

# مقدمه‌ای بر ترمودینامیک آماری

www.ketab.ir

دکتر مهران آقایی (عضو هیات علمی واحد تهران شمال)

دکتر حسین آقایی (عضو هیات علمی واحد علوم و تحقیقات)

تألیف:

پدید آورنده : آقای، حسین، ۱۳۲۰-  
 عنوان : مقدمه ای بر ترمودینامیک آماری  
 تکرار نام پدید آور : مولفان حسین آقای، مهران آقای  
 مشخصات نشر : آثار نفیس، ۱۳۸۹.  
 مشخصات ظاهری : ۴۰۵ ص، جدول، نمودار  
 بهاء : ۷۰۰۰۰ ریال  
 شابک : ISBN:978-600-5299-29-8  
 وضعیت فهرست نویسی : فیپا  
 یادداشت : پشت جلد به انگلیسی An Introduction to Statistical Thermodynamics  
 یادداشت : کتابنامه: ص، ۳۹۴.  
 موضوع : ترمودینامیک آماری  
 موضوع : ترمودینامیک آماری - مسائل و تمرینها و غیره (عالی)  
 شناسه افزوده : آقای، مهران، ۱۳۴۵-  
 رده بندی کنگره : ۱۳۸۹، ۷۴۷/۵/۳۱۱/۵ QC  
 رده بندی دیویی : ۵۳۶/۷  
 شماره کتابشناسی ملی : ۱۸۹۳۱۷۰

- نام کتاب: مقدمه ای بر ترمودینامیک آماری
- مولفین: دکتر حسین آقای - دکتر مهران آقای
- چاپ اول: بهار ۸۵
- تهیه و تنظیم: دانشگاه آزاد اسلامی - واحد علوم و تحقیقات
- ناشر: آثار نفیس
- شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۵۲۹۹-۲۹-۸
- قیمت: ۷۰۰۰۰ ریال
- مرکز پخش: میدان پونک - انتهای بزرگراه اشرفی اصفهانی - به سمت حصارک دانشگاه آزاد اسلامی واحد  
 علوم و تحقیقات - ساختمان علوم انسانی  
 تلفن مرکز پخش: ۶۶۹۷۸۶۷۴-۵

تلفن ۴۴۸۶۵۱۱۱

## بسم الله الرحمن الرحيم

### پیشگفتار

در این کتاب به گردآوری و تدوین مفاهیم مقدماتی ترمودینامیک آماری پرداخته‌ایم. در این میان سعی وافر به خرج داده‌ایم تا موضوعات گوناگون ترمودینامیک آماری که گاهی اوقات مشکل و یا دور از ذهن جلوه می‌کنند به شیوه‌ای ساده و روان به نگارش درآمده باشند؛ به امید آن که مطالعه و درک این مطالب برای دانشجویان و سایر علاقه‌مندان دلپذیر و آسان باشد. بر همین اساس در سراسر کتاب از تعداد قابل توجهی مثال‌های حل شده در جهت تبیین مفاهیم اساسی درس کمک گرفته‌ایم و در هر مورد تمرین و پرسش‌های مناسب را نیز ارائه داشته‌ایم.

در فصل اول کتاب، برخی مفاهیم و اصطلاحات اولیه که دانستن آن‌ها در مطالعه ترمودینامیک آماری ضروری است آورده شده است. در فصل بعدی از قوانین توزیع ذرات در ترازهای انرژی، مانند قانون توزیع ماکسول - بولتسمان، قانون توزیع بوز - اینشتین، قانون توزیع فرمی - دیراک، گفت و گوی به میان آمده است. به دست آوردن توابع ترمودینامیکی در آمار ماکسول - بولتسمان بخش‌های مهم فصل سوم را تشکیل می‌دهد. توابع تقسیم و کاربرد آن‌ها در فصل چهارم به مطالعه درآمده‌اند. در فصل پنجم، نتیجه‌گیری و محاسبه توابع ترمودینامیکی از توابع تقسیم مورد بحث قرار گرفته است. مطالعه تعادل‌های شیمیایی و مخلوط‌های تعادلی در فاز گاز و به دست آوردن عبارت ترمودینامیک آماری توابع وابسته به آن‌ها از جمله مطالب فصل ششم می‌باشد. مطالب فصل بعدی شامل مجموعه‌ها و روش آن در به دست آوردن توابع ترمودینامیکی است. اثرات کوانتومی و تأثیر آن در رفتار ترمودینامیکی سیستم‌های شامل ذرات واقعی مانند گازهای بوز - اینشتین و فرمی - دیراک و

به ویژه گاز الکترون و گاز فتون، در فصل هشتم مورد بحث قرار گرفته‌اند. ترمودینامیک آماری بلورها و به دست آوردن توابع ترمودینامیکی آن‌ها موضوع فصل نهم می‌باشد. سرانجام، در فصل پایانی برخی موضوعات ویژه از قبیل گذار از ناپیوستگی به پیوستگی، چرخش مانع‌دار و... با خوانندگان کتاب در میان گذاشته‌ایم.

مطالعه و یادگیری مطالب این کتاب برای دانشجویان گرایش‌های مختلف رشته شیمی در مقطع کارشناسی ارشد بسیار سودمند و مناسب می‌باشد. این مطالب به‌طور ویژه سرفصل‌های درس ترمودینامیک آماری (۱) در کارشناسی ارشد گرایش شیمی فیزیک را به خوبی پوشش می‌دهد. علاوه بر آن، به دانشجویان گرایش شیمی فیزیک در دوره دکتری نیز توصیه می‌شود مفاهیم اساسی این کتاب را برای کسب آمادگی جهت یادگیری مفاهیم پیشرفته ترمودینامیک آماری به خوبی مرور نمایند. دانشجویان سایر رشته‌ها که در دوران تحصیلی به نحوی با مفاهیم ترمودینامیکی با نگرش مولکولی و آماری سر و کار پیدا می‌کنند نیز می‌توانند از مطالعه کتاب حاضر سود جویند.

بهار ۱۳۸۵  
حسین آقائی - مهران آقائی

## عناوین فصل‌ها

|     |                                                          |
|-----|----------------------------------------------------------|
| ۱   | ..... برخی مفاهیم و اصطلاحات مقدماتی                     |
| ۴۳  | ..... ۲- قوانین توزیع ذرات در ترازهای انرژی              |
| ۸۳  | ..... ۳- آمار ماکسول-بولتسمان و توابع ترمودینامیکی       |
| ۱۰۵ | ..... ۴- توابع تقسیم و کاربرد آن‌ها                      |
| ۱۶۵ | ..... ۵- محاسبه توابع ترمودینامیکی از توابع تقسیم        |
| ۲۰۳ | ..... ۶- تعادل‌های شیمیایی و مخلوط‌های تعادلی در فاز گاز |
| ۲۴۱ | ..... ۷- کاربرد مجموعه سیستم‌ها در ترمودینامیک آماری     |
| ۲۷۷ | ..... ۸- مطالعه مقدماتی اثرات کوانتومی                   |
| ۳۳۳ | ..... ۹- ترمودینامیک آماری بلورها                        |
| ۳۶۷ | ..... ۱۰- موضوعات ویژه                                   |

# فهرست

صفحه

عنوان

|    |                                              |
|----|----------------------------------------------|
| ۱  | فصل ۱: برخی مفاهیم و اصطلاحات مقدماتی        |
| ۱  | معرفی ترمودینامیک آماری                      |
| ۴  | خواص مکانیکی و خواص ترمودینامیکی             |
| ۴  | سیر تاریخی مکانیک و ترمودینامیک آماری        |
| ۵  | قانون علمی                                   |
| ۵  | اصل موضوعه                                   |
| ۶  | فرضیه علمی                                   |
| ۷  | نظریه علمی                                   |
| ۸  | انرژی‌های مولکولی                            |
| ۹  | انرژی‌های انتقالی مجاز                       |
| ۱۲ | چندگانگی انرژی                               |
| ۱۲ | انرژی‌های چرخشی مجاز                         |
| ۱۳ | انرژی‌های ارتعاشی مجاز                       |
| ۱۴ | انرژی‌های الکترونی و هسته‌ای مجاز            |
| ۱۵ | اصل برقراری تعادل در سیستم منزوی             |
| ۱۵ | اصل عدم قطعیت هایزنبرگ                       |
| ۱۶ | اصل تمیزناپذیر بودن ذرات یک نوع ماده         |
| ۱۶ | اصل مساوی بودن احتمالات پیشین                |
| ۱۸ | اصل یکسان بودن میانگین زمانی و میانگین آماری |
| ۱۸ | قضیه H بولتسمان                              |
| ۱۹ | اصل موضوعه بولتسمان در خصوص آنتروپی          |

|    |                                                             |
|----|-------------------------------------------------------------|
| ۲۰ | ..... دسته‌بندی ذرات در ترمودینامیک آماری                   |
| ۲۴ | ..... معرفی مقدماتی مجموعه                                  |
| ۲۶ | ..... برخی مفاهیم و معادله‌های ریاضی ضروری                  |
|    | (تبدیل، تقریب استرلینگ، ترتیب، ترکیب، احتمال، روش ضرایب     |
|    | لاگرانژ، روش استخراج میانگین، بسط‌ها، مشتق‌ها و انتگرال‌های |
|    | ضروری)                                                      |
| ۴۰ | ..... پرسش و مسأله                                          |
| ۴۳ | ..... فصل ۲: قوانین توزیع ذرات در ترازهای انرژی             |
| ۴۳ | ..... بیان ساده‌ای از یک توزیع                              |
| ۴۶ | ..... توزیع ماکروسکپی و توزیع میکروسکپی                     |
| ۴۹ | ..... توزیع ماکسول-بولتسمان                                 |
| ۵۶ | ..... قانون توزیع ماکسول-بولتسمان                           |
| ۶۵ | ..... واریانس جمعیت مولکولی و دمای مطلق منفی                |
| ۶۷ | ..... قانون توزیع بوز-اینشتین                               |
| ۷۱ | ..... قانون توزیع فرمی-دیراک                                |
| ۷۳ | ..... مقایسه قانون‌های توزیع                                |
| ۷۷ | ..... پرسش و مسأله                                          |
| ۸۳ | ..... فصل ۳: آمار ماکسول-بولتسمان و توابع ترمودینامیکی      |
| ۸۳ | ..... احتمال وابسته به یک انرژی مجاز                        |
| ۸۵ | ..... میانگین انرژی مولکولی                                 |
| ۸۷ | ..... به دست آوردن توابع ترمودینامیکی از تابع تقسیم         |
| ۸۸ | ..... انرژی درونی                                           |
| ۸۹ | ..... آنتالپی                                               |
| ۹۰ | ..... ظرفیت گرمایی                                          |

| صفحه | عنوان                                                 |
|------|-------------------------------------------------------|
| ۹۱   | آنترویی                                               |
| ۹۴   | انرژی آزاد هلمهولتز                                   |
| ۹۴   | فشار                                                  |
| ۹۵   | انرژی آزاد گیبس                                       |
| ۹۶   | پتانسیل شیمیایی                                       |
| ۹۶   | تعییر مولکولی گرما و کار تغییر حجم                    |
| ۱۰۲  | تمرین و مسأله                                         |
| ۱۰۵  | فصل ۴: توابع تقسیم و کاربرد آنها                      |
| ۱۰۵  | تابع تقسیم مولکولی                                    |
| ۱۰۶  | انرژی‌های شرکت کننده در تابع تقسیم مولکولی            |
| ۱۰۷  | تابع تقسیم انتقالی                                    |
| ۱۱۲  | تابع تقسیم چرخشی مولکول دو اتمی                       |
| ۱۱۶  | دمای مشخصه                                            |
| ۱۱۹  | تابع تقسیم چرخشی مولکول چند اتمی غیر خطی              |
| ۱۲۴  | تابع تقسیم ارتعاشی                                    |
| ۱۳۱  | تابع تقسیم الکترونی                                   |
| ۱۳۴  | تابع تقسیم هسته‌ای                                    |
| ۱۳۶  | تابع تقسیم مولکولی بر مبنای صفر بودن انرژی حالت پایه  |
| ۱۳۹  | تابع تقسیم مولی                                       |
| ۱۴۲  | تابع تقسیم کلاسیک و مکانیک آماری کلاسیک               |
| ۱۴۲  | تابع تقسیم مولکولی کلاسیک برای حرکت انتقالی در یک بعد |
| ۱۴۴  | تابع تقسیم مولکولی کلاسیک برای حرکت انتقالی در سه بعد |
| ۱۴۵  | تابع تقسیم کلاسیک برای حرکت انتقالی $N$ مولکول        |
| ۱۵۱  | به دست آوردن معادله حالت گاز                          |

|     |                                                                       |
|-----|-----------------------------------------------------------------------|
| ۱۵۱ | ..... معادله حالت یک مایع                                             |
| ۱۵۳ | ..... تابع تقسیم ارتعاشی با دید کلاسیک                                |
| ۱۵۷ | ..... تابع تقسیم چرخشی با دید کلاسیک                                  |
| ۱۵۸ | ..... تمرین و مسأله                                                   |
| ۱۶۵ | ..... فصل ۵: محاسبه توابع ترمودینامیکی از توابع تقسیم                 |
| ۱۶۵ | ..... محاسبه انرژی و آنتالپی انتقالی                                  |
| ۱۷۰ | ..... آنتروپی انتقالی                                                 |
| ۱۷۳ | ..... انرژی آزاد گیبس و انرژی آزاد هلمهولتز انتقالی                   |
| ۱۷۴ | ..... توابع ترمودینامیکی چرخشی                                        |
| ۱۷۶ | ..... توابع ترمودینامیکی ارتعاشی                                      |
| ۱۸۳ | ..... توابع ترمودینامیکی الکترونی                                     |
| ۱۸۸ | ..... توابع ترمودینامیکی هسته‌ای                                      |
| ۱۸۸ | ..... چند مسأله و تمرین حل شده                                        |
| ۱۹۸ | ..... پرسش و مسأله                                                    |
| ۲۰۳ | ..... فصل ۶: تعادل‌های شیمیایی و مخلوط‌های تعادلی در فاز گاز          |
| ۲۰۳ | ..... توابع ترمودینامیکی مخلوط‌های گازی                               |
| ۲۰۷ | ..... پتانسیل شیمیایی                                                 |
| ۲۰۸ | ..... تحلیل تعادل‌های شیمیایی از دید ترمودینامیک آماری                |
| ۲۱۸ | ..... عبارت $\mu^\circ$ و $\Delta G^\circ$ واکنش در ترمودینامیک آماری |
| ۲۲۶ | ..... مسأله‌های حل شده                                                |
| ۲۳۷ | ..... پرسش و مسأله                                                    |
| ۲۴۱ | ..... فصل ۷: کاربرد مجموعه سیستم‌ها در ترمودینامیک آماری              |
| ۲۴۱ | ..... معرفی مجموعه                                                    |

|     |                                                                                                                                  |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ۲۴۲ | ..... انواع مجموعه‌ها در ترمودینامیک آماری                                                                                       |
| ۲۴۲ | ..... مجموعه میکروکانونی                                                                                                         |
| ۲۴۳ | ..... مجموعه کانونی                                                                                                              |
| ۲۴۵ | ..... مجموعه گرندکانونی                                                                                                          |
| ۲۴۶ | ..... قانون توزیع برای مجموعه کانونی                                                                                             |
| ۲۵۲ | ..... عبارت توابع ترمودینامیکی سیستم بر حسب تابع تقسیم، $Q$                                                                      |
| ۲۶۲ | ..... قانون توزیع و توابع ترمودینامیکی در مجموعه گرندکانونی                                                                      |
| ۲۶۶ | ..... متغیرهای طبیعی یک مجموعه و تابع مشخصه آن                                                                                   |
| ۲۶۷ | ..... کاربرد نظریه آفت و حیز                                                                                                     |
| ۲۷۰ | ..... عبارت $P(E)$ برای مجموعه کانونی                                                                                            |
| ۲۷۳ | ..... تمرین و مسأله                                                                                                              |
| ۲۷۷ | ..... فصل ۸: مطالعه مقدماتی اثرات کوانتومی                                                                                       |
| ۲۷۷ | ..... آمار فرمی-دیراک و بوز-اینشتین                                                                                              |
| ۲۷۷ | ..... یادآوری برخی مطالب ضروری                                                                                                   |
| ۲۷۸ | ..... شرایط انطباق سه آمار بر هم                                                                                                 |
| ۲۸۴ | ..... انتخاب تابع تقسیم مناسب برای آمار فرمی-دیراک و بوز-اینشتین                                                                 |
| ۲۸۷ | ..... شرح مقدماتی از آمار فرمی-دیراک                                                                                             |
| ۲۸۸ | ..... تعداد مولکول‌ها در هر حالت و در هر سیستم                                                                                   |
| ۲۹۰ | ..... انرژی                                                                                                                      |
| ۲۹۰ | ..... حاصلضرب فشار در حجم                                                                                                        |
| ۲۹۲ | ..... اثرات کوانتومی نسبتاً ضعیف در گاز فرمی-دیراک ایده‌آل                                                                       |
| ۲۹۶ | ..... گاز فرمی-دیراک با خواص کوانتومی شدید-گاز الکترون<br>(تعداد الکترون‌ها، پتانسیل شیمیایی الکترون، انرژی، فشار، ظرفیت گرمایی) |
| ۳۰۵ | ..... شرح مقدماتی از آمار بوز-اینشتین                                                                                            |

|     |                                                                                               |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|     | (تعداد مولکول‌ها، انرژی، حاصلضرب فشار در حجم)                                                 |
| ۳۰۷ | اثرات کوانتومی نسبتاً ضعیف در گاز بوز-اینشتین ایده‌آل                                         |
|     | (تعداد مولکول‌ها، حاصلضرب فشار در حجم، انرژی)                                                 |
| ۳۱۲ | گاز بوز-اینشتین ایده‌آل با چند حالتی شدید-گاز فتون                                            |
| ۳۱۷ | تابش گرمایی-جسم سیاه-گاز فتون                                                                 |
| ۳۱۸ | سابقه تاریخی                                                                                  |
| ۳۲۰ | نگاه ترمودینامیک آماری به تابش جسم سیاه                                                       |
|     | (انرژی، فشار و آنتروپی گاز فتون، رسیدن به معادله‌های پلانک، رایلی-جینز، وین، استفان-بولتسمان) |
| ۳۲۸ | پرسش و مسأله                                                                                  |
| ۳۳۴ | فصل ۹: ترمودینامیک آماری بلورها                                                               |
| ۳۳۴ | ارتعاش یک بلور تک اتمی                                                                        |
| ۳۳۸ | مرور تاریخی در مورد ظرفیت گرمایی جامدات                                                       |
| ۳۴۰ | الگوی اینشتین برای ظرفیت گرمایی بلورها و توابع ترمودینامیکی آن‌ها                             |
| ۳۴۴ | الگوی دبی برای ظرفیت گرمایی بلورها و توابع ترمودینامیکی آن‌ها                                 |
| ۳۵۱ | فنون‌ها                                                                                       |
| ۳۵۳ | انواع نقص‌های موجود در بلورها                                                                 |
|     | (نقص‌های موازنه‌ای و غیر موازنه‌ای، نقص‌های شاتکی، فرنکل)                                     |
| ۳۵۵ | ترمودینامیک نقص‌ها در بلور                                                                    |
| ۳۵۸ | ترمودینامیک آلیاژهای دو جزیی                                                                  |
| ۳۶۰ | گاز شبکه‌ای ایده‌آل                                                                           |
| ۳۶۳ | پرسش و مسأله                                                                                  |
| ۳۶۷ | فصل ۱۰: موضوعات ویژه                                                                          |
| ۳۶۷ | گذار از ناپیوستگی به پیوستگی                                                                  |

|     |                                                        |
|-----|--------------------------------------------------------|
| ۳۷۱ | چرخش مانع‌دار                                          |
| ۳۷۳ | تابع تقسیم چرخشی مولکول چند اتمی                       |
| ۳۷۵ | ترمودینامیک آماری مولکول‌های اورتو و پارا              |
| ۳۸۰ | پتانسیل‌های بین مولکولی                                |
|     | (پتانسیل‌های کره سخت، چاه مربعی، ساترلند، لئارد، جونز) |
| ۳۸۳ | سهم غیر ایده‌آلی یک گاز در توابع ترمودینامیکی          |
| ۳۸۶ | ضریب سوم ویرال                                         |
| ۳۸۷ | ناهم‌هنگی وابسته به ارتعاش‌های مولکولی                 |
| ۳۸۸ | مدل یک بُعدی آیزرنگ                                    |
| ۳۹۲ | معرفی نظریه اختلال                                     |
| ۳۹۴ | منابع مورد استفاده در تدوین کتاب                       |
| ۳۹۵ | پیشوندها- القبای یونانی                                |
| ۳۹۶ | ثابت‌های بنیادی                                        |
| ۳۹۷ | واژه‌یاب                                               |