الباب التاسع

دالة تجميع المستويات وتطبيقاتها

Partition Function and its Applications

الباب التاسع

دالة تجميع المستويات وتطبيقاتها

Partition Function and its Applications

I – دالة التجميع للمستويات المنفردة

Partition Function for Non-Degenerate states

سوف نستعرض هنا أهم دالة بالفيزياء الإحصائية، ألا وهي دالة تجميع المستويات "Z_{sp}"، حيث تعتبر حجر الأساس في حسابات خواص ودوال الديناميكا الحرارية. الدالة Z_{sp} لجسيم أحادي "Single particle" تسمى بالإنجليزية "Partition function" بمعنى "دالة تجزئ". والدالة مشتقة أصلاً من الكلمة الألمانية "Zustandsumme" وتعني تجميع الحالات (المستويات). لذلك فسوف نستخدم الترجمة الألمانية ونسميها "دالة تجميع المستويات"، أو باختصار "دالة التجميع".

الدالة Z_{sp} هي تجميع لمعامل بولتزمان $e^{-\beta\varepsilon_i}$ ولها الخواص التالية:

1- التجميع لجميع المستويات المجهرية المميزة للنظام ككل، بمعنى أن

$$Z_{\text{sp}} = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} . \qquad (1)$$

2- أو هي تجميع لجميع مستويات الطاقة المميزة للنظام ككل، بمعنى أن:

$$Z_{\text{sp}} = \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad (2)$$

3- تعتمد على خواص النظام وتركيبته المجهرية الإحصائية.

4- تعتمد على درجة حرارة النظام المطلقة من خلال المعامل β.

5- تتناسب مع حجم الغاز وذلك من خلال كثافة المستويات $g(\varepsilon)$ أو g_i.

6- قيمتها العددية تتغير من القيمة 1 إلى قيم فلكية.

دعونا نطبق العلاقة (1) لبعض الأمثلة المختلفة حتى نستخلص بعضا من الخواص الهامة لهذه الدالة.

مثال: اعتبر نظاما بسيطا يتكون من جسيمين. إذا وجد النظام في مستويين فقط للطاقة وهما 0 و ε مع الشرط، $g_1 = g_2 = 1$ ،

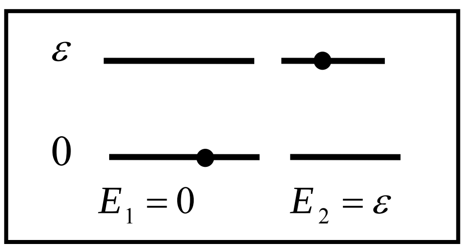
1- احسب Z_{sp}

2- احسب Z_2 في حالة أن الجسيمين مميزان (جسيمات بولتزمان).

3- احسب $Z_2^{\backslash}$ في حالة أن الجسيمين غير مميزين.

الحل: لتوضيح العلاقة بين دالة التجميع لجسيم وعدة جسيمات دعونا نحسب أولاً دالة التجمع لجسيم منفرد.

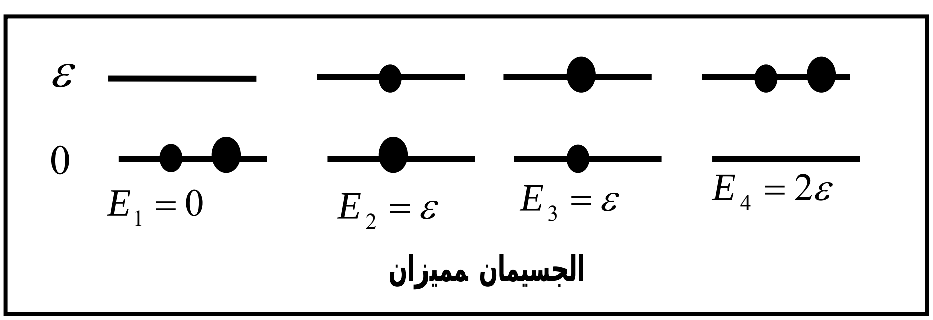
1- لجسيم واحد فقط نجد أن عدد الحالات المجهرية هم اثنتان كما بالشكل التالي:



لذلك نجد أن دالة التجميع هي:

$$Z_{\text{sp}} = \sum_{i=1}^{2} e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}$$
$$= e^{0} + e^{-\beta\varepsilon} = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$$

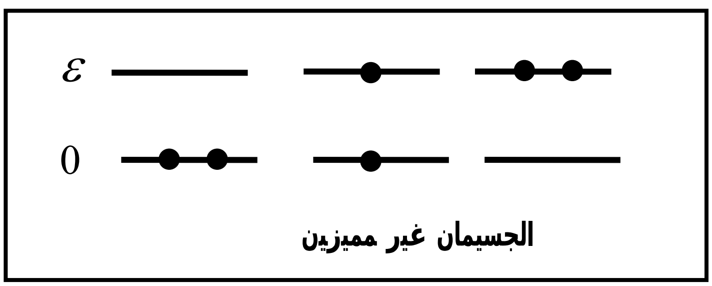
2 - في حالة أن الجسيمين مميزان نجد أن عدد الحالات المجهرية أربعة مستويات كما بالشكل التالي:



وتحسب دالة التجميع بالمعادلة

$$\begin{aligned} Z_2 &= \sum_{i=1}^{4} e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_4} \\ &= e^{-\beta(0+0)} + e^{-\beta(0+\varepsilon)} + e^{-\beta(\varepsilon+0)} + e^{\beta(-\varepsilon-\varepsilon)} \\ &= 1 + 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} = (1+e^{-\beta\varepsilon})^2 \\ &= \left(Z_{\text{sp}}\right)^2 \end{aligned}$$

3- وفي حالة أن الجسيمين غير مميزين نجد أنه يوجد ثلاثة مستويات مجهرية فقط كما بالشكل التالي:



وتحسب دالة التجميع بالمعادلة

$$\begin{aligned} Z_2^{\backslash} &= \sum_{i=1}^{3} e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} \\ &= e^{-\beta(0+0)} + e^{-\beta(0+\varepsilon)} + e^{\beta(-\varepsilon-\varepsilon)} \\ &= 1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} \\ &\neq \left(Z_{\text{sp}}\right)^2 \end{aligned}$$

من هذا المثال يتضح التالي: أنه في الحالة العامة للجسيمات التقليدية المميزة والمتطابقة فإن دالة التجميع لكل جسيم منفرد متساو. بالتالي فإن العلاقة بين دالة التجميع الكلية للجسيمات Z_N ودالة التجميع للجسيم المنفرد Z_{sp} تعطى بالعلاقة:

$$Z_N = \left(Z_{\text{sp}}\right)^N \qquad (3)$$

وهذا لا ينطبق على الجسيمات غير المميزة. ونلاحظ أيضاً أن القيم العددية لدالة التجميع في حالة الجسيمات المميزة اكثر من القيم العددية لدالة التجميع في حالة الجسيمات غير المميزة.

وعامةً فإنه للجسيمات غير المميزة نجد أن دالة التجميع تحسب من المعادلة التالية:

$$\boxed{Z_N = \frac{Z_{\text{sp}}^N}{N\,!}} \qquad (4)$$

ويصبح توزيع ماكسويل- بولتزمان بالشكل

$$n_i = N g_i \frac{e^{-\beta\,\varepsilon_i}}{Z_{\text{sp}}} \qquad (5)$$

والأن دعونا نعرف دالة التوزيع لماكسويل- بولتزمان بالصورة:

$$f\,(\varepsilon_i) = \frac{n_i}{g_i} = N\,\frac{e^{-\beta\,\varepsilon_i}}{Z_{\text{sp}}} \qquad (6)$$

وهي تعين متوسط عدد الجسيمات لكل مستوى كمي. وبالإمكان أيضاً أن نعرف النسبة:

$$P_i = \frac{n_i}{N} = g_i\,\frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{Z_{\text{sp}}}, \ \text{with}\ N \to \infty \qquad (7)$$

بأنها الاحتمالية العشوائية لوجود جسيم بالمستوى i، مع وجود الشرطين:

$$\sum_i P_i = 1 \quad \text{and} \quad \sum_i \varepsilon_i\,P_i = \overline{E}$$

والقيمة المتوسطة لأي كمية فيزيائية تأخذ الصيغة التجميعية:

$$\overline{f} = \frac{1}{N}\sum_i n_i f\,(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z_{\text{sp}}}\sum_i g_i f\,(\varepsilon_i)\,e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad (8)$$

واجب منزلي: باستخدام التعريف $P_i = \frac{n_i}{N}$ حيث $N \to \infty$ ، اثبت أن:

$$s = \frac{S}{N} = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \qquad (9)$$

مثال: نظام يتكون من ثلاثة مستويات للطاقة كالتالي: $\varepsilon_1 = 0$ ، $\varepsilon_2 = 100\, k_B$ ، $\varepsilon_3 = 200\, k_B$ ولهما الانتماءات $g_1 = 1$ ، $g_2 = 3$ ، $g_3 = 5$. احسب دالة التجميع Z_{sp} . احسب أيضاً الإسكان النسبي لكل مستوى ومتوسط الطاقة عند درجة الحرارة $T = 100\text{ K}$.

الحل: دالة التجميع تحسب من المعادلة

$$
\begin{aligned}
Z_{\text{sp}} &= \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \\
&= 1 + 3e^{-100\, k_B/100 k_B} + 5e^{-200\, k_B/100 k_B} \\
&= 1 + 3e^{-1} + 5e^{-2} = 2.78
\end{aligned}
$$

والإسكان النسبي لكل مستوى يعطي بالعلاقة

$$P_i = \frac{n_i}{N} = g_i \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z}$$

بالتالي احتمالية وجود الجسيم بكل مستوى يعطي بالقيم:

$$P_o = \frac{1}{Z} = 0.360, \quad P_1 = \frac{3e^{-1}}{Z} = 0.397, \quad P_2 = \frac{5e^{-2}}{Z} = 0.243$$

i	g_i	ε_i	$g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$	$P_i = g_i \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z_{\text{sp}}}$	$\varepsilon_i P_i$
0	1	0	1	0.360	0
1	3	$100\, k_B$	$3e^{-1}$	0.397	$39.7\, k_B$
2	5	$200\, k_B$	$5e^{-2}$	0.243	$48.6\, k_B$
			$Z_{\text{sp}} = 2.78$	$\text{Total} = 1$	$\overline{E} = 88.3\, k_B$

والطاقة المتوسطة:

$$
\begin{aligned}
\overline{E} &= \sum_i \varepsilon_i P_i = \left(0 \times P_0 + 100 \times P_1 + 200 \times P_2\right) k_B \\
&= 88.3\, k_B
\end{aligned}
$$

II– دالة التجميع للمستويات المتصلة

عندما تصبح المستويات متقاربة من بعضها البعض (متصلة)، نستطيع أن نستغنى عن دالة التجميع $Z_{\text{sp}} = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ بالتكامل التالي:

$$Z_{\text{sp}} = \int g(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon \qquad (1)$$

حيث $g(\varepsilon)$ هي كثافة المستويات (راجع الباب السادس، الفصل III) وتصبح الصورة العامة لدالة التجميع بالشكل:

$$Z_{\text{sp}} = \frac{1}{h^3} \int g(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon\, d^3 r \qquad (2)$$

حيث N هو عدد الجسيمات بالنظام. ε هي الطاقة الكلية للجسيم، r هي إحداثيات المكان له و $d^3 r$ هو عنصر الحجم في الفراغ ثلاثي الأبعاد.

للمستويات المتصلة تأخذ دالة التوزيع لماكسويل- بولتزمان الصورة:

$$f(\varepsilon) = \frac{N(\varepsilon)}{g(\varepsilon)} = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\int g(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon_i} d\varepsilon} \qquad (3)$$

مثال: استخدم المعادلة (2) لحساب دالة التجميع للغازات الأحادية الذرة (الغاز المثالي).

الحل: يمتلك الغاز المثالي طاقة حركية انتقالية فقط (نظراً لإهمالنا طاقة التفاعل بين الذرات). وحيث إن الغاز يشغل حيزاً كبيراً وتتقارب فيه مستويات الطاقة بحيث يمكن اعتبار أن دالة كثافة المستويات g_i دالة متصلة. ولذلك يمكننا أن نعوض عنها بالكمية $g(\varepsilon) d\varepsilon$ التي تعبر عن عدد الجزيئات التي تنحصر طاقاتها بين القيمتين ε و $\varepsilon + d\varepsilon$.

دعونا نبدأ بحساب دالة التجميع لجسيم منفرد Z_{sp}، من المعادلة (2) حيث كثافة المستويات تعرف بالمعادلة:

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

وبالتالي فإن:

$$Z_{\text{sp}} = \int_0^\infty g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon$$

$$= 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \left(k_B T\right)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty \sqrt{y} e^{-y} dy}_{\Gamma(3/2)=\frac{\sqrt{\pi}}{2}} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(k_B T\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$= V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}$$

ولعدد N من جسيمات ماكسويل المميزة نجد أن دالة التجميع الكلية هي:

$$\boxed{Z_N = \left(Z_{\text{sp}}\right)^N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2}} . \qquad (4)$$

وغالباً نستخدم اللوغارتم لدالة التجميع وتأخذ الصور:

$$\ln\left(Z_{\text{sp}}\right)^N = N \ln V + N \ln\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} , \qquad (4a)$$

$$= N \ln V + \frac{3}{2} N \ln\left(\frac{2\pi m k_B}{h^2}\right) + \frac{3}{2} N \ln\left(T\right) \qquad (4b)$$

حيث عرفنا $\beta = 1/k_B \mathrm{T}$. سوف تتضح أهمية هذه المعادلات عند استخدامها في حساب الكميات الفيزيائية للغاز المثالي (الغاز المخفف).

III – تطبيقات دالة التجميع للغاز المثالي

لقد وجد سابقاً أن خواص الغاز المثالي تُعرف بالكميات الفيزيائية مثل الضغط والطاقة الداخلية والحرارة النوعية. وقد تم حساب هذه الكميات من خلال الديناميكا الحرارية والنظرية الحركية. وهنا سوف نستخدم دالة التجميع، المعادلة (4)، لحساب الكميات السابقة.

i – حساب الضغط

يحسب ضغط الغاز المثالي كالتالي: بدءا من المعادلة (4)، نجد أن الطاقة الحرة لهلمهولتز تعطي:

$$F = -k_B T \ln\left(Z_{\text{sp}}\right)^N = -Nk_B T \ln\left(Z_{\text{sp}}\right)$$

ويحسب الضغط من العلاقة:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\beta} = Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{sp}}}{\partial V}\right)_{T,N} = Nk_B T \frac{\partial\{(4.a)\}}{\partial V}$$

$$= Nk_B T \frac{1}{V}$$

$$\Rightarrow \boxed{pV = Nk_B T}, \qquad (5)$$

وهي المعادلة العامة للغاز المثالي.

ii – حساب الطاقة الداخلية

تحسب الطاقة الداخلية للغاز المثالي من العلاقة:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta}\{(4.a)\}$$

$$= -\left(\frac{3}{2}\beta\left(-\frac{1}{\beta^2}\right)\right) = \frac{3}{2}\frac{N}{\beta} = \frac{3}{2}Nk_B T$$

$$\boxed{\Rightarrow U = \frac{3}{2}Nk_B T} \qquad (6)$$

ومنها نجد أن متوسط الطاقة الحركية لجسيم هي:

$$\boxed{\overline{E} = \frac{U}{N} = \frac{3}{2}k_B T} \qquad (7)$$

التي تتطابق مع قانون توزيع الطاقة المتساوي على درجات الحرية.

iii – حساب الحرارة النوعية

تحسب الحرارة النوعية للغاز المثالي من العلاقة:

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}Nk_B} \qquad (8)$$

ومنها نجد أنها كمية ثابتة ولا تعتمد على درجة الحرارة.

iv – حساب الإنتروبي

يحسب الإنتروبي كالتالي:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_B\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln T + S_0\right], \qquad (9)$$

حيث $S_0 = \frac{3}{2}\left[\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)+1\right]$ كمية ثابتة لا تعتمد على كل من درجة الحرارة T أو N أو V. المعادلة (9) تشبه المعادلات المشتقة سابقاً بقوانين الديناميكا الحرارية، التي لها الشكل:

$$s = c_v \ln T + R\ln v + s_o \qquad (10)$$

حيث استخدمنا التعريفات: $s = \frac{S}{n}$ و $R = \frac{Nk_B}{n}$. المعادلة (9) لإنتروبي الغاز المثالي تسمى بمعادلة "ساكور تيترود" . وبالرغم من بساطتها ولكنها غير صحيحة للأسباب التاليه:

1- عند النهاية $T \to 0$ نجد أن $\lim_{T\to 0} S \neq 0$ وهذا يتناقض مع القانون الثالث للديناميكا الحرارية الذي يفترض أن $\lim_{T\to 0} S = 0$ لأي نظام. هذا التناقض ناتج من أننا حسبنا دالة التجميع بواسطة صيغة التكامل وليس التجميع. وباستخدامنا لهذا التقريب فإننا نهمل (نستبعد) جميع المستويات ذات الطاقة $\varepsilon = 0$ عندما $T \to 0$، وهذه المستويات هي السائدة.

2- سوف تظهر لنا معضلة جبس الناتجة من عدم تمييز الجسيمات المجهرية، وسوف نتحدث عنها بالتفصيل بالملحق.

IV – أمثلة محاولة

1- إذا كانت قيم الطاقة الممكنة لنظام من الجسيمات هي:

$$E_i = i\,\varepsilon, \qquad i = 0,1,2,\cdots$$

أ- احسب دالة التجميع عندما $g_i = g = 1$.

ب- احسب الطاقة المتوسطة لهذه الجسيمات.

ت- اوجد نهاية الطاقة المتوسطة عندما $\varepsilon << k_B T$.

الحل:

أ- نعلم أن دالة التجميع تعطي بالعلاقة:

$$
\begin{aligned}
Z_{sp} &= \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\beta E_i} = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta E_i} \\
&= 1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + \cdots \\
&= 1 + x + x^2 + \cdots, \qquad x = e^{-\beta\varepsilon} < 1 \\
&= \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}}
\end{aligned}
$$

حيث إن التجميع هو لمتوالية هندسية لانهائية.

ب- الطاقة المتوسطة لهذه الجسيمات تحسب من العلاقة:

$$
\begin{aligned}
\overline{E} &= \frac{U}{N} = -\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_N \\
&= -\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}}\right)^N = -\frac{1}{N}\ln\left(1-e^{-\beta\varepsilon}\right)^{-N} \\
&= \frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(1-e^{-\beta\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1-e^{-\beta\varepsilon}} \\
&= \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}-1}
\end{aligned}
$$

ت- نهاية الطاقة المتوسطة عندما $\varepsilon << k_B T$ تحسب كما يلي:

$$
\overline{E} = \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}-1} \approx \frac{\varepsilon}{\not{1} + \beta\varepsilon + \cdots - \not{1}} \approx \frac{1}{\beta} = k_B T
$$

2- نظام يتكون من عدد N من المتذبذبات التوافقية، ولكل واحد منها كتلة m و تردد ν.

أ- اكتب الهملتونيان واحسب دالة التجميع التقليدية للنظام.

ب- إذا علم أن الطاقة ألاهتزازية هي:

$$E_n = (n + \tfrac{1}{2})h\nu, \qquad n = 0,1,2,\cdots$$

احسب دالة التجميع الكمية، وبرهن على أنه عندما $\frac{h\nu}{k_B T} \to 0$ فإن النتيجة تتطابق مع دالة التجميع التقليدية.

الحل

أ- لإحداثي أحادي نجد أن الهملتونيان للنظام يعطي بالمعادلة:

$$\hat{H}(p_x, q_x) = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2, \qquad \omega = 2\pi\nu$$

ومنها فإن دالة التجميع التقليدية الفردية تحسب كالتالي:

$$Z_{\text{sp}} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta H} \frac{dp_x dx}{h} = \frac{1}{h} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}} dp_x}_{\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m w^2 x^2}{2}} dx}_{\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}}}$$

$$= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}} = \frac{1}{\beta \hbar \omega}, \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

ولعدد N من المتذبذبات نجد أن دالة التجميع الكلية هي:

$$Z_N = \left(Z_{\text{sp}}\right)^N = \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right)^N$$

ب- في ميكانيكا الكم نجد أن طاقة المستويات تعطي بالصورة:

$$E_n = (n + \tfrac{1}{2})h\nu, \qquad n = 0,1,2,\cdots$$

وبالتالي فإن دالة التجميع الكمية هي:

$$Z_{\text{sp}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega}$$
$$= e^{-a} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-2na} = e^{-a}\left(\frac{1}{1-e^{-2a}}\right),$$
$$= \frac{1}{e^{a}-e^{-a}} = (2\sinh a)^{-1}$$

حيث $a = \beta\hbar\omega/2$ و استخدمنا مجموع المتوالية الهندسية (انظر الملحق A) بالخطوة الثانية. وعند النهاية $a \to 0$ نجد:

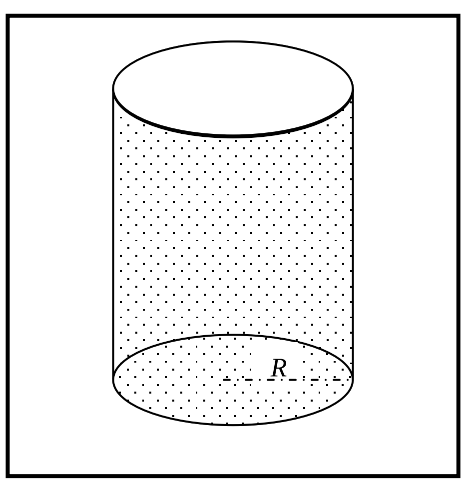
$$\left(e^{a}-e^{-a}\right)^{-1} \approx \left(1+a-1+a\right)^{-1} = \left(2a\right)^{-1} = \frac{1}{\beta\hbar\omega}$$

وهي نفس النتيجة التقليدية.

ولعدد N من المتذبذبات نجد أن دالة التجميع الكلية هي:

$$Z_N = \left(Z_{\text{sp}}\right)^N = \left(2\sinh a\right)^{-N}$$

3- نظام، يتكون من غاز مثالي، يتكون من عدد N من الذرات غير المميزة، لكل منها كتلة m، موجود بداخل اسطوانة لانهائية الارتفاع، نصف قطرها R، في المجال التثاقلي الأرضي فقط.



اوجد لهذا النظام:

أ- دالة التجميع،

ب- طاقة هلمهولتز الحرة،

ت- الحرارة النوعية.

الحل

أ- للغاز المثالي الذي يتكون من عدد N من الذرات في اسطوانة نصف قطرها R، فإن الهملتونيان للنظام يعطي بالمعادلة:

$$\hat{H}(p,z)=\left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m}+\frac{\hat{p}_y^2}{2m}+\frac{\hat{p}_z^2}{2m}\right]+mgz\,,$$

وحجم الإسطوانة هو:

$$\int d^3r=\underbrace{\int dxdy}_{\pi R^2}\int dz=\pi R^2\int dz$$

لذلك فإن دالة التجميع الفردية هي:

$$\begin{aligned}Z_{sp}&=\frac{1}{h^3}\int d^3r\,d^3p\,e^{-\beta\frac{p^2}{2m}-\beta mgz}\\&=\frac{\pi R^2}{h^3}\underbrace{\left(\int_0^\infty dz\,e^{-\beta mgz}\right)}_{\frac{1}{\beta mg}}\underbrace{\left(\int_{-\infty}^{\infty}dp_x\,e^{-\beta\frac{p_x^2}{2m}}\right)^3}_{\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}}\\&=\frac{R^2}{h^3}\frac{\sqrt{m}}{2g}\left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{5/2}\end{aligned}$$

وتكون دالة التجميع الكلية للذرات غير المميزة هي:

$$Z_N=\frac{1}{N!}\left(Z_{\text{sp}}\right)^N$$

ب- طاقة هلمهولتز الحرة تصبح:

$$F=Nk_BT\,\ln Z_N\approx Nk_BT\left[\ln N-1-\ln Z_{\text{sp}}\right]$$

ت- والحرارة النوعية هي:

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = \frac{5}{2}Nk_B$$

تمارين عامة

1- دالة التجميع، لنظام يحقق إحصاء ماكسويل بولتزمان، تأخذ الشكل:

$$Z = aVT^4$$

حيث a ثابت. احسب U و P و S لهذا النظام.

الحل: $U = 4Nk_BT\ , P = Nk_BT\ /V\ , S = Nk_B[5+\ln(aVT^4/N)]$

2- نظام يتكون من عدد N من الإلكترونات. إذا وجد النظام في مستويين فقط للطاقة وهما $\varepsilon_\downarrow = +\varepsilon$ و $\varepsilon_\uparrow = -\varepsilon$ مع الشرط، $g_1 = g_2 = 1$، تأكد من الحسابات التالية لهذا النظام:

Quantity (الكمية الفيزيائية)	Formula (الصيغة)
دالة التجميع	$Z_N = 2^N \cosh^N(a), \qquad a = \beta\varepsilon$
طاقة هلمهولتز	$F = -Nk_BT\ \ln(z) = -Nk_BT\ \ln\{2\cosh(a)\}$
الإنتروبي	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_B\left[\ln\{2\cosh(a)\} - a\tanh(a)\right]$
الطاقة الداخلية	$U = -\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}\right)_{V,N} = -N\varepsilon\tanh(a)$
الحرارة النوعية	$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} = \frac{Nk_Ba^2}{\cosh^2 a}$

3- نظام يتكون من عدد N من المتذبذبات التوافقية التقليدية، له قوة ارجاع تأخذ الشكل $F=-Kx^3$. إذا أخذت Z_{sp} الصورة $Z_{sp}=A\beta^q$ فاثبت أن $q=-3/4$ و $A=\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)\left(\frac{4}{K}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{2m\pi}{h^2}}$. ومنها اثبت العلاقات التالية:

$$F=-k_BT\ \ln Z_N=Nk_BT\left[\tfrac{3}{4}\ln\beta-\ln A\right]$$

$$P=-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T=0$$

$$S=-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_N=Nk_B\left[\tfrac{3}{4}\ln\beta+\ln A+\tfrac{3}{4}\right]$$

$$U=F+TS=\frac{3}{4}Nk_BT$$

$$C_V=-T\left(\frac{\partial^2F}{\partial T^2}\right)_V=\frac{3}{4}Nk_B$$

4- نظام يتكون من عدد N من الجسيمات غير المميزة مرتبطة بالعلاقة:

$$\varepsilon=c\left|p\right|,$$

حيث $c>1$ ثابت، p هي كمية الحركة، ε هي الطاقة. لهذا النظام اثبت العلاقات التالية:

$$Z_{sp}=\frac{1}{h^3}\underbrace{\int d^3r}_{V}\int d^3p\,e^{-\beta cp}=\frac{V}{h^3}4\pi\left(\int_0^\infty dpp^2e^{-\beta cp}\right)$$

$$=\frac{4\pi V}{h^3}\frac{\partial^2}{\partial(\beta c)^2}\underbrace{\left(\int_0^\infty dpe^{-\beta cp}\right)}_{\left(\frac{1}{\beta c}\right)}=\frac{8\pi V}{h^3}\left(\frac{1}{\beta c}\right)^3,$$

$$Z_N=\frac{1}{N!}Z_{sp}^N$$

$$F = -k_B T \ln Z_N = k_B T (N \ln N - N) - N k_B T \ln Z_{sp},$$
$$C_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{N,V} = -N k_B T \frac{\partial^2}{\partial T^2}(-3T \ln T)$$
$$= 3N k_B$$

5- نظام يتكون من عدد من الجسيمات غير المميزة مرتبطة بعلاقة طاقة المستويات بالشكل:

$$E_n = n\varepsilon, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

و $g_n = n+1$. لهذا النظام تحقق من الأتي:

أ- دالة التجميع:

$$Z_{\mathrm{sp}} = \sum_{n=0}^{\infty} g_i e^{-\beta E_i} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) e^{-\beta \varepsilon n} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) x^n, \quad x = e^{-\beta\varepsilon}$$
$$= \frac{d}{dx} \sum_{m=0}^{\infty} x^m, \qquad m = n+1,$$
$$= \frac{d}{dx}(1-x)^{-1} = (1-x)^{-2} = (1-e^{-\beta\varepsilon})^{-2}$$

ب- الطاقة المتوسطة

$$< E_i > = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{2\varepsilon}{1-e^{\beta\varepsilon}}$$

6- باستخدام دالة التجميع $Z_N = \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right)^N$ ، اشتق الكميات التالية:

$$F = -k_B T \ln Z_N = N k_B T \ln\left(\beta\hbar\omega\right)$$
$$\mu = k_B T \ln\left(\beta\hbar\omega\right)$$
$$P = 0$$

$$S = Nk_B \left[\ln\left(\beta\hbar\omega\right) + 1 \right]$$

$$U = Nk_B T = 2\left(\tfrac{1}{2} Nk_B T\right)$$

$$C_P = C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = Nk_B$$

7- باستخدام دالة التجميع $Z_N = \left(2\sinh a\right)^{-N}$ اشتق الكميات التالية (وذلك بالعلم أن $a = \beta\hbar\omega/2.$ و $\beta = 1/k_B T$):

$$F = -k_B T \ln Z_N = N\left[\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln\left(1 - e^{-2a}\beta\hbar\omega\right)\right]$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = N\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)\coth a = N\left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{2a} - 1}\right]$$

$$C_P = C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = Nk_B \frac{e^{2a}}{\left(e^{2a} - 1\right)^2}\left(2a\right)^2$$

$$S = \frac{U - F}{T} = Nk_B \left[a\coth a - \ln(2\sinh a)\right]$$

وعند النهاية $a \to 0$ اثبت أن

$$U = \frac{1}{2}\hbar\omega + Nk_B T$$

ملحق(9.A)
معضلة (مفارقة) جبس

(Gibbs' Paradox)

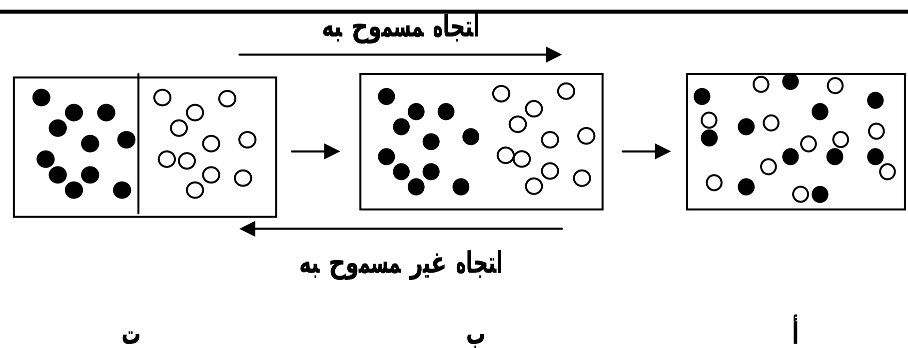
تظهر معضلة (مفارقة) جبس حينما يتم خلط كتل متطابقة من غاز مثالي. ولإيضاح هذه المعضلة دعونا نقوم بدراسة الحالتين التاليتين:

الحالة الأولى: خلط كتلتين مختلفتين من غاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة:

Mixing of two different ideal gases at constant temperature

نعلم أن عملية خلط كتلتين مختلفتين من الغاز هي عملية غير انعكاسية. ولتوضيح ذلك، اعتبر كميتين من غازين مختلفين، كما هو موضح في شكل (1)، لهما القيم (N_1,V_1,S_1,T) (الدوائر السوداء) و(N_2,V_2,S_2,T) (الدوائر البيضاء) محتويتين بداخل وعاء يفصلهما حاجز، انظر الشكل (1) ت. وعند إزالة الحاجز، كما في الشكل (1) ب، نجد أن الغازين يبدآن بالانتشار حتى يتوزعا بانتظام خلال الوعاء بأكمله ويختلطا، كما هو موضح في شكل (1) أ ويأخذ الغاز القيم (N,V,S_{mix},T) مع وجوب الشرط:

$$V = V_1 + V_2$$



شكل (1): اتجاه العمليات الفيزيائية

وكما علمنا سابقاً أن هذه العملية غير انعكاسية، أي أن لها اتجاها واحدا فقط، وهو من الشكل ت إلى الشكل أ. العملية الانعكاسية لهذا الانتشار، وهي انفصال الغازين وتجمعهما في منتصف الإناء مرة أخرى بعد اختلاطهما، لا تحدث أبداً.

ولحساب التغير في الإنتروبي في هذه العملية نتيجة للخلط نجد أن:

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_{mix} - (S_1 + S_2)\\ &= N_1 k_B \ln(V) + N_2 k_B \ln(V) - N_1 k_B \ln(V_1) - N_2 k_B \ln(V_2)\\ &= N_1 k_B \ln\left(\frac{V}{V_1}\right) + N_2 k_B \ln\left(\frac{V}{V_2}\right) > 0 \qquad (1)\end{aligned}$$

وهذه تتطابق مع القيم العملية.

على سبيل المثال نجد أنه عند القيم:

$$N_1 = N_2 = N,$$
$$V_1 = V_2 = \frac{V}{2}$$

فإن قيمة التغير في الإنتروبي هو:

$$\Delta S = 2Nk_B \ln 2$$

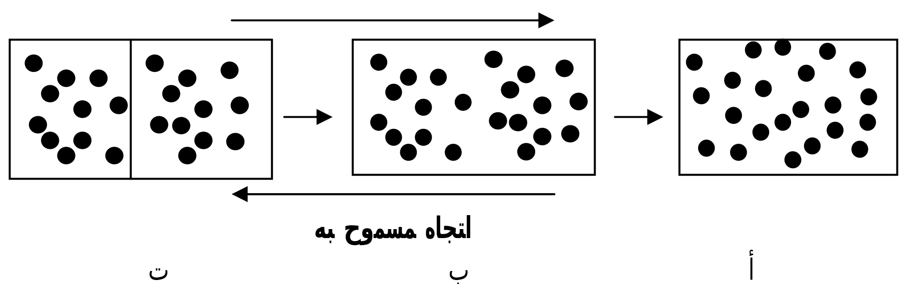
ولتفهم ما تم في هذه الحالة: نجد أن عملية الخلط أدت إلى انتشار الجزيئات خلال الحجم V (وهو مجموع الحجمين الابتدائيين). ومن الواضح أن عملية الخلط تمت بطريقة عشوائية وبالتالي نتج عنها زيادة الفوضى بالنظام. وحيث إن هذه العملية غير انعكاسية، فإن زيادة الإنتروبي تصبح منطقية. والخلط هنا يعبر عن عملية يتم فيها تبادل أماكن جزيئات غاز بجزيئات غازآخر. لذلك فإن كل عملية تبديل ينتج عنها خلق حالة جديدة، وبالتالي زيادة عدد الحالات المجهرية، أو بمعني آخر زيادة الإنتروبي.

الحالة الثانية: خلط كتلتين متطابقتين من غاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة:

Mixing of two identical ideal gases at constant temperature

إن عملية خلط كتلتين متطابقتين من غاز هي عملية انعكاسية، كما هو موضح في شكل (2). بالتالي فإن التغير في الإنتروبي يجب أن يكون مساوياً للصفر إذا تم الخلط أو لم يتم. ولهذا نجد أن:

$$\Delta S = S_{mix} - (S_1 + S_2) = 0$$



شكل (2): اتجاه العمليات الفيزيائية للكميات المتطابقة

هذه النتيجة تتفق مع النتائج العملية للعمليات الانعكاسية بالديناميكا الحرارية، ولكنها لا تتفق مع المعادلة (1) . وحيث أن المعادلة (1) لا تأخذ في الاعتبار هوية الجزيئات، فإنها تعطي نفس الزيادة في الإنتروبي كأن الجزيئات مختلفة (أو غير متشابهة).

ولتفهم ما تم في هذه الحالة: نجد أن الخلط يتم بين جزيئات متطابقة، بالتالي لن يتم خلق أي مستوى جديد. ولذلك فإن تطبيق معادلة (1) يغالي من تقدير عدد المستويات المسموح بها. هذه المغالاة ناتجة من أن النظرية التقليدية تتعامل مع جزيئات الغاز علي أنها جسيمات مميزة، حتى ولو كانت متطابقة. ولحل هذه المعضلة تم وضع دالة التجميع بالشكل:

$$Z = \frac{Z_{\rm sp}^{N}}{N\,!} \qquad \text{(A)}$$

حيث $Z_{\rm sp}$ هي دالة التجميع لجسيم مفرد. ومن (A) نجد أن:

$$\ln Z = N \ln Z_{\rm sp} - (N \ln N - N),$$

ومنها نحصل على:

$$\boxed{S = k_B N \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} k_B N \left[\ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) + \frac{5}{3}\right]} \qquad (2)$$

المعادلة (2) تسمي معادلة ساكور– تترود ولها جميع خواص الإنتروبي وتعطي الحل الصحيح بكلتا الحالتين السابقتين، ولكنها غير دقيقة عند درجات الحرارة المنخفضة جداً، كما سنرى لاحقاً.

مثال: باستخدام معادلة ساكور – تترود احسب التغير في الإنتروبي نتيجة خلط

أ- غازين مختلفين.

ب- غازين متطابقين.

وذلك عند درجة حرارة ثابتة.

الحل:

الحالة أ: بخلط كتلتين مختلفتين من الغاز المثالي عند درجة حرارة ثابتة نجد أن الإنتروبي لكل غاز قبل الخلط هو:

$$S = S_1 + S_2,$$

$$S_i = k_B N_i \ln\left(\frac{V_i}{N_i}\right) + \frac{3}{2} k_B N_i \left[\ln\left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2}\right) + \frac{5}{2}\right], \quad i = 1, 2 \qquad (3)$$

وبعد الخلط، مع وجوب الشرط $V = V_1 + V_2$، نجد أن الإنتروبي هو:

$$S_{mix} = \sum_{i=1}^{2} \{k_B N_i \ln\left(\frac{V}{N_i}\right) + \frac{3}{2} k_B N_i \left[\ln\left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2}\right) + \frac{5}{3}\right]\} \qquad (4)$$

وبطرح المعادلتين (3) و(4) نحصل علي المعادلة (1)، كما هو متوقع.

الحالة ب: خلط كتلتين متطابقتين من الغاز المثالي عند درجة حرارة ثابتة، حيث $m_1 = m_2 = m$.

وباعتبار أن الكثافة متساوية، بمعني أن $\frac{N}{V} = \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$، لذلك فإن:

$$S'_{mix} = k_B N \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} k_B N \left[\ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) + \frac{5}{3}\right] \qquad (5)$$

ومن المعادلتين (3) و(5) نجد التغير في الإنتروبي نتيجة للخاط هو:

$$\Delta S = S'_{mix} - (S_1 + S_2) = Nk_B \ln(\frac{V}{N}) - N_1 k_B \ln(\frac{V_1}{N_1}) - N_2 k_B \ln(\frac{V_2}{N_2})$$

$$= k_B (N - N_1 - N_2) \ln\left(\frac{V}{N}\right) = 0$$

ومنه نجد أن $\Delta S = 0$ لخاط كميتين متطابقتين لهما نفس الكثافة. وهذه هي النتيجة المنطقية لهذه الحالة.

والملخص هنا: أنه باستخدام دالة التجميع (A) نجد أن معضلة جبس قد حلت، وهو المطلوب.
