ترمودینامیک بر اساس شمردن تعداد حالت‌های با انرژی‌های معین:

یک سیستم پیچیده را نسبت به گاز کامل کلاسیک نانسبیتی (تک اتمی)

گاز کامل کلاسیک نانسبیتی چند اتمی:

- مولکول شامل k ذره (اتم)

انرژی هر ملکول $= \dfrac{\vec{P}\cdot\vec{P}}{2m} + A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{k-1}, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_{k-1})$

$\vec{P}$ تکانه‌ی مرکز جرم ملکول

$\vec{r}_1$ تا $\vec{r}_{k-1}$ مکان‌های نسبی

$\vec{p}_1$ تا $\vec{p}_{k-1}$ تکانه‌های متناظر با مکان‌های نسبی

مثلاً برای ملکول دواتمی : $k=2$

انرژی کل جنبشی $= \dfrac{\vec{P}_1\cdot\vec{P}_1}{2m_1} + \dfrac{\vec{P}_2\cdot\vec{P}_2}{2m_2}$ ، تکانه‌های $\vec{P}_1$ ، $\vec{P}_2$

اتم ۱ و اتم ۲ : m_1 ، m_2 جرم اتم‌ها

$$\frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2} = \vec{R} \qquad r_2 - \vec{r}_1 = \vec{r} \qquad (\vec{r}\,'_1)$$

$$\vec{r}_1 = \vec{R} - \frac{m_2}{m_1+m_2}\vec{r} \qquad \vec{P}_1 = m_1\left(\vec{V} - \frac{m_2}{m_1+m_2}\vec{v}\right)$$

$$\vec{r}_2 = \vec{R} + \frac{m_1}{m_1+m_2}\vec{r} \qquad \vec{P}_2 = m_2\left(\vec{V} + \frac{m_1}{m_1+m_2}\vec{v}\right)$$

$$\vec{v} = \dot{\vec{r}} \quad , \quad \vec{V} = \dot{\vec{R}}$$

سرعت نسبی

سرعت مرکز جرم

$$\text{انرژی جنبشی} = \frac{m_1}{2}\left(\vec{V} - \frac{m_2}{m_1+m_2}\vec{v}\right)^2 + \frac{m_2}{2}\left(\vec{V} + \frac{m_1}{m_1+m_2}\vec{v}\right)^2$$

$$= \frac{m_1+m_2}{2}\vec{V}\cdot\vec{V} + \frac{m_1 m_2}{2(m_1+m_2)}\vec{v}\cdot\vec{v}$$

$$\text{انرژی جنبشی} = \frac{M}{2}\vec{V}\cdot\vec{V} + \frac{\mu}{2}\vec{v}\cdot\vec{v}$$

$$M = m_1 + m_2 \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

M: جرم کل

μ: جرم کاهیده

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$\vec{P} = M\vec{V}$$

تکانه‌ی مرکز جرم

$$\vec{p} = \mu\vec{v}$$

متناظر با حرکت نسبی

$\vec{p}_2, \vec{p}_1$ بجای $\vec{r}, \vec{P}$

$$\vec{P} = (m_1 + m_2)\vec{V} = m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$$

$$\vec{r} = \mu \vec{v} = \mu(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) = \mu\left(\frac{\vec{p}_2}{m_2} - \frac{\vec{p}_1}{m_1}\right)$$

$$\frac{\partial(P, r)}{\partial(p_1, p_2)} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{\mu}{m_1} & \frac{\mu}{m_2} \end{pmatrix}$$ در واقع یک ماتریس 6×6

ϕ مشابه در ماتریس یک ضرب شده

$$\det \frac{\partial(P, r)}{\partial(p_1, p_1)} = \left(\frac{\mu}{m_2} + \frac{\mu}{m_1}\right)^3 = \left(\frac{m_1}{m_1+m_2} + \frac{m_2}{m_1+m_2}\right)^3 = 1$$

مشابه برای $\vec{r}_1$ و $\vec{r}_2$:

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2} \qquad \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$$

$$\frac{\partial(R, r)}{\partial(r_1, r_2)} = \begin{bmatrix} \frac{m_1}{m_1+m_2} & \frac{m_2}{m_1+m_2} \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$$

(در واقع یک ماتریس 6x6 :
۴ عنصر در یک ماتریس واحد 3x3 ضرب شده)

$$\det \frac{\partial(\vec{R}, \vec{r})}{\partial(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} = \left(\frac{m_1}{m_1+m_2} + \frac{m_2}{m_1+m_2}\right)^3 = 1$$

$$d^3P_1\, d^3P_2\, d^3r_1\, d^3r_2 = d^3P\, d^3p\, d^3R\, d^3r$$

شمارش تعداد حالتها با استفاده از متغیرهای جدید:

$$\frac{\vec{P}\cdot\vec{P}}{2M} + A(\vec{p}, \vec{r}) = \text{انرژی هر مولکول}$$

انرژی به مکان مرکز جرم وابسته نیست (به $\vec{R}$ وابسته نیست.

$$\sum_a \left[\frac{\vec{P}_a\cdot\vec{P}_a}{2M} + A(\vec{p}_a, \vec{r}_a)\right] = \text{انرژی کل}$$

a: شاخص مولکول

$A_a = A(\vec{R}_a, \vec{r}_a)$

تعداد حالت‌های با انرژی کمتر از E :

$N!$ تعداد را در ملکول Ω

$$\int\limits_{\sum_a \left(\frac{\vec{P}_a \cdot \vec{P}_a}{2M} + A_a\right) < E} d^{3N}P \, d^{3N}R \, d^{3N}p \, d^{3N}r \times \frac{1}{(N!)\, h^{6N}}$$

$$= V^N \, \Omega'(E, N)$$

$$\Omega'(E, N) = \frac{1}{N!\, h^{6N}} \int\limits_{\sum_a \left(\frac{\vec{P}_a \cdot \vec{P}_a}{2M} + A_a\right) < E} d^{3N}P \, d^{3N}p \, d^{3N}r$$

برای مولکول k-اتمی:

$$\text{انرژی هر مولکول} = \frac{\vec{P}\cdot\vec{P}}{2M} + A(\underbrace{\vec{r}'_1,\ldots,\vec{r}'_{k-1}}_{\text{تکانه‌های متناظر با مکان‌های نسبی}}, \underbrace{\vec{r}'_1,\ldots,\vec{r}'_{k-1}}_{\text{مکان‌های نسبی}})$$

$V^N\Omega'(E,N) = E$ تعداد حالت‌های با انرژی کمتر از

$$\Omega'(E,N) = \frac{1}{N!\,h^{3kN}} \int_{\sum_a \left(\frac{\vec{P}_a\cdot\vec{P}_a}{2M} + A_a\right) < E} d^{3N(k-1)}\dot{r}'\, d^{3N(k-1)}r'\, d^{3N}P$$

نتیجه:

$$S(V,E,N) = k_B \ln\left[V^N \Omega'(E,N)\right]$$

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

$$PV = N k_B T$$

معادله‌ی حالت مثل حالت
تک اتمی است. حتی اگر سیستم کلاسیکی نباشد هم معادله‌ی حالت
همین است: Ω' تابع از تکانه‌ها و مکان نیست = انرژی درونی مولکول

انرژی هر ملکول تابع مکان مرکز جرم نیست:

پس تعداد حالتهای با انرژی کمتر از E $= V^{N}\,\Omega'(E,N)$

شکل ... شده در حالت نسبی با شکل ... شده در حالت نانسبیتی فرق دارد، چون شکل انرژی عوض کرده، اما بستگی تعداد حالتها به V عوض نمی‌شود؛

برای گاز کامل کلاسیک (تک اتمی)

تعداد حالتهای با انرژی کمتر از E $= V^N \Omega'(E,N)$

پس $S = k_B \ln\left[V^N \Omega'(E,N)\right]$

$$S(V,U,N) = k_B \ln\left[V^N \Omega'(U,N)\right]$$

$E \to U$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{N k_B}{V}$$

معادله‌ی حالت، همان معادله‌ی حالت گاز کامل
کلاسیک (ناکوانتمی) است:

$$PV = N k_B T$$

اما بستگی U (انرژی درونی) به T (دما)
عوض می‌شود. محاسبه‌ی این بستگی به روش شمردن تعداد حالتهای
سیستم با انرژی E (یا کمتر از E) ساده نیست. یک روش دیگر لازم است.