BÖLÜM 7

KANONİK TOPLULUK ve BÜYÜK KANONİK TOPLULUK

Şimdi sistemimizi başka bir sistemle enerji alışverişine bırakalım

(ona daha büyük bir sistemle termal dengede olsun.)

(sist.i tarif eden topluluk nedir? yeni hangi toplulukla tarif edilir)

$N_1 \ll N_2$

$E_1 \ll E_2$

$\mathcal{H}(q_1, p_1)$

ısı banyosu

$\mathcal{H}(q_2, p_2)$

Enerjisi, $E < E_1 + E_2 < E + 2\Delta$

Birleşik sist.in mikrokanonik topluluğunu ele alalım.

(6. Bölüm 2. kısmında sadece bundan önemli olduğunu gördük)

$\bar{E}_1$, $\bar{E}_2$ de mahs. enerji olacaktır olur. Aksi takdirde mikrokanonik topluluğa özgü olmaz.

$\Gamma_2(E_2)$ ∝ (2 tarafından Γ ile işgal edilen hacim)

Birinci sist.in (p_1, q_1) inde $dq_1 dp_1$ hacminde bir durumda bulunma olasılığı (2.nin durumuna bakmalısın)

$$dq_1 dp_1 \Gamma_2(E_2)$$

Γ uzayında 1. sist için yoğunluk $\rho(p_1, q_1) \propto \Gamma_2(E - E_1)$

$$
\begin{aligned}
k \ln \Gamma_2(E - E_1) &= S_2(E - E_1) \\
&= S_2(E) - E_1 \left.\frac{\partial S_2}{\partial E}\right| + \ldots \\
&\simeq S_2(E) - \frac{E_1}{T}
\end{aligned}
$$

BS K

I. mikrokanonik topluluk : (MKT)

sbt. N parçacık sayısı + sbt. V hacmi ve enerjisi $E - E+\Delta$ arasında bulunan parçacıkların oluşturduğu topluluk.

Sist. in girilebilir top. durum sayısı : $\Gamma(N, V, E; \Delta)$
"eşit önsel olasılıklar postülası" ≡

II. kanonik topluluk : (KT) N, V & T ve E artık değişken.

Sist. E_r enerjili durumda bulma olasılığı $\equiv e^{-\beta E_r}$

$$\rho \propto e^{-\beta E_r} = C e^{-\beta E_r}$$

$$\sum \rho = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{1}{Q_N(\beta)}$$ = bölüşüm fnk.

III. Makro (Büyük) kanonik topluluk (BKT) :

$$\rho = \frac{1}{\mathcal{Z}(\mu, V, T)} e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)}$$

BS K

$$\Gamma_2(E-E_1) \propto e^{S_2/k}\, e^{-E_1/kT}$$

$\mathcal{H}_1(q_1,p_1)$

$$\rho(q_1,p_1) \propto e^{-E_1/kT} \quad \left(= e^{-\mathcal{H}(p_1,q_1)/kT} \text{ kanonik topluluk} \right)$$

$$\boxed{\rho(p,q) = e^{-\mathcal{H}(p,q)/kT}}$$

1 alt indisini attık. T hariç bu ifade de ısı haznesine atıf yok!

Γ-uzayında 1. sist. tarafından doldurulan hacim;

$$\frac{1}{N!\,h^{3N}} \int e^{-\mathcal{H}(p,q)/kT} d^{3N}q\, d^{3N}p = Q_N(V,T)$$

(mama x uzay)

doğum sayımı

$$Q_N(V,T) = e^{-\beta A(V,T)}$$ Helmholtz pt. enerjisi doğrulanabilir.

Bunun için, A nın extensive ve U−TS olduğunu göstermek yeterli

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle$$

$y = e^{-\beta(\mathcal{H}-A)}$

$\ln y = -\beta(\mathcal{H}-A)$

$$e^{-\beta A} = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}(p,q)} d^{3N}q\, d^{3N}p \qquad A(V,T)$$

$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial \beta} = -(\mathcal{H}-A) + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta}$

$= A - \mathcal{H} + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta}$

$$1 = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int e^{-\beta(\mathcal{H}-A)} d^{3N}q\, d^{3N}p$$

$$\Rightarrow \quad 0 = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int \left(A - \mathcal{H} + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta} \right) e^{-\beta(\mathcal{H}-A)} d^{3N}q\, d^{3N}p \qquad T = \frac{1}{k\beta}$$

$$A - U + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta} = 0 \qquad \frac{\partial A}{\partial \beta} = \frac{\partial A}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial \beta} = \frac{-1}{k\beta^2}\frac{\partial A}{\partial T} = \frac{-T}{\beta}\frac{\partial A}{\partial T}$$

$$U = A + TS \quad \Leftarrow \quad \beta \frac{\partial A}{\partial \beta} = -TS$$

7.2. Kanonik toplulukta enerji dalgalanmaları:

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\iint dq\,dp\,\mathcal{H}\exp(-\mathcal{H})}{\iint dq\,dp\,\exp(-\mathcal{H})} \qquad e^{-\beta A} = \int dq\,dp\,e^{-\beta\mathcal{H}}$$

$$1 = \int dq\,dp\,e^{-\beta(\mathcal{H}-A)}$$

$$= \iint dq\,dp\,e^{-\beta(\mathcal{H}-A)}$$

$$\Rightarrow \quad 0 = \iint dq\,dp\,(U-\mathcal{H}(q,p))\,e^{-\beta(\mathcal{H}-A)}$$

$$\iint dq\,dp\,e^{-\beta(\mathcal{H}-A)} = 1$$

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \iint dq\,dp\,[U-\mathcal{H}]\,[\underbrace{A-\mathcal{H}-T\frac{\partial A}{\partial T}}_{U-\mathcal{H}}]\,e^{-\beta(A-\mathcal{H})} = 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \iint dq\,dp\,(U-\mathcal{H})^2\,e^{-\beta(A-\mathcal{H})} = 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \langle (U-\mathcal{H})^2 \rangle = 0$$

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = +kT^2\frac{\partial U}{\partial T} = +kT^2 C_V$$

Makroskopik bir sistem için:

$$C_V \propto N$$

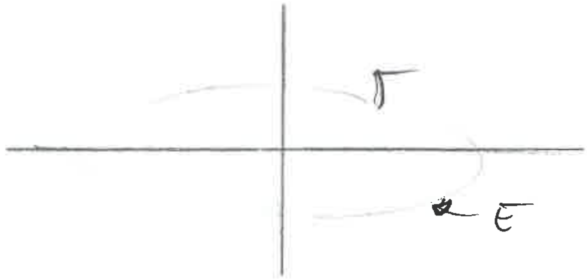
$$\langle \mathcal{H} \rangle \propto N$$

$$\frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2}{\langle \mathcal{H} \rangle^2} \propto \frac{C_V}{N^2} \propto \frac{1}{N} \xrightarrow[N\to\infty]{} 0$$

BS K

bölüşüm fonk.u.

$$Q_N = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int dq\,dp\, e^{-\beta H} = e^{-\beta A}$$



$$Q_N = \int_0^\infty \omega(E)\, e^{-\beta E}\, dE$$

$$= \int_0^\infty e^{-\beta E + \ln \omega}\, dE = \int e^{\beta(-E + TS)}\, dE$$

$N \to \infty$ iken $E \to U$'dan geçerken $S \propto N \,;\, U \propto N$

> sadece integralin maks. değerinden katkı gelir. Maks. değeri $\bar{E}$ değerinde olur.

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\bar{E}} = 1 \qquad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{\bar{E}} < 0 \qquad \left(\frac{\partial}{\partial E}\frac{1}{T}\right)_{\bar{E}} \text{ demek}$$

$U = \bar{E}$ olmalı der.

$$-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right) = \frac{-1}{T^2}\frac{1}{C_v} < 0$$

yi $E = \bar{E}$ civarında açalım.

$$TS(E) - E = TS(\bar{E}) - \bar{E} + \frac{1}{2}(E - \bar{E})^2\, T \left.\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right|_{\bar{E}} + \dots$$

$$= \left(TS(U) - U\right) - \frac{1}{2}(E - U)^2 / T C_v + \dots$$

$$\int dx\, e^{-x^2/2kT^2 C_v}$$

$$Q_N(V,T) = \exp(TS - U) \int_0^\infty e^{-(E-U)^2/2kT^2 C_v}\, dE = e^{-\beta A}$$

$$\sqrt{2\pi k T^2 C_v}$$

$$A = U - TS - kT \ln\sqrt{2\pi k T^2 C_v}$$

$\Delta E \sim \sqrt{kT^2 C_v}$

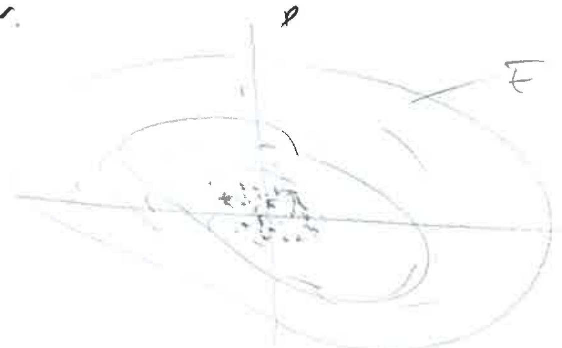
küçük $kT \ln C_v \to 0$ $\quad C_v \propto N$

$N \to \infty$ iken.

$$\frac{\Delta E}{U} = \frac{\sqrt{C_v}}{U} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

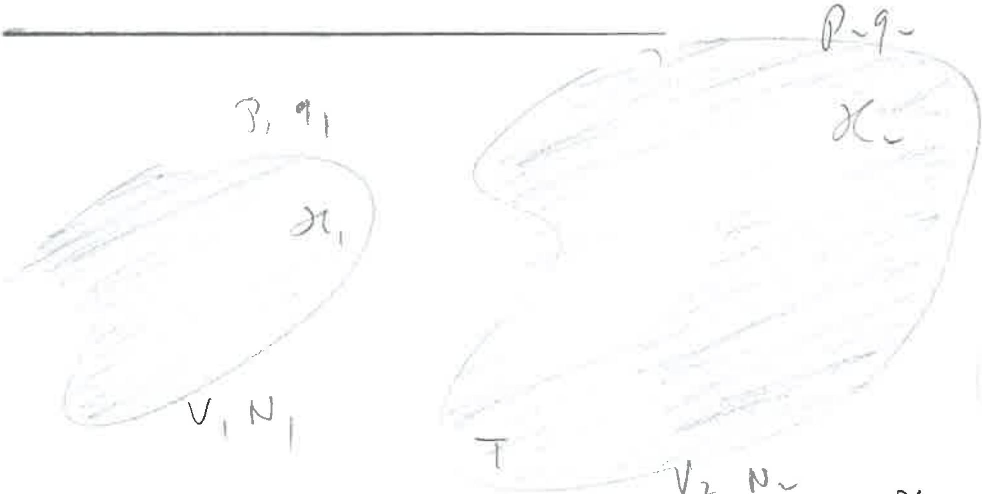
BS K

Enerjideki dalgalanma çok küçük, dolayısı ile mikrokanonik topluluktaki gibi $\overline{E}$ civarında yer alan yoğunluğun ile iki topluluk özdeştir.



$$\rho \propto e^{-E}$$

7.3. Büyük Kanonik Topluluk



parçacık alışverişi de olsun

$N_1 + N_2 = N$

$V_2 + V_1 = V$

$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$

$\rho(p,q,N)$ bulunacak olsun

$$\mathcal{H}(p,q,N) = \mathcal{H}(p_1,q_1,N_1) + \mathcal{H}(p_2,q_2,N_2)$$

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}p \, d^{3N}q \, e^{-\beta \mathcal{H}(q,p,N)}$$

$$= \frac{1}{h^{3N_1} h^{3N_2}} \frac{1}{\cancel{N!}} \sum_{N_1=0}^{N} \frac{\cancel{N!}}{N_1! \, N_2!} \int_{V_1} d^{3N}p_1 \, d^{3N}q_1 \, e^{-\beta \mathcal{H}(q_1,p_1,N_1)}$$

$$\times \int_{V_2} d^{3N}p_2 \, d^{3N}q_2 \, e^{-\beta \mathcal{H}(p_2,q_2,N_2)}$$

BS K

$$= \sum_{N_1=0}^{N} \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \int e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)} d^{3N} q_1 \, d^{3N} p_1$$
$$\times \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int e^{-\beta \mathcal{H}(p_2, q_2, N_2)} d^{3N} q_2 \, d^{3N} p_2$$

V_1 de N_1 parçacığın (p_1, q_1) koordinatları ile olması olasılığı,

$$\rho(q_1, p_1, N_1) = \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)}}{Q_N(V, T)} \underbrace{\frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int d^{3N} p_2 \, d^{3N} q_2 \, e^{-\beta \mathcal{H}(p_2, q_2, N_2)}}_{Q_{N_2}(V_2, T)}$$

çarpan $\sum_{N_1} \int d^{3N} q_1 \, d^{3N} p_1 \, \rho(q_1, p_1, N_1) = 1$

olacak şekilde seçildi.

$$\boxed{\rho = \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)}}$$

$Q_N = e^{-\beta A(V, T)}$ (7.7) kullanarak

$$\Rightarrow \frac{Q_{N_2}}{Q_N} = \exp\left[+\beta \left(A(N, V, T) - A(N_2, V_2, T) \right)\right]$$

$$\Rightarrow \rho(q_1, p_1, N_1) = \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} e^{-\beta \left[A(N - N_1, V - V_1, T) - A(N, V, T) \right]} e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)}$$

$$\cong -N_1 \underbrace{\left.\frac{\partial A}{\partial N_2}\right|_{N_2 = N}}_{\mu} - V_1 \underbrace{\left.\frac{\partial A}{\partial V_2}\right|_{V_2 = V}}_{-P} = -N_1 \mu + V_1 P$$

$$\cancel{A(N, V, T)} - \cancel{A(N, V, T)}$$

BS K

$$\rho(q_1, p_1, N_1) = \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} e^{\beta \mu N_1 - PV_1 \beta} e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)}$$

$$\rho(q, p, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} e^{\beta (N\mu - PV)} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q, N)}$$

(içindeki T hariç 2 ile ilgili bilgi kalmadı.)

$$e^{\beta\mu} = z$$

$$= z^N e^{-\beta P V} \frac{1}{h^{3N} N!} e^{-\beta \mathcal{H}} \qquad (0 < N < \infty)$$

Büyük böl. fonk.: $\mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)$

$$\sum_N \int dq\, dp\, \rho = 1$$

$$e^{-\beta P V} \underbrace{\sum_N z^N \int dq\, dp\, \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{h^{3N} N!}}_{\mathcal{Z}} = 1$$

$$\Rightarrow e^{\beta V P} = \mathcal{Z}(z, V, T) \Rightarrow \ln \mathcal{Z}(z, V, T) = \frac{PV}{kT}$$

parçacık ortalaması: $\langle N \rangle = \frac{\sum_N z^N N Q_N}{\sum_N z^N Q_N}$

$$= z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z}$$

BS K

$$\langle \mathcal{H} \rangle = U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \mathcal{Z}(z, V, T)$$

7.4. Büyük Kanonik Toplulukta Dalgalanmalar:

$$z\,\partial_z \langle N \rangle = z\,\partial_z \left(z\,\partial_z \ln \mathcal{Z} \right)$$

$$= z\,\partial_z \left(\frac{\sum_N N z^N Q_N}{\sum z^N Q_N} \right)$$

$$= z\, \frac{\left(\sum N^2 z^{N-1} Q_N\right)\left(\sum_N z^N Q_N\right) - \left(\sum N z^{N-1} Q_N\right)\left(\sum_N N z^N Q_N\right)}{\left(\sum z^N Q_N\right)^2}$$

$$= \frac{\left(\sum N^2 z^N Q_N\right)\left(\sum_N z^N Q_N\right) - \left(\sum_N N z^N Q_N\right)^2}{\left(\sum z^N Q_N\right)^2}$$

$$= \frac{\sum N^2 z^N Q_N}{\sum z^N Q_N} - \left(\frac{\sum N z^N Q_N}{\sum z^N Q_N} \right)^2$$

$$= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = z\,\partial_z \left(z\,\partial_z \ln \mathcal{Z} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial \mu}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \mu} = \frac{kT}{z} \frac{\partial}{\partial \mu} \qquad e^{\beta \mu} = z \quad \left(\mu \beta = \ln z, \quad \frac{\partial \mu}{\partial z} = \frac{kT}{z} \right)$$

$$= (kT)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \mathcal{Z}^{\,PV/kT} = kTV \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}$$

BS K

5

(T bağımlılığı da var! ama yazmıyorum!)

$$\frac{\partial}{\partial N} = \frac{\partial v}{\partial N}\frac{\partial}{\partial v} = \frac{-V}{N^2}\frac{\partial}{\partial v} = -\frac{v}{N}\partial_v$$

gerçek parametre dalgası ile

$$\frac{\partial}{\partial V} = \frac{\partial v}{\partial V}\frac{\partial}{\partial v} = \frac{1}{N}\partial_v$$

$$A(N,V,T) = N\,a(v) \qquad v = V/N$$

$$= -\cancel{N}\frac{1}{\cancel{N}}\frac{\partial}{\partial v}a(v)$$

$$a(v) + \cancel{N}\frac{\partial a}{\partial \cancel{N}} = a(v) - v\frac{\partial a}{\partial v}$$

$$\left\{ \mu = \frac{\partial A}{\partial N} = a(v) - v\frac{\partial a}{\partial v} \quad ; \quad \left(P = -\frac{\partial A}{\partial V} = -\frac{\partial a(v)}{\partial v} \right) \right\}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = -v\frac{\partial^2 a(v)}{\partial v^2} \qquad \cancel{\frac{\partial a(v)}{\partial v}} - \cancel{\frac{\partial a(v)}{\partial v}} - v\frac{\partial^2 a(v)}{\partial v^2}$$

$$\frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\partial P/\partial v}{\partial \mu/\partial v} = \frac{-\partial^2 a/\cancel{\partial v^2}}{-v\,\partial^2 a/\cancel{\partial v^2}} = \frac{1}{v}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} = -\frac{1}{v^2}\frac{\partial v}{\partial \mu} = \frac{1}{v^3}\frac{1}{\partial^2 a/\partial v^2} = \frac{-1}{v^3}\frac{1}{\partial P/\partial v}$$

$$\rightarrow kTNv(\partial^2 P/\partial \mu^2)$$

$$\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = -\frac{\bar{N}kT}{v^2\,\partial P/\partial v}$$

izotermal sıkıştırılabilirlik

$$\kappa_T = -\frac{1}{v(\partial P/\partial v)}$$

$$= \frac{\langle N\rangle kT\kappa_T}{v}$$

(dalgalanma – dağılım teoreminin özel bir durumu)

Büyük kanonik toplulukta sistemin N parçacığa sahip olma olasılığı

$$W(N) \equiv z^N Q_N(V,T) \qquad \mathcal{Z} = \sum z^N Q_N$$

$$\left(= \exp\beta(\mu N - A(N,V,T)) \right)$$

ile orantılıdır.

Bu $N = \bar{N}$ civarında keskin bir tepeye sahip. (genişliği $\sqrt{\bar{N}}$)

$$A(\bar{N},V,T) = \bar{N}\ln z - kT\ln\mathcal{Z}(z,V,T).$$

($\bar{N} = \langle N\rangle = z\,\partial_z \ln\mathcal{Z}$ bağıntısı aracılığı ile z elimine edilir)

$\partial P/\partial v = 0$ (kritik nokta civarında kritik yanardönerlik durumu)

BS K

7.5 Kimyasal Potansiyel

Sbt V ve T de, parçacık sayısındaki değişim dN ise (μdN ile)

Helmholtz serbest enerjisi μdA kadar değişir.

$$dA = \underbrace{-PdV - SdT}_{} + \mu dN$$

(Legendre küçük dönüşümle)

$(A = U - TS$ idi$)$

$$dU = -PdV + TdS + \mu dN$$

$\mu > 0$ olduğunda enerjinin min olması için N azalmalıdır. Benzer şekilde Gibbs serbest enerjisi,

$$dG = -VdP - SdT + \mu dN$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T}$$

İdeal gaz için; $Q_N = \dfrac{1}{h^{3N} N!} \int dq\,dp\; e^{-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m}}$

$$= \frac{1}{N!\,h^{3N}} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \qquad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$$

$$Q_N = e^{-\beta A} \Rightarrow A = -kT \ln Q_N$$

$$= -kT N \left[\ln \frac{V}{N\lambda^3} + 1\right]$$

$$-kTN\left[\ln V - \ln N\lambda^3 + 1\right]$$

$$\mu = \frac{\partial A}{\partial N} = kT \ln \lambda^3 n$$

$$\left(= -kT \ln (\lambda^3 n)^{-1}\right) \quad -kT\left[\ln \frac{V}{N\lambda^3} + 1\right] - kTN\left[-\frac{1}{N}\right]$$

Parçacık Sayım Korunumu:

μ Lagrange çarpanı olarak işleme sokulur. Yüksek enerjilerde baryon ve antibaryon sayım arasındaki fark korunur. Örneğin, bu bir protonun sadece bir antiproton ile birlikte yaratılıp veya yok edilebileceği anlamına gelir. Aynı şey elektronlar için de söylenebilir. Büyük kanonik toplulukta parçacık – antiparçacık sistemimiz olsun ve bunlar dengede olsun.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 - \mu (N_1 - N_2) \quad \text{BKT}$$

Lagrange çarp.

$$\mathcal{Z} = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} Q_{N_1} Q_{N_2} e^{\beta \mu (N_1 - N_2)}$$

$$= \sum \sum e^{-\beta \left(A_{N_1} + A_{N_2} - \mu (N_1 - N_2) \right)}$$

$$\frac{\partial A_{N_1}}{\partial N_1} = \mu \qquad \frac{\partial A_{N_2}}{\partial N_2} = -\mu$$

$$E = mc^2 + \frac{p^2}{2m} \quad \text{olsun (parçacığı enerjisi)}$$

Bu bir evvelki bulduğumuz sonuç + Durgun enerji

$$\mu = kT \ln (\lambda^3 n_1) + mc^2$$

$$-\mu = kT \ln (\lambda^3 n_2) + mc^2$$

$$0 = 2mc^2 + kT \ln (\lambda^6 n_1 n_2) \Rightarrow \lambda^6 n_1 n_2 = e^{-2mc^2/kT}$$

elektron için 0.5 MeV $= 6 \times 10^9$ K

proton için bu 2000 katı.

Yani sağ taraf $\to$ "0"

$\Rightarrow n_2 = 0$ Düşük sıcaklıklarda $kT \ll mc^2$

bu sıcaklıklarda antiparçacıklar ihmal!

Kimyasal Denge:

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

Genelde, $X_1, X_2, \ldots, X_i$ tane molekül tepkimeye giriyor

$Y_1, Y_2, \ldots, Y_j$ çıkıyor.

$$\underbrace{\nu_1 X_1 + \nu_2 X_2}_{\text{Stokiyometrik katsayılar.}} + \ldots \rightleftharpoons \nu_1' Y_1 + \ldots$$

Bir denge karşısında moleküllerin hangi kısmı oluşur.

$$\sum_{i=1}^{k} \nu_i X_i = 0 \qquad i+j=k$$

korunum yasası: $\frac{\delta N_1}{\nu_1} = \frac{\delta N_2}{\nu_2} = \cdots \longrightarrow \delta N$

$\frac{\delta N_i}{\nu_i}$ i den bağımsız olmalı.

Denge durumunda $A \to \min$.

$\exists\ \delta N_i$, A yı 1. mertebede değişmeden bırakacak şekilde düşünülür

$$0 = \delta A = \sum_i \delta A_i = \sum_i \frac{\partial A}{\partial N_i} \delta N_i = \sum \mu_i \nu_i \delta N$$

$$\boxed{\sum_i \mu_i \nu_i = 0}$$

BS K

7.6. KT ve BKT 'ın özdeşliği:

$$\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = \bar{N} kT \frac{1}{v^2(-\partial p/\partial v)} \qquad v \equiv V/N$$

"BKT dahilindeki her sist. aynı N ye sahip"

$\partial p/\partial v < 0 \Rightarrow$ ∴ $KT \equiv BKT$ N parçacık için.

$Q_N(V,T)$ verilsin; $\mathcal{Z}(z,V,T) = \sum z^N Q_N(V,T)$ 'i bulalım.

(i) z nin verilen bir değeri için;

$$\mathcal{Z}(z,V,T) \simeq z^N Q_N(V,T)$$

ifadesi bazı N ler için doğrumudur?

(ii) $N>0$ için her zaman z 'nin bir değeri varmıdır?

Varsayımlar: Sist in özellikleri şunlar olsun. (i) sist in molekülleri arasındaki potansiyeller sonlu çaplı katı küre itmesi + sonlu erişimli pot. (ii) Helmholtz serbest enerjisi

$$A(N,V) = \frac{-1}{\beta}\ln Q_N(V) = -\frac{V}{\beta} f(v) \leftarrow \text{sonlu}$$

KT'un $P(v)$ basıncına

$$f(v) = \frac{1}{v}\int_{v_0}^{v} dv'\,\beta P(v')$$

bir sistem boyunca integrasyon

$$\frac{1}{V}\ln Q_N = f \qquad Q_N = e^{fV} \text{ olur.}$$

şeklinde bağlı olsun. (iii) $f(v)$ öyledir ki $\frac{\partial P}{\partial v} \leq 0$ olsun.

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 f(v)}{\partial (1/v)^2} \leq 0 \text{ olmasını gerektirir.}$$

BS K

$$\mathcal{Z}(z,V)=\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V) = \sum z^N e^{Vf(v)}$$

$$= \sum e^{N\ln z + V f(v)} = \sum e^{N(\ln z + v f(v))}$$

$$\left(v = \frac{V}{N}\right)$$

$\phi(v,z) \equiv f(v) + \frac{1}{v}\ln z$ olsun.

$$= \sum_N e^{Nv\phi(V/N,\,z)} \quad V\phi(z)$$

$$\phi(v,z) = \frac{1}{v}\ln z + \frac{1}{v}\int_{v_0}^{v} dv'\, \beta P(v') \quad f(v)$$

$\frac{\partial^2 f(v)}{\partial (1/v)^2} \le 0 \Rightarrow$ bu $\frac{\partial^2 \phi}{\partial (1/v)^2} \le 0$ olmasını gerektirir.

$$\boxed{\frac{\partial^2 \phi}{\partial v^2} + \frac{2}{v}\frac{\partial \phi}{\partial v} \le 0}$$ olur. Belirli bir V hacmi için

$\rightarrow V$ deki max parçacık sayısı.

$N > N_0(V)$ olduğunda $Q_N = 0$

$\mathcal{Z}(z,V)$, $N_0(V)$ mertebesinde bir pol. dır. Büyük V için

açıkça $N_0(V) = aV$

bu polinomlar içinde en büyük değerli olan $e^{V\phi_0(z)}$ olsun.

Yani, $\phi_0(z) \;\; \max\left\{ \phi\left(\frac{V}{N}, z\right)\right\}$ olmak üzere $N=0,1,2,\ldots$

$$e^{V\phi_0} \le \mathcal{Z} < N_0(V)\, e^{V\phi_0(z)}$$

$$e^{V\phi_0} \le \mathcal{Z} < aV\, e^{V\phi_0}$$

BS K

$$\phi_0(z) \le \frac{1}{V}\ln \mathcal{Z} \le \phi_0(z) + \frac{\ln(aV)}{V}$$

$$\lim_{V\to\infty} \mathcal{Z} = \phi_0(z)$$

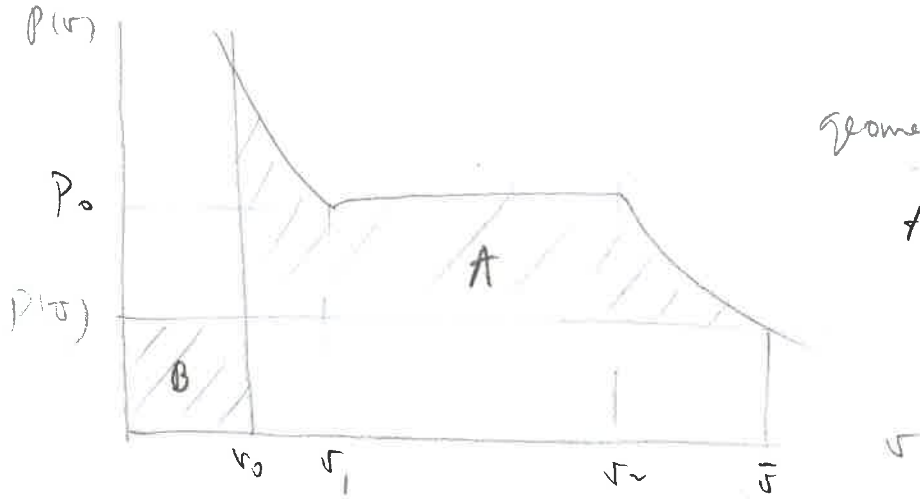
ϕ nin en büyük değerine karşılık gelen v ye $\bar{v}$ diyelim. $\bar{v}$

$$\left.\frac{\partial \phi}{\partial v}(v,z)\right|_{v=\bar{v}} = 0 \qquad \left.\frac{\partial^2 \phi}{\partial v^2}\right|_{v=\bar{v}} < 0$$ şartları ile belirlenir.

$$\frac{\partial \phi}{\partial v} = -\frac{1}{\cancel{\bar{v}^2}}\ln z + \frac{-1}{\cancel{\bar{v}^2}}\int_{v_0}^{\bar{v}} dv'\,\beta P(v') + \frac{\beta}{\cancel{\bar{v}}}P(\bar{v}) = 0$$

$$\int_{v_0}^{\bar{v}} dv'\,\beta P(v') - \bar{v}\beta P(\bar{v}) = -\ln z$$

$$\left[\int_{v_0}^{\bar{v}} dv'\,P(v') - (\bar{v}-v_0)P(\bar{v})\right] - v_0 P(\bar{v}) = -kT\ln z$$



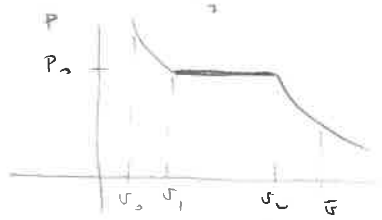
geometrik yorum:

$$A - B = -kT\ln z$$

Sonuç: Yakın paketleme hacminden daha büyük V'nin her değerine z'nin bir değeri karşılık gelir. Yani

i) evet ii) evet

$v_1 \le \bar{v} \le v_2$ aralığı için $\ln z_0 = \beta v_1 P(v_1) - \int_{v_0}^{v_1} dv' \beta(P(v'))$



7.7. W(N)'nin davranışı:

bir sist. in BKT da N parçacığa sahip olma olasılığı.

(7.44) $W(N) = z^N Q_N = e^{V\phi\left(\frac{V}{N}, z\right)}$ 'yi biraz detaylı inceleyelim. $P(v)$ bir evvelki diyagramdaki gibi olsun. Yani

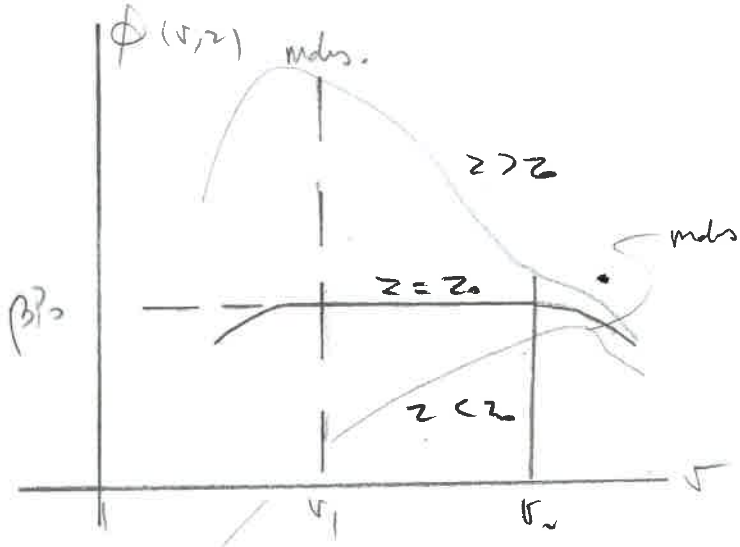
$v_1 < v < v_2$ için $P = P_0 = $ sbt. olsun. v'nin bu bölgesi için,

$$= \frac{1}{v}\left[\ln z + \int_{v_0}^{v} dv' \beta P(v')\right] \ 7.70$$

$$\phi(v, z) = \frac{1}{v}\left[\ln z + \underbrace{\int_{v_0}^{v_1} dv' \beta P(v') - \beta P_0 v_1}_{-\ln z_0}\right] + \beta P_0$$

$$= \frac{1}{v}\ln\frac{z}{z_0} + \beta P_0 \qquad v_1 \le v \le v_2$$

$$\int_{v_0}^{v} dv' \beta P(v') = \int_{v_0}^{v_1} dv' \beta P(v') + \beta P_0 \int_{v_1}^{v} dv' = \beta P_0 (v - v_1)$$



$y = e^x$

$\ln y = x$

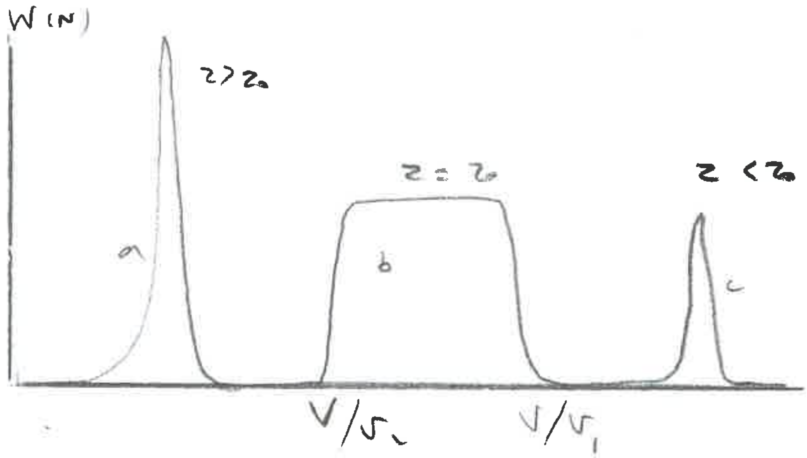
$v_1 \le v \le v_2$ dışında şunları kullanırız. ($\phi(v, z)$ tanımından)

(a) $\partial\phi/\partial v$ heryerde sürekli (b) $\partial\phi/\partial v = 0$ olması $\partial\phi/\partial v \le 0$ olmasını gerektirir. Yani ϕ'nin min. u yoktur.

BS K

(c) $z \neq z_0$ olduğunda ϕ'nin sadece bir maksimumu vardır.

$z = z_0$ da plato vardır.



$z = z_0$ için $v_1 \le \frac{V}{N} \le v_2$ aralığında N nin her değeri eşit olasılıkla bulunur.

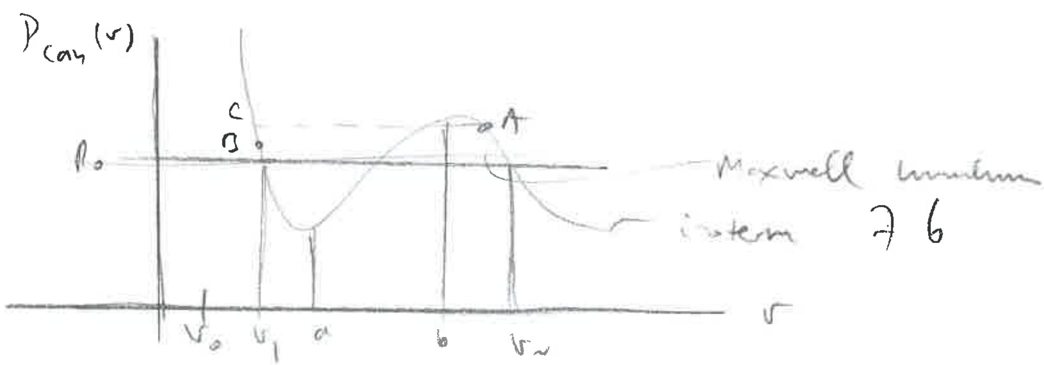
$\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)V$ eşit olasılıkların sayısı.

7.8. Maxwell kurulumu:

KT da P, $\partial P / \partial v \le 0$ koşulunu sağlar ise BKT da da hesaplanan basınç P'dir. Tersi de doğrudur.

(a) Sadece ve sadece $\partial P / \partial v \le 0 \Rightarrow$ KT daki P, BKT daki P ile uyuşur.

(b) Bazı v için $\partial P / \partial v > 0$ için BKT daki basınç P den Maxwell kurulumu ile bulunur.



BS K

$$Q_N(v) = e^{VF(v)} \qquad F(v) = \frac{1}{v}\int_{v_0}^{v} dv' \, \beta P_{con}(v') \quad (7.85)$$

$$\beta P_{con}(v) = F(v) + v\frac{\partial F}{\partial v} \quad (7.86) \qquad \Phi(v,z) \equiv \frac{1}{v}\ln z + F(v) \quad (7.87)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} + \frac{2}{v}\frac{\partial \Phi}{\partial v} = \frac{\beta}{v}\frac{\partial P_{con}}{\partial v} \begin{cases} > 0 & a < v < b \\ < 0 & altrove \end{cases}$$

Φ e $\partial\Phi/\partial v$ ... [illegible]

$$\lim_{V\to\infty} \frac{1}{V}\ln \mathcal{Z}(z,V) = \Phi(\bar{v},z) = \max[\Phi(v,z)]$$

BLT da bilanc;

$$\beta P_{grc}(\bar{v}) = \Phi(\bar{v},z)$$

$$\max \Phi \longrightarrow \left(\frac{\partial \Phi}{\partial v} = 0 ;\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} \leq 0\right)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial v} = -\frac{1}{v^2}\ln z + \frac{\partial F}{\partial v}$$

$$\Rightarrow \left(v^2 \frac{\partial F}{\partial v}\right)_{v=\bar{v}} = \ln z$$

(7.86) da come relazione

$$\beta P_{con} = F(v) + v\frac{\partial F}{\partial v}$$

$$= F(\bar{v}) + \frac{1}{\bar{v}}\ln z = \Phi(\bar{v},z)$$

$$\beta P_{grc} = \Phi(\bar{v},z)$$

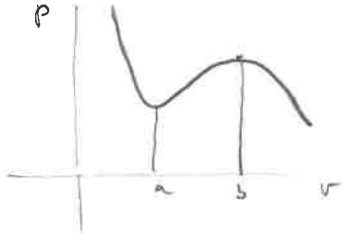
$$\Rightarrow \boxed{P_{con} = P_{grc}}$$

BS K

$$F(\bar v) = \frac{1}{\bar v}\int_{v_0}^{\bar v} dv' \beta P_{con}(v')$$

* $\bar v$ 'nın mümkün değerleri;

Açıkça $\bar v$ (a,b) aralığında bulunamaz. Çünkü, bu bölgede $\partial^2 \mathcal{F}/\partial v^2 > 0$ dır. Bu bölgenin dışında $\partial \mathcal{F}/\partial v = 0$, $\partial^2 \mathcal{F}/\partial v^2 < 0$ dır. Sadece, $\partial \mathcal{F}/\partial v = 0$ $\bar v$'yi belirlemeye yeterdir.

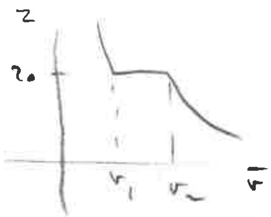


$$\mathcal{F}(v,z) \equiv F(v) + \frac{1}{v}\ln z$$

yani; $$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial v} = \left(\frac{\partial F(v)}{\partial v} - \frac{1}{v^2}\ln z \right)_{v=\bar v} = 0$$

$$-\frac{1}{\bar v^2}\int_{v_0}^{\bar v} dv' \beta P_{con}(v') + \frac{\beta}{\bar v} P_{con}(\bar v) - \frac{1}{\bar v^2}\ln z = 0$$

$$\boxed{\int_{v_0}^{\bar v} dv' P_{con}(v') - \bar v P_{con}(\bar v) = -kT\ln z} \quad \star$$



$z = z_0$ da v_1, v_2 gibi 2 çözüm vardır.

$$\mathcal{F}(v_1, z_0) = \mathcal{F}(v_2, z_0)$$

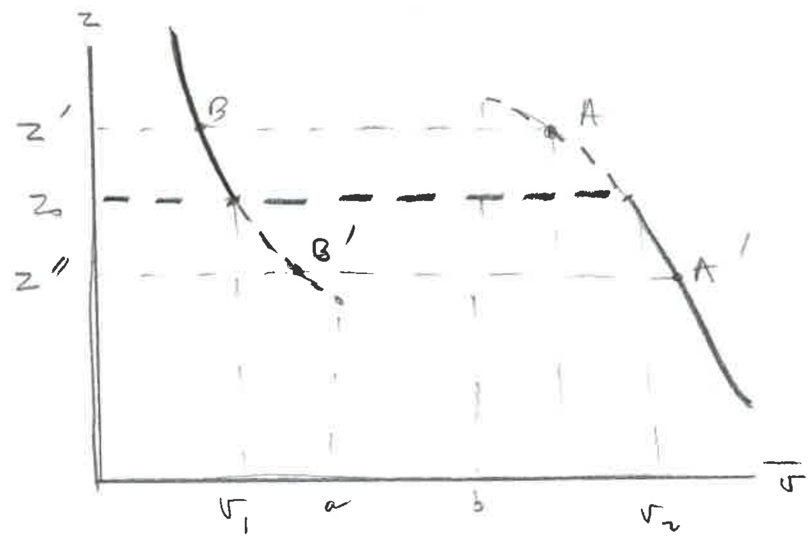
$$-kT\ln z_0 = \int_{v_0}^{v_1} dv' P_{con}(v') - v_1 P_{con}(v_1) \quad \text{—} \quad \mathcal{F}(v_1, z_0)$$

$$= \int_{v_0}^{v_2} dv' P_{con}(v') - v_2 P_{con}(v_2) \quad \text{—} \quad \mathcal{F}(v_2, z_0)$$

$$P_{con}(v_1) = P_{con}(v_2)$$

$$\Rightarrow \boxed{\int_{v_1}^{v_2} dv' P_{con}(v') = (v_2 - v_1) P_{con}(v_1)}$$

BS K



$A \to v_A$ \
ortak $z \to z'$ \
$B \to v_B$

★ denk. inin çözümleri olduğundan, $\Phi(v,z)$'nin 2 minimumu vardır. Bunlar v_A ve v_B olsun. Bu 2 mak. aynı yükseklikte değildir. yüksek olanı bulmak için

$$F(v) = \frac{1}{v}\int_{v_0}^{v} dv' \, \beta P_{con}(v')$$

$$\beta P_{con}(\bar{v}') = F(v) + \frac{1}{\bar{v}} \ln z = \Phi(\bar{v}, z)$$

$$\int_{v_A}^{v_B} dv' \, P_{con}(v') = v_A P_{con}(v_A) - v_B P_{con}(v_B)$$

$P_{con}(v_B) < P_{con}(v_A)$ olsun. ∃ b seçiliminin incelenmesi ile

$$\int_{v_C}^{v_A} dv' \, P_{con}(v') < (v_A - v_C) P_{con}(v_A)$$

$-$

$$\int_{v_C}^{v_A} dv' \, P_{con}(v') = v_B P_{con}(v_B) - v_C P_{con}(v_A)$$

B c'den aşağıda seçmek ile

$$\int_{v_C}^{v_B} dv' \, P_{con}(v') < (v_B - v_C) P_{con}(v_B)$$

yine şek. 7.1 ile bunun imkansız olduğunu görürüz.

BS K

$\Rightarrow P_{can}(v_A) < P_{can}(v_B)$ olmalı

Benzer şekilde $\Phi(v_A', z'') > \Phi(v_B', z'')$

Eşitliğin noktalı kısımları atılmalı

Prb. 7.1. (a) $P \equiv P(N, V, T)$ ideal gaz için

$$\mathcal{H}(p, q) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}$$

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} V^N \int d^{3N}p \; e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}}$$

$$\int d^3p_1 \; e^{-\beta p_1^2/2m} = \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m kT)^{3N/2} \qquad P = -\left.\frac{\partial A}{\partial V}\right|_T = \frac{NkT}{V}$$

(b) $$\mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \qquad z = e^{\beta\mu}$$

$$\frac{PV}{kT} = \ln \mathcal{Z}(z, V, T) \qquad \mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{h^3}(2\pi m kT)^{3/2}\right]^N$$

$$= \sum \frac{(zx)^N}{N!} = e^{zx}$$

$$\ln \mathcal{Z} = zx = z\left[\frac{V}{h^3}(2\pi m kT)\right]^{3/2}$$

$$\langle N \rangle = \bar{N} = \frac{\sum N z^N Q_N(V, T)}{\sum z^N Q_N(V, T)} = z\,\partial_z \ln \mathcal{Z}$$

$$\Rightarrow \frac{PV}{kT} = \bar{N}$$

BS K

7.3.

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(p_1^2+p_2^2) + \epsilon\,|r_{12}-r_0|$$

$$Q_N = \frac{1}{h^{3N}N!}\Big\{\int d\bar p_1\, e^{-\beta\bar p_1^2/2m}\int d\bar p_2\, e^{-\beta\bar p_2^2/2m} \times \Big[\int_0^{r_0} d\bar r_1\, d\bar r_2\, e^{-\beta\epsilon(r_0-r_{12})} + \int_{r_0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon(r_{12}-r_0)}\, d\bar r_1\, d\bar r_2\Big]\Big\}^N$$

$$= \frac{1}{h^{3N}N!}(2\pi mkT)^{3N/2}(2\pi mkT)^{3N/2}$$

$$\times\Big\{e^{-\beta\epsilon r_0}\int_0^{r_0} d\bar r_1\, d\bar r_2\, \underbrace{e^{+\beta\epsilon r_{12}}}_{e^{\beta\epsilon|\bar r_1-\bar r_2|}} + e^{+\beta\epsilon r_0}\int_{r_0}^{\infty} d\bar r_1\, d\bar r_2\, e^{-\beta\epsilon r_{12}}\Big\}^N$$

$$e^{-\beta\epsilon|\bar r_1-\bar r_2|}$$

$$\int d^3\bar R\int d^3\bar r\, e^{\mp\beta\epsilon r} = 4\pi V\Big[\int_0^{r_0} r^2\, dr\, e^{+\beta\epsilon r} + \int_{r_0}^{\infty} r^2\, dr\, e^{-\beta\epsilon r}\Big]$$

$$= \frac{(2\pi mkT)^{3N}}{h^{3N}N!}(4\pi V)^N\Big\{e^{-\beta\epsilon r_0}\int_0^{r_0} r^2\, dr\, e^{\beta\epsilon r} + e^{+\beta\epsilon r_0}\int_{r_0}^{\infty} r^2\, dr\, e^{-\beta\epsilon r}\Big\}^N$$

$$\frac{2r_0^2(\beta\epsilon)^2+4-2e^{-\beta\epsilon r_0}}{(\beta\epsilon)^2}$$

$$A = -kT\ln Q_N$$

BS K

$$e^{-\beta \epsilon r_0} \frac{1}{(\beta \epsilon)^3} \int x^2 dx\, e^{x} + e^{\beta \epsilon r_0} \frac{1}{(\beta \epsilon)^3} \int x^2 dx\, e^{-x}$$

$$= \frac{e^{-\beta \epsilon r_0}}{(\beta \epsilon)^3} \left\{ 2 - 2x + x^2 \right\} e^{x} + \frac{e^{\beta \epsilon r_0}}{(\beta \epsilon)^3} e^{-x} \left\{ -2 - 2x - x^2 \right\}$$

$$= \frac{e^{-\beta \epsilon r_0}}{(\beta \epsilon)^3} \left\{ \left[2 - 2\beta \epsilon r + (\beta \epsilon r)^2 \right] e^{\beta \epsilon r} \right\}_{0}^{r_0}$$

BS K

7.4. Van Leeuwen teoremi : klasik olarak diamagnetizma yoktur.

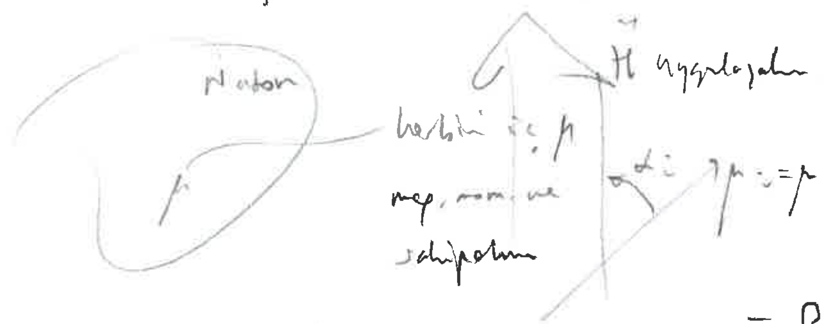
$$\mathcal{H} = \mathcal{H}\left(\vec{p}_1 - \frac{e}{c}\vec{A}_1, \ldots, \vec{p}_N - \frac{e}{c}\vec{A}_N ; q_1, \ldots, q_N\right)$$

$$\vec{p}_1{}' = \vec{p}_1 - \frac{e}{c}\vec{A}_1 \qquad dq_1' dp_1' = \underbrace{|J|}_{=1} dq_1 dp_1$$

Q_N $\mathcal{H}$ mag alanından bağımsız.

$$M = kT \, \partial_{\mathcal{H}} \ln Q_N = 0$$

7.5. Paramagnetizmanın Langevin teorisi.



$$\mathcal{H}(p,q) \longrightarrow \mathcal{H}(p,q) - \mu H \sum_i \cos\alpha_i$$

(a) $$Q_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}p' \, d^{3N}q' \, e^{-\beta \mathcal{H}(p',q')}$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3p \, d^3q \, e^{-\beta\mathcal{H}(p,q) + \mu\beta H \sum \cos\alpha_i} = e^{-\beta A(N,T)}$$

$$= A \left\{ \int_0^{\pi} \sin\alpha_i d\alpha_i \int_0^{2\pi} d\phi_i \, e^{\mu\beta H \sum_i \cos\alpha_i} \right\}$$

$$= A$$

$$a_1 = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} d\phi_1 \sin\alpha_1 d\alpha_1 \, e^{\mu\beta H \cos\alpha_1}$$

$$\mu\beta H \cos\alpha_1 = u \quad \Rightarrow \quad -\mu\beta H \sin\alpha_1 d\alpha_1 = du$$

$$-\int \frac{du}{\mu\beta H} e^u = -\frac{1}{\mu\beta H} e^u \Big| = -\frac{1}{\mu\beta H} e^{\mu\beta H \cos\alpha_1} \Big|_0^{\pi}$$

BS K

$$= -\frac{1}{\mu\beta H}\left[e^{-\mu\beta H} - e^{\mu\beta H}\right] = \frac{2}{\mu\beta H}\,\mathrm{Sh}\,\mu\beta H$$

$$Q_1 = 2\pi\,\frac{2}{\mu\beta H}\,\mathrm{Sh}\,\mu\beta H = 4\pi\,\frac{\mathrm{Sh}\,\Theta}{\Theta} \qquad \Theta = \mu\beta H$$

$$Q_N = \underbrace{A}_{\text{H den bağımsız}}\left[4\pi\,\frac{\mathrm{Sh}\,\Theta}{\Theta}\right]^N \qquad \ln Q_N = \ln A + N\ln 4\pi\,\frac{\mathrm{Sh}\,\Theta}{\Theta}$$

$$M = kT\,\partial_H \ln Q_N = N\mu\,\underbrace{\left(\coth\Theta - \frac{1}{\Theta}\right)}_{\text{Langevin fonk. u.}}$$

$$\chi = kT\,\partial_H^2 \ln Q_N$$

$$= kTN\mu\left[-\mathrm{Cosech}^2\Theta\,(\mu\beta) - \left(-1/H^2\mu\beta\right)\right]$$

$$= \cancel{kT}N\mu\,\frac{\mu}{\cancel{kT}}\left[-\mathrm{Cosech}^2\,\mu H/kT + \frac{k^2T^2}{H^2\mu^2}\right]$$

$$= \frac{N\mu^2}{kT}\left[\frac{1}{\Theta^2} - \mathrm{Cosech}^2\,\Theta\right]$$

(c) $kT \gg \mu H$ $\qquad \chi \propto T^{-1}$; C

$$\mathrm{Cosech}^2\,\Theta \simeq -\frac{1}{3} + \frac{1}{\Theta^2}$$

$$\chi \simeq \frac{N\mu^2}{kT}\left[\cancel{\frac{1}{\Theta^2}} + \frac{1}{3} - \cancel{\frac{1}{\Theta^2}}\right] = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}$$

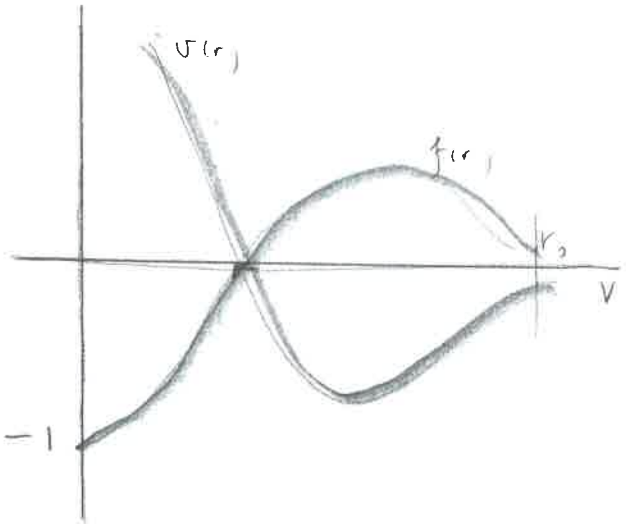
Ödev. aynı problemi QMsel olarak $\vec{\mu} = g\frac{e}{2mc}\vec{M}$

$$Q_1 = \sum_{m=-j}^{+j} e^{\beta g\mu H m} \qquad \text{olarak çöz.}$$

BS K

7.6. (a)

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} v_{ij} \qquad v_{ij} = v(|\vec r_i - \vec r_j|)$$



$$f_{ij} = f(|\vec r_i - \vec r_j|)$$

$$f(r) \equiv e^{-\beta v(r)} - 1$$

$$\ln(1+f) = -\beta v$$

$$Q_N = \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \int d^{3N}r \, e^{-\sum_{i<j} \beta v_{ij}} \qquad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mkT}}$$

$$= \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \int d^{3N}r \prod_{i<j} (1+f_{ij})$$

$$A(V,T) = -kT \ln\left\{ \frac{1}{N!\,\lambda^{3N}} \int d^{3N}r \prod_{i<j} (1+f_{ij}) \right\}$$

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \frac{kT}{N}\frac{\partial}{\partial v} \ln\{ \quad \} = \frac{kT}{N} \frac{\partial_v \left\{ \frac{V^N}{N!\,\lambda^{3N}} \int d^{3N}r \prod \right\}}{\frac{1}{N!}\frac{V^N}{\lambda^{3N}} \int d^{3N}r \prod}$$

$v = V/N$

$$\frac{Pv}{kT} = 1 + v\frac{\partial}{\partial v} Z \qquad Z \equiv \frac{1}{N} \ln\left[\frac{1}{V^N} \int d^{3N}r \prod_{i<j} (1+f_{ij}) \right]$$

(b)
$$\prod_{i<j} (1+f_{ij}) = 1 + (f_{12} + f_{13} + \cdots)$$
$$+ (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \cdots) = 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum\sum$$

BS K

$$z(v,T) = \frac{1}{N}\ln\left\{\frac{1}{V^N}\int d^3r_1\cdots d^3r_N\left(1+\sum_{i<j} f_{ij}+\cdots\right)\right.$$

$$= \frac{1}{N}\ln\left\{\frac{1}{\cancel{V^N}}\,\frac{N(N-1)}{2}\cancel{V^{N-1}}\,\right]\int d^3r\, f(r)+1\Big\}$$

$N^2 \gg N$

$N\to\infty$

$$\simeq \frac{1}{N}\ln\left\{1+\frac{N}{2v}\int d^3r\, f(r)+\cdots\right\}$$

(c) $r_0^3/v \ll 1$ düşük yoğunluklarda

$$\frac{Pv}{kT} = 1 + v\,\partial_v\left\{\frac{1}{N}\ln\left[1+\frac{N}{2v}\int d^3r\, f(r)\right]\right\}$$

$$= 1+\frac{v}{N}\,\frac{-\frac{N}{2v^2}\int d^3r\, f(r)}{1+\frac{N}{2v}\int d^3r\, f(r)}$$

$$\simeq 1-\underbrace{\frac{1}{2v}\int_0^\infty dr\, 4\pi r^2 f(r)}$$

(virial açılımındaki katsayılar)

BS K