

## « ترمودینامیک آماری »

### فصل اول :

#### مقدمه

ترمودینامیک آماری پل ارتباطی بین دنیای ماکروسکوپی و میکروسکوپی است. در دنیای میکروسکوپی رفتارها با مکانیک کوانتومی بیان می‌شود و در دنیای ماکروسکوپی با استفاده از ترمودینامیک کلاسیک تحولات بررسی می‌شوند.

در دنیای ماکروسکوپی زیربنای مولکولی مطرح نمی‌شود و نیازی به آن نیست و قوانین براساس مشاهدات تجربی است. در ترمودینامیک آماری می‌خواهیم با توجه به خواص میکروسکوپی سیستم خواص ماکروسکوپی را پیش‌بینی کنیم در واقع می‌خواهیم ببینیم که چطور با استفاده از اطلاعات میکروسکوپی، اطلاعات ماکروسکوپی حاصل می‌شود. یک مثال ساده انرژی داخلی گاز ایده‌آل (ماکروسکوپی) که از جمع انرژی مولکولها بدست می‌آید یعنی:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$

چرا آماری؟ چون وقتی می‌خواهیم از خواص میکروسکوپی به خواص ماکروسکوپی برسیم چون تعداد مولکولها و ذرات زیاد است باید خواص بصورت آماری و میانگین بررسی شوند و نمی‌توان ذرات را تک تک مورد بررسی قرارداد.

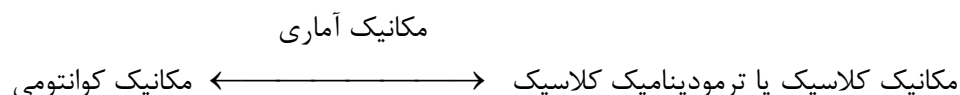
**نکته :**

مکانیک آماری را می‌توان به دو بخش تقسیم کرد: ۱- سیستم‌های تعادلی (ترمودینامیک آماری) ۲- سیستم‌های

غیرتعادلی

## توجه :

ترمودینامیک آماری را می‌توان به دو زمینه تقسیم کرد: ۱- مطالعه سیستمهای مولکولی که در آنها می‌توان از برهمکنش ذرات صرفنظر کرد (مثل گازهای رقیق) ۲- سیستمهایی که برهمکنشهای مولکولی اهمیت دارند (مثل مایعات) بعنوان مقدمه‌ای بر مکانیک آماری، دو نوع مکانیک را بررسی می‌کنیم:



## مکانیک کوانتومی :

در اوایل قرن ۲۰ دانشمندان متوجه مواردی شدند که براساس قوانین نیوتن و مکانیک کلاسیک قابل توجیه نبودند مثل تابش حجم سیاه و پدیده‌ی فوتوالکتریک.

در سال ۱۹۰۰ پلانک نظریه کوانتومی خود را ارائه داد و نشان داد نور علاوه بر خاصیت موجی خاصیت ذره‌ای هم دارد و نور از ذرات ریزی (بسته‌هایی) بنام فوتون تشکیل شده‌اند. فوتونها نوعی بوزون تلقی می‌شوند و جرم در حال سکون فوتونها صفر است.

انیشیتین با توجه به تئوری پلانک پدیده‌ی فوتوالکتریک را توجیه کرد که بیان‌کننده‌ی ذره‌ای بودن نور است بعد از آن نظریه مولکولی بودن ذرات (که قبلا مطرح شده بود) توسط رادرفورد تکامل یافت. و بعد از آن نظریه بور مطرح شد که همان نظریه‌ی اتمی بودن ذرات بود- او گفت اتمها از ذرات مثبتی بنام پروتون تشکیل شده‌اند که جرم هسته را تشکیل می‌دهند و الکترونها هم نه در هر جایی (که رادرفورد می‌گفت) بلکه در مدارهای مشخصی در حال گردش هستند و برای هر مدار شماره مشخص کرد. موضوع دیگری که بود پیشنهاد کرد این بود که الکترون در گذار از یک مدار به مدار دیگر باید انرژی کسب یا آزاد کند چون الکترونها در مدار اصلی خود در حالت ایستا (stationary)

state) هستند بر همین اساس طیف‌های اتم هیدروژن را به خوبی توجیه کرد (طیف‌ها توسط مکانیک نیوتنی و قوانین ماکسول قابل توجیه نبودند) ولی این مدل فقط برای اتم هیدروژن و اتم‌های هیدروژن مانند  $\text{Li}^{3+}$  و  $\text{He}^+$  و... درست بود ولی برای اتم‌های دارای بیش از یک الکترون جوابگو نبود. بعد از بودن نظریه‌های مختلفی ارائه شد که بهترین آنها نظریه شرودینگر و نظریه هایزنبرگ بود.

شرودینگر و هایزنبرگ (با استفاده از معادلات دیفرانسیل و جبر ماتریسها) (نظریه) مکانیک کوانتومی را ارائه کردند.

→ Schrödinger (1926) → Differential Equation

→ Heisenberg (1927) → Matrix

### اصل عدم قطعیت هایزنبرگ (Heisenberg Uncertainty Principle) :

چرا نیاز به مکانیک کوانتومی داریم؟

در مکانیک نیوتنی و ماکسول قطعیت داریم و با اطمینان می‌توان مکان و سرعت و... را تعیین کرد ولی در دنیای میکروسکوپی قطعیت نداریم و عدم قطعیت داریم و نمی‌توان با ابزارهای مکانیک نیوتنی رفتار ذره‌ی میکروسکوپی را بیان کرد پس مجبوریم سراغ آمار و احتمال برویم. (مثلاً معرفی اوربیتال براساس احتمال حضور الکترون است) اساس مکانیک کوانتومی احتمال است. هایزنبرگ هم همین را می‌گوید امکان تعیین همزمان مکان و سرعت ذره وجود ندارد و به عبارتی امکان تسلط بر دنیای میکروسکوپی وجود ندارد یعنی اگر بتوان مکان ذره را تعیین کرد نمی‌توان سرعت را پیش‌بینی کرد و بالعکس.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \rightarrow \text{معادله‌ی شرودینگر}$$

$\Psi$  : بیان‌کننده‌ی موقعیت ذره هستند و همان «تابع حالت» state function اند که در مکانیک کوانتومی «تابع

state function «موج» wave function در ترمودینامیک اگر  $P$  و  $V$  و  $T$  مشخص بودند «تابع حالت»

مشخص بودند در مکانیک کوانتومی اگر  $\Psi$  مشخص باشد تابع حالت معین شده است.

برای ذره در جعبه  $V = 0$  است داریم:

partial in a box  $V(x) = 0$

هدف بدست آوردن انرژی و تابع موج است.

انرژی که تعیین شود سطوح انرژی به راحتی بدست می آیند.

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (1)$$

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad (2)$$

حل معادله‌ی شرودینگر در یک بعد

three dimension

اگر معادله‌ی شرودینگر را برای سه بعدی حل کنیم داریم:

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \quad (1)$$

$$E = \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \frac{h^2}{8m} \quad (2)$$

اینها برای مکعب مستطیل بود برای مکعب مربع داریم:

if  $a = b = c$

$$E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8ma^2}$$

حرکت ذره در جعبه را می توان معادل (حرکت انتقالی) Translational Motion ذرات در نظر گرفت. از این بعد

انرژی انتقالی را برای ذره در جعبه حساب می کنیم.

## انواع حرکات ذرات :

در دنیای میکروسکوپی تقسیم‌بندی جنبشی و پتانسیل نداریم و تقسیم‌بندی بصورت زیر است)

۱) Translational motion → حرکت انتقالی

۲) Rotation motion → حرکت چرخشی

۳) Vibrational motion → حرکت ارتعاشی

۴) Electronic motion → حرکت الکترونی

برای بدست آوردن انرژی انتقالی بهترین مدل، مدل ذره در جعبه است (ساده‌ترین مدل) برای انرژی چرخشی از مدل

چرخنده‌های صلب (Rigid Rotor) استفاده می‌شود و معادله‌ی شرودینگر برای آن حل می‌شود که به این رابطه

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \Rightarrow \text{Rigid Rotor برای شرودینگر}$$

برای انرژی ارتعاشی از مدل نوسانگر هماهنگ Harmonic Oscillator استفاده می‌شود از حل معادله‌ی

شرودینگر برای نوسانگر هماهنگ به معادله روبرو می‌رسیم:

$$E_{\text{vib}} = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (v = 0, 1, \dots)$$

مفهوم اوربیتال فقط برای اتم تک الکترونی معنا دارد.

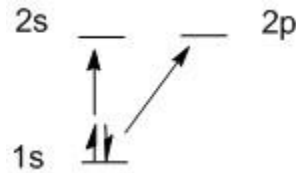
وقتی معادله‌ی شرودینگر برای حرکت حل می‌شود داریم:

$$\underline{3s} \quad \underline{3p} \quad \underline{3d} \quad n = 3$$

$$\underline{2s} \quad \underline{2p} \quad n = 2$$

$$\underline{1s} \quad n = 1$$

نتایج مثل نظریه‌ی بور است ولی با جزئیات بیشتر - برای ذرات تک الکترونی مانند بور است و سطوح  $2s$  و  $2p$  هم ترازند اما برای ذرات دارای بیش از یک الکترون طبق مدل شرودینگر سطوح  $2s$  و  $2p$  و  $3s$  و  $3p$  و  $3d$  شکافته می‌شوند.

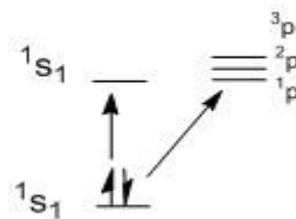


برای هلیوم باید دو طیف ببینیم ولی در عمل اخیراً مشاهده شده به جای پیک دوتایی پیک  $4$  تایی می‌بینیم چرا؟ شکافتگی سطوح  $P$  ناشی از میدان مغناطیسی خارجی است مثل میدان ناشی از لیگاند. (این پدیده در دستگاه‌های با قدرت تفکیک بالا قابل مشاهده است)

این حالت که به جای مفهوم اوربیتال از Term Symbol استفاده می‌شود که حتی برای اتمهای تک الکترونی این مفهوم بهتر از مفهوم اوربیتال است چون ساختار ریز طیف‌ها حاکی از این ارجحیت است.

$$1s^2 \rightarrow 1s_1$$

$$1s^1 1p^1 \rightarrow 1^3p^1p^1$$



در معادله‌ی شرودینگر انرژی به سطوح انرژی فرعی  $l$  وابسته نیست و فقط به  $n$  وابسته است:

$$E = -z^2 \left( \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \right)$$

کوپلاژ اسپین-اوربیتال (Spin - orbit coupling) هم از معادله‌ی شرودینگر قابل پیش‌بینی نیست به همین دلیل

طیف‌های راسل ساندرز (Russell Saunders) در معادله شرودینگر قابل توجیه نیست.

پس بهتر است در مکانیک آماری هم از مفهوم ترم‌های طیفی به جای اوربیتال استفاده شود.

برای حرکت انتقالی چون فاصله‌ی بین در تراز کم است اساساً طیف نداریم اما به هر حال این حرکت بر خواص ترمودینامیکی تأثیرگذار است.

از این به بعد فرض می‌کنیم گاز ایده‌آل است و برهم‌کنشی بین آنها وجود ندارد و چون مثلاً برای ذره در جعبه

$V = 0$  قرار می‌دهیم و این یعنی برهم‌کنش بین ذرات وجود ندارد. (انرژی پتانسیل صفر است)

از نگاه طیف‌سنجی حرکت انتقالی اهمیتی ندارد و چون منجر به طیف قابل مشاهده‌ای نمی‌شود اما از نگاه ترمودینامیکی باید این حرکات را در نظر گرفت.

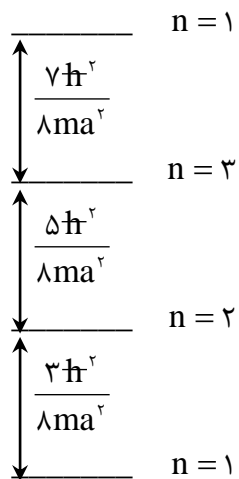
حرکت انتقالی (Translational motion):

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

مکانیک کوانتومی پیش‌بینی می‌کند انرژی انتقالی کوانتومی است یعنی انرژی هر مقداری نمی‌تواند داشته باشد و

پیوسته نیست یعنی مقادیر جداگانه دارد و بین آنها هیچ مقداری وجود ندارد کلاً هر انرژی‌ای که به عدد کوانتومی

وابسته شود انرژی کوانتوم می‌شود (یعنی  $n$  یا  $1$  است یا  $2$  یا  $3$  و ... و مقادیری بین این‌ها نمی‌تواند داشته باشد)



$$E_1 = \epsilon \frac{h^2}{\lambda m a^2}$$

$$E_2 = \frac{\nu h^2}{\lambda m a^2}$$

cubic  $\rightarrow a = b = c$

$$E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{\lambda m a^2}$$

با مقادیر متفاوت  $n_x, n_y, n_z, E$  یکسان بدست می آید در هر سه حالت بالا انرژی  $\frac{\epsilon h^2}{\lambda m a^2}$  است.

$\frac{\epsilon h^2}{\lambda m a^2} \Rightarrow$	$n_x = 1$	$n_x = 1$	$n_x = 2$	
	$n_y = 1$	$n_y = 2$	$n_y = 1$	حالت دجنرسی ۳ تا است
	$n_z = 2$	$n_z = 1$	$n_z = 1$	



## همترازی (Degeneracy) :

حالت هم ترازی حالتی است که سطوح انرژی یکسان است ولی توابع موج متفاوتند یعنی

$$\hat{H}\psi_1 = E\psi_1 \quad \hat{H}\psi_2 = E\psi_2 \quad \hat{H}\psi_3 = E\psi_3$$

یعنی  $\hat{H}$  روی هر  $\psi$  عمل کند همان  $E$  را می‌دهد که روی سایر  $\psi$ ها می‌دهد حتی  $\hat{H}$  اگر روی ترکیب خطی  $\psi$ ها اثر کند باز همان  $E$  را می‌دهد:

$$\hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4) = E(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4)$$

پس اگر ذره در جعبه‌ی مکعبی باشد احتمال همترازی بوجود می‌آید.

حالتی که جعبه مکعب مستطیل باشد دجنرسی یک است چون در آن حالت مخرج‌ها متفاوت است پس برای اینکه حالت همترازی را از بین ببریم باید جعبه را از مکعب مربع به مکعب مستطیل تغییر داد.

در مورد سایر حرکت‌های مولکولی (ارتعاشی، چرخشی و...) هم همترازی داریم و می‌توان هم تراز را از بین برد ولی با روشی متفاوت از حرکت انتقالی.

در شیمی معدنی داشتیم میدان لیگاند باعث از بین رفتن هم تراز اوریبتالها می‌شد.

اثر زیمنس عمل از بین رفتن هم تراز و شکافتگی سطوح همتراز است ← در مکانیک کوانتومی

(هم تراز اوریبتالها با میدان مغناطیسی از بین می‌رود ← میدان مغناطیسی مثل میدان لیگاند

در حرکت چرخشی مولکولها دجنرسی با اثر استارک (stark effect) (اعمال میدان الکتریکی) از بین می‌رود.

## حرکت ارتعاشی :Vibrational Motion

۱) Stretching      تغییر طول پیوند → کششی

۲) Bending        تغییر زاویه پیوند → خمشی

فقط در مولکولهایی حرکت ارتعاشی داریم که پیوند داریم مثلاً در مولکولهای تک اتمی ارتعاشی نداریم.

ساده‌ترین مدل برای حرکت ارتعاشی مدل نوسانگر هماهنگ (Harmonic Oscillator) است که قانون هوک برای آن برقرار است.

$$F = -k\Delta x$$

با انتگرال‌گیری از  $F \cdot dx$ ،  $V$  بدست می‌آید:

$$V = \frac{1}{2}k(\Delta x)^2 = \frac{1}{2}kx^2$$

نسبت به یک مرجع  $\Delta x$  به  $x$  تبدیل شد:

اگر این  $V$  را در معادله‌ی شرودینگر قرار دهیم می‌رسیم به:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

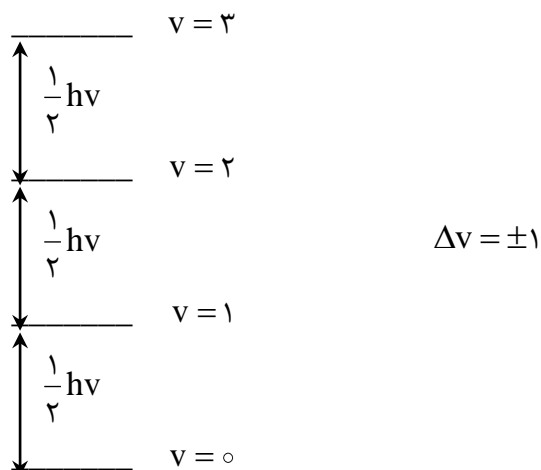
انرژی ارتعاشی نوسانگر هماهنگ برای یک بعد و یک درجه آزادی

$$V = 0, 1, \dots$$

عدد کوانتومی

$h\nu$ : فرکانس ارتعاش

پس انرژی کوانتیزه است (به  $V$  وابسته است) و هر مقداری نمی‌تواند داشته باشد.



مکانیک آماری یعنی توزیع مولکول‌ها بین ترازهای انرژی و بیشترین احتمال برای توزیع ذرات بررسی می‌شوند و

براساس این احتمال ماکزیمم، خواص ترمودینامیکی تخمین زده می‌شوند.

در مورد ترازهای انتقالی چون فاصله‌ی بین ترازها کم است ترازهای بیشترین اشغال می‌شوند.

اما در مورد ترازهای ارتعاشی چون فاصله‌ی بین ترازها زیاد است ترازهای پایین اشغال می‌شوند.

جمعیت در هر تراز به چهار عامل بستگی دارد:

۱- عامل انرژی: سطوح انرژی پایین‌تر جمعیت بیشتر دارند.

۲- عامل دما: در ترمودینامیک مطرح است.

(عامل نور ← که در ترمودینامیک مطرح نیست و در طیف‌سنجی مهم می‌شود)

۳- ابعاد تراز: هرچه دجرسی یک تراز بیشتر باشد جمعیت در آن بیشتر است.

۴- نوع ذره: دو نوع آمار داریم:

۱- Bose – Einstein Statistics  $\Rightarrow$  نحوه توزیع ذرات بوزونها

۲- Fermi – Dirac Statistics  $\Rightarrow$  نحوه توزیع فرمیونها

فرمیونها دارای اسپین نیم صحیح‌اند مثل الکترون و پروتون و نوترون.

بوزونها دارای اسپین صحیح‌اند مثل فوتون.

در مورد ذرات بزرگتر مثل مولکولها (مثل هلیوم) ذرات دارای عدد اتمی فرد فرمیون و ذرات دارای عدد اتمی زوج

بوزون هستند. توزیع بوزون‌ها با فرمیونها متفاوت است. اصل طرد پائولی فقط برای فرمیونهاست و در مورد بوزونها

برقرار نیست.

رفتارهای بوزونی و فرمیونی برای اتمها و مولکولها در دماهای خیلی پائین مطرح می‌شود. مثلاً در مورد  ${}^3\text{He}$  و

${}^4\text{He}$  در دماهای معمولی فرقی بین آنها نداریم ولی در دماهای پائین رفتار بوزونی و فرمیونی مطرح می‌شود.

ذراتی که نحوه‌ی توزیع ذرات بین ترازهای انرژی (انتقالی، ارتعاشی و...) به سه عامل اول بستگی دارد را ذرات

Boltzmanon گویند.

شدت یک پیک به دو عامل بستگی دارد: ۱- جمعیت ذرات در حالت پایه، هرچه جمعیت تراز پایه بیشتر باشد شدت پیک بیشتر است.

- ۱-  $V = 0 \rightarrow V = 1$  fundamental
- ۲-  $V = 0 \rightarrow V = 2$  first overtone
- ۳-  $V = 0 \rightarrow V = 3$  second overtone
- ۴-  $V = 1 \rightarrow V = 2$  hot bond

۲- میزان مجاز بودن یا نبودن انتقال (transition): انتقالی که selection rule اجازه ندهد شدت پیک پایین می آید.

قاعده‌ی انتخاب می گوید  $\Delta V = \pm 1$  (برای نوسانگر هماهنگ) پس حالت‌های ۲ و ۳ و ۴ برای نوسانگر ناهماهنگ است.

در مورد حرکت ارتعاشی ابعاد یعنی شیوه‌ی ارتعاشی و منظور از یک بعدی یعنی یک شیوه‌ی ارتعاش پس برای E نوشته شده دجنرسی ۱ است (یک بعدی باعث ۱ شدت دجنرسی می شود).

درجه آزادی (Degrees of Freedom):

- ۱) Translational motion : ۳ « حرکت انتقالی »
- ۲) Rotational motion principle « حرکت چرخشی »

Linear : ۲

Non-Linear : ۳

۳) Vibrational motion « حرکت ارتعاشی »

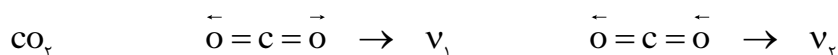
Linear :  $3N - 5$

Non - Linear :  $3N - 6$

انرژی ارتعاشی (Vibrational Energy) :

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$\overline{H} - \overline{Cl}$



انرژی کل مجموع حالات بالا است - برای ناهماهنگیها باید تصحیحاتی انجام شود.

$$E_v = \sum_{i=1}^v \left( V_i + \frac{1}{2} \right) V_i$$

حرکت چرخشی (Rotational Motion)

چرخش حول X و Y ولی Z چون تغییری در محل H و Cl نمی دهد چرخش نیست و طیف نمی دهد.  $H - Cl$

طیف زمانی ایجاد می شود که ممان دو قطبی مولکول (کمیت برداری است) با میدان برهمکنش کند. مولکول دو قطبی P دارد.

$$P = q \cdot d$$

P : ممان دو قطبی الکتریکی (Electric dipole moment)

در سه حالت  $u_E$  صفر می‌شود ۱-  $E$  صفر ۲-  $P$  صفر ۳- زاویه طوری باشد که صفر شود.

$$u_E = -\vec{E} \cdot \vec{P}$$

$\vec{E}$  : میدان الکتریکی (Electric Field)

یعنی برای وجود طیف باید سه عامل بالا موجود باشد (شرط وجود طیف  $u_E \neq 0$ )

در طیف ارتعاشی طول پیوند تغییر می‌کند بنابراین  $P$  داریم پس طیف می‌دهد.

در طیفسنجی چرخشی زاویه  $P$ ،  $E$  تغییر می‌کند پس طیف می‌دهد.

چرخنده صلب (Rigid Rotor) در واقع تقریب Born-oppenheimer بکار برده می‌شود.

$$V = 0 \rightarrow \hat{H}\psi = E\psi$$

برای مولکول دو اتمی (دو محور دوران شبیه به هم)  $E_j = B j(j+1)$

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} \quad \text{ثابت چرخش}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$I_A, I_B, I_C$  ممان اینرسی

$I_A < I_B < I_C$  محوره‌های اصلی دوران

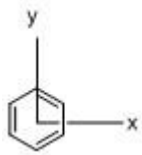
$I = \text{moment of inertia}$  (ممان اینرسی)

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

$r_i$  : فاصله اتم تا محور دوران

$m_i$  : جرم

آن محوری که تعداد اتمهای بیشتری از آن عبور می‌کند کمترین مقدار  $I$  را دارد چون  $r$  صفر می‌شود پس  $A$  است.



در مورد بنزن ممان اینرسی عمود بر حلقه  $I_A$  است.

$$Z = I_A$$

$I_A$  : کمترین ممان اینرسی

$$E_j = B j(j+1)$$

$j = 0, 1, 2, \dots$  عدد کوانتومی چرخشی

در مولکولهای دو اتمی داریم :  $I_B = I_C \rightarrow B = C$

بنابراین برای مولکولهای دو اتمی در فرمول فقط  $B$  گذاشتیم.

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$I = \mu d^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{جرم کاهش یافته}$$

\* اگر از روی طیف  $B$  را حدس بزنیم می توانیم طول پیوند را بدست بیاوریم.  $d \leftarrow I \leftarrow B$

$$E_{j+1} - E_j = B(j+1)(j+2) - B j(j+1) = B(j+1)[j+2-j] = 2B(j+1) \quad \text{فاصله ترازها متغیر}$$

- \_\_\_\_\_  $j = 4$
- \_\_\_\_\_  $j = 3$
- \_\_\_\_\_  $j = 2$
- \_\_\_\_\_  $j = 1$
- \_\_\_\_\_  $j = 0$

\* در حرکت چرخشی حتماً دجنرسی داریم  $Degeneracy = 2j+1$  در حرکت ارتعاشی دجنرسی همه ترازها ۱

است.

دو عامل مختلف انرژی (تراز بالاتر انرژی زیادتر میشود) و دجنرسی (تراز بالاتر دجنرسی زیادتر میشود) عکس هم

عمل می کنند (هرچه انرژی بالاتر جمعیت کمتر و هرچه دجنرسی بیشتر جمعیت بیشتر) پس در یک تراز مقدار

جمعیت ماکزیمم می شود  $J_{max}$  بیشترین شدت را دارد.

$$\text{momentum اندازه حرکت - تکانه} \begin{cases} \text{linear} & \vec{p} = m \cdot \vec{v} \\ \text{angular} & \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \end{cases}$$

صفحه چرخش در فضا می تواند بچرخد ولی نه هر زاویه ای

$$L_z = m_j \hbar \quad m_j = -j, \dots, 0, \dots, +j$$

تعداد  $m_j = 2j + 1$

$$|\vec{L}| = \sqrt{j(j+1)} \hbar$$

$$j=1 \Rightarrow m_j = -1, 0, +1$$

$$E_j = B_j (j+1)$$

با اعمال میدان الکتریکی خارجی (اثر استارک) می توان دجنرسی را از بین برد.

این حالت را می توان برای حرکت الکترون حول هسته در نظر بگیریم که  $j$  به  $l$  تبدیل می شود.

	$l = 2$	$d$	$m_l = -l, 0, +l$	$p =  p_r  p_t$
	$l = 1$	$p$		
	$l = 0$	$s$		
	$m_l = 0$			

تصویر روی محور  $Z$

میدان الکتریکی در تابش الکترومغناطیسی بیشتر خودش را نشان می دهد در رادیویی مغناطیسی پس در چرخشی،

ارتعاشی را الکترونی اثر میدان الکتریکی بیشتر است.



اصل هم بخشی انرژی (Equipartition Theorem) :

هرکدام از درجات آزادی  $\frac{1}{2}KT$  در انرژی سهم دارد.

H <sub>2</sub> O	Trans = ۳	Rot = ۳	Vib = ۳
	همیشه	در دمای متوسط و بالا	در دمای بالا

ظرفیت گرمایی  $\frac{9}{2}K_B$

$$E = \frac{3}{2}K_B T + \frac{3}{2}K_B T + \frac{3}{2}K_B T = \frac{9}{2}K_B T$$

دمای پایین  $C_V$ ، تابع دما است.

توابع موج متقارن و پادمقارن (Symmetric and Anti-symmetric Wave Functions) :

اگر جای ذره (اسپین یا موقعیت فضایی) را عوض کردیم علامت تابع موج عوض شد پادمقارن است.

$$\psi(1,2,3,\dots) = -\psi(2,1,3,4,\dots) \quad \text{Anti symmetric}$$

$$\psi(1,2,3,\dots) = \psi(2,1,3,\dots) \quad \text{symmetric}$$

بوزون‌ها ذره‌ای هستند نسبت به تغییر جای ذرات تابع موج تغییر نمی‌کند یعنی مقارن‌ها فرمیون‌ها پادمقارن هستند.

**: Dulong and Petit**

اصل هم بخشی در دمای بالا  $C_V$  به  $T$  بستگی ندارد.

فاصله بین ترازهای الکترونی از همه زیاد بعد ارتعاشی بعد چرخشی بعد انتقالی (آنقدر فاصله کم که طیف ندارد).

با ارتعاش به لایه بالایی حتماً چرخش داریم ولی در چرخش الزاماً ارتعاش نداریم (انرژی آنقدر نیست که به تراز

$\Gamma = 1$  برود).

## : Classical Thermodynamics

۱) First

۲) Second همه انرژی گرفته شده از محیط تبدیل کار نمی شود بخشی دارد سرد می شود.

۳) Third

۴) Zeroth

نهایت تبدیل لژاندر معادله گیبس دوهم است (تمام متغیرها شدتی)

ترمودینامیک کلاسیک را ترمودینامیک ماکروسکوپی نیز گویند فشار دما ...

ابزارها یا نگاهمان در مکانیک آماری سه شیوه است ۱- نگاه کوانتومی ۲- نگاه مکانیک کلاسیک ۳- نیمه کوانتومی یا

نیمه کلاسیک.

از یکی از این دیدگاهها شروع می کنیم به مکانیک آماری می دهیم.

## : مکانیک کلاسیک (Classical Mechanics)

دیدگاه نیوتن :

اساس مکانیک کلاسیک نیرو است.

## قانون دوم نیوتن (Newton's Second Law):

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{P} = F = m\vec{a} = m\vec{r}$$

$\vec{r}$  : مشتق دوم نسبت به زمان       $\dot{\vec{P}}$  : مشتق اول نسبت به زمان

مثال :

فرض کنید جسمی با جرم  $m$  با سرعت اولیه  $V_0$  از پایین به بالا پرتاب می شود معادله حرکت را بدست آورید.

$$m\ddot{x} = -mg \quad x = -\frac{1}{2}gt^2 + v_0 t + x_0$$

مثال :

برای نوسانگر هماهنگ معادله حرکت را بدست آورید.

$$F = -k(x - x_0) = -k\zeta \quad \text{قانون هوک - فنر هارمونیک}$$

$$\Rightarrow -k\zeta = m\ddot{\zeta} \quad (\text{حل معادله دیفرانسیل}) \Rightarrow \zeta(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t$$

$$\omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow \zeta(t) = c \sin(\omega t + \varphi)$$

نکته :

با عوض شدن دستگاه مختصات در روش نیوتنی فرم معادلات عوض می شود.

## روش لاگرانژ (Lagrangian Approach) :

برخلاف مکانیک نیوتنی با انرژی سروکار دارد و این روش مستقل از دستگاه مختصات است (چون نیرو کمیت برداری

است ولی انرژی کمیت اسکالر است)

روش لاگرانژ از انرژی شروع می‌کند.

$$k(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}) = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad \square$$

potential energy  $V = f(x, y, z)$

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial u}{\partial x} \quad m\ddot{y} = -\frac{\partial u}{\partial y} \quad m\ddot{z} = -\frac{\partial u}{\partial z}$$

$$\boxed{L = K - U} \quad \text{تعریف لاگرانژین}$$

$$\square \text{ مشتق از } \Rightarrow \frac{\partial k}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}$$

$$\frac{\partial k}{\partial \dot{y}} = m\dot{y} = \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} \quad \frac{\partial k}{\partial \dot{z}} = m\dot{z} = \frac{\partial L}{\partial \dot{z}}$$

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -\frac{\partial u}{\partial x} \quad \frac{\partial L}{\partial y} = -\frac{\partial u}{\partial y}$$

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial u}{\partial x}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt}(m\dot{x}) = \frac{\partial L}{\partial x} \Rightarrow \boxed{\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) = \frac{\partial L}{\partial x}}$$

« معادله لاگرانژی حرکت در مختصات دکارتی »

در حالت کلی داریم:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) = \frac{\partial L}{\partial q}$$

برای هر دستگاه مختصاتی  $\Leftarrow$

مثال :

فرض کنید به جسمی با جرم  $m$  نیروی  $f$  وارد دو بعد وارد می شود نیرو از نوع نیروی کلونی است - معادله حرکت را بدست آورید  $q = 1$  است.

۱- حل با روش نیوتنی :

$$F = -k_1 \frac{\vec{r}}{r^2} \quad \text{شکل برداری قانون کلون با بار وارد}$$

$$m\ddot{x} = F_x = -\frac{k_1 x}{(x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}}}$$

$$m\ddot{y} = F_y = \frac{-k_1 y}{(x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}}}$$

برای سادگی محاسبات به دستگاه مختصات کروی می رویم.

$$x = r \cos \theta \quad y = r \sin \theta$$

$$\left[ m(\ddot{r} - \dot{\theta}^2 r) + \frac{k_1}{r^2} \right] \cos \theta - m(r\ddot{\theta} + 2\dot{r}\dot{\theta}) \sin \theta = 0$$

$$\left[ m(\ddot{r} - \dot{\theta}^2 r) + \frac{k_1}{r^2} \right] \sin \theta + m(r\ddot{\theta} + 2\dot{r}\dot{\theta}) \cos \theta = 0$$

با حذف  $\sin$  و  $\cos$  داریم:

$$\begin{cases} m(\ddot{r} - \dot{\theta}^2 r) + \frac{k_1}{r^2} = 0 & \text{"I"} \\ m(r\ddot{\theta} + 2\dot{r}\dot{\theta}) = 0 & \text{"II"} \end{cases}$$

$$(II) \quad r\ddot{\theta} + \dot{r}\dot{\theta} = 0$$

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dt} (mr^2\dot{\theta}) = 0 \Rightarrow \underbrace{mr^2\dot{\theta}}_{\text{angular momentum}} = \text{constant}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} \text{ : سرعت } \dot{\theta}$$

۲- حل با روش لاگرانژ :

$$K = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2)$$

$$r \sin\theta : \dot{y} \quad r \cos\theta : \dot{x}$$

$$U = -\frac{k_1}{r} \quad \text{انرژی پتانسیل برای نیروی کلونی}$$

$$L = K - U = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2) + \frac{k_1}{r}$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) = \frac{\partial L}{\partial q} \rightarrow \begin{cases} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} \right) = \frac{\partial L}{\partial r} \\ \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} \right) = \frac{\partial L}{\partial \theta} \end{cases}$$

$$\frac{1}{dt} (mr\dot{r}) = mr\dot{\theta}^2 - \frac{k_1}{r^2}$$

$$\frac{d}{dt} (mr^2\dot{\theta}) = 0 \quad \text{مشتق صفر شده پس عدد ثابت است}$$

$$\Rightarrow mr^2\dot{\theta} = \text{const}$$

همان عدد بدست آمد اما روش لاگرانژ ساده تر است.

## روش سوم (Hamiltonian Approach):

یک روش کلاسیک است بعد به کوانتومی تبدیل شد.

در مقایسه با لاگرانژ هر دو با انرژی شروع می‌شوند را در روش لاگرانژ برای توصیف حالت از مکان و سرعت استفاده می‌شود ولی در هامیلتونی از اندازه حرکت استفاده می‌شود.

$$m\dot{q}_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} = P_j$$

$$H(p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots) = \sum_{j=1}^r p_j \dot{q}_j - L(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, q_1, q_2, \dots)$$

در لاگرانژ از این استفاده می‌شود.  $L: \dot{q}, q$

$H: p, q$

انرژی جنبشی:

$$k = \sum_{j=1}^{rN} \underbrace{a_j(q_1, q_2, \dots, q_{rN})}_{\text{یک ثابت}} \dot{q}_j^2$$

$$p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial k}{\partial \dot{q}_j} = r a_j \dot{q}_j \xrightarrow{\times \dot{q}_j} p_j \dot{q}_j = r a_j \dot{q}_j^2$$

$$H = \sum_j p_j \dot{q}_j - (k - u)$$

$$H = \sum_j r a_j \dot{q}_j^2 - (k - u)$$

$$H = r \sum_j a_j \dot{q}_j^2 - (k - u)$$

هامیلتونی در واقع انرژی کل است برعکس  $L$  که  $k - u$  بود.

$$H = \sum_j \tau_k - k + u = k + u$$

$\overline{H\psi = E\psi}$

$$\boxed{H = k + u}$$

حال می‌خواهیم معادله حرکت را بدست آوریم.

$$H = \sum_j^{\tau N} p_j \dot{q}_j - L$$

$$\text{دیفرانسیل از طرفین} \Rightarrow dH = \sum_j p_j d\dot{q}_j + \sum_j \dot{q}_j dp_j - dL$$

چون  $L$  تابع  $q$  و  $\dot{q}$  است.

$$L(q, \dot{q}) \rightarrow dL = \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} d\dot{q}_j + \sum_j \frac{\partial L}{\partial q_j} dq_j$$

$$\Rightarrow dH = \sum_j p_j d\dot{q}_j + \sum_j \dot{q}_j dp_j - \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} d\dot{q}_j - \sum_j \frac{\partial L}{\partial q_j} dq_j$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_j} = \dot{p}_j$$

$$dH = \sum_j p_j d\dot{q}_j + \sum_j \dot{q}_j dp_j - \sum_j p_j d\dot{q}_j - \sum_j \dot{p}_j dq_j$$

$$dH = \sum_j \dot{q}_j dp_j - \sum_j \dot{p}_j dq_j$$

$$H(p, q) \quad dH = \sum_j \left( \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) dq_j + \sum_j \left( \frac{\partial H}{\partial p_j} \right) dp_j$$

$$\text{مقایسه این دو رابطه} \Rightarrow \boxed{\dot{q}_j = \left( \frac{\partial H}{\partial p_j} \right)} \quad \boxed{\dot{p}_j = - \left( \frac{\partial H}{\partial q_j} \right)}$$



## برخی فنون ریاضی ضروری :

نقطه ضعف ترمودینامیک آماری تعداد متغیرهای زیاد آن است مثلاً برای یک مدل تعداد متغیرها از مرتبه

$10^{24} \approx 6N_0$  است ( $N_0$  عدد آوگادرو) ( $3N_0$  مختصه و  $3N_0$  مؤلفه سرعت) - بررسی سیستمی با  $10^{24}$  متغیر

امکان پذیر نیست بنابراین با استفاده از برخی فنون ریاضی تعداد متغیرها را کم می‌کنیم.

### ۱- تقریب استرلینگ :

در ترمودینامیک آماری با فاکتوریل اعداد بزرگ مواجه می‌شویم انجام عملیات‌های ریاضی بر روی  $N!$  مشکل است،

بنابراین بهتر است آنرا بصورت دیگری تبدیل کنیم.

$$N! = N(N-1)(N-2)\dots 2/1 \Rightarrow \ln N! = \sum_{i=1}^N \ln x_i$$

برای مقادیر بزرگ  $N$ ، سیگما تبدیل به انتگرال می‌شود.

$$\Rightarrow \ln N! = \int_1^N \ln x \, dx = N \ln N - N \Rightarrow \boxed{N! \approx N \ln N - N} \quad \text{« تقریب استرلینگ »}$$

**توجه :**

هرچه  $N$  بزرگتر باشد تقریب استرلینگ دقیق‌تر است - برای مقادیر کوچک  $N$  بهتر است بجای تقریب استرلینگ از

تقریب زیر استفاده شود:

$$\boxed{\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)}$$

نکته :

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

$$\Rightarrow \boxed{N! = \left( \frac{N}{e} \right)^N}$$

۲- روش جمله ماکزیمم :

جمع زیر را در نظر بگیرید:

$$S = \sum_{N=1}^M T_N$$

فرض می‌کنیم تمام جملات این جمع مثبت است و جمله ماکزیمم را با  $T_{\max}$  نشان می‌دهیم:

$$\Rightarrow T_{\max} \leq S \leq M T_{\max}$$

$$\Rightarrow \ln T_{\max} \leq \ln S \leq \ln M + \ln T_{\max}$$

اغلب در مکانیک آماری مشاهده می‌کنیم که  $T_{\max} = O(e^M)$  است، بنابراین  $\ln T_{\max} = O(M)$

$$\Rightarrow O(e^M) \leq \ln S \leq \ln M + O(M)$$

اگر  $M$  بزرگ باشد از  $\ln M$  می‌توان صرف نظر کرد.

$$\Rightarrow O(M) \leq \ln S \leq O(M)$$

می‌بینیم که  $\ln S$  از بالا و پایین  $O(M)$  محدود شده است در واقع داریم.

$$\Rightarrow \ln S = O(M) = \ln T_{\max} \Rightarrow \boxed{S = T_{\max}}$$

بنابراین  $\ln$  یک مجموع برابر  $\ln$  بزرگترین عدد مجموع است در واقع می‌توانیم برای بدست آوردن مجموع،

$S = \sum_{N=1}^M T_N$ ، آنرا با جمله ماکزیمم این جمع برابر قرارداد.

### ۳- روش ضرایب لاگرانژ :

برای ماکزیمم یا مینیمم کردن تابع  $N$  متغیره‌ای مانند  $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$  دو حالت پیش می‌آید:

۱- اگر رابطه‌ای بین متغیرها نباشد یعنی متغیرها مستقل باشند.

$$df = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$$

یعنی برای ماکزیمم کردن یا مینیمم کردن مشتقات جزئی را برابر با صفر قرار می‌دهیم.

۲- اگر بین متغیرها رابطه‌ی مثل  $g(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0$  داشته باشیم در روش ضرایب لاگرانژ استفاده می‌کنیم.

$$dg = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial g}{\partial x_i} \right) dx_i = 0$$

$$df - \lambda dg = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) - \lambda \left( \frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \right] dx_i = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial f}{\partial x_i} - \lambda \left( \frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = 0} \quad \text{برای پیدا کردن ماکزیمم و مینیمم}$$

$\lambda$  ضریب دلخواه غیرصفری است که به آن ضریب نامعین لاگرانژ گویند.

اگر رابطه بین متغیرها بیشتر باشند  $g_1(x_1, x_2, \dots)$ ،  $g_2(x_1, \dots)$  برای مینیمم یا ماکزیمم کردن از رابطه زیر

استفاده می‌شود.

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} - \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_i} - \lambda_2 \frac{\partial g_2}{\partial x_i} - \dots = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\left( \frac{\partial f}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^m \lambda_j \left( \frac{\partial g_j}{\partial x_i} \right) \right) = 0} \quad \text{معادله کلی}$$

مثال :

با استفاده از ضرایب لاگرانژ نسبت طول به عرض مستطیلی را بدست آورید که محیط آن برابر با  $P$  و مساحت آن ماکزیمم باشد.

$$2x + 2y = p \quad \Rightarrow \quad g(x, y) = 2x + 4 - p$$

$$f(x, y) = xy \quad \text{می خواهیم مساحت مستطیل را ماکزیمم کنیم}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial f}{\partial x} = y, \quad \frac{\partial g}{\partial x} = 2 \Rightarrow y - 2\lambda = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial y} = x, \quad \frac{\partial g}{\partial y} = 2 \Rightarrow x - 2\lambda = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow x = y$$

بنابراین زمانی که طول و عرض باهم برابر باشند مساحت ماکزیمم است.

#### ۴- ضرایب بسط دو جمله‌ای و چندجمله‌ای :

$$N(N-1)(N-2)\dots(1) = N! \quad \Leftarrow \text{تعداد راه‌های توزیع } N \text{ شی تمییزپذیر بر روی } N \text{ تراز}$$

« تعداد حق انتخابها را درهم ضرب کرده‌ایم تا تعداد راه‌های توزیع بدست آید »

حال فرض کنیم می‌خواهیم تعداد راه‌های توزیع  $N$  شی در یک سیستم دو تراز را بدست آوریم- اگر  $N_1$  شی در

تراز اول و  $N_2$  شی در تراز دوم باشد- جابجایی  $N_1$  شی واقع در تراز اول توزیع جدیدی بوجود نمی‌آورد. بطور

مشابه جابجایی  $N_r$  شی واقع در تراز دوم توزیع جدیدی حاصل نمی‌کند بنابراین تعداد راه‌های توزیع دیگر برابر  $N!$  نیست و می‌شود:

$$W(N_1, N_r) = \frac{N!}{N_1! N_r!} \quad \text{« تعداد راه‌های توزیعی می‌خواهیم که انرژی تغییر کند »}$$

اگر دو جمله‌ای  $(x, y)^N$  را بسط دهیم چنین خواهیم داشت:

$$(x, y)^N = \sum_{N_1} \sum_{N_r} \frac{N!}{N_1! N_r!} x^{N_1} y^{N_r}$$

چون تعداد راه‌های توزیع  $W(N_1, N_r)$  با ضریب بسط دو جمله‌ای برابر است،  $W(N_1, N_r)$  را ضریب بسط دو جمله‌ای هم می‌نامند.

در حالت کلی توزیع  $N$  شی تمیزپذیر بر روی  $r$  تراز برابر است با:

$$W(N_1, N_r, \dots, N_r) = \frac{N!}{\prod_{j=1}^r N_j!}$$

که  $N_1, N_r, \dots, N_r$  به ترتیب تعداد اشیاء روی تراز اول، دوم و ...  $r$  ام است و  $N_1 + N_r + \dots + N_r = N$  اگر چندجمله‌ای  $(x_1, x_r, \dots, x_r)^N$  را بسط دهیم چنین خواهیم داشت.

$$(x_1 + x_r + x_r + \dots + N_r)^N = \sum_{N_1} \sum_{N_r} \dots \sum_{N_r} \frac{N!}{\prod_{j=1}^r N_j!} x_1^{N_1} \dots x_r^{N_r}$$

ضرایب این بسط با تعداد راه‌های توزیع  $W(N_1, N_r, \dots, N_r)$  یکی است، بنابراین به  $W(N_1, N_r, \dots, N_r)$  ضرایب بسط چندجمله‌ای گفته می‌شود.

نکته :

اگر ذرات تمیز ناپذیر باشند تعداد راه‌های توزیع تقسیم بر  $N!$  می‌شود.

$$W = \frac{N!}{N!} = 1$$

## تست‌های طبقه‌بندی شده فصل اول

۱- تعداد راه‌های توزیع  $W(N_1, N_2, \dots, N_s)$  چه زمانی ماکزیمم است؟

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_s = N \quad (\text{ب})$$

$$N_1 \neq N_2 \neq \dots \neq N_s \quad (\text{الف})$$

$$N_1 > N_2 > \dots > N_s \quad (\text{د})$$

$$N_1 = N_2 = \dots = N_s = \frac{N}{s} \quad (\text{ج})$$

جواب: گزینه (ج).

$$W(N_1, N_2, \dots, N_s) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_s!}$$

$$\text{از طرفین Ln می‌گیریم} \Rightarrow \text{Ln } W(N_1, N_2, \dots, N_s) = \text{Ln } N! - \text{Ln} \prod_{i=1}^s (N_i!)$$

$$\text{استفاده از تقریب استرلینگ} \Rightarrow \text{Ln } W(N_1, N_2, \dots, N_s) = N \text{Ln } N - N - \sum N_i \text{Ln } N_i + \sum N_i$$

رابطه بین متغیرها بصورت  $N_1 + N_2 + \dots + N_s = N$  است.

$$\text{استفاده از} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial N_i} [N \text{Ln } N - N - \sum N_i \text{Ln } N_i + \sum N_i] - \alpha \frac{\partial}{\partial N_i} [N_1 + N_2 + \dots + N_s] = 0$$

ضرایب لاگرانژ

$$\Rightarrow -\text{Ln } N_i - \alpha = 0 \Rightarrow -\alpha = \text{Ln } N_i$$

$$-\text{Ln } N_2 - \alpha = 0 \Rightarrow -\alpha = \text{Ln } N_2$$

⋮

$$-\text{Ln } N_s - \alpha = 0 \Rightarrow -\alpha = \text{Ln } N_s$$

$$\Rightarrow \text{Ln } N_1 = \text{Ln } N_2 = \text{Ln } N_3 = \dots = \text{Ln } N_s = -\alpha$$

$$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} N_1 = N_2 = N_3 = \dots = N_s \\ \text{داشته‌ایم که } N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_s = N \end{array} \right\} \Rightarrow s N_1 = N \Rightarrow N_1 = \frac{N}{s}$$

$$\Rightarrow N_1 = N_2 = \dots = N_s = \frac{N}{S}$$

### تست خودسنجی فصل اول

۱- کدام گزینه در مورد مجموع  $S = \sum_{N=0}^M \frac{M!x^N}{N!(M-N)!}$  درست است؟

الف)  $S = M \ln(1+x)$

ب)  $S = \ln(1+x)$

ج)  $S = M(1+x)^M$

د)  $S = (1+x)^M$

جواب گزینه (ب).



## فصل دوم :

### مجموعه کانونی (The Canonical Ensemble)

یکی از مشکلاتی که در ترمودینامیک آماری با آن مواجه ایم این است که تعداد حالت‌های میکروسکوپی بسیار زیادی برای یک سیستم وجود دارد (که نمی‌توان یکی را بر بقیه ترجیح داد) که از یک طرف همگی با اطلاعات ما از سیستم سازگار است و از طرف دیگر خواص میکروسکوپی سیستم به این وابسته است که سیستم در کدام حالت (از لحاظ میکروسکوپی) قرار دارد این مشکل با استفاده از مجموعه یا آنسامبل حل شد.

اصل احتمالات پیشین برابر: به تمام توزیع‌های قابل قبول بهای یکسان می‌دهیم.

برخی انواع مجموعه‌ها :

- |                   |                      |                                  |
|-------------------|----------------------|----------------------------------|
| ۱- میکروکانونیکال | برای سیستم‌های منزوی | سیستمها $N, E, V$ یکسان دارند.   |
| ۲- کانونیکال      | برای سیستم‌های بسته  | سیستمها $N, V, T$ یکسان دارند.   |
| ۳- گرندکانونیکال  | برای سیستم‌های باز   | سیستمها $\mu, V, T$ یکسان دارند. |

### روش محتمل‌ترین توزیع برای مجموع کانونیکال :

هدف ما محاسبه خواص میکروسکوپی سیستم است.

سیستمی داریم که دارای  $N$  مولکول است و حجم  $V$  و دمای  $T$  دارد می‌خواهیم خواص میکروسکوپی این سیستم را محاسبه کنیم مجموعه را برای این سیستم از تعداد زیادی سیستم کنار هم می‌سازیم - که به نکات زیر باید توجه

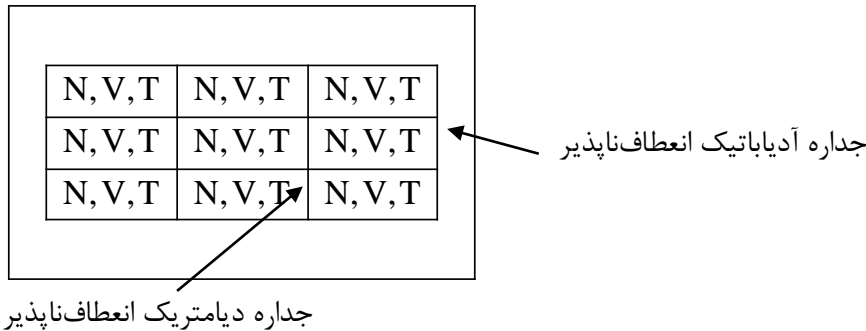
شود:

۱- سیستمها در مجموعه از لحاظ ماکروسکوپی معادل ولی از نظر میکروسکوپی ضرورتاً چنین نیست.

۲- جدارهایی که سیستم را در مجموعه کانونی جدا می کند مولکولی منتقل نمی کنند ولی عبور انرژی مجاز است.

۳- کل مجموعه یک سیستم منزوی است.

« مجموعه کانونیکال از یک سیستم »



می خواهیم ابتدا تعداد راه های توزیع برای سیستمهای مجموعه بر روی ترازهای انرژی را بدست آوریم- در واقع

تعدادی سیستم داریم و تعدادی تراز انرژی می خواهیم تعداد راه های توزیع سیستمها روی این ترازها را بدست آوریم.

$$W(a_1, a_2, \dots) = \frac{A!}{a_1! a_2! \dots} = \frac{A!}{\prod_k a_k!}$$

« با توجه به تمیزپذیر بودن سیستمها در مجموعه »

۱, ۲, ... شماره ترازها

$E_1, E_2, \dots$  انرژی ترازها

$a_1, a_2, \dots$  عدد اشغال

تعداد سیستمهای مجموعه واقع در یک تراز خاص مثلاً تعداد سیستمهای در تراز ۱ با  $a_1$  نشان داده می شود.

$A$  تعداد کل سیستمهای مجموعه است.

یک مجموعه از اعداد اشغال را دسته اشغال گویند که یک توزیع است.  $\{a_j\}$

قدم بعدی بدست آوردن محتمل ترین توزیع از بین توزیعهای ممکن است برای این منظور از ضرایب نامعین لاگرانژ

استفاده می‌کنیم. محتمل‌ترین توزیع حالتی است که تعداد راه‌های توزیع (W) را ماکزیمم کند.

توجه شود که در توزیع‌های قابل قبول باید رابطه‌های زیر صادق باشد:

$$A = \sum_j a_j$$

$$\varepsilon = \sum_j a_j E_j$$

چون کل مجموعه ایزوله است انرژی کل ( $\varepsilon$ ) ثابت است.

چون انتقال انرژی بین سیستمها مجاز است بطور کلی سیستمهای مجموعه می‌توانند در ترازهای گوناگون قرارگیرند.

از لحاظ ریاضی رفتار هر تابع با رفتار لگاریتم آن تابع مشابه است یعنی مثلاً در همان نقطه که W ماکزیمم است

Ln W هم ماکزیمم است - ساده‌تر است از Ln W در روش ضرایب لاگرانژ استفاده شود چون در این حالت

می‌توان از تقریب استرلینگ استفاده کرد.

$$\text{Ln } W(a) = \text{Ln } A! - \sum_k \text{Ln } a_k !$$

$$\frac{\partial}{\partial a_j} \left[ \text{Ln } W - \alpha \sum_k a_k - \beta \sum_k a_k E_k \right] = 0 \quad \text{استفاده از ضریب لاگرانژ}$$

$$\frac{\partial}{\partial a_j} \left[ A \text{Ln } A - A - \sum (a_k \text{Ln } a_k - a_k) - \alpha \sum a_k - \beta \sum a_k E_k \right] = 0 \quad \text{استفاده از تقریب استرلینگ}$$

توجه شود که A ثابت است و مشتقش صفر است.

$$\Rightarrow -\text{Ln } a_j^* - \alpha - \beta E_j = 0$$

$$\Rightarrow a_j^* = e^{-\alpha} e^{-\beta E_j}$$

$a_j^*$  : تعداد  $a_j$  در محتمل‌ترین توزیع

حال باید مقدار  $\alpha$  و  $\beta$  را تعیین کنیم.

$$\text{داشته‌ایم } \sum_j a_j^* = A \Rightarrow \sum e^{-\alpha} e^{-\beta E_j} = A \Rightarrow e^{-\alpha} \sum e^{-\beta E_j} = A$$

$$\Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{A}{\sum e^{-\beta E_j}} \Rightarrow \boxed{e^{-\alpha} = \frac{A}{Q}}$$

که  $Q = \sum e^{-\beta E_j}$  است که به آن تابع تقسیم گفته می‌شود.

$$pr_j = \frac{\bar{a}_j}{A}$$

$pr_j$ : احتمال اینکه سیستم در تراز  $j$  ام باشد.

$$\bar{a}_j = \frac{\sum_a a_j W(a)}{\sum_a W(a)}$$

$\bar{a}_j$ : متوسط تعداد سیستم‌ها در تراز  $j$  ام در تمام توزیع‌ها

$$\sum_a a_j W(a)$$

تعداد کل سیستم‌ها در تراز  $j$  ام در تمام توزیع‌ها

$$\Rightarrow pr_j = \frac{\sum_a a_j W(a)}{A \sum_a W(a)}$$

طبق روش جمله ماکزیمم مجموع  $\sum a_j W(a)$  برابر با جمله ماکزیمم این جمع یعنی  $a_j^* W(a^*)$  است به همین

ترتیب مجموع  $\sum W(a)$  برابر  $W(a^*)$  است.

$$\Rightarrow pr = \frac{\sum a_j^* W(a^*)}{A W(a^*)} = \frac{a_j^*}{A}$$

$$\text{داشته‌ایم } a_j^* = e^{-\alpha} e^{-\beta E_j}$$

$$\Rightarrow pr_j = \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta E_j}}{A} = \frac{\frac{A}{Q} e^{-\beta E_j}}{A}$$

$$\Rightarrow \boxed{pr_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q}}$$

هدف ما بدست آوردن خواص ماکروسکوپی است برای این منظور اگر  $M_j$  مقدار خاصیت  $\bar{M}$  باشد وقتی سیستم در تراز  $j$  ام است خاصیت ماکروسکوپی  $\bar{M}$  بصورت زیر محاسبه می شود:

$$\boxed{\bar{M} = \sum_j M_j pr_j}$$

یعنی مقدار خاصیت موردنظر در هر تراز را در احتمال یافتن سیستم در آن تراز ضرب می کنیم و نتایج را باهم جمع می کنیم بعنوان یک مثال برای درک بهتر موضوع فرض کنید میانگین نمرات ۱۸ و ۱۸ و ۱۸ و ۱۲ و ۱۲ و ۱۰ و ۱۰ و ۵ را می خواهیم میانگین را می توان اینگونه نوشت:

$$\frac{1}{8} \times 5 + \frac{2}{8} \times 10 + \frac{2}{8} \times 12 + \frac{3}{8} \times 18$$

یعنی احتمال کسب نمره در آن نمره ضرب و جمع میانگین می دهد.

**محاسبه  $\beta$ :**

از قانون اول و معادله حالت گاز ایده آل کمک می گیریم.

از ترمودینامیک کلاسیک می دانیم که  $E = E(S, V)$

$$\Rightarrow dE = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow \frac{dE}{dV} = T \frac{dS}{dV} - P \Rightarrow \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = P$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

حال باید معادل مکانیک آماری یعنی متوسطها را وارد کنیم  $\bar{P} = P$

نکته :

در ترمودینامیک آماری متوسط یک خاصیت را محاسبه می‌کنم و آنرا با تابع ترمودینامیکی سیستم (برای آن خاصیت) برابر قرار می‌دهیم.

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial \bar{P}}{\partial T} \right) - \bar{P} \quad (1)$$

باید معادل ترمودینامیکی  $\left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)$  را بدست آوریم و در این معادله قرار دهیم.

$$dE = TdS - PdV \Rightarrow \bar{P} = - \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_{N,S}$$

$$\bar{P} = \sum P_j Pr_j = \frac{\sum - \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_{N,S} e^{-\beta E_j}}{Q}$$

مقدار متوسط فشار

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{n,\beta} = -\beta \sum \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N e^{-\beta E_j}$$

از طرفی داریم

$$\Rightarrow \bar{P} = \frac{\left( \frac{1}{\beta} \right) \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{N,\beta}}{Q}$$

$$\Rightarrow \bar{P} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,\beta} \quad (2)$$

$$\bar{E} = \sum E_j pr_j = \sum E_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} = \frac{\sum E_j e^{-\beta E_j}}{\sum e^{-\beta E_j}}$$

مقدار متوسط انرژی

چون  $E_j$  تابعی از  $N$  و  $V$  است  $-\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right) = \sum E_j e^{-\beta E_j}$  بنابراین معادله بصورت زیر درمی آید:

$$\bar{E} = \frac{-\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_{N,V}}{Q} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_\beta = \left[ \frac{\partial \left(-\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V}}{\partial V} \right]_\beta$$

می توان ترتیب مشتقات جزئی را جابجا کرد:

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_\beta = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,\beta}$$

براساس معادله شماره ۲  $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,\beta} = \beta \bar{P}$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_\beta = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \bar{P}) \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_\beta = -\beta \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \beta}\right)_V - \bar{P} \quad (۳)$$

$$\Rightarrow -\beta \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \beta}\right)_V - \bar{P} = T \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial T}\right) - \bar{P}$$

معادله ۲ و ۳ را در معادله ۱ قرار می دهیم

$$\left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial T}\right) = \left[ \frac{\partial \bar{P}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right] \times \left[ \frac{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}{\partial T} \right] = -\frac{1}{T^2} \left[ \frac{\partial \bar{P}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]$$

از طرفی می دانیم که:

$$\Rightarrow \beta \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \beta}\right) = \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial \bar{P}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]$$

$$\Rightarrow \frac{d\beta}{\beta} = \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{\frac{1}{T}}$$

$$\text{انتگرال گیری} \Rightarrow \int \frac{d\beta}{\beta} = \int \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{\frac{1}{T}}$$

$$\Rightarrow \text{Ln} \beta = \text{Ln} \frac{1}{K'} + \text{Ln} \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{K'T} \quad \text{Ln} \frac{1}{K'} : \text{ثابت انتگرال گیری}$$

از فصل‌های آینده نشان خواهیم داد که Q برای گاز ایده‌آل تک اتمی با N در بصورت زیر است:

$$Q = \frac{[f(T) \cdot V]^N}{N!}$$

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \text{Ln} Q}{\partial V} \right)_{\beta} = K'T \frac{N}{V} \Rightarrow \bar{P}V = NK'T \Rightarrow K = K'$$

معادله حالت گاز ایده‌آل  $PV = NKT$

پس معلوم شد  $K'$  همان ثابت بولتسمن است بنابراین:

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

نکته :

$\beta$  بستگی به نوع سیستم ندارد و ماهیت دمایی دارد.

مفهوم کار و دما در ترمودینامیک آماری :

تابع f را بصورت زیر تعریف می‌کنیم:



$$f = \text{Ln} Q \quad , \quad Q = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

$$f(\beta, E_1, E_2, \dots) = \text{Ln} \sum_j e^{-\beta E_j}$$

دیفرانسیل کامل  $\Rightarrow df = \left( \frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{E_j} d\beta + \sum \left( \frac{\partial f}{\partial E_k} \right)_{\beta} dE_k$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{E_j} = \frac{-\sum E_j e^{-\beta E_j}}{Q} = -\bar{E}$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial E_k} \right)_{E_j, \beta} = \frac{-\beta e^{-\beta E_k}}{Q} = -\beta p_k$$

$$\Rightarrow df = -\bar{E} d\beta - \beta \sum_k p_k dE_k$$

$$\Rightarrow df + \bar{E} d\beta = -\beta \sum_k p_k dE_k$$

طرفین بعلاوه  $\beta d\bar{E}$   $\Rightarrow df + \bar{E} d\beta + \beta d\bar{E} = -\beta \sum_k p_k dE_k + \beta d\bar{E}$

$$\Rightarrow d(f + \beta \bar{E}) = \beta \left( d\bar{E} - \sum_j p_j dE_j \right) \quad (1)$$

$$d\bar{E} = \delta q + \delta w$$

از طرف دیگر می‌دانیم:

طرفین ضربدر  $\beta$  و نوآرایی  $\Rightarrow \beta \delta q = \beta d\bar{E} - \beta \delta w$

$$\Rightarrow \beta \delta q = \beta (d\bar{E} - \delta w) \quad (2)$$

از مقایسه ۱ و ۲  $\Rightarrow \beta \delta q = d(f + \beta \bar{E})$

$$\boxed{d\bar{w} = \sum p_j dE_j} \xrightarrow{dE_j = -pdv} \boxed{d\bar{w} = -\sum p_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_{N, \beta} dV}$$

بنابراین کار زمانی انجام می‌شود که تغییر در ترازهای انرژی انجام شود (ترازهای انرژی وقتی تغییر می‌کند که حجم تغییر کند) به عبارتی وقتی تغییر حجم انجام می‌شود ترازهای انرژی تغییر می‌کند.

پس کار وقتی انجام می‌شود که در جمعیت ثابت، انرژی ترازهای کوانتیزه تغییر کند.

$$\beta dq = d(f + \beta \bar{E}) \quad \text{بدست آوردیم که :}$$

$$\Rightarrow \beta dq = df + \beta d\bar{E} + \bar{E}d\beta$$

$$\Rightarrow \beta dq = -\bar{E}d\beta - \beta \sum_j p_j dE_j + \bar{E}d\beta + \beta d\bar{E}$$

$$\Rightarrow \beta dq = -\beta \sum_j p_j dE_j + \beta d\bar{E}$$

$$d\bar{E} = \sum_j E_j dp_j + \sum_j p_j dE_j \quad \text{داریم که :}$$

$$\Rightarrow \beta dq = -\beta \sum_j p_j dE_j + \beta \sum_j E_j dp_j + \beta \sum_j p_j dE_j$$

$$\Rightarrow \boxed{dq = \sum_j E_j dp_j}$$

می‌بینیم که گرما به احتمال بستگی دارد که احتمال با جمعیت تراز ارتباط دارد  $p_j = \frac{a_j^*}{A}$  بنابراین گرما باعث تغییر

جمعیت ترازها می‌شود یا تغییر جمعیت ترازها باعث ایجاد دما می‌شود و انرژی ترازهای کوانتیزه برخلاف کار تغییر نمی‌کند.

**نکته :**

با افزایش انرژی سیستم (مثلاً از طریق گرم کردن آن) بدلیل آنکه سطوح انرژی بالاتری عمدتاً اشغال می‌شوند و در

نتیجه تعداد سطوح اشغال شده افزایش می‌یابد آنتروپی بیشتر می‌شود. همچنین افزایش حجم سیستم در انرژی ثابت

موجب می‌شود که تعداد سطوح انرژی بیشتری اشغال شوند، زیرا این کار موجب می‌شود که انرژی‌های بسیاری از

سطوح انرژی کاهش یابد.

خواص ماکروسکوپی :

با استفاده از رابطه  $\bar{E} = \sum p_j E_j$  و  $P_j = \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_T$  و  $\bar{P} = \sum p_j P_j$  انرژی داخلی و فشار بصورت زیر بدست

می آیند.

$$E = \bar{E} = KT^r \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$P = \bar{P} = KT^r \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$$

از ترمودینامیک کلاسیک  $dE = TdS - PdV$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (1)$$

$$d\left(\frac{E}{T}\right) = \frac{TdE - EdT}{T^2} = \frac{dE}{T} - \frac{EdT}{T^2} \quad \text{از طرفی می دانیم}$$

$$\Rightarrow \frac{dE}{T} = d\left(\frac{E}{T}\right) + \frac{E}{T^2} dT \quad (2)$$

$$\Rightarrow dS = d\left(\frac{E}{T}\right) + \frac{E}{T^2} dT + \frac{P}{T} dV$$

$$\Rightarrow dS = d\left(\frac{E}{T}\right) + K \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} dT + K \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} dV$$

چون  $\ln Q$  تابعی از  $N, V, T$  است، دیفرانسیل آن برای  $N$  ثابت بصورت زیر است:

$$d\text{Ln}Q = \left( \frac{\partial \text{Ln}Q}{\partial T} \right)_{N,V} dT + \left( \frac{\partial \text{Ln}Q}{\partial V} \right)_{N,T} dV$$

$$\Rightarrow dS = d\left( \frac{E}{T} \right) + K d\text{Ln}Q$$

$$\text{انتگرال گیری} \Rightarrow S = \frac{E}{T} + K \text{Ln}Q + C$$

C ثابت انتگرال گیری است که برای رعایت قانون سوم که بر مبنای آن  $S \rightarrow 0$  وقتی که  $T \rightarrow 0$  است باید

$C = 0$  باشد.

$$\boxed{S = \frac{E}{T} + K \text{Ln}Q} \quad \text{یا} \quad \boxed{S = KT \left( \frac{\partial \text{Ln}Q}{\partial T} \right)_{N,V} + K \text{Ln}Q}$$

انرژی آزاد هلمهولتز :

$$A = E - TS = KT^2 \left( \frac{\partial \text{Ln}Q}{\partial T} \right)_{N,V} - K T \text{Ln}Q - KT^2 \left( \frac{\partial \text{Ln}Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$\Rightarrow \boxed{A = -K T \text{Ln}Q}$$

در هر مجموعه یک کمیت بطور مستقیم و بدون مشتق به Q وصل می شود این معادله را رابطه معادله مشخصه یا

characteristic equation گویند- در مسائل راحت تر است که از این رابطه شروع کنیم چون سایر خواص

ترمودینامیکی را می توان از آن استخراج کرد مثلاً در مورد فشار بصورت زیر می توان عمل کرد:

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad A = -K T \text{Ln}Q$$

$$\Rightarrow \bar{P} = KT \left( \frac{\partial \text{Ln}Q}{\partial V} \right)$$

بررسی قانون دوم ترمودینامیک :

معادله  $Q = \sum_j e^{-\beta E_j}$  جمع بر روی تمام حالت‌های کوانتومی یک سیستم  $N$  ذره‌ای است- ممکن است یک مقدار

خاص  $e^{-\beta E_j}$ ،  $\Omega(E_j)$  بار تکرار شود- که همان دجنرسی است- بنابراین  $Q$  را می‌توان بصورت جمع بر

روی انرژی ترازاها نوشت یعنی:

$$Q = \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}$$

$\Omega(E)$  به انرژی بستگی دارد و تعداد همترازی (دجنرسی) سیستم است، وقتی که انرژی آن برابر با  $E$  باشد.

در ترمودینامیک کلاسیک داریم  $dA \leq -SdT - PdV$  و در صورت غیربرگشت پذیر بودن داریم  $(dA)_{N,T} < 0$  است.

$$\Delta A = A_2 - A_1 = -kT \ln \frac{Q_2}{Q_1} < 0 \quad \text{در فرآیند برگشت ناپذیر}$$

$$\Rightarrow Q_2 > Q_1 \Rightarrow \Omega_2 > \Omega_1$$

پس در فرآیند برگشت ناپذیر دجنرسی حالت ۲ بیشتر از حالت ۱ است.

برای برگشت ناپذیر بودن یک فرآیند باید  $\Delta A < 0$  باشد مشروط بر اینکه  $T$  و  $V$  ثابت باشند چون ما در مجموعه

کانونی هستیم این شرط از قبل وجود دارد.

مفهوم تابع تقسیم و اهمیت آن :

همانطور که بدست آوردیم تابع تقسیم بصورت  $Q = \sum_E \Omega e^{-\frac{E}{kT}}$  است اگر فرض کنیم انرژی حالت پایه برابر با صفر

است، تابع تقسیم را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$Q = \Omega(\circ) + \sum_{E > \circ} \Omega(E) e^{-\frac{E}{KT}}$$

$$\lim_{T \rightarrow \circ} e^{-\frac{E}{KT}} = e^{-\infty} = \circ \Rightarrow Q = \Omega(\circ)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} e^{-\frac{E}{KT}} = e^0 = 1 \Rightarrow Q = \sum_E \Omega(E)$$

بنابراین می‌بینیم که در دمای نزدیک به صفر کلویین فقط حالت پایه (برای توزیع سیستم در آن) در دسترس است و

دمای  $T \rightarrow \infty$  تمام ترازها برای سیستم در دسترس است بنابراین

$$\circ < T < \infty \Rightarrow \Omega(\circ) < Q < \Omega(E)$$

بنابراین مفهوم فیزیکی تابع تقسیم را می‌توان چنین بیان کرد: تابع تقسیم، متوسط تعداد حالت‌های قابل دسترس

برای سیستم را نشان می‌دهد- با میزان دسترس‌پذیری مولکولها به ترازهای انرژی را نشان می‌دهد.

مکانیک کوانتوم حالتها را مشخص می‌کنند که این حالتها ممکن است پر یا خالی باشد ولی مکانیک آماری حالت‌های

در دسترس را برای ما مشخص می‌کند.

**نکته :**

هر اندازه  $Q$  بزرگ‌تر باشد تعداد حالت‌های بیشتری در دسترس مولکولها است.

برای محاسبه  $Q$  نیاز به داشتن ترازهای انرژی داریم که با توجه به اطلاعات میکروسکوپی و حل معادله شرودینگر

بدست می‌آید و از طرف دیگر تمام خواص ماکروسکوپی بصورت تابعی از  $Q$  هستند. بنابراین  $Q$  رابطی بین

کمیت‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی است.

روش کار در ترمودینامیک آماری به این صورت است که با استفاده از داده‌های میکروسکوپی ابتدا تابع تقسیم و

سپس با داشتن تابع تقسیم خواص ماکروسکوپی محاسبه می‌شوند.

نکته :

سطوح انرژی (و عاملی که روی انرژی تأثیر می‌گذارد) و هم دما روی  $Q$  تأثیر گذارند.

نکته :

اگر فرض کنیم سیستمی داشته باشیم که دارای یک تراز مجاز با تعداد  $\Omega$  حالت هم‌تراز می‌باشد برای چنین

سیستمی می‌توان نوشت:

$$Q = \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} = \Omega(E_0) e^{-\frac{E_0}{kT}}$$

$$S = \frac{E_0}{T} + k \ln \sum \Omega(E_0) e^{-\frac{E_0}{kT}} \Rightarrow \boxed{S = k \ln \Omega(E_0)}$$

این معادله، رابطه بولتسمن نام دارد- می‌بینیم که آنتروپی به  $\Omega(E)$  ربط دارد یعنی انرژی هر چقدر گسترده‌تر

توزیع شود آنتروپی سیستم بیشتر افزایش می‌یابد.

## تست‌های طبقه‌بندی شده فصل دوم

۱- فرض کنید در سیستم بسته  $A$  و  $B$  با یکدیگر در تعادل گرمایی باشند (در دمای  $T$ ) احتمال اینکه در سیستم

$AB$ ، قسمت  $A$  در حالت کوانتومی  $i$  ام و قسمت  $B$  در حالت کوانتومی  $j$  ام باشد چگونه است؟

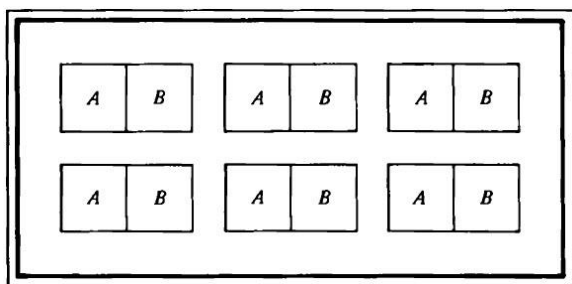
$$P_{ij} = P_{iA} = P_{iB} \quad (\text{ب})$$

$$P_{ij} = P_{iA} P_{jB} \quad (\text{الف})$$

$$P_{ij} = \frac{P_{iA} P_{iB}}{2} \quad (\text{د})$$

$$P_{ij} = P_{iA} + P_{jB} \quad (\text{ج})$$

برای سیستم  $AB$  مجموعه را بصورت زیر تشکیل می‌دهیم.



با توجه به اینکه در هر کدام از سیستم‌های  $A$  و  $B$  ذرات روی ترازهای مربوط به هر سیستم توزیع می‌شوند و روی

هم اثر ندارند. تعداد راه‌های توزیع بصورت روبرو می‌شود.

$$W(a, b) = \frac{A!}{\prod_j a_j!} \cdot \frac{B!}{\prod_k b_k!}$$

که  $A = B$  و  $A$  و  $B$  تعداد کل سیستم‌های  $A$  و  $B$  را نشان می‌دهد و  $a_j$  تعداد سیستم‌های  $A$  هستند که در تراز

$E_{jA}$  وجود دارند و  $b_j$  تعدادی از سیستم‌های  $B$  هستند که در تراز  $E_{jB}$  وجود دارند.

روابطی که بین  $a_j$  ها و  $b_j$  ها وجود دارد.

$$\sum a_j = A$$



$$\sum b_j = B = A$$

$$\sum_j (a_j E_{jA} + b_j E_{jB}) = \varepsilon$$

با بکاربردن روش محتمل ترین توزیع، احتمال اینکه در سیستم AB، قسمت A در حالت کوانتومی i ام و قسمت B در حالت کوانتومی j ام باشد بصورت زیر بدست می آید:

$$P_{ij} = \frac{e^{-B_{iA}}}{Q_A} \cdot \frac{e^{-B_{jB}}}{Q_B} = P_{jA} \cdot P_{jB}$$

پس احتمال بصورت حاصلضرب است پس گزینه (الف) صحیح است.

۲- کدام گزینه در مورد تابع تقسیم درست است.

(الف) متوسط تعداد حالت‌های قابل دسترس برای سیستم را نشان می‌دهد.

(ب) با افزایش دما مقدار Q افزایش می‌یابد.

(ج) هر اندازه افزایش یابد تعداد حالت‌های بیشتری در دسترس مولکولها است.

(د) همه موارد

گزینه (د) صحیح است.

### تست خودسنجی فصل دوم

۱- کدام گزینه در مورد آنتروپی صحیح می‌باشد.

$$S = -K \sum_j p_j \ln p_j \quad (\text{ب})$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S = K \ln \Omega(E_0) \quad (\text{الف})$$

(د) همه موارد

$$S = K \ln Q + \frac{E}{T} \quad (\text{ج})$$

گزینه (د) صحیح است.

## فصل سوم :

### سایر مجموعه‌ها و نظریه افت و خیز

مجموعه یک مفهوم ذهنی است که استفاده از یک مجموعه خاص بستگی به موردی دارد که برای بررسی انتخاب می‌کنیم تفاوت بین مجموعه‌های مختلف به خواص جداره‌هایی که سیستم‌ها را در مجموعه از یکدیگر مجزا می‌کنند مربوط است. خواص این جداره‌ها در مجموعه‌های مختلف بصورت زیر است:

کانونیکال: مولکول از جداره‌ها عبور نمی‌کند - انرژی عبور می‌کند - جداره انعطاف‌ناپذیرند.

گرددکانونیکال: عبور انرژی و مولکول مجاز است - جداره انعطاف‌ناپذیرند.

میکروکانونیکال: هیچ کمیتی عبور نمی‌کند (سیستمها منزوی) - جداره انعطاف‌ناپذیرند.

هم دما - هم فشار: انرژی عبور می‌کند - مولکول‌ها عبور نمی‌کنند - جداره انعطاف‌ناپذیر.

### مجموعه‌ی گرددکانونیکال :

در این مجموعه چون سیستم‌ها در تعادل گرمایی و شیمیایی هستند پتانسیل شیمیایی ( $\mu$ ) در تمام سیستمها یکسان است و اگر سیستم چند جزئی باشد پتانسیل شیمیایی هر جزء در تمام سیستمها برابر است.

در این مجموعه انرژی یک سیستم در یک حالت کوانتومی به تعداد ذرات آن بستگی دارد مثلاً انرژی حالت پایه برای در سیستم با  $N$ های مختلف متفاوت است برای تأکید بر این نکته انرژی سیستم را بصورت  $E_{Nj}$  نشان می‌دهیم.

مشابه مجموعه کانونی ابتدا تعداد راه‌های توزیع سیستمهای مجموعه بر روی حالت‌های کوانتومی را می‌خواهیم که

بصورت زیر می‌توان نوشت:

$$W(\{a_{Nj}\}) = \frac{A!}{\prod_M \prod_j a_{Nj}!}$$

مجموعه اعداد اشغال  $\{a_{Nj}\}$  یک توزیع است- با مشخص کردن هر دسته از  $\{a_{Nj}\}$  تعداد راه‌ها برای آن توزیع خاص محاسبه می‌شود.

توجه شود برای این مجموعه توزیع‌هایی قابل قبول است که شرایط زیر برای آنها صادق باشد:

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} = A$$

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} E_{Nj} = \varepsilon$$

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} N = N_{\text{total}}$$

حال مانند محاسبات مجموعه کانونی از  $W$  لگاریتم می‌گیریم و با استفاده از روش ضرایب لاگرانژ  $\ln W$  را ماکزیمم می‌کنیم تا محتمل‌ترین توزیع بدست آید.

$$\frac{\partial}{\partial a_{Nj}} \left[ \ln W - \alpha \sum_N \sum_j a_{Nj} - \beta \sum_N \sum_j a_{Nj} E_{Nj} - \gamma \sum_N \sum_j a_{Nj} N \right] = 0$$

$$\text{مشابه مجموعه کانونی} \Rightarrow a_{Nj}^* = e^{-\alpha} e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}$$

$\alpha$  و  $\beta$  به همان روش مجموعه کانونی بدست می‌آید.

$$\sum_N \sum_j a_{Nj}^* = A \Rightarrow \sum_N \sum_j e^{-\alpha} e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N} = A$$

$$\Rightarrow e^{\alpha} = \frac{A}{\sum_N \sum_j e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}} = \frac{A}{\Xi}$$

که  $\Xi$  تابع تقسیم مجموعه گرند کانونی است.

احتمال اینکه سیستم در حالتی که  $N$  ذره دارد و در حالت کوانتومی  $j$  ام است بصورت روبرو است:

$$pr_{Nj} = \frac{a_{Nj}^*}{A}$$

$$\Rightarrow pr_{Nj} = \frac{e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}}{\Xi}$$

با داشتن احتمال متوسط انرژی، فشار و تعداد ذرات بصورت زیر بدست می‌آید:

$$\bar{E} = \sum_N \sum_j pr_{Nj} E_{Nj} = \frac{\sum_N \sum_j e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N} E_{Nj}}{\Xi} = - \left( \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial \beta} \right)_{\nu, \gamma} = KT^\nu \left( \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, \nu}$$

$$\bar{P} = \sum_N \sum_j pr_{Nj} p_{Nj} = - \sum_N \sum_j pr_{Nj} \left( \frac{\partial E_{Nj}}{\partial V} \right)_\beta = \frac{\sum_N \sum_j e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N} \left( - \frac{\partial E_{Nj}}{\partial V} \right)}{\Xi}$$

$$\Rightarrow \bar{P} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial V} \right)_{\beta, \gamma} = KT \left( \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial V} \right) = KT \frac{\text{Ln} \Xi}{V}$$

نکته :

چون  $\text{Ln} \Xi$  همگن از درجه ۱ است پس  $\text{Ln} \Xi = \sum V \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial V}$

$$\bar{N} = \sum_N \sum_j pr_{Nj} N = \frac{\sum_N \sum_j e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N} N}{\Xi} = - \left( \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial \gamma} \right)_{\nu, \beta}$$

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

$\beta$  مشابه مجموعه کانونی بصورت روبرو است:

تعیین  $\gamma$ :

تابع  $f$  را بصورت زیر تعریف می‌کنیم.

$$f(\beta, \gamma, \{E_{Nj(V)}\}) = \text{Ln } \Xi = \text{Ln} \sum_N \sum_j e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}$$

$$\text{دیفرانسیل کامل} \Rightarrow df = \left( \frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{\gamma, E_{Nj}} d\beta + \left( \frac{\partial f}{\partial \gamma} \right)_{\beta, E_{Nj}} d\gamma + \sum_N \sum_j \left( \frac{\partial f}{\partial E_{Nj}} \right)_{\beta, \gamma} dE_{Nj}$$

حال مشتقات جزئی را بدست می‌آوریم و در این معادله قرار می‌دهیم.

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \beta} \right) = \frac{\sum_N \sum_j -E_{Nj} e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}}{\Xi} = -\bar{E}$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \gamma} \right) = \frac{\sum_N \sum_j -N e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}}{\Xi} = -\bar{N}$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial E_{Nj}} \right) = \frac{-\beta e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}}{\Xi} = -\beta p_{r_{Nj}}$$

$$\Rightarrow df = -\bar{E}d\beta - \bar{N}d\gamma - \beta \sum_N \sum_j p_{r_{Nj}} dE_{Nj}$$

به طرفین این معادله  $d(\beta\bar{E} + \gamma\bar{N})$  را اضافه می‌کنیم.

$$\Rightarrow df + d(\beta\bar{E} + \gamma\bar{N}) = -\bar{E}d\beta - \bar{N}d\gamma - \beta \sum_N \sum_j p_{r_{Nj}} dE_{Nj} + \beta d\bar{E} + \bar{E}d\beta + \delta d\bar{N} + \bar{N}d\gamma$$

$$\Rightarrow d(f + \beta\bar{E} + \gamma\bar{N}) = \beta d\bar{E} + \gamma d\bar{N} - \beta \sum_N \sum_j p_{r_{Nj}} dE_{Nj}$$

مشابه تفسیر مولکولی کار که در فصل قبل برای مجموعه کانونی بدست آمد داریم:

$$dW = \sum_N \sum_j p_{r_{Nj}} dE_{Nj} = -pdV$$

$$\Rightarrow d(f + \beta\bar{E} + \gamma\bar{N}) = \beta d\bar{E} + \gamma d\bar{N} + \beta \bar{P} dV \quad (1)$$

از طرفی در ترمودینامیک کلاسیک داریم که:

$$TdS = dE + pdV - \mu dN$$

$$\Rightarrow dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{N}{T}dW \xrightarrow{\text{طرفین تقسیم بر } K} \frac{dS}{K} = \frac{dE}{KT} + \frac{P}{KT}dV - \frac{\mu}{KT}dN \quad (2)$$

با مقایسه معادله ۱ و ۲ نتیجه می‌گیریم که:

$$\boxed{\gamma = -\frac{\mu}{KT}}$$

همچنین ما برابر قراردادن طرف چپ معادله ۱ و ۲ بدست می‌آید:

$$\frac{dS}{K} = d\left(\text{Ln} \Xi + \frac{\bar{E}}{KT} + \frac{\mu}{KT} \bar{N}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{S = K \text{Ln} \Xi + \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\bar{N}\mu}{T}}$$

$$\frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial T} = \frac{1}{KT^\gamma} \frac{\sum \sum E_{Nj} e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}}{\Xi} - \frac{\mu}{KT^\gamma} \frac{\sum \sum N e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{Nj}}}{\Xi} = \frac{E_{Nj}}{KT^\gamma} - \frac{\bar{N}\mu}{KT^\gamma}$$

$$\Rightarrow KT \left( \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial T} \right) = \frac{E_{Nj}}{T} - \frac{\bar{N}\mu}{T} \quad (3)$$

اگر معادله ۳ را در معادله ۲ قرار دهیم نتیجه می‌گیریم که:

$$\boxed{S = K \text{Ln} \Xi + KT \left( \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial T} \right)_{V, \mu}}$$

از ترمودینامیک کلاسیک داریم:

$$G = \mu N = E + PV - TS \Rightarrow S = \frac{E}{T} + \frac{PV}{T} - \frac{\mu N}{T} \quad (4)$$

$$\Rightarrow \text{با مقایسه معادله ۴ و ۲} \quad \boxed{PV = KTLn \Xi}$$

معادله مشخصه مجموعه گزند کانونی است.

$$\bar{N} = - \left( \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial \gamma} \right)_{V, \beta} = KT \left( \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T}$$

تابع تقسیم گزند کانونیکال :

تابع تقسیم گزند کانونیکال بصورت زیر است:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N \sum_j e^{-\frac{E_{Nj}(V)}{KT}} e^{\frac{\mu N}{KT}}$$

که نقش پلی را دارد که از یک طرف به خواص میکروسکوپی سیستم و از طرف دیگر به خواص ماکروسکوپی ربط دارد.

این تابع تقسیم را می توان بصورت زیر نوشت:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Q_{(N, V, T)} e^{\frac{\mu N}{KT}}$$

را با  $\lambda = e^{\frac{\mu}{KT}}$  نشان می دهیم بنابراین:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Q \lambda^N$$

$$\lambda = e^{\frac{\mu}{KT}} \Rightarrow \mu = KTLn \lambda$$

با مقایسه این رابطه با  $\mu = RTLn a$  بنابراین می بینیم که  $\lambda$  فعالیت مطلق است. تابع تقسیم مجموعه گزند،

مجموعه ای از تابع تقسیم های کانونیکال است - یعنی در مجموعه گزند کانونیکال ممکن است تعدادی از سیستم ها

دارای  $N$  یکسان باشند و درون این مجموعه، مانند آنسامل کانونی باشند.

$Q$  را به ازای مقادیر مختلف  $N$  محاسبه می‌شود.

استفاده از  $\bar{\Xi}$  در برخی موارد ساده‌تر از  $Q$  است بنابراین استفاده از یک آنسامل خاص بستگی به موردی دارد که مطالعه می‌کنیم.

### مجموعه میکروکانونیکال :

کل مجموعه گرندکانونیکال را می‌توان بصورت یک سیستم در مجموعه میکروکانونیکال تصور کرد- بنابراین هریک از سیستمهای مجموعه میکروکانونیکال دارای حجم  $AV$ ، تعداد ذرات  $N_{total}$  و انرژی  $\mathcal{E}$  است.

آنتروپی هر سیستم در مجموعه میکروکانونیکال ( $S_e$ ) برابر با آنتروپی هریک از سیستمهای مجموعه گرندکانونیکال ( $S$ )، در تعداد کل مجموعه‌های گرندکانونیکال ( $A$ ) است.

آنتروپی مجموعه گرندکانونیکال بصورت زیر بدست آمد:

$$S = K \ln \Xi + \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\bar{N}\mu}{T}$$

$$\Rightarrow S = K(\ln \Xi + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N})$$

$$\bar{E} = \sum_N \sum_j pr_{Nj} E_j, \quad \bar{N} = \sum_N \sum_j pr_{Nj} N \quad \text{داریم که:}$$

$$\Rightarrow S = K \ln \Xi + K \left[ \sum_N \sum_j \beta E_{Nj} \frac{e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}}{\Xi} + \sum_N \sum_j \gamma N \frac{e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}}{\Xi} \right]$$

$$\Rightarrow S = K \ln \Xi + K \sum_N \sum_j (\beta E_{Nj} + \gamma N) \frac{e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}}{\Xi} \quad (1)$$



$$\frac{a_{Nj}^*}{A} = \frac{e^{-\beta E_{Nj}} - e^{-\gamma N}}{\Xi} \quad (2)$$

از طرفی می دانیم که:

از طرفین لگاریتم می گیریم:

$$\Rightarrow \text{Ln} \frac{a_{Nj}^*}{A} = -\beta E_{Nj} - \gamma N - \text{Ln} \Xi$$

$$\Rightarrow \beta E_{Nj} + \gamma N = -(\text{Ln} a_{Nj}^* - \text{Ln} A) + \text{Ln} \Xi \quad (3)$$

معادلات ۲ و ۳ را در ۱ قرار می دهیم:

$$\Rightarrow S = K \text{Ln} \Xi - K \sum_N \sum_j (\text{Ln} a_{N,j}^* + \text{Ln} \Xi - \text{Ln} A) \frac{a_{Nj}^*}{A}$$

$$\Rightarrow S = K \text{Ln} \Xi - K \text{Ln} \Xi - K \sum_N \sum_j \text{Ln} a_{N,j}^* \left( \frac{a_{Nj}^*}{A} \right) + K \text{Ln} A$$

برای مجموعه میکروکانونیکال داریم:

$$S_e = A s = K A \text{Ln} A - K \sum_N \sum_j a_{Nj}^* \text{Ln} a_{Nj}^*$$

طرف دوم را  $+A$  و  $-A$  می کنیم با توجه به اینکه  $\sum_N \sum_j a_{Nj}^* = A$

$$\Rightarrow S_e = K A \text{Ln} A - A - K \sum_N \sum_j a_{Nj}^* \text{Ln} a_{Nj}^* + a_{Nj}^* = K \text{Ln} \frac{A!}{\prod_N \prod_j a_{Nj}^*} = K \text{Ln} W$$

یعنی آنتروپی سیستم منزوی با لگاریتم تعداد حالت‌های قابل دسترس برای سیستم متناسب است با توجه به اینکه در

سیستم منزوی انرژی ثابت است بنابراین می توان گفت در مجموعه میکروکانونی  $W$  همان دجنرسی ( $\Omega$ ) است.

این معادله منسوب به بولتسمن است و معادله مشخصه مجموعه میکروکانونیکال است.

$$S_e = K \ln \Omega$$

هر چه تعداد حالت‌های قابل دسترس برای سیستم منزوی بیشتر باشد آنتروپی آن بیشتر است.

نکته :

از ترمودینامیک کلاسیک می‌دانیم که فرآیندی خودبخودی است که  $\Delta G < 0$  باشد بنابراین در سیستم منزوی فرآیند وقتی خودبخودی است که  $\Delta S > 0$  باشد بنابراین وقتی داشته باشیم.

$$\Delta S = S_r - S_l = K \ln \frac{\Omega_r}{\Omega_l} > 0 \Rightarrow \Omega_r > \Omega_l$$

فرآیند خودبخودی است- یعنی زمانی که تعداد حالت‌های قابل دسترس افزایش یابد فرآیند خودبخودی است. در واقع مفهوم جدیدی برای خودبخودی بودن معرفی شد.

### مجموعه همدمها - همفشار :

در این مجموعه مانند مجموعه کانونیکال ذرات از جداره سیستم‌ها عبور نمی‌کند ولی مبادله انرژی صورت می‌گیرد اما تفاوتی که با مجموعه کانونیکال دارد این است که در اینجا حجم سیستم‌ها ثابت نیست ولی فشار ثابت است و جداره‌ها می‌توانند بزرگ و کوچک شوند- در مجموعه کانونیکال تغییر انرژی ناشی از تغییر فشار بود ولی اینجا ناشی از تغییر حجم است. تمام سیستم‌های این مجموعه  $T, P, N$  یکسان و حجم متفاوت دارند.

انرژی هر حالت کوانتومی سیستم در چنین مجموعه‌ای به حجم آن بستگی دارد و لذا انرژی حالت‌های کوانتومی سیستم را بصورت  $E_{v_j}(N)$  نمایش می‌دهیم.

در این مجموعه تمام توزیع‌هایی که روابط زیر برای آنها صادق باشد قابل قبول هستند:

$a_{vj}$  : تعداد سیستمهای مجموعه که حجم  $V$  دارند و در حالت کوانتومی  $j$  ام واقع هستند.

$$\sum_N \sum_j a_{vj} = A$$

$$\sum_N \sum_j a_{vj} E_{vj} = \varepsilon$$

$$\sum_N \sum_j V a_{vj} = V_{tot}$$

برای این مجموعه تعداد راههای توزیع بصورت زیر است:

$$W(\{a_{vj}\}) = \frac{A!}{\prod_V \prod_j a_{vj}!}$$

حال مانند مجموعههای کانونیکال و گرندکانونیکال با استفاده از روش ضرایب لاگرانژ  $\text{Ln } W$  را ماکزیمم می‌کنیم تا

محتمل‌ترین توزیع بدست آید.

$$\frac{\partial}{\partial a_{vj}} \left[ \text{Ln } W - \alpha \sum_N \sum_j a_{vj} - \beta \sum_N \sum_j a_{vj} E_{vj} - \gamma \sum_N \sum_j a_{vj} V \right] = 0$$

$$\Rightarrow a_{vj}^* = e^{-\alpha} e^{-\beta E_{vj}} e^{-\gamma V}$$

$$\sum_N \sum_j a_{vj}^* = A \Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{A}{\sum_N \sum_j e^{-\beta E_{vj}} e^{-\gamma V}} = \frac{A}{\Delta}$$

$\Delta$  تابع تقسیم مجموعه همدمما- همفشار است.  $\gamma$  بصورت زیر بدست می‌آید:

تابع  $f$  را بصورت روبرو تعریف می‌کنیم:

$$f(N, \beta, \gamma) = \text{Ln } \Delta$$

$$\Rightarrow df = \left( \frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{\gamma, N} d\beta + \left( \frac{\partial f}{\partial \gamma} \right)_{\beta, N} d\gamma + \left( \frac{\partial f}{\partial N} \right)_{\gamma, \beta} dN$$

جاگذاری مشتقات جزئی :

$$df = -\bar{E}d\beta - \bar{V}d\gamma + \left(\frac{\partial f}{\partial N}\right)_{\gamma,\beta} dN \Rightarrow d(f + \bar{E}d\beta + \bar{V}d\gamma) = \beta dE + \gamma dV + \left(\frac{\partial f}{\partial N}\right) dN$$

$$\frac{dS}{K} = \frac{dE}{KT} + \frac{P}{KT} dV - \frac{\mu}{KT} dN \quad \text{در ترمودینامیک کلاسیک داریم:}$$

$$\Rightarrow \boxed{\gamma = \frac{P}{KT}} \quad \text{با مقایسه این دو رابطه}$$

بنابراین پارتیشن فانکشن (تابع تقسیم) مجموعه همدمما- همفشار بصورت زیر است:

$$\Delta(N, T, P) = \sum_N \sum_j e^{-\frac{E_{vj}}{KT}} e^{-\frac{PV}{KT}}$$

$$\text{pr}(N, P, T) = \frac{a_{vj}^*}{A} = \frac{e^{-\beta E_{vj}} e^{-\gamma N}}{\Delta}$$

نکته :

همانطور که بیان شد در هر مجموعه یک کمیت بطور مستقیم و بدون مشتق به تابع تقسیم وصل می شود که به آن معادله مشخصه گفته می شود. برای تشخیص اینکه کدام کمیت مستقیماً به تابع تقسیم مربوط می شود به این صورت می توان عمل کرد که هر کمیتی که متغیرهای طبیعی با ثابتهای سیستمها (که با متغیرهای تابع تقسیم یکی است) یکی بود آن کمیت معادله مشخصه را تشکیل می دهد.

بعنوان مثال ثابتهای سیستمها آنسامل کانونیکال  $T$  و  $V$  و  $N$  است با توجه به روابط زیر متغیرهای طبیعی  $A$  هم  $T$  و  $V$  و  $N$  است بنابراین  $A$  بدون مشتق با تابع تقسیم این مجموعه ارتباط دارد.

$$dA = -Sd\bar{T} - Pd\bar{V} + \mu d\bar{N}$$

در مورد مجموعه گرندکانونیکال که متغیرهای تابع تقسیم  $\mu$  و  $\bar{T}$  و  $\bar{V}$  است داریم.

$$d(PV) = dG - dA = d(N\mu) - (-PdV - SdT + \mu dN) = PdV + SdT + Nd\mu$$

در مورد مجموعه میکروکانونیکال که متغیرهای تابع تقسیم (که همان دجنرسی است)  $N$  و  $V$  و  $E$  است.

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \Rightarrow dS = \frac{dE}{T} + \frac{PdV}{T} + \frac{\mu}{T}dN$$

بنابراین  $S$  معادله مشخصه را تشکیل می‌دهد.

برای مجموعه‌ی همدما- همفشار که متغیرهای تابع تقسیم  $N$  و  $T$  و  $P$  است داریم:

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

که با متغیرهای طبیعی انرژی آزاد گیبس یکی است پس  $G$  معادله مشخصه را تشکیل می‌دهد و بصورت زیر

بدست می‌آید:

$$G(N, T, P) = -KTLn \Delta(N, T, P)$$

**نکته :**

یک روش کلی برای نوشتن تابع تقسیم به این صورت است که دجنرسی  $(\Omega(N, V, E))$  را در توابع نمایی ضرب

می‌کنیم که هر یک از توابع نمایی مربوط به کمیتی است که بین سیستم‌ها در مجموعه مبادله می‌شود. سپس برروی

کمیت‌های مبادله شوند جمع می‌گیریم.

بعنوان مثال در مجموعه گرندکانونیکال  $N$  و  $E$  بین سیستم‌ها معادله می‌شود توابع نمایی مربوط به این دو کمیت و

جمع برروی این دو کمیت می‌شود بنابراین:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N \sum_j \Omega e^{-\beta E} e^{-\gamma N}$$

در مجموعه میکروکانونیکال هیچ کمیتی بین سیستم‌های مجموعه مبادله نمی‌شود (هر سیستم منزوی است) بنابراین

تابع تقسیم خود  $\Omega(N, V, E)$  می‌شود.

خلاصه‌ای از فرمول‌های این فصل :

$\Omega(N, V, E)$ مجموعه میکروکانونیکال	مجموع کانونیکال $Q(N, V, T)$
$S = K \ln \Omega$	$A = -KT \ln Q$
$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$	$dA = -SdT - PdV + \mu dN$
$\frac{1}{KT} = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V}$	$S = K \ln Q + KT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$
$P = KT \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{N,E}$	$P = KT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$
$\mu = -KT \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{V,E}$	$\mu = -KT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T}$
$E = KT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$	
$\Xi(V, T, \mu)$ مجموعه گونه کانونیکال	مجموعه همدمما - همفشار $\Delta(N, T, P)$
$PV = KT \ln \Xi$	$G = -KT \ln \Delta$
$d(PV) = SdT + Nd\mu + PdV$	$dG = -SdT + VdP + \mu dN$
$S = K \ln \Xi + KT \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V,\mu}$	$S = K \ln \Delta + KT \left( \frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N,P}$

$$N = KT \left( \frac{\partial \text{Ln } \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T} \quad \left| \quad V = -KT \left( \frac{\partial \text{Ln } \Delta}{\partial P} \right)_{N,T} \right.$$

$$P = KT \left( \frac{\partial \text{Ln } \Xi}{\partial V} \right)_{\mu,T} = KT \frac{\text{Ln } \Xi}{V} \quad \left. \mu = -KT \left( \frac{\partial \text{Ln } \Delta}{\partial N} \right)_{T,P} \right.$$

### نظریه افت و خیز :

اساس کار در ترمودینامیک آماری به این صورت است که متوسط یک خاصیت را برای آنسامل محاسبه می‌کنیم و آنرا با تابع ترمودینامیکی سیستم (برای آن خاصیت) برابر قرار می‌دهیم- بنابراین باید وضعیت را حول مقدار متوسط بررسی کنیم.

پراکندگی سیستمهای مجموعه حول مقدار میانگین یک خاصیت را افت و خیز آن خاصیت و بررسی چنین پراکندگی را نظریه افت و خیز گویند.

برای درک کمی این پراکندگی از واریانس استفاده می‌کنیم که برای خاصیت  $X$  حول مقدار متوسط  $\bar{X}$  بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\sigma_x^2 = \overline{(x - \bar{x})^2}$$

هرچه واریانس بزرگتر باشد پراکندگی حول مقدار متوسط وسیعتر است در این صورت مقدار متوسط از لحاظ فیزیکی ارزش ندارد.

ابتدا پراکندگی در مجموعه کانونیکال را بررسی می‌کنیم چون  $N$  و  $V$  و  $T$  سیستمها در این مجموعه یکی است پراکندگی برای این کمیتها مفهوم ندارد می‌توان برای کمیت‌هایی مثل انرژی، فشار و... افت و خیز را بررسی کرد.

اینجا افت و خیز انرژی را مطالعه می‌کنیم برای این منظور واریانس آنرا می‌نویسیم.

$$\sigma_E^r = \overline{(E - \bar{E})^r} = \bar{E}^r - \bar{E}^r$$

$$\bar{E}^r = \sum_j p r_j E_j^r = \frac{1}{Q} \sum_j E_j^r e^{-\beta E_j} = -\frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_j E_j e^{-\beta E_j}$$

طرف راست را در  $Q$  ضرب و تقسیم می‌کنیم:

$$\bar{E}^r = -\frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Q} \times Q = -\frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta} (\bar{E}Q)$$

$$\Rightarrow \bar{E}^r = -\frac{1}{Q} \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} Q + \bar{E} \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right) = -\frac{1}{Q} \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} Q + \bar{E} \left[ \underbrace{\frac{-\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{Q}}_{\bar{E}} \right] \right)$$

$$\Rightarrow \bar{E}^r = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} + \bar{E}^r$$

$$\sigma_E^r = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} + \bar{E}^r - \bar{E}^r = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}$$

داریم  $\beta = \frac{1}{KT} \Rightarrow d\beta = -\frac{1}{KT^2} dT$

$$\Rightarrow \sigma_E^r = -\frac{\partial \bar{E}}{\left( -\frac{1}{KT^2} dT \right)} = KT^2 \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right) = C_V KT^2$$

برای اینکه انحراف استاندارد کمیت  $X$  در مقیاس مناسب ارزیابی شود باید نسبت  $\frac{\sigma_x}{\bar{X}}$  محاسبه شود در صورت

کوچک بودن این نسبت از یک، توزیع باریک خواهد بود.

$$\boxed{\frac{\sigma_E}{\bar{E}} = \frac{(C_V KT^2)^{\frac{1}{2}}}{\bar{E}}}$$



برای اینکه مرتبه بزرگی این است را محاسبه کنیم در مقادیر مربوط به گاز ایده‌آل استفاده می‌کنیم یعنی

$$\bar{E} = O(NKT) \quad C_v = O(NK)$$

$$\frac{\sigma_E}{\bar{E}} = \frac{(C_v K T^r)^{\frac{1}{r}}}{\bar{E}} = \frac{(O(NK) K T^r)^{\frac{1}{r}}}{O(NKT)} = O\left(N^{-\frac{1}{r}}\right)$$

برای یک سیستم میکروسکوپی که  $n$  از مرتبه  $10^{20}$  است  $\frac{\sigma_E}{\bar{E}}$  از مرتبه  $10^{-10}$  است که بسیار کوچک‌تر از یک

است که نشان می‌دهد انحراف استاندارد از مقدار میانگین کوچک است - توزیع انرژی بین سیستم‌های مجموعه یک

توزیع گوسی بسیار باریک است که عملاً بصورت یک تابع دلتا است.

حال می‌خواهیم رفتار تابع احتمال (برای مجموعه کانونیکال) در اطراف  $\bar{E}$  مطالعه کنیم - بنابراین از بسط تیلور

استفاده می‌کنیم.

$$pr_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} = \frac{\Omega e^{-\beta E}}{\underbrace{Q}_{pr(E)}} = C \Omega e^{-\beta E}$$

ثابت  $\frac{1}{Q}$  را بصورت  $C$  نوشتیم -  $Q$  به  $N$  و  $V$  و  $T$  وابسته است پس در یک  $N$  و  $V$  و  $T$  ثابت، عددی ثابت است.

با افزایش انرژی دجنرسی ( $\Omega$ ) زیاد می‌شود، از طرف دیگر با افزایش انرژی قسمت  $e^{-\beta E}$  کاهش می‌یابد. بنابراین دو

عامل در  $pr$  عکس هم عمل می‌کنند بنابراین  $pr(E)$  دارای یک ماکزیمم است که  $E^*$  گفته می‌شود که این  $E^*$

برابر  $\bar{E}$  است.

بسط تیلور:

$$\ln pr(E) = \ln pr(\bar{E}) + \left( \frac{\partial \ln pr(E)}{\partial E} \right)_{E=\bar{E}} (E - \bar{E}) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 \ln pr(E)}{\partial E^2} \right)_{E=\bar{E}} (E - \bar{E})^2 + \dots$$

$$\text{pr}(E) = C\Omega e^{-\beta E} \Rightarrow \text{Ln pr}(E) = \text{Ln } C + \text{Ln } \Omega - \beta E$$

$$\frac{\partial \text{Ln pr}}{\partial E} = \frac{\partial \text{Ln } \Omega}{\partial E} - \beta \Rightarrow E = \bar{E} \text{ در نقطه } \frac{\partial \text{Ln pr}}{\partial E} = \beta - \beta = 0$$

$$\frac{\partial^r \text{Ln pr}}{\partial E^r} = \frac{\partial^r \text{Ln } \Omega}{\partial E^r}$$

$$E = \bar{E} \text{ در نقطه } \Rightarrow \left( \frac{\partial^r \text{Ln } \Omega}{\partial E^r} \right) = \frac{\partial^r \text{Ln } \Omega(\bar{E})}{\partial \bar{E}^r} = \frac{\partial}{\partial \bar{E}} \left( \frac{\partial \text{Ln } \Omega(\bar{E})}{\partial \bar{E}} \right) = \frac{\partial}{\partial \bar{E}} \left( \frac{\partial \text{Ln } \Omega}{\partial E} \right) = \frac{\partial \beta}{\partial \bar{E}}$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial^r \text{Ln pr}}{\partial E^r} \right)_{E=\bar{E}} = \frac{\partial \beta}{\partial \bar{E}} = -\frac{1}{KT^r} \frac{\partial T}{\partial \bar{E}} = -\frac{1}{KT^r C_v}$$

با قراردادن مشتقات جزئی از بسط تیلور داریم:

$$\text{Ln pr}(E) = \text{Ln pr}(\bar{E}) - \frac{(E - \bar{E})^r}{rKT^r C_v} + \dots$$

توجه شود چون بررسی رفتار تابع در همسایگی بسیار نزدیک نقطه  $E = \bar{E}$  موردنظر است تا جمله درجه دوم بسط داریم.

$$\Rightarrow \text{pr}(E) = \text{pr}(\bar{E}) \exp \left[ -\frac{(E - \bar{E})^r}{rKT^r C_v} \right]$$

یک تابع گوسی استاندارد بصورت زیر است:

$$f(x) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}\sigma^r)^{1/r}} \exp \left[ -\frac{(x - \bar{x})^r}{r\sigma^r} \right]$$

با مقایسه این دو رابطه  $\sigma_E^r = KT^r C_v$  که همان معادله‌ی است که قبلاً بدست آوردیم.

با استفاده از این رابطه می‌توان احتمال اینکه انرژی سیستم در مجموعه کانونیکال %0.1 با  $\bar{E}$  اختلاف داشته باشد

را محاسبه کرد.

$$E - \bar{E} = 10^{-r} \bar{E}$$

$$\text{pr}(E) = \text{pr}(\bar{E}) \exp\left[-\frac{10^{-r} \bar{E}^r}{rKT^r C_v}\right]$$

با استفاده از داده‌های گاز ایده‌آل بدست می‌آید:

$$\text{pr}(E) = \text{pr}(\bar{E}) e^{-10^{-r} N}$$

برای سیستم ماکروسکوپی  $N$  از مرتبه  $10^{20}$   $\text{pr}(E) = 10^{-r}$  کوچکتر از  $\exp(-10^{-r})$  بدست می‌آید. یعنی در واقع

احتمال اینکه سیستمی در مجموعه کانونیکال انرژی  $\bar{E}$  با  $0.1\%$  تفاوت داشته باشد صفر است.

بنابراین می‌بینیم که اگرچه در مجموعه‌ی کانونیکال انرژی بین سیستم‌ها معادله می‌شود اما همه سیستم‌ها انرژی

یکسان و برابر با  $\bar{E}$  اختیار می‌کنند- یعنی محتمل‌ترین انرژی که سیستم در مجموعه انتخاب می‌کند همان  $\bar{E}$

است و در این صورت انرژی ترمودینامیکی سیستم  $(E)$  با  $\bar{E}$  که از محاسبات ترمودینامیک آماری بدست می‌آید

برابراست:

$$E = \bar{E} = E^*$$

حال افت و خیز تعداد ذرات را در مجموعه‌ی گزندکانونیکال بررسی می‌کنیم:

$$\sigma_N^r = \overline{N^r} - \bar{N}^r = \sum_N \sum_j N^r \text{pr}_{Nj} - \bar{N}^r$$

$$\bar{N}^r = \sum_N \sum_j N^r \text{pr}_{Nj} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_j N^r e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N} = -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sum_N \sum_j N e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}$$

$$\Rightarrow \bar{N}^r = -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \gamma} (\bar{N} \Xi) = -\frac{\partial \bar{N}}{\partial \gamma} - \bar{N} \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial \gamma} = KT \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{v,T} + \bar{N}^r$$

$$\Rightarrow \sigma_N^r = KT \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{V,T}$$

باید این معادله را به یک فرم ملموس تبدیل کنیم از رابطه  $G = N\mu$  و  $dG = VdP - SdT + \mu dN$  استفاده می‌کنیم.

$$Nd\mu + \mu dN = VdP - SdT + \mu dN$$

$$\Rightarrow Nd\mu = VdP - SdT \Rightarrow \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{V}{N} \left( \frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V}$$

براساس قاعده زنجیری اولر داریم:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \left( \frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,P} = -1 \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,P}$$

در  $T$  و  $P$  ثابت حجم با  $N$  متناسب است.

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

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

$$\Rightarrow \sigma_N^r = \frac{\bar{N}^V KT \kappa}{V}$$

که تراکم پذیری همدمما چنین تعریف می‌شود:

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T}$$

$$\frac{\sigma_N}{N} = \left( \frac{KT \kappa}{V} \right)^{\frac{1}{r}}$$

داده‌های گاز ایده‌آل استفاده می‌کنیم  $\kappa = \frac{1}{p}$  :

$$\left(\frac{KT \kappa}{V}\right)^{\frac{1}{r}} \approx \left(\frac{KT}{PV}\right)^{\frac{1}{r}} = O\left(N^{-\frac{1}{r}}\right)$$

برای سیستم میکروسکوپی  $N$  از مرتبه  $10^2$  می‌بینیم که  $\frac{\sigma_N}{N} = O(10^{-10})$  نشان می‌دهد انحراف از مقدار میانگین

کوچک است حال وضعیت توزیع ذرات را در مجموعه گرندکانونیکال بررسی می‌کنیم.

$$\text{pr}(N) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N} = CQ(N, V, T) e^{\beta \mu N}$$

$\frac{1}{\Xi}$  را بصورت ثابت  $(C)$  در نظر گرفتیم.

تابع  $\text{Ln pr}(N)$  را حول  $\bar{N} = N^*$  بسط تیلور می‌دهیم مشابه قسمت قبل بدست می‌آید:

$$\text{pr}(N) = \text{pr}(\bar{N}) \exp \left[ -\frac{(N - \bar{N})^2}{2KT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{V,T}} \right]$$

مشابه قسمت قبل می‌توان نشان داد که این معادله توزیع گوسی است و بصورت یک تا دلتا می‌شود- یعنی اگر چه

ذرات در مجموعه گرندکانونیکال مجازند از سیستمی به سیستم دیگر منتقل شوند لیکن در عمل تعداد آنها در تمام

سیستم‌ها یکسان و برابر  $\bar{N}$  است.

**نکته :**

در برخی موارد خاص  $\frac{\partial N}{\bar{N}}$  کوچک نیست- چون حجم در مجموعه گرندکانونیکال ثابت است داریم:

$$\frac{\sigma_p}{\rho} = \frac{\sigma_N}{\bar{N}} = \left( \frac{KT \kappa}{V} \right)^{\frac{1}{r}}$$

که  $\rho = \frac{N}{V}$  دانسیته است.

در نقطه بحرانی  $\sigma_p$  صفر نمی‌شود.

دو نقطه بحرانی  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T}$  صفر است در نتیجه  $\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right) \rightarrow \infty$  بنابراین  $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right) \rightarrow \infty$  پس

$\frac{\sigma_p}{\rho} \rightarrow \infty$  می‌رود یعنی افت و خیز دانسیته از نقطه‌ای به نقطه دیگر در سیال بزرگ است و به همین دلیل سیال

خالص در حول نقطه‌ی بحرانی حالت کدری نشان می‌دهد. در نقطه بحرانی کلونی‌هایی تشکیل می‌شود یعنی بعضی مولکولها کنارهم جمع می‌شوند بنابراین دانسته از یک نقطه به نقطه دیگر متفاوت است.

### مجموعه‌ها چه تفاوتی دارند؟

تفاوت مجموعه کانونیکال با میکروکانونیکال این است که در کانونیکال انرژی مبادله می‌شود اما دیدیم که انرژی عملاً

$\bar{E}$  می‌شود پس این دو مجموعه باهم تفاوتی ندارند- تفاوت مجموعه گزندکانونیکال و کانونیکال مبادله ذرات در

سیستم‌های گزندکانونیکال است اما دیدیم که در همه سیستم‌ها  $\bar{N}$  می‌شود بنابراین این دو مجموعه تفاوتی باهم ندارند.

همچنین می‌توان از روابط یک مجموعه به روابط مجموعه دیگر رسید. بنابراین مجموعه‌ها تفاوتی ندارند فقط برای

سادگی محاسبات ریاضی از مجموعه‌های مختلف استفاده می‌کنیم.

### تست‌های طبقه‌بندی شده فصل سوم

۱- اگر تابع تقسیم مجموعه‌ای بصورت  $\phi(V, E, \beta\mu) = \sum_N \Omega(N, V, E) e^{\beta\mu N}$  باشد کدام گزینه معادله مشخصه

این مجموعه را نشان می‌دهد؟

الف)  $H = KTLn\phi$  (ب)

الف)  $G = -KTLn\phi$

ب)  $E = -KTLn\phi$  (د)

ج)  $A = KTLn\phi$

گزینه (ب) صحیح می‌باشد.

با توجه به نظریه افت و خیز فقط یک ترم در این سامیون مؤثر است بنابراین داریم:

$$\phi(V, E, \beta\mu) = \Omega e^{\beta\mu N}$$

از طرفین لگاریتم  $\Rightarrow \ln\phi = \ln\Omega + \beta\mu N$

با توجه به رابطه  $S = K \ln\Omega$  داریم:

$$\ln\phi = \frac{S}{K} + \beta\mu N = \beta(TS + \mu N) = \beta(TS + G) = \beta H \Rightarrow \boxed{H = KTLn\phi}$$

۲- برای یک مجموعه دو جزئی، باز و ایزوترمال کدام گزینه صحیح است؟

الف)  $\overline{N_1 N_2} - \overline{N_1} \overline{N_2} = KT \left( \frac{\partial \overline{N_2}}{\partial \mu_2} \right)_{V, T, \mu_1}$  (ب)

الف)  $\overline{N_1 N_2} - \overline{N_1} \overline{N_2} = KT \left( \frac{\partial \overline{N_1}}{\partial \mu_2} \right)_{V, T, \mu_1}$

ب)  $\overline{N_1 N_2} - \overline{N_1} \overline{N_2} = KT \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \overline{N_2}} \right)_{V, T, \mu_1}$  (د)

ج)  $\overline{N_1 N_2} - \overline{N_1} \overline{N_2} = KT \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \overline{N_1}} \right)_{V, T, \mu_1}$

گزینه (الف) صحیح است.

$$E = \sum_{N_1} \sum_{N_2} Q e^{\beta\mu_1 N_1} e^{\beta\mu_2 N_2}$$

مجموعه گردکانونیکال است.

$$\overline{N_1 N_r} = \frac{1}{\Xi} \sum \sum N_1 N_r Q e^{\beta \mu_1 N_1} e^{\beta \mu_r N_r} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial (\overline{N_1 E})}{\partial \mu_r}$$

$$\overline{N_1 N_r} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \overline{N_1}}{\partial \mu_r} \right) + \frac{1}{\Xi \beta} \left( \frac{\partial E}{\partial \mu_r} \right) = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \overline{N_1}}{\partial \mu_r} \right) + \frac{\overline{N_1}}{\Xi \beta} (\beta \Xi \overline{N_r})$$

$$\Rightarrow \overline{N_1 N_r} - \overline{N_1} \overline{N_r} = \text{KT} \left( \frac{\partial \overline{N_1}}{\partial \mu_r} \right)$$



### تستهای خودسنجی فصل سوم

۱- کدام گزینه در مورد مجموعه کانونیکال صحیح است.

$$H = KT^r \left( \frac{\partial \text{Ln} Q}{\partial T} \right) + KTV \left( \frac{\partial \text{Ln} Q}{\partial V} \right) \quad \text{الف}$$

$$E = KT^r \left( \frac{\partial \text{Ln} Q}{\partial T} \right) \quad \text{ب}$$

$$G = KT^r \left( \frac{\partial \text{Ln} Q}{\partial T} \right) + KTV \left( \frac{\partial \text{Ln} Q}{\partial V} \right) - KT^r \left( \frac{\partial \text{Ln} Q}{\partial T} \right) \quad \text{ج}$$

د) همه موارد

گزینه (د) صحیح است.

۲- معادله مشخصه مجموعه‌ای با تابع تقسیم  $e^{-\frac{E}{KT}}$   $Q(N, VT) = \sum \Omega(N, V, T)$  چگونه است؟

$$A = KTLn Q \quad \text{ب}$$

$$A = -KTLn Q \quad \text{الف}$$

$$G = -KTLn Q \quad \text{د}$$

$$G = KTLn Q \quad \text{ج}$$

گزینه (الف) صحیح است.

## فصل چهارم :

### گاز ایده آل تک اتمی

در این فصل دنبال محاسبه تابع تقسیم برای حالتی هستیم که نیروی بین مولکولی وجود ندارد (گاز ایده آل) و گاز

ایده آل تک اتمی را بررسی می کنیم.

از کوانتوم طبق تقریب بون اپنهایمر می دانیم که:

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{trans}} \cdot \Psi_{\text{rot}} \cdot \Psi_{\text{vib}} \cdot \Psi_{\text{elec}}$$

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}}$$

تابع تقسیم های مولکولی (یک ذره ای  $q$ ) را نیز می توان در هم ضرب کرد (چون روی هم اثر ندارند می توان جدا نوشت)

بنابراین داریم:

$$Q = q_1 q_2 q_3 \dots q_N = q^N \quad (\text{ذرات تمیز پذیر})$$

از آنجا که مولکولها تمیزناپذیرند تابع تقسیم گاز ایده آل باید تقسیم بر  $N!$  شود بنابراین داریم.

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!}$$

قانون توزیع بولتسمن :

$$\bar{E} = KT^v \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} = KT^v \left( \frac{\partial \ln \left( \frac{q^N}{N!} \right)}{\partial T} \right)_{N, V} = KT^v N \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v - \left( \frac{\partial \ln N!}{\partial T} \right) = NKT^v \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)$$

چون در گاز ایده‌آل مولکولها روی هم اثر نمی‌گذارند بنابراین انرژی کل سیستم برابر است با:

$$\bar{E} = N\bar{\varepsilon}$$

$\bar{\varepsilon}$  : متوسط انرژی مولکولی در سیستم

با مقایسه این دو رابطه داریم:

$$\bar{\varepsilon} = \text{KT}^\nu \left( \frac{\partial \text{Ln} q}{\partial T} \right)_\nu = \frac{\text{KT}^\nu}{q} \frac{dq}{dT} = \frac{\text{KT}^\nu}{q} \left( \frac{\partial \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\text{KT}}}}{\partial T} \right) = \frac{\text{KT}^\nu}{q} \sum_i \frac{\varepsilon_i}{\text{KT}^\nu} e^{-\frac{\varepsilon_i}{\text{KT}}}$$

$$\Rightarrow \bar{\varepsilon} = \sum \left( \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{\text{KT}}}}{q} \right) \varepsilon_i \Rightarrow \bar{\varepsilon} = \sum p r_i \varepsilon_i$$

$p r_i$  : برای یک مولکول احتمال یافتن آن مولکول در تراز  $i$  ام است- و از طرف دیگر کسری از مولکولها که در تراز

مولکولی  $i$  ام قرار دارند را نشان می‌دهد.

$$\Rightarrow \boxed{p r_i = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{\text{KT}}}}{q} = \frac{N_i}{N}}$$

این رابطه قانون توزیع بولتسمن نام دارد- با استفاده از این رابطه می‌توان نسبت تجمع در تراز  $j$  ام به تراز  $i$  ام را

بدست آورد:

$$\boxed{\frac{N_j}{N_i} = \frac{e^{-\varepsilon_j/\text{KT}}}{e^{-\varepsilon_i/\text{KT}}} = e^{-(\varepsilon_j - \varepsilon_i)/\text{KT}}}$$

با توجه به این رابطه هرچه اختلاف دو تراز بیشتر باشد تجمع در حالت بالایی کمتر خواهد بود- همچنین هرچه دما

زیادتر باشد تجمع در حالت‌های بالا بیشتر است.

یک گاز تک اتمی فقط درجه آزادی انتقالی، الکترونی و هسته‌ای دارد بنابراین:

$$q = q_{\text{elect}} q_{\text{trans}} q_{\text{nud}}$$

بنابراین هرکدام از این  $q$ ها را بدست می‌آوریم.

تابع تقسیم انتقالی :

چون  $q$ ها در جهات مختلف روی هم اثر ندارند می‌توان نوشت.

$$q_{\text{trans}} = q_{\text{trans},x} \cdot q_{\text{trans},y} \cdot q_{\text{trans},z} = (q_{\text{trans},x})^3$$

از کوانتوم می‌دانیم.

$$\varepsilon_{x,n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\Rightarrow q_{\text{trans}} = \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n^2}{8ma^2 KT}\right) \right]^3$$

چون فاصله بین ترازهای انتقالی کم است می‌توان جمع بالا را با یک انتگرال جایگزین کرد یعنی:

$$q_{\text{trans}}(V, T) = \left[ \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2 n^2}{8ma^2 KT}\right) \right]^3 = \left( \frac{\sqrt{2\pi mKT}}{h} \right)^3 V$$

یک راه دیگر نیز برای بدست آوردن  $q_{\text{trans}}$  وجود دارد- می‌توان بجای جمع روی حالتها (states) جمع روی ترازاها

(levels) انجام داد یعنی:

$$q_{\text{trans}} = \int_0^{\infty} \omega(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon$$

$\omega(\varepsilon)$  : تعداد حالت‌های انرژی بین  $\varepsilon$  و  $\varepsilon + d\varepsilon$  است در واقع دچترسی است.

برای پیدا کردن دجنرسی  $\omega(\varepsilon)$  برای حرکت انتقالی بهتر است مسأله را بصورت نموداری نشان داد یک دستگاه

مختصات فرض کنید که محورهای آن  $n_x$ ،  $n_y$  و  $n_z$  هستند و یک کره با شعاع  $R$  در مرکز این دستگاه داریم که

$R$  برابر است با  $\frac{\lambda m a^r \varepsilon}{h^r}$   $-R^r = n_x^r + n_y^r + n_z^r$  با توجه به اینکه  $n$ ها از صفر شروع می‌شوند و مقادیر منفی

ندارند  $\frac{1}{8}$  حجم کره را در نظر می‌گیریم - سطح کره دجنرسی (نقاطی که انرژی  $\varepsilon$  دارند) را نشان می‌دهد و تعداد نقاط

زیر منحنی تعداد حالت‌های کوانتومی با انرژی کوچکتر یا مساوی  $\varepsilon$  را نشان می‌دهد. بنابراین:

$$V = \frac{1}{8} \left( \frac{4\pi R^r}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{\lambda m a^r \varepsilon}{h^r} \right)^{\frac{r}{3}}$$

$$\omega(\varepsilon) = \frac{dV}{d\varepsilon} = \frac{\pi}{4} \left( \frac{\lambda m a^r}{h^r} \right)^{\frac{r}{3}} \varepsilon^{\frac{1}{3}}$$

$$\Rightarrow q_{\text{trans}} = \frac{\pi}{4} \left( \frac{\lambda m a^r}{h^r} \right)^{\frac{r}{3}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{3}} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon$$

$$\Rightarrow q_{\text{trans}} = \left( \frac{\sqrt[3]{\pi m K T}}{h^r} \right)^{\frac{r}{3}} V \quad v = a^r$$

عبارت  $\left( \frac{h^r}{\sqrt[3]{\pi m K T}} \right)^{\frac{1}{3}}$  که واحد طول دارد و طول موج دو بروی نام دارد را معمولاً با  $\Lambda$  نشان می‌دهند بنابراین تابع

تقسیم را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$q_{\text{trans}} = \frac{V}{\Lambda^r}$$

میانگین انرژی جنبشی یا انتقالی یک مولکول گاز ایده‌آل را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$\bar{\epsilon}_{\text{trans}} = KT^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\partial \ln q_{\text{trans}}}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} KT$$

از آنجایی که  $\epsilon_{\text{trans}} = \frac{P^2}{2m}$  با مقایسه این دو رابطه می توان گفت میانگین اندازه حرکت برابر  $(mKT)^{\frac{1}{2}}$  است و  $\Lambda$

نیز  $\frac{h}{p}$  می شود، که این عبارت برابر طول موج روبروی است ( $\lambda = \frac{h}{m.v}$ ) اگر جرم زیاد باشد  $\lambda$  کوچک می شود

بنابراین خاصیت موجی از خود نشان نمی دهد).

اگر  $\frac{\Lambda^3}{V} \ll 1$  یعنی طول موج کوچک یعنی خاصیت موجی نداریم در واقع کوانتومی نیست به آمار کلاسیک یا

بولتسمن می رسیم.

### تابع تقسیم الکترونی :

مناسب تر است که تابع تقسیم الکترونی را بصورت جمع روی ترازها (levels) بنویسیم یعنی:

$$q_{\text{elect}} = \sum \omega_{e,i} e^{-\beta \epsilon_i}$$

که  $\omega_{e,i}$  دجنرسی است و  $\epsilon_i$  انرژی  $i$  ام تراز انرژی است.

بصورت اختیاری صفر انرژی را  $\epsilon_0 = 0$  در نظر می گیریم بنابراین:

$$q_{\text{elect}} = \omega_{e,0} + \omega_{e,1} e^{-\beta \epsilon_1} + \dots$$

$\epsilon_1$  : انرژی اولین تراز برانگیخته نسبت به حالت پایه است.

بعلت فاصله زیاد ترازهای الکترونی، در دماهای معمولی بیشتر حالت پایه و اولیه تراز برانگیخته مؤثر است.

برای بررسی بجای آرایش الکترونی باید از نرم طیفی استفاده کنیم:

$${}^{2s+1}S_j \quad (2j+1) = \text{دجنرسی}$$

۱- حالت الکترونی پایه گازهای بی اثر  ${}^1S_0$  است و اولین حالت برانگیخته آنها از مرتبه  $10$  الکترون ولت بالاتر است

دجنرسی تراز پایه هم  $1$  است بنابراین:

$$q_{\text{elect}} = \omega_0 = 1$$

۲- حالت الکترونی پایه فلزات قلیایی  ${}^2S_{1/2}$  است و اولین حالت برانگیخته از مرتبه  $1$  الکترون ولت بالاتر است- در

دماهای بالا ممکن است جمله دوم هم لازم باشد.

$$q_{\text{elect}} = \omega_0 = 2$$

۳- در مورد هالوژن‌ها حالت پایه  ${}^2P_{3/2}$  و اولین حالت برانگیخته  ${}^2P_{1/2}$  است و اختلاف این دو از مرتبه  $0.1\text{eV}$  است

بنابراین جمله دوم را هم باید در نظر گرفت.

$$q_{\text{elect}} = \omega_0 + \omega_1 e^{-\beta \epsilon_1} = 4 + 2e^{-\beta \epsilon_1}$$

بطور کلی برای اینکه بدانیم چند جمله لازم است جملات را محاسبه می‌کنیم اگر جمله بعدی نسبت به جمله قبلی

قابل صرف نظر کردن بود دیگر جملات بعدی را در نظر نمی‌گیریم.

**تابع تقسیم هسته‌ای :**

از آنجا که فاصله ترازهای انرژی در هسته خیلی خیلی زیاد است یعنی دمای  $10^{10}\text{K}$  احتیاج است تا حالت برانگیخته

داشته باشیم که دمای خیلی زیادی است بنابراین هسته همیشه در حالت پایه قرار دارد.

هسته روی خواص ترمودینامیکی تأثیری ندارد و ما معمولاً آنرا در تابع تقسیم وارد نمی‌کنیم.

$$q_{\text{nucl}} = \omega_{\text{no}}$$

توابع ترمودینامیکی :

$$Q = \frac{q^N}{N!} \Rightarrow \ln Q = N \ln q - N \ln N + N = N(\ln q - \ln N + 1) = N(\ln q - \ln N - \ln e)$$

$$\Rightarrow \ln Q = N \ln \frac{q}{N} e$$

توجه شود که گازهای تک اتمی فاقد درجه آزادی ارتعاشی و چرخشی هستند بنابراین تابع تقسیم را می توان به

شکل زیر نوشت:

$$Q = \frac{(q_{\text{trans}} q_{\text{elec}})^N}{N!}$$

$$\ln Q = N \ln \left( \frac{q_{\text{trans}} q_{\text{elec}}}{N} \right) e = N \ln \left( \frac{q_{\text{trans}}}{N} \right) e + N \ln q_{\text{elec}}$$

برای انرژی هلمهولتز بدست آوردیم که:

$$A = -KTLnQ$$

$$\Rightarrow A = -NKT \ln \left[ \left( \frac{\sqrt[3]{\pi m K T}}{h} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V e}{N} \right] - NKT \ln (\omega_{e_0} + \omega_{e_1} e^{-\beta \epsilon_1} + \dots)$$

$$E = KT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$\Rightarrow E = \frac{3}{2} NKT + \frac{N \omega_{e_1} \epsilon_1 e^{-\frac{\epsilon_1}{KT}}}{q_{\text{elect}}} + \dots$$



$$P = KT \left( \frac{\partial \text{Ln} Q}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$\Rightarrow P = \frac{NKT}{V}$$

توجه شود که  $q_{\text{trans}} = f(T) \cdot V$  و  $q_{\text{elec}} = f(T)$  هستند با توجه به رابطه  $P = KT \left( \frac{\partial \text{Ln} Q}{\partial V} \right)$  فقط درجه

آزادی انتقالی مولکول‌ها باعث ایجاد فشار بر جداره ظرف می‌شود و الکترون‌ها هیچ سهمی در فشار گاز ندارند- این

نتیجه با توجه به اینکه فشار در اثر ضربه‌ی مولکولی‌ها بر جداره‌ی ظرف ایجاد می‌شود کاملاً منطقی است.

$$S = K \text{Ln} Q + KT \left( \frac{\partial \text{Ln} Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$\Rightarrow S = \frac{\gamma}{\gamma} NK + NK \text{Ln} \left[ \left( \frac{\gamma \pi m K T}{h^{\gamma}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \frac{V e}{N} \right] + NK \text{Ln} (\omega_{e_0} + \omega_{e_1} e^{\beta \epsilon_1}) + \frac{NK \omega_{e_1} \epsilon_1 \beta e^{-\beta \epsilon_1}}{q_{\text{elec}}}$$

دو جمله آخر عبارت قبل سهم الکترونی در آنتروپی را نشان می‌دهد. اگر مجموع دو جمله آخر را با  $S_{\text{elec}}$  نشان

دهیم داریم:

$$S = NK \left[ \frac{\gamma}{\gamma} + \text{Ln} \left( \frac{\gamma \pi m K T}{h^{\gamma}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \frac{V e}{N} \right] + S_{\text{elec}} = NK \left[ \text{Ln} e^{\frac{\gamma}{\gamma}} + \text{Ln} \left( \frac{\gamma \pi m K T}{h^{\gamma}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \frac{V e}{N} \right] + S_{\text{elec}}$$

$$\Rightarrow S = NK \text{Ln} \left[ \left( \frac{\gamma \pi m K T}{h^{\gamma}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \frac{V e^{\frac{\gamma}{\gamma}}}{N} \right] + S_{\text{elec}}$$

این معادله را معادله ساکور-تترور می‌نامند.

$$\mu(T, P) = -KT \left( \frac{\partial \text{Ln} Q}{\partial N} \right)_{V,T}$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} \Rightarrow \ln Q = N \ln \left( \frac{qe}{N} \right) \Rightarrow \frac{\partial \ln Q}{\partial N} = \ln \left( \frac{qe}{N} \right) - N \times \frac{1}{N} = \ln \frac{q}{N}$$

$$\Rightarrow \mu = -KT \ln \frac{q}{N} = -KT \ln \left[ \left( \frac{\gamma \pi m K T}{h^{\gamma}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \frac{V}{N} \right] - KT \ln q_e q_n$$

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

$$\Rightarrow \mu = -KT \ln \left[ \left( \frac{\gamma m K T}{h^{\gamma}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \frac{KT}{P} \right] - KT \ln q_e q_n$$

$$\Rightarrow \mu = -KT \ln \left[ \left( \frac{\gamma \pi m K}{h^{\gamma}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \right] - KT \ln q_e q_n + KT \ln P$$

که برای گاز ایده‌آل داریم:

$$\Rightarrow \mu = \mu_0 + KT \ln P$$

بنابراین یک رابطه برای  $\mu_0$  از دیدگاه ترمودینامیک آماری بدست آوردیم.

$$\mu_0(T) = -KT \ln \left[ \left( \frac{\gamma \pi m K T}{h^{\gamma}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma}} KT \right] - KT \ln q_e q_n$$

## تست‌های طبقه‌بندی شده فصل چهارم

۱- در مورد یک مخلوط دوتایی ایده‌آل کدام گزینه غلط است.

$$E = \frac{3}{2}(N_1 + N_2)KT \quad (\text{ب}) \qquad Q = \frac{q_1^{N_1} q_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \quad (\text{الف})$$

$$S = N_1 K \ln \left( \frac{V e^{\frac{3}{2}}}{\Lambda_1^3 N_1} \right) + N_2 K \ln \left( \frac{V e^{\frac{3}{2}}}{\Lambda_2^3 N_2} \right) \quad (\text{ج}) \quad (\text{د هیچکدام})$$

گزینه (د) صحیح است. با توجه به اینکه  $Q = Q_A Q_B$  به راحتی تمام عبارات بدست می‌آیند.

۲- آنتروپی مخلوط شدن در گاز ایده‌آل ۱ و ۲ که به ترتیب دارای  $N_1$  و  $N_2$  مولکول و حجم  $V_1$  و  $V_2$  هستند

کدام است. (حجم نهایی  $V$ )

$$\Delta S_{\text{mix}} = N_1 K \ln V_1 + N_2 K \ln V_2 \quad (\text{ب}) \qquad \Delta S_{\text{mix}} = N_1 K \ln \frac{V}{V_1} + N_2 K \ln \frac{V}{V_2} \quad (\text{الف})$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = N_1 K \ln V_2 + N_2 K \ln V_1 \quad (\text{د}) \qquad \Delta S_{\text{mix}} = N_1 K \ln \frac{V}{V_2} + N_2 K \ln \frac{V}{V_1} \quad (\text{ج})$$

گزینه (الف) صحیح است.

$$S_{\text{tot}} = N_1 K \ln \left( \frac{V e^{\frac{3}{2}}}{\Lambda_1^3 N_1} \right) + N_2 K \ln \left( \frac{V e^{\frac{3}{2}}}{\Lambda_2^3 N_2} \right)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = S - (S_1 + S_2) = N_1 K \ln \left( \frac{V e^{\frac{3}{2}}}{\Lambda_1^3 N_1} \right) + N_2 K \ln \frac{V e^{\frac{3}{2}}}{\Lambda_2^3 N_2} - N_1 K \ln \frac{V_1 e^{\frac{3}{2}}}{\Lambda_1^3 N_1} - N_2 K \ln \frac{V_2 e^{\frac{3}{2}}}{\Lambda_2^3 N_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{mix}} = N_1 K \ln \frac{V}{V_1} + N_2 K \ln \frac{V}{V_2}$$

### تست‌های خودسنجی فصل چهارم

۱- کدام گزینه میانگین اندازه حرکت یک مولکول گاز ایده‌آل تک اتمی را نشان می‌دهد.

(ب)  $(KT)^{\frac{1}{2}}$

(الف)  $(mKT)^{\frac{1}{2}}$

(د)  $KT$

(ج)  $mKT$

گزینه (الف) صحیح است.

۲- کدام گزینه تابع تقسیم مجموعه همدم‌ها - همفشار را برای یک گاز ایده‌آل تک اتمی را نشان می‌دهد.

(ب)  $\Delta = \left( \frac{KT}{\rho \Lambda^3} \right)^N$

(الف)  $\Delta = \left( \frac{\mu}{\Lambda^3} \right)^N$

(د)  $\Delta = \left( \frac{\mu}{K \Lambda^3} \right)^N$

(ج)  $\Delta = \left( \frac{KT}{\Lambda^3} \right)^N$

گزینه (ب) صحیح است.

## فصل پنجم :

### کاز ایده آل دو اتمی

با استفاده از تقریب بودن - اینهایمیر می توان حرکات درونی و بیرونی را مستقل فرض کرد بنابراین

$$H = H_{\text{int}} + H_{\text{trans}} \quad \psi = \psi_{\text{int}} + H_{\text{trans}} \quad \varepsilon = \varepsilon_{\text{int}} + \varepsilon_{\text{trans}}$$

$H_{\text{int}}$  : چرخشی - ارتعاشی - الکترونی

$$\Rightarrow q = q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{int}}$$

$$q_{\text{trans}} = \left( \frac{\gamma \pi (m_1 + m_2) KT}{h^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} V$$

یعنی تابع تقسیم انتقالی هیچ تفاوتی با مولکول تک اتمی ندارد فقط باید جرم کل مولکول را در نظر گرفت.

$$Q = \frac{(q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{int}})^N}{N!}$$

$$q_{\text{int}} = q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}} \cdot q_{\text{elec}} \cdot q_{\text{nucl}}$$

مانند مولکولهای تک اتمی فاصله ی ترازهای الکترونی از یکدیگر زیاد است بنابراین فقط جمله حالت پایه و اولین

برانگیخته را در نظر می گیریم.

نکته مهمی که باید توجه شود این است که در مورد اتمها صفر انرژی را  $\varepsilon_0 = 0$  در نظر گرفتیم ولی در مورد

مولکولهای دو اتمی (و چند اتمی) صفر انرژی زمانی است که اتمها در حالت پایه و کاملاً از یکدیگر جدا و در حال

سکون باشند مولکول در حالت پایه الکترونی در ته چاه پتانسیل قرار دارد یعنی به اندازه ی انرژی تفکیک ( $D_e$ ) از

صفر انرژی پایین تر است.

بنابراین تابع تقسیم الکترونی بصورت زیر است:

$$q_{\text{elec}} = \omega_e e^{D_e/KT} + \omega_e e^{-\varepsilon_1/KT}$$

تابع تقسیم ارتعاشی :

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$q_{\text{vib}}(T) = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}$$

فاصله‌ی ترازهای ارتعاشی طوری است که نه مانند حالت الکترونی است که فقط چند جمله اول کفایت کند و نه اینکه مانند حالت‌های انتقالی است که بتوان جمع را با انتگرال جایگزین کرد بنابراین جمع را دقیقاً محاسبه می‌کنیم.

$$q_{\text{vib}} = \sum_n e^{-\beta \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu}$$

$$\Rightarrow q_{\text{vib}} = e^{-\frac{\beta h\nu}{2}} \sum_n e^{-\beta h\nu n}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x} \quad -1 < x < 1 \quad \text{از ریاضیات می‌دانیم که}$$

اگر عبارت  $e^{-\beta h\nu}$  را  $x$  در نظر بگیریم داریم:

$$q_{\text{vib}} = e^{-\frac{\beta h\nu}{2}} \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right)$$

را دمای مشخصه ارتعاش  $(\theta_v)$  می‌نامند - (از جنس دما است)  $\frac{h\nu}{K}$

$$\Rightarrow q_{\text{vib}} = \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}}$$

در دماهای خیلی بالا یعنی  $h\nu \ll KT$  باشد با توجه به رابطه ریاضی که در  $x \ll 1$  ،  $e^x = 1 + x$  داریم:

$$q_{\text{vib}} = \frac{1 - \frac{\theta_v}{2T}}{1 - 1 + \frac{\theta_v}{T}} = \frac{T}{\theta_v} = \frac{KT}{h\nu}$$

دما بالا است در صورتی که  $\frac{\theta_v}{2T}$  در مقابل ۱ صرف نظر می‌کنیم

با داشتن تابع تقسیم ارتعاشی می‌توان سهم ارتعاشی را در انرژی داخلی و ظرفیت گرمایی محاسبه کرد.

$$Q_{\text{vib}} = q_{\text{vib}}^N$$

توجه شود که این  $N$  در واقع تعداد نرمال مودها است که  $3N - 5$  برای مولکولهای خطی و  $3N - 6$  برای

مولکولهای غیرخطی است ولی چون  $N$  زیاد است با تقریب  $N$  می‌نویسیم.

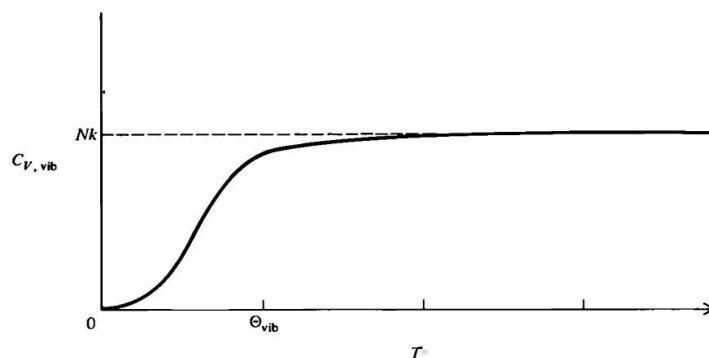
$$E_v = NKT^r \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} = NK \left[ \frac{\theta_v}{2} + \frac{\theta_v}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1} \right]$$

$$C_{v,\text{vib}} = \left( \frac{\partial E_v}{\partial T} \right)_N = NK \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^r \frac{e^{\frac{\theta_v}{T}}}{\left( e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1 \right)^r}$$

با توجه به رابطه  $e^x = 1 + x$  ،  $x \ll 1$  ،  $e^x = 1 + x$  ،  $x \ll 1$  ،  $T \rightarrow \infty$  ،  $C_{v,\text{vib}} \rightarrow NK$  ،  $T \rightarrow 0$  ،  $C_{v,\text{vib}} \rightarrow 0$  ،

است.

شکل زیر وابستگی سهم ارتعاش در ظرفیت گرمایی به دما برای گاز دو اتمی ایده‌آل را نشان می‌دهد.



با توجه به شکل با افزایش دما ابتدا  $C_{v,vib}$  سریعاً افزایش می‌یابد ولی بعداً تغییرات آن آرام می‌شود و بالاخره در دماهای بالا به مقدار  $Nk$  میل می‌کند.

**نکته :**

مشاهده می‌کنیم که در دمای بالا اصل همبختی انرژی در مورد ارتعاش برقرار است برای یک مولکول داریم

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{Kx^2}{2}$$

دو جمله مربعی وجود دارد ( $\frac{1}{2}KT$  جنبشی،  $\frac{1}{2}KT$  پتانسیل) سهم ارتعاش مولکول دو اتمی

در انرژی  $NkT$  و در ظرفیت گرمایی  $Nk$  است می‌بینیم که در دمای بالا  $C_v$  منتقل از دما می‌شود.

کسری از مولکولها که در حالت ارتعاشی  $n$  قرار دارند با رابطه زیر بدست می‌آید:

$$f = \frac{e^{-\beta h \nu \left( n + \frac{1}{2} \right)}}{q_{vib}}$$

**نکته :**

چون تعداد همترازی برای تمام حالت‌های ارتعاشی برابر با واحد است، هرچه  $n$  بالاتر می‌رود  $\frac{N_v}{N}$  کمتر می‌شود یعنی

تجمع در حالت‌های بالاتر کمتر از تجمع در حالت‌های پایین‌تر است.



تابع تقسیم چرخشی :

۱- ناجور هسته (Heteronuclear) :

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum \omega_j e^{-\beta \varepsilon_j} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta B j(j+1)}$$

توجه :

انرژی چرخشی بصورت  $\varepsilon_j = B j(j+1)$  است که  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$  است- دجنرسی تراز  $j$ ام بصورت  $\omega_j = 2j+1$  است.

دمای مشخصه چرخش بصورت  $\theta_r = \frac{B}{K}$  تعریف می‌شود. بنابراین:

$$q_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)}$$

در دماهای معمولی و بالا  $\frac{\theta_r}{T}$  برای تمام مولکولها بسیار کوچکتر از یک است در این صورت می‌توان جمع را به انتگرال

تبدیل کرد بنابراین:

$$q_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} dj = \frac{T}{\theta_r}$$

$$E_{\text{rot}} = NKT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_{N,V} = NKT$$

بنابراین می‌بینیم که در دماهای معمولی و بالا اصل هم بخشی برقرار است- چون جمع را به انتگرال تبدیل کردیم

یعنی ترازها را پیوسته در نظر گرفتیم مکانیک کلاسیک می‌شود. اصل هم بخشی انرژی برای الکترونی صادق نیست

چون کوانتومی است.

اگر بخواهیم تابع تقسیم را در دماهای پایین یا برای مولکولهای با  $\theta_r$  بزرگ بدست آوریم به دو ناحیه تقسیم

می‌کنیم.

$$۱) \theta_{rot} > \cdot / \gamma T$$

مستقیماً از جمع استفاده می‌کنیم (به  $j$  عدد می‌دهیم از صفر)

$$q_{rot}(T) = 1 + \gamma e^{-\gamma \theta_r / T} + \delta e^{-\epsilon \theta_r / T} + \gamma e^{-\gamma \theta_r / T} + \dots$$

$$۲) \theta_{rot} < \cdot / \gamma T$$

از فرمول جمع اولر-مک لورن استفاده می‌کنیم.

$$q_{rot}(T) = \frac{T}{\theta_r} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left( \frac{\theta_r}{T} \right) + \frac{1}{15} \left( \frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left( \frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right\}$$

در مورد چرخش با افزایش  $j$  تعداد هم تراز می‌شود از طرف دیگر انرژی ترازها هم زیاد می‌شود همانطور که

می‌دانیم با افزایش دجنرسی جمعیت زیاد می‌شود و با افزایش انرژی جمعیت کاهش می‌یابد پس دو عامل عکس هم

عمل می‌کنند پس یک پیک خواهیم داشت. ( $j_{max}$ )

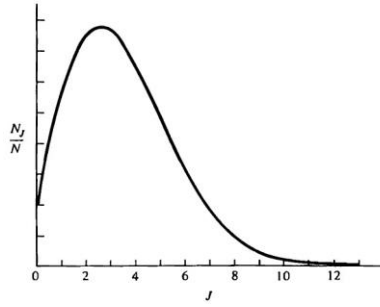
طبق معادله بولتسمن کسری از مولکولها که در تراز انرژی  $j$  ام قرار دارند برابر است با:

$$\frac{N_j}{N} = \frac{(\gamma j + 1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)}}{q_{rot}}$$

برای بدست آوردن  $j_{max}$  به صورت زیر عمل می‌کنیم.

$$\frac{d \left( \frac{N_j}{N} \right)}{dj} = 0$$

$$\Rightarrow j_{max} = \left( \frac{KT}{\gamma B} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \approx \left( \frac{T}{\gamma \theta_r} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{KT}{\gamma B} \right)^{\frac{1}{2}}$$



## ۲- جور هسته (Homonuclear) :

در این قسمت نوع ذره یعنی فرمیون و بوزون بودن اهمیت دارد. فرمیون‌ها دارای اسپین نیم صحیح و تابع موج کل پادمتقارن هستند (یعنی با جابجایی دو ذره تابع موج در منفی ضرب می‌شود) بوزون‌ها دارای اسپین صحیح و تابع موج متقارن هستند.

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{trans}} \cdot \Psi_{\text{rot}} \cdot \Psi_{\text{elec}} \cdot \Psi_{\text{nucle}} \cdot \Psi_{\text{vib}}$$

$\Psi_{\text{trans}}$  ،  $\Psi_{\text{vib}}$  و  $\Psi_{\text{elec}}$  (در حالت پایه) همیشه متقارن هستند.

$\Psi_{\text{rot}}$  برای زهای زوج متقارن (sym) و برای زهای فرد پادمتقارن (anti sym) است.

$\Psi_{\text{nucle}}$  : اگر مولکول دارای عدد اسپین هسته I باشد تعداد  $(2I+1)^2$  تابع موج هسته وجود دارد.

$$\begin{cases} (2I+1)I = \text{پادمتقارن} \\ (2I+1)(I+1) = \text{متقارن} \end{cases} \Leftrightarrow (2I+1)^2 \text{ که از این}$$

بنابراین اگر مولکول فرمیون باشد (مثلاً  $H_2$ ) که بخواهیم تابع موج کل پادمتقارن باشد با توجه به قاعده زیر:

$$\text{متقارن} = \text{متقارن} \times \text{متقارن}$$

$$\text{پادمتقارن} = \text{پادمتقارن} \times \text{متقارن}$$

$$\text{متقارن} = \text{پادمتقارن} \times \text{پادمتقارن}$$

چون  $\Psi_{\text{tran}}$  و  $\Psi_{\text{elec}}$  و  $\Psi_{\text{vib}}$  متقارن هستند حاصلضرب آنها هم متقارن می‌شود برای نامتقارن شدن تابع موج کل

یکی از  $\Psi_{\text{rot}}$  و  $\Psi_{\text{nucle}}$  باید پادمتقارن و دیگری متقارن باید باشد. بنابراین داریم:

$$\begin{cases} \text{زهای فرد} & + \\ (2I+1)(I+1) & \\ \text{زهای زوج} & + \\ (2I+1)I & \end{cases}$$

چون rot و nucle روی هم اثر دارند باید  $\Psi_{\text{rot,nucle}}$  بنویسیم.

بنابراین تابع تقسیم برای مولکول با اسپین هسته صحیح (بوزون) بصورت زیر است:

دجنرسی هسته

$$q_{\text{rot,nucle}} = \underbrace{(I+1)(2I+1)}_{\text{sym}} \underbrace{\sum_r (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)}}_{\text{sym}} + \underbrace{I(2I+1)}_{\text{anti}} \underbrace{\sum_{\text{زوج } j} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)}}_{\text{anti}}$$

تابع تقسیم بوزون باید متقارن باشد بنابراین می‌بینیم که در تابع موج قسمت اول جمع دو تابع متقارن ضرب شده تا

کل متقارن شود و همچنین قسمت دوم دو تابع پادمتقارن درهم ضرب شده تا کل متقارن شود.

توجه شود که در مورد  $q_{\text{nucle}}$  چون فاصله ترازها زیاد است فقط دجنرسی وارد می‌شود.

$$q = \sum \omega e^{-\beta E} = \omega_0$$

برای فرمیون‌ها :

$$q_{\text{rot,nucle}} = \underbrace{I(2I+1)}_{\text{anti sym}} \underbrace{\sum_r (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)}}_{\text{sym}} + \underbrace{(I+1)(2I+1)}_{\text{sym}} \underbrace{\sum_{\text{زوج } j} (2j+1) e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} j(j+1)}}_{\text{anti sym}}$$

در دماهای معمولی و بالا می‌توان نوشت:

$$\sum_{j \text{ even}} \approx \sum_{j \text{ odd}} \approx \frac{1}{2} \sum_{j \text{ total}} \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} dj = \frac{T}{2\theta_r}$$

$$\Rightarrow q_{\text{rot,nucl}}(T) = \frac{(2I+1)^2 T}{2\theta_r}$$

که  $q_{\text{rot}}(T) = \frac{T}{2\theta_r}$  و  $q_{\text{nucl}} = (2I+1)^2$  است. بنابراین می‌بینیم که در دمای معمولی و بالا فرمیون و بوزون فرقی

ندارند و می‌توان تابع تقسیم چرخشی و هسته را جدا نوشت.

$q_{\text{rot}} = \frac{T}{2\theta_{\text{rot}}}$  به فاکتور ۲ عدد تقارن (symmetry number) گویند و با  $\sigma$  نشان می‌دهند بنابراین:

$$q_{\text{rot}} = \frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}}$$

عدد تقارن ( $\sigma$ ) نشان‌دهنده تعداد آرایش‌های تمیزناپذیر برای مولکول است - مثلاً  $H^2 - H^1$  و  $H^1 - H^2$

تمیزناپذیرند - برای مولکولهای دو اتمی  $\sigma$  برای ناجور هسته‌ها ۱ و برای جور هسته‌ها ۲ می‌شود.

برای چند اتمی‌ها  $\sigma$  اعداد متفاوتی بدست می‌آید.

**مثال :**

برای  $H_2$  ، تابع تقسیم  $q_{\text{rot,nucl}}$  را بنویسید.

اسپین هسته  $H_2$  ،  $\frac{1}{2}$  است بنابراین:

$$q_{\text{rot,nucl}} = \sum_{\text{زوج } j} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} + \sum_{\text{فرد } j} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)}$$

مولکولهای هیدروژن به دو دسته تقسیم می‌شوند: سیستم‌های با عدد کوانتومی چرخشی زوج و تابع موج اسپین

هسته نامتقارن هیدروژن‌های پارا و سیستم با عدد کوانتومی چرخشی فرد و تابع موج اسپین متقارن هیدروژن‌های

ارتو نام دارند.

توابع ترمودینامیکی :

$$q = q_{\text{trans}} q_{\text{elec}} q_{\text{vib}} q_{\text{rot}}$$

در دمای بالا:

$$\Rightarrow q = \left( \frac{\sqrt{2\pi m K T}}{h} \right)^{\frac{3}{2}} V \cdot \omega_e e^{-D_e/KT} \cdot \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}} \cdot \frac{T}{\sigma \theta_r}$$

با استفاده از رابطه  $Q = \frac{q^N}{N!}$  داریم:

$$\frac{E}{NKT} = \frac{\epsilon}{2} - \frac{D_e}{KT} + \frac{\theta_v}{2T} + \frac{\theta_v}{T} \frac{1}{e^{\theta_v/T} - 1}$$

توجه شود  $\frac{\epsilon}{2}$  مربوط به انرژی چرخش و انرژی انتقالی است که می بینیم در دمای بالا از اصل همبختی پیروی

می کند.

$$\frac{C_v}{NK} = \frac{\epsilon}{2} + \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{\left( e^{\theta_v/T} - 1 \right)^2}$$

$$\frac{S}{NK} = \ln \left[ \left( \frac{\sqrt{2\pi(m_1 + m_2)KT}}{h} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V e^{\epsilon/2}}{N} + \ln \left( \frac{T}{\sigma \theta_r} \right) + \frac{\theta_v/T}{e^{\theta_v/T} - 1} - \ln \left( 1 - e^{-\theta_v/T} \right) \right] + \ln \omega_e$$

$$PV = NKT$$

$$\frac{\mu^\circ}{KT} = -\ln \left( \left[ \frac{\sqrt{2\pi(m_1 + m_2)KT}}{h} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right) - \ln \frac{T}{\sigma \theta_r} + \frac{\theta_v}{2T} + \ln \left( 1 - e^{-\theta_v/T} \right) - \frac{D_e}{KT} - \ln \omega_e$$

مینیمم پتانسیل شیمیایی در حالت استاندارد به کمیت های میکروسکوپی بستگی دارد.

### تست‌های طبقه‌بندی شده فصل پنجم

۱- سهم ارتعاش در ظرفیت گرمایی یک مولکول دو اتمی چقدر است؟ (زمانی که  $T \rightarrow \infty$  می‌رود)

الف)  $\frac{1}{2}NK$       ب)  $NK$

ج)  $6NK$       د)  $2NK$

گزینه (ب) صحیح است.

با توجه به رابطه  $C_v = NK \left( \frac{\theta}{T} \right)^r \frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left( e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^r}$  زمانی که  $T \rightarrow \infty$  ،  $C_v \rightarrow NK$  می‌رود. با توجه به اصل

همبخشی هم می‌توان بدست آورد که ارتعاش به اندازه  $NK$  روی ظرفیت گرمایی مؤثر است.

۲- ترتیب افزایش دماهای  $\theta_r^{HCl}$  ،  $\theta_r^{Cl_2}$  ،  $\theta_r^{H_2}$  ،  $\theta_v^{HCl}$  و  $\theta_v^{Cl_2}$  ،  $\theta_v^{H_2}$  چگونه است؟

الف)  $\theta_v^{H_2} > \theta_v^{HCl} > \theta_v^{Cl_2}$  و  $\theta_r^{H_2} > \theta_r^{HCl} > \theta_r^{Cl_2}$

ب)  $\theta_v^{H_2} < \theta_v^{HCl} < \theta_v^{Cl_2}$  و  $\theta_r^{H_2} < \theta_r^{HCl} < \theta_r^{Cl_2}$

ج)  $\theta_v^{H_2} < \theta_v^{HCl} < \theta_v^{Cl_2}$  و  $\theta_r^{H_2} > \theta_r^{HCl} > \theta_r^{Cl_2}$

د)  $\theta_v^{H_2} > \theta_v^{HCl} > \theta_v^{Cl_2}$  و  $\theta_r^{H_2} < \theta_r^{HCl} < \theta_r^{Cl_2}$

گزینه (الف) صحیح است.

با توجه به روابط:  $\theta_v = \frac{h\nu}{K}$  ،  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$

$\theta_r = \frac{B}{K} = \frac{h^2}{8\pi^2 I K}$  ،  $I = \mu r^2$

$$\mu_{\text{HCl}} = \frac{1 \times 35 / 5}{36 / 6} = 0.95, \quad \mu_{\text{Cl}_2} = \frac{35 / 5 \times 35 / 5}{71} = 17, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

بنابراین گزینه (الف) صحیح است.

### تست‌های خودسنجی فصل پنجم

۱- تابع تقسیم  $q_{\text{rot,nucl}}$  برای مولکول دو اتمی با اسپین هسته ۱ کدام است؟

$$q_{\text{rot,nucl}} = 1 \sum_{j \text{ even}} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} + 3 \sum_{j \text{ odd}} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} \quad (\text{الف})$$

$$q_{\text{rot,nucl}} = 1 \sum_{j \text{ odd}} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} + 3 \sum_{j \text{ even}} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} \quad (\text{ب})$$

$$q_{\text{rot,nucl}} = 6 \sum_{j \text{ even}} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} + 3 \sum_{j \text{ odd}} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} \quad (\text{ج})$$

$$q_{\text{rot,nucl}} = 6 \sum_{j \text{ odd}} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} + 3 \sum_{j \text{ even}} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} \quad (\text{د})$$

گزینه (ج) صحیح است.



## فصل ششم :

### ترمودینامیک آماری کلاسیک

در فصل‌های چهار و پنج دیدیم که اگر دما به اندازه کافی بالا باشد میتوان جمع را با انتگرال جایگزین کردیم و حد دمای بالا را بدست آوردیم. با افزایش دما انرژی میانگین مولکول افزایش می‌یابد همچنین عددهای کوانتومی ( $\Omega$ ) برای انتقالی،  $J$  برای چرخشی و ... افزایش می‌یابد. یعنی مولکول در حد اعداد کوانتومی بالا قرار دارد.

یکی از اصول مکانیک کوانتومی این است که در حد اعداد کوانتومی بالا رفتار کلاسیکی بدست می‌آید.

از طرفی می‌دانیم که مولکولهای چند اتمی پیچیده هستند و بدست آوردن انرژی مربوط به مولکولهای چند اتمی بوسیله معادله شرودینگر دشوار است بنابراین از حد کلاسیک استفاده می‌کنیم و با استفاده از آن تابع تقسیم سیستم  $N$ -ذره‌ای با برهمکنش‌های بین مولکولی را محاسبه می‌کنیم.

#### تابع تقسیم کلاسیکی :

تابع تقسیم مولکولی بصورت  $q = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j}$  است. انرژی کلاسیکی که در واقع هامیلتونی  $H(p, q)$  است تابع

پیوسته‌ای از مختصات و اندازه حرکت است بنابراین جمع را به انتگرال تبدیل می‌کنیم و روی تمام حالت‌های

کلاسیکی انتگرال می‌گیریم:

$$q_{\text{class}} \sim \int \dots \int e^{-\beta H(p, q)} dp dq$$

موقعیت و حرکت مولکولی لازم است ( $S$  تعداد درجات آزادی است).  $dp = dp_1 \dots dp_s$  و  $dq = dq_1 \dots dq_s$  ، که  $S$  تعداد مختصات و اندازه حرکتی است که برای توصیف کامل

موقعیت و حرکت مولکولی لازم است ( $S$  تعداد درجات آزادی است).

$q$  و  $p$  ضرورتاً به معنی دستگاه مختصات کارتزین نیست بلکه می‌تواند هر دستگاه مختصاتی باشد و به مختصات عمومی موسوم است.

برای گاز ایده‌آل تک اتمی داریم:

$$H = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$$

$$\Rightarrow q_{\text{class}} \sim \int \dots \int \exp \left[ -\frac{\beta (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)}{2m} \right] dp_x dp_y dp_z \underbrace{dx dy dz}_V$$

$$\Rightarrow q_{\text{class}} \sim \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta P^2 / 2m} dp \right\}^3 V = (2\pi m kT)^{3/2} V$$

در فصل چهارم تابع تقسیم را بصورت  $q_{\text{trans}} = \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V$  بدست آوردیم که اختلاف این دو در  $h^3$  است

که ۳ درجات آزادی است- در مکانیک کلاسیک ثابت پلانک نداریم.

برای تابع تقسیم چرخشی یک چرخند صلب (مولکول دو اتمی ناجور هسته):

$$H = \frac{1}{2I} \left( P_\theta^2 + \frac{P_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right)$$

$$q_{\text{rot}} \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \int dp_\theta dp_\phi \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta e^{-\beta H} = (8\pi^2 I kT)$$

در فصل پنجم بدست آوردیم  $q_{\text{rot}} = \frac{T}{\theta_r} = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}$  می‌بینیم که اختلاف این دو  $h^3$  در مخرج است.

برای نوسانگر هماهنگ :

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} Kx^2$$

$$q_{\text{vib}} = \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta H} = \frac{KT}{\nu}$$

در فصل پنجم در دمای بالا بدست آوردیم  $q_{\text{vib}} = \frac{KT}{h\nu}$  که اختلاف این دو  $h$  در مخرج است.

تجربه نشان می دهد معادله حاصل از نیمه کوانتومی صحیح است پس باید دید کلاسیکی تصحیح شود- از طرفی

می دانیم که تابع تقسیم کمیت بدون بعد است و هر جفت  $dpdq$  بعد یکسانی با  $h$  دارند بنابراین برای بی بعد شدن

هر جفت  $dpdq$  را در یک ضریب  $\frac{1}{h}$  ضرب می کنیم.

بنابراین تابع تقسیم تصحیح شده بصورت زیر است:

$$q = \frac{1}{h^s} \int \dots \int e^{-\beta H} \prod_{j=1}^s dp_j dq_j$$

برای سیستم شامل  $N$  ذره مستقل و تمیزناپذیر داریم:

$$Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{h^s} \int \dots \int e^{-\beta H_j} \prod_{i=1}^s dp_{ji} dq_{ji} \right\}$$

$$\Rightarrow Q = \frac{1}{N! h^{SN}} \int \dots \int e^{-\beta \sum_j H_j} \prod_{i=1}^{SN} dp_i dq_i$$

اگر  $\prod_{i=1}^{SN} dp_i dq_i$  را به اختصار بصورت  $dpdq$  نشان دهیم و هامیلتونی سیستم را بصورت  $H = \sum_{j=1}^N H_j$  نشان دهیم:

$$Q_{\text{class}} = \frac{1}{N! h^{SN}} \int \dots \int e^{-\beta H(p,q)} dpdq$$

برای گاز تک اتمی :

اگر برهمکنش بین ذرات را در هامیلتونی به حساب آوردیم معادله را می توان حتی برای سیستم  $N$  ذره ای بکار ببریم که ذرات باهم برهمکنش دارند.

$$H(p, q) = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N (P_{x_j}^2 + P_{y_j}^2 + P_{z_j}^2) + U(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

که  $U$  انرژی برهمکنش بین ذرات است- در اینجا  $S = 3$  چون برای هر اتم  $3$  درجه آزادی وجود دارد.

$$\Rightarrow Q_{\text{class}} = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m K T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Z_N$$

که  $Z_N$  را انتگرال پیکربندی (configurational integral) می نامند. چون به موقعیت مولکولها یا به عبارتی به پیکربندی مجموعه ی ذرات در سیستم بستگی دارد.

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta u(x_1, \dots, z_N)} dx_1 \dots dz_N$$

توجه شود که پتانسیل تابع مکان است نه  $p$  بنابراین در انتگرال فقط  $q$ ها هستند.

از معادلات بالا برای بررسی گازهای غیرکامل و مایعاتی که تک اتمی اند و رفتار کلاسیکی آنها مورد توجه است، استفاده می شود.

$$Z_N = V^N \Leftarrow U = 0 \text{ است که در مورد گاز ایده آل}$$

تمام خواص سیستم های واقعی به انتگرال پیکربندی بستگی دارد. بنابراین  $U$  را وارد کرده و انتگرال پیکربندی را محاسبه می کنیم در روش نیمه کوانتومی برای سیستم واقعی باید معادله شرودینگر را حل کنیم که این روش دشوار است.

اغلب در شرایطی مسأله را حل می کنیم که نمی توان تمام درجات آزادی را بصورت کلاسیکی بررسی کرد بعنوان

مثال معمولاً فاصله‌ی ترازهای انرژی انتقالی و چرخشی در حدی فشرده‌اند که می‌توان این درجات آزادی را بطور کلاسیک بررسی کرد در حالی که درجات آزادی ارتعاشی و الکترونی را باید بصورت کوانتومی بررسی کرد در این صورت:

$$H = H_{\text{class}} + H_{\text{quant}} \Rightarrow Q = Q_{\text{class}} Q_{\text{quant}}$$

### فضای فاز و معادله لیویل :

سیستمی متشکل از  $N$  ذره را از دیدگاه کلاسیک در نظر می‌گیریم که هر مولکول  $S$  درجه آزادی دارد. با  $S$  مختصه می‌توان موقعیت فضایی مولکول را بطور کامل توصیف کرد برای توصیف سیستم  $1 = sN$  مختصه لازم است به همین ترتیب حرکت سیستم با  $1$  اندازه حرکت بطور کامل مشخص می‌شود بنابراین  $1$  مختصه فضایی و  $1$  اندازه‌ی حرکت، حالت کلاسیکی سیستم  $N$  ذره‌ای را بطور کامل مشخص می‌سازد. حالا یک فضای  $2l$  بعدی را تصور می‌کنیم که به چنین فضایی، فضای فاز گویند. حالت کلاسیکی سیستم  $N$  ذره‌ای در چنین فضایی با یک نقطه مشخص می‌شود که به آن نقطه‌ی فاز گویند.

تغییر و تحول سیستم با زمان با مسیر حرکت نقطه‌ی فاز در فضای فاز مشخص می‌شود که مسیر حرکت نقطه‌ی فاز از هامیلتونی‌های معادلات حرکت تعیین می‌شود:

$$\dot{q}_j = \left( \frac{\partial H}{\partial p_j} \right) \quad j = 1, 2, \dots, l = sN$$

$$\dot{p}_j = - \frac{\partial H}{\partial q_j}$$

حال می‌خواهیم مفهوم مجموعه را در فضای فاز معرفی کنیم. حالت کلاسیکی هر سیستم در آنسامل با یک نقطه‌ی

فاز نمایش داده می‌شود. هر نقطه فاز برحسب زمان مسیر حرکت خاص خود را طی می‌کند. بنابراین کل مجموعه را بصورت ابری از نقاط فاز در فضای فاز نمایش داده می‌شود. چون سیستم‌ها در مجموعه میکروکانونیکال منزوی هستند مسیر حرکت هر نقطه فاز مستقل از سایرین است.

اصل احتمالات پیشین در فضای فاز بیان می‌کند که به حالت‌های کلاسیکی سازگار با اطلاعات ما از سیستم بهای یکسان می‌دهیم. اعمال محدودیت روی مجموعه باعث می‌شود که تمام نقاط فضای فاز برای سیستم قابل دسترس نباشد. مثلاً در مجموعه میکروکانونیکال نقاط فاز مجازند که برروی سطحی حرکت کنند که  $N$  و  $V$  و  $E$  ثابت بماند. ابری که از نقاط فاز ایجاد می‌شود متراکم است و می‌توان عدد دانسیته  $f(p, q, t)$  را برای آن تعریف کرد.

$$\int \dots \int f(p, q, t) dp dq = A$$

حجم

$A$ : تعداد کل سیستم‌ها (با نقاط در فضای فاز)

متوسط هر خاصیت مانند  $\phi(p, q)$  در این مجموعه بصورت زیر بدست می‌آید:

$$\bar{\phi} = \frac{1}{A} \int \dots \int \phi(p, q) f(p, q, t) dp dq$$

بنابراین باید  $f$  را تعیین کنیم - چون مسیر حرکت هر نقطه فاز از معادلات حرکت تعیین می‌شود. اگر وابستگی  $f$  به  $p$  و  $q$  در زمان اولیه  $t_0$  معلوم باشد از حل معادلات حرکت می‌توان  $f$  را در هر زمانی تعیین کرد.

$$\text{دیفرانسیل کامل} \Rightarrow df = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right) dt + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) dp_i + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial q_i} \right) dq_i$$

$$\text{تقسیم بر } dt \Rightarrow \frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i \right)$$

$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)$  تغییر  $f$  با زمان در نقطه ثابت  $(q, p)$  است.

بر اساس قضیه لیویل  $\frac{df}{dt}$  برابر صفر است- یعنی ابر متشکل از نقاط فازی، یک سیال تراکم‌ناپذیر است و لذا

$$f(p, q, t) = f(p_0, q_0, t_0) - \text{قانون بقای بسط فضای فاز یعنی حجم فضای فاز تغییر نمی‌کند.}$$

بنابراین معادله لیویل بصورت زیر بدست می‌آید:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right) = - \sum_{i=1}^L \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right)$$

وابستگی زمانی  $f$  از معادله لیویل معین می‌شود- این معادله بنیادی‌ترین معادله در مکانیک آماری کلاسیکی است.

### اصل همبخشی انرژی :

دیدیم که در حد دماهای بالا می‌توان بجای مکانیک آماری کوانتومی از مکانیک آماری کلاسیک استفاده کرد. در این

شرایط دیگر لازم نیست معادله شرودینگر را حل کنیم فقط به هامیلتونی کلاسیکی سیستم نیاز داریم.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int \dots \int H e^{-\beta H} dq_1 \dots dp_s}{\int \dots \int e^{-\beta H} dq_1 \dots dp_s}$$

انرژی مولکولی سیستمی با ذرات مستقل

اگر هامیلتونی بصورت زیر باشد:

$$H(p_1, p_2, \dots, q_s) = \sum_{j=1}^m a_j p_j^2 + \sum_{j=1}^n b_j q_j^2 + H(p_{m+1}, \dots, p_s, q_{n+1}, \dots, q_s)$$

می‌توان نشان داد که هر جمله مربعی در انرژی مولکولی به اندازه  $\frac{1}{2}KT$  و در  $C_v$  به اندازه  $\frac{1}{2}K$  سهم دارند. این

نتیجه که هر جمله مربعی در هامیلتونی چنین سهمی را در انرژی دارد به اصل همبخشی انرژی معروف است.

### مثال :

برای گاز ایده‌آل تک اتمی، هامیلتونی بصورت زیر است:

$$H = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m}$$

سه جمله مربعی در هامیلتونی وجود دارد لذا سهم درجات آزادی انتقالی در انرژی و ظرفیت گرمایی به ترتیب برابر با

$$\frac{3}{2}KT \text{ و } \frac{3}{2}K \text{ است.}$$

**نکته :**

آن دسته از درجات آزادی را می‌توان از آمار کلاسیکی بررسی کرد که فاصله‌ی ترازهای متوالی  $\Delta\varepsilon$  آنقدر کم باشد که

$\Delta\varepsilon < KT$  باشد. این شرط در دماهای معمولی برای درجات آزادی انتقالی و چرخشی برابر است درحالی‌که برای

درجات ارتعاشی و الکترونی صادق نیست بنابراین بهتر است در این موارد از آمار کوانتومی استفاده شود. به همین

دلیل است که در دماهای معمولی سهم ارتعاش در  $C_V$  آنقدر کوچک است که می‌توان از آن صرف‌نظر کرد.



### تست‌های طبقه‌بندی شده فصل ششم

۱- کدام گزینه تابع تقسیم نوسانگر هماهنگ در دمای بالا را نشان می‌دهد؟

(ب)  $q_{\text{vib}} = \frac{KT}{hv}$

(الف)  $q_{\text{vib}} = \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}$

(د) همه موارد

(ج)  $q_{\text{vib}} = \frac{\theta_v}{T}$

گزینه (ب) صحیح است.

تابع تقسیم ارتعاشی بصورت زیر است:

$$q_{\text{vib}} = \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}}$$

در دماهای بالا  $T \rightarrow \infty$  با توجه به رابطه  $e^x = 1 + x$  ،  $x \ll 1$  می‌توان نشان داد که  $q_{\text{vib}} = \frac{T}{\theta_v} = \frac{KT}{hv}$

### تست‌های خودسنجی فصل ششم

۱- هامیلتونی نوسانگر هماهنگی  $H = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2) + \frac{K}{2}(x^2 + y^2)$  است سهم این درجات آزادی ارتعاشی از

ظرفیت گرمایی چقدر است؟

(ب) K

(الف)  $\frac{1}{2}K$

(د) 2K

(ج)  $\frac{3}{2}K$

گزینه (د) صحیح است.

## فصل هفتم:

### کاز ایده آل چند اتمی

برای بررسی مولکولهای چند اتمی لازم است از تقریب بورن-اپنهاایمر استفاده کنیم مبنای فیزیکی این تقریب سنگین تر بودن هسته‌ها نسبت به الکترون‌ها است.

$$q = q_{\text{trans}} q_{\text{int}}$$

$$q_{\text{int}} = q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elec}} q_{\text{nucl}}$$

$q_{\text{trans}}$  شبیه تک اتمی با دو اتمی است. (جرم فرق می‌کند)

$$q_{\text{trans}} = \left( \frac{\sqrt[3]{MKT}}{h} \right)^3 V$$

مانند مولکولهای دو اتمی صفر انرژی درجه آزادی الکترونی را برای حالتی در نظر می‌گیریم که اتمها در حالت پایه

الکترونی کاملاً از یکدیگر مجزا و در حال سکون باشند در این صورت انرژی حالت پایه الکترونی برابر  $\epsilon_e = -D_e$

است بنابراین:

$$q_{\text{elect}} = \omega_e e^{D_e/KT} + \dots$$

معمولاً ضرورتی ندارد جملات مربوط به حالت‌های برانگیخته را به حساب آوریم.

در مورد درجه آزادی هسته‌ای صفر انرژی را برای حالت پایه در نظر می‌گیریم و چون فاصله ترازها خیلی زیاد است

فقط حالت پایه را در نظر می‌گیریم  $q_{\text{nucl}} = \omega_n$  که  $\omega_n$  تعداد دجنرسی حالت پایه هسته‌ای است. می‌توان این

مقدار را برابر با یک در نظر گرفت و در نتیجه  $q_{\text{nucl}} = 1$

چرخش دستگاه مختصات :

$$\vec{A} = \vec{i}A_x + \vec{j}A_y + \vec{k}A_z$$

$$|\vec{A}|^2 = \vec{A} \cdot \vec{A} = A_x^2 + A_y^2 + A_z^2$$

تعریف جدید از بردار :

دستگاه را به اندازه  $\varphi$  درجه چرخانیم.

$$x' = x \cos \varphi + y \sin \varphi$$

$\cos \varphi$  : کسینوسهای هادی

$$y' = -x \sin \varphi + y \cos \varphi$$

تعریف :

اگر کمیتی در اثر چرخش دستگاه مختصات مؤلفه‌هایش بصورت بالا تعریف شود بردار گفته می‌شود.

اسکالرها ناوردا هستند  $S = S'$

می‌توان بصورت ساده‌تر نشان داد.

نشان دهیم

$$x \rightarrow x_1, \quad y \rightarrow x_2$$

$$\Rightarrow x'_i = x_1 a_{i1} + x_2 a_{i2} \Rightarrow x'_i = \sum_{j=1}^2 a_{ij} x_j \quad i = 1, 2$$

$$x'_2 = x_1 a_{21} + x_2 a_{22}$$

کسینوسهای هادی  $a_{ij}$

$$x'_i = \sum_{j=1}^N a_{ij} x_j \quad i = 1 \dots N$$

اگر دستگاه N بعدی بگیریم  $\Leftarrow$

### : Dot product or scalar product

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = AB \cos \theta = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z$$

حاصلضرب ضرب نقطه‌ای عدد است که برای اثبات از تعریف جدیدی که برای ضرب تعریف کردیم استفاده می‌کنیم.

$$\begin{aligned} \overbrace{A'_x B'_x + A'_y B'_y + B'_z B'_z}^{\sum A'_k B'_k} &= \sum_i a_{xi} A_i \sum_j a_{xj} B_j + \sum_i a_{yi} A_i \sum_j a_{yj} B_j + \sum_i a_{zi} A_i \sum_j a_{zj} B_j \\ &= \sum_L \sum_i \sum_j a_{Li} A_i a_{Lj} B_j = \sum_L \sum_i \sum_j a_{Li} a_{Lj} A_i B_j = \sum_i \sum_j \delta_{ij} A_i B_j = \sum_i A_i B_i \end{aligned}$$

$a_{Li} a_{Lj}$  : چون دو عمود برهم‌اند

$\delta_{ij}$  : کسینوسهای هادی اورتوگونال

$\sum_i A_i B_i$  : رسیدیم به همان اولی که شروع کرده بودیم در دستگاه قدیم

اثبات عمود بودن :

$$\sum_{\ell} a_{\ell i} a_{\ell j} = \delta_{ij}$$

for two dimensional

$$a_{11} = \cos \varphi$$

$$a_{12} = \sin \varphi$$

$$a_{21} = -\sin \varphi$$

$$a_{22} = \cos \varphi$$

$$\text{if } j \neq 1 \quad \cos \varphi \sin \varphi + (-\sin \varphi) \cos \varphi = 0$$

$$\text{if } i = j = 1 \longrightarrow 1$$

### : Vector product or cross product

$$\vec{A} \times \vec{B} = \vec{C}$$

$$\vec{A} \times \vec{B} = -\vec{B} \times \vec{A}$$

$$|C| = |\vec{A}| |\vec{B}| \sin \varphi$$

C عمود بر صفحه  $A \times B$  است برای اثبات C را ضرب نقطه‌ای در یکی از دو بردار می‌کنیم.

$$\vec{A} \cdot \vec{C} = \vec{A} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) = A_x (A_y B_z - A_z B_y) + A_y (A_z B_x - A_x B_z) + A_z (A_x A_y - A_y B_x) = 0$$

بنابراین عمودبرهم‌اند چون صفر است و A و C صفر نیستند زاویه صفر است.

### ضرب سه‌گانه نزده‌ای :

پراتنز را می‌توان برداشت



$$\vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B} \cdot \vec{C} \times \vec{A} = \vec{C} \cdot \vec{A} \times \vec{B} = -\vec{A} \cdot \vec{C} \times \vec{B} = -\vec{C} \cdot \vec{B} \times \vec{A} = -\vec{B} \cdot \vec{A} \times \vec{C}$$

$$A \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{A} \cdot \vec{B} \cdot \vec{C} = \begin{vmatrix} A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \\ C_x & C_y & C_z \end{vmatrix} \quad \text{حاصل بردار}$$

پس ضرب سه‌گانه حجم می‌دهد (سطح ضربدر ارتفاع)

$$|\vec{B} \times \vec{C}| = |\vec{B}| |\vec{C}| \sin \varphi$$

ضرب سه گانه برداری :

پرانتر را نمی توان برداشت

$$\downarrow$$

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) \neq (\vec{A} \times \vec{B}) \times \vec{C}$$

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$$

قاعده بک کب :

$$\vec{i} \times \overbrace{(\vec{i} \times \vec{j})}^k = -\vec{j}$$

$$\underbrace{(\vec{i} \times \vec{i})}_{\circ} \times \vec{j} = \circ$$

اثبات از طریق بسط دترمینان

Gradient  $\hat{\nabla}$  :

$$\vec{\nabla} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z}$$

هم مشتق هم برداری می کند.

$\vec{\nabla} \cdot$  :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \frac{\partial}{\partial x} V_x + \frac{\partial}{\partial y} V_y + \frac{\partial}{\partial z} V_z$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \nabla^r = \frac{\partial^r}{\partial x^r} + \frac{\partial^r}{\partial y^r} + \frac{\partial^r}{\partial z^r}$$

curl  $\vec{\nabla} \times$  :

$$\vec{\nabla} \times \vec{V} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ V_x & V_y & V_z \end{vmatrix}$$

**:(Successive Application of  $\nabla$ )**

a)  $\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \phi = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_x + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \phi_y + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi_z$  دایورژانس گرادیان  $\phi$

b)  $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \phi = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial \phi_x}{\partial x} & \frac{\partial \phi_y}{\partial y} & \frac{\partial \phi_z}{\partial z} \end{vmatrix} = 0$  کرل گرادیان  $\phi$   
 از بسط دادن دترمینان بدست می آید

کرل گرادیان صفر می شود گرادیان باعث واگرایی می شود و کرل (حلقوی) حلقه، اگر کرل روی کمیت که جهت مستقیم دارد عمل کند، صفر می شود.

دایورژانس کرل  $V$

c)  $\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \times V = \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ V_x & V_y & V_z \end{vmatrix} = 0$  دو ردیف دترمینایی یکی جواب صفر ←

تابعی که واگرا باشد کرل صفر است تابعی که حلقوی باشد دایورژانس صفر است.

d)  $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{V}) = \vec{\nabla} \vec{\nabla} \cdot \vec{V} - \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \vec{V}$

$\vec{\nabla} \cdot \vec{V}$  : از قاعده بک کب

$\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \vec{V}$  : لاپلاسیان  $\nabla^2 V$

$$\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial V_x}{\partial x} \right] + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{\partial V_y}{\partial y} \right] + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{\partial V_z}{\partial z} \right]$$

$$\vec{i} \frac{\partial^2 V_x}{\partial x^2} + \vec{j} \frac{\partial^2 V_y}{\partial y^2} + \vec{k} \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2}$$

## : Matrices

$$A \cdot B = C \quad \text{ضرب}$$

$$AB \neq BA \quad \text{جابجا پذیری}$$

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^n a_{ik} b_{kj}$$

$$(AB)C = A(BC)$$

Trace :

$$\text{Trac}(A) = \sum_i a_{ii}$$

مجموع عناصر قطری :

$$\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$$

$$\overbrace{(AB)_{ij}}^C = \sum_{k=1}^n a_{ik} b_{kj}$$

$$\text{Tr}(AB) = \sum_{i=1}^n (AB)_{ii} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n a_{ik} b_{ki}$$

$$\text{Tr}(BA) = \sum_{i=1}^n \sum_k b_{ik} a_{ki} = \sum_k \sum_i b_{ki} a_{ik} = \sum_i \sum_k a_{ik} b_{ki}$$

پس یکی

$\delta_{ij}$  ماتریس قطری فقط عناصر قطری غیر صفر – unit Mat

ماتریسهای واقعی Real Matrix هرگاه عناصر یک ماتریس موهومی نباشد.

Symmetric Matrix : یک ماتریس مربعی که  $a_{ij} = a_{ji} = \tilde{a}_{ij}$

Hermitian Mat. : ماتریسی که عناصرش با کمپلکس کانجوگه برابر باشد.

$$a_{ij} = a_{ji}^* = a_{ij}^+$$

$$\tilde{a}_{ij} = a_{ji}$$

$$(AB)^* = A^* B^*$$



$$(AB) = \tilde{B}\tilde{A}$$

$$(AB)^+ = B^+A^+$$

$$\sum_k a_{ki}a_{kj} = \delta_{ij}$$

ماتریس اورتوگونال :  $A^{-1} = \tilde{A}$

$A^{-1} = A^+$  : Unitary Matrix

: Similarity Transformation

$$x' = x \cos \varphi = y \sin \varphi$$

$$y' = -x \sin \varphi + y \cos \varphi$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}}_{\text{اورتوگونال}} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

اورتوگونال

Transformation یعنی چرخش دستگاه

$$T^{-1}ST = R, \quad \text{Tr}(S) = \text{Tr}(R)$$

S : ماتریس مربعی      T : ماتریس

ما در عمل trans. به دنبال ساده‌سازی محاسبات هستیم- در عمل trans. اتفاقی که می‌افتد دستگاه را به دستگاه

دیگر می‌برد (دستگاه را می‌چرخاند).

با عمل trans. ماتریسمان دیاگونال می‌شود- از ماتریس معمولی به ماتریس قطری می‌رویم- پس از روش

Similarity Transformation باید دنبال روشی برای دیاگونال کردن بگردیم.

## : Singe Values and Eigenvectors Problem of a Matrix

$$AC = \lambda C$$

بردار ویژه می تواند A را قطری کند.

$$\lambda = C^{-1}AC$$

$$(A - \lambda I)C = 0$$

$$\det(A - \lambda I) = 0$$

دترمینان ضرایب صفر

همه ماتریس	همه ماتریس	
$AC_i = \lambda_i C_i$	$(A - \lambda I)C = 0$	$\det(A - \lambda I) = 0$

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda_i & a_{12} \dots a_{1n} \\ a_{21} & \vdots \\ \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{nn} - \lambda_i \end{vmatrix} = 0$$

مثال :

این ماتریس را می خواهیم دیاگونال کنیم.

$$A = \begin{vmatrix} 7 & -\sqrt{6} \\ -3\sqrt{3} & 13 \end{vmatrix}$$

می خواهیم این عبارت را از بین ببریم برای دیاگونال کرد

$$7x_1^2 + 13x_2^2 - \underbrace{6\sqrt{3}x_1x_2}_{a_{12}a_{21}} = 0 \quad \text{معادله بیضی}$$

دستگاه را می چرخانیم برای دیاگونال کردن محورها روی قطرهای بیضی می افتند.

$$AC = \lambda C$$

به شکل ماتریسی:

$$\begin{vmatrix} \gamma - \lambda & -3\sqrt{3} \\ -3\sqrt{3} & 13 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \lambda_1 = 4 \quad \lambda_2 = 16 \Rightarrow \begin{vmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 16 \end{vmatrix}$$

$$(\gamma - \lambda_i)C_{ii} - 3\sqrt{3}C_{ri} = 0$$

$$-3\sqrt{3}C_{ii} + (13 - \lambda_i)C_{ri} = 0$$

$$i=1 \rightarrow \lambda=4 \rightarrow C_{r1} = \frac{1}{\sqrt{3}}C_{i1}$$

$$i=2 \rightarrow \lambda=16 \rightarrow C_{r2} = \frac{\sqrt{3}}{3}C_{i2}$$

$$C_{i1} + C_{r1} = 1 \Rightarrow C_{i1} = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad C_{r1} = -\frac{\sqrt{3}}{2}, \quad C_{i2} = \frac{1}{2}, \quad C_{r2} = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow C = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \gamma & -3\sqrt{3} \\ -3\sqrt{3} & 13 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 16 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$$

C یک ماتریس unitary یا similar است.

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{کوسینوسهای هادی} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

کوسینوسهای هادی همان C است بردار ویژه

$$x = uy$$

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1 \\ y_r \end{pmatrix}$$

حال این مقادیرهای  $x_1$  و  $x_r$  را در معادله بیضی قرار می‌دهیم.

$$x_1 = \frac{\cos \gamma}{2} \sqrt{3} y_1 + \frac{\sin \gamma}{2} y_r$$

$$x_r = \frac{\sin \gamma}{2} y_1 - \frac{\cos \gamma}{2} \sqrt{3} y_r$$

بنابراین معادله بیضی ساده شد.

$$\Rightarrow \frac{y_1^2}{16} + \frac{y_r^2}{4} = 1$$

### تابع تقسیم ارتعاشی (Vibrations Partition Function):

شبهه دو اتمی ولی تعداد ارتعاشات بیشتر است.

for diatomic Molecules :

مهمترین مشکل هامیلتونی پتانسیل

در نقطه تعادل - مینیمم پتانسیل پس  $\frac{du}{dr} = 0$

$$u(r) = u(r_e) + \left. \frac{du}{dr} \right|_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2u}{dr^2} \right|_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3u}{dr^3} \right|_{r=r_e} (r - r_e)^3 + \dots$$

for harmonic Oscillator :

$$u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}_e) + \frac{1}{\nu} \left( \frac{du^r}{dr^r} \right)_{r=r_e} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e)^r$$

$$u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}_e) + \frac{1}{\nu} k (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e)^r$$

در معادله شرودینگر قرار می‌دهیم.

$$E_v = \left( V + \frac{1}{\nu} \right) h\nu$$

for Anharmonic Oscillator :

از جملات بعدی  $u$  صرف نظر نمی‌کنیم.

$$E_{\text{vib}} = \left( V + \frac{1}{\nu} \right) h\nu + hx\nu \left( V + \frac{1}{\nu} \right) \quad X: \text{ضریب آن هاموسیستی}$$

for Polyatomic Molecules :

$$u = u_e + \sum_{i=1}^{rN} \left( \frac{\partial u}{\partial q_i} \right)_e q_i + \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^{rN} \sum_{k=1}^{rN} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial q_i \partial q_k} \right)_e q_i q_k + \frac{1}{\nu^2} \sum_{i=1}^{rN} \sum_{j=1}^{rN} \sum_{k=1}^{rN} \left( \frac{\partial^3 u}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_e q_i q_j q_k + \dots$$

$3N$  :  $N$  اتم و در سه جهت

for Harmonic Oscillator :

$$u = u_e + \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^{rN} \sum_{k=1}^{rN} \underbrace{\left( \frac{\partial^2 u}{\partial q_i \partial q_k} \right)_e}_{u_{ik}} q_i q_k$$

$$u = u_e + \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^{rN} \sum_{k=1}^{rN} q_i u_{ik} q_k = \frac{1}{\nu} \mathbf{q}^T \mathbf{u} \mathbf{q} \quad \frac{1}{\nu} \mathbf{q}^T \mathbf{u} \mathbf{q} : \text{ماتریس را افقی کردیم ترانسپوز برای ضرب کردن}$$

وجود cross term مشکل ساز است پس باید محور را بچرخانیم تا کراس ترم‌ها حذف شوند.

$$(\dots - q_i q_j)$$

$x'_i = \sum_k u_{ik} x_k$  کسینوسهایی هادی یا تابع ویژه

$$Q_i = \sum_k L_{ik} q_k \Rightarrow Q = Lq$$

$q_k$  : ماتریس ستونی

نوآرایی:

$$q_i = \sum_{k=1}^{rN} L_{ik} Q_k \quad \text{حال در معادله قرار می دهیم}$$

$$u = u_e + \frac{1}{\nu} (LQ)^+ u LQ = u_e + \frac{1}{\nu} Q^+ L^+ u LQ = u_e + \frac{1}{\nu} Q^+ \Lambda Q$$

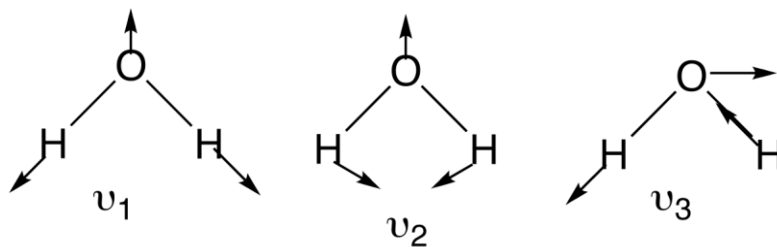
$$\Rightarrow u = u_e + \frac{1}{\nu} \sum_i \sum_j Q_i \delta_{ij} Q_j \lambda_i = u_e + \underbrace{\frac{1}{\nu} \sum_i \lambda_i Q_i^r}_{\text{عناصر ماتریس } \Lambda}$$

می بینیم که کراس ترمها حذف شدند.

$Q = \text{Normal Mode}$   $3N - 6$  شد

الزاماً در راستای محورهای کارتزین نیستند.

مثال : برای  $H_2O$



به هرکدام از اینها نرمال مود گفتیم کراس ترم از بین رفت تعداد درجه ارتعاشی  $3N - 6$  شد.

Sym. Stretching

$$Q_1 = l_1 q_1 + \dots$$

در واقع می توان گفت دستگاه جدید

Bending

$$Q_2$$

Asym. Stretching

$$Q_3$$

The Hamiltonian in terms of Q :

$$H = -\sum_{j=1}^{\alpha} \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \sum_{j=1}^{\alpha} \frac{k_j}{2} Q_j^2$$

$k_j$  : همان  $\lambda_j$

$3N-5$  یا  $3N-6$

$$\epsilon_{\text{vib}} = \sum_{j=1}^{\alpha} \left( v_j + \frac{1}{2} \right) h\nu_j, \quad \nu_j = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k_j}{\mu_j} \right)^{1/2}$$

$\alpha$  : تعداد شیوه ارتعاش

جمع تمام شیوه های ارتعاشی

$$\text{جمع روی نرمال مود } q_{\text{vib}} = \prod_{j=1}^{\alpha} \frac{e^{-\theta_{vj}/2T}}{\left( 1 - e^{-\theta_{vj}/T} \right)}$$

$$\theta_v = \frac{h\nu}{K_B}$$

$$\text{سهام انرژی ارتعاشی در انرژی درونی } E_{\text{vib}} = NK_B \sum_{j=1}^{\alpha} \left[ \frac{\theta_{vj}}{2} + \frac{\theta_{vj} e^{-\theta_{vj}/T}}{1 - e^{-\theta_{vj}/T}} \right]$$

$$C_{v,\text{vib}} = NK_B \sum_{j=1}^{\alpha} \left[ \left( \frac{\theta_{vj}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\theta_{vj}/T}}{\left( 1 - e^{-\theta_{vj}/T} \right)^2} \right]$$

تابع تقسیم چرخشی :

دو دسته تقسیم می شوند خطی و غیر خطی

$$I = \sum_{k=1}^n m_k d_k^2$$

فاصله هسته  $Z$  ام از مرکز جرم مولکول (همان جایی که محور دوران می‌شود)

$$x_{cm} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n m_i x_i \quad M = m_1 + m_2 + \dots \quad \text{مرکز جرم} = cm$$

$$y_{cm} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n m_i y_i$$

$$z_{cm} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n m_i z_i$$

Linear Molecules :

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I} \quad \omega_j = 2j+1 \rightarrow \text{در اینجا دید کوانتومی}$$

$$q_{rot} = \frac{T}{\sigma \theta_{rot}} = \frac{\lambda \pi^2 I K_B T}{\sigma h^2} \quad \sigma : \text{عدد تقارن}$$

ادامه مکانیک کلاسیک چرخش

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^n m_i \left[ (y_i - y_{cm})^2 + (z_i - z_{cm})^2 \right]$$

$$I_{yy} = \sum_{i=1}^n m_i \left[ (x_i - x_{cm})^2 + (z_i - z_{cm})^2 \right]$$

$$I_{zz} = \sum_{i=1}^n m_i \left[ (x_i - x_{cm})^2 + (y_i - y_{cm})^2 \right]$$

$$I_{xy} = \sum_{i=1}^n m_i \left[ (x_i - x_{cm})(y_i - y_{cm}) \dots \right]$$

تنسورها بیش از سه مؤلفه در دستگاه مختصات دارند مثال همین  $I$  که در صفحه‌های بین محورها هم مؤلفه دارند.

اگر چرخش را در راستای محورهای  $X$  و  $Y$  و  $Z$  بگیریم کراس ترم داریم به مختصات جدید تبدیل می‌کنیم



(محورهای اصلی principle axes)  $(I_x, I_y, I_z)$  محورهای دوران از مرکز جرم عبور می‌کند.

محورها را روی مرکز جرم گذاشتیم تا کراس ترم از بین برود.

تعداد آنها کم می‌شود که با  $I_A$  و  $I_B$  و  $I_C$  تعریف می‌شوند که به نوعی محور دوران را نیز تعریف می‌کند.

$$\bar{A} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_A C} \quad \bar{B} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B C} \quad \bar{C} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_C C}$$

مولکولهایی که هر سه محور دوران یکسان دارند.

۱) Spherical Tops

$$I_A = I_B = I_C$$



۲) Asymmetric Tops

$$I_A \neq I_B \neq I_C$$

هر سه محور اختلاف



۳) Symmetric Tops

$$I_A = I_B \neq I_C$$

دو تا از محورها برابر

a) «دیسکی» prolate (بنزن)

b) «دوکی» oblate  $I_A = I_B < I_C$

آمونیاک :  $CClH_3$

Spherical Tops :

$$\epsilon_j = \frac{j(j+1)h^2}{8I} \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad \omega_j = (2j+1)^2 \text{ دجنرسی} \quad \text{اثبات می‌شود}$$

حد دمایی بالا:

از لحاظ کلاسیکی، عدد تقارن برای اجتناب از شمارش تکراری آرایش‌های تمیزناپذیر در فضای فاز بکار می‌رود.

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \int_0^\infty (2j+1)^2 e^{-\beta j(j+1)h^2 / 8I} dj$$

σ : عدد تقارن

$(2j+1)^2$  : چون دما زیاد از بزرگ از ۱ می توان صرف نظر کرد بنویسیم  $(2j)^2$

	H <sub>r</sub> O	NH <sub>r</sub>	CH <sub>r</sub>	C <sub>r</sub> H <sub>r</sub>	C <sub>r</sub> H <sub>r</sub>
σ	۲	۳	۱۲	۴	۱۲

$$\Rightarrow q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} 2j^2 e^{-j^2 \beta h^2 / \tau I} dj$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{\lambda \pi^2 I K_B T}{h^2} \right)^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} \right)^{1/2}$$

$\frac{3}{2}$  : درجه آزادی چرخشی

Symmetric Tops :

حل مکانیک کوانتومی :

$$I_A = I_B \neq I_C$$

علاوه بر j عدد کوانتومی k برای چرخش حول I<sub>C</sub> نیز داریم.

$$\varepsilon_{jk} = \frac{h^2}{2} \left\{ \frac{j(j+1)}{I_A} + K^2 \left( \frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A} \right) \right\}$$

$$\omega_j = 2j+1 \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad k = -j, \dots, 0, \dots, j$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\alpha_A j(j+1)} \sum_{k=-j}^j C^{-(\alpha_C - \alpha_A) K^2}$$

$$\alpha_j = \frac{h^2}{2 I_j K_B T} \quad j = A \text{ or } C$$

$$\varepsilon_{jk} = A_j(j+1) + (C-A)K^2$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{\lambda \pi^2 I_A K_B T}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{\lambda \pi^2 I_C K_B T}{h^2} \right)^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} \right) \left( \frac{T}{\theta_c} \right)^{1/2}$$

Asymmetric Tops :

حد واسطی بین دوکی و دیسکی می گیریم.

$$q_{\text{rot}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{\lambda \pi^{\frac{1}{2}} I_A K T}{h^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\lambda \pi^{\frac{1}{2}} I_B K T}{h^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\lambda \pi^{\frac{1}{2}} I_C K T}{h^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow \boxed{q_{\text{rot}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{T^{\frac{3}{2}}}{\theta + \theta_B \theta_C} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\varepsilon_{\text{rot}} = K T^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\partial \text{Ln } q_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_N = \frac{3}{2} K T \Rightarrow E_{\text{rot}} = N K T$$

$$S_{\text{rot}} = N K \text{Ln} \left[ \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{T^{\frac{3}{2}} e^{\frac{3}{2}}}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

توابع ترمودینامیکی :

برای مولکولهای چند اتمی خطی :

$$q = \left( \frac{\gamma \pi M K T}{h^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{\gamma}{2}} V \cdot \frac{T}{\sigma \theta_r} \cdot \left\{ \prod_{j=1}^{\gamma n - \Delta} \frac{e^{-\theta_{v,j}/\gamma T}}{\left( 1 - e^{-\theta_{v,j}/T} \right)} \right\} \omega_{e1} e^{D_e/KT}$$

$$-\frac{A}{NKT} = \text{Ln} \left[ \left( \frac{\gamma \pi M K T}{h^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{\gamma}{2}} \frac{V e}{N} \right] + \text{Ln} \left( \frac{T}{\sigma \theta_r} \right) - \sum_{j=1}^{\gamma n - \Delta} \left[ \frac{\theta_{v,j}}{\gamma T} + \text{Ln} \left( 1 - e^{-\theta_{v,j}/T} \right) \right] + \frac{D_e}{KT} + \text{Ln} \omega_{e1}$$

$$\frac{E}{NKT} = \frac{\gamma}{2} + \frac{\gamma}{2} + \sum_{j=1}^{\gamma n - \Delta} \left[ \left( \frac{\theta_{v,j}}{\gamma T} \right) + \frac{\theta_{v,j}/T}{\left( e^{\theta_{v,j}/T} - 1 \right)} \right] - \frac{D_e}{KT}$$

$$\frac{C_V}{NK} = \frac{\gamma}{\gamma} + \frac{\gamma}{\gamma} + \sum_{j=1}^{\gamma n - \Delta} \left( \frac{\theta_{v,j}}{T} \right)^{\gamma} \frac{e^{\theta_{v,j}/T}}{\left( e^{\theta_{v,j}/T} - 1 \right)^{\gamma}}$$

$$\frac{S}{NK} = \text{Ln} \left[ \left( \frac{\gamma \pi MKT}{h^{\gamma}} \right)^{\gamma/\gamma} \frac{V e^{\Delta/\gamma}}{N} \right] + \text{Ln} \left( \frac{Te}{\sigma \theta_r} \right) + \sum_{j=1}^{\gamma n - \Delta} \left[ \frac{\theta_{v,j}/T}{e^{\theta_{v,j}/T} - 1} - \text{Ln} \left( 1 - e^{-\theta_{v,j}/T} \right) \right] + \text{Ln} \omega e,$$

$$PV = NKT$$

برای مولکولهای غیر خطی :

$$q = \left( \frac{\gamma \pi MKT}{h^{\gamma}} \right)^{\gamma/\gamma} V \cdot \frac{\pi^{\frac{1}{\gamma}}}{\sigma} \left( \frac{T^{\gamma}}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot \left\{ \prod_{j=1}^{\gamma n - \Delta} \frac{e^{-\theta_{v,j}/T}}{\left( 1 - e^{-\theta_{v,j}/T} \right)} \right\} \omega e^{\Delta/\gamma} e^{D/\gamma KT}$$

$$-\frac{A}{NKT} = \text{Ln} \left[ \frac{\gamma \pi MKT}{h^{\gamma}} \right]^{\gamma/\gamma} \frac{V e}{N} + \text{Ln} \frac{\pi^{\frac{1}{\gamma}}}{\sigma} \left( \frac{T^{\gamma}}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{\frac{1}{\gamma}} - \sum_{j=1}^{\gamma n - \Delta} \left[ \frac{\theta_{v,j}}{\gamma T} + \text{Ln} \left( 1 - e^{-\theta_{v,j}/T} \right) \right] + \frac{D e}{KT} + \text{Ln} \omega e,$$

$$\frac{E}{NKT} = \frac{\gamma}{\gamma} + \frac{\gamma}{\gamma} + \sum_{j=1}^{\gamma n - \Delta} \left( \frac{\theta_{v,j}}{\gamma T} + \frac{\theta_{v,j}/T}{e^{\theta_{v,j}/T} - 1} \right) - \frac{D e}{KT}$$

$$\frac{C_V}{NK} = \frac{\gamma}{\gamma} + \frac{\gamma}{\gamma} + \sum_{j=1}^{\gamma n - \Delta} \left( \frac{\theta_{v,j}}{T} \right)^{\gamma} \frac{e^{\theta_{v,j}/T}}{\left( e^{\theta_{v,j}/T} - 1 \right)^{\gamma}}$$

$$\frac{S}{NK} = \text{Ln} \left[ \frac{\gamma \pi MKT}{h^{\gamma}} \right]^{\gamma/\gamma} \frac{V e^{\Delta/\gamma}}{N} + \text{Ln} \frac{\pi^{\frac{1}{\gamma}} e^{\Delta/\gamma}}{\sigma} \left( \frac{T^{\gamma}}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \sum_{j=1}^{\gamma n - \Delta} \left[ \frac{\theta_{v,j}/T}{e^{\theta_{v,j}/T} - 1} - \text{Ln} \left( 1 - e^{-\theta_{v,j}/T} \right) \right] + \text{Ln} \omega e,$$

$$PV = NKT$$

## آنتروپی باقیمانده :

در برخی موارد بین آنتروپی تجربی و محاسبه شده اختلاف وجود دارد- معمولاً به چنین تفاوتی آنتروپی باقیمانده

گویند در تمام این موارد  $S_{cal} > S_{exp}$  است.

علت این پدیده این است که کریستال بلور کامل نیست مثلاً مولکول CO موقع متبلور شدن سیستم، جهت خاصی

را در حد قابل توجه ترجیح نمی دهد بنابراین بطور تصادفی بصورت های CO و OC جهت گیری می کنند بنابراین

چون مولکولها همگی در یک راستا با کمترین انرژی قرار نمی گیرند نمی توان گفت سیستم در صفر مطلق فقط یک

آرایش دارد  $\Omega = 1$  صحیح نیست. چون مولکول دو جهت با شانس یکسان انتخاب می کند  $\Omega = 2^N$  است بنابراین

آنتروپی بلور در  $K$  برابر است با:

$$S = K \ln 2^N = R \ln z = 1/4 \text{ e.u.}$$

## چرخش مانع دار :

یکی از درجات آزادی مهم در مولکول اتان چرخش حول پیوند کربن- کربن است. این یک چرخش مانع دار است ما

چرخش گروه های متیل حول پیوند کربن- کربن هیدروژن ها به تناوب به حالت موازی (استگر) و درست در جهت

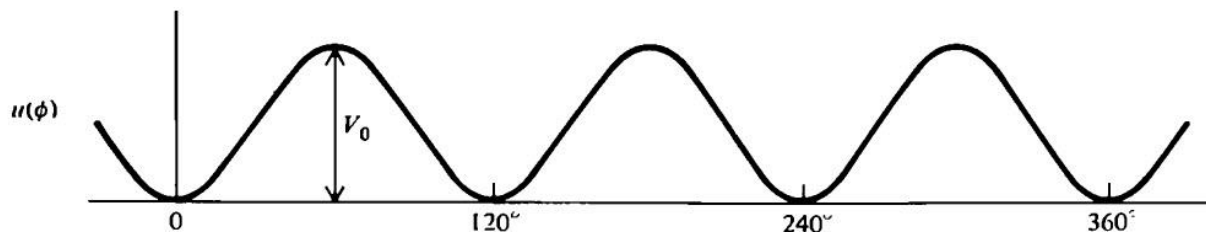
مخالف (اکلیپس) قرار می گیرند.

در دماهای پایین که  $KT \ll V_0$  است مولکولها در ته چاه به دام می افتند در این صورت چنین حرکتی بصورت یک

ارتعاش پیچشی است. در دماهای بالا که  $KT \gg V_0$  است حرکت حول پیوند کربن- کربن بصورت یک چرخش آزاد

درمی آید در دماهای معمولی بصورت یک حرکت بینابینی چرخش آزاد و یک ارتعاش پیچشی قرار می گیرد. لازم است

پتانسیل تقریبی  $\frac{1}{4} V_0 (1 - \cos 3\phi)$  را برای چرخش مانع دار حل کنیم.



انرژی پتانسیل مربوط به چرخش حول پیوند کربن-کربن در اتان

### تست‌های طبقه‌بندی شده فصل هفتم

۱- ظرفیت گرمایی مولی گازهای Ne، O<sub>r</sub>، CO<sub>r</sub> به ترتیب راست به چپ کدام است؟ (شرایط کلاسیک)

الف)  $\frac{3}{2}NK$  ،  $\frac{6}{2}NK$  ،  $\frac{9}{2}NK$       ب)  $3NK$  ،  $6NK$  ،  $9NK$

ج)  $\frac{1}{2}NK$  ،  $NK$  ،  $\frac{3}{2}NK$       د)  $NK$  ،  $NK$  ،  $3NK$

گزینه (الف) صحیح است.

$$Ne = \frac{3}{2}NK$$

$$O_r = 3\left(\frac{1}{2}NK\right) + 1 \times NK + 2\left(\frac{1}{2}NK\right) = \frac{6}{2}(NK)$$

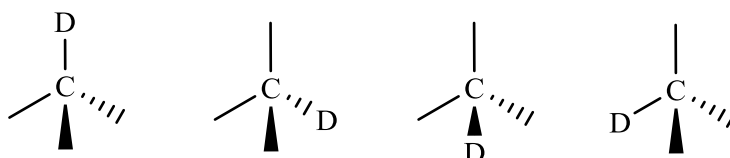
$$Co_r = 3\left(\frac{1}{2}NK\right) + 4NK + 2\left(\frac{NK}{2}\right) = 9\left(\frac{NK}{2}\right)$$

۲- آنتروپی باقیمانده برای مولکول H<sub>r</sub>CO کدام است.

الف)  $0/7 e.u.$       ب)  $1/7 e.u.$

ج)  $2/7 e.u.$       د)  $3/7 e.u.$

در زمان انجماد مولکول می‌تواند در چهار حالت زیر قرار گیرد.



بنابراین در صفر کلویین هر مولکول در چهار حالت و کل مولکولها در  $4^N$  حالت را می‌تواند انتخاب کند بنابراین

$$S_{\text{residual}} = K \ln \Omega = NK \ln 4 = 2/7 e.u.$$

## تست‌های خودسنجی فصل هفتم

۱- آنتروپی باقیمانده برای HCl کدام است؟

ب)  $1/4$  e.u.

الف)

د)  $3/4$  e.u.

ج)  $2/4$  e.u.

گزینه (الف) صحیح است.

در موقع انجماد HCl جهت خاصی انتخاب می‌کند.

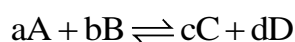


## فصل هشتم :

### تبادل شیمیایی

محاسبه ثابت تبادل :

واکنش کلی زیر را در نظر بگیرید:



فرض می‌کنیم تمام گونه‌ها رفتار گاز ایده‌آل داشته باشند. تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز سیستم چنین است:

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dN_i$$

اگر پیشرفت واکنش را با  $\lambda$  نمایش دهیم یعنی  $dN_i = v_i d\lambda$  در  $T$  و  $V$  ثابت داریم:

$$dA = \left( \sum v_i \mu_i \right) d\lambda$$

$v_i$  ضریب استوکیومتری گونه‌ی  $i$  است.

در حالت تبادل  $\left( \frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = 0$  است بنابراین:

$$\sum_j v_j \mu_j = 0$$

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0$$

این رابطه شرط تبادل برای واکنش شیمیایی را نشان می‌دهد.

در مخلوط گازهای ایده‌آل چون مولکولها مستقل از هم عمل می‌کنند می‌توان تابع تقسیم کل سیستم را بصورت زیر

نوشت:

$$Q(N_A, N_B, N_C, N_D, V, T) = Q(N_A, V, T)Q(N_B, V, T)Q(N_C, V, T)Q(N_D, V, T)$$

$$= \frac{q_A(V, T)^{N_A}}{N_A!} \cdot \frac{q_B(V, T)^{N_B}}{N_B!} \cdot \frac{q_C(V, T)^{N_C}}{N_C!} \cdot \frac{q_D(V, T)^{N_D}}{N_D!}$$

پتانسیل شیمیایی هر گونه از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\mu_i = -KT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)_{N_j, V, T} = -KT \ln \left( \frac{q_i}{N_i} \right)$$

حال این پتانسیل را در رابطه شرط تعادل قرار می‌دهیم:

$$-KT \ln \frac{\left( \frac{q_C}{N_C} \right)^c \left( \frac{q_D}{N_D} \right)^d}{\left( \frac{q_A}{N_A} \right)^a \left( \frac{q_B}{N_B} \right)^b} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\left( \frac{q_C}{N_C} \right)^c \left( \frac{q_D}{N_D} \right)^d}{\left( \frac{q_A}{N_A} \right)^a \left( \frac{q_B}{N_B} \right)^b} = 1$$

$$\Rightarrow \frac{q_C^c q_D^d}{q_A^a q_B^b} = \frac{N_C^c N_D^d}{N_A^a N_B^b}$$

از تقسیم طرفین بر  $(V)^{c+d-a-b}$ ، ثابت تعادل بصورت زیر بدست می‌آید:

$$K_c(T) = \frac{\left( \frac{N_C}{V} \right)^c \left( \frac{N_D}{V} \right)^d}{\left( \frac{N_A}{V} \right)^a \left( \frac{N_B}{V} \right)^b} = \frac{\left( q_C/V \right)^c \left( q_D/V \right)^d}{\left( q_A/V \right)^a \left( q_B/V \right)^b}$$

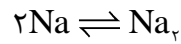
توجه شود چون برای گاز ایده‌آل  $q = V \cdot f(T)$  است بنابراین  $q/V$  فقط تابع اما است بنابراین  $K_c$  برای واکنش

بین گازهای ایده‌آل فقط تابع دما است.

چون برای گاز ایده‌آل  $\frac{N}{V} = \frac{P}{KT}$  است، ثابت تعادل  $K_p$  بدست می‌آید:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = (KT)^{(c+d-a-b)} \frac{\left(\frac{q_C}{V}\right)^c \left(\frac{q_D}{V}\right)^d}{\left(\frac{q_A}{V}\right)^a \left(\frac{q_B}{V}\right)^b}$$

بعنوان مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید:



$$K_p(T) = \frac{P_{\text{Na}_r}}{P_{\text{Na}}^r} = (KT)^{-1} \frac{\left(\frac{q_{\text{Na}_r}}{V}\right)}{\left(\frac{q_{\text{Na}}}{V}\right)^r}$$

$$q_{\text{Na}}(T, V) = \left(\frac{r\pi m_{\text{Na}} KT}{h^r}\right)^{r/2} V q_{\text{elec}}$$

$$q_{\text{Na}_r} = \left(\frac{r\pi m_{\text{Na}_r} KT}{h^r}\right)^{r/2} V \frac{4\pi^r I KT}{r h^r} \frac{e^{-\beta h\nu/r}}{(1 - e^{-\beta h\nu})} \omega_{\text{ve}} e^{D_e/KT}$$

### تست‌های طبقه‌بندی شده فصل هشتم

۱- کدام گزینه  $\mu_{\circ}(T)$  را درست نشان می‌دهد؟

$$\mu_{\circ}(T) = -KT \ln \left[ \left( \frac{q}{V} \right) KT \right] \quad (\text{ب})$$

$$\mu_{\circ}(T) = -KT \ln \left( \frac{q}{N} \right) \quad (\text{الف})$$

$$\mu_{\circ}(T) = -KT \ln \left[ \left( \frac{q}{N} \right) KT \right] \quad (\text{د})$$

$$\mu_{\circ}(T) = -KT \ln \left( \frac{q}{V} \right) \quad (\text{ج})$$

گزینه (ب) صحیح است.

$$c\mu_{\circ C} + d\mu_{\circ D} = a\mu_{\circ A} + b\mu_{\circ B}$$

شرط تعادل برابر است با:

برای گاز ایده‌آل پتانسیل شیمیایی برابر است با:

$$\mu(T, P) = \mu_{\circ}(T) + KT \ln P$$

$$\Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta\mu_{\circ}}{KT}$$

$$\Delta\mu_{\circ} = c\mu_{\circ C} + d\mu_{\circ D} - a\mu_{\circ A} - b\mu_{\circ B}$$

$$\mu = -KT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V, T} = -KT \ln \frac{q}{N}$$

$$\Rightarrow \mu = -KT \ln \left[ \left( \frac{q}{V} \right) \frac{V}{N} \right]$$

استفاده از معادله حالت گاز ایده‌آل:

$$\mu = -KT \ln \left[ \left( \frac{q}{V} \right) KT \right] + KT \ln P$$

$$\Rightarrow \mu_{\circ}(T) = -KT \ln \left[ \left( \frac{q}{V} \right) KT \right]$$

## فصل نهم :

### آمارهای بولتسمن، فرمی - دیراک و بوزی انیشتاین

ذرات را می توان به دو دسته تقسیم کرد:

۱- تعداد ذرات هسته عددی فرد است (مانند  $N$ ،  $^{13}\text{C}$  و  $^{31}\text{P}$ )، تابع موج چنین سیستم‌هایی ضدمتقارن است این ذرات را فرمیون گویند و از آمار فرمی - دیراک تبعیت می کنند.

۲- تعداد ذرات هسته در آنها عددی زوج است (مانند  $D$ ،  $^{12}\text{C}$  و  $^{20}\text{P}$ ) چنین ذراتی به ذرات بوزی موسوم‌اند و از آمار بوزی - انیشتاین تبعیت می کنند.

این دو آمار در دماهای بالا و دانسیته‌ی کم به روابط یکسانی تبدیل می‌شوند که به آن آمار بولتسمن گفته می‌شود چون در حد دمای بالا آمار کلاسیکی صادق است به آمار بولتسمن آمار کلاسیکی هم گفته می‌شود.

### آمار بولتسمن :

سیستم‌هایی که تابع تقسیم آنها از رابطه  $Q = \frac{q^N}{N!}$  تبعیت می‌کند در واقع از آمار بولتسمن (یا کلاسیکی) پیروی

می‌کند حال چه موقع می‌توان از این معادله استفاده کرد؟ زمانی که تعداد حالت‌های کوانتومی قابل دسترس به مراتب بیش‌تر از تعداد خود ذرات باشد زیرا در این صورت احتمال اشغال هر حالت را بیش از یک مولکول عملاً صفر می‌شود

و ذرات در حالت‌های مولکولی متفاوت توزیع می‌شوند لازم است.

$$\phi(\varepsilon) \gg N$$

این حالت در دمای بالاتر، تراکم مولکولی در سیستم کمتر و جرم ذرات بیشتر اتفاق می‌افتد.

همانطور که در فصل چهارم صحبت شد برای یافتن تعداد حالت‌های کوانتومی مسأله را بصورت نموداری نمایش می‌دهیم، انرژی یک ذره آزاد در مکعبی با یال  $a$  برابر با:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

در دستگاه کارتزینی تصور کنید که محورهای آن  $n_x$  و  $n_y$  و  $n_z$  است اگر کره‌ای به شعاع  $R$  در این دستگاه داشته باشیم تعداد حالت‌های کوانتومی با انرژی کوچکتر یا مساوی  $\varepsilon$  برابر با  $\frac{1}{8}$  حجم کره است (چون  $n$ ها مثبت

هستند  $\frac{1}{8}$  می‌شود) بنابراین:

$$R^3 = \frac{8ma^2 \varepsilon}{h^2} = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

$$\phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8ma^2 \varepsilon}{h^2} \right)^{3/2}$$

اگر  $E = \frac{3}{2} NKT$  و  $V = a^3$  باشد بنابراین شرط اساسی استفاده از آمار بولتسمن عبارت است از:

$$\boxed{\frac{\pi}{6} \left( \frac{12mKT}{h^2} \right)^{3/2} \gg \frac{N}{V}}$$

با توجه به این معادله می‌بینیم که هرچه جرم بیشتر، دما بالاتر و دانسته کوچکتر باشد این شرط بهتر برقرار است ذرات سبکی مانند الکترون اصلاً از آمار بولتسمن تبعیت نمی‌کنند.

### آمارهای فرمی - دیراک و بوزی انیشتاین :

هدف این قسمت بدست آوردن تابع تقسیم و توابع ترمودینامیکی برای سیستمی متشکل از  $N$  ذره تمیزناپذیر که

انرژی حالت‌های کوانتومی آن  $E_j(N, V)$  است. اگر  $\epsilon_k$  انرژی حالت‌های کوانتومی مولکولی باشد و تعداد ذرات در

حالت  $k$  را با  $n_k$  نشان دهیم - حالت کوانتومی کل سیستم با دسته  $\{n_k\}$  مشخص می‌شود و داریم:

$$E_j = \sum_k n_{kj} \epsilon_{kj} \quad , \quad N = \sum_k n_k$$

اگر بخواهیم مسأله را با مجموعه کانونیکال حل کنیم در این صورت:

$$Q = \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_j e^{-\beta \sum_k n_{kj} \epsilon_{kj}}$$

علامت \* نشان می‌دهد که  $n_k$  ها مستقل نیستند و باید شرط  $N = \sum_k n_k$  را تأمین کند. این محدودیت باعث

می‌شود نتوان جمع  $Q$  را حل کرد بنابراین سراغ مجموعه گرندکانونیکال می‌رویم:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Q$$

$$\Rightarrow \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \sum^* e^{-\beta \sum_k n_k \epsilon_k}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum^* \lambda^{\sum_k n_k} e^{-\beta \sum_k n_k \epsilon_k}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_k^* \prod (\lambda e^{-\beta \epsilon_k})^{n_k}$$

دو جمع این معادله توأمأ بدین مفهوم است که هر یک از  $n_k$  ها می‌تواند از صفر تا ماکزیمم مقدارش تغییر کند یعنی:

$$\Xi = \sum_{n_1=0}^{n_1 \max} \sum_{n_2=0}^{n_2 \max} \dots \prod_k (\lambda e^{-\beta \epsilon_k})^{n_k}$$

این یک معادله کلی است از اینجا دو شاخه می‌شود:

۱- فرمی دیراک :

برای فرمیون‌ها  $n_k^{\max} = 1$  است یعنی هر حالت کوانتومی حداکثر با یک ذره اشغال می‌شود.

$$\Xi^{\text{FD}} = \prod_k (1 + \lambda e^{-\beta \epsilon_k})$$

۲- بوزی انیشتاین :

بوزون‌ها محدودیت ندارند.

با توجه به رابطه  $\sum_{j=0}^{\infty} X^j = \frac{1}{1-X}$  و  $X < 1$  داریم:

$$\Xi_{\text{BE}} = \prod_k \sum_{n_k=0}^{\infty} (\lambda e^{-\beta \epsilon_k})^{n_k} = \prod_k (1 - \lambda e^{-\beta \epsilon_k})^{-1}$$

این دو معادله را می‌توان بصورت زیر نمایش داد:

$$\Xi_{\text{BE}}^{\text{FD}} = \prod_k (1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k})^{\pm 1}$$

مثبت مربوط به فرمی منفی مربوط به بوزی است.

حال خواص ترمودینامیکی را بدست می‌آوریم:

$$PV = KTLn \Xi$$

$$\Rightarrow PV = \pm KT \sum_{k=0} L_n (1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k})$$

$$\bar{N} = KT \left( \frac{\partial L_n \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T} = KT \left( \frac{\partial L_n \Xi}{\partial \lambda} \times \frac{\partial \lambda}{\partial \mu} \right) = \lambda \left( \frac{\partial L_n \Xi}{\partial \lambda} \right)$$

$$\Rightarrow \bar{N} = \sum_{k=0} \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}}$$



$$\bar{N} = \sum \bar{n}_k \Rightarrow \bar{n}_k = \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}$$

$$\bar{E} = \sum n_k \varepsilon_k = \sum \frac{\lambda \varepsilon_k e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}$$

حد کلاسیکی یا حد بولتسمن :

می‌خواهیم از روابطی که بدست آوردیم نشان دهیم در شرایط دمایی بالا و دانسیته‌ی پایین تمام سیستم‌ها از آمار

بولتسمن تبعیت می‌کنند. اگر  $\phi \gg N$  باشد آمار بولتسمن یعنی  $\bar{n}_k \rightarrow 0$  و برای اینکه  $\bar{n}_k \rightarrow 0$  دو طبق معادله

بولتسمن  $n_k = \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}$  باید  $\lambda \rightarrow 0$  برود از لحاظ ترمودینامیکی وقتی شرط  $\lambda \rightarrow 0$  برقرار می‌شود که در دمایی ثابت

$\frac{N}{V} \rightarrow 0$  و یا در دانسیته ثابت  $T \rightarrow \infty$  است.

$$n_k = \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}} \quad \lambda \rightarrow 0 \Rightarrow \bar{n}_k = \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}$$

$$N = \sum \bar{n}_k = \lambda \sum e^{-\beta \varepsilon_k} = \lambda q$$

$$\Rightarrow n_k = \frac{N}{q} e^{-\beta \varepsilon_k} \quad \text{توزیع ماکسول - بولتسمن}$$

$$PV = \pm KT \sum \text{Ln}(1 \pm \lambda e^{-\beta \varepsilon_k})$$

$$\text{if } \lambda \rightarrow 0 \quad \text{Ln}(1+x) \approx x \quad x \ll 1$$

$$\Rightarrow PV = (\pm KT) (\pm \lambda \sum e^{-\beta \varepsilon_k}) = KT \lambda q, \quad \lambda = \frac{N}{q}$$

$$\Rightarrow PV = NKT$$

$$\bar{N} = \lambda \left( \frac{\partial \text{LNE}}{\partial \lambda} \right) = \sum \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}}$$

if  $\lambda \rightarrow 0$        $\bar{N} = \lambda \sum e^{-\beta \epsilon_k} = \lambda q$

$$\lambda \left( \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial \lambda} \right) = \lambda q \xrightarrow{\text{انتگرال}} \text{Ln} \Xi = \lambda q \Rightarrow \Xi = e^{\lambda q}$$

بسط تیلور  $\Rightarrow \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (\lambda q)^N = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \frac{q^N}{N!} \Rightarrow Q = \frac{q^N}{N!}$

این همان نتیجه‌ای است که برای آمار بولتسمن ارائه داریم.

### تست‌های طبقه‌بندی فصل نهم

۱- کدام گزینه عبارت مقابل را تکمیل می‌کند: برای ذراتی با اسپین نیم صحیح تابع موج ... و ذرات از نوع ... می‌باشد.

(ب) متقارن - فرمیونها

(الف) متقارن - بوزونها

(د) پادمتقارن - بوزونها

(ج) پادمتقارن - فرمیونها

گزینه (ج) صحیح است.

## فصل دهم :

### مکانیک آماری کوانتومی

مقدمه ای بر ریاضیات آمار بوزی-انیشتاین :

$$G_v(\lambda) = \int_0^{\infty} \frac{x^{v-1}}{\lambda^{-1}e^x - 1} dx \quad \begin{matrix} 0 \leq \lambda < 1 \\ v > 0 \end{matrix}$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} G_v(\lambda) = \int_0^{\infty} \lambda e^{-x} x^{v-1} dx = \lambda \Gamma(v) \rightarrow \text{گاما فانکشن}$$

$$g_v(\lambda) = \frac{G_v(\lambda)}{\Gamma(v)} = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^{\infty} \frac{x^{v-1}}{\lambda^{-1}e^x - 1} dx$$

برای  $\lambda$  کوچک:

می توان انتگرال بسط داد

$$g_v(\lambda) = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^{\infty} x^{v-1} \left( \sum_{L=1}^{\infty} (\lambda e^{-x})^L \right) dx = \sum_{L=1}^{\infty} \frac{\lambda^L}{L^v} = \lambda + \frac{\lambda^2}{2^v} + \frac{\lambda^3}{3^v} + \dots$$

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots \quad \text{از این بسط استفاده شده}$$

for  $\lambda \ll 1 \Rightarrow g_v(\lambda) \approx \lambda \rightarrow$  از توانهای ۲ و ۳ و ... صرفنظر کردیم

when  $\lambda \rightarrow 1 \Rightarrow g_v(1) = \zeta(v)$  Riemann zeta function

$$g_v(1) = \zeta(v) = \sum_{L=1}^{\infty} \frac{1}{L^v}$$

numerical values of some of  $\zeta(v)$ :

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \approx 1/645$$

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2/612$$

$$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \approx 1/0.82$$

$$\zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1/341$$

$$\zeta(6) = \frac{\pi^6}{945} \approx 1/0.17$$

$$\zeta\left(\frac{7}{2}\right) \approx 1/127$$

for  $v \leq 1 \Rightarrow g_v(\lambda)$  diverges as  $\lambda \rightarrow 1$

$$\text{for } v=1 \Rightarrow g_1(\lambda) = \int_0^\infty \frac{dx}{\lambda^{-1}e^x - 1} = \text{Ln}(1 - \lambda e^{-x}) \Big|_0^\infty = -\text{Ln}(1 - \lambda)$$

وقتی  $\lambda$  هم 1 باشد  $g$  به سمت  $\infty$  می رود و اگر

روابط بازگشتی (recurrence relation):

$$\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} [g_v(\lambda)] = \frac{\partial}{\partial (\text{Ln } \lambda)} g_v(\lambda) = g_{v-1}(\lambda)$$

روابط بازگشتی

مقدمه ای بر ریاضیات آمار فرمی دیراک:

$$F_v(\lambda) = \int_0^\infty \frac{x^{v-1} dx}{\lambda^{-1}e^x + 1} \quad \begin{matrix} 0 \leq \lambda < \infty \\ v > 0 \end{matrix}$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} F_v(\lambda) = \lambda \Gamma(v)$$

$$F_v(\lambda) = \frac{F_v(\lambda)}{\Gamma(v)} = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^\infty \frac{x^{v-1} dx}{\lambda^{-1}e^x + 1}$$

for small  $\lambda$  :

$$f_v(\lambda) = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^\infty x^{v-1} \overbrace{\sum_{L=1}^{\infty} (-1)^{L-1} (\lambda e^{-x})^L}^{\text{بسط خرج}} dx = \sum_{L=1}^{\infty} (-1)^{L-1} \frac{\lambda^L}{L^v} = \frac{\lambda - \lambda^2}{2^v} + \frac{\lambda^3}{3^v} - \dots$$

for  $\lambda \ll 1$   $f_v(\lambda) \approx \lambda$

می بینیم وقتی که  $\lambda \ll 1$  باشد  $f$  و  $g$  باهم یکی شدند بعداً نتیجه می دهد که آمار فرمی و بوزون یکی می شود.

روابط بازگشتی:

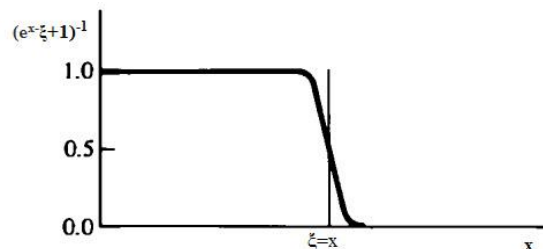
$$\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} [f_v(\lambda)] = \frac{\partial}{\partial (\text{Ln } \lambda)} f_v(\lambda) = f_{v-1}(\lambda)$$

for large  $\lambda$

$$\xi = \text{Ln } \lambda$$

$$F_v(\lambda) = F_v(e^\xi) = \int_0^\infty \frac{x^{v-1} dx}{e^{x-\xi} + 1}$$

وقتی  $\lambda$  بزرگ است مقدار انتگرال توسط مخرج تعیین



← از 0 تا  $\xi$  1 بعد صفر

$$x \rightarrow \infty \quad (e^{x-\xi} + 1)^{-1} \rightarrow 0$$

$$x \rightarrow 0 \quad (e^{x-\xi} + 1)^{-1} \rightarrow 1$$

$$0 \leq x \leq \xi \quad f_v(e^\xi) \approx \int_0^\xi \frac{x^{v-1}}{1} dx = \frac{\xi^v}{v}$$

با یک تقریب می توانیم بگوییم

برای  $x$ های از  $\circ$  تا  $\infty$  رفتار تابع معادل یک step function

$$\Xi_{BE}^{FD} = \prod_k (1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k})^{\pm 1}$$

$$\lambda = e^{\beta \mu}$$

$$N = \sum_k \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{\underbrace{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}}_{n_k}}$$

$$n_k = \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}}$$

$$PV = \pm k_B T \sum_k \text{Ln}(1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k})$$

$$E = \sum_k \epsilon_k n_k = \sum_k \frac{\lambda \epsilon_k e^{-\beta \epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}}$$

استراتژی بدست آوردن  $\lambda$  برحسب  $N$  بعد گذاشتن این  $\lambda$  در  $PV$  و  $E$

if  $\lambda \rightarrow \circ$

یعنی از بوزن و فرمی به سمت آمار بولتسمن برویم.

$$N = \sum_k \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}} n_k \Rightarrow N = \sum_k \lambda e^{-\beta \epsilon_k} = \lambda \underbrace{\sum_k e^{-\beta \epsilon_k}}_q$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{N}{q}$$

$$\text{Ln}(1+x) \approx x$$

$$\lambda \rightarrow \circ \quad PV = k_B T \lambda \underbrace{\sum_k e^{-\beta \epsilon_k}}_q$$

$$PV = NK_B T$$

می بینیم که بدست آوردن  $\lambda$  برحسب  $N$  در آمار بولتسمن ساده است همین روند را می خواهیم انجام دهیم.

$\lambda$  نمادی از رفتار کوانتومی سیستم است  $\lambda \rightarrow \circ$  برود به سمت آمار کلاسیک (ماکسول-بولتسمن) می رویم پس به

quantum effect  $\lambda$  نیز گویند.

$\lambda$  وقتی به صفر می‌رود که دما بالا باشد یا دانسیته پایین با تعداد stateها نسبت به ذرات زیاد باشد.

Fermi-Dirac statistics :

Low density : weakly degenerate Fermi-Dirac ideal Gas

سیستم خیلی کوانتومی نیست.

وارد کوانتومی شدیم ولی خیلی کوانتومی نیست اثرات کوانتومی قابل اغماض نیست ولی کوچک است.

High density : strongly degenerate Fermi-Dirac ideal Gas

گاز فرمی دیراک با اثرات کوانتومی کوچک:

ذرات دارای اسپین نیمه صحیح هستند و هیچ‌گونه برهمکنشی ندارند.

هدف نوشتن PV برحسب N است.

$0 \leq \lambda < \infty$  زیرا  $0 \leq N < \infty$  است

در این ناحیه چون اثرات کوانتومی کوچک است می‌توان سیگما را به انتگرال تبدیل کرد.

مدل ذره در جعبه سه بعد را در نظر می‌گیریم.

چون sys متشکل از ذرات فرمی است (مثلاً e) که فقط دارای  $E_{trans}$  است.

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \left( n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right) \frac{h^2}{8ma^2}$$

$\frac{1}{8}$  حجم کره مکان هندسی ذرات را نشان می‌دهند نقاط درون کره stateها و روی کره نقاط دجنرسی را نشان

می‌دهد.

$$\phi(\varepsilon) = \text{no of state} = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{\nu}{\nu} \pi R^{\nu} \right) = \frac{\pi}{\nu} \left( \frac{\lambda m a^{\nu} \varepsilon}{h^{\nu}} \right)^{\frac{\nu}{\nu}}$$

$$\text{دجرسی } \omega = \frac{d\phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{\pi}{\nu} \left( \frac{m a^{\nu}}{h^{\nu}} \right)^{\frac{\nu}{\nu}} \varepsilon^{\frac{1}{\nu}}$$

جمع معادله N روی حالت‌های کوانتومی بود مناسب است که جمع را روی ترازهای انرژی بگیریم - که دجرسی باید

داشته باشیم. به علت پیوستگی ترازهای انرژی  $\int \leftarrow \sum$

$$N = \int_0^{\infty} \frac{\lambda e^{-\beta\varepsilon}}{1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon}} \frac{\pi}{\nu} \left( \frac{\lambda m a^{\nu}}{h^{\nu}} \right)^{\frac{\nu}{\nu}} \varepsilon^{\frac{1}{\nu}} d\varepsilon$$

$$(1) \quad N = \nu \pi \left( \frac{\nu m}{h^{\nu}} \right)^{\frac{\nu}{\nu}} V \int_0^{\infty} \frac{\lambda \varepsilon^{\frac{1}{\nu}} e^{-\beta\varepsilon}}{1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon}} d\varepsilon$$

$$\therefore F_{\nu}(\lambda) = \int_0^{\infty} \frac{x^{\nu-1}}{\lambda^{-1} e^x + 1} dx$$

$$\downarrow \lambda \Rightarrow f_{\nu}(\lambda) = \sum_{L=1}^{\infty} (-1)^{L-1} \frac{\lambda^L}{L^{\nu}} = \lambda - \frac{\lambda^{\nu}}{\nu^{\nu}} + \frac{\lambda^{\nu}}{\nu^{\nu}}$$

$$\text{اثبات: } \frac{1}{1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon}} = 1 - \lambda e^{-\beta\varepsilon} + (\lambda e^{-\beta\varepsilon})^{\nu} - (\lambda e^{-\beta\varepsilon})^{\nu} + \dots$$

$$(1) \Rightarrow \rho = \frac{N}{V} = \nu \left( \frac{\nu m}{h^{\nu}} \right)^{\frac{\nu}{\nu}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{\nu}} \left[ \lambda e^{-\beta\varepsilon} - (\lambda e^{-\beta\varepsilon})^{\nu} + (\lambda e^{-\beta\varepsilon})^{\nu} - \dots \right] d\varepsilon$$

$$\rho = \nu \pi \left( \frac{\nu m}{h^{\nu}} \right)^{\frac{\nu}{\nu}} \int_0^{\infty} \left[ \varepsilon^{\frac{1}{\nu}} \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell+1} (\lambda e^{-\beta\varepsilon})^{\ell} \right] d\varepsilon$$



$$\rho = \gamma \pi \left( \frac{\gamma m}{h^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell+1} \lambda^\ell \int_0^\infty \underbrace{\varepsilon^{\frac{1}{\gamma}} e^{-\beta \varepsilon \ell}}_{\downarrow} d\varepsilon$$

$$\left( \frac{KT}{\ell} \right)^{\gamma/\gamma} \int_0^\infty x^{\frac{1}{\gamma}} e^{-x} d\pi = \frac{\sqrt{\pi}}{\gamma} \left( \frac{K_B T}{\ell} \right)^{\gamma/\gamma}$$

$$x = \beta \varepsilon \ell$$

$$\rho = \gamma \pi \left( \frac{\gamma m}{h^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} \frac{\sqrt{\pi}}{\gamma} (K_B T)^{\gamma/\gamma} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell+1} \lambda^\ell}{\ell^{\gamma/\gamma}}$$

$$\rho = \frac{1}{\Lambda^\gamma} \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell+1} \frac{\lambda^\ell}{\ell^{\gamma/\gamma}} = \frac{1}{\Lambda^\gamma} f\left(\frac{\gamma}{\gamma}(\lambda)\right)$$

واحد طول (طول موج دوبرمی)  $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{\gamma m K_B T}}$

$$PV = K_B T \sum_k \text{Ln}(1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon_k})$$

$\omega$  و  $\int \leftarrow \sum$  وارد شود

$$\frac{P}{K_{BT}} = \frac{1}{\Lambda^\gamma} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell+1} \lambda^\ell}{\ell^{\gamma/\gamma}}$$

$$\frac{PV}{K_{BT}} = \sum \text{Ln}(1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}) = \gamma \pi \left( \frac{\gamma m}{h^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} V \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{\gamma}} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(\lambda e^{-\beta \varepsilon_k})^\ell}{\ell} \times (-1)^{\ell+1}$$

$$= (\gamma \pi) \left( \frac{\gamma m}{h^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} V \sum \frac{(-1)^{\ell+1}}{\ell} \lambda^\ell \int_0^\infty \underbrace{\varepsilon^{\frac{1}{\gamma}} (e^{-\beta \varepsilon_k})^\ell}_{\left( \frac{1}{\beta \ell} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \frac{\sqrt{\pi}}{\gamma}}$$

$$\Rightarrow \frac{P}{K_{BT}} = \left( \frac{\gamma m \pi K_B T}{h^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} \sum (-1)^{\ell+1} \frac{\lambda^\ell}{\ell^{\gamma/\gamma}}$$

$$= \frac{1}{\Lambda^\gamma} f_{\gamma/\gamma}(\lambda)$$

$$F_\nu(\lambda) = \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{\lambda^{-1} e^x + 1}$$

$$F_v(\lambda) = \frac{F_v(\lambda)}{\Gamma(\lambda)} = \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell+1} \frac{\lambda^\ell}{\ell^v}$$

$$\rho = \frac{1}{\Lambda^r} \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell+1} \frac{\lambda^\ell}{\ell^{r/r}} = \frac{f_{r/r}(\lambda)}{\Lambda^r} \quad (1)$$

$$\frac{P}{K_B T} = \frac{1}{\Lambda^r} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell+1} \lambda^\ell}{\ell^{r/r}} = \frac{f_{r/r}(\lambda)}{\Lambda^r} \quad (2)$$

این دو معادله فقط برای مقادیر کوچک  $\lambda$  صادق است

طبق این دو معادله  $\rho$  و  $P$  هر دو بصورت توابعی از  $\lambda$  معین شده‌اند لازم است  $\lambda$  را دو معادله حذف کنیم تا معادله‌ی

حالت بدست آید برای این منظور لازم است از معکوس کردن سری معادله ۱  $\lambda$  را برحسب  $\rho$  بدست آورد و نتیجه را

در معادله ۲ قرارداد.

$\lambda$  در یک سری برحسب  $\rho$  فرض کرده  $\leftarrow$  چون انحراف‌های کوچک از رفتار کلاسیکی داریم از یک روش جبری

استفاده می‌کنیم.

اگر  $\lambda$  را برحسب  $\rho$  بسط دهیم تا وابستگی به  $\lambda$  برای  $\rho$  از بین برود.

$$\lambda = a_0 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots$$

در رابطه ۱ قرار داده ضرایب را بدست می‌آوریم.

$$\rho = \frac{1}{\Lambda^r} \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell+1} \frac{\lambda^\ell}{\ell^{r/r}}$$

$$\rho \Lambda^r = a_0 \rho + a_1 \rho^2 + \dots - \frac{1}{2^{r/r}} (a_0 \rho + a_1 \rho^2 + \dots)^2 + \frac{1}{3^{r/r}} (a_0 \rho + a_1 \rho^2 + \dots)^3 + \dots$$

$$a_0 = 0 \quad a_1 = \Lambda^r \quad a_2 = \frac{a_1^2}{2^{r/r}} = 0$$

$$a_3 = \frac{a_1 a_2}{2^{r/r}} + \frac{a_1^3}{3^{r/r}} = 0$$

$$\lambda = \rho \Lambda^r + \frac{1}{\nu^{\frac{r}{r}} (\rho \Lambda^r)^r} + \left( \frac{1}{\nu} - \frac{1}{\nu^{\frac{r}{r}} (\rho \Lambda^r)^r} \right) (\rho \Lambda^r)^r + \dots$$

این  $\lambda$  را در رابطه  $\frac{P}{K_B T}$  قرار می‌دهیم:

$$\frac{P}{K_B T} = \rho + \frac{\Lambda^r \rho^r}{\nu^{\frac{r}{r}}} + \left( \frac{1}{\nu} - \frac{1}{\nu^{\frac{r}{r}}} \right) \Lambda^r \rho^r + \dots = \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell-1} a_{\ell} (\rho \Lambda^r)^{\ell-1}$$

$$\frac{P}{PK_B T} = 1 + B_r(T) \rho + B_r(T) \rho^r + \dots$$

مشابه معادله ویریا شد.

### معادله ویریا :

معادله حالت گازهای واقعی است.

ضرایب وابسته به دما و نوع گاز هستند و نشان‌دهندهٔ برهمکنشهای دوتایی و ... است.

درحالی‌که گاز را ایده‌آل در نظر گرفتیم ولی به نتیجه گاز واقعی رسیدیم (به علت اصل anti-sym). علامت ضریب

دوم ویریا نشان‌دهنده جاذبه یا واقعه است.

منفی (یعنی جاذبه غلبه دارد)

ضریب دوم ویریا در گازهای فرمی مثبت است به علت اصل anti-sym دافعه وجود دارد پس موجب می‌شود دو

ذره فرمی باهم در یک جا قرار نمی‌گیرد- اگرچه گاز ایده‌آل فرمی است ولی به علت وجود اصل anti-sym یا اصل

طرد پائولی یکدیگر را طرد می‌کنند و موجب می‌شود معادله حالت ویریا شود که نشانگر یک نوع دافعه است پس

گاز کوانتومی در دمای خاص دارای فشار بالاتری نسبت به گاز ایده‌آل خود دارد.

اهمیت اثر غیرایده‌آلی که به بزرگی ضریب دوم ویریا بستگی دارد در دانسیته بالا، دمای پایین‌تر و جرم سبکتر

مهم تر است. اثرات کوانتومی فرمیون‌های سبک مانند الکترون و هیدروژن بسیار مهم‌تر از اثرات کوانتومی ذرات سنگین است.

معادله انرژی برای ذرات فرمی دیراک با اثرات کوانتومی کوچک:

$$\bar{E} = \sum_k \frac{\varepsilon_k \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}$$

$\sum \leftarrow \int$  در  $\omega$  ضرب و سپس بسط داده شود، نتیجه می‌شود.

$$E = \frac{3}{2} V K_B T \frac{1}{\Lambda^3} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell+1} \lambda^{\ell}}{\ell^{3/2}} = \frac{3}{2} N K_B T \frac{f_{3/2}(\lambda)}{f_{1/2}(\lambda)}$$

$$E = \frac{3}{2} NKT \left( 1 + \frac{\Lambda^3 \rho}{2^{3/2}} + \dots \right)$$

اگر  $\lambda$  را بر حسب  $\rho$  بنویسیم  $\Lambda \leftarrow$  تابع دما

$$C_v = \frac{3}{2} N K_B \left( 1 - \dots + \frac{1}{2} \frac{\Lambda^3 \rho}{2^{3/2}} + \dots \right)$$

$$C_v = \frac{15}{4} \frac{f_{5/2}(\lambda)}{f_{3/2}(\lambda)} - \frac{9}{4} \frac{f_{3/2}(\lambda)}{f_{1/2}(\lambda)}$$

انرژی آزاد هلمهولتز:

$$G = \mu N = E - TS + PV$$

$$A = N\mu - PV = N K_B T \left( \ln \lambda - \frac{f_{3/2}(\lambda)}{f_{1/2}(\lambda)} \right)$$

$$\lambda = e^{\beta \mu} \Rightarrow \mu = K_B T \ln \lambda$$

$$S = \frac{E - A}{T} = N K_B \left\{ \frac{5}{2} \frac{f_{5/2}(\lambda)}{f_{3/2}(\lambda)} - \frac{9}{2} \frac{f_{3/2}(\lambda)}{f_{1/2}(\lambda)} \right\}$$

آنترپپی:

## گاز فرمی دیراک ایده آل با اثرات کوانتومی بزرگ:

در دمای پایین و دانسیته بالا اثرات کوانتومی ممکن است بزرگ باشد خصوصاً اگر ذرات سبک باشد. در دو حالت

$T = 0$  و  $T \neq 0$  بررسی می کنیم.

۱)  $T = 0$

$$\bar{n}_k = \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}$$

$$\bar{n}_k = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)}} \quad \text{متوسط تعداد ذرات فرمی در حالت کوانتومی } k$$

$$\lambda = e^{\beta \mu}$$

چون  $0 \leq \bar{n}_k \leq 1$  است،  $\bar{n}_k$  را می توان احتمال اشغال حالت  $k$  ام، انرژی  $\varepsilon_k$  در نظر گرفت:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}$$

از مدل الکترون آزاد (الکترونهای ظرفیت فلز، گاز ایده آل (فرمیونی) فرض می شود.) در فلزات استفاده می کنیم

$T = 0$  است جایی که  $\lambda$ ، ماکزیمم است دما  $\downarrow \lambda$  اثر کوانتومی زیاد می شود.

$\therefore$  for large  $\lambda$

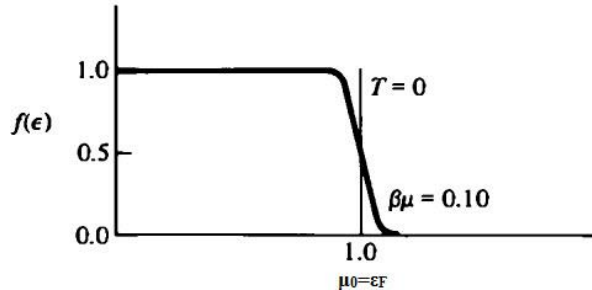
در مقدمه بدست آوردیم که:

$$F_v(\lambda) = \Gamma(v) f_v(\lambda) = \int_0^\infty \frac{x^{v-1}}{e^{x-\xi} + 1}$$

$$x < \xi \quad \frac{1}{e^{x-\xi} + 1} = 1$$

$$x > \xi \quad \frac{1}{e^{x-\xi} + 1} = 0$$

توابع ذرات فرمی - دیراک بر حسب  $\frac{\epsilon}{\mu}$  در  $0\text{K}$  و  $\beta\mu = 0.1$  در شکل زیر نشان داده شده است.



مشاهده می شود یک step function در  $T = 0$  بوجود می آید.

$$f(\epsilon) = 1 \quad \epsilon < \epsilon_F \Rightarrow n_k = 1 \quad \text{تمام حالتها با انرژی کمتر از } \mu_0 \text{ یا } \epsilon_F \text{ پر است.}$$

$$f(\epsilon) = 0 \quad \epsilon > \epsilon_F \Rightarrow n_k = 0 \quad \text{تمام حالتها خالی (بنابراین } \mu_0 \text{ حائلی است که ترازهای پر و خالی}$$

را از هم جدا می کند)

$\epsilon_F$  انرژی که بالاتر از آن در دمای صفر کلین state خالی است یا به عبارت دیگر تمام فرمیونها در سطوح پایین

تراز انرژی فرمی را پر کرده اند.

اگر بخواهیم این انرژی فرمی را محاسبه کنیم باید ابتدا تعداد stateها را بنویسیم.

$$\omega(\epsilon) d\epsilon = 4\pi \left( \frac{\sqrt{2}m}{h^3} \right)^{3/2} V \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad \text{دجنرسی دو برابر شده چون دوتا اسپین } \alpha \text{ و } \beta \text{ را در نظر گرفته:}$$

از صفر تا  $\epsilon_F$  تمام stateها پراند بنابراین تعداد stateها با تعداد الکترونها ظرفیت (N) برابر است

انرژی فرمی به دما وابسته نسبت به جرم و تعداد ذرات حجم وابسته که برای هر فلزی با فلز دیگر فرق می کند.

$$\int_0^{\epsilon_F} \omega(F) dF = N, \quad \frac{4\pi}{3} \left( \frac{\sqrt{2}m}{h^3} \right)^{3/2} V \epsilon_F^{3/2} = N \Rightarrow \epsilon_F = \left( \frac{3N}{4\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^3}{\sqrt{2}m}$$

for Na

$$\rho = 23 / V \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad \varepsilon_F = 3.1 \text{ eV}$$

○K الکترونیهای ظرفیت سدیم تا سطح انرژی 3.1 eV تمام حالت‌های کوانتومی را پر می‌کند

معمولاً این انرژی در فلزات بین 1-5 eV است.

\* برای T بالاتر از صفر هم نمودار خیلی فرق نمی‌کند بنابراین در محاسبات می‌توان تقریب را بکاربرد.

در این حالت  $T = O(10^5)$  است بنابراین برای  $\beta\mu = 0/1$

$$n_k = 1 \quad \varepsilon < \varepsilon_F$$

$$n_k = 0 \quad \varepsilon > \varepsilon_0$$

zero point energy of a Fermi-Dirac gas :

$$\bar{E} = \sum \bar{n}_k \varepsilon_k = \sum \frac{\lambda \varepsilon_k e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}} \varepsilon_F = \int_0^\infty \omega \varepsilon_k f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_k} \omega \varepsilon_k d\varepsilon$$

$$\frac{E}{N_0} = \frac{A \frac{2}{5} \varepsilon^{\frac{5}{2}}}{A \frac{2}{3} \varepsilon^{\frac{3}{2}}}$$

$$E(T=0) = 4\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right) V \int \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

این نشان می‌دهد که سهم الکترونها در هدایت حرارتی یا به عبارتی در خواص حرارتی فرمیونها و دمای صفر، برابر

صفر است.  $C_v = 0$

این معادله نشان می‌دهد که سهم الکترونها در هدایت در ظرفیت گرمایی فلز صفر است در حالی که براساس اصل

همبخشی انرژی سایر انتظار داشتیم این سهم برابر با  $\frac{3}{2} k$  باشد علت این است که فقط الکترونها در ظرفیت واقع در

بالای نوار ظرفیت با انرژی  $\epsilon \geq \mu_0 - KT$  می‌توانند در ظرفیت گرمایی سهم داشته باشند این تعداد کسر کوچکی از الکترونها ظرفیت را شامل می‌شود به عبارت دیگر اکثر الکترونها ظرفیت در  $C_V$  سهم ندارند و لذا سهم الکترونها ظرفیت در  $C_V$  تقریباً صفر است.

فشار نقطه صفر (zero point presser):

$$P_{(T=0)} = \frac{2}{5} \pi K_B T \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{\frac{1}{2}} \underbrace{\text{Ln} \left( 1 + e^{\beta(\epsilon_F - \epsilon)} \right)}_{\beta(\epsilon_F - \epsilon)} d\epsilon$$

$$P(T=0) = \frac{2}{5} \frac{N_0 \epsilon_F}{V}$$

$$G = \mu N = E - TS + PV$$

$$\Rightarrow N \epsilon_F = \frac{2}{5} N \epsilon_F - TS_0 + \frac{2}{5} N \frac{\epsilon_F}{V} \times V \Rightarrow TS_0 = 0 \leftarrow \text{یا } S_0 \text{ یا } T \text{ با هر دو صفراند}$$

بنابراین در این حالت یک راه بیشتر برای قرار گرفتن  $n$  تا الکترون غیرقابل تشخیص در پایین‌ترین سطوح انرژی وجود ندارد - وقتی یک راه دادیم دیگر بی‌نظمی معنی ندارد.

در دمای اتاق با دمای بالاتر می‌توان شانه‌دار شدن تابع توزیع (f) (نمودار صفحه قبل) را به حساب آورد بنابراین حالت  $T \neq 0$  را بررسی می‌کنیم.

$$۲) \quad T \neq 0$$

$$I = \int_0^{\infty} f(\epsilon) h(\epsilon) d\epsilon$$

$$\underline{I}$$

$$\underline{h(\epsilon)}$$



N

$$4\pi \left( \frac{\gamma m}{h^\gamma} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} V \epsilon^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

E

$$4\pi \left( \frac{\gamma m}{h^\gamma} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} V \epsilon^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

$\frac{PV}{KT}$

$$4\pi \left( \frac{\gamma m}{h^\gamma} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} V \epsilon^{\frac{1}{\gamma-1}} \text{Ln}(1 + \lambda e^{-\beta \epsilon})$$

در این حالت به دو شیوه عمل می‌شود. روش اول:

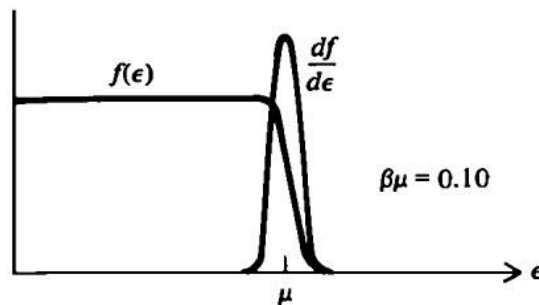
$$n_k = \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 + \lambda e^{-\beta \epsilon_k}} \rightarrow f(\epsilon) = \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon}}{1 + \lambda e^{-\beta \epsilon}} \Rightarrow f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\mu - \epsilon)} + 1}$$

$e^{\beta \mu} : \lambda$       احتمال اشغال حالتی با انرژی  $\epsilon$  :  $f(\epsilon)$

با توجه به فشردگی ترازهای انرژی می‌توان  $n_k$  را بصورت یک تابع پیوسته برحسب انرژی در نظر گرفت.

چون  $\lambda$  کوچک نیست نمی‌توان بسط داد.

با توجه به بزرگ بودن  $\lambda$



رفتار تابع در ناحیه میانی تغییر می‌کند.

$$N = \int \omega f d\epsilon$$

در حالت قبلی  $f$  صفر و یک بود در اینجا رفتار تابع را باید بدست آورد.

$$I = \int_0^\infty f(\epsilon) h(\epsilon) d\epsilon$$

$$N = \int_0^{\infty} \underbrace{\gamma \pi \left( \frac{\gamma m}{h^\gamma} \right)^{\frac{1}{\gamma}}}_{h(\varepsilon)} \underbrace{V \varepsilon^{\frac{1}{\gamma}} \frac{\lambda e^{\beta \varepsilon}}{1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon}}}_{f(\varepsilon)} d\varepsilon$$

$$I = H(\varepsilon) f(\varepsilon) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} f'(\varepsilon) H(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$H(\varepsilon) = \int_0^{\infty} h(\varepsilon) d\varepsilon$$

در  $\infty$   $f(\varepsilon)$  صفر است و در نقطه صفر  $H(\varepsilon)$  صفر است بنابراین  $H(\varepsilon) f(\varepsilon) \Big|_0^{\infty} = 0$  است.

$$\boxed{I = - \int_0^{\infty} f'(\varepsilon) H(\varepsilon) d\varepsilon} \quad (1)$$

$f'(\varepsilon)$ : مقدار تابع بجز در حوالی نقطه  $\varepsilon = \mu$  صفر است بنابراین انتگرال فقط در حوالی این نقطه مقدار غیر صفر

دارد که باید مقدارش مشخص شود از این رو تابع  $H(\varepsilon)$  را حول این نقطه بسط می دهیم.

نقطه پیک برای ما اهمیت دارد. بنابراین در نقطه  $\varepsilon = \mu$  بسط تیلور می دهیم.

رفتار تابع را اطراف نقطه  $\varepsilon = \mu$  می خواهیم.

$$H(\varepsilon) = H(\mu) + (\varepsilon - \mu) \left( \frac{dH}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} + \frac{1}{\gamma} (\varepsilon - \mu)^{\gamma} \left( \frac{d^{\gamma} H}{d\varepsilon^{\gamma}} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots$$

این عبارت برای  $H(\varepsilon)$  را در انتگرال (1) جایگذاری می کنیم:

$$\Rightarrow I = H(\mu) L_0 + \left( \frac{dH}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} L_1 + \frac{1}{\gamma} \left( \frac{d^{\gamma} H}{d\varepsilon^{\gamma}} \right)_{\varepsilon=\mu} L_{\gamma} + \dots$$

$$L_j = - \int_0^{\infty} (\varepsilon - \mu)^j f'(\varepsilon) d\varepsilon = \beta^{\frac{1}{\gamma}} \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\frac{x^j e^x}{(1 + e^x)^{\gamma}}}_{x = \beta(\varepsilon - \mu)} dx \quad (2) \Rightarrow$$

از  $-\infty$  تا صفر  $f'(x)$  هیچ سهمی ندارد فقط برای تشکیل انتگرال استاندارد این کار را کردیم.

$$I_0 = -\int_0^{\infty} f'(\varepsilon) d\varepsilon = f(0) - f(\infty) = 1$$

می توان نشان عبارت زیر انتگرال معادله (۲) بجز  $x^j$  یک تابع زوج است. بنابراین کل انتگرال برای هر زوج زوج یک تابع زوج و برای هر فرد فرد تابع فرد است. در این صورت  $L_1 = L_2 = \dots = 0$  است.

$$L_r = \frac{1}{\beta^r} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^r e^{-x}}{(1+e^{-x})^r} dx = \frac{\pi^r}{r} (K_B T)^r$$

$$I = H(\mu) + \frac{\pi^r}{r} (K_B T)^r H''(\mu) + \dots$$

حال بجای  $I$  توابعی که می خواهیم بدست آوریم مانند  $N$  و ... را قرار می دهیم.

$$\text{if } I = N \quad H(\mu) = \int_0^{\mu} h(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu} \underbrace{r \pi \left( \frac{r m}{h^r} \right)^{\frac{r}{r}} V \varepsilon^{\frac{1}{r}}}_{h(\varepsilon)} d\varepsilon$$

$$N = \frac{\lambda \pi}{r} \left( \frac{r m}{h^r} \right)^{\frac{r}{r}} V \mu^{\frac{r}{r}} \left[ 1 + \frac{\pi^r}{\lambda} (\beta \mu)^{-r} + \dots \right]$$

$$\varepsilon_F = \left( \frac{r N}{\lambda \pi V} \right)^{\frac{r}{r}} \frac{h^r}{r m}$$

$$\varepsilon_F = \mu \left[ 1 + \frac{\pi^r}{\lambda} (\beta \mu)^{-r} + \dots \right]^{\frac{r}{r}}$$

$$(1+x)^n \approx 1+nx$$

اگر  $x$  خیلی بزرگ نباشد  $x^2$  حذف میشود.  $(1+x)^r = 1+rx+x^r$

$$\Rightarrow \varepsilon_F = \mu \left[ 1 + \frac{\pi^r}{\lambda} (\beta \mu)^{-r} + \dots \right]$$

$$\Rightarrow \frac{\mu}{\varepsilon_F} = 1 - \frac{\pi^2}{12} (\beta\mu)^{-2} + \dots \quad \left[ \right]^{-1} : 1 - \frac{\pi^2}{12}$$

انرژی فرمی در دمای صفر وابستگی به دما ندارد ولی در غیر صفر به  $\beta$  وابسته شود.

بر اساس این معادله  $\mu$  با دما به آرامی تغییر می کند بطوری که برای کل محدوده دمایی که فلز بصورت جامد است

مقدار آن ثابت و برابر با  $\mu_0$  است.

$$\text{for } I = E \quad H = \underbrace{\left( \frac{\lambda\pi}{\delta} \right) \left( \frac{\gamma m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \mu^{\frac{5}{2}}}_A \quad H'' = A \frac{\lambda}{\epsilon} \mu^{\frac{3}{2}}$$

$$I = \left( H + \frac{\pi^2}{6} K_B T^2 \right) H'' \dots$$

$$E = \frac{\lambda\pi}{\delta} \left( \frac{\gamma m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \mu^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{\delta}{\lambda} \pi^2 (\beta\mu)^{-2} + \dots \right] =$$

$$= E_0 \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{\delta}{\lambda} \pi^2 (\beta\mu)^{-2} + \dots \right]$$

$$\Rightarrow E = E_0 \left[ 1 + \frac{\delta\pi^2}{12} (\beta\mu)^{-2} + \dots \right]$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{\pi^2 N K_B T}{2 \left( \frac{\varepsilon_F}{K_B} \right)} = \frac{\pi^2}{2} N K_B \left( \frac{T}{T_F} \right)$$

$$\boxed{T_F = \frac{\varepsilon_F}{K_B}}$$

دمای فرمی

روش دیگر (از کتاب پاتریا):

$$\rho = \frac{f_{\nu/\gamma}(\lambda)}{\Lambda^\gamma}$$

$$E = \frac{\gamma}{\gamma} N K_B T \frac{f_{\nu/\gamma}(\lambda)}{f_{\nu/\gamma}(\lambda)}$$

$$PV = \frac{f_{\nu/\gamma}(\lambda)}{\Lambda^\gamma}$$

در ناحیه‌ای که  $\lambda$  اثراتش بزرگ است  $f_{\nu}(\lambda)$  را برحسب  $(\text{Ln } \lambda)^{-1}$  بسط بدهیم.

$$f_{\nu/\gamma}(\lambda) = \frac{\lambda}{\gamma \pi^{\frac{1}{\gamma}}} (\text{Ln } \lambda)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \left[ 1 + \frac{\Delta \pi^\gamma}{\lambda} (\text{Ln } \lambda)^{-\gamma} + \dots \right]$$

$$f_{\nu/\gamma}(\lambda) = \frac{\gamma}{\gamma \pi^{\frac{1}{\gamma}}} (\text{Ln } \lambda)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \left[ 1 + \frac{\pi^\gamma}{\lambda} (\text{Ln } \lambda)^{-\gamma} + \dots \right]$$

$$f_{\nu/\gamma}(\lambda) = \frac{\gamma}{\pi^{\frac{1}{\gamma}}} (\text{Ln } \lambda)^{\frac{1}{\gamma}} \left[ 1 - \frac{\pi^\gamma}{\gamma \lambda} (\text{Ln } \lambda)^{-\gamma} + \dots \right]$$

$$\Rightarrow \frac{N}{V} = \rho = \frac{\gamma \pi}{\gamma} \left( \frac{\gamma m}{h^\gamma} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \left( \underbrace{K_B T \text{Ln } \lambda}_{\mu} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \left[ 1 + \frac{\pi^\gamma}{\lambda} \left( \frac{\text{Ln } \lambda}{\beta \mu} \right)^{-\gamma} + \dots \right]$$

معادله قبل بدست آمد.

$$E = \frac{\gamma}{\gamma} (K_B T \text{Ln } \lambda) \left[ 1 + \frac{\pi^\gamma}{\gamma} (\text{Ln } \lambda)^{-\gamma} + \dots \right]$$

می توان تعریف  $\epsilon_F$  را وارد کرد.

$$E = N \frac{\gamma}{\Delta} \epsilon_F \left( 1 + \frac{\Delta \pi^\gamma}{\gamma \epsilon_F} \left( \frac{K_B T}{\epsilon_F} \right)^\gamma + \dots \right)$$

$$P = \frac{\gamma}{\delta} \rho \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{\Delta \pi^\gamma}{\gamma} \left( \frac{K_B T}{\varepsilon_F} \right)^\gamma + \dots \right]$$

$$\frac{C_V}{N K_B} = \frac{\pi^\gamma}{\gamma} \frac{K_B T}{\varepsilon_F} + \dots$$

$$\frac{A}{N} = \mu - \frac{PV}{N} = \frac{\gamma}{\delta} \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\Delta \pi^\gamma}{\gamma} \left( \frac{K_B T}{\varepsilon_F} \right)^\gamma + \dots \right]$$

$$\text{Entropy} \quad \frac{S}{N K_B} = \frac{\pi^\gamma}{\gamma} \frac{K_B T}{\varepsilon_F} + \dots$$

T به سمت صفر برود S صفر می شود تطابق با قانون سوم

Bose-Einstein Statistics :

$$N = \sum_K \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 - \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}} \quad 0 \leq \lambda < 1$$

$$E = \sum_k \frac{\lambda \varepsilon_k e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 - \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}$$

$$PV = -KT \sum_k \text{Ln} (1 - \lambda e^{-\beta \varepsilon_k})$$

دقیقاً شبیه فرمیونها عمل می کنیم.

گاز ایده آل بوزی- انیشتاین با اثرات کوانتومی کوچک:

خواهیم دید که کمیت های ماکروسکوپی را می توان بصورت سری توانی بر حسب  $\lambda$  نوشت.

$\lambda$  is small

در فرمیونها بعلت جاذبه تراکم نداشتیم ولی در بوزونها تراکم جمعیت در تراز پایه داریم پس ترازها را تفکیک

می کنیم.

$$N = \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_0}}{1 - \lambda e^{-\beta \varepsilon_0}} + \sum_{k \neq 0} \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 - \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}$$

$$\varepsilon_0 \text{ ذره در جعبه} = \frac{\gamma h^2}{\lambda m a^2} = \frac{\gamma h^2}{2 m v^2}$$

صفر انرژی را به دلخواه  $\varepsilon_0 = 0$  انتخاب می‌کنیم کمیت‌های فیزیکی به انتخاب صفر انرژی سیستم بستگی ندارند.

$$\frac{N}{V} = \frac{\lambda}{V(1-\lambda)} + \frac{1}{V} \sum_{k \neq 0} \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 - \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}$$

$$\text{جمعیّت در حالت باید را نشان می‌دهد.} \quad \frac{\lambda}{(1-\lambda)} \quad \text{exite state : } \sum_{k \neq 0} \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 - \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}$$

جمله اول صفر می‌شود.  $\lambda \rightarrow 0$  if

$$0 \leq n_0 < \infty$$

مشکل اصل طرد ندارند:

$n_0$  : جمعیّت تراز پایه

$$0 \leq \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_0}}{1 - \lambda e^{-\beta \varepsilon_0}} < \infty \Rightarrow 0 \leq \lambda < e^{\beta \varepsilon_0}$$

$$\varepsilon_0 \text{ را صفر گرفتیم} \Rightarrow 0 \leq \lambda < 1$$

$$\rho = \gamma \pi \left( \frac{\gamma m}{h^2} \right)^{\gamma/2} \int_{\varepsilon > 0}^{\infty} \frac{\lambda \varepsilon^{\gamma/2} e^{-\beta \varepsilon}}{1 - \lambda e^{-\beta \varepsilon}} d\varepsilon + \frac{\lambda}{V(1-\lambda)}$$

چون  $\lambda$  کوچک از عبارت  $\frac{\lambda}{V(1-\lambda)}$  صرفنظر می‌کنیم. برای بدست آوردن روابط در این بخش اثرات کوانتومی

ضعیف مورد توجه است یعنی  $\lambda \ll 1$  پس می‌توان از این عبارت صرفنظر کرد.

بطور مشابه برای  $pV$  نیز همین کار قابل انجام است.

$$\frac{P}{K_B T} = -\gamma \pi \left( \frac{\gamma m}{h^\gamma} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \int_{\epsilon > \epsilon_0}^{\infty} \epsilon^{\frac{1}{\gamma}} \text{Ln}(1 - \lambda e^{-\beta \epsilon}) d\epsilon - \underbrace{\frac{1}{V} \text{Ln}(1 - \lambda)}_{\text{ground state}}$$

چون  $\int_{\epsilon > \epsilon_0}^{\infty}$  :  $\epsilon_0$  صفر است انتگرال را می توان صفر نوشت چون اثری روی کل انتگرال ندارد.

چون  $\frac{1}{V} \text{Ln}(1 - \lambda)$  کوچک است صرف نظر می کنیم.

$$\rho = \frac{g_{\gamma/\gamma}(\lambda)}{\Lambda^\gamma} \quad (1)$$

$$g_v(\lambda) = \sum_{L=1}^{\infty} \frac{\lambda^L}{L^v}$$

$$\frac{P}{K_B T} = \frac{g_{\gamma/\gamma}(\lambda)}{\Lambda^\gamma}$$

$\lambda$  را بر حسب  $\rho$  بسط می دهیم.

$$\lambda = a_0 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots \quad (2)$$

۱ و ۲ را معادل قرار داده و ضرایب را محاسبه می کنیم بعد در  $\frac{P}{KT}$  قرار می دهیم.

$$a_0 = 1 \quad a_1 = \frac{-1}{4\sqrt{2}} = -0.17678 \quad a_2 = -\left( \frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8} \right) = -0.033$$

$$\frac{P}{K_B T} = 1 - \frac{\Lambda^\gamma}{\gamma^{\gamma/\gamma}} \rho + \dots$$

برعکس فرمیونها ضریب دوم ویریا برای ذرات بوزی منفی است یعنی اثرات کوانتومی در این مورد بصورت یک

جاذبهی مؤثر عمل می کند- وجود این جاذبهی مؤثر در شرایط مناسب منجر به تراکم و تبدیل فاز می شود.



$$\frac{P}{K_B T} = 1 + B_1 \rho + B_2 \rho^2 + \dots$$

$B_2$  : منفی جاذبه

با اینکه ما ایده آل در نظر گرفتیم ولی ذاتاً یک جاذبه بین ذرات بوزن وجود دارد. (بخاطر ساختار کوانتومی)

دلیل تراکم همین جاذبه است.

$$E = \frac{3}{2} V K_B T \frac{g_{3/2}(\lambda)}{\Lambda^3}$$

$$E = \frac{3}{2} N K_B T \left( 1 - \frac{\Lambda^3}{V} \rho + \dots \right) \leftarrow \rho \text{ بر حسب } \rho \text{ جمله اول های مقدار کلاسیکی است.}$$

$$C_V = \frac{3}{2} \left[ 1 + \dots + \left( \frac{\Lambda^3}{V} \right)^2 + \dots \right]$$

$$T \rightarrow \infty \text{ or } \lambda \rightarrow 0 \quad C_V \rightarrow \frac{3}{2} N K_B \quad P \rightarrow \rho K_B T$$

از اصل هم بخشی پیروی می کند زمانی که  $T$  به سمت  $\infty$  می رود به سمت مکانیک کلاسیک می رویم.

گاز ایده آل بوزی - انیشتاین با اثرات کوانتوم بزرگ :

می خواهیم حالتی را بررسی کنیم که  $\lambda \rightarrow 1$  می رود.

برای بوزونها  $0 \leq \lambda < 1$

$$N = \sum_k \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 - \lambda e^{-\beta \epsilon_k}} \rightarrow \rho = \frac{3}{2} \pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \underbrace{\frac{\lambda \epsilon^{1/2} e^{-\beta \epsilon}}{1 - \lambda e^{-\beta \epsilon}}}_{g_{3/2}(\lambda)} d\epsilon + \frac{\lambda}{V(1-\lambda)}$$

$\int_0^\infty$  :  $\epsilon > 0$  بود که فرقی نمی کند از صفر می گذاریم.

برای  $\lambda = 1$  صفر می شود که خیلی بزرگ می شود.  $\frac{\lambda}{V(1-\lambda)}$

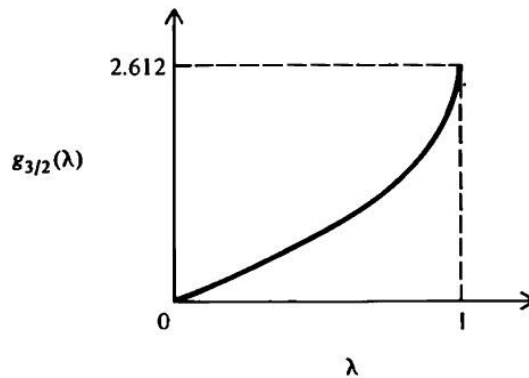
وقتی  $\lambda$  زیاد می شود جمعیت از تراز برانگیخته به تراز پایه می آید. Bose-Einstein Condensation

$$PV = -\sum_k \text{Ln}(1 - \lambda e^{-\beta \epsilon_k}) \Rightarrow \frac{P}{K_B T} = -2\pi \left( \frac{\gamma m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}} \text{Ln}(1 - \lambda e^{-\beta \epsilon}) d\epsilon - \frac{1}{V} \text{Ln}(1 - \lambda)$$

$$\rho = \frac{1}{\Lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(\lambda) + \frac{\lambda}{V(1-\lambda)}$$

$$\frac{P}{KT} = \frac{1}{\Lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(\lambda) - \frac{1}{V} \text{Ln}(1 - \lambda)$$

$$g_\nu(\lambda) = \frac{G_\nu(\lambda)}{\Gamma(\nu)} = \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{-1 + \lambda^{-1} e^x}$$



$$0 \leq \lambda < 1$$

$$g_{\frac{3}{2}}(\lambda = 1) = \xi\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612$$

Rieman Zeta Function

$$g_\nu(\lambda) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{\lambda^\ell}{\ell^\nu}$$

$$g_{\frac{r}{r}}(\lambda) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{\lambda^{\ell}}{\ell^{\frac{r}{r}}}$$

$$g_{\frac{r}{r}}(1) = \zeta\left(\frac{r}{r}\right) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^{\frac{r}{r}}} = 2/612$$

$$\zeta(n) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^n}$$

$$\rho = \frac{1}{\Lambda^r} g_{\frac{r}{r}}(\lambda) + \frac{\lambda}{V(1-\lambda)} \Rightarrow \rho \Lambda^r = g_{\frac{r}{r}}(\lambda) + \frac{\Lambda^r \lambda}{V(1-\lambda)} \quad 0 \leq \lambda < 1 \quad (1)$$

$$\text{جمعیت تراز برانگیخته} : \frac{1}{\Lambda^r} g_{\frac{r}{r}}(\lambda)$$

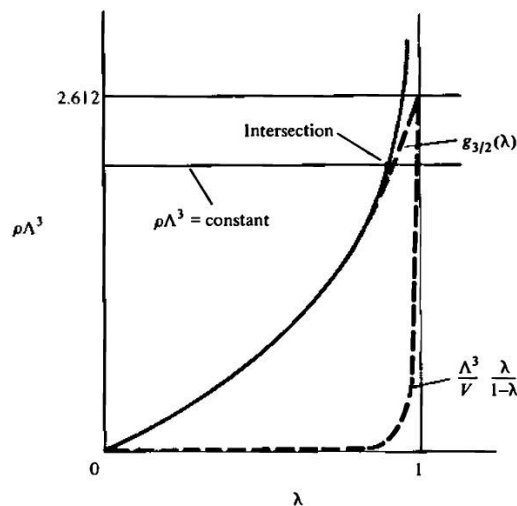
$$\text{جمعیت تراز پایه} : \frac{\lambda}{V(1-\lambda)}$$

این معادله را نمی توان بصورت تحلیلی حل کرد اما بصورت نموداری می توان حل کرد.

$$g_{\frac{r}{r}}(\lambda) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{\lambda^{\ell}}{\ell^v}$$

کار ساده ای نیست که  $\lambda$  را بر حسب  $\rho$  بنویسم از طریق گرافیکی عمل می کنیم.

برای حل نموداری این معادله باید طرفین رابطه بر حسب  $\lambda$  رسم شود تا جواب مورد نظر از محل تقاطع بدست آید.

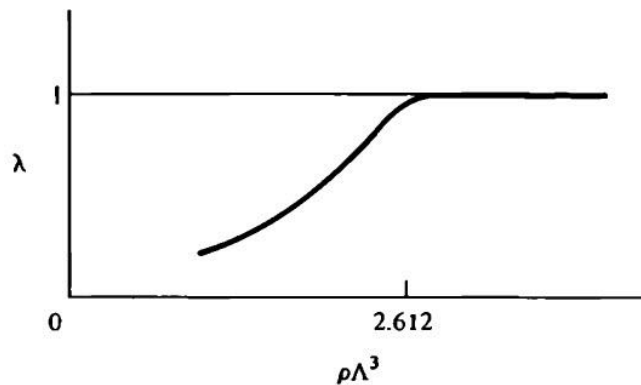


Intersection Point = ریشه موردنظر محل تلاقی

هرچه  $\rho\Lambda^3$  پایین‌ترین باید  $\lambda$  کوچکتر در واقع ریشه ( $\lambda$ ) به  $\rho\Lambda^3$  بستگی دارد. به دانسیته و دما وابسته است.

در یک دمای معین  $\rho$  (دانسیته) را تغییر می‌دهیم  $\lambda$ های مختلف بدست می‌آید بنابراین  $\lambda$  را برحسب  $\rho$  می‌توانیم بدست آوریم.

$$P\Lambda^3 > 2/612 \rightarrow \lambda \rightarrow 1$$



بنابراین این عدد می‌تواند یک معیار باشد که سیستم خیلی کوانتومی رفتار می‌کند یا نه از این عدد به بالا

سیستم خیلی کوانتومی رفتار می‌کند پایین به سمت صفر می‌رود- این معیار را می‌توان به عنوان نقطه بحرانی در نظر بگیریم- بالاتر از این نقطه سیستم کوانتومی تر تراکم بوزونی داریم شبیه بخار.

اگر دما ثابت،  $\rho$  می‌تواند باعث شود از  $2/612$  بریم بالاتر

اگر  $\rho$  ثابت، کاهش دما می‌تواند باعث شود از  $2/612$  بریم بالاتر

$$P \frac{h^3}{(2\pi m K_B T)^{3/2}} = 2/612 = g_{3/2}(1) = \xi\left(\frac{3}{2}\right)$$

$$\text{at constant temperature : } \rho_c = \frac{g_{3/2}(1)}{h^3} (2\pi m K_B T)^{3/2}$$

$$\text{at constant density : } \rho \frac{h^r}{(\gamma \pi m K_B T_C)^{\gamma/r}} = 2/612 \Rightarrow T_C = \dots$$

هنوز به شکل یک فرمول مشخص  $\lambda$  را بر حسب  $\rho$  بدست نیاورده‌ایم.

$$\frac{\Lambda^r \lambda}{V(1-\lambda)} = b \rightarrow \frac{1}{\lambda} = 1 + \frac{\Lambda^r}{b} \frac{1}{V}$$

$$\lambda = \frac{1}{1 + \frac{a}{V}} \approx 1 - \frac{a}{V}$$

برای  $\lambda = 1$  به این صورت تغییر می‌کند.

اگر این  $\lambda$  را در معادله اصلی ۱ قرار دهیم  $a$  بدست می‌آید.

$$a = \frac{\Lambda^r}{P\Lambda^r - g_{\gamma/r}(1)} \quad P\Lambda^r > 2/612$$

$$\begin{cases} \lambda = 1 - \frac{a}{V} \Rightarrow P\Lambda^r > 2/612 \\ \lambda \text{ can be obtained from root of } g_{\gamma/r}(\lambda) \end{cases}$$

اگر  $P\Lambda^r < 2/612$  باشد مقدار  $\lambda$  از ریشه معادله  $P\Lambda^r = g_{\gamma/r}(\lambda)$  بدست می‌آید.

از  $\frac{\lambda}{V(1-\lambda)}$  در (۱) صرف‌نظر می‌کنیم  $g_{\gamma/r}(\lambda)$  هم که یک بسط است قرار بدهیم در (۱) ریشه بدست می‌آید.

$P\Lambda^r = 2/612$  Critical Point

at constant density :

$$\rho \left( \frac{h^r}{(\gamma \pi m K T_C)^{\gamma/r}} \right) = 2/612 = g_{\gamma/r}(1)$$

$$T_C = \left( g_{\gamma/r}^{-1}(1) \ell \rho \right)^{\gamma/r} \frac{\gamma \pi m K_B T}{h^r}$$

زیر این دما باعث می‌شود تراکم اتفاق بافتد.

$$n_0 = \frac{\lambda}{1-\lambda} \quad \text{تراز پایه}$$

$$\lambda = 1 - \frac{a}{V} \rightarrow P\Lambda^r > 2/612 \quad \text{برای وقتی} \quad \frac{\lambda}{1-\lambda} \quad n_0: \text{متوسط تعداد ذرات در حالت پایه}$$

$$n_0 = \frac{V}{\Lambda^r} \left[ P\Lambda^r - g_{\frac{r}{r}}(1) \right] \quad P\Lambda^r > 2/612 \text{ که برای وقتی}$$

$T_C$  را بصورت روبرو تعریف می‌کنیم.

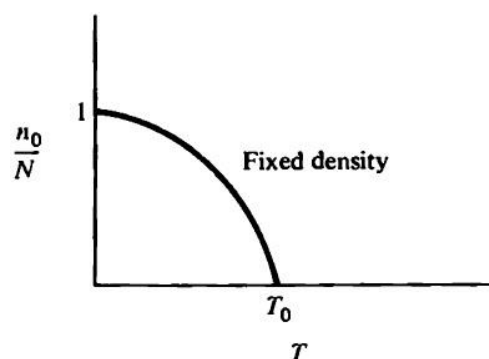
$$\rho\Lambda_C^r = \rho \left( \frac{h^r}{2\pi mKT_C} \right)^{\frac{r}{r}} = g_{\frac{r}{r}}(1)$$

$$\bar{n}_0 = \frac{V}{\Lambda^r} (\rho\Lambda^r - \rho\Lambda_C^r) = V \times \frac{N}{V} \times \frac{1}{\Lambda^r} (\Lambda^r - \Lambda_C^r) \Rightarrow \frac{\bar{n}_0}{N} = 1 - \frac{\Lambda_C^r}{\Lambda^r}$$

$$\frac{n_0}{N} = 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^{\frac{r}{r}} \quad T < T_C$$

برای دماهای بالاتر از  $T_C$ ،  $\frac{\bar{n}_0}{N} = 0$  مقدار  $\lambda$  از  $\rho\Lambda^r = g_{\frac{r}{r}}(\lambda)$  معین می‌شود و  $\lambda$  حوالی ۱ نیست اگر مقدار  $\lambda$

را در این حالت با  $\lambda_0$  نشان دهیم  $\bar{n}_0 = \frac{\lambda_0}{1-\lambda_0}$  مقدار معینی است و در این صورت  $\frac{\bar{n}_0}{N}$  عملاً صفر است.



بالاتر از دمای بحرانی جمعیت حالت پایه صفر است پایین‌تر به سمت  $\frac{n_0}{N}$  می‌رود که در اینجا ۱ است پس اگر به

دمای صفر کلونین بیاوریم یعنی تراکم کامل می‌شود همه به تراز پایه می‌آید- در دانسیته ثابت هرچه دما را زیر  $T_C$  ببریم تراکم صورت می‌گیرد بوزونها وارد تراز پایه می‌شوند.

کسر مولکولهای واقع در حالت پایه برای  $T > T_C$  عملاً صفر است زیرا هر مولکول بین حالت‌های کوانتومی که در دسترس است توزیع می‌شود. اما وقتی دما زیر  $T_C$  می‌آید بطور ناگهانی مولکولها در حالت پایه در حد قابل توجهی تجمع پیدا می‌کنند. این واقعیت که یک حالت مولکولی (یعنی حالت پایه) در بین بسیاری از حالت‌های مولکولی در  $T = T_C$  ترجیحاً متراکم می‌شود شباهت به یک تبدیل فاز معمولی دارد این تراکم مولکولی در حالت پایه را «تراکم بوزی- انیشتاین» می‌نامند.

$$\rho \Lambda^r = 2/612 = g_{r/2} (1)$$

اگر دما را ثابت نگاه داریم و دانسیته را تغییر دهیم به نتایج مشابهی می‌دهیم. at constant temperature :

$$\rho_c \Lambda^r = g_{r/2} (1) = \xi \left( \frac{3}{2} \right)$$

$$\rho_c \left( \frac{h^r}{(2\pi m K_B T)^{r/2}} \right) = g_{r/2} (1)$$

اگر در دمای ثابت دانسیته از این مقدار بالاتر رفت عمل تراکم صورت می‌گیرد.

$$\rho_c = \frac{g_{r/2} (1) (2\pi m K_B T)^{r/2}}{h^r}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n_o}{N} = 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^{r/2} \quad T < T_C \\ \frac{n_o}{N} = 0 \quad T > T_C \end{array} \right.$$

$$\begin{cases} \frac{n_o}{N} = 1 - \frac{\rho_c}{\rho} & \rho > \rho_c \\ \frac{n_o}{N} = 0 & \rho < \rho_c \end{cases}$$

The pressure :

$$\frac{P}{K_B T} = \frac{g_{\Delta/r}(\lambda)}{\Lambda^r} - \frac{1}{V} \text{Ln}(1-\lambda) \quad \text{فرمول فشار}$$

$$\lambda \rightarrow 1 \Rightarrow \lambda = 1 - \frac{a}{V}$$

پس بجای  $1-\lambda$  ،  $\frac{a}{V}$  می گذاریم.

at thermodynamic limit  $V \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{V} \text{Ln} \frac{a}{V} = 0 \quad \text{می شود}$$

اگر  $\lambda$  به اندازه قابل قبولی از یک کوچکتر باشد جمله دوم در فشار قابل صرف نظر کردن است حتی اگر  $\lambda = 1 - \frac{a}{V}$

باشد باز هم جمله ی دوم قابل اغماض است در هر دو صورت فشار بصورت زیر است.

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x \text{Ln} x = 0$$

$$\frac{P}{K_B T} = \frac{g_{\Delta/r}(\lambda)}{\Lambda^r}$$

$$\begin{cases} \frac{P}{K_B T} = \frac{g_{\Delta/r}(\lambda)}{\Lambda^r} & \rho < \rho_c & \text{or} & T > T_c \\ \frac{P}{K_B T} = \frac{g_{\Delta/r}(1)}{\Lambda^r} & \rho > \rho_c & \text{or} & T < T_c \end{cases} \quad (1)$$

$\rho > \rho_c$  :  $\lambda \rightarrow 1$  جای  $\lambda$  یک گذاشتیم

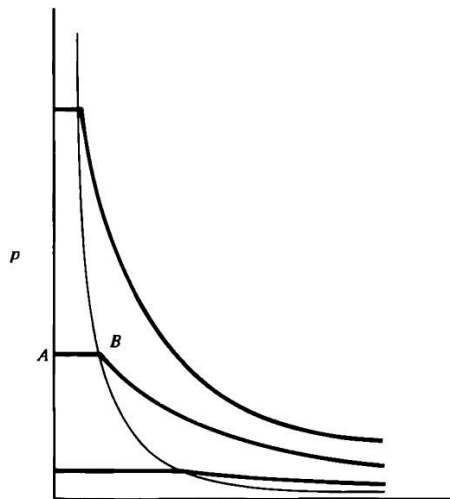


$$g_{\frac{5}{2}}(1) = \xi\left(\frac{5}{2}\right) = 1/342$$

$$g_{\frac{3}{2}}(1) = \xi\left(\frac{3}{2}\right) = 2/612$$

رفتار تابع  $P$  بر حسب  $V$  :

این یک تبدیل فاز نامتناول است، زیرا این تراکم با تغییر حجم توأم نیست به عبارت دیگر سیستم دارای یک دانسیته‌ی ماکروسکوپی یکنواخت است و اصلاً وضعیت دو دانسیته‌ای که در تبدیل فاز مرتبه اول اتفاق می‌افتد را نشان می‌دهد اصطلاحاً می‌گویند چنین تراکمی در فضای اندازه حرکت اتفاق می‌افتد و بطور مشخص‌تر می‌گویند چنین تراکمی در فضای صفر اندازه‌ی حرکت، رخ می‌دهد. به عبارت دیگر مولکولها از نظر فیزیکی به هم نزدیک نمی‌شوند (این حالت مربوط به تبدیل فاز معمولی است) بلکه از لحاظ فضای اندازه حرکت در یک جا (حالت پایه) تجمع پیدا می‌کنند.



نمودار بر با فرمولهای (1) کشیده شد.

از  $A$  تا  $B$ ،  $P$  تابع  $V$  نیست تا حد  $\rho > \rho_c$  در فرمول  $\Lambda^3$  و  $g_{\frac{5}{2}}(1)$  تابع  $V$  نیست.

در ناحیه  $V > V_c$  یا  $\rho < \rho_c$  از معادله اول پیروی می‌کند.

در حالت برانگیخته‌اند فاز نرمال گویند به پایه بیایند فاز متراکم گویند.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{rap}}}{T\Delta V} \quad \text{معادله کلازیوس کلاپیرون}$$

$$\begin{cases} dG^L = -S^L dT + V^L dP \\ dG^V = -S^V dT + V^V dP \end{cases}$$

از معادله پایینی (۱)  $\frac{dP}{dT}$  و استفاده از فرمول بالا فرمول زیر بدست می‌آید:

$$\Delta H_{\text{cond.}} = \frac{5}{2} K_B T \frac{g_{\lambda/r}(1)}{g_{r/r}(1)}$$

Heat Capacity :

$$E = \frac{3}{2} K_B T V \frac{g_{\lambda/r}(\lambda)}{\Lambda^r} \quad T > T_c$$

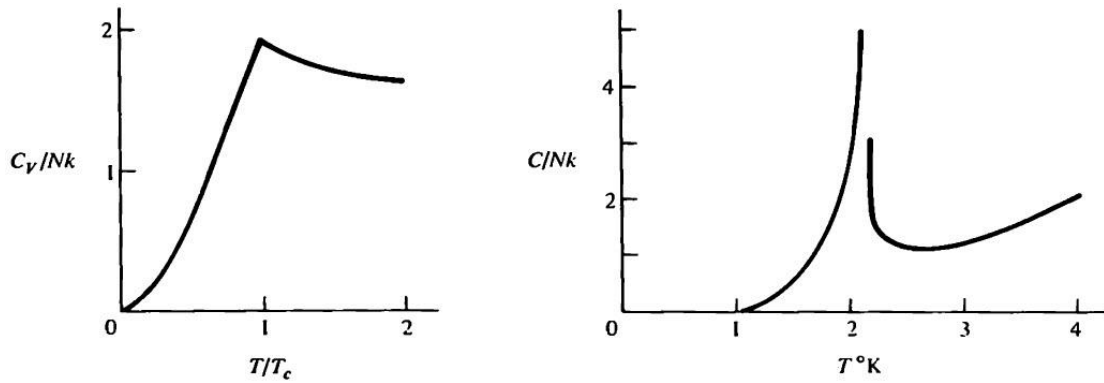
$$E = \frac{3}{2} K_B T V \frac{g_{\lambda/r}(1)}{\Lambda^r} \quad T < T_c$$

مشتق در  $N$  و  $V$  ثابت از  $E$  نسبت به  $T$

$$\frac{C_V}{NK_B} = \frac{15}{4} \frac{V}{\Lambda^r} g_{\lambda/r}(\lambda) - \frac{9}{4} \frac{g_{\lambda/r}(\lambda)}{g_{\lambda/r}(\lambda)} \quad T > T_c$$

$g_{\lambda/r}(\lambda)$  : وقتی  $\lambda$  به سمت یک می‌رود واگرا پس جمله دوم صفر می‌شود.

$$\frac{C_V}{NK_B} = \frac{15}{4} \frac{V}{\Lambda^r} g_{\lambda/r}(1) \quad T < T_c$$



(a) The heat capacity of an ideal Bose-Einstein gas and (b) the experimental heat capacity of liquid helium under its saturated vapor.

از تشانه این دو نمودار استنباط می‌شود که تبدیل فاز مایع  $H_e - I$  به مایع  $H_e - II$  عمدتاً متأثر از اثرات کوانتومی است. تفاوت بین این دو منحنی حکایت از آن دارد که در چنین تبدیل فازی، هم اثرات کلاسیکی (نیروهای بین مولکولی) و هم اثرات کوانتومی (شرط تقارنی تابع موج) نقش دارند.

نمودار ظرفیت گرمایی  ${}^4H_e$  شباهت دارد با نمودار ظرفیت گرمایی بوزونها پس می‌توان این نتیجه‌گیری را کرد که  ${}^4H_e$  بوزون است.

این که این دو به هم شباهت دارند مشابه  ${}^4H_e$  عمل تراکم در فضای واقعی انجام می‌دهد.

$$N = \sum \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 - \lambda e^{-\beta \epsilon_k}}$$

$$\rho = \frac{g_{\nu/r}(\lambda)}{\Lambda^r} + \frac{\lambda}{V(1-\lambda)}$$

$$T_C = \frac{h^r}{\nu \pi m K_B} \left( \frac{N}{V \left( \xi_{(\nu/r)} \right)} \right)^{\nu/r}$$

$$\rho \Lambda^r = 2/612 \text{ یک معیار}$$

two-phase mixture :  $T < T_C$

برای وقتی دما زیر  $T_C$  است ناحیه دو فازی داریم

۱) normal phase  $N_e = N \left( \frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}}$  یعنی قرار گرفتن بوزونها در ترازهای برانگیخته

۲) condensed phase  $N_o = N - N_e$

$$\frac{N_o}{N} = 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} \approx \frac{3}{2} \frac{T_C - T}{T_C}$$

با افزایش دما جمعیت پایه کم می شود و برانگیخته زیاد می شود تا  $T_C$  بعد  $T_C$  همه جمعیت به برانگیخته می روند.

P-T diagrams of Bose systems :

گاهی به این نوع دیاگرامها دیاگرامهای فاز می گویند (هر دو متغیر شدتی).

for  $T < T_C$  :

$$\frac{P}{K_B T} = \frac{1}{\Lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(1) = \frac{1}{\Lambda^3} \xi_{\frac{5}{2}}$$

$$\text{at } T = T_C : P(T_C) = \left( \frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^{\frac{3}{2}} (K_B T_C)^{\frac{3}{2}} \xi_{\frac{5}{2}}$$

$$P(T_C) = \left( \frac{\xi_{\frac{5}{2}}}{\xi_{\frac{3}{2}}} \right) \left( \frac{N}{V} \right) K_B T_C \quad \text{با بکاربردن معادله } T_C$$

$$P(T_C) = 0.5134 \frac{N}{V} K_B T_C$$

معادله حالت یک بوزن از رابطه روبرو بدست می آید.

نتیجه در دمای بحرانی فشار یک گاز بوزنی معادل نصف گاز معمولی (گاز بولتسمنی) است.

for  $T > T_C$  :

$$P = \frac{N}{V} K_B T \frac{g_{\nu/r}(\lambda)}{g_{r/r}(\lambda)}$$

Heat Capacity :

for  $T > T_c$

$$\frac{C_v}{N K_B} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \underbrace{\frac{r}{r} T \frac{g_{\nu/r}(\lambda)}{g_{r/r}(\lambda)}}_E \right) \right] *$$

$\lambda$  تابع دما  $\rightarrow$  تابع  $\lambda$  :  $g_{\nu/r}(\lambda)$

$$\rho \Lambda^r = g_{r/r}(\lambda)$$

$$\left[ \frac{\partial g_{r/r}(\lambda)}{\partial T} \right]_P = -\frac{r}{rT} g_{r/r}(\lambda)$$

$$1) \lambda \frac{\partial g_{\nu}(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial (\ln \lambda)} g_{\nu}(\lambda) = g_{\nu-1}(\lambda)$$

$$2) \frac{\partial}{\partial T} g_{r/r}(\lambda) = \frac{\partial}{\partial \lambda} g_{r/r}(\lambda) \frac{\partial \lambda}{\partial T}$$

$\frac{\partial \lambda}{\partial T}$  : باید بدست بیاوردیم

$\frac{\partial}{\partial \lambda} g_{r/r}$  : از رابطه بالا داریم

$$\frac{1}{\lambda} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_P = -\frac{r}{rT} \frac{g_{r/r}(\lambda)}{g_{r/r}(\lambda)}$$

$$\boxed{\frac{C_v}{N \cdot K_B} = \frac{15}{4} \frac{g_{\nu/r}(\lambda)}{g_{r/r}(\lambda)} - \frac{9}{4} \frac{g_{r/r}(\lambda)}{g_{r/r}(\lambda)}} **$$

همان رابطه \* بجای  $g_{\frac{5}{2}}(\lambda)$  و  $\xi_{\frac{5}{2}}$  که ثابت از مشتق بیرون می آید.

for  $T < T_C$

$$\frac{C_V}{N \cdot K_B} = \frac{3}{2} \frac{V}{N} \xi_{\frac{5}{2}} \left( \frac{5}{2} \right) \frac{d}{dT} \left( \frac{T}{\Lambda^3} \right) \rightarrow g_{\frac{5}{2}}(1) = P \Lambda^3$$

$$\boxed{\frac{C_V}{N K_B} = \frac{15}{4} \xi_{\frac{5}{2}} \left( \frac{5}{2} \right) \frac{1}{P \Lambda^3}} \quad ***$$

از رابطه \*\*\* می توان به این جمله رسید در  $\lambda \rightarrow 1$  جمله دوم واگرا و قابل صرف نظر بقیه هم جایگذاری

at  $T = T_C$  :

$$\frac{C_V}{N K_B} = \frac{15}{4} \frac{\xi_{\frac{5}{2}} \left( \frac{5}{2} \right)}{\xi_{\frac{3}{2}} \left( \frac{3}{2} \right)} = 1.925$$

بعلت تراکم بوزونی مثل گاز معمولی که هم بخار و هم مایع داریم بنابراین ظرفیت گرمایی زیاد می شود.

یک گاز تک اتمی غیربوزونی نسبت  $\frac{C_V}{K_B}$ ،  $\frac{3}{2}$  است پس این مقدار  $1/9$  خیلی بزرگتر از یک گاز معمولی است.

هر دو طرف گاز مایع نشده در همان گاز بودن تراکم انجام شده

در گاز بوزونی بالای دمای بحرانی از یک رابطه و زیر بحرانی از رابطه دیگر

در He گاز و مایع داریم- بعلت شباهت زمانی که گاز به مایع تبدیل می شود به نوعی تراکم بوزونی اتفاق می افتد.

Isotherms of Bose ideal gas :

$$P \Lambda^3 = g_{\frac{5}{2}}(\lambda)$$

$$T_C, P_c(V_C)$$

$$P_c \Lambda^r = 2/612 = \xi\left(\frac{r}{2}\right)$$

$$V_c = \frac{\Lambda^r}{\xi\left(\frac{r}{2}\right)}$$

for  $V < V_c$

$$P = \frac{K_B T}{\Lambda^r} \xi\left(\frac{\delta}{r}\right)$$

$$\frac{P}{K_B T} = \frac{g_{\delta/r}(\lambda)}{\Lambda^r}$$

$$P_c V_c^{\delta/r} = \frac{h^r}{r\pi m} \frac{\xi\left(\frac{\delta}{r}\right)}{\left(\xi\left(\frac{r}{2}\right)\right)^{\delta/r}} = \text{const.}$$

Adiabatic process :

$$G = E + PV - TS = N\mu$$

$$\frac{S}{NK_B} = \frac{E + PV}{NK_B T} - \text{Ln} \lambda$$

$$\frac{S}{NK_B} = \begin{cases} \frac{\delta}{r} \frac{g_{\delta/r}(\lambda)}{g_{r/r}(\lambda)} - \text{Ln} \lambda & T > T_c \\ \frac{\delta}{r} \frac{1}{P \Lambda^r} \xi\left(\frac{\delta}{r}\right) & T \leq T_c \end{cases}$$

در فرآیندی که گرما مبادله نشود (آدیباتیک) برگشت پذیر هم باشد گاز ایده آل تغییری در آنتروپی نداشتیم سیکل

کارنو

for  $T > T_c \Rightarrow \lambda$  is constant

for  $T \leq T_c \Rightarrow \rho \Lambda^r$  is constant

برای فرآیند آدیاباتیک باید  $\frac{S}{NK_B}$  ثابت باشد چون  $g_{\frac{5}{2}}(\lambda)$  و  $g_{\frac{3}{2}}(\lambda)$  و  $\ln \lambda$  تابع  $\lambda$  است پس  $\lambda$  باید ثابت

باشد. برای معادله پایینی  $\xi\left(\frac{5}{2}\right)$  ثابت پس باید  $\rho \Lambda^r$  ثابت باشد.

$$\rho \Lambda^r = \text{const.} \rightarrow VT^{\frac{5}{2}} = \text{const.} \quad (1)$$

$$\frac{P}{K_B T} = \frac{g_{\frac{5}{2}}(\lambda)}{\Lambda^r}$$

$$\frac{P}{T^{\frac{5}{2}}} = \text{const.} \quad (2) \Rightarrow PV^{\frac{5}{2}} = \text{const.}$$

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}}{\frac{3}{2}} = \frac{5}{3}$$



## تست‌های طبقه‌بندی شده فصل دهم

۱- کدام گزینه صحیح است.

الف) برای بوزون‌ها  $PV \leq NKT$

ب) برای فرمیون‌ها  $PV \geq NKT$

ج) برای حد بولتسمن  $PV = NKT$

د) همه موارد

گزینه (د) صحیح است.

۲- کدام گزینه صحیح است.

الف)  $\lambda$  نمادی از رفتار کوانتومی سیستم است و  $\lambda \rightarrow 0$  برود آمار کلاسیکی می‌شود.

ب)  $\lambda \rightarrow 0$  ، بنابراین  $PV = NKT$

ج)  $0 \leq \lambda < \infty$  برای گاز فرمی-دیراک

د) همه موارد

گزینه (د) صحیح است.

## تست خودسنجی فصل دهم

۱- کدام گزینه صحیح است.

الف) ضریب دوم ویریا در گازهای فرمی مثبت است.

ب) ضریب دوم ویریا در گازهای بوزی منفی است.

ج) گاز کوانتومی فرمی در دمای خاص دارای فشار بالاتری نسبت به گاز ایده‌آل خود است.

د) همه موارد

گزینه (د) صحیح است.

## آزمون جامع (۱)

۱- سیستمی شامل  $N$  ذره‌ی مستقل است که هر ذره می‌تواند فقط در یکی از دو تراز انرژی  $\epsilon$  و  $2\epsilon$  قرارگیرد.

وزن آماری حالتی با انرژی کل  $E = M\epsilon$  عبارت است از: (سراسری ۹۱)

$$W = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(M-N)\right]! \left[\frac{1}{2}(2N-M)\right]!} \quad (\text{ب}) \qquad W = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!} \quad (\text{الف})$$

$$W = \frac{(M+N-1)!}{(M-1)!N} \quad (\text{د}) \qquad W = \frac{N!}{(M-N)!(2N-M)!} \quad (\text{ج})$$

۲- کدام عبارت مفهوم کار برگشت‌پذیر در مجموعه آماری کانونی است؟ (سراسری ۹۱)

$$\sum_j \frac{1}{P_j} dE_j \quad (\text{ب}) \qquad \sum_j P_j dE_j \quad (\text{الف})$$

$$\sum_j \frac{1}{E_j} dP_j \quad (\text{د}) \qquad \sum_j E_j dP_j \quad (\text{ج})$$

۳- اصل حالات متناظر: (سراسری ۹۲)

(الف) برای گازهایی که دارای مولکول‌های غیرکروی هستند، بخوبی صادق است.

(ب) برای گازهایی که دارای مولکول‌های کروی هستند، به خوبی صادق است.

(ج) برای تمام گازها با مولکول‌های کروی و غیرکروی به خوبی صادق است.

(د) برای هر نوع گاز در شرایط فشار کم و دمای زیاد با خوبی صادق است.

۴- برای سیستمی از بوزون‌ها تابع موج بصورت اسپین‌هسته‌ای  $\Psi$  چرخشی الکترونی  $\Psi$  ارتعاشی  $\Psi$  انتقالی  $\Psi$  است که چرخشی  $\Psi$

الکترونی  $\Psi$  ارتعاشی  $\Psi$  انتقالی  $\Psi$  برای آن متقارن است، بنابراین اسپین‌هسته‌ای  $\Psi$ : (سراسری ۹۲)

(الف) باید متقارن باشد

(ب) باید نامتقارن باشد

(ج) بسته به مقدار اسپین بوزون متقارن و یا نامتقارن است

(د) فقط برای بوزونهای با اسپین صفر متقارن است.

۵- در صورتی که تابع تقسیم یک گاز تک ذره‌ای بدون برهمکنش هر کدام به جرم  $m$  و در دمای  $T$  در مجموعه

کانونی بزرگ (گرندکانونیکال) بصورت  $\exp(zv)$  باشد که  $z$  تابعی از  $T$  و  $\mu$  است. فشار سیستم کدام است؟

(سراسری ۹۱)

الف)  $-TZ$  (ب)  $K_B TZ$

ج)  $-K_B TZ$  (د)  $TZ$

۶- در مجموعه آماری کانونی بزرگ فعالیت مطلق ( $\lambda$ ) کدام است؟ (سراسری ۹۱)

الف)  $e^{-\mu/KT}$  (ب)  $e^{\mu/KT}$

ج)  $e^{-\mu KT}$  (د)  $e^{\mu/KT}$

۷- کدام جمله صحیح است؟ (سراسری ۹۱)

الف) مجموعه آماری کانونی بزرگ و مجموعه آماری کانونی کوچک ربطی به هم ندارند.

ب) کل مجموعه آماری کانونی بزرگ را می‌توان بصورت یک سیستم در مجموعه آماری کانونی کوچک تصور کرد.

ج) کل مجموعه آماری کانونی کوچک را می‌توان بصورت یک سیستم در مجموعه آماری کانونی بزرگ تصور کرد.

د) ارتباط مجموعه آماری کانونی کوچک و بزرگ به نوع سیستم مورد مطالعه بستگی دارد.

۸- کدام گزینه انتگرال پیکربندی ( $Z_N$ ) است؟ ( $U$  انرژی پتانسیل،  $E$  انرژی سیستم،  $T$  انرژی جنبشی)

(سراسری ۹۲)

$$\int e^{-U(r_1, r_2, \dots)} dr_1 \dots dr_N \quad (\text{ب}) \qquad \int e^{-T} dr_1 \dots dr_N \quad (\text{الف})$$

$$\int dr_1 \dots dr_N \quad (\text{د}) \qquad \int e^{-E(r_1, r_2, \dots)} dr_1 \dots dr_N \quad (\text{ج})$$

۹-  $\text{Ln } \Xi$  (تابع تقسیم هنگرد کانونی بزرگ است) برابر است با:  $(q)$  تابع پارش مولکولی و  $\lambda$  فعالیت مطلق است)

(سراسری ۹۲)

$$\lambda q \quad (\text{ب}) \qquad q^\lambda \quad (\text{الف})$$

$$\frac{\lambda}{q} \quad (\text{د}) \qquad \frac{q}{\lambda} \quad (\text{ج})$$

۱۰- تحت چه شرایطی افت و خیز در چگالی یک سیستم قابل صرف نظر کردن نیست؟

(ب) در زیر نقطه بحرانی

(الف) نقطه بحرانی

(د) وقتی  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N,T}$  به سمت بی نهایت کند.

(ج) در بالای نقطه بحرانی

## پاسخها

۱- گزینه (ج) صحیح است.

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

پس باید  $N_1$  و  $N_2$  را بدست آوریم.

$$N_1 + N_2 = N \Rightarrow N_1 = N - N_2$$

$$N_1\varepsilon_0 + 2N_2\varepsilon_0 = M\varepsilon_0 \Rightarrow N_1 + 2N_2 = M$$

$$\Rightarrow N - N_2 + 2N_2 = M \Rightarrow N_2 = M - N$$

$$N_1 = N - N_2 = N - M + N = 2N - M$$

$$\Rightarrow W = \frac{N!}{(2N - M)!(M - N)!}$$

۲- گزینه (الف) صحیح است.

در فصل دوم توضیح داده شده است.

۳- گزینه (د) صحیح است.

اصل حالات متناظر در شرایط کلاسیکی یعنی دمای زیاد و فشار کم صادق است.

۴- گزینه (الف) صحیح است.

تابع موج بوزون‌ها متقارن است بنابراین اسپین  $\psi$  هسته باید متقارن باشد.

۵- گزینه (ب) صحیح است.

$$PV = KTLn\Xi \Rightarrow PV = KTLn(\exp(ZV)) = KTZV \Rightarrow P = KTZ$$

۶- گزینه (د) صحیح است.

در فصل سوم توضیح داده شده است.

۷- گزینه (ب) صحیح است.

در فصل سوم توضیح داده شده است.

۸- گزینه (ب) صحیح است.

۹- گزینه (ب) صحیح است.

$$\Xi^{\text{FD}} = \pi(1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon_k})$$

$$\Rightarrow \text{Ln} \Xi = \sum \text{Ln}(1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon_k})$$

$$\text{if } \lambda \rightarrow 0 \quad \text{Ln}(1 + x) \approx x \quad x \ll 1$$

$$\Rightarrow \text{Ln} \Xi = \lambda \sum e^{-\beta \varepsilon_k} = \lambda q$$

۱۰- گزینه (الف) صحیح است.

در فصل سوم توضیح داده شده است.

## جامع (۲)

۱- کدام گزینه محدودیت روی توزیع‌های ممکن یک هنگرد کانونی بزرگ نیست؟ (سراسری ۹۲)

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} N_j = N \quad \text{ب) کل}$$

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} = A \quad \text{الف)$$

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} E_{Nj} = E \quad \text{د)$$

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} = N \quad \text{ج) کل}$$

۲- کدام گزینه برای یک مجموعه آماری کانونی بزرگ صادق است؟ (سراسری ۹۱)

$$G = KTLn \Xi \quad \text{ب)}$$

$$S = KLn \Xi \quad \text{الف)}$$

$$A = -KTLn \Xi \quad \text{د)}$$

$$PV = KTLn \Xi \quad \text{ج)}$$

۳- میانگین ذرات در یک مجموعه آماری کانونی بزرگ با ذرات فرمیون یا بوزون کدام است؟ (سراسری ۹۱)

$$\lambda q \quad \text{ب)}$$

$$-\lambda q \quad \text{الف)}$$

$$-\frac{\lambda}{q} \quad \text{د)}$$

$$\frac{\lambda}{q} \quad \text{ج)}$$

۴- برای هنگرد (مجموعه آماری) NVT کدام گزینه تابع پارش (تابع تقسیم آن را بر حسب ترازهای قابل دسترس

نشان می‌دهد؟ (سراسری ۹۲)

$$\sum_j e^{-\frac{E_j}{KT}} \quad \text{ب)}$$

$$\sum_E \Omega E \quad \text{الف)}$$

$$\sum_E \Omega(N, V, E) e^{-\frac{E(N, V)}{KT}} \quad \text{د)}$$

$$\sum e^{-\frac{E(N, V)}{KT}} \quad \text{ج)}$$

۵- در چه صورتی ذرات سازنده یک سیستم از آمار بولتسمان تبعیت می‌کنند؟ (سراسری ۹۱)

الف) در صورتی که تعداد حالت‌های مولکولی بسیار بیشتر از تعداد مولکول‌های واقع در سیستم باشد.

ب) سیستم با هر تعداد مولکول و با هر مقدار حالت مولکولی از آمار بولتسمان تبعیت می کند.

ج) در صورتی که تعداد حالت‌های مولکولی بسیار کمتر از تعداد مولکول‌های واقع در سیستم باشد.

د) در صورتی که تعداد حالت‌های مولکولی برابر تعداد مولکول‌های واقع در سیستم باشد.

۶- در مجموعه آماری بنداری بزرگ، تحت چه شرایطی نمی توان از افت و خیز در چگالی صرف نظر کرد. (سراسری ۹۱)

الف) در نقطه بحرانی (ب) در نقطه انجماد

ج) در نقطه جوش (د) در نقطه سه گانه

۷- اگر میانگین انرژی ( $\bar{E}$ ) بصورت زیر تعریف شود کدام جمله مفهوم گرما دارد؟  $\bar{E} = \sum E_i P_i$  ( $P_i$  احتمال

اشغال هر حالت است). (سراسری ۹۲)

$$\frac{P_i}{E_i} \text{ (الف)} \quad \frac{E_i}{P_i} \text{ (ب)}$$

$$\sum P_i dE_i \text{ (ج)} \quad \sum E_i dP_i \text{ (د)}$$

۸- تابع پارش کانونی برای ذرات تمیزناپذیر و مستقل مخلوطی از سه گاز A، B و C کدام است؟ (سراسری ۹۲)

$$Q(N_A, N_B, N_C, V, T) = \frac{[q_A(V, T)]^{N_A}}{N_A!} \cdot \frac{[q_B(V, T)]^{N_B}}{N_B!} \cdot \frac{[q_C(V, T)]^{N_C}}{N_C!} \text{ (الف)}$$

$$Q(N_A, N_B, N_C, V, E) = \text{Ln} \frac{[q_A(V, E)]^{N_A}}{N_A!} + \text{Ln} \frac{[q_B(V, E)]^{N_B}}{N_B!} + \text{Ln} \frac{[q_C(V, E)]^{N_C}}{N_C!} \text{ (ب)}$$

$$Q(N_A, N_B, N_C, V, T) = \text{Ln} \frac{[q_A(V, T)]^{N_A}}{N_A!} + \text{Ln} \frac{[q_B(V, T)]^{N_B}}{N_B!} + \text{Ln} \frac{[q_C(V, T)]^{N_C}}{N_C!} \text{ (ج)}$$

$$Q(N_A, N_B, N_C, V, T) = \frac{[q_A(V, T)]^{N_A}}{N_A!} + \frac{[q_B(V, T)]^{N_B}}{N_B!} + \frac{[q_C(V, T)]^{N_C}}{N_C!} \text{ (د)}$$



۹- همه گزینه‌ها صحیح‌اند بجز: (سراسری ۹۲)

الف) طبق معادله لیوریل ابر نقاط فاز مانند یک سیال تراکم‌ناپذیر رفتار می‌کند.

ب) معادله لیوریل همان قانون بقای دانسیته است.

ج) تعداد مسیرهایی که وارد می‌شوند بیشتر است از آنهایی که خارج می‌شوند.

د) معادله لیوریل اساسی‌ترین معادله در مکانیک آماری کلاسیک است.

۱۰- کدام تعریف درباره تابع تقسیم مولکولی صحیح است؟

الف) تابع تقسیم همواره با افزایش فاصله بین نوارهای انرژی زیاد می‌شود.

ب) تابع تقسیم مولکولی میزانی از تعداد میانگین حالاتی که از نظر گرمایی برای یک مولکول در دمای سیستم قابل

دسترسی هستند، خواهد بود.

ج) تابع تقسیم مولکولی میزانی از تعداد میانگین حالاتی که از نظر گرمایی برابر یک مولکول در دمای پایین قابل

دسترسی هستند، خواهد بود.

د) بطور کلی تابع تقسیم همواره با چند حالتی پایین‌تر تراز برابر است.

## پاسخ‌ها

۱- گزینه (ج) صحیح است.

فصل سوم توضیح داده شده است.

۲- گزینه (ج) صحیح است.

فصل سوم توضیح داده شده است.

۳- گزینه (ب) صحیح است.

$$\bar{N} = \lambda \left( \frac{\partial \text{Ln} \Xi}{\partial \lambda} \right) = \sum \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}}$$

if  $\lambda \rightarrow \infty$        $\bar{N} = \lambda \sum e^{-\beta \epsilon_k} = \lambda q$

۴- گزینه (د) صحیح است.

$$\Omega(N, N, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-E(N, V)/KT}$$

در مجموعه کانونی داریم

۵- گزینه (الف) صحیح است.

در فصل نهم توضیح داده شده است.

۶- گزینه (الف) صحیح است.

در فصل سوم توضیح داده شده است.

۷- گزینه (د) صحیح است.

در فصل دوم توضیح داده شده است.

۸- گزینه (الف) صحیح است.

$$Q = Q_A \cdot Q_B \cdot Q_C$$

$$Q_A = \frac{q_A^{N_A}}{N_A!}$$

۹- گزینه (ج) صحیح است.

در فصل ششم توضیح داده شده است.

۱۰- گزینه (ب) صحیح است.

در فصل دوم توضیح داده شده است.

منابع:

۱- ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها تألیف: دکتر غلامعباس پارسا

Statistical Mechanics / Donald A. McQuarie-۲

Statistical Mechanics/ R. K. Pathria-۳