

ترمودینامیک آماری

عناوین سرفصلها:

1- اصول مکانیک آماری

2- مکانیک آماری ماکسول-بولتزمن

3- مکانیک آماری بوز-اینشتین

4- مکانیک آماری فرمی-دیراک

5- محاسبه تابع تقسیم، محاسبه توابع ترمودینامیکی $\Delta E, \Delta S, \Delta H$ از تابع تقسیم.

1- اصول مکانیک آماری

مکانیک آماری را میتوان به 2 بخش تقسیم کرد.

1-سیستم های تعادلی

2-سیستم های غیر تعادلی

مطالعه سیستمهای تعادلی موضوع بحث ترمودینامیک آماری است، که بین ترمودینامیک کلاسیک و فیزیک مولکولی رابطه برقرار میکند.

ترمودینامیک کلاسیک و آماری سیستم های یکسانی را بررسی میکنند.

یکی بدون نیاز به ساختمان اصلی ماده و دیگری متکی بر نظریه و ساختار مولکولی.

ترمودینامیک آماری را میتوان به 2 بخش تقسیم کرد. مطالعه گاز های رقیق که بر هم کنش بین مولکولی در آن ضعیف بوده و ممکن است قابل اغماض باشد.

دوم: مطالعه در مورد سیستم هایی که بر هم کنش های بین مولکولی، اهمیت زیادی دارد، مانند مایعات. ترمودینامیک آماری را مکانیک آماری تعادلی نیز می نامیم.

سیمای رضایت بخشی از ترمودینامیک آماری را میتوان با استفاده از چند نتیجه و مفهوم مکانیک کوانتومی ارائه نمود. خواص مکانیک کوانتومی عبارتند از:

حالات های انرژی، توابع موجی و چندگانگی.

معادله شرودینگر و به دست آوردن مقادیر ممکن انرژی برای هر سیستم و چندگانگی انرژی موضوع بحث مکانیک کوانتومی است.

ترمودینامیک آماری تا حدودی زیادی همان مباحث و موضوعات ترمودینامیک کلاسیک میباشد با این تفاوت که در ترمودینامیک کلاسیک، پارامترهای ترمودینامیکی مانند دما، انتروپی، ... جرم معینی از ماده بدون در نظر گرفتن ساختار مولکولی و نظریه های مولکولی، مورد مطالعه قرار میگیرد .

در صورتی که در ترمودینامیک آماری، همان مباحث با بکارگیری نظریه های مولکولی و ساختارهای مولکولی، مورد بحث و بررسی قرار میگیرد. به طور مثال 1 مول گاز را در ظرفی سر بسته در نظر بگیرید:

پارامترها و متغیرهای ترمودینامیکی عبارتند از: دما، حجم، فشار، انتروپی، و ... که به آنها خواص ماکروسکوپی میگویند و برای بیان حالات یک مول گاز مورد مطالعه بایستی تعدادی از این خواص در دست باشد. لذا حالات ترمودینامیکی آن با دانستن فشار، حجم، دما و ... قابل توصیف است و نیازی به پرداختن به ساختار مولکولی و نظریه های مولکولی نمی باشد.

این شیوه را شیوه یا روش ماکروسکوپی مینامند که در ترمودینامیک و مکانیک کلاسیک مورد استفاده قرار میگیرد. حال اگر برای بیان حالت سیستمی (دارای 1 مول گاز) از دیدگاه و نگرش ممولکولی استفاده کنیم، 1 مول گاز دارای N_a مولکول می باشد که در تمام جهات به طور اتفاقی و نا منظم حرکت میکند.

دائماً در حال برخورد با خود و جدار ظرف محتوی آن هستند، تغییر سرعت داده و تغییر مسیر میدهند. اگر تنها حرکت انتقالی مورد توجه گرر گیرد، برای توصیف حرکت هر مولکول به 3 مختصه مکانی و 3 مختصه زمانی و 3 مختصه سرعتی نیاز داریم.

یا اینکه برای توصیف هر مولکول از تابع موج کامل آن $\Psi(x, y, z, t)$ کمک میگیریم و برای توصیف N_a مولکول از گاز از تعداد زیادی از متغیر های مولکولی $6N_a$ باید استفاده کنیم. چنین توصیفی را روش یا شیوه میکروسکوپی می نامند ، که در مطالعات ترمودینامیک آمای به کار گرفته میشود.

فشار یک گاز در ترمودینامیک کلاسیک از روی میزان انحراف عقربه فشارسنج در تماس با گاز به دست می آید و با ساختار مولکولی و یا سهم هر مولکول در گاز ارتباط ندارد. اما از دیدگاه مولکولی یا میکروسکوپی ، مولکول های گاز طی حرکات انتقالی نامنظم و دائمی مرتباً به جدار ظرف برخورد کرده و برگشت می خورد و بدین ترتیب نیرو بر سطح جدار ظرف وارد می شود و فشار اعمال میکند . لذا هر مولکول دارای سهمی در این فشار هست که فشار کلی بر آید تمام این گونه سهم ها است.

در ترمودینامیک آماری مختصات مولکولهای یک گاز اعم از مکانی و سرعتی (اندازه حرکت) در نتیجه حرکت و برخورد های آنها با یکدیگر دچار تغییر می شوند. لذا میانگین زمانی آنها مورد توجه قرار میگیرد. به طور کلی ترمودینامیک آماری متکی بر مطالعات میکروسکوپی یا به عبارت دیگر متکی بر ساختار مولکولی است. لذا بایستی متغیر های بسیار زیادی را مورد توجه قرار داد و برای نیل به چنین نتایجی ناگزیر از قواعد آمار و احتمال کمک میگیریم، که به مجموعه ای از این مطالعات ترمودینامیک آماری گفته میشود.

متغیرهای مکانیکی و ترمودینامیکی:

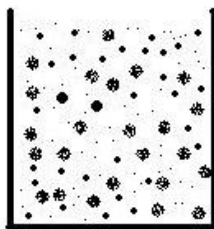
متغیرهای مکانیکی: خواص یا توابعی که در آنها نیاز به عامل مفهوم دما، جهت تعریف نباشد ب آن متغیر مکانیکی گفته میشود. مانند سرعت، حجم، فشار و... در صورتی که برای بیان برخی متغیرها در آن نیاز به عامل دما باشد، به آن خواص ترمودینامیکی گفته میشود. مانند انتروپی، ظرفیت گرمایی. اگر در مطالعات

ترمودینامیکی از قواعد فیزیک کلاسیک استفاده شود، به آن ترمودینامیک کلاسیک اطلاق میشود و اگر از نظریات کوانتومی استفاده شود با بحث ترمودینامیک آماری کوانتومی سر و کار خواهیم داشت.

نظریه جنبشی مولکولی گازها (تئوری سینتیکی گازها):

1- گازها از تعداد زیادی از ذرات ریز یا مولکولها تشکیل یافته اند که در مقایسه با فاصله بین ذرات با ابعاد ظرف محتوی گاز بسیار کوچک هستند.

2- مولکولها پیوسته در حال حرکت بوده و حرکت آنها به طور اتفاقی و نامنظم است.



$$V=2 \text{ lit}$$

$$U_x = U_y = U_z$$

$$f = m.a$$

3- مکانیک نیوتونی (قانون دوم نیوتون): برای برخورد مولکولها با جدار ظرف به کار میرود.

4- تأثیر مولکولها بر همدیگر به طور مستقل میباشد و هیچ مقدار از انرژی جنبشی در اثر تبدیل به انرژی درونی از بین نمیرود. یا به عبارتی این برخوردها الاستیک هستند. (هیچ مقدار از انرژی جنبشی به انرژی درونی تبدیل نمیشود).

5- انرژی انتقالی یا جنبشی مربوط به حرکت انتقالی یک مول از مولکولهای گاز برابر $3/2 RT$ است.

K.E=Kinetic Energy=3/2 RT برای یک مول

k.e=kinetic energy=3/2 KT برای یک مولکول

$$\frac{3}{2} \left(\frac{R}{N_a} \right) T = \frac{3}{2} KT$$

انرژی های مولکولی

گازی بسیار رقیق مثلاً گاز N₂ را در فشار و دمای معینی در نظر میگیریم. برای هر ملکول گاز میتوان انرژی های انتقالی، چرخشی، ارتعاشی، الکترونی و هسته ای در نظر گرفت. مطالعه هر یک از این انرژی ها از 2 روش ممکن است. یکی کلاسیک و دیگری کوانتومی.

در روش کلاسیک مقدار انرژی های ملکولی مورد اشاره طبق معادلات فیزیک کلاسیک قابل محاسبه

است. برای مثال انرژی انتقالی \mathcal{E}_{tr} مولکولی به جرم m و سرعت v از معادله زیر به دست می آید.

$$\mathcal{E}_{tr} = \frac{1}{2} mv^2$$

و انرژی چرخشی \mathcal{E}_{rot} ملکولی با گشتاور I که با سرعت زاویه ای ω به دور خود می چرخد از معادله

زیر به دست می آید.

$$\mathcal{E}_{rot} = \frac{1}{2} I\omega^2$$

و انرژی یک نوسانگر خطی با جرم μ و سرعت ارتعاشی V_{vib} از معادله زیر قابل محاسبه است.

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \mu V_{\text{vib}}^2$$

مقدار انرژی در هر یک از معادلات فوق در نتیجه تغییر ها یک از سرعت ها تغییر میکنند. لذا نمیتوان محدودیتی مجاز یا غیر مجاز در مورد آنها متصور شد. بایستی اضافه کرد که معادلات فیزیک کلاسیک برای اجسام ماکروسکوپی تعیین گردیده اند، لذا کاربرد آنها برای ملکولها که ذرات میکروسکوپی هستند نمیتواند دارای دقت کافی باشند. از این رو برای بررسی خواص و رفتار ذرات میکروسکوپی بایستی از مکانیک کوانتومی بهره برد و بر اساس این مکانیک در مورد مقادیر مجاز یا غیر مجاز بحث کرد.

انرژی های انتقالی مجاز در یک بعد، ذره ای مانند اتم، ملکول یا یون را در نظر بگیرید که فقط در یک بعد به طول a دارای رفت و برگشت میباشد. این ذره دارای انرژی انتقالی است. این انرژی با نگرش کلاسیک از معادله $\varepsilon_{\text{tr}} = \frac{1}{2}mv^2$ پیروی میکند.

اما به نگرش کوانتومی تنها میتواند یکی از انرژی های مجاز به دست آمده از معادله زیر را در هر لحظه داشته باشد.

$$\varepsilon_{\text{tr}} = n_x^2 \left(\frac{h^2}{8ma^2} \right)$$

n_x عدد کوانتومی انتقالی در یک بعد بوده، میتواند یک عدد صحیح به خود بگیرد h ثابت پلانک بوده، m جرم ذره و a طولی است که ذره آزادانه بر روی بعد آن دارای حرکت انتقالی است. برای یک ذره معین و طول a مقدار کسر داخل پراوتر دارای مقدار ثابتی خواهد بود.

$$\varepsilon_{\text{tr}} = 3c$$

$$(\varepsilon_0 = \text{grand state})$$

از این رو برای انرژی های انتقالی مجاز یک ذره خواهیم داشت.

$$\varepsilon_{X(\text{tr})} = n_x^2 \cdot c$$

بدین ترتیب انرژی انتقالی مجاز یک ذره در جهتی معین یکی از مقادیر را خواهد داشت که اصطلاحاً گفته میشود انرژی انتقالی ملکولی کوانتیده یا پیمانان ای است.

انرژی های انتقالی مجاز در 2 بعد:

اگر ذره ای بر روی سطحی به ابعاد a و b ، دارای حرکت انتقالی باشد، انرژی های انتقالی مجاز برای آن عبارت است از:

$$\varepsilon_{\text{tr}} = n_x^2 \left(\frac{h^2}{8ma^2} \right) + n_y^2 \left(\frac{h^2}{8mb^2} \right)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

انرژی های انتقالی مجاز در فضای 3 بعدی:

انرژی های انتقالی مجاز برای یک ذره در فضای 3 بعدی به ابعاد a و b و c ، که دارای حرکت انتقالی است، از رابطه زیر به دست می آید:

$$\varepsilon_{\text{tr}(x,y,z)} = n_x^2 \left(\frac{h^2}{8ma^2} \right) + n_y^2 \left(\frac{h^2}{8mb^2} \right) + n_z^2 \left(\frac{h^2}{8mc^2} \right)$$

و در یک فضای مکعبی به طول a ، انرژی انتقالی به صورت زیر تعریف میشود.

$$a=b=c$$

$$\varepsilon_{tr} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \left(\frac{h^2}{8ma^2} \right)$$

هر یک از n ها عدد کوانتومی انتقالی در جهت خاصی بوده و کمترین مقدار در یک فضای مکعبی به ضلع a برابر با $3C$ میباشد.

این انرژی را انرژی حالت پایه (grand state) می نامند که در آن n_x, n_y, n_z برابر 1 است.

انرژی مجاز بعدی دارای عدد کوانتومی $n_x = 2, n_y, n_z = 1$ میباشد که $\varepsilon = 6C$ خواهد بود.

اگر انرژی انتقالی مجاز بعدی برابر $\varepsilon = 9C$ باشد، در آن n_x, n_y برابر 2 و $n_z = 1$ خواهد بود.

چندگانگی انرژی: (degeneracy)

تعداد حالت های کوانتومی را چندگانگی انرژی گفته و با (g) نشان میدهند. به طور مثال وقتی ε_3 برابر 1 است، تنها یک حالت کوانتومی خواهیم داشت که $n_x=1$ و $n_y=1$ و $n_z=1$ است.

لذا چندگانگی آن برابر یک خواهد بود.

یا برای حالت $\varepsilon = 6C$ سه حالت کوانتومی خواهیم داشت که $g=3$ خواهد بود و همچنین برای $\varepsilon = 9C$

باز 3 حالت کوانتومی داریم که باز $g=3$ خواهد بود.

$$n_x = 1, n_y = 1, n_z = 1$$

$$\begin{cases} n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1 \\ n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1, g=1 \\ n_x = 1, n_y = 1, n_z = 2 \end{cases} \quad \begin{cases} n_x = 2, n_y = 2, n_z = 1 \\ n_x = 2, n_y = 1, n_z = 2, g=3 \\ n_x = 1, n_y = 2, n_z = 2 \end{cases}$$

انرژی مجاز چرخشی (quantum rigid rotor)

انرژی های چرخشی مجاز برای یک ذره محکم چرخان بر پایه معادله شرودینگر از رابطه زیر به دست می آید.

$$\varepsilon_{\text{rot}} = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

و با ثابت گرفتن مقدار داخل پرانتز انرژی های چرخشی مولکولی به طور مجاز عبارتند از:

$$J = 0, \varepsilon_{\text{rot}} = 0$$

$$J = 1, \varepsilon_{\text{rot}} = 2C'$$

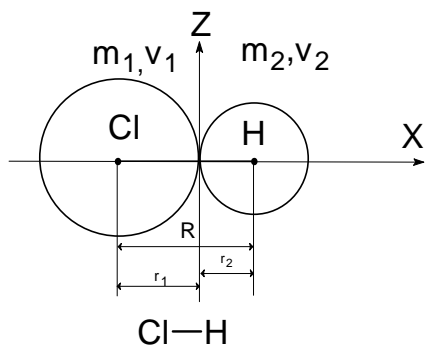
$$J = 2, \varepsilon_{\text{rot}} = 6C'$$

و

بدین ترتیب یک مولکول از از بابت چرخش یکی از انرژی های مجاز 0، 6C'، 2C' را می تواند داشته باشد.

مولکول کلریدریک اسید را در نظر بگیرید، که یک مولکول 2 اتمی است و حول محور x دوران میکند. اگر m_1 و v_1 جرم و سرعت خطی اتم کلر باشد و m_2 و v_2 جرم و سرعت خطی اتم هیدروژن باشد، خواهیم داشت.

اگر w سرعت زاویه ای دوران حول مرکز ثقل باشد، خواهیم داشت:



$R = r_1 + r_2$, lever rule (قانون اهرم)

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \omega^2 \mu R^2$$

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$R = r_1 + r_2$$

$$r_1 = R - r_2$$

$$m_1 R = r_2 (m_1 + m_2)$$

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2$$

$$\varepsilon_{\text{rot}} = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

$$r_1 = \frac{m_2 R}{m_1 + m_2}$$

$$r_2 = \frac{m_1 R}{m_1 + m_2}$$

$$m_1 (R - r_2) = m_2 r_2$$

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} m_1 \left(\frac{m_2 R}{m_1 + m_2} \right)^2 \omega^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{m_1 R}{m_1 + m_2} \right)^2 \omega^2$$

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} m_1 (r_1 \omega_1)^2 + \frac{1}{2} m_2 (r_2 \omega_2)^2$$

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \omega^2 \left[m_1 \left(\frac{m_2 R}{m_1 + m_2} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{m_1 R}{m_1 + m_2} \right)^2 \right]$$

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \omega^2 \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) R^2$$

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \omega^2 \left[m_1 \frac{m_2^2 R^2}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{1}{2} m_2 \frac{m_1^2 R^2}{(m_1 + m_2)^2} \right]$$

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \omega^2 \left[\frac{m_1 m_2 (m_1 + m_2) R^2}{(m_1 + m_2)^2} \right]$$

کسر $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ که بعد جرم دارد را با μ نشان می دهند و جرم کاسته یا جرم کاهش یافته نام دارد. و I

گشتاور نام دارد.

J عدد کوانتومی چرخشی است و انرژی دورانی کوانتیده یا پیمانه ای (پله پله) میباشد.

انرژی ارتعاشی مجاز: در هر مولکول فاصله بین اتمها مقدار ثابتی نیست بلکه دائما در حال تغییر است و حرکت جزء ذات ماده می باشد.

مادام که مولکولی هست، ارتعاش اتمهای آن نیز هست و نمیتوان از ارتعاش اتمهای یک مولکول جلوگیری نمود. یک مولکول ساده مثل HCl را در نظر بگیرید. اتمهای H و Cl در روی محور مولکول از هم دور شده و دوباره نزدیک میشوند. اگر ارتعاش اتمهای سازنده ملکول وجود نداشت، فاصله بین H و Cl یک مقدار معین و ثابتی برابر با r_0 می بود، ولی وجود ارتعاش بین اتمها فاصله بین آنها (R) را دائما تغییر میدهد.

اگر جرم 2 اتم را به ترتیب m_1 و m_2 در نظر بگیریم که نسبت به هم در حال ارتعاش هستند، انرژی های مجاز از حل معادله شرودینگر به شکل زیر در می آید.

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \left(V + \frac{1}{2}\right) h \nu_0$$

V عدد کوانتومی ارتعاشی است و ν_0 فرکانس نوسانگر یا ارتعاش کننده است.

$$\begin{cases} \varepsilon_0 = \frac{1}{2} h \nu_0, V=0 \\ \varepsilon_1 = \frac{3}{2} h \nu_0, V=1 \\ \varepsilon_2 = \frac{5}{2} h \nu_0, V=2 \end{cases}$$

بدین ترتیب انرژی ارتعاشی برای ذرات نیز پیمانه ای یا پله پله خواهد بود زمان لازم برای انجام یک نوسان

کامل از معادله زیر به دست می آید.

چون فرکانس عکس زمان می باشد، لذا خواهیم داشت:

$$\tau_0 = 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

که k ثابت نیرو و μ جرم کاسته نوسانگر از 2 جرم m_1 و m_2 می باشد.

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

اصل برقراری تعادل در سیستم منزوی: (Isolate system)

براساس این اصل یک سیستم منزوی یا منفرد تمایلی برای رسیدن به حالت تعادل ندارد. بطوریکه انرژی سیستم منزوی در انرژی ثابت افزایش می یابد تا در حالت تعادل به حداکثر مقدار خود برسد و ثابت بماند.

اصل عدم قطعیت هایزنبرگ (The uncertainty principle)

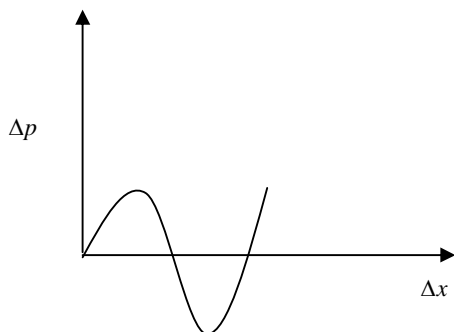
براساس این اصل اندازه گیری همزمان برخی خواص جفتی (مزدوج) با دقت بالا امکان پذیر نیست. زیرا همواره نوعی عدم قطعیت موجود دارد. برای مثال موقعیت مکانی و اندازه حرکت یه ذره را به طور همزمان و دقیق نمیتوان پیدا کرد. یا به عبارتی دیگر یک عدم قطعیت وجود دارد. در دنیای ماکروسکوپی با در دست داشتن موقعیت مکانی و اندازه حرکت یا سرعت ذرات میتوان حرکت آنها را توجیح نمود. ولی در دنیای میکروسکوپی (مولکولی) که با ذرات ریز سرو کار داریم و رفتار آنها خاصیت موجی دارند. نمی توان بطور همزمان مکان و اندازه حرکت آنها را مشخص نمود. برای تعیین موقعیت یک الکترون نور بکار می رود و قوانین مربوط، این امر را تائید میکند که نمی توان موقعیت الکترون مزبور را با دقت بیشتر از طول موج $\pm \lambda$ اندازه گرفت. بدین منظور برای رسیدن به جواب دقیق تر نوری انتخاب میشود که کوتاهترین طول موج را داشته باشد. اما در قایین موقعیت مولکول موعنقوم آن نیز به ناچار تغییر میکند. هر چقدر انرژی فوتون بیشتر باشد، تغییراتی را که در اندازه حرکت (مونتوم)، الکترون بوجود می آورد بیشتر خواهد بود.

یک فوتون با طول موج λ دارای مونتومی برابر $p = \frac{h}{\lambda}$ می باشد و در برخورد با الکترون قسمتی از مونتوم

خود را به الکترون داده و خود تبدیل به فوتونی با مونتوم $p' = \frac{h}{\lambda}$ میشود. بنابراین تعیین موقعیت الکترون با

خطای $\Delta x = \pm \lambda$ باعث خطایی تقریبی معادل $\Delta p = \frac{h}{\lambda}$ در مونتوم آن می گردد. حاصلضرب این دو خط

برابر است با :



$$\Delta x \cdot \Delta p = \lambda \times \frac{h}{\lambda} = h$$

این معادله اصل عدم قطعیت هایزنبرگ را نشان می دهد که در تعیین موقعیت و مونتوم یک ذره محدودیتی در دقت نتیجه بوجود آمده ایجاد خواهد شد.

اصل تمییز ناپذیر بودن ذرات یک ماده

از دیدگاه فیزیک مولکولی، مولکولهای یک ماده به کمک مختصاتشان تمییزپذیر (distinguishable) از یکدیگر در نظر گرفته می شود. اما از آنجایی که این علم در عرض یابی ویژگیهای ذرات ریز مانند اتمها مولکولها با نارسایی هایی همراه است، لذا برای اینگونه ذرات از مکانیک کوانتومی استفاده میکنیم. در واقع مولکولهای یک نوع ماده بر پایه اصل عدم قطعیت هایزنبرگ نسبت به یکدیگر تمییز ناپذیرند (indistinguishable). زیرا وقتی دو ذره کوچک در فضای کوچکی قرار گیرند قابل تشخیص نبوده و یک عدم قطعیت در خصوص آنها وجود خواهد داشت. و این را اصل تمییز ناپذیری می نامند که ریشه در اصل هایزنبرگ دارد.

اصل مساوی بودن احتمالات پیشین.

این اصل بیان میکند که کلیه حالت های کوانتومی هم انرژی دارای احتمال وقوع یکسانی هستند. بطور مثال

انرژی انتقالی (14c) در یک فضای مکعبی به ضلع a (6 حالت کوانتومی) خواهد داشت. بصورت زیر:

$$\left\{ \begin{array}{lll} n_x=1 & n_y=2 & n_z=3 \\ n_x=1 & n_y=3 & n_z=2 \\ n_x=2 & n_y=1 & n_z=3 \\ n_x=2 & n_y=3 & n_z=1 \\ n_x=3 & n_y=1 & n_z=2 \\ n_x=3 & n_y=2 & n_z=1 \end{array} \right.$$

براساس اصل مساوی بودن احتمالات پیشین، اشغال هر یک از 6 حالت انرژی بالا یکسان است. میتوان بیان

نمود که کلیه ی حالت ها میکروسکوپی نظیر یک حالت ماکروسکوپی مشخص، احتمال وقوع یکسانی را

دارند.

اصل ارگودیک (Ergodic principle).

یک مولکول گاز را در نظر بگیرید. طبیعی است که انرژی آن با زمان تغییر میکند. اگر میانگین انرژی آن

مولکول را در یک گسترده ی زمانی بدست آوریم به آن میانگین زمانی انرژی انتقالی یک مولکول گفته

میشود. فرض کنید انرژی انتقالی یک یک مولکولهای گاز در یک لحظه کوتاه در دست باشد و از آنها به

طریقه آماری میانگین گفته شود به این میانگین، میانگین آماری گفته می شود. که این 2 میانگین با هم برابر می باشد و به آن (اصل ارگودیک) گفته می شود.

دسته بندی ذرات در ترمودینامیک آماری

الف) آمار ماکسول-بولتزمن: که در آنها با ذرات ماکسول-بولتزمن سرو کار داریم. این ذرات تمییز پذیر می باشند و در مورد تعداد آنها در هر حالت انرژی، محدودیتی در کار نیست.

ب) آمار بوز-اینشتین: ذرات بوز-اینشتین را بوزون ها می نامند. این ذرات دارای رفتار کوانتومی بوده، تمییز ناپذیر می باشند. مانند فوتون- مزون و ...

ج) آمار فرمی- دیراک: ذرات فرمی- دیراک فرمیونها نامیده میشوند و این ذرات دارای رفتار کوانتومی بوده و تمییز ناپذیرند مانند: الکترون، پروتون و ...

- باید در نظر داشت که آمار ماکسول-بولتزمن براساس قوانین فیزیک کلاسیک بوده، در حالی که دو آمار دیگر متکی به قوانین کوانتومی بوده و از آنها به عنوان آمارهای کوانتومی یاد می شود.

بکارگیری مجموعه برای تخمین خواص ترمودینامیکی توسط گیبس ابداع گردیده و برای مطالعه ی مجموعه ای از ذرات دارای برهم کنش، مفید است.

مجموعه به عنوان یک ساخته ذهنی یا مجازی برای انجام محاسبات ترمودینامیک آماری است و پس از انجام محاسبات مورد نظر دیگر به آن نیازی نیست.

در مطالعات ترمودینامیک آماری با 3 نوع مجموعه سر و کار داریم:

1-مجموعه میکرو کانونی (micro canonical ensemble)

2-مجموعه کانونی (canonical ensemble)

3- مجموعه گرند کانونی (grand canonical ensemble)

یک مجموعه میکرو کانونی شامل تعداد زیادی سیستم منزوی است که تمامی آنها دارای حجم، تعداد مولکولها و انرژی یکسانی هستند و خود مجموعه نیز در کل یک سیستم منزوی است یعنی N, V, E آن ثابت است.

یک مجموعه کانونی شامل مقدار زیادی سیستم در تماس با یکدیگر بوده که تبادل گرمایی دارند. اما حجم (V) تعداد مولکولها (N) و دمای هر یک از سیستم ها با هم یکی و ثابت است. ولی انرژی آنها بطور جزئی با هم تفاوت دارد و مجموعه کانونی به عنوان یک سیستم منزوی بزرگ است.

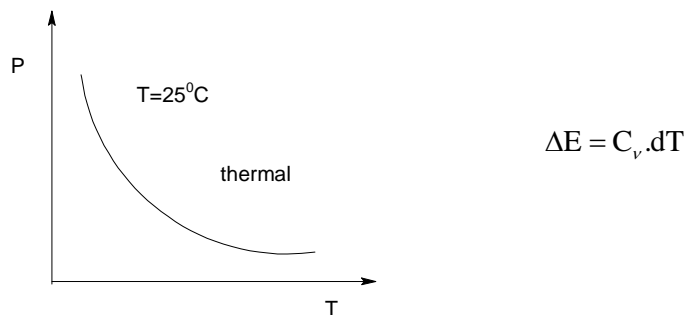
-در یک مجموعه بزرگ گرند کانونی، سیستم های تشکیل دهنده آن علاوه بر مبادله ی گرما مولکول نیز مبادله می کنند. بنابراین انرژی و تعداد مولکول های سیستم مذکور با هم یکی نیست. اما حجم (V)، دما (T) و پتانسیل شیمیایی (μ) کلیه سیستم های مجموع با هم برابر است. در این حال کل مجموعه گرند کانونی به عنوان سیستم منزوی عمل میکند و حجم (V)، دما (T) و انرژی (E) آن ثابت است. بطور خلاصه:

یک مجموعه میکرو کانونی E, N, V یکسانی را دارند و خود مجموعه به عنوان یک سیستم منزوی است.

-در یک مجموعه کانونی T, N, V یکسانی را دارند اما انرژی آنها با هم مساوی نیست و خود مجموعه یک سیستم منزوی است.

-در یک مجموعه گرند کانونی، سیستم های تشکیل دهنده μ, T, V (پتانسیل شیمیایی) یکسانی را دارند ولی تعداد مولکولها و انرژی آنها یکسان نیست و خود آنها یک سیستم منزوی است. (انرژی تغییر میکند ولی دما ثابت است).

مهم: در پدیده های ایزو ترم امکان تغییر انرژی وقتی که دما ثابت هست وجود دارد. چرا که دمای از دست رفته توسط یک منبع گرمایی (Thermal reservoir) جبران می گردد.



قوانین توزیع ذرات در ترازهای انرژی

بیان ساده ای از یک توزیع: یک مولکول گاز هلیوم را به عنوان یک گاز کامل به حجم V و دمای T در نظر بگیرید که به عنوان یک سیستم منزوی (isolated system) عمل می کند. مولکولهای این گاز دارای سرعت های متفاوتی بوده و بنابراین انرژی آنها نیز متفاوت خواهد بود. لذا می توان مولکولهای را که دارای انرژیهای انتقالی ترکیب به هم هستند در یک دسته یا گروه قرار دارد. بدین ترتیب تعدادی از مولکولها که انرژی آنها نزدیک به ϵ_0 باشد، در یک دسته قرار میگیرند. ϵ_0 کمترین انرژی انتقالی ممکن برای 1 مول است. بدین ترتیب دسته بندی بعدی در انرژیهای نزدیک به ϵ_1 و... قرار میگیرند. چنین دسته بندی را یک توزیع (distribution) می نامند.

N_0 مولکول، هر یک انرژی مربوط به ϵ_0 را داراست. و N_1 مولکول هر یک انرژی مربوط به ϵ_1 را داراست. هرگاه شرط ثابت بودن انرژی (E) و تعداد مولکولها را برابر یک مول گاز در نظر بگیریم.

$$N_0 + N_1 + N_2 + \dots = \sum N_i = N$$

$$N_0 \epsilon_0 + N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + \dots = \sum N_i \epsilon_i = E$$

جمع روی حالت های انرژی معادلات بدست آمده در بحث قبلی، جمع انرژی ها را نشان میدهد در حالی که جمع حالتها را نیز میتوان مورد بررسی قرار داد. طبق اصل احتمالات پیشین، احتمال اشغال تمام حالت

های یک انرژی یکسان است. حال اگر میانگین تعداد ذرات در هر یک از حالت های انرژی ϵ_i برابر N_i'

باشد، آنگاه رابطه میان N_i (تعداد ذرات در انرژی ϵ_i) عبارت است از:

الف) جمع انرژی ها

ب) جمع روی حالت ها

$$N_i = g_i N_i'$$



$$\epsilon_1 = 4$$



$$\epsilon_0 = 6$$

g_i تعداد حالت های کوانتومی انرژی ϵ_i را نشان می دهد. با این رابطه جمع روی حالت های انرژی آسان

خواهد بود. برای این کار کافیست به جای N_i مقدار مساوی آن $N_i = g_i N_i'$ را جایگزین کنیم. به عنوان مثال

فرض کنیم که سیستم دارای 10 مولکول باشد که روی 2 تراز انرژی است. یکی با چند گانگی 3 و دیگری با

چند گانگی 4 توزیع شده باشند. بطوریکه در تراز اول 6 مولکول و در تراز دوم 4 مولکول قرار گیرد. اکنون

یک بار جمع زدن را روی انرژی ها و یک بار روی حالتها انجام می دهیم.

الف- جمع زدن روی انرژی ها

$$N_1 + N_2 = N$$

$$10 = 4 + 6 = N$$

$$(2 \times 3) + (4 \times 1) = 10$$

ب) جمع زدن روی حالت های انرژی

نمودار دسته بندی مولکولها:

-نمودار زیر توزیع ساده مولکول های گاز را در انرژیهای $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ را نشان می دهد.

توزیع ماکروسکوپی و توزیع میکروسکوپی:

ϵ_2	○○	N_2
ϵ_1	○○○○	N_1
ϵ_0	○○○○○	N_0

اگر در یک توزیع تنها به ذکر تعداد مولکول ها در یک تراز انرژی یا یک حالت انرژی اکتفا گردد از آن به توزیع یا توصیف ماکروسکوپی یاد می گردد. اما اگر عدد و با ذکر تعداد مولکول ها در هر تراز انرژی یا در هر حالت انرژی موقعیت و حالت کوانتومی هر مولکول در هر انرژی نیز معین شود، از آن به عنوان توزیع یا (توصیف میکروسکوپی) یاد می شود. به هر یک از عبارات های $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ تراز انرژی انتقالی گاز (ϵ_{tr}) گفته می شود و انرژی حالت پایه میباشد. در مکانیک کلاسیک عبارت دقیق و روشنی برای تعیین هر یک از تراز های انرژی وجود ندارد. و انرژی معمولا به صورت پیوسته تغییر میکند. اما در مکانیک کوانتومی برای انرژی های انتقالی مجاز، روابط مشخصی داریم. به طور مثال:

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

که در این رابطه انرژی ها انتقال مجاز ϵ_{tr} برای یک ذره در یک فضای مکعبی به ضلع a در حالت انتقال را

نشان میدهد که معادله ی بالا را به طور اختصار، به صورت زیر می نویسیم:

$$\epsilon_{tr} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)C$$

$$\begin{cases} \varepsilon_{tr} = 3C \\ \varepsilon_{tr} = 6C \\ \varepsilon_{tr} = 9C \end{cases}$$

ε_{tr} هر یک از مقادیر مجاز را میتواند به خود اختصاص دهد.

به طور کلی اصطلاحات توزیع یا توصیف مولکول ها به این معنی است که مولکول های تشکیل دهنده یک سیستم مورد مطالعه، چگونه در تراز های انرژی در دسترس خود یا در حالت های انرژی در دسترس خود پراکنده می شوند.

تعداد مولکول ها در هر تراز انرژی با جابه جا شدن آنها از یک تراز به تراز دیگر تغییر میابد. لذا با ثابت ماندن N, E میتوان تعداد زیادی حالت یا توصیف میکروسکوپی در نظر گرفت. از طرفی هر توزیع میکروسکوپی، خود دارای تعداد زیادی توصیف میکروسکوپی می باشد. در واقع تعداد حالت های میکروسکوپی زیادی را می توان در نظر گرفت که همه ی آنها مربوط به یک حالت میکروسکوپی معین باشند.

مقایسه توزیع میکروسکوپی و میکروسکوپی

مثال:

4 مولکول A, B, C, D را در نظر بگیرید و فرض کنید و انرژی این چهار مولکول روی هم 6 واحد بوده و تعداد ترازهای انرژی در دسترس آنها برابر با 4 باشد. به طوریکه انرژی پایین ترین تراز 0 و 3 تای دیگر به ترتیب 1 واحد 2 واحد و 3 واحد باشد. ضمناً چند گانگی هر انرژی 2 فرض شود. با توجه به آن یک توصیف میکروسکوپی برای آن می توان در نظر گرفت. ضمناً هر توصیف میکروسکوپی با چند توصیف میکروسکوپی همراه است.

حل مسئله: تعداد توصیف های ماکروسکوپی سازگار با (6 واحد) عبارت است از :

$$\varepsilon = 6u, N = 4 \begin{cases} 1) N_0=1, N_1=1, N_2=1, N_3=1 \\ 2) N_0=2, N_1=0, N_2=0, N_3=2 \\ 3) N_0=1, N_1=0, N_2=3, N_3=0 \\ 4) N_0=0, N_1=2, N_2=2, N_3=0 \\ 5) N_0=0, N_1=3, N_2=0, N_3=1 \end{cases}$$

حال به توصیف ماکروسکوپی شماره 1 نگاه می کنیم و در خصوص تعداد توصیف های میکروسکوپی نظیر آن به بررسی می پردازیم اگر انرژی های چند گانگی نمی داشتند، موضوع اینطور خلاصه میشد که A, B, C, D به چند حالت ممکن در بین ترازهای 0, 1, 2, 3 توزیع شوند، به طوریکه $N_0=1, N_1=1, N_2=1, N_3=1$ باشد. پاسخ در این شرایط برابر با 4! است. اما از آنجایی که هر انرژی در خود دارای 2 حالت کوانتومی است و هر مولکول واقع در تراز ممکن است در یک حالت یا حالت دیگری قرار گیرد، تعداد توصیف های میکروسکوپی برابر خواهد بود با:

$$W = \frac{N!}{N_0! \times N_1! \times N_2! \times \dots} \times g_0^{N_0} g_1^{N_1} g_2^{N_2} \times \dots$$

$$4! \times 2^4 = 384$$

اگر تعداد کل توصیف های میکروسکوپی را با w نشان دهیم. در مورد ذرات تمییز پذیری از رابطه ی زیر بدست می آید. g همان چند گانگی انرژی مورد نظر می باشد. بدین ترتیب تعداد حالت های میکروسکوپی به ترتیب زیر خواهد بود.

$$W_1 = \frac{4!}{1! \times 1! \times 1! \times 1!} \times 2^1 \times 2^1 \times 2^1 \times 2^1 = 384$$

$$W_2 = \frac{4!}{2! \times 0! \times 0! \times 2!} \times 2^2 \times 2^0 \times 2^0 \times 2^2 = 96$$

$$W_3 = \frac{4!}{1! \times 0! \times 3! \times 0!} \times 2^1 \times 2^0 \times 2^3 \times 2^0 = 64$$

$$W_4 = \frac{4!}{0! \times 2! \times 2! \times 0!} \times 2^0 \times 2^2 \times 2^2 \times 2^0 = 96$$

$$W_5 = \frac{4!}{0! \times 3! \times 0! \times 1!} \times 2^0 \times 2^3 \times 2^0 \times 2^1 = 64$$

تعداد کل توزیعات میکروسکوپی به 704 می رسد.

از این رو منطقاً آن توصیف میکروسکوپی را می توان محتمل تر دانست که تعداد w توصیف میکروسکوپی

آن بزرگتر است. در مثال داده شده، توزیع شماره 1 محتمل ترین توزیع است.

می توان احتمال هر توزیع ماکروسکوپی $P(W_i)$ را به صورت زیر تعریف کرد.

$$P(W_i) = \frac{W_i}{\sum W_i}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P(W_1) = \frac{384}{704} = 0.545 \\ P(W_2) = \frac{96}{704} = 0.136 \\ P(W_3) = \frac{64}{704} = 0.091 \\ P(W_4) = \frac{96}{704} = 0.136 \\ P(W_5) = \frac{64}{704} = 0.091 \end{array} \right.$$

توزیع ماکسول-بولتزمن:

همانطوریکه گفته شد ماکسول و بولتزمن با نگرش کلاسیکی، مولکولهای ماده را متمایز از هم یا تمییز پذیر در نظر می گرفتند. حال N مولکول تمییز پذیر و بدون بر هم کنش را در نظر می گیریم. که در تراز های انرژی $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots$ توزیع شده اند و دارای انرژی کلی E ثابتی هستند. حال سوال این است که توزیع به چند حالت صورت می گیرد. یک توزیع ماکروسکوپی و یک توزیع میکروسکوپی داریم که در توزیع ماکروسکوپی فقط به تعدادی از مولکولها در هر تراز نگاه میکنند ولی با یک راه حل تحلیلی میتوان تعداد حالت های میکروسکوپی یک تابع ماکروسکوپی را پیدا کرد.

ابتدا فرض کنید چند گانگی تراز وجود نداشته باشد و در هر تراز، فقط 1 ذره قرار گیرد. حال اگر مولکولی جایش را در یک تراز با مولکولی از تراز دیگر عوض کند، یک حالت میکروسکوپی متفاوت از قبل حاصل می شود. چون N مولکول در تعداد تراز N قرار دارد، تعداد اینگونه جابه جا شدن ها برابر با $N!$ خواهد بود. لذا با فرض متمایز بودن مولکولها، و یک مولکول در هر تراز انرژی با $W = N!$ ، $g = 1$ می باشد. در این شرط یک مولکول در هر تراز را کنار گذاشته و به توزیع کلی می پردازیم.

$$N_0 \text{ مولکول در تراز } \epsilon_0$$

$$N_1 \text{ مولکول در تراز } \epsilon_1$$

$$N_2 \text{ مولکول در تراز } \epsilon_2$$

و... و همچنین با فرض اینکه:

$$\sum N_i = N$$

$$\sum N_i \epsilon_i = E$$

در صورتی که چند گانگی وجود نداشته باشد:

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

این معادله توزیع ماکسول-بولتزمن را در مورد ذرات تمییزپذیر با انرژیهای بدون چندگانگی نشان میدهد. در

ضمن W برابر با تعداد جورهای متفاوتی است که می توان N مولکول متمایز را در انرژی های $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_3, \dots$

توزیع نمود. بطوریکه N_0 مولکول در تراز انرژی ϵ_0 و N_1 مولکول در تراز انرژی ϵ_1 و... جای می گیرد و

دو شرط:

$$\begin{cases} \sum N_i = N \\ \sum N_i \epsilon_i = E \end{cases}$$

رعایت شود.

فرض می کنیم یک توصیف ماکروسکوپی برای 15 ذره تمییزپذیر (a, b, c, d, ..., o) با انرژی کلی 20 واحد،

با ترازهای انرژی در دسترس

$$\begin{cases} \epsilon_0 = 0u \\ \epsilon_1 = 1u \\ \epsilon_2 = 2u \\ \epsilon_3 = 3u \\ \epsilon_4 = 4u \end{cases}$$

و چند گانگی $g=1$ به صورت زیر موجود باشد

$$\begin{cases} N_0 = 5 \rightarrow \epsilon_0 = 0u \\ N_1 = 4 \rightarrow \epsilon_1 = 1u \\ N_2 = 3 \rightarrow \epsilon_2 = 2u \\ N_3 = 2 \rightarrow \epsilon_3 = 3u \\ N_4 = 1 \rightarrow \epsilon_4 = 4u \end{cases}$$

کل $n = 15$

W این توزیع را مشخص کرده و یکی از حالت های زیر را معرفی کنید.

$$W = \frac{15!}{5! \times 4! \times 3! \times 2! \times 1!}$$

بدیهی است اگر جای مولکولی با مولکول دیگر از تراز عوض شود، ضمن به هم نخوردن توصیف

ماکروسکوپی، به حالت دیگری از قبل میرسیم. در واقع 37837800 جور متفاوت که در بالا محاسبه شد، از

جا به جا شدن مولکولهای تمییز پذیر در تراز های انرژی جا به جا شده به دست می آید و در هم آنها

$$\begin{cases} N_0 = 5 \\ N_1 = 4 \\ N_2 = 3 \\ N_3 = 2 \\ N_4 = 1 \end{cases}$$

می باشد.

توزیع ماکسول-بولتزمن با رعایت چند گانگی انرژی: موقعی که یکی از تراز های انرژی دارای چند گانگی

باشد. مقدار W یک توصیف ماکروسکوپی به مراتب بزرگتر از موقعی خواهد بود که انرژیها بدون چند

گانگی هستند. در واقع موقعی که انرژی ها چند گانگی ندارند، راه های متفاوت توزیع فقط با جا به جاشدن

مولکولها در تراز های انرژی حاصل میشود. در حالیکه در موقع بکار گیری چند گانگی انرژی، راه های

متفاوت توزیع هم از جابجا شدن مولکول های تراز های انرژی و هم از جابجا شدن آنها در حالت های

کوانتومی انرژی حاصل میگردد.

برای درک بهتر این موضوع، یک سیستم شامل 4 ذره تمییز پذیر d, c, b, a را با انرژی کلی $E=3u$ و تراز

های انرژی زیر در نظر بگیرید. در صورتیکه چند گانگی تراز های انرژی برابر 2 باشد یک توصیف

ماکروسکوپی از چنین سیستمی عبارت است از :

$$\begin{cases} \varepsilon_0 = 0 \\ \varepsilon_1 = 1u \\ \varepsilon_2 = 2u \end{cases}$$

D		2u	ε_2
C		1u	ε_1
AB		0u	ε_0

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} = \frac{4!}{1 \times 1 \times 2!}$$

یک چند گانگی از این حالت به صورت زیر می باشد.

اکنون اگر به راه های متفاوت اشغال شدن انرژی ها بدون نظر گرفتن چند گانگی آن نگاه کنیم، خواهیم دید که این بار موقعی که $g=2$ است، 6 حالت ممکن است ایجاد گردد.

هر یک از این 6 حالت خود به 2 حالت با $N_1=1$, $N_2=1$ همراه می شود. مثلاً موقعی که A و B در تراز ε_0 قرار دارند، C در انرژی ε_1 و D در تراز ε_2 می باشد. و یا اینکه D در تراز ε_1 و C در تراز ε_2 قرار گیرد. از این رو تعداد حالت های میکروسکوپی بدون در نظر گرفتن چند گانگی برابر 12 می شود. که از تساوی زیر بدست می آید.

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} g_0^{N_0} g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots$$

حال اگر تاثیر چند گانگی در w را در نظر بگیریم و در حالتی که A و B در تراز ε_0 هستند نگاه کنیم. خواهیم دید که این 2 مولکول به چهار حالت ممکن در تراز انرژی مذکور و با چند گانگی 2 جای می گیرند. همین وضع در موقعی که زوج های دیگری مانند AC، AD، CD و BD قرار گیرند (در تراز ε_0) 4 برابر می شود. که برابر است با $(g_0^{N_0})$. چون $N_0=2$ و $g_0=2$ است، پس $g_0^{N_0} = 2^2 = 4$ می شود. چنین چند برابر شدن در مورد سایر حالت های کوانتومی نیز پیش می آید. بنابراین عبارت W را پیش از این در خصوص عدم رعایت

چند گانگی بدست آمده بود و در حاصلضرب $g_0^{N_0} g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots$ از بابت تاثیر حالت‌های کوانتومی انرژی ضرب کرد.

$$W = \frac{4!}{2! \times 1! \times 1!} \times 2^2 \times 2^1 \times 2^1 = 192$$

حالت کوانتومی

$$\begin{array}{l} \varepsilon_2 \quad \underline{\quad D \quad | \quad \underline{\quad}} \\ \varepsilon_1 \quad \underline{\quad \quad \quad | \quad C \quad} \\ \varepsilon_0 \quad \underline{\quad AB \quad | \quad \underline{\quad}} \end{array}$$

در 3 تراز 4 تا مولکول با چند گانگی 2 داریم.

بطور کلی معادله زیر را در مورد ذرات تمییز پذیر خواهیم داشت.

$$W_{(M-B)\text{distinguishable}} = N! \prod_i \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right)$$

ماکسول-بولتزمن: M-B: Maxwell-boltezman

تمییز پذیر: dis:distinguishable

تمییز نا پذیر: indis:indistinguishable

این معادله توزیع ماکسول-بولتزمن را در مورد ذرات تمییز پذیر در مورد چند گانگی انرژی نشان می دهد.

مثال: اگر W تعداد راه های متفاوت N مولکول متمایز در مورد انرژی های ε_0 و ε_1 و... با چند گانگی های g_0

و g_1 و... و N و E ثابت در ارتباط با یک توصیف میکروسکوپی باشد. فرض کنید 11 مولکول متمایز از هم در

تراز های ($\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ تا ε_4) به شرح زیر توزیع شده باشد.

تعداد W حالت های میکروسکوپی نظیر این توزیع را با این فرضیات حساب کنید.

$$W = N! \prod_i \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right)$$

$$W = \frac{11!}{4!3!2!1!1!} \times 1^4 \times 2^3 \times 3^2 \times 4^1 \times 5^1 = 8316000$$

به تعداد 8316000 حالت میکروسکوپی داریم.

توزیع ماکسول-بولتزمن برای ذرات تمییز ناپذیر

همانطوریکه قبلا گفته شد، ذراتی مانند اتمها، بر اساس اصل عدم قطعیت هایزنبرگ قابل تشخیص از هم نیستند و اگر معادله بدست آمده برای ذرات تمییز پذیر را برای ذرات تمییز نا پذیر اصلاح کنیم، بایستی طرف دوم معادله را به $N!$ تقسیم کنیم.

$$\begin{cases} W_{(M-B)dis} = N! \prod_i \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right) \\ W_{(M-B)indis} = \prod_i \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right) \end{cases}$$

به این آمار، Thermodynamic probability یا Statistical weight یا Equilibrium distribution گفته میشود.

شرط بکار گیری این است که تعداد حالت های کوانتومی بیشتر باشد.

شرط لازم برای بکار گیری این رابطه آن است که تعداد کل حالت های در دسترس، خیلی بزرگتر از تعداد مولکولها باشد. از آنجایی که تمام حالت های میکروسکوپی سازگار با N و E (ثابت)، دارای احتمال مساوی هستند پس احتمال مشاهده آن توصیف ماکروسکوپی که دارای W بزرگتری است بیشتر می باشد. از این روست که W به عنوان احتمال ترمودینامیکی (thermodynamic probability)، یا وزن آماری یا توزیع

تعادلی یاد می شود. بطور کلی w توزیعی که مقدار آن بیشینه است محتمل ترین توزیع می باشد و به عنوان توزیع تعادلی (equilibrium distribution) در نظر گرفته می شود. بررسی های آماری نشان میدهد که احتمال مشاهده ی هر توزیع دیگر در مقایسه با توزیع تعادلی نزدیک به صفر است. هر گاه مولکول های تشکیل دهنده یک سیستم منزوی در توزیع ماکروسکوپی که w آن بیشینه نیست شرکت داشته باشد، این مولکول ها خود به خود از توزیع های با W های بزرگتری خواهند گذشت تا اینکه بر توزیع، ماکروسکوپی با W بیشینه برسند و در آن پایدار بمانند. همانطور که گفته شد توزیعی که W آن بیشینه است بنام توزیع تعادلی می باشد و در ترمودینامیک آماری حالت تعادلی یک سیستم منزوی را نظیر توزیعی با W_{\max} در نظر می گیرند.

روش ضرایب لاگرانژ: Method of lagrange multipliers

این روش در مباحث مهمی از ترمودینامیک آماری کار برد دارد. برای آشنایی با آن تابعی مانند F با متغیر های (x_1, x_2, x_3, \dots) را در نظر بگیرید. هر گاه این تابع در موقعیت بیشینه یا کمینه خود باشد، برای آن داریم:

$$dF(x_1, x_2, x_3) = 0$$

$$dx_1, dx_2 \neq 0$$

$$dF(x_1, x_2, \dots) = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3, \dots} dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3, \dots} dx_2 + \dots$$

هر گاه یک یک x_2, x_1 و... به عنوان متغیر های مستقل باشند، یعنی بین آنها رابطه ای برقرار نباشد میبایستی هر یک از dx_1, dx_2, \dots مخالف صفر بوده و برای صفر شدن (dF) لازم است که هر یک مشتقهای جزئی برابر صفر باشد. یعنی:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right) = 0$$

حال اگر بین x_2, x_1 رابطه ای برقرار باشد، مثلا برای آنها داشته باشیم:

$$g(x_1, x_2, x_3, \dots) = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i) = \text{Const}$$

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right).dx_1 + \left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right).dx_2 + \dots$$

در آن صورت یکی از dx ها تابع سایر dx ها شده و دیگر مستقل نخواهد شد. لذا برای رفع این نارسایی اگر یکی از dx ها را با dx^* مشخص کنیم در این صورت $dx^* \neq 0$ می باشد و نمیتوان با اطمینان گفت که $\left(\frac{\partial F}{\partial x^*}\right)$ مقداری برابر صفر خواهد داشت. لذا می توانیم رابطه زیر را بنویسیم.

$$\frac{\frac{\partial F}{\partial x^*}}{\frac{\partial g}{\partial x^*}} = \alpha \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial x^*} - \alpha \frac{\partial g}{\partial x^*} = 0$$

که α را ضریب نامعین لاگرانژ می نامند.

اگر x_i به عنوان هر یک از x_2, x_1 و... باشد و علاوه بر تابع g تابع دیگری مانند h نیز داشته باشیم که بین آنها رابطه زیر برقرار باشد. می توانیم ضریب نامعین را نیز وارد کنیم و بنویسیم:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right) - \alpha \frac{\partial g}{\partial x_i} - \beta \frac{\partial h}{\partial x_i} = 0$$

تقریب استرلینگ: در صورتی که x عدد خیلی بزرگی باشد می توان رابطه زیر را برای آن در نظر گرفت:

$$\ln x! = x \ln x - x$$

قانون توزیع ماکسول-بولتزمن:

یک مول گاز 1 اتمی بدون بر هم کنش را به عنوان یک سیستم منزوی در نظر بگیرید. (تعداد مولکولها انرژی و حجم آن) ثابت است مولکولهای گاز در ترازهای انرژی انتقالی $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ توزیع شده و برای آن شرط های زیر را داریم:

$$\begin{cases} \sum N_i = N \\ \sum N_i \epsilon_i = E \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \sum (N_i - N) = 0 \\ \sum (\epsilon_i N_i - E) = 0 \end{cases}$$

تعداد W حالت های میکروسکوپی نظیر هر یک از توصیف های ماکروسکوپی گاز از معادله زیر بدست می آید.

$$W = \prod_i \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right)$$

اکنون میخواهیم بدانیم که میزان هر یک از (N_i) های شرکت کننده در معادله بالا چقدر است. همانطور که میدانیم تعداد حالت های ماکروسکوپی زیادی را برای N و E ثابت میتوانیم تعریف کنیم که هر کدام دارای W مخصوص به خود است. در حالت کلی اطلاع یافتن از هر یک از N_i هادر هر توصیف میکروسکوپی، تقریباً ناممکن است. اما در مورد توصیف ماکروسکوپی که W آن بشینه است، میتوان اطلاعات لازم را کسب نمود چون W در توزیع تعادلی در موقعیت بشینه است پس شرط $dW=0$ بایستی برای آن برقرار شود. از طرفی چون W تابعی از متغیر های (N_0, N_1, N_2, \dots) است، تساوی مذکور به صورت زیر در می آید.

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial N_1}\right)_{N_2, \dots} \cdot dN_1 + \left(\frac{\partial w}{\partial N_2}\right)_{N_1, \dots} \cdot dN_2 + \dots + \left(\frac{\partial w}{\partial N_i}\right)_{N_1, \dots} \cdot dN_i$$

$$\text{اگر } dN_i \neq 0 \text{ پس } \left(\frac{\partial w}{\partial N_i}\right) = 0$$

نظر به اینکه هر یک از N_i ها عدد بزرگی است و تعداد آنها خیلی بیشتر است لذا به جای $d(W)=0$ از

$d(\ln W)=0$ کمک می گیریم که انجام عملیات ریاضی را آسان تر می کند.

$$d \ln w = \left(\frac{\partial \ln w}{\partial N_1}\right) \cdot dN_1 + \left(\frac{\partial \ln w}{\partial N_2}\right) \cdot dN_2 + \dots + \left(\frac{\partial \ln w}{\partial N_i}\right) \cdot dN_i$$

$$d \ln w = \sum \left(\frac{\partial \ln w}{\partial N_i}\right) \cdot dN_i$$

مجموع N_i هر یک از آنها، N را می رساند. حال اگر تمامی متغیرهای مستقلی بودند و بین آنها قید و شرطی

برقرار نبود، بطور مستقل تغییر کرده و هر یک از dN_i ها مخالف صفر می شود. از این رو لازم برقرار شرط

مساوی شدن $d \ln w = 0$ در موقع تعادل آن است که هر یک از مشتقات $d \ln w$ بر dN_i برابر با صفر

در نظر گرفته شود و به فرض مستقل بودن N_i ها مساوی صفر خواهد بود.

$$\frac{\partial \ln w}{\partial N_i} - \alpha \frac{\partial (\sum N_i - N)}{\partial N_i} - \beta \frac{\partial (\sum N_i \varepsilon_i - E)}{\partial N_i} = 0$$

اما این نتیجه گیری درست نیست چون 2 شرط $\sum (N_i - N) = 0$ و $\sum (\varepsilon_i N_i - E) = 0$ را داریم و برای

رسیدن به یک جواب قابل قبول بایستی از روش ضرایب لاگرانژ استفاده کنیم. بدین ترتیب با اعمال ضری

برای شرط اول و ضریب β برای شرط دوم به نتیجه ی زیر خواهیم رسید:

$$\sum_i \left[\frac{\partial \ln w}{\partial N_i} - \alpha \frac{\partial (\sum N_i - N)}{\partial N_i} - \beta \frac{\partial (\sum N_i \varepsilon_i - E)}{\partial N_i} \right] = 0$$

برای صفر شدن مجموعه بالا باید هر یک از جملات آن را برابر صفر قرار داد. بدین ترتیب:

$$\begin{cases} \sum (N_i - N) = 0 \\ \sum (\varepsilon_i N_i - E) = 0 \end{cases}$$

پس از مشتق گیری از رابطه ی بالا خواهیم داشت:

$$\frac{\partial \ln w}{\partial N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

$$\frac{\partial (\sum N_i - N)}{\partial N_i} = \text{مشتق عبارت}$$

$$N_0, N_1, N_2, \dots, N_i - N$$

$$N_1 + dN_2 + dN_3 + \dots + \frac{dN_i}{dN_i} - \frac{N}{dN_i}$$

با توجه به معادله $W = \prod_i \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right)$ می توانیم معادله لگاریتم نبری را به صورت زیر بنویسیم.

$$\ln W = \sum (\ln g_i^{N_i} - \ln N_i !)$$

با استفاده از تقریب استرلینگ داریم:

$$\ln W = \sum (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i)$$

از عبارت نسبت به ∂N_i مشتق می گیریم.

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \ln g_i - \ln N_i - \frac{dN_i}{N_i} \times N_i + dN_i$$

و می توانیم با جایگذاری مقدار بالا در رابطه ضرایب لاگرانژ رابطه زیر را بدست می آوریم.

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \ln\left(\frac{g_i}{N_i}\right)$$

$$\ln\left(\frac{g_i}{N_i}\right) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

$$\ln\left(\frac{g_i}{N_i}\right) = \alpha + \beta \varepsilon_i$$

تعداد کل مولکول N=

$$\frac{g_i}{N_i} = e^\alpha \cdot e^{\beta \varepsilon_i}$$

$$N_i = e^{-\alpha} \cdot g_i \cdot e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\sum N_i = e^{-\alpha} \sum g_i \cdot e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$N = e^{-\alpha} \sum g_i \cdot e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (A)$$

معادله (A) همان قانون توزیع ماکسول-بولتزمن را می رساند و اطلاعات لازم در خصوص تعداد

مولکول های جمع شده در هر تراز انرژی را بدست می دهد که در مورد توزیع تعادلی یک سیستم منزوی

متشکل از ذرات بدون برهم کنش اعتبار دارد.

تابع تقسیم مولکولی: (q) Molecular partition function

$$N = e^{-\alpha} \sum g_i \cdot e^{-\beta \epsilon_i} \rightarrow \sum g_i \cdot e^{-\beta \epsilon_i} = q$$

$$N = e^{-\alpha} \cdot q \rightarrow e^{-\alpha} = \frac{N}{q}$$

$$N_i = e^{-\alpha} \sum g_i \cdot e^{-\beta \epsilon_i}$$

در رابطه (A) جایگذاری میکنیم

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \cdot e^{-\beta \epsilon_i}}{q}$$

$$N_i = \frac{N}{q} \cdot g_i \cdot e^{-\beta \epsilon_i}$$

N تعداد مولکول ها در تراز N_i و بر حسب $\frac{N_i}{N}$ کسری از مولکول ها را در تراز از مولکول ها نشان

می دهد.

$$\text{fraction of molecules} = \frac{N_i}{N}$$

تابع تقسیم (q)، مجموعه چند جمله نمایی است که در آن (g_i) چند گانگی انرژی بکار رفته در نمای e

است.

$$q = \sum g_i \cdot e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$q = g_0 e^{-\beta \epsilon_0} + g_1 e^{-\beta \epsilon_1} + g_2 e^{-\beta \epsilon_2} + \dots$$

معادله قانون ماکسول-بولتزمن را می توان به شیوه ای دیگر نوشت.

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \rightarrow \frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-\beta(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}$$

مثال: اگر $\varepsilon_j = \frac{3}{\beta}$ و $\frac{3}{\beta} = \varepsilon_j$ در دمای T بوده و $g_j = 2g_i$ باشد، نسبت $\frac{N_j}{N_i}$ را حساب کنید.

$$\varepsilon_j = \frac{3}{\beta}$$

$$\varepsilon_i = \frac{1}{\beta}$$

$$g_j = 2g_i$$

$$\frac{N_j}{N_i} = ?$$

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{2g_i e^{-\beta(\frac{3}{\beta})}}{g_i e^{-\beta(\frac{1}{\beta})}} = 2e^{-\beta(\frac{3}{\beta} - \frac{1}{\beta})} = 0.135$$

$$\frac{N_j}{N_i} = 2e^{-\beta(\frac{3}{\beta} - \frac{1}{\beta})} = 2e^{-2} = 0.135$$