

الميكانيكا الإحصائية

Statistical Mechanics

(مفاهيم ومسائل محلولة)

تأليف

أ. د / عبدالهادي محمد حمدان البرغوثي
قسم الفيزياء
جامعة أم القرى - مكة المكرمة (سابقا)
جامعة القدس - فلسطين (سابقا)

الطبعة الأولى
2020



©

حقوق الطبع محفوظة للمؤلف

أهداء...

لى زوجتي وبنتي العزيزتين

الفهرس

6	مقدمة
8	الفصل الأول: اساسيات الميكانيكا الإحصائية
8	(1.1) مقدمة
9	(1.2) المفاهيم الأساسية في الميكانيكا الإحصائية
11	(1.3) الفرضيات الأساسية في الميكانيكا الإحصائية
13	الفصل الثاني : دوال الإحتمال
13	(2.1) تعريف الإحتمالية
18	(2.2) تطبيق نتائج نظرية الإحتمالات في الميكانيكا الإحصائية
21	(2.3) التوقع ، التباين والانحراف المعياري
24	(2.4) تطبيقات للمفاهيم الإحصائية في حالة توزيع ذي الحدين :
27	(2.5) دالة توزيع جاوس (التوزيع الطبيعي)
32	(2.6) نظرية الأعداد الكبيرة
33	تمارين
35	الفصل الثالث : قانون التوزيع
35	(3.1) قانون التوزيع للطاقم المجهري القانوني
41	(3.2) معادلة بولتزمان
44	(3.3) توزيع بولتزمان
48	(3.4) توزيع ماكسويل- بولتزمان
50	(3.5) دالة التجزئة
53	الفصل الرابع : الميكانيك الإحصائي التقليدي
53	(4.1) مقدمة
54	(4.1) الطاقم الإحصائي
54	(4.2) فضاء الطور للنظام الكلاسيكي
57	(4.3) نظرية ليوفيلي
60	(4.4) فرضية تساوي الإحتمالية المسبقة
61	(4.5) خواص الطاقم المجهري القانوني
62	(4.6) تطبيقات الطاقم المجهري
67	الفصل الخامس : الميكانيكا الإحصائية وقوانين التيرموديناميكا
67	(5.1) القانون الأول في التيرموديناميكا
69	(5.2) القانون الثاني للديناميكا الحرارية
73	(5.3) القانون الثالث للتيرموديناميكا
74	(5.4) حساب المتغيرات الديناميكا الحرارية

82.....	مسائل محلولة
85.....	الفصل السادس : الطاقم القانوني.....
85.....	(6.1) مقدمة
86.....	(6.2) اتزان النظام مع الخزان الحراري
87.....	(6.3) خصائص نظام ما في الطاقم القانوني
91.....	(6.4) الأهمية الفيزيائية للكميات الإحصائية في الطاقم القانوني
94.....	(6.5) دالة تجزئة مستويات الطاقة المتحللة
95.....	(6.6) الأنظمة الكلاسيكية
113.....	الفصل السابع : تطبيقات احصاء ماكسويل- بولتزمان على بعض الأنظمة الكمية
113.....	(7.1) أنظمة المتذبذبات التوافقية المكعبة.....
117.....	(7.2) نظام غاز ثنائي الذرات
123.....	(7.3) نظام المواد البارامغناطيسية.....
127.....	(7.4) صلاحية ونهاية الإحصاء الكلاسيكية
129.....	الفصل الثامن : الإحصاء الكمي
129.....	(8.1) مقدمة
131.....	(8.2) الخصائص الكمية للجسيمات غير المميزة.....
133.....	(8.2) إحصاء بوز – أينشتين
138.....	(8.4) إحصاء فيرمي- ديراك
140.....	(8.5) مقارنة التوزيعات الإحصائية: ماكسويل- بولتزمان، فيرمي- ديراك، و بوز- اينشتين
141.....	امثلة متنوعة
149.....	الفصل التاسع :الطاقم القانوني الكبير
149.....	(9.1) مقدمة.....
150.....	(9.2) دالة التوزيع الإحتمالي.....
159.....	(9.3) التقلبات في الطاقم القانوني الكبير
163.....	الفصل العاشر: تطبيقات احصاء فيرمي – ديراك
163.....	(10.1) الإلكترونات الحرة في المعادن
170.....	(10.2) بارامغناطيسية – باولي
174.....	الفصل الحادي عشر : تطبيقات احصاء بوز – اينشتين
174.....	(11.1) اشعاع الجسم الأسود – غاز الفوتون المثالي
176.....	(11.2) معالجة بوز الرياضية لإشعاع الجسم الأسود.....
188.....	أبواب الثاني.....
189.....	تمارين محلولة
271.....	المراجع

مقدمة

Preface

بسم الله الرحمن الرحيم والصلاة على والسلام على رسوله الكريم وبعد .
تعتبر نظريات ومفاهيم الميكانيكا الإحصائية من اهم المواضيع التي يجب على الطالب الجامعي المتخصص في دراسة علم الفيزياء تحليلها وفهمها بالشكل المعمق، اذ ان هذا الموضوع يرتبط بشكل وثيق مع مفاهيم المقررات الفيزيائية الأخرى : الميكانيكا الكلاسيكية والكمية ، والديناميكا الحرارية. لذلك ، ننصح طالب الفيزياء في مرحلة دراسته الجامعية الأولى ان يكون على دراية واسعة بهذه المقررات قبل التسجيل في مقرر الميكانيكا الإحصائية ، ليسنى له الفهم الجيد لهذا الموضوع.

عند عرض مادة هذا الكتاب ، تم الإعتماد اساسا على نصوص المحاضرات التي قمت بإعطائها خلال تدريسي لمقرر الميكانيكا الإحصائية لطلبة تخصص الفيزياء . يحتوي هذا الكتاب على باين : حيث تناول الباب الأول المفاهيم الأساسية لعلم الميكانيكا الإحصائية الكلاسيكية وبداية تطور الميكانيكا الإحصائية الكمية. كما تناول الباب الثاني حلول مسائل متعلقة بالمفاهيم والمفردات التي عرضت في الباب الأول ، مما يساعد الطالب على الفهم والتحليل الجيد لسلوك الأنظمة الفيزيائية في حالات الإلتزان الحراري من خلال النهج الإحصائي .

يشتمل هذه الكتاب على احد عشر فصلا والتي تعرض نظريات و اساسيات الميكانيكا الإحصائية وتطبيقاتها العملية . حيث تناول الفصل الأول شرحا لحالات النظام الفيزيائي بشكل عام : الحالات المجهرية والعيانية ومعادلة حالة هذا النظام والتي تشكل اساس هذا العلم وارتباطه مع المتغيرات في الديناميكا الحرارية في حالة الإلتزان الحراري . لتسهيل اشتقاق القوانين الأساسية في الميكانيكا الإحصائية ، تم في الفصل الثاني تقديم مراجعة عامة لمبادئ مفاهيم نظرية دالة الإحتمالات ومعاييرها ، كما تم عرض التوزيعات الإحصائية والتي تعتبر مدخلا هاما لفهم وتحليل نظريات الميكانيكا الإحصائية .

كما يعرض الفصل الثالث ،الرابع ، والخامس من هذا الكتاب مبادئ وطرق توزيع الجسيمات في الطواقم الإحصائية القانونية، والتي تعتبر حجر الزاوية في دراسة نظريات الميكانيكا الإحصائية الكلاسيكية (توزيع ماكسويل- بولتزمان). كما تم عرض الصورة الرياضية لمفهوم دالة التجزئة . كما تم تقديم العلاقات التي تربط بين دوال التجزئة لأنظمة كلاسيكية تقليدية (الغاز المثالي- احادي الذرة والمنتدبذ التوافقي البسيط)

مع متغيرات الديناميكا الحرارية ، **وذلك** من خلال **تطبيق** مفهوم فراغ الطور ونظرية تساوي الإحتمال المسبق .

اما في الفصل السادس والسابع ، فقد تم عرض خصائص الطاقم القانوني وتقديم الأهمية الفيزيائية للكميات الإحصائية في هذا الطاقم . **كما تناولت** هذه الفصول **دراسة** دوال التجزئة لمستويات الطاقة المنحلة في بعض الأنظمة الفيزيائية ، وتطبيق توزيع ماكسويل لحساب معدل السرعة لجزيئات الغاز المثالي . كما تم عرض تقلبات الطاقة في الطاقم القانوني وتوزيع طاقة الجسيمات حول متوسط الطاقة الداخلية للنظام ، وتم ايضاح تطبيقات احصاء ماكسويل – بولتزمان على نظام الغاز المثالي – ثنائي الذرات ، ونظام المواد البارامغناطيسية.

ويقدم الفصل الثامن من هذه الكتاب تمهيدا لمفاهيم الأحصاء الميكانيكي الكمي ، من خلال توضيح خصائص الجسيمات المميزة وغير المميزة ، كمل يعرض نموذجين مهمين في علم الميكانيكا الإحصائية : إحصاء فيرمي – ديراك وإحصاء بوز – اينشتين . كما تقديم مقارنة بين مفاهيم الإحصائيات الثلاثة ، من حيث توزيع الجسيمات على مستويات الطاقة للنظام .

كما يعرض الفصل التاسع مفهوم الطاقم القانوني الكبير والعلاقة الرياضية لدالة التوزيع الإحتمالي **وتقلبات الكميات الفيزيائية** في هذا الطاقم (الطاقة **ورقم** اشغال الجسيمات لمستويات الطاقة) .

اما في الفصل العاشر ، **فقد** تم تقديم شروحا لتطبيقات احصاء فيرمي – ديراك لفهم سلوك الإلكترونات الحرة في المعادن ، والمواد البارامغناطيسية- باولي . واخيرا، عرض في الفصل الحادي عشر تطبيق احصاء بوز- اينشتين لدراسة اشعاع الجسم الأسود المثالي ، ودراسة ظاهرة تكثيف بوز- اينشتين .

ولتعميق فهم وتحليل المفردات المقدمة في الباب الأول من هذا الكتاب ، فقد رأى المؤلف ان يتضمن الباب الثاني تمارين محلولة ومتنوعة والتي تتناول هذه المفردات بالتفصيل ، كما احتوى هذه الباب ملحقا رياضيا لعلاقات مهمة في دراسة الميكانيكا الإحصائية.

والله من وراء القصد ،،،،،

ا.د/ عبدالهادي محمد حمدان البرغوثي

عابود/ رام الله/ فلسطين

الفصل الأول: أساسيات الميكانيكا الإحصائية

The Fundamentals of Statistical Mechanics

Introduction مقدمة (1.1)

علم الميكانيكا الإحصائية هو فن تحويل القوانين المجهرية (Microscopic Laws) في الفيزياء الى طبيعة وصفية في المقياس العياني (Macroscopic scale) ، و يتم ذلك باستخدام نظريات الإحصاء (نظرية الاحتمالات والقيم المتوسطة للكميات الفيزيائية) في دراسة التجمعات (الطواقم - Ensembles) المحتوية على اعداد كبيرة جدا من الجسيمات (ذرات او جزيئات) . وبعبارة اخرى، تشكل الميكانيكا الإحصائية اطارا يربط بين الخواص المجهرية للجزيئات مع الخواص العيانية للمواد التي تتألف من هذه الجزيئات ، مما يعطينا فكرة عن اصل خواص هذه المواد المشاهدة في حياتنا اليومية. ويهتم هذا العلم بخصائص المادة في حالة التوازن ويهدف الى اشتقاق جميع خصائص الحالة العيانية لجزيئات النظام من قوانين الديناميكا الجزيئية .

في القرن التاسع عشر الميلادي ، بدأت دراسة الأنظمة العيانية (غاز محصور في وعاء مغلق) مما ادى الى اكتشاف قوانين رياضية تحكم سلوك هذه الأنظمة ، وهذه القوانين اسست علم الثيرموديناميكا (التحريك الحراري) . وفي النصف الثاني من هذا القرن، اكتشفت النظريات الذرية للمواد ، مما ادى الى الحصول على مفاهيم ذرية شكلت وجهات نظر مجهرية للأنظمة الفيزيائية، وبالتالي بدأ تطوير نهج جديد في الفيزياء يتعامل مع هذه الأنظمة ذات الجسيمات الكبيرة. وبعبارة ادق ، يمكن القول ان هذا النهج الذري (Atomic approach) لمسائل الأنظمة العيانية بدأ من خلال دراسة النظرية الحركية للغازات المخففة (dilute gases) على يد زمرة من العلماء: كلاوسيوس ، ماكسويل ، وبولتزمان. حيث، اكتشف ماكسويل (1859) قوانين تحدد التوزيع الرياضي لسرع جسيمات الغاز المثالي ، بينما وضع بولتزمان معادلة ، التي نتناول شرحها في الفصل الثالث ، عرفت بإسمه (1872). اما الصورة الحديثة لهذه النظرية ، فقد تم تطويرها على يد العلماء شبمان (Chapman) و انسكوج (Enskog) خلال الفترة (1916-1917) .

ويمكن القول ، ان معظم منهاج الميكانيكا الإحصائية التقليدية (الذي يستخدم قوانين الميكانيكا الكلاسيكية) قد تم تطويره على يد بولتزمان (1872) ، ثم من خلفه جيبس (Gibbs) في عام 1902 . وفيما بعد، ساهم تطور

نظريات ميكانيكا الكم في عدة تغييرات للهياكل الأساسية لنظريات هذا المنهاج وعرفت فيما بعد الميكانيكا الإحصائية الكمية .

لماذا نحتاج الى دراسة الميكانيكا الإحصائية؟.

عند دراسة فروع الفيزياء المختلفة ، نحتاج الى وضع قوانين (معادلات) لوصف الأنظمة الفيزيائية المطلوب دراستها وتحليلها ، ويتم ذلك عن طريق حل هذه المعادلات ، اما بشكل دقيق (exact) او بشكل تقريبي (none exact) . لنفرض اننا نريد دراسة سلوك نظام فيزيائي (غاز في وعاء مغلق) ، من المعلوم ان المول الواحد من المادة ، تحت الظروف المعيارية ، يحوي على عدد افوجادرو (Avogadro) من الجزيئات ، $N_A = 6 \times 10^{23}$ جزيء . اي نحن بحاجة الى كتابة 10^{23} معادلة مع الشروط الإبتدائية لوصف هذا النظام ، وهذا يجعل من الصعب جدا حل هذه المعادلات بالطرق الرياضية العادية وتحديد حالة كل جزيء . وعليه ، يكون من الأسهل استبدال عدد درجات الحرية للنظام $(3N_A)$ بكميات فيزيائية محدودة والتي تحدد الخواص التيرموديناميكية للنظام (الحجم ، الحرارة ، الضغط ، والسعة الحرارية) . وبالتالي ، يمكن دراسة معدل (Average) حركة الجسيمات في هذا النظام باستخدام الخصائص الإحصائية لهذه الجسيمات .

(1.2) المفاهيم الأساسية في الميكانيكا الإحصائية

Basic Concepts in statistical Mechanics

• حالة النظام الفيزيائي Physical system state

النظام الفيزيائي هو مصطلح يطلق على اي كمية من المادة (صلب، سائل ، غاز) التي تحدد خواصها بشكل وحيد وكامل بتعيين محددات او معاملات (Parameters) عيانية (اي يمكن ملاحظتها بالحواس الملموسة) . وكمثال على ذلك الغاز المحصور في وعاء ، حيث تكون المادة (جسيمات الغاز) محدودة بجدران فيزيائية (جدران الوعاء) عن المحيط الخارجي .

يمكن تصنيف الأنظمة الفيزيائية ، وفقا لتفاعل هذه المادة مع المحيط الى ما يلي:

- النظام المعزول Isolated System : هو النظام الذي لا يتفاعل مع المحيط ، وذلك عندما تكون جدران الوعاء غير منفذة لأي شكل من الطاقة او المادة . وفي هذه الحالة ، تكون الطاقة الكلية E ، عدد الجسيمات N ، والحجم V لهذا النظام كميات محفوظة conserved . ويمكن استخدام هذه الكميات لتميز ووصف حالة النظام العيانية .
- النظام المغلق closed system : هو النظام الذي يسمح بتبادل الطاقة مع محيطه الخارجي ولكن بدون تبادل المادة ، وفي هذه الحالة تكون الطاقة الكلية للنظام غير محفوظة (متغيرة مع الزمن) . وفي حالة وصول هذا النظام الى وضع التوازن مع المحيط ، يمكن افتراض ان معدل قيم هذه الطاقة

يرتبط مع درجة حرارة هذا النظام T ، ولذلك يمكن وصف حالة النظام العيانية بالمحددات التالية
 : (N, V, T) .

- النظام المفتوح Open system : هو النظام الذي يسمح بتبادل الطاقة والمادة مع محيطه . وعليه ، تكون كلا من E, N كميات غير محفوظة . وعندما يكون النظام في حالة توازن مع محيطه ، يمكن الافتراض ان معدل الطاقة وعدد الجسيمات في هذا النظام مرتبطة مع درجة الحرارة والجهد الكيماوي (μ) chemical potential (كما سيرد شرحه في الفصول اللاحقة).

في دراسة الميكانيكا الإحصائية ، يمكن ان نصنف الأنظمة الفيزيائية ، حسب الحيز الذي تشغله (size) ، الى نوعين هما:

- نظام مجهري (Microscopic system) ، حيث تكون ابعاد هذا النظام من رتبة الأبعاد الذرية (10A) .
- نظام عياني او جهري (Macroscopic system) ، حيث تكون ابعاده اكبر من الميكرن (1μ) .

▪ معادلة حالة النظام System State Equation

تسمى الكميات العيانية التي تصف او تحدد بصورة تامة حالة النظام الفيزيائي كميات الحالة state quantities. اضافة الى الكميات التي وردت سابقا (E, V, N, T, P, μ) ، يمكن اعتبار الشحنة ، العزم المغناطيسي ، معامل الإنكسار ، واللزوجة كميات حالة . وهناك دالة حالة تعبر عن ميل النظام نحو الفوضوية disorder number ، وتدعى هذه الدالة الإنتروپيا (Entropy) ويمز لها بالرمز (S). من جهة اخرى ، لا تعتبر الخواص المجهرية للنظام ، مثل موقع وكمية حركة الجسيمات في النظام ، من كميات الحالة. تصنف كميات الحالة الى نوعين هما:

- كميات شاملة Extensive وهي الكميات التي تتناسب مع كمية مادة النظام قيد الدراسة ، مثل حجم النظام V ، عدد الجسيمات N . كذلك مفهوم الإنتروپيا S يعتبر من الكميات الشاملة لكونه مرتبطا مع مع عدد الحالات المجهرية للنظام (كما سيرد شرحه لاحقا).
- كميات مكثفة Intensive وهي الكميات التي لا تعتمد على كمية مادة النظام ، مثل الضغط P ، درجة الحرارة T .

عند اعتبار كثافة الطاقة الحجمية للنظام (E/V) تصبح هذه الكمية كمية مكثفة ، وبالمثل عدد الجسيمات في وحدة الحجم (N/V) .

اما معادلة الحالة state equation فهي دالة رياضية تربط بين محددات (معاملات) النظام العيانية ، ويعبر عنها رياضيا كالتالي: $f(P, V, T) = 0$ ، وهذه الدالة تعطى ، بالإفتراض ، كجزء من وصف او تحديد النظام. كمثال على ذلك ، معادلة الحالة للغاز المثالي (نظام ديناميكي حراري) تعطى معادلة الحالة بواسطة

قانون بويل (Boyle) عند ثبوت درجة الحرارة على الصورة التالية : $PV/N = \text{كمية ثابتة}$ ، ويعتمد مقدار الكمية الثابتة على التدرج التجريبي لدرجة الحرارة المستخدم . ان معادلة الحالة للغاز المثالي تحدد او تعرف تدرج درجة الحرارة ، درجة حرارة الغاز المثالي T ، بالصورة الرياضية التالية : $PV = NK_B T$ ، وهذه نتيجة احصائية ، حيث تربط معدل الضغط مع معدل الحجم ومع معدل الحرارة ، اما الثابت $K_B = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/deg}$ ، يعرف بثابت بولتزمان .

▪ الحالات المجهرية Microstates

تعرف الحالة المجهرية بأنها حالة النظام الذي تكون فيه معاملات الخاصة بقوامه constituent (الجسيمات) محددة . هناك عدة حالات مجهرية لكل حالة من النظام وتكون معينة بدلالة المتغيرات العيانية (E, N, V, \dots) ، كما يوجد عدة محددات لكل حالة. وعند دراسة الحالة المجهرية، تتبلور وجهتا نظر وهما : النهج الميكانيكي الكلاسيكي ، حيث نعتبر مكان وكمية الحركة لكل جسيم في النظام ، مما يجعل عدد درجات الحرية للنظام المكون من N جسيم مساو الى $6N$. اما النهج الآخر فهو النهج الميكانيكي الكمي، حيث نعبر عن مستويات الطاقة وحالات جسيمات النظام بأرقام كمية Quantum numbers وذلك لتحديد معاملات الحالة المجهرية .

▪ الحالة العيانية Macro state

تعرف هذه الحالة بأنها حالة النظام التي يحدد فيها توزيع الجسيمات على مستويات الطاقة energy levels. اي ان الحالة العيانية تشتمل على مستويات الطاقة وعلى عدد الجسيمات ذات الطاقة الخاصة . حيث ان هناك عدة طرق لترتيب المتغيرات المجهرية في النظام ، لذلك يكون هناك لكل حالة عيانية عدد من الحالات المجهرية . كما ان هناك نزعة (ميل) لوصول النظام نحو التوازن equilibrium ، اي وجود النظام في الحالة العيانية التي تكون اكثر ثباتا (استقرارا) . ويمكن الاعتماد على الافتراض البديهي priori assumption الذي ينص على ان الحالة العيانية هي الحالة التي تحوي على الأغلبية الساحقة من الحالات المجهرية . وهذا يعزز النهج الاحتمالي في الفيزياء .

(1.3) الفرضيات الأساسية في الميكانيكا الإحصائية

Basic Assumption in statistical Mechanics

تعتمد نظريات الميكانيكا الإحصائية على المبادئ الأساسية التالية:

(1) الطاقم لإحصائي statistical ensemble ، هو مجموعة كل الأنظمة الفيزيائية التي لها نفس المتغيرات المحددة للحالة العيانية ، وتكون نتيجة المشاهدة لقياس الحالة العيانية هي المعدل للمتغير على كل هذا الطاقم .

(2) تكون جميع الحالات المجهرية المتوفرة في النظام المعزول والمتزن لها نفس الإحتمالية (متساوية الإحتمال) equally likely .

(3) اذا كان عدد الحالات المجهرية الكلية للنظام ذي الطاقة الثابتة E تساوي $\Omega(E)$ ، فإن احتمالية تواجد هذا النظام في اي حالة معطاة تكون كالتالي : $P(n) = 1/\Omega(E)$ ، بينما تكون احتمالية ان يكون النظام بطاقة لا تساوي هذه الطاقة صفرا . ويعرف هذا التوزيع الإحتمالي بالطاقم المجهري القانوني (المشرع) micro canonical ensemble .

Probability Functions الفصل الثاني : دوال الإحتمال

ندرس في هذا الفصل ملخصا لقوانين نظرية الإحتمال والتي يحتاجها الطالب في دراسته لعلم الميكانيكا الإحصائية.

(2.1) تعريف الإحتمالية Definition of Probability

في علم الإحصاء الرياضي ، تعرف التجربة العشوائية على انها كل اجراء نعلم مسبقا جميع النتائج الممكنة له ، وان كنا لا نستطيع ان نتنبأ اي هذه النتائج سيتحقق فعلا في محاولة معينة . من الأمثلة على التجارب العشوائية : رمي حجر النرد ، رمي قطعة نقود ...
تسمى مجموعة جميع النتائج الممكنة لتجربة عشوائية ما فراغ (فضاء) العينة ويرمز له بالرمز Ω ، فمثلا في تجربة رمي حجر النرد يكون الفراغ العينة كالتالي:

$\Omega = \{1,2,3,4,5,6\}$. ويعرف الحدث (event) او الحادثة بأنه اي مجموعة جزئية من فراغ العينة . فمثلا حادثة الحصول على الأعداد الفردية عند رمي حجر النرد تمثل بالمجموعة التالية : $A = \{1,3,5\}$.
اذا كان فراغ العينة منتهي ويحتوي على n عنصرا ، اي $\Omega = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ ، فإنه يمكن تعيين عدد حقيقي $P(a_i)$ للعنصر a_i يسمى احتمال هذا العنصر على ان يحقق الشرطين التاليين:

$$0 \leq P(a_i) \leq 1 \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n P(a_i) = 1 \quad (2)$$

ويعرف احتمال اي حادثة على انه مجموع احتمالات العناصر المكونة لها. فمثلا عند رمي حجر النرد مرة واحدة ، فإن $P(1) = 1/6$ ، $P(2) = 1/6$ ، ... وهكذا .

اما اذا كان الفضاء العينة لتجربة ما ليس اعدادا في كل الحالات ، فإنه يمكن تخصيص عدد معين لكل ناتج ، بحيث تكون قيمته متغيرة في كل حالة ، ويسمى هذا العدد متغيرا عشوائيا Random Variable .
يرمز لهذا المتغير العشوائي X ، وتصنف المتغيرات العشوائية الى نوعين هما:

(a) المتغيرات العشوائية المتقطعة **discrete** ، حيث تكون القيم الممكنة لهذه المتغيرات مجموعة منتهية من الأعداد الحقيقية.

(b) المتغيرات العشوائية المتصلة **continuous** ، حيث يمكن تمثيل قيم المتغير بفترة interval من الأعداد الحقيقية.

نتناول اولاً دراسة دوال الاحتمال للمتغيرات العشوائية المتقطعة ، ثم للمتغيرات المتصلة .

▪ دالة الاحتمال Probability function

إذا كانت التجربة العشوائية رمي قطعتي نقود مرة واحدة ، و اردنا معرفة عدد القطع التي تظهر عليها الصورة ، فإن هذا العدد (عدد مرات ظهور الصورة) اما ان يكون صفراً (اي لا تظهر الصورة) واما ان يكون 1 واما ان يكون 2 . فإذا رمزنا لظهور الصورة بالرمز x ، كمتغير عشوائي ، تكون له القيم (نتائج التجربة) التالية : $\{ x = 0, 1, 2 \}$. يكون الفراغ العينة لهذه التجربة مجموعة الأزواج المرتبة التالية : $\Omega = \{(ص،ص)،(ص،ك)،(ك،ص)،(ك،ك)\}$ ، حيث ص : تمثل ظهور الصورة عند الرمي ، بينما ك : تمثل ظهور الكتابة . اي انه يوجد 4 حالات من النتائج الممكنة لهذه التجربة . ويمكن تلخيص نتائج هذه التجربة كما في الجدول التالي :

x	0	1	2
$f(x)$	1/4	2/4	1/4

من الجدول نجد ان احتمال عدم الحصول على صورة ($x = 0$) يساوي : $1/4$ ، او $f(0) = 1/4$ ، وهكذا.... ، اي ان دالة الاحتمال لمتغير عشوائي متقطع X عند اي نقطة x هي:

$$f(x) = P(X = x)$$

▪ دالة التوزيع Distribution Function

أحياناً يكون المطلوب ان تكون X اقل من قيمة معينة او تساويها، فمثلاً اذا اردنا ايجاد احتمال الحصول على عدد من الصور في المثال السابق (رمي قطعتي نقد مرة واحدة) اقل او يساوي 1 ، هذا يعني احتمال ان

يكون عدد الصور اما يساوي 1 واما ان يساوي صفرا ، وحيث ان العمليتين منفصلتان فإننا نجمع الإحتمالين كالتالي:

$$P(X \leq 1) = P(X = 0) + P(X = 1) = \frac{1}{4} + \frac{2}{4} = 3/4$$

رياضيا ، نعبر عن ذلك بما يلي:

$$F(x) = P(X \leq x)$$

وتسمى الدالة $F(x)$ دالة التوزيع . ويمكن تحويل الجدول السابق على النحو التالي:

x	0	1	2
$F(x)=P(X \leq x)$	1/4	3/4	1

اما العلاقة بين دالة الإحتمال ودالة التوزيع للمتغير المتقطع يمكن ان يعبر عنها كالتالي:

$$F(x_i) = \sum_{x=x_0}^{x_i} f(x)$$

اي ان دالة التوزيع عند اي نقطة تساوي مجموع الإحتمالات من اول المدى (اول نقطة) الى النقطة المطلوبة . ونلاحظ ان دالة التوزيع تنحصر قيمتها بين الصفر والواحد الصحيح ، وهي دالة متزايدة.

اما في حالة المتغيرات العشوائية المتصلة فإنه لا يوجد احتمال عند نقطة (او قيمة واحدة محددة) ، وعليه يتم حساب الإحتمالات للمتغيرات المتصلة عن طريق المساحات تحت منحنى الدالة . وحيث انه لا توجد مساحة عند نقطة فإن الإحتمال في هذه الحالة يساوي صفرا . لذلك يجب ان تكون هناك مساحة محصورة بين نقطتين ، من نقطة ابتدائية الى نهاية المدى للمتغير المتصل ، لحساب الإحتمالات . وعليه ، يمكن ان نعرف مفهوم جديد لدالة الإحتمال كالتالي:

$$f_c(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} P(x < X \leq x + \Delta x) / \Delta x$$

وتسمى هذه الدالة دالة كثافة الإحتمال **probability density function** ، وهذه الدالة تحقق الشرطين التاليين:

$$f_c(x) \geq 0 \quad ; \quad \int_a^b f_c(x) dx = 1$$

حيث قيمة المتغير المتصل محصورة بين القيمتين a, b . كما نلاحظ ان الشرط الثاني كان يقابله في حالة المتغير المتقطع ان مجموع الإحتمالات يساوي الواحد الصحيح .

وفي كلا النوعين من المتغيرات العشوائية (المتقطعة والمتصلة) ، تبقى دالة التوزيع كما هي ، اي

$$F_c(x) = P(X \leq x)$$

ومن خصائص دالة التوزيع للمتغير المتصل ما يلي:

$$F_c(a) = 0 , F_c(b) = 1 \quad (1)$$

(2) اذا كانت $a \leq X \leq b$ ، فإن

$$P(a < X \leq b) = F_c(b) - F_c(a)$$

▪ العلاقة بين دالة كثافة الاحتمال ودالة التوزيع

في حالة المتغيرات المتصلة ، تكون العلاقة بين هاتين الدالتين على النحو التالي:

$$f_c(x) = \frac{dF_c}{dx}$$

اي ان دالة كثافة الاحتمال ما هي الا المشتقة الاولى لدالة التوزيع . ويمكن اعادة كتابة هذه العلاقة على الصورة التالية:

$$F_c(x_0) = \int_a^{x_0} f_c(x) dx$$

حيث a تمثل قيمة البداية للمتغير المتصل X ، اما x_0 تمثل النقطة المطلوب ايجاد دالة التوزيع عندها . وهذه العلاقة تعطي دالة التوزيع بمعلومية دالة كثافة الاحتمال ولا تتغير اذا كانت البداية $(-\infty)$.

مثال (1)

اذا كان X متغيرا متصلا في المدى $0 < X \leq 3$ وكانت دالة التوزيع له كالتالي:

$$F_c(x) = kx^3$$

جد دالة كثافة الاحتمال ؟

الحل

بأخذ المشتقة الاولى لدالة التوزيع نحصل على ما يلي

$$f_c(x) = 3kx^2$$

باستخدام خاصية دالة التوزيع :

$$F_c(3) = k(3)^3 = 1 \rightarrow k = 1/27$$

اذن ،

$$f_c(x) = 3\left(\frac{1}{27}\right)x^2 = x^2/9$$

مثال (2)

إذا كان X متغيراً عشوائياً متصلًا في المدى $0 \leq X \leq 4$ وكانت دالة كثافة الاحتمال له كالتالي:

$$f_c(x) = k(x^2 + 2x + 2)$$

جد ما يلي: (a) دالة التوزيع $F_c(x)$

$F_c(2)$ (b)

$P(1 < x \leq 3)$ (c)

الحل:

نستخدم تكامل دالة كثافة الاحتمال لنحصل على مقدار الثابت k

$$\int_0^4 f_c(x) dx = 1$$

$$\int_0^4 k(x^2 + 2x + 2) dx = 1$$

$$k \left(\frac{x^3}{3} + x^2 + 2x \right) \Big|_0^4 = 1$$

$$k = 3/136$$

وعليه،

$$F_c(x) = \int_0^x \frac{3}{136} (x^2 + 2x + 2) dx$$

$$F_c(x) = \frac{3}{136} \left(\frac{x^3}{3} + x^2 + 2x \right) \Big|_0^x$$

$$F_c(x) = \frac{3}{136} \left(\frac{x^3}{3} + x^2 + 2x \right)$$

(b) بالتعويض بقيمة $x = 2$ ، نجد ان

$$F_c(2) = 4/17$$

$$P(1 < x \leq 3) = F_c(3) - F_c(1) = \frac{72}{136} - \frac{10}{136} = \frac{62}{136} \quad (c)$$

(2.2) تطبيق نتائج نظرية الاحتمالات في الميكانيكا الإحصائية

بالرجوع الى الميكانيكا الإحصائية ، لنفرض اننا نتعامل مع عدد كبير جدا من الأنظمة الفيزيائية المتشابهة ، ويسمى هذا التجمع من هذه الأنظمة بالطاقم الإحصائي statistical ensemble ، ونرمز له بالرمز Σ . لتكن التجربة العشوائية مراقبة هذا الطاقم ، واذا اردنا معرفة احتمالية الحصول على النتيجة X ، فإنه من تعريف دالة الاحتمال، نجد ان

$$P(X) = \lim_{\Omega(\Sigma) \rightarrow \infty} \frac{\Omega(X)}{\Omega(\Sigma)} \quad (2.1)$$

اي ان احتمالية الحصول على هذه النتيجة تساوي النسبة بين عدد الأنظمة في الطاقم التي تظهر فيها النتيجة X الى العدد الكلي لأنظمة هذا الطاقم .

■ الاحتمالات المترابطة Combining Probabilities

- لنفرض ان نتيجتين منفصلتين في تجربة عشوائية هما : X, Y ، وكانت دالتي احتمالهما $P(X)$ ، $P(Y)$ على الترتيب . فإن دالة احتمالية الحصول على النتيجة X او Y ، يرمز لها بالرمز $P(XUY)$ وتعرف كالتالي:

$$P(XUY) = \lim_{\Omega(\Sigma) \rightarrow \infty} \frac{\Omega(XUY)}{\Omega(\Sigma)} \quad (2.2)$$

حيث $\Omega(XUY)$ = عدد الأنظمة التي تظهر فيها النتيجة X أو النتيجة Y . اذا كانت الحادثتين متنافيتان mutually exclusive events ، بمعنى ان وقوع احدهما يمنع او ينفي وقوع الأخرى . وفي هذه الحالة فإن $X \cap Y = \Phi$. وعليه

$$\Omega(X, Y) = \Omega(X) + \Omega(Y) \quad (2.3)$$

او

$$P(X \cup Y) = P(X) + P(Y) \quad (2.4)$$

لنفرض اننا اخذنا نتيجة مشاهدة تجربة عشوائية على الطاقم وكانت النتيجة في الحالة الأولى هي X ، ثم اخذنا حالة ثانية بشكل مستقل وكانت النتيجة هي Y ، اي ان النتيجتين مستقلتان بمعنى احتمال حدوث النتيجة X لا يتأثر بحدوث النتيجة Y . تكون احتمالية الحصول على النتيجة X في الحالة الأولى و (and) احتمال الحصول على النتيجة في الحالة الثانية Y ، رياضيا يعبر عن ذلك كالتالي : $P(X \cap Y)$ ، ويعطى بالعلاقة التالية :

$$P(X \cap Y) = P(X).P(Y) \quad (2.5)$$

■ التوزيعات الإحتمالية المتقطعة Discrete probability distribution

نتناول دراسة اثنين من التوزيعات الإحتمالية المتقطعة وهما توزيع بيرنوللي Bernoulli's Trial و توزيع ذي الحدين Binomial distribution .

(a) توزيع بيرنوللي

يدرس هذا التوزيع التجربة العشوائية التي لها نتيجتين اثنتين فقط ، مثل تجربة رصد نتيجة طالب في الإختبار (نجاح او رسوب) ، تجربة تسجيل جنس مولود(ذكر او انثى) ، او تجربة فحص قطعة من انتاج مصنع (سليمة او تالفة). في هذه التجارب يكون الفراغ العينة مكون من عنصرين فقط ، اي $\Omega = \{0,1\}$. لنفرض ان احتمال النجاح (الحصول على النتيجة الأولى) هي $P(X = 1) = p$ ، واحتمال الفشل (الحصول على النتيجة الثانية) هي $P(X = 0) = q$. بما ان مجموع الإحتمالات يساوي 1 ، لذلك تكون : $q = 1 - p$. وبصورة عامة يمكن التعبير عن دالة احتمال المتغير العشوائي X عند القيمة x ، عند اجراء التجربة (المحاولة) مرة واحدة كالتالي:

$$P(X = x) = f(x) = \begin{cases} p^x(1-p)^{1-x} & x = 0,1 \\ 0 & x \neq 0,1 \end{cases}$$

ويسمى هذا التوزيع بتوزيع بيرنوللي والمحدد (معلم) هو p .

(b) توزيع ذي الحدين Binomial Distribution

لنفرض ان التجربة العشوائية تتكون من تكرار محاولة بيرنوللي عدد من المرات وتحت الشروط التالية :

(1) عدد المحاولات N ، (2) المحاولات مستقلة ، (3) احتمال النجاح $p = P(1)$ يكون ثابتا لجميع المحاولات. تكون مجموعة القيم للمتغير العشوائي هي $\{0,1,2,\dots,N\}$.

$$p + q = 1 \rightarrow$$

$$q = 1 - p$$

.....(2.6)

وهذه المعادلة تسمى شرط المعايرة Normalization Condition وهي تعني ان مجموع احتمالات كل نتائج التجربة العشوائية يساوي الواحد الصحيح.

لنفرض اننا اجرينا التجربة العشوائية N مرة. ولنفرض ان المتغير العشوائي X على انه عدد مرات النجاح عند تكرار محاولة بيرنولي وفق الشروط السابقة ، تكون دالة الاحتمال للمتغير العشوائي عند n_1 :
 $X = x = :$ على النحو التالي:

$$P_N(X = n_1) = \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{N-n_1} ; q = 1 - p ; n_1 = \{0,1,2, \dots, N\}$$

.....(2.7)

حيث $\binom{N}{n_1} =$ عدد الطرق المختلفة لترتيب N من الأشياء غير المميزة التي تتكون من مجموعتين مميزتين عدد عناصرهما n_1 و $N - n_1$. ويعطى عدد هذه الطرق كالتالي :

$$\binom{N}{n_1} = \frac{N!}{n_1! (N - n_1)!} \quad (2.8)$$

كما تسمى دالة الاحتمال المعطاة في معادلة (2.7) بدالة توزيع ذي الحدين Binomial Distribution ، لأن مفكوك القوس ذو الحدين والذي اسه N يعطى كالتالي:

$$(p + q)^N = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! (N - n_1)!} (p)^{n_1} (q)^{N-n_1} \quad (2.9)$$

بأخذ التجميع على معادلة (2.7) نحصل على ما يلي :

$$\sum_{n_1=0}^N P_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! (N - n_1)!} (p)^{n_1} (q)^{N-n_1} = (p + q)^N$$

$$= 1 \quad (2.10)$$

حيث : $p + q = 1$

مثال (3) :

عند رمي 6 قطع من النقود في آن واحد ، جد احتمال الحصول على نتيجة صورتين في هذه التجربة ؟
الحل:

باستخدام معادلة (2.7) نحصل على التالي :

$$P_6(2) = \binom{6}{2} \left(\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{15}{64}$$

(2.3) التوقع ، التباين والانحراف المعياري

The Expectation , Variance , and Standard Deviation

عند التعامل مع نظريات الميكانيكا الكلاسيكية يلزم تعريف بعض المفاهيم الإحصائية بدلالة دالة الإحتمال كالتالي :

(a) التوقع (المتوسط) : لنفرض ان متغير عشوائي ما ، مثل X ، له مجموعة من القيم المختلفة هي : $\{x_0, x_2, \dots, x_n\}$ ، بحيث كانت دالة احتمال الحصول على اي من هذه القيم في التجربة العشوائية هي $P(x_i)$. تكون القيمة المتوقعة لهذا المتغير كالتالي:

$$E(X) = \bar{X} = \sum_{i=0}^{i=n} x_i P(x_i) \quad (2.11)$$

اي ان التوقع هو القيمة المتوسطة للمتغير .

اذا كان X متغيرا متصلا في المدى $a \leq X \leq b$ فإن التوقع يكون كالتالي:

$$\bar{X} = \int_a^b xP(x)dx$$

كما ان توقع اي دالة لهذا المتغير ، $f(x)$ ، يعطى بنفس التعريف (2.11) ، اي

$$\overline{f(x)} = \sum_{i=1}^{i=n} P(x_i)f(x_i) \quad (2.12)$$

ملاحظة : يكون معدل مجموع اي دالتين يساوي مجموع معدل كلا من الدالتين على انفراد . اي

$$\overline{f(x) + g(x)} = \overline{f(x)} + \overline{g(x)} \quad (2.13)$$

يعرف انحراف اي قيمة عن توقع (معدل) القيم ، Δx ، كالتالي : $\Delta x = x - \bar{x}$. وعليه ، يكون معدل هذا الانحراف كالتالي

$$\overline{\Delta x} = \overline{(x - \bar{x})} = \bar{x} - \bar{x} = 0 \quad (2.14)$$

تكون خصائص التوقع كالتالي:

(a) توقع المقدار الثابت يساوي الثابت نفسه.

(b) اذا كان a مقدار ثابت ، فإن $E(aX) = a\bar{X} = a\bar{X}$

(c) إذا كان a, b مقدارين ثابتين ، فإن $E(aX + b) = a\bar{X} + b$

مثال (4)

اذا رمينا حجر نرد مرة واحدة ، وكان X يرمز لعدد النقط التي تظهر على الوجه العلوي (المتغير العشوائي) ، احسب القيمة المتوقعة للمتغير X ؟

الحل:

القيم الممكنة للمتغير العشوائي هي المجموعة التالية (فراغ العينة) :

$$\Omega = \{1,2,3,4,5,6\}$$

يكون لإحتمال متساوي لكل عنصر في فراغ العينة ، اي $P(x_i) = 1/6$

اذن

$$\begin{aligned} E(X) = \bar{X} &= \sum_{i=1}^6 x_i P(x_i) = 1\left(\frac{1}{6}\right) + 2\left(\frac{1}{6}\right) + 3\left(\frac{1}{6}\right) + 4\left(\frac{1}{6}\right) + 5\left(\frac{1}{6}\right) + 6\left(\frac{1}{6}\right) \\ &= 21/6 \end{aligned}$$

مثال (5)

في مثال (4) جد $E(10X+3)$ ؟

الحل :

$$E(10X+3) = 10E(X)+3 = 10(21/6)+ 3=38$$

(b) التباين : يعرف التباين بأنه متوسط (معدل) مربع انحرافات القيم عن معدلها ، ويرمز له $\overline{(\Delta x)^2} = \sigma_x^2$.

رياضيا ، يعطى التباين بدلالة دالة الإحتمال كالتالي :

$$\sigma_x^2 = \overline{(\Delta x)^2} = \sum_{i=1}^{i=n} P(x_i)(x_i - \bar{x}_i)^2 \quad (2.15)$$

إذا رمزنا للقيمة المتوسطة بالرمز μ ، حيث $E(X) = \mu$ ، فإن تباين المتغير X يكون كالتالي:

$$\sigma_x^2 = E(X - \mu)^2 = E[X - E(X)]^2$$

ويمكن اشتقاق علاقة رياضية للتباين كالتالي:

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta x)^2} &= \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2 - 2x\bar{x} + \bar{x}^2} \\ &= \overline{x^2} - 2\bar{x}\bar{x} + \bar{x}^2 = \overline{x^2} - (\bar{x})^2 \end{aligned}$$

أو

$$\sigma_x^2 = E(X^2) - [E(X)]^2$$

ملاحظة: تكون الخصائص الرياضية للتباين مشابهة لتلك الخصائص التي شرحت في حالة التوقع

مثال (6)

في مثال (4) جد تباين المتغير العشوائي X ؟

الحل :

وجدنا في مثال (5) ان : $E(X) = 21/6 = 3.5$

$$\begin{aligned} E(X^2) &= \sum_{x=1}^6 x^2 P(x) = 1 \left(\frac{1}{6}\right) + 4 \left(\frac{1}{6}\right) + 9 \left(\frac{1}{6}\right) + 16 \left(\frac{1}{6}\right) + 25 \left(\frac{1}{6}\right) + 36 \left(\frac{1}{6}\right) \\ &= \frac{91}{6} = 15.16 \end{aligned}$$

$$\sigma_x^2 = 15.16 - (3.5)^2 = 2.91$$

(c) الإحتراف المعياري

يعرف الإنحراف المعياري بأنه مقدار الجذر التربيعي للتباين ، ورمزه σ_x ، اي

$$\sigma_x = \sqrt{(\Delta x)^2} \quad (2.16)$$

ويعبر الإنحراف المعياري عن اتساع المدى لتوزيع القيم حول القيمة المتوسطة لها (معدلها) .

مثال (7)

جد توقع (متوسط) ، تباين ، الأنحراف المعياري للمتغير العشوائي X الذي دالة احتماله كما في الجدول التالي:

X	0	1	2
$f_X(x)=P(X=x)$	0.6	0.3	0.1

الحل :

نلخص الحل في الجدول التالي:

x	$f_X(x)$	$x f_X(x)$	$(x - \mu_X)^2$	$(x - \mu_X)^2 f_X(x)$	x^2	$x^2 f_X(x)$
0	0.6	0.0	0.25	0.150	0	0.0
1	0.3	0.3	0.25	0.075	1	0.3
2	0.1	0.2	2.25	0.225	4	0.4
المجموع	1.0	μ_X $= \sum x f_X(x)$ $= 0.5$		σ_X^2 $= \sum (x - \mu)^2 f_X(x)$ $= 0.450$		$E(X^2)$ $= \sum x^2 f_X(x)$ $= 0.7$

(a) التوقع (المتوسط) : $\mu_x = \sum x f_x(x) = 0.5$

(b) التباين : $\sigma_x^2 = E(x^2) - \mu_x^2 = 0.7 - 0.25 = 0.45$

(c) الإنحراف المعياري $\sigma_x = \sqrt{\sigma_x^2} = \sqrt{0.45} = 0.6708$

(2.4) تطبيقات للمفاهيم الإحصائية في حالة توزيع ذي الحدين :

في هذا البند نتناول ايجاد علاقات رياضية تربط بين دالة الإحتمال والمفاهيم الإحصائية المشروحة في البند السابق (2.4) ، اي في حالة دالة توزيع ذي الحدين . عند اجراء المشاهدة لعدد كبير جدا ($N \gg 1$) ،

وإذا اردنا إيجاد توقع (متوسط) تكرار النتيجة (1) ، اي $E(n_1) = \bar{n}_1$ ، ، نستخدم معادلة (2.11) لنحصل على ما يلي :

$$\bar{n}_1 = \sum_{n_1=0}^N P_N(n_1) n_1 = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1.$$

باستخدام العلاقة التالية :

$$n_1 p^{n_1} \equiv p \frac{\partial}{\partial p} p^{n_1},$$

يمكن اعادة كتابة التجميع على النحو التالي:

$$\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1 \equiv p \frac{\partial}{\partial p} \left[\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \right].$$

حيث المقدار بين القوسين هو مفكوك القوس ذي الحدين $(p + q)^N$ ، نجد ما يلي:

$$\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1 \equiv p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^N \equiv p N (p + q)^{N-1}.$$

حيث ان : $p + q = 1$ ، نجد ما يلي :

$$\bar{n}_1 = N p.$$

.....(2.17)

▪ حساب التباين $(\Delta n_1)^2$:

من تعريف مقدار التباين ، $(\Delta n_1)^2 = \overline{(n_1)^2} - (\bar{n}_1)^2$ ، وجدنا مقدار \bar{n}_1 ، فقط الآن نريد ايجاد $\overline{(n_1)^2}$ كالتالي :

$$\overline{(n_1)^2} = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} (n_1)^2.$$

باستخدام العلاقة الرياضية التالية ،

$$(n_1)^2 p^{n_1} \equiv \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 p^{n_1},$$

نجد ان ،

$$\begin{aligned} \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} (n_1)^2 &\equiv \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \\ &\equiv \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 (p+q)^N \\ &\equiv \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) [pN(p+q)^{N-1}] \end{aligned}$$

$$\equiv p [N(p+q)^{N-1} + pN(N-1)(p+q)^{N-2}]$$

حيث $p+q=1$ ، فإن

$$\begin{aligned} \overline{(n_1)^2} &= p [N + pN(N-1)] = Np [1 + pN - p] \\ &= (Np)^2 + Npq = (\bar{n}_1)^2 + Npq, \end{aligned}$$

حيث ان $\bar{n}_1 = Np$ ، بالتعويض نحصل على ما يلي

$$\overline{(\Delta n_1)^2} = \overline{(n_1)^2} - (\bar{n}_1)^2 = Npq.$$

.....(2.18)

▪ حساب الإنحراف المعياري:

من تعريف الانحراف المعياري ، نجد ان :

$$\sigma = \sqrt{Npq} \quad (2.19a)$$

حيث تعبر قيمة σ عن اتساع المدى الذي تتوزع عليه n_1 حول قيمتها المتوسطة (\bar{n}_1) ، ويعطى هذا الاتساع النسبي للتوزيع بالعلاقة التالية:

$$\frac{\sigma}{\bar{n}_1} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

.....(2.19b)

من هذه العلاقة ، نستنتج ان هذا الاتساع يتناقص مع زيادة N . وكلما زاد عدد مرات اجراء التجربة العشوائية يكون في الغالب اقتراب قيمة n_1 من قيمة \bar{n}_1 .

(2.5) دالة توزيع جاوس (التوزيع الطبيعي) Gaussian Distribution Function

نتناول في هذا البند اشتقاق الصيغة الرياضية لكثافة دالة الاحتمال في التوزيع الطبيعي ، وذلك باستخدام النتائج السابقة .

لنفرض ان اجراء تجربة عشوائية يتم بعدد كبير من المرات ، اي $N \gg 1$ ، لدرجة تجعل \bar{n}_1 اكبر من الواحد الصحيح ، اي $\bar{n}_1 = Np \gg 1$. عند هذه الغاية limit ، يكون الانحراف المعياري للمتغير المتقطع n_1 اكبر بكثير من الواحد الصحيح ، اي:

$\sigma = \sqrt{Npq} \gg 1$. وعليه ، يكون هناك عدة قيم محتملة للمتغير n_1 ، وتكون هذه القيم متشتتة scattered حول قيمة \bar{n}_1 . هذا يوحي الى ان احتمالية الحصول على تكرار n_1 لا تتغير بشكل ملموس عند الانتقال من اي قيمة محتملة للمتغير n_1 الى قيمة مجاورة لها ، اي ان

$$\frac{|P_N(n_1 + 1) - P_N(n_1)|}{P_N(n_1)} \ll 1.$$

.....(2.20)

وفي هذه الحالة ، من الممكن اعتبار ان هذه الاحتمالية تكون على هيئة دالة متصلة (smooth) للمتغير المتقطع n_1 .

لنفرض ان n يمثل متغيرا متصلا ، والذي يشير الى عدد تكرار النتيجة (1) ، حيث قيمها صحيحة موجبة . لذلك يمكن تعريف احتمالية ان تقع n بين نقطتين قريبتين جدا، في الفترة $[n, n + dn]$ ، كالتالي:

$$P(n, n + dn) = \mathcal{P}(n) dn, \quad \dots\dots\dots(2.21)$$

حيث الدالة $\mathcal{P}(n)$ هي دالة كثافة الاحتمال ، كما سبق شرحه في البنود السابقة. وتكون قيمة هذه الدالة غير معتمدة على مقدار dn . اما التعبير عن هذه الاحتمالية بهذه الصورة ، فإنه يعود الى انه من الممكن فك او نشر (expand) دالة الاحتمال $P(n, n + dn)$ على هيئة متسلسلة تايلور Taylor series والتي تؤول الى الصفر عندما تقترب dn من الصفر . وعليه ، يمكن الحصول على المعادلة التالية :

$$\int_{n_1-1/2}^{n_1+1/2} \mathcal{P}(n) dn = P_N(n_1), \quad \dots\dots\dots(2.22)$$

هذا يعني ان دالة كثافة الاحتمال تكافئ دالة الاحتمال المنقطعة $P_N(n_1)$ خلال المدى $n_1 \pm 1/2$.

من معادلة (2.20) ، يمكن تقريب معادلة (2.22) على النحو التالي :

$$\mathcal{P}(n) \simeq P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad \dots\dots\dots(2.23)$$

في حالة $1 \ll N$ ، تعطي معادلة (2.19b) ما يلي: $1 \ll \frac{\sigma}{\bar{n}_1}$ ، اي يكون الاتساع النسبي لتوزيع دالة الاحتمال صغير جد ، وهذا يوحي الى النتيجة الهامة التالية: يكون لكثافة دالة الاحتمال ، $\mathcal{P}(n)$ ، قيمة عظمى حادة (peak) عند النقطة $\bar{n} = \bar{n}_1$.

ولنفرض ان الدالة $\ln \mathcal{P}(n)$ تحتفظ بقيمتها العظمى عند $n = \bar{n}$ ، وانها تتغير بشكل بطيء حول هذه النقطة ، لذلك يمكن ان ننشر هذه الدالة باستخدام مفكوك تايلور ، كالتالي :

$$\ln \mathcal{P}(\bar{n} + \eta) \cong \ln \mathcal{P}(\bar{n}) + \eta B_1 + \frac{\eta^2}{2} B_2 + \dots \quad (2.24)$$

حيث تعطى المعاملات في هذا المفكوك كالتالي:

$$B_k = \left. \frac{d^k \ln \mathcal{P}}{dn^k} \right|_{n=\bar{n}}.$$

$$B_1 = 0,$$

$$B_2 < 0,$$

بأخذ لوغارتم الطرفين في معادلة (2.23) ، نحصل على ما يلي:

$$\ln \mathcal{P} = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n \ln p + (N-n) \ln q. \quad (2.25)$$

في حالة $n \gg 1$ ، فإن دالة $\ln(n!)$ تكون متصلة ، اي تتغير مقدار بسيط جدا عندما تزداد قيمة n بمقدار الوحدة ، وعليه تكون المشتقة الأولى لهذه الدالة بالنسبة ل n كالتالي :

$$\frac{d \ln n!}{dn} \simeq \frac{\ln(n+1)! - \ln n!}{1} = \ln \left[\frac{(n+1)!}{n!} \right] = \ln(n+1),$$

$$\frac{d \ln n!}{dn} \simeq \ln n,$$

وبتكامل هذه العلاقة الأخيرة نحصل على ما يلي:

$$\ln n! \cong n \ln n - n$$

تسمى هذه المعادلة بتقريب ستيرلنج (1973) *Stirling* . وسيرد استعمال هذا التقريب في الفصول التالية

بالرجوع الى تعريف معاملات الحدود في متسلسلة تايلور وباستخدام معادلة (2.23) ، نجد ان

$$B_1 = \frac{d \ln \mathcal{P}}{dn} = -\ln \bar{n} + \ln(N - \bar{n}) + \ln p - \ln q$$

اذا كان $B_1 = 0$ ، فإن $(N - \bar{n})p = \bar{n}q$ ، وحيث $p+q=1$ ، نجد ان : $\bar{n} = Np = \bar{n}_1$. وهذا يعني ان القيمة العظمى $\ln \mathcal{P}(n)$ تقع تماما عند $n = \bar{n}$.

بأخذ المشتقة الثانية للوغارتم دالة كثافة الاحتمال ، اي $B_2 = \frac{d^2 \ln \mathcal{P}}{dn^2}$ ، نحصل على ما يلي :

$$B_2 = -\frac{1}{\bar{n}} - \frac{1}{(N - \bar{n})} = \frac{1}{Np} - \frac{1}{N(1-p)} = -\frac{1}{Npq} = -\frac{1}{\sigma^2}$$

وعليه ، تصبح معادلة (2.22) على النحو التالي

$$\ln \mathcal{P}(\bar{n}_1 + \eta) = \ln \mathcal{P}(\bar{n}_1) - \frac{\eta^2}{2\sigma^2}$$

او

$$\mathcal{P}(n) = \mathcal{P}(\bar{n}_1) e^{-(n-\bar{n}_1)^2/2\sigma^2} \quad (2.24)$$

حيث يتم تحديد قيمة الثابت $\mathcal{P}(\bar{n}_1)$ باستخدام شرط المعايرة التالي

$$\int_0^N \mathcal{P}(n) dn = 1$$

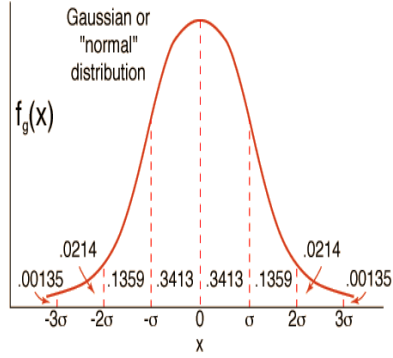
وعليه ،

$$\mathcal{P}(\bar{n}_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \quad (2.25)$$

بالتعويض في معادلة (2.24) ، تكون دالة كثافة الاحتمال كما يلي

$$\mathcal{P}(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(n-\bar{n}_1)^2/2\sigma^2} \quad (2.26)$$

تسمى هذه بدالة كثافة احتمال توزيع جاوس نسبة الى عالم الرياضيات الألماني كارل جاوس . وعادة تعرف هذه المعادلة (2.26) بمعادلة التوزيع الطبيعي *Normal Distribution Equation* . يكون المنحنى الممثل لهذه المعادلة (المنحنى الطبيعي) متماثلا حول المتوسط \bar{n}_1 للمتغير العشوائي . ويأخذ شكل الجرس (كما في الشكل 2.1).



شكل (2.1) منحنى توزيع جاوس (التوزيع الطبيعي)

إذا كان المتغير العشوائي (Z) يتوزع وفق التوزيع الطبيعي بمتوسط = صفر ، وتباين = 1 ، عندها يسمى هذا التوزيع بالتوزيع الطبيعي المعياري (القياسي) *standard normal distribution*. وتكون دالة كثافة الإحتمال للمتغير العشوائي على الصورة التالية :

$$f_z(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} \quad (2.27)$$

حيث z تسمى القيمة المعيارية .

ويعبر عن دالة الإحتمال لهذا المتغير الذي قيمته $Z \leq a$ كالتالي

$$P(Z \leq a) = \int_{-\infty}^a f_z(z) dz = \int_{-\infty}^a \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} dz$$

وهي تمثل المساحة تحت منحنى التوزيع على يسار النقطة a . وهناك جدول خاص يسمى جدول التوزيع الطبيعي المعياري يعطي مباشرة دالة احتمال المتغير العشوائي Z ، أو $P(Z \leq z)$ دون الحاجة الى اجراء عملية التكامل . اما طريقة تحويل التوزيع الطبيعي الى توزيع طبيعي معياري تتلخص كالتالي: نحول اولا المتغير العشوائي X الى متغير عشوائي معياري Z باستخدام العلاقة التالية:

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

ثم نستخدم جدول التوزيع الطبيعي المعياري لإيجاد الدالة $P(Z \leq z)$.

مثال (8)

نفرض ان مستوى هيوجلوبيين الدم في احد المجتمعات البشرية يتوزع وفق التوزيع الطبيعي بمتوسط 16 وانحراف معياري 0.9 ، اذا اختير احد الأشخاص بشكل عشوائي فما احتمال ان يكون مستوى الدم لهذا الشخص اكبر من 14 ؟

$$\mu = 16, \sigma = 0.9$$

$$z = \frac{14 - 16}{0.9} = -2.22$$

$$\begin{aligned} P(X > 14) &= 1 - P(Z < -2.22) \\ &= 1 - 0.0132 = 0.9868 \end{aligned}$$

تكون نسبة الأشخاص الذين لديهم هذا المستوى من الدم = 98.68%

(2.6) نظرية الأعداد الكبيرة De Moivre's Theorem

تنص نظرية دي موافر على ما يلي:

إذا كان لدينا مجتمع احصائي كبير جدا (يمكن اعتباره غير نهائي) وسحبنا منه عينة عشوائية حجمها n وكان عدد المفردات التي تتصف بصفة معينة في العينة هو x ، وان احتمال المفردات في المجتمع التي تتصف بالصفة نفسها هي p ، فإنه كلما زاد حجم العينة اقترب توزيع العدد x (وهو ذو الحدين) من التوزيع الطبيعي بوسط حسابي يساوي np وانحراف معياري يساوي \sqrt{npq} .

وبعبارة اخرى ، تقول هذه النظرية ان توزيع ذي الحدين يؤول الى التوزيع الطبيعي كلما كبر حجم العينة

n

تمارين

(1) اذا كان X متغيرا عشوائيا في المدى $0 \leq X \leq 1$ وكانت دالة التوزيع له $F(x) = x^2$ ، جد دالة كثافة الإحتمال $f(x)$ ، ثم جد $P(X \leq 0.8)$ ؟

(2) اذا كان X متغيرا عشوائيا متصلا في المدى $0 \leq X \leq 2$ وكانت دالة كثافة احتماله هي:
 $f(x) = k(x^2 + x + 3)$. جد (a) قيمة الثابت k (b) $F(1)$ (c) $P(0.5 \leq X \leq 1.5)$ ؟

(3) اذا كانت دالة التوزيع للمتغير X هي

$$F(x) = kx$$

حيث $0 \leq X \leq 1$ ، جد $E(X)$ ، σ_x^2 ؟

(4) اذا كانت دالة كثافة الإحتمال للمتغير X المتصل في المدى $0 \leq X \leq 1$ هي:

$$f(x) = k(1 - x)$$

اثبت ان $\sigma_x^2 = 1/18$ ؟

(5) اذا رمينا حجري نرد مرة واحدة وكان X متغير عشوائي يمثل مجموع النقط على الوجهين العلويين ،
جد توقع (متوسط) هذا المتغير ، اي $E(X)$ ، ثم جد $E(5X+1)$ ؟

(6) اذا كانت نسبة الإنتاج التالف لأجد مصانع المصاييح هي % 10 ، اذا اخذت عينة مكونة من 5 مصاييح بشكل عشوائي من انتاج هذا المصنع ، استخدم توزيع ذي الحدين لإيجاد احتمال الحصول على مصباح واحد تالف على الأقل بإعتبار ان نتيجة النجاح هي الحصول على مصباح تالف؟

الفصل الثالث : قانون التوزيع Distribution Law

نتناول في هذا الفصل الطرق التي يتم بها توزيع جسيمات النظام الفيزيائي ، محدودة العدد ، على مستويات الطاقة من خلال مفهوم منهج الطاقم *Ensemble Approach* . حيث يعتمد قانون التوزيع على الكيفية التي يحدد (يعين) بها النظام فإن هذه الطرق تختلف وفقا لهذه الكيفية . وهناك ثلاثة انواع من الطواقم هي: الطاقم المجهري القانوني *Micro Canonical Ensemble* ، الطاقم القانوني *Canonical Ensemble* ، واخيرا الطاقم القانوني الكبير *Grand Canonical Ensemble* .

(3.1) قانون التوزيع للطاقم المجهري القانوني

في هذا البند ، نتناول كيفية توزيع الجسيمات المحددة العدد على مستويات الطاقة في حالتين هما :

(a) مستويات الطاقة غير المنحلة (non degenerated levels)

(b) مستويات الطاقة المنحلة (degenerated levels).

عند البدء بتوزيع الجسيمات ، يجب تحديد فيما اذا كانت هذه الجسيمات مميزة distinguishable او غير مميزة indistinguishable ، حيث أن في حالة توزيع الجسيمات غير المميزة على مستويات الطاقة للنظام تكون كل حالة عيانية هي حالة مجهرية واحدة فقط .

(a) التوزيع في حالة مستويات الطاقة غير المنحلة (non degenerated levels)

نتناول دراسة توزيع الجسيمات في النظام عندما تكون الأنظمة في هذا الطاقم معزولة ، وذات طاقة كلية (E) ثابتة ، وكذلك يكون عدد الجسيمات في هذه الأنظمة (N) ثابت. فمثلا اذا اردنا توزيع 3 جسيمات (مستقلة، متماثلة، ومميزة) وهي A, B, C على اربع مستويات من الطاقة ، حيث الطاقة الكلية لهذه المستويات كالتالي:

$$\varepsilon_0 = 0 , \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_1 , \quad \varepsilon_2 = 2\varepsilon_1 , \quad \varepsilon_3 = 3\varepsilon_1$$

وبشرط ان تبقى الطاقة الكلية للنظام تساوي $E=3\varepsilon_1$.

اذا رمزنا الى عدد الجسيمات في كل من هذه المستويات (يسمى هذا العدد رقم الإشغال occupation number) كالتالي:

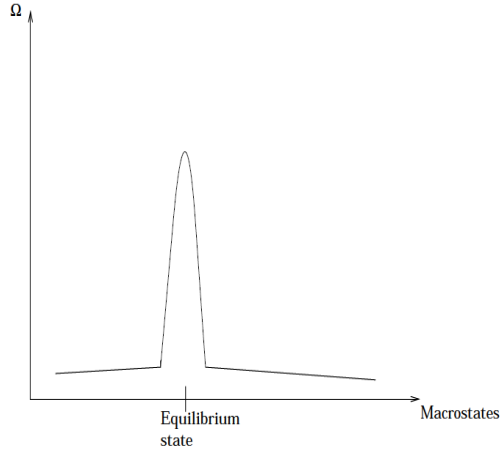
N_0, N_1, N_2, N_3 ، أي رقم الإشغال في المستوى الأول هو N_0 وهكذا على الترتيب . بتطبيق الشروط السابقة ($N=3, E=3\varepsilon_1$) ، نحصل على التوزيعات التالية (كما في الجدول ادناه):

macro-state	N_0	N_1	N_2	N_3	$\sum_{i=0}^3 N_i$	$E = \sum_{i=0}^3 N_i \varepsilon_i$
I	2	0	0	1	3	$3\varepsilon_1$
II	1	1	1	0	3	$3\varepsilon_1$
III	0	3	0	0	3	$3\varepsilon_1$

من هذا الجدول ، نلاحظ ان التوزيع للجسيمات يعطي 3 حالات عيانية macro- states . بما ان الجسيمات الموزعة على المستويات مميزة ، لذلك يكون لكل حالة عيانية عدد من الحالات المجهرية والنتيجة عن تبديل permutation امكنة الجسيمات في المستويات . ويكون عدد الحالات المجهرية المرافقة لكل حالة عيانية مساويا لعدد طرق ترتيب الجسيمات في المواقع المختلفة لمستويات الطاقة لكل حالة عيانية ، كما يظهر في الجدول التالي :

energy state	macro-state I			macro-state II						macro-state III
ε_3	A	B	C	-	-	-	-	-	-	-
ε_2	-	-	-	A	A	B	B	C	C	-
ε_1	-	-	-	B	C	A	C	A	B	ABC
ε_0	BC	AC	AB	C	B	C	A	B	A	-
no. of micro-states	3			6						1

نلاحظ من هذا الجدول ان الحالة العيانية الثانية يكون لها اكبر عدد ممكن من الحالات المجهرية ($\Omega_{II} = 6$) .



شكل (3.1) العلاقة بين الحالات المجهرية والحالة العيانية.

ويمكن تعميم ذلك كالتالي: إذا رسمنا علاقة بيانية لعدد الحالات المجهرية المصاحبة لكل من الحالات العيانية في النظام (الشكل 3.1) . نجد ان عند الإتزان equilibrium ، يكون هذا النظام أكثر احتمالا للتواجد most probable في الحالة العيانية التي لها أكبر عدد من الحالات المجهرية (أي الحالة التي تكون عندها Ω اعظم ما يمكن) .

تعميم: لعدد من الجسيمات المميزة N ، إذا كان الإشغال انفرادي ، أي $N_i=1$ ، فإن القيمة العظمى للحالات المجهرية (Ω_{max}) يعطى بالعلاقة التالية : $\Omega = N!$. في هذا المثال ، حيث $N=3$ ، تكون:

$$\Omega_{max} = 3! = 3 \times 2 \times 1 = 6$$

أما إذا كان رقم الإشغال أكبر من 1 ($N_i > 1$) ، فإن

$$\Omega = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! \dots}$$

.....(3.1)

باستخدام معادلة (3.1) ، نجد ان عدد الحالات المجهرية للحالة العيانية الأولى كالتالي:

$$\Omega_1 = \frac{3!}{2! 0! 0! 1!} = \frac{3 \times 2 \times 1}{2 \times 1 \times 1 \times 1} = 3$$

(b) التوزيع في حالة مستويات الطاقة المنحلة Degenerate levels

لنفرض اننا نريد توزيع عدد من الجسيمات المستقلة (اي ان هذه الجسيمات لا تؤثر على اشغال بعضها البعض بسبب عدم وجود تفاعل بينها) على مستويات طاقة ثابتة . نفرض ان كل مستوى (j) يملك طاقة كلية ϵ_j ، وان عدد انحلاله degeneracy تمثّل بالرمز g_j ، ورقم الإشغال له n_j . حيث ان النظام معزول ، تكون المعلمات parameters المحددة لهذا النظام (E, N, V) كميات ثابتة . اي

$$N = \sum_j n_j$$

$$E = \sum_j n_j \epsilon_j \quad (3.2)$$

اذا اردنا توزيع N من الجسيمات المميزة والمستقلة ، بحيث نضع n_1 من هذه الجسيمات في المستوى الأول ، يكون عدد الطرق (w_1) التي يتم بها هذا الحدث (كما مر معنا في الفصل الثاني) كالتالي:

$$w_1 = \binom{N}{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)}$$

بينما يكون عدد الطرق لتوزيع n_2 في المستوى الثاني كالتالي:

$$w_2 = \binom{N - n_1}{n_2} = \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!}$$

وبنفس الطريقة نجد عدد طرق توزيع الجسيمات المتبقية .

اما العدد الكلي لطرق التوزيع على كل المستويات فيكون مساويا لحاصل ضرب طرق كل مستوى ، اي

$$W = w_1 w_2 \dots = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)} \times \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!} \dots$$

$$= \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_j!}$$

حيث ان للمستوى z انحلال g_z ، فيمكن لأي جسيم من الجسيمات n_j ان يشغل اي من هذه المستويات المنحلة g_j . وعليه ، يكون عدد طرق التوزيع في اي مستوى منحل يساوي $g_j^{n_j}$. ويكون العدد الكلي لطرق التوزيع في كل المستويات المنحلة مساويا لنتاج ضرب عدد طرق كل مستوى منحل ، اي

$$\omega_g = \prod_j g_j^{n_j}$$

وعليه ، يكون عدد الحالات المجهرية $\Omega =$ العدد الكلي لطرق التوزيع ، ويعطى بالعلاقة التالية:

$$\Omega = W \cdot \omega_g = N! \prod_j \left(\frac{g_j^{n_j}}{n_j} \right) \quad (3.3)$$

مثال (3.1)

جد الحالات العيانية والمجهرية الناتجة عن توزيع 6 جسيمات مميزة على 2 من مستويات الطاقة ، حيث المستوى الأول له انحلالية $g_1 = 2$ ، بينما المستوى الثاني له $g_2 = 5$ ؟

الحل

حيث ان لا يوجد شرط على الطاقة الكلية للمستوى اثناء التوزيع ، لذلك تكون الحالات العيانية الممكنة والنتيجة عن وضع ستة جسيمات في المستويين المذكورين هي:

$$(6,0), (5,1), (4,2), (3,3), (2,4), (1,5), (0,6)$$

وعليه ، يكون عدد الحالات العيانية 7 حالة. اما عدد الحالات المجهرية لكل حالة عيانية فنحصل عليها باستخدام معادلة (3.3) . فمثلا ، يكون عدد الحالات المجهرية للحالة العيانية الأولى (6,0) كما يلي :

$$N = 6, \quad j = 1,2, \quad n_1 = 6, n_2 = 0.$$

$$\Omega_I = 6! \left[\frac{2^6}{6!} \times \frac{5^0}{0!} \right] = 2^6 = 64$$

بينما يكون عدد الحالات المجهرية للحالة العيانية الثانية (5,1) كما يلي

$$\Omega_{II} = 6! \left[\frac{2^5}{5!} \times \frac{5^1}{1!} \right] = 960$$

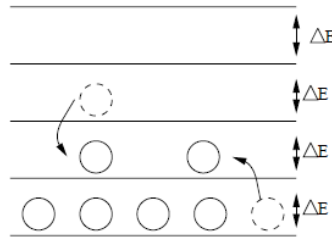
وهكذا لجميع الحالات العيانية الباقية .

مثال(3.2)

لديك نظام مكون من 5 من مستويات الطاقة المتساوية التفريق بينها بمقدار ΔE و 6 جسيمات موزعة كما في الشكل ادناه . على فرض ان التفاعل بين هذه الجسيمات ضعيف بحيث لا تتأثر طاقة المستوى نتيجة انتقال الجسيمات بين المستويات . فاذا انتقل جسيم من المستوى الثالث الى المستوى الثاني ، ثم انتقل جسيم آخر من المستوى الأول الى الثاني ، جد \bar{n}_1, Ω للحالات العيانية في هذا النظام ؟

الحل

لفرض ان ترتيب الجسيمات في مستويات الطاقة كما في الشكل (3.2):



شكل (3.2) توزيع الجسيمات على مستويات الطاقة.

من الشكل ، نجد ان عدد الحالات المجهرية للحالة العيانية الأولى : (5,0,1,0,0) كالتالي

$$\Omega_I = \binom{6}{5} \binom{1}{0} \binom{1}{1} \binom{0}{0} \binom{0}{0} = 6$$

في الحالة العيانية الثانية : (4,2,0,0,0)

$$\Omega_{II} = \binom{6}{4} \binom{2}{2} \binom{0}{0} \binom{0}{0} \binom{0}{0} = 15$$

اما في حالة الإتران :

$$\bar{n}_j = \frac{\sum_j n_j \Omega_j}{\sum_i \Omega_i}$$

$$\bar{n}_1 = \frac{5 \times 6 + 4 \times 15}{6 + 15} = 90/21$$

$$\bar{n}_2 = \frac{0 \times 6 + 2 \times 15}{6 + 15} = 30/21$$

$$\bar{n}_3 = \frac{1 \times 6 + 0 \times 15}{6 + 15} = 6/21$$

$$\bar{n}_4 = 0 , \quad \bar{n}_5 = 0$$

$$\sum_j \bar{n}_j = 6$$

نلاحظ ان

ويساوي هذا العدد عدد الجسيمات لأي حالة عيانية في النظام .

(3.2) معادلة بولتزمان Equation of Boltzmann

لنفرض ان لدينا نظامان فيزيائيان A_1 ، A_2 في حالة اتزان ومعزولان عن المحيط بهما (كما في الشكل

(3.3)

A_1 (E_1, N_1, V_1)	A_2 (E_2, N_2, V_2)
----------------------------	----------------------------

شكل (3.3) نظامان معزولان وفي حالة اتزان

لنفرض ان عدد الحالات المجهرية لهما Ω_1, Ω_2 على الترتيب . واننا جعلنا هذين النظامين في اتصال

حراري ، وذلك بجعل الحاجز الأوسط بينهما يسمح بتبادل الطاقة، مما يغير في قيم الطاقة لكل منهما ،

بشرط ان يبقى مجموع الطاقة الكلية للنظامين مقدارا ثابتا ، اي

$$E^* = E_1 + E_2 = \text{constant}$$

حيث : $E^* =$ طاقة النظام المركب من النظامين ، اي $A^* = A_1 + A_2$. على فرض انه في

اية لحظة زمنية ، يكون احتمال تواجد النظام الفرعي A_1 او A_2 في الحالات المجهرية Ω_1, Ω_2 على

الأرجح متساوي (فرضية تساوي الإحتمالية المسبقة) . وعليه ، يكون النظام المركب A^* متساوي الإحتمال لأن يكون في اي من الحالات المجهرية $\Omega^*(E_1, E_2)$.

وكما مر شرحه في نظرية الإحتمالات ، فإن

$$\begin{aligned}\Omega^*(E_1, E_2) &= \Omega(E_1) \cdot \Omega(E_2) \\ &= \Omega(E_1) \cdot \Omega(E^* - E_1) = \Omega^*(E^*, E_1)\end{aligned}$$

وهذا يعني ان عدد الحالات المجهرية للنظام المركب يتغير مع قيمة E_1 . ولكن السؤال عند اي قيمة للمتغير E_1 يكون النظام المركب A^* في حالة اتزان ؟

يمكن القول ان هذا يحدث عند قيمة E_1 التي تجعل $\Omega^*(E^*, E_1)$ اعظم ما يمكن ، كما مر سابقا ، فإن الحالة العيانية للنظام التي لها اكبر عدد من الحالات المجهرية (الأغلب احتمالا) هي التي تمثل حالة الإتزان للنظام .

لنفرض ان \bar{E}_2, \bar{E}_1 يمثلان قيم E_2, E_1 في حالة الإتزان ، على الترتيب . حتى تكون Ω^* اعظم ما يمكن ، يجب ان يتحقق الشرط التالي:

$$\left. \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=\bar{E}_1} \Omega_2(\bar{E}_2) + \left. \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=\bar{E}_2} \Omega_1(\bar{E}_1) \cdot \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0$$

بما ان

$$E^* = E_1 + E_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$$

وعليه ،

$$\left. \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=\bar{E}_1} \Omega_2(\bar{E}_2) = \left. \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=\bar{E}_2} \Omega_1(\bar{E}_1)$$

بقسمة طرفي المعادلة على $\Omega(\bar{E}_1) \cdot \Omega(\bar{E}_2)$ ، نحصل على شرط الإتزان للنظام على النحو التالي:

$$\left. \frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=\bar{E}_1} = \left. \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=\bar{E}_2}$$

وعليه ، يمكن ان نعبر عن شرط الإتزان للنظام كما يلي:

$$\left. \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) \right|_{N,V,E=\bar{E}} = \beta \quad \dots\dots\dots(3.4)$$

هذا يعني ان تبادل الطاقة بين النظامين يستمر حتى الحصول على القيم الإتزانة لكلتا الطائفتين في النظامين \bar{E}_1, \bar{E}_2 ، وبعدها يتوقف تبادل الطاقة بين النظامين .
بالرجوع الى قوانين التيرموديناميكا ، تعرف درجة الحرارة لأي نظام بواسطة مفهوم الإنتروبيا على النحو التالي :

$$\frac{\partial S(E,V)}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad \dots\dots\dots(3.5)$$

لذلك تكون القيم (\bar{E}_1, \bar{E}_2) بحيث تمتلك الأنظمة الفرعية نفس درجة الحرارة ، ان درجة الحرارة المعرفة في المعادلة (3.5) هي بالضبط نفس درجة الحرارة المطلقة في الديناميكا الحرارية . انها ليست معامل يتعلق مع شرط التوازن فحسب ، وانما يتعلق بالإنتروبيا عن طريق هذه المعادلة .

يمكن ربط المعادلة (3.5) مع معادلة (3.4) ، لإيجاد β كالتالي:

$$\frac{\partial S}{\partial (\ln \Omega)} = \frac{1}{\beta T} = \text{ثابت} = k \quad (3.6)$$

بتكامل معادلة (3.6) نحصل على ما يلي:

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega} \quad (3.7)$$

ويعرف الثابت k_B بثابت بولتزمان ومقداره يساوي $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ، وتكون قيمة β بدلالة ثابت بولتزمان كالتالي :

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

وتعتبر معادلة (3.7) المعادلة الأساسية التي تربط بين قوانين الميكانيكا الإحصائية وقوانين التيرموديناميكا (كما سيرد شرحه في الفصول اللاحقة).

(3.3) توزيع بولتزمان Boltzmann Distribution

في عام 1868، وضع بولتزمان قانونا يبين التوزيع الإحصائي للجسيمات في الأنظمة المعزولة وذات التركيب الثابت في حالة التوازن الحراري مع محيط هذا النظام (أي في حالة نظام موضوع في حمام حراري heat bath). وفي عام 1902، طور العالم جوسيه جيبس Josiah Gibbs هذا القانون الصورة الحالية، حتى أنه يعرف بإسمه أحيانا في المراجع العلمية. لإشتقاق هذا القانون، نستخدم معادلة بولتزمان (3.7) في حالة الإتزان، حيث تكون الإنتروبييا المقابلة للحالة الأكثر احتمالا most probable اعظم ما يمكن (أي عندما تكون Ω_{max}).

إذا كان لدينا N من الجسيمات المميزة والمستقلة والمتماثلة موزعة على r من مستويات الطاقة ذات القيم التالية:

$\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{r-1}$ بحيث تكون ارقام اشغال هذه المستويات كالتالي: N_0, N_1, \dots, N_{r-1} . إذا كانت الشروط لهذا التوزيع هي:

$$(a) \quad \sum_{i=0}^{r-1} N_i = N = \text{con.}$$

$$(b) \quad \sum_{i=0}^{r-1} N_i \varepsilon_i = E = \text{con.}$$

حيث يكون الوزن الإحصائي الأعظم كالتالي:

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{i=0}^{r-1} N_i!} \quad (3.8)$$

مع ملاحظة أنه إذا كانت Ω عظمى، فإن $\ln \Omega$ يكون له قيمة عظمى. بأخذ لوغاريتم الطرفين في معادلة (3.8)، نحصل على ما يلي:

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= \ln N! - \ln \prod_{i=0}^{r-1} N_i! \\ &= \ln N! - \sum_{i=0}^{r-1} \ln N_i\end{aligned}$$

وعليه ، يمكن استخدام تقريب ستيرلنج (في حالة $N \gg 1$) لنحصل على ما يلي:

$$\ln \Omega = N \ln N - N - \sum_{i=0}^{r-1} (N_i \ln N_i - N_i) = N \ln N - \sum_{i=0}^{r-1} N_i \ln N_i$$

باستخدام شرط القيمة العظمى للدالة $\ln \Omega$ على هذه المعادلة ، اي

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} \right)_{N,E} = 0$$

بدلاً من الأشتقاق المباشر لهذه المعادلة ، نلجأ الى اخذ تفاضلة الحدود كالتالي:

$$-\delta(\ln \Omega) = \delta \sum (N_i \ln N_i) = \sum N_i \delta \ln N_i + \sum \ln N_i \delta N_i = 0$$

بما ان ، $\delta \ln N_i = \frac{\delta N_i}{N_i}$ ، بالتعويض في هذه المعادلة نحصل على ما يلي:

$$-\delta \ln \Omega = \sum_{i=0}^{r-1} \delta N_i + \sum_{i=0}^{r-1} \ln N_i \delta N_i = 0$$

..... (3.9)

لحل هذه المعادلة ، نستخدم طريقة مضاعفات لاكرانج Lagrange multiplier method المستخدمة في

الميكانيكا الكلاسيكية وتتلخص كالتالي:

نستخدم معادلات الشروط السابقة الذكر في التوزيع ، ونأخذ تفاضلة الحدود (حيث تفاضلة الثابت تساوي

الصفر) ونضربها بمتغيرات ونبحث عن حل لهذه المتغيرات كالتالي:

$$N = \sum_{i=0}^{r-1} N_i = 0 \rightarrow -\lambda \delta N = -\lambda \sum \delta N_i = 0,$$

$$E = \text{con.} \rightarrow \delta E = 0 \rightarrow -\beta \delta E = -\beta \sum \varepsilon_i \delta N_i = 0$$

عند تجميع هذه المعادلات مع معادلة (3.10) نحصل على المعادلة التالية:

$$\sum_{i=0}^{r-1} \delta N_i + \sum_{i=0}^{r-1} \ln N_i \delta N_i + \lambda \sum_{i=0}^{r-1} \delta N_i + \beta \sum_{i=0}^{r-1} \varepsilon_i \delta N_i = 0$$

أو

$$\sum_{i=0}^{r-1} \delta N_i [1 + \ln N_i + \lambda + \beta \varepsilon_i] = 0 \quad (3.10)$$

لتحديد قيم λ ، β ، حيث يمكن اختيار δN_i بشكل مطلق لكي يكون ما بداخل القوس في معادلة (3.10) يساوي الصفر، أي

$$1 + \ln N_i + \lambda + \beta \varepsilon_i = 0$$

أو

$$\ln N_i = -(1 + \lambda) - \beta \varepsilon_i$$

وعليه،

$$N_i = e^{-(\lambda+1)} e^{-\beta \varepsilon_i} = \alpha e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (3.11)$$

تحديد قيمة α

بأخذ التجميع على حدود معادلة (3.11)، نجد ان

$$\sum_{i=0}^{r-1} N_i = \sum_{i=0}^{r-1} \alpha e^{-\beta \varepsilon_i} \Rightarrow N = \alpha \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\alpha = N / \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (3.12)$$

تحديد قيمة β :

حيث ان

$$E = \sum_{i=0}^{r-1} N_i \varepsilon_i \rightarrow \alpha \sum_{i=0}^{r-1} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

بالتعويض بدل قيمة α في هذه المعادلة ، نجد ما يلي:

$$\begin{aligned} E &= \frac{N \sum_{i=0}^{r-1} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i} / \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i} \\ &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i} \end{aligned} \quad (3.13)$$

باستخدام معادلة (3.12) ، فإن معادلة (3.13) تصبح كالتالي:

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\alpha^{-1}) = N \left(\frac{\partial(\ln \alpha)}{\partial \beta} \right) \quad (3.14)$$

بالرجوع الى معادلة بولتزمان وبالتعويض عن قيمة $\ln \Omega$ ، ومن ثم استخدام تقريب ستيرلنج نحصل على ما يلي:

$$S = k \left[N \ln N - \sum_{i=0}^{r-1} N_i \ln N_i \right]$$

باستخدام معادلة (3.11) ، نحصل على ما يلي :

$$\begin{aligned} S &= k \left[N \ln N - \alpha \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i} \ln(\alpha e^{-\beta \varepsilon_i}) \right] \\ &= k \left[N \ln N - \alpha \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i} (\ln \alpha - \beta \varepsilon_i) \right] \\ &= k \left[N \ln N - (\alpha \ln \alpha) \left(\frac{N}{\alpha} \right) + \alpha \beta \sum_{i=0}^{r-1} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right] \\ &= k \left[N \ln N - N \ln \alpha + \beta E \right] \end{aligned} \quad (3.15)$$

وكما اشرنا سابقا الى تعريف درجة حرارة النظام بدلالة الإنتروبيا (S) ، معادلة (3.5) ، فإن

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{N,V} / \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

باستخدام معادلتني (3.14، 3.15) ، نحصل على ما يلي:

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = k \left[\beta \frac{\partial E}{\partial \beta} \right]_{N,V} \quad (3.16)$$

وعليه ، نجد ان

$$T = \frac{1}{k\beta} \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT} \quad (3.17)$$

بالتعويض من معادلة (3.17) في معادلة (3.11) ، نجد ان :

$$N_i = \frac{N e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{i=0}^{r-1} e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad (3.18)$$

وهذه المعادلة تعطي توزيع بولتزمان لعدد كبير جدا من الجسيمات (N) المميزة على المستويات التي ليس لها انحلال وطاقاتها تساوي ε_i .

(3.4) توزيع ماكسويل- بولتزمان Maxwell- Boltzmann distribution

كما سبق شرحه في حالة توزيع الحسيمات المميزة على مستويات الطاقة ذات الإنحلال ، فإن عدد الحالات المجهرية (معادلة 3.3) هي

$$\Omega = N! \prod_j \left(\frac{g_j^{n_j}}{n_j} \right)$$

عندما تكون قيمة Ω اعظم ما يمكن ، فإن $\ln \Omega$ يكون اعظم ما يمكن ايضا ، مما يحقق شرط القيمة العظمى وهو $d(\ln \Omega_{max}) = 0$. وعليه ،

$$\ln \Omega = \ln N! + \sum_j n_j \ln g_j - \sum_j \ln(n_j)!$$

نستخدم تقريب ستيرلنج لنحصل على التالي:

$$\ln \Omega \approx N \ln N - N + \sum_j (n_j \ln g_j - n_j \ln n_j + n_j)$$

$$\begin{aligned}
&= N \ln N + \sum_j (n_j \ln g_j - n_j \ln n_j) \\
&= N \ln N - \sum_j \ln \left(\frac{g_j}{n_j} \right)
\end{aligned}$$

عند تطبيق القيود السابقة على النظام ، $N, E = const.$ ، نحصل على النتائج التالية :

$$\sum_j dn_j = 0 , \quad \sum_j \varepsilon_j dn_j = 0,$$

وعليه ،

$$\sum_j \ln \left(\frac{g_j}{n_j} \right) dn_j = 0$$

نستخدم طريقة مضاعفات لاكرانج ، لنحصل على التالي:

$$\alpha \sum_j dn_j = 0 , \quad -\beta \sum_j \varepsilon_j dn_j = 0$$

نختار قيم α, β بحيث تحقق المعادلة التالية :

$$\ln \left(\frac{g_j}{n_j} \right) + \alpha - \beta \varepsilon_j = 0$$

حل هذه المعادلة يعطي ما يلي :

$$n_j = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j}$$

باستخدام قيمة α التي وجدناها في البند السابق و التعويض في هذه المعادلة نحصل على ما يلي :

$$n_j = \frac{N g_j}{\sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j}} e^{-\beta \varepsilon_j}$$

.....(3.19)

ويسمى هذا بتوزيع ماكسويل – بولتزمان . يعتبر هذا التوزيع اساس الميكانيكا الإحصائية الكلاسيكية ويستخدم لتوزيع الجسيمات المحددة العدد على مستويات الطاقة (المنحلة وغير المنحلة) المتقطعة .

(3.5) دالة التجزئة Partition Function

في معادلتني (3.18) ، (3.19) ، يمكن ان ندخل ترميز جديد للمقام ، Z ، وهذا الرمز هو اول حرف للكلمة الألمانية "Zustandssumme" وهي **تعني** مجموع حالات التوزيع لجسيمات النظام الفيزيائي ، وتعرف في الميكانيكا الإحصائية بدالة التجزئة *Partition function* ، و تكون الصيغة الرياضية لها على النحو التالي :

$$Z = \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} \quad (3.20)$$

وبدلالة Z يصبح توزيع بولتزمان على الصورة التالية :

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z}$$

وتكون صيغة دالة احتمال تواجد النظام في الحالة j على النحو التالي :

$$P_j = \frac{e^{-\beta \epsilon_j}}{Z}$$

تستخدم دالة التجزئة في الحسابات الثيرموديناميكية بدلا من التعامل مباشرة مع Ω ، وذلك لسهولة التعامل الجبري مع هذه الدالة كما سيرد ايضا في الفصول القادمة من هذا الكتاب. وتحتوي هذه الدالة على جميع المعلومات التي نحتاجها لوصف النظام الفيزيائي. كما ان هذه الدالة تتناسب عكسيا مع درجة حرارة النظام ،

$$\text{حيث ، } \beta = \frac{1}{kT}$$

ولنوضح اهمية هذه الدالة ، نورد بعض الأمثلة التي تبين اشتقاقها وعملية استخدامها في دراسة الميكانيكا الإحصائية.

مثال (3.3)

جد دالة التجزئة لجسيم منفرد عند توزيعه على مستويين للطاقة ، حيث طاقتيهما $(0, \epsilon)$ على الترتيب ؟

الحل:

نفرض ان دالة التجزئة للجسيم المنفرد Z_1 ، من تعريف دالة التجزئة فإن

$$Z_1 = \sum_{j=0}^1 e^{-\beta \varepsilon_j} = e^{-\beta(0)} + e^{-\beta(\varepsilon)} = 1 + e^{-\varepsilon\beta} = 2e^{-\varepsilon\beta/2} \cosh\left(\frac{\varepsilon\beta}{2}\right)$$

مثال (3.4)

جد دالة التجزئة لنظام مركب من نظامين (لا تفاعل بينهما) ، اذا كانت دالة التجزئة لهما Z_2, Z_1 على

الترتيب ؟

الحل

$$\begin{aligned} Z_{tot} &= \sum_{i,j} e^{-\beta[\varepsilon_i^{(1)} + \varepsilon_j^{(2)}]} \\ &= \sum_{i,j} e^{-\beta\varepsilon_i^{(1)}} \cdot e^{-\beta\varepsilon_j^{(2)}} = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^{(1)}} \cdot \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j^{(2)}} \end{aligned}$$

اي

$$Z_{tot} = Z_1 Z_2$$

يمكن تعميم ذلك ، في حالة عدد N من الجسيمات ، تكون دالة التجزئة للنظام كالتالي:

(a) اذا كانت الجسيمات المراد توزيعها على المستويات مميزة ، متماثلة ، غير متفاعلة ، فإن دالة التجزئة

هي :

$$\boxed{Z_N = \prod_{j=1}^N Z_1 = Z_1^N} \quad (3.20)$$

(b) اذا كانت هذه الجسيمات غير مميزة ، فإن دالة التجزئة للنظام (كما سيرد شرحه لاحقا) هي :

$$\boxed{Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}} \quad (3.21)$$

مثال (3.5)

جد دالة التجزئة لنظام مكون من 3 مستويات للطاقة وبمقدار $-\epsilon, 0, \epsilon$ على الترتيب ؟

الحل:

$$Z_{tot} = e^{-\beta\epsilon} + e^{-0} + e^{+\beta\epsilon} = e^{-\beta\epsilon} + 1 + e^{+\beta\epsilon}$$

الفصل الرابع : الميكانيك الإحصائي التقليدي Classical Statistical Mechanics

نتاول في هذا الفصل مفاهيم وخواص الطواقم الإحصائية ، كما يقدم مفهوم فضاء الطور كممثل للنظام الإحصائي . كما نتناول تطبيقات الطاقم المجهري القانوني لدراسة المتغيرات الديناميكا الحرارية في حالة الغاز المثالي احادي الذرة ونظام المتذبذب التوافقي البسيط .

(4.1) مقدمة

يتعامل الميكانيك الإحصائي مع مواصفات المادة عند التوازن بالمعنى التجريبي المستخدم في الديناميكا الحرارية . ويهدف الميكانيك الإحصائي الى اشتقاق كل المواصفات للنظام الجزيئي العياني في حالة التوازن من خلال القوانين الحركية الجزيئية ، وكذلك الى اشتقاق الدوال النوعية الديناميكية الحرارية للنظام قيد الدراسة .

يعتبر النظام تقليدي (كلاسيكي) اذا كان يحتوي على عدد كبير من الجزيئات (N) ويشغل حجم كبير (V) ، حيث القيم النموذجية لهذه الكميات كما يلي: $V \cong 10^{23}$ ، $N \cong 10^{23}$ ، ونظرا لأن هذه القيم كبيرة جدا ، فمن المناسب اعتبار الحالة الغائية limit case كما يلي

$$N \rightarrow \infty , V \rightarrow \infty , v = V/N \quad (4.1)$$

حيث v الحجم النوعي ويعطى بشكل محدد. اذا كانت التفاعلات بين النظام والمحيط الخارجي ضعيفة ، فان طاقة النظام تبقى ثابتة بصورة تقريبية ، بمعنى ان الطاقة هي ثابت الحركة ، وهذه مجرد فكرة مثالية ، اذ لا يوجد في المعمل نظام معزول بصورة حقيقية وتامة الا اذا كانت الجدران الحاوية للنظام عاكسة تماما بصورة مثالية.

(4.1) الطاقم الإحصائي Statistical Ensemble

لوصف اي نظام عياني *macroscopic system* ، ادخل العالم جيبس Gibbs فكرة الطاقم الإحصائي ، وتتلخص هذه الفكرة كما يلي:

من الواضح ان عددا كبيرا جدا (لا نهائي) من الحالات للنظام تماثل او تقابل شرط عياني محدد للنظام . على سبيل المثال ، شرط احتواء غاز ما في صندوق محدد الحجم يتناغم مع عدد لانتهائي من الطرق لتوزيع جزيئاته في هذا الحيز. ومن خلال القياسات العيانية لا نستطيع التمييز بين غازين متواجدين في حالات مختلفة ولكن يحققان نفس الشروط العيانية . وعليه ، عند دراسة سلوك غاز تحت شروط عيانية معينة، فإننا لا نشير في الحقيقة الى حالة مفردة (او احادية) ، ولكن نشير الى عدد لانتهائي من الحالات . وبعبارة اخرى، نشير الى تجميع من الأنظمة المتشابهة في التركيب والشرط العياني (الحالة العيانية) ولكنها في حالات مختلفة. سمي جيبس هذا التجميع من الأنظمة **الطاقم الإحصائي Statistical Ensemble** . اي ، يمكن تعريف الطاقم الإحصائي كما يلي: تجمع من العدد الكبير جدا من الحالات المجهرية *microscopic states* والتي لها نفس الحالة العيانية.

في الأنظمة الكلاسيكية ، يعتبر الطاقم الإحصائي اطارا لدراسة سلوك هذه الأنظمة في فضاء يسمى فضاء *Gamma - space* ، او احيانا يسمى **فضاء الطور Phase space** ، كما سيرد شرحه في البند التالي.

(4.2) فضاء الطور للنظام الكلاسيكي Phase Space of classical System

في الميكانيكا الكلاسيكية ، يمكن دراسة حركة الجسيمات بما يعرف بالإحداثيات العمومية *Generalized Coordinates* ، والزخوم الخطية العمومية *Generalized momenta* ، ويرمز لها كما يلي :

$$(q_i, p_i) \quad ; i = 1, 2, 3 \dots \dots \dots 3N$$

حيث ان عدد درجات الحرية لحركة الجسيم يساوي 3 ، N عدد جسيمات النظام. قياسا على ذلك ، بين جيبس انه من الممكن تحديد او وصف حالة النظام في الميكانيكا الإحصائية قيد الدراسة بواسطة $(3N)$ من هذه الإحداثيات القانونية $(q_1, q_2, \dots \dots \dots q_{3N})$ و $(3N)$ من الزخوم المرافقة لكل احداثي $(p_1, p_2, \dots \dots \dots p_{3N})$.

يسمى الفضاء الإتهائي $(6N)$ المحدد بواسطة (q_i, p_i) **بفضاء الطور** للنظام (*Phase Space*) ، وتمثل النقطة في هذه الفضاء حالة النظام الكلي الذي به N من الجسيمات وتشير الى نقطة ممثلة (*representative point*) .

وعليه ، استنادا الى فكرة جيبس فإن الطاقم الإحصائي يتم تمثيله هندسيا بواسطة توزيع النقاط الممثلة في فضاء الطور ، وعادة يكون هذا التوزيع متصل (*continuous distribution*) .

إذا كانت هذه الإحداثيات دالة للزمن (t) ، فإنه يمكن تحديد حركة هذا النظام بواسطة المعادلات التالية:

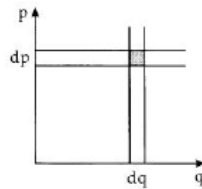
$$\left. \begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial q_i} \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, 3N, \quad (4.2)$$

حيث الدالة $H(q_i, p_i)$ هي دالة هاميلتون (*Hamilton function*). وتعطي هذه المعادلات وصفا لحركة النقطة الممثلة في هذا الفضاء ، أي ان مسار النقطة قد يكون منحنيا مغلقا لا يتقاطع مع نفسه ابدا . إضافة الى ذلك ، فإن المحل الهندسي لنقطتين ممثلتين محدودتين لا يمكن ان يتقاطع ابدا.

مع مرور الزمن ، فإن احداثيات النقطة (q_i, p_i) ، التي تعرف الحالة المجهرية ، تكون متغيرة باستمرار. وبالمقابل ، ترسم النقاط الممثلة في فراغ الطور مسارات *trajectories* والتي تكون في اتجاهات يحددها متجه السرعة $v(\dot{q}_i, \dot{p}_i)$ المعطى في معادلة (4.2). وتبقى هذه المسارات ضمن منطقة محصورة في هذا الفراغ ، لأن حجم النظام V المحدد ينحصر بقيم الإحداثي q_i . بينما طاقة النظام المحددة E تقيد قيم كلا من q_i, p_i من خلال دالة هاميلتون. وبشكل خاص، اذا كان لطاقة النظام الكلية قيمة مضبوطة *precise value* E ، فإن المسار المقابل للنقطة الممثلة يبقى مقيدا على *السطح الفوقي hypersurface* لفضاء الطور ، هذا يعني ، ان الطاقة الكلية للنظام تقع ضمن المدى $\{E - \frac{\Delta}{2}, E + \frac{\Delta}{2}\}$ ، ويكون المسار المقابل مقيدا في الغلاف الفوقي المعروف بهذه القيم من الطاقة .

لنعتبر انظمة من الطاقم المكون من نسخ ذهنية (فكرية) والتي لا تتفاعل بينها ، في اي لحظة زمنية، يمكن تصنيف اعضاء (عناصر) هذا الطاقم كحالات مجهرية ممكنة ، وكل عضو يتفق مع الحالة العيانية للنظام ونفترض ان يكون هذا العضو ممثلا عاما لكل اعضاء الطاقم .

ومع مرور الزمن ، يخضع كل عضو في الطاقم لتغير مستمر في الحالات ، ويتحرك عبر مسارات فضاء الطور ، لذلك ، يمكن تشبيه هذا الوضع من خلال دالة تعتمد على الأحداثيات ، الزخوم ، والزمن ، وتسمى هذه بدالة الكثافة *density function* ، ويرمز لها $\rho(q, p, t)$. لنفرض ان عنص حتمي في فراغ الطور $(d^{3N}q d^{3N}p)$ حول النقطة (q, p) ، الشكل (4.1)



شكل (4.1) خلية فراغ الطور.

، يكون عدد النقاط الممثلة في هذا العنصر كما يلي

$$\rho(q, p, t) d^{3N} q d^{3N} p \quad (4.3)$$

فيزيائيا ، تعبر دالة الكثافة عن كيفية توزيع عناصر الطاقم لجميع الحالات المجهرية الممكنة في اللحظات الزمنية المختلفة.

• **معدل الطاقم Average Ensemble**

لنفرض ان $f(q, p)$ تمثل كمية فيزيائية قابلة للقياس في نظام ما ، مثل الطاقة او الزخم ، والتي تكون قيمها مختلفة في الأنظمة المختلفة للحالات المجهرية . وعندما يكون هذا النظام في حالة توازن ديناميكي حراري ، فإن القيمة المشاهدة لهذه الكمية هي نتيجة ما نحصل عليه بإجراء عملية اخذ معدلها على جميع الحالات المجهرية لهذا النظام (جميع اعضاء الطاقم) . رياضيا ، يعرف معدل الطاقم ، $\langle f \rangle$ ، كما يلي

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p, t) d^{3N} q d^{3N} p}{\int \rho(q, p, t) d^{3N} q d^{3N} p}.$$

.....(4.4)

مع ملاحظة ان التكامل في معادلة (4.4) يمتد على جميع المناطق في فراغ الطور ، وحقيقة ان المناطق المشغولة في هذا الفضاء (حيث $\rho \neq 0$) هي التي تساهم في هذا التكامل. وعموما ، يكون معدل الطاقم دالة زمنية.

تعريف: يسمى الطاقم الذي له دالة كثافة غير معتمدة على الزمن بالطاقم المستقر (الساكن) *stationary ensemble* ، اي تكون $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ لكل الأزمنة . في هذه الحالة ، يكون معدل الطاقم (معادلة 4.3) مستقلا زمنيا *time independent* ، ويكون الطاقم المستقر جديرا بتمثيل النظام في حالة الإتزان.

ملاحظة هامة:

هناك نوعان من معدل الكمية الفيزيائية وهما:

(1) **القيمة الأكثر احتمالية *most probable value*** وهي القيمة او المقدار $f(q, p)$ التي لها اكبر عدد من أنظمة الطاقم (كما ورد شرحه في الفصل الثالث من الكتاب).

(2) معدل الطاقم ، والذي يحدد بالمعادلة (4.4) .

يكون معدل الطاقم مساويا تقريبا للقيمة الأكثر احتمالية اذا كان مربع التقلبات للكمية صغيرا ، ويعبر عن هذا الشرط رياضيا كما يلي

$$\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \ll 1$$

اذا لم يتحقق هذا الشرط ، فليس هناك طريقة احادية لإيجاد كيفية قياس القيمة المشاهدة للكمية الفيزيائية $f(q, p)$.

يمكن القول ان لكل الحالات الفيزيائية ، يكون معدل مربع التقلبات هو في حدود $(1/N)$. وبالتالي عندما $N \rightarrow \infty$ ، فإن معدل الطاقم والقيمة الأكثر احتمالية تصبح متشابهة.

(4.3) نظرية ليوفيلي Liouville's Theorem

تنص نظرية ليوفيلي على ما يلي:

تكون الكثافة المحلية للنقاط الممثلة ، كما تشاهد من المراقب المتحرك مع اي نقطة ممثلة ، ثابتة مع الزمن. ويمكن التعبير رياضيا عن هذا النص كما يلي

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0 \quad (1)$$

حيث يعرف المقدار $[\rho, H]$ قوس بوسون Poisson Bracket ، ويعبر عنه رياضيا كالتالي

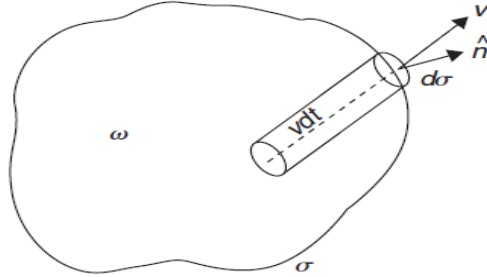
$$\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

فيزيائيا ، يمكن مشابهة حركة سرب من النقاط الممثلة في فراغ الطور بسريان المائع غير القابل للانضغاط في الفضاء الفيزيائي.

البرهان

لنفرض ان حجما ما ، مثل ω ، في منطقة فراغ الطور ، ولنفرض ان σ تمثل السطح المغلف لهذا الحجم . يكون المعدل الزمني لزيادة عدد النقاط الممثلة (الشكل (4.2)) كما يلي

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} d\omega$$



شكل (4.2) : عنصر حتمي في فراغ الطور.

حيث: $d\omega = d^{3N}q d^{3N}p$ ، ويكون صافي net جريان النقاط الممثلة الى خارج هذا العنصر من الحجم وعبر السطح المغلف له كما يلي

$$\int_{\sigma} \rho \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}} d\sigma \quad (2)$$

حيث $\hat{\mathbf{n}}$ متجه وحدة خارج من عنصر السطح.

باستخدام نظرية التباعد (*divergence theorem*) ، تؤول معادلة (4.2) الى الصورة التالية

$$\int_{\sigma} \rho \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}} d\sigma = \int_{\omega} \text{div}(\rho \mathbf{v}) d\omega \quad (3)$$

حيث

$$\text{div}(\rho \mathbf{v}) \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right\}$$

.....(4)

في حالة عدم وجود مصدر او تسرب في فراغ الطور ، فإن عدد النقاط الممثلة يبقى ثابتا، وهذا يعني رياضيا ما يلي

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} d\omega = - \int_{\omega} \text{div}(\rho \mathbf{v}) d\omega \Rightarrow \quad (5)$$

$$\int_{\omega} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) \right] d\omega = 0 \quad (6)$$

اي ان

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (7)$$

فيزيائيا ، تمثل معادلة (7) معادلة الإستمرارية لحركة سرب النقاط الممثلة.

بدمج معادلتني (4) و معادلة (7) ، نجد ان

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0.$$

.....(8)

يكون الحد الأخير في معادلة (8) يساوي صفرا ، بسبب التماثل ويمكن اثبات ذلك باستخدام معادلات

الحركة ، عند التجميع على كل قيم (i) ، اي

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H(q_i, p_i)}{\partial q_i \partial p_i} \equiv \frac{\partial^2 H(q_i, p_i)}{\partial p_i \partial q_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

.....(9)

بينما الحد الثاني في معادلة (8) يمثل قوس بوسون ، وعليه تصبح معادلة (8) ، اذا كانت $\rho(q, p; t)$

، على النحو التالي

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0.$$

.....(10)

وتعرف معادلة (10) بمعادلة ليوفيلي (1838).

وحتى يكون مقدار قوس بوسون صفرا ، اي

$$[\rho, H] = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0.$$

.....(11)

يجب ان يتحقق الشرط التالي : ان تكون ρ ليست دالة زمنية بشكل صريح ، وتكون دالة للأحداثيات

(q, p) فقط ، اي

$$\rho(q, p) = \text{ثابت} \quad (12)$$

اي ان دالة الكثافة تساوي مقدارا ثابتا في المنطقة ذات العلاقة (relevant) في فراغ الطور (وطبعا في كل مكان في فراغ الطور) ، ويعنى ذلك ، ان تكون انظمة الطاقم موزعة بانتظام على جميع الحالات المجهرية وفي كل الأزمنة. في هذه الحالة ، يكون معدل الطاقم (معادلة 3) كما يلي

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\omega} \int_{\omega} f(q, p) d\omega \quad (13)$$

حيث ω تشير الى الحجم الكلي في هذه المنطقة من الفراغ الطوري ، ويمكن تعميم ذلك الى المنطقة المجاورة

(4.4) فرضية تساوي الاحتمالية المسبقة *Postulate of Equal a Priori Probability*

عندما يكون نظام عياني في حالة توازن ديناميكي حراري ، فإن حالته على الأرجح equally likely (تكون بصورة متساوية في اي حالة تحقق الشروط العيانية للنظام ، لكل الحالات المجهرية المختلفة) او عناصر الحجم المختلفة) في فراغ الطور المسموح بها.

تتضمن هذه الفرضية ان النظام في التوازن الديناميكي الحراري هو عضو او عنصر من طاقم يسمى بالطاقم المجهري القانوني (*micro canonical ensemble*) الذي يمتلك دالة الكثافة التالية :

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \text{constant} & \text{if } E < H(q, p) < E + \Delta \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

حيث كل اعضاء الطاقم يمتلك نفس العدد من الجسيمات (N) ونفس الحجم (V).

لفهم معادلة (11) ، يجب الافتراض ان ρ تعتمد على الإحداثيات (q, p) من خلال دالة هملتون ، اي

$$\rho(q, p) = \rho[H(q, p)] \quad (14)$$

وهذه المعادلة تعطي صفا من دوال الكثافة التي يكون عندها الطاقم مستقرا .

في الفصل التالي ، يمكن اختيار طواقم تحقق الشرط التالي

$$\rho(q, p) \propto \exp\left[-\frac{H(q, p)}{k_B T}\right] \quad (15)$$

ويدعى هذا الطاقم بالطاقم القانوني *canonical ensemble* .

كما نعرض في البند التالي خواص الطاقم المجهري وارتباطه مع الإنتروبيا للنظام في معادلة تستخدم للإيجاد متغيرات النظام العياني.

(4.5) خواص الطاقم المجهري القانوني *Properties of micro canonical ensemble*

في هذا الطاقم، يعرف النظام العياني قيد الدراسة بعدد الجسيمات (N) ، حجم (V) ، وطاقة كلية (E) .
ولكن عوضا عن قيمة حادة للطاقة *sharp value* نحدد مدى من قيم الطاقة كما يلي : $E - \frac{\Delta}{2}$ ، $E + \frac{\Delta}{2}$ ،
ويبقى الإختيار قائما لحالة النظام العياني في ان يكون اي واحد من الحالات المجهرية الكثيرة . وكذلك في
الفراغ الطوري ، تكون النقاط الممثلة للطاقم لها الخيار
في ان تقع خلال القشرة الفوقية المحددة بالشرط التالي

$$E - \frac{\Delta}{2} \leq H(q, p) \leq E + \frac{\Delta}{2} \quad (1)$$

ويكون حجم فراغ الطور المغلف لهذه القشرة كما يلي

$$\omega = \int' d\omega = \int' d^{3N}q d^{3N}p \quad (2)$$

حيث التكامل المؤشر عليه ، يعني امتداد التكامل على الجزء من فراغ الطور الخاضع للشرط (1) . اي ان
 ω تكون دالة للبرامترات التالية (N, V, E, Δ) . وعليه، يعرف الطاقم المجهري القانوني بأنه تجمع من
الأنظمة ذات دالة الكثافة ، (في كل الأوقات) التالية:

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \text{ثابت} & \text{if } E - \frac{\Delta}{2} \leq H(q, p) \leq E + \frac{\Delta}{2} \\ 0 & \text{عدا ذلك} \end{cases} \quad (3)$$

وفقا لذلك ، تكون القيمة المتوقعة *Expected value* لعدد النقاط الممثلة والواقعة ضمن عنصر الحجم $d\omega$
في المنطقة المعتبرة من القشرة الفوقية تتناسب طرديا مع $d\omega$. وبعبارة اخرى ، تكون الاحتمالية المسبقة
لإيجاد النقطة الممثلة في عنصر الحجم المعطى $d\omega$ مساوية لإيجاد النقطة الممثلة في نفس الحجم المكافئ
ل $d\omega$ الموضوع في اي مكان في هذه القشرة الفوقية ، وهذا يتفق مع فرضية تساوي الاحتمالات المسبقة
لأي عضو في هذا الطاقم .

اذا كان الطاقم مستقرا ، فإن المعدل الزمني لأي كمية فيزيائية قابلة للقياس لا يعطي نتائج جديدة، وهذا يعطي
ما يلي

$$\langle f \rangle = f_{exp}$$

حيث $\langle f \rangle$ يمثل المعدل الزمني لمتوسط الطاقم خلال فترة زمنية طويلة ، بينما f_{exp} تمثل القيمة المتوقعة للكمية الفيزيائية عند اجراء التجربة في فترة زمنية طويلة . اي ان ، من خصائص الطاقم المجهري ان يكون معدل الطاقم لأي كمية فيزيائية مماثلا للقيمة المتوقع الحصول عليها بإجراء القياس المناسب على النظام . ايضا ، من خصائص هذا الطاقم ، انه يمكن ربط اعضاء الطاقم مع قوانين الديناميكا الحرارية عن طريق المقابلة المباشرة بين حالات الطاقم المجهرية و الموقع الممتلئة في فراغ الطور. ولتوضيح ذلك ، نفرض ان ω تمثل المنطقة المسموحة في فراغ الطور ، وان Γ يمثل عدد الحالات المجهرية ، للإيجاد العلاقة بين ω و Γ نحتاج الى تعريف حجم اساسي ω_0 Fundamental volume وهو الحجم الكافي لحالة مجهرية واحدة ، بحيث

$$\Gamma = \omega / \omega_0 \quad (5)$$

وعليه ، تكون العلاقة بين الإنتروبيا وعدد الحالات المجهرية كما يلي

$$S = k \ln \Gamma = k \ln(\omega / \omega_0) \quad (6)$$

حيث تكون ω_0 مماثلة لطبيعة الزخم الزاوي angular momentum ، اي ذات بعد $(qp)^{3N}$ ، وهناك وجهتا نظر لتحديد ω_0 وهما : فكرة فراغ الطور ، و فكرة توزيع الحالات في ميكانيكا الكم Quantum states . سنعرض امثلة على ذلك في البند اللاحق .

(4.6) تطبيقات الطاقم المجهري

نعرض في هذا البند بعض الأمثلة لنظم كلاسيكية، وذلك بإستخدام خواص الطاقم المجهري ، ومن هذه النظم الغاز المثالي و المتذبذب التوافقي البسيط في بعد واحد .

▪ الغاز المثالي – جسيم احادي الذرة *monoatomic ideal gas*

يكون حجم فراغ الطور المسموح به لتواجد النقاط الممتلئة لإعضاء الطاقم المجهري كما يلي :

$$\omega = \int' \dots \int' d^{3N}q d^{3N}p \quad (1)$$

ويكون التكامل في المعادلة (1) مقيدا بالشروط التالية :

(I) حصر الجسيمات في الفراغ الفيزيائي الذي حجمه V .

(II) اعتبار قيم الطاقة الكلية للنظام ضمن مدى الطاقة المحدد التالي

$$\left\{ E - \frac{\Delta}{2}, E + \frac{\Delta}{2} \right\} : \Delta \ll E$$

في حالة الغاز المثالي ، تكون دالة هاملتون دالة للزخم الخطي p_i ، وعليه يمكن اجراء التكامل على الإحداثي المكاني q_i مباشرة ، وتكون نتيجة هذا التكامل كما يلي : $\omega = V^N$.
بينما التكامل على الزخوم:

$$\int \dots \dots d^{3N}p \quad (2)$$

يعطي مقدارا يساوي حجم القشرة الفوقية *hypershell* ، والذي ابعاده $(3N)$ ، ويكون

محصورا بأنصاف اقطار مقدارها

$$\sqrt{2m\left(E + \frac{\Delta}{2}\right)} , \sqrt{2m\left(E - \frac{\Delta}{2}\right)}$$

في حالة $E \gg \Delta$ ، يكون هذا الحجم مساويا تقريبا لحاصل ضرب سمك القشرة ، $\Delta(m/2E)^{1/2}$ ، بمساحة القشرة التي نصف قطرها $\sqrt{2mE}$.

وبتخطي العمليات الرياضية المعقدة ، يمكن اثبات ان

$$\omega_0 = h^N \quad (3)$$

حيث $N =$ عدد درجات الحرية للجسيم ، فمثلا في حالة الجسيم المنفرد يكون هذا العدد يساوي 3 . وعليه ، ويكون عدد الحالات المجهرية = حجم المنطقة المسموح بها لحركة الجسيمات في فراغ الطور مقسوما على h^3 .

لنفرض ان $\Sigma(P) =$ عدد الحالات المجهرية المتوفرة للجسيمات الحرة والمحصورة في حجم V من الفراغ

الفيزيائي ، والتي لها كمية زخم خطي p ، بحيث يكون $p \leq P$.

لإيجاد $\Sigma(P)$ ، نستخدم التكامل في فراغ الطور على جميع العناصر ، او

$$\Sigma(P) \approx \frac{1}{h^3} \int \dots \int_{p \leq P} (d^3q d^3p) = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} P^3 ,$$

.....(4)

من معادلة (4) ، يمكن الحصول على عدد الحالات المجهرية التي لها زخم خطي قيمته ضمن المدى {

$p, p + dp$ ، كما يلي :

$$g(p)dp = \frac{d\Sigma(p)}{dp} \approx \frac{V}{h^3} (4\pi p^2) dp \quad (5)$$

وتسمى الدالة $g(p)$ = كثافة الحالات الزخمية .

بالرجوع الى الميكانيكا الكلاسيكية ، يكون الزخم الخطي بدلالة الطاقة : $p = \sqrt{2mE}$ ، لذلك يمكن ان نجد عدد الحالات المجهرية بدلالة الطاقة E ، اي

$$\Sigma(E) \approx \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2} \quad (6)$$

من معادلة (6) ، يمكن الحصول على عدد الحالات المجهرية التي لها طاقة واقعة ضمن مدى الطاقة $(\varepsilon + d\varepsilon, \varepsilon)$ كما يلي

$$a(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{d\Sigma(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon \approx \frac{V}{h^3} 2\pi (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$

.....(6)

تسمى الدالة $a(\varepsilon)$ كثافة الحالة الطاقية *energy state density* .

▪ المتذبذب التوافقي البسيط – في بعد واحد

simple harmonic oscillator in one dimension

في الميكانيكا الكلاسيكية ، تعرف دالة هاملتون بمجموع الطاقة الحركية وطاقة الوضع الميكانيكية . وعليه ، تكون الصيغة الرياضية لهذه الدالة ، في حالة المتذبذب التوافقي البسيط (في بعد واحد) كما يلي

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kq^2 \quad (8)$$

حيث k = ثابت الزنبرك ، m = كتلة الجسم المثبت في الزنبرك ، (q, p) الإحداثي المكاني وزخم الجسيم الخطي ، والتي تكون دوال زمنية كما يلي

$$q(t) = A \cos(\omega t + \theta) \quad ; \quad p(t) = m\dot{q} = -m\omega A \sin(\omega t + \theta) \quad (9)$$

حيث A = سعة الذبذبة . تكون الطاقة الكلية للمتذبذب كالتالي $\omega = \sqrt{k/m}$ ،

$$E = \frac{1}{2} m\omega^2 A^2 \quad (10)$$

اما مسار النقطة الممثلة في فراغ الطور يحدد بحذف الزمن (t) في معادلة (9) ، ويكون كما يلي

$$\frac{q^2}{(2E/m\omega^2)} + \frac{p^2}{(2mE)} = 1 \quad (11)$$

تمثل معادلة (11) معادلة مسار بيضاوي ellipse ، طول محوريه :

$$. (2mE)^{1/2} ، (2E/m\omega^2)^{1/2}$$

كما تكون مساحته :

$$. Area = \pi ((2E/m\omega^2)^{1/2} (2mE)^{1/2}) = 2\pi E/\omega$$

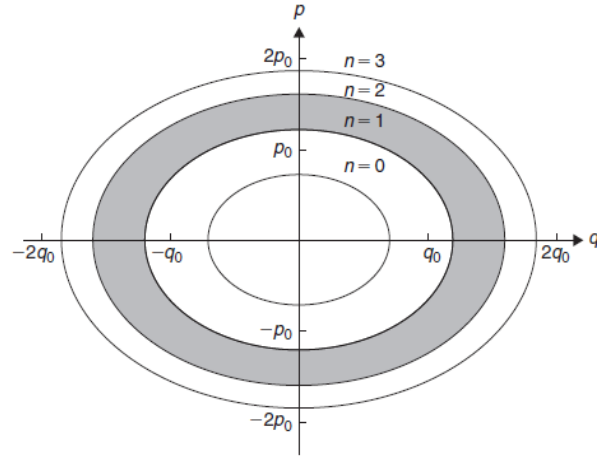
عند تقييد طاقة المتذبذب بالفترة الطاقية : $\{E - \frac{\Delta}{2}, E + \frac{\Delta}{2}\}$ ، فإن النقطة الممثلة في فراغ الطور تكون محصورة bounded فقط في المنطقة المحددة بالمسارات البيضاوية والمقابلة لقيم الطاقة هذه (الشكل 4.3). ويمكن اعتبار ان مقدار الحجم يساوي مقدار المساحة للقشرة الفوقية (كما سبق شرحه) ، ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا كما يلي:

$$\int \dots \int_{(E-\frac{1}{2}\Delta) \leq H(q,p) \leq (E+\frac{1}{2}\Delta)} (dq dp) = \frac{2\pi(E+\frac{1}{2}\Delta)}{\omega} - \frac{2\pi(E-\frac{1}{2}\Delta)}{\omega} = \frac{2\pi\Delta}{\omega} . \quad (12)$$

بالرجوع الى نظريات ميكانيكا الكم الخاصة بحركة المتذبذب التوافق ، نجد ان القيم الخاصة eigenvalues لطاقة المتذبذب تكون كما يلي:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (13)$$

بدلالة فراغ الطور ، يمكن القول ان النقطة الممثلة للنظام تتحرك عبر احد المسارات المختارة (كما في شكل 4.3)



شكل (4.3): الحالات الخاصة في حركة المتذبذب التوافقي البسيط.

من معادلة (12) ، حيث $\Delta = \hbar\omega$ ، تكون مساحة فراغ الطور بين مسارين متعاقبين تساوي $2\pi\hbar$. عند القيم المطلقة للمقادير E ، Δ ، وتحت الشرط التالي: $E \gg \Delta \gg \hbar\omega$ ، يكون عدد الحالات الخاصة المسموح بها في مدى الطاقة السابق مساويا $\Delta/\hbar\omega$. وتكون مساحة فراغ الطور مكافئة لحالة خاصة واحدة وتعطى تقريبا بالمقدار

$$\omega_0 = (2\pi \Delta / \omega) / (\Delta / \hbar\omega) = 2\pi \hbar = h.$$

اما في حالة حركة N من هذه المتذبذبات التوافقية ، فإن $\omega_0 = h^3$ ، وهذه النتيجة تتفق مع ما تم الوصول اليه سابقا .

الفصل الخامس : الميكانيكا الإحصائية وقوانين التيرموديناميكا

يتناول هذا الفصل الترابط الفيزيائي والرياضي بين قوانين الميكانيكا الإحصائية مع قوانين الديناميكا الحرارية ، كما يتطرق الى حساب متغيرات الديناميكا الحرارية والمتعلقة بوصف اي نظام فيزيائي .

(5.1) القانون الأول في التيرموديناميكا *First law in Thermodynamics*

يمثل هذا القانون تعبيراً فيزيائياً لقانون حفظ الطاقة (اي الحرارة شكل من اشكال الطاقة) ، الذي يعتمد في اساسه التجريبي على مبدأ *Joule* ، وهذا المبدأ ينص على التكافؤ بين الحرارة والطاقة الميكانيكية (او تحول الشغل الميكانيكي الى حرارة).

لنفرض ان ΔQ تمثل صافي كمية الحرارة من قبل نظام ما في عملية تحول ديناميكي عشوائي ، وان ΔW تمثل صافي الشغل المنجز من قبل هذا النظام في عملية التحول ، تكون الصورة الرياضية لهذا القانون كالتالي :

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

حيث تكون *الكمية* ΔU هي نفسها لكل التحولات المؤدية من حالة ابتدائية للنظام الى حالة النهائية ، وتسمى U الطاقة الداخلية للنظام ، وهذه الكمية كمية شاملة Extensive وتعنى ان الطاقة الداخلية للنظام تعتمد على كمية مادة النظام . اذا كانت عملية التحول للنظام متناهية في الصغر infinitesimal ، فإن الصورة الرياضية لهذا القانون تؤول الى ما يلي:

$$dU = dQ - dW \quad (5.1)$$

في نهج الميكانيكا الإحصائية ، يمكن التعبير عن الكميات المشار اليها في معادلة (5.1) بدلالة عدد جسيمات النظام وطاقة الحالة التي يمكن ان يتواجد فيها هذا النظام كما يلي :

تكون الطاقة الكلية للنظام ، E ، على الصورة التالية:

$$E = U = \sum_j n_j \varepsilon_j \quad (5.2)$$

باستخدام مبادئ التفاضل ، نجد ان التغير في الطاقة الداخلية للنظام هو

$$dE = dU = \sum_j \varepsilon_j dn_j + \sum_j n_j d\varepsilon_j \quad (5.3)$$

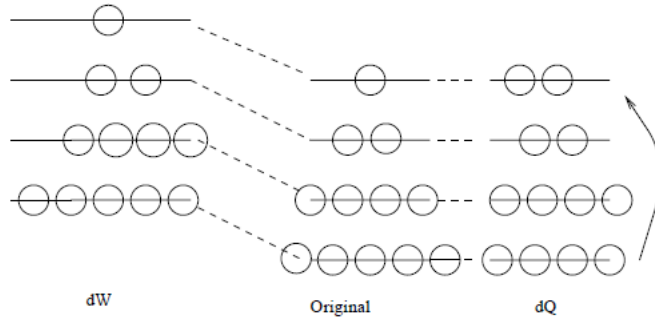
بمقارنة الحدود في معادلتني (5.1) و (5.3) ، نجد ما يلي :

$$dQ = \sum_j \varepsilon_j dn_j \quad (5.4)$$

اذا كان ضغط النظام p ، $dV =$ التغير في حجم هذا النظام ، فإن الشغل المنجز هو :

$$dW = -pdV = \sum_j n_j d\varepsilon_j \Rightarrow p = -\sum_j \frac{n_j d\varepsilon_j}{dV} \quad (5.5)$$

ويمكن ان نمثل عملية تحول هذا النظام كما في الشكل (5.1)



شكل (5.1) تمثيل القانون الأول في التيرموديناميكا بمفهوم الميكانيكا الإحصائية .

هذا يعني ان التغير في حرارة النظام يكون ناتجا عن اعادة ترتيب جسيمات النظام في التوزيع الإحصائي لهذا النظام .

(5.2) القانون الثاني للديناميكا الحرارية

في عام 1865 ، صاغ العالم الألماني رودلف كلاوسيويس قانونا يتعلق بمفهوم جديد في علم الديناميكا الحرارية، وهو ما يعرف بالإنتروبيا "*Entropy*" ويمز له بالرمز S . ويعرب هذا المصطلح بـ "الإعتلاج" او الفصور الحراري ، وعمليا يعني حالة الفوضى في النظام *disorder* او حالة الهرجلة . وبلغة مبسطة ينص هذا القانون على ما يلي : تميل الإنتروبيا في الكون الى نهاية عظمى . اي ان ، $\frac{dS}{dt} \geq 0$. فمثلا عند اذابة قليل من ملح الطعام في كوب من الماء ، تنتشر جزيئات الملح وتتوزع بالتساوي في الماء ، وهذه عملية طبيعية ذاتية . ويمكن القول ان انتروبيا النظام قد زادت ، اذ ان مجموع انتروبيا ملح الطعام النقي + انتروبيا الماء النقي تكون اصغر من انتروبيا المخلوط ، اي تزداد انتروبيا النظام بأكمله (الماء النقي +الملح) بمرور الزمن بعد الخلط . وبعبارة اخرى ، عند الوصول الى حالة توازن ثيرموديناميكي تزداد الإنتروبيا الكلية او على الأقل لا تتغير . ويتبع ذلك ان انتروبيا نظام معزول لا يمكن ان تنخفض ، وان العمليات الطبيعية التلقائية تزيد من انتروبيا النظام .

تكون الصيغة الرياضية لهذا القانون كالتالي:

في حالة عملية عكوسة *reversible process* (وهي عملية تحول للنظام والتي تتم ببطء شديد ولا يحدث خلالها اي ضياع للطاقة بفعل الاحتكاك) ، يكون التغير في كمية الحرارة ، δQ ، الداخلة للنظام تساوي حاصل ضرب درجة حرارة النظام مع التغير في انتروبيا هذا النظام . او

$$\delta Q = TdS \Rightarrow dS = \frac{dQ}{T} \quad (5.6)$$

ويتبع من هذه العلاقة ما يلي:

- في عملية التحول العكوسة ، لا يعتمد التكامل $\int \frac{dQ}{T}$ على المسار ويعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهائية للتحول .

لنفرض وجود حالة مثبتة عشوائية مثل (O) كحالة مرجعية لإنتروبيا النظام ، يمكن تعريف انتروبيا هذا النظام في حالة اخرى مثل (A) كالتالي:

$$S(A) = \int_0^A \frac{dQ}{T} \quad (5.7)$$

اي ان التكامل يعبر عن اي مسار عكوس يربط الحالة المرجعية (O) بالحالة الأخرى (A). على اية حال ، يمكن تعريف الفرق في الإنتروبيا للحالتين (A) و (B) بصورة تامة بالشكل التالي:

$$S(A) - S(B) = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (5.8)$$

اي ان مسار التكامل هو اي مسار عكوس يربط الحالة (B) بالحالة (A).

من الممكن ملاحظة الصفات التالية للإنتروبيا :

- في حالة التحول العشوائي *spontaneous* ، يمكن تبني المتبانية ادناه اذا كان التحول عكوسا" ، اي

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A) \quad (5.9)$$

- لا يمكن ان تتناقص إنتروبيا النظام المعزول حراريا ، حيث النظام المعزول لا يتبادل الحرارة مع المحيط الخارجي، اي $dQ = 0$ ، فإن معادلة (5.9) تعطي التالي:

$$S(B) - S(A) \geq 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0 \quad (5.10)$$

ومعنى ذلك ، لأي عملية تحول في النظام المعزول تكون $\Delta S = 0$ في حالة العمليات العكوسة ، بينما تكون $\Delta S > 0$ للعمليات غير العكوسة irreversible (مثل العمليات التي تتم من تلقاء نفسها ويحدث خلالها احتكاك وضياع للطاقة).

اما نهج الميكانيكا الإحصائية لمفهوم الإنتروبيا فيتبلور في اعتبار ان الإنتروبيا متغير حر عند قياس الخواص المجهريّة للنظام ، وهي كمية مضافة Additive quantity ، اي ان إنتروبيا النظام المركب (S_{12}) من نظامين ثانويين ، وليس بينهما تفاعل ، يعطى بجمع إنتروبيا النظامين S_1 ، S_2 ، كلا على انفراد . اي ،

$$S_{12} = S_1 + S_2$$

وان الحالة الجديدة لإتزان النظام هي التي تجعل قيمة S اعظم ما يمكن .

وتصبح معادلة بولتزمان (3.7) ، في حالة اتزان النظام ، كالتالي :

$$S_{max} = k_B \ln \Omega_{max} \quad (5.11)$$

وعليه ، يكون النظام تام الترتيب عندما $\Omega = 1$ ، او $S = 0$. وعندما يكون هناك اكثر من حالة مجهرية للنظام ، اي $\Omega > 1$ فإن $S > 0$ ، وهذا يعني انه كلما زادت فوضوية النظام كلما نقصت معلومتنا عن هذا النظام .

اما متغيرات (محددات) النظام المكثفة *intensive parameters* ، يمكن التعبير عنها بدلالة الإنتروبيا كما يلي :

نفرض ان متغيرات نظام فيزيائي هي : الطاقة الداخلية E ، الحجم V ، وعدد جسيماته N . وهذه الكميات تمثل مجموعة من المتغيرات التيرموديناميكية المستقلة ، والمضافة والشاملة . وعليه ، يمكن تعريف دالة الإنتروبيا بالصورة التالية : $S = S(E, V, N)$. وانما تعرف هذه الدالة بالعلاقة الأساسية المستخدمة لإشتقاق كل الكميات التيرموديناميكية الأخرى . اما الكميات المكثفة كدرجة الحرارة (T) ، الضغط (p) ، والجهد الكيماوي (μ) هي مشتقات دالة الإنتروبيا بالنسبة للمتغيرات الشاملة . اي

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$$

$$\frac{\mu}{T} = - \frac{\partial S}{\partial N}$$

..... (5.12)

وعليه ، يمكن التعبير عن التغير في الإنتروبيا كالتالي :

$$dS = \frac{1}{T} (dE + pdV - \mu dN) \quad (5.13)$$

مثال (5.1)

جد باستخدام معادلة (5.13) السعة الحرارية عند ثبوت الحجم ، C_V ، وبدلالة مشتقات الإنتروبيا : $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$ ؟

الحل :

عند ثبوت الحجم ، وعدد الجسيمات ، تؤول معادلة (5.13) الى التالي:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_V} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}{\partial E} \right)_V = -\frac{(\partial S / \partial E)_V^2}{(\partial^2 S / \partial E^2)_V}$$

اذا اردنا التعبير عن التعريف المجهرى للإنتروبيا ، باستخدام الديناميكا المجهرية والتي لها خواص الإضافة والقيم العظمى ، فإننا نحتاج الى بعض الفرضيات الإحصائية الأساسية ، وهي كالتالي:

- الحالات المجهرية المقابلة لنفس المتغيرات في الحالة العيانية (E, V, p) لا يمكن تمييزها .
- تجمع كل المجموعات من الأنظمة التي لها نفس المتغيرات في الحالة العيانية تشكل ما يسمى الطاقم ، وان القياسات للحالة العيانية هي متوسط (معدل) القيم في الطاقم المقابل .
- جميع الحالات المجهرية في النظام المعزول تكون متساوية الإحتمال (فرضية تساوي الإحتمالية المسبقة *(Postulate of equal priori probability)* .
- يقابل الإتران في النظام الحالة العيانية التي لها الإحتمالية العظمى (اي الحالة العيانية التي لها اكبر عدد من الحالات المجهرية) .

وبناء" عليه، يمكن باستخدام شرط الثبات التيرموديناميكي التالي

$$\frac{\partial S}{\partial T} = 1/T \geq 0 ،$$

تحويل معادلة (5.13) على النحو التالي:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (5.14)$$

بمقارنة المعادلتين (5.13، 5.14) ، نلاحظ ان الدوال S, E تحتوي على نفس المعلومات المحددة للنظام . وعليه ، عند ازالة القيد عن ثبات الطاقة ، فإن S تزداد ، اي ان E تزداد مع ازدياد S . فيزيائيا ، هذا يعني ان الطاقة يمكن انقاصها عند ازالة قيد ثبات S . اي، تنصرف طاقة النظام E كجهد تيرموديناميكي بثبات الإنتروبيا S .

(5.3) القانون الثالث للثيرموديناميكا

ينص هذا القانون على ان انتروبيا اي نظام ما عند درجة الصفر المطلق ($0^0 K$) هي ثابت عام، والذي من المحتمل ان يأخذ قيمة الصفر ، وذلك بغض النظر عن مقادير المعاملات الأخرى التي تكون الإنتروبيا دالة لها . ويدل هذا القانون ضمنا على ان السعة الحرارية لأي نظام يجب ان تتلاشي عند الصفر المطلق . وغالبا ما يطلق على عدم امكانية الوصول الى درجة الصفر المطلق بالقانون الثالث للديناميكا الحرارية .

وبناء" على ما تقدم ، يمكننا تلخيص نهج الميكانيكا الإحصائية في تفسير هذا القانون كالتالي:

عندما تكون كل جسيمات النظام في الحالة الأرضية (E_0) ground state ، فإن $\Omega(E_0) = 1$ ، وعليه تكون للحالة العيانية للنظام حالة مجهرية واحدة فقط . اي انه لا يوجد تباديل اخرى في توزيع ماكسويل – بولتزمان (كما مر شرحه سابقا) . ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا كالتالي:

$$S = k_B \ln \Omega(E_0) = 0$$

قد يكون هذا التحليل صحيحا من الناحية النظرية ، اما عمليا فهذا غير ممكنا وذلك بسبب التفاعلات الصغيرة في النواة ، حيث تمنع هذه التفاعلات من اصطفاف متجهات العزوم المغناطيسية النووية *magnetic dipole moments* في نفس الإتجاه عندما تكون $T=0$ ، وهذا قد يرفع من امكانية انحلال المستوى الأرضي . وبعبارة اخرى ، اذا كانت $\varepsilon_{int} > kT$ فإن $S \neq 0$ عند درجة حرارة معينة ، اي ان :
 $S \rightarrow S_0$ ، عندما $T \rightarrow 0$ ، حيث $S_0 = \ln \Omega(E_0)$ الإنتروبيا المصاحبة للتفاعلات النووية الصغيرة التي لها $\varepsilon_{int} < kT$.

وعليه ، يمكن اعادة نص القانون الثالث للديناميكا الحرارية ، حسب وجهة نظر الميكانيكا الإحصائية كالتالي:
عندما $T \rightarrow 0$ فإن $S \rightarrow 0$ ، وهذا يؤدي الى الأقتراب من المستوى الأرضي ($E(T) \rightarrow 0$) ، مما يجعل رقم الفوضى $\Omega \rightarrow 1$.

(5.4) حساب المتغيرات الديناميكا الحرارية

calculation of thermodynamics variables

في الفصل الثالث من هذا الكتاب ، عرفنا دالة التجزئة كدالة لدرجة الحرارة وطاقة المستويات في النظام كالتالي :

$$Z = \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j}$$

هنا ، يمكن التعبير عن الكميات التيرموديناميكية الأخرى بدلالة Z ، وهذه الكميات هي :

(a) طاقة النظام الداخلية E

حيث ان ،

$$E = \sum_j n_j \varepsilon_j$$

باستخدام دالة توزيع مكسويل – بولتزمان ، تكون الطاقة الداخلية لهذا النظام كما يلي:

$$E = \frac{N}{Z} \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \cdot \varepsilon_j \quad (5.15)$$

حيث ان مشتقة Z بالنسبة ل β هي :

$$\left. \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right|_{N,V} = - \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \cdot \varepsilon_j$$

انن

$$E = - \frac{N}{Z} \left. \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right|_{N,V} \quad (5.16)$$

يمكن اعادة كتابة معادلة (5.16) بدلالة درجة الحرارة T كالتالي :

باستخدام المتطابقات التالية :

$$\frac{d\beta}{dT} = - \frac{1}{k T^2} , \quad \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

نحصل على ما يلي:

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (5.17)$$

كما سبق ذكره ، تكون الطاقة الداخلية في الطاقم المجهري القانوني ثابتة ، بينما تكون هذه الطاقة في الطاقم القانوني *canonical ensemble* غير ثابتة. لذلك نتناول حساب متوسط الطاقة لهذا الطاقم (\bar{E}) بدلالة دالة التجزئة كالتالي :

باستخدام تعريف متوسط (معدل) اي كمية فيزيائية ، نحصل على ما يلي :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_j P_j \varepsilon_j = \sum_j \frac{\varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{Z} \\ &= - \frac{\partial (\ln Z)}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (5.18)$$

اما مدى انتشار قيم طاقة هذا الطاقم حول المتوسط (المعدل) في التوزيع الاحتمالي ، وهذا ما يعرف **بالتقلبات في الطاقة** *Energy fluctuations* ، فيمكن دراسته من خلال حساب التباين ، اي

$$\sigma_E^2 = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \frac{\partial^2 (\ln Z)}{\partial \beta^2} = - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \quad (5.18)$$

(يترك للطالب برهان ذلك).

مثال (5.2)

برهن ان : $\sigma_E^2 = k_B T^2 C_V$ ، حيث C_V السعة الحرارية عند ثبات الحجم .

الحل :

من تعريف السعة الحرارية عند الحجم الثابت ، اي

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

باستخدام معادلة (4.18) ، نجد ان

$$\sigma_E^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = kT^2 C_V$$

(b) حساب الإنتروپيا بدلالة Z

من تعريف Ω ، بالرجوع الى الفصل الثالث ، حيث

$$\Omega = N! \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \Rightarrow$$

$$\ln \Omega = \ln(N!) + \sum_j n_j \ln g_j - \ln(n_j)!$$

وباستخدام تقريب ستيرلنج في حالة $N \gg 1$ ، نجد ان :

$$\ln \Omega = N \ln N + \sum_j [n_j \ln g_j - n_j \ln(n_j)!] \quad (5.20)$$

ويتبع ذلك ما يلي

$$\ln \Omega \approx N \ln N + \sum_j n_j \ln (g_j/n_j) \quad (5.21)$$

باستخدام توزيع ماكسويل – بولتزمان ، نجد ان

$$n_j = \frac{N}{Z} g e^{-\beta \varepsilon_j} \rightarrow \frac{g_j}{n_j} = \frac{Z}{N} e^{\beta \varepsilon_j}$$

بالتعويض في معادلة (5.21) ، نحصل على ما يلي

$$\ln \Omega = N \ln N + \beta \left(\sum_j n_j \varepsilon_j \right) + N \ln Z - N \ln N$$

او

$$\ln \Omega = \beta E + N \ln Z$$

اذن

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \beta E + N k_B \ln Z$$

وبالتعويض بدل $\beta = \frac{1}{kT}$ ، تؤول هذه المعادلة الى

$$S = \frac{E}{T} + N k_B \ln Z \quad (5.22)$$

(c) حساب جهود الديناميكا الحرارية *Thermodynamic Potentials*

في الثيرموديناميكا ، يمكن تعريف دوال حالة مفيدة في حساب حالة التوازن للنظام غير المعزول وهي طاقة هيلمهولتز الحرة *Helmholtz free energy*، ويرمز لها بالرمز (F) ، **وجهد جيبس الديناميكي الحراري** *Gibbs free energy* ويرمز لها بالرمز (G) . وتكون الصور الرياضية لهذه الدوال بدلالة محددات النظام كما يلي :

$$F = E - TS \quad (5.23)$$

$$G = F + pV = E - TS + pV \quad (5.24)$$

والمعنى الفيزيائي للطاقة الحرة (F) يأتي من حقيقة انه في التحول الأيسوثيرمي (بدون تغير في درجة حرارة النظام) ، فإن التغير في الطاقة الحرة هو اعظم شغل محتمل يتم انجازه من قبل النظام بإشارة سالبة . وباستخدام القانون الأول والثاني للثيرموديناميكا مع اعتبار تعريف الطاقة الحرة وثبات درجة الحرارة ، يمكن برهان ان المتباينة التالية صحيحة اذا كان هذا التحول عكوسا" وهي :

$$W \leq -\Delta F \quad (5.25)$$

ومن هذه المعادلة ، يمكن استنتاج ما يلي : اذا كان $W = 0$ وكان النظام معزولا ومحفوظا عند درجة حرارة ثابتة ، فإن طاقة هيلمهولتز الحرة لا تزداد بتاتا" . اي انه لأي نظام ميكانيكي معزول ومحفوظ عند درجة حرارة ثابتة ، فإن حالة التوازن هي حالة طاقة هيلمهولتز الحرة الدنيا (في حالتها الدنيا) .

اما لتعريف دالة الطاقة الحرة بدلالة دالة التجزئة كالتالي :

$$\begin{aligned} F &= E - TS = E - T \left[\frac{E}{T} + Nk \ln Z \right] \\ &= -NkT \ln Z \end{aligned} \quad (5.26)$$

في عمليات التحول العكوسة والصغيرة جدا ، فإن

$$dF = dE - TdS - SdT$$

حيث ان:

$$dE = TdS - pdV$$

بالتعويض ، نجد ان

$$dF = -SdT - pdV \quad (5.27)$$

إذا كانت الدالة $F(V, T)$ معرفة ، فإن بإستخدام قانون التفاضل للدالة ذات المتغيريين ، نجد ان

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \quad (5.28)$$

بمساواة المعادلات (5.27) و (5.28) ومقارنة الحدود المتناظرة ، نجد ان

$$-SdT - pdV = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

اي

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T ; \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

تسمى العلاقات التي تعطي الضغط والإنتروبيا بدلالة مشتقات طاقة هيلمهولتز بعلاقتي ماكسويل *Maxwell relations*. والعدد الكلي لعلاقات ماكسويل يساوي ثمانية علاقات (سيرد ذكرها لاحقا في هذا الفصل).

ومن فوائد هذه العلاقات انها تستخدم للتعبير عن الضغط والإنتروبيا بدلالة دالة التجزئة كالتالي:

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

باستخدام معادلة (5.26) ، نحصل على ما يلي

$$p = Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_V \quad (5.29)$$

اما للتعبير عن الإنتروبيا باستخدام علاقات ماكسويل ، يكون كما يلي:

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

حيث

$$\begin{aligned} F = -Nk_B T \ln Z \Rightarrow S &= Nk_B \ln Z + \frac{Nk_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \\ &= Nk_B \ln Z + \frac{E}{T} \end{aligned}$$

وهذه المعادلة هي نفس معادلة (5.26) .

فيما يلي ندرس مفهوم **جهد جيبس** Gibbs' potential والذي تكمن اهميته في النظرية التالية :
 لنظام محفوظ عند درجة حرارة وضغط ثابتين فإن جهد جيبس لا يزداد بتاتا . ومن هذه النظرية يمكن ان نستنتج ان النظام يكون في حالة توازن عندما تكون حالة جهد جيبس ادنى ما يمكن (الحالة الدنيا). من تعريف دالة جهد جيبس (معادلة 5.23) ، نجد ان التغير في هذا الجهد في حالة التحول العكوس الصغير جدا يعطى كالتالي:

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V \leq 0$$

وعليه ،

$$dG = -SdT + Vdp$$

من هذه المعادلة نستنتج ما يلي :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_T$$

وهذا يعطي الزوج الثاني من علاقات ماكسويل السابقة الذكر .

كما نعرض دالة اخرى ، تستخدم في التيرموديناميكا ، تسمى الإنثالبي (المحتوى الحراري) Enthalpy ، ويمز لها بالرمز (H) ، وتعرف رياضيا كالتالي:

$$H = E + pV \quad (5.30)$$

والتغيرات التفاضلية لهذه الدالة هي كما يلي :

$$dH = TdS + Vdp$$

ومن هذه المعادلة يتبع العلاقات التالية :

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad ; \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$$

وهذا يمثل الزوج الثالث من علاقات ماكسويل .

والزوج الأخير من علاقات ماكسويل ، فيتبع من الصيغة التفاضلية للقانون الأول في التيرموديناميكا ، حيث

$$dE = -pdV + TdS$$

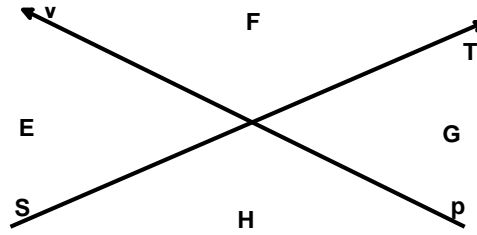
وعليه ،

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad ; \quad p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

يمكن الحصول على علاقات ماكسويل بشكل ميسر من خلال المخطط المبين في شكل (5.1).
ان الدوال (**F,G,H, E**) قد احيطت من جانبيها بواسطة متغيراتها الطبيعية ، على سبيل المثال ،

$$H = H(S, p) ; F = F(V, T), \dots$$

اما مشتقة اي دالة بالنسبة لمتغير واحد مع بقاء الآخر ثابتا ، فيمكن ايجاده من هذا المخطط وذلك بالمرور على طول الخط المائل ، اما باتجاه السهم او عكس اتجاه السهم . مع اعتبار المرور عكس اتجاه السهم يعطي اشارة سالبة . للتوضيح ، لإيجاد $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ نبدأ بالتحرك من F نحو T ، ثم نتابع السير على الخط المائل لنصل الى S ، وبما ان السير عكس اتجاه السهم الواصل بين S و T لذلك يكون الجواب: $(-S)$ ، وهكذا



شكل (5.1) مخطط علاقات ماكسويل .

يوضح الجدول التالي(5.1) كل المتغيرات الديناميكا الحرارية بدلالة دالة تجزئة جسيم واحد ، $Z_{sp} = Z_1$ ، حيث يمكن استخدامه لحل مسائل الميكانيكا الإحصائية.

التعريف Quantity	الرمز Symbol	الصيغة Formula
الطاقة الداخلية	$U = N \bar{E} = N \left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial \beta} \right)_{V,N}$	$Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial T} \right)_{V,N}$
الإنتروبي	$S = k_B \ln(\tilde{\omega})$	$Nk_B \ln Z_{sp} + Nk_B U$
طاقة هلمهولتز	$F = U - TS$	$-Nk_B T \ln Z_{sp}$
معادلة الحالة	$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$	$Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial V} \right)_{T,N}$
الجهد الكيميائي	$\mu = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$	$-Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial N} \right)_{V,T}$
دالة جيبس	$G = F + PV$ $= F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$	$Nk_B T \left[\left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial \ln U} \right)_{T,N} - \ln Z_{sp} \right]$
المحتوى الحراري	$H = U + PV$	$Nk_B T \left[\left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial \ln T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial \ln V} \right)_{T,N} \right]$

جدول (5.1) : العلاقات بين دالة التجزئة ومتغيرات الديناميكا الحرارية.

مسائل محلولة

(1) برهن ان الإنتروبيا تعطى بالعلاقة التالية:

$$S = - \sum_i P_i \ln P_i$$

حيث P_i = احتمالية تواجد النظام في الحالة i ، وعدد الأنظمة N كبير جدا .

الحل

لنفرض ان W = عدد الطرق التي يتم بها ترتيب الأنظمة المعتبرة ، $n_0, n_1, n_2, \dots, n_i$ ، وتكون كالتالي

$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! \dots}$$

حيث القيد : $n_0 + n_1 + \dots + n_i = N$

وكما مر معنا سابقا ، فإن الإنتروبيا تكون كالتالي

$$S = \frac{1}{N} \ln W$$

باستخدام تقريب ستيرلنج للوغارتم ، نحصل على ما يلي

$$S = \frac{1}{N} \left[N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \right]$$

حيث $N = \sum_i n_i$ ، فإن هذه المعادلة تؤول الى

$$S = \left[\ln N - \frac{1}{N} \sum_i n_i \ln n_i \right] = \left[\ln N - \sum_i \frac{n_i}{N} \ln n_i \right]$$

باستخدام تعريف الإحتمالية ، $P_i = \frac{n_i}{N}$ ، فإن

$$S = \ln N - \sum_i P_i \ln n_i$$

$$S = \ln N - \sum_i P_i \ln n_i \cdot \left(\frac{N}{N} \right) = \ln N - \sum_i P_i \ln (P_i N)$$

وعليه ،

$$S = \ln N - \sum_i P_i \ln P_i - \sum_i P_i \ln N$$

$$S = \ln N - \sum_i P_i \ln P_i - \ln N \left(\sum_i P_i \right)$$

بما ان $\sum_i P_i = 1$ ، لذلك تؤول هذه المعادلة الى ما يلي

$$S = - \sum_i P_i \ln P_i$$

(2) يتكون نظام فيزيائي من ثلاث مستويات من الطاقة هي: $-\varepsilon, 0, \varepsilon$ على الترتيب . جد متوسط الطاقة ، الإنتروپيا لهذا النظام ؟

الحل

نجد اولا دالة التجزئة كالتالي:

$$Z = \sum_{i=1}^3 g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = [(1)e^{\beta \varepsilon} + (1)e^0 + (1)e^{-\beta \varepsilon}] = e^{\beta \varepsilon} + 1 + e^{-\beta \varepsilon}$$

$$\bar{E} = \left(-\frac{N}{Z} \right) \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} [\varepsilon e^{\beta \varepsilon} + 0 + (-\varepsilon)e^{-\beta \varepsilon}] = \frac{\varepsilon}{Z} [e^{-\beta \varepsilon} - e^{\beta \varepsilon}]$$

نلاحظ من هذه العلاقة ما يلي:

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow \bar{E} = -\varepsilon ; \quad T \rightarrow \infty \Rightarrow \bar{E} \rightarrow 0$$

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + Nk_B \ln Z = \frac{k_B \beta \varepsilon}{Z} [e^{-\beta \varepsilon} - e^{\beta \varepsilon}] + (1)k_B \ln [e^{\beta \varepsilon} + 1 + e^{-\beta \varepsilon}]$$

نلاحظ من هذه العلاقة ما يلي

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow S = 0 ; \quad T \rightarrow \infty \Rightarrow S \rightarrow \ln 3$$

(3) يتكون نظام ما من N من الجسيمات المستقلة وغير المتفاعلة ، بحيث يتواجد جسيم واحد في كل حالة التي لها طاقة تساوي: $\varepsilon_n = n\varepsilon$ ، حيث يمثل n عدد الإنحلال في المستوى ، $\varepsilon > 0, n = 1, 2, 3, \dots$.
جد دالة تجزئة للنظام ، ومنها جد متوسط الطاقة ، وكذلك الإنتروپيا لهذا النظام ؟

الحل

$$Z = Z_1^N$$

$$Z_1 = \sum_n n e^{-\beta n \epsilon} = \frac{e^{\beta \epsilon}}{(e^{\beta \epsilon} - 1)^2}$$

$$Z = \left[\frac{e^{\beta \epsilon}}{(e^{\beta \epsilon} - 1)^2} \right]^N = \frac{e^{\beta N \epsilon}}{(e^{\beta \epsilon} - 1)^{2N}}$$

متوسط الطاقة :

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

$$\ln Z = N\beta\epsilon - 2N \ln(e^{\beta\epsilon} - 1)$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N\epsilon - \frac{2N\beta\epsilon e^{\beta\epsilon}}{(e^{\beta\epsilon} - 1)}$$

$$\bar{E} = -N^2 \left[\epsilon - \frac{2\beta\epsilon e^{\beta\epsilon}}{(e^{\beta\epsilon} - 1)} \right]$$

إنتروبيا النظام:

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + Nk_B \ln Z = \beta k_B \bar{E} + Nk_B \ln Z$$

الفصل السادس : الطاقم القانوني *Canonical ensemble*

نتناول في هذا الفصل وصفا لحالة اتزان نظام ما موضوعا في خزان حراري ، كما نقدم مفهوم الطاقم القانوني والأهمية الفيزيائية لهذا الطاقم . ونعرض اشتقاقا لدالة التجزئة لمستويات الطاقة المنحلة . وتطبيقا على ذلك ، نتناول توزيع ماكسويل لسرع الجزيئات وتقلبات الطاقة في بعض الأنظمة الكلاسيكية (الغاز المثالي احدي الذرة). ونقدم مناقشة لمتناقضة جيبس ونظرية التوزيع المتساوي للطاقة.

(6.1) مقدمة

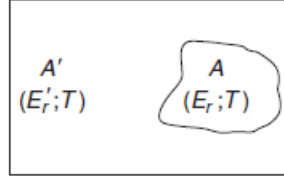
في الفصل الرابع ، تم عرض خصائص واستخدام الطاقم المجهرى القانوني ، الذي يعرف من خلال ثبات عدد جسيمات ، حجم ، و طاقة النظام . وكان محور البحث كيفية تحديد عدد الحالات المجهرية المسموح بها باعتبار قيمة محددة للطاقة E ، اي ايجاد عدد $\Omega(N, V, E)$ ، او باعتبار شريط ضيق لفترة من الطاقة ، مثل $\Gamma(N, V, E; \Delta)$ ، ومن ثم استخدام هذه الأعداد لإشتقاق متغيرات الديناميكية الحرارية . ولكن في معظم الأنظمة الفيزيائية ، تكون المسألة الرياضية لتحديد هذه الأعداد شاقة. لذلك كان من الضروري البحث عن نهج بديل في نظرية الطواقم الإحصائية.

عمليا ، تبدو فكرة تثبيت الطاقة للنظام الفيزيائي غير مريحة ، وذلك لسببين هما: صعوبة قياس طاقة النظام الكلية E ، وصعوبة المحافظة على النظام تحت المراقبة الفيزيائية . من هنا ، انبثقت فكرة ثبات درجة حرارة النظام الفيزيائي T ، حيث يمكن قياس وضبط هذه الكمية الفيزيائية من خلال وضع النظام في خزان حراري heat reservoir ، وبذلك يعمل التبادل الحراري بينهما على المحافظة على درجة الحرارة (اتزان حراري). اي ان ، في الطاقم القانوني ، يعرف النظام العياني بدلالة (N, V, T) . إذا كان خزان الحراري يحتوي على عدد لانتهائي من النسخ التصويرية mental copies للنظام ، فإنه يتوفر لدينا انظمة من الطواقم القانونية . وعبارة اخرى ، في الطاقم القانوني ، تكون E متغيرة القيمة ، وتأخذ القيم ما بين $(0 \rightarrow \infty)$.

وهنا يبرز السؤال التالي: ما هي احتمالية P_r ، تواجد النظام في اي من الحالات ذات الطاقة E_r ، على اعتبار ان النظام يكون في حالة اتزان حراري مع الخزان الحراري عند درجة حرارة مشتركة T . يوجد طريقتان لتحديد اعتماد P_r على E_r ، وهما : الطريق الأولى حيث تعتمد على دراسته احصائية لتبادل الطاقة بين النظام والخزان الحراري . وتعتمد الطريقة الثانية على اعتبار ان النظام عضو في الطاقم القانوني (N, V, T) والذي طاقته \mathcal{E} والناتجة عن مساهمة \mathcal{N} من الأنظمة المتماثلة والمكونة للطاقم ، ومن ثم الدراسة الإحصائية لعملية المساهمة . فإذا ما تم تحديد P_r ، فإن اشتقاق قوانين الحركة الحرارية تصبح سهلة في كلتا الطريقتين ، وتكون النتائج واحدة في النهاية .

(6.2) اتزان النظام مع الخزان الحراري

لنفرض ان نظاما فيزيائيا ما مثل A مغموسا في خزان حراري (A') (الشكل 6.1)، ولنفرض ان في حالة الإتزان الحراري تكون درجة الحرارة المشتركة T ، وان طاقة النظام المؤلف من النظام والخزان (A⁽⁰⁾ = A' + A) تساوي E⁽⁰⁾ . في اللحظة t ، تكون قيمة هذه الطاقة ما بين (E⁽⁰⁾, 0) .



شكل (6.1) نظام مغمور في خزان حراري.

لنفرض في لحظة ما ، تكون طاقة النظام (E_r) ، بينما طاقة الخزان (E_r') ، حيث

$$E_r + E_r' = E^{(0)} = \text{const.}$$

.....(1)

وعلى اعتبار ان القيمة العملية لطاقة الخزان اكبر بكثير من طاقة النظام، تكون نسبة E_r الى E⁽⁰⁾ كسرا اصغر من الواحد . باستخدام معادلة (1) ، نجد ان

$$\frac{E_r}{E^{(0)}} = \left(1 - \frac{E_r'}{E^{(0)}}\right) \ll 1.$$

.....(2)

عند تحديد حالة النظام A ، فإن حالة الخزان تكون في اي واحد من الحالات المتوافقة مع الطاقة E_r' ، وتكون هذه الحالات كبيرة العدد ، ويمثلها الرمز Ω'(E_r') . وكلما كثر عدد هذه الحالات ، زادت احتمالية تواجد الخزان في حالة الطاقة الخاصة (E_r') ، مع الإفتراض ان طاقة النظام المقابلة E_r. وتكون الحالات الممكنة والمتوفرة (عند قيمة معينة للطاقة) على الأرجح متساوية الحدوث (فرضية تساوي الاحتمالية المسبقة). وعليه ، تكون احتمالية التواجد متناسبة طرديا مع عدد الحالات ، اي

$$P_r \propto \Omega'(E_r') \equiv \Omega'(E^{(0)} - E_r).$$

.....(3)

عند نشر معادلة (3) حول القيمة E_r ~ 0 ، اي عندما تقترب E⁽⁰⁾ → E_r' ، ولكي يكون المفكوك تقاربي ، نعتد على مفكوك تايلور للوغارتم الدالة كما يلي

$$\ln \Omega'(E_r') = \ln \Omega'(E^{(0)}) + \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)_{E'=E^{(0)}} (E_r' - E^{(0)}) + \dots$$

$$\simeq \text{const} - \beta' E_r,$$

.....(4)

كما مر معنا سابقا ، اي

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} = \beta ;$$

اذن

$$\beta' = \beta = 1/k_B T \quad (5)$$

من معادلتني (4) ، (5) ، نحصل على ما يلي

$$P_r \propto \exp(-\beta E_r).$$

.....(6)

بمعايرة دالة الاحتمالية ، نجد ان الصورة الرياضية لهذه الدالة تكون كما يلي

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)},$$

.....(7)

حيث يكون التجميع في مقام معادلة (7) على كل المستويات المتاحة للنظام A .

في البند التالي ، نقوم بفحص هذه المسألة من وجهة نظر الطواقم الإحصائية .

(6.3) خصائص نظام ما في الطاقم القانوني

لنعتبر طاقم مكون من \mathcal{N} نظاما متماثلا والتي يعبر عنها بعناصر المجموعة التالية : $\{1, 2, \dots, \mathcal{N}\}$ ، والتي تتقاسم الطاقة الكلية \mathcal{E} . لنفرض ان E_r قيم الطاقة الخاصة للأنظمة ، كما ان

$n_r =$ عدد الأنظمة التي تمتلك طاقة E_r في اي لحظة زمنية . ويشترط ان مجموعة الأعداد $\{n_r\}$ يجب ان تحقق الشروط التالية

$$\sum_r n_r = \mathcal{N}$$

$$\sum_r n_r E_r = \mathcal{E} = \mathcal{N}u \quad (1)$$

حيث $u = \mathcal{E}/\mathcal{N}$ وهذه الكمية تمثل معدل (متوسط) الطاقة لكل نظام في الطاقم .

كما ان اي مجموعة $\{n_r\}$ التي تحقق الشرط المبين في معادلة (1) تمثل النمط الممكن لتوزيع الطاقة الكلية ع بين \mathcal{N} عضوا في الطاقم . وهكذا ، يمكن ادراك اي نمط توزيعي بعدة طرق ، وذلك بتعديل القيم الختلفة لطاقة اعضاء هذا الطاقم لنحصل على طاقم متميز *distinct* عن الطاقم الأصلي. لنفرض ان عدد الطرق المختلفة لعمل ذلك يساوي $W\{n_r\}$ ، وتحدد رياضيا كما يلي

$$W\{n_r\} = \frac{\mathcal{N}!}{n_0!n_1!n_2!\dots}$$

.....(2)

حيث ان كل حالات في الطاقم، التي تتوافق مع الشروط (معادلة 1) ، تكون عل الأرجح متساوية الحدث ، ويتناسب تكرار مجموعة التوزيع $\{n_r\}$ طرديا مع العدد $W\{n_r\}$. ويسمى نمط التوزيع المقابل للقيمة العظمى للمقدار $W\{n_r\}$ بمجموعة التوزيع الأكثر احتمالا *most probable distribution* ، ونرمز لهذه المجموعة $\{n_r^*\}$.

تعريف : القيمة المتوقعة (متوسط القيمة) للعدد n_r يعطى بالعلاقة التالية

$$\langle n_r \rangle = \frac{\sum' n_r W\{n_r\}}{\sum' W\{n_r\}}$$

.....(3)

ويعني التجميع المؤشر عليه ان هذا المجموع يتضمن فقط كل المجموعات المحققة للشروط (1).

اما النسبة: $\langle n_r \rangle / \mathcal{N}$ تماثل دالة الاحتمال P_r . ويمكن البرهنة على ان

$$\lim \mathcal{N} \rightarrow \infty \text{ ، اذا كان } \langle n_r \rangle = n_r^*$$

• صيغة n_r^* الرياضية

يتم اشتقاق هذه الصيغة باستخدام طريقة القيم الأكثر احتمالا ، وتتلخص الخطوات الرياضية كما يلي:

باعتبار اللوغارتم للمعادلة (2) ، نجد ان

$$\ln W = \ln(\mathcal{N}!) - \sum_r \ln(n_r!)$$

.....(4)

نفرض ان $\lim \mathcal{N} \rightarrow \infty$ ، وكذلك $\lim n_r \rightarrow \infty$ ، وعليه يمكن اعطاء اللوغارتم بصورة مفكوك (

يسمى مفكوك ستيرلنج) كما يلي (راجع الملحق الرياضي في الباب الثاني) :

$$\boxed{\ln(n)! \approx n \ln n - n}$$

وعليه ،

$$\ln W = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_r n_r \ln n_r.$$

.....(5)

اذا غيرنا قيمة $\{n_r\} \leftarrow \{n_r + \delta n_r\}$ ، وحيث \mathcal{N} ثابتة ، ونعتبر التغير في معادلة (5) لنحصل على

$$\delta(\ln W) = - \sum_r (\ln n_r + 1) \delta n_r.$$

.....(6)

$$\left. \begin{array}{l} \sum_r \delta n_r = 0 \\ \sum_r E_r \delta n_r = 0. \end{array} \right\}$$

.....(7)

باستخدام طريقة مضاعفات لاكرانج ، التي تتلخص بضرب المعادلات (7) في الثوابت α, β وجمع الناتج مع معادلة (6) ، نحصل على التالي

$$\sum_r \{ -(\ln n_r^* + 1) - \alpha - \beta E_r \} \delta n_r = 0, \quad \dots\dots\dots(8)$$

يكون حل هذه المعادلة كما يلي

$$\ln n_r^* = -(\alpha + 1) - \beta E_r, \quad \dots\dots\dots(9)$$

ويكون حل معادلة (9) كما يلي

$$n_r^* = C \exp(-\beta E_r),$$

حيث β, C ثوابت . ويمكن تحديد قيمة C بتطبيق شرط معادلة (1) بعد اخذ التجميع على معادلة (9) .
وعليه ، نجد ان

$$\frac{n_r^*}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)}, \quad \dots\dots\dots(10)$$

باستخدام شرط الطاقة (معادلة 1) مع معادلة (10) ، يكون معدل الطاقة كما يلي

$$\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{N}} = U = \frac{\sum_r E_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)}. \quad \dots\dots\dots(11)$$

(6.4) الأهمية الفيزيائية للكميات الإحصائية في الطاقم القانوني .

لنبدأ باستخدام التوزيع القانوني التالي:

$$P_r \equiv \frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)},$$

.....(1)

حيث ، نحدد β بالمعادلة التالية

$$U = \frac{\sum_r E_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left\{ \sum_r \exp(-\beta E_r) \right\}.$$

.....(2)

لدراسة استنباط الخواص العيانية لنظام ما على اساس النتائج الإحصائية ، تكون البداية من علاقات الديناميكا الحرارية المتعلقة بطاقة هلمهولتز الحرة *Helmholtz free energy*, (A) , والتي تعرف كما يلي

$$dA = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN,$$

.....(3)

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

.....(4)

$$U = A + TS = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{N,V} = \left[\frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)} \right]_{N,V},$$

.....(5)

وعند مقارنة معادلتني (2) ، (5) ، يمكن التنبؤ عن وجود علاقات وثيقة بين كميات الديناميكا الحرارية و نتائج الميكانيكا الإحصائية ، وعلى الخصوص ، العلاقات التالية

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \ln \left\{ \sum_r \exp(-\beta E_r) \right\} = -\frac{A}{kT}, \quad \text{.....(6)}$$

حيث $k =$ ثابت بولتزمان . وتشكل معادلة (6) النتيجة الأصولية لنظرية الطاقم القانوني، ويمكن اعادة صياغتها على الشكل التالي :

$$A(N, V, T) = -kT \ln Q_N(V, T), \quad \text{.....(7)}$$

حيث ،

$$Q_N(V, T) = \sum_r \exp(-E_r/kT). \quad \text{.....(8)}$$

تعريف : تسمى الكمية $Q_N(V, T)$ دالة التجزئة *partition function* للطاقم القانوني ، وتعني التجميع على الحالات *sum-over- states*. وهذه الدالة تعتمد على درجة حرارة النظام T ، كما يكون اعتمادها على N, V ضمنيا من خلال القيم الخاصة للطاقة E_r . كما تكون الكميات $\ln Q$ ، $A(N, V, T)$ كميات شاملة (*extensive*) لأنها تتناسب مع كمية المادة في النظام قيد الدراسة. وبعد معرفة طاقة هلمهلتز الحرة ، يمكن ايجاد باقي كميات الديناميكا الحرارية مباشرة ، بينما استخدام معادلة (4) يعطي الإنتروبيا ، الضغط ، الجهد الكيماوي ، وكذلك الحرارة النوعية عند الحجم الثابت C_V ، تكون كما يلي:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_{N,V} \quad \text{.....(9)}$$

كما ان طاقة جيبس الحرة G , *Gibbs free energy* تحدد كما يلي

$$G = A + PV = A - V \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = N \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} = N\mu$$

.....(10)

باستخدام معادلتني (4) ، (6) نحصل على علاقة الضغط ، وتكون كما يلي

$$P = - \frac{\sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)},$$

.....(11)

وعليه ،

$$PdV = - \sum_r P_r dE_r = -dU.$$

.....(12)

في معادلة (12) ، يكون الطرف الأيمن مساويا للتغير في معدل طاقة النظام (في الطاقم) ، والناتج من

عملية تبديل مستويات الطاقة E_r بدون تغيير الإحتمالية .

كما يتم تحديد انتروبيا النظام بدلالة الإحتمالية كما يلي:

حيث

$$P_r = Q^{-1} e^{-\beta E_r}$$

وعليه ،

$$\langle \ln P_r \rangle = -\ln Q - \beta \langle E_r \rangle = \beta(A - U) = -S/k,$$

اي ان

$$S = -k \langle \ln P_r \rangle = -k \sum_r P_r \ln P_r.$$

.....(13)

تعني معادلة (13) ان انتروبيا النظام يمكن تحديدها بدلالة الإحتمالية.

فيزيائيا : اذا كان النظام في الحالة الأرضية (ground state) ، - عند درجة الصفر المطلق $T=0 K$ -

تكون هناك حالة واحدة فقط يمكن ان يتواجد النظام فيها ، وعليه تكون قيمة P_r تساوي 1 ، بينما احتمالات

باقي الحالات = 0 . وعليه ، تكون انتروبيا النظام ، معادلة (13) ، مساوية للصفر ، وهذا يتفق مع القانون

الثالث في الديناميكا الحرارية .

كما ان صلاحية معادلة (13) تنطبق على الطاقم الجهري القانوني، حيث كل عضو في هذا الطاقم يكون على الأرجح متساوي الحدث ، اي ان:

$$P_r = 1/\Omega \text{ ، وعليه تؤول معادلة (13) الى التالي}$$

$$S = -k \sum_{r=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \Omega = k \ln \Omega \quad (14)$$

حيث ان معادلة (14) تشكل النتيجة المركزية في نظرية الطاقم الجهري القانوني.

(6.5) دالة تجزئة مستويات الطاقة المتحللة

Partition function of degenerate Energy Levels

في معظم الحالات الفيزيائية ، تملك مستويات الطاقة صفة التحلل (الإنحالية) Degeneracy ، اي يوجد للمستوى الواحد عدد، مثل g_i ، من المستويات الثانوية التي لها نفس الطاقة E_i . وعليه يمكن اعادة كتابة دالة التجزئة (معادلة 8) بالصورة التالية

$$Q_N(V, T) = \sum_i g_i \exp(-\beta E_i); \quad \dots\dots\dots(1)$$

وتكون المعادلة الرياضية لإحتمالية ان يكون النظام موجودا في حالة ذات طاقة E_i كما يلي

$$P_i = \frac{g_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i g_i \exp(-\beta E_i)}. \quad \dots\dots\dots(2)$$

وكما سبق شرحه ، تكون الحالات g_i ذات الطاقة المشتركة E_i على الأرجح متساوية الحدث . وعليه ، تكون احتمالية ان يكون للنظام طاقة E_i تتناسب مع مضاعفات g_i multiplicity لهذا المستوى ، كما يلعب هذه العدد دور معامل الثقل weight factor للمستوى E_i . وتكون الإحتمالية الفعلية محددة بهذا العامل ، اضافة الى عامل بولتزمان $\exp(-\beta E_i)$ لهذا المستوى .

مع العلم ان كثرة عدد الجسيمات في النظام والحجم الذي يحتويها يؤدي الى تقارب قيم الطاقة E_i الى درجة يمكن عندها اعتبار هذه الطاقة متغية متصل (مستمر بدون انفصال) . اي ان مدى الطاقة $[E, E + dE]$ يحتوي على عدد كبير جدا من مستويات الطاقة الثانوية . وعليه ، يمكن تعريف المقدار $P(E)dE$ كإحتمالية

النظام الذي هو عضو في الطاقم القانوني . وبعبارة اخرى ، تكون هذه الاحتمالية مساوية لحاصل ضرب احتمالية الحالة المنفردة بعدد حالات الطاقة هذا المدى من الطاقة . ويعبر عن ذلك رياضيا كما يلي

$$P(E)dE \propto \exp(-\beta E)g(E)dE \quad \dots\dots\dots(3)$$

حيث نسمي $g(E)$ كثافة الحالات *density of states* حول قيمة الطاقة E . وعند معايرة معادلة (3) نحصل على التالي

$$P(E)dE = \frac{\exp(-\beta E)g(E)dE}{\int_0^{\infty} \exp(-\beta E)g(E)dE} \quad \dots\dots\dots(4)$$

وعليه ، يكون المقام في معادلة (4) معبرا عن دالة التجزئة للنظام ، اي

$$Q_N(V, T) = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} g(E) dE. \quad \dots\dots\dots(5)$$

وكما سبق الإشارة اليه ، فإن القيمة المتوقعة لكمية فيزيائية ، ما مثل f ، تكون كما يلي

$$\langle f \rangle \equiv \sum_i f_i P_i = \frac{\sum_i f(E_i) g_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}} \rightarrow \frac{\int_0^{\infty} f(E) e^{-\beta E} g(E) dE}{\int_0^{\infty} e^{-\beta E} g(E) dE} \quad \dots\dots\dots(6)$$

6.6) الأنظمة الكلاسيكية *The Classical Systems*

فيما يلي نعرض تطبيق ما تم التوصل اليه من النظريات في البنود السابقة على بعض النظم التي تخضع لتأثير مبادئ ميكانيكا الكم ، مثل نظام الغاز المثالي و حركة المتذبذب التوافقية ، مع انه من الممكن معالجتها وفقا لنظريات الميكانيكا الكلاسيكية . عند استخدام فراغ الطور ، نستبدل التجميع على الحالات الكمية *quantum states* بالتكامل على هذا الفراغ .

لنفرض ان كمية فيزيائية مثل $f(q,p)$ معرفة لجميع نقاط فراغ الطور ، يكون معدل الطاقم لهذه الكمية كما يلي

$$(f) \equiv \sum_i f_i P_i = \frac{\sum_i f(E_i) g_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}} \rightarrow \frac{\int_0^{\infty} f(E) e^{-\beta E} g(E) dE}{\int_0^{\infty} e^{-\beta E} g(E) dE} \dots\dots\dots(1)$$

لنفرض ان دالة كثافة الحالة ، $\rho(q, p)$ ، تشير الى النقاط الممثلة للنظام في الفراغ الطوري ، وان الطاقم في حالة استقرار . لذلك ، تكون هذه الدالة مقياسا لاحتمالية تواجد نقطة ممثلة في جوار (محيط) النقطة (q, p) . وهذه الدالة تقابل قيمة دالة هاميلتون $H(q, p)$ للنظام ، اي

$$\rho(q, p) \propto e^{-\beta H(q, p)} \quad (2)$$

بالمقارنة بين معادلة (2) مع المعادلة $P_r \propto \exp(-\beta E_r)$ ، تصبح الصيغة الرياضية لمعدل الطاقم للكمية الفيزيائية كما يلي

$$(f) = \frac{\int f(q, p) \exp(-\beta H) d\omega}{\int \exp(-\beta H) d\omega} \dots\dots\dots(3)$$

وكما سبق شرحه ، يكون العنصر الحجمي في فراغ الطور لنظام مكون من N من الجسيمات ، وبدلالة ثابت بلانك ، كما يلي

$$\frac{d\omega}{N! h^{3N}} \dots\dots\dots(4)$$

وعليه ، توؤل دالة التجزئة الى الصيغة التالية:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(q, p)} d\omega \dots\dots\dots(5)$$

علما ان التكامل في معادلة (5) يمتد على كامل فراغ الطور .

وفيما يلي نعرض استخدام معادلة (5) لإشتقاق دالة التجزئة للغاز المثالي ، ومن ثم استخدام هذه الدالة للتعبير عن المتغيرات في الديناميكا الحرارية .

■ نظام الغاز المثالي – احادي الذرة Ideal Gas System – monoatomic

يعرف الغاز المثالي بأنه الغاز المكون من جسيمات متماثلة identical particles ، حيث يوجد تفاعل ضعيف بين هذه الجسيمات لأنها تكون متباعدة و تكون كثافة الغاز منخفضة ، وهذا يعني ان طاقة الوضع لهذه الجسيمات صغيرة مقارنة مع طاقتها الحركية ، وتكون طاقة النظام ناتجة عن الطاقة الحركية للجسيمات . وتعتبر الغازات الخاملة ، كغاز الهيليوم و غاز النيون ، من الغازات المثالية وهي ايضا غازات احادية الذرة .

لنفرض ان نظاما من غاز مثالي يتكون من N جسيما ومحصورا في حجم ثابت V ، في حالة اتزان حراري مستقر (ساكن) عند درجة حرارة T . تكون طاقة هذا النظام (دالة هاملتون) كما يلي

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m \quad (6)$$

حيث $p_i =$ زخم (كمية الحركة) الجسيم الخطي . تعطي معادلة (5) دالة التجزئة لهذا النظام كما يلي

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-(\beta/2m) \sum_i p_i^2} \prod_{i=1}^N (d^3 q_i d^3 p_i) \quad (7)$$

في هذه المعادلة ، يعطي التكامل على احداثيات المكان $space\ coordinates$ القيمة V^N ، ويبقى التكامل على الزخوم على الصورة التالية:

$$Q_N(V, T) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left[\int_0^\infty e^{-p^2/2mkT} (4\pi p^2 dp) \right]^N \quad (8)$$

وباستخدام الجداول الرياضية ، نجد ان هذا التكامل يعطي النتيجة التالية

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right]^{3N} \quad (9)$$

وباستخدام دالة التجزئة هذه ، نجد ان طاقة هلمهولتز الحرة كما يلي

$$A(N, V, T) \equiv -kT \ln Q_N(V, T) = NkT \left[\ln \left\{ \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right\} - 1 \right]. \quad (10)$$

وتعتبر معادلة (10) حجر الزاوية لإشتقاق كل متغيرات الديناميكا الحرارية ، وتتلخص كالتالي

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V, T} = kT \ln \left\{ \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right\}, \quad (11)$$

$$P \equiv - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N, T} = \frac{NkT}{V} \quad (12)$$

$$S \equiv - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N, V} = Nk \left[\ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \right]. \quad (13)$$

نلاحظ ان معادلة (12) تعطي قانون الغازات العام: $[pV = NkT]$.

إضافة الى ما سبق ، يمكن الحصول على معدل الطاقة للنظام بإستخدام دالة التجزئة كما يلي

$$U \equiv - \left[\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Q) \right]_{E_r} \equiv -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{N, V} \equiv A + TS = \frac{3}{2} NkT, \quad (14)$$

إذا فرضنا ان دالة التجزئة للجسيم المنفرد هي $Q_1(V, T)$ ، فإنه يمكن التعبير عن دالة تجزئة النظام بدلالة هذه الدالة كما يلي

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} [Q_1(V, T)]^N, \quad (15)$$

ويمكن فهم معادلة (15) على اساس ان جسيمات النظام غير متفاعلة ، وعليه تكون طاقة النظام الكلية تساوي مجموع طاقات كل جسيمات هذا النظام. لإيجاد الصيغة الرياضية لدالة التجزئة لجسيم منفرد، نستخدم كثافة الحالة للطاقة ، وهي بالصورة التالية

$$a(\varepsilon) \approx \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}, \quad \dots\dots\dots(16)$$

وعليه ، تكون الصيغة الرياضية لدالة الجسيم المنفرد كما يلي

$$Q_1(\beta) = \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} a(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}, \quad \dots\dots\dots(17)$$

وبعد ذلك ، يمكن ان نجد دالة التجزئة للنظام باستخدام معادلة (15).

▪ توزيع ماكسويل لسرعة الجزيئات في الغاز المثالي

Maxwell Distribution for velocities in Ideal Gas

نتناول في هذا البند حساب معدل سرعة الجزيئات في الغاز المثالي ، حيث تكون هذه الجزيئات غير متفاعلة ، بمعنى انه اذا كان النظام يحتوي على N من هذه الجزيئات ، فان هذه الجسيمات لا تؤثر على بعضها البعض. ويمكن القول ، ان كل فرد منها يشكل بنفسه نظاما ، وفي نفس الوقت يشكل حالة مجهرية . بينما باقي جسيمات في الغاز تشكل خزان حراري عند درجة حرارة معينة. وبعبارة اخرى ، يمكن القول ان احتمال وجود الجسيم الواحد في حالة مجهرية ما يكون مستقلا عن الحالات المجهرية للجسيمات الأخرى . وهذا الأمر لا يكون صحيحا في حالة الجسيمات المتفاعلة ، حيث تؤثر الحالات المجهرية على بعضها .

لدراسة توزيع السرعات في الغاز المثالي نتبع ما يلي:

نبدأ من دالة هاملتون للجزيئات ، حيث

$$H(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad \dots\dots\dots(1)$$

تكون دالة كثافة احتمال تواجد جسيم واحد في فراغ الطور كما يلي :

$$\rho(q, p) = \frac{\exp\{-\beta H(q,p)\}}{Q_1} = \frac{\lambda^3}{V} \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p^2\right) \quad (2)$$

حيث

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2}$$

وعليه ، تكون احتمالية تواجد اي جسيم من هذه الجسيمات في الغاز المثالي ضمن فترة الأحداثيات المكانية $\{q, q + dq\}$ ، وفترة الأحداثيات الزخمية $\{p, p + dp\}$ كما يلي

$$\rho d^3q d^3p / h^3$$

وعليه ، تكون دالة توزيع السرعة ، $f(v)$ ، كما يلي

$$f(\vec{v})d^3v = \frac{m^3}{h^3} d^3v \int d^3q \frac{\lambda^3}{V} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta m \vec{v}^2 \right\} \dots\dots\dots(3)$$

حيث ، $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ ، وتكون السرعة والزخم الخطي للجسيم كميات متجهة . بينما يعطي التكامل على الأحداثيات المكانية الحجم ، اي $\int d^3q = V$ ، لذلك تؤول معادلة (3) الى التالي

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m\vec{v}^2}{2kT} \right\} \dots\dots\dots(4)$$

تمثل معادلة (4) دالة توزيع السرعات لجسيمات الغاز المثالي .

لأن السرعة المتجهة في الفراغ المكاني لها ثلاثة مكونات ، هي $\vec{v} (v_x, v_y, v_z)$ ، وبما انه لا يكون لهذه السرعة اتجاه محدد ، فإن هذه الجسيمات تتوزع على سطح كرة نصف قطرها v ، حيث

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = |\vec{v}| = v$$

لنفرض ان

$$d^3\omega(v) = f(\vec{v})d\vec{v} \quad (5)$$

حيث هنا تشير الكمية، $d^3\omega$ ، الى احتمالية تواجد الجسيم بسرعة تقع ضمن الفترة المحصورة بين (v_x, v_y, v_z) و $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$. ولا يعتمد هذا المقدار على موقع الجسيم . وتكون قيمة هذه الإحتمالية ، بدلالة مقدار السرعة $|\vec{v}|$ ، ضمن الفترة $\{|\vec{v}|, |\vec{v}| + d|\vec{v}|\}$ كما يلي

$$dw(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\beta \frac{1}{2} mv^2 \right\} 4\pi v^2 dv \quad \dots\dots\dots(6)$$

تسمى معادلة (6) توزيع ماكسويل لسرعات الحسيمات الغاز المثالي .
 فيما يلي ، سنعرض استخدام هذه المعادلة (توزيع ماكسويل للسرعة) لإيجاد السعة الأكثر احتمالا ، معدل السرعة ، و معدل مربع السرعة .

• حساب السرعة الأكثر احتمالا *most probable velocity*

نفرض ان الدالة التالية:

$$\frac{d\omega}{dv} = F(v)$$

يمكن تعريف السرعة الأكثر احتمالا بأنها تلك السرعة التي تجعل الدالة $F(v)$ اعظم ما يمكن ، رياضيا : المشتقة الأولى لهذه الدالة تساوي صفرا عند هذه السرعة . اي

$$\begin{aligned} F'(v)|_{v^*} &= 0 \\ \Leftrightarrow 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[-\frac{m}{kT} \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2kT} \right\} v^3 + \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2kT} \right\} 2v \right]_{v^*} &= 0 \\ \Rightarrow -\frac{m}{2kT} (v^*)^3 + v^* &= 0 \\ \Rightarrow v^* &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7)$$

• معدل القيمة المطلقة للسرعة *mean speed value*

من تعريف متوسط (معدل) مقدار السرعة ، نجد ان

$$\langle |\vec{v}| \rangle = \int_0^\infty F(v)v dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2kT} \right\} v^3 dv \quad \dots\dots\dots(8)$$

لإجراء التكامل في معادلة (8) ، نفرض ان $y = mv^2/2kT$ ، ثم بالتعويض والتكامل (راجع الملحق الرياضي في الباب الثاني) في هذه المعادلة ، نحصل على التالي

$$\begin{aligned}\langle v \rangle &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-y} y dy \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 \frac{1}{2} \Gamma(2)\end{aligned}$$

وبعد الإختصار والترتيب ، مع العلم ان $\Gamma(2) = 1$ ، نجد ان

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \dots\dots\dots(9)$$

• معدل مربع السرعة

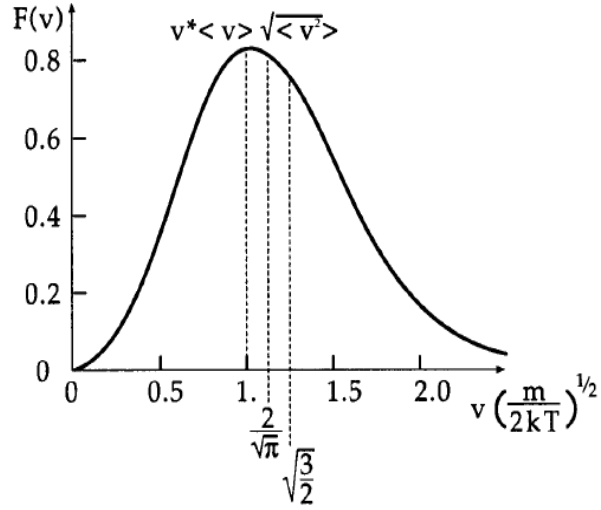
نستخدم نفس الخطوات السابقة لنحصل على معدل مربع السرعة ، وتكون كما يلي

$$\begin{aligned}\langle v^2 \rangle &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-y} y^{3/2} dy \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} \frac{1}{2} \frac{3}{4} \sqrt{\pi}\end{aligned}$$

ملاحظة : $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$ ، وعليه ، فإن معدل مربع السرعة يصبح كما يلي

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} \quad \text{and} \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \dots\dots\dots(10)$$

يمثل الشكل (6.1) منحنى توزيع السرعة لماكسويل .



شكل (6.1) منحنى توزيع السرعة لماكسويل.

يلاحظ من هذا الشكل ما يلي

$$v^* < \langle v \rangle < \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

حيث ان جميع هذه الكميات تعطى بدلالة وحدة kT/m .

وعليه ، يكون معدل الطاقة الحركية للجسيم كالتالي

$$\langle \mathcal{E}_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

كما ان بسبب تماثل المناحي لدالة التوزيع $f(\vec{v})$ ، يكون

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = kT/m$$

■ تقلبات الطاقة في الطاقم القانوني

Energy fluctuation in Canonical ensemble

كما نعلم ان في الطاقم القانوني ، تكون قيم الطاقة ما بين $[0, \infty]$ ، بينما تكون قيم الطاقة في الطاقم

المجهري مقيدة ضمن شريط ضيق $[E, E + dE]$ ، مع ذلك نجد ان خواص الديناميكا الحرارية

والمشتقة من قوانين كلا الطاقمين متماثلة ، خصوصا فيما يتعلق بنظام الغاز المثالي (كما سبق شرحه) .

ولكن لأي حد ممكن عنده ان يبقى هذه صحيحة ؟. للأجابة عن هذا السؤال ، لا بد من دراسة توزيع الطاقة

للطاقم القانوني ، اي تحديد مدى انتشار هذه الطاقة ، بإستخدام معدل طاقة النظام في كلا من الطاقمين

الإحصائيين. اي ،

$$U \equiv \langle E \rangle = \frac{\sum_r E_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

ثم نجد المشتقة الأولى لهذا المعدل بالنسبة ل (β) ، ويكون كالتالي

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \beta} &= -\frac{\sum_r E_r^2 \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} + \frac{\left[\sum_r E_r \exp(-\beta E_r) \right]^2}{\left[\sum_r \exp(-\beta E_r) \right]^2} \\ &= -\langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2, \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(2)$$

بترتيب الحدود في معادلة (2) ، نحصل على ما يلي

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = -\left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right) = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = kT^2 C_V. \quad \dots\dots\dots(3)$$

حيث الطرف الأيسر يساوي معدل مربع التغير في الطاقة ، او مربع الانحراف المعياري (الفصل الثاني من هذا الكتاب). او ،

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

• توزيع الطاقة بين مختلف اعضاء الطاقم القانوني:

لنفرض ان طاقة الطاقم القانوني ، E ، متغيرا مستمرا (متصلا) ، بالرجوع الى معادلة كثافة الاحتمال التالية:

$$P(E)dE \propto \exp(-\beta E)g(E)dE.$$

نلاحظ ان كثافة دالة الاحتمال ، $P(E)$ ، هي ناتج حاصل ضرب عاملان هما : معامل بولتزمان و دالة كثافة الحالات . وحتى تكون قيمة حاصل الضرب هذا متطرفة *Extreme* ، عند قيمة محددة من طاقة النظام مثل E^* ، يجب ان يتحقق الشرط التالي:

$$\frac{\partial}{\partial E} \{ e^{-\beta E} g(E) \} \Big|_{E=E^*} = 0,$$

.....(4)

نستخدم الإشتقاق المباشر لهذه المعادلة لنحصل على ما يلي :

$$\left. \frac{\partial \ln g(E)}{\partial E} \right|_{E=E^*} = \beta.$$

.....(5)

وكما سبق شرحه ، بخصوص العلاقة بين الإنتروپيا وكثافة حالات الطاقة ، نستذكر ما يلي

$$S = k \ln g(E) ; \left(\frac{\partial S(E)}{\partial E} \right)_{E=U} = \frac{1}{T} = k\beta$$

وهذا يعطي ما يلي

$$E^* = U \quad (6)$$

اي ، القيمة الأكثر احتمالا للطاقة تساوي معدل الطاقة للطاغم القانوني . وباستخدام مفكوك تايلور للوغارتم دالة كثافة الإحتمال حول النقطة $E^* \approx U$ ، نحصل على ما يلي

$$\begin{aligned} \ln [e^{-\beta E} g(E)] &= \left(-\beta U + \frac{S}{k} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \{ e^{-\beta E} g(E) \} \Big|_{E=U} (E-U)^2 + \dots \\ &= -\beta(U - TS) - \frac{1}{2kT^2 C_V} (E-U)^2 + \dots, \end{aligned}$$

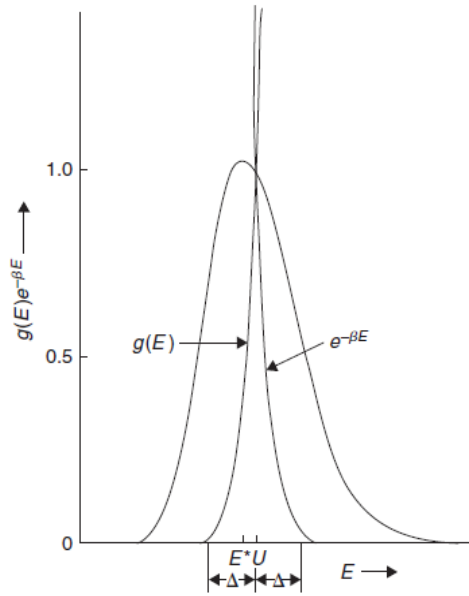
.....(7)

بتحويل الدالة اللوغارتمية الى دالة اسية ، نحصل على التالي :

$$P(E) \propto e^{-\beta E} g(E) \simeq e^{-\beta(U-TS)} \exp \left\{ -\frac{(E-U)^2}{2kT^2 C_V} \right\}.$$

.....(8)

تمثل معادلة (8) توزيع جاوس لطاقة النظام ، ويمكن عرض ذلك بيانيا كما في شكل (6.3)، حيث يمثل هذه الشكل سلوك الدوال : $e^{-\beta E}$ ، $g(E)$ ، $e^{-\beta E} g(E)$ كدوال للطاقة E في حالة $N=10$.



شكل (6.3) توزيع جاوس لطاقة النظام.

- انتروبييا الغاز الأحادي الذرة- معادلة ساكور- تترود

Entropy of monatomic Gas - Sackur- Tetrode Equation

لنعتبر غازا مثاليا احادي الذرة (مثل الغازات الخاملة : هيليوم ، نيون) ، حيث تكون الطاقة الداخلية لهذا النظام ناجمة فقط عن الحركة الإنتقالية للذرات . تكون دالة التجزئة الإنتقالية للجسيم المنفرد كما يلي :

$$Z_1^{\text{tr}} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

وكما تمت الإشارة اليه سابقا، فاذا كان هذا النظام مكونا من N من الجسيمات غير المميزة ، فإن دالة التجزئة الإنتقالية للنظام تكون كما يلي

$$Z_N = \frac{(Z_1^{\text{tr}})^N}{N!}$$

ويكون معدل الطاقة الداخلية للنظام بفعل الحركة الإنتقالية كما يلي

$$\bar{E}^{\text{tr}} = \frac{3}{2} k_B N T$$

ولحساب انتروبييا النظام ، نستخدم طاقة هلمهولتز الحرة ، اي

$$\begin{aligned} F &= \bar{E} - TS = -k_B T \ln Z_N \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{(Z_1^{\text{tr}})^N}{N!} \right) = -k_B T \ln \left[\frac{1}{N!} \left\{ \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right\}^N \right] \\ &= -k_B T \left[-\ln N! + N \ln \left\{ \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right\} \right] \end{aligned}$$

وباستخدام تقريب ستيرلنج ، نجد ان

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

وعليه ،

$$S^{\text{tr}} = \frac{\bar{E}^{\text{tr}} - F}{T} = \frac{3}{2} k_B N + k_B N \left[1 - \ln N + \ln V + \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

او ،

$$S^{\text{tr}} = k_B N \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) \right]$$

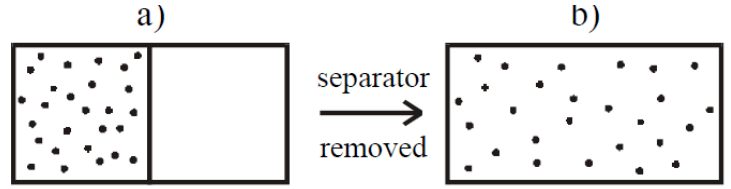
وتعرف هذه العلاقة بمعادلة ساكور- تترود **Sackur - Tetrode Equation** .

▪ انتروبييا الخليط – متناقضة جيبس Entropy Mixing- Gibbs Paradox

بالرجوع الى معادلة ساكور- تترود ، يمكن وصف انتروبييا النظام بالصفة الشاملة ($S \propto N$) .

ومع بداية تشكل نظريات الديناميكا الحرارية الإحصائية ، حصل نقاش طويل حول فهم الاختلاف الناتج عن كون جسيمات الغاز غير مميزة ، وما تأثير ذلك على انتروبيا النظام ، وهذا ما عرف حينئذ بـ **متناقضة جيبس** ، ويمكن تلخيص هذه المتناقضة كما يلي:

(1) لنفرض ان صندوقا بداخله فاصلا ، بحيث يقسمه الى قسمين متساويين وحجم كلا منهما V ، و كان احد القسمين يحوي على غاز مثالي ، بينما القسم الآخر فارغا. في ذلك الوقت ، طرح **جيبس** السؤال التالي : ما هو التغير في الإنتروبيا عند ازالة الفاصل بين قسمي الصندوق ؟ (لاحظ الشكل المرفق 6.4)



شكل (6.4) صندوق الغازات قبل وبعد ازالة الفاصل

في الحالة (a)

تكون دالة التجزئة الإنتقالية :

$$Z_1^{\text{tr}} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

في الحالة (b) ، يصبح الحجم $2V$ ، وتكون دالة التجزئة كما يلي

$$Z_1^{\text{tr}} \rightarrow 2 Z_1^{\text{tr}}$$

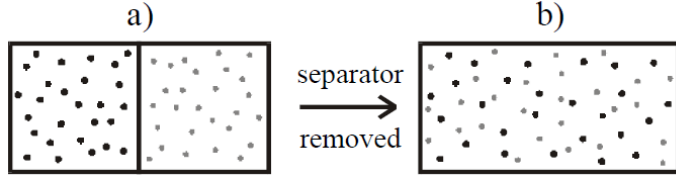
وعليه ، يكون التغير في طاقة هلمهولتز الحرة كما يلي

$$\Delta F = F_b - F_a = -k_B T (\ln 2 Z_1^{\text{tr}} - \ln Z_1^{\text{tr}}) = -k_B T \ln 2$$

بما ان درجة الحرارة ثابتة ، ولا يعتمد معدا الطاقة على الحجم ، لذلك يكون التغير في انتروبيا النظام كما يلي

$$\Delta S = k_B T \ln 2$$

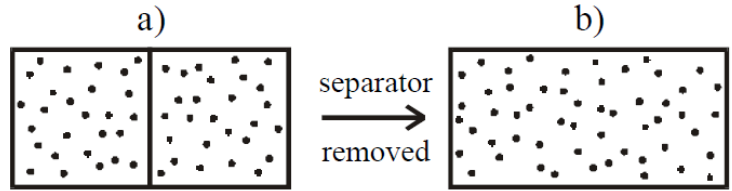
(2) لنعتبر نفس الترتيب السابق ، ولكن بوضع غازين مختلفين في قسمي الصندوق (كما في الشكل 6.5)



شكل (6.5) حالة غازين مختلفين في الصندوق.

هنا ، يكون التغير في إنتروبيا لكل غاز يساوي $\Delta S = k_B T \ln 2$ ، ويكون التغير الكلي لإنتروبيا للنظام :
 $\Delta S = 2k_B T \ln 2$.

(3) أخيرا ، لنفرض ان قسمي الصندوق محتوية على نفس النوع من الغازات (كما في الشكل 6.6)



في الطرح الأصلي (حالة 1) ، اعتبرت الجسيمات مميزة ، ثم كانت الحالة (3) مماثلة للحالة (2) ، وكان التغير في إنتروبيا الخليط يساوي $\Delta S = 2k_B T \ln 2$ ، اي لم يحدث اي اختلاف؟ وهنا يكمن التناقض؟ . ويمكن ادراك النقاش الصحيح في حالة خلط الغازات كالتالي:

في حالة كون الجسيمات غير مميزة ، تكون دالة التجزئة للنظام قبل (a) ، وبعد ازالة الفاصل (b) بين قسمي الصندوق كما يلي

$$Z_a = \frac{Z_1^N}{N!} \cdot \frac{Z_1^N}{N!}$$

$$Z_b = \frac{(2Z_1)^{2N}}{(2N)!}$$

بينما تكون الطاقة الحرة قبل وبعد ازالة الفاصل كما يلي

$$F_a = -k_B T \ln \left(\frac{Z_1^N}{N!} \cdot \frac{Z_1^N}{N!} \right) = -k_B T 2[N \ln Z_1 - N \ln N + N]$$

$$F_b = -k_B T \ln \left(\frac{(2Z_1)^{2N}}{(2N)!} \right) = -k_B T [2N \ln 2Z_1 - 2N \ln(2N) + 2N]$$

$$\Delta F = -k_B T 2N [\ln 2 + \ln Z_1 - \ln(N) - \ln 2 + 1 - (\ln Z_1 - \ln N + 1)] = 0$$

وعليه ، يكون التغير في انتروپيا النظام يساوي $\Delta S = 0$ ، ويكون هذا صحيحا .
وبعبارة اخرى ، يزول تناقض جيبس عند اعتبار الجسيمات غير مميزة . رياضيا ، يجب قسمة المقام في دالة التجزئة للنظام في حالة هذه الجسيمات على مضروب عدد هذه الجسيمات ($N!$) ، وهذا ما يعرف بتصحيح جيبس *Gibbs correction* .

▪ نظرية التوزيع المتساوي *Equipartition Theorem*

نفرض ان x_i, x_j يمثلان اي من $6N$ من الأحداثيات المعممة (q, p) ، يكون معدل الكمية $x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}$ في الطاقم القانوني كما يلي

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\int (x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}) e^{-\beta H} d\omega}{\int e^{-\beta H} d\omega} \quad (d\omega = d^{3N} q d^{3N} p).$$

.....(1)

باستخدام التكامل بالتجزئة في بسط هذه المعادلة على المتغير x_j ، نحصل على التالي :

$$\int \left[-\frac{1}{\beta} x_i e^{-\beta H} \Big|_{(x_j)_1}^{(x_j)_2} + \frac{1}{\beta} \int \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right) e^{-\beta H} dx_j \right] d\omega_{(j)}$$

حيث ان $(x_j)_1, (x_j)_2$ هي القيم المتطرفة للإحداثي x_j ، لذلك ينعدم التكامل في الحد الأول من هذه المعادلة بسبب هذه القيم التي تجعل قيمة هاملتون النظام غير محدود *infinite* ، ولا يبقى إلا التكامل في الحد الثاني من المعادلة ، حيث نرسم للمقدار $\partial x_i / \partial x_j = \delta_{ij}$ ، وعليه ، تكون الصورة التكاملية للحد الثاني كما يلي

$$\frac{1}{\beta} \delta_{ij} \int e^{-\beta H} d\omega.$$

بالتعويض في معادلة (1) ، نحصل على ما يلي :

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT,$$

.....(2)

ندرس معادلة (2) في الحالات التالية

(a) اذا كان $x_i = x_j = p_i$ ، فإن معادلة (2) تؤول الى التالي

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = \left\langle p_i \dot{q}_i \right\rangle = kT \quad (3)$$

(b) اذا كان $x_i = x_j = q_i$ ، فإن معادلة (2) تؤول الى ما يلي :

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = - \left\langle q_i \dot{p}_i \right\rangle = kT \quad (4)$$

بأخذ التجميع على (i) ، حيث $i=1, \dots, 3N$ ، ثم اخذ المعدل للكميات في معادلتني (3) ، (4) ، نحصل على التالي

$$\left\langle \sum_i p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \sum_i p_i \dot{q}_i \right\rangle = 3NkT$$

.....(5)

$$\left\langle \sum_i q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = - \left\langle \sum_i q_i \dot{p}_i \right\rangle = 3NkT.$$

.....(6)

في معظم الحالات الفيزيائية ، يمكن كتابة دالة هاملتون الى معادلة من الدرجة الثانية في الإحداثيات المعممة ، كما يلي

$$H = \sum_j A_j P_j^2 + \sum_j B_j Q_j^2,$$

.....(7)

حيث A_j, B_j ثوابت ، بينما P_j, Q_j المرافقات القانونية (المعممة) للإحداثيات (p_j, q_j) .

في هذا النظام ، وباستخدام معادلة (7) والإشتقاق المباشر ، يكون

$$\sum_j \left(P_j \frac{\partial H}{\partial P_j} + Q_j \frac{\partial H}{\partial Q_j} \right) = 2H;$$

بالرجوع الى معادلتني (3) ، (4) ، نجد ان

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} f k T \quad (8)$$

حيث f عدد المعاملات اللاصفيرية في معادلة (7) ، وهي تعتمد على عدد درجات الحرية للحركة. في حالة المتذبذب التوافقي ، نجد ان كل حد في دالة هاملتون يساهم بمقدار $\frac{1}{2} k T$ في معدل طاقة النظام ، وتعرف هذه النظرية **بنظرية التوزيع المتساوي للطاقة** ، والتي تم الكشف عنها على يد العالم بولتزمان (1871) .

اما السعة الحرارية للنظام بثبوت الحجم ، تكون على الصورة التالية

$$C_V = \frac{f}{2} k \quad (9)$$

وعليه ، تكون السعة الحرارية معتمدة على درجات الحرية للحركة في النظام ، مما أدى الى تناقض ظاهري من نظرية التوزيع المتساوي للطاقة ، اي ان في الفيزياء التقليدية (الكلاسيكية) تكون درجة الحرية غير محددة (لا نهائية) ، مما يجعل السعة الحرارية لأي نظام غير محددة. وقد تم حل هذا التناقض بواسطة نظريات ميكانيكا الكم ، حيث يمكن اعتبار درجة حرية النظام واضحة وجلية فقط عندما تكون هناك طاقة كافية لإثارة درجة الحرية ، وان درجة الحرية التي لا يمكن اثارها يمكن نسيانها . وتكون معادلة (9) صحيحة فقط عندما تكون درجة الحرارة كبيرة بصورة كافية.

الفصل السابع : تطبيقات احصاء ماكسويل- بولتزمان على بعض الأنظمة الكمية
Application of Maxwell- Boltzman Statistics : Quantum Systems

نتناول في هذا الفصل المعالجة الرياضية لإحصاء ماكسويل- بولتزمان لبعض الأنظمة التي تخضع في دراستها على قواعد الميكانيكا الكمية ، ومن هذه الأنظمة : المتذبذبات التوافقية المتمثلة والمميزة ، وانظمة الغاز المثالي حيث الجزيئات تتكون من ذرتين *Diatomic Gases* . كما نبين ان التوزيع في الطاقم القانوني يبقى صالحا لإشتقاق متغيرات الديناميكا الحرارية.

(7.1) انظمة المتذبذبات التوافقية الكممة Quantized Harmonic Oscillators

نفرض ان لدينا N من المتذبذبات التوافقية المتمثلة . وفقا لمبادئ الميكانيكا الكمية ، تكون القيم الخاصة لطاقة المتذبذب كما يلي

$$\epsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) ; n = 0,1,2 \dots \dots \dots N \quad (1)$$

حيث يتم تحديد المتذبذب بالرقم الكمي n (عدد صحيح موجب). كما يمكن اعتبار هذا النظام من المتذبذبات طاقم قانوني ، وتكون كثافة فراغ الطور لكل متذبذب كما يلي

$$\rho(q, p) = \frac{\exp\{-\beta H(q, p)\}}{Z(T, V, 1)}$$

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h} \int dq \int dp \exp\{-\beta H(q, p)\} \dots\dots\dots(2)$$

حيث $Z(T, V, 1)$ هي دالة التجزئة للمتذبذب المنفرد.

مما يجب ملاحظته انه عند الإنتقال من الإحصاء الكلاسيكي الى الإحصاء الكمي ، فإن الرقم الكمي n يؤخذ دور الحالات المجهرية (q,p) . وعليه ، يتم التجميع على كل هذه الأرقام الكمية لأيجاد دالة التجزئة المنفردة ، اي ، تؤول معادلة (1) الى الصورة التالية

$$\rho_n = \frac{\exp\{-\beta\epsilon_n\}}{Z(T, V, 1)}$$

$$Z(T, V, 1) = \sum_n \exp\{-\beta\epsilon_n\} \dots\dots\dots(3)$$

هذا يعني ان الحالات المجهرية تترقم بشكل منفصل بالرقم الكمي n . ويكون احتمال تواجد المنذبذب في حالة ذات رقم كمي n هي ρ_n .

اذا كانت الجسيمات غير متفاعلة ومتميزة ، فإن دالة التجزئة الكلية للنظام تكون كما يلي

$$Z(T, V, N) = [Z(T, V, 1)]^N \quad \dots\dots\dots(4)$$

كما نحصل على طاقة النظام الكلية بتجميع كل طاقة الجسيمات على انفراد ، وتكون بالصورة التالية:

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \dots + \epsilon_{n_N} \quad \dots\dots\dots(5)$$

حيث الجسيم 1 يشغل الحالة الكمية n_1 ، الجسيم 2 يشغل الحالة الكمية n_2 ، الخ .
وعليه ،

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp \left\{ -\beta \sum_i \epsilon_{n_i} \right\} \\ &= \sum_{n_1} \exp \{ -\beta \epsilon_{n_1} \} \cdots \sum_{n_N} \exp \{ -\beta \epsilon_{n_N} \} \\ &= [Z(T, V, 1)]^N \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(6)$$

وكما سبق ذكره ، فإن من الممكن استنتاج المتغيرات في الديناميكا الحرارية باستخدام دالة التجزئة المحتواة في معادلة طاقة هلمهولتز الحرة كما يلي :

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$

نبدأ باستخدام معادلة (1) لتحديد دالة التجزئة للمتذبذب المنفرد ، ثم لجميع المتذبذبات N ، وتكون الخطوات الرياضية كما يلي

$$\begin{aligned} Z(T, V, 1) &= \sum_n \exp\{-\beta \epsilon_n\} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right\} \sum_{n=0}^{\infty} (\exp\{-\beta \hbar \omega\})^n \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7)$$

من مبادئ الجبر ، يكون مجموع المتسلسلة الهندسية كما يلي

$$Z(T, V, 1) = \frac{\exp\left\{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right\}}{1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}} = \frac{1}{\exp\left\{\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right\} - \exp\left\{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right\}}$$

$$= \left[2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]^{-1}$$

.....(8)

بما ان المتذبذبات متميزة ، فإن

$$Z(T, V, N) = [Z(T, V, 1)]^N = \left[2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]^{-N}$$

وعليه ، تؤول الصيغة الرياضية لطاقة هلمهولتز الحرة الى التالي :

$$F(T, V, N) = NkT \ln \left\{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right\} = \frac{N}{2}\hbar\omega + NkT \ln \{1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}\}$$

$$\mu = \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} = \frac{F}{N}$$

$$p = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = 0$$

..... (9)

وكما في حالة المتذبذب الكلاسيكي ، فإن المتذبذب الكمي لا يؤثر باي ضغط (انعدام الضغط في هذا النظام) بسبب عدم قدرة المتذبذب على الحركة الإنتقالية .

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = Nk \left[\frac{\beta\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) - \ln \left\{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right\} \right]$$

$$= Nk \left[\frac{\beta\hbar\omega}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1} - \ln \{1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}\} \right]$$

.....(10)

وتكون الطاقة الداخلية للنظام كما يلي

$$U = N\hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1} \right]$$

.....(11)

تظهر اهمية معادلة (11) في كونها تتفق مع فرضية ان معادلة الطاقة الكلية للنظام تساوي حاصل ضرب عدد المتذبذبات بمعدل طاقة المتذبذب المنفرد ، اي

$$U = N \langle \epsilon_n \rangle \quad \text{with} \quad \langle \epsilon_n \rangle = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1} \right] \quad \dots\dots\dots(12)$$

مقارنة بالمعادلة (1) ، نجد ان :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1} \quad \text{for} \quad \langle \epsilon_n \rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right) \quad \dots\dots\dots(13)$$

اي ، يكون معدل الرقم الكمي هو معدل المستوى المتهيج للمتذبذب عند درجة الحرارة T . وفي حالة N من المتذبذبات الكلاسيكية ، نجد ان معدل الطاقة الداخلية يعطى كما يلي

$$U_{class} = NkT \quad \dots\dots\dots(14)$$

وللمقارنة بين نتائج المتذبذب الكلاسيكي والمتذبذب الكمي ، ننفك معادلة (11) للحالة الغائية (حالة المنتهى) limiting case ، اي عند $\beta\hbar\omega \rightarrow 0$, $T \rightarrow \infty$ ، حيث نجد :

$$\begin{aligned} U &= \frac{N}{2} \hbar\omega + N\hbar\omega \left[\frac{1}{(1 + \beta\hbar\omega + \frac{1}{2} (\beta\hbar\omega)^2 + \dots) - 1} \right] \\ &\approx \frac{N}{2} \hbar\omega + N\hbar\omega \left[\frac{1}{\beta\hbar\omega(1 + \frac{1}{2} \beta\hbar\omega + \dots)} \right] \\ &\approx \frac{N}{2} \hbar\omega + \frac{N}{\beta} \left(1 - \frac{1}{2} \beta\hbar\omega + \dots \right) \\ &\approx NkT + \dots \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(15)$$

من هذا ، نلاحظ التقارب بين النتائج الخاصة بمعدل الطاقة الداخلية في هذه الحالة .

بينما في حالة درجة الحرارة المنخفضة ، اي عند $\beta\hbar\omega \rightarrow \infty$, $T \rightarrow 0$ ، نجد ان

$$U \approx \frac{N}{2} \hbar\omega$$

.....(16)

وهنا نلاحظ التباعد الكبير بين هذه النتائج . ويبدو هذا الإختلاف جليا في حالة حساب السعات الحرارية ، بثبوت الحجم ، حيث تؤول الصورة الرياضية الى التالي:

في حالة المتذبذب الكمي ، نجد ان

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{N,V} = Nk(\beta\hbar\omega)^2 \frac{\exp\{\beta\hbar\omega\}}{(\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1)^2}$$

.....(17)

بينما تؤول هذه المعادلة، في حالة المتذبذب الكلاسيكي، الى الصورة التالية:

$$C_V^{cl} = C_p^{cl} = Nk$$

(7.2) نظام غاز ثنائي الذرات *Diatomic Gas System*

عند معالجة نظام الغاز المثالي احادي الذرة ، كان الافتراض ان الجزيء يمثل بنقطة مادية ، وهذا الفرض قد يكون تقريبا في حالة الغازات الخاملة : الهيليوم ، النيون... . بينما في الواقع ، تكون الغازات مكونة من جزيئات لها حركة داخلية *internal motion* ، مما يسبب تأثيرا على خصائص الديناميكا الحرارية لهذه الغازات.

نفرض ان درجة حرية الجزيء المنفرد مستقلة عن الأخرى ، لذلك تكون دالة الهاملتون للجزيء المنفرد كما يلي

$$H = H_{trans}(\vec{R}, \vec{P}) + H_{rot}(\phi_i, p_{\phi_i}) + H_{vib}(q_j, p_j)$$

.....(1)

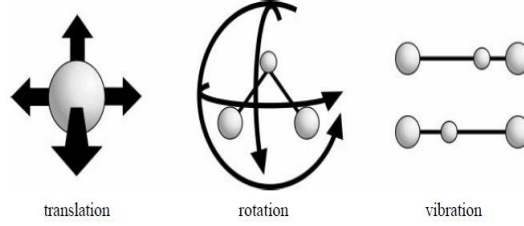
حيث يمثل كل حد في معادلة (1) ما يلي:

H_{trans} : هاملتون الحركة الإنتقالية لمركز ثقل الجزيء ، \vec{R} .

H_{rot} : هاملتون الحركة الدورانية للجزيء ، وهذه الدالة تعتمد على زوايا اويلر *Euler angles* (θ, ϕ, ψ) ، والزخم الزاوي *anguler momentum* .

H_{vib} : طاقة اهتزازة الجزيئ ، وهذا يعتمد على الإحداثيات العمومية (q_i, p_i) .

في حالة الجزيئات ثنائية الذرات ، تكون الطاقة الكلية للجسيم ناتجة عن الحركة الإنتقالية لهذه الجزيئات translational motion وعن الحركة الداخلية internal motion ، وهذه الحركة تكون ناتجة عن ثلاثة أنواع هي : الحركة الدورانية ، الحركة الإهتزازية تهيج الإلكترونات في (الشكل 7.1)



شكل (7.1) حركات الجزيئات ثنائية الذرات.

وعليه، تكون الطاقة الكلية للجزيئ المنفرد تساوي مجموع الطاقات الناتجة عن هذه الحركات ، لنفرض ان الجزيئ في مستوى الطاقة (r) . وعليه، تكون طاقة هذا المستوى تساوي مجموع الطاقة الإنتقالية والطاقة الداخلية .

تكون دالة التجزئة للجسيم المنفرد ، وفقا لإحصاء ماكسويل – بولتزمان كما يلي:

$$\begin{aligned} Z(T, V, 1) &= \frac{1}{h^3} \int d^3 R \int d^3 P \frac{1}{h^3} \int d^3 \phi \int d^3 p_\phi \frac{1}{h^f} \int d^f q \\ &\times \int d^f p \exp \{-\beta (H_{trans} + H_{rot} + H_{vib})\} \\ &= Z_{trans} Z_{rot} Z_{vib} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(2)$$

حيث ،

$$\begin{aligned} Z_{trans} &= \frac{1}{h^3} \int d^3 R \int d^3 P \exp \{-\beta H_{trans}\} \\ Z_{rot} &= \frac{1}{h^3} \int d^3 \phi \int d^3 p_\phi \exp \{-\beta H_{rot}\} \\ Z_{vib} &= \frac{1}{h^f} \int d^f q \int d^f p \exp \{-\beta H_{vib}\} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(2)$$

وتكون دالة التجزئة للغاز الذي يحوي على N من الجزيئات كالتالي:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^N = \frac{1}{N!} Z_{\text{trans}}^N Z_{\text{rot}}^N Z_{\text{vib}}^N \quad \dots\dots\dots(3)$$

إذا كان $N \gg 1$ ، فإن طاقة الغاز الحرة (طاقة هلمهولتز) تكون بدلالة دالة التجزئة للنظام كما يلي:

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -kT \ln Z(T, V, N) \\ &= -NkT \left[\ln \left\{ \frac{Z_{\text{trans}}}{N} \right\} + 1 \right] - NkT \ln Z_{\text{rot}} - NkT \ln Z_{\text{vib}} \\ &= F_{\text{trans}} + F_{\text{rot}} + F_{\text{vib}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(4)$$

هذه المعادلة تشير الى ان الطاقة الحرة الكلية تساوي مجموع الطاقات الناتجة عن مساهمات درجات الحرية المنفردة ، وهذا يكون صحيحا في حالة الكميات الشاملة الأخرى . تتطلب الحدود في معادلة (4) تحديد دالة التجزئة لكل حركة من حركات الجزيئ وتكون كما يلي:

(a) دالة التجزئة الإنتقالية:

من نظريات الميكانيكا الكلاسيكية ، تكون دالة الهاملتون للحركة الإنتقالية للجزيئ المنفرد، بدلالة الزخم الخطي وكتلة هذا الجزيئ M ، كما يلي

$$H_{\text{trans}} = \frac{\vec{p}^2}{2M} \quad \dots\dots\dots(5)$$

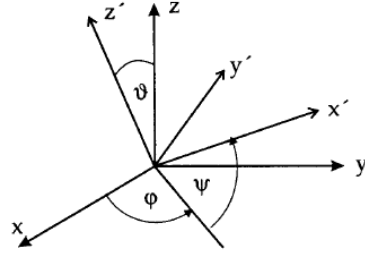
باستخدام معادلة (5) ، نحصل على دالة التجزئة و التي تكون مماثلة لدالة التجزئة في حالة الغاز المثالي ، وهي:

$$Z_{\text{trans}} = V \left(\frac{2\pi M kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad \dots\dots\dots(6)$$

(b) دالة التجزئة الدورانية :

لإيجاد هذه الدالة ، نستخدم دالة لاكرانج Lagrangian ، في الميكانيكا الكلاسيكية ، والتي تعطى بدلالة عزوم القصور الذاتية حول محاور الدوران ، I ، وزوايا اويلر (الشكل 7.2)

$$L_{\text{rot}} = \frac{I_1}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) + \frac{I_3}{2} (\dot{\psi} + \dot{\phi} \cos \theta)^2 \quad \dots\dots\dots(7)$$



شكل (7.2) زوايا اويلر في الحركة الدورانية .

حيث يفترض ان الجسيم متناظر حول محور z ، وعليه ، يكون $I_1 = I_2$.

ويمكن اعادة كتابة معادلة (7) بدلالة العزوم المرافقة لمشتقات زوايا اويلر ، وذلك باستخدام المعادلة التالية :

$$p_{\theta} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} , p_{\phi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} , p_{\psi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}}$$

وعليه ، تؤول معادلة (7) الى الصورة التالية:

$$H_{\text{rot}} = \frac{p_{\theta}^2}{2I_1} + \frac{p_{\psi}^2}{2I_3} + \frac{(p_{\phi} - p_{\psi} \cos \theta)^2}{2I_1 \sin^2 \theta} \quad \dots\dots\dots(8)$$

تصبح دالة التجزئة الدورانية كما يلي

$$Z_{\text{rot}} = \frac{(2\pi)^2}{h^3} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}} \int_0^{\pi} d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\psi} \exp \left\{ -\beta \frac{p_{\psi}^2}{2I_3} \right\} \\ \times \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\phi} \exp \left\{ -\beta \frac{(p_{\phi} - p_{\psi} \cos \theta)^2}{2I_1 \sin^2 \theta} \right\} \quad \dots\dots\dots(9)$$

باستخدام الجداول الرياضية ، نحصل على قيم التكاملات ، وبعد الترتيب والاختصار نحصل على ما يلي

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\pi h^3} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi I_3}{\beta}} \quad \text{.....(10)}$$

نلاحظ ان معادلة (10) ، التي تعطي دالة التجزئة الدورانية ، مماثلة تماما لدالة التجزئة الإنتقالية . اي ،

$$V^{-\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{2\pi M k T}{h^2}} \leftrightarrow \pi^{-\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{2\pi I k T}{h^2}}$$

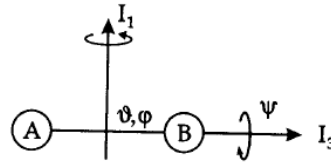
حالات خاصة:

في بعض الجزيئات ثنائية الذرات ، قد تكون الذرتان متشابهتين ، مثل جزيء O_2 ، او مختلفة ، مثل جزيء HCl . وقد يكون I_3 حول محور التماثل (شكل 7.3) صفرا مما يجعل دالة هاملتون تتلاشى في معادلة (10) ، ولهذا السبب يجب ان نحذف درجة الحرية ψ في دالة لاكرانج ، وعليه وتصبح دالة هاملتون الجديدة (') كما يلي:

$$H'_{\text{rot}} = \frac{p_{\theta}^2}{2I_1} + \frac{p_{\phi}^2}{2I_1 \sin^2 \theta} \quad \text{.....(11)}$$

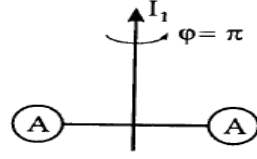
عند اعادة الحسابات السابقة من البداية ، مع اهمال الجذر التربيعي الأخير في معادلة (10) ، فإن دالة التجزئة الجديدة (') كما يلي

$$Z'_{\text{rot}} = \frac{2I_1 k T}{h^2} \quad \text{.....(12)}$$



شكل (7.3) الحركة الدورانية حول محور التماثل .

اما اذا كانت الذرتان من نفس النوع (متشابهة) ، فإن الجزيء يدور حول $\phi = \pi$ كما في الشكل (7.4) .
 وقيم ϕ تكون ضمن الفترة $[0, \pi]$ ، ويساهم $\int d\phi$ بعامل 2π ، وتكون دالة التجزئة كما في معادلة (12) ولكن بدون المعامل (2) .



شكل (7.4) جزيء ثنائي ذرات متماثلة.

في هذه الحالة ، تكون الطاقة الحرة الدورانية لجزيء ثنائي الذرة كما يلي

$$F'_{rot} = -NkT \ln Z'_{rot} = -NkT \ln \left\{ \frac{\phi_{max} I_1 kT}{\pi \hbar^2} \right\} \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$\phi_{max} = \begin{cases} 2\pi \\ \pi \end{cases} \quad \text{حيث}$$

، وتكون القيمة العلوية للذرات المختلفة في الجزيء ، بينما القيمة السفلية للذرات المتماثلة فيه.
من معادلة (13) نحصل على دالة الإنتروبيا وتكون كما يلي

$$S'_{rot} = - \left. \frac{\partial F'_{rot}}{\partial T} \right|_N = Nk \left[\ln \left\{ \frac{\phi_{max} I_1 kT}{\pi \hbar^2} \right\} + 1 \right] \quad \dots\dots\dots(14)$$

وتكون الطاقة الداخلية الناتجة عن الحركة الدورانية كما يلي

$$U'_{rot} = F'_{rot} + TS'_{rot} = NkT \quad \dots\dots\dots(15)$$

وعليه ، تكون الطاقة الداخلية للغاز ثنائي الذرات تساوي مجموع الطاقة الداخلية للغاز المثالي
 $U_{ideal} = 3NkT/2$ والطاقة الدورانية (معادلة 15) ، اي

$$U' = \frac{3}{2} NkT + NkT = \frac{5}{2} NkT \quad \text{and} \quad C'_V = \frac{5}{2} Nk \quad \dots\dots\dots(16)$$

(c) الحركة الإهتزازية

في حالة الجزيء ثنائي الذرات ، تكون حركة هذه الذرات (النمط العادي للإهتزازة) في اتجاهين متضادين على طول محور هذا الجزيء ، لذلك يمكن اعتبار هذه الحركة الإهتزازية ممتثلة لحركة المتذبذب التوافقي في بعد واحد . وعليه، يكون هاملتون هذه الحركة كما يلي

$$H_{vib} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{p_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} M_i \omega_i^2 q_i^2 \right) \quad (1)$$

$f =$ عدد انماط الإهتزازات ، في حالة الجزيء الواحد يكون هناك نمط عادي واحد ، اي $f=1$. لإيجاد دالة التجزئة للحركة الأهتزازية ، Z_{vib} ، نستخدم النتائج التي تم التوصل اليها في بند (6.6.1) والخاصة بالمتذبذب التوافق الكمي المنفرد ، وتكون كما يلي

$$Z_{osc} = \left[2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

كما تكون دالة التجزئة الكلية للنظام على شكل حاصل ضرب دالة التجزئة الفردية للإهتزازة ، اي

$$Z_{vib} = \prod_{i=1}^f \left[2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_i \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

كما تكون مساهمة هذه الحركة الإهتزازية في طاقة هلمهولتز الحرة كما يلي

$$F_{vib} = \sum_{i=1}^f kT \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_i \right) \right\} \quad (4)$$

كما تكون الطاقة الداخلية للنظام كما يلي:

$$U_{vib} = \sum_{i=1}^f \hbar \omega_i \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\{\beta \hbar \omega_i\} - 1} \right] \quad (5)$$

كما تكون السعة الحرارية مع ثبوت الحجم كما يلي

$$C_{V \text{ vib}} = \sum_{i=1}^f k (\beta \hbar \omega_i)^2 \frac{\exp\{\beta \hbar \omega_i\}}{(\exp\{\beta \hbar \omega_i\} - 1)^2} \quad (6)$$

(7.3) نظام المواد البارامغناطيسية Paramagnetic materials system

لنفرض نظام ما مكون من N ثنائي قطب مغناطيسي *magnetic dipoles* ، حيث لكل منهما عزم مغناطيسي μ . عند تسليط مجال مغناطيسي خارجي شدته H ، فإن ثنائيات الأقطاب تميل الى الإصطفاف

align في اتجاه هذا المجال ، وتصبح العينة ممغنطة جزئيا ، وذلك بسبب الهزات الحرارية التي تعمل على منع الإصطفاف الكامل لهذه الثنائيات المغناطيسية . وتعتمد درجة التغط على درجة حرارة النظام ، من خلال العلاقة التالية: $\mu H/kT$.

في هذه الدراسة ، نفرض ان النمط المعتمد يتكون من N ثنائي قطب مغناطيسي ، بحيث تكون مميزة ، متماثلة ، وغير كتفاعلة. تكون طاقة النظام ناتجة عن المجال المغناطيسي الخارجي ، وتكون على صورة طاقة وضع لثنائيات القطب المغناطيسي . رياضيا ،

$$E = \sum_{i=1}^N E_i = - \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot H = -\mu H \sum_{i=1}^N \cos \theta_i.$$

.....(1)

وتكون دالة التجزئة للنظام كما يلي

$$Q_N(\beta) = [Q_1(\beta)]^N,$$

.....(2)

حيث ،

$$Q_1(\beta) = \sum_{\theta} \exp(\beta \mu H \cos \theta).$$

.....(3)

اما معدل التغط ، M في اتجاه المجال المغناطيسي H (لنفرض اتجاه محور - z) ، فيكون كما يلي:

$$M_z = N \langle \mu \cos \theta \rangle = N \frac{\sum_{\theta} \mu \cos \theta \exp(\beta \mu H \cos \theta)}{\sum_{\theta} \exp(\beta \mu H \cos \theta)}$$

$$= \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial H} \ln Q_1(\beta) = - \left(\frac{\partial A}{\partial H} \right)_T.$$

.....(4)

وعليه ، لتحديد درجة التمغنط هذه ، يجب ان نجد قيمة دالة التجزئة المنفردة (معادلة 3) ، وذلك باستخدام طريقة لانجفن *Langevin* (1905) . كلاسيكيا ، تتلخص هذه الطريقة كما يلي:

نعتمد على عنصر الزاوية المجسمة في مستوى (θ, ϕ) ، والذي يمثل ترتيبا لثنائي قطب مغناطيسي ضمن مدي صغير ، فتكون دالة التجزئة كما يلي

$$Q_1(\beta) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} e^{\beta\mu H \cos\theta} \sin\theta d\theta d\phi = 4\pi \frac{\sinh(\beta\mu H)}{\beta\mu H},$$

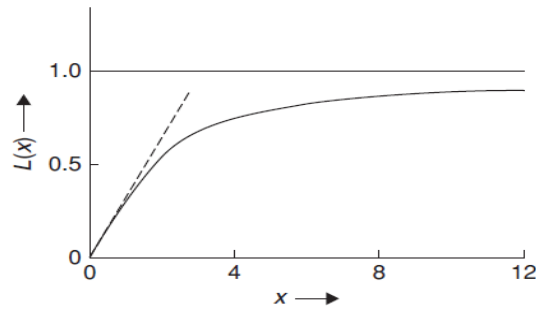
.....(5)

لنعرف معدل العزوم المغناطيسية على النحو التالي :

$$\bar{\mu}_z \equiv \frac{M_z}{N} = \mu \left\{ \coth(\beta\mu H) - \frac{1}{\beta\mu H} \right\} = \mu L(\beta\mu H),$$

.....(6)

تسمى الدالة : $x = \beta\mu H$ بدالة لانجفن Langevin function ، ويمكن تمثيا هذه الدالة بيانيا كما في الشكل (7.4) .



شكل (7.4) دالة لانجفن

رياضيا ، تكون هذه الدالة بالصورة التالية:

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x};$$

لنفرض ان $N_0 =$ عدد ثنائيات القطب المغناطيسي لكل حجم في النظام ، يكون معدل العزم المغناطيسي لوحدته الحجم كما يلي:

$$M_{z0} = N_0 \bar{\mu}_z = N_0 \mu L(x) \quad \dots\dots\dots(8)$$

في حالة المجال المغناطيسي الخارجي القوي ، اي $L(x) \rightarrow 1 \rightarrow x \gg 1$ ، وهذا يعني ان النظام يكون مشبعا مغناطيسيا ، ويكون معدل العزم المغناطيسي كما يلي

$$\bar{\mu}_z \simeq \mu \quad \text{and} \quad M_{z0} \simeq N_0 \mu. \quad \dots\dots\dots(9)$$

اما في حالة المجال المغناطيسي الخارجي الضعيف ، نحصل على التالي

$$x \ll 1 \rightarrow L(x) \approx \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} \quad (10)$$

ويصبح مقدار التمتعظ تقريبا كما يلي

$$M_{z0} \simeq \frac{N_0 \mu^2}{3kT} H. \quad \dots\dots\dots(11)$$

من تعريف القابلية المغناطيسية للمادة *magnetic Susceptibility* ، نحصل على ما يلي

$$\chi_T = \lim_{H \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M_{z0}}{\partial H} \right)_T \simeq \frac{N_0 \mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}, \quad \dots\dots\dots(12)$$

وهذا يعرف بقانون كوري *Curie Law* ، كما يسمى الثابت C بثابت كوري

(7.4) صلاحية ونهاية الإحصاء الكلاسيكية

Validity and the limit of classical statistics

نعرض فيما يلي اشتقاق الشرط اللازم تحقيقه حتى يكون استخدام احصاء ماكسويل – بولتزمان صحيحا لوصف نظام الغاز المثالي الكلاسيكي (التقليدي). لنفرض ان غازا مثاليا يحتوي على جسيم واحد في حالة معينة (s- state) وطاقته الحركية ϵ_s^{tr} ، تكون دالة احتمال ، P_s ، تواجد هذا الجسيم كالتالي:

$$P_s = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_s^{tr}}{k_B T}\right)}{Z_1^{tr}}$$

وفي حالة احتواء النظام على N من الجسيمات ، فإن متوسط رقم الأشغال ، \bar{n}_s ، (معدل عدد الجسيمات في المستوى s) يعطى كالتالي :

$$\bar{n}_s = NP_s$$

حيث ان النظام المثالي (التقليدي) يجب ان يحقق الشرط $\bar{n}_s \ll 1$ ، اي

$$\bar{n}_s = NP_s = \frac{N \exp\left(-\frac{\epsilon_s^{tr}}{k_B T}\right)}{Z_1^{tr}}$$

باستخدام دالة التجزئة الإنتقالية للجسم المنفرد (بند 6.6.1 ، معادلة 9) ، نحصل على ما يلي:

$$\bar{n}_s = \frac{Nh^3}{V} (2\pi m k_B T)^{-3/2} e^{-\frac{\epsilon_s^{tr}}{k_B T}} \ll 1$$

وعليه يكون الشرط الواجب توفيرة لصلاحية المعالجة السابقة للنظام التقليدي هو :

$$(Nh^3/V)(2\pi m k_B T)^{-3/2} \ll 1$$

لجميع قيم s . وهذا الشرط يتطلب ان تكون درجة حرارة النظام (T) عالية ويكون النظام مخففا (الكثافة منخفضة) .

الفصل الثامن : الإحصاء الكمي Quantum Statistics

يتناول هذا الفصل شرحا لتطور نظريات الإحصاء الكمي ، وذلك من خلال وصف الخصائص الكمية للجسيمات المميزة . كما يعرض دوال التوزيع في نموذجين احصائيين هما : احصاء بوز- اينشتين واحصاء فيرمي – ديراك ، ويقدم مقارنة بين هذه التوزيعات مع التوزيع الكلاسيكي (توزيع ماكسويل- بولتزمان) . إضافة الى عرض عدة تمارين محلولة كتطبيقات عملية لهذه النماذج الإحصائية

(8.1) مقدمة

تعتمد نظريات الميكانيكا الكلاسيكية على فرضية امكانية تحديد موقع الجسيم وكمية حركته الخطية وبدقة متناهية في وقت واحد، ولكن هذه الفرضية تعتبر غير مقبولة في نظريات ميكانيكا الكم وذلك بسبب مبدأ الشك او اللاتيقين uncertain principle لهيزنبرغ والتي يعبر عنها رياضيا كالتالي:

$$\Delta r \Delta p \gg h$$

لنفرض حركة جسيم ما في غاز ما ، فيمكن التعبير عن هذا المبدأ بدلالة متوسط قيم كمية الحركة (الزخم) للجسيم p_{av} ومتوسط موقع هذه الجسيم r_{av} على الصورة التالية :

$$r_{av} p_{av} \gg h$$

فاذا تحقق هذه الشرط ، يكون الوصف الكلاسيكي لحركة هذا الجسيم ممكنا .

باستخدام معادلة دي- برولي للجسيم المتحرك والتي تعطي طول الموجة المصاحبة للجسيم بدلالة كمية

$$\text{زخمه} ، \lambda = \frac{h}{p} ، \text{ نحصل على الشروط لبيان نهاية الميكانيكا الكلاسيكية ونهاية الميكانيكية الكمية}$$

وهي:

$$r_{av} \gg \lambda_{av} \quad \text{،classical limit}$$

$$r_{av} \ll \lambda_{av} \quad \text{،Quantum limit}$$

لتوضيح ذلك ، نفرض ان غازا مثاليا مكونا من N من الجسيمات وان كل جسيم (جزيئ) مستقر في مكعب طول ضلعه r_{av} ، فيكون حجم الفراغ الذي تشغله هذه المكعبات كما يلي:

$$r_{av}^3 N = V \Rightarrow r_{av} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

بالرجوع الى تعريف متوسط الطاقة الحركية للجسيم ، نجد ان متوسط كمية الزخم كالتالي:

$$\bar{\epsilon} = \frac{p_{av}^2}{2m} = \frac{3k_B T}{2} \Rightarrow p_{av} = (3mk_B T)^{1/2}$$

اذن

$$\lambda_{av} = \frac{h}{p_{av}} = \frac{h}{(3mk_B T)^{1/2}}$$

اذن ، يكون شرط صلاحية استخدام الوصف الكلاسيكي لنظام غاز كما يلي:

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{(3mk_B T)^{1/2}}$$

نستنتج من هذا الشرط ان الوصف الكلاسيكي يكون ملائما اذا تحقق النظام الظروف التالية

- (1) ان يكون عدد جسيمات النظام قليلة (الغاز مخفف او ذو كثافة منخفضة).
- (2) ان تكون درجة حرارة النظام مرتفعة.
- (3) ان تكون كتلة الجزيئ ليست صغيرة جدا.

لتوضيح ذلك ، نعتبر الأنظمة التالية وهي :

(a) جزيئات غاز ما في الظروف المعيارية (NTP)

في حالة الظروف المعيارية ، حيث تكون كثافة الجزيئات تساوي $\rho_{mol} = \text{molecules/m}^3$ ، ويكون حجم الجزيئ المتاح $V = \frac{1}{\rho_{mol}} = 10^{25} \text{ m}^3$ ، بينما يكون نصف قطر الجزيئ

$$r_{mol} \approx 10^{-10} \text{ m}$$

وعليه ، يكون الحجم الحقيقي للجزيئ $V \approx \frac{4}{3}\pi(r_{mol})^3 \approx 10^{-30} \text{ m}^3$.

من هذه القيم نستنتج ان: في الغازات يكون حجم الجزيئ الحقيقي اصغر بكثير من حجمه المتاح، ولذلك يمكن التعامل مع هذا الغاز وفقا للوصف الكلاسيكي.

(b) الكترولونات التوصيل في المعادن

في هذا النظام ، تكون الكثافة الحجمية $\rho_{elec} = 10^{28} \frac{electron}{m^3}$ ، الحجم المتاح V_{elec} ، ويتم حساب نصف قطر الإلكترون كما يلي:

$$r_{elec} = h/p = h/\sqrt{2mE(1ev)} = 10^{-9} m$$

وعليه يكون الحجم الحقيقي للإلكترون مساويا للمقدار $V_{elec} = \frac{4}{3} \pi r_{elec}^3 = 10^{-25} m^3$. وبناءً عليه ، نجد ان : في المواد الموصلة ، يكون حجم الإلكترون الحقيقي اكبر من حجمه المتاح ، ويسبب ذلك تداخلا بين الموجات المصاحبة لحركة الإلكترونات (مبدأ دي برولي) الى حد لا نستطيع معه تحديد موضع هذه الإلكترونات في الموصل المعدني . وعليه تكون الإلكترونات جسيمات غير مميزة *Indistinguishable particles* ، وهذا استوجب البحث عن نظام احصائي جديد لهذه الجسيمات مختلفا عن احصاء ماكسويل – بولتزمان والذي يتعامل مع نظام الجسيمات المميزة (كما سبق شرحه في الفصل الثالث).

(8.2) الخصائص الكمية للجسيمات غير المميزة

يعود سبب كون بعض الجسيمات في الطبيعة غير مميزة الى ظاهرة ميكانيكا الكم ، وبذلك لا يمكن تحري نتيجة عملية تبديل مواقع (التغير البيني interchange) هذه الجسيمات في النظام . ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا كالتالي:

لنفرض ان الدالة الموجية لكل جسيم منفرد هي Φ ، يكون الربط الخطي Combination Linear لهذه الدوال معا يعطي الدالة الموجية الكلية للنظام والمكون من هذه الجسيمات ويرمز لهذه الدالة ψ . لنفرض ان نظاما ما مكون من 3 جسيمات ، تكون دالته الموجية الكلية كما يلي:

$$\psi = \Phi_a(1) \Phi_b(2) \Phi_c(3)$$

وعند التغير البيني لهذه الجسيمات نحصل على ست تبديلات ممكنة Permutations، وتكون على النحو التالي:

$$\Phi_a(2) \Phi_b(1) \Phi_c(3) ، \Phi_a(2) \Phi_b(3) \Phi_c(1) ، \dots \dots \dots etc$$

فإذا كانت جميع الجسيمات متماثلة identical ، تعطي كل هذه التبديلات حولا لمعادلة شرودنجر ، وكذلك تكون جميع الإرتباطات الخطية حولا لهذه المعادلة . ولكن الجدير بالذكر انه يوجد حلان لهما معنى فيزيائي وهما:

(1) ان تكون الدالة الموجية الكلية متناظرة (Symmetric)، ويرمز لها ψ_S ، ويعبر عنها كالتالي:

$$\psi_S = \Phi_a(1) \Phi_b(2) \Phi_c(3) + \Phi_a(2) \Phi_b(1) \Phi_c(3) + \dots$$

(2) ان تكون الدالة الموجية الكلية للنظام غير متناظرة (Asymmetric) ، ورمز هذه الدالة ψ_{AS} ، وتكون صورتها الرياضية كالتالي:

$$\psi_{AS} = \Phi_a(1) \Phi_b(2) \Phi_c(3) - \Phi_a(2) \Phi_b(1) \Phi_c(3) + \dots$$

وبشكل عام ، يمكن تصنيف الجسيمات الأولية الموجودة في الطبيعة الى نوعين هما:

(a) **البوزونات (Bosons)** : وهي الجسيمات ذات دوال موجية متناظرة ويكون لها رقم لف (برم) كمي S بشكل عدد صحيح Integer. (ويسمى النظام الذي يتكون من N من هذه الجسيمات المتشابهة نظام بوز Bose System) . ومن الأمثلة على جسيمات بوز : الفوتون (S=1) ، الفونون (S=0) ، π - meson (S=0) حيث (S=0) .

(b) **الفيرمونات (Fermions)** : وهي الجسيمات ذات الدالة الموجية الكلية غير المتناظرة ، ويكون لها رقم لف كمي بصورة نصف عدد صحيح Half Integer. ويسمى النظام الذي يتكون N من هذه الجسيمات المتشابهة نظام فيرمي (Fermi System) . ومن الأمثلة على الفيرمونات : البروتون ، النيوترون ، والإلكترون ، حيث S=1/2 لكل منهما .

مثال (8.1)

حدد لأي نظام جسيمي تتبع الذرات التالية : He^3 ، He^4 ؟

الحل

تتكون ذرة He^4 من التالي : 2 بروتون + 2 نيوترون + 2 إلكترون ، وبما ان العدد زوجي من جسيمات فيرمي ، فإن هذه الذرة تتبع نظام بوز .

بينما تتكون ذرة He^3 من التالي: 2 بروتون + 1 نيوترون + 2 إلكترون ، اي 5 من جسيمات فيرمي ، وعليه تتبع هذه الذرة نظام فيرمي .

من اجل المقارنة الرياضية ، اعتبر علماء الميكانيكا الإحصائية نظاما ثالثا (نظام بولتزمان) ، والذي سبق الإشارة الى توزيعاته الإحصائية في الفصل الثالث والخامس من هذا الكتاب . في الحقيقة لا يوجد تعريفا لهذا النظام في الطبيعة ، ويعتبر فقط نموذجا model مفيدا لدراسة نظريات الميكانيكا الإحصائية ، حيث عند درجات الحرارة العالية ، فإن السلوك الديناميكي الحراري لكل من نظام بوز ونظام فيرمي يقترب من السلوك الديناميكي الحراري لنظام بولتزمان ، وسنتناول ذلك في سياق الفصول القادمة .

(8.2) إحصاء بوز – أينشتين Bose – Einstein Statistics

يتناول هذا الإحصاء سلوك الجسيمات غير المميزة (البوزونات) والتي تملك دوال موجية متناظرة ولا تخضع لمبدأ باولي للإستبعاد ، وتكون الحركة المغزلية ذات اعداد صحيحة من المقدار \hbar . كما لا يحدد في الإحصاء عدد الجسيمات التي تشغل نفس المستوى الكمي، و تعتبر هذه الجسيمات مثالية عند اهمال طاقة التفاعل بينها.

• عدد الحالات المجهرية Ω

لنعتبر ان منسوباً من الطاقة (j) له عدد من المستويات (g_j درجة انتماء) والتي تحتوي على n_j من الجسيمات غير المميزة وبدون قيود على عددها في هذا المستوى . يمكن تبسيط الصورة بإعتبار هذه الجسيمات موضوعة على خط (الكرات السوداء) وتفصل بينها حواجز barriers عددها ($g_j - 1$) ، (الشكل 8.1) .

$$j^{th} \text{ energy level} \quad \bullet\bullet\bullet | \quad | \bullet\bullet\bullet\bullet\bullet | \quad | \bullet\bullet\bullet\bullet\bullet | \quad g_j = 9 \\ n_j = 13$$

شكل(8.1): ترتيب 13 بوزون مقسمة على 8 حواجز والتي تمثل مستويات متساوية الطاقة .

يمكن الحصول على حالات مجهرية جديدة بواسطة خلط الخطوط والجسيمات بشرط الإحتفاظ بثبوت عدد كل من n_j, g_j . ويكون عدد هذه الحالات المجهرية المصاحبة لمنسوب الطاقة z مساويا لعدد الطرق التي يتم فيها ترتيب $(n_j + g_j - 1)$ من الأشياء (مجموع الحواجز والكرات) في عدد من الأماكن n_j و $(g_j - 1)$. وحسب نظرية الإحتمالات (الفصل الثاني)، يكون عدد هذه الحالات (Ω_j) لكل منسوب طاقة z كالتالي:

$$\Omega_j^{BE} = \frac{(n_j + g_j - 1)!}{n_j! g_j!} \quad (1)$$

كما يعطى العدد الكلي للحالات المجهرية لنظام بوز – أينشتين بحاصل ضرب العدد الكلي للحالات المجهرية المصاحبة لكل منسوبات الطاقة في هذا النظام وتكون كالتالي:

$$\Omega_{BE} = \prod_{j=1}^n \frac{(n_j + g_j - 1)!}{n_j! g_j!} \quad (2)$$

مثال (1)

جد عدد الحالات المجهرية المصاحبة لمستوى الطاقة z عند توزيع 2 من جسيمات بوز على 3 منسوبات من الطاقة؟

الحل

باستخدام معادلة (1)، حيث ان $g_j = 3$ ، $n_j = 2$ ، نحصل على ما يلي

$$\Omega_j^{BE} = \frac{(n_j + g_j - 1)!}{n_j! g_j!} = \frac{(2 + 3 - 1)!}{2! 2!} = \frac{4!}{2! 2!} = \frac{24}{4} = 6$$

ويمكن تمثيل هذا التوزيع كما في الجدول (8.1) التالي:

مستويات الطاقة	عدد الحالات المجهرية						
	g_1	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
I		•		•	••		
II		•	•			••	

III		•	•		••
-----	--	---	---	--	----

جدول (8.1) : توزيع بوز- اينشتين لجسيمين غير مميزين على 3 مستويات من الطاقة.

• توزيع بوز – اينشتين Bose – Einstein Distribution

لإيجاد توزيع بوز- اينشتين ، نتبع نفس الخطوات الرياضية المستخدمة سابقا في توزيع ماكسويل- بولتزمان (الفصل الثالث) ، ونبدأ بإيجاد اللوغارتم الطبيعي للدالة المعطاة في معادلة (2) والبحث عن القيمة العظمى لهذه الدالة ، او

$$\partial(\ln \Omega^{BE} / \partial n_j = 0 \quad (3)$$

باعتبار تعريف الطاقم المجهرى المقبول ، نحصل على الشرطين التاليين وهما:

$$\sum_j n_j = N = const. \Rightarrow \delta(\sum_j n_j) = 0 \quad (4)$$

$$\sum_j \epsilon_j n_j = E = const. \Rightarrow \delta(\sum_j \epsilon_j n_j) = 0 \quad (5)$$

وعليه ،

$$\ln \Omega^{BE} = \sum_j [\ln(n_j + g_j - 1)! - \ln n_j! - \ln(g_j - 1)!]$$

باستخدام مفكوك ستيرنج (الفصل الثالث) للوغارتم ، نحصل على التالي:

$$\ln \Omega^{BE} = \sum_j [(n_j + g_j - 1) \ln(n_j + g_j - 1) - (n_j + g_j - 1) - n_j \ln n_j + n_j - (g_j - 1) \ln(g_j - 1) - (g_j - 1)]$$

$$\ln \Omega^{BE} = \sum_j [(n_j + g_j) \ln(n_j + g_j) - n_j \ln n_j - g_j \ln g_j]$$

إذا كان $n_j, g_j \gg 1$ ، فإن باستخدام معادلة (8.3) نجد ان

$$d(\ln \Omega^{BE}) = \sum_j dn_j \ln(n_j + g_j) + dn_j - dn_j \ln n_j - dn_j = 0$$

وتبسيط هذه المعادلة يعطي التالي

$$\sum_j (\ln \frac{(n_j + g_j)}{n_j}) dn_j = 0 \quad (6)$$

بضرب معادلات (4) ، (5) بمعاملات لاكرانج المضخمة α ، β ، على الترتيب ، واطافة الناتج مع معادلة (6) ، نحصل على التالي

$$\sum_j (\ln \frac{(n_j + g_j)}{n_j} + \alpha - \beta \varepsilon_j) dn_j = 0 \Rightarrow \frac{n_j + g_j}{n_j} = e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_j}$$

إذن ،

$$n_j = \frac{g_j}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_j} - 1}$$

وبقسمة طرفي المعادلة على g_j ، نحصل على رقم الإشغال الأكثر احتمالا ، ويكون كالتالي

$$\boxed{n_j^* = \frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_j} - 1}} \quad (7)$$

وهذا يسمى بتوزيع بوز – اينشتين . حيث $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

تحديد المعامل α

حيث ان مقدار β يرتبط مع الطاقة ، فإن مقدار α يرتبط مع عدد الجسيمات في النظام ، اي مع بعض خواص هذا النظام العيانية macroscopic properties .

ولتحديد قيمة هذا المعامل نبدأ من تعريف طاقة هلمهولتز الحرة (F) ، اي

$$F = E - TS$$

$$S = k_B T \ln \Omega_i(n_i) \quad ، \quad E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad : \text{حيث}$$

اذن

$$F = \sum_i F_i = \sum_i \{n_i \varepsilon_i - k_B T \ln \Omega_i(n_i)\} \quad (8)$$

لنعتبر عدد الإشغال في مستوى طاقة ما n_j ، والذي يحدد بدلالة العدد الكلي لجسيمات النظام كما يلي

$$n_j = N - \sum_{i \neq j} n_i \quad (9)$$

وعليه ، تصبح معادلة (8) على الصورة التالية

$$F = n_j \varepsilon_j - k_B T \ln \Omega_j(n_j) + \sum_{i \neq j} \{n_i \varepsilon_i - k_B T \ln \Omega_i(n_i)\} \quad (10)$$

بتطبيق شرط القيمة الصغرى للدالة F المبينة في معادلة (8.10) ، أي $\left[\frac{\partial F}{\partial n_i} \right]_{n_j} = 0$ ، نحصل على

التالي:

$$[\varepsilon_j - k_B T \frac{\partial}{\partial n_j} \ln \Omega_j(n_j)] \frac{\partial n_j}{\partial n_i} + \left[\sum_{i \neq j} \varepsilon_i - k_B T \frac{\partial \ln \Omega_i(n_i)}{\partial n_i} \right] = 0 \quad (11)$$

باستخدام معادلة (9) ، نجد ان

$$\frac{\partial n_j}{\partial n_i} = -1$$

وبالتعويض في معادلة (11) ، نجد ان

$$[\varepsilon_i - k_B T \frac{\partial}{\partial n_i} \ln \Omega_i(n_i)] = [\varepsilon_j - k_B T \frac{\partial}{\partial n_j} \ln \Omega_j(n_j)]$$

وهذا يمثل مقدار محدود لكل المجموعات ، ولذلك نفرض ان

$$\xi = \varepsilon_i - k_B T \frac{\partial}{\partial n_i} \ln \Omega_i(n_i)$$

او

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \ln \Omega_i(n_i) = -\frac{1}{k_B T} (\xi - \varepsilon_i) = \beta (\xi - \varepsilon_i) = -\lambda - \beta \varepsilon_i$$

حيث بالفرض: $\alpha = e^{-\lambda}$ ، اذن ، من تعريف معاملات لاكرانج المضخمة ، نجد ان

$$\alpha = e^{-\lambda} = e^{\beta \xi}$$

مقارنة مع نظريات الثيرموديناميكا ، يعرف الجهد الكيماوي (μ) = مقدار ثابت ، على النحو التالي

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \sum_i [\varepsilon_i - k_B T \frac{\partial}{\partial n_i} \ln \Omega_i(n_i)] \frac{\partial n_i}{\partial N}$$

$$= \sum_i [\xi] \frac{\partial n_i}{\partial N} = \xi \frac{\partial \sum_i n_i}{\partial N} = \xi \frac{\partial N}{\partial N} = \xi$$

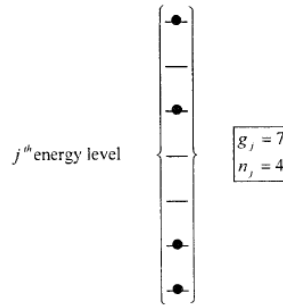
$$\alpha = e^{\beta \mu} = e^{-\frac{\mu}{kT}}$$

(8.4) احصاء فيرمي- ديراك Fermi- Dirac Statistics

في عام 1926 وضع فيرمي وديراك نظام احصائي جديد على اساس نظريات ميكانيكا الكم ويتعامل هذا النظام مع الفيرمونات (الإلكترونات ، البروتونات ، والميزونات) ذات الدوال الموجية غير المتماثلة ، والتي تخضع لمبدأ باولي للأستبعاد (لا يمكن لأي جسيمين لهما نفس الأرقام القدرية او الكمية ان يتواجدا في نفس المستوى الكمي مع الأخذ بعين الاعتبار الحركة المغزلية لهما) . ويمكن اعتبار جسيمات فيرمي مثالية عند اهمال طاقة التفاعل بينهما . ولهذا الإحصاء عدة تطبيقات مهمة منها دراسة سلوك الإلكترونات الحرة في المعادن واشباه الموصلات .

• عدد الحالات المجهرية Ω

يفترض في هذا الإحصاء ان كل مستوى طاقة اما ان يملأ بجسيم واحد فقط او يكون فارغاً (كما في الشكل 8.2).



شكل (8.2) توزيع 4 من جسيمات فيرمي على 7 من مستويات الطاقة ϵ_j .

على فرضية ان يكون في هذا النظام عدد الجسيمات المراد توزيعها اصغر او تساوي انحلالية (درجة الإنتماء) لكل مستوى من الطاقة j (اي : $n_j \leq g_j$) ، فإنه يمكن تقسيم مجموعة المستويات الفرعية او الإنحلالية g_j الى مجموعتين: المجموعة الأولى عددها n_j ، حيث يحتوي كل مستوى فرعي منها على جسيم واحد ، بينما المجموعة الثانية فارغة من اي جسيم ويكون عددها $(g_j - n_j)$. وعليه ، يصبح توزيع الجسيمات كما في حالة التجربة العشوائية (حالة رمي N قطعة نقد وتسجيل نتائج هذه التجربة ، معادلة 2.8).

اي ، يكون عدد الحالات المجهرية لمستوى الطاقة j في احصاء فيرمي - ديراك (FD) كالتالي :

$$\Omega_j^{FD} = \frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!} \quad (12)$$

مثال (2)

بين على شكل جدول طرق توزيع 2 من الفيرمونات ، وفق احصاء فيرمي-ديراك ، في حالة 3 مستويات طاقة فرعية ؟

الحل

نلاحظ ان : $n_j \leq g_j$ ، $g_j = 3$ ، $n_j = 2$

عدد مستويات الطاقة	عدد الحالات المجهرية		
	K_1	K_2	K_3
g_j			
I	•	•	
II		•	•
III	•		•

شكل (8.3) توزيع 2 جسيم فيرمي على 3 مستويات طاقة فرعية .

باستخدام القانون (معادلة 12) ، نجد ان عدد الحالات المجهرية:

$$\Omega_j^{FD} = \frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!} = \frac{3!}{2!1!} = 3$$

او بالتوزيع المباشر للجسيمات في المستويات الفرعية كما في شكل (8.3) ، نجد ان عدد الحالات المجهرية يساوي 3.

اما العدد الكلي للحالات المجهرية المصاحبة لترتيب عيني مسموح به ، يكون كالتالي

$$\Omega^{FD} = \prod_{j=1}^n \frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!} \quad (13)$$

لإيجاد توزيع فيرمي-ديراك الأكثر احتمالاً ، نستخدم نفس الخطوات الرياضية التي سبق شرحها في حالة توزيع بوز-اينشتين ، مع استعمال معادلة (8.13) وأخذ اللوغارتم الطبيعي لهذه المعادلة .

وعليه ، نجد ان

$$n_j^* = \frac{g_j}{(e^{-\alpha + \beta \epsilon_j} + 1)}$$

او

$$\frac{n_j^*}{g_j} = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_j} + 1}$$

(14).....

حيث n_j^* يمثل عدد الفيرمونات التي لها طاقة ε_j وهو يعطي نفس العدد من المستويات التي تملك هذه الطاقة. كما تكون قيم α ، β مساوية لمقاديرها السابقة.

وتسمى معادلة (14) **توزيع فيرمي - ديراك** لحالات مستويات الطاقة المنفصلة. اما في حالة الطيف المتصل، فيؤول هذا التوزيع الى دالة $f(\varepsilon)$ والتي تكون على الصورة الرياضية التالية:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}$$

(8.5) مقارنة التوزيعات الإحصائية: ماكسويل- بولتزمان، فيرمي- ديراك، و بوز- اينشتين

كما مر معنا في الفصول السابقة، فإن الميكانيك الإحصائي يتعامل مع مواصفات المادة عند التوازن. وتكون عملية الوصول الى التوازن في حالة توزيع ماكسويل- بولتزمان عملية بسيطة. ويكون من الممكن اشتقاق هذا توزيع بطريقة بسيطة، حيث لا تعتمد على تفصيلات التفاعلات الجزيئية. في الفصل الثالث، تم عرض اشتقاق توزيع ماكسويل - بولتزمان بدون الرجوع الى حالات g_i (التي لها طاقة محصورة بين $(\varepsilon_i + d\varepsilon_i, \varepsilon_i)$) التي فيها يتم توزيع n_i من الجسيمات. في هذا الإحصاء التقليدي، يمكن توزيع الجسيمات المميزة على المستويات المنحلة (الفرعية) بدون قيد او تحديد سوى الأخذ الإعتبار التبدل بين هذه الجسيمات في كل من هذه المستويات والذي لا ينتج عنه حالات مجهرية جديدة.

يوضح الجدول ادناه مقارنة بين توزيع الجسيمات حسب كونها تتبع اي من الإحصاءات الثلاثة السابقة.

ماكسويل - بولتزمان (MB)	فيرمي - ديراك (FD)	بوز - اينشتين (BE)	
مميزة	غير مميزة	غير مميزة	الجسيمات
متماثلة وغير متماثلة	غير متماثلة	متماثلة	دالة الموجة
اي رقم	$\hbar/2, 3\hbar/2 \dots$	$0, \hbar, \dots$	الحركة المغزلية
$0, 1, 2, 3, \dots$	0, 1	$0, 1, 2, \dots$	رقم الإشغال
$\omega_{MB} = g_i! / n_i!$	$\omega_{FD} = g_i! / \{n_i! (g_i - n_i)!\}$	$\omega_{BE} = (n_i - g_i - 1)! / \{n_i! (g_i - 1)!\}$	عدد الحالات المجهرية

$\Omega_{MB} = \prod_{i=1}^r \omega_{BE}$	$\Omega_{FD} = \prod_{i=1}^r \omega_{FD}$	$\Omega_{MB} = \prod_{i=1}^r \omega_{MB}$	عدد الحالات الكلي
$\frac{n_i}{g_i} = 1/(e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1)$	$\frac{n_i}{g_i} = 1/(e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1)$	$\frac{n_i}{g_i} = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}$	دالة التوزيع

امثلة متنوعة

(1) يتكون نظام ما من 3 جسيمات ومنسويين ذو طاقة $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ ، حيث $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ (كما في الشكل) ، اذا كانت انحلالية المنسوب الأول 2 ، ويتشبع بجسيمين ، بينما انحلالية المنسوب الثاني 1 ويتشبع بجسيم 1 ، احسب العدد الكلي للحالات المجهرية في انظمة الأحصاء الثلاثة ؟

$$n_2 = 1 \quad \text{-----} \quad \varepsilon_2$$

$$n_1 = 2 \quad \text{=====} \quad \varepsilon_1$$

الحل:

من المعطى نعلم ان:

$$g_1 = 2, \quad n_1 = 2, \quad g_2 = 1, \quad n_2 = 1$$

وباستخدام جدول المقارنة ، نحصل على ما يلي:

i^{th} level	n_i	g_i	$\omega_{FD}(i) = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$	$\omega_{BE}(i) = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$	$\omega_{MB}(i) = \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$
1	2	2	$\frac{2!}{2!(2-1)!} = 1$	$\frac{(2+2-1)!}{2!(2-1)!} = 3$	$\frac{2^2}{2!} = 2$
2	1	1	$\frac{1!}{1!(1-1)!} = 1$	$\frac{(1+1-1)!}{1!(1-1)!} = 1$	$\frac{1^1}{1!} = 1$
			$\Omega_{FD} = \prod_{i=1}^2 \omega_{FD}(i) = 1$	$\Omega_{BE} = \prod_{i=1}^2 \omega_{BE}(i) = 3$	$\Omega_{MB} = 3! \prod_{i=1}^2 \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = 12$

(2) يتكون نظام ما من جسيمين بداخل حجم V ، اذا كان بإمكان اي من الجسمين التواجد في اي من المستويات الكمية الثلاث ذات الطاقات التالية: $\varepsilon_3 = 3\varepsilon$ ، $\varepsilon_2 = \varepsilon$ ، $\varepsilon_1 = 0$. جد توزيع ودالة التجميع على فرض ان هذه الجسيمات تتبع:

(a) احصاء ماكسويل – بولتزمان

(b) احصاء بوز – اينشتين

(c) احصاء فيرمي – ديراك .

الحل

(a) في احصاء ماكسويل – بولتزمان ، تكون الجسيمات مميزة ونفرض انها ممثلة بالرموز A, B ، وبإمكان المستوى ان يتشبع بجسيم او اكثر ، وعليه نبدأ بتوزيع الجسمين على مستويات الطاقة بدون تحديد الطاقة الكلية للنظام مما ينتج عنه الحالات المجهريّة كما في الجدول التالي:

ε_i	الحالات المجهرية					
	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
3			AB		B	B
1		AB		A	A	
0	AB			A	A	
E_i	0	2	6	1	3	4
ω_i	1	1	1	2	2	2

نحسب الطاقة الكلية للنظام من المعادلة التالية: $E_i = \sum_{i=1}^3 n_i \varepsilon_i$ ، مثلا في الحالة المجهرية k_1 تكون الطاقة : $E_i = 2 \times 0 + 0 \times 1 + 0 \times 3 = 0$ ، بينما في الحالة المجهرية k_3 ، تكون $E_i = 0 \times 0 + 0 \times 1 + 2 \times 3 = 6$ وهكذا

نحسب دالة التجميع من المعادلة التالية:

$$Z_{MB} = \sum_{i=1}^6 g_i e^{-\beta E_i}$$

وعليه ،

$$Z_{MB} = 1 + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-6\beta\varepsilon} + 2e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-3\beta\varepsilon} + 2e^{-4\beta\varepsilon}$$

ويكون العدد الكلي للمستويات المجهرية 9 (3 مستويات فيها : 2 جسيم مميز + 6 مستويات بها جسيم واحد فقط) .

(b) في حالة احصاء بوز- اينشتين ، يحتوي المستوي على اي عدد من الجسيمات غير المميزة ولنرمز لها A, A . يكون توزيع الجسيمات كما في الجدول التالي:

الحل:

لنفرض ان K_i ترمز الى الحالة المجهرية ، ε_i ترمز الى طاقة المستوى ، E_i طاقة النظام .

يكون توزيع الجسيمات على المستويات كما يلي:

ε_i	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
3			AA		A	A
1		AA		A		A
0	AA			A	A	
E_i	0	2	6	1	3	4
ω_i	1	1	1	1	1	1

يكون العدد الكلي للحالات المجهرية يساوي 6 ، وتكون دالة التجزئة لهذا النظام من الجسيمات كالتالي

$$Z_{BE} = 1 + e^{-2\beta\epsilon} + e^{-6\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon}$$

(c) في احصاء فيرمي - ديراك ، يكون الشرط في توزيع الجسيمات ان لا يحتوي المستوى على اكثر من جسيم واحد غير مميز ، ولنفرض رمزه A . وعليه يكون توزيع الجسيمات كما في الجدول التالي:

ϵ_i	الحالات المجهرية		
ϵ_i	K_1	K_2	K_3
3ϵ		A	A
1ϵ	A		A
0	A	A	
E_i	1ϵ	3ϵ	4ϵ
ω_i	1	1	1

ويكون عدد الحالات المجهرية 3 فقط . اما دالة التجزئة فهي كالتالي:

$$Z_{FD} = e^{-\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon}$$

مثال (3)

يتكون نظام ما من جسيمين غير مميزين، اذا كان بإمكان اي من الجسيمين التواجد في اي مستوى من

المستويات الكمية الثلاثة وذات الطاقات التالية: $\epsilon_1 = 0, \epsilon_2 = 1\epsilon, \epsilon_3 = 2\epsilon$

اذا كانت انحلالية هذه المستويات كالتالي: $g_1 = 2, g_2 = 1, g_3 = 1$. جد دالة التجميع ومتوسط

الطاقة لهذا النظام اذا كانت الجسيمات تتبع

(1) احصاء فيرمي- ديراك

(2) احصاء بوز - اينشتين

(3) نهاية متوسط الطاقة عندما $T \rightarrow \infty$

الحل

(1) يكون توزيع الجسيمات في احصاء فيرمي- ديراك كما في الجدول ادناه:

ϵ_i	الحالات المجهرية					
	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
$\epsilon_3 = 3\epsilon$	0	0	0	a	a	a
$\epsilon_2 = 1\epsilon$	0	a	a	0	0	a
$\epsilon_1 = 0$	a a	a 0	0 a	0 a	0 a	0 0
E_i	$E_1 = 0$	$E_2 = \epsilon$	$E_3 = \epsilon$	$E_4 = 2\epsilon$	$E_5 = 2\epsilon$	$E_6 = 3\epsilon$

$$Z_{FD} = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$$

$$= e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_4} + e^{-\beta E_5}$$

$$= 1 + 2e^{-\beta\epsilon} + 2e^{-2\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon}$$

الطاقة المتوسطة :

$$U_{FD} = -\frac{1}{Z_{FD}} \frac{\partial Z_{FD}}{\partial \beta} = \frac{2\epsilon e^{-\beta\epsilon} + 4\epsilon e^{-2\beta\epsilon} + 3\epsilon e^{-3\beta\epsilon}}{1 + 2e^{-\beta\epsilon} + 2e^{-2\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon}}$$

$$\rightarrow \frac{3\epsilon}{2} \text{ as } T \rightarrow \infty$$

(2) في حالة توزيع بوز - اينشتين ، نحصل على ما يلي

ϵ_i	Microstates				
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
$\epsilon_3 = 2\epsilon$	0	0	0	0	0
$\epsilon_2 = 1\epsilon$	0	0	0	a	a
$\epsilon_1 = 0$	aa 0	0 aa	a a	a 0	0 a
E_i	$E_1 = 0$	$E_2 = 0$	$E_3 = 0$	$E_4 = \epsilon$	$E_5 = \epsilon$

ϵ_i	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}
$\epsilon_3 = 2\epsilon$	a	a	0	a	aa
$\epsilon_2 = 1\epsilon$	0	0	aa	a	0
$\epsilon_1 = 0$	a 0	0 a	0 0	0 0	0 0
E_i	$E_6 = 2\epsilon$	$E_7 = 2\epsilon$	$E_8 = 2\epsilon$	$E_9 = 3\epsilon$	$E_{10} = 4\epsilon$

وتكون دالة التجميع بالصورة التالية:

$$Z_{BE} = 3 + 2e^{-\beta\epsilon} + 3e^{-2\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon}$$

متوسط الطاقة

$$U_{BE} = -\frac{1}{Z_{BE}} \frac{\partial Z_{BE}}{\partial \beta}$$

$$= \frac{2\epsilon e^{-\beta\epsilon} + 6\epsilon e^{-2\beta\epsilon} + 3\epsilon e^{-3\beta\epsilon} + 4\epsilon e^{-4\beta\epsilon}}{3 + 2e^{-\beta\epsilon} + 3e^{-2\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon}}$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} U_{BE} = \frac{3\epsilon}{2}$$

ملاحظة: عند درجة الحرارة العالية ، فإن احصاء فيرمي- ديراك واحصاء بوز- اينشتين كلا منهما يؤول الى احصاء ماكسويل- بولتزمان التقليدي .

مثال (4)

يتكون نظام ما من جسيمين غير مميزين بداخل حجم V ، اذا كان بإمكان اي من الجسمين التواجد في المستويات الكمية الثلاثة ذات الطاقات التالية:

$$\epsilon_1 = 0 , \epsilon_2 = 1\epsilon , \epsilon_3 = 2\epsilon$$

جد متوسط رقم الإشغال في هذه المستويات اذا كانت هذه الجسيمات تتبع احصاء بوز – اينشتين

الحل

يكون توزيع هذه الجسيمات في حالة احصاء بوز- اينشتين كما في الجدول ادناه

ϵ_i	الحالات المجهرية					
	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
$\epsilon_3 = 2\epsilon$	0	0	1	0	1	2
$\epsilon_2 = 1\epsilon$	0	1	0	2	1	0
$\epsilon_1 = 0$	2	1	1	0	0	0
E_i	0	2ϵ	2ϵ	2ϵ	3ϵ	4ϵ

نجد اولا دالة التجميع من الجدول اعلاه ، وتكون كالتالي:

$$\begin{aligned} Z_{BE} &= \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_s n_s \epsilon_s} = \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \\ &= 1 + e^{-\beta\epsilon} + 2e^{-2\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon} \\ &= (1 + e^{-2\beta\epsilon})(1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon}) \end{aligned}$$

باستخدام دالة التجميع على الصورة التالية

$$Z_{BE} = e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3)} + e^{-2\beta\epsilon_2} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3)} + e^{-2\beta\epsilon_3}$$

واستخدام القانون العام

$$\bar{n}_i = -\frac{1}{\beta Z_{BE}} \left(\frac{\partial Z_{BE}}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, \varepsilon_j \neq \varepsilon_i}$$

نجد ان متوسط رقم اشغال كل مستوى كما يلي

$$\begin{aligned} \bar{n}_1 &= -\frac{1}{\beta Z_{BE}} \left(\frac{\partial Z_{BE}}{\partial \varepsilon_1} \right)_{T, \varepsilon_j \neq \varepsilon_i} = \frac{2e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_3)}}{Z_{BE}} \\ &= \frac{2 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}}{(1 + e^{-2\beta\varepsilon})(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{n}_2 &= -\frac{1}{\beta Z_{BE}} \left(\frac{\partial Z_{BE}}{\partial \varepsilon_2} \right)_{T, \varepsilon_j \neq \varepsilon_i} = \frac{2e^{-2\beta\varepsilon_2} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_2+\varepsilon_3)}}{Z_{BE}} \\ &= \frac{e^{-\beta\varepsilon}(1 + 4e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})}{(1 + e^{-2\beta\varepsilon})(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{n}_3 &= -\frac{1}{\beta Z_{BE}} \left(\frac{\partial Z_{BE}}{\partial \varepsilon_3} \right)_{T, \varepsilon_j \neq \varepsilon_i} = \frac{2e^{-2\beta\varepsilon_3} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_3)} + e^{-\beta(\varepsilon_2+\varepsilon_3)}}{Z_{BE}} \\ &= \frac{e^{-2\beta\varepsilon}(1 + e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon})}{(1 + e^{-2\beta\varepsilon})(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})} \end{aligned}$$

الطاقة الداخلية :

$$\begin{aligned} U &= \bar{n}_1 \varepsilon_1 + \bar{n}_2 \varepsilon_2 + \bar{n}_3 \varepsilon_3 \\ &= \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}(1 + 4e^{-\beta\varepsilon} + 3e^{-2\beta\varepsilon} + 4e^{-3\beta\varepsilon})}{(1 + e^{-2\beta\varepsilon})(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})} \end{aligned}$$

في حالة ، $T \rightarrow 0 \Rightarrow e^{-\beta\varepsilon} \rightarrow 1$ ، تؤول متوسط ارقام الاشغال ومتوسط الطاقة الى :

$$\bar{n}_1 \rightarrow 2 , \quad \bar{n}_2 \rightarrow 0 , \quad \bar{n}_3 \rightarrow 0 , \quad U \rightarrow 0$$

وفي هذه الحالة، تتجمع الجسيمات في المستوي الأرضي.

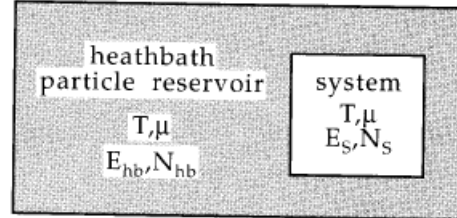
Grand Canonical Ensemble

يتناول هذا الفصل تعريفا لطاقم احصائي جديد يسمى الطاقم القانوني الكبير ، ويستعرض طريقة ايجاد دالة التوزيع الإحصائي لهذا الطاقم ، حيث باستخدام هذه الدالة نجد معادلات تقلبات الطاقة في النظام .

(9.1) مقدمة

في الفصول السابقة ، تم تقديم نوعين من الطواقم الإحصائية: الطاقم القانوني المجهرى ، والذي يصف سلوك أنظمة مغلقة، حيث الحالة العيانية توصف بالثوابت (E, V, N) . والطاقم القانوني ، الذي يصف أنظمة فيزيائية محاطة بخزان حراري بحيث يجعل الكميات الفيزيائية الخاصة بالحالة العيانية ثابتة ، (T, V, N) .

في هذا الفصل نقدم وصفا لأنظمة مفتوحة $open\ systems$ ، حيث تكون طاقتها وعدد الجسيمات فيها متغيرة بسبب التبادل بينها وبين الوسط المحيط بها ، اي ان الكميات الفيزيائية للحالة العيانية (T, V, μ) متغيرات مستقلة . في هذه الحالة ، ينتج ما يعرف بالجهد الكيماوي μ مشابه لدرجة حرارة الخزان الحراري (الشكل 9.1) .



شكل (9.1): نظام داخل خزان حراري .

حيث ، الدليل (s) يشير الى كميات النظام المعطير ، بينما يشير الدليل (hb) الى الكميات الخاصة بالحمام الحراري لخزان الجسيمات $particle\ reservoir$.

اذا كان خزان الجسيمات Reservoir كبير جدا الى درجة تجعل هذا الجهد يعتمد فقط على خصائص هذا الخزان . وعليه ، لا يكون للنظام المعطير عدد محدد من الجسيمات بفعل التبادل بين النظام والخزان . ومن الأمثلة العملية على هذه الحالة قطرات الماء في الغلاف الجوي ، لنعتبر سائلا ما في حالة اتزان مع البخار vapor في وعاء عند درجة حرارة معينة ، حيث يكون النظام هو ذلك السائل ، بينما يكون الحمام الحراري heat bath هو البخار (لاحظ الشكل 9.1) . في هذا الوضع ، تمر الجزيئات باستمرار من السائل الى الطور

الغازي gaseous phase ، ويمكن ان نصف النظام الكلي المكون من (الحمام الحراري + السائل + البخار) بالطاقم المجهري القبول ، بينما نصف النظام المكون من (السائل + البخار) بالطاقم القانوني . اما اذا اعتبرنا فقط الخواص لإحد هذه الأطوار ، فيمكن وصف ذلك بواسطة الطاقم القانوني الكبير .

بداية ، نحدد كثافة فراغ الطور للنظام عند القيم المعطاة من T, V, μ ، وهذه الكثافة لا يدل فقط على احتمال تواجد النظام في طور فراغي بعدد N من الجزيئات ، بل تشير الى احتمال ان يكون في النظام عدد N من الجزيئات ، حيث ، $N=0,1,2,\dots,\infty$. وبعد تحديد هذه الكثافة ، نحدد دالة التوزيع الإحتمالي للجسيمات (كما سبق شرحه في حالة الطاقم القانوني).

(9.2) دالة التوزيع الإحتمالي

لإشتقاق دالة التوزيع الإحصائي ، نطبق فكرة الطاقم المجهري على النظام الكلي كما يلي:

$$E = E_S + E_R \quad (1)$$

$$N = N_S + N_R \quad (2)$$

حيث E, N تمثل الطاقة وعدد الجسيمات الكلي (النظام + الخزان) وهي كميات ثابتة ، فرضا" ان الخزان كبير جدا مقارنة مع النظام ، فيمكن الحصول على ما يلي :

$$\frac{E_S}{E} = \left(1 - \frac{E_R}{E}\right) \ll 1, \quad \frac{N_S}{N} = \left(1 - \frac{N_R}{N}\right) \ll 1 \quad (3)$$

حيث : $E_S \in \{0, \dots, E\} ; N_S \in \{0, 1, 2, \dots, N\}$.

اذا فرضنا ان النظام في حالة مجهرية معينة، ومميزة بعدد من الجسيمات N_S ونقطة فراغ طور (i) وبطاقة $E_S = E_i$. وكان للخزان عدد كبير من الحالات المجهرية Ω_R وبطاقة وعدد من الجسيمات كما يلي :

$$E_R = E - E_i ; \quad N_R = N - N_i$$

وعليه ، تكون احتمالية ، p_{i,N_i} ، تواجد النظام في هذه الحالة المجهرية i وبعدد من الجسيمات N_S تتناسب طرديا مع $\Omega_R(E_R, N_R)$ ، او

$$p_{i,N} \propto \Omega_R(E_R, N_R) = \Omega_R(E - E_i, N - N_S) \quad (4)$$

يمكن نشر هذه المعادلة ، تحت شرط معادلة (3) ، وبأخذ لوغارتتم $\ln \Omega_R$ ، كما يلي:

$$k \ln \Omega_R(E - E_i, N - N_S) = k \ln \Omega_R(E, N) - \frac{\partial}{\partial E} (k \ln \Omega_R(E, N)) E_i - \frac{\partial}{\partial N} (k \ln \Omega_R(E, N)) N_S + \dots \quad (5)$$

ويتبع ذلك ما يلي:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E} (k \ln \Omega_R(E, N)) &= \frac{\partial S_R}{\partial E} = \frac{1}{T} \\ \frac{\partial}{\partial N} (k \ln \Omega_R(E, N)) &= \frac{\partial S_R}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \end{aligned} \quad (6-7)$$

باستخدام معادلتني (6،7) في معادلة (5) وترتيب الحدود نحصل على التالي:

$$\Omega_R(E - E_i, N - N_S) \propto \Omega_R(E, N) \exp \left\{ -\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N_S}{kT} \right\} \quad (8)$$

على فرض ان $\Omega_R(E, N)$ عامل ثابت ، تكون هذه الإحتمالية كما يلي :

$$p_{i, N_S} \propto \exp \left\{ -\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N_S}{kT} \right\} \quad (9)$$

وبمعايرة دالة الإحتمال هذه ، اي $1 = \sum_{N_S} \sum_i p_{i, N_S}$ ، نحصل على ما يلي:

$$p_{i, N} = \frac{\exp \{-\beta (E_i - \mu N)\}}{\sum_N \sum_i \exp \{-\beta (E_i - \mu N)\}} \quad (10)$$

حيث في معادلة (10) ، تم اسقاط الدليل (s) على اعتبار ان $N_s \leftrightarrow N$ ، كما يكون التجميع على كل الحالات المجهرية في فراغ الطور المحتوي على N من الجسيمات . اي ان معادلة (10) تعطي احتمالية تواجد النظام في حالة مجهرية i وبطاقة E_i ، وبعده من الجسيمات N عند درجة حرارة T وجهد كيميائي μ .

كما نحصل على كثافة فراغ الطور ρ_{gc} المقابلة بإستبدال التجميع بالتكامل كما يلي:

$$\rho_{gc}(N, q_v, p_v) = \frac{\exp \{-\beta (H(q_v, p_v) - \mu N)\}}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q \int d^{3N} p \exp \{-\beta (H(q_v, p_v) - \mu N)\}} \quad (11)$$

تعرف معادلتنا (10) ، (11) بدالة التوزيع الإحتمالي في الطاقم القانوني الكبير . وهذه المعدلات تمثل التوزيع الأكثر احتمالا عند القيم المعطاة من T, μ ، ولبرهان ذلك ، نتبع ما يلي:

• التوزيع الأكثر احتمالا في الطاقم القانوني الكبير

لنفرض ان طاقما ما يحوي على \mathcal{N} نظاما متماثلا عند قيم معطاة من μ, T . وعند لحظة ما كان كل من هذه الأنظمة تحوي على عدد محدد N ، عند نقطة ما في فراغ الطور . نقسم كل فراغات الطور الى عدد كبير من الخلايا المتساوية ونرمز لها بالرمز $\Delta\omega_{i,N}$ ، حيث الدليل هنا يشير الى كل هذه الخلايا في فراغ الطور لعدد من الجسيمات N . ولنفرض ان في كل من هذه الخلايا عدد محدد $n_{i,N}$ من الأنظمة المكونة للطاقم . وان $\{n_{i,N}^*\}$ يرمز الى التوزيع الأكثر احتمالا .
نفرض ان العدد $n_{i,N}$ يحقق القيود التالية :

$$\sum_{i,N} n_{i,N} = \mathcal{N} \quad (12)$$

$$\sum_{i,N} n_{i,N} E_i = \mathcal{N} \langle E_i \rangle = \mathcal{N} U \quad (13)$$

كما يجب توفر الشرط التالي في حالة الإتران :

$$\sum_{i,N} n_{i,N} N = \mathcal{N} \langle N \rangle$$

$$\dots\dots\dots(14)$$

حيث ان عدد الجسيمات غير ثابت ، نتعامل مع معدل عدد هذه الجسيمات .

بالرجوع الى احتمالية توزيع ما $\{n_{i,N}\}$ في الطاقم المجهري ، نجد ان

$$W\{n_{i,N}\} = \mathcal{N}! \prod_{i,N} \frac{(\omega_{i,N})^{n_{i,N}}}{n_{i,N}!} \dots\dots\dots(15)$$

حيث $\omega_{i,N}$ يساوي احتما وجود حالة مجهرية في الخلية $\Delta\omega_{i,N}$.

نبدأ بالبحث عن القيم المتطرفة للعدد $n_{i,N}$ ، وذلك باستخدام الطرق الرياضية التي سبق شرحها ، وهي عملية ضرب معادلات القيود السابقة (12-14) بمضخمتا لاكلرانج وجمع النواتج للحصول على التالي:

$$\ln W\{n_{i,N}\} = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_{i,N} \{(n_{i,N} \ln n_{i,N} - n_{i,N}) - n_{i,N} \ln \omega_{i,N}\} \dots\dots\dots(16)$$

$$d \ln W\{n_{i,N}\} = - \sum_{i,N} \{\ln n_{i,N} - \ln \omega_{i,N}\} dn_{i,N} = 0$$

$$\lambda \sum_{i,N} dn_{i,N} = 0$$

$$-\beta \sum_{i,N} E_i dn_{i,N} = 0$$

$$\alpha \sum_{i,N} N dn_{i,N} = 0$$

$$\dots\dots\dots(17)$$

$$\sum_{i,N} (\ln n_{i,N} - \ln \omega_{i,N} - \lambda + \beta E_i - \alpha N) dn_{i,N} = 0$$

$$\dots\dots\dots(18)$$

وحتى نتحقق صحة معادلة (18) ، يجب تلاشي القوس ، وعند تحويل الدالة اللوغارتمية الى دالة اسية نحصل على التالي:

$$n_{i,N}^* = \omega_{i,N} e^{\lambda} \exp \{-\beta E_i + \alpha N\} \dots\dots\dots(19)$$

ويمكن تحديد الكمية λ بواسطة معادلة (12) . على فرض ان احتمالات $\omega_{i,N}$ تكون متماثلة لجميع خلايا فراغ الطور ، نجد ان :

$$\frac{n_{i,N}^*}{\mathcal{N}} = \frac{\exp\{-\beta E_i + \alpha N\}}{\sum_{i,N} \exp\{-\beta E_i + \alpha N\}} \quad \dots\dots\dots(20)$$

في حين يمكن تحديد قيم β, α من معادلات (13) ، (14) كما يلي:

$$U = \frac{\sum_{i,N} E_i \exp\{-\beta E_i + \alpha N\}}{\sum_{i,N} \exp\{-\beta E_i + \alpha N\}} \quad \dots\dots\dots(21)$$

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{i,N} N \exp\{-\beta E_i + \alpha N\}}{\sum_{i,N} \exp\{-\beta E_i + \alpha N\}} \quad \dots\dots\dots(22)$$

كما يمكن تحديد قيمها من التعبير الرياضي للإنتروبيا (كما سيوضح لاحقا).

في حالة التوزيع المتصل ، نجد ان معادلة (20) تعطي ما يلي:

$$\rho_{gc}(N, q_v, p_v) = \frac{\exp\{-\beta H(q_v, p_v) + \alpha N\}}{\sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q \int d^{3N} p \exp\{-\beta H(q_v, p_v) + \alpha N\}} \quad \dots\dots\dots(23)$$

يمثل المقام في معادلة (23) دالة تعرف بدالة التجزئة للطاخم القانوني الكبير ، اي

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q \int d^{3N} p \exp\{-\beta H(q_v, p_v) + \alpha N\} \quad \dots\dots\dots(24)$$

• الإنتروبيا

من تطبيقات دالة التجزئة ايجاد الصورة الرياضية لإنتروبيا الطاقم ، وذلك بدلالة معدل الطاقم ، تكون كما يلي

$$S = \langle -k \ln \rho \rangle$$

.....(25)

وتؤول هذه المعادلة في الطاقم القانوني الكبير ، لتعطي صراحة التعبير الرياضي للإنتروپيا، الى ما يلي:

$$S(\beta, V, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q \int d^{3N} p \rho_{gc}(N, q_v, p_v) [k \ln Z + k\beta H(q_v, p_v) - k\alpha N]$$

..... (26)

حيث لا يعتمد الحد الاول في قوس معادلة (29) على نقطة فراغ الطور ولا على عدد الجسيمات ، فيمكن اخراجه من تحت اشارة التكاملات . اما الحد الثاني يعطي معدل الطاقة :

$$\langle H(q_v, p_v) \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q \int d^{3N} p \rho_{gc}(N, q_v, p_v) H(q_v, p_v)$$

.....(30)

كما ان الحد الثالث يعطي معدل عدد الجسيمات ، او

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q \int d^{3N} p \rho_{gc}(N, q_v, p_v) N$$

.....(31)

وبناء" عليه ، يمكن ان نعيد كتابة الصورة الرياضية للإنتروپيا كما يلي:

$$S(\beta, V, \alpha) = k \ln Z(\beta, V, \alpha) + k\beta \langle H \rangle - k\alpha \langle N \rangle$$

.....(32)

ونلاحظ من هذه المعادلة ان $\langle H \rangle$ يقابل طاقة الديناميكا الحرارية للنظام U ، كما ان $\langle N \rangle$ يقابل عدد جسيمات الديناميكا الحرارية N . ومن استخدامات هذه المعادلة ما يلي:

• تحديد قيم β, α

حيث ان β دالة للطاقة U ، يمكن اخذ مشتقة الإنتروپيا في معادلة (32) لنحصل على التالي

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial \beta}{\partial U} \frac{\partial}{\partial \beta} k \ln Z(\beta, V, \alpha) + k \frac{\partial \beta}{\partial U} U + k\beta$$

..... (33)

حيث ان

$$\partial k \ln Z / \partial \beta = -kU$$

وعليه ،

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = k\beta, \quad \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT}$$

.....(34)

كما يعطي اشتقاق معادلة (32) بالنسبة لمعدل عدد الجسيمات ما يلي:

$$\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} = \frac{\partial \alpha}{\partial \langle N \rangle} \frac{\partial}{\partial \alpha} k \ln Z(\beta, V, \alpha) - k \frac{\partial \alpha}{\partial \langle N \rangle} \langle N \rangle - k\alpha$$

.....(35)

حيث

$$\partial k \ln Z / \partial \alpha = k \langle N \rangle$$

وباستخدام المعادلة التالية :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

نجد ان ،

$$\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} = -\frac{\mu}{T} = -k\alpha \Rightarrow \alpha = \frac{\mu}{kT}$$

.....(36)

وبتعويض قيم α, β في معادلة (32) نحصل على التالي:

$$U - TS - \mu \langle N \rangle = -kT \ln Z(T, V, \mu)$$

.....(37)

تعريف : الطرف الأيسر من معادلة (37) يسمى **جهد الطاقم القانوني الكبير** *grand canonical potential function* ويرمز له Φ .

وعليه ، يمكن اعادة كتابة هذه المعادلة (37) بدلالة جهد الطاقم كما يلي:

$$\phi(T, V, \mu) = -kT \ln Z(T, V, \mu) \quad \dots\dots\dots(38)$$

وتبرز أهمية هذه الدالة في أنها تلعب دور طاقة هلمهولتز الحرة F عند اشتقاق متغيرات الديناميكا الحرارية .

أما دالة التجزئة للطاقت القانوني الكبير ، في حالة الجسيمات غير المميزة ، تكون كما يلي:

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} q \int d^{3N} p \exp \{-\beta (H(q_v, p_v) - \mu N)\} \quad \dots\dots\dots(39)$$

في حالة الجسيمات المميزة ، يمكن الربط بين دوال التجزئة للطاقت القانوني والطاقت القانوني الكبير كما يلي:

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} \right)^N Z(T, V, N) \quad \dots\dots\dots(40)$$

أي أن دالة التجزئة للطاقت الكبير تعبر عن الجمع الموزون weighted sum لدالة تجزئة الطاقم القانوني ، ويكون عامل الوزن هو $z = \exp(\mu/kT)$. كما تمثل معادلة (40) القاعدة التي تربط دوال التجزئة لكل من الطواقم الإحصائية السابقة (المجهرية ، القانوني ، والقانوني الكبير) ، وبعبارة أوضح ، يمكن التعبير عن دالة التجزئة القانونية كما يلي

$$Z(\beta, N, V) = \sum_E \exp\{-\beta E\} g(E, N, V) \quad \dots\dots\dots(41)$$

وهنا يكون معدل الطاقة ، وليس مقدار الطاقة ، مقدارا ثابتا ، بينما درجة الحرارة هي مقدار ثابت بفعل الحمام الحراري .

حيث أن في حالة الجسيمات غير المتفاعلة وغير المميزة ، يمكن التعبير عن دالة تجزئة الطاقم القانوني بدلالة دالة التجزئة المنفردة كما يلي:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^N$$

.....(42)

وبدمج معادلة (42) في معادلة (40) ، نجد ان

$$\begin{aligned} Z(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[\exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} Z(T, V, 1) \right]^N \\ &= \exp \left\{ \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} Z(T, V, 1) \right\} \end{aligned}$$

.....(43)

مثال (1)

جد دالة التجزئة للطاخم القانوني الكبير لنظام الغاز المثالي؟

الحل

دالة الجسيم المنفرد في الطاخم القانوني هي:

$$Z(T, V, 1) = \frac{V}{\lambda^3}$$

حيث،

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2}$$

تكون دالة التجزئة بالصورة التالية :

$$Z(T, V, \mu) = \exp \left\{ \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\}$$

وعليه ، تكون دالة الجهد للطاخم القانوني الكبير كما يلي

$$\phi(T, V, \mu) = -kT \ln Z(T, V, \mu) = -kT \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

ونحصل على معادلات الحالة للنظام بأخذ المشتقات لدالة الجهد هذا ، ويكون الناتج كما يلي

$$-\frac{\partial \phi}{\partial T} \Big|_{V, \mu} = S(T, V, \mu) = \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} k \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right]$$

.....(44)

$$-\frac{\partial \phi}{\partial V} \Big|_{T, \mu} = p(T, V, \mu) = kT \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \dots\dots\dots(45)$$

$$-\frac{\partial \phi}{\partial \mu} \Big|_{T, V} = N(T, V, \mu) = \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \dots\dots\dots(46)$$

و نحصل على معادلة الغاز المثالي العامة وذلك بدمج معادلة (46) مع معادلات (44-45) ، وتكون بالصورة التالية : $PV = NkT$

وعليه ، يمكن ان نجمل العلاقات التي تربط دوال التجزئة في الطوقم الإحصائية (المجهري ، القانوني ، و القانوني الكبير على الترتيب) مع متغيرات الديناميكا الحرارية كما يلي:

$$\begin{aligned} g &\leftrightarrow S = k \ln g \\ Z &\leftrightarrow F = -kT \ln Z \\ \mathcal{Z} &\leftrightarrow \phi = -kT \ln \mathcal{Z} \end{aligned} \dots\dots\dots(47)$$

(9.3) التقلبات في الطاقم القانوني الكبير Fluctuations in Grand canonical Ensemble

بما ان الطاقة وعدد الجسيمات في الطاقم القانوني الكبير ليست ثابتة *fixed* ، لذلك نلجأ الى حساب التقلبات ، حساب الإنحراف المعياري لعدد جسيمات وطاقة هذا الطاقم ، وذلك كما يلي :

• حساب الإنحراف المعياري σ_N

وجدنا سابقا ان دالة احتمالية تواجد نظام ما في الطاقم القانوني الكبير هي

$$p_{i,N} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \{-\beta (E_i - \mu N)\} \dots\dots\dots(1)$$

حيث E_i تمثل طاقة خلية فراغ الطور (i) ، وبذلك تكون دالة التجزئة للطاقت القانوني الكبير كما يلي

$$Z = \sum_{i,N} \exp \{-\beta (E_i - \mu N)\} \dots\dots\dots (2)$$

لنفرض ان الدالة $g_N(E)$ تمثل عدد الحالات المجهرية في الفترة $E, E + dE$ ، وبعدد جسيمي N ، فتكون كثافة الاحتمال لتواجد هذا النظام في الطاقم القانوني كما يلي:

$$p(E, N) = \frac{1}{Z} g_N(E) \exp \{-\beta (E - \mu N)\} \dots\dots\dots(3)$$

كما تكون دالة التجزئة في الطاقم القانوني الكبير كما يلي:

$$Z = \sum_{N=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dE g_N(E) \exp \{-\beta (E - \mu N)\} \dots\dots\dots(4)$$

باستخدام دالة الاحتمال، يكون معدل العدد الجسيمي $\langle N \rangle$ كما يلي

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_{i,N} N p_{i,N} = \frac{1}{Z} \sum_{i,N} N \exp \{-\beta (E_i - \mu N)\} \\ &= \frac{\partial}{\partial \mu} (kT \ln Z)_{T,V} = - \left. \frac{\partial \phi}{\partial \mu} \right|_{T,V} \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

من هذه المعادلة نلاحظ ان معدل العدد الجسيمي $\langle N \rangle$ يماثل العدد الجسيمي N في الديناميكا الحرارية . وهو يساوي عدد جسيمي ثابت في الطاقم المجهري ، حيث ،

$$N = - \left. \frac{\partial \phi}{\partial \mu} \right|_{T,V}$$

ويمكن التعبير عن التشتت (التباين) في معدل القيم في حالة الطاقم القانوني الكبير كما يلي:

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

.....(6)

حيث ،

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{i,N} N^2 p_{i,N} = \frac{1}{Z} \sum_{i,N} N^2 \exp \{-\beta (E_i - \mu N)\} = \frac{(kT)^2}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} Z \Big|_{T,V}$$

.....(7)

ويمكن اعادة كتابة هذه العلاقة (معادلة 7) بدلالة المشتقة الأولى لدالة التجزئة كما يلي :

لأن ،

$$kT \frac{\partial Z}{\partial \mu} \Big|_{T,V} = Z \cdot \langle N \rangle,$$

لذلك تؤول معادلة (7) الى التالي :

$$\langle N^2 \rangle = \frac{kT}{Z} \frac{\partial}{\partial \mu} (Z \cdot \langle N \rangle) \Big|_{T,V} = \langle N \rangle^2 + kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \Big|_{T,V}$$

.....(8)

بدمج معادلتني (5,8) في معادلة (6) ، نحصل على ما يلي:

$$\sigma_N^2 = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \Big|_{T,V} = kT \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{T,V}$$

.....(9)

• الإنحراف المعياري للطاقة في الطاقم القانوني الكبير σ_E

من تعريف معدل قيمة الطاقة في الطاقم القانوني الكبير ، نجد ان

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{i,N} E_i p_{i,N} = \frac{1}{Z} \sum_{i,N} E_i \exp \{-\beta (E_i - \mu N)\} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \Big|_{z,V} \end{aligned}$$

.....(1)

في هذا الإشتقاق ، اعتبرنا ان Z تبقى كمية ثابتة اثناء عملية التفاضل . وبنفس الخطوات الرياضية السابقة ، نجد ان معدل مربع هذه الطاقة تساوي التالي:

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \sum_{i,N} E_i^2 p_{i,N} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z \Big|_{z,V} \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (-Z \langle E \rangle) \Big|_{z,V} = \langle E \rangle^2 - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \Big|_{z,V} \end{aligned}$$

.....(2)

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \Big|_{z,V} = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \Big|_{z,V}$$

.....(3)

إذا استبدلنا معدل الطاقة بالرمز U ، والتعويض بقيمة $\beta = 1/kT$ ، تصبح معادلة (3) كما يلي:

$$\frac{\sigma_E^2}{U^2} = \frac{kT^2}{U^2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V}$$

.....(4)

الفصل العاشر: تطبيقات احصاء فيرمي – ديراك

Fermi-Dirac Statistics Applications

نقدم في هذا الفصل دراسة لسلوك الإلكترونات الحرة في المعادن عند درجات الحرارة المختلفة ، وذلك باعتبار ان لإلكترونات الحرة في المعادن تتبع احصاء فيرمي – ديراك. كما نتناول دراسة الخواص المغناطيسية للمواد وفق هذا النموذج الإحصائي.

(10.1) الإلكترونات الحرة في المعادن *Free Electrons in Metals*

من المعلوم ان المعادن (المواد الموصلة) تحتوي على عدد كبير من الإلكترونات الحرة (الكثرونات التكافؤ) والتي تتحرك عشوائيا خلال المسافات البينية لذرات هذه المعادن في حالة عدم وجود مجال كهربى خارجي مسلطا على عينة من تلك المعدن. ويمكن اعتبار هذه الإلكترونات نموذجا يشبه حركة جزيئات الغاز المحصور. وبما ان هذه الإلكترونات هي جسيمات فيرمي فهي تخضع لقاعدة باولي الإستثنائية ، وعليه يمكن اعتبارها تشكل نظام فيرمي يتبع احصاء فيرمي – ديراك من حيث التوزيع . وحتى يتحقق هذا ، يجب مراعاة ما يلي: اهمال التفاعلات بين هذه الإلكترونات والشبكة *Lattice* بحيث تنتشر موجات هذه الإلكترونات بحرية ، وان لا يكون هناك اي تصادم بين هذه الإلكترونات (اي تكون الشبكة درعا يحمي هذه الألكترونات من بعضها البعض) .

بالرجوع الى الفصل الثامن، وجدنا ان متوسط رقم الإشغال في توزيع فيرمي- ديراك يعطى بالعلاقة التالية:

$$\bar{n}_i^{FD} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \frac{1}{\exp(\beta[\epsilon_i - \mu]) + 1}$$

بإهمال الحركة المغزلية للإلكترون في الغاز الإلكتروني ، تكون طاقة هذا الإلكترون طاقة انتقالية فقط ، وعليه ، يمكن التعبير عن كثافة الحالات بدلالة الزخم الخطي p وطاقة الإلكترون كما يلي:

$$N(k)dk = \frac{k^2 dk}{2\pi^2} V$$

حيث : $k = \frac{2\pi p}{h}$ ويسمى العدد الموجي ، وتكون كثافة الحالات بدلالة الزخم الخطي تصبح كما يلي

$$N(p)dp = \frac{4\pi V p^2}{h^3} dp$$

وفي حالة السرعة غير النسبية ، تعطى الطاقة الحركية بدلالة الزخم كما يلي

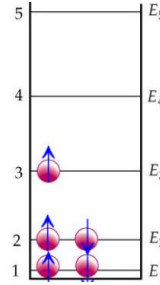
$$\mathcal{E} = p^2 / 2 m_e \Rightarrow p = \sqrt{2 m_e \mathcal{E}} \Rightarrow dp = \sqrt{\frac{m_e}{2\mathcal{E}}} d\mathcal{E}$$

وعليه ، تكون كثافة الحالات بدلالة الطاقة كما يلي:

$$N(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{4\pi V 2m_e \mathcal{E}}{h^3} \sqrt{\frac{m_e}{2\mathcal{E}}} d\mathcal{E} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E}$$

وبسبب اهمال الحركة المغزلية للإلكترونات ، تكون هذه المعادلة غير دقيقة .

وحيث انه يمكن تسكين الكترنين في اي مستوى من الطاقة وبدون الإخلال بمبدأ باولي (كما في الشكل 10.1) ، لذلك تكون الصورة الرياضية التي تعطي كثافة الحالات بدلالة طاقة المستوى كما يلي:



شكل (10.1) توزيع الإلكترونات على مستويات الطاقة .

$$N(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E}$$

من هذه العلاقة ، نجد ان $dN(\mathcal{E})$ الذي يعطي عدد الإلكترونات ذات الطاقة ما بين \mathcal{E} ، $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ يعطى كما يلي :

$$dN(\varepsilon) = \bar{n}(\varepsilon) N(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp(\beta[\varepsilon - \mu]) + 1} d\varepsilon$$

حيث : $\bar{n}(\varepsilon) = \bar{n}_{FD}(\varepsilon)$.

اما العدد الكلي N للألكترونات في المعدن ، نحصل عليه بمعايرة هذه المعادلة على النحو التالي:

$$\int_0^{\infty} dN(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp(\beta[\varepsilon - \mu]) + 1} d\varepsilon = N$$

..... (1)

■ طاقة فيرمي: Fermi Energy

حيث ان الجهد الكيماوي يكون دالة للمتغيرات الديناميكية الحرارية ، او $\mu = \mu(T, V, N)$ ، وفي حالة ثبات الكميات N, V ، فإن هذا المعامل يعتمد فقط على درجة الحرارة . لذلك من الممكن الإتفاق على حد ادنى *lower boundary* لطاقة النظام (درجة حرارة مميزة) بواسطة الجهد الكيماوي ، وعليه يسمى الجهد الكيماوي μ عند درجة الصفر المطلق بطاقة فيرمي *Fermi energy* ، اي $\mathcal{E}_F = \mu(0K)$.

ولتحديد مقدار هذه الطاقة ، نفحص اشارة μ في معادلة (1) كما يلي:
نفرض ان

$$x \equiv \beta\varepsilon = \frac{\varepsilon}{k_B T}$$

وعليه ، تؤول معادلة (1) الى الصورة التالية:

$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m_e k_B T)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x + \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)} dx = N$$

..... (2)

لفحص صحة هذه المعادلة ، نستخدم الحد الأدنى للجهد الكيماوي ، اي عندما $\varepsilon_F \rightarrow \mu$ ، لمقادير سالبة وموجبة من طاقة فيرمي ، ويكون هناك حالتان هما:
الحالة الأولى:

$$\underline{\varepsilon_F < 0}: \text{ then } \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T} \right) = -\infty \text{ and } \lim_{T \rightarrow 0} \exp\left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T} \right) = 0$$

اي ،

، وهذه النتيجة غير معقولة . $N = 0$

اما الحالة الثانية :

$$\text{case } \varepsilon_F > 0: \text{ then } \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T} \right) = \infty \text{ and } \lim_{T \rightarrow 0} \exp \left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T} \right) = \infty$$

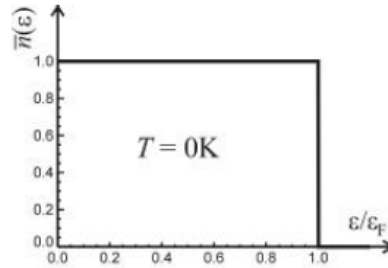
وهذه النتيجة لها معنى فيزيائي ، اي تكون N عدد كبير جدا .

وعند فحص المقام الموجود تحت اشارة التكامل في معادلة (2) ، نجد ان قيمة متوسط رقم الإشغال لتوزيع فيرمي - ديراك ، عند اقتراب درجة الحرارة من الصفر المطلق ، كما يلي:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \exp \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} \right) = \begin{cases} \infty & \text{for } \varepsilon > \varepsilon_F \\ 0 & \text{for } \varepsilon < \varepsilon_F \end{cases}$$

$$\text{and } \lim_{T \rightarrow 0} \bar{n}(\varepsilon) \propto \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} \right) + 1} = \begin{cases} 0 & \text{for } \varepsilon > \varepsilon_F \\ 1 & \text{for } \varepsilon < \varepsilon_F \end{cases}$$

ويمكن تمثيل العلاقة بين متوسط رقم الإشغال لفيرمي كدالة للطاقة النسبية ($\varepsilon/\varepsilon_F$) كما في الشكل (10.2)



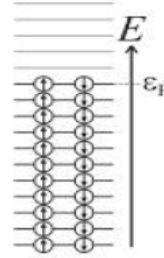
شكل (10.2) العلاقة بين متوسط رقم الإشغال والطاقة النسبية.

والمعنى الفيزيائي لهذه النتيجة يستند على مبدأ باولي الإستثنائي ، حيث لا يمكن ان يتواجد جسmin في نفس الحالة الكمية (اي تمتلك نفس الأعداد الكمية). وبالتالي تشغل الجسيمات في الحالة الأرضية *ground state* المستويات الواطنة الممكنة (المحتملة) ، إذ تشغل المستويات الأعلى بطاقة او مستوى طاقة محددة

(طاقة فيرمي). لذلك ، يمكن تعريف طاقة فيرمي كما يلي : طاقة مستوى لجسيم منفرد تحته (N) من الحالات.

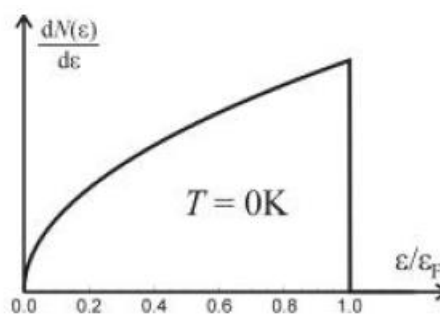
لنفرض ان الجسيمات في فضاء الزخم الخطي $linear\ momentum\ space$ تشغل كرة نصف قطرها p_F ويطلق على سطح هذه الكرة سطح فيرمي .

هذا يعني ان ($\frac{N}{2}$) من مستويات الطاقة يكون مشغولا وتكون طاقة القطع $cutoff$ عند طاقة فيرمي ، وما فوق هذه الطاقة تكون المستويات فارغة (شكل 8.3) .



شكل(10.3) توزيع الإلكترونات في مستويات الغاز الإلكتروني.

وتكون مشتقة عدد الإلكترونات بالنسبة للطاقة ($\partial N(\epsilon)/\partial \epsilon$) كدالة للطاقة النسبية (ϵ/ϵ_F) كما في الشكل (10.4) .



شكل (10.4): التغير في عدد الجسيمات بالنسبة للطاقة .

لإيجاد مقدار طاقة فيرمي ، نتبع ما يلي:

بإهمال المقام في المعادلة (1) ، نحصل على ما يلي:

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\epsilon_F} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} \epsilon_F^{\frac{3}{2}}$$

$$\epsilon_F^{\frac{3}{2}} = \frac{3h^3}{8\pi(2m_e)^{\frac{3}{2}}} \frac{N}{V}$$

وعليه، تكون طاقة ودرجة حرارة فيرمي كما يلي:

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m_e} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{and} \quad T_F \equiv \frac{\epsilon_F}{k_B}$$

.....(3)

اما الطاقة الكلية للغاز الإلكتروني في المعدن وعند درجة الصفر المطلق فتكون مساوية للمساحة تحت المنحنى في الشكل (10.4) ، وتعطى رياضيا بالعلاقة التالية :

$$E = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon N(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{5} \epsilon_F^{\frac{5}{2}}$$

باستخدام معادلة (3) ، نجد ان هذه الطاقة الكلية تساوي

$$\frac{3h^2}{40m_e} N \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{3}{5} N \epsilon_F$$

او

$$\boxed{E = \frac{3}{5} N \epsilon_F}$$

ويكون معدل الطاقة الكلية كما يلي:

$$\boxed{\bar{E} = \frac{E}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F}$$

الجدول التالي يوضح قيم طاقة ودرجة حرارة فيرمي لبعض المعادن

Metal	N/V [cm ³]	ϵ_F [eV]	T_F [K]
Li	$4.7 \cdot 10^{22}$	4.72	$5.48 \cdot 10^4$
K	$1.4 \cdot 10^{22}$	2.12	$2.46 \cdot 10^4$
Cu	$8.5 \cdot 10^{22}$	7.00	$8.12 \cdot 10^4$
Au	$5.9 \cdot 10^{22}$	5.51	$6.39 \cdot 10^4$

من هذا الجدول نجد ان مقدار T_F يكون اكبر كثيرا من درجة الحرارة العادية (درجة حرارة المعمل) ،
وعليه ، عند هذه الدرجة يصبح المعدن في حالة المادة البلازمية.

ولحساب الطاقة الكلية للإلكترون الغازي ، عند ما تكون $T = T_F$ ، لا يمكن التعويض بدل
قيمة $N(\epsilon) = 0, 1$ ، وانما نستخدم عملية التكامل كالتالي:

$$E(T) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu(T)}{k_B T}\right) + 1} d\epsilon$$

حيث من الصعب اجراء عملية التكامل في هذه المعادلة جبريا ، نضطر لإستخدام طريقة التحليل العددي ،
وتكون النتيجة ، بعد ترتيب الحدود، للهدد الكيماوي كدالة لدرجة الحرارة كالتالي:

$$\mu(T) \cong \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad \text{for } 0 < T \ll T_F$$

مثال عددي : اثبت ان الطاقة الكلية للغاز الإلكتروني عند درجة الحرارة النسبية $T/T_F = 0.2$ ، اي
عند $T = 2000K$ ، $T_F = 10^4$ ، تعطى تقريبا بالعلاقة التالية:

$$E(T) \approx N_{exc} k_B T = \frac{3}{2} N k_B \frac{T^2}{T_F}$$

الحل

نعتبر مدى من الطاقة حول طاقة فيرمي بمقدار $k_B T$ ، فيكون عدد الإلكترونات المهيجة كالتالي:

$$N_{exc} = N(\epsilon) \cdot k_B T$$

وتصبح العلاقة (1) على النحو التالي:

$$N(\varepsilon_F) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon_F}$$

بالتعويض بدل طاقة فيرمي ، نحصل على:

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} = \frac{2}{3} N(\varepsilon_F) \varepsilon_F \Rightarrow N(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F}$$

ويكون العدد التقريبي للإلكترونات المهيجة في هذه الفترة من الطاقة كما يلي :

$$N_{\text{exc}} \approx \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F} k_B T = \frac{3}{2} N \frac{T}{T_F}$$

في هذا الحل التقريبي وغير الدقيق *non exact solution* ، تكون الطاقة المهيجة لكل الكترون غازي تقريبا تساوي $k_B T$ ، وعليه تكون الطاقة الكلية كالتالي

$$E(T) \approx N_{\text{exc}} k_B T = \frac{3}{2} N k_B \frac{T^2}{T_F}$$

اما الحرارة النوعية الحجمية ، تكون كالتالي:

$$C_V(T) = \partial E(T) / \partial T = 3Nk_B T / T_F$$

(10.2) بارامغناطيسية – باولي Pauli- Paramagnetism

لنعتبر حالة ذرة وحيدة ، حيث المسافات بين الذرات كبيرة لدرجة يمكن معها اهمال التفاعل الناتج عن ترابط الحركة المغزلية لهذه الذرات *spin-spin interaction* ، يكون رقم اللف الكمي *spin quantum number* مساويا : $I = 1/2$. لإيجاد مقدار تمغنت *Magnetism* عينة من مادة المعدن باستخدام احصاء فيرمي – ديراك ومبدا باولي الإستثنائي ، نعتبر جميع الكترونات التوصيل (الحرة) مصحوبة مع حركتها المغزلية في آن واحد .

حيث ان تمغنت المادة يعطى بدالة تعرف دالة لانجفن *Langevin function* ويكون كما يلي :

$$M = N \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)$$

حيث $B =$ شدة المجال المغناطيسي الخارجي ، (μ_B) بور ماجنتون Bohr magneton.

لنفرض ان السهم (\uparrow) يشير الى حركة غزل الإلكترون (اللف) الى اعلى ، بينما (\downarrow) يشير الى حركة غزل الإلكترون (اللف) الى الأسفل (كما في شكل 10.5) .

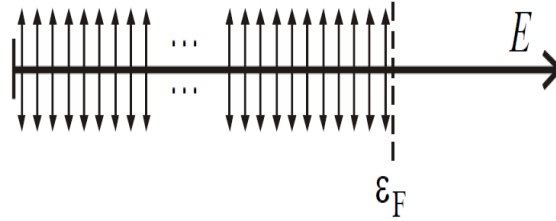
عند تسليط مجال مغناطيسي خارجي شدته B ، تكون الطاقة المغناطيسية المخزونة لكل الكترون تساوي ما يلي

$$E_m = -\mu_B B$$

حيث : $E_m \ll \epsilon_F$ ، عند تسليط مجال مغناطيسي شدته 2 تسلا ، فهذا يعني ان الحركة المغزلية تنتج حالات منحلة عند الصفر المطلق مماثلة للحالات عند درجة الحرارة العادية (بعكس الحركة الإنتقالية) ، وتكون قريبة من الحالة الأرضية ، ولذلك نبدأ بمعالجة هذه المسألة عند درجة حرارة الصفر المطلق . وسنعرض حالتين هما :

(a) حالة $T = 0 , B = 0$

في هذه الحالة ، تملئ الإلكترونات الحالات الأرضية وتكون حركة اللف الى اعلى واسفل (كما في الشكل 10.5) ، بحيث تعطي عزوم مغناطيسية مرتبة. كما تكون ذات طاقة كلية اقل من طاقة فيرمي (طاقة القطع)



شكل (10.5) توزيع الحركة المغزلية للإلكترونات في غياب المجال المغناطيسي الخارجي وعند درجة حرارة الصفر المطلق.

(b) حالة $T = 0 , B \neq 0$

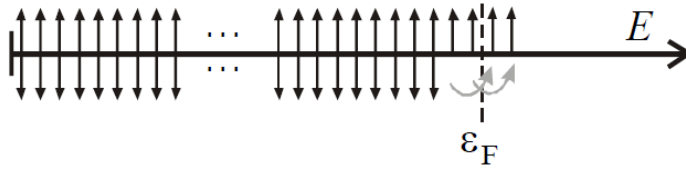
عند تسليط مجال مغناطيسي خارجي على العينة، يكون التغير في طاقة الجسيم المنفرد مساويا لما يلي:

$$\Delta E_{\uparrow} = -\mu_B B , \Delta E_{\downarrow} = +\mu_B B$$

بفعل الطاقة المزودة من المجال تنزاح بعض الإلكترونات من اسفل الى اعلى (كما في شكل 10.6) ، وهذا يستهلك طاقة مقدارها كما يلي :

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}_\uparrow - \Delta \mathcal{E}_\downarrow = -2\mu_B B$$

ولكن بسبب مبدأ باولي الإستثنائي وكون جميع الحالات الأرضية مشغولة بالجسيمات ، فإن هذه الحالات المنزاحة تقفز الى طاقة اعلى من طاقة فيرمي (اي تتخطى عتبة فيرمي) ولكن بمقدار صغير ($E_m \ll \epsilon_F$) ، ولذلك يبقى الافتراض بأن كثافة الحالات للعلوي = كثافة الحالات للفلو السفلي $\approx \frac{1}{2} N(\epsilon_F)$



شكل (10.6) توزيع حركة لف الإلكترونات بوجود المجال المغناطيسي.

لنفرض ان n_s يساوي عدد الإلكترونات المنزاحة بفعل المجال المغناطيسي ، وتعطى كما يلي:

$$n_s = \frac{1}{2} N(\epsilon_F) \mu_B B$$

حيث ان كل الكترون مزاح يزداد عزمه المغناطيسي بمقدار $2\mu_B$ ، لذلك يكون العزم المغناطيسي الكلي باتجاه المجال المغناطيسي B لعدد N من هذه الإلكترونات كما يلي

$$M = n_s \cdot 2\mu_B = N(\epsilon_F) \mu_B^2 B$$

ويكون العدد الكلي للإلكترونات ذات العزم الموازي للمجال (+) او المعاكس له (-) كالتالي:

$$N_{\pm} = \frac{1}{2} \int N(\epsilon) \bar{n}(\epsilon \mp \mu_B B) d\epsilon$$

.....(4)

حيث $\bar{n} =$ متوسط عدد الإلكترونات ويحدد هذا الرقم بتوزيع فيرمي - ديراك ، ويمكن استبدال μ بطاقة فيرمي (حيث يتشابه النظام مع حالة الإتزان عند الصفر المطلق). اي

$$\bar{n}(\epsilon \mp \mu_B B) = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon \mp \mu_B B - \epsilon_F)] + 1} = \begin{cases} 1 & \text{for } \epsilon \mp \mu_B B < \epsilon_F \\ 0 & \text{for } \epsilon \mp \mu_B B > \epsilon_F \end{cases}$$

وعليه ، تكون حدود التكامل في معادلة (4) كما يلي

$$N_{\pm} = \frac{1}{2} \int_0^{\varepsilon_F \pm \mu_B B} N(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} \left[\varepsilon^{\frac{3}{2}} \right]_0^{\varepsilon_F \pm \mu_B B}$$

$$N_{\pm} = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_F \pm \mu_B B)^{\frac{3}{2}}$$

كما يكون صافي العزوم المغناطيسية للعينة (التمغنت العياني) كما يلي

$$M = \frac{\mu_B}{V} (N_+ - N_-) = \frac{\mu_B}{V} \frac{N}{2} \left[\left(1 + \frac{3 \mu_B B}{2 \varepsilon_F} \right) - \left(1 - \frac{3 \mu_B B}{2 \varepsilon_F} \right) \right]$$

ويكون تمغنت باولي كالتالي

$$M = \frac{3}{2} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 B}{\varepsilon_F}$$

ونلاحظ ان هذا المقدار يتفق مع دالة لانجفن في حالة العينة المعزولة isolated وعند درجة الصفر المطلق ، اي

$$M_{\text{isolated}} = N \mu_B \tanh \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \text{ and } \lim_{T \rightarrow 0} M_{\text{isolated}} = N \mu_B$$

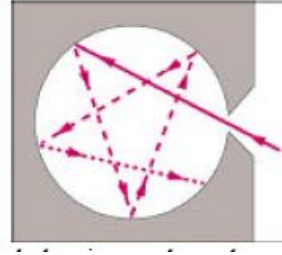
وهذا يعني ان كل لف الإلكترونات المنعزلة يتجه الى اعلى .

الفصل الحادي عشر : تطبيقات احصاء بوز – اينشتين Bose – Einstien Statistic Applications

يتناول هذا الفصل تطبيقا لإحصاء بوز – اينشتين على اشعاع الجسم الأسود ، بإعتبار ان الفوتونات تشكل نظام غاز بوز المثالي ، كما يعرض مقارنة بين النتائج الناجمة عن هذا الإحصاء مع النظريات التقليدية التي وضعها بلانك. كما يتناول ظاهرة تكثيف بوز – اينشتين وفقا لإسس هذا الإحصاء.

(11.1) اشعاع الجسم الأسود – غاز الفوتون المثالي Blackbody Radiation – Ideal Photon Gas

يعرف الجسم الأسود بأنه الجسم الذي له أعلى قدرة امتصاصية للأشعة الكهرومغناطيسية الساقطة عليه ، بمعنى لا ينعكس عنه اي ضوء ساقطا عليه. وحيث ان له قدرة امتصاصية عالية ، فإن له ايضا قدرة اشعاعية . ويمثل الجسم الأسود بجسم مغلق ، اجوف ، وبه فتحة (ثقب صغير) ومطلي بالأسود من الداخل (الشكل 11.1).



شكل (11.1) إشعاع جسم اسود مثالي .

يمتص هذا الجسم كل الضوء الساقط عليه من خلال الثقب ولا يسمح له بالخروج نتيجة للإنعكاسات المتتالية على جدرانه الداخلية. وعندما يسخن الجسم الأسود ، فإنه يشع ضوء يحتوي على كل الأطوال الموجية اعتمادا على درجة الحرارة T .

اما معالجة بلانك (عام 1900) التقليدية لظاهرة اشعاع الجسم الأسود ، فكانت تستند على اعتبار ان الطاقة الممتصة او المشعة تكون على صورة حزم من الطاقة غير مجزئة تسمى الكوانتا Quanta وهي طاقة الفوتون. اما التفسير الفيزيائي لهذه الظاهرة فيعتبر ان الفوتونات تنبعث بسبب اهتزاز ذرات الجسم الأسود ، كما في حالة اهتزاز المتذبذب التوافقي simple harmonic oscillator.

وفقا لنظريات الميكانيكا الكمية (حلول معادلة شرودنجر للمتذبذب التوافقي) ، تكون القيم الخاصة لدالة الهاملتون كالتالي:

$$\varepsilon_s = hv\left(s + \frac{1}{2}\right) \text{ with } s = 0, 1, 2, \dots$$

حيث تكون طاقة النقطة الصفرية تساوي $\varepsilon_0 = \frac{hv}{2}$
افتراض بلانك ان طاقة المتذبذب تكون ما يلي :

$$\varepsilon_n = h\nu n + \text{const.}, \text{ where } n \in \mathbb{N}$$

بالرجوع الى الجدول المبين في الفصل الرابع ، نجد ان

$$\varepsilon_n = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$$

، او

$$\varepsilon_n = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$$

و يعطي ترتيب هذه المعادلة ما يلي:

$$d(\ln Z) = \int \frac{\varepsilon_n}{k_B T^2} dT \Rightarrow \ln Z = \frac{\varepsilon_n}{k_B T} + C \quad (1)$$

حيث C ثابت التكامل.

باستخدام الدالة الأسية ، نجد ان دالة التجزئة لنمط منفرد single mode في الجسم الأسود تكون:

$$Z_1 = C' \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu n}{k_B T}\right) \cdot \underbrace{C' \exp\left(-\frac{\text{const.}}{k_B T}\right)}_{\equiv 1} = \exp\left(-\frac{h\nu n}{k_B T}\right)$$

.....(2)

تسمى هذه النتيجة بنظرية ديبياي *Debye Theory*

افتراض بلانك ان ثوابت معادلة (11.2) تساوي 1. و عليه تصبح دالة التجميع لجميع الأنماط كالتالي:

$$Z_{\text{all}} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{h\nu n}{k_B T}\right) \right]^n = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu n^2}{k_B T}\right)$$

بتطبيق قاعدة المجموع المتسلسلة الهندسية ، نجد ان

$$Z_{\text{all}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} ; \quad h\nu \ll k_B T \quad \dots\dots\dots (3)$$

وعليه ، تكون الطاقة الكلية لجميع الأنماط كما يلي:

$$\begin{aligned} E_{\text{all modes}} &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{all}}}{\partial T} \right)_V = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[-\ln \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right) \right] \\ &= k_B T^2 \left[\frac{-\exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \frac{h\nu}{k_B T^2}}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} \right] = \frac{h\nu}{\exp\left(+\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (4)$$

(11.2) معالجة بوز الرياضية لإشعاع الجسم الأسود

بما ان الفوتون لا يمتلك خاصية اللف (spin = 0) ، لذلك يخضع غاز الفوتون المثالي لإحصاء بوز- اينشتين . لذلك ، نستخدم كثافة الحالات بدلالة التردد ، مع اعتبار ان الضوء يكون له اتجاهين للأستقطاب ، وهذا يجعل لكل مستوى طاقة درجتين من الإنحالية . وعليه، نحصل على ما يلي:

$$N(\nu)d\nu = 2 \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

ويكون متوسط رقم الإشغال في احصاء بوز – اينشتين كما يلي:

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{\alpha \exp\left(+\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

بما اننا نتعامل مع نظام مفتوح open system ، اي عدد الفوتونات غير ثابتا (يتغير مع درجة الحرارة) ، وعليه يكون الجهد الكيماوي غير معرف undefined ، بمعنى ،

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} \rightarrow 0 \quad \text{or} \quad \alpha = \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) = 1.$$

وعليه ، يكون عدد الفوتونات التي يقع ترددها ضمن المدى ν ، $\nu + d\nu$ كالتالي:

$$n(\nu)d\nu = N(\nu) \bar{n}(\nu) d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu$$

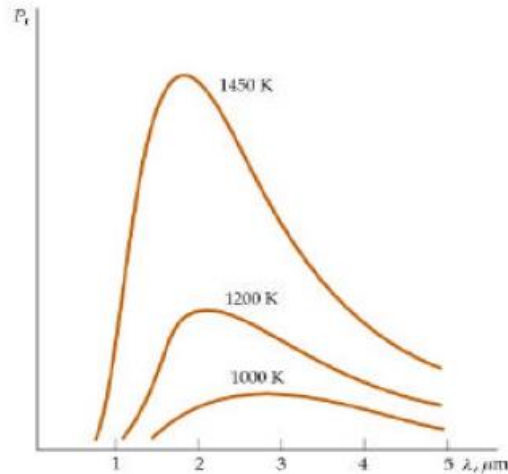
وتكون كثافة الطاقة الطيفية *spectral energy density* كالتالي:

$$E(\nu)d\nu = n(\nu) \varepsilon d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} h\nu d\nu = \frac{8\pi h V}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu$$

اما كثافة الإشعاع الطيفي ، تكون كما يلي:

$$\rho_r(\nu)d\nu = \frac{E(\nu)}{V} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu \quad \dots\dots\dots(5)$$

وجد بلانك ان القدرة الإشعاعية للجسم الأسود تكون دالة لطول الموجة ودرجة الحرارة (الشكل 11.2)



شكل (11.2) كثافة الإشعاع كدالة مع طول الموجة .

ويمكن مناقشة الإعتقاد الحراري للتوزيع الأعظم (ν_{max}) باستخدام معادلة (5) كما يلي:

$$\rho_r(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^3 \frac{\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu$$

نفرض ان: $x = h\nu/k_B T$ ، تصبح هذه المعادلة بدلالة x ، كما يلي

$$\rho_r(x)dx = \text{const.} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

.....(6)

باستخدام شرط القيمة العظمى على القدرة الإشعاعية ($\frac{\partial \rho_r(x)}{\partial x} = 0$) ، المعطاة في معادلة (6) ، نجد ان

$$e^{x_{max}}(3 - x_{max}) = 3 \Rightarrow x_{max} = h\nu_{max}/k_B T = 2.8214$$

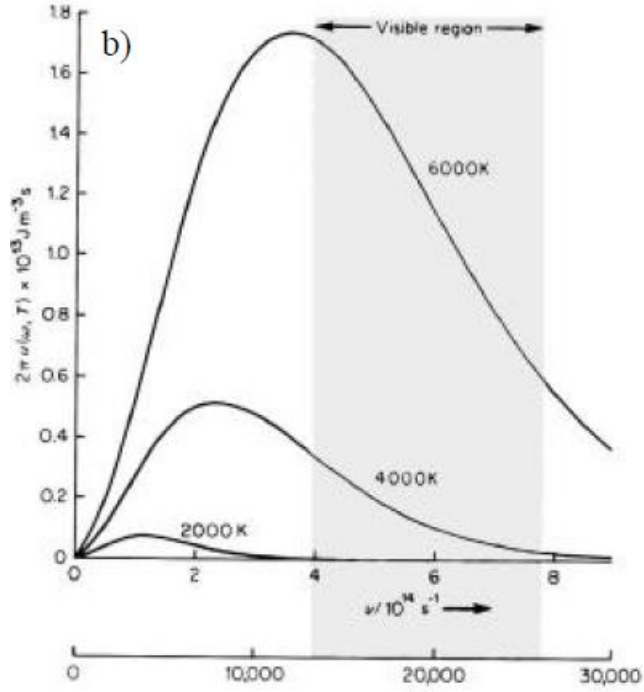
او $\nu_{max} = 5.87 \times 10^{10}$. ويسمى هذا بقانون **ازاحة فين Wein Displacement** والذي ينص على ان قمة المنحنى في طيف الجسم الأسود تنزاح مع ارتفاع درجة الحرارة في اتجاه تناقص درجة الحرارة ، ويعبر رياضياً عن القانون كما يلي :

$$\lambda_{max} T = \text{ثابت}$$

وبتكامل معادلة (6) نحصل على قانون ستيفان - بولتزمان والذي ينص على ما يلي:

تكون الطاقة الإشعاعية الكلية لوحدة المساحة تحت المنحنى وعند درجة حرارة T كالتالي:

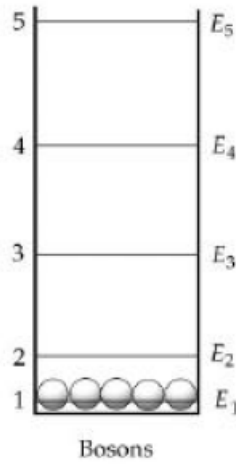
$$E = b T^4$$



شكل (11.5) الطاقة الإشعاعية كدالة للتردد وفي حالات مختلفة من درجة الحرارة.

(11.3) تكثيف بوز – اينشتين Bose – Einstein condensation

بما ان البوزونات لا تخضع لمبدأ باولي الاستثنائي ، لذلك تستقر في الحالة الأرضية عند درجة الصفر المطلق ($T=0$). (لاحظ الشكل 11.6)



شكل (11.6) توزيع البوزونات في الحالة الأرضية .

يكون متوسط رقم الإشغال في توزيع بوز- اينشتين كالتالي:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad \dots\dots\dots(7)$$

حيث $\mu < \varepsilon_i$. كما تكون كثافة الحالات بدلالة الطاقة كما يلي:

$$N(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad \dots\dots\dots (8)$$

لإيجاد ما يؤول إليه نظام بوز- اينشتين في الحالات التالية، وعند التغير درجة حرارة النظام ، تتبع التالي:

(a) عند $T \rightarrow 0K$

حيث ان البوزونات تحاول تقلل من طاقتها قدر الإمكان والإستقرار في الحالة الأرضية ε_1 ، لذلك تصبح طاقة النظام الكلية كما يلي:

$$E(0) = N\varepsilon_1$$

وعليه ،

$$\lim_{T \rightarrow 0} \bar{n}_i \rightarrow \bar{n}_1 \rightarrow N$$

لفهم معنى نهاية الدالة الأسية عند الأقراب من الصفر المطلق ، وكما هو مطلوب ان يكون N عدد كبير

، فإن ذلك يستوجب ما يلي: $\mu < \varepsilon_1$. ويمكن تحليل ذلك رياضيا كما يلي:

حيث ان القوة في الدالة الأسية صغيرة ، يمكن نشر هذه الدالة بالصورة التقريبية والتعويض في المقام في معادلة (7) ، ومن ثم استبدال متوسط رقم الإشغال في المعادلة بعدد الجسيمات الكلي ، N ، لنحصل على التالي :

$$N \cong \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_1 - \mu}{k_B T} + \dots - 1} \approx \frac{k_B T}{\varepsilon_1 - \mu}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu \approx \varepsilon_1 - \frac{k_B T}{N}$$

وعلى الرغم من ان الحد الثاني في هذه النهاية صغير جدا ، يكون الجهد الكيماوي اصغر من مقدار طاقة الحالة الأرضية ، اي $\mu < \varepsilon_i$. وهذا يعني عمليا ان كل \bar{n}_i التي لها $i > 1$ ، تكون مفرغة emptied (بدون جسيمات) عند الصفر المطلق.

$$: T > 0 K \quad (b)$$

عندما تكون درجة الحرارة اكبر من الصفر المطلق (ولكن بالقرب من هذه الدرجة) ، لتحديد اشارة معامل الجهد الكيماوي باستخدام احصاء بوز- اينشتين وكثافة حالات الطاقة، نتبع التالي: بدمج معادلتني (7) ، (8) ، نجد ان

$$N = \sum_i N(\varepsilon) d\varepsilon \bar{n}(\varepsilon) \cong \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} d\varepsilon$$

او

$$\frac{N}{V} = C \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} d\varepsilon \quad \text{with } C = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}}$$

..... (9)

تعطي هذه المعادلة علاقة تكاملية بين كثافة الحالات الحجمية ودرجة الحرارة ، وحيث ان N, V ثوابت ، يكون N/V مقدار ثابت ، وعليه يجب ان يعطي التكامل ، مع اختلاف T ، نتيجة ثابتة . ولأن $\varepsilon_1 \approx \mu < \varepsilon$ ، يجب ان يزداد μ مع نقصان T .

وبغض النظر ، عندما: $T \rightarrow 0 K$ ($\varepsilon, \mu \rightarrow \varepsilon_1$) ، يجب ان يعطي التكامل مقدارا من كثافة حالة يمكن قياسها *measurable density* ، وهذا يؤدي الى ان تكون μ كمية سالبة ، او تكون قيمة $|\mu|$ متناقصة مع درجة الحرارة.

وعليه ، عندما تكون درجة الحرارة اكبر من الصفر المطلق ، فإن μ تكون سالبة ، واخيرا تصل الى $\mu = \varepsilon_1$ عند $T = 0 K$. ولجعل هذا ممكنا ، نفترض ان طاقة الحالة الأرضية هي المقياس الصفري ، اي ، $(\varepsilon_1 = 0, \mu \leq 0)$.

درجة تكثيف بوز – اينشتين الحرارية

تعرف اصغر درجة حرارة ، ويرمز لها T_c ، التي تجعل $\mu = 0$ ، بدرجة تكثيف بوز – اينشتين . لإيجاد هذه الدرجة نستخدم معادلة (9) مع استبدال $T \rightarrow T_c$ ، وعليه تصبح الصورة الجديدة لهذه المعادلة كما يلي

$$\frac{N}{V} = C \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T_c}\right) - 1} d\varepsilon$$

نفرض ان

$$x \equiv \frac{\varepsilon}{k_B T_c}$$

وعليه ، تؤول هذه المعادلة الى الصورة التالية:

$$\frac{N}{V} = C (k_B T_c)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx = \left(\frac{2\pi m k_B T_c}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx}_{\cong 2.612...}$$

او

$$T_c = \frac{0.527}{\pi} \frac{h^2}{2m k_B} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} = 0.167 \frac{h^2}{2m k_B} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

ما الخطأ في هذا الأشتقاق ؟

في معادلة (9) ، اعتمدنا على اعتبار التكامل مدرجا بمقياس $\sqrt{\varepsilon}$ ، وهذا يعطي الحالة الأرضية وزنة خاطئة (wrong weight) ، لذلك يجب تصحيح ذلك بإعتبار طاقة الحالة الأرضية في الحساب ، وتكون المعالجة الرياضية الصحيحة كالتالي :

$$N = \sum_i \bar{n}_i = \bar{n}_1 + \bar{n}_{\varepsilon > \varepsilon_1}$$

اي ان عدد الجسيمات الكلي = متوسط عددها في الحالة الأرضية + متوسط عددها في الحالات الأخرى . اي ،

$$\bar{n}_{\epsilon > \epsilon_1} = VC \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon}}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} d\epsilon$$

او

$$\bar{n}_{\epsilon > \epsilon_1} = V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon}}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} d\epsilon$$

.....(10)

وعليه ، يجب تحديد قيمة μ مرة أخرى .

نعلم ان عند $T < T_C$ ، وفي حالة الأقتراب من الصفر المطلق ، فإن $\mu \approx \epsilon_1$. وكما وجدنا سابقا (معادلة 7) ، او

$$T \approx 0 K \rightarrow \mu = \epsilon_1 - \frac{k_B T}{N}$$

وعليه ، يكون في مستويات الطاقة الأخرى ϵ ، ما يلي

$$\frac{\epsilon - \mu}{k_B T} = \frac{\epsilon - \epsilon_1}{k_B T} + \frac{1}{N}$$

ويكون متوسط رقم الإشغال في هذا المستوى كالتالي

$$\bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon_1}{k_B T} + \frac{1}{N}\right) - 1}$$

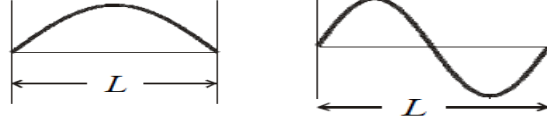
تحت الشرط :

$$\epsilon - \epsilon_1 \gg k_B T = \epsilon_1 - \mu$$

ويكون هذا الشرط صحيحا لجميع الحالات عدا الحالة الأرضية ، ونحصل على توزيع بوز – اينشتين مع $\mu = \epsilon_1$.

مثال العددي :

نفرض وجود ذرات He_2^4 محصورة في صندوق حجمه $(V = L^3)$ ، تكون دالة الموجة في الحالة الأرضية كما في الشكل (11.7) . وحسب قانون دي برولي ، تكون طول الموجة $\lambda = 2L$. بينما في الحالة المستثارة الأولى *first excited state* ، يكون طول الموجة $\lambda = L$. وعليه ،



شكل (11.7)

من معادلة دي برولي ، نجد ان الزخم الخطي للجسيم ، في الحالتين يكون كما يلي :

$$p_1 = h/2L , p_2 = h/L$$

ويكون الفرق بين مستويات الطاقة كما يلي:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2m} = \frac{3h^2}{4(2mL^2)}$$

لنفرض ان $L = 1 \text{ cm}$ ، تكون

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon &\approx 10^{-18} \text{ eV} \\ k_B T &= 10^{-4} \text{ eV } T \\ N &\approx 10^{22} \\ \Rightarrow \frac{k_B T}{N} &\approx 10^{-24} T = \varepsilon_1 - \mu \\ \Rightarrow \Delta\varepsilon &= \varepsilon - \varepsilon_1 \gg \varepsilon_1 - \mu \end{aligned}$$

ومن ثم ، يمكن اعتبار $\mu = 0$ عندما تكون $T < T_c$. ومع هذا الفرض ، يمكن حل معادلة (10) كما يلي :

$$\begin{aligned} \bar{n}_{\varepsilon > \varepsilon_1} &\equiv V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - 1} d\varepsilon \stackrel{[4.3.29a]}{=} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} 2.612... \\ \bar{n}_{\varepsilon > \varepsilon_1} &= N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

وهذا يمثل عدد الجسيمات غير الموجودة في الحالة الأرضية ، وفي درجة حرارة ضمن المدى $0 < T < T_c$ ، وعليه يكون العدد الكلي للجسيمات كما يلي

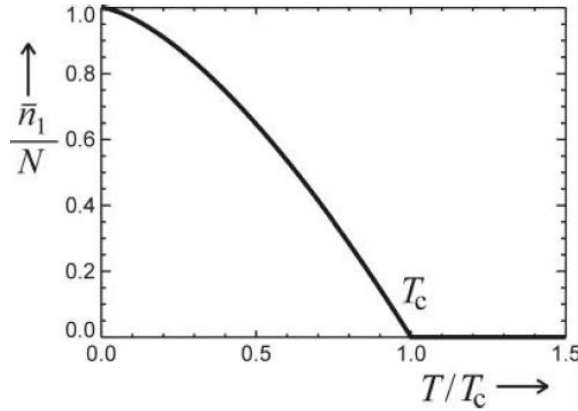
$$N = \bar{n}_1 + \bar{n}_{\epsilon > \epsilon_1} = \bar{n}_1 + N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}$$

بترتيب هذه المعادلة ، نحصل على التالي

$$\frac{\bar{n}_1}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}$$

.....(11)

وتعني معادلة (11) ان عند درجة الحرارة ، حيث $T < T_c$ ، التي تكون اصغر من درجة تكاثف بوز-اينشتين ، تبدأ البوزونات بالتكاثف في الحالة الأرضية ويزداد عددها كلما اقتربت درجة حرارة النظام من الصفر المطلق . وعندما تكون كلها او معظمها في نفس المستوى ، ويكون لها دالة الموجة تتصرف هذه الجسيمات وكأنها جسيم منفرد (لا تفاعل داخلي بينها) ، ويصبح للنظام خواص جديدة وتسمى هذه الحالة بحالة بوز-اينشتين النكاثفية *Bose-Einstein condensate (BEC)* .
يوضح الشكل (11.8) العلاقة البيانية لعدد الجسيمات النسبي في الحالة الأرضية مع درجة حرارة النظام .



شكل (11.8) العلاقة البيانية لعدد الجسيمات النسبي في الحالة الأرضية مع درجة حرارة النظام .

ويبين هذا الشكل ان عند درجات الحرارة التي تكون تحت T_c ، فإن غاز بوز-اينشتين المثالي ينقسم الى مجموعتين هما : غاز عادي Normal Gas وغاز BEC المتكثف الذي لا يساهم في طاقة النظام او ضغطه .

حساب معدل الطاقة في المدى: $0 < T < T_c$

نحسب معدل الطاقة كما يلي

$$E = \varepsilon_1 \bar{n}_1 + \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} N(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{with } \mu \approx 0$$

وباستخدام معادلة (11) ، نحصل على التالي

$$E = \varepsilon_1 N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + 0.77 \dots \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} N k_B T$$

حيث ان الحد الأول تقريبا يساوي صفرا ، والحد الثاني يتناسب مع $T^{5/2}$ ، لذلك يمكن ان يكون الحل التقريبي لمعدل الطاقة كما يلي:

$$E \approx \bar{n}_{\varepsilon > \varepsilon_1} k_B T \approx N k_B \frac{T^{\frac{5}{2}}}{T_c^{\frac{3}{2}}} \quad \text{for } 0 < T < T_c$$

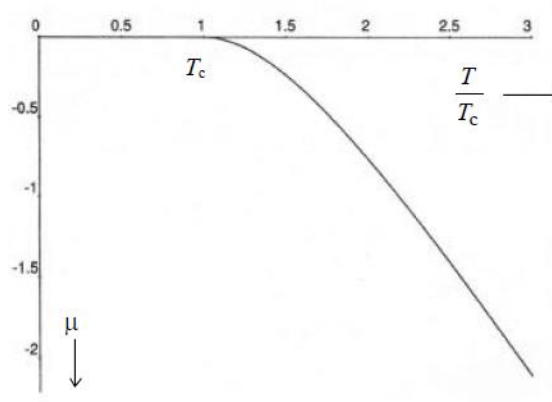
.....(12)

وتكون الحرارة النوعية المولية *molar specific heat* كالتالي :

$$\tilde{C}_V \approx \frac{5}{2} R \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{for } 0 < T < T_c$$

.....(13)

اما العلاقة البيانية لمعامل الجهد الكيماوي μ كدالة $\left(\frac{T}{T_c}\right)$ ، تكون كما في شكل (11.9)

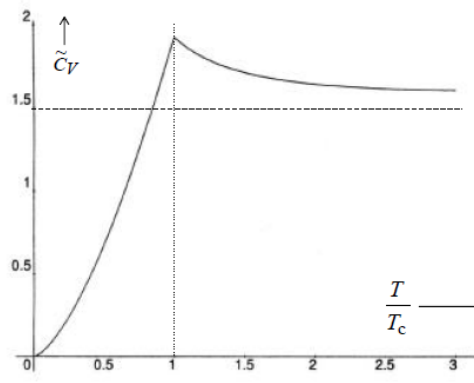


شكل (11.9) لمعامل الجهد الكيماوي μ كدالة $(\frac{T}{T_c})$ ،

اما قيم μ ، فتكون كالتالي

$$\mu = \begin{cases} 0 & \text{for } 0 < T < T_c \\ \text{solution of } \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} d\varepsilon = \frac{N h^3}{2\pi V} (2m)^{-\frac{3}{2}} & \text{for } T > T_c \end{cases}$$

ومن ثم يمكن تحديد معدل الطاقة من معادلة (12) ، ونجد الحرارة النوعية المولية (13) وتمثيلها بيانيا (الشكل 11.10) كما يلي:



شكل (11.11) الحرارة النوعية المولية كدالة لدرجة الحرارة.

ويبين هذه الشكل ان درجة حرارة النظام العالية تجعل $\tilde{C}_V \rightarrow 3R/2$ ، والتي تساوي القيمة التقليدية للحرارة النوعية المولية ، وذلك عند درجة $10 T_c$.

ألباب الثاني

I- تمارين محلولة

(1) تحتوي غرفة ، ذات حجم 27 m^3 ، على هواء في الظروف المعيارية ، على فرض ان جزيئات الهواء هي جسيمات مستقلة ، جد احتمال وجود حيز 1 cm^3 في مكان ما من الغرفة خالي من الهواء ، وذلك بسبب التقلبات الإحصائية ؟

الحل:

نفرض ان $V_0 =$ حجم الغرفة ، $V =$ الحجم تحت الإعتبار . وعليه ، يكون احتمال وجود جسيم في الحجم V يساوي V/V_0 . بينما تكون احتمالية وجود هذا الجسيم في اي مكان آخر في الغرفة يساوي $1 - \frac{V}{V_0}$. اذا كان عدد الذرات المستقلة في الهواء N ، فإن احتمال وجود اي من الذرات في الحجم V يساوي :

$$P = \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^N = \exp\left\{N \ln\left(1 - \frac{V}{V_0}\right)\right\}$$

اذا كان

$$V/V_0 \ll 1 \Rightarrow \ln(1 - V/V_0) \approx -V/V_0$$

وعليه ،

$$P = e^{-NV/V_0}$$

حيث يكون حجم المول الواحد في الظروف المعيارية $22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3$ ، كما ان كل 1 مول يحتوي على عدد افوجادرو من الجسيمات ، اذن

$$N = \frac{27 \times 10^6}{22.4 \times 10^3} \times (6.62 \times 10^{23})$$

$$P = e^{-2.7 \times 10^{19}}$$

(2) في حالة الغاز المثالي تحت الشروط المعيارية ، جد احتمالية تواجد ذرة ، $P(r)$ ، في المدى $\{r, r + dr\}$ ؟

الحل

نفرض ان $n = N/V$ ، يكون احتمال وجود ذرة في الحجم dV يساوي ndV كما يكون احتمال عدم تواجد ذرة في هذا الحجم يساوي $1 - ndV$. اما احتمالية عدم تواجد ذرة في الحجم V يساوي e^{-nV} .

لنفرض ان r نصف قطر عنصر الحجم ، $dV = 4\pi r^2 dr$ ، اذن

$$P(r)dr = (ndV)(e^{-nV}) = n(4\pi r^2 dr)e^{-n\frac{4}{3}\pi r^3}$$

اذن

$$P(r) = 4\pi r^2 n \exp(-n4\pi r^3/3)$$

(3) باستخدام حجم فراغ الطور، احسب عدد الحالات المجهرية في الطاقم المجهري للقانوني للغاز المثالي ؟

الحل

نفرض ان فراغ الطور مقسما الى كرات ذات ابعاد n نصف قطرها R ، يكون حجم الكرة النونية (انظر للملحق الرياضي) كما يلي:

$$\Phi_n = C_n R^n$$

حيث C_n ثوابت . تكون المساحة السطحية لهذه الكرة :

$$\Sigma_n(R) = \frac{d\Phi_n}{dR} = nC_n R^{n-1}$$

لإيجاد قيمة C_n نتبع ما يلي

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\lambda x^2) = \sqrt{\pi/\lambda} \quad : \quad \text{نستخدم المتطابقة التالية}$$

وعليه،

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \exp\{-\lambda(x_1^2 + \dots x_n^2)\} = (\pi/\lambda)^{\frac{n}{2}} \quad \dots\dots(1)$$

حيث $x_1^2 + \dots + x_n^2 < R^2$ ، ويمكن كتابة الطرف الأيسر لمعادلة (1) كمايلي:

نفرض ان $t = \lambda R^2$ ، بالتعويض :

$$\int_{-\infty}^{\infty} dR \Sigma(R) \exp(-\lambda R^2) = nC_n \int_0^{\infty} dR R^{n-1} \exp(-\lambda R^2)$$

باستخدام تعريف دالة جاما بالصورة التكاملية ، نحصل على ما يلي:

$$nC_n \frac{1}{\lambda^{n/2}} \int_0^\infty t^{(\frac{n}{2}-1)} \exp(-t) dt = \frac{n}{2} \frac{1}{\lambda^{\frac{n}{2}}} C_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \quad (2)$$

بمساواة الأطراف اليمنى في معادلتى (1) و (2) وباستخدام تعريف دالة جاما ، نجد ان

$$C_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)}$$

(4) اذا كانت دالة هاملتون لجسيمات الغاز المثالي ، حيث N عدد هذه الجسيمات ، وعلى فرض ان $2m = 1$ ، تعطى كما يلي

$$H(p) = p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2 \quad (a)$$

اثبت ان حجم فراغ الطور يكون كما يلي

$$\Gamma(E, V) = K_0 V^N \Sigma_n(\sqrt{E})$$

حيث ، $K_0 =$ ثابت ، $n = 3N$

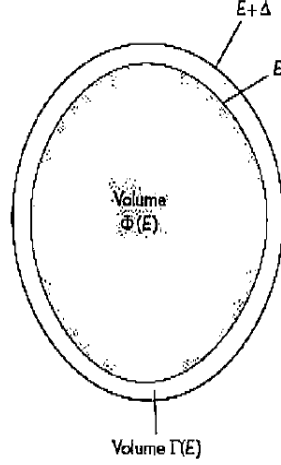
(b) جد المساحة السطحية الطاقية: $\Sigma_n(\sqrt{E})$ ؟

(c) جد الأنتروپيا $S(E, V)$.

الحل

نفرض ان $\Gamma(E, V) =$ حجم فراغ الطور الكلي. ويعرف بدلالة كثافة الحالات عند الطاقة E (لاحظ الشكل ادناه) ، وذلك كما يلي:

$$\Gamma(E, V) = \left(\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E}\right) \Delta = \Sigma(E) \Delta$$



او بدلالة التكامل على جميع نقاط فراغ الطور كما يلي:

$$\Gamma(E, V) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{p_1^2 + \dots + p_n^2 < E} dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n .$$

بما ان هاملتون النظام لا يعتمد على الإحداثيات العمومية ، فإن التكامل على هذه الأحداثيات يعطي حجما

لفراغ المكاني يساوي V^N ، ولنفرض ان $K_0 = \frac{1}{h^{3N}}$ ، ان

$$\Gamma(E, V) = K_0 V^N \int_{p_1^2 + \dots + p_n^2 < E} dp_1 \dots dp_n = K_0 V^N \Phi_n(R) \quad (1)$$

حيث ان حجم الكرة النونية التي نصف قطرها R يعطى كما يلي:

، ومن تعريف الطاقة بدلالة الزخم الحطي نجد ان : $\Phi_n(R) = C_n R^n$

$$R \leftrightarrow p = \sqrt{2mE} = E^{1/2}$$

$$\Sigma_n(\sqrt{E}) = n C_n R^{(n-1)}$$

$$\Gamma(E, V) = K_0 V^n \Sigma_n(\sqrt{E}) = K_0 V^n n C_n E^{(n-1)/2}$$

.....(2)

(b) من معادلة (2) ، نحصل على التالي:

$$\Sigma_n(\sqrt{E}) = n C_n E^{(n-1)/2} \quad (3)$$

من نتيجة سؤال (3)، يكون الثابت كما يلي:

$$C_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)} \Rightarrow \ln C_n \rightarrow \frac{n}{2} \ln \pi - \left(\frac{n}{2}\right) \ln\left(\frac{n}{2}\right) + \left(\frac{n}{2}\right)$$

(c) لإيجاد الإنتروبيا نستخدم العلاقة التالية:

$$S(E, V) = k_B \ln \Gamma(E, V)$$

حيث k_B ثابت بولتزمان .

$$\Gamma(E, V) = (K_0 V)^N \Phi(R) = (K_0 V)^N C_n R^n = C_n \{K_0 V (E)^{3/2}\}^N$$

$$S(E, V) = k_B \left\{ \ln C_n + N \ln(K_0 V) + \left(\frac{3}{2}\right) N \ln E \right\} \quad (4)$$

(5) باستخدام دالة توزيع ماكسويل- بولتزمان للزخم الخطي ، اثبت ان التباين في طاقة ذرات الغاز المثالي والنتائج عن التصادم بين هذه الذرات يكون كما يلي:

$$\sigma_\epsilon^2 = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2 = \frac{3}{2} (k_B T)^2$$

الحل

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int d^3 p \epsilon f(p)}{\int d^3 p f(p)} \quad (1)$$

حيث

$$d^3 p = 4\pi p^2 dp \quad , \quad f(p) = c e^{(-\frac{\beta p^2}{2m})}$$

نفرض ان : $(\frac{\beta}{2m} = \lambda)$ ، اذن بالتعويض في معادلة (1) ، نحصل على

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2m} \frac{\int_0^\infty p^4 e^{-\lambda p^2} dp}{\int_0^\infty p^2 e^{-\lambda p^2} dp}$$

وباستخدام التكامل التالي :

$$\int_0^\infty t^{2n} e^{-\lambda t^2} dt = \frac{(2n-1)}{2(2n)} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^{2n+1}}}$$

نجد ان:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

بالمثل ، نجد ان

$$\langle \epsilon^2 \rangle = \frac{\int d^3p \epsilon^2 f(\mathbf{p})}{\int d^3p f(\mathbf{p})} = \frac{1}{4m^2} \frac{\int_0^\infty dp p^6 \exp(-\lambda p^2)}{\int_0^\infty dp p^2 \exp(-\lambda p^2)} = \frac{15}{4} (k_B T)^2$$

اذن ، يكون التباين كما يلي:

$$\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2 = \frac{3}{2} (k_B T)^2$$

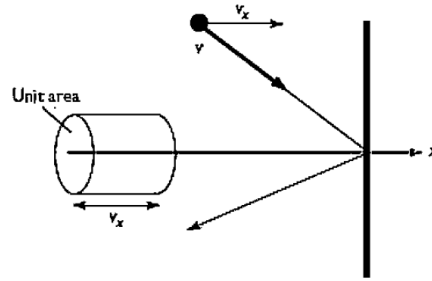
(6) باستخدام دالة توزيع ماكسويل-بولتزمان ، برهن ان ضغط الغاز المثلي والمحصور في وعاء حجمه V ، بحيث تكون جدرانه مصقولة جدا ، يعطى كما يلي :

$$P = \frac{2E}{3V}$$

حيث ، E الطاقة الحركية لكل جزيئ .

الحل

يعرف الضغط على انه القوة الواقعة على وحدة المساحة العمودية . لنفرض ان جدار الوعاء العمودي على حركة الجزيئات في اتجاه محور x وان مركبة سرعة الجزيئ في هذا الإتجاه هي v_x (كما في الشكل المرفق .)



من تعريف القوة الواقعة على الجدار في الثانية الواحدة ، نجد ان

$$F_x = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} \rightarrow 2mv_x$$

وعليه، يكون الضغط الناتج كما يلي:

$$P = (2mv_x)(\phi)$$

حيث ϕ = فيض الذرات الساقطة على وحدة المساحة والموجودة في الأسطوانة ، حيث تساوي مساحة المقطع وحدة واحدة وطولها v_x . اذا فرضنا ان كثافة الغاز الحجمية $n = \frac{N}{V}$ ، فإن الضغط الكلي يكون كما يلي

$$P = n \int d^3p (2mv_x) v_x f(p)$$

حيث تكون مركبات السرعة في جميع الإتجاهات متساوية ، نجد ان $v_x^2 = \frac{v^2}{3} = p^2/3m$ ويكون الضغط الكلي كما يلي:

$$P = \frac{2n}{3} \int d^3p \left(\frac{p^2}{2m}\right) f(p) = \frac{2nE}{3} = \frac{2NE}{3V}$$

(7) اذا كانت درجة حرارة عمود من الهواء لا تعتمد على الارتفاع عن سطح الأرض، برهن ان كثافة جزيئات في هذه العمود تعطى بالعلاقة التالية:

$$n(z) = n(0)e^{-\beta mgz}$$

حيث z الارتفاع عن سطح الأرض .

الحل

نفرض ان عمودا من الهواء مساحة مقطعه الوحدة ، وجسيمات الهواء ساكنة . تكون طاقة وضع الجسيم عند الارتفاع z كما يلي:

$$U(z) = mgz$$

باستخدام دالة توزيع ماكسويل- بولتزمان ، نجد ان:

$$f(z) = C e^{-\beta U(z)} = C e^{-\beta mgz}$$

حيث ان كثافة الهواء تخضع لإحصاء ماكسويل - بولتزمان ، فإن

$$n(z) = C \int e^{-\beta mgz} dz$$

$$\int_{n(0)}^0 dn(z) = C \int_0^\infty e^{-\beta mgz} dz = C \frac{-1}{mg\beta} [e^{-\beta mgz}]_0^\infty \Rightarrow$$

$$n(0) = \frac{C}{mg\beta}$$

$$n(z) = n(0)e^{-\beta mgz}$$

(8) في طبقات الغلاف الجوي ، تتغير درجة الحرارة مع الارتفاع عن سطح الأرض . فاذا كانت حالة الهواء ساكنة (مستقرة) ولا يوجد تبادل حراري في الإتجاه الرأسي (z) ، برهن ان:

$$k \frac{dT}{dz} = -\frac{(\gamma - 1)}{\gamma} mg$$

ثم جد $T(z)$. عند اي ارتفاع تكون درجة الحرارة صفرا ؟

الحل

من معادلات الديناميكا الحرارية ، تكون معادلة الحالة للهواء كما يلي:

$$P^{-\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} V = c_0 = \text{const}$$

بأخذ لوغارتيم الطرفين ثم اشتقاق كل حد ، نحصل على:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\gamma}{(\gamma - 1)} \frac{dT}{T} \quad (1)$$

كذلك ، من معادلة حالة الغاز المثالي ونتيجة السؤال (7) ، نجد ان

$$P = Cn(z) = Cn(0)e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (2)$$

اذن ،

$$dP = Cdn(z) = Cn(0)e^{-\frac{mgz}{kT}} \left(-\frac{mg}{kT} dz \right) \quad (3)$$

وعليه ، بقسمة معادلة (3) على معادلة (2) ، نحصل على التالي:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{mg dz}{kT} \quad (4)$$

وبمساواة معادلتني (1) مع (4) ، نجد ان

$$k \frac{dT}{dz} = \frac{(1-\gamma)}{\gamma} mg$$

اذن ، بإستخدام التكامل لهذه المعادلة ، نحصل على:

$$k T(z) = kT_0 - \frac{\gamma - 1}{\gamma} mgz$$

بحل هذه المعادلة ، عندما تكون درجة الحرارة صفرا، اي $T(z^*) = 0$ ، نجد التالي:

$$z^* = kT_0\gamma/[(\gamma - 1)mg]$$

لنفرض ان:

الإرتفاع الذي تتعدم عنده درجة الحرارة يساوي: $k = 1.381 \times 10^{-16}$ ، $\gamma = 7/5$ ، $T_0 = 300$ ، بتعويض هذه القيم في المعادلة ، نجد مقدار

$$z^* = 3.17 \times 10^4 \text{ meter}$$

(9) بالرجوع الى سؤال (8) ، برهن ان ضغط الهواء يتغير مع الإرتفاع كما يلي:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{mgdz}{kT(z)}$$

ثم بالتكامل ، جد $P(z)$ ؟

الحل

بالرجوع الى نتيجة سؤال (8) ، يمكن اعادة ترتيب المعادلة ليعطي درجة الحرارة كما يلي:

$$T(z) = T_0 \left[1 - \frac{(\gamma - 1) mg}{\gamma kT_0} z \right] = T_0 [1 - \lambda z] \quad ; \quad \lambda = \frac{(\gamma - 1) mg}{\gamma kT_0}$$

وكذلك ، باستخدام معادلة (4) في سؤال (8) والتعويض بدل $T(z)$ ، نحصل على

$$\frac{dP}{P} = -\alpha \frac{dz}{T(z)} \quad ; \quad \alpha = \frac{mg}{k}$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\alpha}{T_0} \frac{dz}{[1 - \lambda z]} \quad (1)$$

نكامل معادلة (1) لنحصل على التالي:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{\alpha}{T_0} \int_0^z \frac{dz}{[1 - \lambda z]}$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\alpha}{\lambda T_0} \ln[1 - \lambda z] = \frac{\gamma}{(\gamma - 1)} \ln(1 - \lambda z) = \ln[1 - \lambda z]^{\frac{\gamma}{(\gamma - 1)}}$$

اذن ،

$$\frac{P}{P_0} = \left[1 - \frac{(\gamma - 1) mg}{kT_0} z \right]^{\frac{\gamma}{(\gamma - 1)}} \quad (2)$$

$$P_0 = \left(\frac{c_0}{T_0} \right)^{\frac{\gamma}{(\gamma - 1)}} \quad \text{حيث ،}$$

(10) وضع غازين مخفيين ، كتلة جزيئاتهما m_1, m_2 في جهاز طرد مركزي يدور بسرعة زاوية ω ، اذا

كان البعد عن محور الدوران r جد علاقة رياضية لنسبة كثافتي هذين الغازين بدلالة r ؟

الحل

القوة المركزية المؤثرة على الجزيء :

$$F(r) = -m\omega^2 r \Rightarrow U(r) = - \int F(r) dr = \left(\frac{1}{2}\right) m\omega^2 r^2$$

حيث ،

$$\begin{aligned} n(r) &= n(0) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \Rightarrow \frac{n_1(r)}{n_2(r)} = \exp\left[\frac{(U_2 - U_1)}{kT}\right] \\ &= \exp\left[\frac{\left(\frac{1}{2}\right)\omega^2 r^2 (m_2 - m_1)}{kT}\right] \end{aligned}$$

(11) إذا كانت دالة التوزيع لجسيمات غاز ما تعطى بالعلاقة التالية :

$$f(p, r) = C(1 + \gamma x) [2\pi m k T]^{-\frac{3}{2}} \exp\left[\frac{-p^2}{2m k T}\right]$$

حيث $x =$ البعد عن نقطة اصل المحاور وبإتجاه محور x . جد طبيعة القوة المؤثرة على الجسيمات؟

الحل

تكون دالة هاملتون لهذا النظام ، حسب دالة التوزيع كما يلي

$$H(p, q) = U(q) + \frac{p^2}{2m}$$

بالمقارنة مع دالة التوزيع المعطاة ، نجد ان

$$\exp\left[-\frac{U(q)}{kT}\right] = C_0(1 + \gamma x)$$

وعليه ، تتولد قوة فعالة على الجسيمات بفعل هذه الطاقة (طاقة الوضع) ، مما يجعل درجة الحرارة معتمدة

على موضع الجسيم . باخذ لوغارتم الطرفين لهذه المعادلة ، نجد ان

$$U(x) = -kT \ln[C_0(1 + \gamma x)]$$

$$F(x) = -\frac{dU}{dx} = \frac{kT\gamma}{C_0(1 + \gamma x)}$$

(13) إذا كانت دالة توزيع بولتزمان- ماكسويل للغاز (في حالة السرعة النسبية) تعطى كما يلي:

$$f(p) = C \exp(-\sqrt{p^2 + m^2}/kT)$$

جد تعبيراً رياضياً للضغط ، ثم برهن ان: $PV = \frac{U}{3}$ ، حيث U معدل الطاقة ، وتحت الشرط $kT \gg$

. m

الحل

كما سبق شرحه ، يكون الضغط بدلالة دالة التوزيع كما يلي:

$$P = \int_{v_x > 0} d^3p (2mv_x)v_x f(p) = 2m \int d^3p v_x^2 f(p) \quad (1)$$

نحول معادلة (1) بدلالة السرعة النسبية لتصبح كما يلي:

$$p_x = \frac{mv_x}{\sqrt{(1 - v_x^2)}} \rightarrow v_x = p_x / \sqrt{p_x^2 + m^2}$$

(على فرض ان سرعة الضوء $c=1$ ، وذلك لتبسيط الحل) ، وعليه

تصبح معادلة (1) كما يلي:

$$P = \frac{1}{3} \int d^3p \frac{p^2}{\sqrt{p^2 + m^2}} f(p) \quad (2)$$

نستخدم التحويل التالي: $p^2 = p^2 + m^2 - m^2$ ، اذن

$$\frac{p^2}{\sqrt{p^2 + m^2}} = \frac{p^2 + m^2}{\sqrt{p^2 + m^2}} - \frac{m^2}{\sqrt{p^2 + m^2}} \approx \sqrt{p^2 + m^2} \quad (3)$$

في معادلة (3)، يكون التقريب صحيحا في الحالة الفوق نسبية ($p^2 \gg m^2$).

بالتعويض في معادلة (2) ، نحصل على التالي

$$P = \frac{1}{3} \int d^3p \sqrt{p^2 + m^2} f(p) \quad (4)$$

نعلم من النظرية النسبية ان الطاقة الكلية (طاقة الفوتون) تكون كما يلي

$$E^2 = p^2 c^2 + (m_0 c^2)^2$$

حيث $m_0 c^2$ تمثل طاقة السكون ، على فرض ان سرعة الضوء هي الوحدة ، فإن الطاقة الكلية للجزيئ

الغاز في الحالة النسبية تؤول الى التالي:

$$E = \sqrt{p^2 + m^2}$$

مقارنة معادلة (4) مع كثافة الطاقة الحجمية، نجد ان

$$\frac{U}{V} = \int d^3p \sqrt{P^2 + m^2} f(p)$$

اذن ،

$$PV \rightarrow \frac{1}{3} U$$

(15) اعتمادا على مسألة (14) ، جد السرعة الأكثر احتمالا في توزيع السرعة النسبية ؟

الحل

تعرف دالة السرعة في الحالة النسبية كما يلي

$$f(v)d^3v = C \exp\left(-\beta mv/\sqrt{1-v^2}\right) d^3p \quad \dots\dots\dots(1)$$

باستخدام الزخم الخطي النسبي التالي ،

$$p = mv/\sqrt{1-v^2},$$

نجد ان:

$$d^3p = 4\pi p^2 dp = 4\pi m^3 v^2 / (1-v^2)^{5/2} dv \quad (2)$$

$$\sqrt{p^2 + m^2} = \frac{m}{\sqrt{(1-v^2)}} \quad \text{، كذلك ،}$$

نحصل على دالة توزيع السرعة كما يلي:

$$f(v) = \frac{Cm^3}{(1-v^2)^{5/2}} \exp\left[-\frac{m}{kT\sqrt{(1-v^2)}}\right] \quad (3)$$

باستخدام مفكوك تايلور للدالة الأسية ، $e^x \approx 1 + x$ ، نحصل على يلي:

$$\exp\left[-\frac{m}{kT\sqrt{(1-v^2)}}\right] \approx 1 - (m/2kT) [1-v^2]^{-1/2} + \dots\dots\dots$$

اما في حالة السرعة غير النسبية ، فيكون التقريب التالي مقبولا ، اي

$$m(1-v^2)^{-1/2} \approx \frac{1}{2}mv^2 + m + O(v^2)$$

كما يكون شرط الحصول على السرعة الأكثر احتمالا كالتالي:

$$\frac{d[v^2 f(v)]}{dv} = 0$$

$$v^2 f(v) = \frac{cm^3 v^2}{(1-v^2)^{5/2}} \exp\left[-\frac{m}{kT\sqrt{(1-v^2)}}\right] \dots \dots \dots (4)$$

بتطبيق شرط القيمة العظمى على معادلة (4) نحصل على ما يلي:

$$(1-v^2)^{3/2} + \frac{5}{2}v^2(1-v^2)^{1/2} - \frac{m}{2k_B T}v^2 = 0$$

.....(5)

نفرض ان v_0 تساوي جذور معادلة (5) ، حيث :

$$\frac{v_0}{c} \approx \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}} \quad (k_B T \ll mc^2)$$

$$\frac{v_0}{c} \approx 1 - \left(\frac{mc^2}{5k_B T}\right)^2 \quad (k_B T \gg mc^2)$$

c سرعة الضوء .

(16) اذا كانت طاقة نيتريو تعطى كما يلي: $\epsilon(p) = cp$ ، حيث c سرعة الضوء ، وكان N من هذه الجسيمات محصورة في حجم V عند درجة حرارة مرتفعة T، الى درجة كافية لإعتبار ان هذا النظام يمثل غاز تقليدي يتبع احصاء بولتزمان- ماكسويل . جد

(1) السعة الحرارية للنظام C_V

(2) ضغط الغاز بدلالة الطاقة الداخلية U ؟

الحل

(1) تكون دالة توزيع الزخم الخطي كما يلي:

$$f(p) \propto \exp(-\beta cp)$$

و يكون معدل الطاقة الداخلية كما يلي:

$$U/N = \langle \epsilon \rangle = c \int_0^\infty d^3 p p e^{-\beta cp} / \int_0^\infty d^3 p e^{-\beta cp}$$

حيث : $d^3 p = 4\pi p^2 dp$ ،

بالتعويض واستخدام التكامل التالي:

$$\int_0^{\infty} t^{2n} e^{-\alpha t^2} dt = \frac{(2n-1)}{2(2n)} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2n+1}}}$$

ايضا ، باستخدام التحويل $p = x^2$ ، نحصل على التالي:

$$\frac{U}{N} = 3kT \rightarrow U = 3NkT$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3NkT$$

(2) اعتمادا على نتيجة سؤال (14) ، نجد ان

$$PV = \frac{1}{3} U = NkT$$

اذن ، يكون الضغط كما يلي:

$$P = \frac{U}{3V} = \frac{NkT}{V}$$

(17) غاز مثالي موضوع في وعاء ، بحيث كان سطح هذا الوعاء الداخلي يمتص جميع الجزيئات الساقطة عليه بسرعة اكبر من v_0 ، جد معدل الإمتصاص W لكل وحدة مساحة ؟

الحل

نفرض ان الجزيئات تسقط عموديا على السطح بسرعة v_x ، كما يقع السطح في المستوى - yz .
يكون تدفق الجزيئات لكل وحدة مساحة في الثانية الواحدة يساوي $n v_x$ ، حيث n كثافة عدد الجزيئات الحجمية .

اذن ،

$$W = \int_{v_x > v_0}^{\infty} d^3p n v_x f(p) \quad (1)$$

$$d^3p = dp_x dp_y dp_z ; \quad p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

نفرض ان

$$p_y^2 = p_z^2 ; dp_y = dp_z$$

وعليه ، تؤول معادلة (1) الى التالي:

$$W = n \int_{mv_0}^{\infty} dp_x v_x e^{-\lambda p_x^2} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_y e^{-\lambda p_y^2} \right]^2 \quad (2)$$

حيث ، $\lambda = [2mkT]^{-1}$ ،

$$W = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\left(-\frac{v_0^2}{2mkT}\right)} \quad (3)$$

(18) يحتوي الغلاف الجوي على جزيئات ذات سرعة تمكنها من الانفلات من مجال جاذبية الأرض ، جد نسبة جزيئات غاز الهيدروجين عند سطح البحر والقادرة على الانفلات عند درجة الحرارة $T=300$.

الحل

من نظريات الميكانيكا الكلاسيكية ، نجد ان سرعة إنفلات الجسيم من المجال الأرضي (اي، عندما تتساوى

الطاقة الحركية مع طاقة الوضع) تكون $v_c = \sqrt{\frac{2GM}{R}}$ ، بينما السرعة الأكثر احتمالا تساوي $v_0 =$

$$\sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

تكون نسبة الجزيئات المنفلتة من المجال الأرضي (f) كما يلي:

$$f = \frac{C}{n} \int_{mv_0}^{\infty} 4\pi p^2 \exp\left[-\frac{p^2}{2mkT}\right] \quad (1)$$

نفرض ان: $\lambda = (2mkT)^{-1}$ ، $x^2 = \lambda p^2$ ، وبالتعويض في معادلة (1) نحصل على ما يلي:

$$f = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx \quad (2)$$

حيث: $C = n(2\pi mkT)^{-3/2}$ ، $y = v_c/v_0$ ، رياضيا ، يعرف التكامل في معادلة (2) كما يلي:

$$\operatorname{erfc}(y) \approx \frac{y}{2} e^{-y^2}$$

اذن ،

$$f \approx \frac{2y}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2}$$

مثلا ، عند

$$y = 4.5 \rightarrow f \approx 5 \times 10^{-8}$$

(19) يتكون نظام من N من الجسيمات غير المتفاعلة والمميزة ومن مستويين من الطاقة ، بحيث $E_0 =$

$E_1 = \epsilon$ ، ويمكن لأي جسيم التواجد في اي من هذه المستويات . اذا كان رقم اشغال المستوى E_1

يساوي n_1 ، وفي المستوى E_0 يساوي n_0 .

(a) جد انتروپيا النظام بدلالة طاقته الداخلية U

(b) احسب السعة الحرارية للنظام اذا كان N عدد ثابت ؟

الحل

$$U = n_0 E_0 + n_1 E_1 = n_1 E_1 \Rightarrow n_1 = \frac{U}{\epsilon} \quad (a)$$

وعليه ،

$$n_0 = N - \frac{U}{\epsilon}$$

يكون عدد طرق توزيع الجسيمات على المستويات كما يلي

$$W = \frac{N!}{n_1! (N - n_1)!}$$

من تعريف الإنتروپيا (معادلة بولتزمان) نحصل على التالي :

$$S = k \ln W$$

بأستخدام تقريب ستيرلنج للوغارتم ، نحصل على ما يلي

$$\frac{S}{k} = \ln \frac{N!}{(N - n_1)!} \approx N \ln N - N - n_1 \ln n_1 + n_1 - (N - n_1) \ln (N - n_1) + (N - n_1) .$$

بالتعويض بدل قيمة n_1 بدلالة الطاقة الداخلية ، نجد ان

$$\frac{S}{k} \approx N \ln N - \frac{U}{\epsilon} \ln \frac{U}{\epsilon} - \left(N - \frac{U}{\epsilon} \right) \ln \left(N - \frac{U}{\epsilon} \right) .$$

(b) من العلاقة بين درجة الحرارة والإنتروپيا ، نجد ان:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \approx \frac{k}{\epsilon} \ln \frac{N\epsilon - U}{U}$$

وبترتيب هذه النتيجة كدالة اسية ، نحصل علما يلي:

$$U = \frac{N\epsilon}{e^{\epsilon/kT} + 1}$$

ومن تعريف السعة الحرارية (المشتقة الأولى لطاقة النظام الداخلية) ، نجد ان

$$C = Nk \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{\varepsilon/kT}}{(e^{\varepsilon/kT} + 1)^2}$$

(20) لنفرض ان شبكة من البلورات تتكون من N من الذرات التي لها رقم لف كمي : $(s = -1)$ ، بحيث ان كل ذرة يمكنها اشغال اي من الحالات التالية : $(s_z = -1, 0, 1)$. فاذا كان رقم اشغال هذه الحالات هو $\{n_1, n_0, n_{-1}\}$. جد القيمة العظمى لإنتروبيا هذا النظام ؟

الحل

على فرض ان الذرات مميزة ، يكون عدد طرق توزيع الذرات على الحالات كما يلي:

$$W = \frac{N!}{n_{-1}! n_1! (N - n_{-1} - n_1)!}$$

$$\ln W \approx N \ln N - n_{-1} \ln n_{-1} - n_1 \ln n_1 - (N - n_{-1} - n_1) \ln (N - n_{-1} - n_1).$$

نستخدم شرط القيمة العظمى لهذه الدالة اللوغارتمية :

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_1} = 0, \quad \frac{\partial \ln W}{\partial n_{-1}} = 0$$

لنحصل على ما يلي:

$$n_1 = (N - n_1 - n_{-1}) = n_{-1} \quad \rightarrow \quad n_1 = n_0 = n_{-1} = N/3$$

وعليه ،

$$\ln W = N \ln N - 3 \left(\frac{N}{3} \right) \ln \left(\frac{N}{3} \right) \Rightarrow N \ln 3$$

إذن

$$S_{max} = k \ln W = kN \ln 3$$

(21) يتكون سطحاً صلباً من شبكة بلورية ذات بعدين ويوجد به N_s موقعا ، لنفرض ان N_a من الذرات تتكاثف على هذا السطح ، بحيث ان كل موقع يشغل اما بصفر او واحد من هذه الذرات ، اذا كانت طاقة الذرة

المتكاثفة : $E = -\epsilon$; $\epsilon > 0$ ، ولا يوجد تفاعل بين هذه الذرات على السطح . استخدم الطاقم القانوني لإيجاد الجهد الكيماوي $\mu (T, \epsilon, N_s/N_a)$ ؟

الحل

تكون دالة التجزئة للطاقم القانوني كما يلي

$$Q = \frac{1}{N_a!} \sum_{i=1}^{N_s} e^{-\beta E_i} \quad (1)$$

حيث تكون طاقة النظام كما يلي:

$$\sum_{i=1}^{N_s} E_i = -N_a \epsilon$$

وكذلك يكون عدد طرق ترتيب الذرات كما يلي :

$$\frac{N_s!}{(N_s - N_a)!}$$

اذن ، تؤول معادلة (1) الى ما يلي:

$$Q = \frac{N_s!}{N_a!(N_s - N_a)!} e^{\beta N_a \epsilon} \quad (2)$$

بفرض ان ،

$$N_a \ll N_s,$$

اذن ،

تصبح معادلة (2) كما يلي:

$$Q = \frac{(N_s)^{N_a}}{N_a!} e^{\beta N_a \epsilon} \quad (3)$$

لفرض ان :

$$Z \propto e^{-\beta \mu N_a} \quad (4)$$

وبأخذ اللوغارتم لكل من معادلتى (3) ، (4) ، مع اعتبار تقريب ستيرلنج لمضروب الكميات ، نجد ان ،

$$N_a! = N_a \ln N_a - N_a \approx N_a \ln N_a$$

وبمساواة النواتج ، نحصل على التالي

$$\mu = -\epsilon - kT \ln \frac{N_s}{N_a}$$

(22) يتكون نظاما ما من N من الجسيمات المستقلة ، حيث ان كل جسيم يمكن ان يتواجد في اي واحد من مستويات الطاقة $[-\epsilon_0, \epsilon_0]$ ، جد عدد طرق توزيع هذه الجسيمات (النقل الديناميكي الحراري) ، ثم جد الإنتروپيا ، ودرجة الحرارة ، و السعة الحرارية ؟

الحل

نفرض ان N_- عدد الجسيمات في مستوى الطاقة $-\epsilon_0$ ، وان N_+ عدد الجسيمات في مستوى الطاقة ϵ_0 . وعلية تكون طاقة النظام لهذا التوزيع كما يلي:

$$E = -N_- \epsilon_0 + N_+ \epsilon_0 = M \epsilon_0; \quad M = N_+ - N_- \quad (1)$$

حيث ان العدد الكلي للجسيمات ثابت ، لذلك

$$N = N_+ + N_- \quad (2)$$

بحل المعادلتين (1,2) ، نجد ان:

$$N_- = \frac{1}{2}(N - M); \quad N_+ = \frac{1}{2}(N + M) \quad (3)$$

يكون عدد طرق اختيار N_- جسيم من N ليشغل مستوى الطاقة $-\epsilon_0$ ، حيث كل طريقة تعطي حالة مجهرية مختلفة في الطاقة ، يساوي

$$W_M = \frac{N!}{N_-! N_+!} = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N-M)\right]! \left[\frac{1}{2}(N+M)\right]!} \quad (4)$$

$$S(E) = k \ln W_M$$

باستخدام معادلة (4) ، وتطبيق تقريب ستيرلنج على الضروب ، نحصل على التالي

$$S(E) = -k \left\{ N_- \ln \left(\frac{N_-}{N} \right) + N_+ \ln \left(\frac{N_+}{N} \right) \right\} \quad (5)$$

ز

ومن تعريف درجة الحرارة بدلالة الإنتروپيا ، نجد ان

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial E} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial S}{\partial M} = \frac{1}{2 \epsilon_0} k \ln \left[\frac{N-M}{N+M} \right] \quad (6)$$

كما يمكن باستخدام معادلة (6) الحصول على ما يلي:

$$\frac{N_-}{N_+} = \frac{N-M}{N+M} = e^{2\epsilon_0/kT}$$

او

$$\frac{N_-}{N} = \frac{e^{\epsilon_0/kT}}{e^{\epsilon_0/kT} + e^{-\epsilon_0/kT}}$$

$$\frac{N_+}{N} = \frac{e^{-\epsilon_0/kT}}{e^{\epsilon_0/kT} + e^{-\epsilon_0/kT}} \quad (7)$$

اذن ،

$$E = -(N_- - N_+)\epsilon_0 = -N\epsilon_0 \tanh(\epsilon_0/kT) \quad (8)$$

اذن ، من تعريف السعة الحرارية ، وإستخدام معادلة (8) ، نجد ان:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk \left(\frac{\epsilon_0}{kT} \right)^2}{\cosh^2 \left(\frac{\epsilon_0}{kT} \right)}$$

(23) وضع غاز مثالي في اسطوانة غير متناهية الطول وتحت تأثير الجاذبية الأرضية ، وكان الغاز في حالة اتزان حراري . فاذا كان عدد جسيمات هذا الغاز N وكتلته m ، ويخضع للإحصاء الكلاسيكي ، جد دالة التجزئة لهذا النظام ، طاقة هلمهولتز الحرة ، معدل الطاقة الداخلية ، والسعة الحرارية ؟

الحل

لنفرض ان محور z (محور الإسطوانة) يشير الى الموضع الرأسي للجسيمات . تكون دالة هاملتون الإنتقالية لكل جسيم كما يلي:

$$H_{trans} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + mgz$$

اذن ، تكون دالة التجزئة للجسيم المنفرد :

$$Z_{trans} = \frac{1}{h^3} \iint_{\sigma} dx dy \int_0^{\infty} dz \iiint_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z e^{-\frac{H_{trans}}{kT}}$$

بالتعويض بقيمة هاملتون النظام، فصل الحدود المتشابهة، وتكامل كل حد على انفراد، نحصل على التالي:

$$Z_{trans} = \frac{\sigma}{h^3} \int_0^{\infty} e^{-mgz/kT} dz. (2mkT)^{\frac{3}{2}} = \sigma \frac{kT}{mg} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

حيث، σ مساحة مقطع الأسطوانة، وموقع قاعدة الأسطوانة عند $z = 0$.

تكون دالة التجزئة الكلية للنظام (الجسيمات غير مميزة) كما يلي

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_{trans})^N = \frac{1}{N!} \left(\sigma \frac{kT}{mg} \right)^N \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2}$$

من العلاقة بين طاقة هلمهولتز الحرة ودالة التجزئة للنظام، نجد ان

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \left[\sigma \frac{kT}{mg} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right]$$

ويكون معدل الطاقة الداخلية كما يلي:

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{5}{2} N kT ; C_V = \frac{5}{2} Nk$$

(24) اذا كانت دالة التجزئة الدورانية لجزيء ثنائي الذرة غير المتجانس تعطى بالعلاقة التالية:

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\{-l(l+1)\Theta/T\} ; \Theta = h^2/8\pi^2 Ik$$

جد مفكوك هذه الدالة عند درجة الحرارة العالية، باستخدام قانون اويلر- مكلورين للتجميع؟

الحل

عند درجة الحرارة المرتفعة، اي $T \gg \Theta$ ، يكون مفكوك اويلر - مكلورين لأي دالة تحليلية كما يلي:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f^V(0) + \dots$$

لنفرض ان :

$$f(x) = (2x+1) \exp[-x(x+1)\sigma] dx ; \sigma = \Theta/T$$

$$f(0) = 1, f'(0) = 2 - \sigma, f'''(0) = -12\sigma + 12\sigma^2 - \sigma^3$$

$$f^V(0) = 120\sigma^2 - 180\sigma^3 + 30\sigma^4 + \dots$$

$$Z_{rot}(T) = \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{3} + \frac{\sigma}{15} + \frac{4\sigma^2}{315} + O(\sigma^3)$$

$$Z_{rot}(T) = \frac{T}{\Theta} \left\{ 1 + \frac{\Theta}{3T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 + \dots \dots \right\}$$

(25) متذبذب توافقي بسيط كتلته m وثابت الزنبرك α اذا كانت طاقته الكلية E ، جد دالة كثافة الاحتمال $P(x)dx$ ، حيث $P(x)$ احتمالية تواجد الكتلة المتذبذبة في فترة الموضع المحصور ما بين $[x, x + dx]$ ؟

الحل

معادلة الطاقة للمتذبذب التوافقي هي كما يلي:

$$E = \frac{1}{2}\alpha x^2 + \frac{1}{2} m\dot{x}^2 = \frac{1}{\alpha} \ell^2 \quad (1)$$

حيث ℓ تمثل سعة الإمتزازة .

يمكن اعادة كتابة معادلة (1) كما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{\frac{2E - \alpha x^2}{m}} \quad (2)$$

بتكامل معادلة (2) على زمن الذبذبة ، نحصل على التالي

$$T = 2 \int_{-\ell}^{\ell} \frac{dx}{\sqrt{(2E - \alpha x^2)/m}} = 2\pi\sqrt{m/\alpha}$$

$$P(x)dx = \frac{2dt}{T} = \frac{2}{T} \left(\frac{m}{2E - \alpha x^2} \right)^{1/2}$$

$$P(x) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\alpha}{2E - \alpha x^2} \right)$$

(26) وضع عدد كبير من الجسيمات (N) في مجال مغناطيسي ، اذا كان لكل جسيم رقم لف كمي $1/2$ ، جد عدد الحالات المسموح بها كدالة في M_s (مركبة رقم اللف الكلي في اتجاه z) ؟

الحل

افرض ان N_{\uparrow} = عدد الجسيمات ذات رقم اللف $(1/2)$ ، اي في اتجاه المجال المغناطيسي،

N_{\downarrow} = عدد الجسيمات ذات رقم اللف $(-1/2)$ ، اي ضد اتجاه المجال المغناطيسي.

اذن ،

$$M_s = \frac{1}{2}(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) ; N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N \quad (1)$$

وعليه ،

$$N_{\uparrow} = \frac{N}{2} + M_S \quad ; \quad N_{\downarrow} = \frac{N}{2} - M_S$$

عدد الحالات الممكنة للنظام :

$$Q = \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + M_S\right)! \left(\frac{N}{2} - M_S\right)!} \quad (2)$$

باستخدام مفكوك ستيرلنج ، نحصل على التالي:

$$\begin{aligned} \ln Q &= \ln \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!} \\ &= N \ln N - N_{\uparrow} \ln N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \ln N_{\downarrow} \\ &= N \ln N - N_{\uparrow} \ln N_{\uparrow} - (N - N_{\uparrow}) \ln(N - N_{\uparrow}) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(3)$$

باشتقاق معادلة (3) ، وبمساواة الناتج بالصفر (شرط القيمة العظمى) ، نحصل على

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial N_{\uparrow}} = - \ln N_{\uparrow} + \ln(N - N_{\uparrow}) = 0$$

اذن ،

$$N_{\uparrow} = \frac{N}{2} \rightarrow M_S = 0$$

(27) يتكون نظاما ما من N من الجسيمات المستقلة وغير المتفاعلة . اذا كانت هذه الجسيمات موزعة على مستويين من الطاقة هما E_1, E_2 ، بحيث كان عدد الجسيمات في كل من المستويين : n_1, n_2 . حيث ، $N = n_1 + n_2$ ، فإذا كان هذا النظام محاط بخزان حراري عند درجة حرارة T وحدث انبعاث كمي منفرد في الخزان ، مما ادى الى تغيير رقم الإشغال في مستويي الطاقة الى التالي:

$$n_2 \gg 1, n_1 \gg 1 \quad ; \quad n_2 \rightarrow n_2 - 1 ; n_1 \rightarrow n_1 + 1$$

(a) جد التغيير في انتروبيا النظام ؟

(b) التغيير في انتروبيا الخزان ؟

(c) من نتائج (b) ، (a) جد علاقة بولتزمان للنسبة n_1/n_2 ؟

الحل

(a) حيث $S = k \ln \Omega$ ، لذلك يكون التغيير في إنتروبيا النظام كما يلي:

$$\Delta S_a = k \ln \left[\frac{N!}{(n_2 - 1)! (n_1 + 1)!} \right] - k \ln \left[\frac{N!}{n_2! n_1!} \right] = k \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + 1} \right) \approx k \ln \left(\frac{n_2}{n_1} \right)$$

(b) التغير في إنتروبييا الخزان الحراري :

$$\Delta S_b = \frac{E_2 - E_1}{T}$$

(c) في حالة الإتزان ، نجد ان:

$$\Delta S_a + \Delta S_b = 0 \rightarrow k \ln \left(\frac{n_2}{n_1} \right) + \left(\frac{E_2 - E_1}{T} \right) = 0$$

إذن ،

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp \left[- \frac{(E_2 - E_1)}{kT} \right]$$

(28) لنعبر نظاما مكونا من N من الجسيمات غير المتفاعلة ، الثابتة في مواقعها ، ولكل منها عزم مغناطيسي μ . اذا سلط على النظام مجال مغناطيسي خارجي B ، مما جعل لكل جسيم احتمالية التواجد في حالتي من الطاقة الخاصة : $E = 0$ ، $E = 2\mu B$. على فرض ان هذه الجسيمات مميزة . جد (a) القانون الرياضي لإنتروبييا النظام في الحالة العلوية من الطاقة ، $S(n)$ ، حيث n عدد الجسيمات هذه الحالة ؟ (b) قيمة n التي تجعل الدالة $S(n)$ اعظم ما يمكن ؟

الحل

حيث الجسيمات مميزة ، فإن

$$W = \frac{N!}{n! (N-n)!}$$

إذن ،

$$S(n) = k \ln W = k \ln \frac{N!}{n! (N-n)!} \quad (1)$$

$$S(n=0) = S(n=N) = 0 \quad ، \quad \text{نلاحظ ان ،}$$

باستخدام تقريبي ستيرلينج للمضروبوات ، نجد ان

$$\frac{S}{k} \approx N \ln \left[\frac{N}{N-n} \right] - n \ln \frac{n}{(N-n)}$$

وبتطبيق شرط القيمة العظمى على دالة الإنتروبييا ، نجد ان

$$\frac{dS(n)}{dn} = 0 \Rightarrow \frac{N}{N-n} - 1 - \ln n - \frac{n}{N-n} + \ln(N-n) = 0$$

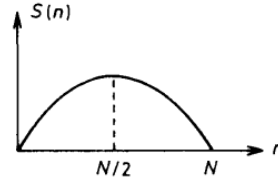
بحل هذه المعادلة ، نحصل على ما يلي:

$$n = \frac{N}{2}$$

اي تكون الإنتروپيا اعظم ما يمكن عندما يكون عدد الجسيمات في الحالة العلوية للطاقة يساوي نصف العدد

$$E = n\epsilon = \frac{1}{2} N\epsilon ، في هذه الحالة ، وتكون طاقة النظام ،$$

الشكل التالي يوضح $S(n)$ كدالة n



(29) يتكون نظاما ما من عدد كبير جدا من الجسيمات المميزة وغير المتفاعلة (N) ، بحيث يمكن لكل جسيم التواجد في مستويين من الطاقة : ϵ ، 0 . اذا كان معدل الطاقة لكل جسيم E/N ، جد الإنتروپيا لكل جسيم بدلالة معدل الطاقة لكل جسيم ؟

الحل

طاقة النظام هي

$$E = 0 + \epsilon n \rightarrow n = E/\epsilon$$

حيث n عدد الجسيمات في مستوى الطاقة ϵ .

اذن، عدد الحالات المجهرية للنظام هي

$$\Omega = \frac{N!}{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)! \left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)!}$$

اذن ،

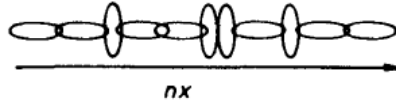
$$S = k \ln \Omega \Rightarrow$$

$$S = k \ln \frac{N!}{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)! \left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)!}$$

اذا كان $N - \frac{E}{\epsilon} \gg 1$ ، $\frac{E}{\epsilon} \gg 1$ ، نجد باستخدام مفكوك ستيرلنج ما يلي

$$\begin{aligned}\frac{S}{N} &= k \left[\ln N - \frac{E/\varepsilon}{N} \ln \frac{E}{\varepsilon} - \left(1 - \frac{E/\varepsilon}{N}\right) \ln \left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right) \right] \\ &= k \left[\frac{E}{\varepsilon N} \ln \frac{\varepsilon N}{E} + \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon}\right) \ln \frac{1}{1 - \frac{E}{\varepsilon N}} \right].\end{aligned}$$

(30) تتكون سلسلة ذات بعد واحد من n من القطع كما في الشكل :



إذا كان طول القطعة ذات المحور الموازي لطول السلسلة يساوي a ، بينما يكون هذا الطول يساوي صفرا في حالة التعامد مع طول هذه السلسلة . ويوجد لكل قطعة حالتين من الترتيب وهما الترتيب الأفقي و العمودي . فإذا كان طول السلسلة nx ، جد

(a) عدد الحالات المجهرية لهذه النظام ، ومن ثم جد انتروبيا النظام ؟

(b) العلاقة بين درجة حرارة السلسلة T والإجهاد $stress$ اللازم للمحافظة على ثبات طول السلسلة nx ؟

الحل

(a)

لنفرض ان عدد القطع الموازية لطول السلسلة هو m ، حيث $m = \frac{nx}{a}$

اذن ، يكون عدد الحالات المجهرية كما يلي

$$\Omega = \binom{n}{m} = \frac{n!}{m! (n - m)!}$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[\frac{n!}{\left(\frac{nx}{a}\right)! \left(n - \frac{nx}{a}\right)!} \right]$$

(b)

لنفرض ان قوة الإجهاد هي F ، يكون فرق الطاقة بين الحالة الموازية والعمودية للقطعة هو

Fa ، ويعطى معدل طول القطعة ℓ كما يلي:

$$\ell = \frac{a \exp(Fa/kT)}{1 + \exp(Fa/kT)}$$

إذن

$$nx = n\ell = \frac{na \exp\left(\frac{Fa}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{Fa}{kT}\right)} \quad (1)$$

في حالة $\lim T \rightarrow \infty$ ، يمكن استخدام تقريب الدالة الأسية كما يلي:

$$e^u \approx 1 + u ; u \ll 1$$

وعليه ، تؤول معادلة (1) الى التالي:

$$L = nx = na \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{Fa}{kT} \right)$$

(31) تحتوي كتلة من مادة صلبة على N من الذرات المغناطيسية ذات رقم اللف (1/2) . عند ارتفاع درجة الحرارة العالية الى حد يصبح اتجاه اللف عشوائيا ، بينما عندما تنخفض درجة الحرارة الى درجة معينة ، بحيث يكون اتجاه اللف موحد الإتجاه (تصبح المادة ممغنطة) . فإذا كانت السعة الحرارية كدالة لدرجة الحرارة كما يلي:

$$C(T) = \begin{cases} c_1 \left(\frac{2T}{T_1} - 1 \right), & \text{if } T_1/2 < T < T_1 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}$$

حيث T_1 ثابت ، جد c_1 عند القيمة العظمى للسعة الحرارية باستخدام مفهوم الإنتروبيا ؟

الحل

$$C = \frac{1}{T} \frac{dS}{dT} \Rightarrow \int_0^\infty dS = \int_0^\infty \frac{C}{T} dT$$

$$S(\infty) - S(0) = \int_{\frac{T_1}{2}}^{T_1} c_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) dT = c_1 (1 - \ln 2)$$

حيث $S(0) = 0$ ، $S(\infty) = Nk \ln 2$. إذن ،

$$Nk \ln 2 = c_1 (1 - \ln 2)$$

$$c_1 = \frac{Nk \ln 2}{1 - \ln 2}$$

(32) تحتوي شبكة بلورية على N من النقاط وعلى نفس العدد من المواقع الفراغية (وهي الأماكن الممكن للذرات الجلوس فيها) . اذا كانت E تمثل الطاقة اللازمة لإزالة ذرة ما من موقع الشبكة الى الفراغ ، n عدد الذرات التي تشغل مواقع الفراغات في حالة الإتزان . جد :

(a) الطاقة الداخلية للنظام ؟

(b) إنتروبيا النظام في حالة $n \gg 1$ ؟

(c) في حالة الإتزان ودرجة الحرارة T ، جد n كدالة لدرجة الحرارة ؟

الحل

(a) لنفرض ان U_0 هي الطاقة الداخلية في حالة خلو المواقع الفراغية من اي من الذرات ، بينما تكون الطاقة الداخلية عند اشغال n من المواقع الفراغية كما يلي:

$$U = U_0 + nE$$

(b) عدد طرق اختيار n ذرة من N هي $\binom{N}{n}$ ، بينما عدد الطرق التي يتم فيها توطين n من الذرات في المواقع N يساوي $\binom{N}{n}$ ، وعليه يكون عدد الحالات المجهرية كما يلي :

$$\Omega = \binom{N}{n}^2$$

وتكون الإنتروبيا كالتالي

$$S = k \ln \Omega = 2k \ln \left(\frac{N!}{n! (N-n)!} \right)$$

إذا كان $(N-n) \gg 1$ ، $n \gg 1$ ، فإن تقريب ستيرلنج للمضروبوات يكون صحيحا ، وعليه ،

$$S = 2k \{ N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) \}$$

(c) عند ثبوت درجة الحرارة T والحجم ، تكون طاقة هلمهولتز الحرة اقل ما يمكن عند الإتزان ، اي

$$F = U_0 + nE - TS \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial n} = 0$$

$$0 = E - 2kT [-\ln n + \ln(N-n)]$$

إن

$$\frac{N}{n} = 1 + \exp\left(\frac{E}{2kT}\right) \Rightarrow n = \frac{N}{1 + \exp\left(\frac{E}{2kT}\right)}$$

(33) يتكون نظاما ما من N جسيما ، اذا كان لهذا النظام مستويين من الطاقة : E_0, E_1 عند درجة حرارة

T ، وكان توزيع الجسيمات على مستويات الطاقة يخضع لقانون التوزيع الكلاسيكي .

(a) جد معدل طاقة الجسيم ؟

(b) جد ما تؤول اليه طاقة الجسيم عند $T \rightarrow 0, T \rightarrow \infty$ ؟

(c) اشتق علاقة الحرارة النوعية بدلالة درجة الحرارة ؟

(d) جد ما تؤول اليه الحرارة النوعية عند : $T \rightarrow 0, T \rightarrow \infty$ ؟

الحل

(a) نفرض ان معدل طاقة الجسيم ، حيث :

$$u = \frac{E_0 e^{-\beta E_0} + E_1 e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}} .$$

لنفرض ان فرق طاقة المستويين : $\Delta E = E_1 - E_0$ ، اذن

$$u = \frac{E_0 + E_1 e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{-\beta \Delta E}}$$

.....(1)

(b) عند $T \rightarrow 0$ ، اي $\beta \rightarrow \infty$ ، تؤول معادلة (1) الى الصورة التالية:

$$u \approx (E_0 + E_1 e^{-\beta \Delta E})(1 - e^{-\beta \Delta E}) = E_0 + \Delta E e^{-\beta \Delta E}$$

اما عند $T \rightarrow \infty$ ، او $\beta \rightarrow 0$ ، تؤول معادلة (1) الى

$$u \approx \frac{1}{2}(E_0 + E_1 - \beta E_1 \Delta E) \left(1 + \frac{1}{2}\beta \Delta E\right) \approx \frac{1}{2}(E_0 + E_1) - \frac{\beta}{4}(\Delta E)^2$$

(c) تعرف الحرارة النوعية (لكل مول) كما يلي:

$$C = N_A \frac{\partial u}{\partial T} = N_A \frac{\partial u}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T} = R \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2 \frac{e^{-\Delta E/kT}}{(1 + e^{-\Delta E/kT})^2}$$

.....(2)

في حالة $T \rightarrow 0$ ، تؤول معادلة (2) الى ما يلي:

$$C \approx R \cdot \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2 \cdot e^{-\Delta E/kT}$$

اما في حالة $T \rightarrow \infty$ ، فان معادلة (2) تصبح كما يلي:

$$C \approx \frac{R}{4} \cdot \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2$$

(34) اذا كانت طاقة المستويات الثلاثة الدنيا لجزيء ما كالتالي:

$$E_1 = 0, E_2 = \epsilon, E_3 = 10\epsilon$$

(a) بين انه في حالة درجة الحرارة المنخفضة لدرجة ما بحيث تجعل المستويات E_1, E_2 غير مشغولة (فارغة).

(b) جد معدل طاقة الجزيء عند درجة الحرارة T ؟

(c) جد مساهمة هذه المستويات للحرارة النوعية المولية (لكل 1 مول) ؟

الحل

لنفرض ان النظام يحتوي على N من الجسيمات ، وباعتبار فقط المستويات الثلاثة الدنيا . وفقا لإحصاء بولتزمان، نجد ان :

$$N_1 + N_2 + N_3 = N ,$$

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\epsilon/kT} ,$$

$$\frac{N_3}{N_1} = e^{-10\epsilon/kT} ,$$

ولذلك ،

$$N_3 = \frac{N}{1 + e^{9\epsilon/kT} + e^{10\epsilon/kT}} .$$

عندما لا يكون هناك اشغال في المستوى الثالث ، اي $N_3 < 1$ ، نفرض ان درجة الحرارة تكون $T < T_c$ ، وعندها تكون المستويات الأول والثاني هي المشغولة فقط ، وهذا يتم اذا كانت T_c تحقق الشرط التالي:

$$\frac{N}{1 + e^{9\epsilon/kT_c} + e^{10\epsilon/kT_c}} = 1$$

.....(2)

في حالة $N \gg 1$ ، يمكن حل معادلة (2) كما يلي:

$$1 + e^{9\epsilon/kT_c} + e^{10\epsilon/kT_c} = 1 + e^{10\epsilon/kT_c} (e^{-\epsilon/kT_c} + 1) \approx 1 + e^{10\epsilon/kT_c} \approx e^{10\epsilon/kT_c}$$

وعليه ، تصبح معادلة (2) بالصورة التقريبية كما يلي:

$$\frac{N}{e^{10\epsilon/kT_c}} = 1 \Rightarrow \ln N = 10\epsilon/kT_c$$

اذن ،

$$T_c \approx \frac{10\epsilon}{k \ln N} .$$

من تعريف معدل الطاقة للجسيم ، نجد ان

$$E = \frac{\epsilon(e^{-\epsilon/kT} + 10e^{-10\epsilon/kT})}{1 + e^{-\epsilon/kT} + e^{-10\epsilon/kT}}$$

وتكون الحرارة النوعية المولية كالتالي:

$$C_v = N_A \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{R\epsilon^2(e^{-\beta\epsilon} + 100e^{-10\beta\epsilon} + 81e^{-11\beta\epsilon})}{(1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-10\beta\epsilon})^2} \beta^2 ,$$

حيث R الثابت العام للغازات ، $R = 8.315 \frac{J}{deg}$ ، و N_A عدد افوجادرو :

$$N_A = 6.205 \times 10^{23} atoms/mole$$

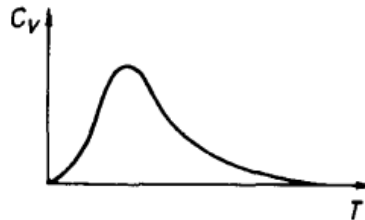
في حالة درجة الحرارة العالية ، $kT \gg \epsilon$ ، تؤول هذه المعادلة الى التالي:

$$C_v \approx \frac{182}{9} R \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^2 \propto \frac{1}{T^2} .$$

اما في حالة درجة الحرارة المنخفضة ، $kT \ll \epsilon$ ، تؤول المعادلة الى التالي:

$$C_v \approx R\epsilon^2 \frac{e^{-\epsilon/kT}}{(kT)^2} .$$

يوضح الشكل التالي العلاقة بين الحرارة النوعية كدالة لدرجة الحرارة .



(35) وضح الإختلاف بين احصائيات بولتزمان ، فيرمي ، و بوز . ثم جد الشرط اللازم على درجة حرارة حتي يختفي هذا التميز بين الإحصائيات المذكورة ؟

الحل

(a) في احصاء بولتزمان ، يكون النظام مكونا من جسيمات مميزة وتموضعة ، ويكون عدد الجسيمات في الحالة الكمية غير محدد . ويعطى معدل عدد الجسيمات ، $\langle n_\ell \rangle$ ، في مستوى الطاقة ε_ℓ كما يلي:

$$\langle n_\ell \rangle = g_\ell e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\ell}$$

حيث g_ℓ درجة انحلالية المستوى .

(b) في حالة احصاء فيرمي ، يتكون النظام من جسيمات (فيرمونات) غير مميزة ، وتخضع لقاعدة باولي الحصرية ، ويكون معدل عدد الجسيمات ، $\langle n_\ell \rangle$ ، في مستوى الطاقة ε_ℓ كما يلي:

$$\langle n_\ell \rangle = \frac{g_\ell}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\ell} + 1}$$

(c) في حالة احصاء بوز ، يتكون النظام من البوزونات (جسيمات غير مميزة) ، ويكون معدل عدد الجسيمات ، $\langle n_\ell \rangle$ ، في مستوى الطاقة ε_ℓ كما يلي:

$$\langle n_\ell \rangle = \frac{g_\ell}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\ell} - 1}$$

نلاحظ من العلاقات الثلاثة السابقة لمعدل عدد الجسيمات ، ان هذا المعدل يقترب من نفس القيمة اذا تحقق الشرط التالي:

$$e^\alpha \gg 1 \rightarrow e^{-\alpha} \ll 1$$

اي يصبح معدل عدد الجسيمات في مستوى الطاقة متساوي ،

$$\langle n_\ell \rangle = g_\ell e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\ell}$$

نفرض ان n تمثل كثافة الجسيمات في النظام ، فإن هذا الشرط يؤول الى الصورة التالية:

$$n \left[\frac{h^2}{2\pi m k T} \right]^{3/2} \ll 1 \Rightarrow T \gg \frac{n^{2/3} h^2}{2\pi m k}$$

اي عند درجة الحرارة العالية يتلاشى الفرق بين هذه الإحصائيات الثلاثة .

(36) بين اي من الإحصائيات الثلاثة يكون ملائما لحل المسائل التالية :

(a) كثافة غاز He^4 عند الظروف العياريّة ؟

(b) كثافة الإلكترونات في مادة النحاس عند درجة حرارة الغرفة ؟

(c) كثافة الإلكترونات والثقوب في عينة من مادة الجرمانيوم Ge عند درجة حرارة الغرفة ، علما ان

اتساع شريط الثغرة $band\ gap$ يساوي $1eV$ ؟

الحل

(a) بتطبيق الشرط التالي ، نجد ان:

$$n\lambda^3 = \frac{P}{kT} \left[\frac{h^2}{2\pi mkT} \right]^{3/2} \approx 3 \times 10^{-6} \ll 1$$

وعليه ، يكون احصاء بولتزمان هو الإحصاء المناسب في هذه المسألة.

(b) لأن الإلكترونات هي فيرمونات ، وطاقة فيرمي للإلكترون الغازي في النحاس $1eV$ وهذا يكافئ درجة حرارة $10^4 K$ ، لذلك عند درجة حرارة الغرفة ، يكون للغاز الإلكتروني مستويات منحلّة من الطاقة.

وعليه، يكون الإحصاء المناسب للمسألة هو احصاء فيرمي – ديراك.

(c) في هذه الحالة ، يكون احصاء ماكسويل- بولتزمان ملائما للتطبيق وذلك بسبب عدم قدرة الإلكترونات والثقوب على تجاوز الثغرة لأنها لا تملك الطاقة اللازمة عند درجة حرارة الغرفة .

(37) برهن صحة العلاقة التالية في حالة الغاز المثالي :

$$\lambda = e^{\frac{\mu}{kT}} = nV_Q$$

حيث : $1 \ll \lambda$ ، μ الجهد الكيماوي ، n كثافة الغاز ، كما ان الحجم الكمي V_Q يساوي

$$V_Q = \left[\frac{h^2}{2\pi mkT} \right]^{3/2}$$

الحل

اذا كان $1 \ll \lambda$ ، فإن كلا من احصاء فيرمي- ديراك واحصاء بوز – اينشتين يؤول الى احصاء مكسويل

– بولتزمان ، اي

$$\frac{1}{\exp \frac{(\epsilon - \mu)}{kT} \pm 1} \rightarrow e^{\mu/kT} \cdot e^{-\epsilon/kT}$$

وتصبح كثافة الغاز المثالي (بدون اعتبار حالات اللف) كما يلي:

$$D(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon .$$

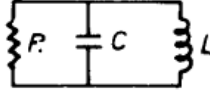
وعليه ،

$$\begin{aligned} n &= \int_0^{\infty} D(\epsilon)d\epsilon \cdot e^{\mu/kT} e^{-\epsilon/kT} \\ &= \lambda \cdot \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} = \frac{\lambda}{V_Q} . \end{aligned}$$

اذن ،

$$\lambda = nV_Q$$

(38) اذا كانت الدائرة الكهربائية المبينة في الشكل المرفق في حالة اتزان حراري مع المحيط بها ، عند درجة حرارة T ، جد جذر معدل التيار I_{rms} المار في الملف ؟



الحل

ينتج عن التقلبات في حركة الإلكترونات في الملف تقلبات في شدة التيار الكهربائي في الدائرة، لنفرض ان : $I(t)$ يمثل شدة تيار الملف ، لذلك ، يكون معدل طاقة الملف كما يلي:

$$\langle W \rangle = \left(\frac{1}{2} \right) L \langle I^2 \rangle$$

باستخدام نظرية تساوي الطاقة *Equipartition theory* ، نجد ان :

$$\langle W \rangle = (1/2)kT$$

اذن ،

$$\sqrt{\langle I^2 \rangle} = I_{rms} = \sqrt{\frac{kT}{L}}$$

(39) يتكون نظام شبكة بلورية من موقعين مميزين ، بحيث يمكن اشغال كل منهما بذرة ذات لف $(s=I)$ ، وتكون مرتبة بحيث تملك ثلاثة قيم من الطاقة: $1 - \epsilon$ ، و $\epsilon = 10$ ، و بنفس مقدار الإحتمالية . اذا كانت هذه الذرات غير متفاعلة ، جد معدل القيم التالية في الطاقم :
 \bar{U} , $\overline{U^2}$ ، حيث U طاقة النظام الناتجة من عملية اللف فقط ؟

الحل

نجد اولاً معدل طاقة الذرة الواحدة وتكون كالتالي:

$$\bar{\epsilon} = - \frac{e^{\beta} - e^{-\beta}}{1 + e^{\beta} + e^{-\beta}} ,$$

$$\overline{\epsilon^2} = \frac{e^{\beta} + e^{-\beta}}{1 + e^{\beta} + e^{-\beta}} .$$

ويكون معدل الطاقة للنظام كما يلي :

$$\bar{U} = \bar{\epsilon}_1 + \bar{\epsilon}_2 = -2 \frac{e^{\beta} - e^{-\beta}}{1 + e^{\beta} + e^{-\beta}} ,$$

$$\overline{U^2} = \overline{(\epsilon_1 + \epsilon_2)^2} = \overline{\epsilon_1^2} + \overline{\epsilon_2^2} + 2\overline{\epsilon_1 \epsilon_2}$$

$$\overline{\epsilon_1 \epsilon_2} = \overline{\epsilon_1} \cdot \overline{\epsilon_2} ,$$

حيث ،

اذن ،

$$\overline{U^2} = \frac{2[\exp(2\beta) + \exp(-2\beta) + \exp(\beta) + \exp(-\beta)]}{(1 + \exp(\beta) + \exp(-\beta))^2} .$$

(40) يتكون نظام ما من جسيمات تشغل مستويات طاقة منفردة وتتبع احصاء ماكسويل – بولتزمان ، اذا كان هذا النظام ملامسا لخزان حراري عند درجة حرارة T ، وكان التوزيع الإسكاني في مستويات الطاقة كما في الجدول التالي:

Energy (eV)	population
30.1×10^{-3}	3.1%
21.5×10^{-3}	8.5%
12.9×10^{-3}	23%
4.3×10^{-3}	63%

جد درجة حرارة النظام ؟

الحل

باستخدام توزيع ماكسويل - بولتزمان للجسيمات في مستوى الطاقة ، نجد ان النسبة بين كثافتى عدد الجسيمات في اي حالتين كما يلي:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp((\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/kT) .$$

وبحل هذه المعادلة لإيجاد درجة الحرارة ، نحصل على التالي:

$$T = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k} \frac{1}{\ln \left(\frac{n_2}{n_1} \right)} .$$

باستخدام الجدول المعطى في المسألة ، نحصل على ما يلي

$$99.2; 99.5; 99.0; 99.5; 100.2; 98.8 \text{ K} .$$

ويكون متوسط درجة الحرارة ، $\langle T \rangle$ ، هو 99.4^0 K .

(41) لنفرض ان التفاعل التالي : $H \rightarrow p + e$ يحدث عند درجة حرارة $T=4000\text{K}$ ، حيث تكون كثافة الغاز منخفضة جدا (لا يوجد انحلال في مستويات الطاقة) . جد الجهد الكيماوي بدلالة عدد الكثافة لكل من : $[e]$ ، $[p]$ ، $[H]$. لتسهيل الحل ، اعتبر الحالة الأرضية فقط ؟

الحل

بالرجوع الى احصاء ماكسويل - بولتزمان ، نجد ان كثافة الغاز تعطى كما يلي:

$$n = e^{\frac{\mu}{kT}} [2\pi m kT/h^2]^{3/2}$$

حيث ان كلا من البروتون والإلكترون لها رقم لف (1/2) ، لذلك يكون تركيزهما كما يلي:

$$[p] = 2(2\pi m_p kT/h^2)^{3/2} e^{\mu_p/kT}$$

$$[e] = 2(2\pi m_e kT/h^2)^{3/2} e^{\mu_e/kT} .$$

اما بالنسبة لذرة الهيدروجين فإن ترتيبات البروتونات والإلكترونات تشكل (4) حالات وبطاقة تأين E_d .
وعليه ، يكون تركيز ذرة الهيدروجين كما يلي:

$$[H] = 4(2\pi m_H kT/h^2)^{3/2} \exp(E_d/kT) \exp(\mu_H/kT)$$

(42) إذا كان طاقة الوضع لجزيء من الهيدروجين ($m_H = 1.672 \times 10^{-24} \text{ gm}$) تعطى كما يلي:

$$V = D\{e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}\}$$

حيث :

$$D = 7 \times 10^{-12} \text{ erg}, \quad a = 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}, \quad r_0 = 8 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

جد عند اي درجة حرارة تبدأ درجة الحرارة الدورانية ودرجة الحرارة الإهتزازية بالمساهمة في الحرارة النوعية لغاز الهيدروجين ؟

الحل

يكون معدل المسافة بين ذرتي الهيدروجين مساويا تقريبا لمسافة الإلتزان (d) ، ويحدث هذا الإلتزان إذا تحقق الشرط التالي:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=d} = 0 \rightarrow d = r_0$$

ويكون التردد الزواي لحركة الذرات كما يلي:

$$\omega = \sqrt{k/\mu}, \quad \mu = m_H/2$$

μ كتلة الجزيء المختصرة *reduced mass* .

باستخدام مفكوك تايلور لدالة طاقة الوضع حول نقطة الإلتزان ، نجد ان

$$k = \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \Big|_{r=d} = 2a^2 D$$

اذن ،

$$\omega = \sqrt{\frac{4a^2 D}{m}} .$$

تكون الطاقة المميزة للمستوى الدوراني كما يلي:

$$k\theta_R = \frac{\hbar^2}{2\mu d^2} ,$$

وبالتعويض نحصل على التالي:

$$\theta_R = \frac{\hbar^2}{km_H r_0^2} = 75 \text{ K}$$

كذلك ، بإستخدام الطاقة المميزة الإهتزازية ، $k\theta_v = \hbar\omega$ ، نجد ان:

$$\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k} = \frac{2a\hbar}{k} \sqrt{\frac{D}{m_H}} = 6250 \text{ K}$$

هذا يعني ان الحركة الدورانية لذرات الجزيئ تبدأ بالمساهمة في الحرارة النوعية لجزيئ الهيدروجين عند درجة حرارة 75 K وما فوق ، بينما الحركة الإهتزازية تبدأ بالمساهمة في الحرارة النوعية عند درجة الحرارة العالية .

(43) جد الحرارة النوعية الإهتزازية لغاز ثنائي الذرة كدالة لدرجة الحرارة ، ثم بين ما تؤول اليه هذه العلاقة عند درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة ؟

الحل

في حالة الحركة الإهتزازية ، تكون طاقة المستويات كما يلي:

$$\epsilon_v = \hbar\omega_0(v + 1/2), \quad v = 0, 1, 2, \dots .$$

وتكون دالة التجزئة على الصورة التالية :

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] = \left(\frac{e^{-\frac{\beta}{2}}}{1 - e^{-\beta}} \right) .$$

حيث : $x = \beta \hbar\omega_0$. ومن تعريف طاقة هلمهولتز الحرة ، نجد ان:

$$F = -N_A kT \ln Z_{\text{vib}} = \frac{N_A}{2} \hbar\omega_0 + \frac{N_A}{\beta} \ln[1 - \exp(-\beta \hbar\omega_0)] .$$

وتكون الطاقة الداخلية كما يلي:

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{N_A}{2} \hbar\omega_0 + \frac{N_A \hbar\omega_0}{\exp(\beta \hbar\omega_0) - 1} .$$

من تعريف الحرارة النوعية المولية ، نحصل على التالي

$$C_v = \frac{dU}{dT} = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\hbar\omega_0}{kT} = \frac{\theta}{T}.$$

وهنا ، نلاحظ ما يلي:

(a) إذا كان $T \gg \theta \rightarrow x \ll 1$ ، فإن $C_v = R$

(b) إذا كان $T \ll \theta \rightarrow x \gg 1$ ، فإن :

$$C_v \approx R(\theta/T)^2 \exp(-\theta/T).$$

(44) إذا كان متذبذب توافقي في بعد واحد في حالة اتزان مع حمام حراري عند درجة حرارة T ، جد ما

يلي:

(a) معدل طاقة المتذبذب كدالة لدرجة الحرارة ؟

(b) الجذر التربيعي لمعدل مربع التقلبات في الطاقة حول القيمة المتوسطة (الانحراف المعياري) ؟

الحل

(a) دالة التجزئة للنظام :

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega}{2\pi kT}\right) = \frac{2}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}$$

ومن تعريف معدل الطاقة بدلالة دالة التجزئة ، نجد ما يلي:

$$\langle E \rangle = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z = \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right).$$

(b) يكون جذر معدل مربع التقلب في الطاقة ، ΔE ، كما يلي:

$$\Delta E = T \sqrt{k \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}} = \frac{\hbar\omega}{2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}$$

(c) في حالة $kT \ll \hbar\omega$ ، نجد ان :

$$\langle E \rangle \rightarrow \frac{\hbar\omega}{2}, \quad \Delta E \rightarrow \hbar\omega \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right).$$

وفي حالة $kT \gg \hbar\omega$ ، فإن :

$$\langle E \rangle \rightarrow kT, \quad \Delta E \rightarrow kT .$$

(45) اعتبر جزئ ثنائي الذرات ، غير المتشابهة ، وذات عزم قصور ذاتي I . بإعتبار الحركة الدورانية لذرات هذا الجزئ فقط ، جد ما يلي:

(a) الصيغة الرياضية للحرارة النوعية ، $C(T)$ ، لهذا النظام.

(b) دالة تجزئة النظام ومعدل الطاقة فيه ، حيث طاقة المستوى j تعطى كما يلي:

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) , j = 0, 1, 2, \dots .$$

وتكون انحلالية هذا المستوى تساوي $(2j+1)$ ؟

(c) بتبسيط العلاقة في فرع (b) ، اشتق علاقة $C(T)$ لدرجات الحرارة المنخفضة ؟

(d) اشتق علاقة تقريبية للحرارة النوعية وحدد مدى صلاحية هذا التقريب ؟

الحل

(a) كلاسيكيا ، تكون طاقة الجزئ الدورانية في المستوى (θ, φ) ، دالة التجزئة ، ومعدل طاقة الجزئ ، كما يلي:

$$E = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) ,$$

$$z = \int e^{-\beta E} dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi = \frac{8\pi^2 I}{\beta} ,$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = \frac{1}{\beta} = kT .$$

وعليه ، تكون الحرارة النوعية كما يلي:

$$C(T) = k$$

(b) وفقا للميكانيكا الإحصائية الكمية ، تكون دالة التجزئة ومعدل الطاقة كما يلي:

$$z = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2I} j(j+1) \right]$$

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta}$$

$$= \frac{\sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2I} j(j+1) \right]}{\sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2I} j(j+1) \right]} .$$

(c) في حالة درجة الحرارة المنخفضة التي تحقق الشرط التالي :

$$\frac{\beta \hbar^2}{2I} \gg 1 \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2I} \gg 1$$

يكون اول حدين في المجموع، $[j = 0, 1]$ ، هما الحدود المهمة ، وعليه ،

$$z = 1 + 3 \exp \left(-\frac{\beta \hbar^2}{I} \right) .$$

$$\langle E \rangle = \frac{3\hbar^2}{I} \cdot \frac{\exp \left(-\frac{\beta \hbar^2}{I} \right)}{1 + 3 \exp \left(-\frac{\beta \hbar^2}{I} \right)} .$$

لذلك ،

$$C(T) = 3k \left(\frac{\beta \hbar^2}{I} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\beta \hbar^2}{I} \right)}{\left[3 + \exp \left(\frac{\beta \hbar^2}{I} \right) \right]^2}$$

$$= 3k \left(\frac{\hbar^2}{kTI} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\hbar^2}{kTI} \right)}{\left[3 + \exp \left(\frac{\hbar^2}{kTI} \right) \right]^2} .$$

(d) في حالة الحدود العليا لدرجة الحرارة ، اي عندما يتحقق الشرط التالي:

$$\frac{\beta \hbar^2}{2I} \gg 1 \Rightarrow kT \gg \frac{\hbar^2}{2I}$$

ويمكن استبدال التجميع بالتكامل ، لنحصل على التالي:

$$z = \int_0^{\infty} (2x + 1) \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2I} x(x + 1) \right] dx = \frac{2I}{\hbar^2} kT ,$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = kT .$$

وعليه ،

$$C(T) = k$$

- (46) اذا كان معدل الطاقة الحركية لذرة الهيدروجين في الغلاف الجوي النجمي (على فرض حالة الإتزان الحراري) يساوي 1.0 eV ، جد ما يلي:
- (a) درجة حرارة هذا الغلاف ؟
- (b) النسبة بين عدد الذرات الموجودة في المستوى المهيج الثاني الى عددها في الحالة الأرضية ؟

الحل

نفرض ان درجة حرارة هذا الغلاف T ، وعليه

$$T = \frac{2\epsilon}{3k} = \frac{2 \times 1.6 \times 10^{-19}}{3 \times 1.38 \times 10^{-23}} = 7.7 \times 10^3 \text{ K} .$$

(b) تعطى طاقة المستويات في ذرة الهيدروجين كما يلي

$$E_n = \left(\frac{-13.6}{n^2} \right) \text{ eV} .$$

باستخدام توزيع بولتزمان ، نجد ان

$$\frac{N_3}{N_1} = \exp \left[\frac{(E_1 - E_3)}{kT} \right] .$$

حيث : $kT = \left(\frac{2}{3} \right) \text{ eV}$ ، $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ ، $E_3 = -\frac{13.6}{9} \text{ eV}$ ، وبتعويض هذه القيم نجد ان:

$$N_3/N_1 \approx 1.33 \times 10^{-8} .$$

- (47) يتكون نظام غازي احادي الذرة من مستويين للطاقة الداخلية: الحالة الأرضية ، حيث الإنحلالية g_1 وطاقة مميزة E_0 ، ومستوى بالحالة المهيجة الأولى والذي إنحلالية g_2 وطاقته E فوق طاقة الحالة الأرضية . جد الحرارة النوعية لهذا النظام ؟

الحل

حسب توزيع بولتزمان ، يكون معدل طاقة الذرات كما يلي:

$$\epsilon = \frac{3}{2}kT + E_0 + \frac{g_2 E e^{-E/kT}}{g_1 + g_2 e^{-E/kT}} ,$$

ومن تعريف الحرارة النوعية ، نجد ان:

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \frac{3}{2}k + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_2 E e^{-E/kT}}{g_1 + g_2 e^{-E/kT}} \right) \\ &= \frac{3}{2}k + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_2 E}{g_2 + g_1 e^{E/kT}} \right) \\ &= \frac{3}{2}k + \frac{g_1 g_2 E^2 e^{E/kT}}{kT^2 (g_2 + g_1 e^{E/kT})^2} . \end{aligned}$$

(48) استخدم توزيع ماكسويل – بولتزمان للطاقة لإيجاد عدد الجسيمات النيتروجين في الغلاف الجوي على ارتفاع z عن سطح البحر (في حالة التوازن الحراري) ، ثم جد عند اي ارتفاع ينخفض عدد هذه الجسيمات في وحدة الحجم الى النصف من قيمته عند سطح البحر ؟

الحل

في حالة التوازن الحراري ، يكون عدد الجسيمات في المدى $\{dr, r + dr\}$ والتي تتحرك بسرعة ضمن المدى $\{dv, v + dv\}$ كما يلي:

$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\epsilon/kT} dv dr ,$$

حيث: n_0 عدد الجسيمات في وحدة الحجم عند سطح البحر ($z = 0$) ، ϵ طاقة الجسيم ، $dr =$

$$. dx dy dz ; dv = dv_x dv_y dv_z$$

حسب توزيع ماكسويل – بولتزمان ، يكون عدد الجسيمات في العنصر الحجمي وعند الإرتفاع z كما يلي :

$$dN' = n_0 e^{-mgz/kT} dx dy dz .$$

ونجد بالتكامل عدد الجسيمات لكل وحدة حجم كالتالي :

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/kT} .$$

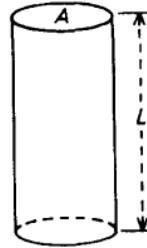
بأخذ لوغارتم الطرفين وحل المعادلة الناتجة ، نحصل على ما يلي:

$$z = \frac{kT}{mg} \ln \frac{n_0}{n} = \frac{RT}{\mu g} \ln \frac{n_0}{n} .$$

حيث ، الوزن الجزيئي للنيتروجين μ يساوي 28 gm/mole ، $R = 8.31 \text{ J/K.mole}$ ، $T=300\text{K}$ ،
اذا كان $n_0/n = 2$ ، وبالتعويض بهذه القيم في هذه المعادلة ، نجد ان $z = 6297 \text{ meter}$.

(49) الشكل ادناه يمثل اسطوانة ممتلئة بغاز من الجسيمات غير المتفاعلة ، حيث m كتلة كل جسيم واقعا تحت تأثير الجاذبية الأرضية . اذا كانت هذه الجسيمات في حالة توازن حراري عند درجة حرارة T ، جد الحرارة النوعية لجسيمات هذا النظام ، ثم بين ما تؤول اليه الناتج عند اقتراب درجة الحرارة من حدودها $[0, \infty]$ ؟

الحل



لنفرض ان جسيما ما عند ارتفاع z من قعر الإسطوانة ، لذلك يكون معدل طاقة هذا الجسيم كما يلي:

$$e = 1.5 kT + mg\bar{z} ,$$

حيث ، \bar{z} يمثل معدل ارتفاع الجسيم عن قاعدة الإسطوانة السفلية .

حسب توزيع ماكسويل- بولتزمان ، نجد ان كثافة إحتمال تواجد الجسيم عند هذا الإرتفاع كما يلي "

$$P(z) \propto \exp[-mgz/kT]$$

و عليه ، يكون معدل الإرتفاع كما يلي:

$$\begin{aligned} \bar{z} &= \int_0^L z e^{-mgz/kT} dz / \int_0^L e^{-mgz/kT} dz \\ &= \frac{kT}{mg} \left(1 - \frac{L}{e^{mgL/kT} - 1} \right) , \end{aligned}$$

وتكون معدل طاقة الجسيم :

$$e = \frac{5}{2}kT - \frac{mgL}{e^{mgL/kT} - 1} ,$$

من تعريف الحرارة النوعية لكل جسيم ، نجد ان:

$$c_v = \frac{\partial e}{\partial T} = \frac{5}{2}k - \frac{k(mgL)^2}{(kT)^2} \frac{e^{mgL/kT}}{(e^{mgL/kT} - 1)^2}$$

$$= \begin{cases} \frac{5}{2}k, & \text{for } T \rightarrow 0 , \\ \frac{3}{2}k, & \text{for } T \rightarrow \infty . \end{cases}$$

(50) يتكون نظام بارامغناطيسي من N ثنائي قطب مغناطيسي عزمه μ والتي يمكن وصفها كلاسيكيا .
اذا سلط مجال مغناطيسي شدته H على هذا النظام وحفظ عند درجة حرارة T ، جد:

(a) مقدار التمعنط التآثيري للنظام ؟

(b) سعة النظام الحرارية بثبوت المجال المغناطيسي ؟

الحل

(a) من تعريف متوسط العزم المغناطيسي لثنائي القطب ، نجد ان

$$\langle \mu \rangle = \frac{\int \mu \cos \theta \exp(x \cos \theta) d\Omega}{\int \exp(x \cos \theta) d\Omega}$$

$$= \frac{\mu \int_0^\pi \cos \theta \exp(x \cos \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(x \cos \theta) \sin \theta d\theta}$$

$$= \mu \left[\coth x - \frac{1}{x} \right] ,$$

حيث: $x = \mu\beta H$ ،

ويكون معدل التمعنط التآثيري للنظام كما يلي:

$$\langle M \rangle = N \langle \mu \rangle = N\mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) .$$

(b) من تعريف السعة الحرارية بدلالة معدل الطاقة ، مع ثبات شدة المجال المغناطيسي ، نجد ان:

$$c = \frac{\partial \langle u \rangle}{\partial T} = -H \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial T} = Nk(1 - x^2 \operatorname{csch}^2 x^2) .$$

(51) تتكون مادة ما من n من الجسيمات المستقلة ، اذا كانت هذه المادة موضوعة في مجال مغناطيسي ضعيف H ، وكان العزم المغناطيسي للجسيم في اتجاه المجال يساوي $m\mu$ ، حيث $m = -J, \dots, 0, \dots, +J$ ، عدد صحيح . اذا كانت درجة حرارة هذا النظام T ، جد :

(a) دالة تجزئة النظام ؟

(b) معدل شدة تمغنط المادة \bar{M} ؟

(c) الصورة التقريبية لمعدل التمغنط عند درجة الحرارة العالية ؟

الحل

(a) دالة التجزئة :

$$z = \sum_{m=-J}^J e^{m\mu H/kT} = \sinh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \mu H/kT \right] / \sinh \left(\frac{1}{2} \mu H/kT \right) .$$

(b) متوسط شدة التمغنط:

$$\begin{aligned} \bar{M} &= - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial}{\partial H} \ln z \right)_T \\ &= \frac{N\mu}{2} \left[(2J+1) \coth \left[(2J+1) \frac{\mu H}{2kT} \right] - \coth \frac{\mu H}{2kT} \right] . \end{aligned}$$

(c) اذا كان $kT \gg \mu H$ ، يمكن استخدام التقريب التالي:

$$\coth x \approx \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{3} \right) , \quad \text{for } x \ll 1$$

$$\bar{M} \approx \frac{1}{3} NJ(J+1) \frac{\mu^2 H}{kT} .$$

(52) يتكون جزي من غاز مثالي من ذرتين كتلة كل منهما m ، وكان هذا الجزيء يمثل ثنائي قطب كهربائي شحنته q والبعد بين ذرتيه d ، فاذا وضع هذا الغاز في مجال كهربائي شدته \mathcal{E} ، جد معدل استقطاب الجزيئ والحرارة النوعية للنظام ؟

الحل

نفرض ان θ تمثل الزاوية بين اتجاه المجال الكهربائي واتجاه العزم الكهربائي لثنائي القطب .
تكون الطاقة الكهربائية لهذا الثنائي كما يلي:

$$E = -E_0 \cos \theta ; E_0 = qd\varepsilon$$

ويكون متوسط استقطاب ثنائيات القطب بفعل المجال كما يلي:

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \frac{\int dq \cos \theta e^{E_0 \cos \theta / kT} d\Omega}{\int e^{E_0 \cos \theta / kT} d\Omega} \\ &= \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{E_0 \cos \theta / kT} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{E_0 \cos \theta / kT} \sin \theta d\theta} dq \\ &= dq \left[\coth \left(\frac{E_0}{kT} \right) - \frac{kT}{E_0} \right] , \end{aligned}$$

ويكون متوسط الطاقة لثنائي القطب كما يلي:

$$\bar{E} = -\bar{p}\varepsilon$$

القابلية (التآثيرية الكهربائية) للإستقطاب :

$$\chi = \frac{\partial \bar{p}}{\partial \varepsilon} = \frac{dq}{\varepsilon} \cdot \frac{kT}{E_0} \left[1 - \frac{\left(\frac{E_0}{kT} \right)^2}{\sinh^2 \left(\frac{E_0}{kT} \right)} \right] ,$$

وتكون الحرارة النوعية للنظام كما يلي:

$$c = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = k \left[1 - \frac{\left(\frac{E_0}{kT} \right)^2}{\sinh^2 \left(\frac{E_0}{kT} \right)} \right].$$

(53) يمكن وصف استجابة بعض المواد للمجال الجهري الخارجي بنموذج احصائي كلاسيكي ، وذلك باعتبار ان الجزئيات هي ثنائيات قطب كهربى ذات عزم كهربى p . جد معدل استقطاب (عدد ثنائيات الأقطاب لكل وحدة حجم) في نظام مخفف من الجسيمات بكثافة حجمية n ، وعند درجة حرارة T ، موضوعة في مجال كهربى خارجى E ؟

الحل

(a) تكون طاقة ثنائي القطب الكهربى، بفعل المجال الخارجى ، كما يلي

$$u_e = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -pE \cos \theta .$$

وتكون دالة التجزئة كالتالى:

$$z \approx \int_0^{\pi} e^{pE \cos \theta / kT} \sin \theta d\theta = \frac{2kT}{pE} \sinh \left(\frac{pE}{kT} \right)$$

يكون معدل الإستقطاب :

$$\bar{p} = - \left(\frac{\partial F}{\partial E} \right)_{V,T,N} = nkT \frac{\partial \ln z}{\partial E} = - \frac{nkT}{E} + np \coth \frac{pE}{kT}$$

(54) يتكون نظاما ما من N بوزون ، حيث تكون متماثلة وموضوعة في صندوق حجمه $V = L^3$ ، فاذا كان كتلة كل جسيم m ودرجة الحرارة T ، جد :

(a) العلاقة الرياضية التي تعطي عدد الجسيمات $n(E)$ والتي طاقتها ضمن المدى $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ بدلالة متغيرات هذا النظام ؟

(b) برهن ان توزيع الجسيمات يصبح مماثلا للتوزيع التقليدي (توزيع بولتزمان) ، اذا كان $d \gg \lambda$ ، حيث d البعد بين الجسيمات ، λ طول موجة دي برولي الحرارية ؟

(c) جد معدل طاقة هذا النظام في تقريب الدرجة الأولى وتحت الشرط $d \gg \lambda$ ؟

الحل

(a) باستخدام دالة توزيع بوز- اينشتين ، نجد ان عدد الجسيمات ، كدالة للطاقة ، كما يلي:

$$n(\epsilon) = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1} d\epsilon$$

(b) في التقريب للغاز المخفف ، حيث $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$ ، يكون توزيع بوز- اينشتين مماثلا لتوزيع بولتزمان .

وعليه ، يكون عدد الجسيمات كدالة للطاقة كما يلي:

$$\begin{aligned} N &= \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \cdot \int_0^{\infty} \sqrt{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} e^{\frac{\mu}{kT}} d\epsilon \\ &= V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} , \end{aligned}$$

اي ،

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{V}{N} \cdot \frac{1}{\lambda^3} = \left(\frac{d}{\lambda} \right)^3 ,$$

حيث $\lambda = h/\sqrt{2\pi m kT}$ ، وهي تساوي طول موجة دي برولي الحراري . وكذلك ، يكون $d = \sqrt[3]{V/N}$. وعليه ، يكون التقريبان متكافئين ، اي:

$$e^{-\mu/kT} \gg 1 \Leftrightarrow d \gg \lambda$$

(c) في التقريب الأولى ، يكون

$$\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1} \approx e^{-(\epsilon-\mu)/kT} (1 + e^{-(\epsilon-\mu)/kT}) ,$$

ويكون معدل الطاقة كما يلي:

$$\bar{E} = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \left[\int_0^\infty \epsilon \sqrt{\epsilon} e^{\mu/kT} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon + \int_0^\infty \epsilon \sqrt{\epsilon} e^{2\mu/kT} e^{-2\epsilon/kT} d\epsilon \right] = \frac{3}{2} NkT \left(1 + \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{\lambda^3}{d^3} \right) .$$

- (55) يتكون نظاما ما من غاز كمي (بوزونات غير متفاعلة ولها رقم لف صفري $s=0$) ، فاذا كانت كتلة البوزون m ويتحرك بحرية في حجم V ،
- (a) جد طاقة النظام وسعته الحرارية عند درجات الحرارة المنخفضة؟
- (b) برهن ان الحسابات في الفرع (a) يمكن تعديلها لتتطبق على نظام مكون من الفوتونات ($m=0$) ، ثم بين ان الطاقة في هذه الحالة تتناسب مع T^4 ؟

الحل

(a) يتطلب توزيع بوز- اينشتين ان يكون $\mu \leq 0$ ، ويكون هذا التوزيع كما يلي:

$$\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1}$$

وعموما ، يكون عدد الجسيمات كما يلي:

$$n = \int \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1} \cdot \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon .$$

وعندما تتناقص T فإن μ تزداد حتى تصل الى الصفر ، وفي هذه الحالة يكون عدد الجسيمات كما يلي:

$$n = \int \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon .$$

وهنا يحدث تكاثف بوز - اينشتين ، ولذلك، عند درجة الحرارة المنخفضة ، ويمكن اعتبار نظام بوز كنظام له $\mu = 0$ ، وعدد جسيماته غير محفوظة (غير ثابتة) .

تكون طاقة هذا النظام كما يلي:

$$u = \int \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} \cdot \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \\ = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} (kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx .$$

وتكون السعة الحرارية كالتالي:

$$c = 5\pi k \left(\frac{2mkT}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx .$$

(b) في حالة الغاز الفوتوني ، حيث $\mu = 0$ ، تكون طاقة الفوتون $\varepsilon = \hbar\omega$ ، وكثافة الحالات

، حيث c سرعة الضوء . وتكون كثافة الطاقة كما يلي: $\frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$

$$u = \frac{1}{\pi^2 c^3} \int \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

(56) يتكون غاز من N من البوزونات المتماثلة وغير متفاعلة ، بين ان ظاهرة تكثيف بوز- اينشتين

المستخدمة في نظام الغاز ثلاثي الأبعاد ، يمكن استخدامها في حالة الغاز ثنائي واحادي الأبعاد ؟

الحل

بإختصار ، يحدث تكاثف بوز – اينشتين في حالة : $\mu = 0$ ، ويكون عدد الجسيمات للغاز ثنائي الأبعاد كما

يلي:

$$\begin{aligned} N &= \frac{2\pi mA}{h^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} \\ &= \frac{2\pi mA}{h^2} \int_0^\infty \left(\sum_{l=1}^\infty e^{-l(\varepsilon-\mu)/kT} \right) d\varepsilon \\ &= \frac{2\pi mA}{h^2} kT \sum_{l=1}^\infty \frac{1}{l} e^{l\mu/kT} . \end{aligned}$$

إذا كان $\mu = 0$ ، يكون التعبير السابق لعدد الجسيمات دالة متباعدة . ولذلك ، $\mu \neq 0$ ، ولا يحدث تكاثف

بوز – اينشتين في هذه الحالة (ثنائي البعد) .

أما في حالة الغاز احادي البعد ، يكون عدد الجسيمات كما يلي:

$$N = \frac{\sqrt{2\pi m} L}{2h} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{(e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1)\sqrt{\varepsilon}}$$

إذا كان $\mu = 0$ ، يكون التكامل متباعدة ، ومرة اخرى لا يحدث تكاثف بوز- اينشتين .

(57) غاز من الفوتونات محصور في حجم محدد V ، وفي حالة اتزان حراري عند درجة حرارة T . اذا

كانت طاقة الفوتون (عديم الكتلة) تساوي $\varepsilon = pc$ ، جد ما يلي:

(a) الجهد الكيماوي للغاز

(b) كثافة الفوتونات الحجمية

(c) اذا كانت كثافة الطاقة تعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{\bar{E}}{V} = \int_0^{\infty} \rho(\omega) d\omega .$$

جد $\rho(\omega)$ ؟

(d) جد الإعتقاد الحراري لمعدل الطاقة لهذا النظام ؟

الحل

(a) الجهد الكيماوي للغاز الفوتوني يساوي الصفر ، حيث يكون عدد الفوتونات غير ثابتا عند اي من درجة

الحرارة والحجم المعطيين ، $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0$ ، اذن

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0$$

(b) حيث يمكن تعريف كثافة عدد الحالات كما يلي :

$$\frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \text{ او } \frac{8\pi V p^2 dp}{h^3}$$

يكون عدد الفوتونات كما يلي

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \int \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 d\alpha}{e^{\alpha} - 1} \propto T^3 . \end{aligned}$$

(c, d) يكون معدل الطاقة لوحدة الحجم كما يلي:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{E}}{V} &= \int \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \\ &= \frac{(kT)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} . \end{aligned}$$

حيث $\xi = \hbar\omega/kT$.
وعليه ،

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

ونلاحظ ان معدل الطاقة يكون كما يلي

$$\bar{E} \propto T^4.$$

(58) (a) اثبت ان للغاز المثالي تكون العلاقة بين الضغط وكثافة الطاقة الحجمية كما يلي:

$$p = U/3V.$$

(b) باستخدام العلاقة في الفرع (a) وقوانين الديناميكا الحرارية ، جد اعتماد كثافة الطاقة على درجة الحرارة لهذه النظام ؟

الحل

(a) كثافة الحالات :

$$D(\epsilon)d\epsilon = \alpha V \epsilon^2 d\epsilon ,$$

حيث ، α ثابت .

نفرض ان دالة تجزئة النظام هي Ξ . لذلك ، باستخدام لوغارتيم دالة التجزئة ، نجد ان:

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= - \int D(\epsilon) \ln(1 - e^{-\beta\epsilon}) d\epsilon , \\ p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \\ &= - \frac{\alpha}{\beta} \int \epsilon^2 \ln(1 - e^{-\beta\epsilon}) d\epsilon , \end{aligned}$$

كما نحصل على الضغط ،

$$p = \frac{1}{3V} \int_0^\infty V \alpha \epsilon^2 \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon = \frac{U}{3V} .$$

(b) في الإشعاع الحراري ، نجد ان:

$$U(T, V) = u(T)V .$$

وباستخدام القنون الأول والثاني في الديناميكا الحرارية ، اي

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

نجد ان ،

$$u = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3}$$

و عليه ، تكون كثافة الطاقة الحجمية كما يلي:

$$u = \gamma T^4$$

حيث γ ثابت.

(59) لنفرض ان مكعبا طول ضلعه L ، مفرغا من الداخل ، وجدرانه محفوظة عند درجة حرارة T ، في

حالة اتزان حراري مع مجال اشعاع كهرومغناطيسي في الداخل ، جد :

(a) معدل الطاقة الكهرومغناطيسية لكل وحدة حجم ضمن فترة التردد $[\omega, \omega + d\omega]$ ؟

(b) الإعتقاد الحراري لهذا المعدل ؟

الحل

(a) معدل الطاقة الكهرومغناطيسية في مدى الزخم $[p, p + dp]$:

$$dE_p = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi p^2 dp \hbar\omega}{e^{h\omega/2\pi kT} - 1}$$

حيث الضرب بالمعامل (2) يعود الى حالتي الإسنتخاب للموجة الكهرومغناطيسية ، $V = L^3$.

وزخم الفوتون : $p = \hbar\omega/c$.

اما معدل الطاقة الكهرومغناطيسية ضمن الفترة $[\omega, \omega + d\omega]$:

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{h\omega/2\pi kT} - 1}$$

تكون كثافة الطاقة لوحدة الحجم كما يلي:

$$du_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{h\omega/2\pi kT} - 1}$$

(b) بتكامل العلاقة الأخيرة في الفرع (a) ، نحصل على كثافة الطاقة الكلية لوحدة الحجم :

$$u = \int_0^{\infty} du_{\omega} = \frac{(kT)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$\text{حيث } x = \frac{\hbar\omega}{kT} .$$

(60) (a) برهن ان عدد الفوتونات الموجودة في فجوة حجمها V وفي حالة اتزان حراري عند درجة حرارة T تكون كما يلي

$$N = \alpha V \left[\frac{kT}{\hbar c} \right]^3$$

حيث α ثابت عددي .

(b) استخدم نتيجة الفرع (a) لإيجاد سعة حرارة هذا النظام بثبات الحجم ؟

الحل

(a) كثافة الحالات للغاز الفوتوني :

$$dg = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \epsilon^2 d\epsilon .$$

وعليه ،

$$\begin{aligned} N &= \int \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \epsilon^2 \frac{1}{e^{\epsilon\beta} - 1} d\epsilon \\ &= V \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^2 \cdot \alpha , \end{aligned}$$

(b) كثافة الطاقة :

$$\begin{aligned} u &= \int \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \epsilon^2 \frac{\epsilon}{e^{\epsilon\beta} - 1} d\epsilon \\ &= kTV \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 \cdot \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\lambda^3 d\lambda}{e^{\lambda} - 1} , \end{aligned}$$

$$u \propto T^4 \rightarrow C_v \propto T^3 , \text{ اذن ،}$$

(61) تخيل ان الكون عبارة عن فجوة كروية نصف قطرها 10^{28} cm ، على فرض ان جدران هذه الفجوة غير منفذة .

(a) اذا كانت درجة الحرارة داخل هذه الفجوة $3 K$ ، اعط تقديرا لعدد الفوتونات في الكون وكذلك الطاقة المحتواة في هذه الفوتونات ؟

(b) اذا كانت درجة حرارة الكون $0 K$ والكون يحوي على 10^{80} الكترون بتوزيع فيرمي ، احسب زخم فيرمي لهذه الإلكترونات ؟

الحل

(a) عدد الفوتونات ضمن مدى السرعة الزاوية $\{\omega, \omega + d\omega\}$:

$$dN = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

بالتكامل نجد العدد الكلي للفوتونات ، ويكون كما يلي:

$$\begin{aligned} N &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega / 2\pi} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \\ &= \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 \cdot 2 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^3} \approx \frac{2 \times 1.2}{\pi^2} \cdot V \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 \\ &= \frac{2.4}{\pi^2} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (10^{28})^3 \cdot \left(\frac{1.38 \times 10^{-16} \times 3}{1.05 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}} \right)^3 \\ &\approx 2.5 \times 10^{87}. \end{aligned}$$

الطاقة الكلية :

$$\begin{aligned} E &= \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega / 2\pi} - 1} = \frac{\pi^2 k^4}{15 (\hbar c / 2\pi)^3} V T^4 \\ &\approx 2.6 \times 10^{72} \text{ ergs}. \end{aligned}$$

(b) زخم فيرمي للإلكترونات :

$$p_F = \hbar \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} = 2 \times 10^{-26} \text{ g} \cdot \text{cm/s}$$

(62) يتكون نظام كمي غازي من جسيمات فيرمي عند درجة حرارة T ، جد ما يلي:

(a) دالة احتمالية وجود n من الجسيمات في الحالة المنفردة للجسيم كدالة لمتوسط رقم الإشغال $\langle n \rangle$ ؟

(b) جذر معدل مربع عدد الجسيمات (التقلب في عدد الجسيمات) - الإنحراف المعياري - ؟

الحل

(a) لنفرض ان ϵ طاقة حالة الجسيم المنفرد ، تكون دالة التجزئة للنظام كما يلي:

$$z = \sum_n \exp[n(\mu - \epsilon)/kT] = 1 + \exp[(\mu - \epsilon)/kT] .$$

متوسط رقم الإشغال :

$$\langle n \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln z = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1}$$

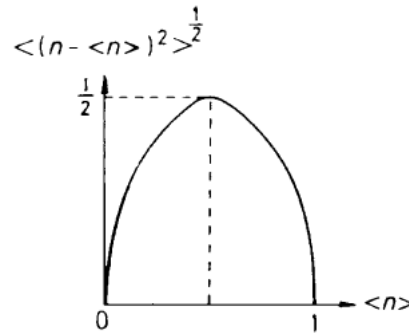
دالة الإحتمالية :

$$\begin{aligned} p(n) &= \frac{1}{z} e^{n(\mu - \epsilon)/kT} \\ &= \frac{(1 - \langle n \rangle)^n}{\langle n \rangle^{n-1}} . \end{aligned}$$

(b)

$$\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = kT \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \mu} = \langle n \rangle (1 - \langle n \rangle) .$$

بيانيا :



(63) في حالة غاز الكتروني مثالي ، اذا كان عدد الجسيمات التي تشغل حالة انفرادية بطاقة E_i كما يلي

$$N_i = \frac{1}{\exp[(E_i - \mu)/kT] + 1} .$$

جد علاقة رياضية تعطي قيمة μ بدلالة كثافة الجسيمات n ؟

الحل

نفرض ان $x = \epsilon/kT$ ، تكون كثافة عدد الجسيمات :

$$n = \int \frac{4x}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} d\epsilon$$

$$= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int \frac{\sqrt{x}}{e^{-\mu/kT} \cdot e^x + 1} dx .$$

حيث :

$$\frac{1}{\lambda} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} ,$$

اذن ، تكون العلاقة المطلوبة كما يلي:

$$n\lambda^3 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^{-\mu/kT} e^x + 1} dx$$

(64) اذا كان لديك نظاما مكونا من 4.2×10^{21} الكترونا ، ومحصورا في صندوق حجمه 1 cm^3 ،

(a) احسب قيمة متجه فيرمي ؟

(b) جد طاقة فيرمي لهذا النظام ؟

الحل

(a) عدد الجسيمات الكلي :

$$N = \frac{2V}{h^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3 .$$

طول موجة فيرمي :

$$\lambda_F = \frac{h}{p_F} = \left(\frac{8\pi V}{3N} \right)^{1/3} = 1.25 \times 10^{-9} \text{ m} = 12.5 \text{ \AA} .$$

طاقة فيرمي :

$$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda_F} \right)^2 = 1.54 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.96 \text{ eV} .$$

(65) احسب معدل طاقة الجسيم في نظام غاز فيرمي عند درجة حرارة $T=0$ ، اذا كانت سرعة

الجسيمات غير نسبية ، وفي حالة كون هذه السرعة نسبية ؟

الحل

(a) في الحالة غير النسبية ، اي

$$p \ll mc \rightarrow \varepsilon = p^2/2m$$

تكون كثافة الحالات كما يلي:

$$D(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$$

وعليه ، يكون معدل الطاقة كما يلي:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon} = \frac{9}{5} \varepsilon_F .$$

حيث ε_F طاقة فيرمي للجسيم.

(b) في حالة السرعة النسبية ، يكون

$$p \gg mc \rightarrow \varepsilon = pc$$

وتكون كثافة الحالات :

$$D(\varepsilon) \propto \varepsilon^2$$

وعليه ، يكون متوسط الطاقة للجسيم كما يلي:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^2 \cdot \varepsilon d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^2 d\varepsilon} = \frac{3}{4} \varepsilon_F .$$

(66) جد كثافة الحالات ، $D(\varepsilon)$ ، كدالة لطاقة الجسيم في غاز الكتروني ذي بعد واحد (استخدم الشروط الحدودية الدورية لسلسلة خطية طولها L) . احسب طاقة فيرمي عند درجة الحرارة الصفرية لعدد N من جسيمات هذا النظام ؟

الحل

حيث طاقة الجسيم : $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ ، فإن

$$dp = \left(\frac{m}{2\varepsilon}\right)^{1/2} d\varepsilon$$

بما انه يوجد حالتين من اللف (الغزل) لكل الكترون ، لذلك ،

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2L \cdot dp}{h} = \frac{L(2m)^{1/2}}{h\varepsilon^{1/2}} d\varepsilon ,$$

$$D(\varepsilon) = L \frac{\sqrt{\left(\frac{2m}{\varepsilon}\right)}}{h} \quad \text{او:}$$

عند درجة الحرارة $T = 0$ ، تكون جميع الحالات التي طاقتها في المدى $[0, \varepsilon_F]$ مشغولة بالكترونات ، اي ان

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon)d\varepsilon$$

بالتعويض واجراء التكامل ، نحصل على التالي:

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{2L}\right)^2 .$$

(67) اذا كانت $D(E)$ تمثل كثافة الحالات لمعدن ما ، وكانت E_F تمثل طاقة فيرمي للنظام .

(a) جد العلاقة التي تعطي عدد الإلكترونات الكلي في النظام بدلالة E_F ، $D(E)$ ، عند $T=0$ ؟

(b) اشتق علاقة تعطي عدد هذه الإلكترونات عند $T \neq 0$ بدلالة الجهد الكيماوي μ ، $D(E)$ ؟

(c) احسب الإعتقاد الحراري على الجهد الكيماوي عند درجة الحرارة المنخفضة ، اي $kT \gg \mu$. ملاحظة:

استخدم التكامل التالي:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3} .$$

الحل

كثافة الحالات :

$$D(E) = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2}$$

(a) عند $T=0$ ، فإن عدد الإلكترونات الكلي :

$$N = \int_0^{E_F} D(E) dE = \frac{2}{3} D(E_F) E_F$$

(b) عند $T \neq 0$ ، فإن عدد الإلكترونات الكلي يكون :

$$N = \int_0^{\infty} \frac{D(E)}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} dE$$

(c) في حالة درجة الحرارة المنخفضة ، حيث $\mu \gg kT$ ، فإن :

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} \frac{D(E) dE}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \\ &= \int_0^{\mu} D(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 D'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 D'''(\mu) + \dots \\ &\approx \frac{8\pi V (2m)^{3/2}}{3h^3} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] . \end{aligned}$$

وعليه ، نجد ان

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 \right] ,$$

حيث ،

$$E_F = \mu_0 = \frac{1}{2m} \left(\frac{3h^3 N}{8\pi V} \right)^{2/3}$$

(68) لنعتبر ان نموذج غاز فيرمي ينطبق على نواة الذرة ، حيث يفترض ان مكونات النواة (النويات) في النواة الثقيلة تتحرك باستقلالية في حجم كروي V ، بحيث تشابه حركة جسيمات غاز فيرمي المنحل تماما . اذا كان العدد الكتلي للنواة (A) يساوي مجموع عدد النيوترونات (N) وعدد البروتونات (Z) ، وبفرض ان

$$z = N \text{ ، احسب الطاقة الحكية لكل نوية } \left(\frac{E_{kin}}{A} \right) \text{ ، حيث } \left(\frac{4\pi R_0^3}{3} \right) \text{ ، } R_0 = 1.4 \times cm \text{ ، } V = A$$

10⁻¹³ ؟

الحل

في فضاء الزخم ، تكون كثافة عدد النيوترونات في مدى الزخم الخطي $[p, p + dp]$ كما يلي:

$$dn = \frac{4V}{h^3} 4\pi p^2 dp ,$$

وبالتكامل ، نجد العدد الكلي لهذه النيوترونات :

$$\begin{aligned} A &= \int dn = 16\pi V \int_0^{p_F} \frac{p^2}{h^3} dp \\ &= \frac{16\pi V}{3h^3} p_F^3 , \end{aligned}$$

.....(1)

حيث p_F زخم فيرمي الخطي.

الطاقة الحركية للنيوترونات :

$$E_{\text{kin}} = \int \frac{p^2}{2m} dn = \frac{16\pi V}{5h^3} \frac{p_F^5}{2m}$$

.....(2)

اذن ،

$$\frac{E_{\text{kin}}}{A} = \frac{3}{5} \frac{p_F^2}{2m}$$

.....(3)

بحل معادلتني (1) ، (2) في الحجم V ، نحصل على التالي:

$$V = \frac{4\pi}{3} R_0^3 A = \frac{3(2\pi)^3}{16\pi} p_F^{-3} A ,$$

.....(4)

(على فرض ان $\hbar = 1$) . تعطي معادلة (4) ما يلي:

$$p_F = R_0^{-1} \left(\frac{9\pi}{8} \right)^{1/3}$$

اذن ،

$$\frac{E_{\text{kin}}}{A} = \frac{3}{10} \left(\frac{9\pi}{8} \right)^{2/3} \frac{1}{mR_0^2} \approx 16 \text{ MeV}$$

(69) تعتبر النجوم البيضاء الصغيرة the white Dwarf Stars ، نظام غازي الكتروني منحل عند درجة حرارة منتظمة والتي تكوناقل بكثير من درجة فيرمي . كما يعتبر هذا النظام مستقرا ومقاوما للإهيار الناجم عن قوة الجاذبية طالما ان سرعة هذه الإلكترونات غير نسبية .
 (a) جد كثافة الإلكترونات اذا كان زخم فيرمي يساوي : $p_F = 0.1m_e c$ ، حيث m_e كتلة السكون للإلكترون ، c سرعة الضوء ؟
 (b) احسب ضغط الغاز الإلكتروني المنحل تحت هذه الشروط ؟

الحل

(a)

يكون العدد الكلي للإلكترونات (باعتبار حالتها الف) كما يلي:

$$N = \frac{2V}{h^3} \iiint_{p \leq p_F} d\mathbf{p} ,$$

وتكون كثافة هذا العدد كما يلي:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{p_F}{h} \right)^3 .$$

وبالتعويض بقيمة زخم فيرمي ، نجد ان

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{m_e c}{10h} \right)^3 = 5.8 \times 10^{32} /m^3$$

(b) في حالة غاز فيرمي المنحل بقوة ، نجد ان معدل طاقة الإلكترون كما يلي:

$$\bar{E} = \frac{3}{5} N \mu_0 ,$$

ويكون ضغط هذا الغاز الإلكتروني كما يلي:

$$p = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V} = \frac{2}{5} n \mu_0 = \frac{2}{5} n \cdot \frac{p_F^2}{2m} = 9.5 \times 10^{16} \text{ N/m}^2$$

(70) يتكون غاز منحل من N من الإلكترونات غير التفاعلة في حجم V وعند درجة حرارة T . جد ما يلي:

(a) التعبير الرياضي بين الضغط والطاقة والحجم لهذا الغاز في الحالة النسبية المتطرفة (مع اهمال كتلة الإلكترون).

(b) في حالة الغاز الإلكتروني الحقيقي (حيث الكتلة m) ، جد الشرط اللازم تحقيقه على N ، V حتى تبقى نتيجة الفرع (a) صالحة ؟

الحل

تكون طاقة الإلكترون غير المتفاعل والمنحل كما يلي:

$$E = 8\pi V \int_0^{p_F} \frac{\epsilon p^2}{h^3} dp$$

حيث ϵ طاقة الإلكترون الواحد ، p_F زخم فيرمي لهذا الإلكترون ،
حيث:

$$p_F = (3N/8\pi V)^{1/3} h .$$

(a) في الحالة النسبية المتطرفة ، اي ، $\epsilon = cp$ ، تكون طاقة النظام كما يلي:

$$E = \frac{2\pi c V}{h^3} p_F^4 ,$$

ويكون الضغط :

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T=0} = \frac{1}{3} \frac{E}{V} ,$$

وعليه ، تكون معادلة الحالة كما يلي

$$pV = \frac{1}{3} E$$

(b) في حالة الإلكترون الحقيقي ، نجد ان :

$$\epsilon = \sqrt{(mc^2)^2 + (pc)^2} \approx pc \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{mc}{p} \right)^2 \right]$$

حيث p الزخم الخطي للإلكترون . وتكون طاقة النظام :

$$E \approx 2\pi c V [p_F^4 + (mcp_F)^2] / h^3 .$$

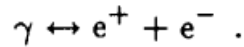
حتى تبقى نتيجة الفرع (a) صالحة ، يجب ان يكون $p_F \gg mc$.

او

$$\frac{N}{V} \gg \frac{8\pi}{3} \left(\frac{mc}{h}\right)^3$$

يتحقق هذا الشرط ، في حالة $N \rightarrow \infty$ او $V \rightarrow 0$.

(71) يتكون نظاما ما من تجمع ازواج من الإلكترونات والبزوترونات وفوتونات في حالة اتزان ، اذا كان حجم الوعاء V ، ودرجة الحرارة T ، وعلى فرض ان الإتزان يتأسس من التفاعل التالي ، والذي يحدث بمساعدة جدران الوعاء ،



جد :

(a) الجهود الكيماوية لهذه الفيرمونات ؟:

(b) متوسط عدد الأزواج من الإلكترونات – البزوترونات في النهايتين التاليتين :

$$kT \gg m_e c^2 \quad , \quad kT \ll m_e c^2$$

الحل

(a) بشكل عام ، نفرض التفاعل التالي:

$A \leftrightarrow B + C$ ، وفي حالة الإتزان ، تكون العلاقة بين الجهود الكيماوية كما يلي

$$\mu_A = \mu_B + \mu_C .$$

بما ان جهد الفوتون الكيماوي يساوي صفرا ، لذلك ،

$$\mu_{e^+} + \mu_{e^-} = 0 .$$

باستخدام خاصية التماثل للجسيم وضده ، نجد ان

$$\mu_{e^+} = \mu_{e^-}$$

وهكذا ،

$$\mu_{e^+} = \mu_{e^-} = 0 .$$

(b) في حالة النهاية : $kT \gg m_e c^2$

بإهمال كتلة الإلكترون ، تكون الطاقة النسبية التقريبية ، اي $E \sim pc$ ، نجد ان عدد الإلكترونات كما يلي:

$$N_{e^-} = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \frac{1}{e^{\beta cp} + 1}$$

$$= \frac{V}{\pi^2} \frac{(kT)^3}{(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x + 1} = N_{e^+} .$$

اما في حالة النهاية: $kT \ll m_e c^2$ ، فيمكن اهمال الرقم (1) في مقام نوزيع فيرمي ، او

$$\frac{1}{[\exp(\beta\sqrt{(cp)^2 + (m_e c^2)^2}) + 1]}$$

لنجد ان طاقة البروتون تصبح كما يلي:

$$\epsilon_p \equiv \sqrt{(cp)^2 + (m_e c^2)^2} \approx m_e c^2 + p^2/2m$$

ويكون عدد البروتونات او النيوترونات :

$$N_{e^\pm} = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty e^{-\beta m_e c^2} e^{-\beta p^2/2m_e} 4\pi p^2 dp$$

$$= 2V \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-m_e c^2/kT} .$$

(72) في المراحل الأولى للكون ، يمكن الإفتراض ان كتل الجسيمات والجهد الكيماوي كميات مهملة بالنسبة للمقدار kT ، وبناءً عليه ، جد متوسط كثافة الطاقة لنظام مكون من الفيرمونات غير المتفاعلة ، في حالة اتزان حراري ؟

الحل

تكون الصورة الرياضية للتقريب المفروض في هذه المسألة كما يلي:

$$\epsilon = pc ; \mu/kT = 0$$

وعليه ،

$$N = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^\infty \frac{p^2}{e^{pc/kT} + 1} dp .$$

نفرض ان $x = pc/kT$ ، يكون متوسط عدد الجسيمات لكل وحدة حجم كما يلي:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x + 1} .$$

ويكون متوسط كثافة الطاقة :

$$\rho = n\epsilon$$

اذن،

$$\rho = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 kT \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x + 1}$$

(73) اذا كانت السعة الحجمية لنظام ما تعطي بدلالة متوسط طاقة هذا النظام كما يلي

$$C_v = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V}$$

استخدم فكرة الطاقم الإحصائي القانوني لبرهان ما يلي:

$$C_v = \frac{1}{kT^2} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle .$$

الحل

دالة التجزئة لهذا الطاقم :

$$Z = \sum \exp(-E_n/kT)$$

وعليه ،

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum E_n e^{-E_n/kT} .$$

اذن ،

$$\begin{aligned} C_v &= \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_{N,V} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \langle E \rangle + \frac{1}{kT^2} \langle E^2 \rangle \\ &= \frac{1}{kT^2} [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2] = \frac{1}{kT^2} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \end{aligned}$$

(74) اعتبر نظام كلاسيكي مكون من حالتين من مستويات الطاقة المنفصلة ، وذات الطاقات: E_0 ، E_1 ،

جد

(a) العلاقة بين السعة الحرارية و مشتقة دالة التجزئة ؟

(b) دالة التجزئة ، والسعة الحرارية بدلالة طاقة المستويات لهذا النظام ؟

الحل

نستخدم دالة هلمهولتز بدلالة دالة التجزئة :

$$F = -kT \ln Z$$

ومن العلاقات الديناميكا الحرارية ، نجد ان:

$$dF = -SdT - pdV.$$

اذن

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

$$\begin{aligned} c_v &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \\ &= kT \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Z) \right]_V . \end{aligned}$$

(b)

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1} , \\ c_v &= kT \left\{ \frac{\partial^2}{\partial T^2} [T \ln(e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1})] \right\}_V \\ &= \frac{(E_1 - E_0)^2}{4kT^2 \cosh^2 \left(\frac{E_1 - E_0}{2kT} \right)} . \end{aligned}$$

(75) يتكون نظام ما من ذرتين ، حيث كل ذرة لها حالات طاقة كمية كما يلي : $0, \epsilon, 2\epsilon$. فاذا كان النظام في اتصال مع حافظ حراري عند درجة حرارو T . جد دالة التجزئة لهذا النظام اذا كانت الجسيمات تتبع الحالات الإحصائية التالية :

(a) الإحصاء التقليدي للجسيمات المميزة

(b) الإحصاء التقليدي للجسيمات غير المميزة

- (c) إحصاء فيرمي – ديراك
(d) إحصاء بوز – اينشتين.

الحل

(a) حيث $N=2$ ، نجد ان دالة تجزئة الجسيم المنفرد كما يلي :

$$z = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}$$

$$Z_a = z^2$$

$$Z_b = Z_a/2 \quad (b)$$

$$Z_{FD} = z e^{-\beta\epsilon} \quad (c)$$

$$Z_{BE} = z(1 + e^{-2\beta\epsilon}) \quad (d)$$

(76) يتكون نظام من جسيمين متماثلين ، ويمكن لأي منهما التواجد في اي من مستويات الطاقة التالية :

$\epsilon_n = n\epsilon$; $n = 0,1,2 \dots$ ، فاذا كانت طاقة الحالة الأرضية $\epsilon_0 = 0$ ، وذات انحلال يساوي 2 ،

جد دالة التجزئة وطاقة النظام في الحالات التالية :

(a) الجسيمات تخضع لإحصاء فيرمي – ديراك

(b) الجسيمات تخضع لإحصاء بوز – اينشتين

(c) إحصاء ماكسويل – بولتزمان للجسيمات المميزة.

الحل

يمثل هذا النظام الطاقم الإحصائي القانوني ، وتكون دالة التجزئة كما يلي:

$$z = \sum_n \omega_n \exp(-\beta E_n),$$

حيث ω_n انحلالية مستوى الطاقة n .

(a) في حالة احصائية فيرمي- ديراك :

$$z = 1 + 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon}(1 + 2e^{\beta\epsilon}) ,$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln z = -\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial\beta}$$

$$= \frac{\epsilon}{z} e^{-\beta\epsilon} (2 + 4e^{-\beta\epsilon} + 3e^{-2\beta\epsilon}) .$$

ويكون توزيع الجسيمات كما في الشكل التالي:

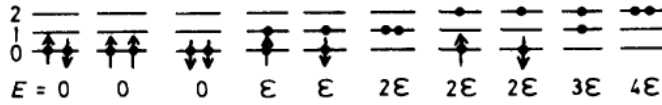


(b) في حالة احصاء بوز- اينشتين:

$$z = 3 + 2e^{-\beta\epsilon} + 3e^{-2\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon}$$

$$E = -\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial\beta}$$

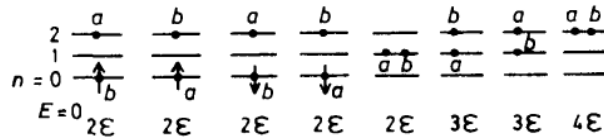
$$= \frac{\epsilon}{z} e^{-\beta\epsilon} (2 + 6e^{-\beta\epsilon} + 3e^{-2\beta\epsilon} + 4e^{-3\beta\epsilon}) .$$

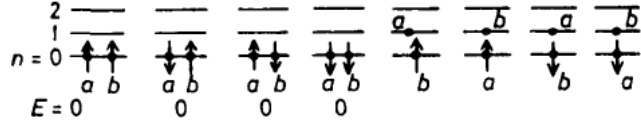


(c) اما في حالة احصاء ماكسويل- بولتزمان (الجسيمات مميزة) :

$$z = 4 + 4e^{-\beta\epsilon} + 5e^{-2\beta\epsilon} + 2e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon} .$$

$$E = \frac{2\epsilon}{z} e^{-\beta\epsilon} (2 + 5e^{-\beta\epsilon} + 3e^{-2\beta\epsilon} + 2e^{-3\beta\epsilon}) .$$





- (77) اعتبر تجمعا ما من N من انظمة ذات مستويين من الطاقة وفي حالة اتزان حراري عند درجة حرارة T ، فاذا كان لكل نظام حالتين هما: الأرضية (طاقة صفر) ، و المثارة (طاقة ϵ) ، جد ما يلي:
- (a) احتمالية تواجد اي نظام في الحالة المثارة ؟
- (b) انتروبيا هذا التجمع ؟

الحل

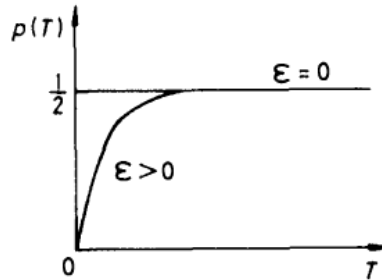
(a) الاحتمالية :

$$P = \frac{1}{z} e^{-\epsilon/kT} \quad ; \quad z = 1 + e^{-\epsilon/kT}$$

اذن،

$$P = \frac{1}{e^{\epsilon/kT} + 1} .$$

ويمكن تمثيل هذه العلاقة بيانيا كما يلي

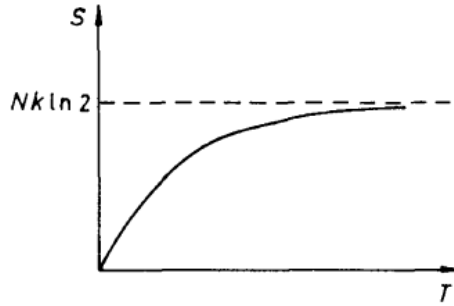


(b) حيث ان :

$$z_N = [1 + e^{-\epsilon/kT}]^N , \quad F = -kT \ln z_N ,$$

تكون الإنتروبيا كما يلي:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{N\epsilon}{T} (1 + e^{\epsilon/kT})^{-1} + Nk \ln(1 + e^{-\epsilon/kT})$$



(78) يتكون نظام ما من N جسيما ، والتي تخضع لإحصاء ماكسويل – بولتزمان . اذا كان لكل جسيم امكانية التواجد في اي من مستويات الطاقة الثلاثة والتي طاقتها كما يلي : $-E, 0, +E$ ، و كانت هذه المستويات غير منحللة ، و النظام متلامسا مع خزان حراري عند درجة حرارة T ، جد ما يلي:

(a) انتروبيا النظام عند $T = 0$. (b) انتروبيا النظام العظمى ؟

(c) طاقة النظام الصغرى ؟ (d) دالة تجزئة النظام ؟

(e) الطاقة الأكثر احتمالا للنظام ؟

(f) اذا كانت السعة الحرارية للنظام $C(T)$ ، فما قيمة $\int_0^{\infty} \frac{C(T)dT}{T}$ ؟

الحل

(a) عند $T=0$ ، فإن $S(0)=0$

(b)

$$S_{\max} = k \ln \Omega_{\max} = k \ln 3^N = Nk \ln 3 .$$

(c) الطاقة الصغرى الممكنة للنظام هي : $(-NE)$

(d) دالة التجزئة :

$$z = (e^{E/kT} + 1 + e^{-E/kT})^N .$$

(e) اذا كان $N \gg 1$ ، فإن الطاقة الأكثر احتمالا تساوي معدل طاقة النظام ، اي

$$\begin{aligned}
NE_p &\approx N\bar{E} \\
&= -NE \frac{(a - \frac{1}{a})}{(a + 1 + \frac{1}{a})} \\
&= -\frac{2NE \sinh\left(\frac{E}{kT}\right)}{1 + 2 \cosh\left(\frac{E}{kT}\right)},
\end{aligned}$$

حيث : $a = e^{E/kT}$
(f)

$$\int_0^\infty \frac{C(T)}{T} dT = \int_0^\infty dS = S(\infty) - S(0) = Nk \ln 3 .$$

(79) جد متغيرات الديناميكا الحرارية لنظام غازي تقليدي مكون من جسيمات غير مميزة ، ويخضع لإحصاء ماكسويل - بولتزمان ، على اعتبار نهاية السرعة النسبية (حيث طاقة الجسيم تعطى بدلالة الزخم الخطي : $\epsilon = pc$ ، $c =$ سرعة الضوء .؟

الحل

نفرض ان z دالة التجزئة للجسيم المنفرد ، Z دالة التجزئة للنظام ، وعليه ،

$$z = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \int_0^\infty \epsilon^2 e^{-\epsilon/kT} d\epsilon = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} (kT)^3 .$$

$$Z = \frac{z^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left(\frac{8\pi V}{h^3 c^3} \right)^N (kT)^{3N} .$$

اذن ،

يكون ضغط النظام كما يلي:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{N}{\beta V} = \frac{NkT}{V} .$$

وتكون انتروبيا النظام :

$$\begin{aligned}
S &= k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \\
&= Nk \left(3 \ln kT + \ln \frac{8\pi V}{Nh^3 c^3} + 4 \right)
\end{aligned}$$

وتكون الطاقة الداخلية للجسيم الواحد :

$$u = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = 3NkT$$

(80) جد دالة التجزئة لذرة (بدون لف *spinless*) وتتحرك في حجم $V = L^3$ ، ثم عبر عن هذه النتيجة

$$؟ \quad n_q = \left(\frac{MkT}{2\pi}\right)^{3/2}$$

الحل

قيم الطاقة الخاصة (حل معادلة شرودنجر لجسيم في مكعب) :

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{h^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) , \\ &= \frac{1}{2M} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2M} , \end{aligned}$$

حيث ، $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \dots$ ، فيمكن اعتبار ان مستويات الطاقة شبه متصلة . وعليه ، يكون

عدد الحالات الكمية ضمن المدى $p, p + dp$ يساوي $\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$ ، بينما يكون

عدد حالات الطاقة في المدى $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$ كما يلي:

$$\frac{2\pi V}{h^3} (2M)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon.$$

وعليه ، تكون دالة التجزئة كالتالي:

$$\begin{aligned} z &= \int_0^\infty \frac{2\pi V}{h^3} (2M)^{3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \\ &= \frac{V}{h^3} \left(\frac{MkT}{2\pi}\right)^{3/2} \cdot (4\pi^2)^{3/2} = \frac{8\pi^3 V}{h^3} \cdot n_q \end{aligned}$$

(81) يتكون غاز مثالي تقليدي من N من الذرات (عديمة اللف) والتي تشغل حجم V عند درجة حرارة

T . اذا كان لكل ذرة مستويين من الطاقة منفصلة بمقدار Δ من وحدات الطاقة . جد متغيرات الديناميكا

الحرارية لهذا النظام ؟

الحل

بما ان النظام يحقق شرط عدم الإنحلالية ، تكون دالة التجزئة المنفردة كما يلي:

$$z = \exp(-\beta \epsilon_1) + \exp(-\beta \epsilon_2),$$

حيث : $\epsilon_2 = \epsilon_1 + \Delta$.
وتكون دالة تجزئة النظام الكلية :

$$Z = [z]^N = (e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2})^N .$$

الطاقة الحرة (طاقة هلمهولتز الحرة) :

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln (e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2}) .$$

الجهد الكيماوي :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln (e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2}) .$$

الضغط :

$$p = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = -N \frac{\frac{\partial \epsilon_1}{\partial V} e^{-\beta \epsilon_1} + \frac{\partial \epsilon_2}{\partial V} e^{-\beta \epsilon_2}}{e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2}} .$$

انتروبيا النظام :

$$S = Nk \left(\ln z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \right) - k \ln N! = Nk \left[1 + \ln \left(\frac{e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2}}{N} \right) \right] + \frac{N(\epsilon_1 e^{-\beta \epsilon_1} + \epsilon_2 e^{-\beta \epsilon_2})}{T(e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2})} .$$

السعة الحرارية (مع ثبات الضغط) :

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z \right]_p = \frac{N\Delta^2}{2kT^2 \left(1 + \cosh \frac{\Delta}{kT} \right)} = \frac{N\Delta^2}{4kT^2 \cosh \left(\frac{\Delta}{2kT} \right)} .$$

(82) يتكون غاز مثالي من N من الجسيمات ، كتلة كل منهما m ، ومحصورة في حجم V عند درجة حرارة T ، باعتبار ان هذه الجسيمات غير مميزة ، استخدم التقريب التقليدي لدالة التجزئة لإيجاد الجهد الكيماوي لهذا الغاز؟.

الحل

دالة التجزئة التقليدية :

$$z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

من تعريف طاقة جيبس ، نجد ان:

$$\begin{aligned} G &= F + pV = -kT \ln z + NkT \\ &= NkT \left[\ln \frac{N}{V} - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right] , \\ \mu &= -kT \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right] . \end{aligned}$$

(83) اذا تم امتصاص الغاز المثالي (في السؤال 82) بواسطة سطح مساحته A ، بحيث نتج عن ذلك غاز مثالي يتحرك في بعدين وعند درجة حرارة T . فاذا كانت طاقة الجسيم الممتص: $\epsilon = \frac{p^2}{2m} - \epsilon_0$ ، حيث ϵ_0 طاقة الربط السطحية لكل جسيم ، جد الجهد الكيماوي للغاز الممتص ؟

الحل

دالة التجزئة للغاز المثالي في بعدين :

$$z = \frac{A^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^N \cdot e^{N\epsilon_0/kT} .$$

وعليه ،

$$\begin{aligned} G &= F + pA = -NkT \left[\ln \frac{A}{N} + \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{\epsilon_0}{kT} \right] , \\ \mu &= -kT \left[\ln \frac{A}{N} + \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{\epsilon_0}{kT} \right] . \end{aligned}$$

(84) جد جذر متوسط مربع التقلب في عدد الفوتونات (الإنحراف المعياري) في نمط (حالة) التردد ω ، اذا كانت هذه الفوتونات محصورة في فجوة مستطيلة ذات جدران موصلة ، ثم قارن هذه النتيجة مع متوسط عدد الفوتونات في هذا النمط ؟

الحل

لنعتبر نمط ما من الفوتونات بتردد ω ، ولنفرض ان من الممكن ان يشغل هذا النمط بعدد من الفوتونات : $n=0,1,2,\dots$. وعليه ، يكون متوسط عدد الفوتونات كما يلي:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\lambda}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\lambda}} = -\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \lambda} ,$$

حيث : $\lambda = \hbar\omega/kT$ ، ودالة التجزئة هي:

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\lambda} = \frac{1}{1 - e^{-\lambda}} .$$

اذن ،

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{1}{e^{\lambda} - 1} , \\ \langle n^2 \rangle &= \frac{1}{z} \frac{\partial^2 z}{\partial \lambda^2} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \lambda} \right) + \left(\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \lambda} \right)^2 , \\ \langle (\Delta n)^2 \rangle &= \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle n \rangle = \frac{e^{\lambda}}{(e^{\lambda} - 1)^2} , \\ \sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle} &= \frac{e^{\lambda/2}}{e^{\lambda} - 1} = \langle n \rangle e^{\lambda/2} > \langle n \rangle . \end{aligned}$$

(85) يتكون سطح مكثف من N من المواقع ، بحيث يكثف كل موقع جزيئ واحد فقط من غاز مثالي . اذا كان هذا السطح في اتصال مع غاز مثالي له جهد كيميائي μ وكانت طاقة الجزيئ المكثف $-\epsilon_0$ مقارنة مع الجزيئ الحر . جد:

(a) دالة التجزئة القانونية الكبيرة ؟

(b) نسبة عدد الجزيئات المتكثفة الى عدد المواقع المكثفة على هذا السطح ؟

الحل

(a) لنفرض ان N_I عدد الجزيئات المتكثفة على السطح ، يكون عدد الهياثات المختلفة الممكنة كما يلي:

$$C_{N_1}^N = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

وعليه ، تكون الصورة الرياضية لدالة التجزئة القانونية الكبيرة كما يلي:

$$\Xi = \sum_{N_1=0}^N C_{N_1}^N \cdot e^{N_1(\mu+\epsilon_0)/kT} = (1 + e^{(\mu+\epsilon_0)/kT})^N .$$

(b)

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = N e^{(\mu+\epsilon_0)/kT} / (1 + e^{(\mu+\epsilon_0)/kT}) ,$$

لنفرض ان : $\alpha = -\mu/kT$ ، لذلك تكون النسبة المطلوبة كما يلي

$$\frac{\bar{N}}{N} = \frac{1}{1 + e^{-(\mu+\epsilon_0)/kT}} .$$

Mathematical Appendix - II ملحق رياضي

(a) دالة جاما Gamma Function

$$\Gamma(v) \equiv (v-1)! = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{v-1} dx; \quad v > 0.$$

$$\Gamma(1) \equiv 0! = 1.$$

$$\Gamma(v) = \frac{1}{v} \Gamma(v+1),$$

$$\Gamma(n+1) \equiv n! = n(n-1) \cdots 2 \cdot 1$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \equiv \left(-\frac{1}{2}\right)! = \pi^{1/2}.$$

تكاملات بدلالة دالة جاما

$$I_{2v-1} \equiv \int_0^{\infty} e^{-\alpha y^2} y^{2v-1} dy = \frac{1}{2\alpha^v} \Gamma(v), \quad v > 0$$

$$I_v \equiv \int_0^{\infty} e^{-\alpha y^2} y^v dy = \frac{1}{2\alpha^{(v+1)/2}} \Gamma\left(\frac{v+1}{2}\right), \quad v > -1$$

مثال:

$$I_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}, \quad I_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{\alpha^3}\right)^{1/2}, \quad I_4 = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{\alpha^5}\right)^{1/2} \cdots$$

$$I_1 = \frac{1}{2\alpha}, \quad I_3 = \frac{1}{2\alpha^2}, \quad I_5 = \frac{1}{\alpha^3}, \cdots$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} y^v dy = 0 \quad \text{if } v \text{ is an odd integer}$$
$$= 2I_v \quad \text{if } v \text{ is an even integer.}$$

(b) دالة بيتا Beta Function

$$B(\mu, \nu) = 2 \int_0^{\pi/2} \cos^{2\mu-1} \theta \sin^{2\nu-1} \theta d\theta, \quad \mu > 0, \nu > 0,$$

$$B(\mu, \nu) = \frac{\Gamma(\mu)\Gamma(\nu)}{\Gamma(\mu + \nu)} = B(\nu, \mu).$$

$$B(\mu, \nu) = \int_0^1 \eta^{\mu-1} (1-\eta)^{\nu-1} d\eta, \quad \mu > 0, \nu > 0,$$

حيث ،
 $\cos^2 \theta = \eta$

مثال :

$$B\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = 2 \int_0^{\pi/2} d\theta = \pi.$$

(c) قانون ستيرلنج للمضروب Stirling's Formula

$$v! = \int_0^{\infty} e^{-x} x^v dx$$

حيث $v \gg 1$.

$$\ln(v!) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \ln v - v + \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left[\frac{1}{12v} - \frac{1}{360v^3} + \frac{1}{1260v^5} - \frac{1}{1680v^7} + \dots\right].$$

عمليا :

$$\ln(v!) \approx (v \ln v - v).$$

(d) دالة ديراك Dirac δ - Function

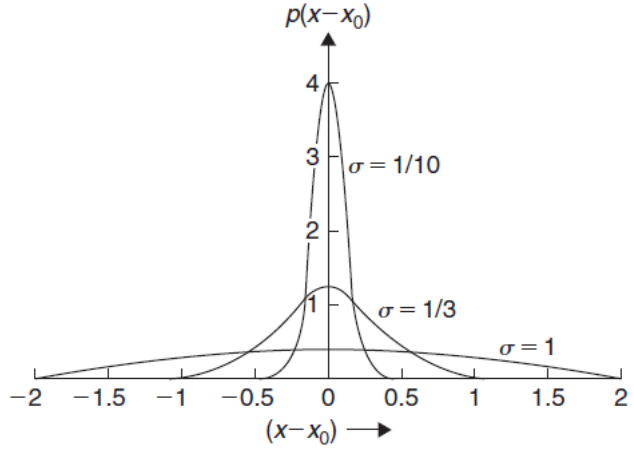
دالة توزيع جاوس :

$$p(x, x_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)\sigma}} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2}$$

حيث :

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x, x_0, \sigma) dx = 1.$$

الرسم البياني للدالة :



الرسم البياني لدالة توزيع جاوس.

تعرف هذه الدالة بدالة ديراك ، ومن خصائصها ما يلي:

(i) $\delta(x - x_0) = 0$ for all $x \neq x_0$,

(ii) $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1$.

$$\int_A^B \delta(x - x_0) dx = 1 \quad \text{if } A < x_0 < B.$$

$$\int_A^B f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0) \quad \text{if } A < x_0 < B.$$

الصورة التكاملية لهذه الدالة في فضاء k - :

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x_0)} dk,$$

(e) حجم ومساحة كرة نصف قطرها نوني الأبعاد

n- dimensional Sphere of Radius R

يعبر عن العنصر الحجمي في الفضاء النوني ، dV_n ، كما يلي:

$$d^n r = \prod_{i=1}^n (dx_i)$$

اما الحجم :

$$V_n(R) = \int \cdots \int_{0 \leq \sum_{i=1}^n x_i^2 \leq R^2} \prod_{i=1}^n (dx_i).$$

أو

$$V_n(R) = C_n R^n,$$

حيث ، C_n ثابت ويعتمد على ابعاد الفضاء .
 لنفرض ان $S_n(R)$ يمثل سطح تلك الكرة ، تكون العلاقة بين عنصر الحجم ومساحة السطح لهذه الكرة
 كما يلي

$$dV_n = S_n(R) dR = n C_n R^{n-1} dR,$$

لحساب C_n :

نستخدم التكامل التالي

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \pi^{1/2}.$$

بضرب n من هذه التكاملات ، واحد لكل x_i ، نحصل على التالي:

$$\pi^{n/2} = \int_{x_i=-\infty}^{x_i=\infty} \cdots \int \exp\left(-\sum_{i=1}^n x_i^2\right) \prod_{i=1}^n (dx_i) = \int_0^{\infty} \exp(-R^2) n C_n R^{n-1} dR = n C_n \cdot \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \left(\frac{n}{2}\right)! C_n;$$

(مع اعتبار α تساوي 1) .
 وعليه ،

$$C_n = \pi^{n/2} / \left(\frac{n}{2}\right)!$$

ويكون الحجم ومساحة ذلك السطح الكروي كما يلي

$$V_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!} R^n$$

$$S_n(R) = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} R^{n-1}$$

References المراجع

- (1) R.H. Pathria , and Paul D . , Beale , *Statistical Mechanics*, 3rd Edition, Elsevier, USA, (2011).
- (2) W. Greiner, L. Neise, and H. Stoker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer , New York , (1994).
- (3) Kerson Huang, *Introduction to Statistical Physics*, Taylor and Francis Inc., London, (2001).
- (4) Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw Hill Inc., USA, (1965).
- (5) Silvio Salinas , *Solution Manual for Introduction to Statistical Physics*, New York, (2001).
- (6) Lim Yung Kuo, *Problems and solutions of Thermodynamics and Statistical Mechanics*, World Scientific Publishing Co. , Pte. Ltd., (1990).
- (7) Peter Blümler, University of Kent at Canterbury, Course PH 605, entitled: “Thermal and Statistical Physics”.
- (8) W. David McComb. , *Study notes for Statistical Physics*, 1st Edition, Bookboon.com , (2015).

(9) Dalvit Diago A.R, J. Frastia , and I.D. Lawrie, Problems on Statistical Mechanics, Institute of Physics Publishing, Philadelphia, PA , (1999).

(10) Ryogo Kubo , Statistical Mechanics, North- Holland Publishing Company , Amsterdam, (1964).

(11) Donald A. McQuarie , Statistical Mechanics, Harper & Row Publishers, New York.

(12) David Tong, Statistical Physics, Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics, Cambridge, UK.

المراجع العربية:

(13) مناف عبد حسن ، الديناميكا الحرارية والميكانيك الإحصائي ، الطبعة الأولى ، دار صفاء للنشر والتوزيع ، عمان- الأردن (2004) .

(14) ابراهيم محمود ناصر ، مبادئ اساسية في الفيزياء الإحصائية ، جامعة البترول والمعادن ، الظهران – السعودية ، (2005).