گاز کامل تک اتمی کلاسیک نا نسبیتی :

بی برهم کنشی :

جرم

تعداد ذرات

تکانه

$$\text{انرژی} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{P}_i \cdot \vec{P}_i}{2m}$$

رابطه ی (فوق رویه) در یک فضای 6N بعدی

6N بعدی

مکان (3N)

تکانه (3N)

$(\vec{r}_i , \vec{P}_i)$

تکانه

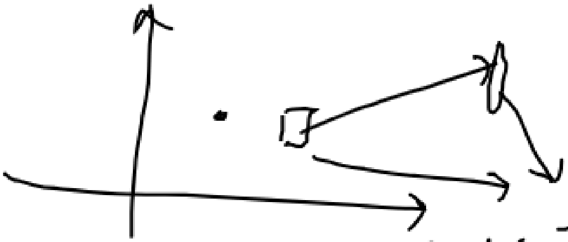
حالت ذره ی i :

جمع روی حالتهای پیوسته معنی ندارد

تعداد نقاط ← بینهایت

جایگزین برای تعداد نقاط:

یک نقطه ← یک ناحیه‌ی کوچک در فضای فاز



یک فضای فاز 2-بعدی

در تحول مساحت عوض نمی‌کند

در فضای فاز (6N) بعدی، حجم (6N) بعدی عوض نمی‌کند.

اندازه‌ی ناحیه بر نتیجه اثر دارد؟

ناحیه به اندازه‌ی a (حجم فضای فاز)

تعداد نقاط ← حجم ناحیه تقسیم بر a

$$\Omega = \frac{\text{حجم فضای فاز}}{a} = \frac{v}{a}$$

$$S = k \ln \frac{v}{a}$$

ناحیه‌ی 1 به ناحیه‌ی 2

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{v_2}{a} - k \ln \frac{v_1}{a}$$
$$= k \ln \frac{v_2}{v_1}$$

اگر فقط ΔS مهم باشد، مقدار a در نتیجه اثری ندارد.

$a \to \tilde{a} \qquad S \to \tilde{S}$ ثابت

$$\tilde{S} = k \ln \frac{v}{\tilde{a}} = k \ln \frac{v}{a} + k \ln \frac{a}{\tilde{a}}$$

$$= S + \text{ثابت}$$

با تغییر a، انتروپی با یک ثابت جمع تغییر میکند.

رابطه برای انرژی:

$$\text{انرژی} = f(\vec{r}_{\text{ها}}, \vec{p}_{\text{ها}})$$

یک رابطه در فضای $(6N)$ بعدی

یک ناحیه ی (فوق سطح) $(6N-1)$ بعدی

خم در فضای فاز 2-بعدی

مساحت (حجم ذیل‌های) خم صفر است

$v = 0$

$S = k \ln \frac{v}{a} \quad S \to -\infty \; \times$

به جای $E =$ انرژی این رابطه :

$$E < \text{انرژی} < E + \Delta$$

$$\Omega(E = \text{انرژی}) \longrightarrow \Omega(E < \text{انرژی} < E + \Delta)$$

$$\Omega(\text{انرژی} < E)$$

$$\Omega(E < \text{انرژی} < E + \Delta) = \Omega(\text{انرژی} < E + \Delta) - \overbrace{\Omega(\text{انرژی} < E)}^{\breve{\Omega}(E)}$$

$$= \breve{\Omega}(E + \Delta) - \breve{\Omega}(E)$$

$$= [\breve{\Omega}'(E)]\Delta + \cdots$$

Δ کوچک

$$S(E) = k \ln \frac{[\check{\Omega}'(E)]\,\Delta}{a}$$

$$a \to \tilde{a}$$
$$\Delta \to \tilde{\Delta}$$
$$S \to \tilde{S}$$

$$\tilde{S}(E) = k \ln \frac{[\check{\Omega}'(E)]\,\tilde{\Delta}}{\tilde{a}} = S(E) + \underbrace{k \ln \frac{\tilde{\Delta}\, a}{\Delta\, \tilde{a}}}_{\text{ثابت}}$$

Δ هم مهم نیست، فقط باید کوچک باشد

$$\check{\Omega}(E+\Delta) - \check{\Omega}(E) = [\check{\Omega}'(E)]\,\Delta$$

تقریب خوبی باشد.

مثال: گاز کامل تک اتمی کلاسیک نانسبیتی

$$\check{\Omega}(E) = \int d^{3N}r \int_{\sum \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_i}{2m} < E} d^{3N}p = V^N \int_{\sum \vec{p}_i \cdot \vec{p}_i < 2mE} d^{3N}p$$

V : حجم ظرف گاز

تغییر متغیر:

$$\vec{p}_i = \sqrt{2mE}\, \vec{u}_i$$

$$d^{3N}p = \left(\sqrt{2mE}\right)^{3N} d^{3N}u$$

$$\sum \vec{p}_i \cdot \vec{p}_i < 2mE \;\Downarrow\; \sum \vec{u}_i \cdot \vec{u}_i < 1$$

$$\check{\Omega}(E) = V^N (2mE)^{\frac{3N}{2}} \int_{\sum \vec{u}_i \cdot \vec{u}_i < 1} d^{3N}u$$

کره

$B_{3N}(1) =$ حجم

شعاع

کره، 3N-بعدی به شعاع یک :

$$\check{\Omega}(V,E) = \left[B_{3N}(1)\right] V^N (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\frac{\partial \overset{*}{\Omega}}{\partial E} = \frac{3N}{2E}\overset{*}{\Omega}$$

$$S = k \ln\left(\frac{3N\Delta}{2Ea}\overset{*}{\Omega}\right)$$

작

$$= k\left(\ln \frac{\overset{*}{\Omega}}{a} + \ln\left(\frac{3N}{2E}\Delta\right)\right)$$

$$\frac{S}{N} \xrightarrow[N\to\infty]{} \frac{S}{N} = k\left[\frac{1}{N}\ln\frac{\overset{*}{\Omega}}{a} + \underbrace{\frac{1}{N}\ln\frac{3N\Delta}{2E}}_{\downarrow}\right]$$

در حد ترمودینامیک، می‌توان به جای $\left(\frac{\partial \check{\Omega}}{\partial E}\right)_{\Delta}$

خود $\check{\Omega}$ را به کار برد

$$S = k \ln\left(\frac{\check{\Omega}}{a}\right)$$

در حد ترمودینامیک [illegible]

(توان $\check{\Omega}$ در:

در حالت کلی:

$$\check{\Omega} \propto E^{\alpha N}$$

حجم در ناحیه‌ای که نقطه‌اش متناسب با N است و اندازه‌اش با توانی از E متناسب است

آزاد

$$\frac{\partial \check{\Omega}}{\partial E} = \left(\frac{\alpha N}{E}\right) \check{\Omega}$$

$$\ln\left(\frac{\partial \check{\Omega}}{\partial E}\frac{\Delta}{a}\right) = \ln\left(\frac{\alpha N \Delta}{E}\right) + \ln\left(\frac{\hat{\Omega}}{a}\right)$$

$$\frac{S}{N} = \frac{k}{N}\left[\ln\left(\frac{\hat{\Omega}}{a}\right) + \ln\left(\frac{\alpha N \Delta}{E}\right)\right]$$

$$\frac{1}{N}\ln\frac{\alpha N \Delta}{E} \xrightarrow[\substack{N\to\infty \\ \frac{E}{N}\to \text{محدود}}]{} 0$$

حد ترمودینامیکی

گاز کامل تک‌اتمی کلاسیک نانسبیتی

$$S = k \ln \frac{V^{N} (2mE)^{\frac{3N}{2}} B_{3N}(1)}{a}$$

$$[a] = [(rp)^{3N}] = [h^{3N}]$$

با محاسبه‌ی کوانتمی (شمارش حالت‌های گسسته)، a همان h^{3N} به دست می‌آید. ولی انگار تا جایی که فقط ΔS مهم باشد، مقدار a مهم نیست.

$E \to U$

$$S = k \ln \frac{V^N (2mU)^{\frac{3N}{2}} B_{3N}(1)}{h^{3N}}$$

انرژی
درونی

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

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

$\downarrow$

پتانسیل شیمیایی

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

$$\frac{1}{T} = k \frac{3N}{2U} \qquad U = \frac{3N}{2} kT$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{Nk}{V} \qquad PV = NkT$$

$$PV = nRT$$

ترمودینامیک : گاز کامل

$$nR = NK$$

تعداد مول

تعداد ذرات

$$k = n\frac{R}{N}$$

$$\frac{N}{n} = N_A$$

عدد آووگادرو

$$\frac{6.02\times10^{23}}{\text{مول}}$$

$$k = \frac{R}{N_A} = k_B$$

ثابت بولتزمن

ثابت

$k_B = 1.38 \times 10^{-23}\ \frac{J}{K}$ — انتخاب معمول

$k = k_B$

$k = 1$ — یک انتخاب دیگر

$S = \ln \Omega$ — S بی‌بعد

بعد T بعد انرژی هست: واحد T میتونه ژول باشه.

مقدارهای S بزرگ میشوند، مقدارهای T کوچک میشوند.

$100\ K \longrightarrow 1.38 \times 10^{-21}\ J$

$$S = k_B \ln \frac{V^N (2mU)^{\frac{3N}{2}} B_{3N}(1)}{h^{3N}}$$

$$\Rightarrow \quad PV = N k_B T = nRT$$

$$U = \frac{3N}{2} k_B T \qquad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3N}{2} k_B$$

$$= \frac{3n}{2} RT \qquad\qquad = \frac{3n}{2} R$$

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

$$B_\ell(b) = \int_{\sum_{i=1}^{\ell}(x_i)^2 < b^2} d^\ell x = b^\ell \int_{\sum_{i=1}^{\ell} u_i^2 < 1} d^\ell u = b^\ell B_\ell(1)$$

$$x_i = b\,u_i$$

$$d^\ell x = |\vec{x}|^{\ell-1}\, d|\vec{x}|\; d^{\ell-1}\omega$$

زاویه‌ی فضایی $(\ell-1)$ بعدی

$$\ell=2 \qquad d^{\ell-1}\omega = d\varphi$$

$$\ell=3 \qquad d^{\ell-2}\omega = (\sin\theta)(d\theta)(d\varphi)$$

$$B_l(b) = \int_0^b |\vec{x}|^{l-1} \, d|\vec{x}| \int d^{l-1}\omega = \frac{b^l}{l} \underbrace{\int d^{l-1}\omega}$$

سطح کره $\leftarrow S_{l-1}(1)$

شعاع ۱

$$B_l(b) = \frac{S_{l-1}(1)}{l} b^l \longrightarrow B_l(1) = \frac{S_{l-1}(1)}{l}$$

$l=3 \qquad \frac{4\pi}{3} b^3 = B_3(b) \qquad S_2(1) = 4\pi$

$l=2 \qquad \pi b^2 = B_2(b) \qquad S_1(1) = 2\pi$

قرص $\leftarrow$ گوی دو بعدی

کره ی یک بعدی $\longrightarrow$ دایره

$$\int_{\mathbb{R}^\ell} d^\ell u \, e^{-\vec{u}\cdot\vec{u}} = \int_{-\infty}^{+\infty} du_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} du_\ell \; e^{-[(u_1)^2 + \cdots (u_\ell)^2]}$$

یکی از مؤلفه‌های $\vec{u}$

$$= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dv \; e^{-v^2} \right)^\ell = \pi^{\ell/2}$$

$$|\vec{u}|^2 = w$$

$$2|\vec{u}| \, d|\vec{u}| = dw$$

$$= \int d^{\ell-1}\Omega \int_0^\infty |\vec{u}|^{\ell-1} d|\vec{u}| \; e^{-|\vec{u}|^2} = \frac{S_{\ell-1}(1)}{2} \int_0^\infty w^{\frac{\ell}{2}-1} dw \, e^{-w}$$

$$= \frac{S_{\ell-1}(1)}{2} \left(\frac{\ell}{2}-1\right)! = \pi^{\ell/2}$$

$$S_{\ell-1}(1) = \frac{2\pi^{\ell/2}}{(\ell/2-1)!} \qquad B_\ell(1) = \frac{S_{\ell-1}(1)}{\ell} = \frac{2\pi^{\ell/2}}{\ell\left(\frac{\ell}{2}-1\right)!}$$

$$B_l(1) = \frac{\pi^{l/2}}{\frac{l}{2}\left(\frac{l}{2}-1\right)!} \qquad B_l(1) = \frac{\pi^{l/2}}{(l/2)!}$$

$$B_{3N}(1) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

$$S = k_B \ln\left[\frac{V^N (2mU)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N}} B_{3N}(1)\right]$$

$$= k_B \ln\left[\frac{V^N (2mU)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}\right]$$

$$\ln\left[\left(\frac{3N}{2}\right)!\right] = \frac{3N}{2}\ln\frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} + \cdots$$

$$S = k_B\left\{N \ln \frac{V(2mU)^{3/2}\pi^{\frac{3}{2}}}{h^3}\right.$$

$$\left. - \frac{3N}{2}\ln\frac{3N}{2} + \frac{3N}{2}\right\}$$

$$S = N k_B\left\{\ln \frac{V(2\pi m U)^{3/2}}{h^3 N^{3/2}} - \frac{3}{2}\ln\frac{3}{2} + \frac{3}{2}\right.$$

$$= N k_B\left\{\ln\left[\left(\frac{V}{N}\right)\left(\frac{2\pi m U}{N}\right)^{3/2}\frac{1}{h^3}\right] - \frac{3}{2}\ln\frac{3}{2} + \frac{3}{2}\right\}$$
$$+ N k_B \ln N$$

$$\frac{S}{Nk_B} = \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m U}{N}\right)^{3/2}\frac{1}{h^3}\right] - \frac{3}{2}\ln\frac{3}{2} + \frac{3}{2}$$

$$+ \ln N$$

$$\mu = T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = k_B T\left\{-\ln\frac{V(2\pi m U)^{3/2}}{h^3} + \frac{3}{2}\ln\frac{3N}{2}\right.$$

$$\mu = k_B T\left\{-\underbrace{\ln\frac{(V/N)(2\pi m U/N)^{3/2}}{h^3}}_{\zeta^{1j}} - \ln N + \frac{3}{2}\ln\frac{3}{2}\right\}$$

$$= \zeta^{1j}$$

مشکل ناشی از شمردن تعداد حالتهاست.

N ذره‌ی یکسان

ذره

$1 \rightarrow i$

$2 \rightarrow j$ و $1 \rightarrow j$

$2 \rightarrow i$

دو بار شمرده شده

تعداد حالتها باید بر تعداد جایگشتهای N تایی تقسیم شوند.

برای N ذره‌ی تشخیص ناپذیر:

تعداد حالتها $\longrightarrow$ $\dfrac{\text{تعداد حالتها}}{N!}$

$$S \longrightarrow S - k_B \ln(N!) = S - k_B(N\ln N - N)$$

$$S = Nk_B\left\{\ln\frac{\left(\frac{V}{N}\right)\left(\frac{2\pi m U}{N}\right)^{3/2}}{h^3} - \frac{3}{2}\ln\frac{3}{2} + \frac{5}{2}\right\}$$

$$\mu = k_BT\left\{-\ln\frac{\left(\frac{V}{N}\right)\left(\frac{2\pi m U}{N}\right)^{3/2}}{h^3} + \frac{3}{2}\ln\frac{3}{2}\right\}$$