۱۰

۱۳۸۶/۷/۵

مکانیک آماری پیشرفته:
دکتر مشفق

جلسه اول: ۸۵/۷/۱

کتاب Pathria (حدود ۸ فصل را کلاً درس می‌دهیم. امتحان میان‌ترم آخر فصل ۴)

Chapter 1:

سید جلال الدین مهدی بیدک

به جرأت می‌توان گفت یکی از درس‌های فیزیکی و مهم که در دوران تحصیل می‌خوانیم، درس مکانیک آماری است، چون همانطور که می‌دانیم مسئله‌های بسیار بسیار کمی وجود دارند که بتوانیم حل کنیم. اصولاً مسائل واقعی از تعداد زیادی ذره تشکیل شده است ولی مسائل حل‌پذیری که ما حل می‌کنیم معمولاً شامل یک ذره، دو ذره است و وقتی به سه ذره برسد حتی در مکانیک کلاسیک هم بررسی کامل مسئله بسیار بسیار پیچیده و گاهاً غیرممکن می‌شود، حال چه برسد به اینکه بخواهیم یک مسئله واقعی که شامل تعداد زیادی ذره است را با مکانیک کلاسیک حل کنیم. بنابراین در خیلی از جاها ما مجبور هستیم که به روش‌های آماری متوسل شویم.

مسئله مهم دیگر این است که بجز چیزهایی که در فیزیک کلاسیک بررسی می‌کنیم و برای اجسام ماکروسکوپیک مسیر و انرژی و ... را پیدا می‌کنیم، وقتی بخواهیم از دنیای میکروسکوپیک شروع بکنیم، چیزی که واقعاً اندازه‌گیری می‌کنیم یک سری کمیت‌های ماکروسکوپیک هستند، مثلاً نهایتاً در یک اتاق می‌توانیم حجم اتاق را اندازه‌گیری کنیم و یا می‌توانیم فشار وارده بر دیواره‌ها را به کمک یک ابزار جانبی که نیروی وارد بر سطح دیوار را به دست می‌آورد را حساب کنیم و یا انرژی ماکروسکوپیک سیستم را حساب کنیم ولی همانطور که می‌دانیم برهم‌کنش‌ها و یا کمیت‌های ماکروسکوپیک ما منبعث از برهم‌کنش‌های میکروسکوپیکی است که در آنجا وجود دارد، مثلاً اگر ذرات گاز در نظر بگیریم، آنها یک سری برهم‌کنش‌های میکروسکوپیک دارند و تحت این برهم‌کنش‌های میکروسکوپیک هست که می‌توانیم کمیت‌های ماکروسکوپیک (انرژی، فشار و ...) را اندازه‌گیری کنیم.

بنابراین یک روش‌هایی نیاز داریم که ما را از دنیای میکروسکوپیک و محاسبات آن به دنیای ماکروسکوپیک برساند. البته این کار خیلی جدیدی نیست و در واقع علم ترمودینامیک فقط به رابطه بین کمیت‌های ماکروسکوپیک می‌پرداخته و قوانین ترمودینامیک در واقع روابط بین کمیت‌های ماکروسکوپیک بودند ولی از زمانی که فهمیدند که اینها از ذرات ریزتری تشکیل شده‌اند و اینکه بیاییم از این ذرات ریزتر شروع کنیم و از این اجزا به کل برسیم در واقع پای مکانیک آماری به قضیه باز شد و شاید ساده‌ترین و اولین نظریات در این زمینه، نظریه جنبشی بود که ذرات را همانهایی که گفتیم در نظر می‌گرفت و بعد میانگینی از انرژی‌ها یا سایر کمیت‌ها را حساب می‌کرد و به عنوان کمیت‌های ماکروسکوپیک در نظر می‌گرفت.

Structure کار ما مشخص است، ما دنبال یک ابزار می‌گردیم که از برهم‌کنش‌های میکروسکوپیک و اجزای درونی سیستم شروع کنیم و ارتباطی ایجاد کنیم بین این رفتارهای میکروسکوپیک و آن چیزی که در حالت ماکروسکوپیک ما اندازه‌گیری می‌کنیم.

چیزی که ما در حد ماکروسکوپیک اندازه‌گیری می‌کنیم معمولاً به آن "معادله حالت سیستم" می‌گوییم یعنی رابطه‌ای بین چند پارامتر ماکروسکوپیک. اگر از ترمودینامیک خاطرمان باشد اصلاً تفاوت بین میکروسکوپیک و ماکروسکوپیک اصلاً چیست؟ یک موقع ما در ابعاد میکرون هستیم ولی سیستم ماکروسکوپیک است ولی در یک ابعاد بزرگتر ممکن است یک سیستم میکروسکوپیک باشد.

یک سیستم ماکروسکوپیک را سیستمی می‌گوییم که با تعداد کمی پارامتر بتوانیم آن را تعریف بکنیم، مثلاً سیستم ماکروسکوپیک گاز اتاق، علت اینکه بیشتر از گاز صحبت می‌کنیم این است که گاز یک سیستم ایده‌آل آماری هست، تعداد ذرات آن خیلی زیاد است و درجات آزادی آن خیلی زیاد است و راحت می‌توان میانگین گرفت، البته این موضوع را برای هر سیستمی می‌توان راحت پیاده کرد.

پارامترهایی که در دنیای ماکروسکوپیک هستند تعدادشان زیاد نیست و می‌توان آنها را با ابزارهای معمول اندازه‌گیری کرد ولی پارامترهای

مربوط به دنیای میکروسکوپیک خیلی خیلی زیاد هستند و تقریباً از نوع عدد آووگادرو (10^{23}) چه در جامدات و چه در سیالات و گازها. حتماً
برای دنیای میکروسکوپیک یک قانون دیگری داریم و باید برای آن یک مکانیک تعریف کنیم و یک قانون نیرو داشته باشیم که چطور با هم برخورد کنند
می‌کنند و چه قانونی بر آن حاکم است. منظور از قانون نیروی حاکم بر آن، این است که برخوردهای کاملاً مشخص را در نظر بگیریم. اگر برخوردها
از نوع برخورد کشسان باشد یا برخوردهای موجود بین مولکول‌ها. آیا این مکانیزمی که در مورد آنها بررسی می‌کنیم مکانیک کوانتومی است یا
مکانیک کلاسیک و یا نسبیتی؟ همه این‌ها می‌توانند وجود داشته باشند و مکانیک آماری را بررسی می‌کنیم یعنی تعداد پارامترها کم باشد و تعداد اجزا
زیاد باشند و بتوانیم از این اجزا به یک کل برسیم و بگوییم که برای اجزا کار می‌کنیم کلاسیک یا کوانتومی یا نسبیتی باشد.
همین طور خود مکانیک آماری می‌تواند مکانیک آماری کلاسیک یا کوانتومی باشد. این کلاسیک و کوانتومی را باید با نوع اولی که گفتیم برابش نمی‌توانی
قائل بشویم. این که می‌گوییم مکانیک آماری کلاسیک باشد یا کوانتومی بیشتر در واقع به یک سری از ذرات مربوط است، چون برای یک
سیستم قدم اول این است که همه اجزا از یک نوع ذره در نظر بگیریم، فقط مسلماً اگر دو نوع یا سه نوع ذره باشد، اختلاف آنها برای ما
پیچیدگی‌های جدید درست می‌کند. اگر همه از یک نوع باشند، آیا این ذرات یک سری هستند یا نیستند؟ یک سری بودن از دیدگاه کوانتومی
یک معنای ویژه دارد و از نظر کلاسیک معنای دیگری دارد. در حالت کوانتومی تابع حالتی که برای ذرات یک سری در نظر می‌گیریم متفاوت
است با حالتی که ذرات یک سری نباشند. از این جهت آماری که برای ذرات بکار می‌بریم یا آمار کوانتومی است یا آمار کلاسیک، یعنی اگر
ذرات را صرف نظر از این شاه کنیم که یک سری کوانتومی هستند یا نه!
اگر آمار کوانتومی باشد معمولاً باید از تابع توزیع فرمی-دیراک یا بوز-اینشتین باید تبعیت کند و نوع ذره یک سری داریم که یا فرمیون هستند
و یا بوزون.
در بحثی که در اینجا داریم در قدم اول به حالت نظریه مکانیک آماری می‌پردازیم که البته تئوری‌های مختلفی در مکانیک آماری وجود دارد که روش
که ما بکار می‌بریم روش آنسامبلی است که بعداً تعریف می‌کنیم که آنسامبل یعنی چه! روش‌های دیگری هم وجود دارد که روش استفاده از
سری‌های زوانژیک و ... . البته ما به این موضوع می‌پردازیم و بعد می‌رویم سراغ اینکه آیا این ذرات کوانتومی هستند یا نه!

ابتدا سیستمی را در نظر می‌گیریم که شامل N ذره یک سری باشد که این یک سری بودن یعنی اینکه پارامترهای ذاتی آنها یکی باشد و
تفاوتی بین بوزون و فرمیون بودن آنها قائل نیستیم؛ منظور این است که جرمشان یکی باشد و چون ذره در نظر گرفتیم برای این ذرات ساختار
داخلی و بعد در نظر نمی‌گیریم.
این ذرات در یک حجم ماکروسکوپیک V قرار گرفته‌اند.
عموماً N خیلی بزرگ است و در حدود $O(10^{23})$ است.
کمیت مهمی اینجا تعریف می‌کنیم و آن نسبت $\frac{N}{V}$ است. از آنجایی که N عموماً خیلی زیاد است و V هم در مقایسه با ابعاد ذرات خیلی
خیلی زیاد است، معمولاً این نسبت یک چیز بامعنی نیست و می‌تواند یک کمیت معنی‌دار باشد که آن را "چگالی ذرات" تعریف می‌کنیم.

اگر چنین چیزی داشته باشیم می‌گوییم حد ترمودینامیکی داریم.

$$\lim_{\substack{N\to\infty \\ V\to\infty}} \frac{N}{V} = n \quad \text{چگالی ذرات}$$ معین

از اینجا به این خاطر شروع می‌کنیم چون می‌خواهیم با روش‌های آماری بتوانیم سراغ یک جاهایی و کمیت‌هایی برسیم که قبلاً با آنها آشنا بودیم یعنی
بتوانیم با ترمودینامیک جور کنیم چون ترمودینامیک کاربرد برای ما شناخته شده است و خوب هم کار کرده است. پس سراغ می‌خواهیم به مفاهیم
ترمودینامیکی آن برسیم و اگر بتوان مکانیک آماری را شروع کرد که به این شکل جلو برود ترمودینامیک در آن وارد شده است و می‌توانیم مستقیماً

گسسته و شبکه‌های اسپینی را در نظر گرفت. در کتاب Plisch_Ke در مورد مکانیک آماری صحبت می‌کند که به این شکل جلسه ترمودینامیک در آن وارد نشده است و همه چیز گسسته است. ولی بخاطر آشنایی ما با ترمودینامیک است که ما از این دیدگاه وارد می‌شویم.

در این سیستم دو نوع کمیت اساسی تعریف می‌کنیم: ۱- Intensive (نافزون در)

۲- Extensive (فزون در)

Intensive ها، کمیت‌هایی هستند که به ابعاد سیستم بستگی ندارند و Extensive ها، کمیت‌هایی هستند که به ابعاد سیستم بستگی دارند. مثلاً چگالی برای سیستم‌های یکنواخت فرقی نمی‌کند که یک قسمت کوچک از سیستم را بگیریم یا یک قسمت بزرگ از سیستم را. پس یک کمیت Intensive است ولی تعداد ذرات یک کمیت Extensive است چون اگر سیستم را قسمت کنیم تعداد ذرات تغییر می‌کند ولی چگالی فرقی نمی‌کند، یا مثلاً فشار یک کمیت Intensive است ولی حجم یک کمیت Extensive است و اگر سیستم را به دو قسمت تقسیم کنیم، حجم هم به دو قسمت تقسیم می‌شود ولی فشار به دو قسمت تقسیم نمی‌شود.

معمولاً اگر یک جور انرژی (که معلوم نیست) داشته باشیم (dX)، همیشه بصورت ضرب یک کمیت Intensive در یک کمیت Extensive است:

انرژی $dX = \underset{\text{intensive}}{Y}\, \underset{\text{extensive}}{dZ}$

مثال: کار: $dW = \overset{in.}{\bar{P}}\, \overset{ex}{dV}$

گرما: $dQ = T\, dS$ تغییرات آنتروپی

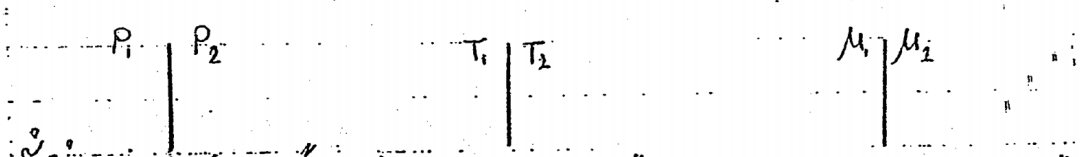
انرژی آزاد گیبس: $dG = \mu\, dN$

پتانسیل شیمیایی: قابلیت سیستم برای بردن ذره از یک جا به جای دیگر

در همه مثال‌های بالا اگر بخواهد حرکتی وجود داشته باشد (منظور از حرکت لزوماً حرکت مکانیکی نیست و ذره از جایی به جای دیگری رفتن نیست) و یک تغییرات یا شارش چیزی وجود داشته باشد باید کمیت Intensive آنها با هم متفاوت باشد.

$P_1 \mid P_2$ — اگر دو ناحیه با فشارهای متفاوت داشته باشیم این اختلاف باعث ایجاد یک شارش می‌شود که در اینجا باعث جابجایی دیواره‌ها می‌شود

$T_1 \mid T_2$ — اگر دو ناحیه با دماهای متفاوت داشته باشیم این اختلاف باعث شارش گرما می‌شود



$\mu_1 \mid \mu_2$ — اگر دو ناحیه با پتانسیل‌های شیمیایی متفاوت داشته باشیم این اختلاف باعث شارش تعداد ذرات می‌شود

مثلاً در واکنش $Na + Cl \rightarrow NaCl$ وقتی فلش در جهت $NaCl$ باشد یعنی اینکه پتانسیل شیمیایی طرف راست بیشتر از چپ بوده که به آن سمت جریان پیدا کرده و بالعکس.

اما اگر بصورت $Na + Cl \rightleftharpoons NaCl$ باشد، می‌گوید سیستم Na ها و Cl ها به عنوان دو جزء با سیستمی که NaCl است دارای پتانسیل شیمیایی یکسان است و در نتیجه همان قدر که وارد می‌شود، همان قدر هم خارج می‌شود.

پس همیشه وقتی کمیت‌های Intensive به نحوی تغییر کنند باعث ایجاد یک شارش می‌توانند بشوند. مال بیشتر به این موضوع می‌پردازیم پس این دو ناکمیت مهمی هستند که جزء تعاریف اولیه ما هستند.

برای اینکه مفاهیم اولیه را بیان کنیم، فرض می‌کنیم سیستم بدون برهم‌کنش باشد، یعنی بین ذرات هیچ برهم‌کنشی وجود نداشته باشد.
هرکدام از این ذرات دارای انرژی ε_i هستند که نمی‌دانیم هم از کجا می‌آید که این در واقع از همان مدل مکانیکی که استفاده می‌کنیم باید بدست بیاید.

$\varepsilon_i \longrightarrow$ انرژی هرکدام از ذرات

$n_i \longrightarrow$ تعداد ذرات با انرژی ε_i

همچنین:

مسلماً قید مقابل را داریم:

قید : $N = \sum_i n_i$ (I)

یعنی ε_i های مختلف، انرژی های مجاز مختلف هستند.

در این صورت انرژی کل برابر می‌شود با:

انرژی کل $E = \sum_i \varepsilon_i n_i$ (II) انرژی های گسسته

این رابطه در صورتی است که انرژی های مجاز ما، چند تا انرژی بیشتر نباشند یا به عبارت صحیح‌تر، انرژی ها گسسته باشند، یعنی انرژی مثلاً ε_1، ε_2، ε_3، ε_4 و ... داشته باشیم، که در هرکدام از این انرژی ها چند تا از این ذرات جای می‌گیرند.
البته خیلی جاها هم هست که انرژی هایی که برای ذرات پیدا می‌کنیم گسسته نیستند و نمی‌توانیم بگوییم چند تا انرژی داریم و مجبور بگوییم که انرژی در یک بازه داریم و نتوانیم آنها را تقسیم کنیم. در این صورت رابطه (I) تبدیل می‌شود به:

$N = \int n(\varepsilon)\, d\varepsilon \longrightarrow$ تعداد ذراتی که انرژی آنها بین ε و $\varepsilon + d\varepsilon$ است

حالت پیوسته

اگر روی همه انرژی های مجاز جمع بزنیم، کل انرژی بدست می‌آید و رابطه (II) به این صورت می‌شود:

$$E = \int n(\varepsilon)\, \varepsilon\, d\varepsilon$$

$n(\varepsilon)$ در واقع مفهوم تابع توزیع ذرات در انرژی های مختلف را پیدا می‌کند و اینکه به چه صورت توزیع شده‌اند.

n_i ها در حالت گسسته هم در واقع همین تابع توزیع هستند ولی به این معنا که در هر تراز چند ذره جای گرفته‌اند.
ε_i ها، انرژی تک ذرات ما، از فرمول بندی حاکم بر مسئله بدست می‌آید، ممکن است سیستم را کلاسیک در نظر بگیریم و بعد ε_i را از فرمول های مکانیک کلاسیک بدست بیاوریم و ممکن است سیستم را کوانتوم مکانیک در نظر بگیریم و باید معادله شرودینگر را در این حالت حل کنیم و ε_i را بدست بیاوریم.
اینکه ε_i از کجا بدست بیاید را نوع فرمول بندی بین ذرات مشخص می‌کند ولی هرچی هست مطمئن هستیم که انرژی ε_i معمولاً به ابعاد مسئله بستگی دارد. از کوانتوم مکانیک می‌دانیم که چیزی که مقادیر انرژی را برای ما مشخص می‌کند، شرایط مرزی است و شرایط مرزی برای ما مشخص می‌کند که انرژی های مجاز چی هستند، حتی برای یک تار مرتعش با اینکه سیستم را پیوسته در نظر می‌گیریم این شرایط مرزی هستند که مشخص می‌کند که چه انرژی هایی در سیستم داریم.
بنابراین این E ای که داریم به نحوی به مرزهای سیستم ما وابسته است، علاوه بر این به تعداد ذرات هم وابسته است، پس علی‌الاصول بصورت تابعی از N و V نوشته می‌شود $E(N,V)$.
که $E(N,V)$ مربوط به حالتهای ماکروسکوپیک هستند، در صورتی که ε_i و n_i مربوط به حالتهای میکروسکوپیک هستند. بنابراین باید ببینیم به چه صورت ε_i و n_i را از سیستم میکروسکوپیک می‌توانیم حساب کنیم و با چه ترفندی می‌توان آنها را به حالتهای ماکروسکوپیک ربط داد چون اصلاً معلوم نیست که E به چه صورت به N و V وابسته است و رابطه دارد. کاری که ما می‌خواهیم بکنیم این است که روشهایی بکار ببریم که $E(N,V)$ را حل کنیم تا رابطه E با N و V بدست بیاید، به این مکانیک آماری می‌گوییم یعنی مکانیزمی که می‌خواهیم بکار ببریم و رابطه $E(N,V)$ را بدست بیاوریم در واقع همان مکانیک آماری است.
حال اینکه از E های بدست آمده چه استفاده می‌کنیم می‌شود ترمودینامیک، یعنی تغییرات E نسبت به V چه چیزی می‌دهد و ...
خود مکانیک (کلاسیک یا کوانتومی) در حقیقت پیدا کردن ε_i ها است.

البته برای سیستمی که N در حدود 10^{23} باشد، آرایش های مختلف یعنی تعداد دو حالت مختلف می‌تواند بسیار بسیار متنوع باشد.

حال یک مثال ساده می‌زنیم:

مثال:

سیستمی را فرض کنید که سه حالت انرژی بیشتر نداشته باشد:

$\varepsilon_3 = 3$ _____

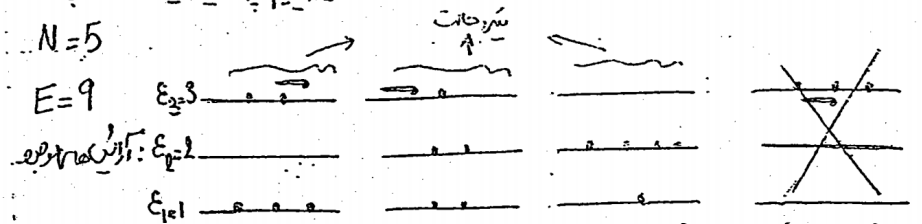
$\varepsilon_2 = 2$ _____

$\varepsilon_1 = 1$ _____

فرض می‌کنیم پنج ذره هم داریم.

فقط می‌خواهیم نشان دهیم که حالت ماکروسکوپیک معین می‌تواند از چند حالت میکروسکوپیک مختلف بدست بیاید.

حال مثلاً 5 ذره داریم و می‌خواهیم انرژی ماکروسکوپیک برابر شود با: $E=9$ ، حال می‌خواهیم ببینیم چه آرایش هایی می‌تواند وجود داشته باشد:



آرایش های موجود:

$\{3,0,2\}$ — در تراز اول ۳ تا، در تراز دوم ۰ تا، در تراز سوم ۲ تا — ماکروسیستم ذرات

$\{2,2,1\}$

$\{1,4,0\}$

$\{0,0,3\}$

$N \neq 5$ مثلاً این آرایش را داریم

$N = \sum n_i = 5$: کمیت‌های قابل محاسبه

$N = 2+2+1 = 5$

$N=5$, $E=9$

$E = 2\times1 + 2\times2 + 1\times3 = 9$

انرژی : $E = 3\times1 + 0\times2 + 2\times3 = 9$

حال اگر تعداد N را بیشتر کنیم، خب مسلماً تعداد این پیکربندی های مختلف که می‌توانند به یک انرژی معین ماکروسکوپیک برسند، بیشتر و بیشتر می‌شوند.

به هر کدام از حالت‌ها (پیکربندی‌ها) باید یک میکروحالت می‌گوییم و به حالت کل که مثلاً $E=9$ و $N=5$ باشد را یک ماکروحالت می‌گوییم.

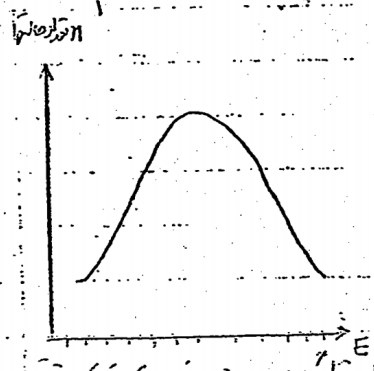
* می‌توانیم تعداد زیادی ماکروحالت داشته باشیم و متناظر با هر کدام از آنها تعداد زیادی میکروحالت می‌توانیم پیدا کنیم.

البته سیستم می‌تواند میکروحالت‌های بسیار متنوعی داشته باشد. مثلاً می‌تواند:

$\{5,0,0\} \longrightarrow E=5$

$\{0,5,0\} \longrightarrow E=10$

$\vdots$



ولی نزدیک همه اینها به یک ماکروحالت منجر می‌شوند و انرژی های متفاوتی دارند.

می‌توانیم نمودار مقابل را بکشیم. مثلاً چون در اینجا 5 ذره فقط وجود دارد، کشیدن این نمودار سخت است ولی اگر تعداد زیاد باشد، می‌توان این کار را انجام داد. با انجام روش‌هایی هستیم که ببینیم چطور این حالت‌ها را بشماریم و کار بعدی ما پیدا کردن روش‌هایی است که بتوانیم اینها را حساب کنیم و بشماریم.

اگر این کار را انجام دهیم، می‌بینیم با این انرژی‌ها ما ماکروسکوپیک مجاز (E) چون اینجا سیستم گسسته است و تولید ذرات هم گسسته است، پس انرژی های ماکروسکوپیک هم یک بیرون انرژی‌ها می‌توانند وجود داشته باشند. تعداد حالت‌ها را می‌شماریم و اینکه در هر انرژی چند حالت قرار می‌گیرد را می‌شماریم، در نتیجه یک توزیعی مانند منحنی مقابل پیدا می‌کنند. اگر هر کدام از این میکروحالت‌ها فرض کنند که در کدام انرژی قرار گیرد، سعی می‌کند که ماکروسکوپیک

می‌شود که تعداد میکروحالتهایی که به آن انرژی منجر می‌شود بیشتر باشد. یعنی اگر این فرض اساسی را بکنیم که تمام میکروحالتهایی که سیستم می‌تواند داشته باشد (مثل $\{0,5,0\}$ ، $\{5,0,0\}$ ...) که هرکدام به انرژی‌های مختلف برسند، متساوی‌الاحتمال باشند یعنی برای سیستم فرق نکند که کدام باشد، به لحاظ ماکروسکوپیکی سیستم در انرژی قرار می‌گیرد که تعداد میکروحالتهای آن بیشتر باشد، چون در هر لحظه سیستم در یکی از این حالتها قرار می‌گیرد و بیشتر احتمال می‌دهیم که این تعداد حالتها توزیع بشوند و با نمونه‌برداری‌هایی که از سیستم‌های مشابه می‌کنیم می‌توانیم محتمل‌ترین انرژی ماکروسکوپیک سیستم را بدست آوریم.

هرکدام از این حالتها (میکروحالتها) با یک تابع حالت (تابع موج) در مکانیک کوانتومی داده می‌شود، مثلاً وقتی می‌گوییم سیستم در یک حالت قرار دارد یعنی اینکه در یکی از حالتهای مجازی است که به آن منتسب می‌دانیم و در مکانیک کوانتومی هرکدام از این میکروحالتهایی که می‌گوییم یکی از حالتهای مجاز سیستم هستند و حالتهای مجاز سیستم با تابع موج داده می‌شود که می‌تواند این تابع موج دارای برچسب انرژی هم باشد که ممکن است بصورت یک کمیت پیوسته باشد مثلاً برای ذرات آزاد وقتی $e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$ می‌نویسیم که در فضای مختصات x بسط می‌دهیم و انرژی با K برچسب می‌زنیم.

$\Psi_i(1,2,3,\dots,5)$ نام برچسب انرژی یا $\Psi(1,2,\dots,5;\varepsilon)$

یعنی میکروحالتهایی که گفتیم در حقیقت همان توابع موجی هستند که معمولاً در کوانتوم حساب می‌کنیم ولی برای سیستم با تعداد ذرات زیاد!

به حالتهایی مثل $\{5,0,0\}$ ، $\{0,5,0\}$ ، ... حالتهای قابل حصول یک سیستم می‌گوییم و با Ω نشان می‌دهیم که اگر برای یک انرژی خاص باشد بصورت $\Omega(E)$ نشان می‌دهیم که می‌شود حالتهای قابل حصول سیستم برای انرژی E.

حالتهای قابل حصول یک سیستم برای انرژی E $\Omega(E) \xrightarrow{\text{در مثال قبل}} \Omega(9) = 3 \rightarrow$ تعداد حالتهای قابل حصول

احتمال این حالتها (مثلاً $\Omega(9)$) را این طور حساب می‌کنیم که این تعداد را تقسیم بر کل حالتهای ممکن می‌کنیم.
البته برای محاسبه این احتمال یک شرط وجود دارد و آن اینکه تمام اینها متساوی‌الاحتمال باشند یعنی برای سیستم فرق نکند که در کدام یک از این میکروحالتها قرار گیرد یعنی هیچ ارجحیتی بین آنها وجود نداشته باشد ولی به لحاظ ماکروسکوپیک فرق می‌کند و سیستم اگر در هر لحظه t در یکی از حالتها قرار داشته باشد، در یک بازه زمانی مشخص گویی سیستم در حالتی قرار گرفته که تعداد حالتهای قابل حصول آن بیشتر بوده و به آن "حالت تعادل" می‌گوییم.
حالت تعادل را این طور تعریف می‌کنیم، حالتی است که سیستم محتمل‌تر در آن حالت قرار می‌گیرد.

این فرضی که در اینجا کردیم و روابطی که نوشتیم، استخوانبندی هست که می‌خواهیم از این به بعد وارد آن بشویم.

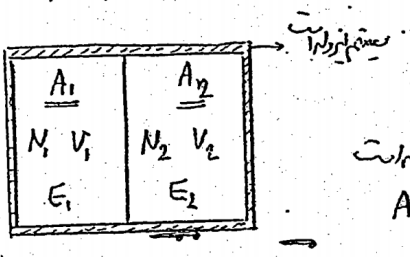
پس نکته مهمی که اینجا وجود دارد این است که ابتدا بیاییم تعداد حالتهای قابل حصول کل را حساب کنیم و بعد Ω مربوط به هر حالت ویژه را حساب کنیم.
در بالا فقط E را گفتیم و حالتها را فقط به E وابسته دانستیم ($\Omega(E)$) اما لزوماً Ω فقط به E وابسته نیست و می‌تواند بصورت مقابل باشد $\Omega(E,N,V)$.
و مثلاً اگر تعداد ذرات تغییر کند Ω برای انرژی‌های یکسان تغییر می‌کند، پس Ω علی‌الاصول به E و N وابسته است و از آنجایی که خود E به V وابسته است پس Ω به E و N و V وابسته خواهد بود.
[illegible] V, N, E [illegible]

قرار بگیرند، پس همه جا بصورت E و N و V نیست و منظور کمیتهای ماکروسکوپیکی است که می‌تواند سیستم را بصورت ماکروسکوپیک توصیف کند.

پیدا کردن Ω یک کار شمردن است و باید یک روشی برای شمردن این حالتها پیدا کنیم و یک کار آماری است. اما در این کار آماری می‌خواهیم به آن یک معنی فیزیکی بدهیم که همان ترمودینامیک می‌باشد.

قبل از اینکه ببینیم Ω را چطور باید حساب کنیم، اول باید رابطه بین شمردن و کمیت ترمودینامیکی را بدست آوریم.

سیستمی به این صورت در نظر می‌گیریم:



کل سیستم ایزوله است و هیچ ارتباطی با جایی ندارد و سیستم A_0 یک سیستم بسته است

$$A_0 = A_1 + A_2$$

$\Omega_1(E_1, N_1, V_1)$ تعداد حالتهای قابل حصول برای سیستم A_1 است وقتی انرژی آن E_1، تعداد ذرات N_1 و حجم آن V_1 باشد. $\Omega_2(E_2, N_2, V_2)$ تعداد حالتهای قابل حصول برای سیستم A_2 است.

هیچ لزومی ندارد که شکل ریاضی Ω_1 و Ω_2 یکی باشد یعنی تابعیت Ω_1 برحسب E_1 و N_1 و V_1 به یک صورت می‌تواند باشد و تابعیت Ω_2 برحسب E_2 و N_2 و V_2 به یک صورت دیگر می‌تواند باشد.

فرض می‌کنیم این دو سیستم A_1 و A_2 به صورتی با هم برهم‌کنش کنند، فعلاً برای سادگی کار فرض می‌کنیم N و V آنها تغییر نکند و فقط E تغییر کند.

وقتی N تغییر نکند این طور است که هیچ نفوذی در مرز وجود ندارد و هیچ واکنش شیمیایی در سیستم وجود ندارد.

اگر V تغییر نکند یعنی اینکه در سیستم کل هیچ کار مکانیکی انجام نمی‌شود و باعث نمی‌شود که سیستم فشرده و یا منبسط شود.

پس اگر E تغییر کند بدون اینکه N و V تغییر کنند در واقع گرما رد و بدل می‌شود.

چون کل سیستم ایزوله است، پس:

$$E_0 = E_1 + E_2 = \text{ثابت}$$

حال می‌خواهیم ببینیم شمارش $\Omega^0(E_1, E_2)$ به چه صورت است؟ $\Omega^0(E_1, E_2)$ با Ω_1 و Ω_2 رابطه دارد، اصل شمارش می‌گوید کل حالتهای قابل حصول برابر ضرب تعداد حالتها می‌باشد، پس:

کل حالتهای قابل حصول

$$\Omega^0(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_2)$$

اما خوشبختانه در $\Omega^0(E_1, E_2)$ دو متغیر وجود ندارد و یک متغیر بیشتر وجود ندارد بخاطر اینکه بین E_1 و E_2 یک قیدی وجود دارد، چون کل سیستم ایزوله است، پس:

$$\Omega'(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_0 - E_1)$$

حال سؤال این است که به ازای چه مقداری از E_1 کل سیستم بالا در حالت تعادل است؟ قبلاً حالت تعادل را تعریف کردیم یعنی به ازای چه مقداری از E_1، این سیستم بیشینه حالتهای قابل حصول را دارد: چون با توجه به رابطه بالا و قید انرژی، Ω' در حقیقت تابعی

است از E_1 و E_0، پس به E_1 در حقیقت وابسته است. به ازای هر E_1، این سیستم کل ما می‌تواند یک تعداد حالت قابل حصول داشته باشد، مثلاً به ازای $E_1=1$ یک مقدار، $E_1=2$ یک مقدار و ...، حال به ازای کدام یک از E_1ها، این Ω^* بیشترین حالت را دارد؟ هر چه تعداد حالتهای قابل حصول بیشتر باشد، سیستم سریعتر به حالت تعادل می‌رسد.

به عنوان یک مثال نه چندان پخته، اگر در یک اتاقی ۲۰ آدم بریزند، اگر تعداد جایگاههای نشستن ۵۰۰ تا باشد، اینها سریعاً می‌نشینند، اما اگر جایگاهها ۲۵ تا باشد، مدت زمان بیشتری طول می‌کشد و دیرتر به حالت تعادل می‌رسند. هر چه تعداد حالتهای قابل حصول بیشتر باشد، سیستم به تعادل نزدیک‌تر می‌باشد.

پس ما می‌خواهیم محتمل‌ترین حالتها را پیدا کنیم، کاری که می‌توان کرد این است که از آن نسبت به E_1 مشتق بگیریم و ببینیم کجا این تغییرات نسبت به E_1 صفر می‌شود.

اسم کل حالتها را می‌گذاریم:

$$\text{کل حالتها} = \Omega^*(E_0)$$

$P(E_1')$ یعنی احتمال اینکه سیستم A_1 انرژی E_1' را داشته باشد:

$$P(E_1') = \frac{\Omega^0(E_1', E_0)}{\Omega^*(E_0)} \longrightarrow \text{ثابت}$$

یعنی مثلاً کل حالتها برابر ۱۰۰۰ تا باشد ولی تنها در ۱۰۰ از این حالتها انرژی سیستم E_1' (A_1) باشد، احتمال اینکه سیستم در انرژی E_1' باشد برابر می‌شود با این ۱۰۰ حالت به کل حالتهای ممکن!

با انرژی سیستم دوم کاری نداریم بخاطر اینکه وقتی سیستم اول در انرژی E_1' باشد، سیستم دوم در انرژی E_0-E_1' می‌باشد.

در رابطه بالا $\Omega^*(E_0)$ یک چیز ثابت است، پس:

$$P(E_1') \propto \Omega_1(E_1')\,\Omega_2(E_0-E_1')$$

حال می‌خواهیم محتمل‌ترین حالتها را حساب کنیم، یعنی بیشینه رابطه بالا را حساب کنیم، پس

$$\left.\frac{dP(E_1')}{dE_1'}\right|_{E_1'=\bar{E}_1} \overset{\text{می‌خواهیم}}{=} 0$$

$\bar{E}_1 \rightarrow$ یعنی انرژی حالت تعادل

$$\text{پس:}\quad \frac{\partial \Omega_1(E_1')}{\partial E_1'}\Omega_2(E_2') + \Omega_1(E_1')\frac{\partial \Omega_2(E_2')}{\partial E_2'}\underbrace{\frac{dE_2'}{dE_1'}}_{-1} = 0$$

چون: $E_2' = E_0 - E_1' \rightarrow \frac{dE_2'}{dE_1'} = -1$

$$\Rightarrow \frac{1}{\Omega_1}\left.\frac{\partial \Omega_1(E_1')}{\partial E_1'}\right|_{E_1'=\bar{E}_1} = \frac{1}{\Omega_2}\left.\frac{\partial \Omega_2(E_2')}{\partial E_2'}\right|_{E_2'=\bar{E}_2}$$

رابطه بدست آمده در حقیقت معرف مشتق لگاریتمی است، پس:

$$\left.\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1}\right|_{E_1=\bar{E}_1} = \left.\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2}\right|_{E_2=\bar{E}_2} = \beta \xrightarrow[\text{دیمانسیون}]{} \frac{1}{\text{انرژی}} \qquad (I)$$

بنابراین اگر این سیستم بخواهد در حال تعادل باشد، رابطه بدست آمده می‌گوید باید مشتق لگاریتم تعداد حالتهای قابل حصولش نسبت به انرژی برای هر دو سیستم یکسان باشد، که این مقدار ثابت را β اسم می‌گذاریم. پس β کمیت مفیدی است که می‌گوید چطور سیستم در حالت تعادل قرار می‌گیرد.

این مباحث آماری بود و هنوز ترمودینامیک را وارد این قضیه نکرده‌ایم. می‌خواهیم یک معنی فیزیکی برای β پیدا کنیم و ببینیم β چه نوع کمیت فیزیکی هست!

اولاً دیمانسیون β برابر $\left(\frac{1}{\text{انرژی}}\right)$ است، چون Ω که تعداد حالت است که نسبت به انرژی مشتق گرفتیم.

با مقایسه با ترمودینامیک نشان می‌دهیم که:

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

البته نتیجه بدست آمده فقط ارتباط بین Ω و ترمودینامیک هست و هنوز ما هیچ راهی را بدست نیاورده‌ایم که چطور برای هر سیستم Ω را پیدا کنیم و هنوز وارد داستان اصلی یعنی پیدا کردن Ω نشده‌ایم و صرفاً می‌دانیم که اگر آن را پیدا کنیم به چه دردی می‌خورد و چه چیزهایی را می‌توان از آن استنباط کرد.

برای اینکه معنی فیزیکی β را پیدا کنیم، برمی‌گردیم به سراغ ترمودینامیک. و می‌بینیم که در ترمودینامیک وقتی گرما داشته باشیم و گرما جابجا شود، از چه کمیتی استفاده می‌کنیم:

β به ما نمی‌گوید که چطور سیستم به حالت تعادل می‌رود و فقط به ما می‌گوید که سیستم در حالت تعادل است.

هرچه تعداد حالتهای قابل حصول بیشتر شود، آن حالت تعادلی است و مکانیک آماری که ما بررسی می‌کنیم، مکانیک آماری تعادلی است. اینکه چطور یک سیستم از یک حالت غیرتعادلی به یک حالت تعادلی می‌رود اصلاً کار ساده‌ای نیست (مکانیک آماری دکترا). مکانیکی که ما بررسی می‌کنیم فقط مکانیک آماری تعادلی است و اینکه به حالت تعادل می‌رود، اشتباه است و منظور این است که این حالت، حالت تعادل سیستم است و جایی که Ω بیشتر شود، حالت تعادلی سیستم است.

منظور این است که هرچه تعداد حالتهای قابل حصول بیشتر باشد، آن حالت می‌تواند یک حالت تعادلی باشد و اینکه به حالت تعادل می‌رود (و پای این گزاره را وسط بیاوریم) یک داستان دیگری است و بحث ما نیست. مکانیک آماری ما مکانیک آماری تعادلی است و غیرتعادلی نمی‌باشد.

نکته دیگری که وجود دارد این است که در رابطه (I) اگر بجای ∂، d می‌گذاشتیم، فرقی نمی‌کرد، چون تنها متغیر ما انرژی بود و فرض بر این بود که در اینجا N و V ثابت باشد. با این حال ترجیحاً بهتر است که در مشتقات جزئی N و V نوشته شود، چون کمیات متعددی داریم که مشتق‌گیری ما نسبت به یکی از این کمیات است و وقتی $\frac{\partial}{\partial E}$ می‌نویسیم یعنی در حقیقت منظور N و V ثابت است.

برای پیدا کردن معنی فیزیکی β، برویم سراغ ترمودینامیک. در ترمودینامیک در آنچه که انتقال گرما در آن وجود دارد با کمیتی به نام آنتروپی بیان می‌شود که برابر است با:

$$\underbrace{dS}_{\text{آنتروپی}} = \frac{\overbrace{đQ}^{\text{دیفرانسیل کامل نیست}}}{T} \qquad (II)$$

دیفرانسیل کامل

علامت $đ$ یعنی اینکه دیفرانسیل کامل نیست، یعنی اینکه بستگی دارد تحت چه فرآیندی به سیستم گرما داده شود و در واقع به مسیر وابسته است. می‌دانیم که بسیاری از مسیرها یا بسیار هستند و اختلاف انرژی‌ها به مسیر وابسته نیست ولی در اینجا Q به مسیر وابسته است. اما آنتروپی دیفرانسیل

کامل است.

برای کمیت آنتروپی یک قانونی داشتیم که به آن قانون دوم ترمودینامیک می‌گفتیم که می‌گوید همیشه تغییرات آنتروپی کل یک سیستم مثبت است. تعبیری که از آنتروپی داشتیم به نوعی معرف بی‌نظمی سیستم است که نشان خواهیم داد که اندازه لگاریتمی تعداد حالتهای قابل حصول در واقع همان آنتروپی است.

رابطه (II) در واقع یعنی اینکه مقدار بینهایت کوچک گرمایی که به ازای تغییر درجه دما (واحد) را به سیستم می‌دهیم را آنتروپی اسم می‌گذاریم.

آنتروپی یک کمیت Extensive است، یعنی اینکه:

کل سیستم

$$\Delta S^0 = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

اگر فرض کنیم ΔS ها با تغییر انرژی، تغییر کنند، در این صورت می‌توانیم بنویسیم:

$$\Delta S^0 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1}\Delta E_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\Delta E_2 \qquad \text{(III)}$$

اسم ΔE_2 را هم به صورت مقابل می‌گذاریم که مسلماً برابر $-\Delta E_1$ است چون سیستم ایزوله است:

$$\Delta E_2 = \Delta E = -\Delta E_1 \underset{\text{فرض می‌کنیم}}{>} 0 \qquad \text{(IV)}$$

قانون دوم ترمودینامیک

$$\text{(III)},\text{(IV)} \Rightarrow \Delta S^0 = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} - \frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)\Delta E \geq 0$$

مساوی برای حالتی است که سیستم در حالت تعادل باشد

چون $\Delta E > 0$ فرض شده

$$\frac{\partial S_2}{\partial E_2} - \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \geq 0$$

بنابراین:

در حالت تعادل گرمایی: $đQ = 0 \xrightarrow{\text{(II)}} \Delta S^0 = 0$

پس داریم:

در حالت تعادل گرمایی (علامت مساوی) $\longrightarrow \dfrac{\partial S_2}{\partial E_2} = \dfrac{\partial S_1}{\partial E_1} = \dfrac{1}{T}$ (V)

دمای مطلق

که از ترمودینامیک می‌توان استخراج کرد که:

ترمودینامیک

$$\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{N,V} = \frac{1}{T} \qquad \text{(VI)}$$

ترمودینامیک می‌گوید طبق رابطه (V) $\frac{\partial S_2}{\partial E_2}$ برابر $\frac{\partial S_1}{\partial E_1}$ و برابر یک ثابت است که آن ثابت $\frac{1}{T}$ می‌باشد؛ این نتیجه معلوم است چون وقتی یک سیستم با سیستم دیگر بخواهد در حالت تعادل باشد، باید دماها در تعادل گرمایی مساوی باشند.

ما یک چیز دیگر هم از آماری پیدا کردیم و طبق رابطه (I) دیدیم که مشتق یک چیزی نسبت به E_1 برای سیستم ۱، باید برابر مشتق همان موجود نسبت به E_2 برای سیستم ۲ باشد و باید برابر یک ثابت هم باشند، پس می‌توانیم از رابطه (I) و (V) نتیجه بگیریم

$$S = K\ln\Omega + S_0 \qquad \text{(VII)}$$

یعنی S باید متناسب با $\ln\Omega$ بعلاوه یک ثابت باشد

ثابت S_0 اهمیتی ندارد چون برای رابطه S، مشتق آن اهمیت دارد و نه خودش.

$$\Delta S = K \ln \Omega$$

در رابطه (VI) چون S و E هم دیمانسیون هستند، پس $\frac{1}{T}$ بدون دیمانسیون است ولی در رابطه (VII) چون $\ln \Omega$ بدون دیمانسیون است، پس برای اینکه $K \ln \Omega$ هم دیمانسیون با دیمانسیون S (انرژی) باشد، باید K دیمانسیون انرژی داشته باشد، پس K یک ثابت بُعددار است.

پس تا اینجا ما از دو نتیجه مکانیک آماری و ترمودینامیک استفاده کردیم، رابطه (I) از مکانیک آماری نتیجه شد برای دو سیستمی که در حالت تعادل هستند و N و V ثابت هستند، از ترمودینامیک هم رابطه (V) (و یا (VI)) بدست آمد، از مقایسه این دو نتیجه بدست آمده، نتیجه می‌گیریم که $\ln \Omega$ باید به نحوی به S ربط داشته باشد.

البته این نتیجه خیلی هم دور از تعریفی که برای آنتروپی به عنوان بی‌نظمی، نیست و هر چه تعداد حالتهای قابل حصول بیشتر باشد، آنتروپی هم بیشتر می‌شود.

رابطه (I) نتیجه‌ای است که از شمارش‌ها و مکانیک آماری به آن رسیدیم و رابطه (V) قانون از ترمودینامیک است و قابل اثبات نیست.

رابطه (I) در واقع بدیهی‌تر از (V) به نظر می‌رسد و می‌گوید اگر بتوانیم به روشهای میکروسکوپیک، یک فرمول‌بندی میکروسکوپیک پیدا کنیم در آن صورت نتایجی که در ترمودینامیک داریم از آن استخراج می‌شود و دیگر بدون اثبات نیست.

برای هر سیستم وقتی مکانیک آن تمام می‌شود، باید مکانیک آماری هم برای آن بنویسیم و باید حالتها را بتوانیم بشماریم و ترمودینامیک را از آن استخراج کنیم.

روابط (I) و (V) دو چیز جدا از هم هستند، رابطه (V) را از تجربه می‌دانیم و رابطه (I) هم چیزی است که با آن شروع کردیم. حال ربط این دو بصورت (VII) می‌باشد، البته با یک فرض اساسی که سیستم در حال تعادل یعنی تعداد حالتهای قابل حصول مربوط به آن حالت ماکروسکوپیک بیشینه باشد، بدست آوردیم.

در نهایت برای ما ΔS اهمیت دارد که بصورت زیر است، بعداً نشان می‌دهیم که چطور Ω را می‌توانیم بدست آوریم. پس Ω را از برهم‌کنشهای میکروسکوپیک پیدا می‌کنیم و با رابطه زیر S را بدست می‌آوریم و وقتی S را بدست آوردیم یعنی اینکه ترمودینامیک بدست آمده و با داشتن آن و انواع مشتق‌گیری‌ها از آن، پارامترهای مختلف و کل ترمودینامیک را می‌توانیم استخراج کنیم.

$$\Delta S = K \ln \Omega \qquad \text{(VIII)}$$

کاری که تا الان کردیم صرفاً یک مقایسه است که حالت تعادل از روش آماری و ترمودینامیک یعنی چرا همانطور هم که گفتیم این روش (VII) تعبیر فیزیکی آنتروپی را برای ما راحت‌تر می‌کند.

بحث آماری این مبحث به نوعی در مورد اطلاعات هم صحبت می‌کند و اگر سیستم فقط یک حالت قابل حصول داشته باشد یعنی اینکه دقیقاً می‌دانیم سیستم چیست و یک حالت بیشتر ندارد. حال اگر سیستم ۱۰ حالت قابل حصول داشت در آن صورت اطلاعات ما از سیستم کمتر شده و در هر لحظه می‌تواند در یکی از این حالات باشد، در واقع هر چقدر تعداد حالتهای قابل حصول سیستم بیشتر باشد اطلاعات ما از سیستم کمتر می‌شود یا به عبارتی آنتروپی بیشتر متناظر با اطلاعات کمتر از سیستم است.

اگر تعداد حالتهای قابل حصول سیستم برابر یک باشد یعنی اینکه شما از سیستم کاملاً مطلع هستید، بنابراین اگر در رابطه (VII) ثابت S_0 را برابر صفر بگیریم و Ω برابر یک باشد، در آن صورت S هم برابر صفر می‌شود و این کمترین مقداری است که می‌توانیم از آنتروپی داشته باشیم. از آنجایی در همه کمیات تغییرات آنتروپی اهمیت دارد پس این ثابت S_0 خیلی برای ما اهمیت ندارد.

در واقع اهمیت رابطه (VII) این است که این رابطه پلی است بین میکروحالتها (Ω) و ماکروحالتها (S)، پس پلی بین میکروسکوپیک

و ماکروسکوپیک است.

پس با توجه به ثابت K در رابطه (VIII)، β در رابطه (I) برابر می‌شود با:

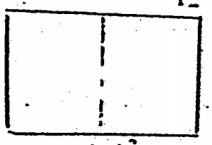
$$\text{(I)}, \text{(VIII)} \Rightarrow \beta = \frac{1}{KT}$$

که K باید از دیمانسیون انرژی باشد و T در واقع دمای مطلقی است که در ترمودینامیک آن را تعریف می‌کنیم.

قبل از اینکه سراغ محاسبه Ω برویم، ببینیم اگر بجای یک کمیت E تعداد را بیشتر کنیم ببینیم چه چیزی بدست می‌آید.

فرض کنیم در سیستم مورد نظر فقط انرژی تغییر نکند، بلکه تعداد ذرات هم تغییر کند و دیواره‌ها هم بتوانند جابجا شوند یعنی حجم هم تغییر کند، پس داریم:

تعداد کل حالتهای قابل حصول برای کل این سیستم: $\Omega^*(E^0, N^0, V^0)$



شرطهایی که داریم، عبارتند از:

$$\text{شرطها}: \begin{cases} E^0 = E_1 + E_2 \\ V^0 = V_1 + V_2 \\ N^0 = N_1 + N_2 \end{cases} \quad (1)$$

با دنبال حالتهای متعادل هستیم یعنی حالتهایی که همانقدر که انرژی از سیستم سمت راست به سیستم سمت چپ منتقل می‌شود همان قدر هم از سیستم سمت چپ به سیستم سمت راست منتقل شود، همان طور هم در مورد جابجایی تعداد ذرات.

Ω^0 را برحسب $E_1, N_1, V_1, E_0, V_0, N_0$ می‌نویسیم و لازم نیست برحسب E_2, N_2, V_2 بنویسیم چون آنها با توجه به شرطهای بالا برحسب دیگر کمیتها بدست می‌آیند، پس داریم: (بصورت ضرب Ω_1 و Ω_2)

$$\Omega^0(E_1, V_1, N_1, E_0, V_0, N_0) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\,\Omega_2(E_0 - E_1, V_0 - V_1, N_0 - N_1) \quad (2)$$

حال می‌خواهیم ببینیم در چه E_1, V_1, N_1 ای Ω^0 بیشینه است (همان فرض اساسی با این تفاوت که در مورد V و N هم صادق است)

چون در اینجا Ω_0 به سه متغیر وابسته است باید مشتق جزئی Ω_0 نسبت به هر کدام از آنها صفر باشد یعنی:

$$\left.\frac{\partial \Omega^0}{\partial E_1}\right|_{E_1=\bar{E}_1, V_1, N_1} = 0 \qquad \left.\frac{\partial \Omega^0}{\partial V_1}\right|_{V_1=\bar{V}_1, E_1, N_1} = 0 \qquad \left.\frac{\partial \Omega^0}{\partial N_1}\right|_{N_1=\bar{N}_1, V_1, E_1} = 0$$

(3)

حال اگر همانند قبل عمل کنیم روابط بالا بصورت مشتق اولی در دومی + مشتق دومی در اولی (در رابطه (2)) برابر صفر می‌شود که با توجه به اینکه مشتق V_2 (یا E_2 یا N_2) نسبت به V_1 (یا E_1 یا N_1) برابر -1 می‌شود در نهایت بصورت مشتق لگاریتمی بدست می‌آید پس می‌توانیم بنویسیم:

$$\frac{\partial \ln\Omega_1}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln\Omega_2}{\partial E_2} \equiv \beta \overset{\text{تعریف}}{=} \frac{1}{KT}$$ تعادل گرمایی

$$\frac{\partial \ln\Omega_1}{\partial V_1} = \frac{\partial \ln\Omega_2}{\partial V_2} \equiv \eta$$ تعادل مکانیکی

دیافراگم $\frac{1}{\text{حجم}}$

$$\frac{\partial \ln\Omega_1}{\partial N_1} = \frac{\partial \ln\Omega_2}{\partial N_2} \equiv \xi$$ تعادل شیمیایی

بدون دیافراگم

از طرفی دیدیم که $\ln\Omega$ متناسب با آنتروپی بود، اگر بگوییم و به ترمودینامیک نگاه کنیم می‌بینیم که تغییرات آنتروپی نسبت به حجم برای تعادل مکانیکی بدون دیافراگم باید ثابت باشد، تغییرات آنتروپی نسبت به تعداد ذرات وقتی تعادل شیمیایی باشد، باید برابر یک ثابت باشد.

بطور خلاصه تعادل ترمودینامیک یعنی تعادل مکانیکی، تعادل شیمیایی و تعادل گرمایی.

برای پیدا کردن این ثابت‌ها (β, η, ξ) این طور عمل می‌کنیم که تغییرات $\ln\Omega$ را ناشی از تغییرات انرژی و تغییرات حجم و تغییرات ذره در نظر می‌گیریم، پس:

$$d\ln\Omega = \underbrace{\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}}_{\beta} dE + \underbrace{\frac{\partial \ln\Omega}{\partial V}}_{\eta} dV + \underbrace{\frac{\partial \ln\Omega}{\partial N}}_{\xi} dN$$

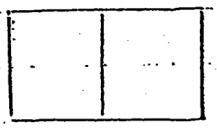
$$\Rightarrow d\ln\Omega = \beta dE + \eta dV + \xi dN \quad \square$$

$$\boxed{\Rightarrow dE = KT\, d\ln\Omega - KT\eta\, dV - KT\xi\, dN} \quad (4)$$

dE را می‌فهمیم از چیست یعنی تغییرات انرژی.

حال یک سیستم فرض کنیم که می‌خواهد انرژی آن تغییر کند. انرژی به چند صورت می‌تواند تغییر کند، یکی با تبادل گرما است.

اگر به سیستم گرما وارد شود ($dQ>0$) در آن صورت انرژی سیستم زیاد می‌شود.



$$\underline{1}\quad dQ>0 \longrightarrow dE>0 \quad \square$$

دلیل تغییر انرژی می‌تواند ناشی از کار باشد که روی سیستم است، اگر بخواهد روی مثلاً قسمت چپ کار انجام شود باید دیافراگم به سمت آن حرکت کند یعنی حجم کاهش پیدا کند، پس اگر حجم کاهش پیدا کند ($dV<0$) در آن صورت انرژی سیستم بالا می‌رود:

$$\underline{2}\quad dV<0 \longrightarrow dE>0 \quad \square$$

اگر تعداد ذرات هم زیاد شود، چون هر کدام از ذرات یک انرژی دارند، پس انرژی افزایش پیدا می‌کند.

$$\underline{3}\quad dN>0 \longrightarrow dE>0 \quad \square$$

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

$$H = E - V\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = E + PV$$

$$G = E - S\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} - V\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = E - TS + PV = \mu N$$

اثبات: بالای صفحه بعد

پس dE ای که در رابطه ④ را باید بصورت زیر بنویسیم:

کار مکانیکی

$$\boxed{dE = dQ - PdV + \mu dN} \quad ⑤$$

$$dQ = TdS = KTd\ln\Omega$$

پتانسیل شیمیایی

رابطه بالا همان قانون اول ترمودینامیک یعنی پایستگی انرژی است.

از طرفی می‌دانیم dS همان $Kd\ln\Omega$ است، پس رابطه ⑤ را می‌توان با ④ مقایسه کرد:

$$④: dE = KTd\ln\Omega - KT\eta dV - KT\xi dN$$

پس می‌بینیم که جملات اول یکی است، جملات دوم را با هم برابر قرار می‌دهیم:

$$PdV = KT\eta dV$$

$$\Rightarrow P = KT\eta \longrightarrow \boxed{\eta = \frac{P}{KT}}$$

نتیجه جالبی بدست آمد، اگر Ω را پیدا کنیم (از روشهای آماری و میکروسکوپیک)، تغییرات $\ln\Omega$ نسبت به حجم به ما فشار را می‌دهد.

حال جملات سوم را برابر قرار می‌دهیم:

$$-KT\xi dN = \mu dN$$

$$\Rightarrow -KT\xi = \mu \longrightarrow \boxed{\xi = -\frac{\mu}{KT}}$$

پس می‌توانیم از آنتروپی شروع کنیم و از آن نسبت به کمیتهای مختلف از آن تغییرات بگیریم و کمیتهای فشار و دما و پتانسیل شیمیایی را از آن پیدا کنیم.

البته آنتروپی تنها کمیت ممکن نیست و می‌توانیم از پتانسیل‌های دیگر هم استفاده کنیم مثلاً:

انرژی آزاد هلمهولتز: $A = E - TS$

انرژی آزاد گیبس: $G = \mu N \rightarrow$ بدرد وقتی می‌خورد که تعداد ذرات ثابت باشد

آنتالپی: $H = G + TS$

* توضیح در بالای صفحه

به همین ترتیب می‌توانیم گرماهای ویژه را بدست آوریم:

$$\boxed{C_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x}$$

$$\begin{cases} C_V = \left.\frac{dQ}{dT}\right|_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{N,V} \\ C_P = \left.\frac{dQ}{dT}\right|_P = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{N,P} = \frac{\partial}{\partial T}(E + PV) = \frac{\partial H}{\partial T} \end{cases}$$

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

می‌توانیم تمام روابط بالا را برحسب S بنویسیم و S را بصورت $K\ln\Omega + S_0$ بنویسیم.

$$\text{اگر } f(\lambda x_1,\dots,\lambda x_n)=\lambda^n f(x_1,\dots,x_n) \Rightarrow nf(x_1,\dots,x_n)=\sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i}x_i$$ همگن از درجه n

E همگن از درجه ۱ است نسبت به S, N, V :

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

۱۵ $$\Rightarrow E=ST+\mu N-PV \Rightarrow E-ST+PV=\mu N=G$$

و بعد روشی برای شمردن آنها داشته باشیم، آنگاه صورت می‌توانیم همه چیز را از آن بدست آوریم. اسم KLnΩ را که زاکتروپی گذاشتیم که به یک سری کمیت‌های ماکروسکوپیک سیستم وابسته است.

ژ این به بعد کارمان محاسبه کردن Ω می‌باشد برای شرایط مختلف و این یعنی مکانیک آماری.

طبق معمول همیشه اولین چیزی که سراغ آن می‌رویم ذرات آزاد هستند و باید برای آنها رابطه معروف $PV=NKT$ را بدست آوریم.

بعد از آن، به مثال نوسانگرها هماهنگ می‌پردازیم. این دو مثال، چیزهایی هستند که بعد هشتم حل کنیم. بقیه چیزها را باید با تقریب‌های مختلف حل کنیم.

جلسه دوم: ۸۵/۷/۲۳

جلسه قبل در مورد بحثی که می‌خواهیم با آن کار کنیم صحبت کردیم، دیدیم ما در جهت ترمودینامیک کار می‌کنیم و تعداد ذرات زیاد است و حجم هم بزرگ می‌باشد و آن باید تعداد ویژه حالت‌های سیستم را بشماریم و این حالت‌هایی است که به یک ویژه جهت ماکروسکوپیک منجر می‌شوند، تعداد این حالت‌های مجاز را Ω گرفتیم که بصورت مقابل با آنتروپی سیستم متناسب بود.

تعداد حالت‌های مجاز

$$\ln\Omega \propto S$$ آنتروپی سیستم

پس می‌توانیم به این وسیله آنتروپی سیستم را بدست بیاوریم و از روی آن می‌توانیم تمام کمیت‌های ترمودینامیکی را محاسبه کنیم.

در این جلسه می‌خواهیم برای یک سیستم خاص این Ω را بشماریم و نحوه محاسبه Ω را بدست بیاوریم. بطور کلی کار اصلی ما در این فصل شمارش Ω برای سیستم‌های مختلف می‌باشد در شرایط ویژه مثل دما ثابت، حجم ثابت و ... می‌باشد.

مثال:

اولین مثالی که می‌زنیم سیستمی است متشکل از N ذره، که این ذرات بدون برهمکنش هستند و در یک حجم V محبوس هستند.

برای شمردن Ω باید شرایط مختلف را قرار دهیم و Ω را حساب کنیم. اولاً می‌دانیم که Ω به نوعی متناسب با احتمال است. در این صورت هر چه حجمی که ذرات را قرار می‌دهیم بزرگتر باشد، جایگاه‌هایی که ذرات در آنجا قرار می‌گیرند بیشتر می‌باشد، یعنی در واقع حالت‌های قابل حصول آن، که در اینجا صفر و یک همان مکان می‌باشد و چون می‌خواهیم ذرات یک سیستم را برحسب مکان‌شان مشخص کنیم و یا در فضای فاز با مکان و تکانه مشخص کنیم، بیشتر می‌شود. وقتی ما سیستم را در نظر بگیریم مختصه ذرات می‌تواند هر مقداری از صفر تا بینهایت داشته باشد ولی مکان آنها چون در یک جایی محبوس هستند فقط در ابعاد آن فضا قرار می‌گیرد. مثلاً اگر یک اتاق را در نظر بگیریم x می‌تواند حداکثر طول و عرض اتاق و z حداکثر می‌تواند ارتفاع اتاق باشد.

پس حالت‌های قابل حصول یعنی مکان‌هایی که ذرات می‌توانند قرار بگیرند، حال هر چقدر این فضا بزرگتر باشد این مکان‌ها یا حالت‌های قابل حصول برای ذرات بیشتر می‌شود و در واقع تعداد حالت‌های قابل حصول بیشتر می‌شود یعنی به نوعی تعداد حالت‌ها (Ω) متناسب با حجم (V) می‌باشد و هر چقدر V بیشتر شود، تعداد حالت‌های قابل حصول بیشتر می‌شود.

$$\Omega \propto V$$ تعداد حالت‌های قابل حصول برای یک ذره

اگر دو ذره داشته باشیم، برای هر ذره تعداد حالت‌ها متناسب با V است، پس برای دو ذره برابر V^2 می‌شود، البته این به شوخی است

که ذرات خودشان بعد نداشته باشند و قسمتی از حجم را اشغال نکنند

برای دو ذره : $\boxed{\Omega \propto V^2}$

اگر ذرات بعد داشته باشند و قسمتی از حجم را اشغال کنند در آن صورت از حجم اصلی کم می‌شود و دیگر V نخواهد بود و باید در واقع حجمی که ذره اشغال می‌کند را باید کم کنیم چون برای ذرات بعدی حجمی کنترل باقی می‌ماند، پس

برای یک ذره حجم‌دار : $\boxed{\Omega \propto V - V'}$ حجمی که ذره اشغال می‌کند

حال در اینجا ذره را بدون بعد در نظر می‌گیریم پس هر کدام متناسب با V می‌باشد، بنابراین برای کل ذرات Ω برابر می‌شود با:

برای کل ذرات : $\Omega = C(E,N)\, V^N$ (1)

یک ثابت وابسته به E و N و مستقل از V

ثابت $C(E,N)$ را نمی‌دانیم چیست و باید جزئیات بیشتری از سیستم بدانیم تا بتوانیم این C را پیدا کنیم.
ما می‌توانیم با این وجود بسیاری از کمیت‌ها را از روی Ω بالا حساب کنیم، همانطور که جلسه پیش دیدیم:

$$\frac{P}{T} = \frac{K\,\partial \ln\Omega}{\partial V}\Big|_{E,N \text{ ثابت}} \overset{(1)}{=} K\frac{\partial}{\partial V}\left(\ln \underbrace{C(E,N)}_{0} + N\ln V\right) = K\frac{\partial}{\partial V}(N\ln V)$$

چون در C، V نداریم
پس مشتق آن نسبت به V صفر می‌شود

$$\Rightarrow \frac{P}{T} = KN\underbrace{\frac{\partial}{\partial V}\ln V}_{1/V} = \frac{KN}{V}$$

$$\Rightarrow \boxed{PV = NKT} \quad (2)$$

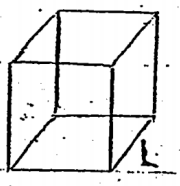
این رابطه معروف ماکروسکوپیک است که از طریق ترمودینامیک هم بدست می‌آید ولی ما در اینجا از روی شمارش تعداد حالت‌ها آن را بدست آوردیم.
اگر اطلاعات بیشتر بخواهیم باید C را هم بدست بیاوریم
بنابراین رابطه‌ای که باید پیدا کنیم این است که ببینیم چند حالت وجود دارند که این انرژی E را ایجاد می‌کنند. برای این کار باید بنویسیم:

$$\boxed{E = \sum_{r=1}^{3N} \varepsilon_r} \quad (3)$$

تعداد درجه‌های آزادی

انرژی تک ذرات در هر بعد

در رابطه بالا چون مسئله سه بعدی است و هر ذره سه درجه آزادی دارد و N ذره هم داریم، پس کلاً $3N$ درجه آزادی داریم
برای اینکه ε_r (انرژی تک ذرات در هر بعد) را حساب کنیم، باید یک مکانیکی برای پیدا کردن انرژی ذرات داشته باشیم. در اینجا ما از مکانیک کوانتومی استفاده می‌کنیم به خاطر اینکه ε_r ها را گسسته بدست بیاوریم، لذا از کلاسیک استفاده کنیم یک طیف پیوسته می‌شود که ما نمی‌خواهیم خودمان را درگیر انتگرال حساب کردن کنیم و فقط می‌خواهیم بصورت جمع رابطه (3) آن را حساب کنیم.
پس مکانیکی استفاده می‌کنیم، مکانیک کوانتومی است و فرض می‌کنیم حجم V بصورت یک جعبه با ابعاد L باشد و برای بدست آوردن انرژی باید معادله زیر را حل کنیم



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = \varepsilon\psi \quad (4)$$

در رابطه ④ انرژی را بصورت ε می‌نویسیم بخاطر اینکه برای یک ذره داریم می‌نویسیم و این رابطه باید برای ذره اول و دوم و ... باید برقرار باشد.

Ψ را می‌توانیم بصورت حاصلضرب X، Y و Z در نظر بگیریم و در نتیجه انرژی را هم به شکل زیر می‌گیریم:

$$\begin{cases} \Psi = XYZ \\ \varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \end{cases} \quad (5)$$

قرار دادن رابطه ⑤ در رابطه ④ یک معادله برحسب x، یک معادله برحسب y و یک معادله برحسب z بدست می‌آید. هر کدام را از صفر تا N می‌نویسیم و در این صورت انرژی‌های مجاز بصورت زیر می‌شود:

$$\varepsilon_i = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_i^2 \quad (6)$$

پس انرژی هر ذره بصورت زیر می‌شود:

$$\boxed{\text{انرژی هر ذره}: \quad \varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (7)}$$

می‌توانیم در رابطه بالا بجای L^3، مقدار V را قرار دهیم بنابراین بدست می‌آید:

$$\boxed{\begin{aligned} &h = 2\pi\hbar \\ &n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{8mV^{2/3}}{h^2}\varepsilon \equiv \varepsilon^* \quad (8) \longrightarrow \Omega(1, \varepsilon, V) \end{aligned}}$$

بی‌بعد انرژی ندارد

رابطه بالا در واقع به نوعی می‌تواند $\Omega(1, \varepsilon, V)$ باشد، یعنی اگر ε و V را ثابت نگه داریم یعنی در یک حجم ثابت با یک انرژی ثابت، ببینیم چند حالت وجود دارد که به حالت ماکروسکوپیک ما منجر می‌شود که این حالت‌ها، میکروحالت‌های ما می‌شوند. از رابطه ⑧ Ω یک ذره با انرژی ε و حجم V بدست می‌آید.

$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ هم در واقع معنی تبهگنی را می‌دهد (که همان میکروحالت‌ها هم می‌باشند) یعنی در واقع شمارش این حالت‌ها یعنی شمارش تبهگنی‌ها. مثلاً اگر کل رابطه ⑧ برابر ε^* (دیمانسیون انرژی ندارد) بگیریم، در این صورت حالت‌ها برابر می‌شوند با:

$$n_x, n_y, n_z = (1, 1, \sqrt{\varepsilon^* - 2}), (1, \sqrt{\varepsilon^* - 2}, 1), (1, 2, \sqrt{\varepsilon^* - 5}), \ldots$$

حالت‌های زیادی بصورت بالا می‌توان پیدا کرد که تمام آنها میکروحالت‌های ما می‌شوند که برای یک ذره با انرژی ε و در حجم V می‌باشد.

اگر بخواهیم برای تمام ذرات بنویسیم: انرژی هر ذره برابر ε است بنابراین باید بنویسیم

$$③: \sum_{r=1}^{3N} n_r^2 = \frac{8mV^{2/3}}{h^2} E \equiv E^* \quad (9)$$

مسلماً این تعداد حالت‌ها خیلی بیشتر از حالت قبل است، مثلاً اگر حتی دو ذره داشته باشیم این تعداد حالت‌ها خیلی بیشتر می‌شود و تنوع حالت‌ها هم خیلی بیشتر می‌شود.

قبل از اینکه این جمع را بدست بیاوریم یعنی اینکه تعداد حالت‌ها را بشماریم و روشی برای شمردن آنها پیدا کنیم، بیاییم مثل کاری که در رابطه ① انجام دادیم، انجام دهیم. در رابطه ① بدون اینکه وابستگی به E و N را پیدا کنیم یک اطلاعاتی از Ω بدست آوریم.

$$①: \Omega = C(E, N) V^N$$

حال ببینیم با چه چیزی روابط که در رابطه ⑨ داریم، آیا می‌توانیم اطلاعات بیشتری پیدا کنیم. اگر به رابطه ⑨ توجه کنیم طرف سمت چپ فقط به N وابسته است (چون در جمع فوق فقط N وجود دارد)، در رابطه ① وابستگی به E را نداشتیم ولی وابستگی به V را پیدا کرده بودیم و به صورت V^N بود و وابستگی به E را نداشتیم. اما الان در رابطه ⑨ هر چیزی که هست وابستگی به E و V به صورت $EV^{2/3}$ است.

$$⑨:\quad \sum_{r=1}^{3N} n_r^2 = \underbrace{\frac{2\pi}{h^2} V^{2/3} E}_{\text{وابستگی به } V \text{ و } E}$$

S(E,V^2/3E,V)

حال یعنی اینکه اگر به صورت آنتروپی بنویسیم، S به این صورت می‌باشد:

$$S(E,N,V) = S(N, V^{2/3}E) \quad ⑩$$

به جرمان ما باید به نحوی L را بدست بیاوریم و از آن Ln بگیریم و از روی آن آنتروپی را بدست بیاوریم، در اینجا می‌بینیم که رابطه باز هم گویا وابستگی به N معلوم نیست ولی وابستگی به E و V حتماً به صورت $V^{2/3}E$ می‌باشد.

نکته: اگر سیستمی داشته باشیم که آدیاباتیک باشد یعنی dQ برابر صفر باشد یعنی تغییر گرما در آن نداشته باشیم، در آن صورت یعنی dS باید صفر باشد و یا به عبارتی S ثابت باشد (سیستم آنتروپی ثابت باشد)، اگر سیستم آنتروپی ثابت باشد طبق رابطه ⑩ حتماً باید $V^{2/3}E$ یک کمیت ثابت باشد.

dQ=TdS

$$dQ=0 \rightarrow dS=0 \Rightarrow S=cte \rightarrow V^{2/3}E=cte \rightarrow E=\frac{cte}{V^{2/3}} \quad (I)$$

از طرفی می‌دانیم که فشار به این صورت می‌باشد

$$\text{فشار}\quad P=\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} \quad (II)$$

$$(I),(II) \Rightarrow PV^{5/3}=const. \quad (III)$$

این رابطه بدست آمده در واقع معادله حالت برای سیستم آنتروپی ثابت می‌باشد.

حال برگردیم به شمردن حالت‌ها در رابطه ⑨:

اگر رابطه ⑨ را در نظر بگیریم، می‌توانیم آن را با معادله یک کره N بعدی مقایسه کنیم.

$$x_1^2+x_2^2+\dots x_N^2=R^2 \quad (11)$$

معادله یک کره N بعدی با شعاع R

سه بعدی که همان کره عادی است، دو بعدی یعنی دایره و کره یک بعدی یعنی یک پاره خط!

در رابطه ⑨ $\sum$ ای که باید حساب کنیم یعنی اینکه مجموعه نقاطی را پیدا کنیم که در رابطه (شرط) ⑨ صدق کنند، یعنی یک کره 3N بعدی وجود دارد با شعاع $\sqrt{E^*}$.

$$⑨:\quad \sum_{r=1}^{3N} n_r^2 = E^*$$

در رابطه (11)، $x_1, x_2, \dots x_N$ می‌تواند هم اعداد مثبت و هم اعداد منفی باشند چون یک کره به مرکز مبدأ مختصات است که $x_1, x_2, \dots$ آن می‌تواند هم مثبت و هم منفی باشند ولی در رابطه ⑨ یک قید داریم که این n_rها فقط اعداد مثبت هستند. پس رابطه ⑨ همان کره رابطه (11) است به شرطی که در قسمت مثبت مختصات باشد (سه بعدی یعنی هشت بخش).

به علت وجود داشتن علامت مساوی، در واقع رابطه مورد نظر برای ما رویه کره را مشخص می‌کند و در واقع معادله (11) معادله یک رویه کروی است، پس محاسبه رابطه (11) یعنی در واقع اینکه داریم سطح کره مورد نظر را حساب می‌کنیم (سطح یک کره N بعدی)
ولی محاسبه حجم کره ساده‌تر از محاسبه سطح یک کره 3N بعدی است. در واقع می‌خواهیم بگوییم Ω (تعداد حالتهایی که می‌خواهیم بشماریم) به نحوی متناسب است با سطح یک کره 3N بعدی که داریم.

حجم یک کره N بعدی را که با Σ نشان می‌دهیم و نکته‌ای هم که وجود دارد ما در این مسئله حجم را ثابت در نظر گرفتیم، پس شعاع کره مورد نظر با انرژی تغییر می‌کند و بستگی به اینکه انرژی ماکروسکوپیک ما چقدر باشد، این شعاع تغییر می‌کند.
حجم کره N بعدی ما برابر کلیه انرژی‌هایی که دارای انرژی کمتر از E هستند و روی آن سطح قرار می‌گیرند یعنی همان Ω

$$\boxed{\text{حجم یک کره N بعدی}: \quad \Sigma(N,E,V) = \sum_{E' \leq E} \Omega(E',N,V) \qquad (12)}$$

یعنی اگر یک کره N بعدی فرض کنیم، کل حجم آن برابر مجموع سطوح کلیه کره‌هایی که در داخل آن قرار می‌گیرند که شعاع این کره‌ها با انرژی داده می‌شود پس جمع سطوح کلیه کره‌هایی است که انرژی آنها از صفر شروع می‌شود تا به E برسد

ادعا می‌کنیم که حساب کردن طرف چپ رابطه (12) ساده‌تر می‌باشد.
اگر حجم یک کره N بعدی به معادله مقابل را بخواهیم برابر است با:

$$(11): \quad x_1^2 + x_2^2 + \dots x_N^2 = R^2$$

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{حجم کره}: \quad V_N(R) = \int \dots \int dx_1 \dots dx_N \\ \text{به شرطی که}: \quad 0 \leq \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \leq R^2 \end{array}}$$

این حجم مسلماً چون قیدهایی که داریم فقط وابسته به R و N می‌باشد و چون R از جنس طول است، پس این حجم کره یک ضریبی که وابسته به N است می‌باشد در R^N، یعنی:

$$\text{حجم کره} \quad V_N(R) = \int \dots \int dx_1 \dots dx_N = C_N R^N \qquad (13)$$

کافی است این C_N را حساب کنیم.
مثلاً برای کره سه بعدی داریم:

$$V_3(R) = \underbrace{\tfrac{4}{3}\pi}_{C_3} R^3$$

برای کره دو بعدی یعنی دایره، حجم آن یعنی همان سطح دایره.

$$V_2(R) = \underbrace{\pi}_{C_2} R^2$$

از طرفی تغییرات حجم برای کره N بعدی برابر سطح کره N بعدی در dR می‌باشد:

$$\text{تغییرات حجم}: \quad dV_N = S_N(R)\, dR \qquad (14)$$

$$(13): \quad dV_N = d(C_N R^N) = C_N N R^{N-1} dR \overset{(14)}{=} S_N(R)\, dR \qquad (15)$$

برای اینکه C_N را حساب کنیم از یک ترفند انتگرالی استفاده می‌کنیم. می‌دانیم:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_1^2}\, dx_1 = \sqrt{\pi}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_2^2}\, dx_2 = \sqrt{\pi}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_N^2}\, dx_N = \sqrt{\pi}$$

$x_1, x_2, \dots, x_N$ ها از هم مستقل هستند پس اگر در رابطه، طرفهای چپ را در هم ضرب کنیم می‌شود:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sum_i x_i^2}\, \underbrace{dV_N}_{dx_1 dx_2 \cdots dx_N} = \pi^{N/2} \qquad (16)$$

رابطه (15) را هم برای اینکه dV_N بنویسیم برحسب dR می‌نویسیم که R از صفر تا بینهایت تغییر می‌کند (چون انتگرالهای بالا را از $-\infty$ تا $+\infty$ گرفتیم)

$$\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\overbrace{\sum x_i^2}^{R^2}}\, dV_N \overset{(15)}{=} \int_0^{\infty} e^{-R^2} C_N N R^{N-1}\, dR \overset{(16)}{=} \pi^{N/2}$$

$$\Rightarrow C_N N \underbrace{\int_0^{\infty} e^{-R^2} R^{N-1}\, dR}_{\frac{1}{2}\Gamma(N/2)} = \pi^{N/2} \quad \Rightarrow C_N \frac{N}{2}\Gamma(N/2) = \pi^{N/2} \qquad (17)$$

از طرفی می‌دانیم: $n\Gamma(n) = n! \qquad (18)$

$$(17),(18) \Rightarrow \boxed{(N/2)!\, C_N = \pi^{N/2}} \qquad (19)$$

پس از اینجا C_N بدست می‌آید. C_N بدست آمده را در رابطه (13) می‌گذاریم، V_N بدست می‌آید. و عین طور از رابطه (15) S_N بدست می‌آید:

$$(14):\ S_N = \frac{dV_N}{dR}$$

$$\left.\begin{aligned} (19)\to(13):\ V_N(R) &= \frac{\pi^{N/2}}{(N/2)!} R^N \\ S_N(R) &= \frac{2\pi^{N/2}}{(N/2-1)!} R^{N-1} \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

اگر چند حالت را چک کنیم، داریم:

$N=3 \longrightarrow V_3 = \frac{4}{3}\pi R^3 \ ,\ S_3 = 4\pi R^2$

$N=2 \longrightarrow V_2 = \pi R^2 \ ,\ S_2 = 2\pi R$

$N=1 \longrightarrow V_1 = 2R \ ,\ S_1 = 2 \longrightarrow$ دو نقطه انتها را بیان

R تا $-R$ از طرف دو طرف

حال برگردیم به رابطه (9)، در آنجا کره‌ای با شعاع $\sqrt{E^*}$ داشتیم، بنابراین در رابطه (20) بجای R، $\sqrt{E^*}$ را می‌گذاریم:

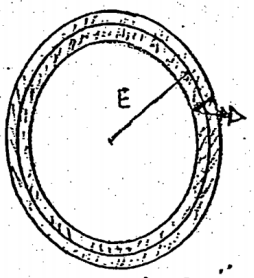
$$(9):\quad \sum_{r=1}^{3N} n_r^2 = \frac{2\pi V^{2/3}}{h^2} E \equiv E^*$$

پس حجم یک کره 3N بعدی برابر می‌شود با:

$$(9),(20) \Rightarrow \underset{\text{3N بعدی}}{\text{حجم کره}} \sum(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2)!} \qquad (21)$$

در رابطه (20) $(N/2)!$ بود، اما در اینجا فضا 3N بعدی است

اما همانطور که گفتیم تعداد حالتهای قابل حصول مربوط به سطح مورد نظر می‌باشد و در واقع باید سطح مربوط به این حجم را حساب کنیم، برای محاسبه این سطح هم می‌توانیم از رابطه (20) استفاده کنیم ولی ما برای ملاحظات بعدی ما همان قسمت را دوباره اینجا تکرار می‌کنیم، به این معنی که فرض می‌کنیم یک پوسته‌ای در اینجا داریم که دارای ضخامت Δ می‌باشد.



اگر حجم مربوط به این پوسته را بدست بیاوریم یعنی در واقع مجموعه حالتهایی را بدست آوردیم که انرژی آنها بین $E-\Delta/2$ تا $E+\Delta/2$ می‌باشد.
این موضوع برای تعمیم به حالت پیوسته بیشتر بدرد می‌خورد

حجم این پوسته که تعداد حالتها را می‌دهد، معادل است با تغییرات حجم Σ به تغییرات انرژی ضربدر ضخامت Δ:

حجم پوسته = تعداد حالتهایی که دارای انرژی بین $E-\Delta/2$ تا $E+\Delta/2$

$$\Gamma = \frac{\partial \Sigma}{\partial E}\Delta \overset{(21)}{=} \frac{3N}{2E}\Sigma\Delta \qquad (22)$$

چون $\frac{\partial \Sigma}{\partial E} = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{3N}{2} \frac{1}{(3N/2)!}(2\pi m)^{3N/2} E^{1/2} = \frac{3N}{2E}\Sigma$

البته ما در نهایت به Ln این رابطه نیاز داریم چون تمام کمیتهای فیزیک ما متناسب با Ln تعداد حالتهای مجاز بود. پس از رابطه بالا Ln می‌گیریم:

$$\ln\Gamma = \ln\Sigma + \ln\frac{\Delta}{E} + \ln\frac{3N}{2} \qquad (23)$$

در اینجا می‌توانیم حد $\frac{\Delta}{E} \ll 1$ را بکار ببریم.
از طرفی اگر از رابطه (21)، $\ln\Sigma$ را حساب کنیم، می‌شود:

$$(21):\quad \ln\Sigma = N\ln\frac{V}{h^3}(2\pi m E)^{3/2} - \ln\left(\frac{3N}{2}\right)! \qquad (24)$$

چون معمولاً N بزرگ است، از یک تقریب استرلینگ برای Ln فاکتوریل‌ها استفاده می‌کنیم:

$$\underset{N\gg 1}{\ln N!} \simeq N\ln N + N \qquad (25)$$ تقریب استرلینگ

(برای مطالعه بیشتر فاکتوریل‌ها و تابع گاما رجوع کنیم به فصل ۱۰ آرفکن)

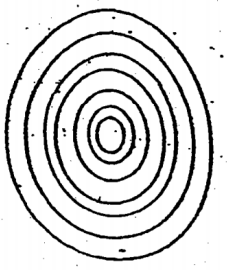
$$(24),(25)-(23) \Rightarrow$$

$$\ln\Gamma = N\ln\frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m E}{3N/2}\right)^{3/2} + \ln\frac{\Delta}{E} + \ln\left(\frac{3}{2}N\right) + \frac{3N}{2} \qquad (26)$$

در رابطه (26) جمله اول و جمله آخر ضرب N دارند که N از order 10^{23} است وقتی Ln از آن بگیریم می‌شود در حدود ضرب عدد 23، پس ضرب N معمولاً از Ln خیلی خیلی بزرگتر است (بطور کلی هر عددی). پس این جهت که متناسب با N هستند برای ما مجهت غائب هستند، پس در تقریب می‌توانیم رابطه (26) را به این صورت بنویسیم:

$$\xrightarrow{\text{تقریب}} (26) \quad \ln\Gamma = N\ln\left[\frac{V}{h^3}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3/2}\right] + \frac{3N}{2} \qquad (27)$$

ولی اینکه این محاسبه را انجام داریم، بیشتر به خاطر این است که بتوانیم با توجه به اینکه در رابطه کمیتهای باقیمانده مربوط به عبارت حجم است و اصلاً سطح وجود ندارد. یعنی با اینکه یک حجم را در فضای 3N بعدی حساب کردیم ولی بیشتر تعداد در همان سطح قرار گرفته است (پس در رابطه (27) کمیتها بیشتر مربوط به Ln Σ هستند) و آن تعدادی که در داخل هستند به مراتب کمتر از این سطح هستند و خیلی کم‌اند. می‌توانیم بجای اینکه سطح را بشماریم، در یک تقریب خوب می‌توانیم خود سطح را بجای حجم بکار ببریم. به عنوان یک توضیح اضافی، اگر این حجم را به لایه‌ها کروی تقسیم کنیم، می‌توانیم بنویسیم



$$\text{حجم}\ \sum_{E} = \sum_{i=1}^{E/\Delta E} \sum_{\Delta E}$$

یعنی حجم مورد نظر را به ΔE تقسیم می‌کنیم. حد این مطلب برای $\frac{E}{\Delta E}$ تا از این کره شروع بعداً:

$$\sum_{\Delta E} \leqslant \sum_{E} \leqslant \frac{E}{\Delta E}\sum_{\Delta E} \qquad (28)$$

حجم کره با شعاع ΔE (یکی از کره‌های پوسته) — حجم کره با شعاع E — حجم پوسته‌ها × تعداد

در رابطه (27) تقریب دقیق است و رابطه بالا هم؛ رابطه نامساوی‌ها حاکی است که می‌توانیم داشته باشیم ولی ما در رابطه اساسی باید به خودش احتیاج نداریم، بلکه به Ln آن احتیاج داریم، تقریب رابطه (27) هم تا وقتی که از آن Ln نگرفته‌ایم هم درست نبود و وقتی Ln گرفتیم به آن صورت می‌شود.

پس چون به Ln آن احتیاج داریم از طرفین رابطه (28) Ln می‌گیریم.

$$\ln\sum_{\Delta E} \leqslant \ln\sum_{E} \leqslant \underbrace{\ln\sum_{\Delta E}}_{\text{از مرتبه } N} + \underbrace{\ln\frac{E}{\Delta E}}_{\text{از مرتبه } \ln N} \qquad (29)$$

$\frac{E}{\Delta E}$ از مرتبه خود N است، پس $\ln\frac{E}{\Delta E}$ از مرتبه $\ln N$ است، $\sum_{\Delta E}$ از مرتبه حجم است چون تعداد حالتهای قابل حصول است حال اگر Ln این حجم را بگیریم چون تعداد حالتهای قابل حصول می‌باشد، از تعداد ذرات خیلی بیشتر است، پس $\ln\sum_{\Delta E}$ از مرتبه N است. حال N با $\ln N$ جمع شود وقتی N زیاد باشد می‌توانیم از $\ln N$ نسبت به آن صرف نظر کنیم، پس می‌توانیم از $\ln\frac{E}{\Delta E}$ در مقابل $\ln\sum_{\Delta E}$ چشم پوشی کنیم.

پس می‌توانیم رابطه (29) را به این صورت تقریب بزنیم:

$$\ln\sum_{\Delta E} \leqslant \ln\sum_{E} \lesssim \ln\sum_{\Delta E} \xrightarrow{\text{یا به عبارتی}} \ln\sum_{\Delta E} = \ln\sum_{E}$$

یعنی Ln حجم پوسته را با Ln حل حجم بیشتر بدیم یا بجای استفاده از Ln حجم پوسته از Ln حل حجم می‌توانیم استفاده کنیم. این

محاسبه هم در واقع رابطه (27) را نشان می‌دهد.

به محض بدست آمدن این نتیجه، یعنی تعداد حالتهای قابل حصول، اگر آنرا در K ضرب کنیم یعنی آنتروپی

$$(27) \rightarrow \text{آنتروپی}: \quad S = NK\ln\left[\frac{V}{h^3}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + \frac{3}{2}NK \quad (30)$$

می‌توانیم از رابطه بدست آمده، E را برحسب S حساب کنیم، پس داریم:

$$E = \frac{3L^2N}{4\pi m V^{2/3}}\, e^{\frac{2S}{3NK}-1} \quad (31)$$

حال می‌توان کمیتهای مختلف را از این رابطه بدست آورد. معادله (30) تمام جزئیات را به ما می‌دهد و S را برحسب E، V و N به ما می‌دهد.

کمی این حل پر دردسر به نظر می‌رسد ولی این یک روش میکروسکوپیک بود که به این نتیجه رسیدیم.

حال اگر بخواهیم کمیتهای ماکروسکوپیک را مثل T بدست آوریم، داریم:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} \overset{(31)}{=} \frac{2}{3NK}E$$

$$\text{یا} \Rightarrow \boxed{E = \frac{3}{2}NKT} \quad (32)$$

این رابطه برای ما خیلی آشنا است. قضیه همپاری هم در واقع همین را می‌گوید. هر درجه آزادی $\frac{1}{2}KT$ است، سه بعدی باشد برابر $\frac{3}{2}KT$ می‌شود و چون N ذره داریم می‌شود $\frac{3}{2}NKT$.

می‌توانیم در رابطه (32) بجای اینکه از NK استفاده کنیم، می‌توانیم آنها را برحسب مولها و ثابت گاز بنویسیم:

$$\Rightarrow E = \frac{3}{2}nRT$$

یا مثلاً فشار که می‌دانیم با تغییرات حجم فشار بوجود می‌آید:

$$\text{فشار}: \quad P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} = \frac{2}{3}\frac{E}{V} \overset{(32)}{=} \frac{2}{3V}\times\frac{3}{2}NKT$$

$$\Rightarrow \boxed{PV = NKT} \quad (33)$$

و یا کمیتهای دیگری مثل:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت}: & C_p = \frac{\partial}{\partial t}(E+PV) \overset{(32)(33)}{=} \frac{5}{2}NK \\ \text{ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت}: & C_v = \partial E/\partial t \overset{(32)}{=} \frac{3}{2}NK \end{array}\right\} \Rightarrow \underset{\text{کمیت قابل اندازه‌گیری}}{\gamma} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \quad (34)$$

این نتیجه را برای گاز ایده‌آل از خون هیدروژن می‌دانستیم.

هیچ راه مناسبی که از برهم‌کنش‌های میکروسکوپیک شروع کنیم و رابطه بالا بدست بیاوریم، قبلاً نداشتیم و در قطع نظری، نظریه جنبشی بود که آن هم در یک سری حالتهای خاص جواب می‌داد ولی در اینجا کاملاً بطور میکروسکوپیک شروع کردیم و این کمیت‌های ماکروسکوپیک را بدست آوردیم.

البته ما در اینجا هیچ قیدی بجز اینکه حجم و تعداد ذرات ثابت باشد، نگذاشتیم، از اینجا به بعد می‌توانیم قیدهای مختلفی در سیستم بگذاریم و معادله حالت

را تحت شرایط مختلف بدست بیاوریم. مثلاً در فرآیند همدما:

فرآیند همدما

$T = cte$

رابطه (32) را مستقل از اینکه هر چیزی را ثابت بگیریم بدست آوردیم، چون $T=\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V}$ را فقط در N و V ثابت بدست آوردیم که در نظریه اصلی ما بود همیشه N و V ثابت بود، پس رابطه (32) برای سیستمی که تعداد آن ثابت باشد و حجم آن ثابت باشد همیشگی است، پس برای سیستم همدما یعنی سیستمی که انرژی ثابت است، چون:

(32):

$$E = \frac{3}{2} NKT \xrightarrow{T=cte \text{ همدما}} E = cte$$

وقتی انرژی ثابت شد، در این سیستم می‌توانیم تغییرات آنتروپی را بدست بیاوریم و می‌بینیم که فقط به NK و یا تغییرات حجم وابسته است.

فرآیند دیگری که می‌توانیم در نظر بگیریم، فرآیند بی‌دررو است:

فرآیند بی‌دررو

$$dQ = 0 \xrightarrow{\text{به این معنی است که}} dS = 0$$

پس می‌توانیم در رابطه (31)، S را ثابت در نظر بگیریم.

S را که ثابت در نظر بگیریم چون N هم ثابت بود، پس رابطه E با V بصورت مقابل خواهد شد:

$$(31) \xrightarrow{S=cte} E = \frac{C}{V^{2/3}}$$

(چون S و N و K و ... ثابت هستند)

حال اگر بخواهیم فشار را حساب کنیم باید $\frac{\partial E}{\partial V}$ را بگیریم:

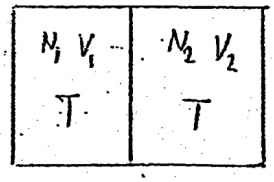
$$\Rightarrow PV^{\gamma} = cte \quad , \quad \gamma = 5/3$$

اما با تمام توانایی‌هایی که این روش دارد، یک مشکل اساسی دارد و S بدست آمده در رابطه (30) یک مشکل اساسی دارد و آن هم این است که ما از اول گفته بودیم S باید یک کمیت extensive باشد، یعنی مثلاً اگر تعداد ذرات α برابر شود باید آنتروپی هم α برابر شود و یا حجم و ابعاد سیستم اگر α برابر شود، باید آنتروپی هم α برابر شود ولی در اینجا این طور نیست. بخاطر قرار گرفتن V و N در Ln در رابطه (30)، اگر در توان و جای‌گیری قرار می‌گرفت خوب بود ولی بصورت Ln ای که باشد وقتی آنها را α برابر کنیم لزوماً S، α برابر نمی‌شود. این موضوع به پارادوکس گیبس معروف است که با توجه به اینکه تمام چیزها را این روش درست جواب می‌دهد، چطور است که این کمیت را نمی‌تواند برای ما حساب کند.

حال برای اینکه این مشکل را به نوعی حل کنیم و یا ببینیم ریشه آن در چیست، همین گازی که داشتیم را به دو قسمت تقسیم می‌کنیم چون اینها بدون برهم‌کنش بودند، می‌توانستیم اینها را هر کدام را تک تک بگیریم و بعد کل سیستم را بصورت حاصلجمع این تک تکی‌ها بگیریم و تعداد حالتهای قابل حصول را بصورت حاصلضرب تعداد حالتهای هر کدام باشد.

حال بیاییم همان کار را با دو زیرسیستم انجام دهیم، توجه داشته باشیم که این ذرات بدون برهم‌کنش هستند یعنی چه 10 تا را بگیریم با N-10 تا، هیچ فرقی نمی‌کند با اینکه خود N تا را بگیریم، چون کاملاً بدون برهم‌کنش هستند.

پس به این صورت در نظر می‌گیریم:



T کمیت intensive است و برای همه سیستم یکی است ولی سیستم را دو قسمت کرده‌ایم. برای هر کدام از این زیرسیستم‌ها رابطه (30) درست می‌باشد چون فرقی نمی‌کند که V و N سیستم‌ها چقدر باشند.

بنابراین آنتروپی هر کدام از این زیرسیستم ها برابر است با:

(30) =>

$$S_i = N_i K \ln V_i + \frac{3}{2} N_i K \left\{ 1 + \ln \frac{2\pi m K T}{h^3} \right\} \quad (35)$$

در رابطه (30) از این رابطه استفاده کردیم: $E = \frac{3}{2} NKT$

فرض کنیم اول یک دیواره این دو گاز را از هم جدا کرده است، بنابراین آنتروپی کل این سیستم برابر می شود با:

$$S_{tot} = S_1 + S_2 = N_1 K \ln V_1 + N_2 K \ln V_2 + \frac{3}{2}(N_1+N_2) K \left\{ 1 + \ln \frac{2\pi m K T}{h^3} \right\} \quad (36)$$

(int.) → اولیه

اما اگر این دیواره نبود، این دو گاز با هم آمیخته می شدند، آنتروپی نهایی وقتی این ها آمیخته شوند همان رابطه بالا می شود ولی فقط بجای N باید N_1+N_2 بگذاریم و بجای V آن V_1+V_2 باید بگذاریم

در حالت آمیخته — برای هر دو یکی است

$$S_t = \sum_{i=1}^{2} N_i K \ln V + \frac{3}{2} N_i K \left\{ 1 + \ln \frac{2\pi m K T}{h^3} \right\}$$

$$\Rightarrow S_t = N_1 K \ln V + N_2 K \ln V + \frac{3}{2}(N_1+N_2) K \left\{ 1 + \ln \frac{2\pi m K T}{h^3} \right\} \quad (37)$$

(36), (37)

$$\Rightarrow \Delta S = S_t - S_{int} = K \left[N_1 \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1+V_2}{V_2} \right] > 0 \quad (38)$$

مسلماً مثبت است

همین نتیجه را برحسب چگالی هم می نویسیم:

$$\rho_1 = \frac{N_1}{V_1}, \quad \rho_2 = \frac{N_2}{V_2} \quad (39)$$

چون چگالی هم از کمیت های intensive است، پس اگر یکنواخت باشند باید ρ_1 و ρ_2 با هم یکسان باشند، پس رابطه (38) را برحسب ρ می نویسیم

ρ ها از صورت و مخرج حذف می شوند و در نتیجه رابطه (38) برحسب N نوشته می شود:

(38), (39)

$$\Rightarrow \Delta S = K \left[N_1 \ln \frac{N_1+N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1+N_2}{N_2} \right] > 0 \quad (40)$$

حال آیا این نتیجه از لحاظ فیزیکی درست است؟ رابطه بالا حتماً باید صفر باشد بخاطر اینکه این سیستم یک سیستم کاملاً برگشت پذیر است چون گازها کاملاً یکسان هستند، دیواره برداشته شود یا باشد هیچ فرقی ندارد و سیستم چون دما یکسان است کاملاً برگشت پذیر است و ما در اصل کاری نکردیم و گازی که در یک اتاق بوده را یک قسمت را یکجا بررسی کردیم و قسمت دیگر را جای دیگر بررسی کردیم و با هم برهم کنشی ندارند و ΔS باید صفر باشد. ولی رابطه بالا می گوید صفر نیست!

به عبارتی رابطه (30) که نوشتیم یک اشکال دارد و اشکال آن باید طوری باشد که روی (31)، (32)، (33) تاثیر بگذارد، چون این روابط درست هستند.

گیبس این مسئله را این طور حل کرد که در واقع در نوع شمردن‌هایمان یک اشکالی وجود دارد یعنی همان جایی که تقریب فاکتوریل‌ها را زدیم.
رابطه (۹۵) را به این صورت باز می‌کنیم و N_1+N_2 اضافه و کم می‌کنیم:

$$\frac{1}{K}\Delta S=\left\{(N_1+N_2)\,Ln\underbrace{(N_1+N_2)}_{N_{tot}}-(N_1+N_2)\right\}-(N_1 Ln N_1-N_1)-(N_2 Ln N_2-N_2)$$

ما حد N های بزرگ را گرفته بودیم و به جای $Ln N!$، $N Ln N - N$ گذاشته بودیم، حال همان حد (البته برعکس) را اینجا اعمال می‌کنیم و به جای $N Ln N - N$، $Ln N!$ می‌گذاریم:

$$\Rightarrow \frac{1}{K}\Delta S = Ln\, N_{tot}! - Ln N_1! - Ln N_2!$$

$$\frac{1}{K}\Delta S = Ln\frac{N_{tot}!}{N_1!N_2!}$$

به عبارتی اگر در حالت‌هایی که می‌شماردیم ضریب $N_1!N_2!$ در آن وجود داشت وقتی که از آن Ln می‌گرفتیم این ضریب به صورت منفی ظاهر می‌شد و در نتیجه به صورت Ln 1 ظاهر می‌شد و ΔS کل برابر صفر می‌شد.
$\frac{N_{tot}!}{N_1!N_2!}$ ما را یاد تشابه ذراتی که وجود دارند می‌اندازد یعنی وقتی اینها را دو قسمت می‌کنیم و می‌شماریم، $N_{tot}!$ مربوط به کل شمارش است و کم کردن حالت‌ها در شمارش با تقسیم داده می‌شود (همانطور که جمع حالت‌ها با ضرب داده می‌شد) چون N_1ها و N_2ها با هم فرق نمی‌کنند. اصل شمارش می‌گوید اگر N_1 حالت و N_2 حالت داشته باشیم، کل حالت‌ها برابر $N_1 \times N_2$ می‌شود، اگر بخواهیم کم کنیم با تقسیم کم می‌کنیم.
پس در واقع اگر این جملات (به صورت $N_1!$ و $N_2!$) به نحوی وارد می‌شد، خیلی خوب بود. البته در اینجا اما دو قسمت کردیم یعنی دو تا زیرسیستم یکسان درست کردیم ولی در اول اول وقتی N تا بود گفتیم می‌توانیم به صورت تک ذره تک ذره ... نگاه کنیم و در آن صورت N تا زیرسیستم یکسان داشتیم. پس لزومی نداشت که آن را دو قسمت کنیم می‌توانستیم آن را سه قسمت، چهار قسمت و ... N قسمت کنیم. اگر N قسمت می‌کردیم می‌شد:

$$Ln\frac{N_{tot}!}{1!1!1!\cdots 1!}$$ ⟵ چون تعداد زیرسیستم‌های یکتایی ما برابر یک می‌شد و دیگر N_1 و N_2 نبود

پس چیزی که باید از رابطه بالا کم شود $Ln N!$ است چونکه $1!$ها که همگی برابر یک هستند و یا به عبارتی از آنتروپی اصلی ما باید $Ln N!$ کم کنیم، یعنی:

$$(30):\quad S=NK\,Ln\left[\frac{V}{h^3}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3/2}\right]+\frac{3}{2}NK-K\,\underline{\underline{Ln N!}}$$

یا به عبارتی در شمارش حالت‌ها باید بنویسیم:

$$\Gamma_{New}=\frac{1}{N!}(\Gamma_{old})$$

این $N!$ عامل شمارش یکسان بودن ذرات است یعنی تعدادی که قبلاً حساب کرده بودیم خیلی زیادتر از مقدار واقعی بود و باید یک تعدادی را از آن کم کنیم و این کم کردن در حقیقت همین $N!$ است که این در واقع همان ضریب شمارش است که برای این حالت‌ها باید در نظر بگیریم.

در واقع S جدید را باید به این صورت بنویسیم:

$$S_{New} = S_{old} - K \ln N!$$

الان ما این جمله آخر را دستی وارد می‌کنیم بخاطر حل مشکل مورد نظر ولی بعداً اگر درست بشماریم باید بطور اتوماتیک خودش ظاهر شود، پس اگر بنویسیم داریم:

$$S_{New} = S_{old} - K \ln N! = NK \ln\left(\frac{V}{N h^3}\left(\frac{4\pi m E}{3N}\right)^{3/2}\right) + \frac{5}{2} NK \qquad (41)$$

چگالی (ρ) — می‌توانیم برحسب T بنویسیم — Sackur_Tetrode equation

با این S همه چیز درست بدست می‌آید و تمام روابطی که قبلاً نوشتیم باز هم، همچنان درست بدست می‌آیند. به عنوان مثال E بدست می‌آید:

در رابطه (41) با توجه به اینکه می‌توانیم بعضی قسمتها را برحسب ρ و T بنویسیم که intensive هستند، با دو برابر کردن N، S هم دو برابر می‌شود.

$$E = \frac{3h^2 N^{5/3}}{4\pi m V^{2/3}} e^{\frac{2S}{3NK} - \frac{5}{3}}$$

حال اگر از این رابطه نسبت به V مشتق بگیریم، دوباره V در همان جای قبل ظاهر شده و دوباره همان نتیجه قبل را با این E می‌دهد و این رابطه را می‌دهد:

$$P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} = \frac{2}{3}\frac{E}{V} \longrightarrow PV = NKT$$

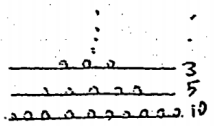
حال همان روابط همچنان باقی می‌مانند و چیزی عوض نمی‌شود و فقط یک ضریب در آن عوض شده که همین ضریب باعث می‌شود که دیگر این اشکال وجود نداشته باشد.

این در واقع مثل این می‌ماند که اگر از اول می‌خواستیم N ذره داشته باشیم و آنها را می‌خواستیم در N محل جا دهیم، $N!$ حالت داریم، اما اگر N_1 ذره از آنها یکسان باشند، N_2 ذره از آنها باز هم یکسان باشند... اتفاقی که می‌افتد این است که دیگر نباید اینها را دوباره بشماریم و کل حالتها برابر می‌شود با:

$$\text{کل حالتها}: \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \cdots}$$

این در واقع همان ترازهاست، ما یک سری تراز داشتیم و می‌خواستیم ذرات را در آنها قرار دهیم و تعداد حالتها را بشماریم، مثل 10 تا در تراز اول، 5 تا در تراز دوم، 3 تا در تراز سوم و ... ولی اگر دفعه بعد 10 تا در تراز اول قرار گرفت و ... را نباید یک حالت جدید در نظر بگیریم چون فرقی بین ذرات وجود ندارد، یعنی اگر جای دو ذره دو تراز مختلف را عوض کنیم دوباره همان حالت است و نباید آن حالت را دوباره بشماریم. این دوبار نشمردن در هر کدام از این حالتها باید $N_1!$، $N_2!$ و ... را کم کنیم.

بعداً ما به این روش خواهیم شمرد.



این صرفاً یک درآمدی بود بر مکانیک آماری و یک مثالی از این بود که اگر تعداد حالتها را بشماریم و درست بشماریم می‌توانیم کمیتهای ماکروسکوپیک را پیدا کنیم. از جلسه بعد ما در مورد نظریه آنسامبل‌ها صحبت می‌کنیم و برمی‌گردیم به شمارش این حالتها در شرایط دیگر.

جلسه سوم: ۸ / ۱۰ / ۹۵

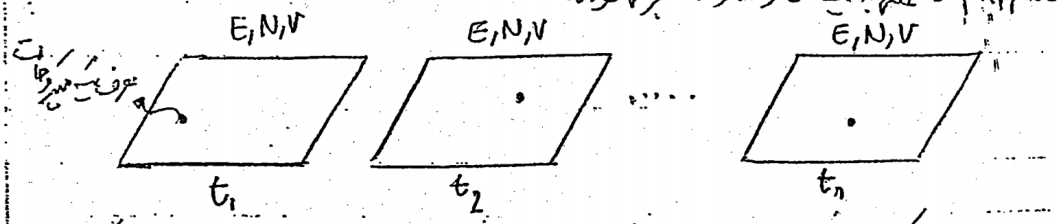
Chapter 2:

در جلسات گذشته در این مورد صحبت کردیم که در واقع ما هر سیستم را با یک سری میکروحالت‌ها و یک سری ماکروحالت‌ها می‌شناسیم که برای هر حالت ماکروسکوپیک خاصی مثلاً با انرژی و تعداد ذرات و حجم مشخص کنیم، تعداد زیادی میکروحالت وجود دارد که به عنوان فرض اساسی می‌دانیم که در حالت تعادل این میکروحالت‌ها با احتمال یکسان قرار گرفته‌اند.

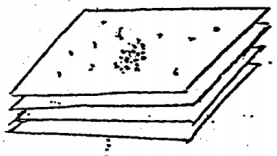
به این موضوع می‌توان طور دیگری هم نگاه کرد و آن این است که سیستم یک سری میکروحالت دارد. مثلاً در لحظه دلخواه t سیستم در یکی از این میکروحالت‌ها قرار دارد. در یک لحظه دیگر به این سیستم نگاه کنیم، سیستم در یکی دیگر از میکروحالت‌ها قرار گرفته و الی آخر. یعنی وقتی زمان بگذرد، سیستم از یک رشته از میکروحالت‌ها عبور می‌کند.

خیلی طبیعی است که وقتی بخواهیم بیانگین‌گیری از چیزی بخواهیم انجام دهیم یعنی در یک بازه زمانی مشخصی در واقع مشاهداتی انجام دهیم و بعد در هر کدام از این زمان‌ها در واقع ما یک چیزی اندازه‌گیری می‌کنیم و بعد بیانگین این اندازه‌ها را به عنوان مقدار بیانگین از یک کمیت مشاهده‌پذیر به آن نگاه می‌کنیم. در زمان‌های اندازه‌گیری طولانی اگر در واقع اندازه‌گیری‌های ما حول یک مقدار مشخصی لحظه وضع داشته باشد، به آن حالت، "حالت تعادل" می‌گوییم.

سیستم را اجزای دیگری هم می‌توان نگاه کرد، فرض کنیم نقاط فضایی که داریم هر کدام متناظر با یکی از میکروحالت‌ها باشد، یعنی این فضا را مثل یک transparency تصور کنیم، در این transparency نقاط مختلف آن هر کدام معرف یکی از میکروحالت‌ها باشند. یک زمان t_1 مثلاً سیستم در یکی از این نقاط است، در یک لحظه دیگر مثلاً t_2 ممکن است سیستم در میکروحالت قبلی باشد و یا در یک میکروحالت دیگر و به همین ترتیب در زمان‌های مختلف می‌توانیم سیستم را در میکروحالت‌های مختلف پیدا کنیم. همه این میکروحالت‌ها با یک E و N و V داده می‌شوند، مجموعه چیزهایی که داریم یک عدد نیست مثلاً کل سیستم با یک سری ترازهای انرژی مشخص شده باشد، این میکروحالت یعنی یک سری $\{n_i\}$ ها و هر کدام از میکروحالت‌ها یک دسته دیگر از این $\{n_i\}$ ها هست، این دسته $\{n_i\}$ ها همگی به یک E و N و V منجر می‌شوند.



حال می‌خواهیم ببینیم اینکه اینها را به صورت بالا و افقی نگاه کنیم، این transparency ها را به صورت زیر روی هم می‌گذاریم. اگر از بالا به آن نگاه کنیم می‌بینیم که روی آن یک سری نقاط سیاه شده‌اند، مثلاً در جایی که چگالی این نقاط بیشتر است و یا در واقع سیاه‌تر است یعنی اینکه سیستم در مدت زمان بیشتری در آنجا قرار گرفته است، یعنی با احتمال زیاد سیستم در آن نقاط قرار گرفته است.



در اینجا اینکه سیستم به صورت افقی (مثل بالا) نگاه کنیم یا به صورت مقابل نگاه کنیم، به آن یک آنسامبل (Ensembell) یا همگرد و یا مجموعه می‌گوییم. که در واقع در این مجموعه، چگالی میکروحالت‌ها برای ما خیلی اهمیت دارد. البته اینکه چطور آنها را برچسب می‌زنیم هنوز نمی‌دانیم و در واقع کارهای بعدی ما این است که برچسب‌زدن آنها را به صورت مشخص کنیم. البته اگر حل جفت‌ها در مقابل هامیلتونی یک سیستم را داشته باشیم یعنی حل جفت‌هایی که به E, N, V منجر شده باشد، آنسامبل مجموعه تمام آنها هست.

ممکن است طی این بازه زمانی سیستم از بعضی از این میکروحالتها نگذرد، یعنی مجموعه‌ای که می‌گوییم فقط این حالتها نیست بلکه کلیه حالتهایی است که علی‌الاصول سیستم می‌تواند به V و N و E برسد. مثلاً به بیان دیگر می‌توان این طور گفت که بجای اینکه یک آزمایش را 50 بار تکرار کنیم، می‌توانیم بگوییم 50 سیستم عین هم را آماده کنیم و این 50 تا را با هم نگاه کنیم.

منظورمان این است که کلیه حالتهای قابل حصول را در یک مجموعه قرار دهیم و به این مجموعه یک آنسامبل بگوییم.

همانطور که گفتیم اگر به عنوان یک کمیت به کل آنها نگاه کنیم، نحوه توزیع در آنها برای ما مهم می‌باشد. اگر بخواهیم از کمیتی میانگین‌گیری کنیم باید این تابع توزیع را در این مقدار ضرب کنیم و از آن انتگرال بگیریم، پس در واقع در اینجا ما یک تابع توزیعی بدست آوردیم.

قصد ما این است که یک جوری این تابع توزیع را از روی مشخصات فیزیکی سیستم بدست بیاوریم، مشخصات یک سیستم هم یعنی اینکه لاگرانژی یا هامیلتونی و یا پتانسیل سیستم را بدانیم.

یعنی با توجه به اینکه هامیلتونی سیستم را بشناسیم چه کلاسیک و چه کوانتومی، می‌خواهیم این توزیع‌ها را بدست بیاوریم و این توزیع‌ها را می‌خواهیم در شرایط پایا پیدا کنیم یعنی این تابع چگالی که برای آنها در نظر می‌گیریم با زمان تغییرات صریح نداشته باشد (ممکن است $\frac{d}{dt}$ داشته باشیم).

فعلاً یک سیستم کلاسیکی در نظر می‌گیریم. این میکروحالتها را همانطور که قبلاً هم گفتیم اگر بخواهیم کوانتومی نگاه کنیم در واقع $\rho_E(x_1, \dots, x_N)$ می‌باشد و هر کدام از میکروحالتها یک تابع موج هستند و تابع موج‌های مختلفی هستند که همه به انرژی E می‌رسند و چیزی که ما در کوانتوم به عنوان تبهگنی می‌شناختیم را در اینجا حالتهای قابل حصول یک سیستم می‌گیریم.

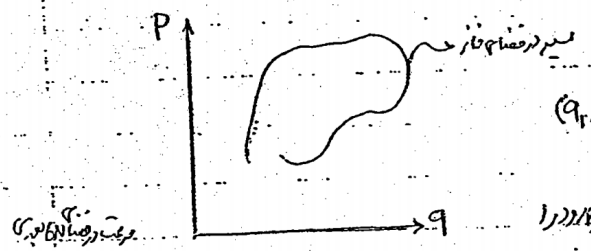
اما فعلاً برخورد ما، برخورد کلاسیکی است و در اینصورت ما دیگر تابع موج سیستم را نمی‌شناسیم و آن چیزی که برای ما مهم است در واقع مختصه و ممنتوم ذره است و چیزی که اسم آن را فضای فاز می‌گوییم.

هر یک ذره با سه مختصه q_1 و q_2 و q_3 و سه ممنتوم P_1 و P_2 و P_3 مشخص می‌شود، پس بنابراین برای هر ذره اگر ما این 6 پارامتر را بدانیم یعنی بطور کامل ذره را شناختیم q_1 و q_2 و q_3 مکان آن است و از روی P_1 و P_2 و P_3 می‌توانیم بگوییم بعد از آن کجا می‌رود.

اگر N ذره داشته باشیم، بنابراین $6N$ تا درجه آزادی داریم و اینها را در یک نمودار P برحسب q می‌کشیم که در آن P یک موجود $3N$ بعدی و q هم یک موجود $3N$ بعدی است و نقاط مختلف در نمودار، هر نقطه متناظر با یکی از میکروحالتهای سیستم است، یعنی $6N$ موجود (مختصه) را مشخص کنیم یکی از آن حالتها را مشخص کرده‌ایم.

طبیعی است اگر ذرات گاز داخل اتاق را در نظر می‌گیریم، یک ذره در یک محلی است با یک ممنتومی، ذره دیگر در یک محل دیگر است با یک ممنتومی و ... هر $6N$ مختصه متناظر با یک نقطه از آن فضا است، در یک لحظه بعد و وقتی ذرات حرکت می‌کنند، qها و Pها عوض می‌شوند، در واقع به یک نقطه دیگر از این فضای فاز می‌رود. پس اتفاقی که می‌افتد این است که مسیرهایی را در این فضای فاز می‌توانیم رسم کنیم به عنوان حالتهای قابل حصول سیستم.

مختصات را این طور نمایش می‌دهیم:



$$(q_1, \dots, q_{3N}, P_1, \dots, P_{3N}) \equiv (q_i, P_i)$$

با تغییر زمان، این مختصات عوض می‌شوند و اینکه از یک نقطه به نقطه دیگر می‌رود را باید با سرعت در فضای فاز مشخص کنیم و سرعت در این فضای $6N$ بعدی را به این صورت مشخص می‌کنیم

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

$\dot{q}_i$ و $\dot{P}_i$ را از معادلات هامیلتون بدست می‌آوریم چون کلاسیکی بررسی می‌کنیم:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \dfrac{\partial H(q_i, P_i)}{\partial P_i} \\ \dot{P}_i = -\dfrac{\partial H(q_i, P_i)}{\partial q_i} \end{cases}$$

اگر کلاسیکی نگاه کنیم، این معادلات ایفرانسیل می‌گویند. اگر در یک لحظه در q_i, p_i باشد، در یک لحظه دیگر بطور پیوسته به یک نقطه q_i, p_i دیگر می‌رود. و این نقاط مختلف با گذشت زمان یک ابر سطح یا رویه در فضای 6N بعدی درست می‌کنند.

هرچه روی اینها قید بیشتر بگذاریم، رویه‌ای که در آنجا درست می‌شود، محدودتر می‌شود. مثلاً یکی از قیدهای مهم این است که انرژی E ثابت باشد و این انرژی ثابت یعنی اینکه هامیلتونی بطور صریح به زمان وابسته نباشد و مقدار آن هم مساوی E باشد، یعنی:

$H(q_i, p_i) = E$ ⟶ این یک قید روی سیستم است

این قید باعث می‌شود که یکی از مختصات را برحسب بقیه بنویسیم.

البته اینکه خیلی دقیق و sharp بگوییم $H(q_i, p_i)$ برابر E می‌شود، کار خیلی مشکلی است مخصوص در اندازه‌گیری‌ها که بخواهیم دقیقاً E را اندازه بگیریم.

از طرف دیگری همانطور که جلسات پیش گفتیم معمولاً وقتی تعداد ابعاد زیاد می‌شود، حجم یک فضا را راحت‌تر می‌توانیم حساب کنیم تا سطح آن. بنابراین خیلی وقتها این کار را می‌کنیم در فضای فاز محدوده H بین $E-\Delta/2$ تا $E+\Delta/2$ می‌گیریم، هر کدام از اینها یک رویه را در فضای فاز برای ما مشخص می‌کند و اینهایی که در این بازه هستند فضای بین دو ابر رویه و در واقع یک حجم از فضای فاز است، در آخر سر وقتی بخواهیم Δ وجود نداشته باشد، آنرا به سمت صفر میل می‌دهیم.

مثال: یک ذره آزاد در یک بعد

هامیلتونی آن به این صورت است:

$$H = \frac{P^2}{2m} = E \qquad (1)$$

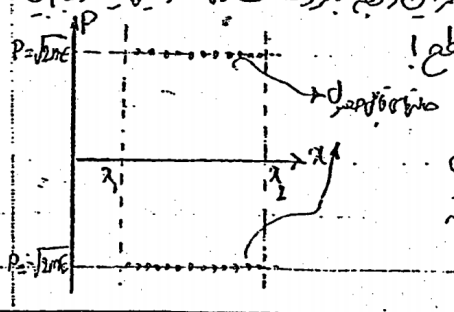
در هامیلتونی زمان ظاهر نشده بطور صریح، پس ثابت حرکت است و می‌خواهیم برابر انرژی کل E باشد.

این رابطه یک قیدی است که روی تمام p ها می‌گذارد. اینجا دیگر p و q هر کدام 3N بعدی نیستند، چون یک ذره است و در یک بعد هم هست، پس واقعاً یک مختوم و یک مختصه بیشتر نیست.

اگر حجم فیزیکی را مقید کنیم که برابر V باشد، یعنی مختصات ذره می‌تواند فقط بین دو نقطه قرار داشته باشد (بین x_1 تا x_2)، چون یک بعدی است، اگر سه بعدی بود در یک جعبه محصور می‌شد. پس اینکه حجم را مقید کنیم، می‌گوید که در فضای فاز نمی‌تواند خارج از بازه بین x_1 تا x_2 باشد.

از طرفی رابطه (1) می‌گوید مختوم ذره هر مقداری نمی‌تواند باشد و فقط می‌تواند $P = \pm\sqrt{2mE}$ باشد.

در فضای دو بعدی، ابر سطح یعنی منحنی و حجم یعنی سطح. در فضای یک بعدی، ابر سطح یعنی دو نقطه و حجم یعنی فاصله. در فضای سه بعدی، ابر سطح همان سطح است و حجم یعنی حجم واقعی اقلیدسی. در فضای 6 بعدی و به بالا: حجم یعنی تمام ناحیه بین یک مقدار اولیه تا یک مقدار نهایی و ابر سطح هم یعنی اینکه یک رابطه بین آنها وجود داشته باشد. شش رابطه $H(q_i, p_i) = E$، وقتی یک رابطه وجود داشته باشد از حجم به ابر سطح تبدیل می‌شود. اگر این رابطه نامساوی باشد، مثلاً $H \leq E$، این یعنی یک حجم، مثلاً برای کره این طور که بنویسیم: $x^2+y^2+z^2 \leq R^2$، یعنی یک حجم را مشخص کرده‌ایم. اما اگر این رابطه بصورت تساوی شد یعنی یک رابطه بین مختصات ایجاد کرده‌ایم و یکی را می‌توانیم برحسب بقیه بنویسیم و این یعنی یک سطح!



پس حالتهای قابل حصول، یکی از نقاط مقابل می‌توانند باشند و اگر بخواهیم تعداد حالتهای قابل حصول را بشماریم باید در واقع تعداد این نقاط را بشماریم. نمی‌دانیم این‌ها گسسته تغییر می‌کنند یا پیوسته و باید راه حلی برای شمارش آنها پیدا کنیم.