باب 12

مقدمة في الترموديناميك

12.1 مقدمة

الترموديناميك هو فرع من الفيزياء يهتم بوصف المادة ظواهريا [1] وبالخصوص يهتم بدراسة خصائص الجمل الفيزيائية الماكروسكوبية المتوازنة حراريا و دراسة التبادلات في الطاقة التي تحدث بينها اي بين شكلي الطاقة الاساسيين : كمية الحرارة و العمل الميكانيكي.

الترموديناميك ناجح جدا في وصف العالم الماكرسكوبي دون الرجوع الي المبادي الاولية [2] للديناميك الجزيئي الاستثناء ربما هي النظرية الحركية للغازات التي يمكن اشتقاق الترموديناميك الخاص بها مباشرة من النظرية الذرية. الميكانيك الاحصائي هو النظرية الاساسية التي تحاول بناء الترموديناميك انطلاقا من الفيزياء التي تحكم العالم الجزيئي و الذري وبالتالي فهي تعتبر اصل الترموديناميك و تفسيره في ان معا.

الميكانيك الاحصائي اذن هو همزة الوصل بين العالم الميكروسكوبي و العالم الماكروسكوبي و هو بالضبط احصائي لان عدد الجسيمات الميكروسكوبية المشكلة لاي جملة فيزيائية هو عدد كبير جدا. وجود هذا العدد الكبير من الجسيمات هو الاصل الذي يسمح لنا باشتقاق القوانين البسيطة والانيقة للترموديناميك, التي تصف خصائص الجمل الفيزيائية الماكروسكوبية المتوازنة, ابتداءا من قوانين الميكانيك الاحصائي.

نبدأ في هذا الفصل دراستنا بالترموديناميك, و نؤجل الميكانيك الاحصائي للفصول القادمة, حتي نعرف عن قرب اللغة و العالم اللذان يتعامل بها و معه الميكانيك الاحصائي قبل الغوص في الرياضيات التي تحكمه و تؤسسه.

12.2 تعاريف عامة

الجمل الترموديناميكية : الجملة الترموديناميكية هي جزء ماكروسكوبي من الكون محدود بسطح مغلق قد يكون اعتباري. هذه الجملة قد تكون معزولة او مغلوقة اذا لم يكن هناك اي تفاعلات لها مع الوسط الخارجي امااذا كان هناك تفاعل مع الوسط الخارجي فالجملة تسمي مفتوحة.

الجملة الماكروسكوبية [3] هي جملة ذات ابعاد كبيرة جدا بالمقارنة مع ابعاد مكوناتها الجزيئية, الذرية, النووية او الاولية. عموما عدد هذه المكونات الميكروسكوبية [4] هو عدد هائل مثلا من نفس رتبة عدد افوقادرو [5]

$$\mathcal{N} = 6.021\text{x}10^{23}. \tag{12.1}$$

كما اشرنا اليه اعلاه فان الترموديناميك علي خلاف الميكانيك الاحصائي لا يهتم بهذه المكونات الميكروسكوبية للجملة الترموديناميكية و يحاول فقط وصف الجملة الماكروسكوبية ياستعمال متغيرات ماكروسكوبية مثل: الحجم V, الضغط P, درجة الحرارة T و عدد الجسيمات N.

الجمل المتجانسة : الجملة الترموديناميكية تسمي متجانسة اذا كان تركيز مكوناتها لا يتغير من نقطة الي اخري في الجملة. اي ان الجملة المتجانسة تتكون من حالة طورية واحدة او حالة طورية منتظمة. في الحالة العكسية فان الجملة تسمي غير متجانسة.

---

1. phenomenological.
2. first principles.
3. macroscopic.
4. microscopic.
5. Avogadro.

المقادير التكثيفية و المقادير التمديدية : نعتبر جملتين ترموديناميكيتين متماثلتين 1 و 2. نفترض ان كل جملة هي جملة متجانسة محتواة داخل حجم V و مشكلة من r مركبة عدد مولاتها $n_1, n_2, ..., n_r$ علي التوالي. الجملة المشكلة من اضافة الجملتين اعلاه الي بعضهما البعض هي ايضا جملة متجانسة حجمها $2V$ و مشكلة من نفس المركبات مع عدد مولات يساوي $2n_1, 2n_2, ..., 2n_r$ علي التوالي. ليكن X احد المقادير الفيزيائية الذي يأخذ القيمة X_0 في الجملتين 1 و 2 كل علي حدة.

اذا كان المتغير X يأخذ في الجملة الكلية $1 + 2$ نفس القيمة X_0 فاننا نقول ان X هو مقدار تكثيفي [6]. مثال: الضغط و درجة الحرارة هي مقادير تكثيفية. اما اذا كان المتغير X يأخذ في الجملة الكلية $1 + 2$ القيمة $2X_0$ فاننا نقول ان X هو مقدار تمديدي [7]. مثال: الحجم و عدد الجسيمات هي مقادير تمديدية.

اذن المقادير التمديدية هي المقادير التي تتناسب مع كمية المادة في الجملة اما المقادير التكثيفية فهي المقادير التي لا تتعلق بكمية المادة في الجملة.

الحالات الماكروسكوبية : تعين حالة الجملة الماكروسكوبية ترموديناميكا بالكامل باعطاء قيم محددة للمتغيرات الماكروسكوبية V, P, T, N. بالتالي فان الحالة الماكروسكوبية هي صورة معينة للجملة مرفقة بقيمة محددة للمتغيرات الماكروسكوبية.

التوازن الترموديناميكي : تكون الجملة الفيزيائية الماكروسكوبية في حالة توازن ترموديناميكي اذا كانت المتغيرات الماكروسكوبية الواصفة لهذه الجملة لا تتغير مع الزمن. في الحالة العكسية تكون الجملة غير متوازنة. كل جملة غير متوازنة تتطور في الزمن بصورة او باخري الي ان تبلغ حالة توازنها. الزمن الذي تستغرقه الجملة حتي تبلغ التوازن يسمي زمن الاسترخاء.

معادلة الحالة : معادلة حالة الجملة الترموديناميكية هي علاقة تربط بين متغيراتها الترموديناميكية في حالة توازنها. مثلا اذا كانت المتغيرات الترموديناميكية لجملة ما هي V, P, T فان معادلة الحالة هي علاقة من الشكل

$$f(P, V, T) = 0. \tag{12.2}$$

اذن هناك متغيران فقط مستقلان خطيا من بين الثلاثة. اذا مثلنا حالة الجملة بنقطة في الفضاء الثلاثي $P - V - T$ فان معادلة الحالة تعرف سطح في هذا الفضاء معطي بالضبط ب $f = 0$ حيث كل نقطة منه هي عبارة عن حالة توازن ممكنة للجملة.

اسقاط سطح معادلة الحالة علي المستوي $P - V$ يعطي ما يعرف بالمخطط $P - V$. كل نقطة من هذا المخطط تمثل حالة توازن.

الغاز المثالي: نأخذ هنا مسألة الغاز المثالي كمثال. من الناحية التجريبية كل الغازات الحقيقية تتصرف بنفس الشكل عندما تكون مميهة [8]. هذا التصرف الكوني[9] يمكن وصفه بغاز مثالي. اذن الغاز المثالي هو الغاز الذي تكون جزيئاته ذات تفاعلات متبادلة مهملة. مثلا الهيليوم تحت ضغط منخفض هو غاز مثالي. حالة الغاز المثالي تحدد باعطاء 4 متغيرات V, P, T و N. معادلة حالة الغاز المثالي هي معادلة بويل [10]

$$PV = nRT \ , \ PV = NkT \ , \ n = \frac{N}{\mathcal{N}} \ , \ k = \mathcal{N}R. \tag{12.3}$$

n هو عدد المولات, k هو ثابت بولتزمان و R هو ثابت الغازات المثالية اللذان يعطيان ب

$$k = 1.38\text{x}10^{-23} J/K \ , \ R = 8.315 J/K\text{mole}. \tag{12.4}$$

يمكن استخدام معادلة حالة الغاز المثالي لتعريف ترموماتر وبالتالي اعطاء تعريف كوني لسلم درجة الحرارة.

---

6. intensive.
7. extensive.
8. diluted.
9. universal.
10. Boyl.

العمل و كمية الحرارة : الجمل الفيزيائية الماكروسكوبية تتبادل الطاقة مع الوسط الخارجي بطريقتين مختلفتين هما العمل و كمية الحرارة.

- العمل W: هو تبادل ماكروسكوبي للطاقة علي شكل ميكانيكي. اذا كان التبادل في الطاقة ينجم عنه تغير في المتغيرات الترموديناميكية ما عدا درجة الحرارة فاننا نقول ان هناك تبادل عمل.
اذا كانت المتغيرات الترموديناميكية هي P , V و T فان العمل dW خلال تحول ترموديناميكي متناه في الصغر يتغير خلاله الحجم ب dV يعطي ب

$$dW = PdV. \tag{12.5}$$

- كمية الحرارة Q: هو تبادل ميكروسكوبي للطاقة علي شكل حراري. اذا كان التبادل في الطاقة ينجم عنه تغير في درجة الحرارة فقط مع ثبوت باقي المتغيرات الترموديناميكية علي قيمها فاننا نقول ان هناك تبادل لكمية حرارة.
كمية الحرارة dQ الممتصة من قبل جملة متجانسة مما يؤدي الي ارتفاع درجة الحرارة ب dT مع عدم القيام باي عمل تعطي ب

$$dQ = CdT, \tag{12.6}$$

حيث C هي ما يسمي بالسعة الحرارية.

نقيس العمل و كمية الحرارة بالجول. كمية الحرارة تقاس ايضا بالكالوري, الذي هو كمية الحرارة الضرورية لرفع درجة حرارة 1 غرام من الماء تحت 1 ضغط جوي من 14.5 درجة مئوية الي 15.5 درجة مئوية, ويعرف ب

$$1\text{ca} = 4.18J. \tag{12.7}$$

الخزان الحراري : الخزان الحراري هو جملة ترموديناميكية لا تتغير درجة حرارتها تحت تأثير اي تبادل لاي قيمة منتهية لكمية الحرارة.

12.3 التحويلات الترموديناميكية

التحويلات الترموديناميكية : التحويل الترموديناميكي هو عملية تغير للحالة الماكروسكوبية لجملة ترموديناميكية. يمكن للتحويل ان يكون شبه ساكن [11], عكسي [12], او غير عكسي [13]. خلال التحويل شبه الساكن تبقي الجملة في حالة توازن ترموديناميكي تقريبي اما التحويل العكسي فهو تحويل شبه ساكن يمكن دائما الرجوع بالجملة فيه الي حالتها الابتدائية عكس التحويل غير العكسي الذي لا يمكن الرجوع فيه بالجملة الي حالتها الابتدائية.

المتغيرات الخارجية : المتغيرات الترموديناميكية ما عدا درجة الحرارة تسمي المتغيرات الخارجية [14], و اي تغير فيها يمكن ان يولد عمل ميكانيكي. لتكن S جملة ترموديناميكية في حالة ابتدائية معينة ثم نجري عليهاتحويل ترموديناميكي عن طريق تغيير بعض المتغيرات الخارجية لهذه الجملة. اذا كان تطور الجملة بحيث انها تبقي دائما في حالة توازن ترموديناميكي فان التحويل الذي قمنا به يسمي شبه ساكن. بالاضافة الي ذلك اذا كان يمكن الرجوع بالجملة الي حالتها الابتدائية بالقيام بتحويل عكسي للجملة فان التحويل يسمي تحويل عكسي. و اذا كان لا يمكن الرجوع الي الحالة الابتدائية فان التحويل يسمي غير عكسي.
في حالة التحويلات شبه الساكنة و العكسية يجب علي المتغيرات الخارجية ان تتغير ببطء كاف بالمقارنة مع زمن الاسترخاء للجملة الترموديناميكية. انظر المثال ادناه.

التحويلات الادياباتيكية : كما ذكرنا سابقا فان الجملة المعزولة هي اي جملة لا تتفاعل مع العالم الخارجي. الجملة المعزولة حراريا هي الجملة التي لا تتبادل كمية حرارة مع العالم الخارجي. يمكن تحقيق هذا الامر عبر عزل الجملة بجدار اديباتيكي [15] لا يسمح بنقل كمية الحرارة. جميع التحويلات الترموديناميكية التي تخضع لها الجملة في هذه الحالة تسمي تحويلات اديباتيكية.
علي العكس من الجدار الاديباتيكي الذي لا يسمح بنقل كمية الحرارة هناك الجدار الدياتارم [16] الذي هو ناقل مثالي لكمية الحرارة.

11. quasi − static.
12. reversible.
13. irreversible.
14. external variables.
15. adiabatic.
16. diatherme.

التحويلات الايزوحرارية : [17] هي تحويلات ترموديناميكية متساوية الحرارة اي تحدث عند نفس درجة الحرارة.

العمل في التحويلات شبه الساكنة : نعتبر غاز محتجز داخل اسطوانة اديباتيكية اي كاتمة للحرارة. احدي قاعدتي الاسطوانة عبارة عن مكبس يتحرك بدون اي احتكاك مع جدران الاسطوانة. لما يتحرك المكبس فان حجم الغاز و هو متغير خارجي يتغير. انظر الي الشكل 1. نفترض الان

- ان سرعة تحرك المكبس ضعيفة جدا.
- ان الزمن اللازم من اجل الانتقال من الوضعية x الي الوضعية $x+dx$ هو اكبر بكثير من الزمن اللازم للجملة للقيام بتبادل حراري مع الوسط الخارجي للوصول الي التوازن. اذا افترضنا مثلا ان زمن استرخاء الجملة هو $1/1000$ sec فانه يكفي ان ينتقل المكبس من x الي $x+dx$ في زمن قدره $1/10$ sec حتي يمكن اعتبار التحول كأنه شبه ساكن الي درجة كبيرة لانه في كل لحظة ستكون الجملة في حالة توازن ترموديناميكي.

تحت هذه الظروف فان التحول من x الي $x+dx$ هو تحول شبه ساكن.
في اللحظة $t=0$ المكبس في الوضعية x. لان الجملة في حالة توازن فان الضغط متساو من كل الجهات. القوة الكلية التي تؤثر علي المكبس هي PA حيث A هي مساحة المكبس. حتي يتحرك المكبس مسافة dx فان الضغط داخل الاسطوانة يجب ان يكون اكبر بقليل من الضغط الخارجي. العمل المقدم من الغاز هو $PAdx$. اذن العمل المقدم من الوسط الخارجي هو

$$dW=-PdV. \tag{12.8}$$

12.4 المبدأ الصفر للترموديناميك

اذا كانت 1 و 2 جملتان ترموديناميكيتان ماكروسكوبيتان متوازنتان كل علي حدة مع جملة ترموديناميكية ماكروسكوبية ثالثة 3 فان 1 و 2 متوازنتان فيما بينهما. بعبارة اخري مكافئة: كل جملتين ترموديناميكيتين ماكروسكوبيتين متوازنتين لهما نفس درجة الحرارة.

12.5 الطاقة الداخلية و المبدأ الاول للترموديناميك

الطاقة الداخلية: من المعروف ان الطاقة الكلية لجملة ترموديناميكية معزولة, والتي تساوي مجموع الطاقة الحركية و الطاقة الكامنة, هي ثابت للحركة اي انها تبقي منحفظة في الزمن. مبدأ انحفاظ الطاقة هذا هو قانون كوني يؤدي تطبيقه في الترموديناميك الي المبدأ الاول للترموديناميك. في الترموديناميك الطاقة الكلية للجملة تسمي بالطاقة الداخلية [18] و نرمز اليها ب U. اذن من اجل جملة ترموديناميكية معزولة فان التغير في الطاقة الداخلية يكون منعدم اي

$$dU=0. \tag{12.9}$$

اذا كانت الجملة غير معزولة اي انها تتفاعل مع الوسط الخارجي فان الطاقة الكلية تتغير بمقدار dU. خلال هذا التحويل الترموديناميكي فان الجملة تتبادل مع الوسط الخارجي عمل dW و كمية حرارة dQ حيث

$$dU=dQ+dW. \tag{12.10}$$

اذا كان العمل dW و و كمية الحرارة dQ موجبين فان الوسط الخارجي هو الذي يقوم بالعمل و الجملة تمتص كمية الحرارة. اما اذا كان العمل و كمية الحرارة سالبين فان الجملة هي التي تقوم بالعمل dW و الوسط الخارجي هو الذي يمتص كمية الحرارة dQ.

17. isothermic.
18. internal energy.

المبدأ الاول للترموديناميك: ينص علي ان التغير في الطاقة الداخلية للجملة هو نفسه من اجل كل التحويلات الترموديناميكية التي تربط بين نفس الحالة الابتدائية و نفس الحالة النهائية. هذا يعني بالخصوص ان U هو دالة حالة [19] بمعني ان dU لا يتعلق بالطريق المتبع بين حالة ابتدائية و حالة نهائية و يتعلق فقط بالحالتين الابتدائية و النهائية. بعبارة اخري توجد دالة U تفاضلها هو بالضبط dU اي ان dU هو تفاضل تام او ان

$$\int_C dU = U_f - U_i. \tag{12.11}$$

من الواضح ان العمل dW و كمية الحرارة dQ لا يتمتعان بالخواص اعلاه لانها ليست بدوال حالة. اذن العمل و كمية الحرارة يتعلقان بالطريق المتبع. فقط في حالات خاصة يكون فيها العمل او كمية الحرارة دوال حالة و بالتالي التغير فيهما لا يتعلق بالطريق المتبع و يتعلق فقط بالحالتين الابتدائية و النهائية. مثال ذلك التحويلات الاديباتيكية الكاتمة للحرارة اي التي تحدث بدون تبادل لكمية الحرارة و بالتالي في هذه الحالة

$$dQ = 0 \ , \ dU = dW. \tag{12.12}$$

اذا اعتبرنا ان المتغيرات الترموديناميكية للجملة هي P, V و T مع معادلة حالة $f(P,V,T) = 0$ فان اثنين فقط من المتغيرات هي مستقلة خطيا. لنأخذ هنا P و V كمتغيرات ترموديناميكية مستقلة خطيا. اذن الطاقة الداخلية للجملة هي دالة في P و V اي

$$U = U(P,V). \tag{12.13}$$

نحسب

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial V})_P dV + (\frac{\partial U}{\partial P})_V dP. \tag{12.14}$$

لان dU هو تفاضل تام فانه لدينا مباشرة النتيجة

$$\frac{\partial}{\partial P}\left[(\frac{\partial U}{\partial V})_P\right]_V = \frac{\partial}{\partial V}\left[(\frac{\partial U}{\partial P})_V\right]_P. \tag{12.15}$$

في الترموديناميك تعتبر الطاقة الداخلية مقدار تمديدي. هذا يعني ان طاقة جملة $2+1$ مشكلة من جملتين 1 و 2 طاقتيهما U_1 و U_2 علي التوالي هي

$$U_{1+2} = U_1 + U_2. \tag{12.16}$$

لكن هذا الامر هو فقط تقريب صالح بالنسبة للجمل الماكروسكوبية ذات التفاعلات الضعيفة لان الطاقة U_{1+2} يجب ان تعطي في الحقيقة بالمعادلة

$$U_{1+2} = U_1 + U_2 + U_{12}. \tag{12.17}$$

U_{12} هي طاقة التفاعل التي يمكن اهمالها من اجل الجمل الماكروسكوبية ذات التفاعلات الضعيفة.
الطاقة الداخلية هي مقدار تمديدي فقط في النهاية الترموديناميكية [20] المعرفة ب

$$N \longrightarrow \infty \ , \ V \longrightarrow \infty \ : \ \frac{N}{V} = \text{constant}. \tag{12.18}$$

في هذه النهاية اثار السطح تصبح مهملة امام اثار الحجم. اي ان الطاقة تصبح متناسبة طرديا مباشرة مع ابعاد الجملة N او V.

19. state function.
20. thermodynamical limit.

12.6 المبدأ الثاني للترموديناميك

هناك بعض التحويلات الترموديناميكية التي تحقق المبدأ الاول للترموديناميك لكنها لا يمكن ان تحدث بصورة تلقائية في الطبيعة.
كمثال نعتبر معدن ساخن موضوع داخل ماء بارد. المشاهد عادة ان الحرارة تنتقل من المعدن الساخن الي الماء البارد. لكن مع الاعتماد فقط علي المبدأ الاول للترموديناميك يمكن للحرارة ان تنتقل من البارد الي الساخن بحيث يزداد المعدن سخونة و يزداد الماء برودة. لكن هذا غير مشاهد في الطبيعة. المبدأ الثاني للترموديناميك يهدف الي توضيح الاتجاهات التي تنتقل فيها الحرارة.

بيان كلوسيوس: [21] لا يوجد تحويل ترموديناميكي نتيجته الوحيدة تكون نقل كمية حرارة من جسم بارد الي جسم ساخن. يمكن نقل الحرارة من جسم بارد الي جسم ساخن ببذل عمل معين.

بيان كلفن- بلانك: [22] لا توجد تحويلات ترموديناميكية تكو ن نتيجتها الوحيدة هو استخراج كمية حرارة من خزان حراري وحيد ذو درجة حرارة ثابته و تحويله بالكامل الي عمل.
كمثال ناخذ غاز مثالي يتمدد بطريقة عكسية ايزو حرارية اي عند نفس درجة الحرارة T. من اجل غاز مثالي الطاقة الداخلية لا تتعلق الا بدرجة الحرارة (انظر الي التمرينات) و بالتالي $dU = 0$ لان T ثابته في هذه الحالة. اذن في هذه الحالة $dQ = dW$. لان الغاز يتمدد فانه يبرد و بالتالي $dQ > 0$ اي ان الغاز يمتص حرارة للحفاظ علي ثبات درجة الحرارة و منه نستنتج ان $dW < 0$ اي ان الغاز هو الذي يقوم بالعمل. نلاحظ انه في هذه الحالة كل كمية الحرارة تم تحويلها الي عمل لكن ليس هذه النتيجة الوحيدة لهذا التحويل الترموديناميكي لان الغاز في حالته النهائية يحتل حجم اكبر.
من المهم ان نقنع انفسنا ان بيان كلوسيوس هو مكافئ تماما لبيان كلفن- بلانك.

12.7 دورة كارنو

دورة كارنو [23] هي مجموعة متتابعة من التحويلات الترموديناميكية شبه الساكنة و العكسية التي يستعمل فيها خزانين حراريين بدرجتي حرارة T_1 و $T_2 < T_1$. لنعتبر غاز في اسطوانة قاعدتها عبارة عن مكبس يتحرك بدون احتكاك. الطريق الذي يتبعه الغاز في المستوي $P - V$ هو كالاتي (انظر الي الشكل 2):

- الحالة الابتدائية للغاز (النقطة A) تكون بحجم V_1, درجة حرارة T_1 و ضغط P_1.

  نضع الجملة علي اتصال بترموستات ذو درجة حرارة T_1. الترموستات هو عبارة عن خزان حراري كبير يسمح بالحفاظ علي درجة حرارة ثابته للغاز لان كل تبادل للحرارة مع الجملة المعتبرة لا يغير من درجة حرارتها.

  نقوم بتغيير حالة الغاز بطريقة عكسية ايزوحرارية حتي يصبح الضغط P_2 عند النقطة B و ذلك عن طريق تغيير شبه ساكن للضغط المطبق علي المكبس. الحجم النهائي يصبح $V_2 > V_1$ اي ان الغاز يتمدد و بالتالي يبرد. حتي يحافظ الغاز علي درجة حرارة ثابته يمتص كمية حرارة $Q_1 > 0$ من المنبع الحار.

- نعزل الغاز بجدار اديباتيكي كاتم للحرارة يمنع اي تبادل لكمية الحرارة. نقوم بترك الغاز يتمدد بطريقة عكسية اديباتيكية حتي تصبح درجة الحرارة مساوية ل $T_2 < T_1$ التي هي درجة حرارة المنبع البارد عند النقطة C. يصبح الحجم V_3 و الضغط P_3 عند النقطة C.

- نضع الجملة علي اتصال بترموستات ذو درجة حرارة T_2 حتي نحافظ علي درجة حرارته مساوية ل T_2. نقوم بضغط الغاز من الحجم V_3 الي الحجم $V_4 < V_3$ و من الضغط P_3 الي الضغط $P_4 > P_3$. هذه العملية هي ايضا عكسية و ايزوحرارية اي ان درجة الحرارة تبقي ثابتة مساوية ل T_2. الغاز المضغوط يسخن و بالتالي حتي نحافظ علي درجة حرارة ثابته يجب علي الغاز ان يعطي كمية حرارة $Q_2 < 0$ الي الوسط الخارجي. النقطة D تقع علي الخط الاديباتيكي المار ب A.

---

21. Clausius statement.
22. Kelvin – Planck statement.
23. Carnot cycle.

- نغلق الدورة بعملية انضغاط تكون اديباباتيكية و عكسية من D الي A. خلال هذا المقطع تتغير درجة حرارة الغاز من T_2 الي T_1.

خلال دورة كارنو لدينا حسب المبدأ الاول للترموديناميك

$$\Delta U = 0. \tag{12.19}$$

كمية الحرارة المنقولة خلال دورة كارنو هي

$$Q = Q_1 + Q_2. \tag{12.20}$$

العمل المتبادل بين الغاز و الوسط الخارجي خلال ABC هو

$$W_1 = -\int_{ABC} PdV < 0. \tag{12.21}$$

لان الحجم خلال هذا الجزء يتزايد باستمرار و بالتالي $dV > 0$. W_1 هي المساحة تحت المنحني ABC. لان $W_1 < 0$ فان الجملة هي التي تقوم بالعمل.
العمل المتبادل بين الغاز و الوسط الخارجي خلال CDA هو

$$W_2 = -\int_{CDA} PdV > 0. \tag{12.22}$$

لان الحجم خلال هذا الجزء ينكمش باستمرار و بالتالي $dV < 0$. W_2 هي المساحة تحت المنحني CDA. لان $W_2 > 0$ فان الوسط الخارجي هو الذي يقوم بالعمل. نعتبر الحالتين التاليتين:

- الامكانية الاولي :

$$|W_1| > |W_2|. \tag{12.23}$$

اذن العمل الكلي في هذه الحالة هو سالب اي

$$W = W_1 + W_2 < 0. \tag{12.24}$$

اي ان الجملة هي التي تقوم بالعمل اي توفر عمل للوسط الخارجي اي انها تتصرف كمحرك حراري لانها حولت طاقة حرارية الي عمل ميكانيكي. باستعمال المبدأ الاول للترموديناميك كالتالي (مع $Q_2' = -Q_2 > 0, W_1' = -W_1 > 0$)

$$\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow -W = Q > 0. \tag{12.25}$$

هذا مكافئ ل

$$W_1' - W_2 = Q_1 - Q_2'. \tag{12.26}$$

يمكن ان نبرهن بشكل عام جدا انه اذا كان $-W > 0$ فان $Q_2' > 0$ و $Q_1 > 0$.

- الامكانية الثانية: هناك ايضا الامكانية التي يكون فيها العمل الكلي W موجب اي ان الوسط الخارجي هو الذي يقوم بالعمل.

يمكن ايضا ان نبرهن بشكل عام جدا انه اذا كان $-W < 0$ و $Q_2' < 0$ فان $Q_1 < 0$. اذن الحرارة يمتصها الان الغاز من المنبع البارد بينما يتخلص من الحرارة باعطائها للمنبع الحار و من اجل تحقيق كل هذا يجب ان نوفر عمل للغاز من الوسط الخارجي. اي انه في هذه الحالة فان دورة كارنو تعمل في الاتجاه المخالف و تتصرف كبراد لاننا نستعمل عمل ميكانيكي لاحداث تدرج في درجة الحرارة.

من الواضح ان مردود محرك كارنو الحراري هو النسبة بين العمل الذي قامت به الجملة (الغاز) و كمية الحرارة المأخوذة من المنبع الحار اي

$$\eta = \frac{W_1' - W_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1}. \tag{12.27}$$

نذكر الان بعض النتائج المهمة بدون اي برهان:

- مبرهنة كارنو: لا يوجد محرك حراري يعمل بين درجتي حرارة T_1 و T_2 هو اكثر فعالية من محرك كارنو الحراري.
- لازمة كارنو: كل دورات كارنو التي تعمل بين درجتي حرارة T_1 و T_2 لها نفس المردود.
- اذا كانت الدورة تحتوي علي تحويلات غير عكسية فان المردود سيكون اقل.

دورة كارنو تسمح لنا بتعريف السلم المطلق لدرجات الحرارة عبر العلاقة التجريبية:

$$\frac{Q_1}{Q_2'} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{12.28}$$

انظر الي التمرينات.

12.8 مبرهنة كلوسيوس, الانتروبي و المبدأ الثاني للترموديناميك

نعيد كتابة العلاقة (28) اعلاه علي الشكل

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{12.29}$$

يمكن تعميم هذه المعادلة لكل الدورات شبه الساكنة كالاتي

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \tag{12.30}$$

التكامل مأخوذ علي طول الدورة و dQ هي كمية الحرارة المتبادلة بطريقة شبه ساكنة في نقطة الدورة اين تكون درجة الحرارة مساوية ل T. هذه النتيجة هي جزء من ما يسمي بمبرهنة كلوسيوس.

مبرهنة كلوسيوس: في اي تحويل ترموديناميكي دوري $\mathcal{O}$ فان المتراجحة التالية صحيحة:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \tag{12.31}$$

اذا كان التحويل الترموديناميكي عكسي فان

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \tag{12.32}$$

البرهان يجري كالاتي. نقسم التحويل $\mathcal{O}$ الي $n \longrightarrow \infty$ تحويل متناه في الصغر حيث تكون درجة الحرارة تقريبا ثابته في كل خطوة. اذن نتصور ان الجملة في كل خطوة i هي علي اتصال بمخزن حراري ذو درجة حرارة T_i اي انها تمتص كمية حرارة Q_i في كل خطوة من اجل الحفاظ علي ثبات درجة الحرارة عند T_i.
نبني n دورة لكارنو $\{C_1, C_2, ..., C_n\}$ حيث كل C_i هي بحيث

1. تعمل بين درجتي الحرارة T_i و $T_o \geq T_i$ من اجل كل i.

2. تمتص كمية الحرارة Q_i^o من T_o.

3. تتخلص من كمية الحرارة Q_i ل T_i.

نعتبر التحويل الترموديناميكي $\mathcal{O} + \{C_1, C_2, ..., C_n\}$ حيث الخطوة i مشتركة بين $\mathcal{O}$ و C_i لكن في اتجاهين متعاكسين. اذن كمية الحرارة الكلية المتبادلة خلال هذا التحويل هي

$$Q_o = \sum_{i=1}^{n} Q_i^o. \tag{12.33}$$

لكن السلم المطلق لدرجة الحرارة يعطي

$$\frac{Q_i^o}{Q_i} = \frac{T_o}{T_i}. \tag{12.34}$$

اذن كمية الحرارة الكلية المتبادلة هي

$$Q_o = T_o \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}. \tag{12.35}$$

هذه هي كمية الحرارة الكلية الممتصة من الخزان الحراري T_o و التي حولت حسب المبد الاول للترموديناميك $(\Delta U = W_o + Q_o = 0)$ بالكامل الي عمل من دون نتائج اخري. باستعمال المبدأ الثاني للترموديناميك حسب بيان كلفن- بلانك فانه لا توجد تحويلات ترموديناميكية تكو ن نتيجتها الوحيدة هو استخراج كمية حرارة من خزان حراري وحيد ذو درجة حرارة ثابته و تحويله بالكامل الي عمل. اذن الوسط الخارجي يجب ان يوفر عمل اي ان $W_o > 0$ و بالتالي فان $Q_o \leq 0$ و هو يكافئ

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \tag{12.36}$$

و هذا ما نريد.

اذا كان التحويل عكسي فاننا يمكننا ان نعيد نفس الخطوات من اجل التحويل العكسي $-\mathcal{O}$ الذي نعوض فيه Q_i ب $-Q_i$ لنحصل علي

$$-\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \tag{12.37}$$

من المعادلتين اعلاه نحصل من اجل التحويلات العكسية مباشرة علي

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} = 0. \tag{12.38}$$

و هذا يكمل البرهان علي مبرهنة كلوسيوس.

لازمة كلوسيوس و تعريف الانتروبي: التكامل

$$\oint \frac{dQ}{T}, \tag{12.39}$$

لا يتعلق بالطريق المتبع و يتعلق فقط بالحالتين الابتدائية و النهائية. البرهان سهل جدا يعتمد علي تطبيق مباشر لمبرهنة كلوسيوس. لنعتبر حالتين A و B و ليكن I و II طريقين مختلفين بين A و B. ليكن II' الطريق العكسي ل II. باستعمال مبرهنة كلوسيوس لدينا

$$\int_I \frac{dQ}{T} + \int_{II'} \frac{dQ}{T} = 0. \tag{12.40}$$

اذن مباشرة نستنتج

$$\int_I \frac{dQ}{T} = \int_{II} \frac{dQ}{T}. \tag{12.41}$$

يمكننا اذن ان نعرف دالة حالة جديدة S هي الانتروبي [24] بالتفاضل التام

$$dS = \frac{dQ}{T}. \tag{12.42}$$

هذه العلاقة تعرف الانتروبي خلال تحويل عكسي متناه في الصغر. من التعريف اعلاه من الواضح ان انتروبي اي حالة ترموديناميكية A هو الانتروبي خلال اي تحويل عكسي يربط بين حالة ابتدائية O و الحالة A و هو معرف فقط الي غاية ثابت تجميعي كيفي بالعلاقة

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}. \tag{12.43}$$

في المقابل فان الفرق في الانتروبي بين حالتين A و B هو معرف بدقة بالعلاقة

$$S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{dQ}{T}. \tag{12.44}$$

الانتروبي هو مقدار تمديدي فقط في النهاية الترموديناميكية مثله مثل الطاقة الداخلية, و هو مقياس اللانظام او الفوضي في الجملة الترموديناميكية.

المبدأ الثاني للترموديناميك (مرة اخري) : انتروبي جملة معزولة حراريا لا يمكنه الا ان يزيد اي ان

$$\Delta S \geq 0. \tag{12.45}$$

من اجل الجمل الترموديناميكية العكسية فان $\Delta S = 0$ اما من اجل الجمل الترموديناميكية غير العكسية فان $\Delta S > 0$.
البرهان يجري كالاتي. لنعتبر حالتين ترموديناميكيتين A و B و ليكن R طريق عكسي و I طريق غير عكسي يربطان بين الحالتين A و B. من اجل الطريق R لدينا من التعريف

$$S(B) - S(A) = \int_R \frac{dQ}{T}. \tag{12.46}$$

نعتبر التحويل الدوري المشكل من I و عكس R. باستعمال مبرهنة كلوسيوس لدينا مباشرة

$$\int_I \frac{dQ}{T} - \int_R \frac{dQ}{T} \leq 0. \tag{12.47}$$

اي

$$S(B) - S(A) \geq \int_I \frac{dQ}{T}. \tag{12.48}$$

بصفة عامة لدينا

$$S(B) - S(A) \geq \int \frac{dQ}{T}. \tag{12.49}$$

اذا اعتبرنا الان جملة معزولة حراريا اي لا تتبادل اي كمية حرارة مع الوسط الخارجي فان $dQ = 0$ و بالتالي نحصل مباشرة من النتيجة اعلاه علي

$$S(B) - S(A) \geq 0. \tag{12.50}$$

اذن انتروبي جملة معزولة حراريا لا يتناقص ابدا.
علي الرغم من ان انتروبي جملة معزولة لا يمكنه الا ان يتزايد فان انتروبي الجمل غير المعزولة يمكنه ان يتناقص. اي ان تناقص الانتروبي لا يمكنه ان يتم الا بتبادل طاقة بين الجملة و الوسط الخارجي.

24. entropy

التحويلات العكسية و غير العكسية (مرة اخري) : الحالة الماكروسكوبية X لجملة معزولة حراريا و متوازنة ترموديناميكيا تتعين بالكامل اذا علمنا الطاقة E, الحجم V و عدد الجسيمات الميكروسكوبية N_i المكونة لها. نفترض من اجل التبسيط ان كل الجسيمات الميكروسكوبية هي من نفس النوع. نكتب $X = (E, V, N)$. الانتروبي S هو دالة في X. الفضاء الرباعي ذو الاحداثيات E, V, N و S هو فضاء الحالة لهذه الجملة الترموديناميكية. انظر الي الشكل 3.

اي نقطة من هذا الفضاء تمثل حالة توازن معينه للجملة الترموديناميكية. اي مسار داخل هذا الفضاء يمثل تحول ترموديناميكي شبه ساكن لانه عبارة عن توالي لحالات توازن ترموديناميكية. اذا كان التحول الترموديناميكي يتم بانتروبي ثابت فالتحول عكسي و هو يوافق خط افقي مستقيم داخل فضاء الحالة. في حالة اذا كان التحول يتم بانتروبي متزايد فانه تحول غير عكسي. كل تحول عكسي هو تحول شبه ساكن لكن العكس غير صحيح.

في الواقع توجد تحولات غير عكسية ليست شبه ساكنة. في هذه الحالة يحدث التحويل بتوالي حالات لا توازن و بالتالي فان هذه الحالات لا تنتمي الي الفضاء الرباعي (S, X). حتي يتم وصف هذا التحويل ندخل متغيرات جديدة Y التي تتعلق بطبيعة هذا التحويل. تطور الجملة يتم الان داخل الفضاء (S, X, Y).

12.9 المبدأ الثالث للترموديناميك

ذكرنا قبل قليل ان تعريف انتروبي حالة ترموديناميكية كيفية A يعتمد علي وجود تحويلات عكسية تربط A باي حالة مرجعية مختارة O. من اجل معادلات الحالة التي تكافئ سطح حالة مشكل من ورقة [25] واحدة فان كل الحالات الترموديناميكية تكون مرتبطة فيما بينها بتحويلات عكسية لانها تقع كلها علي هذه الورقة. بعبارة اخري فان الطريق العكسي الذي يربط A و O يوجد دائما في هذه الحالة.

اذا اعتبرنا من الجهة الاخري مادتين مختلفتين او مادة واحدة بطورين مختلفين فان معادلة الحالة تكافي سطح حالة قد يكون مشكل من اكثر من ورقة واحدة غير متصلة. في هذه الحالة فان الطريق العكسي الذي يربط بين A و O قد لا يوجد وبالتالي فان الفرق في الانتروبي لا يمكن تعريفه في هذه الحالة. اذن المبدأ الثاني للترموديناميك لا يمكن ان يعين بصورة وحيدة الفرق في الانتروبي بين حالتين A و B اذا كانت A تخص مادة او طور و B تخص مادة او طور اخر. المبدأ الثالث للانتروبي, الذي صاغه نارنست [26] في 1905, يجعل تعريف الانتروبي وحيد في كل الحالات و من ضمنها الحالات المذكورة انفا. هذ المبدأ ينص علي الاتي:

انتروبي اي جملة ترموديناميكية في حالة توازن يساوي الصفر عند درجة حرارة الصفر المطلق:

$$S(0) = 0. \tag{12.51}$$

12.10 الدوال الترموديناميكية

اول و اهم الدوال الترموديناميكية هي الطاقة الداخلية المعرفة ب

$$dU = dW + dQ = -PdV + TdS. \tag{12.52}$$

U هي مقدار تمديدي و بالتالي فهي دالة في المقادير التمديدية S, V و N اي

$$U = U(S, V, N). \tag{12.53}$$

لان U هي دالة حالة و باعتبار S و V كمتغيرات مستقلة فان

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial S})_{V,N} dS + (\frac{\partial U}{\partial V})_{S,N} dV. \tag{12.54}$$

بالمقارنه نحصل علي

$$T = (\frac{\partial U}{\partial S})_{V,N} \ , \ -P = (\frac{\partial U}{\partial V})_{T,N}. \tag{12.55}$$

25. sheet.
26. Nernst.

اذا سمحنا ايضا لعدد الجسيمات بالتغير فاننا نحصل من الجهة الاخري علي

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial S})_{V,N} dS + (\frac{\partial U}{\partial V})_{S,N} dV + (\frac{\partial U}{\partial N})_{V,S} dN. \quad (12.56)$$

نعرف الكمون الكيميائي علي انه هو المتغير المرفق بالتغير في عدد الجسيمات اي

$$\mu = (\frac{\partial U}{\partial N})_{V,S}. \quad (12.57)$$

اي ان التغير في الطاقة الداخلية يعطي في العموم ب

$$dU = -PdV + TdS + \mu dN. \quad (12.58)$$

الطاقة الداخلية هي دالة متجانسة ذات رتبة 1 و بالتالي من اجل اي عدد حقيقي λ لدينا

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N). \quad (12.59)$$

بالاشتقاق بالنسبة الي λ ثم وضع $\lambda = 1$ نحصل علي صيغة اولر [27] للطاقة الداخلية:

$$U(S, V, N) = -PV + TS + \mu N. \quad (12.60)$$

نحصل علي الدوال الترموديناميكية الاخري عن طريق تحويلات لوجوندر للطاقة الداخلية. نعرف الطاقة الحرة لهلمولتز [28] علي انها تحويل لوجوندر للطاقة الداخليةبالنسبة للمتغيرات $T \leftrightarrow S$ المعرف ب

$$F = F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS = -PV + \mu N. \quad (12.61)$$

$$dF = dU - dT.S - T.dS = -PdV + \mu dN - SdT. \quad (12.62)$$

نعرف الكمون الترموديناميكي (او الطاقة الحرة) لجيبس [29] علي انها تحويل لوجوندر للطاقة الحرة لهلمولتز بالنسبة للمتغيرات $P \leftrightarrow V$ المعرف ب

$$G = G(T, P, N) = F(T, V, N) + PV = \mu N. \quad (12.63)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (12.64)$$

نعرف الانتالبي [30] علي انه تحويل لوجوندر للطاقة الداخلية بالنسبة للمتغيرات $P \leftrightarrow V$ المعرف ب

$$H = H(S, P, N) = U(S, V, N) + PV = TS + \mu N. \quad (12.65)$$

$$dH = dU + dP.V + P.dV = TdS + VdP + \mu dN. \quad (12.66)$$

نختم هذا الفصل بالمبرهنات المفيدة التالية:

27. Euler.
28. Helmholtz free energy.
29. Gibbs thermodynamic potential.
30. enthalpy.

مبرهنة 1: من اجل جملة معزولة ميكانيكيا عند درجة حرارة ثابته فان الطاقة الحرة لهلمولتز لا تتزايد ابدا. حالة التوازن هي الحالة التي تكون فيها الطاقة الحرة لهلمولتز اصغرية.

البرهان كما يلي. نعتبر تحويل ايزوحراري بين حالتين ترموديناميكيتين A و B. من المبدأ الثاني لدينا

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A). \tag{12.67}$$

لان التحويل ايزوحراي فان T ثابته و بالتالي

$$\frac{\Delta Q}{T} \leq \Delta S. \tag{12.68}$$

ΔQ هي كمية الحرارة الممتصة خلال التحويل. لكن من المبدأ الاول لدينا

$$-\Delta W = -\Delta U + \Delta Q \leq -\Delta U + T\Delta S = -\Delta F. \tag{12.69}$$

ΔW هو العمل الذي قامت به الجملة و F هي الطاقة الحرة لهلمولتز. اذن نحصل علي

$$\Delta F \leq \Delta W. \tag{12.70}$$

من اجل التحويلات المعزولة ميكانيكيا لدينا $\Delta W = 0$ و بالتالي

$$\Delta F \leq 0. \tag{12.71}$$

اذن الطاقة الحرة لهلمولتز لا تتزايد ابدا في هذه الحالة و في حالة التوازن (اي من اجل التحويلات العكسية) فان $\Delta F = 0$.

مبرهنة 2: من اجل جملة محفوظة عند درجة حرارة ثابته و ضغظ ثابت فان الكمون الترموديناميكي لجيبس لا يتزايد ابدا. حالة التوازن هي الحالة التي يكون فيها الكمون الترموديناميكي لجيبس اصغري.

البرهان سهل جدا. من اجل درجة حرارة ثابته لدينا

$$\Delta F \leq \Delta W. \tag{12.72}$$

من اجل ضغط ثابت نحصل مباشرة علي

$$\Delta G \leq 0. \tag{12.73}$$

12.11 تمارين

تمرين 1:

- في تجربة جول [31] نسمح لغاز مثالي بالتمدد الحر في الفراغ من الحجم V_1 و درجة الحرارة T_1 الي الحجم $V_2 > V_1$ و درجة الحرارة T_2. تجريبيا نلاحظ ان $T_1 = T_2$. بين ان الطاقة الداخلية لغاز مثالي لا تتعلق الا بدرجة الحرارة.
- نعتبر الان تمدد ايزوحراري عكسي من الحالة (T_1, V_1) الي الحالة (T_2, V_2). احسب الفرق في الانتروبي.
- هل تمدد جول هو تحويل عكسي. احسب الفرق في الانتروبي في تجربة جول.

تمرين 2: الحراة النوعية تحت حجم او ضغط ثابت هي معطاة كالاتي

$$C_v = (\frac{dQ}{dT})_V \ , \ C_p = (\frac{dQ}{dT})_P. \tag{12.74}$$

- باستعمال المبدأ الاول للترموديناميك استخرج معادلات ال dQ ثم عبر عن C_v و C_p بدلالة الطاقة الداخلية U و درجة الحرارة T.
- برهن علاقة ماير [32] للغازات المثالية

$$C_p - C_v = nR. \tag{12.75}$$

31. Joule.
32. Mayer.

تمرين 3: دورة كارنو تمتص كمية حرارة $Q_2' > 0$ عند درجة حرارة T_2 و تتخلص من كمية حرارة Q_1' عند درجة الحرارة $T_1 < T_2$. كمية الحرارة الكلية المتبادلة هي $Q = Q_2' - Q_1'$ و بالتالي فان العمل الكلي هو $W = -Q$ اي ان المردود هو

$$\eta = \frac{W}{Q_2'} = 1 - \frac{Q_1'}{Q_2'}. \tag{12.76}$$

تعريف درجة الحرارة المطلقة يعطي بالعلاقة التجريبية

$$\frac{Q_1'}{Q_2'} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{12.77}$$

من الواضح انه لان $0 \leq \eta \leq 1$ فان درجة الحرارة المطلقة هي دائما اكبر او يساوي من الصفر.
بين انه باستعمال سلسلة من دورات كارنو التي تؤدي كلها نفس العمل W والتي تمتص فيها كل دورة كمية الحرارة التي تتخلص منها الدورة السابقة يمكن الحصول علي سلم منتظم لدرجات الحرارة المطلقة.

تمرين 4: نعتبر 1 مول من غاز مثالي محتوي داخل اسطوانة مغلقة دياتارم, اي ذات جدران ناقلة مثالية للحرارة, احدي قاعدتيها عبارة عن مكبس متحرك. نضع الاسطوانه داخل خزان كبير مملوء بسائل درجة حرارته T.

- في البداية ضغط الغاز يساوي P_1 و حجمه يساوي V_1. نترك الغاز يتمدد بطريقة شبه ساكنة حتي يصبح حجمه V_2 و ضغطه P_2. احسب العمل المقدم من الغاز الي الوسط الخارجي.

- لنفترض الان ان التمدد كان بطريقة غير عكسية اين يتم تغيير ضغط الغاز من P_1 الي القيمة P_2 بغته. احسب العمل في هذه الحالة.

- لنفترض ان التمدد كان بطريقة غير عكسية اولا من الضغط P_1 الي الضغط $P_3 < P_1$ ثم من الضغط P_3 الي الضغط $P_2 < P_3$. احسب العمل في هذه الحالة. ماذا يمكنك ان تستنتج. خذ مثلا $P_1 = 3\ \text{atm}, P_2 = 1\ \text{atm}, P_3 = 2\ \text{atm}$.

- لنفترض الان ان جدران الاسطوانة اديباتيكية, اي عازلة مثالية للحرارة, و نفترض ان تمدد الغاز يتم عبر تحول عكسي. اوجد العلاقة بين الضغط و الحجم في هذا التحول. استخدم

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}. \tag{12.78}$$

- لنفترض ان الغاز المثالي هو غاز ثنائي الذرة [33] و بالتالي فان $\gamma = 7/5$. اذا كان الحجم النهائي للغاز يساوي مرة و نصف حجمه الابتدائي, احسب درجة الحرارة النهائية T_2 بدلالة درجة الحرارة الابتدائية T_1. خذ مثلا $T_1 = 300\ \text{K}$.

تمرين 5:

- الطاقة الداخلية لاي جملة هي دالة في T و V. ما هو الشرط الذي يجب ان تحققه المشتقة الجزئية $(\partial U/\partial V)_T$ حتي يكون الانتروبي $S = S(T,V)$ دالة حالة.

- ماذا يمكن ان نستنتجه من اجل الغاز المثالي.

- احسب $S(T,V)$ في حالة الغاز المثالي.

33. diatomic.

تمرين 6:

- نضع سائل (ماء مثلا) داخل اسطوانة شاقولية ذات غطاء عبارة عن مكبس متحرك. لما نجذب علي المكبس فان الفراغ بين السائل و المكبس يمتلئ بخار مشبع. ضغط البخار المشبع يتعلق بدرجة حرارة السائل فقط لا غير. الجملة الترموديناميكية سائل زائد مكبس تغمر في ترموستات ذو درجة حرارة T. صف المنحنيات ذات درجة الحرارة الثابته اي الايزوحراريات للجملة سائل زائد بخار داخل الفضاء $P-V$.

- نهتم بمجال درجات الحرارة اين يتواجد البخار و السائل في نفس الوقت. ليكن V_1 و V_2 حجمي السائل و البخار في وحدة الكتل و لتكن U_1 و U_2 طاقتي السائل و البخار في وحدة الكتل. المقادير U_i ,V_i ,P هي دوال تابعة لدرجة الحرارة فقط. الكتلة الكلية للمادة المحتواة داخل الاسطوانة هي $m=m_1+m_2$. نعتبر تحويل ايزوحراري متناه في الصغر في اثناءه كتلة dm من السائل تتبخر.

  - احسب التغير dV في الحجم و التغير dU في الطاقة الكلية للجملة. استنتج كمية الحرارة $\lambda=dQ/dm$ اللازمة من اجل تبخر و حدة من كتلة السائل.
  - استنتج معادلة كلابيرون [34] التي تربط بين P, T, λ, V_1 و V_2.
  - افترض ان السائل هو ماء و البخار هو غاز مثالي. باعتبار ان $V_1<<V_2$ استخرج القانون الرابط بين P, λ و T.

تمرين 7:

- بين انه اذا كانت x, y و z مرتبطة فيما بينها بمعادلة حالة فان

$$(\frac{\partial x}{\partial y})_z(\frac{\partial y}{\partial x})_z=1\ ,\ (\frac{\partial x}{\partial y})_z(\frac{\partial y}{\partial z})_x=-(\frac{\partial x}{\partial z})_y. \tag{12.79}$$

- لتكن f دالة في اثنين فقط من المتغيرات. بين ان

$$(\frac{\partial x}{\partial y})_f(\frac{\partial y}{\partial z})_f=(\frac{\partial x}{\partial z})_f. \tag{12.80}$$

تمرين 8:

- باستعمال المبدأ الثاني للترموديناميك في معادلة ال dQ الاولي استخرج العلاقة

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_V=\frac{1}{T}\left[P+(\frac{\partial U}{\partial V})_T\right]. \tag{12.81}$$

اعد كتابة معادلة ال dQ الاولي باستعمال هذه العلاقة.

- اعد كتابة معادلة ال dQ الثانية بالمرور عبر نفس الخطوات. نحصل هكذا علي ما يسمي بمعادلات ال TdS.

- اعد كتابة معادلات ال TdS باستعمال معاملات التمدد الحراري α, الانضغاطية الايزوحرارية κ_T و الانضغاطية الادياباتيكية κ_S المعرفة ب

$$\alpha=\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_P\ ,\ \kappa_T=-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T\ ,\ \kappa_S=-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_S. \tag{12.82}$$

هذه المعاملات هي التي تقاس تجريبيا.

- احسب C_p-C_v و $\gamma=C_p/C_v$.

34. Clapeyron.

تمرين 9:

- انطلاقا من المبدأ الاول للترموديناميك $dU = -PdV + TdS$ استخرج علاقات ماكسويل

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_S = -P \ , \ (\frac{\partial U}{\partial S})_V = T. \qquad (12.83)$$

- انطلاقا من تعريف التغير في الطاقة الحرة لهلمولتز $dF = -PdV - SdT$, التغير في الكمون الترموديناميكي $dG = -SdT + VdP$ و التغير في الانتالبي $dH = TdS + VdP$ استخرج علاقات ماكسويل الستة الاخري.

تمرين 10: تتميز مادة بالخواص التالية

- العمل خلال تحويل ايزوحراري T_0 يعطي ب

$$W = -RT_0 \ln \frac{V}{V_0}. \qquad (12.84)$$

- الانتروبي يعطي ب

$$S = R\frac{V}{V_0}(\frac{T}{T_0})^a. \qquad (12.85)$$

حيث T_0, V_0 و a ثوابت.

- احسب الطاقة الحرة لهلمولتز.
- احسب معادلة الحالة.
- احسب العمل من اجل تحويل ايزوحراري T كيفي.

تمرين 11: نعتبر تحويل ترموديناميكي عكسي دوري مشكل من ستة قطع مستقيمة في المخطط $T - S$ كالاتي:

- تحويل ايزوحراري عند درجة الحرارة T_1 من الانتروبي S_1 الي الانتروبي $S_2 > S_1$.
- تحويل عند انتروبي ثابت معطي ب S_2 من درجة الحرارة T_1 الي درجة الحرارة $T_3 > T_1$.
- تحويل ايزوحراري عند درجة الحرارة T_3 من الانتروبي S_2 الي الانتروبي $S_3 < S_2$.
- تحويل عند انتروبي ثابت معطي ب S_3 من درجة الحرارة T_3 الي درجة الحرارة $T_2 > T_3$.
- تحويل ايزوحراري عند درجة الحرارة T_2 من الانتروبي S_3 الي الانتروبي $S_1 < S_3$.
- تحويل عند انتروبي ثابت معطي ب S_1 من درجة الحرارة T_2 الي درجة الحرارة $T_1 < T_2$.

احسب العمل و كمية الحرارة الممتصة ثم استنتج المردود. بين ان دورة كارنو التي تعمل بين درجتي الحرارة الاعلي و الاخفض لها مردود اعلي.

12.12 حلول

تمرين 1:

- لان الغاز يتمدد بشكل حر في الفراغ فان الضغط عليه صفر منذ بداية التحول و بالتالي فان العمل ينعدم اي

$$\Delta W = 0. \tag{12.86}$$

لان درجة الحرارة لا تتغير فان كمية الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي تنعدم اي

$$\Delta Q = 0. \tag{12.87}$$

اذن

$$\Delta U = 0 \leftrightarrow U_1 = U_2. \tag{12.88}$$

لان U هي دالة حالة يمكن ان تتعلق فقط ب T و V, و لان U هي نفسها من اجل (T_1, V_1) و $(T_2 = T_1, V_2 > V_1)$ فان U لا تتعلق ب V و تتعلق فقط ب T.

- لان الغاز مثالي فان $U = U(T)$ و بالتالي فانه خلال التحويل الايزوحراري لدينا $\Delta U = 0$ اي $\Delta Q = -\Delta W$. نحسب اذن

$$\Delta W = -\int PdV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{12.89}$$

لان التحويل عكسي ايزوحراري فان الفرق في انتروبي الغاز هو يعطي ب

$$(\Delta S)_{\text{gas}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{12.90}$$

ΔQ هي كمية الحرارة الممتصة من الغاز اي ان $-\Delta Q$ هي كمية الحرارة التي يفقدها الخزان الحراري T. الفرق في انتروبي الخزان الحراري هو اذن

$$(\Delta S)_{\text{reservoir}} = \int \frac{dQ}{T} = -\frac{\Delta Q}{T} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{12.91}$$

الفرق في الانتروبي الكلي ينعدم كما يجب بالنسبة لتحويل عكسي. يمكن استخدام العمل المقدم, الذي يمكن تخزينه في نابض مثلا, لعكس التحويل.

- تمدد جول هو تحويل غير عكسي و بالتالي لا يمكن تطبيق العلاقة $dS = dQ/T$. لكن لان الانتروبي هو دالة حالة لا تتعلق الا بالحالتين الابتدائية و النهائية فان الفرق في انتروبي الغاز ما زال يعطي ب

$$(\Delta S)_{\text{gas}} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{12.92}$$

في هذه الحالة لانه لا يوجد تبادل حراري بين الغاز و الخزان فان انتروبي الخزان يتعدم اي

$$(\Delta S)_{\text{reservoir}} = 0. \tag{12.93}$$

الانتروبي الكلي اكبر من الصفر يعطي ب

$$(\Delta S)_{\text{total}} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{12.94}$$

تم تضييع كمية العمل W لان التحويل عكسي.

تمرين 2: الطاقة الداخلية هي مقدار تمديدي يتعلق بدرجة الحرارة و الحجم اي

$$U = U(T, V). \tag{12.95}$$

اذن

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV. \tag{12.96}$$

لدينا ايضا

$$dU = dW + dQ = -PdV + dQ. \tag{12.97}$$

من هاتين المعادلتين نستنتج

$$dQ = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + \left[P + (\frac{\partial U}{\partial V})_T\right] dV. \tag{12.98}$$

هذه هي معادلة ال dQ الاولي. تحت حجم ثابت نحصل علي

$$dQ = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT. \tag{12.99}$$

اذن

$$C_v = (\frac{dQ}{dT})_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V. \tag{12.100}$$

اذا اخترنا T و P كمتغيرات مستقلة في الطاقة الداخلية عوض T و V فاننا نحصل علي

$$\begin{aligned} dU &= (\frac{\partial U}{\partial T})_P dT + (\frac{\partial U}{\partial P})_T dP \\ &= -PdV + dQ \\ &= -P\left[(\frac{\partial V}{\partial T})_P dT + (\frac{\partial V}{\partial P})_T dP\right] + dQ. \end{aligned} \tag{12.101}$$

اذن

$$dQ = \left[(\frac{\partial U}{\partial T})_P + P(\frac{\partial V}{\partial T})_P\right] dT + \left[(\frac{\partial U}{\partial P})_T + P(\frac{\partial V}{\partial P})_T\right] dP. \tag{12.102}$$

هذه هي معادلة ال dQ الثانية. تحت ضغط ثابت

$$dQ = \left[(\frac{\partial U}{\partial T})_P + P(\frac{\partial V}{\partial T})_P\right] dT. \tag{12.103}$$

اذن

$$C_p = (\frac{dQ}{dT})_P = (\frac{\partial U}{\partial T})_P + P(\frac{\partial V}{\partial T})_P. \tag{12.104}$$

يمكن كتابة هذه المعادلة علي الشكل

$$C_p = (\frac{dQ}{dT})_P = (\frac{\partial H}{\partial T})_P. \tag{12.105}$$

H هو الانتالبي

$$H = U + PV. \tag{12.106}$$

يمكن استخراج معادلة ال dQ الاخيرة بنفس الطريقة لنجد

$$dQ = (\frac{\partial U}{\partial P})_V dP + \left[P + (\frac{\partial U}{\partial V})_P\right] dV. \tag{12.107}$$

بالنسبة للغازات المثالية لدينا

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}. \tag{12.108}$$

$$(\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{nR}{P} \Rightarrow P(\frac{\partial V}{\partial T})_P = nR. \tag{12.109}$$

بالتالي

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= (\frac{\partial U}{\partial T})_P + P(\frac{\partial V}{\partial T})_P - (\frac{\partial U}{\partial T})_V \\ &= nR. \end{aligned} \tag{12.110}$$

لان الطاقة الطاقة الداخلية لا تتعلق الا بدرجة الحرارة بالنسبة الي غاز مثالي اي

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_P = (\frac{\partial U}{\partial T})_V. \tag{12.111}$$

تمرين 3: مباشرة لدينا في كل دورة n:

$$-W = Q'_{n+1} - Q'_n. \tag{12.112}$$

ايضا

$$\frac{Q'_{n+1}}{Q'_n} = \frac{T_{n+1}}{T_n} \Rightarrow \frac{T_{n+1}}{Q'_{n+1}} = \frac{T_n}{Q'_n} = x. \tag{12.113}$$

x لا يتعلق ب n. باستخدام العلاقة الاخيرة في العلاقة الاولي نحصل علي

$$T_{n+1} = T_n - xW. \tag{12.114}$$

باختيار $T_1 = 0$ K و $xW = -1$ K نحصل علي سلم منتظم لدرجة الحرارة المطلقة.

تمرين 4:

- من اجل غاز مثالي لدينا

$$PV = RT. \tag{12.115}$$

العمل في الحالة الاولي التي هي عبارة عن تحويل عكسي ايزوحراري هو

$$W = -\int PdV = -RT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT\ln\frac{V_2}{V_1} = RT\ln\frac{P_2}{P_1}. \tag{12.116}$$

- العمل في الحالة الثانية التي هي عبارة عن تحويل غير عكسي يتم تغيير الضغط فيه بغته من P_1 الي P_2 و بالتالي فان الضغط يساوي P_2 خلال كل التحويل هو

$$W = -\int PdV = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = RT(\frac{P_2}{P_1} - 1). \quad (12.117)$$

- في الحالة الثالثة نركب تحويلين شبيهين بالتحويل الثاني. اذن لدينا

$$P_1 \longrightarrow P_3 \ : \ W = RT(\frac{P_3}{P_1} - 1)$$
$$P_3 \longrightarrow P_2 \ : \ W = RT(\frac{P_2}{P_3} - 1). \quad (12.118)$$

اذن العمل الكلي في الحالة الثالثة هو

$$W = RT(\frac{P_3}{P_1} - 1) + RT(\frac{P_2}{P_3} - 1). \quad (12.119)$$

العمل بالقيمة المطلقة هو اعظمي في التحويل شبه الساكن العكسي.

- الحالة الرابعة هي تحويل عكسي ادياباتيكي اي

$$dQ = 0 \Rightarrow dU = dW = -PdV. \quad (12.120)$$

من اجل غاز مثالي

$$U = U(T) \ , \ dU = C_v dT = C_v \frac{V}{R} dP + C_v \frac{P}{R} dV. \quad (12.121)$$

من المعادلتين اعلاه نحصل علي

$$VdP = -P(1 + \frac{R}{C_v})dV = -P\gamma dV. \quad (12.122)$$

المكاملة تعطي مباشرة

$$PV^{\gamma} = \text{constant}. \quad (12.123)$$

- لدينا مباشرة

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma - 1} = T_2 V_2^{\gamma - 1}. \quad (12.124)$$

اذن

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}. \quad (12.125)$$

تمرين 5:

- ننطلق من

$$dU = dW + dQ = -PdV + TdS \Rightarrow dS = \frac{1}{T}(\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + \frac{1}{T}\big(P + (\frac{\partial U}{\partial V})_T\big)dV. \quad (12.126)$$

حتي تكون S دالة حالة يجب ان يكون لدينا

$$(\frac{\partial S}{\partial T})_V = \frac{1}{T}(\frac{\partial U}{\partial T})_V \Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}. \quad (12.127)$$

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = \frac{1}{T}\big(P + (\frac{\partial U}{\partial V})_T\big) \Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2}\big(P + (\frac{\partial U}{\partial V})_T\big) + \frac{1}{T}\big((\frac{\partial P}{\partial T})_V + \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\big) \quad (12.128)$$

بمقارنة المعادلتين اعلاه نحصل علي العلاقة

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = -P + T(\frac{\partial P}{\partial T})_V. \quad (12.129)$$

- من اجل الغاز المثالي لدينا معادلة الحالة

$$P = \frac{RT}{V} \Rightarrow T(\frac{\partial P}{\partial T})_V = P. \quad (12.130)$$

اذن

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0 \Rightarrow U = U(T). \quad (12.131)$$

الطاقة الداخلية لغاز مثالي لا تتعلق الا بدرجة حرارته.

- نحسب من اجل الغاز المثالي

$$(\frac{\partial S}{\partial T})_V = \frac{1}{T}(\frac{\partial U}{\partial T})_V = \frac{C_v}{T}. \quad (12.132)$$

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = \frac{1}{T}\big(P + (\frac{\partial U}{\partial V})_T\big) = \frac{P}{T} = \frac{R}{V}. \quad (12.133)$$

بالتالي

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C_v}{T}dT + \frac{R}{V}dV \\ &= C_v d\ln T + R d\ln V. \end{aligned} \quad (12.134)$$

المكاملة هنا سهلة و نحصل مباشرة علي

$$\begin{aligned} S &= S_0 + C_v \ln T + R \ln V \\ &= S_0 + C_v \ln T V^{\frac{R}{C_v}} \\ &= S_0 + C_v \ln T V^{\gamma - 1}. \end{aligned} \quad (12.135)$$

تمرين 6:

- انظر الي الشكل 4. الخط المستقيم يوافق التوازن بين السائل و البخار من اجل درجة حرارة معينه. خلال هذا التوازن فان تناقص الحجم لا يؤدي الي تغير في الضغط لكن يؤدي فقط الي تغير في كتلة السائل. تحت حجم معين فانه لا يتبقي الا السائل في الاسطوانة و اي تناقص في الحجم هنا يؤدي الي تزايد في الضغط. فوق حجم معين فانه لا يوجد الا بخار في الاسطوانة و اي تزايد في الحجم هنا يؤدي الي تناقص في الضغط.

اذا زدنا درجة الحرارة فان ضغط البخار المشبع يزداد و يضيق الخط المستقيم الموافق للتوازن. اذا تعدت درجة الحرارة T درجة حرارة حرجة T_c فان البخار فقط هو الذي يتبقي في الاسطوانة مهما كان الحجم.

- – الحجم الكلي و الطاقة الداخلية الكلية يعطيان بالمعادلات

$$V = m_1V_1 + m_2V_2. \tag{12.136}$$

$$U = m_1U_1 + m_2U_2. \tag{12.137}$$

اذا كانت dm هي كتلة السائل التي تبخرت خلال التحويل الايزوحراري المتناه في الصغر فان التغير في الحجم و التغير في الطاقة الداخلية يعطيان ب

$$V + dV = (m_1 - dm)V_1 + (m_2 + dm)V_2 \Rightarrow dV = (V_2 - V_1)dm. \tag{12.138}$$

$$U + dU = (m_1 - dm)U_1 + (m_2 + dm)U_2 \Rightarrow dU = (U_2 - U_1)dm. \tag{12.139}$$

كمية الحرارة في وحدة الكتل تعطي اذن ب

$$\begin{aligned} \lambda = \frac{dQ}{dm} &= \frac{dU}{dm} + P\frac{dV}{dm} \\ &= U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1). \end{aligned} \tag{12.140}$$

– من النتائج اعلاه لدينا مباشرة

$$dU = (U_2 - U_1)dm = \frac{U_2 - U_1}{V_2 - V_1}dV \Rightarrow (\frac{\partial U}{\partial V})_T = \frac{U_2 - U_1}{V_2 - V_1}. \tag{12.141}$$

لكننا نعرف ان

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P. \tag{12.142}$$

اذن نحصل علي

$$\frac{U_2 - U_1}{V_2 - V_1} = T\frac{dP}{dT} - P \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{1}{T}\frac{\lambda}{V_2 - V_1}. \tag{12.143}$$

هذه هي معادلة كلابيرون.

– اذا كان حجم البخار اكبر بكثير من حجم السائل اي $V_2 >> V_1$ نحصل علي

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T}\frac{\lambda}{V_2}. \tag{12.144}$$

اذا افترضنا ايضا ان البخار هو غاز مثالي فان

$$V_2 = \frac{nRT}{P}. \tag{12.145}$$

اذن

$$\frac{dP}{P} = \frac{\lambda}{nR}\frac{dT}{T^2} \Rightarrow P = P_0 \exp\left(-\frac{\lambda}{nRT}\right). \tag{12.146}$$

تمرين 7:

- كمثال نعتبر $x = T$,$y = V$ و $z = P$. نأخذ T و V هي المتغيرات المستقلة ونعبر عن P بدلالتهما. بالتالي

$$\begin{aligned} dP &= (\frac{\partial P}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial P}{\partial V})_T dV \\ &= (\frac{\partial P}{\partial T})_V \left((\frac{\partial T}{\partial V})_P dV + (\frac{\partial T}{\partial P})_V dP \right) + (\frac{\partial P}{\partial V})_T dV. \end{aligned} \tag{12.147}$$

نستنتج اذن

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_V (\frac{\partial T}{\partial P})_V = 1 \ , \ (\frac{\partial P}{\partial T})_V (\frac{\partial T}{\partial V})_P = -(\frac{\partial P}{\partial V})_T. \tag{12.148}$$

- كمثال نعتبر $f = S$. لدينا $f = f(x, y)$. نأخذ x كدالة في f و y. نحصل مباشرة علي العلاقات

$$(\frac{\partial f}{\partial x})_y (\frac{\partial x}{\partial f})_y = 1. \tag{12.149}$$

$$(\frac{\partial x}{\partial f})_y (\frac{\partial f}{\partial y})_x = -(\frac{\partial x}{\partial y})_f. \tag{12.150}$$

من الجهة الاخري اذا اعتبرنا f دالة في x و z فانه يجب ان نعبر عن y بدلالة x و z. نحصل علي العلاقة

$$(\frac{\partial f}{\partial y})_x (\frac{\partial y}{\partial z})_x = (\frac{\partial f}{\partial z})_x. \tag{12.151}$$

نحسب الان

$$\begin{aligned} (\frac{\partial x}{\partial y})_f (\frac{\partial y}{\partial z})_f (\frac{\partial z}{\partial x})_f &= -(\frac{\partial f}{\partial y})_x (\frac{\partial z}{\partial f})_x . (\frac{\partial f}{\partial z})_y (\frac{\partial x}{\partial f})_y . (\frac{\partial f}{\partial x})_z (\frac{\partial y}{\partial f})_z \\ &= -(\frac{\partial z}{\partial y})_x . (\frac{\partial x}{\partial z})_y . (\frac{\partial y}{\partial x})_z \\ &= 1. \end{aligned} \tag{12.152}$$

تمرين 8:

- معادلة ال dQ الاولي تعطي ب

$$\begin{aligned} dQ &= (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + \left[P + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \right] dV \\ TdS &= C_v dT + \left[P + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \right] dV. \end{aligned} \tag{12.153}$$

لان الانتروبي هو دالة حالة فانه لدينا مباشرة

$$\frac{\partial}{\partial V}_T \frac{C_v}{T} = \frac{\partial}{\partial T}_V \left[P + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \right]. \tag{12.154}$$

نحصل علي

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{1}{T} \left[P + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \right]. \tag{12.155}$$

بالتعويض فان معادلة ال dQ الاولي تصبح

$$TdS = C_v dT + T(\frac{\partial P}{\partial T})_V dV. \tag{12.156}$$

- معادلة dQ الثانية هي

$$\begin{aligned} dQ &= \left[(\frac{\partial U}{\partial T})_P + P(\frac{\partial V}{\partial T})_P\right]dT + \left[(\frac{\partial U}{\partial P})_T + P(\frac{\partial V}{\partial P})_T\right]dP \\ TdS &= C_p dT + \left[(\frac{\partial U}{\partial P})_T + P(\frac{\partial V}{\partial P})_T\right]dP. \end{aligned} \quad (12.157)$$

بالمرور عبر نفس الخطوات يمكن ان نبين ان

$$-T(\frac{\partial V}{\partial T})_P = (\frac{\partial U}{\partial P})_T + P(\frac{\partial V}{\partial P})_T. \quad (12.158)$$

اذن معادلة ال dQ الثانية تأخذ الشكل

$$TdS = C_p dT - T(\frac{\partial V}{\partial T})_P dP. \quad (12.159)$$

- معادلة ال dQ الثانية نعبر عليها مباشرة بدلالة معامل التمدد الحراري α كالتالي

$$TdS = C_p dT - \alpha TV dP. \quad (12.160)$$

معادلة dQ الاولي تحتاج الي عمل اكثر باستعمال نتائج التمرين السابق. لدينا

$$\begin{aligned} (\frac{\partial P}{\partial T})_V &= -(\frac{\partial P}{\partial V})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_V \\ &= \frac{\alpha}{\kappa_T}. \end{aligned} \quad (12.161)$$

اذن معادلة dQ الاولي يمكن ان نعبر عليها بدلالة معامل التمدد الحراري α و معامل الانضغاطية الايزوحرارية كالتالي

$$TdS = C_v dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} TdV. \quad (12.162)$$

- بمساواة معادلتي ال dQ اعلاه نحصل مباشرة علي

$$C_p dT - \alpha TV dP = C_v dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} TdV. \quad (12.163)$$

نأخذ كمتغيرات مستقلة P و V. نصل الي المعادلة

$$\left((C_p - C_v)(\frac{\partial T}{\partial V})_P - \frac{\alpha}{\kappa_T}T\right)dV + \left((C_p - C_v)(\frac{\partial T}{\partial P})_V - \alpha TV\right)dP = 0. \quad (12.164)$$

منه نستنتج ان

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2}{\kappa_T} TV. \quad (12.165)$$

من الجهة الاخري فانه لدينا من اجل التحويلات الاديباتيكية

$$C_p = \alpha TV(\frac{\partial P}{\partial T})_S \ , \ C_v = -\frac{\alpha T}{\kappa_T}(\frac{\partial V}{\partial T})_S. \quad (12.166)$$

اذن لدينا

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{C_p}{C_v} \\ &= -V\kappa_T(\frac{\partial P}{\partial T})_S(\frac{\partial T}{\partial V})_S \\ &= -V\kappa_T(\frac{\partial P}{\partial V})_S \\ &= \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \end{aligned} \quad (12.167)$$

تمرين 10:

- الطاقة الحرة لهلمولتز تعطي ب

$$\begin{aligned} dF &= -PdV - SdT \\ &= dW - SdT. \end{aligned} \tag{12.168}$$

خلال التحويل الايزوحراري T_0 لدينا

$$dF = dW \Rightarrow F(T_0, V) = W = -RT_0 \ln \frac{V}{V_0}. \tag{12.169}$$

من جهة اخري خلال التحويل تحت الحجم الثابت V_0 لدينا

$$dF = -SdT = -R\frac{V}{V_0}\big(\frac{T}{T_0}\big)^a dT \Rightarrow F(T, V) = -\frac{R}{a+1}\frac{V}{V_0}T_0\big(\frac{T}{T_0}\big)^{a+1} + f(V). \tag{12.170}$$

بالتعويض ب $T = T_0$ في المعادلة الاخيرة نحصل علي

$$F(T_0, V) = -\frac{R}{a+1}\frac{V}{V_0}T_0 + f(V). \tag{12.171}$$

بالمقارنة بالمعادلة السابقة نحصل علي

$$f(V) = -RT_0 \ln \frac{V}{V_0} + \frac{R}{a+1}\frac{V}{V_0}T_0. \tag{12.172}$$

تعطي الطاقة الحرة اذن بالمعادلة

$$F(T, V) = -RT_0 \ln \frac{V}{V_0} + \frac{R}{a+1}\frac{V}{V_0}T_0\big(1 - \frac{T^{a+1}}{T_0^{a+1}}\big). \tag{12.173}$$

- معادلة الحالة يمكن ان نحصل عليها من علاقة ماكسويل

$$\begin{aligned} -P &= (\frac{\partial F}{\partial V})_T \\ &= -RT_0\frac{1}{V} + \frac{R}{a+1}\frac{T_0}{V_0}\big(1 - \frac{T^{a+1}}{T_0^{a+1}}\big). \end{aligned} \tag{12.174}$$

- العمل من اجل درجة حرارة ثابتة T كيفية يحسب مباشرة كالعادة بالعلاقة

$$\begin{aligned} W &= -\int PdV \\ &= \int \Big[- RT_0\frac{1}{V} + \frac{R}{a+1}\frac{T_0}{V_0}\big(1 - \frac{T^{a+1}}{T_0^{a+1}}\big)\Big] dV \\ &= -RT_0 \ln \frac{V}{V_0} + \frac{R}{a+1}\frac{T_0}{V_0}(V - V_0)\big(1 - \frac{T^{a+1}}{T_0^{a+1}}\big). \end{aligned} \tag{12.175}$$

تمرين 11: التحويل عكسي دوري اذن

$$\Delta U = 0. \tag{12.176}$$

العمل اذن

$$\Delta W = -\Delta Q. \tag{12.177}$$

لان التحويل عكسي لدينا الاتي

$$dQ = TdS. \tag{12.178}$$

$$\Delta Q = \Delta Q_1 + 0 + \Delta Q_3 + 0 + \Delta Q_2 + 0. \tag{12.179}$$

$$\Delta Q_1 = T_1(S_2 - S_1) = B. \tag{12.180}$$

$$\Delta Q_3 = T_3(S_3 - S_2). \tag{12.181}$$

$$\Delta Q_2 = T_2(S_1 - S_3). \tag{12.182}$$

$$\Delta Q_3 + \Delta Q_2 = -A - B. \tag{12.183}$$

اذن نحصل علي

$$\Delta Q = -A \Rightarrow \Delta W = A. \tag{12.184}$$

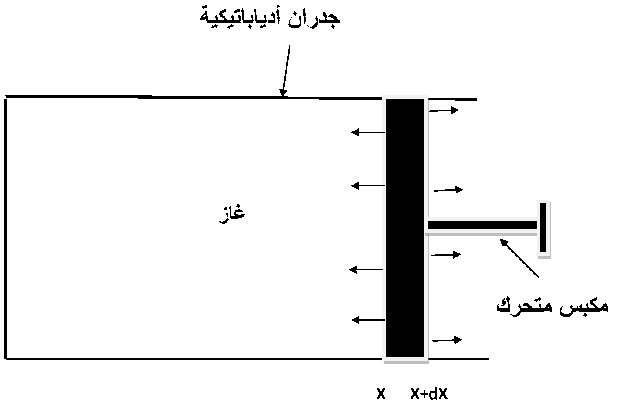
كمية الحرارة الممتصة

$$\Delta Q = -\Delta Q_3 - \Delta Q_2 = A + B. \tag{12.185}$$

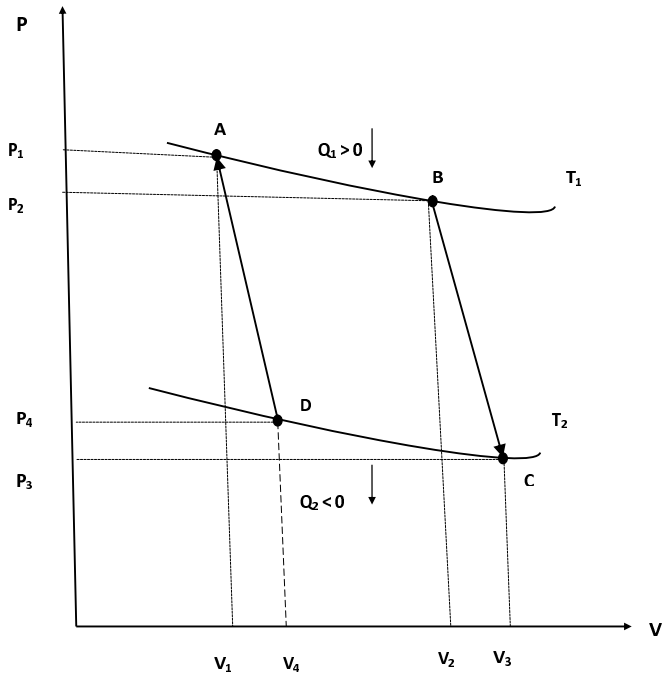
اذن المردود هو

$$\eta = \frac{A}{A+B}. \tag{12.186}$$

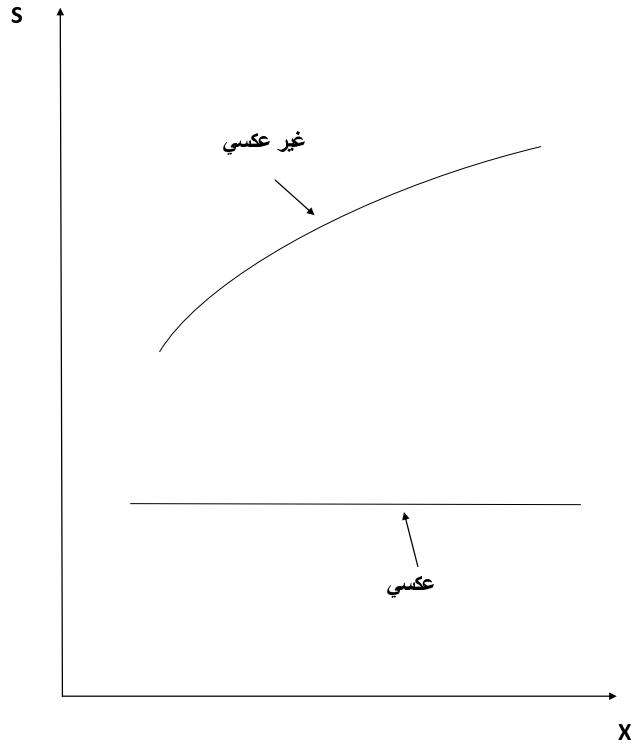
دورة كارنو التي تعمل بين T_1 و T_2 تعطي عمل اكبر اي A يزداد لكن B يبقي نفسه اذن المردود يزداد.



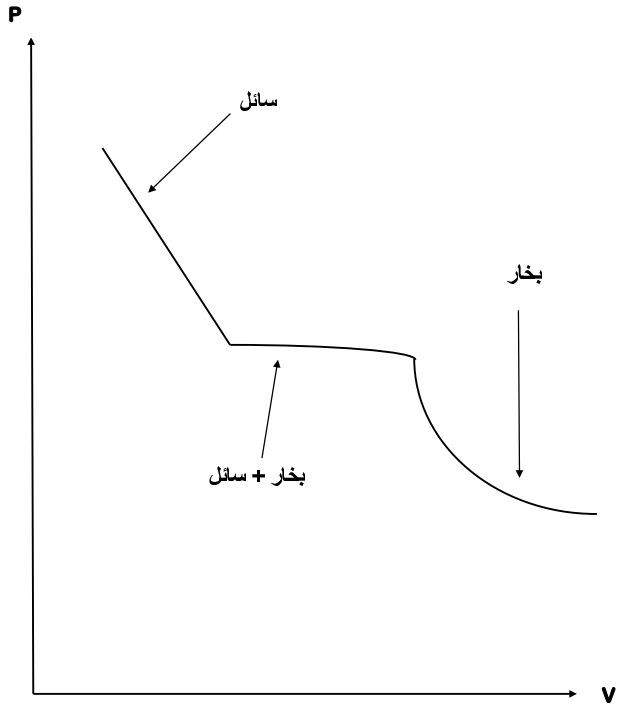
شكل 12.1:



شكل 12.2:



شكل 12.3:



شكل 12.4:

باب 13

النظرية الحركية للغازات

13.1 المقاطع العرضية التفاضلية للتصادم

نعتبر للتبسيط تصادم مرن elastic scattering بين جسيم A كتلته m_1 وموضعه $\vec{r}_1$ و جسيم B كتلته m_2 وموضعه $\vec{r}_2$. نكتب التفاعل على الشكل

$$A + B \longrightarrow A' + B'. \tag{13.1}$$

التصادم المرن يعنى ان الجسيم A يأتى مثلا من اليمين بكمية حركة $\vec{p}_1$ ليتصادم مع الجسيم B الذى يأتى من اليسار بكمية حركة $\vec{p}_2$ وبعد التصادم فان الجسيم A يغادر بكمية حركة $\vec{p}_1'$ أما الجسيم B فانه يغادر بكمية حركة $\vec{p}_2'$. اذن الطاقة الحركية الكلية محفوظة و هذا هو تعريف التصادم المرن.

نفترض ايضا للتبسيط الميكانيك الكلاسيكى و ليس النسبى فالطاقة E اذن تعطى بدلالة كمية الحركة $\vec{p}$ ب $E = \vec{p}^2/2m$. نكتب قانونى انحفاظ كمية الحركة و الطاقة كما يلى

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_1' + \vec{p}_2'. \tag{13.2}$$

$$E_1 + E_2 = E_1' + E_2'. \tag{13.3}$$

هذه الحركة تكافئ حركة كتلة مختزلة reduced mass نرمز لها ب μ حول مركز ثقل الجملة الذى هو نفسه مركز القوة O. الكتلة المختزلة تعطى ب

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{M}\ ,\ M = m_1 + m_2. \tag{13.4}$$

موقع هذه الكتلة يعطى بما يسمى شعاع الموضع النسبى [1] وكمية حركتها تعطى بما يسمى كمية الحركة النسبية و هما معرفان ب

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2\ ,\ \vec{p} = \mu\vec{v} = \mu(\vec{v}_1 - \vec{v}_2). \tag{13.5}$$

يمكن اعادة كتابة الطاقة الكلية و كمية الحركة الكلية للجملة كما يلى

$$E = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu}\ ,\ \vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2. \tag{13.6}$$

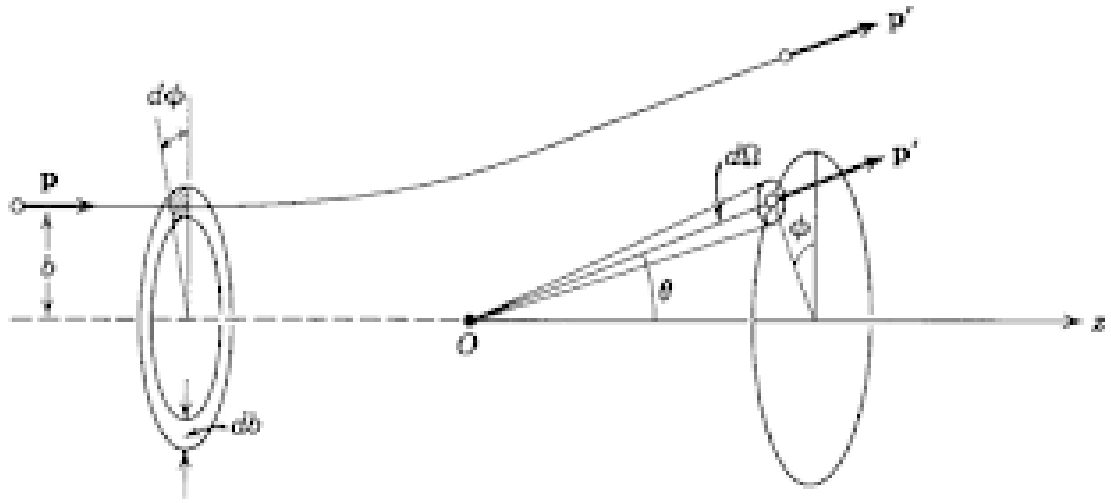
اما معادلات الانحفاظ فتأخذ الشكل

1. هنا نسبى ليس نسبة الى النسبية لكن لأن هذا الشعاع هو الشعاع الذى يبدأ من الجسيم A وينتهى عند الجسيم B.

$$\vec{P} = \vec{P}' \ , \ |\vec{p}| = |\vec{p}'|. \tag{13.7}$$

اذن كما ترون فان الحركة حول مركز الثقل -وهى الحركة بالنسبة لما يسمى معلم مركز الثقلcenter of mass frame اين نضع كمية الحركة الكلية صفر اى $\vec{P} = 0$- هى حركة الكتلة المختزلة حول مركز القوة O.

بالفعل فانه لدينا حركة كتلة مختزلة تقترب من مركز الثقل O بكمية حركة $\vec{p}$ و بعد التصادم فانها تغادر بكمية حركة $\vec{p}'$ اى ان اتجاه كمية حركة الكتلة المختزلة فى معلم مركز الثقل هو فقط الذى يتغير اما الطويلة فلا تتغير و هذا هو تعريف التصادم المرن بشكل أدق. انظر الصورة.



شكل 13.1: صورة مأخوذة من هاوانغ.

اذا اخذنا اتجاه شعاع كمية الحركة الوارد incident اى $\vec{p}$ على انه اتجاه المحور Oz فان شعاع الحركة المتصادم scattered اى $\vec{p}'$ سوف يحدد بزاويتين θ و ϕ هما بالضبط ما يسمى زوايا التصادم scattering angles التى تحدد بالكامل حركيات kinematics عملية التصادم. هاتان الزاويتان تجمعان فى الزاوية الصلبة Ω التى يعطى تفاضلها اللامتناهى فى الصغر ب

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi. \tag{13.8}$$

الزاوية السمتية ϕ لا تلعب اى دور فى حالة التصادمات المحكومة بقوة مركزية central اى قوة او بالاحرى كمون قوة لا يتعلق الا بالمسافة و ليس بالاتجاه وهو أهم نوع من التفاعلات الموجودة فى الطبيعة .

من الجهة الاخرى فان الجسيم الوارد الذى يبعد مسافة عمودية b عن مركز القوة تسمى معامل التأثير impact parameter فانه بعد التصادم, وبسبب المبدأ الثالث للانحفاظ و هو انحفاظ العزم الحركى, سوف يخرج كجسيم متصادم يبعد بنفس المسافة العمودية b عن مركز القوة O. انظر الصورة.

لكن فى التصادمات الحقيقية سوف يكون لدينا حزمة beam كاملة من الجسيمات الواردة -وليس جسيم واحد- التى تتفاعل مع القوة ذات المركز O ثم تخرج و تبتعد هذه الجسيمات الواردة من منطقة الكمون فى حزمة كاملة من الجسيمات المتصادمة. اذن الجسيمات الواردة التى تقطع مقطع section لا متناه فى الصغر $d\sigma$ الذى يتميز بمعامل تأثير بين b و $b + db$ و بزاوية $d\phi$ سوف تتصادم فى الزاوية الصلبة اللامتناهية فى الصغر $d\Omega$ كما فى الصورة. من الواضح ان

$$d\sigma = bdbd\phi. \tag{13.9}$$

المقطع العرضى التفاضلى للتصادم scattering differential cross section يعرف بالضبط بالعبارة

$$F(\theta,\phi)=\frac{d\sigma}{d\Omega}. \tag{13.10}$$

المقطع العرضى الكلى للتصادم يعطى بالتكامل على الزاوية الصلبة اى

$$\sigma_{\rm Tot}=\int d\Omega\frac{d\sigma}{d\Omega}. \tag{13.11}$$

هذا هو الشيء الذى يقاس تجريبيا فى الفيزياء الذرية و النووية و فيزياء الجسيمات الأولية كما يلى. تجريبيا نحن نتعامل مع كثافة الجسيمات n فى الحزمة الواردة و مع تدفق flux الجسيمات الواردة I الذى يساوى عدد الجسيمات الواردة التى تقطع وحدة الاسطح فى وحدة الازمنة. لدينا مباشرة (تأمل)

$$I=n|\vec{v}|. \tag{13.12}$$

حيث $\vec{v}$ هى السرعة النسبية بين الجسيمين وهى ايضا سرعة الكتلة المختزلة من المعادلة (13.5).
مباشرة نرى ان عدد الجسيمات الواردة فى وحدة الازمنة التى تتصادم داخل الزاوية الصلبة $d\Omega$ المتمحورة حول الاتجاه المحدد بالزاوية الصلبة Ω يساوى التدفق مضروب فى المقطع العرضى التفاضلى مضروب فى الزاوية الصلبة اى $I\frac{d\sigma}{d\Omega}d\Omega$.
نكتب اذن

$$I\frac{d\sigma}{d\Omega}d\Omega=$$

عدد الجسيمات الواردة فى وحدة الازمنة التى تتصادم داخل الزاوية الصلبة $d\Omega$ المتمحورة حول الاتجاه المحدد بالزاوية الصلبة Ω.

لكن كيف نحسب المقطع العرضى التفاضلى نظريا؟
فى الميكانيك الكلاسيكى حساب المقطع العرضى التفاضلى $F=d\sigma/d\Omega$ يتم عبر حساب معامل التأثير b بدلالة زوايا التصادم θ و ϕ انطلاقا من معادلة المدار ومن ثم حساب F كدالة فى زوايا التصادم.
لكن الميكانيك الكلاسيكى هو نظرية تقريبية للميكانيك الكمومى الذى هو النظرية الاساسية للطبيعة. نذكر مثلا ان الجسيمات المتصادمة ترى بعضها البعض كأمواج-اى كجسيمات كمومية- خاصة فى منطقة التصادم. و ايضا فان الميكانيك الكمومى يجعل تناظرات كمون القوة واضحة تماما على مستوى المقطع العرضى التفاضلى و التناظر هو دائما أمر أكثر من حيوى.
وفى الواقع فان حساب المقاطع العرضية التفاضلية هى واحدة من أهم مهمات الميكانيك الكمومى و كذا نظرية الحقول الكمومية.فحساب المقاطع العرضية التفاضلية للتصادمات بدلالة كمون القوة (الديناميك) و بدلالة متغيرات فضاء الطور (الحركيات) هو الهدف الأساس من كل نظرية الاضطرابات و مخططات فايمان.
فى الميكانيك الكمومى (وكذا فى نظرية الحقول الكمومية) يحسب التصادم بدلالة ما يسمى مصفوفة التصادم scattering matrix التى يرمز لها ب S(أو مصفوفة الانتقال transition matrix التى يرمز لها ب T) التى تسمح لنا بحساب معدل الانتقال transition rate الذى يرمز له ب dP. مصفوفتا التصادم و الانتقال مرتبطتان بالعلاقة البسيطة $S=1+iT$ اذن مصفوفة الانتقال هى الجزء غير الهين من مصفوفة التصادم الذى يتعلق على الديناميك (اى على كمون القوة) اما معدل الانتقال فهو يحسب كما يلى.
طويلة احتمال التصادم (13.1) اى طويلة احتمال الانتقال من الحالة الابتدائية $A+B$ الى الحالة النهائية $A'+B'$ يعطى بعنصر مصفوفة التصادم S التالى

$$\langle A',B'{\rm out}|A,B{\rm in}\rangle=\langle A',B'{\rm in}|S|A,B{\rm in}\rangle=i(2\pi)^4\delta^4(P'-P)\langle A',B'{\rm in}|T(0)|A,B{\rm in}\rangle. \tag{13.13}$$

الدالة $\delta^4(P'-P)$ هى دالة ديراك وهى تفرض مبدأ انحفاظ الطاقة (13.3) و ايضا مبدأ انحفاظ كمية الحركة (13.2) أما الرمز $T(0)$ فيعنى اننا نحسب مصفوفة الانتقال فى نقطة المبدأ فقط. ايضا الكتابة out تعنى الحالات الخارجة outgoing (اى الحالات النهائية) اما الكتابة in فتعنى الحالات الداخلة incoming (اى الحالات الابتدائية). نرمز ايضا الى عنصر مصفوفة الانتقال ب

$$T_{fi} = \langle A', B'\text{in}|T(0)|A, B\text{in}\rangle. \tag{13.14}$$

الاحتمال يحسب بأخذ مربع طويلة الاحتمال اما معدل الانتقال dP فهو يساوى الاحتمال فى وحدة الازمنة فى وحدة المجوم للانتقال من الحالة الابتدائية $A + B$ الى الحالة النهائية $A' + B'$ حيث ان كميات الحركة النهائية تعطى ب $\vec{p}_i'$ بخطأ $d^3\vec{p}_i'$. بعد الحساب القصير نوعا ما (فى نظرية الحقول الكمومية و هى اعم نظرية) نحصل على العلاقة

$$\begin{aligned} dP &= \frac{1}{T_0 V}|\langle A', B'\text{out}|A, B\text{in}\rangle|^2 \frac{V d^3\vec{p}_1'}{(2\pi)^3}\frac{V d^3\vec{p}_2'}{(2\pi)^3} \\ &= (2\pi)^4\delta^4(P' - P)\frac{d^3\vec{p}_1'}{(2\pi)^3 2E_1'}\frac{d^3\vec{p}_2'}{(2\pi)^3 2E_2'}|T_{fi}|^2\frac{1}{2E_1 V}\frac{1}{2E_2 V}. \end{aligned} \tag{13.15}$$

فى المعادلة اعلاه V هو حجم الفضاء و T_0 هو حجم الزمن.

أهم ما فى هذه العبارة أنها صامدة تحت تأثير تحويلات لورنتز و ايضا تحت تأثير الدورانات و الانسحابات فى الفضاء اذا كان عنصر مصفوفة الانتقال T_{fi} متناظر تحت تأثيرهذه التحويلات و هو فعلا كذلك من اجل كل التفاعلات (اى كمون القوى) المعروفة فى الطبيعة.

آخرا فان معدل الانتقال dP يرتبط بمقطع التصادم $d\sigma$ بالعلاقة

$$dP = \frac{I d\sigma}{V}. \tag{13.16}$$

بشكل ادق (اى بشكل يحترم الصمود تحت تأثير تحويلات لورنتز) نكتب بدون برهان

$$dP = I_0 d\sigma \frac{1}{2E_1 V}\frac{1}{2E_2 V}\ ,\ I_0 = E_1 E_2\sqrt{(\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2 - (\vec{v}_1 \times \vec{v}_2)^2}. \tag{13.17}$$

بالمقارنة بين المعادلتين (13.15) و (13.17) نحصل على واحدة من اهم نتائج نظرية الحقول الكمومية و فيزياء الجسيمات الاولية المعروفة تحت مسمى قاعدة فرمى الذهبية Fermi 's Golden rule التى تنص على أن المقطع العرضى التفاضلى للتصادم $d\sigma$ يساوى جداء عنصر مصفوفة الانتقال T التى تحتوى على المعطيات الديناميكية للتصادم (اى كمون قوة التفاعل) و حجم الفضاء الطورى الذى يحتوى على المعطيات الحركية للتصادم. نكتب اذن

$$d\sigma = (2\pi)^4\delta^4(P' - P)\frac{d^3\vec{p}_1'}{(2\pi)^3 2E_1'}\frac{d^3\vec{p}_2'}{(2\pi)^3 2E_2'}|T_{fi}|^2\frac{1}{4I_0}. \tag{13.18}$$

13.2 معادلة بولتزمان

نعتبر غاز مميع مشكل من N جسيم كلاسيكى داخل حجم V.

لتكن $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ دالة كثافة الاحتمال probability density function المعرفة بكون $f(\vec{r}, \vec{p}, t)d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ هو عدد الجسيمات فى اللحظة الزمنية t الموجودة فى النقطة $\vec{r}$ بخطأ $d^3\vec{r}$ والتى تتميز بكمية حركة $\vec{p}$ بخطأ $d^3\vec{p}$. من الواضح انه يجب ان يكون لدينا شرط التنظيم

$$\int f(\vec{r}, \vec{p}, t)d^3\vec{r}d^3\vec{p} = N. \tag{13.19}$$

هدف النظرية الحركية للغازات هو حساب دالة التوزيع f. نلاحظ ايضا ان حالة توزان الجملة تعطى بتصرف دالة التوزيع من اجل الازمان الكبيرة اى $t \longrightarrow \infty$.

نفترض اولا ان الجسيمات لا تتصادم فيما بينها اذن المقطع العرضى للتصادم ينعدم اى $\sigma = 0$. فى هذه الحالة فان الجسيمات الموجودة فى اللحظة t داخل الحجم $d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ حول النقطة $(\vec{r},\vec{p})$ فى فضاء الطور سوف تكون فى اللحظة $t+\delta t$ داخل الحجم $d^3\vec{r}'d^3\vec{p}'$ حول النقطة $(\vec{r}',\vec{p}')$ حيث $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{p}\delta t/m$ و $\vec{p}' = \vec{p} + \vec{F}\delta t$ و $\vec{F}$ هى القوة الخارجية المؤثرة على الجسيمات.
الحجم فى فضاء الطور محفوظ اذن $d^3\vec{r}d^3\vec{p} = d^3\vec{r}'d^3\vec{p}'$ و منه نحصل مباشرة على الشرط

$$f(\vec{r}+\frac{\vec{p}\delta t}{m},\vec{p}+\vec{F}\delta t,t+\delta t) = f(\vec{r},\vec{p},t). \tag{13.20}$$

لو افترضنا فى المقابل ان الجسيمات تتصادم فيما بينها اى ان المقطع العرضى للتصادم لا ينعدم $\sigma \neq 0$ فاننا نحصل عوض هذه العلاقة الاخيرة على العلاقة

$$f(\vec{r}+\frac{\vec{p}\delta t}{m},\vec{p}+\vec{F}\delta t,t+\delta t) = f(\vec{r},\vec{p},t) + (\frac{\partial f}{\partial t})_{\rm coll}\delta t. \tag{13.21}$$

الكمية $(\partial f/\partial t)_{\rm coll}$ معرفة بهذه المعادلة و سيتم تعريفها بشكل مستقل بدلالة المقطع العرضى للتصادم بعد قليل.
بالنشر نحصل على

$$(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m}\vec{\nabla}_r + \vec{F}\vec{\nabla}_p)f(\vec{r},\vec{p},t) = (\frac{\partial f}{\partial t})_{\rm coll}. \tag{13.22}$$

ليكن A الحجم فى فضاء الطور عند $\{\vec{r},\vec{p},t\}$ و B الحجم فى فضاء الطور عند $\{\vec{r}+\vec{p}\delta t/m,\vec{p}+\vec{F}\delta t,t+\delta t\}$. بافتراض ان المجال الزمنى δt لا متناهى فى الصغر فان الحجم A صغير جدا الى الحد ان اى جسيم داخل A يدخل فى تصادم مع جسيم آخر سوف يرمى خارج الحجم A دون أن يبقى ايضا داخل الحجم B. لاحظ انه من اجل δt لا متناهى فى الصغر فان A لا متناهى فى القرب من B. من الجهة الاخرى هناك جسيمات خارج A سوف يؤدى تصادمها بجسيمات أخرى الى دخولها الى A خلال المجال الزمنى δt. هذه الجسيمات موجودة فى B.
اذن عدد الجسيمات فى الحجم B فى اللحظة $t+\delta t$ من أجل δt لامتناهى فى الصغر يساوى الى عدد الجسيمات فى الحجم A فى اللحظة t زائد الزيادةالصافية فى عدد الجسيمات فى الحجم A الناجمة عن التصادمات التى تقع خلال الزمن δt. هذا هو محتوى المعادلة (13.22) التى يمكن ايضا كتابتها على الشكل المكافئ

$$(\frac{\partial f}{\partial t})_{\rm coll} = \bar{R} - R. \tag{13.23}$$

اعلاه لدينا $R\delta t d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ هو عدد التصادمات خلال الزمن بين t و $t+\delta t$ التى يكون فيها احد الجسيمات الابتدائية فى الحجم $d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ حول $(\vec{r},\vec{p})$.
و $\bar{R}\delta t d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ هو عدد التصادمات خلال الزمن بين t و $t+\delta t$ التى يكون فيها احد الجسيمات النهائية فى الحجم $d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ حول $(\vec{r},\vec{p})$.
لأن الغاز مميع فانه يمكننا ان نأخذ بعين الاعتبار فقط التصادمات الثنائية binary collisions التى يمكن ان نكتبها على الشكل

$$1+2 \longrightarrow 1'+2'. \tag{13.24}$$

معدل الانتقال (اى احتمال الانتقال فى وحدة الازمنة و وحدة الحجوم) هو متناسب مع المقطع العرضى التفاضلى $d\sigma$ و بالتالى فهو يعطى بقاعدة فرمى الذهبية كالتالى

$$dP = (2\pi)^4\delta^4(P_f - P_i)\frac{Vd^3\vec{p}_1'}{(2\pi)^3}\frac{Vd^3\vec{p}_2'}{(2\pi)^3}|T_{fi}|^2. \tag{13.25}$$

فى هذه المعادلة افترضنا ان شرط تنظيم حالات الجسيم الواحد one particle states داخل علبة يعطى ب $\langle\vec{p}|\vec{q}\rangle = \delta_{\vec{p},\vec{q}}$. هذا المعدل هو عدد الانتقالات $1+2 \longrightarrow 1'+2'$ فى وحدة الازمنة فى وحدة الحجوم. اذن عدد الانتقالات خلال الزمن δt فى وحدة الحجوم يساوى $dP.\delta t$. للتبسيط نعيد ايضا تنظيم مصفوفة الانتقال T بطريقة مناسبة و نكتب معدل الانتقال على الشكل

$$dP = \delta^4(P_f - P_i)d^3\vec{p}_1'd^3\vec{p}_2'|\tilde{T}_{fi}|^2. \quad (13.26)$$

ليكن dN_{12} العدد الابتدائى للازواج المتصادمة بكميات حركة $\vec{p}_1$ و $\vec{p}_2$ بخطأ معطى ب $d^3\vec{p}_1d^3\vec{p}_2$ و الموجودة فى الحجم $d^3\vec{r}$ عند النقطة $\vec{r}$. يمكن اعطاء هذا العدد بدلالة دالة الاقتران الثنائية two particle correlation function التى يرمز لها ب $F(\vec{r},\vec{p}_1,\vec{p}_2,t)$ كما يلى

$$dN_{12} = F(\vec{r},\vec{p}_1,\vec{p}_2,t)d^3\vec{r}d^3\vec{p}_1d^3\vec{p}_2. \quad (13.27)$$

من الواضح ان عدد الانتقالات $1+2 \longrightarrow 1'+2'$ خلال الزمن δt فى الحجم $d^3\vec{r}$ يساوى الى الجداء $dN_{12}dP\delta t$. هذه الانتقالات هى بالضبط التصادمات خلال الزمن بين t و $t+\delta t$ التى يكون فيها احد الجسيمات الابتدائية فى الحجم $d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ حول $(\vec{r},\vec{p})$. نكتب اذن

$$R\delta t d^3\vec{r}d^3\vec{p}_1 = \int dN_{12}dP\delta t. \quad (13.28)$$

التكامل يجرى على كميات الحركة النهائية و على كمية الحركة الابتدائية غير المثبتة اى $\vec{p}_2$. نحصل مباشرة على العلاقة

$$R = \int d^3\vec{p}_2d^3\vec{p}_1'd^3\vec{p}_2'\delta^4(P_f - P_i)|\tilde{T}_{fi}|^2F(\vec{r},\vec{p}_1,\vec{p}_2,t). \quad (13.29)$$

بنفس الطريقة نحسب $\bar{R}$ من عدد التصادمات خلال الزمن بين t و $t+\delta t$ التى يكون فيها احد الجسيمات النهائية فى الحجم $d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ حول $(\vec{r},\vec{p})$. اذن احدى كميات الحركة النهائية هى التى ستكون مثبتة فى هذه الحالة. نعتبر عوض التفاعل (13.24) التفاعل العكسى

$$1'+2' \longrightarrow 1+2. \quad (13.30)$$

من المعروف ان مصفوفة الانتقال T هى مصفوفة صامدة تحت تأثير العكس فى الزمن و تحت تأثير العكس فى الفضاء و تحت تأثير الدورانات و الانسحابات ومنه فان التفاعل العكسى اعلاه يتمتع بنفس عنصر مصفوفة الانتقال اى ان $T_{if} = T_{fi}$. من الجهة الاخرى فان كثافة الحالات من اجل التصادمات المرنة هى نفسها من اجل الحالات الابتدائية و النهائية. اذن المقطع العرضى بالنسبة للتفاعل العكسى (13.30) هو ايضا صامد اى يساوى المقطع العرضى بالنسبة للتفاعل الأصلى (13.24). نحصل اذن بتثبيت كمية الحركة النهائية $\vec{p}_1$ فى (13.30) على

$$\bar{R} = \int d^3\vec{p}_2d^3\vec{p}_1'd^3\vec{p}_2'\delta^4(P_i - P_f)|\tilde{T}_{if}|^2F(\vec{r},\vec{p}_1',\vec{p}_2',t). \quad (13.31)$$

بالتالى فان

$$(\frac{\partial f}{\partial t})_{\text{coll}} = \int d^3\vec{p}_2d^3\vec{p}_1'd^3\vec{p}_2'\delta^4(P_i - P_f)|\tilde{T}_{if}|^2\Big(F(\vec{r},\vec{p}_1',\vec{p}_2',t) - F(\vec{r},\vec{p}_1,\vec{p}_2,t)\Big). \quad (13.32)$$

نقدم الآن الافتراض الشهير المعروف باسم فرضية الفوضى الجزيئية molecular chaos الذى ينص على ان احتمال الحصول على جسيم اول بكمية حركة $\vec{p}_1$ فى الحجم $d^3\vec{r}$ و جسيم ثانى بكمية حركة $\vec{p}_2$ فى نفس الحجم $d^3\vec{r}$ يساوى جداء احتمال الحصول علي الجسيم الاول بكمية الحركة $\vec{p}_1$ فى احتمال الحصول على الجسيم الثانى بكمية الحركة $\vec{p}_2$ فى الحجم $d^3\vec{r}$. نكتب هذه الفرضية على الشكل

$$F(\vec{r},\vec{p}_1,\vec{p}_2,t) = f(\vec{r},\vec{p}_1,t)f(\vec{r},\vec{p}_2,t). \quad (13.33)$$

اذن يصبح حد التصادم

$$(\frac{\partial f}{\partial t})_{\rm coll} = \int d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_1' d^3\vec{p}_2' \delta^4(P_i - P_f)|\tilde{T}_{if}|^2 \Big(f(\vec{r},\vec{p}_1',t) f(\vec{r},\vec{p}_2',t) - f(\vec{r},\vec{p}_1,t) f(\vec{r},\vec{p}_2,t) \Big). \tag{13.34}$$

بالتعويض نحصل على معادلة بولتزمان

$$\begin{aligned}(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m}\vec{\nabla}_r + \vec{F}\vec{\nabla}_{p_1}) f(\vec{r},\vec{p}_1,t) &= \int d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_1' d^3\vec{p}_2' \delta^4(P_i - P_f)|\tilde{T}_{if}|^2 \\ &\times \Big(f(\vec{r},\vec{p}_1',t) f(\vec{r},\vec{p}_2',t) - f(\vec{r},\vec{p}_1,t) f(\vec{r},\vec{p}_2,t) \Big). \end{aligned} \tag{13.35}$$

13.3 المبرهنة H

نفترض الآن ان الغاز لا تؤثر فيه اى قوى خارجية. يمكننا اذن ان نفترض ايضا ان دالة كثافة الاحتمال لا تتعلق بالموضع. عند التوازن فان دالة كثافة الاحتمال تصبح لا تتعلق بالزمن و نرمز لها ب $f_0(\vec{p})$ وهى تحقق معادلة بولتزمان التالية

$$\int d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_1' d^3\vec{p}_2' \delta^4(P_i - P_f)|\tilde{T}_{if}|^2 \Big(f(\vec{p}_1',t) f(\vec{p}_2',t) - f(\vec{p}_1,t) f(\vec{p}_2,t) \Big) = 0. \tag{13.36}$$

من هذه المعادلة نرى ان الشرط الكافى ل $f_0(\vec{p})$حتى تحل المعادلة اعلاه هو

$$f(\vec{p}_1',t) f(\vec{p}_2',t) - f(\vec{p}_1,t) f(\vec{p}_2,t) = 0. \tag{13.37}$$

كما سنبين هذا ايضا شرط ضرورى ل $f_0(\vec{p})$ حتى تحل المعادلة اعلاه ومنه نستنتج ان دالة كثافة الاحتمال عند التوازن لا تتعلق بالمقطع العرضى التفاضلى أو بمصفوفة الانتقال.

الدالة $f_0(\vec{p})$ تعطى ايضا تصرف دالة كثافة الاحتمال عندما يذهب الزمن الى مالانهاية عندما لا تؤثر اى قوى خارجية. اذن نهتم ايضا بمعادلة بولتزمان المبسطة من الشكل

$$\frac{\partial f(\vec{p}_1,t)}{\partial t} = \int d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_1' d^3\vec{p}_2' \delta^4(P_i - P_f)|\tilde{T}_{if}|^2 \Big(f(\vec{p}_1',t) f(\vec{p}_2',t) - f(\vec{p}_1,t) f(\vec{p}_2,t) \Big). \tag{13.38}$$

نعرف انتروبى بولتزمان (وهو ليس نفسه انتروبى بولتزمان عند التوزان و لكنه مرتبط به) او الدالة H بالعبارة

$$H(t) = \int d^3p_1 f(\vec{p}_1,t) \log f(\vec{p}_1,t). \tag{13.39}$$

نحسب مباشرة معادلة الحركة

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3p_1 \frac{\partial f(\vec{p}_1,t)}{\partial t}(1 + \log f(\vec{p}_1,t)). \tag{13.40}$$

اذن $\partial f/\partial t = 0$ يستلزم $dH//dt = 0$ مما يعنى ان $dH/dt = 0$ هو شرط ضرورى ل $\partial f/\partial t = 0$ اى ان $dH/dt = 0$ هو شرط ضرورى ل $f_0(\vec{p})$ حتى تحل المعادلة (13.36) . نبين الآن ان $dH/dt = 0$ هو نفسه المعادلة (13.37).

نبدأ بالتعويض بمعادلة بولتزمان فى عبارة dH/dt لنحصل على

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_1' d^3\vec{p}_2' \delta^4(P_i - P_f)|\tilde{T}_{if}|^2 \Big(f(\vec{p}_1', t) f(\vec{p}_2', t) - f(\vec{p}_1, t) f(\vec{p}_2, t) \Big)(1 + \log f(\vec{p}_1, t)). \tag{13.41}$$

بمبادلة كميتي الحركة $\vec{p}_1$ و $\vec{p}_2$ و تذكر ان مصفوفة الانتقال تبقى صامدة تحت تأثير هذا المبادلة نحصل على

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_1' d^3\vec{p}_2' \delta^4(P_i - P_f)|\tilde{T}_{if}|^2 \Big(f(\vec{p}_1', t) f(\vec{p}_2', t) - f(\vec{p}_1, t) f(\vec{p}_2, t) \Big)(1 + \log f(\vec{p}_2, t)). \tag{13.42}$$

نأخذ مجموع العلاقتين الاخيرتين و نقسم على اثنين نحصل على

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} &= \frac{1}{2} \int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_1' d^3\vec{p}_2' \delta^4(P_i - P_f)|\tilde{T}_{if}|^2 \Big(f(\vec{p}_1', t) f(\vec{p}_2', t) - f(\vec{p}_1, t) f(\vec{p}_2, t) \Big) \\ &\times (2 + \log f(\vec{p}_1, t) f(\vec{p}_2, t)). \end{aligned} \tag{13.43}$$

الآن نقوم بمبادلة الزوج الابتدائى $(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$ و الزوج النهائى $(\vec{p}_1', \vec{p}_2')$ وتذكر ان مصفوفة الانتقال تبقى ايضا صامدة تحت هذه المبادلة نحصل على

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} &= -\frac{1}{2} \int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_1' d^3\vec{p}_2' \delta^4(P_i - P_f)|\tilde{T}_{if}|^2 \Big(f(\vec{p}_1', t) f(\vec{p}_2', t) - f(\vec{p}_1, t) f(\vec{p}_2, t) \Big) \\ &\times (2 + \log f(\vec{p}_1', t) f(\vec{p}_2', t)). \end{aligned} \tag{13.44}$$

نأخذ مرة اخرى مجموع العلاقتين الاخيرتين و نقسم على اثنين نحصل على

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} &= \frac{1}{4} \int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_1' d^3\vec{p}_2' \delta^4(P_i - P_f)|\tilde{T}_{if}|^2 \Big(f(\vec{p}_1', t) f(\vec{p}_2', t) - f(\vec{p}_1, t) f(\vec{p}_2, t) \Big)(\log f(\vec{p}_1, t) f(\vec{p}_2, t) \\ &- \log f(\vec{p}_1', t) f(\vec{p}_2', t)). \end{aligned} \tag{13.45}$$

الكمية المكامل عليها هى دائما سالبة لأن

$$\Big(f(\vec{p}_1', t) f(\vec{p}_2', t) - f(\vec{p}_1, t) f(\vec{p}_2, t) \Big)(\log f(\vec{p}_1, t) f(\vec{p}_2, t) - \log f(\vec{p}_1', t) f(\vec{p}_2', t)) \leq 0. \tag{13.46}$$

بالتالى

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0. \tag{13.47}$$

هذه هى المبرهنة H.

المبرهنة H: اذا كانت دالة كثافة الاحتمال تحقق معادلة بولتزمان فان الدالة H لبولتزمان تتناقص دائما.
من الواضح أن

$$\frac{dH(t)}{dt} = 0 \Leftrightarrow f(\vec{p}_1', t) f(\vec{p}_2', t) - f(\vec{p}_1, t) f(\vec{p}_2, t) = 0. \tag{13.48}$$

أى ان $dH/dt = 0$ هو شرط ضرورى و كافى حتى تكون $f_0(\vec{p})$ حل ل $\partial f(\vec{p}, t)/\partial t = 0$. ومنه نستنتج ان دالة كثافة الاحتمال عند التوزان لا تتعلق بالمقطع العرضى للتصادم. ولأن الدالة H تتناقص دائما تستنتج ايضا ان $f(\vec{p}, t) \longrightarrow f_0(\vec{p})$ عندما يذهب الزمن الى مالانهاية $t \longrightarrow \infty$.

13.4 توزيع ماكسويل-بولتزمان

ننطلق من الشرط (13.37) الذى نكتبه على الشكل

$$\log f_0(\vec{p}_1') + \log f_0(\vec{p}_2') = \log f_0(\vec{p}_1) + \log f_0(\vec{p}_2). \tag{13.49}$$

من الواضح ان هذه المعادلة هى قانون انحفاظ. اذن الحل يعطى ب $\log f_0(\vec{p}) = \chi(\vec{p})$ حيث $\chi(\vec{p})$ هى كمية محفوظة مرفقة بالجزئ المتميز بكمية الحركة $\vec{p}$. الحل العام يأخذ اذن الشكل

$$\log f_0(\vec{p}) = \chi_1(\vec{p}) + \chi_2(\vec{p}) + ... \tag{13.50}$$

حيث $\chi_i(\vec{p})$ هى قائمة بكل الكميات المحفوظة المرفقة بالجزئ بكمية الحركة $\vec{p}$. بالنسبة لجزئ متميز بعزم لف معدوم الكميات المحفوظة هى فقط كمية الحركة $\vec{p}$ و الطاقة الحركية $E = \vec{p}^2/2m$. اذن الحل يكتب على الشكل

$$\log f_0(\vec{p}) = -A(\vec{p} - \vec{p}_0)^2 + \log C \Rightarrow f_0(\vec{p}) = C\exp\big(-A(\vec{p} - \vec{p}_0)^2\big). \tag{13.51}$$

الثوابت A و C و $\vec{p}_0$ تعين كما يلى. من شرط التنظيم نكتشف ان A يجب ان يكون موجب و أن C يعطى ب

$$n = \int d^3p f_0(\vec{p}) \Rightarrow C = (\frac{A}{\pi})^{3/2} n. \tag{13.52}$$

نحسب القيمة المتوسطة لكمية الحركة لنجد

$$\langle \vec{p} \rangle = \frac{1}{n}\int d^3p \vec{p} f_0(\vec{p}) = \vec{p}_0. \tag{13.53}$$

لكن الغاز ليس له اى حركة انسحابية و منه نستنتج ان $\vec{p}_0 = 0$. بنفس الطريقة نحسب القيمة المتوسطة للطاقة لنجد

$$\langle E \rangle = \frac{1}{n}\int d^3p \frac{\vec{p}^2}{2m} f_0(\vec{p}) = \frac{3}{4Am} \equiv \epsilon \Rightarrow A = \frac{3}{4m\epsilon} \Rightarrow C = (\frac{3}{4\pi m\epsilon})^{3/2} n. \tag{13.54}$$

حتى نحسب معادلة حالة الغاز نحسب الضغط الذى يساوى القوة فى وحدة الزمن. نعتبر اسطوانة لامتناهية فى الصغر مساحة قاعدتها dA و طولها dl و محورها هو المحور Oz. الجزيئات التى يمكن ان تصطدم بالقاعدة العليا خلال زمن dt هى فقط الجزيئات التى لها سرعة فى الاتجاه Oz موجبة أى $v_z > 0$ و التى تكون محتواة داخل الحجم $dl.dA = v_z dt.dA$. اذن عدد الجزيئات التى سوف تصطدم بالقاعدة العليا خلال زمن dt يساوى

$$v_z dt dA d^3p f_0(\vec{p}) \ , \ v_z > 0. \tag{13.55}$$

من قانون انحفاظ كمية الحركة فان كل جزئ يعطى كمية حركة تساوى $2p_z$ فى الاتجاه Oz للقاعدة العليا اعلاه. اذن كمية الحركة الكلية التى يعطيها الغاز خلال زمن dt للقاعدة العليا تساوى

$$(2p_z) v_z dt dA d^3p f_0(\vec{p}) \ , \ v_z > 0. \tag{13.56}$$

من هذه العبارة نستنتج مباشرة عبارة الضغط التالية

$$P = \int_{p_z>0} (2p_z) v_z d^3p f_0(\vec{p}) = \frac{2}{3} n\epsilon. \tag{13.57}$$

نحصل اذن على معادلة الحالة

$$PV = \frac{2}{3}N\epsilon. \tag{13.58}$$

من الناحية التجريبية نعرف درجة الحرارة ب $PV = NkT$ و بالتالى فاننا نستنتج ان متوسط الطاقة يعطى ب

$$\epsilon = \frac{3}{2}kT. \tag{13.59}$$

الطاقة الداخلية, المبدأ الاول للترموديناميك و السعة الحرارية تعطى مباشرة ب

$$U = N\epsilon = \frac{3}{2}NkT. \tag{13.60}$$

$$dQ = dU + PdV. \tag{13.61}$$

$$C_v = \frac{3}{2}Nk. \tag{13.62}$$

أما المبدأ الثانى للترموديناميك فيستخرج من المبرهنة H كالتالى. نحسب الدالة H عند التوازن كما يلى

$$H_0 = \int d^3p f_0(\vec{p}) \log f_0(\vec{p}) = n \log \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} - \frac{3}{2}n. \tag{13.63}$$

بالتعويض بمعادلة الحالة نكتب H_0 على الشكل

$$-kVH_0 = \frac{3}{2}Nk \log\big(PV^{5/3}\big) + \text{constant}. \tag{13.64}$$

الطرف الايمن هو بالضبط انتروبى الغاز المثالى و منه نستنتج ان الانتروبى يعطى بدلالة الدالة H_0 بالعلاقة

$$S = -kVH_0. \tag{13.65}$$

من العلاقتين الاخيرتين و من المبدأ الاول نستخلص المبدأ الثانى للترموديناميك اى

$$dS = \frac{dQ}{T}. \tag{13.66}$$

النتيجة النهائية اذن هى ان دالة كثافة الاحتمال عند التوازن f_0 لغاز مميع لا يخضع لقوى خارجية تعطى بالتوزيع الشهير المعروف باسم توزيع بولتزمان-ماكسويل المعرف ب

$$f_0(\vec{p}) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\big(-(\vec{p} - \vec{p}_0)^2/2mkT\big). \tag{13.67}$$

13.5 تمارين

تمرين 1: برهن العلاقات التالية:

$$n = \int d^3p f_0(\vec{p}) \Rightarrow C = (\frac{A}{\pi})^{3/2} n. \tag{13.68}$$

$$\langle \vec{p} \rangle = \frac{1}{n} \int d^3p \vec{p} f_0(\vec{p}) = \vec{p}_0. \tag{13.69}$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{n} \int d^3p \frac{\vec{p}^2}{2m} f_0(\vec{p}) = \frac{3}{4Am} \equiv \epsilon \Rightarrow A = \frac{3}{4m\epsilon} \Rightarrow C = (\frac{3}{4\pi m\epsilon})^{3/2} n. \tag{13.70}$$

$$P = \int_{p_z>0} (2p_z) v_z d^3p f_0(\vec{p}) = \frac{2}{3} n\epsilon. \tag{13.71}$$

$$\epsilon = \frac{3}{2} kT. \tag{13.72}$$

تمرين 2: اشتق المبدأ الاول و المبدأ الثانى للترموديناميك من النظرية الحركية للغاز المميع. تحتاج ان تبرهن على العلاقتين التاليتين

$$C_v = \frac{3}{2} Nk. \tag{13.73}$$

$$S = -kVH_0. \tag{13.74}$$

تمرين 3: نعتبر قوة مشتقة من كمون

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}\phi(\vec{r}). \tag{13.75}$$

بين انه فى هذه الحالة فان دالة كثافة الاحتمال عند التوازن تعطى بالعلاقة

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = f_0(\vec{p}) \exp(-\Phi(\vec{r})/kT). \tag{13.76}$$

تحقق مثلا من معادلة بولتزمان فى الشكل المختزل

$$(\frac{\vec{p}}{m} \vec{\nabla}_r + \vec{F}.\vec{\nabla}_p) f(\vec{r}, \vec{p}) = 0. \tag{13.77}$$

تمرين 4: بين أن السرعة الاكثر احتمالا most probable speed و التى تعرف انها السرعة عند النقطة الاعظمية ل $4\pi p^2 f_0(\vec{p})$ تعطى ب

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \tag{13.78}$$

باب 14

مدخل الي الميكانيك الاحصائي الكلاسيكي: المجموعة الميكروقانونية

14.1 الحالات الميكروسكوبية

نحدد علي المستوي الماكروسكوبي حالة جملة ترموديناميكية عن طريق اعطاء قيم محددة لكل المتغيرات الترموديناميكية المستقلة خطيا و هذا ما يحدد الحالة الماكروسكوبية [1] للجملة. هذه الحالة الماكروسكوبية الواحدة تقابل عدد هائل من الحالات الميكروسكوبية [2] للجملة التي يتم في كل واحدة منها تحديد حالة كل المكونات الجزئية او الذرية اوالنووية لهذه الجملة باستعمال درجات الحرية المعروفة باسم الاعداد الكمية, اي باستعمال الميكانيك الكمي, رغم انه في بعض الاحيان القليلة تكون درجات الحرية الكلاسيكية كافية.

لان عدد المكونات الذرية كبير جدا فان استعمال التقنيات الاحصائية لدراسة الحالات الميكروسكوبية امر لابد منه و ايضا يمكن ان نري تقريبا بوضوح لماذا يمكن لعدد كبير من الحالات الميكروسكوبية ان يقابل حالة ماكروسكوبية واحدة. مثلا فان عدد الحالات الميكروسكوبية $\Omega(E)$ التي تقابل الحالة الماكروسكوبية التي تكون فيها طاقة الجملة تساوي E, بافتراض ان هناك n درجة حرية في الجملة, يعطي بالعلاقة التقريبية

$$\Omega(E) \sim E^n. \tag{14.1}$$

من اجل جملة مشكلة من N جسيم سلمي حر داخل علبة مكعبة فان $n = 3N$.

عدد الحالات الميكروسكوبية $\Omega(E)$ يتعلق ايضا و بقوة علي طبيعة الجسيمات المكونة للجملة هل هي متطابقة ام لا و ايضا علي سبين هذه الجسيمات هل هو عدد صحيح (بوزونات) او عدد نصف صحيح (فرميونات), و هذا العدد يلعب دور مهم جدا كما سنري في الميكانيك الاحصائي, كما ان حسابه هو عملية ليست بالبسيطة عموما.

14.2 مثال: نموذج ايزينغ - المشاء العشوائي

نموذج ايزينغ [3] في بعد واحد يتشكل من N ذرة ذات سبين $1/2$ علي شبكة خطية. في غياب حقل مغناطيسي خارجي فان احتمال ان تكون المركبة S_3 للسبين مساوية ل $1/2+$ و $1/2-$ هو $p = 1/2$ و $q = 1/2$ علي التوالي. عدد الحالات الميكروسكوبية الكلي للجملة هو

$$\Omega(N) \sim 2^N. \tag{14.2}$$

اذا كان n_1 هو عدد الذرات التي سبينها علوي و n_2 هو عدد الذرات التي سبينها سفلي فان مركبة السبين الكلية هي

$$S_3 = \sum_{i=1}^{N} S_{3,i} = \frac{1}{2}(n_1 - n_2) = \frac{1}{2}(2n_1 - N). \tag{14.3}$$

1. macrostate.
2. microstates.
3. Ising model.

مركبة السبين الكلية هذه تلعب نفس دور الانتقال $x = (n_1 - n_2)l$ في مسألة المشاء العشوائي كما سنري لاحقا. الحالة الماكروسكوبية للجملة محددة في هذه الحالة بقيمة S_3. عبارة n_1 بدلالة S_3 تعطي ب

$$n_1 = \frac{2S_3 + N}{2}. \tag{14.4}$$

عدد الحالات الميكروسكوبية التي لها سبين S_3 يساوي الي عدد الطرق التي يمكننا فيها اختيار n_1 سبين من بين ال N سبين. هذا العدد يعطي بعدد التبديلات الكلي $N!$ مقسوم علي جداء عددي التبديلات الجزئيين $n_1!$ و $n_2!$ لان الترتيب بين السبينات العلوية او السفلية فيما بينها غير مهم. اذن

$$\Omega(n_1, N) = C_{n_1}^N = \frac{N!}{n_1!n_2!} = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!}. \tag{14.5}$$

هذا هو عدد الحالات الميكروسكوبية التي تحتوي علي n_1 سبين علوي و n_2 سبين سفلي. احتمال كل واحدة من هذه الحالات هو بالضبط $p^{n_1}q^{n_2}$ لان p هو احتمال ان يكون السبين علوي و q هو احتمال ان يكون السبين سفلي. اذن احتمال ان نحصل علي n_1 سبين علوي من بين ال N سبين هو

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1}. \tag{14.6}$$

هذا هو توزيع الاحتمال ثنائي الحد. هذه التسمية راجعة الي الخاصية

$$\sum_{n_1=0}^{N} W_N(n_1) = (p + q)^N = 1. \tag{14.7}$$

نلاحظ ان

$$\Omega(n_1, N) = \Omega(N) W_N(n_1). \tag{14.8}$$

النتائج اعلاه تطبق ايضا و بالكامل علي مسألة المشاء العشوائي في بعد واحد. نعتبر جسيم يتحرك علي خط مستقيم انطلاقا من $x = 0$ اما الي اليمين خطوة واحدة تساوي $+a$ باحتمال p او الي اليسار خطوة واحدة تساوي $-a$ باحتمال q. بعد N خطوة موضع المشاء هو $x = ma$ حيث $m = n_1 - n_2$ و $N = n_1 + n_2$. من الواضح ان $-N \leq m \leq +N$ وان m زوجي اذا كان N زوجي و العكس. الحالة الماكروسكوبية تقابل m ثابت اما الحالة الميكروسكوبية فتقابل اعطاء الخطوة الاولي: يمين او يسار, الخطوة الثانية: يمين او يسار وهكذا الي غاية اخر خطوة. عدد الحالات الميكروسكوبية التي فيها n_1 خطوة الي اليمين و n_2 جطوة الي اليسار هو $\Omega(n_1, N)$ و احتمال ان يقوم المشاء ب n_1 خطوة الي اليمين و n_2 خطوة الي اليسار هو $W_N(n_1)$.

نحسب الان القيمة المتوسطة $< n_1 >$, التشتت او التفاوت [4] في المتوسط $< \Delta n_1^2 >$ و الانحراف المعياري σ_{n_1}. لدينا

$$\begin{aligned}
< n_1 > &= \sum_{n_1} W_N(n_1) n_1 \\
&= \sum_{n_1} \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1 \\
&= p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n_1} \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \\
&= p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^N \\
&= Np.
\end{aligned} \tag{14.9}$$

4. dispersion or variance.

مباشرة نستنتج ايضا القيم المتوسطة التالية

$$< n_2 > \;=\; Nq. \tag{14.10}$$

$$< x > \;=\; N(p-q)a\;,\;\; < S_3 >= N(p-q)\frac{1}{2}. \tag{14.11}$$

التشتت او التفاوت معرف ب

$$\begin{aligned} < \Delta n_1^2 > &= < (n_1 - < n_1 >)^2 > \\ &= < n_1^2 > - < n_1 >^2 . \end{aligned} \tag{14.12}$$

التشتت يقيس مربع عرض توزيع الاحتمال الذي تخضع له قيم المتغير n_1 اي $W_N(n_1)$. اذن $\sqrt{< \Delta n_1^2 >}$ يقيس مدي تشتت قيم المتغير n_1 حول القيمة المتوسطة. الانحراف المعياري هو بالضبط هذا الجذر التربيعي للتشتت اي

$$\sigma_{n_1} = \sqrt{< \Delta n_1^2 >}. \tag{14.13}$$

نحسب

$$\begin{aligned} < n_1^2 > &= (p\frac{\partial}{\partial p})^2 \sum_{n_1} \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \\ &= Np(Np+q). \end{aligned} \tag{14.14}$$

اذن

$$\sigma_{n_1}^2 \;=\; Npq. \tag{14.15}$$

العرض النسبي لتوزيع الاحتمال $W_N(n_1)$ يعطي اذن ب

$$\frac{\sigma_{n_1}}{< n_1 >} \;=\; \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{p}}\frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{14.16}$$

اذن العرض النسبي يقترب من الصفر مثل $1/\sqrt{N}$. اي ان القيمة المتوسطة هي القيمة الاكثر احتمالا. يمكن رؤية هذا الامر بسهولة اكثر في النهاية $N \longrightarrow \infty$ التي يصبح فيها توزيع الاحتمال ثنائي الحدين توزيع غوس للاحتمال. يمكن ان نحسب ايضا التشتتات

$$\sigma_x^2 \;=\; 4Npqa^2\;,\; \sigma_{S_3}^2 = Npq. \tag{14.17}$$

14.3 انتروبي المعلومات و مسلمات الميكانيك الاحصائي

انتروبي المعلومات: هو انتروبي يقيس كمية المعلومات غير المتوفرة لنا او الناقصة عن حالة جملة احتمالية.

نأخذ كمثال ملموس جملة مشكلة من N علبة و كرة واحدة. الكرة تعبر عن جسيم مثلا و العلب تمثل الحالات التي يمكن ان يتواجد فيها الجسيم. نفترض ان الكرة موجودة بالضرورة في احدي العلب. يمكن ان يكون صحيحا احد الامرين:

- كل العلب متساوية الاحتمال [5]. اي ان احتمال وجود الكرة في احدي العلب هو $1/N$.
- العلبة التي توجد بداخلها الكرة عليها علامة تدل علي وجود الكرة بداخلها.

5. equiprobable.

من الواضح جدا انه لدينا معلومات اكثر حول حالة الجملة في الحالة الثانية. اما في الحالة الاولي فان قصورنا عن معرفة يقينية بالعلبة التي توجد فيها الكرة من بين ال N امكانية يعكس نقص معلوماتنا عن الجملة. انتروبي المعلومات I هو دالة ارتياب تقيس بالضبط كمية المعلومات الناقصة عن الجملة. هذا الانتروبي يجب ان يحقق الاتي:

1. اولا: I يجب ان يكون دالة في N اي

$$I = I(N). \tag{14.18}$$

2. ثانيا: اذا زاد عدد العلب فان الارتياب I يزداد لان كمية المعلومات الناقصة عن الجملة يزداد. بعبارة اخري فان كمية المعلومات المعروفة عن الجملة تتناقص. اذن

$$I(M) > I(N)\ ,\ M > N. \tag{14.19}$$

3. ثالثا: اذا كانت هناك علبة واحدة فاننا نعرف كل شيء عن الجملة. اي ان كمية المعلومات الناقصة تساوي صفر في هذه الحالة اي

$$I(1) = 0. \tag{14.20}$$

4. رابعا: اذا قسمنا كل علبة الي M خانة متساوية الاحتمال فانه في الاجمال يكون لدينا NM حجرة متساوية الاحتمال. في هذه الحالة كمية المعلومات الناقصة عن الجملة تعطي ب $I(NM)$.

من ناحية اخري كان بالامكان ان نجد العلبة ثم الخانة التي بها الكرة. كما قلنا سابقا فان كمية المعلومات الناقصة عند محاولتنا معرفة العلبة التي بها الكرة هي $I(N)$. بالمثل فان كمية المعلومات الناقصة عند محاولتنا معرفة الخانة التي بها الكرة يجب ان يكون $I(M)$. اذا افترضنا ان كمية المعلومات هي مقدار اضافي [6] فان كمية المعلومات الناقصة الكلية هو المجموع $I(N) + I(M)$. كون كمية المعلومات هي مقدار اضافي يعني انه اذا عرفت المعلومات الخاصة بجملة شيئا فشيئا بدون تكرار فان كمية المعلومات الاجمالية تساوي الي مجموع كميات المعلومات المحصل عليها في كل مرحلة. في هذا المثال عرفنا في المرحلة الاولي ان كمية المعلومات الناقصة هي $I(N)$ ثم عرفنا ان كمية المعلومات الناقصة في المرحلة الثانية هي $I(M)$. بالتالي فان كمية المعلومات الناقصة الكلية هي المجموع $I(N) + I(M)$.

اذن من جهة وجدنا ان كمية المعلومات الناقصة هي $I(NM)$ و من الجهة الاخري وجدنا ان كمية المعلومات الناقصة هي $I(N) + I(M)$. نستنتج مباشرة ان

$$I(NM) = I(N) + I(M). \tag{14.21}$$

من المعادلات الاربعة اعلاه يمكننا ان نستنتج ان انتروبي المعلومات يجب ان يعطي بالعلاقة

$$I(N) = C \ln N. \tag{14.22}$$

اذا اخذنا $C = k$, حيث k هو ثابت بولتزمان, فان انتروبي المعلومات I يصبح بالضبط, كما سنبين لاحقا, الانتروبي الاحصائي S حيث N هو عدد الحالات الميكروسكوبية التي يمكن ان تكون فيها الجملة.

حساب عدد الحالات الميكروسكوبية- توزيع N جسم مختلف علي r علبة مختلفة : في المثال اعلاه افترضنا ان كل العلب متساوية الاحتمال. لنفترض الان ان العلب غير متساوية الاحتمال. ليكن P_i احتمال ان تحتل الكرة العلبة $1 \leq i \leq N$. لدينا

$$P_i \geq 0\ ,\ \sum_{i=1}^{N} P_i = 1. \tag{14.23}$$

تعرف الاحتمالات P_i في المجموعة التالية. نعتبر انه لدينا N جملة متطابقة حيث كل جملة هي عبارة عن كرة موضوعة في علبة من بين N علبة. لتكن N_i عدد الجمل التي تكون فيها الكرة في العلبة i. من الواضح انه لما $N \longrightarrow \infty$ لدينا

$$P_i = \frac{N_i}{N}. \tag{14.24}$$

6. additive.

اي $N_i = NP_i$ هو عدد الجمل التي تكون فيها الكرة في العلبة i. لدينا

$$\sum_{i=1}^{N} N_i = \sum_{i=1}^{N} NP_i = N. \tag{14.25}$$

علينا تحديد عدد الحالات الميكروسكوبية المختلفة التي تحقق الشروط الماكروسكوبية N = ثابت و N_i = ثابتة . هذه المسألة مكافئة لمسألة توزيع N جسم مختلف, هنا ال N جملة المعتبرة اعلاه, علي $r = N$ علبة مختلفة, هنا العلبة تقابل مجموعة الجمل التي فيها الكرة في نفس الوضعية, من دون ان يكون للترتيب داخل العلبة اية اهمية.

اولا لدينا $N!$ تبديلة مختلفة لل N جملة. لكن $N_i = NP_i$ جملة فيها الكرة في العلبة i و بالتالي فهي جمل متطابقة اي ليس للترتيب اي اهمية . اذن ال $N_i!$ تبديلة لهذه الجمل تؤدي كلها الي نفس الحالة الميكروسكوبية. عدد الحالات الميكروسكوبية هو اذن

$$\mathcal{N} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{r} N_i!}. \tag{14.26}$$

كل هذه الحالات هي متساوية الاحتمال و بالتالي كمية المعلومات الناقصة عن مجموع ال N جملة هي

$$I_N = k \ln \frac{N!}{\prod_{i=1}^{N} (NP_i)!} = k\bigg(\ln N! - \sum_{i=1}^{N} \ln (NP_i)! \bigg). \tag{14.27}$$

نستعمل علاقة ستيرلينغ [7]

$$\ln n! = n \ln n - n \ , \ n \longrightarrow \infty. \tag{14.28}$$

نحصل علي

$$\begin{aligned} I_N &= k\bigg(N \ln N - N - \sum_{i=1}^{N} NP_i \ln NP_i + \sum_{i=1}^{N} NP_i \bigg) \\ &= -kN \sum_{i=1}^{N} P_i \ln P_i. \end{aligned} \tag{14.29}$$

لان كل جملة من ال N جملة هي متساوية الاحتمال فان كمية المعلومات الناقصة لكل جملة هي I_N/N اي

$$I = -k \sum_{i=1}^{N} P_i \ln P_i. \tag{14.30}$$

التوازن الاحصائي و الانتروبي الاحصائي: التوازن الاحصائي يوافق الحالة اين تكون جميع الحالات الميكروسكوبية متساوية الاحتمال. في هذه الحالة

$$P_i = \frac{1}{\Omega(E)}, \tag{14.31}$$

حيث $\Omega(E)$ هو عدد الحالات الميكروسكوبية التي لها طاقة E. نحصل اذن من اجل جملة معزولة متوازنة احصائيا علي انتروبي معلومات I مساو للانتروبي الاحصائي S المعرف, كما سنبين لاحقا, ب

$$S = k \ln \Omega(E). \tag{14.32}$$

سنبين ايضا لاحقا ان الانتروبي الاحصائي هو نفسه الانتروبي الترموديناميكي الذي عرفناه في الفصل السابق. لان الانتروبي الاحصائي لا يعرف الا في حالة التوازن فان انتروبي المعلومات هو اذن تعميم للانتروبي الاحصائي للوضعيات الخارجة عن التوازن.

---

7. Stirling.

المسلمة الاولي للميكانيك الاحصائي : استخدمنا في الفقرة السابقة, بدون ان نذكر ذلك صراحة, المسلمة الاولي للميكانيك الاحصائي التي نناقشها الان.

النص: من اجل جملة معزولة في حالة توازن احصائي فان كل الحالات الميكروسكوبية المسموح بها هي متساوية الاحتمال.

اذن اذا كان $\Omega(E)$ هو عدد الحالات الميكروسكوبية التي تحقق الشرط الماكروسكوبي $E = E$ ثابت حيث E هي طاقة الجملة فان احتمال ان تكون الجملة في احدي هذه الحالات الميكروسكوبية هو $1/\Omega(E)$. هذا منطقي جدا لان مع معرفتنا لطاقة الجملة فقط لا يوجد اي سبب مسبق يجعلنا نفضل حالة ميكروسكوبية ما علي اخري. اذا لم يتحقق هذا الامر فان الجملة ليست في حالة توازن و سوف تتطور في الزمن الي ان تبلغ التوازن.

يمكن صياغة هذه المسلمة بدلالة كمية المعلومات الناقصة او انتروبي المعلومات I كالتالي. نعتبر جملة معزولة و ليكن P_i احتمال احتلال الحالة الميكروسكوبية i. انتروبي المعلومات لهذه الجملة معرف ب

$$I = -k\sum_i P_i \ln P_i. \tag{14.33}$$

الاحتمالات P_i تحقق الشرط

$$\sum_i P_i = 1. \tag{14.34}$$

نريد ايجاد القيمة العظمي ل I مع شرط انحفاظ الاحتمال اعلاه. من اجل اجراء هذه العملية نستخدم طريقة مضروبات لاغرانج. نعرف الدالة F ب

$$\begin{aligned} F &= I - \lambda(\sum_i P_i - 1) \\ &= -k\sum_i P_i \ln P_i - \lambda(\sum_i P_i - 1). \end{aligned} \tag{14.35}$$

المتغير λ هو بالضبط مضروب لاغرانج. شرط القيم القصوي, اصغرية او اعظمية, بالنسبة للمتغير P_i يعطي كالعادة ب

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial P_i} &= \frac{\partial I}{\partial P_i} - \lambda \\ &= -k\ln P_i - k - \lambda \\ &= 0 \Rightarrow P_i = \exp(-1-\lambda). \end{aligned} \tag{14.36}$$

باستخدام الان قانون انحفاظ الاحتمال نحصل علي قيمة مضروب لاغرانج

$$\exp(1+\lambda) = \Omega(E). \tag{14.37}$$

اي ان

$$P_i = \exp(-1-\lambda) = \frac{1}{\Omega(E)}. \tag{14.38}$$

نحصل اذن علي توزيع الاحتمال الخاص بالتوازن: كل الحالات الميكروسكوبية متساوية الاحتمال. نلاحظ ايضا ان

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P_i^2} = \frac{\partial^2 I}{\partial P_i^2} < 0. \tag{14.39}$$

اي عند التوازن فان انتروبي المعلومات اعظمي وبالتالي فان كمية المعلومات المتوفرة عن الجملة اصغرية. نقول ان الفوضي او اللانظام اعظمي و ان الانتروبي هو مقياس الفوضي.

المسلمة الثانية للميكانيك الاحصائي- الفرضية الارجودية : استخدمنا ايضا في الفقرة السابقة, و ايضا بدون ان نذكر ذلك صراحة, المسلمة الثانية للميكانيك الاحصائي التي تعرف ايضا تحت مسمي الفرضية الارجودية [8] و التي نتناولها الان بالنقاش .

الحالة الميكروسكوبية التي تتواجد فيها الجملة في اي لحظة زمنية تتغير مع تطور الجملة في الزمن بسبب التفاعلات التي تخضع لها الجملة. اذا لاحظنا الجملة لزمن غير منته فان الزمن الذي تقضيه الجملة في كل حالة ميكروسكوبية هو نفسه بالنسبة لكل الحالات و هو مقتضي المسلمة الاولي اعلاه.

عوض اعتبار جملة واحدة و تتبع تطورها خلال الزمن و هو امر قد يكون صعبا لاسباب واضحة فاننا نعتبر مجموعة من الجمل المتطابقة في لحظة معينة. تشكل هذه المجموعة بحيث ان احتمال الحصول علي احد هذه الجمل المتطابقة في حالة ميكروسكوبية معينة هو نفسه مهما كانت الحالة الميكروسكوبية. اذا كانت المجموعة مشكلة من $N \longrightarrow \infty$ جملة متطابقة فان $N/\Omega(E)$ هو عدد الجمل في اي حالة ميكروسكوبية لان احتمال الحصول علي اي حالة ميكروسكوبية هو نفسه معطي ب $1/\Omega(E)$: الحالات متساوية الاحتمال. الفرضية الارجودية تنص علي الاتي.

النص: المتوسط في الزمن لمتغير ما يساوي متوسط هذا المتغير مأخوذ علي مجموعة من الجمل المتطابقة التي لها الخواص المذكورة اعلاه.

اذا كان $y = y(t)$ هو المتغير قيد الدراسة فان المتو سط في الزمن و المتوسط علي مجموعة مشكلة من N جملة متطابقة في اللحظة t يعطيان علي التوالي بالعلاقات التالية

$$< y >= \lim_{t' \longrightarrow \infty} \frac{1}{t'} \int_0^{t'} y(t')dt'. \tag{14.40}$$

$$< y >_t = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} y_i(t). \tag{14.41}$$

حسب الفرضية الارجودية فانه يجب ان يكون لدينا

$$< y >=< y >_t . \tag{14.42}$$

14.4 المجموعة الميكروقانونية

تعريف : المسلمة الاولي للميكانيك الاحصائي التي تنص علي تساوي احتمال الحالات الميكروسكوبية تؤدي مباشرة الي ان اي جملة معزولة في حالة توازن ترموديناميكي يجب ان تنتمي الي مجموعة احصائية مميزة باحتمال ثابت. هذه المجموعة هي ما يعرف باسم المجموعة الميكروقانونية [9]. ان استعمال المجموعة الميكروقانونية في التطبيق معقد عموما و بالتالي فاننا نستعمل مكانها تقريبات مثل المجموعة القانونية و المجموعة القانونية الكبري.

من المعلوم ان طاقة جملة معزولة, و لتكن E_0 هذه الطاقة, ثابته بالضرورة. في العموم هناك دائما ارتياب في معرفة قيمة الطاقة معطي بالخطا $\delta E << E_0$. من الواضح ان هذا الارتياب راجع الي الاخطاء التجريبية و لكن ايضا هو راجع الي التأثيرات الفيزيائية الناجمة عن الميكانيك الكمي مثل مبدأ الارتياب لهايزنبرغ [10] الذي ينص في احد بنوده علي ان الارتياب في الطاقة متناسب عكسا مع المدة المحددة التي يجري فيها القياس علي الجملة. طاقة الجملة هي اذن في مجال بين E_0 و $E_0 + \delta E$ اما الحالات الميكروسكوبية المسموح بها للجملة فهي التي لها طاقة E حيث

$$E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E \ , \ \delta E << E_0. \tag{14.43}$$

كما فعلنا في السابق عوض اعتبار جملة واحدة و اتباع تطورها في الزمن نعتبر مجموعة من الجمل المتطابقة مع الجملة الاصلية من الناحية الماكروسكوبية لا يمكن التمييز بينها باجراء قياسات علي المقادير الماكروسكوبية. كل جملة من هذه المجموعة هي في حالة ميكروسكوبية تحقق الشرط اعلاه. نفترض التوازن الاحصائي و بالتالي كل الحالات الميكروسكوبية هي متساوية الاحتمال. هذه المجموعة الاحصائية تسمي المجموعة الميكروقانونية.

---

8. ergodic hypothesis.
9. microcanonical ensemble.
10. Heisenberg uncertainty principle.

ليكن $\Omega(E)$ عدد الحالات الميكروسكوبية التي لها طاقة بين E و $E+\delta E$. انتروبي الجملة يعطي بالمعادلة

$$S = k \ln \Omega(E). \tag{14.44}$$

ليكن $\Phi(E)$ عدد الحالات الميكروسكوبية التي لها طاقة اقل او تساوي من E. من المعروف ان الطاقة في الميكانيك الكمي هي في العموم متغير متقطع لكن الفرق في الطاقة ΔE بين مستويين هو بحيث $\Delta E << \delta E << E$. يمكننا اذن ان نفترض و هو تقريب ممتاز ان E هو متغير مستمر و بالتالي فان $\Phi(E)$ هي دالة مستمرة. هذه الدالة تتزايد بسرعة شديدة مع E. يمكننا ايضا ان نعرف كثافة الحالات الميكروسكوبية اي عدد الحالات في و حدة الطاقة بالعلاقة

$$\rho(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE}. \tag{14.45}$$

اي ان

$$\Phi(E) = \int_0^E dE' \rho(E'). \tag{14.46}$$

$\rho(E)$ مثل $\Omega(E)$ دالة تتزايد بشدة مع الطاقة. $\Phi(E)$ هي مساحة السطح تحت منحني الدالة $\rho(E')$ بين المحور $E' = 0$ و المحور $E' = E$. لان $\delta E << E$ فان عدد الحالات الميكروسكوبية $\Omega(E)$ يساوي كثافة الحالات الميكروسكوبية $\rho(E)$ مضروبة في δE اي

$$\Omega(E) = \rho(E)\delta E. \tag{14.47}$$

ليكن n عدد درجات حرية الجملة و ϵ الطاقة المتوسطة من اجل درجة حرية واحدة. الطاقة E تعطي اذن بالعلاقة

$$E = n\epsilon. \tag{14.48}$$

لدينا اذن

$$S = k\left[\ln \rho(E)\epsilon + \ln \frac{\delta E}{\epsilon}\right]. \tag{14.49}$$

في العموم يتعلق عدد الحالات الميكروسكوبية $\Omega(E)$ بالطاقة E كالاتي

$$\Omega(E) \sim E^n. \tag{14.50}$$

اذن $\rho(E)$ يتصرف مثل E^n و بالتالي يتصرف الحد الاول في الانتروبي اعلاه مثل $n \ln E$, اما الحد الثاني فانه يتصرف مثل $\ln n$. اذن لان n كبير جدا فان الحد الاول في الانتروبي يهيمن بالكامل علي قيمة الانتروبي. نحصل اذن علي العلاقة

$$S = k \ln \rho(E). \tag{14.51}$$

اشتقاق الترموديناميك : في المجموعة الميكروقانونية كل جملة تحتوي علي N جسيم و لها حجم V و طاقة بين E و $E+\delta E$. اذا افترضنا ان الميكانيك الكلاسيكي قابل للتطبيق فان عدد الحالات الميكروسكوبية $\Omega(E)\delta E$ التي لها طاقة بين E و $E+\delta E$ هو متناسب مع الحجم الذي تحتله المجموعة الميكروقانونية في الفضاء الطوري اي

$$\Omega(E) \sim \Gamma(E) = \int_{E \le H \le E+\delta E} d^{3N}p d^{3N}q. \tag{14.52}$$

بالمقابل فان عدد الحالات الميكروسكوبية $\Phi(E)$ التي لها طاقة اقل او تساوي من E متناسب مع الحجم في الفضاء الطوري المحتوي داخل سطح الطاقة ذو الطاقة E اي

$$\Phi(E) \sim \Sigma(E) = \int_{H \le E} d^{3N}p d^{3N}q. \tag{14.53}$$

من الواضح ان

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \delta E) - \Sigma(E). \tag{14.54}$$

من اجل $\delta E \longrightarrow 0$ نحصل علي $\Gamma(E) = \delta E \rho(E)$ حيث نعرف الان كثافة الحالات $\rho(E)$ بالعلاقة

$$\rho(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}. \tag{14.55}$$

كما بينا اعلاه يمكن ان نعرف الانتروبي باحدي العلاقات

$$S = k \ln \Gamma(E). \tag{14.56}$$

$$S = k \ln \rho(E). \tag{14.57}$$

هذا التعريف للانتروبي الاحصائي يؤدي, كما سنبين في التمرينات, الي الانتروبي الترموديناميكي بكل خواصه المعروفة مثل الخاصية التمديدية و المبدأ الثاني للترموديناميك.

يمكننا الان اشتقاق كل الترموديناميك انطلاقا من المجموعة الميكرقانونية باستعمال هذا التعريف للانتروبي كالاتي. نحتاج اولا الي تعريف التحويلات الترموديناميكية شبه الساكنة في هذا الاطار. هذه التحويلات تقابل هنا التغيرات البطيئة جدا في الطاقة و الحجم الناجمة عن تفاعلات الجملة مع الوسط الخارجي. خلال هذه التحويلات فان المجموعة الميكروقانونية تمثل بمجموعة من النقاط موزعة بانتظام (مسلمة تساوي الاحتمال) في حجم يتحرك ببطء شديد في الفضاء الطوري حيث في كل لحظة لدينا مجموعة ميكروقانونية. التغير المتناه في الصغر في الانتروبي خلال هذه التحويلات الترموديناميكية يعطي ب

$$dS(E,V) = (\frac{\partial S}{\partial E})_V dE + (\frac{\partial S}{\partial V})_E dE. \tag{14.58}$$

نعرف درجة الحرارة و الضغط بالعلاقات

$$(\frac{\partial S}{\partial E})_V = \frac{1}{T}\ ,\ (\frac{\partial S}{\partial V})_E = \frac{P}{T}. \tag{14.59}$$

نحصل مباشرة علي المبدأ الاول للترموديناميك

$$dE = -PdV + TdS. \tag{14.60}$$

اذن للحصول علي الترموديناميك انطلاقا من المجموعة الميكروقانونية نتبع الخطوات التالية:

- احسب كثافة الحالات $\rho(E)$ انطلاقا من الهاميلتونية.
- احسب الانتروبي باستعمال العلاقة

$$S = k \ln \rho(E). \tag{14.61}$$

- اقلب الدالة $S = S(E,V)$ من اجل حساب E بدلالة S و V. النتيجة هي بالضبط الطاقة الداخلية اي

$$U = E(S,V). \tag{14.62}$$

- احسب باقي المقادير الترموديناميكية باستعمال العلاقات

$$T = (\frac{\partial U}{\partial S})_V. \tag{14.63}$$

$$P = -(\frac{\partial U}{\partial V})_S. \tag{14.64}$$

$$F = U - TS. \tag{14.65}$$

$$G = U + PV - TS. \tag{14.66}$$

$$C_v = (\frac{\partial U}{\partial T})_S. \tag{14.67}$$

14.5 التوازن الترموديناميكي

كل جملة معزولة تتطور في الزمن الي ان تبلغ حالة توازنها اين تصبح الحالات الميكروسكوبية متساوية الاحتمال و يصبح الانتروبي- انتروبي المعلومات- اعظمي. هذا هو ما ينص عليه المبدأ الثاني للترموديناميك في حالته الميكروسكوبية. الانتروبي الاحصائي الذي هو مقياس اللانظام في الجملة هو متناسب مع لوغاريتم عدد الحالات الميكروسكوبية. اذن اللانظام يصبح اعظمي عند التوازن و المقصود به ان عدد الحالات المسموح بها للجملة يصبح اعظمي عند التوازن.

عدد الحالات الميكروسكوبية المسموح بها لجملة ماكروسكوبية هو في العموم دالة في الطاقة و ايضا في الحجم و في عدد الجسيمات اي

$$\Omega = \Omega(E, V, N). \tag{14.68}$$

بالتالي

$$S = S(E, V, N). \tag{14.69}$$

نعتبر جملتين ماكروسكوبيتين 1 و 2. المتغيرات الترموديناميكية هي E_1, V_1, N_1 بالنسبة للجملة 1 و E_2, V_2, N_2 بالنسبة للجملة 2. الجملة الكلية $1+2$ هي جملة معزولة بجدران اديباتيكية لها طاقة E_0, حجم V_0 و عدد جسيمات N_0 كلها متغيرات ثابتة. ليكن $\Omega_T(E_0, V_0, N_0)$ عدد الحالات الميكروسكوبية المسموح بها للجملة $1+2$ بدون اي شروط قسرية علي الجملتين 1 و 2 اي اننا نأخذ بعين الاعتبار كل التمثيلات الممكنة للجملتين 1 و 2.

التوازن الحراري: نفترض اولا ان الجملتين 1 و 2 مفصولتين بجدار دياتارم ثابت و غير نفاذ للجسيمات [11] . اذن N_1, N_2, V_1, V_2 تبقي ثابتة لكن هناك تبادل للحرارة بين الجملتين 1 و 2. نفترض ان طاقة التفاعل بين الجملتين 1 و 2 هي مهملة بالمقارنة مع الطاقات الداخلية E_1 و E_2. اذن مبدأ انحفاظ الطاقة يعطي مباشرة $E_0 = E_1 + E_2$. ايضا نستنتج مباشرة ان عدد الحالات الميكروسكوبية المسموح بها للجملة الكلية هو

$$\Omega(E_0, E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = \Omega(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1). \tag{14.70}$$

الجداء راجع الي ان كل حالة ميكروسكوبية لاي من الجملتين 1 او 2 يمكن ان يرفق بكل الحالات الميكروسكوبية المسموح بها للجملة الاخري. عدد الحالات الميكروسكوبية الكلي المسموح بها للجملة الكلية هو

$$\Omega_T(E_0) = \sum_{E_1} \Omega(E_0, E_1). \tag{14.71}$$

اذن الاحتمال $P(E_1)$ حتي تكون طاقة الجملة 1 تساوي E_1 هو

$$P(E_1) = \frac{\Omega(E_0, E_1)}{\Omega_T(E_0)}. \tag{14.72}$$

الانتروبي المرفق بعدد الحالات $\Omega(E_0, E_1)$ هو

$$\begin{aligned} S(E_0, E_1) &= k \ln \Omega_T(E_0) \\ &= S_1(E_1) + S_2(E_0 - E_1). \end{aligned} \tag{14.73}$$

اذن الانتروبي هو مقدار تمددي كما يجب و كما ينص عليه الترموديناميك. الجملتان 1 و 2 تتبادلان الحرارة عبر الجدار الدياتارم الي غاية ان يحصل توازن حراري اي لما يصبح $\Omega(E_0, E_1)$ او $S(E_0, E_1)$ اعظمي او لما يكون الاحتمال $P(E_1)$ اعظمي. لدينا

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dE_1} &= \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dE_1} \\ &= \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \\ &= 0 \Rightarrow \frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}. \end{aligned} \tag{14.74}$$

11. impermeable.

يمكن ان نبين ان هذه القيمة القصوي هي قيمة اعظمية باستعمال ايجابية السعة الحرارية. نعرف درجة الحرارة المطلقة ب $1/T = dS/dE$. بصفة عامة

$$(\frac{\partial S}{\partial E})_{V,N} = \frac{1}{T}. \quad (14.75)$$

اذن عند التوازن الحراري نحصل علي تساوي درجة حرارة الجملتين 1 و 2 اي

$$T_1 = T_2. \quad (14.76)$$

هذا هو المبدأ الصفر للترموديناميك.

عند تطور الجملة في الزمن فان عدد الحالات الميكروسكوبية يتغير من عدد ابتدائي Ω_i الي عدد نهائي Ω_f. اذا كان $\Omega_f > \Omega_i$ فان التحول غير عكسي و اذا كان $\Omega_f = \Omega_i$ فان التحول عكسي.

نعتبر تحويل شبه ساكن متناه في الصغر, اي ان الجملة الكلية تبقي دائما في حالة توازن احصائي مثلا خلال تحويل عكسي, حيث ايضا يبقي الحجم و عدد الجسيمات في كل جملة ثابتا. من الواضح انه خلال هذا التحويل لا يوجد عمل ميكانيكي و بالتالي فان $\Delta E_1 = Q_1$ حيث Q_1 هي كمية الحرارة المتبادلة. من الجهة الاخري فان درجة الحرارة T_1 تبقي ثابتة لان التحول متناه في الصغر. اذن

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta E_1}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}. \quad (14.77)$$

حسب المبدأ الثاني للترموديناميك فانه خلال التحول الذي ادي الي التوازن الترموديناميكي فان الانتروبي الكلي لا يمكن الا ان يزداد لان الجملة معزولة اي

$$\frac{dS}{dt} > 0 \Rightarrow (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})\frac{dE_1}{dt} > 0. \quad (14.78)$$

اذا كان $T_2 > T_1$ فان $dE_1/dt > 0$ اي ان الحرارة تنتقل من الجملة 2 الي الجملة 1 اي من الساخن الي البارد.

التوازن الحراري الميكانيكي: نفترض الان ان الجملتين 1 و 2 مفصولتين بجدار دياتارم متحرك بدون احتكاك و غير نفاذ للجسيمات . اذن هناك تبادل للحرارة و ايضا للعمل الميكانيكي بين الجملتين 1 و 2. نفترض ان المقادير الاتية تبقي ثابتة خلال التبادلات التي تحدث بين الجملتين:

$$E_0 = E_1 + E_2 \ , \ V_0 = V_1 + V_2 \ , \ N_0 = N_1 + N_2. \quad (14.79)$$

ايضا لان الجدار غير نفاذ فان N_1 و N_2 ثابتين. القيمة القصوي للدالة $S(E_0, E_1, V_1, N_1)$ تحقق الشرطين

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0 \ , \ \frac{\partial S}{\partial V_1} = 0. \quad (14.80)$$

لكن

$$S(E_0, E_1, V_1, N_1) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2). \quad (14.81)$$

بالمرور عبر نفس الخطوات من الفقرة السابقة نحصل مباشرة علي

$$(\frac{\partial S_1}{\partial E_1})_{V_1,N_1} = (\frac{\partial S_2}{\partial E_2})_{V_2,N_2} \Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}. \quad (14.82)$$

$$(\frac{\partial S_1}{\partial V_1})_{E_1,N_1} = (\frac{\partial S_2}{\partial V_2})_{E_2,N_2} \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}. \quad (14.83)$$

كما في السابق يمكن ان نبين ان هذه القيمة القصوي هي قيمة اعظمية. اذن التوازن الحراري الميكانيكي يعطي بتساوي درجة الحرارة و ضغط الجملتين 1 و 2 اي

$$T_1 = T_2 \ , \ P_1 = P_2. \quad (14.84)$$

الضغط: يمكن ان نعبر عن الضغط بدلالة الطاقة الداخلية كالاتي. ننطلق من $dE(S,V,N)=0$ اي من

$$(\frac{\partial E}{\partial S})_{V,N}\frac{dS}{dV}=-(\frac{\partial E}{\partial V})_{S,N}. \tag{14.85}$$

بالتالي

$$P=(\frac{\partial S}{\partial V})_{E,N}(\frac{\partial E}{\partial S})_{V,N}=-(\frac{\partial E}{\partial V})_{S,N}. \tag{14.86}$$

اذن المشتقة الجزئية للطاقة بالنسبة للحجم مع ثبات الانتروبي و عدد الجسيمات- تحول ادياباتيكي عكسي- هي تساوي ناقص الضغط. من المستحسن ان نري هذه النتيجة ايضا من خلال مثال.

نعتبر غاز مثالي داخل اسطوانة مغلقة بمكبس ذي سطح A. في اللحظة الابتدائية يكون الغاز في حالة ميكروسكوبية i ذات طاقة $E=\epsilon_i$. رأينا من خلال مثال العلبة المكعبة ان طاقة اي حالة ميكروسكوبية تتعلق بالحجم الذي يحتله الغاز اي ان $\epsilon_i=\epsilon_i(V)$. من اجل انتقال dx موجب للمكبس يزداد حجم الغاز بكمية dV. شروط الحركة هي بحيث ان التحويل الترموديناميكي هو تحويل ادياباتيكي عكسي اي لا يوجد تبادل للحرارة و كل التبادلات الطاقوية تكون علي شكل عمل ميكانيكي. الجملة اذن تحافظ عل نفس اعداد الاحتلال و بالتالي تبقي في نفس الحالة الميكروسكوبية i. لكن طاقة الحالة الميكروسكوبية تصبح

$$\epsilon_i(V+dV)=\epsilon_i(V)+(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial V})_{S,N}dV. \tag{14.87}$$

التغير في الطاقة الداخلية للغاز يعطي ب

$$\begin{aligned}\Delta E &= E(V+dV)-E(V)\\ &= \epsilon_i(V+dV)-\epsilon_i(V)\\ &= (\frac{\partial \epsilon_i}{\partial V})_{S,N}dV.\end{aligned} \tag{14.88}$$

هذه الطاقة تساوي العمل المقدم من المكبس اي تساوي

$$W=-P_iAdx=-P_idV. \tag{14.89}$$

P_i هو الضغط الذي يجب تطبيقه علي يمين المكبس حتي يكون التحويل عكسي ادياباتيكي. بمطابقة المعادلتين اعلاه نحصل مباشرة علي

$$P_i=-(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial V})_{S,N}. \tag{14.90}$$

هذه العبارة تعطي قيمة الضغط الخاصة بالحالة الميكروسكوبية i. للحصول علي قيمة الضغط P الذي نقيسه فعليا علي المستوي الماكروسكوبي علينا ان نأخذ القيمة المتوسطة كالاتي.

كما فعلنا في السابق مرات متعددة نعتبر مجموعة $\{\mathcal{M}\}$ من الجمل المتطابقة علي المستوي الماكروسكوبي. ليكن $\mathcal{P}_i$ احتمال الحصول علي الحالة الميكروسكوبية i. الطاقة المتوسطة علي المجموعة $\{\mathcal{M}\}$ هي

$$<E>=\sum_{\mathcal{M}}\mathcal{P}_i\epsilon_i. \tag{14.91}$$

لان الجملة ماكروسكوبية فان تقلبات [12] الطاقة E حول القيمة المتوسطة $<E>$ هي في الغالب مهملة. هذه القيمة المتوسطة هي ايضا القيمة الاكثر احتمالا. اذن $E\simeq<E>$ و نحصل علي

$$E=\sum_{\mathcal{M}}\mathcal{P}_i\epsilon_i. \tag{14.92}$$

12. fluctuations.

بالمثل فان

$$\begin{aligned} P &\simeq < P > \\ &= \sum_{\mathcal{M}} \mathcal{P}_i P_i. \end{aligned} \tag{14.93}$$

لكن لان التحويل اديباباتيكي اي ان اعداد الاحتلال ثابتة فان احتمال التواجد في اي حالة ميكروسكوبية i هو ثابت و بالتالي

$$\begin{aligned} dE &= \sum_{\mathcal{M}} d\mathcal{P}_i \epsilon_i + \sum_{\mathcal{M}} \mathcal{P}_i d\epsilon_i \\ &= \sum_{\mathcal{M}} \mathcal{P}_i d\epsilon_i \\ &= -\sum_{\mathcal{M}} \mathcal{P}_i P_i dV \\ &= -PdV. \end{aligned} \tag{14.94}$$

و هذا هو المطلوب و المعروف.

14.6 الغاز المثالي الكلاسيكي

عندما تكون درجة حرارة غاز مثالي بعيدة عن الصفر المطلق فان الغاز يتصرف تقريبا بطريقة كلاسيكية. اذن يمكننا في هذه الحالة تطبيق قوانين الميكانيك الكلاسيكي علي جملة الغاز المثالي المشكلة من N جسيم, جزئ او ذرة, داخل حيز من الفضاء حجمه V. بالتعريف فان التفاعلات بين جسيمات الغاز المثالي ضعيفة جدا و يمكن اهمالها وبالتالي فان طاقة الجملة تهيمن عليها الطاقة الحركية للجسيمات. الهاميلتونية تعطي في هذه الحالة ب

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m}. \tag{14.95}$$

m هي كتلة ذرات الغاز ونفترض ايضا ان ذرات الغاز هي جسيمات سلمية و بالتالي فان السبين الخاص بها ينعدم. الفضاء الطوري اذن هو ذو $6N$ بعد تعطي فيه المحاور باشعة الموضع $\vec{r}_i$ و اشعة كمية الحركة $\vec{p}_i$. لتكن $\Omega(E_0)$ عدد الحالات الميكروسكوبية التي لها طاقة بين E_0 و $E_0 + \delta E$. من المعروف من الميكانيك الكمي ان كل حالة ميكروسكوبية تمثل في الفضاء الطوري بنقطة تحتل خلية, تعرف بخلية هايزنبرغ [13] , حجمها هو

$$V_{\text{cell}} = h^{n/2}, \tag{14.96}$$

حيث h هو ثابت بلانك [14] و n هو عدد درجات الحرية. هذه القيمة ترجع الي مبدأ الارتياب لهايزنبرغ $\Delta x \Delta p \sim h$. اذن عدد الحالات الميكروسكوبية Ω هو حاصل قسمة الحجم في الفضاء الطوري الذي تحتله الحالات الميكروسكوبية التي لها طاقة بين E_0 و $E_0 + \delta E$. علي حجم خلية هايزنبرغ واحدة. نكتب اذن

$$\begin{aligned} \Omega(E_0) &= \frac{\nu}{h^{3N}} \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{E_0 \leq H \leq E_0 + \delta E} d^{3N}\vec{r} d^{3N}\vec{p}. \end{aligned} \tag{14.97}$$

$$d^{3N}\vec{r} = \prod_{i=1}^{N} dx_i dy_i dz_i \ , \ d^{3N}\vec{p} = \prod_{i=1}^{N} dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}. \tag{14.98}$$

13. Heisenberg cell.
14. Planck.

لان الطاقة لا تتعلق الا بكميات الحركة فان التكامل اعلاه ينقسم الي حجم في فضاء ال $\vec{r}$ و حجم في فضاء ال $\vec{p}$ اي

$$\begin{aligned}\Omega(E_0) &= \frac{1}{h^{3N}}\int d^{3N}\vec{r}\int_{E_0\leq H\leq E_0+\delta E} d^{3N}\vec{p} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}}\int_{E_0\leq H\leq E_0+\delta E} d^{3N}\vec{p}. \end{aligned} \tag{14.99}$$

نحسب اولا عدد الحالات الميكروسكوبية $\Phi(E_0)$ التي لها طاقة اقل او تساوي من E_0. بالمرور عبر نفس الخطوات اعلاه نجد ان هذا العدد يعطي بالتكامل

$$\begin{aligned}\Phi(E_0) &= \frac{V^N}{h^{3N}}\int_{H\leq E_0} d^{3N}\vec{p} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}}\int_{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}\leq E_0} \prod_{i=1}^N d^3\vec{p}_i. \end{aligned} \tag{14.100}$$

لكن

$$\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = E_0 \tag{14.101}$$

هي معادلة كرة ذات نصف قطر $R=\sqrt{2mE_0}$ في $3N$ بعد حيث تلعب مركبات كميات الحركة دور الاحداثيات الديكارتية علي هذه الكرة. المسألة اذن هي مسألة حساب حجم كرة في $3N$ بعد. نحن نعرف ان الحجم في ثلاث ابعاد يعطي ب

$$V_3 = \int_{x_1^2+x_2^2+x_3^2\leq R^2} dx_1dx_2dx_3 = \frac{4}{3}\pi R^3. \tag{14.102}$$

في n بعد يعطي الحجم ب

$$V_n = \int_{x_1^1+x_2^2+...+x_n^2\leq R^2} dx_1dx_2dx_3...dx_n. \tag{14.103}$$

من الواضح ان هذا الحجم يجب ان يكون متناسب مع R^n اي

$$V_n = C_nR^n. \tag{14.104}$$

منه نحصل علي

$$dV_n = dx_1dx_2dx_3...dx_n = nC_nr^{n-1}dr. \tag{14.105}$$

علينا الان ان نحسب C_n. نبدأ من التكامل

$$\int e^{-x^2}dx = \sqrt{\pi}. \tag{14.106}$$

نرفع طرفي هذه المعادلة للقوة n لنحصل علي

$$\int e^{-\sum_{i=1}^n x_i^2}dx_1...dx_n = \pi^{n/2}. \tag{14.107}$$

اي

$$\int e^{-r^2}nC_nr^{n-1}dr = \pi^{n/2}. \tag{14.108}$$

نجري تغيير المتغير $y = r^2$ لنحصل علي

$$\frac{n}{2}C_n \int y^{\frac{n}{2}-1}e^{-y}dy = \pi^{n/2}. \tag{14.109}$$

يمكننا الان ان نستخدم التكامل المعروف

$$\int y^{\alpha}e^{-y}dy = \Gamma(\alpha+1) = \alpha!. \tag{14.110}$$

الدالة غاما هي تعميم لدالة المعاملي للمتغيرات السالبة و غير الصحيحة و المركبة. من اجل قيم صحيحة للوسيط α فان التكامل اعلاه يعطي بالضبط $\alpha!$ اي ان $\Gamma(\alpha+1) = \alpha!$ من اجل القيم الصحيحة ل α. لكن التكامل اعلاه معرف من اجل جميع قيم α: موجبة او سالبة, صحيحة او غير صحيحة, حقيقية او مركبة و ناتج التكامل هو بالتعريف الدالة غاما التي تعمم المعاملي لكل هذه المجالات.

باستخدام الدالة غاما نحصل علي الثابت C_n بسهولة. بالفعل لدينا مباشرة

$$\frac{n}{2}C_n\Gamma(\frac{n}{2}) = \pi^{n/2} \Rightarrow \frac{n}{2}C_n(\frac{n}{2}-1)! = \pi^{n/2}. \tag{14.111}$$

حتي من اجل القيم غير الصحيحة فان المعاملي يحقق الخاصية

$$\frac{n}{2}(\frac{n}{2}-1)! = (\frac{n}{2})!. \tag{14.112}$$

الخلاصة ان عدد درجات الحرية n, الثابت C_n, حجم الكرة في n بعد, و عدد الحالات الميكروسكوبية $\Phi(E_0)$ التي لها طاقة اقل او تساوي من E_0 تعطي اذن ب

$$n = 3N. \tag{14.113}$$

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{(\frac{n}{2})!}. \tag{14.114}$$

$$V_n = (2mE_0)^{n/2}\frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!}. \tag{14.115}$$

$$\Phi(E_0) = \frac{V^n}{h^{3N}}(2mE_0)^{n/2}\frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!}. \tag{14.116}$$

جسيمات الغاز لها خاصية كمية اخري لا يمكن اهمالها وهي كونها جسيمات متطابقة. لانه لدينا N جسيم متطابق فان هناك $N!$ تبديلة ممكنة لهذه الجسيمات توافق $N!$ تمثيلة متطابقة للجملة. اي ان عدد الحالات الميكروسكوبية التي حصلنا عليها هو اكبر ب $N!$ مرة من عدد الحالات الميكروسكوبية التي هي فعلا مختلفة. اذن عدد الحالات الميكروسكوبية $\Phi(E_0)$ التي لها طاقة اقل او تساوي من E_0 هو في الواقع معطي ب

$$\Phi(E_0) = \frac{1}{N!}\frac{V^n}{h^{3N}}(2mE_0)^{n/2}\frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!}. \tag{14.117}$$

في المعادلة الاخيرة اعلاه المعاملات $N!$ و h^{3N} هي معاملات راجعة للتأثيرات الكمية لا يمكن الحصول عليها بالاعتماد علي الميكانيك الكلاسيكي فقط. ايضا من المعروف ان تكميم جملة مشكلة من جسيم واحد حر داخل علبة مكعبة حجمها V يؤدي الي قيم مكممة للطاقة بفسحة تعطي ب

$$\epsilon_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}. \tag{14.118}$$

بالتعويض في عدد الحالات $\Phi(E)$ نحصل علي

$$\Phi(E_0) = \frac{1}{N!}\frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N}(3N/2)!}(\frac{E_0}{\epsilon_0})^{3N/2}. \quad (14.119)$$

بالاشتقاق نحصل علي كثافة الحالات الميكروسكوبية $\rho(E_0)$ كما يلي

$$\begin{aligned}\rho(E_0) &= \frac{d\Phi(E_0)}{dE_0} \\ &= \frac{1}{N!}\frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N}(3N/2-1)!}(\frac{E_0}{\epsilon_0})^{3N/2}\frac{1}{E_0}. \quad (14.120)\end{aligned}$$

باستخدام هذه الكثافة يمكن ان نحصل علي عدد الحالات الميكروسكوبية $\Omega(E_0)$ التي لها طاقة E_0 بارتياب δE كما يلي

$$\begin{aligned}\Omega(E_0) &= \rho(E_0)\delta E \\ &= \frac{1}{N!}\frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N}(3N/2-1)!}(\frac{E_0}{\epsilon_0})^{3N/2}\frac{\delta E}{E_0}. \quad (14.121)\end{aligned}$$

نحسب الان انتروبي الغاز المثالي. لدينا

$$\begin{aligned}\frac{S}{k} &= \ln\Omega(E_0) \\ &= \ln\rho(E_0)\delta E \\ &= \ln\left(\frac{1}{N!}\frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N}(3N/2-1)!}(\frac{E_0}{\epsilon_0})^{3N/2}\frac{\delta E}{E_0}\right) \\ &= -\ln N! - \ln(3N/2-1)! + (3N/2)\ln\pi/4 + (3N/2)\ln(E_0/\epsilon_0) + \ln\delta E/E_0. \quad (14.122)\end{aligned}$$

نلاحظ ايضا ان

$$\ln\rho(E_0) = -\ln N! - \ln(3N/2-1)! + (3N/2)\ln\pi/4 + (3N/2)\ln(E_0/\epsilon_0) + \ln 1/E_0. \quad (14.123)$$

$$\ln\Phi(E_0) = -\ln N! - \ln(3N/2)! + (3N/2)\ln\pi/4 + (3N/2)\ln(E_0/\epsilon_0). \quad (14.124)$$

لان N كبير جدا فان الحدود الاخيرة في عبارتي $\ln\Omega(E_0)$ و $\ln\rho(E_0)$ يمكن اهمالها و نحصل اذن علي النتيجة التي ذكرناها سابقا الاتية

$$\frac{S}{k} = \ln\Omega(E_0) \simeq \ln\rho(E_0) \simeq \ln\Phi(E_0). \quad (14.125)$$

اي ان لوغاريتم المنحني $\rho(E_0)$ يساوي الي لوغاريتم المساحة $\Phi(E_0)$ تحت هذا المنحني و هو يساوي الي لوغاريتم المساحة $\Omega(E_0)\delta E$ المرتكزة حول القيمة الاكثر احتمالا للطاقة E_0. نستخدم الان علاقة ستيرلينغ لتبسيط العلاقة اعلاه للانتروبي كالاتي

$$S = \frac{3Nk}{2}\ln\frac{2E_0}{3N\epsilon_0} + \alpha + NS_0 = S(E_0, V, N). \quad (14.126)$$

$$S_0 = \frac{3k}{2}(1 + \ln\frac{\pi}{4})\ ,\ \alpha = k(-N\ln N + N). \quad (14.127)$$

الثابت α هو المساهمة في قيمة الانتروبي الناجمة عن تطابق الجسيمات. تعلق الانتروبي بالحجم محتوي في الفسحة الطاقوية ϵ_0.

كما شرحنا في الفقرة السابقة نحصل علي الطاقة الداخلية لجملة الغاز المثالي الكلاسيكي عن طريق قلب العلاقة $S = S(E_0, V, N)$. بعد حساب بسيط نحصل علي

$$E_0 = \frac{3h^2}{4\pi m}\frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}\exp\left(\frac{2S}{3Nk} - \frac{5}{3}\right). \tag{14.128}$$

درجة حرارة الغاز المثالي تعطي ب

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial E_0}{\partial S}\right)_{V,N} \\ &= \frac{2E_0}{3NK} \Rightarrow E_0 = \frac{3}{2}NkT. \end{aligned} \tag{14.129}$$

السعة الحرارية تحت حجم ثابت تعطي ب

$$\begin{aligned} C_v &= \left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= \frac{3Nk}{2}. \end{aligned} \tag{14.130}$$

ضغط الغاز المثالي يعطي ب

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial E_0}{\partial V}\right)_{S,N} \\ &= \frac{2E_0}{3V} \Rightarrow PV = NkT. \end{aligned} \tag{14.131}$$

في النهاية نحصل اذن علي معادلة حالة الغاز المثالي المعروفة.

14.7 مسائل اضافية

توزيع غوس للاحتمال: التوزيع ثنائي الحدين للاحتمال يعطي ب

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}p^{n_1}q^{N-n_1}. \tag{14.132}$$

نهتم بالنهاية $N \longrightarrow \infty$ اين نحصل علي توزيع غوس [15] للاحتمال . من اجل القيم الكبيرة ل n_1 فان $W_N(n_1)$ يمكن اعتبارها دالة مستمرة للمتغير المستمر n_1 علي الرغم من ان القيم الصحيحة ل n_1 هي فقط التي تحمل اي معني فيزيائي.

- بين المعني الفيزيائي للاعداد p, q, n_1 و N من اجل حركة المشاء العشوائي. بين ايضا المعني الفيزيائي ل $W_N(n_1)$.
- احسب الدالة $\ln W_N(n_1)$, المشتقة الاولي $B_1 = d\ln W_N(n_1)/dn_1$ و المشتقة الثانية $B_2 = d^2 \ln W_N(n_1)/dn_1^2$.
- احسب القيمة $n_1 = \bar{n_1}$ التي يكون عندها توزيع الاحتمال $W_N(n_1)$ اعظمي.
- احسب تحليل تايلور للدالة $\ln W_N(n_1)$ و من ثم احسب الاحتمال $W_N(n_1)$.
- احسب توزيع غوس للاحتمال $P(x)$ المعرف ب

$$P(x)dx = W_n(n_1)dn_1. \tag{14.133}$$

تذكر ان $N = n_1 + n_2$,$m = n_1 - n_2$ و ان l هو طول خطوة المشاء العشوائي بينما $x = ml$ هو موضع المشاء العشوائي.

15. Gauss.

توزيع بواسون للاحتمال: نعتبر مرة اخري التوزيع ثنائي الحدين للاحتمال المعطي ب

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}p^{n_1}q^{N-n_1}. \tag{14.134}$$

نعتبر الان النهاية $N \longrightarrow \infty$ و $p \longrightarrow 0$ من اجل القيم الصغيرة ل n_1 اين نحصل علي توزيع بواسون [16] للاحتمال.

- احسب المعامل $C_N^{n_1} = N!/n_1!(N-n_1)!$ في النهاية $N \longrightarrow \infty$ و $p \longrightarrow 0$ من اجل القيم الصغيرة ل n_1 اي $n_1 << N$.
- بين انه في هذه النهاية $q^{N-n_1} = e^{-Np}$ ثم احسب الاحتمال $W_N(n_1)$ في هذه الحالة.
- احسب القيم المتوسطة $< n_1 >$ و $< n_1^2 >$ ثم احسب التشتت في المتوسط المعرف ب $\sigma^2 =< n_1^2 > - < n_1 >^2$.

الانتروبي الاحصائي و المبدأ الثاني للترموديناميك: بين ان التعريف

$$S = k \ln \Gamma(E) \tag{14.135}$$

للانتروبي الاحصائي يؤدي الي الانتروبي الترموديناميكي بكل خواصه المعروفة مثل $1-$ الانتروبي هو مقدار تمديدي و $2-$ الانتروبي يحقق المبدأ الثاني للترموديناميك. بين ايضا ان درجة الحرارة تعطي ب

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}. \tag{14.136}$$

مبرهنة التقسيم المتساوي للطاقة: نأخذ جسم ذو سبين صفر و كتلة m داخل علبة حجمها V. الجملة معزولة ذات طاقة بين E و $E + \delta E$.

- عرف الفضاء الطوري في هذه الحالة. اكتب هاميلتونية الجملة. ماهو عدد الحالات $\Omega(E)$ المسموح بها للجملة. احسب $p_i \partial H/\partial p_i$.
  - بين ان القيمة المتوسطة ل $p_i \partial H/\partial p_i$ تكتب علي الشكل

$$< p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} >= \frac{\frac{d}{dE}\int_{H \leq E} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} d^3x d^3p}{\frac{d}{dE}\int_{H \leq E} d^3x d^3p}. \tag{14.137}$$

  - بين ان

$$\int_{H \leq E} p_i \frac{\partial (H-E)}{\partial p_j} = V\delta_{ij}\int_{H \leq E}(E-H)d^3p. \tag{14.138}$$

  - برهن ان

$$\frac{d}{d\alpha}\int_{f(\alpha)}^{g(\alpha)} F(\alpha,x)dx = \int_{f(\alpha)}^{g(\alpha)} \frac{\partial}{\partial \alpha}F(\alpha,x)dx + \frac{\partial g(\alpha)}{\partial \alpha}F(\alpha,g(\alpha)) - \frac{\partial f(\alpha)}{\partial \alpha}F(\alpha,f(\alpha)) \tag{14.139}$$

- احسب $< p_i \partial H/\partial p_i >$ بدلالة عدد الحالات $\Phi(E)$ التي لها طاقة اقل من E. ماذا يمكن ان نستنتج بالنسبة للقيمة المتوسطة للطاقة $< H >$. عبر عن $< H >$ بدلالة الانتروبي ثم بدلالة درجة الحرارة.
- ماذا يمكن ان نستنتج بالنسبة الي حالة الهزاز التوافقي.

16. Poisson.

تناقض جيبس:

- بالنسبة لغاز مثالي فان الانتروبي يعطي ب

$$S = \frac{3Nk}{2} \ln \frac{2E}{3N\epsilon_0} + NS_0 + \alpha. \tag{14.140}$$

استخرج من هذه النتيجة المعادلة الاتية

$$S = Nk \ln V\epsilon^{3/2} + NS_0' + \alpha(N), \tag{14.141}$$

حيث ϵ هي طاقة جزئ واحد من الغاز. تذكر ان

$$S_0 = \frac{3k}{2}(1 + \ln \frac{\pi}{4}) \ , \ \alpha = k(-N \ln N + N). \tag{14.142}$$

استخرج ايضا العلاقات التي تعطي $\alpha(N)$ و S_0'. برهن ايضا العلاقة التالية (معادلة ساكور - تترود [17])

$$S = Nk \ln \frac{V}{N}\epsilon^{3/2} + \frac{3}{2}Nk(\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2}). \tag{14.143}$$

استخدم ايضا

$$\epsilon_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}. \tag{14.144}$$

- نأخذ جملة معزولة عن الوسط الخارجي مشكلة من غازين مفصولين بحاجز. نفترض ان درجة الحرارة ثابتة اي $T_1 = T_2 = T$ و ان كتل جزيئات الغاز متساوية اي $m_1 = m_2 = m$. احسب الانتروبي S_1 و الانتروبي S_2 بدلالة المجمين V_1 و V_2 و اعداد الجزيئات N_1 و N_2. نفترض ان الحاجز الفاصل يرفع بعد فترة. احسب التغير في الانتروبي. ماذا تستنتج.
- نفترض ان جزيئات الغاز الاول متطابقة مع جزيئات الغاز الثاني. احسب التغير في الانتروبي في هذه الحالة. ماذا تستنتج.

14.8 تمارين

تمرين 1:

- نعتبر جسيم ذو كتلة m يتحرك داخل علبة مكعبة طول ضلعها L. حل معادلة شرودينغر [18] لايجاد قيم الطاقة المسموح بها. افترض الشروط الحدية التي تنعدم فيها دالة الموجة علي الجدران.
- احسب درجة انحلال المستويات الطاقوية ال 10 الاولي.
- نضع واحد مول من الهيليوم داخل العلبة. الضغط $P = 10^5$ pa و درجة الحرارة $T = 273$ K. نفترض ان الهيليوم غاز مثالي. أحسب L و كتلة ذرة واحدة من الهيليوم. احسب الفسحة الطاقوية ϵ_0.

استخدم النتيجة الاحصائية: الطاقة المتوسطة لذرة واحدة من الغاز هي $< E >= 3kT/2$ من اجل اعطاء تقدير تقريبي لرتبة عظم الاعداد الكمية n_x, n_y و n_z.

- وضح في اطار المثال اعلاه الفرق بين العمل الميكانيكي و كمية الحرارة من الناحية الميكروسكوبية.
- نفترض الان انه لدينا ثلاث جسيمات داخل المكعب بحيث ان طاقة الجملة تساوي الي $18\epsilon_0$. ماهي التمثيلات الطاقوية المسموح بها للجملة في الحالات التالية:

17. Sakur – Tetrode equation.
18. Schrodinger equation.

- الجسيمات متمايزة.
- الجسيمات عبارة عن بوزونات متطابقة ذات سبين يساوي صفر.
- الجسيمات عبارة عن بوزونات متطابقة ذات سبين يساوي واحد.
- الجسيمات عبارة عن فرميونات متطابقة ذات سبين يساوي نصف.

احسب في كل مرة عدد الحالات الميكروسكوبية المسموح بها.

تمرين 2:

- ماهي طاقة جسيم يتحرك في بعد واحد بين حائطين عاكسين واقعين في $x = 0$ و $x = L$.
- نعتبر ثلاث جسيمات غير متفاعلة فيما بينها تتحرك في بعد واحد بين حائطين عاكسين واقعين في $x = 0$ و $x = L$.
  - كيف تميز الحالة الميكروسكوبية للجملة اذا كانت الجسيمات لها سبينات s_1,s_2 و s_3 علي التوالي.
  - لتكن طاقة الجملة تساوي $E = 27\epsilon_0$ حيث $\epsilon_0 = \pi^2\hbar^2/2mL^2$. ماهي التمثيلات الطاقوية التي يمكن ان تكون فيها الجملة.
  - احسب عدد الحالات الميكروسكوبية اذا كانت الجسيمات متمايزة بدون سبين.
  - احسب عدد الحالات الميكروسكوبية اذا كانت الجسيمات متطابقة ذات سبين $s = 0, 1, 1/2$.

تمرين 3: نعتبر جسيم متحرك في بعد واحد بين حائطين عاكسين مفصولين بمسافة L.

- احسب عدد الحالات $\Phi(E)$ التي لها طاقة اقل او يساوي من E و عدد الحالات $\Omega(E)$ التي لها طاقة E بارتياب δE اذا كانت حركة الجسيم كمومية.
- اعد السؤال السابق بافتراض ان حركة الجسيم كلاسيكية.

تمرين 4: احسب عدد الحالات الميكروسكوبية المسموح بها لجملة جسيم حر متحرك داخل مكعب ذو حجم V. افترض ان الجسيم ذو سبين صفر يتحرك بصورة كلاسيكية. ماهو عدد الحالات اذا كان الجسيم ذو سبين نصف. ماهو عدد الحالات اذا كان الجسيم ذو سبين واحد.

تمرين 5: نعتبر حركة ثلاثة جسيمات حرة بين حائطين عاكسين علي مسافة تساوي L. نفترض ان حركة الجسيمات هي حركة كلاسيكية و بالتالي فانه يمكننا ان نهمل تطابق الجسيمات.

- صف الفضاء الطوري للجملة و اكتب الهاميلتونية.
- احسب عدد الحالات $\Phi(E)$ التي لها طاقة اقل او تساوي من E.
- احسب عدد الحالات $\Omega(E)$ التي لها طاقة E بارتياب δE.
- اذا افترضنا ان الجسيمات هي عبارة عن فرميونات فماذا يصبح عدد الحالات $\Omega(E)$.
- ماذا يصبح عدد الحالات اذا كانت الجسيمات ذات سبين s.
- ماهو عدد الحالات $\Omega(E)$ اذا افترضنا الان ان الجسيمات متطابقة.

تمرين 6: تحقق من المعادلة

$$\mathcal{N} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{r} N_i!} \tag{14.145}$$

صراحة من اجل $N = 2$ و $N = 3$. عين في كل مرة الحالات الميكروسكوبية.

تمرين 7: نعتبر جملة عبارة عن حجر نرد. ناقش العلاقة بين المتوسط في الزمن و المتوسط علي المجموعة الاحصائية في هذه الحالة.

تمرين 8: نعتبر جملة غاز مثالي كلاسيكي مشكلة من $N = 3$ جسيمات حرة تتحرك في بعد واحد علي قطعة مستقيمة طولها L. احسب عدد الحالات الميكروسكوبية $\Phi(E)$ و $\Omega(E)$ و اشتق عبارة الانتروبي . اشتق عبارة الطاقة الداخلية E و باقي المقادير الترموديناميكية مثل درجة الحرارة و الضغط و كذا معادلة الحالة.

تمرين 9:

- صف حركة هزاز توافقي في بعد واحد و احسب سعة حركة الهزاز بدلالة الطاقة.
- احسب عدد الحالات الميكروسكوبية للهزاز التي لها طاقة اقل او تساوي من E.
- ما هو عدد الحالات الميكروسكوبية التي لها طاقة E بارتياب δE.
- احسب

$$p\frac{\partial H}{\partial p} + x\frac{\partial H}{\partial x}, \tag{14.146}$$

ثم بين ان

$$\int_0^E H dpdx = \int_0^E (E - H) dpdx. \tag{14.147}$$

- القيمة المتوسطة لمتغير ديناميكي f مأخوذة علي الحالات الميكروسكوبية التي لها طاقة E بارتياب δE يعطي بالعلاقة

$$< f >= \frac{\frac{d}{dE}\int_0^E f dpdx}{\frac{d}{dE}\int_0^E dpdx}. \tag{14.148}$$

احسب القيمة المتوسطة $< H >$.

تمرين 10: جملة مغلقة مشكلة من مكعبين ملتصقين عبر جدار اديباباتيكي كاتم للحرارة. جملة المكعبين معزولة عن الوسط الخارجي بجدار اديباباتيكي.

- في الحالة الابتدائية المكعب الاول يحتوي علي جسيمين غير متطابقين بطاقة كلية تساوي $E_I = 12\epsilon_0$ و المكعب الثاني يحتوي علي جسيم واحد بطاقة كلية تساوي $E_{II} = 9\epsilon_0$. احسب عدد الحالات الميكروسكوبية المسموح بها للجملة.
- في الحالة النهائية نرفع الحاجز الاديباباتيكي الفاصل بين المكعبين. نحصل اذن علي ثلاث جسيمات حرة داخل متوازي اسطح بطاقة اجمالية تساوي $E = 21\epsilon_0$. ما هي الطاقات المسموح بهل للجملة في هذه الحالة. احسب عدد الحالات و ماذا تستنتج.

تمرين 11:

- نعتبر جملة معزولة مشكلة من مكعبين متلاصقين طول ضلع كل واحد منهما هو L. المكعبان مفصولان بجدار كاتم للحرارة و غير نفاذ للجسيمات. المكعب الاول يحتوي علي جسيمين طاقتهما $E_I = 12\epsilon_0$ و المكعب الثاني يحتوي ايضا علي جسيمين طاقتهما $E_{II} = 18\epsilon_0$. نفترض ان الجسيمات متمايزة.
  احسب عدد الحالات الميكروسكوبية المسموح بها للمكعب الاول و عدد الحالات الميكروسكوبية المسوح بها للمكعب الثاني. ما هو عدد الحالات الاجمالية المسموح بها للجملة الكلية.
- نفترض الان ان الجدار الفاصل بين المكعبين هو جدار غير نفاذ للجسيمات لكنه دياتارم و بالتالي فانه يسمح بتبادل الطاقة بين المكعبين. الجملة الكلية تصبح غير متوازنة ترموديناميكيا و بالتالي فان طاقة كل مكعب يمكنها ان تتغير الي ان تبلغ الجملة الكلية التوازن من جديد. خلال كل هذا التحول فان الطاقة الكلية $E = E_I + E_{II} = 30\epsilon_0$ تبقي دائما منحفظة و يمكن لها ان تتوزع علي المكعبين بطرق مختلفة.

- ماهي التمثيلات الطاقوية الممكنة.
- احسب عدد الحالات الميكروسكوبية المسموح بها للجملة في كل تمثيلة طاقوية. ما هو العدد الكلي للحالات.
- ما هو احتمال ان تكون الجملة في اي من الحالات التي وجدناها. ما هو احتمال ان تكون طاقة المكعب الاول تساوي $6\epsilon_0$, $9\epsilon_0$, $12\epsilon_0$ و $15\epsilon_0$.

تمرين 12: دالة غاما تعرف بالتكامل

$$\Gamma(t) = \int_0^\infty x^{t-1}e^{-x}dx. \tag{14.149}$$

- بين انه من اجل t موجب لدينا $\Gamma(t+1) = t\Gamma(t)$.
- بين انه من اجل قيم طبيعية ل t اي $t = n$ فان $\Gamma(n+1) = n!$.
- احسب $(1/2)!$ باجراء التكامل اعلاه ثم استنتج قيمة $(3/2)!$, الخ.
- احسب حجم الكرة في n بعد المعطي بالتكامل

$$\int_{x_1^2+...+x_n^2 \leq R^2} dx_1...dx_n. \tag{14.150}$$

14.9 حلول

مبرهنة التقسيم المتساوي للطاقة:

- الفضاء الطوري ستة ابعاد: $\vec{r} = (x_1, x_2, x_3)$,$\vec{p} = (p_1, p_2, p_3)$. تعطي الهاميلتونية ب

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p_3^2}{2m}. \tag{14.151}$$

عدد الحالات $\Omega(E)$ المسموح بها للجملة يعطي ب

$$\begin{aligned}
\Omega(E) &= \frac{1}{h^3}\int_{E\leq H\leq E+\delta E} d^3xd^3p \\
&= \frac{d\Phi(E)}{dE}.\delta E \\
&= \frac{d}{dE}\left(\frac{1}{h^3}\int_{H\leq E} d^3xd^3p\right).\delta E \\
&= \frac{V}{h^3}\frac{d}{dE}\left(\int_{H\leq E} d^3p\right).\delta E.
\end{aligned} \tag{14.152}$$

نحسب ايضا

$$\sum_i p_i\frac{\partial H}{\partial p_i} = 2H. \tag{14.153}$$

- القيمة المتوسطة لدالة f تتعلق فقط بكمية الحركة محسوبة علي الحالات الميكروسكوبية التي لها طاقة E بارتياب δE يعطي ب

$$< f > = \frac{\int_{E\leq H\leq E+\delta E} f(p)d^3xd^3p}{\int_{E\leq H\leq E+\delta E} d^3xd^3p}. \tag{14.154}$$

من الواضح اذن من هذا التعريف و باستعمال نتيجة السؤال السابق ان

$$< f > = \frac{\frac{d}{dE}\int_{H\leq E} f(p)d^3p}{\frac{d}{dE}\int_{H\leq E} d^3p}. \quad (14.155)$$

- نحسب

$$\begin{aligned}\int_{H\leq E} p_i \frac{\partial(H-E)}{\partial p_j} d^3x d^3p &= V\int_{H\leq E}\left[\frac{\partial}{\partial p_j}(p_i(H-E)) - (H-E)\frac{\partial p_i}{\partial p_j}\right]d^3p \\ &= V\delta_{ij}\int_{H\leq E}(E-H)d^3p. \quad (14.156)\end{aligned}$$

- نعتبر الدالة

$$G(f(\alpha), g(\alpha), \alpha) = \int_{f(\alpha)}^{g(\alpha)} F(\alpha, x)dx. \quad (14.157)$$

اذن

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\alpha} &= \frac{\partial G}{\partial \alpha} + \frac{\partial G}{\partial f}\frac{\partial f}{\partial \alpha} + \frac{\partial G}{\partial g}\frac{\partial g}{\partial \alpha} \\ &= \int_{f(\alpha)}^{g(\alpha)} \frac{\partial}{\partial \alpha}F(\alpha, x)dx + \frac{\partial g(\alpha)}{\partial \alpha}F(\alpha, g(\alpha)) - \frac{\partial f(\alpha)}{\partial \alpha}F(\alpha, f(\alpha)).\end{aligned} \quad (14.158)$$

- لدينا

$$\begin{aligned}< p_i\frac{\partial H}{\partial p_j} > &= \frac{\frac{d}{dE}\int_{H\leq E} p_i\frac{\partial H}{\partial p_j}d^3p}{\frac{d}{dE}\int_{H\leq E} d^3p} \\ &= \frac{\frac{d}{dE}\int_{H\leq E} p_i\frac{\partial (H-E)}{\partial p_j}d^3p}{\frac{d}{dE}\int_{H\leq E} d^3p} \\ &= \frac{-\delta_{ij}\frac{d}{dE}\int_{H\leq E}(H-E)d^3p}{\frac{d}{dE}\int_{H\leq E} d^3p}. \quad (14.159)\end{aligned}$$

اذن يجب ان نحسب

$$\begin{aligned}\frac{d}{dE}\int_{H\leq E}(H-E)d^3p &= \frac{1}{2m}\frac{d}{dE}\int_{0\leq p^2\leq 2mE}(p^2-2mE)p^2dpd\Omega \\ &= \frac{1}{2}\frac{d}{d\alpha}\int_0^\alpha (x-\alpha)\sqrt{x}dxd\Omega. \quad (14.160)\end{aligned}$$

باستعمال نتيجة السؤال السابق حيث $f(\alpha)=0$ و $g(\alpha)=\alpha$ نحصل علي

$$\begin{aligned}\frac{d}{dE}\int_{H\leq E}(H-E)d^3p &= \frac{1}{2}\int_0^\alpha(-1)\sqrt{x}dxd\Omega \\ &= -\int_{H\leq E} d^3p. \quad (14.161)\end{aligned}$$

بالتعويض في المعادلة اعلاه نحصل علي

$$\begin{aligned}< p_i\frac{\partial H}{\partial p_j} > &= \frac{\delta_{ij}\frac{d}{dE}\int_{H\leq E} d^3p}{\frac{d}{dE}\int_{H\leq E} d^3p} \\ &= \frac{\delta_{ij}\Phi(E)}{d\Phi(E)/dE}. \quad (14.162)\end{aligned}$$

مباشرة نستنتج

$$< 2H >= \frac{3}{d\ln\Phi(E)/dE} = \frac{3k}{2dS/dE} = \frac{3}{2}kT. \quad (14.163)$$

- بالنسبة للهزاز التوافقي لدينا

$$H = \frac{1}{2m}\sum_i p_i^2 + \frac{k}{2}\sum_i x_i^2. \quad (14.164)$$

اذن

$$< 2H > \; = \; \sum_i (< p_i\frac{\partial H}{\partial p_i} > + < x_i\frac{\partial H}{\partial x_i} >). \quad (14.165)$$

نحصل الان علي

$$< 2H > \; = 6kT. \quad (14.166)$$

تناقض جيبس:

- انتروبي غاز مثالي يعطي ب

$$S = \frac{3Nk}{2}\ln\frac{2E}{3N\epsilon_0} + NS_0 + \alpha. \quad (14.167)$$

من الجهة الاخري فان الطاقة الداخلية لغاز مثالي تعطي ب

$$E = \frac{3}{2}NkT. \quad (14.168)$$

مباشرة طاقة جزئ واحد هي

$$\epsilon = \frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT. \quad (14.169)$$

يمكن ان نستخرج اذن بسهولة المعادلة الاتية

$$S = Nk\ln V\epsilon^{3/2} + NS_0^{'} + \alpha(N), \quad (14.170)$$

$$S_0^{'} = S_0 + \frac{3}{2}k\ln\frac{4m}{3\pi^2\hbar^2} = \frac{3k}{2}(1 + \ln\frac{4\pi m}{3h^2}) \; , \alpha(N) = \alpha = k(-N\ln N + N). \quad (14.171)$$

يمكن ايضا ان نستخرج بسهولة معادلة ساكور - تترود

$$S = Nk\ln\frac{V}{N}\epsilon^{3/2} + \frac{3}{2}Nk(\frac{5}{3} + \ln\frac{4\pi m}{3h^2}). \quad (14.172)$$

- لان درجات الحرارة متساوية فان $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$ و لان الكتل متساوية فان $(S_0^{'})_1 = (S_0^{'})_2 = S_0^{'}$. في الحالة الابتدائية نحصل اذن علي الانتروبيات

$$S_1 = N_1k\ln V_1\epsilon^{3/2} + N_1S_0^{'} + \alpha(N_1). \quad (14.173)$$

$$S_2 = N_2 k \ln V_2 \epsilon^{3/2} + N_2 S_0^{'} + \alpha(N_2). \tag{14.174}$$

في الحالة النهائية فان $V = V_1 + V_2$ و $N = N_1 + N_2$. الانتروبي يعطي ب

$$S = Nk \ln V \epsilon^{3/2} + N S_0^{'} + \alpha(N). \tag{14.175}$$

نلاحظ ان $\alpha(N) = \alpha(N_1) + \alpha(N_2)$ لان هذا المعامل ناجم عن تطابق الجسيمات (تأثير كمي) اي عن $N_1!N_2!$ (لان الجزئ الاول يختلف عن الجزئ الثاني) و ليس عن $(N_1 + N_2)!$. اذن

$$S = N_1 k \ln V \epsilon^{3/2} + N_1 S_0^{'} + \alpha(N_1) + N_2 k \ln V \epsilon^{3/2} + N_2 S_0^{'} + \alpha(N_2). \tag{14.176}$$

التغير في الانتروبي هو

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V}{V_2} > 0. \tag{14.177}$$

هذا يسمي انتروبي الخلط [19] . $\Delta S > 0$ لان التفاعل غير عكسي.

هذه النتيجة مؤكدة تجريبيا من اجل الغازات المختلفة. لكن من اجل الغازات المتطابقة فانها تؤدي الي ما يسمي بتناقض جيبس: انتروبي خليط من الغاز مشكل من جسيمات متطابقة هو مختلف عن الصفر معطي بالمعادلة اعلاه و هذا من جهة مخالف للتجربة, و من جهة اخري اذا كان هذا صحيح فان هذا يعني ان انتروبي الغاز يتعلق بتاريخه و لما كان ممكنا ان يكون الانتروبي دالة تتعلق فقط بالحالة الترموديناميكية التي تتواجد فيها الجملة. في الحقيقة لا يمكن تعريف الانتروبي اصلا في هذه الحالة لانه يمكننا تصور عدد كيفي من الحواجز الفاصلة داخل الاناء الذي يحتوي الغاز و بالتالي فان انتروبي الغاز يمكن ان يكون اي عدد كبير نريده.

- نفترض الان ان الجزئ الاول و الجزئ الثاني متطابقان. في هذه الحالة عندما نلغي الحاجز الفاصل فان لا شيئ يحدث. التفاعل هو عكسي في هذه الحالة. بالفعل في هذه الحالة $\alpha(N) = \alpha(N_1 + N_2)$ و بالتالي فان التغير في الانتروبي هو

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V}{V_2} + N_1 k \ln \frac{N_1}{N} + N_2 k \ln \frac{N_2}{N}. \tag{14.178}$$

لكن

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N} = \frac{kT}{P}. \tag{14.179}$$

اذن

$$\Delta S = 0. \tag{14.180}$$

تمرين 1:

- معادلة شرودينغر تعطي ب

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x,y,z) \right] \psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z). \tag{14.181}$$

الجسم حر داخل المكعب اذن $V = 0$. نستخدم فصل المتغيرات اي $\psi(x,y,z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$. نحصل مباشرة علي المعادلات و الحلول

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{2m}(\Omega_x^2 + \Omega_y^2 + \Omega_z^2). \tag{14.182}$$

19. entropy of mixing.

$$\frac{d^2\psi_x}{dx^2} + \Omega_x^2\psi_x = 0 \Rightarrow \psi_x(x) = A\cos\Omega_x x + B\sin\Omega_x x\ ,\ \Omega_x^2 = \frac{2mE_x}{\hbar^2}. \qquad (14.183)$$

$$\frac{d^2\psi_y}{dy^2} + \Omega_y^2\psi_y = 0 \Rightarrow \psi_y(y) = A\cos\Omega_y y + B\sin\Omega_y y\ ,\ \Omega_y^2 = \frac{2mE_y}{\hbar^2}. \qquad (14.184)$$

$$\frac{d^2\psi_z}{dz^2} + \Omega_z^2\psi_z = 0 \Rightarrow \psi_z(z) = A\cos\Omega_z z + B\sin\Omega_z z\ ,\ \Omega_z^2 = \frac{2mE_z}{\hbar^2}. \qquad (14.185)$$

اذا افترضنا الشروط الحدية $\psi_x(0) = \psi_x(L) = 0$,$\psi_y(0) = \psi_y(L) = 0$,$\psi_z(0) = \psi_z(L) = 0$ فاننا نحصل مباشرة علي التواترات الزاوية

$$\Omega_x = \frac{\pi n_x}{L}\ ,\ \Omega_y = \frac{\pi n_y}{L}\ ,\ \Omega_z = \frac{\pi n_z}{L}. \qquad (14.186)$$

قيم الطاقة المسوح بها هي اذن

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \qquad (14.187)$$

- نعرف الفسحة الطاقوية ب

$$\epsilon_0 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}. \qquad (14.188)$$

المستويات الطاقوية العشرة الاولي هي كالاتي

- $E = 3\epsilon_0$ يوافق الحالة $(1,1,1)$.
- $E = 6\epsilon_0$ يوافق الثلاث حالات $(1,1,2),(1,2,1),(2,1,1)$.
- $E = 9\epsilon_0$ يوافق الثلاث حالات $(1,2,2),(2,1,2),(2,2,1)$.
- $E = 11\epsilon_0$ يوافق الثلاث حالات $(1,1,3),(1,3,1),(3,1,1)$.
- $E = 12\epsilon_0$ يوافق الحالة $(2,2,2)$.
- $E = 14\epsilon_0$ يوافق الست حالات $(1,2,3)$ و تبديلاتها .
- $E = 17\epsilon_0$ يوافق الثلاث حالات $(2,2,3),(2,3,2),(3,2,2)$.
- $E = 18\epsilon_0$ يوافق الثلاث حالات $(1,1,4),(1,4,1),(4,1,1)$.
- $E = 19\epsilon_0$ يوافق الثلاث حالات $(1,3,3),(3,1,3),(3,3,1)$.
- $E = 21\epsilon_0$ يوافق الست حالات $(1,2,4)$ و تبديلاتها .

- من معادلة الحالة $PV = nRT$ نحسب

$$L = \left(\frac{RT}{P}\right)^{1/3} = \left(\frac{8.315.273}{10^5}\right)^{1/3} = 0.3m. \qquad (14.189)$$

كتلة واحد مول من الهيليوم هو 4 غرام و بالتالي فان كتلة ذرة واحدة من الهيليوم هي

$$m = \frac{4.10^{-3}}{6.022.10^{23}}. \qquad (14.190)$$

الفسحة الطاقوية تعطي ب

$$\epsilon_0 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{(6.63.10^{-34})^2}{8.m.(0.3)^2} = 91.91.10^{-42}\frac{m^2kg}{s^2}. \qquad (14.191)$$

الطاقة المتوسطة لذرة هيليوم واحدة هي

$$< E >= \frac{3}{2}kT = 565.11J. \quad (14.192)$$

رتبة عظم الاعداد الكمية n_x, n_y و n_z تعطي اذن ب

$$n_x, n_y, n_z \sim \sqrt{\frac{< E >}{\epsilon_0}} \sim 10^{21}. \quad (14.193)$$

- العمل الميكانيكي يوافق تغير في الحجم V الذي يؤدي الي تغير في الفسحة الطاقوية. بالفعل اذا تناقص الحجم V فان الفسحة الطاقوية تكبر و العكس. اذن التغير في الحجم يؤدي الي تغير في طاقة الجملة عبر تغير المستويات الطاقوية مع الحفاظ علي اعداد الاحتلال [20] ثابتة.

من الجهة الاخري فان التغير في الانتروبي يؤدي الي تغير في طاقة الجملة, الذي هو عبارة هنا عن كمية حرارة, عبر تغير اعداد الاحتلال مع الحفاظ علي المستويات الطاقوية ثابتة.

- لدينا ثلاث امكانيات عند توزيع الجسيمات علي المستويات الطاقوية المختلفة للحصول علي الطاقة $E = 18\epsilon_0$:

  - يمكن وضع الجسيم الاول علي المستوي $E = 3\epsilon_0$, الجسيم الثاني علي المستوي $E = 6\epsilon_0$ و الجسيم الثالث علي المستوي $E = 9\epsilon_0$.
  - يمكن وضع الجسيم الاول علي المستوي $E = 3\epsilon_0$, الجسيم الثاني علي المستوي $E = 3\epsilon_0$ و الجسيم الثالث علي المستوي $E = 12\epsilon_0$.
  - يمكن وضع الجسيم الاول علي المستوي $E = 6\epsilon_0$, الجسيم الثاني علي المستوي $E = 6\epsilon_0$ و الجسيم الثالث علي المستوي $E = 6\epsilon_0$.

الان عدد الحالات الميكروسكوبية المختلفة يتعلق علي طبيعة و سبين الجسيمات كالاتي:

الجسيمات متمايزة :

- عند توزيع ثلاث جسيمات متمايزة علي $E = 3\epsilon_0$, $E = 6\epsilon_0$ و $E = 9\epsilon_0$ فانه لدينا 3! تبديلة ممكنة و مختلفة للجسيمات و 1.3.3 امكانية راجعة الي انحلال المستويات الطاقوية. اذن هناك $6.9 = 54$ حالة ميكروسكوبية في هذه الحالة.
- عند توزيع ثلاث جسيمات متمايزة علي $E = 3\epsilon_0$, $E = 3\epsilon_0$ و $E = 12\epsilon_0$ فانه لدينا 3!/2! تبديلة ممكنة و مختلفة للجسيمات و 1.1.1 امكانية راجعة الي انحلال المستويات الطاقوية. اذن هناك $3.1 = 3$ حالات ميكروسكوبية في هذه الحالة.
- عند توزيع ثلاث جسيمات متمايزة علي $E = 6\epsilon_0$, $E = 6\epsilon_0$ و $E = 6\epsilon_0$ فانه لدينا 3!/3! تبديلة ممكنة و مختلفة للجسيمات و 3.3.3 امكانية راجعة الي انحلال المستويات الطاقوية. اذن هناك $1.27 = 27$ حالة ميكروسكوبية في هذه الحالة.

الجسيمات بوزونات متطابقة :

- عند توزيع ثلاث بوزونات متطابقة علي $E = 3\epsilon_0$, $E = 6\epsilon_0$ و $E = 9\epsilon_0$ فانه علينا ان نقسم العدد المحصل سابقا علي 3! لان التبديلات الان غير مهمة بسبب ان الجسيمات متطابقة. اذن نحصل علي $54/6 = 9$ حالة ميكروسكوبية مختلفة.
- عند توزيع ثلاث بوزونات متطابقة علي $E = 3\epsilon_0$, $E = 3\epsilon_0$ و $E = 12\epsilon_0$ فانه علينا ان نقسم العدد المحصل سابقا علي 3 لان التبديلة الان غير مهمة بسبب ان الجسيمات متطابقة. اذن نحصل علي $3/3 = 1$ حالة ميكروسكوبية في هذه الحالة.

20. occupation numbers.

- عند توزيع ثلاث بوزونات متطابقة علي $E = 6\epsilon_0$, $E = 6\epsilon_0$ و $E = 6\epsilon_0$ فاننا نتطلق من ال 27 حالة ميكروسكوبية التي حصلنا عليها سابقا. من بين هذه الامكانيات الحالات الميكروسكوبية التي هي فعلا مختلفة هي كما يلي. كل الجسيمات تقع علي نفس الحالة الكمية علي المستوي الطاقوي $E = 6\epsilon_0$: 3 حالات. جسيمان يقعان علي نفس الحالة الكمية علي المستوي $E = 6\epsilon_0$: 6 حالات. كل جسيم يقع علي حالة مختلفة علي المستوي $E = 6\epsilon_0$: حالة واحدة. اذن هناك 10 حالات مختلفة.

الجسيمات بوزونات متطابقة ذات سبين يساوي واحد : في هذه الحالة لدينا ثلاث حالات سبين مختلفة كل مرة. اذن لدينا الاتي:

- عند توزيع ثلاث بوزونات متطابقة علي $E = 3\epsilon_0$, $E = 6\epsilon_0$ و $E = 9\epsilon_0$ فانه لدينا 9 حالات ميكروسكوبية مختلفة. عند اضافة السبين يصبح عدد الحالات $9.3.3.3 = 243$ حالة ميكروسكوبية.
- عند توزيع ثلاث بوزونات متطابقة علي $E = 3\epsilon_0$, $E = 3\epsilon_0$ و $E = 12\epsilon_0$ فانه لدينا حالة ميكروسكوبية واحدة. عند اضافة السبين فان الجسيمين علي المستوي $E = 3\epsilon_0$ لهما 6 حالات سبين مختلفة اما الجسيم الاخر فان له 3 حالات سبين مختلفة. اذن يصبح لدينا $6.3 = 18$ حالة ميكروسكوبية.
- من اجل ثلاث بوزونات متطابقة موزعة علي $E = 6\epsilon_0$, $E = 6\epsilon_0$ و $E = 6\epsilon_0$ كان لدينا $3 + 6 + 1 = 10$ امكانيات. من اجل الامكانيات الثلاث الاولي يمكن لكل الجسيمات ان يكون لها نفس السبين (ثلاث حالات), جسيمان لهما نفس السبين (ست حالات) او كل جسيم له سبين مختلف (حالة واحدة). اذن 3 تصبح 3.10 حالة. من اجل الامكانيات الستة التالية فان الجسيمين اللذين يقعان علي نفس الحالة الكمية لهما 6 حالات سبين مختلفة اما الجسيم الثالث فله 3 حالات سبين مختلفة. اذن 6 تصبح 6.3.6. من اجل الامكانية الاخيرة لدينا 3.3.3 حالة سبين مختلفة. اذن لدينا في الاجمال $3.10 + 6.3.6 + 1.3.3.3 = 165$ حالة ميكروسكوبية.

الجسيمات فرميونات متطابقة ذات سبين يساوي نصف : في هذه الحالة لدينا حالتي سبين مختلفة كل مرة. ايضا الفرميونات لا يمكن ان تحتل نفس الحالة الكمية مبدأ الاستبعاد لباولي [21] . اذن لدينا الاتي:

- عند توزيع ثلاث فرميونات متطابقة علي $E = 3\epsilon_0$, $E = 6\epsilon_0$ و $E = 9\epsilon_0$ فانه لدينا 9 حالات ميكروسكوبية مختلفة. عند اضافة السبين يصبح عدد الحالات $9.2.2.2 = 72$ حالة ميكروسكوبية.
- عند توزيع ثلاث فرميونات متطابقة علي $E = 3\epsilon_0$, $E = 3\epsilon_0$ و $E = 12\epsilon_0$ فانه لدينا حالة ميكروسكوبية واحدة. عند اضافة السبين فان الجسيمين علي المستوي $E = 3\epsilon_0$ لهما حالة سبين واحدة لان السبين يجب ان يكون مقترنا هنا حسب مبدأ الاستبعاد لباولي اما الجسيم الاخر فان له حالتي سبين مختلفتين. اذن يصبح لدينا $1.2 = 2$ حالة ميكروسكوبية.
- من اجل ثلاث فرميونات متطابقة موزعة علي $E = 6\epsilon_0$, $E = 6\epsilon_0$ و $E = 6\epsilon_0$ يمكن ان يكون لدينا $6 + 1 = 7$ امكانيات. من اجل الامكانيات الستة الاولي فان الجسيمين اللذين يقعان علي نفس الحالة الكمية لهما حالة سبين واحدة لان السبين لا يمكن الا ان يكون مقترنا هنا حسب مبدأ الاستبعاد لباولي اما الجسيم الثالث فله حالتي سبين مختلفتين. اذن 6 تصبح 6.2. من اجل الامكانية الاخيرة لدينا 2.2.2 حالة سبين مختلفة. اذن لدينا في الاجمال $6.2 + 1.2.2.2 = 20$ حالة ميكروسكوبية.

تمرين 2:

- $$E = \epsilon_0 n^2 \ , \ \epsilon_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}. \tag{14.194}$$

- -

$$|n_1 s_1 m_1 > |n_2 s_2 m_2 > |n_3 s_3 m_3 > . \tag{14.195}$$

21. Pauli.

- توجد امكانيتان: (A) , $|9\epsilon_0 > |9\epsilon_0 > |9\epsilon_0 >$ (B) , $|25\epsilon_0 > |\epsilon_0 > |\epsilon_0 >$.
- اذا كانت الجسيمات متمايزة بدون سبين فان عدد الحالات هو كما يلي: (A) 1 , (B) 3.
- اذا كانت الجسيمات متطابقة ذات سبين $s = 0$ فان عدد الحالات هو كما يلي: (A) 1 , (B) 1.

اذا كانت الجسيمات متطابقة ذات سبين $s = 1$ فان عدد الحالات هو كما يلي: (A) 10: كل الجسيمات لها نفس السبين (3), جسيمان لهما نفس السبين و الاخر مختلف (6), سبينات الجسيمات كلها مختلفة (1) , (B) 18: الجسيمان اللذان يقعان علي نفس المستوي لهما سته حالات سبين و الجسيم الاخير له ثلاث حالات سبين.

اذا كانت الجسيمات متطابقة ذات سبين $s = 1/2$ فان عدد الحالات هو كما يلي: (A) 0: مبدأ الاستبعاد لباولي , (B) 2: الجسيمان اللذان يقعان علي نفس المستوي لهما حالة سبين و احدة و الجسيم الاخير له حالاتي سبين.

تمرين 3:

- نعرف ان الطاقة تعطي ب

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2 n^2}{2mL^2}. \tag{14.196}$$

مباشرة عدد الحالات يعطي ب

$$\Phi(E) = n = \frac{L}{\pi\hbar}\sqrt{2mE}. \tag{14.197}$$

اذن

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE}\delta E = n = \frac{L}{2\pi\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}}\delta E. \tag{14.198}$$

- في الميكانيك الكلاسيكي لدينا

$$\begin{aligned}\Phi(E) &= \frac{1}{h}\int_{H\leq E} dxdp \\ &= \frac{2L}{h}\int_0^{p\leq\sqrt{2mE}} dp \\ &= \frac{2L}{h}\sqrt{2mE}.\end{aligned} \tag{14.199}$$

هذه نفس العبارة التي حصلنا عليها في الميكانيك الكمي.

تمرين 4: نحسب

$$\begin{aligned}\Phi(E) &= \frac{1}{h^3}\int_{H\leq E} dxdydzdp_xdp_ydp_z \\ &= \frac{V}{h^3}\int_{p_x^2+p_y^2+p_z^2\leq 2mE} dp_xdp_ydp_z \\ &= \frac{V}{h^3}\frac{4}{3}\pi(2mE)^{3/2}.\end{aligned} \tag{14.200}$$

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE}\delta E. \tag{14.201}$$

عند اضافة سبين s فاننا نضرب عدد الحالات ب $2s+1$.

تمرين 5:

- الفضاء الطوري له سته ابعاد هي $x_1, p_1, x_2, p_2, x_3, p_3$. الهاميلتونية تعطي ب

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p_3^2}{2m}. \tag{14.202}$$

-

$$\begin{aligned} \Phi(E) &= \frac{1}{h^3}\int_{H\leq E} dx_1 dx_2 dx_3 dp_1 dp_2 dp_3 \\ &= \frac{L^3}{h^3}\int_{p_1^2+p_2^2+p_3^2\leq 2mE} dp_1 dp_2 dp_3 \\ &= \frac{L^3}{h^3}\frac{4}{3}\pi(2mE)^{3/2}. \end{aligned} \tag{14.203}$$

-

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{d\Phi(E)}{dE}\delta E \\ &= \frac{4\pi L^3 m}{h^3}(2mE)^{1/2}\delta E. \end{aligned} \tag{14.204}$$

- نضرب في اثنين.
- نضرب في $2s+1$.
- نقسم علي $3!$.

تمرين 8: نحصل علي

$$\Phi(E) = \frac{L^3}{h^3}\frac{4}{3}\pi\sqrt{8m^3}E^{3/2} = \frac{\pi}{6}(E/\epsilon_0)^{3/2}. \tag{14.205}$$

$$\Omega(E) = 4\pi\frac{L^3}{h^3}\sqrt{2m^3}E^{1/2}\delta E = \frac{\pi}{4}(E/\epsilon_0)^{1/2}\delta E/\epsilon_0. \tag{14.206}$$

نتصور ان $N = 3$ عدد كبير بحيث يمكننا ان نحسب الانتروبي من العبارة

$$\frac{S}{k} = \ln\Phi \Rightarrow S = k\ln\frac{\pi}{6} + \frac{3k}{2}\ln\frac{E}{\epsilon_0}. \tag{14.207}$$

الطاقة الداخلية تعطي بالعبارة

$$E = \epsilon_0 e^{-\frac{2}{3}\ln\frac{\pi}{6}} e^{\frac{2S}{3k}}. \tag{14.208}$$

نحسب المقادير الترموديناميكية

$$T = (\frac{\partial E}{\partial S})_{V,N} = \frac{2}{3k}E \Rightarrow E = \frac{3}{2}kT. \tag{14.209}$$

$$P = -(\frac{\partial E}{\partial V})_{S,N} = -(\frac{\partial \epsilon_0}{\partial V})_{S,N}\frac{1}{\epsilon_0}.E = \frac{2}{L}E \Rightarrow PL = 2E = 3kT. \tag{14.210}$$

تمرين 9:

- عدد ابعاد الفضاء الطوري هو 2 باحداثيات معطاة ب x و p. الهاميلتونية تعطي ب

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2. \tag{14.211}$$

معادلات هاميلتون

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} = \dot{x}. \tag{14.212}$$

$$\frac{\partial H}{\partial x} = kx = -\dot{p}. \tag{14.213}$$

اذن الحركة دورية بتواتر زاوي

$$\Omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \tag{14.214}$$

الحركة دورية تعطي صراحة بالحلول

$$x = A\cos(\Omega t + \phi)\ ,\ p = m\dot{x} = -mA\Omega\sin(\Omega t + \phi). \tag{14.215}$$

نحسب بالتالي

$$H = \frac{A^2 k}{2} \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2H}{m\Omega^2}}. \tag{14.216}$$

-

$$\begin{aligned} \Phi(E) &= \frac{1}{h}\int_{H\leq E} dxdp \\ &= \frac{1}{h}\int_{p^2/b^2+x^2/a^2\leq 1} dxdp. \end{aligned} \tag{14.217}$$

نحصل اذن علي مساحة قطع ناقص بانصاف محاور

$$a = \sqrt{\frac{2E}{k}}\ ,\ b = \sqrt{2mE}. \tag{14.218}$$

مساحة القطع الناقص $x^2/a^2 + y^2/b^2 = 1$ تحسب كالاتي

$$\begin{aligned} S &= \int_{-a}^{a} dx \int_{-b\sqrt{1-x^2/a^2}}^{b\sqrt{1-x^2/a^2}} dy \\ &= 2ba\int_{-a}^{a} \frac{dx}{a}\sqrt{1-x^2/a^2} \\ &= 2ab\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos\phi d\phi \\ &= ab\pi. \end{aligned} \tag{14.219}$$

اذن عدد الحالات هو

$$\Phi(E) = \frac{E}{\hbar\Omega}. \tag{14.220}$$

•

$$\Omega(E) = \frac{\delta E}{\hbar\Omega}. \quad (14.221)$$

•

$$p\frac{\partial H}{\partial p} + x\frac{\partial H}{\partial x} = 2H. \quad (14.222)$$

اذن

$$\begin{aligned}\int_0^E 2H dpdx &= \int_0^E p\frac{\partial H}{\partial p}dpdx + \int_0^E x\frac{\partial H}{\partial x}dpdx \\ &= \int_0^E p\frac{\partial (H-E)}{\partial p}dpdx + \int_0^E x\frac{\partial (H-E)}{\partial x}dpdx \\ &= -2\int_0^E (H-E)dpdx. \quad (14.223)\end{aligned}$$

اذن

$$\begin{aligned}< H > &= \frac{\frac{d}{dE}\int_0^E H dpdx}{\frac{d}{dE}\int_0^E dpdx} \\ &= \frac{\frac{d}{dE}\int_0^E (E-H)dpdx}{\frac{d}{dE}\int_0^E dpdx} \\ &= \frac{\int_0^E dpdx}{\frac{d}{dE}\int_0^E dpdx} \\ &= \frac{\Phi}{d\Phi/dE} \\ &= \frac{1}{d\ln\Phi/dE} \\ &= \frac{k}{dS/dE} \\ &= kT. \quad (14.224)\end{aligned}$$

استخدمنا اعلاه العلاقة

$$\frac{d}{dx}\int_0^{h(x)} f(x,y)dy = \int_0^{h(x)} \frac{\partial}{\partial x}f(x,y)dy + h^{'}(x)f(x,h(x)). \quad (14.225)$$

تمرين 10:

• الطاقة داخل مكعب تعطي ب

$$E = \epsilon_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (14.226)$$

بالنسبة للمكعب الاول هناك تمثيلتان طاقويتان:

- **A** : الجسيمان علي المستوي الطاقوي $E = 6\epsilon_0$. لان هذا المستوي منحل ثلاث مرات لدينا اذن $3.3 = 9$ حالة ميكروسكوبية ممكنة.
- **B** : احد الجسيمان علي المستوي $E = 3\epsilon_0$ و الاخر علي المستوي $E = 9\epsilon_0$. لان $E = 3\epsilon_0$ غير منحل و $E = 9\epsilon_0$ منحل ثلاث مرات لدينا $3.2 = 6$ حالة ميكروسكوبية حيث 2 راجع الي تمايز الجسيمات .

عدد الحالات الميكروسكوبية في المكعب الاول هو $\Omega_I = 9 + 6 = 15$.
بالنسبة للمكعب الثاني الجسيم يغع علي المستوي $E = 9\epsilon_0$. اذن هناك ثلاث حالات ميكروسكوبية اي $\Omega_{II} = 3$.
لان الجدار الفاصل اديباباتيكي فان عدد الحالات الكلي هو $\Omega_I.\Omega_{II} = 15.3 = 45$.

- لما ننزع الجدار الفاصل فان الحجم يصبح متوازي اسطح. الطاقة تعطي الان ب

$$\begin{aligned} E &= \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}(n_x^2/L_x^2 + n_y^2/L_y^2 + n_z^2/L_z^2) \\ &= \epsilon_0(n_x^2/4 + n_y^2 + n_z^2). \end{aligned} \quad (14.227)$$

هناك طاقات تساوي $\epsilon_0 p/4$ حيث p عدد طبيعي لا يقبل القسمة علي 4 و لانه لدينا ثلاث جسيمات (عدد فردي) فان هذه الطاقات لا يمكن ان تجمع ل $21\epsilon_0$. يتبقي لنا الطاقات التالية:

- $E = 3\epsilon_0$: $(n_x, n_y, n_z) = (2,1,1)$.
- $E = 6\epsilon_0$: $(n_x, n_y, n_z) = (2,1,2), (2,2,1), (4,1,1)$.
- $E = 9\epsilon_0$: $(n_x, n_y, n_z) = (2,2,2), (4,1,2), (4,2,1)$.
- $E = 11\epsilon_0$: $(n_x, n_y, n_z) = (2,3,1), (2,1,3)$.
- $E = 12\epsilon_0$: $(n_x, n_y, n_z) = (4,2,2)$.
- $E = 14\epsilon_0$: $(n_x, n_y, n_z) = (2,3,2), (2,2,3)$.
- $E = 18\epsilon_0$: $(n_x, n_y, n_z) = (2,4,1), (2,1,4)$.

اذن هناك ثلاث تمثيلات طاقوية ممكنة:

- **A** : جسيمان علي المستوي الطاقوي $E = 6\epsilon_0$ و الاخر علي المستوي الطاقوي $E = 9\epsilon_0$. الجسيم علي المستوي $E = 9\epsilon_0$ له ثلاث امكانيات, الجسيمان علي المستوي $E = 6\epsilon_0$ لهما تسعة امكانيات و تمايز الجسميات يؤدي الي معامل ضرب يساوي ثلاثة. اذن هناك $3.9.3 = 81$ حالة ميكروسكوبية ممكنة.
- **B** : جسيم علي المستوي $E = 3\epsilon_0$, الجسيم الثاني علي المستوي $E = 6\epsilon_0$ و الثالث علي المستوي $E = 12\epsilon_0$. الجسيم علي المستوي $E = 3\epsilon_0$ له امكانية واحدة, الجسيم علي المستوي $E = 6\epsilon_0$ له ثلاث امكانيات, الجسيم علي المستوي $E = 12\epsilon_0$ له امكانية واحدة و تمايز الجسيمات يؤدي الي !3. اذن لدينا $6.1.3.1 = 18$ حالة ميكروسكوبية.
- **C** : جسيمان علي المستوي الطاقوي $E = 9\epsilon_0$ و الاخر علي المستوي الطاقوي $E = 3\epsilon_0$. الجسيمان علي المستوي $E = 9\epsilon_0$ لهما تسعة امكانيات, الجسيم علي المستوي $E = 3\epsilon_0$ له امكانية واحدة و تمايز الجسميات يؤدي الي معامل ضرب يساوي ثلاثة. اذن هناك $3.9.1 = 27$ حالة ميكروسكوبية ممكنة.

عدد الحالات الاجمالي هو $27 + 18 + 81$. عدد الحالات يزداد عند رفع الحاجز الاديباباتيكي.

تمرين 11:

- بالنسبة للعلبة الاولي لدينا تمثيلتان طاقويتان: (A) الجسيمان علي المستوي الطاقوي $E = 6\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات. اذن هناك $3.3 = 9$ حالة ميكروسكوبية. (B) جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 9\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات و جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 3\epsilon_0$ غير المنحل. اذن هناك $3.2 = 6$ حالة ميكروسكوبية. عدد الحالات الاجمالية بالنسبة للمكعب الاول هو $\Omega_I = 9 + 6 = 15$.

بالنسبة للعلبة الثانية لدينا ايضا تمثيلتان طاقويتان: (A) الجسيمان علي المستوي الطاقوي $E = 9\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات. اذن هناك $3.3 = 9$ حالة ميكروسكوبية. (B) جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 6\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات و جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 12\epsilon_0$ غير المنحل. اذن هناك $3.2 = 6$ حالة ميكروسكوبية. عدد الحالات الاجمالية بالنسبة للمكعب الثاني هو $\Omega_{II} = 9 + 6 = 15$.

عدد الحالات الكلي هو $\Omega = \Omega_I.\Omega_{II} = 15.15 = 225$ حالة ميكروسكوبية.

- – يمكن ان تتوزع الطاقة كما يلي: (A) $E_I = 6\epsilon_0$, $E_{II} = 24\epsilon_0$ و العكس. (B) $E_I = 9\epsilon_0$, $E_{II} = 21\epsilon_0$ و العكس. (C) $E_I = 12\epsilon_0$, $E_{II} = 18\epsilon_0$ و العكس. (D) $E_I = 15\epsilon_0$, $E_{II} = 15\epsilon_0$.
– (A): العلبة الاولي: الجسيمان علي المستوي الطاقوي $E = 3\epsilon_0$ (حالة واحدة). العلبة الثانية: الجسيمان علي المستوي الطاقوي $E = 12\epsilon_0$ (حالة واحدة), جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 18\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات و الجسيم الاخر علي المستوي الطاقوي $E = 6\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات (تسعة حالات), جسيم عي المستوي الطاقوي $E = 21\epsilon_0$ المنحل ستة مرات و الجسيم الاخر علي المستوي الطاقوي $E = 3\epsilon_0$ (12 حالة). اذن هناك $\Omega_A = \Omega_1.\Omega_2.2 = 1.31.2 = 62$ حالة.
(B): العلبة الاولي: جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 3\epsilon_0$ و جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 6\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات (ستة حالات). العلبة الثانية: جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 3\epsilon_0$ و جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 18\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات (ستة حالات), جسيم عي المستوي الطاقوي $E = 9\epsilon_0$ المنحل ثلاثة مرات و الجسيم الاخر علي المستوي الطاقوي $E = 12\epsilon_0$ (ستة حالات). اذن هناك $\Omega_B = \Omega_1.\Omega_2.2 = 6.12.2 = 144$ حالة.
(C): العلبة الاولي: جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 3\epsilon_0$ و جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 9\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات (ستة حالات), الجسيمان علي المستوي الطاقوي $E = 6\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات (تسعة حالات). العلبة الثانية: جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 12\epsilon_0$ و جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 6\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات (ستة حالات), الجسيمان عي المستوي الطاقوي $E = 9\epsilon_0$ المنحل ثلاثة مرات (تسعة حالات). اذن هناك $\Omega_C = \Omega_1.\Omega_2.2 = 15.15.2 = 450$ حالة.
(D): العلبة الاولي: جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 6\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات و جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 9\epsilon_0$ المنحل ثلاث مرات (18 حالة), جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 3\epsilon_0$ و جسيم علي المستوي الطاقوي $E = 12\epsilon_0$ (حالتان). العلبة الثانية: نفس التعداد. اذن هناك $\Omega_D = \Omega_1.\Omega_2 = 20.20 = 400$ حالة.
– العدد الاجمالي للحالات الميكروسكوبية هو

$$\Omega = \Omega_A + \Omega_B + \Omega_C + \Omega_D = 62 + 144 + 450 + 400 = 1056. \quad (14.228)$$

حسب مسلمة تساوي الاحتمال فان احتمال الحصول علي اي حالة ميكروسكوبية هو

$$P = 1/1056. \quad (14.229)$$

نحسب ايضا الاحتمالات

$$P(E_I = 6\epsilon_0) = 31/1056\ ,\ P(E_I = 9\epsilon_0) = 72/1056$$
$$P(E_I = 15\epsilon_0) = 400/1056\ ,\ P_I(E_I = 12\epsilon_0) = 225/1056. \quad (14.230)$$

تمرين 12:

- المكاملة بالتجزئة.
- استخدم الخاصية التي برهنا عليها في السؤال السابق.
- المكاملة بالتجزئة و تغيير المتغير $x = az^2$ يؤديان الي العلاقات

$$\begin{aligned}(1/2)! = \Gamma(3/2) &= \frac{1}{2}\int_0^\infty x^{-1/2}e^{-x}dx \\ &= -a^{3/2}\frac{d}{da}\int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-az^2} \\ &= -a^{3/2}\frac{d}{da}(\sqrt{\pi}a^{-1/2}) \\ &= \frac{1}{2}\sqrt{\pi}. \quad (14.231)\end{aligned}$$

اذن

$$(3/2)! = (1/2)\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}/4. \quad (14.232)$$

- انظر الي المحاضرة.

باب 15

المجموعة القانونية

15.1 المجموعة القانونية

نعتبر فى هذا الفصل جملة ترموديناميكية $\mathcal{S}$ فى حالة توازن حرارى مع خزان حرارى $\mathcal{T}$ موضوع عند درجة حرارة T. هذا يعنى بالخصوص أن الجملة $\mathcal{S}+\mathcal{T}$ هى جملة معزولة فى حالة توازن احصائى و بالتالى يمكن ان نطبق المجموعة الميكروقانونية عليها. طاقة هذه الجملة الكلية هى E_0 ونفترض أن الجملة $\mathcal{S}$ هى فى حالة ميكروسكوبية j ذات طاقة تساوى E_r. لدينا اذن فى النهاية الترموديناميكية

$$E_0 = E_r + E_T, \tag{15.1}$$

حيث E_T هى طاقة الخزان الحرارى. ليكن $\Omega_T(E_T)$ هو عدد الحالات الميكروسكوبية المسموح بها للخزان الحرارى ذات الطاقة E_T. اذن احتمال أن تكون الجملة $\mathcal{S}$ فى حالة ميكروسكوبية j ذات طاقة E_r يعطى بالضبط ب

$$P_j(E_r) = \frac{\Omega_T(E_0 - E_r)}{\Omega}, \tag{15.2}$$

حيث Ω هو عدد الحالات الميكروسكوبية المسموح بها للجملة الكلية $\mathcal{S}+\mathcal{T}$. من الواضح أن

$$\sum_r \sum_j P_j(E_r) = 1 \Rightarrow \Omega = \sum_r \sum_j \Omega_T(E_0 - E_r) = \frac{1}{\mathcal{N}}. \tag{15.3}$$

اذن

$$P_j(E_r) = \mathcal{N}' \Omega_T(E_0 - E_r). \tag{15.4}$$

لان الخزان الحرارى يحتوى على عدد أكبر بكثير من درجات الحرية بالمقارنة مع الجملة $\mathcal{S}$ فإن $E_r << E_T$ وبالتالى $E_r << E_0$. نعتبر الدالة $\ln \Omega_T(E_0 - E_r)$ التى تتغير فى نفس اتجاه الدالة $\Omega_T(E_0 - E_r)$ لكن ببطء شديد. اذن يمكن أن ننشر الدالة $\Omega_T(E_0 - E_r)$ نشر تايلورحول E_0 كالتالى

$$\ln \Omega_T(E_0 - E_r) = \ln \Omega_T(E_0) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_T}{\partial E}\right)_{E=E_0} E_r + ... \tag{15.5}$$

المشتقة الجزئية فى المعادلة اعلاه تحسب عند حجم ثابت و عدد جسيمات ثابت, وهى مرتبطة بدرجة حرارة الخزان بالعلاقة

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_T}{\partial E}\right)_{E=E_0} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_T}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{kT} = \beta. \tag{15.6}$$

نحصل اذن على

$$\ln \Omega_T(E_0 - E_r) = \ln \Omega_T(E_0) - \beta E_r + ... \tag{15.7}$$

اى

$$\Omega_T(E_0 - E_r) = \Omega_T(E_0) e^{-\beta E_r}. \tag{15.8}$$

الاحتمال ان تكون الجملة $\mathcal{S}$ فى حالة ميكروسكوبية j ذات طاقة E_r يصبح

$$P_j(E_r) = \mathcal{N}'\Omega_T(E_0)e^{-\beta E_r} = \mathcal{N}e^{-\beta E_r}. \tag{15.9}$$

شرط التنظيم يعطى الان

$$\frac{1}{\mathcal{N}} = Z = \sum_r \sum_j e^{-\beta E_r}. \tag{15.10}$$

تسمى Z دالة تقسيم الجملة. اذا كانت g_r هى درجة انحلال المستوى الطاقوى E_r نحصل على

$$Z = \sum_r g_r e^{-\beta E_r}. \tag{15.11}$$

احتمال أن تكون الجملة فى حالة ميكروسكوبية j ذات طاقة E_r, عندما تكون فى حالة توازن احصائى مع خزان حرارى عند درجة الحرارة T, يصبح

$$P_j(E_r) = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}. \tag{15.12}$$

هذا الاحتمال يسمى توزيع ماكسويل ويعرف ما يسمى بالمجموعة القانونية. احتمال ان نجد الجملة $\mathcal{S}$ بطاقة E_r هو

$$P(E_r) = \frac{g_r e^{-\beta E_r}}{Z}. \tag{15.13}$$

اذا كان طيف الطاقة مستمر نحصل فى المقابل على الاحتمال $P(E)dE$ حيث

$$P(E) = \frac{\Omega(E)e^{-\beta E}}{Z}\ ,\ Z = \int dE\Omega(E)e^{-\beta E}, \tag{15.14}$$

من الواضح أن $\Omega(E)$ هى كثافة عدد الحالات اى أن $\Omega(E)dE$ هو عدد الحالات بين E و $E + dE$.

المجموعة القانونية هى مجموعة من الجمل الترموديناميكية المتماثلة ماكروسكوبيا التى تكون فى حالة توازن احصائى او حرارى مع خزان حرارى عند درجة الحرارة T, والتى يعطى احتمال وجود اى منها فى حالة ميكروسكوبية j ذات طاقة E_r بتوزيع ماكسويل اعلاه. حسب الفرضية الارجودية فإن المتوسط فى الزمن المأخوذ فى جملة معينة يساوى المتوسط المأخوذ فى مجموعة الجمل فى لحظة معينة.

.

15.2 دالة التقسيم

نعتبر مجموعة مشكلة من جمل فى حالة توازن حرارى مع خزان حرارى عند درجة حرارة T ذات طاقات مختلفة E. لأن هذه الجمل فى حالة توازن حرارى مع الخزان الحرارى فان المتوسط فى الطاقة $< E >$ هو ثابت فى الزمن. هذه المجموعة كما سنبين تعطى بالضبط بالمجموعة القانونية. تذكر أنه فى حالة المجموعة الميكروقانونية فإن الجمل كانت معزولة و بالتالى فإن الطاقة نفسها كانت ثابتة فى الزمن. ليكن P_i احتمال ان تحتل الجملة الحالة الميكروسكوبية i. عند التوازن الاحصائى فإن انتروبى المعلومات

$$S = -k\sum_i P_i \ln P_i, \tag{15.15}$$

يجب ان يكون اعظميا حيث الجمع على i هو على جميع الحالات الميكروسكوبية المسموح بها للجملة. نبحث, كما فعلنا فى السابق, عن القيمة الاعظمية لانتروبى المعلومات مع قيد انحفاظ الاحتمال, بالاضافة الى القيد الاضافى الذى ينص على ثبوت قيمة الطاقة, اى يجب ان يكون لدينا

$$\sum_i P_i = 1. \tag{15.16}$$

$$\sum_i E_i P_i =< E > . \tag{15.17}$$

حيث E_i هى طاقة الحالة الميكروسكوبية i. نستخدم مرة اخرى طريقة مضروبات لاغرانج, ونعتبر الدالة

$$F = S - \lambda_1\big(\sum_i P_i - 1\big) - \lambda_2\big(\sum_i E_i P_i - < E >\big). \tag{15.18}$$

λ_1 و λ_2 هى بالضبط مضروبات لاغرانج. شرط القيمة الاعظمية يعطى ب

$$\frac{\partial F}{\partial P_i} = 0 \ , \ \forall i. \tag{15.19}$$

نحصل على

$$-k \ln P_i - k - \lambda_1 - \lambda_2 E_i = 0. \tag{15.20}$$

نعرف مضروبات لاغرانج بصورة مختلفة كالتالى

$$\lambda_1 = \lambda k \ , \ \lambda_2 = k\beta. \tag{15.21}$$

نحصل على

$$P_i = e^{-1-\lambda} e^{-\beta E_i}. \tag{15.22}$$

من شرط التنظيم نحصل مباشرة على الثابث

$$e^{-1-\lambda} = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}}. \tag{15.23}$$

اذن الاحتمال عند التوازن الاحصائى يعطى ب

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}. \tag{15.24}$$

هذا هو توزيع بولتزمان. الدالة Z هى ما تعرف بدالة التقسيم و تعرف ب

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \tag{15.25}$$

نحسب مباشرة الانتروبى عند التوازن و نجد

$$S = k\big(\ln Z + \beta < E >\big). \tag{15.26}$$

هذا هو الانتروبى الترموديناميكى. من الواضح ايضا أن $< E >$ هى الطاقة الداخلية U للجملة اى

$$U =< E > . \tag{15.27}$$

يمكننا اذن ان نعرف درجة حرارة الجملة بالعلاقة

$$(\frac{\partial S}{\partial U})_{V,N} = \frac{1}{T}. \tag{15.28}$$

اذن نحصل على

$$\beta = \frac{1}{kT}. \tag{15.29}$$

يمكن كتابة دالة التقسيم اعلاه على الشكل الاصرح

$$Z = \sum_r \sum_j e^{-\beta E_r}, \tag{15.30}$$

حيث الجمع على r هو الجمع على جميع المستويات الطاقوية و الجمع على j هو الجمع على جميع الحالات الميكروسكوبية التى لها طاقة E_r. اذا كانت درجة انحلال المستوى الطاقوى E_r هى g_r فإننا يمكن أن نكتب دالة التقسيم اعلاه على الشكل

$$Z = \sum_r g_r e^{-\beta E_r}. \tag{15.31}$$

فى الحالة التى تكون فيها المستويات الطاقوية مستمرة فإننا نكتب العلاقة اعلاه على الشكل

$$Z = \int \Omega(E) dE e^{-\beta E}. \tag{15.32}$$

$\Omega(E)$ هى كثافة الحالات عند الطاقة E اى أن $\Omega(E)dE$ هو عدد الحالات المحتواة بين E و $E + dE$.
الطلقة الداخلية تتعلق بدرجة الحرارة T, وبالمستويات الطاقوية E_r, أى بالحجم V و عدد الجسيمات N اى

$$Z = Z(T, V, N). \tag{15.33}$$

15.3 العلاقة بالمقادير الترموديناميكية

الطاقة الداخلية: من النقاش اعلاه يمكننا ان نكتب مباشرة احتمال ان نحصل على المستوى الطاقوى E_r كالاتى

$$P(E_r) = \frac{\sum_j e^{-\beta E_r}}{Z} = \frac{g_r e^{-\beta E_r}}{Z}. \tag{15.34}$$

الطاقة الداخلية هى القيمة المتوسطة للطاقة اى أنها تعطى بالعلاقة

$$\begin{aligned} U &= < E > \\ &= \sum_r E_r P(E_r) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_r \sum_j E_r e^{-\beta E_r} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ &= -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V,N}. \end{aligned} \tag{15.35}$$

لكن

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}. \tag{15.36}$$

اذن

$$U = < E >= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}. \tag{15.37}$$

المجموعة القانونية تحتوى على جمل, فى حالة توازن حرارى مع خزان حرارى, ذات طاقات مختلفة E بحيث أن المتوسط $< E >$ هو ثابت, عكس المجموعة الميكروقانونية التى تكون فيها كل الجمل معزولة حراريا و بالتالى لها نفس الطاقة E. نبرهن الان أن المجموعة القانونية هى رياضيا مكافئة للمجموعة الميكروقانونية.

الانحراف المعيارى للطاقة ΔE يحسب التقلب [1] فى الطاقة E حول المتوسط $< E >$ ويعطى بالعلاقة

$$\Delta E^2 =< E^2 > - < E >^2 . \tag{15.38}$$

نحسب الان

$$\begin{aligned} < E^2 > &= \sum_r E_r^2 P(E_r) \\ &= \frac{1}{Z}\sum_r \sum_j E_r^2 e^{-\beta E_r} \\ &= \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \\ &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2}\ln Z + < E >^2 . \end{aligned} \tag{15.39}$$

اذن

$$\begin{aligned} \Delta E^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2}\ln Z \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} < E > \\ &= kT^2\big(\frac{\partial < E >}{\partial T}\big)_{V,N} \\ &= kT^2 C_v. \end{aligned} \tag{15.40}$$

حيث C_v هى السعة الحرارية عند حجم ثابت. من الواضح اذن ان الطاقة الداخلية تزداد دائما مع ازدياد درجة الحرارة. اذن التقلب فى الطاقة هو تقلب عادي [2].

التقلب النسبى للطاقة يعرف بأخذ النسبة بين التقلب $< \Delta E >$ و المتوسط $< E >$ أى

$$\frac{\Delta E}{< E >} = \frac{kT}{< E >}\sqrt{\frac{C_v}{k}}. \tag{15.41}$$

اذا استخدمنا نتائج المجموعة الميكروقانونية بالنسبة لغاز المثالى المعطاة ب $< E >= 3NkT/2$ و $C_v = 3NK/2$ فإننا نحصل على

$$\frac{\Delta E}{< E >} = \sqrt{\frac{2}{3}}\frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{15.42}$$

اذن التقلب النسبى ينعدم عندما $N \longrightarrow \infty$. اذن عندما $N \longrightarrow \infty$ فإن الاغلبية الساحقة من الجمل فى المجموعة لها طاقة تساوى $< \Delta E >$ التى هى بالضبط الطاقة الداخلية. اذن المجموعة القانونية مكافئة للمجموعة الميكروقانونية بمعنى ان اغلبية الجمل فى المجموعة القانونية لها نفس الطاقة الداخلية. هذه النتيجة تعنى ايضا أنه يمكن استخدام المجموعة القانونية عوض المجموعة الميكروقانونية لوصف التوازن الاحصائى لجملة معزولة مكونة من عدد ضخم من درجات الحرية.

---

1. fluctuation.
2. normal fluctuation.

الضغط: نقوم بتغيير الحجم بطريقة شبه ساكنة بين V و $V+dV$ عند درجة حرارة ثابتة T وعدد جسيمات ثابت N. هذا يؤدى الى تغيير فى المستويات الطاقوية E_r. اذا كانت جملة من المجموعة فى حالة ميكروسكوبية ذات طاقة E_r, فإن الضغط يعطى ب

$$P_r = -(\frac{\partial E_r}{\partial V})_{T,N}. \tag{15.43}$$

قيمة الضغط التى نقيسها على المستوى الماكروسكوبى تعطى بالمتوسط

$$\begin{aligned} < P > &= \sum_r P_r P(E_r) \\ &= -\frac{1}{Z}\sum_r\sum_j \frac{\partial E_r}{\partial V} e^{-\beta E_r} \\ &= \frac{1}{\beta Z}\frac{\partial}{\partial V}\sum_r\sum_j e^{-\beta E_r} \\ &= \frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ &= kT(\frac{\partial \ln Z}{\partial V})_{T,N}. \end{aligned} \tag{15.44}$$

الانتروبى و الطاقة الحرة: نعتبر الحالة التى يكون فيها عدد جسيمات ثابت بحيث تصبح دالة التقسيم لا تتعلق الا بدرجة الحرارة و الحجم اى $Z = Z(T,V)$. نحسب مباشرة

$$\begin{aligned} d\ln Z &= \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V}dV \\ &= - < E > d\beta + \beta < P > dV. \end{aligned} \tag{15.45}$$

من جهة أخرى

$$d(\beta < E >) = < E > d\beta + \beta d < E > . \tag{15.46}$$

نأخذ مجموع المعادلتين اعلاه لنحصل على

$$d(\ln Z + \beta < E >) = \beta(d < E > + < P > dV). \tag{15.47}$$

بعبارة اخرى

$$d < E >= - < P > dV + kTd(\ln Z + \beta < E >). \tag{15.48}$$

نحصل اذن على الانتروبى

$$dS = kd(\ln Z + \beta < E >) \Rightarrow S = k(\ln Z + \beta < E >). \tag{15.49}$$

عند درجة حرارة الصفر المطلق, اى لما $\beta \longrightarrow \infty$, فان $Z \longrightarrow g_0$, $< E > \longrightarrow 0$ و $S \longrightarrow k\ln g_0$, حيث g_0 هى درجة انحلال المستوى الطاقوى الاساسى. اى اننا نختار ثابت التكامل بحيث نحصل على المبدأ الثالث للترموديناميك.
المعادلة اعلاه يمكن كتابتها على الشكل المكافئ

$$< E > -TS = -kT\ln Z. \tag{15.50}$$

هذا هو تعريف الطاقة الحرة بالضبط اى

$$F = -kT\ln Z \Rightarrow Z = e^{-\beta F}. \tag{15.51}$$

15.4 النظرية الحركية للغازات: توزيع ماكسويل

نعتبر غاز مثالى كلاسيكى متجانس اى احادى الذرة داخل علبة حجمها V. نفترض أن درجة الحرارة غير قريبة جدا من الصفر المطلق وبالتالى يمكن تطبيق قوانين الميكانيك الكلاسيكى على الغاز. نفترض ايضا أن الذرات غير متطابقة وبالتالى يمكن ان نعتبر ذرة بعينها تحت تأثير الذرات الاخرى التى تتصرف اذن بالنسبة لها كخزان حرارى. الطاقة الحركية لهذه الذرة اذا كان شعاع موضعها بين $\vec{r}$ و $\vec{r}+d\vec{r}$ وشعاع كمية حركتها بين $\vec{p}$ و $\vec{p}+d\vec{p}$ تعطى ب

$$E=\frac{\vec{p}^2}{2m}, \tag{15.52}$$

حيث m هى كتلة الذرة. عدد الحالات الميكروسكوبية $dN(\vec{r},\vec{p})$ التى لها هذه الطاقة هو عدد الحالات المحتواة داخل الحجم فى الفضاء الطورى $d\vec{r}d\vec{p}$ ويعطى ب

$$dN(\vec{r},d\vec{p})=\frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}, \tag{15.53}$$

حيث h^3 هو الحجم فى الفضاء الطورى الذى يحتوى على حالة ميكروسكوبية واحدة. لاحظ ان هذا العدد لا يتعلق لا ب $\vec{r}$ و لا $\vec{p}$. الاحتمال $\mathcal{P}(\vec{r},\vec{p})d\vec{r}d\vec{p}$ فى أن نجد الذرة فى الحجم $d\vec{r}d\vec{p}$ يعطى بتوزيع بولتزمان فى حالة طيف مستمر أى

$$\mathcal{P}(\vec{r},\vec{p})d\vec{r}d\vec{p}=\frac{1}{Z}\frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}e^{-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}}. \tag{15.54}$$

دالة التقسيم Z نحصل عليها من شرط التنظيم $\int\mathcal{P}(\vec{r},\vec{p})d\vec{r}d\vec{p}=1$ و بالتالى تعطى ب

$$Z=\int\frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}e^{-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}}. \tag{15.55}$$

التكامل على الفضاء هين يعطى مباشرة حجم العلبة V. التكامل على كمية الحركة يعطى ب

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V}{h^3}\left(\int dp_x e^{-\beta\frac{p_x^2}{2m}}\right)^2 \\ &= \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \\ &= \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}. \end{aligned} \tag{15.56}$$

الاحتمال $\mathcal{P}(\vec{p})d\vec{p}$ فى أن نجد الذرة بكمية حركة بين $\vec{p}$ و $\vec{p}+d\vec{p}$ فى أى مكان من العلبة يعطى ب

$$\mathcal{P}(\vec{p})d\vec{p}=\int_V\mathcal{P}(\vec{r},\vec{p})d\vec{r}d\vec{p}=\frac{1}{(2\pi mKT)^{3/2}}e^{-\frac{\vec{p}^2}{2kTm}}d\vec{p}. \tag{15.57}$$

بالتعويض ب $\vec{p}=m\vec{v}$ نحصل على توزيع السرعات

$$\mathcal{P}(\vec{v})d\vec{v}=\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}}d\vec{v}. \tag{15.58}$$

هذا هو توزيع ماكسويل للسرعات.

بطريقة أخرى, ليكن $f(\vec{r},\vec{v})d\vec{r}d\vec{v}$ عدد الذرات التى تقع بين $\vec{r}$ و $\vec{r}+d\vec{r}$ و التى لها سرعة بين $\vec{v}$ و $\vec{v}+d\vec{v}$. من الواضح أن

$$f(\vec{r},\vec{v})d\vec{r}d\vec{v}=Ce^{-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}}d\vec{r}d\vec{v}. \tag{15.59}$$

شرط التنظيم يعطى ب

$$\int f(\vec{r},\vec{v})d\vec{r}d\vec{v} = N, \tag{15.60}$$

حيث N هو عدد ذرات الغاز فى الحجم V. اجراء التكامل على نفس منوال الحساب اعلاه نحصل على

$$CV(\frac{2\pi kT}{m})^{3/2} = N. \tag{15.61}$$

اذن نحصل على التوزيع

$$f(\vec{r},\vec{v}) = \rho(\frac{m}{2\pi kT})^{3/2}e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}}, \tag{15.62}$$

حيث $\rho = N/V$ هو عدد الذرات فى وحدة الحجم و هو ثابت. هذا هو توزيع ماكسويل بدلالة عدد الذرات فى وحدة الحجم فى وحدة السرعات.

توزيع ماكسويل هو توزيع متوحد المناحى [3] لانه لا يتعلق الا ب $\vec{v}^2$. بالتالى فان توزيع مركبات السرعة فى أى اتجاه من الفضاء سيكون هو نفسه. لنحسب توزيع السرعات $g(v_x)$ الذى يوافق المركبة v_x.

$g(v_x)dv_x$ هو عدد الذرات فى وحدة الحجم التى لها سرعة ذات مركبة فى الاتجاه x بين v_x و $v_x + dv_x$. اذن مركبات السرعة فى الاتجاهين y و z يمكن ان تأخذ اى قيمة. لدينا اذن

$$\begin{aligned} g(v_x) &= \int dv_y \int dv_z f(\vec{r},\vec{v}) \\ &= \rho(\frac{m}{2\pi kT})^{3/2}e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \int dv_y e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \int dv_z e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \\ &= \rho(\frac{m}{2\pi kT})^{1/2}e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}. \end{aligned} \tag{15.63}$$

لدينا شرط التنظيم

$$\int dv_x g(v_x) = \rho. \tag{15.64}$$

توزيع السرعة $g(v_x)$ هو توزيع غوس مركز حول $v_x = 0$. نحسب القيم المتوسطة

$$< v_x >= \frac{1}{\rho}\int dv_x v_x g(v_x) = 0. \tag{15.65}$$

$$\begin{aligned} < v_x^2 >= \frac{1}{\rho}\int dv_x v_x^2 g(v_x) &= (\frac{m}{2\pi kT})^{1/2} \int dv_x v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \\ &= (\frac{m}{2\pi kT})^{1/2}(-2kT\frac{\partial}{\partial m}) \int dv_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \\ &= \frac{kT}{m}. \end{aligned} \tag{15.66}$$

اذن الانحراف المعيارى فى السرعة الذى يقيس التقلب Δv_x فى قيم السرعة v_x حول القيمة المتوسطة $< v_x >$ يعطى بالضبط ب

$$\Delta v_x = \sqrt{< v_x^2 > - < v_x >^2} = \sqrt{\frac{kT}{m}}. \tag{15.67}$$

3. isotropic.

لأن توزيع السرعات متوحد المناحى فإن القيمة المتوسطة للطاقة الحركية لذرة من ذرات الغاز تعطى ب

$$\frac{1}{2}m < v^2 >= \frac{1}{2}m(< v_x^2 > + < v_y^2 > + < v_z^2 >) = \frac{3}{2}m < v_x^2 >= \frac{3}{2}kT. \quad (15.68)$$

هذه النتيجة هى احدى التطبيقات الخاصة لمبرهنة تساوى الطاقة.
يمكن ان نعيد الحساب فى الاحداثيات الكروية كالتالى. ليكن $g(v)dv$ عدد الذرات فى وحدة الحجم التى لها سرعة ذات طويلة بين v و $v+dv$. هذا العدد يعطى بالتكامل التالى

$$\begin{aligned} g(v)dv &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta v^2 dv f(\vec{r},\vec{v}) \\ &= 4\pi v^2 dv f(\vec{r},\vec{v}) \\ &= 4\pi\rho\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \end{aligned} \quad (15.69)$$

شرط التنظيم مازال يعطى ب

$$\int dv g(v) = \rho. \quad (15.70)$$

نلاحظ ان $g(0) = g(\infty) = 0$. اذن التوزيع $g(v)$ يمر بقيمة اعظمية تعطى بالشرط $dg(v)/dv = 0$. هذه القيمة الاعظمية تسمى بالقيمة الاكثر احتمالا وتعطى ب

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (15.71)$$

هذه القيمة الاكثر احتمالا تختلف عن القيمة المتوسطة التى تعطى ب

$$\begin{aligned} < v > &= \frac{1}{\rho}\int dv v g(v) \\ &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \end{aligned} \quad (15.72)$$

نحسب ايضا

$$\begin{aligned} < v^2 > &= \frac{1}{\rho}\int dv v^2 g(v) \\ &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\ &= \frac{3kT}{m}. \end{aligned} \quad (15.73)$$

الطاقة المتوسطة تعطى اذن كما فى السابق ب

$$\frac{1}{2}m < v^2 > = \frac{3kT}{2}. \quad (15.74)$$

15.5 البارامغناطيسية

نعتبر جملة مكونة من N ذرة متطابقة ذات سبين $1/2$ غير متفاعلة فيما بينها فى حالة سكون موزعة على شبكة خطية عمودية للمحور z. اذا افترضنا أن كل ذرة لديها الكترون عازب واحد فى طبقة s, اى ان العزم المدارى صفر, فإن العزم الثنائى المغناطيسى يعطى ب

$$\vec{M} = g\frac{e}{2m}\vec{s}, \quad (15.75)$$

حيث e و m هما شحنة و كتلة الالكترون, $\vec{s}$ هو شعاع العزم الحركى الذاتى اى السبين, و g هو معامل لاندى [4] الذى يساوى 2 بالنسبة للالكترون. لان السبين يساوى $1/2$ فإن اسقاط العزم المغناطيسى على المحور z يمكن ان يعطى قيميتن فقط: $\pm M$. اذن اذا طبقنا حقل مغناطيسى $\vec{B}$ فى الاتجاه z فإن الطاقة الكامنة لكل ذرة لا يمكن ان تأخذ الا قيمتين: $E_+ = -MB$ اذا كان $\vec{M}$ موازى ل $\vec{B}$ او $E_- = MB$ اذا كان $\vec{M}$ عكس $\vec{B}$.

اذا كانت درجة حرارة الشبكة ثابتة تساوى T, فإنه يمكننا ان نطبق على كل ذرة المجموعة القانونية لان الذرات تتصرف فعليا كذرات متمايزة بسبب الشبكة. باقى الذرات اذن تتصرف كخزان حرارى درجة حرارته T. احتمالات ان تكون الذرة فى المستويين E_+ و E_- تعطى ب

$$P_+ = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_+} \ , \ P_- = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_-}. \tag{15.76}$$

دالة التقسيم تعطى ب

$$Z = e^{-\beta E_+} + e^{-\beta E_-}. \tag{15.77}$$

نكتب

$$Z = e^x + e^{-x} \ , \ P_+ = \frac{e^x}{Z} \ , \ P_- = \frac{e^{-x}}{Z} \ , \ x = \beta MB. \tag{15.78}$$

العزم المغناطيسى المتوسط للذرة يعطى ب

$$< M >= \frac{MP_+ - MP_-}{Z} = M \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^x} = M \tanh \frac{MB}{kT}. \tag{15.79}$$

اذن من اجل درجات الحرارة العليا $kT >> MB$ اى $x \longrightarrow 0$ وبالتالى $\tanh x \longrightarrow x$ اى

$$< M >= \frac{M^2 B}{kT} \longrightarrow 0. \tag{15.80}$$

اذن المستويان الطاقويان E_+ و E_- متساويان فى الطاقة. فى هذه الحالة الطاقة الحرارية تتغلب على الطاقة المغناطيسية و $\vec{M}$ يتوزع بشكل منتظم فى الاتجاهين الموجب و السالب.

لكن من اجل $kT << MB$ فإن $x \longrightarrow \infty$ اى $\tanh x \longrightarrow 1$. اذن فى هذه الحالة, حالة درجات الحرارة المنخفضة, فإن $< M > \longrightarrow M$. الجملة فى المستوى الاساسى.

القيمة المتوسطة للعزم المغناطيسى الكلى تعطى ب

$$< \mathcal{M} >= N < M > . \tag{15.81}$$

من اجل الحقول المغناطيسية الصغيرة $B \longrightarrow 0$ نحصل على

$$< \mathcal{M} >= \chi B \ , \ B \longrightarrow 0. \tag{15.82}$$

معامل التناسب χ يسمى الحساسية المغناطيسية [5] و يعطى فى هذه الحالة ب

$$\chi = \frac{NM^2}{kT}. \tag{15.83}$$

4. Lande.
5. magnetic susceptibility.

15.6 الغاز المثالى

الغازات الحقيقية عند درجات الحرارة غير القريبة جدا من الصفر المطلق و قيم الضغط غير المرتفعة تتصرف كغاز مثالى كلاسيكى لان مكوناتها الذرية فى هذه الحالةتتصرف تقريبا كجسيمات حرة, اى بدون اى تفاعلات فيما بينها, تتبع القوانين الكلاسيكية. علينا ان نأخذ ايضا بعين الاعتبار لتأثيرات الكمومية الخاصة بانحلال المستويات الطاقوية بسبب السبين و كذلك تأثير تطابق الجسيمات.

نعتبر N جسيم حر متطابق داخل علبة مكعبة طول ضلعها L. طاقة الجملة تساوى مجموع طاقات الجسيمات. دالة تقسيم اى جسيم تعطى ب-انظر تمرين 3-

$$Z_1 = (\frac{mkT}{2\pi\hbar^2})^{3/2}V. \tag{15.84}$$

فى حالة ما اذا كانت الجسيمات متمايزة فإن دالة التقسيم الكلية تساوى Z_1^N حيث N هو عدد الجسيمات. فى المقابل, فى حالة ما اذا كانت الجسيمات متطابقة فإن دالة التقسيم الكلية تعطى ب

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}. \tag{15.85}$$

هذا راجع الى كون التمثيلات المرفقة بال $N!$ تبديلة ممكنة لل N جسيم يجب ان تؤدى الى نفس الحالة الميكروسكوبية.

لنرى هذا فى حالة $N = 2$ مع مستويان للطاقة مختلفان E_1 و E_2. اذا كان الجسيمان متمايزان فإن الحالات الميكروسكوبية المسموح بها للجسيم هى الاربعة الحالات التالية: الجسيم الاول على E_1 و الجسيم الثانى على E_2, الجسيم الاول على E_2 و الجسيم الثانى على E_1, الجسيمان على E_1, الجسيمان على E_2. هذا يعنى ان دالة التقسيم تعطى ب Z_1^2.

اذا كان هناك N جسيم متمايز مع N مستوى طاقوى مختلف فإن عدد الحالات الميكروسكوبية هو $N!$. يكفى فقط أن نعتبر الحالات الميكروسكوبية التى تقع فيها الجسيمات على مستويات مختلفة.

حتى نرى ذلك, نعتبر مسالة توزيع جسيمان على N علبة. لدينا مباشرة N^2 حالة ممكنة. عدد الحالات التى يقع فيها الجسيمان فى علبتين مختلفتين هو $N(N-1)$. اذن عدد الحالات التى يقع فيها الجسيمان فى علبة واحدة هو $N^2 - N(N-1) = N$. اذن احتمال ان نحصل على الجسيمين على نفس المستوى هو $N/N^2 = 1/N$ و هو مهمل فى النهاية $N \longrightarrow \infty$.

هذه نتيجة عامة: لان عدد الحالات الميكروسكوبية المسموح بها اكبر بكثير من عدد الجسيمات فإن احتمال ان تقع الجسيمات على نفس المستوى الطاقوى مهمل. نعتبر فقط الحالات الميكروسكوبية التى تكون فيها الجسيمات على مستويات طاقوية مختلفة.

بالنسبة للمثال اعلاه, $N = 2$ مع مستويين اثنين للطاقة, فإن الحالات الميكروسكوبية المهمة هى: الجسيم الاول على E_1 و الجسيم الثانى على E_2, الجسيم الاول على E_2 و الجسيم الثانى على E_1. عندما يكون الجسيمان متطابقان نحصل على حالة واحدة اى نقسم دالة التقسيم Z_1^2 على $2!$.

بالمثل فإنه فى حالة N جسيم متطابق موزعة على N مستوى طاقوى فإننا نقسم على $N!$ و هو المطلوب.

نحصل على دالة التقسيم الكلية

$$Z = \frac{1}{N!}(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2})^{3N/2}V^N. \tag{15.86}$$

اذن

$$\ln Z = \frac{3N}{2}\ln\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + N\ln V - \ln N!. \tag{15.87}$$

بإستخدام علاقة ستيرلينغ $\ln N! = N\ln N - N$ نحصل على

$$\ln Z = N\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2} - \frac{3}{2}\ln\beta + 1\right]. \tag{15.88}$$

نحسب الان الطاقة الداخلية, السعة الحرارية, الضغط و الانتروبى كما يلى

$$< E > = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \frac{3}{2}NkT. \tag{15.89}$$

$$C_v = (\frac{\partial < E >}{\partial T})_V = \frac{3}{2}Nk. \tag{15.90}$$

$$P = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{NkT}{V}. \tag{15.91}$$

$$S = k(\ln Z + \beta < E >) \;\; = \;\; Nk\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2} - \frac{3}{2}\ln\beta + \frac{5}{2}\right]. \tag{15.92}$$

نصل اذن الى نفس النتائج التى تحصلنا عليها باستعمال المجموعة الميكروقانونية لكن بطريقة اسرع. اذن المجموعة القانونية تؤدى الى نفس النتائج التى تؤدى اليها المجموعة الميكروقانونية لكن استعمالها اسهل بكثير. هذا ايضا صحيح من الناحية التجريبية لان تثبيت درجة الحرارة اسهل بكثير من تثبيت الطاقة.

15.7 تمارين

تمرين 1: فى اشتقاف المعادلة (15.51) افترضنا أن عدد الجسيمات ثابت. افترض فى هذا التمرين أن عدد الجسيمات متغير, ثم اعد اشتقاق عبارة الضغط, الانتروبى, و استخرج عبارة الكمون الكيميائى بدلالة دالة التقسيم. افترض أن (15.51) مازالت صالحة عندما يكون عدد الجسيمات متغير.

تمرين 2: نعتبر جملة موضوعة عند درجة حرارة T ذات مستويين طاقويين نختارهما على الشكل $E_0 = 0$ و $E = \epsilon$.

- احسب دالة التقسيم و الطاقة الداخلية.
- احسب السعة الحرارية وعين كيف تتصرف مع درجة الحرارة. احسب التقلب فى الطاقة. ماذا تستنتج من اجل درجات الحرارة العليا و الدنيا.
- احسب الانتروبى و عين كيف يتصرف مع درجات الحرارة العليا و الدينا.
- احسب الطاقة الحرة.
- نفترض الان ان المستوى الطاقوى E_1 هو ثنائى الانحلال أما المستوى الطاقوى E_2 فهو ثلاثى الانحلال. احسب احتمال ان تحتل الجملة المستوى الاول و احتمال ان تحتل المستوى الثانى.

تمرين 3: نعتبر جسيم حر يتحرك داخل علبة مكعبة طول ضلعها L. احسب دالة تقسيم هذا الجسيم و اشتق المقادير الترموديناميكية المختلفة.

تمرين 4: نعتبر جسيم حرتحرك داخل حجم V. احسب دالة التقسيم بافتراض ان الجسيم يتصرف بطريقة كلاسيكية و بين ان النتيجة تتفق مع الحساب الكمومى الذى اجريناه فى المحاضرة.

تمرين 5: يمكن استعمال الهزاز التوافقى فى بعد واحد لوصف اهتزازات جزئ حول موضع توازنه. الطاقة الكلاسيكية للهزاز تعطى ب

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2. \tag{15.93}$$

المستويات الطاقوية الكمومية للجملة تعطى ب

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\Omega \;,\; n = 0, 1, 2, ... \tag{15.94}$$

احسب دالة تقسيم الهزاز ثم اشتق المقادير الترموديناميكية.

تمرين 6: نعتبر غاز مثالى كلاسيكى متجانس داخل علبة حجمها V. نعتبر تأثير حقل ثقالى منتظم موجه فى الاتجاه السلبى ل z. هذه الجملة يمكن ان تعطى وصف تقريبى للجو الارضى اذا افترضنا ان درجة الحرارة و تسارع الثقالة الارضية لا يتعلقان بالارتفاع. نختار الاحداثيات بحيث يكون الوجه السفلى للمكعب عند $z = 0$. احسب احتمال ان تكون كمية حركة ذرة من ذرات الغاز بين $\vec{p}$ و $\vec{p} + d\vec{p}$. ثم احسب ان يكون ارتفاع ذرة من ذرات الغاز بين z و $z + dz$.

تمرين 7: نعتبر الحركة الدورانية لجزئ ثنائى الذرة حول محور دورانه الذى يمر بمركز الثقل على أنه دوار صلب [6] بعزم عطالة $\mathcal{I}$. المستويات الطاقوية التى يمكن أن يحتلها الدوار الصلب الكمومى تأتى مكممة على الشكل

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}} J(J+1), \tag{15.95}$$

حيث J هى القيمة الذاتية للعزم الحركى الذاتى $\vec{J}^2$ و لا يمكن ان تأخذ الا قيم صحيحة موجبة او منعدمة. المستويات الطاقوية هى اذن تتميز بالعدد الكمومى J و هى منحلة بدرجة $g_J = 2J + 1$ توافق ال $2J + 1$ قيمة مختلفة $J, J-1, ..., -J+1, -J$ التى يأخذها العدد الكمومى M الذى هو القيمة الذاتية للعزم الحركى J_3: اسقاط $\vec{J}$ على المحور z.
احسب دالة التقسيم و الطاقة الداخلية فى النهايات $T \longrightarrow 0$ و $T \longrightarrow \infty$.

تمرين 8: مبرهنة التقسيم المتساوى للطاقة تنص على أن: الطاقة المتوسطة لجملة طاقتها الكلية هى مجموع مربعات مركبات كمية الحركة او شعاع الموضع تساوى الى $kT/2$ فى عدد هذه الحدود التربيعية.
اعط برهان على هذه النتيجة فى حالة جسيم واحد خاضع لكمون تربيعى من الشكل

$$V = \frac{k}{2}(x^2 + y^2 + z^2). \tag{15.96}$$

15.8 حلول

تمرين 2:

- دالة التقسيم و الطاقة الداخلية تعطيان ب

$$Z = 1 + e^{-\beta\epsilon}. \tag{15.97}$$

$$U =< E >= -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\epsilon}{1 + e^{\beta\epsilon}}. \tag{15.98}$$

- السعة الحرارية تعطى بالعلاقة

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\epsilon^2}{kT^2}\frac{e^{\frac{\epsilon}{kT}}}{(1 + e^{\frac{\epsilon}{kT}})^2}. \tag{15.99}$$

هذه السعة الحرارية تنعدم لما $T \longrightarrow 0$ و $T \longrightarrow \infty$. اذن لان السعة الحرارية دائما موجبة يجب ان يكون لها قيمة اعظمية. هذا التصرف يسمى شذوذ شوتكى [7].
نحسب الانحراف المعيارى فى الطاقة الذى يقيس التقلب فى الطاقة كالتالى

$$(\Delta E)^2 =< E^2 > - < E >^2 = kT^2 C_v =< E >^2 e^{\frac{\epsilon}{kT}}. \tag{15.100}$$

من اجل درجات الحرارة العليا اى $kT >> \epsilon$ لدينا $\Delta E \longrightarrow < E >= \epsilon/2$. اذن فى هذه الحالة التقلب فى الطاقة غير مهمل بالمرة. من الجهة الاخرى, عند درجات الحرارة الصغيرة, $T \longrightarrow 0$, فإن $< E > \longrightarrow 0$ مثل $e^{-\beta\epsilon}$, و بالتالى $\Delta E \longrightarrow 0$. الجملة اذن فى الحالة الاساسية.

---

6. rigid rotator.
7. Schottky anomaly.

- نحسب ايضا الانتروبى بالعلاقة التالية

$$S = k(\ln Z + \beta < E >) = k\ln\left(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}\right) + k\frac{\frac{\epsilon}{kT}}{1 + e^{\frac{\epsilon}{kT}}}. \qquad (15.101)$$

من اجل درجات الحرارة العليا اى $kT >> \epsilon$ لدينا $S = k\ln 2$. المستويان الطاقويان متساويان فى الاحتمال لما يكون الفرق فى الطاقة بينهما مهملا امام kT. فى هذه الحالة عدد الحالات المسموح بها للجملة هو $\Omega = 2$.

من اجل درجات الحرارة الدنيا اى $T \longrightarrow 0$ فإن الحالة الاساسية فقط تكون محتلة و بالتالى $\Omega = 1$.

- أخيرا الطاقة الحرة لهلمولتز تعطى ب

$$F = -kT\ln Z = -kT\ln\left(1 + e^{-\beta\epsilon}\right). \qquad (15.102)$$

- نجد

$$P_1 = \frac{2e^{-\beta E_1}}{Z}\ ,\ Z_2 = \frac{3e^{-\beta E_2}}{Z}. \qquad (15.103)$$

دالة التقسيم تعطى ب

$$Z = 2e^{-\beta E_1} + 3e^{-\beta E_2}. \qquad (15.104)$$

تمرين 3: نعرف أن طاقة الجسيم داخل العلبة تعطى ب

$$E_{n_x n_y n_z} = E_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\ ,\ n_x, n_y, n_z > 0. \qquad (15.105)$$

$$E_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}. \qquad (15.106)$$

دالة التقسيم تعطى ب

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta E_0(n_x^2+n_y^2+n_z^2)} \\ &= \left(\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta E_0 n_x^2}\right)^2. \end{aligned} \qquad (15.107)$$

من اجل درجات الحرارة المرتفعة فإن المستويات الطاقوية تكون متقاربة جدا بالمقارنة مع الطاقة الحرارية kT و بالتالى فهى مستمرة و يمكن تعويض المجوع على n_x بتكامل كما يلى

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta E_0 n_x^2} = \int_0^{\infty} dx e^{-\beta E_0 x^2}. \qquad (15.108)$$

نستعمل النتيجة

$$I = \int_0^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{4a}}. \qquad (15.109)$$

نحصل اذن على دالة التقسيم

$$Z = (\frac{mkT}{2\pi\hbar^2})^{3/2}V. \qquad (15.110)$$

نحسب المقادير الترموديناميكية التالية:

$$< E >= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{3}{2} kT. \tag{15.111}$$

$$C_v = (\frac{\partial < E >}{\partial T})_V = \frac{3}{2} k. \tag{15.112}$$

$$F = -kT \ln Z = -kT\big(\ln Z + \frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\big). \tag{15.113}$$

$$P = -(\frac{\partial F}{\partial V})_V = \frac{kT}{V}. \tag{15.114}$$

$$F = k(\ln Z + \beta < E >) = k\big(\ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \frac{3}{2}\big). \tag{15.115}$$

تمرين 4: عدد الحالات الميكروسكوبية المحتواة داخل الحجم $d\vec{r}d\vec{p}$ فى الفضاء الطورى هو بالضبط $d\vec{r}d\vec{p}/h^3$ لان كل حالة ميكروسكوبية تحتل حجم h^3 فى الفضاء الطورى من مبدأ الارتياب لهايزنبرغ . هذا هو عدد الحالات الميكروسكوبية للجسيم الحر الكلاسيكى التى لها شعاع موضع بين $\vec{r}$ و $\vec{r} + d\vec{r}$ و كمية حركة بين $\vec{p}$ و $\vec{p} + d\vec{p}$. اذن هذه هى الحالات التى لها طاقة

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m}. \tag{15.116}$$

دالة التقسيم تعطى اذن ب

$$\begin{aligned} Z &= \int \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} \exp\left(-\frac{\vec{p}^2}{2mkT}\right) \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \int p^2 dp \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \\ &= -\frac{4\pi V}{h^3} \frac{\partial}{\partial a} \int_0^\infty dp e^{-ap^2} \\ &= -\frac{4\pi V}{h^3} \frac{\partial}{\partial a} \sqrt{\frac{\pi}{4a}} \\ &= (\frac{2\pi mkT}{h^2})^{3/2} V. \end{aligned} \tag{15.117}$$

هذه هى نفس النتيجة التى تحصلنا عليها باجراء الحساب الكمومى فى المحاضرة.

تمرين 5: دالة التقسيم تعطى ب

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\Omega} \\ &= e^{-\beta\hbar\Omega} \sum_{n=0}^{\infty} r^n \ , \ r = e^{-\beta\hbar\Omega} < 1. \end{aligned} \tag{15.118}$$

نحصل اذن على

$$Z = \frac{1}{e^{\frac{\beta\hbar\Omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\Omega}{2}}}. \tag{15.119}$$

نحسب مباشرة الطاقة الداخلية و السعة الحرارية

$$< E >= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \frac{\hbar\Omega}{2}\coth\frac{\beta\hbar\Omega}{2}. \tag{15.120}$$

$$C_v = (\frac{\partial < E >}{\partial T})_V = k(\frac{\hbar\Omega}{kT})^2\frac{1}{\left(e^{\frac{\beta\hbar\Omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\Omega}{2}}\right)^2}. \tag{15.121}$$

بنفس الطريقة يمكن حساب الانتروبى و الطاقة الحرة.

تمرين 6: طاقة ذرة من ذرات الغاز تعطى ب

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + mgz. \tag{15.122}$$

احتمال ان تكون لذرة من ذرات الغاز كمية حركة بين $\vec{p}$ و $\vec{p}+d\vec{p}$ و شعاع موضع بين $\vec{r}$ و $\vec{r}+d\vec{r}$ يعطى ب

$$\mathcal{P}(\vec{r},\vec{p})d\vec{r}d\vec{p} = \frac{1}{Z}\frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}e^{-\beta(\frac{\vec{p}^2}{2m}+mgz)}. \tag{15.123}$$

شرط التنظيم يعطى دالة التقسيم

$$\begin{aligned} Z &= \int\frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}e^{-\beta(\frac{\vec{p}^2}{2m}+mgz)} \\ &= V\frac{1-e^{-\beta mgL}}{\beta mgL}(\frac{2\pi mkT}{h^2})^{3/2}. \end{aligned} \tag{15.124}$$

احتمال ان تكون لذرة من ذرات الغاز كمية حركة بين $\vec{p}$ و $\vec{p}+d\vec{p}$ يعطى ب

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(\vec{p})d\vec{p} &= \frac{d\vec{p}e^{-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}}}{h^3Z}\int d\vec{r}e^{-\beta mgz} \\ &= \frac{d\vec{p}e^{-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}}}{h^3Z}.V\frac{1-e^{-\beta mgL}}{\beta mgL}. \end{aligned} \tag{15.125}$$

احتمال ان تكون لذرة من ذرات الغاز ارتفاع بين z و $z+dz$ يعطى ب

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(z)dz &= \frac{dze^{-\beta mgz}}{h^3Z}L^2\int d\vec{p}e^{-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}} \\ &= \frac{dze^{-\beta mgz}}{h^3Z}L^2\left(2\pi mkT\right)^{3/2}. \end{aligned} \tag{15.126}$$

تمرين 7: تعطى دالة التقسيم ب

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp\big(-\frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}}J(J+1)\big). \tag{15.127}$$

فى النهاية $T\longrightarrow 0$ اى $kT << J(J+1)\hbar^2/2\mathcal{I}$ فإن الحد الاول $J=0$ يهيمن اذن نحصل على

$$Z = 1 + 3\exp\big(-\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}}\big) + ... \tag{15.128}$$

الطاقة الداخلية تعطى ب

$$\begin{aligned} < E > &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \\ &= \frac{3\hbar^2}{\mathcal{I}} \exp(-\hbar^2/\mathcal{I}kT) \longrightarrow 0. \end{aligned} \tag{15.129}$$

عند درجات الحرارة المنخفضة فقط المستوى الاول محتل.
فى النهاية $T \longrightarrow \infty$ اى $kT >> J(J+1)\hbar^2/2\mathcal{I}$ فإن كل الحدود تشارك اذن يمكن تعويض J بتكامل لنحصل على

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{J=0} (2J+1) \exp\big(-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mathcal{I}}\big) \\ &= \int_{J=0}^{\infty} dJ(2J+1) \exp\big(-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mathcal{I}}\big) \\ &= \int_0^{\infty} dx \exp\big(-\frac{\hbar^2 x}{2\mathcal{I}}\big) \\ &= \frac{2\mathcal{I}kT}{\hbar^2}. \end{aligned} \tag{15.130}$$

الطاقة الداخلية تعطى ب

$$\begin{aligned} < E > &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \\ &= kT. \end{aligned} \tag{15.131}$$

تمرين 8: طاقة الجملة تعطى ب

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{k}{2}(x^2 + y^2 + z^2). \tag{15.132}$$

احتمال ان يكون للجسيم كمية حركة بين $\vec{p}$ و $\vec{p} + d\vec{p}$ و شعاع موضع بين $\vec{r}$ و $\vec{r} + d\vec{r}$ هو متناسب مع

$$\exp(-\beta E). \tag{15.133}$$

اذن المركبات p_x ,p_y ,p_z ,x ,y ,z تأتى مستقلة خطيا عن بعضها البعض. متوسط الطاقة الحركية يعطى ب

$$< K >= \frac{1}{2m}(< p_x^2 > + < p_y^2 > + < p_z^2 >). \tag{15.134}$$

من الواضح أن

$$\frac{1}{2m} < p_x^2 >= \frac{1}{2m} < p_y^2 >= \frac{1}{2m} < p_z^2 >= \frac{1}{2m} \frac{\int dp_x p_x^2 \exp(-\beta p_x^2/2m)}{\int dp_x \exp(-\beta p_x^2/2m)}. \tag{15.135}$$

بعد اجراء التكامل نحصل على

$$\frac{1}{2m} < p_x^2 >= \frac{1}{2m} < p_y^2 >= \frac{1}{2m} < p_z^2 >= \frac{1}{2} kT. \tag{15.136}$$

بالمثل نحصل على متوسط الطاقة الكامنة

$$< V >= \frac{k}{2}(< x^2 > + < y^2 > + < z^2 >). \tag{15.137}$$

من الواضح أن

$$\frac{k}{2} < x^2 >= \frac{k}{2} < y^2 >= \frac{k}{2} < z^2 >= \frac{k}{2} \frac{\int dx x^2 \exp(-\beta k x^2/2)}{\int dx \exp(-\beta k x^2/2)}. \quad (15.138)$$

بعد اجراء التكامل نحصل على

$$\frac{k}{2} < x^2 >= \frac{k}{2} < y^2 >= \frac{k}{2} < z^2 >= \frac{1}{2} kT. \quad (15.139)$$