كلية العلوم

القسم : **الرياضيات**

السنة : **الثانية**

المادة : فيزياء للرياضيات

المحاضرة : الثالثة/نظري/

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Z مكتبة

الفصل الثالث

مبادئ الفيزياء الإحصائية

مدخل في الفيزياء الإحصائية:
قام علم الترموديناميك وهو علم تجريبي بحث بالتعرف على العلاقات الأساسية بين المتحولات الجهرية وتوابع الطاقة اعتماداً على المبادئ الأساسية في الترموديناميك .
إنَّ معرفة معادلة حركة كل جزيء من جزيئات جملة غازية، حتى لو كانت المكونات غاز أحادي الذرة هو المستحيل بعينه، إضافة إلى أنَّ هذا الأمر حتى لو حصل فإنه لن يساعد في معرفة خصائص الجملة الغازية المدروسة ككل.
وقد قامت النظرية الحركية للغازات باستنتاج نفس العلاقات التي استنتجها الترموديناميك الكلاسيكي من خلال معرفة خواص الجزيئات ذاتها.
أدت المعرفة المعمقة للخواص المجهرية (الميكروية) للجمل الترموديناميكية إلى ظهور الفيزياء الإحصائية (الميكانيك الإحصائي) الذي يدرس الخواص الجهرية للجملة بدلالة خواصها المجهرية. وتجلت الخواص الجهرية للمادة بدراسة القيمة الوسطى للخاصة الترموديناميكية للغاز كالضغط والحجم ودرجة الحرارة والطاقة........
وكانت هذه الدراسة (الإحصائية) أعمق وأشمل وأكثر دقة من قوانين الترموديناميك في إيجاد تفصيلات أكثر دقة للجملة لا تستطيع قوانين الترموديناميك الكلاسيكي الحصول عليها.
إذن استطاعت الفيزياء الإحصائية الحصول على نتائج متوافقة مع النتائج التجريبية كما أنها استطاعت التنبؤ ببعض القوانين الهامة التي عجزت عنها قوانين الترموديناميك التقليدي.
وقد أعتبر الغاز الفوتوني (الإشعاع الكهرطيسي داخل وعاء درجة حرارته ثابتة) والغاز الإلكتروني (الإلكترونات الحرة داخل المادة الناقلة) والغاز الفونوني (اهتزاز الذرات في الشبكة البلورية) بمثابة أوساط (جمل غازية) مناسبة لتطبيق الدراسة الإحصائية.
تمكّن الدراسة الإحصائية للجمل الترموديناميكية من التعرف على خواصها الجهرية والمجهرية من خلال الحصول على القوانين المعروفة في علم الترموديناميك (التحريك الحراري) والمستنتجة أساساً من النظرية الحركية للغازات.
من هنا نجد سبب تسمية الفيزياء الإحصائية أحياناً بالميكانيك الإحصائي.

العالم المجهري وميكانيك الكم:
سنتطرق وبعجالة لأهم المبادئ الأساسية التي يقوم عليها ميكانيك الكم:

١- **الطاقة مقدار مكمم:** اعتبر بلانك أن انتقال الطاقة الإشعاعية لايكون بشكل مستمر وإنما على شكل دفعات منفصلة، تمثل الدفعة الواحدة فوتون. ويحمل الفوتون الواحد طاقة تتعلق بتواتر الإشعاع ν تعطى بالعلاقة:

$$E = nh\nu = n\hbar\omega \qquad ; \hbar = h/2\pi \quad \wp \quad \omega = 2\pi\nu \quad \wp \quad n = 1,2,3....$$

حيث $h \approx 6,626\times10^{-34}\ J\,S$ ثابتة بلانك. و $\hbar \approx 1,054\times10^{-34}\ J\,S$ ثابتة ديراك
يمكن فهم هذا المبدأ بالمشابهة مع الشحنة الكهربائية Q التي لايمكن أن تكون إلا بأعداد صحيحة من شحنة الإلكترون العنصرية

$$e = 1,6\times10^{-19}\,Col \qquad \text{حيث} \qquad Q = N\,e \qquad ; N = 1,2,3,......$$

٢- **العزم الحركي مقدار مكمم:** وهو مبدأ اقترحه بور عندما وضع تصوره عن النموذج الذري

$$L = n\hbar \qquad ; n = 1,2,3,...$$

٣- **مفهوم مثنوية (الموجة – جسيم):** اقترح لويس دي برولي (1923-1922) مفهوم الموجة المصاحبة (المرافقة) للجسيم، وقال بأن طولها λ متناسب عكساً مع كمية حركة الجسيم $P = m\vartheta$ وأن ثابت التناسب ما هو إلا ثابتة بلانك المعروفة. وفق العلاقة:

$$\lambda = h/P$$

وقد ضمّن الموجة المصاحبة ψ مواصفات موجية وجسيمية
فإذا اعتبرنا المواصفات الموجية متمثلة بالعدد الموجي $k = 2\pi/\lambda$ و التواتر $\omega = 2\pi\nu$ التي ترتبط ببعضها البعض كما يلي:

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi}{T}\frac{C}{C} = \frac{2\pi}{\lambda}C = C\,k$$

يمكن كتابة الموجة المصاحبة ببعد واحد $\psi(x,t)$ بدلالة المواصفات الموجية بالشكل التالي:

$$\psi(x,t)=Ae^{i(kx-\omega t)}$$

وإذا اعتبرنا المواصفات الجسيمية متمثلة بالطاقة E وكمية الحركة p التي ترتبط ببعضها البعض كما يلي:

$$E=h\nu=h\frac{C}{\lambda}=CP$$

وترتبط بالمواصفات الموجية بالشكل:

$$\lambda=h/P \quad\Rightarrow\quad P=\frac{h}{2\pi}\frac{2\pi}{\lambda}=\hbar k \qquad \text{و} \qquad E=\hbar\omega \quad\Rightarrow\quad \omega=E/\hbar$$

يمكن كتابة الموجة المصاحبة ببعد واحد $\psi(x,t)$ بدلالة المواصفات الجسيمية بالشكل التالي:

$$\psi(x,t)=Ae^{\frac{i}{\hbar}(Px-Et)}$$

وقد أكدت تجارب داڤيسون وجيرمر و طومسون افتراض دي برولي. وعزز ذلك مبدأ بور المتمم الذي افترض فيه أن الجسيم لايسلك في تجربة واحدة إلا سلوكاً واحداً (موجي أو جسيمي).

٤- **مبدأ الشك (عدم اليقين) لـ هايزنبرغ:** لايمكن قياس كميتين فيزيائيتين مترافقتين بدقة كاملة وبوقت واحد. حيث لابد من وجود خطأ يفوق بقيمته ثابتة ديراك $\hbar=h/2\pi$ بالشكل التالي:

الموضع وكمية الحركة $\Delta x\,\Delta P\geq\hbar$ والطاقة والزمن $\Delta E\,\Delta t\geq\hbar$

٥- **معادلة شرودنغر:** تستخدم معادلة شرودنغر في إيجاد القيم الخاصة للمقادير الفيزيائية التي يتضمنها تابع الموجة المصاحبة ψ . فمن أجل جسيم كتلته m ، وطاقته الإجمالية E، والكامنة U ، فتكون طاقته الحركية $E_k=E-U$ نكتب معادلة شرودنغر بالشكل التالي:

$$\nabla^2\psi+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0$$

وهي تكافئ قانون نيوتن الثاني $F=ma$ في الميكانيك الكلاسيكي

<u>الفراغ الطوري:</u>

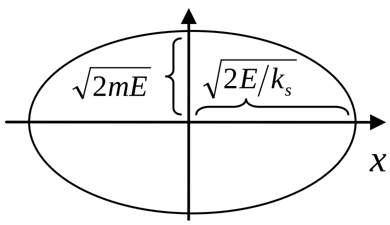
الفراغ الطوري هو مفهوم تجريدي، أبعاده الموضع q، والاندفاع (كمية الحركة) P، التي تدعى الإحداثيات المعممة. وبدلالة المساقط: نحصل على ستة مساقط ثلاثة منها للموضع وثلاثة للدفوع.

$$\Gamma\equiv(q,P) \quad\Leftrightarrow\quad (\underbrace{x,y,z}_{q},\underbrace{P_x,P_y,P_z}_{P})$$

وكما هو واضح فإن هذا الفراغ سداسي البعد، الأمر الذي لا يمكننا تصوره.

- لمزيد من الفهم، نفرض للسهولة هزاز (متذبذب توافقي) يتحرك ببعد واحد x ، بكمية حركة $P_x=m\vartheta_x$.

وبمرور الزمن سيرسم المتحرك في المستوي (x,P_x) الذي ندعوه فراغ الطور $\Gamma(x,P_x)$ مسار محدد يدعى المسار الطوري، وكل نقطة من هذا المسار تدعى نقطة طورية.



شكل ( )

فإذا كانت الحركة التوافقية للمتذبذب تتم دون احتكاك، فإن طاقته الإجمالية تبقى ثابتة في أي لحظة زمنية (عند كل إزاحة x عن وضع التوازن). وهي عبارة عن مجموع طاقتيه الحركية $m\vartheta^2/2$ والكامنة $k_s x^2/2$ ، حيث k_s ثابت الإرجاع.

$$E=P_x^{\,2}/2m+k_s x^2/2=cte$$

وبقسمة الطرفين على E:

$$\frac{P_x^{\,2}}{2mE}+\frac{x^2}{2E/k_s}=1$$

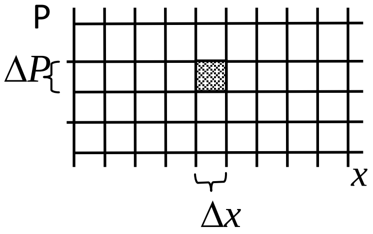
وهي معادلة قطع ناقص في المستوي (x,P_x) ، الممثل لفراغ الطور، نصف قطره الكبير $\sqrt{2E/k_s}$ ، والصغير $\sqrt{2mE}$. كما بالشكل ( ). هذا ويمكن رسم مسار مغلق مشابه عند كل قيمة محددة لطاقة الهزاز (المتذبذب)، بحيث لا تتقاطع هذه المسارات مع بعضها البعض.

نوجد وحدة قياس حجم (مساحة) هذا الفراغ من العلاقة البعدية لجداء بُعديه

$$[x,P_x]=[x\,m\,\vartheta]=m\,kg\frac{m}{S}=m\frac{kg\,m}{S}\frac{S}{S}=m\frac{kg\,m}{S^2}S=m\,N\,S=J\,S=[\hbar]$$

نستنتج مما سبق أن وحدة قياس حجم (مساحة) الفراغ الطوري تساوي وحدة قياس ثابتة بلانك h (ديراك $\hbar$).

نفرض أن قيمة $\hbar$ مساوية لقيمة عنصر الحجم (المساحة) في هذا الفراغ (الخلية الطورية) $\Delta\Gamma$ ، كما في الشكل ( ).



شكل ( )

فتكون القيمة العددية للخطأ المرتكب في أي قياس يجري ضمن هذا الفراغ أكبر أو يساوي نصف أصغر تدريجة $(\hbar/2)$، أي من رتبة قياس الخلية الطورية $\hbar$.
وهذا يتطابق مع مبدأ الشك لـ هايزنبرغ $\Delta\Gamma = \Delta x\ \Delta P_x \geq \hbar$.

- بالمشابهة: إذا فرضنا أن حركة الهزاز تتم بثلاثة أبعاد (x, y, z) نحصل على فراغ طوري $\Gamma(q, P)$ على شكل مجسم لسطح مغلق. وكل نقطة منه تدعى نقطة طورية، والانتقال من نقطة لأخرى على نفس السطح يدعى المسار الطوري.

وانسجاماً مع مبدأ الشك لـ هايزنبرغ تكون القيمة العددية للخطأ المرتكب في أي قياس يجري ضمن هذا الفراغ

$$\Delta\Gamma = \Delta q\,.\Delta P = \underbrace{\Delta x\ \Delta y\ \Delta z}_{\Delta q}\ \underbrace{\Delta P_x\ \Delta P_y\ \Delta P_z}_{\Delta P} \geq \hbar^3$$

وبملاحظة صِغر قيمة المقدار $\hbar^3 \sim 10^{-102}$ نستنتج أن قيمة عنصر حجم الفراغ الطوري $\Delta\Gamma(\Delta q, \Delta P)$ لهزاز واحد يتحرك بثلاثة أبعاد (x, y, z) صغيرة جداً.

- بالتعميم على N هزاز نجد:

$$\Delta\Gamma = \Delta q_1\,.\Delta q_2\,.\Delta q_3 \ldots\ldots \Delta q_N\,.\Delta P_1\,.\ \Delta P_2\,.\ \Delta P_3 \ldots\ldots \Delta P_N$$
$$= \underbrace{\Delta x_1\,.\Delta y_1\,.\Delta z_1}_{\Delta q_1}.\underbrace{\Delta x_2\,.\Delta y_2\,.\Delta z_2}_{\Delta q_2}.\ldots\ldots\underbrace{\Delta x_N\,.\Delta y_N\,.\Delta z_N}_{\Delta q_N}.\underbrace{\Delta P_{x_1}\,.\Delta P_{y_1}\,.\Delta P_{z_1}}_{\Delta P_1}.\underbrace{\Delta P_{x_2}\,.\Delta P_{y_2}\,.\Delta P_{z_2}}_{\Delta P_2}.\ldots\ldots\underbrace{\Delta P_{x_N}\,.\Delta P_{y_N}\,.\Delta P_{z_N}}_{\Delta P_N} \geq \hbar^{3N}$$

عدد الحالات المسموحة:

يُعطى عدد الحالات المسموحة بحاصل قسمة حجم الفراغ الطوري على حجم الخلية الطوري
يتعلق حجم الفراغ الطوري بعدد الأبعاد والاندفاعات الموافقة لها، أما حجم الخلية الطوري فيتعلق بالأس الذي ترفع إليه ثابتة بلانك

١- في حالة جسيم واحد

من أجل جسيم واحد ببعد واحد x: يُعطى عدد الحالات المسموحة بالعلاقة

$$N_o = \frac{\Gamma(p,q)}{h} = \frac{q_V\ p_V}{h} = \frac{x\ p_x}{h}$$

من أجل جسيم واحد ببعدين (x, y) : يُعطى عدد الحالات المسموحة بالعلاقة

$$N_o = \frac{\Gamma(p,q)}{h^2} = \frac{q_V\ p_V}{h^2} = \frac{(x\ p_x)(y\ p_y)}{h^2}$$

من أجل جسيم واحد بثلاثة أبعاد (x, y, z) : يُعطى عدد الحالات المسموحة بالعلاقة

$$N_o = \frac{\Gamma(p,q)}{h^3} = \frac{q_V\ p_V}{h^3} = \frac{(x\ p_x)(y\ p_y)(z\ p_z)}{h^3} = \frac{V\ p_x p_y p_z}{h^3}$$

من أجل جسيم واحد بـ N بُعد: يُعطى عدد الحالات المسموحة بالعلاقة

$$N_o = \frac{\Gamma(p,q)}{h^3} = \frac{q_V\ p_V}{h^3} = \frac{(\frac{4}{3}\pi\, q^3)(\frac{4}{3}\pi\, p^3)}{h^3}$$

٢- في حالة n جسيم

من أجل n جسيم ببعد واحد x: يُعطى عدد الحالات المسموحة بالعلاقة

$$N_o = \frac{\Gamma(p,q)}{h^n} = \frac{q_V\ p_V}{h^n} = \frac{x^n\ p_x^{\ n}}{h^n}$$

من أجل n جسيم ببعدين (x, y) : يُعطى عدد الحالات المسموحة بالعلاقة

$$N_o = \frac{\Gamma(p,q)}{h^{2n}} = \frac{q_V\ p_V}{h^{2n}} = \frac{(x\ p_x)^n\,(y\ p_y)^n}{h^{2n}}$$

من أجل n جسيم بثلاثة أبعاد (x, y, z) : يُعطى عدد الحالات المسموحة بالعلاقة

$$N_o = \frac{\Gamma(p,q)}{h^{3n}} = \frac{q_V\ p_V}{h^{3n}} = \frac{(x\ p_x)^n\,(y\ p_y)^n\,(z\ p_z)^n}{h^{3n}} = \frac{V^n\ p_x^{\ n}\ p_y^{\ n}\ p_z^{\ n}}{h^{3n}}$$

من أجل n جسيم بـ N بُعد: يُعطى عدد الحالات المسموحة بالعلاقة

$$N_o = \frac{\Gamma(p,q)}{h^{3n}} = \frac{q_V \, p_V}{h^{3n}} = \frac{(\frac{4}{3}\pi q^3)^n (\frac{4}{3}\pi p^3)^n}{h^{3n}}$$

مثال: احسب عدد الحالات المسموحة لجسيم واحد في الحالتين التاليتين

١- عندما يتحرك الجسيم ببعد واحد في المدى $x = 10^{-5}\ m$ وبكمية حركة في المجال $p_x \in [-10^{-28}, +10^{-28}]\ kg\,m/s$

٢- عندما يتحرك الجسيم (البروتون) داخل نواة نصف قطرها $q = 10^{-14}\ m$ وبكمية حركة $p \approx 10^{-19}\ kg\,m/s$

الحل: ١- نحسب كمية الحركة على كامل المجال $p_x = +10^{-28} - (-10^{-28}) = 2\times 10^{-28}\ kg\,m/s$

$$N_o = \frac{x\,p_x}{h} = \frac{10^{-5}\ m \times 2\times 10^{-28}\ kg\,m/s}{6{,}62\times 10^{-34}\ J\,s} \approx 3000$$

٢-
$$N_o = \frac{(\frac{4}{3}\pi q^3)(\frac{4}{3}\pi p^3)}{h^3} = \frac{[\frac{4}{3}\pi (10^{-14})^3]\,[\frac{4}{3}\pi (10^{-19})^3]}{(6{,}62\times 10^{-34})^3} \approx \frac{17{,}5\times 10^{-99}}{290\times 10^{-103}} \approx 600$$

عنصر فراغ الاندفاع الطوري:

بما أن الفراغ الطوري $\Gamma(q,P)$ معطى بدلالة إحداثيي الموضع q والاندفاع P المعممين. فإن عنصر حجم الفراغ الطوري $d\Gamma$ سيكون بدلالة عنصري الحجم dq_V و dP_V (الخاصين بالموضع والاندفاع على الترتيب)، بالشكل:

$$d\Gamma = dq_V . dP_V \qquad (1)$$

نفرض للسهولة أن عنصر الحجم الخاص بالموضع مساوياً للحجم $dq_V = V$ لأنه يمثل جداءات لعناصر الموضع.
كما نأخذ عنصر الحجم الخاص بالاندفاع مساوياً لعنصر حجم الكرة التي نصف قطرها الاندفاع P ذاته كما يلي:

$$dP_V = d(\frac{4}{3}\pi P^3) = 4\pi P^2 dP$$

بالتعويض في (1) عن كلٍ بقيمته نحصل على عنصر فراغ الاندفاع الطوري:

$$\boxed{d\Gamma(P) = 4\pi V P^2 dP} \qquad (2)$$

عنصر فراغ السرعة الطوري:

نجده من علاقة كمية الحركة بالسرعة حسب العلاقة:

$$P = m\vartheta \quad \Rightarrow \quad dP = m\,d\vartheta$$

وبالتعويض في (2) عن كلٍ بقيمته نحصل على عنصر فراغ السرعة الطوري :

$$\boxed{d\Gamma(\vartheta) = 4\pi V m^3 \vartheta^2\, d\vartheta} \qquad (3)$$

عنصر فراغ الطاقة الطوري:

نجده من عبارة الطاقة الحركية (باعتبار أن الطاقة الإجمالية للجسيم المدروس هي طاقة حركية فقط).

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m \vartheta^2 = \frac{P^2}{2m} \qquad (*)$$

وكما هو واضح يمكن إيجاده بالتعويض عن قيمة الاندفاع من (*) في (2) كما يلي:

$$P^2 = 2m\varepsilon \quad \Rightarrow \quad P = \sqrt{2m\varepsilon} \quad \Rightarrow \quad dP = \frac{m\,d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

وبالتعويض في (2) نحصل على عنصر فراغ الطاقة الطوري :

$$d\Gamma(\varepsilon) = 4\pi V\, 2m\varepsilon \frac{m\,d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}} = 2\pi V \sqrt{2m}\,\sqrt{\varepsilon}\,2m\,d\varepsilon$$

$$\boxed{d\Gamma(\varepsilon) = 2\pi V (2m)^{3/2} (\varepsilon)^{1/2}\, d\varepsilon} \qquad (4)$$

وبنفس الأسلوب يمكن للطالب الحصول على (4) بالتعويض عن قيمة السرعة من (*) في (3) كما يلي:

$$\vartheta^2 = \frac{2\varepsilon}{m} \quad \Rightarrow \quad \vartheta = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \quad \Rightarrow \quad d\vartheta = \frac{2/m}{2\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}} d\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

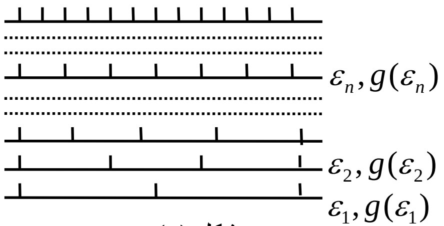
ملاحظة: يمكن التأكد من وحدة قياس عنصر فراغ الطاقة الطوري كما يلي:

$$[\Gamma(\varepsilon)] = \left[V \, . m^{3/2} \, . \varepsilon^{3/2}\right] = m^3 \, (kg)^{3/2} \, J^{\,3/2} = m^3 \, (kg)^{3/2} \left(\frac{kg \, m^2}{S^{\,2}}\right)^{3/2}$$

$$= \frac{kg^3 \, m^6}{S^{\,3}} \left(\frac{S^{\,3}}{S^{\,3}}\right) = \frac{kg^3 \, m^6}{S^{\,6}} S^{\,3} = \left(\frac{kg \;\, m^2}{S^{\,2}} S\right)^3 = (N \, m \; S)^3 = (J \, S)^3 = [\hbar^3]$$

درجة التحلل (كثافة تنضد سويات الطاقة):

يفيد الميكانيك الكمي أن تبادل الطاقة يكون على شكل كمات (دفعات متقطعة) من الطاقة، قيمة كل منها تساوي الفرق بين قيمتي سويتي الطاقة اللتين ينتقل الجسيم بينهما. $\Delta E = h\nu = \hbar\omega$



شكل ( )

وأن سويات الطاقة ε_n متحللة من أجل الأعداد الكمية $n \geq 2$ حيث: $n = 1,2,3.....$ كما يلي إلى:

$$\underbrace{S}_{n=1}, \underbrace{S,P,}_{n=2} \;\; \underbrace{S,P,d,}_{n=3} \;\; \underbrace{S,P,d,e,}_{n=4} \, ...$$

يوضح الشكل ( ) تنضد سويات الطاقة ε_n، ودرجات التحلل $g(\varepsilon_n)$ الموافقة لها على شكل خلايا (حجرات منفصلة).

لإيجاد عبارة درجة التحلل (كثافة تنضد سويات الطاقة)، نستعرض وبعجالة معطيات ميكانيك الكم في هذا المجال: نطبق معادلة شرودنغر التالية:

$$\nabla_x^2 \psi_n(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(\varepsilon_n - U)\psi_n(x) = 0 \qquad ; \, \nabla_x^2 = \frac{d^2}{dx^2}$$

على جسيم يتحرك ببعد واحد x في بئر طاقة كموني (عرضه L ، ولانهائي العمق) وموصوف بالعلاقة:

$$U(x) = \begin{cases} 0 & ; 0 \leq x \leq L \\ \infty & ; L < x < 0 \end{cases}$$

فتصبح معادلة شرودنغر داخل البئر بالشكل:

$$\nabla_x^2 \psi_n(x) + \frac{2m\varepsilon_n}{\hbar^2}\psi_n(x) = 0$$

التي نكتبها بدلالة العدد الموجي بالشكل:

$$\boxed{k_n = \sqrt{\frac{2m\varepsilon_n}{\hbar^2}} \equiv \frac{2\pi}{\lambda_n}} \qquad (*)$$

$$\nabla_x^2 \psi_n(x) + k_n^{\;2} \;\, \psi_n(x) = 0$$

وكما هو معلوم هي معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية بالنسبة للمتحول x وتقبل حلاً أسياً (جيبياً) من الشكل:

$$\psi_n(x) = A \, Sin \, k_n \, x + B \, Cos \, k_n \, x$$

وبتطبيق الشروط الحدية على التابع الموجي $\psi_n(x)$:

$$\psi_n(x=0) = 0 \quad \Rightarrow \quad Cos \, k_n \, x \neq 0 \quad \Rightarrow \quad B = 0$$

$$\psi_n(x=L) = 0 \quad \Rightarrow \quad A \, Sin \, k_n \, L = 0 \quad \Leftrightarrow \quad k_n \, L = n\pi \quad \Rightarrow \quad \boxed{k_n = n\pi/L} \qquad (**)$$

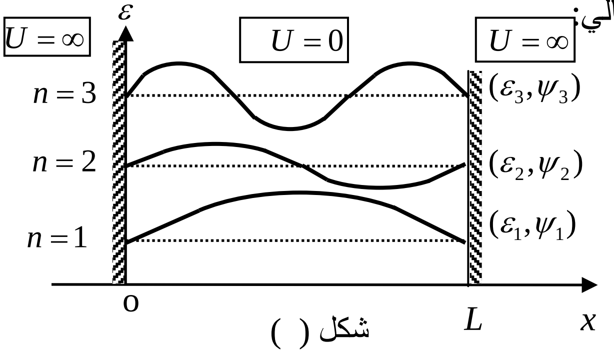
وهذا يعني تشكل أمواج مستقرة في المجال $x \in [0 - L]$ (لأن شرط الحصول على عُقد عند طرفي المجال أن يكون فرق الطور $\varphi = k_n L = n\pi$ وبالتالي يكون: $k_n = \frac{n\pi}{L}$). ويصبح الحل على النحو: $\psi_n(x) = A \, Sin \frac{n\pi}{L} x$

نحصل على سعة التابع الموجي $\psi_n(x)$ من الشرط الواحدي التالي:

$$|\psi_n(x)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^{\;*}(x) \, \psi_n(x) \, dx = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{2/L}$$

وبالتعويض نحصل على صيغة التابع الموجي $\psi_n(x)$ بالشكل:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \, Sin \frac{n\,\pi}{L} x$$



شكل ( )

يوضح الشكل ( ) الأمواج المستقرة $\psi_n(x)$ داخل البئر الكموني من أجل القيم المختلفة للعدد الكمي n.

للحصول على سويات الطاقة ε_n الموافقة نساوي بين عبارتي العدد الموجي في (*) و (**)، فنجد بعد التربيع:

$$\frac{n^2\pi^2}{L^2}=\frac{2m\varepsilon_n}{\hbar^2} \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\varepsilon_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2}$$

فمن أجل $n=1$ نحصل على مستوى الطاقة الأرضي $\varepsilon_g=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}=\varepsilon_o$

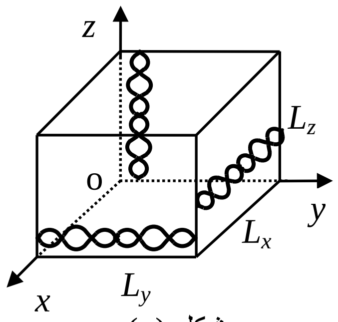
ومن أجل $n=2$ نحصل على مستوى الطاقة الأول $\varepsilon_1=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}=4\varepsilon_o$ ، وهكذا.......

- ومن أجل جسيم يتحرك في ثلاثة أبعاد (x,y,z) داخل بئر كموني على شكل صندوق أبعاده L_x و L_y و L_z.

يمكن تشبيه هذه الحالة بحركة إلكترون حر داخل قطعة معدنية مكعبة الشكل، فيبقى حبيساً داخلها (لا يمكنه الإفلات أو الهرب)، وذلك نظراً لوجود قوى سطحية في المعدن تفوق الطاقة الحركية للإلكترون.

نلاحظ توضع الأمواج المستقرة على الأبعاد الثلاثة داخل البئر (الصندوق) كما هو موضح بالشكل ( ).

وتصبح عبارة سويات الطاقة ε_n بالشكل التالي:



شكل ( )

$$\varepsilon_n=\varepsilon_{nx}+\varepsilon_{ny}+\varepsilon_{nz}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL_x^2}n_x^2+\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL_y^2}n_y^2+\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL_z^2}n_z^2$$

$$\varepsilon_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right) \qquad ;\ \{n_x,n_y,n_z\}=1,2,3,.....$$

ومن أجل صندوق مكعب الشكل $(L_x=L_y=L_z=L)$ نجد:

$$\varepsilon_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

يمكن كتابة عبارة سويات الطاقة ε_n بدلالة حجم المكعب الصندوقي $L^2=V^{2/3} \ \Leftrightarrow\ L=V^{1/3} \ \Leftrightarrow\ V=L^3$ بالشكل التالي:

$$\varepsilon_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

وبدلالة عدد الكم الرئيسي n لهذا الجسيم (الذي يساوي الجذر التربيعي لمجموع مربعات مساقطه $\{n_x,n_y,n_z\}$ على المحاور الإحداثية)، تصبح العبارة السابقة بالشكل التالي:

$$\boxed{\varepsilon_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}n^2 \qquad ;\ n^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2 \qquad \Leftrightarrow \qquad n=\sqrt{n_x^2+n_y^2+n_z^2}}$$

وكما هو ملاحظ: فإنه من أجل سوية طاقة محددة ε_n يمكن أن يكون مربع عدد الكم الرئيسي n^2 (لهذا الجسيم) ناتجاً عن توزعات مختلفة لمساقطه على المحاور.

فمثلاً من أجل الحالة الأرضية ε_o (عندما لايكون أي من المساقط في حالة إثارة) $\{n_x=n_y=n_z=1\}$ يأخذ مربع عدد الكم الرئيسي القيمة $n^2=3$ ، وطاقة الجسيم في السوية الأرضية $\varepsilon_g=3\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}=3\varepsilon_o$ ، ونحتاج في هذه الحالة لتابع موجي وحيد $\{\psi_{(n_x,n_y,n_z)}\equiv\psi_{(1,1,1)}\}$ لتمثيل حركة الجسيم في المستوى الأرضي. ونقول عن السوية الأرضية أنها غير متحللة، لأن درجة تحللها $g(\varepsilon_o)=1$ ، (بعدد التوابع الموجية اللازمة لتمثيل حركة الجسيم).

ومن أجل السوية المثارة الأولى (عندما يكون أحد المساقط مثاراً ويأخذ القيمة 2) نلاحظ وجود ثلاث حالات ممكنة $\{(2,1,1),(1,2,1),(1,1,2)\}$ التي يكون فيها لمربع عدد الكم الرئيسي القيمة $n^2=6$ ، وطاقة الجسيم في السوية المثارة

الأولى $=6\varepsilon_o$ $\varepsilon_1=6\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}$، ونحتاج في هذه الحالة لثلاث توابع موجية $\{\psi_{(2,1,1)},\psi_{(1,2,1)},\psi_{(1,1,2)}\}$ لتمثيل حركة الجسيم في السوية المثارة الأولى. ونقول عن السوية المثارة الأولى أنها متحللة، لأن درجة تحللها $g(\varepsilon_1)=3$، (بعدد التوابع الموجية اللازمة لتمثيل حركة الجسيم).

ومن أجل السوية المثارة الثانية (عندما يوجد مسقطين مثارين وكل منهما يأخذ القيمة 2)، نلاحظ وجود ثلاث حالات ممكنة $\{(1,2,2),(2,1,2),(2,2,1)\}$ التي يكون فيها لمربع عدد الكم الرئيسي القيمة $n^2=9$، وطاقة الجسيم في السوية المثارة الثانية $=9\varepsilon_o$ $\varepsilon_2=9\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}$، ونحتاج في هذه الحالة لثلاث توابع موجية $\{\psi_{(1,2,2)},\psi_{(2,1,2)},\psi_{(2,2,1)}\}$ لتمثيل حركة الجسيم في السوية المثارة الثانية. ونقول عن السوية المثارة الثانية أنها متحللة، لأن درجة تحللها $g(\varepsilon_2)=3$، (بعدد التوابع الموجية اللازمة لتمثيل حركة الجسيم).

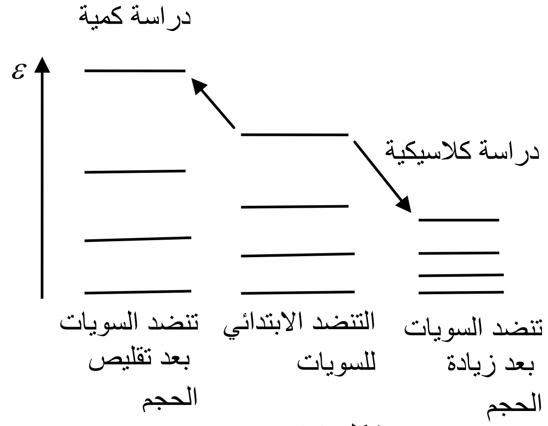
وهكذا بالنسبة للسويات المثارة الثالثة، والرابعة، ..... ، كما هو موضح في الجدول التالي:

المستوى	توزع (n_x,n_y,n_z)	مربع العدد الكمي الرئيسي n^2	طاقة المستوى ε_n	درجة تحلل المستوى $g(\varepsilon_n)$
الأرضي	(1,1,1)	3	$\varepsilon_g=3\varepsilon_o$	1
المثار الأول	(2,1,1) (1,2,1) (1,1,2)	6	$\varepsilon_1=6\varepsilon_o$	3
المثار الثاني	(1,2,2) (2,1,2) (2,2,1)	9	$\varepsilon_2=9\varepsilon_o$	3
المثار الثالث	(2,2,2)	12	$\varepsilon_3=12\varepsilon_o$	1
المثار الرابع	(1,2,3) (2,1,3) (1,3,2) (3,2,1) (3,1,2) (2,3,1)	14	$\varepsilon_4=14\varepsilon_o$	6

نستنتج مما سبق أنه يمكن تعريف درجة التحلل $g(\varepsilon_n)$ بأنها عدد حالات التوزع الممكنة التي يكون فيها للجسيم نفس الطاقة. أو (بعدد التوابع اللازمة للوصف $\psi(\varepsilon_n)$)

<u>تأثير حجم المكعب الصندوقي على تنضد القيم المميزة لطاقة الجسيم المحصور داخله:</u>

يُلاحظ من العبارة $\varepsilon_n=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}n^2$ أن الطاقة والحجم متناسبان عكسياً. فزيادة الحجم تؤدي لتناقص قيم ε_n مما يشير لتقلص المسافات الفاصلة بين هذه السويات وبالتالي زيادة تراصها (تصبح كثافة التنضد عالية) حيث نتعامل في هذه الحالة مع الأطياف المنفصلة للطاقات العالية على أنها أطياف مستمرة ونستعيض عن عبارة المجموع $\sum$ بعبارة التكامل $\int$ (وتُدرس الجملة كلاسيكياً). أما في الحالة المعاكسة فنحصل على تباعد بين السويات (وتُدرس الجملة كمياً)، كما هو موضح بالشكل ( ).



شكل ( )

مثال: احسب العدد الكمي الرئيسي الموافق لرقم تنضد السوية ε_n لذرة غاز الهيليوم He عند وضع كمية منه $m_{He}=6{,}65\times10^{-27}kg$ عند درجة حرارة الغرفة $T=293k^o$ في حجوم مختلفة: $V=1m^3$ ، $V=1lit=10^{-3}m^3$ ، $V=1mm^3=10^{-9}m^3$.

الحل: نحسب الطاقة الحركية للجزيئ من النظرية الحركية للغازات

$$\varepsilon=3KT/2=3\times1{,}38\times10^{-23}\times293/2=6\times10^{-21}J$$

وهي كما هو واضح طاقة عالية.

نوجد عدد الكم الرئيسي الموافق لهذه الطاقة من العلاقة:

$$\varepsilon_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}n^2 \Rightarrow n^2=\frac{8m}{h^2}\varepsilon_nV^{2/3}=\frac{8\times6{,}65\times10^{-27}}{(6{,}63\times10^{-34})^2}\times6\times10^{-21}\times V^{2/3}\approx10^{20}\times V^{2/3} \Rightarrow n\approx10^{10}\times V^{1/3}$$

ومن أجل الحجوم المختلفة

امنع $\quad V = 1m^3 \Rightarrow n \approx 10^{10}$

امنع $\quad V = 1lit = 10^{-3}m^3 \Rightarrow n \approx 10^{10} \times 10^{-1} = 10^9$

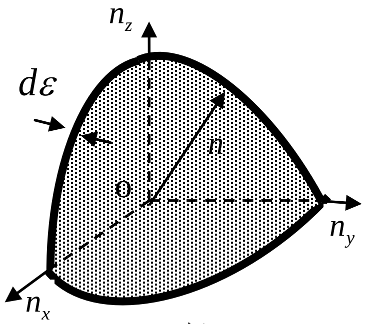
امنع $\quad V = 1mm^3 = 10^{-9}m^3 \Rightarrow n \approx 10^{10} \times 10^{-3} = 10^7$

تشير قيمة العدد الكمي الكبيرة إلى السويات العالية (ذات الطاقات العالية) وهي متراصة (أطيافها مستمرة).

كثافة سويات الطاقة:

كنا قد افترضنا أن مساقط العدد الكمي الرئيسي (n_x, n_y, n_z) متوضعة على أبعاد الحجرة الصندوقية (L_x, L_y, L_z).
فإذا اعتبرنا الكرة التي نصف قطرها n [المعبر عن رقم السوية $\varepsilon(n)$ ذات السماكة $d\varepsilon$]، كما هو موضح بالشكل ( ). فإنه يمكن التعبير عن كل نقطة من سطحها بدلالة المساقط بالعلاقة:

$$n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$



شكل ( )

ويكون عدد السويات $N(\varepsilon)$ المتوضعة داخل الحجرة (الواقعة في الربع الأول من الكرة) مساوياً لـ $1/8$ العدد الكلي للسويات المتوضعة داخل الكرة (التي نصف قطرها n).

$$N(\varepsilon) = \frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi n^3\right) \qquad (*)$$

وبما أن صيغة العدد الكمي الرئيسي بدلالة السوية والحجم هي:

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}n^2 \Rightarrow n^2 = \frac{8m}{h^2}\varepsilon_n V^{2/3} \Rightarrow \qquad n = \frac{2(2m)^{1/2}}{h}(\varepsilon_n)^{1/2}V^{1/3} \qquad (**)$$

للحصول على عدد السويات $N(\varepsilon)$ المتوضعة داخل الكرة (تابع توزع السويات داخل الكرة) نعوض (**) في (*) بعد إزالة الدليل n المتعلق بالسوية ε_n بالشكل التالي:

$$N(\varepsilon) = \frac{4}{3}\pi\frac{V}{h^3}(2m)^{3/2}(\varepsilon)^{3/2} \qquad (***)$$

وحيث أن تابع التوزع $N(\varepsilon)$ يعبر عن عدد السويات، فإن مفاضلته تعبر عن عدد السويات المتوضعة في المجال الطاقي $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$. لذا نفرض تابع كثافة التوزع $g(\varepsilon)$ (الذي يساوي مشتقة تابع التوزع بالنسبة لـ ε) كما يلي:

$$\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = g(\varepsilon) = 2\pi\frac{V}{h^3}(2m)^{3/2}(\varepsilon)^{1/2} \quad \Leftrightarrow \quad dN(\varepsilon) = g(\varepsilon)d\varepsilon$$

نستنتج مما سبق أن تابع كثافة التوزع $g(\varepsilon)$ يعبر عن كثافة التنضد أو درجة التحلل لحالات الانتقال المسموحة، ويأخذ الشكل:

$$\boxed{g(\varepsilon) = 2\pi CV(2m)^{3/2}(\varepsilon)^{1/2} \qquad ; C = 1/h^3} \qquad (5)$$

بالعودة للعلاقة (4) المعبرة عن عنصر فراغ الطاقة الطوري

$$d\Gamma(\varepsilon) = 2\pi V(2m)^{3/2}(\varepsilon)^{1/2}d\varepsilon$$

نستنتج العلاقة التي تربط بين درجة التحلل وعنصر فراغ الطاقة الطوري بالشكل التالي:

$$\boxed{dN(\varepsilon) = g(\varepsilon)d\varepsilon = C\,d\Gamma(\varepsilon)} \qquad (6)$$

- بالمشابهة: يمكن إيجاد عدد الدفوعات $dN(P)$ المتنضدة في المجال $[P, P + dP]$ وذلك بالتعويض في (***) عن ε بقيمتها $\varepsilon = P^2/2m$ والمفاضلة (واعتبار أن $C = 1/h^3$) كما يلي:

$$N(P) = \frac{4}{3}\pi CV(2m)^{3/2}\frac{P^3}{(2m)^{3/2}} = \frac{4}{3}\pi CVP^3 \Rightarrow dN(P) = 4\pi CVP^2dP = g(P)dP$$

$$\boxed{g(P) = 4\pi CVP^2} \qquad (7)$$

بالعودة للعلاقة (2) المعبرة عن عنصر فراغ الاندفاع الطوري

$$d\Gamma(P) = 4\pi VP^2dP$$

نستنتج العلاقة التي تربط بين درجة التحلل وعنصر فراغ الاندفاع الطوري بالشكل التالي:

$$\boxed{dN(P) = g(P)dP = C\,d\Gamma(P)} \qquad (8)$$

• وأيضاً: يمكن إيجاد عدد السرعات $dN(\vartheta)$ المتنضدة في المجال $[\vartheta,\vartheta+d\vartheta]$ وذلك بالتعويض في (***) عن ε بقيمتها $\varepsilon = m\,\vartheta^2/2$ والمفاضلة (واعتبار أن $C=1/h^3$) كما يلي:

$$N(\vartheta)=\frac{4}{3}\pi C V (2m)^{3/2}\frac{(m)^{3/2}\vartheta^3}{(2)^{3/2}}=\frac{4}{3}\pi C V (2)^{3/2}(m)^{3/2}\frac{(m)^{3/2}}{(2)^{3/2}}\vartheta^3$$

$$=\frac{4}{3}\pi C V m^3 \vartheta^3 \;\Rightarrow\; dN(\vartheta)=4\pi C V m^3 \vartheta^2 d\vartheta = g(\vartheta)\,d\vartheta$$

$$\boxed{g(\vartheta)=4\pi C V m^3 \vartheta^2} \qquad (9)$$

بالعودة للعلاقة (3) المعبرة عن عنصر فراغ السرعة الطوري

$$d\Gamma(\vartheta)=4\pi V m^3 \vartheta^2 d\vartheta$$

نستنتج العلاقة التي تربط بين درجة التحلل وعنصر فراغ السرعة الطوري بالشكل التالي:

$$\boxed{dN(\vartheta)=g(\vartheta)\,d\vartheta=C\,d\Gamma(\vartheta)} \qquad (10)$$

تمرين: احسب عدد الحالات الكوانتية $dg/d\varepsilon$ (درجة التحلل) لجسيم كتلته m في عصابة طاقة انسحابية، ومثلها بيانياً بدلالة ε في الحالات التي تكون فيها الحركة الانسحابية كالتالي: ١- في الفراغ، ٢- على سطح، ٣- على مستقيم.

الحل: ١- في الفراغ: نكتب العلاقة التي تربط بين درجة التحلل وعنصر فراغ الطاقة الطوري

$$d\,g(\varepsilon)=g(\varepsilon)d\varepsilon=C\,d\Gamma(\varepsilon)=C\underbrace{dq_V}_{V=\int dx\,dy\,dz}dP_V=\underbrace{C}_{1/h^3}V\,d(\frac{4}{3}\pi P^3)=\frac{V}{h^3}4\pi P^2\,dP$$

وبالاستفادة من علاقة الطاقة بالاندفاع

$$\varepsilon=P^2/2m \;\Rightarrow\; P^2=2m\varepsilon \;\Rightarrow\; P=\sqrt{2m\varepsilon} \;\Rightarrow\; dP=\frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}}d\varepsilon \qquad (*)$$

وبالتعويض نجد:

$$d\,g(\varepsilon)=\frac{4\pi V}{h^3}2m\varepsilon\frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}}d\varepsilon=\frac{4\pi V}{2h^3}2m\varepsilon\frac{2m}{\sqrt{2m\varepsilon}}d\varepsilon=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$$

$$\frac{d\,g(\varepsilon)}{d\varepsilon}=\underbrace{\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}}_{cte}\sqrt{\varepsilon}=cte\sqrt{\varepsilon}$$

يمثل التابع الناتج جزء من قطع مكافئ كما هو موضح في الحالة (A) من الشكل ()

٢- على سطح: نكتب العلاقة التي تربط بين درجة التحلل وعنصر فراغ الطاقة الطوري

$$d\,g(\varepsilon)=g(\varepsilon)d\varepsilon=C\,d\Gamma(\varepsilon)=C\underbrace{dq_S}_{S=\int dx\,dy}dP_S=\underbrace{C}_{1/h^2}S\,d(\pi P^2)=\frac{S}{h^2}2\pi P\,dP$$

وبالاستفادة من (*)

$$d\,g(\varepsilon)=\frac{2\pi S}{h^2}\sqrt{2m\varepsilon}\frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}}d\varepsilon=\frac{2\pi S}{h^2}m\,d\varepsilon \;\Rightarrow\; \frac{d\,g(\varepsilon)}{d\varepsilon}=\frac{2\pi m S}{h^2}=cte$$

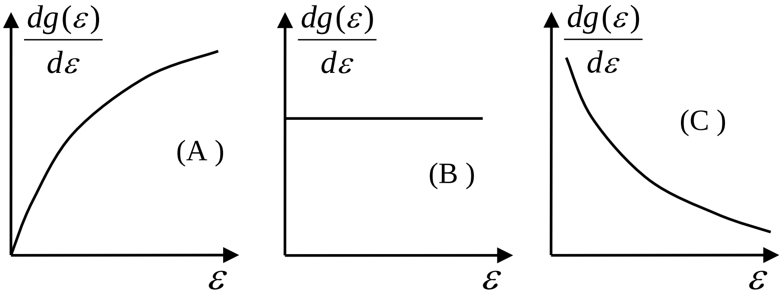
يمثل التابع الناتج خط مستقيم (غير تابع لـ ε) كما هو موضح في الحالة (B) من الشكل ()

٣- على مستقيم: نكتب العلاقة التي تربط بين درجة التحلل وعنصر فراغ الطاقة الطوري، والاستفادة من (*)

$$d\,g(\varepsilon)=g(\varepsilon)d\varepsilon=C\,d\Gamma(\varepsilon)=\underbrace{C}_{1/h}\underbrace{dq_x}_{L=\int dx}dP_x=\frac{L}{2h}\frac{2m}{\sqrt{2m\varepsilon}}d\varepsilon=\underbrace{\frac{L}{2h}(2m)^{1/2}}_{cte}(\varepsilon)^{-1/2}d\varepsilon$$

$$\frac{d\,g(\varepsilon)}{d\varepsilon}=cte(\varepsilon)^{-1/2}$$

يمثل التابع الناتج فرع من قطع زائد كما هو موضح في الحالة (C) من الشكل ()



شكل ( )

فرضيات الفيزياء الإحصائية:

في الجملة المعزولة:

نفرض جملة معزولة مكونة من N جسيم موزعة على ε_i سوية طاقة ، بمعدل N_i جسيم في كل سوية.

- قانون انحفاظ عدد الجسيمات N: بما أن الجملة لا تتبادل الجسيمات مع الوسط الخارجي $dN=0$ فيبقى عدد جسيماتها ثابتاً $N=cte$. وتتوزع على سويات الطاقة المختلفة ε_i بمعدل N_i جسيم في كل سوية

$$dN=0 \;\Rightarrow\; N=cte \quad\Leftrightarrow\quad \boxed{N=\sum_i N_i}$$

ويكون $\boxed{dN=\sum_i dN_i=0}$

- قانون انحفاظ الطاقة الداخلية U: بما أن الجملة لا تتبادل العمل والحرارة مع الوسط الخارجي فنجد من المبدأ الأول في الترموديناميك:

$$\underbrace{\delta Q}_{0}=dU+\underbrace{P\,dV}_{0}$$

$$\Rightarrow\; dU=0 \;\Rightarrow\; U=cte \quad\Leftrightarrow\quad \boxed{U=\sum_i N_i\,\varepsilon_i}$$

ويكون $\boxed{dU=\sum_i \varepsilon_i\,dN_i=0}$

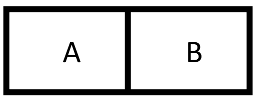
- الوزن الإحصائي الإجمالي لـ n جملة مستقلة يساوي مجموع جداء الأوزان الإحصائية لهذه الجمل:

$$W_T=W_1\times W_2\times W_3\times W_4\times\ldots\ldots\times W_n=\prod_{i=1}^{n}W_i$$

ويعبر الوزن الإحصائي للجملة الواحدة (الواقعة في حالة ماكروية محددة) عن عدد الحالات الميكروية (المجهرية) التي يمكن للجملة أن تأخذها، وتكون هذه الحالات متساوية الاحتمال.
(لكافة الحالات الميكروية الممكنة - العائدة لحالة ماكروية محددة - نفس القيمة الاحتمالية).

- الأنتروبية الإجمالية S_T لـ n جملة مستقلة يساوي مجموع أنتروبيات هذه الجمل:

$$S_T=S_1+S_2+S_3+\ldots\ldots+S_n=\sum_{i=1}^{n}S_i$$



شكل ( )

البرهان: نفرض A و B جملتين مستقلتين ومفصولتين بحاجز كما بالشكل ( ).
وأن لكلٍ منهما أنتروبيته S_A و S_B ووزنها الإحصائي W_A و W_B.
بتطبيق قانون بولتزمان على كل جملة لحدة (قبل إزالة الحاجز): $S_A=K\,LnW_A$ و $S_B=K\,LnW_B$
وبعد إزالة الحاجز يصبح الوزن الإحصائي للجملة الجديدة $W_T=W_A\times W_B$
وبتطبيق قانون بولتزمان على الجملة الجديدة (بعد إزالة الحاجز):

$$S_T=K\,LnW_T=K\,Ln(W_A\,W_B)=K\,LnW_A+K\,LnW_B=S_A+S_B$$

- حالة التوازن الترموديناميكي: هي الحالة التي تقضي (تُمضي) فيها الجملة معظم الوقت (الحالة التي تكون فيها أنتروبية الجملة أعظم ما يمكن S_{max}). وإحصائياً: هي الحالة الماكروية التي يكون وزنها الإحصائي أعظمياً W_{max} (عدد حالاتها الميكروية أكبر ما يمكن) وتدعى بالحالة الأكثر احتمالاً.
- الشرط الوحيد لتطبيق القوانين الإحصائية أن تكون الجمل المدروسة مكونة من عدد كبير جداً من الجسيمات.

في الجملة المغلقة: (باعتبارها تتبادل مع الوسط الخارجي الحرارة والعمل دون المادة)

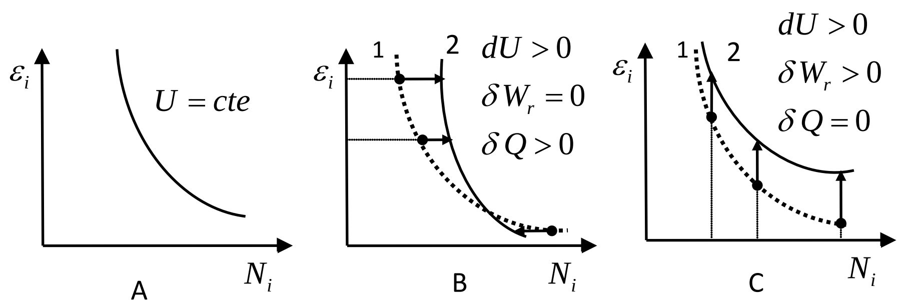
يمكن اعتبار حالة التوازن الحالة التي يكون فيها الفقد في الطاقة في حدوده الدنيا (معدوم).
ويُعبر عن ذلك بواسطة تابع هلمهولتز للطاقة الحرة F ، بالشكل $F = F_{\min}$ ، حيث $F = U - TS$.
وتفاضلياً: $F(T,V)$ فنجد $dF = -S\,dT - P\,dV$

مشغولية سويات الطاقة بتغير الطاقة الداخلية للجملة:

عند وقوع الجملة في حالة توازن ترموديناميكي تكون الطاقة الداخلية للجملة ثابتة $U = \sum_i N_i\,\varepsilon_i = cte \Rightarrow dU = 0$
كما هو موضح في الحالة (A) من الشكل ().
وعند إجراء تحول يطرأ فيه تغير في الطاقة الداخلية للجملة (بالزيادة مثلاً $dU > 0$) فإن هذه الزيادة ناتجة حسب القانون الأول في الترموديناميك $dU = \delta Q - \delta W_r$ إما عن تغير كمية الحرارة أو تغير في العمل المبذول على الجملة أو عن كليهما معاً.
يمكن تفسير ذلك على الصعيد المجهري من عبارة الطاقة الداخلية للجملة

$$dU = \sum_i d(N_i\,\varepsilon_i) = \underbrace{\sum_i \varepsilon_i\,dN_i}_{\delta Q > 0} - \underbrace{\sum_i N_i\,d\varepsilon_i}_{\delta W_r > 0}$$

يعبر الحد الأول عن التغير الناجم عن الزيادة في كمية الحرارة $\delta Q > 0$ كما هو موضح في الحالة (B) من الشكل ().
ويعبر الحد الثاني عن التغير الناجم عن الزيادة في العمل المقدم من الجملة للوسط الخارجي أو بالنقصان في الحالة المعاكسة $\delta W_r > 0$ كما هو موضح في الحالة (C) من الشكل ().



تحول متساوي الحجم (إعادة توزع الجسيمات على سويات الطاقة)

تحول متغير الحجم (كظوم) (تنزاح سويات الطاقة – مع كامل سكانها - إلى مستويات أعلى)

شكل ()

في الحالة (B) يحدث تحول متساوي الحجم $\delta W_r = 0$ وبالتالي $dU = \delta Q = \sum_i \varepsilon_i\,dN_i$ حيث تبقى سويات الطاقة على حالها في حين يجري إعادة توزيع للجسيمات على هذه السويات (يتناقص رقم الانشغال N_i عند السويات الدنيا للطاقة ويزداد عند السويات العليا)
في الحالة (C) يحدث تحول متغير الحجم (كظوم) $\delta Q = 0$ وبالتالي $dU = \delta W_r = \sum_i N_i\,d\varepsilon_i$ فيحصل إنزياح لسويات الطاقة (بكامل مشغوليتها السكانية "يبقى رقم الانشغال N_i ثابت") نحو مستويات أعلى. أي أن الزيادة الحاصلة في الطاقة الداخلية للجملة ناتجة عن الزيادة الحاصلة في طاقة كل جسيم من جسيمات الجملة $d\varepsilon_i$ العائد للسوية i

المبادئ الأساسية في العد:

نميز في الجمل الترموديناميكية نوعين من الجسيمات: جسيمات كلاسيكية (متمايزة)، ......A,B,C,D ، تخضع لإحصاء مكسويل – بولتزمان. وجسيمات كمية (غير متمايزة)، تخضع لإحصائي بوزه - آينشتين أو فيرمي - ديراك. التي سنتناولها بالتفصيل في حينها. كما سنتطرق لإحصاء جيبس عند دراسة الجمل المفتوحة.

- لمعرفة عدد الحالات الماكروية الإجمالي N_o ، الناتج عن توزع N جسيم (متمايز أو غير متمايز) على N_ε سوية نستخدم العلاقة الإحصائية التالية:

$$\boxed{N_o=\frac{(N+N_\varepsilon-1)!}{N!(N_\varepsilon-1)!}}$$

<u>مثال:</u> عدد طرق توزع $N=3$ جسيم على $N_\varepsilon=2$ سوية طاقة. $N_o=\frac{(N+N_\varepsilon-1)!}{N!(N_\varepsilon-1)!}=\frac{(3+2-1)!}{3!(2-1)!}=\frac{4!}{3!1!}=4$

نعبر عن توزع الجسيمات على السويات (عند كل حالة ماكروية) بالشكل التالي: $(\overbrace{N_1}^{\varepsilon_1},\overbrace{N_2}^{\varepsilon_2})$

فنكتب هذه الحالات بالشكل التالي: $\{(3,0),(0,3),(2,1),(1,2)\}$.

- لمعرفة عدد الحالات <u>الميكروية</u> الإجمالي N_o، الناتج عن توزع N <u>جسيم متمايز</u> على N_ε سوية غير متحللة نستخدم العلاقة الإحصائية التالية:

$$\boxed{W\equiv N_o=\left(N_\varepsilon\right)^N}$$

وإذا كانت إحدى السويات متحللة لعدد N_g من الخلايا فنحسب عدد حالات التوزع داخل السوية على الخلايا بالعلاقة

$$\boxed{W\equiv N_o=\left(N_g\right)^N}$$

<u>مثال:</u> عدد طرق توزع $N=3$ جسيم متمايز $\{A,B,C\}$ على $N_\varepsilon=2$ سوية طاقة. $N_o=\left(N_\varepsilon\right)^N=2^3=8$

$$\left\{\underbrace{(\overbrace{ABC}^{\varepsilon_1},\overbrace{-}^{\varepsilon_2})}_{(3,0)}\underbrace{(\overbrace{-}^{\varepsilon_1},\overbrace{ABC}^{\varepsilon_2})}_{(0,3)}\underbrace{(\overbrace{A}^{\varepsilon_1},\overbrace{BC}^{\varepsilon_2})(\overbrace{B}^{\varepsilon_1},\overbrace{AC}^{\varepsilon_2})(\overbrace{C}^{\varepsilon_1},\overbrace{AB}^{\varepsilon_2})}_{(1,2)}\underbrace{(\overbrace{AB}^{\varepsilon_1},\overbrace{C}^{\varepsilon_2})(\overbrace{AC}^{\varepsilon_1},\overbrace{B}^{\varepsilon_2})(\overbrace{BC}^{\varepsilon_1},\overbrace{A}^{\varepsilon_2})}_{(2,1)}\right\}$$

- لمعرفة عدد الحالات <u>الميكروية</u> الإجمالي N_o، الناتج عن <u>التوزع المسبق</u> لـ N جسيم <u>متمايز</u> على N_ε سوية بالشكل $(N_{\varepsilon_1},N_{\varepsilon_2},N_{\varepsilon_3},......)$ نستخدم العلاقة الإحصائية التالية:

$$\boxed{W\equiv N_o=\frac{N!}{\prod_i N_{\varepsilon_i}!}=\frac{N!}{N_{\varepsilon_1}!\,N_{\varepsilon_2}!\,N_{\varepsilon_3}!....}}$$

<u>مثال:</u> عدد طرق توزع $N=3$ جسيم متمايز $\{A,B,C\}$ موزعة على $N_\varepsilon=2$ سوية طاقة بشكل مسبق على النحو التالي: $(\overbrace{3}^{\varepsilon_1},\overbrace{0}^{\varepsilon_2})$، ثم $(\overbrace{2}^{\varepsilon_1},\overbrace{1}^{\varepsilon_2})$، ثم $(\overbrace{1}^{\varepsilon_1},\overbrace{2}^{\varepsilon_2})$.

$$(\overbrace{3}^{\varepsilon_1},\overbrace{0}^{\varepsilon_2})\Rightarrow N_o=\frac{N!}{N_{\varepsilon_1}!\,N_{\varepsilon_2}!}=\frac{3!}{3!\,0!}=1\quad\Leftrightarrow\quad\left\{\underbrace{(\overbrace{ABC}^{\varepsilon_1},\overbrace{-}^{\varepsilon_2})}_{(3,0)}\right\}$$

$$(\overbrace{2}^{\varepsilon_1},\overbrace{1}^{\varepsilon_2})\Rightarrow N_o=\frac{N!}{N_{\varepsilon_1}!\,N_{\varepsilon_2}!}=\frac{3!}{2!\,1!}=3\quad\Leftrightarrow\quad\left\{\underbrace{(\overbrace{AB}^{\varepsilon_1},\overbrace{C}^{\varepsilon_2})(\overbrace{AC}^{\varepsilon_1},\overbrace{B}^{\varepsilon_2})(\overbrace{BC}^{\varepsilon_1},\overbrace{A}^{\varepsilon_2})}_{(2,1)}\right\}$$

$$(\overbrace{1}^{\varepsilon_1},\overbrace{2}^{\varepsilon_2})\Rightarrow N_o=\frac{N!}{N_{\varepsilon_1}!\,N_{\varepsilon_2}!}=\frac{3!}{1!\,2!}=3\quad\Leftrightarrow\quad\left\{\underbrace{(\overbrace{A}^{\varepsilon_1},\overbrace{BC}^{\varepsilon_2})(\overbrace{B}^{\varepsilon_1},\overbrace{AC}^{\varepsilon_2})(\overbrace{C}^{\varepsilon_1},\overbrace{AB}^{\varepsilon_2})}_{(1,2)}\right\}$$

يمكن للطالب مقارنة النتائج.

<u>مثال:</u> جملة معزولة، درجة حرارتها $T(k^o)$ ثابتة، مكونة من جسيمان متمايزان A و B. يوزعان على ثلاث سويات للطاقة، بحيث تبقى طاقتها الداخلية ثابتة $U=4\varepsilon_o$، حيث $(J)\quad \varepsilon_o=KT$

فإذا علمت أن طاقة هذه السويات هي: $\varepsilon_1=\varepsilon_o$ و $\varepsilon_2=2\varepsilon_o$ و $\varepsilon_3=3\varepsilon_o$.

وأن درجات تحلل هذه السويات هي: $g(\varepsilon_i)=1$ و $g(\varepsilon_2)=2$ و $g(\varepsilon_3)=1$. والمطلوب:

أوجد حالات التوزع الماكروي الممكنة (المحققة لشرط ثبات الطاقة الداخلية). ثم أوجد (مع التمثيل) عدد حالات التوزع الميكروي (الموافقة لكل حالة توزع ماكروي ممكن)، أي الوزن الإحصائي W.

ثم أوجد حالة التوازن (من بين حالات التوزع الماكروي الممكنة).

الحل: نوجد العدد الإجمالي لحالات التوزع الماكروي، ثم ننتخب منها الحالات الممكنة فقط (المحققة للشرط).

$$N_o=\frac{(N+N_\varepsilon-1)!}{N!(N_\varepsilon-1)!}=\frac{(2+3-1)!}{2!(3-1)!}=\frac{4!}{2!\,2!}=6$$ (العدد الإجمالي لحالات التوزع الماكروي)

نمثل توزع الجسيمات على السويات عند كل حالة ماكروية بالشكل التالي: $(\overbrace{N_1}^{\varepsilon_1},\overbrace{N_2}^{\varepsilon_2},\overbrace{N_3}^{\varepsilon_3})$

$$\left\{\underbrace{(2,0,0)}_{NO},\underbrace{(0,2,0)}_{OK},\underbrace{(0,0,2)}_{NO},\underbrace{(0,1,1)}_{NO},\underbrace{(1,0,1)}_{OK},\underbrace{(1,1,0)}_{NO}\right\}$$

نلاحظ أن كل حالة تحقق شرط ثبات العدد الإجمالي $N=\sum_i N_i=3$

لإيجاد حالات التوزع الماكروي المحققة لشرط ثبات الطاقة الداخلية $U=4\varepsilon_o$ نطبق قانون انحفاظ الطاقة الداخلية $U=\sum_i N_i\,\varepsilon_i$ على كل حالة من حالات التوزع الماكروي الستة. ثم نوجد الوزن الإحصائي W للحالات المقبولة فقط (المحققة للشرط)، بتطبيق قواعد التوزع السابقة . ونمثلها، كما يلي:

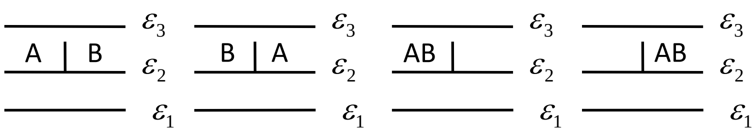
$U_{(2,0,0)}=2\varepsilon_o+0+0=2\varepsilon_o\neq4\varepsilon_o\ \Rightarrow NO$ مرفوض

$U_{(0,2,0)}=0+2\times2\varepsilon_o+0=4\varepsilon_o\ \Rightarrow OK$ مقبول

بتطبيق قاعدة توزع N جسيم متمايز في السوية الثانية على $g=2$ خلية $(\overbrace{N_{g1},N_{g2}}^{N,\,\varepsilon_2})$ لأن الخلية الثانية متحللة

$$W\equiv N_o=(N_g)^N=2^2=4$$

وتمثيلها بالشكل:



(هذه الحالات متساوية الاحتمال)

$U_{(0,0,2)}=0+0+2\times3\varepsilon_o=6\varepsilon_o\neq4\varepsilon_o\ \Rightarrow NO$ مرفوض

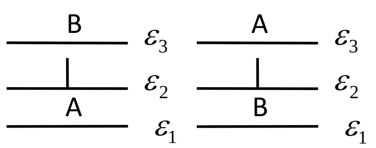
$U_{(0,1,1)}=0+1\times2\varepsilon_o+1\times3\varepsilon_o=5\varepsilon_o\neq4\varepsilon_o\ \Rightarrow NO$ مرفوض

$U_{(1,0,1)}=1\times\varepsilon_o+0+1\times3\varepsilon_o=4\varepsilon_o\ \Rightarrow OK$ مقبول

بتطبيق قاعدة التوزع المسبق لـ N جسيم متمايز

$$W\equiv N_o=\frac{N!}{N_{\varepsilon_1}!\,N_{\varepsilon_2}!\,N_{\varepsilon_3}!}=\frac{2!}{1!\ 0!\ 1!}=2$$

وتمثيلها بالشكل:



(هذه الحالات متساوية الاحتمال)

$U_{(1,1,0)}=1\times\varepsilon_o+1\times2\varepsilon_o+0=3\varepsilon_o\neq4\varepsilon_o\ \Rightarrow NO$ مرفوض

حالة التوازن: هي الحالة الماكروية الموافقة لأكبر عدد من الحالات الميكروية (ذات الوزن الإحصائي الأعظمي) لأنها تكافئ القول بأنها الحالة التي تمضي فيها الجملة معظم الوقت.

وفي مثالنا تكون الحالة $(0,2,0)$ حالة توازن.

ملاحظة: إذا صدف وكان يوجد أكثر من حالة واحدة بنفس الوزن الإحصائي، فنأخذ من بينهم تلك ذات الطاقة الداخلية الأقل.

كرر المثال السابق عندما لاتكون السوية الثانية متحللة، أي: $g(\varepsilon_i)=1$ و $g(\varepsilon_2)=1$ و $g(\varepsilon_3)=1$.

الطاقم:

نعلم أن الوزن الإحصائي W لإحدى حالات التوزع الماكروي يعبر عن عدد الحالات الميكروية (المجهرية) للجملة.

بفرض W_i الوزن الإحصائي لإحدى حالات التوزع الماكروي الممكنة للجملة، حيث $i = 1,2,......M$

نحسب أنتروبية حالة التوزع الماكروية i من قانون بولتزمان $S_i = K\,Ln W_i$.

فيكون الوزن الإحصائي للطاقم (جميع حالات التوزع الماكروي الممكنة للجملة) $\Omega = \sum_{i=1}^{M} W_i$.

ونحسب أنتروبية الطاقم من قانون بولتزمان $S_\Omega = K\,Ln\,\Omega = K\,Ln \sum_{i=1}^{M} W_i$.

مثال: جملة معزولة مكونة من N جسيم متمايز موزعة على ثلاث سويات للطاقة (غير متحللة) بحيث تبقى طاقتها الداخلية ثابتة $U = 2\varepsilon$. تعطى طاقة السويات بالعلاقة: $\varepsilon_i = i\,\varepsilon \quad ; i = 0,1,2$. والمطلوب:

١- من أجل $N = 2$ ، أوجد حالات التوزع الماكروي الممكنة، واحسب W وأنتروبية كل منها، وأنتروبية الطاقم.

٢- كرر الطلب الأول من أجل $N = 3$ وذلك بشرط أن يقع جسيم على الأقل في السوية $\varepsilon_o = 0$. ماذا تستنتج ؟.

الحل: ١- من أجل $N = 2$ أي (A,B)،

عدد الحالات الماكروية الإجمالي:
$$N_o = \frac{(N+N_\varepsilon-1)!}{N!(N_\varepsilon-1)!} = \frac{(2+3-1)!}{2!(3-1)!} = \frac{4!}{2!2!} = 6$$

حالات التوزع الماكروي الإجمالي
$$\left\{ \overbrace{(2,0,0)}^{U=0}\ \overbrace{(0,2,0)}^{U=2\varepsilon}\ \overbrace{(0,0,2)}^{U=4\varepsilon}\ \overbrace{(1,1,0)}^{U=\varepsilon}\ \overbrace{(1,0,1)}^{U=2\varepsilon}\ \overbrace{(0,1,1)}^{U=3\varepsilon} \right\}$$

والممكنة منها $\{(0,2,0)\,(1,0,1)\}$. نوجد W و S لكلٍ منها باتباع طريقة التوزع المسبق.

$$W_{(0,2,0)} = \frac{N!}{N_{\varepsilon_1}!\,N_{\varepsilon_2}!\,N_{\varepsilon_3}!} = \frac{2!}{0!\ 2!\ 0!} = 1$$

AB

$$\Rightarrow S_{(0,2,0)} = K\,Ln W_{(0,2,0)} = K\,Ln 1 = 0$$

$$W_{(1,0,1)} = \frac{N!}{N_{\varepsilon_1}!\,N_{\varepsilon_2}!\,N_{\varepsilon_3}!} = \frac{2!}{1!\ 0!\ 1!} = 2$$

A	B
B	A

$$\Rightarrow S_{(1,0,1)} = K\,Ln W_{(1,0,1)} = K\,Ln 2$$

نوجد الوزن الإحصائي للطاقم من أجل $N = 2$ بتطبيق العلاقة
$$\Omega_{N=2} = \sum_{i=1}^{M} W_i = W_{(0,2,0)} + W_{(1,0,1)} = 3$$

نوجد أنتروبية الطاقم من أجل $N = 2$ بتطبيق العلاقة
$$S_\Omega(N=2) = K\,Ln\,\Omega_{N=2} = K\,Ln 3$$

٢- من أجل $N = 3$ أي (A,B,C)،

عدد الحالات الماكروية الإجمالي:
$$N_o = \frac{(N+N_\varepsilon-1)!}{N!(N_\varepsilon-1)!} = \frac{(3+3-1)!}{3!(3-1)!} = \frac{5!}{3!2!} = 10$$

حالات التوزع الماكروي الإجمالي
$$\left\{ \overbrace{(3,0,0)}^{U=0}\ \overbrace{(0,3,0)}^{U=3\varepsilon}\ \overbrace{(0,0,3)}^{U=6\varepsilon}\ \overbrace{(2,1,0)}^{U=\varepsilon}\ \overbrace{(2,0,1)}^{U=2\varepsilon}\ \overbrace{(1,2,0)}^{U=2\varepsilon}\ \overbrace{(1,0,2)}^{U=4\varepsilon}\ \overbrace{(0,2,1)}^{U=4\varepsilon}\ \overbrace{(0,1,2)}^{U=5\varepsilon}\ \overbrace{(1,1,1)}^{U=3\varepsilon} \right\}$$

والممكنة منها $\{(2,0,1)\,(1,2,0)\}$. نوجد W و S لكلٍ منها باتباع طريقة التوزع المسبق.

$$W_{(2,0,1)} = \frac{N!}{N_{\varepsilon_1}!\,N_{\varepsilon_2}!\,N_{\varepsilon_3}!} = \frac{3!}{2!\ 0!\ 1!} = 3$$

$$\Rightarrow S_{(2,0,1)} = K\,Ln W_{(2,0,1)} = K\,Ln 3$$

C	B	A
AB	AC	BC

$$W_{(1,2,0)} = \frac{N!}{N_{\varepsilon_1}!\,N_{\varepsilon_2}!\,N_{\varepsilon_3}!} = \frac{3!}{1!\ 2!\ 0!} = 3$$

$$\Rightarrow S_{(1,2,0)} = K\,Ln W_{(1,2,0)} = K\,Ln 3$$

BC	AC	AB
A	B	C

نوجد الوزن الإحصائي للطاقم من أجل $N=3$ بتطبيق العلاقة $\Omega_{N=3}=\sum_{i=1}^{M}W_i=W_{(2,0,1)}+W_{(1,2,0)}=6$

نوجد أنتروبية الطاقم من أجل $N=3$ بتطبيق العلاقة $S_{\Omega}(N=3)=K\,Ln\,\Omega_{N=3}=K\,Ln\,6$

نستنتج أن: نسبة الأوزان الإحصائية للطواقم $\dfrac{\Omega_{N=3}}{\Omega_{N=2}}=\dfrac{6}{3}=2$

النسبة بين أنتروبيتي الطاقمين $\dfrac{S_{\Omega}(N=3)}{S_{\Omega}(N=2)}=\dfrac{K\,Ln\,6}{K\,Ln\,3}=\dfrac{Ln\,6}{Ln\,3}$

الفصل الرابع

إحصاء مكسويل – بولتزمان

يدرس إحصاء مكسويل - بولتزمان توزع الجسيمات الكلاسيكية المتمايزة. وهي جسيمات متطابقة الخواص وغير متفاعلة مع بعضها البعض، ولاينطبق عليها مبدأ الاستبعاد لـ باولي (جسيمات لا كمية). ويطبق على الغازات المثالية، وعلى تفاعلات الإشعاع مع المادة. كما يدرس إصدار الليزر.

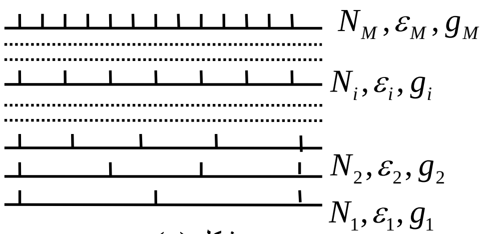
ندرس فيما يلي إحصاء مكسويل - بولتزمان على الجمل الترموديناميكية المعزولة.

عبارة الوزن الإحصائي لتوزع مكسويل – بولتزمان: W_{M-B}

نفرض جملة معزولة مكونة من N جسيم متمايز، موزعة على ε_i سوية طاقة متحللة، ودرجة تحلل كلٍ منها g_i.

تحوي السوية الواحدة على N_i جسيم (ندعوه رقم انشغال السوية). كما هو موضح بالشكل ( ).

يجري التوزع بحيث يتحقق قانوني انحفاظ عدد الجسيمات $N=\sum_i N_i$ وطاقتها $U=\sum_i N_i\,\varepsilon_i$



شكل ( )

بتطبيق قواعد العد:

يعطى عدد الحالات الميكروية الإجمالي w، الناتج عن التوزع المسبق لـ N جسيم متمايز على M سوية (الموافق للحالة الماكروية): $(N_1, N_2, \dots\dots, N_i, \dots\dots, N_M)$ بالعلاقة:

$$w=\frac{N!}{\prod_{i=1}^{M} N_i!}$$

وبما أن السويات متحللة لطبقات (خلايا).

فمن أجل السوية i، يعطى عدد حالات التوزع الميكروية w'، الناتج عن توزع N_i جسيم متمايز على g_i خلية بالعلاقة: $w'=g_i^{N_i}$.

ومن أجل كافة السويات $i\in[1,2,\dots\dots M]$ يصبح عدد حالات التوزع الميكروية w'' بالشكل:

$$w''=\prod_{i=1}^{M} g_i^{N_i}$$

فيكون العدد الإجمالي لحالات التوزع الميكروية (الوزن الإحصائي W) الموافق للحالة الماكروية - مسبقة التوزع - $(N_1, N_2, \dots\dots, N_i, \dots\dots, N_M)$ بالشكل التالي:

$$W_{M-B}=w\,w''=\frac{N!}{\prod_{i=1}^{M} N_i!}\prod_{i=1}^{M} g_i^{N_i} \;\Rightarrow\; \boxed{W_{M-B}=N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}}$$

من الواضح أن الوزن الإحصائي W مقدار عديم البعد لأنه يعبر عن عدد.

حالة التوازن: هي الحالة الماكروية الموافقة لوزن إحصائي أعظمي $W_{M-B\,\max}$.

مثال: جملة معزولة، مكونة من جسيمين متمايزين A و B. موزعين على سويتين للطاقة $\varepsilon_1=\varepsilon_o$ و $\varepsilon_2=2\varepsilon_o$، متحللتين بالشكل: $g_1=g(\varepsilon_i)=1$ و $g_2=g(\varepsilon_2)=2$. والمطلوب:

١- أوجد حالات التوزع الماكروي الإجمالي، وطاقة كلٍ منها.

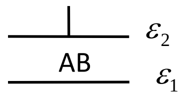
٢- أوجد الوزن الإحصائي لكل حالة ماكروية (مع التمثيل). واستنتج حالة التوازن.

الحل: ١- عدد الحالات الماكروية الإجمالي: $N_o=\frac{(N+N_\varepsilon-1)!}{N!(N_\varepsilon-1)!}=\frac{(2+2-1)!}{2!(2-1)!}=\frac{3!}{2!\,1!}=3$

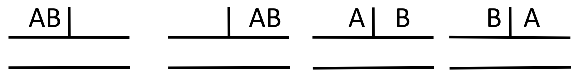
حالات التوزع الماكروي الإجمالي $\left\{ (\overbrace{2,0}^{U=2\varepsilon_o})(\overbrace{0,2}^{U=4\varepsilon_o})(\overbrace{1,1}^{U=3\varepsilon_o}) \right\}$

٢- الأوزان الإحصائية للحالات الماكروية (مع التمثيل). بتطبيق W_{M-B}

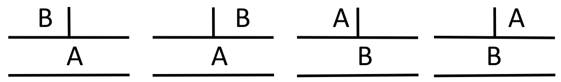
$$W_{(2,0)} = N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = 2!\left(\frac{1^2}{2!}\ \frac{2^0}{0!}\right) = 1 \quad \Leftrightarrow$$



$$W_{(0,2)} = N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = 2!\left(\frac{1^0}{0!}\ \frac{2^2}{2!}\right) = 4 \quad \Leftrightarrow$$



$$W_{(1,1)} = N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = 2!\left(\frac{1^1}{1!}\ \frac{2^1}{1!}\right) = 4 \quad \Leftrightarrow$$



بما أن الوزن الإحصائي الأعظمي $W_{\max} = 4$ يوافق الحالتين الماكرويتين $(0,2)$ و $(1,1)$، فتكون حالة التوازن هي الحالة الموافقة لأقلهما طاقة، أي الحالة الماكروية $(1,1)$.

لأن $U_{(1,1)} = \varepsilon_o + 2\varepsilon_o = 3\varepsilon_o$ في حين $U_{(0,2)} = 0 + 4\varepsilon_o = 4\varepsilon_o$

<u>تمرين نموذجي:</u>

يوزع 5 كتب مختلفة (A,B,C,D,E) "جسيمات متمايزة " على رفين في مكتبة "مستويي طاقة $(\varepsilon_1,\varepsilon_2)$"

فإذا علمت أن الرف الأول مقسم لثلاث حجرات والثاني لحجرتين " درجات التحلل $g_1 = 3$ و $g_2 = 2$".

وأن الطاقة التي يبذلها الشخص لوضع كتاب في الرف الأول $\varepsilon_1 = \varepsilon_o$ وفي الرف الثاني $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_o$.

المطلوب: ١- أوجد حالات التوزع الماكروي وطاقة كل منها.

٢- أوجد الأوزان الإحصائية للحالات الماكروية بتطبيق W_{M-B}.

ثم استخدم قواعد العد في التأكد من:

- صحة العدد الإجمالي للحالات الميكروية (بصرف النظر عن تواجد الرفوف).
- من صحة الوزن الإحصائي لإحدى الحالات الماكروية.

٣- هل تختلف حالة التوزع الأكثر احتمالاً (عند مراعاة التصنيف - أثناء التوزيع - من عدمه).

الحل: ١- عدد الحالات الماكروية الإجمالي: $N_o = \dfrac{(N+N_\varepsilon-1)!}{N!(N_\varepsilon-1)!} = \dfrac{(5+2-1)!}{5!(2-1)!} = \dfrac{6!}{5!\,1!} = 6$

إجمالي الحالات الماكروية وطاقاتها $\left\{ (\overbrace{5,0}^{U=5\varepsilon_o})(\overbrace{0,5}^{U=10\varepsilon_o})(\overbrace{4,1}^{U=6\varepsilon_o})(\overbrace{1,4}^{U=9\varepsilon_o})(\overbrace{3,2}^{U=7\varepsilon_o})(\overbrace{2,3}^{U=8\varepsilon_o}) \right\}$

٢- نوجد الأوزان الإحصائية للحالات الماكروية بتطبيق W_{M-B} بالشكل $W_{(N_1,N_2)} = N!\prod_{i=1}^{M}\dfrac{g_i^{N_i}}{N_i!}$،

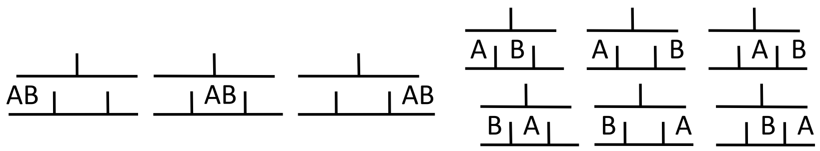
$$W_{(5,0)} = 243\ ,\ W_{(0,5)} = 32\ ,\ W_{(4,1)} = 810\ ,\ W_{(1,4)} = 240\ ,\ W_{(3,2)} = 1080\ ,\ W_{(2,3)} = 720$$

- عند صرف النظر عن تواجد الرفوف، يكون لدينا 5 كتب موزعة على 5 حجرات $N_g = 5$ ، ويصبح العدد الإجمالي للحالات الميكروية (بتطبيق قواعد العد) $W = (N_g)^N = 5^5 = 3125$ (الذي يساوي مجموع أوزان الحالات الماكروية السابقة)
- نتأكد من صحة نتيجة الحالة الماكروية $W_{(2,3)} = 720$ (بتطبيق قواعد العد):

بدايةً. نحسب عدد طرق اختيار كتابين من خمسة كتب لوضعها في الرف الأول باستخدام عبارة التوافيق كما يلي:

$$w_1 = \binom{5}{2} = \frac{5!}{2!\,(5-2)!} = 10 \Leftrightarrow \{AB, AC, AD, AE, BC, BD, BE, CD, CE, DE\}$$

ثم نحسب عدد طرق توزيع مجموعة الكتابين AB (على سبيل المثال) على الحجرات الثلاث $N_g = 3$ في الرف الأول بتطبيق العلاقة التالية: $w_1' = (N_g)^N = 3^2 = 9$



وهكذا يكون الأمر بالنسبة لمجموعات الكتب الأخرى AC و AD و....... (مأخوذة مثنى مثنى).
فيكون عدد الطرق الإجمالي لاختيار وتوزيع كتابين كتابين على حجرات الرف الأول

$$W_1 = w_1\, w_1' = 10 \times 9 = 90$$

أما بالنسبة للكتب الثلاثة المتبقية فتؤخذ دفعة واحدة لأن

$$w_2 = \binom{3}{3} = \frac{3\,!}{3\,!\,(3-3)\,!} = 1$$

وحيث أنها توزع على حجرتين فقط $N_g = 2$ (في الرف الثاني). فيكون عدد طرق التوزيع $w_2' = (N_g)^N = 2^3 = 8$
فيكون عدد الطرق الإجمالي لاختيار وتوزيع الكتب الثلاثة المتبقية على حجرتي الرف الثاني

$$W_2 = w_2\, w_2' = 1 \times 8 = 8$$

فيكون عدد الطرق الإجمالي لاختيار وتوزيع الكتب الخمسة على الرفوف والحجرات.

$$W = W_1 \times W_2 = 90 \times 8 = 720$$

٣- عند عدم مراعاة التصنيف: فإن الشخص المكلف بالتوزيع ميّال لبذل أقل طاقة ممكنة لإنجاز المهمة. ونحصل على حالة التوزع $(5,0)$ باعتبارها الحالة الأقل طاقة.
وعند مراعاة التصنيف: فإن الشخص المكلف بالتوزيع سيضع كل كتاب من الكتب الخمسة المختلفة (المتمايزة) في حجرة منفصلة (كما هو الحال عند أرشفة الكتب في المكتبات). وعليه ستكون حالة التوزع $(3,2)$ هي الحالة الأكثر احتمالاً.

معادلة لاغرانج: (لاستنتاج المعادلة راجع الملحق)
استفاد لاغرانج من المواصفات التالية للجملة الترموديناميكية المعزولة، الواقعة في حالة توازن:
$(S_{\max} = cte\,,\ N = cte\ ,\ U = cte)$. فقام بصياغتها على شكل مضاريب C_1 و C_1 كما يلي:

$$S_{\max} + C_1\, N + C_2\, U = cte$$

وبالتعويض عن $S_{\max}$ بقيمتها من قانون بولتزمان: $S_{\max} = K\, LnW_{\max}$ والقسمة على ثابتة بولتزمان K نجد:

$$LnW_{\max} + \frac{C_1}{K} N + \frac{C_2}{K} U = \frac{cte}{K} = cte'$$

نعرف مضاريب لاغرانج α و β بالشكل التالي: $\beta = C_2/K$ و $\alpha = C_1/K$ وبالتعويض، نجد:

$$LnW_{\max} + \alpha\, N + \beta U = cte'$$

وبمفاضلة طرفي العلاقة نحصل على معادلة لاغرانج للجملة المتوازنة (الموافقة للحالة الأكثر احتمال) التالية:

$$\boxed{dLnW_{\max} + \alpha\, dN + \beta\, dU = 0}$$

ملاحظة: بما أن حدود هذه المعادلة تعبر عن أعداد (عديمة البعد). نجد أن المضروب α يكون عديم البعد في حين تكون وحدة قياس المضروب $[\beta] = J^{-1}$ (مقلوب طاقة).

عبارة أرقام انشغال السويات المنفصلة في الحالة المتوازنة (توزع مكسويل - بولتزمان في الحالة الأكثر احتمالاً):

ننطلق من عبارة الوزن الإحصائي لتوزع (M-B). المعطاة بالعلاقة: $W_{M-B} = N!\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i\,!}$

نوجد بدايةً $Ln\,(W_{M-B})$، ثم نوجد تفاضله $d\,Ln\,(W_{M-B})$، الذي نعوضه في عبارة شرط الحالة الأكثر احتمالاً التالي:

$$dLn\,(W_{M-B}) + \alpha\, dN + \beta\, dU = 0 \qquad (1)$$

$$Ln\,(W_{M-B}) = Ln\,N! + \sum_i \left[N_i\, Ln\, g_i - Ln\, N_i\,!\right]$$

وبما أن الجسيمات كلاسيكية نستخدم تقريب ستيرلنغ $Ln\, x! \approx x\, Ln\, x - x$ نجد:

$$Ln(W_{M-B}) \approx N\, Ln\, N - N + \sum_i (N_i\, Ln\, g_i - N_i\, Ln\, N_i + N_i)$$

بما أن W_{M-B} تابع لكلٍ من N_i و g_i وحيث أننا نبحث عن عدد الجسيمات N_i الموزعة على السوية i التي درجة تحللها g_i ثابتة. فإننا نجد بمفاضلة الطرفين:

$$dLn(W_{M-B}) = \frac{\partial\, Ln(W_{M-B})}{\partial N_i} dN_i \approx \frac{\partial}{\partial N_i}\left[N\, Ln\, N - N + \sum_i (N_i\, Ln\, g_i - N_i\, Ln\, N_i + N_i)\right] dN_i$$

$$\approx 0 - 0 + \sum_i (Ln\, g_i - Ln\, N_i - 1 + 1)\, dN_i = \sum_i Ln \frac{g_i}{N_i} dN_i \qquad (*)$$

بالتعويض في (1) مع الأخذ بعين الاعتبار شرطي انحفاظ عدد الجسيمات و الطاقة التاليين:

$$U = \sum_i \varepsilon_i\, N_i \;\Rightarrow\; dU = \sum_i \varepsilon_i\, dN_i \qquad \text{و} \qquad N = \sum_i N_i \;\Rightarrow\; dN = \sum_i dN_i$$

فنحصل على رقم الانشغال في الحالة الأكثر احتمالاً:

$$\sum_i Ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \alpha \sum_i dN_i + \beta \sum_i \varepsilon_i\, dN_i = 0$$

وبالإصلاح:

$$\sum_i \left(Ln \frac{g_i}{N_i} + \alpha + \beta\, \varepsilon_i\right) dN_i = 0 \;\Rightarrow\; Ln \frac{g_i}{N_i} = -(\alpha + \beta\, \varepsilon_i) \;\Rightarrow\; \frac{g_i}{N_i} = e^{-(\alpha + \beta\, \varepsilon_i)}$$

$$\boxed{N_{i(M-B)} = g_i\, e^{\alpha + \beta\, \varepsilon_i}} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{N_{i(M-B)} = e^{\alpha}\, g_i\, e^{\beta\, \varepsilon_i}}$$

تعبر هذه العلاقة عن أرقام انشغال السويات ε_i في الحالة المتوازنة للجملة (حالة التوزع الأكثر احتمالاً $W_{\max}$).

أي تعطينا أعداد الجسيمات المتمايزة (الكلاسيكية)، في كل سوية من سويات الطاقة المنفصلة ε_i.

ملاحظة: انطلاقاً من محدودية عدد الجسيمات وطاقتها، يجب أن ينسجم توزع (M-B) في الحالة الأكثر احتمالاً (رقم الانشغال) $N_i = e^{\alpha}\, g_i\, e^{\beta\, \varepsilon_i}$ مع توزع غوص الطبيعي،

أي يجب أن يؤول عدد الجسيمات ذات الطاقات اللامتناهية

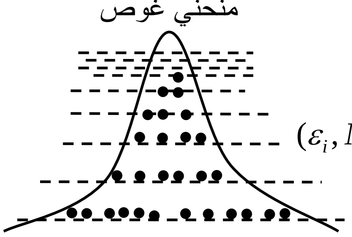
(الواقعة في السويات المتراصة) للصفر $N_i(\varepsilon_i \to \infty) \to 0$،

كما هو موضح بالشكل ( ).

وهذا لا يتحقق إلا إذا كانت قيمة المضروب $\beta < 0$ (سالبة).

وسنجد لاحقاً أن قيمة β بدلالة متحولات الجملة هي: $\boxed{\beta = -1/KT}$

أما قيمة المضروب α (عديم البُعد). فسنجدها بدلالة متحولات الجملة لاحقاً.



شكل ( )

مثال: جملة معزولة، مكونة من N جسيم متمايز. توزع على ثلاث سويات للطاقة

$$\varepsilon_3 = 2KT \;\; (J) \quad \text{و} \quad \varepsilon_2 = KT \;\; (J) \quad \text{و} \quad \varepsilon_1 = 0 \;\; (J)$$

وهي متحللة بالشكل: $g_1 = 1$ و $g_2 = 3$ و $g_3 = 5$. والمطلوب:

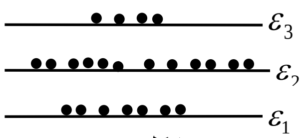
احسب نسب أرقام انشغال السويات في حالة التوازن عند الدرجة T. (علماً أن $e \approx 2{,}718$)

الحل: نكتب نسبة رقمي انشغال سويتين i و j بالشكل:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{e^{\alpha}\, g_i\, e^{\beta \varepsilon_i}}{e^{\alpha}\, g_j\, e^{\beta \varepsilon_j}} = \frac{g_i\, e^{-\varepsilon_i/KT}}{g_j\, e^{-\varepsilon_j/KT}}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{3e^{-KT/KT}}{1e^{-0/KT}} = \frac{3}{e} > 1 \quad \Rightarrow \quad N_2 > N_1$$

$$\frac{N_2}{N_3} = \frac{3e^{-KT/KT}}{5e^{-2KT/KT}} = \frac{3}{5} e > 1 \quad \Rightarrow \quad N_2 > N_3$$



شكل ( )

$$\frac{N_1}{N_3}=\frac{1e^{-0/KT}}{5e^{-2KT/KT}}=\frac{1}{5}e^2>1 \quad \Rightarrow \quad N_1>N_3$$

نستنتج أن أرقام انشغال السويات مرتبة بالشكل التالي: $N_2>N_1>N_3$.

والشكل ( ) يوضح توزع الجسيمات على السويات بغض النظر عن تمايزها، وعن درجات تحللها. يبدو هذا التوزع مخالف للتوزع الطبيعي.

<u>مثال:</u> جملة معزولة، مكونة من N جسيم متمايز (A,B,C,D,E,......). توزع على ثلاث سويات للطاقة

$\varepsilon_3=2KT \ (J)$ و $\varepsilon_2=KT \ (J)$ و $\varepsilon_1=0 \ (J)$

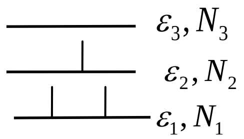
وهي متحللة بالشكل: $g_3=1$ و $g_2=2$ و $g_1=3$. والمطلوب:

- احسب نسب أرقام انشغال السويات في حالة التوازن عند الدرجة T، ورتبها. (علماً أن $e\approx 2{,}718$).
- احسب الأوزان الإحصائية من أجل $N=3$ و $N=4$ و $N=5$.

الحل: نكتب نسبة رقمي انشغال سويتين i و j بالشكل:

$$\frac{N_i}{N_j}=\frac{e^{\alpha}\,g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}}{e^{\alpha}\,g_j\,e^{\beta\varepsilon_j}}=\frac{g_i\,e^{-\varepsilon_i/KT}}{g_j\,e^{-\varepsilon_j/KT}}$$

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{3e^{-\frac{0}{KT}}}{2e^{-\frac{KT}{KT}}}=\frac{3}{2e^{-1}}=\frac{3}{2}e>1 \quad \Rightarrow \quad N_1>N_2$$



شكل ( )

$$\frac{N_1}{N_3}=\frac{3e^{-\frac{0}{KT}}}{1e^{-\frac{2KT}{KT}}}=\frac{3}{1e^{-2}}=3e^2>1 \quad \Rightarrow \quad N_1>N_3$$

$$\frac{N_2}{N_3}=\frac{2e^{-\frac{KT}{KT}}}{1e^{-\frac{2KT}{KT}}}=\frac{2e^{-1}}{1e^{-2}}=2e>1 \quad \Rightarrow \quad N_2>N_3$$

نستنتج أن أرقام انشغال السويات (N_1, N_2, N_3) مرتبة بالشكل التالي: $N_1>N_2>N_3$ (شرط التوزع).

من الواضح أن هذا التوزع هو توزع طبيعي كما هو موضح بالشكل ( ).

- الحالات الماكروية الممكنة (المحققة للتوزع الطبيعي) من أجل $N=3$ هي الحالة الوحيدة التالية: $(2,1,0)$

عدد حالات التوزع الميكروي (الوزن الإحصائي) $W_{(2,1,0)}=N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}=3!(\frac{3^2}{2!}\,\frac{2^1}{1!}\,\frac{1^0}{0!})=54$

- الحالات الماكروية الممكنة (المحققة للتوزع الطبيعي) من أجل $N=4$ هي الحالة الوحيدة التالية: $(3,1,0)$

عدد حالات التوزع الميكروي (الوزن الإحصائي) $W_{(3,1,0)}=N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}=4!(\frac{3^3}{3!}\,\frac{2^1}{1!}\,\frac{1^0}{0!})=216$

- الحالات الماكروية الممكنة (المحققة للتوزع الطبيعي) من أجل $N=5$ هما الحالتين التاليتين:

$(3,2,0)$ و $(4,1,0)$

عدد حالات التوزع الميكروي (الوزن الإحصائي) لكل حالة ممكنة:

$$W_{(3,2,0)}=N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}=5!\,(\frac{3^3}{3!}\,\frac{2^2}{2!}\,\frac{1^0}{0!})=1080$$

$$W_{(4,1,0)}=N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}=5!\,(\frac{3^4}{4!}\,\frac{2^1}{1!}\,\frac{1^0}{0!})=810$$

من الواضح هنا أن حالة التوزع الماكروي الممكن $(3,2,0)$ هي الحالة الأكثر احتمال (حالة توازن).

<u>**مسألة:**</u> احسب درجة حرارة مول واحد من غاز مثالي عندما يمتلك 10 % من تعداد جسيماته طاقة المستوى الإلكتروني $\varepsilon_e=400 \ J$. افرض السويات لا متحللة، وأن بقية الجسيمات في السوية $\varepsilon_o=0 \ J$

الحل: نحسب نسبة إسكان السوية الإلكترونية إلى العدد الكلي
بما أن العدد هو واحد مول فتكون الطاقة الحرارية $N_A KT = RT$

$$\frac{N_e}{N_T} = \frac{e^{\alpha}\, g_e\, e^{\beta\varepsilon_e}}{e^{\alpha}\, g_o\, e^{\beta\varepsilon_o} + e^{\alpha}\, g_e\, e^{\beta\varepsilon_e}} = \frac{e^{\beta\varepsilon_e}}{e^{\beta\varepsilon_o} + e^{\beta\varepsilon_e}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_o-\varepsilon_e)}+1} = \frac{1}{e^{\varepsilon_e/N_A KT}+1}$$

بالتعويض
$$0{,}1 = \frac{1}{e^{\varepsilon_e/RT}+1} \Rightarrow 0{,}1 e^{\varepsilon_e/RT} + 0{,}1 = 1 \Rightarrow e^{\varepsilon_e/RT} = \frac{0{,}9}{0{,}1} = 9$$

$$\frac{\varepsilon_e}{RT} = Ln 9 \Rightarrow T = \frac{\varepsilon_e}{R\, Ln\, 9} = \frac{40\times 10^3\ J}{8{,}31\ J/mol\ k^o \times 2{,}19} \approx 2200\ k^o$$

عبارة أرقام انشغال السويات المتصلة في الحالة المتوازنة (توزع مكسويل - بولتزمان في الحالة الأكثر احتمالاً):

عند الطاقات العالية: حيث يمكن اعتبار سويات الطاقة مستمرة، نستطيع إيجاد عدد الجسيمات الواقعة في المجال الطاقي $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$، بأخذ التكامل على السويات الواقعة في المجال $]0 \to \infty[$، مع مراعاة تبعية درجة التحلل لسوية الطاقة $g(\varepsilon)$. على النحو التالي:

$$N_i = e^{\alpha}\, g_i\, e^{\beta\varepsilon_i} \Rightarrow \boxed{N(\varepsilon) = \int_0^{\infty} dN(\varepsilon) = e^{\alpha}\int_0^{\infty} e^{\beta\varepsilon}\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon}$$

تابع التحاص الكلاسيكي Z (تحاص بولتزمان):

اشتُقت تسمية "تابع التحاص" من " المُحاصصة " وهو مصطلح يعبر عن إمكانية تجزئة طاقة أحد جسيمات الجملة على مختلف سويات الطاقة وتحللاتها. وبكلام آخر: يعبر عن نصيب درجة التحلل الواحدة من وحدة طاقة الجسيم.
ويُعرف بتابع تجزئة معامل بولتزمان $e^{\beta\varepsilon}$، أو تابع تحاص M-B الكلاسيكي Z .
ويأخذ في حالة التوزع المنفصل لسويات الطاقة $\varepsilon_i\ ;\ i = 1,2,3,.....$ الصيغة:

$$\boxed{Z = \sum_i g_i e^{\beta\varepsilon_i}}$$

ومن أجل السويات غير المتحللة (المفردة) تكون $\boxed{g_i = 1 \Rightarrow Z = \sum_i e^{\beta\varepsilon_i}}$

وفي الحالة المستمرة: نصوغ تابع تحاص الجسيمات الواقعة في المجال الطاقي $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ باستبدال عبارة المجموع $\sum$ بالتكامل $\int$ (في المجال $]0 \to \infty[$)، مع مراعاة تبعية درجة التحلل لسوية الطاقة $g(\varepsilon)$، على النحو التالي:

$$\boxed{Z = \int_0^{\infty} e^{\beta\varepsilon}\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon}$$

لذا يمكن كتابة العدد الكلي للجسيمات بدلالة Z (في حالتي التوزعين المنفصل والمستمر) بالشكل:

$$\left.\begin{aligned} N &= \sum_i N_i = e^{\alpha}\sum_i g_i e^{\beta\varepsilon_i} \\ N &= \int_0^{\infty} dN = e^{\alpha}\int_0^{\infty} e^{\beta\varepsilon}\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon \end{aligned}\right\} \Rightarrow \boxed{N = e^{\alpha} Z} \Leftrightarrow \boxed{e^{\alpha} = \frac{N}{Z}}$$

إيجاد قيمة Z في الحالة المستمرة بدلالة متحولات الجملة:

من عبارة تابع التحاص في الحالة المستمرة $Z = \int_0^{\infty} e^{\beta\varepsilon}\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon$

بالاستفادة من العلاقة التي تربط درجة التحلل $g(\varepsilon)$ بعنصر فراغ الطاقة الطوري $d\Gamma(\varepsilon)$

$$g(\varepsilon)\,d\varepsilon = C\,d\Gamma(\varepsilon) = CV\,2\pi\,(2m)^{3/2}\,(\varepsilon)^{1/2}\,d\varepsilon$$

وبالتعويض وإخراج المقدار الثابت $CV\,2\pi\,(2m)^{3/2}$ خارج عبارة التكامل، نجد:

$$Z = CV\,2\pi\,(2m)^{3/2}\int_0^{\infty}\varepsilon^{1/2}\,e^{\beta\varepsilon}\,d\varepsilon$$

فإذا أخذنا بعين الاعتبار أن قيمة $\beta < 0$ حيث $\beta = -1/KT$ نجد:

$$Z = CV\,2\pi\,(2m)^{3/2}\int_0^{\infty}\varepsilon^{1/2}\,e^{-\varepsilon/KT}\,d\varepsilon$$

نحل التكامل بتحويله لتابع غاما: لذا نفرض $x = \varepsilon/KT$ فنجد:

$$\varepsilon = KT\,x \;\Rightarrow\; d\varepsilon = KT\,dx \qquad \wp \qquad \varepsilon^{1/2} = (KT)^{1/2}\,x^{1/2}$$

وبالتعويض في عبارة التكامل:

$$Z = CV\,2\pi\,(2m)^{3/2}(KT)^{1/2}\,KT\underbrace{\int_0^{\infty}x^{1/2}\,e^{-x}\,dx}_{\Gamma(\frac{3}{2})=\frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$

$$Z = CV\,2\pi\,(2m)^{3/2}(KT)^{3/2}\frac{\sqrt{\pi}}{2} \;\Rightarrow\; \boxed{Z = CV\,(2\pi\,m\,KT)^{3/2}}$$

تمرين: تحقق من أن Z عديم البعد إذا علمت أن: $C = 1/h^3$ و $[h] = J\,S$ و $[KT] = J$ و $[m] = kg$ و $[V] = m^3$

<u>تمرين:</u> أثبت صحة العلاقات $\left(\frac{\partial^2 Ln\,Z}{\partial T^2}\right)_V = \left(\frac{Z''_T}{Z}\right) - \left(\frac{Z'_T}{Z}\right)^2$

و $\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V = \frac{Z'_T}{Z}$ أو بالشكل $\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{Z''_T}{Z}\right) - \left(\frac{Z'_T}{Z}\right)^2$

علماً أن عبارة تابع التحاصل $Z = CV\,(2\pi\,m\,KT)^{3/2}$ (والمشتقات تتم بالنسبة لـ T).

الحل: نوجد قيمة الطرف الأيسر لكلا العلاقتين

نوجد لغارتم التحاصل $Ln\,Z = Ln\,C + Ln\,V + \frac{3}{2}Ln(2\pi\,mK) + \frac{3}{2}Ln\,T$

$$\left(\frac{\partial LnZ}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2T} \qquad \wp \qquad \left(\frac{\partial^2 LnZ}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{3}{2T^2}$$

نوجد قيمة الطرف الأيمن بإيجاد مشتقات التحاصل والنسب المطلوبة

$$Z_T' = CV\,(2\pi\,m\,K)^{3/2}\frac{\partial T^{3/2}}{\partial T} = \frac{3}{2}CV\,(2\pi\,m\,K)^{3/2}\,T^{1/2} \;\Rightarrow\; \frac{Z_T'}{Z} = \frac{3}{2T}$$

$$Z_T'' = \frac{3}{2}CV\,(2\pi\,m\,K)^{3/2}\frac{\partial T^{1/2}}{\partial T} = \frac{3}{2}CV\,(2\pi\,m\,K)^{3/2}\,\frac{1}{2}T^{-1/2} \;\Rightarrow\; \frac{Z_T''}{Z} = \frac{3}{4T^2}$$

بالتعويض عن كلٍ بقيمته في الطرف الأيمن للعلاقة الأولى نجد

$$\frac{3}{4T^2} - \left(\frac{3}{2T}\right)^2 = \frac{3}{4T^2} - \frac{9}{4T^2} = -\frac{3}{2T^2}$$

بمقارنة طرفي العلاقة الثانية نجد

$$\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V = \frac{Z'_T}{Z} = \frac{3}{2T}$$

بالتعويض عن كلٍ بقيمته في الطرف الأيمن للعلاقة الثالثة نجد

$$-T\left(\frac{3}{4T^2}\right)-\left(\frac{3}{2T}\right)^2=-T\left(\frac{3}{4T^2}-\frac{9}{4T^2}\right)=-T\left(-\frac{3}{2T^2}\right)=\frac{3}{2T}$$

تمرين: أوجد التحاص الكلاسيكي لجزيء ثنائي الذرة واقع في المستوي (x,y) ويدور حول المحور oz

الحل: تعطى طاقة الحركة الدورانية للجزيء ثنائي الذرة بالعلاقة:

$$\varepsilon_r=\frac{L_Z^2}{2I}$$

حيث $I=m_1r_1^2+m_2r_2^2=\mu r_d^2$ عزم عطالة الجزيء حول محور الدوران oz

نكتب العلاقة التي تربط بين درجة التحلل وعنصر فراغ الطاقة الطوري

حيث نأخذه بدلالة الزاوية ϕ المقدرة بالراديان وعزم كمية الحركة L المقدر بـ Js

$$d\,g(\varepsilon)=C\,d\Gamma(\varepsilon)=\underbrace{C}_{1/h}\ \underbrace{dq_\phi}_{2\pi=\int_0^{2\pi}d\phi}\ dL_Z=\frac{2\pi}{h}\,dL_Z$$

نكتب تابع التحاص، ونعوض عن درجة التحلل بقيمتها، ونستخدم تكامل بواسون.

$$Z_{Cl}=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{\beta\varepsilon_r}\,d\,g(\varepsilon)=\frac{2\pi}{h}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{L_Z^2}{2IKT}}\,dL_Z=\frac{1}{\hbar}\,2\underbrace{\int_0^{+\infty}e^{-\frac{L_Z^2}{2IKT}}\,dL_Z}_{\frac{1}{2}\sqrt{2\pi IKT}}=\sqrt{\frac{2\pi IK}{\hbar^2}T}=\sqrt{\frac{T}{\theta_r}}$$

حيث $\theta_r=\hbar^2/2\pi IK$ درجة الحرارة المميزة للحركة الدورانية.

عبارة أرقام انشغال السويات بدلالة تابع التحاص Z:

من عبارة رقم انشغال السويات نجد:

$$N_i=e^{\alpha}\,g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}\quad\Rightarrow\quad\boxed{N_i=\frac{N}{Z}g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}}$$

مشغولية درجة التحلل بدلالة تابع التحاص الكلاسيكي Z: $N_g(\varepsilon_i)$

يُقصد بالمشغولية هنا (عدد الجسيمات في درجة التحلل الواحدة N_i/g_i). اي نصيب الحجرة الواحدة (الطبقة الواحدة)، (درجة التحلل الواحدة)، $g(\varepsilon_i)$، من الجسيمات العائدة لذات السوية $N(\varepsilon_i)$. ونرمز له بالرمز $N_g(\varepsilon_i)$.

ونجده من عبارة أرقام انشغال السويات (في حالتي التوزعين المنفصل والمستمر)، بالشكل التالي:

$$N_g(\varepsilon_i)=\frac{N_i}{g_i}=e^{\alpha}\,e^{\beta\varepsilon_i}\quad\Rightarrow\quad\boxed{N_g(\varepsilon_i)=\frac{N}{Z}e^{\beta\varepsilon_i}}$$

$$N_g(\varepsilon)=\frac{dN(\varepsilon)}{dg(\varepsilon)}=\frac{N(\varepsilon)\,d\varepsilon}{g(\varepsilon)\,d\varepsilon}=\frac{e^{\alpha}\,e^{\beta\varepsilon}\,g(\varepsilon)\,d\varepsilon}{g(\varepsilon)\,d\varepsilon}=e^{\alpha}\,e^{\beta\varepsilon}\quad\Rightarrow\quad\boxed{N_g(\varepsilon)=\frac{N}{Z}e^{\beta\varepsilon}}$$

تابع توزع مكسويل – بولتزمان للحالة المستمرة بدلالة تابع التحاص: $dN(\varepsilon)$

لإيجاد عدد الجسيمات $dN(\varepsilon)$ الواقعة في المجال الطاقي $[\varepsilon,\varepsilon+d\varepsilon]$، (في الحالة المستمرة)، الخاضعة لتوزع مكسويل - بولتزمان. نطبق العلاقة التالية:

عدد الجسيمات $dN(\varepsilon)$ = مشغولية درجة التحلل الواحدة $N_g(\varepsilon)$ X عدد درجات التحلل $dg(\varepsilon)$

أو بالشكل:

عدد الجسيمات $dN(\varepsilon)$ = عدد الجسيمات في درجة التحلل الواحدة $N_g(\varepsilon)$ X عدد درجات التحلل $dg(\varepsilon)$

أو من العبارة السابقة:

$$N_g(\varepsilon)=\frac{dN(\varepsilon)}{dg(\varepsilon)}=\frac{N(\varepsilon)\,d\varepsilon}{g(\varepsilon)\,d\varepsilon}\ \Rightarrow\ dN(\varepsilon)=N_g(\varepsilon)\,dg(\varepsilon)\ \Rightarrow\ \boxed{dN(\varepsilon)=N_g(\varepsilon)\,g(\varepsilon)\,d\varepsilon}$$

وبالتعويض عن مشغولية درجة التحلل [$N_g(\varepsilon)$ المعطاة بدلالة تابع التحاص الكلاسيكي Z]، نحصل على تابع توزع M-B للحالة المستمرة بدلالة تابع التحاص كما يلي:

$$\boxed{dN(\varepsilon)=\frac{N}{Z}e^{\beta\varepsilon}\,g(\varepsilon)\,d\varepsilon} \qquad (*)$$

تمثل (*) العبارة التفاضلية لعدد الجسيمات الموزعة تبعاً لطاقاتها، في المجال الطاقي $[\varepsilon,\varepsilon+d\varepsilon]$.

بالمشابهة مع (*):

يمكننا إيجاد العبارة التفاضلية لعدد الجسيمات الموزعة تبعاً لاندفاعاتها، في مجال الاندفاع $[P,P+dP]$.

بعد اعتبار أن طاقة الجسيم الحركية مرتبطة باندفاعه وفق العلاقة: $\varepsilon=m\vartheta^2/2=P^2/2m$

$$\boxed{dN(P)=\frac{N}{Z}e^{\beta P^2/2m}\,g(P)\,dP} \qquad (**)$$

كما يمكننا إيجاد العبارة التفاضلية لعدد الجسيمات الموزعة تبعاً لسرعها المطلقة، في مجال السرعات $[\vartheta,\vartheta+d\vartheta]$.

بعد اعتبار أن طاقة الجسيم الحركية مرتبطة بسرعته وفق العلاقة: $\varepsilon=m\vartheta^2/2$

$$\boxed{dN(\vartheta)=\frac{N}{Z}e^{\beta m\vartheta^2/2}\,g(\vartheta)\,d\vartheta} \qquad (***)$$

هذا وسنعود لدراسة هذه التوابع بالتفصيل في البحث التالي: (تطبيقات إحصاء مكسويل – بولتزمان)

مضاريب لاغرانج: α و β

- المضروب α:

يمكن إيجاد قيمة المضروب α بدلالة Z وذلك بأخذ لغارتم طرفي العبارة $e^{\alpha}=N/Z$

$$\boxed{\alpha=Ln\frac{N}{Z}=Ln\frac{N}{CV\,(2\pi\,m\,KT)^{3/2}}}$$

- المضروب β:

١- تعيين قيمة β ترموديناميكياً:

بما أن الجملة المدروسة جملة معزولة، فهي لا تتبادل العمل مع الوسط الخارجي

فنجد من المبدأ الأول في الترموديناميك:

$$\delta Q=dU+\underbrace{p\,dV}_{0}\quad\Rightarrow\quad \delta Q=dU \qquad (1)$$

أي أن مقدار التغير في طاقتها الداخلية يساوي مقدار التغير في مخزونها الحراري.

وبما أن الجملة المعزولة متوازنة، فهي تحقق معادلة لاغرانج. $dLnW_{max}+\alpha\,dN+\beta\,dU=0$

وبما أن عدد جسيمات الجملة المعزولة ثابت $dN=0\ \Rightarrow\ N=cte$ ، وبمراعاة (1) نجد:

$$dLnW_{max}+\beta\,\delta Q=0 \qquad (2)$$

وبالاستفادة - من المبدأ الثاني في الترموديناميك: $\delta Q=T\,dS_{max}$

- ومن قانون بولتزمان $S_{max}=K\,Ln\,W_{max}\ \Rightarrow\ dS_{max}=K\,dLn\,W_{max}\ \Rightarrow\ dLn\,W_{max}=\frac{dS_{max}}{K}$

وبالتعويض في (2) عن كلٍ بقيمته نجد:

$$\frac{dS_{\max}}{K}+\beta T\, dS_{\max}=0 \quad\Rightarrow\quad \boxed{\beta=-\frac{1}{KT}}$$

٢- تعيين قيمة β اعتماداً على النظرية الحركية للغازات المثالية:

تعطي النظرية الحركية للغازات المثالية متوسط طاقة الجسيم الذي يملك ثلاث درجات حرية بالشكل:

$$\bar{\varepsilon}=3KT/2 \qquad (3)$$

وحيث أن متوسط طاقة الجسيم تحسب إحصائياً بالعلاقة:

$$\bar{\varepsilon}=\frac{U}{N}=\sum_i \varepsilon_i\, N_i \Big/ \sum_i N_i$$

وبالتعويض عن قيمة توزع $(M\text{-}B)$ في الحالة الأكثر احتمالاً: $N_i=g_i\, e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}=e^{\alpha} g_i e^{\beta\varepsilon_i}$

حيث e^{α} ثابت، يمكن إخراجه خارج عبارة المجموع والاختزال عليه:

$$\bar{\varepsilon}=\sum_i \varepsilon_i\, g_i e^{\beta\varepsilon_i} \Big/ \sum_i g_i e^{\beta\varepsilon_i} \qquad \Leftrightarrow \qquad \bar{\varepsilon}=\frac{1}{Z}\sum_i \varepsilon_i\, g_i e^{\beta\varepsilon_i}$$

وبما أن الجملة المدروسة هي جسيمات كلاسيكية، ندرس طاقاتها في الحالة المستمرة، (في المجال $[\varepsilon,\varepsilon+d\varepsilon]$)، ونستبدل عبارة المجموع بالتكامل (في المجال $]0\to\infty[$)، مع مراعاة تبعية درجة التحلل لسوية الطاقة $g(\varepsilon)$. فنجد:

$$\bar{\varepsilon}=\int_0^{\infty}\varepsilon\, e^{\beta\varepsilon}\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon \Big/ \int_0^{\infty} e^{\beta\varepsilon}\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad \Leftrightarrow \qquad \bar{\varepsilon}=\frac{1}{Z}\int_0^{\infty}\varepsilon\, e^{\beta\varepsilon}\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

وبالاستفادة من العلاقة التي تربط درجة التحلل $g(\varepsilon)$ بعنصر فراغ الطاقة الطوري $d\Gamma(\varepsilon)$

$$g(\varepsilon)\, d\varepsilon=C\, d\Gamma(\varepsilon)=CV\, 2\pi\, (2m)^{3/2}\, (\varepsilon)^{1/2}\, d\varepsilon$$

وبالتعويض وإخراج المقدار الثابت $C\, 2\pi V\, (2m)^{3/2}$ خارج عبارة التكامل، والاختزال عليه نجد:

$$\bar{\varepsilon}=\int_0^{\infty}\varepsilon^{3/2}\, e^{\beta\varepsilon}\, d\varepsilon \Big/ \int_0^{\infty}\varepsilon^{1/2}\, e^{\beta\varepsilon}\, d\varepsilon$$

نحل التكامل في البسط بالتجزئة. فنفرض ما يلي:

$$u=\varepsilon^{3/2} \Rightarrow du=\frac{3}{2}\varepsilon^{1/2} d\varepsilon \qquad \wp \qquad dV=e^{\beta\varepsilon}\, d\varepsilon \Rightarrow V=\frac{1}{\beta}e^{\beta\varepsilon}$$

فيصبح التكامل الموجود في البسط على الصورة:

$$\int_0^{\infty}\varepsilon^{3/2}\, e^{\beta\varepsilon}\, d\varepsilon=\underbrace{\frac{\varepsilon^{3/2}}{\beta}e^{\beta\varepsilon}\Big|_0^{\infty}}_{0}-\frac{3}{2\beta}\int_0^{\infty}\varepsilon^{1/2} e^{\beta\varepsilon}\, d\varepsilon$$

الحد الأول معدوم لأن $\beta<0$ (سالبة). وبالتعويض نجد:

$$\bar{\varepsilon}=-\frac{3}{2\beta}\int_0^{\infty}\varepsilon^{1/2} e^{\beta\varepsilon}\, d\varepsilon \Big/ \int_0^{\infty}\varepsilon^{1/2}\, e^{\beta\varepsilon}\, d\varepsilon=-\frac{3}{2\beta}$$

وبالتعويض عن $\bar{\varepsilon}$ بقيمتها من (3) نجد:

$$-\frac{3}{2\beta}=\frac{3KT}{2} \quad\Rightarrow\quad \boxed{\beta=-\frac{1}{KT}}$$

مثال: أثبت أنه يمكن اعتبار مول واحد من غاز الهيليوم He في الظروف الطبيعية $P=1atm$ و $T=273k^{o}$ بمثابة غاز مثالي. علماً أن: $m_{He}=6{,}65\times10^{-27}kg$ و $V_{mol}=22{,}4\,L=22{,}4\times10^{-3}m^3$

و $N=N_A=6{,}02\times10^{23}\ Atom/mol$ و $h=6{,}63\times10^{-34}J\,S$ و $K=1{,}38\times10^{-23}J\,k^{-1}$

الحل: نحسب مشغولية درجات التحلل (الحجرات) بالجسيمات، بتطبيق عبارة مشغولية درجة التحلل:

$$g_N(\varepsilon)=\frac{N(\varepsilon)}{g(\varepsilon)}=\frac{N}{Z}e^{\beta\varepsilon}=\frac{N_A}{Z}e^{-\varepsilon/KT}$$

تتوضع معظم جزيئات غاز الهيليوم He في الظروف الطبيعية في السوية الأرضية حيث تكون $\varepsilon << KT$ بحيث يمكن اعتبار طاقتها معدومة $\varepsilon \approx 0$. فتكون قيمة التابع الأسي $e^{-\varepsilon/KT}\approx 1$.

نحسب قيمة تابع التحاص باعتبار $C=1/h^3$ بالشكل التالي:

$$Z=CV(2\pi m_{He}KT)^{3/2}=V\left(\frac{2\pi m_{He}KT}{h^2}\right)^{3/2}=22{,}4\times10^{-3}m^3\left(\frac{2\times3.14\times6{,}65\times10^{-27}kg\times1{,}38\times10^{-23}J\,k^{-1}\times273\,k^o}{(6{,}63\times10^{-34}J\,S)^2}\right)^{3/2}$$

$$Z=22{,}4\times10^{-3}\left(\frac{15733\times10^{-50}}{44\times10^{-68}}\right)^{3/2}=22{,}4\times10^{-3}\left(358\times10^{18}\right)^{3/2}=22{,}4\times10^{-3}\times6761\times10^{27}=151{,}461\times10^{27}$$

بالتعويض في عبارة مشغولية درجة التحلل:

$$g_N(\varepsilon)=\frac{6{,}02\times10^{23}}{151{,}461\times10^{27}}\approx0.04\times10^{-4}=4\times10^{-6}\Rightarrow\frac{N_i}{g_i}=\frac{4}{10^6}\Leftrightarrow g_i>>N_i$$

تدل النتيجة $g_i>>N_i$ (المعبرة عن شرط الغاز المثالي) على أن نسبة قليلة جداً من الحجرات تكون مشغولة بالجسيمات، (بمعدل 4 جسيمات لمليون حجرة). أي أن احتمال وقوع جسيمين في حجرة واحدة أمر شبه مستحيل. أي أنه يمكن اعتبار غاز الهيليوم He في الظروف الطبيعية $P=1atm$ و $T=273k^o$ بمثابة غاز مثالي.

الانحراف عن وضع التوازن:

نفرض جملة معزولة مكونة من N جسيم متمايز، موزعة على ε_i سوية طاقة متحللة، أرقام انشغالها N_i.
كما نفرض وجود M حالة توزع ماكروي ممكن، وأن الحالة الماكروية M_o هي حالة التوازن (ذات الوزن الإحصائي الأعظمي " الموافقة للحالة الأكثر احتمالاً $W_{\max}$").
لإيجاد شكل التابع الذي يَنظُم الأوزان الإحصائية للحالات الماكروية الواقعة في الجوار المباشر للحالة M_o، أي الحالات الواقعة في المجال $[M_o\pm\Delta M]$، حيث ΔM صغير جداً. نستخدم منشور تايلور لـ لغارتم الوزن الإحصائي، وذلك باعتبار أن g_i ثابتة و W_{M-B} يتبع لـ N_i فقط.

$$LnW=LnW\Big|_{W_{\max}}+\underbrace{\frac{\Delta N_i}{1!}\frac{dLnW}{dN_i}\Big|_{W_{\max}}}_{0}+\frac{(\Delta N_i)^2}{2!}\frac{d^2LnW}{dN_i^{\,2}}\Big|_{W_{\max}}+\ldots\ldots$$

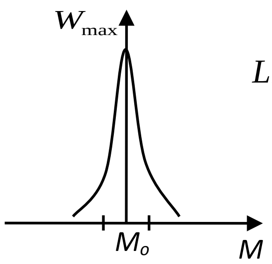
نلاحظ من عبارة توزع $(M-B)$ أن: $\Delta N_i=\left|N_i-\overline{N}_i\right|=0$، أي أن الحد الثاني من المنشور معدوم.

ومن (*) حيث $dLn(W_{M-B})=\sum_i Ln\frac{g_i}{N_i}dN_i$ نجد بعد إهمال الدليل $(M-B)$ لسهولة الكتابة، والاشتقاق ثانيةً:

$$\frac{dLnW}{dN_i}=\sum_i Ln\frac{g_i}{N_i}\Rightarrow\frac{d^2LnW}{dN_i^{\,2}}\Big|_{W_{\max}}=\sum_i\frac{d}{dN_i}\left(Ln\frac{g_i}{N_i}\right)\Big|_{W_{\max}}=\sum_i\frac{-g_i/N_i^{\,2}}{g_i/N_i}\Big|_{W_{\max}}=-\sum_i\frac{1}{N_i}\Big|_{W_{\max}}=-\delta$$

وبالتعويض في عبارة المنشور

$$LnW\approx LnW_{\max}-\frac{\delta}{2}(\Delta N_i)^2\Rightarrow Ln\frac{W}{W_{\max}}\approx-\frac{\delta}{2}(\Delta N_i)^2\Rightarrow W=W_{\max}\,e^{-\frac{\delta}{2}(\Delta N_i)^2}$$



شكل ( )

وهو يكافئ توزع غوص الطبيعي.
ويعني أن الحالات الماكروية الواقعة في الجوار المباشر لحالة التوازن M_o تكون متناظرة كما هو موضح بالشكل ( ). ويكون انحدار المنحني في جوار M_o كبير جداً، الأمر الذي يجعل احتمال وقوعها قليل جداً

مثال: جملة معزولة، مكونة من $N = 4000$ جسيم متمايز (A,B,C,D,E,......). موزعةعلى ثلاث سويات للطاقة

غير متحللة. طاقاتها: $\varepsilon_1 = 0 \ (J)$ و $\varepsilon_2 = \varepsilon_o \ (J)$ و $\varepsilon_3 = 2\varepsilon_o \ (J)$ حيث $\varepsilon_o = KT \ (J)$ والمطلوب:

١- احسب أرقام انشغال السويات في حالة التوازن عند الطاقة $U = 2300\varepsilon_o \ (J)$. وحدد نوع التوزع.

٢- احسب تحاص الجملة بطريقتين مختلفتين.

٣- يتم إحداث خلل في حالة التوازن عن طريق نزع جسيمين من السوية الثانية وتوزيعهما واحد للأولى والآخر للثالثة. احسب نسبة الوزنين الإحصائيين للجملة قبل وبعد.

الحل: ١- نطبق عبارة أرقام انشغال السويات في حالة التوازن (الحالة الأكثر احتمال) $N_i = g_i e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}$. حيث $g_i = 1$

$$N_i = e^{\alpha} e^{-\varepsilon_i/KT} \quad \Rightarrow \quad N_1 = e^{\alpha} \quad ، \quad N_2 = e^{\alpha} e^{-1} \quad ، \quad N_3 = e^{\alpha} e^{-2}$$

نفرض $x = e^{-1}$ فيكون $x^2 = e^{-2}$. فتصبح أرقام انشغال السويات (بدلالة N_1) بالشكل التالي:

$$N_1 \quad ، \quad N_2 = N_1 x \quad ، \quad N_3 = N_1 x^2 \qquad (*)$$

وبتطبيق مبدأ انحفاظ عدد الجسيمات: $\sum_i N_i = N$.

$$N_1 + N_1 x + N_1 x^2 = 4000 \quad \Rightarrow \quad \boxed{N_1(1+x+x^2) = 4000} \qquad (1)$$

وبتطبيق مبدأ انحفاظ الطاقة: $\sum_i N_i \varepsilon_i = U$.

$$N_1(0) + N_2(\varepsilon_o) + N_3(2\varepsilon_o) = 2300\,\varepsilon_o \quad \Rightarrow \quad 0 + N_1 x + 2N_1 x^2 = 2300$$

$$\boxed{N_1(x+2x^2) = 2300} \qquad (2)$$

بالحل المشترك لـ (1) و (2)، نوجد N_1 و x. فنجد بقسمة (1) على (2):

$$\frac{1+x+x^2}{x+2x^2} = \frac{40}{23} \quad \Rightarrow \quad 57x^2 + 17x - 23 = 0$$

نحل المعادلة باستخدام المميز $\sqrt{\Delta} = \sqrt{(17)^2 - 4(57)(23)} \approx 74{,}83 > 0$ ويوجد حلان: $x_{1,2} = \dfrac{-17 \pm 74{,}83}{2(57)}$

الأول $\boxed{x_1 = 0{,}5034}$ مقبول. والثاني $x_2 = -0{,}802$ مرفوض (لأن $x = e^{-1}$ تابع أسي فهو موجب دوماً)

بتعويض الحل المقبول في (2) نحصل على رقم انشغال السوية الأولى $N_1 = 2277$

نعوض قيمة N_1 في (*) فنحصل على رقمي انشغال السويتين الثانية $N_2 = 1146$ والثالثة $N_3 = 577$

وبما أن $N_1 > N_2 > N_3$ فالتوزع طبيعي

٢- نحسب تحاص الجملة:

أولاً: من العبارة $Z = \dfrac{N}{e^{\alpha}} = \dfrac{N}{N_1} = \dfrac{4000}{2277} \approx 1.757$

ثانياً: من العبارة $Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/KT} = 1 + e^{-1} + e^{-2} = 1 + 0.37 + 0.13 \approx 1.5$

٣- نحسب الوزن الإحصائي قبل إحداث الخلل في حالة التوازن (باستخدام قاعدة التوزع المسبق)

$$W_{(N_1,N_2,N_3)} = \frac{N!}{N_i!} = \frac{4000!}{2277!.1146!.577}$$

وبعد إحداث الخلل

$$W'_{(N_1+1,N_2-2,N_3+1)} == \frac{N!}{(N_1+1)!.(N_2-2)!.(N_3+1)!} = \frac{4000!}{2278!.1144!.578!}$$

النسبة:

$$\frac{W'}{W} = \frac{1146 \times 1145}{2278 \times 578} \approx 0.9966 < 1 \quad \Rightarrow \quad W > W'$$

نلاحظ أن W الموافق لحالة التوازن (الحالة الأكثر احتمال) والترجحات الطفيفة الواقعة في الجوار مثل W' تكون بأوزان إحصائية أقل.

تأثير سوية الطاقة صفر على الأنتروبية: *Effect of Zero Energy Level*

مثال: جملة معزولة مكونة من جسيمين متمايزين A و B. موزعين على 3 سويات للطاقة غير متحللة وفق العلاقة $\varepsilon_i = i\,\varepsilon \quad ; \quad i = 0,1,2$. طاقتها ثابتة $U = 2\varepsilon$، والمطلوب:

١- أوجد حالات التوزع الماكروي الممكنة، والوزن الإحصائي لكل منها ومثلها، وأنتروبية الطاقم.

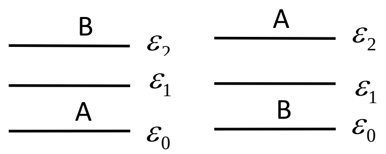
٢- يُضاف للجملة جسيم آخر C أوجد حالات التوزع الماكروي الممكنة الجديدة (بحيث يقع أحد الجسيمات الثلاث على الأقل في السوية صفر)، والوزن الإحصائي لكل منها ومثلها، وأنتروبية الطاقم الجديدة.

الحل: ١- حالات التوزع الماكروي الممكنة $\left\{ \overbrace{(1,0,1)}^{U=2\varepsilon}, \overbrace{(0,2,0)}^{U=2\varepsilon} \right\}$

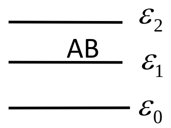
الأوزان الإحصائية للحالات الماكروية (مع التمثيل). بتطبيق W_{M-B}

بما أن السويات غير متحللة نكتب W_{M-B} بالشكل

$$W_{(1,0,1)} = N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = \frac{N!}{\prod N_i!} = \frac{2!}{1!0!1!} = 2$$



$$W_{(0,2,0)} = N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = \frac{N!}{\prod N_i!} = \frac{2!}{0!2!0!} = 1$$



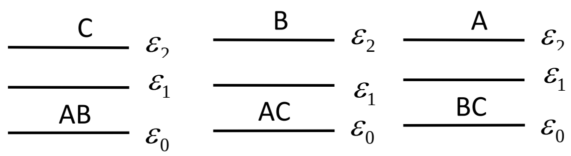
الوزن الإحصائي للطاقم $\Omega = \sum_i W_i = W_{(1,0,1)} + W_{(0,2,0)} = 3$

أنتروبية الطاقم $S = k\,Ln\,\Omega = k\,Ln\,3 \approx 1{,}1\,k$

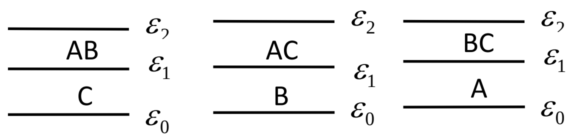
٢- حالات التوزع الماكروي الممكنة $\left\{ \overbrace{(2,0,1)}^{U=2\varepsilon}, \overbrace{(1,2,0)}^{U=2\varepsilon} \right\}$

الأوزان الإحصائية للحالات الماكروية الجديدة (مع التمثيل). بتطبيق W_{M-B}

$$W_{(2,0,1)} = N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = \frac{N!}{\prod N_i!} = \frac{3!}{2!0!1!} = 3$$



$$W_{(1,2,0)} = N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = \frac{N!}{\prod N_i!} = \frac{3!}{1!2!0!} = 3$$



الوزن الإحصائي الجديد للطاقم $\Omega' = \sum_i W_i = W_{(2,0,1)} + W_{(1,2,0)} = 3 + 3 = 6$

الأنتروبية الجديدة للطاقم $S' = k\,Ln\,\Omega' = k\,Ln\,6 \approx 1{,}8\,k$

بالمقارنة نجد $\frac{S'}{S} \approx \frac{1{,}8}{1{,}1} \approx 1{,}6$ أي أن الأنتروبية الجديدة تساوي 1,6 مرة الانتروبية القديمة

مثال: جملة معزولة مكونة من N جسيم متمايز في الدرجة $T\ (K^o)$. موزعة على سويتين للطاقة غير متحللتين وفق العلاقة $i = 0,1 \quad ; \quad \varepsilon_i = i\,\varepsilon$. والمطلوب:

١- أوجد السعة الحرارية C_V لهذه الجملة كتابع لدرجة الحرارة.

٢- أوجد C_V في الحالتين عندما $T \to 0\ (K^o)$ وعندما $T \to \infty\ (K^o)$.

A

A

الحل: ١- نفرض N_1 عدد الجسيمات في السوية $\varepsilon_o=0$ و N_2 عدد الجسيمات في السوية $\varepsilon_1=\varepsilon$

نحسب تحاصل الجملة $Z=\sum_i g_i\, e^{\beta\varepsilon_i}=\sum_i e^{-\varepsilon_i/KT}=1+e^{-\varepsilon/KT}$

باستخدام العبارة $N_i=\frac{N}{Z}g_i\, e^{\beta\varepsilon_i}=\frac{N}{Z}e^{-\varepsilon_i/KT}$ فنجد $N_1=\frac{N}{Z}e^{-\varepsilon/KT}$ ℘ $N_o=\frac{N}{Z}$

وبما أن $N=N_o+N_1=\frac{N}{Z}+\frac{N}{Z}e^{-\varepsilon/KT}=\frac{N}{Z}(1+e^{-\varepsilon/KT})$

فتكون الطاقة الداخلية للجملة $U=\sum_i N_i\,\varepsilon_i=N_o\,\varepsilon_o+N_1\,\varepsilon_1=N_1\,\varepsilon=\frac{N\varepsilon}{Z}e^{-\varepsilon/KT}=N\varepsilon\frac{e^{-\varepsilon/KT}}{1+e^{-\varepsilon/KT}}$

ومنه نحسب السعة الحرارية C_V للجملة كتابع لدرجة الحرارة

$$C_V=(\frac{dU}{dT})_V=N\varepsilon\,[\frac{-\frac{0-\varepsilon K}{K^2T^2}e^{-\varepsilon/KT}(1+e^{-\varepsilon/KT})+\frac{0-\varepsilon K}{K^2T^2}e^{-\varepsilon/KT}e^{-\varepsilon/KT}}{(1+e^{-\varepsilon/KT})^2}]$$

$$=N\varepsilon[\frac{\frac{\varepsilon}{KT^2}e^{-\varepsilon/KT}+\frac{\varepsilon}{KT^2}e^{-2\varepsilon/KT}-\frac{\varepsilon}{KT^2}e^{-2\varepsilon/KT}}{(1+e^{-\varepsilon/KT})^2}]=\frac{N\varepsilon^2}{KT^2}\frac{e^{-\varepsilon/KT}}{(1+e^{-\varepsilon/KT})^2}$$

٣- حساب C_V في الحالة $T\to 0\ (K^o)$

نُجري تقريب نعتبر فيه المقدار $\underset{T\to0}{e^{-\varepsilon/KT}}\approx 0$ في المقام فقط (كقيمة تربيعية) فنجد $\underset{T\to0}{C_V}=\frac{N\varepsilon^2}{KT^2}e^{-\varepsilon/KT}$

وعندما $T\to\infty\ (K^o)$.

نُجري تقريب نعتبر فيه المقدار $\underset{T\to\infty}{e^{-\varepsilon/KT}}\approx 1$ (في البسط والمقام) فنجد $\underset{T\to\infty}{C_V}=\frac{N\varepsilon^2}{4KT^2}$

<u>مثال:</u> أثبت صحة العلاقة $N=\frac{N_o}{g_o}Z$ (حيث N_o و g_o عدد جسيمات ودرجة تحلل السوية $\varepsilon_o=0$)

الحل: نحسب نسبة رقمي انشغال السويتين $\frac{N_i}{N_o}=\frac{e^{\alpha}\,g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}}{e^{\alpha}\,g_o\,e^{\beta\varepsilon_o}}=\frac{g_i\,e^{\beta(\varepsilon_i-\varepsilon_o)}}{g_o}=\frac{g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}}{g_o}$

$$N_i=\frac{N_o}{g_o}g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}$$

نأخذ المجموع للطرفين $N=\sum_i N_i=\sum_i\frac{N_o}{g_o}g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}=\frac{N_o}{g_o}\sum_i g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}=\frac{N_o}{g_o}Z$

<u>مسألة:</u> احسب أنتروبية مادة CO الصلب، عشوائي التوزع، في الدرجة $0\ k^o$ عندما يتجه نصف العدد وفق الاتجاه CO

والنصف الآخر وفق الاتجاه OC. (السويات لا متحللة)

الحل: نحسب عدد حالات التوزع الميكروي للغاز الكلاسيكي

$$W_{M-B}=N!\prod_i\frac{g_i^{N_i}}{N_i\,!}=\frac{N!}{\prod_i N_i\,!}=\frac{N!}{\frac{N}{2}!\,\frac{N}{2}!}$$

نحسب الأنتروبية من بولتزمان $S=K\,LnW_{M-B}=K\,[Ln\,N!-Ln\frac{N}{2}!-Ln\frac{N}{2}!]=K\,[Ln\,N!-2Ln\frac{N}{2}!]$

نطبق تقريب ستيرلنغ الأول $Ln\,x!\approx xLn\,x-x$

$$S\approx K\,[N\,Ln\,N-N-2\frac{N}{2}Ln\frac{N}{2}+2\frac{N}{2}]\approx K\,[N\,Ln\,N-N\,Ln\frac{N}{2}]\approx K\,N\,Ln\,2]\approx R\,Ln\,2$$

$$S\approx R\,Ln\,2\approx 8{,}31\times 0{,}69\approx 5{,}76\ \ J/k^o$$