ম্যাক্সওয়েল-বোল্টজম্যান সংখ্যায়ন/পরিসংখ্যান এর প্রয়োগ
(Applications of Maxwell-Boltzmann statistics) :-

চিরায়ত এক-পারমাণবিক আদর্শ গ্যাস (Classical monatomic ideal gas) : চিরায়ত/প্রাচীন বলবিদ্যা (classical mechanics) থেকে আমরা জানি সিস্টেমের ক্ষেত্রে দশা দেশ (phase space) এ সিস্টেমটির প্রতিনিধিত্বকারী দশা বিন্দু (phase point) দ্বারা সিস্টেমটির একটি মাইক্রোস্টেটকে বোঝানো হয়, সিস্টেমটিতে N সংখ্যক কণা থাকলে দশা দেশ বা phase space এর মাত্রা (dimension) হয় 6N,

Phase space বা দশা দেশের অনুমোদিত যে অসংখ্য দশা বিন্দু (phase point) বিরাজ করে তার আয়তনের সাথে সিস্টেমটির মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা সমানুপাতিক, দশা দেশে একটি মাইক্রোস্টেটের সমতুল্য আয়তন যদি ω_0 ধরা হয় সেক্ষেত্রে অনুমোদিত দশা দেশের আয়তন ω হলে মোট মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা হবে ω/ω_0.

একটি কণার ক্ষেত্রে দশা দেশ (phase space) এর মাত্রা হবে 6 এবং কণাটির বিচরণের জন্য অনুমোদিত দশা দেশের অতিক্ষুদ্র অবকল আয়তন (differential volume element) হবে $d\omega = d^3\vec{x}\, d^3\vec{p}$ যেখানে $\vec{x}$ এবং $\vec{p}$ যথাক্রমে কণাটির অবস্থান ও ভরবেগ, দশা দেশে যেহেতু একটি মাইক্রোস্টেটের সমতুল্য আয়তন ধরা হয় $\omega_0 = h^3$ যেখানে h হল প্লাঙ্ক ধ্রুবক, অতএব দশা দেশের অবকল আয়তন $d\omega$ এর মধ্যে থাকা মোট মাইক্রোস্টেট এর সংখ্যা $= \frac{d\omega}{\omega_0} = \frac{d^3\vec{x}\, d^3\vec{p}}{h^3}$.

এখন সিস্টেমটি যদি V আয়তনের মধ্যে আবদ্ধ থাকে তাহলে সিস্টেমটির অন্তর্গত প্রতিটি কণাই V আয়তনের মধ্যেই থেকে যাবে (যেহেতু আলোচ্য সিস্টেমটি গ্যাসীয়), আবার আমরা যেহেতু আদর্শ গ্যাস নিয়ে আলোচনা করছি তাই গ্যাসের কণাগুলির মধ্যে কোনো আন্তঃআণবিক বল কাজ করে না অর্থাৎ কণাগুলির শক্তি পুরোটাই গতি-শক্তি থেকে আসে, (এখানে আমরা সবরকম বাহ্যিক বল যেমন অভিকর্ষ বল-কে উপেক্ষা করছি), অর্থাৎ কণার শক্তি $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$

যেখানে $p = |\vec{p}|$ এবং m হল কণার ভর,

• অর্থাৎ কণার শক্তি কেবল ভরবেগের মানের উপর করে, তার দিকের উপর নির্ভর করে না, ফলে মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা নির্ণয়

এই ক্ষেত্রে অবস্থানগত ভরবেগের নির্দিষ্ট উপাদান-সামগ্রিকে সমাকলন করতে পারি।

গোলীয় ধ্রুবীয় স্থানাঙ্ক তন্ত্রে (spherical polar coordinate system) $d^3\vec{p} = p^2 \sin\theta \, dp \, d\theta \, d\phi$

অর্থাৎ কণার ভরবেগ যদি p থেকে $p+dp$ এই অতিক্ষুদ্র পাল্লার মধ্যে থাকে তবে কণাটির সম্ভাব্য বিন্যাসের জন্য অনুমোদিত মোট দশার আয়তন হবে

$$\left(\int d^3\vec{x}\right) \cdot p^2 dp \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta \, d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi$$

$$= V \cdot p^2 dp \cdot \left[-\cos\theta\right]_{\theta=0}^{\pi} \cdot 2\pi \quad \left[\because \int d^3\vec{x} = V = \text{সিস্টেমের মোট আয়তন}\right]$$

$$= V \cdot 4\pi p^2 dp$$

⇒ কণার ভরবেগ p থেকে $p+dp$ এই পাল্লার মধ্যে থাকলে মোট কোয়ান্টাম দশার সংখ্যা হবে

$$\frac{V \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3} = g(p)\,dp \quad (১)$$

$g(p)$ কে একক কণার অবস্থা ঘনত্ব বা density of states বলে। যেহেতু কণার শক্তি ϵ শুধু ভরবেগের মানের অর্থাৎ p এর উপর নির্ভর করে, তাই ভরবেগের পরিবর্তে শক্তির মাধ্যমে লিখলে

$$g(\epsilon)\,d\epsilon = g(p)\,dp$$

$$= \frac{V}{h^3} 4\pi \cdot 2m\epsilon \cdot \sqrt{2m} \cdot \frac{d\epsilon}{2\sqrt{\epsilon}}$$

$$= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

$\left[\because \epsilon = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p^2 = 2m\epsilon \Rightarrow p = \sqrt{2m\epsilon} \Rightarrow dp = \sqrt{2m} \cdot \frac{d\epsilon}{2\sqrt{\epsilon}}\right]$

সুতরাং ঐ সিস্টেমের ক্ষেত্রে একক কণার বিভাজন অপেক্ষক বা partition function হবে $Z = \int_0^\infty e^{-\beta\epsilon} g(\epsilon)\,d\epsilon$

চিরায়ত বলবিদ্যায় (classical mechanics) থেকে আমরা জানি (কোয়ান্টাম বলবিদ্যা অনুসারে নয়) ϵ এর মান অবিচ্ছিন্ন সংখ্যার মধ্যে যে কোন মান হতে পারে, যে কারণে শূন্য থেকে অসীমের মধ্যে যে কোন মান হতে পারে, যে কারণে শূন্য থেকে অসীম পর্যন্ত সমাকলন ϵ এর সাপেক্ষে করা হয়েছে।

$$\Rightarrow Z = \int_0^\infty e^{-\beta\epsilon} \cdot \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\,\epsilon^{1/2}\,d\epsilon$$

$$= \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\cdot(\beta)^{-3/2}\int_0^\infty e^{-x}x^{1/2}\,dx \quad \left[\text{ধরি যে, } x=\beta\epsilon \Rightarrow dx = \beta\, d\epsilon \Rightarrow d\epsilon = \frac{dx}{\beta} \Rightarrow \epsilon^{1/2}d\epsilon = \beta^{-3/2}x^{1/2}dx\right]$$

$$= \frac{2\pi V}{h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}\Gamma(3/2)$$

$$= \frac{2\pi V}{h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\Rightarrow Z = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} = \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2} \quad \left[\because \beta = \frac{1}{kT}\right]$$

এটি হল চিরায়ত এক-পরমাণবিক আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে একক কণার বিভাজন অপেক্ষক (~~partition function for~~) (single particle partition function for monatomic classical ideal gas)।

{বিশেষ দ্রষ্টব্য: চিরায়ত/সনাতন (classical) গ্যাসের কণার কোন spin বা কৌণিক ভরবেগের অস্তিত্ব থাকে না। কোয়ান্টাম গ্যাসের কণার spin বা কৌণিক ভরবেগের অস্তিত্ব থাকার কারণে সেক্ষেত্রে কণার spin বা কৌণিক ভরবেগের জন্য স্বাধীনতার অতিরিক্ত মাত্রা (additional degrees of freedom) থাকে, spin বা কৌণিক ভরবেগের অস্তিত্ব s হলে কণার স্বাধীনতার অতিরিক্ত মাত্রা হবে (2s+1), সেক্ষেত্রে কণার অবস্থার ঘনত্ব বা density of states কে (2s+1) দিয়ে গুণ করতে হবে, এর ফলে বিভাজন অপেক্ষক (partition function) এর মানকেও (2s+1) দিয়ে গুণ করতে হবে,

উদাহরণ স্বরূপ, ইলেকট্রনের spin বা কৌণিক ভরবেগের অস্তিত্ব s = 1/2, তাই density of states (অর্থাৎ partition function) এর সঠিক মানগুলো পেতে হলে সনাতন/চিরায়ত (classical) এর মানগুলোকে 2s+1 = 2 দিয়ে গুণ করতে হবে। ইলেকট্রনের জন্য সংশ্লিষ্ট মানগুলোকে 2 দিয়ে গুণ করতে হবে, তাই যদি ইলেকট্রন গ্যাস (যেমন ধাতুর ইলেকট্রন গ্যাস কে আদর্শ গ্যাস হিসেবে ধরা যেতে পারে) এর অন্তঃক্রিয়া উপেক্ষা করা যেতে পারে, এই ইলেকট্রন গ্যাসের ক্ষেত্রে একক কণার বিভাজন অপেক্ষক (single particle partition function) হবে $Z = \frac{2V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}$}

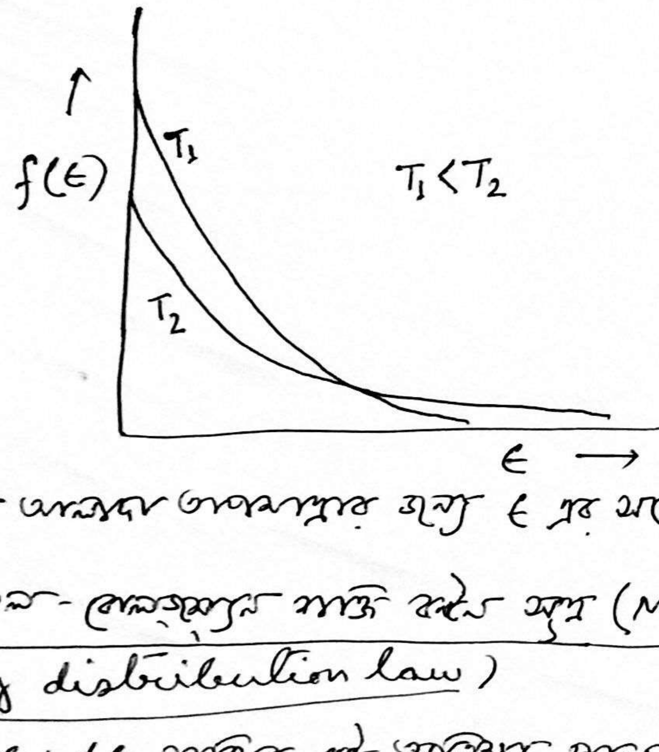
চিরায়ত এক-পরমাণবিক আদর্শ গ্যাসের বিভিন্ন তাপগতীয় চলরাশি-সমূহ (Various thermodynamic variables for monatomic classical ideal gas):

(i) একক কণার বিভাজন অপেক্ষক (single particle partition function)

$$Z = \frac{V}{h^3}(2\pi m k T)^{3/2} = V\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2}$$

(ii) ম্যাক্সওয়েল-বোলৎসম্যান শক্তি বন্টন অপেক্ষক (Maxwell-Boltzmann energy distribution function)

$$f(\epsilon) = \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon} = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m k T}\right)^{3/2} e^{-\epsilon/kT} \quad (\because \beta = 1/kT$$
$$\text{এবং } Z = \frac{V}{h^3}(2\pi m k T)^{3/2})$$



চিত্র: দুটি আলাদা তাপমাত্রার জন্য ϵ এর সাথে $f(\epsilon)$ পরিবর্তনের লেখচিত্র

(iii) ম্যাক্সওয়েল-বোলৎসম্যান শক্তি বন্টন সূত্র (Maxwell-Boltzmann energy distribution law)

ϵ থেকে $\epsilon + d\epsilon$ শক্তির এই অন্তর্ভুক্ত পাল্লার মধ্যে থাকা কণার সংখ্যা

$$N(\epsilon)\,d\epsilon = f(\epsilon)\,g(\epsilon)\,d\epsilon$$

$$= \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon} g(\epsilon)\,d\epsilon \qquad \left[\because f(\epsilon) = \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon}\right]$$

$$= \frac{N h^3}{V} \times \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} \cdot e^{-\epsilon/kT} \times \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2} \epsilon^{1/2}\,d\epsilon$$

$$\left[\because Z = \frac{V}{h^3}(2\pi m k T)^{3/2};\ \beta = \frac{1}{kT};\ g(\epsilon) = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}\right]$$

$$\Rightarrow N(\epsilon)\,d\epsilon = \frac{2\pi N}{(\pi k T)^{3/2}} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/kT}\,d\epsilon$$

(iv) ম্যাক্সওয়েলের গতিবেগ বন্টন সূত্র (Maxwell's velocity distribution law)

~~[illegible]~~ অন্তঃক্রিয়াহীন/মিথস্ক্রিয়াহীন আদর্শ গ্যাসের কণার শক্তি ϵ এবং বেগের বেগ $\vec{c}\ (= \hat{i} v_x + \hat{j} v_y + \hat{k} v_z)$ এর মধ্যে সম্পর্ক হলো এই

$$\epsilon = \frac{1}{2} m c^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$\Rightarrow d\epsilon = m c\, dc$$

আবার ইতিপূর্বে ম্যাক্সওয়েল-বোলৎসম্যানের শক্তি বন্টন সূত্রটি পেয়েছি :

$$N(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi N}{(\pi k T)^{3/2}} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$$

$$= \frac{2\pi N}{(\pi k T)^{3/2}} \left(\frac{1}{2} m c^2\right)^{1/2} e^{-mc^2/2kT} m c\, dc$$

$$= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2kT} dc \equiv N(c) dc$$

এটাই ম্যাক্সওয়েলের গতিবেগ বন্টন সূত্র যা থেকে c থেকে $c+dc$ পরিসরে এই অন্তর্ভুক্ত গতিবেগ সম্পন্ন আদর্শ গ্যাস কণার সংখ্যা,

বি: দ্র: একইভাবে $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$ বসিয়ে আবার ভরবেগ বন্টন সূত্র পেতে পারি যা ভরবেগ p থেকে $p+dp$ ভরবেগের মধ্যে অন্তর্ভুক্ত পাল্লার মধ্যে থাকা কণার সংখ্যা

$$N(p) dp = \frac{2\pi N}{(\pi k T)^{3/2}} \left(\frac{p^2}{2m}\right)^{1/2} e^{-p^2/2mkT} d\left(p^2/2m\right)$$

$$= \frac{\sqrt{2}\, \pi N}{(m \pi k T)^{3/2}} p^2 e^{-p^2/2mkT} dp$$

(v) আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ (Equation of state for ideal gas)

~~[illegible]~~ হেলমহোল্‌ৎজের মুক্ত শক্তি (Helmholtz free energy)

$$F = -NkT \ln Z = -NkT \ln\left[\frac{V}{h^3}(2\pi m k T)^{3/2}\right] \quad \left\{\because Z = \frac{V}{h^3}(2\pi m k T)^{3/2}\right\}$$

$$= -NkT\left[\ln V - \ln h^3 + \frac{3}{2}\ln(2\pi m k T)\right]$$

এখন তাপগতিবিদ্যার থেকে আমরা জানি $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

হেলমহোলৎজ মুক্ত শক্তি থেকে আমরা $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{NkT}{V}$

$$\Rightarrow P = \frac{NkT}{V} = \frac{nN_a kT}{V}$$ [∵ $N = nN_a$; n = মোল সংখ্যা এবং N_a = অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা]

$$= \frac{nRT}{V}$$ [∵ $N_a k = R$ (সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক)]

$$\Rightarrow PV = nRT$$ (আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ)

(vi) <u>আদর্শ গ্যাসের অভ্যন্তরীণ শক্তি (Internal energy for an ideal gas)</u>

অভ্যন্তরীণ শক্তিকে পরিসংখ্যান বলবিদ্যায় (statistical mechanics) এর অন্তর্ভুক্ত সম্পূর্ণ কণাগুলি বা সিস্টেম এর মোট শক্তি বলা হয়।

অর্থাৎ আদর্শ গ্যাসের অভ্যন্তরীণ শক্তি

$$U = E = -N\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z) = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\ln Z)$$

এখন $Z = \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}$ $\cancel{NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)\right]}$

$$\Rightarrow U = E = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left\{\ln\left[\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}\right]\right\}$$

$$= NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left\{\ln\left(\frac{V}{h^3}\right) + \frac{3}{2}\ln(2\pi mkT)\right\}$$

$$= NkT^2 \cdot \frac{3}{2}\frac{2\pi mk}{2\pi mkT} = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$$

$$\Rightarrow U = E = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$$

মোলার অভ্যন্তরীণ শক্তি (molar internal energy)

$$u = \frac{U}{n} = \frac{3}{2}RT$$

মোলার আপেক্ষিক তাপ (molar specific heat)

$$c_v = \frac{C_v}{n} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$$

(vii) <u>আপেক্ষিক তাপ/তাপগ্রাহিতা (Specific heat/heat capacity)</u>

তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র (first law of thermodynamics) থেকে পাই

$$dQ = dE + PdV \longrightarrow (1)$$

(a) সুতরাং, স্থির আয়তনে তাপগ্রাহিতা (heat capacity at constant volume) হল

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

আদর্শ গ্যাসের অণুগুলির কেবল স্থানান্তরীয় গতিশক্তি থাকে

$$E = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$$

$$\therefore C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}nR$$

স্থির আয়তনে মোলার আপেক্ষিক তাপ (molar sp. heat at const. volume) $c_v = \frac{C_V}{n} = \frac{3}{2}R$

(b) স্থির চাপে তাপগ্রাহিতা (heat capacity at constant pressure)

$$(1) \Rightarrow C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P$$

[চাপ স্থির থাকে, তাই শেষ পদটি শূন্য হবে]

$$= \left[\frac{\partial(E+PV)}{\partial T}\right]_P$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3}{2}nRT + nRT\right)\right]_P \qquad \left[\because E = \frac{3}{2}nRT,\ PV = nRT\right]$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{5}{2}nRT\right)\right]_P = \frac{5}{2}nR$$

স্থির চাপে মোলার আপেক্ষিক তাপ (molar specific heat at constant pressure) $c_p = \frac{C_P}{n} = \frac{5}{2}R$

$$C_P - C_V = \frac{5}{2}nR - \frac{3}{2}nR = nR \quad \text{এবং,} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}nR}{\frac{3}{2}nR} = \frac{5}{3}$$

$$c_p - c_v = \frac{5}{2}R - \frac{3}{2}R = R$$

(viii) এনট্রপি এবং গিবসের কূটাভাস (Entropy and Gibbs paradox)

বহুকণা বা সিস্টেমের এনট্রপি $S = Nk \ln Z + k\beta E$

$$= Nk \ln Z + \frac{E}{T} \quad (\because \beta = 1/kT) \rightarrow (1)$$

এখন ত্রিমাত্রিক/আয়তনে এক পরমাণবিক আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে একটি কণার পার্টিশন ফাংশন বা বিভাজন অপেক্ষক

$$Z = \frac{V}{h^3}\left(2\pi m k T\right)^{3/2}$$ এবং মোট শক্তি $E = \frac{3}{2}NkT$

সুতরাং এনট্রপি $S = Nk \ln\left[\frac{V}{h^3}\left(2\pi m kT\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk$

$$= Nk \ln V + \frac{3}{2}Nk\left\{\ln\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right) + 1\right\} \rightarrow (2)$$

আমরা জানি এনট্রপি একটি ব্যাপক/বিস্তৃত তাপগতীয় চলরাশি (extensive thermodynamic variable), কোনো সিস্টেমের সমরূপ/অভিন্ন n সংখ্যক অনুলিপির (copy) নিয়ে যে বড় সিস্টেম গঠন করলে বর্ধিত সিস্টেমটির যে সমস্ত চলরাশির মান n গুণ বর্ধিত হয় তাদের ব্যাপক/বিস্তৃত তাপগতীয় চলরাশি বলে আর যে সমস্ত চলরাশির মান অপরিবর্তিত থাকে তাদের সংকীর্ণ বা নিবিড় তাপগতীয় চলরাশি (intensive thermodynamic variable) বলে।

কোনো সিস্টেমের কণার মোট সংখ্যা (N), আয়তন (V), মোট শক্তি (E), এনট্রপি (S) প্রভৃতি ব্যাপক/বিস্তৃত তাপগতীয় চলরাশি, অন্যদিকে কণাসংখ্যাঘনত্ব (N/V), চাপ (P), তাপমাত্রা (T) প্রভৃতি সংকীর্ণ/নিবিড় তাপগতীয় চলরাশি।

ত্রিমাত্রিক/আয়তনে এক পরমাণবিক আদর্শ গ্যাসের এনট্রপির যে রাশিমালা সমীকরণ (2) এ আমরা পেয়েছি সেখানে দ্বিতীয় টার্মটি ব্যাপক চলরাশির ধর্ম মেনে চললেও, প্রথম টার্মটি মেনে চলছে না, আমরা সহজেই দেখতে পাই যে N ও V যদি n গুণ বৃদ্ধি করলে আমরা দেখতে পাই যে

$$(Nn)k \ln(Vn) \neq n(Nk \ln V)$$

বস্তুত, $\ln V$ এই টার্মটিই সমস্যার কারণ, এই সমস্যা গিবসের কূটাভাসের সৃষ্টি করে, আমরা পরবর্তীতে দেখব কীভাবে এর সমাধান করা হয়।

গিবসের কূটাভাস (Gibbs' Paradox):

ধরা যাক 1 এবং 2 দুটি ভিন্ন আদর্শ গ্যাস আলাদাভাবেই T তাপমাত্রায় রয়েছে, তাহলে তাদের এন্ট্রপি হবে

N_1, V_1, T	N_2, V_2, T

$S_i = N_i k \ln V_i + \frac{3}{2} N_i k\left\{\ln\left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2}\right)+1\right\}$ যেখানে $i=1,2$ $\rightarrow (3)$

এখন গ্যাস দুটিকে মিশ্রিত করলে মিশ্রণের মোট আয়তন হবে $V=V_1+V_2$. সুতরাং মিশ্রণের পর মোট এন্ট্রপি হবে

$$S_T = \sum_{i=1}^{2} N_i k \ln V + \frac{3}{2} N_i k\left\{\ln\left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2}\right)+1\right\}\Big] \rightarrow (4)$$

মিশ্রণের ফলে এন্ট্রপির পরিবর্তন হবে

$$\Delta S = S_T - (S_1+S_2) = S_T - \sum_{i=1}^{2} S_i$$

$$= \sum_{i=1}^{2} N_i k \ln V - \sum_{i=1}^{2} N_i k \ln V_i$$

$$= (N_1+N_2) k \ln V - (N_1 k \ln V_1 + N_2 k \ln V_2)$$

$$= k\left[N_1 \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right) + N_2 \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_2}\right)\right] \rightarrow (5) \qquad \because V=V_1+V_2$$

যেহেতু $\Delta S>0$ অর্থাৎ মিশ্রণের ফলে এন্ট্রপির বৃদ্ধি ঘটে, এই বৃদ্ধিকে মিশ্রণজনিত এন্ট্রপি (entropy of mixing) বলে, এন্ট্রপির এই বৃদ্ধি খুবই স্বাভাবিক ঘটনা কারণ মিশ্রণ একটি অপ্রত্যাবর্তী প্রক্রিয়া (irreversible process), আর এন্ট্রপি সর্বদা বৃদ্ধি পায়, এই প্রকার প্রক্রিয়ায়।

বিশেষ ক্ষেত্রে যদি দুটি গ্যাসেরই প্রাথমিক কণাসংখ্যার ঘনত্ব একই থাকে অর্থাৎ

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} \text{ হয় } \Rightarrow \frac{N_1}{N_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Rightarrow (i) \quad \frac{V_1+V_2}{V_1} = 1+\frac{V_2}{V_1} = 1+\frac{N_2}{N_1} = \frac{N_1+N_2}{N_1}$$

$$(ii) \quad \frac{V_1+V_2}{V_2} = \frac{V_1}{V_2}+1 = \frac{N_1}{N_2}+1 = \frac{N_1+N_2}{N_2}$$

সেক্ষেত্রে $\Delta S = k\left[N_1 \ln\left(\frac{N_1+N_2}{N_1}\right) + N_2 \ln\left(\frac{N_1+N_2}{N_2}\right)\right] \rightarrow (6)$

এখানেও কোনো সমস্যা নেই, সমস্যা দেখা যায়, যদি গ্যাসদুটি অভিন্ন হয় অর্থাৎ $m_1=m_2$ ($=m$ ধরা যাক) হয়, সমীকরণ (3) ও (4) এ $m_1=m_2=m$

অতএব দেখা গেল সমীকরণ (5) এ মিশ্রণজনিত এন্ট্রপি (entropy of mixing) এসে যায়, এমনকি গ্যাসদুটির প্রত্যেকের ~~[illegible]~~ কণাসমূহ যদিও অভিন্ন হলেও মিশ্রণজনিত এন্ট্রপির মান সমীকরণ (6) এ এসে থেকে যায়।

এটি অবশ্যই গ্রহণযোগ্য নয়, কেননা একই তাপমাত্রা ও চাপে একই কণাসমূহযুক্ত অভিন্ন দুটি গ্যাসের মিশ্রণ হল উভমুখী প্রক্রিয়া (reversible process)। মধ্যবর্তী বিভাজকের মধ্যে দিয়ে কণার যে আদানপ্রদান তাকে বিপরীতমুখী আবারও এবং পূর্বের অবস্থায় ফিরে আসে, যদিও মিশ্রণের ফলে দুইদিকের কণাগুলির স্থানান্তর হয়েছে ইত্যাদি কিন্তু গ্যাসের মিশ্রণের পরের অবস্থা আর পূর্বের অবস্থার মধ্যে পার্থক্য করা অসম্ভব, তাই মিশ্রণজনিত এন্ট্রপি এক্ষেত্রে শূন্য হবে অর্থাৎ $\Delta S = 0$ হবে, এটাই গিবসের কূটাভাস (Gibbs' paradox)।

(যেখানে আমরা দেখেছি বিসদৃশ গ্যাসের ক্ষেত্রে কিন্তু $\Delta S \neq 0$ সর্বদাই)।

গিবসের কূটাভাস নিরসনের উপায় (Resolution of Gibbs' paradox):

সমীকরণ (6) এ একই তাপমাত্রা চাপে অভিন্ন কণাযুক্ত দুটি গ্যাসের মিশ্রণজনিত এন্ট্রপির অভিব্যক্তি হল

$$\Delta S = S_T - (S_1 + S_2) = k\left[N_1 \ln\left(\frac{N_1+N_2}{N_1}\right) + N_2 \ln\left(\frac{N_1+N_2}{N_2}\right)\right]$$

$$= k\left[(N_1+N_2)\ln(N_1+N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2\right]$$

$$= k\left[(N_1+N_2)\ln(N_1+N_2) - (N_1+N_2) - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2\right]$$

$$\approx k\left[\ln (N_1+N_2)! - \ln N_1! - \ln N_2!\right] \rightarrow (7)$$

(স্টার্লিং-এর অনুসারে $\ln x! \approx x \ln x - x$ যখন $x >> 1$; এখানে $N_1, N_2 >> 1$)

এই সমীকরণের প্রতি লক্ষ্য করে সমাধান দিলেন। এটা দেখা যায় যে যদি কোনোভাবে এন্ট্রপির অভিব্যক্তি থেকে $k \ln N!$ বাদ দেওয়া যায় তাহলে S_1, S_2 এবং S_T এর মান থেকে যথাক্রমে $k \ln N_1!$, $k \ln N_2!$ ও $k \ln (N_1+N_2)!$ বাদ পড়বে, সেক্ষেত্রে উপরের সমীকরণের বদলে $\Delta S = 0$ হয়। যাতে গিবস এভাবে অনুমানের উপর যুক্তি করে এন্ট্রপির অভিব্যক্তি থেকে $k \ln N!$ বাদ দিয়ে কূটাভাসটির নিরসন করেছিলেন।

এখন এন্ট্রপির থেকে $k \ln N!$ বাদ দেওয়ার অর্থ হল ম্যাক্সওয়েল-বোলৎজম্যান সংখ্যায়ন/পরিসংখ্যানের যে মাল্টিপ্লিসিটির রাশিমালা নির্ণয় করা হয়েছে কোনো বন্টন $\{N_i\}$ এর multiplicity function বা $W\{N_i\}$ এর রাশিমালা থেকে $N!$ বাদ দেওয়া।

আমরা আগে পেয়েছিলাম যেখানে $W\{N_i\} = \dfrac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i}$

গিবসের সংশোধনীর পর সেটা হবে $W\{N_i\} = \dfrac{1}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i}$

যদিও মিশ্রণ বা ব্যাপন সমস্যার অনুসারে অণুগুলি আলাদাভাবে চিহ্নিতকরণযোগ্য (distinguishable), কিন্তু গিবসের মতে অণুগুলি হল আসলে আলাদাভাবে চিহ্নিত করা যায় না (indistinguishable), তাই N সংখ্যক অণুর কণার বিন্যাস সংখ্যা $N!$ আসলে কোনো পৃথক বিন্যাস না, সেগুলি অভিন্ন অবস্থার সৃষ্টি করে, তাই $W\{N_i\}$ থেকে $N!$ বাদ দেওয়া যুক্তিযুক্ত। (যদিও সেই যুক্তিতে $W\{N_i\}$ এর হরে উপস্থিত প্রত্যেক $N_i!$ বাদ দেওয়াও উচিত ছিল, কিন্তু গিবস সেটি অত উল্লেখ করেন নি)

গিবসের সংশোধনীর পর চিরায়ত/ক্লাসিক্যাল এক পরমাণুক আদর্শ গ্যাসের এন্ট্রপির রাশিমালা (expression of entropy for classical monatomic ideal gas after Gibbs' correction):

$$S = Nk\ln Z + \frac{E}{T} - k\ln N!$$

$$\approx Nk\ln\left[\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}NkT\cdot\frac{1}{T} - k(N\ln N - N)$$

$$\left[\because Z = \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2},\ E = \frac{3}{2}NkT\right.$$
এবং $\ln N! \approx N\ln N - N$ যেহেতু $N \gg 1$
(স্টার্লিং এর আসন্ন সূত্রানুসারে)]

$$\Rightarrow \boxed{S = Nk\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}Nk\left\{\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) + \frac{5}{3}\right\}} \rightarrow (8)$$

ইহা স্যাকুর টেট্রোড সমীকরণ (Sackur-Tetrode equation) নামে পরিচিত, এই সমীকরণের প্রথম পদটি এখন $\ln\frac{V}{N}$ আকারে হল যা এন্ট্রপি যে একটি ব্যাপক/বিস্তৃত তাপগতীয় চলরাশি (extensive thermodynamic variable) তা নিশ্চিত করে।

স্যাকুর-টেট্রোড সমীকরণটিকে একটু অন্যভাবে বদল করে লেখা যায়

$$S = Nk \ln\left[\frac{V}{Nh^3}(2\pi mkT)^{3/2}\right] + \frac{5}{2}Nk \rightarrow (9)$$

অনুরূপভাবে এই ক্ষেত্রেও হেল্মহোলৎজ/হেলমহোলজ এর ফ্রিএনার্জির অর্থাৎ মুক্ত শক্তির এন্ট্রপির হিসেব থেকে সংখ্যাতাত্ত্বিক রাশিমালাকে প্রকাশ করতে হয়,

এখন হেল্মহোৎজ/হেলমহোলজ এর ফাংশনটির অর্থাৎ মুক্ত শক্তির থেকে একক কণার বিভাজন অপেক্ষক (single particle partition function) হল

$$Z = \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2} \rightarrow (10)$$

আবার, হেলমহোলৎজ মুক্ত শক্তির সঙ্গে এন্ট্রপির সম্পর্ক

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}$$

এই সমীকরণকে সমাকলন করলে হেলমহোলৎজ মুক্ত শক্তি পাওয়া যায়, সমাকলনে সমীকরণ (9) এ S এর সংখ্যাতাত্ত্বিক রাশিমালা ব্যবহার করে পাই

$$F = -\int S\, dT$$

$$= -NkT \ln\left[\frac{V}{Nh^3}(2\pi mkT)^{3/2}\right] + \int Nk \cdot \frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot \frac{V}{Nh^3} \cdot \frac{3}{2}(2\pi mkT)^{3/2}\, dT - \frac{5}{2}NkT$$

$$\Rightarrow \boxed{F = -NkT \ln\left[\frac{V}{Nh^3}(2\pi mkT)^{3/2}\right] - NkT} \rightarrow (11)$$

ইহা হেলমহোলৎজ মুক্ত শক্তির সংখ্যাতাত্ত্বিক রাশিমালা,

$$= -kT\left[N \ln\left\{\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}\right\} - N\ln N + N\right]$$

$$\Rightarrow F \approx -kT\left[N\ln Z - \ln N!\right] = -kT\ln\left(\frac{Z^N}{N!}\right) \rightarrow (12)$$

$\Rightarrow \boxed{F = -kT \ln Z_N}$ যেখানে $Z_N = \frac{Z^N}{N!}$, পুরো সিস্টেমটির অর্থাৎ সম্পূর্ণ তন্ত্রের বিভাজন অপেক্ষক বলা হয় (partition function of the whole system) $\Rightarrow \boxed{Z_N = \frac{Z^N}{N!} = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2}}$