

**ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΝ**

**ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ**



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ὡς εἶδομεν εἰς τὴν "Κινητικὴν Θεωρίαν" ὑπάρχουν δύο τρόποι περιγραφῆς ἑνὸς συστήματος. Ἡ μακροσκοπικὴ (θερμοδυναμικὴ) περιγραφή καὶ ἡ μικροσκοπικὴ τοιαύτη.

Ἡ θερμοδυναμικὴ ἀναφέρεται εἰς τὰς μακροσκοπικὰς ἰδιότητες συστημάτων ἐν ἰσορροπία. Βασίζεται ἐπὶ ὀρισμένων νόμων καὶ ἐξ αὐτῶν καὶ μερικῶν ἄλλων προσθέτων παραδοχῶν καὶ πειραματικῶν δεδομένων διατυπώνει τὰς σχέσεις μεταξὺ τῶν μακροσκοπικῶν ἰδιοτήτων τῆς ὕλης. Ἡ ἀξία τῆς θερμοδυναμικῆς ἔγκειται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι δέν συνδέεται μὲ τὴν δομὴν τῆς ὕλης, καὶ εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι οὐδέποτε ἀδυνατεῖ νὰ δώσῃ ἀπάντησιν εἰς προβλήματα ἀναφερόμενα εἰς μακροσκοπικὰ συστήματα. Ὁ χρόνος εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν δέν ἀποτελεῖ μεταβλητὴν. Ἡ θερμοδυναμικὴ δέν δύναται νὰ δώσῃ πληροφορίας εἰς τὸ πρόβλημα τῆς ἐρμηνείας τῶν θερμοδυναμικῶν νόμων.

Ἡ στατιστικὴ μηχανικὴ ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν γεφύρωσιν τῆς μικροσκοπικῆς εἰκόνας μὲ τὴν μακροσκοπικὴν τοιαύτην, ἥτοι τοῦ μικροσκόσμου τῶν μορίων, ἀτόμων κλπ. μὲ τὴν θερμοδυναμικὴν. Ἐκ δεδομένης μικροσκοπικῆς εἰκόνας ἡ στατιστικὴ μηχανικὴ δύναται νὰ δώσῃ ἀπάντησιν εἰς τὸ ἐρώτημα ποῖα μακροσκοπικὴ συμπεριφορὰ ἀναμένεται ἐξ αὐτῆς καὶ συνεπῶς ἐπιτρέπει τὸν θεωρητικὸν ὑπολογισμὸν μακροσκοπικῶν ἰδιοτήτων ἐκ τῆς δεδομένης μικροσκοπικῆς εἰκόνας. Δι' ἀπλᾶ συστήματα ὡς π.χ. διὰ ἰδανικὰ ἀέρια ἢ τελείους κρυστάλλους, οἱ ὑπολογισμοὶ δέν παρουσιάζουν δυσκολίας. Σημαντικαὶ δυσκολίαι παρουσιάζονται εἰς τὴν περίπτωσιν ἀλληλεπιδρώντων μορίων καὶ εἰς

συμπεπυκνωμένας φάσεις. Ἡ ἀξιολόγησις τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς, ἐπὶ μακροσκοπικῆς κλίμακος, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀκριβείας τῆς χρησιμοποιηθείσης μικροσκοπικῆς εἰκό-  
νος.

Διὰ τὴν μικροσκοπικὴν περιγραφὴν ὁ ἀπαιτούμενος ἀριθμὸς τῶν μεταβλητῶν εἶναι τῆς τάξεως τῶν  $10^{23}$  κατὰ γραμμομόριον. Ἐπὶ παραδείγματι, ἐάν ἔχωμεν ἐντὸς δοχείου ἀέριον εὐρισκόμενον εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, δέν δυνάμεθα νά γνωρίζωμεν πόσα μόρια κινουῦνται κατὰ τὴν μίαν φοράν καί μέ ποίαν ταχύτητα. Ἀλλά ἡ ταχύτης καί ἡ θέσις τῶν μορίων (λόγω τῶν συγκρούσεων) συνεχῶς μεταβάλλονται. Ἐπομένως ἡ μικροσκοπικὴ κατάστασις μιᾶς δεδομένης καταστάσεως ἑνὸς μακροσκοπικοῦ συστήματος ἐν ἰσορροπία συνεχῶς μεταβάλλεται. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ὑπάρχουν πολλαί μικροσκοπικαὶ καταστάσεις, (μικροκαταστάσεις), ἀντιστοιχοῦσαι εἰς δεδομένην μακροσκοπικὴν κατάστασιν. Μέ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου πραγματοποιεῖται πᾶσα δυνατὴ μικροκατάστασις, ἐκ τῶν ὁποίων ἄλλαι θά ἀνήκουν εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, καί ἄλλαι εἰς κατάστασιν μὴ ἰσορροπίας. Ἐπειδὴ ὅμως ὁ ἀριθμὸς τῶν μικροκαταστάσεων αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας εἶναι ἀσυγκρίτως μεγαλύτερος ὅλων τῶν ἄλλων μικροκαταστάσεων (ὡς θά ἴδωμεν περαιτέρω), τό ἐν ἰσορροπία ἀέριον θά περιγράφεται σχεδόν διαρκῶς διὰ τῶν μικροκαταστάσεων αἱ ὁποῖαι ἀνήκουν εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας.

## I. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ MAXWELL - BOLTZMANN

### I.1. Έντροπία και πιθανότητα

Γνωρίζομεν ότι οιαδήποτε μή αντιστρεπτή διεργασία οδηγεί προς μίαν μόνον κατεύθυνσιν, δηλαδή προς τήν κατάστασιν ίσορροπίας τοῦ συστήματος. Ἡ αὐθόρμητος διεργασία οδηγεῖ τό σύστημα πρὸς μίαν κατάστασιν πλέον πιθανήν καί εἰς τήν ίσορροπίαν ἢ πιθανότης γίνεται μεγίστη. Ἡ αὐθόρμητος μεταβολή τοῦ συστήματος θεωρεῖται καί ὡς μεταβολή πρὸς τήν κατάστασιν τῆς μεγαλυτέρας ἀταξίας. Κατά τήν ἀμοιβαίαν διάχυσιν δύο ἀερίων, ὁ ἀριθμός τῶν μικροκαταστάσεων τοῦ συστήματος αὐξάνει, ἀλλά αὐξάνει ταυτοχρόνως καί ἡ ἀταξία τοῦ συστήματος (ἀνάμιξις ἀερίων). Τό αὐτό δύναται νά λεχθῆ καί διά τήν ἐλευθέραν ἐκτόνωσιν ἀερίου. Κατά τήν τῆξιν ἑνός στερεοῦ ἔχομεν ἐπίσης αὐξησιν τῆς ἀταξίας. Τό κρυσταλλικόν πλέγμα ἔχει ὠρισμένην διάταξιν ἐνῶ κατά τήν τῆξιν αὐτοῦ ἡ ἀταξία αὐξάνει. Ἡ ἀταξία συνεπάγεται τήν ἔλλειψιν πληροφοριῶν αἱ ὁποῖαι ἀφοροῦν εἰς τό σύστημα διότι ἔχομεν περισσοτέρας μικροκαταστάσεις εἰς τήν δεδομένην κατάστασιν τοῦ συστήματος.

Μέτρον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μικροκαταστάσεων αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς δεδομένην μακροσκοπικήν κατάστασιν εἶναι ἡ ἐντροπία. Ἐφ' ὅσον ὑπάρχουν περισσότεραι μικροκαταστάσεις εἰς τήν κατάστασιν τῆς ἀταξίας (ἡ ὁποία συνεπάγεται καί ἡύ-

Ξημένην πιθανότητα) έπεται ότι ή κατάσταση τής άταξίας άντιστοιχεί είς μεγαλύτεραν έντροπίαν από εκείνην είς τήν κατάσταση τής πλήρους τάξεως. Δηλαδή ή έντροπία αύξάνεται καθ' όσον άντιστοιχεί είς τήν μετάβασιν του συστήματος εκ καταστάσεως μικράς πιθανότητας είς τήν κατάσταση μεγαλύτερας πιθανότητας.

## 1. 2. 'Η πλέον πιθανή κατανομή

Γνωρίζομεν ήδη τήν κατανομήν τής κινητικής ένεργείας κατά Maxwell. 'Ο Boltzmann έπιλαμβάνεται του γενικωτέρου προβλήματος τής κατανομής των σωματίων μεταξύ των διαφόρων ένεργειακών καταστάσεων.

Κατά τήν έν συνεχεία μελέτην διαφόρων περιπτώσεων θεωρούμεν ότι έχομεν σύστημα άνεξαρτήτων σωματίων. Λέγοντες άνεξάρτητα σωματία έννοοϋμεν ότι ή δυναμική ένεργεια άλληλεπιδράσεως αύτων είναι μικρά. Μέ άλλους λόγους θεωρούμεν ότι, είς μίαν χρονικήν στιγμήν, ή κατάσταση ενός τυχόντος σωματίου δέν έπηρεάζεται από τήν κατάσταση των υπολοίπων σωματίων του συστήματος. 'Η ένεργεια εκάστου σωματίου είναι κβαντισμένη, λαμβάνει δέ τιμάς  $\epsilon_i = 0, 1, 2, \dots$  (είς άθαιρέτους μονάδας). 'Επίσης ύποθέτομεν ότι είς εκάστην ένεργειακήν στάθμην δύναται νά άντιστοιχοϋν περισσότεραι τής μιās κβαντικά καταστάσεις, δηλαδή ότι δύναται νά ύπάρχη εκφυλισμός τής ένεργειακής στάθμης. 'Εφ' όσον ή στατιστική μηχανική σχετίζεται μέ τήν πιθανότητα μιās καταστάσεως καί όχι μέ τήν βεβαιότητα, άπαιτείται κατ' άρχήν ή έκφρασις τής πιθανότητας καί μετά ταϋτα ή έκφρασις διά τήν μεγίστην πιθανότητα τής καταστάσεως, διότι, ως θά ίδωμεν, ή πλέον πιθανή κατανομή άντιστοιχεί είς τήν κατάσταση ίσορροπίας του συστήματος.

Θεωρήσωμεν  $N$  μή άλληλεπιδρώντα διακρίσιμα σωματία μέ όλικήν ένεργειαν ή όποία κεΐται έντός τής περιοχής  $E$  καί  $E + \delta E$ . 'Εκαστον σωματίον έχει τās αυτές έπιτρεπομένας ένεργειακάς καταστάσεις  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ . 'Ο αριθμός  $N_j$  των μορίων είς εκάστην έπιτρεπομένην ένεργειακήν κατάσταση καλεΐται αριθμός καταλήψεως. Τά σωματία είς εκάστην κυψελίδα του φα-

σικοῦ χώρου ἔχουν ὠρισμένην ἐνέργειαν εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἐνεργειῶν μεταξὺ  $\epsilon_j$  καὶ  $\epsilon_j + d\epsilon_j$ . Ἄς ὑποθέσωμεν ὅτι τοποθετοῦμεν τὰ  $N$  αὐτὰ σωματῖα εἰς στάθμης κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε νὰ ἔχωμεν  $N_0$  σωματῖα εἰς τὴν ἐνεργειακὴν στάθμην  $\epsilon_0$ ,  $N_1$  σωματῖα εἰς τὴν στάθμην  $\epsilon_1$  καὶ γενικῶς  $N_i$  σωματῖα εἰς τὴν ἐνεργειακὴν στάθμην  $\epsilon_i$ . Ὑπάρχουν  $N!$  τρόποι τοποθετήσεως (μικροκαταστάσεις) τῶν  $N$  σωματίων εἰς ἐνεργειακὰς στάθμης μέ  $N_0, N_1, N_2$  κλπ σωματῖα εἰς ἐκάστην στάθμην. Ἐπειδὴ ὅμως μετὰθεσις τῶν  $N_1$  σωματίων ἐντὸς τῆς στάθμης (1) δέν δημιουργεῖ νέαν κατανομήν, ἄρα πρέπει νὰ διαιρέσωμεν διὰ  $N_1!$  δηλαδὴ διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μεταθέσεων τῶν  $N_1$  σωματίων ἐντὸς τῆς στάθμης αὐτῆς. Ἐάν ἔχωμεν  $N_2$  σωματῖα εἰς τὴν στάθμην (2), πρέπει νὰ διαιρέσωμεν, διὰ τὸν αὐτὸν λόγον, διὰ  $N_2!$  κ.ο.κ. Ἐπομένως ὁ ἀριθμὸς τῶν τρόπων τοποθετήσεως (ἀριθμὸς μικροκαταστάσεων) τῶν  $N$  σωματίων μεταξὺ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν ὥστε νὰ ἔχωμεν  $N_0$  σωματῖα εἰς τὴν στάθμην 0,  $N_1$  εἰς τὴν στάθμην 1 κ.ο.κ., δηλαδὴ διὰ νὰ πραγματοποιηθῇ δεδομένη κατανομή (μακροκατάστασις) εἶναι:

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (\text{I.1})$$

Ἐφ' ὅσον δέν ὑπάρχει περιορισμὸς ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν καταλήψεως ἐκάστης στάθμης, ἔπεται ὅτι δι' ἐκάστην ἐνεργειακὴν στάθμην (i) ἡ τοποθέτησις τῶν  $N_i$  σωματίων εἰς  $g_i$  κβαντικὰς καταστάσεις ἐπιτυγχάνεται κατὰ διαφόρους τρόπους. Θεωρήσωμεν τὰ  $N_i$  σωματῖα τῶν  $g_i$  κβαντικῶν καταστάσεων τῆς ἐνεργειακῆς στάθμης  $\epsilon_i$ . Ἐκαστὸν σωματίον ἔχει  $g_i$  δυνατότητας καταλήψεως τῶν  $g_i$  διαφόρων καταστάσεων τῆς στάθμης αὐτῆς. Ἐν δεύτερον σωματίον ἔχει τὰς αὐτὰς  $g_i$  δυνατότητας καταλήψεως τῶν  $g_i$  διαφόρων καταστάσεων τῆς αὐτῆς στάθμης κ.ο.κ. Ὡς ἐκ τούτου ὁ ἀριθμὸς τῶν τρόπων κατὰ τοὺς ὁποίους  $N_i$  διακρίσιμα σωματῖα δύνανται νὰ κατανεμηθοῦν μεταξὺ τῶν  $g_i$  διαφόρων κβαντικῶν καταστάσεων τῆς ἰδίας ἐνεργειακῆς στάθμης θὰ εἶναι  $g_i^{N_i}$ . Ἐπομένως ἡ ἐξ. (I.1) γράφεται:

$$W = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (\text{I.2})$$

θεωρήσωμεν διά τήν απλότητα έν σύστημα έξ 7 σωματίων όλικῆς ένεργείας (δηλ. έσωτερικῆς ένεργείας) 7ε καί ότι εκαστον έξ αύτῶν δύναται νά έχη ένεργειαν 0, 1ε, 2ε, 3ε, 4ε, 5ε, 6ε, 7ε. θεωροῦμεν τά σωματία ως "έντοπισμένα" υπό τήν έννοιαν ότι έχουν καθορισμένην θέσιν είς τόν χῶρον, π.χ. θεωροῦμεν αύτά ως άρμονικούς ταλαντωτάς έντοπισμένους είς τό κρυσταλλικόν πλέγμα. Μολονότι τά ὅμοια αύτά σωματία εἶναι βασικῶς μή διακρίσιμα, δυνάμεθα νά τά θεωρήσωμεν ως διακρίσιμα, λόγω τῆς μονίμου θέσεως είς διαφόρους θέσεις τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Τά άέρια πρέπει νά θεωρηθοῦν ως μή διακρίσιμα. Ὁ νόμος κατανομῆς Maxwell - Boltzmann πρέπει νά τροποποιηθῆ είς τήν περίπτωσιν αύτήν, καθ' ὅσον ὁ άριθμός τῶν μικροκαταστάσεων, υπό τάς αύτάς συνθήκας, εἶναι πολύ μικρότερος, (κατά N!). Συνεπῶς ἡ έξ. (I.2) πρέπει διά τά άέρια νά γραφῆ ως έξῆς:

$$W = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (I.3)$$

Ἐάν τό άέριον έχη περιστροφικούς καί δονητικούς βαθμούς έλευθερίας, τότε δεχόμεθα ότι έχομεν διακρίσιμα σωματία. Ἐπομένως εἴτε τά σωματία εἶναι έντοπισμένα εἴτε ὄχι, πρέπει νά τά θεωρήσωμεν ως διακρίσιμα όταν καταστρώνομεν, ως θά ἴδωμεν περαιτέρω, τήν συνάρτησιν καταμερισμοῦ διά τούς έσωτερικούς βαθμούς έλευθερίας. Βασική άρχή τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς εἶναι ότι εκάστη μικροκατάστασις δεδομένης μακροκαταστάσεως εἶναι έξ ἴσου πιθανή. Ὑπάρχουν διάφοροι τρόποι τοποθετήσεως (μικροκαταστάσεις), τῆς αύτῆς πιθανότητος, τῶν 7 σωματίων είς τάς 8 ένεργειακάς στάθμας διά νά έχωμεν σύστημα όλικῆς ένεργείας 7ε. Αἱ κατανομαί αύταί δίδονται είς τόν κατωτέρω πίνακα.



Κατανομή	Αριθμός μορίων ενέργειας								Αριθμός μικροκαταστάσεων δι'έκάστην κατανομήν
	0	1ε	2ε	3ε	4ε	5ε	6ε	7ε	
1	-	7	-	-	-	-	-	-	1
2	6	-	-	-	-	-	-	1	7
3	5	1	-	-	-	-	1	-	42
4	5	-	1	-	-	1	-	-	42
5	5	-	-	1	1	-	-	-	42
6	4	1	1	-	1	-	-	-	210
7	4	1	-	2	-	-	-	-	105
8	4	2	-	-	-	1	-	-	105
9	4	-	2	1	-	-	-	-	105
10	3	1	3	-	-	-	-	-	140
11	3	2	1	1	-	-	-	-	420
12	3	3	-	-	1	-	-	-	140
13	2	3	2	-	-	-	-	-	210
14	2	4	-	1	-	-	-	-	105
15	1	5	1	-	-	-	-	-	42

Ἡ πιθανότητα νά εὑρεθῆ τό σύστημα εἰς οἰανδήποτε μικροκατάστασιν εἶναι ἡ αὐτή ἀλλά ἐκάστη κατανομή ἐπειδή ἔχει διάφορον ἀριθμόν μικροκαταστάσεων δέν εἶναι ἐξ ἴσου πιθανή. Ὑπό τὰς ἐπιβεβλημένας συνθήκας  $E, V, N = \text{σταθ}$ , ἡ πλέον πιθανή κατάσταση τοῦ συστήματος ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν κατανομήν μέ τόν μεγαλύτερον ἀριθμόν τῶν μικροκαταστάσεων,  $W_{\max}$ . Εἰς τό προηγούμενον παράδειγμα ἡ μακροκατάστασις ἡ ὁποία εἶναι πιθανωτέρα εἶναι ἡ 11, καθ'ὅσον ἀντιστοιχεῖ εἰς τόν μεγαλύτερον ἀριθμόν τῶν μικροκαταστάσεων,  $W_{\max} = 420$ . Ὅσον ὁ ἀριθμός τῶν σωματίων αὐξάνει τόσον ἡ συνεισφορά τοῦ  $W_{\max}$  γίνεται μεγαλυτέρα. Δι' ἕν γραμμομόριον ( $6 \cdot 10^{23}$  σωματῖα) ἡ συνεισφορά τοῦ  $W_{\max}$  εἶναι πρακτικῶς ἴση πρός  $W_{\text{ολ}}$  ( $\Omega$ ) καί συνεπῶς ἡ συνεισφορά τῶν ὑπολοίπων εἶναι ἀμελητέα.

Πρῶτος ὁ Boltzmann διετύπωσε τήν σχέσιν μεταξύ πιθανότητος καί ἐντροπίας. Ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς γνωρίζομεν ὅτι ἡ ἐντροπία ἑνός ἀπομονωμένου συνθέτου συστήματος (μετά τήν ἀφαίρεσιν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων) αὐξάνεται ὅταν τό σύ-

στημα υφίσταται αὐθόρμητον, μὴ ἀντιστρεπτήν, μεταβολήν καί εἰς τήν ἰσορροπίαν λαμβάνει τήν μεγίστην τιμήν. Δηλαδή αἱ τιμαὶ τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν εἶναι τοιαῦται ὥστε νά καθίστοῦν τήν ἐντροπίαν μεγίστην. Ὅμοίως, ἡ  $W$  αὐξάνεται καί λαμβάνει τήν μεγίστην τιμήν κατὰ τήν ἰσορροπίαν. Διά νά εὐρωμεν τήν σχέσιν μεταξὺ πιθανότητος καί ἐντροπίας θεωρήσωμεν δύο ὁμοια συστήματα  $A$  καί  $B$  ἐν διαθερμικῇ ἐπαφῇ μεταξὺ τῶν μέ ἐντροπίαν καί πιθανότητα  $S_A, W_A, S_B, W_B$  ἀντιστοίχως. Ἡ ἐντροπία τοῦ συνθέτου συστήματος, ὡς προσθετικὴ ἰδιότης, εἶναι  $S_A + S_B = S$ . Ἡ πιθανότης εἶναι πολλαπλασιαστικὴ ἰδιότης καί ἄρα  $W_A \cdot W_B = W$ . Ἔστω ὅτι

$$S = f(W)$$

Ἄρα

$$f(W_A) + f(W_B) = f(W_A \cdot W_B)$$

Παραγωγίζοντες ὡς  $W_B$  λαμβάνομεν

$$f'(W_B) = W_A f'(W_A \cdot W_B)$$

καί παραγωγίζοντες ὡς πρὸς  $W_A$  θά ἔχωμεν

$$W_A W_B f''(W_A \cdot W_B) + f'(W_A \cdot W_B) = 0$$

Ἄρα

$$W f''(W) + f'(W) = 0$$

$$f(W) = k \ln W + C$$

Ἐπειδὴ  $S = f(W)$  ἔπεται

$$S = k \ln W + S_0$$

ὑποθέτοντες, κατὰ Planck, ὅτι  $S_0 = 0$ , δηλαδή ὅτι ἡ ἐντροπία ὅλων τῶν τελείων κρυστάλλων εἰς  $T = 0$  εἶναι μηδέν, δυνάμεθα νά γράψωμεν

$$S = k \ln W$$

$W = 1$  σημαίνει ὅτι ὑπάρχει μία μικροκατάστασις εἰς τὸ σύστημα.

Εἰς τήν ἰσορροπίαν ἡ πιθανότης εἶναι μεγίστη

$$S = k \ln W_{\max}$$

εἴτε

$$S = k \ln \Omega(E, V, N)$$

(I.4)

Είς τό προηγούμενον παράδειγμα έχομεν δύο περιοριστικὰς συνθήκας

$$N = \sum_i N_i = \text{σταθ.} \quad (\text{I.5})$$

καί

$$\sum_i \epsilon_i N_i = E = \text{σταθ.} \quad (\text{I.6})$$

Διά τήν εὑρεσιν τῶν  $N_i$  τά ὁποῖα μεγιστοποιοῦν τήν  $W$ , ἢ ὁποῖα παρέχεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$W = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

θά ὑπολογίσωμεν τά  $N_i$  διά τά ὁποῖα λαμβάνει τήν μέγιστην τιμήν ὁ  $\ln W$ , καθ' ὅσον τοῦτο εἶναι εὐκολώτερον (τό  $W_{\max}$  ἀντιστοιχεῖ εἰς τό  $\ln W_{\max}$ , καί ἐπί πλέον δύναται νά χρησιμοποιηθῆ διά τόν ὑπολογισμόν τῆς ἐντροπίας).

Διά λογαριθμίσσεως τῆς προηγουμένης σχέσεως έχομεν:

$$\ln W = \ln N! + \sum_i (N_i \ln g_i - \ln N_i!) \quad (\text{I.7})$$

Χρησιμοποιοῦντες τήν προσεγγιστικὴν σχέσιν Stirling λαμβάνομεν

$$\ln W = N \ln N - N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i) \quad (\text{I.8})$$

Ἄλλὰ  $\sum_i N_i = N$

$$\text{καί ἄρα} \quad \ln W = N \ln N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i) \quad (\text{I.9})$$

Εἰς τήν ἰσορροπίαν θά έχωμεν

$$d \ln W_{\max} = \sum_i (\ln g_i dN_i - \ln N_i dN_i - dN_i) = 0 \quad (\text{I.10})$$

$$\text{Ἄλλὰ} \quad \sum_i dN_i = dN = 0 \quad (\text{I.11})$$

$$\text{καί} \quad dE = \sum_i \epsilon_i dN_i = 0 \quad (\text{I.12})$$

$$\text{Ἄρα} \quad d \ln W_{\max} = \sum_i \ln \left( \frac{g_i}{N_i} \right) dN_i = 0 \quad (\text{I.13})$$

ἢ ὁποῖα ἀποτελεῖ τήν συνθήκην διά τήν μεγιστοποίησιν τοῦ  $\ln W$ . Εἰς τό σύστημα τοῦτο έχομεν τὰς δύο περιοριστικὰς συνθήκας (I.11) καί (I.12). Διά νά εὑρωμεν τόν ἀριθμόν τῶν σωματίων  $N_i$  (πληθυσμόν) κάθε ἐνεργειακῆς στάθμης εἰς τήν κατάστασιν

ίσορροπίας, ήτοι τήν πιθανωτέραν κατανομήν διά τας διαφόρους ένεργειακάς στάθμας πρέπει νά λάβωμεν όπ' όψιν τας τρεις άνωτέρω σχέσεις. Πρός τούτο χρησιμοποιούμεν τήν μέθοδον Lagrange και εύρίσκομεν

$$\sum_i \left( \ln \frac{N_i}{g_i} + \alpha + \beta \epsilon_i \right) dN_i = 0$$

όπου α και β αύθαίρετοι σταθεραί.

Δίδοντες είς τας σταθεράς α και β τιμάς ώστε οι συντελεσταί τών  $dN_0$  και  $dN_1$  νά μηδενίζωνται, καταλήγομεν, κατά τά γνωστά, είς τήν γενικήν σχέσηιν

$$\ln \frac{N_i}{g_i} + \alpha + \beta \epsilon_i = 0, \quad (\text{I.14})$$

Έκ τής (I.14) έχομεν

$$N_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} \quad (\text{I.15})$$

Ή έξίσωσις αύτή δίδει τήν πλέον πιθανήν κατανομήν τών σωματιών διά τας διαφόρους ένεργειακάς στάθμας, δηλαδή δίδει τόν πληθυσμόν κάθε ένεργειακής στάθμης είς τήν κατάστασιν ίσορροπίας.

#### Προσδιορισμός τών α και β

Ή τιμή τής σταθεράς α εύρίσκεται έκ τής συνθήκης

$$\sum_i N_i = N. \quad \text{Άρα ή έξ. (I.15) γράφεται:}$$

$$N = \sum_i N_i = \sum_i g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

Έξ αύτής έχομεν

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}} \quad (\text{I.16})$$

τό άθροισμα  $\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$  παίζει σπουδαϊόν ρόλον είς τήν στατιστικήν μηχανικήν και καλεϊται μοριακόν άθροισμα καταστάσεων ή μοριακή συνάρτησις καταμερισμού και παρίσταται διά τού  $f$ , ήτοι:

$$f \equiv \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (\text{I.17})$$

Έφ' ὅσον  $S = k \ln W$ , βάσει τῆς ἐξ. (I.9) ἔχομεν

$$S = kN \ln N - k \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i}$$

Ἀλλά ἐκ τῆς (I.16) καὶ (I.17) προκύπτει

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{N e^{-\beta \epsilon_i}}{f} \quad (\text{I.18})$$

εἶτε

$$\ln \frac{N_i}{g_i} = \ln N - \beta \epsilon_i - \ln f$$

Ἄρα

$$\begin{aligned} S &= kN \ln N - k \sum_i N_i \ln N + k \sum_i N_i \beta \epsilon_i + k \sum_i N_i \ln f \\ &= kN \ln N - kN \ln N + k\beta E + kN \ln f \\ &= kN \ln f + k\beta E \end{aligned} \quad (\text{I.19})$$

Ἐπειδὴ

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$$

ἄρα ἐκ τῆς (I.19) λαμβάνομεν

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{kN}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_V \left( \frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_V + k\beta + kE \left( \frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_V \quad (\text{I.20})$$

Ἐφ' ὅσον  $E = \sum_i \epsilon_i N_i$ ,  $N = \sum_i N_i$  ἔπεται ὅτι

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_V = - \sum_i \epsilon_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} = - \frac{E}{N} f$$

Ἐπομένως ἡ ἐξ. (I.20) γράφεται:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V &= -kE \left( \frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_V + k\beta + kE \left( \frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_V \\ &= k\beta = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT} \end{aligned}$$

Οὕτω προσδιορίζεται καὶ ἡ σταθερά  $\beta$ . Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (I.18) γράφεται

$$f \equiv \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (\text{I.21})$$

Ἡ μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ  $f$  ἀποτελεῖ τὴν καρδίαν τῶν στατιστικῶν πληροφοριῶν. Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ὅταν θε-

ωροῦμεν ἐνεργειακὰς στάθμας, ἡ ἐκάστοτε  $g_i$ -ἐκφυλισμένη στάθμη ἐνεργείας  $\epsilon_i$  θὰ παρίσταται εἰς τὴν συνάρτησιν καταμερισμοῦ  $\left( \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \right)$  ὡς τὸ γινόμενον  $g_i e^{-\epsilon_i/kT}$ .

Ἐάν θεωροῦμεν κβαντικὰς καταστάσεις, αἱ  $g_i$  διάφοροι κβαντικαὶ καταστάσεις μὲ ἐνέργειαν  $\epsilon_i$  θὰ παρίστανται εἰς τὴν συνάρτησιν καταμερισμοῦ  $\left( \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \right)$  ὡς ἄθροισμα  $g_i$  ὁμοίων  $e^{-\epsilon_i/kT}$  ὄρων.

Ἄρα θὰ ἔχωμεν:

$$\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = f = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (\text{I.22})$$

(δι' ἐνεργειακὰς στάθμας)                      (διὰ κβαντικὰς καταστάσεις)

Ἐπομένως ἡ ἐξ. (I.18) γράφεται

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{f} \quad (\text{I.23})$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ δίδει τὸ ποσοστὸν τῶν μορίων εἰς τὴν πλέον πιθανὴν κατανομήν, δηλαδὴ τὴν κατανομήν Maxwell-Boltzmann. Ὁ λόγος τῶν πληθυσμῶν τῶν δύο ἐνεργειακῶν σταθμῶν, π.χ. 1, 0, μὲ  $g=1$ , εἶναι:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{e^{-\epsilon_1/kT}}{e^{-\epsilon_0/kT}} = e^{-(\epsilon_1 - \epsilon_0)/kT} = e^{-\Delta\epsilon/kT}$$

Ἐάν θέσωμεν διὰ τὴν κατωτάτην στάθμην  $\epsilon_0=0$  θὰ ἔχωμεν

$$N_1 = N_0 e^{-\epsilon_1/kT}$$

Ὁ πληθυσμὸς τῆς στάθμης 1 αὐξάνεται μὲ αὐξησιν τῆς T.

Ἡ  $f$  περατοῦται πρακτικῶς ὅταν  $\epsilon_1 \gg kT$ . Ὄταν ἡ πρώτη, ἀνωθεν τῆς βασικῆς, στάθμη ἀπέχει πολὺ ἀπὸ ἐνεργειακῆς πλευρᾶς, τότε  $f \approx 1$ . Ἐάν  $\epsilon_i \ll kT$  τότε  $f \gg 1$  καὶ ἔχομεν πολλοὺς ὄρους. Ἄρα ἡ τιμὴ τῆς  $f$  ἀποτελεῖ μέτρον τῆς ἐκτάσεως τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν, διότι τὰ μόρια κατανέμονται μεταξὺ τῶν διαφόρων ἐνεργειακῶν καταστάσεων ἀναλόγως πρὸς τὸ μέγεθος τοῦ ὄρου  $e^{-\epsilon_i/kT}$  τῆς καταστάσεως αὐτῆς. Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι τὸ  $W_{\max}$  ὑπελογίσθη ὑπὸ τὰς περιοριστικὰς συνθήκας

E=σταθ., N=σταθ, V=σταθ, ήτοι τό σύστημα ύπετέθη άπομο-  
νωμένον.

Είς τά προηγούμενα είδομεν ότι είς τήν ίσορροπίαν δέν  
συνεισφέρουν πρακτικώς άλλαι τιμαί  $W_i$  έκτός του  $W_{max}$ . Τοῦτο  
καταφαίνεται από τό έξής παράδειγμα:

θεωρήσωμεν ότι έχομεν έν σύστημα σωματίων τά όποια κατανέ-  
μονται είς στάθμας, ώς άπαιτεί ή πλέον πιθανή κατανομή. Έ-  
στω ήδη ότι έν μόριον, κατά εκατομμύριον μορίων, μεταπίπτει  
έκ τής πρώτης στάθμης είς τήν άμέσως άνωτέραν, καί διά νά  
διατηρηθῆ ή ένέργεια σταθερά έν μόριον, κατά εκατομμύριον  
μορίων, μεταπίπτει έκ τής αύτής πρώτης στάθμης είς τήν βα-  
σιικήν στάθμην. Ό πληθυσμός τών τριών ένεργειακών σταθμών  
πρό καί μετά τήν μετάπτωσην παρίσταται υπό του σχήματος

Στάθμη	Άρχικώς	Τελικώς
2	c	c+γb
1	b	b-2γb
0	a	a+γb

όπου  $\gamma=10^{-6}$ .

Ή νέα κατανομή μέ δύο μόνον μετατοπισθέντα μόρια, κατά εκα-  
τομμύριον, θεωρείται άσφαλώς ώς παραπλησία κατανομή. Άλλά  
πόσον όλιγώτερον πιθανή είναι τής πρώτης;

Έχομεν:

$$R = \frac{W_{\text{αρχ}(\text{max})}}{W_{\text{τελ}(\text{max})}} = \frac{(a+\gamma b)!(b-2\gamma b)!(c+\gamma b)!}{a!b!c!}$$

Έπειδή

$$\frac{(n+x)!}{n!} \approx \left(n + \frac{x}{2}\right)^x$$

έπεται

$$R = \left[ \frac{(a+\gamma b/2)(c+\gamma b/2)}{(b-\gamma b)^2} \right]^{\gamma b}$$

Έάν αι ένεργειακαί στάθμαι θεωρηθοῦν, διά τήν απλότητα, ί-  
σαπέχουσαι ή κατανομή Boltzmann δίδει:

$$\frac{c}{b} = \frac{n_2}{n_1} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-D}, \quad \text{όπου} \quad D = \frac{\Delta E}{kT}$$

$$\frac{b}{\alpha} = \frac{n_1}{n_0} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-D}$$

$$c = be^{-D}, \quad \alpha = be^D$$

Εισάγοντες τās σχέσεις αυτές εις τήν προηγουμένην σχέσιν, δια τó R, λαμβάνομεν

$$R = \left[ \frac{(e^D + \gamma/2)(e^{-D} + \gamma/2)}{(1-\gamma)^2} \right]^{\gamma b} \approx \left( 1 + \frac{\gamma}{2} e^D + \frac{\gamma}{2} e^{-D} \right)^{\gamma b}$$

Ἐς ἐξειδικεύσωμεν ἀκόμη τó παράδειγμά μας καί ἄς ἐφαρμόσωμεν τήν σχέσιν αὐτήν εις τās δονητικές ἐνεργειακές στάθμας  $\text{HCl}_{(g)}$  εις  $300^\circ\text{K}$ :

$$D_{\text{HCl}} = \frac{h\nu_0}{kT} = 14, \quad e^D = 1,2 \cdot 10^6, \quad e^{-D} = 0,83 \cdot 10^{-6}$$

$$R_{\text{HCl}} \approx \left[ 1 + \frac{1}{2} \cdot 10^{-6} (1,2 \cdot 10^6) \right]^{\gamma b} = (1,6)^{\gamma b}$$

Ἄλλά b εἶναι ὁ ἀριθμός τῶν μορίων, κατὰ γραμμομόριον, εις τήν πρώτην διηγετημένην ἐνεργειακὴν στάθμην,  $N_1 e^{-D} \approx 5 \cdot 10^{17}$  μόρια. Ἄρα  $\gamma b \approx 5 \cdot 10^{11}$ . Συνεπῶς ἔχομεν

$$R_{\text{HCl}} \approx \frac{W_{\text{αρχ(max)}}}{W_{\text{τελ(max)}}} \approx 1,6^{5 \cdot 10^{11}} \approx (10^{10})^{11}$$

Δηλαδή ὁ λόγος τῆς πλέον πιθανῆς κατανομῆς πρὸς τήν κατανομήν ἡ ὁποία διαφέρει αὐτῆς μόνον ὡς πρὸς δύο μόρια, κατὰ ἑκατομμύριον μορίων, εἶναι τῆς τάξεως  $(10^{10})^{11}$ . Τοῦτο σημαίνει ὅτι πρέπει νά λάβωμεν ὑπ'ὄψιν μόνον τήν πλέον πιθανήν κατανομήν.

Ἡ μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ εἶναι πολὺ χρήσιμος ὅταν ἔχωμεν ἀνεξάρτητα μὴ ἀλληλεπιδρῶντα σωματῖα, ὡς ἰδανικόν ἀέριον μορίων μὲ διαμοριακὴν ἐνέργειαν ἀμελητέαν, ἐν σχέσει πρὸς τήν κινητικὴν τῶν ἐνέργειαν, καθ'ὅσον ἄλλως ἢ περιγραφὴ τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος ἀπαιτεῖ τήν μορφήν τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως  $V(r)$ . Εἰς ἰδανικά πολυατομικά μόρια θεωροῦμεν ὅτι δέν ὑπάρχει πρακτικῶς ἀλληλεπίδρασις μετὰξὺ τῶν διαφόρων βαθμῶν ἐλευθερίας. Ἡ δευτέρα περίπτωσις μὴ ἀλληλεπιδράσεως εἶναι μετὰξὺ τῶν σωματίων τελείου κρυστάλλου.



Ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ παίζει κεντρικόν ρόλον εἰς τοὺς ὑπολογισμοὺς τῶν θερμοδυναμικῶν παραμέτρων. Π.χ. διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας μακροσκοπικοῦ συστήματος λαμβάνομεν τὰς σχέσεις

$$E = \sum_i N_i \varepsilon_i \quad \text{καί} \quad N_i = \frac{N e^{-\varepsilon_i/kT}}{f}$$

Ἄρα

$$\bar{E} = N \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

καί

$$E \equiv \bar{E} = N \frac{kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (f)_V}{f} = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_V \quad (I.24)$$

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν θερμοχωρητικοτήτων ἐκ τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ χρησιμοποιοῦμεν τὴν ἐξίσωσιν

$$c_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( RT^2 \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right) \right]_V$$

$$\text{καί τὰ σχέσεις } f' = \frac{\partial f}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \quad \text{καί} \quad f'' = \frac{\partial^2 f}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)^2}$$

Ἄρα

$$\begin{aligned} c_v &= - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( R \frac{\partial \ln f}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right) \right]_V \\ &= \frac{R}{T^2} \left[ \frac{f''}{f} - \left( \frac{f'}{f} \right)^2 \right]_V \end{aligned} \quad (I.25)$$

### 1.3. Ἀνεξάρτητα μὴ ἐντοπισμένα σωμάτια (ἰδανικὸν ἀέριον)

Διὰ τὰ ἰδανικὰ ἀέρια εἶδομεν ὅτι ἰσχύει:

$$W = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

καί ἄρα, λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὴν προσεγγιστικὴν σχέσιν Stirling, ἔχομεν

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i \ln N_i! = \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \\ &= \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N \end{aligned} \quad (I.26)$$

Αντιμετωπίζομεν πάλιν τό αυτό πρόβλημα, δηλαδή τῆς μεγιστοποίησης τοῦ  $\ln W$  ὑπό τάς δύο περιοριστικὰς συνθήκας (11) καί (12). Ἀκολουθοῦντες τήν αὐτήν, ὡς προηγουμένως, διαδικασίαν καταλήγομεν εἰς τήν γνωστήν ἤδη σχέσιν

$$N_i = \frac{Ng_i e^{-\epsilon_i/kT}}{f} \quad \text{εἴτε} \quad \frac{N_i}{g_i} = \frac{Ne^{-\epsilon_i/kT}}{f}$$

Ἐφ' ὅσον  $S = k \ln W$  ἔπεται ὅτι

$$S = -k \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i} + kN \quad (\text{I.27})$$

Βάσει δέ τῆς προηγουμένης σχέσεως λαμβάνομεν

$$S = -k \sum_i N_i \left( \ln \frac{N}{f} - \frac{\epsilon_i}{kT} \right) + kN \quad (\text{I.28})$$

καί ἄρα

$$S = Nk \ln \frac{f}{N} + \frac{E}{T} + kN \quad \text{εἴτε} \quad S = kN \left( \ln \frac{f}{N} + 1 \right) + \frac{E}{T} \quad (\text{I.29})$$

Ἡ σχέση ἀυτή ἐπιτρέπει τόν ὑπολογισμόν τῆς ἐντροπίας ἰδανικοῦ μονατομικοῦ ἀερίου ἐκ τῆς μοριακῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ  $f$ . Ὁμοίως δυνάμεθα νά εἰρωμεν τήν σχέσιν μεταξύ πίεσεως καί μοριακῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ.

Ἐφ' ὅσον ἰσχύει

$$dE = TdS - PdV$$

εἴτε

$$P = - \frac{dE}{dV} + T \frac{dS}{dV}$$

ἄρα

$$P = - \left[ \frac{\partial}{\partial V} (E - TS) \right]_T$$

Γνωρίζομεν ὅμως ἤδη τήν σχέσιν μεταξύ  $S$  καί  $f$ . Ἄρα

$$E - TS = -NkT \ln \frac{f}{N} - NkT$$

καί ἐπομένως

$$P = NkT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial V} \right)_T \quad (\text{I.30})$$

#### 1.4. Συνάρτησις καταμερισμοῦ μονατομικοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου

Ἡ μεταφορικῆ ἐνέργεια μορίου μάζης  $m$  κινουμένου ἐντός δοχείου διαστάσεων  $a, b, c$  δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left[ \left( \frac{n_x}{a} \right)^2 + \left( \frac{n_y}{b} \right)^2 + \left( \frac{n_z}{c} \right)^2 \right]$$

Άρα η μοριακή συνάρτησις καταμερισμού είναι:

$$f = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left[ \left( \frac{n_x}{a} \right)^2 + \left( \frac{n_y}{b} \right)^2 + \left( \frac{n_z}{c} \right)^2 \right]} \quad (\text{I. 31})$$

Αλλά αι στάθμαι της μεταφορικής ενέργειας κείνται λίαν πλησίον μεταξύ των, ὥστε ἄνευ σημαντικοῦ σφάλματος τὸ ἄθροισμα δύναται νά ἀντικατασταθῇ ὑπὸ ὀλοκληρώματος, καί θά ἔχωμεν:

$$f = \left[ \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left( \frac{n_x}{a} \right)^2} dn_x \right] \cdot \left[ \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left( \frac{n_y}{b} \right)^2} dn_y \right] \cdot \left[ \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left( \frac{n_z}{c} \right)^2} dn_z \right]$$

Τὸ ὀλοκλήρωμα, ὡς δίδεται ἐκ τῆς κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων ὑπὸ τοῦ πίνακος (4.1), εἶναι:

$$\int_0^\infty e^{-av^2} dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Ἐπομένως

$$f = \left[ \frac{a}{2} \frac{(8\pi mkT)^{1/2}}{h} \right] \cdot \left[ \frac{b}{2} \frac{(8\pi mkT)^{1/2}}{h} \right] \cdot \left[ \frac{c}{2} \frac{(8\pi mkT)^{1/2}}{h} \right]$$

καί ἐφ' ὅσον  $a \cdot b \cdot c = V$  προκύπτει:

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \quad (\text{I. 32})$$

Κατωτέρω ὑπολογίζονται ἡ πίεσις, ἐνέργεια καί ἡ ἐντροπία ἰδανικοῦ ἀερίου.

### 1) Πίεσις ἰδανικοῦ μονατομικοῦ ἀερίου

Γνωρίζομεν ἤδη ὅτι (I. 30):

$$P = NkT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial V} \right)_T$$

Ἀλλά διὰ δεδομένην  $n$  καί  $T$ , ἡ  $f$  ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τοῦ  $V$  καί θά ἔχωμεν:

$$P = NkT \left( \frac{1}{V} \right) = \frac{NkT}{V}$$

καί κατὰ γραμμομόριον

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

2) Ενέργεια ιδανικού μονατομικού αερίου

Γνωρίζομεν ήδη ότι (I.24):

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

Άρα

$$E = NkT^2 \left( \frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2} NkT \quad (I.33)$$

καί κατά γραμμομόριον

$$E = \frac{3}{2} RT \Rightarrow c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

δηλ. τό  $c_v$  είναι ανεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας.

3) Εντροπία ιδανικού μονατομικού αερίου

Γνωρίζομεν ήδη ότι:

$$S = Nk \ln \frac{f}{N} + \frac{E}{T} + Nk$$

καί

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V$$

άρα

$$S = Nk \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{Nh^3} + \frac{5}{2} \right] \quad (I.34)$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὴν ἐξίσωσιν Sackur - Tetrode.  
θέτοντες

$$V = NkT/P$$

λαμβάνομεν

$$S = Nk \left[ \frac{5}{2} \ln T + \ln \left[ \frac{k^{5/2} (2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right] + \frac{5}{2} - \ln P \right] \quad (I.35)$$

Ἡ ἐξ. (I.34), δι' ἓνα γραμμομόριον ιδανικοῦ μονατομικοῦ μορίου, γράφεται

$$S = \frac{3}{2} R \ln T + R \ln V + \frac{3}{2} R \ln M + k' \quad (I.36)$$

ὅπου αἱ σταθεραὶ περιελήφθησαν εἰς τὴν  $k'$ .

Εἰς τὴν ἐξ. (I.36) παρατηροῦμεν ὅτι μέ ἀύξησιν τοῦ ὀγκου, ὅταν οἱ ἄλλοι ὄροι τηροῦνται σταθεροί, ἔχομεν ἀύξησιν τῆς  $S$ . τοῦτο δικαιολογεῖται διότι ὅσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ διαθέσιμος ὀγκος τόσοσιν περισσότεραι διατάξεις εἶναι δυναταί. Ἀπό

κβαντομηχανικής πλευράς, με την αύξηση του όγκου, οι ενεργειακοί στάθμοι προσεγγίζουν μεταξύ των, ο λόγος  $f/N$  αύξάνει (ως θα δειχθῆ εἰς τὰ ἐπόμενα) καί κατά συνέπειαν ἔχομεν περισσότερας ενεργειακῆς στάθμης διὰ τὰ σωματῖα. Διὰ τόν αὐτόν λόγον αὐξάνει καί ἡ  $W$ . Ἡ  $S$  αὐξάνει ἐπίσης μέ αύξησης τῆς θερμοκρασίας καί τοῦτο εἶναι βεβαίως λογικόν. Ἐπίσης μέ αύξησης τῆς μάζης ἔχομεν αύξησης τῆς  $S$ . Τοῦτο ἐπίσης δικαιολογεῖται διότι μέ αύξησης τῆς μάζης ἔχομεν πλησιεστέρας μεταξύ των ενεργειακῆς στάθμης καί ἄρα αὐξάνει ὁ λόγος  $f/N$ . Ἡ  $S$  τῆς ἐξ. (I.34) τείνει πρός τό ἀπειρον διὰ  $T \rightarrow 0$  ἐν ἀντιθέσει πρός τόν τρίτον θερμοδυναμικόν νόμον. Ἡ δυσκολία αὕτη προκύπτει ἀπό τήν ἀντικατάστασιν τοῦ ἀθροίσματος τῆς ἐξ. (I.31) μέ ὀλοκλήρωμα, ἡ ὁποία δέν δικαιολογεῖται διὰ θερμοκρασίας πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Εἰς τό κανονικόν σημεῖον ζέσεως ὁ κεκορεσμένος ἀτμός ικανοποιεῖ μέ καλήν προσέγγισιν τούς νόμους τῶν ἰδανικῶν ἀερίων. Ἴσχύει

$$\Delta H_{εξ} = T\Delta S$$

εἴτε

$$S_g - S_l = \frac{\Delta H_{εξ}}{T}$$

Ἀπό τήν προηγουμένην σχέσιν καί τήν ἐξ. (I.35) ἔχομεν

$$\ln P = -\frac{S_l}{R} - \frac{\Delta H_{εξ}}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[ k^{5/2} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (I.37)$$

Ἡ σχέση αὕτη ἀποτελεῖ τήν ἐξίσωσιν Sackur-Tetrode διὰ τήν τάσιν ἀτμῶν εἰς θερμοκρασίαν  $T$ . Εἰς ἐπαρκῶς χαμηλάς θερμοκρασίας ἡ  $S_l$  εἶναι ἀμελητέα ἔναντι τοῦ ὅρου  $\Delta H_{εξ}/T$ . Ἐπομένως γνωρίζοντες τό  $\Delta H_{εξ}$  ὑπολογίζομεν τήν τάσιν ἀτμῶν  $P$ . Ἐάν ἡ  $S_l$  δέν εἶναι ἀμελητέα ὑπολογίζεται ἀπό μετρήσεις τῆς θερμοχωρητικότητος.

### 1. 5. Συνάρτησις καταμερισμοῦ συστήματος $N$ μορίων

Ἡ μοριακή συνάρτησις καταμερισμοῦ  $f = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$  ἐκφράζεται συναρτήσιν τῶν ενεργειακῶν σταθμῶν  $\epsilon_i$  τοῦ μορίου τῶν

οποίων ο έκφυλισμός είναι  $g_i$ . Δυνάμεθα όμως νά λάβωμεν καί τήν συνάρτησιν καταμερισμοῦ  $Q$  συστήματος  $N$  ὁμοίων μορίων. Ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ  $Q$  τοῦ συστήματος τούτου παρέχεται ὑπό παρομοίας σχέσεως, ἦτοι

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT} \quad (I.38)$$

ὅπου οἱ ὅροι  $E_i$  παριστοῦν τὰς ἐνεργείας αἱ ὁποῖαι σχετίζονται μέ κάθε δυνατήν κβαντικήν κατάστασιν τοῦ συστήματος τούτου. Διά νά εἰρωμεν τήν σχέσιν μεταξύ  $Q$  καί  $f$  θεωρήσωμεν ἕν σύστημα ἐκ δύο μόνον ἀνεξαρτήτων ἁρμονικῶν ταλαντωτῶν τοῦ αὐτοῦ εἴδους, (ὑποσυστημάτων), ἐντοπισμένων εἰς τὰς θέσεις  $\alpha$  καί  $\beta$ . Ἄς ὑποθέσωμεν περαιτέρω ὅτι εἶναι ἐπιτρεπταί μόνον τρεῖς κβαντικάι καταστάσεις τῶν σωματίων εἰς ἐκάστην θέσιν καί ἔστω  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  αἱ ἰδιοσυναρτήσεις καί  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$  αἱ ἰδιοτιμαί τῆς ἐνεργείας. Πρέπει νά λάβωμεν ὑπ'ὄψιν κάθε συνδυασμόν τῶν κβαντικῶν καταστάσεων τῶν δύο ὁμοίων σωματίων τοῦ συστήματος.

Κατάστασις συστήματος	θέσις ( $\alpha$ )	( $\beta$ )	Ἰδιοσυνάρτησις συστήματος	Ἰδιοτιμαί ἐνεργείας συστήματος
1	$\psi_1$	$\psi_1$	$\psi_1(\alpha)\psi_1(\beta)$	$2\epsilon_1 = E_1$
2	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_1(\alpha)\psi_2(\beta)$	$\epsilon_1 + \epsilon_2 = E_2$
3	$\psi_1$	$\psi_3$	$\psi_1(\alpha)\psi_3(\beta)$	$\epsilon_1 + \epsilon_3 = E_3$
4	$\psi_2$	$\psi_1$	$\psi_2(\alpha)\psi_1(\beta)$	$\epsilon_2 + \epsilon_1 = E_4$
5	$\psi_2$	$\psi_2$	$\psi_2(\alpha)\psi_2(\beta)$	$2\epsilon_2 = E_5$
6	$\psi_2$	$\psi_3$	$\psi_2(\alpha)\psi_3(\beta)$	$\epsilon_2 + \epsilon_3 = E_6$
7	$\psi_3$	$\psi_1$	$\psi_3(\alpha)\psi_1(\beta)$	$\epsilon_3 + \epsilon_1 = E_7$
8	$\psi_3$	$\psi_2$	$\psi_3(\alpha)\psi_2(\beta)$	$\epsilon_3 + \epsilon_2 = E_8$
9	$\psi_3$	$\psi_3$	$\psi_3(\alpha)\psi_3(\beta)$	$2\epsilon_3 = E_9$

Διά τό σύστημα τοῦτο αἱ ἐνεργειακαί στάθμαι  $2\epsilon_1, 2\epsilon_2, 2\epsilon_3$  δέν εἶναι ἐκφυλισμένα, ἐνῶ αἱ ἐνεργειακαί στάθμαι  $\epsilon_1 + \epsilon_2, \epsilon_2 + \epsilon_3$ , καί  $\epsilon_3 + \epsilon_1$  εἶναι διπλῶς ἐκφυλισμένα.

Ἡ μοριακή συνάρτησις καταμερισμοῦ  $f$  ἐκάστου σωματίου εἶναι

$$f = e^{-\epsilon_1/kT} + e^{-\epsilon_2/kT} + e^{-\epsilon_3/kT}$$

καί ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ  $Q$  τοῦ συστήματος, ἡ ὁποία πρέπει νά περιέχη ἕνα ὄρον δι' ἐκάστην κβαντικήν κατάστασιν τοῦ συστήματος εἶναι:

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_{\substack{\text{καταστάσεις} \\ 1-9}} e^{-\epsilon_i/kT} \\
 &= e^{-2\epsilon_1/kT} + e^{-2\epsilon_2/kT} + e^{-2\epsilon_3/kT} + 2e^{-(\epsilon_1+\epsilon_2)/kT} + 2e^{-(\epsilon_2+\epsilon_3)/kT} + 2e^{-(\epsilon_3+\epsilon_1)/kT} \\
 &= (e^{-\epsilon_1/kT} + e^{-\epsilon_2/kT} + e^{-\epsilon_3/kT})^2 = \left( \sum_1 e^{-\beta\epsilon_i} \right)^2 = f^2 \quad (\text{I.39})
 \end{aligned}$$

Εἶναι σαφές ὅτι ἡ αὐξησις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐπιτρεπομένων κβαντικῶν καταστάσεων δέν ἔχει ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ τελικοῦ ἀποτελέσματος  $Q=f^2$ . Ἐάν αὐξηθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν σωματίων τοῦ συστήματος, τότε θά ἔχωμεν γενικῶς διὰ διακρίσιμα ἐντοπισμένα σωματῖα

$$Q = f^N \quad (\text{I.40})$$

Ἐπομένως, ἐφ' ὅσον ἤδη γνωρίζομεν τὴν σχέσιν μεταξὺ τῶν  $Q$  καί  $f$  δυνάμεθα νά προσδιορίσωμεν ὅλας τὰς μακροσκοπικὰς ἰδιότητες ἐκ τῆς μοριακῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ. Βεβαίως προϋπόθεσις εἶναι ἡ μὴ ἀλληλεπίδρασις μεταξὺ τῶν σωματίων, ἐπὶ τῆς ὁποίας ἐγένετο διευκρίνησις προηγουμένως.

Εἰς τὰ ἰδανικά μονατομικά ἀέρια τὰ σωματῖα εἶναι μὴ διακρίσιμα καί ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ  $Q$  τοῦ συστήματος τῶν  $N$  σωματίων πρέπει νά διαιρεθῇ διὰ  $N!$ . Ἄρα

$$Q = \frac{1}{N!} f_1^N \quad (\text{I.41})$$

Διὰ τὰ ἰδανικά πολυατομικά ἀέρια τὰ ὁποῖα ἔχουν καί ἐσωτερικούς βαθμούς ἐλευθερίας θά ἔχωμεν:

$$Q = f^N \quad (\text{δι' ἐσωτερικούς βαθμούς ἐλευθερίας})$$

## 1.6. Ὀλική μοριακή συνάρτησις καταμερισμοῦ

Ἡ ὀλική ἐνέργεια ἐνός μορίου ἀερίου συνίσταται ἐκ τῆς μεταφορικῆς, περιστροφικῆς, δονητικῆς καί ἠλεκτρονιακῆς ἐνέργειας.

Εάν θεωρήσωμεν ότι δέν υπάρχει άλληλεπίδρασις μεταξύ τών διαφόρων βαθμών έλευθερίας, θά έχωμεν:

$$\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e \quad (\text{I.42})$$

Εφ' όσον όμως ή μοριακή συνάρτησις καταμερισμού δίδεται υπό τής σχέσεως

προκύπτει

$$f = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

$$f = f_t f_r f_v f_e \quad (\text{I.43})$$

Επομένως

$$Q_{ολ} = Q_t Q_r Q_v Q_e$$

$$= \frac{f^N}{N!} \cdot f_r^N \cdot f_v^N \cdot f_e^N \quad (\text{Ιδανικά πολυ-} \quad (\text{I.44})$$

ατομικά άέρια)

καί

$$Q = f^N \quad (\text{άνεξάρτητα έντοπισμένα σωματία}) \quad (\text{I.45})$$

π.χ. αι κάτωθι θερμοδυναμικαί ιδιότητες συναρτήσει τής Q γράφονται:

$$E = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V, \quad S = k \ln Q + kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V, \quad F = -kT \ln Q \quad (\text{I.46})$$

Διά Ιδανικόν άέριον έχομεν

$$F = -kT \ln Q = -kT \ln \frac{f^N}{N!} = kT \ln N! - NkT \ln f$$

$$= -NkT - NkT \ln \frac{f}{N}$$

καί

$$G = F + PV = F + RT = -RT \ln \frac{f}{N}$$

Αλλά

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{f}$$

Άρα

$$\alpha = -\frac{G}{NkT} = -\frac{\mu}{kT} \quad (\text{I.47})$$

όπου μ τό χημικόν δυναμικόν κατά μόριον.

Επομένως λαμβάνοντες υπ' όψιν τás έξισώσεις (I.29), (I.32) εδρίσκομεν



$$\alpha = \frac{1}{k} \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = - \frac{\mu}{kT} = \ln \left[ \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad (\text{I.48})$$

$$G = -NkT \ln \left[ \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad (\text{I.49})$$

### 1.7. Στατιστική έρμηνεία του Α<sup>ov</sup> θερμοδυναμικού νόμου

Κατά τον Α<sup>ov</sup> νόμον έχουμε

$$dE = dq - dW \quad (\text{I.50})$$

και δι'αντιστρεπτήν μεταβολήν, όταν τό έργον είναι έργον έντονώσεως,

$$dE = dq - PdV \quad (\text{I.51})$$

Η μεταφορική ενέργεια ιδανικού αερίου δίδεται, ως είδομεν είς τήν Κινητικήν θεωρίαν, υπό τής σχέσεως

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{I.52})$$

Διά δεδομένον  $B_i \equiv n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  τής ένεργειακής στάθμης  $i$ , η αντιστοιχοῦσα ενέργεια  $\epsilon_i$  δέν εξαρτάται από τήν θερμοκρασίαν αλλά μόνον από τάς έξωτερικάς παραμέτρους, δηλαδή τόν όγκον.

Τήν έξ. (I.52) δυνάμεθα νά γράψωμεν

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8m} B_i V^{-2/3} \quad (\text{I.53})$$

εΐτε

$$\ln \epsilon_i = \ln \frac{h^2}{8m} + \ln B_i - \frac{2}{3} \ln V$$

και

$$\frac{d\epsilon_i}{\epsilon_i} = - \frac{2}{3} \frac{dV}{V}$$

εΐτε

$$d\epsilon_i = - \frac{2}{3} \frac{\epsilon_i}{V} dV$$

Άρα

$$N_i d\epsilon_i = - \frac{2}{3} N_i \epsilon_i \frac{dV}{V}$$

και

$$\sum_i N_i d\epsilon_i = - \frac{2}{3} \frac{E}{V} dV \quad (\text{I.54})$$

Άλλά ηδη γνωρίζομεν ότι δι'ιδανικών μονατομικών αέριον ισχύουν:

$$P = \frac{NkT}{V} \quad \text{καί} \quad E = \frac{3}{2}RT$$

καί επομένως

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (I.55)$$

Ἀντικαθιστώντες τήν σχέσιν αὐτήν εἰς τήν (I.54) λαμβάνομεν:

$$\sum_i N_i d\epsilon_i = -PdV = -dW_{\text{αντ}} \quad (I.56)$$

Τό ἀντιστρεπτόν ἔργον, τό ἐκτελούμενον ὑπό τοῦ συστήματος ἢ εἰς τό σύστημα, προκαλεῖ μεταβολάς εἰς τάς τιμάς ἐνεργείας τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν, χωρίς νά προκαλῆ μεταβολήν εἰς τόν πληθυσμόν τῶν σταθμῶν ἐνεργείας. Δηλαδή, κατά τήν μεταβολήν τοῦ ὄγκου αἱ ἀποστάσεις τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν μεταβάλλονται ἀλλά ἡ κατανομή μεταξύ τῶν νέων ἐνεργειακῶν σταθμῶν μένει ἀμετάβλητος σχ. (I.1).

Ἐφ' ὅσον ἰσχύει

$$E = \sum_i N_i \epsilon_i \quad \text{ἔπεται ὅτι}$$

$$dE = \sum_i N_i d\epsilon_i + \sum_i \epsilon_i dN_i \quad (I.57)$$

Ἄλλ' εἶδομεν ὅτι  $\sum_i N_i d\epsilon_i = -PdV$ . Ἐπομένως

$$dE = \sum_i \epsilon_i dN_i - PdV$$

$$\text{εἴτε } \sum_i \epsilon_i dN_i = dE + PdV = dq \quad (\text{βάσει τοῦ } A_{\text{ου}} \text{ νόμου}) \quad (I.58)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι δυνάμεθα νά συσχετίσωμεν τήν προσφερομένην ἀντιστρεπτῶς εἰς τό σύστημα θερμότητα μέ μεταβολάς εἰς τοὺς πληθυσμούς τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν, χωρίς ὅμως νά λαμβάνη χώραν μεταβολή εἰς τάς ἐνεργειακὰς στάθμας.

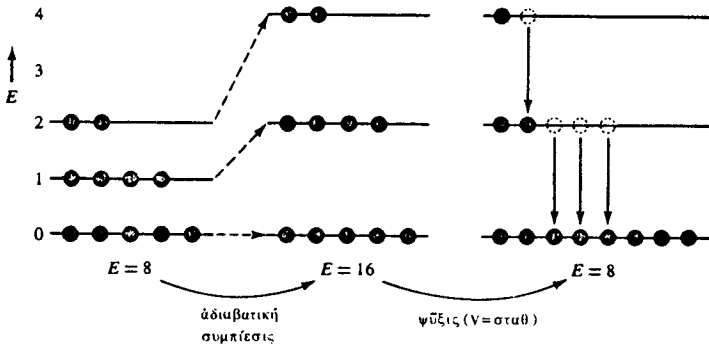
Ἄρα ἡ ἐξίσωσις

$$dE = \sum_i N_i d\epsilon_i + \sum_i \epsilon_i dN_i \quad (I.59)$$

ἀποτελεῖ τήν στατιστικὴν ἔκφρασιν τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ νόμου μέ

$$\sum_i \epsilon_i dN_i = dq \quad \text{καί} \quad \sum_i N_i d\epsilon_i = -dW_{\text{αντ}}$$

Διὰ μὴ ἀντιστρεπτήν διεργασίαν αἱ τιμαὶ τῶν  $N_i$  δέν δύνανται νά προσδιορισθοῦν, καθ' ὅσον αἱ κατανομαὶ ὑπολογίζονται διὰ τήν κατάστασιν ἰσορροπίας.



Σχῆμα I.1

**1. 8. Έκφρασις ἔργου καί θερμότητος διά τῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ**

Ἐστωσαν  $x_1, x_2 \dots x_t$  αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταί συστήματος ἡ μεταβολή τῶν ὁποίων μεταβάλλει τόν ὄγκον τοῦ συστήματος καί συνεπῶς τήν ἀπόστασιν μεταξύ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν.

Ὁ ὄγκος ὡς συνάρτησις τῶν παραμέτρων αὐτῶν γράφεται :

$$V = V(x_i) \tag{I.60}$$

Ἡ μεταβολή τῆς ἐνεργείας μορίου τῆς ἐνεργειακῆς στάθμης  $j$  ὅταν ἡ παράμετρος  $x_i$  μεταβάλλεται κατά  $dx_i$  εἶναι

$$d\varepsilon_{ji} = \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i} dx_i \tag{I.61}$$

Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τόν γενικόν ὀρισμόν τῆς δυνάμεως θά ἔχωμεν :

$$F_{ji} = - \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i} \tag{I.62}$$

καί

$$dW_{ji} = F_{ji} dx_i = - \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i} dx_i = -d\varepsilon_{ji} \tag{I.63}$$

Ἀλλά

$$\bar{F}_i = \frac{- \sum \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i} g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}{f} \tag{I.64}$$

Ἐφ' ὅσον

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_T = - \frac{1}{kT} \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT} \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i}$$

διά συνδυασμού μετά της προηγούμενης εξίσωσης λαμβάνομεν

$$\bar{F}_i = kT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_T \quad (\text{I.65})$$

καί διά  $N$  μόρια

$$N\bar{F}_i = NkT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_T \quad (\text{I.66})$$

Άρα

$$\begin{aligned} dW &= N\bar{F}_i dx_i \\ &= NkT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_T dx_i \end{aligned} \quad (\text{I.67})$$

Τό όλικόν αντίστροπτόν έργον προκύπτει δι'άθροίσεως έφ'όλων τών παραμέτρων καί άρα

$$\begin{aligned} dW_{avT} &= NkT \sum_i \left( \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_T dx_i \\ \text{είτε} \\ &\sum_i \frac{N}{\beta} \left( \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_\beta dx_i \end{aligned} \quad (\text{I.68})$$

Η σχέσηis αυτή αποτελεί τήν έκφρασιν του έργου διά της συναρτήσεως καταμερισμού.

Διά τήν στατιστικήν έκφρασιν της ανταλλασσομένης θερμότητος χρησιμοποιούμεν τόν πρώτον νόμον της θερμοδυναμικήs:

$$\begin{aligned} dq_{avT} &= dE + dW_{avT} \\ &= \sum_i \frac{N}{\beta} \left( \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_\beta dx_i - Nd \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V \end{aligned} \quad (\text{I.69})$$

Έπειδή διά τό ιδανικόν μονατομικόν άέριον ίσχύει ότι

$$Q = \frac{1}{N!} f^N$$

καί η συνάρτησιs καταμερισμού αυτού είναι συνάρτησιs της θερμοκρασίας καί τών  $x_i$  συντεταγμένων του συστήματος θά έχωμεν

$$d \ln Q = \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V d\beta + \sum_i \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial x_i} \right)_\beta dx_i \quad (\text{I.70})$$

καί

$$\frac{1}{\beta} d \ln Q = \frac{N}{\beta} \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V d\beta + \sum_i \frac{N}{\beta} \left( \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_\beta dx_i$$

Άρα

καί 
$$dW_{\text{αντ}} = -\frac{N}{\beta} \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V d\beta + \frac{1}{\beta} d \ln Q \quad (\text{I.71})$$

$$\begin{aligned} dq_{\text{αντ}} &= dE + dW_{\text{αντ}} \\ &= -d \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V - \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right) d\beta + \frac{1}{\beta} d \ln Q \\ &= \frac{1}{\beta} d \ln Q - \frac{1}{\beta} d \left[ \beta \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V \right] \\ &= \frac{1}{\beta} d \left[ \ln Q - \beta \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V \right] \end{aligned} \quad (\text{I.72})$$

Ἡ ἀνωτέρω σχέσηις ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμόν τῆς ἀνταλλασσομένης θερμότητος  $dq_{\text{αντ}}$  ἐκ τῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ.

Ἐπειδὴ

$$E = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V$$

ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις γράφεται

$$dq_{\text{αντ}} = T d \left( k \ln Q + \frac{E}{T} \right)$$

Ἀλλὰ ἤδη γνωρίζομεν ὅτι

$$S = k \ln Q + \frac{E}{T}$$

καί ἐπομένως καταλήγομεν εἰς τὴν γνωστὴν σχέσιν

$$dS = \frac{dq_{\text{αντ}}}{T} \quad (\text{I.73})$$

Τὸ  $dS$  εἶναι τέλειον διαφορικόν, δηλαδή ἡ  $S$  εἶναι καταστατικὴ συνάρτησις καί γράφεται βάσει τῆς ἐξ. (I.72)

$$dS = k d \left[ \ln Q - \beta N \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V \right]$$

Δι' ὀλοκληρώσεως δίδει

$$S - S_0 = k \left[ \ln Q - \beta N \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V \right] \quad (\text{I.74})$$

Ἐνθυμούμενοι ὅτι  $Q = \frac{1}{N!} f^N$  ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις γράφεται

$$S - S_0 = R \left[ \left( \ln \frac{f}{N} + 1 \right) - \beta \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V \right] \quad (\text{I.75})$$

Ἡ ἐξ. (I.75) εἶναι ὁμοία μέ τήν ἐξ. (I.29) εἰάν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ ἀπόλυτος τιμή τῆς ἐντροπίας, ὡς ἐκφράζεται εἰς τήν ἀνωτέρω σχέσιν, περιλαμβάνει τόν τρίτον νόμον τῆς θερμοδυναμικῆς, δηλαδή τήν τιμή  $S_0$ .

\* \* \*