

# آزمابل گرانداکانونیک

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۲۷ آبان ۱۳۹۸

## ۱ پتانسیل شیمیایی

در سامانه های ترمودینامیکی همیشه تعداد ذرات ثابت نیست. حتی اگر تعداد کل ذرات نیز ثابت باشد، بازهم ممکن است در اثر تبدیلات شیمیایی تعداد مولکول ها و اتم های مختلف تغییر کند. به عنوان مثال در محفظه ای که تبدیلات شیمیایی



صورت می گیرد، به ازای هر دو مولکول هیدروژن و هر مولکول اکسیژن تنها دو مولکول آب تولید می شود. به این ترتیب سه مولکول از بین می رود و دو مولکول جدید پدیدار می شود و نهایتاً تعداد ذرات تغییر می کند. این واکنش طبیعتاً با تغییرات دما و فشار در این سامانه ترمودینامیکی همراه است. در هر موتور احتراقی خواه در اتومبیل ها و خواه در موتورهای ساکن در کارخانه ها همواره با واکنش های شیمیایی ای روبرو هستیم که تعداد ذرات را تغییر می دهند. به عنوان یک مثال دیگر می توان واکنش های هسته ای در مرکز یک ستاره مثل خورشید را در نظر گرفت که حاصل اش سوختن هسته های هیدروژن و تولید تعداد کمتری هسته های هلیوم است. تغییر ذرات الزاماً همواره ناشی از واکنش های شیمیایی یا هسته ای نیست بلکه ممکن است واکنش های فیزیکی نیز مسبب تغییر تعداد ذرات باشند. دریاچه ای که با بخار آب روی خود در حال تعادل است در اثر تبخیر آب و یا میعان بخاری که روی دریاچه شناور است تبدیل به سیستم مرکبی می شود که تعداد ذرات آن تغییر می کند. به عنوان

مثالی دیگر غشای نازکی که دو قسمت از یک محفظه را از هم جدا می کند می تواند به سبب ضریب عبوردهی متفاوتی که نسبت به ذرات مختلف دارد چگالی و تعداد ذرات در دو قسمت ظرف تغییر دهد. به این ترتیب می توان گفت که سامانه ای که تعداد ذرات اش ثابت است در واقع یک نوع سامانه ایده آل است که در عمل ممکن است هرگز نتوان چنین سامانه ای را مهیا کرد بلکه تنها می توان به آن نزدیک شد. برای مطالعه واقعی یک سامانه ترمودینامیکی می بایست تعداد ذرات را نیز به عنوان یک متغیر ترمودینامیکی در نظر گرفت و رابطه اصلی ترمودینامیک را به شکل زیر اصلاح کرد:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \quad (2)$$

که در آن  $\mu$  پتانسیل شیمیایی نام دارد و برابر است با تغییر انرژی کل سامانه بسته (در حجم و انتروپی ثابت) وقتی که یک ذره به آن اضافه می شود. به این ترتیب تعریف پتانسیل شیمیایی چنین است:

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (3)$$

همانطور که در درسهای قبلی از روی انرژی پتانسیل های شیمیایی دیگری نیز تعریف کردیم اکنون نیز می توانیم همان پتانسیل ها را دوباره و به شکل زیر تعریف کنیم:

#### ■ انرژی آزاد هلمهولتز:

$$F := U - TS \quad (4)$$

که طبیعتاً با توجه به رابطه (۲) در چنین رابطه ای صدق می کند:

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN \quad (5)$$

این رابطه نشان می دهد که انرژی آزاد هلمهولتز اولاً تابعی از دما، حجم و تعداد ذرات است یعنی

$$F = F(T, V, N) \quad (6)$$

و ثانيا پتانسیل شیمایی از آن به ترتیب زیر بدست می آید:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}. \quad (7)$$

به همین ترتیب می توان انرژی آزاد گیبس را تعریف کرد:

### ■ انرژی آزاد گیبس:

$$G := U - TS + pV \quad (8)$$

که با توجه به رابطه (۲) بدست می دهد:

$$dG = VdP - SdT + \mu dN \quad (9)$$

این رابطه نیز بیان می کند که اولاً تابع گیبس تابعی از متغیرهای فشار، دما و تعداد ذرات است یعنی

$$G = G(T, P, N) \quad (10)$$

و ثانيا

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}. \quad (11)$$

### ■ رابطه گیبس-دوهایم

در درس ترمودینامیک رابطه گیبس دوهایم<sup>۱</sup> را دیده بودیم. برای یادآوری یک بار دیگر این رابطه و شیوه بدست آوردن آن را توضیح می دهیم. می دانیم که

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (12)$$

---

<sup>1</sup>Gibbs-Duheim Relations

این رابطه تغییرات  $U$  را به تغییرات  $S$ ،  $N$  و  $V$  ربط می دهد. هم چنین این رابطه بیان می کند که می توان  $U$  را به صورت تابعی از متغیرهای مستقل  $N$ ،  $V$  و  $S$  نوشت:

$$U = U(S, V, N). \quad (13)$$

حال دقت می کنیم که کمیت های  $U$ ،  $N$ ،  $V$  و  $S$  همگی فزونور هستند. بنابراین می توان نوشت:

$$\lambda U = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N). \quad (14)$$

از رابطه بالا نسبت به  $\lambda$  مشتق می گیری و سپس  $\lambda$  را مساوی ۱ قرار می دهیم. در نتیجه

$$U = \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \frac{\partial U}{\partial N} N. \quad (15)$$

اما از رابطه های ترمودینامیکی می دانیم که

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{N,V} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,S} = -P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu. \quad (16)$$

از تلفیق این دو رابطه اخیر بدست می آوریم:

$$U = TS - PV + \mu N. \quad (17)$$

این رابطه، رابطه گیبس دوهم نامیده می شود. این رابطه از آن جهت اهمیت دارد که تا کنون ما فقط رابطه ای بین تغییرات توابع حالت  $U$ ،  $S$  و  $T$  و نظایر آن داشتیم. اما این رابطه بین خود این کمیت ها رابطه مستقیمی برقرار می کند. با توجه به تعریفی که از انرژی آزاد هلمهولتز و انرژی آزاد گیبس داریم، این رابطه هم چنین نشان می دهد که

$$F = -PV + \mu N \quad (18)$$

و از آن جالب تر

$$G = \mu N. \quad (19)$$

به عبارت دیگر پتانسیل شیمیایی چیزی نیست جز انرژی آزاد گیبس بر واحد ذره.

## ۲ معنای پتانسیل شیمیایی

حال از خود می پرسیم که معنای پتانسیل شیمیایی چیست؟ خواهیم دید که این کمیت چیزی مثل دماست. همان طور که دستگاه های همدم با یک دیگر در تعادل گرمایی قرار می گیرند و گرما بین آنها مبادله نمی شود، دستگاه هایی که پتانسیل شیمیایی یکسان دارند نیز در تعادل به اصطلاح شیمیایی قرار می گیرند و ذره بین آنها مبادله نمی شود. همانطور که گرما از جسم با دمای بالا به جسم با دمای پایین جاری می شود، ذره نیز از دستگاه با پتانسیل شیمیایی بالا به دستگاه با پتانسیل شیمیایی پایین سرازیر می شود. برای کامل بودن بحث خود بهتر است به فشار نیز که متغیر آشنایی است نیز اشاره کنیم که نقشی کاملا معادل با دما و پتانسیل شیمیایی دارد به این معنا که سیستم های هم فشار در تعادل مکانیکی قرار می گیرند و حجم آنها تغییر نمی کند و همواره نیز سیستمی که فشار بیشتری دارد حجم خود را به زیان سیستمی که فشار کمتری دارد افزایش می دهد. برای فهم این نکات به عبارت آنتروپی توجه می کنیم. می دانیم

$$TdS = dU + PdV - \mu dN \quad (20)$$

از این رابطه به نتایج زیر می رسیم.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} = \frac{P}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (21)$$

حال می توانیم معنای دما، فشار و پتانسیل شیمیایی را بفهمیم.

■ دما:

دو دستگاه متفاوت در نظر بگیرید که هرکدام متغیرهای مخصوص به خود دارند. این دو دستگاه در شکل (۲) نشان داده شده اند. وضعیت دستگاه ها طوری است که تعداد ذرات آنها و هم چنین حجم آنها ثابت است و فقط می توانند با هم مبادله انرژی انجام دهند. از آنجا که کل این دو دستگاه با هم یک دستگاه بسته را تشکیل می دهند، تغییرات انرژی مجموع دو دستگاه برابر با صفر است. یعنی

$$dU_1 = -dU_2.$$

بنابر قانون دوم ترمودینامیک می دانیم که این مجموعه به طرفی می رود که آنتروپی آن افزایش یابد و وقتی که آنتروپی به بیشینه مقدار خود می رسد این دستگاه مرکب به حال تعادل گرمایی می رسد. بنابراین تغییر آنتروپی کل این دو دستگاه از رابطه زیر بدست می آید:

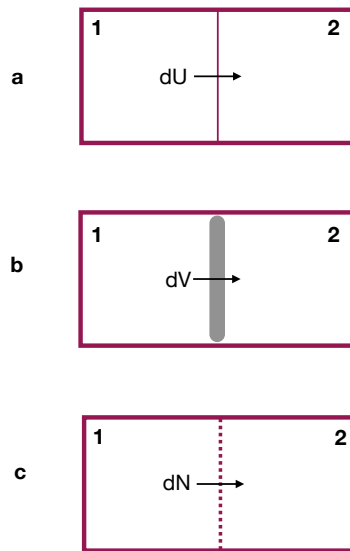
$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N,V} dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N,V} dU_2$$

$$\begin{aligned}
 &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N,V}(-dU) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N,V}dU \\
 &= \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)dU = \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)dU \geq 0 \quad (22)
 \end{aligned}$$

در نوشتن این رابطه از این استفاده کرده ایم که همواره  $dS \geq 0$  است و همچنین

$$dU_1 = -dU \quad dU_2 = dU$$

. این رابطه نشان می دهد که اولاً در حال تعادل وقتی که  $dS = 0$  است، دمای دو دستگاه با هم برابر است، ثانیاً هرگاه  $T_1 > T_2$  آنگاه  $dU_1 < 0$  که به معنای آن است که هرگاه دمای سیستم یک از سیستم دو بیشتر باشد، گرما و انرژی از این سیستم به سیستم دیگر می رود و این همان چیزی است که ما به طور حسی، از دما می فهمیم.



شکل ۱: در شکل بالایی دو قسمت محفظه با دیواره گرما بر از یک دیگر جدا شده اند و می توانند با یکدیگر انرژی مبادله کنند. در شکل وسط دو قسمت محفظه با یک دیواره متحرک و بدون اصطکاک از هم جدا شده اند و می توانند با یک دیگر حجم مبادله کنند. در شکل پایینی دو قسمت محفظه با یک دیواره متخلخل جدا شده اند و می توانند با یک دیگر ذره مبادله کنند.

■ فشار:

حال دو دستگاه نشان داده شده در شکل وسطی (۲) را در نظر می گیریم. این بار وضعیت دستگاه ها طوری است که تعداد ذرات آنها و دمای آنها ثابت است و فقط می توانند از طریق حرکت دادن پیستون بدون اصطکاکی که در بین آنها قرار دارد حجم مبادله کنند. بدیهی است که

$$dV_1 = -dV \quad dV_2 = dV$$

. بنابر قانون دوم ترمودینامیک می دانیم که این مجموعه به طرفی می رود که آنتروپی آن افزایش یابد و وقتی که آنتروپی به بیشینه مقدار خود می رسد این دستگاه مرکب به حال تعادل مکانیکی می رسد. بنابراین تغییر آنتروپی کل این دو دستگاه از رابطه زیر بدست می آید:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{N,U} dV_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{N,U} dV_2 \\ &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{N,U} (-dV) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{N,U} dV \\ &= \left(-\frac{P_1}{T} + \frac{P_2}{T}\right) dV = \left(\frac{P_2 - P_1}{T}\right) dV \geq 0 \end{aligned} \quad (23)$$

این رابطه نشان می دهد که اولاً در حال تعادل وقتی که  $dS = 0$  است، فشار دو طرف این محفظه با هم برابر است، ثانیاً هرگاه  $P_2 > P_1$  آنگاه  $dV_2 > 0$  که به معنای آن است که هرگاه فشار سیستم دو از سیستم یک بیشتر باشد، سیستم دو با فشار سعی می کند حجم خود را به زیان حجم سیستم یک افزایش دهد و این همان چیزی است که ما به طور حسی از فشار می فهمیم. و بالاخره به معنای پتانسیل شیمیایی می رسم.

■ پتانسیل شیمیایی :

بازهم دو دستگاه نشان داده شده در شکل پایینی (۲) را در نظر می گیریم. این بار وضعیت دستگاه ها طوری است که حجم و دمای آنها ثابت است و فقط می توانند با هم ذره مبادله کنند. بدیهی است که

$$dN_1 = -dN \quad dN_2 = dN$$

. بنابر قانون دوم ترمودینامیک می دانیم که این مجموعه به طرفی می رود که آنتروپی آن افزایش یابد و وقتی که آنتروپی به بیشینه مقدار خود می رسد این دستگاه مرکب به حال تعادل شیمیایی می رسد. بنابراین تغییر آنتروپی کل این دو دستگاه از رابطه زیر بدست می آید:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{U,V} dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{U,V} dN_2 \\ &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{U,V} (-dN) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{U,V} dN \\ &= \left(\frac{\mu_1}{T} - \frac{\mu_2}{T}\right) dN = \left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{T}\right) dN \geq 0 \end{aligned} \quad (24)$$

این رابطه نشان می دهد که اولاً در حال تعادل وقتی که  $dS = 0$  است، پتانسیل شیمیایی در دو طرف این محفظه با هم برابر است، ثانیاً هرگاه  $\mu_1 > \mu_2$  آنگاه  $dN > 0$  که به معنای آن است که هرگاه پتانسیل شیمیایی سیستم یک از سیستم دو بیشتر باشد، ذرات از سیستم یک به سوی سیستم دو سرازیر می شوند.

■ مثال: پتانسیل شیمیایی یک گاز ایده آل را حساب کنید.

نخستین چیزی که در آنرا مبل کانونیک حساب می کنیم تابع پارش و سپس انرژی آزاد هلمهولتز است. بنابراین باید به این فکر کنیم که چگونه می توانیم با در دست داشتن تابع انرژی آزاد هلمهولتز پتانسیل شیمیایی را حساب کنیم. از رابطه

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (25)$$

بدست می آوریم

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (26)$$

پس کافی است که تابع انرژی آزاد هلمهولتز را حساب کنیم و از آن نسبت به تعداد ذرات مشتق بگیریم تا پتانسیل شیمیایی تعیین شود. می دانیم که تابع پارش یک گاز ایده آل برابر است با:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{th}^3}\right)^N \quad (27)$$

که در نتیجه آن انرژی آزاد هلمهولتز برابر می شود با:

$$F = -kT \ln Z = NkT [\ln(n\lambda_{th}^3) - 1] \quad (28)$$

با کمی محاسبه به دست می آوریم:

$$\mu = kT \ln(n\lambda_{th}^3) \quad (29)$$

### ۳ چگالی حالت ها

در این بخش می خواهیم یک بار برای همیشه چیزی را یاد بگیریم که برای محاسبه تابع پارش به آن نیاز داریم و اغلب اوقات هم ممکن است توجه ما را به مسئله اصلی که با آن روبرو هستیم تحت الشعاع قرار دهد. تابع پارش کانونیک برای هر دستگای چنین است:

$$Z = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta E_{\mathbf{n}}} \quad (30)$$



که در آن جمع روی تمام میکرواحالت های دستگاه انجام می شود.

توجه به این نکته مهم است که ممکن است چندین میکرواحالت همه یک انرژی داشته باشند. به این ترتیب می توان جمع فوق را به صورت زیر نوشت:

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \quad (31)$$

که در آن  $\Omega(E)$  تعداد میکرواحالت هایی است که انرژی  $E$  دارند. خیلی از اوقات میکرواحالت ها تعدادشان فوق العاده زیاد است و انرژی آنها به هم خیلی خیلی نزدیک است. در چنین مواقعی می توانیم جمع بالا را تبدیل به یک انتگرال کنیم و بنویسیم:

$$Z = \int dE g(E) e^{-\beta E} \quad (32)$$

که در آن  $g(E)$  چگالی حالت هاست یعنی اینکه  $g(E)dE$  برابر با تعداد میکرواحالت هایی است که انرژی شان بین  $E$  و  $E + dE$  است. هدف ما در این بخش محاسبه چگالی حالت ها برای چند دستگاه مختلف است. می خواهیم یک بار برای همیشه محاسبه این قسمت از تابع پارش را یاد بگیریم چرا که در این صورت ما باقی می مانیم و محاسبه یک انتگرال معین و مشخص که نهایتا چه به صورت تحلیلی چه به صورت عددی و احتمالی می توانیم روش هایی را برای محاسبه آن به کار ببندیم. ولی مهم این است که در مرحله نخست خود انتگرال یعنی خود عبارت تابع پارش را درست بنویسیم. مثالهای زیر نشان خواهد داد که این محاسبه چگونه انجام می شود به نحوی که خواننده یاد خواهد گرفت برای موقعیت های پیچیده تر نیز این نوع محاسبه را انجام دهد.

### ۱.۳ چگالی حالت ها در دو بعد

همان ابتدا این نکته را در نظر می گیریم که چون ذرات بدون برهم کنش هستند، پس کافی است که تنها تابع پارش یک ذره را حساب کنیم. برای یک ذره هر میکرواحالت یک تابع موج به شکل زیر است

$$\psi_{\mathbf{k}}(x, y) = A \sin k_x x \sin k_y y \quad (33)$$

که در آن تکانه ها به شکل زیر گسسته هستند:

$$k_x = \frac{\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{L} n_y, \quad (34)$$

این شرط کوانتس تابع موج را در روی دیواره های ظرف (به طول  $L$ ) برابر با صفر قرار می دهد. به این ترتیب هر میکرواحالت با یک بردار  $\mathbf{k} = (k_x, k_y) = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y)$  مشخص می شود. جمع روی میکرواحالت ها معادل با انتگرال روی این تکانه هاست. از این رابطه بدست می

آوریم:

$$dn_x dn_y = \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 dk_x dk_y. \quad (35)$$

حال به یک نکته توجه می کنیم و آن اینکه انرژی تابعی از اندازه تکانه است (یعنی تقارن دورانی دارد)، بنابراین انتگرال روی تکانه ها را می توان در مختصات قطبی انجام داد. هم چنین بجای  $L^2$  از عبارت  $V$  استفاده می کنیم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$dn_x dn_y = \frac{V}{\pi^2} \frac{1}{4} 2\pi k dk = \frac{V}{2\pi} k dk \quad (36)$$

ضریب  $\frac{1}{4}$  برای آن وارد شده است که فقط روی مولفه های مثبت تکانه ها انتگرال می گیریم. قدم آخر این است که اندازه انتگرال را به جای تکانه بر حسب انرژی بنویسیم. نهایتاً خواهیم داشت:

$$dn_x dn_y = g(\epsilon) d\epsilon \quad (37)$$

که در آن  $g(\epsilon)$  چگالی حالت ها  $\epsilon$  نامیده می شود. بسته به این که با ذرات غیرنسبیتی سروکار داریم یا با ذرات نسبیتی، بستگی انرژی به تکانه متفاوت است و چگالی حالت ها شکل متفاوتی بر حسب انرژی پیدا می کند.

■ تمرین: چگالی حالت ها برای یک ذره جرم دار غیرنسبیتی در دو بعد محاسبه کنید.

■ تمرین: چگالی حالت ها برای یک ذرات جرم دار نسبیتی در دو بعد محاسبه کنید.

■ تمرین: چگالی حالت ها برای یک ذره بدون جرم نسبیتی (فوتون) در دو بعد محاسبه کنید.

## ۲.۳ چگالی حالت ها در سه بعد

محاسبه ما در اینجا بسیار شبیه به زیربخش قبلی است و تفاوت بسیار اندکی دارد. چون در سه بعد هستیم باید بنویسیم:

$$dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{\pi^3} \frac{1}{8} 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk, \quad (38)$$

ضریب  $\frac{1}{8}$  به این دلیل وارد شده که می بایست روی تکانه های مثبت انتگرال بگیریم.

■ تمرین: چگالی حالت ها برای یک ذره جرم دار غیرنسبیتی در سه بعد محاسبه کنید.

Density of States<sup>†</sup>

■ تمرین: چگالی حالت ها برای یک ذرات جرم دار نسبیتی در سه بعد محاسبه کنید.

■ تمرین: چگالی حالت ها برای یک ذره بدون جرم نسبیتی (فوتون) در سه بعد محاسبه کنید.

## ۴ آنزامل گراند کانونیک

تا کنون با دو آنزامل میکروکانونیک و کانونیک آشنا شده ایم. در آنزامل میکروکانونیک تعداد ذرات یعنی  $N$  و انرژی کل سیستم یعنی  $E$  ثابت است. در آنزامل کانونیک تعداد ذرات ثابت است ولی انرژی ثابت نیست. بلکه سیستم با یک منبع در دمای ثابت به تعادل رسیده است. دیدیم که نتایج ترمودینامیکی ناشی از این دو نوع آنزامل یکسان است. اکنون می خواهیم با آنزاملی آشنا شویم که در آن نه انرژی ثابت است و نه تعداد ذرات، بلکه سیستم با یک منبع به تعادل رسیده است و در آن دما و پتانسیل شیمیایی ثابت است. بنابراین سیستم با منبع هم مبادله انرژی می کند و هم مبادله ذره. برای بعضی از شرایط و اقا ما به چنین آنزاملی نیازمندیم، مثل وقتی که ترمودینامیک یک دریاچه را که در تماس با هوای بالای آن قرار دارد، مطالعه می کنیم یا وقتی که ترمودینامیک یک لایه از جو یا یک قسمتی از اقیانوس و یا اتمسفر خورشید را مطالعه می کنیم. شکل ( ) سیستمی را نشان می دهد که در تماس با یک منبع در دمای ثابت  $T$  و پتانسیل شیمیایی  $\mu$  است. انرژی کل سیستم و منبع برابر با  $E$  و تعداد ذرات کل برابر با  $N$  است. انرژی و تعداد ذرات سیستم را با  $N_1$  و  $E_1$  و انرژی و تعداد ذرات منبع را با  $N_2$  و  $E_2$  نشان می دهیم. واضح است

$$N = N_1 + N_2, \quad E = E_1 + E_2. \quad (39)$$

تعداد کل میکروحالت های سیستم و منبع برابر است با

$$\Omega(E, N) = \sum_{N_1, E_1} \Omega_1(E_1, N_1) \Omega_2(E_2, N_2) \quad (40)$$

در حالت تعادل، هرکدام از این میکروحالت ها با احتمال یکسان یعنی با احتمال  $P = \frac{1}{\Omega(E, N)}$  اختیار می شوند. حال سوال می کنیم که احتمال آنکه سیستم یک میکروحالت معین مثل  $i$  را که انرژی  $E_i$  و تعداد ذرات  $N_i$  را اختیار کند چقدر است؟ پاسخ برابر است با:

$$P_i = \frac{1}{\Omega(E, N)} \Omega_2(E - E_i, N - N_i). \quad (41)$$

اما می دانیم که  $E_i \ll E$  و  $N_i \ll N$  هم چنین می دانیم که  $\Omega$  تابعی است که بستگی آن به انرژی  $E$  و تعداد ذرات  $N$  نمایی است. بنابراین بجای آن می بایست لگاریتم اش را بسط دهیم:

$$\ln P_i = c + \ln \Omega_2(E - E_i, N - N_i)$$

$$\approx c - E_i \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E} - N_i \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \Big|_{N_2=N} \quad (42)$$

اما قبلا یاد گرفته ایم که  $S = k \ln \Omega$ . هم چنین از ترمودینامیک می دانیم که

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,X} = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,X} = \frac{-\mu}{T}. \quad (43)$$

که در آن  $X$  متغیر فزونور سیستم (مثل حجم در گاز) است. در نتیجه

$$\ln P_i = c - \beta E_i + \beta \mu N_i \quad (44)$$

که در آن  $\beta = \frac{1}{kT}$ . در نتیجه خواهیم داشت:

$$P_i = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i + \beta \mu N_i} \quad (45)$$

که در آن  $Q$  یک ثابت است و برابر است با

$$Q(\beta, \beta \mu) = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \quad (46)$$

که در آن جمع روی تمام میکروحالت هاست.  $Q$  تابع پارش گراندکانونیک نام دارد. رابطه  $\gamma$  احتمال این را می دهد که سیستم در یک میکروحالت مشخص مثل  $i$  باشد که دارای انرژی  $E_i$  و تعداد ذرات  $N_i$  باشد. مثل تابع پارش کانونیک، تابع پارش گراندکانونیک نیز همه خصوصیات ترمودینامیکی سیستم را می تواند بدست بدهد. در زیر این کمیت ها را یک به یک حساب می کنیم.

■ متوسط انرژی:

$$U = \sum_i P_i E_i = \sum_i \frac{1}{Q} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} E_i = \frac{1}{Q} \left( -\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right). \quad (47)$$

بنابراین

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q. \quad (48)$$

■ متوسط تعداد ذرات:

$$\bar{N} = \sum_i P_i N_i = \sum_i N_i \frac{1}{Q} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta \mu} Q. \quad (49)$$

بنابراین

$$\bar{N} = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln Q. \quad (50)$$

■ افت و خیز تعداد ذرات :

$$\overline{N^2} - \bar{N}^2 = \frac{1}{Q} \frac{\partial^2}{\partial (\beta \mu)^2} Q - \left( \frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta \mu} Q \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial (\beta \mu)^2} \ln Q. \quad (51)$$

بنابراین افت و خیز نسبی برابر خواهد بود با

$$\frac{\overline{N^2} - \bar{N}^2}{\bar{N}^2} = \frac{(\ln Q)''}{(\ln Q)'}^2. \quad (52)$$

که در آن علامت ' به معنای مشتق گیری نسبت به  $\beta \mu$  است. حال دقت می کنیم که بنابر رابطه ۱۲ و با توجه به این که  $\beta$  و  $\mu$  کمیت های نافزونور هستند،  $\ln Q$  یک کمیت فزونور و از مرتبه  $\bar{N}$  است. بنابراین طرف راست رابطه ۱۴ از مرتبه  $\frac{1}{\bar{N}}$  است. بنابراین نتیجه می گیریم

$$\frac{\sqrt{\overline{N^2} - \bar{N}^2}}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\bar{N}^{\frac{1}{2}}}, \quad (53)$$

که برای  $N$  های بزرگ تقریباً برابر با صفر است. معنایش این است که افت و خیز  $N$  حول مقدار متوسط آن یعنی  $\bar{N}$  بسیار کم است، شکل ( ) و در نتیجه عملاً می توان مقدار  $N$  را ثابت و برابر همان  $\bar{N}$  گرفت. از این به بعد برای سادگی تعداد متوسط ذرات درون سیستم را به جای  $\bar{N}$  با  $N$  نشان می دهیم.

■ پارامتر  $z$ . معمول است که بجای پارامتر  $\beta \mu$  پارامتر  $e^{\beta \mu} := z$  به عنوان یکی از متغیرهای  $Q$  به کار برده شود. بنابراین  $Q$  را به عنوان تابعی از  $\beta$  و  $z$  و البته متغیرهای دیگر سیستم مثل حجم می نویسیم. در نتیجه می توان روابط گذشته را بازنویسی کرد، به این معنا که می نویسیم:

$$\frac{\partial}{\partial \beta \mu} = \frac{dz}{d(\beta \mu)} \frac{\partial}{\partial z} = z \frac{\partial}{\partial z} \quad (54)$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q, \quad N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Q. \quad (55)$$

■ انرژی آزاد: تابع پارش گراند کانونیک به صورت  $Q = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$  را در نظر می‌گیریم. این تابع را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$Q = \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (56)$$

که در آن  $Z_N := \sum_i e^{-\beta E_i}$  جمع روی تمام میکرواحالت‌هایی است که دارای  $N$  ذره هستند. بنابراین

$$Q = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_N \quad (57)$$

که در آن  $Z_N$  تابع پارش کانونیک است. حال با توجه به این که دیدیم میزان افت و خیز در  $N$  بسیار کم و از مرتبه  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  است، می‌توانیم در عبارت بالا به جای جمع تمام جملات تنها بزرگ‌ترین این جمله‌ها را قرار دهیم. بنابراین می‌نویسیم:

$$Q = e^{\beta\mu\bar{N}} Z_{\bar{N}} \quad (58)$$

و با توجه به آنکه قرار گذاشتیم  $\bar{N}$  را برای سادگی با  $N$  نشان دهیم، و هم چنین با توجه به این که  $Z_N = e^{-\beta F_N}$  خواهیم داشت:

$$Q = e^{\beta\mu N - \beta F_N}, \quad (59)$$

که در آن  $F_N$  انرژی آزاد هلمهولتز است. بنابراین داریم

$$\ln Q = \beta(\mu N - F_N) = \beta(\mu N - U + ST). \quad (60)$$

از رابطه اول می‌توان عبارت انرژی آزاد را بدست آورد:

$$\begin{aligned} F_N &= \beta\mu N - \ln Q = N \ln z - \ln Q \\ &= z \ln z \frac{\partial}{\partial z} \ln Q - \ln Q \end{aligned} \quad (61)$$

و در نتیجه عبارت نهایی انرژی آزاد برابر می‌شود با:

$$F_N = (z \ln z \frac{\partial}{\partial z} - 1) \ln Q. \quad (62)$$

■ معادله حالت: بنابر رابطه ۲۲ می‌دانیم که

$$\ln Q = \beta(U - TS + \mu N) \quad (63)$$

از روابط ترمودینامیکی می دانیم که

$$U = TS + JX + \mu N \quad (64)$$

بنابراین با ترکیب این رابطه با رابطه قبلی به نتیجه ساده زیر می رسیم:

$$\ln Q = -\frac{JX}{kT} \quad (65)$$

که در آن  $J$  نیروی تعمیم یافته و  $X$  جابجایی تعمیم یافته است. در مورد یک سیستم گازی شکل  $JX = -PV$  و بنابراین

$$\ln Q = \frac{PV}{kT}. \quad (66)$$

باید دقت کنیم که رابطه بالا به تنهایی معادله حالت را بدست نمی دهد زیرا طرف چپ یعنی  $\ln Q$  تابعی از  $\beta$  و  $z$  است و نه تعداد ذرات.

بنابراین برای پیدا کردن معادله حالت می بایست پارامتر  $z$  را بین این رابطه و رابطه ی  $N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Q$  حذف کرد.

■ مثال: در این مثال گاز ایده آل کلاسیک را با استفاده از آزمایش گرانداکانونیک حل می کنیم: داریم:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N \quad (67)$$

که در آن  $Z_N$  تابع پارش کانونیک است و چنانکه می دانیم برابر است با:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad (68)$$

که در آن  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}$  طول موج گرمایی است. بنابراین

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N = e^{\frac{zV}{\lambda^3}}. \quad (69)$$

در نتیجه بدست می آوریم:

$$\frac{PV}{kT} = \ln Q = \frac{zV}{\lambda^3} \quad (70)$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Q = \frac{zV}{\lambda^3}. \quad (71)$$

در این مثال خاص پارامتر  $z$  به آسانی حذف شده و معادله حالت گاز ایده آل بدست می آید یعنی

$$PV = NkT. \quad (۷۲)$$

هم چنین انرژی گاز نیز بدست می آید:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = -\frac{d\lambda}{d\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial \lambda} \quad (۷۳)$$

اما می دانیم که

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial \lambda} = -3 \frac{\ln Q}{\lambda}, \quad \frac{d\lambda}{d\beta} = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\beta} \quad (۷۴)$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$U = \frac{3}{2} \frac{\ln Q}{\beta} = \frac{3}{2} PV. \quad (۷۵)$$