

# Introduction to thermal physics - Short course in thermodynamics

Anders Malthe-Sørensen

19. august 2013

# 1 Introduction

Vi ønsker å forstå makroskopiske objekter basert på de mikroskopiske vekselvirkningene.

Er det mulig?

Er det generelt?

Ja. Vi kjenner mange eksempler på at det er kollektive egenskaper til makroskopiske legemer som ikke er avhengig av (alle) de mikroskopiske detaljene.

F.eks. vil en væske oppføre seg som en væske om den er laget av metall, av glass, av vann, av polymerer (makromolekyler) eller av flytende hydrogen!

Materialer har felles egenskaper som ikke avhenger av detaljene i vekselvirkningene.

Makroskopiske legemer har sine egne lover som vi må forstå, lære, og helst kunne gi en mikroskopisk fundament - det er slik vi tenker oss at vi har forstått det.

Hva slags spørsmål vi vil kunne stille og svare på i dette kurset?

Slik som:

Hvordan virker et kjøleskap - eller en varmeveksler? Hvor bra kan jeg lage dem?

Hvor mye energi må jeg bruke for å få en kjele med vann til å koke?

Hvorfor er vann annerledes enn is og damp, selv om de består av de samme molekylene?

Hvorfor fryser et stoff til en bestemt atomær struktur?

# 2 Observasjoner

Vi vet at tiden har en retning.

Det er det som gjør det rart når noen viser en film baklengs. Hvis noe som knuser spontant kommer sammen igjen vet vi at det er rart.

Hvis en ball begynner i ro og så begynner å sprette synes vi det er rart – men er det umulig? Uforståelse? Usannsynlig?

Hvis jeg setter et glass med varmt vann fra meg her vet jeg at det etter en tid vil få den sammen temperaturen som rommet.

Hvis jeg satte et glass med romtemperert vann fra meg og så så at temperaturen spontant økte i vannet i glasset - er det like rart som at en ball begynner å sprette? Er det like umulig? Usannsynlig? Uforståelig?

Hvor kommer tidens retning fra?

I Newtons andre lov for en enkelt partikkel er tiden reversibel.

Hvis jeg erstatter  $t$  med  $-t$  og  $p$  med  $-p$  ser loven lik ut (så lenge  $F$  ikke avhenger av  $p$ !)

Så for et enkelt atom er tiden reversibel - men ikke for mange atomer. Det som gjør at ballen ikke kan begynne å sprette eller at vannet spontant blir varmt skyldes at det består av mange atomer.

Vi kan forklare dette i dag fordi vi har en god mikroskopisk modell – vi vet at alle makroskopiske objekter består av atomer.

Oppførselen til et enkelt atom og til et legeme bestående av mange atomer er veldig forskjellig. Hvorfor det? Det skal vi prøve å få litt intuisjon for nå!

La oss først igjen se på ballen. Hvorfor kan ikke denne ballen spontant begynne å sprette?

Er det friksjon eller dissipasjon? Det er jo det som får den til å slutte å sprette.

Nja. Energien er bevart også under dissipasjon - vi må bare ta med mange forskjellige energier.

Tilsvarende ville energien vært bevart i den motsatte prosessen. Det er ikke energibevaring som er den eneste grunnleggende loven. Vi trenger flere lover!

Den andre loven har med hvordan energien er fordelt. Når den faller nedover er all energien i en bestemt frihetsgrad, men når den spretter fordelere energien seg på mange forskjellige frihetsgrader. Vi skal lære mer om hvordan vi beskriver energifordeling i løpet av dette kurset – ved å innføre begrepet entropi. I første omgang vil jeg kun få dere til å tenke på at energibevaring ikke er tilstrekkelig – vi trenger noe mer!

### 3 Arbeid

Når ballen faller til ro endres fordelingen av energi på en irreversibel måte.

Vi forklarer dette med et mikroskopisk bilde, men innsikten kom historisk før man hadde et mikroskopisk bilde.

(Er det interessant hvordan det oppstod historisk?)

Vi kan konvertere lagret energi over til oppvarming uten noen teoretisk grense.

Men vi kan ikke bruke lagret energi til å gjøre arbeid?

Ikke så lett - krever en maskin!

Noen typer energi er bedre enn andre

Hvorfor brenner vi olje nå havet og atmosfæren er full av energi?

Problemet er at vi ikke kan omforme lagret energi helt (100%) til arbeid. Hvorfor? Det er ikke så lett å forstå makroskopisk, men vi kan forstå det mikroskopisk. Loven som beskriver dette kalles Termodynamikkens andre lov. Og ble oppdaget før den første!

### 4 Noen enkle simuleringer

Vi skal nå begynne å se på systemer basert på vår innsikt

alle objekter består av atomer

Hvis vi bare kan finne bevegelsen til alle atomene bør vi kunne forstå hva som skjer.

Hmmm. Det viser seg ikke å være så enkelt – beskrivelse og beregning gir ikke alltid forståelse. Men vi kan klare å bygge forståelse basert på beregning og beskrivelse.

Hvordan finner vi utviklingen til et system med atomer?

Det er jo strengt tatt et QM problem. Men veldig mye kan vi finne ut også uten å gjøre en ren QM beregning.

Vi trenger i så fall å vite kreftene mellom atomene.

De kommer fra QM - og kan være kompliserte. Kreftene avhenger av "båndene" som avhenger av fordelingen av elektroner. Altså et QM problem. Men det er mulig å parametrisere dette QM problemet – vi kan lage forenklete modeller.

De kan være enkle eller mer kompliserte.

En av de aller enkleste modellene er modellen for vekselvirkning mellom to edel-gass-atomer, f.eks. Argon. For to slike atomer har vi to bidrag.

En tiltrekkende kraft som skyldes dipol-vekselvirkning, hvor potensialet går som  $(1/r)^6$  og kalles van der Waals vekselvirkningen.

En frastøtende kraft som skyldes en QM effekt som vi tilnærmer med en annen power-law  $(1/r)^n$ .

Det er vanlig å velge  $n = 12$  – det gir god tilpasning til realistiske resultater.

Potensialet blir da:

$$U(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right). \quad (1)$$

Kraften er gitt som den deriverte av potensialet.

Vi skal bruke et slikt potensial til å modellere oppførselen til makroskopiske systemer.

Det betyr at vi kan modellere  $10^2$  til  $10^6$  atomer. (Det er mulig å gjøre  $10^{10}$  på en stor regnemaskin.

For små systemer blir det mye overflate - vi lager derfor periodiske randbetingelser.

Hvordan løses dette?

Iterativ ved en enkel løser som heter Velocity-Verlet. (Omtrent som Euler-Cromer)!

Vi skal gjøre dette på flere måter:

- Vi bruker en ferdig, enkel løser i form av STP
- Vi bruker en ferdig, løser som regner seg fremover i tid for enkle potensialer og skriver denne fra Python eller andre scripting-språk som dere liker
- Vi bruker en ferdig pakke som brukes til forskning og utvikling i dag

## 5 Approach to equilibrium

Vi deler en boks inn i tre like store deler og plasserer  $N$  partikler i den midterste boksen.

Atomene plasseres tilfeldig, men ingen er nærmere enn  $\sigma$  fra hverandre.

Hastighetene er tilfeldige og momentum til hele systemet er null.

Fra  $t = 0$  lar vi systemet utvikle seg.

Hva tror du vil hende?

### Approach to equilibrium

1. Does the system appear to show a direction of time for  $N = 6$ ?
2. How is the  $t$  dependence of  $n_i(t)$  for  $N = 27$ .
3. What happens if we increase  $N$ ?
4. Time is given in units of  $\sigma (m/\epsilon)^{1/2}$  where  $\sigma = 3.4 d - 10$ ,  $\epsilon = 1.65 d - 21J$ , and  $m = 6.69 d - 26kg$ . How long is  $t = 100$  in seconds?
5. We run a movie backwards in time!
6. We start again from  $t = 20$
7. Will we always return to the initial condition?

## 6 Particles in a box

Hvordan kan vi få mer innsikt i tidens retning?

La oss se på en enklere modell.

Vi har en lukket boks med en vegg i midten. På en side er det  $N$  atomer, på den andre ingen.

Vi lager et hull i veggen. Hva skjer?

(Vent)

Vi kan modellere dette på samme måte, eller vi kan lage en enklere modell. En forenklet modell.

La oss anta at atomene er uavhengige. Da er det en viss sannsynlighet per tid for at et atom går gjennom hullet. Denne sannsynlighetene er den samme for alle atomene.

Hvordan kan vi lage en slik modell?

Vi velger et atom tilfeldig og flytter det til andre siden.

Det er mulig, men litt tungvint, for vi er ikke interessert i hvilke atomer som er hvor - vi er kun interessert i hvor mange som er på hver side.

Vi er altså kun interessert i  $n$  - antall atomer på venstre side, og  $N - n$ , antall atomer på høyre side.

Sannsynligheten for at et atom går fra venstre til høyre er proporsjonal med  $n/N$ .

Da har vi en enkle algoritme:

- Lag et tilfeldig tall  $r$  mellom 0 og 1.
- Hvis  $r \leq n/N$  flyttes et atom fra venstre til høyre, ellers flyttes et atom fra høyre til venstre.
- Øk tiden med 1

### Particles in box

1. Sketch  $n(t)$
2. We run it for increasing  $N$
3. How could you characterize the equilibrium?

4. Is  $n$  constant in equilibrium?

If  $N > 32$ , does the system return to its initial condition if you wait long enough?

How does avg  $n$  depend on  $N$  after equilibrium?

We calculate averages from  $t = 0$ . Is this ok?

We could measure  $\sigma = (n - \bar{n})^2$ . What does this mean?

## 7 Understanding the direction of time

Fra disse modellene ser vi at makroskopiske størrelser kan bli uavhengige av tid og av initialtilstand.

Og at fluktuasjonene blir mindre for større  $N$ .

Hvordan kan vi forstå at systemene har en tidsretning?

Vi kan se på hvordan systemene går mot likevekt

Eller vi kan bruke at likevektstilstanden er uavhengig av tid.

La oss se på antall måter atomene kan være fordelt mellom de to sidene av veggen.

Et gitt atom kan være enten på venste eller på høyre side.

Vi kaller et bestemt arrangement av atomer i boksene for en mikrotilstand.

For  $N = 2$  er det fire mulig mikrotilstander.

Fra et makroskopisk ståsted bryr vi oss ikke om hvilke partikler som er i hver boks, kun hvor mange som er i hver boks.

| $s_1$ | $s_2$ | $n$ | $W(n)$ | $P(n)$ |
|-------|-------|-----|--------|--------|
| L     | L     | 2   | 1      | 1/4    |
| L(R)  | R(L)  | 1   | 2      | 1/2    |
| R     | R     | 0   | 1      | 1/4    |

Vi beskriver makrotilstanden med  $n$

De tre mulige makrotilstandene kan vi også liste opp.

For  $N = 4$  er det 16 mikrotilstander

La oss anta at alle tilstandene er like sannsynlig i likevekt

Vi ser at den mest sannsynlig makrotilstanden er  $n = N/2$ .

Sannsynligheten for denne er mye større enn for  $n = N$ .

## 8 Different phases