

کاربرد تابع پارتیشن "Partition Functions" در مورد اندازه گیری

مقادیر ترمودینامیکی

تهیه کننده :

محسن موسوی

دانشجوی دوره عالی مهندسی شیمی دانشگاه کالیفرنیا جنوبی

مقدمه :

اگر مقدار مفروض y بوسیله رابطه :

$$f = \Phi(x, y)$$

به متغیر x مربوط باشد برای اینکه کمترین یا بیشترین مقدار y را بازاء کلیه مقادیر x پیدا کنیم (اگر وجود داشته باشد) کافی است از رابطه فوق نسبت به x مشتق گرفته آنرا مساوی صفر قرار دهیم .

حال اگر مقدار مفروض y بوسیله رابطه ای به متغیرهایی بیش از یک عدد مربوط باشد و آن متغیرها بوسیله رابطه های دیگری بهم مربوط باشند برای پیدا کردن حداکثر یا حداقل مقدار مفروض y از ضرایب لاگرانژ استفاده میکنیم Lagrangian multipliers.

A - تابع :

$$f = \varphi(x, y, z)$$

تابعی است که میخواهیم حداکثر آنرا پیدا کنیم و متغیرهای آن بوسیله رابطه :

$$g(x, y, z) = 0$$

بیکدیگر مربوطند .

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)dz$$

$$0 = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)dz$$

حال ضریبی مانند λ را طوری در نظر میگیریم که اگر آنرا در هر یک از جملات رابطه دوم ضرب کرده و جملات نظیر را بایکدیگر جمع کنیم مقدار آن مساوی صفر شود :

$$df = \left[\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x} \right] dx + \left[\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial g}{\partial y} \right] dy + \left[\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial g}{\partial z} \right] dz = 0$$

یعنی :

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x} dx + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right) dx = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial y} dy + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right) dy = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial z} dz + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial z} \right) dz = 0 \end{cases}$$

مثال ۱ - عددی مانند N مفروض است آنرا چگونه به سه قسمت تقسیم کنیم که حاصلضرب آنها

حداکثر باشد. در اینجا تابع f برابر است با :

$$f = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$$

و تابع g که متغیرها را بیکدیگر مربوط میسازد :

$$(g) \quad N_1 + N_2 + N_3 - N = 0$$

(g) که مشتقهای جزئی آنها بترتیب میشود :

$$\begin{cases} f'_{(N_1)} = N_2 \cdot N_3 \\ f'_{(N_2)} = N_1 \cdot N_3 \\ f'_{(N_3)} = N_1 \cdot N_2 \end{cases} \quad \text{و} \quad \begin{cases} g'_{(N_1)} = 1 \\ g'_{(N_2)} = 1 \\ g'_{(N_3)} = 1 \end{cases}$$

و طبق آنچه که گذشت :

$$\begin{cases} N_2 \cdot N_3 + \lambda(1) = 0 \\ N_1 \cdot N_3 + \lambda(1) = 0 \\ N_1 \cdot N_2 + \lambda(1) = 0 \\ N_1 + N_2 + N_3 - N = 0 \end{cases}$$

از حل این ε معادله مقادیر زیر بدست میآید :

$$N_1 = N_2 = N_3$$

$$x = y = z = \frac{N}{3} \quad \text{و} \quad \lambda = -\frac{N_2}{9}$$

مثال ۲ - مخروطی استوانه‌ای شکل به حجم v داریم قطر آنرا چقدر بگیریم که حداقل سطح را داشته

باشد. اگر مخروط را سرباز بگیریم تابعی که میخواهیم حداقل آنرا پیدا کنیم عبارت خواهد بود از :

$$(f) \quad S = \pi dl + \frac{\pi d^2 r}{4}$$

که در آن l ارتفاع و d قطر مخزن میباشد چون :

$$(g) \quad \frac{\pi d^2}{4} \cdot l = V = cte$$

$$g'(lcte) = \frac{\pi}{2} dl \quad \text{و} \quad g'(dcte) = \frac{\pi d^2}{4}$$

همچنین :

$$S'(lcte) = \pi l + \frac{\pi d}{2} \quad \text{و} \quad S'(dcte) = \pi d$$

طبق روش قبلی میتوان نوشت :

$$\begin{cases} \pi d + \lambda \frac{\pi d^2}{4} = 0 \\ \pi l + \frac{\pi d}{2} + \lambda \frac{\pi dl}{2} = 0 \\ \frac{\pi d^2}{4} \times l - v = 0 \end{cases}$$

از اصل این سه معادله نتیجه میشود که :

$$\lambda = -\frac{4}{d}$$

و همچنین :

$$d = 2l$$

یعنی وقتی که قطر مخزن دو برابر ارتفاع آن باشد با سطح بدنه ثابت حداکثر گنجایشی را مخزن خواهد داشت :

مثال ۳ - ممکن است مثال فوق را باینصورت بیان کنیم . ورقه‌ای از فولاد بسطح معین S داریم

اگر بخواهیم از آن استوانه‌ای بسازیم که حداکثر گنجایش را دارا باشد ابعاد آن چه خواهد بود .

ایندفعه :

$$(g) = \pi dl + \frac{\pi d^2}{4} \quad \text{و} \quad (f) = \frac{\pi d^2}{4} \cdot l - v = 0$$

$$\begin{cases} f'(dcte) = \frac{\pi d^2}{4} \\ f'(lcte) = \frac{\pi dl}{2} \end{cases}$$

و همچنین :

$$\begin{cases} g'(dcte) = \pi d \\ g'(lcte) = \pi l + \frac{\pi d}{2} \end{cases}$$

که :

$$\begin{cases} \pi \frac{d^2}{\xi} + \lambda \pi d = 0 \\ \pi \frac{dl}{r} + \lambda \left(\pi l + \frac{\pi d}{r} \right) = 0 \\ \pi \frac{d^2 l}{\xi} - v = 0 \end{cases}$$

که از حل این سه معادله :

$$d = r l \quad \text{و} \quad \lambda = -\frac{d}{\xi}$$

در این مثال نیز مخزن سرباز گرفته شد .

B- در صورتیکه تعداد متغیرها افزایش یابد - اگر :

$$(f) = \varphi(w, x, y, z)$$

تابعی باشد که باید حداکثر یا حداقل آن پیدا شود و :

$$h(w, x, y, z) = 0 \quad \text{و} \quad g(w, x, y, z) = 0$$

رابطی که متغیرها را بیکدیگر مربوط میسازد (Constraint)

$$\begin{cases} df = \left(\frac{\partial f}{\partial w} \right) dw + \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) dz \\ 0 = \left(\frac{\partial g}{\partial w} \right) dw + \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial g}{\partial z} \right) dz \\ 0 = \left(\frac{\partial h}{\partial w} \right) dw + \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial h}{\partial z} \right) dz \end{cases}$$

طبق روش قبلی رابطه دوم را از ضریبی مانند λ و رابطه سوم را در ضریبی مانند β ($\lambda \neq \beta$) ضرب میکنیم و مجموع جملات نظیر را مساوی صفر قرار میدهیم :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial f}{\partial w} \right) dw + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial w} \right) dw + \beta \left(\frac{\partial h}{\partial w} \right) dw = 0 \\ \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right) dx + \beta \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right) dx = 0 \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) dy + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right) dy + \beta \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right) dy = 0 \\ \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) dz + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial z} \right) dz + \beta \left(\frac{\partial h}{\partial z} \right) dz = 0 \end{cases}$$

و تمام متغیرها بدین ترتیب پیدا میشود. این رویه را در مورد تعداد هرچه بیشتر میتوان تعمیم داد .

احتمال ترمودینامیکی :

در حساب احتمالات ثابت میشود که اگر احتمال وقوع حادثه ای در یک آزمایش برابر با A_1 باشد احتمال اینکه آن حادثه در N آزمایش N_i مرتبه اتفاق بیفتد خواهد شد :

$$(1) \quad P = \frac{N! A_1^{N_i} (1-A_1)^{N-N_i}}{N_i! (N-N_i)!}$$

قسمت $(1-A_1)$ احتمال عدم وقوع همان حادثه است. برای مثال سکه ای را در نظر میگیریم آنرا ده مرتبه بالامیاندازیم ($N=10$) میخواهیم ببینیم احتمال اینکه در این آزمایش ببینیم احتمال $\frac{1}{2}$ مرتبه پیش بیاید چقدر است ($N_i=4$).

چون احتمال پیش آمدن $\frac{1}{2}$ است ($A_1 = \frac{1}{2}$) پس P خواهد شد :

$$P = \frac{10! \left(\frac{1}{2}\right)^4 \left(\frac{1}{2}\right)^6}{4! \times 6!} = \frac{10!}{4! \times 6! \times 2^{10}} = \frac{2^{10}}{2^{10}}$$

(توضیح : از این فرمول مشاهده میشود که احتمال اینکه در این ده آزمایش ۰ مرتبه پیش بیاید ۰٪ نیست).

در بحث فوق احتمال وقوع دونوع حادثه بیشتر نیست (شیر یا خط) اگر حوادث ممکنه زیادتر شود فرمول فوق باینصورت در خواهد آمد .

$$(2) \quad P = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_i!} (A_1)^{N_1} (A_2)^{N_2} (A_3)^{N_3} \dots (A_i)^{N_i}$$

که در آن $A_1, A_2, A_3, \dots, A_i$ احتمال وقوع هر یک از حوادث و $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ تعداد دفعات میباشد که یک فرمول کلی است با احتمالهای مختلف حال اگر در حالتی احتمال وقوع هم حوادث برابر باشد $A_1 = A_2 = A_3 = \dots = A_i$ خواهد شد .

$$(3) \quad P = \frac{N!}{\pi N_i!} (A_i)^N$$

مثال ۱ - دو عدد طاس را میبزنیم احتمال اینکه جفت یک بیاید چقدر است . چون فرض میکنیم طاس ها کاملاً یکنواخت ساخته شده اند پس احتمال آمدن ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ مساوی و برابر $\frac{1}{6}$ است پس احتمال ، خواهد شد :

$$P = \frac{2!}{1! 1!} \left(\frac{1}{6}\right)^2 = \frac{1}{18}$$

مثال ۲ - اگر در طاس های مثال ۱ عوض خال ۶ خال ۱ حک شده باشد (هر طاس دارای دو عدد یک و یک عدد از خالهای ۲، ۳، ۴، ۵) حال ببینیم احتمال آمدن جفت یک چقدر است .

$$P = \frac{2!}{1! \times 1!} \left(\frac{1}{3}\right)^2 = \frac{2}{9}$$

و احتمال آمدن جفت دو :

$$P = \frac{2!}{1! \times 1!} \left(\frac{1}{6}\right)^2 = \frac{1}{18}$$

در حالت کلی فرمول (۲) را باینصورت مینویسیم :

$$\Omega = N! \frac{\pi g_i^{N_i}}{\pi N_i!}$$

که در آن N تعداد آزمایش g_i احتمال وقوع هر یک از حوادث و N_i تعداد هر کدام از حوادث میباشد در این رابطه علامت π بعنوان حاصلضرب چند پارامتر بکار رفته است .

حال ببینیم کدامیک از حوادث احتمال وقوعشان بیشتر است . در مثال ۱ که سکه ای را ده مرتبه بالا می اندازیم از فرمول (۱) میتوان بررسی کرد که احتمال آمدن چند شیر از همه احتمالات بیشتر است نتیجه را در جدول زیر مشاهده خواهیم کرد :

$\frac{1}{1024}$	برابراست با	$N_i = 0$	احتمال اینکه اصلا شیر نیاید
$\frac{10}{1024}$	» » »	$N_i = 1$	یک شیر بیاید
$\frac{40}{1024}$	» » »	$N_i = 2$	۲ » » »
$\frac{120}{1024}$	» » »	$N_i = 3$	۳ » » »
$\frac{210}{1024}$	» » »	$N_i = 4$	۴ » » »
$\frac{252}{1024}$	» » »	$N_i = 5$	۵ » » »
$\frac{210}{1024}$	» » »	$N_i = 6$	۶ » » »
$\frac{120}{1024}$	» » »	$N_i = 7$	۷ » » »
$\frac{40}{1024}$	» » »	$N_i = 8$	۸ » » »
$\frac{10}{1024}$	» » »	$N_i = 9$	۹ » » »
$\frac{1}{1024}$	» » »	$N_i = 10$	۱۰ » » »
<hr/>			
$\Sigma = \frac{1024}{1024}$	$= 1$		

از این جدول دیده میشود که احتمال آمدن ω شیر از همه زیادتر است. از فرمول (ϵ) π حادثه ممکنست به انحاء مختلف اتفاق بیفتد :

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i = N_{(N=\infty)}$$

مثال طاس های فوق در این تعبیر باینصورت گنجانده میشود :

یکعدد طاس را N مرتبه میلغزانیم در این N مرتبه برای N_1 دفعه یک سیاید N_2 دفعه دو ، N_3 دفعه سه . . . و بالاخره N_6 دفعه شش بطوریکه :

$$N = \sum_{i=1}^{i=6} N_i$$

حداکثر احتمال وقتی بوجود میآید که N_i ها بایکدیگر برابر باشند (مثال نظیر تقسیم کردن یکعدد بچند قسمت بطوریکه حاصلضرب قسمت ها حداکثر شود) .

برای اثبات از رابطه (ϵ) مشتق میگیریم وقتی حداکثر احتمال بوجود میآید $d\Omega = 0$ خواهد بود.

برای سهولت امر عوض مشتق خود تابع مشتق لگاریتم آنرا مساوی صفر قرار میدهیم :

$$\log \Omega = \log N! + \sum N_i \log g_i - \sum \log N_i!$$

لگاریتم $N!$ بچند طریق حل شده است که سادهترین آنها طریق استرلنیگ میباشد (Sterling's)

$$\log N! = N \log N - N$$

این فرمول وقتی معتبر است که N زیاد باشد :

$$(A) \quad d \log \Omega = N \log N - N + \sum N_i \log g_i - \sum N_i \log N_i + \sum N_i$$

$$= N \log N + \sum N_i \log g_i - \sum N_i \log N_i$$

چون $N = cte$ پس

$$d \log \Omega = \sum d N_i \log g_i - \sum d N_i \log N_i = - \sum d N_i \log \frac{N_i}{g_i}$$

۱ - اگر احتمال تمام وقایع برابر باشد $g_i = cte$ در مثال طاس ها احتمال آمدن تمام خالها برابر

مقدار ثابتی است $g_i = cte$ پس :

$$(B) \quad d \log \Omega = - \sum d N_i \log N_i$$

مثال ۱ - در مورد سکه ها :

$$N = \sum N_i = N_1 + N_2$$

که N_1 و N_2 تعداد شیرها و خطها است در احتمال حداکثر رابطه (B) مساوی صفر میشود :

$$d N_1 \log N_1 + d N_2 \log N_2 = 0$$

از طرفی :

$$N_1 + N_2 = N$$

$$dN_1 + dN_2 = 0$$

$$dN_1 = -dN_2$$

$$dN_1 \log N_1 = -dN_2 \log N_2 = dN_1 \log N_2$$

$$\log N_1 = \log N_2$$

$$N_1 = N_2$$

پس احتمال حداکثر وقتی ممکنست که تعداد شیرها و خطها برابر باشد .

مثال ۲ - در موردیکه حوادث ۳ باشد :

$$N = N_1 + N_2 + N_3$$

باز احتمال حداکثر خواهد :

$$dN_1 \log N_1 + dN_2 \log N_2 + dN_3 \log N_3 = 0$$

$$N_1 + N_2 + N_3 = N$$

$$dN_1 + dN_2 + dN_3 = 0$$

$$dN_3 = -dN_2 - dN_1$$

$$dN_1 \log N_1 + dN_2 \log N_2 - dN_1 \log N_3 - dN_2 \log N_3 = 0$$

$$dN_1 \log \frac{N_1}{N_3} + dN_2 \log \frac{N_2}{N_3} = 0$$

چون هیچیک از دو جمله فوق نمیتواند منفی باشد تک تک آنها باید مساوی صفر باشد یعنی :

$$\frac{N_1}{N_3} = 1 \quad \text{و} \quad \frac{N_2}{N_3} = 1$$

$$N_1 = N_2 = N_3$$

مثال های دوم را میتوان در مورد تمام تعداد وقایع تعمیم داد و از آن نتیجه گرفت که در احتمال حداکثر توزیع وقوع تمام وقایع برای کلیه آنها یکسانست

$$N_1 = N_2 = N_3 = \dots = N_i$$

۲ - اگر احتمال وقوع تمام وقایع برابر نباشد معادله $(\alpha - 0)$ خواهد شد :

$$(\alpha - \beta) \quad \log \Omega = N \log N - \sum N_i \log \frac{N_i}{g_i}$$

در اینمورد برای پیدا کردن رابطه حداکثر احتمال از ضرایب لاگرانژ استفاده میکنیم باین ترتیب :

حجم معینی از یک گاز ایدال را در نظر میگیریم در درجه حرارت $T^\circ K$ فرض میکنیم در این حجم

N ملکول وجود داشته باشد و انرژی سینتیک هر کدام از این ملکول ها برابر ε_i باشد اگر انرژی سینتیک گاز مفروض در درجه حرارت $T^\circ K$ برابر با A باشد روابط زیر را خواهیم داشت :

$$(۶) \quad \begin{cases} \sum \varepsilon_i N_i = A \\ \sum N_i = N \end{cases}$$

فرض میکنیم N_1 ملکول از این گازها هر یک دارای انرژی سینتیک ε_1 باشد N_2 ملکول هر یک دارای انرژی سینتیک ε_2 ، N_3 ملکول هر یک دارای انرژی سینتیک ε_3 و بالاخره N_i ملکول هر یک دارای انرژی سینتیک ε_i باشد. میخواهیم در احتمال حداکثر انرژی سینتیک بیشتر ملکول ها چقدر است بعبارت دیگر توزیع انرژی سینتیک کلی گازها بجه نحو بین این ملکول ها انجام گرفته است و هر کدام در چه سطحی از انرژی قرار دارند. طبق دستوا لاگرانژ:

$$d \log \Omega = - \sum dN_i \log \frac{N_i}{g_i}$$

$$\begin{cases} \sum dN_i \log \frac{N_i}{g_i} = 0 \\ \lambda \left\{ \begin{array}{l} \sum dN_i = 0 \\ \beta \left\{ \begin{array}{l} \sum dN_i \varepsilon_i = 0 \end{array} \right. \end{array} \right. \end{cases}$$

$$\sum dN_i \log \frac{N_i}{g_i} + \lambda \sum dN_i + \beta \sum dN_i \varepsilon_i = 0$$

$$\sum dN_i \left(\log \frac{N_i}{g_i} + \lambda + \beta \varepsilon_i \right) = 0$$

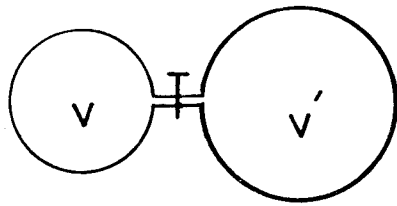
$$(۷) \quad \boxed{N_i = g_i e^{-\lambda - \beta \varepsilon_i}}$$

در این فرمول g_i یا degeneracy عبارتست از تعداد ملکول هائی در سطح انرژی ε_i و یا حدود آن قرار دارند که آنرا ضریب وزن آبادی "Statistical weight factor" نیز مینامند. (۹) رابطه (۷) اساس دستور توزیع ماکول بولتزمن را تشکیل میدهد.

(Maxwell-Boltzmann Distribution Law)

رابطه بین انتروپی و احتمال ترمودینامیکی - N_1 ملکول گاز ایدال را در نظر میگیریم و فرض میکنیم در سیستم بسته ای قرار داشته باشد مطابق شکل اگر شیری که دو حجم V و V' را بیکدیگر مربوط میسازد باز بکنیم بعد از مدتی تمام ملکول های گاز در بین این دو حجم بطور مساوی توزیع خواهد شد طبق تئوری احتمال حداکثر اینستکه تمام ملکول ها بطور مساوی بین دو حجم تقسیم شوند از همه حالات دیگر متحمل تراست.

حال فرض میکنیم احتمال اینکه تمام N_I ملکول در حجم V قرار بگیرد P باشد در اینصورت



خواهیم داشت :

$$P = \left(\frac{V}{V+V'} \right)^{N_I}$$

همچنین فرض میکنیم P' احتمال قرار گرفتن N_I ملکول در تمام سیستم باشد ($P'=1$) نسبت این دو احتمال خواهد شد :

$$(۸) \quad \frac{P'}{P} = \left(\frac{V+V'}{V} \right)^{N_I} = \frac{1}{P}$$

حال اگر لگاریتم رابطه (۸) را در k (ثابت بولتزمن) ضرب کنیم خواهیم داشت :

$$(۹) \quad kL_n\left(\frac{1}{P}\right) = N_I kL_n\left(\frac{V'+V}{V}\right)$$

اگر گاز ایدال مفروض ابتدا در حجم V باشد بعد در اثر تحولی ترمودینامیکی به حجم $V+V'$ برسد میدانیم تغییرات انتروپی طبق آزمایش ژول خواهد شد .

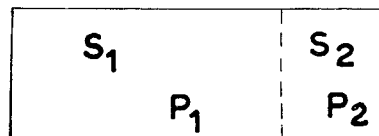
$$\Delta S = PL_n\left(\frac{V-V'}{V}\right)$$

تجربه نشان میدهد که این مقدار ΔS درست برابر است با مقداریکه از رابطه (۹) بدست میآید از اینجا این نتیجه حاصل میشود که انتروپی با رابطه ای مربوط است به احتمال ترمودینامیکی .

اگر سیستم بسته شکل مقابل را در نظر بگیریم میدانیم انتروپی کل سیستم برابر است با :

$$S = S_1 + S_2$$

مجموع انتروپی های جزئی ولی اگر ترمودینامیکی سیستم را حساب کنیم می بینیم :



$$P = P_1 \times P_2$$

میشود از تلقین این دو رابطه این مفهوم بدست میآید که S باید تابعی از لگاریتم P باشد بعبارت مستدل: میدانیم

$$\begin{aligned} du &= dq - PdV \\ &= TdS - PdV \end{aligned}$$

واز آنجا :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

چون $dT=0$ است پس تغییرات انرژی داخلی یعنی :

$$dS = \frac{PdV}{T} \text{ , } du=0$$

از طرفی در یک تحول ایزوترم ($dT=0$) میتوان نوشت :

$$PV = RT$$

واز آن :

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{V}$$

نتیجه گرفت که از آن روابط زیر بدست میآید :

$$dS = R \frac{dV}{V}$$

$$\int_{S=S_1}^{S=S_2} dS = R \int_{V=V_1}^{V=V_2} \frac{dV}{V}$$

$$(10) \quad S_2 - S_1 = RL_n \frac{V_2}{V_1}$$

رابطه (۸) را میتوان باینصورت نوشت :

$$\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{N}} = \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right)^{\frac{1}{N}}$$

که اگر آنرا در فرمول (۱۰) قرار دهیم $S_2 - S_1$ خواهد شد :

$$S_2 - S_1 = RL_n \frac{V_2}{V_1} = RL_n \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right)^{\frac{1}{N}}$$

$$(11) \quad \boxed{S = \frac{R}{N} L_n \Omega}$$

این رابطه که حکایت از یک بخش مهم در ترمودینامیک میکند ابتدا بوسیله پلانک ایراد گردید در آن

همان ثابت معروف بولتزمن و مساوی :

$$\frac{R}{N} = k = 1.3805 \times 10^{-16} \text{ erg}^\circ \text{K}^{-1}$$

میباشد (۲) :

تابع پارتیشن "Partition Functions" طبق رابطه (B-۰) :

$$L_n \Omega = N L_n N - \sum N_i L_n \frac{N_i}{g_i}$$

که اگر آنرا در رابطه (۱۱) بکار بریم با در نظر گرفتن :

$$\frac{R}{N} = k$$

خواهیم داشت :

$$S = k N L_n N + \sum k N_i L_n g_i - \sum k N_i L_n N_i$$

همچنین اگر از فرمول توزیع ماکسول بولتزمن (رابطه (۷)) لگاریتم بگیریم :

$$L_n N_i = (-\lambda - \beta \epsilon_i) + L_n g_i$$

پس :

$$S = k N L_n N + \sum k N_i L_n g_i - \sum k N_i L_n g_i + \sum k N_i \lambda + \sum N_i \beta \epsilon_i$$

$$(11-1) \quad = k N L_n N + k N \lambda + k N \beta \epsilon_i$$

که در آن E انرژی تمام ملکول‌ها میباشد و λ و β همان ضرایب لاگرانژ هستند. حال اگر از این رابطه نسبت به E مشتق بگیریم تا تغییرات انتروپی نسبت به تغییرات انرژی بدست آید خواهیم داشت :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = k \beta$$

β

میدانیم :

$$dE = T dS - P dV$$

که از آن :

$$\left(\frac{dE}{dS} \right)_{V, cte} = T$$

و یا :

$$\left(\frac{dS}{dE} \right)_{V, cte} = \frac{1}{T}$$

پس :

$$k \beta = \frac{1}{T}$$

و :

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

در اینجا انرژی از هونوع باشد (چه انرژی سینتیک، چه انرژی دورانی و غیره) مقدار دو در مورد آن ثابت و برابر با $\frac{1}{kT}$ میباشد حال اگر مقدار دورا در رابطه (۷) قرار دهیم خواهیم داشت :

$$(12) \quad N_i = g_i e^{-\lambda} \left(e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}} \right)$$

و چون :

$$\sum N_i = N$$

پس :

$$N = e^{-\lambda} \sum (g_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}})$$

اگر طرفین این رابطه را در مقدار ثابت λ ضرب کنیم رابطه زیر را خواهیم داشت :

$$(13) \quad \sum (g_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}) = N e^{\lambda} = Q$$

که آنرا با حرف Q میخوانیم مقدار آن عددیست بدون بعد که بنام تابع پارتیشن (Partition Function) نامیده شده است. از نظر فیزیکی نمیتوان مفهومی برای آن قائل شد ولی بطور کلی آنرا میتوان کلیدی فرض کرد که بوسیله آن تمام مقادیر ترمودینامیکی مربوط بگازها قابل توصیف و محاسبه میشوند. توضیح - باید در نظر داشت که در مورد گازها تا آنجا که نیروهای Van der Waals صرف نظر کردنی است کاربرد آن نتیجه رضایتبخش میدهد.

مثال ۱ - اندازه گیری E . از رابطه (۱۳) نسبت T مشتق میگیریم :

$$(14) \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{Vcte} = \sum g_i \frac{\varepsilon_i}{kT^2} e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}$$

$$\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{Vcte} = \frac{1}{kT^2} \frac{\sum g_i \varepsilon_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}}$$

اگر انرژی متوسط هر ملکول را ε_{AV} بنامیم خواهیم داشت :

$$\varepsilon_{AV} = \frac{E}{N} = \frac{\sum \varepsilon_i N_i}{\sum N_i} = \frac{\sum g_i \varepsilon_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}}$$

فرمول اخیر از رابطه ۱۲ با حذف $e^{-\lambda}$ از صورت و منخرج بدست آمده است. چون آنرا با رابطه (۱۴) مقایسه کنیم این نتیجه بدست میآید که :

$$\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{kT^2} \overline{\varepsilon_{AV}}$$

$$\frac{N}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{E}{kT^2}$$

$$(E = N\overline{\varepsilon_{AV}})$$

که از روی آن E خواهد شد :

$$(۱۵) \quad E = \frac{NkT^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

واز طرفی چون :

$$\left(\frac{\partial L_n Q}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T}$$

میتوان بجای آن مقدار قرار قرار داد و E را بصورت دیگر بدست آورد :

$$(۱۵-۱) \quad E = NkT^2 \left(\frac{\partial L_n Q}{\partial T} \right)_V$$

مثال ۲ - اندازه گیری S :

در فرمول (۱۱-۱) داشتیم :

$$S = kNL_n N + kN\lambda + k\beta E$$

از رابطه (۱۳) مقدار λ بدست میآید :

$$Ne^\lambda = Q$$

و یا :

$$\lambda = L_n \frac{Q}{N}$$

و یا :

$$S = kNL_n N + kNL_n \frac{Q}{N} + kE\beta \frac{1}{kT}$$

$$= kNL_n N + kNL_n Q - kNL_n N + \frac{E}{T}$$

$$= kNL_n Q + \frac{E}{T}$$

چون بجای E مقدارش را از رابطه (۱۵-۱) در آوریم مقدار S خواهد شد :

$$S = kNL_n Q + kNT \left(\frac{\partial L_n Q}{\partial T} \right)_V$$

مقدار فوق را بصورت دیگر نیز میتوان نوشت میدانیم :

$$\left[\frac{\partial (TL_n Q)}{\partial T} \right]_V = L_n Q + T \left(\frac{\partial L_n Q}{\partial T} \right)_V$$

ویا :

$$(۱۶) \quad kN \left[\frac{\partial(TL_n Q)}{\partial T} \right]_V = kNL_n Q + kNT \left(\frac{\partial L_n Q}{\partial T} \right)_V = S$$

$$S = kN \left[\frac{\partial(TL_n Q)}{\partial T} \right]_V$$

مثال ۳ - اندازه گیری A :

میدانم :

$$A = E - TS$$

ویا :

$$dA = dE - TdS - SdT$$

$$dE = TdS - PdV$$

$$dA = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dA = -SdT - PdV$$

اگر V ثابت باشد :

$$dA = -SdT = -kN \left[\frac{\partial(TL_n Q)}{\partial T} \right]_V \cdot dT$$

$$(۱۷) \quad A = -kNTL_n Q$$

مثال ۴ - اندازه گیری F :

$$F = A + PV$$

$$= A + RT = A + kNT$$

$$(۱۸) \quad F = -kNTL_n Q + kNT$$

مثال ۵ - اندازه گیری C_V :

$$(A) \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(NkT^2 \frac{\partial L_n Q}{\partial T} \right) \right]_V$$

در این معادله :

$$\frac{\partial L_n Q}{\partial T} = \frac{\partial Q}{Q \partial T}$$

و طبق معادله :

$$Q = \sum g_i e^{\frac{-\epsilon_i}{kT}}$$

ویا :

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{T^2} \sum \frac{\epsilon_i}{k} g_i e^{\frac{-\epsilon_i}{kT}}$$

$$\frac{\partial L_n Q}{\partial T} = -\frac{1}{T^2} \frac{\sum \frac{\varepsilon_i}{k} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$$

$$= -\frac{1}{T^2} \frac{\sum \frac{\varepsilon_i}{kT} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Q}$$

$$C_v = \left[\frac{\partial}{\partial T} Nk \left(-\frac{\sum \frac{\varepsilon_i}{k} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \right) \right]$$

$$C_v = -Nk \left[\frac{Q \sum \frac{\varepsilon_i^2}{k^2 T^2} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} + \sum \frac{\varepsilon_i}{k} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \sum \frac{\varepsilon_i g_i}{kT} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Q^2} \right]_v$$

چون $\frac{1}{T^2}$ را از داخل کروشه بیرون بیاوریم خواهیم داشت :

$$C_v = \frac{Nk}{T^2} \left[\frac{Q \sum \frac{\varepsilon_i^2}{k^2} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} - \left(\sum \frac{\varepsilon_i g_i}{k} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^2}{Q^2} \right]_v$$

و یا بعبارت دیگر :

$$(B) \quad C_v = \frac{Nk}{T^2} \left[\frac{\sum \frac{\varepsilon_i^2}{k^2} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Q} - \left(\frac{\sum \frac{\varepsilon_i}{k} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Q} \right)^2 \right]_v$$

اگر :

$$\sum \frac{\varepsilon_i}{k} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = Q'$$

و :

$$\sum \left(\frac{\varepsilon_i}{k} \right)^2 g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = Q''$$

فرض شود رابطه (C) بصورت زیر خلاصه تر خواهد شد :

$$(C) \quad C_v = \frac{R}{T^2} \left[\frac{Q''}{Q} - \left(\frac{Q'}{Q} \right)^2 \right]_v$$

باید در نظر داشت که در فرمول فوق Q' و Q'' درست برابر با مشتقهای اول و دوم Q نیستند بلکه با ضرایبی برابر T^2 و T^4 با آنها اختلاف دارند .

یکی دوباره‌های انرژی مختلف :

کلیه انواع انرژی که ممکنست بایک ملکول از جسمی همراه باشد و تا کنون شناخته شده از چهار نوع زیر خارج نسیت :

۱ - انرژی انتقالی $Tranlational Energy$ که میتوان آنرا با انرژی سینتیک برابر دانست .

۲ - انرژی دورانی $Rotational Energy$

۳ - انرژی نوسانی $Vibrational Energy$

۴ - انرژی الکترونی $Electronic Energy$

اگر هر یک از این انرژیها را بتوانیم جدا گانه پیدا کنیم قادر خواهیم بود کلیه انرژی همراه بایک ملکول گاز را بدست بیاوریم .

۱ - Translational Partition Function

یک ملکول از گازی را در نظر میگیریم . فرض میکنیم . سرعت آن در جهت محور x ها برابر u باشد همچنین فرض میکنیم گاز ، ملکولی از یک گاز ایدال باشد باین تجسم که کاملاً elastic است یعنی پس از برخورد بیک ملکول دیگر طول بردار سرعت آن ثابت مینماید و فقط جهت آن تغییر میکند اگر l تصویر طولی باشد بر روی محور x ها که ملکول گاز در فاصله بین دو برخورد متوالی طی میکند طبق تئوری Heisenberg-Plank خواهیم داشت :

$$\lambda = \frac{nh}{\rho l}$$

که در آن n عدد کوانتا h ثابت پلانک و برابر :

$$h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg-sec}$$

میباشد λ برابرست با :

$$\lambda = mu$$

(حاصلضرب سرعت در جسم ، momentum) از طرفی انرژی انتقالی همراه با ملکول برابرست با :

$$\epsilon_i = \frac{1}{2} mu^2$$

و یا :

$$\epsilon_i = \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{m}$$

که اگر بجای λ مقدارش را قرار دهیم خواهیم داشت :

$$\epsilon_i = \frac{1}{2} \frac{n^2 h^2}{4 l^2 m}$$

$$(۱۹) \quad = \frac{n^2 h^2}{\Lambda m l^2}$$

از رابطه (۱۳) مقدار Q بدست میآید :

$$Q_{tr.} = \sum g_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{-n^2 h^2}{e^{\Lambda m l^2 k T}} \cdot dn$$

که در آن $g_i = 1$ فرض شده است . برای محاسبه انتگرال فوق فرض میکنیم :

$$\frac{h^2}{\Lambda m l^2 k T} = \alpha^2$$

باشد میدانیم :

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

$$Q_{tr} = \int_0^{\infty} \frac{-n^2 h^2}{e^{\Lambda m l^2 k T}} dn = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \sqrt{\frac{h^2}{\Lambda m l^2 k T}}} = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi m k T}$$

مقدار فوق را برای جهت های z و y نیز پیدا میکنیم با این فرض که تصویر l در هر جهت برابر باشد با

$$l_3, l_2, l_1$$

$$Q_{tr}(x) = \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h} \cdot l_1$$

$$Q_{tr}(y) = \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h} \cdot l_2$$

$$Q_{tr}(z) = \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h} \cdot l_3$$

که مقدار کلی آن میشود :

$$Q_{tr} = \frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot l_1 \cdot l_2 \cdot l_3$$

در آن l_3, l_2, l_1 حجمی است که ملکول در طی حرکت خود اشغال میکند اگر این فرمول را در مورد یک ملکول گرد گاز بنویسیم خواهیم داشت :

$$(۲۰) \quad Q_{tr} = \frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot V$$

(که در آن $v = 2400 \text{ cm}^3$ در شرایط متعارفی).

۲ - Rotational Partition Function

این انرژی در مورد ملکول هائی وجود دارد که دارای محور دوران باشند مانند Cl_2 ، H_2 و غیره. اگر گشتاور ملکول حول محور دوران آن برابر با I باشد - محور دوران خطی را میگیریم که از مرکز ثقل ملکول میگذرد - انرژی دورانی آن برابر خواهد شد با :

$$(21) \quad \epsilon_{\text{rot}} = \frac{K(K+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

که در آن K مربوط بحالت دورانی ملکول میباشد (rotational State of Molecule). در فهرست شماره ۳- این فرمول بحث و اثبات شده است .

طبق فرمول (۱۳) :

$$Q = \sum g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} = \sum (2K+1) e^{-\frac{(K^2+K)h^2}{8\pi^2 I kT}}$$

واگر از آن برای تمام حالات K انتگرال بگیریم :

$$Q_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{(K^2+K)h^2}{8\pi^2 I kT}} \frac{(2K+1)h^2}{8\pi^2 I kT} dK$$

$$= \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}$$

این فرمول در مورد ملکول هائی که دارای یک محور دوران هستند صادق است مانند در مورد Cl_2 ، H_2 و غیره در مورد ملکول های بیش از دو اتمی مانند SO_2 ، H_2S ، H_2O و غیره که دارای سه محور دوران هستند فرمول فوق بصورت زیر در میآید :

$$Q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 A \cdot B \cdot C)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

که در آن A ، B و C ممان های ملکول حول محور اصلی که از مرکز ثقل میگذرد میباشد. عدد تقارن در جدول زیر ممان یا گشتاور چند جسم نوشته شده است (۴)

H_2	$0.459 \times 10^{-40} \text{ Gr cm}^2$
HF	$1.39 \times 10^{-40} \text{ » »}$
HCl	$2.76 \times 10^{-40} \text{ » »}$
HBr	$3.31 \times 10^{-40} \text{ » »}$
HI	$4.31 \times 10^{-40} \text{ » »}$
NO	$1.64 \times 10^{-40} \text{ » »}$

	A	B	C
H ₂ O	۱۰۰۲	۱۰۹۲	۲۰۹۴ × ۱۰ ^{-۴۰} grcm ²
H ₂ S	۲۰۶۸	۳۰۰۸	۵۰۷۶ × ۱۰ ^{-۴۰} » »
NH ₃	۲۰۸۷۱	۲۰۷۸۱	۴۰۳۳ × ۱۰ ^{-۴۰} » »
CH ₃ Cl	۵۰۴۶	۶۰۱۴	۶۰۱۴ × ۱۰ ^{-۴۰} » »
CH ₃ Br	۵۰۳۶	۸۰۳۳	۸۰۳۳ × ۱۰ ^{-۴۰} » »

مثال - rotational Partition function در مورد HI در دمای ۲۵°C میشود: چون در این جسم

محور تقارنی وجود ندارد ۱=۶ و:

$$Q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} = \frac{8 \times 3.1416^2 \times 4.731 \times 10^{-40} \times 1.38 \times 10^{-16} \times 298}{(6.624 \times 10^{-27})^2} = 3.18$$

Vibrational Partition Function-۳

کلیه ملکول های از دواتمی بیلا دارای انرژی نوسانی هستند برای تجسم بیشتر این موضوع آزمایش Hooké را در نظر میگیریم. اگر جسمی بوزن m بوسیله فنر بی وزنی از نقطه ای آویزان باشد اگر آنجسم را کشیده بعدرها کنیم سیستم نوساناتی میسازد که فرکانس آن از فرمول زیر بدست میآید:

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

که در آن K بستگی بجنس فنر دارد. در مثال دیگر یک مدار نوسانی را در نظر میگیریم که از یک خازن و یک سلوئید تشکیل شده باشد ظرفیت خازن و مقاومت ظاهری اندوکتور را میتوان طوری انتخاب نمود که:

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC}}$$

برقرار باشد که در آن f_i فرکانس مشخص در مورد نظر C ظرفیت خازن و L مقاومت ظاهری اندوکتور میباشد در این مثال اگر افت هائی نظیر افت اهمی و غیره وجود نداشته فرکانس هارمونیک f_i ادامه خواهد یافت در مورد ملکول های دواتمی و یا چنداتمی نیز که اتمهای آن ها دارای حرکت نوسانی قانون فوق صادق است اگر v فرکانس نوری باشد که اتمها منتشر میکنند انرژی نوسانی هر یک از ملکول ها برای هر حرکت نوسانی خواهد شد:

$$\epsilon v = nhv$$

که در آن n عدد کوانتا و h ثابت پلانک میباشد در مورد ملکول هائی که بیش از دواتم دارند و اتمهای آنها در یک خط قرار ندارند مانند H₂O و غیره تعداد نوسانها مختلف و هر کدام از نوسانها دارای εv مربوط بخود میباشد با در دست داشتن 3v میتوان پارتیشن انرژی نوسانی (Vibrational Partition Functin) مربوط بملکولی را پیدا کرد.

$$Q = \sum_n^n g_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}$$

که در این مورد نمیتوان از آن انتگرال گرفت چون تعداد حالات کوانتائی (quantum States) محدود و انتگرال گیری در باره آنها صادق در نمیآید ضمناً g_i نیز در تمام این حالات مساوی واحد است. در شرایط فوق معادله بالا را میتوان از راه حل سری زیر محاسبه نمود:

$$e^0 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots + \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

$$Q_v = e^{\frac{-\varepsilon_1}{kT}} + e^{\frac{-\varepsilon_2}{kT}} + e^{\frac{-\varepsilon_3}{kT}} + \dots = \frac{1}{1 - e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}} = \frac{1}{1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}}}$$

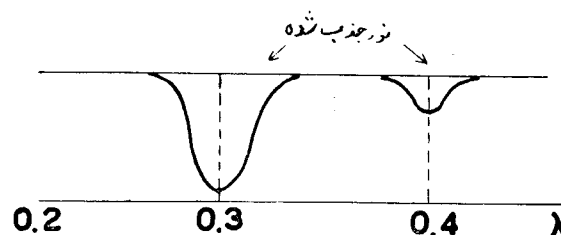
اگر طول موج منتشره را λ بگیریم $\nu\lambda = c$ برابر سرعت نور خواهد شد. معمولاً بجای ν مقدار

$$w = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \text{ cm}^{-1}$$

را بکار میبرند و آنرا عدد موجی "Wave number" میخوانند با این ترتیب رابطه پارتیشن انرژی نوسانی بصورت زیر در خواهد آمد:

$$Q_v = \frac{1}{1 - \frac{h\nu c}{kT}}$$

برای اندازه گیری انرژی نوسانی هر ملکول معمولاً اسپکتر فتومتر بکار میبرند که اساس آن بر مبنای استفاده از اصل ترکیبی ریذبرگ - ریتز (Rydberg - Pitz) میباشد باین مفهوم که وقتی جسمی را آنقدر حرارت دهیم تا ملکولهای آن از حالت نوسانی کوانتائی $n-1$ بحالت نوسانی کوانتائی n برسد فرکانس نوری که آنجسم در اینحالت منتشر میکند برابر است با فرکانس نوری که در طیف جذبی اسپکتر فتومتر جذب کرده است



مطابق شکل از طیف نور جذبشده مقدار انرژی نوسانی ملکول بدست میآید در آزمایش مربوط باین شکل در دو ناحیه نور جذبشده است که مربوط بدو حالت نوسانی آنها ملکول است که تابع (microns) واضح است پارتیشن انرژی نوسانی مربوط باین ملکول از رابطه زیر بدست میآید:

$$(22) \quad Q_V = Q_1 \cdot Q_2 = \frac{1}{\frac{-hw_1c}{kT} + 1} = \frac{1}{\frac{-hw_2c}{kT} + 1}$$

Electronic Partition Function - ε

اهمیت این یکی با اندازه سر دیگر گذشته نیست و مقدار آن در حرارت‌های معمولی صرف نظر کردنی میباشد فقط آن قسمت از آن دو مربوط بحالت کوانتائی $n=0$ یا (ground State) میباشد قابل مطالعه است بطور کلی یکی پاریشن انرژی الکترونی از رابطه زیر بدست میآید :

$$Q_e = g_0 e^{\frac{-\epsilon_0}{kT}} + g_1 e^{\frac{-\epsilon_1}{kT}} + g_2 e^{\frac{-\epsilon_2}{kT}} + \dots$$

حال بادر دست داشتن پاریشن های انرژی مذکور در فوق میتوان هر یک از مقادیر ترمودینامیکی را محاسبه نمود نتیجه محاسبات با مقادیری که از راه آزمایش و تجربه بدست میآید مطابقت کامل دارد . برای مثال چند عدد از مقادیر ترمودینامیکی مربوط بگاز کلر از این راه محاسبه میشود . برای این منظور ابتدا پاریشن انرژی کلی را حساب میکنیم .

$$Q_T = Q_{tr} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib} \cdot Q_{elect}$$

$$= \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] \left[\frac{8\pi^2 I kT}{\hbar^2} \right] \left[\frac{1}{1 - e^{-\frac{hwc}{kT}}} \right] \left[g_0 + g_1 e^{\frac{-\epsilon_1}{kT}} + \dots \right]$$

در شرایط متعارفی

$$V = 22400 \text{ cm}^3$$

ولی بطور کلی :

$$V = \frac{RT}{P}$$

که در آن :

$$R = 82.07 \frac{\text{cm}^3 \text{at}}{\text{OK}}$$

میباشد چون آزمایش در فشار اتمسفری انجام میگردد :

$$V = 82.07 T \text{ cm}^3$$

خواهد شد .

$$m = \frac{2 \times 30.5}{67.6 \times 10^{23}} = 1.172 \times 10^{-22} \text{ gr.}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg}^\circ\text{K}^{-1}$$

$$h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg sec}$$

$$Q_{tr} = \left[\frac{(2 \times 3.14 \times 1.5172 \times 10^{-22} \times 1.38 \times 10^{-16})^{\frac{3}{2}}}{(6.62 \times 10^{-27})^{\frac{3}{2}}} T^{\frac{3}{2}} \times 8.2 \times 10^7 \right]$$

$$= 4.535 \times 10^{24} T^{\frac{3}{2}}$$

$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}$$

که در آن :

$$\sigma = 2 \quad \text{و} \quad I = 1.1946 \times 10^{-40} \text{ grcm}^2$$

$$Q_{rot} = \frac{8 \times 3.14^2 \times 1.1946 \times 10^{-40} \times 1.38 \times 10^{-16} T}{2(6.62 \times 10^{-27})^2} = 1.9429 T$$

$$Q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hwc}{kT}}}$$

در آن :

$$c = 3 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad \text{و} \quad w = 560 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{-hwc}{kT} = \frac{-\theta}{T} = \frac{-6.62 \times 10^{-27} \times 560 \times 3 \times 3 \times 10^{10}}{1.38 \times 10^{-16} \times T} = \frac{-814}{T}$$

در این رابطه :

$$\frac{hwc}{k} = \theta$$

همان دمای مشخصه Characteristic temperature میباشد :

$$Q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{-814}{T}}}$$

و :

$$Q_{elec} = g_0 + g_1 e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}$$

در آن :

$$\epsilon_1 = 1.75 \times 10^{-13} \text{ erg} \quad \text{و} \quad g_1 = 2 \quad \text{و} \quad g_0 = 4$$

(از حالات کوانتائی $n < 1$ صرف نظر میکنیم)

$$\theta = \frac{\epsilon_1}{k} = \frac{1.75 \times 10^{-13}}{1.38 \times 10^{-16}} = 1270^\circ \text{K}$$

$$Q_{\text{elect}} = \epsilon + \nu e^{-\frac{1270}{T}}$$

حال با در دست داشتن این چهار قسمت میتوانیم پارتیشن انرژی کلی را بدست آوریم:

$$(22) \quad Q_{\text{Total}} = \pi Q_i$$

$$Q_{\text{Total}} = (9.30 \times 10^{24} \times T^{\frac{3}{2}})(1.429T) \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{1270}{T}}} \right) \left(\epsilon + \nu e^{-\frac{1270}{T}} \right)$$

مثال ۱ - تعیین مقدار انرژی داخلی E (Internal Energy)

طبق فرمول (۱۰) ثابت شد

$$E = \frac{NkT^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

برای بدست آوردن E باید لگاریتم رابطه (۲۳) نسبت به T مشتق بگیریم و حاصل آنرا در NkT^2 ضرب کنیم

$$\frac{\partial \ln Q_{\text{total}}}{\partial T} = \sum \frac{\partial Q_i}{Q_i \partial T} = \sum \frac{\partial \ln Q_i}{\partial T}$$

از ϵ جمله رابطه (۲۳) یعنی پارتیشن چهارگانه انرژی تنها پارتیشن انرژی انتقالی است که (Translational Partition Function) در آن V نسبت به T متغیر است ($V = 82.07 T \text{ cm}^3$) در صورتیکه در رابطه (۱۰) مقدار V ثابت است چون محاسبات در باره یک ملکول گاز انجام میگردد در مورد اندازه گیری E آنرا مساوی $V = 22400 \text{ cm}^3$ میگیریم پس Q_{tr} خواهد شد (چون V ثابت آنرا هرچه بگیریم در مقدار مشتق اثری نمیگذارد)

$$Q_{\text{tr}} = \left[\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot 22400 \right]$$

$$= \left[\frac{(2 \times 3.14 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-16})^{\frac{3}{2}}}{(6.62 \times 10^{-27})^3} \cdot T^{\frac{3}{2}} \times 22400 \right]$$

$$= 2700 \times 10^{27} T^{\frac{3}{2}}$$

$$(1) \quad \frac{dQ_{\text{tr}}}{Q_{\text{tr}} \partial T} = \frac{\frac{3}{2} (2700 \times 10^{27}) T^{\frac{1}{2}}}{2700 \times 10^{27} T^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{2T}$$

$$(2) \quad \frac{\partial Q_{\text{rot}}}{Q_{\text{rot}} \partial T} = \frac{1.429}{1.429T} = \frac{1}{T}$$

$$(۲) \quad \frac{\partial Q_{\text{vib}}}{\partial T} = \frac{\partial L_n}{\partial T} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{814}{T}}} \right)$$

$$= \frac{814}{T^2} \times \frac{1}{e^{\frac{814}{T}} - 1}$$

$$(۴) \quad \frac{\partial Q_{\text{elec}}}{\partial T} = \frac{\partial L_n}{\partial T} \left(\frac{1}{2} + \frac{1270}{T} \right)$$

$$= \frac{1270}{T^2} \times \frac{1}{\frac{1270}{T} + 1}$$

حال E میشود :

$$(۲۴) \quad E = NkT^2 \left(\frac{\partial Q_{\text{total}}}{\partial T} \right)_V \times \frac{1}{Q_{\text{total}}}$$

$$= NaT^2 \Sigma \frac{\partial L_n Q_i}{\partial T} = NkT^2 \left(\frac{3}{2T} + \frac{1}{T} + \frac{\frac{814}{T^2}}{e^{\frac{814}{T}} - 1} + \frac{\frac{1270}{T^2}}{\frac{1270}{T} + 1} \right)$$

که مقدار E را در مورد گاز کلر در دماهای مختلف بدست میدهد. از بررسی آن این نتیجه نیز حاصل میشود که در دماهای پائین قسمت اعظم انرژی گاز در درجه اول مربوط به انرژی انتقالی یاسینتیک و در درجه دوم دورانی در درجات سوم و چهارم مربوط به انرژیهای نوسانی و الکترونی میباشد و هرچه دما افزایش مییابد انرژی الکترونی و نوسانی گاز بیشتر میشود.

مثال ۲ - تعیین مقدار A یا انرژی آزاد هلمولتز Helmholtz Free Energy که بنام دیگر Work Content نیز نامیده میشود.

طبق رابطه (۱۷) ثابت شد

$$A = -kNTL_n Q$$

لگاریتم Q_{total} از رابطه (۲۳) بدست میآید :

$$L_n Q_{\text{total}} = \Sigma L_n Q_i$$

$$A = kNT \Sigma L_n Q_i$$

در دمای $273^\circ K$ مقدار A برای یک ماکول گرم گاز کلر خواهد شد.

$$A = -1.38 \times 10^{-16} \times 6.02 \times 10^{23} \times 273 (L_n Q_{\text{tr}} + L_n Q_{\text{rot}} + L_n Q_{\text{vib}} + L_n Q_{\text{elec}})$$

$$L_n Q_{\text{tr}} = L_n 9.35 \times 10^{24} (273)^{\frac{5}{2}} = L_n 1.15 \times 10^{32} = 7.41$$

$$L_n Q_{\text{rot}} = L_n 1.429 \times 2.73 = L_n 3.91 = 0.98$$

$$L_n Q_{\text{vib}} = L_n \frac{1}{1 - e^{-\frac{1}{2.73}}} = 0.46$$

$$L_n Q_{\text{elec}} = L_n (4 + 2e^{-2.73}) = 1.61$$

که چون مجموع آنها را در رابطه A قرار دهیم خواهیم داشت :

$$A = -2.28 \times 10^{12} (1.41 + 0.98 + 0.46 + 1.61)$$

$$= -1.86 \times 10^{12} \frac{\text{erg}}{\text{mol}}$$

$$= -\frac{1.86 \times 10^{12}}{4.183 \times 10^7} = -44.5 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

مثال ۳ - تعیین گرای ویژه در حجم ثابت c_v

سابقاً آنرا حساب کردیم بطوریکه دیم :

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

که با در دست داشتن انرژی داخلی مربوط به قسمتهای مختلف میتوانیم آنرا حساب کنیم با استفاده از رابطه (۲۶) خواهیم داشت .

$$1 - c_{v(\text{trav})} = \left(\frac{\partial E_{\text{tr}}}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} NkT \right) = \frac{3}{2} Nk$$

$$2 - c_{v(\text{rot})} = \left(\frac{\partial E_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial T} (NkT) = Nk$$

$$3 - c_{v(\text{vib})} = \left(\frac{\partial E_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{Nk}{e^{\frac{1}{T}} - 1} \right)$$

$$= \left(\frac{1}{T} \right)^2 Nk \frac{e^{\frac{1}{T}}}{\left(e^{\frac{1}{T}} - 1 \right)^2}$$

چون گرمای ویژه در دمای 273°K حساب میکنیم مقدار آن در مورد قسمت الکترونی صرفنظر کردنی است . حال کافی است مقادیر بدست آمده در بالا را بایکدیگر جمع کنیم و بجای $T = 273$ قرار دهیم بجای Nk نیز

مقدار $Nk=R=۱٫۹۸۷ \text{ Cal/mol}$ قرار می‌دهیم :

$$C_{V(\text{total})} = ۱٫۹۸۷ \left[\frac{۳}{۲} + ۱ + \left(\frac{۸۱۴}{۲۷۳} \right)^2 \frac{e^{\frac{۸۱۴}{۲۷۳}}}{(e^{\frac{۸۱۴}{۲۷۳}} - 1)^2} \right] = ۶٫۰۷ \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$T = ۲۷۳^\circ\text{K}$$

این مثال‌ها را میتوان در مورد سایر مقادیر ترمودینامیکی ادامه داد و نتایج نظیر بدست آورد .
پایان - لوسانجلس ژانویه ۱۹۶۹

فهرست منابع

- 1- "Thermodynamics for Chemists" – S.Glasstone, 1964
- 2- "Chemical Thermodynamics" - F.T.Wall, 1965 (W.H. Freeman and co.)
- 3- "Thermodynamics and Statistical Thermodynamics" Aston Fritz
- 4- "International Critical tables".