در حد ترمودینامیک، توصیف‌های کانونیک و میکروکانونیک هم‌ارزند.

$$O\left(\frac{E}{N}\right) \xrightarrow[N \to \infty]{} 0$$

کانونیک

N ذره‌ی بی برهم‌کنش هر کدام دو حالت ممکن دارند: با انرژی‌های ε_0 و ε_1

ذرات یکسان

$$\underset{\text{ذره}}{Z_N} = \underbrace{Z_{(1)} \cdots Z_{(N)}}_{\text{[illegible] ذره}} = (\underbrace{Z_1}_{\text{تک ذره}})^N$$

$$Z_1 = e^{-\beta \varepsilon_0} + e^{-\beta \varepsilon_1}$$

$$\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1}{2} = \bar{\varepsilon} \qquad \varepsilon_1 = \bar{\varepsilon} - \frac{\Delta}{2}$$

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \Delta \qquad \varepsilon_0 = \bar{\varepsilon} + \frac{\Delta}{2}$$

$$Z_1 = e^{-\beta\bar{\varepsilon}}\left(e^{\frac{\beta\Delta}{2}} + e^{-\frac{\beta\Delta}{2}}\right) = 2e^{-\beta\bar{\varepsilon}}\,\mathrm{ch}\frac{\beta\Delta}{2}$$

$$Z_N = \left(2e^{-\beta\bar{\varepsilon}}\,\mathrm{ch}\frac{\beta\Delta}{2}\right)^N$$

$$\ln Z_N = N\ln\left(2e^{-\beta\bar{\varepsilon}}\,\mathrm{ch}\frac{\beta\Delta}{2}\right)$$

$$U = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial\beta} = NU_1$$

$$U_1 = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\left(2e^{-\beta\bar{\varepsilon}}\right) + \ln\left(\mathrm{ch}\frac{\beta\Delta}{2}\right)\right]$$

$$U_1 = \bar{\varepsilon} - \frac{\Delta}{2} \operatorname{th} \frac{\beta \Delta}{2}$$

$$U_N = N\left(\bar{\varepsilon} - \frac{\Delta}{2} \operatorname{th} \frac{\beta\Delta}{2}\right)$$

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

$$= -N k_B T \left[\ln 2 - \beta \bar{\varepsilon} + \ln \operatorname{ch} \frac{\beta\Delta}{2}\right)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \qquad \frac{S}{N k_B} = \ln 2 - \beta \bar{\varepsilon} + \ln\left(\operatorname{ch} \frac{\beta\Delta}{2}\right)$$

$$+ \underbrace{T \frac{1}{k_B T^2}}_{\beta} \left(\bar{\varepsilon} - \frac{\Delta}{2} \operatorname{th} \frac{\beta\Delta}{2}\right)$$

$$\frac{S}{Nk_B} = \ln 2 - \frac{\beta\Delta}{2}\,\mathrm{th}\,\frac{\beta\Delta}{2} - \ln\left(\mathrm{ch}\,\frac{\beta\Delta}{2}\right)$$

$$U - ST \stackrel{?}{=} F$$

$$\frac{U-ST}{N} = \bar{\varepsilon} - \frac{\Delta}{2}\,\mathrm{th}\,\frac{\beta\Delta}{2}$$

$$-k_B T\left[\ln 2 - \frac{\beta\Delta}{2}\,\mathrm{th}\,\frac{\beta\Delta}{2} + \ln\left(\mathrm{ch}\,\frac{\beta\Delta}{2}\right)\right]$$

$$= -k_B T\left[\ln 2 - \beta\bar{\varepsilon} + \ln\left(\mathrm{ch}\,\frac{\beta\Delta}{2}\right)\right] = F \checkmark$$

این روابط که برحسب β و N،

همراه روابط حاصل از تصحیف بسکر دکانشک

اند (در حد $N \to \infty$)

$$\downarrow$$

$$N! = N\ln N - N + \cdots$$

یک مثال دیگر:

گاز کامل تک اتمی کلاسیک.

فقط انرژی جنبشی

بی برهم‌کنش

$$E = E_{(1)} + \cdots + E_{(N)}$$

انرژی ذره

$$E_1 = E_1(p)$$

یک ذره

۵- برهم‌کنشی :

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

آ- یکسان و تشخیص‌پذیر

$$Z_N = (Z_1)^N$$

آ- یکسان و تشخیص‌ناپذیر : همراه استدلال

پارادوکس گیبس :

$$Z_N = \frac{(Z_1)^N}{N!}$$

از جابجا کردن حالتهای N ذره، حالت جدیدی برای سیستم N ذره‌ای به دست نمی‌آید.

گاز :

$$Z_1 = \frac{1}{h^3}\int d^3r \int d^3p \; e^{-\beta E_1(p)}$$

$$Z_1 = \frac{V}{h^3}\int d^3p \; e^{-\beta E_1(p)} = \frac{V}{h^3} A(\beta)$$

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \frac{(Z_1)^N}{N!}$$

$$= -N k_B T \left(\ln Z_1 - \ln N + 1 \right)$$

$$\ln(N!) = N \ln N - N \qquad (N \text{ بزرگ})$$

$$F = -N k_B T \left[\ln \frac{V A}{h^3} - \ln N + 1 \right)$$

$$A(\beta) = \int d^3 p \; e^{-\beta E_1(p)}$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{V}$$

$$PV = N k_B T$$

معادله‌ی حالت معمول

$$U = -\frac{\partial (\ln Z)}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta}\left[\ln \frac{VA}{h^3} + (\beta,) \tilde{g})\right]$$

$$U = -N \frac{\frac{dA}{d\beta}}{A}$$

$$\mu = +\frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \left(\ln \frac{VA}{h^3} - \ln N + 1\right)$$

$$+ N k_B T \times \frac{1}{N} = -k_B T \ln \frac{VA}{N h^3} \qquad \bar{\zeta}^{lj}$$

$$\bar{\zeta}^{lj} \frac{V}{N} \qquad \bar{\zeta}^{lj} A$$

نانسبیتی :

$$E_1(p) = \frac{p^2}{2m}$$

$$A(\beta) = \int d^3p \; e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$$

$$\frac{dA}{d\beta} = -\frac{3}{2}\frac{A}{\beta} \qquad U = -N \frac{\frac{dA}{d\beta}}{A}$$

$$U = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3N}{2} k_B T$$ همان نتیجه‌ی مکانیک کلاسیک

فرانسبیتی:

$$E_1(p) = c\,|\vec{p}|$$

$$A(\beta) = \int d^3p \; e^{-\beta c |\vec{p}|} = 4\pi \int_0^\infty |\vec{p}|^2 d|\vec{p}|\, e^{-\beta c |\vec{p}|}$$

$$= \frac{8\pi}{(\beta c)^3} \qquad \frac{dA}{d\beta} = -\frac{3A}{\beta}$$

$$U = \frac{3N}{\beta} = 3N k_B T$$

تمرین:

$$E_1(p) = b\,|\vec{p}|^{a}$$

a, b ثابت و مثبت

$$A(\beta) = 4\pi \int_0^\infty u^2 du\, e^{-\beta b u^{a}} \qquad u = |\vec{p}|$$

$$\beta b u^{a} =: v \qquad \beta a b u^{a-1} du = dv$$

$$A(\beta) = 4\pi \int_0^\infty \left(\frac{v}{\beta b}\right)^{\frac{2}{a}} \frac{dv}{(\beta a b)} \left(\frac{v}{\beta b}\right)^{\frac{1-a}{a}} e^{-v}$$

$$= (4\pi)\, \beta^{-\left(\frac{2}{a}+1+\frac{1}{a}-1\right)} (\,b, a\,) \int_0^\infty dv\, v^{\frac{3}{a}-1} e^{-v}$$

$$A(\beta) = \text{عدد} \; \beta^{-\frac{3}{a}} \qquad \frac{dA}{d\beta} = -\frac{3}{a}\frac{A}{\beta}$$

$$U = -N \frac{\frac{dA}{d\beta}}{A} \qquad U = \frac{3N}{a\beta} = \frac{3N}{a} k_B T$$

نانسبیتی: $2 = a$

فرانسبیتی: $1 = a$

مولکولهای بیش از یک ذره‌ای کلاسیک و نانسبیتی

هر مولکول k اتم

$$E_1 = \frac{\vec{p}\cdot\vec{p}}{2m} + E'_1\left(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{k-1}, \vec{p}'_1, \dots, \vec{p}'_{k-1}\right)$$

انرژی یک مولکول

$\downarrow$

مکان‌ها و تکانه‌های مربوط به مختصات نسبی

E_1 تابع مکان مرکز جرم $(\vec{R})$ نیست.

$$Z_1 = \frac{\int d^3P \int d^3R \int d^{3(k-1)}p' \, d^{3(k-1)}r' \, e^{-\beta \frac{\vec{P}\cdot\vec{P}}{2m}} e^{-\beta E_1'}}{h^{3k}}$$

$$= \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} Z_1'$$

$$Z_1' = \frac{\int d^{3\cdot(k-1)}p' \, d^{3(k-1)}r' \, e^{-\beta E_1'(\vec{r}_{(1)}', \vec{r}_{(2)}')}}{h^{3(k-1)}}$$

$$\lambda := \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \qquad Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} Z_1'$$

[illegible]

$$Z_N = \frac{(Z_1)^N}{N!} \qquad \ln Z_N = N(\ln Z_1 - \ln N + 1)$$

$$= N\left(\ln \frac{V}{\lambda^3} + \ln Z'_1 - \ln N + 1\right)$$

آزادی داخلی

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T\left(\ln \frac{V}{N\lambda^3} + \ln Z'_1 + 1\right)$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} \qquad PV = N k_B T$$

معادله حالت گاز کامل ✓

اگر $E_1 =$ یک تابع از فاصله‌های نسبی و تکانه‌ها)

یعنی اگر E_1 تحت تبدیل $\vec{r}_a \to \vec{r}_a + \vec{c}$ عوض نشود

$\Downarrow$ شماره‌ی اتم

$Z_1 = V \times$ یک تابع مستقل از V

(تابع فقط β)

$$F = -Nk_BT\left[\ln\left(V \times \text{مستقل از } V\right)\right] \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{Nk_BT}{V}$$

$$\Downarrow$$

$$PV = NK_BT$$

پس معادله‌ی حالت برای گاز کامل کلاسیک

(تک اتمی یا چند اتمی، نانسبیتی یا نسبیتی) همان معادله‌ی

حالت معمول است:

$$PV = N k_B T$$

ه) رابطه‌ی انرژی درونی با دما (T) به نظام E، بستگی دارد.

گاز کامل کلاسیک نانسبیتی؟

$$\ln Z_1 = \ln \frac{V}{\lambda^3} + \ln Z_1'$$

$$Z_1' = \int \frac{d^{3(k-1)} r' \, d^{3(k-1)} p' \, e^{-\beta E_1'(\vec{r}_\omega', \vec{p}_\omega')}}{h^{3(k-1)}}$$

$$U = -\frac{\partial (\ln Z)}{\partial \beta} = -N \frac{\partial (\ln Z_1)}{\partial \beta}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

طول موج گرمایی

$\lambda \propto \beta^{1/2}$ $\qquad$ $\dfrac{\partial \lambda}{\partial \beta} = \dfrac{1}{2} \dfrac{\lambda}{\beta}$

$$\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\ln \frac{V}{\lambda^3}\right) = -\frac{3}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \beta} = \frac{-3}{2\beta}$$

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\ln Z_1'\right)$$

$\dfrac{U}{N} = \dfrac{3}{2} k_B T$, $Z_1' = 1$: [illegible]

محاسبه‌ی Z_1 بسیار دشوارتر از محاسبه‌ی تعداد حالت‌های

در دسترس Ω را، نصف بکنیم کار تنگی است.

برای Z_1 باید یک انتگرال $6(k-1)$ گانه حساب بشود.

اما برای تعداد حالت‌ها باید یک انتگرال $(6Nk)$ گانه حساب بشود.

و N بسیار بزرگ است، از مرتبه‌ی عدد آووگادرو.

آیا میشود مسئله را هنوز هم ساده‌تر کرد؟

(یعنی حتی استقرای (k-1) گانه هم لازم نباشد)؟

یک راه ساده‌تر هست، وقتی دما خیلی زیاد نباشد.

دمای خیلی زیاد؟

راه ساده‌تر؟