شمردن تعداد حالت‌های با انرژی معین (یا با انرژی‌های
کمتر از یک انرژی معین) همیشه ساده نیست.
این که یک سیستم با بیرون برهم‌کنش نداشته باشد
(که انرژی‌اش ثابت باشد) هم چیزی نیست که
به سادگی در دسترس باشد.

برای حل همه‌ی این مشکلات،

سیستم را بررسی میکنیم که در تماس با یک چشمه

(کلا بزرگ) است.

چشمه‌ی بزرگ: در اثر تبادل با سیستم، مشخصات

ذاتی چشمه عوض نمیشود.

(دمای سنگ عوض میشود، اما دمای
استخر عملاً عوض نمیشود

مثل یک سنگ داغ (سیستم) در یک استخر (چشمه) انداخته شود

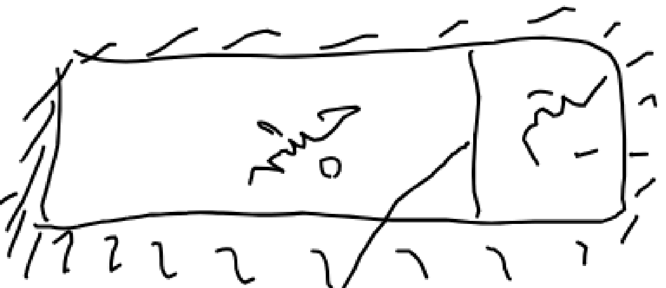
(ه) سنگ، هم‌دمای [illegible] می‌شود.

مرز بین سیستم و محیط صلب، نفوذناپذیر و رسانای گرما

ماده مبادله نمی‌شود

کار ترمودینامیکی مبادله نمی‌شود

انرژی مبادله می‌شود



صلب، نفوذناپذیر، گرما نارسانا

صلب، نفوذناپذیر، گرما رسانا

مجموعه‌ی سیستم + چشمه از بیرون منزوی است.

انرژی کل این مجموعه ثابت است.

تکثر حالتهای متناظر با این انرژی کل ثابت، هم احتمال‌اند.

انرژی سیستم

$$E_t = E + E_{\text{چشمه}}$$

انرژی کل

تکثر حالت سیستم

$$a_t = (a, a_{\text{چشمه}})$$

تکثر حالت کل

$$P(a_t)=\begin{cases} p, & E_t=\mathcal{E} \\ 0, & E_t\neq\mathcal{E} \end{cases}$$

مقدار انرژی کل سیستم + چشمه

$$P(a)=\sum_{a_{\text{چشمه}}} P(a, a_{\text{چشمه}}) = \sum_{a_{\text{چشمه}}}{}' \, p$$

$$E_{\text{چشمه}} = \mathcal{E} - E \quad : \quad E + E_{\text{چشمه}} = \mathcal{E} \qquad : \sum{}'$$

$$\sum_{a_{\text{چشمه}}}{}' = p\,\Omega_{\text{چشمه}}(\mathcal{E}-E)$$

تعداد میکروحالتهای چشمه

$$P(a) = \propto \Omega_{\text{چشمه}}(\mathcal{E} - E)$$ E: انرژی سیستم

در میکروحالت a (سیستم a

بستگی کم $P(a)$ به E بدون چیزهای دیگری که بیرون سیستم نه، مطلوب است.

هدف این است که در طرف راست چیزهای مثل $\mathcal{E}$ که به سیستم بزرگ (سیستم + چشمه) مربوط‌اند نباشد.

$$\Omega_{\text{چشمه}} = e^{(S_{\text{چشمه}})/k_B}$$

$$P(a) = p\, e^{\frac{S_{\text{چشمه}}(\mathcal{E}-E)}{k_B}}$$

$\tilde{\mathcal{E}}$ بین $\mathcal{E}$ و $(\mathcal{E}-E)$ است

$$S_{\text{چشمه}}(\mathcal{E}-E) - S_{\text{چشمه}}(\mathcal{E}) = [S'_{\text{چشمه}}(\tilde{\mathcal{E}})](-E)$$

$$f(y) - f(x) = f'(\tilde{x})(y-x)$$

$\tilde{x}$ بین x و y

تا اینجا از بزرگ بودن چشمه استفاده نشده بود.

$$S'_{\text{چشمه}}(\bar{E}) = \frac{1}{T_{\text{چشمه}}(\bar{E})}$$

و چون چشمه بزرگ است (البته بر سیستم)، دمای آن (که ذاتی است) در اثر تبادل با سیستم عوض نمی‌شود. پس $T_{\text{چشمه}}(\bar{E})$ مستقل از $\bar{E}$ است، ثابت است. این ثابت همان دمای چشمه است:

$$T_{\text{چشمه}}(\bar{E}) = T_{\text{چشمه}}$$

$$S_{\text{محیط}}(\mathcal{E}-E) = S_{\text{محیط}}(\mathcal{E}) - \frac{E}{T_{\text{محیط}}}$$

$$P(a) = p\, e^{\frac{1}{k_B} S_{\text{محیط}}(\mathcal{E})}\, e^{-\frac{E}{k_B T_{\text{محیط}}}}$$

$T \leftarrow T_{\text{محیط}}$ (سیستم با محیط به تعادل می‌رسد، دمای سیستم

همان دمای محیط می‌شود)

$$p\, e^{\frac{1}{k_B} S_{\text{محیط}}(\mathcal{E})} =: \mathcal{N}$$ → ضریب بهنجارش

$$P(a) = \mathcal{N} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} = \mathcal{N} e^{-\beta E_a}$$

P(a) احتمال بودن در حالت a است. مجموع P(a) ها باید یک شود:

$$1 = \sum_a P(a) = \mathcal{N} \sum_a e^{-\beta E_a}$$

$$\sum_a e^{-\beta E_a} =: Z(\beta)$$

جمع بر همه‌ی حالت‌های سیستم.

$$P(a) = \frac{e^{-\beta E_a}}{Z(\beta)}$$

اگر پارامترهای دیگری (جز انرژی) هم در سیستم بودند، آنها هم در Z ظاهر می‌گردند. مثلاً برای N مولکول گاز در ظرفی به حجم V:

$$Z(N, V, \beta)$$

در مقابل:

$$S(N, V, U) \leftarrow \Omega(N, V, \overset{\text{U یا}}{E})$$

$$U \rightarrow \beta$$

اسم‌گذاری:

سیستم بسته (انرژی ثابت) $\rightarrow P(a) = \begin{cases} 1, & E_a = U \\ 0, & E_a \neq U \end{cases}$

توزیع میکروکانونیک

سیستم با فقط تبادل گرما با یک جسم‌ای بزرگ $\rightarrow P(a) = \dfrac{e^{-\beta E_a}}{Z}$

توزیع کانونیک

میکروکانونیک :

$$\Omega \to S = k_B \ln \Omega$$

ترمودینامیک

کانونیک :

$$Z \to ?$$

احتمال (از جمله در توزیع کانونیک) به S چه ربطی دارند؟

S مثل Q :

$$\langle Q \rangle = \sum_a P_a Q_a$$

برای توزیع میکروکانونیک :

$$S \to \langle S \rangle = \sum_a P_a S_a = \sum_a{}' P_a S_a$$

جمع بر حالتهایی که $E_a = U$ $\therefore$ $P_a = \Upsilon$

$$S = \langle S \rangle = \Upsilon \sum_a{}' S_a$$

میکروحالتهای با $E_a = U$: $S_a = \mathcal{S}$

مشابه : S_a مستقل از a . با اضافه کردن صفرها

$$= \Upsilon \mathcal{S} \sum_a{}'$$

$$= \mathcal{S} \sum_a{}' \Upsilon = \mathcal{S} \sum_a{}' P_a = \mathcal{S} \sum_a P_a$$

چون $E_a \neq U : P_a = 0$

$\sum_a P_a = 1 \qquad S = \langle S \rangle = s = S_a : \quad E_a = U$

$$S = k_B \ln[\Omega(U)] \qquad \underbrace{\Omega(U)}\, p = p \sum_a{}'$$

تعداد حالت‌های با انرژی U

$$p \sum_a{}' = \sum_a{}' p = \sum_a{}' P_a = \sum_a P_a = 1$$

$$\Omega(U) = \frac{1}{p} = \frac{1}{P_a}, \quad E_a = U$$

نتیجه:

$$S_a = k_B \ln[\Omega(U)]$$

$$= k_B \ln \frac{1}{P(a)}$$

$$S_a = -k_B \ln P_a \qquad P_a = P(a)$$

$$\langle S \rangle = -k_B \sum_a P_a \ln P_a$$

این را برای توزیع کانونیک به کار می‌بریم

توزیع کانونی :

$$P_a = \frac{e^{-\beta E_a}}{Z}$$

$$\ln P_a = -\beta E_a - \ln Z$$

$$S = \langle S \rangle = -k_B \sum_a P_a \left(-\beta E_a - \ln Z\right)$$

$$= k_B \left[\beta \sum_a P_a E_a + (\ln Z) \sum_a P_a\right]$$

$$\sum_a P_a = 1 \qquad \sum_a P_a E_a = \langle E \rangle = U$$

$$S = k_B \beta U + k_B \ln Z$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \qquad k_B \beta = \frac{1}{T}$$

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z$$

$$\ln Z = \frac{S}{k_B} - \frac{U}{k_B T} = -\frac{1}{k_B T}(U - TS)$$

$$U - TS = F$$ ← انرژی آزاد هلمهولتز

$$\ln Z = -\beta F \qquad F = -k_B T \ln Z$$

میکروکانونیک: $S(\text{بقیه}, U) = k_B \ln[\Omega(\text{بقیه}, U)]$

بقیه مثلاً (N, V)

کانونیک

$$F(\text{بقیه}, T) = -k_B T \ln[Z(\text{بقیه}, T)]$$

$$dU = TdS + \underbrace{\sum Y dX}_{} \longrightarrow -PdV + \mu dN \quad \text{مثلاً}$$

$$F = U - TS \qquad dF = dU - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT + \sum Y dX \qquad F(T, X)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU - \sum \frac{Y}{T}dX$$

$S(U, $ ها $X)$

$$dF = -SdT + \sum Y dX$$

$F(T, $ ها $X)$

در روش کانونیک برای به دست آوردن ترمودینامیک

Z (تابع پارش) حساب میشود: $Z = \sum_a e^{-\beta E_a}$

$F = -k_B T \ln Z \rightarrow$ در رابطه‌ی F

$$dF = -SdT + \sum Y dX$$

با مشتق‌گیری از F نسبت به X ها، بقیه‌ی کمیت‌های ترمودینامیکی به دست می‌آیند.

مثال: N ذره‌ی دوحالته در حالت $\sigma = 0 , 1$ با انرژی‌های ε_0 و ε_1

$$Z = \sum_{\sigma_1 = 0}^{1} \cdots \sum_{\sigma_N = 0}^{1} e^{-\beta E \underbrace{(\sigma_1 , \dots , \sigma_N)}_{\text{بستگی به حالت سیستم دارد}}}$$

$$a = (\sigma_1 , \dots , \sigma_N)$$

ذرات بی‌برهم‌کنش:

$$E(\sigma_1, \dots, \sigma_N) = \underbrace{E_{(1)}(\sigma_1)}_{\text{انرژی ذره‌ی اول}} + \dots + \underbrace{E_{(N)}(\sigma_N)}_{\text{انرژی ذره‌ی Nام}}$$

$$\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} e^{-\beta E(\sigma_1, \dots, \sigma_N)}$$

$$= \sum_{\sigma_1} e^{-\beta E_{(1)}(\sigma_1)} \cdots \sum_{\sigma_N} e^{-\beta E_{(N)}(\sigma_N)} = Z_{(1)}(\beta) \cdots Z_{(N)}(\beta)$$

$$Z(\beta) = \underbrace{Z_{(1)}(\beta)}_{\text{تابع پارش ذره‌ی یک}} \cdots \underbrace{Z_{(N)}(\beta)}_{\text{تابع پارش ذره‌ی } N}$$

برای ذرات بی برهم‌کنش و تشخیص‌پذیر

اگر ذرات یکسان باشند:

$$\underbrace{Z_{(j)}(\beta)}_{\text{ذره‌ی } j} = \sum_{\sigma_j} e^{-\beta E_{(j)}(\sigma_j)} = \sum_{\sigma_j} e^{-\beta \underbrace{E_1}_{\text{انرژی یک ذره.}}(\sigma_j)}$$

σ_j متغیر جمع‌بندی است، پس می‌شود حاصل j را از آن برداشت.

$$\underbrace{Z_{(j)}(\beta) = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_1(\sigma)}}_{\text{مستقل از } j \text{ (اسمی ذره)}}$$

عجیب نیست: ذرات یکسان‌اند. پس تابع پارش‌ها برای تک ذره هم یکسان‌اند.

$$Z_{(j)}(\beta) = Z_1(\beta) \longrightarrow \text{تک ذره}$$

$$Z(\beta) = Z_N(\beta) = [Z_1(\beta)]^N$$

N ذره‌ی بی‌برهم‌کنش تشخیص‌پذیر یکسان.

N ذره

مشابه بر N ذر

$$Z_N = (Z_1)^N$$

N ذره

تک ذره

N ذره‌ی با برهم‌کنش تشخیص‌پذیر:

N ذره

$$Z_N = \overbrace{Z_{(1)} \cdots Z_{(N)}}$$

جنس‌های ذره

حالت خاصی از این که سیستم شامل چند بخش است

که با هم برهمکنش ندارند:

$$E = \sum_j E_{(j)}$$

$$Z = \prod_j Z_{(j)}$$

هنگرد کانونیک

$$E = E_{(1)} + E_{(2)} + \cdots = \sum_j E_{(j)}$$

بخش‌های بی‌برهم‌کنش:

$$\Omega(E_{(1)}, E_{(2)}, \cdots) = \Omega_{(1)}(E_{(1)})\,\Omega_{(2)}(E_{(2)})\cdots$$

E معلوم است، نه تک‌تک $E_{(j)}$ ها

$$\Omega(E) \neq \Omega_{(1)}(E_{(1)})\,\Omega_{(2)}(E_{(2)})\cdots = \prod_j \Omega_{(j)}(E_{(j)})$$

رابطه‌ی زیر = (برای بخش‌های بی‌برهم‌کنش).

$$\Omega(E) = \sum_{E_{(1)}, E_{(2)}, \dots}{}' \Omega_{(1)}(E_{(1)})\, \Omega_{(2)}(E_{(2)}) \dots$$

$$\sum{}' : \quad E = E_{(1)} + E_{(2)} + \dots = \sum_j E_{(j)}$$

جمع بر حالت‌های مختلف توزیع E بین $E_{(1)}$ و $E_{(2)}$ و ... ، اگر این جمع مقید (به قید) معمولی نبود.

در روش کانونیک :

$$Z(\beta) = \prod_j Z_{(j)}(\beta)$$

بخشهای بی برهم کنش

مشخص تر

در روش میکروکانونیک :

$$\Omega(E) = \sum_{E_{(j)}\text{ها}}{}' \prod_j \Omega_{(j)}(E_{(j)})$$

با قید $E = \sum_j E_{(j)}$

به خاطر این حجم عظیم محاسبات، کار با روش میکروکانونیک سخت‌تر است تا روش کانونیک: سیستم‌های شامل بخش‌های بی برهم‌کنشی

روش میکروکانونیک و روش کانونیک. ؟

دو روش برای رسیدن به نتیجه‌ای یکسان ؟

باید نشان داده شود نتایج حاصل از این دو روش یکسان‌اند.

مثلاً: یک ظرف محتوی گاز (با انرژی کل معین) → میکروکانونیک

و یک ظرف گاز در تماس گرمایی با یک چشمه (در دمای معین) → کانونیک

باید نشان داده شود ترمودینامیک این دو
(دست کم تحت شرایط خاصی) یکسان است.