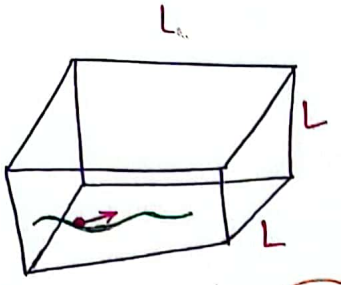
* گاز ایده‌آل :



- اگر یک ذره در یک جعبه به حجم L^3 قرار بگیرد، تابع پارش آن:

* چگالی حالت‌ها:

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

انرژی میدردهایی که با k مشخص شده.

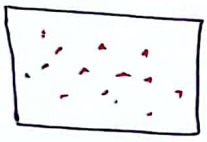
تابع پارش یک ذره $Z_1 = \int_0^\infty e^{-\beta E(k)} g(k)dk$ $\rightarrow E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$g(k)dk$ فاکتور بولتزمان

$$Z_1 = \frac{V}{\hbar^2}\left(\frac{m k_B T}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda_{th}^3} \qquad \lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

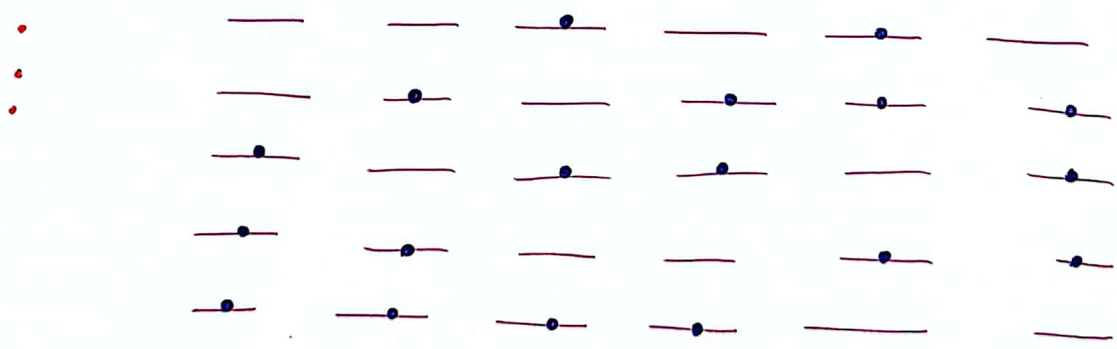
تمیز ناپذیر



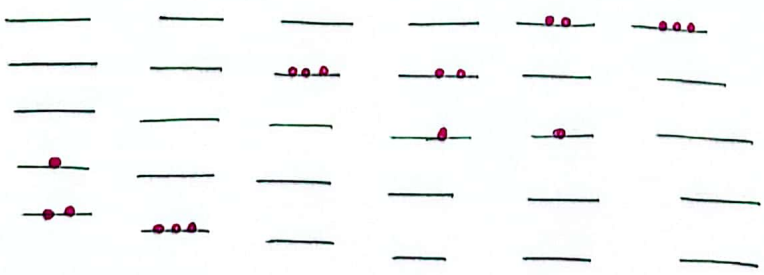
$Z_2 \neq (Z_1)^2$ تمیز ناپذیر

$Z_2 \neq (Z_1)^2$ تمیز پذیر

دو تا ذره تمیز ناپذیر

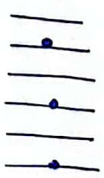


مدل I



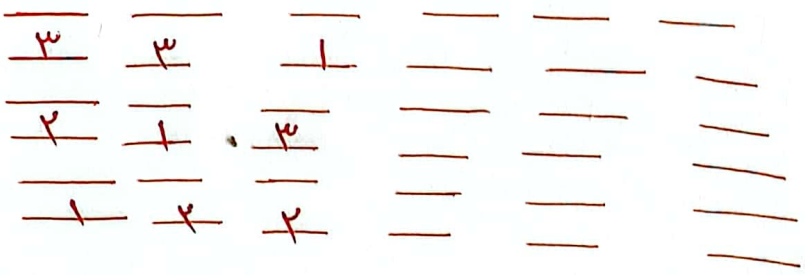
مدل II

$$Z_3 = \frac{(Z_1)^3}{3!}$$



فرض کنیم تعداد ترازها $\gg$ تعداد ذرات N + در هر تراز فقط یک ذره قرار می‌گیرد

$(0 \rightarrow \infty)$ تعداد ترازها نسبت



$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{h^3}\left(\frac{mk_BT}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\right)^N =$$

$$Z_N(T,V,N)$$

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{1}{h}\sqrt{\frac{mk_B}{2\pi}}\right)^{3N} V^N T^{\frac{3N}{2}} = \frac{1}{N!}\left(\frac{1}{h}\sqrt{\frac{m}{2\pi}}\right)^{3N} V^N \beta^{-\frac{3N}{2}}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\beta^{-\frac{3N}{2}} = \frac{3N}{2}k_BT = \frac{3}{2}(Nk_B)T$$

$$n\,N_Ak_B \qquad U = \frac{3}{2}nRT$$

R ثابت گازها

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln Z = \frac{1}{\beta}\ln N! - \frac{3N}{2\beta}\left(\frac{1}{h}\sqrt{\frac{m}{2\pi}}\right) - \frac{N}{\beta}\ln V + \frac{3N}{2\beta}\ln\beta$$

$$\frac{1}{\beta}N\ln N - \frac{1}{\beta}N$$

N خیلی بزرگ

$$\ln N! = N\ln N - N$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N}{\beta}\frac{1}{V} = \frac{Nk_BT}{V} = \frac{nRT}{V}$$

$$H = U + PV = \frac{5}{2}nRT$$

$$\rightarrow \boxed{PV = nRT}$$

(پارادوکس گیبس) ⟵ تمیز پذیری ذرات روی آنتروپی تأثیری می‌گذارد.

$$F = U - TS \longrightarrow S = \frac{U-F}{T}$$

$$S = Nk_B\left[\frac{5}{2} - \ln(n\lambda_{th}^3)\right]$$

n چگالی تعداد ذرات

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

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_{th}^3}\right)^N \longrightarrow \ln Z_N = -\ln N! + N\ln V - 3N\ln\lambda_{th}$$

$$= -N\ln N + N + N\ln V - 3N\ln\lambda_{th}$$

مربوط به تمیز ناپذیری ذرات است.

$F = -\frac{1}{\beta}\ln Z_N \qquad S = \frac{U-F}{T} = \frac{U-F}{T} = \frac{U+\frac{1}{\beta}\ln Z_N}{T} = \frac{3}{2}Nk_B + k_B \ln z$

$S = \frac{3}{2}Nk_B + k_B(-N\ln N + N + N\ln V - 3N\ln\lambda_{th}) = \frac{5}{2}Nk_B + Nk_B$

$(\ln V - \ln N - 3\ln\lambda_{th})$

$S = \frac{5}{2}Nk_B - Nk_B \ln\left(\frac{N}{V}\lambda_{th}^3\right)$ → تعیین خانه‌پذیر (درست)

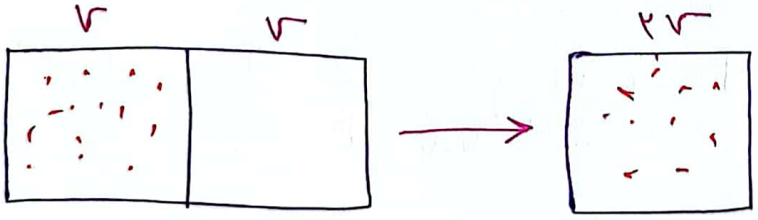
$\frac{5}{2}$: ۳ تعیین‌پذیری — $\frac{N}{V}$: ۱ تعیین‌پذیری

$S = \frac{3}{2}Nk_B - Nk_B \ln\left(\frac{1}{V}\lambda_{th}^3\right)$ → تعیین‌پذیری (غلط)

F, G, S ← به تعیین‌پذیری حساس هستند

U, P, H ← به تعیین‌پذیری حساس نیستند

چارلز دوکس لیبس



$\Delta S = S_f - S_i = \frac{5}{2}k_B N - k_B N \ln\left(\frac{N}{2V}\lambda_{th}^3\right)$

$\Delta S = ?$

$-\frac{5}{2}k_B N + k_B N \ln\left(\frac{N}{V}\lambda_{th}^3\right)$

$= k_B N \ln\left(\frac{\frac{N}{V}\lambda_{th}^3}{\frac{N}{2V}\lambda_{th}^3}\right) = Nk_B \ln 2$

$\Delta S = 2Nk_B \ln 2$

$\Delta S = 0$