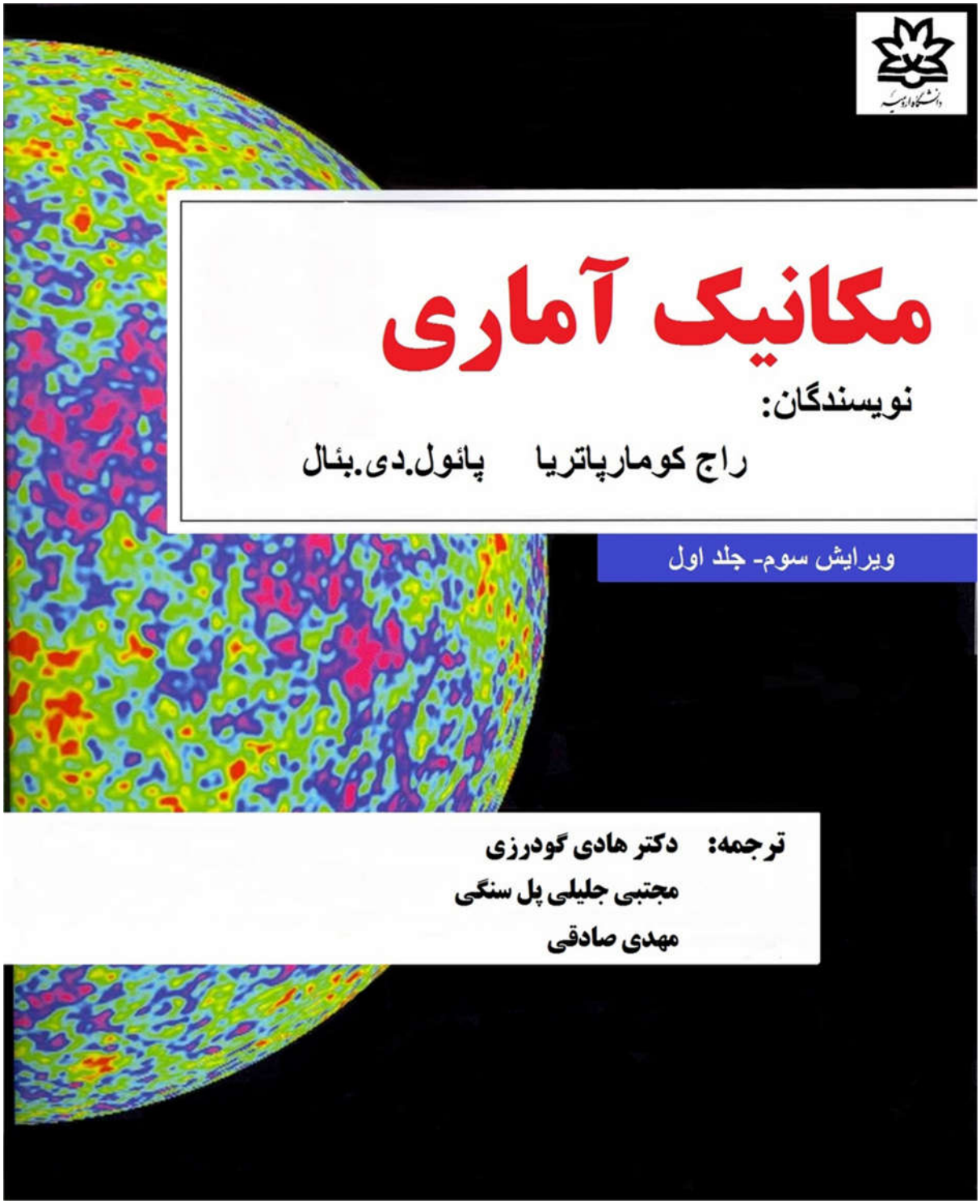

پاتریا،راج کومار .

مکانیک آماری / تالیف راج کومار پاتریا و پول دی بئال،ترجمه هادی گودرزی وهمکاران

ارومیه : دانشگاه ارومیه ، ۱۳۹۲

ص. : مصور، جدول ، نمودار .- (انتشارات دانشگاه ارومیه: ۱۳۴)

شابک : ۶-۲۸-۶۶۴۸-۶۰۰-۹۷۸

عنوان اصلی:

۱- مکانیک آماری الف بئال،پاول دی، نویسنده همکار ب. گودرزی ،هادی، مترجم . ج .
عنوان. د . فروست.

QC،۱۷٤/۸، /۷الف۲پ

دانشگاه ارومیه

عنوان: مکانیک آماری

مولف : راج کومار پاتریا و پول دی بئال

ترجمه: هادی گودرزی و جلیل پل سنگی و مهدی صادقی

ناشر: دانشگاه ارومیه

سال نشر: ۱۳۹۲

سری انتشارات: ۱۳۴

شمارگان: ۱۰۰۰

شابک: ۶-۲۸-۶۶۴۸-۶۰۰-۹۷۸

فصل اول

بنیان آماری ترمودینامیک

در تاریخچه فیزیک گرما، دهه ۱۸۵۰ دوره بسیار معینی است. در آن زمان علم ترمودینامیک که اساساً از مطالعه تحقیقات آزمایشی حرکت میکروسکپیک سیستم فیزیکی آغاز شده بود ، به واسطه تحقیقات کارنو، ژول کلوزیوس و کلوین به یک روش فیزیکی مطمئن و پایدار تبدیل شده بود. نتایج تئوریک به دست آمده از دو قانون اول ترمودینامیک با نتایج تجربی توافق خوبی داشتند. در همان زمان نظریه جنبشی گازها که سعی در بیان رفتار ماکروسکپی سیستم‌های گازی بر حسب حرکت مولکول‌ها را داشت و تا آن زمان عمده گسترش این نظریه بر اساس فرض بود تا براساس محاسبات، به صورت یک نظریه حقیقی پدیدار شد. با وجود اینکه توفیق اولیه قابل توجه بود، ولیکن ارتباط حقیقی آن با ترمودینامیک تا سال ۱۸۷۲ که بولتزمن نظریه H خود را ارائه کرد و از این طریق ارتباط مستقیمی را بین آنتروپی از یک سو و دینامیک مولکولی از سوی دیگر برقرار ساخت،محرز شد. حدوداً در همین زمان نظریه (جنبشی) مرسوم به آرامی جای خود را به جانشین پیچیده‌تر خود یعنی نظریه آنسامبل داد. توانایی تکنیک‌های روش اخیر به گونه ای بود که ترمودینامیک را به نتیجه اساسی از ترکیب آمار و مکانیک مولکول‌های یک سیستم فیزیکی کاهش داد. پس نامگذاری فرمول‌بندی حاصله شده به نام مکانیک آماری یک امر طبیعی جلوه می‌نماید.

به منظور آمادگی برای توسعه یک نظریه رسمی، بحث خود را با برخی ملاحظات کلی درباره سرشت آماری سیستم ماکروسکپی شروع می‌کنیم. این ملاحظه‌گری، زمینه لازم برای توصیف آماری از ترمودینامیک را فراهم می‌سازد. در این جا خاطر نشان می‌کنیم که سیستم مورد مطالعه، همواره در یکی از حالت‌های تعادل خود قرار دارد، مگر آنکه خلاف آن بیان شود.

۱–۱ حالت‌های میکروسکپیک و ماکروسکپیک

یک سیستم فیزیکی شامل N ذره یکسان محبوس در فضایی به حجم V را تجسم می‌کنیم. نوعا N می‌تواند عددی بسیار بزرگ از مرتبه $۱۰^{۲۳}$ باشد. با توجه به این ، مرسوم است که تحلیل‌های خودمان را در حد ترمودینامیکی $N \to \infty$ و $V \to \infty$ انجام دهیم (بطوریکه نسبت $\frac{N}{V}$ که بیانگر دانسیته N است، در یک مقداری پیش فرض ثابت بماند). در این حالت، خواص فزونور از سیستم مستقیماً با اندازه سیستم متناسب می‌شوند(یعنی متناسب با N یا با V) می‌گردند، در حالی که خواص نافزونور مستقل از اندازه سیستم هستند، هر چند چگالی ذره برای تمامی خصوصیات فیزیکی سیستم به عنوان یک پارامتر مهم باقی می‌ماند.

پس از آن، ما انرژی کل E سیستم را در نظر می‌گیریم، اگر ذرات تشکیل دهنده‌ی سیستم برهمکنشی باهم نداشته باشند در این صورت انرژی کل E برابر است با مجموع انرژی‌های ε_i هر یک از ذرات است:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \qquad (۱)$$

از آنجایی که n_i بیانگر تعداد ذراتی است که دارای انرژی ε_i هستند، آشکار است که:

$$N = \sum_i n_i \qquad (۲)$$

طبق مکانیک کوانتومی، انرژی تک ذره‌ای ε_i گسسته و مقادیر آن اساساً به حجم V که ذرات در آن محبوس هستند، وابسته است. بر همین اساس مقدار ممکن انرژی E کل نیز گسسته است. به هر حال برای V ای بزرگ اختلاف بین مقادیر انرژی در مقایسه با انرژی کل به اندازه‌ای کوچک است که پارامتر E را در عمل می‌توان پیوسته فرض کرد در صورت وجود بر همکنش متقابل بین ذرات نیز این گفته صحیح است. اما برای این حالت انرژی را نمی‌توان مانند رابطه‌ی (۱) نوشت.

پس تعیین مقادیر واقعی N، V و E، حالت‌های ماکروسکپی سیستم فرض را تعیین می‌کند.

هر چند در سطح مولکولی، حالات ممکنه زیادی وجود دارد، چون در این سطح عموماً راههای زیادی برای ایجاد ماکرو حالت (N, V, E) سیستم مورد بحث وجود دارد. در مورد سیستمی که فاقد بر همکنش است از آنجا که انرژی کل E شامل جمع ساده انرژی‌های N ذره منفرد ε_i می-باشد، حتماً راه های مختلف زیادی برای انتخاب تک تک ε_i ها به گونه‌ای که انرژی کل برابر با E گردد وجود دارد. به عبارت دیگر، راه‌های گوناگونی وجود دارند که انرژی E سیستم بین N ذره تشکیل دهنده‌ی سیستم توزیع گردد. هر یک از این راه‌ها یک ماکروحالت یا حالت عمومی سیستم مفروض را نشان می‌دهد. عموما ماکروحالت‌ها یا حالت عمومی سیستم مفروض را می‌توان

با جواب‌های مستقل $\psi(r_1, \ldots, r_N)$ معادله شرودینگر سیستم متناظر با ویژه مقادیر Eها میلتونی مربوطه، متناظر دانست. به هر حل برای هر ماکرو حالت سیستم معمولاً تعداد زیادی از حالت‌های ماکروسکپی متناظر وجود دارند و در حالتی که قیدهای دیگری نباشد طبیعی است که فرض شود در هر زمان E سیستم با احتمال یکسان می‌تواند در هر یک از حالت‌های میکروسکپی باشد. این فرض چهارچوب فرمول‌بندی ما را تشکیل می‌دهد و معمولاً به آن اصل موضوعه" *برابری احتمالات اولیه*"برای تمامی حالات میکروسکپی مفروض گفته می‌شود.

هر چند تعداد واقعی تمام حالات میکروسکپی (میکروحالات) ممکن تابعی از N، V و E بوده و می‌توان آن را با نماد $\Omega(N, V, T)$ بیان کرد؛ تابعیت V به این دلیل است که مقادیر ممکن انرژی ε_i تک ذره خود تابعی از حجم هستند.

چشمگیرترین نکته آن است که از بزرگی عدد Ω و وابستگی آن به پارامترهای N، V و E می‌توان ترمودینامیک کامل سیستم مفروض را استخراج کرد.

ما در این جا بحث در مورد روش‌های محاسبه $\Omega(N, V, T)$ را محاسبه نمود را قطع نمی‌کنیم این بحث را به تعویق می‌اندازیم تا زمانی که دیدگاه خود را به اندازه کافی ارتقاء داده باشیم به گونه‌ای که بتوانیم نتایج بیشتری به دست آوریم. ابتدا باید روشی که با آن این عدد(Ω) به هر یک از کمیت‌های عمده ترمودینامیک مربوط می‌شود را کشف کنیم. برای این منظور مسئله تماس گرمایی بین دو سیستم فیزیکی مفروض را مورد ارزیابی قرار می‌دهیم به امید آنکه طبیعت واقعی Ω آشکار شود.

۱–۲ ارتباط بین آمار و ترمودینامیک: معنی فیزیکی عدد $\Omega(N,V,E)$

دو سیستم $A_۱$ و $A_۲$ را که به صورت جداگانه در تعادل‌اند را در نظرمی‌گیریم شکل ۱-۱. فرض می‌کنیم حالات ماکروسکپی $A_۱$ توسط پارامترهای $N_۱$، $V_۱$ و $E_۱$ مشخص می‌شود به طوری که حالت‌های میکروسکپی ممکن $\Omega_۱(N_۱,V_۱,E_۱)$ باشند و حالت‌های ماکروسکپی $A_۲$ به وسیله پارامترهای $N_۲$، $V_۲$ و $E_۲$ مشخص شود به طوری که حالت‌های میکروسکپی برای آن $\Omega_۲(N_۲,V_۲,E_۲)$ است. صورت ریاضی تابع $\Omega_۱$ ممکن است عین فرم ریاضی $\Omega_۲$ نباشد. چون این فرم در نهایت به طبیعت سیستم وابسته است. اعتقاد ما این است که تمام خصوصیات ترمودینامیکی سیستم‌های $A_۱$ و $A_۲$ به ترتیب از توابع $\Omega_۱(N_۱,V_۱,E_۱)$ و $\Omega_۲(N_۲,V_۲,E_۲)$ بدست می‌آیند.

دو سیستم را در تماس گرمایی با هم قرار می‌دهیم و تبادل انرژی بین این دو را میسر می‌سازیم. این کار می‌تواند سر دادن یک دیواره رسانا به داخل و خارج کردن دیواره نفوذ ناپذیر انجام داد. برای سادگی هنوز دو سیستم به وسیله یک دیواره محکم نفوذ ناپذیر از هم جدا هستند به طوری که حجم‌های $V_۱$ و $V_۲$ و تعداد ذرات $N_۱$ و $N_۲$ بدون تغییر باقی می‌ماند اما انرژی‌های $E_۱$ و $E_۲$ متغییراند و تنها شرطی که تغییرات آنان را محدود می‌سازد عبارت است از:

$$E^{(۰)} = E_۱ + E_۲ = const \qquad (۱)$$

شکل ۱-۱ دو سیستم فیزیکی

در اینجا $E^{(\cdot)}$ بیانگر انرژی سیستم مرکب $A^{(\cdot)}(\equiv A_{۱} + A_{۲})$ را نشان می‌دهد. از انرژی برهمکنشی بین $A_{۱}$ و $A_{۲}$ در صورت وجود، صرف نظر می‌کنیم. حال، در هر زمان t، زیر سیستم $A_{۱}$ با احتمال یکسان می‌تواند در هر یک از حالات میکروسکپی $\Omega_{۱}(E_{۱})$ قرار گیرد همانگونه که زیر سیستم $A_{۲}$ نیز با احتمال یکسان در حالت میکروسکپی $\Omega_{۲}(E_{۲})$ قرار می‌گیرد. پس سیستم مخلوط $A^{(\cdot)}$ با احتمال یکسان می‌تواند در هر یک از

$$\Omega_{۱}(E_{۱})\Omega_{۲}(E_{۲}) = \Omega_{۱}(E_{۱})\Omega_{۲}\left(E^{(\cdot)} \quad E_{۱}\right) = \Omega^{(\cdot)}\left(E^{(\cdot)}, E_{۱}\right) \qquad (۲)$$

میکرو حالت‌ها باشد. روشن است که $\Omega^{(\cdot)}$ با $E_{۱}$ تغییر می‌کند. حال این سوال مطرح می‌شود که سیستم مرکب در کدام مقدار $E_{۱}$ در حال تعادل خواهد بود. به بیان دیگر، برای حاصل شدن تعادل متقابل بین تابع سیستم‌های $A_{۱}$ و $A_{۲}$ تبادل انرژی تا چه زمانی ادامه خواهد داشت؟

تاکید می‌کنیم، که این امر در مقداری از $E_{۱}$ رخ می‌دهد که عدد $\Omega^{(\cdot)}\left(E^{(\cdot)}, E_{۱}\right)$ را ماکزیمم سازد. فلسفه این است که یک سیستم فیزیکی موقعی که به حال خود رها شود، به طور طبیعی در جهتی پیش می‌رود که بتواند تعداد بیشتری از حالت‌های میکروسکپی را اخذ کند به گونه‌ای

که در نهایت در حالتی که بیشترین تعداد ممکن از حالت‌های میکروسکپی را دارد، قرار می‌گیرد. به بیان آماری، ما یک حالت ماکروسکپی را که دارای حالات بیشتر میکروسکپی است، حالتی با احتمال بیشتر و حالت با بیشترین تعداد را محتمل ترین حالت در نظر می‌گیریم. مطالعات دقیق‌تر نشان می‌دهد که برای یک سیستم نوعی، تعداد حالت‌های میکروسکپی برای حالت ماکروسکپی که انحراف کمی از محتمل‌ترین حالت را دارد، چندین مرتبه بزرگی، کوچکتر از تعداد حالات اخیر می‌باشد. پس محتمل‌ترین حالت یک سیستم وقتی است که سیستم در آن، کسر به مراتب بیشتری از زمان را صرف کند بنابراین طبیعی است که این حالت را به عنوان حالت تعادل سیستم مشخص کنیم:

با نشان دادن مقدار تعادل E_1 با $\bar{E}_1$ (و مقدار تعادل E_2 با $\bar{E}_2$) با ماگزیمم نمودن $\Omega^{(0)}$ به دست می‌آوریم:

$$\left(\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right)_{E_1=\bar{E}_1} \Omega_2(\bar{E}_2) + \Omega_1(\bar{E}_1)\left(\frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right)_{E_2=\bar{E}_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0$$

از آنجا که $\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 1$، به معادله‌ی (۱) رجوع شود ، شرط فوق را چنین می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right)_{E_1=\bar{E}_1} \Omega_2(\bar{E}_2) = \Omega_1(\bar{E}_1)\left(\frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right)_{E_2=\bar{E}_2}$$

پس شرط ما برای تعادل به برابری $\beta_۱$ و $\beta_۲$ مربوط به زیر سیستم‌های $A_۱$ و $A_۲$ کاهش می‌یابد که در آن β به این صورت تعریف می‌شود:

$$\beta \equiv \left(\partial \ln \frac{\Omega(N,V,E)}{\partial E}\right)_{N,V,E=\bar{E}} \qquad (۳)$$

در می‌یابیم که اگر دو سیستم فیزیکی با هم تماس گرمایی داشته باشند که تبادل انرژی بین آنها صورت گیرد این تبادل تا زمانی که مقادیر تعادلی $\bar{E}_۱$ و $\bar{E}_۲$ مربوط به $E_۱$ و $E_۲$ به دست آید،ادامه می‌یابد. زمانی که این مقدار حاصل گردیداند بین دو سیستم مبادله خالص انرژی صورت نمی‌گیرد و در این حالت گفته می‌شود که سیستم‌ها به تعادل گرمایی رسیده‌اند. طبق تحلیل ما،این امر تنها زمانی صورت می‌پذیرد که مقدارهای مربوطه پارامتر β یعنی $\beta_۱$ و $\beta_۲$ برابر شوند. طبیعتاً می‌توانیم پارامتر β را به دمای ترمودینامیکی T یک سیستم مفروض مربوط کرد. برای تعیین این رابطه فرمول ترمودینامیکی زیر را فرا می‌خوانیم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{۱}{T} \qquad (۴)$$

در آنجا S مربوط به آنتروپی سیستم می‌باشد. با مقایسه روابط ۳ و ۴ به این نتیجه می‌رسیم که ارتباط نزدیکی بین کمیت ترمودینامیکی S و کمیت آماری Ω وجود دارد. می‌توانیم، در اصل، برای هر سیستم فیزیکی بنویسیم:

$$\frac{\Delta S}{\Delta(\ln \Omega)} = \frac{۱}{\beta T} = const \qquad (۵)$$

این تناظر ریاضی اول بار توسط بولتزمن ارائه شد. وی همچنین بر این باور بود که رابطه بین رویکرد ترمودینامیکی و رویکرد آماری دارای سیرت بنیادی است. ثابتی که در رابطه ۵ ظاهر می‌شود می‌باید ثابتی جهانی باشد. پلانک اولین بار فرمول صریح:

$$S = k \ln \Omega \qquad (۶)$$

را بدون هیچ ثابت فزونور اضافی S. نوشت. رابطه (۶) به صورتی که ارائه، شد مقدار مطلق آنتروپی یک سیستم فیزیکی را بر حسب تعداد حالات میکروسکپی موجود بیان می‌کند. آنتروپی صفر متناظر با حالتی خاص است که در این حالت فقط یک میکرو حالت که به آن پیکربندی واحد می‌گویند قابل حصول است $(\Omega = ۱)$ پس رویکرد آماری یک بنیان نظری برای قانون سوم ترمودینامیک بنا می‌سازد. رابطه(۶) از اهمیت بنیادی برخوردار است، چون پل بین حالت میکروسکوپی و ماکروسکپی ایجاد می‌کند.

در مطالعه قانون دوم ترمودینامیک گفته شده است که، قانون افزایش آنتروپی به این واقعیت مربوط می‌شود که به طور طبیعی ،برای تبدیل شدن به کارکمتر و کمتر قابل دسترس می‌شود. متناظر با این بیان، آنتروپی یک سیستم را می‌توانیم به عنوان مقیاس بی‌نظمی یا آشوب (آشفتگی) سیستم فرض کنیم. رابطه‌ی (۶) به ما می‌گوید که آشوب چطور از دید میکروسکپی به وجود می‌آید. به وضوح، آشفتگی نمایانگر میزان بزرگی تعداد میکرو حالت‌ها است که سیستم می‌تواند داشته باشد. برای میکرو حالت‌های با حق انتخاب بیشتر، قابلیت پیش بینی نظم در سیستم کمتر می‌شود.

نظم کامل تنها وتنها هنگامی رخ می‌دهد که سیستم انتخابی جز قرار گرفتن در یک حالت $(\Omega = ۱)$ نداشته باشد. این، به نوبه خود، مشابه با حالت آنتروپی صفر می‌باشد.

با استفاده از روابط (۵) و (۶) داریم:

$$\beta = \frac{۱}{kT} \qquad (۷)$$

ثابت عمومی k عموماً به عنوان ثابت بولتزمن شناخته می‌شود. در بخش ۱-۴ خواهیم یافت (کشف خواهیم کرد) k چگونه به ثابت گازها R و عدد آووگادرو N_A مربوط می‌شود.(معادله‌ی (۱-۴-۳)).

۱–۳ ارتباط بیشتر بین آمار و ترمودینامیک

در ادامه ملاحظات قبلی، اینک در مورد جزئیات تبادل انرژی بین زیر سیستم‌های $A_۱$ و $A_۲$ توضیح بیشتری می‌دهیم. اگر فرض کنیم دیوار جدا کننده بین دو زیر سیستم متحرک و رسانا باشد، در آن صورت حجم‌های $V_۱$ و $V_۲$ (زیر سیستم‌های $A_۱$ و $A_۲$) نیز متغییر می‌شوند. در واقع حجم کل $V =^{(۰)} (V_۱ + V_۲)$ ثابت باقی مانده و به طور مؤثر تنها یک متغییر مستقل خواهیم داشت. البته، دیواره نسبت به ذرات نفوذ ناپذیر فرض شده است. پس تعداد $N_۱$ و $N_۲$ ثابت باقی می‌مانند. مشابه با استدلال قبلی، حالت تعادل سیستم مرکب $A^{(۰)}$ هنگامی که عدد

$\Omega^{(\cdot)}\left(V^{(\cdot)}, E^{(\cdot)}; V_۱, E_۱\right)$ بیشترین مقدار خود را کسب کند به دست خواهد آمد. یعنی وقتی که:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_۱}{\partial E_۱}\right)_{N_۱,V_۱;E_۱=\bar{E}_۱} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_۲}{\partial E_۲}\right)_{N_۲,V_۲;E_۲=\bar{E}_۲} \qquad (۱\text{-الف})$$

و نیز

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_۱}{\partial V_۱}\right)_{N_۱,V_۱;V_۱=\bar{V}_۱} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_۲}{\partial E_۲}\right)_{N_۲,E_۲;V_۲=\bar{V}_۲} \qquad (۱\text{-ب})$$

برقرار باشند.

حال شرایط تعادل هنگامی حاصل می‌شود که، بین جفت پارامترهای $(\beta_۱, \eta_۱)$ از زیر سیستم $A_۱$ و پارامترهای $(\beta_۲, \eta_۲)$ از زیر سیستم $A_۲$ برابر شوند. کهدر آن طبق تعریف:

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega(N,V,E)}{\partial V}\right)_{N,E,V=\bar{V}} \qquad (۲)$$

به طور مشابه، اگر $A_۱$ و $A_۲$ با دیواره‌های نفوذ پذیر با هم در تماس باشند، شرایط تعادل مربوط به تساوی پارامتر $\zeta_۱$ مربوط به تابع سیستم $A_۱$ و پارامتر $\zeta_۲$ مربوط به تابع سیستم $A_۲$ را نیز تعریف کنیم.

$$\zeta \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega(N,V,E)}{\partial N}\right)_{V,E,N=\bar{N}} \qquad (۳)$$

برای تعیین کردن معنای فیزیک پارامتر های η و ζ از معادله (۱-۲-۶) و رابطه بینادی ترمودینامیک استفاده می کنیم یعنی:

$$dE = TdS \quad PdV + \mu dN \tag{۴}$$

که در آن P فشار ترمودینامیکی و μ پتانسیل شیمیایی سیستم می‌باشد .روابط زیر حاصل می-شوند:

$$\eta = \frac{P}{kT} \quad \text{و} \quad \zeta = \frac{\mu}{kT} \tag{۵}$$

از دیدگاه فیزیکی، نتایج کاملاً راضی کننده است چون از جهت ترمودینامیکی شرایط تعادل بین دو سیستم $A_۱$ و $A_۲$ اگر دیواره جدا کننده آنها هم رسانا باشد و هم متحرک (ازاین روی انرژی و حجم‌های مربوط متغیر باشند) به طور حتم همان شرایط معادله (۱) خواهند بود یعنی

$$T_۱ = T_۲ \quad \text{و} \quad P_۱ = P_۲ \tag{۶}$$

از طرف دیگر، اگر دو سیستم توانایی مبادله ذره و همچنین انرژی را داشته اما حجم آنها ثابت بماند، شرایط تعادل که از دیدگاه ترمودینامیکی استخراج می‌شود، در حقیقت عبارت‌اند از

$$T_۱ = T_۲ \quad \text{و} \quad \mu_۱ = \mu_۲ \tag{۷}$$

و در نهایت، اگر مبادله به گونه‌ای باشد که ۳ پارامتر (میکروسکپی)تغییر کنند، در این حالت شرایط تعادل به این صورت خواهند بود

$$T_۱ = T_۲ \quad \text{و} \quad P_۱ = P_۲ \quad ،\mu_۱ = \mu_۲ \tag{۸}$$

این لذت بخش است که این نتایج یکسان با نتایجی هستند که به دنبال ملاحظات آماری به دست می‌آیند.

با ترکیب نتایج حاصل از بحث فوق، به دستور زیر برای به دست آوردن ترمودینامیک با شروع آماری دست می‌یابیم: برای حالت ماکروسکپی (N, V, E) یک سیستم فرضی، تعداد حالات ماکروسکپی ممکن برای سیستم را تعیین کنید. این تعداد را $\Omega(N, V, E)$ نام گذاری کنید. حال، آنتروپی سیستم در آن حالت از فرمول اساسی زیر بدست می‌آید:

$$S(N, V, E) = k \ln \Omega(N, V, E) \tag{۹}$$

که در این صورت میدان‌های مهم نافزونور یعنی دما، فشار و پتانسیل شیمیایی به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{۱}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} = \frac{P}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = \frac{\mu}{T} \tag{۱۰}$$

معادل با آن می‌توانیم بنویسیم:

$$P = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E}}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} \tag{۱۱}$$

و

$$\mu = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{N,E}}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}} = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{N,S} \qquad (۱۲)$$

که در آن

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} \qquad (۱۳)$$

فرمول (۱۱) تا (۱۳) می توانند به آسانی از معادله (۴) حاصل شوند. محاسبه P، μ و T از این فرمول ها مستلزم آن است که انرژی E بر حسب تابعی از کمیت های N، V و S بیان گردد. این امر در اصل زمانی ممکن است که S بر حسب تابعی از N، V و E معلوم باشد.

الباقی ترمودینامیک صریحا به دست می آید. به" ضمیمه H "رجوع کنید. برای نمونه، انرژی آزاد هلمهولتز A، انرژی آزاد گیبس G و آنتالپی H به صورت زیر به دست می آید.

$$A = E \quad TS \qquad (۱۴)$$

$$G = A + PV = E \quad TS + PV$$

$$= \mu N \qquad (۱۵)$$

و

$$H = E + PV = G + TS \qquad (۱۶)$$

گرمای ویژه در حجم ثابت C_V و گرمای ویژه در فشار ثابت C_P با روابط زیر داده می‌شود.

$$C_V \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} \tag{۱۷}$$

و

$$C_P \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,P} = \left(\frac{\partial (E+PV)}{\partial T}\right)_{N,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{N,P} \tag{۱۸}$$