

فصل پنجم

محاسبه تابع تقسیم، توابع ترمودینامیکی و کاربردها

روش‌های زیادی در تحلیل ساختار مواد به کار می‌آیند. اگر این ساختارها به صورت پیوند اتم‌ها در نظر بگیریم، آنگاه می‌توانیم از مدل‌های اتمی در تجزیه و تحلیل ساختارشان استفاده کنیم. این مدل‌های اتمی، باعث می‌شوند تا آن‌ها را با روش‌های مولکولی هم تحلیل کنیم. این روش‌ها چند نوع هستند که از مهم‌ترین انواع این روش‌ها می‌توانیم به دینامیک مولکولی (MD)^۱ و مکانیک مولکولی (MM)^۲ اشاره نماییم. در دینامیک مولکولی یک حجم خاص را که شامل تعدادی مولکول است، در نظر می‌گیریم و نیروهای بین مولکول‌های در این حجم را شناسایی می‌کنیم. موضوع در روش دینامیک مولکولی، بررسی حرکت‌ها و جا به جایی‌های مولکول‌ها، تحت اثر همین نیروها می‌باشد. قوانین حاکم در این روش قوانین فیزیک کلاسیک هستند که تمام محاسبات بر پایه قانون دوم نیوتن انجام می‌گردد. در حالت کلی در این روش‌ها، نیروهای وارد بر یک ذره مشخص‌اند و آنگاه در یک زمان معلوم، شتاب ذره به جرم m تحت تأثیر این نیروها معین می‌شود و جا به جایی آن، محاسبه می‌شود.

۱- Molecular Dynamics

۲- Molecular Mechanics

روش مهم دیگری به نام روش مولکولی وجود دارد که در آن تحلیل اتم‌ها، پیوندهای بین آن‌ها و یا تحلیل ساختار مواد صورت می‌گیرد که نمونه‌ای از آن که بحث داغ امروزه دنیای علم است؛ یعنی، نانولوله‌ها را می‌توان با این روش، مورد مطالعه قرار داد. در این روش پتانسیل‌های بین اتمی در نظر گرفته می‌شود و با توجه به نوع پتانسیل درونی، چگونگی و جزئیات ساختار معلوم می‌شود.

جدای از روش‌هایی که از آن‌ها نام بردیم، انواع دیگری از روش‌ها نظیر روش‌های پیوستار هم هستند که در آن کل ساختار ماده مورد محاسبه و بررسی قرار می‌گیرد. از آنجایی که حجم محاسبات کمتر از روش‌های دیگر است، جواب‌های نسبتاً دقیق‌تر را می‌توان با این روش و نیز روش پیوستار جدید به نام روش اجزای محدود به دست آورد. در این روش دوم یک ساختار به هم پیوسته به اجزای سازنده‌اش تقسیم می‌شود و اثر نیروها به جای این که روی کل ساختار اعمال شود، به هریک از این اجزا اعمال می‌شود و محاسبات مربوط روی آن جزء انجام می‌شود. در آخر هم معادلات نیرو و مشخصه‌های اجزا با سرهم‌بندی اجزا برای کل ساختار به دست می‌آید. نوع دیگری از روش‌های پیوستار در تحلیل ساختارها هست که به روش پوسته‌ای معروف است.

اضافه کنیم که در مکانیک مولکولی فرض می‌شود، یک مولکول از تعدادی مشخص هسته و الکترون تشکیل شده است. سپس با توجه به تقریب بورن-اپن هایمر از ساختار الکترونیکی مولکول چشم‌پوشی می‌شود و انرژی دستگاه را تنها به صورت تابعی از موقعیت هسته‌های مولکول به دست می‌آورند. به عبارت دیگر در این روش، ساختار مولکولی یک مولکول تنها با موقعیت هندسی هسته‌های مولکول و بدون در نظر گرفتن الکترون‌های اطرافش توصیف می‌شود.

آنچه باعث شد تا در ابتدای این فصل به این روش‌ها و ساختار مولکولی بپردازیم. به رابطه کلی و تکمیلی انرژی پتانسیل یک مولکول برمی‌گردد که به صورت زیر آن را تعریف می‌کنیم؛

$$V_{tot} = u_r + u_e + u_w + u_\tau + u_{vdw} + u_{el} \quad (1-5)$$

که در آن u_p انرژی کشش پیوندی، u_e انرژی تغییر زاویه پیوندی، u_w انرژی معکوس شدن زاویه‌ای و u_T انرژی پیچش است. u_{vdw} انرژی وان دروالسی بین هسته اتم‌های غیر پیوندی و u_{el} انرژی الکترواستاتیکی بین این هسته‌ها می‌باشد. دو پتانسیل u_{vdw} و u_{el} همان پتانسیل‌های غیرپیوندی هستند که در بین هسته‌هایی که با هم پیوندی نمی‌سازند، وجود دارد.

خودآزمایی: هر کدام از انرژی پتانسیل‌ها در رابطه (۵-۱) را بیشتر مورد بررسی قرار دهید و نقش ترساف-برنر و یا پتانسیل مورس اصلاح شده را مطرح کنید و از آنجا تابع پارمتر دستگاه را به دست آورید.

خودآزمایی: ثابت‌های نیرو در توابع پتانسیل را با استفاده از محاسبات کوانتومی اب انیشیو^۳ بیابید.

۵-۱ دستگاه شامل گازهای تک اتمی رقیق

اینک تا حدودی به تقریب بورن-این هایمر^۴ می‌پردازیم تا حوزه به کارگیری آن معلوم شود. مبنای فیزیکی این تقریب بر این امر استوار است که هسته‌ها از الکترون‌ها سنگین‌تر هستند. دلیل آن هم به حرکت سریع الکترون‌ها در برابر حرکت کند هسته‌ها مربوط می‌شود. در رابطه (۵-۱) به پتانسیل‌های زیادی اشاره شد که هرچند نمی‌توانیم در این کتاب به همه آن‌ها بپردازیم؛ ولی بر آن دسته از خوانندگان که با نانوساختارها سرو کار دارند توصیه می‌کنیم که از هیچ یک از جمله‌های آن چشم‌پوشی نکنند؛ چون در این صورت می‌توانند یک پاسخ جامع و دقیقی را به دست آورند؛ اما در اینجا می‌توان جملاتی را که نسبت به بقیه جملات در رابطه (۵-۱) غالب‌تر هستند، در نظر گرفت و مسائل را حل و بحث کرد. به هر حال آنچه که اهمیت دارد، این است که الکترون‌ها در میدانی کولنی هسته‌ها قرار دارند. به زبان ریاضی، معادله شرودینگر را می‌توان شامل معادله شرودینگر مربوط به حرکت الکترون‌ها در میدان هسته‌های ثابت و نیز معادله حرکت هسته‌ها را در مقابل الکترونی در نظر گرفت.

۱- abanition

۲-Born Oppenheimer

از این رو می‌توانیم هر حالت الکترونی مولکولی را با پتانسیل بین هسته‌ای بیان نماییم و برای همین، بهتر است که دو جرم الکترون (m_e) و هسته (m_c) را به صورت یک جرم کاهش یافته (μ) در روابط و معادلات حرکت بنویسیم.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_c} \quad (۲-۵)$$

توجه داشته باشید که تقریب بورن-اپن هایمر در حد $\frac{m_e}{m_c} \rightarrow 0$ برقرار است. هامیلتونی را همانند مک کوری مجموع هامیلتونی انتقالی (H_t) و بین هسته‌ای (H_{IC}) در نظر می‌گیریم،

$$H = H_t + H_I \quad (۳-۵)$$

با توجه به

$$H\psi = E\psi \Rightarrow (H_t + H_{IC})\psi = H_t\psi + H_{IC}\psi = E_t\psi + E_{IC}\psi$$

که از آنجا

$$E = E_t + E_r \quad (۴-۵)$$

بنابراین می‌توانیم تابع پارش مولکول دو اتمی را به دست آوریم. در اینجا جمله هسته‌ای بر تابع پارشی که در فصل سوم مطرح شده است، اضافه شده است.

$$Z = Z_t Z_l \quad (۵-۵)$$

خودآزمایی: نشان دهید

$$Z = \left[\frac{\sqrt{\pi}(m_e + m_c)K_B T}{h^2} \right]^{3/2} \quad (۶-۵)$$

خودآزمایی: از منحنی ترسیمی در شکل (۱-۵) استفاده کنید که در آن منحنی انرژی پتانسیل بین هسته‌ای $u(r)$ بر حسب فاصله بین هسته‌ای (r) رسم شده است. این منحنی را تفسیر

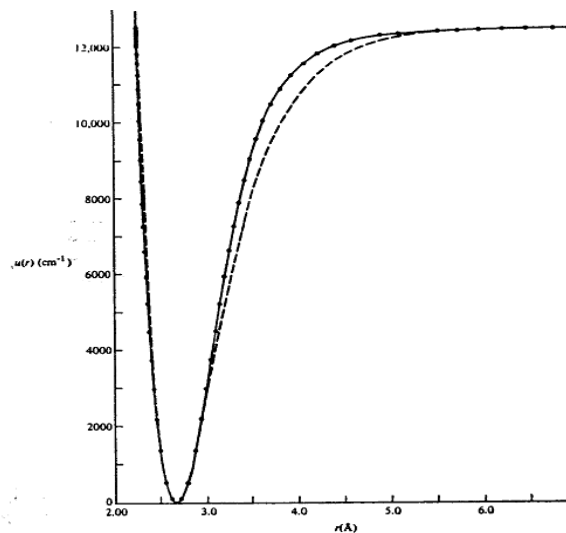
کنید و بیان کنید چه هنگامی کمینه r صورت می‌گیرد و از آن چه نتیجه‌ای می‌شود؟ (برای اطلاعات بیشتر به منبع [۱] رجوع کنید).

با آنچه که اشاره نمودیم حالت یک اتم را به صورت زیر مشخص می‌کنیم؛

$$i = (\vec{K}, c, e) \quad (7-5)$$

که \vec{K} نشان‌دهنده حرکت انتقال مرکز جرم، c حالت هسته و e حالت الکترونی را نشان می‌دهد. در واقع \vec{K} با ساختار داخلی که با c و e مشخص می‌شود جفت نشده است. با این ترتیب که پیشتر هم به آن اشاره شد، درجه آزادی هسته‌ای با الکترونی جفت نمی‌گردد. پس می‌توانیم آن‌ها را با اعداد کوانتومی c و e متمایز کنیم و در تابع پارشی هنگرد بندادی قراردهیم و رابطه زیر را به دست آوریم،

$$\sum_i e^{-\beta E_i} = \left(\sum_h e^{-\beta \hbar^2 k^2 / 2m} \right)_I \left(\sum_{c,e} e^{-\beta e_{c,e}} \right)_{II} \quad (8-5)$$



شکل ۵-۱: منحنی انرژی پتانسیل بین هسته‌ای برای حالت پایه

دو جمله داخل پرانتز که با I و II در رابطه (۸-۵) نشان داده شده‌اند، به ترتیب $Z_t(T, V)$ و $Z_i(T)$ را نشان می‌دهد.

خودآزمایی: چرا تابع پارش داخلی یا Z_i مستقل از حجم V است؟
اگر انرژی حالت پایه را با $E_{..}$ نشان دهیم، آنگاه با جمع و کم آن $E_{..}$ به E_{ce} تابع پارش داخلی را چنین می‌نویسیم؛

$$Z_{int} = E^{-\beta E_{..}} \sum e^{-\beta(E_{ce} - E_{..})} \quad (9-5)$$

از آنجایی که تحریک‌های درونی در اتم‌ها، باعث داشتن انرژی برانگیختگی‌های بالایی نسبت به $K_B T$ می‌شود. بنابراین با تبهگنی در تراز پایه (g) داریم:

$$Z_{int}(T) \cong g \cdot e^{\beta E_{..}} \quad (10-5)$$

که در آن

$$g_{.} = g_{.i} + g_{.e} \quad (11-5)$$

که تبهگنی تراز پایه حالت‌های هسته ($g_{.i}$) را می‌توانیم بر حسب عدد کوانتومی اسپین کل هسته (I) بنویسیم؛

$$g_{.i} (\text{هسته}) = 2I + 1 \quad (12-5)$$

با استفاده از رابطه زیر که قبلاً با آن آشنا شدیم، تابع پارش کل به دست می‌آید.

$$Z(N, V, T) = e^{-\beta A} \quad (13-5)$$

اینک رابطه زیر را در نظر می‌گیریم،

$$Z(N, V, T) = e^{-\beta A} \Rightarrow -\beta A = \ln Z(N, V, T) = \ln \frac{(Z_t Z_{in})^N}{N!}$$

در نتیجه داریم:

$$(۱۴-۵)$$

$$Z(N, V, T) = N \ln Z_t N \ln [g_0 (2I + 1)] - \beta N E_{..} + N \ln N - N$$

با تابع پارش $Z_t(V, T)$ می‌توانیم ساختار داخلی، انرژی و آنتروپی و در یک کلام خواص ترمودینامیکی را معین نماییم.

اینک گاز رقیق متشکل از مولکول‌های دو اتمی را همانند آنچه در فصل سوم بحث شد، در نظر می‌گیریم که در آن، جدای از حرکت انتقالی که عموماً برای یک ذره برقرار است، باید حرکت چرخشی، ارتعاشی، الکترونی، هسته‌ای را مد نظر قرار داد و آنگاه تابع پارش را با توجه به این موارد در نظر بگیریم و برای آن که با آنچه در فصل‌های پیشتر بحث کردیم، تفاوتی بگذاریم. در اینجا زیرنویس هر حرف مشابه با قبل را به شکل دیگری لحاظ می‌کنیم.

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!} (Z_t Z_{rot} Z_{vib} Z_e Z_i)^N \quad (۱۵-۵)$$

که از آنجا

$$E = E_t + E_{rot} + E_{vib} + E_e + E_i \quad (۱۶-۵)$$

جایی که تابع موج $\psi(r, R)$ مولکول دو اتمی بر حسب تابع الکترون ضرب در تابع موج هسته‌ای نوشته می‌شود؛ یعنی؛

$$\psi(r, R) = \phi_n(r, R) \chi_{nm} \quad (۱۷-۵)$$

به طوری که

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (۱۸-۵)$$

و

$$H = H_t + H_{rot} + H_{vib} + H_e + H_i \quad (۱۹-۵)$$

و از آنجا تابع پارش به صورت زیر درمی‌آید:

$$Z = \sum \exp[-\beta(E_t + E_{rot} + E_{vib} + E_e + E_i)]$$

$$Z = \sum e^{-\beta E_t} \sum e^{-\beta E_{rot}} \sum e^{-\beta E_{vib}} \sum e^{-\beta E_e} \sum e^{-\beta E_i} \quad (۲۰-۵)$$

که

$$H_t = \frac{p^2}{2(m_e + m_c)} \quad (۲۱-۵)$$

که p اندازه حرکت خطی مرکز جرم است و از آنجا داریم:

$$Z_t = \frac{V}{h^3} \left[2\pi(m_e + m_c)K_B T \right]^{3/2} \quad (۲۲-۵)$$

راین برای این منظور نمودارهایی را ترسیم نمود که در آن انرژی حالت زمینه الکترونیکی مولکول دو اتمی به صورت تابعی از جدایی بین هسته‌های R معلوم شده است. انرژی جداسازی با انرژی نقطه - صفر ارتعاشی با $\frac{1}{4}\hbar\omega$ داده شده است. کمینه منحنی برای حالت الکترونیکی زمینه مولکول در وسط خط واصل دو اتم؛ یعنی، در $R = R_0$ (شکل (۳-۵)) در تعادل است. از آنجایی که اولین حالت الکترونیکی تحریک شده، برای تقریباً تمام مولکول‌ها به اندازه چندین الکترون ولت از انرژی حالت زمینه بیشتر است؛ یعنی، این انرژی بیشتر از مقدار $K_B T$ است، تمام جملات در تابع پارش الکترونیکی را می‌توانیم نادیده بگیریم. اما تابع پارش دورانی همانند یک چرخنده صلب است. این چرخنده به شکل (۲-۵)

دارای لختی دورانی I است که گشتاور لختی در آن برابر $\frac{1}{2}\mu R^2$ می‌باشد.

چون

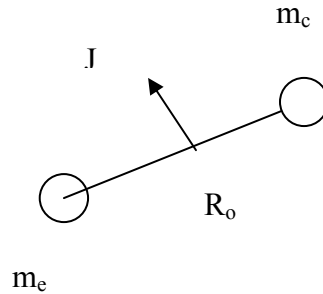
$$E = \frac{J^2}{2I} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (۲۳-۵)$$

از آن جایی که تعداد جملات کوانتومی ممکن با توجه به

$$M_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$$

برابر $2J + 1$ است که از آنجا $g_J = 2J + 1$ است، می‌توانیم بپذیریم که

$$Z_{rot} = \sum_r g_r e^{-\beta E_r} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta [\hbar^2 J(J+1)/2I]} \quad (24-5)$$



شکل (۵-۲) دوران یک مولکول چرخنده صلب

در حالی که

$$\frac{\beta \hbar^2 J(J+1)}{2I} \ll 1 \Rightarrow \frac{\beta \hbar^2 J(J+1)}{2IK_B T} \ll 1 \quad (25-5)$$

یعنی ترازهای انرژی در مقایسه با دمای T بسیار کوچک است. این باعث می‌شود که بحث حرکت چرخشی مولکول را با آمار کلاسیکی توصیف کنیم. وقتی فاصله انرژی بین ترازها کم است، می‌توانیم آن را پیوسته در نظر بگیریم و آنگاه از رابطه (۲۴-۵) داریم:

$$Z_{rot} = \frac{2I}{\beta \hbar^2} \quad (26-5)$$

اما نکته‌ای را باید در رابطه (۲۶-۵) منظور کرد تا این رابطه تصحیح شود، چون وقتی هسته‌ها یکسان هستند، باید رابطه (۲۶-۵) را بر عدد ۲ تقسیم کرد وگرنه رابطه (۲۶-۵) تنها برای هسته‌های نامتشابه برقرار خواهد بود.

هرچند موضوع ارتعاشی، بیشتر در دماهای بالا قابل ملاحظه است، می‌توانیم با توجه به انرژی نوسانگر هماهنگ که در فصل سوم بحث شد، انرژی ارتعاشی آن را از رابطه زیر معین کنیم،

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (27-5)$$

تابع پارش طبق معمول به صورت زیر به دست می‌آید.

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (28-5)$$

وقتی که $\beta\hbar\omega \gg 1$ آنگاه

$$Z_{vib} \cong e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \quad (29-5)$$

و برای $\hbar\omega \ll K_B T$ داریم:

$$Z_{vib} = \frac{1}{\beta\hbar\omega} \quad (30-5)$$

و با تعریف دمای ارتعاشی همانند دمای مشخصه انیشتین در رابطه (۳۸-۳) به صورت زیر،

$$T_V = \frac{\hbar\omega}{K_B} \quad (31-5)$$

داریم:

$$Z_{vib} = \frac{T}{T_V} \quad (32-5)$$

معلوم شده است که انرژی ارتعاشی در دماهای بالا تأثیر زیادی بر تابع پارش کل و در نتیجه، انرژی درونی دستگاه دو اتمی دارد.

۵-۲ گذارهای فاز

در بخش پیش از گازهای رقیق مطالبی را بیان کردیم. در واقع در آنجا به گازهای کامل و ایده آلی پرداختیم که اتم‌های آن یا به عبارت کلی‌تر درجات آزادی آن‌ها هم کنشی با هم نداشتند. اینک تلاش می‌کنیم تا این بر هم کنش‌ها را تا حدودی به حساب آوریم. گذارهای فاز بهترین نمونه برای نشان دادن بر هم کنش‌های بین ذرات دستگاه می‌باشد که در آن بر هم کنش‌ها باعث همبستگی تعداد زیادی ذره می‌شود.

برای آن که بهتر به اندر کنش‌ها به ویژه دستگاه‌های با گذار فاز پیوسته بپردازیم، فرومغناطیس‌ها را به عنوان نمونه بیان می‌کنیم. همان طوری که اشاره شد، هرگاه نتوان تفاوتی چه از لحاظ فیزیکی و چه شیمیایی در بین قسمت‌هایی از حالت ماده مشاهده کرد، این حالت ماده را فاز می‌گویند. در غیر این صورت، فازهای متفاوتی را همزمان در دستگاهی شاهد خواهیم بود که تحت شرایطی، وضعیت آن در یک زمان با زمان دیگر فرق می‌کند و این باعث تغییر و تبدیل فاز می‌شود. اگر به متغیرهای ترمودینامیکی در حوزه میکروسکوپی نظری بیفکنیم، تغییر و تبدیل فاز، گذار از مشخصه‌های ترمودینامیکی β ، η ، ξ به β' ، η' ، ξ' صورت می‌پذیرد. امکان آن هم هست که این تغییر گذارها در برگیرنده تمام مشخصه‌های میکروسکوپی نشود و تنها یکی از این پارامتر در زمانی که دیگر پارامترها ثابت‌اند، تغییر کند.

این موضوع را با در نظر گرفتن پتانسیل ترمودینامیکی کامل می‌کنیم. اگر پتانسیل ترمودینامیکی در هنگام گذار پیوسته باشد؛ ولی مشتق اول آن، نسبت به دما پیوسته نباشد، به این گذار یک گذار مرتبه اول گویند. به عنوان نمونه، اگر پتانسیل ترمودینامیکی دستگاه را انرژی آزاد گیبس بگیریم و مشتق اول آن؛ یعنی، $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N,\dots}$ را در زمانی که تنها پارامتر متغیر دما است، در نظر بگیریم، آنگاه انرژی آزاد گیبس (G) پیوسته است؛ در حالی که $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N,\dots}$ پیوسته نمی‌باشد. به عبارت دیگر با وجود پیوستاری انرژی آزاد گیبس (G)، شاهد گسستگی یا جهش در آنتروپی دستگاه؛ یعنی، $S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N,\dots}$ خواهیم بود.

اما اگر جهش در آنتروپی بالا صورت نمی‌گرفت؛ یعنی، جدای از آن که خود پتانسیل ترمودینامیکی پیوسته بود، مشتقات اول آن هم پیوسته بود. آنگاه این گذار را گذار مرتبه دوم می‌گویند. پس در گذار مرتبه دوم، شاهد پیوستاری آنتروپی خواهیم بود. این گذار را می‌توان

در ابرسانی فلزات در حذف میدان مغناطیسی اعمال خارجی مشاهده کرد که به یک حلقه فلز ابرسانا با حذف میدان مغناطیسی، خطوط میدان را به سمت بیرون حلقه ابرسانا طرد می‌کند و میدان در درون حلقه را به صفر می‌رساند. در این مورد پیوستگی مشتقات اول را می‌توانیم شاهد باشیم که به گذار مربوطه، گذار مرتبه دوم گوئیم.

حال که با گذارها آشنا شدیم، نیاز است به وجود اندرکنش‌ها در گازهای حقیقی برگردیم و نیروهای بین مولکولی و اندازه مولکول‌ها را در بررسی خواص ترمودینامیکی دستگاه به حساب آوریم. این نیروها تابع بسیار قوی از فاصله بین مولکول‌ها می‌باشند چون وقتی مولکول‌ها، اتم‌ها و الکترون‌ها به هم نزدیک می‌شوند، همپوشانی تابع موج‌های متناظر با آن‌ها به صورتی درمی‌آیند که با توجه به پتانسیل لینارد-جونز نیروی بسیار قوی را شاهد خواهیم بود که از نزدیک شدن هرچه بیشتر آن‌ها ممانعت می‌کنند. این نیروهای کوتاه برد بین مولکولی فشاری را سبب می‌شوند که بر حسب یک سری توانی از $\frac{N}{V}$ به صورت زیر در می‌آید:

$$P = \frac{NRT}{V} + \frac{N^2A}{V^2} + \frac{N^3B}{V^3} + \dots \quad (33-5)$$

در این رابطه ضرایب A, B, \dots کمیت‌های مشخصه گاز را معین می‌سازند و به ضرایب ویریا معروف هستند. این کمیت‌ها علاوه بر آن که به دما وابسته هستند، به قدرت نیروی‌های بین مولکولی هم بستگی دارند و با به کارگیری رابطه (33-5) می‌توانیم آن را به صورت مقدار چشمداشتی کار انجام‌یافته هم بنویسیم،

$$PV = NRT + \frac{1}{V} \langle (\sum \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle \quad (34-5)$$

در اینجا $\vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}$ کار انجام‌یافته را می‌دهد که در آن \vec{F}_{ij} نیروی اعمالی از طرف مولکول j بر مولکول i است؛ در حالی که \vec{r}_{ij} بردار فاصله موقعیت بین دو مولکول i و j می‌باشد که بردار موقعیت هر مولکول از مبدا چارچوب به ترتیب برابر \vec{r}_i و \vec{r}_j می‌باشد و از آنجا \vec{r}_{ij} برابر است با:

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i \quad (35-5)$$

از روابط (۳۴-۵) و (۳۵-۵) استفاده می‌کنیم و همانند زیمانسکی رابطه زیر را می‌نویسیم،

$$\frac{1}{3} \langle \sum (\vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle = N \left(\frac{NA}{V} + \frac{N^2 B}{V^2} + \dots \right) \quad (36-5)$$

تابع پارش ذرات غیر بر هم کنش کننده را به صورت رابطه زیر دیدیم

$$Z = \frac{z_i^N}{N!} \quad (37-5)$$

که از آنجا فشار برابر بود با:

$$P = K_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (38-5)$$

اما در گازهای حقیقی بر خلاف گازهای کامل نمی‌توانیم از بر هم کنش بین مولکول‌ها صرف نظر کنیم. با این توجه، تابع پارش یک دستگاه گاز حقیقی در حضور نیروهای اندرکشی به دست می‌آید. برای این منظور از تابع پارش گاز کامل ایده آل شروع می‌کنیم که

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} (\sqrt{\pi M K_B T}) \right]^N \quad (39-5)$$

وقتی فاصله انرژی مولکول‌ها کاهش می‌یابد، دستگاه گاز به صورت پیوستار ظاهر می‌شود که تابع پارش آن را با استفاده از انتگرال‌ها معلوم می‌کنیم،

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h^3} (\sqrt{\pi M K_B T}) \right]^N \iint \dots \int e^{-\beta E'} dV_1 \dots dV_N \quad (40-5)$$

که در آن انرژی پتانسیل داخلی برابر است با:

$$E' = \sum E'_{ij} \quad (41-5)$$

از رابطه (۴۰-۵) پیداست که ما با N انتگرال حجمی رو به رویم. رابطه (۴۱-۵) هم تفاوت اصلی بین گازهای کامل ایده آل با گاز حقیقی را به درستی بیان می‌کند. به عبارتی، اگر

می‌خواهید شرط کامل بودن گاز حقیقی را دریابیم، کافی است که E' در رابطه (۴۱-۵) را برابر صفر بگیریم؛ یعنی؛

$$E' = \sum E'_{ij} = 0 \quad (42-5)$$

برای گاز کامل این رابطه برقرار است. در حالی که برای گاز حقیقی مخالف صفر می‌باشد. با این اوصاف می‌توانیم رابطه (۴۰-۵) را با $E' = 0$ به رابطه تابع پارش گاز کامل ایده آل تبدیل کنیم. پس برای گاز کامل ایده آل داریم:

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h^3} (\gamma \pi M K_B T)^{3/2} \right]^N \iint \dots \int e^{-\beta E'} dV_1 \dots dV_N$$

و از آنجایی که

$$\int dV_1 \int dV_2 \dots \int dV_N = V^N \quad (43-5)$$

است، تابع پارش گاز کامل ایده آل برابر می‌شود. با رابطه‌ی آشنایی که قبلاً آن را دیدیم

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} (\gamma \pi M K_B T)^{3/2} \right]^N$$

از طرف دیگر بیان کردیم که در گازهای حقیقی $E' = 0$ است؛ پس با توجه به [۴] می‌توانیم جمله را در E' سهم بدانیم. $\frac{N(N-1)}{2}$

خودآزمایی: نشان دهید تعداد کل زوج مولکول‌های گاز حقیقی، عبارت است از $\frac{N(N-1)}{2}$ بنابراین ابتدا تابع نمایی را به صورت زیر جدا می‌کنیم و در رابطه‌ی (۴۰-۵) قرار می‌دهیم،

$$e^{a+b+\dots+n} = e^a e^b \dots e^n$$

آنگاه با توجه به

$$\iint \dots \int e^{-\beta E'} dV_1 \dots dV_N = \iint \dots \int e^{-\beta \sum E'_{ij}} dV_1 \dots dV_N$$

و با استفاده از

$$e^{-\beta \sum E'_{ij}} = \prod e^{-\beta E'_{ij}} \quad (۴۴-۵)$$

می‌توانیم تابع نمایی را با وجود کوتاه برد بودن نیروهای بین مولکول به صورت رابطه زیر بسط دهیم؛

$$e^{-\beta E'_{ij}} = 1 - \beta E'_{ij} + \frac{1}{2} \beta^2 E'_{ij}{}^2 + \dots$$

با معرفی کمیت f_{ij} که کمیتی با مقدار کوچک است، می‌توانیم رابطه بالا را ساده‌تر کنیم،

$$f_{ij} = -\beta E'_{ij} + \frac{1}{2} \beta^2 E'_{ij}{}^2 + \dots$$

و از آنجا

$$e^{-\beta E'_{ij}} = 1 + f_{ij} \quad (۴۵-۵)$$

چنانچه فاصله بین دو مولکول کاهش (افزایش) یابد، مقدار f_{ij} کوچک (بزرگ) می‌شود و با کاهش زیاد فاصله، وقتی که دو مولکول زیادی به هم نزدیک شوند، مقدار f_{ij} به قدری کوچک می‌شود که شاهد دستگاهی پیوستار خواهیم بود و می‌توانیم از انتگرال حساب کنیم. اینک با جایگذاری رابطه (۴۵-۵) در رابطه (۴۴-۵) به دست می‌آوریم

$$e^{-\beta E'} = \prod (1 + f_{ij}) = 1 + \sum f_{ij} + \dots \quad (۴۶-۵)$$

و با استفاده از انتگرال داریم:

$$\# = \iint \dots \int (1 + \sum f_{ij} + \dots) dV_1 \dots dV_N \quad (۴۷-۵)$$

می‌بینیم که اگر فقط جمله یک داخل پرانتز را در نظر بگیریم، می‌توانیم به انتگرال بالا را برای گازهای کامل ایده آل به کار ببریم؛ یعنی، $\# = V''$ پس f_{ij} است که تمایز گاز حقیقی و

گاز کامل ایده آل را نشان می‌دهد. هرچه مقدار f_{ij} بیشتر باشد، اندرکنش قوی‌تر بین مولکول‌های گاز را به همراه اندازه مولکول‌ها نشان می‌دهد و برای گازهای ایده آل $f_{ij} = 0$ است در حالی که برای گازهای حقیقی داریم:

$$f_{ij} \neq 0 \quad (48-5)$$

از طرفی چون تعداد $\frac{N(N-2)}{2}$ زوج مولکول گاز حقیقی یکسان هستند و به عبارت دیگر، همه آنها با هم متشابه‌اند، آنگاه می‌توانیم f_{ij} را برای تمام این زوج مولکول‌های گاز حقیقی برابر بگیریم و انتگرال (47-5) را به صورت زیر محاسبه نماییم:

$$\# = \frac{1}{2} N(N-1) V^{N-2} \int_1 \int_2 f_{12} dV_1 dV_2 \quad (49-5)$$

در اینجا زوج مولکول‌های ۱ و ۲ را اختیار کردیم و عامل V^{N-2} از حجمی را که برای $N-2$ مولکول باقی مانده است، نتیجه گرفتیم. اینک انتگرال دو گانه در رابطه (49-5) را باید به طریقی محاسبه کنیم. برای این منظور شکل (2-5) را در نظر می‌گیریم. با اختیار نمودن یک مبدا مختصات مناسب بر درست محل مولکول ۱، می‌توانیم انتگرال را راحت‌تر محاسبه کنیم که در آن $r_{ij} = r$ فرض می‌شود و همه فضای کروی اطراف مولکول یک به شعاع r می‌تواند جا و محل مولکول ۲ باشد؛ یعنی، $dV_2 = 4\pi r^2 dr$ و در نتیجه

$$\int_1 \int_2 f_{12}(r) dV_1 dV_2 = \int (\int f_{12}(r) 4\pi r^2 dr) dV_1 \quad (50-5)$$

با معرفی $\gamma = \int_0^\infty f_{12}(r) 4\pi r^2 dr$ که مستقل از موقعیت مولکول ۱ می‌باشد (این هنگامی درست است که در کناره‌های دیواره ظرف نباشیم) و آنگاه $\int_1 \int_2 f_{12} dV_1 dV_2 = \gamma V$ و $\frac{N(N-2)}{2} \sim \frac{N^2}{2}$ و آنگاه N خیلی بزرگ می‌شود، آنگاه

$$\# = V^N + \frac{1}{2} N^2 N^{N-1} \gamma = V^N \left(1 + \frac{N^2 \gamma}{2V} \right) \quad (51-5)$$

حال اگر در بسط $e^{-\beta E_i'}$ جمله‌های بعدی را هم به حساب آوریم، آنگاه

$$\# = V^N \left(1 + \frac{N\gamma}{\gamma V}\right)^N$$

و بنابراین تابع پارش بندادی بزرگ یک گاز حقیقی را می‌توانیم تا اولین مرتبه تقریب مطابق با [۴] صورت رابطه زیر به دست آوریم،

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} (\gamma \pi M K_B T)^{3/2} \right]^N \left(1 + \frac{N\gamma}{\gamma V}\right)^N \quad (52-5)$$

با مقایسه رابطه بالا که تابع پارش یک گاز حقیقی را می‌دهد با تابع پارش یک گاز کامل ایده آل که قبلاً به دست آوریم، ملاحظه می‌کنیم که تفاوت تنها در حضور جمله دوم $\left(1 + \frac{N\gamma}{\gamma V}\right)^N$ است که این به وجود اندرکنش بین مولکول‌ها برگردد. پس می‌توانیم تابع پارش ناشی از برهم کنش بین مولکول را چنین بنویسیم،

$$Z = \left(1 + \frac{N\gamma}{\gamma V}\right)^N \quad (53-5)$$

اینک می‌توانیم توابع ترمودینامیکی را با داشتن تابع پارش (52-5) برای دستگاه گاز حقیقی به دست آورد. برای این منظور از رابطه (52-5) لگاریتم می‌گیریم که $\ln Z$ به همراه ثابتی می‌تواند ما را به دنیای ماکروسکوپی ببرد و خواص ماکروسکوپی ترمودینامیکی دستگاه را به دست آوریم،

$$\ln Z = N \ln \left[\frac{V}{h^3} (\gamma \pi M K_B T)^{3/2} \right] - \ln N! + N \ln \left(1 + \frac{N\gamma}{\gamma V}\right)$$

و یا

$$\ln Z = N \ln + N \ln \left(1 + \frac{N\gamma}{\gamma V}\right) + F(T) \quad (54-5)$$

اینک با فرض این که $\frac{N\gamma}{\gamma V} \ll 1$ است داریم:

$$N \ln \left(1 + \frac{N\gamma}{\gamma V} \right) \cong \frac{N\gamma}{\gamma V}$$

آلونسوفین مقدار $\frac{N\gamma}{\gamma V}$ حدود 10^{-4} را به دست آورد و از این رو

$$\ln Z \cong N \ln V + \frac{N\gamma}{\gamma V} + F(T)$$

بنابراین

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right)_T = \frac{N}{V} - \frac{N\gamma}{\gamma V^2} \quad (55-5)$$

در نتیجه فشار گازهای حقیقی را به دست می‌آوریم که عبارت است از:

$$P = K_B T \left(\frac{N}{V} - \frac{N\gamma}{\gamma V^2} \right) = \frac{N K_B T}{V} - \frac{N\gamma K_B T}{\gamma V^2}$$

ولی با توجه به $R = N_A K_B$ و $N = n N_A$ داریم:

$$P = \frac{nRT}{V} - \frac{n\gamma N_A \gamma RT}{\gamma V^2} \quad (56-5)$$

توانستیم معادله حالت گاز حقیقی را به دست آوریم و در تقریب اول، یک قضیه ویربال است که در واقع تفاوت فشار ناشی از اندرکنش‌های بین مولکولی در گازهای حقیقی را از گاز کامل مشخص می‌کند. در مورد گاز کامل رابطه فشار، حجم و دما به صورت $PV = nRT$ است که در اینجا شاهد جمله اضافی $\frac{n\gamma N_A \gamma RT}{\gamma V^2}$ هستیم که باعث کاهش فشار شده است. علت این کاهش فشار به بر هم کنش بین مولکول‌ها برمی‌گردد که سبب می‌شود تا مولکول‌های کمتری به دیواره‌های ظرف برسند و برخورد یا اندرکنش کمتری را با دیواره ظرف داشته باشند. از طرف دیگر، این سهم نیروهای بین مولکولی (و نیز سهم ناشی از در نظر گرفتن اندازه و حجم خود مولکول‌ها) را می‌توانیم به صورت رابطه زیر بنویسیم،

$$\text{سهم نمایانگر انحراف گازهای حقیقی از گازهای کامل ایده‌آل} = \frac{n\gamma N_A \gamma RT}{\gamma V^2}$$

که با تقریبی که مطرح نموده‌ایم، دومین ضریب ویریا را به صورت زیر معرفی می‌کنیم،

$$I(T) = -\frac{1}{2}\gamma N_A RT \quad (57-5)$$

خودآزمایی: دومین ضریب ویریا را برای گازی که از کره‌های سخت غیر برهم کنش‌کننده به شعاع R تشکیل شده است، محاسبه کنید.

۳-۵ دستگاه آماری کلاسیکی

تا حال به مولکول‌های خطی پرداختیم و توابع ترمودینامیکی را با استفاده از تابع پارش مشتمل بر تابع پارش انتقالی، چرخشی، ارتعاشی، الکترونی و اسپینی به دست آوردیم و دیدیم که در دماهای به اندازه کافی بالا می‌توانیم Σ را به \int تبدیل کنیم. در واقع وقتی دما افزایش می‌یابد جنبش مولکول‌ها بیشتر می‌شود و باعث می‌گردد تا انرژی متوسط مولکول‌ها زیاد گردد و در نتیجه تعداد اعداد کوانتومی بیشتر و بیشتر می‌شود و در حد این اعداد کوانتومی بزرگ است که می‌توانیم رفتار مولکول‌ها را با مکانیک و یا دینامیک کلاسیکی بررسی نماییم. اینک دستگاه ذرات ایده آل کوانتومی بدون برهم کنش را در نظر می‌گیریم که هامیلتونی آن را به صورت رابطه زیر می‌نویسیم،

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N H_i(q_i, p_i) \quad (58-5)$$

بیشتر دیدیم که q_i و p_i به ترتیب مختصه و تکانه خطی ذره i ام هستند. از طرف دیگر ذرات ایده آل بدون اسپین را در نظر می‌گیریم و بنا به معادله‌ای شرودینگر داریم:

$$H\psi_E(q) = E\psi_E(q)$$

اما تفاوتی که در اینجا وجود دارد، این است که تابع موج $\psi_E(q)$ را به صورت مجموعی از ویژه توابع نمی‌نویسیم؛ بلکه آن را به صورت حاصل ضرب ویژه مقادیر بنویسیم.

از آنجایی که ذرات یکسان‌اند و از لحاظ آماری مستقل هستند، می‌توانیم ویژه تابع ذره را چنین بنویسیم،

$$\psi_E(q) = \prod_{i=1}^N \phi_{E_i}(q_i) \quad (59-5)$$

که

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

و آنگاه

$$H_i \phi_{E_i}(q_i) = E_i \phi_{E_i}(q_i) \quad (60-5)$$

اکنون فرض می‌کنیم ویژه حالت ϕ_{E_i} با n_i ذره را که دارای انرژی E_i و $i = 0, 1, 2, \dots$ است، در اختیار داریم که این انرژی برابر است با مجموع انرژی n_i ذره‌ایی که ویژه حالت‌ها را اشغال کرده‌اند. البته شرایط زیر باید برقرار باشند؛

$$\sum_i n_i = N$$

$$\sum_i n_i E_i = U$$

در نتیجه تابع موج این حالت با استفاده از [۱۰] عبارت است از:

$$\psi_E(q) = \prod_{m=1}^{n_1} \phi_1(m) \prod_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} \phi_2(m) \dots \quad (61-5)$$

که $\phi_i(m)$ برای تابع موج تک ذره $\phi_{E_i}(q_m)$ برقرار می‌باشد. البته نیاز نیست که همواره نگران وضعیت تصحیح گیس باشیم؛ چرا که در جاهایی که ذرات تمیزپذیر هستند، آنگاه تعویض ذرات ایجاب می‌کند که $N!$ را بر $\prod_i n_i!$ تقسیم کنیم و از آنجا تعداد میکرو حالت‌ها را به دست آوریم،

$$\Omega\{n_i\} = \frac{1}{\prod_i n_i!} \quad (62-5)$$

به دلیل آن که ذرات تعویض می‌شوند، از عملگر تعویض که در مکانیک کوانتوم با آن آشنا می‌کنیم و می‌دانیم که ویژه مقادیر عملگر تعویض برابر ± 1 است که برای تابع موج متقارن ویژه مقدار $+1$ را داریم. در حالی که این برای تابع موج نامتقارن برابر -1 است.

خودآزمایی: نشان دهید که تابع موج نامتقارن $(\psi_{as}(q))$ را می‌توانیم بر حسب ویژه توابع $\phi_i(n)$ به صورت زیر بنویسیم؛

$$\psi_{as}(q) = cte \begin{vmatrix} \phi_i(1) & \phi_i(2) & \dots & \phi_i(N) \\ \phi_j(1) & \phi_j(2) & \dots & \phi_j(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_\omega(1) & \phi_\omega(2) & \dots & \phi_\omega(N) \end{vmatrix} \quad (63-5)$$

در فصل‌های جلوتر دیدیم که هر حالت در فضای کلاسیکی که جایگاهی به اندازه $dq_i dp_i$ را اشغال می‌کند که در کوانتوم متناظر با \hbar می‌باشد که چون تابع پارش بدون بعد است h دارای واحد اندازه حرکت ضربدر طول می‌باشد. برای یک دستگاه N ذره‌ای مختصات نقاط در فضای فاز را با توجه به مختصه مکانی و تکانه خطی دستگاه به صورت زیر مشخص می‌کنیم،

$$(q_i, p_i) = (q^N, p^N) \quad (64-5)$$

از تابع پارش بندادی می‌دانیم که $Z(N, V, T) = \sum_i e^{-\beta E_i}$ ، با این تفاوت که انرژی هر حالت یا نقطه در فضای فاز را با هامیلتونی $H = (q_i, p_i)$ مشخص می‌کنیم؛ یعنی، ابتدا با توجه به انرژی جنبشی $\frac{p_i^2}{2m}$ و انرژی پتانسیل $U(q_i)$ ، تابع پارش را که نقاط پیوستاری در فضای فاز ایجاد می‌کنند، به صورت رابطه زیر می‌نویسیم. سپس با توجه به آن که انرژی

جنبشی تنها بر حسب تکانه خطی و انرژی پتانسیل هم فقط تابع مکان است، رابطه پارش را در یک حالت پیوستار می‌نویسیم،

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \rightarrow \frac{1}{h^r} \int \dots \int e^{-\beta H} \prod_{i=1}^r dq_i dp_i \quad (۶۵-۵)$$

که در مورد گاز کامل ایده آل که شامل ذرات زیاد بدون ساختار است، این هامیلتونی را می‌توانیم فقط بر حسب تکانه خطی در نظر بگیریم؛ یعنی؛

$$H(q^N, p^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (۶۶-۵)$$

از طرف دیگر همان طوری که می‌دانید انتگرال فضای فاز با توجه به تعداد ابعاد D دارای ابعاد کنش به توان DN است؛ البته فراموش نکنیم که نگاه کلاسیکی تنها در دماهای به اندازه کافی بالا صادق است که در آن N ذره تمیزناپذیر مورد نظر هیچ اندرکشی با یکدیگر ندارند و از آنجا به دلیل تمیزناپذیری ذرات لازم است که آن را بر $N!$ تقسیم کنیم و از آنجا داریم:

$$Z = \frac{Z^N}{N!} = \frac{1}{N! h^r} \int dq^N \int dp^N e^{-\beta H(q^N, p^N)}$$

علت نوشتن $3N$ به همان ابعاد کنش به توان $3N$ برمی‌گردد.

حال اگر عنصر حجمی در نظر گرفته شود که اصل عدم قطعیت $(\delta q)^N (\delta p)^N \sim \hbar^{3N}$ در آن برقرار باشد، آنگاه می‌توانیم انتگرال را مطابق با تغییرات زیر در نظر بگیریم،

$$\sum_i \frac{1}{N!} \sum (\delta q)^N (\delta p)^N \rightarrow \frac{1}{N! h^r} \int dq^N dp^N \quad (۶۷-۵)$$

توجه داریم که درجه‌های آزادی کوانتومی اتم را نمی‌توانیم با متغیرهای کلاسیکی جفت و جور نماییم و همین امر است که تا توجهی به $U(q^N)$ نداشتیم. در این حالت یک تابع پارشی را معرفی کنیم که تابعی از دما هست و درجه‌های آزادی جفت نشده مکانیک کوانتومی را بیان می‌نماییم و آن را $Z^N(T)$ کوانتومی می‌نامیم که به ما احتمال وجود یک حالت در

دستگاه کلاسیکی $(P(q^N, p^N))$ را می‌دهد. بنابر این می‌توانیم رابطه (۶۷-۵) را به کار ببریم و بنویسیم،

$$Z = \frac{1}{N! \hbar^{rN}} Z_{\text{Quantum}}(T) \int dq^N dp^N e^{-\beta H} \quad (۶۸-۵)$$

و نیز

$$P(q^N, p^N) = \frac{e^{-\beta H(q^N, p^N)}}{\int dq^N \int dp^N e^{-\beta H(q^N, p^N)}} \quad (۶۹-۵)$$

هامیلتونی را به گونه‌ای در نظر گرفتیم که تنها شامل انرژی جنبشی (تابع p^N) انرژی پتانسیل (تابع q^N) است با این حساب می‌توانیم تابع توزیع فضای فاز را بر حسب متغیرهای مکانی q^N و تکانه خطی p^N آن بنویسیم؛

$$P(q^N, p^N) = Q(q^N)P(p^N) \quad (۷۰-۵)$$

و از آنجا تابع احتمال برای دیدن دستگاه در جایگاهی از فضای تکانه‌گر و نیز فضای مکانی q^N به دست می‌آید که به ترتیب عبارتند از:

$$Q(q^N) = \frac{e^{-\beta U(q^N)}}{\int dq^N e^{-\beta U(q^N)}} \quad (۷۱-۵)$$

و

$$P(p^N) = \frac{e^{-\beta K(p^N)}}{\int dp^N e^{-\beta K(p^N)}} \quad (۷۲-۵)$$

که K نشانگر انرژی جنبشی است با این توجه انتگرال (۷۲-۵) براحتی محاسبه می‌شود و از آنجا،

$$Z_{\text{classic}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{r\pi m K_B T}{\hbar^2} \right)^{rN/2} Z_N \quad (۷۳-۵)$$

که به

$$Z_N = \int e^{-\beta U(q^N)} dq^N \quad (۷۴-۵)$$

انتگرال پیکربندی کلاسیکی گویند؛ ولی به دلیل معلوم نبودن انرژی پتانسیل نمی‌توانیم آن را محاسبه نماییم.

احساس می‌شود که هامیلتونی یک مولکول را می‌توانیم با هر دو حالت کوانتومی و کلاسیکی در نظر بگیریم که H کلاسیکی به درجات آزادی دستگاهی که قابل پیدا کردن هستند؛ مثل تابع پارش انتقالی و چرخشی و یا فاصله بین ترازهای انتقالی و چرخشی که بسیار کوچک به کار می‌آید؛ ولی درجات آزادی مربوط به ارتعاشات را نمی‌توانیم با نگاه کلاسیکی تحلیل نماییم و در عوض باید از مکانیک کوانتومی استفاده کنیم و به همین دلیل H کل را مجموع هر دو هامیلتونی کلاسیکی و کوانتومی می‌دانیم،

$$H = H_{\text{classic}} + H_{\text{quantum}} \quad (۷۵-۵)$$

و از آنجا

$$Z = Z_{\text{classic}} Z_{\text{quantum}} \quad (۷۶-۵)$$

که

$$Z_{\text{classic}} = \frac{1}{h^r} \int e^{-\beta H_{\text{classic}}(q,p)} dq_1 dp_1 \dots dq_r dp_r \quad (۷۷-۵)$$

پس هامیلتونی کل را می‌توانیم با تابع پارش مربوط به هر کدام به دست آوریم.

خودآزمایی: هامیلتونی چرخنده صلب با گشتاور لختی I را به صورت زیر بیابید.

$$H = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \quad (۷۸-۵)$$

که در آن θ ، ϕ و p_θ ، p_ϕ به ترتیب مختصات مکانی و تکانه خطی هستند و از آنجا ثابت می‌شود که تابع پارش‌ها برابر هستند با:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{\lambda \pi^r}{\beta} \quad (۷۹-۵)$$

$$Z_{vib} = \frac{\sqrt{\pi}}{\beta} \sqrt{\frac{\mu}{K}} \quad (۸۰-۵)$$

برای نوسانگرهای کلاسیکی می‌توانیم با توجه به جرم کاهش یافته μ رابطه هامیلتونی را به صورت زیر بنویسیم،

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}Kr^2 \quad (۸۱-۵)$$

خودآزمایی: با استفاده از معادلات حرکت هامیلتونی، مسیر نقطه فاز را مشخص کنید.

۴-۵ ماتریس چگالی ذرات بدون برهم کنش

هرچند بنا بود اندر کنش یا برهم کنش بین ذرات و نیز ذرات با دیواره را در نظر بگیریم، به دلیل پیچیدگی مسأله در حال حاضر بهتر است تا نگاه جدیدی به این ذرات بی برهم کنش نماییم. برای چنین ذراتی، ماتریس چگالی در هنگرد بندادی را می‌نویسیم،

$$\langle r_1, r_2, \dots, r_N | L | r'_1, r'_2, \dots, r'_N \rangle = \frac{1}{Z^N} \langle r_1, r_2, \dots, r_N | e^{-\beta H} | r'_1, r'_2, \dots, r'_N \rangle \quad (۸۲-۵)$$

r و r' در واقع نشان‌دهنده به ترتیب تابع موج $\psi_E(r_i)$ و $\psi'_E(r'_i)$ می‌باشند. ویژه مقدار چنین دستگاهی را می‌توانیم با استفاده از معادله شرودینگر به دست آوریم،

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i k_i^2 \quad (۸۳-۵)$$

حال با به کار بردن شرایط مرزی تک ذره‌ای بهنجار شده داریم:

$$\phi_k(r) = V^{1/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (۸۴-۵)$$

که از آنجا

$$\vec{k} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \hat{n} \quad (۸۵-۵)$$

که \hat{n} برداری با مؤلفه‌های $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ می‌باشند. تابع موج کل دستگاه را بر حسب ویژه توابع می‌نویسیم،

$$\begin{aligned}\psi_k(r_1, r_2, \dots, r_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \delta_p p \{ \psi_{k_1}(p_1), \psi_{k_2}(p_2), \dots, \psi_{k_N}(p_N) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \{ \psi_{pk_1}(1), \psi_{pk_2}(2), \dots, \psi_{pk_N}(N) \}\end{aligned}\quad (۸۶-۵)$$

برای بوزون‌ها $\delta_p = \pm 1$ است و برای فرمیون‌ها بسته به عملگر تعویض P که در جلوی آکولاد قرار می‌گیرد، مقدار آن می‌تواند ± 1 باشد. اینک از رابطه (۸۲-۵) با کمی عملیات ریاضی و در عین حال خسته‌کننده به رابطه زیر می‌رسیم که در [۱۰] به دست آمده است،

$$\begin{aligned}\langle \psi(r_1) \psi(r_2) \dots \psi(r_N) | e^{-\beta H} | \psi(r'_1) \psi(r'_2) \dots \psi(r'_N) \rangle \\ = \frac{1}{N! (\sqrt{\pi})^{rN}} \sum_p \delta_p \prod_{j=1}^N \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2 k_j^2}{2m} + ik_j(p_j - j') \right] d^r k_j \\ = \frac{1}{N!} \left(\frac{m K_B T}{\sqrt{\pi} \hbar^2} \right)^{rN/2} \sum_p \delta_p \prod_{j=1}^N f(p_j - j')\end{aligned}\quad (۸۷-۵)$$

که در آن تابع $f(x)$ به صورت رابطه زیر است،

$$f(x) = e^{-m K_B T x^2 / \hbar^2}$$

خودآزمایی: نشان دهید که در اینجا نیز طول موج گرمایی λ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{m K_B T}} = \hbar \sqrt{\frac{\pi \beta}{m}} \quad (۸۸-۵)$$

از طرف دیگر چون قصد داریم به ماتریس چگالی برسیم که اهمیت آن را یکی دو بخش پیشتر بیان کردیم، رابطه زیر را در نظر می‌گیریم،

$$\begin{aligned} & \langle \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) | e^{-\beta H} | \psi(r'_1)\psi(r'_2) \dots \psi(r'_N) \rangle \\ &= \sum e^{-\beta E} \langle \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) | \psi(r'_1)\psi(r'_2) \dots \psi(r'_N) \rangle \end{aligned} \quad (۸۹-۵)$$

$$= \frac{1}{N! \lambda^{rN/r}} \sum_p \delta_p \prod_{j=1}^N f(r_j - j)$$

در اینجا $f(r)$ را به صورت رابطه‌ای زیر می‌نویسیم،

$$f(r) = e^{-\pi r^2 / \lambda^2} \quad (۹۰-۵)$$

مک کوری Σ_p را بر حسب توابع f به صورت رابطه زیر به دست آورد.

$$\Sigma_p = 1 \pm \sum_{i < j} f_{ij} f_{ji} + \sum_{i < j < k} f_{ij} f_{jk} f_{ki} \pm \dots \quad (۹۱-۵)$$

با

$$f_{ij} \equiv f(r_i - r_j) \quad (۹۲-۵)$$

اگر شرط

$$\frac{n \hbar^3}{(\sqrt{\pi} m k_B T)^{3/2}} \ll 1 \quad (۹۳-۵)$$

برقرار باشد، آنگاه تابع پارش دستگاه برابر است با:

$$Z_N(V, T) \equiv \text{tr}(e^{-\beta H}) \quad (۹۴-۵)$$

$$\cong \frac{1}{N! \lambda^{rN}} \int dr^{rN} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^r} \right)^N \quad (۹۵-۵)$$

در نتیجه ماتریس چگالی با استفاده از رابطه (۴-۱۱۶) کاملاً مشخص می‌شود،

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z_N(V, T)} \quad (۹۶-۵)$$

مسئله: دستگاهی با N ذره آزاد تمیزناپذیر را در نظر بگیرید و با تصحیح طول کوانتومی (λ) نشان دهید تابع پارش با تقریب اول به صورت زیر است،

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{rN}} \int \left(1 \pm \sum_{i < j} e^{-\gamma \pi r_{ij}^2 / \lambda^2} \right) d^r N r$$

حل: با استفاده از رابطه (۵-۹۱) برای دستگاه ذرات بدون برهم کنش تمیزناپذیر، تابع پارش را به صورت زیر می‌نویسیم،

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{rN}} \int \left(1 \pm \sum_{i < j} f_{ij} f_{ji} + \sum_{i < j < k} f_{ij} f_{jk} f_{ki} \pm \dots \right) d^r r$$

علت این که بر $N! \lambda^{rN}$ تقسیم کردیم، به تمیزناپذیری ذرات آزاد برمی‌گردد. در تقریب اول داریم:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{rN}} \int \left(1 \pm \sum_{i < j} f_{ij} f_{ji} \right) d^r r$$

از روابط (۵-۹۰) و (۵-۹۱) داریم:

$$f_{ij} \equiv f(r_i - r_j)$$

$$f(r) = e^{-\frac{\pi r^2}{\lambda^2}}$$

$$\Rightarrow f_{ij} f_{ji} = e^{-\frac{2\pi r^2}{\lambda^2}}$$

بنابراین:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{rN}} \int \left(1 \pm \sum_{i < j} e^{-\frac{v \pi r_{ij}^2}{\lambda^2}} \right) d^r N r$$

اینک می‌خواهیم تصحیح طول کوانتومی را بیشتر دنبال کنیم. برای این منظور رابطه زیر را در نظر می‌گیریم،

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{rN}} \int \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j} -K_B T \ln \left[1 \pm \exp \left(-\frac{v \pi r_{ij}^2}{\lambda^2} \right) \right] \right\} d^r N r$$

و یا

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \frac{1}{N! \lambda^{rN}} \int \exp \left(\sum_{i < j} \ln \left[1 \pm \exp \left(-\frac{v \pi r_{ij}^2}{\lambda^2} \right) \right] \right) d^r r \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{rN}} \int \prod_{i < j} \left[1 \pm \exp \left(-\frac{v \pi r_{ij}^2}{\lambda^2} \right) \right] d^r r \end{aligned}$$

می‌دانیم که:

$$\begin{aligned} \prod_{i < j} \left[1 \pm \exp \left(-\frac{v \pi r_{ij}^2}{\lambda^2} \right) \right] \\ = \left[1 \pm \exp \left(-\frac{v \pi r_{12}^2}{\lambda^2} \right) \right] \left[1 \pm \exp \left(-\frac{v \pi r_{13}^2}{\lambda^2} \right) \right] \end{aligned}$$

تصحیح طول کوانتومی را در تساوی زیر نشان می‌دهیم،

$$\prod_{i < j} \left[1 \pm \exp \left(-\frac{v \pi r_{ij}^2}{\lambda^2} \right) \right] \approx 1 \pm \sum_{i < j} \exp \left(-\frac{v \pi r_{ij}^2}{\lambda^2} \right)$$

در نهایت تابع پارش را به دست می‌آوریم،

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{rN}} \int \prod_{i < j} \left[1 \pm \exp \left(-\frac{v \pi r_{ij}^2}{\lambda^2} \right) \right] d^r r$$

(۹۷-۵)

$$\Rightarrow Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\sum_{i < j} \varphi_{ij}}{\lambda^3}\right) d^3N r$$

۵-۵ گاز چند اتمی آیده ال

۵-۵-۱ تابع پارش در دماهای پایین

با گاز ایده آل سرو کار داریم که تک اتمی نیست و در نتیجه برای به دست آوردن توابع ترمودینامیکی نیاز است که ساختار ملکولها را در نظر بگیریم. انرژی پتانسیل کل ساختار را باید از رابطه (۵-۱) به دست آورد؛ ولی برخی از این پتانسیلها نسبت به توابع دیگر انرژی پتانسیل غالباند. به عبارت دیگر می توان دستگاههای گازی متشکل از ملکولهای با حرکت داخلی را عبارت از عوامل زیر دانست:

- ۱- عامل هسته‌ای
- ۲- عامل الکترون
- ۳- عامل ارتعاشی
- ۴- عامل دورانی

ابتدا گاز را رقیق فرض می‌کنیم که منظور از رقیق بودن همان گونه‌ای که پیشتر به آن اشاره شد، این است که بین مولکولها اندر کنشی وجود ندارد و همچنین تبهگنی هم صورت نمی‌گیرد. اینها را با شرط زیر بیان می‌نماییم:

$$\frac{n \hbar^3}{(\sqrt{\pi} m K_B T)^{3/2}} \ll 1$$

اینک با لحاظ کردن تابع پارش که تابعی از دما است، می‌توانیم رابطه زیر را برای آن بنویسیم،

$$Z_1(V, T) = \left[\frac{V}{\hbar^3} (\sqrt{\pi} m K_B T)^{3/2} \right] f(T)$$

که $f(T)$ تابع پارش مربوط به حرکت‌های داخل دستگاه مولکولها می‌باشد که

$$f(T) = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$$

و در اینجا E_i تراز انرژی مربوط به حرکت درونی مولکول‌های دستگاه می‌باشد. بنابراین سهم حرکت داخلی در کمیات ترمودینامیکی را می‌توان مطابق [۱۰] به دست آورد.

خودآزمایی: با احتساب حرکت درونی مولکول‌های یک دستگاه گازی نشان دهید که در درون دستگاه کمیت‌ها انرژی آزاد هلمهولتز (F_{int}) و پتانسیل شیمیایی (μ_{int}) و آنتروپی (S_{int}) و انرژی درونی (U_{int}) و گرمای ویژه ($C_{V_{int}}$) از روابط زیر به دست می‌آیند؛

$$F_{int} = -\frac{N}{\beta} \text{Ln}f(T) \quad (۹۸-۵)$$

$$\mu_{int} = -\frac{1}{\beta} \text{Ln}f(T)$$

$$S_{int} = NK_B \left(\text{Ln}f(T) + T \frac{\partial}{\partial T} \text{Ln}f(T) \right)$$

$$U_{int} = NK_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \text{Ln}f(T)$$

$$C_{V_{int}} = NK_B \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \frac{\partial}{\partial T} \text{Ln}f(T) \right)$$

بنا به آنچه توضیح داده شد، تابع پارش کل دستگاه چند اتمی رقیق را می‌توانیم حاصل ضرب تابع پارش‌های ۴ عامل بر شمرده شده بدانیم،

$$Z(T) = Z_e(T)Z_c(T)Z_{vib}(T)Z_{rot}(T) \quad (۹۹-۵)$$

تابع پارش $Z(T)$ را به صورت رابطه زیر بازنویسی می‌کنیم،

$$Z(T) = Z_e(T)Z_{r-c}(T)Z_r(T) \quad (۱۰۰-۵)$$

خودآزمایی: به نظر می‌رسد که تابع پارش انتقالی در دیگر جمله‌ها استتار است. علت این امر را توضیح دهید.

یافتن $Z(T)$ به شکل مولکول‌های دستگاه بستگی دارد؛ مثلاً، برای مولکول‌های تک اتمی دیدیم که چنانچه انرژی یونیزاسیون از انرژی گرمایی $K_B T$ خیلی بیشتر باشد، می‌توانیم تنها اتم‌ها را بدون هیچ یونی در نظر گرفت که از جمله این گازها می‌توانیم به گازهای بی‌اثر هلیوم-نئون و آرگون اشاره کنیم. در کل برای این نوع گازها در تراز پایه الکترونی می‌دانیم $l = s = 0$ است و مرتبهٔ تبهگنی هم برابر یک می‌باشد؛ اما در هسته به دلیل وجود اسپین شاهد مرتبهٔ تبهگنی هستیم که اگر اسپین هسته‌ای را با s_c نشان دهیم آنگاه:

$$g_c = 2s_c + 1 \quad (10-5)$$

و از آنجا

$$Z_{int}(T) = g_e g_c = 1(2s_c + 1) = 2s_c + 1 \quad (10-6)$$

خودآزمایی: نشان دهید که حرکت داخلی در مولکول‌های تک اتمی سهمی در گرمای ویژه آن ندارد.

خودآزمایی: برای فلزات قلیایی که در تراز پایهٔ آن ساختار ریز بر خلاف مرتبهٔ تبهگنی وجود ندارد، ثابت کنید که:

$$Z_{int}(T) = (2s_c + 1)g_e g_c = (2s + 1)(2s_c + 1) \quad (10-7)$$

در اینجا هم نشان دهید که حرکت‌های داخلی سهمی در گرمای ویژه نخواهند داشت.

(راهنمایی: برای فلزات قلیایی $l = 0$ و $s \neq 0$)

در خودآزمایی آخر $s \neq 0$ بود در حالی که $l = 0$ بوده است. اینک چنانچه عدد کوانتومی سمتی اهم مخالف صفر باشد، آنگاه انتظار وجود ساختار ریز را در این حالت داریم و با استفاده از مرتبهٔ تبهگنی g که شامل هر دو تکانهٔ اسپینی و زاویه‌ای است، می‌توانیم همان طور که بیان نمودیم، چنین بنویسیم،

$$J = 1 \pm S$$

$$g = 2j + 1$$

که

$$Z_e(T) = \sum_j (2j + 1) e^{-\beta E_j} \quad (10.4-5)$$

و

$$j = l + S, l + S - 1, \dots, l - S$$

خودآزمایی: در حالتی که $E_j \ll K_B T$ است، ثابت کنید:

$$Z_e = (2L + 1)(2S + 1)$$

در اینجا هم نشان دهید این‌ها نیز سهمی در گرمای ویژه دستگاه ندارند.

اما اگر

$$E_j \gg K_B T$$

و یا

$$\beta E_j \gg 1$$

در نتیجه

$$Z_e \approx (2j + 1) E^{-\beta E} \Big|_{j=l-S}^{j=l+S}$$

E کمینه انرژی تراز می‌باشد. در اینجا با احتساب هر دو جمله، سهم حرکت درونی

مولکول‌های دستگاه را در گرمای ویژه خواهیم داشت.

اینک همانند فصل دوم به دستگاه مولکول‌های دو اتمی می‌پردازیم. در اینجا از [۱۰]

درمی‌یابیم که وقتی

$$T \ll 10^4 - 10^5 \text{ K}$$

است آنگاه انرژی پیوند مولکول‌ها آن قدرها از $K_B T$ بیشتر می‌شود که در این دما بیشتر

مولکول‌ها در حالت پایه خواهند بود. هرچند در اینجا به ازای

$$\left\{ \begin{array}{l} l = 0 \\ S \neq 0 \end{array} \right. , \left\{ \begin{array}{l} l \neq 0 \\ S = 0 \end{array} \right.$$

حرکت‌های داخلی مولکول‌ها نقشی در گرمای ویژه ندارند، به ازای

$$\left\{ \begin{array}{l} l \neq 0 \\ S \neq 0 \end{array} \right.$$

که نمونه بارز آن گاز NO باشد، می‌توانیم تابع پارش الکترونی را به صورت رابطه زیر تقریب بزنیم،

$$Z_e = g_0 + g_1 e^{-\beta \Delta} \quad (105-5)$$

که Δ همان مقدار انرژی E_j است.

خودآزمایی: ثابت کنید:

$$C_{V_e} = NK_B \frac{(\beta \Delta)^2}{\left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\beta \Delta}\right) \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\beta \Delta}\right)} \quad (106-5)$$

آنگاه نشان دهید که:

$$T \ll \frac{\Delta}{K_B} \Rightarrow C_V \rightarrow 0$$

$$T \gg \frac{\Delta}{K_B} \Rightarrow C_V \rightarrow 0$$

و در دمای معمولی T نمودار C_V را بر حسب دما ترسیم نمایید.

خودآزمایی: تحقیق کنید که چرا نیاز نیست تا انرژی الکترونی مولکول‌ها را در اینجا در نظر بگیریم؛ البته روال کار و تحلیل مثل گازهای دو اتمی است و در نتیجه می‌توان تابع توزیع در

تبادل مولکول‌ها را در بین حالات دورانی قابل دسترس پیدا کرد و با کمی تفاوت نسبت به بخش ۲-۷ می‌توان روابط مربوط به چند اتمی را هم نوشت،

$$n_{rot} = \frac{Ng_{rot}}{Z_{rot}} e^{-\beta E_{rot}} \quad (10.7-5)$$

همانند رابطه (۲-۴۷)، g را برای دستگاه چند اتمی به صورت زیر می‌نویسیم،

$$g_{rot} = 2l + 1$$

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I}$$

در کوانتوم دیدیم که

$$L^2 \psi(r, \theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) \psi(r, \theta, \varphi)$$

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1)$$

آنگاه

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

با تعریف دمای مشخصه چرخشی در رابطه (۲-۱۵۱) که به صورت

$$T_r = \frac{\hbar^2}{2IK_B}$$

بوده است، توزیع تعادلی مثل رابطه (۲-۱۴۱) برابر است با:

$$n_{rot} = \frac{N}{Z_{rot}} (2l+1) e^{-J(J+1)T_r/T} \quad (10.8-5)$$

و همین طور داریم

$$Z_{rot} \sum_i n_{rot} = N$$

$$\frac{N}{Z_{rot}} \sum_i (\nu l + 1) e^{-\frac{l(l+1)T_r}{T}} = N$$

بدین ترتیب تابع پارش چرخشی برابر می‌شود با:

$$Z_{rot} = \sum_i (\nu l + 1) e^{-J(J+1)T_r/T} \quad (109-5)$$

که شبیه تابع پارش دواتمی در رابطه (۱۵۳-۲) است. T_r دمای آستانه برای حالت‌های دورانی هم خوانده می‌شود که برای بیشتر گازها از دمای اطاق به مراتب کوچک‌تر است؛

$$\begin{aligned} U_{rot} &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = NK_B T^{\nu} \frac{d}{dT} \ln Z_{rot} \\ &= NK_B T^{\nu} \frac{d}{dT} \sum_i \left[\ln(\nu l + 1) - \frac{l(l+1)T_r}{T} \right] \\ &= NK_B T^{\nu} \sum_i l(l+1) \frac{T_r}{T^{\nu}} \\ &= NK_B \sum_i l(l+1) T_r \end{aligned}$$

تفاوت این قسمت با آنچه که در فصل دوم مطرح شد، در نظر گرفتن اسپین در این قسمت می‌باشد که $J = L \pm S$ را بکار ببریم و آنگاه مرتبه تبهگنی را به صورت زیر در نظر گرفتیم،

$$g_{rot} = \nu l + 1 \quad (110-5)$$

$$E_{rot} = \frac{\hbar^{\nu} l(l+1)}{2I}, \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

چنانچه اتم‌ها به فاصله‌ای از هم قرار گیرند که؛ مثلاً، فاصله هسته I ام از مرکز جرم مولکول r_i باشد، آنگاه لختی دورانی برابر خواهد بود با:

$$I = \sum_i m_i r_i^{\nu} \quad (111-5)$$

توجه داریم که خطی بودن اتم‌ها تنها یک فرض است. در واقع شکل یک مولکول تأثیر آن چنان زیادی بر ویژگی دورانی مولکول چند اتمی دارد که نمی‌شود به راحتی بر این فرض‌ها تکیه اساسی نمود؛ اما ممکن است که جدای از آن مولکول‌ها متقارن و یا نامتقارن باشند؛ مثلاً، مولکول‌های گاز CO_2 بر خلاف NO_2 متقارن است و این را می‌توان با ضرب کردن T_r در ضریبی دلالت‌کننده بر تقارن یا عدم تقارن به تصحیح فرمول تابع پارش پرداخت؛ یعنی، تابع پارش رابطه (۵-۱۰۹) را با احتساب اسپین و به عبارتی به کار گرفتن تکانه زاویه‌ای مداری کل J به جای تکانه زاویه‌ای L ، به صورت رابطه زیر بنویسیم،

$$Z_{rot} = \frac{1}{\sigma} \sum_J (2J + 1) e^{-J(J+1)T_r/T} \quad (۵-۱۱۲)$$

هنگامی که با دستگاهی پیوستار رو به رو باشیم، آنگاه:

$$Z_{rot} = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J + 1)^2 e^{-J(J+1)T_r/T} dJ \quad (۵-۱۱۳)$$

در اینجا σ همان معنی و مفهوم را دارد که در بالا برای متقارن و نامتقارنی مطرح شد ولی در واقع اشاره به تعداد راه‌هایی دارد که می‌توان آن مولکول را «در داخل خودش» به گفته مک لوری چرخاند؛ مثلاً، این عدد تقارنی σ برای H_2O و NH_3 به ترتیب برابر ۲ و ۳ است؛ ولی بر اساس بررسی‌ها در متان به دلیل حضور چهار پیوند $C-H$ حول یک محور تقارن سه تایی این عدد تقارن برابر ۱۲ و نیز برای اتیلن و بنزن به ترتیب برابر ۴ و ۱۲ می‌باشد و به دلیل همین عدد تقارنی است که در کلاسیک تعداد میکروحالت‌هایی را که تمیزپذیر نیستند، در شمارش فضای فاز به کار نمی‌آورند.

خودآزمایی: با استفاده از نظریه گروه - گروه نقطه‌ای مولکول‌های غیر خطی، عدد تقارنی σ را تجزیه کنید.

در رابطه (۵-۱۱۳) با $\frac{J(J+1)T_r}{T}$ مواجه‌ایم که اگر رابطه زیر برقرار باشد،

$$\frac{T}{T_r} \ll J(J + 1) \quad (۵-۱۱۴)$$

آنگاه می‌توانیم از ۱ در برابر J صرف نظر کنیم. از این رو داریم:

$$\frac{J(J+1)T_r}{T} \approx \frac{J^2 T_r}{T}$$

که

$$Z_{rot} = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1)^2 e^{-J^2 T_r/T} dJ$$

و یا

$$Z_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T}{T_r}\right)^{3/2} \quad (115-5)$$

آنگاه

$$\ln(Z_{rot}) = \ln\left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\right) + \frac{3}{2} \ln(T) - \frac{3}{2} \ln(T_r)$$

که از آنجا سایر کمیت‌های ترمودینامیکی مورد نیاز قابل استخراج می‌باشد.

اینک موضوعی که در ارتباط با تانسور لختی دورانی مطرح است، این است که در اینجا ملاحظه می‌شود امکان دارد خود محور O دورانی در حال چرخش باشد. از این رو، آرایه‌های ماتریس لختی دورانی یکسان نباشد. بنابراین اگر در موضوع چرخش فقط تکانه زاویه‌ای مولکول J را وارد نکنیم، باید سهم مربوط به مؤلفه‌های تکانه و حرکت چرخشی محور دوران را نیز وارد کنیم که این عدد کوانتومی را با Λ نشان می‌دهیم که:

$$\Lambda = J, J-1, \dots, -J+1, -J$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

آنگاه ترازهای انرژی عبارتند از:

$$E_{JK} = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{J(J+1)}{I_1} + \Lambda^2 \left(\frac{1}{I_r} - \frac{1}{I_1} \right) \right] \quad (116-5)$$

که با مرتبه چندگانگی

$$W_{JK} = 2J + 1 \quad (117-5)$$

می‌توانیم تابع پارش را به صورت زیر به دست آوریم:

$$Z_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T}{T_{1r}}\right) \left(\frac{T}{T_{2r}}\right)^{1/2} \quad (118-5)$$

که

$$T_{1r} = \frac{\hbar^2}{2K_B I_1} \quad (119-5)$$

$$T_{2r} = \frac{\hbar^2}{2K_B I_2}$$

البته فرض شده که $I_1 = I_2 = I_3$ است.

خودآزمایی: اگر $I_1 \neq I_2 \neq I_3$ باشد، آنگاه نشان دهید که:

$$Z_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T}{T_{1r}}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{T_{2r}}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{T_{3r}}\right)^{1/2}$$

و یا

$$Z_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{T_{1r} T_{2r} T_{3r}}\right)^{1/2} \quad (120-5)$$

همان طوری که بیان شد با داشتن تابع پارش Z می‌توانیم توابع ترمودینامیکی را به دست آوریم. به عنوان یک نمونه، آنتروپی را به صورت زیر است،

$$S_{rot} = NK_B \ln(Z_{rot}) = \frac{NK_B}{\sigma} \left[\ln\left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\right) + \frac{3}{2} \ln(T) - \frac{1}{2} \ln(T_{1r} T_{2r} T_{3r}) \right]$$

و همین طور انرژی درونی عبارت است از:

$$U = NK_B T^2 \frac{d}{dT} \ln(Z_{rot}) = \frac{3}{2} NK_B T$$

و یا

$$U_{rot} = \frac{3}{2} NK_B T$$

و گرمای ویژه در حجم ثابت برابر است با:

$$C_V = \frac{\partial U_{rot}}{\partial T} = \frac{3}{2} N K_B \quad (۱۲۱-۵)$$

۵-۲-۵ تابع پارش ارتعاشی

همانند روابط (۲-۱۵۹) تا (۲-۱۷۰) می‌توانیم روابط تقریباً یکسان را برای چند اتمی‌ها هم بنویسیم.

ابتدا در مورد یک فنر خطی ساده‌ای به جرم m و ثابت فنر K که بر سطح افق صافی جا به جا می‌شود می‌دانیم که بسامد حرکت جسم از رابطه $\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$ به دست می‌آید. حال اگر برای یک مولکول چند اتمی تصور کنیم که اتم‌ها با فنرهایی با ثابت فنر K_i نوسان می‌کنند. آنگاه جرم کاهش‌یافته μ_i را به جای جرم m به کار می‌بریم و داریم

$$\omega_i = \left(\frac{K_i}{\mu_i} \right)^{1/2}$$

و انرژی برابر است با:

$$E = \sum_{i=1} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$$

همچنین مقدار ترازهای اشغالی ارتعاشی، عبارت خواهد بود با:

$$n_{vib} = \frac{N}{Z_{vib}} e^{-\beta E_i} = \frac{N}{Z_{vib}} e^{-\beta \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i}$$

با دمای مشخصه ارتعاشی

$$T_v = \frac{\hbar \omega}{K}$$

داریم:

$$n_{vib} = \frac{N}{Z_{vib}} e^{-(n_i + \frac{1}{2}) T_v / T}$$

که شبیه رابطه (۲-۱۶۲) با کمی تفاوت می‌باشد. در نتیجه با توجه به

$$Z_{vib} = \sum e^{-((n_i + \frac{1}{2})T_V)} / (1 - e^{-T_V/T}) \quad (۱۲۲-۵)$$

نکته‌ای که نیاز است در کنار مطالب در بالا بیان گردد، این است که در مورد حالت‌های هسته و حالت‌های چرخش مولکول نیاز است با توجه به حالت متقارن و یا حالت نامتقارن دو اتم را یکسان و یا نایکسان در نظر می‌گیریم. حال چنانچه اتم‌های A و B یکسان باشند، به آن‌ها *nuclear homo* و اگر متفاوت باشند، به آن‌ها *hetero nuclear* می‌گویند. اگر وضعیتی که A و B یکسان نیستند را در نظر بگیریم آنگاه عامل هسته‌ای و عامل چرخشی جدا از هم می‌باشند که مرتبهٔ تبهگنی هسته‌ای و چرخشی به ترتیب عبارتند از:

$$g_c = (2S_A + 1)(2S_B + 1) \quad (۱۲۳-۵)$$

همانطوری که می‌بینیم پیشتر این برای چرخش تابع پارش در رابطه (۵-۱۰۹) لحاظ شده بود.

خودآزمایی: ثابت کنید که انرژی آزاد هلمهولتز مستقل از حجم دستگاه است.

از نتیجهٔ خودآزمایی بالا در می‌یابیم که ویژگی‌های داخلی مولکول‌ها سهمی در فشار فشار گاز ندارند. به عبارت دیگر، رابطهٔ $C_p - C_V = R$ در بحث کلاسیکی همواره برقرار است؛ یعنی، با وجود مدهای ارتعاشی و دورانی برای دماهای مابین دمای دورانی و ارتعاشی داریم:

$$C_p = \frac{7}{2}R, C_V = \frac{5}{2}R, \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5}$$

که در آن تنها تابع پارش انتقالی و دورانی را در نظر گرفتیم؛ چرا که جملهٔ ارتعاشی برای دماهای $T \gg T_r$ حائز اهمیت است. بنابراین:

$$C_p = \frac{9}{2}R, C_V = \frac{7}{2}R, \gamma = \frac{9}{7}$$

در دمای اتاق معمولاً برای بیشتر گازها شرط $T_r \ll T \ll T_v$ برقرار می‌باشد.

حال اگر مولکول‌های A و B یکسان باشند؛ مثلاً، هر دو از نوع A باشند آنگاه وضعیت حاکم در دماهای بسیار بالا به وضعیت کلاسیکی نزدیک می‌شود که در آن رابطه تابع پارش زیر برقرار است،

$$Z_{r-c} = (\nu S_A + 1)^2 \frac{T}{2T_r} \quad (۱۲۴-۵)$$

اما در دماهای پایین دیگر حالت کلاسیکی برقرار نیست و در عوض باید با نگاه کوانتومی به تجزیه و تحلیل آن بپردازیم.

وقتی تابع موج چرخشی را در نظر می‌گیریم، آنگاه بسته به اینکه عدد کوانتومی سمتی ۱ زوج یا فرد باشد، به ترتیب تابع موج متقارن و نامتقارن را خواهیم داشت که در مورد تابع موج عامل هسته‌ای می‌توانیم از $(\nu S_A + 1)^2$ حالت به تعداد $(\nu S_A + 1)(\nu S_A + 1)$ تابع موج متقارن و مقدار $S_A(\nu S_A + 1)$ تابع موج نامتقارن را داشته باشیم که برای $A = B$ داریم:

$$S = S_A + S_B = 2S_A$$

از مکانیک کوانتوم می‌دانیم که:

$$\text{کل حالت‌ها} = \sum (\nu S_A + 1) = (\nu S_A + 1)^2$$

حال اگر S_A زوج را در نظر بگیریم:

$$\text{تعداد حالت‌های متقارن} = \sum_{S_A=0,1,\dots,2S} (\nu S_A + 1)$$

$$= (\nu S_A + 1)(\nu S_A + 1)$$

$$\text{تعداد حالت‌های نامتقارن} = \sum_{S_A=0,1,\dots,2S} (\nu S_A + 1)$$

$$= S_A(\nu S_A + 1)$$

به طور مشابه می‌توانیم برای هسته‌ها رابطه $\nu S_c + 1$ را بنویسیم که برای دو هسته یکسان $A = B$ داریم.

[برای اطلاعات بیشتر به منابع در آخر کتاب رجوع شود].

تابع پارش با توزیع فرمی دیراک به صورت رابطه

$$Z_{r-c}^{FD} = S_A(2S_A + 1)r_{even} + (2S_A + 1)(2S_A + 1)r_{odd} \quad (125-5)$$

و با توزیع بوز-اینشتین به صورت رابطه

$$Z_{r-c}^{BE} = (2S_A + 1)(2S_A + 1)r_{even} + S_A(2S_A + 1)r_{odd} \quad (126-5)$$

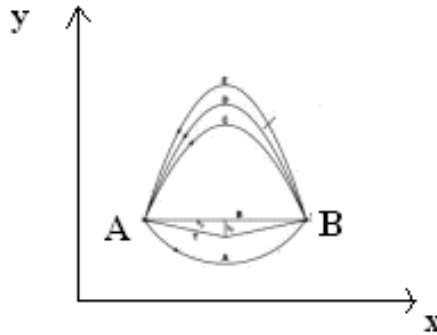
درمی‌آید.

۵-۶ کاربرد ترمودینامیک آماری

در تعادل‌های شیمیایی در گاز فرمول‌هایی برای واکنش شیمیایی برقرار است که:

$$\sum_i v_i C_i \leftrightarrow \sum_j v_j C_j \quad (127-5)$$

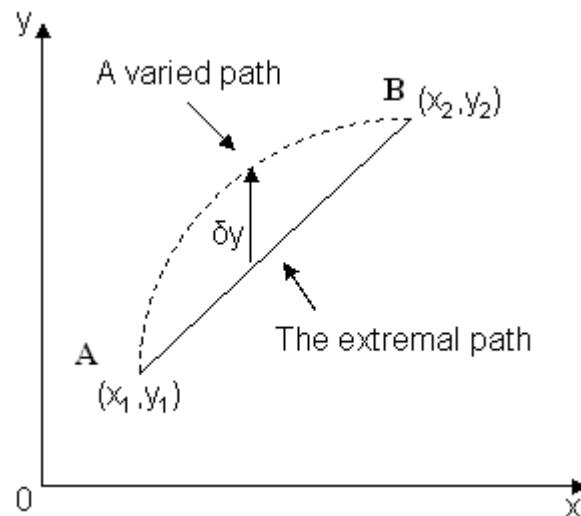
از اصل وردشی استفاده می‌کنیم و جا به جایی‌های در انرژی درونی دستگاه را جهت حصول تعادل به دست می‌آوریم. اصل وردشی چیزی جز کمینه (یا بیشینه) سازی بهینه کمیت نیست.



شکل (۳-۵) مسیرهای متفاوت رسیدن از نقطه $A(x, y)$ به نقطه $B(x, y)$

حال اگر بخواهیم به مقدار اکستریم تابعی مثل J پردازیم، باید حتماً تابع معلومی چون $G(y, y', x)$ را که $y' = \frac{dy}{dx}$ است، داشته باشیم. هرچند $y(x)$ مقدار معلومی ندارد، بررسی‌ها متمرکز بر بهینه مقدار δy است. در شکل (۳-۵) از مسیرهای مختلفی می‌توان از یک نقطه A به نقطه B رفت.

هدف، این است که از بی‌شمار مسیر موجود در رفتن از A به B ، بهترین مسیر اختیار شود. برای این منظور دو مسیر نوعی را مطابق شکل (۴-۵) اختیار می‌کنیم که یکی به اندازه $\delta y(x)$ بالاتر از دیگری قرار دارد.



شکل (۴-۵) دو مسیر نوعی از A به B

تغییری را که در مسیرها مشاهده می‌شود، می‌توان در اختلاف آن‌ها بر یک پارامتر تعیین‌کننده اندازه تغییر و یک تابع بیانگر تغییر خلاصه کنیم که این دو را به ترتیب به احترام جورج آرفکن [۹] با α و $\eta(x)$ نشان می‌دهیم که:

$$y(x, \alpha) = y(x, \cdot) + \alpha \eta(x)$$

$$\delta y = y(x, \alpha) - y(x, \cdot) = \alpha \eta(x)$$

آنگاه تابع J را به صورت زیر می‌نویسیم که:

$$C_V = \frac{\partial U_{rot}}{\partial T} = \frac{r}{2} N K_B$$

$$J(\alpha) = \int_{x_1}^{x_2} f(y(x, \alpha), y(\alpha, x), x) dx \quad (128-5)$$

توجه به

$$\eta(x) = \begin{cases} 1 & x = x, \\ 0 & x \neq x. \end{cases}$$

بنا داریم تا مقدار اکسترمم $J(\alpha)$ به عبارت دیگر شرطی که با آن رابطه زیر برقرار باشد را به دست آوریم،

$$\left(\frac{\partial J(\alpha)}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} = 0 \quad (129-5)$$

چون f تابعی از y و \dot{y} ، و خود y ، \dot{y} تابعی از α می‌باشند، آنگاه داریم:

$$\delta J = \int \delta f dx$$

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} = \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial \dot{y}} \frac{\partial \dot{y}}{\partial \alpha}$$

که

$$\delta f = \eta(x) \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{df}{dx} \frac{\partial f}{\partial \dot{y}}$$

$$\int \delta f dx = \int \eta(x) \frac{\partial f}{\partial y} dx + \int \frac{\partial f}{\partial \dot{y}} \frac{d\eta}{dx} dx$$

خودآزمایی: انتگرال جمله دوم سمت را به طریق انتگرال‌گیری جز به جز حل کنید.

در نتیجه با

$$\frac{\delta J}{\delta \alpha} = 0$$

رابطه زیر به دست می‌آید

$$\frac{df}{dy} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial y} = 0$$

که به نوعی همان معادله لاگرانژ می‌باشد.

خودآزمایی: نشان دهید که تحت این شرایط می‌توان رابطه زیر را استخراج کرد؛

$$f - y \frac{\partial f}{\partial y} = cte \quad (130-5)$$

اینک اصل وردشی را به کار می‌بریم و تغییرات تعداد مول با محدودیت در ضریب عنصرسنجی را به دست می‌آوریم.

به عبارت دیگر می‌توانیم وردش در انرژی درونی با تغییرات تعداد مولها δn را به صورت رابطه زیر بنویسیم،

$$\delta U = \sum_i \mu_i \delta n_i \quad (131-5)$$

که μ پتانسیل شیمیایی است. اکنون شرط تعادل ایجاب می‌کند که

$$(\delta U)_{S,N,n} > 0 \quad (132-5)$$

و در نتیجه

$$\sum_i \mu_i c_i = 0$$

نشانگر مؤلفه‌های موجود در واکنش شیمیایی تعادلی می‌باشند. اینک کمیتی مثل r را معرفی می‌کنیم تا یکی دو موضوع مهم را شرح دهیم و آن به ترکیب در طرفین رابطه (5-127) بر می‌گردد. اگر چگالی مقدار به صورت $\rho_i = \frac{N_i}{V}$ معرفی شود، آنگاه کمیت Γ با معادله زیر تعریف می‌شود؛

$$\beta \mu_i = \ln \rho_i r_i$$

قانون کنش جرم با استفاده از [۳] به دست می‌آید که

$$\cdot = \sum_i C_i \ln \rho_i r_i = \ln \prod_i (\rho_i r_i)^{C_i} \quad (۱۳۳-۵)$$

و از آنجا قانون کنش جرم عبارت است از:

$$k \equiv \prod_i (\rho_i)^{C_i} = \prod_i \left(\frac{1}{r_i}\right)^{C_i} \quad (۱۳۴-۵)$$

حال می‌توانیم یک عبارت مولکول‌ها را همانند چندرلر برای پتانسیل شیمیایی μ_i و r_i به دست آوریم که برای یک دستگاه شامل گاز کامل کلاسیکی با تابع پارش

$$Z(\beta, V, N) = \prod_i \frac{Z_i^{N_i}}{N_i!} \quad (۱۳۵-۵)$$

پتانسیل شیمیایی μ_i را با استفاده از رابطه انرژی آزاد هلمهولتز به دست می‌آوریم،

$$Z = e^{-\beta F} = \prod_i \frac{Z_i^{N_i}}{N_i!}$$

که با گرفتن لگاریتم از طرفین داریم:

$$\beta F = \sum_i \ln(N_i!) - \sum_i N_i \ln(Z_i)$$

و آنگاه از

$$\beta \mu_i = \left(\frac{\partial}{\partial N_i} \beta F \right)_{T, V, N_j} = \ln(N_i) - \ln(Z_i)$$

داریم:

$$(Z_i)_{int} = \frac{V}{\lambda_i^3} (Z_i)_{int} \quad (۱۳۶-۵)$$

که $\lambda_i = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}}$ را از قبل می‌شناسیم و در نتیجه می‌توانیم با استفاده از آن نیز پتانسیل شیمیایی را بر حسب طول موج گرمایی به دست آوریم که این طول موج گرمایی خود از طریق جرم m_i با r مربوط می‌گردد. از آنجا هم می‌توانیم r_i را و نیز مقدار ثابت تعادل

شیمیایی k را به دست آوریم که البته ثابت تعادل همان طوری که قبلاً هم اشاره شد، تابعی از دما می‌باشد. به دلیل آن که در روابط

$$\beta\mu_i = Ln \left[\rho_i \left(\frac{\lambda_i}{Z_i} \right)^3 \right] \quad (۱۳۷-۵)$$

و

$$k = \prod_i \left(\frac{Z_i}{\lambda_i^3} \right)^{c_i} \quad (۱۳۸-۵)$$

کمیت‌های $(Z_i)_{int}$ و λ_i تابع دما هستند و این از یافته‌های مهمی بود که کاربردهای زیادی از آن در شیمی می‌توان سراغ گرفت که در مثال‌های زیر به دو نمونه آن پرداختیم.

مثال: دستگاهی شامل N مولکول با حالت‌های ایزوله a و b است که فرآیند در یک گاز رقیق صورت می‌گیرد، اگر اختلاف انرژی دو حالت ایزومری $E' = \Delta E$ باشد.

الف) تابع پارش بندادی

ب) شرط تعادل

ج) انحراف معیار در افت و خیز را به دست آورید.

د) اگر واکنشی به صورت $Na \leftrightarrow Na_2$ باشد تابع پارش و ثابت تعادل آن را پیدا نمایید.

حل: الف) از رابطه (۱۰۷-۵) استفاده می‌کنیم که با توجه به تابع پارش می‌توانیم از قانون توزیع بولتزمن آن را چنین بنویسیم،

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{g_a e^{-\beta E_a}}{g_b e^{-\beta E_b}} = \left(\frac{g_a}{g_b} \right) e^{-\beta(E_a - E_b)}$$

و یا

$$\frac{N_a}{N_b} = \left(\frac{g_a}{g_b} \right) e^{-\beta E'} \quad (۱۳۹-۵)$$

تابع پارش بندادی را با رابطه (۱۳۴-۵) به صورت زیر می‌نویسیم.

$$Z = \prod_i \frac{Z_i^{N_i}}{N_i!} = \frac{Z_a^{N_a} Z_b^{N_b}}{N_a! N_b!} \quad (۱۴۰-۵)$$

از طرف دیگر

$$Z = e^{-\beta F} = \frac{Z_1^{N_a} Z_2^{N_b}}{N_a! N_b!}$$

که

$$-\beta F = N_a \ln Z_1 + N_b \ln Z_2 - \ln N_a! - \ln N_b!$$

با به کارگیری تقریب استرلینگ داریم:

$$-\beta F = N_a \ln Z_1 + N_b \ln Z_2 - N_a \ln N_a - N_b \ln N_b + N_a + N_b \quad (141-5)$$

Z_1 و Z_2 به ترتیب مجموعه‌ای وزن دار به حالت‌های ایزومر a و b می‌باشند.

(ب) شرط تعادل‌های شیمیایی با کمینه نمودن انرژی آزاد هلمهولتز به دست می‌آید.

$$\frac{\partial F}{\partial \langle N_a \rangle} = \frac{\partial F}{\partial \langle N_b \rangle} = 0 \quad (142-5)$$

که البته

$$\langle N_a \rangle + \langle N_b \rangle = N \quad (143-5)$$

با این توجه تابع پارش بندادی و نیز رابطه (5-140) را بازنویسی می‌کنیم که رابطه (5-143) نشان می‌دهد که با تعداد کل N می‌توانیم تابع پارش را به صورت زیر بنویسیم،

$$Z = \frac{(Z_1 + Z_2)^N}{N!} \quad (144-5)$$

در نتیجه داریم:

$$Z = \sum_{N_a, N_b} \frac{Z_1^{N_a} Z_2^{N_b}}{N_a! N_b!} = \frac{(Z_1 + Z_2)^N}{N!}$$

اما در روابط (5-142) و (5-143) با متوسط N_a و N_b به جای خود N_a و N_b سر و کار داریم. پس لازم است این متوسط‌ها را به دست آوریم. از لگاریتم شروع می‌کنیم؛

$$\begin{aligned} &= \sum_{N_a, N_b} (N_a \ln Z_1 + N_b \ln Z_2 - N_a \ln N_a - N_b \ln N_b + N_a + N_b) \\ &= N \ln(Z_1 + Z_2) - N \ln N + N \end{aligned}$$

$$C_V = \frac{\partial U_{rot}}{\partial T} = \frac{r}{\gamma} N K_B \quad (145-5)$$

و با مشتق‌گیری نسبت به تابع پارش Z_1 و Z_2 داریم:

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial Z}\right)_{Z_2, N} = N_a \left(\frac{1}{Z_1}\right) = N \frac{1}{Z_1 + Z_2}$$

و یا

$$N_a = N \frac{Z_1}{Z_1 + Z_2}$$

و از آنجا

$$\langle N_a \rangle = Z_1 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial Z_1}\right)_{Z_2, N} = N \frac{Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad (146-5)$$

و نیز

$$\langle N_b \rangle = Z_2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial Z_2}\right)_{Z_1, N} = N \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (147-5)$$

ملاحظه می‌شود که

$$\frac{\langle N_a \rangle}{\langle N_b \rangle} = \frac{Z_1}{Z_2} \quad (148-5)$$

ج) انحراف معیار و واریانس را به راحتی با متوسط افت و خیز مربعی به دست می‌آیند که:

$$\langle N_a \rangle = N \frac{Z_1}{Z_1 + Z_2} \Rightarrow \left(\frac{\partial \langle N_a \rangle}{\partial Z_1}\right)_{Z_2, N} = N \frac{Z_1 + Z_2 - Z_1}{(Z_1 + Z_2)^2}$$

و یا

$$\left(\frac{\partial \langle N_a \rangle}{\partial Z_1}\right)_{Z_2, N} = N \frac{Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2}$$

$$= \frac{1}{N} \left(\frac{N}{Z_1} \frac{Z_1}{Z_1 + Z_2}\right) \left(\frac{N Z_2}{Z_1 + Z_2}\right) = \frac{1}{N Z_1} \langle N_a \rangle \langle N_b \rangle$$

که از آنجا

$$\langle (N_a - \langle N_a \rangle)^2 \rangle = Z_1 \left(\frac{\partial \langle N_a \rangle}{\partial Z_1}\right)_{Z_2, N} = \frac{\langle N_a \rangle \langle N_b \rangle}{N} \quad (149-5)$$

و نیز

$$\langle (N_b - \langle N_b \rangle)^2 \rangle = Z_\gamma \left(\frac{\partial \langle N_b \rangle}{\partial Z_\gamma} \right)_{Z_1, N} = \frac{\langle N_a \rangle \langle N_b \rangle}{N} \quad (150-5)$$

(د) از رابطه (۱۵۰-۳) داریم:

$$k_c(T) = \frac{P_\gamma^{v_\gamma} P_\gamma^{v_\gamma}}{P_1^{v_1} P_\gamma^{v_\gamma}} = \frac{\left(\frac{Z_\gamma}{V}\right)^{v_\gamma} \left(\frac{Z_\gamma}{V}\right)^{v_\gamma}}{\left(\frac{Z_1}{V}\right)^{v_1} \left(\frac{Z_\gamma}{V}\right)^{v_\gamma}} \quad (151-5)$$

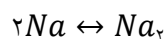
به جای غلظت‌ها فشار جزئی را با توجه به $P_\alpha = \frac{P_\alpha}{\beta}$ از رابطه (۱۵۱-۵) قرار می‌دهیم و ثابت تعادل بر حسب فشار (که تابعی از دما است) را به دست می‌آوریم،

$$k_p(T) = \frac{P_\gamma^{v_\gamma} P_\gamma^{v_\gamma}}{P_1^{v_1} P_\gamma^{v_\gamma}} \quad (152-5)$$

خودآزمایی: نشان دهید که نسبت ثابت تعادل بر حسب فشار به ثابت تعادل بر حسب غلظت برابر است با:

$$\frac{k_p(T)}{k_c(T)} = (K_B T)^{v_\gamma + v_\gamma - v_1 - v_\gamma} \quad (153-5)$$

در واکنش بخار فلزات قلیایی که عبارت است از:

و در آن $v_2 = 2$ ، $v_1 = 0$ ، $v_\gamma = 0$ ، $v_\gamma = 1$ و $v_\gamma = 0$ است.

با رابطه:

$$\frac{k_p(T)}{k_c(T)} = (K_B T)^{1-2} = \frac{1}{K_B T} = \beta$$

از رابطه (۱۵۲-۵) داریم:

$$k_p(T) = \frac{P_r^1 P_f^1}{P_r^2 P_f^2} \quad (154-5)$$

در اینجا با توجه به N_{a_r} و N_a بهتر است P_1 را مونومر و P_2 را دایمر بنامیم که از آنجا،

$$k_p(T) = \beta k_c(T) \quad (155-5)$$

از رابطه (۱۴۴-۵) می‌توانیم ثابت تعادل $k_c(T)$ را به دست آوریم؛

$$k_c(T) = \frac{\left(\frac{Z_r}{V}\right)^{v_r} \left(\frac{Z_f}{V}\right)^{v_f}}{\left(\frac{Z_1}{V}\right)^{v_1} \left(\frac{Z_2}{V}\right)^{v_2}} = \frac{\left(\frac{Z_r}{V}\right)^{v_r}}{\left(\frac{Z_1}{V}\right)^{v_1}}$$

و یا

$$k_p(T) = \beta \frac{\left(\frac{Z_r}{V}\right)^{v_r}}{\left(\frac{Z_1}{V}\right)^{v_1}} \quad (156-5)$$

که تابع پارش Z_1 و Z_2 به ترتیب تابع پارش تک اتمی و مولکول دو اتمی یک گاز کامل می‌باشد که به دلیل آن که فقط سهم الکترونی و انتقالی را برای گازهای تک اتمی داریم. در حالی که برای دو اتمی‌ها جدای از این سهم‌ها، باید سهم ارتعاشی و چرخشی را نیز در نظر بگیریم. حال همان طوری که در فصل سوم بحث نمودیم، تابع پارش را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$Z_1 \equiv Z_{Na}(T, V) = \left(\frac{\gamma \pi m_{Na} K_B T}{\hbar^2}\right)^{\gamma/2} V Z_e(T) \quad (157-5)$$

و

$$Z_2 \equiv Z_{Na_2}(T, V) = \left(\frac{\gamma \pi m_{Na_2} K_B T}{\hbar^2}\right)^{\gamma/2} V \left(\frac{T}{2T_r}\right) \frac{E^{\beta D}}{1 - e^{-T_v/T}} \quad (158-5)$$

که از [۱] ملاحظه می‌کنیم که $D = D_e - \frac{1}{2} \hbar \omega$ ، مقادیر ثابت‌های مولکولی D ، T_r و T_v در جدول (۲-۵) داده شده‌اند.

D_0 (kcal/mole)	$k \times 10^{-5}$ (dynes/cm)	Θ_r (°K)	B (cm ⁻¹)	Θ_v (°K)	ω (cm ⁻¹)	حالت الکترونی	مولکول
۱۰۳۲۲	۵۵	۸۵۲۳	۵۹۲۳	۶۲۱۵	۴۴۲۰	$^1\Sigma_g^+$	H _۲
۱۰۴۲۶	۵۵	۴۲۲۷	۲۹۹۱	۲۳۹۲	۳۰۵۲	$^1\Sigma_g^+$	D _۲
۵۷۲۱	۳۲	۰۳۵۱	۰۲۲۴	۸۰۸	۵۶۱	$^1\Sigma_g^+$	Cl _۲
۴۶۲۴	۲۲	۰۱۱۶	۰۰۸۰۹	۲۶۳	۳۲۲	$^1\Sigma_g^+$	Br _۲
۳۵۲۶	۱۷	۰۰۵۳۷	۰۰۳۷۳	۳۰۸	۲۱۴	$^1\Sigma_g^+$	I _۲
۱۱۸۰	۱۱۶	۲۲۰۷	۱۲۴۷	۲۲۵۶	۱۵۶۸	$^2\Sigma_g^-$	O _۲
۲۲۵۱	۲۲۶	۲۲۸۸	۲۲۰۰۱	۳۳۷۲	۲۳۲۵	$^1\Sigma_g^+$	N _۲
۲۵۵۸	۱۸۷	۲۲۷۷	۱۹۲۵	۳۱۰۳	۲۱۵۷	$^1\Sigma^+$	CO
۱۵۰۰	۱۵۷	۲۲۴۵	۱۶۹۵	۲۷۱۹	۱۸۹۰	$^2\Pi_{1/2}$	NO
۱۰۲۲	۲۹	۱۵۲۲	۱۰۲۲	۴۲۲۷	۲۹۳۸	$^1\Sigma^+$	HCl
۸۲۲	۳۹	۱۲۲۲	۸۲۲	۳۷۸۷	۲۶۲۰	$^1\Sigma^+$	HBr
۷۰۵	۳۰	۹۲۲	۶۲۲	۳۲۶۶	۲۲۷۰	$^1\Sigma^+$	HI
۱۷۲۳	۰۱۷	۰۲۲۱	۰۱۵۲	۲۲۹	۱۵۹	$^1\Sigma_g^+$	Na _۲
۱۵۲۸	۰۱۰	۰۰۸۱	۰۰۵۶۱	۱۳۳	۹۲۳	$^1\Sigma^+$	K _۲

جدول (۲-۵) ثابت‌های مولکولی برای چند مولکول دو اتمی [۱]

مشخص شده است که:

$$D_0 = ۱۷/۳ \frac{K \text{ cal}}{\text{mol}}, T_v = ۲۲۹ K, T_r = ۰/۲۲۱ K$$

در $T = ۱۰۰ K$ می‌توانیم از رابطه (۱۵۷-۵) با $Z_e = ۲$ مقدار زیر را به دست آوریم؛

$$Z_1 = ۱/۳۱ \times ۱۰^{۲۷} V \quad (۱۵۹-۵)$$

و از رابطه (۱۵۸-۵) هم می‌توانیم بنویسیم،

$$Z_r = ۱/۲۲ \times ۱۰^{۳۵} V \quad (۱۵۹-۵)$$

که از رابطه (۱۵۶-۵) داریم:

$$k_p(T) = \beta \frac{Z_r}{\left(\frac{Z_1}{V}\right)^2} = \frac{۱}{۱/۳۸ \times ۱۰^{-۱۶} \times ۱۰^{۳}} \frac{۸/۲۲ \times ۱۰^{۳۵}}{(۱/۳۱ \times ۱۰^{۲۷})^2}$$

در نتیجه:

$$k_p(T) \cdot 0.5 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{dyne} = 0.475 \frac{1}{atm} \quad (160-5)$$

که نزدیک به مقدار تجربی $0.475 \frac{1}{atm}$ است.

خودآزمایی: مک کوری مقادیر مشخصه دماهای چرخشی و ارتعاشی را در جدول (۲-۵) لیست کرده است که با مقایسه مقادیر آنها برای مولکولهای متفاوت علت اختلافات را توضیح دهید.

۵-۷ همپاری انرژی

موارد بسیار زیاد دیگری در فیزیک آماری مطرح هستند که از جمله آنها معادلات فوکر-پلانک، زنجیره مارکو، آیزینگ مدل هستند که نیاز به بحث و بررسی تا حدودی پیچیده دارند و پرداختن به آنها از حوصله این کتاب خارج است و به دانشجویان علاقه‌مند توصیه می‌کنیم که با توجه به منابع در آخر کتاب، این موضوعات جالب را بخوانند، هرچند که بیشتر آنها به مکانیک آماری غیر تعادلی مربوط می‌گردد، نتایج واقعی‌تری را به دست می‌دهند. در اینجا به موضوع همپاری انرژی می‌پردازیم که در بسیاری از موارد می‌تواند ما را در بررسی مطالب آماری کمک نماید. مطالبی که در این کتاب مطرح شده‌اند، نشان می‌دهند که تغییر آنتروپی ناشی از پخش شدن مقداری از گازهای بی‌اثر را که در یکدیگر می‌روند، می‌توانیم به صورت زیر بنویسیم؛

$$S_f - S_i = -R \sum_i n_i \ln \xi_i \quad (161-5)$$

که در آن ξ_i نسبت احتمال P_i به چگالی ρ می‌باشد.

چگالی ρ را می‌توانیم به صورت ماتریس و با استفاده از tr به دست آوریم و از آنجا رابطه زیر را بنویسیم:

$$\xi_i = \frac{n_i}{\sum_i n} \quad (162-5)$$

و یا

$$\xi_i = \frac{n_i RT}{\sum_N n RT} = \frac{n_i P u}{P V} = \frac{n_i u}{V} \quad (۱۶۳-۵)$$

این رابطه ساده، نکته‌ای مهمی را بازگو می‌کند که نتیجه فشرده آن را چنین بیان می‌کنیم. «تغییر آنتروپی که از پخش شدن تعدادی از گازهای بی‌اثر در همبند وجود می‌آید، برابر تغییر آنتروپی است که با انبساط آزاد هریک از گازهای تشکیل‌دهنده ایجاد می‌شود که هریک از این گازها در دما و فشار P, T حجمی برابر حجم کل را اشغال می‌کنند.»

از رابطه (۱۶۱-۵) می‌توانیم استفاده کنیم و تغییر آنتروپی را برای یک مخلوط گازهای بی‌اثر هلیوم و نئون در هم به دست آوریم. به عبارت دیگر، فرض می‌کنیم که از هر کدام تنها یک مول در اختیار داریم، آنگاه با استفاده از رابطه (۱۶۳-۵) می‌توانیم $\xi_i = \frac{1}{V}$ را برای هر دو گاز به دست آوریم که از آنجا تغییر آنتروپی $\Delta S = S_f - S_i$ برابر است با:

$$\Delta S = -R \sum_i n_i \ln \xi_i = -R [n_{Ne} \ln \xi_{Ne} + n_{He} \ln \xi_{He}] \quad (۱۶۴-۵)$$

$$= -R \left(\ln \frac{1}{V} + \ln \frac{1}{V} \right) = 2R \ln 2$$

این محاسبات با این شرط که هیچ تفاوتی در وضعیت دو گاز از لحاظ گرمایی یا ثابت‌های آنتروپی گازی آنها وجود ندارد، به دست آمده‌اند. نکته مهم‌تر در این رابطه به حضور دو گاز نئون و هلیوم در مخلوط گازها می‌باشد که $2R \ln 2$ تغییر آنتروپی در آنها را سبب می‌شود. در حالی که اگر هر دو گاز از یک نوع می‌بودند، آنگاه پخش شدن یک گاز در گاز دیگر چه معنی و مفهومی داشت؟ طبیعی است که این پخش‌شدگی نباید مطرح شود؛ چون در واقع هر دو گاز یکی هستند و دلیلی در پخش‌شدگی آنها، تحت شرایطی که بیان کردیم، وجود نخواهد داشت. به عبارت دیگر، هیچ بی‌نظمی وجود ندارد که تغییر آنتروپی‌ای را باعث شود. این به همان تناقض یا پارادکس گیس برمی‌گردد که پیشتر، آن را مطرح کرده‌ایم.

قضیه گیس، موضوع دیگری را هم مطرح می‌کند و آن، این است که آنتروپی مخلوطی از گازهای بی‌اثر، برابر مجموع آنتروپی هریک از گازهای تشکیل‌دهنده مخلوط است که به گاز

جزء معروف است؛ البته اگر گاز جزء مزبور به تنهایی بتواند حجمی برابر حجم مخلوط را اشغال کند.

پس اگر مخلوط گازهای کامل بی‌اثر را در نظر بگیریم که در دستگاهی به حجم V محبوس شده‌اند و آنگاه این گازها به وسیله دیواره‌های مناسبی از یکدیگر جدا شده باشند، در آن صورت این گازها در فشار یکسان P و دمای یکسان T خواهند بود. (اگر این گازها a, b, c, \dots فرض شوند که عدد مولی آن‌ها به ترتیب n_a, n_b, n_c, \dots باشد). یعنی، در حضور دیواره‌ها مشکلی پیش نمی‌آید که آنتروپی مخلوط گازهای بی‌اثر دستگاہ را مجموع آنتروپی هر یک از گازهای a, b, c, \dots بدانیم. طبیعی است که این وضعیت زمانی برقرار است که گازها در یکدیگر نفوذ نکنند که با دما و فشار ثابت وضعیت مزبور برقرار است و گرنه قضیه گیس از اعتبار می‌افتد.

یک نکته دیگر به عدم در دسترس بودن جایگاه ممتاز و سرعت مرجع ذره برمی‌گردد. برای این مورد نمونه‌ای را بیان کردیم. گفتیم که می‌توانید یک شبکه کاملاً منظم و کاملی را که عاری از هر گونه نقص است، در یک بلور در نظر گرفت که به دلیل تمیز بودن جایگاه‌ها می‌توان آن‌ها را یک نمونه برای ذرات تمیزپذیر بدانیم؛ چرا که این مولکول‌ها علی‌رغم آن که می‌توانند حول مواضع ثابت خود نوسان کنند، هرگز مشکلی در تمیز دادن آن‌ها از همسایگانش وجود ندارد. وقتی وضعیت از کامل بودن خارج می‌شود گویی با گازهای حقیقی رو به رو هستیم و به دلیل وجود اندرکنش بین ذرات، موارد در بالا از اعتبار می‌افتند. بنابراین همان طوری که در مورد ذره کوانتومی در چاه پتانسیل کوانتومی دیدیم، به ازای مقادیر عدد صحیح n ها می‌توانیم یک حالت کوانتومی را برای ذره به دست آوریم و علاوه بر آن می‌دانیم تمام حالت‌های با مقدار ثابت $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = cte$ دارای انرژی یکسانی هستند. تعداد حالت‌های کوانتومی g_i مربوط به یک تراز انرژی i (تبهگن تراز) از تعداد ذراتی که تراز را پر می‌کنند، بسیار بیشتر است. از این رو بعید به نظر می‌رسد که در هر لحظه یک حالت کوانتومی را بیش از یک ذره اشغال کند؛ البته اساس مکانیک آماری هم بر این چینه چیده شده است که:

«احتمال اشغال تمام حالات کوانتومی یکسان است.»

یعنی هیچ ارجحیتی برای ذره‌ای وجود ندارد که آن ذره نسبت به سایر ذرات شانس بیشتری در اشغال جایگاهی داشته باشد؛ بلکه همه آنها می‌توانند با احتمالی یکسان حالت کوانتومی‌ای را اشغال کنند. پس هر ذره تعداد g_i حالت کوانتومی با انرژی E_i را می‌توانند به تعداد g_i طریق اشغال کند. اگر N_i ذره در دستگاه مورد نظر باشد، آنگاه همان طوری که به دست آورده‌ایم، تعداد کل راه‌ها این چنین توزیع ذره تمیزپذیر بین g_i حالت کوانتومی برابر $g_i^{N_i}$ است که توزیع عبارت است از:

$$\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

مثال: دستگاه ذراتی را در نظر می‌گیریم که هر ذره، دارای f درجه آزادی می‌باشد. الف) نشان دهید که متوسط انرژی ذرات برابر است با:

$$\frac{f}{2} K_B T$$

ب) از آنجا با مقادارهای مختلف f ، گرمای ویژه آشنای دستگاه اتم‌ها را پیدا کنید.
ج) یک بار ذرات دستگاه را الکترون‌ها و یک بار دیگر آن‌ها را اتم‌های هلیوم در نظر بگیرید. نشان دهید که تعداد الکترون‌ها بر خلاف حالت اتم‌های هلیوم قابل مقایسه با حالت‌های کوانتومی‌اند.

حل: برای این منظور فرض می‌کنیم انرژی ذرات شامل انرژی‌های مختلفی نظیر انرژی جنبشی انتقالی، چرخشی و ارتعاشی هستند. همه این انرژی‌ها را بر حسب تکانه به صورت $a_i p_i^2$ می‌نویسیم. آنگاه چنانچه برای یک گاز کامل کلاسیکی داریم، رابطه زیر را می‌توانیم بنویسیم؛

$$E = \sum_i a_i p_i^2 \rightarrow \int_0^\infty a(p) p^2 dp$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i e^{-\beta \sum_i a_i p_i^2}$$

و با نوشتن

$$e^{-\beta \sum_i a_i p_i^2} = \prod_i^N e^{-\beta a_i p_i^2}$$

و این که دستگاه دارای f درجه آزادی است رابطه زیر را به دست می‌آوریم؛

$$Z = \int_0^\infty \prod_i^N e^{-\beta a_i p_i^2} dp_i = \prod_i^N \int_0^\infty e^{-\beta a_i p_i^2} dp_i \quad (۱۶۵-۵)$$

$$dx_i = \sqrt{\beta_i} dp_i \text{ و } x_i = \sqrt{\beta_i} p_i \text{ با}$$

داریم:

$$\int_0^\infty e^{-\beta_i a_i p_i^2} dp_i = \beta_i^{-1/2} \int_0^\infty e^{-a_i x_i^2} dx_i = \beta_i^{-1/2} k_i$$

که k_i مستقل از β می‌باشد و چون انرژی مشتق $\ln Z$ نسبت به β است، پس k_i در این مشتق دخالتی نخواهد داشت؛

$$Z = \prod_{i=1}^f k_i \beta_i^{-1/2} \Rightarrow \ln Z = \sum_{i=1}^f \ln k_i - \frac{f}{2} \ln \beta$$

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{f}{2\beta}$$

و از آنجا نتیجه می‌گیریم که:

$$U = \langle E \rangle = \frac{f}{2} K_B T$$

ب) از طرف دیگر با افزایش تعداد ذرات تمیزناپذیری که بدون هیچ اندرکنشی تا حد تعداد ذرات کلاسیکی پیش می‌روند، می‌توانیم انرژی کل را مجموع f جمله مربعی بدانیم که در حال تعادل انرژی متوسط هر ذره f برابر $\frac{1}{2} K_B T$ است. این همان اصل مشهور «همپاری انرژی» یا تقسیم مساوی انرژی است. به عنوان نمونه دستگاه گاز کامل تک اتمی را در نظر می‌گیریم که هر ذره دارای سه درجه آزادی انتقالی است؛ یعنی، $f = 3$ می‌باشد. بنابراین برای یک مول گاز کامل با N_A اتم، انرژی برابر U است و از رابطه (۵-۱۶۰) برای N_A اتم داریم:

$$f = 3N_A$$

$$U = \frac{3}{2} N_A K_B T = \frac{3}{2} nRT$$

که برای یک مول $n = 1$ برابرند با:

$$U = \frac{3}{2} RT$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R$$

ج) وقتی تعداد حالت‌های کوانتومی در واحد فاصله انرژی را به صورت رابطه زیر به دست آوردیم:

$$g = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

می بینیم که g با $m^{3/2}$ رابطه مستقیم دارد. از طرف دیگر جرم یک اتم هلیوم حدود ۱۰۰۰۰ برابر جرم یک الکترون است. حال اگر انرژی ε الکترون و هلیوم را معلوم و یکسان فرض کنیم، آنگاه همان طوری که از منابع در آخر کتاب بر می آید، می توانیم نسبت آن‌ها را به دست آوریم که

$$\frac{g_{He}}{g_e} = \left(\frac{m_{He}}{m_e} \right)^{3/2} = (1.6)^{3/2} = 1.6$$

یعنی تعداد حالت‌های کوانتومی در یک گاز معمولی هلیوم حدود یک میلیون برابر تعداد حالت‌های کوانتومی در یک گاز الکترون در مثلاً در یک سانتی متر مکعب است. در این حجم حدود 10^{19} اتم هلیوم وجود دارد. درحالی که برای مثلاً اتم سدیم که یک الکترون ظرفیت را دارد، در همین حجم حدود 10^{23} الکترون وجود دارد. ملاحظه می کنیم جدای از آن که تعداد الکترون‌ها 10^4 برابر تعداد اتم‌های هلیوم است، تعداد حالت‌های کوانتومی الکترون 10^{-6} برابر تعداد حالت‌های اتم‌های هلیوم می باشد. طبیعی است که تعداد الکترون‌ها و تعداد حالت‌های کوانتومی قابل قیاس هستند. درحالی که برای اتم‌های هلیوم چنین نیست. علاوه بر آن طبق اصل طرد پائولی هر حالت کوانتومی با دو الکترون با اسپین مخالف قابل اشغال است. پس در

دمای صفر مطلق تمام الکترون‌ها نمی‌توانند در پایین‌ترین حالت انرژی تا یک انرژی فرمی E_F پر کنند.

خودآزمایی: با تعریف دمای فرمی به صورت رابطه زیر

$$T_F = \frac{E_F}{K_B}$$

و تعداد فرمیون‌ها بر حسب حالت انرژی اشغال شده به صورت

$$\frac{N}{2} = 2\pi V \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE$$

نشان دهید که

$$T_F = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2mK_B} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad (۱۶۶-۵)$$

نکته مهم در رابطه (۱۶۶-۵) هنگامی دریافت می‌شود که انرژی الکترون‌های نزدیک به هم در یک فلز در صفر مطلق را محاسبه کنیم. آنگاه می‌بینیم که انرژی به دست آمده آن برابر انرژی یک گاز معمولی در دمای 50000 K است. این انرژی (یا همان انرژی نقطه صفر گاز الکترون) چند صد هزار ژول بر مول است. به عنوان یک برآورد چندلر مس را در نظر گرفت که حجم مولی آن برابر $10^{-3} \frac{m^3}{k\text{ mol}}$ است و به ازای هر دو اتم مس یک الکترون آزاد داریم که تعداد الکترون برابر است با:

$$N = 3 \times 10^{26} \frac{\text{electrons}}{k\text{ mol}}$$

با جاگذاری این اعداد در رابطه (۱۶۶-۵) داریم:

$$T_F \approx 5 \times 10^4\text{ K}$$

بنابراین وقتی دمای یک فلز افزایش می‌یابد، تنها الکترون‌هایی که انرژی آن‌ها نزدیک به انرژی فرمی E_F هستند می‌توانند به حالت‌های بالاتر روند. به طوری که این افزایش دما انرژی درونی دستگاه با توجه به $C_V = \frac{dU}{dT}$ به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش نمی‌یابد. برای محاسبه سهم الکترون در ظرفیت گرمایی مولی فلز، نیاز به ارائه آماری از ذرات تمیزناپذیر که از اصل طرد پائولی پیروی می‌کنند، داریم که در آن تعداد حالت‌های کوانتومی و تعداد ذرات تقریباً برابرند ($g_i \approx N_i$). این باعث می‌شود تا تابع توزیع فرمی-دیراک را به صورت رابطه‌اشناهی زیر بنویسیم:

$$N_i = \frac{g_i}{1 + e^{\beta(E_i - E_F)}}$$

و از آنجا انرژی درونی کل دستگاه فرمیون‌ها را به دست آوریم که:

$$U = \frac{3N}{4E_F^{3/2}} \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{1 + e^{\beta(E_i - E_F)}} dE$$

با توجه به $T \ll T_F$ می‌توانیم از بسط تابع نمایی استفاده کنیم و پس از انتگرال‌گیری به دست آوریم که

$$C_V = NK_B \frac{\pi^2}{2} \frac{K_B T}{E_F} + \dots$$

مسائل فصل پنجم

۱-۵) هامیلتونی دستگاه ذرات کلاسیکی را به صورت زیر در نظر بگیرید:

$$H(p_1, p_2, \dots, q_r) \\ = \sum_{i=1}^n a_i q_i^2 + \sum_{j=1}^n b_j q_j^2 + H(q_{n+1}, \dots, q_r, p_{m+1}, \dots, p_r)$$

که a_i و b_j ثابت هستند. اصل هم ارزی پارش انرژی را به دست آورید و از آنجا هر جمله مربعی در انرژی، سهم $\frac{1}{2}k$ را برای ظرفیت گرمای ویژه به دست آورید.

۲-۵) انرژی متوسط را با توجه به اصل هم ارزی یکسان انرژی به دست آورید:

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2)$$

۳-۵) برای مولکول‌های چند اتمی خطی نشان دهید که:

$$Z = \left(\frac{2\pi M K_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{T}{\sigma T_r} \left(\prod_{j=1}^{n-1} \frac{e^{-T v_j / T}}{1 - e^{-T v_j / T}} \right) w_c e^{D_e / K_B T} - \frac{A}{N K_B T}$$

(راهنمایی: به بخش ۳-۸ مک لوری مراجعه شود.)

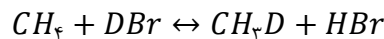
۴-۵) مسأله (۳-۵) را برای مولکول‌های چند اتمی غیر خطی تکرار کنید.

۵-۵) نشان دهید آنتروپی ارتعاشی یک گاز دو اتمی عبارت است از:

$$S_{vib} = N K_B \left[\frac{T_v}{T} (e^{T_v/T} - 1) - \ln(1 - e^{-T_v/T}) \right]$$

وقتی $T \rightarrow 0$ و نیز $T \rightarrow \infty$ میل کند چه تغییری در مقدار S_{vib} ایجاد می‌شود.

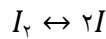
۶-۵) واکنش تبادل ایزوتوپی زیر را در نظر بگیرید:



که در دماهای به اندازه کافی بالا به یک میل می‌کند. درستی آن را نشان دهید.

۷-۵) ثابت تعادل واکنش زیر که در دمای $1000 K$ در فاز گازی رقیق صورت می‌گیرد، را به

دست آورید:



۸-۵) تابع پارش دستگاه ذرات کلاسیکی را با استفاده از طول موج گرمایی به صورت زیر به دست آورید:

$$Z = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int dq^N e^{-\beta U(q^N)}$$

۹-۵) دستگاهی شامل پنج ذره تمیزپذیر a, b, c, d, e در اختیار است. نشان دهید که تابع پارش کلاسیکی این دستگاه در فضای (r, p) عبارت است از:

$$Z = \frac{\hbar^{-3(N_a+N_b+N_c+N_d+N_e)}}{N_a! N_b! N_c! N_d! N_e!} \int dr^N \int dp^N \exp[-\beta H(r^N, p^N)]$$

و آنگاه $H(r^N, p^N)$ را نوشته و انتگرال را به طریقی محاسبه کنید.

۱۰-۵) دستگاهی از های بدون ساختار مفروض است. ثابت کنید که فشار این گاز کامل از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$P = \frac{4K_B T}{\sqrt{\pi} \lambda^3} \int_0^\infty dy y^2 \ln(1 + Z e^{-y^2}) = \frac{K_B T}{\sqrt{\pi} \lambda^3} \sum_{l=1}^\infty (-1)^{l+1} \frac{Z^l}{l^{5/2}}$$

پس از آن نشان دهید که انرژی درونی برابر $\frac{3}{2}PV$ است و بررسی کنید در دمای پایین و یا در چگالی بالا چه تغییراتی در آن صورت می‌گیرد.