

مکانیک آماری

مرتضی محسنی

m-mohseni@pnu.ac.ir

راهنمای طلایی
تست طلایی
بیک طلایی

انتشارات طلایی
پویندگان دانشگاه



www.bookgolden.com

اهداف درس - منابع

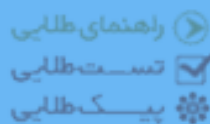
آشنایی با مفاهیم اساسی مکانیک آماری

آشنایی با روشهای محاسباتی پایه مکانیک آماری

آشنایی با کاربردهای مقدماتی

منبع درس: مکانیک آماری نوشته مرتضی محسنی انتشارات

دانشگاه پیام نور ۱۳۸۴



انتشارات طلایی
پویندگان دانشگاه



www.bookgolden.com

سرفصل درس

آشنایی با مفاهیم پایه آمار و احتمال

تابع پارش

گاز کامل

نظریه جنبشی

توزیع گیبس

آمار بوز- اینشتین

آمار فرمی- دیراک

گذارهای فاز



فصل اول: احتمال

رویداد ساده – رویداد مرکب – فضای نمونه

$$p_i = \frac{1}{W}$$

احتمال کلاسیکی

$$p_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N}$$

احتمال آماری

$$p_{i+j} = p_i + p_j$$

احتمال رویداد مرکب

$$p_{i,j} = p_i \times p_j$$

احتمال رویداد مستقل

$$p_{i+j} = \frac{1}{10} + \frac{1}{10} = \frac{1}{5}$$

مثال : برداشتن تصادفی یک کارت از بین ده کارت با اعداد مختلف. محاسبه احتمال برداشتن اعداد سه یا شش.

$$p_{r,t} = \frac{1}{6} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{12}$$

مثال: پرتاب یک سکه و یک تاس. محاسبه احتمال آوردن همزمان شماره سه تاس و روی سکه.



شمارش رویدادها

آرایه ها

جایگشتها

ترکیبها

$$W = \frac{n!}{m!}$$

$$W = \frac{n!}{(n-m)!}$$

$$W = \frac{n!}{m!(n-m)!}$$

$$W = \frac{N!}{\prod_{i=1}^r n_i!}$$

$$\sum_{i=1}^r n_i = N$$

مثال: محاسبه احتمال آوردن

حداقل شش h

در پرتاب هشت سکه.

$$W_1 = \frac{8!}{6!2!} = 28$$

$$W_2 = \frac{8!}{7!1!} = 8$$

$$W_3 = \frac{8!}{8!0!} = 1$$

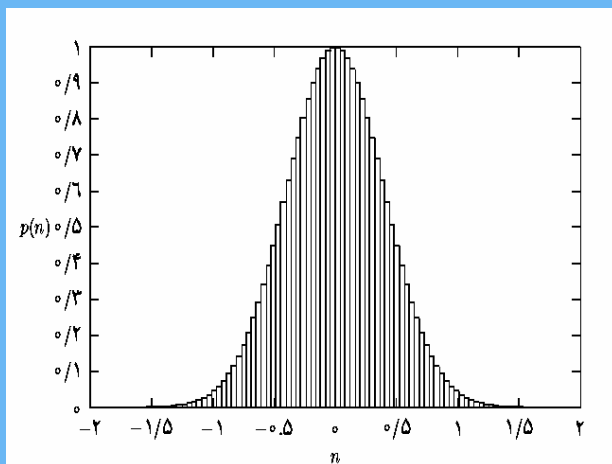
$$W = 2^8 = 256$$

$$p_1 = \frac{28}{256}, p_2 = \frac{8}{256}, p_3 = \frac{1}{256}$$

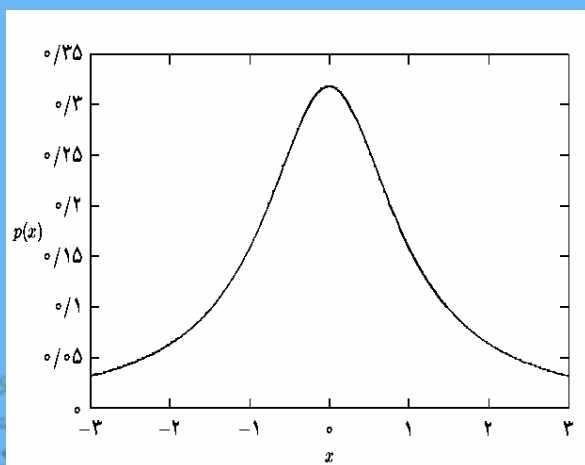
$$p = p_1 + p_2 + p_3 = \frac{37}{256}$$

توزیع

توزیع گسسته



توزیع پیوسته



$$p(x)$$

تابع توزیع
احتمال

$$p(x)dx$$

$$p(n_i) = \frac{W(n_i)}{\sum_{i=1}^r W(n_i)}$$

برای توزیع گسسته

$$p(x) = \frac{W(x)}{\int_a^b W(x)dx}$$

برای توزیع پیوسته

احتمال

$$p = \int_a^b p(x)dx$$

$$\overline{f(n_i)} = \sum_{i=1}^r p(n_i) f(n_i)$$

میانگین در توزیع گسسته

$$\overline{f(x)} = \int_a^b p(x) f(x) dx$$

میانگین در توزیع پیوسته

$$\sigma = \sqrt{\overline{(n_i - \bar{n}_i)^2}}$$

انحراف معیار توزیع گسسته

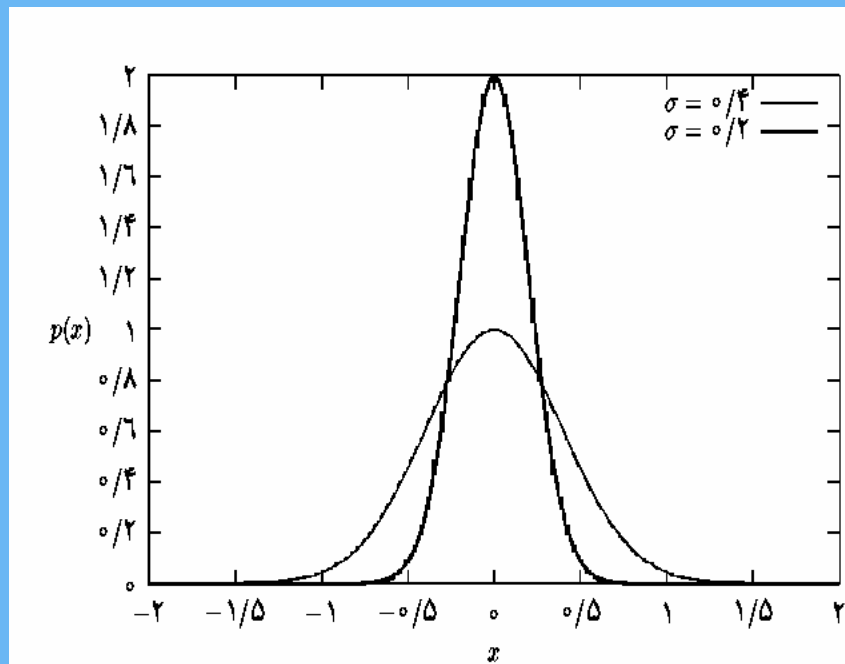
$$\sigma = \sqrt{\overline{(x - \bar{x})^2}}$$

انحراف معیار توزیع پیوسته

قضیه

$$\overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2$$

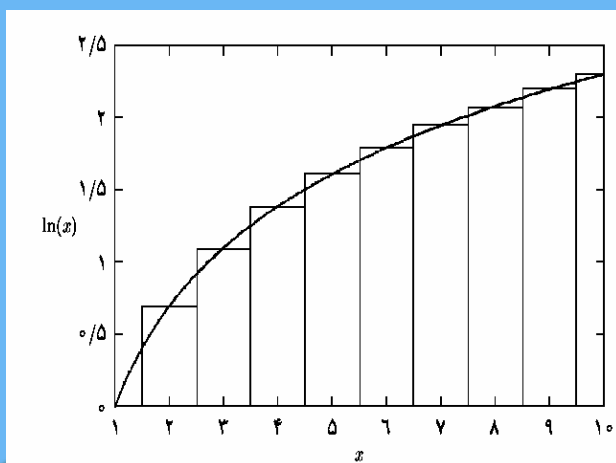
انحراف معیار: پهنای نمودار



تقریب استرلینگ

$$\ln n! = n \ln n - n$$

$$n! = \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$$



مثال: با این تقریب می توان نشان داد در پرتاب تعدادی سکه محتملترین نتیجه آن است که تعداد پشت و رو یکسان باشد.

دقت تقریب استرلینگ

$(n + 0.5) \ln n - n + 0.5 \times \ln(2\pi)$	$n \ln n - n$	$\ln n!$	n
۴/۷۷	۳/۰۵	۴/۷۹	۵
۲۷/۸۹	۲۵/۶۲	۲۷/۹۰	۱۵
۵۸/۰۰	۵۵/۴۷	۵۸/۰۰	۲۵
۹۲/۱۳	۸۹/۴۴	۹۲/۱۴	۳۵
۱۲۹/۱۲	۱۲۶/۳۰	۱۲۹/۱۲	۴۵
۱۶۸/۳۲	۱۶۵/۴۰	۱۶۸/۳۲	۵۵
۲۰۹/۳۴	۲۰۶/۳۳	۲۰۹/۳۴	۶۵

ضرایب نامعین لاگرانژ

$$\ln f = N \ln N - \sum_{i=1}^r n_i \ln n_i$$

$$d \ln f = - \sum_{i=1}^r \ln n_i dn_i$$

$$\sum_{i=1}^r n_i = N$$

$$\sum_{i=1}^r dn_i = 0$$

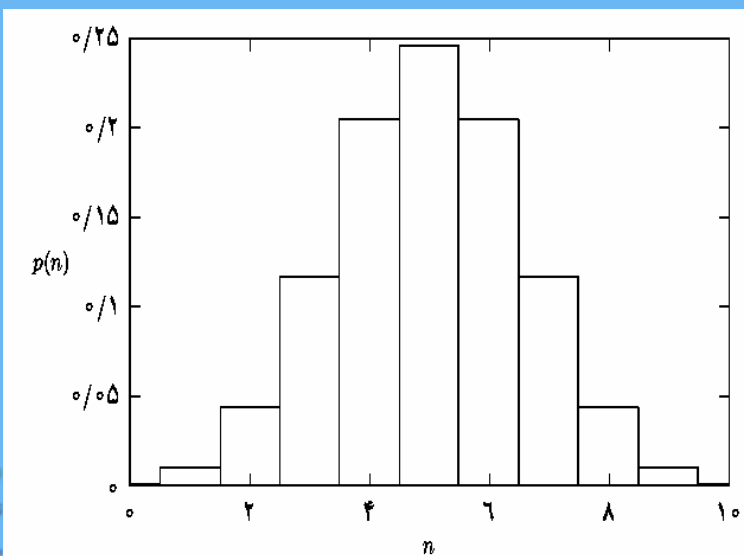
$$\sum_{i=1}^r (\ln n_i + \lambda) dn_i = 0$$

$$n_i = e^{-\lambda}$$

توزیع دو جمله ای

$$p(n) = \frac{N!}{\left(\frac{N+n}{2}\right)! \left(\frac{N-n}{2}\right)!} p^{\frac{1}{2}(N+n)} q^{\frac{1}{2}(N-n)}$$

$$n = n_+ - n_-$$



مثال: سکه ای را ده بار

پرتاب می کنیم.

احتمال آوردن چهار

t را حساب کنید.

$$p = \frac{1}{2}, \quad N = 10, \quad n_+ = 4$$

$$n = n_+ - n_- = 4 - 6 = -2$$

$$p(-2) = \frac{10!}{4!6!} \left(\frac{1}{2}\right)^4 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = 0.205$$

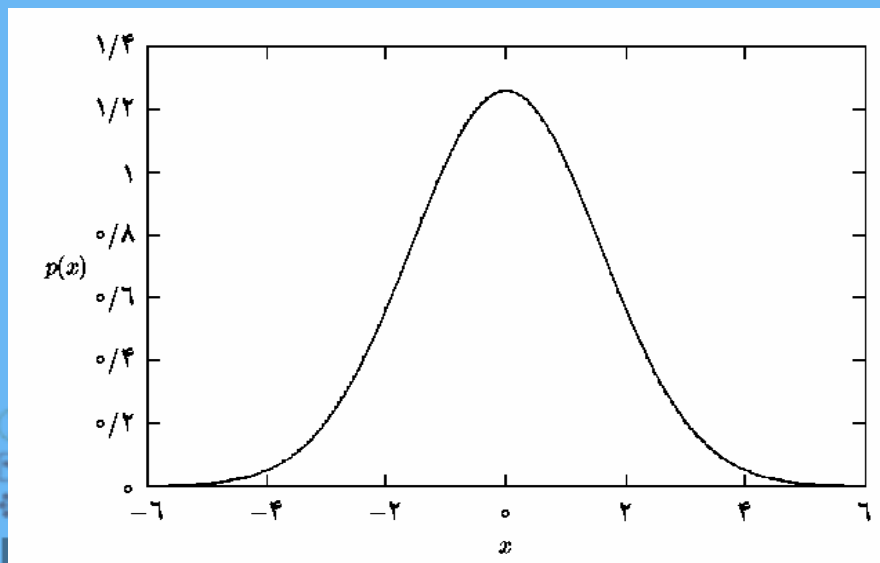
توزیع چند جمله ای

$$p(n) = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_r!} p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots p_r^{n_r}$$

$$N = \sum_{i=1}^r n_i$$

توزیع گاوسی

$$p(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-\frac{2(x-x_0)^2}{n}}$$
$$n = n_+ + n_-$$



فصل دوم: مفاهیم پایه

موضوع مکانیک آماری

حالت دستگاه کلاسیکی

حالت دستگاه کو انتومی

دستگاه منزوی

پارامتر - تعادل - افت و خیز

میکرو حالت

thth htht hhtt tttt

ماکرو حالت



مکانیک آماری مرتضی محسنی

مثال : ماکروحالت‌های پرتاب
چهار سکه.

ماکروحالت	میکروحالت‌ها	احتمال وقوع
چهار h	$hhhh$	$\frac{1}{16}$
سه h و یک t	$thhh$ و $hthh$ و $hhth$ و $hhht$	$\frac{4}{16}$
دو h و دو t	$htth$ و $tthh$ و $thth$ و $thht$ و $htht$ و $hhtt$	$\frac{6}{16}$
یک h و سه t	$httt$ و $thtt$ و $ttht$ و $ttth$	$\frac{4}{16}$
چهار t	$tttt$	$\frac{1}{16}$

مثال: ماکروحالت‌های شش

ذره با انرژی

8E

ماکروحالت	میکروحالت‌ها
پنج ذره در تراز ϵ و یک ذره در تراز 3ϵ	$\frac{6!}{5!1!} = 6$
چهار ذره در تراز ϵ و دو ذره در تراز 2ϵ	$\frac{6!}{4!2!} = 15$

میانگین گیری روی ماکروحالتها

$$\bar{n}_j = \frac{\sum_{i=1}^r n_i W_i(n_j)}{\sum_{i=1}^r W_i(n_j)}$$

مثال: برای دستگاهی از شش

ذره با ترازهای انرژی

$E, 2E, 3E$ و انرژی کل

$8E$

$$\bar{n}_1 = \frac{5 \times 6 + 4 \times 15}{6 + 15} = \frac{30}{7}$$

$$\bar{n}_2 = \frac{0 \times 6 + 2 \times 15}{6 + 15} = \frac{10}{7}$$

$$\bar{n}_3 = \frac{1 \times 6 + 0 \times 15}{6 + 15} = \frac{2}{7}$$

$$\bar{n} = \frac{30}{7} + \frac{10}{7} + \frac{2}{7} = 6.$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

آمار تمیز پذیر: جایگزیدگی

تعادل: برهمکنش ضعیف

مثال: در شکل مقابل انرژی

دو ماکرو حالت یکسان

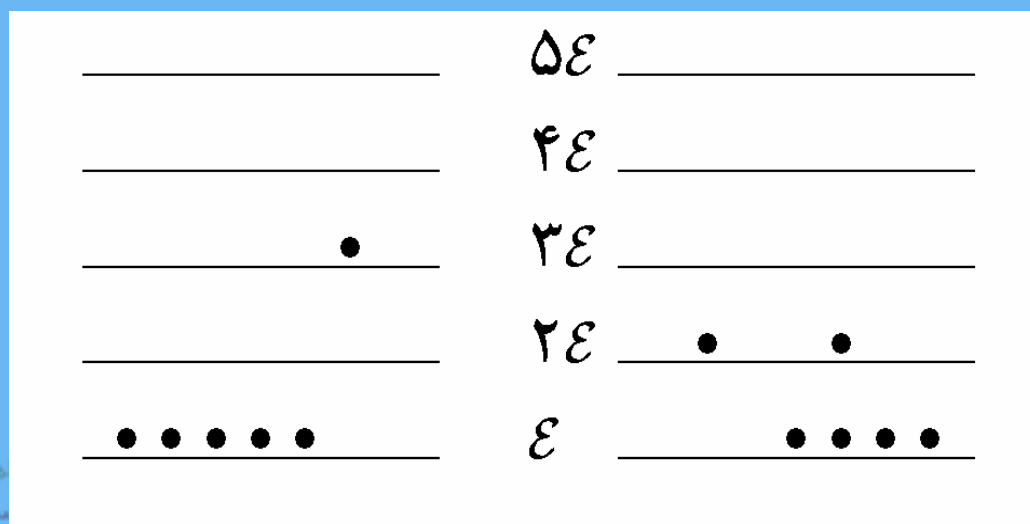
است. یک ذره از

تراز اول و یک ذره

از تراز سوم به

تراز دوم

می روند.



$$W = \frac{n!}{\prod_{i=1}^r n_i!}$$

تعداد میکروحالاتها:
شرایط: ترازهای گسسته و
ناواگن و برهمکنش
ضعیف.

مثال: ماکروحالاتهای دستگاه
هفت ذره ای با انرژی

4E

p	W	n_4	n_3	n_2	n_1	n_0	ماکروحالت
$\frac{7}{210}$	7	1	0	0	0	6	1
$\frac{42}{210}$	42	0	1	0	1	5	2
$\frac{21}{210}$	21	0	0	2	0	5	3
$\frac{105}{210}$	105	0	0	1	2	4	4
$\frac{35}{210}$	35	0	0	0	4	3	5

مثال:

دستگاهی از N ذره تمیزپذیر با برهمکنش ضعیف که هر ذره تنها دو حالت با انرژیهای نامنفی 0 و \mathcal{E} دارد و وقتی $1 \gg N$ ، داریم $\bar{\mathcal{E}} = \frac{E}{N}$. حداکثر مقدار ممکن $\frac{E}{N}$ را در حالت تعادل و در حالت عدم تعادل و نیز تعداد میکروحالتهای تعادل را حساب کنید.

در عدم تعادل $\mathcal{E} = \frac{N\mathcal{E}}{N}$ و در تعادل $\frac{1}{4}\mathcal{E} = \frac{E}{N}$ و

$$\begin{aligned} W &= \frac{N!}{N_0!(N - N_0)!} \\ &= \frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\mathcal{E}}\right)! \left(\frac{E}{\mathcal{E}}\right)!} \end{aligned}$$

واگنی

واگنی دستگاه

واگنی دستگاه

تاثیر واگنی بر تعداد میکروحالاتها

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_r!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_r^{n_r}$$

$$\sum_{i=1}^r n_i = N$$

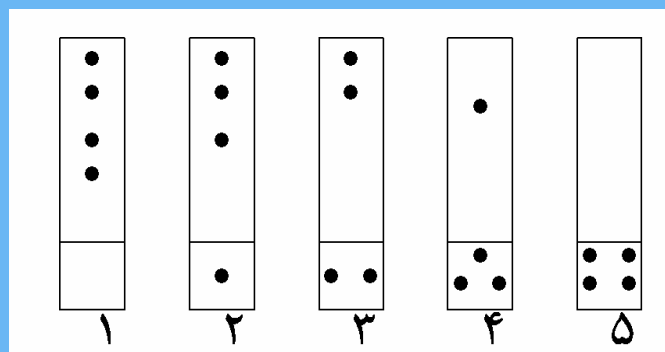
مکانیک آماری مرتضی محسنی

مثال: ماکروحالت‌های شش ذره تمیزپذیر در دو تراز انرژی با واگنی از مرتبه های دو و پنج

W	n_2	n_1	ماکروحالت
$\frac{6!}{6!0!} \times 2^6 \times 5^0 = 64$	0	6	1
$\frac{6!}{5!1!} \times 2^5 \times 5^1 = 960$	1	5	2
$\frac{6!}{4!2!} \times 2^4 \times 5^2 = 5000$	2	4	3
$\frac{6!}{3!3!} \times 2^3 \times 5^3 = 20000$	3	3	4
$\frac{6!}{2!4!} \times 2^2 \times 5^4 = 37500$	4	2	5
$\frac{6!}{1!5!} \times 2^1 \times 5^5 = 37500$	5	1	6
$\frac{6!}{6!0!} \times 2^0 \times 5^6 = 15625$	6	0	7

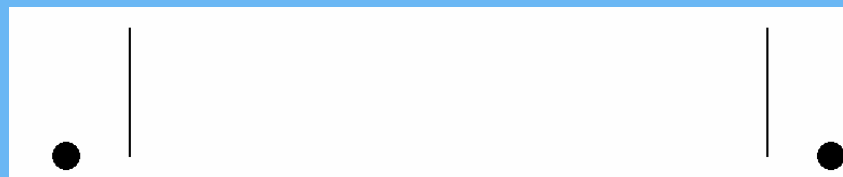
مکانیک آماری مرتضی محسنی

مفهوم واگنی. مثال: چهار ذره تمیز پذیر در دو بخش یک جعبه



ماکرو حالت	ضریب وزن	ضریب واگنی	احتمال وقوع
۱	$\left(\frac{3}{4}\right)^4 = 0/316$	$\frac{4!}{0!(4-0)!} = 1$	0/316
۲	$\left(\frac{1}{4}\right)\left(\frac{3}{4}\right)^3 = 0/105$	$\frac{4!}{1!(4-1)!} = 4$	0/422
۳	$\left(\frac{1}{4}\right)^2\left(\frac{3}{4}\right)^2 = 0/035$	$\frac{4!}{2!(4-2)!} = 6$	0/211
۴	$\left(\frac{1}{4}\right)^3\left(\frac{3}{4}\right) = 0/012$	$\frac{4!}{3!(4-3)!} = 4$	0/047
۵	$\left(\frac{1}{4}\right)^4 = 0/004$	$\frac{4!}{4!(4-4)!} = 1$	0/004

آمار تمیز پذیر
شمارش حالتها:

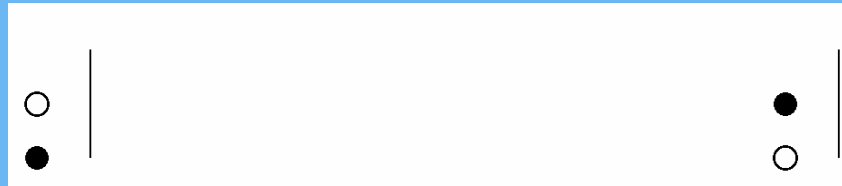


حالتهای ممکن آرایش یک ذره و دو تراز.

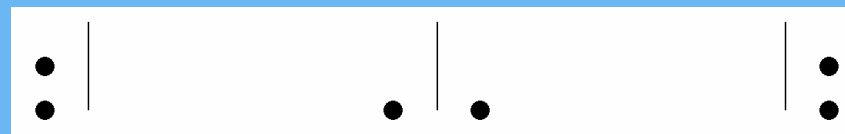


حالتهای ممکن آرایش دو ذره و دو تراز.

مکانیک آماری مرتضی محسنی

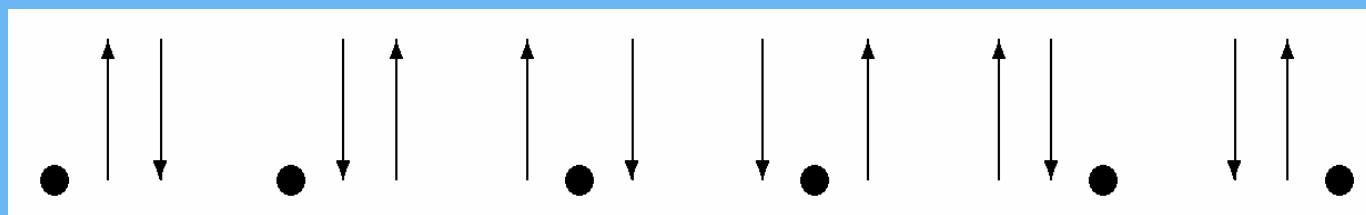


دو آرایه متمایز.

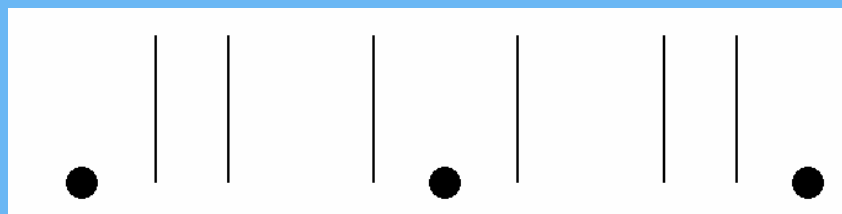


حالت‌های ممکن آرایش دو ذره تمیزناپذیر و دو تراز.

مکانیک آماری مرتضی محسنی



حالت‌های ممکن آرایش یک ذره و سه تراز تمیزپذیر.



حالت‌های ممکن آرایش یک ذره و سه تراز تمیزناپذیر

تعداد راههای توزیع
ذرات تمیزناپذیر در
ترازهای یکسان

$$\frac{(n_i + m_i - 1)!}{(n_i)!(m_i - 1)!}$$

تعداد کل میکروحالتها

$$W = \prod_i \frac{(n_i + m_i - 1)!}{(n_i)!(m_i - 1)!}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

هنگرد

هنگرد میکروبندادی

هنگرد بندادی

هنگرد بندادی بزرگ

پتانسیل شیمیایی

آنتروپی در هنگرد میکروبندادی

اصل بولتزمن

$$S = k_B \ln W$$

$$k_B = 1/38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$



مکانیک آماری مرتضی محسنی

مثال: محاسبه آنتروپی دستگاه دو ترازوی با انرژیهای ϵ و 0

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ &= k_B \ln \left(\frac{N!}{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)! \left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)!} \right) \\ &= k_B \left(\ln N! - \ln \left(\frac{E}{\epsilon}\right)! - \ln \left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)! \right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N\epsilon &\gg E \gg \epsilon \Rightarrow \\ \frac{E}{\epsilon} &\gg 1, \quad N - \frac{E}{\epsilon} \gg 1 \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \left(N \ln N - \frac{E}{\mathcal{E}} \ln \left(\frac{E}{\mathcal{E}} \right) - \left(N - \frac{E}{\mathcal{E}} \right) \ln \left(N - \frac{E}{\mathcal{E}} \right) \right) \\
 &\quad + k_B \left(-N + \frac{E}{\mathcal{E}} + \left(N - \frac{E}{\mathcal{E}} \right) \right) \\
 &= Nk_B \left((n - 1) \ln(1 - n) - n \ln n \right)
 \end{aligned}$$

$$n = \frac{E}{N\mathcal{E}}$$

$$W = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_{i=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{N}_i!}$$

$$\begin{aligned} S_{\mathcal{N}} &= k_B \ln W \\ &= k_B \left(\ln \mathcal{N}! - \ln \prod_{i=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{N}_i! \right) \\ &= k_B \left(\ln \mathcal{N}! - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \ln \mathcal{N}_i! \right) \\ &= k_B \left(\mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{N}_i \ln \mathcal{N}_i + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{N}_i \right) \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$= k_B \left(\mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{N}_i \ln \mathcal{N}_i \right)$$

$$= -k_B \mathcal{N} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{\mathcal{N}_i}{\mathcal{N}} \ln \left(\frac{\mathcal{N}_i}{\mathcal{N}} \right)$$

$$= -k_B \mathcal{N} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} p_i \ln p_i$$

$$p_i = \frac{\mathcal{N}_i}{\mathcal{N}}$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{S_{\mathcal{N}}}{\mathcal{N}} \\ &= -k_B \sum_i p_i \ln p_i. \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

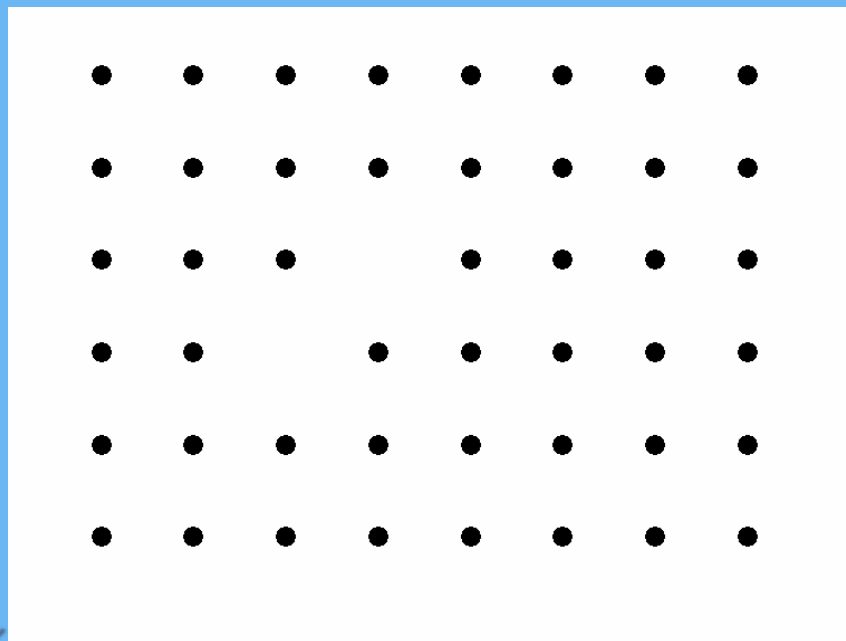
ارتباط تعریف آنترپی در هنگردهای میکروبندادی و بندادی

$$p_i = \frac{1}{W}$$

$$\begin{aligned} S &= -k_B \left(\sum_{i=1}^W \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} \right) \\ &= k_B \ln W. \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

شبکه بلوری
دررفتگی در بلورها
کاستی شوتکی



شبکه‌ای با N اتم و n کاستی:

$$U = n\mathcal{E}$$

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ &= k_B \{ \ln(N+n)! - \ln n! - \ln N! \} \\ &= k_B \{ (N+n) \ln(N+n) - n \ln n - N \ln N \} \\ &\quad - k_B \{ (N+n) - N - n \} \\ &= k_B \{ (N+n) \ln(N+n) - n \ln n - N \ln N \}. \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$S = k_B \left(\left(N + \frac{U}{\mathcal{E}} \right) \ln \left(N + \frac{U}{\mathcal{E}} \right) - \frac{U}{\mathcal{E}} \ln \frac{U}{\mathcal{E}} - N \ln N \right)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$$

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\mathcal{E}} \ln \left(\frac{N + n}{n} \right)$$

$$\frac{n(\mathcal{E})}{N} = \frac{1}{e^{\frac{\mathcal{E}}{k_B T}} - 1}$$

$$d = \text{طول پیوند}$$

$$l = \text{طول نوار}$$

$$n_+ = \text{تعداد پیوند در راستای مثبت محور}$$

$$\alpha = \frac{l}{Nd}$$

$$\begin{aligned} l &= (n_+ - n_-)d \\ &= (2n_+ - N)d \\ &= Nd \left(\frac{2n_+}{N} - 1 \right) \end{aligned}$$

$$\frac{n_+}{N} = \frac{1 + \alpha}{2}$$

$$dU = TdS + Fdl$$

$$\begin{aligned}\frac{F}{T} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_U \\ &= -k_B \left(\frac{\partial \ln W}{\partial l} \right)_U \\ &= -k_B \left(\frac{\partial \ln W}{\partial \alpha} \right)_U \frac{d\alpha}{dl} \\ &= -\frac{k_B}{Nd} \left(\frac{\partial \ln W}{\partial \alpha} \right)_U.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln W &= \ln \frac{N!}{n_+!(N - n_+)!} \\
 &= \ln N! - \ln n_+! - \ln(N - n_+)! \\
 &= N \ln N - N - n_+ \ln n_+ + n_+ \\
 &\quad - (N - n_+) \ln(N - n_+) + N - n_+ \\
 &= N \ln N - n_+ \ln n_+ - (N - n_+) \ln(N - n_+) \\
 &= -N \left(\frac{n_+}{N} \ln \frac{n_+}{N} + \left(1 - \frac{n_+}{N} \right) \ln \left(1 - \frac{n_+}{N} \right) \right) \\
 &= -N \left(\frac{1 + \alpha}{2} \ln \frac{1 + \alpha}{2} + \frac{1 - \alpha}{2} \ln \frac{1 - \alpha}{2} \right).
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{F}{T} &= \frac{k_B}{\Upsilon d} \ln \left(\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \right) \\ &= \frac{k_B}{\Upsilon d} \ln \left(\frac{Nd + l}{Nd - l} \right).\end{aligned}$$

$$\frac{l}{Nd} \ll 1 \Rightarrow F \approx \frac{k_B l T}{Nd^\Upsilon}.$$

فصل سوم: تابع پارش

محتملترین توزیع

$$\sum_i n_i = N,$$

$$\sum_i \mathcal{E}_i n_i = U$$

$$\sum_i dn_i = 0$$

$$\sum_i \mathcal{E}_i dn_i = 0$$

$$\ln W = \ln \left(\frac{N!}{\prod_i n_i!} \right)$$

$$= \ln N! - N - \sum_i \ln n_i!$$

$$= N \ln N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i)$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$d \ln W = - \sum_i \ln n_i dn_i$$

$$- \sum_i \ln n_i dn_i = 0$$

$$\sum_i (-\ln n_i + \lambda_1 + \lambda_2 \mathcal{E}_i) dn_i = 0$$

$$\ln n_i = \lambda_1 + \lambda_2 \mathcal{E}_i$$

$$n_i = e^{\lambda_1} e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i}$$

$$\sum_i n_i = N$$

$$\Rightarrow \sum_i e^{\lambda_1} e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i} = N$$

$$\Rightarrow e^{\lambda_1} = \frac{N}{\sum_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i}}$$

دستگاه را با یک دیواره رسانا به دو بخش با تعداد ذرات ثابت N_1 و $N_2 = N - N_1$ تقسیم می‌کنیم

$$\overline{E}_1 + \overline{E}_2 = U$$

$$W = \frac{N_1!}{\prod_i l_i!} \times \frac{N_2!}{\prod_i m_i!}$$

$$\ln W = N_1 \ln N_1 - N_1 - \sum_i (l_i \ln l_i - l_i) \\ + N_2 \ln N_2 - N_2 - \sum_i (m_i \ln m_i - m_i)$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$d(\ln W) = 0$$

$$- \sum_i dl_i \ln l_i - \sum_i dm_i \ln m_i = 0$$

$$\sum_i dl_i = 0$$

$$\sum_i dm_i = 0$$

$$\sum_i (\mathcal{E}_i dl_i + \mathcal{E}'_i dm_i) = 0$$

$$\sum_i dl_i (-\ln n_i + \lambda_4 + \lambda_3 \mathcal{E}_i) + \sum_i dm_i (-\ln m_i + \lambda_5 + \lambda_3 \mathcal{E}'_i) = 0$$

$$l_i = e^{\lambda_1} e^{\lambda_2 \varepsilon_i}$$

$$n_i = e^{\lambda_0} e^{\lambda_2 \varepsilon'_i}$$

$$\lambda_2 = \lambda_2(T)$$

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \\ &= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \end{aligned}$$

$$n_i = \frac{N}{\sum_i e^{\lambda_r \epsilon_i}} e^{\lambda_r \epsilon_i}$$

$$\Rightarrow \ln n_i = \ln N - \ln \left(\sum_i e^{\lambda_r \epsilon_i} \right) + \lambda_r \epsilon_i$$

$$\Rightarrow n_i \ln n_i = \frac{N}{\sum_i e^{\lambda_r \epsilon_i}} e^{\lambda_r \epsilon_i} \left(\ln N - \ln \sum_i e^{\lambda_r \epsilon_i} + \lambda_r \epsilon_i \right)$$

$$\begin{aligned}
 \ln W &= N \ln N - \sum_i \left\{ \frac{N}{\sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i}} e^{\lambda_r \varepsilon_i} \left(\ln N - \ln \sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i} + \lambda_r \varepsilon_i \right) \right\} \\
 &= N \ln N - \frac{N \ln N}{\sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i}} \sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i} \\
 &\quad + \frac{N \ln \sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i}}{\sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i}} \sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i} - \frac{N \lambda_r}{\sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i}} \sum_i \varepsilon_i e^{\lambda_r \varepsilon_i} \\
 &= N \ln \left(\sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i} \right) - \lambda_r U
 \end{aligned}$$

$$U = \sum_i n_i \mathcal{E}_i$$

$$= \frac{N \sum_i \mathcal{E}_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i}}{\sum_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i}}$$

$$S = k_B \left(N \ln \sum_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i} - \lambda_2 U \right)$$

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

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} &= k_B \frac{\partial}{\partial U} \left(N \ln \sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i} - \lambda_r U \right)_{N,V} \\
 &= k_B \left(N \frac{\frac{\partial}{\partial U} \sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i}}{\sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i}} - \lambda_r - U \frac{d\lambda_r}{dU} \right) \\
 &= k_B \left(N \frac{d\lambda_r}{dU} \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{\lambda_r \varepsilon_i}}{\sum_i e^{\lambda_r \varepsilon_i}} - \lambda_r - U \frac{d\lambda_r}{dU} \right) \\
 &= k_B \left(U \frac{d\lambda_r}{dU} - \lambda_r - U \frac{d\lambda_r}{dU} \right) \\
 &= -k_B \lambda_r.
 \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\lambda_r = -\frac{1}{k_B T}$$
$$n_i = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}} e^{-\beta \epsilon_i}$$
$$p_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}$$
$$\bar{n} = \sum_i p_i n_i$$

$$E_i e^{-\beta E_i}$$

تابع پارش بندادی

$$\bar{E} = \sum_i n_i \mathcal{E}_i = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i}} \sum_i \mathcal{E}_i e^{-\beta \mathcal{E}_i}$$

$$S = Nk_B \ln \left(\sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i} \right) + \frac{U}{T}$$

$$\bar{\mathcal{E}} = \sum_i p_i \mathcal{E}_i$$

$$\bar{E} = N\bar{\mathcal{E}}$$

$$F = U - TS = -Nk_B T \ln \left(\sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i} \right)$$

انرژی

آنتروپی

انرژی تک ذره ای

انرژی دستگاه

انرژی آزاد



$$z = \sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i}$$

تابع پارش تک ذره ای

محاسبه انرژی

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i}} \sum_i \mathcal{E}_i e^{-\beta \mathcal{E}_i} \\ &= \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i}} \sum_i \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\beta \mathcal{E}_i} \\ &= \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i}} \sum_i \left(-\frac{dT}{d\beta} \frac{\partial}{\partial T} \right) e^{-\beta \mathcal{E}_i} \\ &= N \left(-\frac{dT}{d\beta} \right) \frac{\frac{\partial}{\partial T} \sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i}}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i}} \\ &= Nk_B T^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T}. \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

کمیت‌های ترمودینامیکی بر حسب تابع پارش

$$\bar{E} = Nk_B T^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T}$$

$$S = Nk_B \ln z + Nk_B T \frac{\partial \ln z}{\partial T}$$

$$F = -Nk_B T \ln z.$$



محاسبه انرژی آزاد با کمک تعریف آنترپی در هنگرد بنیادی

$$\begin{aligned}\bar{s} &= -k_B \sum_i p_i \ln p_i \\ &= -k_B \sum_i \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_i}}{z} \ln \left(\frac{e^{-\beta \mathcal{E}_i}}{z} \right) \\ &= -\frac{k_B}{z} \sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i} (-\beta \mathcal{E}_i - \ln z) \\ &= \frac{k_B \beta}{z} \sum_i \mathcal{E}_i e^{-\beta \mathcal{E}_i} + \frac{k_B}{z} \ln z \sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i}\end{aligned}$$

$$= \frac{\bar{\mathcal{E}}}{T} + k_B \ln z$$

$$TN\bar{s} = N\bar{\mathcal{E}} + Nk_B T \ln z$$

$$TS = \bar{E} + Nk_B T \ln z$$

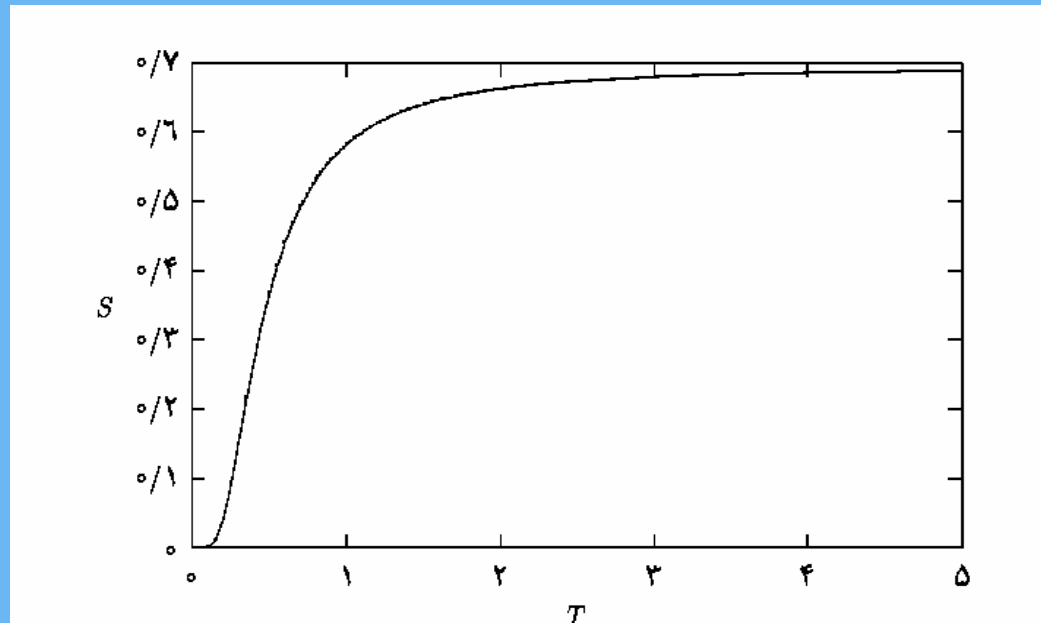
$$F = -Nk_B T \ln z$$



مثال: برای یک دستگاه تک ذره‌ای دارای دو حالت با انرژیهای ϵ و 0 که با منبعی به دمای T در تماس گرمایی است

$$\begin{aligned}
 z &= e^{-\frac{0}{k_B T}} + e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \\
 &= 1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \\
 \bar{\epsilon} &= \frac{\epsilon e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}} \\
 C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\
 C_v &= \frac{\epsilon^2}{k_B T^2} \frac{e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}}{(1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}})^2}
 \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی



نمودار آنتروپی یک دستگاه با دو حالت انرژی ϵ و 0 و \mathcal{E} محور افقی T را نشان می‌دهد و هر واحد آن برابر $\frac{\mathcal{E}}{k_B}$ است. محور عمودی S را نشان می‌دهد و هر واحد آن برابر k_B است.

تابع پارش با واگنی

$$z = \sum_l g_l e^{-\beta \epsilon_l}$$

$$n_l = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}} g_l e^{-\beta \epsilon_l}$$

$$p_l = \frac{g_l e^{-\beta \epsilon_l}}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}}$$



مثال: برای دستگاهی که تنها دو حالت، یکی با انرژی \mathcal{E}_1 و دیگری با انرژی \mathcal{E}_2 دارد $\mathcal{E}_1 \neq \mathcal{E}_2$

$$z = e^{-\beta\mathcal{E}_1} + e^{-\beta\mathcal{E}_2}.$$

مثال: برای دستگاهی از دو تراز و سه حالت که یکی از ترازها واگنی دو گانه دارد

$$z = e^{-\beta\mathcal{E}_1} + 2e^{-\beta\mathcal{E}_2}.$$



تابع پارش دستگاه

$$E_I = \varepsilon_i^1 + \varepsilon_j^2 + \dots + \varepsilon_k^N$$

$$p_I = p_i \times p_j \times \dots \times p_k$$

$$\frac{e^{-\beta E_I}}{\sum_I e^{-\beta E_I}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \times \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_j}} \times \dots \times \frac{e^{-\beta \varepsilon_k}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_k}}$$

$$p_I = \frac{e^{-\beta E_I}}{\sum_I e^{-\beta E_I}}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$e^{-\beta E_I} = e^{-\beta \varepsilon_i} e^{-\beta \varepsilon_j} \dots e^{-\beta \varepsilon_k}$$

$$\begin{aligned} \sum_I e^{-\beta E_I} &= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \times \sum_i e^{-\beta \varepsilon_j} \times \dots \times \sum_i e^{-\beta \varepsilon_k} \\ &= z \times z \times \dots \times z \\ &= z^N \end{aligned}$$



مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$Z = \sum_I e^{-\beta E_I}$$

$$Z = z^N.$$

$$Z = \frac{z^N}{N!}.$$



توابع ترمودینامیکی بر حسب تابع پارش دستگاه:

$$U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

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

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

تابع پارش تک ذره‌ای برای ذرات با چند درجه آزادی: روش فاکتورگیری

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_i &= \mathcal{E}_m + \mathcal{E}_n \\ z &= \sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i} \\ &= \sum_{m,n} e^{-\beta \mathcal{E}_m} e^{-\beta \mathcal{E}_n} \\ &= \sum_m e^{-\beta \mathcal{E}_m} \sum_n e^{-\beta \mathcal{E}_n} \\ &= z^{(m)} z^{(n)}.\end{aligned}$$

تابع پارش بر حسب ترازهای انرژی دستگاه:

$$Z = \sum_l g_l e^{-\beta E_l}$$

$$-m_j \leq m \leq m_j$$

$$2j + 1$$

$$j = s = \frac{1}{2}$$

$$2j + 1 = 2$$

$$-\mu_B \cdot B = \mp \mu_B B$$

پارامغناطیس

حالتها

واگنی

حالت خاص

واگنی

انرژی

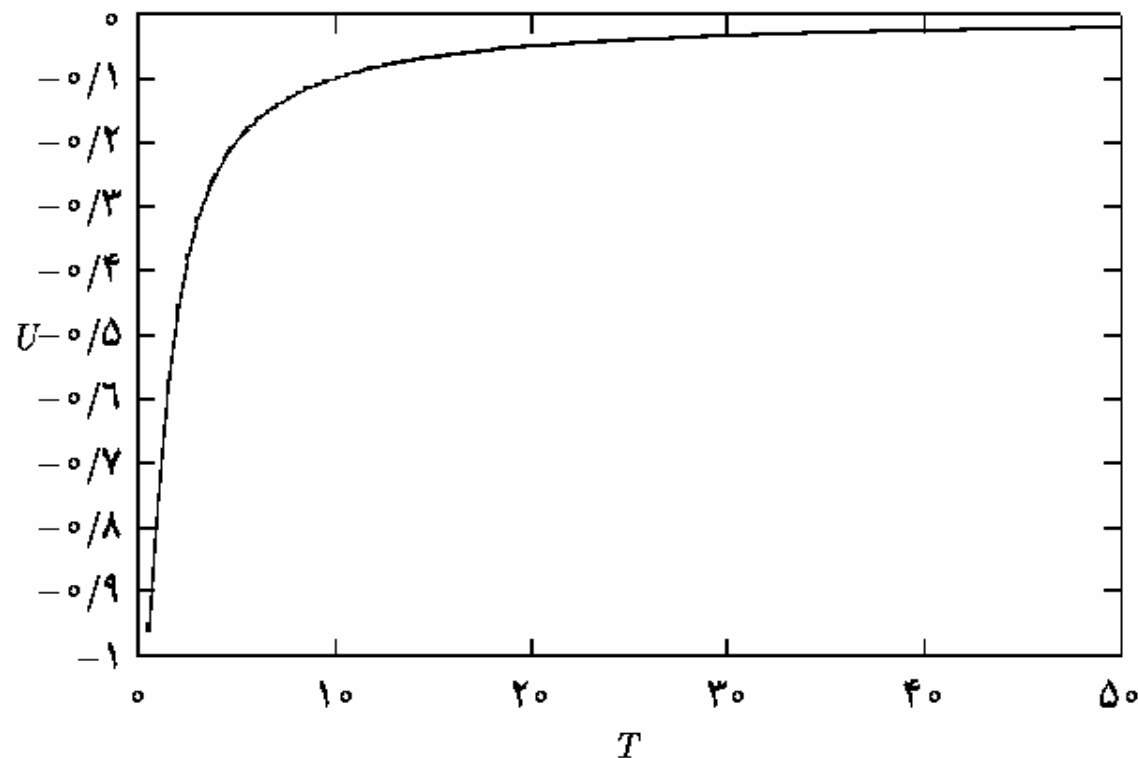
مگنتون بور



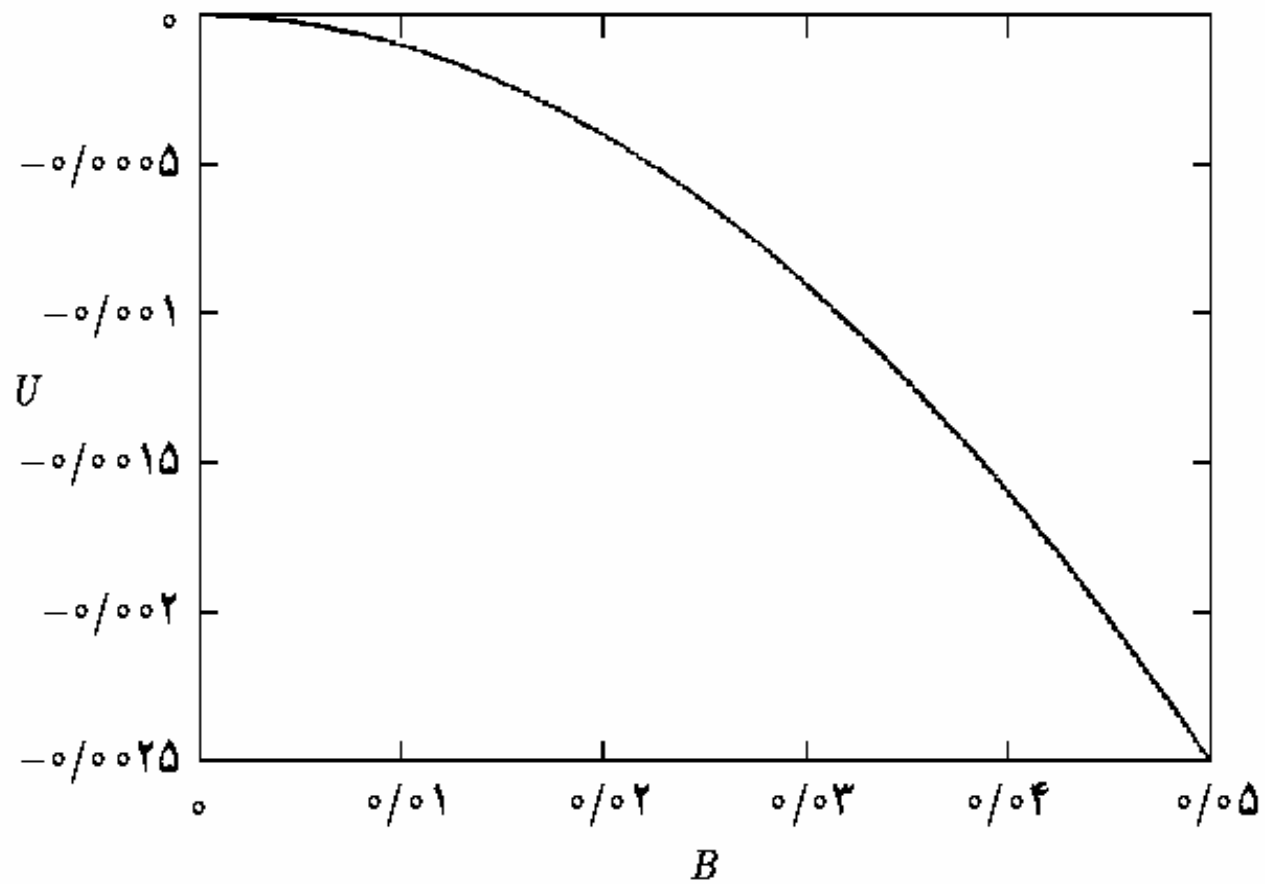
$$\begin{aligned} z &= e^{-\beta\mu_B B} + e^{\beta\mu_B B} \\ &= \Upsilon \cosh(\beta\mu_B B). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln z &= \ln(\Upsilon \cosh(\beta\mu_B B)) \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \ln z &= -\frac{\mu_B B}{k_B T^2} \tanh(\beta\mu_B B) \end{aligned}$$

$$U = -NB\mu_B \tanh(\beta\mu_B B)$$



مکانیک آماری مرتضی محسنی



$$U = -N\mu_B B$$

حد دمای پایین

$$U = 0$$

حد دمای بالا

$$U = 0$$

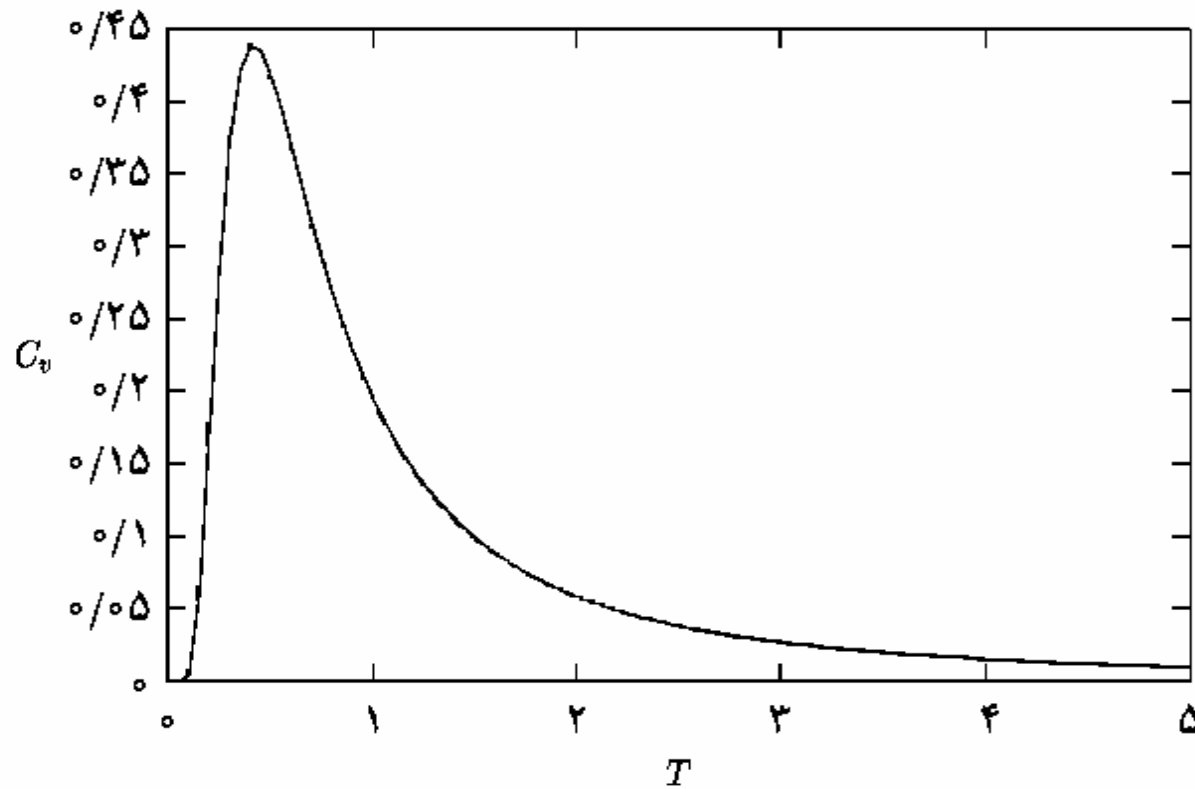
حد میدان ضعیف

$$U = -N\mu_B B$$

حد میدان قوی



$$\begin{aligned} C_v &= \frac{NB^2 \mu_B^2}{k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2(\beta B \mu_B)} \\ &= Nk_B \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{2\beta \mu_B B}}{(1 + e^{2\beta \mu_B B})^2} \end{aligned}$$



آنتروپی پارامغناطیس

$$S = Nk_B \ln\{2 \cosh(\beta\mu_B B)\} - \frac{N\mu_B B}{T} \tanh(\beta\mu_B B)$$

دماهای پایین

$$k_B T \ll \mu_B B$$

$$W = \lambda$$

$$S = k_B \ln \lambda$$

$$= \circ$$

دماهای بالا

$$k_B T \gg \mu_B B$$

$$W = 2^N$$

$$S = k_B \ln W$$

$$= N k_B \ln 2$$

انرژی آزاد- مغناطش

$$dF = -MdB - SdT$$

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T$$
$$= Nk_B T \left(\frac{\partial \ln z}{\partial B} \right)_T$$

$$M = Nk_B T \frac{\partial}{\partial B} \ln \{ \mathcal{Z} \cosh(\beta \mu_B B) \}$$
$$= N \mu_B \tanh(\beta \mu_B B)$$

حد میدانهای ضعیف: قانون کوری

$$M = \frac{N \mu_B \mathcal{Z} B}{k_B T}$$

نوسانگر هماهنگ ساده

$$\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

تابع پارش

$$\begin{aligned} z &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\beta\right) \\ &= e^{-\frac{\hbar\omega\beta}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega\beta} \\ &= \frac{e^{-\frac{\hbar\omega\beta}{2}}}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} \end{aligned}$$

انرژی درونی

$$\begin{aligned}\ln z &= -\frac{1}{2} \hbar \omega \beta - \ln \left(1 - e^{-\hbar \omega \beta} \right) \\ &= -\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \right) \\ U &= \frac{1}{2} N \hbar \omega + \frac{N \hbar \omega e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}\end{aligned}$$

حد دمای بالا

$$k_B T \gg \hbar \omega$$

$$U \rightarrow N k_B T$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

توجیه فیزیکی: اصل همپاری

$$H = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} kx^2$$
$$U = Nk_B T$$

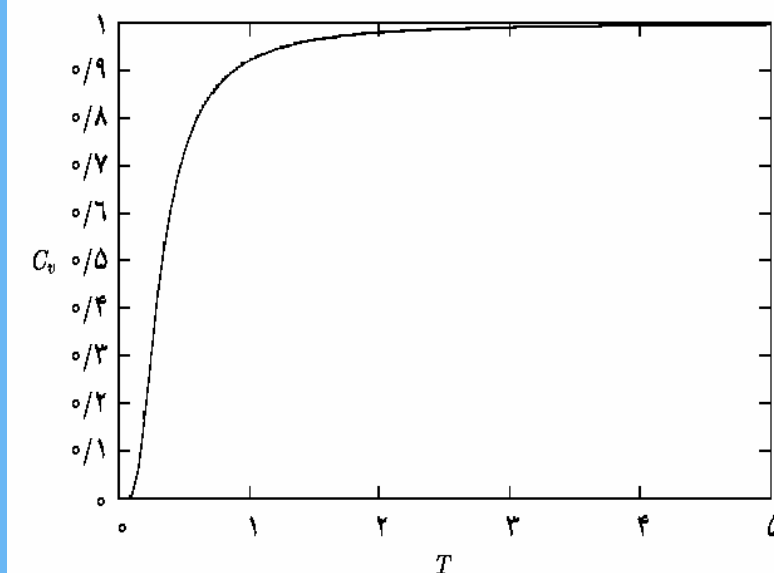
حد دمای پایین

$$k_B T \ll \hbar \omega$$
$$U \rightarrow \frac{1}{2} N \hbar \omega$$

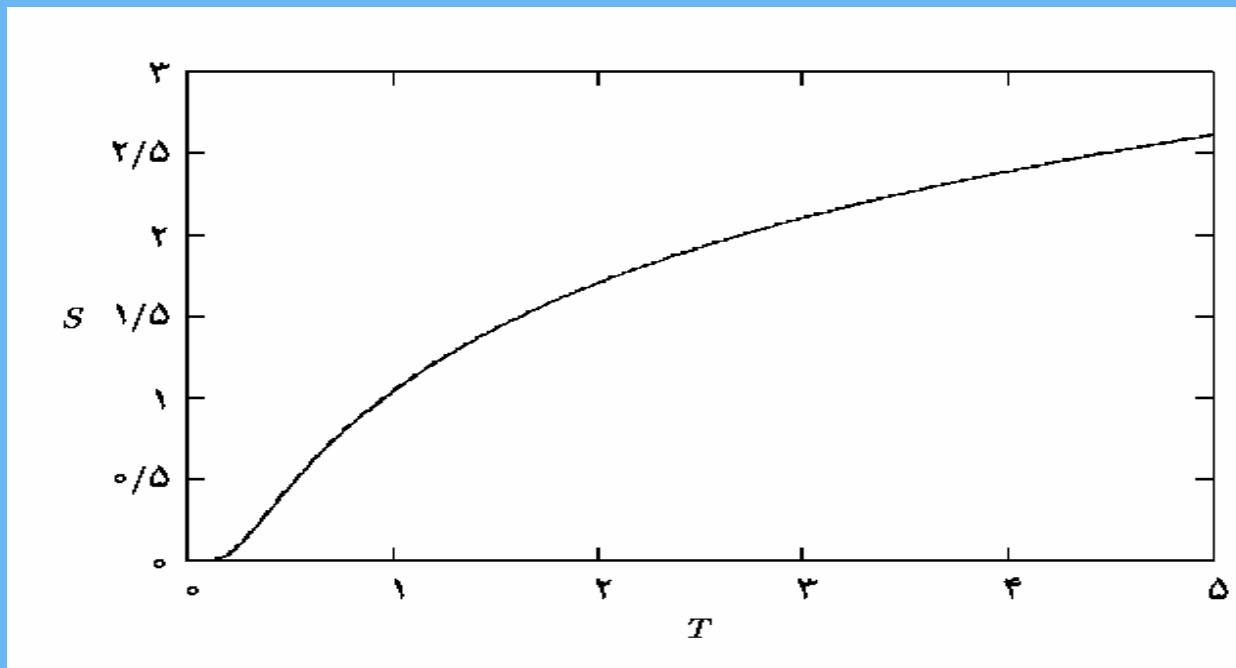
ظرفیت گرمایی

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\left(e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی



نمودار ظرفیت گرمایی یک دستگاه نوسانگر هماهنگ ساده بر حسب دما. محور افقی دما را نشان می دهد و هر واحد آن برابر $\frac{\hbar\omega}{k_B}$ است. محور عمودی ظرفیت گرمایی را نشان می دهد و هر واحد آن برابر Nk_B است.



نمودار آنتروپی یک دستگاه نوسانگر هماهنگ ساده بر حسب دما. محور افقی دما را نشان می‌دهد و هر واحد آن برابر $\frac{\hbar\omega}{k_B}$ است. محور عمودی آنتروپی را نشان می‌دهد و هر واحد آن برابر Nk_B است.

مقایسه هنگردها

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n e^{-\beta E_n} \\ &= \sum_l g(E_l) e^{-\beta E_l} \\ Z &\rightarrow \int_0^\infty e^{-\beta E} g(E) dE \end{aligned}$$

تبدیل لاپلاس: هم ارزی

مثال: محاسبه افت و خیز انرژی در هنگرد بندادی برای یک دستگاه بسیار بزرگ

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \overline{(E - \bar{E})^2} \\ &= \overline{E^2} - \bar{E}^2 \\ &= \sum_l p_l E_l^2 - \left(\sum_l p_l E_l \right)^2 \\ &= \frac{\sum_l e^{-\beta E_l} E_l^2}{Z} - \left(\frac{\sum_l e^{-\beta E_l} E_l}{Z} \right)^2\end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$= \frac{\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}}{Z} - \left(\frac{\frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z} \right)^2$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z$$

$$= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}$$

$$= k_B T^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

$$= k_B T^2 C_v$$



مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\begin{aligned}\bar{E} &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.\end{aligned}$$

$$\frac{\sigma}{\bar{E}} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

مثال: محاسبه انرژی برای دستگاهی بسیار بزرگ از N ذره تمیزپذیر با دو حالت انرژی ϵ و ϵ_0
هنگرد میکروبندادی: n ذره در تراز ϵ

$$\begin{aligned}U &= n\epsilon \\ \ln W &= \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) \\ &= N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) \\ S &= k_B \ln W \\ &= k_B N \ln N - k_B n \ln n - k_B (N-n) \ln(N-n).\end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} \\ &= \frac{1}{\mathcal{E}} \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{N,V} \\ &= k_B \frac{1}{\mathcal{E}} \ln \left(\frac{N}{n} - 1 \right)\end{aligned}$$

$$n = \frac{N}{1 + e^{\beta \mathcal{E}}}$$

$$U = \frac{N \mathcal{E}}{1 + e^{\beta \mathcal{E}}}$$



هنگرد بندادی:

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{\mathcal{E}e^{-\beta\mathcal{E}}}{1 + e^{-\beta\mathcal{E}}}$$
$$\bar{E} = \frac{N\mathcal{E}}{1 + e^{\beta\mathcal{E}}}$$

فصل چهارم: گاز کامل

حالت‌های یک ذره محبوس در یک جعبه

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{درون جعبه} \\ \infty & \text{بیرون جعبه} \end{cases}$$

$$x = 0, \quad x = a,$$

$$y = 0, \quad y = b,$$

$$z = 0, \quad z = c.$$

$$\frac{-\hbar^2}{2M} \nabla^2 \psi(x, y, z) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = \mathcal{E} \psi(x, y, z)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

بیرون جعبه

$$\psi(x, y, z) = 0.$$

درون جعبه

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) = -\frac{2M\mathcal{E}}{\hbar^2} \psi(x, y, z)$$

$$\frac{2M\mathcal{E}}{\hbar^2} = k^2$$

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) = -k^2 \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y, z) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2$$

شرایط مرزی

$$\psi(\circ, y, z) = \circ,$$

$$\psi(x, \circ, z) = \circ,$$

$$\psi(x, y, \circ) = \circ,$$

$$\psi(a, y, z) = \circ,$$

$$\psi(x, b, z) = \circ,$$

$$\psi(x, y, c) = \circ$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\sin(k_x a) = 0$$

$$k_x = \frac{l\pi}{a}, \quad l = 1, 2, 3, \dots$$

$$k_y = \frac{m\pi}{b}, \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

$$k_z = \frac{n\pi}{c}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

ویژه مقادیر انرژی

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \\ &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M} \left(\frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \right) \end{aligned}$$

شمارش حالتها

$$dk_x = \frac{\pi}{a} \Delta l \Rightarrow$$

$$\Delta l = \frac{a}{\pi} dk_x$$

$$\Delta m = \frac{b}{\pi} dk_y,$$

$$\Delta n = \frac{c}{\pi} dk_z$$

$$\Delta l \times \Delta m \times \Delta n = \frac{abc}{\pi^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{\pi^3} dk_x dk_y dk_z.$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$dk_x dk_y dk_z = k^2 \sin \theta d\theta d\phi dk$$
$$\frac{V}{\pi^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{\pi^3} k^2 \sin \theta d\theta d\phi dk$$

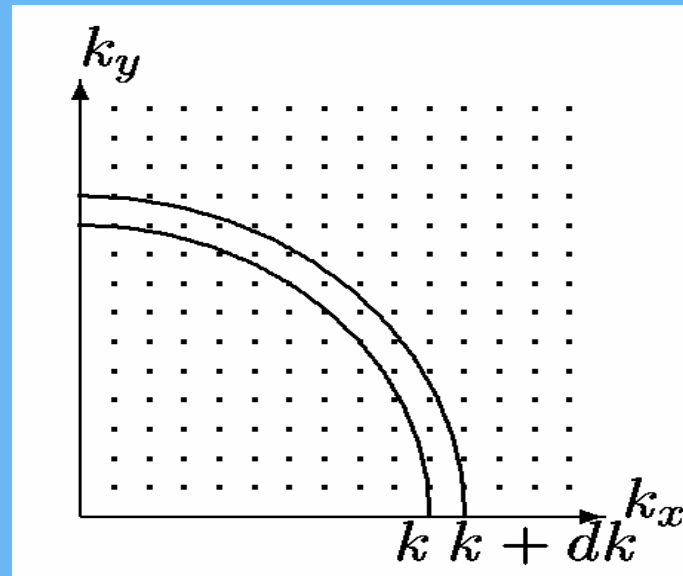
$$0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \quad 0 \leq \phi \leq \frac{\pi}{2}$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta d\phi = \frac{\pi}{2}$$

تعداد حالتها بین k و $k + dk$

$$\frac{V}{\pi^3} \times \frac{\pi}{2} k^2 dk.$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی



مثال: محاسبه تعداد حالت‌های بین $k = 0$ تا $k = \kappa$

$$\begin{aligned} W(\kappa) &= \int_0^{\kappa} \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \\ &= \frac{V}{6\pi^2} \kappa^3 \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

مثال: محاسبه تعداد حالت‌های با انرژی بین صفر و $\frac{3}{2}k_B T$ برای یک مول گاز نیتروژن در دما و فشار اتاق

$$\begin{aligned}M &= \frac{14 \times 10^{-23}}{6/02 \times 10^{23}} \\ &= 2/33 \times 10^{-26} \text{ kg} \\ \mathcal{E} &= \frac{3}{2} k_B T \\ &= \frac{3}{2} \times 1/38 \times 10^{-23} \times 300 \\ &= 6/21 \times 10^{-21} \text{ J}\end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\begin{aligned}W &= \frac{V}{6\pi^2} \kappa^3 \\&= \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2M\mathcal{E}}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \\&= \frac{22/4 \times 10^{-2}}{6\pi^2} \left(\frac{2 \times 2/33 \times 10^{-26} \times 6/21 \times 10^{-21}}{1/06 \times 10^{-34} \times 1/06 \times 10^{-34}} \right)^{\frac{3}{2}} \\&= 1/5 \times 10^{30}.\end{aligned}$$



تابع توزیع
فاصله ترازاها

$$10^{-10} \times \frac{3}{2} k_B T$$

تعداد حالتها

$$W = \frac{(n_i + m_i - 1)!}{(m_i - 1)! n_i!}$$

$$m_i - 1 = g_i - 1$$

$$g_i - 1 \approx g_i$$

$$W_i = \frac{(n_i + g_i)!}{(g_i)! n_i!}$$

تعداد میکروحالت‌های دستگاه

$$\begin{aligned}
 W &= \prod_i \frac{(n_i + g_i)!}{(g_i)!n_i!} \\
 g_i &\gg n_i \\
 \frac{(n_i + g_i)!}{(g_i)!} &= \frac{1 \times \dots \times n_i \times \dots \times (n_i + g_i)}{1 \times \dots \times g_i} \\
 &= (g_i + 1) \times \dots \times (g_i + n_i) \\
 &= g_i \times g_i \times \dots \times g_i \\
 &= g_i^{n_i}
 \end{aligned}$$

$$W = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{(n_i)!}$$

$$\ln W = \sum_i (n_i \ln g_i - \ln n_i!)$$

$$= \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i)$$

$$d \ln W = 0 \Rightarrow \sum_i dn_i \ln\left(\frac{g_i}{n_i}\right) = 0$$

$$d \sum_i n_i = 0,$$

$$d \sum_i n_i \mathcal{E}_i = 0$$

$$\ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) + \lambda_1 + \lambda_2 \mathcal{E}_i = 0$$

$$n_i = g_i e^{\lambda_1} e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i}$$

$$n_i = A g_i e^{-\beta \mathcal{E}_i}$$

$$p_i = \frac{A}{N} g_i e^{-\beta \mathcal{E}_i} = \frac{n_i}{N}$$

$$p(\mathcal{E}) = \frac{A}{N} g(\mathcal{E}) e^{-\beta \mathcal{E}}$$

محاسبه ثابت بهنجارش

$$\frac{V}{2\pi^2} k^2 dk = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E}$$

$$g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E}$$

$$\int_0^\infty p(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = 1$$

$$\frac{A}{N} \int_0^\infty \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E}} e^{-\beta\mathcal{E}} d\mathcal{E} = 1$$

$$\int_0^\infty \sqrt{x} e^{-ax} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$A = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{M} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$p(\mathcal{E}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\mathcal{E}}{\pi}} e^{-\beta \mathcal{E}}.$$

مثال: محاسبه انرژی میانگین ذرات

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{E}} &= \int_0^{\infty} p(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \sqrt{\mathcal{E}} \mathcal{E} e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathcal{E} \\ \bar{\mathcal{E}} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^{\frac{3}{2}} \times \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^2 \sqrt{\beta}} \\ &= \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} k_B T. \end{aligned}$$

توابع ترمودینامیکی
انرژی درونی

$$U = N\bar{\mathcal{E}} = \frac{3}{2}Nk_B T$$

آنترپی

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ &= k_B \left(\sum_i n_i \ln \frac{g_i}{n_i} + N \right) \\ &= k_B \left(\sum_i n_i \left(-\ln A + \frac{\mathcal{E}_i}{k_B T} \right) + N \right) \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\begin{aligned}
 &= k_B \left(-N \ln A + \frac{U}{k_B T} + N \right) \\
 &= -Nk_B \ln \left(\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{M} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B \\
 &= -Nk_B \ln \left(\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{M} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2}Nk_B \\
 &= Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2}Nk_B
 \end{aligned}$$

انرژی آزاد هلمهولتز

$$F = U - TS = -Nk_B T \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) - Nk_B T$$

تابع پارش گاز کامل تک اتمی

$$\begin{aligned}
 z &= \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \\
 z &= \int_0^\infty g(\mathcal{E}) e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathcal{E} \\
 &= \int_0^\infty \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E}} e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathcal{E} \\
 &= \frac{V}{\lambda^3} \left(\frac{2M}{\beta \pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \\
 &= V \left(\frac{M}{2\beta \pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} .
 \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$Z = \frac{1}{N!} \left(V \left(\frac{M}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N .$$

توابع ترمودینامیکی

$$\begin{aligned} \ln Z &= -\ln N! + N \ln \left(V \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) - \frac{3}{2} N \ln \beta \\ &= -\ln N! + N \ln \left(V \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} N \ln k_B + \frac{3}{2} N \ln T \\ &= -N \ln N + N + N \ln \left(V \left(\frac{Mk_B}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} N \ln T \\ &= N + N \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{Mk_B}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} N \ln T \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\ln Z = N + N \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)$$
$$\frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{3N}{2T}$$

انرژی درونی

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

آنترپی

$$S = N k_B + N k_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} N k_B$$
$$= N k_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2} N k_B$$

انرژی آزاد

$$F = k_B T \ln N! - N k_B T \ln \left(V \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) - \frac{3}{2} N k_B T \ln(k_B T)$$

ظرفیت گرمایی

$$C_v = \frac{3}{2} N k_B.$$

معادله حالت

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$\frac{\partial}{\partial V} F = N k_B \times \frac{1}{V}$$

$$PV = N k_B T$$

حالت‌های یک چرخنده صلب

$$H = \frac{L^2}{2I}$$

$$L = r \times p$$

$$\frac{L^2}{2I} \psi = \mathcal{E} \psi$$

$$L = r \times p = r \times \frac{\hbar}{i} \nabla$$

$$= \frac{\hbar}{i} (xi + yj + zk) \times \left(i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

مکانیک آماری مرتضیٰ محسنی

$$\begin{aligned}
 x &= r \cos \phi \sin \theta, \quad y = r \sin \phi \sin \theta, \quad z = r \cos \theta \\
 \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} \\
 &= \cos \phi \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos \phi \cos \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\
 \frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} \\
 &= \sin \phi \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin \phi \cos \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\
 \frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} \\
 &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}
 \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضیٰ محسنی

$$\begin{aligned}
 L &= \frac{\hbar}{i} (r \cos \phi \sin \theta i + r \sin \phi \sin \theta j + r \cos \theta k) \\
 &\times \left(i \left(\cos \phi \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos \phi \cos \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right. \\
 &+ j \left(\sin \phi \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin \phi \sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\
 &+ k \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Bigg) \\
 &= \frac{\hbar}{i} \left(i \left(-\cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} - \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right. \\
 &\left. + j \left(-\cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + k \frac{\partial}{\partial \phi} \right).
 \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\begin{aligned} -\frac{L^2}{\hbar^2} &= (1 + \cot^2 \theta) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + (1 + \cot \theta) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \\ &= \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) \psi(\theta, \phi) = -\frac{2I\mathcal{E}}{\hbar^2} \psi(\theta, \phi)$$

$$\psi(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots,$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l.$$

هماهنگهای کروی

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi},$$

$$Y_{1-1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

انرژی ذره

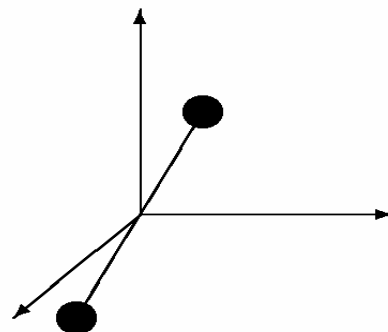
$$\mathcal{E}_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

واگنی

$$-l-1 \leq m \leq l+1$$

$$g(l) = 2l+1$$

مثال: مولکول دو اتمی متقارن



$$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$$

$$(r, \theta, \phi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \phi + \pi)$$

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \phi)$$

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi) \Rightarrow l = \text{زوج}$$

دوران مولکولها و تابع پارش

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_t + \mathcal{E}_r + \mathcal{E}_v$$

$$g e^{-\beta \mathcal{E}} = g_t e^{-\beta \mathcal{E}_t} \times g_r e^{-\beta \mathcal{E}_r} \times g_v e^{-\beta \mathcal{E}_v}$$

$$z = z_t \times z_r \times z_v$$

$$\begin{aligned} U &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{1}{N!} Z \right) = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z \\ &= N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_t + N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_r + N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_v \\ &= U_t + U_r + U_v. \end{aligned}$$

برای یک گاز با ذرات دو اتمی

$$\mathcal{E}_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

$$Z_r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)}$$

$$T \gg \frac{\hbar^2}{Ik_B} \Rightarrow$$

$$Z_r = \int_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)} dl = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$U = Nk_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \right)$$

$$= Nk_B T^2 \times \frac{1}{T} = Nk_B T$$

$$\sum_l = \sum_{2l} + \sum_{2l+1}$$

$$\sum_{2l} = \sum_{2l+1}$$

$$\sum_{2l} = \frac{1}{2} \sum_l$$

$$Z_r = \frac{1}{2} \times \frac{2Ik_B T}{\hbar^2}$$

$$U = \frac{5}{2} N k_B T$$

$$C_v = \frac{5}{2} N k_B$$

$$T \ll \frac{\hbar^2}{2 I k_B} \Rightarrow \frac{\hbar^2}{I k_B T} \gg 1 \Rightarrow$$

$$Z_r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) e^{-\frac{\hbar^2}{2 I k_B T} l(l+1)} = 1 + 2 e^{-\frac{\hbar^2}{I k_B T}} + \dots$$

تابع پارش ارتعاشی گاز دو اتمی

$$\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

$$z_v = e^{-\frac{\hbar \omega}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n \hbar \omega}{k_B T}}$$

$$= \frac{e^{-\frac{\hbar \omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{\theta}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$$

$$\theta = \frac{\hbar \omega}{k_B}$$

انرژی

$$U_v = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_v = \frac{1}{2} N k_B \theta \frac{1 + e^{-\frac{\theta}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$$

ظرفیت گرمایی

$$\frac{\partial U_v}{\partial T} = Nk_B \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta}{T}}}{(1 - e^{-\frac{\theta}{T}})^2}$$

$$T \ll \theta \Rightarrow \frac{\partial U_v}{\partial T} \approx Nk_B \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta}{T}}$$

$$T \gg \theta \Rightarrow \frac{\partial U_v}{\partial T} \approx Nk_B \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{1}{(1 - 1 + \frac{\theta}{T})^2} = Nk_B$$

$\theta(K)$	$\hbar\omega(eV)$	مولکول
۶۲۹۶	۰.۵۴۳	H_2
۳۳۸۶	۰.۲۹۲	N_2
۸۱۲	۰.۰۷۰	Cl_2

تابع پارش گاز کامل دو اتمی

$$Z = \frac{1}{N!} (z_t z_r z_v)^N = \frac{1}{N!} \left(V \left(\frac{M k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \times \left(\frac{2 I k_B T}{\hbar^2} \right)^N \times (z_v)^N$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)$$

$$PV = N k_B T$$

برای دماهای معمولی

$$Z = \frac{1}{N!} \left(V \left(\frac{M k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \times \left(\frac{2 I k_B T}{\hbar^2} \right)^N$$

مثال: نشان دهید برای یک گاز دو اتمی در دمایی معمولی طی یک فرایند بی دررو داریم $PV^{\frac{5}{3}}$ ثابت است.

$$I \sim Mr^2 \sim 10^{-26} \times 10^{-20} \sim 10^{-46}$$

$$\frac{\hbar^2}{Ik_B} \sim \frac{10^{-68}}{10^{-46} \times 10^{-23}} \sim 10$$

$$T \gg \frac{\hbar^2}{Ik_B} \Rightarrow$$

$$Z = \frac{1}{N!} \left(V \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \times \left(\frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \right)^N$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$= \frac{1}{N!} \left(\frac{2Ik_B}{\hbar^2} \left(\frac{Mk_B}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \times V^N T^{\frac{5N}{2}} = Q \times (VT)^{\frac{5}{2}}$$

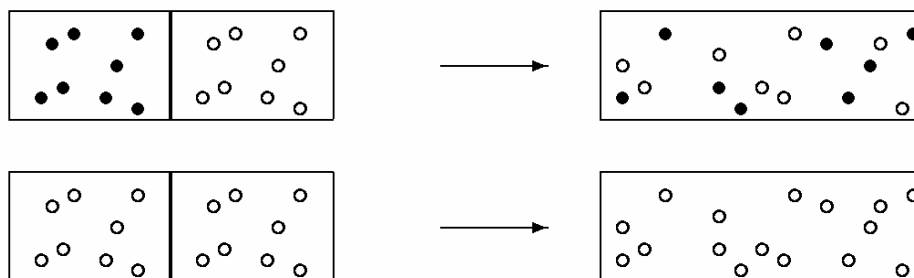
$$S = k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

$$= k_B \ln Q + Nk_B \ln \left(VT^{\frac{5}{2}} \right) + Nk_B T \frac{5}{2T}$$

$$T = \frac{PV}{Nk_B} \Rightarrow PV^{\frac{5}{2}} = \text{ثابت.}$$

پارادوکس گیبس

$$\begin{aligned}
 S_i &= S_i(a) + S_i(b) \\
 &= Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M_a}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2} Nk_B \\
 &+ Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M_b}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2} Nk_B.
 \end{aligned}$$



مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\begin{aligned} Z &= Z_a \times Z_b = \frac{1}{N!} \left(2^N V \left(\frac{M_a}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \times \frac{1}{N!} \left(2^N V \left(\frac{M_b}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \\ \ln Z &= \ln \left(\frac{1}{N!} \left(2^N V \left(\frac{M_a}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \right) \\ &+ \ln \left(\frac{1}{N!} \left(2^N V \left(\frac{M_b}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \right) \\ &= \ln \left(\frac{1}{N!} \left(V \left(\frac{M_a}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \right) + N \ln 2 \\ &+ \ln \left(\frac{1}{N!} \left(V \left(\frac{M_b}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \right) + N \ln 2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_f &= Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M_a}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2}Nk_B \\ &+ Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M_b}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2}Nk_B + 2Nk_B \ln 2 \\ &= S_i + 2Nk_B \ln 2 \\ \Delta S &= 2Nk_B \ln 2 \end{aligned}$$

دو گاز یکسان: پارادوکس گیبس

$$Z = \frac{z^{2N}}{(2N)!}$$

$$M_a = M_b = M$$

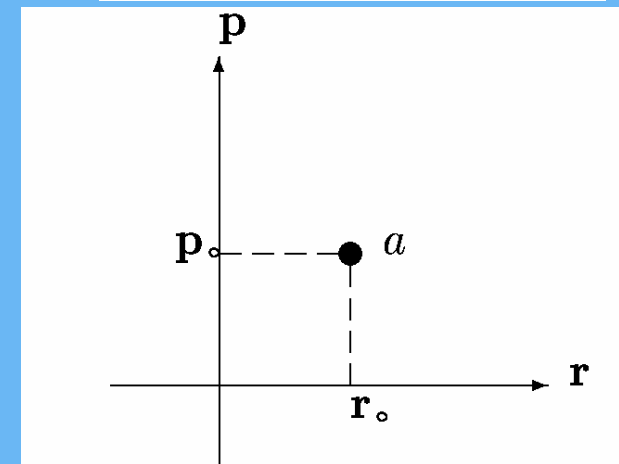
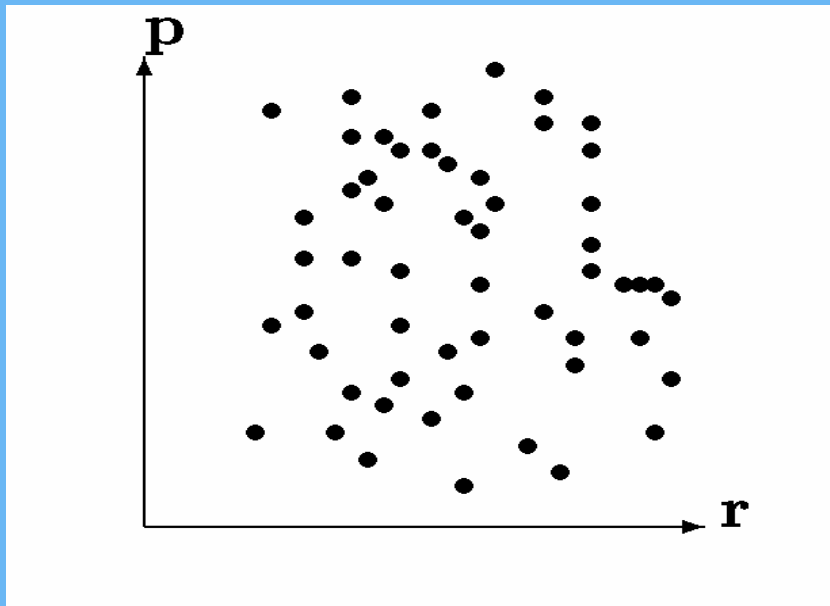
$$\ln Z = 2N + 2N \ln \left(\frac{V}{\lambda N} \left(\frac{2M}{\beta \pi \hbar^2} \right)^{\frac{2}{2}} \right)$$

$$S_f = 2Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{2}{2}} \right) + \frac{5}{2}(2N)k_B$$

$$S_i = 2Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{2}{2}} \right) + \frac{5}{2}(2N)k_B$$

فصل پنجم: نظریه جنبشی

فضای فاز



فضای فاز یک ذره.

نمایش دستگاه N ذره‌ای در فضای فاز شش بعدی تک ذره‌ای.

تابع پارش در فضای فاز

$$g(k)dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

$$k = \frac{p}{\hbar} \Rightarrow g(p)dp = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} p^2 dp$$

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow z = \int_0^{\infty} g(\mathcal{E}) e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathcal{E}$$

$$= \int_0^{\infty} g(p) e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp$$

$$= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} p^2 dp$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\begin{aligned}
 V &= \int_r dV \\
 z &= \frac{1}{\sqrt{\pi^3} \hbar^3} \int_r dV \int_p e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} p^2 dp \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi^3} \hbar^3} \int_{(r,p)} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dV dp_x dp_y dp_z p^2 dp \\
 z &= \frac{1}{h^3} \int_{(r,p)} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} d\tau \\
 d\tau &= dx dy dz dp_x dp_y dp_z
 \end{aligned}$$

$$z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \mathcal{E}} d\tau$$

همپاری انرژی

$$\mathcal{E}(\xi, \zeta_i) = C\xi^2 + \mathcal{E}_0(\zeta_i)$$

$$z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta(C\xi^2 + \mathcal{E}_0(\zeta_i))} d\tau$$

$$= \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta\mathcal{E}_0} dt \times \int e^{-C\beta\xi^2} d\xi$$

$$= z_0 \times C'$$

$$d\tau = dt d\xi$$

$$z_0 = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta\mathcal{E}_0} dt.$$

$$\begin{aligned}\ln z &= \ln z_0 + \ln C + \frac{1}{2} \ln T \\ \frac{\partial}{\partial T} \ln z &= \frac{\partial}{\partial T} \ln z_0 + \frac{1}{2T} \\ U &= Nk_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z \\ &= Nk_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_0 + \frac{1}{2} Nk_B T \\ &= U_0 + \frac{1}{2} Nk_B T\end{aligned}$$

قضیه همپاری انرژی

مثال: انرژی گاز کامل

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

$$U = \frac{3}{2} N k_B T.$$

مثال: انرژی دستگاهی از N نوسانگر هماهنگ یک بعدی

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2$$

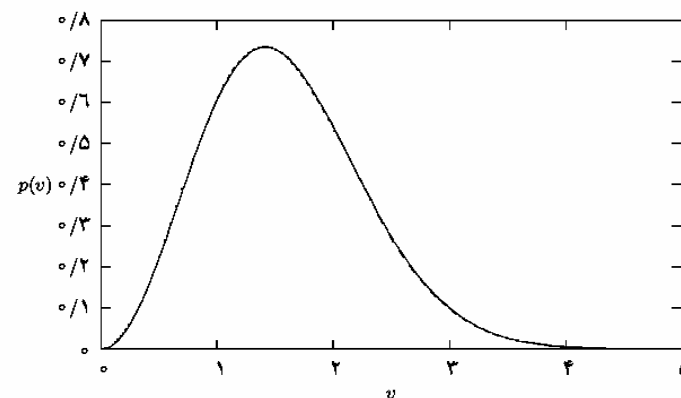
$$U = N k_B T.$$

توزیع ماکسول - بولتزمان تنديها

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow d\mathcal{E} = mv dv$$

$$p(v)dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (m\beta)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta mv^2}{2}} v^2 dv$$

$$n(v)dv = N \sqrt{\frac{2}{\pi}} (m\beta)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta mv^2}{2}} v^2 dv$$



مقدارهای میانگین:

مثال: تندی میانگین ذرات گاز

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \int_0^{\infty} v p(v) dv \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} (m\beta)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} dv \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} (m\beta)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{(m\beta)^2} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m\pi}}\end{aligned}$$

برای گاز N_2 در شرایط معمولی

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \sqrt{\frac{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}{28 \times 10^{-3} \times 1.67 \times 10^{-27}}} \\ &= 476 \text{ m/s.}\end{aligned}$$

مثال: مجذور میانگین مربعی تندى

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \int_0^{\infty} v^2 p(v) dv \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} (m\beta)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} dv \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} (m\beta)^{\frac{3}{2}} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left(\frac{2}{m\beta}\right)^{\frac{5}{2}} = \frac{3k_B T}{m} \end{aligned}$$

برای گاز N_2 در شرایط معمولی

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3 \times 1/38 \times 10^{-23} \times 300}{\frac{28 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}}}} = 516 \text{ m/s.}$$

توزیع ماکسول - بولتزمن سرعتها

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$$

$$v^2 dv = \frac{1}{4\pi} dv_x dv_y dv_z$$

$$\begin{aligned} p(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z &= \frac{1}{4\pi} \times \sqrt{\frac{2}{\pi}} (m\beta)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}} dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}} dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

مثال: محاسبه میانگین مولفه x سرعت ذرات گاز کامل

$$\overline{v_x} = \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-\frac{\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}} dv_x dv_y dv_z = 0$$

مثال: محاسبه $\overline{v_x^2}$

$$\overline{v_x^2} = \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}} dv_x dv_y dv_z$$

$$= \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{\beta m v_x^2}{2}} dv_x$$

$$= \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{1}{m\beta} \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} = \frac{1}{m\beta} = \frac{k_B T}{m}$$

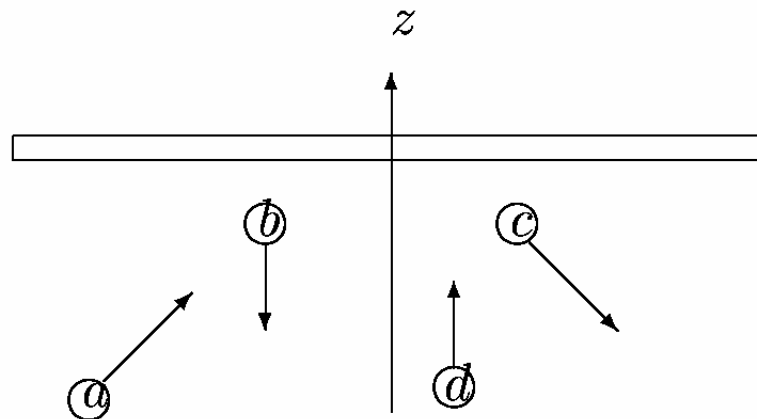
مکانیک آماری مرتضی محسنی

مثال: محاسبه تعداد ذرات یک گاز که در واحد زمان به واحد سطح یک دیواره مسطح برخورد می‌کنند: است با

$$\begin{aligned}\mathcal{N} &= \int n(v) dv \times \frac{Atv_z}{V} \\ \frac{\mathcal{N}}{At} &= \frac{1}{V} \int n(v) v_z dv \\ &= \frac{N}{V} \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} dv_x dv_y v_z dv_z \\ &= n \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} \int_0^{\infty} v_z e^{-\frac{\beta m v_z^2}{2}} dv_z\end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

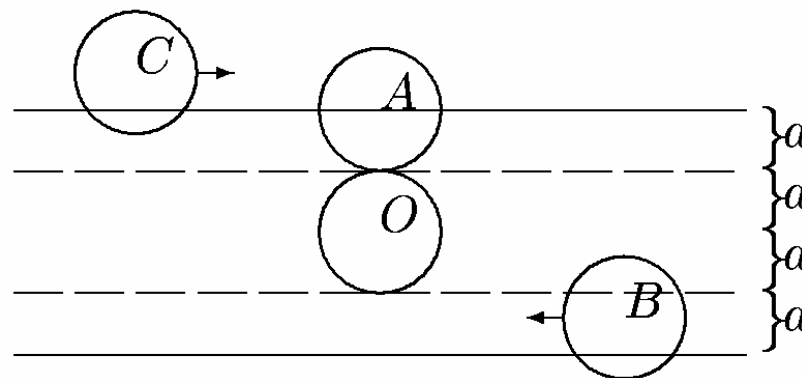
$$\begin{aligned} &= n \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} \times \frac{1}{m\beta} \\ &= \frac{n}{\sqrt{2\pi m\beta}} = \frac{1}{4} n \bar{v} \end{aligned}$$



زمان برخورد

$$l = \bar{v}\tau$$

$$\sigma = \pi(2a)^2 = 4\pi a^2$$



مکانیک آماری مرتضیٰ محسنی

$$\sigma \bar{v} \tau n = 1$$

$$V = v - u$$

$$V \cdot V = v \cdot v + u \cdot u - v \cdot u - u \cdot v$$

$$\bar{V}^2 = \bar{v}^2 + \bar{u}^2 - 2\overline{uv \cos \theta}$$

$$\bar{V}^2 \approx \bar{v}^2 + \bar{u}^2$$

$$\bar{V} \approx \sqrt{2\bar{v}}$$

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma \bar{v}}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

مثال: برای یک گاز رقیق در دما و فشار معمولی

$$PV = Nk_B T$$

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T}$$

$$n = \frac{P}{k_B T}$$

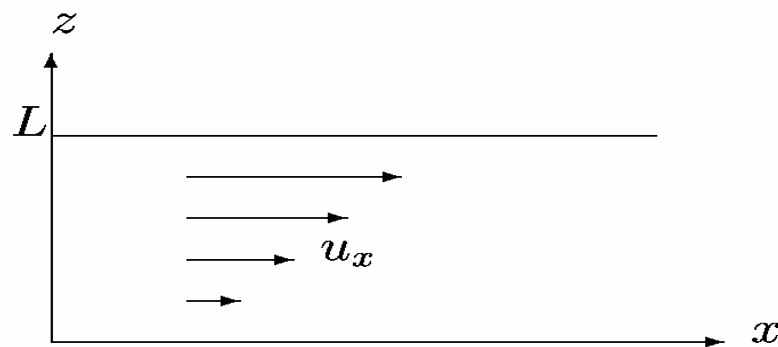
$$\tau = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi a^2 P \bar{v}}$$

$$\approx \frac{1/38 \times 10^{-23} \times 300}{4\sqrt{2}\pi \times 10^{-20} \times 10^5 \times 4 \times 10^2} \approx 3/6 \times 10^{-10}$$

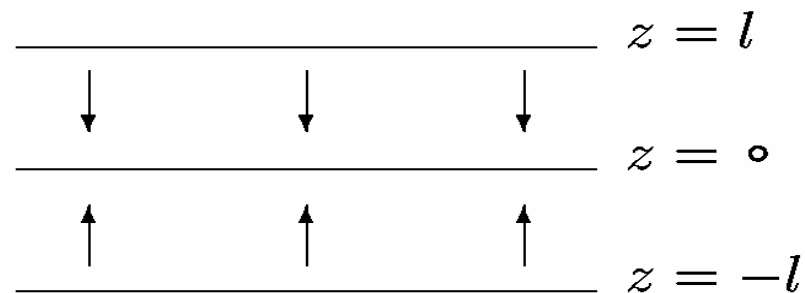
$$l \sim \bar{v}\tau \sim 1/5 \times 10^{-7} m$$

چسبندگی
تنش
محاسبه چسبندگی

$$p_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}$$
$$\frac{\partial u_x}{\partial z} > 0$$



ضریب چسبندگی گازهای رقیق



$$N = \frac{1}{\tau} nV = \frac{1}{\tau} nAl = \frac{1}{\tau} nA\bar{v}\Delta t$$

$$\Delta p_+ = \frac{1}{\tau} nA\bar{v}m u_x(l) \Delta t$$

$$\Delta p_- = \frac{1}{\tau} nA\bar{v}m u_x(-l) \Delta t.$$

$$|\Delta p| = \Delta p_+ - \Delta p_- = \frac{1}{V} n A \bar{v} m (u_x(l) - u_x(-l)) \Delta t$$

$$f = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{1}{V} n A \bar{v} m ((u_x(-l) - u_x(l)))$$

$$p_{zx} = \frac{f}{A} = \frac{1}{V} n \bar{v} m ((u_x(-l) - u_x(l)))$$

$$u_x(l) = u_x(\circ) + l \frac{\partial u_x}{\partial z},$$

$$u_x(-l) = u_x(\circ) - l \frac{\partial u_x}{\partial z}$$

$$p_{zx} = -\frac{1}{V} n \bar{v} m l \frac{\partial u_x}{\partial z} = \frac{1}{V} n \bar{v} m l = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma} \bar{v} m = \frac{2}{\sqrt{2} \sigma} \sqrt{\frac{m k_B T}{\pi}}$$

برای گاز N_2

$$\eta \approx \frac{2}{3 \times 4 \times \pi \times 10^{-20}} \sqrt{\frac{28 \times 10^{-3} \times 1/38 \times 10^{-23} \times 300}{3/14 \times 6/02 \times 10^{23}}}$$

$$\approx 4 \times 10^{-5} \frac{kg}{ms}$$

مقدار تجربی

$$1/8 \times 10^{-5} \frac{kg}{ms}$$

حدود اعتبار

$$d \ll l \ll L$$

$$d \ll \frac{1}{n\sigma} \ll L$$

رسانش گرمایی
چگالی شار گرما

$$Q_z = -K \frac{\partial T}{\partial z}$$

ضریب رسانایی گازهای رقیق

$$\begin{aligned} Q_z &= \frac{1}{4} n \bar{v} \bar{\mathcal{E}}(-l) - \frac{1}{4} n \bar{v} \bar{\mathcal{E}}(l) \\ &= \frac{1}{4} n \bar{v} \left(\bar{\mathcal{E}}(\circ) - l \frac{\partial \bar{\mathcal{E}}}{\partial z} - \bar{\mathcal{E}}(\circ) - l \frac{\partial \bar{\mathcal{E}}}{\partial z} \right) \\ &= \frac{1}{4} n \bar{v} \left(-2l \frac{\partial \bar{\mathcal{E}}}{\partial z} \right) \\ &= -\frac{1}{2} n l \bar{v} \frac{\partial \bar{\mathcal{E}}}{\partial z} = -\frac{1}{3} n l \bar{v} \frac{\partial \bar{\mathcal{E}}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \bar{\mathcal{E}}}{\partial T} = C_v$$

$$Q_z = -\frac{1}{3}nl\bar{v}C_v \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$K = \frac{1}{3}nlC_v\bar{v} = \frac{2}{3} \frac{C_v}{\sigma} \sqrt{\frac{k_B T}{m\pi}}$$

$$\frac{K}{\eta} = \frac{C_v}{m}$$

رابطه تجربی

$$\frac{K}{\eta} = \alpha \frac{C_v}{m}, \quad 1/3 < \alpha < 2/5$$

پخش
چگالی تعداد ذرات

$$\mathcal{N} = \mathcal{N}(z)$$
$$J_z = -D \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial z}$$

ضریب خودپخشی گازهای رقیق

$$J_z = \frac{1}{4} \bar{v} \mathcal{N}(-l) - \frac{1}{4} \bar{v} \mathcal{N}(l) = -\frac{1}{3} \bar{v} l \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial z}$$
$$D = \frac{1}{3} \bar{v} l = \frac{2}{3 \sigma n} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} = \frac{2}{3 \sigma} \frac{k_B T}{P} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\frac{D}{\eta} = \frac{1}{nm} = \frac{1}{\rho}$$

رابطه تجربی

$$\frac{D}{\eta} = \frac{\alpha}{\rho}, \quad 1/3 < \alpha < 1/5$$

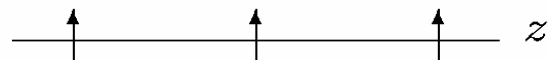
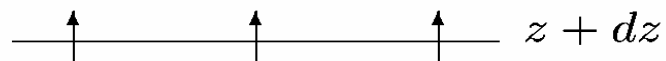
قانون فیک

$$J(r) = -D \nabla \mathcal{N}(r)$$

معادله پنخس

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(z, t)$$

مکانیک آماری مرتضیٰ محسنی



$$\begin{aligned} V \Delta \mathcal{N} &= (J_z(z) - J_z(z + dz)) A \Delta t \\ &= \left(J_z(z) - J_z(z) - \frac{\partial J_z}{\partial z} dz \right) A \Delta t = -\frac{\partial J_z}{\partial z} A dz \Delta t \end{aligned}$$

$$\Delta \mathcal{N} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} \Delta t \Rightarrow \frac{\Delta \mathcal{N}}{\Delta t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z}$$

$$\Delta t \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(-D \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial z} \right) = D \frac{\partial^2 \mathcal{N}}{\partial z^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{N}(r, t) = D \nabla^2 \mathcal{N}(r, t)$$

فصل ششم: توزیع گیبس

پتانسیل شیمیایی

$$U = U(S, V)$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$U = U(S, V, N_i)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} dV + \sum_{i \neq j} \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j} dN_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j}$$

پتانسیل شیمیایی بر حسب انرژی آزاد

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$F = U - TS$$

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i - TdS - SdT \\ &= -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \end{aligned}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j}$$

پتانسیل شیمیایی در گاز کامل

$$F = -k_B T \ln \left(\frac{z^N}{N!} \right) = -k_B T (N \ln z - N \ln N + N)$$

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

$$= -k_B T \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{r}{2}} \right) = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi \hbar^2 \beta}{m} \right)^{\frac{r}{2}} \right)$$

$$n = \frac{N}{V} = e^{\mu\beta} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{\frac{r}{2}}$$

$$\mu_t = \mu_I + \mu_O$$

انرژی آزاد گیبس

$$G = F + PV$$

$$dG = dF + PdV + VdP$$

$$= dU - SdT - TdS + PdV + VdP$$

$$= TdS - PdV - SdT - TdS + PdV + VdP$$

$$= VdP - SdT$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j}$$

شرایط تعادل

$$U_a + U_b = \text{ثابت},$$

$$V_a + V_b = \text{ثابت},$$

$$N_a + N_b = \text{ثابت}$$

$$dU_a + dU_b = 0,$$

$$dV_a + dV_b = 0,$$

$$dN_a + dN_b = 0$$

$$dS = 0$$

$$S = S_a + S_b$$

$$\begin{aligned} dS &= dS_a + dS_b \\ &= \left(\frac{\partial S_a}{\partial U_a} \right)_{V_a, N_a} dU_a + \left(\frac{\partial S_a}{\partial V_a} \right)_{U_a, N_a} dV_a + \left(\frac{\partial S_a}{\partial N_a} \right)_{V_a, U_a} dN_a \\ &\quad + \left(\frac{\partial S_b}{\partial U_b} \right)_{V_b, N_b} dU_b + \left(\frac{\partial S_b}{\partial V_b} \right)_{U_b, N_b} dV_b + \left(\frac{\partial S_b}{\partial N_b} \right)_{V_b, U_b} dN_b = 0 \end{aligned}$$

$$dS = \frac{1}{T} \left(dU + PdV - \sum_i \mu_i dN_i \right)$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

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

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{V, U, N_j} = -\frac{\mu_i}{T}$$

$$dS = \frac{1}{T_a} dU_a + \frac{P_a}{T_a} dV_a - \frac{\mu_a}{T_a} dN_a$$

$$+ \frac{1}{T_b} dU_b + \frac{P_b}{T_b} dV_b - \frac{\mu_b}{T_b} dN_b = 0$$

$$\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b}\right) dU_a + \left(\frac{P_a}{T_a} - \frac{P_b}{T_b}\right) dV_a - \left(\frac{\mu_a}{T_a} - \frac{\mu_b}{T_b}\right) dN_a = 0$$

$$T_a = T_b, \quad P_a = P_b, \quad \mu_a = \mu_b$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

مثال: برای یک گاز رقیق خنثی در حال تعادل از سه نوع ذره الکترون، پروتون و اتمهای هیدروژن

$$n(e) = 2 \times e^{\mu(e)\beta} \left(\frac{m(e)}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$n(p) = 2 \times e^{\mu(p)\beta} \left(\frac{m(p)}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$n(H) = 4 \times e^{(\mu(H)+E)\beta} \left(\frac{m(H)}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$n(e) = n(p) \quad m(H) = m(p) \quad \mu(H) = \mu(e) + \mu(p)$$

$$\frac{n(e)n(p)}{n(H)} = \left(\frac{m(e)m(p)}{2\pi\beta\hbar^2 m(H)} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta E}$$

$$n(e) = \sqrt{n(H)} \left(\frac{m(e)}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta E}$$

تبادل، آنتروپی و انرژی آزاد

$$\Delta U = U - U_0,$$

$$\Delta U' = U' - U'_0,$$

$$\Delta \mathcal{U} = \mathcal{U}_2 - \mathcal{U}_1$$

$$\Delta \mathcal{U} = \Delta U + \Delta U' = Q - Q = 0$$

$$\Delta \mathcal{S} = \Delta S + \Delta S' \geq 0$$

$$\Delta \mathcal{F} = \Delta \mathcal{U} - T \Delta \mathcal{S} = \Delta \mathcal{F} = -T \Delta \mathcal{S}.$$

$$\mathcal{S} = k_B \ln \mathcal{W} \Rightarrow \mathcal{W} = e^{\frac{\mathcal{S}}{k_B}}$$

$$p(\mathcal{S}) = A e^{\frac{\mathcal{S}}{k_B}}$$

$$\Delta \mathcal{F} = -T \Delta \mathcal{S} \Rightarrow \mathcal{F} - \mathcal{F}_0 = -T(\mathcal{S} - \mathcal{S}_0)$$

$$\Rightarrow \mathcal{S} = \mathcal{S}_0 - \frac{\mathcal{F} - \mathcal{F}_0}{T}$$

$$p(\mathcal{S}) = A e^{\left(\frac{\mathcal{S}_0}{k_B} - \frac{\mathcal{F} - \mathcal{F}_0}{k_B T}\right)} = A e^{\left(\frac{\mathcal{S}_0}{k_B} + \beta \mathcal{F}_0\right)} e^{-\beta \mathcal{F}} = A' e^{-\beta \mathcal{F}}$$

$$A' = A e^{\left(\frac{\mathcal{S}_0}{k_B} + \beta \mathcal{F}_0\right)}$$

پتانسیل ترمودینامیکی
انرژی آزاد هلمهولتز

$$F = U - TS$$

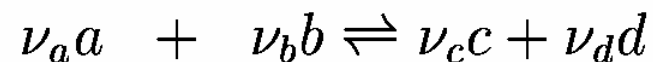
$$U = TS + YX + \sum_i \mu_i N_i$$

$$F = YX + \sum_i \mu_i N_i.$$

انرژی آزاد گیبس

$$G = U - TS - XY = G = \sum_i \mu_i N_i$$

واکنشهای شیمیایی



$$-\nu_a a - \nu_b b + \nu_c c + \nu_d d = 0$$

$$dN_i = \nu_i d\lambda$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \mu_i dN_i = d\lambda \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\frac{dF}{d\lambda} = 0 \Rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

$$-\nu_a \mu_a - \nu_b \mu_b + \nu_c \mu_c + \nu_d \mu_d = 0.$$

ثابت تعادل

$$\begin{aligned}
 Z(a, b, c, d) &= Z(a)Z(b)Z(c)Z(d) \\
 &= \frac{(z(a))^{N_a} (z(b))^{N_b} (z(c))^{N_c} (z(d))^{N_d}}{N_a! N_b! N_c! N_d!} \\
 F &= -k_B T \ln Z(a, b, c, d) \\
 &= -k_B T (N_a \ln z(a) - \ln N_a! + N_b \ln z(b) - \ln N_b! \\
 &\quad + N_c \ln z(c) - \ln N_c! + N_d \ln z(d) - \ln N_d!) \\
 &= -k_B T (N_a \ln z(a) - N_a \ln N_a + N_a + N_b \ln z(b) - N_b \ln N_b + N_b \\
 &\quad + N_c \ln z(c) - N_c \ln N_c + N_c + N_d \ln z(d) - N_d \ln N_d + N_d)
 \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\mu_a = \left(\frac{\partial F}{\partial N_a} \right)_{T,V,N_b,N_c,N_d} = -k_B T \ln \frac{z(a)}{N_a},$$

$$\mu_b = \left(\frac{\partial F}{\partial N_b} \right)_{T,V,N_a,N_c,N_d} = -k_B T \ln \frac{z(b)}{N_b},$$

$$\mu_c = \left(\frac{\partial F}{\partial N_c} \right)_{T,V,N_a,N_b,N_d} = -k_B T \ln \frac{z(c)}{N_c},$$

$$\mu_d = \left(\frac{\partial F}{\partial N_d} \right)_{T,V,N_a,N_b,N_c} = -k_B T \ln \frac{z(d)}{N_d}$$

$$k_B T \left(\nu_a \ln \frac{z(a)}{N_a} + \nu_b \ln \frac{z(b)}{N_b} - \nu_c \ln \frac{z(c)}{N_c} - \nu_d \ln \frac{z(d)}{N_d} \right) = 0$$

$$\ln \left(\frac{z(a)}{N_a} \right)^{\nu_a} + \ln \left(\frac{z(b)}{N_b} \right)^{\nu_b} - \ln \left(\frac{z(c)}{N_c} \right)^{\nu_c} - \ln \left(\frac{z(d)}{N_d} \right)^{\nu_d} = 0$$

$$\ln \left(\frac{(z(a))^{\nu_a} (z(b))^{\nu_b}}{(N_a)^{\nu_a} (N_b)^{\nu_b}} \times \frac{(N_c)^{\nu_c} (N(d))^{\nu_d}}{(z(c))^{\nu_c} (z(d))^{\nu_d}} \right) = 0$$

$$\frac{(N_c)^{\nu_c} (N_d)^{\nu_d}}{(N_a)^{\nu_a} (N_b)^{\nu_b}} = \frac{(z(c))^{\nu_c} (z(d))^{\nu_d}}{(z(a))^{\nu_a} (z(b))^{\nu_b}}$$

$$z = f(T)V \Rightarrow \frac{(N_c)^{\nu_c} (N_d)^{\nu_d}}{(N_a)^{\nu_a} (N_b)^{\nu_b}} = \frac{(f_c(T)V)^{\nu_c} (f_d(T)V)^{\nu_d}}{(f_a(T)V)^{\nu_a} (f_b(T)V)^{\nu_b}}$$

$$\rho = \frac{N}{V} \Rightarrow \frac{(\rho_c)^{\nu_c} (\rho_d)^{\nu_d}}{(\rho_a)^{\nu_a} (\rho_b)^{\nu_b}} = K(T)$$

$$K(T) = \frac{(f_c(T)V)^{\nu_c} (f_d(T)V)^{\nu_d}}{(f_a(T)V)^{\nu_a} (f_b(T)V)^{\nu_b}}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

مثال: محاسبه ثابت واکنش $HD \rightleftharpoons H_2 + D_2$ در دمای $273 K$.
برای HD

$$z = \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \times \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \times \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$$

$$f = \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \times \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$$

برای H_2 و D_2

$$z = \frac{1}{2} \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \times \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \times \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$$

$$f = \frac{1}{2} \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \times \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$$

برای H_2

$$M = 2m, \quad \frac{\hbar\omega}{k_B} = 6215K, \quad \frac{2Ik_B}{\hbar^2} = \frac{1}{85/3} K^{-1}$$

$$f(H_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{2mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{T}{85/3} \times \frac{e^{-\frac{6215}{546}}}{1 - e^{-\frac{6215}{273}}}$$

$$= C \times 0.1888 \times 10^{-6}$$

$$C = \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times T.$$

برای D_2

$$M = 4m, \quad \frac{\hbar\omega}{k_B} = 4394K, \quad \frac{2Ik_B}{\hbar^2} = \frac{1}{42/7} K^{-1}$$

$$f(D_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{4mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{T}{42/7} \times \frac{e^{-\frac{4394}{546}}}{1 - e^{-\frac{4394}{273}}}$$

$$= C \times 29.9637 \times 10^{-6}$$

برای HD

$$M = 2m, \quad \frac{\hbar\omega}{k_B} = 5282K, \quad \frac{2Ik_B}{\hbar^2} = \frac{1}{64/0} K^{-1}$$

$$f(HD) = \left(\frac{2mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{T}{64/0} \times \frac{e^{-\frac{5282}{546}}}{1 - e^{-\frac{5282}{273}}}$$

$$= C \times 4/2521 \times 10^{-6}.$$

$$\nu_a = 2, \quad \nu_b = 0, \quad \nu_c = \nu_d = 1$$

$$K(273) = \frac{(f(HD))^2}{f(H_2)f(D_2)}$$

$$= \frac{(C \times 4/2521 \times 10^{-6})^2}{C \times 0/1888 \times 10^{-6} \times C \times 29/9637 \times 10^{-6}} = 3/20.$$

توزیع گیبس
دستگاه بزرگ

N_1, E_1	N_2, E_1	N_6, E_6	N_9, E_3
N_1, E_2	N_3, E_3	N_5, E_1	N_9, E_8
N_2, E_2	N_4, E_2	N_8, E_7	N_8, E_6
N_2, E_3	N_3, E_5	N_4, E_5	N_7, E_7

تعداد حالت‌های ممکن

$$W = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_{i,j} \mathcal{N}_{i,j}!}$$

$$\ln W = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_{i,j} (\mathcal{N}(i,j) \ln \mathcal{N}_{i,j} - \mathcal{N}(i,j))$$

$$\sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} = \mathcal{N},$$

$$\sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} E_j = U$$

$$\sum_{i,j} N_i \mathcal{N}_{i,j} = \mathcal{N} \bar{N}$$

$$\mathcal{N}_{i,j} = A e^{-\lambda_1 N_i - \lambda_2 E_j}$$

$$\sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} = A \sum_{i,j} e^{-\lambda_1 N_i - \lambda_2 E_j} = \mathcal{N}$$

آنتروپی دستگاه بزرگ

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \ln W = k_B \ln \mathcal{N}! - k_B \ln \prod_{i,j} \mathcal{N}_{i,j}! \\
 &= k_B \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - k_B \mathcal{N} - k_B \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} \ln \mathcal{N}_{i,j} + k_B \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} \\
 &= k_B \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - k_B \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} \ln \mathcal{N}_{i,j} \\
 &= k_B \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - k_B \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} \ln(A e^{-\lambda_1 N_i - \lambda_2 E_j}) \\
 &= k_B \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - k_B \ln A \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} + k_B \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} (\lambda_1 N_i + \lambda_2 E_j)
 \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$= k_B \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - k_B \mathcal{N} \ln A + k_B \sum_{i,j} \lambda_1 \mathcal{N}_{i,j} N_i + k_B \lambda_2 \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} E_j$$

$$= k_B \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - k_B \mathcal{N} \ln A + k_B \sum_{i,j} \lambda_1 \mathcal{N}_{i,j} N_i + k_B \lambda_2 U$$

$$dS = k_B \lambda_2 dU + k_B \sum_{i,j} \lambda_1 N_i d\mathcal{N}_{i,j} + d(k_B \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - k_B \mathcal{N} \ln A)$$

$$dS = \frac{dU}{T} - PdV - \sum_{i,j} \mathcal{M}_i d\mathcal{N}_{i,j}$$

$$\lambda_1 = -\frac{\mathcal{M}_i}{k_B T}, \quad \lambda_2 = \frac{1}{k_B T}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\mathcal{M}_i = \mu N_i$$

$$\mathcal{N}_{i,j} = A e^{\beta(\mu N_i - E_j)}$$

$$p_{i,j} = \frac{\mathcal{N}_{i,j}}{\mathcal{N}}$$

$$p_{i,j} = \frac{A}{\mathcal{N}} e^{\beta(\mu N_i - E_j)}$$

$$\sum_{i,j} \frac{A}{\mathcal{N}} e^{\beta(\mu N_i - E_j)} = 1$$

$$\frac{A}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\sum_{i,j} e^{\beta(\mu N_i - E_j)}}$$

$$p_{i,j} = \frac{e^{\beta(\mu N_i - E_j)}}{\sum_{i,j} e^{\beta(\mu N_i - E_j)}}$$

هنگرد بندادی بزرگ
تابع پارش بندادی بزرگ

$$\Xi = \sum_{i,j} e^{\beta(\mu N_i - E_j)}$$

توزیع گیبس

$$p_{i,j} = \frac{e^{\beta(\mu N_i - E_j)}}{\Xi}$$

توابع ترمودینامیکی

$$S = -k_B \sum_{i,j} p_{i,j} \ln p_{i,j} = -k_B \sum_{i,j} p_{i,j} \ln \left(\frac{e^{\beta(\mu N_i - E_j)}}{\Xi} \right)$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\begin{aligned} &= -k_B \sum_{i,j} p_{i,j} (\beta(\mu N_i - E_j) - \ln \Xi) \\ &= -k_B \beta \mu \sum_{i,j} p_{i,j} N_i + k_B \beta \sum_{i,j} p_{i,j} E_j + k_B \ln \Xi \\ &= -\frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{U}{T} + k_B \ln \Xi \end{aligned}$$

$$k_B T \ln \Xi = TS + \mu \bar{N} - U$$

$$d(k_B T \ln \Xi) = d(TS) + d(\mu \bar{N}) - dU$$

طرف چپ

$$\left(\frac{\partial(k_B T \ln \Xi)}{\partial T}\right)_{\mu, V} dT + \left(\frac{\partial(k_B T \ln \Xi)}{\partial V}\right)_{\mu, T} dV + \left(\frac{\partial(k_B T \ln \Xi)}{\partial \mu}\right)_{V, T} d\mu$$

طرف راست

$$TdS + SdT + \mu d\bar{N} + \bar{N}d\mu - dU$$

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \\ &= TdS - PdV + \sum_{i,j} p_{i,j} \mu dN_i \\ &= TdS - PdV + \mu d\bar{N}. \end{aligned}$$

طرف راست

$$\begin{aligned} & TdS + SdT + \mu d\bar{N} + \bar{N}d\mu - TdS + PdV - \mu d\bar{N} \\ &= SdT + PdV + \bar{N}d\mu \Rightarrow \\ S &= \left(\frac{\partial(k_B T \ln \Xi)}{\partial T} \right)_{\mu, V}, \\ P &= \left(\frac{\partial(k_B T \ln \Xi)}{\partial V} \right)_{\mu, T}, \\ \bar{N} &= \left(\frac{\partial(k_B T \ln \Xi)}{\partial \mu} \right)_{V, T} \end{aligned}$$

مثال: برای یک سطح دارای محل‌های جاذب با انرژی‌های صفر یا ϵ

$$\Xi = \sum_{i,j} e^{\beta(\mu_i N_i - E_j)} = 1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}$$

$$p_0 = \frac{e^{\beta(\mu_i N_i - E_j)}}{\Xi} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}}$$

$$p_1 = \frac{e^{\beta(\mu_i N_i - E_j)}}{\Xi} = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}}$$

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial(k_B T \ln \Xi)}{\partial \mu} \right)_T = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\ln(1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)})}{\beta} \right) = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}}$$

$$S = \left(\frac{\partial(k_B T \ln \Xi)}{\partial T} \right)_\mu = \frac{\partial}{\partial T} \left(k_B T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}} \right) \right)$$

$$= k_B \ln(1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}) + \frac{\epsilon - \mu}{T} \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}}$$

فصل هفتم: آمار بوز-اینشتین

آمار کوانتومی
بوزونها و فرمیونها

$$\psi(1, 2)\psi^*(1, 2) = \psi(2, 1)\psi^*(2, 1)$$

$$\psi(1, 2) = e^{i\delta}\psi(2, 1)$$

$$1, 2 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 1, 2$$

$$\psi(1, 2) = e^{i\delta}\psi(2, 1) = e^{2i\delta}\psi(1, 2)$$

$$e^{2i\delta} = 1$$

$$e^{i\delta} = \pm 1$$

بوزون - فرمیون

اصل طرد

$$E = \sum_i n_i \mathcal{E}_i$$

$$\psi(1, 2) = \phi_a(1)\phi_b(2)$$

$$\psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1))$$

$$\psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1))$$

$$\phi_a = \phi_b \Rightarrow \psi_A(1, 2) = 0$$

آمار بوز - اینشتین

$$W = \prod_i \frac{(n_i + g_i)!}{n_i! g_i!}$$

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i (n_i + g_i) \ln(n_i + g_i) - \sum_i n_i \ln n_i - \sum_i g_i \ln g_i \\ &= \sum_i ((n_i + g_i) \ln(n_i + g_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i) \\ &+ \sum_i ((n_i + g_i) - n_i - g_i) \end{aligned}$$

$$d \ln W = \circ \quad \sum_i dn_i = \circ \quad \sum_i \mathcal{E}_i dn_i = \circ$$

$$\sum_i \ln \left(\frac{n_i + g_i}{n_i} \right) dn_i = \circ \quad \lambda_1 \sum_i dn_i = \circ \quad \lambda_2 \sum_i \mathcal{E}_i dn_i = \circ$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\ln \left(\frac{n_i + g_i}{n_i} \right) + \lambda_1 + \lambda_2 \mathcal{E}_i = 0$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\lambda_1 + \lambda_2 \mathcal{E}_i} - 1}$$

$$dS = k_B d(\ln W) = k_B \sum_i \ln \left(\frac{n_i + g_i}{n_i} \right) dn_i$$

$$= k_B \sum_i (\lambda_1 + \lambda_2 \mathcal{E}_i) dn_i$$

$$= k_B \left(\sum_i \lambda_1 dn_i + \sum_i \lambda_2 \mathcal{E}_i dn_i \right)$$

$$TdS = \frac{1}{\beta} \left(\sum_i \lambda_1 dn_i + \lambda_2 dU \right)$$

$$\lambda_2 = \beta, \quad \lambda_1 = -\beta\mu$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} - 1}$$

$$g_i \gg n_i \Rightarrow n_i = \frac{g_i}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} - 1} \approx \frac{g_i}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}} = g_i e^{\beta(\mu - \mathcal{E}_i)}$$

$$\lambda_1 = 0 \Rightarrow \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta\mathcal{E}_i} - 1}$$

$$n(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{g(\mathcal{E})d\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} - 1}$$

$$n(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{g(\mathcal{E})d\mathcal{E}}{e^{\beta\mathcal{E}} - 1}$$

مثال: محاسبه تعداد حالتها برای گازی از بوزونهای با اسپین صفر

$$g(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E}}d\mathcal{E}$$

$$N = \int_0^{\infty} n(\mathcal{E})d\mathcal{E}$$

$$= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\mathcal{E}}d\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} - 1}$$

گاز فوتونی - توزیع فوتونها - چگالی حالت فوتونها

$$g(k)dk = 2 \times \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

$$\mathcal{E} = \hbar\omega, \quad p = \hbar k$$

$$\nabla \cdot E = 0 \Rightarrow u \cdot k = 0$$

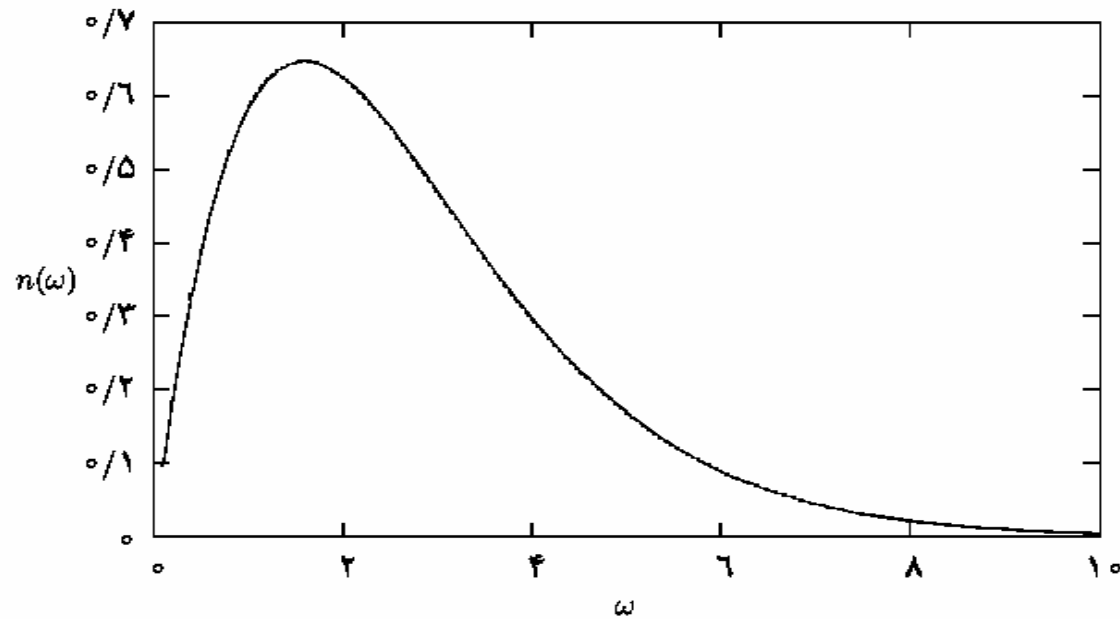
$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\mathcal{E}}{c\hbar} = \frac{\omega}{c}$$

$$g(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \mathcal{E}^2 d\mathcal{E}$$

$$g(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$n(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$



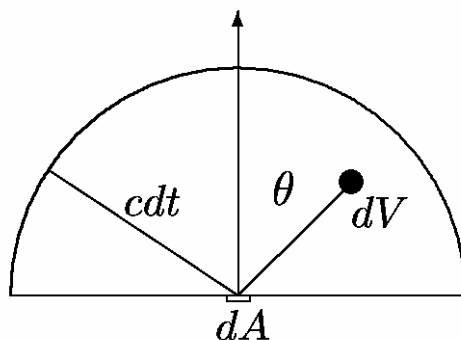
محاسبه تعداد فوتونها

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} n(\omega) d\omega \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\ &= \frac{V}{\pi^2 (\beta \hbar c)^3} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \\ x &= \beta \hbar \omega \end{aligned}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \approx 2/4$$

$$N \approx \frac{2/4 V}{\pi^2 (\beta \hbar c)^3}$$

مثال: محاسبه فشار گاز فوتونی



$$\frac{dA \cos \theta}{4\pi r^2} \times \frac{dV}{V} \int_0^\infty n(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad \frac{2\mathcal{E}}{c} \cos \theta \quad df = \frac{2\mathcal{E} \cos \theta}{cdt}$$

$$\begin{aligned}
 dP &= \frac{dF}{dA} = \int_0^\infty \frac{\gamma \mathcal{E} \cos \theta}{c dt} \times \frac{\cos \theta}{\gamma \pi r^2} \frac{dV}{V} n(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \\
 &= \frac{\cos^2 \theta dV}{\gamma \pi r^2 c dt} \times \frac{1}{V} \int_0^\infty \mathcal{E} n(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \\
 &= \frac{\sin \theta \cos^2 \theta dr d\theta}{c dt} \times \frac{U}{V} \\
 dV &= \gamma \pi r^2 dr \sin \theta d\theta \\
 P &= \int_0^{c dt} \int_0^{\frac{\pi}{2}} dP = \frac{U}{V c dt} \int_0^{c dt} dr \int_0^\pi = \frac{U}{\gamma V}
 \end{aligned}$$

تابش جسم سیاه
انرژی کل فوتونها

$$u(\omega)d\omega = \hbar\omega n(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

$$U = \int_0^\infty u(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

$$= \frac{V}{\pi^2 (c\hbar)^3 \beta^4} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$U = \left(\frac{\pi^2 V k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} \right) T^4$$

شدت تابش

$$dE = \frac{dA \cos \theta}{4\pi r^2} \times \frac{dV}{V} \int_0^\infty n(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$$

$$dE = \frac{dA \cos \theta}{4\pi r^2} \times \frac{dV}{V} \int_0^\infty n(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E} = \frac{dA \cos \theta}{4\pi r^2} \times \frac{dV}{V} \times U$$

$$I = \int dI = \int \frac{dE}{dA dt} = \frac{U}{2V dt} \int_0^{cdt} dr \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{cU}{4V}$$

$$I = \left(\frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} \right) T^4 = \sigma T^4$$

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} \approx 5/6 \times 10^{-8} \frac{W}{K^4 m^2}$$

فونونها

$$\nabla^2 \xi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$$

$$\mathcal{E} = \hbar \omega$$

$$g(\omega) = 3 \times \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3}$$

$$W = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{3V \omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega = \frac{V \omega_D^3}{2\pi^2 v^3}$$

بسامد دبای

$$\frac{V \omega_D^3}{2\pi^2 v^3} = 3N \Rightarrow \omega_D = \left(\frac{6N\pi^2}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v$$

$$\left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \sim \frac{1}{d} \Rightarrow \lambda_D = \frac{2\pi v}{\omega_D} \sim d$$

انرژی فونونها

$$n(\omega)d\omega = \frac{g(\omega)d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{3V}{2\pi^2v^3} \frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

$$U = \int_0^{\omega_D} \hbar\omega n(\omega)d\omega$$

$$= \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} = \frac{3Vk_B^3 T^3}{2\pi^2v^3\hbar^3} \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$x = \beta\hbar\omega$$

$$T \ll \frac{\hbar\omega}{k_B} \Rightarrow \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} \approx \int_0^{\infty} \Rightarrow$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$U = \frac{3Vk_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{3Vk_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \times \frac{\pi^4}{15} = \frac{V\pi^2 k_B^4 T^4}{10 v^3 \hbar^3}$$

$$T \gg \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \Rightarrow \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega} \Rightarrow$$

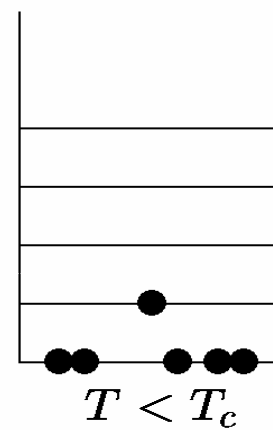
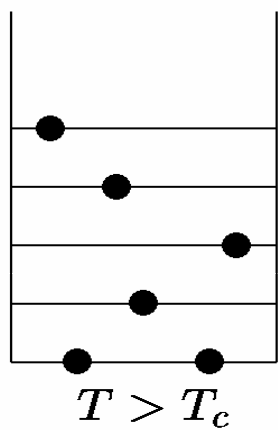
$$U = \frac{3V\hbar k_B T}{2\pi^2 v^3 \hbar} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega = \frac{V\hbar k_B T}{2\pi^2 v^3 \hbar} \times \omega_D^4$$

$$= \frac{V\hbar k_B T}{2\pi^2 v^3 \hbar} \times \left(\frac{6N\pi^2}{V} \right) v^3 = 3Nk_B T.$$

ظرفیت گرمایی در دمای بالا

$$C_v = 3Nk_B$$

چگالش بوز - اینشتین
دمای بحرانی



توزیع ذرات

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$$

μ باید از انرژی حالت پایه کمتر باشد، زیرا در غیر این صورت

$$\begin{aligned} \mu > \mathcal{E}_0 &\Rightarrow \beta(\mathcal{E}_0 - \mu) < 0 \Rightarrow e^{\beta(\mathcal{E}_0 - \mu)} < 1 \\ &\Rightarrow e^{\beta(\mathcal{E}_0 - \mu)} - 1 < 0 \Rightarrow \frac{n_0}{g_0} < 0 \end{aligned}$$

تعداد ذرات در حالت پایه

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{1}{e^{\frac{\mathcal{E}_0 - \mu}{k_B T}} - 1} \approx \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{E}_0 - \mu}{k_B T} - 1} = \frac{k_B T}{\mathcal{E}_0 - \mu} \\ n_0 &\approx N \Rightarrow \mu \approx \mathcal{E}_0 - \frac{k_B T}{N} \end{aligned}$$

محاسبه دمای بحرانی

$$n'_0 = \sum_i \frac{g_i}{e^{\beta(\epsilon_0 - \mu)} - 1}$$

$$\epsilon_{lmn} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2Ma^2} (l^2 + m^2 + n^2)$$

$$\epsilon_{111} = \frac{3 \times \pi^2 \times (1/0.6 \times 10^{-24})^2}{2 \times \frac{4 \times 10^{-3}}{6/0.2 \times 10^{23}} \times 10^{-6}} = 8/3 \times 10^{-26} J,$$

$$\epsilon_{112} = \frac{6 \times \pi^2 \times (1/0.6 \times 10^{-24})^2}{2 \times \frac{4 \times 10^{-3}}{6/0.2 \times 10^{23}} \times 10^{-6}} = 16/6 \times 10^{-26} J$$

$$\epsilon_{112} - \epsilon_{111} = 8/3 \times 10^{-26} J$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$n'_0 = \int_{\mathcal{E}_0}^{\infty} \frac{g(\mathcal{E})d\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} - 1}$$

$$\mu \approx \mathcal{E}_0 \Rightarrow n'_0 = \int_{\mathcal{E}_0}^{\infty} \frac{g(\mathcal{E})d\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mathcal{E}_0)} - 1}$$

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E} - \mathcal{E}_0 \Rightarrow n'_0 = \int_0^{\infty} \frac{g(\mathcal{E}')d\mathcal{E}'}{e^{\beta\mathcal{E}'} - 1}$$

$$g(\mathcal{E}')d\mathcal{E}' = \frac{V(2M)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\mathcal{E}'}d\mathcal{E}'}{2\pi^2\hbar^3} \Rightarrow n'_0 = \frac{V(2M)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\mathcal{E}'}d\mathcal{E}'}{e^{\beta\mathcal{E}'} - 1}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}dx}{e^x - 1} \approx 1/30.6\sqrt{\pi} \Rightarrow n'_0 = \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \times 2/612$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$n'_0 = N \Rightarrow T_{BE} = \frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B} \left(\frac{N}{2/612 \times V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

برای هلیوم مایع

$$T_{BE} = \frac{2 \times 3.14 \times (1/06 \times 10^{-24})^2}{\frac{4 \times 10^{-2}}{6/02 \times 10^{23}} \times 1/38 \times 10^{-23}} \left(\frac{6/02 \times 10^{23}}{2/612 \times 27/6 \times 10^{-6}} \right)^{\frac{2}{3}}$$
$$= 3/14K$$

مقدار تجربی: $2/17K$

تابع پارش

$$\begin{aligned}\Xi(\mathcal{E}) &= \sum_{i,j} e^{\beta(\mu N_i - E_{i,j})} \\ &= \sum_i e^{\beta(\mu N_i - E_i)} = 1 + e^{\beta(\mu - \mathcal{E})} + e^{2\beta(\mu - \mathcal{E})} + \dots \\ &= \frac{g(\mathcal{E})}{1 - e^{\beta(\mu - \mathcal{E})}}.\end{aligned}$$

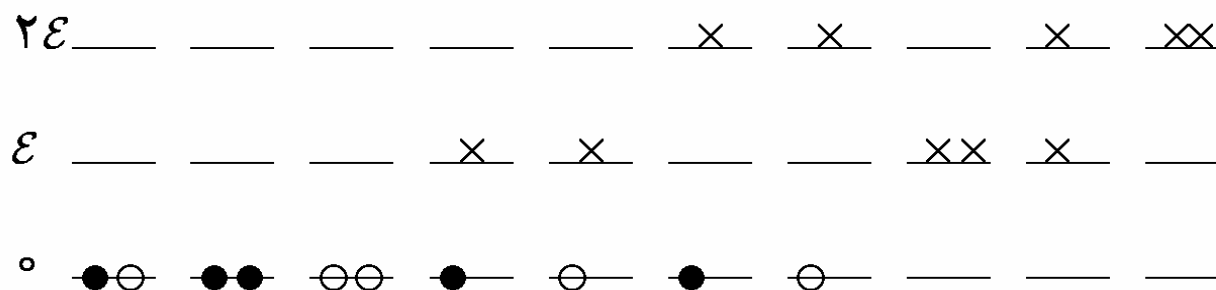
محاسبه توزیع به کمک تابع پارش

$$\begin{aligned}n(\mathcal{E}) &= \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \right)_{T,V} (k_B T \ln \Xi) \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left(\frac{1}{\beta} \ln \frac{g(\mathcal{E})}{1 - e^{\beta(\mu - \mathcal{E})}} \right) \\ &= \frac{g(\mathcal{E})}{e^{-\beta(\mu - \mathcal{E})} - 1} = \frac{g(\mathcal{E})}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} - 1}\end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضیٰ محسنی

مثال: برای دستگاهی از دو بوزون با چهار حالت که انرژی دو تایی آنها صفر، انرژی حالت سوم \mathcal{E} و انرژی حالت چهارم $2\mathcal{E}$ است

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{i,j} g(\mathcal{E}_{i,j}) e^{-\beta \mathcal{E}_{i,j}} \\ &= 3 + 2e^{-\beta \mathcal{E}} + 2e^{-2\beta \mathcal{E}} + e^{-2\beta \mathcal{E}} + e^{-3\beta \mathcal{E}} + e^{-4\beta \mathcal{E}} \\ &= 3 + 2e^{-\beta \mathcal{E}} + 3e^{-2\beta \mathcal{E}} + e^{-3\beta \mathcal{E}} + e^{-4\beta \mathcal{E}}\end{aligned}$$



تابع پارش بزرگ دستگاهی از بوزونها

$$\Xi = \Xi(\mathcal{E}_1) \times \Xi(\mathcal{E}_2) \times \dots = \prod_i \left(\frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \mathcal{E}_i)}} \right)^{g(\mathcal{E}_i)}$$

$$\ln \Xi = - \sum_i g(\mathcal{E}_i) \ln (1 - e^{\beta(\mu - \mathcal{E}_i)})$$

$$\ln \Xi = - \int g(\mathcal{E}) \ln (1 - e^{\beta(\mu - \mathcal{E})}) d\mathcal{E}.$$

مثال: محاسبه فشار گاز فوتونی

$$g(\mathcal{E}) = \alpha V \mathcal{E}^2$$

$$\begin{aligned} \mu = 0 \Rightarrow P &= \frac{\partial}{\partial V} (k_B T \ln \Xi) = -k_B T \int_0^\infty \alpha \mathcal{E}^2 \ln (1 - e^{-\beta \mathcal{E}}) d\mathcal{E} \\ &= \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{\alpha \mathcal{E}^3 d\mathcal{E}}{1 - e^{-\beta \mathcal{E}}} = \frac{1}{3V} \int_0^\infty \frac{\mathcal{E} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{1 - e^{-\beta \mathcal{E}}} = \frac{1}{3V} \int_0^\infty n(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E} = \frac{U}{3V} \end{aligned}$$

فصل هشتم: آمار فرمی-دیراک

توزیع فرمی - دیراک

$$W_i = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i (g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)) \\ &+ \sum_i (-g_i + n_i + (g_i - n_i)) \end{aligned}$$

$$d \ln W = 0 \Rightarrow \sum_i dn_i \ln \left(\frac{g_i - n_i}{n_i} \right) = 0$$

$$\lambda_1 \sum_i dn_i = 0, \quad \lambda_2 \sum_i dn_i \mathcal{E}_i = 0$$

$$\sum_i dn_i \left(\ln \left(\frac{g_i}{n_i} - 1 \right) + \lambda_1 + \lambda_2 \mathcal{E} \right) = 0$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{-\lambda_1 - \lambda_2 \mathcal{E}_i} + 1}$$

$$\lambda_2 = -\beta, \quad \lambda_1 = \beta\mu$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} + 1}$$

$$n(\mathcal{E}) = \frac{g(\mathcal{E})}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} + 1}$$

برای گاز فرمیونی $\mu > 0$ زیرا در غیر این صورت

$$\beta(\mathcal{E} - \mu) \rightarrow \infty \Rightarrow e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{g}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} + 1} \rightarrow 0$$

ترازهای پر یا خالی

$$\mathcal{E} - \mu < 0 \Rightarrow \frac{n}{g} \rightarrow 1$$

$$\frac{n(\mathcal{E})}{g(\mathcal{E})} = \begin{cases} 1 & \text{اگر } \mathcal{E} < \mu, \\ 0 & \text{اگر } \mathcal{E} > \mu \end{cases}$$

انرژی فرمی

$$N = \int_0^{E_F} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$$

الکترونها در فلزات

$$g(k)dk = 2 \times \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

$$k^2 = \frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2} \Rightarrow g(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{V (2m)^{\frac{3}{2}} d\mathcal{E} \sqrt{\mathcal{E}}}{2\pi^2 \hbar^3}$$

محاسبه انرژی فرمی

$$N = \int_0^{E_F} \frac{V (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E}}}{2\pi^2 \hbar^3} d\mathcal{E} = \frac{V (2m E_F)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

مثال: برای مس

$$E_F = \frac{(1/06 \times 10^{-24})^2}{2 \times 9 \times 10^{-31}} \left(\frac{3 \times (3/14)^2 \times 6/02 \times 10^{23}}{\frac{64 \times 10^{-2}}{9000}} \right)^{\frac{2}{3}}$$
$$= 11/5 \times 10^{-19} J = 7/2 eV$$

انرژی گرمایی ذرات در دمای معمولی

$$k_B T \sim 2/6 \times 10^{-2} eV$$

مثال: فشار گاز فرمی در دمای صفر مطلق

$$U = \int_0^{E_F} \mathcal{E} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{E_F} \mathcal{E} \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E} = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{5}{2}}$$

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{3}{2}} \Rightarrow U = \frac{3}{5} N E_F = \frac{3N\hbar^2}{10m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \Rightarrow P = \frac{2U}{3V}$$



ظرفیت گرمایی گاز فرمی
دمای فرمی

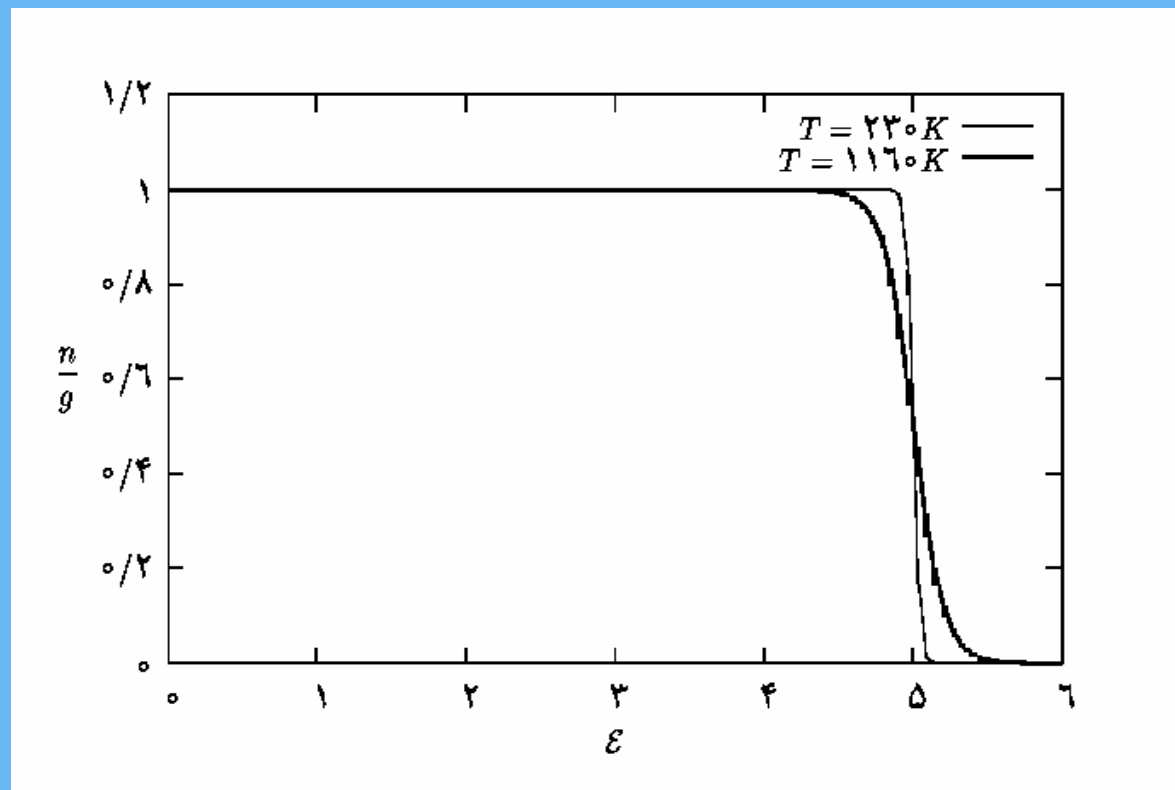
$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{5 \times 10^{-19} J}{1/38 \times 10^{-23} JK^{-1}} \sim 4 \times 10^4 K.$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - E_F)} + 1}$$

$$= \frac{1}{e^{-\beta E_F} + 1} = \frac{1}{2}$$

$$\beta E_F \sim \frac{7/8 \times 10^{-19}}{1/38 \times 10^{-23} \times 300} \sim 278$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی



نمودار $\frac{n_i}{g_i}$ بر حسب انرژی (الکترون ولت) در دو دمای مختلف. پتانسیل شیمیایی را برابر 5eV گرفته ایم.

حد دمای پایین

$$T \ll T_F \Rightarrow \frac{n_i}{g_i} < \frac{1}{2}$$

$$\Delta U = N \frac{T}{T_F} k_B T = \frac{N k_B^2 T^2}{E_F}$$

$$C_v \approx \frac{2 N k_B^2 T}{E_F}$$

نتیجه محاسبه دقیق

$$C_v = \frac{\pi^2 N k_B^2}{2 E_F} T$$

مقایسه با نتیجه آمار کلاسیکی

$$C_v = \frac{3}{2} N k_B$$

$$C_v' = \frac{\pi^2 N k_B^2 T}{2 E_F} = \frac{\pi^2 N k_B}{2} \frac{T}{T_F}$$

$$\frac{C_v'}{C_v} = \frac{\pi^2 T}{2 T_F}$$

$$T = 300 K \Rightarrow \frac{C_v'}{C_v} = \frac{\pi^2}{2} \frac{300}{40000} \approx 0.02.$$

تابع پارش

$$\Xi(\mathcal{E}) = \sum_{i,j} e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu N_j)}$$

$$E = \begin{cases} 0 & \text{, اگر دستگاه خالی باشد} \\ \mathcal{E} & \text{, اگر دستگاه با یک ذره اشغال شده باشد} \\ 2\mathcal{E} & \text{, اگر دستگاه با دو ذره اشغال شده باشد} \end{cases}$$

$$g(\mathcal{E}) = \begin{cases} 1 & \text{, اگر دستگاه خالی باشد} \\ 2 & \text{, اگر دستگاه با یک ذره اشغال شده باشد} \\ 1 & \text{, اگر دستگاه با دو ذره اشغال شده باشد} \end{cases}$$

$$\Xi(\mathcal{E}) = \sum_{i,j} g(E_{i,j}) e^{-\beta(E_{i,j} - \mu_i N_i)}$$

$$= 1 + 2e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)} + e^{-2\beta(\mathcal{E} - \mu)} = \left(1 + e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}\right)^2$$

$$\Xi(\mathcal{E}) = \left(1 + e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}\right)^{g(\mathcal{E})}$$

$$E = m\mathcal{E}, \Rightarrow g(E) = \frac{g(\mathcal{E})!}{m!(g(\mathcal{E}) - m)!}$$

$$\Xi(\mathcal{E}) = \sum_{m=0}^{g(\mathcal{E})} \frac{g(\mathcal{E})!}{m!(g(\mathcal{E}) - m)!} e^{-m\beta(\mathcal{E} - \mu)} = \left(1 + e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}\right)^{g(\mathcal{E})}$$

$$\ln \Xi = \int g(\mathcal{E}) \ln \left(1 + e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}\right) d\mathcal{E}.$$

استخراج توزیع ذرات از تابع پارش

$$\begin{aligned}n(\mathcal{E}) &= \frac{\partial}{\partial \mu} (k_B T \ln \Xi)_{T,V} \\&= \frac{\partial}{\partial \mu} \left(k_B T g(\mathcal{E}) \ln \left(1 + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)} \right) \right)_{T,V} \\&= \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{g(\mathcal{E})}{\beta} \ln \left(1 + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)} \right) \right)_{T,V} \\&= \frac{g(\mathcal{E}) e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}} = \frac{g(\mathcal{E})}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} + 1}\end{aligned}$$

محاسبه تعداد کل ذرات

$$N = \int_0^{\infty} n(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \int_0^{\infty} \frac{g(\mathcal{E})}{1 + e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}} d\mathcal{E}$$

$$g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = 2 \times \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E}} e^{-\beta\mathcal{E}} d\mathcal{E}$$

$$N = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E}}{1 + e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}}$$

$$= \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{1 + e^{\beta(x^2-\mu)}}$$

پتانسیل شیمیایی در دمای بالا

$$N = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-\beta x^2 + \beta \mu} dx$$

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{4\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

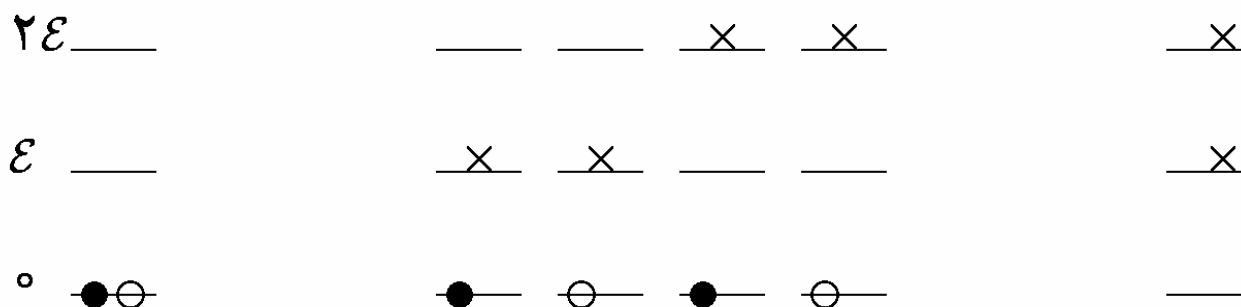
$$N = 2V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu}$$

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{2V} \left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m} \right)^{\frac{3}{2}} .$$

مکانیک آماری مرتضیٰ محسنی

مثال: برای دستگاهی از دو فرمیون با چهار حالت که انرژی دو تای آنها صفر، انرژی حالت سوم \mathcal{E} و انرژی حالت چهارم \mathcal{E} است

$$\Xi = \sum_{i,j} g(\mathcal{E}_{i,j}) e^{-\beta \mathcal{E}_{i,j}} = 1 + 2e^{-\beta \mathcal{E}} + 2e^{-2\beta \mathcal{E}} + e^{-3\beta \mathcal{E}}$$



$$\begin{aligned}
 S &= \left(\frac{\partial}{\partial T} (k_B T \ln \Xi) \right)_{V, \mu} \\
 &= \int_0^\infty \left(k_B g(\mathcal{E}) \ln \left(1 + e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)} \right) + \frac{k_B \beta (\mathcal{E} - \mu) g(\mathcal{E})}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} + 1} \right) d\mathcal{E} \\
 &= \frac{V k_B}{\pi^2} \int_0^\infty k^2 \ln \left(1 + e^{-\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right)} \right) dk \\
 &\quad + \frac{k_B V \beta}{\pi^2} \int_0^\infty \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \frac{k^2 dk}{e^{\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right)} + 1} \\
 &\quad \int_0^\infty k^2 \ln \left(1 + e^{-\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right)} \right) dk = \frac{2 \beta \hbar^2}{2m} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{e^{\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right)} + 1} \\
 S &= \frac{k_B V \beta}{\pi^2} \int_0^\infty \left(\frac{5 \hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \frac{k^2 dk}{e^{\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right)} + 1}
 \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضیٰ محسنی

$$\beta \rightarrow \circ \Rightarrow \frac{1}{e^{\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)} + 1} \rightarrow e^{-\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)}$$

$$S = \frac{k_B V \beta}{\pi^2} \int_0^\infty \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right) k^2 e^{-\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)} dk$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}} \Rightarrow S = \frac{k_B V \beta}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \left(\frac{\hbar^2}{2m} x^2 - \mu\right) x^2 e^{-\beta(x^2 - \mu)} dx$$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-\beta x^2} = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

$$\int_0^\infty x^4 e^{-\beta x^2} = \frac{3}{4\beta^2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{k_B V \beta}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu} \left(\frac{5\sqrt{\pi}}{8\beta^2\sqrt{\beta}} - \frac{\mu\sqrt{\pi}}{4\beta\sqrt{\beta}} \right) \\
 &= 2k_B V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu} \left(\frac{5}{2} - \mu\beta \right) \\
 S &= Nk_B \left(\frac{5}{2} - \mu\beta \right) \\
 S &= Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{2V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right) \right)
 \end{aligned}$$

گذار از آمار کوانتومی به کلاسیکی

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} \mp 1}$$

$$n_i \ll g_i \Rightarrow \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} \mp 1} \ll 1$$

$$\Rightarrow e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} \mp 1 \gg 1$$

$$\Rightarrow e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} \gg 1$$

$$\Rightarrow \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}}}$$

$$\Rightarrow \frac{n_i}{g_i} = e^{-\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}}$$

مقایسه آمارها با توجه به دما و چگالی تعداد

$$n_i \ll g_i \Rightarrow A e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \ll 1 \Rightarrow A \ll 1$$

$$N = \int_0^{\infty} n(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \int_0^{\infty} A g(\mathcal{E}) e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}} d\mathcal{E} = Az$$

$$A \ll 1 \Rightarrow \frac{z}{N} \gg 1$$

مثال: برای گاز کامل

$$\frac{V}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

مثال: آیا برای گاز N_2 در شرایط متعارفی استفاده از آمار کلاسیکی مجاز است؟

$$V = 22/4 \times 10^{-3} m^3,$$

$$N = 6/02 \times 10^{23},$$

$$T = 300 K,$$

$$m = \frac{28 \times 10^{-3}}{6/02 \times 10^{23}} kg$$

$$\frac{V}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \approx 5/4 \times 10^6$$

مقایسه آمارها با توجه به فاصله ذرات

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m}$$

$$\mathcal{E} \sim k_B T \Rightarrow \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \sim k_B T$$

$$\lambda^2 \sim \frac{h^2}{2mk_B T}$$

فصل نهم: گذارهای فاز

مراتب گذار

فاز- گذار فاز

گذار مرتبه اول- گرمای نهان

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N, \dots}$$

گذار مرتبه دوم

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$$

پارامتر نظم- گذارهای نظم-بی نظم

فرومغناطیس

$$M = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)$$

$$B \gg \frac{k_B T}{\mu_B} \Rightarrow M = N\mu_B$$

$$B = 0 \Rightarrow M = 0$$

پارامتر نظم

$$m = \frac{M(B = 0)}{N\mu}$$

تقریب میدان متوسط

$$B = B_0 + \lambda M$$

$$\lambda = 0$$

$$M = N\mu_B \tanh\left(\mu B_0 + \frac{\mu_B \lambda M}{k_B T}\right)$$

مغناطش خودبه خود

$$B_0 = 0 \Rightarrow M(B = 0) = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B \lambda M(B = 0)}{k_B T}\right)$$

مکانیک آماری مرتضیٰ محسنی

$$m = \tanh\left(\frac{N\mu_B^2\lambda m}{k_B T}\right)$$

$$\frac{N\mu_B^2\lambda}{k_B} = T_c$$

$$m = \tanh\left(m\frac{T_c}{T}\right)$$

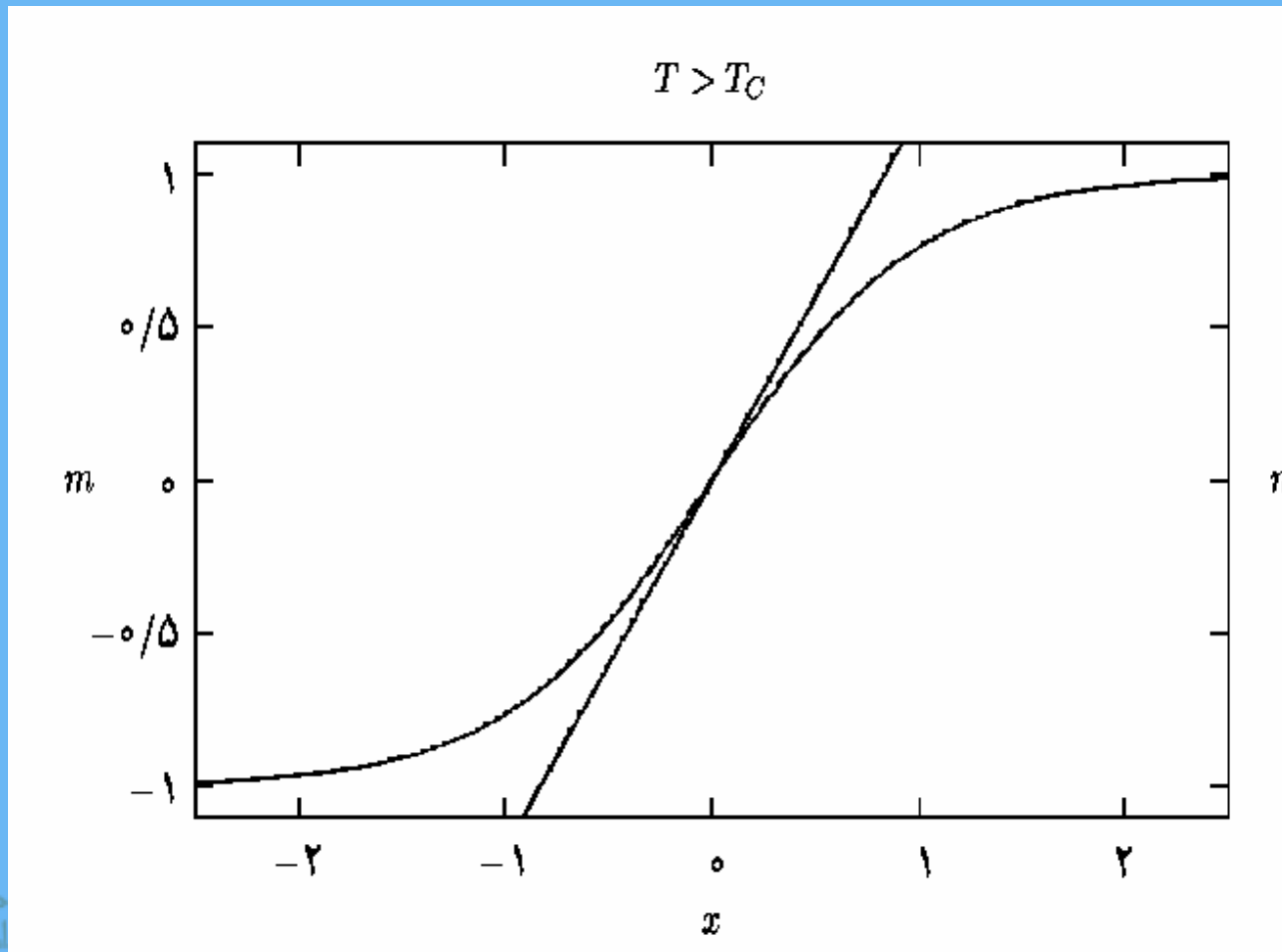
گذار فاز

$$x = \frac{mT_c}{T}$$

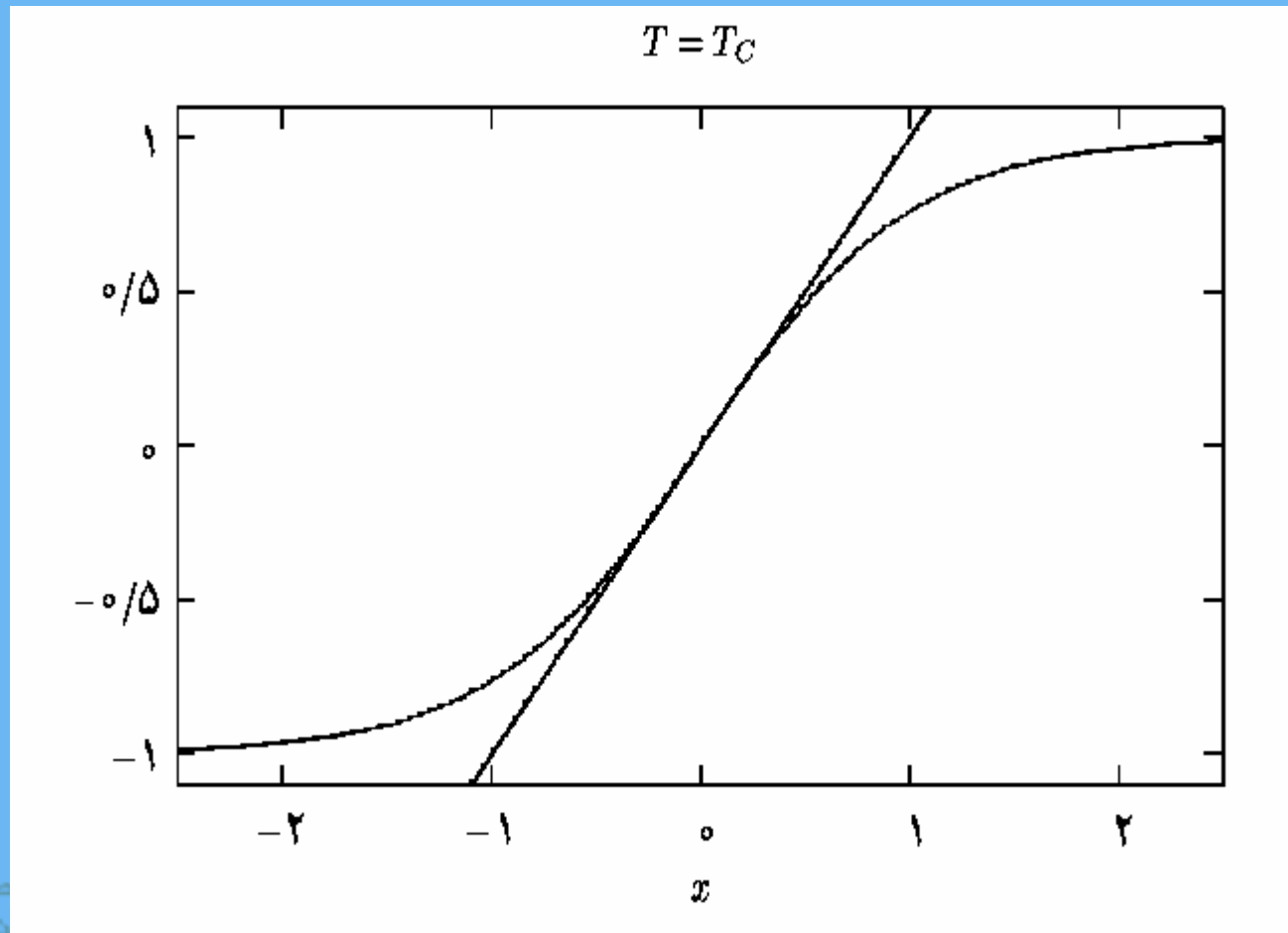
$$m = \tanh(x),$$

$$m = \frac{T}{T_c}x.$$

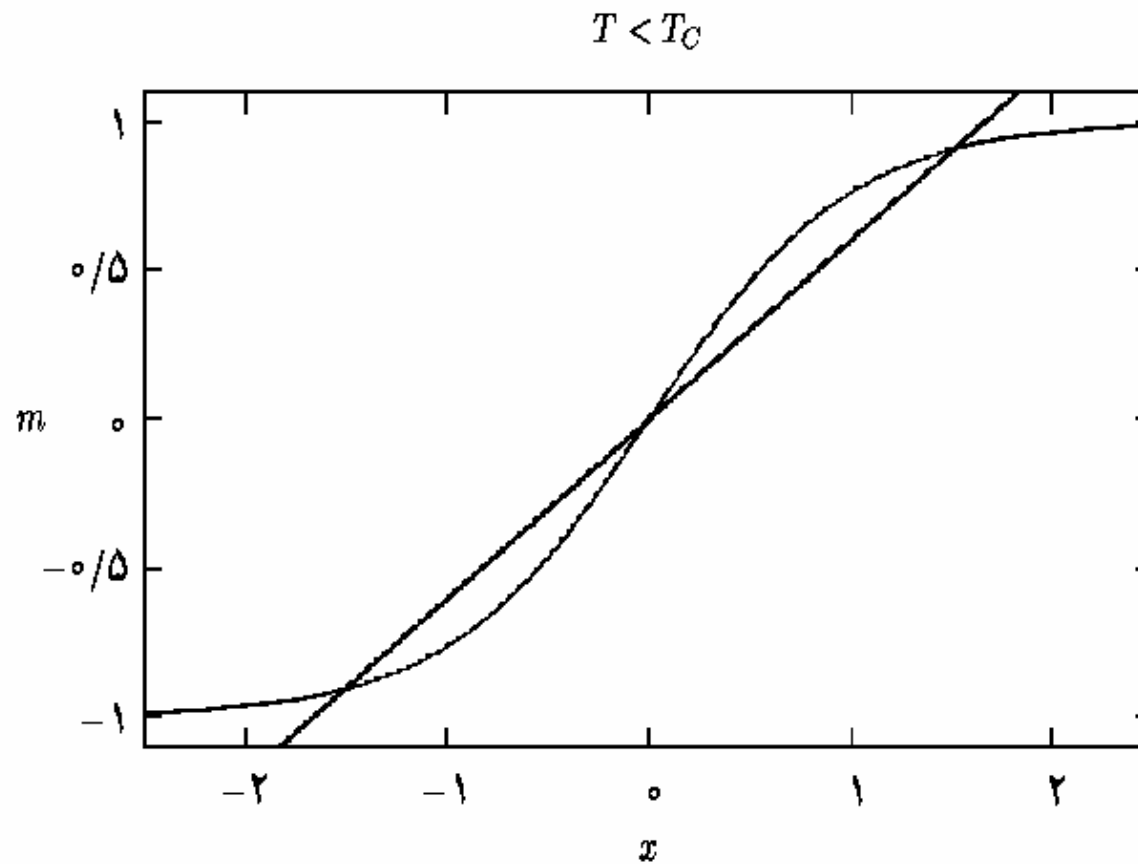
مکانیک آماری مرتضی محسنی



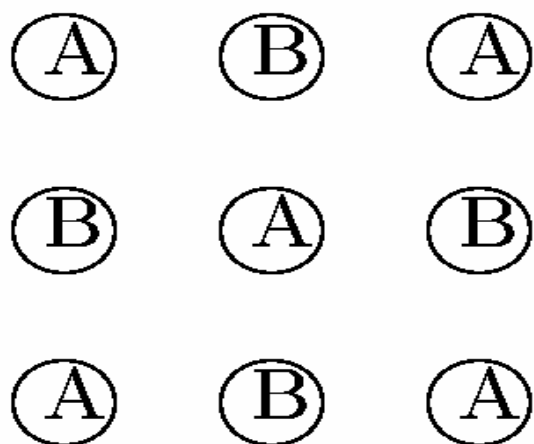
مکانیک آماری مرتضی محسنی



مکانیک آماری مرتضی محسنی



مدل آیزینگ



نمونه یک شبکه دو بعدی که نقاط آن با اشیا A و B اشغال شده است.

تاثیر بزرگی نسبی بر همکنشها در شکل آرایه

(A) (B) (A)

(B) (A) (B)

(A) (B) (A)

(A) (A) (B) (B)

(A) (A) (B) (B)

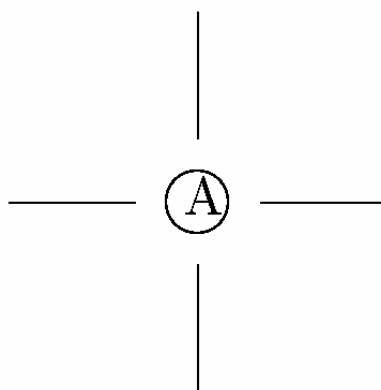
(A) (A) (B) (B)



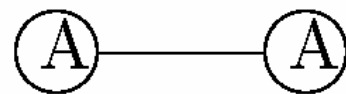
تابع پارش مدل دو بعدی آیزینگ

$$N_B = N - N_A.$$

چگونگی اتصال نزدیکترین همسایه‌ها در یک شبکه دو بعدی مربعی



مکانیک آماری مرتضی محسنی



$$۴N_A = ۲N_{AA} + N_{AB}$$

$$۴N_B = ۲N_{BB} + N_{AB}$$

$$N_{AB} = ۴N_A - ۲N_{AA}$$

$$N_{BB} = ۲N - ۴N_A + N_{AA}$$

انرژی دستگاه

$$s_i = \begin{cases} +1 & \text{برای } A \\ -1 & \text{برای } B. \end{cases}$$
$$E_{i,j} = U_{ij} s_i s_j$$
$$\mathcal{E}_i = -\mathcal{F} s_i$$
$$E = \sum_{ij=\text{همسایه}} E_{ij} + \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{ij=\text{همسایه}} U_{ij} s_i s_j - \mathcal{F} \sum_{i=1}^N s_i \\
 &= -(N_{AA} + N_{BB} - N_{AB})U - (N_A - N_B)\mathcal{F} \\
 &= -2(N + 2N_{AA} - 4N_A)U - (2N_A - N)\mathcal{F} \\
 &= N(\mathcal{F} - 2U) - 2N_A(\mathcal{F} - 4U) - 4N_{AA}U.
 \end{aligned}$$

تابع پارش

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N_A, N_{AA}} g(N_A, N_{AA}) e^{-\beta E(N_A, N_{AA})} \\ &= e^{-\beta N(\mathcal{F} - 2U)} \times \\ &\quad \sum_{N_A=0}^N e^{2\beta N_A(\mathcal{F} - 4U)} \sum_{N_{AA}=0} g(N_A, N_{AA}) e^{4\beta N_{AA}U} \end{aligned}$$



شکل صریح تابع پارش - تقریب براگ - ویلیامز

$$2N_{AA} = \frac{N_A}{N} \times 4N_A$$

$$N_{AA} = \frac{2N_A^2}{N}$$

$$Z = e^{-N\beta(\mathcal{F}-2U)} \sum_{N_A=0}^N g(N_A) e^{2N_A\beta\left(\mathcal{F}-2U+2U\frac{N_A}{N}\right)}$$

$$g(N_A) = \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!}$$

$$Z = e^{-N\beta(\mathcal{F}-2U)} \sum_{N_A=0}^N \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!} e^{2N_A\beta\left(\mathcal{F}-2U+2U\frac{N_A}{N}\right)}$$

مکانیک آماری مرتضیٰ محسنی

$$\begin{aligned}
 N_A &= \frac{1}{2}(x+1)N \\
 Z &= \sum_{x=-1}^1 \frac{N!}{\left(\frac{N-Nx}{2}\right)! \left(\frac{N+Nx}{2}\right)!} e^{N\beta(\mathcal{F}x + 2Ux^2)} \\
 &= \sum_{x=-1}^1 \frac{e^{\beta N(\mathcal{F}x + 2Ux^2)}}{\sqrt{N} \left(\frac{1-x}{2}\right)^{\frac{N-Nx+1}{2}} \left(\frac{1+x}{2}\right)^{\frac{N+Nx+1}{2}}} \\
 &= \sum_{x=-1}^1 \frac{e^{\beta N(\mathcal{F}x + 2Ux^2)}}{\sqrt{N} \left(\frac{1-x}{2}\right)^{\frac{N-Nx}{2}} \left(\frac{1+x}{2}\right)^{\frac{N+Nx}{2}}} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{x=-1}^1 \left(\frac{e^{\beta(\mathcal{F}x + 2Ux^2)}}{\left(\frac{1-x}{2}\right)^{\frac{1-x}{2}} \left(\frac{1+x}{2}\right)^{\frac{1+x}{2}}} \right)^N
 \end{aligned}$$

گذار فاز در مدل دو بعدی آیزینگ

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

$$= -k_B T \ln \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{x=-1}^1 \left(\frac{e^{\beta(2Ux^2)}}{\left(\frac{1-x}{2}\right)^{\frac{1-x}{2}} \left(\frac{1+x}{2}\right)^{\frac{1+x}{2}}} \right)^N \right)$$

$$\frac{F}{N} = \frac{k_B T \ln N}{2N} - \frac{k_B T}{N} \ln \sum_{x=-1}^1 \left(\frac{e^{\beta(2Ux^2)}}{\left(\frac{1-x}{2}\right)^{\frac{1-x}{2}} \left(\frac{1+x}{2}\right)^{\frac{1+x}{2}}} \right)^N .$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\begin{aligned}
 N &\rightarrow \infty \Rightarrow \frac{\ln N}{N} \rightarrow 0 \\
 \alpha_i &= \frac{e^{\beta(\frac{1}{2}Ux^2)}}{\left(\frac{1-x}{2}\right)^{\frac{1-x}{2}} \left(\frac{1+x}{2}\right)^{\frac{1+x}{2}}} \Rightarrow \\
 &= \frac{1}{N} \ln \sum_{x=-1}^1 \left(\frac{e^{\beta(\frac{1}{2}Ux^2)}}{\left(\frac{1-x}{2}\right)^{\frac{1-x}{2}} \left(\frac{1+x}{2}\right)^{\frac{1+x}{2}}} \right)^N \\
 &= \frac{1}{N} \ln \left(\alpha_1^N + \alpha_2^N + \dots + \alpha_n^N \right) \\
 &= \frac{1}{N} \ln \left(\alpha_1^N \left(1 + \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^N + \dots \right) \right)
 \end{aligned}$$

مکانیک آماری مرتضی محسنی

$$\alpha_1 > \alpha_2 > \dots > \alpha_n$$

$$N \rightarrow \infty \Rightarrow \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)^N \rightarrow 0$$

$$\frac{1}{N} \ln \alpha_1^N = \ln \alpha_1$$

$$\frac{F}{N} = -k_B T \ln \alpha_1$$

$$= -k_B T \ln \frac{e^{\beta(2Ux_0^2)}}{\left(\frac{1-x_0}{2}\right)^{\frac{1-x_0}{2}} \left(\frac{1+x_0}{2}\right)^{\frac{1+x_0}{2}}}$$

مکانیک آماری مرتضیٰ محسنی

$$= -2Ux_0 + \frac{1-x_0}{2\beta} \ln \frac{1-x_0}{2} + \frac{1+x_0}{2\beta} \ln \frac{1+x_0}{2}$$

$$\frac{dF}{dx_0} = 0 \Rightarrow$$

$$-4Ux_0 + \frac{1}{2\beta} \ln \left(\frac{1+x_0}{1-x_0} \right) = 0$$

$$x_0 = \tanh(4\beta Ux_0)$$