

فصل دوم

اصول مکانیک آماری

در فصل اول به مبانی احتمال پرداختیم. اینک با ابزار احتمال چون پلی از دنیای ماکروسکوپیک به دنیای میکروسکوپیک می‌رویم تا بر اساس مختصه‌های میکروسکوپی به کمیت‌های ماکروسکوپی برسیم و تعریف دقیق‌تری از کمیت‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی ارائه نماییم. آنچه که در این فصل بنا داریم، توضیح دهیم، بررسی مختصه‌های میکروسکوپی و این که متوسط مقدار این کمیت‌ها به چه کمیت ماکروسکوپی منجر می‌شود، می‌باشد.

البته به این نکته توجه داریم که تمام تجزیه و تحلیل‌ها در شرایطی که به حد ترمودینامیکی معروف هستند، انجام می‌شوند؛ مثلاً، یک دستگاه ماکروسکوپیک که دارای حجم V است، به طور یقین حجم بر خواص کمیت‌های ماکروسکوپی، اثر بسیار زیادی دارد؛ اما کمیت‌های میکروسکوپی از اندازه دستگاه مستقل می‌باشند. با این توضیحات می‌توان به دو شرط اساسی که نقش اصلی را در بررسی مختصه‌های ترمودینامیکی میکروسکوپی دارند و همانند قیودی در معادلات لاگرانژ وارد می‌شوند، مطابق (۱-۹۲) و (۱-۹۳) بیان کنیم که عبارت هستند از:

$$\sum_i n_i = N$$

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

علاوه بر آن به چگالی تعداد ذرات (n) که نسبت تعداد ذرات (N) به حجم V می باشد نیز نیاز داریم که

$$n = \frac{N}{V} \quad (1-2)$$

در این روابط E_i و n_i بترتیب انرژی ذره و تعداد ذراتی که دارای انرژی E_i هستند می باشند. در اینجا انرژی E کمیته گسسته است و در واقع E_i ها را همان ترازهای انرژی هستند. چنانچه حجم شامل ذرات بسیار بزرگ باشد، آنگاه فاصله انرژی بین ترازها کاهش می یابد تا جایی که انرژی E را می توانیم به صورت پیوسته در نظر بگیریم. مطالب بالا بیشتر برای دستگاه ترمودینامیکی شامل مولکولها، اتمها،... به کار می آید که در آن از اندرکنش الکترون با شبکه و یا از اندرکنش الکترون-الکترون صرف نظر کردیم که به ترتیب به نظریه الکترون مستقل و نظریه الکترون تقریب آزاد معروف هستند. از این رو در فصلهای آخر اندرکنشها را لحاظ می کنیم و به جای گاز ایده آل کامل به مطالعه و بررسی گازهای حقیقی می پردازیم. در این نوع گازها باید قیود در روابط بالا را به کار ببریم.

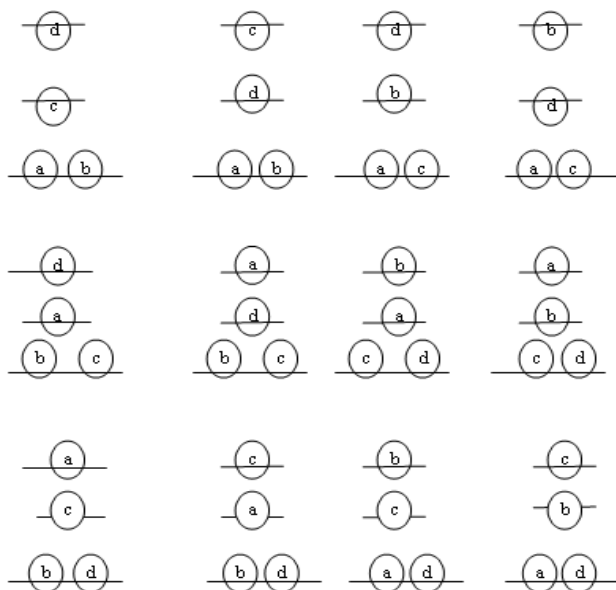
۲-۱ تماس بین مکانیک آماری و ترمودینامیک

پیش از آن که دو دستگاه ذراتی که در تماس با یکدیگرند را در نظر بگیریم و تغییر تبادل انرژی و ذره را در بین دو دستگاه بررسی کنیم، بهتر است یادآوری کنیم که یک دستگاه ترمودینامیکی مثل حجم حاوی مولکولهای گاز، ممکن است تحت تأثیر میدانهای اعمالی و یا گرما تغییراتی را متحمل شود؛ ولیکن چون این تغییرات در نهایت بر کمیت های قابل اندازه گیری نظیر دما، فشار خودنمایی می کنند، مستقیماً به آنها اشاره نمی کنیم. می دانیم که تغییرات واقعی در حوزه های میکروسکوپی، درون دستگاه صورت می گیرد که نتیجه آهنگ این تغییرات، میزان و مقدار کمیت های ماکروسکوپی را می دهد. به عبارت دیگر باید کمیتی را که نقش مثلاً کمیت ماکروسکوپی دما را در حوزه میکروسکوپی بازی می کند، بیابیم.

در پی یافتن مختصه‌های میکروسکوپی به تعداد جایگاه‌ها و یا حالت‌های قابل دسترس می‌پردازیم که این تعداد جایگاه‌های دسترس‌پذیر قابل اشغال با ذرات را میکرو حالت می‌گویند. به عبارت دیگر، یک میکرو حالت را می‌توانیم تعداد راه‌های متفاوتی که انرژی E آن در بین N ذره تقسیم می‌شود، تلقی کنیم. برای روشن شدن موضوع به مثال در زیر توجه می‌کنیم.

مثال: چهار ذره تمیزپذیر یکسان می‌توانند به روش‌های مختلف در سه تراز انرژی E_1, E_2, E_3 جای گیرند به طوری که انرژی کل آن‌ها، برابر $E = 2E_1 + E_2 + E_3$ باقی بماند. حالا با توجه به این انرژی کل، تعداد میکرو حالت‌های سیستم چهار ذره را با انرژی کل E بیابید.

حل: چهار ذره تمیزپذیر را با a, b, c, d نشان می‌دهیم. مطابق با شکل (۱-۲) ذرات باید طوری در ترازها قرار گیرند که انرژی کل آن‌ها، برابر $E = 2E_1 + E_2 + E_3$ باقی بماند. راه‌های متفاوتی می‌توان a, b, c, d را بین سه تراز E_1, E_2, E_3 قرار داد را در شکل نشان داده ایم. به هریک از امکان تقسیم چهار ذره در سه تراز انرژی (با انرژی کل E) را یک میکرو حالت گویند.



شکل ۱-۲ تعداد میکرو حالت های دستگاه ۴ ذره ای با ۳ تراز انرژی

مشاهده می‌کنید که به ۱۲ طریق می‌توان ۴ ذره تمیزپذیر را در سه تراز انرژی E_1, E_2, E_3 جا داد به طوری که انرژی $E = 2E_1 + E_2 + E_3$ در همه میکروحالت یکسان بماند. بنابراین تعداد میکروحالت‌های دستگاه، برابر ۱۲ می‌باشد.

در این مثال ساده، لازم است دقت شود که نمی‌توانیم؛ مثلاً، ۳ ذره را در تراز E_1 و ۱ ذره باقیمانده را در یکی از دو تراز بالاتر قرار دهیم. چرا که اگر انرژی در این حالت را محاسبه کنیم، آنگاه انرژی کل برابر $E = 3E_1 + E_2$ و یا $E' = 2E_1 + E_3$ می‌شود که بیشتر از انرژی کل E می‌گردد ($E \neq E'$) در حالی که انرژی کل دستگاه باید ثابت بماند؛ همان طوری که در بالا قید شده است. بنابراین چنین امکانی وجود ندارد.

از طرف دیگر ملاحظه می‌کنیم که دو ذره از چهار ذره که در تراز E_1 قرار می‌گیرند، دارای انرژی برابر می‌باشند. به حالت‌های این چنینی که انرژی یکسانی دارند، حالت‌های واگنی یا تبهگنی گویند. البته اگر ذرات آزاد باشند تا هر جایی که می‌خواهند قرار گیرند و قید ثابت بودن انرژی را بر ذرات دستگاه تحمیل نکنیم، آنگاه تبهگنی عموماً زمانی بروز می‌کند که تعداد ذرات و تعداد جایگاه‌های دسترس‌پذیر، قابل قیاس باشند وگرنه چنانچه تعداد ذرات در قبال جایگاه‌ها و یا ترازها ناچیز و یا کم باشند، ذرات، نیازی به وضعیت تبهگنی نخواهند داشت.

همچنین از نظر دینامیکی میکروحالت به حالتی از یک دستگاه اطلاق می‌شود که در آن تمام متغیرهای دینامیکی دستگاه به طور کامل معین و مشخص شده باشد.

در کل اساس بحث‌های ترمودینامیک آماری بر تعداد میکروحالت‌ها، استوار است که این میکروحالت می‌تواند تابعی از کمیت‌های ماکروسکوپی تعداد (N)، حجم (V) و انرژی (E) باشد. تعداد میکروحالت‌ها را با Ω نشان می‌دهیم که

$$\Omega \equiv \Omega(N, V, E) \quad (2-2)$$

اینک با شناختن میکروحالت، می‌توانیم به ماکروحالت متناظر به آن برسیم. یک ماکروحالت بنا به تعریف، مجموعه میکروحالت‌های دستگاه است که یک حالت ترمودینامیکی دستگاه را نشان می‌دهد. بدین ترتیب، ماکروحالت دستگاه را با مشخص کردن حالت دستگاه از طریق اندازه‌گیری کمیت‌های فیزیکی نظیر دما، فشار و جرم حجمی به دست می‌آوریم.

از طرف دیگر در ابتدای این قسمت به تماس و تأثیر تماس دو دستگاه بر انرژی، فشار و تعداد ذرات اشاره شد. حال فرض کنید مطابق شکل (۲-۲) دو زیر دستگاه A_1 و A_2 در تماس با یکدیگر هستند که این دو دستگاه، دستگاه بزرگ A را تشکیل می‌دهند. دستگاه A کاملاً صلب و عایق پوش شده است و تنها تغییرات در ورقه‌ی ما بین دو زیر دستگاه صورت می‌پذیرد.

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

شکل (۲-۲) دو زیر دستگاه A_1 و A_2 یا یک ورقه‌ای که در محل تماس آن دو قرار دارد از یکدیگر جدا شده‌اند و مابقی دیواره‌ی هر زیر دستگاه کاملاً صلب و عایق پوش شده است.

بنابراین دستگاه A که مجموع دو زیر دستگاه A_1 و A_2 است منزوی بوده و یک سیستم می‌باشد و انرژی کل دستگاه (E) تحت تأثیر محیط پیرامون قرار نمی‌گیرد. به عبارت دیگر انتظار داریم که N_i, V_i و E_i ($i = 1, 2$) تغییر کند اما مقدار کل این کمیت‌ها تغییر نکند،

یعنی؛

$$E_1 + E_2 = cte \quad (3-2)$$

$$N_1 + N_2 = cte \quad (4-2)$$

$$V = V_1 + V_2 = cte \quad (5-2)$$

اینک به ورقه‌ی مابین دو زیر دستگاه A_1 و A_2 می‌پردازیم که تنها محل تبادل ذرات، انرژی می‌باشد و هر یک از امکان تغییر در دو زیر سیستم به وضعیت ورقه بر می‌گردد و حالات مختلف ورقه را در نظر می‌گیریم:

۱-۱-۲ دیوار مابین، یک ورقه فلزی ثابت و غیر قابل نفوذ باشد؛

دو زیر دستگاه A_1 و A_2 را در نظر می‌گیریم که به وسیله یک ورقه فلزی در تماس با یکدیگر هستند و می‌توانند انرژی رد و بدل کنند؛ ولی تعداد و حجم ذرات در هر کدام از

دستگاه های A_1 و A_2 بدون تغییر باقی می ماند. به دلیل آن که ورقه فلزی یا دیواره مشترک دو دستگاه جا به جا نمی شود، تغییر حجمی در هر کدام از دستگاه های A_1 و A_2 ایجاد نمی گردد. از این رو تعداد میکروحالت های هر زیر دستگاه را می توانیم تنها تابعی از یک متغیر انرژی بدانیم. تعداد میکروحالت های دستگاه های A_1 و A_2 و دستگاه کل A را به ترتیب با Ω_1 و Ω_2 و Ω نشان می دهیم به طوری که

$$\Omega_1(N_1, V_1, E_1) \equiv \Omega_1(E_1) \quad (6-2)$$

$$\Omega_2(N_2, V_2, E_2) \equiv \Omega_2(E_2) \quad (7-2)$$

در اینجا تنها انرژی یک متغیر است و با استفاده از رابطه (۳-۲) می توانیم انرژی یکی را بر حسب انرژی دیگر بنویسیم، چون انرژی کل E ثابت می باشد بنابراین انرژی دستگاه A_2 یعنی E_2 بر حسب انرژی دستگاه A_1 که E_1 باشد عبارت است از:

$$E_2 = E - E_1 \quad (8-2)$$

از طرف دیگر تعداد میکروحالت های هر دستگاه که در نهایت احتمال اشغال میکروحالت ها را با ذرات می دهند، به احتمال مستقل آماری منجر می شوند که از آنجا می توانیم تعداد میکروحالت های دستگاه A را بر حسب تعداد میکروحالت های دو دستگاه A_1 و A_2 به صورت رابطه ی زیر در نظر بگیریم؛

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2) \quad (9-2)$$

با استفاده از رابطه (۸-۲) می توانیم رابطه (۹-۲) را به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \quad (10-2)$$

که از آنجا داریم:

$$\Omega(E_1, E_2) \equiv \Omega_2(E, E_1) \quad (11-2)$$

وقتی دستگاهی تحت تأثیر عواملی از حالت تعادل خارج شود و یا در حالت عدم تعادلی باشد، آنگاه تعداد میکروحالت‌های آن، کاهش می‌یابد؛ یعنی، جایگاه‌های قابل اشغال با ذرات کم می‌گردد: مثل این است که در یک محفظه شامل مولکول‌های گازی، باد بوزد. آنگاه باد که باعث به هم خوردن تعادل مولکول‌های گازی می‌شود، جایگاه‌های قابل اشغال به وسیله گاز را هم کم می‌کند.

از این رو باید به سراغ شرط تعادل دستگاه A با توجه به رابطه‌های بالا برویم. تعادل هنگامی صورت می‌گیرد که بیشترین جایگاه‌ها برای اشغال ذرات در دسترس باشند. بیشترین جایگاه‌ها و یا درجات قابل دسترس همان تعداد میکروحالت‌ها می‌باشند. پس به منظور ایجاد تعادل، می‌باید تغییرات تعداد میکروحالت‌های هر دستگاه نسبت به متغیرهای ترمودینامیکی (در اینجا انرژی) بیشینه باشد. به عبارت دیگر زمانی مقدار دو دستگاه A_1 و A_2 به ترتیب با انرژی E_1 و E_2 در حال تعادل می‌باشند که مقدار Ω_1 و Ω_2 بیشینه باشد؛ یعنی؛

$$\frac{d\Omega}{dE_1} = 0$$

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \Rightarrow \frac{d\Omega}{dE_1} = \frac{d}{dE_1} (\Omega_1 \Omega_2) = 0$$

و یا

$$\frac{d}{dE_1} \ln \Omega_1 = \frac{d}{dE_2} \ln \Omega_2 \quad (12-2)$$

از رابطه‌های (۱۲-۲) و (۸-۲) ملاحظه می‌شود که :

$$E_2 = E - E_1 \Rightarrow dE_2 = 0 - dE_1$$

و یا

$$dE_2 = -dE_1 \quad (13-2)$$

با استفاده از (۱۳-۲) رابطه ی (۱۲-۲) را به صورت زیر بازنویسی می کنیم:

$$\Omega_2 \frac{d\Omega_1}{dE_1} - \Omega_1 \frac{d\Omega_2}{dE_2} = 0$$

که

$$\frac{d}{dE_1} \ln \Omega_1 = \frac{d}{dE_2} \ln \Omega_2 \quad (14-2)$$

شرط بیشینه بودن میکروحالاتها که به تعادل منجر می شود، بیان می دارد که تغییرات لگاریتمی تعداد میکروحالاتهای هر دستگاه، نسبت به انرژی آن باید از رابطه (۱۴-۲) پیروی کند. پس رابطه (۱۴-۲) از اهمیت ویژه ای برخوردار است و نشان می دهد که وقتی دیواره ما بین دو دستگاه A_1 و A_2 یک ورقه ی فلزی ثابت و نفوذ ناپذیر است چیزی از دستگاه A_1 با چیزی از دستگاه A_2 برابر خواهند بود.

به دلیل پراهمیت بودن آن، کمیت جدید β را به صورت رابطه زیر معرفی می کنیم تا به جای کلمه «چیزی» بنشینند.

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega(N,V,E)}{\partial E} \right)_{N,V} \quad (15-2)$$

بنابراین

$$\beta_1 = \left(\frac{\partial \ln \Omega_1(N_1,V_1,E_1)}{\partial E} \right)_{N_1,V_1} \quad (16-2)$$

$$\beta_2 = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(N_2,V_2,E_2)}{\partial E} \right)_{N_2,V_2}$$

و در نتیجه دو دستگاه A_1 و A_2 تحت شرایط بالا، هنگامی در تعادل خواهند بود که

$$\beta_1 = \beta_2 \quad (17-2)$$

رابطه های (۱۵-۲) تا (۱۷-۲)، رابطه های آشنای ترمودینامیکی نیستند؛ بلکه مختصاً مکانیک آماری ترمودینامیکی هستند. این کمیت میکروسکوپی و آماری، به یک کمیت

ماکروسکوپی منجر می‌شود. در ترمودینامیک کلاسیکی دیدیم که اگر دو دستگاه به وسیله دیواره گرمابر ثابت و نفوذناپذیری در تماس با یکدیگر قرار گیرند، چه اتفاقی می‌افتد. می‌دانیم که تعادل گرمایی، زمانی حاصل می‌شود که دمای دو دستگاه برابر شود.

پس رابطه (۱۷-۲) که کمیت میکروسکوپی β را بیان می‌کند باید به یک کمیت ماکروسکوپی که به منجر به دمای T باشد، منجر شود. دلیل این ادعا را بگذارید با به کارگیری کمیت بسیار مهم ترمودینامیکی که آنتروپی باشد، پیگیری کنیم. دیدیم که آنتروپی، میزان بی‌نظمی دستگاه را بیان می‌دارد. با این اوصاف می‌خواهیم تا دو دستگاه A_1 و A_2 را از نگاه آنتروپی بررسی کنیم. چون چیزی که در تماس دو دستگاه به وسیله دیواره فلزی ثابت و غیر قابل نفوذ صورت می‌گیرد، بی‌نظمی در هر دستگاه می‌باشد. در این وضعیت، آنتروپی دستگاه A_1 و A_2 که به ترتیب با S_1 و S_2 نشان داده می‌شوند، تغییر می‌کنند، به دلیل آن که یک مقدار انرژی حدود ΔE از یکی به دیگری منتقل می‌گردد. حال اگر فرض کنیم که $\Delta E_1 = \Delta E$ است آنگاه با استفاده از رابطه (۱۳-۲) داریم:

$$\Delta E_1 = -\Delta E_2$$

در مقدار کوچک ΔE بحث را پی می‌گیریم و ابتدا با توجه به فزونبودن آنتروپی و این که تغییرات آنتروپی هیچگاه منفی نمی‌شود، روابط مربوط به آنتروپی و یا به عبارت بهتر، تغییر آنتروپی را در زیر می‌آوریم:

$$S_1 = S_1(N_1, V_1, E_1) \quad (18-2)$$

$$S_2 = S_2(N_2, V_2, E_2) \quad (19-2)$$

و نیز

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0 \quad (20-2)$$

از طرف دیگر

$$S_1 = S_1(N_1, V_1, E_1) \Rightarrow \Delta S_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1, V_1} \Delta E_1 \quad (21-2)$$

وهمین طور

$$S_{\gamma} = S_{\gamma}(N_{\gamma}, V_{\gamma}, E_{\gamma}) \Rightarrow \Delta S_{\gamma} = \left(\frac{\partial S_{\gamma}}{\partial E_{\gamma}}\right)_{N_{\gamma}, V_{\gamma}} \Delta E_{\gamma} \quad (22-2)$$

با جایگزینی رابطه های (۲۱-۲) و (۲۲-۲) در رابطه ی (۲۰-۲) داریم:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial E_{\alpha}}\right)_{N_{\alpha}, V_{\alpha}} \Delta E_{\alpha} + \left(\frac{\partial S_{\gamma}}{\partial E_{\gamma}}\right)_{N_{\gamma}, V_{\gamma}} \Delta E_{\gamma}$$

از طرف دیگر

$$\Delta E_{\alpha} = -\Delta E_{\gamma} = \Delta E$$

پس

$$\Delta S = \Delta E \left[\left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial E_{\alpha}}\right)_{N_{\alpha}, V_{\alpha}} - \left(\frac{\partial S_{\gamma}}{\partial E_{\gamma}}\right)_{N_{\gamma}, V_{\gamma}} \right] \geq 0 \quad (23-2)$$

در حالی که $\Delta E > 0$ باشد آنگاه برای برقراری رابطه ی (۲۳-۲) باید عبارت داخل پرانتز

غیرمنفی باشد یعنی؛

$$\frac{d}{dE_{\alpha}} \ln \Omega_{\alpha} = \frac{d}{dE_{\gamma}} \ln \Omega_{\gamma} \quad (24-2)$$

$$\left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial E_{\alpha}}\right)_{N_{\alpha}, V_{\alpha}} \geq \left(\frac{\partial S_{\gamma}}{\partial E_{\gamma}}\right)_{N_{\gamma}, V_{\gamma}}$$

از ترمودینامیک کلاسیک دیدیم که بنا به تعریف، تغییر آنتروپی برابر نسبت تغییر گرما

(dQ) به دما T است که در اینجا ضریب $\frac{1}{T}$ نقش عامل انتگرالده را بازی می کند.

خودآزمایی: منظور از عامل انتگرالده در اینجا چیست؟

بنابراین

$$dS = \frac{dQ}{dt} \quad (25-2)$$

بنا به اصل اول ترمودینامیک می‌دانیم که تغییر انرژی درونی (dU) برابر جمع تغییر انرژی گرمایی، انرژی پتانسیل شیمیایی و کار انجام شده با و یا بر دستگاه است؛ یعنی؛

$$dE = dU \equiv dQ + dW + d\Lambda \quad (26-2)$$

خطی که بر دیفرانسیل‌های dQ و dW و $d\Lambda$ خورده است به معنی کامل نبودن این دیفرانسیل‌ها می‌باشد به این معنی که ما نمی‌توانیم دقیقاً بگوییم که تغییر انرژی درونی یک دستگاه صد در صد به دلیل یکی از این کمیت‌ها؛ مثلاً، کار انجام‌یافته به وسیله دستگاه و یا بر دستگاه است و مستقل از دیگر کمیت‌ها مثل تغییر گرمایی یا انرژی پتانسیل شیمیایی است؛ چرا که به عنوان نمونه اندرکنش بین ذرات و یا کامل نبودن دیواره‌های عایق‌بندی شده می‌توانند باعث غیر صفر بودن تغییر انرژی گرمایی باشند. همین موضوع در زمانی که کاری به وسیله دستگاه انجام نمی‌گیرد و یا بر دستگاه کاری انجام نمی‌شود، هم صادق است. $d\Lambda$ که مربوط به تغییر تعداد ذرات و به انرژی پتانسیل شیمیایی معروف است، هم می‌تواند صفر نباشد.

خودآزمایی: تحقیق کنید که: الف) چه وقتی کار ترمودینامیکی صفر است؟ ب) نشان دهید کار ترمودینامیکی به شکل مسیر بستگی دارد؟ و ج) چرا تغییر انرژی پتانسیل شیمیایی $d\Lambda$ در این حالت برابر صفر است؟

از آنجایی که دیواره فلزی ثابت است و جا به جا نمی‌شود، تغییر حجمی نخواهیم داشت و در نتیجه کاری انجام نمی‌شود بنابراین:

$$dQ = dU \quad (27-2)$$

با استفاده از رابطه‌های (27-2) و (25-2) می‌توانیم رابطه‌ی (24-2) را بر حسب دما بنویسیم:

$$\frac{1}{T_1} \geq \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_2 \geq T_1 \quad (28-2)$$

خودآزمایی: رابطه زیر را تفسیر کنید؟

$$\left(\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} \quad (29-2)$$

رابطه (۲۸-۲) بیان می‌دارد که افزایش تغییر آنتروپی زمانی صورت می‌گیرد که شرط نابرابری دما در رابطه (۲۸-۲) برقرار باشد. توجه کنیم که در اینجا فرض کردیم که گرما از دستگاه A_2 به دستگاه A_1 انتقال می‌یابد. بنابراین به یک اصل مهم ترمودینامیکی رسیدیم که گرما همواره از دستگاهی که در دمای بالاتر است، به دستگاهی که در دمای پایین‌تر است، انتقال می‌یابد.

شرط تعادل گرمایی تحت شرایطی حاصل می‌گردد که از لحاظ ماکروسکوپیکی رابطه (۲۸-۲) برقرار گردد و همچنین دماها یکسان باشند. حال وقتی

$$T_1 = T_2 \quad (30-2)$$

برقرار است آنگاه:

$$\Delta S = 0 \quad (31-2)$$

یعنی آنتروپی بیشینه است و به عبارت دیگر دو دستگاه A_1 و A_2 در حالت تعادل گرمایی خواهند بود.

این عبارات را به صورت جملات زیر خلاصه می‌کنیم:

دو دستگاه در تماس با دیواره گرمابر ثابت و نفوذپذیر هنگامی در تعادل گرمایی خواهند بود که از نگاه میکروسکوپیکی

$$\beta_1 = \beta_2$$

و از لحاظ میکروسکوپی

$$T_1 = T_2$$

برقرار باشد.

می‌توانیم با اطمینان بیان کنیم که β در دنیای میکروسکوپی، نقش همان دمای T در دنیای میکروسکوپی را بازی می‌کند. اکنون با پیدا کردن رابطه بین این دو کمیت β و T می‌توان پلی بین دنیای میکروسکوپی و دنیای میکروسکوپی ایجاد کنیم. برای این منظور به رابطه‌های (۲۱-۲) و (۲۹-۲) برمی‌گردیم که

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

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega(N,V,E)}{\partial E}\right)_{N,V} \Rightarrow \Delta E = \frac{\Delta \ln \Omega}{\beta}$$

آنجا

$$T \Delta S = \frac{\Delta \ln \Omega}{\beta}$$

و یا

$$\frac{\Delta S}{\Delta \ln \Omega} = \frac{1}{\beta T}$$

در تعادل مقادیر β و T ثابت هستند بنابراین

$$\frac{1}{\beta T} = cte \quad (۳۲-۲)$$

پس

$$\frac{\Delta S}{\Delta \ln \Omega} = cte$$

که از آنجا

$$S = K_B \ln \Omega \quad (۳۳-۲)$$

ثابت تناسب را به افتخار مطالعات وسیع بولتزمن، ثابت بولتزمن نامیدند که با آن آشنا هستیم و رابطه (۳۳-۲) که به رابطه پلانک معروف است، در واقع دنیای ماکروسکوپی (نماینده آن آنتروپی S است) را به دنیای میکروسکوپی (به نمایندگی تعداد میکرواحالت‌های Ω) وصل می‌کند. به عبارت دیگر با استفاده از رابطه (۳۳-۲) می‌توانیم اندازه آنتروپی یک دستگاه را از تعداد میکرواحالت‌های قابل دسترسی Ω به دست آوریم و هنگامی که دستگاهی بسیار منظم است، آنتروپی آن $S = 0$ است که این منجر می‌شود به:

$$\ln \Omega = 0$$

یعنی دستگاه زمانی در نظم کامل است که

$$\Omega = 1 \quad (۳۴-۲)$$

بنابراین وقتی تعداد میکرواحالت‌های قابل دسترسی دستگاهی برابر با یک باشد، منظم‌ترین دستگاه را خواهیم داشت. از طرف دیگر چون مقدار ثابت در رابطه (۳۲-۲) همان ثابت بولتزمن است رابطه β و دمای T را هم می‌توانیم به صورت رابطه زیر بنویسیم:

$$\beta = \frac{1}{K_B T} \quad (۳۵-۲)$$

همان طوری که بیشتر اشاره شد، کمیت میکروسکوپی β به ما کمیت ماکروسکوپی دما را می‌دهد.

۲-۱-۲ دیواره ما بین دو دستگاه ورقه نفوذناپذیر فلزی متحرک باشد؛

در اینجا تعداد میکرواحالت‌های هر دستگاه هم تابعی از متغیر انرژی و هم تابعی از حجم V است. به دلیل آن که دیواره مشترک را متحرک فرض کردیم، همچنان تعداد ذرات در

دستگاه‌ها بدون تغییر باقی می‌ماند، میکروحالت‌های دستگاه را می‌توانیم بر حسب متغیرهای انرژی و حجم به صورت زیر بنویسیم:

$$\Omega_1 \equiv \Omega_1(E_1, V_1) \quad (36-2)$$

$$\Omega_2 \equiv \Omega_2(E_2, V_2) \quad (37-2)$$

که با استفاده از روابط (۳-۲) و (۵-۲) داریم:

$$\Delta E_1 = -\Delta E_2 = \Delta E \quad (38-2)$$

$$\Delta V_1 = -\Delta V_2 = \Delta V$$

با دیفرانسیل‌گیری از رابطه‌های (۳۶-۲) و (۳۷-۲) و نیز رابطه‌ی

$$\Omega(E, V) = \Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E_2, V_2) \quad (39-2)$$

داریم:

$$d\Omega = \left[\left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} dE_1 + \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, E_1} dV_1 \right] \Omega_2 + \left[\left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} dE_2 + \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial V_2} \right)_{N_2, E_2} dV_2 \right] \Omega_1 = 0$$

و نیز

$$dE \left(\Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} - \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right) + dV \left(\Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial V_1} - \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial V_2} \right) = 0 \quad (40-2)$$

خودآزمایی: رابطه ی (۲-۴۰) را بیشتر بررسی کنید و نشان دهید که

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1}\right)_{N_1, E_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2}\right)_{N_2, E_2} \quad (۲-۴۱)$$

در اینجا یک کمیت جدیدی را در رابطه ی زیر معرفی می کنیم تا یکی دیگر از شرایط تعادل را که در رابطه ی (۲-۴۱) آورده شده است را بهتر عنوان کنیم؛

$$\eta = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_{N, E} \quad (۲-۴۲)$$

بدین ترتیب برای آنکه دو دستگاه A_1 و A_2 با دیواره ی نفوذ ناپذیر فلزی متحرک در تعادل باشند باید

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \beta_2 \\ \eta_1 &= \eta_2 \end{aligned} \quad (۲-۴۳)$$

۲-۳ دیواره مابین دو دستگاه ورقه فلزی و متحرک نفوذپذیر باشد؛ در اینجا بر خلاف دو قسمت پیشین، تعداد ذرات دستگاهها هم تغییر می کند و این باعث می شود تا تعداد میکروحالت های دستگاهها را به صورت تابعی از هر سه کمیت انرژی، حجم و تعداد ذرات بنویسیم؛ یعنی؛

$$\Omega_1 \equiv \Omega_1(N_1, V_1, E_1) \quad (۲-۴۴)$$

$$\Omega_2 \equiv \Omega_2(N_2, V_2, E_2) \quad (۲-۴۵)$$

خودآزمایی: نشان دهید با معرفی پارامتر ξ به صورت رابطه ی زیر

$$\xi = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}\right)_{E, V} \quad (۲-۴۶)$$

شرط برقراری تعادل هنگامی صورت می‌گیرد که روابط تساوی زیر برقرار باشند:

$$\begin{cases} \beta_1 = \beta_2 \\ \eta_1 = \eta_2 \\ \xi_1 = \xi_2 \end{cases} \quad (۴۷-۲)$$

همان طوری که ملاحظه می‌کنیم، هنگامی دو دستگاه میکروسکوپیکی در تعادل ترمودینامیکی کامل خواهند بود که رابطه (۴۷-۲) برقرار باشد.

۲-۲ مقایسه شرایط تعادل ماکروسکوپیکی و میکروسکوپیکی ترمودینامیکی

از مقایسه شرایط تعادل که در ترمودینامیک با آن‌ها آشنا هستیم، تلاش می‌کنیم تا همان طوری که کمیت میکروسکوپیکی β مفهوم دما را می‌رساند، مشخص کنیم که پارامترهای η و ξ به چه کمیت‌های ماکروسکوپیکی منجر می‌شوند. به همین منظور دوباره به تعداد میکرواحالت‌های $\Omega(N, V, E)$ بر می‌گردیم و از طریق قانون پلانک که به مانند پلی بین دو دنیای میکروسکوپیکی و ماکروسکوپیکی عمل می‌کند، به هدف مطرح شده که معادل‌های کمیت‌های میکروسکوپیکی η و ξ در دنیای ماکروسکوپیکی است، دست یازیم. از میکرواحالت‌های تابع انرژی، حجم و تعداد ذرات شروع می‌کنیم:

$$\Omega \equiv \Omega(N, V, E)$$

که دیفرانسیل لگاریتم میکرواحالت‌ها عبارت است از:

$$d \ln \Omega = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N, V} dE + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{N, E} dV + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E, V} dN \quad (۴۸-۲)$$

با استفاده از رابطه‌های (۱۵-۲) و (۴۲-۲) و (۴۶-۲) می‌توانیم رابطه (۴۸-۲) را به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$d \ln \Omega = \beta dE + \eta dV + \xi dN \quad (۴۹-۲)$$

بنا به رابطه پلانک، تغییر آنتروپی را به دست می‌آوریم که عبارت است از:

$$dS = K_B d \ln \Omega$$

و یا

$$\frac{dS}{K_B} = \beta dE + \eta dV + \xi dN \quad (۵۰-۲)$$

کمیت‌های میکروسکوپیکی ξ, η, β با بترتیب کمیت‌های ماکروسکوپیکی N, V, E بوسیله‌ی رابطه‌ی (۵۰-۲) مرتبط می‌شوند. از طرف دیگر در رابطه‌های (۲۵-۲) و (۲۶-۲) دیدیم که

$$dE = dQ + dW + d\Lambda \quad (۵۱-۲)$$

و

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

که کار انجام یافته‌ی dW به صورت رابطه‌ی زیر را می‌شناسیم،

$$dW = -PdV \quad (۵۲-۲)$$

از آنجایی که بیش‌تر تغییر حالت‌ها در فشار ثابت انجام می‌گیرد دیفرانسیل P را مد نظر قرار ندادیم.

انرژی پتانسیل شیمیایی هم عبارت است از:

$$d\Lambda = \mu dN \quad (۵۳-۲)$$

خودآزمایی: درستی رابطه‌ی (۵۳-۲) را بررسی کنید.

با جایگذاری روابط (۵۲-۲) و (۵۳-۲) در رابطه‌ی (۵۱-۲) می‌توانیم قانون اول ترمودینامیک را به صورت رابطه‌ی زیر بازنویسی کنیم،

$$dE = dQ - PdV + \mu dN \quad (۵۴-۲)$$

و یا

$$dQ = dE + PdV - \mu dN \quad (۵۵-۲)$$

حال با توجه به رابطه‌ی (۵۰-۲) داریم:

$$TdS = K_B \beta T dE + K_B \eta T dV + K_B \xi T dN$$

آن را به صورت رابطه‌ی زیر مرتب می‌کنیم:

$$dE = TdS - K_B \eta T dV - K_B \xi T dN \quad (۵۶-۲)$$

از محاسبه‌ی دو رابطه مهم (۵۶-۲) و (۵۴-۲) نتیجه می‌گیریم که

$$\eta = \frac{P}{K_B T} \quad (۵۷-۲)$$

و

$$\xi = \frac{\mu}{K_B T} \quad (۵۸-۲)$$

ملاحظه می‌کنیم که $\frac{\xi}{\beta}$ و $\frac{\eta}{\beta}$ به ترتیب نقش فشار P و پتانسیل شیمیایی μ را بازی می‌کنند. اینک با شرایط تعادل میکروسکوپی در رابطه‌ی (۴۷-۲) می‌خواهیم شرایط تعادل ماکروسکوپی ترمودینامیکی را بدست آوریم:

$$\beta_1 = \beta_2 \Rightarrow T_1 = T_2 \quad (۵۹-۲)$$

$$\eta_1 = \eta_2 \Rightarrow \frac{P_1}{K_B T_1} = \frac{P_2}{K_B T_2}$$

با توجه به روابط (۲-۵۹) برای فشار های برابر داریم:

$$P_1 = P_2 \quad (۲-۶۰)$$

و نیز

$$\xi_1 = \xi_2 \Rightarrow \frac{\mu_1}{K_B T_1} = \frac{\mu_2}{K_B T_2}$$

که از آنجا برابری پتانسیل شیمیایی نتیجه می شود،

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (۲-۶۱)$$

بنابراین دستگاه از لحاظ ماکروسکوپیکی زمانی در تعادل ترمودینامیکی است که دماها، فشارها و پتانسیل شیمیایی های دو دستگاه که در تماس با یکدیگرند برابر باشند به عبارت دیگر شرط تعادل ماکروسکوپیکی ترمودینامیکی عبارتند از :

$$T_1 = T_2$$

$$P_1 = P_2 \quad (۲-۶۲)$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

همانطوری که بیان شد از دنیای میکروسکوپیکی به کمک قانون پلانک به دنیای ماکروسکوپیکی رسیدیم.

۲-۳ روابط ترمودینامیکی

تا اینجا دیدیم که می توانیم با داشتن تعداد میکروحالت های قابل دسترس Ω آنتروپی S را به دست آوریم و از آنجا بسیاری از کمیت های ترمودینامیکی ماکروسکوپیکی نظیر فشار، دما و پتانسیل شیمیایی را به دست می آوریم.

اکنون با روابطی که به دست آوردیم، می‌توانیم بسیاری از دیگر روابط مطرح در مودینامیک را بیابیم. رابطه بسیار مهم که عمدتاً در ترمودینامیک کلاسیکی به کار می‌آید، به صورت رابطه ریاضی زیر در اختیار است.

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial Y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (۶۳-۲)$$

خودآزمایی: ثابت کنید که برای معادله حالت دستگاه‌ای که تابعی از متغیرهای ماکروسکوپیکی x و y و z است رابطه (۶۳-۲) برقرار است.

با انجام یکسری عملیات ریاضی می‌توانیم از رابطه‌های β و η و ξ در (۱۵-۲) و (۲۹-۲) و (۳۵-۲) و (۴۲-۲) و (۴۶-۲) و (۵۷-۲) و (۵۸-۲) روابط مهم زیر را استخراج کنیم،

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} \quad (۶۴-۲)$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} \quad (۶۵-۲)$$

$$\frac{-\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} \quad (۶۶-۲)$$

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

$$S = S(N, V, E)$$

خودآزمایی: از رابطه ی (۶۳-۲) و یا روابط منتج از آن استفاده کنید و نشان دهید که

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} \quad (۶۷-۲)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (۶۸-۲)$$

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V} \quad (۶۹-۲)$$

از طرف دیگر می دانیم که می توانیم رابطه ی تغییر آنتروپی را به صورت زیر بنویسیم:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN \quad (۷۰-۲)$$

که با جایگذاری رابطه های (۶۴-۲) تا (۶۶-۲) در رابطه ی (۷۰-۲) تغییر آنتروپی بدست می آید:

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

و یا

$$TdS = dE + PdV - \mu dN \quad (۷۱-۲)$$

همچنین در صورت معلوم بودن مقادیر اولیه ی E ، V ، و N ، و یا S ، می توانیم رابطه (۷۱-۲) را به صورت رابطه ی زیر بنویسیم:

$$TS = E + PV - \mu N \quad (۷۲-۲)$$

خودآزمایی: چه هنگامی رابطه ی (۷۲-۲) برقرار است؟

بسیاری از روابط ترمودینامیکی که به صورت روابط زیر لیست شده اند را می توان از روابط بالا استخراج کرد؛

تابع هلمهولتز:

$$A = E - TS \quad (۷۳-۲)$$

تابع گیبس:

$$G = A + PV = \mu N \quad (۷۴-۲)$$

آنتالپی:

$$H = E + PV = G + TS \quad (۷۵-۲)$$

گرمای ویژه در حجم ثابت:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (۷۶-۲)$$

گرمای ویژه در فشار ثابت:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,V} = \left(\frac{\partial(E+PV)}{\partial T} \right)_{P,V} \quad (۷۷-۲)$$

هرچند اندازه‌گیری C_p در آزمایشگاه، راحت‌تر از اندازه‌گیری C_V است، به دلیل آن که بیشتر تغییر حالت‌های مواد، مثل تغییر حالت جامد - مایع (ذوب) در فشار ثابت انجام می‌گیرند، C_V بیشتر از C_p مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد. البته می‌دانیم که برای گازهای کامل، رابطه ساده‌ی زیر بین C_V و C_p وجود دارد؛

$$C_p - C_V = NK \quad (۷۸-۲)$$

جدای از آن بهتر است که ضریب اتمیسته γ را هم تعریف کنیم که گاهی به آن نیاز می‌شود،

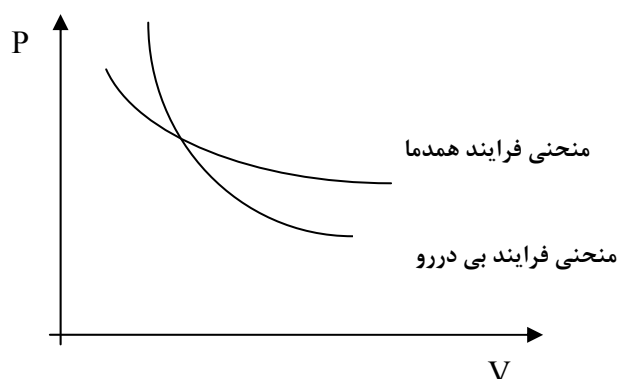
$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (۷۹-۲)$$

خودآزمایی: چرا در بحث C_p و C_V ، صحبتی از انرژی پتانسیل dA در اصل اول ترمودینامیک نمی‌شود؟

خودآزمایی: در یک فرآیند بی‌درروی گاز کامل نشان دهید که رابطه فشار و حجم به صورت رابطه زیر است؟

$$PV^\gamma = cte \quad (۸۰-۲)$$

خودآزمایی: نمودار منحنی فرآیند بی دررو و همدمما در شکل زیر را مقایسه و تحلیل کنید.



شکل ۲-۳ منحنی های فرآیند بی در رو و همدمما

مثال: آنتروپی یک گاز کامل را در منحنی فشار-حجم شکل (۲-۴) مشاهده می کنید. با توجه به شکل آنتروپی آن را به دست آورید.

حل: می خواهیم آنتروپی نقطه ای، مثل A را که در محل تلاقی دو مسیر همدمما (مسیر ۲) و هم حجم (مسیر ۱) قرار دارد را پیدا کنیم. از آنجایی که مسیر ۱، یکی از فرآیند هم حجم را نشان می دهد، باید به سراغ گرمای ویژه در حجم ثابت رفت که با استفاده از رابطه (۲-۷۶) می توانیم آن را در آنتروپی $S(V, T)$ پیدا کنیم.

$$S(V, T) = \int \frac{dQ}{T} = C_V \int \frac{dT}{T} \quad (۲-۸۱)$$

در اینجا گرمای ویژه واحد طولی در حجم ثابت را به کار بردیم با انتگرالگیری از رابطه (۲-۸۱) داریم:

$$S(V, T) = S(V, T_0) + C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (۲-۸۲)$$

که آنتروپی مسیر هم حجم ۱ را به ما می‌دهد. از طرف دیگر، با استفاده از وابستگی شدید انرژی درونی به دما و تغییر نمودن دما در مسیر ۲، نتیجه می‌گیریم که تغییر انرژی درونی صفر است.

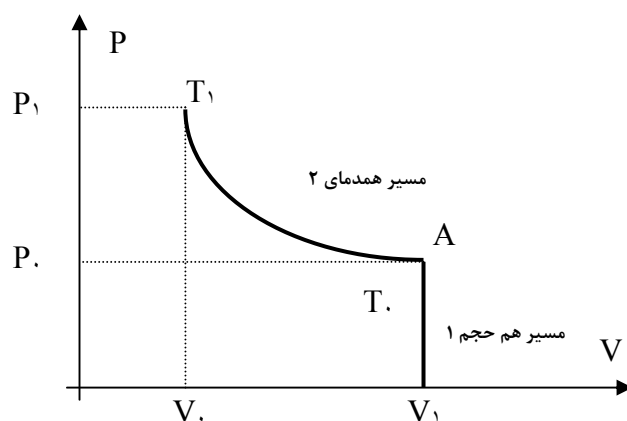
$$dU = 0$$

و از آنجا

$$dQ = dW = PdV = NK_B T \frac{dV}{V} \quad (۸۳-۲)$$

که

$$S(V, T) = S(V_1, T) + C_V \ln \left(\frac{V}{V_1} \right) \quad (۸۴-۲)$$



شکل ۴-۲ محاسبه آنتروپی در نقطه ایی مثل A بر منحنی که محل تلاقی در مسیر هم حجم ۱ و همدمای ۲ می‌باشد.

با مقایسه ی دو رابطه ی (۸۲-۲) و (۸۴-۲) بدست می‌آوریم:

$$S(V, T_2) = C_V + NK_B \ln V \quad (۸۵-۲)$$

که C_V یک ثابت اختیاری است و از آنجا گرمای ویژه برای یک گاز تک اتمی عبارت خواهد بود با:

$$C_V = \frac{3}{2} NK_B \quad (۸۶-۲)$$

بدین ترتیب آنتروپی معلوم می شود که

$$(۸۷-۲)$$

$$S(V, T) = C_V + NK_B \ln V + \frac{3}{2} NK_B \ln T = C_V + NK_B \ln (VT^{\frac{3}{2}})$$

در نتیجه

$$S(V, T) = C_V + NK_B \ln (VT^{\frac{3}{2}}) \quad (۸۸-۲)$$

تنها پارامتر نامعلوم C_V است که باید بطریقی آن را بدست آورد. البته علی رغم آنکه بیان کردیم C_V یک کمیت ثابت است ولی ممکن است تابع تعداد ذرات (N) باشد به طوری که با تغییر N ، آنتروپی S مثل $N \ln V$ رفتار می کند که یک کمیت فزونور نیست و از این رو تنها با انتخاب مناسب C_V می توانیم این مشکل نافزونور را حل کنیم به عبارتی اگر C_V شامل $NK_B \ln V$ شود آنگاه فزونوری آنتروپی ثابت می گردد.

خودآزمایی: در مکانیک کوانتومی پیشرفته دیدید که تصحیح رابطه آنتروپی با به کار گرفتن معادله ساکر - تتروود صورت می گیرد. با به کار گیری این معادله، نشان دهید که

$$S = NK_B \left[\frac{5}{2} - \ln (n\lambda^3) \right] \quad (۸۹-۲)$$

که در آن چگالی تعداد ذرات و طول موج گرمایی به صورت روابط زیر داده می شوند:

$$\lambda = h\sqrt{\frac{2\pi\beta}{m}} \quad (۹۰-۲)$$

طول موج گرمایی که در رابطه (۲-۹۰) آمده است از مرتبه طول موج دوبروی یک ذره با انرژی $K_B T$ است.

اینک که رابطه آنتروپی را به دست آوردیم، می‌توانیم سایر کمیت‌های ترمودینامیکی را با استفاده از آنتروپی به دست آوریم. این کمیت‌ها را در ترمودینامیک کلاسیک دیده‌ایم و با آن آشنا هستیم؛ اما نیاز است نکته‌ای را گوشزد کنیم و آن، این است که اعتبار ترمودینامیک کلاسیک تا جایی است که بتوان از ساختار اتمی ماده چشم‌پوشی کرد. در حالی که در تصویر اتمی، کمیت‌های ترمودینامیکی با اُفت و خیزها و اعوجاجات کوچکی که در درون ساختار ماده صورت می‌گیرد، اعتبار قانون دوم ترمودینامیک را تا حدود زیادی دچار تردید می‌کند. علت آن به این واقعیت برمی‌گردد که قانون دوم ترمودینامیک با یک نگاه و باور مطلق‌انگارانه تعریف می‌گردد و محصول این باور هم، اصل افزایش آنتروپی جهانی است. به عبارت دیگر، بیان می‌دارد که آنتروپی جهان همواره افزایشی است تا جایی که به یک «مرگ حرارتی» ختم می‌شود. در این جا دیگر نمی‌توان از اعتبار قانون دوم ترمودینامیک سخنی گفت.

خودآزمایی: در مورد «مرگ حرارتی» تحقیق کنید.

خودآزمایی: با معادله انرژی، کمیت $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ را که از لحاظ تجربی قابل دسترس نیست می‌توان به $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ مرتبط کرد و از آنجا روابط مهمی را استخراج کرد. برای این منظور می‌توانید از رابطه‌ای مثل رابطه (۲-۶۳) استفاده کنید و ثابت کنید که ضریب انبساط گرمایی (α)، ضریب تراکم پذیری گرمایی همدم (K_T) و ضریب تراکم پذیری بی در رو (K_S) از روابط زیر بدست می‌آیند.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (۹۱-۲)$$

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (۹۲-۲)$$

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (۹۳-۲)$$

۲-۴ گاز کامل کلاسیکی

یکی از مواردی که در مکانیک و ترمودینامیک آماری بارها به کار گرفته می‌شود، گاز کامل کلاسیکی است. دلیل این امر، آن است که در این نوع گاز از برهم کنش و اندرکنش بین مولکول‌های گاز با دیواره ظرف و نیز با یکدیگر تحت موضوع فشار پرداخته می‌شود و در حالت کلی از آن‌ها صرف نظر می‌شود. اینک نظریه جنبشی گازها را به کار می‌گیریم و ابتدا اندرکنش مولکول با مولکول، اتم با اتم و یا الکترون با الکترون را در نظر نمی‌گیریم و حتی از اندازه خود مولکول و یا اتم نیز صرف نظر می‌کنیم. این دیدگاه از گاز، منجر به همان گاز کامل ایده آل می‌شود که در آن تعداد جایگاه‌های قابل دسترس جهت اشغال ذرات به قدری زیاد است که ذرات نیازی ندارند تا به صورت تبهگن تراز انرژی را اشغال نمایند. بنابراین باید برای ارزیابی نگاه میکروسکوپی تحقیق کنیم که آیا می‌توانیم با این طریق به رابطه معروف قانون عمومی گازها که در رابطه زیر آمده است برسیم یا خیر.

$$PV = NK_B T \quad (۹۴-۲)$$

ابتدا گازها را تک اتمی فرض می‌کنیم و به گازهای دو اتمی و چند اتمی بعدها می‌پردازیم. فرض می‌کنیم که مولکول‌ها به طور مستقل از یکدیگر، آزادانه حرکت می‌کنند و تعداد میکروحالت‌های دستگاه مولکول‌ها که تابعی از کمیت‌های میکروسکوپی انرژی (E) ، حجم ظرف شامل اتم‌ها (V) و تعداد ذرات (N) معلوم است.

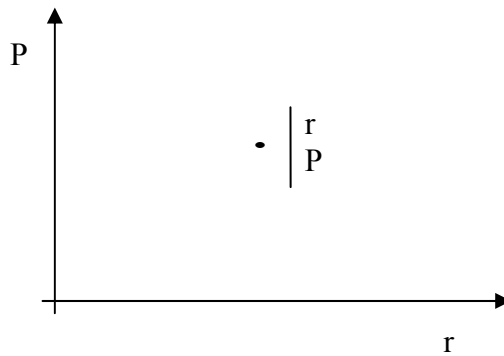
از آنجایی که با یک دستگاه مولکول‌های اتمی، کاملاً آزاد سر و کار داریم، حرکت انتقالی را در نظر می‌گیریم. چرا که نمی‌توانیم حرکت‌های چرخشی (دورانی) و ارتعاشی را برای این ذرات تک اتمی در نظر بگیریم. بنابراین حجم V را در نظر می‌گیریم که این حجم کاملاً در اختیار یک تک ذره دستگاه می‌باشد. به بیان دیگر، تعداد میکروحالت‌های این مولکول تک اتمی، کل حجم V می‌باشد. از آنجایی که ذره اشاره شده، هیچ مشکلی برای هر ذره دیگری به وجود نمی‌آورد (چون با دستگاه ایده آل رو به رویم)، ذره دیگر هم می‌تواند هر جایی از حجم V را

اشغال کند و این روند برای هریک از مولکول تک اتمی کلاسیکی گاز کامل ایده آل صادق می‌باشد. بنابراین تعداد میکرواحالت‌های کل دستگاه را می‌توانیم به دست آوریم که برابر حاصل ضرب میکرواحالت‌های ذرات می‌باشد؛ به عبارتی متناسب با V^n است. برای پرداختن به جزئیات بیشتر دستگاه به موضوعی که در فصل ۱ تحت عنوان فضای کلاسیکی و یا کانونی مطرح نمودیم، برمی‌گردیم. می‌دانیم فضای در ترمودینامیک کلاسیک همانند یک شبکه‌ای است که تار و پود آن را مختصه مکانی (r) و تکانه خطی (P) شکل می‌دهند؛ یعنی، مختصه ترمودینامیکی یک ذره را می‌توانیم با این دو مختصه مطابق شکل (۵-۲) پیدا کنیم. این حجم همان است که در بالا از آن به عنوان یک میکرواحالت یاد کردیم. اگر با نگاه پیوستار کلاسیکی به عنصر حجم بنگریم، آنگاه:

$$V = \int d^3P \int d^3r \quad (۹۵-۲)$$

پس در گاز کامل کلاسیکی می‌توانیم فضای کلاسیکی مکانی - تکانه را در نظر بگیریم و هر عنصر حجم و یا حجم معادل (۹۵-۲) را معادل یک میکرواحالت بدانیم که در اختیار یک تک مولکول است. بدیهی است که اگر با ذره کلاسیکی ایده آل مواجهه باشیم، آنگاه تعداد میکرواحالت‌ها را می‌توانیم به صورت رابطه‌ای زیر در نظر بگیریم.

$$\Omega(N, V, E) \propto V^N \quad (۹۶-۲)$$



شکل (۵-۲) مختصه ی یک ذره در فضای کانونیک کلاسیکی

در اینجا از ارتباط فضایی، اندرکنش بین مولکول‌ها، همپوشانی بین توابع موج ذرات چشم‌پوشی کرده‌ایم و با این اوصاف، می‌توانیم آنتروپی را با استفاده از رابطه (۲-۳۳) به صورت زیر به دست آوریم:

$$S = K_B \ln \Omega = NK_B \ln V + cte \quad (۲-۹۷)$$

و بدین ترتیب فشار را می‌توانیم از رابطه ی (۲-۶۵) بدست آوریم که

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

و یا

$$PV = NK_B T$$

و از رابطه‌های زیر استفاده می‌کنیم تا درست از رابطه (۲-۹۳) به رابطه مشهورتر گازهای کامل (ایده آل) برسیم.

$$R = NK_B \quad (۲-۹۸)$$

$$N = nN_A$$

که N_A عدد آورگادرو می باشد و R نیز ثابت عمومی گازها است؛

$$PV = nRT \quad (۲-۹۹)$$

نکته مهم در رابطه (۲-۹۹) این است که در یک دستگاه کلاسیکی، معادله حالت هیچ ارتباطی با ساختار ذرات ندارد.

۲-۵ گاز تک اتمی کوانتومی

برای مطالعه رفتار یک ذره کوانتومی معادله شرودینگر را به کار می‌بریم. ساده‌ترین حالت آن، دستگاه سه بُعدی مکعبی به ابعاد L را در نظر می‌گیریم و تابع موج ذره را با $\psi(x, y, z)$ نشان می‌دهیم. این ذره، آزاد است در درون جعبه حرکت کند؛ ولی قادر نیست تا خود را به

دیوارهٔ جعبه تونل بزند و یا از آن به بیرون بپرد. بنابراین انرژی پتانسیلی که ذره را چنین محبوس می‌کند، شکل تابعی زیر را دارد.

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{جعبه درون} \\ \infty & \text{جاها سایر} \end{cases}$$

قیدهای حاکم بر ذره که باعث همگرایی تابع موج می‌شود عبارت است از:

$$\psi(x_i = 0) = \psi(x_i = L) = 0, i = 1, 2, 3$$

که

$$X_1 = x, X_2 = y, X_3 = z$$

و با استفاده از معادله ی شرودینگر (۲-۱) داریم:

$$H\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (2-10)$$

می‌توانیم تابع موج $\psi(x, y, z)$ را بر حسب حاصل ضرب توابع متغیرهای آن بنویسیم،

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

آنگاه از

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

داریم:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E$$

با معرفی

$$\frac{1}{X_i} \frac{d^2 X_i}{dx_i^2} = -K_i$$

که

$$K^{\nu} = \sum_{i=1}^{\nu} K_{x_i}^{\nu} = K_x^{\nu} + K_y^{\nu} + K_z^{\nu} = \frac{\nu m E}{\hbar^{\nu}} \quad (1.1-2)$$

می توان X_i و یا X, Y, Z برابر هستند با:

$$\begin{cases} X = A_x \sin K_x x \\ Y = A_y \sin K_y y \\ Z = A_z \sin K_z z \end{cases}$$

و یا

$$X_i = A_i \sin K_{x_i} x_i$$

$$x_i = 0, L \Rightarrow X_i = 0$$

داریم:

$$\sin K_{x_i} L = 0 = \sin n_{x_i} \pi$$

آنگاه:

$$K_{x_i} = \frac{n_{x_i} \pi}{L}$$

و در نتیجه

$$\sum_{i=1}^{\nu} n_{x_i}^{\nu} = \frac{\nu m L^{\nu}}{\pi^{\nu} \hbar^{\nu}} E$$

و با توجه به حجم مکعب $V = L^{\nu}$ و $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ داریم:

$$\sum_{i=1}^{\nu} n_{x_i}^{\nu} = \frac{\nu m V^{\frac{\nu}{\nu}}}{\pi^{\nu} \hbar^{\nu}} E \quad (1.2-2)$$

و یا

$$E = \frac{h^2}{8m} V^{-2/3} \sum_{i=1}^3 n_{x_i}^2 \quad (10.3-2)$$

رابطه‌ی (۱۰۳-۲) بیان می‌دارد که با معلوم بودن $(n_x, n_x, n_z)n_{x_i}$ می‌توانیم انرژی ذره را معین کنیم. بنابراین هر (n_x, n_x, n_z) را می‌توانیم معادل یک میکروحالت ذره ای بدانیم که انرژی E را دارد. برای تک ذره که $(N = 1)$ ، تعداد میکروحالت‌های $\Omega(N, V, E)$ بدست می‌آید، اما در رابطه‌ی (۱۰۲-۲) می‌بینیم که تعداد میکروحالت‌ها با $V^{2/3}$ متناسب است و برای N ذره‌ی در جعبه‌ی کوانتومی آنتروپی با توجه به قانون پلانک به صورت زیر بدست می‌آید،

$$S = K_B L n \Omega$$

و در نتیجه

$$S(N, V, E) = S(N, V^{2/3}, E) \quad (10.4-2)$$

هنگامی که یک فرآیند بی‌دررو داشته باشیم آنگاه بدلیل آنکه $dQ = 0$ است تغییر آنتروپی صفر می‌شود؛ آنگاه:

$$S = cte$$

در رابطه‌ی (۱۰۲-۲) مشاهده می‌کنیم که با ثابت بودن آنتروپی (تعداد میکروحالت‌ها) رابطه‌ی

$$V^{2/3} E = cte \equiv c$$

برقرار است. از آنجایی که مابقی پارامترها ثابت‌های عددی هستند می‌توانیم با استفاده از رابطه‌ی (۶۷-۲) فشار را بدست آوریم،

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} = \frac{2}{3} C V^{-5/3}$$

و یا

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (105-2)$$

و از آنجا

$$E = \frac{3}{2} PV \quad (106-2)$$

در نتیجه مطابق رابطه ی (۹۳-۲)، انرژی E برابر می شود با:

$$E = \frac{3}{2} NK_B T \quad (107-2)$$

بدین ترتیب رابطه ی فشار ، حجم و دما معلوم می شود.

خودآزمایی: نشان دهید که در یک فرآیند بی دررو رابطه ی فشار و حجم دستگاه تک اتمی ها عبارت است از:

$$PV^{5/3} = cte \quad (108-2)$$

دقت داشته باشید که روابط در بالا، روابط غیرنسبیتی هستند. رابطه ی انرژی در مکانیک نسبیتی را به صورت زیر می شناسیم:

$$E = \frac{1}{3} PV \quad (109-2)$$

خودآزمایی: درستی رابطه (۱۰۹-۲) را تحقیق کنید.

مطالب بالا نشان می دهند که رابطه (۹۴-۲) را می توان برای هر دو حالت کلاسیکی نسبیتی و غیر نسبیتی بکار برد. در حالی که رابطه (۱۰۶-۲) فقط در کلاسیک غیرنسبیتی برقرار است. با استفاده از رابطه (۱۰۹-۲) انرژی بر حسب تابعی از دما به صورت زیر است،

$$E = 3NK_B T \quad (110-2)$$

تا اینجا به تفاوت‌های گاز کامل یا گاز حقیقی اشاره زیادی نکردیم؛ اما بیان کردیم که در گاز کامل بر خلاف گاز حقیقی از هر گونه برهم کنشی در دستگاه صرف نظر می‌شود. انرژی گاز کامل کلاسیکی با توجه به رابطه (۲-۱۰۶) بسیار بیشتر از انرژی گاز نسبی است. نکته حائز اهمیت، این است که تعداد جایگاه‌های دسترس‌پذیر گازهای نسبی تقریباً با تعداد ذرات دستگاه یکسان است. به عبارت دیگر، تعداد میکروحالت‌های یک گاز کامل، بسیار بسیار زیاد است و همان طوری که پیشتر توضیح داده‌ایم، هر ذره گاز کلاسیکی به راحتی هر جایی از حجم V را اشغال می‌کند و با احتمال بالایی می‌توانیم حجم اشغالی با هر ذره را برابر V بگیریم و به دلیل تعداد میکروحالت‌ها بسیار زیاد، می‌توانیم فاصله انرژی بین ترازها را به اندازه‌ای کم و ناچیز در نظر بگیریم تا وضعیت پیوستاری در این ارتباط به کار بیاید. برای روشن شدن موضوع به مثالی از [۲] در زیر توجه کنید.

مثال: تعداد میکروحالت‌های یک مول از گاز کاملی چون گاز نیتروژن ایده آلی را که در دما و فشار اتاق قرار دارد و دارای انرژی صفر $\frac{3}{2}NK_B T$ است، به دست آورید.

حل:

می‌دانیم که جرم یک مول نیتروژن ۱۴ گرم و جرم یک اتم نیتروژن برابر $10^{-26} \times 2/23$ کیلوگرم می‌باشد. با استفاده از رابطه (۲-۱۰۷) می‌توانیم انرژی را به صورت زیر به دست آوریم:

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

با $T = 300 \text{ K}$ و $K_B = 1/38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ داریم:

$$E = 6/21 \times 10^{-21} \text{ J}$$

حجم یک مول گاز نیتروژن هم در شرایط متعارفی برابر ۲۲/۴ لیتر و یا $۲۲/۴ \times ۱۰^{-۳}$ است. با دانستن این مقادیر می‌توانیم تعداد میکروحالت‌ها را به دست آوریم و پی به تعداد بسیار آن ببریم.

بیان کردیم که هر (n_x, n_y, n_z) معادل یک میکروحالت است. پس عنصر حجم اشغالی به وسیله‌ی هر ذره را می‌توانیم برابر $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$ بگیریم:

$$\begin{cases} \pi \Delta n_x = L \Delta K_x \\ \pi \Delta n_y = L \Delta K_y \\ \pi \Delta n_z = L \Delta K_z \end{cases}$$

آنگاه:

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{L^3}{\pi^3} \Delta K_x \Delta K_y \Delta K_z$$

با استفاده از رابطه‌ی (۹۵-۲) داریم:

$$\Delta K_x \Delta K_y \Delta K_z = 4\pi K^2 \Delta K$$

که

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{4\pi V}{\pi^3} K^2 \Delta K$$

اما تنها $\frac{1}{8}$ حجم کره با شعاع $R = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ در برگیرنده‌ی n_x, n_y, n_z مثبت است. بدین ترتیب می‌توانیم تعداد میکروحالت‌های بین K و $K + dK$ را بدست آوریم که

$$\Delta \Omega(k) = \frac{1}{8} \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$$

و یا

$$\Omega(k) = \frac{1}{\lambda} \int_0^k \frac{e^{-\pi V}}{\pi^3} K^3 dK = \frac{V}{6\pi^3} K^3$$

در نتیجه تعداد میکرواحالت‌ها برابر می‌شود با

$$\Omega(k) = \frac{V}{6\pi^3} K^3 \quad (111-2)$$

و از آنجا

$$K^3 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{2 \times 2/33 \times 10^{-26} \times 6/21 \times 10^{-21}}{(1/0.6 \times 10^{-34})^2}$$

داریم:

$$\Omega(k) = 1.05 \times 10^{30}$$

ملاحظه می‌کنیم این تعداد میکرواحالت‌ها حدود یک میلیون برابر تعداد ذرات می‌باشد.

۲-۶ تابع توزیع گاز کامل

در قسمت قبل توضیح دادیم که هر ذره می‌تواند حجمی به اندازه V را اشغال کند و این هیچ مزاحمتی برای ذرات دیگر کلاسیکی گاز کامل ایجاد نمی‌کند؛ اما راه‌های اشغال و تعداد آن‌ها را اینک بررسی می‌کنیم. طبیعی است یک ذره می‌تواند با N راه تمیزناپذیر تراز انرژی E_1 را اشغال کند. وقتی اولین ذره کلاسیکی N راه برای اشغال را در اختیار دارد و یا به عبارت دیگر، تراز انرژی E_1 می‌تواند با N طریق با ذره کلاسیکی اشغال شود. برای دومین تراز انرژی باید $(N-1)$ راه و برای سومین تراز انرژی هم $(N-2)$ راه موجود باشد و الی آخر.

حال فرض کنید قرار باشد تراز انرژی E_1 با n_1 ذره از N ذره اشغال شود، در آن صورت تعداد کل راه‌های متفاوت تمیزپذیر اشغال برابر خواهد بود با

$$\binom{N}{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \quad (112-2)$$

به همین شکل می‌توانیم تعداد کل راه‌های اشغال تراز انرژی E_2 با n_2 ذره (یا $N - n_1$ ذره) را پیدا کنیم که عبارت است از:

$$\binom{N-n_1}{n_2} = \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \quad (113-2)$$

با ادامه ی روند در بالا برای تراز E_3 با n_3 ذره $N - n_1 - n_2$ ذره داریم:

$$\binom{N-n_1-n_2}{n_3} = \frac{(N-n_1-n_2)!}{n_3!(N-n_1-n_2-n_3)!} \quad (114-2)$$

از طرف دیگر تعداد میکروحالت‌ها که همان تعداد راه‌های متفاوت تمیزپذیر است، به دلیل استقلال آماری در احتمال اشغال ترازها، برابر حاصل ضرب تعداد راه‌های اشغال تراز E_1 با n_1 ذره، E_2 با n_2 ذره، تراز E_3 با n_3 ذره و ... می‌باشد. بنابراین از حاصلضرب روابطی نظیر رابطه ی (112-2)، (113-2)، (114-2) داریم:

$$\begin{aligned} \Omega &= \binom{N}{n_1} \binom{N-n_1}{n_2} \binom{N-n_1-n_2}{n_3} \dots \\ &= \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \times \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \times \frac{(N-n_1-n_2)!}{n_3!(N-n_1-n_2-n_3)!} \dots \end{aligned}$$

و در نتیجه تعداد کل میکروحالات ها و یا راه هایی که در بالا اشاره شد برابر است با:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^N n_i!} \quad (115-2)$$

یک نکته مهمی که نباید از نظر دور داشت، یکسان بودن احتمال اشغال ترازها با تعدادی از ذرات است. به عبارت دیگر، هیچ تفاوتی بین n_1 ذره در اشغال تراز انرژی E_1 قائل نشدیم؛ در حالی که ممکن است برخی ذرات، شانس بیشتری نسبت به برخی دیگر در اشغال نمودن و یا زودتر اشغال کردن داشته باشند. این شانس به تمایل ذرات، تکانه زاویه‌ای آنها، نحوه قرارگیری اسپین‌ها و موادی از این دست برمی‌گردد؛ ولی باید توجه داشته باشیم که همواره نمی‌توانیم احتمال اشغال ترازها با ذرات را یکسان در نظر بگیریم. به همین دلیل تمایل ذاتی هر ذره را با g معرفی می‌کنیم که بعدها همانند مرتبهٔ تبهگنی، نقش بسیار مهمی را در مباحث آماری ایفا می‌کند.

با توجه به مطالب بالا، اگر تراز E_i را در نظر بگیریم که با n_i ذره اشغال می‌شود، آنگاه هر کدام از n_i ذره تمایل ذاتی g_i را در اشغال تراز E_i خواهد داشت. به عبارت دیگر، اگر g_i احتمال ذاتی ذرهٔ اول باشد، آنگاه برای دو ذره باید احتمال ذاتی $g_i \times g_i = g_i^2$ را در نظر بگیریم و برای n_i ذره احتمال ذاتی عبارت است از:

$$g_i \times g_i \times \dots \times g_i = g_i^{n_i} \quad (116-2)$$

با این اوصاف می‌توانیم رابطه ی (۱۱۵-۲) را به صورت رابطه ی زیر تکمیل کنیم:

$$\Omega = \frac{N! g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots}{n_1! n_2! n_3! \dots} = N! \prod_{i=1}^N \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (117-2)$$

رابطهٔ (۱۱۷-۲) برای ذرات تمیز پذیر به دست آمده است و اگر ذرات تمیزناپذیر باشند، آنگاه رابطهٔ (۱۱۷-۲) را باید بر $N!$ تقسیم کنیم تا تعداد میکروحالات‌های مربوط به ذرات یکسان از لحاظ تمیزپذیر بودن با تمایل ذاتی متفاوت را بتوانیم به دست آوریم،

$$\Omega = N! \prod_{i=1}^N \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (118-2)$$

این رابطه به تابع توزیع ماکسول - بولتزمن منجر می‌شود؛ برای درک بهتر، مسأله زیر را مطرح می‌کنیم.

مسأله: رابطه (۱۱۸-۲) را با شرایط قیدی در رابطه‌های (۹۳-۱) و (۹۴-۱) در معادلات مضارب لاگرانژ به کار برید و از آنجا تابع توزیع احتمال را برای گاز کامل ایده آلی کلاسیکی را به دست آورید.

حل: شرایط در (۹۲-۱) و (۹۳-۱) را به ترتیب در زیر آورده‌ایم:

$$\sum_i n_i = N = cte$$

$$\sum_i n_i E_i = E = cte$$

چون N و E ثابت هستند. پس مشتق تعداد کل ذرات N و انرژی درونی کل E (و یا U) باید صفر باشد. یعنی؛

$$\begin{cases} d \sum_i n_i = 0 \\ d \sum_i n_i E_i = 0 \end{cases} \quad (119-2)$$

با استفاده از معادله ی لاگرانژ (مضارب لاگرانژ) داریم:

$$d \ln \Omega + a d \sum_i n_i + b d \sum_i n_i E_i = 0 \quad (120-2)$$

که $d \ln \Omega$ را می‌توانیم از رابطه ی (۱۱۸-۲) به طریق زیر بدست آوریم؛

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

با استفاده از تقریب استرلینگ داریم:

$$\ln \Omega \simeq \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i)$$

و یا

$$\begin{aligned} \ln \Omega &\simeq \sum_i n_i (\ln g_i - \ln n_i) + \sum_i n_i \\ &= \sum_i n_i (\ln g_i - \ln n_i) + N \end{aligned}$$

که به دلیل ثابت بودن N و g می‌توان تنها نسبت به n_i دیفرانسیل بگیریم و در نتیجه

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \sum_i \left[dn_i (\ln g_i - \ln n_i) + n_i \left(-\frac{dn_i}{n_i} \right) \right] \\ &= \sum_i dn_i \left(\ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) - 1 \right) \quad (121-2) \end{aligned}$$

با جاگذاری رابطه ی (121-2) در رابطه ی (120-2) خواهیم داشت:

$$\ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) - 1 + a + bE_i = 0$$

با $a - 1 = \alpha$ داریم:

$$n_i = g_i e^{-(\alpha + bE_i)} \quad (122-2)$$

چون α مقدار ثابتی را دارد پس می‌توانیم رابطه ی (122-2) را به صورت رابطه ی زیر بازنویسی کنیم:

$$n_i = A g_i e^{-bE_i} \quad (123-2)$$

اینک برای تعیین ضریب ثابت A ، از رابطه ی (108-1) استفاده می‌کنیم و از آنجا با

$$\sum_i n_i = A \sum_i g_i e^{-E_i} = N$$

ضریب A برابر است با:

$$A = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-bE_i}} \quad (124-2)$$

بنابراین تابع توزیع احتمال (P_i) را به صورت رابطه ی زیر بدست در می آید؛

$$P_i = \frac{n_i}{N} \quad (125-2)$$

در نتیجه:

$$P_i = \frac{g_i e^{-bE_i}}{\sum_i g_i e^{-bE_i}}$$

$$b = \beta \equiv \frac{1}{K_B T} \quad \text{خودآزمایی: ثابت کنید که:}$$

بنابراین تابع توزیع احتمال که حاکم بر چگونگی توزیع مولکول های گاز کامل کلاسیکی است عبارت است از:

$$P_i = \frac{g_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}} \quad (126-2)$$

خودآزمایی: تحقیق کنید که با انرژی حدود $\frac{3}{4} K_B T$ ، فاصله انرژی بین ترازهای انرژی مولکول های گاز کامل کلاسیکی، بسیار کم می شود و از آنجا تابع توزیع (126-2) را می توانیم در وضعیت پیوستار نوشت؛ یعنی؛

$$P(E) = \frac{g(E) e^{-\beta E}}{\int_0^{\infty} g(E) e^{-\beta E} dE} \quad (127-2)$$

که ملاحظه می شود

$$\int_0^{\infty} P(E) = 1$$

مسأله: دستگاه گاز کامل با وضعیت پیوستار (۲-۱۲۷) را در نظر بگیرید و از آنجا نشان دهید

که مقدار انرژی میانگین دستگاه برابر $\frac{3}{2} K_B T$ است.

حل: تعداد میکروحالت‌ها را در رابطه (۲-۱۱۱) به دست آوریم که عبارت بود از:

$$\Omega(k) = \frac{V}{6\pi^2} K^3$$

آنگاه تعداد میکروحالت‌های در گستره K تا $K + dK$ برابر است با

$$d\Omega(k) = \frac{V}{2\pi^2} K^2 dK \quad (۲-۱۲۸)$$

از طرف دیگر

$$K^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \Rightarrow dK = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} E^{-1/2} dE \quad (۲-۱۲۹)$$

که با توجه به

$$d\Omega = g(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE \quad (۲-۱۳۰)$$

و با جایگذاری رابطه (۲-۱۳۰) در رابطه (۲-۱۲۷) داریم:

$$P(E) = \frac{E^{1/2} e^{-\beta E}}{\int_0^\infty E^{1/2} e^{-\beta E} dE} \quad (۲-۱۳۱)$$

می‌توانیم با استفاده از انتگرال تابع گاما در زیر:

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-at} t^{z-1} dt = (z-1)! \quad (۲-۱۳۲)$$

حاصل انتگرال در مخرج رابطه (۲-۱۳۰) را به راحتی بدست آوریم که

$$\int_0^{\infty} E^{1/2} e^{-\beta E} dE = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \quad (133-2)$$

و در نتیجه تابع توزیع احتمال $P(E)$ برابر خواهد بود با:

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} P(E) E dE \quad (134-2)$$

و پس

$$\langle E \rangle = \sqrt{\beta}^{3/2} \pi^{-1/2} \int_0^{\infty} E^{3/2} e^{-\beta E} dE$$

و یا

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2\sqrt{\beta}} = \frac{3}{2} K_B T \quad (135-2)$$

مسأله: انرژی آزاد هلمهلتز گاز تک اتمی را به دست آورید.

حل: انرژی آزاد هلمهلتز با توجه به رابطه (۷۳-۲) به صورت زیر داده می‌شود:

$$A = E - ST$$

که در آن E انرژی درونی دستگاه، برابر با انرژی هر ذره در تعداد کل ذرات است. در رابطه (۱۳۵-۲) انرژی متوسط $\langle E \rangle$ را به دست آوردیم. برای آن که انرژی تراز را با انرژی درونی اشتباه نگیریم، از این پس، انرژی درونی را با U نشان می‌دهیم.

$$U = N \langle E \rangle = \frac{3}{2} N K_B T \quad (136-2)$$

با استفاده از رابطه ی (۱۱۸-۲) و قانون پلانک آنتروپی برابر است با:

$$S = K_B \ln \Omega = K_B \sum_i n_i \ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) + N K_B \quad (137-2)$$

و از رابطه ی (۱۲۳-۲) داریم:

$$\frac{g_i}{n_i} = \frac{1}{A} e^{\beta E_i} \Rightarrow \ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) = -\ln A + \beta E_i$$

آنگاه:

$$S = -K_B \ln A \sum_i n_i + \beta K_B \sum_i n_i E_i + NK_B$$

و یا

$$S = -NK_B \ln A + \frac{U}{T} + NK_B$$

با استفاده از رابطه ی (۲-۱۳۶) داریم:

$$S = -NK_B \ln A + \frac{\gamma}{\gamma} NK_B + NK_B$$

در نتیجه

$$S = -NK_B \ln A + \frac{\delta}{\gamma} NK_B \quad (۲-۱۳۸)$$

خودآزمایی: با استفاده از روابط (۲-۱۲۴)، (۲-۱۲۷) و (۲-۱۳۲) نشان دهید که

$$\left(\frac{\gamma\pi\beta\hbar}{m}\right)^{\gamma/\gamma} A = \frac{N}{V} \quad (۲-۱۳۹)$$

و از آنجا

$$S = NK_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{m}{\gamma\pi\beta\hbar^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} \right) + \frac{\delta}{\gamma} NK_B \quad (۲-۱۴۰)$$

بنابراین انرژی آزاد هلمهلتز از (۲-۷۳) برابر است با:

$$F = U - TS = \frac{\gamma}{\gamma} NK_B T - NK_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{m}{\gamma\pi\beta\hbar^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} \right) + \frac{\delta}{\gamma} NK_B$$

که

$$F = -NK_B \left(1 + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{mK_B T}{\gamma\pi\hbar^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} \right) \right) \quad (۲-۱۴۱)$$

۲-۷ تابع پارش گاز کامل

در ابتدا گاز کامل تک اتمی را در نظر می‌گیریم و با استفاده از رابطه تقسیم (۲-۱۲۶) مخرج کسر را با Z نشان می‌دهیم که به تابع پارش معروف است. به عبارت دیگر،

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \quad (۲-۱۴۲)$$

و از آنجا

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i} \quad (۲-۱۴۳)$$

در نتیجه مقدار انتظاری هر کمیت فیزیکی براساس محتمل‌ترین پارش یا پارش تعادل به صورت زیر است،

$$\langle f(E) \rangle = \frac{\sum_i n_i f(E_i)}{\sum_i n_i} = \frac{\frac{N}{Z} \sum_i g_i e^{-\beta E_i} f(E_i)}{N}$$

و یا

$$\langle f(E) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i g_i f(E_i) e^{-\beta E_i} \quad (۲-۱۴۴)$$

مثال: مولکول‌های تک اتمی یک گاز کامل می‌توانند با احتمال یکسان تنها دو تراز انرژی $E_1 = E$ و $E_2 = -E$ را اشغال کنند.

الف) تابع پارش،

ب) انرژی میانگین مولکولی،

ج) انرژی درونی سیستم مولکول‌های گاز کامل را به دست آورید.

حل: الف) چون احتمال اشغال یکسان است و تمایزی در اشغال تراز به وسیله ذره وجود ندارد، $g_1 = g_2 = 1$ است. با استفاده از رابطه (۲-۱۴۲) داریم:

$$Z = \sum_{i=1}^2 e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} \Rightarrow Z = e^{-\beta E} + e^{\beta E} = 2 \cosh(\beta E)$$

ب) با استفاده از رابطه (۲-۱۴۴) می‌دانیم که

$$\langle f(E) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i g_i f(E_i) e^{-\beta E_i}$$

در اینجا

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -E \tanh(\beta E)$$

(ج) و از رابطه ی (۱۳۶-۲) داریم:

$$U = N \langle E \rangle = -NE \tanh(\beta E)$$

خودآزمایی: در حالت کلی نشان دهید که انرژی درونی بر حسب تابع پارش Z به صورت رابطه زیر به دست می‌آید:

$$U = K_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (۱۴۵-۲)$$

اینک گاز کامل دو اتمی را در نظر می‌گیریم که بر خلاف حالت تک اتمی که تنها حرکت انتقالی را دارا بود، حرکت‌های نوع دیگر هم دارد که باید این حرکت‌ها را در بررسی خواص دستگاه گاز دو اتمی‌ها در نظر گرفت.

دو اتم به مانند دو جسمی که به وسیله فنری به هم متصل شده باشند، حرکت ارتعاشی و در عین حال حرکت دورانی هم دارند. البته در واقع موارد دیگری نظیر حرکت پیچشی به سمت برون صفحه دو اتم هم وجود دارد که از آن صرف نظر می‌کنیم. حرکت ارتعاشی هم تنها در دماهای بالا قابل ملاحظه است و در دماهای پایین می‌توانیم از سهم انرژی ارتعاشی هم چشم پوشی کنیم.

با ترکیب انرژی یک چرخنده صلب و ویژه مقدار، انرژی ذره برابر است با

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad (۱۴۶-۲)$$

خودآزمایی: با استفاده از حرکت چرخشی ذره ی آزاد به جرم M و لختی دورانی I رابطه ی (۱۴۶-۲) را بدست آورید.

از مکانیک کوانتوم می‌دانیم که تعداد حالات کوانتومی که تبهگنی انرژی را می‌دهد به صورت رابطه زیر معلوم می‌گردد:

$$g(l) = 2l + 1 \quad (۱۴۷-۲)$$

حال که g بدست آمد به سراغ انرژی می رویم که مجموع انرژی انتقالی (E_t)، انرژی دورانی (E_r) و انرژی ارتعاشی (E_v) است. یعنی؛

$$E = E_t + E_r + E_v \quad (۱۴۸-۲)$$

از رابطه (۱۴۳-۲) می توانیم همچنین توزیع تعادل مولکول های بین حالت های دورانی دسترس پذیر را به دست آوریم که

$$n_r = \frac{N}{Z_r} g_r e^{-\beta E_r} = \frac{N}{Z_r} (2l+1) e^{-\beta \hbar^2 l(l+1)/2I} \quad (۱۴۹-۲)$$

در اینجا از رابطه های (۱۴۶-۲) و (۱۴۷-۲) استفاده کرده ایم. تابع پارش دورانی را با رابطه (۱۴۲-۲) به دست می آوریم که عبارت است از:

$$Z_r = \sum_l (2l+1) e^{-\beta \hbar^2 l(l+1)/2I} \quad (۱۵۰-۲)$$

با تعریف دمای مشخصه دورانی به صورت رابطه زیر

$$T_r = \frac{\hbar^2}{2IK_B} \quad (۱۵۱-۲)$$

رابطه های (۱۴۹-۲) و (۱۵۰-۲) را بازنویسی می کنیم:

$$n_r = \frac{N(2l+1)}{Z_r} e^{-l(l+1)T_r/T} \quad (۱۵۲-۲)$$

و

$$Z_r = \sum_l (2l+1) e^{-l(l+1)T_r/T} \quad (۱۵۳-۲)$$

خودآزمایی: برای زمانی که فاصله ترازهای انرژی بسیار کوچک است، نشان دهید که

$$Z_r = \frac{T}{T_r} \quad (۱۵۴-۲)$$

و

$$U_r = NK_B T = nRT \quad (155-2)$$

در دماهای پایین می‌توانیم از سهم انرژی ارتعاشی (U_v) صرف‌نظر کنیم و در این حالت انرژی پتانسیل برابر است با:

$$U = U_t + U_r = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT \quad (156-2)$$

و گرمای ویژه در حجم ثابت گاز کامل دو اتمی برابر خواهد بود با:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}nR \quad (157-2)$$

و برای یک مول $n = 1$ داریم:

$$C_V = \frac{5}{2}R \quad (158-2)$$

اینک فرض می‌کنیم که دمای دستگاه دو اتمی کامل به قدری بالا هست که از انرژی ارتعاشی مولکول‌های دو اتمی نمی‌توان صرف‌نظر کرد. سهم انرژی ارتعاشی نوسانگرهای هماهنگ ساده‌ای در مکانیک کوانتوم را می‌شناسیم که به صورت رابطه زیر است؛

$$E_v = \left(\frac{1}{2} + v\right) \hbar\omega \quad (159-2)$$

با توجه به یکسان بودن احتمال ذاتی، g برابر یک است. با تعریف دمای مشخصه ارتعاشی به صورت رابطه زیر

$$T_v = \frac{\hbar\omega}{K_B} \quad (160-2)$$

داریم:

$$Z_v = e^{-T_v/2T} \sum_{\gamma} e^{-\mu T_{\mu}/T} \quad (161-2)$$

$$n_v = \frac{N}{Z_v} e^{-\left(\frac{1}{2}+v\right)T_v/T} \quad (162-2)$$

خودآزمایی: نشان دهید که:

$$Z_v = \frac{e^{-T_v/\tau T}}{1 - e^{-T_v/T}} \quad (163-2)$$

و

$$u_v = \frac{1}{2} NK_B T_v + \frac{NK_B T_v}{e^{-T_v/T} - 1} \quad (164-2)$$

در دماهای بالا $T \gg T_v$ و یا $1 \ll \frac{T_v}{T}$ تابع نمایی را بسط می دهیم که

$$e^{T_v/T} - 1 \simeq 1 + \frac{T_v}{T} - 1 \simeq \frac{T_v}{T}$$

آنگاه:

$$u_v = NK_B T \left(1 + \frac{T_v}{\tau T} \right) \simeq NK_B T \quad (165-2)$$

$$u_v = nRT \quad (166-2)$$

پس در دماهای بالا، انرژی کل مجموع انرژی انتقالی، چرخشی و ارتعاشی است.

$$u = u_t + u_r + u_v = \frac{3}{2} nRT + nRT + nRT$$

و یا

$$u = \frac{\gamma}{2} nRT \quad (167-2)$$

و در نتیجه گرمای ویژه مولکول های دو اتمی در دماهای بقدر کافی بالا برابر است با:

$$C_V = \frac{\gamma}{2} nR \quad (168-2)$$

و برای یک مول

$$C_V = \frac{\gamma}{2} R \quad (169-2)$$

اینک تابع پارش گاز کامل دواتمی معلوم می‌گردد که برای مولکول‌های دواتمی نامتقارن عبارت است از:

$$Z = \frac{(Z_t Z_r Z_v)^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left[V \left(\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right) \right]^N \left(\frac{2I}{\beta\hbar^2} \right)^N (Z_v)^N \quad (170-2)$$

که

$$Z_v = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

رابطه‌ی تابع پارش با حجم دستگاه شامل مولکول‌های گاز با توجه به رابطه‌ی (۱۷۰-۲)، به صورت زیر می‌باشد،

$$Z \propto V^N \quad (171-2)$$

خودآزمایی: با استفاده از رابطه (۱۷۰-۲)، رابطه‌ی عمومی گازهای کامل را به صورت رابطه (۹۹-۲) به دست آورید.

۲-۸ تناقض گیبس و آنتروپی مخلوط

آنتروپی یک گاز کامل تک اتمی در رابطه (۱۴۰-۲) داده شده است. اینک دو دستگاه A_1 و A_2 را مطابق شکل (۶-۲) که در تعادل گرمایی با یکدیگرند را در نظر می‌گیریم. پس دماهای دو دستگاه برابر هستند؛ ولی تعداد ذرات و حجم دستگاه‌های A_1 و A_2 برابر نیستند. از آنجایی که آنتروپی یک کمیت فزونور است، بحث را با تأکید بر فزونور بودن آنتروپی دنبال می‌کنیم. برای این منظور، فرض کنید که دیواره‌ی ما بین دو دستگاه برداشته شده است. آنگاه آنتروپی کل مجموع آنتروپی دستگاه A_1 و آنتروپی دستگاه A_2 است. به عبارت دیگر،

$$S = S_1 + S_2 = \sum_{i=1}^2 S_i \quad (172-2)$$

که

$$S_i = N_i K_B \ln \left[\frac{V_i}{N_i} \left(\frac{M_i}{\gamma \pi \beta \hbar^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} \right] + \frac{\Delta}{\gamma} N_i K_B \quad (173-2)$$

و یا

$$S_i = N_i K_B \left[\ln V_i - \ln N_i + \frac{\gamma}{\gamma} \ln M_i - \frac{\gamma}{\gamma} \ln (\gamma \pi \beta \hbar^\gamma) \right] + \frac{\Delta}{\gamma} N_i K_B$$

آنگاه آنتروپی کل دستگاه برابر است با:

$$S = \sum_{i=1}^{\gamma} K_B N_i \ln V_i - \sum_{i=1}^{\gamma} K_B N_i \ln N_i + \frac{\gamma}{\gamma} \sum_{i=1}^{\gamma} K_B N_i \ln M_i - \frac{\gamma N K_B}{\gamma} \ln (\gamma \pi \beta \hbar^\gamma) \sum_{i=1}^{\gamma} N_i$$

A_γ (N_γ, V_γ) T	A_1 (N_1, V_1) T
---	------------------------------

شکل (۶-۲) دو دستگاه A_1 و A_γ در تعادل گرمایی هستند و آنتروپی آنها به ترتیب برابر با S_1 و S_γ می‌باشد.

وجود M در رابطه تأکیدی بر هم‌نوع نبودن گازهای دو دستگاه A_1 و A_γ دارد. بنابراین

دو نوع گاز تمیز پذیر داریم. و با توجه به رابطه ی (۱۷۲-۲) آنتروپی کل برابر است با:

$$S = S_1 + S_\gamma = K_B \ln Z_1 + K_B \ln Z_\gamma = K_B \ln Z_1 Z_\gamma$$

که با استفاده از

$$S = K_B \ln Z \quad (174-2)$$

نتیجه می‌شود که

$$Z = Z_1 Z_\gamma \quad (175-2)$$

حال که دیواره ی مابین دو دستگاه برداشته شد حجم برابر νV برابر $V_1 + V_2 = \nu V$ است و بنا بر این تابع پارش کل برابر است با:

$$Z = \frac{V^{\nu N} (M_1 M_2)^{\nu N / \nu}}{(N!)^{\nu} (\nu \pi \beta \hbar^2)^{\nu N}} \quad (176-2)$$

و از آنجا با استفاده از رابطه ی (۱۷۴-۲) داریم:

$$S_F = K_B \ln Z = S_i + \nu N K_B \ln \nu \quad (177-2)$$

که S_F و S_i به ترتیب آنتروپی قبل و بعد از برداشتن دیواره ی مابین دو دستگاه هستند. ملاحظه می‌کنیم که تفاوت در $\nu N K_B \ln \nu$ می‌باشد. به عبارت دیگر پس از آن که دیواره برداشته می‌شود و مولکول‌های دو طرف دستگاه‌های A_1 و A_2 (که در مجموع دستگاه منزوی A را تشکیل می‌دهند)، در یکدیگر نفوذ می‌کنند و باعث می‌شود تا آنتروپی به اندازه $\nu N K_B \ln \nu$ افزایش می‌یابد.

وقتی که گازهای دستگاه A_1 و A_2 از یک جنس و به عبارتی هم‌نوع باشند، آنگاه با برداشتن دیواره مابین دو دستگاه، شاهد تغییری در آنتروپی کل نخواهیم بود؛ در حالی که بنا به رابطه (۱۷۷-۲) باید افزایش آنتروپی را داشته باشیم و این به تناقض گیس، معروف است. در واقع هنگامی که دیواره مابین دو دستگاه برداشته می‌شود، با νN ذره تمیزناپذیر رو به رو هستیم که تابع پارش آن به صورت رابطه زیر می‌باشد:

$$Z = \frac{Z^{\nu N}}{(\nu N)!} \quad (178-2)$$

و آنگاه با توجه به $N \rightarrow \nu N$ ، $V \rightarrow \nu V$ و $m_1 = m_2 = m$ رابطه ی (۱۷۳-۲) داریم:

$$S_F = S_i \quad (179-2)$$

خودآزمایی: درستی رابطه (۱۷۹-۲) را تحقیق کنید.

۹-۲ تصحیح رابطه گیبس

موضوع جالب دیگری که بسیار پراهمیت است، به تعداد بسیار زیاد مولکولها (N) مربوط می‌شود که فرض می‌شود از لحاظ کلاسیکی می‌توانند تقریباً N تراز موجود را اشغال کنند. در این حالت تعداد میکروحالاتها تقریباً برابر $N!$ می‌باشد؛ یعنی؛

$$S \simeq K_B \text{Ln } N! \quad (180-2)$$

که برای دستگاه های A_1 و A_2 داریم:

$$S_1 = K_B \text{Ln } N_1! \quad (181-2)$$

$$S_2 = K_B \text{Ln } N_2!$$

آنگاه تغییر آنتروپی پس از برداشتن دیواره مابین برابر تفاضل آنتروپی‌های در رابطه (۱۸۰-۲) با رابطه (۱۸۱-۲) می‌باشد؛

$$(182-2)$$

$$(\Delta S)_{1=2} = S - (S_1 - S_2) \simeq K_B \left[\text{Ln} (N_1 + N_2)! - \text{Ln } N_1! - \text{Ln } N_2! \right]$$

و یا

$$(\Delta S)_{1=2} \simeq K_B \text{Ln} \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (183-2)$$

نتیجه بسیار مهمی که از (۱۸۳-۲) استخراج می‌کنیم، این است که رابطه پلانک را باید تصحیح کنیم و بدین ترتیب آنتروپی واقعی به صورت رابطه زیر می‌نویسیم،

$$S = K_B \text{Ln } \Omega - K_B \text{Ln } N!$$

و یا

$$S = K_B \text{Ln} \left(\frac{\Omega}{N!} \right) \quad (184-2)$$

دقت می‌کنید که تعداد میکروحالاتها، کمتر از آن چیزی است که رابطه پلانک به دست

می‌دهد. در واقع تناقض گیبس بیان می‌کند که ذرات باید تمیزناپذیر باشند و وجود عامل $N!$

نتیجه همین تمیزناپذیری ذرات است که مطرح شده است. بنابراین:

در حالت کلاسیکی عامل تصحیح گیبس، یک تصحیح مناسبی می‌باشد.

مسائل فصل دوم

۱-۲) نشان دهید که وقتی تغییر گرمای dQ بر دمای مطلق T تقسیم شود، یک دیفرانسیل کامل را خواهیم داشت.

۲-۲) معادلات زیر را به دست آورید:

$$dST = C_V dT + \frac{\alpha T}{K_T} dV \quad (\text{الف})$$

$$TdS = C_P dT - \alpha TV dP \quad (\text{ب})$$

$$TdS = \frac{C_P}{\alpha V} dV + \left(\frac{C_P K_T}{\alpha} - \alpha VT \right) dP \quad (\text{ج})$$

۳-۲) با استفاده از قضیه ی کلاؤسیوس در ترمودینامیک ($TdS > \Delta Q$):

الف) نشان دهید که

ب) مشخص کنید تحت چه شرایطی $\Delta E \leq 0$ می شود و چه هنگامی انرژی درونی به طرف پایین ترین مقدار ممکن می رود.

ج) روابط ماکسول زیر را بدست آورید.

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad T = - \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$$

۲-۴) دو محفظه‌ای که شامل گازهای کامل ایده آل هم‌نوع می‌باشند، همانند دو دستگاه A_1 و A_2 با یکدیگر به وسیله دیواره فلزی مشترک در تماس گرمایی‌اند. اینک به جای دیواره فلزی ما بین، پیستونی قرار دارد و کل دستگاه A هم در تماس گرمایی با یک منبع گرمایی به دمای T قرار دارند. با لغزیدن پیستون حجم کل $V = V_1 + V_2$ و دمای T بدون تغییر باقی می‌ماند. اینک نشان دهید که پیستون تا جایی خواهد لغزید که فشار در دو طرف یکسان گردد.

(راهنمایی: انرژی آزاد هلمهلتز دستگاه کل A را بنویسید و از شرط تعادل؛ یعنی، کمینه شدن

$$P_1 = P_2 \quad \text{که نشان دهید که } (P_1 = P_2)$$

۵-۲) با استفاده از تبدیلات لژاندر، روابط زیر را که به روابط ماکسول در ترمودینامیک معروف هستند، نتیجه بگیرید و آنگاه آن‌ها را بر اساس کمیت‌های میکروسکوپی β ، η و ξ تفسیر کنید؛

$$u(S, V): du = TdS - PdV$$

$$F(V, T): dF = -SdT - PdV$$

$$G(P, T): dG = -SdT + VdP$$

$$H(S, P): dH = TdS + VdP$$

۶-۲) با استفاده از قضیهٔ کلاؤسیوس نشان دهید که در یک فرآیند چرخه‌ای C ، نامساوی زیر برقرار است؛

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

چه هنگامی علامت تساوی به کار می‌آید؟

۷-۲) مطابق با آنچه آلونسوفین آورده است، یک دستگاه شامل ۴۰۰۰ ذره را در نظر بگیرید که سه تراز انرژی هم فاصله‌ی آن مطابق شکل زیر در اختیار است؛

$$\begin{array}{ll} E_{\uparrow} = 2E & n_{\uparrow} \\ E_{\downarrow} = E & n_{\downarrow} \\ E_{\downarrow} = 0 & n_{\downarrow} \end{array}$$

ذرات با احتمال ذاتی یکسان g قادرند با احتمال‌های پارشی که در آن ۲۰۰۰ ذره در تراز $E_{\uparrow} = 0$ ، تعداد ۱۷۰۰ ذره در تراز $E_{\downarrow} = E$ و ۳۰۰ ذره در تراز $E_{\uparrow} = 2E$ قرار دارند را با پارشی که از انتقال ذره‌ای از تراز $E_{\downarrow} = E$ به تراز $E_{\downarrow} = 0$ و انتقال ذره از تراز $E_{\uparrow} = E$ به تراز $E_{\uparrow} = 2E$ حاصل می‌شود مقایسه کنید (این فرآیند با پایداری انرژی سازگار است).
۸-۲) در مسألهٔ (۷-۲)، محتمل‌ترین تابع پارش را به دست آورید.

۹-۲) ذرات گاز کامل تک اتمی با احتمال ذاتی یکسانی می‌توانند ترازهای انرژی شکل زیر را اشغال کنند؛

$$E_{n+1} = nE$$

$$E_4 = 3E$$

$$E_3 = 2E$$

$$E_2 = E$$

$$E_1 = 0$$

الف) نشان دهید تابع پارش دستگاه برابر است با:

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-\beta E}}$$

ب) مقدار انرژی میانگین ذرات را محاسبه کنید.

ج) وقتی $E \gg \beta$ است. مقدار حدی $\langle E \rangle$ را بدست آورید.

۲-۱۰) با استفاده از ضریب انبساط گرمایی (α) و ضریب تراکم‌پذیری همدمما (K_T) نشان دهید که

$$C_P - C_V = VT \frac{\alpha^2}{K_B}$$

۲-۱۱) گاز کامل تک اتمی تمام حجم جعبه مکعب مستطیلی به به ابعاد L_x ، L_y و L_z را پر کرده است. دیواره ای در $x = L_x$ در اثر نیروی برخورد مولکول (F) جابجا می شود.

الف) نشان دهید که مقدار میانگین نیروی F وارد بر دیواره برابر است با:

$$\frac{\partial L_z}{\partial L_x} = \frac{K_B T}{L_x} F = K_B T$$

ب) ثابت کنید که مقدار متوسط فشار وارد بر دیواره ی ظرف از رابطه ی زیر بدست می آید:

$$\langle P \rangle = K_B T = n K_B T \frac{N}{V}$$

۲-۱۲) مولکول‌های دو اتمی گاز کامل را در نظر بگیرید که در دمای بسیار پایین قرار دارند.

نشان دهید که سهم گرمای ویژه از دوران دو اتمی‌ها عبارت است از:

$$\frac{2N\hbar^2}{I^2 K_B T^2} e^{-\hbar^2 / I K_B T}$$