الإنفراج) يكون S_A أكثر اختصاراً ويميل إلى اكتساب الطاقة بشكل طبيعي (ونقول أن درجة حرارة A أعلى من درجة حرارة B)

S : reaches a Maximum Value

$$\frac{\partial S_{tot}}{\partial q_A} = 0$$

عند درجة حرارة الطاقة

لنا يكتبها بدلالة q_A من q

$$\frac{\partial S_{tot}}{\partial U_A} = 0 \text{ at equilibrium}$$

$$\frac{\partial (S_A + S_B)}{\partial U_A} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} + \frac{\partial S_B}{\partial U_A} = 0$$

$$\text{But } \partial U_A = -\partial U_B$$

(إذا واحد زخمها طاقتها) الثاني تكبرها

$$\frac{\partial S_A}{\partial \mu_A} = \frac{\partial S_B}{\partial \mu_B}$$

What is equal in Reality?

Temperature.

⊗ $\frac{1}{T} \frac{\partial S}{\partial \mu}$ is large ; this is favorable

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{N,V}$$

الـ (state) يكون كبير
يعني اكم قائد باحد طاقتة
واصلا يعرف انه الأبرد
هو الذي باحد عشان
هيك $\frac{\partial S}{\partial \mu}$ متناسبا
مع $\frac{1}{T}$ عشان مع T

⊗ "Real" World Examples

□ Large Einstein Solid ; $q \gg N$

$$\textcircled{\otimes} S = k \ln \Omega = k \ln \left(\frac{e q}{N} \right)^N$$

$$= Nk \ln q + Nk - Nk \ln N$$

let total energy $U = q \epsilon$

$$\textcircled{\otimes} S = Nk \ln \left(\frac{U}{\epsilon} \right) + Nk - Nk \ln N$$

$$= Nk \ln U - Nk \ln \epsilon - Nk \ln N + Nk$$

$$\textcircled{\otimes} S = Nk \ln U - Nk (\ln \epsilon N) + Nk$$

$$\textcircled{\otimes} T = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}^{-1} = \left(\frac{Nk}{U} \right)^{-1} = \frac{U}{Nk} \quad \text{و}$$

$$\boxed{U = NkT} \\ = \frac{1}{2} NkT$$

عشان في 2 degrees of freedom
كل وحدة مقدر (حرفه)
بها $\frac{1}{2} NkT$

2 Ideal Gas

$$S = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{2\pi m U}{3Nk^2} \right]^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

$$S = Nk \ln V + Nk \ln U^{3/2} + f(N)$$

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}^{-1}$$

$$T = \left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{Nk}{U} \right)^{-1} \Rightarrow \frac{3}{2} kNT = U$$

3-degrees
of freedom
كل وحدة جزيء
في $\frac{1}{2} NkT$

Entropy & Heat

Predicting heat capacities

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}$$

To find C_V , follow these steps:

- 1] find $\Omega(U, V, N)$
- 2] find S from Ω
- 3] find T from S (By using $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}$)
- 4] Find $U(T)$
- 5] find $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$

أصول تقسيم
الطاقة الحرارية
تحت المادة على
أنه حسب كم جزيء
في المادة

Measuring Entropy

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}$$

- ⊗ If we add heat Q at constant volume & no work, we get

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{Q}{T}$$

This can give us ΔS (the change in entropy).

- ⊕ If T is constant while Q is added, we can use $dS = \frac{Q}{T}$ when Q & dS are not infinitesimal.

$$Q = C_v \Delta T$$

- ⊕ If T changing, we can use $dS = C_v \frac{dT}{T}$

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} C_v \frac{dT}{T}$$

مثال: السعة الحرارية لـ (200) غم ماء تساوي $840 \frac{J}{K}$ فإذا سخّن الماء من 20 إلى 100°C فما ΔS تساوي

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{20+273}^{100+273} (840) \frac{dT}{T} = 840 \ln T \Big|_{293}^{373} \\ &= 840 \ln \left(\frac{373}{293} \right) = 200 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Paramagnetism

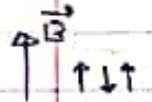
3/10/2019

Thermal

← System تعرف

Two-State Paramagnet

- N spin $\frac{1}{2}$ particles, constant magnetic field \vec{B} in $\pm z$ direction



ولا جدا حذاه في التاي

- No dipole Interactions

ممكن يكون مع B او عكسه (بسا احتمالات)

- Ideal paramagnet

- Energy for "up" dipole is $-\mu B$

Energy for "down" dipole is $+\mu B$

- Total Energy $\Rightarrow U = N_{\downarrow}(\mu B) - N_{\uparrow}(\mu B)$
 $= \mu B [N_{\downarrow} - N_{\uparrow}]$

$$N_{\text{tot}} = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$$

$$U = \mu B [N - 2N_{\uparrow}]$$

- Magnetization $M = \mu (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = \mu (2N_{\uparrow} - N)$

$$M = \frac{-U}{B}$$

$$\text{Total } M = \frac{\text{Total Energy}}{\text{Total } B \text{ Field}}$$

$$\Omega(N_{\uparrow}) = \binom{N}{N_{\uparrow}} = \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!}$$

بالترتيب
ديتا نزل
Entropy

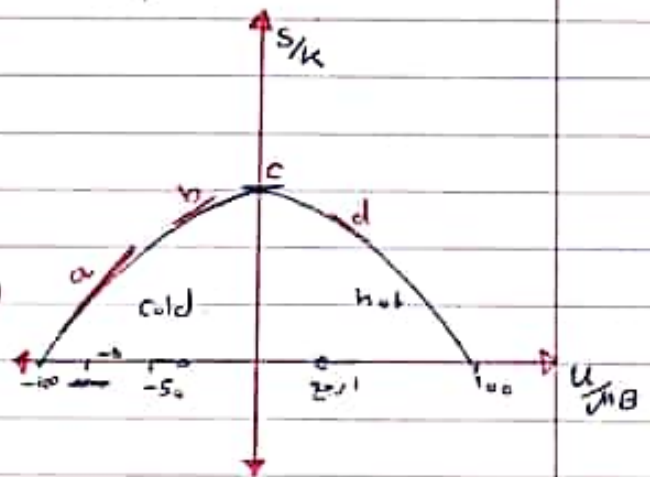
ندأ ج (Numerical) و N من عدد كبير عنان نعرف نزل حساباتي
Solution

System of 100 dipoles

	N_{\uparrow}	U_{\uparrow}/k_B	$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}}$	Ω	S/k	
مساوية نصف الـ 100 B	100	-100	1	1	0	<ul style="list-style-type: none"> $N_{\uparrow} = 100, N_{\downarrow} = 100$ $S = k \ln \Omega$ $\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} = \frac{100}{100} = 1$ (أكثر شيوعاً)
	52	-4	0.04	9.3×10^{28}	66.7	$\Omega \approx S \text{ value}$ $\frac{100}{100!} \approx 0.1$
	50	0	0	1×10^{24}	66.79	
	48	+4	-0.04	9.3×10^{28}	66.7	
	0	+100	-1	-1	0	

(a) Large positive slope

$\frac{\partial S}{\partial U} \rightarrow + \text{large}$
(favorable direction)
باتجاه الطاقة



(b) Medium Positive Slope

$\frac{\partial S}{\partial U} \rightarrow + \text{Medium}$

(c) Slope = 0 ($N_{\uparrow} = N_{\downarrow} = \frac{1}{2} N$)

لوجتورنا
بوجتورنا
(d) $\frac{\partial S}{\partial U} \rightarrow -$ (تجمع لورا)

Analytical Solution

من هنا خط لايفي
معادلات
تسمى وتسمى
بمعادلات

$$S = k \ln \Omega$$

$$S/k = \ln \Omega = \ln N! - \ln N_f! - \ln (N - N_f)!$$

Use Stirling's Approximation

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

$$S/k = N \ln N - N - N_f \ln N_f + N_f - (N - N_f) \ln (N - N_f) + (N - N_f)$$

$$= N \ln N - (N - N_f) - N_f \ln N_f - N \ln (N - N_f) + N_f \ln (N - N_f) + (N - N_f)$$

$$= N \ln N - N_f \ln N_f - N \ln (N - N_f) + N_f \ln (N - N_f)$$

$$S/k = N \ln N - N_f \ln N_f - (N - N_f) \ln (N - N_f)$$

Using $U = \sqrt{MB} (N - 2N_f)$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,B} = \frac{\partial S}{\partial N_f} \frac{\partial N_f}{\partial U} = \frac{-1}{2\sqrt{MB}} \frac{\partial S}{\partial N_f}$$

$$\frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial N_f} \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial N_f} = -\ln N_f - \frac{N_f}{N_f} - \left[-\ln (N - N_f) + (N - N_f) \left(\frac{-1}{N - N_f} \right) \right]$$

$$\frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial N_f} = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{N - N_f}{N_f} \right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{-k}{2\mu B} \ln\left(\frac{N-N_{\uparrow}}{N_{\uparrow}}\right) = \frac{k}{2\mu B} \ln\left(\frac{N_{\uparrow}}{N-N_{\uparrow}}\right)$$

لازم تدخل u في المعادلات

$$\Rightarrow u = \mu B [N - 2N_{\uparrow}]$$

$$N_{\uparrow} = \frac{1}{2} \left(N - \frac{u}{\mu B} \right)$$



$$\frac{1}{T} = \frac{k}{2\mu B} \ln\left(\frac{N - \frac{u}{\mu B}}{N + \frac{u}{\mu B}}\right)$$

$$\frac{2\mu B}{kT} = \ln\left(\frac{N - \frac{u}{\mu B}}{N + \frac{u}{\mu B}}\right) \Rightarrow u = -N\mu B \left(\frac{e^{\frac{2\mu B}{kT}} - 1}{e^{\frac{2\mu B}{kT}} + 1} \right)$$

$$u = -N\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{Tk}\right)$$

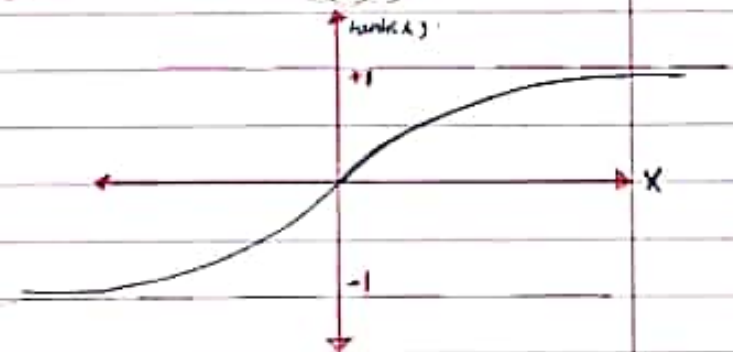
⊗ Magnetization = $M = \frac{-u}{B}$

$$M = +N\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{Tk}\right)$$

$$x = \frac{\mu B}{kT}$$

$$x \rightarrow \infty, T \rightarrow 0$$

$$x \rightarrow 0, T \rightarrow \infty$$



• What happens at x small?

$$\text{Heat Capacity } C_B = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, B} = \frac{Nk \left(\frac{\mu_B}{kT} \right)^2}{\cosh^2 \left(\frac{\mu_B}{kT} \right)}$$

At Room Temp

$$kT = \frac{1}{40} \text{ eV} \quad (T = 300 \text{ K})$$

let $B = 1 \text{ T}$

$$\mu_B = 5.8 \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{T}}$$

$$\mu_B B \ll kT$$

$$\frac{\mu_B B}{kT} \ll 1$$

$$M = N \mu_B \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right)$$

$$M \propto \frac{1}{T}$$

Curies Law

SaRa physics

⊕ Mechanical Equilibrium & Pressure

Thermal

- System A, B exchange energy & Volume

U_A	\longleftrightarrow	U_B
V_A	\longleftrightarrow	V_B
S_A		S_B

- Total Energy & Total Volume are constants

$$N_A = \text{const}$$

$$N_B = \text{const}$$

- Equilibrium occurs at $S_{\text{tot}} = \text{Max}$

$$\frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial U_A} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial V_A} = 0$$

- At equilibrium

Thermal equilibrium

$$\frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

$$; \quad T_A = T_B = T$$

At equilibrium, By using dimensional Analysis

$$\bullet \quad T \frac{\partial S_A}{\partial V_A} = T \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

$$\frac{\text{K} \left(\frac{\text{J}}{\text{K}} \right)}{\text{m}^3} = \frac{\text{J} \cdot \text{K}}{\text{m}^3} = \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{m}^3} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pascal (Pressure)}$$

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

Exp) The Multiplicity of an Ideal Gas.

$$\Omega = f(N) V^N U^{3N/2}$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln (f(N) V^N U^{3N/2})$$

$$= \underbrace{k \ln f(N)}_{\text{const.}} + k N \ln V + \underbrace{\frac{3}{2} k N \ln U}_{\text{const.}}$$

$$P = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{N, U} = T \left[\frac{k N}{V} \right]$$

$$PV = NkT$$

⊗ Thermodynamic Identity

Assume N is constant.

$$S(U, V) =$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$\underbrace{T dS}_{\text{heat}} = \underbrace{dU}_{\text{Internal energy}} + \underbrace{P dV}_{\text{Work.}}$$

energy
Total
(5.2.2020)
3.3.2020

Exp) $T dS = dU + P dV$

Constant Volume

$T dS = dU$ و $dV = 0$

$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}$

Constant Entropy

$dS = 0$ و $dU = -P dV$

$Q = 0$

التغير في الطاقة يكون على شكل شغل ← إذا بذل شغل يتقل طاقتة وإذا انهم عليه شغل يتزيد طاقتة

⊗ Diffusive Equilibrium & Chemical Potential

- Two systems can exchange energy & particles

U_A	U_B
N_A	N_B
S_A	S_B

- Total Energy & Total Number of particles are constants

$N_A + N_B = \text{Const}$

$U_A + U_B = \text{Const}$

• At Equilibrium

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial N_A}\right)_{U,V} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial N_B}\right)_{U,V}$$

$$-T \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_A}\right)_{U,V} = -T \left(\frac{\partial S_B}{\partial N_B}\right)_{U,V}$$

• Negative Sign by Convention

• Chemical potential μ

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

• At Equilibrium $\Rightarrow \mu^A = \mu^B$

• If the two systems are not in equilibrium, the one with larger $\frac{\partial S}{\partial N}$ will gain particles because it will gain more entropy than other loses.

• Due to -Sign, this will be "Smaller $\left[\frac{\partial S}{\partial N}\right]$ Number So particles flow from larger μ to smaller μ "

(أبو ميل كبير يكون العدد الأكبر لأنه بالسالب)

← الذي يتكسب جزيئات يكون أقل Chemical potential
(slope A = 5 $\mu \rightarrow -5$)
slope B = 3 $\mu = -3$ -3 > -5

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

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N, V} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V} dN$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$T dS = dU + P dV - \mu dN$$

$$dU = T dS + \mu dN - P dV \Rightarrow \text{Internal energy of the system}$$

بقدر آخرها جـ ٣ طرق
 بافتد بعضيا من نتائج
 تعبر الكيم
 Entropy

• We can get many useful formulas from this

III Constant U, V

$$T dS = 0 + 0 - \mu dN$$

$$T dS = \mu T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V} dN$$

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

2] Const S, V

$$T ds = dU + P dV - \mu dN$$

$$0 = dU + 0 - \mu dN$$

$$\mu = \left(\frac{dU}{dN} \right)_{S, V}$$

تطبيق
مثال
Exp) Very Small Einstein Solid ($N=3$
 $q=3$)

$$\Omega = \binom{N+q-1}{q} = \frac{(N+q-1)!}{q!(N-1)!} = \frac{5!}{3!2!} = 10$$

$$S = k \ln 10$$

Suppose we add an oscillator $N: 3 \rightarrow 4$

$$\Omega = 20$$

$$S = k \ln 20$$

To keep S const, we need to remove one energy unit [$q=2$]

$$\Omega = \binom{5}{2} = 10$$

$$S = k \ln 10$$

$$\mu = \left(\frac{\Delta U}{\Delta N} \right)_{S, V} = \frac{-\epsilon}{1} = -\epsilon$$