www.salampnu.com

مکانیک آماری

مرتضی محسنی

m-mohseni@pnu.ac.ir

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

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

احتمال کلاسیکی

$$p_i = \frac{۱}{W}$$

احتمال آماری

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

احتمال رویداد مرکب

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

احتمال رویداد مستقل

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

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

$$p_{i+j} = \frac{۱}{۱۰} + \frac{۱}{۱۰} = \frac{۱}{۵}$$

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

$$p_{۳,t} = \frac{۱}{۶} \times \frac{۱}{۲} = \frac{۱}{۱۲}$$

شمارش رویدادها

آرایه ها

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

جایگشتها

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

ترکیبها

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

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

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

مثال: محاسبه احتمال آوردن

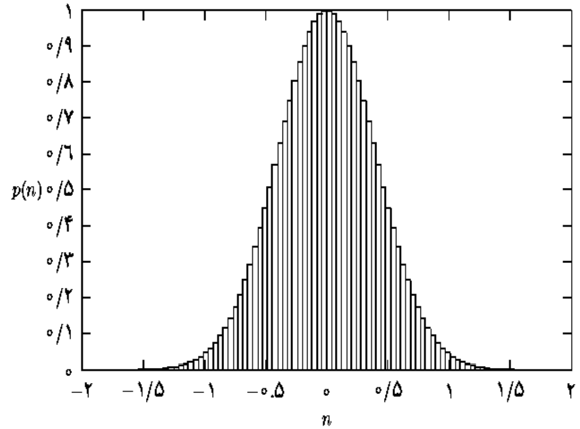
حداقل شش h

در پرتاب هشت سکه.

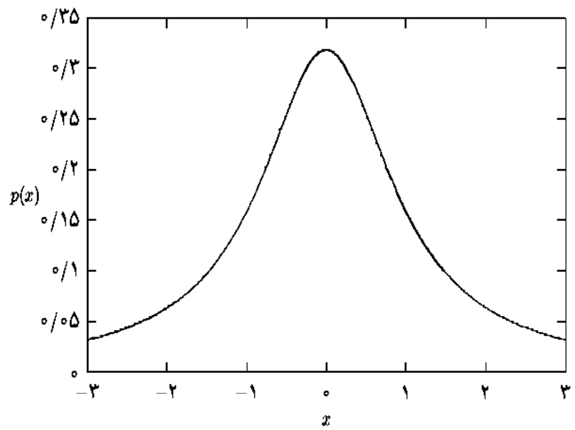
$$
\begin{aligned}
W_{۱} &= \frac{۸!}{۶!۲!} = ۲۸ \\
W_{۲} &= \frac{۸!}{۷!۱!} = ۸ \\
W_{۳} &= \frac{۸!}{۸!۰!} = ۱ \\
W &= ۲^{۸} = ۲۵۶ \\
p_{۱} &= \frac{۲۸}{۲۵۶}, \quad p_{۲} = \frac{۸}{۲۵۶}, \quad p_{۳} = \frac{۱}{۲۵۶} \\
p &= p_{۱} + p_{۲} + p_{۳} = \frac{۳۷}{۲۵۶}
\end{aligned}
$$

توزیع

توزیع گسسته



توزیع پیوسته



تابع توزیع

$$p(x)$$

احتمال

$$p(x)dx$$

برای توزیع گسسته

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

برای توزیع پیوسته

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

احتمال

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

میانگین در توزیع گسسته

$$\overline{f(n_i)} = \sum_{i=۱}^{r} p(n_i) f(n_i)$$

میانگین در توزیع پیوسته

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

انحراف معیار توزیع گسسته

$$\sigma = \sqrt{\overline{(n_i - \bar{n}_i)^۲}}$$

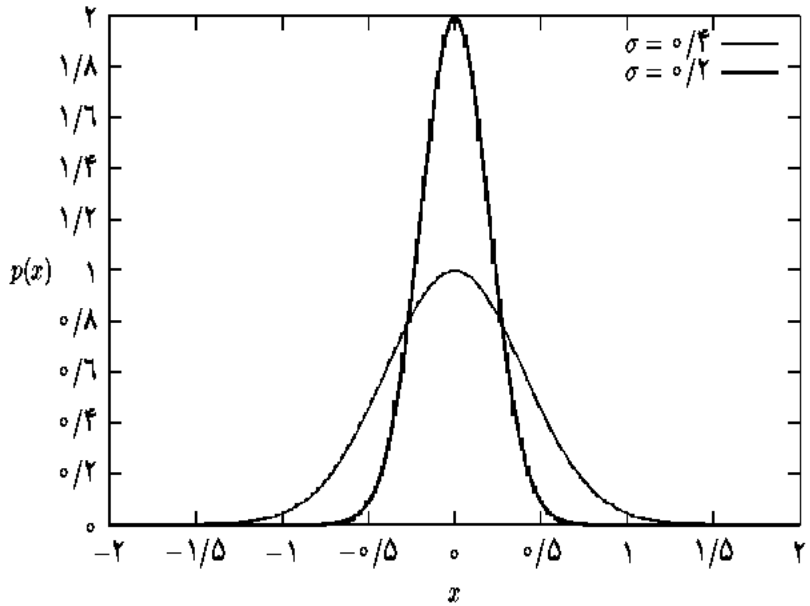
انحراف معیار توزیع پیوسته

$$\sigma = \sqrt{\overline{(x - \bar{x})^۲}}$$

قضیه

$$\overline{(x - \bar{x})^۲} = \overline{x^۲} - \bar{x}^۲$$

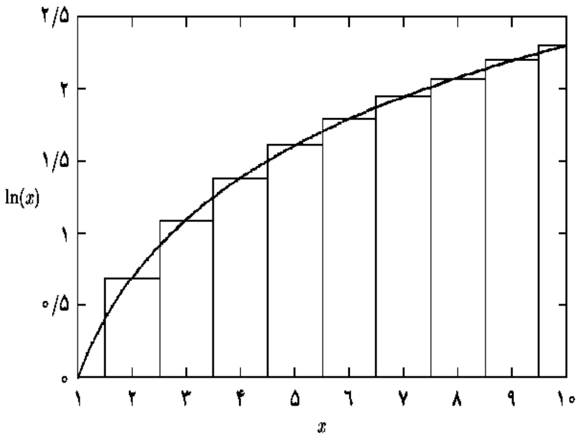
انحراف معیار: پهنای نمودار



تقریب استرلینگ

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

$$n! = \sqrt{۲\pi n}\, n^n e^{-n}$$



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	$\ln n!$	$n\ln n - n$	$(n+۰/۵)\ln n - n + ۰/۵ \times \ln(۲\pi)$
۵	۴/۷۹	۳/۰۵	۴/۷۷
۱۵	۲۷/۹۰	۲۵/۶۲	۲۷/۸۹
۲۵	۵۸/۰۰	۵۵/۴۷	۵۸/۰۰
۳۵	۹۲/۱۴	۸۹/۴۴	۹۲/۱۳
۴۵	۱۲۹/۱۲	۱۲۶/۳۰	۱۲۹/۱۲
۵۵	۱۶۸/۳۲	۱۶۵/۴۰	۱۶۸/۳۲
۶۵	۲۰۹/۳۴	۲۰۶/۳۳	۲۰۹/۳۴

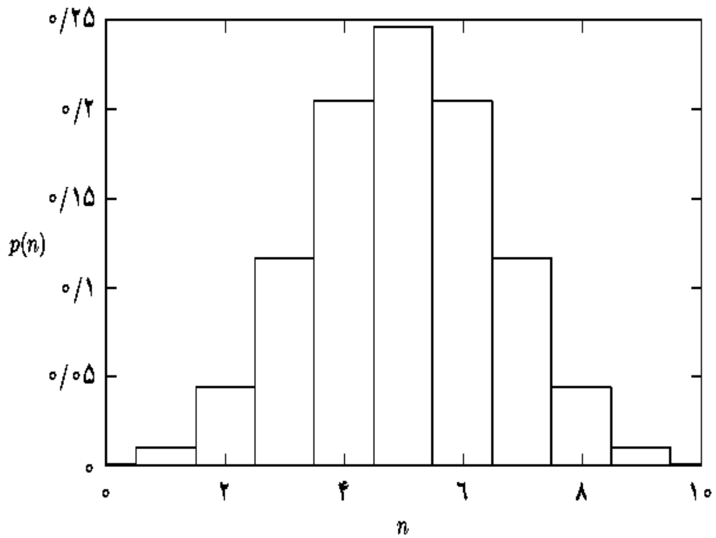
ضرایب نامعین لاگرانژ

$$\begin{aligned}
\ln f &= N\ln N - \sum_{i=۱}^{r} n_i \ln n_i \\
d\ln f &= -\sum_{i=۱}^{r} \ln n_i dn_i \\
\sum_{i=۱}^{r} n_i &= N \\
\sum_{i=۱}^{r} dn_i &= ۰ \\
\sum_{i=۱}^{r} (\ln n_i + \lambda) dn_i &= ۰ \\
n_i &= e^{-\lambda}
\end{aligned}$$

توزیع دوجمله 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.

$$
\begin{aligned}
p &= \frac{1}{2}, \quad N = 10, \quad n_+ = 4 \\
n &= n_+ - n_- = 4 - 6 = -2 \\
p(-2) &= \frac{10!}{4!6!}\left(\frac{1}{2}\right)^4\left(\frac{1}{2}\right)^6 = 0/205
\end{aligned}
$$

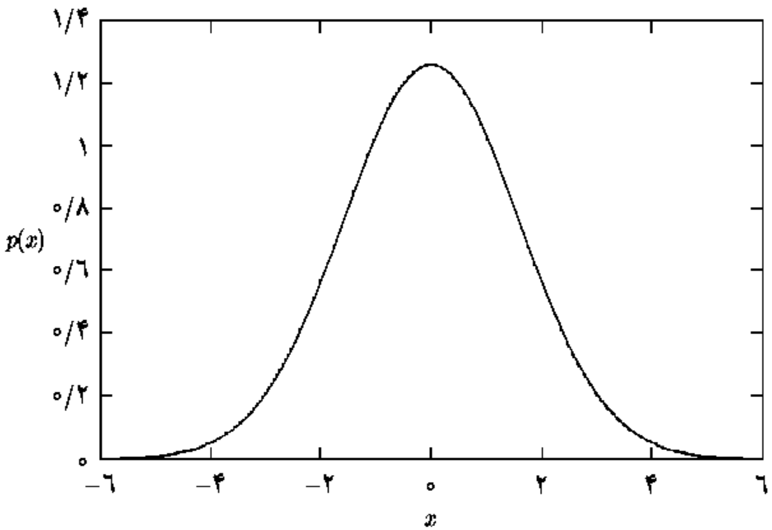
توزیع چند جمله ای

$$
\begin{aligned}
p(n) &= \frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_r!}{p_1}^{n_1}{p_2}^{n_2}\cdots{p_r}^{n_r} \\
N &= \sum_{i=1}^{r} n_i
\end{aligned}
$$

توزیع گاوسی

$$p(x) = \sqrt{\frac{۲}{\pi n}} e^{\frac{-۲(x-x_۰)^۲}{n}}$$

$$n = n_+ + n_-$$



فصل دوم: مفاهیم پایه

موضوع مکانیک آماری

حالت دستگاه کلاسیکی

حالت دستگاه کوانتومی

دستگاه منزوی

پارامتر- تعادل –افت و خیز

میکروحالت

thth   htht   hhtt   tttt

ماکروحالت

مثال : ماکروحالتهای پرتاب چهار سکه.

ماکروحالت	میکروحالتها	احتمال وقوع
چهار h	$hhhh$	$\frac{۱}{۱۶}$
سه h و یک t	$hhht$ و $hhth$ و $hthh$ و $thhh$	$\frac{۴}{۱۶}$
دو h و دو t	$hhtt$ و $htht$ و $thht$ و $thth$ و $tthh$ و $htth$	$\frac{۶}{۱۶}$
یک h و سه t	$ttth$ و $ttht$ و $thtt$ و $httt$	$\frac{۴}{۱۶}$
چهار t	$tttt$	$\frac{۱}{۱۶}$

مثال: ماکروحالتهای شش ذره با انرژی 8E

ماکروحالت	میکروحالتها
پنج ذره در تراز ε و یک ذره در تراز ۳ε	$\frac{۶!}{۵!۱!} = ۶$
چهار ذره در تراز ε و دو ذره در تراز ۲ε	$\frac{۶!}{۴!۲!} = ۱۵$

میانگین گیری روی ماکروحالتها

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

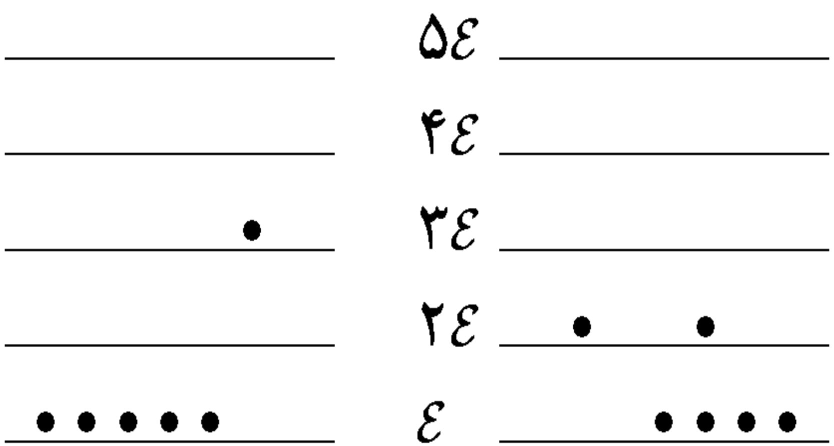
مثال: برای دستگاهی از شش
ذره با ترازهای انرژی
E,2E,3E و انرژی کل
8E

$$\begin{aligned}
\bar{n}_1 &= \frac{5\times 6+4\times 15}{6+15}=\frac{30}{7}\\
\bar{n}_2 &= \frac{0\times 6+2\times 15}{6+15}=\frac{10}{7}\\
\bar{n}_3 &= \frac{1\times 6+0\times 15}{6+15}=\frac{2}{7}\\
\bar{n} &= \frac{30}{7}+\frac{10}{7}+\frac{2}{7}=6.
\end{aligned}$$

آمار تمیز پذیر: جایگزیدگی

تعادل : برهمکنش ضعیف

مثال: در شکل مقابل انرژی
دو ماکروحالت یکسان
است. یک ذره از
تراز اول و یک ذره
از تراز سوم به
تراز دوم
می روند.



تعداد میکروحالتها:

شرایط: ترازهای گسسته و ناواگن و برهمکنش ضعیف.

$$W = \frac{n!}{\prod_{i=۱}^{r} n_i!}$$

مثال: ماکروحالتهای دستگاه هفت ذره ای با انرژی 4E

ماکروحالت	$n_۰$	$n_۱$	$n_۲$	$n_۳$	$n_۴$	W	p
۱	٦	۰	۰	۰	۱	۷	$\frac{۷}{۲۱۰}$
۲	۵	۱	۰	۱	۰	۴۲	$\frac{۴۲}{۲۱۰}$
۳	۵	۰	۲	۰	۰	۲۱	$\frac{۲۱}{۲۱۰}$
۴	۴	۲	۱	۰	۰	۱۰۵	$\frac{۱۰۵}{۲۱۰}$
۵	۳	۴	۰	۰	۰	۳۵	$\frac{۳۵}{۲۱۰}$

مثال:

دستگاهی از N ذره تمیزپذیر با برهمکنش ضعیف که هر ذره تنها دو حالت با انرژیهای نامنفی ۰ و $\mathcal{E}$ دارد و وقتی $N >> ۱$، داریم $\overline{\mathcal{E}} = \frac{E}{N}$. 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 $\frac{N\mathcal{E}}{N} = \mathcal{E}$ و در تعادل $\frac{E}{N} = \frac{۱}{۲}\mathcal{E}$ و

$$\begin{aligned} W &= \frac{N!}{N_۰!(N - N_۰)!} \\ &= \frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\mathcal{E}}\right)! \left(\frac{E}{\mathcal{E}}\right)!} \end{aligned}$$

واگنی

واگنی دستگاه

واگنی دستگاه

تاثیر واگنی بر تعداد میکروحالتها

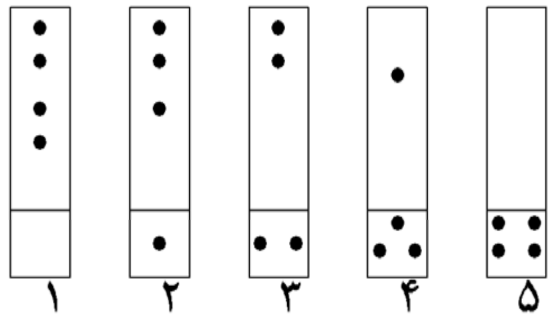
$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_r!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \cdots g_r^{n_r}$$

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

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

ماکروحالت	$n_۱$	$n_۲$	W
۱	۶	۰	$\frac{۶!}{۶!۰!} \times ۲^۶ \times ۵^۰ = ۶۴$
۲	۵	۱	$\frac{۶!}{۵!۱!} \times ۲^۵ \times ۵^۱ = ۹۶۰$
۳	۴	۲	$\frac{۶!}{۴!۲!} \times ۲^۴ \times ۵^۲ = ۵۰۰۰$
۴	۳	۳	$\frac{۶!}{۳!۳!} \times ۲^۳ \times ۵^۳ = ۲۰۰۰۰$
۵	۲	۴	$\frac{۶!}{۲!۴!} \times ۲^۲ \times ۵^۴ = ۳۷۵۰۰$
۶	۱	۵	$\frac{۶!}{۱!۵!} \times ۲^۱ \times ۵^۵ = ۳۷۵۰۰$
۷	۰	۶	$\frac{۶!}{۶!۶!} \times ۲^۰ \times ۵^۶ = ۱۵۶۲۵$

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

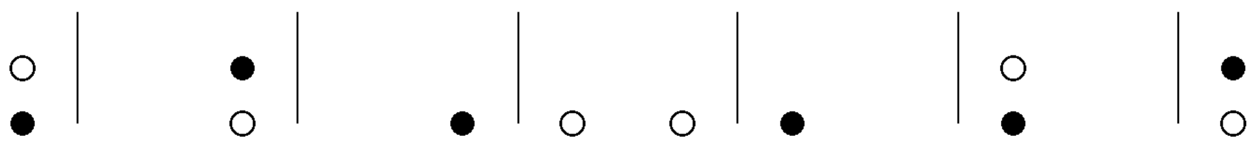


ماکروحالت	ضریب وزن	ضریب واگنی	احتمال وقوع
۱	$(\frac{۳}{۴})^{۴} = ۰/۳۱۶$	$\frac{۴!}{۰!(۴-۰)!} = ۱$	۰/۳۱۶
۲	$(\frac{۱}{۴})(\frac{۳}{۴})^{۳} = ۰/۱۰۵$	$\frac{۴!}{۱!(۴-۱)!} = ۴$	۰/۴۲۲
۳	$(\frac{۱}{۴})^{۲}(\frac{۳}{۴})^{۲} = ۰/۰۳۵$	$\frac{۴!}{۲!(۴-۲)!} = ۶$	۰/۲۱۱
۴	$(\frac{۱}{۴})^{۳}(\frac{۳}{۴}) = ۰/۰۱۲$	$\frac{۴!}{۳!(۴-۳)!} = ۴$	۰/۰۴۷
۵	$(\frac{۱}{۴})^{۴} = ۰/۰۰۴$	$\frac{۴!}{۴!(۴-۴)!} = ۱$	۰/۰۰۴

آمار تمیز پذیر

شمارش حالتها:

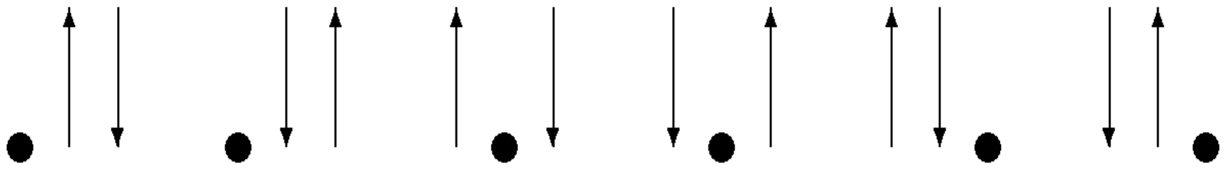
حالتهای ممکن آرایش یک ذره و دو تراز.



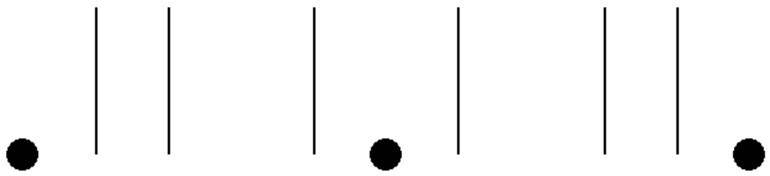
حالتهای ممکن آرایش دو ذره و دو تراز.

دو آرایه متمایز.

حالتهای ممکن آرایش دو ذره تمیزناپذیر و دو تراز.



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

$$\frac{(n_i + m_i - ۱)!}{(n_i)!(m_i - ۱)!}$$

تعداد کل میکروحالتها

$$W = \prod_i \frac{(n_i + m_i - ۱)!}{(n_i)!(m_i - ۱)!}$$

هنگرد

هنگرد میکروبندادی

هنگرد بندادی

هنگرد بندادی بزرگ

پتانسیل شیمیایی

آنتروپی در هنگرد میکروبندادی

$$S = k_B \ln W$$

اصل بولتزمن

$$k_B = ۱/۳۸ \times ۱۰^{-۲۳} \ J/K$$

مثال: محاسبه آنتروپی دستگاه دو ترازی با انرژیهای ۰ و $\mathcal{E}$

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

$$\begin{aligned} N\mathcal{E} &\gg E \gg \mathcal{E} \Rightarrow \\ \frac{E}{\mathcal{E}} &\gg ۱, \quad N - \frac{E}{\mathcal{E}} \gg ۱ \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S &= k_B \left(N \ln N - \frac{E}{\mathcal{E}} \ln \left(\frac{E}{\mathcal{E}} \right) - \left(N - \frac{E}{\mathcal{E}} \right) \ln \left(N - \frac{E}{\mathcal{E}} \right) \right) \\ &\quad + k_B \left(-N + \frac{E}{\mathcal{E}} + \left(N - \frac{E}{\mathcal{E}} \right) \right) \\ &= N k_B ((n - ١) \ln(١ - n) - n \ln n) \end{aligned}$$

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

آنتروپی در هنگرد بندادی

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

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

$$
\begin{aligned}
&= k_B \left(\mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_{i=۱}^{\mathcal{N}} \mathcal{N}_i \ln \mathcal{N}_i \right) \\
&= -k_B \mathcal{N} \sum_{i=۱}^{\mathcal{N}} \frac{\mathcal{N}_i}{\mathcal{N}} \ln \left(\frac{\mathcal{N}_i}{\mathcal{N}} \right) \\
&= -k_B \mathcal{N} \sum_{i=۱}^{\mathcal{N}} p_i \ln p_i
\end{aligned}
$$

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

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

ارتباط تعریف آنتروپی در هنگردهای میکروبندادی و بندادی

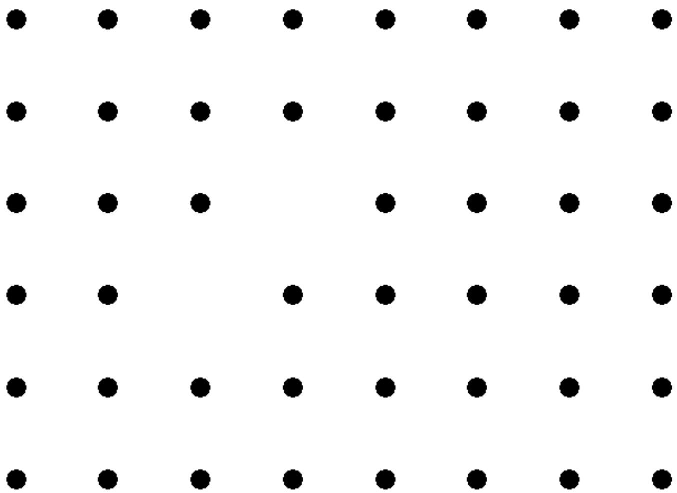
$$p_i = \frac{1}{W}$$

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

شبکه بلوری

دررفتگی در بلورها

کاستی شوتکی



شبکه‌ای با N اتم و n کاستی:

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

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

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

$$\frac{۱}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

$$\frac{۱}{T}=\frac{k_B}{\mathcal{E}}\ln\left(\frac{N+n}{n}\right)$$

$$\frac{n(\mathcal{E})}{N}=\frac{۱}{e^{\frac{\mathcal{E}}{k_BT}}-۱}.$$

نوار کشسان

مدل گشت تصادفی

$$
\begin{aligned}
d &= \text{طول پیوند} \\
l &= \text{طول نوار} \\
n_+ &= \text{تعداد پیوند در راستای مثبت محور} \\
\alpha &= \frac{l}{Nd}.
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
l &= (n_+ - n_-)d \\
&= (۲n_+ - N)d \\
&= Nd\left(\frac{۲n_+}{N} - ۱\right)
\end{aligned}
$$

$$
\frac{n_+}{N} = \frac{۱ + \alpha}{۲}.
$$

$$dU = TdS + Fdl$$

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

$$
\begin{aligned}
\ln W &= \ln \frac{N!}{n_+!(N-n_+)!} \\
&= \ln N! - \ln n_+! - \ln(N-n_+)! \\
&= N\ln N - N - n_+\ln n_+ + n_+ \\
&\quad -(N-n_+)\ln(N-n_+) + N - n_+ \\
&= N\ln N - n_+\ln n_-(N-n_+)\ln(N-n_+) \\
&= -N\left(\frac{n_+}{N}\ln\frac{n_+}{N} + \left(۱-\frac{n_+}{N}\right)\ln\left(۱-\frac{n_+}{N}\right)\right) \\
&= -N\left(\frac{۱+\alpha}{۲}\ln\frac{۱+\alpha}{۲} + \frac{۱-\alpha}{۲}\ln\frac{۱-\alpha}{۲}\right).
\end{aligned}
$$

$$\begin{aligned}\frac{F}{T} &= \frac{k_B}{۲d}\ln\left(\frac{۱+\alpha}{۱-\alpha}\right)\\ &= \frac{k_B}{۲d}\ln\left(\frac{Nd+l}{Nd-l}\right).\end{aligned}$$

$$\frac{l}{Nd} \ll ۱ \Rightarrow F \approx \frac{k_B l T}{Nd^۲}.$$

فصل سوم: تابع پارش

محتملترین توزیع

$$
\begin{aligned}
\sum_i n_i &= N, \\
\sum_i \mathcal{E}_i n_i &= U \\
\sum_i dn_i &= 0 \\
\sum_i \mathcal{E}_i dn_i &= 0 \\
\ln W &= \ln\left(\frac{N!}{\prod_i n_i!}\right) \\
&= \ln N! - N - \sum_i \ln n_i! \\
&= N \ln N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i)
\end{aligned}
$$

$$\begin{aligned}
d\ln W &= -\sum_i \ln n_i dn_i \\
-\sum_i \ln n_i dn_i &= ۰ \\
\sum_i (-\ln n_i + \lambda_۱ + \lambda_۲ \mathcal{E}_i) dn_i &= ۰ \\
\ln n_i &= \lambda_۱ + \lambda_۲ \mathcal{E}_i \\
n_i &= e^{\lambda_۱} e^{\lambda_۲ \mathcal{E}_i} \\
\sum_i n_i &= N \\
\Rightarrow \sum_i e^{\lambda_۱} e^{\lambda_۲ \mathcal{E}_i} &= N \\
\Rightarrow e^{\lambda_۱} &= \frac{N}{\sum_i e^{\lambda_۲ \mathcal{E}_i}}.
\end{aligned}$$

توزیع بولتزمن

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

$$
\begin{aligned}
\overline{E_1} + \overline{E_2} &= U \\
W &= \frac{N_1!}{\prod_i l_i!} \times \frac{N_2!}{\prod_i m_i!} \\
\ln W &= N_1 \ln N_1 - N_1 - \sum_i (l_i \ln l_i - l_i) \\
&\quad + N_2 \ln N_2 - N_2 - \sum_i (m_i \ln m_i - m_i)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
d(\ln W) &= ۰ \\
-\sum_i dl_i \ln l_i - \sum_i dm_i \ln m_i &= ۰ \\
\sum_i dl_i &= ۰ \\
\sum_i dm_i &= ۰ \\
\sum_i (\mathcal{E}_i dl_i + \mathcal{E}'_i dm_i) &= ۰ \\
\sum_i dl_i(-\ln n_i + \lambda_۴ + \lambda_۳ \mathcal{E}_i) + \sum_i dm_i(-\ln m_i + \lambda_۵ + \lambda_۳ \mathcal{E}'_i) &= ۰
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
l_i &= e^{\lambda_۴} e^{\lambda_۳ \varepsilon_i} \\
m_i &= e^{\lambda_۵} e^{\lambda_۳ {\varepsilon'}_i} \\
\lambda_۳ &= \lambda_۳(T) \\
\ln W &= N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \\
&= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i
\end{aligned}
$$

$$n_i = \frac{N}{\sum_i e^{\lambda_۲ \mathcal{E}_i}} e^{\lambda_۲ \mathcal{E}_i}$$

$$\Rightarrow \quad \ln n_i = \ln N - \ln \left(\sum_i e^{\lambda_۲ \mathcal{E}_i} \right) + \lambda_۲ \mathcal{E}_i$$

$$\Rightarrow \quad n_i \ln n_i = \frac{N}{\sum_i e^{\lambda_۲ \mathcal{E}_i}} e^{\lambda_۲ \mathcal{E}_i} \left(\ln N - \ln \sum_i e^{\lambda_۲ \mathcal{E}_i} + \lambda_۲ \mathcal{E}_i \right)$$

$$
\begin{aligned}
\ln W &= N\ln N - \sum_i \left\{ \frac{N}{\sum_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i}} e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i} \left(\ln N - \ln \sum_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i} + \lambda_2 \mathcal{E}_i \right) \right\} \\
&= N\ln N - \frac{N\ln N}{\sum_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i}} \sum_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i} \\
&\quad + \frac{N\ln \sum_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i}}{\sum_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i}} \sum_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i} - \frac{N\lambda_2}{\sum_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i}} \sum_i \mathcal{E}_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i} \\
&= N\ln \left(\sum_i e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i} \right) - \lambda_2 U
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
U &= \sum_i n_i \mathcal{E}_i \\
&= \frac{N \sum_i \mathcal{E}_i e^{\lambda_۲ \mathcal{E}_i}}{\sum_i e^{\lambda_۲ \mathcal{E}_i}} \\
S &= k_B \left(N \ln \sum_i e^{\lambda_۲ \mathcal{E}_i} - \lambda_۲ U \right) \\
\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} &= \frac{۱}{T}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} &= k_B \frac{\partial}{\partial U}\left(N \ln \sum_i e^{\lambda_٢ \mathcal{E}_i} - \lambda_٢ U\right)_{N,V} \\
&= k_B \left(N \frac{\frac{\partial}{\partial U}\sum_i e^{\lambda_٢ \mathcal{E}_i}}{\sum_i e^{\lambda_٢ \mathcal{E}_i}} - \lambda_٢ - U\frac{d\lambda_٢}{dU}\right) \\
&= k_B \left(N \frac{d\lambda_٢}{dU}\frac{\sum_i \mathcal{E}_i e^{\lambda_٢ \mathcal{E}_i}}{\sum_i e^{\lambda_٢ \mathcal{E}_i}} - \lambda_٢ - U\frac{d\lambda_٢}{dU}\right) \\
&= k_B \left(U\frac{d\lambda_٢}{dU} - \lambda_٢ - U\frac{d\lambda_٢}{dU}\right) \\
&= -k_B \lambda_٢ .
\end{aligned}
$$

$$\lambda_۲ = -\frac{۱}{k_B T}$$

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

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

$$\overline{n} = \sum_i p_i n_i$$

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

تابع پارش بندادی

انرژی

آنتروپی

انرژی تک ذره ای

انرژی دستگاه

انرژی آزاد

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

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

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

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

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

تابع پارش تک ذره ای

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

محاسبه انرژی

$$\begin{aligned}
\overline{E} &= \frac{N}{\sum_i e^{-\beta\mathcal{E}_i}} \sum_i \mathcal{E}_i e^{-\beta\mathcal{E}_i} \\
&= \frac{N}{\sum_i e^{-\beta\mathcal{E}_i}} \sum_i \left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right) e^{-\beta\mathcal{E}_i} \\
&= \frac{N}{\sum_i e^{-\beta\mathcal{E}_i}} \sum_i \left(-\frac{dT}{d\beta}\frac{\partial}{\partial T}\right) e^{-\beta\mathcal{E}_i} \\
&= N\left(-\frac{dT}{d\beta}\right) \frac{\frac{\partial}{\partial T}\sum_i e^{-\beta\mathcal{E}_i}}{\sum_i e^{-\beta\mathcal{E}_i}} \\
&= N k_B T^{۲} \frac{\partial \ln z}{\partial T}.
\end{aligned}$$

کمیتهای ترمودینامیکی بر حسب تابع پارش

$$
\begin{aligned}
\overline{E} &= Nk_BT^{۲}\frac{\partial \ln z}{\partial T} \\
S &= Nk_B \ln z + Nk_BT\frac{\partial \ln z}{\partial T} \\
F &= -Nk_BT \ln z.
\end{aligned}
$$

محاسبه انرژی آزاد با کمک تعریف آنتروپی در هنگرد بندادی

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

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

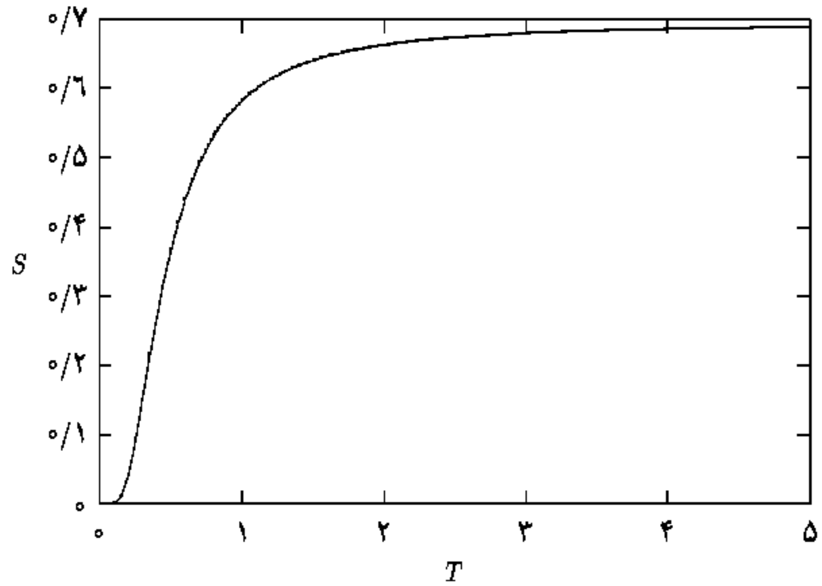
$$TN\overline{s} \quad = \quad N\overline{\mathcal{E}} + Nk_BT\ln z$$

$$TS \quad = \quad \overline{E} + Nk_BT\ln z$$

$$F \quad = \quad -Nk_BT\ln z.$$

مثال: برای یک دستگاه تک ذره‌ای دارای دو حالت با انرژیهای ۰ و $\mathcal{E}$ که با منبعی به دمای T در تماس گرمایی است

$$
\begin{aligned}
z &= e^{-\frac{۰}{k_BT}} + e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_BT}} \\
&= ۱ + e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_BT}} \\
\overline{\mathcal{E}} &= \frac{\mathcal{E} e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_BT}}}{۱ + e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_BT}}} \\
C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\
C_v &= \frac{\mathcal{E}^۲}{k_BT^۲} \frac{e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_BT}}}{(۱ + e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_BT}})^۲}
\end{aligned}
$$



نمودار آنتروپی یک دستگاه با دو حالت انرژی ۰ 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

$$z = \sum_{l} g_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

$$n_l = \frac{N}{\sum_i g_l e^{-\beta \varepsilon_l}} g_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

$$p_l = \frac{g_l e^{-\beta \varepsilon_l}}{\sum_i g_l e^{-\beta \varepsilon_l}}$$

مثال: برای دستگاهی که تنها دو حالت، یکی با انرژی $\mathcal{E}_۱$ و دیگری با انرژی $\mathcal{E}_۲ \neq \mathcal{E}_۱$ دارد

$$z = e^{-\beta\mathcal{E}_۱} + e^{-\beta\mathcal{E}_۲}.$$

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

$$z = e^{-\beta\mathcal{E}_۱} + ۲e^{-\beta\mathcal{E}_۲}.$$

تابع پارش دستگاه

$$\begin{aligned} E_I &= \mathcal{E}_i^{۱} + \mathcal{E}_j^{۲} + \cdots + \mathcal{E}_k^N \\ p_I &= p_i \times p_j \times \cdots \times p_k \end{aligned}$$

$$\frac{e^{-\beta E_I}}{\sum_I e^{-\beta E_I}} = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_i}}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i}} \times \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_j}}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_j}} \times \cdots \times \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_k}}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_k}}$$

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

$$e^{-\beta E_I} = e^{-\beta \mathcal{E}_i} e^{-\beta \mathcal{E}_j} \cdots e^{-\beta \mathcal{E}_k}$$

$$\begin{aligned}
\sum_I e^{-\beta E_I} &= \sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i} \times \sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_j} \times \cdots \times \sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_k} \\
&= z \times z \times \cdots \times z \\
&= z^N
\end{aligned}$$

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

$$Z = z^N .$$

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

توابع ترمودینامیکی بر حسب تابع پارش دستگاه:

$$
\begin{aligned}
U &= k_B T^{۲} \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \\
S &= k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \\
F &= -k_B T \ln Z
\end{aligned}
$$

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:

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

پارامغناطیس

حالتها

$$-m_j \leq m_{\leq} m_j$$

واگنی

$$\text{۲}j + \text{۱}$$

حالت خاص

$$j = s = \frac{\text{۱}}{\text{۲}}$$

واگنی

$$\text{۲}j + \text{۱} = \text{۲}$$

انرژی

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

مگنتون بور

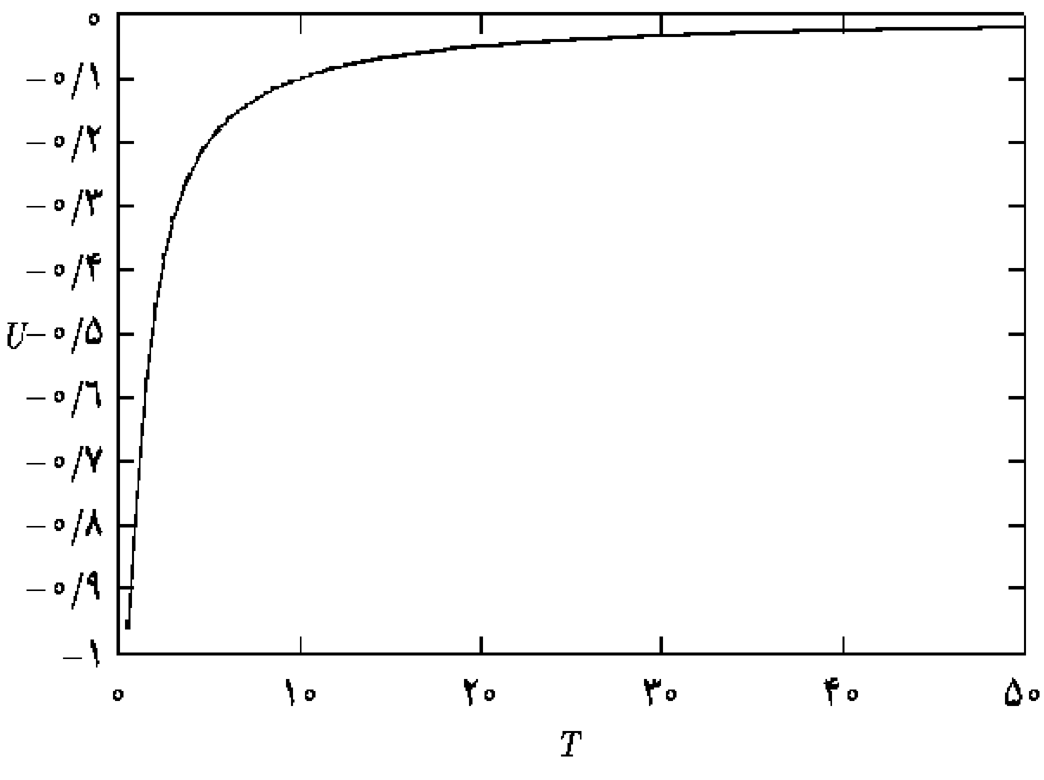
تابع پارش پارامغناطیس

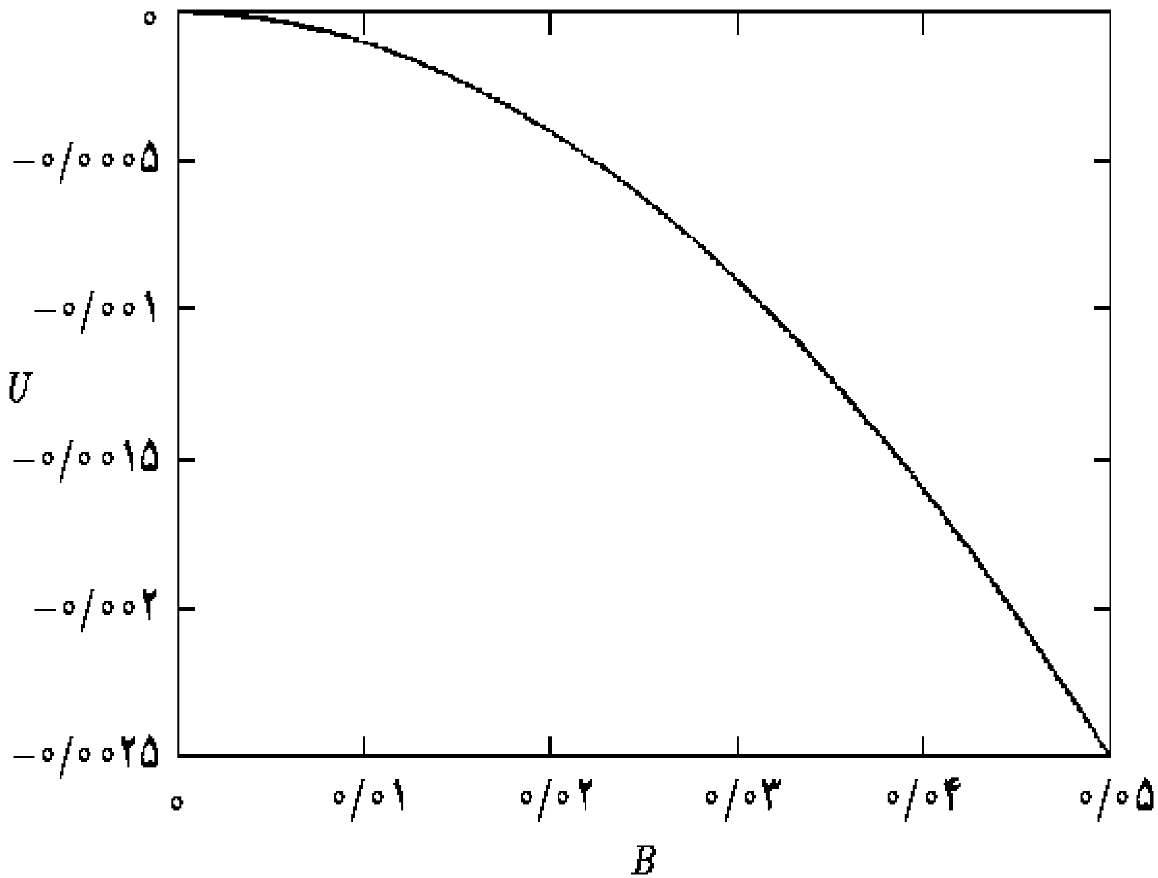
$$
\begin{aligned}
z &= e^{-\beta\mu_B B} + e^{\beta\mu_B B} \\
&= ۲\cosh(\beta\mu_B B).
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\ln z = \ln\left(۲\cosh(\beta\mu_B B)\right) \\
\Rightarrow\quad &\frac{\partial}{\partial T}\ln z = -\frac{\mu_B B}{k_B T^{۲}}\tanh(\beta\mu_B B)
\end{aligned}
$$

انرژی پارامغناطیس

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




۰
−۰/۰۰۰۵
−۰/۰۰۱
U
−۰/۰۰۱۵
−۰/۰۰۲
−۰/۰۰۲۵
۰
۰/۰۱
۰/۰۲
۰/۰۳
۰/۰۴
۰/۰۵
B

حد دمای پایین

$$U = -N\mu_B B$$

حد دمای بالا

$$U = 0$$

حد میدان ضعیف

$$U = 0$$

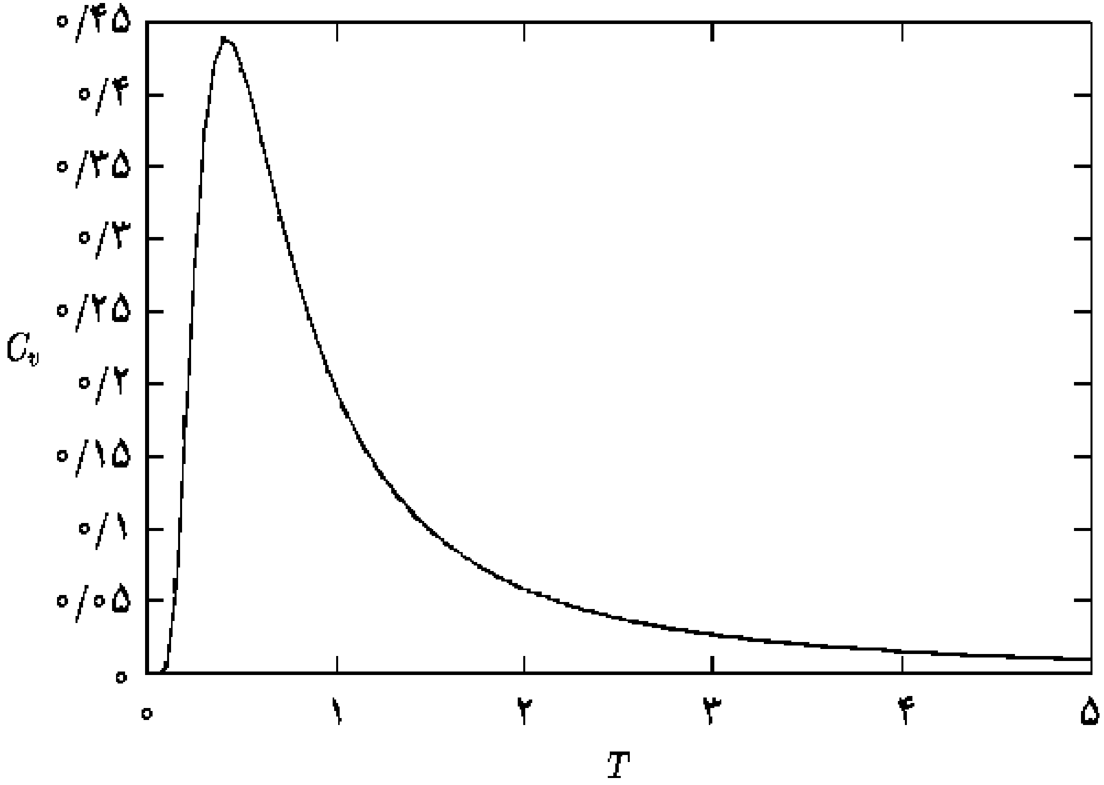
حد میدان قوی

$$U = -N\mu_B B$$

ظرفیت گرمایی پارامغناطیس

$$
\begin{aligned}
C_v &= \frac{N B^{۲} {\mu_B}^{۲}}{k_B T^{۲}} \frac{۱}{\cosh^{۲}(\beta B \mu_B)} \\
&= N k_B \left(\frac{۲ \mu_B B}{k_B T} \right)^{۲} \frac{e^{۲\beta \mu_B B}}{\left(۱ + e^{۲\beta \mu_B B} \right)^{۲}}
\end{aligned}
$$

ناهنجاری شوتکی



آنتروپی پارامغناطیس

$$S = Nk_B \ln\{۲ \cosh(\beta\mu_B B)\} - \frac{N\mu_B B}{T}\tanh(\beta\mu_B B)$$

دماهای پایین

$$k_B T \ll \mu_B B$$

$$\begin{aligned} W &= ۱ \\ S &= k_B \ln ۱ \\ &= ۰ \end{aligned}$$

دماهای بالا

$$k_B T \gg \mu_B B$$

$$\begin{aligned} W &= ۲^N \\ S &= k_B \ln W \\ &= N k_B \ln ۲ \end{aligned}$$

انرژی آزاد- مغناطش

$$
\begin{aligned}
dF &= -MdB - SdT \\
M &= -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T \\
&= Nk_BT\left(\frac{\partial \ln z}{\partial B}\right)_T \\
M &= Nk_BT\frac{\partial}{\partial B}\ln\{۲\cosh(\beta\mu_B B)\} \\
&= N\mu_B\tanh(\beta\mu_B B)
\end{aligned}
$$

حد میدانهای ضعیف: قانون کوری

$$M = \frac{N\mu_B{}^۲ B}{k_BT}$$

نوسانگر هماهنگ ساده

$$\mathcal{E}_n = (n + \frac{۱}{۲})\hbar\omega$$

تابع پارش

$$\begin{aligned} z &= \sum_{n=۰}^{\infty} exp\left(-\left(n+\frac{۱}{۲}\right)\hbar\omega\beta\right) \\ &= e^{-\frac{\hbar\omega\beta}{۲}} \sum_{n=۰}^{\infty} e^{-n\hbar\omega\beta} \\ &= \frac{e^{-\frac{\hbar\omega\beta}{۲}}}{۱ - e^{-\hbar\omega\beta}} \end{aligned}$$

انرژی درونی

$$\begin{aligned}
\ln z &= -\frac{۱}{۲}\hbar\omega\beta - \ln\left(۱ - e^{-\hbar\omega\beta}\right) \\
&= -\frac{\hbar\omega}{۲k_BT} - \ln\left(۱ - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}\right) \\
U &= \frac{۱}{۲}N\hbar\omega + \frac{N\hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}{۱ - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}.
\end{aligned}$$

حد دمای بالا

$$k_BT \gg \hbar\omega$$

$$U \to Nk_BT$$

توجیه فیزیکی: اصل همپاری

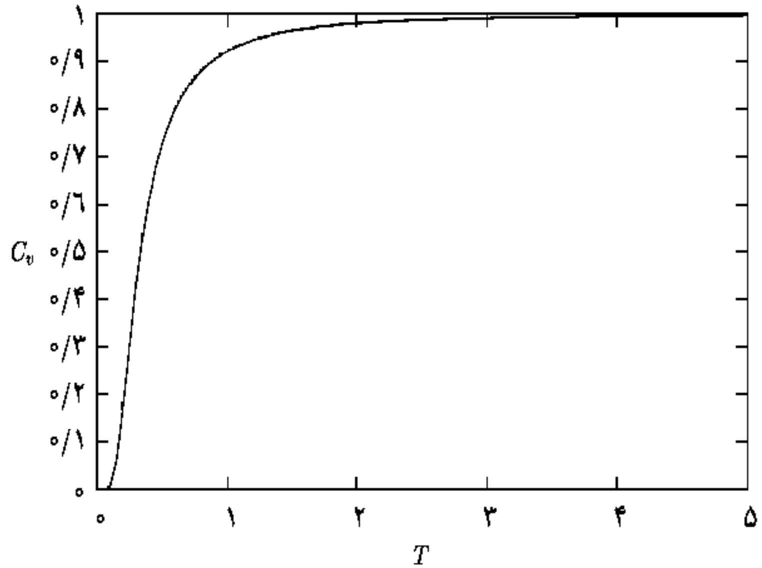
$$H = \frac{۱}{۲m}p_x^۲ + \frac{۱}{۲}kx^۲$$
$$U = Nk_BT$$

حد دمای پایین

$$k_BT \ll \hbar\omega$$
$$U \to \frac{۱}{۲}N\hbar\omega$$

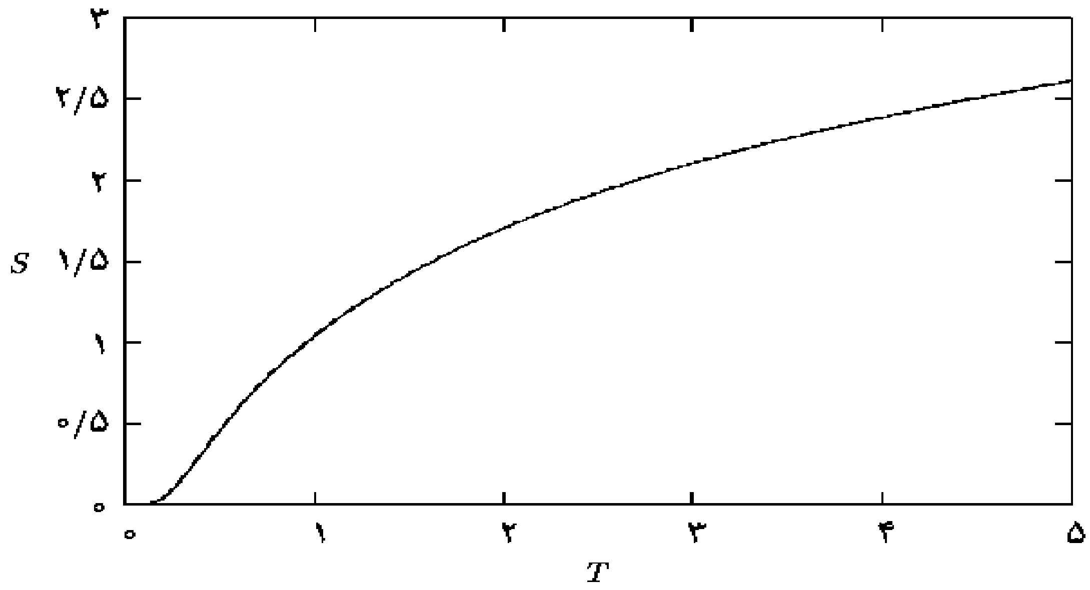
ظرفیت گرمایی

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^۲ \frac{e^{\frac{-\hbar\omega}{k_BT}}}{\left(e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - ۱\right)^۲}$$



نمودار ظرفیت گرمایی 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 ظرفیت گرمایی را نشان می‌دهد و هر واحد آن برابر Nk_B است.

آنتروپی



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

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

تبدیل لاپلاس: هم ارزی

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

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

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}}{Z} - \left(\frac{\frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z}\right)^2 \\
&= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \\
&= -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \\
&= k_B T^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \\
&= k_B T^2 C_v
\end{aligned}
$$

$$\overline{E} = k_B T^۲ \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$
$$= \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.$$

$$\frac{\sigma}{\overline{\overline{E}}} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{۱}{\sqrt{N}}$$

مثال: محاسبه انرژی برای دستگاهی بسیار بزرگ از N ذره تمیزپذیر با دو حالت انرژی ۰ و $\mathcal{E}$

هنگرد میکروبندادی: n ذره در تراز $\mathcal{E}$

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

$$\begin{aligned}
\frac{۱}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} \\
&= \frac{۱}{\mathcal{E}}\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{N,V} \\
&= k_B\frac{۱}{\mathcal{E}}\ln\left(\frac{N}{n} - ۱\right)
\end{aligned}$$

$$n = \frac{N}{۱ + e^{\beta\mathcal{E}}}$$

$$U = \frac{N\mathcal{E}}{۱ + e^{\beta\mathcal{E}}}.$$

هنگرد بندادی:

$$\overline{\mathcal{E}} = \frac{\mathcal{E} e^{-\beta \mathcal{E}}}{۱ + e^{-\beta \mathcal{E}}}$$

$$\overline{E} = \frac{N \mathcal{E}}{۱ + e^{\beta \mathcal{E}}}$$

فصل چهارم: گاز کامل

حالتهای یک ذره محبوس در یک جعبه

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

$$x=0,\quad x=a,$$
$$y=0,\quad y=b,$$
$$z=0,\quad z=c.$$

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

بیرون جعبه

$$\psi(x,y,z) = ۰.$$

درون جعبه

$$\begin{aligned}
\nabla^۲\psi(x,y,z) &= \frac{-۲M\mathcal{E}}{\hbar^۲}\psi(x,y,z) \\
\frac{۲M\mathcal{E}}{\hbar^۲} &= k^۲ \\
\nabla^۲\psi(x,y,z) &= -k^۲\psi(x,y,z) \\
\psi(x,y,z) &= A\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z) \\
k_x^۲ + k_y^۲ + k_z^۲ &= k^۲
\end{aligned}$$

شرایط مرزی

$$
\begin{aligned}
\psi(0, y, z) &= 0, \\
\psi(x, 0, z) &= 0, \\
\psi(x, y, 0) &= 0, \\
\psi(a, y, z) &= 0, \\
\psi(x, b, z) &= 0, \\
\psi(x, y, c) &= 0
\end{aligned}
$$

$$\begin{aligned}\sin(k_x a) &= ۰ \\ k_x &= \frac{l\pi}{a}, \quad l = ۱, ۲, ۳, \cdots \\ k_y &= \frac{m\pi}{b}, \quad m = ۱, ۲, ۳, \cdots \\ k_z &= \frac{n\pi}{c}, \quad n = ۱, ۲, ۳, \cdots\end{aligned}$$

ویژه مقادیر انرژی

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \frac{\hbar^۲ k^۲}{۲M} \\ &= \frac{\hbar^۲ \pi^۲}{۲M}\left(\frac{l^۲}{a^۲} + \frac{m^۲}{b^۲} + \frac{n^۲}{c^۲}\right)\end{aligned}$$

شمارش حالتها

$$
\begin{aligned}
dk_x &= \frac{\pi}{a}\Delta l \Rightarrow \\
\Delta l &= \frac{a}{\pi}dk_x \\
\Delta m &= \frac{b}{\pi}dk_y, \\
\Delta n &= \frac{c}{\pi}dk_z \\
\Delta l \times \Delta m \times \Delta n &= \frac{abc}{\pi^۳}dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{\pi^۳}dk_x dk_y dk_z.
\end{aligned}
$$

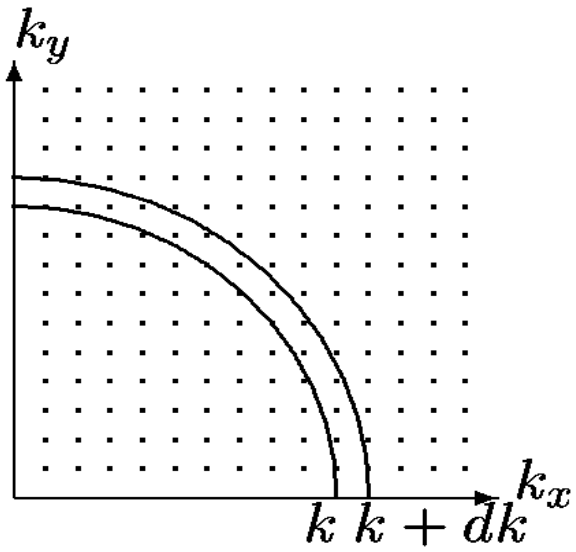
$$\begin{aligned} dk_x dk_y dk_z &= k^{۲} \sin\theta d\theta d\phi dk \\ \frac{V}{\pi^{۳}} dk_x dk_y dk_z &= \frac{V}{\pi^{۳}} k^{۲} \sin\theta d\theta d\phi dk \end{aligned}$$

$$۰ \leq \theta \leq \frac{\pi}{۲} \quad ۰ \leq \phi \leq \frac{\pi}{۲}$$

$$\int_{۰}^{\frac{\pi}{۲}} \int_{۰}^{\frac{\pi}{۲}} \sin\theta d\theta d\phi = \frac{\pi}{۲}$$

تعداد حالتها بین k و $k + dk$

$$\frac{V}{\pi^{۳}} \times \frac{\pi}{۲} k^{۲} dk.$$



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

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

مثال: محاسبه تعداد حالتهای با انرژی بین صفر و $\frac{۳}{۲}k_BT$ برای یک مول گاز نیتروژن در دما و فشار اتاق

$$
\begin{aligned}
M &= \frac{۱۴ \times ۱۰^{-۳}}{۶/۰۲ \times ۱۰^{۲۳}} \\
&= ۲/۳۳ \times ۱۰^{-۲۶} kg \\
\mathcal{E} &= \frac{۳}{۲} k_B T \\
&= \frac{۳}{۲} \times ۱/۳۸ \times ۱۰^{-۲۳} \times ۳۰۰ \\
&= ۶/۲۱ \times ۱۰^{-۲۱} J
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
W &= \frac{V}{۶\pi^{۲}}\kappa^{۳} \\
&= \frac{V}{۶\pi^{۲}}\left(\frac{۲M\mathcal{E}}{\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}} \\
&= \frac{۲۲/۴\times ۱۰^{-۳}}{۶\pi^{۲}}\left(\frac{۲\times ۲/۳۳\times ۱۰^{-۲۶}\times ۶/۲۱\times ۱۰^{-۲۱}}{۱/۰۶\times ۱۰^{-۳۴}\times ۱/۰۶\times ۱۰^{-۳۴}}\right)^{\frac{۳}{۲}} \\
&= ۱/۵\times ۱۰^{۳۰}.
\end{aligned}
$$

تابع توزیع

فاصله ترازها

$$۱۰^{-۱۰} \times \frac{۳}{۲} k_B T$$

تعداد حالتها

$$\begin{aligned} W &= \frac{(n_i + m_i - ۱)!}{(m_i - ۱)! n_i!} \\ m_i - ۱ &= g_i - ۱ \\ g_i - ۱ &\approx g_i \end{aligned}$$

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

تعداد میکروحالتهای دستگاه

$$
\begin{aligned}
W &= \prod_i \frac{(n_i+g_i)!}{(g_i)!n_i!} \\
g_i &\gg n_i \\
\frac{(n_i+g_i)!}{(g_i)!} &= \frac{۱\times\cdots\times n_i\times\cdots\times(n_i+g_i)}{۱\times\cdots\times g_i} \\
&= (g_i+۱)\times\cdots\times(g_i+n_i) \\
&= g_i\times g_i\times\cdots\times g_i \\
&= g_i^{n_i}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
W &= \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{(n_i)!} \\
\ln W &= \sum_i (n_i \ln g_i - \ln n_i!) \\
&= \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \\
d \ln W &= \circ \Rightarrow \sum_i dn_i \ln(\frac{g_i}{n_i}) = \circ \\
d \sum_i n_i &= \circ, \\
d \sum_i n_i \mathcal{E}_i &= \circ
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\ln\left(\frac{g_i}{n_i}\right) + \lambda_1 + \lambda_2 \mathcal{E}_i &= 0 \\
n_i &= g_i e^{\lambda_1} e^{\lambda_2 \mathcal{E}_i} \\
n_i &= A g_i e^{-\beta \mathcal{E}_i} \\
p_i &= \frac{A}{N} g_i e^{-\beta \mathcal{E}_i} = \frac{n_i}{N} \\
p(\mathcal{E}) &= \frac{A}{N} g(\mathcal{E}) e^{-\beta \mathcal{E}}
\end{aligned}
$$

محاسبه ثابت بهنجارش

$$\frac{V}{۲\pi^۲}k^۲dk = \frac{V}{۴\pi^۲}\left(\frac{۲M}{\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\sqrt{\mathcal{E}}d\mathcal{E}$$

$$g(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{V}{۴\pi^۲}\left(\frac{۲M}{\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\sqrt{\mathcal{E}}d\mathcal{E}$$

$$\int_۰^\infty p(\mathcal{E})d\mathcal{E} = ۱$$

$$\frac{A}{N}\int_۰^\infty \frac{V}{۴\pi^۲}\left(\frac{۲M}{\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\sqrt{\mathcal{E}}e^{-\beta\mathcal{E}}d\mathcal{E} = ۱$$

$$\int_۰^\infty \sqrt{x}e^{-ax}dx = \frac{۱}{۲a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$A = \frac{N}{V}\left(\frac{۲\pi\beta\hbar^۲}{M}\right)^{\frac{۳}{۲}}$$

$$p(\mathcal{E}) = ۲\beta^{\frac{۳}{۲}}\sqrt{\frac{\mathcal{E}}{\pi}}e^{-\beta\mathcal{E}}.$$

مثال: محاسبه انرژی میانگین ذرات

$$\begin{aligned}
\overline{\mathcal{E}} &= \int_{۰}^{\infty} p(\mathcal{E})\mathcal{E}d\mathcal{E} \\
&= \frac{۲}{\sqrt{\pi}}\beta^{\frac{۳}{۲}} \int_{۰}^{\infty} \sqrt{\mathcal{E}}\mathcal{E}e^{-\beta\mathcal{E}}d\mathcal{E} \\
\overline{\mathcal{E}} &= \frac{۴}{\sqrt{\pi}}\beta^{\frac{۳}{۲}} \int_{۰}^{\infty} x^{۴}e^{-\beta x^{۲}}dx \\
&= \frac{۴}{\sqrt{\pi}}\beta^{\frac{۳}{۲}} \times \frac{۳\sqrt{\pi}}{۸\beta^{۲}\sqrt{\beta}} \\
&= \frac{۳}{۲\beta} = \frac{۳}{۲}k_BT.
\end{aligned}$$

توابع ترمودینامیکی

انرژی درونی

$$U = N\overline{\mathcal{E}} = \frac{۳}{۲}Nk_BT$$

آنتروپی

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

$$
\begin{aligned}
&= k_B\left(-N\ln A + \frac{U}{k_B T} + N\right)\\
&= -Nk_B \ln\left(\frac{N}{V}\left(\frac{۲\pi\beta\hbar^{۲}}{M}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right) + \frac{۳}{۲}Nk_B + Nk_B\\
&= -Nk_B \ln\left(\frac{N}{V}\left(\frac{۲\pi\beta\hbar^{۲}}{M}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right) + \frac{۵}{۲}Nk_B\\
&= Nk_B \ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{M}{۲\pi\beta\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right) + \frac{۵}{۲}Nk_B
\end{aligned}
$$

انرژی آزاد هلمهولتز

$$
F = U - TS = -Nk_B T \ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{M}{۲\pi\beta\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right) - Nk_B T
$$

تابع پارش گاز کامل تک اتمی

$$
\begin{aligned}
z &= \sum_i g_i e^{-\beta\epsilon_i} \\
z &= \int_۰^\infty g(\mathcal{E}) e^{-\beta\mathcal{E}} d\mathcal{E} \\
&= \int_۰^\infty \frac{V}{۴\pi^۲}\left(\frac{۲M}{\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}} \sqrt{\mathcal{E}} e^{-\beta\mathcal{E}} d\mathcal{E} \\
&= \frac{V}{۸}\left(\frac{۲M}{\beta\pi\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}} \\
&= V\left(\frac{M}{۲\beta\pi\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}.
\end{aligned}
$$

$$Z = \frac{۱}{N!}\left(V\left(\frac{M}{۲\beta\pi\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)^{N}.$$

توابع ترمودینامیکی

$$\begin{aligned}
\ln Z &= -\ln N! + N\ln\left(V\left(\frac{M}{۲\pi\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right) - \frac{۳}{۲}N\ln\beta \\
&= -\ln N! + N\ln\left(V\left(\frac{M}{۲\pi\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right) + \frac{۳}{۲}N\ln k_B + \frac{۳}{۲}N\ln T \\
&= -N\ln N + N + N\ln\left(V\left(\frac{Mk_B}{۲\pi\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right) + \frac{۳}{۲}N\ln T \\
&= N + N\ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{Mk_B}{۲\pi\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right) + \frac{۳}{۲}N\ln T
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln Z &= N + N \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M}{۲\beta\pi\hbar^{۲}} \right)^{\frac{۳}{۲}} \right) \\ \frac{\partial}{\partial T} \ln Z &= \frac{۳N}{۲T}. \end{aligned}$$

انرژی درونی

$$U = \frac{۳}{۲} N k_B T$$

آنتروپی

$$\begin{aligned} S &= N k_B + N k_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M}{۲\beta\pi\hbar^{۲}} \right)^{\frac{۳}{۲}} \right) + \frac{۳}{۲} N k_B \\ &= N k_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M}{۲\beta\pi\hbar^{۲}} \right)^{\frac{۳}{۲}} \right) + \frac{۵}{۲} N k_B. \end{aligned}$$

انرژی آزاد

$$F = k_BT\ln N! - Nk_BT\ln\left(V\left(\frac{M}{۲\pi\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right) - \frac{۳}{۲}Nk_BT\ln(k_BT)$$

ظرفیت گرمایی

$$C_v = \frac{۳}{۲}Nk_B.$$

معادله حالت

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\ \frac{\partial}{\partial V}F &= Nk_B \times \frac{۱}{V} \\ PV &= Nk_BT \end{aligned}$$

حالتهای یک چرخنده صلب

$$
\begin{aligned}
H &= \frac{L^{۲}}{۲I} \\
L &= r \times p \\
\frac{L^{۲}}{۲I}\psi &= \mathcal{E}\psi \\
L &= r \times p = r \times \frac{\hbar}{i}\nabla \\
&= \frac{\hbar}{i}(xi + yj + zk) \times \left(i\frac{\partial}{\partial x} + j\frac{\partial}{\partial y} + k\frac{\partial}{\partial z} \right)
\end{aligned}
$$

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

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

$$
\begin{aligned}
-\frac{L^{۲}}{\hbar^{۲}} &= (۱+\cot^{۲}\theta)\frac{\partial^{۲}}{\partial\phi^{۲}} + (۱+\cot\theta)\frac{\partial^{۲}}{\partial\theta^{۲}} \\
&= \left(\frac{۱}{\sin^{۲}\theta}\frac{\partial^{۲}}{\partial\phi^{۲}} + \frac{۱}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right)
\end{aligned}
$$

$$
\left(\frac{۱}{\sin^{۲}\theta}\frac{\partial^{۲}}{\partial\phi^{۲}} + \frac{۱}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right)\psi(\theta,\phi) = -\frac{۲I\mathcal{E}}{\hbar^{۲}}\psi(\theta,\phi)
$$

$$
\begin{aligned}
\psi(\theta,\phi) &= Y_{lm}(\theta,\phi) \\
l &= ۰, ۱, ۲, \cdots, \\
m &= -l, -l+۱, \cdots, l-۱, l.
\end{aligned}
$$

هماهنگهای کروی

$$\begin{aligned} Y_{۰۰} &= \frac{۱}{\sqrt{۴\pi}}, \\ Y_{۱۰} &= \sqrt{\frac{۳}{۴\pi}}\cos\theta, \\ Y_{۱۱} &= \sqrt{\frac{۳}{۸\pi}}\sin\theta e^{i\phi}, \\ Y_{۱-۱} &= -\sqrt{\frac{۳}{۸\pi}}\sin\theta e^{-i\phi} \end{aligned}$$

انرژی ذره

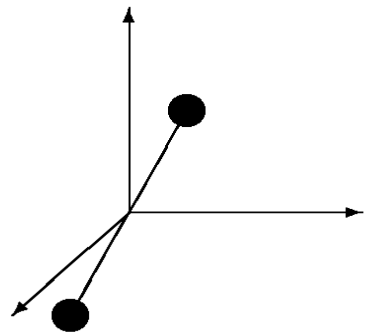
$$\mathcal{E}_l = \frac{\hbar^۲}{۲I} l(l+۱)$$

واگنی

$$-l-۱ \leq m \leq l+۱$$

$$g(l) = ۲l+۱$$

مثال: مولکول دو اتمی متقارن



$$
\begin{aligned}
(x, y, z) &\rightarrow (-x, -y, -z) \\
(r, \theta, \phi) &\rightarrow (r, \pi - \theta, \phi + \pi) \\
Y_{lm}(\theta, \phi) &= Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \phi) \\
Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \phi) &= (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi) \Rightarrow l = \text{زوج}
\end{aligned}
$$

دوران مولکولها و تابع پارش

$$\begin{aligned}
\mathcal{E} &= \mathcal{E}_t + \mathcal{E}_r + \mathcal{E}_v \\
g e^{-\beta\mathcal{E}} &= g_t e^{-\beta\mathcal{E}_t} \times g_r e^{-\beta\mathcal{E}_r} \times g_v e^{-\beta\mathcal{E}_v} \\
z &= z_t \times z_r \times z_v
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
U &= k_B T^۲ \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = k_B T^۲ \frac{\partial}{\partial T} \ln\left(\frac{۱}{N!} Z\right) = N k_B T^۲ \frac{\partial}{\partial T} \ln z \\
&= N k_B T^۲ \frac{\partial}{\partial T} \ln z_t + N k_B T^۲ \frac{\partial}{\partial T} \ln z_r + N k_B T^۲ \frac{\partial}{\partial T} \ln z_v \\
&= U_t + U_r + U_v .
\end{aligned}$$

برای یک گاز با ذرات دو اتمی

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_l &= \frac{\hbar^۲}{۲I} l(l+۱) \\
z_r &= \sum_{l=۰}^{\infty} (۲l+۱) e^{-\frac{\hbar^۲}{۲Ik_BT} l(l+۱)} \\
T &\gg \frac{\hbar^۲}{Ik_B} \Rightarrow \\
z_r &= \int_{l=۰}^{\infty} (۲l+۱) e^{-\frac{\hbar^۲}{۲Ik_BT} l(l+۱)} dl = \frac{۲Ik_BT}{\hbar^۲}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
U &= N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln\left(\frac{2 I k_B T}{\hbar^2}\right) \\
&= N k_B T^2 \times \frac{1}{T} = N k_B T \\
\sum_{l} &= \sum_{2l} + \sum_{2l+1} \\
\sum_{2l} &= \sum_{2l+1} \\
\sum_{2l} &= \frac{1}{2} \sum_{l} \\
z_r &= \frac{1}{2} \times \frac{2 I k_B T}{\hbar^2}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
U &= \frac{۵}{۲} N k_B T \\
C_v &= \frac{۵}{۲} N k_B \\
T &\ll \frac{\hbar^۲}{۲ I k_B} \Rightarrow \frac{\hbar^۲}{I k_B T} \gg ۱ \Rightarrow \\
z_r &= \sum_{l=۰}^{\infty} (۲l + ۱) e^{-\frac{\hbar^۲}{۲ I k_B T} l(l+۱)} = ۱ + ۳ e^{-\frac{\hbar^۲}{I k_B T}} + \cdots
\end{aligned}
$$

تابع پارش ارتعاشی گاز دو اتمی

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_n &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \\
z_v &= e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_BT}} \\
&= \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}} = \frac{e^{-\frac{\theta}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} \\
\theta &= \frac{\hbar\omega}{k_B}
\end{aligned}$$

انرژی

$$U_v = Nk_BT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_v = \frac{1}{2} Nk_B\theta \frac{1 + e^{-\frac{\theta}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}.$$

ظرفیت گرمایی

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial U_v}{\partial T} &= Nk_B\left(\frac{\theta}{T}\right)^{۲}\frac{e^{-\frac{\theta}{T}}}{\left(۱-e^{-\frac{\theta}{T}}\right)^{۲}}\\
T &\ll \theta \Rightarrow \frac{\partial U_v}{\partial T}\approx Nk_B\left(\frac{\theta}{T}\right)^{۲} e^{-\frac{\theta}{T}}\\
T &\gg \theta \Rightarrow \frac{\partial U_v}{\partial T}\approx Nk_B\left(\frac{\theta}{T}\right)^{۲}\frac{۱}{\left(۱-۱+\frac{\theta}{T}\right)^{۲}} = Nk_B
\end{aligned}
$$

$\theta(K)$	$\hbar\omega(eV)$	مولکول
۶۲۹۶	۰.۵۴۳	$H_۲$
۳۳۸۶	۰.۲۹۲	$N_۲$
۸۱۲	۰.۰۷۰	$Cl_۲$

تابع پارش گاز کامل دو اتمی

$$
\begin{aligned}
Z &= \frac{۱}{N!}(z_t z_r z_v)^N = \frac{۱}{N!}\left(V\left(\frac{Mk_BT}{۲\pi\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)^N \times \left(\frac{۲Ik_BT}{\hbar^۲}\right)^N \times (z_v)^N \\
P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) \\
PV &= Nk_BT
\end{aligned}
$$

برای دماهای معمولی

$$
Z = \frac{۱}{N!}\left(V\left(\frac{Mk_BT}{۲\pi\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)^N \times \left(\frac{۲Ik_BT}{\hbar^۲}\right)^N
$$

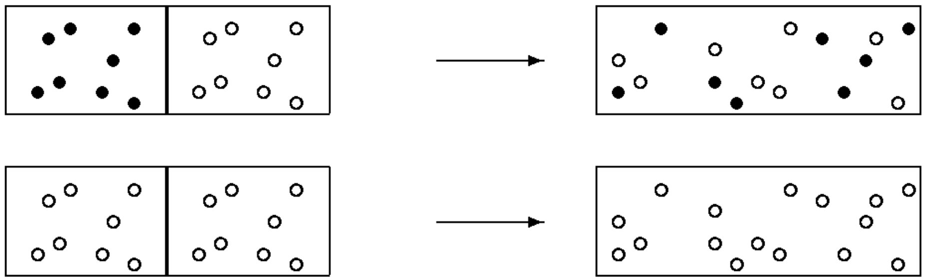
مثال: نشان دهید برای یک گاز دو اتمی در دمایی معمولی طی یک فرایند بی دررو داریم $PV^{\frac{۷}{۵}}$ ثابت است.

$$
\begin{aligned}
I \sim Mr^{۲} &\sim ۱۰^{-۲۶} \times ۱۰^{-۲۰} \sim ۱۰^{-۴۶} \\
\frac{\hbar^{۲}}{Ik_B} &\sim \frac{۱۰^{-۶۸}}{۱۰^{-۴۶} \times ۱۰^{-۲۳}} \sim ۱۰ \\
T &\gg \frac{\hbar^{۲}}{Ik_B} \Rightarrow \\
Z &= \frac{۱}{N!}\left(V\left(\frac{Mk_BT}{۲\pi\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)^{N} \times \left(\frac{۲Ik_BT}{\hbar^{۲}}\right)^{N}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{۱}{N!}\left(\frac{۲Ik_B}{\hbar^{۲}}\left(\frac{Mk_B}{۲\pi\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)^{N} \times V^N T^{\frac{۵N}{۲}} = Q \times (VT)^{\frac{۵}{۲}} \\
S &= k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \\
&= k_B \ln Q + N k_B \ln\left(VT^{\frac{۵}{۲}}\right) + N k_B T \frac{۵}{۲T} \\
T &= \frac{PV}{Nk_B} \Rightarrow PV^{\frac{۷}{۵}} = \text{ثابت}.
\end{aligned}
$$

پارادوکس گیبس

$$\begin{aligned} S_i &= S_i(a)+S_i(b) \\ &= Nk_B\ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{M_a}{۲\pi\beta\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)+\frac{۵}{۲}Nk_B \\ &+ Nk_B\ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{M_b}{۲\pi\beta\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)+\frac{۵}{۲}Nk_B. \end{aligned}$$



$$
\begin{aligned}
Z &= Z_a \times Z_b = \frac{۱}{N!}\left(۲V\left(\frac{M_a}{۲\pi\beta\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)^N \times \frac{۱}{N!}\left(۲V\left(\frac{M_b}{۲\pi\beta\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)^N \\
\ln Z &= \ln\left(\frac{۱}{N!}\left(۲V\left(\frac{M_a}{۲\pi\beta\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)^N\right) \\
&+ \ln\left(\frac{۱}{N!}\left(۲V\left(\frac{M_b}{۲\pi\beta\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)^N\right) \\
&= \ln\left(\frac{۱}{N!}\left(V\left(\frac{M_a}{۲\pi\beta\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)^N\right) + N\ln ۲ \\
&+ \ln\left(\frac{۱}{N!}\left(V\left(\frac{M_b}{۲\pi\beta\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)^N\right) + N\ln ۲
\end{aligned}
$$

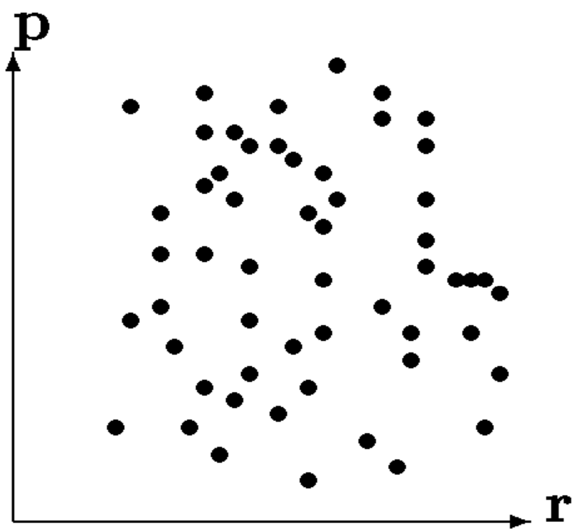
$$
\begin{aligned}
S_f &= Nk_B \ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{M_a}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right) + \frac{5}{2}Nk_B \\
&+ Nk_B \ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{M_b}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right) + \frac{5}{2}Nk_B + 2Nk_B \ln 2 \\
&= S_i + 2Nk_B \ln 2 \\
\Delta S &= 2Nk_B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

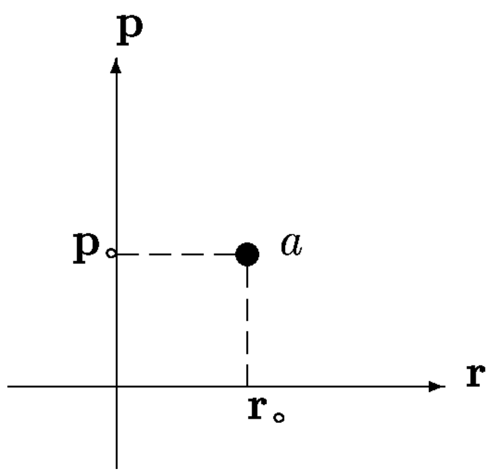
دو گاز یکسان: پارادوکس گیبس

$$
\begin{aligned}
Z &= \frac{z^{۲N}}{(۲N)!} \\
M_a &= M_b = M \\
\ln Z &= ۲N + ۲N \ln \left(\frac{V}{۸N} \left(\frac{۲M}{\beta\pi\hbar^{۲}} \right)^{\frac{۳}{۲}} \right) \\
S_f &= ۲Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M}{۲\pi\beta\hbar^{۲}} \right)^{\frac{۳}{۲}} \right) + \frac{۵}{۲}(۲N)k_B \\
S_i &= ۲Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M}{۲\pi\beta\hbar^{۲}} \right)^{\frac{۳}{۲}} \right) + \frac{۵}{۲}(۲N)k_B
\end{aligned}
$$

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

$$
\begin{aligned}
g(k)dk &= \frac{V}{۲\pi^۲}k^۲dk \\
k &= \frac{p}{\hbar} \Rightarrow g(p)dp = \frac{V}{۲\pi^۲\hbar^۳}p^۲dp \\
\mathcal{E} &= \frac{p^۲}{۲m} \Rightarrow z = \int_۰^\infty g(\mathcal{E})e^{-\beta\mathcal{E}}d\mathcal{E} \\
&= \int_۰^\infty g(p)e^{-\frac{\beta p^۲}{۲m}}dp \\
&= \frac{V}{۲\pi^۲\hbar^۳}\int_۰^\infty e^{-\frac{\beta p^۲}{۲m}}p^۲dp
\end{aligned}
$$

$$\begin{aligned}
V &= \int_r dV \\
z &= \frac{۱}{۲\pi^۲\hbar^۳}\int_r dV \int_p e^{-\frac{\beta p^۲}{۲m}} p^۲\, dp \\
&= \frac{۱}{۸\pi^۳\hbar^۳}\int_{(r,p)} e^{-\frac{\beta p^۲}{۲m}} dV\, dp_x dp_y dp_z p^۲\, dp \\
z &= \frac{۱}{h^۳}\int_{(r,p)} e^{-\frac{\beta p^۲}{۲m}} d\tau \\
d\tau &= dxdydzdp_xdp_ydp_z
\end{aligned}$$

$$z = \frac{۱}{h^۳}\int e^{-\beta\varepsilon} d\tau$$

همپاری انرژی

$$
\begin{aligned}
\mathcal{E}(\xi,\zeta_i) &= C\xi^{۲} + \mathcal{E}_{۰}(\zeta_i) \\
z &= \frac{۱}{h^{۳}} \int e^{-\beta(C\xi^{۲}+\mathcal{E}_{۰}(\zeta_i))} d\tau \\
&= \frac{۱}{h^{۳}} \int e^{-\beta\mathcal{E}_{۰}} dt \times \int e^{-C\beta\xi^{۲}} d\xi \\
&= z_{۰} \times C' \\
d\tau &= dt d\xi \\
z_{۰} &= \frac{۱}{h^{۳}} \int e^{-\beta\mathcal{E}_{۰}} dt.
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\ln z &= \ln z_{\circ} + \ln C + \frac{۱}{۲}\ln T \\
\frac{\partial}{\partial T}\ln z &= \frac{\partial}{\partial T}\ln z_{\circ} + \frac{۱}{۲T} \\
U &= Nk_BT^{۲}\frac{\partial}{\partial T}\ln z \\
&= Nk_BT^{۲}\frac{\partial}{\partial T}\ln z_{\circ} + \frac{۱}{۲}Nk_BT \\
&= U_{\circ} + \frac{۱}{۲}Nk_BT
\end{aligned}
$$

قضیه همپاری انرژی

مثال: انرژی گاز کامل

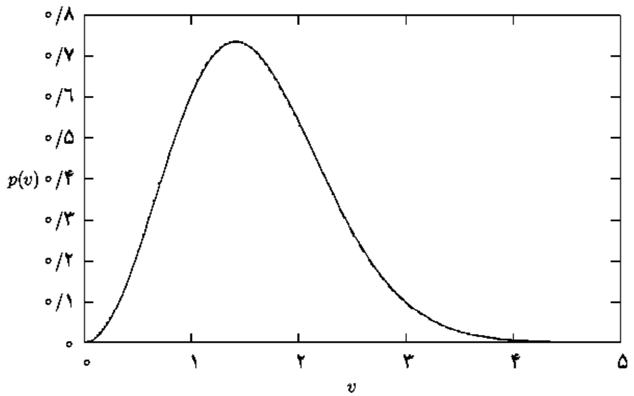
$$
\begin{aligned}
H &= \frac{p_x^۲}{۲m} + \frac{p_y^۲}{۲m} + \frac{p_z^۲}{۲m} \\
U &= \frac{۳}{۲} N k_B T.
\end{aligned}
$$

مثال: انرژی دستگاهی از N نوسانگر هماهنگ یک بعدی

$$
\begin{aligned}
H &= \frac{p_x^۲}{۲m} + \frac{۱}{۲} k x^۲ \\
U &= N k_B T.
\end{aligned}
$$

توزیع ماکسول - بولتزمن تندیها

$$\begin{aligned}
\mathcal{E} &= \frac{۱}{۲}mv^{۲} \Rightarrow d\mathcal{E} = mvdv \\
p(v)dv &= \sqrt{\frac{۲}{\pi}}(m\beta)^{\frac{۳}{۲}}e^{-\frac{\beta m v^{۲}}{۲}}v^{۲}dv \\
n(v)dv &= N\sqrt{\frac{۲}{\pi}}(m\beta)^{\frac{۳}{۲}}e^{-\frac{\beta m v^{۲}}{۲}}v^{۲}dv
\end{aligned}$$



مقدارهای میانگین:

مثال: تندی میانگین ذرات گاز

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

برای گاز N_2 در شرایط معمولی

$$
\begin{aligned}
\overline{v} &= \sqrt{\frac{8 \times 1/38 \times 10^{-23} \times 300}{3/14 \times \frac{28 \times 10^{-3}}{6/02 \times 10^{23}}}} \\
&= 476 \ m/s.
\end{aligned}
$$

مثال: مجذور میانگین مربعی تندی

$$\begin{aligned}\overline{v}^{2} &= \int_{0}^{\infty} v^{2} p(v) dv \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}}(m\beta)^{\frac{3}{2}} \int_{0}^{\infty} v^{4} e^{-\frac{\beta m v^{2}}{2}} dv \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}}(m\beta)^{\frac{3}{2}} \frac{3\sqrt{\pi}}{8}\left(\frac{2}{m\beta}\right)^{\frac{5}{2}} = \frac{3k_B T}{m}\end{aligned}$$

برای گاز N_2 در شرایط معمولی

$$\sqrt{\overline{v}^{2}} = \sqrt{\frac{3 \times 1/38 \times 10^{-23} \times 300}{\frac{28 \times 10^{-3}}{6/02 \times 10^{23}}}} = 516 \; m/s.$$

توزیع ماکسول - بولتزمن سرعتها

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

مثال: محاسبه میانگین مولفه x سرعت ذرات گاز کامل

$$\overline{v_x} = \left(\frac{m\beta}{۲\pi}\right)^{\frac{۳}{۲}} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-\frac{\beta m(v_x^۲+v_y^۲+v_z^۲)}{۲}} dv_x dv_y v_z dv_z = ۰$$

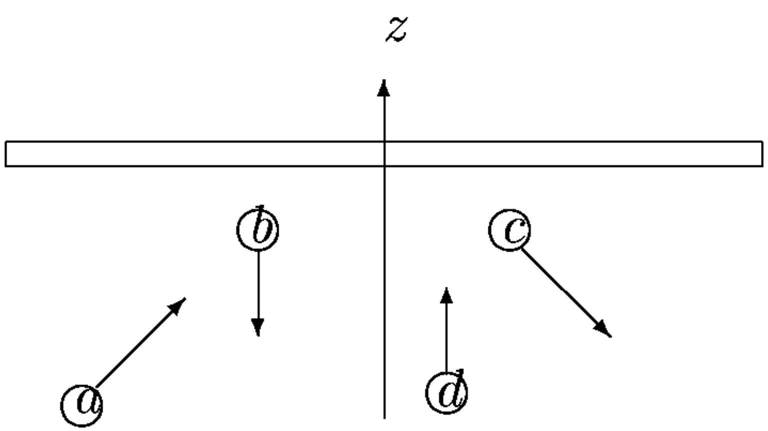
مثال: محاسبه $\overline{v_x^۲}$

$$\begin{aligned}\overline{v_x^۲} &= \left(\frac{m\beta}{۲\pi}\right)^{\frac{۳}{۲}} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^۲ e^{-\frac{\beta m(v_x^۲+v_y^۲+v_z^۲)}{۲}} dv_x dv_y v_z dv_z \\ &= \left(\frac{m\beta}{۲\pi}\right)^{\frac{۱}{۲}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^۲ e^{-\frac{\beta m v_x^۲}{۲}} dv_x \\ &= \left(\frac{m\beta}{۲\pi}\right)^{\frac{۱}{۲}} \times \frac{۱}{m\beta}\sqrt{\frac{m\beta}{۲\pi}} = \frac{۱}{m\beta} = \frac{k_B T}{m}\end{aligned}$$

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

$$
\begin{aligned}
\mathcal{N} &= \int n(v)dv \times \frac{Atv_z}{V} \\
\frac{\mathcal{N}}{At} &= \frac{۱}{V}\int n(v)v_z dv \\
&= \frac{N}{V}\left(\frac{m\beta}{۲\pi}\right)^{\frac{۳}{۲}} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{۰}^{\infty} e^{-\frac{\beta m v^{۲}}{۲}} dv_x dv_y v_z dv_z \\
&= n\sqrt{\frac{m\beta}{۲\pi}} \int_{۰}^{\infty} v_z e^{-\frac{\beta m v_z^{۲}}{۲}} dv_z
\end{aligned}
$$

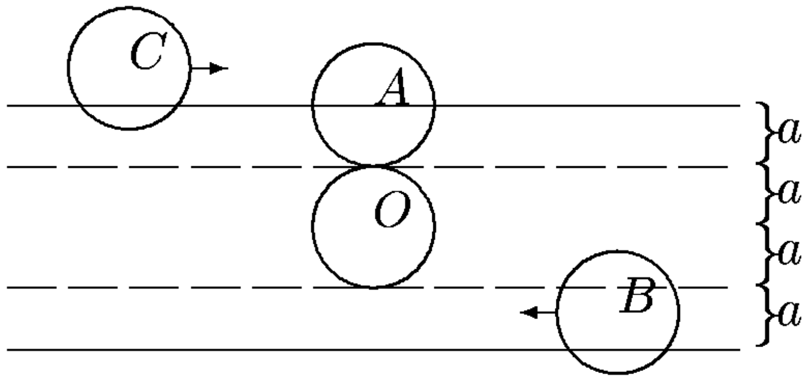
$$
\begin{aligned}
&= n\sqrt{\frac{m\beta}{۲\pi}} \times \frac{۱}{m\beta} \\
&= \frac{n}{\sqrt{۲\pi m\beta}} = \frac{۱}{۴} n\bar{v}
\end{aligned}
$$



زمان برخورد

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

$$\sigma = \pi(۲a)^۲ = ۴\pi a^۲$$



$$
\begin{aligned}
\sigma\bar{v}\tau n &= ۱ \\
V &= v - u \\
V \cdot V &= v \cdot v + u \cdot u - v \cdot u - u \cdot v \\
\overline{V^۲} &= \overline{v^۲} + \overline{u^۲} - ۲\overline{uv\cos\theta} \\
\overline{V}^۲ &\approx \overline{v}^۲ + \overline{u}^۲ \\
\bar{V} &\approx \sqrt{۲}\,\overline{v} \\
\tau &= \frac{۱}{\sqrt{۲}\,n\sigma\overline{v}}
\end{aligned}
$$

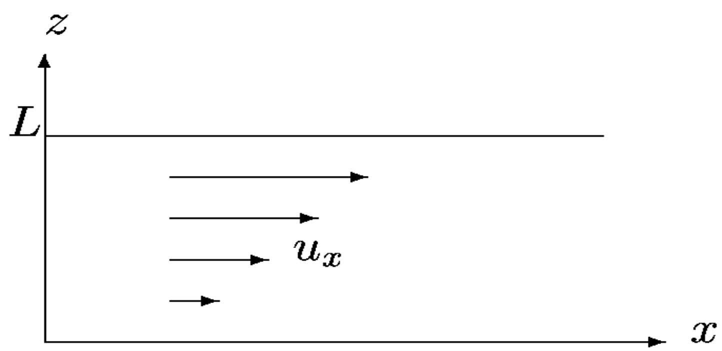
مثال: برای یک گاز رقیق در دما و فشار معمولی

$$
\begin{aligned}
PV &= Nk_BT \\
\frac{N}{V} &= \frac{P}{k_BT} \\
n &= \frac{P}{k_BT} \\
\tau &= \frac{k_BT}{۴\sqrt{۲}\pi a^{۲}P\bar{v}} \\
&\approx \frac{۱/۳۸ \times ۱۰^{-۲۳} \times ۳۰۰}{۴\sqrt{۲}\pi \times ۱۰^{-۲۰} \times ۱۰^{۵} \times ۴ \times ۱۰^{۲}} \approx ۳/۶ \times ۱۰^{-۱۰}
\end{aligned}
$$

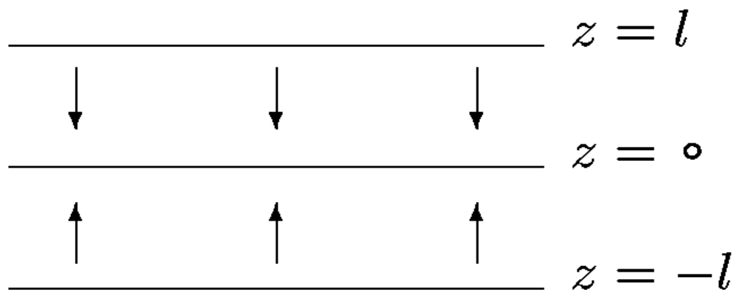
$$l \sim \bar{v}\tau \sim ۱/۵ \times ۱۰^{-۷} m$$

چسبندگی
تنش
محاسبه چسبندگی

$$
\begin{aligned}
p_{zx} &= -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \\
\frac{\partial u_x}{\partial z} &> 0
\end{aligned}
$$



ضریب چسبندگی گازهای رقیق



$$
\begin{aligned}
N &= \frac{1}{6} nV = \frac{1}{6} nAl = \frac{1}{6} nA\bar{v}\Delta t \\
\Delta p_{+} &= \frac{1}{6} nA\bar{v} m u_x(l)\Delta t \\
\Delta p_{-} &= \frac{1}{6} nA\bar{v} m u_x(-l)\Delta t.
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
|\Delta p| &= \Delta p_+ - \Delta p_- = \frac{۱}{۶} nA\bar{v}m(u_x(l) - u_x(-l))\Delta t \\
f &= \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{۱}{۶} nA\bar{v}m\left((u_x(-l) - u_x(l)\right) \\
p_{zx} &= \frac{f}{A} = \frac{۱}{۶} n\bar{v}m\left((u_x(-l) - u_x(l)\right) \\
u_x(l) &= u_x(۰) + l\frac{\partial u_x}{\partial z}, \\
u_x(-l) &= u_x(۰) - l\frac{\partial u_x}{\partial z} \\
p_{zx} &= -\frac{۱}{۳} n\bar{v}ml\frac{\partial u_x}{\partial z} = \frac{۱}{۳} n\bar{v}ml = \frac{۱}{۳\sqrt{۲}\sigma}\bar{v}m = \frac{۲}{۳\sigma}\sqrt{\frac{mk_BT}{\pi}}.
\end{aligned}
$$

برای گاز $N_۲$

$$\eta \approx \frac{۲}{۳ \times ۴ \times \pi \times ۱۰^{-۲۰}} \sqrt{\frac{۲۸ \times ۱۰^{-۳} \times ۱/۳۸ \times ۱۰^{-۲۳} \times ۳۰۰}{۳/۱۴ \times ۶/۰۲ \times ۱۰^{۲۳}}}$$
$$\approx ۴ \times ۱۰^{-۵} \frac{kg}{ms}$$

مقدار تجربی

$$۱/۸ \times ۱۰^{-۵} \frac{kg}{ms}$$

حدود اعتبار

$$d \ll l \ll L$$
$$d \ll \frac{۱}{n\sigma} \ll L$$

رسانش گرمایی

چگالی شار گرما

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

ضریب رسانایی گازهای رقیق

$$\begin{aligned}
Q_z &= \frac{۱}{۶}n\bar{v}\bar{\mathcal{E}}(-l) - \frac{۱}{۶}n\bar{v}\bar{\mathcal{E}}(l) \\
&= \frac{۱}{۶}n\bar{v}\left(\bar{\mathcal{E}}(۰) - l\frac{\partial\bar{\mathcal{E}}}{\partial z} - \bar{\mathcal{E}}(۰) - l\frac{\partial\bar{\mathcal{E}}}{\partial z}\right) \\
&= \frac{۱}{۶}n\bar{v}\left(-۲l\frac{\partial\bar{\mathcal{E}}}{\partial z}\right) \\
&= -\frac{۱}{۳}nl\bar{v}\frac{\partial\bar{\mathcal{E}}}{\partial z} = -\frac{۱}{۳}nl\bar{v}\frac{\partial\bar{\mathcal{E}}}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial z}
\end{aligned}$$

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

$$Q_z = -\frac{۱}{۳} n l \overline{v} C_v \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$K = \frac{۱}{۳} n l C_v \overline{v} = \frac{۲}{۳} \frac{C_v}{\sigma} \sqrt{\frac{k_B T}{m\pi}}$$

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

رابطه تجربی

$$\frac{K}{\eta} = \alpha \frac{C_v}{m}, \quad ۱/۳ < \alpha < ۲/۵$$

پخش

چگالی تعداد ذرات

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= \mathcal{N}(z) \\ J_z &= -D\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial z} \end{aligned}$$

ضریب خودپخشی گازهای رقیق

$$\begin{aligned} J_z &= \frac{۱}{۶}\bar{v}\mathcal{N}(-l) - \frac{۱}{۶}\bar{v}\mathcal{N}(l) = -\frac{۱}{۳}\bar{v}l\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial z} \\ D &= \frac{۱}{۳}\bar{v}l = \frac{۲}{۳\sigma n}\sqrt{\frac{k_BT}{\pi m}} = \frac{۲}{۳\sigma}\frac{k_BT}{P}\sqrt{\frac{k_BT}{\pi m}}. \end{aligned}$$

$$\frac{D}{\eta} = \frac{۱}{nm} = \frac{۱}{\rho}$$

رابطه تجربی

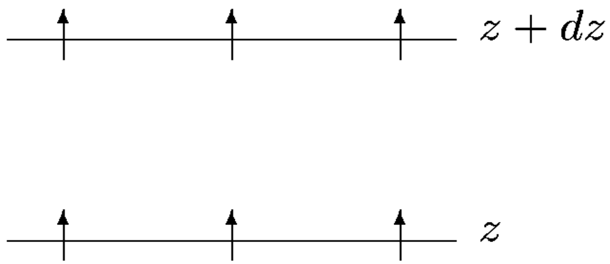
$$\frac{D}{\eta} = \frac{\alpha}{\rho}, \quad ۱/۳ < \alpha < ۱/۵$$

قانون فیک

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

معادله پخش

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



$$
\begin{aligned}
V\Delta\mathcal{N} &= (J_z(z) - J_z(z+dz))A\Delta t \\
&= \left(J_z(z) - J_z(z) - \frac{\partial J_z}{\partial z}dz\right)A\Delta t = -\frac{\partial J_z}{\partial z}Adz\Delta t \\
\Delta\mathcal{N} &= -\frac{\partial J_z}{\partial z}\Delta t \Rightarrow \frac{\Delta\mathcal{N}}{\Delta t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} \\
\Delta t \to 0 \Rightarrow \frac{\partial\mathcal{N}}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial z}\left(-D\frac{\partial\mathcal{N}}{\partial z}\right) = D\frac{\partial^2\mathcal{N}}{\partial z^2} \\
\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{N}(r,t) &= D\nabla^2\mathcal{N}(r,t)
\end{aligned}
$$

فصل ششم: توزیع گیبس

پتانسیل شیمیایی

$$
\begin{aligned}
U &= U(S,V) \\
dU &= TdS - PdV \\
U &= U(S,V,N_i) \\
dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i} dV + \sum_{i\neq j}\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_j} dN_i \\
\mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_j}
\end{aligned}
$$

پتانسیل شیمیایی بر حسب انرژی آزاد

$$
\begin{aligned}
dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \\
F &= U - TS \\
dF &= dU - TdS - SdT = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i - TdS - SdT \\
&= -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \\
\mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j}.
\end{aligned}
$$

پتانسیل شیمیایی در گاز کامل

$$
\begin{aligned}
F &= -k_B T \ln\left(\frac{z^N}{N!}\right) = -k_B T(N\ln z - N\ln N + N) \\
\mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -k_B T(\ln z - \ln N) = -k_B T \ln\left(\frac{z}{N}\right) \\
&= -k_B T \ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{m k_B T}{۲\pi\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right) = \frac{۱}{\beta}\ln\left(\frac{N}{V}\left(\frac{۲\pi\hbar^۲\beta}{m}\right)^{\frac{۳}{۲}}\right)
\end{aligned}
$$

$$
n = \frac{N}{V} = e^{\mu\beta}\left(\frac{m}{۲\pi\hbar^۲\beta}\right)^{\frac{۳}{۲}}
$$

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

انرژی آزاد گیبس

$$
\begin{aligned}
G &= F + PV \\
dG &= dF + PdV + VdP \\
&= dU - SdT - TdS + PdV + VdP \\
&= TdS - PdV - SdT - TdS + PdV + VdP \\
&= VdP - SdT \\
dG &= VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \\
\mu_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_j}.
\end{aligned}
$$

شرایط تعادل

$$\begin{aligned}
U_a + U_b &= \text{ثابت},\\
V_a + V_b &= \text{ثابت},\\
N_a + N_b &= \text{ثابت}\\
dU_a + dU_b &= ۰,\\
dV_a + dV_b &= ۰,\\
dN_a + dN_b &= ۰
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
dS &= ۰ \\
S &= S_a + S_b \\
dS &= dS_a + dS_b \\
&= \left(\frac{\partial S_a}{\partial U_a}\right)_{V_a,N_a} dU_a + \left(\frac{\partial S_a}{\partial V_a}\right)_{U_a,N_a} dV_a + \left(\frac{\partial S_a}{\partial N_a}\right)_{V_a,U_a} dN_a \\
&+ \left(\frac{\partial S_b}{\partial U_b}\right)_{V_b,N_b} dU_b + \left(\frac{\partial S_b}{\partial V_b}\right)_{U_b,N_b} dV_b + \left(\frac{\partial S_b}{\partial N_b}\right)_{V_b,U_b} dN_b = ۰ \\
dS &= \frac{۱}{T}\left(dU + PdV - \sum_i \mu_i dN_i\right)
\end{aligned}
$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_i} = \frac{۱}{T},$$

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

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

$$\begin{aligned} dS &= \frac{۱}{T_a}dU_a + \frac{P_a}{T_a}dV_a - \frac{\mu_a}{T_a}dN_a \\ &+ \frac{۱}{T_b}dU_b + \frac{P_b}{T_b}dV_b - \frac{\mu_b}{T_b}dN_b = ۰ \end{aligned}$$

$$\left(\frac{۱}{T_a} - \frac{۱}{T_b}\right)dU_a + \left(\frac{P_a}{T_a} - \frac{P_b}{T_b}\right)dV_a - \left(\frac{\mu_a}{T_a} - \frac{\mu_b}{T_b}\right)dN_a = ۰$$

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

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

$$
\begin{aligned}
n(e) &= ۲ \times e^{\mu(e)\beta}\left(\frac{m(e)}{۲\pi\hbar^۲\beta}\right)^{\frac{۳}{۲}}, \\
n(p) &= ۲ \times e^{\mu(p)\beta}\left(\frac{m(p)}{۲\pi\hbar^۲\beta}\right)^{\frac{۳}{۲}}, \\
n(H) &= ۴ \times e^{(\mu(H)+E)\beta}\left(\frac{m(H)}{۲\pi\hbar^۲\beta}\right)^{\frac{۳}{۲}} \\
n(e) &= n(p) \qquad m(H) = m(p) \qquad \mu(H) = \mu(e) + \mu(p) \\
\frac{n(e)n(p)}{n(H)} &= \left(\frac{m(e)m(p)}{۲\pi\beta\hbar^۲ m(H)}\right)^{\frac{۳}{۲}} e^{-\beta E} \\
n(e) &= \sqrt{n(H)}\left(\frac{m(e)}{۲\pi\beta\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۴}} e^{-\frac{۱}{۲}\beta E}.
\end{aligned}
$$

تعادل، آنتروپی و انرژی آزاد

$$\begin{aligned}
\Delta U &= U - U_{\circ}, \\
\Delta U' &= U' - U'_{\circ}, \\
\Delta \mathcal{U} &= \mathcal{U}_{۲} - \mathcal{U}_{۱} \\
\Delta \mathcal{U} &= \Delta U + \Delta U' = Q - Q = \circ \\
\Delta \mathcal{S} &= \Delta S + \Delta S' \geq \circ \\
\Delta \mathcal{F} &= \Delta \mathcal{U} - T\Delta \mathcal{S} = \Delta \mathcal{F} = -T\Delta \mathcal{S}.
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\mathcal{S} &= k_B \ln \mathcal{W} \Rightarrow \mathcal{W} = e^{\frac{\mathcal{S}}{k_B}} \\
p(\mathcal{S}) &= A e^{\frac{\mathcal{S}}{k_B}} \\
\Delta \mathcal{F} &= -T \Delta \mathcal{S} \Rightarrow \mathcal{F} - \mathcal{F}_\circ = -T(\mathcal{S} - \mathcal{S}_\circ) \\
&\Rightarrow \mathcal{S} = \mathcal{S}_\circ - \frac{\mathcal{F} - \mathcal{F}_\circ}{T} \\
p(\mathcal{S}) &= A e^{\left(\frac{\mathcal{S}_\circ}{k_B} - \frac{\mathcal{F} - \mathcal{F}_\circ}{k_B T}\right)} = A e^{\left(\frac{\mathcal{S}_\circ}{k_B} + \beta \mathcal{F}_\circ\right)} e^{-\beta \mathcal{F}} = A' e^{-\beta \mathcal{F}} \\
A' &= A e^{\left(\frac{\mathcal{S}_\circ}{k_B} + \beta \mathcal{F}_\circ\right)}
\end{aligned}
$$

پتانسیل ترمودینامیکی

انرژی آزاد هلمهولتز

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ U &= TS + YX + \sum_i \mu_i N_i \\ F &= YX + \sum_i \mu_i N_i. \end{aligned}$$

انرژی آزاد گیبس

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

واکنشهای شیمیایی

$$
\begin{aligned}
\nu_a a &+ \nu_b b \rightleftharpoons \nu_c c + \nu_d d \\
-\nu_a a &- \nu_b b + \nu_c c + \nu_d d = 0 \\
dN_i &= \nu_i d\lambda \\
dF &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \mu_i dN_i = d\lambda \sum_i \nu_i \mu_i \\
\frac{dF}{d\lambda} &= 0 \Rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \\
-\nu_a \mu_a &- \nu_b \mu_b + \nu_c \mu_c + \nu_d \mu_d = 0.
\end{aligned}
$$

ثابت تعادل

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

$$
\begin{aligned}
\mu_a &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_a}\right)_{T,V,N_b,N_c,N_d} = -k_B T \ln \frac{z(a)}{N_a}, \\
\mu_b &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_b}\right)_{T,V,N_a,N_c,N_d} = -k_B T \ln \frac{z(b)}{N_b}, \\
\mu_c &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_c}\right)_{T,V,N_a,N_b,N_d} = -k_B T \ln \frac{z(c)}{N_c}, \\
\mu_d &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_d}\right)_{T,V,N_a,N_b,N_c} = -k_B T \ln \frac{z(d)}{N_d}
\end{aligned}
$$

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

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

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

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

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

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

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

مثال: محاسبه ثابت واکنش $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ در دمای $273\,K$.

برای HD

$$
\begin{aligned}
z &= \left(\frac{Mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \times \frac{2Ik_BT}{\hbar^2} \times \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}} \\
f &= \left(\frac{Mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{2Ik_BT}{\hbar^2} \times \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}
\end{aligned}
$$

برای H_2 و D_2

$$
\begin{aligned}
z &= \frac{1}{2}\left(\frac{Mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \times \frac{2Ik_BT}{\hbar^2} \times \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}} \\
f &= \frac{1}{2}\left(\frac{Mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{2Ik_BT}{\hbar^2} \times \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}
\end{aligned}
$$

برای $H_۲$

$$
\begin{aligned}
M &= ۲m, \quad \frac{\hbar\omega}{k_B} = ۶۲۱۵K, \quad \frac{۲Ik_B}{\hbar^۲} = \frac{۱}{۸۵/۳}K^{-۱} \\
f(H_۲) &= \frac{۱}{۲}\left(\frac{۲mk_BT}{۲\pi\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}} \times \frac{T}{۸۵/۳} \times \frac{e^{-\frac{۶۲۱۵}{۵۴۶}}}{۱-e^{-\frac{۶۲۱۵}{۲۷۳}}} \\
&= C \times ۰/۱۸۸۸ \times ۱۰^{-۶} \\
C &= \left(\frac{mk_BT}{۲\pi\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}} \times T.
\end{aligned}
$$

برای $D_۲$

$$
\begin{aligned}
M &= ۴m, \quad \frac{\hbar\omega}{k_B} = ۴۳۹۴K, \quad \frac{۲Ik_B}{\hbar^۲} = \frac{۱}{۴۲/۷}K^{-۱} \\
f(D_۲) &= \frac{۱}{۲}\left(\frac{۴mk_BT}{۲\pi\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}} \times \frac{T}{۴۲/۷} \times \frac{e^{-\frac{۴۳۹۴}{۵۴۶}}}{۱-e^{-\frac{۴۳۹۴}{۲۷۳}}} \\
&= C \times ۲۹/۹۶۳۷ \times ۱۰^{-۶}
\end{aligned}
$$

برای HD

$$
\begin{aligned}
M &= ۳m, \quad \frac{\hbar\omega}{k_B} = ۵۳۸۲K, \quad \frac{۲Ik_B}{\hbar^۲} = \frac{۱}{۶۴/۰}K^{-۱} \\
f(HD) &= \left(\frac{۳mk_BT}{۲\pi\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}} \times \frac{T}{۶۴/۰} \times \frac{e^{-\frac{۵۳۸۲}{۵۴۶}}}{۱-e^{-\frac{۵۳۸۲}{۲۷۳}}} \\
&= C \times ۴/۲۵۲۱ \times ۱۰^{-۶}.
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\nu_a &= ۲, \quad \nu_b = ۰, \quad \nu_c = \nu_d = ۱ \\
K(۲۷۳) &= \frac{(f(HD))^۲}{f(H_۲)f(D_۲)} \\
&= \frac{(C \times ۴/۲۵۲۱ \times ۱۰^{-۶})^۲}{C \times ۰/۱۸۸۸ \times ۱۰^{-۶} \times C \times ۲۹/۹۶۳۷ \times ۱۰^{-۶}} = ۳/۲۰
\end{aligned}
$$

توزیع گیبس
دستگاه بزرگ

$N_۱, E_۱$	$N_۲, E_۱$	$N_۶, E_۶$	$N_۹, E_۳$
$N_۱, E_۲$	$N_۳, E_۳$	$N_۵, E_۱$	$N_۹, E_۸$
$N_۲, E_۲$	$N_۴, E_۲$	$N_۸, E_۷$	$N_۸, E_۶$
$N_۲, E_۳$	$N_۳, E_۵$	$N_۴, E_۵$	$N_۷, E_۷$

تعداد حالتهای ممکن

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

$$
\begin{aligned}
\ln W &= \mathcal{N}\ln\mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_{i,j}\left(\mathcal{N}(i,j)\ln\mathcal{N}_{i,j} - \mathcal{N}(i,j)\right)\\
\sum_{i,j}\mathcal{N}_{i,j} &= \mathcal{N},\\
\sum_{i,j}\mathcal{N}_{i,j}E_j &= U\\
\sum_{i,j}N_i\mathcal{N}_{i,j} &= \mathcal{N}\overline{N}\\
\mathcal{N}_{i,j} &= Ae^{-\lambda_۱ N_i-\lambda_۲ E_j}\\
\sum_{i,j}\mathcal{N}_{i,j} &= A\sum_{i,j}e^{-\lambda_۱ N_i-\lambda_۲ E_j} = \mathcal{N}
\end{aligned}
$$

آنتروپی دستگاه بزرگ

$$
\begin{aligned}
S &= k_B \ln W = k_B \ln \mathcal{N}! - k_B \ln \prod_{i,j} \mathcal{N}_{i,j}! \\
&= k_B \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - k_B \mathcal{N} - k_B \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} \ln \mathcal{N}_{i,j} + k_B \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} \\
&= k_B \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - k_B \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} \ln \mathcal{N}_{i,j} \\
&= k_B \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - k_B \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} \ln (A e^{-\lambda_۱ N_i - \lambda_۲ E_j}) \\
&= k_B \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - k_B \ln A \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} + k_B \sum_{i,j} \mathcal{N}_{i,j} (\lambda_۱ N_i + \lambda_۲ E_j)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= k_B\mathcal{N}\ln\mathcal{N} - k_B\mathcal{N}\ln A + k_B\sum_{i,j}\lambda_۱\mathcal{N}_{i,j}N_i + k_B\lambda_۲\sum_{i,j}\mathcal{N}_{i,j}E_j \\
&= k_B\mathcal{N}\ln\mathcal{N} - k_B\mathcal{N}\ln A + k_B\sum_{i,j}\lambda_۱\mathcal{N}_{i,j}N_i + k_B\lambda_۲ U \\
dS &= k_B\lambda_۲ dU + k_B\sum_{i,j}\lambda_۱ N_i d\mathcal{N}_{i,j} + d(k_B\mathcal{N}\ln\mathcal{N} - k_B\mathcal{N}\ln A) \\
dS &= \frac{dU}{T} - PdV - \sum_{i,j}\mathcal{M}_i d\mathcal{N}_{i,j} \\
\lambda_۱ &= -\frac{\mathcal{M}_i}{k_BT}, \quad \lambda_۲ = \frac{۱}{k_BT}
\end{aligned}
$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{M}_i &= \mu N_i \\
\mathcal{N}_{i,j} &= A e^{\beta(\mu N_i - E_j)} \\
p_{i,j} &= \frac{\mathcal{N}_{i,j}}{\mathcal{N}} \\
p_{i,j} &= \frac{A}{\mathcal{N}} e^{\beta(\mu N_i - E_j)} \\
\sum_{i,j} \frac{A}{\mathcal{N}} e^{\beta(\mu N_i - E_j)} &= ۱ \\
\frac{A}{\mathcal{N}} &= \frac{۱}{\sum_{i,j} e^{\beta(\mu N_i - E_j)}} \\
p_{i,j} &= \frac{e^{\beta(\mu N_i - E_j)}}{\sum_{i,j} e^{\beta(\mu N_i - E_j)}}
\end{aligned}$$

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

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

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

$$\begin{aligned} k_B T \ln \Xi &= TS + \mu \overline{N} - U \\ d(k_B T \ln \Xi) &= d(TS) + d(\mu \overline{N}) - dU \end{aligned}$$

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

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

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

طرف راست

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

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

$$
\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{i,j} e^{\beta(\mu_i N_i - E_j)} = 1 + e^{\beta(\mu-\epsilon)} \\
p_0 &= \frac{e^{\beta(\mu_i N_i - E_j)}}{\Xi} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\mu-\epsilon)}} \\
p_1 &= \frac{e^{\beta(\mu_i N_i - E_j)}}{\Xi} = \frac{e^{\beta(\mu-\epsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu-\epsilon)}} \\
\overline{N} &= \left(\frac{\partial (k_B T \ln \Xi)}{\partial \mu}\right)_T = \frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{\ln\left(1 + e^{\beta(\mu-\epsilon)}\right)}{\beta}\right) = \frac{e^{\beta(\mu-\epsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu-\epsilon)}} \\
S &= \left(\frac{\partial (k_B T \ln \Xi)}{\partial T}\right)_\mu = \frac{\partial}{\partial T}\left(k_B T \ln\left(1 + e^{\frac{\mu-\epsilon}{k_B T}}\right)\right) \\
&= k_B \ln(1 + e^{\beta(\mu-\epsilon)}) + \frac{\epsilon - \mu}{T} \frac{e^{\beta(\mu-\epsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu-\epsilon)}}
\end{aligned}
$$

فصل هفتم: آمار بوز-اینشتین

آمار کوانتومی

بوزونها و فرمیونها

$$
\begin{aligned}
\psi(۱,۲)\psi^*(۱,۲) &= \psi(۲,۱)\psi^*(۲,۱) \\
\psi(۱,۲) &= e^{i\delta}\psi(۲,۱) \\
۱,۲ &\rightarrow ۲,۱ \rightarrow ۱,۲ \\
\psi(۱,۲) &= e^{i\delta}\psi(۲,۱) = e^{۲i\delta}\psi(۱,۲) \\
e^{۲i\delta} &= ۱ \\
e^{i\delta} &= \pm ۱
\end{aligned}
$$

بوزون – فرمیون

اصل طرد

$$
\begin{aligned}
E &= \sum_i n_i \mathcal{E}_i \\
\psi(۱,۲) &= \phi_a(۱)\phi_b(۲) \\
\psi_S(۱,۲) &= \frac{۱}{\sqrt{۲}}(\phi_a(۱)\phi_b(۲)+\phi_a(۲)\phi_b(۱)) \\
\psi_A(۱,۲) &= \frac{۱}{\sqrt{۲}}(\phi_a(۱)\phi_b(۲)-\phi_a(۲)\phi_b(۱)) \\
\phi_a &= \phi_b \Rightarrow \psi_A(۱,۲)=۰
\end{aligned}
$$

آمار بوز – اینشتین

$$\begin{aligned}
W &= \prod_i \frac{(n_i+g_i)!}{n_i!g_i!} \\
\ln W &= \sum_i (n_i+g_i)! - \sum_i n_i! - \sum_i g_i! \\
&= \sum_i \left((n_i+g_i)\ln(n_i+g_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i\right) \\
&+ \sum_i \left((n_i+g_i) - n_i - g_i\right) \\
d\ln W &= ۰ \qquad \sum_i dn_i = ۰ \qquad \sum_i \mathcal{E}_i dn_i = ۰ \\
\sum_i \ln\left(\frac{n_i+g_i}{n_i}\right) dn_i &= ۰ \qquad \lambda_۱ \sum_i dn_i = ۰ \qquad \lambda_۲ \sum_i \mathcal{E}_i dn_i = ۰
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln\left(\frac{n_i+g_i}{n_i}\right)+\lambda_1+\lambda_2\mathcal{E}_i &= 0 \\
\frac{n_i}{g_i} &= \frac{1}{e^{\lambda_1+\lambda_2\mathcal{E}_i}-1} \\
dS &= k_B d(\ln W) = k_B\sum_i \ln\left(\frac{n_i+g_i}{n_i}\right)dn_i \\
&= k_B\sum_i(\lambda_1+\lambda_2\mathcal{E}_i)dn_i \\
&= k_B\left(\sum_i\lambda_1 dn_i+\sum_i\lambda_2\mathcal{E}_i dn_i\right) \\
TdS &= \frac{1}{\beta}\left(\sum_i\lambda_1 dn_i+\lambda_2 dU\right)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\lambda_2 &= \beta, \qquad \lambda_1 = -\beta\mu \\
\frac{n_i}{g_i} &= \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_i-\mu)}-1} \\
g_i &\gg n_i \Rightarrow n_i = \frac{g_i}{e^{\beta(\mathcal{E}_i-\mu)}-1} \approx \frac{g_i}{e^{\beta(\mathcal{E}_i-\mu)}} = g_i e^{\beta(\mu-\mathcal{E}_i)} \\
\lambda_1 &= 0 \Rightarrow \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta\mathcal{E}_i}-1} \\
n(\mathcal{E})d\mathcal{E} &= \frac{g(\mathcal{E})d\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}-1} \\
n(\mathcal{E})d\mathcal{E} &= \frac{g(\mathcal{E})d\mathcal{E}}{e^{\beta\mathcal{E}}-1}
\end{aligned}
$$

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

$$
\begin{aligned}
g(\mathcal{E})d\mathcal{E} &= \frac{V}{۴\pi^۲}\left(\frac{۲m}{\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\sqrt{\mathcal{E}}d\mathcal{E} \\
N &= \int_۰^\infty n(\mathcal{E})d\mathcal{E} \\
&= \frac{V}{۴\pi^۲}\left(\frac{۲m}{\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\int_۰^\infty \frac{\sqrt{\mathcal{E}}d\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}-۱}
\end{aligned}
$$

گاز فوتونی – توزیع فوتونها – چگالی حالت فوتونها

$$
g(k)dk = ۲\times\frac{V}{۲\pi^۲}k^۲dk
$$

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

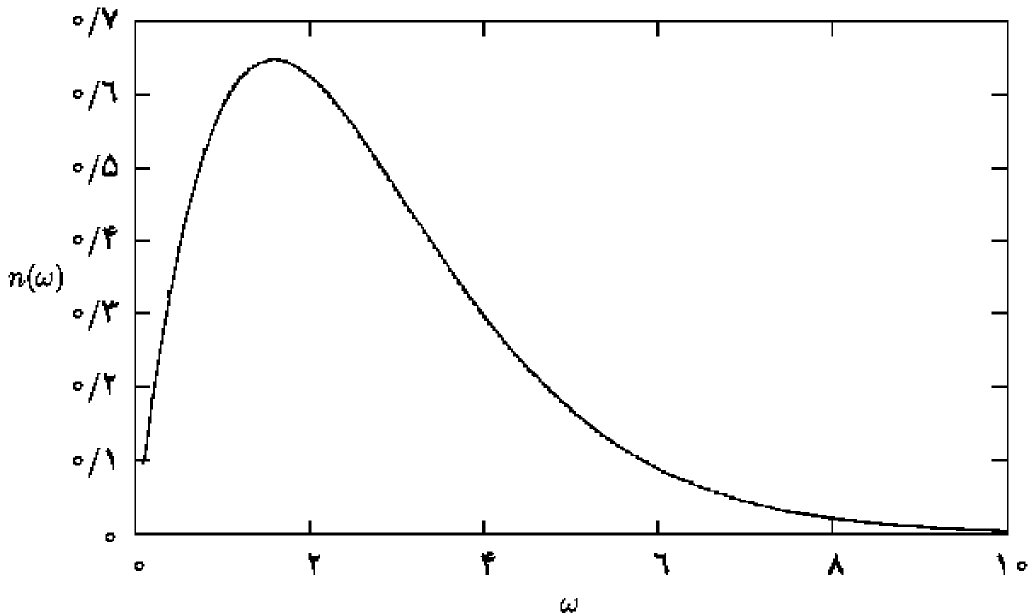
$$\nabla \cdot E = 0 \Rightarrow u \cdot k = 0$$

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

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

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

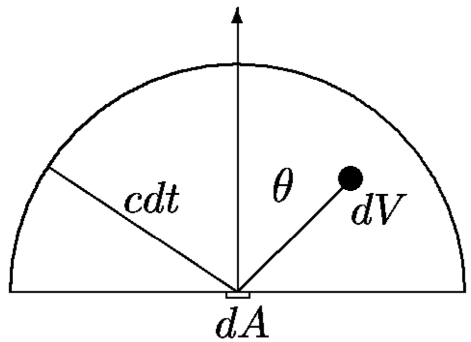
$$n(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^۲ c^۳}\frac{\omega^۲ d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - ۱}$$



محاسبه تعداد فوتونها

$$\begin{aligned} N &= \int_{۰}^{\infty} n(\omega) d\omega \\ &= \frac{V}{\pi^{۲} c^{۳}} \int_{۰}^{\infty} \frac{\omega^{۲} d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - ۱} \\ &= \frac{V}{\pi^{۲} (\beta\hbar c)^{۳}} \int_{۰}^{\infty} \frac{x^{۲} dx}{e^{x} - ۱} \\ x &= \beta\hbar\omega \\ \int_{۰}^{\infty} \frac{x^{۲} dx}{e^{x} - ۱} &\approx ۲/۴ \\ N &\approx \frac{۲/۴ V}{\pi^{۲} (\beta\hbar c)^{۳}} \end{aligned}$$

مثال: محاسبه فشار گاز فوتونی



$$\frac{dA\cos\theta}{۴\pi r^{۲}} \qquad\qquad \frac{dV}{V}\times\int_{۰}^{\infty} n(\mathcal{E})d\mathcal{E}$$

$$\frac{dA\cos\theta}{۴\pi r^{۲}}\times\frac{dV}{V}\int_{۰}^{\infty} n(\mathcal{E})d\mathcal{E} \qquad ۲\frac{\mathcal{E}}{c}\cos\theta \qquad df = \frac{۲\mathcal{E}\cos\theta}{cdt}$$

$$
\begin{aligned}
dP &= \frac{dF}{dA} = \int_{0}^{\infty} \frac{2\mathcal{E}\cos\theta}{cdt} \times \frac{\cos\theta}{4\pi r^{2}} \frac{dV}{V} n(\mathcal{E})d\mathcal{E} \\
&= \frac{\cos^{2}\theta dV}{2\pi r^{2} cdt} \times \frac{1}{V} \int_{0}^{\infty} \mathcal{E} n(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \\
&= \frac{\sin\theta \cos^{2}\theta dr d\theta}{cdt} \times \frac{U}{V} \\
dV &= 2\pi r^{2} dr \sin\theta d\theta \\
P &= \int_{0}^{cdt} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} dP = \frac{U}{V cdt} \int_{0}^{cdt} dr \int_{0}^{\pi} = \frac{U}{3V}
\end{aligned}
$$

تابش جسم سیاه

انرژی کل فوتونها

$$
\begin{aligned}
u(\omega)d\omega &= \hbar\omega n(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \\
U &= \int_0^\infty u(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \\
&= \frac{V}{\pi^2 (c\hbar)^3 \beta^4}\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \\
\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x-1} &= \frac{\pi^4}{15} \\
U &= \left(\frac{\pi^2 V k_B^4}{15\hbar^3 c^3}\right) T^4
\end{aligned}
$$

شدت تابش

$$
\begin{aligned}
& \frac{dA\cos\theta}{۴\pi r^۲} \times \frac{dV}{V}\int_۰^\infty n(\mathcal{E})d\mathcal{E} \\
dE &= \frac{dA\cos\theta}{۴\pi r^۲} \times \frac{dV}{V}\int_۰^\infty n(\mathcal{E})\mathcal{E}d\mathcal{E} = \frac{dA\cos\theta}{۴\pi r^۲} \times \frac{dV}{V} \times U \\
I &= \int dI = \int \frac{dE}{dAdt} = \frac{U}{۲V dt}\int_۰^{cdt} dr \int_۰^{\frac{\pi}{۲}} \sin\theta\cos\theta d\theta = \frac{cU}{۴V} \\
I &= \left(\frac{\pi^۲ k_B^۴}{۶۰\hbar^۳ c^۲}\right) T^۴ = \sigma T^۴ \\
\sigma &= \frac{\pi^۲ k_B^۴}{۶۰\hbar^۳ c^۲} \approx ۵/۶ \times ۱۰^{-۸}\ \frac{W}{K^۴ m^۲}.
\end{aligned}
$$

فونونها

$$
\begin{aligned}
\nabla^{۲}\xi &= \frac{۱}{v^{۲}}\frac{\partial^{۲}\xi}{\partial t^{۲}} \\
\mathcal{E} &= \hbar\omega \\
g(\omega) &= ۳ \times \frac{V\omega^{۲}}{۲\pi^{۲}v^{۳}} \\
W &= \int_{۰}^{\omega_D} g(\omega)d\omega = \int_{۰}^{\omega_D} \frac{۳V\omega^{۲}}{۲\pi^{۲}v^{۳}}d\omega = \frac{V\omega_D^{۳}}{۲\pi^{۲}v^{۳}}
\end{aligned}
$$

بسامد دبای

$$
\begin{aligned}
\frac{V\omega_D^{۳}}{۲\pi^{۲}v^{۳}} &= ۳N \Rightarrow \omega_D = \left(\frac{۶N\pi^{۲}}{V}\right)^{\frac{۱}{۳}} v \\
\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{۱}{۳}} &\sim \frac{۱}{d} \Rightarrow \lambda_D = \frac{۲\pi v}{\omega_D} \sim d
\end{aligned}
$$

انرژی فونونها

$$
\begin{aligned}
n(\omega)d\omega &= \frac{g(\omega)d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} = \frac{3V}{2\pi^2 v^3}\frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \\
U &= \int_0^{\omega_D} \hbar\omega n(\omega)d\omega \\
&= \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3}\int_0^{\omega_D}\frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}-1} = \frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3}\int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}}\frac{x^3 dx}{e^x-1} \\
x &= \beta\hbar\omega \\
T &\ll \frac{\hbar\omega}{k_B} \Rightarrow \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} \approx \int_0^{\infty} \Rightarrow
\end{aligned}
$$

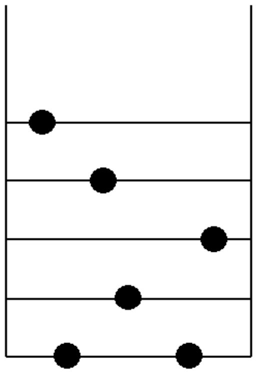
$$
\begin{aligned}
U &= \frac{۳Vk_B^۴T^۴}{۲\pi^۲v^۳\hbar^۳}\int_۰^\infty \frac{x^۳dx}{e^x-۱} = \frac{۳Vk_B^۴T^۴}{۲\pi^۲v^۳\hbar^۳}\times\frac{\pi^۴}{۱۵} = \frac{V\pi^۲k_B^۴T^۴}{۱۰v^۳\hbar^۳} \\
T &\gg \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \Rightarrow \frac{۱}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}-۱} \approx \frac{k_BT}{\hbar\omega} \Rightarrow \\
U &= \frac{۳V\hbar k_BT}{۲\pi^۲v^۳\hbar}\int_۰^{\omega_D}\omega^۲d\omega = \frac{V\hbar k_BT}{۲\pi^۲v^۳\hbar}\times\omega_D^۳ \\
&= \frac{V\hbar k_BT}{۲\pi^۲v^۳\hbar}\times\left(\frac{۶N\pi^۲}{V}\right)v^۳ = ۳Nk_BT.
\end{aligned}
$$

ظرفیت گرمایی در دمای بالا

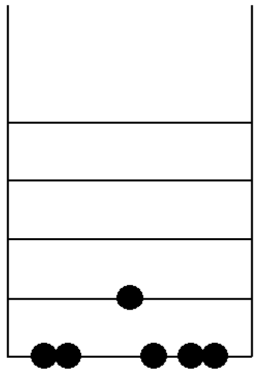
$$C_v = ۳Nk_B$$

چگالش بوز - اینشتین

دمای بحرانی



$T > T_c$



$T < T_c$

توزیع ذرات

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{۱}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} - ۱}$$

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

$$\mu > \mathcal{E}_0 \Rightarrow \beta(\mathcal{E}_0 - \mu) < 0^{\beta(\mathcal{E}_0-\mu)} < 1$$

$$\Rightarrow \quad e^{\beta(\mathcal{E}_0-\mu)} - 1 < 0 \Rightarrow \frac{n_0}{g_0} < 0$$

تعداد ذرات در حالت پایه

$$n_0 \;=\; \frac{1}{e^{\frac{\mathcal{E}_0-\mu}{k_BT}} - 1} \approx \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{E}_0-\mu}{k_BT} - 1} = \frac{k_BT}{\mathcal{E}_0 - \mu}$$

$$n_0 \;\approx\; N \Rightarrow \mu \approx \mathcal{E}_0 - \frac{k_BT}{N}$$

محاسبه دمای بحرانی

$$
\begin{aligned}
n'_۰ &= \sum_i \frac{g_i}{e^{\beta(\mathcal{E}_۰-\mu)}-۱} \\
\mathcal{E}_{lmn} &= \frac{\pi^۲\hbar^۲}{۲Ma^۲}(l^۲+m^۲+n^۲) \\
\mathcal{E}_{۱۱۱} &= \frac{۳\times\pi^۲\times(۱/۰۶\times ۱۰^{-۳۴})^۲}{۲\times\frac{۴\times ۱۰^{-۳}}{۶/۰۲\times ۱۰^{۲۳}}\times ۱۰^{-۶}} = ۸/۳\times ۱۰^{-۳۶}J, \\
\mathcal{E}_{۱۱۲} &= \frac{۶\times\pi^۲\times(۱/۰۶\times ۱۰^{-۳۴})^۲}{۲\times\frac{۴\times ۱۰^{-۳}}{۶/۰۲\times ۱۰^{۲۳}}\times ۱۰^{-۶}} = ۱۶/۶\times ۱۰^{-۳۶}J \\
\mathcal{E}_{۱۱۲}-\mathcal{E}_{۱۱۱} &= ۸/۳\times ۱۰^{-۳۶}J
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
n'_\circ &= \int_{\mathcal{E}_\circ}^{\infty} \frac{g(\mathcal{E})d\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}-١} \\
\mu &\approx \mathcal{E}_\circ \Rightarrow n'_\circ = \int_{\mathcal{E}_\circ}^{\infty} \frac{g(\mathcal{E})d\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mathcal{E}_\circ)}-١} \\
\mathcal{E}' &= \mathcal{E}-\mathcal{E}_\circ \Rightarrow n'_\circ = \int_{\circ}^{\infty} \frac{g(\mathcal{E}')d\mathcal{E}'}{e^{\beta\mathcal{E}'}-١} \\
g(\mathcal{E}')d\mathcal{E}' &= \frac{V\,(٢M)^{\frac{٣}{٢}}\sqrt{\mathcal{E}'}d\mathcal{E}'}{٢\pi^{٢}\hbar^{٣}} \Rightarrow n'_\circ = \frac{V\,(٢M)^{\frac{٣}{٢}}}{٢\pi^{٢}\hbar^{٣}} \int_{\circ}^{\infty} \frac{\sqrt{\mathcal{E}'}d\mathcal{E}'}{e^{\beta\mathcal{E}'}-١} \\
\int_{\circ}^{\infty} \frac{\sqrt{x}dx}{e^{x}-١} &\approx ١/٣٠٦\sqrt{\pi} \Rightarrow n'_\circ = \left(\frac{Mk_BT}{٢\pi\hbar^{٢}}\right)^{\frac{٣}{٢}} V \times ٢/٦١٢
\end{aligned}
$$

$$n'_\circ = N \Rightarrow T_{BE} = \frac{۲\pi\hbar^۲}{Mk_B}\left(\frac{N}{۲/۶۱۲ \times V}\right)^{\frac{۲}{۳}}$$

برای هلیوم مایع

$$T_{BE} = \frac{۲ \times ۳.۱۴ \times (۱/۰۶ \times ۱۰^{-۳۴})^۲}{\frac{۴\times ۱۰^{-۳}}{۶/۰۲\times ۱۰^{۲۳}} \times ۱/۳۸ \times ۱۰^{-۲۳}}\left(\frac{۶/۰۲ \times ۱۰^{۲۳}}{۲/۶۱۲ \times ۲۷/۶ \times ۱۰^{-۶}}\right)^{\frac{۲}{۳}}$$
$$= ۳/۱۴K$$

مقدار تجربی: $۲/۱۷K$

تابع پارش

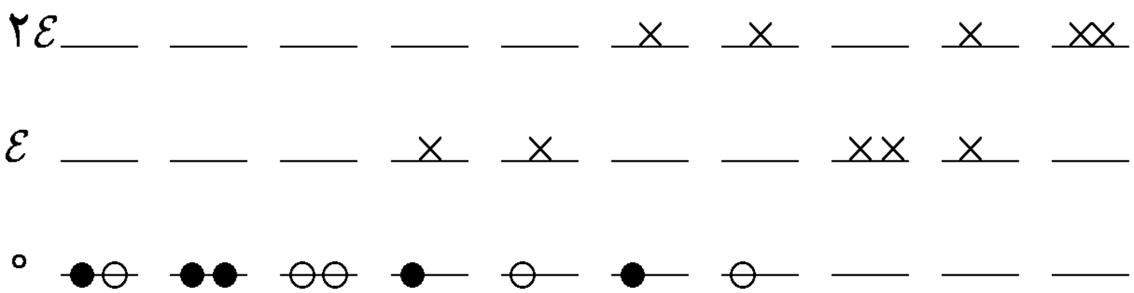
$$
\begin{aligned}
\Xi(\mathcal{E}) &= \sum_{i,j} e^{\beta(\mu N_i - E_{i,j})} \\
&= \sum_{i} e^{\beta(\mu N_i - E_i)} = ۱ + e^{\beta(\mu-\mathcal{E})} + e^{۲\beta(\mu-\mathcal{E})} + \cdots \\
&= \frac{g(\mathcal{E})}{۱ - e^{\beta(\mu-\mathcal{E})}}.
\end{aligned}
$$

محاسبه توزیع به کمک تابع پارش

$$
\begin{aligned}
n(\mathcal{E}) &= \left(\frac{\partial}{\partial \mu}\right)_{T,V} (k_B T \ln \Xi) \\
&= \left(\frac{\partial}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{۱}{\beta} \ln \frac{g(\mathcal{E})}{۱ - e^{\beta(\mu-\mathcal{E})}}\right) \\
&= \frac{g(\mathcal{E})}{e^{-\beta(\mu-\mathcal{E})} - ۱} = \frac{g(\mathcal{E})}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} - ۱}
\end{aligned}
$$

مثال: برای دستگاهی از دو بوزون با چهار حالت که انرژی دو تای آنها صفر، انرژی حالت سوم $\mathcal{E}$ و انرژی حالت چهارم ۲$\mathcal{E}$ است

$$
\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{i,j} g(\mathcal{E}_{i,j}) e^{-\beta \mathcal{E}_{i,j}} \\
&= ۳ + ۲e^{-\beta\mathcal{E}} + ۲e^{-۲\beta\mathcal{E}} + e^{-۲\beta\mathcal{E}} + e^{-۳\beta\mathcal{E}} + e^{-۴\beta\mathcal{E}} \\
&= ۳ + ۲e^{-\beta\mathcal{E}} + ۳e^{-۲\beta\mathcal{E}} + e^{-۳\beta\mathcal{E}} + e^{-۴\beta\mathcal{E}}
\end{aligned}
$$



تابع پارش بزرگ دستگاهی از بوزونها

$$
\begin{aligned}
\Xi &= \Xi(\mathcal{E}_۱) \times \Xi(\mathcal{E}_۲) \times \cdots = \prod_i \left(\frac{۱}{۱ - e^{\beta(\mu - \mathcal{E}_i)}} \right)^{g(\mathcal{E}_i)} \\
\ln \Xi &= -\sum_i g(\mathcal{E}_i) \ln \left(۱ - e^{\beta(\mu - \mathcal{E}_i)} \right) \\
\ln \Xi &= -\int g(\mathcal{E}) \ln \left(۱ - e^{\beta(\mu - \mathcal{E})} \right) d\mathcal{E}.
\end{aligned}
$$

مثال: محاسبه فشار گاز فوتونی

$$
\begin{aligned}
g(\mathcal{E}) &= \alpha V \mathcal{E}^۲ \\
\mu &= ۰ \Rightarrow P = \frac{\partial}{\partial V} (k_B T \ln \Xi) = -k_B T \int_۰^\infty \alpha \mathcal{E}^۲ \ln \left(۱ - e^{-\beta \mathcal{E}} \right) d\mathcal{E} \\
&= \frac{۱}{۳} \int_۰^\infty \frac{\alpha \mathcal{E}^۳ d\mathcal{E}}{۱ - e^{\beta \mathcal{E}}} = \frac{۱}{۳V} \int_۰^\infty \frac{\mathcal{E} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{۱ - e^{\beta \mathcal{E}}} = \frac{۱}{۳V} \int_۰^\infty n(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E} = \frac{U}{۳V}
\end{aligned}
$$

فصل هشتم: آمار فرمی-دیراک

توزیع فرمی – دیراک

$$
\begin{aligned}
W_i &= \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!} \\
W &= \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!} \\
\ln W &= \sum_i (g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i)\ln(g_i - n_i)) \\
&+ \sum_i (-g_i + n_i + (g_i - n_i)) \\
d\ln W &= ۰ \Rightarrow \sum_i dn_i \ln\left(\frac{g_i - n_i}{n_i}\right) = ۰ \\
\lambda_۱ \sum_i dn_i &= ۰, \qquad\qquad \lambda_۲ \sum_i dn_i \mathcal{E}_i = ۰
\end{aligned}
$$

$$\sum_i dn_i \left(\ln \left(\frac{g_i}{n_i} - ۱ \right) + \lambda_۱ + \lambda_۲ \mathcal{E} \right) = ۰$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{۱}{e^{-\lambda_۱ - \lambda_۲ \mathcal{E}_i} + ۱}$$

$$\lambda_۲ = -\beta, \qquad \lambda_۱ = \beta\mu$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{۱}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} + ۱}$$

$$n(\mathcal{E}) = \frac{g(\mathcal{E})}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} + ۱}$$

برای گاز فرمیونی $\mu > ۰$ زیرا در غیر این صورت

$$\beta(\mathcal{E}-\mu) \;\to\; \infty \Rightarrow e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} \to \infty \Rightarrow \frac{g}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}+۱} \to ۰$$

ترازهای پر یا خالی

$$\mathcal{E}-\mu \;<\; ۰ \Rightarrow \frac{n}{g} \to ۱$$

$$\frac{n(\mathcal{E})}{g(\mathcal{E})} \;=\; \begin{cases} ۱ & \text{اگر} \quad \mathcal{E} < \mu, \\ ۰ & \text{اگر} \quad \mathcal{E} > \mu \end{cases}$$

انرژی فرمی

$$N \;=\; \int_{۰}^{E_F} g(\mathcal{E})\,d\mathcal{E}$$

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

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

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

مثال: برای مس

$$E_F = \frac{(۱/۰۶\times ۱۰^{-۳۴})^۲}{۲\times ۹\times ۱۰^{-۳۱}}\left(\frac{۳\times(۳/۱۴)^۲\times ۶/۰۲\times ۱۰^{۲۳}}{\frac{۶۴\times ۱۰^{-۳}}{۹۰۰۰}}\right)^{\frac{۲}{۳}}$$

$$= ۱۱/۵\times ۱۰^{-۱۹}J = ۷/۲eV$$

انرژی گرمایی ذرات در دمای معمولی

$$k_BT \sim ۲/۶\times ۱۰^{-۲}eV$$

مثال: فشار گاز فرمی در دمای صفر مطلق

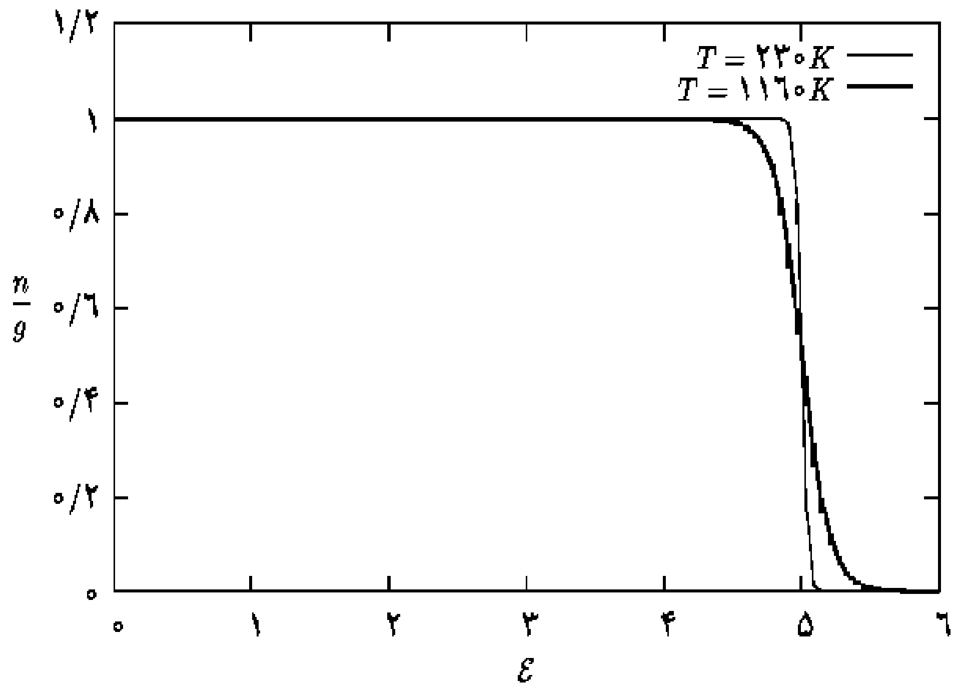
$$
\begin{aligned}
U &= \int_{\circ}^{E_F} \mathcal{E} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{V}{۲\pi^۲}\left(\frac{۲m}{\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}} \int_{\circ}^{E_F} \mathcal{E}\sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E} = \frac{V}{۵\pi^۲}\left(\frac{۲m}{\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}} E_F^{\frac{۵}{۲}} \\
N &= \frac{V}{۳\pi^۲}\left(\frac{۲m}{\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}} E_F^{\frac{۳}{۲}} \Rightarrow U = \frac{۳}{۵} N E_F = \frac{۳N\hbar^۲}{۱۰m}\left(\frac{۳\pi^۲ N}{V}\right)^{\frac{۲}{۳}} \\
\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \Rightarrow P = \frac{۲U}{۳V}
\end{aligned}
$$

ظرفیت گرمایی گاز فرمی

دمای فرمی

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{۵ \times ۱۰^{-۱۹} J}{۱/۳۸ \times ۱۰^{-۲۳} JK^{-۱}} \sim ۴ \times ۱۰^{۴} K.$$

$$\begin{aligned} \frac{n_i}{g_i} &= \frac{۱}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}+۱} = \frac{۱}{e^{\beta(\mathcal{E}-E_F)}+۱} \\ &= \frac{۱}{e^{-\beta E_F}+۱} = \frac{۱}{۲} \\ \beta E_F &\sim \frac{۷/۸ \times ۱۰^{-۱۹}}{۱/۳۸ \times ۱۰^{-۲۳} \times ۳۰۰} \sim ۲۷۸ \end{aligned}$$



نمودار $\frac{n_i}{g_i}$ بر حسب انرژی (الکترون ولت) در دو دمای مختلف. پتانسیل شیمیایی را برابر $۵eV$ گرفته‌ایم.

حد دمای پایین

$$
\begin{aligned}
T &\ll T_F \Rightarrow \frac{n_i}{g_i} < \frac{۱}{۲} \\
\Delta U &= N\frac{T}{T_F}k_B T = \frac{Nk_B^۲T^۲}{E_F} \\
C_v &\approx \frac{۲Nk_B^۲T}{E_F}
\end{aligned}
$$

نتیجه محاسبه دقیق

$$C_v = \frac{\pi^۲ Nk_B^۲}{۲E_F}T$$

مقایسه با نتیجه آمار کلاسیکی

$$
\begin{aligned}
C_v &= \frac{۳}{۲} N k_B \\
C_v{}' &= \frac{\pi^۲ N k_B^۲}{۲ E_F} T = \frac{\pi^۲ N k_B}{۲} \frac{T}{T_F} \\
\frac{C_v{}'}{C_v} &= \frac{\pi^۲}{۳} \frac{T}{T_F} \\
T = ۳۰۰ K \Rightarrow \frac{C_v{}'}{C_v} &= \frac{\pi^۲}{۳} \frac{۳۰۰}{۴۰۰۰۰} \\
&\approx ۰/۰۲.
\end{aligned}
$$

تابع پارش

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

$$E = \begin{cases} ۰ & \text{اگر دستگاه خالی باشد ,} \\ \mathcal{E} & \text{اگر دستگاه با یک ذره اشغال شده باشد ,} \\ ۲\mathcal{E} & \text{اگر دستگاه با دو ذره اشغال شده باشد} \end{cases}$$

$$g(\mathcal{E}) = \begin{cases} ۱ & \text{اگر دستگاه خالی باشد ,} \\ ۲ & \text{اگر دستگاه با یک ذره اشغال شده باشد ,} \\ ۱ & \text{اگر دستگاه با دو ذره اشغال شده باشد .} \end{cases}$$

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

$$= ۱ + ۲e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)} + e^{-۲\beta(\mathcal{E}-\mu)} = \left(۱ + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}\right)^{۲}$$

$$\Xi(\mathcal{E}) = \left(۱ + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}\right)^{g(\mathcal{E})}$$

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

$$\Xi(\mathcal{E}) = \sum_{m=۰}^{g(\mathcal{E})} \frac{g(\mathcal{E})!}{m!(g(\mathcal{E})-m)!} e^{-m\beta(\mathcal{E}-\mu)} = \left(۱ + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}\right)^{g(\mathcal{E})}$$

$$\ln \Xi = \int g(\mathcal{E}) \ln\left(۱ + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}\right) d\mathcal{E}.$$

استخراج توزیع ذرات از تابع پارش

$$
\begin{aligned}
n(\mathcal{E}) &= \frac{\partial}{\partial \mu}\left(k_B T \ln \Xi\right)_{T,V} \\
&= \frac{\partial}{\partial \mu}\left(k_B T g(\mathcal{E}) \ln\left(۱ + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}\right)\right)_{T,V} \\
&= \frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{g(\mathcal{E})}{\beta} \ln\left(۱ + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}\right)\right)_{T,V} \\
&= \frac{g(\mathcal{E}) e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}}{۱ + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}} = \frac{g(\mathcal{E})}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} + ۱}
\end{aligned}
$$

محاسبه تعداد کل ذرات

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

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

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

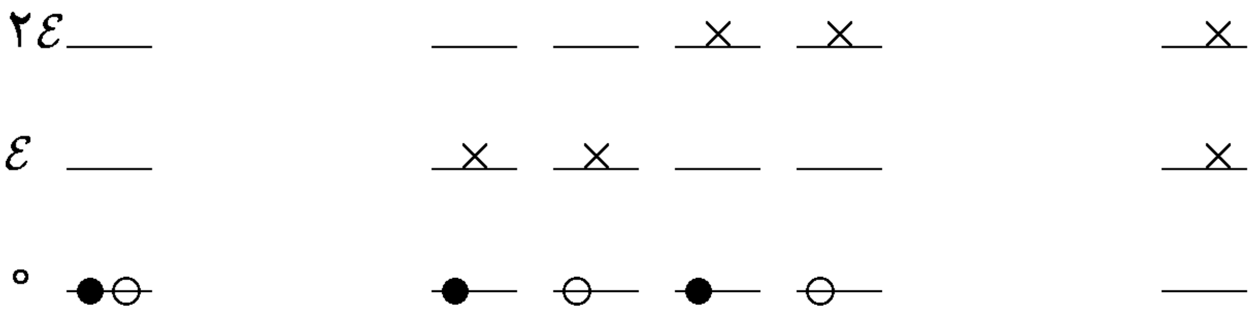
$$= \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty \frac{x^2dx}{1+e^{\beta(x^2-\mu)}}$$

پتانسیل شیمیایی در دمای بالا

$$
\begin{aligned}
N &= \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty x^2 e^{-\beta x^2+\beta\mu}dx \\
\int_0^\infty x^2 e^{-\beta x^2}dx &= \frac{1}{4\beta}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \\
N &= 2V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu} \\
e^{\beta\mu} &= \frac{N}{2V}\left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}\right)^{\frac{3}{2}}.
\end{aligned}
$$

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

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



آنتروپی گاز فرمی

$$
\begin{aligned}
S &= \left(\frac{\partial}{\partial T}(k_B T \ln \Xi)\right)_{V,\mu} \\
&= \int_{۰}^{\infty}\left(k_B g(\mathcal{E})\ln\left(۱+e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}\right)+\frac{k_B\beta(\mathcal{E}-\mu)g(\mathcal{E})}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}+۱}\right)d\mathcal{E} \\
&= \frac{Vk_B}{\pi^{۲}}\int_{۰}^{\infty}k^{۲}\ln\left(۱+e^{-\beta\left(\frac{\hbar^{۲}k^{۲}}{۲m}-\mu\right)}\right)dk \\
&+ \frac{k_B V\beta}{\pi^{۲}}\int_{۰}^{\infty}\left(\frac{\hbar^{۲}k^{۲}}{۲m}-\mu\right)\frac{k^{۲}dk}{e^{\beta\left(\frac{\hbar^{۲}k^{۲}}{۲m}-\mu\right)}+۱}
\end{aligned}
$$

$$
\int_{۰}^{\infty}k^{۲}\ln\left(۱+e^{-\beta\left(\frac{\hbar^{۲}k^{۲}}{۲m}-\mu\right)}\right)dk=\frac{۲\beta\hbar^{۲}}{۶m}\int_{۰}^{\infty}\frac{k^{۴}dk}{e^{\beta\left(\frac{\hbar^{۲}k^{۲}}{۲m}-\mu\right)}+۱}
$$

$$
S = \frac{k_B V\beta}{\pi^{۲}}\int_{۰}^{\infty}\left(\frac{۵\hbar^{۲}k^{۲}}{۶m}-\mu\right)\frac{k^{۲}dk}{e^{\beta\left(\frac{\hbar^{۲}k^{۲}}{۲m}-\mu\right)}+۱}
$$

$$\beta \to ۰ \Rightarrow \frac{۱}{e^{\beta\left(\frac{\hbar^۲ k^۲}{۲m}-\mu\right)}+۱} \to e^{-\beta\left(\frac{\hbar^۲ k^۲}{۲m}-\mu\right)}$$

$$S = \frac{k_B V\beta}{\pi^۲}\int_۰^\infty \left(\frac{۵\hbar^۲ k^۲}{۶m}-\mu\right) k^۲ e^{-\beta\left(\frac{\hbar^۲ k^۲}{۲m}-\mu\right)} dk$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar^۲}{۲m}} \Rightarrow S = \frac{k_B V\beta}{\pi^۲}\left(\frac{۲m}{\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}}\int_۰^\infty \left(\frac{۵}{۳}x^۲-\mu\right) x^۲ e^{-\beta(x^۲-\mu)} dx$$

$$\int_۰^\infty x^۲ e^{-\beta x^۲} = \frac{۱}{۲\beta}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}},$$

$$\int_۰^\infty x^۴ e^{-\beta x^۲} = \frac{۳}{۴\beta^۲}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}.$$

$$
\begin{aligned}
S &= \frac{k_B V \beta}{\pi^{۲}} \left(\frac{۲m}{\hbar^{۲}}\right)^{\frac{۳}{۲}} e^{\beta\mu} \left(\frac{۵\sqrt{\pi}}{۸\beta^{۲}\sqrt{\beta}} - \frac{\mu\sqrt{\pi}}{۴\beta\sqrt{\beta}}\right) \\
&= ۲k_B V \left(\frac{m}{۲\pi\hbar^{۲}\beta}\right)^{\frac{۳}{۲}} e^{\beta\mu} \left(\frac{۵}{۲} - \mu\beta\right) \\
S &= N k_B \left(\frac{۵}{۲} - \mu\beta\right) \\
S &= N k_B \left(\frac{۵}{۲} + \ln\frac{۲V}{N} + \frac{۳}{۲}\ln\left(\frac{m}{۲\pi\hbar^{۲}\beta}\right)\right)
\end{aligned}
$$

گذار از آمار کوانتومی به کلاسیکی

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{۱}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_B T}} \mp ۱}$$

$$n_i \ll g_i \Rightarrow \frac{۱}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_B T}} \mp ۱} \ll ۱$$

$$\Rightarrow \quad e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_B T}} \mp ۱ \gg ۱$$

$$\Rightarrow \quad e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_B T}} \gg ۱$$

$$\Rightarrow \quad \frac{n_i}{g_i} = \frac{۱}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_B T}}}$$

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

مقایسه آمارها با توجه به دما و چگالی تعداد

$$
\begin{aligned}
n_i &\ll g_i \Rightarrow Ae^{-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}} \ll ۱ \Rightarrow A \ll ۱ \\
N &= \int_۰^\infty n(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \int_۰^\infty A g(\mathcal{E}) e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}} d\mathcal{E} = Az \\
A &\ll ۱ \Rightarrow \frac{z}{N} \gg ۱
\end{aligned}
$$

مثال: برای گاز کامل

$$
\frac{V}{N}\left(\frac{m k_B T}{۲\pi\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}} \gg ۱
$$

مثال: آیا برای گاز $N_۲$ در شرایط متعارفی استفاده از آمار کلاسیکی مجاز است؟

$$\begin{aligned} V &= ۲۲/۴ \times ۱۰^{-۳} m^۳, \\ N &= ۶/۰۲ \times ۱۰^{۲۳}, \\ T &= ۳۰۰K, \\ m &= \frac{۲۸ \times ۱۰^{-۳}}{۶/۰۲ \times ۱۰^{۲۳}} kg \end{aligned}$$

$$\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{۲\pi\hbar^۲}\right)^{\frac{۳}{۲}} \approx ۵/۴ \times ۱۰^۶$$

مقایسه آمارها با توجه به فاصله ذرات

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

$$\mathcal{E} = \frac{p^۲}{۲m}$$

$$\mathcal{E} \sim k_B T \Rightarrow \frac{p^۲}{۲m} = \frac{h^۲}{۲m\lambda^۲} \sim k_B T$$

$$\lambda^۲ \sim \frac{h^۲}{۲mk_B T}$$

$$\frac{V}{N}\frac{\pi^{۲}}{\lambda^{۳}} \gg ۱ \Rightarrow \frac{V}{N} \gg \lambda^{۳}$$

$$\frac{V}{N} \sim d^{۳} \Rightarrow d \gg \lambda$$

$d \gg \lambda$

$d \sim \lambda$

فصل نهم: گذارهای فاز

مراتب گذار

فاز- گذار فاز

گذار مرتبه اول- گرمای نهان

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

گذار مرتبه دوم

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial^۲ G}{\partial T^۲}\right)_p$$

پارامتر نظم- گذارهای نظم-بی نظمی

فرومغناطیس

$$
\begin{aligned}
M &= N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \\
B &\gg \frac{k_B T}{\mu_B} \Rightarrow M = N\mu_B \\
B &= \circ \Rightarrow M = \circ
\end{aligned}
$$

پارامتر نظم

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

تقریب میدان متوسط

$$\begin{aligned} B &= B_0 + \lambda M \\ \lambda &= 0 \\ M &= N\mu_B \tanh\left(\mu B_0 + \frac{\mu_B \lambda M}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

مغناطش خودبه‌خود

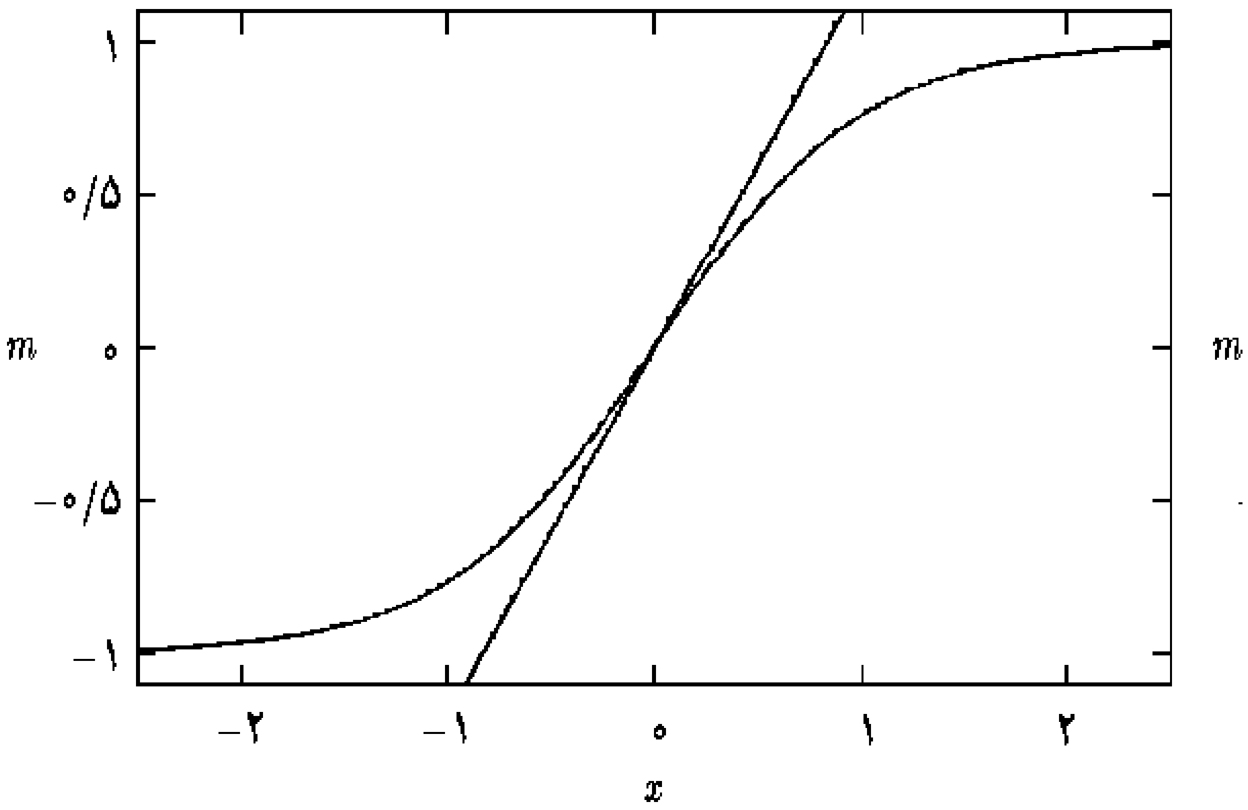
$$B_0 = 0 \Rightarrow M(B=0) = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B \lambda M(B=0)}{k_B T}\right)$$

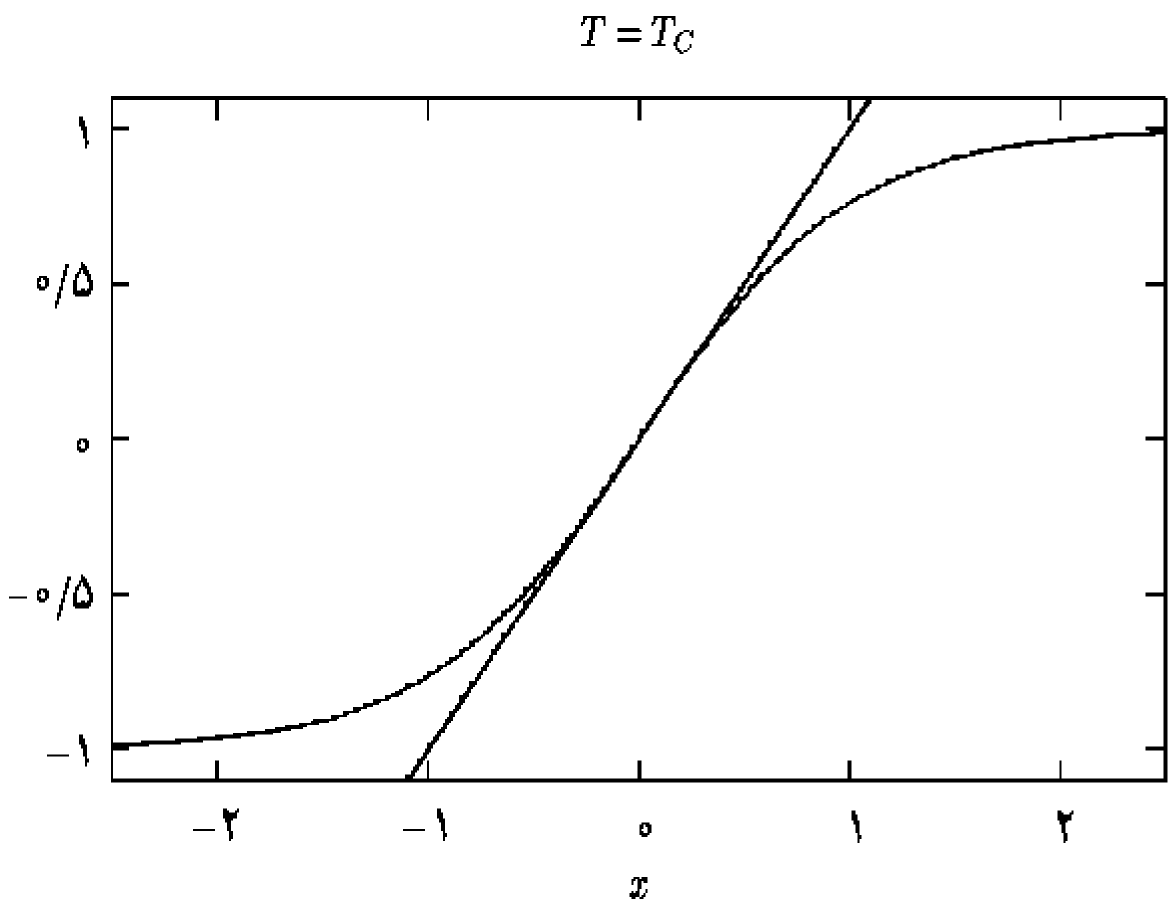
$$
\begin{aligned}
m &= \tanh\left(\frac{N\mu_B^2\lambda m}{k_B T}\right) \\
\frac{N\mu_B^2\lambda}{k_B} &= T_c \\
m &= \tanh\left(m\frac{T_c}{T}\right)
\end{aligned}
$$

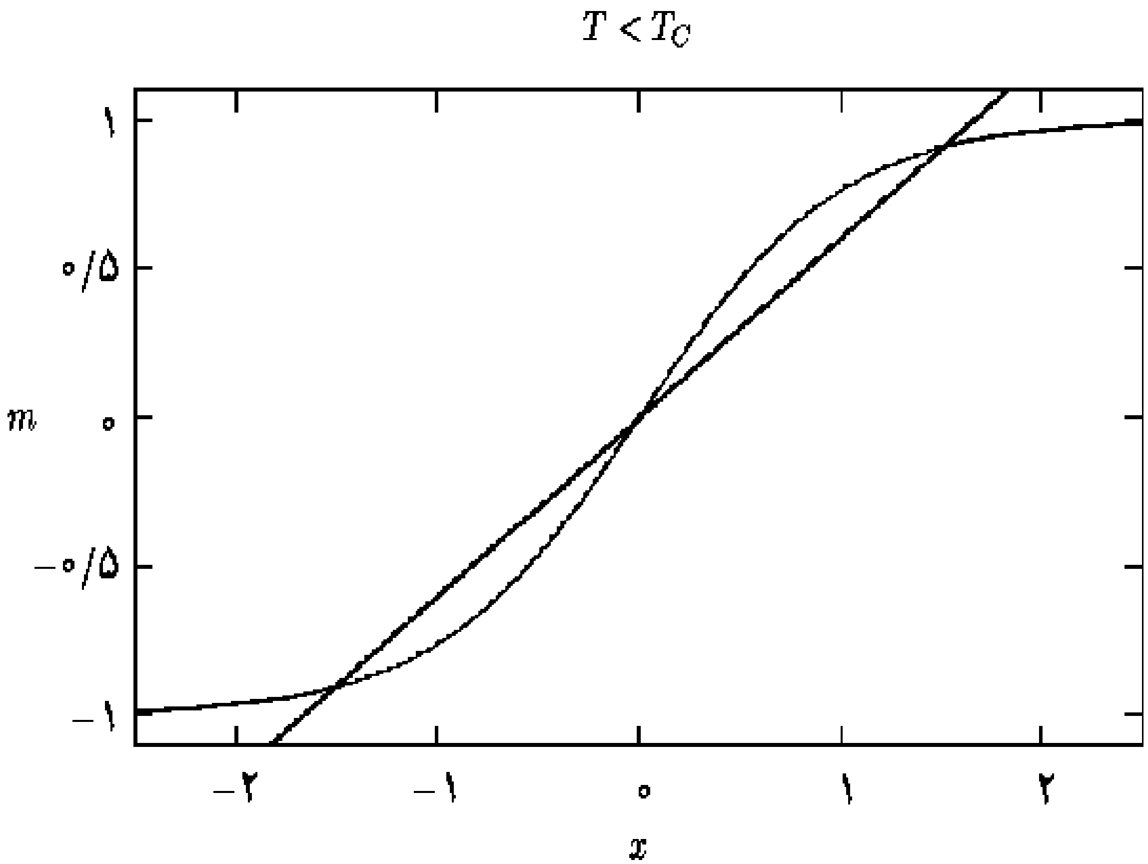
گذار فاز

$$
\begin{aligned}
x &= \frac{mT_c}{T} \\
m &= \tanh(x), \\
m &= \frac{T}{T_c}x.
\end{aligned}
$$

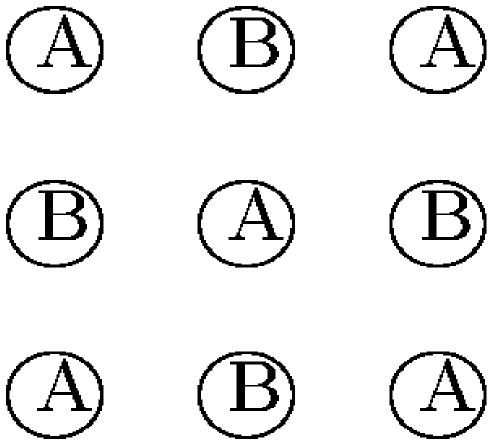
$T > T_C$




$T = T_C$
۱
۰/۵
۰
−۰/۵
−۱
−۲
−۱
۰
۱
۲
x


$T < T_C$
۱
۰/۵
m
۰
−۰/۵
−۱
−۲
−۱
۰
۱
۲
x

مدل آیزینگ



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

تاثیر بزرگی نسبی برهمکنشها در شکل آرایه

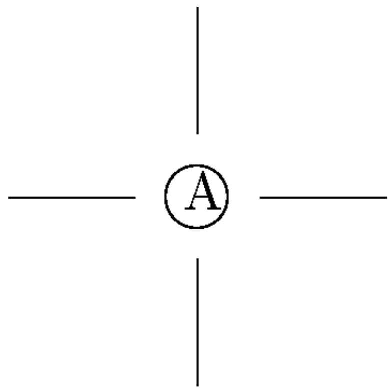
A	B	A
B	A	B
A	B	A

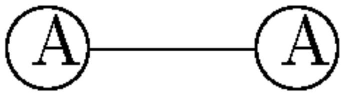
A	A	B	B
A	A	B	B
A	A	B	B

تابع پارش مدل دو بعدی آیزینگ

$$N_B = N - N_A.$$

چگونگی اتصال نزدیکترین همسایه‌ها در یک شبکه دو بعدی مربعی





$$
\begin{aligned}
۴N_A &= ۲N_{AA} + N_{AB} \\
۴N_B &= ۲N_{BB} + N_{AB} \\
N_{AB} &= ۴N_A - ۲N_{AA} \\
N_{BB} &= ۲N - ۴N_A + N_{AA}
\end{aligned}
$$

انرژی دستگاه

$$
\begin{aligned}
s_i &= \begin{cases} +۱ & \text{برای } A, \\ -۱ & \text{برای } B. \end{cases} \\
E_{i,j} &= \mathcal{U}_{ij} s_i s_j \\
\mathcal{E}_i &= -\mathcal{F} s_i \\
E &= \sum_{ij=\text{همسایه}} E_{ij} + \sum_{i=۱}^{N} \mathcal{E}_i
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_{ij=\text{همسایه}} \mathcal{U}_{ij} s_i s_j - \mathcal{F} \sum_{i=۱}^{N} s_i \\
&= -(N_{AA} + N_{BB} - N_{AB})U - (N_A - N_B)\mathcal{F} \\
&= -۲(N + ۲N_{AA} - ۴N_A)U - (۲N_A - N)\mathcal{F} \\
&= N(\mathcal{F} - ۲U) - ۲N_A(\mathcal{F} - ۴U) - ۴N_{AA}U.
\end{aligned}
$$

تابع پارش

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum_{N_A, N_{AA}} g(N_A, N_{AA}) e^{-\beta E(N_A, N_{AA})} \\
&= e^{-\beta N(\mathcal{F} - ۲U)} \times \\
& \sum_{N_A = ۰}^{N} e^{۲\beta N_A(\mathcal{F} - ۴U)} \sum_{N_{AA} = ۰} g(N_A, N_{AA}) e^{۴\beta N_{AA} U}
\end{aligned}
$$

شکل صریح تابع پارش - تقریب براگ - ویلیامز

$$
\begin{aligned}
۲N_{AA} &= \frac{N_A}{N} \times ۴N_A \\
N_{AA} &= \frac{۲{N_A}^{۲}}{N} \\
Z &= e^{-N\beta(\mathcal{F}-۲U)} \sum_{N_A=۰}^{N} g(N_A) e^{۲N_A\beta\left(\mathcal{F}-۴U+۴U\frac{N_A}{N}\right)} \\
g(N_A) &= \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!} \\
Z &= e^{-N\beta(\mathcal{F}-۲U)} \sum_{N_A=۰}^{N} \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!} e^{۲N_A\beta\left(\mathcal{F}-۴U+۴U\frac{N_A}{N}\right)}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
N_A &= \frac{۱}{۲}(x+۱)N \\
Z &= \sum_{x=-۱}^{۱} \frac{N!}{\left(\frac{N-Nx}{۲}\right)!\left(\frac{N+Nx}{۲}\right)!} e^{N\beta(\mathcal{F}x+۲Ux^۲)} \\
&= \sum_{x=-۱}^{۱} \frac{e^{\beta N(\mathcal{F}x+۲Ux^۲)}}{\sqrt{N}\left(\frac{۱-x}{۲}\right)^{\frac{N-Nx+۱}{۲}}\left(\frac{۱+x}{۲}\right)^{\frac{N+Nx+۱}{۲}}} \\
&= \sum_{x=-۱}^{۱} \frac{e^{\beta N(\mathcal{F}x+۲Ux^۲)}}{\sqrt{N}\left(\frac{۱-x}{۲}\right)^{\frac{N-Nx}{۲}}\left(\frac{۱+x}{۲}\right)^{\frac{N+Nx}{۲}}} \\
&= \frac{۱}{\sqrt{N}} \sum_{x=-۱}^{۱} \left(\frac{e^{\beta(\mathcal{F}x+۲Ux^۲)}}{\left(\frac{۱-x}{۲}\right)^{\frac{۱-x}{۲}}\left(\frac{۱+x}{۲}\right)^{\frac{۱+x}{۲}}} \right)^N
\end{aligned}
$$

گذار فاز در مدل دو بعدی آیزینگ

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

$$N \to \infty \Rightarrow \frac{\ln N}{N} \to ۰$$

$$\begin{aligned}
\alpha_i &= \frac{e^{\beta(۲Ux^۲)}}{\left(\frac{۱-x}{۲}\right)^{\frac{۱-x}{۲}}\left(\frac{۱+x}{۲}\right)^{\frac{۱+x}{۲}}} \Rightarrow \\
& \frac{۱}{N}\ln\sum_{x=-۱}^{۱}\left(\frac{e^{\beta(۲Ux^۲)}}{\left(\frac{۱-x}{۲}\right)^{\frac{۱-x}{۲}}\left(\frac{۱+x}{۲}\right)^{\frac{۱+x}{۲}}}\right)^N \\
&= \frac{۱}{N}\ln\left(\alpha_۱^N + \alpha_۲^N + \cdots + \alpha_n^N\right) \\
&= \frac{۱}{N}\ln\left(\alpha_۱^N\left(۱ + \left(\frac{\alpha_۲}{\alpha_۱}\right)^N + \cdots\right)\right)
\end{aligned}$$

$$\alpha_{۱} > \alpha_{۲} > \cdots > \alpha_n$$

$$N \to \infty \Rightarrow \left(\frac{\alpha_{۲}}{\alpha_{۱}}\right)^N \to ۰$$

$$\frac{۱}{N}\ln \alpha_{۱}^N = \ln \alpha_{۱}$$

$$\frac{F}{N} = -k_B T \ln \alpha_{۱}$$

$$= -k_B T \ln \frac{e^{\beta(۲Ux_{۰}^{۲})}}{\left(\frac{۱-x_{۰}}{۲}\right)^{\frac{۱-x_{۰}}{۲}}\left(\frac{۱+x_{۰}}{۲}\right)^{\frac{۱+x_{۰}}{۲}}}$$

$$= \quad -۲Ux_۰^۲ + \frac{۱ - x_۰}{۲\beta} \ln \frac{۱ - x_۰}{۲} + \frac{۱ + x_۰}{۲\beta} \ln \frac{۱ + x_۰}{۲}$$

$$\frac{dF}{dx_۰} \quad = \quad ۰ \Rightarrow$$

$$-۴Ux_۰ + \frac{۱}{۲\beta} \ln\left(\frac{۱ + x_۰}{۱ - x_۰}\right) \quad = \quad ۰$$

$$x_۰ = \tanh(۴\beta U x_۰)$$