تمرین‌های سری پنجمِ مکانیک آماری پیشرفته

تمرین‌های این سری، از فصلِ سومِ کتاب Pathria شماره‌های: ۱۲، ۱۴، ۱۸، ۲۰، ۲۳، ۲۷، ۳۵، ۳۶ انتخاب شده‌اند.

۱. اگر «حجم آزاد»، $\overline{V}$ برای یک سیستمِ کلاسیک با رابطه زیر تعریف شود:

$$\overline{V}^N = \int e^{[\overline{U}-U(q_i)]/kT}\Pi_{i=۱}^N d^۳ q_i$$

که $\overline{U}$ متوسط انرژیِ پتانسیلِ سیستم و $U(\mathbf{q}_i)$ انرژیِ پتانسیلِ واقعی به عنوان تابعی از پیکربندیِ مولکولی است، سپس نشان دهید که

$$S = Nk[ln\{\frac{\overline{V}}{N}(\frac{۲\pi mkT}{h^۲})^{۳/۲}\} + \frac{۵}{۲}]$$

با چه شهودی می‌توان توجیه کرد که کمیتِ $\overline{V}$ به عنوان «حجمِ آزاد» سیستم در نظر گرفته شود؟ با دلیل، پاسخِ خود را با در نظر گرفتنِ یک حالتِ خاص، مثلاً یک گازِ کره سخت اثبات نمایید.

---

۲. یک مخلوطِ گاز کامل متشکل از اتم‌های A اتم‌های B و مولکول‌های AB در نظر بگیرید که فرآیندِ $AB \Leftrightarrow A+B$ در آن جریان دارد. اگر n_A، n_B و n_{AB} چگالیِ تعداد اتم‌ها و مولکول‌های اجزاء سازنده این گاز مخلوط باشند، نشان دهید که در حالت تعادل:

$$\frac{n_{AB}}{n_A n_B} = V\frac{f_{AB}}{f_A f_B} = K(T)$$

رابطه بالا معروف به قانون کنشِ جرم است.V ، حجم سیستم است و f_i تابع پارش‌های تک ذره‌ای هستند؛ کمیتِ $K(T)$ به طور کلی به عنوان ثابت تعادلِ واکنش تلقی می‌شود.

---

۳. برای یک سیستم در آنسامبلِ کانونیک نشان دهید

$$\langle(\Delta E)^۳\rangle = k^۲\{T^۴(\frac{\partial C_V}{\partial T})_V + ۲T^۳C_V\}$$

برای یک گاز کامل بررسی نمایید:

$$\langle(\frac{\Delta E}{U})^۲\rangle = \frac{۲}{۳N} \quad and \quad \langle(\frac{\Delta E}{U})^۳\rangle = \frac{۸}{۹N^۲}$$

---

۴. نشان دهید، برای یک سیستمِ آماری که انرژیِ پتانسیلِ بین ذره‌ای $u(\mathbf{r})$ به صورت یک تابع همگن (از مرتبهn) از مختصاتِ ذرات است، ویریال $\mathcal{V}$ با رابطه زیر داده می‌شود

$$\mathcal{V} = -۳PV - nU$$

و بنابراین، انرژی پتانسیلِ متوسط K با این رابطه داده می‌شود

$$K = -\frac{۱}{۲}\mathcal{V} = \frac{۱}{۲}(۳PV + nU) = \frac{۱}{(n+۲)}(۳PV + nE);$$

در این رابطه، U، انرژی پتانسیلِ متوسطِ سیستم و $E = K + U$ است. توجه داشته باشید که این نتیجه نه فقط برای یک سیستم کلاسیک بلکه برای یک سیستم کوانتومی نیز به خوبی کار می‌کند.

۵.

الف برای یک گازِ رقیق، تابع توزیعِ جفت $g(r)$ می‌شود به این صورت تقریب زده شود

$$g(r) \simeq exp\{-u(r)/kT\}$$

نشان دهید که، با این تقریب، معادله (۳.۷.۱۷) به این شکل در می‌آید

$$\frac{PV}{NkT} \simeq ۱ - ۲\pi n \int_۰^\infty f(r) r^۲ dr$$

که $f(r)[= exp\{-u(r)/kT\} - ۱]$ معروف به تابعِ مایر است.

ب این نتیجه برای یک گازِ کره‌های سخت چه شکلی می‌یابد، که

$$u(r) = \infty \quad for \quad r \leq \sigma$$

$$۰ \quad otherwise?$$

نتیجه خود را با نتیجه مسأله ۱۴ مقایسه نمایید.

---

۶. با استفاده از فرمولِ معکوسِ (۳.۴.۷) و تابع پارش (۳.۸.۱۵)، یک عبارتِ مجانبی برای کمیتِ $lng(E)$ برای یک سیستم متشکل از N نوسان‌گر هماهنگِ کوانتومی است بدست آورید. از آن‌جا نشان دهید که:

$$\frac{S}{Nk} = (\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{۱}{۲})ln(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{۱}{۲}) - (\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{۱}{۲})ln(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{۱}{۲})$$

(راهنمایی: روش داروین- فولر را به کار گیرید)

۷.

الف یک سیستمِ گازی از N مولکولِ دو اتمی و بدون برهم‌کنش، در نظر بگیرید که هر مولکول وقتی در میدان الکتریکیِ خارجی با اندازه‌ی E قرار می‌گیرد، ممانِ دو قطبی μ دارا می‌شود. بنابراین انرژیِ هر مولکول به صورت مجموعِ انرژیِ جنبشیِ چرخشی و انرژیِ جنبشیِ انتقالی به اضافه انرژی پتانسیل در میدان اعمال شده داده می‌شود:

$$\epsilon = \frac{p^۲}{۲m} + \{\frac{p_\theta^۲}{۲I} + \frac{p_\phi^۲}{۲I sin^۲\theta}\} - \mu E cos\theta$$

که I ممانِ اینرسیِ مولکول است. ترمودینامیکِ این سیستم،با در نظر گرفتنِ قطبشِ میدان و ثابت دی الکتریک را بررسی نمایید. فرض نمایید (۱) سیستم کلاسیک است (۲) $|\mu E| \ll kT$

ب مولکولِ آب $H_۲O$ یک ممانِ دوقطبی $۱/۸۵ \times ۱۰^{-۱۸} e.s.u$ دارد. بر اساس نظریه قبلی ، ثابتِ الکتریکیِ بخار را در دمایِ ۱۰۰^oC و در فشارِ جو حساب کنید.

---

۸. یک جفت دو قطبیِ الکتریکی μ و μ' در نظر بگیرید که در راستاهای (θ, ϕ) و (θ', ϕ') قرار دارند، فاصله‌ی R بینِ مرکزِ دو قطبی‌ها معین و ثابت است. انرژیِ پتانسیل در این راستاها با رابطه زیر داده می‌شود:

$$-\frac{\mu\mu'}{\mathbf{R}^۳}\{۲cos\theta cos\theta' - sin\theta sin\theta' cos(\phi - \phi')\}$$

حال، فرض نمایید، این جفت دو قطبی در تعادل گرمایی‌اند، جهت‌گیریِ آن‌ها با یک توزیعِ کانونیک داده می‌شود. نشان دهید که نیروی متوسط بینِ دو قطبی‌ها، در دماهای بالا، با رابطه زیر داده می‌شود:

$$-۲\frac{\mu\mu'}{kT}\frac{\hat{\mathbf{R}}}{R^۷}$$

$\hat{\mathbf{R}}$ بردار یکه در راستای خطِ واصل بین مرکز دو قطبی‌هاست.
