كلية العلوم

القسم : **الرياضيات**

السنة : **الثانية**

المادة : فيزياء للرياضيات

المحاضرة : الخامسة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

الفصل السادس

تطبيقات تابع تحاص بولتزمان

النسخة والأنسامبل والطاقم:

النسخة: هي إحدى حالات التوزع الميكروي العائدة لحالة محددة من حالات التوزع الماكروي الممكن.
الأنسامبل: هو مجموع حالات التوزع الميكروي (كل النسخ)، العائدة لإحدى حالات التوزع الماكروي الممكن. وعددها يساوي الوزن الإحصائي للحالة الماكروية المحددة، المحسوب وفق إحصاء M-B، التالي:
$W_i = N!\prod_{i=1}^{M}\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$. وتكون كافة النسخ في الأنسامبل الواحد متساوية الطاقة والاحتمال.
الطاقم: هو مجموع كل حالات التوزع الميكروي، العائدة لكافة حالات التوزع الماكروي الممكن. (كل الأنسامبلات).

تحاص الجملة والنسخة والأنسامبل والطاقم:

نعلم أنه يمكن حساب الوزن الإحصائي W_i للجملة الكلاسيكية، في إحدى حالاتها الماكروية الممكنة، وأن مجموع الأوزان الإحصائية لكافة الحالات الماكروية الممكنة يعطينا الوزن الإحصائي للطاقم $\Omega = \sum_i W_i$.

وأن تابع تحاص الجملة الكلاسيكية Z (في حالة التوزع المنفصل لسويات الطاقة $(\varepsilon_i \;\; ; i = 1,2,3,.....)$ معرف بالعلاقة: $Z = \sum_i g_i e^{\beta\varepsilon_i}$، وهو مقدار عديم البعد، ويتعلق فقط بعدد سويات الطاقة في الجملة، دون عدد جسيماتها.

نعرف تحاص النسخة الواحدة (إحدى حالات التوزع الميكروي) بالعبارة $z_\mu = e^{\beta U_i}$

حيث: $U_i = \sum_i \varepsilon_i N_i$ طاقة الحالة الميكروية العائدة للحالة الماكروية i، و N عدد جسيمات الجملة.

فيكون تحاص الأنسامبل (المكون من W_i نسخة) $z_A = W_i\, z_\mu = W_i\, e^{\beta U_i}$

وعليه يكون تابع تحاص الطاقم (المكون من كافة الأنسامبلات) معطى بالعلاقة التالية:

$$\boxed{Z_\Omega = \sum_i W_i\, e^{\beta U_i} = Z^N} \qquad (1)$$

البرهان: نذكر بمنشور ثنائي الحد لـ نيوتن: $(p+q)^N = \sum_{n=0}^{N}\binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$

وفي الحالة العامة من أجل منشور متعدد حدود نيوتن:

$$(X_1 + X_2 + X_3 + ...+ X_M)^N = \sum_{\sum_{1=1}^{M} N_i = 0}^{N} \frac{N!}{N_1!N_2!.....N_i!......N_M!} X_1^{N_1}\, X_2^{N_2} ....X_i^{N_i} ....X_M^{N_M}$$

حيث تؤخذ عبارة المجموع $\sum_{i=1}^{M} N_i$ على كافة قيم N_i بدءاً من الصفر وحتى القيمة N لكل منها بثبات القيم الأخرى.

يمكن كتابة العبارة السابقة بالصورة:

$$\left(\sum_{i=1}^{M} X_i\right)^N = \sum_{\sum_{1=1}^{M} N_i = 0}^{N} N!\,\frac{X_1^{N_1}}{N_1!}\,\frac{X_2^{N_2}}{N_2!}.......\frac{X_i^{N_i}}{N_i!}........\frac{X_M^{N_M}}{N_M!}$$

نكتب المضاريب السابقة على شكل مجموع جداءات، ونأخذ المجموع على المتحول i.

$$\left(\sum_i X_i\right)^N = \sum_i N!\prod_i \frac{X_i^{N_i}}{N_i!}$$

نعرف حدود نيوتن بالشكل $X_i = g_i\, e^{\beta\varepsilon_i}$ وبالتعويض:

$$\left(\sum_i g_i\, e^{\beta\varepsilon_i}\right)^N = \sum_i N!\prod_i \frac{g_i^{\,N_i}}{N_i!}\, e^{\beta\,\varepsilon_i N_i}$$

وبملاحظة أن: تابع التحاصل $Z=\sum_i X_i=\sum_i g_i\, e^{\beta\varepsilon_i}$ وأن: $\prod_i e^{\beta\,\varepsilon_i N_i}=e^{\beta\sum_i \varepsilon_i N_i}=e^{\beta U_i}$ نكتب:

$$(Z)^N=\sum_i N!\prod_i \frac{g_i^{\,N_i}}{N_i!}\, e^{\beta\, U_i}$$

بالتعويض عن عبارة الوزن الإحصائي لـ M-B بقيمتها: $W_i=N!\prod_{i=1}\frac{g_i^{\,N_i}}{N_i!}$ نجد المطلوب:

$$Z^N=\sum_i W_i\, e^{\beta\, U_i}=Z_\Omega$$

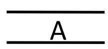
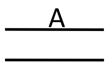
لمزيد من الفهم. نستعرض المثالين التاليين:

مثال ١: جملة كلاسيكية معزولة، مكونة من سويتين للطاقة $\varepsilon_1=\varepsilon_o$ و $\varepsilon_2=2\varepsilon_o$، غير متحللتين $g_1=g_2=1$.

والمطلوب: إيجاد تابعي تحاصل الجملة والطاقم في الحالتين $N=1$ و $N=2$

الحل: تابع تحاصل الجملة Z (يتبع لعدد السويات فقط): $Z=\sum_i g_i\, e^{\beta\varepsilon_i}=e^{\beta\varepsilon_o}+e^{2\beta\varepsilon_o}$

- من أجل $N=1$ (الجسيم A): نلاحظ وجود حالتين ماكرويتين. ويوافق كلٍ منهما حالة ميكروية وحيدة كما يلي:

الحالة: $W_{(1,0)}=1 \Leftrightarrow (\overbrace{1,0}^{U=\varepsilon_o}) \Leftrightarrow$  ، والحالة: $W_{(0,1)}=1 \Leftrightarrow (\overbrace{0,1}^{U=2\varepsilon_o}) \Leftrightarrow$  .

فيكون الوزن الإحصائي للطاقم $\Omega=\sum_i W_i=2$

نحسب تحاصل الطاقم بتطبيق (1) كما يلي:

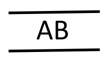
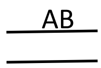
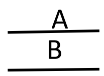
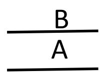
$$Z_\Omega=\sum_i W_i\, e^{\beta U_i}=W_{(1,0)}\, e^{\beta U_{(1,0)}}+W_{(0,1)}\, e^{\beta U_{(0,1)}}=e^{\beta\varepsilon_o}+e^{2\beta\varepsilon_o}=Z^1$$

أي أن: الوزن الإحصائي للحالة الماكروية $(1,0)$ هو $W_{(1,0)}=1$ وتحاصل نسختها الميكروية الوحيدة $z_\mu=e^{\beta\varepsilon_o}$

والوزن الإحصائي للحالة الماكروية $(0,1)$ هو $W_{(0,1)}=1$ وتحاصل نسختها الميكروية الوحيدة $z_\mu=e^{2\beta\varepsilon_o}$

- من أجل $N=2$ (الجسيمان A و B) : نلاحظ وجود 3 حالات ماكروية $(\overbrace{1,1}^{U=3\varepsilon_o})(\overbrace{0,2}^{U=4\varepsilon_o})(\overbrace{2,0}^{U=2\varepsilon_o})$.

أوزانها الإحصائية:

الحالة $W_{(2,0)}=1 \Leftrightarrow$  و $W_{(0,2)}=1 \Leftrightarrow$  و $W_{(1,1)}=2 \Leftrightarrow$  

فيكون الوزن الإحصائي للطاقم $\Omega=\sum_i W_i=4$

نحسب تحاصل الطاقم بتطبيق (1) كما يلي:

$$Z_\Omega=\sum_i W_i\, e^{\beta U_i}=W_{(2,0)}\, e^{\beta U_{(2,0)}}+W_{(0,2)}\, e^{\beta U_{(0,2)}}+W_{(1,1)}\, e^{\beta U_{(1,1)}}$$

$$Z_\Omega=e^{2\beta\varepsilon_o}+e^{4\beta\varepsilon_o}+2e^{3\beta\varepsilon_o}=\left(e^{\beta\varepsilon_o}+e^{2\beta\varepsilon_o}\right)^2=Z^2$$

أي أن: $W_{(2,0)}=1$ وتحاصل نسختها الميكروية الوحيدة $z_\mu=e^{2\beta\varepsilon_o}$

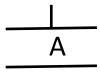
و $W_{(0,2)}=1$ وتحاصل نسختها الميكروية الوحيدة $z_\mu=e^{4\beta\varepsilon_o}$

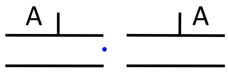
و $W_{(1,1)}=2$ وتحاصل كل واحدة من نسختيها الميكرويتين $z_\mu=e^{3\beta\varepsilon_o}$

مثال٢: جملة كلاسيكية معزولة، مكونة من سويتين للطاقة $\varepsilon_1 = \varepsilon_o$ و $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_o$ ، متحللتين $g_1 = 1$ و $g_2 = 2$.
والمطلوب: إيجاد تابعي تحاص الجملة والطاقم في الحالتين $N = 1$ و $N = 2$

الحل: تابع تحاص الجملة Z (يتبع لعدد السويات فقط): $Z = \sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i} = e^{\beta \varepsilon_o} + 2e^{2\beta \varepsilon_o}$

- من أجل $N = 1$ (الجسيم A): نلاحظ وجود حالتين ماكرويتين. $(\overbrace{1,0}^{U=\varepsilon_o})$ و $(\overbrace{0,1}^{U=2\varepsilon_o})$
والحالات الميكروية الموافقة هي كما يلي:

الحالة: $W_{(1,0)} = 1 \Leftrightarrow$ 

، والحالة: $W_{(0,1)} = 2 \Leftrightarrow$ 

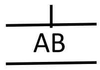
فيكون الوزن الإحصائي للطاقم $\Omega = \sum_i W_i = 3$

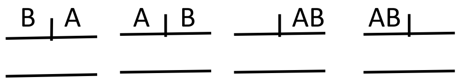
نحسب تحاص الطاقم بتطبيق (1) كما يلي:

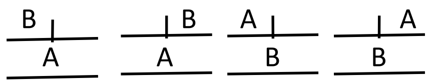
$$Z_\Omega = \sum_i W_i e^{\beta U_i} = W_{(1,0)} e^{\beta U_{(1,0)}} + W_{(0,1)} e^{\beta U_{(0,1)}} = e^{\beta \varepsilon_o} + 2e^{2\beta \varepsilon_o} = Z^1$$

أي أن: $W_{(1,0)} = 1$ وتحاص نسختها الميكروية الوحيدة $z_\mu = e^{\beta \varepsilon_o}$
و $W_{(0,1)} = 2$ وتحاص كل واحدة من نسختيها الميكرويتين $z_\mu = e^{2\beta \varepsilon_o}$

- من أجل $N = 2$ (الجسيمان A و B) : نلاحظ وجود 3 حالات ماكروية $(\overbrace{1,1}^{U=3\varepsilon_o})(\overbrace{0,2}^{U=4\varepsilon_o})(\overbrace{2,0}^{U=2\varepsilon_o})$.
أوزانها الإحصائية:

الحالة $W_{(2,0)} = 1 \Leftrightarrow$ 

والحالة $W_{(0,2)} = 4 \Leftrightarrow$ 

والحالة $W_{(1,1)} = 4 \Leftrightarrow$ 

فيكون الوزن الإحصائي للطاقم $\Omega = \sum_i W_i = 9$

نحسب تحاص الطاقم بتطبيق (1) كما يلي:

$$Z_\Omega = \sum_i W_i e^{\beta U_i} = W_{(2,0)} e^{\beta U_{(2,0)}} + W_{(0,2)} e^{\beta U_{(0,2)}} + W_{(1,1)} e^{\beta U_{(1,1)}}$$

$$Z_\Omega = e^{2\beta \varepsilon_o} + 4e^{4\beta \varepsilon_o} + 4e^{3\beta \varepsilon_o} = \left(e^{\beta \varepsilon_o} + 2e^{2\beta \varepsilon_o}\right)^2 = Z^2$$

أي أن: $W_{(2,0)} = 1$ وتحاص نسختها الميكروية الوحيدة $z_\mu = e^{2\beta \varepsilon_o}$
و $W_{(0,2)} = 4$ وتحاص كل واحدة من نسخها الميكروية الأربعة $z_\mu = e^{4\beta \varepsilon_o}$
و $W_{(1,1)} = 4$ وتحاص كل واحدة من نسخها الميكروية الأربعة $z_\mu = e^{3\beta \varepsilon_o}$

التابع الاحتمالي: P

نعرف احتمال تواجد أحد الجسيمات في السوية N_i من الجملة الواقعة في حالة توازن بالعلاقة:

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{e^\alpha}{N} g_i e^{\beta \varepsilon_i} = \frac{g_i}{Z} e^{\beta \varepsilon_i} \quad \Rightarrow \quad \boxed{P_i = \frac{g_i}{Z} e^{-\varepsilon_i/KT}}$$

يمثل التابع $P_i = \frac{g_i}{Z} e^{-\varepsilon_i/KT}$ تابع كثافة احتمال لأن تابع توزعه P يحقق الشرط الواحدي:

$$\mathrm{P} = \sum_i P_i = \frac{\sum_i N_i}{N} = \frac{N}{N} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \mathrm{P} = \frac{1}{Z} \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/KT} = \frac{Z}{Z} = 1$$

مثال: أوجد (باستخدام تابع الاحتمال) العبارة التي تعطي متوسط طاقة الجسيم $\bar{\varepsilon}$ في الجملة التي تحوي ε_i سوية طاقة.

يمكن إيجاده مباشرةً
$$\bar{\varepsilon}=\sum_i \varepsilon_i P_i=\sum_i \varepsilon_i \frac{N_i}{N}=\frac{\sum_i \varepsilon_i N_i}{N}=\frac{U}{N}$$

أو بالشكل:
$$\bar{\varepsilon}=\sum_i \varepsilon_i P_i \Big/ \sum_i P_i=\sum_i \varepsilon_i P_i=\sum_i \varepsilon_i \frac{g_i}{Z}\, e^{-\varepsilon_i/KT}$$

من عبارة رقم انشغال السويات نجد:
$$N_i=e^{\alpha} g_i\, e^{-\varepsilon_i/KT}=\frac{N}{Z} g_i\, e^{-\varepsilon_i/KT}=N\frac{g_i}{Z} e^{-\varepsilon_i/KT} \Rightarrow \frac{g_i}{Z}=\frac{N_i}{N\, e^{-\varepsilon_i/KT}}=\frac{N_i}{N} e^{\varepsilon_i/KT}$$

بالتعويض:
$$\bar{\varepsilon}=\sum_i \varepsilon_i \frac{N_i}{N} e^{\varepsilon_i/KT}\ e^{-\varepsilon_i/KT}=\frac{1}{N}\sum_i N_i\,\varepsilon_i=\frac{U}{N}$$

مثال: برهن أن $f(\varepsilon)=\frac{1}{Z}e^{\beta\varepsilon} g(\varepsilon)$ تابع كثافة احتمال. علماً أن
$$g(\varepsilon)d\varepsilon=C\,d\Gamma(\varepsilon)=CV\,2\pi(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon$$
وتابع التحاصل $Z=CV\,(2\pi\, m\, KT)^{3/2}$ و $\beta=-1/KT$.

الحل: نحسب قيمة تكامل التابع (تابع التوزع F)، فإذا كانت مساوية للواحد يكون $f(\varepsilon)$ تابع كثافة احتمال و F تابع توزع احتمال
$$F(\varepsilon)=\int f(\varepsilon)\,d\varepsilon=\frac{1}{Z}\int e^{\beta\varepsilon} g(\varepsilon)\,d\varepsilon$$
نعوض عن كل بقيمته ونجري التكامل في مجال الطاقة $[0\to\infty[$.
$$F(\varepsilon)=\int_0^\infty f(\varepsilon)\,d\varepsilon=\frac{2}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{3/2}}\int_0^\infty \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/KT}\,d\varepsilon$$
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:
$$F(\varepsilon)=\frac{2}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{3/2}}(KT)^{1/2}\,KT\underbrace{\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x}\,dx}_{\Gamma(\frac{3}{2})=\frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$
$$F(\varepsilon)=\frac{2}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{3/2}}(KT)^{3/2}\ \frac{\sqrt{\pi}}{2}=1$$

مثال: بفرض تابع التحاصل $Z=\sum_i g_i\, e^{\beta\,\varepsilon_i}$.

أوجد (باستخدام مفهوم تابع كثافة الاحتمال) القيمة الوسطى $\bar{\varepsilon}$، والانحراف المعياري $\overline{\varepsilon^2}$ والتشتت $\overline{\Delta\varepsilon^2}$ بدلالة تابع التحاصل Z والمشتقة $\partial/\partial\beta$.

الحل: بما أن $P_i=\frac{g_i}{Z}\, e^{\beta\,\varepsilon_i}$ تابع كثافة احتمال فإن القيمة الوسطى لأي مقدار (الطاقة مثلاً) تعطى بالعلاقة

$$\bar{\varepsilon}=\sum_i \varepsilon_i P_i=\frac{1}{Z}\sum_i \varepsilon_i g_i e^{\beta\varepsilon_i}$$

بما أن $\frac{\partial Z}{\partial \beta}=\sum_i \varepsilon_i g_i e^{\beta\varepsilon_i}$ نجد بالتعويض $\bar{\varepsilon}=\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}=\frac{\partial Z/Z}{\partial \beta}=\frac{\partial Ln Z}{\partial \beta}$

$$\overline{\varepsilon^2}=\sum_i \varepsilon_i^2 P_i=\frac{1}{Z}\sum_i \varepsilon_i^2 g_i e^{\beta\varepsilon_i}$$

بما أن $\frac{\partial Z}{\partial \beta}=\sum_i \varepsilon_i g_i e^{\beta\varepsilon_i}$ يكون $\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}=\sum_i \varepsilon_i^2 g_i e^{\beta\varepsilon_i}$ نجد بالتعويض $\overline{\varepsilon^2}=\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$

$$\overline{\Delta\varepsilon^2}=\overline{\varepsilon^2}-\bar{\varepsilon}^2=\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}-(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta})^2$$
$$=\frac{\partial}{\partial \beta}(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta})-(\frac{\partial}{\partial \beta}\frac{1}{Z})\frac{\partial Z}{\partial \beta}-(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta})^2$$
$$=\frac{\partial}{\partial \beta}(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta})+\frac{1}{Z^2}(\frac{\partial Z}{\partial \beta})\frac{\partial Z}{\partial \beta}-(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta})^2$$
$$=\frac{\partial}{\partial \beta}(\frac{\partial Z/Z}{\partial \beta})+(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta})^2-(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta})^2$$
$$=\frac{\partial}{\partial \beta}(\frac{\partial Ln Z}{\partial \beta})=\frac{\partial^2 Ln Z}{\partial \beta^2}$$

نتيجة: $\frac{\partial^2 Ln Z}{\partial \beta^2}=\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}-(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta})^2=\frac{Z''_\beta}{Z}-(\frac{Z'_\beta}{Z})^2$ (المشتقات تتم بالنسبة لـ β)

$$\frac{\partial Ln Z}{\partial \beta}=\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}=\frac{Z_\beta'}{Z}$$

مثال: بفرض تابع التحاصل $Z=CV\,(2\pi\,m\,KT)^{3/2}$ و $\beta=-1/KT$.
أوجد (باستخدام مفهوم تابع كثافة الاحتمال) القيمة الوسطى $\bar{\varepsilon}$، والانحراف المعياري $\overline{\varepsilon^2}$ والتشتت $\overline{\Delta\varepsilon^2}$ بدلالة متحولات الجملة (الطاقة الحرارية) KT

الحل: بما أن $f(\varepsilon)=\frac{1}{Z}e^{\beta\varepsilon}g(\varepsilon)$ تابع كثافة احتمال فإن القيمة الوسطى لأي مقدار(الطاقة مثلاً) تعطى بالعلاقة

$$\bar{\varepsilon}=\int \varepsilon\, f(\varepsilon)\,d\varepsilon=\frac{1}{Z}\int \varepsilon\, e^{\beta\varepsilon}\, g(\varepsilon)\,d\varepsilon$$

نعوض عن درجة التحلل $g(\varepsilon)\,d\varepsilon$ بقيمتها بدلالة عنصر فراغ الطاقة الطوري

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

وعن تابع التحاصل Z بقيمته $Z=CV\,(2\pi\,m\,KT)^{3/2}$، واعتبار أن $\beta=-1/KT$. فنجد:

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

بالاختزال والاصلاح.

$$\bar{\varepsilon}=\frac{2}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{3/2}}\int_0^\infty \varepsilon^{3/2}e^{-\varepsilon/KT}\,d\varepsilon$$

لحل التكامل نفرض $d\varepsilon=KT\,dx \;\Rightarrow\; \varepsilon=KT\,x \;\Rightarrow\; x=\frac{\varepsilon}{KT}$ وباستخدام تكاملات غاما نجد:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{3/2}} (KT)^{3/2} KT \underbrace{\int_0^\infty x^{3/2} e^{-x}\, dx}_{\Gamma(\frac{5}{2})=\frac{3}{2}\frac{1}{2}\Gamma(\frac{1}{2})=\frac{3\sqrt{\pi}}{4}} = \frac{3}{2} KT$$

وباتباع ما سبق نجد الانحراف المعياري $\overline{\varepsilon^2}$

$$\overline{\varepsilon^2} = \int \varepsilon^2 f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{Z} \int \varepsilon^2 e^{\beta\varepsilon} g(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{3/2}} \int_0^\infty \varepsilon^{5/2} e^{-\varepsilon/KT}\, d\varepsilon$$

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{3/2}} (KT)^{3/2} (KT)^2 \underbrace{\int_0^\infty x^{5/2} e^{-x}\, dx}_{\Gamma(\frac{7}{2})=\frac{5}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2}\Gamma(\frac{1}{2})=\frac{15\sqrt{\pi}}{8}} = \frac{15}{4}(KT)^2$$

لإيجاد التشتت $\overline{\Delta\varepsilon^2}$ نطبق العلاقة

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = \overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2 = \frac{15}{4}(KT)^2 - (\frac{3}{2}KT)^2 = \frac{6}{4}(KT)^{2\,2} = \frac{3}{2}(KT)^2$$

<u>مثال٣:</u> - جملة مكونة من N من الجسيمات الكلاسيكية، موزعة على ثلاث سويات للطاقة $(\varepsilon_1 = 0\ ,\ \varepsilon_2 = \varepsilon\ ,\ \varepsilon_3 = 2\varepsilon)$ ، حيث $\varepsilon = KT$ الطاقة الحرارية للجملة عند الدرجة T، وهذه السويات متحللة، ودرجة تحللها على الشكل $(g_1 = g_2 = 2 \quad , \quad g_3 = 3)$. والمطلوب:

- تأكد من أن توزع الجسيمات على السويات في حالة التوازن هو توزع طبيعي، وذلك باستخدام الطريقتين التاليتين:

<u>طريقة ١ :</u> احسب نسب أرقام انشغال السويات N_1 و N_2 و N_3 في حالة التوازن (الحالة الأكثر احتمالاً)، (بدلالة e)، ورتبها.

<u>طريقة ٢ :</u> احسب قيمة تابع تحاص الجملة Z (بدلالة e)، ثم احسب احتمالات شغل هذه السويات p_i، في حالة التوازن، ورتبها.

- إذا علمت أن الجملة تحوي على جسيمان كلاسيكيان (A و B) فقط .
  - أوجد حالات التوزع الماكروية الإجمالي وطاقة كل منها.
  - احسب - بتطبيق إحصاء (M-B) - الوزن الإحصائي للحالات الماكروية التي تكون فيها طاقة الجملة $U = 2\varepsilon$، ثم استنتج حالة التوازن.
  - احسب قيمة تحاص الطاقم Z_Ω (بدلالة e) ، واستنتج من عبارة Z_Ω الحاصلة الأوزان الإحصائية لحالات التوزع الماكروية الإجمالي.

الحل:

- <u>طريقة ١ :</u> نوجد نسب أرقام الانشغال في حالة التوازن لتوزع (M-B) بالشكل التالي :

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

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{2\times e^{-0}}{2\times e^{-1}} = e > 1 \Rightarrow N_1 > N_2 \quad \wp \quad \frac{N_1}{N_3} = \frac{2\times e^{-0}}{3\times e^{-2}} = \frac{2}{3}e^2 > 1 \Rightarrow N_1 > N_3$$

$$\wp \quad \frac{N_2}{N_3} = \frac{2\times e^{-1}}{3\times e^{-2}} = \frac{2}{3}e > 1 \Rightarrow N_2 > N_3 \qquad \Rightarrow N_1 > N_2 > N_3$$

إن ترتيب أرقام الانشغال بهذا الشكل يعني أن توزع (M-B) هو توزع طبيعي (غاوسي).

<u>طريقة ٢ :</u> نحسب قيمة تابع تحاص الجملة Z (بدلالة e) من العلاقة :

$$Z = \sum_i g_i\, e^{-\varepsilon_i/KT} = 2 + 2e^{-1} + 3e^{-2}$$

ثم نحسب احتمالات شغل هذه السويات في حالة التوازن بتطبيق العلاقة التالية:

$$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i\, e^{\alpha - \varepsilon_i/kT}}{\sum_i N_i} = \frac{e^{\alpha}\, g_i\, e^{-\varepsilon_i/KT}}{e^{\alpha}\sum_i g_i\, e^{-\varepsilon_i/KT}} = \frac{g_i}{Z} e^{-\varepsilon_i/KT}$$

$$\Rightarrow\ p_1 = \frac{2}{Z}e^{-0} \quad \wp \quad p_2 = \frac{2}{Z}e^{-1} \quad \wp \quad p_3 = \frac{3}{Z}e^{-2} \qquad \Rightarrow\ p_1 > p_2 > p_3$$

إن ترتيب الاحتمالات بهذا الشكل يعني أن توزع (M-B) هو توزع طبيعي (غاوسي) .

ونلاحظ أن: $\mathrm{P} = \sum_i P_i = \dfrac{2 + 2e^{-1} + 3e^{-2}}{Z} = \dfrac{Z}{Z} = 1$

- من أجل $N = 2$ نجد

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

نكتب الحالات وطاقة كل منها باستخدام العلاقة $U = \sum_i \varepsilon_i N_i$

$$\underbrace{(2,0,0)}_{U=0}\ ,\ \underbrace{(0,2,0)}_{U=2\varepsilon}\ ,\ \underbrace{(0,0,2)}_{U=4\varepsilon}\ ,\ \underbrace{(1,1,0)}_{U=\varepsilon}\ ,\ \underbrace{(1,0,1)}_{U=2\varepsilon}\ ,\ \underbrace{(0,1,1)}_{U=3\varepsilon}$$

- الحالات المحققة للشرط $U = 2\varepsilon$ هي : $(1,0,1)\ \wp\ (0,2,0)$

نوجد الوزن الإحصائي لكل من الحالات المحققة للشرط باستخدام إحصاء مكسويل – بولتزمان

$$W_{(0,2,0)} = N!\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = 2!\,\left(\frac{2^0}{0!}\frac{2^2}{2!}\frac{3^0}{0!}\right) = 4 \qquad \wp \qquad W_{(1,0,1)} = N!\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = 2!\,\left(\frac{2^1}{1!}\frac{2^0}{0!}\frac{3^1}{1!}\right) = 12$$

حالة التوازن ، هي الحالة الماكروية الأكثر احتمالاً، أي الحالة $(1,0,1)$.

- نحسب قيمة تحاصل الطاقم Z_Ω (بدلالة e) بتطبيق العلاقة التالية :

$$Z_\Omega = Z^N = (2 + 2e^{-1} + 3e^{-2})^2 = 4 + 4e^{-2} + 9e^{-4} + 8e^{-1} + 12e^{-2} + 12e^{-3}$$

نعيد كتابة Z_Ω بحيث نطابقها مع عبارة Z_Ω التالية :

$$Z_\Omega = \sum_i W_i\, e^{-U_i/KT} = 4e^{-0} + 4e^{-2} + 9e^{-4} + 8e^{-1} + 12e^{-2} + 12e^{-3}$$

الأوزان الإحصائية الموافقة لإجمالي الحالات الماكروية الستة هي :

$$W_{\underbrace{(2,0,0)}_{U=0}} = 4\ ,\ W_{\underbrace{(0,2,0)}_{U=2\varepsilon}} = 4\ ,\ W_{\underbrace{(0,0,2)}_{U=4\varepsilon}} = 9\ ,\ W_{\underbrace{(1,1,0)}_{U=\varepsilon}} = 8\ ,\ W_{\underbrace{(1,0,1)}_{U=2\varepsilon}} = 12\ ,\ W_{\underbrace{(0,1,1)}_{U=3\varepsilon}} = 12$$

نستنتج أنه يمكننا إيجاد الوزن الإحصائي لكل حالة ماكروية من عبارة Z_Ω مباشرةً دون استخدام عبارة W_i

إيجاد Ln Z ومشتقاته:

من عبارة تابع التحاصل $\boxed{Z = CV\,(2\pi\, m\, KT)^{3/2}}$

$$LnZ = LnC + LnV + \frac{3}{2}Ln(2\pi\, mK) + \frac{3}{2}LnT$$

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

$$\left(\frac{\partial LnZ}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V} \qquad \wp \qquad \left(\frac{\partial^2 LnZ}{\partial V^2}\right)_T = -\frac{1}{V^2}$$

تعيين بعض متحولات الجملة بدلالة المشتقة بالنسبة لـ β : $\dfrac{\partial}{\partial\beta}$

- إيجاد المشتقة $\dfrac{\partial}{\partial\beta}$:

نعلم أن قيمة مضروب لاغرانج هي $\beta=-\dfrac{1}{KT}$ فنجد :

$$T=-\frac{1}{K\beta}\quad\Rightarrow\quad\frac{\partial T}{\partial\beta}=\frac{1}{K\beta^2}=KT^2$$

وحيث أنه يمكننا كتابة المشتقة بالشكل:

$$\frac{\partial}{\partial\beta}=\frac{\partial T}{\partial\beta}\frac{\partial}{\partial T}$$

بالتعويض عن $\partial T/\partial\beta$ بقيمتها نجد:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial\beta}=KT^2\frac{\partial}{\partial T}\qquad\Leftrightarrow\qquad\frac{\partial}{\partial T}=\frac{1}{KT^2}\frac{\partial}{\partial\beta}}$$

التوابع الترموديناميكية الناتجة عن المبدأ الأول في الترموديناميك: (الجسيمات الكلاسيكية المتمايزة)

لدينا رقم انشغال مكسويل

$$N=\sum_i N_{i(M-B)}=e^{\alpha}\underbrace{\sum_i g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}}_{Z}=e^{\alpha}Z\;\Rightarrow\;e^{\alpha}=\frac{N}{Z}$$

$$N_{i(M-B)}=e^{\alpha}\,g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}=\frac{N}{Z}\,g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}$$

ولدينا تابع التحاص ومشتقه

$$Z=\sum_i g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}\;\Rightarrow\;\begin{cases}\left(\dfrac{\partial Z}{\partial\beta}\right)_V=\sum_i\varepsilon_i\,g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}\\[2ex]\left(\dfrac{\partial Z}{\partial\varepsilon_i}\right)_T=\beta\sum_i g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}\end{cases}$$

١ ـ الطاقة الداخلية: نعوض في عبارة الطاقة الداخلية عن $N_{i(M-B)}$ بقيمتها واعتبار $\dfrac{\partial}{\partial\beta}=KT^2\dfrac{\partial}{\partial T}$

$$\boxed{U=\sum_i N_i\,\varepsilon_i=\frac{N}{Z}\sum_i\varepsilon_i\,g_i\,e^{\beta\varepsilon_i}=\frac{N}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right)_V=N\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial\beta}\right)_V=NKT^2\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V}$$

مثال: استنتج الصيغ المعروفة (بدلالة Z والمشتقات $\partial/\partial T$ و $\partial/\partial\beta$) لعبارة الطاقة الداخلية لجملة عدد جسيماتها N

الحل: تُحسب الطاقة الداخلية من العلاقة $U=N\,\bar{\varepsilon}$

نوجد $\bar{\varepsilon}$ من تابع الكثافة الاحتمالي بالشكل التالي

$$\bar{\varepsilon}=\sum_i\varepsilon_i\,P_i=\frac{1}{Z}\sum_i\varepsilon_i\,g_i\,e^{\beta\,\varepsilon_i}$$

وبما أن تابع التحاص $Z=\sum_i g_i\,e^{\beta\,\varepsilon_i}$ يكون $\dfrac{\partial Z}{\partial\beta}=\sum_i\varepsilon_i\,g_i\,e^{\beta\,\varepsilon_i}$ وبالتعويض في عبارة $\bar{\varepsilon}$ ثم في U

$$U=N\,\bar{\varepsilon}=\frac{N}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}=N\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial\beta}\right)_V$$

وبالاستفادة من العلاقة بين المشتقات $\dfrac{\partial}{\partial\beta}=KT^2\dfrac{\partial}{\partial T}$ نجد

$$U = N\,\bar{\varepsilon} = \frac{N}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = N\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial \beta}\right)_V = NKT^2\underbrace{\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V}_{3/2T} = \frac{3}{2}NKT$$

٢- العمل: نعوض في عبارة العمل $\delta W_r = \sum_i N_i\, d\varepsilon_i$ واعتبار $\beta = -1/KT$

$$\delta W_r = \sum_i N_i\, d\varepsilon_i = \frac{N}{Z}\underbrace{\sum_i g_i\, e^{\beta\varepsilon_i}}_{\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\right)_T} d\varepsilon_i = \frac{N}{Z}\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\right)_T \partial\varepsilon_i = \frac{N}{\beta}\left(\frac{dZ}{Z}\right)_T = -NKT\left(d\,Ln\,Z\right)_T$$

$$\boxed{\delta W_r = -NKT\left(d\,Ln\,Z\right)_T}$$

أو بالشكل (مع ملاحظة أن الاشتقاق يجري بثبات درجة الحرارة T أو المضروب β لأنهما شيء واحد)

$$\boxed{\delta W_r = \frac{N}{Z}\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\right)_T \partial\varepsilon_i = -NKT\left(\frac{\partial\,Ln\,Z}{\partial \varepsilon_i}\right)_T d\varepsilon_i}$$

٣- كمية الحرارة:

نعوض عبارتي الطاقة الداخلية والعمل في القانون الأول في الترموديناميك $\delta Q = dU - \delta W_r$

$$\delta Q = dU - \delta W_r = d\left[NKT^2\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V\right] + NKT\left(\frac{\partial\,Ln\,Z}{\partial \varepsilon_i}\right)_T d\varepsilon_i$$

وبمفاضلة الطاقة الداخلية نجد

$$\delta Q = 2NKT\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V dT + NKT^2\left(\frac{\partial^2 Ln\,Z}{\partial T^2}\right)_V dT + NKT\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial \varepsilon_i}\right)_T d\varepsilon_i$$

وبمراعاة أن $Z = f(\beta, \varepsilon_i) = f(T, V)$ (الطاقة والحجم شيء واحد)

فإن $$d\,Ln\,Z = \left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_{V\,or\,\varepsilon_i} dT + \left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial \varepsilon_i}\right)_T d\varepsilon_i$$

وبالتعويض عن $d\,Ln\,Z$ بقيمتها نجد

$$\delta Q = NKT\left\{\underbrace{\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial \varepsilon_i}\right)_T d\varepsilon_i}_{d\,Ln\,Z} + \underbrace{\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial^2 Ln\,Z}{\partial T^2}\right)_V dT}_{d\left(T\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V}\right\}$$

$$\delta Q = NKT\left\{d\,Ln\,Z + d\left(T\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V\right\}$$

$$\boxed{\delta Q = NKT\left\{d\left(Ln\,Z + T\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V\right\}}$$

٤- الأنتروبية: نجدها من العلاقة $dS = \frac{\delta Q}{T}$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = NK\left\{ d\left(Ln\,Z + T\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V \right\}$$

وباختزال إشارة التفاضل من الطرفين

$$\boxed{S = NK\left(Ln\,Z + T\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V}$$

٥- الضغط: نجدها من العلاقة $\delta W_r = -PdV$ وبالتعويض عن العمل بقيمته

$$-NKT\left(\frac{\partial\, Ln\,Z}{\partial \varepsilon_i}\right)_T d\varepsilon_i = -PdV$$

وبما أن الطاقة الانسحابية والحجم شيء واحد

$$NKT\left(\frac{\partial\, Ln\,Z}{\partial V}\right)_T dV = PdV$$

$$\boxed{P = NKT\left(\frac{\partial\, Ln\,Z}{\partial V}\right)_T}$$

٦- معادلة الحالة للغاز المثالي: نجدها من علاقة تابع التحاص $Z = \sum_i g_i\, e^{\beta \varepsilon_i}$ مع العلم أن

$$Z = f(\beta, \varepsilon_i) = f(T, V)$$

لذا يمكن كتابة تابع التحاص على شكل جداء الحجم بتابع لـ T بالشكل $Z = V\,\Psi(T)$ وبأخذ لغارتم طرفي العلاقة

$$Ln\,Z = LnV + Ln\,\Psi(T) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial\, Ln\,Z}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V}$$

بالتعويض في عبارة الضغط نجد $\boxed{P = NKT\left(\frac{\partial\, Ln\,Z}{\partial V}\right)_T = \frac{NKT}{V}}$

٧- الأنتالبية: نجدها من العلاقة $I = U + PV = U + NKT$ وبالتعويض عن الطاقة الداخلية U بقيمتها نجد

$$I = U + PV = NKT^2\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V + NKT = NKT\left[T\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V + 1\right]$$

نضع الناتج بدلالة $\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_P$ فنجد من تعريف تابع التحاص بالشكل $Z = V\,\Psi(T)$

وبأخذ لغارتم الطرفين ثم نوجد المشتقة بالنسبة لـ T بثبات الضغط

$$Ln\,Z = LnV + Ln\,\Psi(T) = Ln\frac{NKT}{P} + Ln\,\Psi(T) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial\, Ln\,Z}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial\, Ln\,\Psi(T)}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial\, Ln\,Z}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial\, Ln\,Z}{\partial T}\right)_V \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial\, Ln\,Z}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial\, Ln\,Z}{\partial T}\right)_P - \frac{1}{T}$$

بالتعويض عن قيمة $\left(\frac{\partial\, Ln\,Z}{\partial T}\right)_V$ في عبارة الأنتالبية

$$I = NKT\left[T\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_P - \frac{T}{T} + 1\right] \quad \Rightarrow \quad \boxed{I = NKT^2\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_P}$$

التوابع الترموديناميكية الناتجة عن المبدأ الثاني في الترموديناميك:

(للجسيمات الكلاسيكية المتمايزة وغير المتمايزة أو شبه الكلاسيكية)

١- الأنتروبية: نجدها من علاقة بولتزمان $S = K\,LnW$

أ- للجسيمات غير المتمايزة:

$$S^* = K\,Ln W^*_{M-B} = K\,Ln \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i\,!} = K \sum_i (N_i\,Ln\,g_i - N_i\,Ln\,N_i + N_i) = K\left[\sum_i (N_i\,Ln\frac{g_i}{N_i}) + N\right]$$

نوجد قيمة النسبة g_i/N_i من رقم انشغال مكسويل $N_i = e^{\alpha}\, g_i\, e^{\beta\varepsilon_i} = \frac{N}{Z}\, g_i\, e^{\beta\varepsilon_i} \;\Rightarrow\; \frac{g_i}{N_i} = \frac{Z}{N} e^{\varepsilon_i/KT}$

$$S^* = K\left[\sum_i (N_i\,Ln\frac{Z}{N}e^{\varepsilon_i/KT}) + N\right] = K\left[\sum_i (N_i\,Ln\frac{Z}{N} + \frac{N_i\,\varepsilon_i}{KT}) + N\right] = \frac{U}{T} + K\left[Ln\frac{Z}{N}\sum_i N_i + N\right]$$

$$S^* = \frac{U}{T} + K\left[Ln\frac{Z}{N}\sum_i N_i + N\right] = \frac{U}{T} + NK\left[Ln\frac{Z}{N} + 1\right]$$

نعوض عن U بقيمتها $U = NKT^2\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V$

$$\boxed{S^* = NK\left[T\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V + Ln\frac{Z}{N} + 1\right]}$$

ب- للجسيمات المتمايزة:

$$S = K\,Ln W_{M-B} = K\,Ln\,N!\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i\,!} = K\,Ln\,N! + K\,Ln\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i\,!} = K\,Ln\,N! + S^*$$

نحسب المقدار $K\,Ln\,N! \approx NK(Ln\,N - 1)$

بالتعويض عن كل بقيمته نجد

$$S = K\,Ln\,N! + S^* = NK(Ln\,N - 1) + NK\left[T\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V + Ln\frac{Z}{N} + 1\right]$$

$$S = NK\,Ln\,N - NK + NK\left[T\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V + Ln\,Z\right] - NK\,Ln\,N + NK$$

$$\boxed{S = NK\left[T\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V + Ln\,Z\right]}$$

٢- الطاقة الحرة: (طاقة هلمهولتز) نجدها من العلاقة $F = U - T\,S$

أ- للجسيمات غير المتمايزة: نعوض عن U و S^* في العلاقة $F^* = U - T\,S^*$

$$F^* = U - T\,S^* = NKT^2\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V - NKT\left[T\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V + Ln\frac{Z}{N} + 1\right]$$

$$\boxed{F^* = -NKT\left(Ln\frac{Z}{N} + 1\right)}$$

ب- للجسيمات المتمايزة: نعوض عن U و S في العلاقة $F = U - T\,S$

$$F = U - T\,S = NKT^2\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V - NKT\left[T\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V + Ln\,Z\right]$$

$$\boxed{F = -NKT\,Ln\,Z}$$

٣- طاقة جيبس الحرة: نجدها من العلاقة $G = F + PV = F + NKT$

أ- للجسيمات غير المتمايزة: نعوض عن F^* بقيمتها في العلاقة $G^* = F^* + NKT$

$$G^* = F^* + NKT = -NKT\left(Ln\frac{Z}{N} + 1\right) + NKT$$

$$\boxed{G^* = -NKT\left(Ln\frac{Z}{N}\right)}$$

ب- للجسيمات المتمايزة: نعوض عن F بقيمتها في العلاقة $G = F + NKT$

$$\boxed{G = -NKT\,(Ln\,Z - 1)}$$

ملخص توابع التحاص الكلاسيكية:

الجسيمات	الطاقة الداخلية U/NK	الضغط P/NK	الأنتالبية I/NK	الأنتروبية S/NK	الطاقة الحرة F/NK	طاقة جيبس G/NK
غير متمايزة	$=T^2\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial T}\right)_V$	$=T\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial V}\right)_T$	$=T\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial T}\right)_P$	$T\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial T}\right)_V+Ln\frac{Z}{N}+1$	$-T\left(Ln\frac{Z}{N}+1\right)$	$-T\left(Ln\frac{Z}{N}\right)$
متمايزة	$=T^2\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial T}\right)_V$	$=T\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial V}\right)_T$	$=T\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial T}\right)_P$	$T\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial T}\right)_V+Ln Z$	$-T\,Ln Z$	$-T\,(Ln Z-1)$

القيمة الوسطى لطاقة جسيم الجملة الكلاسيكية المتوازنة، بدلالة Z: $\bar{\varepsilon}$

- إيجاد القيمة الوسطى لطاقة الجسيم $\bar{\varepsilon}$ بدلالة المشتقة β:

بما أن رقم الانشغال معطى بدلالة β بالشكل $N_i=e^{\alpha}g_i e^{\beta\varepsilon_i}$ فنجد:

$$\bar{\varepsilon}=\frac{U}{N}=\frac{\sum_i \varepsilon_i N_i}{\sum_i N_i}=\frac{e^{\alpha}\sum_i \varepsilon_i g_i e^{\beta\varepsilon_i}}{e^{\alpha}\sum_i g_i e^{\beta\varepsilon_i}}=\frac{1}{Z}\underbrace{\sum_i \varepsilon_i g_i e^{\beta\varepsilon_i}}_{*}$$

نوجد (*) من تعريف تابع التحاص $Z=\sum_i g_i e^{\beta\varepsilon_i}$ وذلك بإيجاد مشتقة Z بالنسبة لـ β كما يلي:

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

وبالتعويض في (*) عن عبارة المجموع بقيمتها. نجد:

$$\bar{\varepsilon}=\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}=\frac{\partial Z/Z}{\partial\beta}\quad\Rightarrow\quad\boxed{\bar{\varepsilon}=\frac{\partial Ln Z}{\partial\beta}}$$

وعند التعويض عن $\frac{\partial}{\partial\beta}$ بقيمتها نحصل على القيمة الوسطى لطاقة الجسيم $\bar{\varepsilon}$ بالشكل:

$$\bar{\varepsilon}=KT^2\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial T}\right)_V$$

- إيجاد القيمة الوسطى لطاقة الجسيم $\bar{\varepsilon}$ بدلالة المشتقة T:

بما أن $\beta=-1/KT$ نكتب عبارة $\bar{\varepsilon}$ السابقة بالشكل التالي:

$$\bar{\varepsilon}=\frac{1}{Z}\underbrace{\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/KT}}_{*}\qquad;\ Z=\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/KT}$$

لإيجاد قيمة المجموع (*) بدلالة Z:

نلاحظ من عبارة Z بدلالة متحولات الجملة $Z=CV\,(2\pi mKT)^{3/2}$ أن: Z تابع لدرجة الحرارة والحجم $Z=Z(T,V)$.

وأن ثبات الحجم يعني ثبات طاقة السوية ε_i ودرجة تحللها g_i.

لذا نوجد مشتقة Z بالنسبة لدرجة الحرارة بثبات الحجم (الطاقة) على النحو التالي:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial}{\partial T}\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/KT}\right)_V=\left(\sum_i -\left(\frac{0-K\varepsilon_i}{K^2T^2}\right)g_i e^{-\varepsilon_i/KT}\right)_V=\frac{1}{KT^2}\underbrace{\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/KT}}_{*}$$

$$\Rightarrow\ \underbrace{\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/KT}}_{*}=KT^2\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V$$

بالتعويض عن (*) بقيمتها. نجد:

$$\boxed{\bar{\varepsilon}=\frac{KT^2}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V}$$

نكتب النتيجة بالصيغة الأكثر استخداماً (بدلالة $Ln Z$). بعد العلم أن $dLn Z=dZ/Z$.

$$\bar{\varepsilon} = KT^2 \left(\frac{\partial Z/Z}{\partial T} \right)_V \quad \Rightarrow \quad \boxed{\bar{\varepsilon} = KT^2 \left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T} \right)_V \Leftrightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{\partial Ln\, Z}{\partial \beta}}$$

بالتعويض عن $\left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T}$ نجد: $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}KT$ وهي النتيجة ذاتها التي تعطيها النظرية الحركية للغازات

<u>إيجاد الطاقات (الداخلية U، والانتالبية I)، للجملة الكلاسيكية المتوازنة، بدلالة Z:</u>

- <u>نوجد الطاقة الداخلية</u> U بدلالة قيمة $\overline{\varepsilon}$ المستنتجة سابقاً. بالشكل التالي:

$$\boxed{U = N\,\bar{\varepsilon} = N\,KT^2 \left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T} \right)_V} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{U = KT^2 \left(\frac{\partial Ln\, Z_\Omega}{\partial T} \right)_V \quad ; Z_\Omega = Z^N}$$

وبدلالة المشتقات $\frac{\partial}{\partial T} = \frac{1}{KT^2}\frac{\partial}{\partial \beta} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \beta} = KT^2 \frac{\partial}{\partial T}$

$$\boxed{U = N \left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial \beta} \right)_V} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{U = \left(\frac{\partial Ln\, Z_\Omega}{\partial \beta} \right)_V}$$

بالتعويض عن $\left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T}$ نجد: $U = \frac{3}{2}NKT$ وهي النتيجة ذاتها التي تعطيها النظرية الحركية للغازات.

- <u>متوسط الطاقة الداخلية للجملة في طاقمها:</u>

$$\overline{U} = \frac{U_\Omega}{\Omega} = \frac{\sum_i W_i U_i}{\sum_i W_i} = \lim_{\beta \to 0} \frac{\sum_i W_i U_i e^{\beta U_i}}{\sum_i W_i e^{\beta U_i}} = \frac{1}{Z_\Omega}\frac{\partial Z_\Omega}{\partial \beta} = \frac{\partial\, Ln\, Z_\Omega}{\partial \beta}$$

لأن: $Z_\Omega = \sum_i W_i\, e^{\beta U_i} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial Z_\Omega}{\partial \beta} = \sum_i W_i U_i e^{\beta U_i}$

- <u>السعة الحرارية المولية</u> C_V بدلالة Z:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = 2NKT \left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T} \right)_V + NKT^2 \left(\frac{\partial^2 Ln\, Z}{\partial T^2} \right)_V \quad \Rightarrow \quad C_V = NKT \left[2\left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 Ln\, Z}{\partial T^2} \right)_V \right]$$

بالتعويض عن $\left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T}$ وعن $\left(\frac{\partial^2 Ln\, Z}{\partial T^2} \right)_V = -\frac{3}{2T^2}$ نجد:

$$C_V = NKT \left[2\frac{3}{2T} - T\frac{3}{2T^2} \right] = NKT \left[\frac{3}{T} - \frac{3}{2T} \right] = \frac{3}{2}NK$$

وهي النتيجة ذاتها التي تعطيها النظرية الحركية للغازات.

- <u>نوجد الانتالبية</u> I من العلاقة: $I = U + PV = U + N\,KT$. وبالتعويض عن U بقيمتها. نجد:

$$I = N\,KT^2 \left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T} \right)_V + N\,KT \quad \Rightarrow \quad \boxed{I = N\,KT \left[1 + T\left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T} \right)_V \right]}$$

بالتعويض عن $\left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T}$ نجد: $I = N\,KT\left[1 + \frac{3}{2} \right] = \frac{5}{2}N\,KT$

وهي النتيجة ذاتها التي تعطيها النظرية الحركية للغازات

<u>الوزن الإحصائي لـ M-B للجملة الكلاسيكية المتوازنة (في الحالة الأكثر احتمالاً)، بدلالة تابع التحاص Z.</u>

نأخذ لغارتم طرفي عبارة الوزن الإحصائي لتوزع (M-B): $W_{M-B} = N!\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$

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

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

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

$$LnW_{M-B} \approx N\,Ln\,N + \sum_i N_i\,Ln\frac{g_i}{N_i}$$

نوجد $Ln\frac{g_i}{N_i}$ من عبارة رقم الانشغال في الحالة الأكثر احتمال.

$$N_{\underset{\max}{i(M-B)}} = g_i\,e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} \;\Rightarrow\; \frac{g_i}{N_i} = e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)} \;\Rightarrow\; Ln\frac{g_i}{N_i} = -\alpha - \beta\,\varepsilon_i$$

بالتعويض في الصيغة السابقة نحصل على عبارة لغارتم الوزن الإحصائي لتوزع (M-B) في الحالة الأكثر احتمالاً.

$$LnW_{\underset{\max}{M-B}} \approx N\,Ln\,N + \sum_i N_i(-\alpha - \beta\,\varepsilon_i) \approx N\,Ln\,N - \alpha\sum_l N_i - \beta\sum_l \varepsilon_i\,N_i$$

$$LnW_{\underset{\max}{M-B}} \approx N\,Ln\,N - \alpha\,N - \beta U$$

نوجد قيمة المضروب α بدلالة Z وذلك بأخذ لغارتم طرفي العبارة $e^{\alpha} = N/Z \;\Rightarrow\; \alpha = Ln\frac{N}{Z}$

$$LnW_{\underset{\max}{M-B}} \approx N\,Ln\,N - N\,Ln\frac{N}{Z} + \frac{U}{KT} \;\Rightarrow\; \boxed{LnW_{\underset{\max}{M-B}} \approx N\,Ln\,Z + \frac{U}{KT}} \;\Leftrightarrow\; \boxed{LnW_{\underset{\max}{M-B}} \approx Ln\,Z_{\Omega} + \frac{U}{KT}}$$

بالتعويض عن U بقيمتها:

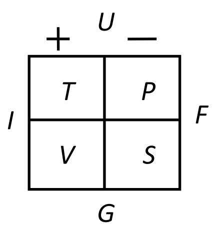
$$\boxed{LnW_{\underset{\max}{M-B}} \approx N\left[Ln\,Z + T\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V\right]}$$

بالتعويض عن $\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2T}$ نجد: $LnW_{\underset{\max}{M-B}} \approx N\left[Ln\,Z + \frac{3}{2}\right]$

يمكن كتابة النتيجة الأسبق بصيغة أقل استخداماً، بالشكل:

$$LnW_{\underset{\max}{M-B}} - Ln\,Z^N \approx \frac{U}{KT} \;\Rightarrow\; W_{\underset{\max}{M-B}} = Z^N\,e^{\frac{U}{KT}}$$

<u>إيجاد الأنتروبية S، والطاقات (الحرة F، وجيبس G)، للجملة الكلاسيكية المتوازنة، بدلالة Z:</u>



شكل ( )

- نوجد <u>الأنتروبية</u> من قانون بولتزمان:

$$S_{\max} = K\,LnW_{\underset{\max}{M-B}} \;\Rightarrow\; \boxed{S_{\max} \approx NK\,Ln\,Z + \frac{U}{T}} \;\Leftrightarrow\; \boxed{S_{\max} \approx K\,Ln\,Z_{\Omega} + \frac{U}{T}}$$

بالتعويض عن U بقيمتها: $U = N\,KT^2\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V$

$$\boxed{S_{\max} \approx NK\left[Ln\,Z + T\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V\right]}$$

بالتعويض عن $\left(\frac{\partial Ln\,Z}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2T}$ نجد: $S_{\max} = NK(Ln\,Z + \frac{3}{2})$

- نوجد <u>طاقة هلمهولتز الحرة</u> F من العلاقة:

$$F_{\min} = U - T\,S_{\max} = U - NKT\,Ln\,Z - U \;\Rightarrow\; \boxed{F_{\min} = -NKT\,Ln\,Z} \;\Leftrightarrow\; \boxed{F_{\min} = -KT\,Ln\,Z_{\Omega}}$$

ويمكن التعبير عن Z بدلالة $f = F_{\min}/N$: حيث f كمون الجسيم الواحد. بالشكل:

$$Ln\,Z = -F_{\min}/NKT = -f/KT \;\Rightarrow\; Z = e^{-f/KT} = e^{\beta f}$$

ومن أجل الغاز المثالي: حيث يكون $U = PV = NKT$

$$F_{\min} = -U\,Ln\,Z = -PV\,Ln\,Z$$

- إيجاد عبارة ضغط الغاز الكلاسيكي وأنتروبيته من عبارة الطاقة الحرة F المعطاة بدلالة Z.

نعلم أن: $F(T,V) \Rightarrow dF = -S\,dT - P\,dV$

نوجد الضغط:

$$\boxed{P = -(\partial F/\partial V)_T = N\,KT\left(\frac{\partial\, Ln\, Z}{\partial V}\right)_T}$$

بالتعويض عن $\left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V}$ نجد: $PV = NKT$ أي أن الغاز الكلاسيكي يحقق معادلة الحالة للغاز المثالي

وبالمثل نوجد الأنتروبية:

$$S = -(\partial F/\partial T)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} NKT\, Ln\, Z\right)_V = NK\, Ln\, Z + NKT\left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T}\right)_V \quad \Rightarrow \quad S_{\max} \approx NK\left[Ln\, Z + T\left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T}\right)_V\right]$$

بالتعويض عن $\left(\frac{\partial Ln\, Z}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2T}$ نجد: $S_{\max} = NK\,(Ln\, Z + \frac{3}{2})$

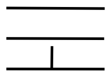
- نوجد طاقة جيبس G من العلاقة:

$$G = F_{\min} + PV = -PV\, Ln\, Z + PV \quad \Rightarrow \quad \boxed{G = PV\,(1 - Ln\, Z)}$$

وفي الجمل المفتوحة حيث تكون الحالة المتوازنة ممثلة بالشرط $G = G_{\min} \approx 0$

$$Ln\, Z = 1 \;\Rightarrow\; Z = e \;\Leftrightarrow\; f = KT \;\Leftrightarrow\; F = -N\,KT$$

مثال: جملة كلاسيكية معزولة، مكونة من جسيمين متمايزين A و B، موزعين على ثلاث سويات للطاقة $\varepsilon_1 = 0$ و $\varepsilon_2 = \varepsilon_o$ و $\varepsilon_3 = 2\varepsilon_o$، متحللة بالشكل $g_1 = 2$ و $g_2 = g_3 = 1$.



والمطلوب: إيجاد تابعي تحاص الجملة والطاقم

وحساب متوسط طاقة الجسيم في جملته. ومتوسط الطاقة الداخلية للجملة في طاقمها:

الحل: تابع تحاص الجملة Z (يتبع لعدد السويات فقط):

$$Z = \sum_i g_i\, e^{\beta\varepsilon_i} = 2e^0 + e^{\beta\varepsilon_o} + e^{2\beta\varepsilon_o}$$

متوسط طاقة الجسيم في جملته:

$$\bar{\varepsilon} = \lim_{\beta\to 0}\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = \frac{2\times 0 + \varepsilon_o\, e^{\beta\varepsilon_o} + 2\varepsilon_o\, e^{2\beta\varepsilon_o}}{2e^0 + e^{\beta\varepsilon_o} + e^{2\beta\varepsilon_o}} = \frac{3}{4}\varepsilon_o$$

- نحسب قيمة تحاص الطاقم Z_Ω (بدلالة e) بتطبيق العلاقة التالية :

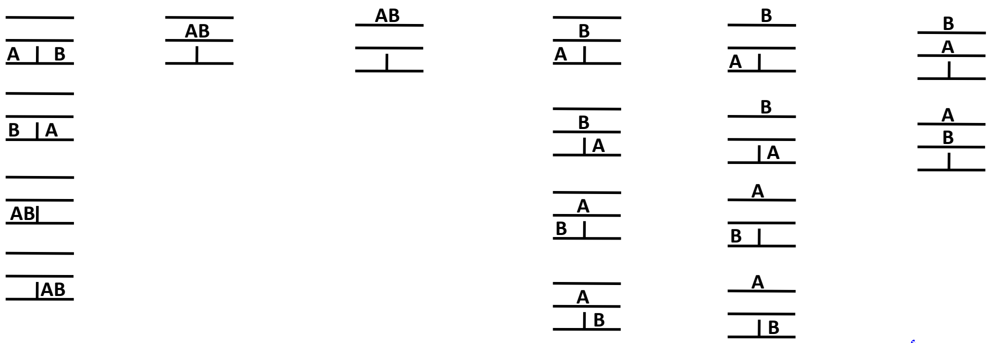
$$Z_\Omega = Z^N = (2e^0 + e^{\beta\varepsilon_o} + e^{\beta 2\varepsilon_o})^2 = 4e^0 + e^{\beta 2\varepsilon_o} + e^{\beta 4\varepsilon_o} + 4e^{\beta\varepsilon_o} + 4e^{\beta 2\varepsilon_o} + 2e^{\beta 3\varepsilon_o}$$

نعيد كتابة Z_Ω بحيث نطابقها مع عبارة Z_Ω التالية : $Z_\Omega = \sum_i W_i\, e^{\beta U_i}$

مع ملاحظة وجود حالتين لهما نفس الطاقة $U_{(0,2,0)} = 2\varepsilon_o$ و $U_{(1,0,1)} = 2\varepsilon_o$

$$Z_\Omega = W_{(2,0,0)}\, e^{\beta U_{(2,0,0)}} + W_{(0,2,0)}\, e^{\beta U_{(0,2,0)}} + W_{(0,0,2)}\, e^{\beta U_{(0,0,2)}} + W_{(1,1,0)}\, e^{\beta U_{(1,1,0)}} + W_{(1,0,1)}\, e^{\beta U_{(1,0,1)}} + W_{(0,1,1)}\, e^{\beta U_{(0,1,1)}}$$

$$Z_\Omega = \underbrace{W_{(2,0,0)}}_{4}\, e^0 + \underbrace{W_{(0,2,0)}}_{1}\, e^{\beta 2\varepsilon_o} + \underbrace{W_{(0,0,2)}}_{1}\, e^{\beta 4\varepsilon_o} + \underbrace{W_{(1,1,0)}}_{4}\, e^{\beta\varepsilon_o} + \underbrace{W_{(1,0,1)}}_{4}\, e^{\beta 2\varepsilon_o} + \underbrace{W_{(0,1,1)}}_{2}\, e^{\beta 3\varepsilon_o}$$



ومنعاً للالتباس نلاحظ أن عدد الحالات الميكروية الإجمالي $N_o = (g_i)^N = 4^2 = 16$

متوسط الطاقة الداخلية للجملة في طاقمها:

$$\overline{U} = \frac{U_\Omega}{\Omega} = \frac{\sum_i W_i U_i}{\sum_i W_i} = \frac{4\times 0+1\times 2\varepsilon_o+1\times 4\varepsilon_o+4\times 1\varepsilon_o+4\times 2\varepsilon_o+2\times 3\varepsilon_o}{16} = \frac{24\varepsilon_o}{16} = \frac{3}{2}\varepsilon_o$$

$$\overline{U} = \underset{\beta\to 0}{Lim}\frac{1}{Z_\Omega}\frac{\partial Z_\Omega}{\partial \beta} = \underset{\beta\to 0}{Lim}\frac{0+2\varepsilon_o e^{\beta 2\varepsilon_o}+4\varepsilon_o e^{\beta 4\varepsilon_o}+4\varepsilon_o e^{\beta\varepsilon_o}+8\varepsilon_o e^{\beta 2\varepsilon_o}+6\varepsilon_o e^{\beta 3\varepsilon_o}}{4e^0+e^{\beta 2\varepsilon_o}+e^{\beta 4\varepsilon_o}+4e^{\beta\varepsilon_o}+4e^{\beta 2\varepsilon_o}+2e^{\beta 3\varepsilon_o}} = \frac{24\varepsilon_o}{16} = \frac{3}{2}\varepsilon_o$$

تطبيقات: برهن صحة العلاقات التالية :

١- $U = \left[\frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta}\right]_V$ ٢- $U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ ٣- $U = -T^2\left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_V$

٤- $C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$ ٥- $C_V = K\beta^2\left[\frac{\partial^2(\beta F)}{\partial \beta^2}\right]_V$

الحل:

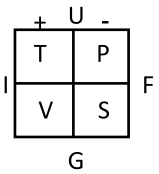
١- نبدأ من الطرف الأيمن للمساواة فنجد :

$$\left[\frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta}\right]_V = \left[F + \beta\frac{\partial F}{\partial \beta}\right]_V = F + \beta\left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_V$$

نوجد قيمة $\left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_V$ بإدخال درجة الحرارة T كوسيط بالشكل التالي:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_V = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_V = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_V = -S\left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_V = -S\left(\frac{1}{K\beta^2}\right)_V \quad ;S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \;\text{و}\; \beta = -\frac{1}{KT} \Rightarrow T = -\frac{1}{K\beta}$$

بالتعويض والاستفادة من معين الطاقات التالي نجد :



$$F + \beta\left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_V = F - \beta S\left(\frac{1}{K\beta^2}\right)_V = F - \frac{S}{K\beta} = F + TS = U$$

٢- بما أن $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ نعوض في العبارة $F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ فنجد: $F + TS = U$

٣- نبدأ من الطرف الأيمن:

$$-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V = -T^2\left(\frac{T\frac{\partial F}{\partial T} - F}{T^2}\right)_V = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = F + TS = U$$

٤- من تعريف C_V : حيث $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ ، وبالاستفادة من العبارة (2) حيث: $U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ نجد:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left[F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right] = \left[\frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial T} - T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right]_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$$

٥- من تعريف C_V : حيث $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ ، وبالاستفادة من العبارة (1) حيث: $U = \left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta}\right)_V$

وبالتعويض عن المشتقة بقيمتها $\frac{\partial}{\partial T} = \frac{1}{KT^2}\frac{\partial}{\partial \beta}$ نجد:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{KT^2}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta}\right)_V = \frac{K}{K^2T^2}\left(\frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2}\right)_V = K\beta^2\left(\frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2}\right)_V$$

مثال: جملة مكونة من N جسيم كلاسيكي موزعة على عدد محدود من سويات الطاقة غير المتحللة $(g_i = 1)$، وطاقاتها تتبع العلاقة: $\varepsilon_i = i\,\varepsilon_o \quad ; i = 0,1,2,3,.....$. والمطلوب:

١- احسب تحاص الجملة Z بدلالة β.

٢- احسب متوسط طاقة الجسيم $\overline{\varepsilon}$.

٣- احسب نهاية $\bar{\varepsilon}$ إذا علمت أن: $\varepsilon_o << KT$ ماذا تستنتج.

الحل: ١- $Z=\sum_i g_i e^{\beta\varepsilon_i} = \sum_i e^{\beta\varepsilon_i} = 1+e^{\beta\varepsilon_o}+e^{2\beta\varepsilon_o}+\ldots\ldots\ldots$

يمثل Z سلسلة هندسية أساسها $e^{\beta\varepsilon_o}$. وحدودها متناقصة، لأن $\beta=-1/KT$. وحدها الأول = ١

فيكون مجموعها: $(e^{\beta\varepsilon_o})^n=0 \quad ; \quad Z=1\dfrac{1-(e^{\beta\varepsilon_o})^n}{1-e^{\beta\varepsilon_o}} \approx \dfrac{1}{1-e^{\beta\varepsilon_o}}$

٢- متوسط طاقة الجسيم: نجدها بتطبيق العلاقة: $\bar{\varepsilon}=\dfrac{\partial Ln Z}{\partial \beta}$. لذا نوجد لغارتم Z :

$$Ln Z = Ln\left(\frac{1}{1-e^{\beta\varepsilon_o}}\right) = -Ln(1-e^{\beta\varepsilon_o})$$

وبالتعويض:

$$\bar{\varepsilon}=-\frac{\partial}{\partial\beta}Ln(1-e^{\beta\varepsilon_o})=\frac{\varepsilon_o e^{\beta\varepsilon_o}}{1-e^{\beta\varepsilon_o}}=\frac{\varepsilon_o}{e^{-\beta\varepsilon_o}-1}=\frac{\varepsilon_o}{e^{\varepsilon_o/KT}-1}$$

٣- عندما $\varepsilon_o << KT$. ننشر التابع الأسي بالشكل: $e^{\varepsilon_o/KT}=1+\dfrac{\varepsilon_o}{1!KT}+\dfrac{\varepsilon_o{}^2}{2!K^2T^2}+\dfrac{\varepsilon_o{}^3}{3!K^3T^3}+\ldots..$

نهمل الحدود ذات المراتب العليا لأنها صغيرة. ونكتفي بالحدين الأول والثاني. ونعوض في عبارة $\bar{\varepsilon}$

$$\bar{\varepsilon}\approx\frac{\varepsilon_o}{1+\dfrac{\varepsilon_o}{KT}-1}\approx KT$$

نستنتج بهذه الحالة أن الغاز الكلاسيكي يتحول إلى غاز مثالي لأن $\bar{\varepsilon}_{Clas}=\dfrac{3}{2}KT$ و $\bar{\varepsilon}_{Id}=KT$

مثال: جملة مكونة من N جسيم. (الجسيمات مهتزات توافقية، كتلة كل منها m، وتهتز ببعد واحد ox، وبتواتر ثابت $\omega=cte$، وكل منها يخضع لقوة إرجاع من الشكل: $F=-k_S\, x \;\; ; \;\; k_S=m\omega^2$).

فإذا علمت أن الضياع في الطاقة معدوم. المطلوب:

١- أوجد تحاص الجملة إذا كانت المهتزات جسيمات كلاسيكية. علماً أن: $\int_0^{+\infty} x^0 e^{-\alpha x^2}dx=\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{\pi}{\alpha}}$

٢- أوجد تحاص الجملة إذا علمت أن المهتزات جسيمات كمية (كوانتية)، وأن سويات الطاقة ε_n غير متحلة $(g_n=1)$، وأن طاقة كل منها $\varepsilon_n=(n+\dfrac{1}{2})\hbar\omega \quad ; n=1,2,3,\ldots$.

٣- برهن تطابق تابعي تحاص الجملتين (الكلاسيكية والكمية) في الحالة التي تكون فيها $\hbar\omega << KT$ (الطاقة الإشعاعية أقل بكثير من الطاقة الحرارية).

الحل: ١- بما أن التذبذب يحصل في بعد واحد ox ، وأن الفقد في طاقة المتذبذب معدوم. فتكون طاقته الإجمالية ثابتة، ومساوية لمجموع طاقتيه الحركية $P_x^2/2m$ والكامنة $U(x)$. أي:

$$\varepsilon=P_x^2/2m+U(x)$$

نحسب الطاقة الكامنة للمهتز التوافقي الخاضع لقوة إرجاع بمكاملة قوة هوك على مجال التذبذب كمايلي:

$$U(x)=-\int F_x\,dx=-\int -k_S\,x\,dx=\frac{1}{2}k_S\,x^2=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

حيث عوضنا عن ثابتة الإرجاع k_S بقيمتها بدلالة كتلة الجسم المهتز m وتواتر اهتزازه ω بالشكل: $k_S=m\omega^2$.

ونكتب الطاقة الإجمالية للمهتز بالشكل التالي:

$$\varepsilon=\frac{P_x^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \qquad (1)$$

نكتب تابع التحاص الكلاسيكي للجملة بصيغته التكاملية لأن المهتزات كلاسيكية (سويات الطاقة فيها مستمرة).

ونأخذ مجال التكامل في المجال $]-\infty\to+\infty[$، لأن مجال التذبذب غير محدد في المسألة.

$$Z_{Clas} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon/KT}\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (2)$$

وبما أن التذبذب يحصل ببعد واحد ox، فإن درجة التحلل $g(\varepsilon)d\varepsilon$ للسوية الواقعة في المجال $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ ترتبط بعنصر فراغ الاندفاع الطوري $d\Gamma(P_x)$ بالشكل التالي:

$$g(\varepsilon)\, d\varepsilon = C\, d\Gamma(P_x) = C\, dq_V dP_V = C\, dx\, dP_x = \frac{1}{h} dx\, dP_x \qquad ; C = \frac{1}{h} \qquad (3)$$

نعوض (1) و (3) في (2) . مع الأخذ بعين الاعتبار أن التكامل يجري على بعدين. فنجد:

$$Z_{Clas} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{P_x^2}{2mKT} - \frac{m\omega^2}{2KT}x^2}\, dx\, dP_x$$

نفصل التكامل إلى جداء تكاملين على نفس المجال، لأن التابع النيبري مفصول المتحولات.

ونفرض الثابتين $\alpha_1 = \frac{1}{2mKT}$ و $\alpha_2 = \frac{m\omega^2}{2KT}$ ، ونستخدم تكامل بواسون التالي:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x^0 e^{-\alpha x^2} dx = 2\int_{0}^{+\infty} x^0 e^{-\alpha x^2} dx = 2\left(\frac{0!}{0!\,2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right) = 2\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \qquad ; n = 0\ (\text{زوجي})$$

فنجد:

$$Z_{Clas} = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha_1 P_x^2}\, dP_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha_2 x^2}\, dx = \frac{1}{h}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_1}}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_2}} = \frac{1}{h}\sqrt{2\pi m KT}\sqrt{\frac{2\pi KT}{m\omega^2}} = \frac{2\pi KT}{h\omega} = \frac{KT}{\hbar\omega}$$

بما أن المهتزات جسيمات كلاسيكية (متمايزة). فيكون تحاص طاقمها: $Z_\Omega = (Z_{Clas})^N = \left(\frac{KT}{\hbar\omega}\right)^N$

٢- في الحالة التي تكون فيها المهتزات جسيمات كمية (كوانتية)، والسويات ε_n غير متحللة $(g_n = 1)$.

نكتب تابع التحاص الكوانتي كمجموع (في الحالة المتقطعة)، ونعوض عن ε_n بقيمتها، كما يلي:

$$Z_{qua} = \sum_n g_n\, e^{-\varepsilon_n/KT} = \sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{KT}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2KT}} \sum_n e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}n}$$

نفرض الثابت $\varphi = \hbar\omega/2KT$: فنجد:

$$Z_{qua} = e^{-\varphi}\sum_n e^{-2\varphi n} = e^{-\varphi}(e^{-2\varphi} + e^{-4\varphi} + e^{-6\varphi} + ...)$$

وبملاحظة السلسلة الهندسية $e^{-2\varphi} + e^{-4\varphi} + e^{-6\varphi} + ...$ التي أساسها $e^{-2\varphi}$ ، وحدها الأول $= e^{-\varphi}$

فيكون مجموعها : $Z = e^{-\varphi}\dfrac{1-(e^{-2\varphi})^n}{1-e^{-2\varphi}} \quad ; \ (e^{-2\varphi})^n = 0$ وبالتعويض:

$$Z_{qua} = e^{-\varphi}\frac{1}{1-e^{-2\varphi}} = \frac{1}{e^{\varphi}-e^{-\varphi}} = \left(e^{\varphi}-e^{-\varphi}\right)^{-1} = \left(e^{\hbar\omega/2KT} - e^{-\hbar\omega/2KT}\right)^{-1} = \left(2Sh\,\varphi\right)^{-1}$$

٣- في الحالة التي تكون فيها $\hbar\omega << KT$ ، أي $\varphi = \dfrac{\hbar\omega}{2KT} << 1$. يمكننا نشر التابع الأسي $e^{\pm\varphi}$ ، بالشكل التالي:

$$e^{\varphi} = 1 + \frac{\varphi}{1!} + \frac{\varphi^2}{2!} + \frac{\varphi^3}{3!} + \frac{\varphi^4}{4!} + \frac{\varphi^5}{5!} + ... = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{\varphi^n}{n!}$$

$$e^{-\varphi} = 1 - \frac{\varphi}{1!} + \frac{\varphi^2}{2!} - \frac{\varphi^3}{3!} + \frac{\varphi^4}{4!} - .... = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\frac{\varphi^n}{n!}$$

وبالاكتفاء بالحدين الأول والثاني من كل منشور. نكتب

$$Z_{qua} = \left(e^{\varphi} - e^{-\varphi}\right)^{-1} \approx \left(1+\varphi-1+\varphi\right)^{-1} \approx \left(2\varphi\right)^{-1} = \left(\frac{\hbar\omega}{KT}\right)^{-1} = \frac{KT}{\hbar\omega} = Z_{Clas}$$

A

A

$$Z_\Omega = \frac{(Z_{Clas})^N}{N!} = \frac{1}{N!}\left(\frac{KT}{\hbar\omega}\right)^N$$ بما أن المهتزات جسيمات كمية (غير متمايزة). فيكون تحاصل طاقمها:

و هذا ما سنجده لاحقاً.

<u>مثال:</u> استنتج الطاقة الداخلية لجملة عدد جسيماتها N ثم تحاصها، عندما تتحرك الجسيمات بشكل متزامن حركات انسحابية t، ودورانية r، واهتزازية V، وإلكترونية e.

الحل: الطاقة الداخلية الإجمالية هي $U_T = U_t + U_r + U_V + U_e$ (الطاقة الإجمالية = مجموع الطاقات)

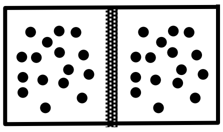
وبفرض أن لكل نوع من الحركات تحاصه الخاص فنجد

$$U = N\left(\frac{\partial Ln Z_t}{\partial\beta} + \frac{\partial Ln Z_r}{\partial\beta} + \frac{\partial Ln Z_r}{\partial\beta} + \frac{\partial Ln Z_e}{\partial\beta}\right)_V = N\left(\frac{\partial Ln(Z_t\, Z_r\, Z_V\, Z_e)}{\partial\beta}\right)_V = N\left(\frac{\partial Ln Z_T}{\partial\beta}\right)_V$$

$Z_T = Z_t\, Z_r\, Z_V\, Z_e$ (التحاص الإجمالي يساوي جداء التحاصات)

<u>متناقضة جيبس:</u>

عند مزج جملتي غازين كلاسيكيين متماثلين بكافة الخواص. نحصل على قيمتين مختلفتين لأنتروبية المزيج. يُدعى هذا الاختلاف متناقضة جيبس.



شكل ( )

البرهان: نفرض المتحولات المستقلة لكل جملة من جسيمات الغاز الكلاسيكي قبل المزج بالشكل التالي: $(N, p, V, T, U, W, S, ...)$. كما هو موضح بالشكل ( ):

وبعد المزج تصبح بالشكل التالي: $(2N, p, 2V, T, 2U, W_T, S_T, ...)$.

حيث يكون الوزن الإحصائي للمزيج: $W_T = W_1 . W_2$

أما انتروبية المزيج فنجدها من عبارة بولتزمان: $S_T = K\, Ln W_T = K\, Ln W_1 + K\, Ln W_2 = S_1 + S_2$

وبما أن الجملتين متماثلتين بكافة الخواص، يكون: $S_1 = S_2$ فنجد: $\boxed{S_T = 2 S_1}$

لإيضاح التناقض الحاصل:

نعلم أن تابع انتروبية كل جملة من جمل الغاز الكلاسيكي (قبل المزج): $S_{\max} = NK\,(Ln Z + \frac{3}{2})$

$$S_1 = S_2 = NK\,(Ln Z + \frac{3}{2}) \qquad (*)$$

وأن قيمة تابع تحاص كل جملة من جمل الغاز الكلاسيكي (قبل المزج) بدلالة متحولات الجملة هي على الشكل:

$$Z = CV\,(2\pi m KT)^{3/2} \qquad (**)$$

نعوض قيمة (**) في (*):

$$S_1 = S_2 = NK\, Ln CV\,(2\pi m KT)^{3/2} + \frac{3}{2} NK$$

وبما أن عدد الجسيمات N والحجم V يتضاعفان بعد المزج (يصبحان $2V$ و $2N$). فتصبح أنتروبية المزيج:

$$S_T = 2NK\, Ln C\, 2V\,(2\pi m KT)^{3/2} + \frac{3}{2} 2NK$$

$$S_T = 2NK\, Ln CV\,(2\pi m KT)^{3/2} + 2NK\, Ln\, 2 + \frac{3}{2} 2NK$$

$$S_T = 2\left[\underbrace{NK\, Ln CV\,(2\pi m KT)^{3/2} + \frac{3}{2} NK}_{S_1}\right] + 2NK\, Ln\, 2$$

$$\boxed{S_T = 2S_1 + 2NK\, Ln\, 2 \qquad \Rightarrow \qquad S_T > 2S_1}$$

أي أن أنتروبية المزيج أكبر من مجموع أنتروبيات الجمل المكونة له.