



السنة الثالثة

فيزياء



منشورات جامعة دمشق

كلية العلوم

الفيزياء الإحصائية

الدكتور

مصطفى صائم الدهر

أستاذ مساعد في قسم الفيزياء

جامعة دمشق



الفهرس

11

مقدمة

13

الفصل الأول: بعض المفاهيم الأساسية في термодинамика

13

- تمهيد 1

14

- بعض التعريفات 2

20

- القانون الأول في термодинамика 3

23

- التغيرات العكوسية 4

28

- الكمونات термодинамики 5

29

- الإنتروبيا 6

37

- علاقات ماكسويل 7

49

- مسائل 8

51

الفصل الثاني: القانون الثاني والإنتروبيا

51

- اتجاه التحولات الطبيعية 1

52

- الوزن الإحصائي لجملة ماكروسكوبيا 2

53

- مسلمة الاحتمالات المتساوية 3

55

- توازن جملة معزولة 4

57

- توازن جملة على توازن مع خزان حراري 5

65

- القانون الثالث في термодинамиكا "مبدأ ثرنست" 6

69

- ملخص 7

75

- مسائل 8

77

الفصل الثالث: المقاطعية المسايرة

77

- مقدمة 1

78	- حساب العزم المغناطيسي الوسطي
80	- معالجة عامة للمغناطيسية المسيرة
99	- مسائل
101	الفصل الرابع: السعة الحرارية للأجسام الصلبة
101	- مقدمة
102	- حساب السعة الحرارية وفق نموذج اينشتاين
109	- مسائل
111	الفصل الخامس: الغاز الكلاسيكي
111	- مقدمة
113	- تابع مجموع الحالات
115	- معيار صحة تطبيق الحالة الكلاسيكية
117	- توزع السرع لمكسوبل بولتزمان
129	- كثافة الحالات
132	- الكمون الكيميائي
140	- الحركة البرلوبنية
149	- مسائل
155	الفصل السادس: التوزيعات الإحصائية الكمومية للغازات المثالية
155	- الجسيمات اللامتمايزية وشروط التناظر
158	- الإحصاءات الكمومية
160	- التوزيعات الإحصائية في الحالة الكمومية
168	- كثافة الحالات
171	- تابع مجموع الحالات للحركة الإنسحابية
172	- الترجحات
176	- الجزيئات المتعددة الذرات

185	8- الإحصاءات الكمومية - صياغة ثانية
201	9- مسائل
207	الفصل السابع: تطبيقات على احصاء بوزه-اينشتاين
208	1- إشعاع الجسم الأسود
213	2- السعة الحرارية للأجسام الصلبة - نموذج ديباي
218	3- تكافف بوزه اينشتاين
223	4- مسائل
227	الفصل الثامن: تطبيقات على احصاء فيرمي - ديراك
228	1- مقدمة
235	2- السعة الحرارية للغاز الإلكتروني
239	3- مفعول الإصدار الإلكتروني الحراري
242	4- المفعول الكهربائي
244	5- مفعول شوتكي
247	6- مسائل
251	الفصل التاسع: الغازات الحقيقة
251	1- مقدمة
256	2- حدود النشر التغايري
261	3- مسائل
263	الفصل العاشر: الظواهر الحرجة
263	1- توازن الأطوار
265	2- الانتقالات الطورية
275	3- تصنیف الانتقالات الطورية
277	4- الأساس الحرجة
280	5- نموذج ايسينج

282	6- نظرية الحق الوسطي
287	7- العالمية
293	الفصل الحادي عشر: احصاء جيبس ونظرية الطواقم
293	1- نظرية الطواقم
299	2- أنواع الطواقم
306	3- متناظرة جيبس
307	الملاحق:
309	1- ملحق (1) بعض التكاملات
313	2- ملحق (2) بعض العلاقات الرياضية
325	3- ملحق (3) مضاريب لاغرانج
329	4- ملحق (4) بعض العلاقات الإحتمالية
333	5- ملحق (5) التوابع القطعية
335	6- ملحق (6) بعض الثوابت الفيزيائية
337	قائمة المصطلحات العلمية
351	المراجع الأجنبية
353	المراجع العربية

المفردات المعتمدة لمقرر الفيزياء الإحصائية

- مراجعة في قوانين الترموديناميك والنظرية الحركية للغازات.
- الكمونات الترموديناميكية.
- القانون الثاني في الترموديناميك وتابع مجموع الحالات.
- تطبيقات (المغناطيسية الطردية- السعة الحرارية للأجسام الصلبة، نموذج اينشتاين).
- التوزع القانوني الكلاسيكي Classical Canonical distribution
- توزع ماكسويل- بولتزمان للسرع.
- الإحصاءات الكمومية Quantum statistics
- تطبيقات على إحصاء بوزة - اينشتاين
 - إشعاع الجسم الأسود.
 - السعة الحرارية للأجسام الصلبة، نموذج ديباي.
 - تكافؤ بوزة - اينشتاين.
- تطبيقات على إحصاء فيرمي ديراك
 - الغاز الإلكتروني لمعدن
 - السعة الحرارية للغاز الإلكتروني
- الغازات الحقيقة Real Gases
- طرق النشر التغيري Virial expansion
 - غاز فاندرفالس
- الظواهر الحرجة critical phenomena
- مقدمة في إحصاء جيبس ونظرية الطوافم Ensemble Theory



مقدمة

تطور هذا الكتاب عن محاضرات الفيزياء الإحصائية التي قمت بإلقاءها على طلاب الفيزياء السنة الثالثة في جامعة دمشق خلال العشر سنوات الماضية. ويفترض الكتاب معرفة الطالب بمبادئ الترموديناميك وبعض مبادئ الفيزياء الكمية، كما يجب أن يلم الطالب ببعض الأدوات الرياضية، كالتكامل، والتفاصل، وبعض مبادئ الاحتمالات وعادة درس طالب الفيزياء هذه الموضوعات في السنين الأولى والثانية.

وكما هو شائع المقصود بالفيزياء الإحصائية هو الترموديناميك الإحصائي، لذلك يبني هذا الكتاب على المفاهيم التي يعرفها الطالب عن الترموديناميك -مستوى الفيزياء العامة- ويقوم بشرح مبادئ الفيزياء الإحصائية بناءً على هذه المفاهيم.

يحتوي الكتاب على أحد عشر فصلاً، يبدأ الفصل الأول بالتذكير ببعض قوانين الترموديناميك، وينتقل في الفصل الثاني إلى صياغة إحصائية لقانون الثاني في الترموديناميك، وتعريف تابع مجموع الحالات، وعلاقته بالكمونات الترموديناميكية المختلفة، وفي الفصلين الثالث والرابع نعرض مثالين من الفيزياء عن كيفية استخدام تابع مجموع الحالات في حساب خواص الجملة المغناطيسية والجمل الصلبة، وفي الفصل الخامس نناقش حالة الغاز الكلاسيكي المثالي وتوزع ماكسويل بولتزمان للسرعة، وفي الفصل السادس نقوم باشتراق التوزيعات الكمية، ونعرض بعض الأمثلة عن تطبيقها على الجمل الفيزيائية في الفصلين السابع والثامن. أما الفصل التاسع فيناقش الغازات الحقيقية، أما الفصل العاشر فيتعرض لموضوع الظواهر الحرجة والانتقالات الطورية، وفي الفصل الأخير نعرض مقدمة موجزة عن إحصاء جيبس ونظرية الطوافم.

يختار بعض المؤلفين أن يتم اشتراق التوزيعات الكلاسيكية والكمية من مبادئ الإحصاء والاحتمالات في بداية كتب الفيزياء الإحصائية، ولكنني آثرت أن يتم هذا الاشتراق في سياق عرض المادة الفيزيائية لاعتقادي بأن هذا هو الأنسب بحسب تسلسل المقررات

التي تدرس لطلاب الفيزياء في جامعة دمشق، ولكن ضمنت الفصل السادس اشتقاقةً احتمالياً للتوزعات الإحصائية حتى يطلع الطالب على هذه الطريقة.

آمل أن يحقق هذا الكتاب الهدف المرجو منه في الخطة الدراسية لطلاب الفيزياء، كما آمل أن يحتوي على إضافة للمكتبة العربية حول موضوع الترموديناميک الإحصائي.

دمشق

د. مصطفى صائم الدهر

الفصل الأول

بعض المفاهيم الأساسية في الترموديناميك

1-1: تمهيد

يدرس علم الفيزياء الإحصائية الخواص الفيزيائية للجمل الماكروسكوبية "الجمل الجهرية"، هذه الجمل تتتألف من عدد كبير من الجزيئات عادةً ما تكون من رتبة عدد أفراغانرو: $N_a = 6.22 \times 10^{23} \text{ molecule.mole}^{-1}$ ، حتى لو عرفنا نوع التأثير المتبادل بين الجزيئات، فإننا لا نستطيع كتابة معادلات الحركة وإيجاد حلولها من أجل جميع الجسيمات في الجملة، وكذلك يصعب تجريبياً الحصول على وصف ميكروسكوبى "مجهرى Microscopic" كامل للجملة، أي قياس جميع إحداثيات الجملة من موضع واندفاع من أجل جميع الجسيمات في لحظة ما كما في الحالة الكلاسيكية ومعرفة التابع الموجي للجملة من أجل الحالة الكمومية.

لكن نعلم من خلال التجارب اليومية أنه يمكن وصف الجمل الماكروسكوبية باستخدام قوانين ومقادير معينة.

مثال:

- الماء يغلي عند درجة حرارة معينة (100°C تحت الضغط النظامي).
- إذا تلامس جسمان بارد وساخن فإن توازنًا حراريًا سيحدث بينهما.

هذه القوانين لا تعطي وصفاً ميكروسكوبياً كامل للجملة، ولكن تعطي كميات مثل الضغط أو درجة الحرارة، وهي عبارة عن متosteles إحصائية للحالة الماكروسكوبية، وذلك ممكن بسبب العدد الكبير للجسيمات ضمن الجملة.

تاربخيا بدأ علم الترموديناميك بطريقتين:
الأولى : اكتشاف القوانين تجريبياً لوصف الجملة الماكروسكوبية دون التعرض للجزئيات المكونة لها، دون الاهتمام بالوصف الماكروسكوبى.

الثانية : استخراج القوانين التي تصف الجملة المايكروسโคبية ببدءاً من الذرات والجزئيات، بدأت هذه الطريقة بما عرف بالنظرية الحركية للغازات وتطورت لتعرف فيما بعد بالترموديناميـك الإحصائي، أي الحصول على الخواص المايكروسโคبية ابتداءً من الخواص المايكروسโคبية للجملة.

1-2: بعض التعريفـات:

أ) التوازن: هي الحالة التي تصل عندها الجملة إلى وضع لا تتغير فيها القياسات المايكروسโคبية مع مرور الزمن، درجة الحرارة مثلاً .

ب) متغيرات الحالة المايكروسโคبية: لوصف الحالة المايكروسโคبية لجملة ما، نحتاج فقط لمعرفة عدد محدد من المتغيرات على سبيل المثال:

M : الكثافة.

T : درجة الحرارة.

V : الحجم.

P : الضغط.

ج) توابع الحالة ومعادلة الحالة:

إن الخواص التي تتصف بها الجملة تسمى توابع حالة، ومن ثم يمكن أن نكتب درجة الحرارة كتابع لكل من الكثافة والحجم والضغط أي:

$$T = f(M, P, V) \quad (1-1)$$

أو يمكن أن نكتب الضغط كتابع لكل من الكثافة والحجم ودرجة الحرارة أي:

$$P = f(M, V, T) \quad (1-2)$$

في الغالب يكون الحصول على معادلة الحالة هو أمر صعب ولكن تجريبياً يمكن الحصول عليها من أجل غاز مثالي، أي عندما لا يوجد تأثير متبادل بين جزيئات الغاز.

إذ وجد تجريبياً أن:

$$P \cdot V = \text{const} \quad (1-3)$$

ووجد أيضاً أن الحجم الذي يشغله الغاز يتتناسب مع درجة الحرارة أي:

$$V \propto T \quad (1-4)$$

ويدمج العلاقتين السابقتين نجد:

$$P \cdot V \propto T \quad (1-5)$$

للتتحويل من علاقة التناسب إلى علاقة التساوي يجب وضع ثابت التناسب، وقد

وجد أن هذا الثابت واحد لجميع الغازات ويسمى:

ثابت الغازات العام "R" والذي يأخذ القيمة $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$ ، فتصبح العلاقة:

$$\text{من أجل مول واحد} \quad P \cdot V = R \cdot T \quad (1-6)$$

$$\text{حيث: } R = N_a \cdot k = 8.314 \text{ Joule.mole}^{-1}$$

ثابت أفوغادرو N_a

k ثابت بولتزمان وقيمتها تساوي إلى:

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Joule.K}^{-1}$$

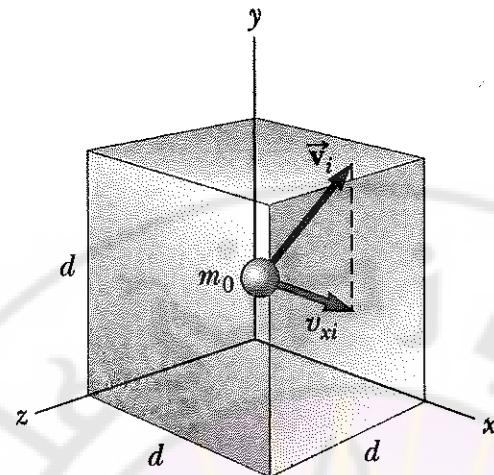
وبالتالي من أجل (N) جزيء في الجملة تصبح العلاقة (1-6):

$$P \cdot V = N \cdot k \cdot T \quad (1-7)$$

حيث N عدد الجزيئات في الجملة المدروسة.

مثال (1-1):

احسب الضغط على أحد وجوه مكعب طول ضلعه L والناتج عن غاز مؤلف من N جزيء لا تتبادل التأثير فيما بينها - كتلة كل منها m داير مكعب انظر الشكل (1).



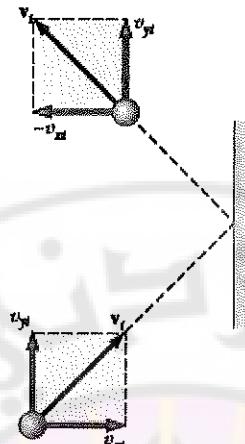
الشكل (1)

سنقوم بحساب الخواص الماكروسکوبية - الضغط في هذه الحالة - انطلاقاً من الوصف المايكروسکوبي لجملة ملءة من غاز داخل مكعب:
ليكن لدينا (N) جسيم داخل مكعب ما طول ضلعه L، نريد حساب الضغط الناتج عن اصطدام جسيمات الغاز بالجدار (انظر الشكل (2))، وبفرض أن التصادم يحصل مع الجدار ($x=L$) فقط، فيكون تغير دفع جسيمة واحدة بعد التصادم:

$$\Delta P_{1x} = m(v_{1x}) - m(v_{1x})$$

$$\Delta P_{1x} = 2m(v_{1x})$$

حيث يعبر الحد الأول عن الاندفاع قبل الصدم والحد الثاني هو الاندفاع بعد الصدم.



(2) الشكل

بعد زمن مقداره $t = \frac{2L}{v_{1x}}$ يصطدم الجسم (m) بنفس الجدار مرة ثانية ، عندئذٍ

القوة التي يضغط بها هذا الجسم على الجدار تعطى بالعلاقة التالية :

$$F_1 = \frac{\Delta P_1}{\Delta t} = \frac{2mv_{1x}}{\frac{2L}{v_{1x}}} = \frac{mv_{1x}^2}{L}$$

أما القوة الناتجة عن (N) جسيم تعطى بالعلاقة:

$$F = \frac{mv_{1x}^2}{L} + \dots + \frac{mv_{Nx}^2}{L}$$

$$F = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

ف تكون مركبات الضغط الناتجة عن N جسيم على المحاور الإحداثية الثلاث

تعطى بالعلاقة:

$$P_x = \frac{F}{A} = \frac{1}{L^2} \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

$$P_x = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

وبالمثل نجد:

$$P_y = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{iy}^2$$

$$P_z = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{iz}^2$$

بجمع المركبات الثلاث على (x) و(y) و(z) نجد:

$$3P = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2)$$

$$3P = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_i^2$$

حيث:

P هو الضغط على وجه واحد فقط من وجوه المكعب، وهو نفسه من أجل الحالة المثلية كون الجزيئات لا تتبادل التأثير فيما بينها.

A مساحة وجه المكعب

V حجم المكعب

ولكن بما أن الطاقة الحركية يمكن أن تكتب بالشكل التالي:

$$2K_E = mv^2$$

حيث K_E الطاقة الحركية

باستخدام العلاقة السابقة:

نستطيع أن نكتب العلاقة التالية:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} K_E = \frac{2}{3} N \bar{\epsilon}_t$$

حيث :

N العدد الكلي لجسيمات الغاز داخل الصندوق

$\bar{\epsilon}_t$ الطاقة الحركية الانسحابية الوسطية للجسيم الواحد.

ولكن بما أن قانون الغازات العام هو :

$$P \cdot V = N \cdot k \cdot T \quad (1-8)$$

نجد بالمقارنة:

$$\frac{2}{3} N \bar{\epsilon}_t = N \cdot k \cdot T \Rightarrow \frac{2}{3} \bar{\epsilon}_t = kT$$

بعزز الطاقة نجد:

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2} kT \quad (1-9)$$

حيث $\bar{\epsilon}_t$ هي الطاقة الحركية الانسحابية للجسيم الواحد.

إن العلاقة السابقة ذات دلالة هامة، ومن ثم نستطيع أن نعم المثال السابق:

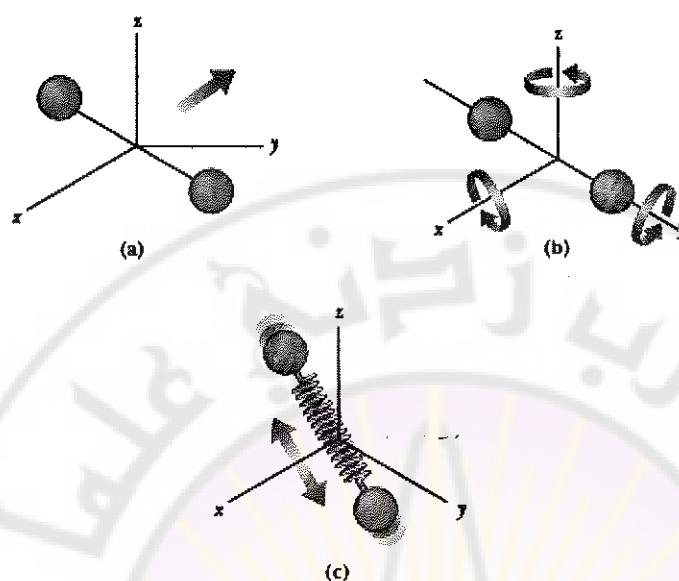
- في حالة التوازن الحراري تكون الطاقة الوسطية للجزئيات أو جسيمات الغاز تساوي إلى $(\frac{1}{2}KT)$ مضروبة بعدد درجات الحرية لكل جزء مدروس.
- إن الطاقة الوسطية لكل جزء موزعة بشكل متساو على كل درجات الحرية التي يملكتها هذا الجسيم، بسبب عدم أفضلية اتجاه على آخر، أي: $\frac{1}{2}KT$ لكل درجة حرية. إن هذه العبارة تسمى: قانون التوزع المتساوي للطاقة *equipartition of energy*. تعبر النتيجتان السابقتان عن النظرية الحركية للغازات.

مثال (2-1):

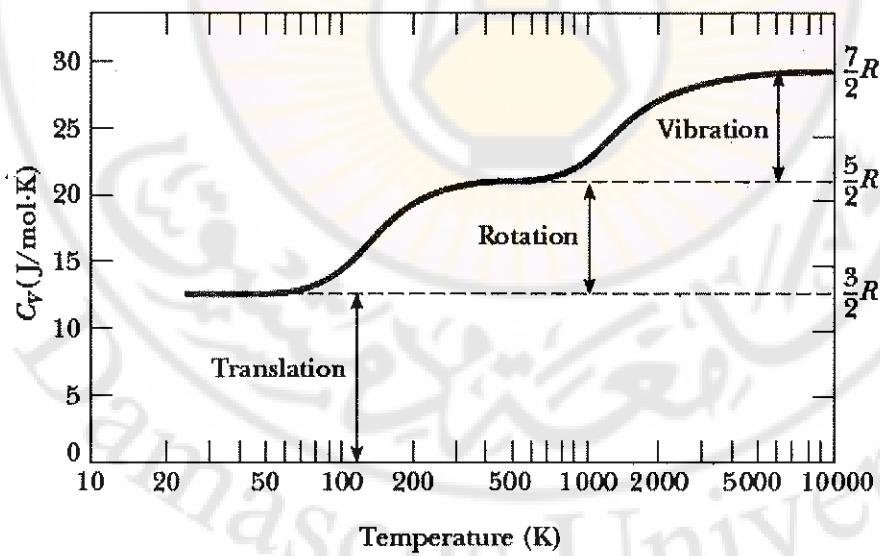
ليكن لدينا جزء مولف من ذرتين - مثلاً جزء الأكسجين O_2 - يمكن اعتبار الذرتين المؤلفتين لهذا الجزء وكأنهما كتلتان مرتبطتان بناibly. في هذه الحالة لدينا ثلاثة درجات حرية من أجل الحركة الانسحابية لمركز الثقل، ودرجة حرية من أجل الحركة الاهتزازية للذرتين ضمن الجزء "بشكل مشابه لاهتزاز كتلتين مرتبطتين بناibly"، ولدينا درجة حرية من أجل الحركة الدورانية-انظر الشكل (3)، ومن ثم يصبح لدينا سبع درجات حرية. وتكون الطاقة الكلية للجزء في هذه الحالة:

$$E = 7(\frac{1}{2}KT) \quad (1-10)$$

ملاحظة: إن الحركة الدورانية تدرس وفق الميكانيك الكمومي، كما هو الحال بالنسبة لاهتزازات حيث إنها تقسم إلى سويات طاقة منفصلة، ولكن في هذه المعالجة لم يأخذ تكميم السويات، انظر الشكل (4).



الشكل (3) الحركة الانسحابية والدورانية والاهتزازية لجزيء خطى



الشكل (4) السعة الحرارية لجزيء بدلالة درجة الحرارة

مثال (3-1) :

من أجل غاز مؤلف من مول واحد، ما الطاقة الكلية لهذا الغاز؟ من أجل حركة انسحابية فقط.

لدينا ثلاثة درجات حرية انسحابية، أي الطاقة تعطى بـ:

$$E = \frac{3}{2} RT \quad (1-11)$$

وبما أن السعة الحرارية هي مشتق الطاقة بالنسبة لدرجة الحرارة بثبات الحجم،
يصبح لدينا:

$$(1-12)$$

$$C_v = \left(\frac{dE}{dt}\right)_v = \frac{3}{2} R$$

ومن أجل n مول تصبح العلاقة:

$$C_v = \frac{3}{2} nR \quad (1-13)$$

مثال (4-1) :

تتألف الأجسام الصلبة من شبكات بلورية، تتوزع فيها الذرات على عقد هذه الشبكة ثلاثية الأبعاد، وتفصل بين الذرات مسافة ثابتة تسمى ثابت الشبكة البلورية.

لإيجاد السعة الحرارية لجسم من هذا الشكل نجد :

بما أنه لدينا 3 درجات حرية انسحابية، و3 درجات حرية اهتزازية، فتكون الطاقة الكلية من أجل مول واحد، هي :

$$E = 6 \left(\frac{1}{2} RT\right) = 3RT \quad (1-14)$$

والسعة تعطى بالعلاقة عندـ :

$$C_v = 3R \quad (1-15)$$

تعرف العلاقة الأخيرة بـ : قانون دولونج ويتـ Dolung-Petite وهي صحيحة من أجل درجات الحرارة المرتفعة ولكن عند درجات الحرارة المنخفضة هذه العلاقة غير محققة كما سنرى لاحقا.

1-3 القانون الأول في الترموديناميك:

نريد تطبيق انحفاظ الطاقة على جملة ما، ولكن بدون حل معادلات الحركة من أجل كل جسيم فيها وبدون الاهتمام لمكونات هذه الجملة من ذرات وجزيئات، وهو ما يعبر عنه القانون الأول في الترموديناميك الذي يعطى بالعلاقة التالية :

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W \quad (1-16)$$

حيث :

ΔQ الحرارة المقدمة للجملة

ΔW العمل المطبق على الجملة

ΔE الطاقة الداخلية للجملة

من أجل تغير لامتناهٍ في الصغر تصبح العلاقة :

$$dE = \delta Q + \delta W \quad (1-17)$$

يجب الإنتباـه أنه خلافاً لـ dE لا تمثل δW ، δQ تغييراً في توابع حالة.

إن الطاقة الداخلية في الترموديناميك هي الطاقة الحركية للجزيئات والذرات من دوران أو اهتزاز أو حركة انسحابية دون الاهتمام بأي حقل خارجي إن وجد وهذه الطاقة هي تابع حالة أي يمكننا كتابة :

$$E(P, T) \quad \text{أو} \quad E(V, T)$$

يجب الإنتباـه إلى أنه في علاقة القانون الأول في الترموديناميك لا يوجد انحفاظ للعمل وحده أو الحرارة وحدها، وإنما انحفاظ للطاقة كـل، حيث أن العمل والحرارة هـما شكلان لانتقال الطاقة. أي أن هذا القانون يعبر عن انحفاظ الطاقة.

كما يمكن كتابة القانون الأول، في حالة التغيرات العكوسة، على الشكل:

$$dE = T.ds - P.dv \quad (1-18)$$

حيث s الإنتروبية، في حال وجود تبادل للجسيمات بين الجملة والوسط يجب إضافة بعض الحدود التي تعبر عن تبادل الطاقة المصاحب لتبادل الجسيمات

$$dE = T.ds - P.dv + \mu_1.dN_1 + \mu_2.dN_2 + \dots \quad (1-19)$$

حيث μ الكمون الكيميائي للجسيمة.

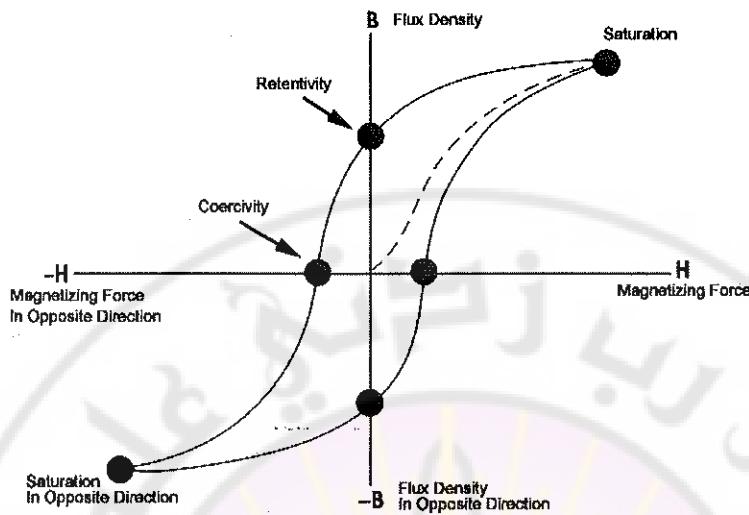
وفي حال تطبيق حقل مغناطيسي خارجي يجب أن يضاف العمل الذي يقوم به هذا الحقل على الجملة، والذي يأخذ الشكل: $M.dH$ ، حيث H الحقل المغناطيسي و M العزم المغناطيسي magnetic moment، وهنا أيضاً يجب أن تكون التحولات عكوسة لا تحتوي آثار بطاء كالواردة في الشكل (4). والجدير بالذكر إمكان وجود آثار بطاء في الجسم الصلب أيضاً عند استجابته لقوى مطبقة انظر الشكل (5).

4- التحولات العكوسة reversible process

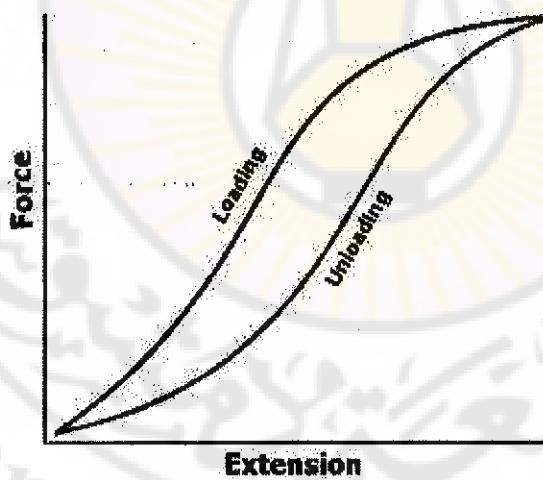
حتى يكون التغير عكوساً يجب أن يكون بالإمكان عكس اتجاهه لدى إحداث تغيرات لا متناهية في الصغر في الشروط المطبقة، وحتى يتحقق التغير العكوس يجب أن تتحقق الشروط التالية:

1. أن يكون تحولاً شبه سكوني Quasi static.
2. أن لا يكون هناك آية آثار بطاء Hysteresis.

التحول شبه السكوني هو سلسلة متتالية من حالات توازن الجملة، أي انتقال من وضع توازن إلى وضع توازن قریب منه. إن أهمية التحولات العكوسة تكمن في أنه يمكننا معرفة العمل المطبق على الجملة بدلة خواص الجملة تماماً.



الشكل (4) دورة البطاء من أجل المغناطيسية الحديدية



الشكل (5) دورة البطاء من أجل مرنة جملة

فإذا كان لدينا اسطوانة تحوي على غاز، إذا ضغط هذا الغاز مع بقاء درجة الحرارة ثابتة Isothermal فالعمل الذي تقوم به على الغاز عند ضغطه من الحجم V إلى الحجم $V + dV$ هو :

$$dW = -p \cdot dV \Rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \quad (1-20)$$

وبما أن قانون الغازات العام يعطى بالعلاقة:

$$P \cdot V = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \quad (1-21)$$

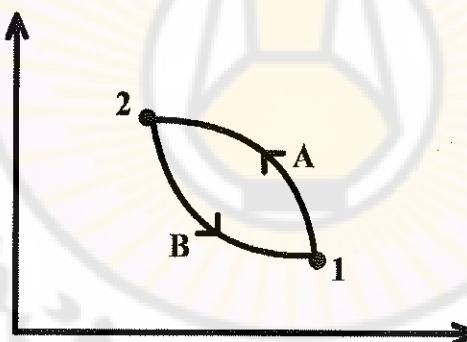
فتصبح علاقة العمل بالشكل التالي:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} \quad (1-22)$$

وبإجراء التكامل نجد:

$$W = nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (1-23)$$

حيث: n عدد المولات.



الشكل (6) العمل المنجز على مسارين مختلفين

وعلى الرغم من أن العمل الذي يتم عبر تغير عكوس معرف تماماً ، إلا أنه يعتمد على الطريق المسلوك، أي يقوم بعمل مختلف على المسار A من النقطة 1 إلى 2 في الشكل (6) عن العمل على المسار B.

$$W_A = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \quad (1-24)$$

$$W_A - W_B = - \oint P \cdot dV \neq 0 \quad (1-25)$$

بينما لدينا من أجل الطاقة:

$$\oint dE = 0 \quad (1-26)$$

ملاحظة (1):

في حالة التغيرات غير العكوسية- تمدد مفاجئ لغاز مثلاً- تأخذ علاقة العمل بالشكل:

$$dW > -P \cdot dV \quad (1-27)$$

أي نقص علاقة المساواة مما يجعل معالجة هذه الحالات أكثر صعوبة.

ملاحظة (2):

يمكن البرهان أن العمل الذي يقوم به الحقل المغناطيسي لمغناطيسة مادة ما يعطى (بدون الإهتمام بجملة الوحدات) بالشكل:

$$dW = -M dH$$

ويعرف بأنه العمل المبذول لتغيير طاقة العينة المغناطيسية بما في ذلك الطاقة الكامنة للعينة في الحقل المغناطيسي الخارجي.

حيث M العزم المغناطيسي للمادة، و H الحقل المغناطيسي المطبق.

السعة الحرارية:

لمناقشة حالة كمية الحرارة:

$$dQ = dE + P \cdot dV \quad (1-28)$$

من أجل حجم ثابت وتحول عكوس تعطى السعة الحرارية بالعلاقة:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (1-29)$$

حيث E هي تابع من الشكل: $E(V, T)$

والسعة الحرارية من أجل ضغط ثابت:

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1-30)$$

من أجل غاز مثالي $E(T)$ أي لا يوجد تأثير بين جزيئات الغاز، ومن ثم تابعية الطاقة للحجم V يمكن忽ها، ويمكن أن نكتب:

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1-31)$$

ولدينا في حالة الغاز المثالي:

$$P \cdot V = R \cdot T \quad (1-32)$$

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R \quad (1-33)$$

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R \quad (1-34)$$

بشكل مشابه يمكننا أن نعرف السعة الحرارية من أجل جملة يطبق عليها عمل مغناطيسي ناتج عن حقل H :

$$c_H = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_H = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_H \quad (1-35)$$

يظهر الجدول (1-1) مدى اقتراب السعات الحرارية للغازات الحقيقية من النماذج النظرية المذكورة.

جدول (1-1) قيم السعة الحرارية لبعض الغازات

Gas	Molar Specific Heat (J/mol · K)*			
	C_p	C_v	$C_p - C_v$	$\gamma = C_p/C_v$
<i>Monatomic gases</i>				
He	20.8	12.5	8.33	1.67
Ar	20.8	12.5	8.33	1.67
Ne	20.8	12.7	8.12	1.64
Kr	20.8	12.9	8.49	1.69
<i>Diatomeric gases</i>				
H ₂	28.8	20.4	8.33	1.41
N ₂	29.1	20.8	8.33	1.40
O ₂	29.4	21.1	8.33	1.40
CO	29.3	21.0	8.33	1.40
Cl ₂	34.7	25.7	8.96	1.35
<i>Polyatomic gases</i>				
CO ₂	37.0	28.5	8.50	1.30
SO ₂	40.4	31.4	9.00	1.29
H ₂ O	35.4	27.0	8.37	1.30
CH ₄	35.5	27.1	8.41	1.31

* All values except that for water were obtained at 300 K.

5-1: الكمونات термодинамическая

1-5-1: التفاضلات التامة:

إذا كان لدينا تابع ما $z = f(x, y)$ فيكون تفاضل هذا التابع معطى كالتالي:

$$dz = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy \quad (1-36)$$

بشكل عام يمكننا كتابة : $df(x) = \nabla f(x) \cdot dx$ حيث :

∇ هو التدرج (grad).

إذا كان التفاضل تماماً بالإمكان حساب المقدار :

$$\int_{x_0}^{x_1} \nabla f(x) dx = f(x_1) - f(x_0) \quad (1-37)$$

حيث التكامل على مسار يصل بين x_0 و x_1 ، ومن ثم فإن ∇f لا يتعلق بالطريق المسلوك.

نعلم من الميكانيك الكلاسيكي أنه إذا كانت القوى محافظة، فهي تشتغل من الكمون وأن العمل الذي تقوم به هذه القوى لا يتعلق بالطريق المسلوك، وشرط كون القوة محافظة هو :

$$\vec{V} \times \vec{F} = 0 \quad (1-38)$$

أي

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} &= 0 \\ \frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} &= 0 \end{aligned} \quad (1-39)$$

إذا كتبنا: $F = \nabla \cdot f$ يصبح لدينا :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial y \cdot \partial z} &= \frac{\partial^2 f}{\partial z \cdot \partial y} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial z \cdot \partial x} &= \frac{\partial^2 f}{\partial x \cdot \partial z} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x \cdot \partial y} &= \frac{\partial^2 f}{\partial y \cdot \partial x} \end{aligned} \quad (1-40)$$

أي من أجل التفاضلات التامة يتحقق لنا تبديل التفاضلات الجزئية.

1-5-2: الإنتروربية:

يمكننا الحصول على الكميات термодинاميكية بسهولة إذا عرفنا كلاً من الطاقة، أو الإنتروريية كنوابع للمتحولات الطبيعية (E, V, N, S) وذلك من أجل الجمل المعزلة.

إذا كانت الطاقة تعطى بالشكل: $E(S, V, N)$

باستخدام القانون الأول في الترموديناميكي نجد :

$$dE = T \cdot dS - P \cdot dV + \mu \cdot dN + \dots \quad (1-41)$$

حيث : μ هو الكمون الكيميائي.

من العلاقة السابقة يمكن إيجاد ما يلي:

$$\begin{aligned} T &= \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} \\ -P &= \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} \\ \mu &= \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} \end{aligned} \quad (1-42)$$

ملاحظة (1): يمكن أن يكون هناك أشكال أخرى للطاقة وليس فقط المذكورة مثلاً عمل ناتج عن حقل خارجي مغناطيسي حيث يضاف حد $M.dH$ أو في حالة وجود أكثر من نوع واحد من الجسيمات في الجملة المدروسة،

$$\cdot \mu_1 dN_1, \mu_2 dN_2, \dots$$

إذا أعدنا ترتيب علاقة الطاقة بحيث تصبح :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \dots \quad (1-43)$$

من العلاقة السابقة يمكن إيجاد ما يلي :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} \\ \frac{P}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} \\ -\frac{\mu}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} \end{aligned} \quad (1-44)$$

إن المعادلات السابقة هي معادلات الحالة للجملة، ومنها نستطيع معرفة كل ما نريد عن الجملة الترموديناميكية، ومن ثم إذا عرفنا كلاً من μ, T, P , نستطيع حساب E و S .

نسمى الإنتروربية والطاقة كمكونات ترموديناميكية، وإن معرفة الإنتروربية كتابع من الشكل $(S(E, N, V))$ ، يعطي معلومات كثيرة عن حالة الجملة في وضع التوازن.

ملاحظة (2):

نقول عن متتحول أنه متتحول متعدد **Extensive** إذا كان يتعلق بالحجم أي إذا ازداد الحجم سيزيد متتحول المتعدد بنفس نسبة زيادة الحجم، ونقول عن متتحول

أنه متحول شدة Intensive إذا كان لا يتعلق بالحجم، أي إذا ازداد الحجم سييقى متحول الشدة على حاله. يمكن تحويل أي متحول ممتد إلى متحول شدة وذلك بتقسيمه على الحجم مثل الكثافة (متحول ممتد) والكثافة $\rho = \frac{M}{V}$ (متحول شدة).

إن المتحولات N تسمى متحولات ممتدة، وهي مفيدة في حالة الجمل المعزلة حيث تأخذ هذه المتحولات قيمة ثابتة في حالة التوازن. ولكن في كثير من الأحيان تكون هذه المتحولات غير مناسبة، ويكون من الأسهل أن نستخدم عوضاً عن الإنتروريية متحول شدة المرافق لها وهو T كما يمكن أن نستخدم متحول الشدة P المرافق لمتحول V .

3-5-1: تحويلات ليجاندر Legendre Transforms

التعريف الرياضي لتحويلات ليجاندر:

ليكن لدينا التابع $f(x)$ ، نستطيع تعريف التابع الجديد (P) على الشكل:

$$g(P) = f(x) - x \cdot P \quad (1-45)$$

حيث:

$$P = \frac{\partial f}{\partial x} \quad (1-46)$$

ويمكن البرهان على أن هذا التابع (P) يكافئ تماماً $f(x)$.

مثال (5-1):

ليكن لدينا التابع $f(x) = x^2$

$$p = f'(x) = 2x$$

$$x = \frac{1}{2}p$$

$$g = x^2 - px = \frac{1}{4}p^2 - \frac{1}{2}p^2 = -\frac{1}{4}p^2$$

مثال فيزيائي عن تحويلات ليجاندر:

يعطىتابع لاغرانج بالعبارة: $L(q_v, q'_v)$ إذا أردنا التحويل من (q'_v) مشتق أحداثي الموضع إلى أحداثي الإنفاس $(-p_v)$ ، نحتاج إلى إجراء تحويل ليجاندر أي تكون بذلك قد حولنا من تابع لاغرانج إلى تابع هامiltonي أي إذا كان لدينا:

$$p_v = \frac{\partial L}{\partial q'_v} \quad (1-47)$$

يمكن أن نعرف تابعاً جديداً من الشكل:

$$H(q_v, P_v) = \sum_v q'_v P_v - L(q_v - q'_v) \quad (1-48)$$

إن التابع الجديد (H) يسمى تابع هامiltonي وهو يكافئ تماماً تابع لاغرانج $L(q_v, q'_v)$ ، ويحتوي على جميع المعلومات المتضمنة فيه. سنستخدم تحويلات ليجاندر Legendre لإجراء التحويل من الإنتروربية إلى متحول الشدة T ، وذلك لإيجاد كمونات ترموديناميكية تتبع لمتحولات الشدة.

Euler 4-5-1: علاقة أولر:

القانون الأول في الترموديناميك يعطى بـ:

$$dE = T \cdot dS - P \cdot dV + \mu \cdot dN + \dots \quad (1-49)$$

بما أن E مقدار ممتد يمكن أن نكتب:

$$E(\alpha \cdot s, \alpha \cdot V, \alpha \cdot N) = \alpha \cdot E(s, V, N) \quad (1-50)$$

حيث α مقدار زيادة الحجم.

إذا كانت α مقداراً صغيراً يمكن أن نكتبه على الشكل $\alpha = 1 + \epsilon$ حيث $\epsilon \ll 1$

مقدار صغير جداً، يمكن أن ننشر التابع E بحسب سلسلة تايلور:

$$E((1+\epsilon)s, (1+\epsilon)V, (1+\epsilon)N) =$$

$$E + \frac{\partial E}{\partial s} \cdot \epsilon \cdot s + \frac{\partial E}{\partial V} \cdot \epsilon \cdot V + \frac{\partial E}{\partial N} \cdot \epsilon \cdot N \quad (1-51)$$

ولكن لدينا:

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N}, \quad -P = \frac{\partial E}{\partial V}, \quad T = \frac{\partial E}{\partial S}$$

اي نستطيع أن نكتب:

$$E((1+\varepsilon)s, (1+\varepsilon)V, (1+\varepsilon)N) = E + \varepsilon E = E + \varepsilon(T.s - P.V + \mu.N) \quad (1-52)$$

اي نستطيع أن نكتب:

$$E = T.s - P.V + \mu.N \quad (1-53)$$

العلاقة الأخيرة تسمى علاقه أولر.

بماضلة علاقه أولر نجد:

$$dE = T.ds + s.dT - P.dV - V.dp + \mu.dN + N.d\mu \quad (1-54)$$

بالمقارنة مع العلاقة (1-41) نجد أن:

$$s.dT - V.dp + N.d\mu = 0 \quad (1-55)$$

العلاقة الأخيرة تسمى علاقه جيس دوهيم Gibbs-Duhem، هذه العلاقة تشير إلى أن متحولات الشدة μ و P و T غير مستقلة بعضها عن بعض.

5-5-1: طاقة هلمهولتز الحرجة Free Energy F

إذا أردنا استعمال متحول الشدة T عوضاً عن S في عباره الطاقة $E(S, V, N)$ يمكن تعريف الطاقة الحرجة (طاقة هلمهولتز) بالعبارة التالية :

$$F = E - T.S \quad (1-56)$$

بالتعويض في علاقه أولر نجد :

$$F = -P.V + \mu.N \quad (1-57)$$

باشتقال العلاقه (1-56) نجد :

$$dF = dE - S.dT - T.ds \quad (1-58)$$

وبيما أن القانون الأول في الترمودينامي يعطي بالعلاقه :

$$dE = T.ds - P.dV + \mu.dN \quad (1-59)$$

بالتعميض في علاقة الاشتراق نجد :

$$dF = -S \cdot dT - P \cdot dV + \mu \cdot dN \quad (1-60)$$

من ثم نكون قد حصلنا علىتابع جديد $F(T, V, N)$ والذي يحوي على نفس المعلومات المعطاة في تابع الطاقة الداخلية $E(S, V, N)$ ، ومن ثم يمكننا أن نكتب :

$$\begin{aligned} -S &= \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N,V} \\ -P &= \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} \\ \mu &= \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} \end{aligned} \quad (1-61)$$

نلاحظ أنه يمكننا حساب الإنتروبيا S مباشرة من F ، بينما لا يمكننا ذلك من علاقة E .

6-5-1: Enthalpy H

إذا أردنا استخدام متتحول الشدة P عوضاً عن V ، فإننا نحصل على ما يسمى بالإنتالبية التي تعطى بالعلاقة:

$$H = E + P \cdot V \quad (1-62)$$

وهي عبارة عن كمون ترموديناميكي حيث إنها تابعة $(H(S, N, P))$ ويتبع علاقه أول في علاقة الإنتالبية نجد أنها تساوي :

$$H = T \cdot S + \mu \cdot N \quad (1-63)$$

بمقابلة العلاقة (1-62) نجد :

$$dH = dE + p \cdot dV + V \cdot dP \quad (1-64)$$

ويمانا أن القانون الأول في الترمودينامي يعطى بالعلاقة:

$$dE = T \cdot dS + \mu \cdot dN - P \cdot dV \quad (1-65)$$

بالتعميض في عبارة الاشتراق نجد :

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP + \mu \cdot dN \quad (1-66)$$

ومن ثم يمكننا أن نكتب:

$$\begin{aligned} T &= \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P,N} \\ V &= \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{N,S} \\ \mu &= \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,P} \end{aligned} \quad (1-67)$$

تؤدي الإنثالبيّة دوراً في ترموديناميـك "التفاعـلات الكـيميـائيـة"، حيث تـنـمـعـظـمـ الـفـاعـلـاتـ تـحـتـ شـرـطـ الضـغـطـ الثـابـتـ مـاـ يـجـعـلـ الـكمـونـ Hـ منـاسـبـاـ لـدـرـاسـةـ هـذـهـ الجـملـةـ.

7-5-1: طاقة جيبس الحرّة: Gibbs free energy:

من أجل دراسة جملة ذات (P, T) معروفيـنـ يـفـضـلـ إـجـراءـ تحـوـيلـ ليـجـنـدرـ للمـتـحـولـينـ (S, V)ـ إـلـىـ (P, T).ـ عـنـدـهـاـ نـحـصـلـ عـلـىـ ماـ يـسـمـيـ بالـإـنـثـالـبـيـةـ الـحرـةـ أوـ طـاقـةـ جـيبـسـ الـحرـةـ:

$$G = E - T \cdot S + P \cdot V \quad (1-68)$$

باـشـقـاقـ العـبـارـةـ السـابـقـةـ نـجدـ :

$$dG = dE - T \cdot dS - S \cdot dT + P \cdot dV + V \cdot dP \quad (1-69)$$

وـمـنـ القـانـونـ الـأـوـلـ فـيـ التـرـمـوـدـيـنـامـيـكـ :

$$dE = T \cdot dS + P \cdot dV + \mu \cdot dN \quad (1-70)$$

بعد التعويض في عـبـارـةـ العلاقةـ (1-65)ـ نـجـدـ :

$$dG = -S \cdot dT + \mu \cdot dN + V \cdot dP \quad (1-71)$$

وـمـنـ ثـمـ يـمـكـنـناـ أـنـ نـكـتبـ :

$$\begin{aligned} -S &= \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N} \\ V &= \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,N} \\ \mu &= \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P} \end{aligned} \quad (1-72)$$

إن الإنثالبيّة الحرّة "G" هامة لتوان الأطوار والتفاعلات الكيميائيّة.

بمقارنة علاقـة الإنثالبيّة الحرّة مع علاقـة أولـر :

$$G = E - T \cdot S + P \cdot V \quad (1-73)$$

$$E = T \cdot S - P \cdot V + \mu \cdot N \quad (1-74)$$

ونجد:

$$G = \mu \cdot N \quad (1-75)$$

أي أن: G تتناسب مع عدد الجسيمات في الجملة، ومن ثم من أجل نوع واحد من الجسيمات ومن أجل جسيمة واحدة فإن: $\mu = G$.

8-5-1: الكمون الكبير

:Grand potential
نقوم الآن بالتحويل من المتحولين (S, N) إلى (T, μ) ، فينتج لدينا ما يسمى بالكمون الكبير الذي نستطيع أن نعرفه كالتالي :

$$\Phi = E - T \cdot S - \mu \cdot N \quad (1-76)$$

بمقابلة العلاقة السابقة نجد :

$$d\Phi = dE - T \cdot dS - S \cdot dT - \mu \cdot dN - N \cdot d\mu \quad (1-77)$$

ومن القانون الأول في الترموديناميـك:

$$dE = T \cdot dS - P \cdot dv + \mu \cdot dN \quad (1-78)$$

وبالتعويض في العلاقة (1-77) نجد :

$$d\Phi = -P \cdot dV - S \cdot dT - N \cdot d\mu \quad (1-79)$$

وبالتالي يمكننا أن نكتب:

$$\begin{aligned} -P &= \frac{\partial \Phi}{\partial N} \Big|_{T, \mu} \\ -N &= \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \Big|_{T, N} \\ -S &= \frac{\partial \Phi}{\partial T} \Big|_{\mu, N} \end{aligned} \quad (1-80)$$

بمقارنة علاقـة الكـمون الكـبير مع علاقـة أولـر نجد :

$$\Phi = E - T \cdot S - \mu \cdot N \quad (1-81)$$

$$E = T \cdot S - P \cdot V + \mu \cdot N \quad (1-82)$$

$$\Phi = -P \cdot V$$

ملاحظة:

إذا أردنا إجراء تعوييل ليجاندر للانتقال من المتغيرات (S, V, N) إلى المتغيرات (T, P, μ) فإننا نحصل على التابع :

$$\Psi = E - T \cdot S + P \cdot V - \mu \cdot N \quad (1-83)$$

$$\Psi = 0$$

إن هذا الكمون (Ψ) لا معنى له لأن متغيرات الشدة (μ, T, P) غير مستقلة بعضها عن بعض كما رأينا في علاقة جيبس - دوهم ويمكن أن نكتب أحد المتغيرين الثلاثة بدالة المتغيرين الباقيين مثلاً $\mu(P, T)$.

1-6: علاقات ماكسويل

يمكن استنتاج علاقات تربط مختلف المتغيرات термодинамيكية وذلك بالإعتماد على الخاصية التالية:

جميع الكمونات термодинамيكية : "E, Φ, F, H, G" هي تابع حالة، وهي تقاضلات تامة.

الحالة الأولى: لنفرض علاقة الطاقة

$$dE = T \cdot dS - P \cdot dV + \mu \cdot dN \quad (1-84)$$

بتعويض قيم كل من μ, T, P نجد أن العلاقة الأخيرة تصبح :

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} \cdot dS + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} \cdot dV + \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} \cdot dN \quad (1-85)$$

- إذا أخذنا الحد الأول والثاني:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} \right)_{S,N} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} \right)_{V,N} \quad (1-86)$$

بتعويض قيم ما داخل الأقواس من العلاقات (1-44) نجد:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S,N} = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_{V,N} \quad (1-87)$$

• إذا أخذنا الحد الأول والثالث نجد:

$$\left. \frac{\partial}{\partial N} \left(\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} \right) \right|_{S,V} = \left. \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} \right) \right|_{V,N} \quad (1-88)$$

بتعويض قيم ما داخل الأقواس:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,V} = - \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{V,N} \quad (1-89)$$

• إذا أخذنا الحد الثاني والثالث نجد:

$$\left. \frac{\partial}{\partial N} \left(\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,V} \right) \right|_{S,N} = \left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} \right) \right|_{S,N} \quad (1-90)$$

بتعويض قيم ما داخل الأقواس:

$$- \left. \frac{\partial P}{\partial N} \right|_{S,V} = - \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{S,N} \quad (1-91)$$

الحالة الثانية : "تفاضل الطاقة الحرية":

$$dF = -S.dT - P.dV + \mu.dN \quad (1-92)$$

بإتباع نفس الخطوات السابقة نجد المعادلات التالية :

$$\begin{aligned} - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} &= - \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{N,V} \\ - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{V,T} &= \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{V,N} \\ - \left. \frac{\partial P}{\partial N} \right|_{T,V} &= \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T,N} \end{aligned} \quad (1-93)$$

الحالة الثالثة : "تفاضل الإنثالبيا" :

$$dH = T.dS + V.dP + \mu.dN \quad (1-94)$$

بإتباع نفس الخطوات السابقة نجد :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{S,N} &= \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{P,N} \\ \left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,P} &= \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{P,N} \\ \left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{S,P} &= \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_{S,N} \end{aligned} \quad (1-95)$$

الحالة الرابعة : " تفاضل الإنثالبيّة الحرّة " :

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \mu \cdot dN \quad (1-96)$$

باتباع نفس الخطوات نجد :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_{T,N} &= \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{N,P} \\ -\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{T,P} &= \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_{P,N} \\ -\frac{\partial V}{\partial N} \Big|_{T,P} &= \frac{\partial \mu}{\partial P} \Big|_{T,N} \end{aligned} \quad (1-97)$$

تفاضل الكمون الكبير :

$$d\phi = -s \cdot dt - P \cdot dV - N \cdot d\mu \quad (1-98)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial V} \Big|_{T,\mu} &= \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{V,\mu} \\ \frac{\partial s}{\partial \mu} \Big|_{T,V} &= \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{V,\mu} \\ \frac{\partial P}{\partial \mu} \Big|_{T,V} &= \frac{\partial N}{\partial V} \Big|_{T,\mu} \end{aligned} \quad (1-99)$$

أمثلة محلولة :

مثال (1-6) : انتروبيّة الغاز المثالي :

نريد حساب انتروبيّة غاز مثالي من أجل عدد ثابت من الجسيمات كتابع لـ درجة الحرارة والحجم،

من أجل التحولات العكوسية يكتب القانون الأول بالشكل:

$$dE = T \cdot ds - pdv \quad (1-100)$$

وذلك لأن $dN = 0$ ومعادلات الحالة:

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad p \cdot V = NkT \quad (1-101)$$

ويمكن كتابة المعادلة (1-100) بالشكل:

$$dS = \frac{3}{2} Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V} \quad (1-102)$$

وبمكاملة العاقة الأخيرة ابتداءً من الحالة (T_0, S_0, V_0) نحصل على:

$$\begin{aligned} S(T - V) - S_0(T_0 - V_0) &= \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0} \\ &= Nk \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \end{aligned}$$

ويتعيّض $V\alpha T/p$

نحصل على:

$$S(T - V) - S_0(T_0 - V_0) = Nk \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \quad (1-103)$$

أي أن الإنترودية تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة والحجم، وعلى الرغم من ظهور عدد الجسيمات في المعادلة لا تعبر هذه المعادلة عن تابعية الإنترودية لعدد الجسيمات بشكل كامل، إذ يتوجب أضافة الحد μdN إلى قانون الانفراط، ويجب معرفة التابع (N, V, T) . ولكن بما أن الإنترودية مقدار ممتد، فإنها تناسب حكماً مع عدد الجسيمات، ويمكن أن نكتب:

$$S(N, T, p) = Nk \left(S_0(T_0, p_0) + \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right) \quad (1-104)$$

مثال (7-1) : الكمون الكيميائي للغاز المثالي:

من أجل جملة مؤلفة من نوع واحد من الجسيمات يمكن أن نكتب علاقته جيبس-دوهم بالشكل:

$$S \cdot dT - V dp + N d\mu = 0 \quad (1-105)$$

أو:

$$d\mu(p, T) = -\frac{s(p, T)}{N} dT + \frac{v(p, T)}{N} dp \quad (1-106)$$

باستخدام العلاقة (1-104) في العلاقة السابقة وبالاستفادة من معادلة الحالة للغاز المثالي:

$$V(T, p) = Nk T/p \quad (1-107)$$

نحصل على:

$$d\mu(T, p) = -\left(S_0 k + k \ln \left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}\right) dT + kT \frac{dp}{p} \quad (1-108)$$

بما أن الكمون الكيميائي هو تابع للحالة فيمكن مكاملته على مسار اختياري من النقطة (T_0, p_0) إلى النقطة (T, p) ,

$$\mu(p, T) - \mu_0(p_0, T_0) = - \int_{T_0}^T \left(S_0 k + \frac{5}{2} k \ln \left(\frac{T}{T_0}\right)\right) dT + kT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} \quad (1-109)$$

حيث لدينا $p = p_0$ على الجزء الأول و $dT = 0$ على الجزء الثاني.

باستخدام التكامل: $\int \ln(x) dx = x \ln x - x$ نجد:

$$\begin{aligned} \mu(p, T) &= \mu_0(p_0, T_0) - s_0 k(T - T_0) - \frac{5}{2} k \ln \left(\frac{T}{T_0}\right) \\ &\quad + \frac{5}{2} k(T - T_0) + kT \ln \frac{p}{p_0} \\ \mu(p, T) &= \mu_0(p_0, T_0) - kT \ln \left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p}\right)\right\} \\ &\quad + \left(\frac{5}{2} - s_0\right) k(T - T_0) \end{aligned} \quad (1-110)$$

الكمون الكيميائي يعتمد عادة الطاقة الحرارية الوسطية للجسيمات، والتي تتناسب مع

K.T

مثال (1-8): من أجل غاز مثالي بين أن معادلة أولر:

$$E = T.s - pV + \mu N \quad (1-111)$$

محققة طالما الثوابت المضافة في علاقات الإنتروبية (p_o, T_o) والكمون الكيميائي $\mu(p_o, T_o)$ تحقق علاقة معينة.

لدينا متحولات مستقلة هي (N, p, T)

$$E = \frac{3}{2} N k T \quad (1-112)$$

$$T \cdot s = Nk Ts_0 + NkT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \quad (1-113)$$

$$pV = NkT \quad (1-114)$$

بتعويض علاقات الإنتروبية والكمون الكيميائي من المثالين السابقين، يمكن أن نكتب:

$$(1-115)$$

$$N \cdot \mu = N\mu_0 + \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) Nk(T - T_0) - NkT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\}$$

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} NkT &= Nk Ts_0 + NkT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} - NkT + N\mu_0 \\ &\quad + \frac{5}{2} Nk(T - T_0) - s_0 Nk(T - T_0) \\ &\quad - NkT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \end{aligned}$$

وبعد اعادة الترتيب:

$$\mu_0 = \mu(p_0, T_0) = \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) kT_0 \quad (1-117)$$

العلاقة الأخيرة لا تتبع $\mu(p, T)$ ومن ثم علاقة أولى محققة دائماً إذا كانت العلاقة

الأخيرة محققة. بتعويض العلاقة (1-117) في العلاقة (1-114) نحصل على

العلاقة:

$$\mu(p, T) = kT \left[\frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right] \quad (1-118)$$

مثال (9-1): انتروبيه غاز مثالي:

لأخذ علاقه الإنتروريه التي وجدناها سابقا

$$S(N, T, p) = Nk \left(S_0(T_0, p_0) + \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right) \quad (1-119)$$

يمكن إعادة كتابة هذه العلاقة بدلالة (N, V, U) وبالاستفاده من

$$PV = NkT \quad \text{و} \quad E = \frac{3}{2} NkT \quad (1-120)$$

$$P_o V_o = N_o k T_o \quad \text{و} \quad E_o = \frac{3}{2} N_o k T_o \quad \text{حيث}$$

نحصل على:

$$(1-121)$$

$$S(N, V, E) = Nk \left(S_0(N_0, V_0, E_0) + \ln \left\{ \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{E}{E_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right)$$

من العلاقه الأخيرة يمكن الحصول على معادلات الحاله بالإشتقاقات الجزيئيه التالية:

$$\frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{N,V} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{E} \Rightarrow E = \frac{3}{2} NkT$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{N,E} = \frac{P}{T} = Nk \frac{1}{V} \Rightarrow PV = NkT$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E,V} = -\frac{\mu}{T} = k \left[S_0 + \ln \left\{ \left(\frac{N_0}{N} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{E}{E_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right] - \frac{5}{2} k$$

من العلاقه الأخيرة يمكن كتابه :

$$\mu(p, T) = kT \left(\frac{5}{2} - S_0 \right) - kT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \quad (1-123)$$

والتي تتطابق مع العلاقه (1-115) التي وجدناها سابقا.

مثال (10-1): الطاقة الحرية للغاز المثالي:

نريد إيجاد علاقه الطاقة الحرية، نبدأ من العلاقه (1-121) لأجل الطاقة:

$$E(S, V, N) = E_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right\} \quad (1-124)$$

ولدينا : $F = E - TS$

نريد ايجاد T

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{N, V} = E_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \times \exp \left[\frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk} - s_0 \right) \right] \frac{2}{3Nk} \quad (1-125)$$

يمكن كتابة الانتروبيه بدلالة T

$$S(T, V, N) = Nk \left(S_0 + \ln \left\{ \left(\frac{3}{2} \frac{NkT}{E_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right) \quad (1-126)$$

بالتعميض في علاقه F نجد :

$$F(T, V, N) = \frac{3}{2} NkT$$

$$- NkT \left(S_0 + \ln \left\{ \left(\frac{3}{2} \frac{NkT}{E_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right)$$

أو باستخدام $E_0 = \frac{3}{2} N_0 k T_0$

$$F(T, V, N) = NkT \left(\frac{3}{2} - S_0 - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right) \quad (1-128)$$

حيث s_0 ثابت.

يمكن اشتقاق معادلات الحالة من علاقه F على الشكل :

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

$$= Nk \left(S_0 + \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right)$$

$$p(T, V, N) = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T, N} = \frac{NkT}{V}$$

$$\mu(T, V, N) = - \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{V, N}$$

$$= kT \left(\frac{5}{2} - S_0 - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right)$$

ويمكن حساب الطاقة باستخدام التحويل المعاكس:

$$E(T, V, N) = F(T, V, N) + TS = \frac{3}{2}NkT \quad (1-130)$$

مثال (11-1): انتالبية الغاز المثالي:

لحسب انتالبية الغاز المثالي من العلاقة:

$$H = E + pV \quad (1-131)$$

نستخدم المعادلة (1-125) لكتابه علاقة تعطي الحجم V

$$-p = -\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_{S,N} = -\frac{2}{3}E_0 \left(\frac{N}{N_0}\right)^{5/3} \frac{V_0^{2/3}}{V^{5/3}} \exp\left\{\frac{2}{3}\left(\frac{S}{Nk} - S_0\right)\right\} \quad (1-132)$$

بحل المعادلة الأخيرة من أجل الحجم والتغيير في تعريف الإنترودية نجد:

$$\begin{aligned} \frac{V}{V_0} &= \left(\frac{2}{3} \frac{E_0}{pV_0}\right)^{3/5} \left(\frac{N}{N_0}\right) \exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk} - S_0\right)\right\} \\ H(S, p, N) &= E_0 \left(\frac{N}{N_0}\right) \left(\frac{2}{3} \frac{E_0}{pV_0}\right)^{-2/5} \exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk} - S_0\right)\right\} \\ &\quad + pV_0 \left(\frac{2}{3} \frac{E_0}{pV_0}\right)^{3/5} \left(\frac{N}{N_0}\right) \exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk} - S_0\right)\right\} \\ H(S, p, N) &= \frac{5}{3}E_0 \left(\frac{N}{N_0}\right) \left(\frac{2}{3} \frac{E_0}{pV_0}\right)^{-2/5} \exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk} - S_0\right)\right\} \end{aligned} \quad (1-135)$$

$$E_0 = \frac{3}{2}N_0kT_0 = \frac{3}{2}p_0V_0 \quad \text{باستخدام:}$$

يمكن أن نكتب:

$$H(S, p, N) = \frac{5}{3}E_0 \left(\frac{N}{N_0}\right) \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{2}{3}} \exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk} - S_0\right)\right\} \quad (1-136)$$

مثال (12-1): حساب معدلة الحالة من الإنترودية:

بين أن المعادلة (4.69) و (4.61) للغاز المثالي تعطي معادلات الحالة للغاز المثالي:

لدينا:

$$T(S, p, N) = -\left.\frac{\partial H}{\partial S}\right|_{p, N} = \frac{2E_0}{3N_0 k} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5} \exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk} - S_0\right)\right\} \quad (1-137)$$

$$\begin{aligned} V(S, p, N) &= \left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_{S, N} \\ &= \frac{2E_0}{3p_0} \left(\frac{N}{N_0}\right) \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-3/5} \exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk} - S_0\right)\right\} \end{aligned}$$

بحذف S من المعادلتين الأخيرتين والتقسيم نجد:

$$\frac{V}{T} = \frac{Nk}{p} \quad (1-139)$$

وهي معادلة الحالة للغاز المثالي، ويمكن حساب الطاقة الداخلية من العلاقة:

$$E = H - pV \quad (1-140)$$

$$E(S, p, N) = E_0 \left(\frac{N}{N_0}\right) \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5} \exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk} - S_0\right)\right\} \quad (1-141)$$

وبتعويض قيمة الحد الأخير من العلاقة 4.70 نحصل على:

$$E(T, V, N) = E_0 \frac{N}{N_0} \frac{3N_0 k T}{2} = \frac{3}{2} N k T \quad (1-142)$$

والكمون الكيميائي يعطى بالعلاقة:

$$\mu = \left.\frac{\partial H}{\partial N}\right|_{S, p} = \frac{5E_0}{3N_0} \left(1 - \frac{2S}{5Nk}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right)^{2/5} \exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk} - S_0\right)\right\} \quad (1-143)$$

من العلاقة (1-137) يمكن أن نكتب:

$$\mu = \frac{5}{2} k T \left(1 - \frac{2S}{5Nk}\right) \quad (1-144)$$

بحل المعادلات (1-137) من أجل S وبالتعويض في (1-138) وبأخذ $E_0 =$

نحصل على:

$$\mu(p, T) = k T \left[\frac{5}{2} - S_0 - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right) \right\} \right] \quad (1-145)$$

$$\mu_o(p_o, T_o) = k T_o \left(\frac{5}{2} - s_o \right)$$

مثـال (1-13): انتالبيـة التـفاعل الكـيمـائـي:

يتـشكـل غـاز ثـانـي أـكسـيد الـكـريـون وفق التـفاعـل:



يمكن إنجاز هذا التفاعل على مراحلتين:



في هذه الحالة يتم توليد غاز أول أكسيد الكربون أولاً ومن ثم غاز ثاني أكسيد الكربون ولكن فرق الإنثالبيّة هو نفسه في الحالتين، أي أن الإنثالبيّة لا تعتمد على طريق إنجاز التفاعل وهو ما يسمى نظرية هيسب.

مثال (14-1) الإنثالبيّة الحرّة للغاز المثالي:

لدينا:

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p) \quad (1-146)$$

نعرف الكمون الكيميائي من مثال سابق ومن ثم يمكن كتابة علاقّة طاقة جيّس، ولكن لنقوم بحساب G من تحويلات ليجاندر:

$$G = E - TS + pV \quad (1-147)$$

$$G = F + pV \quad \text{أو:}$$

من أجل غاز مثالي

$$\begin{aligned} G &= NkT \left[\frac{3}{2} - S_0 - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right] + NkT \\ G &= NkT \left[\frac{5}{2} - S_0 - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (1-148)$$

هذه النتيجة تتفق مع علاقّة الكمون الكيميائي التي رأيناها سابقاً إذا كان:

$$\mu_o(p_o, T_o) = kT_o \left(\frac{5}{2} - s_o \right) \quad (1-149)$$

مثال (15-1): معادلة جيّس - هلمهولتز:

بين أن الإنثالبيّة الحرّة ومشتقاتها بالنسبة لدرجة الحرارة يمكن ربطها بالإنثالبيّة بحسب علاقّة جيّس - هلمهولتز:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p \quad (1-150)$$

لنبأ من تعريف الإنثالبية والإنتالبيه الحرّة:

$$H = E + pV = TS + \mu N \quad (1-151)$$

$$G = E - TS + pV \quad (1-152)$$

من العلاقتين السابقتين نجد:

$$H = G + TS \quad (1-153)$$

$$dG = dE - TdS - sdT + pdV + Vdp \quad (1-154)$$

بتعويض علاقه dE نجد

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (1-155)$$

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{T,N} dp + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{T,p} dN \quad (1-156)$$

بمقارنة الأمثل نجد أن:

$$S = -\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} \quad (1-157)$$

بالتتعويض في العلاقة (1-153) نحصل على:

$$H = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} \quad (1-158)$$

لكن لدينا:

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right|_{p,N} = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} - \frac{G}{T^2} = -\frac{1}{T^2} \left[G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} \right] \quad (1-159)$$

وتصبح العلاقة (1-154) بالشكل:

$$H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{p,N} \quad (1-160)$$

مسائل

1- برهن أنه في الغاز المثالي ومن أجل عملية كطومة وشبه سكونية، ومن أجل سعة حرارية ثابتة لدينا:

$$P.V^\gamma = \text{const.}$$

حيث: $\gamma = C_p / C_v$

2- احسب العمل المنجز على 1 مول من غاز مثالي من أجل انضغاط كطوم وشبه سكوني من حجم V_1 إلى حجم V_2 .

3- تعطى الإنثالبيّة بالعلاقة: $H = E + P.V$ عبر عن علاقـة السـعة الحرـاريـة عـند ضـغـط ثـابـت بـدـلـالـة الإنـثالـبيـة.

4- احسب التغيير في الطاقة الداخليّة عند تبخر مول واحد من الماء عند درجة حرارة $C = 100$ وضغط 1 Atm . إذا علمت أن الحجم المولي للماء السائل $18.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ولبخار الماء $3.02 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ والحرارة الكامنة للتبخر هي $4.06 \times 10^4 \text{ J/mol}$.

5- احسب السرعة الوسطية لجزيء O_2 وجزيء H_2 عند درجة حرارة $T = 273 \text{ K}$ وذلك من أجل الحركة الانسحابيّة فقط.

استخدم القانون :

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T$$

6- يعطى تفاضلتابع بالشكل:

$$F dx = (x^2 - y)dx + xdy$$

هل يمثل هذا التابع تفاضلاً تماماً؟



الفصل الثاني

الإنترودية والقانون الثاني في الترموديناميك

2-1: اتجاه التحولات الطبيعية:

يعالج القانون الثاني في الترموديناميك اتجاه التحولات الترموديناميكية، بينما عالج القانون الأول انحفاظ الطاقة في هذه التحولات، احدى الصياغات الأولى التي حاولت تحديد اتجاه التحولات الطبيعية - أي بدون تدخل خارجي في الجملة - هي:

$$\Delta S \geq 0$$

أو تعريف الإنترودية بالعلاقة:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (2-1)$$

يوجد العديد من الصيغ التي تعبّر عن القانون الثاني، وكلها نتجت عن الملاحظات التجريبية لآلات ذات الدورات الحرارية cyclic thermodynamic process، ذكر منها:

صيغة كافن **Kelvin**: "من المستحيل الحصول على عمل عن طريق تبريد جملة إلى درجة أخفض من محيطها"

صيغة كلوزيوس **Clausius**: "من المستحيل على أي آلّة تعمل ذاتياً - دون مساعدة خارجية - أن تنتقل الحرارة من جسم درجته أخفض إلى جسم درجته أعلى" أو

"لا يمكن للحرارة أن تنتقل من جسم بارد إلى جسم أحسن منه، أي تنتقل الحرارة دائمًا إلى الجسم الأبرد"

صيغة أوستوالد *Ostwald* : "من المستحيل بناء آلية تعمل على دورة بحيث تحول الحرارة كاملة إلى عمل مكافئ بدون أن تحدث تغيرات أخرى، الحركة الدائمة غير ممكنة"

صيغة كارنو *Carnot* : "من المستحيل أن نأخذ حرارة من خزان وتحويلها إلى عمل عبر دورة ترموديناميكية بدون تحويل جزء منها إلى خزان بارد" سنقوم في هذا الفصل بربط الوصف المايكروسكوبي للجملة الفيزيائية مع مفهوم الإنتروبية ولكن في البداية لا بد من تعريف بعض المفاهيم:

2-2: الوزن الإحصائي لجملة مايكروسكوبية :

ليكن لدينا جملة معزولة (N, E, V) ، يمكننا تعريف ما يلي : مايكروستيت "Microstate" (حالة مجهرية) : وهي وصف كامل لكل الجسيمات المحتواة في الجملة، أي معرفة جميع الإحداثيات للجسيمات في الجملة من احداثيات موضع واحداثيات دفع في الحالة الكلاسيكية، أو معرفة التابع الموجي للجملة $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ في الحالة الكمومية.

مايكروستيت "Macrostate" (حالة جهرية) : وهي الجملة الموصوفة باستخدام عدة مقادير قابلة لقياس فقط. مثل : الحجم، درجة الحرارة، الضغط ...

أي يمكن وصف المايكروستيت تماماً بمعرفة (E, V, N) على سبيل المثال. لحسن الحظ لا نحتاج في دراسة الترموديناميک الإحصائي لجمل متوازنة معرفة تفاصيل جميع حالات المايكروستيت الممكنة وإنما يكفي معرفة عددها فقط.

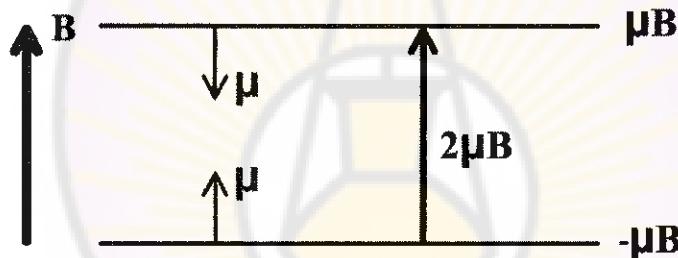
في حالة جملة ذات طاقة E وحجم V وعدد جسيمات N يوجد عدد كبير جداً من الطرق لتوزيع الجسيمات وإعطائهما إحداثيات معينة r_1, r_2, \dots, r_n وأندفاعات P_1, P_2, \dots, P_n التي تعطي كلها نفس الحالة المايكروسكوبية.

سوف نفترض أن كل مايكروستيت لجملة تمتلك طاقة معينة يوجد لدينا عدد منتهي من المايكروستيت والتي تصف هذه المايكروستيت.

ليكن : $\Omega(V, E, N)$ عدد المايكروسنتيت التي تقابل ماكروسنتيت (E, V, N)
وحيث E محصورة في المجال : $[E, E + \Delta E]$.
نسمى حينها : " Ω " الوزن الإحصائي ويكون الوزن الإحصائي عادة رقمًا كبيراً
جداً $1 \gg \Omega$.

مثال (1-2) :

ليكن لدينا جملة ملقة من (N) ثائي قطب مغناطيسي موضوع في حقل
مغناطيسي خارجي (B). يمكن للعزم المغناطيسي لثائي القطب (μ) أن يتوجه
إما مع الحقل (B) أو عكس الحقل (B).



الشكل (1-2) سويات الطاقة لثائي قطب مغناطيسي ذو سبين $1/2$

بحسب ميكانيك الكم ومن أجل سبين $(\frac{1}{2}\hbar)$ ستأخذ الطاقة إحدى القيمتين :
 $(\mp\mu B)$ من أجل توجه مساير أو معاكس للحقل B . أي لدينا سوية طاقة
تساوي $E = \mp\mu B$ والفرق بينهما هو : $2\mu B$.
إذا كان (n) من (N) ثائي قطب متوجه باتجاه مساير للحقل B فيكون
عندئذ $(N-n)$ باتجاه معاكس، ونستطيع كتابة الطاقة بالشكل:

$$E(n) = n \cdot (-\mu B) + (N - n) \cdot \mu B \quad (2-2)$$

$$E(n) = (N - 2n) \cdot \mu B \quad (2-3)$$

إن عدد حالات المايكروستيت في هذه الجملة هو N^2 من أجل الجملة المؤلفة من N ثنائي قطب، حيث يوجد توجهان ممكناً لكل ثنائي قطب إما مساير أو معاكس للحقل B .

عدد المايكروستيت يساوي إلى عدد الطرق التي يمكن أن نختار بها (n) ثنائي قطب مساير لـ (B) من العدد الكلي (N).

$$\Omega(n) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2-4)$$

في الحالة التي يكون فيها " $n = N$ " تكون $\Omega(n) = 1$ ، ويكون لدينا حالة ترتيب تام، وعدد الطرق التي يمكن أن نختار بها (n) هي طريقة واحدة، ويكون عندها الوزن الإحصائي أصغرياً، وهي حالة ترتيب تام.

وفي الحالة التي يكون فيها " $n = \frac{N}{2}$ " تكون $\Omega(n)$ أعظمية، ويكون لدينا حالة عشوائية أعظمية " فوضى أعظمية "، وتكون عدد الطرق التي يمكن أن نختار بها الـ (n) ثنائي قطب كبيراً جداً عندما تكون قيمة الوزن الإحصائي كبيرة جداً .

3-2: مسلمة الاحتمالات المتساوية مسبقاً: Equal apriori probability

من أجل جملة معزولة تكون كل الحالات المايكروسكوبية لها نفس الاحتمال في الحدوث، (مثل حالة إلقاء النرد، كل من الوجوه لها نفس الاحتمال في الحدوث).

وبشكل عام في حالة التوازن يكون الوزن الإحصائي " Ω " أعظمياً .

بدلاً من الوزن الإحصائي " Ω " سنستخدم الإنتروربية كقياس للعشوائية في جملة ما وسنعرف الإنتروربية بالعلاقة:

$$S(E,V,N) = k \cdot \ln \Omega(E,V,N) \quad (2-5)$$

أو اختصاراً نكتب :

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

وتسمى علاقة بولتزمان، حيث k ثابت بولتزمان.

العلاقة السابقة هامة جداً إذ تربط بين الكمون الترموديناميكي -
الإنتروربية - وهو مقدار ماكروسکوبي مع الوصف المايكروسکوبي لجملة
- الوزن الإحصائي - من ثم نلاحظ أن " S " تتناسب مع الوزن
الإحصائي للجملة، بعبارة أخرى العلاقة السابقة تربط بين الخواص
المايكروسکوبية والخواص المايكروسکوبية للجملة المدروسة.

من ثم يمكن إعادة صياغة القانون الثاني في الترموديناميك على
الشكل التالي :

"من أجل التحولات الطبيعية الإنتروربية تزداد دوماً ، أما في حالة
التوازن فإن الإنتروربية تأخذ قيمة عظمى"

القانون الثاني في الترموديناميك يحدد اتجاه التحولات في أي جملة
فيزيائية بحيث تتحقق العلاقة $\Delta S \geq 0$. بينما نلاحظ بأننا لا نجد هذه
الإمكانية في أي قانون فيزيائي آخر " قانون انفراط الطاقة ، قانون
نيوتون الثاني ، ..." .

2-4: توازن الجمل المعزولة:

ليكن لدينا الجملة المعزولة المبينة بالشكل التالي المقسمة إلى جزأين
حيث أن

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 \\ V &= V_1 + V_2 \\ N &= N_1 + N_2 \end{aligned} \quad (2-6)$$

E, V, N

E_1, V_1, N_1

E_2, V_2, N_2

الشكل (2-2)

يمكنا أن نكتب :

$$(E, V, N, E_1, V_1, N_1) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \cdot \Omega_2(E_2, V_2, N_2) \quad (2-7)$$

حسب علاقه بولترمان نستطيع أن نكتب :

$$S(E, V, N, E_1, V_1, N_1) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \quad (2-8)$$

نجد أن الإنتروريه هي مقدار ممتد يعتمد على الحجم (V) وتابعه له. ونلاحظ أن الإنتروريه الكلية هي مجموع الإنتروريتين.

نميز في هذه الحال ثلاث حالات :

1. إذا كان الحاجز يسمح بانتقال الحرارة نحصل على التوازن عندما تكون الإنتروريه أعظمية أي عندما يكون:

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \cdot \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \quad (2-9)$$

استخدمنا هنا من العلاقة :

$$dE = dE_1 + dE_2 = 0$$

$dE_2 = -dE_1$ مما يعطي :

وذلك لأن $dE = 0$ كون الجملة معزولة والطاقة الكلية ثابتة.

فتصبح العلاقة بالشكل التالي :

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0$$

وبشكل آخر :

$$\left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} \quad (2-10)$$

أي لا يوجد انتقال للحرارة بين الجزيئين ، أي لهما درجة الحرارة نفسها .

ونستطيع تعريف درجة الحرارة :

$$T_i = \left(\frac{\partial S_i}{\partial E_i} \right)_{V_i, N_i} \quad (2-11)$$

حيث $i = 1, 2$

2. من أجل حاجز متحرك، يمكن للحجم أن يتغير بحيث تبقى المقادير E_1, E_2, N_1, N_2 ثابتة ويبقى الحجم الكلي ثابتاً، ويكون شرط التوازن في هذه الحالة :

$$\left. \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right|_{E_1, N_1} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right|_{E_2, N_2} \quad (2-12)$$

ويمكنا تعريف الضغط في هذه الحالة بالعلاقة :

$$P = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad (2-13)$$

3. وبالمثل في حالة حاجز نفوذ يسمح بانتقال الجسيمات يكون شرط توازن الجملة المدروسة :

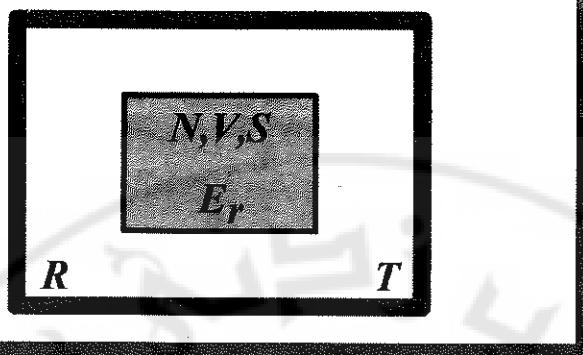
$$\left. \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right|_{E_1, V_1} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right|_{E_2, V_2} \quad (2-14)$$

أو :

$$\mu_1 = \mu_2$$

2-5: توازن جملة على تماس مع خزان حراري : Heat Reservoir

ليكن لدينا جملة موضوعة ضمن خزان حراري كما هو مبين بالشكل حيث إن الجملة بكماتها معزولة ويكون عدد الجسيمات وحجم الجملة "V" و "N" ثابتين .



الشكل (3-2)

إن هذه الجملة ستمتلك عدداً منتهاً من الحالات المايكروسكوبية (1 ، 2 ، ... ، r) وطاقة الجملة المقابلة لهذه الحالات هي : (E_1, E_2, \dots, E_r).

- بما أن الخزان الحراري هو الأكبر ذو درجة حرارة ثابتة يكون احتمال وجود الجملة في "حالة طافية" E_r مثلاً يتناسب مع عدد الحالات $\Omega_2(E_0 - E_r)$ الوزن الإحصائي للخزان الحراري.

حيث :

E_0 الطاقة الكلية للجملة (الخزان الحراري + الجملة المدرosa) .
 E_r طاقة الجملة المدرosa .

أي لدينا العلاقة التالية :

$$P_r = \text{const.} \Omega_2(E_0 - E_r) \quad (2-15)$$

حيث : P_r هو الاحتمال الذي تكون فيه الجملة في الحالة E_r .

باستخدام شرط التنظيم : $\sum_r P_r = 1$

تصبح العلاقة بالشكل :

$$P_r = \frac{\Omega_2(E_0 - E_r)}{\sum_r \Omega_2(E_0 - E_r)} \quad (2-16)$$

وبأخذ المجموع " \sum_r " على كل الحالات الممكنة للجملة ، وباستخدام الانتروبية يمكن أن نكتب حسب علاقة بولتزمان :

$$P_r = \text{const. exp} \left[S_2 \frac{(E_0 - E_r)}{K} \right] \quad (2-17)$$

حيث : $S_2 = k \ln \Omega_2$.
ولكن بما أن : $E_0 \gg E_r$ يمكننا أن ننشر الحد S_2 في جوار E_0 وفق تاييلور :

$$f(a + h) = f(a) + hf'(a) + h^2 \frac{f''(a)}{2!} + \dots \quad (2-18)$$

حيث المقدار " h " مقدار صغير .

بتطبيق النشر نجد :

$$\frac{1}{K} S_2 (E_0 - E_r) = \frac{1}{K} S_2 (E_0) - \frac{E_r}{K} \frac{\partial S_2}{\partial E_0} + \frac{1}{2} \frac{E_r^2}{K} \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_0^2} - \dots \quad (2-19)$$

و بما أن : درجة حرارة الخزان الحراري ثابتة لا تتغير ، وذلك بسبب صغر قيمة كمية حرارة الجملة المدروسة التي لا تؤثر في درجة حرارة الخزان ، وبما أن :

(2-20)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_2}{\partial E_0}$$

من ثم كل الحدود التي رتبتها أعلى من الحد الثاني هي حدود معروفة ، ومن ثم يبقى الحد الأول والثاني فقط ، فتصبح العلاقة بالشكل :

$$\frac{1}{K} S_2 (E_0 - E_r) = \frac{1}{K} S_2 (E_0) - \beta E_r \quad (2-21)$$

حيث :

$$\beta = \frac{1}{K \cdot T}$$

يمكن كتابة احتمال وجود الجملة في حالة طاقية معينة E_r بالشكل التالي :

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (2-22)$$

حيث :

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (2-23)$$

Z هو عامل تنظيم يسمى مجموع الحالات .

تسمى المعادلة (2-22) توزع بولتزمان : وهي تعطي احتمال وجود جملة على تماس مع خزان حراري ذي الدرجة "T" وذلك في حالة معينة ذات الطاقة E_r وهذا الاحتمال يعتمد فقط على طاقة هذه الحالة ودرجة حرارة الخزان الحراري.

إن المعادلة (2-23) تعبر عن الكمية "Z" التي تدعى "تابع مجموع الحالات" حيث نأخذ المجموع \sum_r في العلاقة (2-23) على كل المايكروستيت الممكنة للجملة يمكن إعادة صياغة العلاقة 2 بشكل أعم :

$$Z = \sum_{E_r} g(E_r) e^{-\beta E_r} \quad (2-24)$$

حيث : $g(E_r)$ رتبة الانطباق "وهي عدد المرات التي تكرر فيها السوية الطافية E_r

ملاحظة:

إن العلاقتين (2-23) ، (2-24) متكافئتين تماماً ، ولكن في العلاقة (2-23)أخذنا كل حالات المايكروستيت المختلفة الممكنة، أما في العلاقة (2-24) فقد أخذنا كافة حالات الطاقة المختلفة الممكنة.

- يمكننا في هذه الحالة أن نكتب الاحتمال بالشكل :

$$P_r(E_r) = \frac{1}{Z} g(E_r) e^{-\beta E_r} \quad (2-25)$$

يمكننا على سبيل المثال أن نكتب الطاقة الوسطية على الشكل:

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r \quad (2-26)$$

ويمكننا حساب الكمونات الترموديناميكية مباشرة من تابع مجموع الحالات وكذلك معظم تحولات الجملة الماكروسโคبية.

2-5-1: الطاقة الوسطية :

برهن أن الطاقة الوسطية تعطى بالعلاقة:

$$\bar{E} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (2-24)$$

البرهان:

ننطلق من العلاقة التالية

$$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (2-25)$$

ولكن :

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (2-26)$$

فجده :

$$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (2-27)$$

$$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = +\frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \quad (2-28)$$

ولكن علاقة الاحتمال :

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad (2-29)$$

بالتعمييض نجد :

$$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \sum_i E_i p_i = \bar{E} \quad (2-30)$$

2-5-2: الضغط

برهن أن قيمة الضغط الوسطية تعطى بالعلاقة:

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (2-31)$$

ننطلق من العلاقة التالية :

$$-\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} \quad (2-32)$$

ولكن :

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (2-33)$$

فجده :

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_i} \quad (2-34)$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = -\frac{\beta}{Z} \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} e^{-\beta E_i} \quad (2-35)$$

ولكن :

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad (2-36)$$

P_i الضغط المرافق للسوية الطافية E_i

$$\frac{\partial E_i}{\partial V} = -P_i \quad (2-37)$$

بالتعميض نجد :

$$\frac{\partial \ln z}{\partial V} = \beta \sum_i p_i P_i = \beta \bar{P} \quad (2-38)$$

3-5-2: طاقة هلمهولتز :

برهن أن طاقة هلمهولتز تعطى بالعلاقة:

$$F = -k \cdot T \cdot \ln z \quad (2-39)$$

تنطلق من العلاقة التالية :

$$d \ln z = \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln z}{\partial V} dV \quad (2-40)$$

من الحالات السابقة نجد :

$$d \ln z = -\bar{E} d\beta + \beta \bar{P} dV \quad (2-41)$$

نضيف ونطرح المقدار (βdE) فنجد :

$$d \ln z = -\bar{E} d\beta + \beta \bar{P} dV + \beta dE - \beta dE \quad (2-42)$$

$$d \ln z = -(\bar{E} d\beta + \beta dE) + \beta \bar{P} dV + \beta dE \quad (2-43)$$

$$d \ln z = -d(\bar{E} \cdot \beta) + \beta \bar{P} dV + \beta dE \quad (2-44)$$

$$d \ln z = -d(\bar{E} \cdot \beta) + \beta(\bar{P} dV + dE) \quad (2-45)$$

من القانون الأول في термодинамиك :

$$dE = T \cdot dS - P \cdot dV \Rightarrow dE + P \cdot dV = T \cdot dS$$

بالتعميض نجد ما يلي :

$$d \ln Z = -d(E \cdot \beta) + \beta \cdot T \cdot dS \quad (2-46)$$

$$\beta \cdot T \cdot dS = d \ln Z + d(E \cdot \beta) \quad (2-47)$$

$$T \cdot dS = \frac{1}{\beta} d(\ln Z + E \cdot \beta) \quad (2-48)$$

$$\frac{dS}{K} = d(\ln Z + \bar{E} \cdot \beta) \quad (2-49)$$

$$\frac{dS}{K} = d(\ln Z + \frac{\bar{E}}{K \cdot T}) \quad (2-50)$$

$$S = K \cdot \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} \quad (2-51)$$

$$k \cdot T \cdot \ln z = T \cdot S - E = -F \quad (2-52)$$

حيث : F : طاقة هلمهولتز، ومن ثم :

$$F = -k \cdot T \cdot \ln z \quad (2-53)$$

4-5-2: علاقة عامة للانترودية:

وجدنا سابقاً أن :

$$S = k \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} = k \ln Z + k \beta \bar{E} \quad (2-54)$$

ونعلم أن :

$$\bar{E} = \sum_i E_i p_i \quad (2-56)$$

$$S = k \ln Z + k \beta \sum_i E_i P_i \quad (2-57)$$

$$S = k [\ln Z + \beta \sum_i E_i p_i] \quad (2-58)$$

ولكن :

$$z p_i = e^{-\beta E_i} \quad (2-59)$$

$$\ln(z p_i) = -\beta E_i \quad (2-60)$$

$$S = k \left[\ln Z - \sum_i p_i \ln z p_i \right] \quad (2-61)$$

$$S = k \left[\ln Z - \sum_i p_i (\ln Z + \ln p_i) \right]$$

$$S = k \left[\ln Z - \ln Z \sum_i p_i - \sum_i p_i \ln p_i \right]$$

ولدينا : $\sum_i p_i = 1$: بالتعويض نجد

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i \quad (2-62)$$

أي أنشأ ربطنا بين الانترودية والاحتمال.

ملاحظة: إن علاقة بولتزمان: $s = k \ln \Omega$ مناسبة للجمل المعزولة في الحالة التوازنية. أما العلاقة $-k \cdot T \ln z = F$ فهي علاقة أسهل لتطبيق وأعم من سابقتها.

جميع الكميات термодинамيكية السابقة (E, P, F) هي كميات وسطية ويسحب التلامس مع الخزان الحراري فإن الطاقة "E" ستخضع لترجحات.

إن مقدار الترجح يحسب كالتالي:

$$(\Delta E)^2 = (\bar{E} - \bar{\bar{E}})^2 = \bar{E}^2 - \bar{\bar{E}}^2 \quad (2-63)$$

$$\bar{E} = \frac{\sum E_n e^{-E_n/kT}}{\sum e^{-E_n/kT}} = -\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} \quad (2-64)$$

$$\bar{E}^2 = \frac{\sum E_n^2 e^{-E_n/kT}}{\sum e^{-E_n/kT}} = \frac{1}{z} \frac{\partial^2 z}{\partial \beta^2} \quad (2-65)$$

$$\bar{E}^2 - \bar{\bar{E}}^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} \right) \quad (2-66)$$

$$= \frac{\partial^2 \ln z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \quad (2-67)$$

$$= -\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = kT^2 c_V \quad (2-68)$$

حيث :

$$c_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

والترجح النسبي يعطى بالعلاقة :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{(kT^2 c_V)^{1/2}}{E} \quad (2-69)$$

بما أن: $c_V \sim N$ و $E \sim N$ وكلاهما مقدار ممتد، وحيث N عدد الجسيمات في الجملة

فيكون طبقاً للعلاقة الأخيرة :

$$\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2-70)$$

فإذا كانت N من رتبة عدد أفراد دينار ($N \sim 10^{23}$) يكون لدينا :

$$\frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-11}$$

هذه الترددات صغيرة جداً ، أي طاقة جملة على تماس مع خزان حراري يمكن حسابها بدقة عالية.

العلاقة السابقة ذات دلالة هامة، وهي: الفيزياء الإحصائية تعطي نتائج محددة كمياً من أجل أي جملة ماكروسโคبية".

2-6: القانون الثالث في термодинамика "مبدأ نرنست":

لا يمكن الوصول إلى درجة الصفر المطلق حيث تخفي جميع أشكال الحركة للجزئيات أو الذرات.

$$T \rightarrow 0 \quad S \rightarrow S_0 \quad (2-72)$$

$$(2-73) T \rightarrow 0 \quad C_v = C_p = 0$$

وضع نرنست هذا القانون عام 1906 بعد أن حاول مارا تبريد بعض المواد إلى درجة الصفر المطلق ومن مراقبة بعض التفاعلات الكيميائية.

يجب الانتباه أنه عندما نقول إن جميع أشكال الطاقة الحرارية تخفي عند الصفر المطلق لا يعني بذلك الطاقة الداخلية للجزئيات، والتي تساوي إلى $\frac{1}{2}\hbar\omega$ من أجل السوية الأساسية Ground state، بحسب ميكانيك الكم.

هل يمكن كسر القانون الثالث؟

اقتراح ديبي عام 1926 طريقة لتبريد الأجسام لدرجات حرارة منخفضة جداً تسمى هذه الطريقة التبريد بإزالة المغнطة الكظوم Adiabatic Demagnetization cooling، وبعد عدة سنوات قام وليام فرانسيس جياكو William Francis Giaque بتطبيق هذه الطريقة على كبريتات الغادولونيوم Gadoloniom Sulfate، وحصل على درجة 0.25 °K، وهو رقم قياسي للدرجات المنخفضة في ذلك الوقت.

تعتمد طريقة التبريد بإزالة المغنطة الكظومية، إذا كان لدينا جملة من N جسيمة ذات مغناطيسية متساوية - ذرات نحاس مثلاً - إضافة إلى ذرات أخرى ضمن البلورة.

نبدأ من حقل مغناطيسي ضعيف درجة الحرارة T (تساوي أو أقل من 1°K) - الحالة a في الشكل 2-5) أي الإنتروربية المرتبطة باهتزاز الذرات أقل من الإنتروربية المرتبطة بتوجه السبيّنات المغناطيسية في هذه الحالة، نزيد الحقل المغناطيسي مع إبقاء درجة الحرارة ثابتة.

(الحالة b في الشكل 2-5) نعزل الجملة حرارياً أي لا نسمح بانتقال الحرارة عن طريق الحمل أو الإشعاع أو النقل، ونقوم بإزالة الحقل المغناطيسي ببطء، تنتقل الجملة إلى الدرجة T_f انظر الشكل الحالة c في الشكل 2-5.

تعطى درجة الحرارة النهائية بالعلاقة:

$$T_f = \frac{B_{low\ old}}{B_{high\ new}} T_i$$

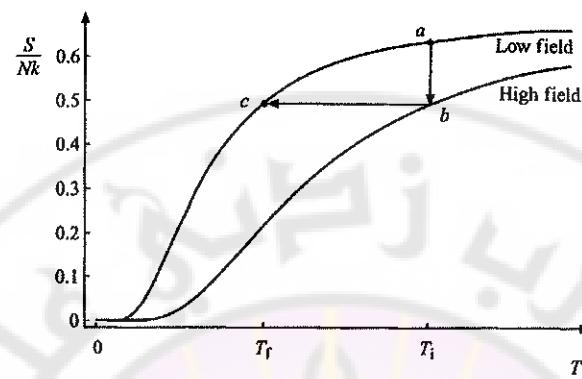
يمكن تكرار العملية عدة مرات للحصول على درجة حرارة منخفضة. تم باستخدام هذه الطريقة تحقيق درجة حرارة من مرتبة $K^{-5} 10^{-10}$ من أجل ذرات النحاس و K^{-10} من أجل السبيّنات النووية في معدن الروديوم (باعتبارها جملة بحد ذاتها).

ولكن هل يمكن الوصول إلى صفر بتكرار العملية؟

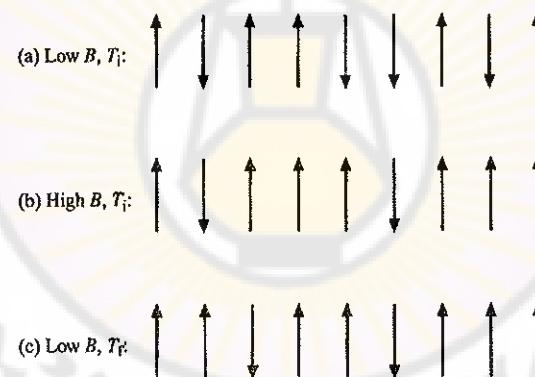
يمعن التأثير المتبادل بين السبيّنات الجملة من الوصول إلى الصفر المطلق. يكون الحقل المغناطيسي المحلي B_{local} الناتج عن الذرات من مرتبة 0.02 من الحقل الخارجي المطبق (عادة من مرتبة Tesla 8)، وهو مقدار مهم بالمقارنة مع الحقل الخارجي المطبق ولكن عند إزالة الحقل الخارجي سيقوم بلعب دور في زيادة إنتروربية الجملة ويكون لدينا:

$$T_f \cong \frac{B_{local}}{B_{high}} T_i$$

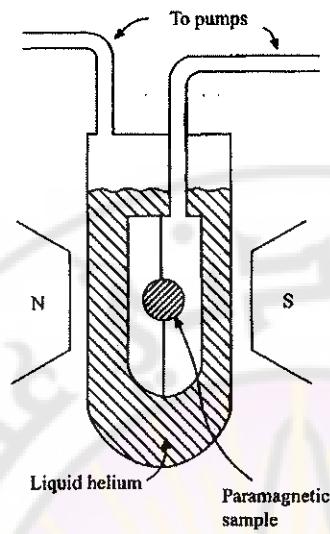
وهذه النسبة تكون أكبر من الصفر دائماً.



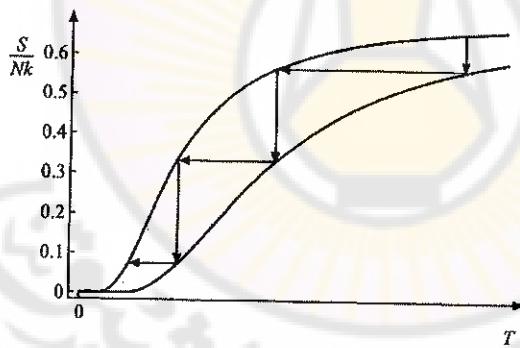
الشكل (4-2) تغير الإنتروبيه بدلالة درجة الحرارة



الشكل (5-2) مراحل التبريد المغناطيسي



الشكل (6-2) الجهاز المستخدم في العزل الحراري في التبريد المغناطيسي



الشكل (7-2) لا تصل الإنتروبيا إلى الصفر حتى بعد عدد من المحاولات للتبريد

توجد بعض المحاولات الحديثة للتبريد بعض المواد إلى درجة قريبة جداً من الصفر المطلق باستخدام حقول مغناطيسية قوية جداً، أو باستخدام مصيدة الليزر

أو التبريد بالليزر Laser cooling، وتم تحقيق درجة حرارة من مرتبة 10^{-9} K لبعض الذرات باستخدام هذه الطريقة.

7-2 ملخص تطبيق القوانين السابقة:

1-7-2 حالة سائل :

من أجل سائل أو غاز وفي حالة تحول عكوس، يعطى القانون الأول في الترموديناميك بالعلاقة:

$$dE = T.ds - P.dV$$

وبما أن تابع مجموع الحالات :

$$z(T, V) = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}$$

ومن العلاقة السابقة يمكن أن نحسب :

$$F = -k.T.lnz$$

كما يمكن حساب الطاقة من العلاقة :

$$E = \frac{-\partial \ln z}{\partial \beta}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$P = \left(-\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

يمكننا أن نحسب علاقة السعة الحرارية بثبات الحجم :

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

والإنتروربية من العلاقة :

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

يمكننا أن نحسب علاقة السعة الحرارية بثبات الضغط :

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$P = \left(-\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

والانضغاطية compressibility تعطى بالعلاقة :

$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)$$

إن الانضغاطية ترتبط بمعامل الانضغاط "Bulk Modulus" الذي يعطى بالعلاقة :

$$B = \frac{-\Delta P}{\frac{\Delta V}{V}}$$

7-2-2 حالة مغناطيس "عينة صلبة لها خواص مغناطيسية" :

يعطى القانون الأول في الترموديناميكي في هذه الحالة بالعلاقة التالية :

$$dE = T \cdot dS - M \cdot dH$$

حيث : M : المغناطيس
H: الحقل المغناطيسي
المطبق.

وبما أن تابع توزع الحالات يعطى بالعلاقة :

$$Z(T, V) = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r}$$

يمكننا أن نحسب من العلاقة السابقة :

$$F = -k \cdot T \cdot \ln Z$$

ومن ثم يمكننا أن نحسب من العلاقات السابقة :

$$E = \frac{-\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H$$

$$M = \left(-\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T$$

علاقة السعة الحرارية بثبات الحقل :

$$C_H = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H$$

والإنتروربية:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H = \frac{E - F}{T}$$

يمكننا أن نحسب السعة الحرارية بثبات كل من M و H فيكون :

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X \quad (X = M, H)$$

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T \quad \text{والمغناطيسة}$$

والطواعنة المغناطيسية Magnetic susceptibility تعطى :

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$$

أمثلة محلولة:

مثال (1-2):

لدينا جملة ذات سويتين رتبة انطباقهما g_1 و g_2 وطاقة السويتين 0 و ϵ . احسب الطاقة الوسطية لـ N جسيم في هذه الجملة عند الدرجة T , علماً أن الجسيمات لا تتبادل التأثير فيما بينها.

الحل:

لنكتبتابع مجموع الحالات:

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} = g_1 + g_2 e^{-\beta \epsilon}$$

ولكن الطاقة الوسطية لجسيمة واحدة، هي:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{g_2 \cdot \epsilon \cdot e^{-\beta \epsilon}}{g_1 + g_2 \cdot e^{-\beta \epsilon}}$$

وبالتالي الطاقة الوسطية لـ N جسيمة تكون:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_N &= N \langle E \rangle \\ \Rightarrow \quad \langle E \rangle_N &= \frac{g_2 \cdot N \cdot \epsilon \cdot e^{-\beta \epsilon}}{(g_1 + g_2 \cdot e^{-\beta \epsilon})} \end{aligned}$$

مثال (2-2):

الطاقة الاهتزازية للجزيء (مهازن توافق) تعطى بالعلاقة:

$$E_r = \hbar \omega \left(r + \frac{1}{2} \right), \quad r = 0, 1, 2, \dots,$$

إذا كانت $\hbar \omega = 0.3 \text{ eV}$ ما هي نسبة انشغال السوية $r=1$ إلى السوية الأرضية $r=0$ ، وذلك إذا كان الغاز في حالة توازن عند الدرجة $T = 1000 \text{ }^{\circ}\text{K}$.

الحل:

انشغال السوية r يتناسب مع $e^{-E_r/kT}$ أي:

$$e^{-\hbar\omega/kT} = \frac{\text{occupancy of first excited state}}{\text{occupancy of ground state}}$$

$$e^{-\hbar\omega/kT} = e^{\frac{-0.3 \times 1.6 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 1000}} = 0.03$$

مثال (3-2) :

السوية المثارة الأولى للهليوم تمتلك طاقة 19.82 eV فوق السوية الأرضية، إذا كانت رتبة انطباق هذه السوية 3، أما السوية الأرضية فهي غير منطبقة. أوجد نسبة انشغال السوية الأولى المثارة إلى انشغال السوية الأرضية من أجل غاز الهليوم في حالة توازن عند الدرجة $T = 10000^\circ \text{K}$.

الحل:

$$\begin{aligned} e^{-E_1/kT} &= \frac{\text{occupancy of first excited state}}{\text{occupancy of ground state}} \times 3 \\ &= 3 \times e^{\frac{-19.82 \times 1.6 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 10000}} = 3.1 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

مثال (4-2) :

هزار تواافق سويات طاقته تعطى بـ $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ على تلامس مع خزان حراري $kT \gg \hbar\omega$.

1- ما هي نسبة احتمال وجود الهزار في السوية الأولى إلى احتمال وجوده في السوية الثانية.

2- بفرض أن السوية الأرضية والسوية المثارة الأولى هي فقط المشغولة، أوجد الطاقة الوسطية للهزار كتابع لـ T .

الحل:

$$P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} = \frac{e^{-\beta \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega}}{Z}$$

$$n=1 \Rightarrow E_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{e^{-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega}}{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}} = e^{-\beta\hbar\omega}$$

-2

$$\bar{E} = \frac{\frac{1}{2} \hbar \omega e^{-\hbar\omega/2kT} + \frac{3}{2} \hbar \omega e^{-3\hbar\omega/2kT}}{e^{-\hbar\omega/2kT} + e^{-3\hbar\omega/2kT}}$$

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{1 + 3e^{-\hbar\omega/kT}}{1 + e^{-\hbar\omega/kT}}$$

مثال (5-2)

جملة تحتوي على ثلاثة سويات طاقية: $E_1 = \varepsilon$, $E_2 = 2\varepsilon$, $E_3 = 3\varepsilon$ ، ورتبة انتهاق

هذه السويات: $g(E_3) = 2$ و $g(E_1) = g(E_2) = 1$

أوجد السعة الحرارية لهذه الجملة.

الحل:

$$E = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$$

$$z = \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} = e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + 2e^{-3\beta\varepsilon}$$

$$E = -\frac{\partial \ln(e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + 2e^{-3\beta\varepsilon})}{\partial \beta}$$

$$E = -\frac{-\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} - 2\varepsilon e^{-2\beta\varepsilon} - 6\varepsilon e^{-3\beta\varepsilon}}{(e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + 2e^{-3\beta\varepsilon})}$$

$$E = -\frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} (1 + 2e^{-\beta\varepsilon} + 6e^{-2\beta\varepsilon})}{(e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + 2e^{-3\beta\varepsilon})}$$

حيث $x = \beta\varepsilon$:

$$E = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} (1 + 2e^{-\beta\varepsilon} + 6e^{-2\beta\varepsilon})}{(e^{-x} + e^{-2x} + 2e^{-3x})}$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{k.xe^{-x}(1+2e^{-x}+6e^{-2x})}{(e^{-x}+e^{-2x}+2e^{-3x})}$$



مسائل

مسألة 1:

من أجل غاز مثالي أحادي الذرات لدينا:

$$\Omega(U,V,N) = \left\{ \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{3/2} \frac{e^{5/2}}{h^3} \cdot \frac{V U^{3/2}}{N^{5/2}} \right\}^N$$

أوجد:

$$P(T,V,N) \quad P(U,V,N) \quad T(U,V,N)$$

مسألة 2:

عادة العدد Ω ومقدار تغيره مع تغير الطاقة الداخلية U كبير جداً، من أجل مول واحد من المادة وبأخذ $S=1$ وعند الدرجة $K=300$ ، أوجد قيمة Ω وتغير Ω من أجل ازدياد الطاقة بمقدار 1 جول.

مسألة 3:

برهن أن:

$$E = kT^2 \left[\frac{\partial \ln(z)}{\partial T} \right]_{x,n}$$



الفصل الثالث

المغناطيسية المسايرة

Para magnetism

1-3: مقدمة:

سنطبق النتائج التي رأيناها في الفصل السابق على جملة مولفة من جسم صلب ذي مغناطيسية مسايرة "Para magnetism" باعتباره ملحاً من جملة ذات N ذرة والموصوفة في الفصل السابق المثال (1-2).

ليكن لدينا ثائيات أقطاب مغناطيسية موضوعة ضمن حقل مغناطيسي خارجي "B" ، نأخذ بعين الاعتبار تأثير الحقل الخارجي فقط ، ونهمل التأثير المتبادل بين ثائيات الأقطاب ، إذ إن هذا التأثير يكون ملحوظاً بشكل كبير في المواد ذات المغناطيسية الحديدية فقط .Ferro magnetism

بما أن ثائي القطب ذو سبين $\frac{1}{2}$ ، يمكن أن يأخذ إحدى سويتي الطاقة $\mp\mu B$ ، ويمكننا كتابة تابع مجموع الحالات لثائي قطب واحد وذلك بالشكل التالي :

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (3-1)$$

$$\vec{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3-2)$$

$$E = -|\mu| \cdot |B| \cdot \cos\theta \quad (3-3)$$

من أجل التوجيه المساير $E = -\mu \cdot B$

من أجل التوجيه المعاكس $E = +\mu \cdot B$

يمكن أن نكتب:

$$z_1 = z(T, \beta, 1) = e^x + e^{-x} = \quad (3-4)$$

$$2 \cdot \cosh(x)$$

حيث : z_1 : تابع توزيع الحالات بالنسبة لثائي قطب واحد ، وحيث x هي :

$$x = \mu\beta B = \frac{\mu B}{kT} \quad (3-5)$$

والاحتمال أن يكون شائي القطب في حالة موازية للحقل أو معاكسة له يعطى بالعلاقة:

$$P_{\mp} = \frac{1}{Z_1} e^{\mp x} \quad (3-6)$$

حيث:

P_+ احتمال أن يكون شائي القطب موازيًّا للحقل المطبق.

P_- احتمال أن يكون شائي القطب معاكسًا للحقل المطبق.

نميز بين هذين :

- في حالة حقل خارجي ضعيف ودرجة حرارة عالية تكون ($x > 1$) ويكون الاحتمال :

$$P_+ = P_- = 0.5 \quad (3-7)$$

أي لدينا حالة فرضيّة أعظمية.

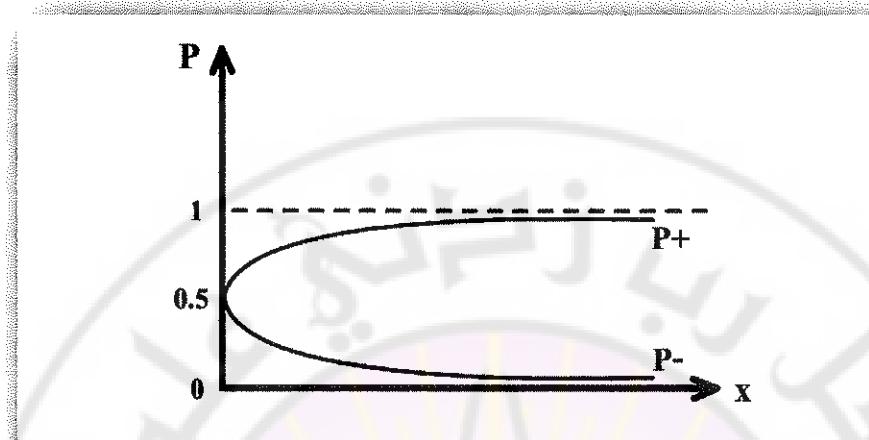
- في حالة حقل خارجي قوي ودرجة حرارة منخفضة ($x < 0$) و($T \rightarrow 0$) فيكون الاحتمال عندئذ :

$$P_+ = 1$$

$$P_- = 0$$

أي هناك حالة اصطدام تام مع الحقل الخارجي.

الحالتين السابقتان مبيتان في الشكل (3-1) التالي:



الشكل (3-1) احتمال توجه العزم المغناطيسي مع الحقل أو عكسه .

3-2: حساب العزم المغناطيسي الوسطي :

بما أنه ليس لدينا دوماً حالة الاصطفاف التام، أو الفوضى الأعظمية، فيمكن في هذه الحالة العامة أن نكتب:

$$\bar{\mu} = P_+(\mu) + P_-(-\mu) \quad (3-8)$$

$$\bar{\mu} = \mu \cdot \tanh(x) \quad (3-9)$$

أما بالنسبة للطاقة الوسطية فهي :

$$\bar{E} = P_+(-\mu B) + P_-(\mu B) \quad (3-10)$$

$$\bar{E} = -\mu B \tanh(x) = -\bar{\mu} B \quad (3-11)$$

فتكون الطاقة الكلية لـ N ثنائي قطب مع إهمال التأثير المتبادل لثنائيات الأقطاب، فتكون:

$$E = N \cdot \overline{E_1} = -N \cdot \mu \cdot B \cdot \tanh(x) \quad (3-12)$$

إذا لم نهمل التأثير المتبادل لثانيات الأقطاب، أصبحت المعالجة أكثر تعقيداً.
سنقوم بمعالجة مثل هذه المسائل في الفصل الثامن.

ويعطى متوسط العزم المغناطيسي الكلي المنتج باتجاه الحقل "القيمة الوسطية للعزم الكلي" بالعلاقة:

$$M = N \cdot \bar{\mu} = N \cdot \mu \cdot \tanh(x) \quad (3-13)$$

ويمكن أن نكتب في هذه الحالة :

$$E = -M \cdot B \quad (3-14)$$

تمثل الطاقة الكامنة للجسم الصلب في الحقل المغناطيسي، وتعطى شدة المغnetة F "العزم المغناطيسي في واحدة الحجوم" بالعلاقة التالية:

$$F = \frac{M}{V} = \frac{N}{V} \cdot \mu \cdot \tanh(x) \quad (3-15)$$

نميز حالتين :

- إذا كان الحقل ضعيفاً ودرجة الحرارة مرتفعة تكون ($1 \ll x$)، فيكون

عندئذ :

$$\tanh(x) \cong x \quad (3-16)$$

وذلك في حالة زوايا صغيرة، من ثم تصبح علاقة "F" بالشكل :

$$F = \frac{N}{V} \mu x = \frac{N \mu^2}{V K T} B \quad (3-17)$$

أي أن المغنتة تتناسب طرداً مع الحقل B في هذه الحالة.

وتعطى الطواعية المغناطيسية عندئذ :

$$x = \frac{F}{H} = \frac{N \mu^2 \mu_0}{V K T} \quad (3-18)$$

حيث إن : $H = \frac{B}{\mu_0}$ و μ_0 النفوذية المغناطيسية للخلاء.

نلاحظ من علاقة الطواعية أن :

$$\chi \propto \frac{1}{T} \quad (3-19)$$

وهو ما يعرف : قانون كوري "Curie Law"

- في حالة حقل قوي ودرجة حرارة منخفضة تكون ($x > 1$)، فيكون :

$$\tanh(x) \cong 1 \quad (3-20)$$

$$x = \frac{\mu_B}{kT} \quad (3-21)$$

أي تصبح علاقة المغناطيسية :

$$F = \frac{N}{V} \mu \quad (3-22)$$

أي يحدث في هذه الحالة اصطدامات تام باتجاه الحقل المطبق.

إن قيمة العزم المغناطيسي " μ " تعتمد على الخواص الذرية وبنية البلورة، وتكون عادةً من مرتبة "مغناطون بور" :Bohr Magneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.3 \times 10^{-14} \text{ Am}^2$$

أي أن : "x" هي من مرتبة $\frac{\mu_B \cdot B}{kT}$

نلاحظ أنه إذا كانت $B = 1 \text{ tesla}$ ، فيكون :

$$\mu_B \cdot B = 10^{-23} \text{ Joule}$$

وذلك بالمقارنة مع :

$$k \cdot T = 4 \times 10^{-21} \text{ Joule}$$

عند الدرجة $T = 300 \text{ K}$

$$\frac{\mu_B \cdot B}{k \cdot T} = 2 \times 10^{-3} \text{ Joule}$$

مثال (1-3) :

من أجل درجة قريبة من الصفر المطلق $T=1 \text{ K}$ ، يكون :

$$T = 1 \text{ K} \Rightarrow k \cdot T = 1.4 \times 10^{-23} \text{ Joule}$$

ويكون أيضاً :

$$\frac{\mu_B \cdot B}{k \cdot T} \cong 1$$

أي لدينا اصطدامات كبيرة باتجاه الحقل .

يمكن تعميم المثال السابق على حالات أكثر تعقيداً مثل سينيات من النوع $3/2$ ، $5/2$ "أي أكبر من $1/2$ " ،

مثال (2-3) :

إذا كان لدينا شائي قطب موجود ضمن حقل خارجي يستطيع أن يأخذ ثلاثة توجهات : مساير - معاكس - معامد لجهة الحقل المطبق. لنعيد المناقشة السابقة لهذه الحالات الثلاث:

بما أن : $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ وهو عبارة عن جداء سلمي ، فيكون :

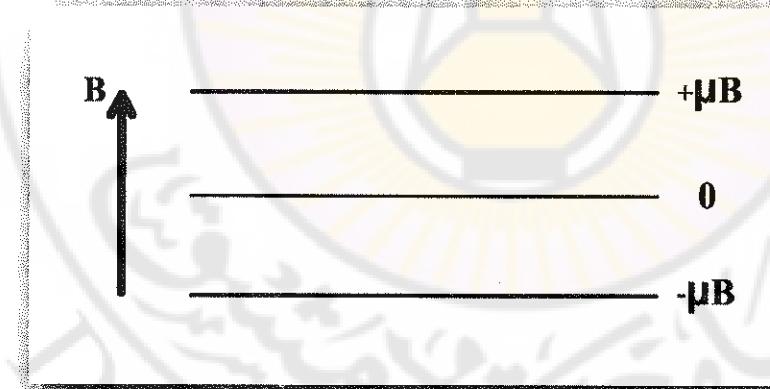
$$E = -|\mu| \cdot |B| \cdot \cos\theta$$

في حالة التوجه المساير تصبح العلاقة السابقة :

$\theta = 0 \Rightarrow E = -\mu B$ في حالة التوجه المعامد :

$\theta = \frac{\pi}{2} \Rightarrow E = 0$

$\theta = \pi \Rightarrow E = +\mu B$ في حالة التوجه المعاكس :



الشكل (2-3) السويات الطافية

لنكتب تابع مجموع الحالات من أجل شائي قطب وحيد ، فيكون :

$$z_1 = (T, \beta, 1) = e^x + e^{-x} + 1$$

$$z_1 = 1 + 2 \cosh x$$

لحساب متوسط العزم المغناطيسي $\bar{\mu}$ نلاحظ أن :

$$\bar{\mu} = P_1(\mu) + P_2(-\mu) + (0)$$

حيث : P_1 احتمال أن تكون ثنائيات الأقطاب باتجاه الحقل، أما P_2 وهو احتمال أن تكون ثنائيات الأقطاب بعكس اتجاه الحقل والحد الثالث يشير إلى تعامد ثنائيات الأقطاب لاتجاه الحقل، وبالتالي التعويض في علاقة الاحتمال بصيغته نجد ما يلي :

$$\bar{\mu} = \frac{1}{z} (\mu) e^{-\beta E_2(\mu)} + \frac{1}{z} (-\mu) e^{-\beta E_2(-\mu)}$$

$$E_1 = -\mu B$$

$$E_2 = \mu B$$

ولدينا :

$$\bar{\mu} = \frac{1}{z} e^{\mu \beta B} \mu - \frac{1}{z} e^{-\mu \beta B} \mu$$

$$\bar{\mu} = \frac{\mu}{z} (e^{\frac{\mu \beta}{KT}} - e^{-\frac{\mu \beta}{KT}})$$

بأخذ $X = \frac{\mu B}{KT}$ يكون :

$$\bar{\mu} = \frac{\mu}{z} (e^x - e^{-x})$$

بتتعويض قيمة Z نجد :

$$\bar{\mu} = \mu \frac{2 \sinh x}{1 + 2 \cosh x}$$

أو مباشرة من العلاقة :

$$\bar{\mu} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln z_1}{\partial B} \right)_\beta = \mu \frac{2 \cdot \sinh(x)}{1 + 2 \cdot \cosh(x)}$$

ويكون العزم الكلي الوسطي الكلي :

$$M = N \bar{\mu} = N \mu \frac{2 \sinh x}{1 + 2 \cosh x}$$

1. في حالة الحقل ضعيف أي : $(X = \frac{\mu B}{KT} \ll 1)$

$\sinh x \cong x$ يكون :

$$\cosh x \cong 1$$

فتصبح علاقة العزم الوسطي الكلي بالشكل :

$$M = 2N\mu^2 \frac{B}{3KT}$$

2. في الحالة التي تكون فيها $1 \gg X$ أي في حالة الحقل قوي :

$$M = N\mu$$

: مثال (3-3)

جسم عند الدرجة T موضوع في حقل مغناطيسي خارجي $H = 3 \text{ Tesla}$ ، يحتوي الجسم على ذرات ذات خواص مغناطيسية متساوية. تتبادل التأثير مع بعضها البعض بشكل

$$\text{ضعيف } s = \frac{1}{2}.$$

-1 إذا كان $J/T = 0.927 \times 10^{-23} \mu$ عند أي درجة حرارة نحصل على اصطدام للسبينات بنسبة 75% مع اتجاه الحقل.

-2 من أجل مادة مثل البارافين تحتوي على عدد كبير من البروتونات كل بروتون له سبين $\frac{1}{2}$ ، ولدينا $J/T = 1.4 \times 10^{-26} \mu$ ، ما درجة الحرارة التي يجب أن تبرد لها الجسم حتى نحصل على اصطدام 75% مع اتجاه الحقل الخارجي.

الحل:

-1

$$E = \pm \mu H$$

$$P = \frac{e^{\mu H / kT}}{e^{-\mu H / kT} + e^{\mu H / kT}} = \frac{1}{1 + e^{-2\mu H / kT}}$$

$$P = 0.75 \Rightarrow T = \frac{2\mu H}{k \ln \left[\frac{P}{1-P} \right]} = 3.68 \text{ K}$$

-2 وبالطريقة نفسها مع تغيير طاقة التفاعل فقط نجد:

$$T = 5.57 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{K}$$

مثال (4-3):

جسم صلب يحتوي على أنوية لها سبين $s=1$ ، أي يمكن أن يأخذ السبين التوجّهات الكومومية: $m=1,0,-1$ ، وتأخذ الطاقة الشكل:

$$E = \varepsilon \quad \text{if} \quad m = \begin{cases} 1 \\ -1 \end{cases}$$

$$E = 0 \quad \text{if} \quad m = 0$$

- 1 - أوجد مساهمة الأنوية في الطاقة الداخلية الكلية من أجل مول واحد.
- 2 - أوجد العلاقة التي تعطي الإنتروبيّة.
- 3 - أوجد مساهمة الأنوية في السعة الحراريّة كتابع T .

الحل:

- 1 - تابع مجموع الحالات لهذه الجملة:

$$z = 1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-\varepsilon/kT} = 1 + 2e^{-\varepsilon/kT}$$

والطاقة الوسطية:

$$E = N_a \frac{0.e^{-0/kT} + 2.\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}}{1 + 2.e^{-\varepsilon/kT}}$$

$$E = \frac{2.N_a.\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}}{1 + 2.e^{-\varepsilon/kT}}$$

- 2 - تعطى الإنتروبيّة بالعلاقة:

$$s = k(\ln(z) + \beta.E) = k \ln(1 + 2e^{-\varepsilon/kT}) + \frac{2.N_a.\varepsilon.e^{-\varepsilon/kT}}{T(1 + 2.e^{-\varepsilon/kT})}$$

$$s = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad \text{أو:}$$

$$F = -kT \ln z$$

$$F = -kT \ln(1 + 2e^{-\varepsilon/kT})$$

حيث نحصل على نفس النتيجة السابقة

- 3 - السعة الحراريّة:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$$

$$C_V = \frac{2.N_a.\varepsilon^2 e^{-\varepsilon/kT}}{kT^2(1+2.e^{-\varepsilon/kT})^2}$$

من أجل:

$$e^{-\varepsilon/kT} \approx 1 \quad \text{لدينا} \quad T \gg 1$$

$$C_V \propto T^{-2}$$

3-3 معالجة عامة للمغناطيسية المسايرة:

ليكن لدينا N ثائي قطب مغناطيسي متمايز ذو عزم ثائي قطب مغناطيسي $\bar{\mu}$ ، ويحيث التأثير المتبادل بين الثنائيات مهم بالمقارنة مع تأثير الحقل المغناطيسي الخارجي H المطبق،

$$\vec{H} = H \hat{z} \quad (3-23)$$

طاقة ثنائية الأقطاب تأخذ الشكل:

$$E = -\sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i \cdot \vec{H} = -\mu H \sum_{i=1}^N \cos(\theta_i) \quad (2-24)$$

يأخذ تابع مجموع الحالات الكلي الشكل:

$$Z = \sum_{\{\theta_i\}} e^{\beta \mu H \sum \cos(\theta_i)} \quad (3-25)$$

حيث يأخذ المجموع $\{\theta_i\}$ على كل مجموعات التوجهات الممكنة للجملة.

ويكتب تابع مجموع الحالات من أجل ثائي قطب وحيد على الشكل:

$$Z_1 = \sum_{\theta} e^{\beta \mu H \cos(\theta)} \quad (3-26)$$

يأخذ العزم المغناطيسي الكلي \bar{M} للجملة اتجاه الحقل المطبق \hat{z} :

$$M_z = N \left\langle \sum_i \mu_i \cos(\theta_i) \right\rangle = N \bar{\mu}_z \quad (3-27)$$

$$M_z = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial H} \ln z_1 = N \langle \mu \cos \theta \rangle \quad (3-28)$$

لدراسة المغناطة نحتاج لحساب تابع مجموع الحالات من أجل ثانوي قطب وحيد العلاقة (3-26)، وستناقش حالتين الحالة الكلاسيكية والتي تسمح بأخذ أي توجه للزوايا $\{\theta_i\}$ ، والحاله الكمومية حيث تكون التوجهات مكممه.

3-3-1 الحالة الكلاسيكية: نموذج لانجيفين، لحساب تابع مجموع الحالات نأخذ التكامل على الزاوية الحجمية $\sin \theta d\theta d\phi$

$$z_1 = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta e^{\beta \mu H x} d\theta \quad (3-29)$$

$x = \cos \theta; \quad dx = -\sin \theta d\theta$ بفرض :

$$z_1 = 2\pi \int_{-1}^1 e^{\beta \mu H x} dx = 4\pi \frac{\sinh(\beta \mu H)}{\beta \mu H} \quad (3-30)$$

ينتظر لدينا في هذه الحالة:

$$\bar{\mu} = \frac{M_z}{N} = \mu \left\{ \coth(\beta \mu H) - \frac{1}{\beta \mu H} \right\} = \mu L(\beta \mu H) \quad (3-31)$$

حيث L يسمى تابع لانجيفين Langevin

$$L(x) = \left\{ \coth(x) - \frac{1}{x} \right\} \quad (3-32)$$

من أجل قيم صغيرة x :

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} - \dots \quad (3-33)$$

المعامل x يعطي نسبة الطاقة الكامنة المغناطيسية إلى الطاقة الحرارية (الحركية الشوائنية)، بالاحتفاظ بالحد الأول يمكن أن نكتب:

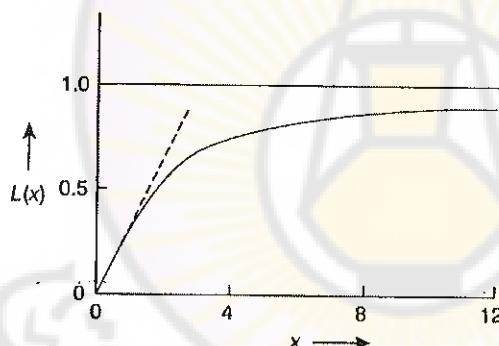
$$M_z \approx \frac{N \cdot \mu^2}{3kT} H \quad (3-34)$$

وتأخذ الطوعية المغناطيسية الشكل :

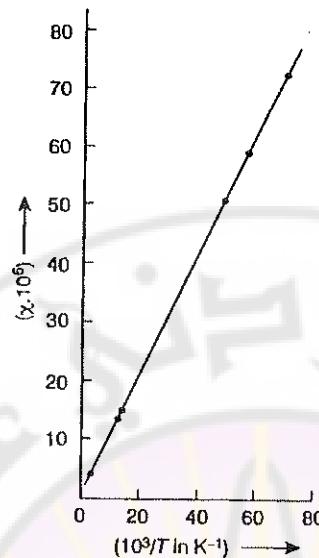
$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M_z}{\partial H} \quad (3-35)$$

$$\chi = \frac{N \cdot \mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (3-36)$$

حيث C ثابت وتسى العلاقه السابقة قانون كوري. يظهر الشكل (3-4) توافق الطوعية المغناطيسية لأحد مركبات النحاس كتابع لدرجة الحرارة مع قانون كوري.



الشكل (3-3) تابع لانجيفين



الشكل (3-4) الطوعية المغناطيسية بدلالة $1/T$ لعينة من أحد
مركبات كبريتات النحاس والبوتاسيوم

وتعطى الإنتروبيا بالعلاقة:

$$(3-37)$$

$$s(T, H, N) = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{H, N} = Nk \ln \left\{ 4\pi \frac{\sinh(x)}{x} \right\} - \frac{N\mu H}{T} L(x)$$

الطاقة تعطى بالعلاقة:

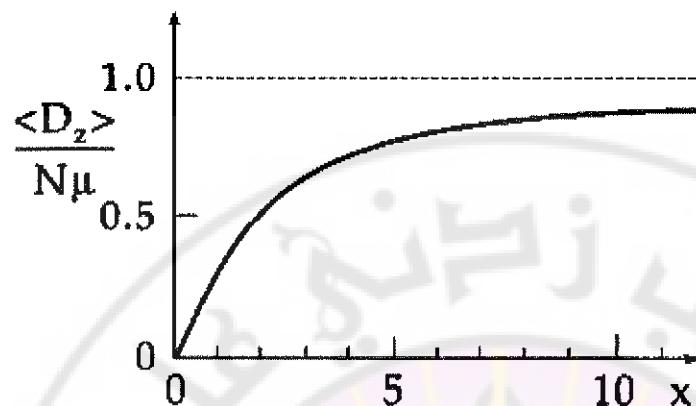
$$E = F + T.s = -\langle M \rangle H \quad (3-38)$$

والسعنة الحرارية بثبات الحقل المطبق:

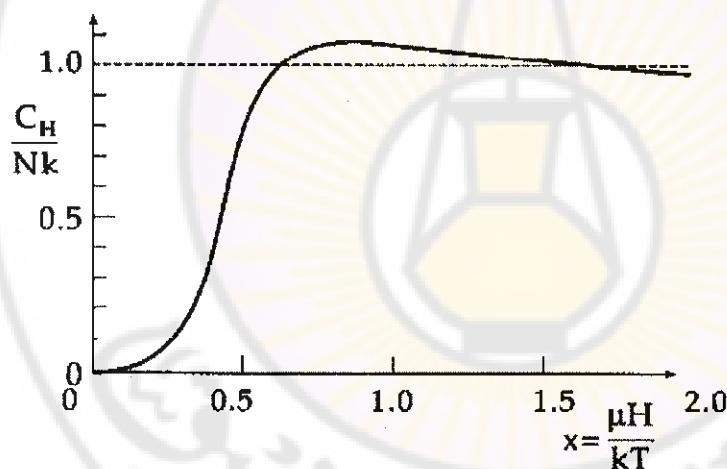
$$C_H = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{H, N} = \frac{\partial}{\partial x} (-N\cdot\mu\cdot L(x)) \frac{\partial x}{\partial T} \quad (3-39)$$

$$40) \quad C_H = -N\cdot\mu \left[1 - \frac{x^2}{\sinh^2 x} \right] \cdot \frac{1}{x^2} \cdot \frac{\partial x}{\partial T} = \frac{N\cdot\mu}{H} \left[1 - \frac{x^2}{\sinh^2 x} \right] \quad (3-$$

تأخذ السعة الحرارية قيمة الصفر من أجل الدرجات المرتفعة ($x \rightarrow 0$)



الشكل (5-5) المعنطة الوسطية الكلية بدلالة x



الشكل (3-6) السعة الحرارية بدلالة x

3-3-2 الحالة الكومومية: نموذج برييللوان Brillouin Model

من أجل الحالة الكومومية تأخذ توجهات العزم المغناطيسي ومسقطه على المحور z

توجهات محددة، ويكون لدينا العلاقة التالية بين العزم المغناطيسي لثائي قطب

والعزم المداري M

$$\vec{\mu} = \left(\frac{g \cdot e}{2mc} \right) \vec{M} \quad (3-41)$$

ومن مكانيك الكم لدينا:

$$\vec{M} = \sqrt{J(J+1)} \hbar; \quad J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \quad (3-42)$$

حيث g تسمى بمعامل لاند g-factor ، ويعطى g بالعلاقة:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3-43)$$

والنسبة $\frac{e}{2mc}$ (في الجملة الغاوصية و $\frac{e}{2m}$ في الجملة الدولية) تسمى النسبة

الجيرومغناطيسية Gyro magnetic ratio

ويمكن أن نكتب:

$$\mu = g \cdot \mu_B \cdot \vec{J} \quad (3-44)$$

والطاقة:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (3-45)$$

حيث μ_B مغناطون بور:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (3-46)$$

ويعطى مسقط العزم المغناطيسي على المحور Z اتجاه الحقل المطبق بدالة العدد الكمومي m على الشكل التالي:

$$\mu_z = g \cdot \mu_B \cdot m \quad (3-47)$$

تأخذ m من أجل عزم زاوي J angular momentum القيم:

$$m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

$$J^2 = J(J+1)\hbar \quad (3-48)$$

عندئذ يمكن أن نكتبتابع مجموع الحالات على الشكل:

$$z_1 = \sum_{m_j=-J}^{+J} e^{(\beta g \mu_B H m_j)} = \sum_{m_j=-J}^{+J} q^{m_j} = q^{-j} \sum_{m_j=0}^{2J} q^{m_j} \quad (3-49)$$

و: $q = e^x$ حيث

$$x = \beta g \mu_B H \quad (3-50)$$

وتجمع السلسلة الهندسية الأخيرة لتعطى:

$$z_1 = \frac{q^{-j} - q^{j+1}}{1-q} = \frac{e^{-jx} - e^{(j+1)x}}{1-e^x} = \frac{e^{\left(\frac{j+1}{2}\right)x} - e^{-\left(\frac{j+1}{2}\right)x}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} \quad (3-51)$$

$$z_1 = \frac{\sinh\left[\beta g \mu_B H \left(J + \frac{1}{2}\right)\right]}{\sinh\left[\frac{1}{2} \beta g \mu_B H\right]} \quad (3-52)$$

وتعطى القيمة الوسطية لـ μ بالعلاقة:

$$\bar{\mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial H} \ln z_1 \quad (3-53)$$

ينتج لدينا في هذه الحالة:

(3-54)

$$\bar{\mu} = g \cdot \mu_B \cdot J \left\{ \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \coth \left(\left(1 + \frac{1}{2J} \right) x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \right\}$$

أو:

$$\bar{\mu} = \mu \cdot B_J(x) \quad (3-55)$$

حيث :

$$x = \beta \cdot g \cdot \mu_B \cdot H \cdot m_j \quad (3-56)$$

و $B_J(x)$ تابع بيريلوان من المرتبة لـ J ، المعطى بالعلاقة:

$$B_J(x) = \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \coth \left(\left(1 + \frac{1}{2J} \right) x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \quad (3-57)$$

يبين الشكل (3-7) تابع برييللوان من أجل عدد من قيم J . وتأخذ المغناطية الشكل:

(3-58)

$$M_z = N\bar{\mu} = N \cdot g \cdot \mu_B \cdot J \left\{ \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \coth \left(\left(1 + \frac{1}{2J} \right) x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \right\}$$

يمكن ترسيب تابع برييللوان من أجل درجات مرتقطة وحق ضعيف ($1 < J < \infty$) على الشكل:

$$B(y) = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{J} \right) y - \frac{1}{45} \left\{ \left(\frac{2J+1}{2J} \right)^4 - \left(\frac{1}{2J} \right)^4 \right\} y^3 + \dots \quad (3-59)$$

ويمكن أن نكتب في هذه الحالة:

$$\bar{\mu} \cong \frac{\mu^2}{3kT} \left(1 + \frac{1}{J} \right) H = \frac{g^2 \mu_B^2 J (J+1)}{3kT} H \quad (3-60)$$

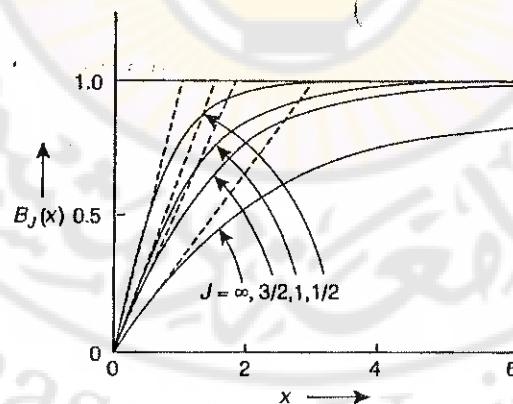
وتأخذ الطواعية المغناطيسية من أجل $x < 1$ الشكل:

$$\chi = \frac{C_J}{T} \quad (3-61)$$

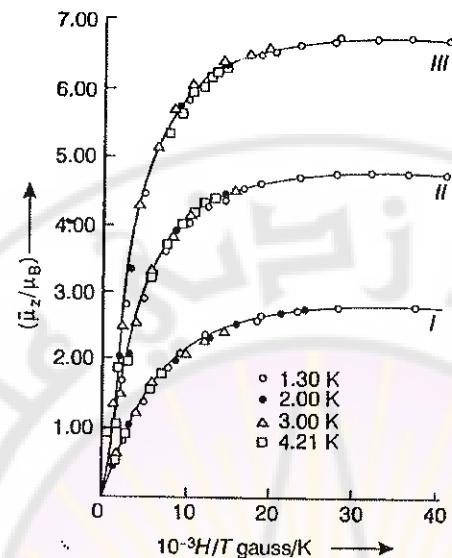
C_J تسمى ثابت كوري-فليس.

$$C_J = \frac{N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot J (J+1)}{3k} \quad (3-62)$$

يبين الشكل (3-8) القيمة الوسطية بدلالة الحق المغناطيسي $\bar{\mu}_z$.



الشكل (3-7) تابع برييللوان من أجل عدد من قيم J



الشكل (3-8) القيم التجريبية (النقطات) مقارنة مع الحساب النظري (خط متصل) من أجل:
ثلاثة مركبات مختلفة ومن أجل قيم $L = 1/2, 3/2, 5/2$

من أجل الحالة الخاصة $J = \frac{1}{2}$ ، وبأخذ $g=2$ (اي لدينا حالة سينية صرفة $s=0$)
و $L=2$ يكون:

$$M_z = \frac{1}{2} N \cdot g \cdot \mu_B \{ 2 \coth(2x) - \coth(x) \} \quad (3-63)$$

ولدينا:

$$\begin{aligned} \sinh(2x) &= 2 \sinh(x) \cosh(x) \\ \cosh(2x) &= 2 \sinh^2(x) + 1 \\ \frac{M_z}{\frac{1}{2} N \cdot g \cdot \mu_B} &= \frac{4 \sinh^2(x) + 2}{2 \sinh(x) \cosh(x)} - \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} \end{aligned} \quad (3-64)$$

$$\frac{M_z}{\frac{1}{2}N.g.\mu_B} = 2 \tanh(x) + \frac{1 - \cosh^2(x)}{\sinh(x)\cosh(x)} \quad (3-65)$$

باستخدام العلاقة:

$$1 = \cosh^2(x) - \sinh^2(x)$$

$$\frac{M_z}{\frac{1}{2}N.g.\mu_B} = 2 \tanh(x) - \tanh(x) = \tanh(x) \quad (3-66)$$

وهي النتيجة التي رأيناها سابقاً في الفقرة (2-3).

ويمكن أن نكتب طاقة هلمهولتز الحرارة والإنتروبية والطاقة الداخلية للجملة:

$$F(T, H, N) = -N.k.T \ln(2 \cosh(\beta E)) \quad (3-67)$$

$$(3-68)$$

$$s(T, H, N) = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{H, N} = N.k[\ln(2 \cosh(\beta E)) - \beta E \tanh(\beta E)]$$

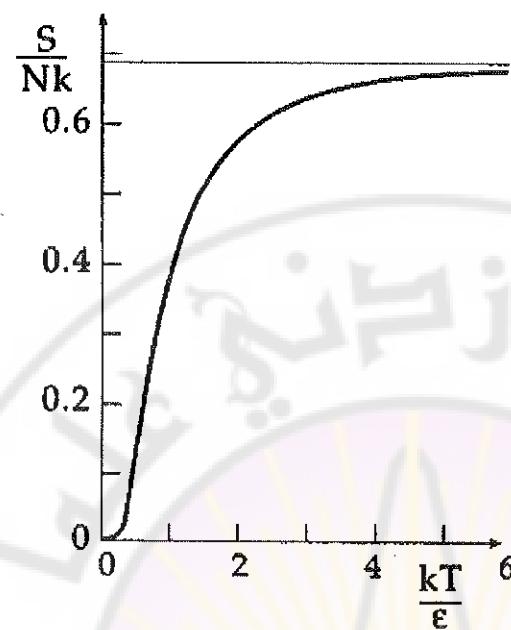
$$E = F + T.s = -N.E \tanh(\beta E) \quad (3-69)$$

أما العزم المغناطيسي الكلي والسعنة الحرارة بثبات الحقل:

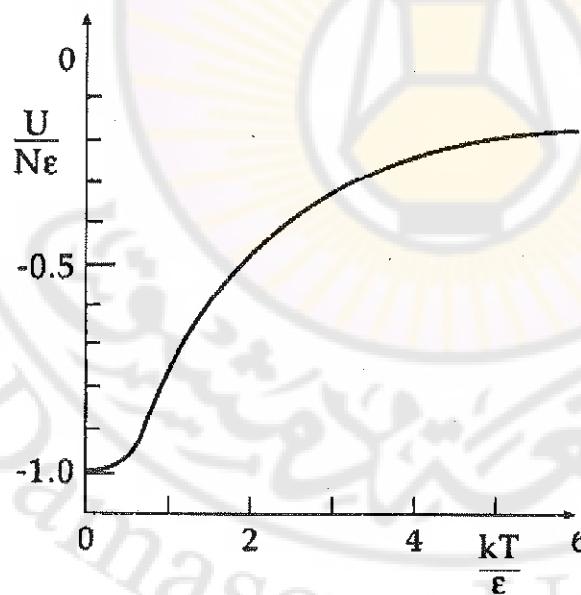
$$\langle M \rangle = -\left. \frac{\partial F}{\partial H} \right|_{T, N} = N.\mu_B \cdot \tanh(\beta E) \quad (3-70)$$

$$C_H = -\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_H = N.k.(\beta E)^2 \cdot \cosh^{-2}(\beta E) \quad (3-71)$$

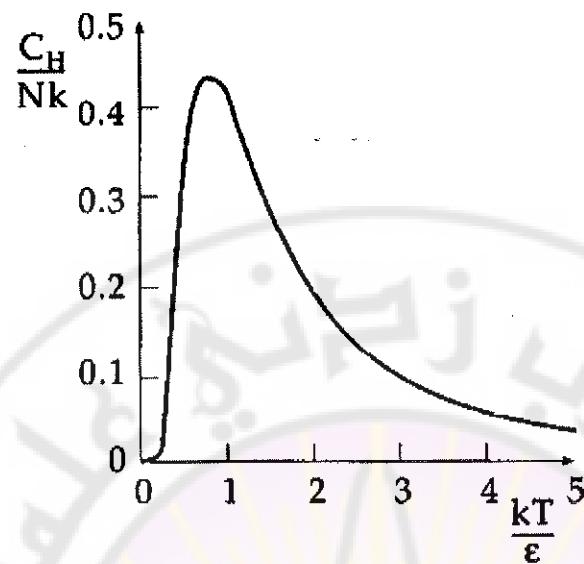
الأشكال التالية توضح تابعية الإنتروبية والطاقة الداخلية، والسعنة الحرارية بثبات الحقل،
والعزم المغناطيسي الكلي بدلالة درجة الحرارة



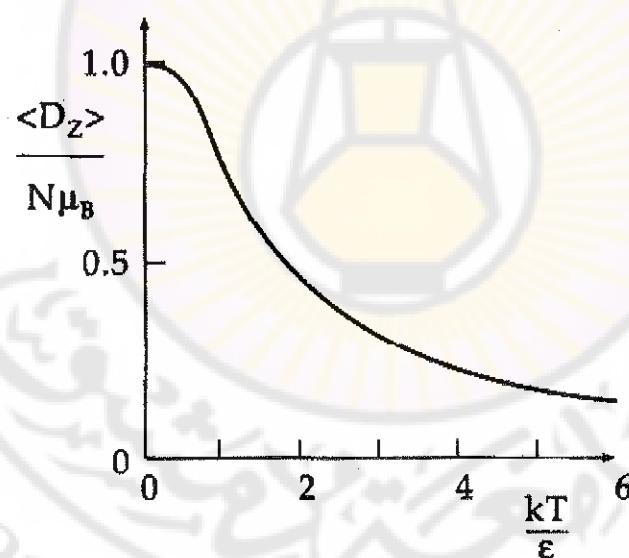
الشكل (3-9) الإنتروربية من أجل جملة ذات $|s| = \frac{1}{2}$



الشكل (3-10) الطاقة من أجل جملة ذات $|s| = \frac{1}{2}$



الشكل (3-11) السعة الحرارية من أجل جملة ذات $|s| = \frac{1}{2}$



الشكل (3-12) العزم المغناطيسي الكلي من أجل جملة ذات $|s| = \frac{1}{2}$



مسائل

مسألة 1:

برهن أن الإنتروربية من أجل جملة مؤلفة من N جسيم ذي سبين $\frac{1}{2}$ من جسم صلب ذي مغناطيسية مسايرة، تعطى بالعلاقة:

$$s = Nk \left\{ \ln 2 + \ln(\cosh(x) - x \tanh(x)) \right\}$$

مسألة 2:

برهن أن اترجح في مقدار المغنتة M يعطى بالعلاقة:

$$\langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle = kT\chi_T$$

حيث χ_T هي الطواعية المغناطيسية.

مسألة 3:

جملة مؤلفة من جسم صلب ذي خواص مغناطيسية مسايرة يحتوي على عدد كبير N من جسيمات ذات سبين $\frac{1}{2}$ ، نضع هذه الجملة في حقل مغناطيسي منتظم H .

- 1 اكتب علاقة تعطي تابع مجموع الحالات بدالة $T = \mu H / kT$ بإهمال اهتزاز الشبكة البلورية.

2- أوجد المغنتة M والطواعية المغناطيسية χ والإنتروبية للجملة.

- 3- نقاش الحالات الحرية عندما $x < 1$ و $x > 1$ ، مبيناً توجهات السينيات في هاتين الحالتين.

رسم المغنتة M والطواعية المغناطيسية χ والإنتروبية بدالة x .

مسألة 4:

اشتق علاقة تعطي الطواعية المغناطيسية من أجل سائل ممدد مؤلف من ثنائيات أقطاب دائمة كل منها له مغنتة M ، وذلك إذا كان:

- 1- ثنائي القطب يمكن أن يأخذ أي توجه
- 2- ثنائي القطب يأخذ توجه أحد توجهين لحقل خارجي ضعيف.

مسألة 5:

تتألف عينة مغناطيسية من N ذرة لكل منها عزم مغناطيسي μ ، ويمكن لكل ذرة في حقل مغناطيسي متجانس مطبق H أن يوجه نفسه بصورة موازية أو معاكسة للحقل. كما تعطى الطاقة في الاتجاهين بالعلاقة:

$$E_{\pm} = \mp(\mu \cdot \mu_0 \cdot H + k\theta \cdot M / \mu \cdot N)$$

حيث θ درجة الحرارة المميزة للعينة، و M عزمها المغناطيسي و μ_0 نفوذية الخلاء. برهن أن العزم المغناطيسي عند الدرجة T يعطى بالعلاقة:

$$\frac{M}{\mu \cdot N} = \tanh \left[\frac{1}{kT} (\mu \cdot \mu_0 \cdot H + k\theta \cdot M / \mu \cdot N) \right]$$

أوجد تابعة السماحية المغناطيسية الذرية $\chi = \frac{M}{\mu \cdot N}$ لدرجة الحرارة إذا كان

$$M \ll \mu \cdot N$$

ارسم تابعة العزم المغناطيسي في حقل معدوم، أي نوع من المواد يمكن أن تمثل بمثل هذه المعادلات؟

مسألة 6:

تحتوي بلورة بارا مغناطيسية على N أيون مغناطيسية ذات سبيبن $1/2$ وعزم شائي أقطاب مغناطيسي μ . توضع البلورة على تماس مع خزان حراري درجة حرارته T ، ويطبق عليها حقل مغناطيسي H . أوجد العزم المغناطيسي الحاصل لهذه البلورة مستعيناً بكون طاقة هلمهولتز الحرارة في نهايتها الصغرى ضمن هذه الشروط.

مسألة 7:

إن العزم المغناطيسي للنوى هو من رتبة $A \cdot m^2 \cdot 10^{26}$ ، قدر الحقل المغناطيسي اللازم في الدرجة K للحصول على توجيه ملموس لهذه النوى.

الفصل الرابع

السعة الحرارية للأجسام الصلبة

1-4 : مقدمة :

سنستعرض في هذا الفصل الطائق الفيزيائية الإحصائية في حساب السعة الحرارية للأجسام الصلبة ، وبعبارة أدق السعة الحرارية الناجمة عن اهتزازات الشبكة البلورية في الجسم الصلب.

نعرف من التجربة أن السعة الحرارية في الأجسام الصلبة يمكن أن تقسم إلىHallatین هما:

- السعة الحرارية عند الدرجات المرتفعة، وتساوي عندها إلى :

$$c_V = 3R \quad (4-1)$$

وذلك من أجل مول وحيد. تسمى العلاقة السابقة : قانون دولنغ وبينيت المكتشف تجريبياً في العام (1819).

إن هذه العلاقة صحيحة ولكن تقريبي، وتكون خاطئة تماماً في درجات الحرارة المنخفضة.

- عند درجات الحرارة المنخفضة تتناقص السعة الحرارية حتى تبلغ الصفر في حالة ($T=0$).

وتعطى السعة الحرارية في حالة درجات الحرارة المنخفضة :

$$c_V = \alpha T^3 + \gamma T \quad (4-2)$$

حيث : α, γ ثوابت .

من وجهة نظر الفيزياء الإحصائية الكلاسيكية " أي نظرية التوزع المتساوي الطاقة " فإن السعة الحرارية تأخذ القيمة $3R$ وهو مقدار ثابت ، ولكن هذا

يتناقض مع التجربة أولاً ، ومع القانون الثالث في الترموديناميكي ثانياً ، الذي ينص أن:

$$T \rightarrow 0 \quad C_V = C_P = 0 \quad \text{عند}$$

لذلك لا بد من مناقشة هذه المسألة من وجهة النظر الكمومية وهذا ما فعله اينشتاين عام 1905.

4-2: حساب السعة الحرارية بطريقة اينشتاين:

اعتبر اينشتاين في هذه الطريقة أن الذرات تهتز بشكل مستقل عن بعضها بعضاً، وكل منه حول نقطة ثابتة حول مواضع الشبكة البلورية، وأن هذه الاهتزازات هي اهتزازات توافقية بسيطة، وكلها لها نفس التردد.

$$\nu_E = \frac{\omega_E}{2\pi} \quad (4-3)$$

حيث : ω_E التواتر الدائري frequency ν_E التواتر

إن معادلة حركة الذرة ضمن الشبكة تعطى بالشكل :

$$\ddot{r} = -\omega_E^2 \cdot r \quad (4-4)$$

حيث r : إزاحة الذرة عن موقع التوازن ضمن الشبكة. ويمكن أن يقسم هذا الشعاع إلى مركبات x, y, z . ومن ثم فإن جملة الجسم الصلب المؤلف من "N" ذرة تكافئ جملة تحتوي على "3N" هزاز توافقى مستقل، وحيث إن التواتر الدائري ω_E يتعلق بقوة الربط بين الذرات.

لذلك فقد طبق اينشتاين النظرية الكمومية على هذه الاهتزازات التوافقية حيث تنص هذه النظرية، إن التردد ω يأخذ قيمًا منفصلة ومتقطعة، وتعطى طاقة السوية (r) بالعلاقة :

$$E_r = \hbar \cdot \omega_E \left(r + \frac{1}{2} \right) \quad , \quad r = 0, 1, 2, \dots$$

حيث ثابت بلانك:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.055 \times 10^{-34} J \cdot sec$$

والسويات E_r تكون عادة غير منطبقة، أي: $g_r(E) = 1$

نلاحظ من العلاقة السابقة أن السوية الأرضية ($0 = 0$) لها طاقة معينة، وهي $(\frac{1}{2}\hbar\omega)$ ، وهي لا تساوي الصفر وذلك خلافاً للحالة الكلاسيكية (ذلك نتيجة لمبدأ هايزنبرغ في الشك)، حيث ينص أنه لا يمكن تعريف الموضع والاندفاع لجسيمة تماماً في آن واحد).

للكتب تابع مجموع الحالات لجملة الهزازات التوافقية:

$$Z_1 = \sum_{r=0}^{\infty} e^{-\beta E_r} \quad (4-6)$$

$$Z_1 = \sum_{r=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_E (r + \frac{1}{2})} \quad (4-7)$$

ويمكننا أن نكتب:

$$Z_1 = e^{-\frac{X}{2}} \sum_{r=0}^{\infty} e^{-Xr} \quad (4-8)$$

حيث:

$$X = \beta \hbar \omega_E = \frac{\hbar \omega_E}{kT} \quad (4-9)$$

وبالاستفادة من المتتالية :

$$\frac{1}{1-t} = 1 + t + t^2 + \dots \quad |t| < 1 \quad (4-10)$$

يمكن أن نكتب:

$$Z_1 = \frac{e^{-\frac{X}{2}}}{1-e^{-X}} \quad (4-11)$$

حيث ($t = e^{-X}$)

تعطى طاقة هلمهولتز الحرجة بالعلاقة : "من أجل هزار تواقي واحد"

$$F_1 = -kT \ln Z_1 \quad (4-12)$$

$$F_1 = \frac{1}{2} \hbar \omega_E + \frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_E}) \quad (4-13)$$

أما الطاقة الوسطية للهزازة التوافقية فتعطى بالعلاقة:

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (-\beta F_1) \quad (4-14)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_E + \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_E}) \right] \quad (4-15)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \hbar \omega_E + \frac{\hbar \omega_E}{e^{\beta \hbar \omega_E - 1}} \quad (4-16)$$

بما أن الطاقة هي كمية متعددة فإن الطاقة الكلية لـ "3N" هزار توافقى مستقل

بعضها عن بعض، وتعطى عندئذ بالعلاقة التالية :

$$\bar{E} = 3N\bar{\varepsilon} \quad (4-17)$$

ومن ثم باشتقاق علاقة الطاقة نحصل على السعة الحرارية بالشكل التالي :

$$c_V(T) = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = 3N \left(\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \beta} \right) \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right) \quad (4-18)$$

باشتقاق علاقة الطاقة، وباعتبار أن:

$$X = \frac{\hbar \omega_E}{KT} = \frac{\theta_E}{T} \quad (4-19)$$

تنتج العلاقة التالية :

$$c_V(T) = 3NK \frac{X^2 e^X}{(e^X - 1)^2} \quad (4-20)$$

: درجة حرارة اينشتاين.

: تردد اينشتاين الدائري.

إن العلاقة السابقة هي النتيجة الأساسية لحسابات اينشتاين، ونلاحظ أن علاقة السعة الحرارية " c_V " تعتمد فقط على المقدار θ_E ، حيث يتم حساب θ_E من أجل كل مادة.

نميز الحالتين التاليتين :

أولاً : من أجل $\theta_E \ll T$ أي درجات الحرارة المرتفعة بالمقارنة مع θ_E عندئذ تكون $1 \ll X$ ، وبما أن علاقه السعة الحرارية تعطى بالعلاقة :

$$c_V(T) = 3NK \frac{X^2 e^X}{(e^X - 1)^2} \quad (4-21)$$

وبما أن " $X \rightarrow 0$ " فنلاحظ أن:

$$\frac{X^2 e^X}{(e^X - 1)^2} = \frac{X^2 (1 + X + \dots)}{(X + \frac{1}{2} X^2 + \dots)^2} \rightarrow 1 \quad (4-22)$$

فتصبح علاقه السعة الحرارية في هذه الحالة بالشكل :

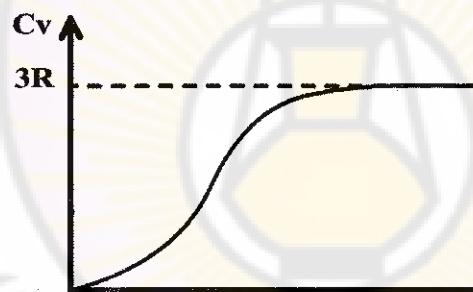
$$c_V = 3NK = 3R \quad (4-23)$$

وهو قانون دولونغ و بيتيت ، وذلك من أجل مول واحد.
ثانياً : من أجل $\theta_E \ll T$ أي درجات الحرارة المنخفضة عندها تكون $X \gg 1$.

نلاحظ أنه بما أن $1 \gg X \gg e^X$ فيمكننا إهمال الواحد في الحد $(1 - e^X)$ لصغره فيصبح لدينا :

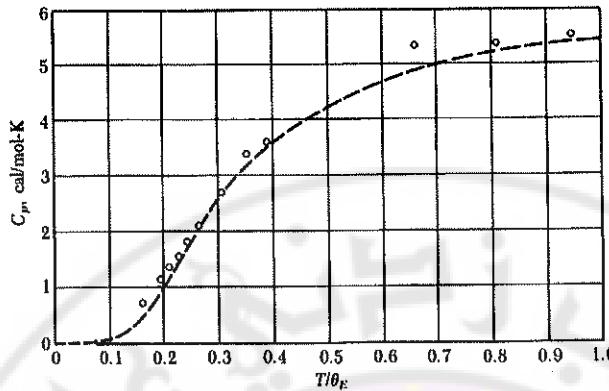
$$c_V = 3NK \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \quad (4-24)$$

أي عند قيم صغيرة لـ "T" ستقترب السعة الحرارية من الصفر، لأن التابع الأسني غالب، كما هو مطلوب بحسب القانون الثالث في термодيناميك. انظر الشكل.



الشكل (4-1) السعة الحرارية لجسم صلب بدلالة درجة الحرارة

الشكل (4-2) التالي يقارن نتائج السعة الحرارية المحسوبة من المعادلة (4-24) مع القيم التجريبية لبعض المواد.



الشكل (4-2) مقارنة لنتائج نموذج أينشتاين مع التجربة

جدول (4-1). درجة حرارة أينشتاين لعدد من العناصر

	$\rho \text{ g/cm}^3$	$\Theta_E (\text{threm}) \text{ } ^\circ\text{K}$	$\Theta_E (\text{el.}) \text{ } ^\circ\text{K}$
Al	2.7	240	303
Pb	11.36	67	62

ملاحظة: قيم $\Theta_E (\text{threm}) \text{ } ^\circ\text{K}$ في الجدول السابق محسوبة اعتماداً على الخواص الحرارية للمادة بينما $\Theta_E (\text{el.}) \text{ } ^\circ\text{K}$ محسوبة من خواص المرونة للجملة.

:مثال (1-4)

إذا كانت قيمة $\frac{h\nu}{k}$ هي 157 من أجل الفضة، احسب السعة الحرارية عند الدرجة $T = 100k$ وذلك حسب نموذج أينشتاين.

الحل

بما أن السعة الحرارية حسب نموذج أينشتاين تعطى بالشكل:

$$C_v = 3R \left(\frac{h\nu}{KT} \right)^2 \frac{\frac{h\nu}{e^{h\nu/KT} - 1}}{(e^{h\nu/KT} - 1)^2}$$

بتعويض القيم المعطاة والثوابت وذلك من أجل الدرجة $T = 100\text{ K}$ يكون :

$$C_v = 20.43 \text{ J/mole.}^{\circ}\text{K}$$

مثال (2-4) :

احسب انتروربية اهتزازات الشبكة البلورية وحيدة الذرة الموصوفة بنظرية اينشتاين، ثم استنتج تعبيرين لهذه الإنتروربية يصلاحان لنهايتي درجات الحرارة المنخفضة والعالية.

الحل

من العلاقة : $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$ أو $S = \frac{E-F}{T}$ نجد:

$$S = 3NK \left\{ \frac{X}{e^X - 1} - \ln(1 - e^{-X}) \right\}$$

حيث: $X = \frac{\theta_E}{T}$

عند درجات الحرارة المنخفضة:

$$S = 3NKK e^{-X}$$

عند درجات الحرارة المرتفعة:

$$X \ll 1 \Rightarrow S = 3NK - 3nK \ln \theta_E + 3nK \ln T$$



مسائل

مسألة 1:

نموذج اينشتاين يصور البلورة كهزازات تواافقية ثلاثة الأبعاد، إذا افترضنا عوضاً عن ذلك أن الذرة في الشبكة البلورية هي ذرة في صندوق مكعب جدرانه هي الذرات المجاورة، اكتب تابع مجموع الحالات في هذه الحالة من أجل N ذرة، واحسب السعة الحرارية عند الدرجات المرتفعة، وقارنها مع قانون دولونغ وبيتيت، ماذا تستنتج.

مسألة 2:

يمكن تعريف نقطة انصهار جسم صلب متبلور بأنها درجة الحرارة T_m التي تصبح عندها سعة الاهتزازات التواافقية البسيطة لكل ذرة حول موقعه الشبكي حوالي 10% من المسافة ما بين الذرات a . بين ضمن هذه الفرضية أن توفر الاهتزازات لبلورة وحيدة الذرة تحقق علاقة التناسب التالية:

$$\nu = \frac{1}{a} \left(\frac{T_m}{M} \right)^{1/2}$$

إن درجة حرارة اينشتاين للألمنيوم والرصاص هما K 240 و K 67 على الترتيب. خمن رتبة القيمتين أو انظر في الجداول لنقرر ما إذا كانت درجات الحرارة هذه تتفق مع العلاقة المعطاة اتفاقاً معقولاً أم لا.



الفصل الخامس

الغاز المثالي الكلاسيكي

Ideal Classical Gas

1-5: مقدمة:

الغاز المثالي هو الحالة التي تكون فيها الطاقة الكامنة للتأثير المتبادل بين جزيئات الغاز مهملة بالمقارنة مع الطاقة الحركية المكونة للغاز. وتكون الطاقة الكلية هي مجموع الطاقات الحركية لجزيئات المكونة للغاز. وهذه الطاقات "المكتملة" تأخذ الشكل التالي :

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_r \quad (5-1)$$

حيث إن : " $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_r$ " تصف الحالات الكحومية التي يمكن أن يأخذها كل جزئي.

إذا كان لدينا عدد (N) من الجزيئات في حجم (V) وعلى تلامس مع خزان حراري درجه (T) ، تعطى الطاقة الكلية في هذه الحالة بالعلاقة :

$$E = \sum_r n_r \cdot \varepsilon_r \quad (5-2)$$

حيث : n_r هو عدد الجزيئات الموجودة في الحالة الطاقية r ويسمى أيضاً بعدد الانشغال للسوية r .

ومن ثم يكون العدد الكلي للجزيئات يعطى بالعلاقة :

$$N = \sum_r n_r \quad (5-3)$$

نكتبتابع مجموع الحالات في هذه الحالة من أجل جزيء وحيد:

$$Z_1 = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \quad (5-4)$$

إذا عرفنا ε_r وال المجالات المتوزعة عليها أمكننا معرفة التابع Z_1 .

ولكن كيف يمكننا الانتقال إلى حالة (N) جزيء؟

لنبدأ بالحالة البسطة حيث الجملة مؤلفة من جزيئين، من ثم يكون :

$$\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \cdot \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s} = \sum_r e^{-2\beta \varepsilon_r} + \sum_r \sum_{s:r \neq s} e^{-\beta(\varepsilon_r + \varepsilon_s)}$$

حيث :

$\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}$ و $\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}$: تابع مجموع الحالات التي يمكن أن يشغلها كل من الجزيئين.

$\sum_r e^{-2\beta \varepsilon_r}$: يعبر عن وجود جزيئين في نفس السوية الطاقية.

$\sum_r \sum_{s:r \neq s} e^{-\beta(\varepsilon_r + \varepsilon_s)}$: يعبر عن وجود الجزيئين في سويتين طاقيتين مختلفتين.

لاحظ أننا قمنا بعد الحالات $s \neq r$ ، بما أن الجزيئات ضمن الغاز غير

متمازية، لصلاح ذلك نقسم الحد الثاني في العلاقة السابقة على ! 2 ، أي :

$$\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \cdot \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s} = \sum_r e^{-2\beta \varepsilon_r} + \frac{1}{2!} \sum_r \sum_s e^{-\beta(\varepsilon_r + \varepsilon_s)}$$

بتعميم الحالة السابقة على حالة N جسيم تصبح:

$$\sum_{r_1} e^{-\beta \varepsilon_{r_1}} \cdot \sum_{r_2} e^{-\beta \varepsilon_{r_2}} \cdots \sum_{r_N} e^{-\beta \varepsilon_{r_N}} = \sum_r e^{-N\beta \varepsilon_r} + \cdots + \frac{1}{N!} \sum_{r_1} \sum_{r_2} \cdots \sum_{r_N} e^{-\beta(\varepsilon_{r_1} + \cdots + \varepsilon_{r_N})}$$

الحد الأول: يمثل جميع الجسيمات في نفس الحالة الطاقية "تمتلك نفس الطاقة"

الحدود المتوسطة: تمثل بعض الجزيئات تشغيل نفس الحالة وبعضها الآخر يشغل حالات مختلفة.

الحد الأخير: يمثل جميع الجزيئات تشغيل سويات طاقية مختلفة.

في حالة الإحصاء الكلاسيكي الاحتمال أن تشغل سوية طاقية بأكثر من جزء هو احتمال مهم، لأن عدد الحالات الطاقية المتاحة كبير جداً، أي سنحتفظ

بالحد الأخير فقط من العلاقة السابقة.

أي نستطيع كتابة تابع مجموع الحالات لغاز مثالي كلاسيكي مؤلف من N جسيمة بالشكل التالي:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} (\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r})^N \quad (5-5)$$

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} (Z_1(T, V))^N \quad (5-6)$$

إذا كانت الجسيمات متمايزه لا داعي لإدخال الحد $\frac{1}{N!}$.

5-2تابع مجموع الحالات لغاز

من أجل معرفة تابع مجموع الحالات الكلي "Z" لغاز مؤلف من N جزيء يلزمنا معرفة "Z₁" وذلك من أجل جزيء واحد. إن حركة الجزيء تتضمن حركة انسحابية وطاقة داخلية للجزيء. يمكن كتابة الطاقة الكلية بالشكل :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_s^{tr} + \varepsilon_\alpha^{int} \quad (5-7)$$

حيث : ε_r الطاقة الكلية

ε_s^{tr} الطاقة الانسحابية

ε_α^{int} الطاقة الداخلية

ويعطى تابع مجموع الحالات لجزيء واحد بالشكل:

$$Z_1 = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \quad (5-8)$$

$$Z_1 = \sum_s \sum_\alpha e^{-\beta (\varepsilon_s^{tr} + \varepsilon_\alpha^{int})} \quad (5-9)$$

وشكل آخر :

$$Z_1 = \left[\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s^{tr}} \right] \cdot \left[\sum_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha^{int}} \right] \quad (5-10)$$

فيكتنا أن نكتب في هذه الحالة:

$$Z_1 = Z_1^{tr} \cdot Z_1^{int} \quad (5-11)$$

حيث إن : Z_1^{tr} تابع مجموع الحالات الخاص بالطاقة الانسحابية

Z_1^{int} تابع مجموع الحالات الخاص بالطاقة الداخلية

إن المجموع " \sum_a " يؤخذ من أجل جميع الطاقات الداخلية للجزيء من اهتزاز

وحركة دورانية وإثارة الكترونية وغيرها...

وبما أننا نستطيع فصل تابع مجموع الحالات إلى جزء انسحابي وجزء داخلي فإننا نستطيع حساب الجزء الانسحابي مرة واحدة فقط مهما يكن نوع الجزيء

حيث إن الجزء الانسحابي يتعلق بالكتلة ودرجة الحرارة فقط ، والاختلاف من نوع لآخر يتم بالطاقة الداخلية فقط.

يعطى الجزء الانسحابي Z_1^{tr} من أجل جزء طاقته الانسحابية تعطى بالعلاقة:

$$\varepsilon^{tr} = \frac{P^2}{2m} \quad (5-12)$$

فيكون :

$$Z_1^{tr} = V \left(\frac{2\pi m K T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5-13)$$

حيث :

V : الحجم المتاح للجزيء

m : كتلة الجزيء

h : ثابت (سنرى لاحقا أنه من أجل الحالة الكمومية h هو ثابت بلانك)

k : ثابت بولتزمان

و بما أن تابع مجموع الحالات الكلية يعطى بالعلاقة :

$$Z_1(T, V, N) = Z_1^{tr} \cdot Z_1^{int} \quad (5-14)$$

بالتعويض نجد :

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi m K T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} (Z_1^{int})^N \quad (5-15)$$

و بما أن طاقة هلمهولتز الحرجة تعطى بالعلاقة :

$$F = -K T \ln Z$$

بالاستفادة من تقرير ستيرلنج (Sterling) :

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (5-16)$$

$$N! = \left(\frac{N}{e} \right)^N \quad (5-17)$$

حيث e العدد النيري 2.718.

فنحصل على العلاقة :

$$F = -N K T \ln \left\{ \frac{e \cdot V}{N} \left(\frac{2\pi m K T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot Z^{int} \right\} \quad (5-18)$$

5-3 معيار صحة الحالة الكلاسيكية:

يعطى احتمال وجود جزء في حالة طاقية (s) في الحركة الانسحابية ε_s^{tr} بالعلاقة التالية :

$$P_s = \frac{1}{Z_1^{tr}} e^{-\beta \varepsilon_s^{tr}} \quad (5-19)$$

إذا كان الغاز مؤلفاً من "N" جزيء، فإن العدد الوسطي " \bar{n}_s " للجزئيات في الحالة الطاقية s يعطى بالعلاقة :

$$\bar{n}_s = N \cdot P_s \quad (5-20)$$

من أجل الحالة الكلاسيكية يمكن للجزيء أن يشغل أي سوية طاقية من عدد كبير جداً من السويات الطاقية الممكنة ، أي أن " \bar{n}_s " للحالات الانسحابية أقل بكثير من الواحد "1" $\ll 1$.

بال التالي شرط تحقق الحالة الكلاسيكية هو أن تكون من أجل كل "s" سوية $\bar{n}_s \ll 1$ من أجل كل السويات s

حيث : n_s هو عدد اشغال السوية s ، ومن ثم وبما أن تابع مجموع الحالات للحركة الانسحابية يعطى بالعلاقة :

$$Z_1^{tr} = V \left(\frac{2\pi m K T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5-21)$$

بالتعميض في علاقة " \bar{n}_s " نجد :

$$\bar{n}_s = N \cdot P_s \quad (5-22)$$

بالتعميض بعلاقة الاحتمال:

$$\bar{n}_s = N \frac{1}{Z_1^{tr}} e^{-\beta \varepsilon_s^{tr}} \quad (5-23)$$

$$\bar{n}_s = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m K T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \cdot \varepsilon_s^{tr}} \ll 1 \quad (5-24)$$

إن العلاقة السابقة تكون محققة دائماً عند تحقق ما يلي :

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m K T} \right)^{\frac{3}{2}} \ll 1 \quad (5-25)$$

وهو شرط تتحقق الحالة الكلاسيكية.

يمكنا إعادة كتابة العلاقة الأخيرة بشكل يظهر معناها الفيزيائي، نعلم من الفيزياء الكمية أن طول موجة دوبيروي لجسيم تعطى بالعلاقة :

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{P} = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon^{tr}}} \quad (5-26)$$

ويمكننا أن :

$$P = mv, \varepsilon^{tr} = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow P = (2m\varepsilon^{tr})^{1/2} \quad (5-27)$$

وحيث P هو الاندفاع، بالتعويض نجد:

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{(2m\varepsilon^{tr})^{1/2}} \quad (5-28)$$

ولكن بما أن : $\varepsilon^{tr} = \frac{3}{2}KT$

بالتعويض في علاقه طول موجة دوبيروي نجد :

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{3mKT}} \quad (5-29)$$

$$\lambda_{dB} = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{h^2}{2\pi mKT}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-30)$$

ومن ثم نجد أن شرط الحالة الكلاسيكية على الشكل :

$$\frac{N}{V} \cdot \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \lambda_{dB}^3 \ll 1 \quad (5-31)$$

حيث إن : $\frac{V}{N}$: الحجم المتاح للجزيئه الواحدة

إذا عرفنا الحد : $L = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ وهو المسافة الوسطية بين جزيئتين عندها يصبح

الشرط :

$$\lambda_{dB}^3 \ll L^3 \Rightarrow \lambda_{dB} \ll L \quad (5-32)$$

أي من وجها نظر الفيزياء الكمومية لا يوجد تراكب في التوابع الموجية ومن ثم يمكننا التمييز بين الجزيئات.

نتيجة : إذا كان لدينا غاز مؤلف من N جزيئ يشغل حجم V ، وهذه الجزيئات

تتحرك بسرعة v ولها طول موجي $\frac{h}{P} = \lambda$ فنميز حالتين:

إذا كان الشرط (5-32) محققاً فالجسيمات متمايزه وتختضع لاحصاء بولتزمان، أما إذا كانت الجسيمات غير متمايزه، فتختضع للإحصاءات الكمومية التي سنعالجها في الفصل السادس.

5-4 توزع السرع لماكسويل بولتزمان:

إن هذا التوزع يعطينا بالضبط ما هو عدد الجسيمات التي تأخذ سرعة ضمن مجال محدد من السرع.

ليكن لدينا:

$f(\vec{r}, \vec{v})$ العدد الوسطي للجزيئات والتي يقع مركز نقلها بين الموضع \vec{r} و $\vec{r} + d\vec{r}$ وسرعة مركز النقل بين $[\vec{v} + d\vec{v}]$. نعلم أن :

$$f(\vec{r}, \vec{v}) \propto e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = C \cdot e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = C e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (5-33)$$

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = C \cdot e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \quad (5-34)$$

حيث $e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}$: عامل بولتزمان

أو يمكن كتابة العلاقة الأخيرة بالشكل :

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = C \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (5-35)$$

يمكن تعين الثابت C باستخدام شرط التنظيم :

$$\int d^3r \int f(\vec{r}, \vec{v}) d^3v = N \quad (5-36)$$

أي أن التكامل على مجالات السرعة المتاحة كافة، والتكامل على كامل الحجم المتاح يساوي إلى عدد الجسيمات الكلية.

بياناً جاز التكامل الأول، وهو التكامل على كامل الحجم المتاح ، فيصبح التكامل بالشكل التالي :

$$C \cdot V \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3v = N \quad (5-37)$$

ولكن لدينا التكامل :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv^2}{2KT}} dv = \left(\frac{2\pi KT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-38)$$

بالتعويض نجد:

$$C.V \left(\frac{2\pi KT}{m}\right)^{\frac{3}{2}} = N \quad ; \quad n = \frac{N}{V} \quad (5-39)$$

حيث N هو العدد الكلي للجزيئات و V الحجم. نسمى n الكثافة العددية (عدد الجسيمات في وحدة الحجم). ويمكن أن نكتب:

$$f(\vec{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2KT}} \quad (5-40)$$

$f(\vec{r}, \vec{v})d^3r.d^3v$ هو العدد الوسطي للجزيئات التي تمتلك سرعة مركز الثقل بين \vec{v} و $\vec{v} + d\vec{v}$. لعرف المقدار $F(v)dv$ هو العدد الوسطي للجزيئات والتي تمتلك سرعة مركز الثقل $|\vec{v}|$ أي السرعة تقع ضمن المجال $\vec{v} + d\vec{v} \leq |\vec{v}| \leq \vec{v}$. أي بدون أخذ أي أهمية لإتجاه شعاع السرعة.

ويمكن أن نكتب:

$$F(v)dv = 4\pi v^2 f(\vec{v})dv \quad (5-41)$$

بت تعويض قيمة $f(\vec{v})$

في العلاقة الأخيرة، نحصل على:

$$F(v)dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2KT}} dv \quad (5-42)$$

العلاقة الأخيرة تسمى توزيع ماكسويل بولتزمان للسرع، ويجب أن يتحقق هذا التوزع علاقة التنظيم:

$$\int_0^{\infty} F(v)dv = n \quad (5-43)$$

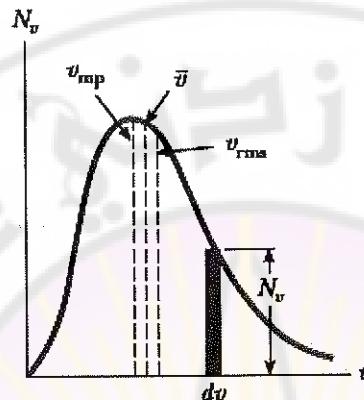
ويمكن كتابة التوزع بدالة N العدد الكلي للجزيئات

$$F(v)dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2KT}} dv \quad (5-44)$$

وتحقق العلاقة الأخيرة شرط التنظيم:

$$\int_0^{\infty} F(v)dv = N \quad (5-45)$$

التكامل على كامل مجال السرع الممكنة سيعطي العدد الكلي للجزيئات أو الكثافة العددية.



الشكل (1-5) توزع السرع لماكسويل

حساب السرعة الوسطية \bar{v}

لدينا:

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v \cdot F(v) dv \quad (5-46)$$

بتعويض علاقة التوزع نحصل على:

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{\infty} v^3 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2KT}} dv \quad (5-47)$$

وبإجراء التكامل نجد:

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{m}{2KT} \right)^{-2} \quad (5-48)$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{KT}{m}} \quad (5-49)$$

ملاحظة

$$I(n) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx \quad \text{لدينا التكامل من الشكل:}$$

حيث $n \geq 0$.

تأخذ قيمة التكامل الشكل:

$$I(n) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \cdot \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \quad (5-50)$$

بالتعويض ببعض القيم له :

$$I(3) = \frac{1}{2} (1) \cdot \alpha^{-2}$$

$$I(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\pi} \cdot \alpha^{-\frac{1}{2}}$$

- السرعة التربيعية الوسطى v_{rms}

تعرف v_{rms} بالعلاقة:

$$\overline{v_{r.m.s}} = \sqrt{\overline{v^2}} \quad (5-51)$$

ولدينا:

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 \cdot F(v) \cdot dv \quad (5-52)$$

$$\overline{v^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{\infty} v^4 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2KT}} \cdot dv \quad (5-53)$$

$$\overline{v^2} = \frac{3KT}{m} \quad (5-54)$$

أي:

$$v_{r.m.s} = \sqrt{3 \frac{KT}{m}} \quad (5-55)$$

- السرعة الأكثر احتمالا v_{mp}

السرعة الأكثر احتمالا هي السرعة التي تحقق الشرط:

$$\frac{\partial F(v)}{\partial v} = 0$$

وباشتقاق علاقة توزع بولتزمان نجد :

$$\frac{\partial F(v)}{\partial v} = 2v \cdot e^{-\frac{mv^2}{KT}} + v^2 \left(-\frac{m}{KT} \cdot v\right) e^{-\frac{mv^2}{KT}} = 0$$

بحل المعادلة الناتجة نحصل على:

$$v^2 = \frac{2KT}{m} \quad (5-56)$$

وبالتعويض نجد أن السرعة الأكثرا احتمالاً هي:

$$v_{mp} = \sqrt{2 \frac{KT}{m}} \quad (5-57)$$

نلاحظ من علاقات v , \bar{v} , v_{rms} , v_{mp} أنها جميعها تتناسب مع المقدار $\sqrt{KT/m}$, انظر الشكل (5-1). الشكل (2-5) يظهر تغير شكل التوزع من أجل درجتي حرارة مختلفتين.

مثال (1-5):

جملة غازية مولفه من 10 جسيمات سرعاتها كالتالي:

$$0,1,2,3,3,3,4,4,5,6 \text{ m/sec}$$

احسب: 1 - السرعة الوسطية 2 - v_{rms} 3 - السرعة الأكثرا احتمالاً . v_{mp}

الحل:

إيجاد السرعة الوسطى نجد :

$$\bar{v} = \frac{0+1+2+3+3+3+4+4+5+6}{10} = 3.1 \text{ m.sec}^{-1}$$

لإيجاد السرعة الوسطية التربيعيه :

$$\bar{v^2} = \frac{(0)^2+(1)^2+(2)^2+(3)^2+(3)^2+(3)^2+(4)^2+(4)^2+(5)^2+(6)^2}{10} = 12.5 \text{ m}^2.\text{sec}^{-1}$$

$$\bar{v}_{rms} = \sqrt{\bar{v^2}} = 3.5 \text{ m.sec}^{-1}$$

لإيجاد السرعة الأكثرا احتمالاً "و هي السرعة التي تكررت أكثر من غيرها" :

$$v_{mp} = 3 \text{ m.sec}^{-1}$$

مثال (2-5):

وعاء يحتوي على N جزيء من غاز الأوكسجين عند الدرجة $T=300^\circ\text{K}$, ما نسبة

الجزئيات التي تمتلك سرعات ضمن المجال $599-601 \text{ m/sec}$. كتلة جزيء

الأوكسجين $M=0.032 \text{ Kg/mole}$.

الحل:

بما أن السرعة المطلوبة تقع ضمن المجال $\Delta V = 2$ ، وهو مجال صغير، فيمكن تسميتها dV ، ويكون عدد الجزيئات ضمن المجال dV هو $F(V)dV$ ، والنسبة إلى العدد الكلي :

$$f = \frac{F(v)dv}{N} = 4\pi N \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2RT}} dv$$

لاحظ أننا استخدمنا R عوضاً عن k لأننا أخذنا الكثافة المولية للغاز M .

بتعويض القيم العددية حيث $V = 599$ ، نحصل على:

$$f = 0.26\%$$

أي عند الدرجة $T = 300$ ، فقط 0.26% من الجزيئات تمتلك سرعات ضمن المجال المذكور.

مثال (3-5)

احسب السرعة الوسطية \bar{v} والسرعة الأكثر احتمالا v_{mp} و v_{rms} من أجل جزيء الأكسجين O_2 عند الدرجة $T = 300^\circ K$ علماً أن $M = 32 g/mole$

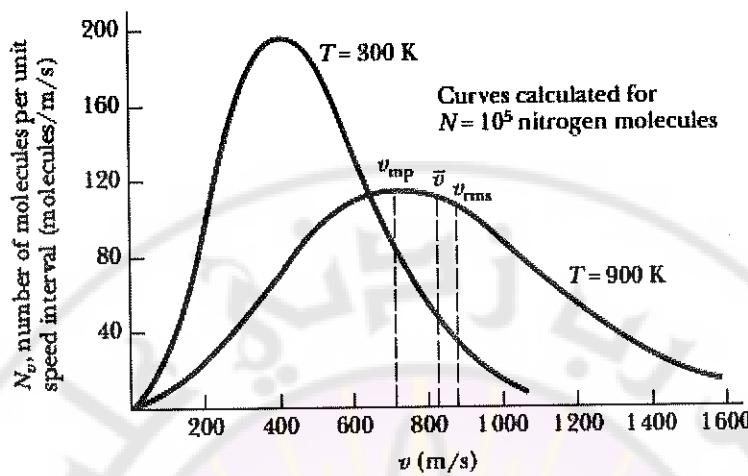
$$R = 8.314 \text{ J/mole.K}$$

الحل:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 445 \text{ m.sec}^{-1}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 483 \text{ m.sec}^{-1}$$

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 395 \text{ m.sec}^{-1}$$



الشكل (2-5) مقارنة توزيع السرع من أجل درجتين مختلفتين

مثال 4:

احسب النسبة $\frac{N_v}{N}$ حيث N_v عدد الجسيمات التي تمتلك سرعة أكبر من سرعة v وذلك من أجل جملة تخضع لتوزع بولتزمان.

الحل:

عدد الجسيمات التي تشغّل سرعة أكبر من سرعة ما v يعطى بالعلاقة:

$$\frac{N_v}{N} = \frac{1}{N} \int_v^\infty F(v) \cdot dv \quad (5-58)$$

$$\frac{N_v}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_v^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (5-59)$$

لتقوم بتغيير المتحوّل :

$$u^2 = \frac{mv^2}{2kT}$$

$$u = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \cdot v \Rightarrow du = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \cdot dv$$

$$U = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \cdot v \quad (5-60)$$

يصبح التكامل السابق على الشكل:

$$\frac{N_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_U^\infty u^2 e^{-u^2} du \quad (5-61)$$

بإجراء التكامل بطريقة التجزئة والتكرار عدة مرات نحصل على:

$$\begin{aligned}\frac{N_v}{N} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left\{ \left[\left[-\frac{1}{2} u \cdot e^{-u^2} \right]_U^\infty \right] + \frac{1}{2} \int_U^\infty e^{-u^2} du \right\} \\ \frac{N_v}{N} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{1}{2} U \cdot e^{-U^2} + \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-u^2} du - \frac{1}{2} \int_0^U e^{-u^2} du \right\} \\ \frac{N_v}{N} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{1}{2} U \cdot e^{-U^2} + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \frac{1}{2} \int_0^U e^{-u^2} du \right\} \\ \frac{N_v}{N} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot U \cdot e^{-U^2} + 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^U e^{-u^2} du\end{aligned}$$

$$\frac{N_v}{N} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot U \cdot e^{-U^2} - \text{erf}(U) \quad (5-62)$$

حيث إن $\text{erf}(U)$ تابع الخطأ، ونحصل على قيمته من الجداول، أو من برامج الكمبيوتر.

مثال (5-5)

احسب نسبة الجسيمات التي تمتلك سرع أكبر من السرعة الأكثر احتمالاً.

الحل :

لدينا:

$$v = v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \Rightarrow U = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \cdot v = 1$$

ومن العلاقة التي حصلنا عليها من المثال السابق:

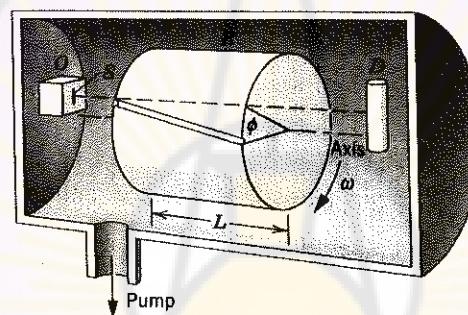
$$\frac{N_v}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} U e^{-U^2} + 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^U e^{-u^2} du = 0.57 = 57\%$$

أي أن هناك 57% من الجسيمات التي تملك سرعة أكبر من السرعة الأكثر احتمالاً $\cdot v_{mp}$

٤-٤-١ التحقق التجريبي من توزع ماكسويل - بولتزمان للسرع:

وضع ماكسويل توزعه الشهير عام 1859 ، وكانت الصيغة الرياضية معروفة آنذاك من بعض تطبيقات احصائية، اقترح ستيرن عام 1920 تجربة للتحقق من هذا التوزع، وكرر ميلر وكوش Miller & Kusch عام 1955 هذه التجربة بدقة عالية، على الشكل التالي:

استخدم العالمان ميلر وكوش معدن الثاليلوم TH ، وقاما بتسخينه في فرن حتى درجة الحرارة $K = 870 \pm 4$ مشابه للشكل (3-5)



الشكل (3-5) الجهاز المستخدم للتحقق من توزع السرع في تجربة ميلر وكوش

إن بخار الثاليلوم سوف يخرج من الشق إلى الحجم الاسطواني المفرغ، ويمر عبر حزوف في الأسطوانة ذات الطول L ، ومنها إلى الكاشف D إذا كان لدينا سرعة متناسبة مع الدوران ، فإن ذرات الثاليلوم سوف تمر خلال هذه الأسطوانة ، أما إذا كانت سرعتها أقل ، فسوف تصطدم بالجدار وتتوقف سرعتها.

يمكن كشف هذه الذرة بالكاشف المناسبة، من ثم يمكننا مسح مجال كبير من سرع ذرات الثاليلوم وذلك باختيار سرعة دوران مناسبة.

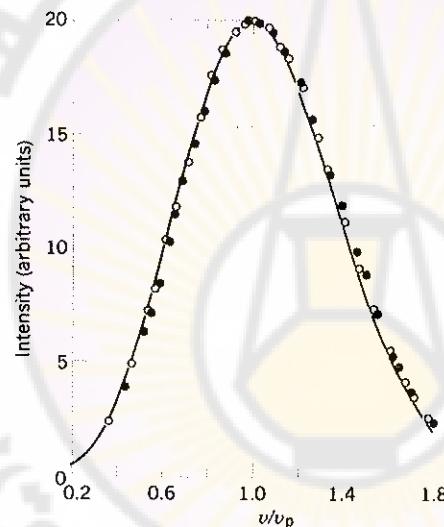
وبما أن زمن الانتقال في الأسطوانة هو $\frac{L}{v}$ وبالتالي :

$$\phi : \text{الإزاحة الزاوية} \quad \frac{L}{v} = \frac{\omega}{\phi} \quad (5-63)$$

$$v = \frac{L\phi}{\omega} \quad (5-64)$$

أي فقط الجسيمات التي تمتلك السرعة السابقة تمر عبر حزوز الأسطوانة دون الاصطدام بالجدران أي بالتحكم في السرعة الزاوية لدوران الأسطوانة ω نستطيع انتقاء السرعة التي تمر إلى الكاشف.

إن نتائج هذا القياس التجاري كان مطابقاً للحساب النظري بالاعتماد على توزع ماكسويل - بولتزمان انظر الشكل (4-5).



الشكل (4-5) مقارنة السرع المحسوبة من التوزع الإحصائي مع التجربة

4-4-5 تعميم توزع السرع:

في حالات فизيائية كثيرة يمكن أن نكتب الطاقة بالشكل العام التالي:

$$E = \sum_{i=1}^n c_i \cdot q_i^2 \quad (5-65)$$

حيث : q_i إحداثيات موضع أو سرعة
 n عدد درجات الحرية للجملة
 c ثوابت

من ثم إذا كانت E تعبّر عن الطاقة الحركية عندئذٍ q_i تعبّر عن السرعة
والثابت c يساوي إلى $m^{\frac{1}{2}}$ ، أما في الحالة العامة:
من ثم يأخذ توزع بولتزمان الشكل التالي:

$$F_{MB} = A \cdot e^{-\frac{E}{KT}} \quad (5-66)$$

حيث : A ثابت تناسب
بالتعويض بقيمة الطاقة نجد:

$$F_{MB} = A \cdot e^{-\frac{\sum_{i=1}^n c_i q_i^2}{KT}} \quad (5-67)$$

لنحسب قيمة ثابت التناسب A ، يعطى العدد الكلي للجسيمات بالعلاقة:

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{MB} \cdot dq_1 \cdot dq_2 \dots dq_n \quad (5-68)$$

$$N = A \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\sum_{i=1}^n c_i q_i^2}{KT}} \cdot dq_1 \cdot dq_2 \dots dq_n \quad (5-69)$$

$$N = A \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{c_1 q_1^2}{KT}} \cdot dq_1 \right] \dots \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{c_n q_n^2}{KT}} \cdot dq_n \right] \quad (5-70)$$

بالاستفادة من التكامل:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha q^2} dq = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (5-71)$$

حيث :
فتصبح علاقة N :

$$N = A \frac{\frac{(\pi KT)^{\frac{n}{2}}}{(c_1 \cdot c_2 \dots c_n)^{\frac{1}{2}}}}{\frac{1}{(\pi KT)^{\frac{n}{2}}}} \quad (5-72)$$

$$A = N \frac{\frac{(c_1 \cdot c_2 \dots c_n)^{\frac{1}{2}}}{n}}{\frac{1}{(\pi KT)^{\frac{n}{2}}}} \quad (5-73)$$

في حالة $v = q$ أي في حال كون الطاقة حركية تكون:

$$C_1 = C_2 = C_3 = \frac{1}{2}m \quad (5-74)$$

فيصبح ثابت التنااسب:

$$A = N \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5-75)$$

وهو نفس عامل التنظيم في توزع ماكسويل بولتزمان الذي حصلنا عليه سابقاً،
بما أنه لدينا:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{E}{KT}} dq_1 dq_2 \dots dq_n = \frac{(\pi KT)^{\frac{n}{2}}}{(C_1 C_2 \dots C_n)^{\frac{1}{2}}} \quad (5-76)$$

بفاضلة الطرفين بالنسبة للمتحول KT نجد أن:

$$\frac{1}{(KT)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} E e^{-\frac{E}{KT}} dq_1 dq_2 \dots dq_n = \frac{(\pi)^{\frac{n}{2}} \left(\frac{n}{2}\right) (KT)^{\frac{n}{2}-1}}{(C_1 C_2 \dots C_n)^{\frac{1}{2}}} \\ \frac{1}{(KT)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} E e^{-\frac{E}{KT}} dq_1 dq_2 \dots dq_n = \frac{N}{A} \frac{\frac{n}{2}}{KT}$$

أي :

$$\frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} E A e^{-\frac{E}{KT}} dq_1 dq_2 \dots dq_n = n \left(\frac{1}{2} KT\right) \quad (5-77)$$

$$\bar{E} = n \left(\frac{1}{2} KT\right) \quad (5-78)$$

أي لكل درجة حرية مقدار $\left(\frac{1}{2} KT\right)$ وهو برهان نظرية التوزع المتساوي للطاقة،
التي ذكرناها في الفصل الأول فقرة (3-1).

5-4-3 ملاحظة حول صياغة المسألة الإحصائية:

ذكرنا سابقاً أن أحد الطرق في حل أي مسألة في الفيزياء الإحصائية هو كتابة
تابع مجموع الحالات المناسب، ومن ثم حساب الكمونات الترموديناميكية، ومنها
يمكن أن نحسب خواص الجملة المدروسة، ولكن إذا كنا نعرف التوزع
الإحصائي الذي تخضع له الجملة نستطيع صياغة المسألة على النحو التالي:

$$dn_q = F.g(q).dq \quad (5-79)$$

حيث :

dN_q عدد الحالات التي تمتلك الخاصية الفيزيائية (q) في المجال $[q, q + dq]$

q الخاصة الفيزيائية المدروسة (سرعة، طاقة ، ...)

F التوزع الاحصائي ويعبر عن احتمال وجود الجسيمة في حالة الطاقة E يأخذ هذا التوزع أحد الأشكال الثلاثة التالية :

1. الحالة الكلاسيكية : نستخدم توزع ماكسويل - بولتزمان:

$$F_{MB} = A \cdot e^{-\frac{E}{KT}} \quad (5-80)$$

2. الحالة الكمومية : نستخدم توزع بوزه - اينشتاين:

$$F_{BE} = \frac{1}{e^{\frac{E}{KT}} - 1} \quad (5-81)$$

أو نستخدم توزع فيرمي - ديراك:

$$F_{FD} = \frac{1}{e^{\frac{E}{KT}} + 1} \quad (5-82)$$

أما (g) فتعبر عن كثافة الحالات وترتبط بطبيعة المسألة وتعتمد على الخاصية الفيزيائية.

مثال:

من أجل غاز كلاسيكي يخضع لتوزع السرع لماكسويل - بولتزمان تأخذ كثافة الحالات الشكل:

$$g(v)dv = 4\pi v^2 dv \quad (5-83)$$

4-4-5 الفضاء الطوري Phase Space

بفرض أن q_i و p_i هي الإحداثيات المعممة، والاندفاعات المعممة لجسيمة ما، فتكون معادلات هاملتون بالشكل:

$$p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (5-84)$$

$$q_i = -\frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (5-85)$$

من أجل جملة مولفة من جسيم واحد لدينا 6 أبعاد في الفضاء الطوري، وهي
 3q للمكان و 3p للدفع.

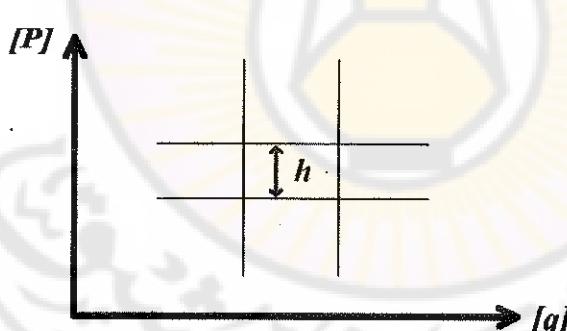
أما من أجل جسم مولف من N جسيم لدينا $6q$ إحداثي معمم، يكون الفضاء
 الطوري لهذه الحالة مولف من $6N$ بعد.
 كل نقطة في الفضاء الطوري تمثل مايكروسبيت للجملة، أي تحدد لنا هذه
 النقطة في الفضاء الطوري جميع إحداثيات المكان والاندفاع.

في ميكانيك الكم لا يمكن تحديد الاندفاع والإحداثي المكاني في الوقت نفسه
 بدقة تامة، وذلك وفق علاقة الشك لهايزنبرغ:

$$\Delta q \cdot \Delta P \sim h \quad (5-86)$$

حيث h ثابت بلانك.

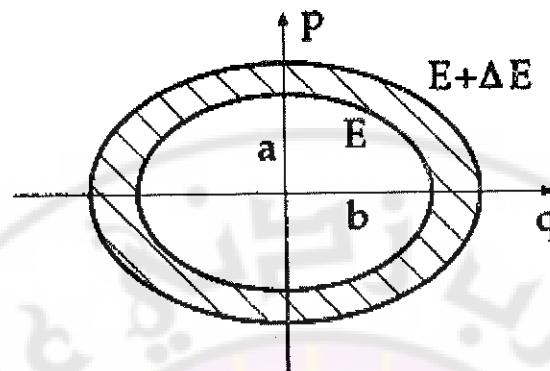
ومن ثم لا نضع في الرسم البياني نقطة لتحديد مكان واندفاع الجسيم، وإنما
 نضع بدلاً من ذلك حجماً معيناً، لأن النقطة تعني أن الاندفاع وإحداثي
 الموضع محددين تماماً.



الشكل (5-5) الفضاء الطوري الكمومي

مثال : الهياز التوافقى البسيط
 تكون الطاقة الكلية (الحركية + الكامنة) ثابتة وتأخذ الشكل :

$$E = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}K \cdot X^2 \quad (5-87)$$



الشكل (6-5) الفضاء الطوري لجملة هزاد توافقى

فإذا رسمنا P بدلالة X نلاحظ أنه ينتج لدينا قطع ناقص، أي أن الجملة تتحرك فقط على محيط القطع الناقص، بحيث تبقى طاقة الجملة الكلية ثابتة.

5-5 كثافة الحالات

يتاسب عدد الحالات مع حجم الفضاء الطوري المتاح للجملة، أي نستطيع أن نكتب من أجل جسيمة واحدة:

$$dq_1 \cdot dq_2 \cdot dq_3 \cdot \frac{dp_1 \cdot dp_2 \cdot dp_3}{h^3} \cong \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp \quad (5-88)$$

قمنا في العلاقة السابقة على ثابت التكيم h -أي لا يجب أن يكون المجال مستمراً- وذلك حتى نستطيع عد الحالات الميكروستيت المتاحة.

ونستطيع كتابة العلاقة السابقة بدلالة العدد الموجي باعتبار " $P = \hbar k$ " ، فيكون:

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (5-89)$$

حيث $p = \hbar k$

كما يمكن أن نعبر عنتابع مجموع الحالات على شكل تكامل على كامل الفضاء الطوري للجملة:

$$z = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} dq_1 dq_2 \cdots dq_N \cdot \frac{dp_1 dp_2 \cdots dp_N}{h} \quad (5-90)$$

مثال (6-5) :

ليكن لدينا غاز مثالي نسبي مولف من N جسيمة متباينة وتعطى الطاقة فيه بالشكل " $E = P \cdot c$ " حيث c هي سرعة الضوء. أوجد F (طاقة هلمهولتز) و C_v السعة الحرارية.

الحل

يمكن أن نكتبتابع مجموع الحالات بالشكل:

$$z = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} dq_1 dq_2 \cdots dq_N \cdot \frac{dp_1 dp_2 \cdots dp_N}{h}$$

$$z = \left[\frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} e^{-\frac{PC}{KT} P^2 dP} \right]^N$$

إن قيمة هذا التكامل :

$$z = \left[\left(\frac{KT}{c} \right)^3 \left(\frac{8\pi V}{h^3} \right) \right]^N$$

و بما أن :

$$F = -K \cdot T \cdot \ln z$$

$$F = -N \cdot k \cdot T \cdot \ln \left[\left(\frac{kT}{c} \right)^3 \left(\frac{8\pi V}{h^3} \right) \right]$$

$$E = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = 3 \cdot N \cdot k \cdot T$$

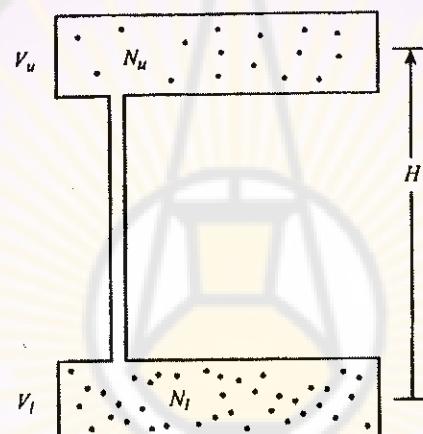
$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3 \cdot N \cdot k$$

لاحظ أن الطاقة تختلف عن الحالة المثالية غير النسبية $.E = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$ احسب الإنتروربية لهذا الغاز.

5-6: الكمون الكيميائي:

سنعود لمناقشة مسألة توازن جملتين تبادلان الجسيمات فيما بينهما، مثلاً في الغلاف الجوي كثافة الهواء أكبر بالقرب من الأرض، والكثافة تكون أقل في الطبقات العليا، أي يحدث انتشار Diffusion من الكثافة الأعلى إلى الكثافة الأخفض، أي انتشار إلى الأعلى، ولكن قوى التقالة تعمل عكس ذلك، وهاتان القوتان تلغيان بعضهما بعضاً، ومن ثم الغلاف الجوي في وضع توازن بالنسبة للانتشار.

ليكن لدينا الحجمان السفلي V_l والعلوي V_u كما هو موضح في الشكل (7-5) يصل بينهما أنبوب دقيق ارتفاعه H ، ولنفرض أن هذه الجملة تخضع للإحصاء الكلاسيكي.

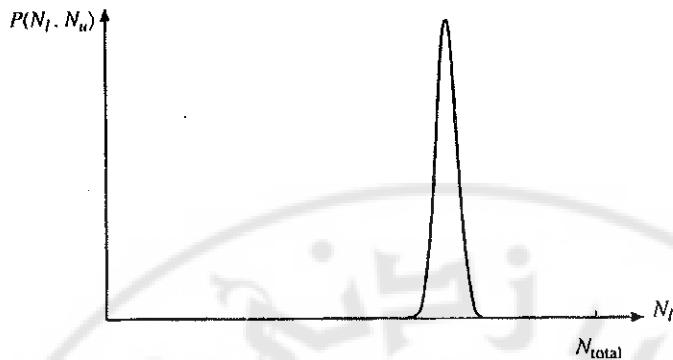


الشكل (7-5) جملة مؤلفة من جزأين علوي وسفلي

يعطى احتمال وجود N_l ذرة في الحجم السفلي و N_u ذرة في الحجم العلوي

$$P(N_l, N_u)$$

$$P(N_l, N_u) = \sum \frac{\exp(-E_i / kT)}{z} = \frac{z(N_l, N_u)}{z} \quad (5-91)$$



الشكل (5-8) الاحتمال بدلالة N لاحظ القمة التي تقابل الإحتمال الأعظمي

وتتابع مجموع الحالات للجملة:

$$Z(N_l, N_u) = z_l(N_l) \cdot z_u(N_u) = \frac{(V_l / \lambda^3)^{N_l}}{N_l!} \times \frac{[(V_l / \lambda^3) e^{-m_g H / kT}]^{N_u}}{N_u!} \quad (5-92)$$

العدد الكلي للجزيئات:

$$N = N_l + N_u \quad (5-93)$$

بأخذ لوغاريم تتابع مجموع الحالات:

$$\ln Z(N_l, N_u) = \ln z_l(N_l) + \ln z_u(N - N_l) \quad (5-94)$$

نريد إيجاد القيمة العظمى لـ P

$$\frac{d \ln Z(N_l, N_u)}{d N_l} = \frac{\partial \ln z_l(N_l)}{\partial N_l} + \frac{\partial \ln z_u(N_u)}{\partial N_u} \cdot \frac{\partial (N - N_l)}{\partial N_l} = 0 \quad (5-95)$$

ويبكون شرط التوازن:

$$\frac{\partial \ln z_l(N_l)}{\partial N_l} = \frac{\partial \ln z_u(N_u)}{\partial N_u}. \quad (5-96)$$

من التعريف الرياضي للمشتقة يمكن أن نكتب:

$$\frac{\partial \ln z_l(N_l)}{\partial N_l} = \frac{\Delta \ln z_l}{\Delta N_l} = \frac{\ln z_l(N_l) - \ln z_l(N_l - 1)}{1} \quad (5-97)$$

حيث أخذنا تبادل جسيمة واحدة فقط $\Delta N = 1$ ، ولدينا:

$$\ln z_l(N_l) = N_l \ln(V_l / \lambda^3) - \ln N_l! \quad (5-98)$$

$$\ln N_l! = \ln[N_l \times (N_l - 1)!] = \ln N_l + \ln(N_l - 1)! \quad (5-99)$$

يمكن أن نكتب بالاستفادة من العلاقات السابقتين:

$$\frac{\partial \ln z_l}{\partial N_l} = \ln\left(\frac{V_l}{\lambda^3}\right) - \ln N_l \quad (5-100)$$

$$\frac{\partial \ln z_l}{\partial N_l} = \ln\left(\frac{V_l}{N_l \lambda^3}\right) \quad (5-101)$$

وبشكل مشابه يمكن أن نوجد علاقة:

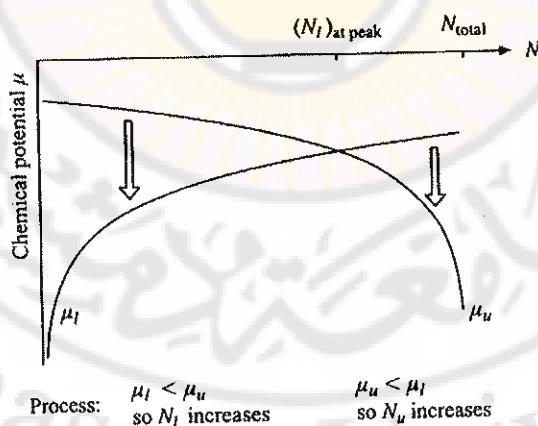
$$\frac{\partial \ln z_u}{\partial N_u} = \ln\left(\frac{V_u}{Nu} \frac{e^{-mgH/kT}}{\lambda^3}\right) \quad (5-102)$$

ومن ثم نكتب شرط التوازن العلاقة (5-96) على الشكل:

$$\ln\left(\frac{V_l}{N_l} \frac{1}{\lambda^3}\right) = \ln\left(\frac{V_u}{N_u} \frac{e^{-mgH/kT}}{\lambda^3}\right) \quad (5-102)$$

$$\frac{N_u}{V_u} = \frac{N_l}{V_l} \cdot e^{-mgH/kT} \quad (5-103)$$

أي الكثافة العددية تتناقص بشكل أسي مع الارتفاع.

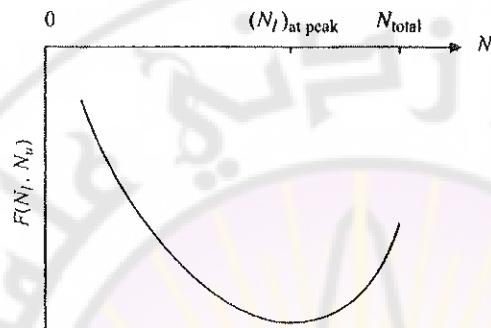


الشكل (5-9) نقطة التقاطع بين الكيتونين الكيميائيين تمثل حالة التوازن

بأخذ طاقة هلمهولتز الحرجة

$$F_l(N_l) = -kT \ln z_l(N_l) \quad (5-104)$$

$$F_u(N_u) = -kT \ln z_u(N_u) \quad (5-105)$$



الشكل (5-10) طاقة هلمهولتز الحرجة بدلالة عدد الجسيمات

ويأخذ شرط التوازن الشكل:

$$\frac{\partial F_l}{\partial N_l} = \frac{\partial F_u}{\partial N_u} \quad (5-106)$$

أو باستخدام تعريف المشتق الرياضي:

$$\mu_l = \left(\frac{\partial F_l}{\partial N_l} \right)_{T,V} = F(T,V,N) - F(T,V,N-1) \quad (5-107)$$

وأوضح من العلاقة السابقة أن تغير طاقة هلمهولتز الحرجة عند تبادل جسيمة واحدة يعبر عن الكمون الكيميائي، ويكون لدينا:

$$\mu_l = \frac{\partial F_l}{\partial N_l} = kT \ln \left(\frac{N_l}{V_l} \lambda^3 \right) \quad (5-108)$$

$$\mu_u = \frac{\partial F_u}{\partial N_u} = kT \ln \left(\frac{N_u e^{-mgH/kT}}{V_u} \lambda^3 \right) \quad (5-109)$$

$$\mu_u = mgH + kT \ln \left(\frac{N_u}{V_u} \lambda^3 \right) \quad (5-110)$$

انظر الشكل (9-5) والذي يقارن بين الكمومين، ومن ثم شرط التوازن:

$$\mu_l = \mu_u \quad (5-111)$$

ملاحظة: بشكل في وضع التوازن (أي الحالة الأكثر احتمالاً)، وهي الحالة التي نهتم بها في الترموديناميك، تكون F أصغرية، انظر الشكل (5-10).

ملاحظة: لحساب μ نبدأ منتابع مجموع الحالات للجملة:

$$z = \frac{z_1^N}{N!} \quad (5-112)$$

ونستفيد من العلاقات التاليتين:

$$F = -kT \ln z = -kT(N \ln z_1 - N!)$$

$$\ln N! = \ln N + \ln(N-1)!$$

في كتابة علاقة الكمون الكيميائي بدلالة F ،

$$(5-113)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = F(T,V,N) - F(T,V,N-1) = -kT(\ln z_1 - \ln N)$$

أو مباشرة من العلاقة:

$$\mu = -kT \left(\ln \frac{z_1}{N} \right) \quad (5-114)$$

5-6-1 تطبيق: الإلتصاق Adsorption

ليكن لدينا N ذرة من الأرغون ضمن حجم مخلٍ من الهواء V ، ومساحة سطح A والجدران على تلامس مع سائل النيتروجين عند الدرجة T ، كم عدد الذرات التي ستلتتصق بالجدران، وكم عدد الذرات التي ستبقى في الطور الغازي.

من أجل الطور الغازي يمكن أن نكتب الكمون الكيميائي بالشكل:

$$\mu_g = -kT \cdot \ln \left(\frac{V}{N_{gas}} \frac{1}{\lambda^3} \right) \quad (5-115)$$

هذه الصيغة تصلح لأي غاز أحادي الذرة بدون سبيبن.

تلتصق ذرات الأرغون على سطح الجدران بسبب التجاذب مع ذرات الجدران، من أجل مادة عازلة كالزجاج، ت تعرض ثنيات أقطاب كهربائية في الأرغون بسبب الترددات في قيمة ثنيات الأقطاب في مادة ثاني أكسيد السيليكون في جدران الزجاج. أي تولد طاقة كامنة للإرتباط ϵ انظر الشكل (11-5).



الشكل (11-5)

أبسط نموذج للإلتصاق هو أن الذرات تبقى حرّة الحركة على السطح ، والذي يمكن اعتباره سطحاً مستوياً منتظمًا مساحة سطحه $A=L_A \times L_A$ ، ويقع في المستوي $x-y$.
 طاقة جسيم واحد على السطح = طاقة حركية للحركة على السطح
 + طاقة حركية وكامنة للحركة بشكل عمودي على السطح

وتأخذ الشكل:

$$\frac{h^2}{2m} \frac{1}{L_A^2} (n_x^2 + n_y^2) - \epsilon_o$$

لنكتبتابع مجموع الحالات لجسيم واحد.

$$z_1 = \sum \sum \exp \left(-\frac{h^2}{2m} \frac{1}{L_A^2 kT} (n_x^2 + n_y^2) - \frac{(-\epsilon_o)}{kT} \right) \quad (5-116)$$

نحو المجموع إلى تكامل على المساحة التقاضية $2\pi n \times \frac{1}{4}$ وهو ربع مساحة الحلقة

التي محيطها $2\pi n$ ونصف قطرها dn .

$$z_1 = e^{\frac{\epsilon_o}{kT}} \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2}{2m} \frac{1}{L_A^2 kT} n^2 \right) \frac{1}{4} \cdot 2\pi n dn \quad (5-117)$$

$$z_1 = \frac{A}{\lambda^2} e^{\frac{e_o}{kT}} \quad (5-118)$$

$$z_{adsorbed} = \frac{z_1^{adsorbed}}{N_{adsorbed}} \quad (5-119)$$

$$\mu_{adsorbed} = -kT \ln(z_1 / N_{adsorbed}) = -kT \ln \left(\frac{A}{N_{adsorbed}} \frac{e^{\frac{e_o}{kT}}}{\lambda^2} \right) \quad (5-120)$$

حالة التوازن عندما يتساوى الكثافة الكيميائي للذرات الممتصة مع الكثافة الكيميائي للغاز

$$\mu_{adsorbed} = \mu_{gas} \quad (5-121)$$

أي:

$$-kT \ln \left(\frac{A}{N_{adsorbed}} \frac{e^{\frac{e_o}{kT}}}{\lambda^2} \right) = -kT \ln \left(\frac{V}{N_{gas}} \cdot \frac{1}{\lambda^3} \right) \quad (5-122)$$

$$\frac{N_{gas}}{V} = \frac{N_{adsorbed}}{A\lambda} e^{\frac{e_o}{kT}} \quad (5-123)$$

ولدينا:

$$N_{adsorbed} + N_{gas} = N_{Total} \quad (5-124)$$

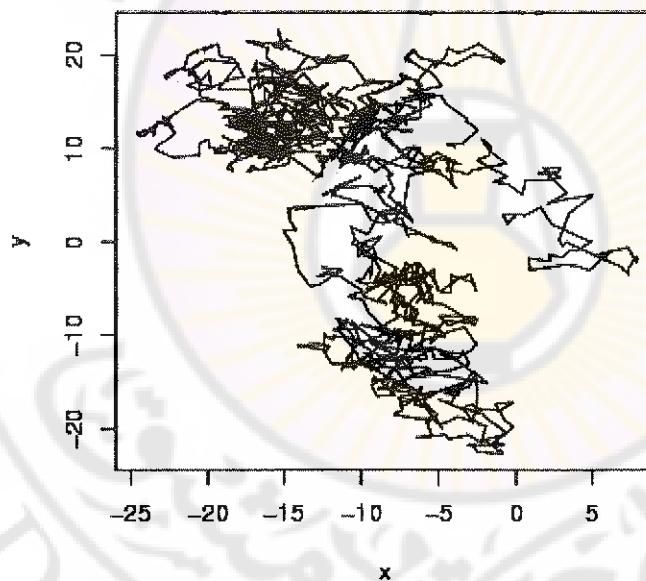
المعادلتان الأخيرتان تعطي معادلتين بمجهولين، أي بحلهما نجد الجواب المطلوب.
إذا ضربنا المعادلة (5-123) بـ $k \cdot T$ ، نحصل على معادلة تستخدم ضغط بخار الغاز وذلك بافتراض الغاز المثالى:

$$P_{gas} = \frac{N_{adsorbed}}{A} \cdot \frac{kT}{\lambda} e^{\frac{e_o}{kT}} \quad (5-125)$$

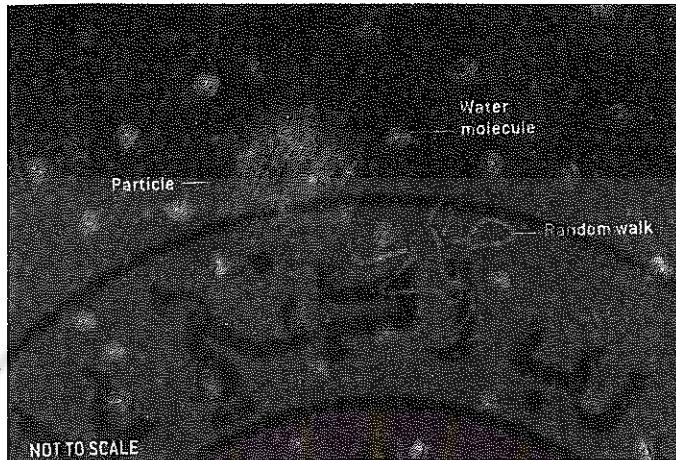
أي من أجل درجة حرارة معينة نسبة التغطية $\frac{N_{adsorbed}}{A}$ تتناسب مع ضغط البخار.

7-5: الحركة البراونية Brownian motion

لاحظ براون عام 1826 من خلال دراسته تحت المجهر لبعض العوالق النباتية بعض الحركة العشوائية لهذه العوالق، فسر أينشتاين هذه الظاهرة بالاعتماد على الترجحات في الفيزياء الإحصائية عام 1905، واستفاد جان-باتيست بيرن Jean-Batiste Perrin عام 1907 من تفسير أينشتاين للحركة البراونية ومن العلاقة (70-2) لتقدير قيمة عدد أفوکادرو، وذلك بمراقبة عوالق ضمن سائل ووجد أنها تقربياً 6×10^{23} ، ونال جائزة نوبل في الفيزياء على هذا العمل عام 1926 ، حيث أنهت أبحاث بيرن الجدل حول طبيعة المادة ، حيث برهن تماماً أن المادة مكونة من جزيئات.



الشكل (5-12) المسارات العشوائية التي تأخذها جسيمة في الحركة البراونية



الشكل (13-5) تصطدم جزيئات الوسط بجسيمة غبار الطلع من كافة الجوانب
مما يجعلها تأخذ مساراً عشوائياً

معالجة اينشتاين للحركة البراونية:

ليكن لدينا المقدار α مقداراً فيزيائياً يمكن قياسه لجملة ما، و $A d\alpha$ هو احتمال وجود الجملة في حالة تأخذ فيها α قيمة ضمن المجال: $[\alpha, \alpha + d\alpha]$

$$A.d\alpha = \int C e^{-\frac{N.E}{k.T}} dp_1 dp_2 \cdots dp_N \quad (5-126)$$

حيث C ثابت، بفرض وجود قوة مؤثرة في الجسيمة التي تتحرك حركة براونية من الشكل:

عند الطاقة الكامنة $F = -M x$ و x انزياح مركز ثقل الجسيمة على المحور x ، تأخذ العلاقة السابقة الشكل:

$$dW = \int C' e^{-\frac{N.(E+\phi)}{k.T}} dp_1 dp_2 \cdots dp_N \quad (5-127)$$

$$dW = \frac{C'}{C} e^{-\frac{N.\phi}{k.T}} . A d\alpha = A' e^{-\frac{N.\phi}{k.T}} d\alpha \quad (5-128)$$

حيث A' مستقلة عن α ، يمكن أن نكتب:

$$dW = A' e^{-\frac{N M x^2}{k.T^2}} dx \quad (5-129)$$

يمكن باستخدام التوزع السابق أن نحسب:

$$x_{rms} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \frac{\int x^2 A' e^{-\frac{N M x^2}{kT}} dx}{\int A' e^{-\frac{N M x^2}{kT}} dx} = \sqrt{\frac{kT}{NM}} \quad (5-130)$$

لدينا $\langle x \rangle = 0$ نستطيع حساب التردد في قيم الانزياح:
من أجل مول واحد:

$$x_{rms} = \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (5-131)$$

عند درجة حرارة الغرفة، إذا كنا نستطيع قياس $x = 10^{-4} \text{ cm}$ على المجهر مثلاً، تكون $M = 10^{-6}$ ، أي تكفي قوة صغيرة جداً لجعل الجزيئات تتحرك بشكل يمكن ملاحظته.

مسائل محلولة:

مثال (7-5)

أوجد احتمال وجود جسيمة من غاز مثالي على ارتفاع Z ، وذلك إذا كان الغاز يقع تحت تأثير حقل ثقالة g اتجاهه هو $-Z$.

الحل

بما أن طاقة الجسيمة الكلية تعطى:

$$E = \frac{P^2}{2m} + U$$

$$E = \frac{P^2}{2m} + m \cdot g \cdot Z$$

ويمـا أـن:

$$P(r, p) d^3r \cdot d^3p \propto \frac{d^3r \cdot d^3p}{h^3} e^{-\beta E}$$

$$P(r, p) d^3r \cdot d^3p \propto \frac{d^3r \cdot d^3p}{h^3} e^{-\left(\frac{P^2}{2m} + m \cdot g \cdot Z\right) \beta}$$

$$P(r, p) d^3r \cdot d^3p \propto \frac{d^3r \cdot d^3p}{h^3} e^{-\frac{P^2}{2m} \beta} \cdot e^{-m \cdot g \cdot Z \cdot \beta}$$

بما أننا نبحث عن احتمال وجود الجسيمة عند ارتفاع Z ، فيمكننا في هذه الحالة كتابة علاقة الاحتمال بالشكل التالي:

$$P(Z)dZ = \int_{x,y} \int_p p(r,p) d^3r \cdot d^3p$$

حيث يمثل : $P(Z)dZ$ احتمال وجود الجسيمة في المجال $[Z, Z + dZ]$.

وكما نعلم بأن الجزء المتعلق بالارتفاع P يكامل، ويعطينا قيمة ثابتة لنسميتها C ، ومن ثم نكتب:

$$P(Z)dZ = Ce^{-\beta \cdot m \cdot g \cdot Z} dZ$$

إذا كان: $P(0)$ هو احتمال وجود الجسيمة في النقطة صفر، فيمكننا صياغة العبارة الأخيرة بالشكل التالي:

$$P(Z) = P(0)e^{-\beta \cdot m \cdot g \cdot z}$$

أي أن احتمال وجود جسيمة على ارتفاع Z يتراقص بشكل أسي مع الارتفاع، وتمثل العلاقة الأخيرة: القانون البارومטרי "معادلة الغلاف الجوي".

مثال (8-5) :

أحسب ضغط الهواء:

- على ارتفاع $10Km$ عن سطح الأرض.

- على عمق $10Km$ داخل سطح الأرض.

علماً أن كتلة جزيء الهواء $28g.mole^{-1}$ وذلك عند الدرجة $K = 273K$ وضغط الهواء عند سطح الأرض يساوي $P(0) = 100KPa$ ، وذلك بفرض أن T ، m لا تتأثران بالارتفاع.

الحل

الحالة الأولى: بما أن القانون البارومטרי هو :

$$P(Z) = P(0)e^{-m \cdot g \cdot \frac{Z}{RT}}$$

$$P(Z) = 100 e^{-\frac{28 \times 10 \times (10 \times 10^3)}{8.314 \times 273}} = 29 K.Pa$$

الحالة الثانية: بما أن القانون البارومטרי هو :

$$P(Z) = P(0)e^{-m.g.\frac{Z}{RT}}$$

$$P(Z) = 100 e^{-\frac{28 \times 10 \times (-10 \times 10^3)}{8.314 \times 273}} = 350 \text{ K.Pa}$$

(9-5) مثال

أوجد الارتفاع الذي تنخفض عنده كثافة الهواء عن قيمتها عند سطح البحر

بمقدار :

1. مرتان (أي يصل إلى نصف قيمته) .

2. مرة، حيث $e=2.7$ العدد التبيري .

الحل

الحالة الأولى : في هذه الحالة يكون :

$$P(Z) = \frac{P(0)}{2} \Rightarrow \frac{P(Z)}{P(0)} = 0.5$$

بتطبيق القانون البارومترى نجد :

$$\frac{P(Z)}{P(0)} = 0.5 = e^{-m.g.\frac{Z}{RT}}$$

$$\Rightarrow Z = 5.5 \text{ Km}$$

الحالة الثانية : في هذه الحالة يكون :

$$P(Z) = \frac{1}{e} P(0) \Rightarrow \frac{P(Z)}{P(0)} = \frac{1}{e}$$

بتطبيق القانون البارومترى نجد :

$$\frac{P(Z)}{P(0)} = \frac{1}{e} = e^{-m.g.\frac{Z}{RT}}$$

$$Z = 8 \text{ Km}$$

(10-5) مثال

أوجد الارتفاع الذي تقل فيه نسبة الأوكسجين بمقدار 0.01 عند الدرجة

$$m = 0.032, T = 300K$$

الحل:

يكون حسب القانون البارومטרי:

$$P(Z) = \frac{1}{0.01} P(0) \Rightarrow \frac{P(Z)}{P(0)} = 0.99$$

$$0.99 = e^{-m \cdot g \cdot \frac{z}{kT}} \Rightarrow z = 78 \text{ m}$$

مثال (11-5)

غاز مثالي أحادي الذرة في حالة توازن عند درجة حرارة T ، وبحيث تخضع السرعة للتوزع ماكسويل بولتزمان

-1 احسب $\frac{1}{v}$ وقارنها مع

-2 أوجد عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة ضمن المجال $[E, E + dE]$

الحل:

-1

$$\langle \frac{1}{v} \rangle = \frac{1}{N} \int \frac{F(v)}{v} dv$$

$$\langle \frac{1}{v} \rangle = 4\pi \int \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$$

$$\langle \frac{1}{v} \rangle = \left(\frac{2m}{\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

بينما القيمة الوسطية للسرعة:

$$\bar{v} = \left(\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle \frac{1}{v} \rangle = \frac{4}{\pi} = 1.27$$

-2 بما أن:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mv^2 \Rightarrow v^2 = \frac{2\varepsilon}{m} \Rightarrow dv = \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

وبيما أن معادلة توزع ماكسويل بولتزمان للسرع يعطى بالشكل:

$$F(v)dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2KT}\right) dv$$

بتعويض الفرضيات السابقة نحصل على معادلة توزع ماكسويل بولتزمان ، ولكن بدلاً من الطاقة، أي:

$$F(\varepsilon)d\varepsilon = 2\pi n (\pi KT)^{-\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}} d\varepsilon$$

مثال (12-5)

ما الطاقة الأكثر احتمالاً لجزئيات تخضع لتوزع ماكسويل بولتزمان للسرع، وهل تساوي إلى $\frac{1}{2}mv_{mp}^2$ حيث: v_{mp} هي السرعة الأكثر احتمالاً .

الحل

بما أن:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v^2 = \frac{2\varepsilon}{m} \Rightarrow dv = \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

وبيما أن معادلة توزع ماكسويل بولتزمان للسرع يعطى بالشكل:

$$F(v)dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2KT}\right) dv$$

بتعويض الفرضيات السابقة نحصل على معادلة توزع ماكسويل بولتزمان ، ولكن بدلاً من الطاقة، أي:

$$F(\varepsilon)d\varepsilon = 2\pi n (\pi KT)^{-\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}} d\varepsilon$$

نحصل على الطاقة الأكثر احتمالاً وذلك عندما يتحقق الشرط:

$$\frac{dF(\varepsilon)}{d\varepsilon} = 0$$

ومن ثم بالاشتقاق بالنسبة للطاقة نجد أن:

$$\frac{1}{2}\varepsilon^{-\frac{1}{2}}e^{-\frac{\varepsilon}{KT}} - \frac{1}{KT}\varepsilon^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{\varepsilon}{KT}} = 0$$

أو بعبارة أخرى:

$$\varepsilon_{mp} = \frac{1}{2}KT$$

$$v_{mp} = \left(\frac{2KT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{2}mv_{mp}^2 = KT = 2\varepsilon_{mp}$$

مثال (13-5) :

ليكن لدينا مزيج متباين من غازات أحادية خاملة مثالية عند الدرجة T في وعاء حجمه V. لدينا v_1 مول من الغاز 1، و v_k مول من الغاز k وهكذا.

1- بأخذ تابع مجموع الحالات الكلاسيكي، أوجد معادلة الحالة للغاز، واحسب \bar{P} الضغط الوسطي الكلي.

2- كيف يرتبط \bar{P}_i مع \bar{P} الضغط الناتج عن الحالة (i).

الحل:

$$z = \int \left[\exp \left(-\frac{\beta}{2m_1} (p_{11}^2 + \dots + p_{1N_1}^2) - \dots - \frac{\beta}{2m_k} (p_{k1}^2 + \dots + p_{kN_k}^2) \right) \right] \times$$

$$\frac{d^3V_{11} \cdots d^3V_{kN_k} \cdot d^3p_{11} \cdots d^3p_{kN_k}}{h_o^{3N_1} \cdots h_o^{3N_k}}$$

$$z = V^{(N_1+N_2+\dots+N_k)} \int \left[\exp \left(-\frac{\beta \cdot p^2}{2m_1} \right) \cdot \frac{d^3p}{h_0^3} \right]^{(N_1+N_2+\dots+N_k)}$$

$$\ln z = (N_1 + N_2 + \dots + N_k) \cdot \ln V + \ln f(T, N_i)$$

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln z}{\partial V} = (N_1 + N_2 + \dots + N_k) \cdot \frac{1}{\beta \cdot V}$$

$$\bar{P} \cdot V = (N_1 + N_2 + \dots + N_k) kT = (v_1 + v_2 + \dots + v_k) RT$$

أو نستطيع أن نكتب:

$$\bar{P}_i \cdot V = v_i RT$$

ويمكن أن نكتب:

$$\bar{P} = \sum_i \bar{P}_i$$

مثال (14-5):

لدينا غاز مؤلف من 10^{10} جسيمة غير متمايزة ضعيفة التأثير المتبادل فيما بينها، ولا تمتلك أي سبين، وكل واحدة من هذه الجسيمات لها كتلة مساوية لكتلة الالكترون. تخضع هذه الجسيمات للإحصاء الكلاسيكي موجودة ضمن صندوق مكعب حجمه m^3 10^{-6} لهذا الصندوق يؤثر بقوة جذب في كل جسيمة مقدارها 1 eV^-1 ، احسب ضغط الغاز داخل الصندوق.

الحل:

$$z = \left[e^{U/kT} + \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2m kT}} p^2 dp \right]^N$$

$$z = \left[e^{U/kT} + V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N$$

$$P = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln z = \frac{N k T}{V} \left[1 + \left(\frac{h^3 e^{U/kT}}{V (2\pi m k T)^{3/2}} \right)^{3/2} \right]^{-1}$$

الضغط في هذه الحالة أقل من حالة الغاز المثالي.

أترك للطالب تعويض الأرقام وحساب القيمة العددية للضغط.

مسائل

مسألة 1:

احسب احتمال أن تشغل جسيمة سرعة أكبر بعشر مرات من السرعة الوسطية،

$$\frac{4}{\pi^{1/2}} \int_z^{\infty} x^2 \cdot \exp(-x^2) dx \approx \frac{\exp(-z^2)}{\pi^{1/2}} \left(2z + \frac{1}{z} \right)$$

مسألة 2:

سرعة هروب جسم موجود على سطح الأرض حتى يتمكن من الهرب من تأثير حقل الثقالة هي 11.2 Km/sec ، احسب نسبة جزيئات غاز النيتروجين التي يمكن أن تملك سرعة أكبر من سرعة الهروب عند الدرجة 25 مئوية، كرر الحساب من أجل غاز الهيليوم.

مسألة 3:

يمكن لذرات الهيليوم أن تلتتصق على سطح معدن، وأن تتحرك بشكل حر على سطح المعدن

(مع العلم أنه يجب أن نقوم بعمل مقداره ϕ لاقتلاع ذرة هيليوم من السطح، ونقلها إلى اللانهاية). إذا وجد سطح معدن على تلامس مع غاز هيليوم عند الضغط P ، والجملة في وضع توازن عند الدرجة T ، ما عدد الذرات التي تلتتصق على سطح المعدن؟ اكتب الإجابة بواحدة (ذرة/متر²) ، مستخدما ثوابت فيزيائية أساسية.

مسألة 4:

N ذرة ذات سبيبن $\frac{1}{2}$ مصطفة على خط مستقيم، بحيث تتبادل كل من الذرات التأثير مع أقرب جار فقط. إذا كانت الذرتان المجاورتان لهما نفس اتجاه السبيبن ، يكون التأثير المتبادل بينهما L وإذا كانتا متعاكستين (-) (-) (اي الطاقة بين ذرتين R, σ). ما تابع مجموع الحالات لهذه الجملة عند الدرجة T ؟

مسألة 5:

لدينا قطرة زيت نصف قطرها 0.0001 cm ضمن غاز لزوجته 180 Micro-poise عند درجة الحرارة 27 سيلزيوس ، ما هي x_{rms} (x هي الإزاحة) لهذه القطرة بعد 10 ثواني بإهمال تأثير الثقالة.

مسألة 6:

لدينا مزيج متجانس من غازات أحاديث الذرة خاملة عند الدرجة T ضمن وعاء حجمه V ، ليكن لدينا n_1 مول من الغاز 1 و n_2 مول من الغاز 2 و n_k مول من الغاز k .

1- اشتق معادلة الحالة لهذه الجملة، أي أوجد علاقة الضغط الكلي الوسطي.

2- ما قيمة الضغط الجرئي p_i الناتج عن الغاز i ، قارن مع الضغط الكلي.

مسألة 7:

غاز مثالي أحادي الذرة مؤلف من N جسيمة، كل منها لها الكتلة m ، الغاز في وضع توازن عند الدرجة T . الغاز يحتوي ضمن صندوق مكعب طول ضلعه L وجهي المكعب العلوي والسفلي موزعين على سطح الأرض. يجب أن نأخذ قوى الثقالة بعين الاعتبار وتسارع الجاذبية الأرضية g .

1- ما الطاقة الحركية الوسطية للجسيمة الواحدة.

2- ما الطاقة الكامنة الوسطية للجسيمة الواحدة.

مسألة 8:

وعاء معزول حرارياً مقسم ب حاجز إلى قسمين، الجزء الأيمن له حجم أكبر بـ b مرة من الجزء الأيسر. الجزء الأيسر يحتوي n مول من غاز مثالي درجة حرارته T ، بينما الجزء الأيمن خالٍ. تمت إزالة الحاجز، احسب:

1- الضغط النهائي لمزيج الغازات

2- تغير الإنتروبية إذا كانت الغازات مختلفة

3- تغير الإنتروبية إذا كانت الغازات متماثلة.

مسألة 9:

غاز غير مثالي (يوجد تأثير متبادل بين الذرات) في حالة توازن حراري عند الدرجة T ، افترض أن الحركة الإنسحابية يمكن أن تعالج كلاسيكياً. ما الطاقة الحركية الوسطية للحركة الإنسحابية لجزيء من هذا الغاز.

مسألة 10:

غاز أحادي الذرات يلتصق بسطح، ويكون حُرّ الحركة على هذا السطح، ويمكن اعتباره غازاً مثالياً كلاسيكياً في بعدين، ما السعة الحرارية لهذا الغاز عند درجة T .

مسألة 11:

تناسب المقاومية الكهربائية ρ لمعدن عند درجة حرارة T مع احتمال انتشار الإلكترونات عن الذرات المهمترة في الشبكة البلورية ، وهذا الاحتمال يتناصف مع سعة هذا الإهتزاز، وبفرض أن الإحصاء الكلاسيكي يصف هذه الجملة على مجال من درجات الحرارة، ما تابعية المقاومية الكهربائية عند الدرجة T .

مسألة 12:

ميزان حساس يتتألف من نابض مصنوع من الكوارتز مثبت من أحد أطرافه، ثابت النابض α وثابت الجاذبية في ذلك المكان g ودرجة الحرارة T .

1- إذا علق جسم خفيف وزنه M على الميزان ما القيمة الوسطية لاستطالة النابض

$$\cdot \bar{x}$$

2- ما قيمة الترددات الحرارية للجسم حول موضع توازنه $\langle x - \bar{x} \rangle$

3- إذا كانت الترددات كبيرة بحيث $\bar{x} = \sqrt{\langle x - \bar{x} \rangle}$ ، ما أصغر قيمة لكتلة M يمكن وزنها بهذا الميزان.

مسألة 13:

جملة مؤلفة من N جسيمة تتبدل التأثير بشكل ضعيف فيما بينها، درجة حرارة الجملة عالية بشكل كافٍ بحيث يمكن وصفها بالإحصاء الكلاسيكي، وكل جسيمة لها كتلة m

وبإمكانها أن تهتز في بعد واحد حول وضع توازنها، احسب السعة الحرارية للجملة في الحالتين:

1- قوة الإرجاع إلى وضع التوازن لكل جسيمة تتناسب مع الإزاحة x .

2- قوة الإرجاع إلى وضع التوازن لكل جسيمة تتناسب مع الإزاحة x^2 .

مسألة 14:

في نموذج مبسط للغرافيت نعتبر الذرات عبارة عن هزازات تواقية بسيطة في ثلاثة أبعاد، قوة الإرجاع في الاتجاه الموازي لطبقة من بلورة الغرافيت كبيرة جداً، أي الترددات الطبيعية في الاتجاهين x و y متساوية ω وتأخذ قيماً كبيرة، حيث $\hbar\omega \gg 300k$ ، ومن جهة أخرى قوة الإرجاع العمودية على مستوى الطبقة البلورية صغيرة جداً بحيث $\hbar\omega_1 \ll 300k$ ، اعتماداً على هذا النموذج ما السعة الحرارية المولية للغرافيت من أجل حجم ثابت عند الدرجة $T = 300^\circ K$.

مسألة 15:

ما الطاقة الحركية الأكثر احتمالاً لجملة تخضع لتوزع السرع لماكسويل بولتزمان، وهل تتسارى إلى نصف الكتلة في مربع السرعة الأكثر احتمالاً.

مسألة 16:

ما نسبة الجزيئات من غاز التي تملك مركبة سرعة في الاتجاه x ضمن المجال $[-v_{mp}, +v_{mp}]$ حيث v_{mp} هي السرعة الأكثر احتمالاً.

مسألة 17:

غاز من الجزيئات كتلة كل جزيء m متوازن حرارياً عند الدرجة T ، احسب المقادير التالية:

$$\left(v_x + bv_y \right)^2, \overline{v_x^2}, \overline{v_y^2}, \overline{v_x^3}, \overline{v_y^3}, \overline{v_x v_y}, \overline{v_x^2}, \overline{v_y^2}, \overline{v_x^3}, \text{ حيث } b \text{ ثابت.}$$

مسألة 18:

وعاء حجمه V ، درجة حرارته ثابتة T يحتوي على غاز، هذا الغاز يتسرّب عبر ثقب صغير مساحته A . الضغط الخارجي صغير بحيث لا يتسرّب أي غاز بشكل معاكس إلى الوعاء. ما الزمن اللازم حتى يصل ضغط الغاز في الوعاء إلى $1/e$ من قيمته الأولية، اكتب إجابتك بدلالة السرعة الوسطى لجزيئات الغاز A و V .

مسألة 19:

ما العدد الكلي N للجزيئات التي تستطيع الهروب خلال واحدة الزمن من واحدة مساحة سطح سائل درجة حرارته T ، حيث ضغط البخار P ؟، بفرض أن السائل والبخار في حالة توازن ، وبفرض أن معظم الجزيئات التي تصطدم بالسطح لا ترتد.

ما العدد الكلي N للجزيئات التي تستطيع الهروب خلال واحدة الزمن من سطح ماء موضوع في كوب من أجل واحدة السطوح ، علماً أن درجة حرارة الماء $25^\circ C$ ، حيث ضغط البخار 23.8 mm Hg .

مسألة 19:

لناخذ غازاً مثاليًا نسبياً من جزيئات طاقتها $E = p.c$ ، أوجد طاقة هلمهولتز ثم السعة الحرارية تحت حجم ثابت.

مسألة 20:

يمكن اعتبار اهتزاز جزيئات غاز ثنائي الذرة على أنه مهتر توافقى ذو بعد وحيد وبنواتر دائري ω ، ويكون لجملة بهذه مجموعة من سويات طاقة غير منطبقة عددها لا نهاية وطاقتها

$$E = \hbar\omega(n + 1/2); \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

أوجد علاقة تعطي تابع مجموع الحالات الاهتزازي والسعنة الحرارية الاهتزازية عند الدرجات المنخفضة والعالية.

مسألة 21:

من أجل جملة من N جسيمة متمايزة مثالية كل منها m موضوعة في بئر هارموني ثلاثي البعد:

$$U(r) = \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2V^{2/3}}$$

- a -أوجد تابع مجموع الحالات وطاقة هلمهولتز الحرارة.
- b -أوجد معادلة الحالة وقارنها مع بئر ذي جدران صلبة.
- c -أوجد الإنتروربية والطاقة الداخلية والسعنة الحرارية بثبات الحجم.

مسألة 22:

لدينا بخار مؤلف من غاز أحادي الذرة في وضع توازن مع طبقة ذرية أحادية غير كاملة submono-layer من الذرات الملتصقة بسطح، اكتب نموذجاً لمحاكاة التصاق الذرات بالسطح نتيجة طاقة كامنة $V = -\epsilon$ ، بفرض أن هناك N_0 موقع ممكн للإلتصاق ،

وأوجد ضغط البخار كتابع للتركيز السطحي

$$\theta = N/N_0 \quad \text{حيث } N \text{ عدد الجسيمات الملتصقة.}$$

مسألة 23:

من أجل جملة من N جسيمة متمايزة مثالية كل منها m موضوعة في بئر هارموني

ثلاثي البعد:

$$U(r) = \frac{\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2}{2V^{2/3}}$$

- a -أوجد تابع مجموع الحالات وطاقة هلمهو للتز الحرارة.
- b -أوجد معادلة الحالة وقارنها مع بئر ذي جدران صلبة.
- c -أوجد الإنتروربية والطاقة الداخلية والسعنة الحرارية بثبات الحجم.

الفصل السادس

التوزعات الإحصائية الكمومية للغازات المثالية

سندرس في هذا الفصل جملة من الجسيمات الكمومية ولكن بدون تأثير متبادل فيما بينها "غازات مثالية" ، وستكون المعالجة ضمن، الفيزياء الإحصائية الكمومية ، بما يسمح بدراسة درجات حرارة منخفضة أو كثافات عالية لهذه الغازات.

و سنقوم باشتغال نابع مجموع الحالات والتوزعات الكمومية المناسبة لمثل هذه الجملة.

6-1: الجسيمات اللامتمايزية وشروط التناظر "الجسيمات المتطابقة":

ليكن لدينا غاز مؤلف من N جسيمة متطابقة Identical، نستطيع أن

نكتب التابع الموجي لهذه الجملة على الشكل:

$$\Psi = \Psi_{S_1, S_2, \dots, S_N}(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (6-1)$$

حيث :

S_1, S_2, \dots, S_N هي الأعداد الكمومية التي تصف حالة الجملة بما فيها السبيبن.

r_1, r_2, \dots, r_N ، احداثيات الجسيمات في الجملة، مثلا r_i هي احداثي الموضع للجسيم i .

نميز حالتين:

1. الحالة الكلاسيكية (إحصاء ماكسويل بولتزمان)

نستخدم في هذه الحالة إحصاء ماكسويل - بولتزمان. قد تكون الجسيمات في هذه الحالة متمايزه ولا يوجد أي قيد على عدد الجسيمات التي تشغل حالة طافية معينة ζ .

في الحالة الكلاسيكية تكون الجسيمات بعيدة عن بعضها بعضا ، بحيث لا يحدث تراكب للتتابع الموجية Overlap، ومن ثم يمكن أن تكون الجسيمات متمايزه، كما رأينا في الفقرة (5-7).

2. الحالة الكمومية

نستخدم في هذه الحالة إما إحصاء بوز - أينشتاين، أو إحصاء فيرمي ديراك، وتكون الجسيمات في هذه الحالة دوماً غير متمايزه ، وذلك لأنها قريبة من بعضها. نميز في الحالة الكمومية نوعين من الغازات:

- التابع الموجي ψ المتوازن، أي إذا بدلنا بين موضع جسيمين في الجملة لا يحدث أي تغير في التابع الموجي

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_i, r_j, \dots, r_N) = \psi(r_1, r_2, \dots, r_j, r_i, \dots, r_N) \quad (6-2)$$

هذه الجسيمات تكون ذات سبين مساو إلى عدد صحيح من \hbar ولا يوجد أي قيد على عدد الجسيمات التي تشغل سوية طافية معينة. تسمى الجسيمات التي تحقق هذه الشرط : بوزونات ، وتخضع هذه الجسيمات لإحصاء بوز - أينشتاين.

- التابع الموجي ψ عكسي التماز

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_i, r_j, \dots, r_N) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_j, r_i, \dots, r_N) \quad (6-3)$$

هذه الجسيمات تكون ذات سبين مساو لنصف عدد صحيح من \hbar ، وتخضع هذه الجسيمات إلى إحصاء فيرمي - ديراك. وبما أن التابع الموجي غير متوازن، فلا يمكن أن يوجد أكثر من جسيم واحد في نفس الحالة الطافية "مبدأ الاستبعاد لباولي" ، وتسمى هذه الجسيمات : فيرمونات.

مثال عن الفيرمونات : الإلكترونات ، البروتونات ، النترونات ، ... و جميعها تتصف بأن لها سبين متساوٍ لـ $\frac{1}{2}$.

مثال عن البوزونات : الفوتونات ، الميزونات ، ... و جميعها تتصف بأن لها سبين متساوٍ لـ 1.

في حال الجسيمات المركبة يكون عدد الفيرمونات المؤلفة للجملة هو الذي يحدد الإحصاء الذي يجب علينا استخدامه ، إما إحصاء بوز - إيشتاين " F_{BE} " ، أو إحصاء فيرمي ديراك " F_{FD} ".

مثال (1-6)

إن ذرة الهيدروجين تحتوي على بروتون وإلكترون سبين ، كل منهما يساوي لـ $\frac{1}{2}$ ، فيكون :

$$e + p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

من ثم تعدد ذرة الهيدروجين "بوزون".

مثال (2-6)

ذرة الهليوم النظير He_2^3 تحتوي على بروتونين ، ونترون ، والكترونين سبين ، كل منها يساوي إلى $\frac{1}{2}$ ، فيكون :

$$n + 2e + 2p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$$

من ثم تعدد ذرة الهليوم النظير "فيرميون".

مثال (3-6)

ذرة الهليوم He_2^4 تحتوي على بروتونين ، ونترونين ، والكترونين ، سبين كل منها يساوي $\frac{1}{2}$ ، فيكون :

$$2n + 2p + 2e = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 3$$

من ثم تعدد ذرة الهليوم He_2^4 "بوزون".

ملاحظة: إن اختلاف السينين بين ذرة الهيليوم He_2^4 وذرة الهيليوم النظير He_2^3 هو الذي يعطي لكل منها خواصاً معينة ومختلفة بعضهما عن بعض اختلافاً كبيراً.

6-2: الإحصاءات الكمومية

ليكن لدينا غاز مؤلف من جسيمتين A و B ، ولدينا ثلاثة سويات طاقية E_1 و E_2 و E_3 ، بكم طريقة يمكن أن نوزع جسيمات الغاز على السويات الطاقية في الحالات التالية:

- أ- الغاز كلاسيكي.
- ب- الغاز كمومي مؤلف من بوزونات.
- ت- الغاز كمومي مؤلف من فيرميونات.

أولاً : بالنسبة للتوزع ماكسويل بولتزمان F_{MB} ، أي في الحالة الكلاسيكية" بما أن هذا التوزع لا يضع أي قيد على عدد الجسيمات التي تشغّل حالة طاقية معينة S ، بعبارة أخرى لا يوجد أي قيد لانشغال السويات من قبل الجسيمات ، وباعتبار أن الجسيمات في هذه الحالة متمايزة ، هناك 9 طرائق للتوزيع هاتين الجسيمتين كالتالي :

E_1	E_2	E_3
A	B	-
A	-	B
-	A	B
B	A	-
B	-	A
-	B	A
AB	-	-
-	AB	-
-	-	AB

ثانياً : بالنسبة لتوزع بوز - اينشتاين F_{BE} ، أي في الحالة الكمومية، وبما أنه لا يوجد أي قيد على عدد الجسيمات التي تشغل سوية طافية معينة S ، وباعتبار أن الجسيمات غير متماثلة دوماً في هذه الحالة فهناك 6 طرائق لتوزيع الجسيمات على السويات المتاحة ، وهي :

E_1	E_2	E_3
A	A	-
A	-	A
-	A	A
AA	-	-
-	AA	-
-	-	AA

ثالثاً : بالنسبة لتوزع فيرمي ديراك F_{FD} ، أي في الحالة الكمومية أيضاً ، وبما أنه لا يمكن أن يوجد أكثر من جسيم واحد في الحالة الطافية الواحدة، وهو الذي يتحقق مبدأ الاستبعاد لباولي ، فيوجد لدينا ثلاثة طرائق لتوزيع الجسيمات على السويات المتاحة ، أي :

E_1	E_2	E_3
A	A	-
A	-	A
-	A	A

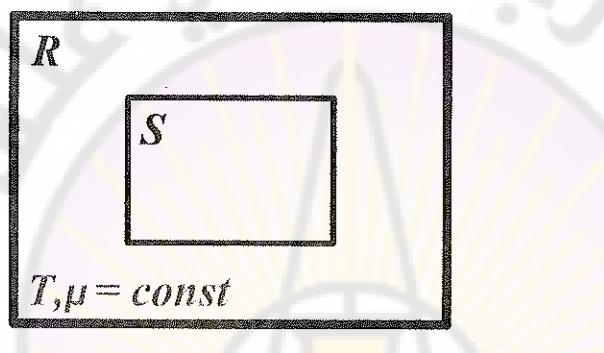
بأخذ نسبة الحالات التي تحتوي على جسيمتين في سوية طافية واحدة إلى العدد الكلي المتناح من الحالات ، نجد أنه من أجل توزع بولتزمان لدينا هذه النسبة هي $\frac{3}{9}$ ، ومن أجل البوزونات هي $\frac{3}{6}$ وصفر في حالة الفرميونات. مما يدل على أن البوزونات تمثل إلى التجمع في سوية طافية واحدة.

6-2-1: تابع مجموع الحالات من أجل الجمل الكومومية:

لتأخذ جملة ما s على تماس مع خزان حراري R بحيث يمكن أن يتم التبادل الحراري وتبادل الجسيمات وذلك بشرط ثبات كل من درجة الحرارة T والكمون الكيميائي μ فنجد:

$$0 \leq E_s \leq \infty \quad (6-4)$$

$$0 \leq N_s \leq \infty \quad (6-5)$$



الشكل (6-1) جملة على تماس مع خزان حراري

حيث إن :

E_s هي طاقة الجملة S

N_s عدد جسيمات الجملة S

ونلاحظ أن E_s يمكن أن تأخذ أي قيمة، وفي حال الجملة الكلية معزولة لدينا:

$$N_R + N_s = N = \text{constant} \quad (6-6)$$

$$E_R + E_s = E = \text{constant} \quad (6-7)$$

أي أن الطاقة الكلية وعدد الجسيمات الكلية ثابتتين، وذلك لأن الجملة معزولة، ولدينا اعتماداً على تعريف الخزان الحراري:

$$\frac{N_s}{N} \ll 1 \quad (6-8)$$

$$\frac{E_s}{E} \ll 1 \quad (6-9)$$

إن الخزان الحراري هو الذي يؤثر بشكل كبير في احتمال وجود الجملة في حالة طافية معينة ، ولكن S والمحددة بالماكروستيت E_s و N_r ، حيث إن : N_r هي عدد الجسيمات في هذه الجملة r ، ويتناسب هذا الاحتمال مع :

$$P_{r,s} \propto \Omega(N - N_r, E - E_s) \quad (6-10)$$

حيث Ω تابع لـ $\Omega(N - N_r, E - E_s)$ ، بشرط التابع Ω نجد أن :

$$\ln \Omega(N - N_r, E - E_s) = \ln \Omega(N, E) + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} (-N_r) + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} (-E_s) + \dots$$

و بما أن T ثابتة ، فإن المشتقات الأعلى من المرتبة الثانية للحد $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$ تكون معدومة ، وبما أن μ ثابتة ، فإن المشتقات الأعلى من المرتبة الثانية أيضاً للحد $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}$ تكون معدومة ، من ثم وبشكل مشابه لما رأيناها في الفصل الثاني يمكن أن نكتب :

$$\Omega(N - N_s, E - E_s) = \ln \Omega(N, E) - \alpha N_r - \beta E_s \quad (6-11)$$

$$\text{حيث } \beta = \frac{1}{kT} \quad \alpha = \frac{-\mu}{kT} = -\beta \cdot \mu$$

$$P_{r,s} \propto \exp(-\alpha N_r - \beta E_s) \quad (6-12)$$

$$P_{r,s} = \frac{\exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}{\sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)} \quad (6-13)$$

نسمى المقدار في المقام تابع مجموع الحالات الكبير :

$$Z_G(T, \mu, N) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N_r} Z(T, V, N) \quad (6-14)$$

حيث $Z(T, V, N) = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}$ هو تابع مجموع الحالات الذي رأيناها سابقاً.

ملاحظة: يسمى التابع $Z(T, V, N)$ أحياناً بتتابع مجموع الحالات القانوني.

لإيجاد العدد الوسطي للجزيئات باستخدام علاقة الاحتمال وعلاقة تابع مجموع الحالات الكبير نجد :

$$\langle N_r \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \sum_s N_r e^{\beta(\mu N - \varepsilon_s)}}{Z_G} \quad (6-15)$$

أو:

$$\langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \mu} K T \ln Z_G \quad (6-16)$$

لإيجاد الطاقة الوسطية نجد:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \sum_S E_S e^{\beta(\mu.N - \varepsilon_S)}}{Z_G} \quad (6-17)$$

أو بعلاقة أخرى :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \quad (6-18)$$

عرفنا سابقاً الكمون الكبير ϕ التابع لـ T و μ والذى يعطى بالعلاقة التالية:

$$\phi(T, V, \mu) = E - T.S - \mu.N \quad (6-19)$$

ولكن بما أن علاقه الطاقة الحرر تعطى بالشكل:

$$F = E - T.S \quad (6-20)$$

فيتمكن أن نكتب:

$$\phi(T, V, \mu) = F - \mu.N \quad (6-21)$$

وكما أن الطاقة الحرر F ترتبط بتتابع مجموع الحالات Z , ترتبط ϕ بتتابع

مجموع الحالات الكبير بالعلاقة:

$$\phi = -K T \ln Z_G \quad (6-21)$$

ويمكنا أن نبرهن العلاقات التالية:

$$N = -\frac{\partial \phi}{\partial \mu} \quad \text{عدد الجسيمات}$$

$$S = -\frac{\partial \phi}{\partial T} \quad \text{الإنترودبية}$$

$$P = -\frac{\partial \phi}{\partial V} \quad \text{الضغط}$$

مثال (4-6):

$$\phi = -k T \ln Z_G \quad \text{اثبت أن}$$

الحل:

بما أن :

$$\phi = E - T.S - \mu N$$

و بما أن تابع مجموع الحالات الكبير :

$$Z_G = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_S e^{-\beta E}$$

$$Z_G = e^{\beta \mu N} Z$$

$$\ln Z_G = \ln(e^{\beta \mu N}) + \ln Z$$

$$F = -KT \ln Z \quad \Rightarrow \quad \ln Z = \frac{F}{-KT} \quad \text{ولكن:}$$

$$\ln Z_G = \beta \mu N - \frac{F}{KT}$$

$$K.T. \ln Z_G = \mu N - F$$

$$K.T. \ln Z_G = \mu N - E + T.S$$

$$-K.T. \ln Z_G = E - T.S - \mu N = \phi$$

مثال (6-5): الغاز المثالي:

لنكتب تابع مجموع الحالات الكبير من أجل غاز مثالي:

$$Z_G(T, \mu, N) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, V, N)$$

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \cdot \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \right)^N$$

$$Z = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \quad \text{حيث استخدنا من أن:}$$

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \quad \text{ونذكر أن:}$$

$$Z_G = e^{\frac{V e^{\beta \mu}}{\lambda^3}} \quad (6-22)$$

$$e^x = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{X^N}{N!} \quad \text{وذلك لأن:}$$

$$\phi = -kT \ln Z_G$$

$$\phi = -kT \frac{V \cdot e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$$

$$N = -\left. \frac{\partial \phi}{\partial \mu} \right|_{T,V} = V \cdot \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \quad (6-23)$$

ونحسب الضغط من العلاقة:

$$P = -\left. \frac{\partial \phi}{\partial V} \right|_{T,\mu} = kT \cdot \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$$

$$P = \frac{N}{V} kT$$

وهي نفس النتيجة التي نعرفها سابقاً. ويمكن حساب الإنترودية من العلاقة

$$s = -\left. \frac{\partial \phi}{\partial T} \right|_{V,\mu} = e^{\beta\mu} \cdot \frac{V}{\lambda^3} k \left[\frac{5}{2} - \beta\mu \right]$$

بالاستفادة من العلاقة (6-23) نجد أن: $\frac{N}{V} \ln(n\lambda^3) = \beta\mu$ و $\frac{N}{V} \lambda^3 = e^{\beta\mu}$ ، ومن

ثم يمكن كتابة الإنترودية على الشكل:

$$s = N \cdot k \left[\frac{5}{2} - \ln(n\lambda^3) \right] \quad (6-24)$$

حيث n عدد الجسيمات في واحدة الحجم، وتسمى بعلاقة تيتزود ، وهي التي رأيناها سابقاً.

ويمكن البرهان بشكل مشابه أن الكمون الكيميائي يعطى بالعلاقة:

$$\mu = kT \cdot \ln(n\lambda^3) \quad (6-23)$$

العلاقات السابقة هي علاقات عامة من أجل أي غاز مثالي.

6-3: إيجاد التوزيعات الإحصائية في الحالة الكمومية
من أجل جملة مؤلفة من N جسيمة ذات طاقة كمية E ، لدينا الشرطان التاليان:

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E \quad (6-25)$$

$$\sum_i n_i = N \quad (6-26)$$

باستخدام تابع مجموع الحالات الكبير في الحالة الكمومية نجد:

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu} \sum_i n_i \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i} \quad (6-27)$$

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} \prod_i [e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}]^{n_i} \quad (6-28)$$

حيث $\sum_{\{n_i\}}$: المجموع على كافة التشكيلات الممكنة للجسيمات ضمن الجملة، أي توزيع الجسيمات على كافة السويات الطاقية المتاحة.

يمكن أن نكتب علاقة تابع مجموع الحالات الكبير بالشكل:

$$Z_G = \sum_{n_0, n_1, \dots}^N [e^{\beta(\mu - \varepsilon_0)}]^{n_0} \cdot [e^{\beta(\mu - \varepsilon_2)}]^{n_2} \dots \quad (6-28)$$

حيث أن:

n_0, n_1, \dots : أعداد الانشغال للسويات الطاقية ... 0, 1, 2, ...

1-3-6: حالة البوزنات:

في هذه الحالة تأخذ أعداد الانشغال القيم: ... $n_i = 0, 1, 2, \dots$ وإضافة إلى ذلك فإن هذه الأعداد ليس لها أي قيد في انشغال الجسيمات لسوبيتين طاقيتين متماضتين.

ولكن بما أن تابع مجموع الحالات الكبير:

$$Z_G = \sum_{n_0, n_1, \dots}^N [e^{\beta(\mu - \varepsilon_0)}]^{n_0} \cdot [e^{\beta(\mu - \varepsilon_2)}]^{n_2} \dots \quad (6-29)$$

وبالاستفادة من:

$$|X| < 1 ; \quad \sum_n X^n = \frac{1}{1-X} \quad (6-30)$$

فيصبح لدينا:

$$Z_G = \prod_i \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}} \quad (6-31)$$

حيث :

Z_G : تابع مجموع الحالات الكبير لغاز من البوزنات.

ولإيجاد الكمون الكبير نستخدم:

$$\phi = -kT \ln Z_G \quad (6-32)$$

$$\phi = + \sum_i kT \ln [1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}] \quad (6-33)$$

لإيجاد عدد الجسيمات : بما أن :

فيكون :

$$N = -\left. \frac{\partial \phi}{\partial \mu} \right|_{T,V} = -\frac{\partial}{\partial \mu} [KT \sum_i \ln(1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)})] \quad (6-34)$$

$$N = \sum_i \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}} \quad (6-35)$$

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}; \quad \mu \leq 0 \quad (6-36)$$

ومن الشرط المعطى سابقاً :

$$N = \sum_i n_i \quad (6-37)$$

فيعطي تابع بوز - اينشتاين :

$$F_{BE} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \quad (6-38)$$

6-3-2: حالة الفيرمونات:

في هذه الحالة تأخذ أعداد الانشغال القيم : $n_i = 0, 1$

أي أن هناك قيد على الجسيمات بحيث لا تشغّل أية سوية طافية بأكثر من جسيم واحد وذلك طبقاً لمبدأ الاستبعاد البابولي.

يعطي تابع مجموع الحالات الكبير من أجل غاز من الفيرمونات باتباع الخطوات السابقة نجد ما يلي :

$$Z_G = \prod_i [1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}] \quad (6-39)$$

لإيجاد علاقة الكمون الكبير نجد :

$$\emptyset = -KT \sum_i \ln[1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}] \quad (6-40)$$

ولإيجاد عدد الجسيمات نجدها تساوي :

$$N = -\left. \frac{\partial \phi}{\partial \mu} \right|_{T,V} \quad (6-41)$$

$$N = -\frac{\partial}{\partial \mu} [KT \sum_i \ln(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)})] \quad (6-42)$$

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \quad (6-43)$$

ويمـا أن : $\sum_i n_i = N$ ، فيكون تابـع توزـع فيرمـي - ديراك يعطـى بالعـلاقـة:

$$F_{FD} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \quad (6-44)$$

6-3-3 استنتاج التوزـع الكلاسيـكي من التوزـع الكـمومـي

الحـالة الكـلاسيـكـية هي حـالـة خـاصـة لـلتـوزـعـات الكـمومـيـة ، حيث إن تـابـع التـوزـع فيـالـحـالـة الـكمـومـيـة يـعطـى بالـعـلاقـة:

$$\bar{n} = F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \quad (6-45)$$

حيـث تـشير الإـشـارة (+) إـلـى تـوزـع فيـرـمي دـيرـاك والإـشـارة (-) تـشير إـلـى تـوزـع بـوزـ - أـينـشتـاـينـ.

نـلاحظ أـنـه فيـالـحـالـة الـكـلاـسـيـكـيـة تكونـ:

$$\bar{n} \ll 1 \Rightarrow F \ll 1 \Rightarrow e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \gg 1 \quad (6-46)$$

فيـمـكـنـنا أـنـ نـهـملـ الـواـحدـ فـيـ الـحدـ المـوـجـودـ فـيـ مـقـامـ الـعـلـاقـةـ F ، فـنـجـدـ أـنـنا توـصلـنـا إـلـىـ عـلـاقـةـ ماـكـسوـيلـ بـولـتـزـمانـ فـيـ تـوزـعـ الـكـلاـسـيـكـيـ.

$$\bar{n}_r = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r} \quad (6-47)$$

$$\sum_r n_r = \sum_r e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r} = e^{-\alpha} \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} = N \quad (6-48)$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}} \quad (6-49)$$

$$\bar{n}_r = \frac{N e^{-\beta \varepsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}} \quad (6-50)$$

وـهـيـ نفسـ حـالـةـ تـوزـعـ ماـكـسوـيلـ بـولـتـزـمانـ فـيـ الـحـالـةـ الـكـلاـسـيـكـيـةـ ، أيـ أنـ الإـحـصـاءـاتـ الـكمـومـيـةـ تعـطـيـ تـوزـعـ الـكـلاـسـيـكـيـ عندـماـ $T \rightarrow \infty$.

4-6: كثافة الحالات Density of States

ليكن لدينا جملة مولفة من جسيم يتحرك في الفراغ، يمكن اعتبار هذا الجسيم كأنه جسيم في صندوق كمون ، ويمكن من ثم أن تحتل سويات طافية مختلفة ، وتكون هذه السويات متقطعة.

سنقوم بعد كل الحالات الكومومية الممكنة والطاقة المقابلة لها من أجل جسيم واحد:

يعطى التابع الموجي لهذا الجسيم بالعلاقة:

$$\psi = A e^{i(kr - \omega t)} = \psi(r) e^{-i\omega t} \quad (6-51)$$

حيث إن:

$$\vec{P} = \hbar \vec{k} \quad (6-52)$$

$$\varepsilon = \hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6-53)$$

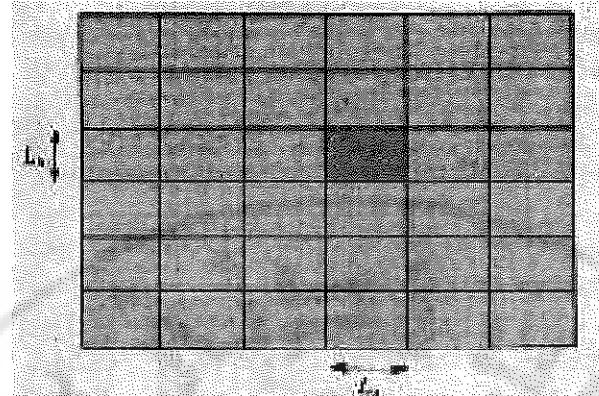
سنناقش فقط الحالة الانسحابية:

يجب على التابع الموجي أن يحقق بعض الشروط الحدودية، أي بعبارة أخرى ليس كل القيم لـ k (العدد الموجي) مسموحة، وتكون عندها الطاقة المقابلة لأي عدد موجي مكتملة.

ويمكن أن نكتب:

$$\begin{aligned} \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z) \end{aligned} \quad (6-54)$$

حيث L طول ضلع الصندوق (حيث : $L \gg \lambda = \frac{\hbar}{P}$).



الشكل (6-2) الشروط الحدودية الدورية على انتشار جسيمة في الفراغ

أي لدينا شروط حدودية دورية تضمن أن نحصل علىتابع موجي مستمر للجسيمات.

حتى تكون الشروط الحدودية للتابع الموجي ψ محققة يجب أن يكون العدد الموجي مساو إلى:

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{L_x} n_x \\ k_y &= \frac{2\pi}{L_y} n_y \\ k_z &= \frac{2\pi}{L_z} n_z \end{aligned} \quad (6-55)$$

حيث : n_x, n_y, n_z أعداد كمومية صحيحة.

أي أن التابع الموجي لا يمكن أن يأخذ قيمة لا على التعين ، وإنما يجب أن يأخذ قيمة معينة ومحددة. وتعطى الطاقة :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (6-56)$$

$$E = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (6-57)$$

يكون عدد الحالات التي يقع فيها العدد الموجي k ضمن المجال $[k, k + dk]$

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{2\pi} dk_x \quad (6-58)$$

وذلك لأن:

$$n_x = \frac{L_x}{2\pi} k_x \quad (6-59)$$

من ثم تكون عدد الحالات الانسحابية التي يقع فيها k ضمن المجال المذكور:

$$\rho d^3k = \Delta n_x \cdot \Delta n_y \cdot \Delta n_z \quad (6-60)$$

حيث:

ρd^3k عدد الحالات الانسحابية.

$$\rho d^3k = \frac{L_x}{2\pi} dk_x \cdot \frac{L_y}{2\pi} dk_y \cdot \frac{L_z}{2\pi} dk_z \quad (6-61)$$

$$\rho d^3k = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} dk_x \cdot dk_y \cdot dk_z \quad (6-62)$$

$$\rho d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k \quad (6-63)$$

وهي نفس النتيجة التي حصلنا عليها عندما كاملنا على الفضاء الطوري.

نلاحظ أن عدد الحالات الانسحابية يتناسب مع الحجم V ، ولكننا إذا قسمنا العلاقة السابقة على الحجم V نحصل على كثافة الحالات.

إذا أخذنا قشرة كروية ، فتُصبح علاقه عدد الحالات:

$$\rho_K d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3} (4\pi K^2) dK \quad (6-64)$$

$$\rho_K d^3k = \frac{V}{2\pi^2} K^2 dK \quad (6-65)$$

إن العلاقة السابقة تعبّر عن عدد الحالات التي يكون فيها العدد الموجي محصوراً في المجال:

$$K \leq |K| \leq K + dK$$

و بما أن الطاقة تعطى بالعلاقة:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (6-66)$$

نستطيع أن نكتب عدد الحالات بدلالة الطاقة:

$$|\rho_\varepsilon d\varepsilon| = \rho_K dK = \rho_K \left(\frac{dK}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (6-67)$$

$$|\rho_\varepsilon d\varepsilon| = \frac{V}{2\pi^2} K^2 \left(\frac{d\varepsilon}{dK} \right)^{-1} d\varepsilon \quad (6-68)$$

$$|\rho_\varepsilon d\varepsilon| = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (6-69)$$

حيث:

$\rho_E d\varepsilon$ هي عدد الحالات من أجل طاقة محسورة في المجال $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$.

ملاحظة

أن عدد الحالات هو مقدار ثابت لا يتغير، سواء أوجدناه بدلالة الطاقة ، أو الاندفاع ، أو التابع الموجي ، أو أي مقدار فيزيائي آخر.

6-5: تابع مجموع الحالات للحركة الانسحابية:

بما أن تابع مجموع الحالات للحركة الانسحابية لا يتغير من جملة إلى أخرى ،
فيمكن أن نكتب من أجل جسيم واحد:

$$Z_1 = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \quad (6-70)$$

ومن أجل جملة مؤلفة من N جسيم لامتمايز :

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \quad (6-71)$$

ومن أجل حركة انسحابية يكون:

$$Z_1 = \sum_{K_x, K_y, K_z} \exp \frac{-\beta \hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (6-72)$$

$$Z_1 = \sum_{K_x} e^{\frac{-\beta \hbar^2}{2m} K_x^2} \sum_{K_y} e^{\frac{-\beta \hbar^2}{2m} K_y^2} \sum_{K_z} e^{\frac{-\beta \hbar^2}{2m} K_z^2} \quad (6-73)$$

وحيث تؤخذ المجاميع السابقة على كل القيم الممكنة لـ k_z, k_y, k_x حيث إن:

$$k_x = \left(\frac{2\pi}{L_x}\right) n_x \Rightarrow dk_x = \frac{2\pi}{L_x}$$

حيث يعبر dk_x عن أصغر تزايد ممكن ، من ثم تكون عندها $1 = dn_x$ باعتبارها الفرق بين سويتين متتاليتين.

وإذا كانت السطويات الطافية متقاربة من بعضها بعضاً بشكل كبير ، (وهذه هي الحالة الطبيعية) ، فيمكن أن نضع مكان إشارة المجموع تكاملاً على كامل المستويات:

$$\sum_{k_x} e^{\frac{-\beta \hbar^2}{2m} k_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-\beta \hbar^2}{2m} k_x^2} \frac{L_x}{2\pi} dk_x \quad (6-74)$$

$$\sum_{k_x} e^{\frac{-\beta \hbar^2}{2m} k_x^2} = \frac{L_x}{2\pi} \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-75)$$

$$\sum_{k_x} e^{\frac{-\beta \hbar^2}{2m} k_x^2} = \frac{L_x}{2\pi \hbar} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-76)$$

ونجد علاقات مشابهة لكل من k_z, k_y

$$\sum_{K_y} e^{\frac{-\beta \hbar^2}{2m} K_y^2} = \frac{L_y}{2\pi \hbar} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-77)$$

$$\sum_{K_z} e^{\frac{-\beta \hbar^2}{2m} K_z^2} = \frac{L_z}{2\pi \hbar} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-78)$$

ومن ثم يصبح تابع مجموع الحالات:

$$Z_1 = \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6-79)$$

$$Z_1^{tr} = \frac{V}{h^3} (2\pi m K T)^{\frac{3}{2}} \quad (6-80)$$

وهو تابع مجموع الحالات من أجل حركة انسحابية ، ونلاحظ أنه يتبع $-T$ فقط وذلك من أجل جملة معينة.

ملاحظة:

ذكرنا سابقاً أن أي مسألة تحوي جسيمات متحركة يجب تقسيمها إلى جزء انسحابي وجزء داخلي للطاقة، فالقسم الانسحابي للطاقة يكون تابع مجموع الحالات السابق، أما الطاقة الداخلية فهي تابعة لنوع الجسيمات المدروسة.

7-6 الترجحات في N:

سنقوم بحساب الترجحات في قيمة N بشكل مشابه لحسابها من أجل قيمة الطاقة سابقاً.

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (6-81)$$

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{i,N} N^2 P_{i,N} = \frac{1}{Z_G} \sum N^2 \exp[-\beta(E_i - \mu N)] \quad (6-82)$$

$$\langle N^2 \rangle = \frac{k T^2}{Z_G} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} Z_G \Big|_{T,V} \quad (6-83)$$

أو بما أنه لدينا:

$$kT \frac{\partial z_G}{\partial \mu} \Big|_{T,V} = z_G \langle N \rangle \quad (6-84)$$

$$\langle N^2 \rangle = \frac{kT}{z_G} \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} (z_G \langle N \rangle)_{T,V} = \langle N \rangle^2 + kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (6-85)$$

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \Big|_{T,V} = kT \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{T,V} \quad (6-86)$$

من معادلة جيبس - دوه姆

$$dv = v dp - s dT \quad (6-87)$$

$$d\mu = \frac{V}{N} dP - \frac{s}{N} dT \quad (6-88)$$

$$v = \frac{V}{N} \quad \text{حيث:}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} \Big|_T = v \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T \quad (6-89)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N} p(T, V/N) \Big|_{T,V} &= \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{N}\right)} p(T, V/N) \Big|_{T,V} \times \frac{\partial \left(\frac{V}{N}\right)}{\partial N} \Big|_V \\ &= -\frac{V}{N^2} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{N}\right)} p(T, V/N) \Big|_T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} p(T, V/N) \Big|_{T,N} &= \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{N}\right)} p(T, V/N) \Big|_T \times \frac{\partial \left(\frac{V}{N}\right)}{\partial V} \Big|_N \\ &= -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{V}{N}\right)} p(T, V/N) \Big|_T \\ \frac{\partial p}{\partial N} \Big|_{T,V} &= -\frac{V}{N} \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{T,N} \quad (6-90) \end{aligned}$$

بمقارنة العلاقتين السابقتين نجد أن:

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{T,V} = - \left(\frac{V}{N} \right)^2 \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T,N} \quad (6-91)$$

وتكون قيمة الترجح النسبي:

$$\frac{(\Delta N)^2}{N^2} = \frac{kT}{V} K_T \quad (6-92)$$

$$\frac{(\Delta N)}{N} = \sqrt{\frac{kT}{V} K_T} \quad (6-93)$$

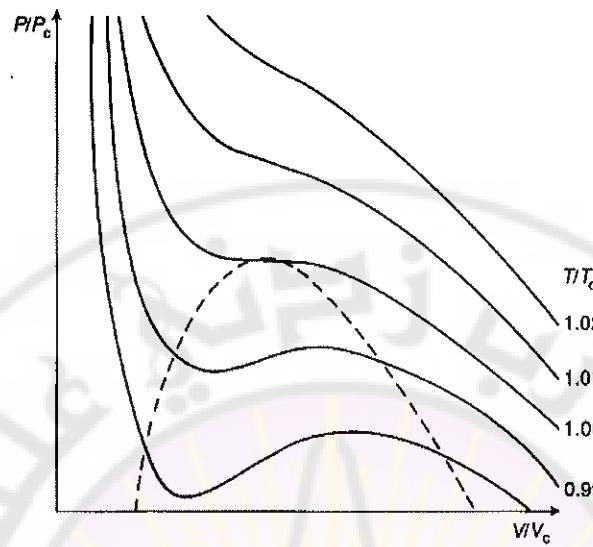
حيث: K_T الانضغاطية بثبات درجة الحرارة Isothermal compressibility ، وهي مقلوب معامل الانضغاط Bulk Modulus B

$$B = \frac{1}{K_T} = -V \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{N,T} \quad (6-94)$$

$$K_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{N,T} \quad (6-95)$$

عند النقطة الحرجة تكون $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{N,T} = 0$ ، وتكون الانضغاطية لانهائية، وتكون

الترجحات في هذه الحالة كبيرة جداً (ماكروسโคبية)



الشكل (3-6) المخطط الطوري الضغط بدالة الحجم، لاحظ أن
مشتق الضغط للحجم معدوم عند النقطة الحرجة

مثال (6-6):

من أجل جسم صلب عند درجات منخفضة، احسب التردد في قيمة الطاقة علمًا أن:
السعة الحرارية للجسم تعطى بعلاقة ديباي من أجل الدرجات المنخفضة:

$$C_V = Nk \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3$$

والطاقة تعطى بالعلاقة:

$$E = NkT \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3$$

ويكون التردد النسبي من الشكل:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{(kT^2 C_V)^{1/2}}{E} = \left[\frac{1}{N} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 \right]^{1/2}$$

مثال (7-6):

من أجل إحصاء فيرمي-ديراك

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}} - 1}$$

$$\frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \mu} = \frac{1}{kT} \bar{n}_i (1 - \bar{n}_i)$$

$$\bar{n}_i^2 - \bar{n}_i^2 = \bar{n}_i (1 - \bar{n}_i)$$

أي الترجحات معدومة من أجل سوية أخفض من سوية فيرمي.

مثال (8-6):

من أجل إحصاء بوزة-اينشتاين

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}} + 1}$$

$$\frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \mu} = \frac{1}{kT} \bar{n}_i (1 + \bar{n}_i)$$

$$\frac{\bar{n}_i^2 - \bar{n}_i^2}{\bar{n}_i^2} = 1 + \frac{1}{\bar{n}_i}$$

أي من أجل غاز بوزة اينشتاين الترجحات تكون من مرتبة الواحد من أجل عدد انشغال كبير ، وهي سمة مميزة للتوزع بوزة اينشتاين.

6-8: الجزيئات المتعددة الذرات:

6-8-1: الجزيئات الخطية أو الثنائية:

إن الجزيئات الخطية هي الجزيئات التي لا يوجد بين ذراتها أي زوايا كجزيء الأوكسجين أو CO ...

لدينا تابع مجموع الحالات بالعلاقة:

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \quad (6-96)$$

حيث إن:

$$Z_1 = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \quad (6-97)$$

إذا فرضنا أن ε الطاقة الكلية للجزيء فهي تتضمن حركة انسحابية ودورانية واهتزازية وجزء يتعلق بطاقة ارتباط الإلكترونات مع النواة، من ثم نستطيع كتابة تابع هاملتون للجملة بالشكل:

$$\hat{H} = \hat{H}_t + \hat{H}_v + \hat{H}_r + \hat{H}_e \quad (6-98)$$

حيث:

\hat{H}_t : هاملتون المتعلق بالحركة الانسحابية.

\hat{H}_v : هاملتون المتعلق بالحركة الاهتزازية.

\hat{H}_e : هاملتون المتعلق بالحركة الإلكترونية.

\hat{H}_r : هاملتون المتعلق بالحركة الدورانية.

بالتالي تكون الطاقة:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_t + \varepsilon_v + \varepsilon_r + \varepsilon_e \quad (6-99)$$

أما تابع مجموع الحالات:

$$Z_1 = \sum e^{-\beta(\varepsilon_r + \varepsilon_t + \varepsilon_v + \varepsilon_e)} \quad (6-100)$$

$$Z_1 = Z_r \cdot Z_t \cdot Z_v \cdot Z_e \quad (6-101)$$

لمناقشة الحالات المختلفة لحالة الجزيء المؤلف من ذرتين:

1. الحركة الانسحابية: يعطى تابع مجموع الحالات للحركة الانسحابية

بالعلاقة:

$$Z_1^{tr} = \frac{V}{h^3} (2\pi M k T)^{\frac{3}{2}} \quad (6-102)$$

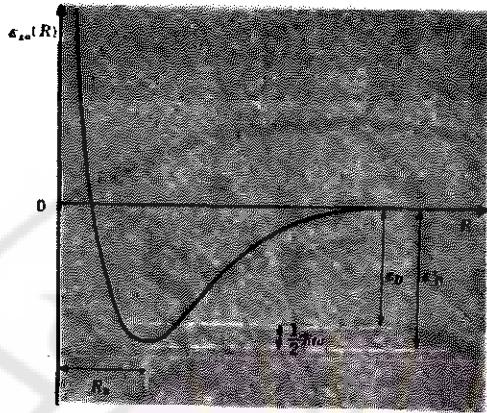
حيث إن:

كتلة الذرتين أي "كتلة الجزيء"

$$M = m_1 + m_2$$

2. الجزء الإلكتروني: نعلم من الفيزياء النووية أن:

$$Z_e = \Omega_0 e^{-\beta \varepsilon_{D'}} \quad (6-103)$$



الشكل (4-6)

حيث:

Ω_0 رتبة الانطباق.

R المسافة الفاصلة بين الذرتين

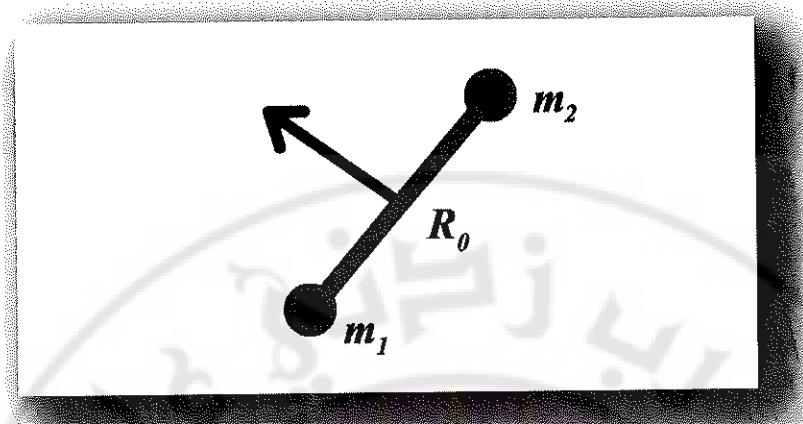
ΔE_D فرق الطاقة بين الطاقة عند المحور R وبين القيمة الصغرى للطاقة.

نلاحظ أن البعد بين سويتين طاقتين هو $\frac{1}{2}\hbar\omega$ ، مع الأخذ بعين الاعتبار طاقة السوية الصفرية.

ملاحظة: إن الجزء المتعلق بطاقة ارتباط الالكترونات يكون عادةً مهماً، وأخذه بعين الاعتبار ضروري في حالة الانطباق.

3. الحركة الدورانية : يعطى عزم العطالة للجزيء بالعلاقة :

$$I = \frac{1}{2} \mu R_0^2 \quad (6-104)$$



الشكل (5-6)

حيث:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6-105)$$

هي الكتلة المختزلة،

و بما أن العزم الزاوي rotational angular momentum في الحالة الكمومية يأخذ الشكل $\vec{\hbar}$ ، وعلاقة الطاقة الحركية الدورانية شبيهة بالحالة الكلاسيكية:

$$\epsilon_r = \frac{(\hbar J)^2}{2I} \quad (6-106)$$

في ميكانيك الكم تأخذ قيمة الشعاع J^2 القيم $J(J+1)$ حيث:
 $J = 0, 1, \dots$

ومن ثم تعطى علاقة الطاقة:

$$\epsilon_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (6-107)$$

ومركبات الشعاع \vec{J} يوصف بالعدد الكمومي m_J حيث إن هذا العدد يأخذ القيم:

$$m_J = -J, -J+1, \dots, (J-1)J$$

عندئذ من أجل كل J هناك $2J+1$ حالة كمومية ممكنة ، أو يمكننا القول
 أن هناك $2J+1$ توجهاً ممكناً.

يمكن في هذه الحالة كتابة تابع مجموع الحالات الدوراني:

$$Z_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[\frac{-\beta\hbar^2}{2I} J(J+1)\right] \quad (6-108)$$

نميز حالتين:

- من أجل درجة حرارة T صغيرة يكون لدينا:

$$\frac{\hbar^2}{2I.K.T} \gg 1$$

عندئذ تكون معظم الجزيئات في السويات الدورانية المنخفضة، ويكفي في هذه الحالةأخذ قيمة J الأولى فقط، أي أننا في هذه الحال لا نحتاج لأن نأخذ حدود المجموع إلى الالهائية.

- من أجل درجة حرارة T كبيرة (ولكن بشكل معقول أي بدرجة حرارة الغرفة)،

ومن أجل I ليست صغيرة جداً كما في حالة جزيء الهيدروجين ، يكون لدينا:

$$\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I.K.T} \ll 1$$

عندئذ تختلف حدود المجموع \sum عن بعضها ببعضًا بمقدار صغير، وعند تقارب السويات الطافية من بعضها ببعضًا ، يمكننا تحويل المجموع إلى تكامل وتصبح العلاقة بالشكل:

$$Z_r = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta\hbar^2}{2I} u} du \quad (6-109)$$

حيث إن:

$$u = J(J+1) \Rightarrow du = (2J+1)dJ$$

من ثم نجد أن:

$$Z_r = \frac{2IKT}{\hbar^2} \quad (6-110)$$

إذا كانت ذرّتا الجزيء متماثلة ، يجب أن نقسم على 2 ، ومن ثم يمكننا كتابة العلاقة السابقة بالشكل العام التالي:

$$Z_r = \left(\frac{2IKT}{\sigma\hbar^2}\right) \quad (6-111)$$

حيث إن

$\sigma = 1$ في حالة الذرات مختلفة.

$\sigma = 2$ في حالة الذرات متماثلة.

ملاحظة: من أجل دوران جسم في الحالة الكلاسيكية الطاقة الحركية تعطى في العلاقة : $\epsilon_r = \frac{P^2}{2I}$ استخدم هذه العلاقة لحساب تابع مجموع الحالات للحركة الدورانية، وقارن مع النتيجة التي حصلنا عليها.

4. الحركة الاهتزازية: بما أن طاقة المهتر التوافقى تعطى بالعلاقة:

$$\epsilon_v = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \quad (6-112)$$

فيكون تابع مجموع الحالات:

$$Z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} \quad (6-113)$$

$$Z_v = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (6-114)$$

وذلك بالاستفادة من كونها متسلسلة هندسية.

وهي نفس النتيجة التي حصلنا عليها من معالجة السعة الحرارية لأيشتاين من أجل درجة حرارة $T = 300k$ ، ومن أجل معظم الجزيئات يكفى أن نأخذ الحد الأول فقط في المجموع السابق ، وذلك لأنه ليس لدينا إثارات واهتزازات عالية.

ويمكن أن نكتب بعض الكمونات الترموديناميكية ، والتي يمكن استنتاجها من تابع مجموع الحالات مباشرة على الشكل:

من أجل N جزيء يجب أن نأخذ عدم تمايز الجسيمات بالنسبة للحركة الاسحابية ، ونستطيع أن نحسب التوابع الترموديناميكية من تابع مجموع الحالات الناتج، ونحصل على العلاقات التالية:

أ- طاقة هلمهولتز الحرجة بالعلاقة:

$$-\frac{F}{NKT} = \ln \left[\left(\frac{2\pi(m_1 + m_2)kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{Ve}{N} \right] + \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} - \frac{h\nu}{2kT} - \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \quad (6-115)$$

بـ- الانتروبيه:

$$\frac{S}{N.K} = \ln \left[\left(\frac{2\pi(m_1 + m_2)kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{V \cdot e^{5/2}}{N} \right] + \ln \frac{8\pi^2 I k T e}{\sigma h^2} + \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} - \ln \left(1 - e^{-h\nu/kT} \right) \quad (6-116)$$

جـ- الطاقة الداخليه:

$$\frac{E}{N.KT} = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \frac{h\nu}{2kT} + \frac{h\nu/kT}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)} \quad (6-117)$$

دـ- السعة الحراريه:

$$\frac{C_v}{N.K} = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)^2} \quad (6-118)$$

حيث اعتبرنا الغاز مثالياً ، أي:

$$P.V = RT$$

6-8-2: الجزيئات غير الخطية:

أما من أجل جزيء غير خطى (أو مؤلف من ثلاثة ذرات أو أكثر) جزيء الماء مثلاً – انظر الشكل (6-6).

يعطىتابع مجموع الحالات بالعلاقة:

$$Z = Z^{tr} \cdot Z^{rot} \cdot Z^{vib}$$

وذلك بأخذ الحركة الإنسحابية والحركة الدورانية والحركة الاهتزازية فقط.

$$Z^r = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \quad (6-119)$$

$$Z^{rot} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A k T}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_B k T}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_C k T}{h^2} \right)^{1/2} \quad (6-120)$$

بما أن الجزيء غير خطى أخذنا عزوم العطالة حول المحاور الثلاثة A و B و C

$$z^{vib} = \prod_{i=1}^{n'} \frac{e^{-\Theta_i / 2T}}{1 - e^{-\Theta_i / T}} \quad (6-121)$$

حيث n' هو عدد الأنماط الأولية للإهتزاز لالجزيء
وتأخذ القيم:

$n' = 3n - 5$ من أجل الجزيئات الخطية

$n' = 3n - 6$ من أجل الجزيئات غير الخطية

والترددات الطبيعية $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$. عادة نعرف قيم هذه الترددات من القياسات التجريبية ومن ثم نستطيع حساب الخواص термодинамическая.

وتعطى طاقة هلمهولتز الحرجة بالعلاقة:

$$-\frac{F}{NKT} = \ln \left[\left(\frac{2\pi \left(\sum_i m_i \right) kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{Ve}{N} \right] + \ln \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_A \cdot \Theta_B \cdot \Theta_C} \right)^{1/2} - \sum_{i=1}^{3n-6} \left[\frac{h\nu_i}{2kT} + \ln \left(1 - e^{-h\nu_i / kT} \right) \right] \quad (6-122)$$

كما تعطى الإنتروبية بالشكل:

$$\frac{S}{N.K} = \ln \left[\left(\frac{2\pi \left(\sum_i m_i \right) kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{Ve^{5/2}}{N} \right] + \ln \frac{\pi^{1/2} e^{3/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_A \cdot \Theta_B \cdot \Theta_C} \right)^{1/2} + \sum_{i=1}^{3n-6} \left[\frac{h\nu_i / kT}{e^{h\nu_i / kT} - 1} - \ln \left(1 - e^{-h\nu_i / kT} \right) \right] \quad (6-123)$$

وتعطى الطاقة الداخلية بالعلاقة:

$$\frac{E}{NKT} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{i=1}^{3n-6} \left(\frac{h\nu_i}{kT} + \frac{e^{h\nu_i / kT}}{\left(e^{h\nu_i / kT} - 1 \right)} \right) \quad (6-124)$$

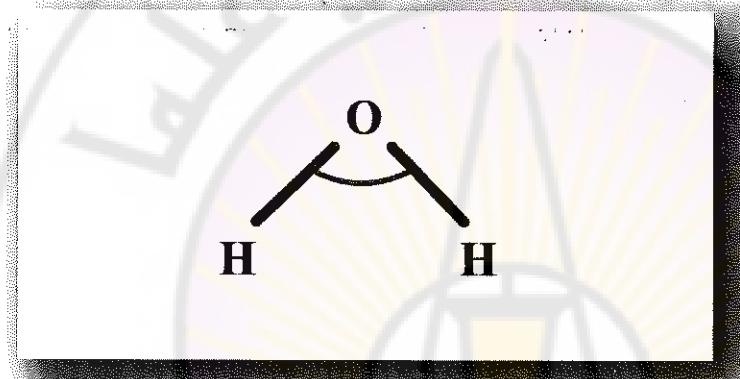
وتعطى السعة الحرارية بالعلاقة:

$$\frac{C_V}{N.K} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{i=1}^{3n-6} \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu_i/kT}}{(e^{h\nu_i/kT} - 1)^2} \quad (6-125)$$

$$\Theta = \left(\frac{8\pi^2 I_A k}{h^2} \right) \quad \text{حيث :}$$

$$P.V = RT$$

- تحقق من صحة العلاقات السابقة.



الشكل (6-6) جزيء الماء - مثال عن جزيء لا خططي

جدول (6-6) بعض القيم لجزيئات الثنائية

PARAMETERS FOR DIATOMIC MOLECULES

	$\Theta_r, ^\circ\text{K}$	$\Theta_e, ^\circ\text{K}$	$r_e, \text{\AA}$	D_0, ev
H ₂	6210	85.4	0.740	4.454
N ₂	3340	2.86	1.095	9.76
O ₂	2230	2.07	1.204	5.08
CO	3070	2.77	1.128	9.14
NO	2690	2.42	1.150	5.29
HCl	4140	15.2	1.275	4.43
HBr	3700	12.1	1.414	3.60
HI	3200	9.0	1.604	2.75
Cl ₂	810	0.346	1.989	2.48
Br ₂	470	0.116	2.284	1.97
I ₂	310	0.054	2.667	1.54

٦-٩ الإحصاءات الكمية - استنتاج بطريقة ثانية:

عند درجة الصفر المطلق الجمل الفيزيائية تشغل أدنى حالة طافية، ومع ارتفاع درجة الحرارة الطاقة الحرارية ستؤدي إلى إثارة الجملة إلى السويات الأعلى. لنطح السؤال التالي: إذا كان لدينا عدد كبير من الجسيمات N في وضع توازن عند الدرجة T ، ما احتمال إشغال الجملة لحالة طاقة معينة E_1 ؟

احتمال إشغال الجملة لحالة طاقية معينة E_1 ؟

للإجابة على هذا السؤال نأخذ المثال البسيط التالي:

لفرض أنه لدينا ثلاثة جسيمات ذات كتل متساوية لا تتبادل التأثير فيما بينها (حالة مثالية)، موضوعة في بئر كموني لانهائي، تعطى الطاقة الكلية عندئذ بالعلاقة:

$$E = E_A + E_B + E_C = \frac{\pi^2 h^2}{2ma^2} (n_A^2 + n_B^2 + n_C^2) \quad (6-126)$$

$$\text{لفرض أن } E = 363 \left(\frac{\pi^2 h^2}{2ma^2} \right) , \text{ أي:}$$

$$n_A^2 + n_B^2 + n_C^2 = 363$$

لدينا 10 تباديل Permutations ممكنة من الأعداد الموجبة ، والتي مجموع مربعاتها 363

(11,11,11)

(13,13,5), (13,5,13), (5,13,13)

$$(1,1,19), (1,1,19), (19,1,1) \quad (6-127)$$

$$(5,7,17), (5,17,7), (7,5,17), (7,17,5), (17,5,7), (17,7,5)$$

إذا كانت الجسيمات متمايزة تمثل كل من التباديل المذكورة حالة كمومية، يهمنا معرفة عدد الانشغال فقط N المقابل لحالة معينة ψ ، مجموعة كل أعداد الإنغال من أجل الجملة المؤلفة من ثلاثة جسيمات نسميها تشكيلات configuration ، إذا كانت

الجسيمات الثلاثة تشغل الحالة ١١

أي $N_{11}=3$ وإذا كان لدينا جسيمان في الحالة ψ_{13}

وجسيمة واحدة في الحالة ψ_5 يكون التشكيل:

$$(0,0,0,0,1,0,0,0,0,0,0,2,0,0,0,0,0) \quad (6-129)$$

إذا كان لدينا جسيمان في الحالة ψ_1 وجسيمة واحدة في الحالة ψ_{19} يكون التشكيل:

$$(2,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0) \quad (6-130)$$

إذا كان لدينا جسيمة في الحالة ψ_5 وجسيمة واحدة في الحالة ψ_7 وجسيمة واحدة في

الحالة ψ_{17} يكون التشكيل:

$$(0,0,0,0,1,0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0) \quad (6-131)$$

أي $N_1 = N_5 = N_7 = N_{17} = 1$ وبباقي أعداد الانشغال أصفار

من هذه التشكيلات الممكنة نجد أن الأخيرة هي الأكثر احتمالاً ، لأنه يمكن أن نحصل عليها بستة طرائق مختلفة ، بينما الأولى نحصل عليها بطريقة واحدة فقط.

بالعودة إلى السؤال الأساسي ، إذا اخترنا واحدة من هذه الجسيمات لا على التعين ، ما احتمال P_n الحصول على طاقة محددة E_n ؟

الطريقة الوحيدة للحصول على E_1 هي من خلال التشكيل الثالث (المعادلة 6-130)

احتمال وجود الجملة في هذا التشكيل هي 3 من 13 ، واحتمال الحصول على E_1

ضمن هذا التشكيل هي $2/3$ ، أي احتمال الحصول على E_1 هو

$$P_1 = \frac{3}{13} \times \frac{2}{3} = \frac{2}{13} \quad (6-132)$$

يمكن الحصول على E_5 من التشكيل (2) (المعادلة 6-130)، الخيارات 3 من 13 باحتمال $1/3$ ومن التشكيل (4) (المعادلة 6-128) الخيارات 6 من 13 باحتمال $1/3$ ،

$$P_5 = \frac{3}{13} \times \frac{1}{3} + \frac{6}{13} + \frac{1}{3} = \frac{3}{13} \quad (6-133)$$

يمكن الحصول على E_7 من التشكيل (4)

$$P_7 = \frac{6}{13} \times \frac{1}{3} = \frac{2}{13} \quad (6-134)$$

يمكن الحصول على E_{11} من التشكيل (1) باحتمال

$$P_{11} = \frac{1}{13} \quad (6-135)$$

ويشكل مشابه يمكن الحصول على E_{13} باحتمال

$$P_{13} = \frac{3}{13} \times \frac{2}{3} = \frac{2}{13} \quad (6-136)$$

ويشكل مشابه يمكن الحصول على E_{17} باحتمال

$$P_{17} = \frac{6}{13} \times \frac{1}{3} = \frac{2}{13} \quad (6-137)$$

ويشكل مشابه يمكن الحصول على E_{19} باحتمال

$$P_{19} = \frac{3}{13} \times \frac{1}{3} = \frac{1}{13} \quad (6-138)$$

لاحظ أن:

$$\begin{aligned} P_1 + P_5 + P_7 + P_{11} + P_{13} + P_{17} + P_{19} &= \\ \frac{2}{13} + \frac{3}{13} + \frac{2}{13} + \frac{1}{13} + \frac{2}{13} + \frac{2}{13} + \frac{1}{13} &= 1 \end{aligned} \quad (6-139)$$

ولكن مادا لو كانت الجسيمات فيرميونات متطابقة؟

بسب لانتظار التابع الموجي لا يمكن الحصول على التشكيل الأول والثاني (التي تحوي أكثر من جسيمة في نفس الحالة) ، ويكون لدينا حالة واحدة فقط في التشكيل الثالث، أي من أجل الفيرميونات لدينا:

$$P_5 + P_7 + P_{13} = \frac{1}{3} \quad (6-140)$$

ومجموع الاحتمالات الثلاثة هو الواحد أيضا.

من أجل جملة مؤلفة من جسيمات متطابقة من البوزوونات شروط التناظر تسمح بحالة واحدة ضمن كل من التشكيلات أي:

$$\begin{aligned} P_7 &= \frac{1}{4} \times \frac{2}{3} = \frac{1}{12} & P_5 &= \frac{1}{4} \times \frac{1}{3} + \frac{1}{4} \times \frac{1}{3} = \frac{1}{6} & P_1 &= \frac{1}{4} \times \frac{2}{3} = \frac{1}{6} \\ \text{و} & & \text{و} & & \text{و} & \\ P_{19} &= \frac{1}{4} \times \frac{1}{3} = \frac{1}{12} & P_{17} &= \frac{1}{4} \times \frac{1}{3} = \frac{1}{12} & P_{13} &= \frac{1}{4} \times \frac{2}{3} = \frac{1}{6} & P_{11} &= \frac{1}{4} \times 1 = \frac{1}{4} \end{aligned}$$

مجموع الاحتمالات واحد.

الهدف من هذا المثال توضيح أن عدد الحالات يعتمد على نوع الجسيمات. من أجل حالة حقيقة سيكون عدد الحالات في التشكيل الأكثر احتمالاً كبيراً جداً مقارنة مع الحالات الأخرى الممكنة ، ومن ثم يمكن إهمال التشكيلات الأخرى، نذكر أن حالة التوازن هي الحالة الأكثر احتمالاً.

6-9-1 تعليم:

لأخذ بئراً كموماً لا على التعين وذا طاقات

$$E_1, E_2, E_3, \dots \quad (6-142)$$

ورتب انطباق

أي أن هناك d_n جسيمة متمايزة في السوية الطاقية E_n ، لنفترض أنتا وضعنا N من الجزيئات كلها لها نفس الكثافة في هذا البئر الكمومي، ونحن مهتمون في التشكيل حيث لدينا N_n جسيمة تشغّل الطاقة E_n .

السؤال : كم طريقة مختلفة يمكن أن يتم هذا التوزيع (كم عدد الحالات المتمايزة التي تتوافق مع هذا التشكيل) $(N_1, N_2, N_3, \dots, Q)$ ، الجواب يتعلق فيما إذا كانت الجسيمات متمايزة أو بوزونات متطابقة أو فيرميونات متطابقة. لذلك سنقوم بمعالجة الحالات الثلاث بشكل منفصل.

الحالة الأولى، لنفرض أن الجسيمات متمايزة كم طريقة لدينا لانتقاء N_1 جسيمة لتشغل السوية الطاقية E_1 ، ثم كم طريقة هناك لاختيار جسيمات لتشغل باقي السويات؟

تعطى الإجابة بـ:

$$\binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \quad (6-143)$$

أي لدينا N طريقة لاختيار الجسيم الأول و $(N-1)$ طريقة لاختيار الجسيم الثاني وهكذا.

$$N(N-1)(N-2)\cdots(N-N_1+1) = \frac{N!}{(N-N_1)!} \quad (6-144)$$

لكن لا يهمنا أي قيمة تم اختيارها أولاً ، لذلك يجب أن نقسم على N_1 ، ولدينا في الحالة الأولى d_1 مكان ، متمايز (رتبة انطباق) أي $d_1^{N_1}$ طريقة لترتيب الجسيمات في السوية الأولى. عدد الطرق التي يمكن أن نختار فيها N_1 جسيمة من عدد كلي N لوضعها في سوية رتبة انطباقها d_1 هو :

$$\frac{N!d_1^{N_1}}{N_1!(N-N_1)!} \quad (6-145)$$

ومن أجل السوية الثانية يتبقى لدينا $(N - N_1)$ جسيمة بالطريقة نفسها نجد أن عدد الطرق الممكنة لاختيار N_2 جسيمة وترتيبها في السوية الثانية هو :

$$\frac{(N - N_1)!d_1^{N_1}}{N_2!(N - N_1 - N_2)!} \quad (6-146)$$

وشكل عام عدد الطرق الممكنة لاختيار أعداد اشغال (N_1, N_2, N_3, \dots) هو :

$$Q(N_1, N_2, \dots) = \frac{N!d_1^{N_1}}{N_1!(N-N_1)!} \times \frac{(N - N_1)!d_1^{N_1}}{N_2!(N - N_1 - N_2)!} \times \frac{(N - N_1 - N_2)!d_1^{N_1}}{N_3!(N - N_1 - N_2 - N_3)!} \dots \quad (6-147)$$

$$Q(N_1, N_2, N_3, \dots) = N! \frac{d_1^{N_1}}{N_1!N_2!N_3!\dots} = N! \prod_{n=1}^{\infty} \frac{d_n^{N_n}}{N_n!} \quad (6-148)$$

أما بالنسبة إلى الفيرميونات فالمسألة أسهل ، فقط جسيم واحد يمكن أن تشغّل حالة محددة ، أي لدينا

$$\binom{d_n}{N_n} \quad (6-149)$$

طريقة لإختيار N_n جسيمة تشغّل الحالة n . ويكون لدينا:

$$Q(N_1, N_2, N_3, \dots) = \prod_{n=1}^{\infty} \frac{d_n!}{N_n!(d_n - N_n)!} \quad (6-150)$$

أما بالنسبة للبوزونات فلا يوجد أي قيد على عدد الجسيمات في حالة واحدة ، ونستطيع أن نقول إنه لدينا

$$\binom{N_n + d_n - 1}{N_n!(d_n - 1)!} = \frac{(N_n + d_n - 1)!}{N_n!(d_n - N_n)!} \quad (6-151)$$

طريقة لإختيار N_n ، أي

$$Q(N_1, N_2, N_3, \dots) = \prod_{n=1}^{\infty} \frac{(N_n + d_n - 1)!}{N_n!(d_n - N_n)!} \quad (6-152)$$

أنصح الطالب بأن يختبر العلاقات السابقة من أجل بعض الحالات البسيطة حتى يقتصر بهذه العلاقات.

6-9-2 التشكيل الأكثر احتمالاً:

في حالة التوازن الحراري كل حالة ذات طاقة معينة E وعدد N من الجسيمات لها احتمال نفسه في الحدوث ، والتشكيل الأكثر احتمالاً (N_1, N_2, N_3, \dots) هو التشكيل الذي يمكن أن يتحقق من أجل أكبر عدد من الطرق المختلفة، وهذا التشكيل ذو قيمة $Q(N_1, N_2, N_3, \dots)$ أعظمية، ويُخضع لشرطين:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N_n = N \quad (6-153)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} N_n E_n = E \quad (6-154)$$

مسألة إيجاد قيمة عظمى لتتابع لعدد من المتغيرات (x_1, x_2, x_3, \dots) ويخضع للقيود من الشكل:

$$f_1(x_1, x_2, x_3, \dots) = 0 \quad (6-155)$$

$$f_2(x_1, x_2, x_3, \dots) = 0$$

تعالج رياضياً بطريقة مضاريب لاغرانج (انظر الملحق)، حيث نعرف تابعاً جديداً:

$$G(x_1, x_2, x_3, \dots, \lambda_1, \lambda_2, \dots) = F + \lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2 + \dots \quad (6-156)$$

بأخذ مشتقات هذا التابع ومساوياتها بالصفر

$$\frac{\partial G}{\partial x_n} = 0 \quad \text{و} \quad \frac{\partial G}{\partial \lambda_n} = 0 \quad (6-157)$$

في حالتنا من الأسهل التعامل مع لوغاریتم Q ، بدلاً من Q نفسها، وسيأخذ اللوغاريتم قيمة عظمى عندما تأخذ Q قيمة عظمى، ولدينا قيدان فقط. ليكن:

$$G = \ln(Q) + \alpha \left[N - \sum_{n=1}^{\infty} N_n \right] + \beta \left[E - \sum_{n=1}^{\infty} N_n E_n \right] \quad (6-158)$$

حيث α و β هي مضاريب لاغرانج. بأخذ المشتقات على α و β ومساواتها بالصفر نحصل على معادلات القيود (6-155). لأننا نأخذ المشتق على N_n من أجل حالة جسيمات متمايزة لدينا:

$$G = \ln(N!) + \sum_{n=1}^{\infty} [N_n \ln(d_n) - \ln(N_n)] + \alpha \left[N - \sum_{n=1}^{\infty} N_n \right] + \beta \left[E - \sum_{n=1}^{\infty} N_n E_n \right] \quad (6-159)$$

بفرض N_n كبيرة، نستطيع استخدام تقرير ستيرلينغ (انظر الملحق)
 $\ln(z!) \approx z \ln(z) - z \quad \text{for } z \gg 1 \quad (6-160)$

لنكتب:

$$G \approx \sum_{n=1}^{\infty} [N_n \ln(d_n) - N_n \ln(N_n) + N_n - \alpha N_n - \beta E_n N_n] + \ln(N!) + \alpha N + \beta E_n \quad (6-161)$$

ومن ثم نحصل على:

$$\frac{\partial G}{\partial N_n} = \ln(d_n) - \ln(N_n) - \alpha - \beta E_n \quad (6-162)$$

بمساواة العلاقة الأخيرة إلى الصفر وايجاد N_n ، فإننا نستنتج أن عدد الاشغال الأكثر احتمالاً من أجل جزيئات متمايزة هو :

$$N_n = d_n e^{-(\alpha + \beta E_n)} \quad (6-163)$$

من أجل جملة من فيرميونات متطابقة نستخدم قيمة Q من العلاقة (6-150) ولدينا:

$$G = \sum_{n=1}^{\infty} [\ln(d_n) - \ln(N_n) - \ln(d_n - N_n)!] + \alpha \left[N - \sum_{n=1}^{\infty} N_n \right] + \beta \left[E - \sum_{n=1}^{\infty} N_n E_n \right] \quad (6-164)$$

في هذه الحالة لدينا كل من d_n و N_n كبيرتين جداً، مما يسمح بتطبيق تقرير ستيرلينغ

$$\frac{\partial G}{\partial N_n} = -\ln(N_n) + \ln(d_n - N_n) - \alpha - \beta E_n \quad (6-165)$$

بمساواة العلاقة الأخيرة إلى الصفر وايجاد N_n ، فإننا نستنتج أن عدد الانشغال الأكثر احتمالاً من أجل فيرميونات متطابقة هو :

$$N_n = \frac{d_n}{e^{(\alpha+\beta E_n)} + 1} \quad (6-166)$$

من أجل بوزونات متطابقة وبنفس الطريقة لدينا:

$$G = \sum_{n=1}^{\infty} [\ln(N_n + d_n - 1)!] - \ln(N_n) - \ln(d_n - 1)! + \alpha \left[N - \sum_{n=1}^{\infty} N_n \right] + \beta \left[E - \sum_{n=1}^{\infty} N_n E_n \right] \quad (6-167)$$

باستخدام تقرير ستيرلينغ:

$$G \approx \sum_{n=0}^{\infty} [(N_n + d_n - 1) \ln(N_n + d_n - 1) - (N_n + d_n - 1) - N_n \ln(N_n) + N_n - \ln[(d_n - 1)!] - \alpha N_n - \beta E_n N_n] - \alpha - \beta E_n \quad (6-168)$$

$$\frac{\partial G}{\partial N_n} = \ln(N_n + d_n - 1) - \ln(N_n) - \alpha - \beta E_n \quad (6-169)$$

بمساواة العلاقة الأخيرة إلى الصفر وايجاد N_n ، فإننا نستنتاج أن عدد الانشغال الأكثر احتمالاً من أجل بوزونات متطابقة هو :

$$N_n = \frac{d_n - 1}{e^{(\alpha+\beta E_n)} - 1} \quad (6-170)$$

يمكن إهمال الواحد في البسط.

6-9-3 المعنى الفيزيائي لـ α و β :

استخدمنا الوسطاء α و β كمخاريب لاغرانيج، ويرتبط هذان البارامترین مع العدد الكلي للجزئيات والطاقة الإجمالية على الترتيب.. رياضيا يمكن تحديدهم بتعويض أعداد الانشغال التي أوجدناها، المعادلات (166-6 و 167-6) مرة أخرى في معادلات القيود

(6-153)

و 154-6). ولكن حتى نستطيع اجراء الجمع فإننا بحاجة إلى معرفة الطاقات المسموحة ورتب الإنطباق d_n E_n .

لأخذ حالة الغاز المثالي المؤلف من عدد كبير من الجزيئات لها الكتلة نفسها وتقع ضمن كمون بئر كموني مربع ثلاثي الأبعاد ، والتأثير بين الجزيئات مهم. الطاقة المسموحة في حالة بئر كمون لانهائي:

(6-171)

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

$$k = \left(\frac{\pi n_x}{l_x}, \frac{\pi n_y}{l_y}, \frac{\pi n_z}{l_z} \right) \quad (6-172)$$

وكما فعلنا سابقا نحو المجموع إلى تكامل، ويكون عدد الحالات كما رأينا سابقاً:

$$d_k = \frac{1}{8} \frac{4\pi k^2 dk}{(\pi^3/V)} = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (6-173)$$

من أجل جسيمات متماثلة يصبح المجموع في علاقة القيد رقم (6-78)

$$N = \frac{V}{2\pi^2} e^{-\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\beta\hbar^2 k^2/2m} k^2 dk = V e^{-\alpha} \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (6-174)$$

أي:

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \quad (6-175)$$

ومن علاقة القيد الثاني رقم (6-79)

(6-176)

$$E = \frac{V}{2\pi^2} e^{-\alpha} \frac{\hbar}{2m} \int_0^\infty e^{-\beta \hbar^2 k^2 / 2m} k^4 dk = \frac{3V}{2\beta} e^{-\alpha} \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2}$$

بتعييض العلاقة (6-175) نجد:

$$E = \frac{3N}{2\beta} \quad (6-177)$$

وهي علاقه رأيناها سابقاً في النظرية الحركية للغازات،

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT \quad (6-178)$$

ما يعطينا قيمة β على الشكل:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (6-179)$$

يمكن اعتبار العلاقة الأخيرة على أنها تعريف لدرجة الحرارة ويمكن كتابة الكمون الكيميائي على الشكل:

$$\mu = -\alpha kT \quad (6-180)$$

ويمكن إعادة كتابة علاقات أعداد الانشغال التي وجدناها سابقاً، لنحصل على:

$$n(\varepsilon) = \begin{cases} e^{-(\varepsilon-\mu)} & \text{Maxwell-Boltzmann} \\ \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)} + 1} & \text{Fermi-Dirac} \\ \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)} - 1} & \text{Bose-Einstien} \end{cases} \quad (6-181)$$

توزيع ماكسويل بولتزمان هو النتيجة الكلاسيكية للجسيمات المتمايز وتوزيع فيرمي ديراك ينطبق على الفرميونات متطابقة، وتوزيع آينشتاين هو توزيع البوزوونات متطابقة.

من أجل $T \rightarrow 0$ توزع فيرمي ديراك، يأخذ سلوكاً بسيطاً من الشكل:

$$e^{-(\varepsilon-\mu)} \rightarrow \begin{cases} 0, & \text{if } \varepsilon < \mu(0) \\ \infty, & \text{if } \varepsilon > \mu(0) \end{cases}$$

$$n(\varepsilon) \rightarrow \begin{cases} 1, & \text{if } \varepsilon < \mu(0) \\ 0, & \text{if } \varepsilon > \mu(0) \end{cases}$$

تتمثل جميع الحالات حتى طاقة معينة $\mu(0)$ ، أما الطاقات الأعلى فهي غير مشغولة، ندعوا هذه الحالة بطاقة فيرمي:

$$\mu(0) = E_f \quad (6-182)$$

بالنسبة للغاز المثالي المؤلف من جسيمات متماثلة، وجدنا أن الطاقة الكلية عند الدرجة T

$$E = \frac{3}{2} N k T \quad (6-183)$$

من المعادلة (6-175) يعطى الكمون الكيميائي:

$$\mu(T) = k T \left[\ln\left(\frac{N}{V}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k T}\right) \right] \quad (6-184)$$

نستطيع أن نكتب علاقات تعطي العدد الكلي للجسيمات والطاقة الكلية من أجل الفرميونات والبوزونات، وذلك باستخدام المعادلات (6-166-170,6) نحصل على:

$$(6-185)$$

$$N = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2}{e^{[(\hbar^2 k^2 / 2m) - \mu] / k T} \pm 1} dk$$

$$(6-186)$$

$$E = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty \frac{k^4}{e^{[(\hbar^2 k^2 / 2m) - \mu] / k T} \pm 1} dk$$

إنجاز هذه التكاملات ليس بالمسألة السهلة ، ولا توجد علاقات بسيطة لهذه التكاملات، سنرى بعض الحلول لها في الفصول القادمة.

أمثلة محلولة:

مثال (9-6):

باستخدام تابع مجموع الحالات ، أوجد علاقة تعطي الإنترودية بدلالة عدد الإشغال ، في حالة توزع فيرمي-ديراك وبوزه-اينشتاين. كيف تصبح هذه العلاقة في الحالة الكلاسيكية؟

الحل:

$$\ln z = \alpha N + \sum_r \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r})$$

$$\bar{n}_r = \frac{1}{(e^{+\alpha + \beta \varepsilon_r} + 1)}$$

$$\sum_r \bar{n}_r = N$$

$$s = k(\ln z + \beta E)$$

$$s = k \left[\alpha N + \sum_r \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r}) + \beta \sum_r n_r \varepsilon_r \right]$$

$$s = k \left[\sum_r \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r}) + \sum_r n_r (\alpha + \beta \varepsilon_r) \right]$$

ولكن:

$$e^{+\alpha + \beta \varepsilon_r} = \frac{1}{n_r} - 1 = \frac{1 - n_r}{n_r}$$

$$\alpha + \beta \varepsilon_r = \ln(1 - n_r) - \ln n_r$$

$$1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r} = \frac{1}{1 - n_r}$$

$$s_{FD} = -k \sum_r [n_r \ln n_r + (1 - n_r) \ln(1 - n_r)]$$

من أجل البوزونات:

$$\ln z = \alpha N - \sum_r \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r})$$

$$n_r = \frac{1}{(e^{+\alpha + \beta \varepsilon_r} - 1)}$$

$$\sum_r \bar{n}_r = N$$

وبالمثل نجد:

$$s_{BE} = -k \sum_r [n_r \ln n_r - (1+n_r) \ln(1+n_r)]$$

ويمكن كتابة الحالة الكمومية بالشكل العام:

$$s_{qm} = -k \sum_r [n_r \ln n_r \pm (1 \mp n_r) \ln(1 \mp n_r)]$$

من أجل الحالة الكلاسيكية:

$$\begin{aligned} n_r &<< 1 \\ \ln(1 \pm n_r) &\approx \mp n_r \\ s_{class} &= -k \sum_r [n_r \ln n_r - n_r] \end{aligned}$$

: مثال (10-6)

ل يكن لدينا غاز مثالي مكون من N جسيمة غير نسبية وضعيفة التأثير المتبادل فيما بينها في حالة توازن ضمن حجم V والدرجة T . احسب:

$$\overline{\Delta E^2} \quad \text{وأوجد علاقتها مع} \quad \overline{\Delta P^2}$$

- برهن أن:

$$\overline{\Delta P^2} = \frac{2kT^2}{3V} \frac{\partial P}{\partial T}$$

- من أجل الحالة الكلاسيكية أوجد:

$$\frac{\overline{\Delta P^2}}{\overline{P}^2}$$

الحل:

$$\overline{\Delta P^2} = \overline{P^2} - 2\overline{P}\overline{P} + \overline{P}^2 = \overline{P^2} - \overline{P}^2$$

$$\overline{P} = \frac{2}{3} \frac{\overline{E}}{V}$$

$$\bar{P}^2 = \frac{4}{9} \frac{\bar{E}^2}{V^2}$$

$$\overline{P^2} = \sum_r n_r \varepsilon_r = \frac{4}{9V^2} \sum_r n_r \varepsilon_r^2 = \frac{4}{9V^2} \overline{E^2}$$

$$\overline{\Delta P^2} = \frac{4}{9V^2} \overline{(\Delta E)^2}$$

$$\bar{E} = \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$$

$$\bar{P} = -\frac{2}{3V} \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$$

$$\overline{(\Delta P)^2} = \frac{4}{9V^2} \frac{\partial^2 \ln z}{\partial \beta^2}$$

$$\overline{(\Delta P)^2} = -\frac{2}{3V} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{2}{3V} \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right)$$

$$\overline{(\Delta P)^2} = -\frac{2}{3V} \frac{\partial}{\partial \beta} \bar{P}$$

$$\overline{\Delta P^2} = \frac{2kT}{3V} \frac{\partial P}{\partial T}$$

$$\bar{P} = \frac{NkT}{V}$$

$$\frac{\overline{\Delta P^2}}{P^2} = \frac{2}{3N}$$

مثال (11-6):

احسب الطاقة الوسطية لغاز من الفوتونات عند الدرجة $T = \frac{1}{\beta k}$ حيث سويات الطاقة

تعطى بـ:

$$E_i = \hbar \omega_i, \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\bar{E} = \frac{\sum E_i e^{-\beta E_i}}{\sum e^{-\beta E_i}}$$

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega \sum i e^{-i\cdot x_i}}{\sum e^{-i\cdot x}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

$x = \beta\hbar\omega$: حيث

وحيث استفدنا من المتالية:

$$\frac{1}{1-t} = 1 + t + t^2 + \dots \quad |t| < 1$$

: مثال (12-6)

لفترض جدلاً وجود احصاء ثالث مختلف عن بوزة-أينشتاين و فيرمي-ديراك، بحيث إنه في هذا الإحصاء يمكن لجسيمتين فقط أن تشغلاً سوية طاقية واحدة. اكتب توابع مجموع الحالات والتوزيعات الإحصائية في الحالات الثلاث بوزة-أينشتاين و فيرمي-ديراك وهذا الإحصاء الجديد.

الحل:

$$Z_{FD} = 1 + e^{-\varepsilon/kT}$$

$$Z_{BE} = \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon/kT}}$$

$$Z_{new} = 1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-2\varepsilon/kT}$$

$$U = (kT)^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial (kT)}$$

$$U_{FD} = \sum \left[\frac{1}{e^{\varepsilon/kT} + 1} \right]$$

$$U_{BE} = \sum \left[\frac{1}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \right]$$

$$U_{new} = \sum \left[\frac{1 + e^{-\varepsilon/kT}}{e^{\varepsilon/kT} + 1 + e^{-\varepsilon/kT}} \right]$$



مسائل

مسألة 1:

صنف الجزيئات التالية تبعاً للإحصاءات التي تخضع لها :

1. ذرة C^{12}
2. أيون $^{12}C^+$
3. أيون $^4He^+$
4. أيون C^+
5. ذرة C^{13}

مسألة 2:

لدينا جملة مولفة من جسيمتين ، ولدينا ثلاثة سويات طافية متاحة 0 و 3ε و 6ε ، اكتب
تابع مجموع الحالات للجملة إذا كانت:

- 1- الجملة تخضع لإحصاء بولتزمان.
- 2- الجملة تخضع لإحصاء بوزه-أينشتاين.
- 3- الجملة تخضع لإحصاء فيرمي-ديراك.

مسألة 3:

ابداً من تابع مجموع الحالات واكتب الإنتروربية بدلالة عدد الإشغال n من أجل غاز من
الفييرميونات وغاز من البوزونات، كيف تصبح علاقة الإنتروربية من أجل $1 << n$ ()
الحالة الكلاسيكية).

مسألة 4:

أوجد تابع مجموع الحالات من أجل غاز كلاسيكي أحادي الذرة ضمن صندوق متوازي
الأضلاع، جدران هذا الصندوق عاكسة تماماً للجسيمات. اي التابع الموجي للجسيمات
يأخذ قيمة الصفر عند الجدران. قارن النتيجة مع الاشتقاء الذي أجريناه في الفقرة
(8-7).

مسألة 5:

برهن أن الضغط الوسطي لغاز مثالي يتعلق بالطاقة الحركية الوسطية بالعلاقة $\bar{p} = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V}$ ذلك بغض النظر فيما لو كانت الجسيمات تخضع لإحصاء كلاسيكي أو كانت فيرميونات أو بوزونات.

مسألة 6:

ما السعة الحرارية لغاز مؤلف من جزيئات ثنائية الذرة عند الدرجة T .

مسألة 7:

لدينا حوحلة تحتوي N جزيء من غاز HD عند الدرجة T ، بعد مدة من الزمن يصل الغاز إلى وضع التوازن ويبقى لدينا في الحوحلة غاز D_2, H_2 وجزء متبقى n من HD، أوجد علاقة تعطي النسبة n/N بدلالة درجة الحرارة T وكثافة ذرة الهيدروجين m وكثافة ذرة الديتيريوم M والتردد الزاوي ω لجزيء HD.

مسألة 8:

اكتب تابع موجي غير متاضر (x_A, x_B, x_C) من أجل ثلاث فيرميونات متطابقة، أحدها في الحالة $_{17}\psi$ والأخر في الحالة $_{19}\psi$ والثالث في الحالة $_{11}\psi$. اكتب تابع موجي متاضر (x_A, x_B, x_C) من أجل ثلاث بوزونات متطابقة، (1) عندما تكون ثلاثتها في الحالة $_{11}\psi$ (2) إذا كان اثنان في الحالة $_{19}\psi$ والثالث في الحالة $_{17}\psi$ ، (3) أحدها في الحالة $_{11}\psi$ والأخر في الحالة $_{19}\psi$ والثالث في الحالة $_{17}\psi$.

مسألة 9:

إذا كان لدينا غاز مثالي مؤلف من ثلاثة جسيمات في حالة توازن ضمن كمون هازن ترافقى أحادى البعد وطاقة كلية $E = (9/2)\hbar\omega$

- 1- إذا كانت الجسيمات متمايزة (ولكن كتلها متساوية) ما التشكيلات الممكنة للجملة ، وكم عدد الحالات المتمايزة distinct states (ثلاث جسيمات) لكل منها. ما التشكيل الأكثر احتمالاً، ما الطاقة الأكثر احتمالاً.

-2- كرر الطلب (1) إذا كانت الجسيمات فيرميونات.

-3- كرر الطلب (1) إذا كانت الجسيمات بوزونات.

مسألة 10:

احسب الخطأ النسي في تقرير ستيرلينغ من أجل $z=10$ ، ما أصغر قيمة لـ z (عدد صحيح)، بحيث يكون الخطأ في تطبيق تقرير ستيرلينغ أصغر من 1%.

مسألة 11:

لدينا جسيمان لا تتبادلان التأثير فيما بينهما ، تخضعان لتأثير كمون هزار توافقى أحادى البعد $V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$ ، إحدى الجسيمان في السوية الأرضية ، والثانية في السوية المثارة الأولى احسب $\overline{(x_1 - x_2)^2}$ إذا كانت الجسيمان متمايزتين ، وإذا كانتا فيرميونين أو بوزونين متماثلين.

مسألة 12:

احسب طاقة فيرمي من أجل غاز الكتروني ثبائي البعد (بإهمال التأثير المتبادل بين الإلكترونات) في بئر كموني مربع لانهائي ، ولتكن 5 عدد الإلكترونات الحرة في واحدة المساحة.

مسألة 13:

ليكن لدينا ثلاثة حالات ممكنة للجسيمة الواحدة ٦٦، ٦٧ و ٦٨ . ما عدد الحالات (الثلاث جسيمات) يمكن إنشاؤها في الحالات: 1) الجسيمات متجانسة 2) ، الجسيمات هي بوزونات متماثلة 3) ، الجسيمات هي فيرميونات متماثلة.

مسألة 14:

أوجد الكمون الكيميائى وبين أن الطاقة الكلية لجسيمات متمايزه في كمون هزار توافقى ثلاثي البعد، تعطى:

$$E = \frac{3}{2} N \hbar \omega \left(\frac{1 + e^{-\hbar \omega / kT}}{1 - e^{-\hbar \omega / kT}} \right)$$

ناقش حالة $\hbar \omega \ll kT$ ، وناقش الحالة الكلاسيكية $kT \gg \hbar \omega$.

كم درجة حرية تمتلك جسيمة في كمون مهتر توافقى ثلثي البعد.

مسألة 15:

في نجوم القزم الأبيض يقوم الضغط الإلكتروني بموازنة الضغط التقالى بحيث يمنع انهيار النجم، بفرض كثافة ثابتة يمكن حساب نصف قطر النجم R على الشكل التالي:

1- اكتب الطاقة الإلكترونية الكلية بدلاًلة نصف القطر عدد النيكلونات ، وعدد الإلكترونات لكل نيكلون وكتلة الإلكترون.

2- اكتب علاقة الطاقة التقالية لكرة كثيفة.

3- أوجد علاقه تعطي نصف القطر الذي تكون من أجله الطاقة الكلية (1) موجبة
(2) أصغرية

4- أوجد قطر نجم قزم أبيض كتلته تساوي كتلة الشمس.

5- احسب طاقة فيرمي للنجم في الطلب السابق وقارنها مع الطاقة السكونية للإلكترون.

مسألة 16:

يمكن أن نعم دراسة الغاز الإلكتروني للحالات النسبية باستبدال الطاقة الحركية

$$\text{الكلasicية بالعلاقة النسبية } E \approx pc = \hbar c k$$

1- استخدم علاقه الطاقة النسبية لحساب الطاقة الكلية للغاز الإلكتروني.

2- كرر الطلب 1 و 2 من المسألة السابقة من أجل الحالة النسبية.

مسألة 17:

استند من القيم المعطاة في الجدول (6-6) واحسب قيم C_V و S من أجل عدد من العناصر وقارنها مع النتائج المعطاة في الجدول ، وذلك من أجل الجزيئات المعطاة في الجدول (7-6).

احسب F من أجل العناصر المحسوبة في المسألة السابقة.

مسألة 18:

احسب قيم C_V و S من أجل العناصر N_2O , BF_3 , CO_2 ، وقارن مع النتائج المعطاة في الجداول (6-7) و (6-8). لاحظ أننا نناقش حالة جزيئات غير خطية. علماً بأنه:
من أجل NH_3 :

$$\theta_i = 5059, 1624, 5242, 5242, 2534, 2534$$

$$\Theta_a = \Theta_b = \Theta_c = 25790$$

ومن أجل N_2O :

$$\theta_i = 2087, 1128, 2577$$

$$\Theta_a = \Theta_b = \Theta_c = 4.22$$

انتبه إلى تناظر الجزيئات (قيمة σ).

مسألة 19:

احسب قيم C_V بدلالة درجة الحرارة من أجل BF_4 :

$$\theta_i = 270, 955, 2070, 2070, 631, 631$$

(7-6) جدول

ENTROPY OF GASES AT 1 ATMOSPHERE PRESSURE

Gas	$T, ^\circ\text{K}$	$S_{\text{spec}},$ $\text{cal}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{mole}^{-1}$	$S_{\text{cal}},$ $\text{cal}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{mole}^{-1}$
A	298.1	37.0	36.4
Cd	298.1	40.1	40.0
Zn	298.1	38.5	38.4
Hg	298.1	41.8	41.3
N ₂	298.1	45.8	45.9
O ₂	298.1	49.0	49.1
HCl	298.1	44.6	44.5
HBr	298.1	47.5	47.6
NH ₃	239.7	44.1	44.1
CO ₂	194.7	47.5	47.6
CH ₃ Br	276.7	58.0	57.9

(8-6) جدول

ENTROPY OF GASES AT 1 ATMOSPHERE PRESSURE

Gas	$T, ^\circ\text{K}$	$S_{\text{spec}},$ $\text{cal}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{mole}^{-1}$	$S_{\text{cal}},$ $\text{cal}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{mole}^{-1}$	$S_{\text{spec}} - S_{\text{cal}}$	
CO	298.1	47.3	46.2	1.1	$R \ln 2 = 1.4$
NNO	184.6	48.5	47.4	1.1	$R \ln 2 = 1.4$
CH ₃ D	99.7	39.5	36.7	2.8	$R \ln 4 = 2.7$
H ₂ O	298.1	45.1	44.3	0.8	$R \ln (3/2) = 0.8$
D ₂ O	298.1	46.7	45.9	0.8	$R \ln (3/2) = 0.8$

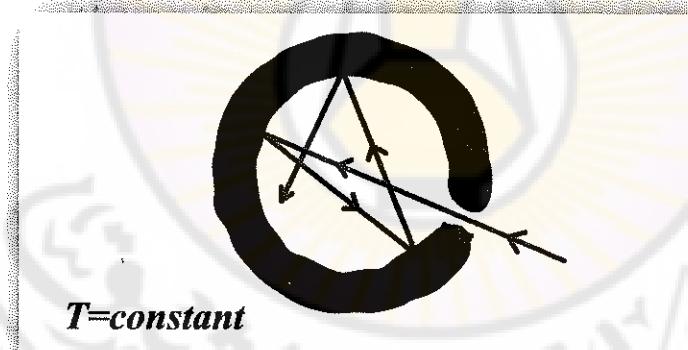
الفصل السابع

تطبيقات على إحصاء بوزة - أينشتاين

سنستعرض في هذا الفصل بعض التطبيقات الهامة على جمل تخضع لإحصاء بوزة أينشتاين مثل إشعاع الجسم الأسود ، ونموذج ديباي للسعة الحرارية للشبكات البلورية ، وتكافؤ بوزة أينشتاين لسائل الهيليوم . هذه الأمثلة ذات أهمية تطبيقية إضافة إلى أهميتها العلمية والتاريخية في تطور الفيزياء .

7-1 إشعاع الجسم الأسود

الجسم الأسود هو حجم مغلق مفرغ بحيث تبقى الجدران عند درجة حرارة ثابتة.



الشكل (7-1) مخطط لجسم أسود مثالي

أي أن الجدران تمتص وتعيد إصدار فوتونات الإشعاع الحراري (أمواج كهرومagnetostatic)، ونعلم أن طاقة الإشعاع تعطى بعلاقة ستيفان بولتزمان:

$$E = \sigma T^4 \quad (7-1)$$

حيث σ ثابت.

الموجة الكهرومغناطيسية تنتشر وفق المعادلة الموجية التالية:

$$\nabla^2 E = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (7-2)$$

حيث:

الحق الكهرومغناطيسي E و c سرعة الضوء.

وحل هذه المعادلة الموجية يأخذ الشكل:

$$E = A e^{i(kr - \omega t)} \quad (7-3)$$

حيث:

العدد الموجي والذي يعطي بالعلاقة:

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \quad (7-4)$$

$$\omega = 2\pi\nu \quad (7-5)$$

أما طاقة الفوتون:

$$E = \hbar\omega = \hbar 2\pi\nu = h\nu \quad (7-6)$$

أما الاندفاعة فهو :

$$P = \hbar k = \frac{\hbar\omega}{c} \quad (7-7)$$

ويماناً أن معادلة ماكسويل في الخلاء تحقق العلاقة:

$$\text{"معادلة لا بلاس"} \quad \nabla \vec{E} = 0$$

أي يمكن أن نكتب:

$$\begin{aligned} \nabla \vec{E} &= 0 & \nabla \cdot E e^{i(kr - \omega t)} &= 0 \\ E \cdot \nabla e^{i(kr - \omega t)} &= 0 & \Rightarrow i k E e^{i(kr - \omega t)} &= 0 \end{aligned}$$

ويماناً أن:

$$i \neq 0 \quad e^{i(kr - \omega t)} \neq 0$$

فهذا يعني أن :

$$\vec{E} \cdot \vec{k} = 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{k} \perp \vec{E}$$

أي أن اتجاه انتشار الموجة الكهرومغناطيسية عمودي على انتشار الحقل الكهرومغناطيسي E .

نعلم أنه إذا كان لدينا حزمة ضوئية تمر عبر مقطب ما ، فإنها تخرج مستقطبة، وإذا كان هناك مقطب آخر على بعد معين من المقطب الأول وجهته عمودية عليه ، فإن الحزمة الضوئية لن تمر من المقطب الثاني ، وتكون الشدة المارة

$$I = 0$$

ومن ثم فإنه يمكننا في لحظة ما قياس استقطابين فقط للموجة الكهرومغناطيسية (الفوتون)، ومن ثم يجبأخذ الاستقطابين الذين يخضع لهما الفوتون بعين الاعتبار لتكن dn_k العدد الوسطي للفوتونات في واحدة الحجوم، وهذه الفوتونات تمتلك استقطاباً معيناً ، وحيث إن k العدد الموجي يأخذ القيم في المجال التالي : $[k + dk]$

عندئذ يمكننا أن نكتب:

$$dn_k = F_{BE} \cdot g(k) dk \quad (7-8)$$

حيث:

F_{BE} تابع توزع بوزة- أينشتاين، و $g(k) \cdot dk$ كثافة الحالات، أي:

$$dn_k = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \quad (7-9)$$

ولكن بما أنه يجب أن نأخذ استقطابي الفوتون بعين الاعتبار فتصبح العلاقة:

$$dn_k = \frac{2}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \quad (7-10)$$

$$dn_k = \frac{2}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} 4\pi k^2 \frac{dk}{(2\pi)^3} \quad (7-11)$$

وبما أن $\frac{\omega}{c} = k$ فيمكن أن نكتب لأي التردد الزاوي:

$$dn_\omega = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (7-12)$$

حيث إن :

العدد الوسطي للفوتونات التي تمتلك ترددًا ضمن المجال

$$[\omega, \omega + d\omega]$$

تعطى كثافة الإشعاع الوسطية بالشكل:

$$\bar{u}(\omega, T) = \hbar \cdot \omega \cdot d n_{\omega} \quad (7-13)$$

$$\bar{u}(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (7-14)$$

لنعرف المقدار:

$$\eta = \frac{\hbar \omega}{kT} = \beta \hbar \omega \quad (7-15)$$

فتصبح علاقة كثافة الإشعاع:

$$\bar{u}(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \frac{\eta^3 d\eta}{e^{\eta} - 1} \quad (7-16)$$

أما الطاقة الكلية الوسطية للإشعاع:

$$\overline{u_0}(T) = \int_0^{\infty} u(\omega, T) d\omega \quad (7-17)$$

أي نكامل على كامل ترددات الجملة.

بالتعويض نجد :

$$\overline{u_0}(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \left(\frac{KT}{\hbar} \right)^4 \frac{\eta^3 d\eta}{e^{\eta} - 1} \quad (7-18)$$

$$\overline{u_0}(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{KT}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\infty} \frac{\eta^3 d\eta}{e^{\eta} - 1} \quad (7-19)$$

ولكن :

$$\int_0^{\infty} \frac{\eta^3 d\eta}{e^{\eta} - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (7-20)$$

بالتعويض نجد :

$$\overline{u_0} = \frac{\pi^2}{15} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3} \quad (7-21)$$

نلاحظ من العلاقة السابقة أن الطاقة الكلية الوسطية للإشعاع يتناسب مع T^4

$$\overline{u_0}(T) \sim T^4 \implies \overline{u_0}(T) = \sigma T^4$$

وهو ليس إلا قانون ستيفان بولتزمان.

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^2}{15 (\hbar c)^3}$$

1-1-7 إيجاد قانون الإزاحة لفين:

بالاعتماد على المناقشة السابقة برهن قانون الإزاحة لفين Wein أي:

$$\lambda_{\max} T = \text{constant} \quad (7-22)$$

لنكتب كثافة الإشعاع بدلالة التردد ν :

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} d\nu \quad (7-23)$$

أو بدلالة الطول الموجي:

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{(e^{hc/kT\lambda} - 1)} \quad (7-24)$$

حيث استخدنا من:

$$|d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} |d\lambda|$$

للحسب مشتق كثافة الإشعاع بالنسبة للطول الموجي حيث تكون قيمة طاقة الإشعاع عظمى عندما يكون هذا المشتق معدوماً، نجد:

$$\begin{aligned} 8\pi hc \left[-\frac{5}{\lambda^6 (e^{hc/kT\lambda} - 1)} + \frac{e^{hc/kT\lambda}}{\lambda^5 (e^{hc/kT\lambda} - 1)^2} \frac{h.c}{kT\lambda^2} \right] &= 0 \quad (7-25) \\ \frac{e^{hc/kT\lambda}}{\lambda^5 (e^{hc/kT\lambda} - 1)^2} \frac{h.c}{kT\lambda^2} &= \frac{5}{\lambda^6 (e^{hc/kT\lambda} - 1)} \\ \frac{x e^x}{(e^x - 1)} &= 5 \end{aligned}$$

حتى تتحقق العلاقة السابقة يكون:

$$e^x(5 - x) - 5 = 0 \quad (7-26)$$

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT} \quad \text{أو:} \quad x = \frac{hc}{kT\lambda} \quad \text{حيث:}$$

وهي معادلة غير خطية (تحتوي على حد أسي)، يجب أن تحل بشكل عددي، وهذه المعادلة ستمتلك حلًّا عندما:

$$\chi_{max} = \frac{\hbar\omega_{max}}{KT} = constant$$

ولكن بما أن:

$$C = v\lambda \Rightarrow C = \frac{\omega\lambda}{2\pi} \Rightarrow \omega_{max} = \frac{2\pi C}{\lambda_{max}}$$

$$\frac{\hbar\omega_{max}}{KT} = \frac{2\pi\hbar C}{KT\lambda_{max}}$$

$$\lambda_{max}T = constant = 0.2896 \text{ cm.deg.}$$

وهو قانون الإزاحة لفين.

7-1-2 حساب ضغط الإشعاع (ضغط الفوتون)

احسب ضغط الإشعاع (الضغط الناتج عن غاز من الفوتونات) من القانون الأول في الترموديناميكي (بما أن E تفاضل تام):

$$dE = T \cdot dS - PdV \quad (7-27)$$

نجد أن الضغط يعطى بالعلاقة:

$$P = -\frac{dE}{dV} \quad (7-28)$$

$$\bar{P} = \sum_S \bar{n}_S \left(-\frac{\partial E_S}{\partial V} \right) \quad (7-29)$$

حيث:

\bar{n}_s : عدد الانشغال الوسطي للحالات الطاقية.

للحسب E_s فنجد:

$$E_s = \hbar\omega = \hbar c \cdot k = \hbar c (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (7-30)$$

$$E_s = \hbar c \frac{2\pi}{L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (7-31)$$

ويمكنا أن نكتب:

$$E_s = CL^{-1} = CV^{-\frac{1}{3}} \quad (7-32)$$

حيث إن: $C = constant$

بالاشتقاق بالنسبة للحجم نجد:

$$\frac{\partial E_s}{\partial V} = -\frac{1}{3} CV^{-\frac{4}{3}} = -\frac{1}{3} \frac{E_s}{V} \quad (7-33)$$

بالتعميض في علاقة الضغط:

$$\bar{P} = \sum_s \bar{n}_s \left(\frac{1}{3} \frac{E_s}{V} \right) \quad (7-34)$$

$$\bar{P} = \frac{1}{3} V^{-1} \sum_s \bar{n}_s E_s \quad (7-35)$$

$$\bar{P} = \frac{1}{3V} \bar{E}$$

أو بعبارة أخرى:

$$\bar{P} = \frac{1}{3} \bar{u}_0 \quad (7-36)$$

أي طاقة الإشعاع الحراري يتعلق بالطاقة الوسطية للإشعاع.

7-2 السعة الحرارية للأجسام الصلبة (نموذج ديباي)

في حال اهتزازات الشبكة البلورية تنتقل الطاقة ضمن الشبكة على شكل كميات مكتملة مقدارها $h\nu$ تسمى هذه الكميات : فونونات وهي عبارة عن بوزونات. إذا كانت كثافة الحالات تعطى بالعلاقة التالية:

$$g(v) = \begin{cases} \frac{qN}{v_d^3} v^2 & v \leq v_c \\ 0 & v > v_c \end{cases} \quad (7-37)$$

حيث إن : $v_c = v_d$

v_d : تواتر ديباي.

v_c : تواتر القطع . Cut off frequency

لحساب السعة الحرارية وفق نموذج ديباي في الشبكة البلورية نجد أنه : بما أن عدد الفونونات التي تملك تواتراً محصوراً ضمن المجال $[v, v + dv]$ هي dn_v ، وتعطى بالعلاقة :

$$dn_v = F_{BE} g(v). dv \quad (7-38)$$

$$dn_v = \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \frac{qN}{v_d^3} v^2 dv \quad (7-39)$$

ومن ثم تعطى طاقة هذه الجزيئات بالعلاقة التالية :

$$dE = hv \cdot dn_v = \frac{9Nh}{v_d^3} \frac{v^3}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} dv \quad (7-40)$$

لإيجاد الطاقة الكلية E_T نكامل على جميع التواترات أي:

$$E_T = \int dE = \int_0^{v_d} \frac{9Nh}{v_d^3} \frac{v^3}{e^{KT}-1} dv \quad (7-41)$$

$$E_T = \frac{9Nh}{v_d^3} \int_0^{v_d} \frac{v^3}{e^{KT}-1} dv \quad (7-42)$$

لتبسيط الشكل السابق ندخل متاحلاً جديداً ، وهو :

$$q_d = \frac{hv_d}{KT} \quad q = \frac{hv}{KT}$$

حيث تعطى درجة حرارة ديباي بالعلاقة:

$$T_d = \frac{hv_d}{K} \quad (7-43)$$

بتغيير المتاحلات السابقة في علاقه الطاقة الكلية نجد أن:

$$E_T = \frac{9Nh^4}{K^3 T^3 q_d^3} \int_0^{q_d} \frac{K^3 T^3 q^3}{h^3 (e^q - 1)} dq \quad (7-44)$$

$$E_T = \frac{9NkT}{q_d^3} \int_0^{q_d} \frac{q^3}{e^{q-1}} dq \quad (7-45)$$

$$E_T = 9NKT \left(\frac{K^3 T^3}{h^3 v_d^3} \right) \int_0^{q_d} \frac{q^3}{e^{q-1}} dq \quad (7-46)$$

$$E_T = 9KTN \left(\frac{T}{T_d} \right)^3 \int_0^{q_d} \frac{q^3}{e^{q-1}} dq$$

لإيجاد السعة الحرارية نشق علاقه الطاقة الكلية E_T بالنسبة لدرجة الحرارة فنجد:

$$C_V = \frac{\partial E_T}{\partial T} = 9Nk \left(\frac{T}{T_d} \right)^3 \int_0^{q_d} \frac{q^4 e^q}{(e^q - 1)^2} dq \quad (7-47)$$

بشكل عام يمكن حساب التكاملين السابقين عددياً من أجل الحصول على الطاقة والسعه الحرارية، ولكن في الحالتين الخاصتين:

1. $T \ll T_d$: نلاحظ أنه إذا كانت درجة الحرارة أصغر بكثير من درجة حرارة ديباي فإن المقدار $\rightarrow \infty$ لأن:

$$q_d = \frac{hv_d}{KT}, \quad T \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad q_d \rightarrow \infty$$

ويمـا أن التكامل التالي يعطـي بالشكل:

$$\int_0^{\infty} \frac{q^3}{e^{q-1}} dq = \frac{\pi^4}{15} \quad (7-48)$$

فتصبح عبارة الطاقة بالشكل:

$$E_T = 9NkT \left(\frac{T}{T_d}\right)^3 \frac{\pi^4}{15} \quad (7-49)$$

بالاشتقاق بالنسبة لـ T نوجد علاقة السعة الحرارية والتي هي بالشكل:

$$C_V = \frac{\partial E_T}{\partial T} = 12Nk \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_d}\right)^3 \quad (7-50)$$

نلاحظ أنه من أجل درجات الحرارة المنخفضة تتناسب السعة الحرارية مع مكعب درجة الحرارة أي: $C_V \propto T^3$ ، وهذا يتطابق تماماً مع التجربة.

2. $T \gg T_d$: نلاحظ أنه إذا كانت درجة الحرارة أكبر بكثير من درجة حرارة ديناميكي، من ثم يصبح المتحول q_d أصغر من الواحد لذا يمكننا نشر التابع e^q حسب سلسلة بالشكل:

$$e^q \cong 1 + q + \dots$$

بالتعويض في علاقة الطاقة:

$$E_T = 9kTN \left(\frac{T}{T_d}\right)^3 \int_0^{q_d} \frac{q^3}{1+q-1} dq \quad (7-51)$$

$$E_T = 9KTN \left(\frac{T}{T_d}\right)^3 \int_0^{q_d} q^2 dq \quad (7-52)$$

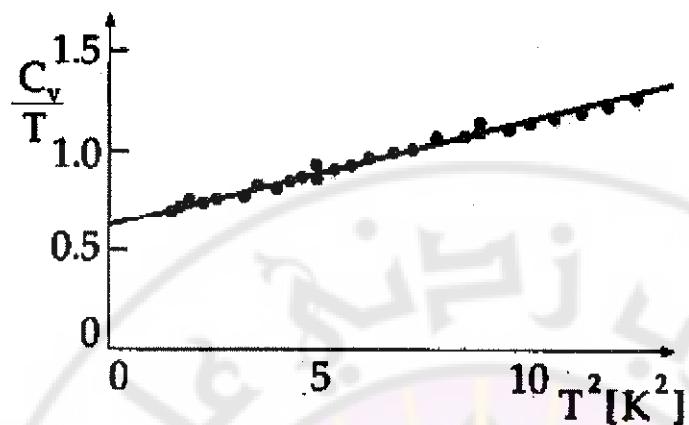
$$E_T = 3NKT \quad (7-53)$$

بالاشتقاق بالنسبة لـ T نوجد علاقة السعة الحرارية والتي من الشكل:

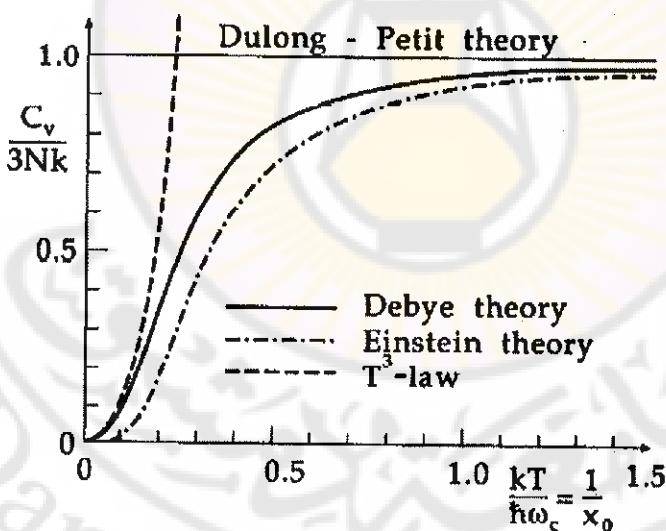
$$C_V = \frac{\partial E_T}{\partial T} = 3Nk \quad (7-54)$$

من أجل مول واحد: $C_V = 3R$

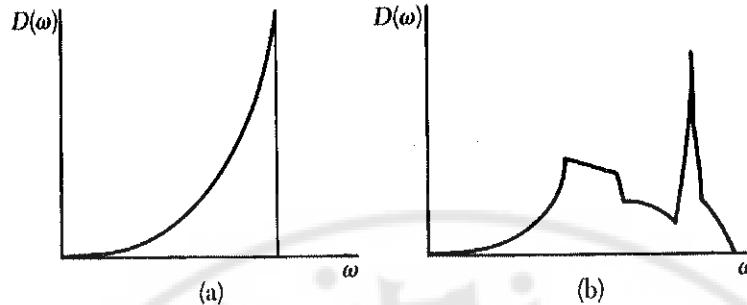
وهو قانون دولنغ وبيتي.



الشكل (2-7) السعة الحرارية لجسم صلب بدلالة T



الشكل (3-7) مقارنة بين نموذج ديباي ونموذج أينشتاين



الشكل (4-7) كثافة الحالات في نموذج ديباي (a) وكثافة الحالات من أجل بلورة حقيقة (b)

مثال (1-7)

احسب السعة الحرارية للألمونيوم حسب نموذج ديباي، وذلك عند الدرجة $T_d = 389K$ ، وذلك إذا علمت أن: $T = 40K$

الحل

نلاحظ أن: $T \ll T_d$ عندئذ يجب علينا استخدام قانون السعة الحرارية الذي هو من الشكل التالي:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} \cdot R \cdot \left(\frac{T}{T_d}\right)^3$$

$$C_v = \frac{12(3.14)^4}{5} \times 8.314 \times \left(\frac{40}{398}\right)^3 = 1.94 \text{ J.mole}^{-1}.K^{-1}$$

ملاحظة

إذا كان الشرط $T \ll T_d$ في المسألة السابقة غير محقق فيجب علينا أن نأخذ العلاقة الأساسية ونكمّل.

مثال (2-7)

احسب التغير في الإنتروبية لعينة من الماس كتلتها $1.2g$ ، إذا سخن بثبات الحجم من الدرجة $10K$ إلى الدرجة $100K$ ، علماً أن : $T_d = 1850K$ والوزن الذري : $12g.mole^{-1}$.

الحل

بما أن السعة الحرارية في نموذج ديباي تعطى بالشكل:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} \cdot R \cdot \left(\frac{T}{T_d}\right)^3$$

و بما أن تغير الإنتروبية تعطى بالشكل:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT \\ \Rightarrow \quad \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{12\pi^4}{5T} \cdot R \cdot \left(\frac{T}{T_d}\right)^3 dT \\ \Rightarrow \quad \Delta S &= \frac{12\pi^4 R}{5T_d^3} \int_{T_1}^{T_2} T^2 dT \\ \Rightarrow \quad \Delta S &= \frac{12 \times 3.14^4 \times 8.314}{5 \times (1850)^3} \left[\frac{100^3}{3} - \frac{10^3}{3} \right] \\ \Rightarrow \quad \Delta S &= 10.2 \times 10^{-2} J.K^{-1} \end{aligned}$$

وذلك من أجل مول واحد.

و بما أن : عدد المولات = كتلة المادة \div الوزن الذري

فيكون عدد مولات عينة الماس المستخدمة = $\frac{1.2}{12} = 0.1$ مول

ومن ثم تغير الإنتروبية يكون:

$$\Rightarrow \quad \Delta S = \frac{1.2}{12} \times 10.2 \times 10^{-2} = 1.02 \times 10^{-2} J.K^{-1}$$

3-7 تكافف بوزة - اينشتاين BE - Condensation

لنحسب أخفض طاقة ممكنة لغاز من النيزونات عدده جسيماته N وحجمه V

تنطق من علاقة كثافة الحالات:

$$g(E)dE = \frac{2\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} E^{\frac{1}{2}} dE \quad (7-55)$$

وبما أن عدد ذرات هذا الغاز التي تقع ضمن المجال $[E, E + dE]$ هي:

$$dn_E = F_{BE}g(E)dE \quad (7-56)$$

ن كامل العلاقة السابقة لنجعل على عدد الجزيئات الكلية:

$$N = \int_0^{\infty} F_{BE}g(E)dE \quad (7-57)$$

$$N = \frac{2\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\frac{1}{E^2} dE}{e^{\alpha e^{\frac{E}{kT}} - 1}} \quad (7-58)$$

حيث:

α تساوي إلى : $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$ و μ الكمون الكيميائي، ولدينا $0 \leq \alpha \leq 0$ دوماً، وذلك لأن الكمون الكيميائي سالب دوماً.

لأخذ: $dE = kTdq$ فيكون عندئذ :

بالتعويض في علاقة N نجد:

$$N = \frac{2\pi V(2mKT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{q^{\frac{1}{2}} dq}{e^{\alpha e^q - 1}} \quad (7-59)$$

لدينا :

في علاقه N عندما تزداد درجة الحرارة فإن عدد الجسيمات لن يتغير، من ثم يجب أن يكون التكامل متقابلاً حتى يتناسب مع ازدياد درجة الحرارة، ويتناقص هذا التكامل إذا كان الحد e^{α} في المقام موجباً، وكما ذكرنا فإن α موجبة دوماً . من ثم فعندما تزداد درجة الحرارة يجب أن تزداد قيمة α .

وبالمثل عند تناقص درجة الحرارة فإن قيمة α تتناقص، ويمكن أن تصل هذه القيمة إلى الصفر عند درجة حرارة T_0 ، ومن ثم تكون علاقه عدد الجسيمات

بالشكل:

$$N = \frac{2\pi V(2mKT_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{q^{\frac{1}{2}} dq}{e^{q-1}} \quad (7-60)$$

إن التكامل السابق يسمى: تكامل زيتا - ريمان وقيمه هي:

$$\int_0^{\infty} \frac{q^{\frac{1}{2}} dq}{e^{q-1}} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \xi\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \quad (2.61)$$

بالتعويض نجد:

$$N = \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}} (KT_0)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi} (2.61)}{2h^3} \quad (7-62)$$

$$N = \frac{V (2mKT_0\pi)^{\frac{3}{2}} (2.61)}{h^3} \quad (7-63)$$

$$V (2mKT_0\pi)^{\frac{3}{2}} (2.61) = Nh^3 \quad (7-64)$$

$$(2mKT_0\pi)^{\frac{3}{2}} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{2.61} \quad (7-65)$$

$$2mKT_0\pi = \left(\frac{N}{V} \frac{h^3}{2.61} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (7-66)$$

$$2mKT_0\pi = \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} h^2 (2.61)^{-\frac{2}{3}} \quad (7-67)$$

$$T_0 = \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2\pi m K} (2.61)^{-\frac{2}{3}} \quad (7-68)$$

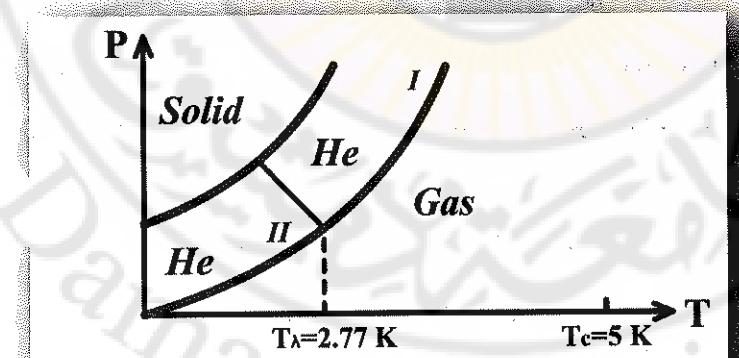
$$T_0 = \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2 c^2}{2\pi m c^2 K} (2.61)^{-\frac{2}{3}} \quad (7-69)$$

$$T_0 = \frac{(hc)^2 (2.61)^{-\frac{2}{3}}}{2\pi K m c^2} \rho^{\frac{2}{3}} \quad (7-70)$$

حيث الكثافة العددية:

$$\rho = \frac{N}{V}$$

أي من أجل كثافة معينة ρ لدينا درجة حرارة T_0 بحيث تجتمع البوزنات كلها في أدنى سوية طاقية ممكنة ، أي يحدث ما يسمى: تكافُف بوز - أينشتاين.



الشكل (5-7) المخطط الطوري لسائل الهيليوم

مثال 7-3:

أحسب الطاقة الكلية لغاز من البورونات وذلك عند الدرجة T .

الحل

$$E_T = \int dE = \int_0^\infty E \cdot F_{BE} \cdot g(E) \cdot dE$$

حيث إن:

$g(E)$ كثافة الحالات بدلالة الطاقة.

$$E_T = \frac{2\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}(KT)^{\frac{5}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{q^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha e^{q-1}}} dq$$

وذلك باعتبار أن:

$$q = \frac{E}{KT}$$

يمكنا أن نكتب التكامل الموجود في العلاقة السابقة على شكل سلسلة أي:

$$\int_0^\infty \frac{q^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha e^{q-1}}} dq = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{3}{2} \frac{e^{-\alpha n}}{n^{\frac{5}{2}}}$$

ومن ثم العلاقة التي تعبّر عن الطاقات الكلية لغاز من البورونات ، هي:

$$E_T = \frac{3\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}(KT)^{\frac{5}{2}}}{h^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha n}}{n^{\frac{5}{2}}} \quad (7-71)$$

نسمى $f = e^{-\alpha}$ بـ *Fugacity* ، ونلاحظ أن انفلات الغاز له علاقة بالكمون الكيميائي.



مسائل

مسألة 1:

بحسب قانون ستيفان بولتزمان يتاسب إشعاع الجسم الأسود مع T^K حيث $K = 4$.
لنفترض وجود غاز من الفوتونات محتوى في جسم أسود ذي N بعد، ما قيمة K في هذه
الحالة؟.

مسألة 2:

تتصرف الشمس كأنها جسم أسود درجة حرارته 6000°K وقطر 10^6 Km ، ما القدرة
التي تصدر على شكل إشعاع (في مجال الأمواج الميكروية 3 cm^{-1}) من أجل مجال
ترددات $df = 10^6$ ؟

مسألة 3:

إشعاع كهربطي يملاً تجويفاً معزولاً حرارياً حجمه V عند الدرجة T_1 ، إذا تمدد التجويف
بشكل شبه سكوني إلى حجم $8V$ ، ما درجة الحرارة النهائية T_2 .

مسألة 4:

من أجل غاز من الفوتونات أوجد علاقة تعطي S بدلالة T و V و اكتب ds بدلالة dV و dT وأوجد:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \right)_V \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{تعطي معادلة تقاضية}$$

لـ \bar{n} القيمة الوسطية كثافة طاقة الإشعاع ، وبماكملة المعادلة نحصل على قانون ستيفان
بولتزمان.

مسألة 5:

مادة عازلة صلبة لها قرينة الإنكسار n ، احسب مساهمة إشعاع الجسم الأسود في
السعة الحرارية للمادة عند الدرجة $K = 300$ ، قارن النتيجة مع السعة الحرارية الكلاسيكية
للشبكة البلورية $3R$ للمول.

مسألة 6:

تبلغ حرارة الانفجار النووي الإنشطاري $K = 10^6$ بفرض أن هذا صحيح من أجل كرة قطرها 10 cm (نفترض أن الكرة جسم أسود)، احسب بشكل تقريري:

- 1- معدل الإشعاع الكهرطيسى الكلى الصادر عن سطح الكرة.
- 2- تدفق الإشعاع على بعد 1 km
- 3- الطول الموجي الموافق إلى القيمة العظمى للإشعاع.

مسألة 7:

درجة حرارة سطح الشمس تبلغ $K = 5500^\circ \text{C}$ ، ونصف القطر $R = 7 \times 10^{10} \text{ cm}$

ونصف قطر الأرض $r = 6.37 \times 10^8 \text{ cm}$ ، والمسافة الوسطية بين الشمس والأرض $L = 1.5 \times 10^{13} \text{ cm}$. باستخدام تقرير يفترض أن الشمس والأرض تمتصان جميع الإشعاع الكهرطيسى الوارد عليهمما، الأرض في حالة توازن أي درجة الحرارة لا تتغير على الرغم من أن الأرض تمتص وتتصدر الإشعاع. أوجد علاقة تقريرية لدرجة حرارة الأرض دلالة التوابت الفاكية المعطاة ، واحسب درجة الحرارة عددياً.

مسألة 8:

ما مقدار تغير الإنتروربية في إشعاع كهرطيسى ضمن تجويف عندما تزداد درجة الحرارة من 1000 إلى 2000 K .

مسألة 9:

لنعتبر أن الشمس والأرض هي أجسام سوداء مثالية، وحولها فراغ تام. درجة حرارة الشمس $K_s = 6000$ ، وفرض درجة حرارة سطح الأرض منتظمة، ونصف قطر الأرض

$$R_E = 6.4 \cdot 10^6 \text{ m} , R_E = 7.0 \cdot 10^8 \text{ m} , \text{ والمسافة بينهما } d = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ m}$$

وكتلة الشمس $M_s = 2.0 \cdot 10^{30}$ Kg

-a أوجد درجة حرارة الأرض

b أوجد قوة الإشعاع على الأرض .Radiation force

عند أي بعد عن الشمس يمكن أن تتصهر جسيمة معدنية K

مسألة 10:

ليكن لدينا مجموعة من الذرات في بعدين، وهذه الذرات يمكن أن تهتز بشكل جمعي collective مثل نموذج ديباي ، ولكن في بعدين فقط.

a- اشتق علاقة تعطي عدد الأنماط الأولية ضمن المجال $d\omega$ ، اكتب العلاقة

بدالة N و ω_0 أعلى قيمة للتواتر مسمومة.

أوجد علاقة E و C_v .

مسألة 11:

لدينا ذرة ذات-حالتين (سويتين للطاقة) عند الدرجة T ، لدينا ثلاثة عمليات ممكنة

الحدث:

1- تنتقل الذرات من السوية 1 إلى السوية 2 عبر امتصاص فوتون، بحسب

العلاقة:

$$\left(\frac{dN_1}{dt} \right)_{abs} = -B_{12} N_1 \rho(v)$$

2- تنتقل الذرات من السوية 2 إلى السوية 1 عبر إصدار فوتون بشكل تلقائي،

بحسب العلاقة:

$$\left(\frac{dN_1}{dt} \right)_{spont} = -A_{21} N_2$$

3- تنتقل الذرات من السوية 2 إلى السوية 1 عبر إصدار فوتون بشكل محرض

stimulated emission، بحسب العلاقة:

$$\left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{abs} = -B_{21} N_2 \rho(v)$$

عدد الذرات N_1 و N_2 في حالة توازن، وكثافة الإشعاع تعطى بـ:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi.h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/\tau} - 1}$$

- a ما النسبة N_2/N_1

- b احسب نسبة الأمثل B_{21}/B_{12} و A_{21}/B_{21}

- c من نسبة الإصدار التلقائي والمحرّض ناقش الاستطاعة اللازمة لتوليد ليزر ذي نبضات قصيرة.

الفصل الثامن

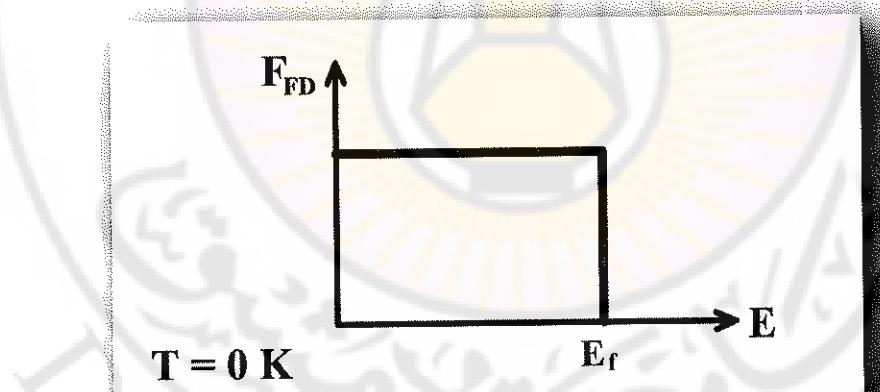
تطبيقات على إحصاء فيرمي ديراك F_{FD}

1-8 مقدمة

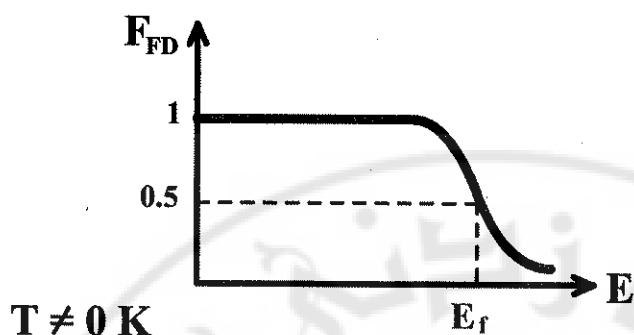
يأخذ إحصاء فيرمي ديراك كما رأينا الشكل:

$$\bar{n}_s = F_{FD} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_s - \mu)} + 1} \quad (8-1)$$

حيث $\varepsilon_s = E_f - \mu$ هي طاقة فيرمي للجملة المؤلفة من الغاز الإلكتروني. بسبب مبدأ الاستبعاد لباولي سيمثل الغاز الإلكتروني طاقة وسطية مرتفعة حتى في الدرجة $T = 0^{\circ}K$ كما سنرى لاحقاً. عند هذه الدرجة كل السويات الأدنى من سوية فيرمي تكون مشغولة ، والسويات فوق سوية فيرمي خالية، انظر الشكل.



الشكل (8-1) توزع فيرمي-ديراك عند درجة حرارة $T = 0^{\circ}K$



الشكل(8-2) توزع فيرمي-ديراك عند درجة حرارة T

تعطى الطاقة بالعلاقة:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (8-1)$$

$$\mu = \varepsilon_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} \quad (8-2)$$

حيث k_f العدد الموجي الموافق لطاقة فيرمي ε . كل السويات $k < k_f$ مملوئة والسويات $k > k_f$ فارغة، ويمكن أن نكتب:

$$N = \frac{2V}{(2\pi)^3} \left(\frac{4}{3} \pi k_f^3 \right) \quad (8-3)$$

حيث N عدد السويات الطاقية الواقعة ضمن الحجم الكروي $\left(\frac{4}{3} \pi k_f^3 \right)$ حيث قمنا

بالضرب ب 2 لأخذ السبيبن بعين الاعتبار، ويكون:

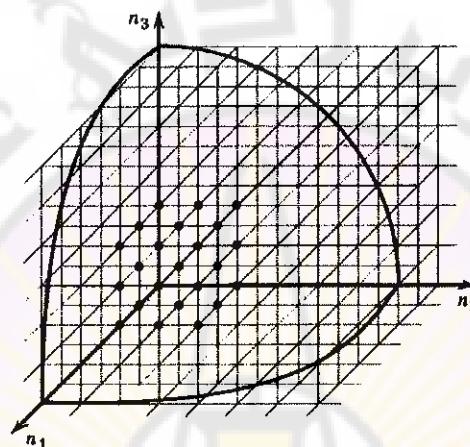
$$k_f = \left(3\pi^2 \cdot \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8-4)$$

ويمكن كتابة علاقة طاقة فيرمي بالشكل:

$$E_f = \mu = \frac{\hbar^2}{2m} k_f^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \cdot \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (8-5)$$

ملاحظة:

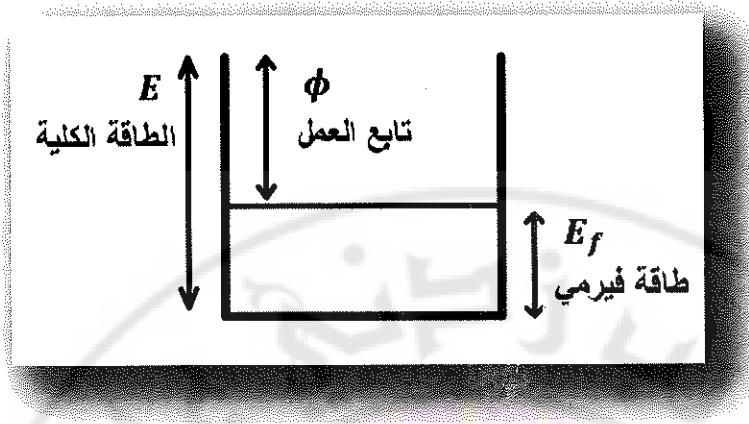
إن تغير طاقة فيرمي مع تغير درجة الحرارة مهم ، أي طاقة فيرمي عند الدرجة صفر تساوي تقريباً طاقة فيرمي عند أي درجة T ، $E_{f_0} = \mu_0 = E_f$



الشكل (8-3) عدد الحالات من أجل جملة من الفيرميونات

8-2 الغاز الإلكتروني:

إن الكترونات التكافؤ الحرية في المعادن لا تكون مترتبة بشدة مع الذرات ولا تستطيع الحركة بشكل حر ضمن المعادن، مما يعني أننا نستطيع معاملتها على أنها جسيمات حرية تتحرك ضمن كمون ثابت (حقل كهربائي).



الشكل (4-8) البئر الكموني الذي يمثل الإلكترونات في معدن

عند حدود المعدن تكون قيمة الكمون مرتفعة ، وذلك بسبب القوى الكهربائية ، أي يمكن اعتبار الغاز الإلكتروني هو غاز مؤلف من فيرميونات ضمن صندوق ، وتكون السويات الطاقية:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (8-6)$$

مثال 1-8

أوجد علاقة تربط بين E_{f_0} (سوية طاقة فيرمي عند الدرجة $T = 0k$) وبين كثافة الإلكترونات الناقلة في المعدن.

الحل

إن كثافة الحالات بدلالة الطاقة تعطى بالعلاقة:

$$g(E)dE = \frac{2\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} E^{\frac{1}{2}} \quad (8-7)$$

ولإيجاد عدد الجسيمات الكلية نكتب العلاقة التالية:

$$N = (2S + 1) \int_0^{\infty} F_{FD} g(E) dE \quad (8-8)$$

نلاحظ أننا ضربنا بالمقدار $2S + 1$ ، وذلك لأنه يجب عليناأخذ السبين بعين الاعتبار ، وبما أن الإلكترونات هي فيرميونات ، فإن $\frac{1}{2} = S$ وبالتالي:

$$2S + 1 = 2$$

وبما أن السويات الأعلى من سوية فيرمي تكون فارغة ، نأخذ التكامل من الصفر وحتى طاقة فيرمي فقط، ومن ثم تصبح علاقة عدد الجسيمات الكلية بالشكل:

$$N = 2 \int_0^{E_f} F_{FD} g(E) dE$$

و بما أن توزع فيرمي - ديراك يأخذ عند الدرجة $T = 0 K$ إحدى القيمتين التاليتين:

$$F_{FD} = 1$$

$$E < E_{f_0}$$

$$F_{FD} = 0$$

$$E < E_{f_0}$$

بأخذ الحالة الأولى وتعويضها في العلاقة عدد الجسيمات الكلية نجد:

$$N = \frac{4\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{E_{f_0}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

$$N = \frac{4\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \left(\frac{2}{3} E_{f_0}^{\frac{3}{2}} \right)$$

ومن ثم يكون:

$$E_{f_0} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (8-9)$$

$$E_{f_0} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (8-10)$$

فإذا رمزاً للعدد الموجي المقابل لطاقة فيرمي:

$$K_f = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (8-11)$$

فيكون:

$$K_f = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (8-12)$$

حيث :

$$n = \frac{N}{V} \text{ الكثافة العددية للإلكترونات.}$$

بالتعويض في علاقة الطاقة:

$$E_{f_0} = \frac{\hbar^2 K_f^2}{2m} \quad (8-13)$$

نحصل على:

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \cdot \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (8-14)$$

وهي نفس العلاقات التي أربناها في الفقرة السابقة.

مثال 8-2

احسب الطاقة الوسطية لكل جسيمة من أجل غاز فيرمي مؤلف من N جسيمة عند الدرجة $T = 0k$.

الحل:

بما أن الطاقة الوسطية تعطى بالعلاقة:

$$E_{ave} = \frac{(2S+1)}{N} \int_0^{E_f} E \cdot dn_E \quad (8-15)$$

وبما أنه لدينا غاز فيرمي ، يكون:

$$E_{ave} = \frac{2}{N} \int_0^{E_f} E \cdot dn_E \quad (8-16)$$

$$E_{ave} = \frac{2}{N} \int_0^{E_f} E \cdot F_{FD} \cdot g(E) dE \quad (8-17)$$

$$E_{ave} = \frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \int_0^{E_f} \frac{E^{\frac{3}{2}}}{e^{(E-E_f)/KT} + 1} dE \quad (8-18)$$

سنأخذ الحالة التي تكون فيها $E > E_{f_0}$ ، من ثم تصبح العلاقة السابقة:

$$E_{ave} = \frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \int_0^{E_{f_0}} E^{\frac{3}{2}} dE \quad (8-19)$$

$$E_{ave} = \frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \left(\frac{2}{5} E_{f_0}^{\frac{5}{2}} \right) \quad (8-20)$$

ومن العلاقة التي أوجدناها في التمرين السابق:

$$E_{f_0} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (8-21)$$

بتعييضها في علاقه الطاقة الوسطية نجد:

$$E_{ave} = \frac{3}{5} E_{f_0} \quad (8-22)$$

نلاحظ أن الطاقة الوسطية لغاز من الفيرمونات مرتفعة كما ذكرنا سابقا.

مثال 3-8

احسب طاقة فيرمي لمعدن من البوتاسيوم كثافته $0.86 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3} = \rho$ والوزن الذري له هو 39 وتكافؤه يساوي إلى 1.

الحل

لنحسب أولاً الكثافة العددية للإلكترونات التي تعطى بالعلاقة:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N_a \cdot \rho}{\text{الوزن الذري}}$$

حيث:

$$(عدد أفوغادرو) \quad N_a = 6.02 \times 10^{26} \frac{\text{atom}}{\text{Kmole}}$$

بالتعميض نجد:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{(6.02 \times 10^{26})(0.86 \times 10^3)}{39} = 1.33 \times 10^{28} \text{ atom.m}^{-3}$$

وبما أن تكافؤ عنصر البوتاسيوم هو الواحد (هذا معناه أن كل ذرة ستشارك بإلكترونها الخارجي الوحيد في عملية النقل في المعدن)، من ثم عدد الإلكترونات هو نفسه عدد الذرات:

$$n = \frac{N}{V} = 1.33 \times 10^{28} \text{ atom.m}^{-3}$$

وبما أن طاقة فيرمي تساوي إلى:

$$E_{f_0} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

بتعويض القيم الثابتة نجد:

$$E_{f_0} = 2.05 \text{ eV}$$

تطبيق: من أجل معدن النحاس (كثافته 9 gram/cm^3) وزنه الذري 63.5

لدينا

$$\frac{9}{63.5} = 0.14 \text{ moles/cm}^3$$

$$\frac{N_a}{V} = 8.4 \times 10^{22} \text{ electron/cm}^3$$

$$T_F = \frac{\mu}{k} \approx 80000 \text{ } ^\circ\text{K}$$

لاحظ أن درجة حرارة فيرمي لمعدن مثل النحاس أكبر بكثير من درجة حرارة الغرفة .300 $^\circ\text{K}$.

مثال 4-8:

احسب الطاقة الكلية لغاز من الفيرميونات وذلك عند درجة معينة ما T .
الحل

بما أن الطاقة الكلية تعطى بالعلاقة:

$$E_T = \int_0^\infty E \cdot F_{FD} \cdot g(E) \cdot dE \quad (8-23)$$

$$E_T = \frac{4\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\frac{3}{2}}{e^{\alpha e^{E/KT}} + 1} dE \quad (8-24)$$

وبيما ندرس عند درجة حرارة T فيجب علينا إنجاز التكامل أي:

$$E_T = \frac{4\pi V(2mKT)^{\frac{3}{2}} \cdot KT}{h^3} \int_0^\infty \frac{q^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha e^{q+1}}} dq \quad (8-25)$$

حيث أدخلنا متغيراً جديداً : $q = \frac{E}{KT}$

ومن ثم تصبح علاقة الطاقة الكلية بالشكل:

$$E_T = \frac{4\pi V(2mKT)^{\frac{3}{2}} \cdot KT}{h^3} \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{1}{2}\right) \sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{-n\alpha}}{\frac{n^{\frac{5}{2}}}{n^2}} \quad (8-26)$$

$$E_T = \frac{3V(2\pi mKT)^{\frac{3}{2}} \cdot KT}{h^3} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{f^n}{n^{\frac{5}{2}}} \quad (8-27)$$

حيث : $f = e^{-\alpha}$ ويسمى بانفلات الغاز .

نلاحظ أن الطاقة الكلية لغاز من الفيرمونات تختلف عن الطاقة الكلية لغاز من البوزونات بالحد $n^{n+1} - 1$ ، أي أن هناك حدوداً ذات إشارات متباينة (سالبة ومحببة) في علاقة الطاقة الكلية لغاز الفيرمونات.

8-3 السعة الحرارية للغاز الإلكتروني:

لا تشكل الإلكترونات دوراً كبيراً في السعة الحرارية للمعادن في درجات الحرارة العادية، يمكن حساب السعة الحرارية للإلكترونات من العلاقة:

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad (8-28)$$

($\bar{E}(T)$) الطاقة الوسطية للإلكترونات. إذا كانت الإلكترونات تخضع لإحصاء كلاسيكي نحصل على:

$$C_V = \frac{3}{2} N.k \quad E = \frac{3}{2} N.kT \quad (8-29)$$

أما من أجل الإلكترونات التي تخضع لإحصاء فيرمي ديراك، فتكون النتيجة مختلفة. معظم الإلكترونات تشغّل سويات أقل بكثير من طاقة فيرمي، ومن ثم لا تتأثر بأي تغيير بسيط في درجة الحرارة T ، ومن ثم لا تسهم هذه الإلكترونات في السعة الحرارية. فقط الإلكترونات التي تقع ضمن مجال من مرتبة $k.T$ من سوية فيرمي تسهم في السعة الحرارية بمقدار $\frac{3}{2} k$ للواحد. إذا عرفنا $\rho(\varepsilon) d\varepsilon$ بأنها تمثل عدد الإلكترونات ضمن المجال $[\varepsilon + d\varepsilon]$ ، يمكن أن نكتب عدد الإلكترونات في هذه المنطقة بشكل تقريري:

$$N_{eff} \approx \rho(\mu)kT \quad (8-30)$$

والسعّة الحرارية:

$$C_V = N_{eff} \left(\frac{3}{2} k \right) = \frac{3}{2} k^2 \rho(\mu)T \quad (8-31)$$

ويمكن أن نكتب عدد الإلكترونات القريبة من سوية فيرمي بدلالة العدد الكافي للإلكترونات

$$N_{\text{eff}} \approx \left(\frac{kT}{\mu} \right) N \quad (8-32)$$

و:

$$C_V = \frac{3}{2} N k \left(\frac{kT}{\mu} \right) = \nu \frac{3}{2} R \left(\frac{T}{T_v} \right) \quad (8-33)$$

نلاحظ أن السعة الحرارية الإلكترونية تتناسب مع T ، ويمكن كتابة:

$$C_V^{(e)} = \gamma T \quad (8-34)$$

السعة الحرارية الكلية:

$$C_V = C_V^{(e)} + C_V^{(L)} = \gamma T + AT^3 \quad (8-35)$$

حيث $C_V^{(L)}$ السعة الحرارية الناتجة عن الشبكة البلورية.

الحساب السابق للسعة الحرارية للغاز الإلكتروني هو حساب تقريري ، يعطي تقديرأً للمرتبة لا أكبر. لنجري الحساب بدقة أكبر نبدأ من الطاقة الوسطية للغاز الإلكتروني:

$$\bar{E} = \sum_r \frac{\epsilon_r}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1} \quad (8-36)$$

يمكن استبدال المجموع بتكمال لأن السويات الطافية قريبة جداً من بعضها بعضاً.

$$\bar{E} = 2 \int_0^{\infty} F(\epsilon) \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^{\infty} \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \rho(\epsilon) d\epsilon \quad (8-37)$$

تمثل $\rho(\epsilon) d\epsilon$ بأنها حالات الطاقة الانسحابية التي تقع ضمن المجال $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ ولدينا الشرط:

$$2 \int F(\epsilon) \rho(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \rho(\epsilon) d\epsilon = N \quad (8-38)$$

يمكن البرهان أن تكامل من هذا الشكل يمكن أن يعطى بالعلاقة:

$$\int_0^{\infty} F(\epsilon) \rho(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\infty} \varphi(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[\frac{d\varphi}{d\epsilon} \right]_{\mu} + \dots \quad (8-39)$$

باستخدام نتيجة التكامل السابق:

$$\bar{E} = 2 \int_0^{\infty} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left[\frac{d}{d\epsilon} (\epsilon \rho) \right]_{\mu} \quad (8-40)$$

بما أن $\mu \approx \mu_o$ يمكن حساب التكامل على الشكل:

$$2 \int_0^{\mu} \varepsilon \cdot \rho(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \int_0^{\mu_o} \varepsilon \cdot \rho(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \int_{\mu_o}^{\mu} \varepsilon \cdot \rho(\varepsilon) d\varepsilon \\ = \bar{E}_o + 2\mu_o \rho(\mu_o)(\mu - \mu_o) \quad (8-41)$$

ولدينا:

$$\rho' = \frac{d\rho}{d\varepsilon} \quad , \quad \frac{d}{d\varepsilon}(\varepsilon\rho) = \rho + \varepsilon\rho' \quad (8-42)$$

تصبح العلاقة (8-41) على الشكل:

$$\bar{E} = \bar{E}_o + 2\mu_o \rho(\mu_o)(\mu - \mu_o) + \frac{\pi^2}{3}(kT)^2 [\rho(\mu_o) + \mu_o \rho'(\mu_o)] \quad (8-43)$$

نستطيع تحديد μ من الشرط (8-38)

$$2 \int_0^{\mu} \rho(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{3}(kT)^2 \rho'(\mu) = N \quad (8-44)$$

يمكن حساب المشتق في الحد التصحيحي عند قيمة μ_o ,

$$2 \int_0^{\mu_o} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \int_0^{\mu_o} \rho(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \int_{\mu_o}^{\mu} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = N + 2\rho(\mu_o)(\mu - \mu_o) \quad (8-45)$$

ويصبح الشرط (8-44) بالشكل:

$$2\rho(\mu_o)(\mu - \mu_o) + \frac{\pi^2}{3}(kT)^2 \rho'(\mu_o) = 0 \quad (8-46)$$

أو:

$$(\mu - \mu_o) = -\frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \frac{\rho'(\mu_o)}{\rho(\mu_o)} = 0 \quad (8-47)$$

وتصبح المعادلة (8-43) بالشكل:

$$\bar{E} = \bar{E}_o - \frac{\pi^2}{3}(kT)^2 \mu_o \rho'(\mu_o) + \frac{\pi^2}{3}(kT)^2 [\rho(\mu_o) + \mu_o \rho'(\mu_o)] \quad (8-48)$$

$$\bar{E} = \bar{E}_o + \frac{\pi^2}{3}(kT)^2 \rho(\mu_o) \quad (8-49)$$

ويمكن حساب السعة الحرارية:

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{2\pi^2}{3} k^2 \rho(\mu_o) T \quad (8-50)$$

كثافة الحالات للغاز الإلكتروني:

$$\rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{(2\pi)^3} \left(4\pi k^2 \frac{dk}{d\varepsilon} d\varepsilon \right) = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (8-51)$$

ولكن لدينا:

$$\mu_o = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8-52)$$

وبالتعويض:

$$\rho(\mu_o) = V \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8-53)$$

يمكن كتابة العلاقة السابقة بدلالة طاقة فيرمي وعدد الإلكترونات على الشكل:

$$\rho(\mu_o) = \left[\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \left(3\pi^2 N \right)^{\frac{1}{2}} \right] \left[\frac{1}{\mu_o} \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 N \right)^{\frac{3}{2}} \right] = \frac{3}{4} \frac{N}{\mu_o} \quad (8-54)$$

والسعدة الحرارية الإلكترونية:

$$C_v = \frac{\pi^2}{2} k^2 \frac{N}{\mu_o} T = \frac{\pi^2}{2} k \cdot V \frac{kT}{\mu_o} \quad (8-55)$$

$$C_v = \frac{3}{2} R \left(\frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{\mu_o} \right) \quad (8-56)$$

نحصل أيضاً على تناسب من الشكل $C_v \propto T^{(e)}$ كما في المعالجة التقريبية.

4-8 مفعول الإصدار الحراري "مفعول ريتشاردسون"

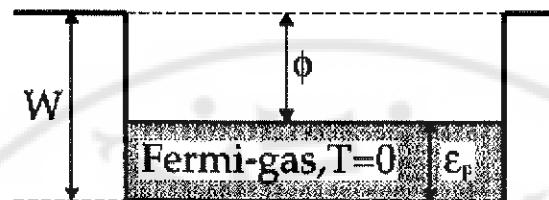
Thermo Ionic effect "Richardson Effect"

إذا تم تسخين الغاز الإلكتروني في معدن ستحدث إثارة لليكرونات ، وستشغل سويات أعلى بحسب توزع فيرمي ديراك، و سوف نفترض أن جميع الإلكترونات التي تصطدم

بالسطح dA ، والتي تملك اندفاع p_z - دون الاهتمام بالمركبات الموازية للسطح - بحيث

ستغادر المعدن انظر الشكل (5-8)

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} \geq W$$



الشكل (5-8)

معدل إصدار الإلكترونات يعطى بالعلاقة:

$$R = \frac{d^2 N}{dA dt} = \frac{2}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \cdot \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} dp_z \cdot \frac{p_z}{m} \langle n_p \rangle^{FD} \quad (8-57)$$

عدد حالات الإنفاذ المكتمم يعطى بـ

$$\frac{2}{h} d^3 \vec{p} \int d^3 x = \frac{2V}{h^3} d^3 \vec{p} \quad (8-58)$$

العدد (2) الذي يسبق التكامل لأخذ توجهات السبين بعين الاعتبار ، ولدينا توزع فيرمي ديراك

$$\langle n_p \rangle^{FD} = \frac{1}{\exp\left\{\beta\left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right)\right\} + 1} \quad (8-59)$$

بالتعميض في المعادلة رقم (8-57) والمتكاملة على المتغيرات p_x و p_y بأخذ إحداثيات قطبية من الشكل:

$$p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2} \quad \text{و} \quad p_y = psis\phi \quad \text{و} \quad p_x = p \cos\phi \quad (8-60)$$

$$dp_x dp_y = p \cdot dp \cdot d\phi \quad (8-61)$$

نحصل على:

$$R = \frac{4\pi}{mh^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} dp_z \int_0^{\infty} \frac{p_z}{\exp\left\{\frac{p^2}{2mkT} + \frac{p_z^2}{2mkT} - \frac{\mu}{kT}\right\} + 1} \cdot p_z dp_z \quad (8-62)$$

$$R = \frac{4\pi kT}{h^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} p_z dp_z \cdot \ln \left[1 + \exp \left\{ -\frac{p_z^2}{2mkT} + \frac{\mu}{kT} \right\} \right] \quad (8-63)$$

حيث استخدمنا من العلاقة:

$$\frac{d}{dx} \ln [1 + e^x] = \frac{e^x}{1 + e^x} = \frac{1}{e^{-x} + 1} \quad (8-64)$$

حيث $\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m}$ ، بتعويض في العلاقة (8-64) نجد:

$$R = \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_W^{\infty} d\epsilon \ln \left[1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \varepsilon}{kT} \right\} \right] \quad (8-65)$$

الحد $\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right)$ صغير جداً من أجل معظم درجات الحرارة المدروسة ، ومن ثم

نستطيع النشر $\ln(1+x) \approx x$ ، وتصبح المعادلة:

$$R = \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_W^{\infty} d\epsilon \exp \left\{ \frac{\mu - \varepsilon}{kT} \right\} = \frac{4\pi m(kT)^2}{h^3} \exp \left\{ \frac{\mu - W}{kT} \right\} \quad (8-66)$$

ما يطابق النتيجة في الحالة الكلاسيكية.

في الحالة الكلاسيكية تابعة الكمون الكيميائي لدرجة الحرارة تأخذ الشكل:

$$z = \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} = \frac{n\lambda^3}{g} = \frac{N}{gV} \frac{h^3}{4\pi m(kT)^{3/2}} \quad (kT \gg \epsilon_f) \quad (8-67)$$

أما في الحالة الكمومية فإن $\varepsilon_f \approx \mu$ وذلك لأن

$$z = \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} = \exp \left\{ \frac{\epsilon_f}{kT} \right\} \quad (kT \ll \epsilon_f) \quad (8-68)$$

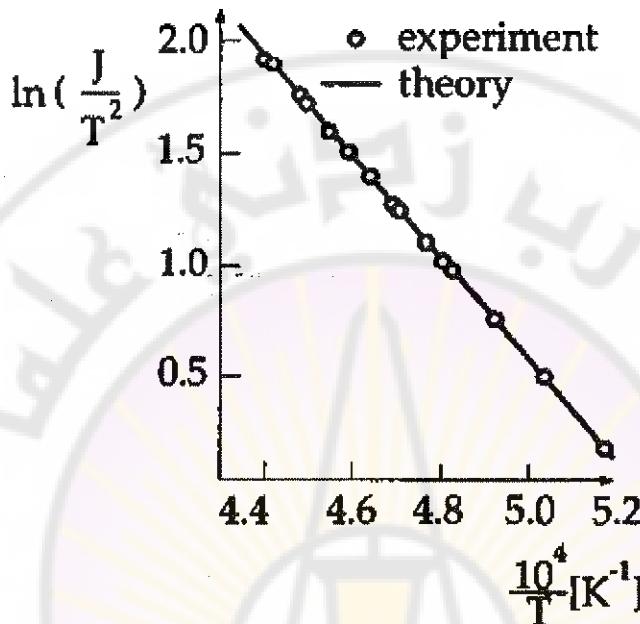
وتعطى كثافة التيار في الحالة الكلاسيكية:

$$J_{class} = eR = \frac{N}{V} e \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{W}{kT} \right\} \quad (8-69)$$

حيث تابع العمل يمتد إلى قاع البئر الكموني . وفي الحالة الكمومية:

$$J_{qm} = eR = \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 \exp \left\{ -\frac{\phi}{kT} \right\} \quad (8-70)$$

أي في الحالة الكمومية، $\phi - W = \varepsilon$ العلاقة الكمومية تتطابق تماماً مع القيم التجريبية خلافاً للعلاقة الكلاسيكية (انظر الشكل 8-6).



الشكل (8-6) كثافة تيار الإصدار بدلالة درجة الحرارة

..... على الرغم من تشابه علاقتي معدل الإصدار الكلاسيكية والكمومية إلا أن الكمون الكيميائي مختلف في الحالتين ويجب استخدام المعالجة الكمومية للغاز الإلكتروني. في حال عدم وجود حقل كهربائي لإزاحة الإلكترونات من قرب سطح المعدن، يعطي معدل عودة الإلكترونات بالعلاقة:

$$R = \frac{1}{4V} \langle v \rangle = \frac{1}{4kT} \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (8-71)$$

وضغط الغاز الإلكتروني يعطى بالعلاقة:

$$p = 2kT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} \quad (8-72)$$

حيث μ الكمون الكيميائي للإلكترونات في الغمامنة الإلكترونية المجاورة للسطح.

(برهن العلاقة السابقة)

من المعادلتين (8-71) و (8-72) نجد معدل العودة الإلكترونات:

$$R = \frac{4\pi m}{h^3} (kT)^2 \exp\left\{\frac{\mu-W}{kT}\right\} \quad (8-73)$$

ونجد أن معدل الإصدار والعودة متطابقين كما يجب أن يكون في حالة التوازن، وتذكر أن الإلكترونات داخل المعدن تخضع لاحصاء فيرمي - ديراك بينما الإلكترونات خارج المعدن تخضع لاحصاء بولتزمان.

8-4 المفعول الكهرومغناطيسي " مفعول هالواش"

Photo Electric Effect " Hallwachs Effect"

لتحسب كثافة تيار الإلكترونات الصادرة من معدن درجة حرارته T ، عند إضافة سطح المعدن بضوء ذي طول موجة قصير. من أجل ذلك لنفرض أن المعدن يمكن أن يمثل بالنموذج نفسه في الفقرة السابقة (انظر الشكل 8-5)، وافتراض أن الإلكترون الذي ينثر فوتون يكتسب طاقة الفوتون $\hbar\omega$ إضافة إلى طاقته الحركية.

يستطيع الإلكترون الذي يتمتص طاقة فوتون أن يغادر سطح المعدن ، إذا كان الشرط التالي محققاً:

$$\frac{p_z^2}{2m} > W - \hbar\omega \quad \text{أو} \quad \frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega > W \quad (8-74)$$

إي يمكن أن نعالج المسألة كما في مفعول ريتشاردسون وحيث ينقص البئر الكموني بمقدار $\hbar\omega$ وتصبح المعادلة (8-65) على الشكل:

$$R = \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_{W-\hbar\omega}^{\infty} d\epsilon \ln\left[1 + \exp\left\{\frac{\mu-\epsilon}{kT}\right\}\right] \quad (8-75)$$

هنا R معدل الإلكترونات المنتشرة التي تستطيع مغادرة المعدن. بتعويض $x = \beta(\epsilon - W + \hbar\omega)$

$$R = \frac{4\pi m}{h^3} (kT)^2 \int_0^{\infty} dx \ln[1 + \exp\{\beta\hbar(\omega - \omega_0) - x\}] \quad (8-76)$$

حيث $\hbar\omega_0 = W - \mu = \phi$

وكثافة تيار الإصدار تعطى بالعلاقة:

$$J = eR = \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 \int_0^{\infty} dx \ln[1 + \exp\{\delta - x\}] \quad (8-77)$$

حيث $x = \beta\hbar(\omega - \omega_0)$ و $\delta = \beta\hbar(\omega - \omega_0)$ بالتكاملة بالتجزئة:

$$J = eR = \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 \int_0^\infty dx \frac{x}{\exp(x-\delta)+1} \quad (8-78)$$

أو يكتب باستخدام التابع $f_2(e^\delta)$ بالشكل

$$J = eR = \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 f_2(e^\delta) \quad (8-79)$$

لنكمال المعادلة السابقة من أجل الحالة $\beta\hbar(\omega - \omega_0) \gg kT$ (الإشعاع فوق البنفسجي أو الأشعة السينية) في هذه الحالة $e^\delta \gg 1$. ويمكن تقرير التابع $f_2(e^\delta)$ من أجل قيم كبيرة لـ e^δ على الشكل:

$$f_2(e^\delta) \approx \frac{1}{2} \delta^2$$

ومن ثم نحصل على:

$$\hbar(\omega - \omega_0) \gg kT \quad \text{من أجل} \quad J \approx \frac{me}{2\pi h} (\omega - \omega_0)^2 \quad (8-80)$$

أما من أجل أطوال موجية طويلة $\hbar|\omega - \omega_0| \gg kT$ حيث $\omega < \omega_0$ ، اي في هذه الحالة

$$f_2(e^\delta) \approx e^\delta \quad \text{ويمكن تقرير} \quad e^\delta \ll 1$$

ويصبح لدينا

$$J \approx \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 \exp\left\{\frac{\hbar\omega - \phi}{kT}\right\} \quad (8-81)$$

العلاقة الأخيرة تمثل إصداراً حرارياً حيث التابع العمل انخفض بمقدار $\hbar\omega$ لنناوش الحالة $\omega = \omega_0$ ، اي الإشعاع يساوي إلى التابع العمل ، وفي هذه الحالة

$$f_2(1) = \frac{1}{2} \quad f_2(2) = \frac{\pi^2}{12} \quad e^\delta = 1 \quad \text{و يكون لدينا}$$

وتصبح كثافة التيار

$$J_0 = \frac{\pi^3 me}{3h^3} (kT)^2 \quad (8-82)$$

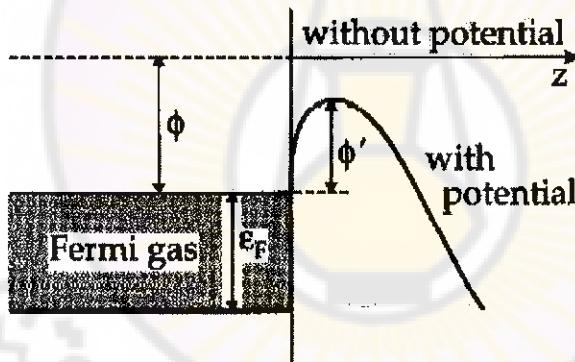
نلاحظ أنه حتى في حالة الإشعاع المساوي إلى التابع العمل $\hbar\omega = \hbar\omega_0 = \phi$ ، يكون تيار الإصدار لا يساوي إلى الصفر بسبب الإصدار الحراري.

5-8 مفعول شوتكي: Schottky Effect

ما تأثير حقل كهربائي خارجي عمودي على سطح المعدن على معدل الإصدار الحراري ، وما مقدار تغير العمل من أجل الحالة الكلاسيكية الفرق في الطاقة الكامنة بين الإلكترون خارج المعدن على بعد z والإلكترون داخل المعدن هو :

$$\Delta V(z) = W - e|\vec{E}|z - \frac{e^2}{4z} \quad (8-83)$$

بسبب الحقل الخارجي تتناقص قيمة الحاجز الذي يتوجب على الإلكترون تجاوزه، إذا كانت شدة الحقل E في الاتجاه $-z$ تعطى الطاقة الكامنة بـ $e|\vec{E}|z$ - والتي تؤثر في الإلكترونات الخارجية. كما أن قوى التجاذب بين الإلكترونات التي غادرت المعدن مع الشحنة الموجبة المتبقية (يمكن الافتراض أنها تقع على بعد $-z$) تعطى بـ $-\frac{e^2}{4z^2}$



الشكل (7-8)

الفرق ΔV أقل من الفرق في حالة عدم وجود حقل خارجي أي W . وحتى يتمكن الإلكترون من مغادرة المعدن يجب أن يتغلب على حاجز الكمون، لحساب القيمة العظمى:

$$\left. \frac{\partial \Delta V}{\partial z} \right|_{z_{max}} = 0 \Rightarrow -e|\vec{E}| + \frac{e^2}{4z_{max}^2} = 0 \quad (8-84)$$

أو:

$$z_{max} = \sqrt{\frac{e}{4|\vec{E}|}} \quad (8-85)$$

ومن ثم :

$$\Delta V_{max} = W - e^{3/2} |\vec{E}|^{1/2} \quad (8-86)$$

$$\phi' = \Delta V_{max} - \epsilon_f = \phi - e^{3/2} |\vec{E}|^{1/2} \quad (8-87)$$

بالتعويض في علاقة كثافة التيار (8-61) نجد :

$$J_E = \frac{4\pi me}{h^2} (kT)^2 \exp \left\{ -\beta \left(\phi - e^{3/2} |\vec{E}|^{1/2} \right) \right\} \quad (8-88)$$

$$J_E = J_0 \exp \left\{ \beta e^{3/2} |\vec{E}|^{1/2} \right\}$$

تنقق العلاقة الأخيرة بشكل جيد مع القيم التجريبية. يجب الانتباه إلى أن العلاقة الأخيرة لا تتطبق على الحقول القوية ، إذ يدخل في التأثير مفاعيل إضافية يجب أن تأخذ بعين الاعتبار .



مسائل

مسألة 1:

كيف سيتغير نموذج ديباي للسعة الحرارية للأجسام الصلبة إذا كانت الفونونات تخضع للاحصاء فيرمي ديراك؟ أوجد ضمن هذا الافتراض تابعية السعة الحرارية لدرجة الحرارة، وناقش حالة الدرجات المنخفضة والدرجات المرتفعة ، وقارن مع درجة ديباي.

مسألة 2:

بفرض أن داخل المعدن عبارة عن بئر كموني للإلكترونات، بدءاً من مبدأ بأولي اشتق تابع توزع سرعة للإلكترونات كتابع لدرجة الحرارة.

مسألة 3:

من أجل شائي مساري مخلٍ من الهواء ذي مسرفين مستويين، اشتق علاقة تعطي التيار.

مسألة 4:

بين أن النجم النيوتروني إذا كان كثيفاً بما فيه الكفاية يمكن اعتباره غازاً من الفيرميونات النسبية. اشتق علاقة تربط كتلة قطر مثل هذا النجم في وضع التوازن.

مسألة 5:

إذا طبقنا حقل مغناطيسي H على غاز مؤلف من جسيمات غير مشحونة ذات سبيبن $\frac{1}{2}$ وزعم مغناطيسي M ، تخضع هذه الجملة للاحصاء فيرمي ديراك، اصطاف هذه الجسيمات يعطي عزماً مغناطيسياً من أجل حجم ما. اكتب علاقة تعطي العزم المغناطيسي من أجل حجم ما ، ومن أجل درجة حرارة T وحقل H .

مسألة 6:

من أجل البلازما الساخنة يمكن اعتبار جميع الذرات مؤينة، وعلى الرغم من أن تأثير قوى كولون للأيونات بعيد المدى تبقى البلازما معتمدة كهربائيا، مما يدل على وجود

حجب يجعل تأثير الأيونات قصير المدى. باستخدام تقريرات مناسبة أعطي قيمة تقريرية لهذا المدى.

مسألة 7:

غاز مثالي من الفيرميونات طاقة فيرمي μ . كثافة كل جسيمة m , احسب v_x و v_x^2 .

مسألة 8:

الوزن الذري للصوديوم 23 ، وكثافة المعدن 0.95 gr/cm^3 . احسب القيمة العددية لدرجة حرارة فيرمي T_F .

مسألة 9:

نريد تبريد عينة حجمها 100 cm^3 من الصوديوم من الدرجة 1K إلى 0.3 K عن طريق وضع المعدن على تماس مع الهيليوم السائل، عند هذه الدرجة تكون السعة الحرارية للشبكة البلورية مهملاً بالمقارنة مع السعة الحرارية لـإلكترونات النقل. إذا علمت أننا نحتاج إلى 0.8 Joule من الطاقة لتبيخir 1 cm^3 من سائل He^3 , ما كمية السائل التي يجب تبخيرها لتبريد عينة معدن الصوديوم.

مسألة 10:

أوجد علاقة تعطى الطوعية المغناطيسية χ الناتجة عن عزم السبيبنات المغناطيسية لـإلكترونات النقل في معدن بدلالة درجة الحرارة ، كيف ستختلف هذه العلاقة إذا كانت الإلكترونات تخضع لإحصاء ماكسويل-بولتزمان.

مسألة 11:

معدن يحتوي على n الكترون من الإلكترونات النقل في واحدة الحجوم، كل الكترون له سبين $1/2$ ، وله عزم مغناطيسي μ . المعدن موضوع ضمن مجال حقل مغناطيسي خارجي H ودرجة الحرارة T . أوجد علاقة تعطى الطوعية المغناطيسية χ الناتجة عن عزم السبيبنات المغناطيسية لـإلكترونات النقل في المعدن.

مسألة 12:

لدينا غاز الكتروني خارج سطح معدن وفي وضع توازن مع الإلكترونات في المعدن عند الدرجة T ، كثافة الإلكترونات الخارجية صغيرة جداً عند درجة حرارة الغرفة $\Phi <> kT$ ،
أوجد العدد الوسطي للإلكترونات في واحدة الحجوم خارج المعدن.

مسألة 13:

احسب عدد الإلكترونات التي تصدر في الثانية عن واحدة السطوح لمعدن درجة حرارته T . افترض أن نسبة من الإلكترونات α التي تصطدم بالسطح سوف ترتد.

مسألة 14:

غاز مثالي مؤلف من N الكترون يشغل حجم V عند درجة الصفر المطلق، احسب الطاقة الكلية \bar{E} الوسطية للغاز وعبر عنها بدلالة طاقة فيرمي، وبين أن \bar{E} مقدار ممتد ولكن من أجل حجم معين \bar{E} لا تتناسب مع عدد الجسيمات في الوعاء، كيف تفسر ذلك على الرغم من عدم وجود تأثير متبادل بين الجسيمات.

مسألة 15:

أوجد علاقة بين الضغط الوسطي \bar{p} والحجم V لغاز مثالي يخضع لإحصاء فيرمي ديراك عند الدرجة $T=0\text{ K}$.

مسألة 16:

ما مقدار تغير الإنتروبيا لـإلكترونات النقل في معدن عندما تتغير درجة الحرارة من 200 K إلى 400 K .

مسألة 17:

احسب طاقة فيرمي من أجل معدن وحيد البعد بفرض أن كل ذرة تساهم بإلكترون واحد في الغاز الإلكتروني ، ومن أجل بعد ذري $A = 2.5\text{ A}$ عند $T=0\text{ K}$.

مسألة 18:

لدينا غاز مؤلف من N جسيمة ذات سبين $1/2$ (فيرميونات) غير نسبية والتأثير المتبادل بين الجسيمات مهمٌّ موضوعة في صندوق مساحته A .

a - أوجد سوية فيرمي

b - برهن أن الطاقة الكلية تعطى بالعلاقة :

$$E = \frac{1}{2} n \cdot E_f$$

c - ناقش سلوك السعة الحرارية للجملة عند الدرجات المنخفضة.

مسألة 19:

تبخير الإلكترونات من سلك ساخن (مفعول ريتشاردسون):

a - أوجد ضغط الغاز الإلكتروني بفرض أن الغاز خارج المعدن هو غاز مثالي كلاسيكي وإن الكمون الكيميائي للإلكترونات داخل المعدن ثابت.

b - اشتق النتيجة السابقة باستخدام معادلة كلاوسيوس-كلابيرون.

مسألة 20:

a - اشتق علاقه تعطي تركيز الكترونات عصابات النقل في نصف ناقل، حيث الكمون الكيميائي (سوية فيرمي) ثابت وبفرض أن عصابة النقل $T \ll e^{-\mu}$.

b - ما العلاقة بين تركيز التقوب والإلكترونات في نصف الناقل بوجود تركيز ما للشوائب.

أوجد العلاقة بين تركيز التقوب والإلكترونات في نصف الناقل النقي (بدون شوائب)، واحسب الكمون الكيميائي بفرض كثافة الإلكترونات والتقوب متساوية $m_e = m_h$.

الفصل التاسع

الغازات الحقيقية

Real Gases

1-9 مقدمة

نحدثنا حتى الآن عن الغازات المثالية، أي الغازات التي تمتلك جزيئاتها طاقة حركية أكبر بكثير من طاقة التأثير المتبادل بين الجزيئات ، ومن ثم اعتبرنا أن التأثير المتبادل بين هذه الجزيئات مهملاً. ولكن في كثير من الحالات لا يكون التأثير المتبادل مهملاً، وذلك نتيجة وجود شحنات كهربائية ذات تأثير بعيد المدى على سبيل المثال،

يعطى الهملتوني في هذه الحالة بالعلاقة التالية:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{i,K: i < K} U_{iK}(|\vec{r}_i - \vec{r}_K|) \quad (9-1)$$

حيث يمثل الحد الثاني من الطرف الأيمن في العلاقة السابقة إلى طاقة التأثير المتبادل الذي يتعلّق بالمسافة بين الجسيمات. ونلاحظ أننا وضعنا الشرط ($i < k$) لكي لا نكرر الجمع الحدود مرتين.

يعطىتابع مجموع الحالات بالشكل التالي:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} P e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_i P_i^2} \cdot \int d^{3N} r e^{-\beta \sum_{i,K: i < K} U_{iK}}$$

يمكن إجراء التكامل على إحداثيات الاندفاع مباشرة ، وأخذ النتيجة من جداول التكاملات فتصبح العلاقة السابقة بالشكل:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \int d^{3N} r e^{-\beta \sum_{i,K: i < K} U_{iK}} \quad (9-3)$$

نلاحظ من علاقة تابع مجموع الحالات السابق أن الجزء المتعلق بالحجم V ، وهو الحجم المتاح لحركة الجسيمات يعطى:

$$Z_V(V, T) = \int d^{3N}r \prod_{i < k} e^{-\beta U_{ik}} \quad (9-4)$$

نلاحظ أنه إذا كانت $U_{ik} = 0$ أي لا يوجد تأثير متبادل بين الجسيمات ، فإن هذا التابع يصبح بالشكل:

$$Z_V(V, T) = V^N \quad (9-5)$$

وهي الحالة المثالية.

9-2 حساب التأثير المتبادل:

تكمن الصعوبة في حساب Z في حساب الجزء المتعلق ب U حيث تشمل U مجموع التأثيرات المتبادلة بين جميع الجزيئات أي:

$$U = U_{12} + U_{13} + \dots + U_{23} + U_{24} + \dots \quad (9-6)$$

بشكل عام نحتاج لحساب المقادير U ، وباستخدام ميكانيك الكم ، وهذا ممكن من أجل بعض الحالات البسيطة فقط ، وفي كثير من الحالات يمكن استخدام كمونات تجريبية (Empirical) أي مأخوذة من التجربة.
من هذه الكمونات:

1. كمون ليونارد - جونز [6-12]

يعطى هذا الكمون بالشكل التالي:

$$U(R) = U_0 \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right] \quad (9-7)$$

حيث :

U_0 : الكمون الذي يتعلق بالتأثير المتبادل.

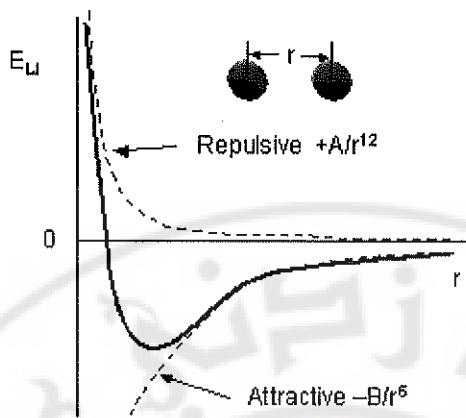
R : المسافة بين جسيمين.

R_0 : المسافة بين جسيمين في وضع التوازن.

$\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12}$: تعبر عن قوة التناحر.

$-\left(\frac{R_0}{R} \right)^6$: تعبر عن قوة التجاذب.

التابع $U(R)$ يأخذ الشكل كما في الرسم الشكل (10-1):



الشكل (1-10) كمون ليونارد جونز

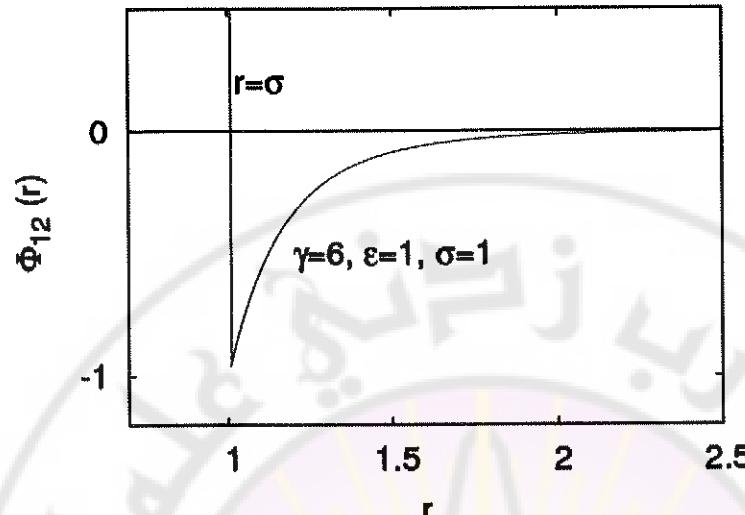
2. كمون سذرلاند

يعطى هذا الكمون بالشكل:

$$U(R) = \begin{cases} \infty & R < R_0 \\ -U_0 \left(\frac{R_0}{R}\right)^S & R > R_0 \end{cases} \quad (9-8)$$

حيث :

يمكن رسم هذا التابع كما في الشكل (1-11) :



الشكل (2-10) كمون مذرلاند

بما أن تابع مجموع الحالات في للغازات الحقيقية يعطى بالعلاقة التكاملية التالية:

$$Z_u(V, T) = \int d^{3N}r \prod_{i,K} : i < K : e^{-\beta U_{iK}} \quad (9-9)$$

لحساب طاقة التأثير المتبادل الوسطية نعلم أنه يجب علينا ضرب مقدار طاقة التأثير المتبادل الوسطية بالاحتمال أي تصبح العلاقة بالشكل التالي:

$$\bar{u} = \frac{\int u e^{-\beta u} d^{3N}r}{\int e^{-\beta u} d^{3N}r} \quad (9-10)$$

أو يمكننا أن نكتب العلاقة بالشكل:

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_u(V, T) \quad (9-11)$$

بالمتكاملة نجد أن:

$$\int \bar{u}(\beta) d\beta = -\ln Z_u(V, T) + N \ln V \quad (9-12)$$

$$\ln Z_u(V, T) = N \ln V - \int \bar{u}(\beta) d\beta \quad (9-13)$$

إذا كان لدينا N جزيء في جملة ما فإنه لدينا في هذه الحالة $\frac{1}{2}N(N - 1)$ زوج من هذه الجزيئات التي تتبادل التأثير فيما بينها، فإذا أردنا حساب الطاقة الوسطية الكلية لهذه الأزواج من الجزيئات نجد أنها تعطى بالعلاقة:

$$\bar{U} = \frac{1}{2}N(N - 1)\bar{u} \quad (9-14)$$

$$\bar{U} = \frac{1}{2}N^2\bar{u} - \frac{1}{2}N\bar{u} \quad (9-15)$$

ولكن بما أن $N \gg 1$ تصبح العلاقة:

$$\bar{U} \cong \frac{1}{2}N^2\bar{u} \quad (9-16)$$

لدينا:

$$\bar{u} = \frac{\int u e^{-\beta u} d^{3N}r}{\int e^{-\beta u} d^{3N}r} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_u(V, T) \quad (9-17)$$

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int e^{-\beta u} d^3R \quad (9-18)$$

سنفرض أن \bar{u} صغيرة أو بعبارة أخرى أن هناك تأثيراً متبادلاً بين الجزيئات لا يمكن إهماله ولكنه ليس قوياً بشكل كبير عندئذ يمكننا أن نكتب:

$$e^{-\beta u} \cong 1 \quad (9-19)$$

فيمكن أن نكتب التأثير المتبادل بالشكل:

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int e^{-\beta u} d^3R \quad (9-20)$$

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\int (1 + e^{-\beta u} - 1) d^3R] \quad (9-21)$$

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\int d^3R + \int (e^{-\beta u} - 1) d^3R] \quad (9-22)$$

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln [V + \int (e^{-\beta u} - 1) d^3R] \quad (9-23)$$

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln [V + I] \quad (9-24)$$

حيث إن:

$$I(\beta) = \int (e^{-\beta u} - 1) d^3R \quad (9-25)$$

$$I(\beta) = \int (e^{-\beta u} - 1) 4\pi R^2 dR \quad (9-26)$$

. $I \ll V$

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[V \left(1 + \frac{I}{V} \right) \right] \quad (9-27)$$

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln V + \ln \left(1 + \frac{I}{V} \right) \right] \quad (9-28)$$

ونجد أن تغير الحجم من أجل درجة حرارة معينة يساوي الصفر عند يكون:

$$\bar{u} = 0 - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{I}{V} + \dots \right) \quad (9-29)$$

وبأخذ الحد الأول في هذه الحالة.

وبيما أن طاقة التأثير المتبادل الوسطية الكلية تعطى بالعلاقة:

$$\bar{U} = \frac{1}{2} N^2 \bar{u} \quad (9-30)$$

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \frac{\partial I}{\partial \beta} \quad (9-31)$$

بإدخال تصحيح التأثير المتبادل نجد أن:

$$\ln Z_u(V, T) = N \ln V + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta) \quad (9-32)$$

نستطيع إيجاد معادلة الحالة انطلاقاً من العلاقة السابقة:

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_u(V, T) \quad (9-33)$$

$$P = KT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_u(V, T) \quad (9-34)$$

$$\frac{P}{KT} = \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_u(V, T) \quad (9-35)$$

$$\frac{P}{KT} = \frac{\partial}{\partial V} \left[N \ln V + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta) \right] \quad (9-36)$$

$$\frac{P}{KT} = \frac{N}{V} - \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} I(\beta) \quad (9-37)$$

نعلم أن المقدار $n = \frac{N}{V}$ هي عبارة عن الكثافة العددية.

9-3 الحدود التصحيحية "اللتغایریہ" Virial Expansion

من العلاقات السابقة نستطيع كتابة العلاقة الأخيرة بالشكل:

$$\frac{P}{KT} = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + \dots \quad (9-38)$$

حيث يسمى:

$B_2(T)$ حد تصحيح أول، $B_3(T)$ حد تصحيح ثانٍ وهكذا ...

حيث أن:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2}I = -2\pi \int_0^{\infty} (e^{-\beta u} - 1) R^2 dR \quad (9-39)$$

تسمى الطريقة التي نكتب بواسطتها معادلة الحالة بدلالة حدود التصحيح Virial $B_3(T), B_2(T)$... الحدود التغایریة وتسمی هذه الطريقة بطريقة Expansion

أي النشر بدلالة قوى : n, n^2, n^3, \dots

ويعطى الحد $B_3(T)$ بالعلاقة:

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V} \iiint_V (e^{-\beta u_{12}} - 1)(e^{-\beta u_{13}} - 1)(e^{-\beta u_{23}} - 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

كما يمكن كتابة تابع مجموع الحالات باستخدام الحدود التغایریة كما يلي:

$$z = n + a_2(T)n^2 + a_3(T)n^3 + \dots \quad (9-41)$$

$$a_2 = -2b_2 \quad (9-42)$$

$$a_3 = -3b_3 + 8b_2^2 \quad (9-43)$$

حيث :

$$b_2 = \frac{1}{2}I = -B_2(T) \quad (9-44)$$

مثال (9-9):

أوجد معادلة الحالة لغاز موصوف بكمون سذرلاند علاقه (9-8)، وبين أننا

نحصل على معالله الحالة لفاندر - فالس من أجل درجات حرارة مرتفعة وكثافة

منخفضة للجزيئات ، وذلك باستخدام الحد التصحيحي الأول $B_2(T)$ فقط.

الحل:

بما أنه:

$$\frac{P}{KT} = n + B_2(T)n^2 \quad (9-45)$$

حيث إن:

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} (e^{-\beta u} - 1) R^2 dR \quad (9-46)$$

$$B_2(T) = 2\pi \int_0^{R_0} R^2 dR - 2\pi \int_{R_0}^{\infty} (e^{-\beta u} - 1) R^2 dR \quad (9-47)$$

من أجل درجات الحرارة المرتفعة يكون لدينا:

$$\beta u \ll 1 \Rightarrow e^{-\beta u} \cong 1 - \beta u \quad (9-48)$$

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} R_0^3 - 2\pi \int_{R_0}^{\infty} (e^{-\beta u} - 1) R^2 dR \quad (9-49)$$

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} R_0^3 - 2\pi \int_{R_0}^{\infty} (1 - \beta u - 1) R^2 dR \quad (9-50)$$

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} R_0^3 + 2\pi \int_{R_0}^{\infty} \beta u R^2 dR \quad (9-51)$$

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} R_0^3 - 2\pi \beta u_0 \int_{R_0}^{\infty} \left(\frac{R_0}{R}\right)^s R^2 dR \quad (9-52)$$

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} R_0^3 - 2\pi \beta u_0 \int_{R_0}^{\infty} \left(\frac{R_0}{R}\right)^s R^2 dR \quad (9-53)$$

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} R_0^3 \left[1 - \frac{3}{s-3} \frac{u_0}{KT} \right] \quad (9-54)$$

التكامل السابق يقارب في حال $S > 3$:

نسمى المقدارين التاليين:

$$b' = \frac{2\pi}{3} R_0^3 \quad (9-55)$$

"المتعلق بالحجم المتاح لالجزيئة"، و:

$$a' = \frac{3}{s-3} b' u_0 \quad (9-56)$$

"المتعلق بشدة التأثير المتبادل بين الجزيئات"

فيكون عندها:

$$B_2(T) = b' - \frac{a'}{KT} \quad (9-57)$$

ومعادلة الحالة:

$$\frac{P}{KT} = n + \left(b' - \frac{a'}{KT} \right) n^2 \quad (9-58)$$

$$P = nkT + (b'kT - a')n^2 \quad (9-59)$$

$$P = nkT + b'kTn^2 - a'n^2 \quad (9-60)$$

$$P + a'n^2 = nkT(1 + b'n) \quad (9-61)$$

ولكن وينشر التابع السابق يمكننا أن نكتب:

$$P + a'n^2 \cong \frac{nkT}{1-b'n} \quad (9-62)$$

$$(P + a'n^2)(1 - b'n) = nkT \quad (9-63)$$

$$(P + a'n^2) \left(\frac{1}{n} - b' \right) = KT \quad (9-64)$$

اعتبرنا أن $b'_n \ll 1$ أي أخذنا حالة الكثافة المنخفضة عند الحجم الذي يشغله الجزيء $n^{-1} = \frac{v}{N}$ أكبر بكثير من حجم الجزيء.

باستخدام الحجم المولى الذي يعطى بالعلاقة:

$$v = V/n \quad (9-65)$$

حيث v عدد المولات.

فتصبح علاقة الكثافة العددية بالشكل التالي:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{vNa}{V} = \frac{Na}{v} \quad (9-66)$$

حيث:

عدد أفراد الجزيء N_a

من ثم نستطيع كتابة معادلة الحالة بالشكل التالي:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (9-67)$$

حيث إن:

$$a = N_a^2 \cdot a' \quad (9-68)$$

$$b = N_a^2 \cdot b' \quad (9-69)$$

وهي معادلة فاندرفالس.



مسائل

مسألة 1:

برهن أن معادلة فاندرفالس يمكن أن تكتب على الشكل:

$$\frac{P.V}{RT} = 1/(1-bn) - (a/RT)n$$

اكتب الطرف الأيمن من المعادلة السابقة على شكل سلسلة تايلور بدلالة n ، استخدم

العلاقة:

$$\frac{1}{(1-x)} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

$$B_3(T) = b^2 \quad \text{و} \quad B_2(T) = b - a/RT$$

مسألة 2:

يمكن كتابة منشور القوة التغذيرية virial expansion بدلالة الضغط:

$$z = 1 + B_2'(T)P + B_3'(T)P^2 + \dots$$

ويبرهن أن:

$$B_2'(T) = B/RT$$

$$B_3'(T) = B_3/(RT)^2 - B_2/RT$$

مسألة 3:

احسب قيم البارمترات ٥ و ٤ من أجل كمون بثمر مربع لمادة CCl_4 باستخدام القيم

المعطية بالجدول التالي:

T (k)	320	-340	360	380	400	420
B_2 (liter mol ⁻¹)	-1.35	-1.16	-1.04	-0.95	-0.87	-0.81

تستطيع استخدام برنامج إكسل أو أحد البرامج الرياضية لإنجاز الحسابات.

علمًا أن الكمون البئر المربع square well potential يعطى بالشكل:

$$\begin{aligned}\phi(r) &= +\infty \quad \text{for } r < \sigma \\ \phi(r) &= -\varepsilon \quad \text{for } \sigma \leq r < 2\sigma \\ \phi(r) &= 0 \quad \text{for } r \geq 2\sigma\end{aligned}$$

: مسألة 4

احسب الحد التصحيحي الثاني ($B_2(T)$) من أجل نموذج الكرة الصلبة بقطر σ . علمًا بأن كمون فاندرفالس يصبح مثل كمون الكرة الصلبة من أجل $a = 0$.

: مسألة 5

لدينا غاز حقيقي يعطى التأثير المتبادل بين جزيئاته بـ :

$$\begin{aligned}u(r) &= +\infty \quad r < \sigma \\ &= -\varepsilon \quad \sigma \leq r < 2\sigma \\ &= 0 \quad 2\sigma \leq r\end{aligned}$$

أوجد معادلة الحالة لهذا الغاز باستخدام التصحيح التغيري virial expansion وذلك بأخذ الحد $B_2(T)$ فقط.

: مسألة 6

من أجل نموذج الكرات الصلبة

$$\begin{aligned}u(r) &= +\infty \quad r < a \\ &= 0 \quad a \leq r\end{aligned}$$

برهن أن :

$$B_2(T) = \frac{2\pi a^3}{3}$$

اكتب معادلة الحالة.

الفصل العاشر

الظواهر الحرجة

Critical phenomena

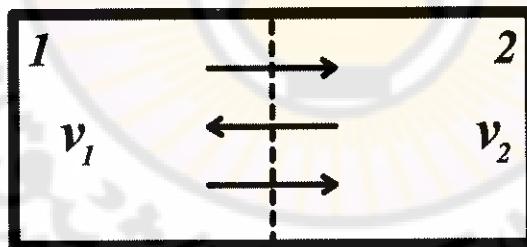
10-1 توازن الأطوار

ليكن لدينا جملة مكونة من طورين 1 و 2 (مثال: صلب وسائل أو سائل وغاز) الشكل (10-1)، ولتكن لدينا خزان حراري درجة حرارته $T = \text{const}$ على تماس مع الجملة. يكون عندئذ شرط توازن الجملة هو أن تكون طاقة جيبيس الحرية أصغر ما يمكن أي:

$$G = E - T.s + P.V = \min. \quad (10-1)$$

أو يمكننا أن نكتب الشرط بالشكل:

$$G = v_1 g_1 + v_2 g_2 \quad (10-2)$$



الشكل (10-1) جملة مقسمة إلى جزأين يمكن انتقال الجسيمات بينهما

حيث إن:

v_1 : عدد المولات في الطور الأول.

v₂: عدد المولات في الطور الثاني.

g₁: طاقة جييس في الطور الأول من أجل مول واحد.

g₂: طاقة جييس في الطور الثاني من أجل مول واحد.

ولكن بما أن عدد المولات في الجملة هو مقدار ثابت:

$$v = v_1 + v_2 \quad (10-3)$$

ولدينا تغير طاقة جييس هي:

$$dG = g_1.dv_1 + g_2.dv_2 \quad (10-4)$$

ومن ثم فشرط التوازن بين الطورين هو أن يتحقق:

$$g_1 = g_2 \quad (10-5)$$

أو بشكل تفاضلي:

$$dg_1 = dg_2 \quad (10-6)$$

إذا كان v حجم مول واحد (الحجم المولي) نستطيع كتابة طاقة جييس بالشكل:

$$dg = -S.dT + v dP \quad (10-7)$$

ومن ثم فإن شرط توازن الطورين:

$$-S_1.dT + v_1 dP = -S_2.dT + v_2 dP \quad (10-8)$$

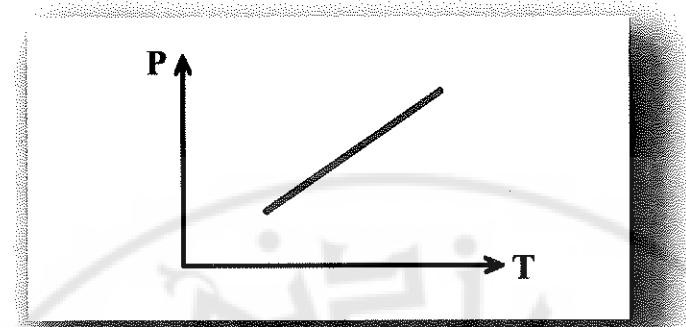
$$(S_2 - S_1).dT = (v_2 - v_1).dP \quad (10-9)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta v} \quad (10-10)$$

تسمى هذه المعادلة: كلاوزيوس - كلابيرون.

إذا رسمنا الخط البياني لتغيرات P بدلالة T الشكل (10-2) فإن ميل الخط

البياني يعطينا المقدار $\frac{\Delta S}{\Delta v}$ أي حصلنا على الإنتروربية بشكل غير مباشر.



الشكل (10-2) الضغط بدلالة درجة الحرارة

إذا عرفنا الطاقة الكامنة للانتقال الطوري Heat من طور أول إلى طور ثانٍ، ويرمز لها بـ L_{12} عندئذ يمكننا أن نكتب:

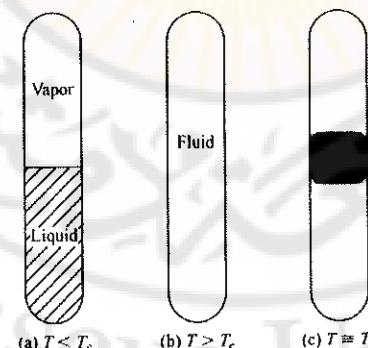
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{L_{12}}{T} \quad (10-11)$$

من ثم نستطيع كتابة معادلة كلاوزيوس – كلابيرون بالشكل التالي:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{12}}{T \cdot \Delta V} \quad (10-12)$$

10-2 الانتقالات الطورية:

لنستعرض بعض الأمثلة التجريبية عن الانتقالات الطورية:



الشكل (10-3) السلوك الحراري لسائل

مثال 1: مزيج سائل - غاز

ليكن لدينا أنبوب مغلق من غاز CO_2 أو الفريون تحت ضغط عالٍ، بداية تكون الجملة في وضع توازن في درجة حرارة الغرفة - انظر الشكل (10-3) - ويمكن تمييز الخط الفاصل بين الحالة الغازية والحالة السائلة كما في الشكل. إذا قمنا بتسخين الجملة (باستخدام مجفف شعر مثلاً) يرتفع مستوى السائل بسبب تمدده وبدأ الغليان ثم يبدأ تغلغل الحد الفاصل بين السائل والغاز، ومن ثم يصبح المزيج متجانساً عند درجة $T > T_c$. وإذا ما بردنا المزيج ببطء هذه المرة ستظهر مناطق اضطراب عريضة عند الدرجة $T = T_c$ ، وبعد ذلك يعود الحد الفاصل بين السائل والغاز بالظهور مرة ثانية. تسمى الدرجة T_c بالدرجة الحرجة critical temperature.

الظواهر الحرجة هي ما يحدث بالقرب من النقطة الحرجة، والنقطة الحرجة هي النقطة التي تتغير عندها الأطوار بشكل مرئي أي من غاز إلى سائل أو بالعكس. بالقرب من النقطة الحرجة يمكن أن نهتم بدراسة بعض المقادير مثل:

1- الفرق في الكثافة الكتليلية بين الطور السائل والطور الغازي $\rho_{liq} - \rho_{gas}$

2- السعة الحرارية عند حجم ثابت C_v

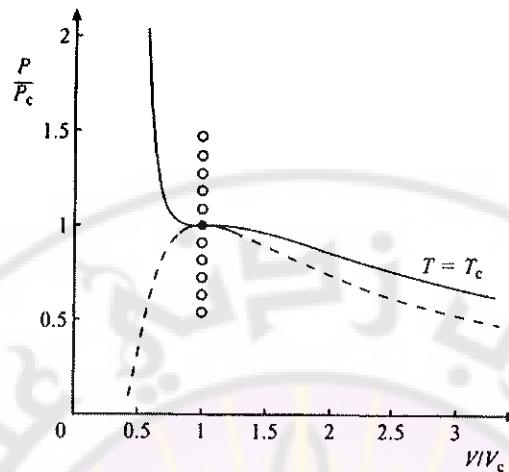
3- أبعاد الترجحات في الكثافة.

4- الانضغاطية بثبات درجة الحرارة $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

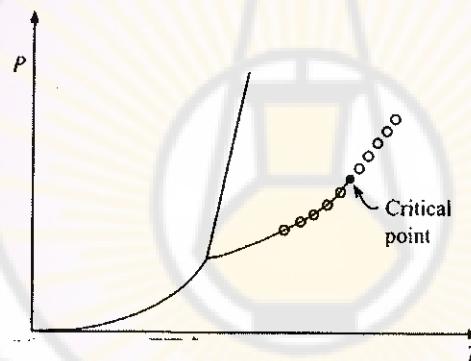
تذكر أن الانضغاطية تصبح لانهائية عند النقطة الحرجة - انظر الشكلين (10-4) و (10-5)

(10-5) حيث $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ يساوي الصفر، وهو شيء جدير بالدراسة. وتذكر أيضاً أن

الترجحات في N تصبح لانهائية أيضاً.



الشكل (10-4) الضغط بدلالة الحجم، النقطة الحرجة هي النقطة السوداء



الشكل (10-5) الضغط بدلالة درجة الحرارة، النقطة الحرجة هي النقطة السوداء

مثال 2: المغناطيسية الحديدية:

ليكن لدينا قطعة مغناطيس مصنوعة من الحديد، إذا قمنا بتسخينها حتى الدرجة 1043 °K يفقد المغناطيس حقله المغناطيسي الخارجي ، ونقول إن تغيراً طورياً قد حدث، وإذا تركنا الحديد ليبرد سيترد خواصه المغناطيسية مرة ثانية.

إذا نظرنا داخل المغناطيس نجد أن العزوم المغناطيسي الإلكترونية تأخذ توجهات تلقائية متماثلة في مناطق مختلفة تسمى Domains تحت الدرجة 1043 K، وتتألف المنطقة

الواحدة من حوال 10^{12} - 10^{18} ذرة. أي توجه العزوم المغناطيسية للمناطق هو عملية عشوائية تماما - الشكل (10-6)، أي بإعادة التسخين والتبريد لا نحصل على نفس المناطق تماما. ومن أجل صنع مغناطيس قوي يجب استخدام مغناطيس دائم آخر للتأثير في المغناطيس المراد صنعه عند التبريد.

تذكر أن المواد ذات المغناطيسية الطردية تتكتسب خواصاً مغناطيسية بوجود حقل خارجي وتزول بزواله، ولكن في المغناطيسية الحديدية تتشكل المناطق ضمن المغناطيس بشكل تلقائي دون وجود حقل خارجي هذه المغнطة التلقائية تميز المغناطيسية الحديدية عن المغناطيسية المسيرة paramagnetism أو العكسية Diamagnetism.

الشكل (10-7) يوضح المغنطة التلقائية بدلالة درجة الحرارة والدرجة التي تتعذر عندها المغنطة التلقائية تسمى درجة حرارة كوري Curie Temperature أو الدرجة الحرجة T_c ، يتصرف الحديد فوق هذه الدرجة كأنه مادة ذات مغناطيسية مسيرة، يبين الجدول (1-10) بعض درجات كوري لبعض المواد ذات المغناطيسية الحديدية.

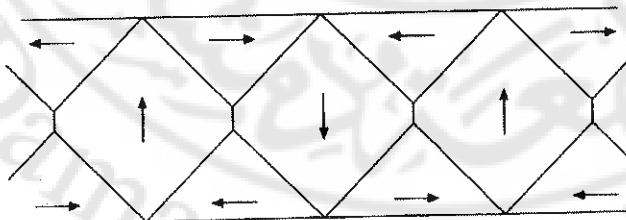
بالنسبة للمغناطيسية الحديدية نهم بدراسة بعض المقادير الهامة مثل:

1- حدوث المغنطة التلقائية

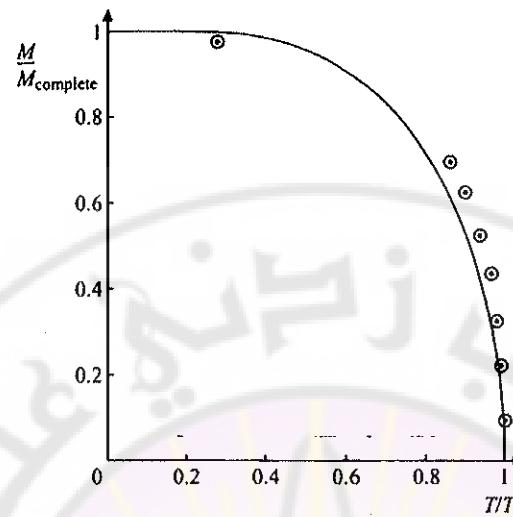
2- وجود T_c والقيمة العددية لدرجة الحرارة الحرجة

3- تابعية المغنطة لدرجة الحرارة والحقل الخارجي على مجالات مختلفة

أعلى أو أدنى من الدرجة الحرجة.



الشكل (10-6) المناطق الحديدية للحديد

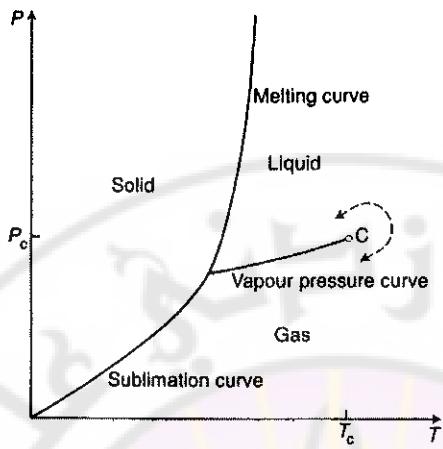


الشكل (7-10) المقطة التلقائية بدلالة درجة الحرارة

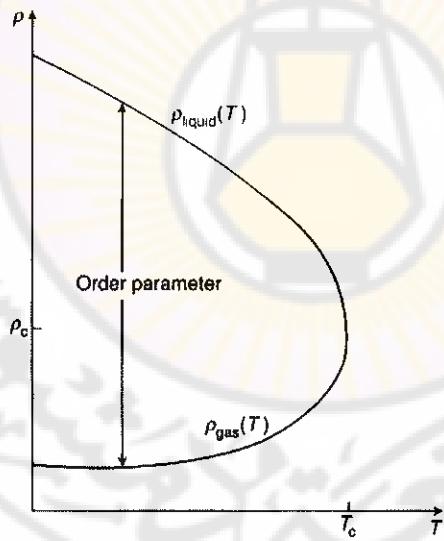
الجدول (1-10) بعض مواد المغناطيسية الحديدية ودرجة حرارة كوري لها

T_c K	المادة
1043	الحديد
633	النيكل
803	خلطة حديد-نيكل لكل منها 50%
293	Gd
2.2	GdCl_3
37	CrBr_3
77	EuO
16.5	EuS

بشكل عام من أجل مادة بسيطة يأخذ المخطط الطوري الشكل (7-10):



الشكل (8-8) المخطط الطوري لسائل، كل الانتقالات الطورية من النوع الأول
عدا الانتقالات عند النقطة الحرجة C



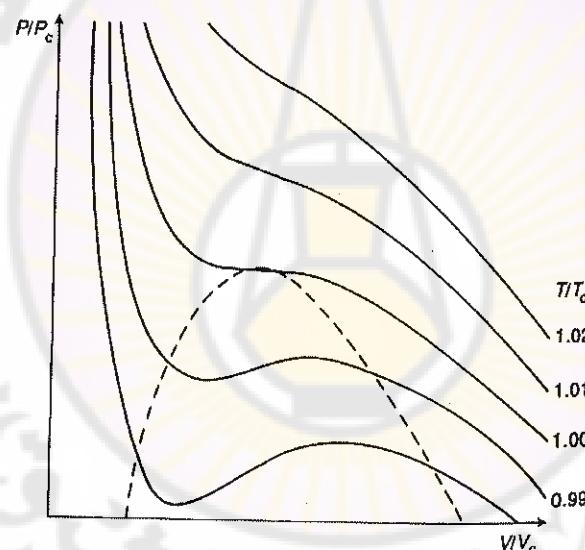
الشكل (10-9) قيم الكثافة للغاز والسائل، فرق الكثافة هو وسيط الترتيب

إن الشكل (10-8) المرسوم أعلاه يعطي المخطط الطوري لسائل بسيط ،
ويبيّن فيه تغير الضغط بدلالة درجة الحرارة، حيث يمكن للمادة أن تشغل الحالة

الصلبة أو السائلة أو الغازية، ويكون لدينا حدود واضحة بين هذه الأطوار، إن عبور هذه الحدود يرافقه تغير في الخواص الماكروسโคبية للمادة كتغير الكثافة انظر الشكل (10-9).

تسمى النقطة T_c الدرجة الحرجة، بعد هذه الدرجة لا نستطيع التمييز بين الحالة السائلة والحالة الغازية للمادة المدروسة. تسمى الخطوط الفاصلة بين الأطوار "خطوط توادج مشترك للطورين" coexistence lines.

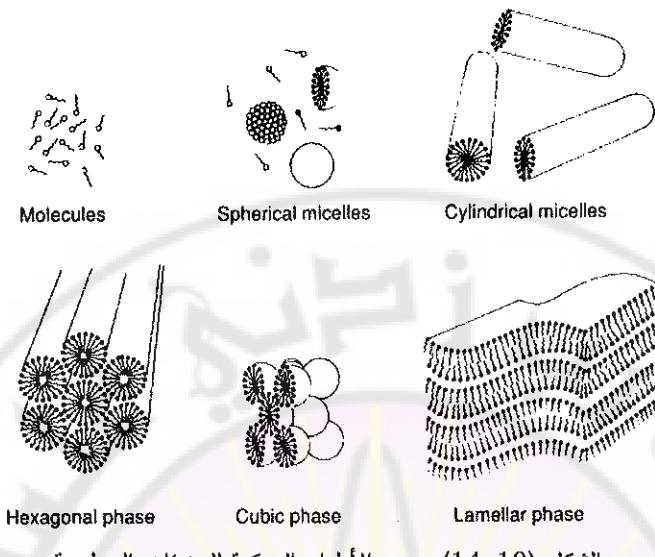
نلاحظ أننا إذا رسمنا P بدلالة V من أجل هذه المادة نلاحظ أن الخط البياني يكون - كما في الشكل (10-10) :



الشكل (10-10) خطوط تساوي درجة الحرارة التي تتبع بها نظرية فاندرفالس

إذا انتقلنا على الخط الفاصل بين السائل والغاز نجد أنه بازدياد درجة الحرارة يتغير الفرق في الكثافة بين السائل والغاز حتى يصبح هذا الفرق مساوياً إلى الصفر وذلك عند النقطة الحرجة T_c ، والتي لا يمكن بعدها التمييز بين الكثافة-الشكل (9-10) . من أجل درجات الحرارة الأقل من درجة الحرارة

الكهربائية الحرارية	$BaTiO_3$	الاستقطاب الكهربائي
Ferro Electric		Electric Polarization
انقلالات	CuZn	التركيز الذري في الشبكة الفرعية
ترتيب - لاترتيب		Sublattice atomic
Order disorder		concentration
فصل الأطوار	$CCl_4 + C_7F_{16}$	التركيز
Phase Separation		Concentration
السائلية الفائقة	Liquid 4He	التابع الموجي
Super Fluid		Condensate Wave
النقاقية الفائقة	Al, Nb_3Sn	التابع الموجي للسوية الأرضية
Super Conducting		Grand State Wave
البلورات السائلة	Rod molecules	التابع الموجي للسوية الأرضية
Liquid Crystal		Grand State Wave
		Function



الشكل (10-14) بعض الأطوار الممكنة للجزيئات السطحية الفاعلة surfactant molecules

نلاحظ من الجدول السابق أن وسيط الترتيب يكون عادة مقداراً ماكروسکوپیاً ويأخذ قيمة أكبر من الصفر عند حدوث انتقال طوري مستمر، ويعطي توصيفاً لحالة الجملة الماكروسکوپية، ويمكن أن يكون وسيط الترتيب مقداراً سلبياً أو عديماً.

10-3 تصنيف الانتقالات الطورية:

صنف ايرنفاست Ehrnfest الانتقالات الطورية إلى نوعين أول وثاني اعتماداً على الطاقة الحرية كتابع للمتحولات الترموديناميكية الأخرى (كمون جيبس G)، ويسمى الانتقال الطوري من النوع الأول إذا كان المشتق من المرتبة الأولى لطاقة جيبس من أجل أحد المتحولات الترموديناميكية "غير مستمر" discontinuous ، هذا النوع من الانتقالات يشمل الانتقالات صلب-غاز-سائل ، إذ يكون المشتق الأول لطاقة جيبس من أجل الكمون الكيميائي غير مستمر.

وفي النوع الثاني يحصل عدم استمرار في المشتق من المرتبة الثانية لطاقة جيبس من أجل أحد المتحولات الترموديناميكية. وبحسب تصنيف اهرنفست يمكن من حيث المبدأ أن يكون لدينا انتقالات طورية من المرتبة الثالثة أو الرابعة أو أعلى. وجد أن تصنيف اهرنفست لا يعبر عن الانتقالات الطورية بشكل دقيق ، إذ لا يأخذ بعين الاعتبار تباعد مشتق طاقة جيبس عند حدوث بعض الانتقالات الطورية. وحيثما تصنف الانتقالات الطورية إلى نوعين:

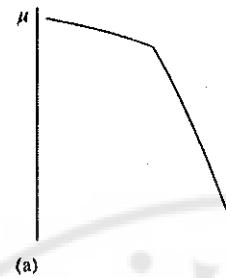
1. الانتقالات الطورية من النوع الأول: وهي الانتقالات التي يصاحبها

انقطاع أو عدم تعين في كمون ترموديناميكي أو أحد مشتقاته من المرتبة الأولى مثل الطاقة، طاقة جيبس، السعة الحرارية، ...، ويصاحب ذلك عادةً تغير واضح في خواص المادة المدروسة، مثل الانتقال من سائل إلى غاز أو من ناقل إلى عازل أو إلى ناقل فائق، أو الانتقال من مغناطيسية طردية إلى مغناطيسية حديدية وغيرها... .

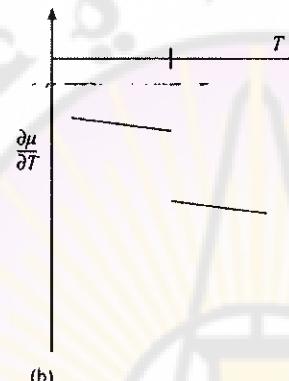
ويرافق هذا النوع من التغيرات الطورية حرارة كامنة (يمكن للمادة أن تمتص أو تعطي كمية كبيرة عادةً من الحرارة)، وتبقى درجة حرارة الجملة ثابتة أثناء الانتقال الطوري، مثل انصهار الجليد أو تبخر الماء.

2. الانتقالات المستمرة: وتكون فيها المشتقات من المرتبة الأولى مستمرة

ولكن المشتقات الأعلى تكون لانهائية. وتتصف هذه التحولات بأنه لا يرافقها حرارة كامنة وتصبح الترجحات لانهائية، مثل الناقليبة الفائقة. الظواهر الحرجية critical phenomena ترتبط بالانتقالات الطورية المستمرة.



(a)



(b)

الشكل (10-15) سلوك الكمون الكيميائي ومشتقه
عند عبور النقطة الحرجة من أجل ضغط ثابت

4-10 الأسس الحرجة Critical exponents

لنبدأ بدراسة المغнطة التلقائية بالقرب من النقطة الحرجة، الازدياد الحاد للمغنطة عند درجة أقل من T_c يجعلنا نفك في كتابة المغنطة بدالة الفرق $T - T_c$ على الشكل:

$$M = \text{const} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta \quad (10-13)$$

حيث β رقم موجب أقل من 1، بحيث يكون المشتق على $T - T_c$ متبايناً عندما تسعى T إلى T_c . القيمة التجريبية لـ β ضمن المجال 0.33-0.42. بالمثل يمكن كتابة عدد من العلاقات التجريبية من أجل عدد من الوسطاء الهامة عند دراسة الظواهر الحرجة كما هو مبين بالجدول (10-3) وحتى (10-5).

الجدول (10-3) بعض الأسس الحرجة، السعة الحرارية

والمagnetized في حال عدم وجود حقل مغناطيسي خارجي

المقدار الفيزيائي	مجال درجة الحرارة	تناسب مع	القيم التجريبية للقوى الحرجة
$C_{B=0}$	$T > T_c$	$\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-\alpha}$	EuS من أجل $\alpha = 0.05$
$M_{B=0}$	$T < T_c$	$\left(\frac{T_c-T}{T_c}\right)^{\beta}$	CrBr_3 من أجل $\beta = 0.368$
$\rho_{Liq} - \rho_{vap}$	$T < T_c$	$\left(\frac{T_c-T}{T_c}\right)^{\beta}$	CO_2 من أجل $\beta = 0.34$
$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$	$T > T_c$	$\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-\gamma}$	CO_2 من أجل $\gamma = 1.35$

جدول (10-4) بعض الأسس الحرجة المستخدمة من أجل الجمل المغناطيسية

$C_H \sim t ^{-\alpha}$	السعة الحرارية بثبات الحقل zero field specific heat
$M \sim (-t)^{-\beta}$	المagnetized بثبات الحقل zero field magnetization
$\chi_T \sim t ^{-\gamma}$	الطاوعية المغناطيسية zero field susceptibility
$H \sim M ^{-\delta} \text{sgn}(M)$	خط تساوي درجة الحرارة critical isotherm
$\zeta \sim t ^{-\nu}$	طول الترابط correlation length
$G(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta}$	تابع ترابط الأزواج عند T_c pair correlation function

جدول (10-5) بعض القوى الحرجة المستخدمة من أجل المواقع

$C_V \sim t ^{-\alpha}$	السعة الحرارية بثبات الحجم specific heat
$\rho_{Liq} - \rho_{Vap} \sim (-t)^{-\beta}$	فرق الكثافة بين السائل والغاز
$K_T \sim t ^{-\gamma}$	الإlasticية بثبات الحرارة Isothermal compressibility
$P - P_c \sim \rho_l - \rho_v ^{-\delta} \operatorname{sgn}(\rho_l - \rho_v)$	خط تساوي الحرارة critical isotherm
$\zeta \sim t ^{-\nu}$	طول الترابط correlation length
$G(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta}$	تابع الترابط الزوجي عند T_c pair correlation function

أي يمكن أن نعبر عن تغير وسطاء الترتيب لجملة فيزيائية ما على شكل تتناسب مع الحد

$$\left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)$$

مروفع إلى قوة ما تختلف بحسب الجملة.

10-5 نموذج أيسينغ: Ising Model

سننشئ نموذجاً لوصف المغناطيسية الحرارية بشكل تقريري وصفي qualitative لا يتضمن بالضرورة كل التفاصيل.

تحدث المغнетة التلقائية في منطقة Domain عندما تصطف غالبية الإلكترونات بنفس الإتجاه والسبب الذي يجعل ذلك مفضلاً من ناحية الطاقة يكمن في مبدأ الاستبعاد لباولي والتأثير الكهربائي الساكن بين الإلكترونات. لأخذ للتيسير مواداً عازلة ذات مغناطيسية حديدية مثل CrBr_3 و GdCl_3

لأخذ الإلكترونين من أيونين متجاورين في الشبكة البلورية:

1- تناصر الإلكترونات فيما بينها بتأثير قوى كولون.

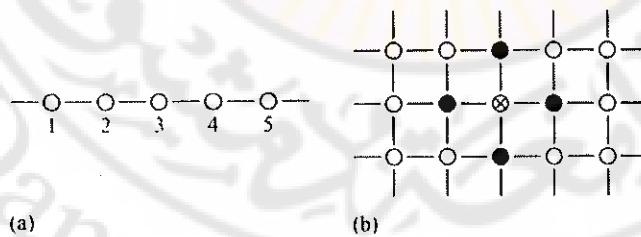
2- يمكن للتابع الموجية لكلا الإلكترونين أن تترافق Overlap، وعندما يحدث ذلك يسمح مبدأ باولي للإلكترونات التي تملك سبين مختلف بالاقتراب من بعضها ، ولكن تصبح قوى تناصر قوى كولون كبيرة، وعندما تكون السبيّنات متوازية لا يمكن أن تشغّل الإلكترونات الموضع نفسه، اي قيمة كولون تتعلق بالتجهيز السبيّنية للإلكترونات.

تعطى قيمة طاقة التأثير المتبادل بالشكل:

-L إذا كانت السبيّنات متوازية

+L إذا كانت السبيّنات متعاكسة

حيث L ثابت موجب له واحدة الطاقة. ويتم التأثير المتبادل في نموذج أيسينغ فقط مع أقرب جار . nearest neighbor



الشكل (14-10) نموذج أيسينغ في بعد وفي بعدين

لنختار محوراً مناسباً للعينة المدرosa، ونسميه Z ، يكون لدينا:

$\sigma_i = +1$ إذا كان السبين أ موازياً لـ \mathbf{z}

$\sigma_i = -1$ إذا كان السبين أ معاكساً لـ \mathbf{z}

تكون طاقة التأثير المتبادل في هذه الحالة ($J\sigma_i\sigma_j$) ، يمكن التأكيد بأخذ الحالات الأربع الممكنة $\sigma_i = \pm 1$ و $\sigma_j = \pm 1$ ، من أجل بعد واحد تكون الطاقة الداخلية من الشكل :

$$E_{\text{int}} = -J(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_4 + \dots) \quad (10-14)$$

وشكل عام وبوجود حقل خارجي يمكن أن يعرف نموذج أيسينغ في بعدين على شبكة أبعادها $L \times L$ ترقم موقع هذه الشبكة باستخدام الأدلة (i, j) ونرمز لزوج متجاور بالرمز $\langle i, j \rangle$. والسبين σ المرتبط بالموقع i والذي يأخذ قيمتين مختلفتين (+1 و -1 - مثلاً) ويعطى تابع هاميلتون من أجل تشكيل معين بالعلاقة :

$$E = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j + m_B B \sum_i \sigma_i \quad (10-15)$$

حيث ل ثابت يعبر عن التأثير المتبادل بين المواقع المتجاورة على الشبكة ويأخذ المجموع الأول في العلاقة الحار الأقرب فقط. إذا كانت ل موجبة نحصل على طاقة أصغريه عندما تتجه السبيبنات المتجاورة بنفس الاتجاه ونحصل في هذه الحالة على المغناطيسية الحديدية وإذا كانت ل سالبة نصف النموذج المغناطيسية الحديدية المضادة antiferromagnetic. ويعبر المجموع الثاني في العلاقة عن التأثير المتبادل مع الحقل الخارجي المطبق B . ويعطى تابع مجموع الحالات لنموذج أيسينغ بالعلاقة :

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[\beta J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \beta m_B B \sum_i \sigma_i \right] \quad (10-16)$$

الإشارة الموجبة في الحد الذي يعبر عن تأثير الحقل الخارجي تأخذ بعين الاعتبار أن العزم المغناطيسي يعكس السبيبن S . وبالتالي لدينا $-(-m_B \sigma)B = +m_B B \sigma$

يمكن كتابة نموذج أيسينغ ($s=1$) من أجل سبين 1 من أجل جمل تمتلك أكثر من $\frac{1}{2}$ مثلاً يأخذ التابع هاميلتون من أجل سبين 1 الشكل:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - K \sum_{i,j} s_i^2 s_j^2 - D \sum_i s_i^2 - L \sum_{i,j} (s_i^2 s_j + s_i s_j^2) - H \sum_i s_i \quad (10-17)$$

حيث :

$$s_i = \pm 1, 0$$

يمكن باستخدام نموذج أيسينغ ($S=1$) التعبير عن عدد أكبر من الظواهر الحرجية.

6-10 نظرية الحقل الوسطي Mean Field Theory

نموذج أيسينغ يربط جميع الأيونات المغناطيسية مع بعضها البعض من خلال التأثير المتبادل مع "أقرب جار" بشكل مباشر أو غير مباشر، هذا الربط يمكن أن يوجه السبيّنات بالكامل ضمن منطقة معينة بالاتجاه نفسه ، ولكن بالوقت نفسه يجعل التنبؤ بسلوك الجملة المدروسة غاية في الصعوبة. نريد تطبيق تقرير يحول مسألة N سبين إلى مسألة سبين واحد التي يسهل حلها، سوف نتبع التفكير التالي:

لمناقشة السبين s ذي التوجّه σ ونعالج سبيّنات الذرات المتجاورة باعتبار أن كلاً منها تمتلك قيمة وسطية للتوجّه السبيّن $\langle \sigma \rangle$ من حيث المبدأ يمكن حساب $\langle \sigma \rangle$ بأخذ القيمة الوسطية على كل السبيّنات في الجملة المدرسة، وتمثل $\langle \sigma \rangle$ القيمة المتوقعة لأي واحد من السبيّنات لأن جميع سبيّنات الشبكة متكافئة إحصائياً.

ليكن Z عدد الذرات الأقرب للسبيّن s يكون لدينا في هذه الحالة:

$$E_i = -zJ\langle \sigma \rangle \sigma_i + m_B B \sigma_i = m_B B_* \sigma_i \quad (10-18)$$

حيث:

$$B_* = B - \frac{zJ}{m_B} \langle \sigma \rangle \quad (10-19)$$

أي يمكن وصف التأثير المتبادل مع أقرب جار كأنه حقل خارجي $\langle \sigma \rangle = -\frac{zJ}{m_B}$ ، هذا

الحقل الخارجي يسمى " حقل وسطي " Mean Field، أول من اقترح تقرير من هذا النوع هو بيير فيس Pierre Weiss عام 1907 عند دراسته للمغناطيسية الحديدية. النظريات التي تستخدم حقلًا وسطياً لوصف التأثير المتبادل بين الجسيمات تسمى نظرية الحقل الوسطي، الفائدة من تقرير الحقل الوسطي هي إمكانية معالجة السينين كما لو كان سينيناً منفرداً يتبدل التأثير مع حقل وسطي ثابت (الحقل لا يخضع لترجمات ناتجة عن حركة باقي جسيمات الجملة)

ويعطى الاحتمال في هذه الحالة:

$$P(\sigma_i) = \frac{e^{-m_B B_* \sigma_i / kT}}{2 \cosh(m_B B_* / kT)} \quad (10-20)$$

والقيمة المتوقعة $\langle \sigma \rangle$

$$\langle \sigma_i \rangle = \sum_{\sigma_i=\pm 1} \sigma_i P(\sigma_i) = -\tanh(m_B B_* / kT) \quad (10-21)$$

بما أن جميع السينين متكافئة احصائياً يمكن كتابة العلاقة الأخيرة على شكل معادلة منسجمة ذاتياً self consistent (أي معادلة تحل بشكل تكراري بحيث نأخذ الخرج ونوضعه في المعادلة من جديد حتى نحصل على تقارب)، لاحظ وجود σ في طرفي المعادلة:

$$\langle \sigma \rangle = -\tanh \left[\frac{m_B}{kT} \left(B - \frac{zJ}{m_B} \langle \sigma \rangle \right) \right] \quad (10-22)$$

إذا أخذنا $zJ = 0$ نحصل على نتيجة شبيهة لما رأيناها في الفصل الثالث.

المغناطة التلقائية Spontaneous magnetizations

هل نستطيع تفسير المغناطة التلقائية باستخدام نظرية الحقل الوسطي؟ لنأخذ $B = 0$ في العلاقة رقم (10-22) نحصل على:

$$\langle \sigma \rangle = -\tanh \left[\frac{zJ}{kT} \langle \sigma \rangle \right] \quad (10-23)$$

لحل المعادلة السابقة للحصول على $\langle \sigma \rangle$ ، يمكن أن نتبع أي من الطريقتين:

1 - الطريقة البيانية: graphical

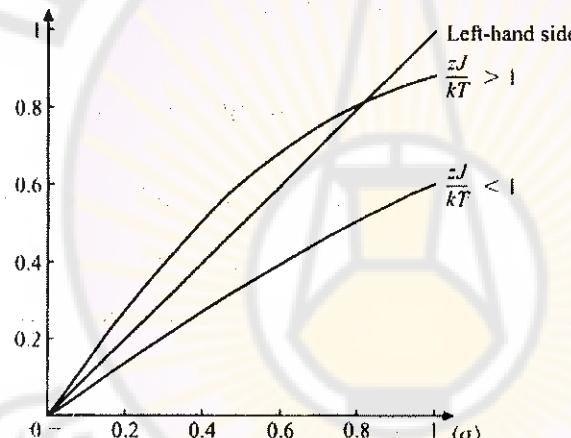
الشكل (15-10) يرسم الجزء الأيمن واليسير من المعادلة (23-10) من أجل قيم موجبة $\langle \sigma \rangle$ ، يعطي تقاطع الخطين حل المعادلة. وذلك لأنه لدينا

$$|\tanh(x)| < 1 \quad \text{من أجل } x = \tanh^{-1}(\langle \sigma \rangle)$$

الميل الابتدائي للطرف الأيمن من المعادلة (23-10) يأخذ القيمة zJ/kT ، لا حظ أنه لدينا نقطة تقاطع تعطي قيمة لا تساوي الصفر $\langle \sigma \rangle$ والدرجة الحرجة تعطى بـ:

$$kT_c = zJ$$

ومن أجل $T < T_c$ القيمة الوحيدة الممكنة $\langle \sigma \rangle$ هي الصفر، أي لا تحدث معنطة تلقائية. من أجل قيم $T > T_c$ لدينا حلان متساويان موجب وسالب $\langle \sigma \rangle$.



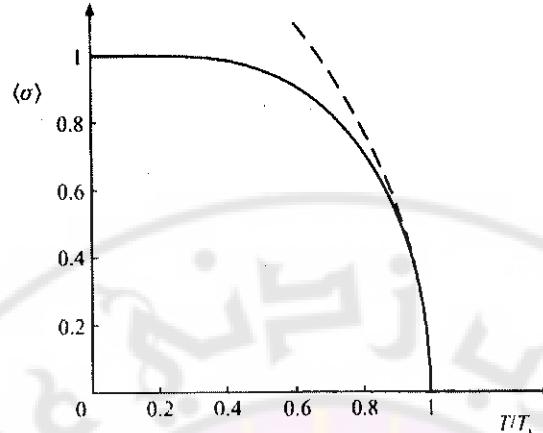
الشكل (15-10) الحل البياني

2 - العلاقة المغلقة closed form

يمكن فصل $\langle \sigma \rangle$ و T في المعادلة (23-10) ويمكن البرهان على أن نحصل على:

$$\frac{zJ}{kT} = \frac{1}{2\langle \sigma \rangle} \ln \left(\frac{1+\langle \sigma \rangle}{1-\langle \sigma \rangle} \right) \quad (10-24)$$

الشكل (16-10) يعطي $\langle \sigma \rangle$ بدلالة T/T_c من أجل قيم موجبة $\langle \sigma \rangle$.



الشكل (10-16) المعنطة في نموذج أيسينغ

الحد الأسّي :critical exponent

ميل الخط البياني $d\sigma/dT$ يصبح عمودياً من أجل $T = T_c$ ، لوصف سلوك الجملة عند T_c ، نأخذ منشراً لوغاريمياً العلاقة (24-10)، وإذا احتفظنا بالحدود من المرتبة الثالثة نحصل على:

$$\langle \sigma \rangle = \sqrt{3} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2} \quad (10-25)$$

إي تتنبأ نظرية الحقل الوسطي بقيمة $\frac{1}{2}$ للأُس الحرج β .

نظرية الحقل الوسطي تتنبأ بالمعنىطة التلقائية وتتنبأ بقيمة الدرجة الحرجة وقيمة للأُس الحرج ولكن هذه التنبؤات صحيحة ولكن غير دقيقة عددياً كما يبيّن الجدول (10-6)

جدول (10-6) درجات الحرارة الحرجة كما يتباين بها نموذج أيسينغ

T_c	T_c من نظرية الحقل الوسطي	عدد اقرب جار	نوع الشبكة
لا يوجد انتقال طوري	$2 J/k$	2	بعد واحد
$0.506 \times (3J/k)$	$3 J/k$	3	بعدان خلايا عسل Honeycomb
$0.567 \times (4J/k)$	$4 J/k$	4	بعدان مربيعة
$0.752 \times (6J/k)$	$6 J/k$	6	ثلاثة ابعاد sc
$0.794 \times (8J/k)$	$8 J/k$	8	ثلاثة ابعاد bcc
$0.816 \times (12J/k)$	$12 J/k$	12	ثلاثة ابعاد fcc

نظرية الحقل الوسطي هي طريقة تقريرية لاختزال مسألة N جسيمة مرتبطة إلى مسألة جسيمة واحدة. من أجل كل جسيمة يمكن استبدال التأثير المتبادل مع الجسيمات الأخرى بمقدار وسطي يعبر عن الجسيمات. وتنكتب معادلة "منسجمة ذاتياً" ، وتحل بشكل تكراري حتى نحصل على قيمة وسطية لجملة، نظرية الحقل الوسطي تهمل تأثير الترددات لذلك هي لا تعطي قيمة دقيقه إلا إذا كانت الترددات مهملاً ، ولكن بشكل عام تعطى وصفاً تقريرياً.

7-10 العالمية Universality

يمكن أن نمثل عدداً من الظواهر الفيزيائية المختلفة بأحد النماذج الفيزيائية مثل نموذج أيسينغ، ستبين أن نموذج أيسينغ المعده أصلاً لدراسة الخواص المغناطيسية ، يمكن أن يستخدم في دراسة السوائل.

ليكن لدينا سائل مؤلف من N ذرة يمكن للذرات أن تشغل حالة غاز أو سائل أو "مائع" عند الدرجات الأعلى من الدرجة الحرجة. يمكن أن نكتب تابع مجموع الحالات (انظر الفصل التاسع) على الشكل:

$$Z = \frac{1}{N_{atoms}!} \left(\frac{1}{\lambda_{th}^3} \right)^{N_{atoms}} \int_V \exp[-(potential\ energy)/kT] d^3x_1 d^3x_2 \dots \quad (10-26)$$

في حالة إهمال التأثير المتبادل بين ذرات السائل (لا توجد طاقة كامنة) يعطي التكامل الحجم، ولكن في حال وجود قوى تأثير تنافرية قصيرة المدى أو تجاذبية متوسطة المدى فسيكون من الصعب إنجاز التكامل.

أحد النماذج التقريبية الممكنة لمعالجة هذه المسألة هو نموذج "الشبكة للغازات" Lattice Gas ، ويعتمد على تقسيم الحجم إلى خلايا مكعبة كل واحدة من حجم ذرة تقريباً. ليكن لدينا N_{cell} ، وكل خلية يمكن أن تكون مشغولة بذرة واحدة أو خالية، يوضح الجدول 5-10 التشابه بين هذا النموذج ونموذج أيسينغ.

جدول (10-5) التقابل بين نموذج أيسينغ ونموذج الشبكة الغازية

نموذج شبكة الغاز Lattics Gas	نموذج أيسينغ Ising Model
عدد الخلايا	عدد السبيّنات
الخلية مشغولة	السبين للأعلى
الخلية فارغة	السبين للأسفل
الطاقة الكامنة لقوى التجاذب	$-\epsilon_0 \left(\frac{\sigma_i + 1}{2} \right) \left(\frac{\sigma_j + 1}{2} \right)$
عدد الذرات	عدد السبيّنات

بالسماح فقط لذرة واحدة أن تشغل خلية واحدة تكون قد أخذنا قوى التناقض قصيرة المدى أما من أجل قوى التجاذب يمكن أن نقول إنه إذا كانت خلية مجاورة مشغولة فإن الطاقة الكامنة تنقص بمقدار ϵ - حيث ϵ مقدار موجب. إذ تمثل الطاقة الكامنة التأثير المتبادل مع أقرب جار (كما في نموذج أيسينغ) وتعطى بالعلاقة:

$$-\epsilon_0 \left(\frac{\sigma_i + 1}{2} \right) \left(\frac{\sigma_j + 1}{2} \right) \quad (10-27)$$

حيث σ وز للدلالة على خلبيتين متجلرتين.

المقدار $\left(\frac{\sigma_i + 1}{2} \right)$ يساوي إلى الواحد إذا كانت الخلية مشغولة ($\sigma_i = +1$) ، ويساوي إلى الصفر إذا كانت الخلية خالية ($\sigma_i = -1$).

أي الطاقة الكامنة في العلاقة (10-27) تساوي إلى ϵ - إذا كانت الخلبيتان المتجلرتان مشغولتين فقط، لا حظ أن العلاقة (10-27) تحتوي جداء من الشكل $\sigma_i \cdot \sigma_j$ يعبر عن التأثير المتبادل كما هو الحال في نموذج أيسينغ، حيث يعبر الجداء عن التأثير المتبادل بين العزوم المغناطيسية المتجلرتين.

يتتشابه نموذج أيسينغ مع نموذج شبكة الغازات في كل شيء ، ويمكن أن تتوقع أن يتتشابه النموذجان في الطواهر الحرجة التي تنتج عنهما ، وفي الأسس الحرجة المناسبة للطواهر التي يعبر عنها هذان النموذجان ، وسيط الترتيب في حالة أيسينغ هو التمغط التلقائي ، وفي حالة السائل هو $\rho_{Liquid} - \rho_{Vapour}$ تختلف المسميات ، ولكن العلاقات الرياضية تبقى ذاتها.

في بداية السبعينيات أجريت عدد من الدراسات النظرية والتجريبية والتي أثبتت أن عدداً كبيراً من الطواهر الفيزيائية المختلفة لها السلوك الحرجة نفسه أي أن بعض الخواص الفيزيائية مثل السعة الحرارية أو وسطاء الترتيب لها نوع الانقطاعات نفسها والقوى الحرجة تكون متساوية عددياً.

يحدد السلوك الحرج لجملة ما بعدة عوامل:

- 1 - أبعاد الفضاء الفيزيائي.
- 2 - عدد المركبات في وسيط الترتيب.
- 3 - مدى التأثير المتبادل.

يقال عن الجمل التي تتطابق فيها العوامل الثلاثة المذكورة بأنها تنتمي إلى صنف العالمية نفسها Universality Class ، ويكون لها الأسس الحرجة نفسها ، وسلوك حرج مشابه ، انظر الشكل (17-10).

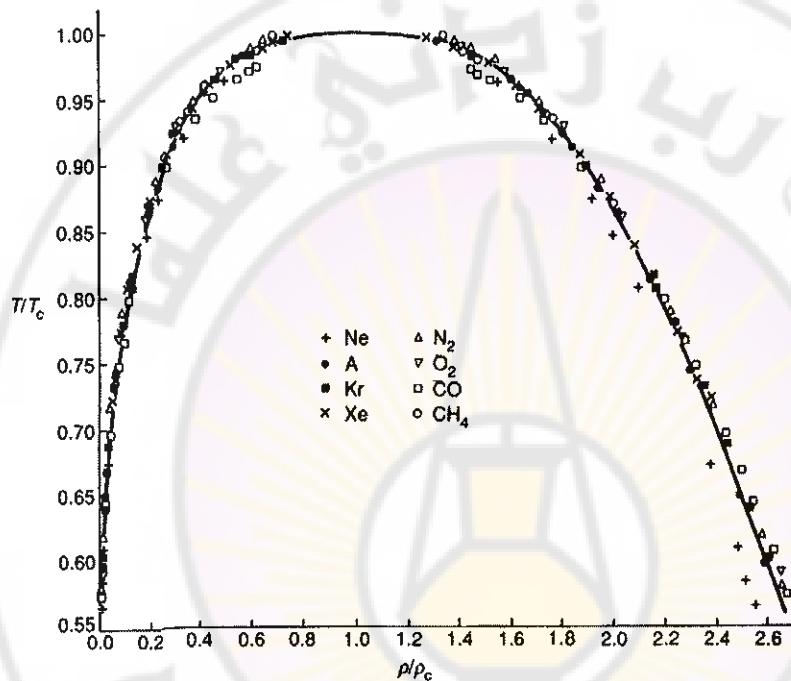
من أجل نموذج أيسينغ ونموذج شبكة الغازات لدينا في الحالتين:

- 1 - ثلاثة ابعاد
- 2 - لدينا وسيط ترتيب واحد
- 3 - التأثير المتبادل قصير المدى.

كلا النموذجين لهما الأسس الحرجة نفسها Critical Exponent .

وفي الخلاصة، العديد من الجمل الفيزيائية المتنوعة لها القيم نفسها لقوى الحرجة ، وسلوك سلوكاً حرجاً مشابهاً ، وتصنف لذلك ضمن " أصناف عالمية " واحدة. ولكن لماذا تظهر لدينا " أصناف العالمية "؟

الإجابة على هذا السؤال ممكنة من خلال مفاهيم حديثة في الميكانيك الإحصائي ، وهي نظرية إعادة التنظيم Renormalization ، ومفهوم الا Scaling ، هذه النظريات تقع خارج إطار مقرر الفيزياء الإحصائية هذا.



الشكل (10-17) جزء من المخطط الطوري لثمانية من السوائل المختلفة

رسم باستخدام الوسيط $\beta=1/3$

مسائل

مسألة 1:

صنف الانتقال الطوري المرافق لتكاثف بوزة اينشتاين من أجل غاز مثالي ثلاثي البعد.

مسألة 2:

قام اهرينفست بتصنيف الانتقالات الطورية باستخدام طاقة جيبس، إذا كانت الجملة مؤلفة من جسيمة واحدة ، هل يكون التصنيف باستخدام الكمون الكيميائي يكافئ استخدام G .

مسألة 3:

من أجل نموذج أيسينغ في بعد واحد:

$$H = -J \sum_{n=1}^{N-1} s_n \cdot s_{n+1}$$

حيث السبين $s_n = \pm 1$.

- a أوجدتابع مجموع الحالات.
- b أوجد السعة الحرارية للسبينات.

مسألة 4:

ليكن لدينا N ثانوي قطب مغناطيسي ، ولدينا حقل خارجي H ، وتوجهان مسموحان $\pm \mu$ عند درجة حرارة T. احسب التردد في المغنة M، أي :

$$\frac{\sqrt{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}}{\langle M \rangle}$$



الفصل الحادي عشر

إحصاء جيبس ونظرية الطوافم

1-11: نظرية الطوافم Ensemble Theory

عند حدوث التبادل الحراري بين جملة ما على تماس مع وسط محيط بها لمدة من الزمن فإننا نستطيع قياس درجة الحرارة ، وذلك بأخذ متوسط على الزمن لهذا القياس. في بعض الحالات الفيزيائية تكون عملية التبادل الحراري طويلة جداً لذلك علينا انتظار مدة طويلة جداً لأخذ المتوسط بالنسبة للزمن. مثال : التفكك الإشعاعي، ويكون من الأفضل وجود طرائق أخرى لحساب الخواص термодинамическая.

بعض عن أخذ المتوسط على الزمن لأي مقدار فيزيائي لجملة ما، درجة حرارة ضغط، تفكك إشعاعي ...، يمكن تخيل وجود عدد كبير بما فيه الكفاية من الجمل المتطابقة ماكروسโคبياً ، (ولكن تختلف مايكروسโคبياً) ، ونأخذ المتوسط على هذا العدد الكبير من الجمل. يسمى العدد الكبير من الجمل المتطابقة بالطاقم Ensemble ، ويسمى المتوسط المأخوذ على الطاقم بمتوسط الطاقم Ensemble average، ويمكن البرهان على أن متوسط الطاقم يكافئ المتوسط الزمني Ergodic systems ونستطيع أن نقول من أجل جمل تسمى بـ Ensemble Average= time Average

$$\langle a \rangle_{En} = \langle a \rangle, \quad (11-1)$$

من أجل العديد من الحالات من الأفضل أن نأخذ متوسط الطاقم للجملة بدلاً من أخذ متوسط الزمن .

ونستطيع أن نكتب العلاقة (11-11) على الشكل:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0 \quad (11-14)$$

العلاقة الأخيرة تسمى نظرية ليوفيل. وهذا يعني أن النقاط في الفضاء الطوري تتحرك كجزئيات السوائل غير قابلة للانضغاط ، ومن أجل جملة في وضع التوازن لدينا

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \text{ويكون :}$$

$$[\rho, H] = 0 \quad (11-15)$$

هذه المعادلة تكون محققة (أي مبادل بواسون معدوم) في الحالتين:

1- كثافة النقاط ثابتة في الفضاء الطوري:

$$\rho(\{p_\alpha, q_\alpha\}) = \text{constant} \quad (11-16)$$

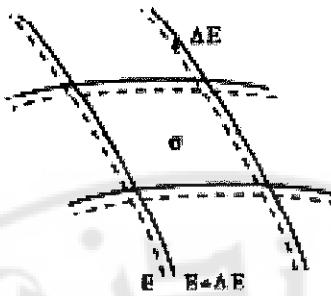
أي النقاط متوزعة بانتظام في الفضاء الطوري، أي لدينا طاقم من الجمل الموزعة بانتظام على كل الحالات الميكروية الممكنة للجملة وفي الأزمنة كافة . هذه الحالة تقابل جملة معزولة في حالة توازن ويكون لدينا الطاقة ثابتة $E=\text{constant}$. وتكون الحركة مقيدة على سطح في الفضاء الطوري في هذه الحالة.

يسمي الطاقم الذي يحقق هذا الشرط الطاقم القانوني المايكروي Microcanonical ensemble.

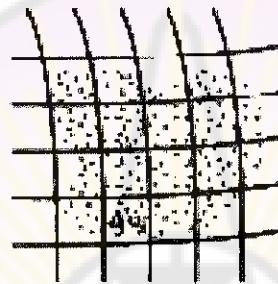
ويعطى متوسط الطاقم في هذه الحالة بالشكل:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\omega} \int_{\omega} f(q, p) d\omega \quad (11-17)$$

حيث ω الحجم المتاح للجملة من الفضاء الطوري.



الشكل (11-1) جزء من السطح في الفضاء الطوري



الشكل (11-2) الخلايا في الفضاء الطوري

ويعطى بالعلاقة:

$$\omega = \int_{H \leq E} d^{3N}q d^{3N}p$$

الحجم بين سطحين متقاربين، انظر الشكل (11-1)، يعطى بالعلاقة:

$$\omega = \sigma(E) \Delta E$$

ويمكن كتابة المساحة:

$$\sigma(E) = \frac{\partial \omega}{\partial E}$$

عدد المايكروستيت، انظر الشكل (11-2)، يتناسب مع السطح في الفضاء الطوري:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_o} = \frac{1}{\sigma_o} \frac{\partial \omega}{\partial E}$$

حيث σ ثابت تناسب، غالباً ما نهتم بتغيير عدد الحالات المتاحة لذلك لا يشكل هذا الثابت أي دور.

كثافة النقاط في الفضاء الطوري تأخذ شكل تابع لتابع هاميلتون:

$$\rho(\{p_\alpha, q_\alpha\}) = \rho(H\{p_\alpha, q_\alpha\}) = g(H) \quad (11-18)$$

رأينا سابقاً في الفصل الثاني أن أنساب صيغة التابع (H) g ، هي:

$$\rho(\{p_\alpha, q_\alpha\}) = \text{const.} e^{-\beta H(\{p_\alpha, q_\alpha\})} \quad (11-19)$$

يسمى الطاقم الذي يحقق هذا الشرط الطاقم القانوني canonical ensemble . وبحسب متوسط الطاقم في هذه الحالة من العلاقة:

$$\langle f \rangle = \frac{\int_0^{\infty} f(E) \exp(-\beta E) g(E) dE}{\int_0^{\infty} \exp(-\beta E) g(E) dE} \quad (11-20)$$

حيث $g(E)$ كثافة الحالات، أو من العلاقة:

$$\langle f \rangle = \frac{\int f \cdot \exp(-\beta H) d\omega}{\int \exp(-\beta H) d\omega} \quad (11-21)$$

من الواضح أن المقدار في المقام يعبر عن تابع مجموع الحالات القانوني . وتذكر أن الاحتمال في هذه الحالة يعطى بالعلاقة:

$$p_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (11-22)$$

يمكن أن نأخذ الحالة الأعم ، وهي بأخذ خزان حراري بحيث يكون μ و T ثابتين ، ولدينا ترجحات في قيم الطاقة وعدد الجسيمات ويأخذ الاحتمال الشكل:

$$P_{r,s} = \frac{\exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}{Z_G} \quad (11-23)$$

تسمى العلاقة الأخيرة توزع جيبس وحيث تابع مجموع الحالات الكبير

$$Z_G(T, \mu, N) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N_r} Z(T, V, N)$$

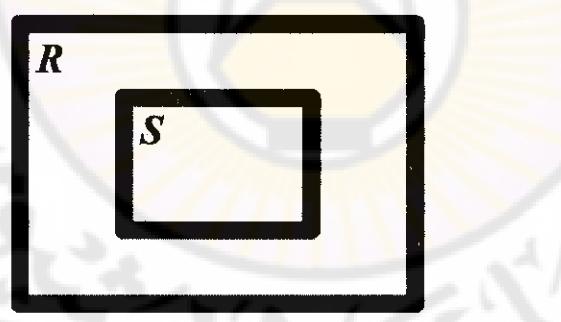
(11-24)

ملاحظة: لحساب المتوسطات الإحصائية في نظرية الطوافم نحتاج لحساب تكاملات متعددة الأبعاد على الفضاء الظوري، انظر الملاحق من أجل بعض حالات هذه التكاملات.

11-2: أنواع الطوافم:

1. الطاقم القانوني المايكروي Micro Canonical Ensemble

في هذا النوع من الطوافم تكون الجملة المدروسة معزولة إضافة إلى الجملة الكلية التي تكون معزولة أيضاً ، انظر الشكل (11-3)، من ثم تكون $E = \text{const}$ لكل من الجملة المدروسة والكلية، أي أنه لا يوجد في هذه الحالة تبادل حراري بينهما.



الشكل (11-3) الطاقم القانوني المايكروي

في هذه الحالة نستخدم علاقة بولتزمان

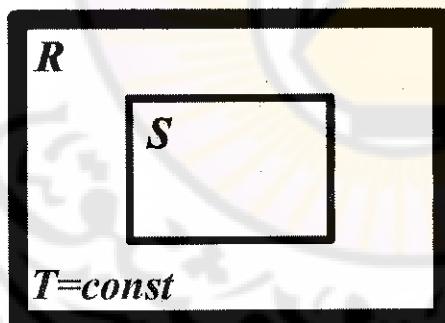
$$S = k \ln \Omega \quad (11-25)$$

نستطيع من خلال معرفة الانتروبيا حساب الخواص термодинамическая للجملة كما رأينا سابقا.

2. الطاقم القانوني Canonical Ensemble

في هذا النوع من الطوافم تكون الجملة غير معزولة ويوجد بين الجملة والخزان الحراري $T = \text{const}$ تبادل في الطاقة، انظر الشكل 4-11، وهي حالة جملة على تماس مع خزان حراري مع بقاء T للخزان ثابتة. هنا نستطيع استخدام تابع مجموع الحالات القانوني الذي رأيناه سابقا:

$$Z = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \quad (11-26)$$



الشكل (4-11) الطاقم القانوني

ونستخدم علاقة الطاقة الحرية الذي يعطى بالعلاقة:

$$F = -kT \ln Z \quad (11-27)$$

ومن ثم نستطيع حساب المتحولات термодинамическая الأخرى.

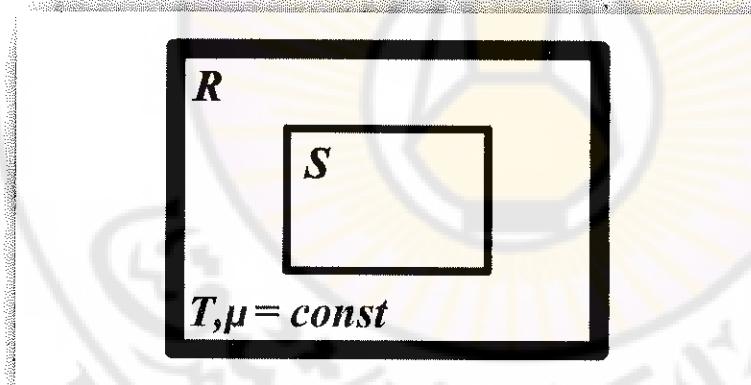
3. الطاقم القانوني الكبير Grand Canonical Ensemble

في هذا النوع من الطوافم تكون الجملة فيه غير معزولة ، والجملة الكلية معزولة ، أي بينهما تبادل حراري وتبادل في الجسيمات، لكن فيما T و μ ثابتين، انظر الشكل (11-5). وهي حالة جملة على تماس مع خزان حراري مع بقاء T و μ للخزان ثابتين.

نستخدم هنا قانون تابع مجموع الحالات الكبير:

$$Z_G = e^{-\alpha} \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \quad (11-28)$$

$$\text{حيث إن : } \alpha = \frac{-\mu}{KT}$$



الشكل (11-5) الطاقم القانوني الكبير

ونستخدم هنا قانون الكمون الكبير :

$$\phi = -KT \ln Z_G \quad (11-29)$$

لحساب المتحولات الترموديناميكية الأخرى.

ملحوظة: قمنا في الفصلين الثاني وال السادس ضمنيا باستخدام نظرية الطوافم عند اشتقاق التوزعات وعلقتي تابع مجموع الحالات القانوني ، وتتابع مجموع الحالات الكبير، وإن لم نذكر ذلك صراحة.

مثال 10-1: حساب إنتروربية الغاز المثالي
تابع هاميلتون لغاز مثالي يكتب بالشكل:

$$H(q_v, p_v) = \sum_{v=1}^N \frac{p_v^2}{2m} = \sum_{v=1}^{3N} \frac{p_v^2}{2m} \quad (11-30)$$

لدينا الحجم في الفضاء الطوري:

$$\omega(E, V, N) = \int_{H \leq E} d^{3N} q d^{3N} p \quad (11-31)$$

بما أن تابع هاميلتون لا يتعلق بموضع الجسيمات، نستطيع المكاملة على إحداثيات الموضع، نحصل على:

$$\omega(E, V, N) = V^N \int_{H \leq E} d^{3N} p \quad (11-32)$$

لدينا الشرط:

$$\sum_{v=1}^{3N} p_v^2 \leq (\sqrt{2mE})^2 \quad (11-33)$$

الشرط الأخير محقق من أجل كرة في فضاء ذي N بعد ، والتي نصف قطرها $\sqrt{2mE}$ أي:

$$V_N(R) = \int_{\sum_{i=1}^{3N} x_i^2 \leq R^2} dx_1 \cdots dx_N = R^N \int_{\sum_{i=1}^{3N} y_i^2 \leq 1} dy_1 \cdots dy_N \quad (11-34)$$

حيث قمنا بإجراء تبديل في المتحول: $y_i = x_i / R$ ، ويمكن كتابة:

$$V_N(R) = R^N C_N \quad (11-35)$$

حيث:

$$C_N = \int_{\sum_{i=1}^{3N} y_i^2 \leq 1} dy_1 \cdots dy_N \quad (11-36)$$

للحسب C_N ، لدينا:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\{-x^2\} = \sqrt{\pi} \quad (11-37)$$

ومن ثم :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_N \exp\{-(x_1^2 + \cdots + x_N^2)\} = \pi^{N/2} \quad (11-38)$$

يمكن أن نكتب القشرة الكروية على الشكل:

$$dx_1 \cdots dx_N|_{shell} = dV_N(R)|_{shell} = NR^{N-1}C_N dR$$

وتصبح المعادلة (11-31) على الشكل التالي:

$$NC_N \int_0^{\infty} R^{N-1} dR \exp\{-R^2\} = \pi^{N/2} \quad (11-39)$$

يمكن أن نحسب C_N من العلاقة:

$$\frac{1}{2} NC_N \int_0^{\infty} x^{N/2-1} e^{-x} dx = \pi^{N/2} \quad (11-40)$$

حيث تابع غاما يعرف بالشكل:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} x^{z-1} e^{-x} dx \quad (11-41)$$

يكون لدينا حجم كرة الواحدة N في unit sphere بعد هو :

$$C_N = \frac{\pi^{N/2}}{\frac{N}{2}\Gamma(\frac{N}{2})} \quad (11-42)$$

باستخدام خواص تابع غاما:

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z) \quad (11-43)$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma(3/2) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \quad (11-44)$$

نستطيع أن نكتب حجم كرة في ثلاثة أبعاد:

$$V_3(R) = \frac{\pi^{3/2}}{\frac{3!}{2^2}\sqrt{\pi}} R^3 = \frac{4\pi}{3} R^3 \quad (11-45)$$

وحجم كرة في N بعد:

$$V_N(R) = \frac{\pi^{N/2}}{\frac{N}{2}\Gamma(\frac{N}{2})} R^N \quad (11-46)$$

بالعودة إلى العلاقة (11-31) الحجم في الفضاء الظوري (N بعد) يأخذ الشكل:

$$\omega(E, V, N) = \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2mE)^{3N/2} V^N \quad (11-47)$$

وعدد المايكروستيت يأخذ الشكل:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \omega}{\partial E} = \frac{1}{\sigma_0} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2m)^{3N/2} E^{\frac{3N}{2}-1} \quad (11-48)$$

ويمكن أن نحسب الإنترودية من علاقة بولتزمان:

$$S(E, V, N) = k \ln \left\{ \frac{1}{\sigma_0} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2m)^{3N/2} E^{\frac{3N}{2}-1} \right\} \quad (11-49)$$

ويمكن التأكد من أن المقدار داخل اللوغاريتم ليس له بعد.

$$\dim \left(\frac{1}{\sigma_0} V^N (2mE)^{3N/2} \frac{1}{E} \right) = \dim \left(\frac{q^{3N} p^{3N}}{\sigma_0 E} \right) = 1 \quad (11-50)$$

باستخدام تقرير ستيرلينغ:

$$\ln \Gamma(n) \approx (n-1) \ln(n-1) - (n-1) \approx n \ln n - n \quad (11-51)$$

نحصل على:

$$S(E, V, N) = Nk \left[\frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{\sigma} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right\} \right] \quad (11-52)$$

ومعادلات الحالة:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V, N} = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{E} \Rightarrow E = \frac{3}{2} NkT \quad (11-53)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E, N} = \frac{Nk}{V} \Rightarrow pV = NkT$$

وهي المعادلات التي نعرفها من أجل غاز مثالي.

لاحظ أن الإنترودية التي حصلنا عليها ليست مقداراً ممتدأ.

4-4 متناقضة جيبس Gibbs' paradox

لندعيد كتابة العلاقة (11-52) على الشكل:

$$S(E, V, N) = Nk \left[\frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{\sigma} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right] \quad (11-54)$$

gas A T, p N_A, V_A	gas B T, p N_B, V_B
-----------------------------	-----------------------------

الشكل (6-11)

ليكن لدينا حجم مؤلف من جزيئين يحويان غازين A و B بينهما حاجز يمكن إزالته، انظر الشكل (6-11)، الإنتروبيا الكلية قبل إزالة الحاجز:

$$S_{total}^0 = S_A^0(T, V_A, N_A) + S_B^0(T, V_B, N_B) \quad (11-55)$$

و بعد إزالة الحاجز :

$$S_{total}^1 = S_A^1(T, V_A + V_B, N_A) + S_B^1(T, V_A + V_B, N_B) \quad (11-56)$$

بالاستفادة من المعادلة (11-55) لكتابة تغير الإنتروبيا بعد إزالة الحاجز:

$$\Delta S = S_{total}^1 - S_{total}^0 = N_A k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_A} \right\} + N_B k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_B} \right\} \quad (11-57)$$

العلاقة الأخيرة تبدو صحيحة وخصوصاً أن الإنتروبيا ازدادت $\Delta S > 0$ ، ولكن إذا كان الغازان متطابقين:

$$S_{total}^1 = S(T, V_A + V_B, N_A + N_B) \quad (11-58)$$

يجب أن نأخذ بعين الاعتبار لا تمایز الجسيمات، لدينا عدد المايكروستيت هو

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} \quad (11-59)$$

ولكن لدينا N جسمية لا متمايزة أي يجب أن نصح العدد بالقسمة على $N!$:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} \quad (11-60)$$

بالعودة إلى العلاقات (11-52) و (11-48) نعيد كتابة علاقه الإنتروبيا على الشكل:

$$S(E, V, N) = Nk \left[\frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{\sigma} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right\} \right] - k \ln N! \quad (11-61)$$

ويستخدم تقريب ستيرلينغ:

$$S(E, V, N) = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{N\sigma} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right\} \right] \quad (11-62)$$

الإنتروبيا في العلاقة الأخيرة مقدار ممتد تماماً، ويمكن إصلاح العلاقة على الشكل:

$$S(E, V, N) = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{N\sigma} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right] \quad (11-63)$$

ويكون تغير الإنتروبيا من أجل غازين مختلفين:

$$\Delta S = N_A k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_A} \right\} + N_B k \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{V_B} \right\} \quad (11-64)$$

وهي نفس العلاقة (11-57) أما من أجل غازين متطابقين:

$$\Delta S = (N_A + N_B) k \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V_A + V_B}{(N_A + N_B)\sigma} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right] \quad (11-65)$$

$$- N_A k \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V_A}{N_A \sigma} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right]$$

$$- N_B k \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V_B}{N_B \sigma} (2\pi m k T)^{3/2} \right\} \right]$$

بما أن الضغط ودرجة الحرارة ثابتان والجملة المؤلفة من الغاز ضمن الحجم في حالة توازن يمكن أن كتب:

$$\frac{V_A}{N_A} = \frac{V_B}{N_B} = \frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} \quad (11-66)$$

أي: $\Delta S = 0$ كما يجب أن تكون، أي أن التصحيح بالتقسيم على $N!$ أزال الخطأ في معادلة الإنتروبيا ، ويجب دوماً أخذ لا تمایز الجسيمات بالحساب عند عد الحالات الممكنة من المايكروستتيت.

الملحق



ملحق 1

حساب بعض التكاملات

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx - \text{حساب التكامل}$$

لدينا التكامل التالي

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

لنكتب التابع بدلالة متحول جديد y ولنأخذ الجداء 2

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} e^{-y^2} dx dy$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy \quad (3)$$

التكامل الأخير ذو بعدين لنكتبه بدلالة الإحداثيات القطبية

$$I^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr d\theta = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr$$

$$I^2 = 2\pi \int_0^{\infty} \left(-\frac{1}{2} \right) d(e^{-r^2}) = -\pi \left[e^{-r^2} \right]_0^{\infty} = -\pi(0-1) = \pi$$

أي نحصل على

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

: وبما أن

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx$$

يصبح لدينا:

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx$$

- حساب التكامل

من أجل $n = 0$ يمكن إنجاز التكامل بسهولة

$$\int_0^{\infty} e^{-x} dx = -[e^{-x}]_0^{\infty} = -[0 - 1] = 1$$

أما من أجل $n > 0$ ، فيمكن أن نجز التكامل بطريقة التجزئة

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx &= - \int_0^{\infty} x^n d(e^{-x}) \\ &= -[x^n e^{-x}]_0^{\infty} + n \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx \end{aligned}$$

الحد الأخير يختفي عند النهايتين ويبيّن لدينا

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx = n \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-1} dx$$

وبالتكرار نحصل على

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx = n(n-1)(n-2) \cdots 2 \cdot 1$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx = n!$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx$$

$$I = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx, \quad n \geq 0$$

بالتعويض $x = \alpha^{-\frac{1}{2}} y$ ومن أجل $n=0$

$$I(0) = \alpha^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

من أجل $n=1$

$$I(1) = \alpha^{-1} \int_0^{\infty} e^{-y^2} \cdot y dy = \alpha^{-1} \left[-\frac{1}{2} e^{-y^2} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{2} \alpha^{-1} = \frac{1}{2\alpha}$$

جميع التابع $I(n)$ يمكن أن تكتب بدلالة التابعين $I(0)$ و $I(1)$ وذلك بأخذ المشتق على α

$$I(n) = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^{n-2} dx \right) = -\frac{\partial I(n-2)}{\partial \alpha}$$

يمكن بتطبيق العلاقة السابقة إيجاد التابع $I(n)$ من مراتب أعلى

$$I(2) = -\frac{\partial I(0)}{\partial \alpha} = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\alpha^{-\frac{3}{2}} \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-\frac{3}{2}}$$

بتعويض $dx = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{1}{2}} u^{-\frac{1}{2}} du$ و $x = (u/\alpha)^{\frac{1}{2}}$

$$I(2) = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{1}{2}(n+1)} \int_0^{\infty} e^{-u} u^{\frac{1}{2}(n+1)} du$$

بالاستفادة من تعريف التابع غاما

$$I(n) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \alpha^{-(n+1)/2}$$

ويكون لدينا:

$$I(0) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$I(1) = \frac{1}{2} \alpha^{-1} = \frac{1}{2\alpha}$$

$$I(2) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\pi} \right) \alpha^{-\frac{3}{2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-\frac{3}{2}}$$

$$I(3) = \frac{1}{2} (1) \alpha^{-2} = \frac{1}{2} \alpha^{-2}$$

$$I(4) = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \times \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \right) \alpha^{-\frac{5}{2}} = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{5}{2}}$$

$$I(5) = \frac{1}{2} (2 \times 1) \alpha^{-3} = \alpha^{-3}$$

تابع الخطأ - error function

رأينا أن التكامل

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

يعرف تابع الخطأ بالشكل

$$erf(y) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx$$

- تزداد قيم تابع الخطأ $erf(y)$ مع ازدياد قيمة y ، ويأخذ القيمة (1) عندما $y = \infty$.
- يمكن الحصول على القيم العددية لتابع الخطأ من العديد من المراجع العلمية ، أو باستخدام البرمجيات الرياضية.

ملحق 2

بعض العلاقات الرياضية والتوابع التي يتكرر

استخدامها في الفيزياء الإحصائية

تابع غاما

لتعرف تابع غاما factorial (يسمى أحياناً تابع العامل) gamma function على الشكل:

$$\Gamma(\nu) = (\nu - 1)! = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\nu-1} dx; \quad \nu > 0 \quad (1)$$

تذكر أن:

$$\Gamma(1) = (0)! = 1 \quad (2)$$

بالمكاملة بالتجزئة نحصل على العلاقة التكرارية:

$$\Gamma(\nu) = \frac{1}{\nu} \Gamma(\nu + 1) \quad (3)$$

ويكون لدينا وبالتالي:

$$\Gamma(\nu + 1) = \nu(\nu - 1) \cdots (1 + p).p. \Gamma(p) \quad 0 < p \leq 1$$

حيث p هي الجزء الكسري من ν ، ومن أجل قيم صحيحة ν نحصل على العلاقة:

$$\Gamma(n + 1) = n! = n(n - 1) \cdots 2.1$$

أما إذا كانت ν نصف عدد فردي half odd integral ، يكون لدينا

$$\begin{aligned} \Gamma\left(m + \frac{1}{2}\right) &= \left(m - \frac{1}{2}\right) \left(m - \frac{3}{2}\right) \cdots \frac{3}{2}, \frac{1}{2}. \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{(2m - 1)(2m - 3) \cdots 3.1}{2^m} \cdot \pi^{1/2} \end{aligned}$$

حيث استخدمنا من أن:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \left(-\frac{1}{2}\right)! = \pi^{1/2}$$

بالتطبيق المتكرر للعلاقة (3) يمكن أن نعمم تعريف تابع غاما من أجل جميع قيم ν عدا الصفر والقيم السالبة (لدينا عدم تعريف في هذه الحالات). سلوك التابع غاما ($\Gamma(\nu)$ في جوار نقطة عدم تعريف يمكن الحصول عليه بأخذ $\nu = -n + \varepsilon$ حيث $n = 0, 1, 2, \dots$ و $\varepsilon > 0$)، باستخدام العلاقة (3) $n+1$ مرة نحصل على:

$$\Gamma(-n + \varepsilon) = \frac{1}{(-n+\varepsilon)(-n+1+\varepsilon)\cdots(-1+\varepsilon)\varepsilon} \cdot \Gamma(1 + \varepsilon) \approx \frac{(-1)^n}{n! \varepsilon}$$

باستبدال x ب αy^2 في المعادلة (1) نحصل على:

$$\Gamma(\nu) = 2\alpha^\nu \int_0^\infty e^{-\alpha y^2} y^{2\nu-1} dy; \quad \nu > 0$$

أي نحصل على التكامل:

$$I_{2\nu-1} = \int_0^\infty e^{-\alpha y^2} y^{2\nu-1} dy = \frac{1}{2\alpha^\nu} \Gamma(\nu) \quad \nu > 0$$

ويمكن إعادة كتابة التكامل بتبدل تسمية المتغيرات على الشكل:

$$I_\nu = \int_0^\infty e^{-\alpha y^2} y^\nu dy = \frac{1}{2\alpha^{(\nu+1)/2}} \Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right) \quad \nu > -1 \quad (11)$$

يمكن أن نبرهن بسهولة أن هذه التكاملات تحقق:

$$I_{\nu+1} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I_\nu$$

تظهر تكاملات من هذا النوع بكثرة في الفيزياء وتأخذ بعضها القيم:

$$I_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}, \quad I_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{\alpha^3}\right)^{1/2}, \quad I_4 = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{\alpha^5}\right)^{1/2}, \dots$$

$$I_1 = \frac{1}{2\alpha}, \quad I_3 = \frac{1}{2\alpha^2}, \quad I_5 = \frac{1}{\alpha^3}, \dots$$

استنادا إلى ما سبق يكون لدينا:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} y^\nu dy = \begin{cases} 0 & \text{if } \nu \text{ is an odd integer} \\ 2I_\nu & \text{if } \nu \text{ is an even integer} \end{cases}$$

لنحسب جداء تابعين غاما مثلاً $\Gamma(\mu)$ و $\Gamma(\nu)$ ، باستخدام $\alpha = 1$ في العلاقة (9)

نكتب:

$$\Gamma(\mu)\Gamma(\nu) = 4 \iint_0^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} x^{2\mu-1} y^{2\nu-1} dx dy ;$$

$\mu > 0, \nu > 0$

بالتغيير إلى الإحداثيات القطبية نجد:

$$\begin{aligned} \Gamma(\mu)\Gamma(\nu) &= \\ 4 \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{-2(\mu+\nu)-1} dr \int_0^{\pi/2} &\cos^{2\mu-1}\theta \sin^{2\nu-1}\theta d\theta \\ \Gamma(\mu)\Gamma(\nu) &= 2\Gamma(\mu+\nu) \int_0^{\pi/2} \cos^{2\mu-1}\theta \sin^{2\nu-1}\theta d\theta \end{aligned}$$

يمكن تعريف التابع بيتا $B(\mu, \nu)$ على الشكل:

$$B(\mu, \nu) = 2 \int_0^{\pi/2} \cos^{2\mu-1}\theta \sin^{2\nu-1}\theta d\theta , \quad \mu > 0, \nu > 0$$

ويكون لدينا:

$$B(\mu, \nu) = \frac{\Gamma(\mu)\Gamma(\nu)}{\Gamma(\mu+\nu)} = B(\nu, \mu) \quad (18)$$

بتنمية $\theta = \cos^2 \theta$ نحصل على العلاقة المعروفة:

$$B(\mu, \nu) = \int_0^1 \eta^{\mu-1} (1-\eta)^{\nu-1} d\eta , \quad \mu > 0, \nu > 0 \quad (19)$$

في الحالة الخاصة $\mu = \nu = \frac{1}{2}$ نحصل على:

$$B\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = 2 \int_0^{\pi/2} d\theta = \pi$$

و من المعادلة (2) و (18) ليكون لدينا:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2}$$

تقريب ستيرلنج

لنحسب التكامل

$$v! = \int_0^\infty e^{-x} x^v dx \quad (22)$$

من أجل $v > 1$ معظم قيمة التكامل تأتي من المنطقة في جوار $x = v$ ولها عرض من المرتبة \sqrt{v} ، لنقوم بالتبديل:

$$x = v + (\sqrt{v})u$$

تصبح المعادلة (22) على الشكل:

$$v! = \sqrt{v} \left(\frac{v}{e}\right)^v \int_{-\sqrt{v}}^{\infty} e^{-\sqrt{v}u} \left(1 + \frac{u}{\sqrt{v}}\right)^v du$$

التابع المكامل يأخذ قيمة عظمى (واحد) عند $u = 0$ ، وكلا الطرفين عن يمين ويسار القيم العظمى يتقاربان بسرعة إلى الصفر ، أي التابع المكامل يشبه التابع الغوصي. بنشر التابع حول القيمة $u = 0$ يمكن أن نكتب:

$$v! = \sqrt{v} \left(\frac{v}{e}\right)^v \int_{-\sqrt{v}}^{\infty} \exp\left\{-\frac{u^2}{2} + \frac{u^3}{3\sqrt{v}} - \frac{u^4}{3v} + \dots\right\} du$$

من أجل قيم كبيرة لـ v نحتفظ بالحد الأول فقط ويكون لدينا:

$$v! = \sqrt{2\pi v} \cdot \left(\frac{v}{e}\right)^v, \quad v \gg 1 \quad (26)$$

أو بأخذ بعض من الحدود الأولى:

$$v! = \sqrt{2\pi v} \cdot \left(\frac{v}{e}\right)^v \left[1 + \frac{1}{12v} + \frac{1}{288v^2} - \frac{139}{51840v^3} - \dots\right]$$

بأخذ اللوغاريتم الطبيعي للعلاقة السابقة:

$$\begin{aligned} \ln v! &= (v + 1/2) \ln v + \frac{1}{2} \ln(2\pi) \\ &\quad + \left[\frac{1}{12v} + \frac{1}{360v^3} - \frac{2}{1260v^5} + \dots \right] \end{aligned}$$

أو يمكن الكتابة:

$$\ln(v!) = v\ln(v) - v$$

لاحظ أنه يمكن الحصول على العلاقة السابقة من منشور سلسلة تايلور-ماكلورن، حيث

يمكن الكتابة من أجل أعداد صحيحة:

$$\ln(n!) = \sum_{i=1}^n \ln n_i$$

وبالتكاملة:

$$\ln(n!) = \int_1^n \ln x \, dx = (x\ln x - x)|_1^n \approx n\ln n - n$$

لاحظ أنه يمكن أن نكتب

$$\ln N! = N \ln N - N = \ln\left(\frac{N}{e}\right)^N$$

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

لاحظ أن دقة العلاقة (29) أفضل بكثير من العلاقة الأخيرة، والتي تختلف في الدقة

$$O\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$$

بمرتبة
(قارن مع العلاقة 26)

حجم وسطح كرة في فضاء ذي n بعد

كثيراً ما نقوم في الفيزياء الإحصائية بحساب تكاملات متعددة الأبعاد، مثلاً التكامل على حجم من الفضاء الطوري والذي يدخل في حساب تابع مجموع الحالات، لتأخذ فضاء من n بعد، يعطى الحجم V^d في هذا الفضاء بالعلاقة:

$$d^n r = \prod_{i=1}^n (dx_i)$$

وبالتالي حجم كره نصف قطرها R يعطى بالعلاقة:

$$V_n(R) = \int_{0 \leq x \leq R} \int \prod_{i=1}^n (dx_i)$$

الحجم يتتناسب مع R^n ويمكن أن نكتب:

$$V_n(R) = C_n R^n$$

حيث C ثابت تناسب، ويمكن كتابة الحجم العنصري:

$$dV_n = S_n(R) dR = n C_n R^{n-1} dR$$

حيث $S_n(R)$ تعبير عن السطح الكرة. يمكن حساب C_n بالاستفادة من التكامل

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \pi^{1/2}$$

بأخذ جداء n تكامل من التكامل السابق نحصل على:

$$\pi^{\frac{n}{2}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\sum_{i=1}^n x_i^2\right) \prod_{i=1}^n (dx_i)$$

$$\pi^{\frac{n}{2}} = \int_0^{\infty} \exp(-R^2) n C_n R^{n-1} dR$$

$$\pi^{\frac{n}{2}} = n C_n \cdot \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \left(\frac{n}{2}\right)! C_n$$

حيث استفدنا من التكامل المذكور في العلاقة (11) من الملحق 2.

$$C_n = \pi^{\frac{n}{2}} / \left(\frac{n}{2}\right)!$$

ويمكن أن نكتب الحجم والسطح لكره ذات n بعد على الشكل:

$$V_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!} R^n \quad \text{و} \quad S_n(R) = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} R^{n-1}$$

تكاملات بوزة اينشتاين

عند تطبيق إحصاء بوزة-اينشتاين كثيراً ما نستخدم تكاملات من الشكل:

$$G_v(z) = \int_0^{\infty} \frac{x^{v-1} dx}{z^{-1} e^x - 1} \quad \begin{cases} 0 \leq z < 1, v > 0; \\ z = 1, v > 1 \end{cases}$$

سنقوم بدراسة سلوك التكامل السابق، أولاً لنتبه أن:

$$\lim_{z \rightarrow 1^-} G_v(z) = \int_0^{\infty} z^{-1} e^x x^{v-1} dx = z \Gamma(v) \quad (2)$$

من المفيد أن نعرف التابع:

$$g_v(z) = \frac{1}{\Gamma(v)} G_v(z) = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^{\infty} \frac{x^{v-1} dx}{z^{-1} e^x - 1} \quad (3)$$

من أجل قيم صغيرة لـ z يمكن أن ننشر التابع المكامل في العلاقة السابقة بدالة قوى لـ z على الشكل:

$$g_v(z) = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^{\infty} x^{v-1} \sum_{l=1}^{\infty} (ze^{-x})^l dx$$

$$g_v(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^v} = z + \frac{z^2}{2^v} + \frac{z^3}{3^v} + \dots$$

يكون التكامل السابق ذا معنى فيزيائي من أجل قيم لـ $z=1$ ، من أجل

تقرب قيمة التابع السابق من التابع ريمن-زيتا Riemann-Zeta function

$$g_v(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1^l}{l^v} = \zeta(v) \quad (v > 1)$$

القيم العددية للبعض التابع ريمن-زيتا

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \cong 1.645, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \cong 1.082,$$

$$\zeta(6) = \frac{\pi^6}{945} \cong 1.017$$

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \cong 2.612, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \cong 1.341, \quad \zeta\left(\frac{7}{2}\right) \cong 1.127$$

$$\zeta(3) \cong 1.202, \quad \zeta(5) \cong 1.037, \quad \zeta(7) \cong 1.008$$

من أجل $\nu \leq 1$: يتبع التكامل عند $z \rightarrow 1$

لأخذ الحالة $\nu = 1$, يصبح التكامل السابق على الشكل:

$$g_1(z) = \int_0^\infty \frac{dx}{z^{-1}e^x - 1} = \ln(1 - ze^{-x})|_0^\infty = -\ln(1 - z)$$

عندما نسعى $z \rightarrow 1$ التابع $g_1(z)$ يتبع بشكل لوغارتمي, ويأخذ $z = e^{-\alpha}$ لدينا:

$$g_1(e^{-\alpha}) = -\ln(1 - e^{-\alpha}) \xrightarrow{\alpha \rightarrow 0} \ln(1/\alpha)$$

من أجل $0 < \nu < 1$, وعند $0 \rightarrow \alpha$ يمكن كتابة:

$$g_\nu(e^{-\alpha}) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1} dx}{z^\alpha e^x - 1} \approx \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1} dx}{\alpha + x}$$

بجعل $x = \alpha \tan^2 \theta$ و بالاستفادة من العلاقة (17) من الملحق (1) نحصل على:

$$g_\nu(e^{-\alpha}) \approx \frac{\Gamma(1-\nu)}{\alpha^{1-\nu}} \quad (0 < \nu < 1) \quad (8)$$

بنشر التابع السابق:

$$g_\nu(e^{-\alpha}) = \frac{\Gamma(1-\nu)}{\alpha^{1-\nu}} + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i!} \zeta(\nu - i) \alpha^i \quad (9)$$

ويأخذ المشتق

$$z \frac{\partial}{\partial z} [g_\nu(z)] = \frac{\partial}{\partial (\ln z)} g_\nu(z) = g_{\nu-1}(z)$$

أي لدينا

$$z \frac{\partial}{\partial z} [g_\nu(z)] = \frac{z}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{e^x x^{\nu-1} dx}{(e^x - z)^2}$$

وبالتكامل بطريقة التجزئة:

$$z \frac{\partial}{\partial z} [g_v(z)] = \frac{z}{\Gamma(v)} \left[-\frac{x^{v-1}}{e^x - z} \right]_0^\infty + (v-1) \int_0^\infty \frac{x^{v-2} dx}{e^x - z}$$

من أجل $v = m$ عدد صحيح موجب يمكن أن كتب:

$$g_v(e^{-\alpha}) = \frac{(-1)^{m-1}}{(m-1)!} \left[\sum_{i=1}^{m-1} \frac{1}{i!} - \ln \alpha \right] \alpha^{m-1} + \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq m}}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i!} \zeta(m-i) \alpha^i \quad (11)$$

المعادلات (9) و (11) تعطي تعريفاً للتابع $(e^{-\alpha})^v$ من أجل قيم صغيرة لـ α ، وكلما العلاقتين تتحققان العلاقة التكرارية

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} g_v(e^{-\alpha}) = -g_{v-1}(e^{-\alpha})$$

من أجل بعض الحالات الخاصة نحصل من العلاقة (9) على:

$$g_{5/2} = 2.36\alpha^{3/2} + 1.34 - 2.61\alpha - 0.730\alpha^2 + 0.0347\alpha^3 + \dots$$

$$g_{3/2} = -3.54\alpha^{\frac{1}{2}} + 2.61 + 1.46\alpha - 0.104\alpha^2 + 0.00425\alpha^3 + \dots$$

$$g_{1/2} = 1.77\alpha^{-1/2} - 1.46 + 0.208\alpha - 0.0128\alpha^2 + \dots$$

العلاقات الأخيرة تعطي قيمة عدديّة لا يتجاوز الخطأ فيها 1%.

تكاملات فيرمي-ديراك

عند تطبيق إحصاء فيرمي-ديراك على الجمل الإحصائية كثيراً ما تعرض لنا تكاملات من الشكل:

$$F_v(z) = \int_0^\infty \frac{x^{v-1} dx}{z^{-1} e^x + 1} \quad (0 \leq z < \infty, v > 0)$$

سنقوم بدراسة سلوك هذه التكاملات على كامل مجال المتتحول z ، لنعرف التابع:

$$f_v(z) = \frac{1}{\Gamma(v)} F_v(z) = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^\infty \frac{x^{v-1} dx}{z^{-1} e^x + 1} \quad (2)$$

من أجل قيم صغيرة لـ z يمكن النشر على الشكل:

$$f_v(z) = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^{\infty} x^{v-1} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} (ze^{-x})^l dx$$

$$f_v(z) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{z^l}{l^v} = z - \frac{z^2}{2^v} + \frac{z^3}{3^v} - \dots$$

من أجل قيم $z > 0$ يسلك التابع $f_v(z)$ من أجل جميع قيم v سلوكاً شبهاً لـ Z .
ويتحقق التابع $f_v(z)$ العلاقة التكرارية:

$$z \frac{\partial}{\partial z} [f_v(z)] = \frac{\partial}{\partial (\ln z)} f_v(z) = f_{v-1}(z)$$

من القيم الكبيرة لـ z لعرف المتحول:

$$\xi = \ln z$$

أي لدينا:

$$(6) \quad F_v(e^\xi) = \Gamma(v) f_v(e^\xi) = \int_0^{\infty} \frac{x^{v-1} dx}{e^{x-\xi} + 1}$$

من أجل ξ كبيرة لـ ξ يتعلق التكامل السابق بشكل الأكبر بالمقام داخل التكامل، ويأخذ التكامل قيمة الصفر عند $x \rightarrow \infty$ وقيمة قريبة من الواحد عند $x \rightarrow 0$. وفي جوار النقطة ξ يأخذ قيماً بين الصفر والواحد (انظر الشكل)، يمكن لذلك تفريب التابع $f_v(z)$ بشكل مبسط للغاية على شكل تابع الخطوة step function. وختصر العلاقة (6) إلى الشكل:

$$F_v(e^\xi) \approx \int_0^{\xi} x^{v-1} dx = \frac{\xi^v}{v}$$

$$f_v(e^\xi) \approx \frac{\xi^v}{\Gamma(v+1)}$$

ومن ثم

من أجل كتابة تفريب أفضل نعيد كتابة العلاقة (6) على الشكل:

$$(9) \quad F_v(e^\xi) = \int_0^{\xi} x^{v-1} \left[1 - \frac{1}{e^{\xi-x} + 1} \right] dx + \int_0^{\xi} x^{v-1} \frac{1}{e^{\xi-x} + 1} dx$$

وبتبديل المتحول في كلا التكاملين على الترتيب

$$x = \xi - \eta_1 \quad \text{و} \quad x = \xi + \eta_2$$

نحصل على

$$F_v(e^\xi) = \frac{\xi^v}{v} - \int_0^\xi \frac{(\xi - \eta_1)^{v-1}}{e^{\eta_1} + 1} d\eta_1 + \int_0^\xi \frac{(\xi + \eta_1)^{v-1}}{e^{\eta_2} + 1} d\eta_2$$

يمكن استخدام متحول واحد η واحدة لكلا التكاملين

$$F_v(e^\xi) \approx \frac{\xi^v}{v} + \int_0^\xi \frac{(\xi + \eta)^{v-1} - (\xi - \eta)^{v-1}}{e^\eta + 1} d\eta$$

$$F_v(e^\xi) = \frac{\xi^v}{v} + 2 \sum_{j=1,3,5,\dots} \binom{v-1}{j} \left[\xi^{v-1-j} \int_0^\infty \frac{\eta^j}{e^{\eta+1}} d\eta \right] \quad (13)$$

حيث قمنا بنشر البسط في التابع المكامل في العلاقة (12) على الشكل:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^\infty \frac{\eta^j}{e^\eta + 1} d\eta &= 1 - \frac{1}{2^{j+1}} + \frac{1}{3^{j+1}} - \dots \\ \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^\infty \frac{\eta^j}{e^{\eta+1}} d\eta &= \left(1 - \frac{1}{2^j}\right) \zeta(j+1) \end{aligned} \quad (14)$$

بتعميض (14) في (13)

$$\begin{aligned} f_v(e^\xi) &= \frac{\xi^v}{\Gamma(v+1)} \left[1 + 2v \sum_{j=1,3,5,\dots} \left\{ (v-1)\dots(v-j) \left(1 - \frac{1}{2^j}\right) \frac{\zeta(j+1)}{\xi^{j+1}} \right\} \right] \\ f_v(e^\xi) &= \frac{\xi^v}{\Gamma(v+1)} \left[1 + v(v-1) \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{\xi^2} \right. \\ &\quad \left. + v(v-1)(v-2)(v-2) \frac{7\pi^4}{360} \frac{1}{\xi^4} + \dots \right] \end{aligned}$$

العلاقة الأخيرة تسمى علاقة سمرفلد Sommerfeld Lemma، يمكن تعميم علاقه

سمرفلد على الشكل:

$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty \frac{\phi(x)}{e^{x-\xi} + 1} dx \\
&= \int_0^\xi \phi(x) dx + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=\xi} + \frac{7\pi^4}{360} \left(\frac{d^3\phi}{dx^3} \right)_{x=\xi} \\
&\quad + \frac{7\pi^6}{15120} \left(\frac{d^5\phi}{dx^5} \right)_{x=\xi} + \dots
\end{aligned}$$

يمكن الحصول على جداول تحتوي القيم العددية للتابع $f_v(z)$ من المراجع العلمية.

ملحق 3

مضاريب لاغرانج

إذا كان لدينا معادلات m من القيود على جملة ما على الشكل:

$$\sum_{\alpha} A_{\alpha} dq_{\alpha} + Adt = 0$$

$$\sum_{\alpha} B_{\alpha} dq_{\alpha} + Bdt = 0$$

أو على الشكل:

$$\sum_{\alpha} A_{\alpha} q'_{\alpha} + A = 0$$

$$\sum_{\alpha} B_{\alpha} q'_{\alpha} + B = 0$$

حيث عدد درجات الحرية أكبر من عدد القيود m . العلاقات السابقة عامة

ويمكن أن تكون محققة من أجل جمل هولونومية أو غير هولونومية (راجع كتاب الميكانيك التحليلي)، يمكن باستخدام مضاريب لاغرانج أن نكتب علاقات القيود ضمن معادلة لاغرانج باستخدام مضاريب (وسطاء) لاغرانج على الشكل التالي:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial q'_{\alpha}} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_{\alpha}} = \Phi_{\alpha} + \lambda_1 A_{\alpha} + \lambda_2 B_{\alpha} + \dots$$

تسمى $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ مضاريب (وسطاء) لاغرانج وإذا كانت القوى Φ_{α} محافظة يمكن أن نكتب:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q'_{\alpha}} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_{\alpha}} = \lambda_1 A_{\alpha} + \lambda_2 B_{\alpha} + \dots$$

المعادلة الأخيرة تطبق على الجمل الهولونومية وغير الهولونومية، الحد $\lambda_1 A_{\alpha} + \lambda_2 B_{\alpha} + \dots$ يمثل القوى المعممة الناتجة عن القيود المطبقة على الجملة، أي

باستخدام مضاريب لاغرانج نستطيع أن ندخل تأثير القوى الناتجة عن القيود دون الحاجة إلى حساب هذه القوى بشكل صريح.
مثال:

جسيمة ذات كتلة m تتحرك تحت تأثير التقالة وبدون احتكاك على السطح الداخلي لقطع مكافئ مجسم معادلته: $x^2 + y^2 = az$ ، استخدم مضاريب لاغرانج ، وأوجد معادلات الحركة.

استخدم الإحداثيات الأسطوانية (ρ, ϕ, z) .

الحل:

بأخذ الإحداثيات المعممة: $q_3 = z$ $q_2 = \phi$ $q_1 = \rho$ و

$$T = \frac{1}{2}(\dot{\rho}^2 + \rho^2\dot{\phi}^2 + \dot{z}^2) \quad \text{الطاقة الحركية:}$$

$$V = mgz \quad \text{الطاقة الكامنة:}$$

$$L = \frac{1}{2}(\dot{\rho}^2 + \rho^2\dot{\phi}^2 + \dot{z}^2) - mgz \quad \text{تابع لاغرانج:}$$

$$\therefore x^2 + y^2 = \rho^2 \quad \text{لدينا معادلات القيد: } x^2 + y^2 = az \quad \text{ولكن}$$

$$2\rho d\rho - adz = 0 \quad \text{أو} \quad \rho^2 - az = 0$$

بالمقارنة مع الشكل العام لمعادلة القيد: $\sum_{\alpha} A_{\alpha} dq_{\alpha} = 0$ نجد أن:

أي يمكن كتابة معادلات لاغرانج على الشكل: $A_3 = -a$ $A_2 = 0$ $A_1 = 2\rho$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{\alpha}} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_{\alpha}} = \lambda_1 \cdot A_{\alpha} \quad \alpha = 1, 2, 3$$

وتصبح معادلات الحركة على الشكل:

من أجل: $\alpha = 1$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\rho}} \right) - \frac{\partial L}{\partial \rho} = 2\lambda_1 \rho$$

$$m(\ddot{\rho} - \rho\dot{\phi}^2) = 2\lambda_1 \rho$$

ومن أجل: $\alpha = 2$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} \right) - \frac{\partial L}{\partial \phi} = 0$$

$$m \cdot \frac{d}{dt} (\rho^2 \dot{\phi}) = 0$$

ومن أجل: $\alpha = 3$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{z}} \right) - \frac{\partial L}{\partial z} = -a\lambda_1$$

$$m\ddot{z} = -mg - \lambda_1 a$$

ولدينا معادلة القيد:

$$2\rho\dot{\rho} - a\dot{z} = 0$$

بحل هذه المعادلات الأربع نحصل على ρ, ϕ, z, λ_1



ملحق 4

تذكرة بعض علاقات الاحتمالات

منشور كثير الحدود

إذا كانت ... $n=1,2,3,\dots$ عدداً يمكن أن نكتب:

$$(x+y)^n = x^n + \frac{nx^{n-1}}{1!}y + \frac{n(n-1)}{2!}x^{n-2}y^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{2!}x^{n-3}y^3 + \dots + y^n$$

أمثال منشور كثير الحدود: يمكن كتابة النتيجة السابقة على الشكل:

$$(x+y)^n = x^n + \binom{n}{1}x^{n-1}y + \binom{n}{2}x^{n-2}y^2 + \binom{n}{3}x^{n-3}y^3 + \dots + y^n$$

حيث تعطى الأمثال بالعلاقة:

$$\binom{n}{k} = \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-k+1)}{k!} = \frac{n!}{k!(n-k)!} = \binom{n}{n-k}$$

و بشكل عام:

$$(x_1 + x_2 + \dots + x_p)^n = \sum \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_p!} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_p^{n_p}$$

بعض التوزيعات الإحصائية

توزيع ثنائي الحد - Binomial distribution

$$\Phi(x) = \sum_{t \leq x} \binom{n}{t} p^t q^{n-t} \quad p > 0, \quad q > 0 \quad p + q = 1$$

توزيع بواسون - Poisson distribution

$$\Phi(x) = \sum_{t \leq x} \frac{\lambda^t e^{-\lambda}}{t!} \quad \lambda > 0$$

التوزع الطبيعي - Normal Distribution

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-t^2/2} dt$$

Hypergeometric Distribution -

$$\Phi(x) = \sum_{t \leq x} \frac{\binom{r}{t} \binom{s}{n-t}}{\binom{r+s}{n}}$$

Student's t Distribution -

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{n\pi}} \frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{\Gamma(n/2)} \int_{-\infty}^x \left(1 + \frac{t^2}{n}\right)^{-(n+1)/2} dt$$

χ^2 Distribution -

$$\Phi(x) = \frac{1}{2^{n/2}\Gamma(n/2)} \int_0^x t^{(n-2)/2} e^{-t/2} dt$$

F Distribution

$$\Phi(x) = \frac{\Gamma\left(\frac{n_1 + n_2}{2}\right) n_1^{\frac{n_1}{2}} n_2^{\frac{n_2}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n_1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n_2}{2}\right)} \int_0^x t^{\frac{n_1}{2}} (n_2 + n_1 t)^{-(n_1+n_2)/2} dt$$



ملحق 5

التابع القطعية

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

$$\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

$$\coth x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$$

$$\operatorname{sech} x = \frac{2}{e^x + e^{-x}}$$

$$\operatorname{csch} x = \frac{2}{e^x - e^{-x}}$$

$$\tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)}$$

$$\coth(x) = \frac{1}{\tanh(x)} = \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)}$$

$$\operatorname{sech}(x) = \frac{1}{\cosh(x)}$$

$$\operatorname{csch}(x) = \frac{1}{\sinh(x)}$$

بعض العلاقات للتوابع القطعية

$$\sinh(x \pm y) = \sinh(x)\cosh(y) \pm \cosh(x)\sinh(y)$$

$$\cosh(x \pm y) = \cosh(x)\sinh(y) \pm \sinh(x)\cosh(y)$$

$$\tanh(x \pm y) = \frac{\tanh(x) \pm \tanh(y)}{1 \pm \tanh(x)\tanh(y)}$$

$$\coth(x \pm y) = \frac{\coth(x)\coth(y) \pm 1}{\coth(y) \pm \coth(x)}$$

$$\sinh(2x) = 2 \sinh(x) \cosh(x)$$

$$\begin{aligned} \cosh(2x) &= \cosh^2(x) + \sinh^2(x) = 2\cosh^2(x) - 1 \\ &= 1 + 2\sinh^2(x) \end{aligned}$$

$$\tanh(2x) = \frac{2\tanh(x)}{1 + \tanh^2(x)}$$

ملحق 6

بعض الثوابت الفيزيائية

$C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$	سرعة الضوء في الفراغ
$e = 1.6 \times 10^{-9} \text{ coul}$	شحنة الإلكترون
$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$	كتلة الإلكترون
$m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$	كتلة البروتون
$m_n = 1.68 \times 10^{-27} \text{ kg}$	كتلة النترون
$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$	ثابت بلانك
$R = 8.31 \text{ J/mol . k}$	ثابت الغازات العام
$K = 1.38 \times 10^{-3} \text{ J/k}$	ثابت بولتزمان
$P_0 = 760 \text{ mm Hg}$ $= 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$	الضغط الجوي النظامي
$g = 9.81 \text{ m /s}^2$	تسارع الجاذبية الأرضية
$G = 6.67 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{s}^2.\text{kg}$	ثابت التجاذب العام

$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$	سماحية الخلاء
$\mu_0 = 1.26 \times 10^{-6} \text{ H/m}$	النفوذية المغناطيسية للخلاء
$1 \text{ ev} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ coul}$	الإلكترون فولط
$\sigma = 5.670 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$	ثابت ستيفان بولتزمان
$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	عدد أفوكادرو
$9.274 \times 10^{-24} \text{ J.T}$	ماغاناتون بور

قائمة المصطلحات

A	
Absolute Zero	صفر مطلق
Absolute Temperature	درجة حرارة مطلقة
Absorption	امتصاص
Adiabatic compression	انضغاط كظوم
Adiabatic expansion	تمدد كظوم
Angular Frequency	توافر زاوي
Angular Momentum	اندفاع زاوي
Antisymmetric	غير متاظر، عكسي التاظر
Asymmetric	لا متاظر
Avogadro Number	عدد أفركادرو
B	
Binding Force	قوة ترابط
Black Body	جسم أسود
Boltzmann constant	ثابت بولتزمان
Bose-Einstein Condensation	تكاثف بوزة-اينشتاين
Bose-Einstein Statistics	إحصاء بوزة-اينشتاين
Bosons	بوزونات
Boundary Conditions	الشروط الحدودية

C	
Calorie	حريرة
chemical potential	كمون كيميائي
Classical	تقليدي، كلاسيكي
Coexistence Line	خط تواجد طورين
Concentration	تركيز
Condensation	تكاثف
Conditions	شروط
conductivity	ناقلة
Conservation	احفاظ
continuity	استمرار
coordinates	إحداثيات
critical	حرج
Critical point	نقطة حرجة
Critical pressure	ضغط حرج
D	
Degeneracy	انطباق
Degenerate	منطبق، متخلل، متواحد
Degree of freedom	درجة حرية
Demagnetization	إزالة المغناطة
Demagnetizing field	حقل مزيل للمغناطة
Density	كثافة

Density of States	كثافة حالات
Diamagnetic	معاكش المغناطيسية
Diamagnetic materials	مواد ذات مغناطيسية معاكسة
Diamagnetism	مغناطيسية معاكسة
diatomic	ثنائي ذرة
Dipole	ثنائي قطب
Dipole moment	عزم ثنائي القطب
discontinuity, Singularity	انقطاع
Distribution	توزيع
Distribution function	تابع التوزيع
E	
Effect	أثر، مفعول
Electric moment	عزم كهربائي
Electric potential	كمون كهربائي
Electromagnetic	كهرومطيسي
Electromagnetic wave	موجة كهرومطيسية
Electron Gas	غاز الكتروني
Element	عنصر
Emission	الإصدار ، بث
Empirical	مشتق من التجربة
Energy	طاقة
Ensemble	طاقم، منظومة

Enthalpy	إنتالبيا
Entropy	إنتروبية
Equation of Propagation	معادلة الانتشار
Equation of State	معادلة حالة
Equilibrium	توازن
erg	الأرغة
Exchange	تبادل
Exclusion	استبعاد
Experiment	تجربة
Experimental	تجريبي
Extensive	ممتدا
F	
Factor	عامل
Fermi Energy	طاقة فيرمي
Fermions	فيرميونات
Ferromagnetic materials	مواد حديدية المغناطيسية
Ferromagnetism	مagnetismus
Field	حقل
Fluctuation	ترجح
Fluid	سائل، مائع
Fluid Pressure	ضغط السائل
Free Energy	طاقة حرّة

Frequency	توافر
G	
Gas	غاز
Gas pressure	ضغط الغاز
Gases constant	ثابت الغازات
Gravitational Field	حقل الثقالة
Ground State	السوية الأرضية
H	
Hamiltonian	هاميلتوني
Harmonic	تواافق
Harmonic motion	حركة تواافقية
Harmonic Oscillator	هزاز تواافق
Heat	حرارة
Heat Capacity	سعة حرارية
Heat conduction	نقل حراري
Heat convection	حمل حراري
Heat engines	محركات حرارية
Heat equilibrium	توازن حراري
Homogeneous	متجانس
Hypersphere	كرة من أجل أكثر من ثلاثة أبعاد
Hypersurface	سطح من أجل أكثر من بعدين
Hypotheses	فرض

Ideal Fluid	سائل مثالي
Ideal gas	غاز كامل
Identical	متطابق
Incompressible Fluid	سائل غير قابل للانضغاط
Independent	مستقل
Index	دليل
Indistinguishable	لا متمايز
Inertia	العطاولة
Inhomogeneous	غير متجانس
Intensive	شدة
interaction	تأثير متبادل
Interaction	تفاعل متبادل
Interface	سطح بيني
Internal	داخلي
Internal Energy	طاقة داخلية
Ion	أيون، شاردة
Isobaric	متساوي الضغط
Isochoric	متساوي الحجم
Isolated	معزول
Isolated System	جملة معزولة
Isothermal	متساوي درجة الحرارة

Isotropic	متاحي
	J
Joule	جول
	K
Kelvin	كلفن
Kinetic Energy	طاقة حركية
Kinetic Theory of Gases	النظرية الحركية للغازات
	L
Latent	كامن
Latent energy	طاقة كامنة
Latent Heat	حرارة كامنة، حرارة لاطبية
Lattice	شبكة
Level	سوية
Linear accelerator	مسرع خطى
Linear momentum	اندفاع خطى
Linear polarization	استقطاب خطى
Liquid	سائل
	M
Macroscopic	ماكروسکوپي، جهري
Magnet	مغناطيس
Magnetic	مغناطيسي
Magnetic field	حقل مغناطيسي

Magnetic Moment	العزم المغناطيسي
Magnetic moment	عزم مغناطيسي
Magnetism	مغناطيسية
Magnetization	مغناطة ، تمغنت
Mass	كتلة
Maximum	أعظمي
Maxwell Boltzmann Distribution	توزيع ماكسويل بولتزمان للسرع
Maxwell Boltzmann Statistics	إحصاء ماكسويل - بولتزمان
Mean	وسيطى
Mean energy	طاقة وسطية
Mean value	قيمة وسطية
Mean velocity	سرعة وسطية
Mechanical Energy	طاقة ميكانيكية
Metal	معدن
Microscopic	مايكروسكوبيك ، مجهرى
Minimum	أصغرى
Model	نموذج
Mole	مول
Molecular	جزيئي
Moment of Inertia	عزم العطالة

Momentum	الاندفاعة
Momentum conservation	احفاظ الاندفاعة
Monatomic	وحيد الذرة
N	
Natural	طبيعي
Negative	سالب
Non – conservative	لا محافظة
Non – relativistic	لا نسبوي
Nonconservative Force	قوة غير محافظة
Normalization	تنظيم
Nucleus	نواة
number density	كثافة عدديّة
O	
Odd function	تابع فردي
One dimensional	أحادي البعد
Orthogonal	متعامد
Oscillating motion	حركة اهتزازية
Oscillation	اهتزاز
P	
parameter	وسيط
partial	جزئي

Partial pressure	ضغط جزئي
particle	جسيمة
Partition	حاجز مجزأ
partition Function	تابع مجموع الحالات
Path	مسار
Pauli Exclusion Principle	مبدأ الاستبعاد لباولي
Period	دور
Periodic oscillation	اهتزاز دوري
Permeability	نفودية
Permittivity	السماحية
Perturbation	اضطراب
Phase	طور
Phase transition	انتقال طوري
Phenomena	ظواهر
Phenomenon	ظاهرة
Phonon	فونون
Photon	فوتون
Positive	وجب
potential	كمون، كامن
Potential Energy	طاقة كامنة
Potential field	حقل كمون
power	استطاعة، قدرة

Pressure	ضغط
Probability	احتمال
Probability Distribution	توزيع احتمالي
Q	
Qualitative	كيفي
Quantitative	كمي
Quantity	كمية
Quantum	كمومي
Quasi – particle	شبه جسيم
Quasi static	شبه سكوني
R	
Radiation	إشعاع
Radius	نصف قطر
Random	عشوائي
Rate	سرعة، معدل
Ratio	نسبة
Real Fluid	سائل حقيقي
Real Gas	غاز حقيقي
Reduced mass	كتلة مختزلة
Relativity	النسبية
Root Mean Square	الجذر التربيعي الوسطي

Rotation	دوران
Rotational Energy	طاقة دورانية
S	
Sample	عينة
Scalar quantity	مقدار سلمي
Simulation	محاكاة
Solar energy	طاقة شمسية
Solid	صلب
Specific Heat	حرارة نوعية
Sphere	كرة
Spherical	كرولي
Spherical coordinates	إحداثيات كروية
Spherical surface	سطح كروي
Spin	سبين
Spontaneous	نلقائي
Spring constant	ثابت المرونة
Stable	مستقر
Stationary	مستقر
stationary state, Steady State	حالة مستقرة
Statistical	إحصائي
Stochastic	احتمالي

Sum	مجموع
Sum of States	مجموع حالات
super fluidity	سائل فائق
superconductivity	ناقل فائق
Surface	سطح
Symmetry	تناظر، تمايز
System	جملة
T	
Temperature	درجة الحرارة
Theorem	نظيرية، مبرهنة
Theoretical	نظري
Thermal	حراري
Thermal capacity	سعة حرارية
Thermal conduction	نقل حراري
Thermal conductivity	نافلية حرارية
Thermodynamics	ترموديناميك
Thermometer	ميزان حرارة
Time	زمن
Total Energy	طاقة كافية
U	
Unit	وحدة
Universal	عام، شامل

Universality	عاليّة
V	
Vacuum	خلاء
Vapor	بخار
Vector	متجه، شعاع
Vibration	اهتزاز
Viscosity	لزوجة
Volume	حجم
W	
Weighing Factor	معامل الوزن
Width of Distribution	عرض التوزع

المراجع الأجنبية

- 1- Fundamental of Statistical and Thermal Physics, Reif, McGraw Hill, 1965.
- 2- Statistical Physics, Mandel, John Wiley & Sons, 1971.
- 3- Thermal physics, Baierlein, Cambridge University Press , 1999.
- 4- Thermal Physics, Kittle, W. H. Freeman and company, 1980.
- 5- Thermodynamics and Statistical Mechanics, Greiner, Springer Verlag, 1995.
- 6- An Introduction to Statistical thermodynamics, Hill, Dover, 1986.
- 7- Statistical Mechanics of Phase Transition, Yoeman, Oxford, 1992.
- 8- Statistical Mechanics, Patheria, Butterworth –Heinemann, 1996.
- 9- Introducion to Quantum Mechanics, Griffith, Pearson– Prentice Hall, 2005.



المراجع العربية

- 1- الفيزياء الإحصائية، د. عصام سفريني، د. عبد القادر حريري، جامعة حلب، 1998.
- 2- الفيزياء الإحصائية، د. رياض آل رشي، طبع جامعة حلب، 1987.
- 3- الفيزياء الإحصائية، ماندل، طبع جامعة دمشق 1982.
- 4- الفيزياء النظرية، كومبانتس، طبع جامعة دمشق، 1978.



المدققون العلميون:

- الأستاذ الدكتور فوزي عوض
- الأستاذ الدكتور فخرى كتوت
- الأستاذ الدكتور محمد الكوسا

المدقق اللغوي:

- الأستاذ الدكتور خليل حسن غريبي

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات



Damascus University