

## فصل سوم

### مکانیک آماری ماکسول و بولتزمن

در فصل های پیشین به توزیع ماکسول-بولتزمن و به نوعی مجموعه آماری اشاره شده است. هرچند به صراحت صحبتی از هنگرد و یا همان مجموعه آماری نکرده ایم، در واقع از آن ها استفاده نمودیم. در این فصل هنگردهای میکروبندادی، بندادی، بندادی بزرگ و تابع پارش های مطابق با این هنگردها را معرفی می کنیم و آنگاه ثابت تعادل واکنش شیمیایی را به دست می آوریم.

#### ۳-۱ هنگرد (آنسامبل)

در اغلب موارد در مطالعه رفتار یک ذره و یا یک دستگاه، نتیجه دقیق مربوط به فقط یک آزمایش کاملاً خاص را نمی توانیم به طور صد در صد و با یقین کامل پیشگویی کنیم. برای آن که پاسخ و یا نتیجه دقیق تری بگیریم، می توانیم به دو طریق متوسط شویم یا نتایج تعداد زیادی که از آزمایش های همسان و مشابه را ثبت کنیم و برآیند یا میانگین آن را به کار ببریم؛ و یا این که یک آزمایش را به تعداد دفعات بسیار زیادی انجام دهیم و آنگاه میانگین نتایج آن را که از دقت و اطمینان بیشتری برخوردار است، اختیار کنیم. نکته ای که در عبارات بالا وجود دارد،

این است که امکان انجام آزمایش‌ها وجود دارد؛ ولی همان طوری که بعدها خواهیم دید، امکان انجام آزمایش برای همهٔ دستگاه‌ها وجود ندارد. به هر حال به عنوان نمونه، پرتاب  $N$  سکه و یا پرتاب  $N$  بار یک سکه به هوا و یا حتی پرتاب همزمان و تحت شرایط یکسان  $N$  سکه به  $N$  بار در هوا را در نظر می‌گیریم. بدیهی است که میانگین نتیجهٔ هر آزمایشی از نتیجهٔ تک تک آزمایش‌ها از دقت بیشتری برخوردار است.

آنچه که در بالا بیان نمودیم، می‌تواند در دنیای ماکروسکوپیکی به کار رود؛ ولیکن وضعیت در دنیای میکروسکوپیکی به این سادگی‌ها نیست و در عوض همان طوری که بعدها بیشتر به جزئیات آن خواهیم پرداخت، در اینجا به نوعی با مسائلی که می‌توانیم آن‌ها را یک سری کپی‌های ذهنی قلمداد کرد، سروکار داریم. بدین صورت که هر بار ذهن یک برداشتی از واقعه‌ای را دریافت می‌کند و پس از چندین بار که چنین عمل‌هایی را انجام داده است، آنگاه از برآیند آن‌ها، نتیجه‌ای استخراج می‌کند که قابل قبول‌تر از تنها یک اندازه‌گیری و یا یک برداشت ذهنی می‌باشد. این امر، حائز اهمیت است؛ چرا که این میانگین‌گیری لزوماً مقدار متوسط نسبت به زمان نیست؛ بلکه تعداد بسیار زیادی کپی‌های ذهنی همزمان از واقعه‌ای است که نتیجه‌ای از احتمالات را به دست می‌دهد. این کپی‌برداری‌های در زمان‌های مختلف از میکروحوالت‌های یک دستگاه را هنگرد (آنسامبل) و یا مجموعه آماری گویند.

در فصل‌های پیش به این نکته اشاره کردیم که کپی‌برداری‌ها در چه فضایی صورت می‌گیرد؛ چرا که این فضا می‌تواند هم یک فضای فاز کلاسیکی و یا یک فضای کوانتومی باشد که هر کدام روابط و قوانین مربوط به خود را می‌طلبند. در سیستم کلاسیکی در فضای فاز  $(p$  و  $q)$  می‌توانیم هر میکروحوالت را با  $3N$  مختصه  $q_i$  و نیز  $N$  مختصه  $p_i$  معین کنیم. بنابراین همان طوری که پیش‌تر اشاره شد به  $6N$  مولفه در فضای فاز یک سیستم کلاسیکی نیاز است تا موقعیت و آیندهٔ حرکت ذره‌ای مشخص شود. چنانچه سیستم به صورت گاز در نظر گرفته شود، آنگاه فضای فاز را  $\Gamma - space$  (فضای  $\Gamma$ ) می‌گوییم که نقطه نمایشی آن با مثلاً  $G - point$  مشخص می‌شود. به هر حال نقطه نمایشی  $G$  با معادلات کانونی حرکت یعنی معادلات زیر مشخص می‌شود،

$$\dot{q} = \frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial p_i} \quad (1-3)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial q_i} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2-3)$$

مشخص شدن نقطه نمایشی  $G$  به منزله دانستن موقعیت مکانی و نیز تغییرات مکانی آن نسبت به زمان است. به عبارت دیگر، معلوم شدن مسیری است که نقطه بر آن در حرکت است. این مسیر در فضای فاز کلاسیکی نمایان می‌گردد، به گونه‌ای است که در آن می‌توان همزمان  $q$  و  $p$  را با دقت بسیار بالا معلوم کرد. در هر صورت مسیر ذره در فضای فاز  $6N$  بعدی حرکت بر یک ابر سطح خواهد بود که انرژی آن مقدار ثابتی است. پس اگر هنگرد سیستمی را در نظر بگیریم، میکروحالت‌های آن عنصر حجمی، اندازه‌ای را دارد که در رابطه (۲-۹۵) آمده است که با این احتساب، مقدار دقیق هر کمیتی با تعیین مقدار میانگین یا انتظاری آن کمیت به دست می‌آید که با تابع چگالی  $\rho(q, p, t)$  بصورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\langle O \rangle = \frac{\int O(p, q) \rho(q, p, t) d^3q d^3p}{\int \rho(q, p, t) d^3q d^3p} \quad (3-3)$$

که تابع چگالی  $\rho(q, p, t)$  تعداد میکروحالت‌ها در واحد حجم را می‌دهد و اصولاً مخرج کسر رابطه (۳-۳) انتگرال‌گیری بر فضای قابل دسترس می‌باشد؛ اما  $O(p, q)$  کمیتی فیزیکی است که می‌خواهیم متوسط هنگردی آن را محاسبه کنیم که ممکن است برای سیستم‌هایی با میکروحالت‌های مختلف، متفاوت باشد. به عبارت دیگر، مخرج کسر رابطه (۳-۳) برابر تعداد کل نقاط هم هست. البته این تعداد می‌تواند دست‌خوش تغییرات شود و یک تعدادی از ذرات با آهنگ  $\frac{\partial}{\partial t} \int \rho d^3q d^3p$  از حجم  $\int \rho d^3q d^3p$  خارج شوند و یا وارد شوند. به یک معنی، می‌توانیم چشمه و چاه یا دیورژانس (واگرایی) چگالی نقاطی را که با سرعت  $V$  کم و زیاد می‌شوند، انتظار داشته باشیم که

$$\int \nabla \cdot (\rho \langle V \rangle) d^3q d^3p = \oint_S (\rho \langle V \rangle) \cdot n da \quad (4-3)$$

که  $\langle V \rangle$  میانگین سرعت نقاط یا ذرات می باشد و واگرایی آن را می توانیم به صورت رابطه زیر بر حسب  $q$  و  $p$  بنویسیم.

$$\nabla \cdot (\rho \langle V \rangle) = \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] \quad (5-3)$$

که  $\dot{q}_i$  و  $\dot{p}_i$  همان مؤلفه های سرعت  $\langle V \rangle$  می باشند. این مقدار با آهنگ زمانی معادل است و در نتیجه معادله پیوستگی زیر را می توانیم از آن استخراج نماییم.  
معادله ی پیوستگی

$$\nabla \cdot (\rho v) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (6-3)$$

خودآزمایی: با استفاده از روابط (۱-۳) و (۲-۳) نشان دهید که

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0 \quad (7-3)$$

اکنون براکت یواسن را به صورت زیر تعریف می کنیم؛

$$[\rho, H] = \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (8-3)$$

آنگاه به رابطه ای مهم زیر که همان رابطه ی لیوویل است می رسیم؛

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] \quad (9-3)$$

این رابطه مهم بیان می دارد که اگر ناظر همراه نقطه با زمان حرکت کند، از نگاه او چگالی نقاط بدون تغییر می ماند. به عبارت دیگر، حرکت نقاط در فضای فاز را بدون هیچ تغییری در چگالی آن مشاهده می کنیم؛ یعنی، تراکم ناپذیر است؛ همچنین مطابق رابطه (۹-۳)،  $\frac{d\rho}{dt}$  با حتی  $\frac{\partial \rho}{\partial t} \neq 0$  می تواند صفر نباشد. بنابراین، چگالی احتمال  $\frac{\rho}{N}$  ثابت خواهد بود و در این حالت،

هر عضو هنگرد می‌تواند هر میکروحالت ممکن باشد و این همان نگاه هنگردهای بندادی است.

### ۲-۳ محتمل‌ترین توزیع ذرات یک دستگاه

همان طوری که قطعاً متوجه شدید، بیشتر تلاشها بر بررسی ویژگی‌های آماری دستگاه ذرات بوده است تا این که بخواهیم به رفتار خود ذرات متمایز بپردازیم. این عمل را می‌توانیم

با یافتن تابع توزیع اشغال شدن جایگاه‌ها پیدا کنیم که هر ذره حجمی به اندازه  $\int d^3q d^3p$

را اشغال می‌کند و دارای انرژی مشترک  $E_i = \frac{p_i^2}{2m}$  است. تعداد ذراتی که عنصر حجم  $i$  ام را

در زمان  $t$  با چگالی  $\rho$  یا عدد اشغال  $n_i$  اشغال می‌کنند باید از شرایط زیر تبعیت کنند؛

$$\sum_i n_i = N \quad (10-3)$$

$$\sum_i n_i E_i = E \quad (11-3)$$

در حالت پیوستگی  $\rho(q, p, t)$  روابط بالا را به صورت روابط زیر بازنویسی می‌کنیم؛

$$\int \rho(q, p, t) d^3q d^3p = N \quad (12-3)$$

$$\int \rho(q, p, t) \frac{p^2}{2m} d^3q d^3p = E = U \quad (13-3)$$

که اگر چگالی یکنواخت باشد آنگاه  $\rho(q, p, t)$  مستقل از مکان  $q$  است و  $\rho(q, p, t)$  را به صورت  $\rho(p, t)$  نشان می‌دهیم و در این حالت داریم:

$$\int \rho(p, t) d^3p = \frac{N}{V} \quad (14-3)$$

$$\int \rho(p, t) \frac{p^2}{2m} d^3p = \frac{E}{V} \quad (15-3)$$

معنی آن این است که تابع توزیع مطابق با معادلات میکروسکوپیکی حرکت، با زمان متحول می شود.

به یاد داریم که در قضیه لیوویل هر نقطه در فضای  $\Gamma$  را می توانستیم با  $N$  نقطه در فضای  $\mu$  دنبال نماییم که مزیت آن، این بود که به جای فضای  $6N$  بعدی  $\Gamma$  با فضای  $6$  بعدی  $\mu$  سر و کار داشتیم که به طبع محاسبات ریاضی را آسان تر می کرد؛ چرا که وقتی وضعیت  $N$  نقطه در فضای  $\mu$  تغییر کند، این تغییر متناظر با تغییر وضعیت یک نقطه در فضای  $\Gamma$  است. به همین شکل، وقتی تعداد میانگین عدد اشغال  $n_i$  تغییر کند، رابطه مربوط به میکرواحالتها مجموعه ای از نقاط در فضای  $\Gamma$  خواهد بود و به صورت  $\Omega\{n_i\}$  نشان می دهیم و می توانیم مقدار انتظاری  $\langle n_i \rangle$  را به صورت رابطه زیر محاسبه نماییم.

$$\langle n_i \rangle = \frac{\sum_{\{n_k\}} n_k \Omega\{n_1, n_2, \dots\}}{\sum_{\{n_k\}} \Omega\{n_1, n_2, \dots\}} \quad (16-3)$$

اما یک مشکل در رابطه (۱۶-۳) هست که مربوط به  $\{n_k\}$  است؛ چرا که تابع توزیع  $\{n_k\}$  را نمی توانیم به راحتی مشخص کنیم. به همین دلیل برای حل این مشکل، محتمل ترین تابع توزیع  $\{n_i\}$  را به عنوان مجموعه ای از اعداد اشغال معرفی می کنیم و با توجه به شرایط (۱۰-۳) و (۱۱-۳) تعداد میکرواحالت های  $\Omega\{n_i\}$  را بیشینه می کنیم.

برای این منظور به سراغ عنصر حجم های در فضای  $\mu$  می رویم. این موضوع را در فصل ۲ تجزیه و تحلیل کردیم و با استفاده از رابطه (۱۱۷-۲) تعداد میکرواحالت های متناظر با این توزیع را می توانیم چنین بنویسیم:

$$\Omega = N! \prod_{i=1}^N \frac{g_i^{n_i}}{(n_i)!}$$

و سپس با استفاده از مضارب لاگرانژ به رابطه مشابه با رابطه (۱۲۳-۲) می رسیم و در نتیجه داریم:

$$n_i = A g_i e^{-\beta E_i} \quad (17-3)$$

وقتی  $N \rightarrow \infty$  می‌رود، برای یک گاز آزادی که تحت تأثیر هیچ پتانسیل خارجی نیست و تابع توزیع مستقل از  $q$  است می‌توانیم به جای عدد اشغال  $n_i$  رابطه زیر را که بر حسب چگالی است، بنویسیم:

$$n_i = \rho(q, p) d^3q d^3p$$

چون تابع توزیع مستقل از  $q$  است داریم:

$$\rho(p) = A g(p) e^{-\beta p^2 / 2m}$$

که اگر احتمال ذاتی یکسان را در نظر بگیریم، آنگاه  $g = 1$  است. از آنجا تابع توزیع عبارت است از:

$$\rho(p) = A e^{-\beta p^2 / 2m} \quad (18-3)$$

خودآزمایی: با استفاده از شرایط در رابطه‌های (۱۴-۳) و (۱۵-۳) ضریب  $A$  در رابطه (۱۸-۳) را بیابید.

تابع توزیع در رابطه (۱۸-۳) را تابع توزیع ماکسول-بولتزمن می‌نامند. با این تابع توزیع می‌توانیم چگالی و انرژی به ازای ذره یک گاز آزاد یکنواخت را در تعادل گرمایی بیابیم.

### ۳-۳ گرمای ویژه یک بلور غیر فلزی با استفاده از تابع توزیع‌ها

تلاش داریم نمونه‌هایی در ارتباط با میکروحوالت‌ها و توابع توزیع حاکم بر دستگاه‌های اشاره‌شده، بیان نماییم تا هدف از مطالعه موارد بالا، روشن‌تر شود. به عنوان یک نمونه، تعداد  $N_V$  نوسانگر از  $N$  نوسانگر هماهنگ ساده مستقل (با برهم کنش ضعیف) را در نظر می‌گیریم که تمیزناپذیرند و همه آن‌ها با بسامد یکسان  $\nu$  ارتعاش می‌کنند. می‌خواهیم آنتروپی این چنین دستگاهی را به دست آوریم.

برای این منظور ابتدا به انرژی نوسانگرهای کوانتومی می‌پردازیم تا با توجه به آن، تعداد میکروحوالت‌ها را به دست آوریم.

از نظریه کوانتومی می‌دانیم که انرژی نوسانگرها برابر است با

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (19-3)$$

فرض می‌کنیم که حالت ماکروسکوپی بلور را بتوانیم با مقادیر مختلفی که به عدد  $n$

نسبت می‌دهیم مشخص کنیم. به عبارت دیگر، ما در اینجا  $N_i$  نوسانگر با انرژی  $E_i = \frac{1}{2} \hbar\omega$

و  $N_1$  نوسانگر با انرژی  $E_1 = \frac{3}{2} \hbar\omega$  و همین طور تا آخر داریم که چون انرژی‌های،

$$E_1 \neq E_2 \neq E_3 \neq \dots \quad (20-3)$$

یکسان نیستند آنگاه با حالت‌های غیر تبهگن انرژی رو به رو خواهیم بود. بدین ترتیب می‌توانیم تعداد میکروحالت‌ها برابر تعداد راه‌هایی که در آن بتوان تعداد  $N_i$  نوسانگر را در انرژی  $E_i$  جای داد (توزیع کرد) بدانیم. این تعداد از  $N_i$  نوسانگر تمییزپذیر را باید طوری توزیع کرد که  $N_i$  تا از آن‌ها در انرژی  $E_i$ ،  $N_1$  تا در انرژی  $E_1$  والی آخر قرار گیرند. بنابراین تعداد میکروحالت‌ها با استفاده از رابطه (۲-۱۱۷) با  $g = 1$  (احتمال ذاتی آن‌ها یکسان فرض می‌شود) به دست می‌آید.

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{i=1}^N n_i!} \quad (21-3)$$

با رابطه (۲۱-۳) می‌توانیم آنتروپی را به دست آوریم که عبارت است از:

$$S = K \ln \Omega = K \ln N! - \ln \prod_{i=1}^N n_i! = K \ln N! - \sum_{i=1}^N \ln n_i!$$

با استفاده از تقریب استرلینگ داریم:

$$\begin{aligned} S &= K \left( N \ln N - N - \sum_{i=1}^N (n_i \ln n_i - n_i) \right) \\ &= KN \ln N - KN - K \sum_{i=1}^N n_i \ln n_i + K \sum_{i=1}^N n_i \end{aligned}$$



و چون  $\sum_{i=1}^N n_i = N$  است آنگاه

$$S = KN \ln N - K \sum_{i=1}^N n_i \ln n_i \quad (۲۲-۳)$$

باید با استفاده از (۲۲-۳) و تحت شرایط در (۱۰-۳) و (۱۱-۳) به عبارت بهتر به روش ضرایب لاگرانژ انرژی را به دست آوریم که طبق معمول داریم:

$$d\Omega + \alpha d \sum_i n_i + b d \sum_i n_i E_i = 0$$

چون مقدار  $N$  (تعداد کل نوسانگرها) ثابت است، آنگاه رابطه بالا را می‌توانیم به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$-d \sum_{i=1}^N n_i \ln n_i + \alpha \sum_{i=1}^N dn_i + b \sum_{i=1}^N E_i dn_i = 0$$

$$\Rightarrow -\sum_{i=1}^N \ln n_i dn_i - \sum_i dn_i + \alpha \sum_i dn_i + b \sum_i E_i dn_i = 0$$

$$\sum_i dn_i \left[ -\ln n_i - 1 + \alpha + bE_i \right] = 0$$

که از آنجا

$$-\ln n_i - 1 + \alpha + bE_i = 0$$

در نتیجه داریم:

$$n_i = e^{\alpha-1+bE_i}$$

که از رابطه‌های (۱۰-۳) و (۱۱-۳) داریم:

$$\sum_{i=1}^N n_i = N \Rightarrow \sum_{i=1}^N e^{\alpha-1+bE_i} = N$$

$$\sum_{i=1}^N n_i E_i = E \Rightarrow \sum_{i=1}^N E_i e^{\alpha-1+bE_i} = E \equiv U$$

بدین ترتیب:

$$e^{\alpha-1} \sum_i e^{bE_i} = N \Rightarrow e^{\alpha-1} = \frac{N}{\sum_i e^{bE_i}}$$

$$e^{\alpha-1} \sum_i E_i e^{bE_i} = U$$

خودآزمایی: از مطالب فصل های پیشین استفاده کنید و نشان دهید که،

$$b = -\beta = -\frac{1}{k_B T}$$

بنابراین

$$e^{\alpha-1} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

و از آنجا

$$n_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

که این نیز تابع توزیع ماکسول-بولتزمن است. منجر کسر همان تابع پارش  $Z$  می باشد.

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (۲۳-۳)$$

از رابطه ی (۱۱-۳) داریم:

$$E = U = \sum_i n_i E_i$$

که  $n_i E_i$  عبارت است از:

$$n_i E_i = \frac{E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{E_i e^{-\beta E_i}}{Z}$$

و پس

$$U = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{\sum_i -\frac{d}{d\beta}(e^{-\beta E_i})}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

و در نتیجه

$$u = \frac{-\frac{d}{d\beta} \sum_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \Rightarrow U = \frac{\frac{dZ}{d\beta}}{Z} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z$$

برای  $N$  نوسانگر و یا در حالت کلی  $N$  ذره ی تمیز ناپذیر داریم:

$$U = -N \frac{d}{d\beta} \ln Z \quad (24-3)$$

خودآزمایی: نشان دهید که با توجه به  $\beta = \frac{1}{K_B T}$  می‌توان رابطه‌ی (۲۴-۳) را به صورت رابطه‌ی زیر بازنویسی کرد:

$$U = NK_B T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right) \quad (25-3)$$

اینک می‌توانیم آنتروپی را بر حسب تابع پارش  $Z$  و انرژی درونی  $U$  بدست آوریم. دیدیم که

$$S = KN \ln N - K \sum_i n_i \ln n_i$$

ابتدا  $\sum_i n_i \ln n_i$  را محاسبه می‌کنیم برای این منظور از رابطه‌ی  $n_i$  شروع می‌کنیم که

$$n_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (26-3)$$

$$\ln n_i = -\beta E_i - \ln Z$$

$$n_i \ln n_i = -\frac{\beta}{Z} E_i e^{-\beta E_i} - e^{-\beta E_i} \frac{\ln Z}{Z}$$

آنگاه

$$S = KN \ln N + \frac{\beta K}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} + K \frac{\ln Z}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i}$$

و با توجه به رابطه‌ی (۲۳-۳) داریم:

$$S = KN \ln N + \frac{\beta}{Z} K \sum_i E_i e^{-\beta E_i} + K \ln Z$$

خودآزمایی: درستی روابط زیر را بررسی کنید؛

$$KN \ln N + \frac{K\beta}{Z} (ZU) + K \ln Z = K\beta U + K \ln Z + KN \ln N$$

خودآزمایی: برای ذرات تمیز ناپذیر ثابت کنید که

$$S = K\beta U + NK \ln Z$$

و یا

$$S = NK \ln Z + \frac{U}{T} \quad (27-3)$$

دوباره به تابع پارش برمی‌گردیم و با استفاده از تصاعد هندسی، رابطه دیگری از تابع پارش را ارائه می‌کنیم.

$$Z = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta E_i}$$

و از رابطه ی (۱۹-۳) داریم:

$$E_i = \left( i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

و از آنجا

$$Z = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_i e^{-i\beta \hbar \omega} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \left[ 1 + e^{-\beta \hbar \omega} + e^{-2\beta \hbar \omega} + \dots \right]$$

ملاحظه می‌کنید که قدر نسبت سری  $e^{-\beta \hbar \omega}$  جمله ی اول آن ۱ می‌باشد و از آنجا مجموع داخل کروشه برابر می‌شود با:

$$1 + e^{-\beta \hbar \omega} + e^{-2\beta \hbar \omega} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

در نتیجه

$$Z = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (28-3)$$

برای بدست آوردن انرژی میانگین هر نوسانگر یعنی؛

$$\langle E \rangle = \frac{U}{N} \quad (29-3)$$

رابطه‌ی (۲۴-۳) را با توجه به رابطه‌ی (۲۹-۳) بازنویسی می‌کنیم که

$$\langle E \rangle = \frac{U}{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

و یا

$$\langle E \rangle = -\frac{\frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z}$$

خودآزمایی: با ادامه‌ی محاسبات نشان دهید که

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (30-3)$$

تا به حال در ترمودینامیک با نظریه‌های مختلفی در بررسی گرمای ویژه برخوردیم که هر کدام از آنها موفقیت‌هایی و ضعف‌هایی داشته‌اند و در اینجا دقت نمودیم که مدهای بهنجار نوسانات شبکه‌ی مستقل از یکدیگر هستند. بنابراین انرژی هر مد شبکه را می‌توانیم با عدد اشغال فونونی  $n$  که با تابع توزیع پلانک در تعادل گرمایی  $T$  معلوم می‌شود مقدار انتظاری عدد اشغال را به دست آوریم؛

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (31-3)$$

خودآزمایی: نشان دهید که رابطه‌ی (۳۱-۳) را می‌توان به صورت رابطه‌ی زیر هم نوشت:

$$\langle n \rangle = - \left[ 1 - \coth \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \right] \quad (32-3)$$

مسئله‌ای که به نادرستی در اینجا در نظر گرفته شده است، این است که فرض شده است که تمام  $3N$  نوسانگر با بسامد یکسان  $\omega$  نوسان می‌کنند؛ در حالی که در واقع چنین نیست؛

یعنی، نوسانگرهای هماهنگ ساده هم‌ارز نیستند. یک راه حل این بود که فرض شود بسامد نوسانگرها می‌تواند در گستره بسامدی  $\omega + d\omega$  و  $\omega$  تغییر کند با این حساب، اینک تعداد  $dN$  نوسانگر را بر حسب چگالی بسامدی (تعداد نوسانگرها در واحد نوار بسامد)  $g(\omega)$  بلور می‌نویسیم،

$$dN = g(\omega) d\omega \quad (33-3)$$

که البته شرط زیر باید برقرار باشد:

$$\int dN = \int g(\omega) d\omega = N \quad (34-3)$$

بنابراین انرژی  $N$  نوسانگر (اتم یا ذره) بلور، عبارت است از:

$$U = \int \langle E \rangle dN \quad (35-3)$$

یعنی مجموع انرژی میانگین هر ذره در تعداد آن‌ها برابر انرژی درونی دستگاه می‌باشد. از طرف دیگر با استفاده از رابطه‌های (30-3) و (34-3) انرژی درونی دستگاه را می‌توانیم به صورت رابطه زیر به دست آوریم:

$$U = \int \left( \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) g(\omega) d\omega \quad (36-3)$$

هرچند انتگرال‌گیری از رابطه (36-3)، کار نسبتاً پیچیده‌ای است، می‌توانیم گرمای ویژه در حجم ثابت  $C_V$  را به صورت رابطه زیر به دست آوریم (چرا؟):

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) V = -\beta^2 \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) V \quad (37-3)$$

که

$$C_V = \int \frac{k_B \beta^2 \hbar^2 \omega^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \quad (38-3)$$

حال اگر بخواهیم نظریه اینشتین (که معتقد به هم‌ارز بودن بسامدهای نوسانگرها بوده است) را در ارتباط با رابطه (38-3) به کار بندیم، با معرفی دمای مشخصه اینشتین به صورت رابطه

$$T_E = \frac{\hbar\omega}{K_B} \quad (39-3)$$

گرمای ویژه را برابر رابطه‌ی زیر بدست می‌آوریم،

$$C_V = \frac{\nu N K_B \beta^{\nu} \hbar^{\nu} \omega^{\nu} e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{\nu}}$$

و با

$$\beta \hbar \omega = \frac{\hbar\omega}{KT} = \frac{T_E}{T}$$

داریم:

$$C_V = \frac{\nu N K_B \left(\frac{T_E}{T}\right)^{\nu} e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^{\nu}} \quad (40-3)$$

چنانچه  $N$  را برابر عدد آوگادرو ( $N_A$ ) فرض کنیم آنگاه با توجه به رابطه‌ی  $R = N_A K_B$  به رابطه‌ی مهم زیر می‌رسیم؛

$$C_V = \nu R \left(\frac{T_E}{T}\right)^{\nu} \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^{\nu}} \quad (41-3)$$

اگر چه نظریه‌ی گرمای ویژه اینشتین، نظریه‌ی جامعی نبود، برای اولین بار بیان داشت که  $C_V \neq \nu R$  است. به عبارت دیگر این نظریه‌ی کوانتومی، پایه‌ای بر نظریات مهم‌تر و کامل‌تر گرمای ویژه جامدات نظیر نظریه‌ی گرمای ویژه دبی شد که در آن توزیع پیوستاری بسامدها در نظر گرفته شد. به یاد داریم که در گرمای ویژه جامدات از نقطه نظر کلاسیکی فرض شده بود که اتم‌ها در دمای بالاتر از دمای صفر مطلق حول محور قائم نوسان می‌کنند و دامنه‌ی نوسانات آن‌ها، کوچک است. به عبارت دیگر، هر اتم سه نوسان‌کننده‌ی هماهنگ‌های خطی دارد؛ چرا که هر اتم در این وضعیت، دارای سه درجه آزادی است. پس برای یک جسم با  $N$  اتم که انرژی هر یک برابر

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (42-3)$$

است مقدار میانگین انرژی آن برابر است با:

$$\frac{\text{انرژی کل}}{\text{کل نوسان کننده های هماهنگ خطی}} = \frac{\int_0^{\infty} E e^{-\beta E} dE}{\int_0^{\infty} e^{-\beta E} dE} \quad (43-3)$$

و از آنجا با توجه به مقدار میانگین انرژی،

$$\langle E \rangle = K_B T = \frac{1}{\beta} \quad (44-3)$$

انرژی کل نوسانگرها برابر است با:

$$E = \nu N \langle E \rangle = \nu N K$$

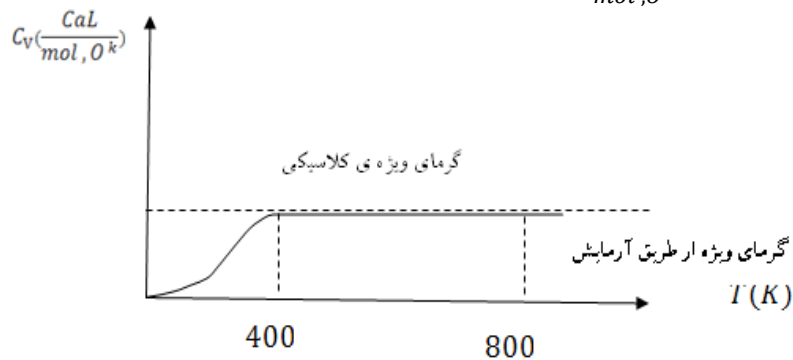
و یا

$$E = \nu RT \quad (45-3)$$

و در نتیجه گرمای ویژه برابر  $\nu R$  می شود چون:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) = \nu R \simeq 6 \frac{\text{Cal}}{\text{mol}, 0^\circ \text{K}} \quad (46-3)$$

بنابراین از نگاه کلاسیکی گرمای ویژه در حجم ثابت جامدات تک اتمی یک مقدار ثابت مستقل از دمای  $6 \frac{\text{Cal}}{\text{mol}, 0^\circ \text{K}}$  است.



شکل (۱-۳) انحراف مقدار گرمای ویژه در دماهای پایین از مقدار کلاسیکی  $\nu R$

دولانگ پتی از طریق آزمایش مقدار گرمای ویژه حدود ۵۸ عنصر را اندازه گرفتند و مشاهده کردند که گرمای ویژه این عناصر در محدوده بین  $6/93 - 5/38$  است که نظریه



کلاسیکی را تا حدود زیادی تأیید می‌کرد؛ ولیکن گرمای ویژه عناصری مثل بریلیوم، بیسموت و کربن که به ترتیب برابر  $۳/۳۴$ ،  $۳/۸۵$  و  $۱/۴۷$  کالری بر مول - درجه کلوین است با نظریه در بالا همخوانی نداشت که این انحراف را به طور طرحواره در نمودار شکل (۳-۱) نشان دادیم. در توجیه این انحراف، اشاره شد که اینشتین فرضیاتی را مطرح کرد و تلاش کرد تا علت این انحراف را بیابد و رابطه‌ای برای گرمای ویژه مطابق رابطه (۳-۴۱) ارائه کرد. در نظریه گرمای ویژه اینشتین:

۱- هر کریستال  $N$  اتمی همانند  $۳N$  نوسانگر هماهنگ خطی فرض می‌شود.

۲- همه اتم‌های درون کریستال با بسامد ثابت  $\omega$  ارتعاش می‌کنند.

۳- اتم‌های مرتعش در درون کریستال مستقل از یکدیگر فرض می‌شوند؛ یعنی، ارتعاش اتمی هیچ تأثیری بر ارتعاش یا نوسان اتم دیگر ندارد.

۴- با استفاده از نظریه پلانک که بیان کرد انرژی هر نوسانگر هماهنگ خطی کوانتیده است که انرژی هر نوسان‌کننده، برابر:

$$E = n\hbar\omega \quad , n = 0, 1, 2, \dots \quad (۳-۴۷)$$

می‌شود که مثلاً در رابطه‌ای (۳-۴۱) آمده بود. در دماهای بالا جایی جایی که  $T \gg T_E$  است می‌توانیم از بسط تابع نمایی استفاده کنیم که

$$e^{T_E/T} = 1 + \frac{T_E}{T} + \dots \simeq 1 + \frac{T_E}{T} \quad (۳-۴۸)$$

خودآزمایی: با استفاده از (۳-۴۸) و  $T \gg T_E$  نشان دهید که در دماهای بالا، گرمای ویژه برابر  $۳R$  است.

در دماهای پایین که  $T \ll T_E$  است می‌توانیم از ۱ در مقابل  $e^{T_E/T}$  صرف نظر کنیم و از آنجا

$$C_V \cong ۳R \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T})^2}$$

که گرمای ویژه در دماهای پایین را به صورت

$$C_V = 3R \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T} \quad (49-3)$$

و یا

$$C_V = A(T) e^{-T_E/T} \quad (50-3)$$

را به ما می‌دهد. چون در دماهای پایین  $T \ll T_E$ ، تابع نمایی خیلی حساس‌تر از  $A(T)$  نسبت به دما می‌باشد. از این رو، وقتی  $T \rightarrow 0$  میل می‌کند  $C_V \rightarrow 0$ . ملاحظه می‌کنیم که این نظریه، شیوه روند کاهشی در دماهای پایین را می‌تواند توجیه کند؛ اما نظریه کاملی نیست؛ چون براساس آنچه که در آزمایش‌ها به دست آمده است، کاهش  $C_V$  با دما بصورت  $T^3$  افت می‌کند که خلاف آنچه که در بالا است، می‌باشد. بنابراین نباید اتم‌ها را نوسانگرهای مستقل از هم با بسامد یکسان در نظر بگیریم؛ چرا که اتم‌ها با یکدیگر اندرکنش دارند و حرکت هر اتمی بر نوسانات اتم‌های دیگر تأثیر می‌گذارد و از این حیث باید مجموعه اتم‌ها را به جای تک اتم در نظر بگیریم و این همان است که دبای اولین بار بیان نمود.

در مدل دبای، هر مد معادل با یک نوسانگر هماهنگ منفرد که میانگین انرژی آن با رابطه (3-3) داده می‌شود، در نظر گرفته شد. نظریه گرمای ویژه دبای را در زیر به طور خلاصه بیان می‌کنیم. دبای

- ۱- همانند نظریات پیشین فرض کرد که  $N$  اتم کریستال همانند  $3N$  نوسان‌کننده هماهنگ خطی عمل می‌کنند.
- ۲- تمام اتم‌های درون کریستال با بسامدی که ثابت نیست؛ بلکه از صفر تا بیشینه‌ای به اندازه  $(\omega_D)$  تغییر بسامد دارند، نوسان می‌کنند.
- ۳- اتم‌ها در کریستال به طور مستقل از هم نوسان نمی‌کنند؛ بلکه همانند امواج کشسان که به وسیله اتم‌ها جا به جا می‌شوند، در محیط خود انتشار می‌یابند.
- ۴- محیط کریستال را نسبت به امواج کشسان فشرده در نظر می‌گیریم و در نتیجه محیط اتم‌ها یک محیط پیوسته خواهد بود که معادله موج را می‌توان در رابطه با آن در نظر گرفت؛ یعنی؛

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (51-3)$$

با توجه به مساله ی (۱-۳) داریم

$$\omega = \frac{nV}{4\pi L} \quad (52-3)$$

که  $L$  و  $V$  به ترتیب طول و سرعت انتشار موج است. سرعت انتشار طولی  $(C_l)$  و عرضی  $(C_t)$  با بسامد نوسانگری که دمای در نظر گرفت به صورت زیر رابطه دارند،

$$v_D^2 = \frac{\omega_D^2}{4\pi^2} = \frac{9N}{4\pi V} \left( \frac{1}{C_l^2} + \frac{2}{C_t^2} \right)^{-1} \quad (53-3)$$

و از آنجا که چگالی برابر با:

$$g(v)dv = \frac{4\pi V}{C^3} v^2 dv$$

داریم:

$$\frac{1}{C_l^2} + \frac{1}{C_t^2} = \frac{1}{C^2} \quad (54-3)$$

خودآزمایی: با استفاده از رابطه‌های

$$\int_0^{v_D} g(v)dv = 4\pi V \left( \frac{1}{C_l^2} + \frac{1}{C_t^2} \right) \left( \frac{1}{3} v_D^3 \right) = 3N$$

رابطه‌ی (۵۴-۳) را بدست آورید.

خودآزمایی: با استفاده از انرژی یک نوسان کننده ثابت کنید که

$$\int_0^{v_D} g(v)\langle E \rangle dv = \frac{9N\hbar^2 v}{4\pi} \int_0^{v_D} \frac{v^2}{e^{h\nu/K_B T} - 1} dv \quad (55-3)$$

و آنگاه با توجه به  $x = \frac{h\nu}{K_B T}$  و قضیه پارسوال

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6} \quad (56-3)$$

ثابت کنید که

$$U \equiv E = \frac{3}{8} \frac{\pi N}{v_D} \left(\frac{KT}{h}\right)^3 KT \quad (57-3)$$

با معرفی دمای دبای به صورت

$$T_D = \frac{hv_D}{K} \quad (58-3)$$

داریم:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \quad (59-3)$$

در نتیجه قانون دبای را در رابطه‌ی (۵۹-۳) بدست آمد.

### ۳-۴ افت و خیزها

در رابطه (۱۱۷-۲) به دست آورده بودیم که میکروحالاتها به صورت رابطه‌ایی که در

زیر می‌آید، تغییر می‌کنند؛

$$\Omega\{n_i\} = N! \prod_k \frac{g_k^{n_k}}{n_k!} \quad (60-3)$$

اکنون با توجه به رابطه بالا، می‌توانیم افت و خیز مربع میانگین را با استفاده از عدد اشغال

$\langle n_i \rangle$  به دست آوریم. ابتدا رابطه (۶۰-۳) را به صورت زیر بازنویسی می‌کنیم:

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_{\{n_i\}} n_k \Omega\{n_i\}}{\sum_{\{n_i\}} \Omega\{n_i\}} = \frac{N! \sum_k n_k \frac{g_k^{n_k}}{n_k!}}{N! \sum_k \frac{g_k^{n_k}}{n_k!}} = \frac{\sum_k n_k \frac{g_k^{n_k}}{n_k!}}{\sum_k \frac{g_k^{n_k}}{n_k!}}$$

و یا

$$\langle n_k \rangle = g_k \frac{\partial}{\partial g_k} \ln \sum_{\{n_i\}} \Omega\{n_i\} = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \gamma_k} \quad (61-3)$$

که

$$\gamma_k = \ln g_k \quad (62-3)$$

و

$$\Gamma = \sum_{\{n_i\}} \Omega\{n_i\} \quad (۶۳-۳)$$

خودآزمایی: نشان دهید که میانگین مجموعه‌ی  $n_k$  برابر است با:

$$\langle n_k \rangle = \frac{\partial}{\partial g_k} \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial g_k} \right) + \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial g_k} \right)^2$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{\partial}{\partial g_k} \langle n_k \rangle + \langle n_k \rangle^2 \quad (۶۴-۳)$$

بنابراین، افت و خیز مربع میانگین  $n_k$  عبارت است از:

$$\langle n_k \rangle^2 - \langle n_k \rangle = \frac{\partial}{\partial g_k} \langle n_k \rangle \quad (۶۵-۳)$$

با استفاده از رابطه‌ی ماکسول-بولتزمن داریم:

$$\langle n_k \rangle \simeq A g_k e^{-\beta E_k} \quad (۶۶-۳)$$

آنگاه

$$g_k \frac{\partial}{\partial g_k} \langle n_k \rangle = A g_k e^{-\beta E_k} = \langle n_k \rangle \quad (۶۷-۳)$$

به رابطه‌ی زیر می‌رسیم،

$$\left[ \langle n_k \rangle^2 - \langle n_k \rangle \right]^{1/2} = \langle n_k \rangle \quad (۶۸-۳)$$

وقتی تعداد میکروحالت‌ها افزایش می‌یابد به دلیل آن که اندازه میکروحالت‌ها ثابت هستند، آنگاه عبارات بالا نتیجه می‌دهند که عدد اشغال یک عنصر حجیم در حالت منفرد، آن قدر که عدد اشغال گروهی از عنصرهای حجم دارند، اهمیّت ندارد. به عبارت دیگر کسر عدد اشغال  $\frac{\sum_i n_i}{N}$  دارای اهمیّت است و با معرفی  $\sigma = \sum_i n_i$  داریم:

$$\langle n_k \rangle = \left\langle \frac{\sigma}{N} \right\rangle^2$$

و در نتیجه

$$\left\langle \frac{\sigma}{N} \right\rangle^4 - \left\langle \frac{\sigma}{N} \right\rangle^2 = \frac{1}{N} \left\langle \frac{\sigma}{N} \right\rangle \quad (۶۹-۳)$$

می بینیم که افت و خیز با  $\frac{1}{N} \left\langle \frac{\sigma}{N} \right\rangle$  متناسب است یعنی یک افت و خیز عادی به صورت  $\frac{1}{N}$  در  $N \rightarrow \infty$  به سمت صفر میل می کند. پس محتمل ترین توزیع تقریباً از قطعیت بیشتری برخوردار است و به همین دلیل، بهترین شرط در توزیع ماکسول - بولتزمن محسوب می شود. منظور از عبارات بالا، این است که اگر یک دستگاه ذرات گازی با حالت هایی که تعداد ذرات و انرژی آن ها معلوم اند، در اختیار باشد، آنگاه هر حالتی که به طور تصادفی از این دستگاه برگزیده شود، به طور یقین حالت برگزیده یک توزیعی به نام توزیع ماکسول - بولتزمن خواهد بود.

**خودآزمایی:** تحقیق کنید که آنتروپی تحت تأثیر افت و خیز تغییر می کند و از آنجا قانون دوم ترمودینامیک تا جایی برقرار خواهد بود که از این افت و خیزها بتوان چشم پوشی نمود.

### ۳-۵ انواع هنگردها

همان طوری که بیان شد پارامترهای مهم فیزیکی و حتی قوانین معتبر ترمودینامیکی نظیر قانون دوم ترمودینامیک، تحت تأثیر افت و خیزها قرار دارند و این اثر باعث می شود که نتیجه اندازه گیری به گونه ای به دست آید که از دقت بسیار بالایی برخوردار نباشد و به همین دلیل در مکانیک آماری، فرضیه ارگودیک مطرح می شود که از آن به نتیجه مهم زیر می رسیم که میانگین زمانی را می توان به وسیله یک میانگین بر روی یک مجموعه از دستگاه های موسوم به مجموعه آماری جایگزین کرد. در واقع این مجموعه شامل تعداد بسیار زیادی از کپی های یکسان دستگاه می باشد که میانگین مجموعه یک کمیت فیزیکی با استفاده از رابطه (۳-۳) به دست می آید. چنین مجموعه ای را «هنگرد آماری» گویند، به طوری که هر ماکرو حالت متناظر با یک هنگرد است و در آن صورت تابع توزیع ماکرو حالتی متناسب با تعداد نسبی دستگاه های هنگرد است که این دومی به دانستن میکرو حالت های مشخص و معین مربوط می شود.

در کل یک مجموعه از دستگاه‌ها را در نظر می‌گیریم. در فصل‌های پیش گفتیم که این دستگاه‌ها از نگاه ماکروسکوپی با تعداد ذرات ذرات ( $N$ )، حجم دستگاه حاوی ذرات ( $V$ ) و انرژی ( $E$ ) مشخص می‌شوند که حجم فضای فاز پیوسته آن از طریق  $\int d^{3N} q d^{3N} p$  به دست می‌آید و آنگاه تعداد میکروحالت‌های این فضای فاز از تقسیم کردن کل حجم قابل دسترس به حجمی که یک میکروحالت اشغال می‌کند، به دست می‌آید.

پس اگر برای دستگاه وضعیتی پیش‌آید که هیچ یک از پارامترهای آن  $E$ ،  $N$  و یا دمای  $T$  آن تغییر نکند، به عبارت دیگر، همه پارامترهای دستگاه ثابت بمانند، به این مجموعه آماری، «هنگرد میکروبندادی» گویند؛ اما چنانچه دستگاه‌ها با منبع گرمایی در تماس باشند و بدون آن که تعداد ذرات و دمای آن‌ها تغییر کند، فقط انرژی آن‌ها تغییر کند، به آن، «هنگرد بندادی» می‌گویند و در جایی که پارامترهای انرژی و تعداد ذرات مجموعه آماری تغییر کنند، این مجموعه آماری را «هنگرد بندادی بزرگ» گویند.

آنتروپی در هنگرد میکروبندادی و بندادی با استفاده از قانون پلانک ( $S = K_B \ln \Omega$ ) به دست می‌آیند.

**خودآزمایی:** چرا با این که یک پارامتر انرژی در هنگرد بندادی بر خلاف هنگرد میکروبندادی ثابت نیست، رابطه آنتروپی هر دو هنگرد یکسان است؟

به جزئیات این هنگردها در جلوتر خواهیم پرداخت؛ ولی جا دارد به مواردی که به عنوان نقایص هنگرد میکروبندادی شناسایی شده‌اند، اشاره کنیم. واقعیت امر، این است که هر چند هنگرد میکروبندادی باعث شد تا اصول بنیادین مکانیک آماری با فرضیه‌هایی در نظریه جنبشی و ترمودینامیک سازگاری یابد، این هنگرد میکروبندادی به تعیین میکروحالت‌هایی با انرژی معین می‌پردازد که محاسبات پیچیده‌ایی را نیاز دارد و همین امر سبب می‌شود تا بیشتر به مقادیر میانگین و توابع توزیع رو بیاوریم. جدای از آن، هنگرد میکروبندادی متناظر با انرژی خاصی است که آن را از بقیه جهان مجزاً می‌کند.

اما در هنگرد بندادی تا حدودی بهتر از هنگرد میکروبندادی می‌توانیم مسائل را تجزیه و تحلیل نماییم و در اینجا ماکروحالت دستگاه با پارامترهای  $N$  و  $V$  و  $T$  (به جای انرژی

$E$  مشخص می‌گردد و انرژی آن در هر لحظه می‌تواند در یکی از ترازهای انرژی  $E_n$  باشد که به طریقی باید به دنبال رابطه‌ی تابع احتمال  $p_n$  و انرژی  $E_n$  رفت؛ مثلاً، استفاده از منبع گرمایی یکی از این طریقی‌ها می‌باشد. پس اگر بتوان هنگردی را به دست آورد که بیشتر دمای آن معلوم شده باشد، آنگاه نیاز نیست تا در محاسبه‌ی انرژی درونی و آنتروپی به صورت توابعی باشیم که با دمای  $T$  تغییر می‌کنند و به طبع نیازی هم نیست تا در آن نیاز نباشد تابع  $U - ST$  را کمینه نماییم؛ چرا که چون قبلاً به دلیل مشخص بودن دما این مشکل خود به خود مرتفع شده است.

از این رو اگر دستگاه‌هایی با تعداد ذرات یکسان که تحت تأثیر نیروهای اعمالی یکسان بر ذرات مفروض باشند و حجم حاوی این ذرات و دمای که دستگاه‌ها در تماس با آن هستند، معین باشند، آنگاه انرژی دقیق دستگاه را نمی‌توانیم با دقت بالایی معین کنیم و برای همین است که در آن از انرژی میانگین استفاده می‌کنیم و در اینجا می‌توانیم تابع توزیع آن را از طریق مضارب لاگرانژ به دست آوریم.

جدای از دو هنگرد بالا، هنگرد بندادی بزرگ هم مطرح است و هنگامی مطرح می‌شود که ذرات مشکلی در ورود و خروج از ظرفشان را نداشته باشند. به عبارت دیگر، وقتی تعداد ذرات بر خلاف دو هنگرد میکروبندادی و بندادی ثابت نباشد، از هنگرد بندادی بزرگ استفاده می‌کنیم.

از نگاه کوانتومی برای تعیین مقدار هر خاصیت ترمودینامیکی - مکانیکی نظیر فشار در مقیاس ماکروسکوپی می‌توانیم با استفاده از یک سری قواعد و قوانین کوانتومی حاکم بر چند پارامتر مورد نیاز دستگاه مقدار خاصیت مکانیکی را مشخص کنیم؛ اما در حوزه میکروسکوپی باید به هر حالت کوانتومی ممکن، وزنی یکسان داد و میانگین کمیت فیزیکی - مکانیکی را به دست آورد.

برای روشن شدن موضوع، یک دستگاه مکانیک کوانتومی را در نظر می‌گیریم که شامل  $N$  ذره (اتم یا مولکول) اندر کنش‌کننده هستند که در ظرفی به حجم  $V$  محبوس هستند و آن گاه تعداد ذرات و حجم و نیز استفاده از قانون نیروی بین ذرات اندر کنش‌کننده می‌توانیم



مقادیر ویژه انرژی مربوط به میکروحالت‌های  $\Omega(E)$  را به دست آوریم. برای این منظور از معادله شرو دینگر استفاده می‌کنیم.

از آنجایی که ممکن است احتمال ذاتی بروز واقعه‌ها یکسان نباشد، پارامتر متناظر با آن را باید لحاظ کنیم. به عبارت دیگر با احتمال‌های ذاتی یکسان دستگاه ذرات که اصل برابری احتمالات معروف است، رو به رو نباشیم؛ یعنی، چنانچه تمام حالت‌های  $\Omega(E)$  با احتمال (احتمالات) یکسان صورت نگیرند، آنگاه تمام حالت‌های کوانتومی  $\Omega(E)$  با مقادیر معلوم  $N$ ،  $V$ ،  $E$  مشخص نمی‌شوند. چون از مکانیک کوانتومی می‌دانیم که یک دستگاه نمی‌تواند دارای یک مقدار کاملاً معین و معلوم انرژی  $E$  بنا به اصل عدم قطعیت هایزنبرگ باشد.

شاید این مقدار عدم قطعیت (انرژی  $\Delta E$ ) برای بسیاری از دستگاه‌های ترمودینامیکی از اهمیت خاصی برخوردار نباشد؛ اما در دنیای میکروسکوپی و کوانتومی در قیاس با دنیای ماکروسکوپی عدم قطعیت بالا از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است.

بنابراین فرض می‌کنیم که حالت خاصی از دستگاه با تعداد میکروحالت‌های  $\Omega(E)$  و مقدار انرژی ویژه  $E$  را می‌توانیم بر حسب یک ترکیب خطی از ویژه توابع آن بنویسیم. حال چنانچه دستگاه مکانیک کوانتومی در یکی از حالت‌های قطعی  $\Omega(E)$  ها نباشد، قطعاً در حالتی از حالت‌های ترکیب خطی ویژه حالت‌ها وجود خواهد داشت. پس هر دستگاه با  $N$ ،  $V$ ،  $E$  معلوم می‌تواند در حالتی که ترکیب خطی از حالت‌های اختیاری قبلی است قرار داشته باشد. این مطلب با توجه به مواردی که اشاره شد، در هنگرد میکروبندادی گنجانده می‌شود که در آن بررسی چنین دستگاه ذرات منزوی با مقدار ثابت انرژی  $E$  پرداخت. از طرف دیگر چون در عمل داشتن چنین دستگاهی دور از انتظار است به سراغ دمای  $T$  می‌رویم که تقریباً پارامتر مورد نیاز در بررسی تمام دستگاه‌های ترمودینامیکی است و لذا جستن دستگاهی با  $N$ ،  $V$  و  $T$  ثابت به طبع سهل‌تر می‌باشد و این هنگرد همان طوری که بیان شد به هنگرد بندادی معروف است.

البته نباید تصور کنیم که می‌توانیم دستگاه منفرد کاملاً منزوی را در اختیار داشته باشیم. چون علی‌رغم ثابت بودن دمای دستگاه، انرژی آن تغییر می‌کند و با توجه به آنچه که از مکانیک کوانتومی می‌دانیم ویژه مقادیر انرژی چنین دستگاه‌های کوانتومی به گونه‌ای است که

رابطه  $E_{n+1} \geq E_n$  برقرار می‌باشد و چون امکان تبهگنی و موارد دیگری مثل بروز مکرر حادثه‌ای در اینجا می‌رود، ما را بر آن داشت که از مقدار انتظاری و به عبارت بهتر مقدار چشم‌داشتی انرژی استفاده کنیم در آن صورت احتمال داشتن دستگاهی با انرژی  $E$  که انرژی آن به دمای دستگاه وابسته است، به درستی به دست خواهد آمد.

با این اوصاف تابع پارش و انرژی درونی دستگاه مجموعه‌ی بندادی با رابطه‌ی (۳-۲۳)، (۳-۲۴) و یا (۳-۲۵) به دست می‌آیند که تابع پارش دستگاه  $Z(N, V, T)$  و انرژی درونی دستگاه  $U$  به ترتیب عبارتند از:

$$Z(N, V, T) = \sum_i e^{-\beta E_i(N, V)} \quad (۳-۷۰)$$

و

$$U = -\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(N, V, T)\right)_{N, V} \quad (۳-۷۱)$$

و یا

$$U = K_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{N, V} \quad (۳-۷۲)$$

بدین ترتیب آنتروپی دستگاه در هنگام بندادی را می‌توانیم به صورت رابطه‌ی زیر بازنویسی کنیم:

$$S = K_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{N, V} + K_B \ln Z \quad (۳-۷۳)$$

در اینجا می‌بینیم که کمیت‌های  $U$  و  $S$  تابعی از تابع پارش  $Z$  هستند و لذا تنها کافی است تابع پارش دستگاهی معلوم باشد تا بتوانیم کلیه‌ی خواص ترمودینامیکی آن را به دست آوریم.

خودآزمایی: با استفاده از رابطه‌ی انرژی آزاد هلمهلتز  $F = U - TS$ ، رابطه‌ی آن را بر حسب تابع پارش  $Z$  به دست آورید.

### ۳ - ۶ ترازهای انرژی و اشغال شدن آن‌ها

در مثال‌ها و مسائل بسیاری بحث ترازهای انرژی و چگونگی اشغال این ترازها مطرح شده‌اند. در حالی که بحث‌ها بیشتر حول و حوش حالت‌ها بوده است. اینک می‌خواهیم بر این

نکته تأکید کنیم که تابع پارش را می‌توانیم بر اساس ترازهای انرژی هم بنویسیم و برای این منظور به تابع توزیع ماکسول - بولتزمن توجه کنید که چگونه تابع پارش آن به طور تابع نمایی با انرژی افت می‌کند. با این حساب اگر بنا باشد که تابع پارش  $Z(N, V, T)$  دستگاهی را مشخص کنیم باید تعداد میکرو حالت‌های  $(E$  و  $V$  و  $N)$  آن را بیابیم که در هر بار به اندازه  $e^{-\beta E_i}$  فرو می‌افتد؛ یعنی؛

$$Z(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-\beta E(N, V)} \quad (74-3)$$

مشاهده می‌شود که بر خلاف پیشین در اینجا جمع به جای آن که بر روی حالت‌های دستگاه بسته شود بر روی ترازهای آن بسته شده است.

**خودآزمایی:** با یک مثال نشان دهید که کم کردن محدودیت‌ها مثل برداشتن دیواره بین دو دستگاه در تماس و یا کاهش سد انرژی در ترکیب دو نوع مولکول گاز باعث افزایش تعداد حالت‌های دسترس‌پذیر می‌شود (چون تعداد حالت‌های کوانتومی افزایش می‌یابد آن را یک کمیّت فزونور می‌گویند).

**مسأله:** نشان دهید که با تغییر جزئی در انرژی‌های دستگاه شامل  $N$  ذره و با حجم  $V$  در هنگرد بندادی علی رغم آن که تجمع حالت‌ها تغییر می‌کند، کار انجام می‌شوند. در حالی که در فرآیند معکوس آن، جذب گرما در عوض کار به وسیله دستگاه ذرات صورت می‌گیرد.

**حل:** در اینجا به هنگرد بندادی اشاره کردیم که در آن دستگاه ذرات می‌تواند در تماس با منبع گرمایی به دمای  $T$  قرار گیرد و پس از رسیدن به دمای منبع از آن جدا گردد. در این تماس دمای مجموعه به اندازه  $dT$  تغییر می‌کند؛ در حالی که با جا به جایی دیواره دستگاه به اندازه  $dV$  با نیروی اعمالی ذرات بر دیواره، کار صورت می‌پذیرد. به عبارت دیگر در این حالت انرژی مجموعه در حالت خاص  $E$  به اندازه  $dE$  از  $E$  تا  $E + dE$  تغییر می‌کند و آنگاه تابع ترمودینامیکی  $\ln Z$  که به صورت  $O(E_i, \beta)$  نشان داده می‌شود می‌تواند با تغییرات در انرژی همراه شود و یک تابع حالتی از دستگاه را به ما بدهد؛ یعنی؛

$$d(O = \beta(E)) = \beta \delta q \quad (۷۵-۳)$$

از آنجایی که  $\beta \delta q$  حالت دستگاه را نشان می دهد . پس باید  $\beta \delta q_{rev}$  (  $rev$  اشاره به برگشت پذیر گرمای میانگین داده شده به دستگاه دارد) یک تابع حالت خواهد بود و با بحث جالبی که به وسیله دونالددا. مک کواری ارائه شده است  $\beta$  یک ضریب انتگرال گیری برای  $\beta \delta q_{rev}$  می باشد که در واقع قانون دوم ترمودینامیک را با عبارتی جدید معرفی می کند و آن، این است که  $\beta$  باید برابر ثابتی بر دمای  $T$  و یا  $\beta = \frac{1}{K_B T}$  معروف باشد. با توجه به توضیحات مک کواری می توانیم آنتروپی را به صورت رابطه زیر بنویسیم،

$$S = \frac{U}{T} + K_B \ln Z + cte \quad (۷۶-۳)$$

$cte$  یانگر ثابت مستقل از دمای  $T$  و  $N$  و  $V$  و هر پارامتر تابعی از انرژی  $E$  می باشد که در تغییرات آنتروپی  $\Delta S$  حذف می شود و بنابراین ارزش زیادی در بحث های ما ندارد. در اینجا چگالی احتمال  $\rho$  مطرح می شود که تغییر انرژی در تابع چگالی، احتمال کار انجام شده به وسیله دستگاه را می دهد، حتی اگر تجمع این حالت ها تغییر نکند. مک کواری کار ترمودینامیکی را این گونه تعریف می کند:

«تفسیر مولکولی کار ترمودینامیکی، عبارت از تغییر در حالت های انرژی مکانیک کوانتومی سیستمی که تجمع بر روی حالت های آن ثابت نگه داشته می شود. تفسیر مولکولی جذب گرما بر عکس این تفسیر است؛ یعنی، دستگاه با جذب گرما از محیط پیرامون، بدون آن که حالت های انرژی سیستم ( $V$  و  $N$  ثابت اند) آن تغییر کند، تجمع حالت های آن تغییر می کند.»

به عنوان نتیجه ای از تحقیقات بالا به دستگاهی که در تماس با یک منبع گرمایی است، برمی گردیم. از آنجایی که دستگاه در تماس با یک منبع گرمایی خارجی است، نمی تواند به صورت یک دستگاه منزوی در نظر گرفته شود. در مسأله بالا هم دیدیم که جذب گرما تجمع حالت ها را تغییر می دهد. بنابراین تعداد میکرو حالت های بعدی  $\Omega'$  نسبت به تعداد میکرو حالت های اولیه  $\Omega$  افزایش می یابد. به عبارت دیگر با توجه به این که تعداد میکرو حالت ها فزونور است، می توانیم رابطه زیر را بنویسیم،

$$\Omega'(N, E, V) \geq \Omega(N, E, V) \quad (۷۷-۳)$$

که با توجه به رابطه تابع پارش (۷۸-۳) و به دلیل مثبت بودن مقدار تابع نمایی داریم:

$$Z' - Z = \sum_E (\Omega' - \Omega) e^{-\beta E} > 0 \quad (۷۸-۳)$$

در یک فرایند هم دمای خود به خودی می‌توانیم نتیجه بگیریم که انرژی آزاد هلمهلتز منفی است که بیانی از قانون دوم ترمودینامیک می‌باشد.

خودآزمایی: نشان دهید که

$$F' - F = -\frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{Z_2}{Z_1} \right) < 0 \quad (۷۹-۳)$$

اینک به سراغ آنتروپی می‌رویم که در رابطه (۷۶-۳) و یا (۲۷-۳) آمده است. با توجه به روابط (۲۳-۳) و (۲۴-۳) داریم:

$$U = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (۸۰-۳)$$

و

$$S = K_B \beta u + K_B \ln Z \quad (۸۱-۳)$$

که

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (۸۲-۳)$$

حال اگر دستگاه  $N$  ذره ای را طوری تقسیم بندی کنیم که هر دسته از  $N$  ذره دستگاه دارای انرژی یکسان باشد، آنگاه می‌توانیم رابطه (۸۱-۳) را بازنویسی کنیم. برای این کار فرض می‌کنیم  $N$  ذره در دو دسته  $n$  حالتی و  $m$  حالتی تقسیم‌بندی شده‌اند. آنگاه در حد

$$T \rightarrow 0 \text{ یا } \beta \rightarrow \infty \quad (۸۳-۳)$$

ملاحظه می کنیم که

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S = K_B L n n \quad (۸۴-۳)$$

خودآزمایی: با توجه به منابع در آخر کتاب رابطه (۸۴-۳) را استخراج کنید.  
رابطه (۸۴-۳) که در دماهای بسیار پایین مطرح شده است، نشان می دهد که آنتروپی با تعداد حالت های پایین ترین تراز انرژی متناسب است.

خودآزمایی: به قانون سوم ترمودینامیک که همان موضوع آنتروپی در دماهای نزدیک به صفر مطلق است در بالا به نوعی اشاره شد. با توجه به مطالب و روابط در بالا، قانون سوم ترمودینامیک را تفسیر کنید.

مسئله: در هنگرد بندادی، تابع توزیع هنگردی که در تماس با منبع گرماست مطرح شده است. با استفاده از مضارب لاگرانژ و قیود حاکم بر آن نشان دهید که آنتروپی عبارت است از:

$$S = -K_B \sum_n P_n \ln P_n \quad (۸۵-۳)$$

و یا

$$S = - \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_n \quad (۸۶-۳)$$

همچنین فشار برابر است با:

$$P = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) + \frac{\partial U}{\partial V} \quad (۸۷-۳)$$

حل: در قبل دیدیم که قیود بر دستگاه عبارتند از:

$$\sum_i n_i = N$$

$$\sum n_i E_i = U$$

که با توجه به چگالی احتمال

$$P_n = \sum_i \frac{n_i}{N} = \frac{1}{N} \sum_i n_i \quad (۸۸-۳)$$

می توان نوشت

$$\sum_n P_n = 1 \quad (۸۹-۳)$$

$$\sum P_n E_n = U \quad (۹۰-۳)$$

بنا به روش مضارب لاگرانژ می توانیم معادله زیر را بیشینه کنیم،

$$S + \alpha \sum_n P_n + b \sum P_n E_n = \text{const.} \quad (۹۱-۳)$$

از تعریف انرژی آزاد هلمهلتز داریم:

$$F = U - TS \Rightarrow S = \frac{U}{T} - \frac{F}{T} \quad (۹۲-۳)$$

چون

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \Rightarrow \ln Z = -\beta \sum_n E_n = -\frac{1}{K_B T} \sum_n E_n$$

$$S = \frac{U}{T} - \frac{F}{T} = \frac{U}{T} + K_B \ln Z$$

و یا

$$K_B \ln Z = -\frac{\sum E_n}{T} \quad (۹۳-۳)$$

از مقایسه ی رابطه های (۹۱-۳)، (۹۲-۳) و (۹۳-۳) در می یابیم که

$$b = -\frac{1}{T} \quad (۹۴-۳)$$

و انرژی آزاد هلمهلتز بر حسب تابع پارش  $Z$  و با توجه به

$$F = \sum_n E_n$$

برابر است با :

$$F = -K_B T \ln Z \quad (۹۵-۳)$$

از رابطه ی (۹۱-۳) داریم:

$$S = -k_B \sum_n P_n E_n - \alpha \sum_n P_n = \frac{1}{T} \sum_n P_n E_n - \alpha \sum_n P_n$$

و با توجه به  $\sum_n P_n E_n = U$  بدست می آوریم:

$$\alpha \sum_n P_n = -k_B \ln Z$$

چون  $\sum_n P_n = 1$  است آنگاه:

$$\alpha = -k_B \ln Z$$

اکنون که ضرایب لاگرانژ بدست آمده اند به رابطه ی (۹۴-۳) بر می گردیم که در آن

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = e^{-\beta F} \quad (۹۶-۳)$$

و چون  $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$  است می توانیم تابع احتمال  $P_n$  را به صورت رابطه ی زیر بنویسیم:

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad (۹۷-۳)$$

خودآزمایی: درستی رابطه ی (۹۷-۳) را بررسی کنید.

از رابطه ها ی (۲۴-۳) و (۹۴-۳) و (۹۵-۳) داریم:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (۹۸-۳)$$

از طرفی با توجه به رابطه ی (۹۷-۳) داریم:

$$\ln P_n = -\beta E_n - \ln Z$$

که از آنجا

$$-K_B P_n \ln P_n = \beta E_n P_n + K_B P_n \ln Z$$

$$-K_B \sum_n P_n \ln P_n = \beta \sum_n P_n E_n + K_B \ln Z \sum_n P_n$$



چون

$$\sum_n P_n E_n = U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$\sum_n P_n = 1$$

است. پس،

$$S = -K_B \sum_n P_n \ln P_n$$

$$F = -K_B T \ln Z$$

از رابطه‌ی (۳-۹۸) معلوم می‌شود که

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_n$$

همان طوری که در فصل ۲ بیان نمودیم فشار را می‌توانیم بر حسب انرژی آزاد هلمهولتز به صورت رابطه‌ی زیر بنویسیم،

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

از

$$F = TS + U$$

داریم:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)$$

که همان رابطه‌ی (۳-۸۷) می‌باشد.

**خودآزمایی:** تحقیق کنید که در هنگرد بندادی بر خلاف هنگرد میکروبندادی مقادیر میانگین هنگردی تابعی از انرژی  $U$  نمی‌باشند.

### ۳-۷ ویژگی‌های عمومی هنگردهای بندادی

با توضیحاتی که داده شد، می‌توانیم در واقع هنگرد بندادی را مجموعه‌ای از هنگردهای میکروبندادی بدانیم که هر میکروحالت یا عضو با انرژی  $E_n$  و با تابع وزنی  $W(E_n)$  در تابع

نمایی  $e^{-\beta E_n}$  متناسب است که در اینجا  $W(E_n)$  تعداد حالت های با انرژی  $E_n$  را می دهد. تابع نمایی نقش عمده اش تنظیم تابع وزنی با دمای  $T$  است و در واقع همین رابطه ی تنظیمی یا توازن بین  $W(E_n)$  و  $e^{-\beta E_n}$  است که تابع احتمال نسبی را می دهد و مشخص می کند که با این احتمال دستگاه در هنگرد بندادی دارای دارای انرژی  $E_n$  است. البته در بالا این را در توازن بین  $U$  و  $-TS$  که انرژی آزاد هلمهلتز را به دست می داد، دیده ایم که به هنگرد میکروبندادی اعمال شده بود. پس بیشینه کردن آنتروپی در اینجا به اصل کمینه کردن انرژی آزاد هلمهلتز جهت حصول تعادل منجر می شود و در اینجا به مقداری از انرژی  $E_n$  در هنگرد کانونی (چون  $F = \sum_n E_n$ ) که بیش ترین سهم را دارد مربوط می شود و با این انرژی  $E_n$  می باید  $W(E_n) e^{-\beta E_n}$  را بیشینه کرد.

**خودآزمایی:** ثابت کنید برای گاز کامل، مقدار انرژی  $E_n$  در عبارت بالا به  $E_n = U = \frac{3}{2} N K_B T$  و انرژی برای یک بلور به مقدار  $3 N K_B T$  منجر می شود. این مقادیر در هر مورد باید برابر مقدار انرژی میانگین موجود در هنگرد باشند.

ویژگی دیگر هنگرد بندادی در این است که می توانیم با استفاده از تابع پارش  $Z$  با رابطه  $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$  بر روی تمام حالت های کوانتومی ممکن دستگاه، روابط ترمودینامیکی را به دست آوریم. البته فرقی که در هنگرد بندادی با تابع پارش قبلی وجود دارد در این است که همه  $W(E_n)$  های موجود در تابع پارش  $Z$  که دارای انرژی یکسان  $E_n$  هستند در یک دسته بندی قرار می گیرند؛ یعنی، با توجه به  $n_1$  و  $n_2$  و  $n_3$  و ... که دارای انرژی های به ترتیب  $E_1$  و  $E_2$  و  $E_3$  و ... هستند می توانیم آن ها را به ترتیب در دسته های ۱ و ۲ و ۳ و ... قرار دهیم و آنگاه تابع پارش آن به صورت رابطه زیر در آوریم،

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_i} e^{-\beta E_{n_1, n_2, \dots, n_i}} = \sum_{E_n} W(E_n) e^{-\beta E_n} \quad (99-3)$$

همانطوری که یانگ بیان کرد در  $\sum_{n_1, n_2, \dots, n_i} e^{-\beta E_{n_1, n_2, \dots, n_i}}$  جمع بر روی تمام اعداد کوانتومی  $n_1$  و  $n_2$  و  $n_3$  و ... بدون توجه به ترتیب این اعداد کوانتومی صورت می گیرد در

حالی که در  $\sum_{E_n} W(E_n) e^{-\beta E_n}$  جملات دارای انرژی  $E_n$  با هم دسته بندی می شدند و لذا جمع روی  $E_n$  صورت می گیرد.

نکته دیگر که در ترتیب جملات مطرح است، این است که  $Z$  را می‌توان به صورت حاصل ضرب  $Z_1$  و  $Z_2$  و... و  $Z_n$  نوشت. چون در تقسیم بندی صورت گرفته در هر دسته، مثل دسته  $i$  تابع پارش  $Z_i$  را داریم که از حاصل ضرب آنها می‌توان تابع پارش کل دستگاه را به دست آورد.

$$Z = \prod_i Z_i \quad (100-3)$$

اینک براحتمی می‌توان تابع انرژی آزاد هلمهلتز را با استفاده از رابطه (۹۴-۳) به دست آورد که

$$F = \sum_n F_n \quad (101-3)$$

و یا

$$F_n = -\frac{1}{\beta} \ln Z_n \quad (102-3)$$

خودآزمایی: دیگر توابع ترمودینامیک را همانند انرژی آزاد هلمهلتز بر اساس  $Z_n$  بیابید.  
خودآزمایی: پتانسیل شیمیایی  $\mu$  را بصورت رابطه‌ی زیر بر حسب تابع پارش  $Z$  بدست آورید.

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial Z}{\partial N}\right)_{V,T} \quad (103-3)$$

مسئله: با استفاده از اصل اول ترمودینامیک، نشان دهید که گرمای ویژه در حجم ثابت را می‌توان بر حسب رابطه‌ی زیر به دست آورد.

$$C_V = K_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z$$

حل: اصل اول ترمودینامیک را بر حسب انرژی آزاد هلمهلتز می‌نویسیم:

$$dQ = dU + PdV - \mu dN$$

و چون

$$F = U - TS$$

با توجه به  $dq = TdS$  داریم:

$$dF = -S dT - PdV + \mu dN \quad (۱۰۴-۳)$$

که از اصل اول ترمودینامیک با انرژی آزاد هلمهولتز است. از رابطه های (۸۶-۳) و (۹۴-۳) انرژی  $U$  را بدست می آوریم،

$$U = -K_B T \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) - K_B T \ln Z = -K_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) \quad (۱۰۵-۳)$$

و از آنجا گرمای ویژه عبارت است از:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left( F - T \frac{\partial F}{\partial T} \right) = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

پس

$$C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (۱۰۶-۳)$$

و یا

$$C_V = K_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \quad (۱۰۷-۳)$$

خودآزمایی: از  $G = F + PV$  و  $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$  نشان دهید که  
(الف)

$$G = -\mu N$$

(ب)

$$P = -\frac{\sum_n \frac{\partial E_n}{\partial V} e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \quad (۱۰۸-۳)$$

(ج) از آنجایی که  $\langle n_i \rangle = -\frac{N e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}$  آنگاه با استفاده از قسمت (ب) نشان دهید

$$PdV = -\frac{1}{N} \sum_i \langle n_i \rangle dE_i \quad (۱۰۹-۳)$$

## ۳-۸ هنگرد بندادی بزرگ

اینک دو دستگاه  $A$  و  $A'$  با تعداد متغیر  $N$  و انرژی  $E$  را که در تماس با منبع گرمایی هستند را در نظر می‌گیریم بطوری که

$$N_i + N'_i = N, \quad (110-3)$$

$$E_j + E'_j = E.$$

مقادیری ثابت هستند که البته  $N_i \ll N$  و  $E_i \ll E$  است.

اکنون احتمال آنکه دستگاه  $A$  در یک حالتی باشد را بدست می‌آوریم. تابع احتمال را با  $P_{ij}$  نشان می‌دهیم و به طبع  $P_{ij}$  متناسب با تعداد میکروحالت‌های قابل دسترس منبع است که برای دستگاه  $A$ ، منبع مورد نظر دستگاه  $A'$  می‌باشد،

$$\Omega' \equiv \Omega'(N, -N_i, E, -E_j) \quad (111-3)$$

از آنجا با بسط لگاریتم داریم:

$$\ln \Omega'(N, -N_i, E, -E_j) \approx$$

$$\ln \Omega'(N, E) + \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} \right)_{N'=N} (-N_i) + \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)_{E'=E} (-E_i) + \dots$$

چون  $N_i \ll N$  و  $E_j \ll E$  و با فرض:

$$\alpha = \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} \right)_{N'=N} \quad (112-3)$$

و

$$\beta = \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)_{E'=E} \quad (113-3)$$

آنگاه

$$\ln \Omega'(N_i, E_j) \approx \ln \Omega'(N_i, E_j) + \alpha N_i + \beta E_j$$

از رابطه‌ی (۱۱۱-۳) داریم:

$$P_{ij} \propto e^{-\alpha N_i - \beta E_j}$$

از (۱۱۴-۳)

$$\sum_{i,j} P_{ij} = 1$$

می‌توانیم تابع توزیع هنگرد بندادی بزرگ را به صورت رابطه‌ی زیر بدست آوریم،

$$P_{i,j} = \frac{e^{-\alpha N_i - \beta E_j}}{\sum_{i,j} e^{-\alpha N_i - \beta E_j}} \quad (115-3)$$

آنگاه مقدار انتظاری  $N$  و  $E$  با استفاده از تابع توزیع احتمال  $P_{ij}$  معلوم می‌گردد.

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{i,j} N_i e^{-\alpha N_i - \beta E_j}}{\sum_{i,j} e^{-\alpha N_i - \beta E_j}} \quad (116-3)$$

و

$$(117-3)$$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{i,j} E_j e^{-\alpha N_i - \beta E_j}}{\sum_{i,j} e^{-\alpha N_i - \beta E_j}}$$

و از آنجا مقدار انتظاری عدد اشغال  $N_{ij}$  برابر است با:

$$N_{i,j} = \frac{e^{-\alpha N_i - \beta E_j}}{\sum_{i,j} e^{-\alpha N_i - \beta E_j}} \quad (118-3)$$

و تابع پارش را به صورت رابطه‌ی زیر تعریف می‌کنیم،

$$Z = \sum_{i,j} e^{-\alpha N_i - \beta E_j} \quad (119-3)$$

خودآزمایی: از تعریف آنتروپی بر حسب  $P_{ij}$  به صورت

$$S = -K_B \sum_{i,j} P_{ij} \ln P_{ij} \quad (۱۲۰-۳)$$

نشان دهید:

(الف)

$$S = -\frac{\mu \langle N \rangle}{T} + \frac{U}{T} + K_B \ln Z \quad (۱۲۱-۳)$$

(ب)

$$S = K_B \left( \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \right)_{\mu, V} \quad (۱۲۲-۳)$$

(ج) فشار

$$P = K_B \left( \frac{\partial}{\partial V} (T \ln Z) \right)_{\mu, T} \quad (۱۲۳-۳)$$

(د)

$$\langle N \rangle = K_B \left( \frac{\partial}{\partial \mu} (T \ln Z) \right)_{V, T} \quad (۱۲۴-۳)$$

یک هنگرد بندادی بزرگ را می‌توانیم یک مجموعه‌ای از هنگردهای بندادی شامل تمام مقادیر ممکن  $N$  که در تعادل گرمایی با یکدیگرند در نظر بگیریم.

خودآزمایی: ثابت کنید که

$$\alpha = -\beta\mu, \quad \beta = \frac{1}{K_B T} \quad (۱۲۵-۳)$$

بنابراین تابع پارش عبارت است از:

$$Z(V, T, \mu) = \sum_{i,j} e^{-\beta(\mu_i N_i - E_i)} \quad (۱۲۶-۳)$$

با کمی عملیات ریاضی و با توجه به تابع گریزندگی  $Z = e^{\beta\mu}$  می‌توانیم احتمال نسبی یافتن دستگاه  $N$  ذره‌ی در دمای  $T$  و در یک حجم  $V$  را بصورت رابطه‌ی زیر بیابیم،

$$P(N, V, T) = Z^n Z_N(V, T) \quad (۱۲۷-۳)$$

که در آن تابع پارش کل دستگاه  $Z_N$  با تابع پارش منفرد  $Z(N, V, T)$  را به صورت رابطه ی زیر می نویسیم،

$$Z(V, T, \mu) = \frac{[Z_1(N, V, T)]^N}{N!} \quad (۱۲۸-۳)$$

در رابطه (۱۲۸-۳) فرض شده است که حالت های انرژی برای تمام ذرات یکسان است و در دستگاهی با  $N$  ذره اولیه  $Z_N$  می توانیم به تابع پارش تک ذره ای با  $Z_1$  بیندیشیم و این البته به این دلیل است که ذرات آن علاوه بر تمیزپذیری، مستقل از یکدیگرند. مثال جالب آن را می توان در کتاب های حالت جامد پیدا کرد که بلوری که در آن نقایص، جای خالی، نقص فرانکل و نظیر آن نیست هر ذره در نقطه ای از شبکه قرار می گیرد؛ چرا که نقاط شبکه بلور کامل از یکدیگر متمایز هستند؛ اما این ذرات با وجود نقایص نمی توانند با احتمال یکسان هر نقطه ایی از شبکه را اشغال کنند. به عبارت دیگر نمی توانیم به یک شبکه کاملاً بدون نقص در واقع عمل باور داشته باشیم؛ یعنی، نمی توانیم در این حالت رابطه (۱۲۸-۳) را به کار ببریم. عوض با توجه به درجات آزادی بیشتر اعم از انتقالی، چرخشی، ارتعاشی و الکترونی (و هسته ای) می توانیم انرژی را مجموعی از تمام این انرژی در نظر بگیریم و تابع پارش را به صورت رابطه زیر معرفی کنیم؛

$$Z(N, V, T) = \sum_{i,j,k} e^{-\beta(E_i + E_j + E_k + \dots)} \quad (۱۲۹-۳)$$

و با یک تقریبی تابع پارش را به صورت رابطه (۱۳۰-۳) بنویسیم،

$$Z = Z_t Z_r Z_v Z_e \quad (۱۳۰-۳)$$

هرچند به کارگیری مجموع انرژی ها در رابطه (۱۲۹-۳) به دلیل آنکه همواره با اندرکنشی ها، دارای اشکال است، با استفاده از روش میان گیری می توانیم مشکل را بر طرف کنیم.



اشارهٔ سریعی به تابع پارش هسته‌ای در کنار دیگر پارش‌ها نمودیم؛ ولی تابع پارش هسته‌ای ( $Z_I$ ) گازهای کامل تک اتمی، هرچند واحد نیست، تنها در حد یک ثابت ضربی نه چندان بزرگ در تابع پارش کل عمل می‌کند که اهمیت چندانی ندارند و می‌دانیم که حالت‌های هسته‌ای در فرایندهای شیمیایی تأثیر ناچیزی دارند و لذا می‌توانیم از تابع پارش هسته‌ای چشم‌پوشی کنیم؛ اما تابع پارش الکترونی را با توجه به رابطه (۳-۹۹) و با در نظر گرفتن  $E_n$  به عنوان اختلاف انرژی تراز بالای  $j$  نسبت به انرژی پایین‌تر یا حالت پایه که در آن  $E_{\text{پایه}} = 0$  است، به صورت بسط دو جمله بزرگ در یک تابع نمایی بگنجانیم که در آن صورت داریم:

(۳-۱۳۱)

$$Z = \sum_{n=1}^N w(E_n) e^{-\beta E_n} = w(E_1) + w(E_2) e^{-\beta(E_2-E_1)} + \dots$$

که  $E_1$  و  $E_2$  اختلاف انرژی از تراز پایین ترشان هستند و در نتیجه

$$Z \approx w(E_1) + w(E_2) e^{-\beta(E_2-E_1)} \quad (۳-۱۳۲)$$

این رابطه، سهم تابع پارش الکترونی را در تابع پارش کلی می‌دهد و این تابع پارش به همراه تابع پارش گاز کامل تک اتمی که در قبل به دست آمده است، معادل است با:

$$Z_t = V \left( \frac{\sqrt{m\pi} K_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (۳-۱۳۳)$$

برای به دست آوردن تابع پارش کلی تر  $Z$ ، دیگر تابع پارش‌ها را در نظر می‌گیریم که از آنجا

(۳-۱۳۴)

$$Z_1 = Z_t Z_e Z_I \approx C_1 V \left( \frac{\sqrt{m\pi}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[ w(E_1) + w(E_2) e^{-\beta(E_2-E_1)} \right]$$

که  $E' = E_2 - E_1$  بوده و  $Z_I = C_1$  که مقدار کوچکی است و تقریباً آن را یک می‌گیریم.

از رابطه ی (۳-۱۲۸) داریم:

$$Z = \frac{(Z_1)^N}{N!} \quad (۳-۱۳۵)$$

خودآزمایی: با استفاده از رابطه‌های (۳-۲۳) و (۳-۱۰۲)، انرژی درونی و انرژی آزاد هلمهلتز را به دست آورید و نشان دهید که در دماهای پایین می‌توان از  $Z_I$  در قبال  $Z$  چشم‌پوشی کرد.

مثال: در هنگرد بندادی بزرگ، تعداد ذرات  $N$  ثابت نیست. حال فرض کنید این ذرات از یک نوع نمی‌باشند. نشان دهید که می‌توان اصل اول ترمودینامیک را به صورت رابطه زیر نوشت:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (۳-۱۳۶)$$

حل: در اینجا انرژی درونی تابعی از سه متغیر آنتروپی، حجم و تعداد ذرات است که البته به دلیل متنوع بودن تعداد ذرات آن را با  $N_i$  نشان می‌دهیم. چون انرژی درونی تابعی از آنتروپی، حجم و تعداد ذرات  $N_i$  است آنگاه:

$$(۳-۱۳۷)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{S, N_i} dV + \sum_{i \neq j} \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_j} dN_i$$

در مقایسه با روابط (۳-۱۰۴) و (۳-۱۰۵) می‌توانیم نتیجه بگیریم که

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_j} \quad (۳-۱۳۸)$$

که  $\mu$  پتانسیل شیمیایی مؤلفه  $i$  این دستگاه ذرات است و به تعداد ذره بستگی دارد.

خودآزمایی: نشان دهید که انرژی آزاد هلمهلتز و پتانسیل شیمیایی رابطه‌ای به صورت زیر با یکدیگر دارند.

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V, T} = -\frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{Z}{N}\right) \quad (۳-۱۳۹)$$

با این احتساب می‌توانیم بنویسیم

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} \quad (۱۴۰-۳)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} \quad (۱۴۱-۳)$$

از طرف دیگر می‌توانیم پتانسیل شیمیایی را بر حسب انرژی آزاد گیبس بدست آوریم که

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (۱۴۲-۳)$$

و از آنجا

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_j} \quad (۱۴۳-۳)$$

خودآزمایی: درستی روابط (۱۴۲-۳) و (۱۴۳-۳) را تحقیق کنید.

با این توضیحات، می‌توانیم شرایط تعادل دستگاه را که شامل چند نوع ذره است، به

صورت سه رابطه زیر بنویسیم،

$$d \sum_i \mu_i = 0 \quad (۱۴۴-۳)$$

$$d \sum_i V_i = 0 \quad (۱۴۵-۳)$$

$$d \sum_i N_i = 0 \quad (۱۴۶-۳)$$

که بیانگر شرط تعادل ترمودینامیکی همانند آنچه در فصل دوم مطرح شده است، می‌باشد که

در آن دما، فشار و پتانسیل شیمیایی دستگاه‌های در تماس جهت حصول تعادل برابر بودند.

اینک به موضوع دیگری که مربوط به مخلوط چند گاز است، می‌پردازیم. از قانون دالتون

می‌دانیم که وقتی مخلوط همگنی از چند گاز کامل بی‌اثر را در دمای  $T$ ، فشار  $P$  و حجم  $V$

داشته باشیم بطوری که  $n_1$  مول از گاز نوع I با  $n_2$  مول از گاز II و الی آخر مخلوط شده باشند

، آنگاه به دلیل آن که هیچ واکنش شیمیایی بین گازهای در مخلوط صورت نمی‌گیرد، مخلوط

در تعادل شیمیایی خواهد بود که فشار جزئی گاز  $i$  ام را می‌توانیم به صورت رابطه زیر بنویسیم،

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT \quad (۱۴۷-۳)$$

و چون رابطه ی عمومی زیر برقرار است؛

$$PV = \sum_i n_i RT \quad (۱۴۸-۳)$$

آنگاه بنا به قانون دالتون، فشار کل این مخلوط، مجموع فشار جزء هر نوع گاز است؛ یعنی؛ قانون دالتون را می‌توانیم به صورت رابطه زیر در نظر بگیریم،

$$\sum_i P_i = P \quad (۱۴۹-۳)$$

با معرفی کسر مولی به صورت  $y = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$  می‌توانیم پتانسیل شیمیایی را به مانند رابطه ی (۱۴۳-۳) که یک کمیت فزونور است بدست آوریم. حال اگر فاز دستگاه از یک جزء تشکیل شده باشد آنگاه از انرژی گیبس داریم:

$$G = \sum_i \mu_i n_i = \mu N \quad (۱۵۰-۳)$$

از آنجا

$$\mu = \frac{G}{n} = g \quad (۱۵۱-۳)$$

خودآزمایی: برای دستگاه شامل مخلوطی از چند گاز کامل نشان دهید که

$$G = RT \sum_i n_i (x_i + Lnp + Lny_i) \quad (۱۵۲-۳)$$

$$x = \frac{h}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{c_p dT}{T^2} - \frac{S}{R} \quad (۱۵۳-۳)$$

که  $S$  آنتالپی مولی در دمای صفر است.

قبل از اتمام این قسمت، بهتر است به یکی از مواردی که به آن اشاره شده است، پردازیم که همان موضوع فاز می‌باشد. فاز را می‌توانیم قسمتی از یک دستگاه و یا خود دستگاهی که شامل چندین جزء شیمیایی با وجود شرایط زیر است، در نظر بگیریم،

۱- در دستگاه قسمتی بر قسمت دیگر ارجحیتی نداشته باشد و همگنی برقرار باشد.

۲- به هر حال مرزی مشخص دستگاه ذرات را حصار کرده باشد.

به عنوان یک نمونه، محلول نمک را در نظر بگیرید که در فاز مایع است و شامل دو جزء شیمیایی می‌باشد. وقتی این‌ها با فاز جامد نمک در تماس قرار می‌گیرند، جرم آن‌ها تغییر می‌کند. آن چیزی که باید مد نظر قرار دهیم، این است که با وجود حالت‌های غیر تعادلی اولیه در دستگاه، باز هم می‌توانیم دستگاه را بر حسب مختصات ترمودینامیکی توصیف کنیم. دلیل آن را می‌توانیم برقراری تعادل گرمایی و مکانیکی هریک از فازها بدانیم و در نتیجه می‌توانیم به هر حالت فاز یک فشار و دمای معینی نسبت دهیم. مرز مشخص در شرط ۲ بالا هم نتیجه می‌دهد که حجم هر فاز نیز معلوم است. از طرف دیگر هر یک از فازها بنا به شرط ۱ همگن است و لذا ترکیب هر فاز را می‌توانیم با مشخص کردن تعداد مول‌های آن فاز و یا به عبارت کلی‌تر، اجزای تشکیل‌دهنده آن توصیف کنیم.

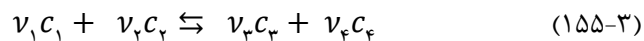
از طرف دیگر، چنانچه دستگاهی در همگنی به سر نبرد که عموماً برای دستگاهی شامل دو یا تعداد بیشتر فاز، شاهد ناهمگنی دستگاه هستیم، این همگنی و یا ناهمگنی به عواملی برمی‌گردد که در آن دو دستگاه در تعادل و یا غیر تعادل ترمودینامیکی است؛ یعنی، ممکن است که اجزاء یک دستگاه هیدرواستاتیکی که جرم ثابتی دارد در تعادل مکانیکی و گرمایی باشد؛ اما در تعادل شیمیایی برای یک دستگاه با اجزای فازهای بی‌اثر، می‌توانیم پتانسیل شیمیایی اجزا را به صورت  $\frac{\partial G}{\partial n_x} = \mu_x$  بنویسیم (پتانسیل شیمیایی را با ضریب ژول - کلون اشتباه نگیرید). ضریب ژول - کلون مقدار عددی شیب یک منحنی هم - آنتالپی است که در چارچوب فشار، دما رسم شده است و این نقطه که شیب نمودار ترسیم می‌شود، در هر نقطه  $\mu$  متفاوتی را می‌دهد.

### ۳-۹ درجه واکنش شیمیایی

در حالت کلی، دستگاهی از مخلوط چندین گاز را در نظر می‌گیریم که قادرند با یکدیگر واکنش‌های شیمیایی داشته باشند. برای مطالعه این واکنش‌های شیمیایی، نماد شیمیایی یا گونه‌های مولکولی  $C_i$  و ضریب ثابت استوکیومتری (عنصر سنجی)  $\nu_i$  واکنش شیمیایی را معرفی می‌کنیم و یک رابطه کلی واکنش شیمیایی را همانند زیر در نظر می‌گیریم،

$$\sum_i \nu_i C_i \rightleftharpoons \sum_j \nu_j C_j \quad (۱۵۴-۳)$$

مثلاً واکنش شیمیایی برای دو نوع جسم رابطه‌ای به صورت زیر را دارند.



تبادل بین واکنش با فرض آن که فاز در دما و فشار یکنواخت  $T$  و  $P$  قرار دارد برقرار است. اگر  $n_m$  تعداد مول‌های موجود در هر جزء و  $\mu_m$  پتانسیل شیمیایی آن‌ها فرض کنیم آنگاه تابع گیبس مخلوط چهار جسمی در رابطه‌ی واکنش بالا را می‌توانیم به صورت زیر بنویسیم،

$$G = \sum_m \mu_m n_m$$

حال اگر یک تغییر جزئی مطابق با آنچه زیمانسکی بیان کرد در واکنش به وجود آید درجه‌ی واکنش را می‌توانیم به صورت  $\epsilon$  رابطه‌ی زیر معرفی کنیم،

$$\epsilon = \frac{n_m(\text{بیشینه}) - n_m}{n_m(\text{بیشینه}) - n_m(\text{کمینه})} \quad (۱۵۶-۳)$$

آنگاه تغییر در تعداد مول‌های چهار جسم عبارت خواهد بود با:

$$n_1 = (n_1 + n'_1) \nu_1 (1 - \epsilon) \quad (۱۵۷-۳)$$

$$n_2 = (n_2 + n'_2) \nu_2 (1 - \epsilon) + N_2$$

$$n_r = (n_i + n'_i) \nu_r \epsilon$$

$$n_r = (n_i + n'_i) \nu_r \epsilon + N_r$$

که  $n'_i$  تغییر یافته ی  $n_i$  است که  $n_i$  یک عددی مثبت می باشد. حال اگر انواع ذرات در این دستگاه تمیز پذیر باشند آنگاه تابع پارش عبارت از:

$$Z = \prod_i Z(i) \quad (158-3)$$

$$Z = \prod_i \frac{(Z(i))^{N_i}}{N_i!} \quad (159-3)$$

با داشتن تابع پارش می توانیم انرژی آزاد هلمهلتز را بصورت رابطه ی زیر بدست آوریم،

$$F = -K_B T \ln Z$$

که

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \quad (160-3)$$

مثال: دو گاز همگن  $i = 1, 2$  در تعادل شیمیایی به دو گاز همگن دیگر  $j = 3, 4$  مطابق (۱۵۴-۳) واکنش نشان می دهند. نشان دهید که ثابت تعادل در دمای  $T$  از رابطه ی زیر بدست می آید،

$$K(T) = \frac{(f_r(T)V)^{\nu_r} (f_f(T)V)^{\nu_f}}{(f_q(T)V)^{\nu_q} (f_p(T)V)^{\nu_p}}$$

که در آن تابع پارش هر گاز با حجم متناسب است.

حل: با استفاده از رابطه ی (۱۵۴-۳) داریم:

$$\sum_i \nu_i c_i \rightleftharpoons \sum_j \nu_j c_j$$

آنگاه

$$-\sum_i \nu_i c_i + \sum_j \nu_j c_j = 0 \quad (161-3)$$

یک معادله همگن را به ما می‌دهد. اینک شرایطی را که با آن، تعادل برقرار می‌شود، بیان می‌کنیم. در واقع شرط تعادل با بیشینه بودن آنترپی و یا کمینه شدن انرژی آزاد هلمهلتز برقرار می‌شود. برای این منظور از رابطه‌های (3-102) و (3-139) با توجه به ثابت بودن دما و حجم ظرفی که در آن واکنش صورت می‌گیرد، شروع می‌کنیم و انرژی آزاد هلمهلتز را به صورت رابطه زیر می‌نویسیم،

$$dF = \sum_m \mu_m dN_m \quad (162-3)$$

و با معرفی یک تناسبی مثل  $\alpha$  بین ضریب عنصر سنجی و تحول هر تعداد نوع ذرات داریم:

$$dN_m = \nu_m d\alpha \quad (163-3)$$

رابطه ی (3-162) را با استفاده از رابطه ی (3-163) چنین می‌نویسیم،

$$dF = d\alpha \sum_m \mu_m dN_m$$

از شرط تعادل یعنی  $\frac{dF}{d\alpha} = 0$  به رابطه ی زیر می‌رسیم:

$$\sum_m \nu_m \mu_m = 0 \quad (164-3)$$

رابطه ی (3-164) شرط تعادل واکنش های شیمیایی را بر حسب پارامترهای مولکولی می‌دهد که از آن به رابطه ی زیر می‌رسیم،

$$-\nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 + \nu_3 \mu_3 - \nu_4 \mu_4 = 0 \quad (165-3)$$

و با توجه به رابطه ی (3-158) داریم:

$$Z = \prod_{i=1}^u \frac{(Z(i))^{N_i}}{N_i!} = \frac{(Z(1))^{N_1}}{N_1!} \frac{(Z(2))^{N_2}}{N_2!} \frac{(Z(3))^{N_3}}{N_3!} \frac{(Z(4))^{N_4}}{N_4!} \quad (166-3)$$



و از رابطه ی (۳-۱۶۰) می توانیم ابتدا انرژی آزاد هلمهلتز و سپس با استفاده از آن پتانسیل شیمیایی را بدست آوریم،

$$F = -K_B T \ln Z = -K_B T \sum_i [N_i \ln(Z(i)) - \ln N_i!]$$

از تقریب استرلینک داریم :

$$F = -K_B T \sum_i [N_i \ln(Z(i)) - N_i \ln N_i + N_i] \quad (۳-۱۶۷)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = -K_B T \ln \frac{Z(i)}{N_i} \quad (۳-۱۶۸)$$

رابطه ی (۳-۱۶۸) را در رابطه ی (۳-۱۶۵) جایگزین می کنیم،

$$K_B T \left[ \nu_1 \ln \frac{Z(1)}{N_1} + \nu_2 \ln \frac{Z(2)}{N_2} - \nu_3 \ln \frac{Z(3)}{N_3} - \nu_4 \ln \frac{Z(4)}{N_4} \right]$$

و یا

$$\ln \left[ \frac{\left( \frac{Z(1)}{N_1} \right)^{\nu_1} \left( \frac{Z(2)}{N_2} \right)^{\nu_2}}{\left( \frac{Z(3)}{N_3} \right)^{\nu_3} \left( \frac{Z(4)}{N_4} \right)^{\nu_4}} \right] = 0$$

چون  $\ln 1 = 0$  است پس

$$(۳-۱۶۹)$$

$$\frac{N_3^{\nu_3} N_4^{\nu_4}}{N_1^{\nu_1} N_2^{\nu_2}} = \frac{(Z(3))^{\nu_3} (Z(4))^{\nu_4}}{(Z(1))^{\nu_1} (Z(2))^{\nu_2}}$$

قبلاً دیدیم که تابع پارش گازها با حجم ظرف گاز متناسب است که با توجه به رابطه

$$\rho = \frac{N}{V} \text{ چگالی } \rho \text{ می توانیم رابطه ی زیر را برای تابع پارش مفروض بدانیم.}$$

و

$$Z = f(T)V \quad (۳-۱۷۰)$$

می توانیم ثابت تعادل در دمای  $T$  را بدست آوریم که

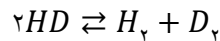
$$\frac{\rho_{\text{r}}^{\nu_{\text{r}}} \rho_{\text{f}}^{\nu_{\text{f}}}}{\rho_{\text{g}}^{\nu_{\text{g}}}} = K(T) \quad (171-3)$$

و یا با توجه به رابطه ی (۱۷۰-۳) می توانیم ثابت تعادل  $K(T)$  را بصورت رابطه ی زیر بنویسیم.

$$\frac{(f_{\text{r}}(T)V)^{\nu_{\text{r}}} (f_{\text{f}}(T)V)^{\nu_{\text{f}}}}{(f_{\text{g}}(T)V)^{\nu_{\text{g}}}} \quad (172-3)$$

تفاوت در متقارن و نامتقارن بودن واکنش ها را با مثالی که محسنی بیان داشته است مشخص می کنیم.

**مثال:** با توجه به رابطه (۱۷۰-۲) تابع پارش گاز کامل دو اتمی معلوم است. حال در دمای  $K$  ۲۷۳ رابطه واکنش زیر را در نظر بگیرید:



و ثابت تعادل این واکنش را به دست آورید.

**حل:** با توجه به رابطه (۱۷۰-۲) برای گاز  $HD$  داریم.

$$Z = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2} V \left(\frac{2I}{\beta\hbar^2}\right) \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (173-3)$$

از (۱۷۰-۳) داریم:

$$f(T) = \frac{Z}{V} = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\frac{2I}{\beta\hbar^2}\right) \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (174-3)$$

و تابع پارش برای مولکول های متقارن  $D_2$  و  $H_2$  تابع پارش داده شده در رابطه ی (۱۷۳-۳) است چرا که  $f(T)$  نیز نصف مقدار داده شده در رابطه ی (۱۷۴-۳) خواهد بود.

برای  $H_\nu$ ،  $D_\nu$  و  $HD$  داریم:

$$H_\nu: M = 2m, \frac{\hbar\omega}{K_B} = 6215 K, \frac{\nu K_B}{\hbar^2} = \frac{1}{85.3} K^{-1}$$

که با

$$C = \left( \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} T$$

داریم:

$$f(H_\nu) = 1.09 \times 10^{-7} C$$

$$D_\nu: \mu = 4m, \frac{\hbar\omega}{K_B} = 4394 K, \frac{\nu K_B}{\hbar^2} = \frac{1}{42.7} K^{-1}$$

$$f(D_\nu) = 299/6 \times 10^{-7} C$$

و

$$HD: M = 3m, \frac{\hbar\omega}{K_B} = 5382 K, \frac{\nu K_B}{\hbar^2} = \frac{1}{64} K^{-1}$$

$$f(HD) = 0.43 \times 10^{-7} C$$

از واکنش می‌توانیم ضرایب عنصر سنجی را بدست آوریم،

$$\nu_1 = 2, \nu_2 = 0, \nu_3 = 1, \nu_4 = 1$$

آنگاه ثابت تعادل شیمیایی در  $T = 273 K$  مطابق رابطه ی (۳-۱۵۷) بدست می‌آید:

$$K(273) = \frac{(f(HD))^2}{f(H_\nu)f(D_\nu)} = 3/20$$

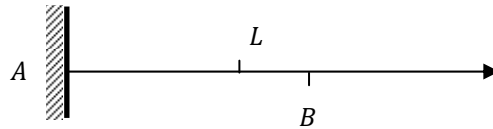
این مقدار به مقدار تجربی که برابر  $24/3$  است بسیار نزدیک می‌باشد. در اینجا سهم الکترونی و هسته‌ای در تابع پارش هر سه ماده را برابر در نظر گرفتیم.

## مسائل فصل سوم

۳-۱) قضیه پارسوال را ثابت کنید؛ یعنی، نشان دهید که

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

۳-۲) در شکل زیر، معادله موج  $u(x, t)$  را با توجه به رابطه (۳-۵۲) در نظر بگیرید،



الف) ثابت کنید که بسامد ارتعاشی آن برابر است با:

$$v = \frac{nc}{2L}$$

$c$  همان نقش سرعت  $v$  در رابطه (۳-۵۲) را دارد.

ب) با توجه به رابطه کوانتومی ذره در جای کوانتومی سه بعدی نشان دهید که

$$K^2 = \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = R^2 \quad \text{که با}$$

$$\frac{\pi^2 R^2}{L^2} = \frac{4\pi^2}{c^2} v^2 \quad \text{برابر است با}$$

$$g(v)dv = \frac{1}{\lambda} (4\pi R^2 dR) \quad \text{ج) با استفاده از}$$

$$V = L^3 \quad \text{که}$$

$$v_D^3 = \frac{9N}{4\pi V} \left( \frac{1}{c_p^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)^{-1} \quad \text{نشان دهید که}$$

د) دلیل به کار بردن عدد ۲ در قسمت ج (صورت کسر  $c_t$  در پرانتز) را توجیه کنید.

۳-۳) انرژی ذره‌ای در جعبه مکعب مستطیلی به ابعاد  $a$  و  $b$  و  $c$  از رابطه

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

به دست می‌آید. آنگاه با فرض مقادیر خیلی بزرگ  $n_x$ ،  $n_y$ ،  $n_z$  می‌توان تابع انتگرال را برای تابع پارش به کار برد. با استفاده از آن نشان دهید که تابع پارش این دستگاه برابر است با:

$$Z = V \left( \frac{\sqrt{\pi m K T}}{h^2} \right)^{3/2}$$

۳-۴) برای یک گاز کامل تک اتمی (از مساله ۳-۳ استفاده کنید) نشان دهید که آنتروپی دستگاه عبارت است از:

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

و از آنجا نشان دهید که

$$S = C_V \ln T + R \ln V + R \ln \left[ \frac{1}{N_A} \left( \frac{\sqrt{\pi m K}}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} R$$

۳-۵) دو ذره تمیزپذیر می‌توانند به حالت‌های مختلف دو تراز انرژی  $E_1$  و  $E_2$  را اشغال کنند. نشان دهید که پهنای نسبی توزیع انرژی به صورت

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{K T^2 C_V}}{U} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

با  $N^{-1/2}$  متناسب است. از آنجایی که در مکانیک آماری،  $N$  بسیار بزرگ است، پهنای نسبی توزیع انرژی بسیار کوچک خواهد بود و بیشترین انرژی مربوط به ذراتی است که حول یک  $E_{max}$  توزیع شده‌اند که

$$E_{max} - \Delta \leq E \leq E_{max} + \Delta$$

آنگاه نتیجه بگیرید که محتمل‌ترین مقدار انرژی همان میانگین انرژی می‌باشد.

۳-۶) هوانگ مسمومیت مونواکسید کربن را بر حسب هنگرد بندادی بزرگ تشریح می‌کند. بنا به نظر هوانگ مسمومیت مونواکسید کربن وقتی رخ می‌دهد که مونواکسید کربن ( $CO$ ) بر روی مولکول‌های هموگلوبین ( $Hb$ ) به جای مولکول اکسیژن  $O_2$  بنشیند. حال یک مدل  $Hb$  را در نظر بگیرید که شامل  $N$  جایگاه است که هر جایگاه ممکن است خالی باشد (انرژی صفر) و یا به ترتیب با انرژی  $E_1$  با مولکول‌های  $O_2$  و یا انرژی  $E_2$  با  $CO$  اشغال گردد. اگر گریزندگی  $O_2$  و  $CO$  را در دمای اتاق به ترتیب برابر  $Z_1 = 10^{-5}$  و  $Z_2 = 10^{-7}$  بگیریم؛

الف) در غیاب  $CO$ ،  $E_1$  (بر حسب  $eV$ ) را طوری به دست آورید که ۹۰٪ جایگاه‌های هموگلوبین با مولکول‌های  $O_2$  اشغال شوند.

ب) اکنون  $CO$  را به کار برید  $E_2$  (بر حسب  $eV$ ) را طوری بیابید که ۱۰٪ جایگاه‌ها به وسیله  $O_2$  اشغال شوند.

۳-۷) نشان دهید که

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} = -\frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{N,T}$$

۳-۸) با احتساب تابع پارش الکترونی (و هسته‌ای) در کنار تابع پارش انتقالی، پتانسیل شیمیایی گاز کامل تک اتمی را به دست آورید.

۳-۹) یک فرایند ایزومری با حالت‌های مختلف  $a$  و  $b$  یک مولکول در گاز رقیقی به صورت زیر صورت می‌گیرد.



با استفاده از قانون توزیع بولتزمن، نشان دهید که نسبت تعادلی جمعیت‌های  $a$  و  $b$  از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\frac{\langle N_a \rangle}{\langle N_b \rangle} = \frac{g_a}{g_b} e^{-\beta \Delta \epsilon}$$

که  $\Delta \epsilon$  تفاضل انرژی بین حالت  $a$  و حالت  $b$  است.  $g_a$  و  $g_b$  به ترتیب مرتبه تبهگنی حالت‌های  $a$  و  $b$  می‌باشند. این رابطه را از برابری پتانسیل شیمیایی که شرط تعادل‌های شیمیایی است استخراج کنید. (راهنمایی: فصل ۵ را نگاه کنید.)

۳-۱۰) تابع پارش در مسأله (۳-۹) را به دست آورید.

۳-۱۱) ثابت تعادل شیمیایی  $K(T)$  را برای واکنش‌های شیمیایی به دست آورید؛

