

مکانیک آماری پیشرفته

مجموعه فیزیک

مؤلف:

فرید تقی نواز

آمادگی آزمون دکتری

فرید تقی نواز،

مکانیک آماری پیشرفته رشته فیزیک / فرید تقی نواز

مشاوران صعود ماهان: ۱۴۰۱

۲۳۵ صفحه: جدول، نمودار (آمادگی آزمون دکتری مجموعه فیزیک)

ISBN/N: 978-600-458-655-9

فهرست نویسی بر اساس اطلاعات فیبا.

فارسی - چاپ اول - ویرایش اول

مکانیک آماری پیشرفته

فرید تقی نواز

ج - عنوان

رده بندی کنگره:

LB ۲۳۵۳ م ۷۵ ت / ۱۳۹۳

۳۷۸/۱۶۶۴

رده بندی دیویی

۳۴۵۷۰۳۰

کتابخانه ملی ایران



انتشارات مشاوران صعود ماهان



- نام کتاب: مکانیک آماری پیشرفته
- مدیران مسئول: هادی و مجید ستاری
- مولف: فرید تقی نواز
- مسئول تولید و محتوا: سمیه بیگی
- مدیر اجرایی: سید مهیار پویش
- ناشر: مشاوران صعود ماهان
- نوبت و تاریخ چاپ: ویرایش اول / ۱۴۰۱
- تیراژ: ۱۰۰۰ نسخه
- قیمت: ۲/۵۹۰/۰۰ ریال
- شابک: ISBN ۹۷۸-۶۰۰-۴۵۸-۶۵۵-۹

انتشارات مشاوران صعود ماهان: تهران - خیابان ولیعصر، بالاتر از تقاطع ولیعصر مطهری، پلاک ۲۰۵۰

تلفن: ۸۸۱۰۰۱۱۳ و ۸۸۴۰۱۳۱۳

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به موسسه آموزش عالی آزاد ماهان می باشد. و هرگونه اقتباس و کپی برداری از این اثر بدون اخذ مجوز پیگرد قانونی دارد.

بنام خدا

ایمان داریم که هر تغییر و تحول بزرگی در مسیر زندگی بدون تحول معرفت و نگرش میسر نخواهد بود. پس بیایید با اندیشه توکل، تفکر، تلاش و تحمل در توسعه دنیای فکریمان برای نیل به آرامش و آسایش توأمان اولین گام را برداریم. چون همگی یقین داریم دانایی، توانایی می‌آورد.

شاد باشید و دلی را شاد کنید

برادران سیاری

کتاب پیش رو در بر دارنده مباحث یکی از مهمترین دروس مقطع ارشد یعنی مکانیک آماری پیشرفته است. این درس علاوه بر اهمیت آن برای دانشجویان در تمامی گرایشها، حاوی مطالبی است که در آینده علمی و پژوهشی دانشجویان بسیار مهم است و تسلط بر مباحث این درس نه تنها برای مقطع ارشد بلکه برای مقاطع تحصیلی بالاتر نیز مفید و حیاتی خواهد بود. در این کتاب سعی بر آن شده است تا مفاهیم اصلی مکانیک آماری تدریس شده در مقطع ارشد با مثالها و توضیحات کافی بیان شود تا دانشجویان بتوانند از آن برای یادگیری هر چه بیشتر بهره ببرند. هدف مشخصه این کتاب تبیین هر چه بیشتر مفاهیم درسی است که عمدتاً دانشجویان با آن به راحتی کنار نمی آیند. این کتاب نیز همانند سایر کتابهای موسسه آموزش عالی آزاد ماهان در راستای کمک به دانشجویان عزیز برای فهم هر چه بیشتر دروس برنامه ریزی و طراحی گردیده است. قطعاً هیچ کاری عاری از خطا نیست و مولف با دقت به این نکته از پیشنهادات و انتقادات سازنده شما دانشجویان و همکاران گرامی استقبال می نماید. در اینجا لازم می دانم از جناب آقای دکتر سید محمد صادق موحد کمال تشکر را داشته باشم که بدون نکات علمی و ادبی ارزنده ایشان بهبود این کتاب امکان پذیر نبود. امید که این کتاب بتواند قدمی هر چند کوچک برای پیشبرد علم و دانش در این سرزمین بردارد.

موفق و پیروز باشید

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمات مکانیک آماری	۷
فصل دوم: نظریه آنسامبل	۲۲
فصل سوم: آنسامبل کانونیک	۳۵
فصل چهارم: آنسامبل گرند کانونیک	۵۹
فصل پنجم: مقدمات مکانیک آماری کوانتومی	۷۳
فصل ششم: تئوری گازهای ساده	۸۵
فصل هفتم: ذرات بوزونی ایده‌آل	۹۹
فصل هشتم: ذرات فرمیونی ایده‌آل	۱۱۵
سوالات و پاسخ کنکور دانشگاه آزاد سال ۸۵	۱۳۱
سوالات و پاسخ کنکور دانشگاه آزاد ۸۶	۱۳۸
سوالات و پاسخ کنکور دانشگاه آزاد ۸۷	۱۴۲
سوالات و پاسخ کنکور دانشگاه آزاد سال ۸۹	۱۴۹
سوالات کنکور دانشگاه آزاد سال ۹۰	۱۵۴
سوالات کنکور ورودی دکترای سراسری سال ۹۱	۱۶۰
پاسخ سوالات کنکور ورودی دکترای سراسری سال ۹۱	۱۶۵
سوالات کنکور سراسری ورودی دکتری سال ۹۲	۱۷۳
پاسخ سوالات کنکور سراسری ورودی دکتری سال ۹۲	۱۷۷
سوالات کنکور مکانیک آماری دکتری سال ۹۳	۱۸۳
پاسخ سوالات کنکور مکانیک آماری دکتری سال ۹۳	۱۸۶

مقدمات مکانیک آماری

دانش مکانیک آماری امروز با دانش مکانیک آماری قرن‌های گذشته بسیار متفاوت است. علم مکانیک آماری تا قرن ۱۹ به عنوان ترمودینامیک شناخته می‌شد و به صورت یک علم کیفی که توضیحی پدیدارشناختی از پدیده‌های انتقال گرما داشت شناخته می‌شد. در آن زمان هیچ تصویری از این که کمیاتی نظیر فشار، انرژی، دما، آنتروپی و . . . بتواند تصویری میکروسکوپی داشته باشد و نتیجه از حرکت مولکولها باشد، نمی‌شد. به جرات می‌توان گفت تمام دانش مکانیک آماری امروز مرهون کارهای بولتزمن است. وی در سال ۱۸۷۲ قضیه‌ای به نام قضیه H را ثابت نمود که در آن توانست آنتروپی یک سیستم را به حرکت مولکولهای تشکیل دهنده سیستم ارتباط دهد.

پس از این قضیه تلاشهای بسیاری صورت پذیرفت تا این ایده در تمامی شئون مکانیک آماری تسری یابد. این رشد به‌گونه‌ای شد که امروز کسی دیگر در محافل علمی حرفی از ترمودینامیک نمی‌زند و در واقع می‌توان گفت «ترمودینامیک زیر شاخه‌ای از مکانیک آماری است». تنها در علوم مهندسی برای طراحی سیستم‌های حرارتی نیروگاهها، سدها، در طراحی ماشین‌های صنعتی مختلف و . . . از اصول ترمودینامیکی استفاده می‌شود که سابقه آن به قرن ۱۹ بازمی‌گردد و در ادامه خواهیم دید که می‌توان تمامی این قوانین را از اصول مکانیک آماری استخراج نمود.

«حالت‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی»

اصلی‌ترین حرف مکانیک آماری آن است که می‌توان تمامی کمیات ترمودینامیکی را با دیدی احتمالی تفسیر نمود. در نگاه اول به نظر می‌آید برای توصیف حرکت میکروسکوپی مولکولها باید از برهم کنش تک تک مولکولها با یکدیگر خبر داشته باشیم تا بتوانیم با نوشتن قانون دوم نیوتن به بررسی کمیات ترمودینامیکی بپردازیم. اما این امر امکان‌ناپذیر است چرا که باید برای هر مول گاز که حدوداً شامل 10^{23} مولکول است، 10^{23} معادله را بنویسیم و همزمان حل کنیم، در حالی که این اتفاق حتی با رایانه‌های امروزی کاری است که روزها و یا شاید سالها زمان نیاز داشته باشد. پس سؤال این است که بولتزمن چه فرضی کرد؟ با چه نگرشی بود که بولتزمن توانست بدون اطلاع و آگاهی از جزئیات برهم کنش تک تک مولکولها با یکدیگر به چنین موفقیتی دست یابد؟

راز این معما یا بهتر بگویم جواب این سؤال آن است که بولتزمن دیدی احتمال گونه به پدیده‌های ترمودینامیکی داشت. به عنوان مثال فرض کنید سیستمی متشکل از N ذره باشد که در جعبه‌ای به حجم V محبوس باشند. در حالت کلی تعداد این ذرات و یا حجم جعبه می‌تواند بسیار بسیار بزرگ باشد اما نسبت $\frac{N}{V}$ عددی محدود است. به این حالت حد ترمودینامیک گفته می‌شود. به این معنا که کمیات فزونوری هم چون تعداد ذرات، حجم، آنتروپی و . . . با افزایش و یا کاهش سیستم،



مقدارشان تغییر می‌کند. اما کمیات نافزونور این گونه نیستند. کمیات نافزونور با افزایش یا کاهش سیستم، مقدارشان تغییر نمی‌کند. همانند فشار، میدان الکتریکی و...

در گام بعدی می‌خواهیم انرژی این سیستم را بررسی کنیم. اگر ذرات برهم کنش‌کننده طوری باشند که بتوان از برهم کنش میان آنها صرف‌نظر نمود و تنها انرژی خود ذرات را در نظر گرفت در این صورت

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i. \quad (1)$$

انرژی کل سیستم است. n_i تعداد ذراتی است که می‌تواند انرژی ε_i داشته باشد. اما از طرفی دیگر نیز تعداد ذرات محدود است. یعنی:

$$N = \sum_i n_i \quad (2)$$

جمع روی i در رابطه اخیر جمع روی ترازهای انرژی است که در هر یک می‌تواند n_i ذره وجود داشته باشد. (البته باید دقت کنید که ماهیت خود ذرات در این تعداد اثرگذار است. مثلاً اگر ذره بوزون باشد این تعداد می‌تواند تا بی‌نهایت ادامه داشته باشد اما اگر ذره فرمیون باشد حداکثر یک ذره می‌تواند در هر تراز حضور داشته باشد.)

حال سؤال این است که چند حالت می‌توان یافت که N, E در روابط (۱) و (۲) ثابت باشند ولی n_i و ε_i متفاوت باشند به‌گونه‌ای که روابط (۱) و (۲) کماکان به قوت خود باقی بمانند؟ جواب این است که تعداد این حالتها بسیار زیاد است.

تمرین ۱: یک سیستم دو ترازه با انرژی $\varepsilon, -\varepsilon$ را در نظر بگیرید. چنانچه بخواهیم N ذره را در این دو تراز توزیع کنیم

الف) طیف انرژی سیستم چگونه است؟

ب) هر حالت انرژی چند حالت دارد؟

پاسخ: طبق رابطه ۱ انرژی را می‌توان به صورت زیر بیان کرد.

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 = (n_1 - n_2) \varepsilon$$

و تعداد ذرات هم به صورت زیر است

$$N = \sum_i n_i = n_1 + n_2$$

با تغییر n_1 و n_2 می‌توان انرژی سیستم را بدست آورد.

$$n_1 = N_1, n_2 = 0 \Rightarrow E = N \varepsilon, \text{ I}$$

$$n_1 = N - 1, n_2 = 1 \Rightarrow E = (N - 2) \varepsilon, \text{ II}$$

$$n_1 = N - 2, n_2 = 2 \Rightarrow E = (N - 4) \varepsilon, \text{ III}$$

⋮

$$n_1 = 0, n_2 = N \Rightarrow E = -N \varepsilon.$$

ب) برای بدست آوردن تعداد حالات به ازای یک انرژی خاص مثلاً $(N - i) \varepsilon$ که $(i = 0, \dots, 2N)$ بایستی به تعداد $N - i/2$ ذره در تراز انرژی ε و $i/2$ ذره در تراز انرژی $-\varepsilon$ قرار بگیرند. (i عددی زوج است). لذا تعداد این حالتها انتخاب $i/2$ از N است.

$$\Omega((N - i) \varepsilon, N) = \binom{N}{i/2} = \frac{N!}{(i/2)!(N - i/2)!}$$

همان‌طور که مشاهده می‌کنید هر انرژی خاص یک حالت ندارد بلکه بسته به $i/2$ می‌تواند حالت‌های متعددی داشته باشد.

این تمرین نشان داد که حالت سیستم (حالت ماکروسکوپی) که توسط E (انرژی)، N (تعداد ذره)، V (حجم) بیان می‌شود می‌تواند از بی‌نهایت حالت میکروسکوپی ساخته شده باشد که در روابط (۱) و (۲) صدق کنند. با تغییر V, N, E تعداد این حالتها هم می‌تواند تفاوت پیدا کند. از دید بولتزمن تغییر کمیاتی چون V, N, E به معنای تغییر تعداد حالتهای میکروسکوپی بود که بتواند با بررسی این تعداد حالتها کمیات ترمودینامیکی اندازه‌پذیری چون فشار، گرما، دما و ... را مشخص کند. کار با این تعداد حالتها و معرفی مفهوم «حالت» اتفاقی بود که تا آن زمان هیچ کسی به چنین ایده‌ای دست نیافته بود. با معرفی این مفهوم از شر مفاهیم مزاحمی چون پیدا کردن جواب معادله قانون دوم نیوتن یا چگونگی برهم کنش تک تک ذرات با هم رها می‌شویم و تنها مفاهیم مجردی چون «حالت» یا تحول حالت سیستم مرتبط خواهند بود.

پس آموختیم که باید به جای دانستن برهم کنش تک تک اتمها و مولکولها با یکدیگر مفهومی به نام حالت معرفی کنیم و توجه خود را معطوف به این حالتها میکروسکوپی کنیم که همگی در قوانینی شبیه روابط (۱) و (۲) صدق می‌کنند که مشخص کننده حالت ماکروسکوپی سیستم است.

«آمار و ترمودینامیک»

تصور کنید دو سیستم A_1 و A_2 را که به طور جداگانه هر یک در تعادل هستند در تماس با یکدیگر قرار دهیم.

$$\begin{array}{cc} \overline{A_1} & \overline{A_2} \\ (N_1, V_1, E_1) & (N_2, V_2, E_2) \end{array}$$

سیستم A_1 به تعداد $\Omega_1(N_1, V_1, E_1)$ حالت میکروسکوپی دارد به گونه‌ای که تعداد ذرات و ترازهای انرژی اتمها و مولکولهای آن به گونه‌ای هستند که N_1, E_1 در روابط (۱) و (۲) صادق است و برای این دو معادله می‌توان به تعداد Ω_1 حالت، جواب یافت. هم چنین سیستم A_2 به تعداد $\Omega_2(N_2, V_2, E_2)$ حالت میکروسکوپی دارد به گونه‌ای که تعداد ذرات و ترازهای انرژی اتمها و مولکولهای آن به گونه‌ای هستند که N_2, E_2 در روابط (۱) و (۲) صادق است و برای این دو معادله می‌توان به تعداد Ω_2 حالت جواب یافت.

این تماس منجر می‌شود که انرژی‌های E_2, E_1 تغییر نمایند اما هم چنان مجموع آنها ثابت باشد.

$$E^{(1)} + E^{(2)} = const. \quad (3)$$

تعداد ذرات و حجم هر طرف نیز ثابت است. لذا تعداد کل حالتها میکروسکوپی سیستم از دید احتمالی به دلیل مستقل بودن دو سیستم از یکدیگر برابر است با حاصل ضرب تک تک حالتها.

$$\Omega_T = \Omega(N_1, V_1, E_1) \times \Omega(N_2, V_2, E_2). \quad (4)$$

حال باید از خود بپرسیم این تماس در چه صورتی منجر به تعادل می‌شود؟ در رابطه (۳) $E^{(1)}, E^{(2)}$ هر مقداری می‌تواند داشته باشد به شرط آن که مجموعشان ثابت باشد. پس تعداد حالات در رابطه (۴) بنا به این فرض برای هر $E^{(1)}, E^{(2)}$ متفاوت است. پس تعادل کجاست؟

جواب آن است که تعادل زمانی اتفاق می‌افتد که $E^{(1)}, E^{(2)}$ به گونه‌ای باشند که تعداد کل حالات ماکزیمم شود. کسی نمی‌داند چرا ولی این جواب می‌تواند مفهوم دما را به درستی تعیین کند و در ادامه روابط ترمودینامیکی را همانند رهیافت پدیدارشناختی نتیجه بدهد. برای یافتن ماکزیمم باید از رابطه (۴) نسبت به E_1 مشتق بگیریم و مساوی صفر قرار دهیم.

$$\left(\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\bar{E}_1} \Omega_2(\bar{E}_2) + \Omega_1(\bar{E}_1) \left(\frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=\bar{E}_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0. \quad (5)$$

علامت «بار» نشان دهنده انرژی‌ای است که ماکزیمم کننده تعداد حالات است. با توجه به رابطه (۳) می‌توان نشان داد که

$$\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$$

پس می‌توان رابطه (۵) را که مشخص کننده تعادل است به صورت زیر بیان نمود



$$\left(\frac{\partial \text{Ln} \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\bar{E}_1} = \left(\frac{\partial \text{Ln} \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=\bar{E}_2} \quad (6)$$

تبادل زمانی اتفاق می‌افتد که رابطه (۶) برقرار باشد. اما از منظر شهود هنگام تبادل دمای دو سیستم یکسان است. پس می‌توان از دما یک تعبیر ریاضی این چنینی داشت

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial (k \text{Ln} \Omega(N, V, E))}{\partial E} \right)_{N, V, E=\bar{E}} \quad (7)$$

k عدد بولتزمن می‌نامند و به از دلیل آنالیز ابعادی وارد شده است و مقدار آن نیز

$$k = 1/38 \times 10^{-23} \left(\frac{J}{K} \right) \quad (8)$$

است. رابطه (۶) بیان می‌دارد که رد و بدل شدن انرژی میان دو سیستم تا زمانی ادامه می‌یابد که رابطه (۶) ارضا شود. اگر دو سیستم A_1, A_2 را مختل کنیم بازهم این مبادله انرژی به‌گونه‌ای است که همواره رابطه (۶) ارضا شود. این تعبیر همانند آن است که تصور کنیم ذره‌ای درون چاه پتانسیلی قرار دارد و ساکن است. اگر ذره را از چاه خارج کنیم و روی یک تپه شیب‌دار قرار دهیم ذره دوباره به دورن چاه سقوط می‌کند. از این منظر چاه می‌تواند همانند نقطه تبادل سیستم باشد.

در مورد تماس دو سیستم نیز این گونه است یعنی این که یک پتانسیل ترمودینامیکی می‌توان به‌گونه‌ای تعریف کرد که نقطه تبادل پایدار این پتانسیل همان جایی باشد که مفهوم دما در آن صادق است. بحث این موضوع از حوزه این کتاب خارج است. با توجه به رابطه (۷) و تعریف آنتروپی به صورت زیر

$$S = k \ln \Omega \quad (9)$$

رابطه (۷) را می‌توان به شکل زیر بیان کرد.

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} \quad (10)$$

این مشتق‌گیری زمانی انجام می‌گیرد که V, N (به ترتیب تعداد ذره و حجم) ثابت باشد. چنانچه در سیستم شکل (۱) به A_1, A_2 اجازه دهیم تا علاوه بر تبادل انرژی بتوانند تعداد ذرات و حجم‌شان را هم مبادله کنند به نوعی که مجموع تعداد ذرات دو طرف

$$N_1 + N_2 = \text{Const}$$

و مجموع حجم دو طرف

$$V_1 + V_2 = \text{Const}$$

ثابت بماند، آنگاه با تکرار همین روند می‌توان تبادل را نیز جایی معرفی نمود که

$$\left(\frac{\partial \text{Ln} \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{V_1, E_1} = \left(\frac{\partial \text{Ln} \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{V_2, E_2},$$

$$\left(\frac{\partial \text{Ln} \Omega_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, E_1} = \left(\frac{\partial \text{Ln} \Omega_2}{\partial V_2} \right)_{N_2, E_2} \quad (11)$$

با توجه به این رابطه می‌توان مفهوم فشار و پتانسیل شیمیایی را در تبادل تعریف کرد. فشار و پتانسیل شیمیایی کمیتی هستند که هنگام تماس دو سیستم با یکدیگر برابر شوند و با توجه به روابط زیر تعریف می‌شوند

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial k \text{Ln} \Omega}{\partial V} \right)_{N, E} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, E}$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial k \text{Ln} \Omega}{\partial N} \right)_{V, E} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E} \quad (12)$$



معادله اول مبین تعادل مکانیکی و معادله دوم مبین تعادل شیمیایی است. هنگام تماس دو سیستم با یکدیگر مبادله حجم تا زمانی اتفاق می‌افتد که فشار در دو طرف یکسان شود و یا مبادله تعداد ذرات در دو طرف زمانی متوقف می‌شود که پتانسیل شیمیایی در دو طرف برابر شود همان گونه که مبادله انرژی تا جایی اتفاق می‌افتد که دمای دو طرف یکسان شود. پس در حالت تعادل

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (13)$$

روابط (۱۲) و (۱۰) در تطابق کامل با دانش ترمودینامیک ما هستند چرا که

$$\begin{aligned} \rightarrow P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S}, \\ \rightarrow \mu &= -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = - \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V,S}, \\ \rightarrow T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V}. \end{aligned} \quad (14)$$

روابط (۱۴) همان قانون اول ترمودینامیک است. یعنی

$$dE = Tds - PdV + \mu dN$$

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

$$\rightarrow P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S},$$

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

همان گونه که قبلاً اشاره شد کسی نمی‌داند چرا در زمان تعادل باید تعداد حالتها ماکزیمم شود اما همان طور که می‌بینید این فرض منجر به قانون اول ترمودینامیک شد. این در واقع نگاه از پایین به بالا است.

گاز ایده‌آل:

به عنوان یک کاربرد از مباحث فوق گاز ایده‌آل را در نظر بگیرید. گاز ایده‌آل سیستمی متشکل از N ذره است که هیچ برهم کنشی با یکدیگر ندارند. روابط (۱۰) و (۱۲) بیان می‌دارند که برای بدست آوردن کمیات ترمودینامیکی ابتدا باید آنتروپی سیستم را محاسبه کرد. برای بدست آوردن آنتروپی نیز با توجه به رابطه (۹) نیاز به دانستن تعداد حالتها میکروسکوپی داریم. برای یافتن تعداد حالتها میکروسکوپی باید تعداد جوابهایی را بیابیم که در رابطه (۱) و (۲) به ازای یک انرژی خاص و یا تعداد ذره خاص صادق است. این کار را بعداً انجام خواهیم داد. اما در نگاه اول همین بدون برهم کنش بودن ذرات با یکدیگر راهنمای خوبی برای یافتن تعداد ذرات است. چرا که غیر برهم کنش بودن ذرات این امکان را به ما می‌دهد که تصور کنیم هر ذره‌ای می‌تواند در هر کجای جعبه صرفنظر از وجود برهم کنش جای بگیرد. پس باید تعداد حالات متناسب با

$$\Omega(N, V, E) \propto V^N. \quad (15)$$

باشد. حال با توجه به رابطه (۹) و خط اول رابطه (۱۲) می‌توان نشان داد که

$$\begin{aligned} \frac{P}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} = k \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{N,E} = \frac{kN}{V} \\ \rightarrow PV &= NkT. \end{aligned} \quad (16)$$

این رابطه برای شما آشنا نیست؟ بله درست است. این همان قانون بویل است که اولین فرمول در درس ترمودینامیک است. این ارتباط بین توصیف تعداد حالات میکروسکوپی و ارتباط آن به کمیات اندازه‌پذیر ماکروسکوپی بسیار شگفت‌انگیز است. از



این تشابهات میان مکانیک آماری و ترمودینامیک بسیار خواهید دید. این یکی از موفقیت‌های مکانیک آماری است. بگذارید یک بار دیگر مرور کنیم که چگونه به رابطه (۱۶) رسیدیم. ابتدا تعداد حالات را بدست آوردیم. بعد در رابطه (۹) جایگذاری نمودیم و به کمک رابطه (۱۲) فشار حاصل شد. پس همه چیز از یافتن تعداد حالت شروع می‌شود. برای یافتن کمیات ترمودینامیکی دیگر باید با دقت بیشتری به تعداد حالات توجه کنیم یعنی وابستگی Ω را به E و N نیز بدست آوریم. برای سادگی تصور کنید ذرات آزاد گاز ایده‌آل، با ذرات آزاد درون جعبه در رهیافت کوانتوم مدلسازی شده‌اند. همان گونه که از کوانتوم می‌دانیم طیف انرژی این سیستم توسط رابطه زیر توصیف می‌شود.

$$\varepsilon = \frac{h^2}{\lambda m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (17)$$

h ثابت پلانک، m جرم هر یک از مولکولها و L ابعاد جعبه است. چنانچه طیف تمامی مولکولها این چنین باشد آنگاه تعداد حالات سیستم منوط به یافتن تعداد جوابهای معادله زیر است

$$\sum_{r=1}^{\infty} n_r^2 = \frac{\lambda m V^{3/2} \varepsilon}{h^2} = E^*. \quad (18)$$

به بیانی دیگر رابطه ۱۸ نشان دهنده تعداد کوانتوم‌های انرژی است که بین N ذره تقسیم می‌شود و به کمک آن می‌توان Ω (تعداد حالات) را بدست آورد.

قبل از این که تعداد جوابهای معادله فوق را بیابیم می‌توان معادله حالت این سیستم را بدست آورد. معادله حالت رابطه‌ای میان فشار و حجم (یا در حالت کلی رابطه‌ای میان فشار و انرژی) است. از آنجا که تابعیت $V^{3/2} E$ به طور صریح در عبارت ظاهر شده است پس می‌توان به نوعی به دور از تمامی پیچیدگی‌ها آنتروپی و یا تعداد حالات را به ازای یک انرژی خاص یا یک حجم خاص معادل با تعداد حالاتی دانست که عبارت $V^{3/2} E$ در آنها ثابت باشد. به عبارتی دیگر اگر انرژی و حجم به گونه‌ای تغییر کنند که $V^{3/2} E$ در همه آنها عددی یکسان باشد آنگاه همه این حالات معرف یک حالت ماکروسکوپی خاص است. لذا با توجه به قانون اول ترمودینامیک

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \Rightarrow E = \frac{3}{2} PV. \quad (19)$$

جالب است. باز هم به رابطه‌ای دیگر رسیدیم که در ترمودینامیک آنها را پس از چند خط فرمول‌نویسی اثبات می‌کردیم اما این جا به کمک مکانیک آماری تنها با یک مفهوم تعداد حالات و یک مشتق ساده اثباتش کردیم. از رابطه (۱۹) و این که هر حالت ماکروسکوپی توسط

$$V^{3/2} E = Const$$

توصیف می‌شود می‌توان دریافت که ارتباط میان فشار و حجم سیستم

$$PV^{5/2} = Cte. \quad (20)$$

است. این رابطه نیز در ترمودینامیک برای فرآیندهای بی‌دررو که بدون انتقال گرما بودند بیان می‌شد. به مسئله اصلی‌مان برگردیم. می‌خواستیم تعداد جوابهای معادله (۱۸) را بیابیم. با کمی دقت در معادله (۱۸) درمی‌یابیم که این معادله بسیار شبیه معادله یک کره در $3N$ بُعد است که شعاع آن $\sqrt{E^*}$ است.

لذا تعداد این حالات تقریباً معادل با یافتن مساحت یک کره با شعاع $\sqrt{E^*}$ در $3N$ بُعد است. می‌توان نشان داد که مساحت یک کره N بُعدی با شعاع R به صورت زیر است

$$A = \frac{2\pi^{N/2}}{\Gamma(N/2)} R^{N-1}. \quad (21)$$

پس تعداد حالات در $3N$ بُعد با شعاع $\sqrt{E^*}$ که E^* در رابطه (۱۸) معرفی شده است به صورت زیر خواهد بود

$$\sum(N, V, E) \cong \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(\sqrt{2\pi m E})^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad (22)$$

با توجه به رابطه (۹) آنتروپی به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$S = k \ln \Omega$$

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{h^3} (\sqrt{2\pi m E})^{3/2} \right] - k \ln \left(\frac{3N}{2} \right)! \quad (23)$$

حال به کمک رابطه استرلینگ که به شکل زیر است:

$$Lnn! \cong nLnn - n$$

می‌توان رابطه (۲۳) را به صورت زیر نمایش داد

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{\sqrt{2\pi m E}}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3N}{2} k. \quad (24)$$

از رابطه اخیر می‌توان استفاده کرد و انرژی را بدست آورد (برحسب آنتروپی)

$$E = \frac{3Nh^3}{\sqrt{2\pi m V}^{3/2}} \exp \left(\frac{2S}{3Nk} - 1 \right). \quad (25)$$

اکنون با توجه به روابط (۱۲) و (۱۰) می‌توان تمامی کمیات ترمودینامیکی را بدست آورد.

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E} \rightarrow E = \frac{3}{2} NkT. \quad (26)$$

این همان رابطه انرژی داخلی گاز ایده‌آل است که در ترمودینامیک اثبات می‌کردیم.

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} Nk. \quad (27)$$

انرژی داخلی که از رابطه (۲۶) بدست آمد منجر به رابطه صحیحی برای ظرفیت گرمایی شد.

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,V} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \Rightarrow E = \frac{3}{2} PV.$$

رابطه اخیر همان رابطه (۱۹) است که با فرض قانون بویل با رابطه (۲۶) در تطابق است.

$$C_P = \left(\frac{\partial}{\partial T} (E + PV) \right)_{N,P} = \frac{5}{2} nR. \quad (28)$$

با توجه به دو رابطه اخیر می‌توان ضریب γ که نسبت ظرفیت گرمایی در فشار ثابت به ظرفیت گرمایی در حجم ثابت است بدست آورد

$$\gamma = C_P / C_V = \frac{5}{3}.$$

پارادوکس گیبس

یکی از خواص آنتروپی به عنوان یک کمیت فزونور آن است که اندازه آن با توجه به ابعاد سیستم باید تغییر کند. اما رابطه (۲۴) چنین چیزی را نشان نمی‌دهد. این امر به خاطر وجود جمله (LNV) در عبارت (۲۴) اتفاق می‌افتد. اما دلیل آن چیست؟ این اتفاق به آن دلیل رخ می‌دهد که ما در خلال محاسبه آنتروپی، آنتروپی کل سیستم را معادل با مجموع آنتروپی تک تک مولکولها در نظر گرفتیم که این امر خلاف واقع است. در اصل آنتروپی کل سیستم شامل جملاتی علاوه بر مجموع آنتروپی تک تک مولکولهاست. گیبس اولین بار این موضوع پی برد و به همین دلیل این رخداد را به نام پارادوکس گیبس می‌نامند.



برای فهم بهتر این موضوع تصور کنید دو سیستم (۱) و (۲) که هر یک گاز ایده‌آل هستند مطابق شکل زیر در تماس با یکدیگر باشند

$$\overline{\overline{(N_1, V_1; T) \quad (N_2, V_2; T)}}$$

قبل از آن که هر کدام از سیستم‌ها در تماس با یکدیگر باشند آنتروپی هر یک توسط رابطه (۲۴) بیان می‌شود.

$$S_i = N_i k \ln V_i + \frac{3}{2} N_i k \left\{ 1 + \ln \left(\frac{\sqrt{2\pi m_i k T}}{h} \right) \right\}$$

لذا مجموع آنتروپی دو سیستم قبل از تماس با یکدیگر به صورت زیر است

$$S_T = S_1 + S_2 = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k \ln V_i + \frac{3}{2} N_i k \left\{ 1 + \ln \left(\frac{\sqrt{2\pi m_i k T}}{h} \right) \right\} \right\} \quad (29)$$

اما پس از تماس با یکدیگر آنتروپی‌شان به صورت زیر بیان می‌گردد

$$S = \sum_{i=1}^2 \left[N_i k \ln V + \frac{3}{2} N_i k \left(1 + \ln \left(\frac{\sqrt{2\pi m_i k T}}{h} \right) \right) \right] \quad (30)$$

در رابطه اخیر $V = V_1 + V_2$ است. لذا تغییر آنتروپی در طی اختلاط به قرار زیر است

$$\Delta S = S - S_T = k \left[N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right]. \quad (31)$$

از آنجا که طی اختلاط باید آنتروپی افزایش یابد لذا:

$$\Delta S \geq 0. \quad (32)$$

پس تا اینجا همه چیز درست است. اگر دو سیستم (۱) و (۲) حاوی ذرات باشند که چگالی قبل و بعد از اختلاط یکی باشد آنگاه رابطه (۳۱) را می‌توان به شکل زیر بازنویسی نمود

$$\Delta S = k \left[N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right]. \quad (33)$$

حال تصور کنید سیستم (۱) و (۲) حاوی ذرات گاز با نوع یکسانی از ذرات باشند یعنی هر دو سیستم در بردارنده یک نوع ذره باشند. در این صورت تغییر آنتروپی طی اختلاط باید صفر باشد چرا که چنین فرآیندی یک فرآیند برگشت پذیر است و می‌توان با گذاشتن دیواره در شکل (۲) همان حالت اولیه را تولید کرد. اما این امر در تناقض با رابطه (۳۳) است چرا که در این رابطه تغییر آنتروپی مثبت است. اشکال کجاست؟

با کمی دقت در رابطه (۳۳) و با توجه به رابطه استرلینگ در می‌یابیم که

$$\Delta S \cong k [\ln(N_1 + N_2)! - \ln N_1! - \ln N_2!]. \quad (34)$$

این رابطه بیان می‌دارد که رابطه (۲۴) از آنتروپی صحیح نیست بلکه باید به همراه جمله

$$k \ln N!$$

باشد تا در حالت یکسان بودن ذرات تغییر آنتروپی صفر باشد.

به بیانی دیگر ما در شمارش تعداد حالات دچار اشتباه شده‌ایم. زمانی که در رابطه (۲۲) تعداد حالات را بیان می‌کردیم باید مراقب این می‌بودیم که زمانی که تعدادی از ذرات مثل هم و شبیه هم باشند تعداد حالات دیگر همان رابطه (۲۲) نیست بلکه کاهش می‌یابد و دلیل آن هم تمایزناپذیری ذرات یکسان است چرا که اگر در هر تراز انرژی به تعداد n_1 ذره یکسان وجود داشته باشد آنگاه تعداد کل حالات به تعداد جایگشت‌های این n_1 ذره باید تقسیم شود زیرا هر جایگشتی از این n_1 ذره هیچ حالت جدیدی به وجود نمی‌آورد. با این حساب با در نظر گرفتن این نکته و با افزودن جمله

$$k \ln N!$$



به آنتروپی رابطه (۲۴) و استفاده از فرمول استرلینگ می‌توان نشان داد که رابطه صحیح برای آنتروپی به شکل زیر است

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

$$= Nk \ln \left[\frac{V}{N} \right] + \frac{3}{2} Nk \left\{ \frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^3} \right) \right\}. \quad (35)$$

با توجه به رابطه اخیر می‌توان دریافت که به دلیل حضور جمله:

$$\ln \left(\frac{V}{N} \right)$$

که در حد ترمودینامیکی کمیتی ثابت است، آنتروپی کمیتی فزونور خواهد بود که با افزایش و یا کاهش اندازه سیستم به همان میزان تغییر خواهد نمود. پس مشکل فزونور نبودن آنتروپی رابطه (۲۴) با در نظر گرفتن حالت دقیق رفع شد. هم چنین هنگام اختلاط تغییر آنتروپی به قرار زیر خواهد بود.

$$\Delta S = k \left[(N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} \right]. \quad (36)$$

چنانچه ذرات ترکیب شونده یکسان باشند آنگاه

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2}$$

که در این صورت تغییر آنتروپی طی اختلاط دو نوع گاز یکسان صفر خواهد بود

$$\Delta S = 0$$

تمرین ۲: با توجه به رابطه (۳۵)، انرژی، پتانسیل شیمیایی و انرژی آزاد هملمهولتز را مشخص کنید.

پاسخ: با توجه به خط اول رابطه (۳۵) می‌توان انرژی را به صورت زیر بیان نمود

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

$$\Rightarrow E = \frac{3 h^3 N^{\frac{5}{3}}}{4\pi m V^{\frac{2}{3}}} \exp \left(\frac{2S}{3Nk} - \frac{5}{3} \right)$$

با مقایسه رابطه اخیر با رابطه (۲۵) درمی‌یابیم که تغییراتی در آرگومان exp و هم چنین ضریب آن در توان N رخ داده است. طبق تعریف با توجه به روابط (۱۴) می‌توان نشان داد که

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V,S} = \frac{5}{3} \frac{E}{N} - \frac{2S}{3N^{\frac{2}{3}} k} E = \frac{E}{N} \left(\frac{5}{3} - \frac{2S}{3Nk} \right)$$

لازم به ذکر است که گرچه رابطه آنتروپی اصلاح شده است اما هم چنان روابط ترمودینامیکی دیگر مانند

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

$$PV = NkT$$

هم چنان به قوت خود باقی هستند. با توجه به رابطه انرژی و هم چنین شکل صحیح آنتروپی می‌توان پتانسیل شیمیایی را به صورت زیر بیان کرد



$$\mu = \frac{5}{2}kT - \frac{ST}{N} = \frac{5}{2}kT - \frac{5}{2}kT - kT \ln \left[\frac{V}{Nh^3} \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right]$$

$$\rightarrow \mu = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^3}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right]$$

با توجه به رابطه انرژی آزاد هلمهولتز

$$F = E - TS = G - PV$$

و رابطه (۳۵) و همچنین دو رابطه ترمودینامیکی یاد شده می‌توان انرژی آزاد هلمهولتز را بدست آورد.

$$F = \frac{3}{2}NkT - \frac{5}{2}NkT - NkT \ln \left[\frac{V}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right]$$

$$F = NkT \left\{ \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^3}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right] - 1 \right\}$$

به عنوان نکته آخر این فصل خاطر نشان می‌کنم که در شمردن تعداد حالات میکروسکوپی این دقت را داشته باشیم که چنانچه ذرات تمایزناپذیر بودند و مثلاً در تراز n_1 ، ϵ_1 ذره تمایزناپذیر و در تراز n_2 ، ϵ_2 ذره تمایزناپذیر و ... قرار داشتند تعداد صحیح کل حالات باید در عبارت زیر ضرب شود.

$$w(n_1, n_2, \dots) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \quad (37)$$

اما اگر ذرات تمایزپذیر بودند به این معنا که جابه جایی هر دو ذره‌ای حتی ذرات یکسان منجر به یک حالت جدید می‌شد همان رابطه (۲۲) در مورد تعداد صحیح حالات را به کار می‌بردیم.

تمرین ۳: فرض کنید رابطه پاشندگی انرژی برای ذره‌ای به صورت زیر است

$$E = nhv \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

با توجه به این رابطه پاشندگی، رابطه‌ای برای تعداد کل حالات بدست آورید و سپس تمامی کمیت‌های ترمودینامیکی همانند انرژی، فشار، پتانسیل شیمیایی و انرژی آزاد هلمهولتز را بدست آورید.

پاسخ: همانند آنچه که در متن درس بیان گردید تعداد کل حالات میکروسکوپی از روی قیدی نظیر ثابت بودن انرژی و پیدا کردن تعداد جوابهای معادله بدست می‌آید. در این مسئله نیز این قید به زبان زیر ترجمه خواهد شد

$$\sum_{i=1}^N n_i = \frac{E}{hv}$$

چنانچه تمامی ویژه مقادیر انرژی فرکانس یکسانی داشته باشند لذا تعداد جوابهای معادله فوق مشخص کننده تعداد حالات میکروسکوپی است. با توجه به آنالیز ترکیبی می‌توان نشان داد که تعداد جوابهای معادله فوق که همان تعداد حالات میکروسکوپی است به قرار زیر است

$$\Omega = \binom{\frac{E}{hv} + N - 1}{N - 1} = \frac{(E/hv + N - 1)!}{(N - 1)!(E/hv)!}$$

با توجه به رابطه استرلینگ چنانچه $E/hv, N$ و هر دو بزرگ باشند آنگاه آنتروپی به صورت زیر در خواهد آمد



$$S = k \ln \Omega = k \left[\ln(E/h\nu + N - 1)! - \ln(N - 1)! - \ln(E/h\nu)! \right]$$

$$\cong k \left[\left(\frac{E}{h\nu} + N - 1 \right) \ln(E/h\nu + N - 1) - (N - 1) \ln(N - 1) - E/h\nu \ln E/h\nu \right]$$

حال با استفاده از روابط (۱۰) و (۱۲) به محاسبه کمیات ترمودینامیکی می‌پردازیم

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = k \left[\frac{1}{h\nu} \ln(E/h\nu + N - 1) + \frac{1}{h\nu} - \frac{1}{h\nu} \ln E/h\nu - \frac{1}{h\nu} \right]$$

$$= \frac{k}{h\nu} \ln \left[1 + \frac{N h\nu}{E} \right] \Rightarrow$$

$$\rightarrow E = \frac{N h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S} = \cdot$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$F = E - TS \cong \frac{N h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} - N k T \frac{e^{h\nu/kT}}{e^{h\nu/kT} - 1} \ln \left(\frac{e^{h\nu/kT}}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) + N k T \ln N$$

$$+ \frac{N k T}{e^{h\nu/kT} - 1} \ln \left(\frac{N}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)$$

$$F = \frac{N h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} + N k T \left[\ln(e^{\beta h\nu} - 1) + (\ln N - \beta h\nu) \frac{e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu} - 1} \right]$$

که در رابطه اخیر از تعریف $\beta = \frac{1}{kT}$ استفاده نمودیم.

تمرین ۴: رابطه پاشندگی ذرات گاز ایده‌آل نسبیتی کوانتومی به قرار زیر است

$$\varepsilon = \frac{hc}{\sqrt{L}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$$

تعداد حالات معادل با این ترازهای انرژی و هم چنین نسبت $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ و دیگر کمیات ترمودینامیکی را بدست آورید.

پاسخ: این سیستم مشابه با ذره آزاد کوانتوم در جعبه با کمی تفاوت است. رابطه فوق را با کمی دستکاری می‌توان به صورت زیر بازنویسی نمود

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{\sqrt{L} \varepsilon^2}{h^2 c^2} = \frac{\sqrt{L} \varepsilon^2}{h^2 c^2}$$

این رابطه نشان می‌دهد که در هر حالت میکروسکوپی اندازه $V^{1/3} E^2$ ثابت است. با دنبال کردن همان رهیافت متن می‌توان نشان داد که

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S} = \frac{1}{3} E/V \Rightarrow E = 3PV$$

این رابطه، معادله حالت ذرات نسبیتی ایده‌آل است و بسیار مشهور است. حتماً به خاطر بسپارید!!



$$\Rightarrow EV^{\gamma} = PV^{\gamma} = Cte$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{4}{3}$$

ضریب γ برای یک گاز ایده‌آل نسبیتی $\frac{4}{3}$ است در حالی که این عدد برای گاز ایده‌آل غیر نسبیتی $\frac{5}{3}$ بود.

تعداد حالات این سیستم معادل با یافتن مساحت کره‌ای در $3N$ بعد است که شعاع نامی آن $\sqrt{E^*}$ است

$$E^* = \frac{3V^{\gamma} E^{\gamma}}{(hc)^{\gamma}}$$

لذا تعداد حالات با توجه به رابطه (۲۱) و (۲۲) به قرار زیر است

$$\Omega \cong \left(\frac{V}{h^{\gamma} c^{\gamma}} \right)^N \frac{(\frac{4}{3} \pi E^{\gamma})^{\frac{3N}{\gamma}}}{\left(\frac{3N}{2} \right)!}$$

با توجه به رابطه استرلینگ و این که N عددی بسیار بزرگ است می‌توان آن‌تروپی را به شکل زیر بیان کرد

$$S = k \ln \Omega = \frac{3N}{2} k \left[\ln \left[\frac{4\pi E^{\gamma} V^{\gamma}}{3N h^{\gamma} c^{\gamma}} \right] + 1 \right]$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{3Nk}{E} \Rightarrow E = 3NkT$$

$$P/T = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk}{V} \Rightarrow PV = NkT$$

دو رابطه اخیر با معادله حالت ذرات نسبیتی ایده‌آل در تطابق کامل است.

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{T} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = - \frac{3}{2} k \ln \left[\frac{4\pi E^{\gamma} V^{\gamma}}{3N h^{\gamma} c^{\gamma}} \right] = - \frac{3}{2} k \ln \left[\frac{3\pi N k^{\gamma} T^{\gamma} V^{\gamma}}{h^{\gamma} c^{\gamma}} \right] \\ &= \frac{3}{2} k \ln \left[\frac{h^{\gamma} c^{\gamma}}{3\pi N k^{\gamma} V^{\gamma} T^{\gamma}} \right] \end{aligned}$$

تمرین ۵: الف) نشان دهید چنانچه دو سیستم بزرگ A_1, A_2 همانند شکل (۱) در تماس با یکدیگر باشند توزیع

تعداد حالات یک توزیع گاوسی دارد و انحراف از معیار این توزیع را بدست آورید.

ب) چنانچه این دو سیستم حاوی گاز ایده‌آل باشند این توزیع را بدست آورید و انحراف از معیار آن را محاسبه کنید.

پاسخ: با توجه به این که هر دو سیستم A_1, A_2 و شامل تعداد زیادی میکرو حالت هستند پس بهتر است به جای Ω_i با $\ln \Omega_i$ کار کنیم. برای بدست آوردن توزیع $\ln \Omega_i$ را حول مقدار \bar{E}_i که منجر به تعریف دما می‌شد بسط می‌دهیم

$$\begin{aligned} \ln \Omega_i(E_i) &= \ln \Omega_i(\bar{E}_i) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_i(E_i)}{\partial E_i} \right)_{E_i=\bar{E}_i} (E_i - \bar{E}_i) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_i(E_i)}{\partial E_i^2} \right)_{E_i=\bar{E}_i} (E_i - \bar{E}_i)^2 + \dots \end{aligned}$$

با توجه به تعریف دما مشتق اول صفر است.



$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_i(E_i)}{\partial E_i} \right)_{E_i = \bar{E}_i} = 0$$

و مشتق دوم منجر به توزیع گاوسی می‌شود.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_i(E_i)}{\partial E_i^2} \right)_{E_i = \bar{E}_i} &= \frac{\partial^2 \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2^2} \\ &= \frac{1}{k} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{1}{k} \frac{\partial T^{-1}}{\partial E} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{kT^2 C_V} \end{aligned}$$

با جایگذاری این کمیت در رابطه بالا در می‌یابیم که

$$\begin{aligned} \ln \Omega_i(E_i) &= \ln \Omega_i(\bar{E}_i) - \frac{1}{2kT^2 C_V} (E_i - \bar{E}_i)^2 \\ \Rightarrow \Omega_i(E_i) &= \Omega_i(\bar{E}_i) \exp\left(-\frac{1}{2kT^2 C_V} (E_i - \bar{E}_i)^2\right) \end{aligned}$$

با توجه به این رابطه انحراف از معیار این توزیع گاوسی به شکل زیر است

$$\sigma = kT^2 C_V$$

(ب) برای یک گاز ایده‌آل

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

است. پس در مورد گاز ایده‌آل این انحراف از معیار به صورت زیر است

$$\sigma = \frac{3}{2} Nk^2 T^2$$

این رابطه نشان دهنده آن است که با افزایش دما پهنای تابع گاوسی بیشتر می‌شود و باید مشتقات مراتب بالاتر را نیز در نظر گرفت. تقریب گاوسی زمانی مناسب است که

$$\frac{\sigma}{\Omega_i(\bar{E}_i)} = \frac{\frac{3}{2} Nk^2 T^2}{\Omega_i(\bar{E}_i)} \ll 1.$$

تمرین ۶: چنانچه ذرات گاز ایده‌آل به یکدیگر همبسته باشند آنگاه حجم فضای قابل دسترس (تعداد حالات) برای ذرات دیگر V^N نیست. اگر هر ذره‌ای حجم V_0 را درون ظرف اشغال کند و تعداد کل ذرات N باشد آنگاه رابطه مشابه قانون بویل را برای گازهای کامل بدست آورید.

پاسخ: اگر حجم قابل دسترس برای ذره اول V (حجم کل ظرف) باشد آنگاه حجم قابل دسترس برای ذره دوم $V - V_0$ است و برای ذره سوم $V - 2V_0$ حجم قابل دسترس است و ... در نهایت حجم قابل دسترس برای کل ذرات



$$\Omega = V (V - V_0)(V - 2V_0) \dots (V - (N-1)V_0)$$

$$\cong V^N - V^{N-1} V_0 \frac{N}{2} \cong V^N \left(1 - \frac{N V_0}{2V}\right)$$

$$\Rightarrow \ln \Omega = N \ln V + \ln \left(1 - \frac{N V_0}{2V}\right)$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} = kN/V + \frac{kN V_0}{2V^2} \Rightarrow \frac{PV}{1 + \frac{NV_0}{2V}} = NkT$$

$$\rightarrow \frac{1}{1 + \frac{NV_0}{2V}} = 1 - \frac{NV_0}{2V}$$

$$\rightarrow PV \left(1 - \frac{NV_0}{2V}\right) = P \left(V - \frac{NV_0}{2}\right)$$

$$\rightarrow P(V - b) = NkT$$

لذا قانون بویل اصلاح می‌شود گویی آنکه حجم قابل دسترس برای هر ذره به طور معادل $V-b$ است که $b \sim \frac{NV_0}{2}$ است.

تمرین ۷: برای یک گاز ایده‌آل تک اتمی نشان دهید که تغییر آنتروپی بین دو دمای خاص در حالتی که فشار ثابت نگه داشته شود $\frac{5}{3}$ برابر تغییر آنتروپی بین دو دمای خاص در حالتی است که حجم ثابت نگه داشته شود.

پاسخ: رابطه صحیح آنتروپی به صورت رابطه (۳۴) است

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{N} \right] + \frac{3}{2} Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h} \right) \right]$$

اگر فشار ثابت باشد آنگاه

$$P = \frac{NkT}{V} = \text{Cte}$$

پس

$$S_P = Nk \ln \left[\frac{kT}{P} \right] + \frac{5}{2} Nk + \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h} \right) \quad \text{فشار ثابت}$$

$$\rightarrow \frac{dS_P}{dT} = \frac{Nk}{T} + \frac{3}{2} \frac{Nk}{T} = \frac{5}{2} \frac{Nk}{T}$$

$$S_V = Nk \ln [V/N] + \frac{5}{2} Nk + \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h} \right) \quad \text{حجم ثابت}$$

$$\rightarrow \frac{dS_V}{dT} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{T}$$

همان‌طور که از دو رابطه اخیر مشخص است

$$\frac{dS_P}{dT} = \frac{5}{3} \frac{dS_V}{dT}$$



تمرین ۸: دو سیستم B,A همانند شکل (۱) به گونه‌ای در تماس با یکدیگر هستند که قادر به تبادل انرژی و تعداد ذره هستند ولی حجم هر طرف ثابت است. بیشترین مقدار کمیت $\frac{dE_A}{dN_A}$ را محاسبه نمایید.

پاسخ: با توجه به شکل (۱) چنانچه دو سیستم در تماس با یکدیگر قرار بگیرند

A_1	A_2
(N_1, V_1, E_1)	(N_2, V_2, E_2)

قانون اول ترمودینامیک را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$dE_A = T_A dS_A + \mu_A dN_A$$

$$dE_B = T_B dS_B + \mu_B dN_B$$

از آنجا که دو سیستم در تماس با یکدیگر هستند لذا

$$dE_A + dE_B = 0$$

$$dN_A + dN_B = 0$$

از این رو می‌توان نتیجه گرفت که

$$dN_A = -\frac{T_A dS_A + T_B dS_B}{\mu_A - \mu_B}$$

بیشترین مقدار $\frac{dE_A}{dN_A}$ زمانی اتفاق می‌افتد که

$$dS_A + dS_B = 0$$

لذا

$$dN_A = -\frac{T_A - T_B}{\mu_A - \mu_B} dS_A$$

با جایگذاری این رابطه در قانون اول ترمودینامیک می‌توان مقدار $\frac{dE_A}{dN_A}$ را بدست آورد.

$$dE_A = \left(T_A \frac{\mu_A - \mu_B}{-T_A + T_B} + \mu_A \right) dN_A = dN_A \frac{\mu_B T_A - \mu_A T_B}{T_A - T_B}$$

$$\Rightarrow \frac{dE_A}{dN_A} = \frac{\mu_B T_A - \mu_A T_B}{T_A - T_B}$$

نظریه آنسامبل

همان‌گونه که در فصل گذشته آموختید مکانیک آماری بر پایه فرض وجود یک سری حالت‌های میکروسکوپی است که این حالت‌ها متناظر با یک حالت ماکروسکوپی هستند. رابطه میان حالت‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی نیز توسط روابط (۱) و (۲) فصل گذشته بیان می‌شد. به عنوان مثال در یک سیستم دو ترازه اگر انرژی کل این سیستم را ثابت فرض کنیم آنگاه تعداد مشخصی حالت وجود دارد که انرژی همگی شان همین مقدار مشخص است. به همین ترتیب فرض وجود تعداد ذره مشخص نیز می‌توانست تعیین کننده حالت میکروسکوپی باشد چرا که اگر امکان خلق و فنا ی ذره وجود داشته باشد آنگاه حالت‌های بیشماری وجود دارند که همگی دارای تعدادی ذره و پاد ذره هستند به نوعی که تفاضل این‌ها همان تعداد ذره مشخص خواهد بود.

لذا با مشخص کردن حالت ماکروسکوپی سیستم (N, V, E) حالت‌های میکروسکوپی سیستم نیز تعیین خواهند شد. این به آن معناست که اگر اختلالی به سیستم وارد نشود و انرژی آن تغییر نکند آنگاه تحول سیستم تنها بین این حالت‌های میکروسکوپی صورت خواهد گرفت. با گذر زمان سیستم تمامی این حالت‌های میکروسکوپی را جاروب می‌کند و در یک بازه زمانی بسیار بزرگ میانگین‌گیری روی تمامی حالت‌ها معادل با میانگین‌گیری زمانی خواهد بود. مفهوم اصلی نظریه آنسامبل همین است. آنسامبل کپی‌های متعدد از یک حالت ماکروسکوپی است که همگی حالت میکروسکوپی هستند به گونه‌ای که تمامی حالت‌های میکروسکوپی متناظر با حالت ماکروسکوپی را در بر بگیرد.

ما در این فصل قصد داریم به کمک معرفی مفهوم فضای فاز و قضیه لیوویل شهود بیشتری از حالت‌های میکروسکوپی کسب کنیم و به بررسی و محاسبه حالت‌های میکروسکوپی چند سیستم بپردازیم.

فضای فاز

حالت‌های میکروسکوپی یک سیستم در هر لحظه از زمان می‌تواند به وسیله مختصات مکان و تکانه سیستم در همان لحظه تعیین گردد. بنابراین چنانچه سیستمی حاوی N ذره باشد تعیین حالت میکروسکوپی نیازمند تعیین $3N$ درجه آزادی مکان q_1, q_2, \dots, q_{3N} و هم چنین $3N$ درجه آزادی تکانه p_1, p_2, \dots, p_{3N} خواهد بود. لذا می‌توان حالت میکروسکوپی را در یک فضای $6N$ بعدی تصور کرد که هر نقطه این فضا معادل با یک حالت میکروسکوپی است. تحول هر یک از این مختصات توسط معادله هامیلتون بیان می‌گردد

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(p_i, q_i)}{\partial p_i},$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H(p_i, q_i)}{\partial q_i} \quad (1)$$

در این رابطه $H(p_i, q_i)$ هامیلتونی سیستم است. با گذشت زمان، مختصات p_i و q_i تغییر می‌یابند و تغییر آنها به منزله تغییر و تحول حالت میکروسکوپی سیستم است. لذا سیستم مورد نظر در فضای فاز روی یک منحنی حرکت خواهد کرد که شیب منحنی در هر نقطه معادل با سرعت تحول حالت‌های میکروسکوپی است که با نماد $V = (\dot{p}_i, \dot{q}_i)$ بیان می‌شود. از آنجایی که حالت ماکروسکوپی بدون تغییر است پس حالت‌های میکروسکوپی باید در یک مسیر بسته حرکت کنند که معادله این مسیر یک ابر رویه در فضای فاز است.

$$H(p_i, q_i) = E. \quad (2)$$

با مشخص کردن انرژی (یا در حالت کلی با مشخص کردن حالت ماکروسکوپی) مسیر تحول سیستم مشخص خواهد شد. اگر اجازه دهیم این انرژی (پارامتر تعیین کننده حالت ماکروسکوپی) بین دو مقدار مشخص که حول و حوش E قرار دارند در افت و خیز باشد آنگاه مسیر تحول سیستم در فضای فاز یک ابر پوسته است که شعاع داخلی آن $E - 1/2 \Delta$ و شعاع خارجی آن $E + 1/2 \Delta$ خواهد بود. در هر زمان مشخص تمامی حالت‌های آنسامبل معادل با یک حالت ماکروسکوپی است و در واقع این آنسامبل در هر لحظه از زمان همانند آن است که چیدمان حالت‌های میکروسکوپی تغییر کند اما هم چنان همگی آن‌ها متناظر با یک حالت ماکروسکوپی باشند. البته باید این را در نظر داشته باشیم که این حالت‌های میکروسکوپی (آنسامبل) تعداد مشخصی دارند و در فضای فاز تشکیل یک مسیر بسته را می‌دهند. با گذر زمان سیستم از تمامی این آنسامبل‌ها عبور خواهد کرد و روی مسیر بسته‌ای که توسط معادله مشخص کننده حالت ماکروسکوپی است حرکت می‌کند.

حال در این قسمت مفهوم تابع چگالی (چگالی حالات) را معرفی می‌نماییم. در هر نقطه از فضای فاز و حول و حوش هر نقطه از آن به میزان حجم $d^{\tau N} p d^{\tau N} q$ مقدار مشخصی حالت میکروسکوپی وجود دارد، چگالی این حالت‌های میکروسکوپی را در حوالی نقطه (p, q) در فضای فاز به نام تابع چگالی (چگالی حالات) می‌شناسیم و آن را با نماد $\rho(p, q; t)$ معرفی می‌کنیم. لذا تعداد حالت‌های میکروسکوپی در نقطه (p, q) از فضای فاز برابر است با

$$d^{\tau} \Omega = \rho(p, q; t) d^{\tau N} p d^{\tau N} q. \quad (3)$$

با معرفی مفهوم تابع چگالی می‌توان میانگین آماری هر کمیتی را در فضای فاز به صورت زیر بیان نمود

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(p, q) \rho(p, q; t) d^{\tau N} p d^{\tau N} q}{\int \rho(p, q; t) d^{\tau N} p d^{\tau N} q}. \quad (4)$$

این انتگرال در تمامی فضای فاز قابل تعریف است چرا که در نواحی غیر مجاز فضای فاز (نواحی که همپوشانی با ناحیه مجاز ندارند) چگالی حالات صفر است و تأثیری در رابطه اخیر نخواهد داشت. از این رابطه مشخص است که میانگین آماری هر کمیتی تابعی است از زمان چرا که چگالی حالات تابعی از زمان است. اما اگر چگالی حالات تابعی از زمان نباشد به آن معنا که

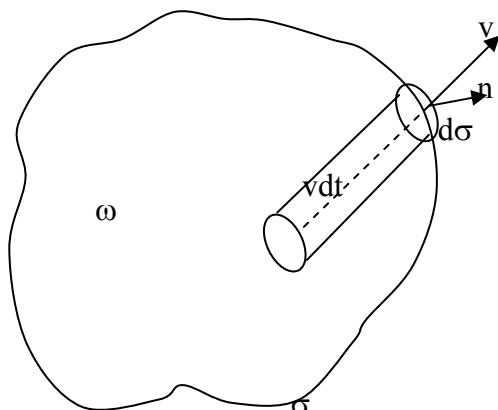
$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (5)$$

آنگاه به وضوح مشخص است که میانگین آماری هر کمیتی نیز مستقل از زمان خواهد بود.

قضیه لیوویل

این قضیه مبتنی تحول چگالی حالات در فضای فاز است. تصور کنید حجم V از فضای فاز توسط سطح σ پوشانده شده است. نرخی که طی آن تعداد حالات درون این حجم تغییر خواهد نمود با توجه به رابطه (۳) به صورت زیر بیان می‌گردد

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\omega. \quad (6)$$



از طرف دیگر آهنگ کلی تغییر این حالات معادل با آهنگ خروج شار تعداد حالات از سطح $d\sigma$ است

$$\int \rho \vec{V} \cdot \hat{n} d\sigma = \int \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}) d\omega \quad (7)$$

پس با برابر قرار دادن رابطه (۶) و (۷) می توان نتیجه گرفت که

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho d\omega = - \int \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}) d\omega \Rightarrow$$

$$\int \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{V}) \right) d\omega = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0 \quad (8)$$

این معادله قانون بقای تعداد حالات میکروسکوپی است که با نام قضیه لیوویل شناخته می شود. حال با استفاده از این نکته که

$$V = (\dot{p}_i, \dot{q}_i),$$

و هم چنین رابطه (۱) می توان نشان داد که رابطه (۸) منجر به رابطه زیر خواهد شد

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{\tau N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{\tau N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

در رابطه اخیر از تعریف براکت پواسون استفاده گردیده است.

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^{\tau N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right) \quad (10)$$

از رابطه (۹) درمی یابیم که تحول حالت های میکروسکوپی در فضای فاز همانند تحول تراکم ناپذیر سیال است. با کمی دقت در رابطه

(۹) درمی یابیم که $\frac{d\rho}{dt}$ تحول تابع چگالی حالت از منظر ناظر ساکن است که سیستم را در حرکت می بیند اما $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ تحول تابع

چگالی حالت از منظر ناظر ساکن همراه با سیستم است. برای این که این دو تحول یکی باشند بایستی شرط



$$[\rho, H] = \sum_{i=1}^{\tau N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0, \quad (11)$$

ارضا شود. این معادله دو جواب دارد. جواب اول آن است که

$$\rho(p, q) = \text{Const}. \quad (12)$$

یعنی تابع چگالی حالات نه بستگی زمانی و نه بستگی مختصاتی داشته باشد و در تمام فضای فاز یکسان باشد و چگالی حالات در سراسر فضای فاز مجاز برابر باشد. در این صورت میانگین آماری هر کمیتی طبق رابطه (۴) به صورت زیر در خواهد آمد

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\omega} \int f(p, q) d\omega. \quad (13)$$

ω حجم مجاز فضای فاز است. در این حالت هر یک از اعضای آنسامبل می‌تواند با احتمال یکسانی در هر یک از حالات میکروسکوپی باشد. به زبان ریاضی احتمال حضور سیستم در هر یک از حالات میکروسکوپی به شرح زیر است

$$P = \frac{1}{\Omega}. \quad (14)$$

Ω تعداد حالات مجاز میکروسکوپی است. در چنین حالتی هیچ ارجحیتی میان حالت‌های مختلف وجود ندارد و تمامی حالتها از منظر آنسامبل هم احتمال هستند. به چنین آنسامبلی، آنسامبل میکروکانونیک گفته می‌شود. اما جواب دوم معادله (۱۱) آن است که

$$\rho(p, q) = \rho[H(p, q)] \quad (15)$$

در این حالت نیز آنسامبل‌ها در یک حالت پایا قرار دارند. به کمک اصل کمترین آنترپی می‌توان نشان داد که:

$$\rho(p, q) \propto \exp\left(-\frac{H(p, q)}{kT}\right). \quad (16)$$

آنسامبلی که توسط این رابطه مشخص شود، آنسامبل کانونیک نامیده می‌شود. طبق رابطه اخیر هر آنسامبلی که کمترین انرژی را دارا باشد از بیشترین احتمال برخوردار است. لذا می‌توان در تمامی محاسبات از حالت‌های انرژی که طی آنها:

$$E \gg kT$$

است صرف نظر نمود و تنها به چند تراز اولیه انرژی بسنده کرد.

نگاهی دقیقتر به آنسامبل میکروکانونیک

همان‌گونه که اشاره شد در این آنسامبل تمامی حالتها از احتمال مساوی برخوردارند. از آنجا که همیشه در تعیین انرژی عدم قطعیت وجود دارد می‌توان انرژی را حول و حوش مقدار معین E در نظر گرفت

$$E - \frac{1}{2}\Delta \leq H(p, q) \leq E + \frac{1}{2}\Delta \quad (17)$$

در این صورت فضای فاز قابل دسترس برای سیستم (حالت‌های میکروسکوپی) معادل با حجم ابر پوسته‌ای است که توسط رابطه فوق تعیین می‌گردد

$$\omega = \int' d\omega = \int' d^{\tau N} p d^{\tau N} q. \quad (18)$$

علامت پریم مشخص کننده حجمی است که توسط رابطه (۱۷) تعیین می‌گردد.

بنابراین آنسامبل میکروکانونیک مجموعه‌ای از سیستم‌هاست که تابع چگالی حالات آن‌ها در هر لحظه توسط رابطه زیر بیان می‌گردد



$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{Const} & E - \sqrt{2}\Delta \leq H \leq E + \frac{1}{2}\Delta \\ \cdot & \text{otherwise} \end{cases} \quad (19)$$

از آن جا که چگالی حالات بستگی زمانی ندارد لذا میانگین آماری هر کمیت معادل میانگین زمانی است. در واقع آن چیزی که از یک کمیت اندازه گیری می شود میانگین گیری زمانی است اما طبق رابطه اخیر میانگین گیری زمانی و میانگین گیری آنسامبلی یکسان هستند.

نکته مهم در این خصوص وجود یک حجم پایه است. با توجه به بحث فصل گذشته تمامی کمیات ترمودینامیکی به وسیله آنتروپی مشخص می شد و آنتروپی نیز به وسیله لگاریتم تعداد حالات بیان می گردید. لذا دانستن تعداد حالات از اهمیت خاصی برخوردار است. در مسئله اخیر هم چنانچه حجم فضای فاز قابل دسترس برای سیستم ω باشد برای مشخص کردن تعداد حالات نیاز به دانستن و مشخص کردن یک حجم پایه داریم تا با تقسیم این دو بر هم تعداد حالات بدست آید

$$\Gamma = \frac{\omega}{\omega_0} \quad (20)$$

از این رابطه می توان آنتروپی را به صورت زیر معین نمود.

$$S = k \ln \Gamma = k \ln \frac{\omega}{\omega_0} \quad (21)$$

مسئله اصلی یافتن ω است. در ادامه خواهیم دید که این حجم پایه، کوانتوم تکانه زاویه ای یعنی \hbar است.

مثال: به عنوان اولین مثال از مباحث فوق گاز ایده آلی را تصور کنید که محدوده انرژی آن توسط رابطه زیر مشخص می گردد

$$E - \sqrt{2}\Delta \leq \sum_{i=1}^{2N} \frac{P_i^2}{2m} \leq E + \sqrt{2}\Delta$$

$$\Rightarrow 2m(E - \sqrt{2}\Delta) \leq \sum_{i=1}^{2N} P_i^2 \leq 2m(E + \sqrt{2}\Delta). \quad (22)$$

لذا حجم فضای فاز قابل دسترس برای سیستم ابر پوسته ای است که شعاع داخلی آن $\sqrt{2m(E - \sqrt{2}\Delta)}$ و شعاع خارجی $\sqrt{2m(E + \sqrt{2}\Delta)}$ آن می باشد. به کمک بسط تیلور می توان نشان داد که ضخامت چنین پوسته ای $\Delta \sqrt{\frac{m}{2E}}$ است. پس حجم ابر پوسته (حجم فضای فاز قابل دسترس) برابر با ضخامت ضربدر در مساحت ابر رویه ای است که با شعاع $\sqrt{2mE}$ مشخص می شود

$$\omega = \Delta \left(\frac{m}{2E} \right)^{3/2} \frac{2\pi^{2N/2}}{\Gamma(\frac{2N}{2})} (2mE)^{\frac{2N-1}{2}}. \quad (23)$$

با مقایسه این رابطه با رابطه (22) فصل گذشته در حد $N \rightarrow \infty$ در می یابیم که حجم پایه h^{2N} است

$$\left(\frac{\omega}{\Gamma} \right) \Big|_{N \rightarrow \infty} = h^{2N}. \quad (24)$$

تمرین ۱: تعداد حالت های میکروسکوپی گاز ایده آل را که تکانه شان در حدود p و $p + dp$ است بدست آورید. هم چنین این تعداد حالات را برای گاز ایده آل که انرژی شان مابین ε و $\varepsilon + d\varepsilon$ است بدست آورید. پاسخ: حجم فضای فاز مجاز برای گاز ایده آل با تکانه p به صورت زیر است



$$\omega = \int d^r q \int d^r p = \frac{4\pi}{3} P^r V$$

با تقسیم این حجم بر h^r تعداد حالت‌های مجاز تا سقف $P \leq p$ بدست می‌آید

$$\sum(P) = \frac{\omega}{h^r} = \frac{4\pi}{3h^r} P^r V$$

تعداد حالت‌های قابل دسترس برای گاز ایده‌آل ابر پوسته‌ای است که شعاع داخلی آن p و شعاع خارجی آن $p + dp$ است پس تعداد حالت‌های قابل دسترس به صورت زیر بدست خواهد آمد

$$g(P)dP = \frac{d \sum}{dP} dP \approx \frac{4\pi P^r}{h^r} V dP.$$

با انرژی ϵ برای گاز ایده‌آل به صورت زیر است

$$\omega = \frac{1}{h^r} \int d^r p d^r q = \frac{4\pi}{3h^r} V (2m\epsilon)^{r/2}$$

حجم ابر پوسته‌ای با شعاع داخلی ϵ و شعاع خارجی $\epsilon + d\epsilon$ که مشخص کننده تعداد حالت‌های قابل دسترس در این بازه انرژی است به صورت زیر در خواهد آمد

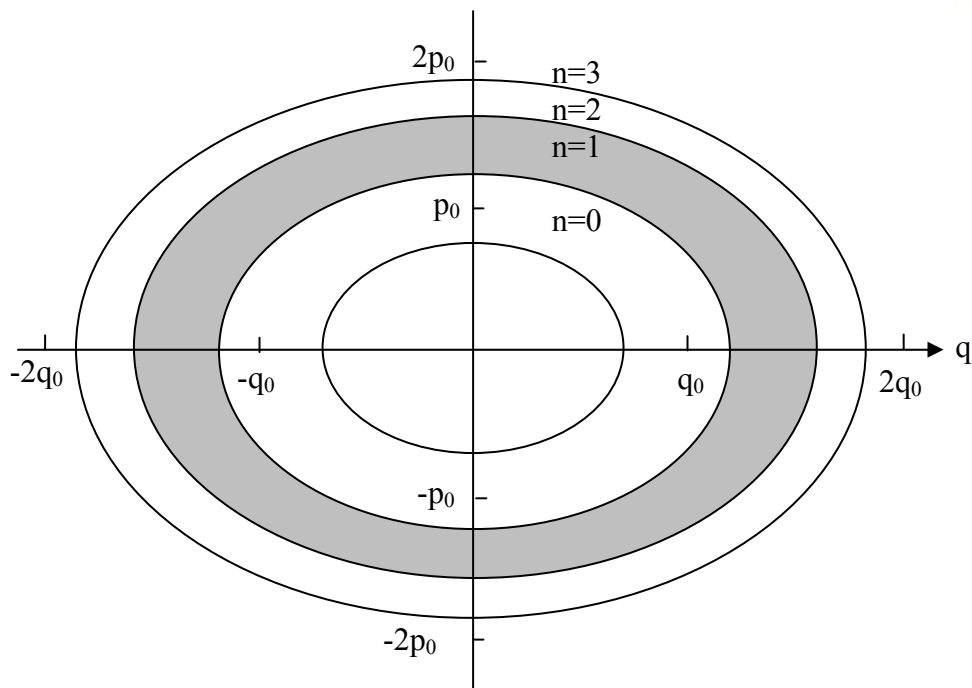
$$a(\epsilon)d\epsilon = \frac{d \sum(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon \approx \frac{2\pi V}{h^r} (2m)^{r/2} \epsilon^{r/2} d\epsilon.$$

مثال بعدی از این بحث نوسانگر هماهنگ است که هامیلتونی آن به صورت زیر بیان می‌شود

$$H(p, q) = \frac{1}{2} k q^2 + \frac{p^2}{2m} \quad (25)$$

با توجه به فرکانس طبیعی این نوسانگر ($\omega^2 = k/m$) و این که تحول سیستم در فضای فاز صورت می‌گیرد که با انرژی خاصی معین می‌گردد از این رو مسیر بسته تحول حالت‌های میکروسکوپی یک بیضی است که توسط رابطه زیر با توجه به رابطه (25) بدست می‌آید

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{2E} = 1. \quad (26)$$



مساحت این بیضی نصف حاصل ضرب قطر بزرگ در قطر کوچک است ضربدر π که برابر با $\frac{2\pi E}{\omega}$ خواهد بود پس تعداد حالت‌های

قابل دسترس با انرژی $E - \frac{1}{2}\Delta$ و $E + \frac{1}{2}\Delta$ از قرار زیر خواهد بود

$$\int dpdq = \frac{2\pi(E + \frac{1}{2}\Delta)}{\omega} - \frac{2\pi(E - \frac{1}{2}\Delta)}{\omega} = \frac{2\pi\Delta}{\omega} \quad (27)$$

با توجه به قوانین کوانتوم مکانیک ترازهای انرژی یک نوسانگر به صورت زیر است

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (28)$$

مسیر تحول حالت‌های میکروسکوپی با مشخص کردن انرژی بدست می‌آید که همان حرکت سیستم بر روی بیضی است.

به طور تقریبی حجم پایه فضای فاز برابر حاصل تقسیم رابطه (27) بر $\frac{\Delta}{\hbar\omega}$ است (این کمیت بیانگر تعداد کوانتوم‌های موجود در

بازه Δ است).

$$\omega = \frac{2\pi \frac{\Delta}{\hbar\omega}}{\frac{\Delta}{\hbar\omega}} = 2\pi\hbar = h.$$

لذا حجم پایه این فضا نیز h گردید. در تمامی محاسبات آینده حجم پایه فضای فاز h است.

ما در این فصل با مفهوم فضای فاز و نظریه آنسامبل آشنا شدیم و با آنسامبل‌های میکروکانونیک و کانونیک آشنایی پیدا کردیم. هم چنین آموختیم که برای ثابت بودن میانگین هر کمیتی باید رابطه (5) و یا به زبانی دیگر رابطه (11) برقرار باشد. ما در این فصل تمرکزمان بر روی آنسامبل میکروکانونیک بود. در فصول آینده با آنسامبل کانونیک و گرندهکانونیک آشنا خواهیم شد.



تمرین ۲: نشان دهید حجم فضای فاز تحت تبدیلات کانونیک ناورداست.

$$d\omega = \prod_{i=1}^{\nu N} dq_i dp_i$$

پاسخ: طبق تعریف تبدیلات کانونیک تبدیلاتی هستند که گروه پواسون کمیت‌ها تحت این تبدیل تغییری نکند. لازمه این ناوردایی آن است که رابطه‌های زیر برقرار باشد.

$$[Q_i, P_j] = \sum_{s=1}^{\nu N} \left(\frac{\partial Q_i}{\partial q_s} \frac{\partial P_j}{\partial P_s} - \frac{\partial Q_i}{\partial P_s} \frac{\partial P_j}{\partial q_s} \right) = \delta_{ij},$$

$$[Q_i, Q_j] = \sum_{s=1}^{\nu N} \left(\frac{\partial Q_i}{\partial q_s} \frac{\partial Q_j}{\partial P_s} - \frac{\partial Q_i}{\partial P_s} \frac{\partial Q_j}{\partial q_s} \right) = 0,$$

$$[P_i, P_j] = \sum_{s=1}^{\nu N} \left(\frac{\partial P_i}{\partial P_s} \frac{\partial P_j}{\partial q_s} - \frac{\partial P_i}{\partial q_s} \frac{\partial P_j}{\partial P_s} \right) = 0,$$

با توجه به این تعریف و این که تحت تبدیلات المان حجم همراه با یک دترمینان ژاکوبی است. می‌توان نشان داد که المان حجم فضای فاز تحت تبدیلات کانونیک ناورداست.

$$\begin{aligned} d'\omega &= \prod_{i=1}^{\nu N} d'q_i d'p_i = \prod_{i,j=1}^{\nu N} (Q_i, P_i, q_j, P_j) dQ_i dP_j \\ &= \prod_{i,j=1}^{\nu N} \begin{vmatrix} \frac{\partial q_i}{\partial Q_j} & \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \\ \frac{\partial P_i}{\partial Q_j} & \frac{\partial P_i}{\partial P_j} \end{vmatrix} dQ_i dP_j = \\ &= \prod_{i,j=1}^{\nu N} \left(\frac{\partial q_i}{\partial Q_j} \frac{\partial P_i}{\partial P_j} - \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \frac{\partial P_i}{\partial Q_j} \right) dQ_i dP_j = \prod_{i,j=1}^{\nu N} \delta_{ij} dQ_i dP_j \\ &= \prod_{i=1}^{\nu N} dQ_i dP_i \end{aligned}$$

تمرین ۳: الف) به طور صریح نشان دهید که المان حجم فضای فاز در مختصات دکارتی با المان حجم فضای فاز در مختصات کروی یکسان است.

سپس نشان دهید که وزن ظاهر شده در المان مکان مختصات کروی این طور قابل بیان است که اگر از تکانه‌های P_ϕ, P_θ انتگرالگیری کنیم وزن مربوط در دترمینان ژاکوبی تبدیل از مختصات دکارتی به کروی بدست می‌آید.

پاسخ: هامیلتونی در دستگاه مختصات دکارتی به صورت زیر است

$$H = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m}$$

در دستگاه مختصات کروی لاگرانژی به صورت زیر بیان می‌شود.



$$L = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$$

از این لاگرانژی می‌توان تکانه‌های همیوگ را به شکل زیر بدست آورد.

$$P_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}$$

$$P_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = mr^2 \dot{\theta}$$

$$P_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}$$

حال با توجه به رابطه فوق می‌توان هامیلتونی را در دستگاه مختصات کروی به شکل زیر بیان نمود

$$H = \sum_i P_i \dot{q}_i - L = \frac{P_r^2}{m} + \frac{P_\theta^2}{mr^2} + \frac{P_\phi^2}{mr^2 \sin^2 \theta} - \frac{P_r^2}{2m} - \frac{P_\theta^2}{2mr^2} - \frac{P_\phi^2}{2mr^2 \sin^2 \theta}$$

$$H = \frac{P_r^2}{2m} + \frac{P_\theta^2}{2mr^2} + \frac{P_\phi^2}{2mr^2 \sin^2 \theta}$$

تبدیل مختصات از دستگاه دکارتی به کروی و یا بالعکس به صورت زیر است

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \\ x &= r \sin \theta \cos \phi, & \theta &= \text{tg}^{-1} \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}, \\ y &= r \sin \theta \sin \phi, & \phi &= \text{tg}^{-1} \frac{y}{x}, \\ z &= r \cos \theta, \end{aligned}$$

با توجه به این تبدیلات و تعریف تکانه دکارتی به صورت زیر

$$P_i = m\dot{q}_i, \quad i = 1, 2, 3$$

می‌توان نشان داد که

$$P_x = m\dot{x} = m\dot{r} \sin \theta \cos \phi + mr \cos \theta \cos \phi \dot{\theta} - mr \sin \theta \sin \phi \dot{\phi},$$

$$P_y = m\dot{y} = m\dot{r} \sin \theta \sin \phi + mr \cos \theta \sin \phi \dot{\theta} + mr \sin \theta \cos \phi \dot{\phi},$$

$$P_z = m\dot{z} = m\dot{r} \cos \theta - mr \sin \theta \dot{\theta}.$$

حال با توجه به تعریف تکانه‌های کروی روابط زیر به سادگی بدست می‌آیند

$$P_x = P_r \sin \theta \cos \phi + \frac{P_\theta}{r} \cos \theta \cos \phi - \frac{P_\phi}{r \sin \theta} \sin \phi,$$

$$P_y = P_r \sin \theta \sin \phi + \frac{P_\theta}{r} \cos \theta \sin \phi - \frac{P_\phi}{r \sin \theta} \cos \phi,$$

$$P_z = P_r \cos \theta - \frac{P_\theta}{r} \sin \theta.$$

لذا تبدیل از تکانه‌های دکارتی به تکانه‌های کروی همراه با یک دترمینان ژاکوبی است که به سادگی قابل محاسبه است