

Nature of Thermodynamics

المحتويات

الباب الأول
طبيعة الديناميكا الحرارية

الصفحة	العنوان	الفصل
3	تعريفات	I
6	المتغيرات الديناميكية الحرارية	II
10	العمليات والدورات بالديناميكا الحرارية	III
13	الوحدات	IV
14	درجة الحرارة والقانون الصفري	V
15	تمارين عامة	VI
17	ملحق (1.A) التغير التفاضلي للحالة	VII
19	ملحق (1.B) معادلات الحالة الغازية	VIII

الباب الثاني

علاقات أساسية بالديناميكا الحرارية

الصفحة	العنوان	الفصل
22	القانون الأول للديناميكا الحرارية	I
24	القانون الثاني للديناميكا الحرارية	II
27	دوال أخرى للديناميكا الحرارية	III
27	i طاقة لمهولتز الحرة	
28	ii دالة جيبس	
28	علاقات ماكسويل	IV
29	القانون الثالث للديناميكا الحرارية	V
30	ملخص لقوانين الديناميكا الحرارية	VI

الباب الثالث

الديناميكا الحرارية الإحصائية

الصفحة	العنوان	الفصل
٣٣	نموذج العملة والتوزيع الأكثر احتمالاً	I
٤٠	العالم المجهري وميكانيكا الكم	II
٤١	i تكميم الشحنة	
٤١	ii المظهر الجسيمي للطاقة	
٤١	iii ازدواجية الجسيم والموجه	
٤٢	iv مبدأ بور المتمم	
٤٢	v مبدأ الشك (عدم اليقين)	
٤٢	vi الفراغ الطوري	
٤٣	vii تكميم الطاقة	
٤٦		
٥٣	كثافة المستويات	III
٥٦	ملحق (3.A) الجسيمات المتطابقة	IV

الباب الرابع

الديناميكا الحرارية الإحصائية للحالات المجهرية

الصفحة	العنوان	الفصل
٦٥	الحالات المجهرية للنظام	I
٧٦	أمثلة متنوعة	II
٧٨	تمارين عامة	III

الباب الخامس
الإحصاء التقليدي لماكسويل - بولتزمان

الصفحة	العنوان	الفصل
٨٠	فرضيات الإحصاء التقليدي لماكسويل - بولتزمان	I
83	i المستويات المنفردة (وحيدة الانتماء)	
84	ii المستويات متعددة الانتماء	
٨٦	علاقات هامة	II
٨٦	i حساب المعامل e^α	
٨٦	ii تفاضلات مهمة	
٨٧	iii حساب الطاقة المتوسطة	
٨٧	iv حساب الضغط المتوسط	
٨٨	v حساب الإنتروبي	
٨٨	vi حساب المعامل β	
٨٨	vii حساب طاقة هلمهولتز الحرة	
٨٩		
٩٠		
٩١	تمارين عامة	III

الباب السادس
دالة تجميع المستويات وتطبيقاتها

الصفحة	العنوان	الفصل
٩٤	دالة التجميع للمستويات المنفردة	I
٩٩	دالة التجميع للمستويات المتصلة	II
١٠٠	تطبيقات دالة التجميع للغاز المثالي	III
١٠١	i حساب الضغط	
١٠١	ii حساب الطاقة الداخلية	
١٠١	iii حساب الحرارة النوعية	
١٠٢	iv حساب الإنتروبي	
١٠٢		
١٠٣	أمثلة محلولة	IV
١١١	تمارين عامة	V

الباب السابع
دالة توزيع السرعات لماكسويل - بولتزمان

الصفحة	العنوان	الفصل
--------	---------	-------

Nature of Thermodynamics

١١٧	التوزيع الإحصائي لسرعة الجزيئات	I
	i حساب السرعة المتوسطة للجزيئات (v_{av})	
١١٨	ii حساب متوسط مربع سرعة الجزيئات ($\overline{v^2}$)	
١١٩	iii حساب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات للجزيئات (v_{ms})	
١١٩	iv حساب السرعة الأكثر احتمالاً للجزيئات (v_{mps})	
	v مبدأ تساوي توزيع الطاقة	
١٢٠	vi توزيع السرعات باتجاه احد المحاور	
2١٢	vii عدد الجزيئات في مدى سرعة معينة	
١٢٢		
١٢٤		
١٢٦	تمارين عامة	II

الباب الثامن

دالة التجميع للجزيئات ثنائية الذرات

STATISTICAL MECHANICS OF DIATOMIC GASES

الصفحة	العنوان	الفصل
١٣٠	النمط الاهتزازي	I
١٣٣	النمط الدوراني	II
١٣٥	i درجات الحرارة المنخفضة	
	ii درجات الحرارة المرتفعة	

١٣٦		
١٤٠	تمارين عامة	III

الباب التاسع إحصاء المواد المغناطيسية

الصفحة	العنوان	الفصل
١٤٤	الوصف النوعي للتمغنت	I
١٤٥	الوصف الكمي للتمغنت	II
١٤٧	نظرية لانجفن للمغناطيسية	III
150	i حساب الطاقة الداخلية	
151	ii حساب الحرارة النوعية	
152	iii حساب الإنتروبي	
153	iv حساب العزم المغناطيسي الكلي \bar{M}	
154	ملحق (9.A) العزم المغناطيسي لثنائي القطب	IV

الباب الحادي عشر تطبيقات إحصاء بوز - أينشتين

الصفحة	العنوان	الفصل
--------	---------	-------

١٧٦	إشعاع الجسم الأسود	I
4١٨	تكثيف بوز – أينشتين	II
189	خواص غاز البوزون المثالي	III
١٩٠	i حساب الطاقة الداخلية	
190	ii حساب الحرارة النوعية	
191	iii حساب الإنتروبي	
192	iv حساب دالة هلمهولتز	
192	v حساب الضغط	

الباب الثاني عشر
الحرارة النوعية للأجسام الصلبة

الصفحة	العنوان	الفصل
١٩٤	النموذج التقليدي	I
١٩٦	نظرية أينشتاين	II
١٩٨	نظرية ديبي	III
202	i عند درجات الحرارة المرتفعة جداً	
٢٠٣	ii عند درجات الحرارة المنخفضة جداً	
٢٠٦	أمثلة عامة	IV

الباب الثالث عشر
خصائص جسيمات فيرمي - ديراك المثالية

الصفحة	العنوان	الفصل
210	دالة فيرمي	I
٢١٣	غاز ذو مستويات منفصلة تماماً	II
٢١٥	i حساب الطاقة الداخلية	
٢١٦	ii حساب الإنتروبي	
	iii حساب معادلة الحالة	

235	جدول للتفاضلات البسيطة	viii	
236	متطابقات رياضية عامة	ix	
237	تكاملات مهمة	x	
239	التباديل والتوافيق والاحتمالات		B
239	التباديل	i	
243	التوافيق	ii	
244	الاحتمالات	iii	
245	توزيع ذي الحدين	iv	
٢٤٦	معاملات لاجرانج الغير معينة		C
٢٤٨	الدوال الزائدية		D

الباب الأول
طبيعة الديناميكا الحرارية

الصفحة	العنوان	الفصل
3	تعريفات	I
6	المتغيرات الديناميكية الحرارية	II
10	العمليات والدورات بالديناميكا الحرارية	III
13	الوحدات	IV
14	درجة الحرارة والقانون الصفري	V
15	تمارين عامة	VI
17	ملحق (1.A) التغير التفاضلي للحالة	VII
19	ملحق (1.B) معادلات الحالة الغازية	VIII

Nature of Thermodynamics

الباب الأول

طبيعة الديناميكا الحرارية

Nature of Thermodynamics

وفي هذا الباب نستعرض بعض من التعريفات المهمة المتعلقة بدراسة منهج الديناميكا الحرارية والإحصائية، حيث تستخدم هذه التعريفات بكثرة خلال الأبواب القادمة. وقبل أن نسترسل في التعريفات دعونا نبدأ بسؤال مهم وهو: ما هو علم الديناميكا الحرارية؟ والجواب هو أن علم الديناميكا الحرارية يختص بدراسة الطاقة، وخاصةً الطاقة الانتقالية (energy-in-transit) على شكل حرارة (Q , Heat) أو شغل (W , Work). وهو علم استقرائي أي تجريبي (empirical)، بمعنى أن قوانينه مبنية على التجارب العملية. لذلك فهو يعتمد على عدد قليل من الخواص العينية (Macroscopic properties) التي نستطيع أن نشاهدها ونلمسها، مثل درجة الحرارة (T)، والحجم (V)، والضغط (P)، والحرارة النوعية (C). هذه الكميات المنظورة، أي العينية، من السهل قياسها للنظام تحت المعاينة ولا تتطلب وضع فرضيات تفصيلية عن التركيب الداخلي (Internal structure)، أي المجهرى (Microscopic)، للمادة. وتلعب درجة الحرارة (Temperature) وتأثيرها على المتغيرات العينية دوراً رئيسياً في الديناميكا الحرارية. ولإيجاد قيم تجريبية قياسية فإن علم الديناميكا الحرارية يدرس النظام عند حالات الاتزان (Equilibrium states) فقط ولا يهتم بكيفية أو زمن الوصول إلى هذه الحالة. ويمكن استخدام هذه الكميات المقاسه لتعيين قيم بعض الكميات غير القابلة للقياس مباشرة، مثل الإنتروبيا (S)، والطاقة الداخلية (U)، والمحتوى الحراري (H)،.... والتي سوف تناقش في الأبواب القادمة.

Nature of Thermodynamics

I – تعريفات

إن علم الديناميكا الحرارية يختص بدراسة خواص الاتزان (Equilibrium properties) النظام (System) معين بحيث تكون درجة الحرارة هي المتغير الأساسي والمهم.

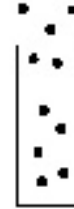
والنظام في علم الديناميكا الحرارية هو جزء من العالم المادي (الملموس) وهو الشيء الذي نتحدث عنه دائماً في دراستنا العملية. فمن الممكن أن يكون النظام خزان للهواء، أو قطعة معدنية، أو مغناطيس وهكذا. ويجب ألا يتفاعل النظام كيميائياً مع الوعاء الذي يحتويه وإلا أصبح الوعاء من النظام أيضاً. وبإمكان النظام أن يتبادل الطاقة (أو المادة) مع أنظمة أخرى والتي تكون الوسط المحيط (Surrounding, Environment) للنظام المعين. والنظام مع الوسط المحيط به يشكلان ما يسمى كون النظام (Universe).



ت- نظام معزول



ب- نظام مغلق



أ- نظام مفتوح

شكل (١) تصنيف الأنظمة

وتصنف الأنظمة إلى:

١- نظام مفتوح (Open system): هو النظام الذي يسمح بتبادل الطاقة والمادة مع الوسط المحيط به. انظر الشكل (١) أ، حيث يسمح الدورق بتبادل الطاقة والمادة مع الوسط المحيط به. وكمثال لذلك تكون البلورات في المحاليل. والطاقة هنا تعني أي شكل من أشكال الطاقة المعروفة.

Nature of Thermodynamics

٢- **نظام مغلق** (Closed system): هو النظام الذي لا يسمح بتبادل المادة ولكنه يتبادل الطاقة مع الوسط المحيط به. انظر الشكل (١) ب، حيث يسمح الدورق المغلق تماماً بتبادل الطاقة (بالتسخين أو التبريد) مع الوسط المحيط به، ولا يسمح بهروب أو دخول الغاز.

٣- **نظام معزول** (Isolated system): هو النظام الذي لا يسمح بتبادل الطاقة أو الكتلة مع الوسط المحيط به، وهو معزول تماماً عن أي أنظمة أخرى. انظر الشكل (١) ت، حيث لا يسمح الدورق بتبادل الطاقة أو المادة مع الوسط المحيط به. مثال على ذلك الترمس، فهو تقريباً يحتفظ بالمادة والطاقة (الحرارة) لفترة طويلة.

وبدراستنا الإبتدائية للديناميكا الحرارية سنفترض أن جميع الأنظمة تتكون من ذرات وجزيئات متعادلة كهربياً. بالإضافة إلى هذا فإن جميع القوي (كهربية أو مغناطيسية أو سطحية) ستكون مهملة.

في الأمثلة التالية سنصنف الأنظمة التالية إما مفتوحة، مغلقة أو معزولة:

مثال ١. كتلة من الغاز في وعاء ذو حواجز صلبة غير منفذة للمادة ومنفذة للحرارة.

الحل: (نظام مغلق).

مثال ٢. كتلة من الغاز في وعاء ذو حواجز صلبة غير منفذة للمادة أو الحرارة، مثل الترمس.

الحل: (نظام معزول).

مثال ٣. محلول سكري مغلف بغشاء منفذ للمادة فقط ومغمور في وعاء كبير من الماء

الحل: (نظام مفتوح).

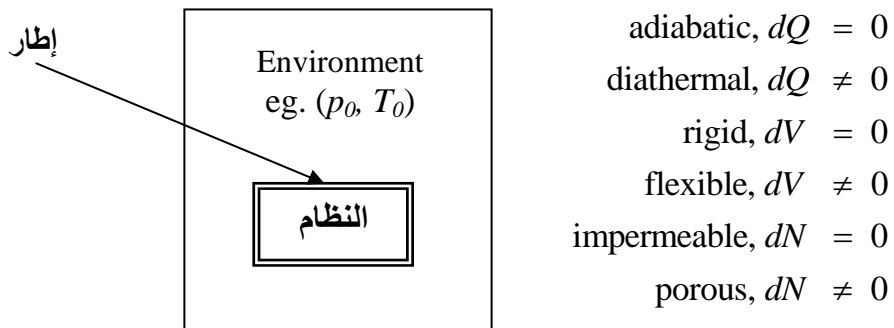
Nature of Thermodynamics

وبين النظام والوسط المحيط والذي يتم من خلاله تبادل الطاقة أو المادة يوجد حد فاصل يسمى **بحاجز (طار) النظام (System wall)** وهناك أنواع عدة من الحواجز نذكر منها التالي:

١- **الحاجز الأديباتيكي (أو الكظمي) (Adiabatic wall)** هو الحاجز الذي لا يسمح بأي تبادل حراري بين النظام والوسط المحيط به. والكلمة أديباتيك مشتقة من الكلمة اليونانية (Adiabatos) وتعني عدم المرور.

ملحوظة: النظام المعزول هو نظام أديباتيكي ولكن النظام ذو الحاجز الأديباتيكي غير ملزم بأن يكون نظاماً معزولاً. بالإمكان أيضاً حدوث التأثيرات الميكانيكية من خلال الحاجز الأديباتيكي. على سبيل المثال، يمكن إضافة أو إزالة المادة ويمكن للحجم أن يتغير و بالإمكان تطبيق مجال مغناطيسي، .. الخ.

٢- **الحاجز الثنائي الحراري (Diathermal wall)**: هو الحاجز الذي يسمح بتبادل الحرارة بحرية تامة، والكلمة مشتقة من الكلمة اليونانية (Diathermos) وتعني المرور الحراري. وهناك حواجز أخرى موضحة بالشكل (٢)، مثل الحاجز الثابت (rigid) والحاجز المرن أو المتحرك (flexible) والحاجز غير النفاذ (impermeable) والحاجز المسامي (porous).



شكل (٢) بعض من الحواجز المهمة

Nature of Thermodynamics

II – المتغيرات الديناميكية الحرارية

يوجد بعض الكميات الفيزيائية التي تستخدم لوصف السلوك المنظور للمادة وتسمى خواص (Properties) (أو تسمى متغيرات ديناميكية حرارية أو إحداثيات ديناميكية حرارية)، وهي خواص ملحوظة للنظام وبالإمكان حسابها، وهي:

درجة الحرارة (T): تعبر على الجهد الحراري (Thermal potential) - وهي تستخدم كمقياس للسخونة والبرودة للمادة. وبمعنى أعمق، هو مقياس لمتوسط طاقة الحركة التي تمتلكها جزيئات النظام.

الضغط (P): يعبر على الجهد الميكانيكي (Mechanical potential) - وهي القوة العمودية لوحدة المساحات.

الحجم (V): يعبر على الإزاحة الميكانيكية (Mechanical displacement) - وهي كمية الفراغ التي تحتلها المادة.

الإنتروبي (S): تعبر على الإزاحة الحرارية (Thermal displacement) - وهي مقياس لعشوائية النظام (Disorder of the system).

الطاقة الداخلية (U): هي مجموع طاقتي الحركة والجهد لمكونات النظام (غالباً من الذرات والجزيئات).

وهناك أيضاً بعض الخواص الثانوية مثل:

المحتوى الحراري (H): هي مجموع الطاقة الداخلية وحاصل ضرب الحجم والضغط. رياضياً تكتب:

$$H = U + PV$$

Nature of Thermodynamics

الحرارة النوعية (C_p أو C_v): وهي الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة وحدة واحدة من المادة درجة واحدة تحت ظروف معينة. وتعرف الحرارة النوعية عند ضغط ثابت بالعلاقة:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

و الحرارة النوعية عند حجم ثابت بالعلاقة:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

ملحوظة: تستخدم الكمية C_p بكثرة في حالة الموائع (Fluid) والمواد الصلبة (Solid) حيث أنهم غير قابلين للانضغاط (Incompressible).

وتنقسم الخواص إلى قسمين أساسيين وهما:

١- **خواص شاملة أو تجميعية (Extensive)**، تتناسب مع كتلة المادة، ومن أمثلتها الحجم: فكلما تضاعفت الكتلة تضاعف حجمها (باعتبار أن الكثافة ثابتة). ومنها أيضاً (S, U, H, \dots).

٢- **خواص مركزة (Intensive)**، لا تعتمد على كتلة المادة. درجة الحرارة كمثال لا تتأثر بتغير الكتلة وكذلك الضغط والكثافة (ρ) يعتبران من الخواص المركزة.

ويمكن للصفة الشاملة أن تتحول إلى صفة مركزة وذلك بالقسمة على الكتلة، وعندها تسمى القيمة النوعية.

حالة النظام (State of a system): تعرف بأنها شرط محدد (معرف) بمجموعة من الخواص مثل الضغط والحجم ودرجة الحرارة. في الغالب يمكن تعريف الحالة الديناميكية الحرارية لنظام أحادي المركبات من خلال متغيران مستقلان.

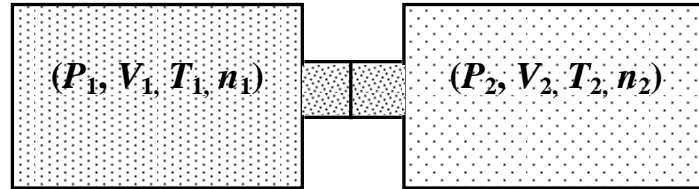
Nature of Thermodynamics

حالة الاتزان (Equilibrium state): هي الحالة التي تكون فيها خواص النظام - ككل - متناسقة ولا تتغير مع الزمن. والنظام يمكن أن يتكون من مركبين أو أكثر. على سبيل المثال، إذا بدأنا نظامنا بجسمين مختلفين، معزولين وبينهما حاجز كما بالشكل (٣)، ومعرّفين بالقيم (P_1, V_1, T_1, n_1) و (P_2, V_2, T_2, n_2) ، فإن حالات الاتزان بين النظامين تتكون من:

$$١- \text{اتزان حراري (Thermal equilibrium)} ، \Delta T = T_1 - T_2 = 0$$

$$٢- \text{اتزان ميكانيكي (Mechanical equilibrium)} ، \Delta P = P_1 - P_2 = 0$$

$$٣- \text{اتزان كيميائي (Chemical equilibrium)} ، \Delta n = n_1 - n_2 = 0$$



شكل (٣) حالة الاتزان بين نظامين ١، ٢.

فإذا افترضنا أن الجسمين مختلفين في درجة الحرارة، مثلاً احدهما ساخن والأخر بارد، فحالة الاتزان الحراري بين الجسمين تعني أن الجسمين وصلاً إلى نفس درجة الحرارة النهائية، أو بمعنى آخر: أن كمية الحرارة التي فقدت من الجسم الساخن تتساوي مع كمية الحرارة المكتسبة بواسطة الجسم البارد.

حالة عدم الاتزان (Non-equilibrium state): تخص النظام الذي به تدرج في الخواص، وصفاته تتغير مع الزمن (مثال على ذلك الغلاف الجوي والمحيطات).

Nature of Thermodynamics

متغيرات الحالة (State variables) هي خواص تصف حالة الاتزان، مثل الضغط والحجم ودرجة الحرارة.

معادلة الحالة (Equation of state) هي علاقة دالية بين متغيرات الحالة لنظام في حالة اتزان. مثال لذلك القانون العام للغازات المثالية:

$$PV = aT$$

حيث a هو ثابت سوف يعرف لاحقاً.

وفي منهجنا المبسط للفيزياء سوف نستخدم التعبير " تغيير الحالة " عامةً للدلالة على الانتقال من الحالة السائلة إلى الغازية، أو من الحالة الصلبة إلى السائلة..الخ. وبالديناميكا الحرارية فإن هذا التغيير يدل على تغيير في الطور (Change of phase) أو تحول في الطور (Phase transformation).

إذا اعتبرنا أن المتغيرات الضغط والحجم ودرجة الحرارة هم من خصائص حالة النظام، فإن معادلة الحالة تأخذ الشكل:

$$f(P, V, T) = 0$$

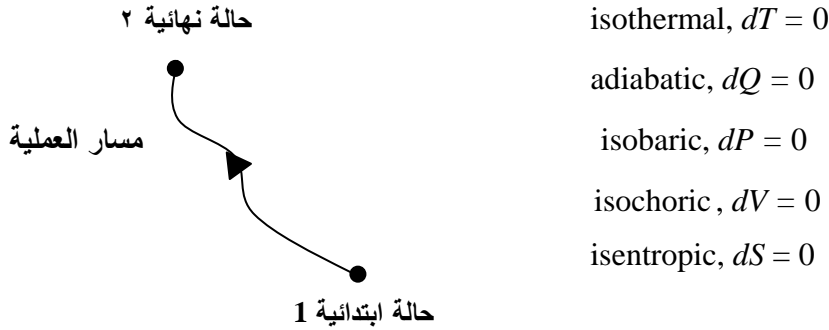
هذه العلاقة تقلل عدد المتغيرات المستقلة للنظام من ثلاثة إلى اثنين. الدالة f تفترض أنها معطاة كجزء من مواصفات النظام. جرت العادة على وصف الحالة للنظام بواسطة نقطة في الفضاء ذو الثلاثة أبعاد $P-V-T$. ولهذا فإن معادلة الحالة تعرف سطح في هذا الفراغ وأي نقطة تقع على هذا السطح تمثل حالة اتزان. وتُعرف كل حالة في الديناميكا الحرارية تلقائياً بأنها حالة متزنة إلا إذا ذكر غير ذلك.

Nature of Thermodynamics

III – العمليات والدورات في الديناميكا الحرارية

(Thermodynamic Processes and Cycles)

العملية الديناميكية الحرارية (Thermodynamic process) هي ببساطة مجموعة من الأحداث المتتالية، ويعبر عنها بالتغير في حالة النظام بين حالتين ابتدائية ونهائية بدلالة المسار، كما بالشكل (٤). ويعرف المسار (*path*) بأنه تسلسل في حالات الاتزان التي يمر خلالها النظام.



شكل (٤) معظم العمليات الحرارية المعرفة بين حالتين، ابتدائية ١ ونهائية ٢.

وتنقسم العمليات إلى:

- ١ – عملية دائرية (مغلقة) (Cyclic process): هي العملية التي تكون فيها الحالة الابتدائية والنهائية للنظام متطابقتان.
- ٢ – عملية شبه ساكنة (Quasi-static process): هي عملية تحدث ببطء، وعند كل لحظة يحيد النظام بكمية ضئيلة جدا عن حالة الاتزان.

Nature of Thermodynamics

٣- عملية انعكاسية (Reversible process) : هي العملية التي يمكن عكس اتجاهها مع إحداث تغيرات بكمية بسيطة لبعض خواصها. وهي عملية شبه ساكنة بمعنى أنه لا يوجد قوى تسبب فقد للطاقة كاحتكاك مثلاً.

٤- عملية غير انعكاسية (Irreversible process) وهي مرتبطة بالتغيرات الملموسة في الخواص نتيجة احتواء المسار على قوى تسبب فقد الطاقة. وفي العمليات غير الانعكاسية لا يعود النظام أو الوسط المحيط به إلى حالته الابتدائية. وبشكل عام جميع العمليات الطبيعية ما هي إلا عمليات غير انعكاسية.

ملحوظة: كل العمليات الانعكاسية هي شبه ساكنة، ولكن العمليات الشبه ساكنة ليس من الضروري أن تكون انعكاسية. كمثال على ذلك: التسرب البطيء للغاز من إطار العربة يعتبر عملية شبه ساكنة ولكنها غير انعكاسية. ونجد أن العملية الانعكاسية هي عملية مثالية (لا توجد في الطبيعة) وذلك لوجود الاحتكاك بشكل عام. وفي غالبية العمليات المرتبطة بالغازات المثالية نجد أن PV^r هي كمية ثابتة. تظل بعض الخواص للنظام ثابتة ولا تتغير.

١- العملية ذات الضغط الثابت ($\Delta P = P_f - P_i = 0, r = 0$): وتسمى أيزوبارك (Isobaric process).

٢- العملية ذات الحجم الثابت ($\Delta V = V_f - V_i = 0, r = \infty$): وتسمى أيزوكورك (Isochoric) أو أيزوفولماترك (Isovolumetric).

٣- العملية ذات درجة حرارة ثابتة ($\Delta T = T_f - T_i = 0, r = 1$): وتسمى أيزوثيرمال (Isothermal).

٤- العملية ذات إنتروبي ثابت ($\Delta S = S_f - S_i = 0$): وتسمى أيزينتروبك (Isentropic).

Nature of Thermodynamics

أمثلة: باستخدام المصطلحات المعرفة في هذا الفصل ميز العمليات التالية بأكمل صورة.

١. درجة حرارة غاز موضوع في اسطوانة لها مكبس خال من الاحتكاك تزداد ببطء مع ثبوت الضغط.

الحل: (أيزوبارك وانعكاسية و شبه ساكنة)

٢. غاز موجود في اسطوانة ولها مكبس يتمدد ببطء "مع ثبوت درجة الحرارة" ، ويوجد احتكاك بين المكبس وجدران الاسطوانة.

الحل: (أيزوثيرمال وغير انعكاسية و شبه ساكنة)

٣. غاز موضوع باسطوانة مع مكبس خال من الاحتكاك ويُضغظ بسرعة.

الحل: (غير انعكاسية وأديباتيكي لو كان التغيير سريعاً بحيث لا يسمح بالتبادل الحراري)

٤. قطعة معدنية ساخنة ترمى في ماء بارد (بفرض أن المعدن هو النظام بحيث لا يتمدد أو ينكمش).

الحل: (غير انعكاسية وأيزوكورك)

٥. بندول مثبت خال من الاحتكاك يتأرجح للأمام والخلف.

الحل: (انعكاسية وأيزوثيرمال وأيزوبارك)

٦. طلقة توقفت داخل الهدف.

الحل: (غير انعكاسية وأديباتيكي)

Nature of Thermodynamics

IV – الوحدات (Units)

سوف نستخدم النظام الدولي للوحدات (ويُرمز له بالرمز SI). إن هذا النظام مبني على الوحدات الأساسية للطول (Length) والكتلة (Mass) والزمن (Time) وهي المتر (m) ، الكيلوجرام (kg)، والثانية (s) على الترتيب. والجدول التالي يبين بعض من وحدات النظام SI المستخدمة في علم الديناميكا الحرارية.

الكمية	رمز الوحدة	الكمية	رمز الوحدة
الطول (L)	m	الكتلة (M)	kg
الزمن (t)	s	السرعة (v)	m.s ⁻¹
التسارع ($a = \frac{dv}{dt}$)	m.s ⁻²	القوة ($F = ma$)	N = kg.m.s ⁻²
المساحة (A) الحجم (V)	m ² m ³	الضغط ($P = \frac{F}{A}$)	Pa = N.m ⁻² (باسكال)
الشغل (W) أو الطاقة (E) أو كمية الحرارة (Q)	J = N.m (جول)	القدرة ($\frac{E}{t}$)	W = J.s ⁻¹ (وات)
درجة الحرارة (T)	(كلفن K)	الحرارة النوعية	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹

الوحدات الأخرى شائعة الاستعمال للضغط هي:

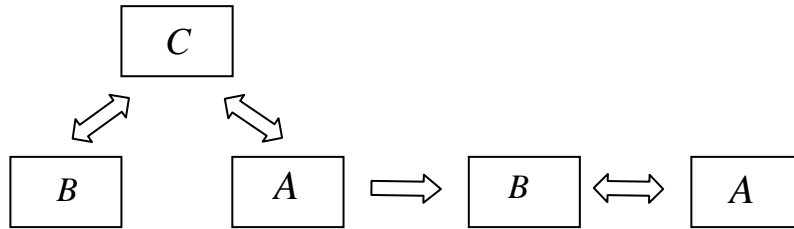
$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa},$$

$$1 \text{ atmosphere (atm)} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa},$$

$$1 \text{ torr} = 133.3 \text{ Pa}.$$

V- درجة الحرارة والقانون الصفري للديناميكا الحرارية

تعتبر درجة الحرارة خاصية أكثر دقة، من الضغط، لتحديد خصائص النظام. فما هو تعريف درجة الحرارة؟ ببساطة هو مقياس السخونة أو البرودة للمادة، وبمعنى أعمق، هو مقياس لطاقة الحركة التي تمتلكها جزيئات النظام. ومنشأها هو ما يسمى بقانون الديناميكا الحرارية الصفري. وقد تم تعريف القانون الصفري بعد أن عُرف القانون الأول للديناميكا الحرارية، ولهذا سُمي بالقانون الصفري. هذا القانون (كما هي الحال لكل قوانين الفيزياء) مبني على التجارب، وهو يُعنى بخصائص الأنظمة التي هي في حالة توازن حراري، بمعنى أنظمة في حالة توازن متصلة مع بعضها بحواجز منفذة للحرارة و ينص القانون على أنه: " إذا وجد نظامين منفصلين، مثلاً A و B كما بالشكل (٥)، كل منهما في حالة توازن مع نظام ثالث، مثلاً C ، فالنظامين A و B في حالة توازن مع بعضهما البعض".



شكل (٥) حالة اتزان بين ثلاث أنظمة مُختلفة

ويوجد عدة أنظمة تستخدم لقياس درجات الحرارة منها المقياس المئوي ($^{\circ}\text{C}$) (حيث C ترمز إلى مقياس سيلسيوس الحراري) وأيضاً هناك وحدة قياس درجة الحرارة على المقياس المطلق وهي K ، وهي اختصار لكلمة كلفن (Kelvin) (ولا تستخدم معها علامة الدرجة $^{\circ}$) والعلاقة بين المقياس المئوي و المقياس المطلق هي:

$$T (K) - T (^{\circ}\text{C}) = 273.15$$

Nature of Thermodynamics

هناك مقياسين آخرين للحرارة ألا وهما المقياس الفهرنهايتي المعتاد ومقياس رانكين.

المقياس الفهرنهايتي مرتبط بالمقياس المئوي بالمعادلة:

$$T (^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5}T (^{\circ}\text{C}) + 32$$

على هذا المقياس نقطة تجمد الماء هي 32°F ونقطة الغليان 221°F . مقياس رانكين

مشتق من مقياس الفهرنهايت

$$T (\text{R}) = T (^{\circ}\text{F}) + 459.67$$

هذا المقياس يستخدم في الهندسة بكثرة، وهو لا يستخدم رمز "الدرجة °".

-VI - تمارين عامة

١- صنف الجمل التالية إما صح أو خطأ:

أ- النظام الأدياباتيكي يستطيع تبادل الحرارة مع الوسط المحيط.

ب- العملية الشبة ساكنة هي عملية انعكاسية.

ت- العملية الانعكاسية هي عملية شبة ساكنة.

٢- استخدم معادلة فان-درفال لحساب كل من: $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

٣- عند النقطة الحرجة "C" معادلة فان-درفال تأخذ الصورة $P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$

باستخدام الشروط $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_c = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_c = 0$. اثبت أن

$$P_c V_c = \frac{3}{8} RT_c \text{ و } V_c = 3b, T_c = \frac{8a}{27Rb}, P_c = \frac{2}{27b^2},$$

Nature of Thermodynamics

٤- استخدم معادلة فان- درفال لإيجاد حجم غاز الإيثين عند درجة حرارة $T = 300 \text{ K}$ وضغط $P = 200 \text{ atm}$. استخدم
 $a = 0.55088 \text{ m}^3\text{Pa} / \text{mol}^2$, $b = 0.058199 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$.

٥- ارسم معادلة الانضغاط Z بدلالة الضغط مستخدماً معادلة فان- درفال عند درجات الحرارة $T = 180, 190, 200, 250 \text{ K}$. مساعده: انظر الملحق (1.B) واحسب أولاً Z بدلالة P, V ثم ارسم Z بدلالة P .

٦- افترض أن

$$\alpha = \frac{(V-a)}{TV}, \quad \kappa = c \frac{(V-a)}{PV}$$

اثبت أن معادلة الحالة هي $P^c(V-a) = AT$ حيث أن a, c, A ثوابت.

٧- للغاز المثالي، اثبت أن $\beta = \frac{1}{T}$, $\kappa = \frac{1}{P}$.

٨- اثبت أن $dV = -\varepsilon_T \frac{dV}{V} + \varepsilon_T \beta dT$ ، حيث معامل المرونة ε_T يعرف بالعلاقة

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

Nature of Thermodynamics

VII – ملحق (1.A) التغير التفاضلي للحالة

إذا تتبعنا نظام منفصل يتغير تغيراً بسيطاً بحيث يمر من حالة اتزان ابتدائية إلى حالة اتزان أخرى قريبة من الأولى، فإن إحداثيات النظام سوف تتغير تغيراً طفيفاً. بالتالي فإن التغير الطفيف في الخواص يجب أن يعرف بدلالة تفاضلات جزئية في الإحداثيات المستقلة. مثلاً: إذا افترضنا أن المتغير Z دالة في المتغيرين (X, Y) بحيث أن $Z = f(X, Y)$ ، فإننا نجد أن:

$$dZ = \underbrace{\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y}_{M} dX + \underbrace{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X}_{N} dY \quad (1)$$

ومنها نشق:

١ – العلاقة العكسية

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z^{-1} \quad (2)$$

٢ – العلاقة الدائرية (التسلسلية)

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1 \quad (3)$$

التفاضل الكامل: هو التفاضل الذي لا يعتمد على المسار ويعتمد فقط على الحالتين، الابتدائية والنهائية للنظام، وبالتالي نستطيع إجراء التكامل على هذا المسار. ولاختبار التفاضل الكامل لدالة

$$\left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y = \left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X \cdot \text{العلاقة}$$

مثال: للغاز المثالي، اثبت أن V هو تفاضل كامل

الحل: باستخدام القانون العام للغازات المثالية بالصورة $V = \frac{RT}{P}$ نجد أن:

$$dV = \underbrace{\frac{R}{P}}_M dT - \underbrace{\frac{RT}{P^2}}_N dP$$

ومنها نجد أن:

Nature of Thermodynamics

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_P = -\frac{R}{P^2} \quad (٥)$$

مع ملاحظة أن: المتغير الذي يحقق خصائص التفاضل الكامل يسمى دالة الحالة، (مثال على ذلك U, P)

التفاضل غير الكامل: هو التفاضل الذي يعتمد على المسار. ولهذا فلن نستطيع إجراء التكامل حتى نحدد ونعرف المسار من حالة اتزان إلى أخرى.

مثال: للغاز المثالي، اثبت أن $dW = PdV$ تفاضل غير كامل
الحل:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_P = -\frac{R}{P}$$

ملاحظة: المتغير الذي لا يحقق التفاضل الكامل لا يسمى دالة الحالة وبالتالي لا نستطيع كتابته كدالة لمتغيرين، (مثلاً $W \neq f(P, V)$)

معامل التمدد والانضغاط: باستخدام الحجم كدالة في الضغط ودرجة الحرارة، نجد أن:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \\ = \alpha V dT - \kappa V dP$$

حيث $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ هو معامل التمدد الحجمي (Coefficient of volume expansion) أو (Expansivity) ويمثل التغير الجزئي للحجم الناتج من تغير درجة الحرارة عند ثبوت الضغط. وعرفنا أيضاً $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ بمعامل الانضغاط (Isothermal compressibility) ويمثل

التغير الجزئي للحجم الناتج من تغير الضغط عند ثبوت درجة الحرارة وهو قيمة موجبة دائماً.

VIII – ملحق (1.B) معادلات الحالة الغازية

Nature of Thermodynamics

عندما نتعامل مع الغازات والسوائل فإننا نتعامل مع نظم هيدروديناميكية، بمعنى أن هناك دائماً تغير في الحجم عند تغيير الضغط أو الحرارة. ولدراسة الغازات يجب أن نرسم العلاقة البيانية بين قيمة معامل الانضغاطية (Compressibility factor) $Z = PV / RT$ مقابل (P). في حالة الغازات المثالية فإن $Z = 1$ تحت جميع الضغوط ودرجات الحرارة. أما في حالة الغازات الحقيقية فإنها تحيد عن الواحد. عامةً بالإمكان التعبير عن معامل الانضغاطية بمعادلة الحالة الرياضية، وتسمى معادلة فيريال (Virial equation):

$$Z = 1 + B_p(T)P + C_p(T)P^2 + \dots \quad (1)$$

$$= 1 + \frac{B_V(T)}{V} + \frac{C_V(T)}{V} + \dots \quad (2)$$

حيث أن $B_p(T), C_p(T), B_V(T), C_V(T)$ هي (Virial coefficients) أي معاملات فيريال. وسوف ندرس هذه المعادلة بالتفصيل في الباب الخاص بالغازات الحقيقية. معادلة أخرى للحالة مشتقة من المعادلة (٢)، وتسمى معادلة فان- ديرفال للغازات الحقيقية، تعطى بالعلاقة:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (3)$$

حيث أن الضغط (P) والحجم (V) ودرجة الحرارة (T) و (n) عدد المولات، والثابت العالمي للغاز هو $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$. التعديلات (الثوابت) للضغط و الحجم وتمثل في القيم (a) و (b) يصبحان مهمان عند تعرضنا لدراسة الغازات الحقيقية لاحقاً.

أما بالنسبة للغازات المثالية فإن معادلة الحالة تعطى بالعلاقة:

$$PV = nRT = N_A k_B T \quad (4)$$

Nature of Thermodynamics

هو ثابت بولتزمان. ١ كيلومول من الغاز يحتل حجماً مقداره 22.4 m^3 ، ويحتوي على 6.02×10^{23} molecules/mole . (والقيمة $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mole}$ تسمى رقم أفوجادرو).

مثال : استخدم معادلة فان-درفال لحساب الضغط المؤثر على مول واحد من غاز الميثان والذي يملأ وعاءً حجمه ٢٥٠ مل عند درجة الصفر المئوي. قارن النتيجة مع معادلة الغاز المثالي. (لغاز الميثان استخدم قيم الثوابت: $a = 0.23026 \text{ m}^3\text{Pa} / \text{mol}^2$ و $b = 0.043067 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$)

الحل: معادلة فان-درفال للضغط تأخذ الصورة $P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$. وباستخدام $n = 1$ و $T = 273.15 \text{ K}$ و $V = 250 \text{ mL} = 0.25 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ فسوف نجد أن $P = 7.29 \times 10^6 \text{ Pa}$

وللمقارنة بمعادلة الغاز المثالي للضغط والتي تأخذ الصورة $P = \frac{nRT}{V}$. وباستخدام $n = 1$ و $T = 273.15 \text{ K}$ و $V = 250 \text{ mL} = 0.25 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ سوف نجد أن $P = 9.08 \times 10^6 \text{ Pa}$

والقيمة العملية هي $P = 7.4 \times 10^6 \text{ Pa}$ وهي قريبة من قيمة معادلة فان-درفال.

الباب الثاني
علاقات أساسية بالديناميكا الحرارية

الصفحة	العنوان	الفصل
22	القانون الأول للديناميكا الحرارية	I
24	القانون الثاني للديناميكا الحرارية	II
27	دوال أخرى للديناميكا الحرارية	III
27	i طاقة هلمهولتز الحرة F	
28	ii دالة جيبس G	
28	علاقات ماكسويل	IV
29	القانون الثالث للديناميكا الحرارية	V
30	ملخص لقوانين الديناميكا الحرارية	VI

الباب الثاني

علاقات أساسية بالديناميكا الحرارية

(Principle Relations of Thermodynamics)

الديناميكا الحرارية تعتبر واحدة من المواد العلمية القليلة التي نستطيع أن نتعامل معها بطريقتين مختلفتين ونصل إلى نفس النتائج. احد هذه الاتجاهات، كما تم توضيحه سابقاً بالبواب الأول، هو أن نتعامل مع الظواهر الفيزيائية بطريقة رمزية، أو استقرائية. ومن هذا الاتجاه فإن السلوك العام للمواد يظهر باستخدامنا لرياضيات الجبر والحساب البسيطة. ويتدوين آلاف، بل وملايين، الملاحظات العملية نستطيع أن نصل بطريقة عامة إلى قوانين مختصرة تصف لنا سلوك المواد، ألا وهي قوانين الديناميكا الحرارية الأربعة وتوابعها. وفي هذا الباب سوف نستعرض القوانين الأربعة الأساسية للديناميكا الحرارية وتوابعها.

I- القانون الأول للديناميكا الحرارية:

(First Law of Thermodynamics)

القانون الأول للديناميكا الحرارية ينص صراحةً على ثبوت كمية الطاقة الكلية لنظام معزول من خلال التعريف بأن "الطاقة الكلية لنظام معزول هي كمية ثابتة (محافظة)". ويعتبر أيضاً أن الحرارة هي شكل من أشكال الطاقة. ولكي نجد صيغة رياضية للقانون، دعونا نعرف بعض الكميات لنظام مغلق (يسمح بتبادل الطاقة فقط مع الوسط المحيط) كالتالي:

Q : كمية الحرارة وتُعتبر موجبة إذا انتقلت إلى النظام، وسالبة إذا انتقلت من النظام.

W : الشغل المبذول ويعتبر موجب إذا تم بواسطة النظام، وسالب إذا تم على النظام.

E : الطاقة الكلية وتعتبر موجبة إذا زادت للنظام، وسالبة إذا قلت للنظام.

ورياًضياً توضع بالصورة:

$$Q = W + E \quad (1)$$

ولكميات متناهية الصغر في التغير نجد أن:

$$dQ = dW + dE \quad (2)$$

حيث التفاضل d يستخدم للكميات التي تعتمد على المسار، وللتبسيط فقط سوف نستخدم الحرف d بدلاً من d . الكمية E لا تعتمد على المسار وتتكون من جزئين: الجزء الأول عيني وناتج من طاقة الحركة للنظام ككل (E_k) وطاقته الوضعية (E_p) للنظام، والجزء الثاني مجهري، وناتج من الطاقة المختزنة لجزيئات النظام والكتروناته (حركية، اهتزازية، دورانية،...) لجزيئات النظام، وتسمى طاقة داخلية جزيئية (أو ببساطة طاقة داخلية ويرمز لها بالرمز U). ولهذا:

$$E = E_k + E_p + U \quad (3)$$

وفي حالة إهمال الحركة العينية للنظام، وأيضاً الجاذبية، فإن الطاقة الكلية تؤول إلي:

$$E = U \quad (4)$$

ويستخدم العلاقة $dW = PdV$ للشغل المبذول بواسطة النظام تحت ضغط ثابت، نصل إلى الشكل المعروف للقانون الأول وهو:

$$\begin{aligned} dQ &= dW + dU \\ &= PdV + dU \end{aligned} \quad (5)$$

وبالتالي فإن القانون ينص علي أن " كمية الحرارة المنتقلة إلى النظام تستخدم لزيادة طاقته الداخلية وأيضاً لبذل الشغل بواسطة النظام لزيادة حجمه".

ويستخدم القانون الأول لحساب بعض من الكميات المعملية مثل:

١- الحرارة النوعية تحت حجم ثابت والتي تعرف بالعلاقة:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (6)$$

٢- الحرارة النوعية تحت ضغط ثابت والتي تعرف بالعلاقة:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

حيث H هي المحتوي الحراري "Enthalpy" وتعرف بالعلاقة:

$$H = U + PV \quad (8)$$

ومعني المحتوي الحراري يظهر من تفاضل H تحت ضغط ثابت حيث:

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV \\ &= dQ \end{aligned} \quad (9)$$

ومعناه أن "التغير في المحتوي الحراري تحت ضغط ثابت يتساوي بكمية الحرارة المكتسبة بواسطة النظام".

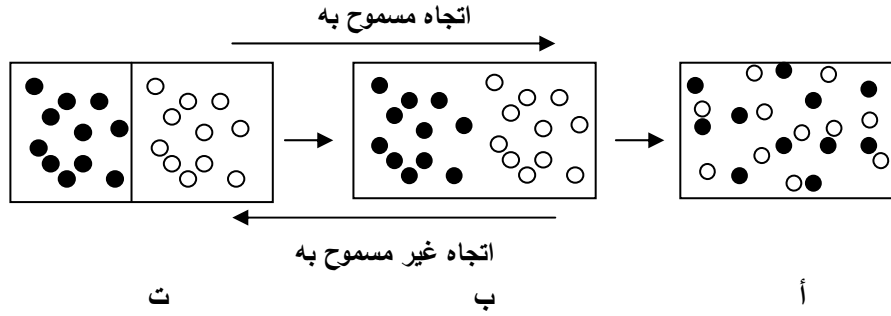
ملحوظة: كما ذكرنا سابقاً أن القانون الأول يعنى بشكل رئيسي بقانون حفظ الطاقة، ولهذا فهو من القوانين الثابتة والتي لا ولن تتغير. ويرغم من ذلك فإنه يوجد بعض القصور في هذا القانون فمثلاً:

- ١- لا يمكننا استخدامه في معرفة اتجاه ظاهرة فيزيائية. علي سبيل المثال، أننا نلاحظ دائماً حركة مياه الشلالات وهي تسقط من أعلى الشلال لأسفله، ولم نري أبداً أو نلاحظ أن المياه تصعد من أسفل الشلال لأعلاه بالرغم من علمنا أن الطاقة الكلية هي كمية محفوظة بأعلى الشلال وأسفله.
- ٢- لا يمكننا استخدامه في معرفة إمكانية (أو زمن) حدوث تفاعل ما. مثال علي ذلك، إن القانون لا يفسر سبب انتقال الحرارة من الجسم الساخن إلى الجسم البارد فقط وليس العكس.

II – القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

(Second Law of Thermodynamics)

هذا القانون مبني على نتائج الملاحظات العينية لما يجري بالنظم الحرارية، واتجاه حدوث الظواهر الفيزيائية فيها. ببساطة نلاحظ دائماً أن النظام المعزول يلتمس اتجاه معين نحو حالة الاتزان. هذا الاتجاه الطبيعي يظهر جلياً من استخدامنا للمثال التالي: اعتبر كميتان من غازان مختلفان محتويان بداخل وعاء يفصلهما حاجز، انظر الشكل (١) ت. عند إزالة الحاجز، كما بالشكل (١) ب، نجد أن الغازان يبدآن بالانتشار حتى يتوزعا بانتظام خلال الوعاء بأكمله، كما بالشكل (١) أ. وهذه العملية لها اتجاها واحدا فقط، وهو من الشكل ت إلى الشكل أ. العملية العكسية لهذا الانتشار، وهي انفصال الغازان وتجمعهما في منتصف الإناء مرة أخرى بعد تشتتهما، لا تحدث أبداً.



شكل (١) اتجاه العمليات الفيزيائية

ومن هنا تظهر صيغ مختلفة للقانون الثاني، ولكنها تؤدي نفس الغرض. وسنكتفي هنا بالعبارات التالية:

- ١- تعريف كلازيوس " لا يمكن أن تنتقل الحرارة ذاتياً من الجسم البارد إلى الجسم الساخن "
- ٢- تعريف كلفن " لا يمكن أن تتحول الحرارة كلياً إلى شغل في أي عملية دائرية، ولكن الشغل يمكن أن يتحول كلياً إلى حرارة في العمليات التلقائية".

هذان التعريفان متكافئين ويمكن التحقق منهما من خلال الملاحظات لتجارب الديناميكا الحرارية التي لا تحصى.

وقد وجد كلازيوس من خلال ملاحظاته العملية لأي عملية حقيقية لنظام متلامس حرارياً مع الوسط المحيط به عند درجة حرارة ، T ، فإن الكمية:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

دائماً موجبة، أو قريبة جداً من الصفر للعمليات شبه المعكوسة. وحيث أنه من الطبيعي للعمليات الفيزيائية أن تتجه دائماً نحو حالة الاتزان، فقد استنتج كلازيوس أن قيمة S سوف تتعاضد عند الوصول لحالة الإتزان. وقد سميت الكمية S بـ "الإنتروبي"، ووجد أن الشرط المحقق لها لنظام معزول هو:

$$\Delta S \geq 0$$

ولتغير كبير نجد:

$$\Delta S \equiv \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

$$\delta Q = CdT ,$$

دعونا نلخص ما سبق شرحه بطريقة أخرى وهي كالتالي: من منظور الديناميكا الحرارية نجد أنه لأي عملية تلقائية، وعند الوصول لحالة الاتزان، فإن المجموع الكلي للإنتروبي يصل لقيمة عظمى ولا يتغير. وببساطة نجد أن "المجموع الكلي للإنتروبي (للنظام + الوسط المحيط به) يتجه للزيادة في أي عملية تلقائية". وهناك عدة طرق لزيادة الإنتروبي لنظام نذكر منها علي سبيل المثال: زيادة عدد جسيماته، إضافة طاقة، زيادة حجمه.

وخلال العمليات الانعكاسية فقط نجد أن التغير في الإنتروبي dS يرتبط بكمية الحرارة المنتقلة dQ إلى النظام ودرجة حرارته المطلقة T بالعلاقة:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = TdS$$

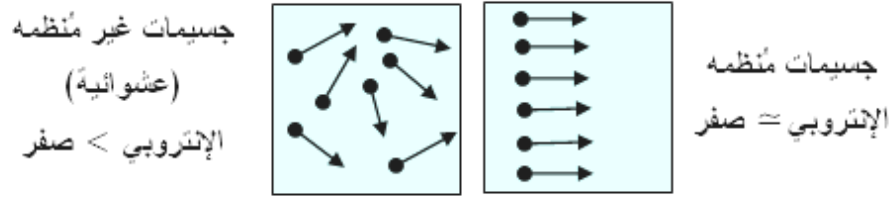
ولهذا فإن القانون الأول يؤول إلي:

$$dU = TdS - PdV$$

ومنه نحصل على العلاقات:

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

ومن منظور الديناميكا الإحصائية سوف نجد أن الإنتروبي يعرف بأنه "مقياس الحركة العشوائية لجسيمات النظام" ولذلك فإن جزيئات الغاز تكون عشوائيتها أكبر من عشوائيتها لسوائل نفس المادة، وأيضاً عشوائية جزيئات السوائل أكبر من عشوائية جزيئات الحالة الصلبة لنفس المادة، انظر شكل (٢). وهذا ناتج من مدي ترتيب الجزيئات بالمادة. وسيتم استعراض هذا التعريف بالتفصيل بالباب الرابع لما له من أهمية قصوي بدراستنا الحالية.



شكل (٢) مقياس العشوائية للجسيمات.

III – دوال أخرى للديناميكا الحرارية:

(Thermodynamics Functions)

i – طاقة هلمهولتز الحرة F "Helmoholtz free energy"

تعرف دالة هلمهولتز بالعلاقة:

$$F = U - TS$$

وتفاضلها يعطي:

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &= -PdV - SdT \end{aligned}$$

ونستنتج من المعادلة الأخيرة التالي:

١ – التغير في طاقة هلمهولتز الحرة تحت درجة حرارة ثابتة تتساوي مع الشغل المبذول على النظام،

٢ – في أي عملية قابلة للانعكاس نجد أن $dF = 0$ عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة،

٣ – بالإمكان تعريف الإنتروبي بالمعادلة

$$S = \left(\frac{dF}{dT} \right)_v$$

ii- دالة جيبس "Gibb's function" G

تعرف بالعلاقة:

$$G = F + PV$$

وتفاضلها يعطي:

$$dG = VdP - SdT$$

ونلاحظ هنا أن التغير في دالة جيبس تتساوي بالصفى عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة مثل ما يحدث في حالات التبخر والإنصهار والتسامي.

IV- علاقات ماكسويل: (Maxwell's relations)

دوال الديناميكا الحرارية السابقة هي دوال مستقلة ولا تعتمد على المسار الذي تم بواسطته التغيير. بالتالي فإننا نستطيع أن نطبق شرط التفاضل التام على المعادلات التالية (انظر الملحق (1.A):

$$dU = -PdV + TdS,$$

$$dH = VdP + TdS,$$

$$dF = -PdV - SdT,$$

$$dG = VdP - SdT$$

ونجد منه العلاقات التالية:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

وتسمى هذه العلاقات بعلاقات ماكسويل

ولنظام متعدد المركبات (العناصر) نجد أن الدوال تأخذ الشكل التالي:

$$dU = -PdV + TdS + \sum \mu_i dn_i,$$

$$dH = VdP + TdS + \sum \mu_i dn_i,$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum \mu_i dn_i,$$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

حيث μ_i هو الجهد الكيميائي

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P}$$

هذه المعادلات توضح أن الجهد الكيميائي هي كمية تصف كيفية تغير جهود الديناميكا الحرارية عندما يضاف بعض الجسيمات إلى النظام المعنى بالدراسة. وهذا التعريف له أهميته الخاصة عندما نتعرض إلى الاتزان الكيميائي بين حالتين من حالات المادة، مثلاً α و β ، فنجد أن شرط الاتزان الكيميائي بين الحالتين هو أن تأثير حركة الجسيمات من α إلى β يتساوي مع تأثير حركة الجسيمات من β إلى α رياضياً تكتب:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta$$

V – القانون الثالث للديناميكا الحرارية:

(Third Law of Thermodynamics)

يحكم القانون الثالث للديناميكا الحرارية تصرف النظم المتزنة عندما تقترب درجة حرارتها من الصفر المطلق. وسوف نذكر نص أحد القوانين وهو: "جميع التفاعلات في النظام، السوائل والأجسام الصلبة، والتي هي في حالة اتزان تحدث بدون تغير في الإنتروبي عند اقتراب النظام من الصفر المطلق".

وبالرغم من أن القانون وضع للسوائل والأجسام الصلبة فإنه يفترض أيضاً تطبيقه على الغازات، إذا وجدت عند هذه الدرجة. ولا مكان هنا لعرض النصوص الأخرى للقانون وتبعاتهم.

–VI ملخص لقوانين الديناميكا الحرارية

FORMULA SHEET FOR STATISTICAL THERMODYNAMICS			
Thermodynamic potential	Independent variables	Reciprocity relations	Maxwell relations
Internal energy U	S, V $dU = Tds - PdV$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ $= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$
Enthalpy $H = U + PV$	S, P $dH = Tds + VdP$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ $= \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}$
Helmholtz function $F = U - TS$	T, V $dF = -SdT - PdV$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, -P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ $= \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$
Gibbs function $G = U - TS + PV$ $= H - TS$ $= F + PV$	T, P $dG = -SdT + VdP$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ $= \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$
First Td equation	$Tds = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$	$Tds = C_V dT + T\frac{\beta}{\kappa} dV$	$S = S(V, T)$
Second Td equation	$Tds = C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$	$Tds = C_P dT - T\beta dP$	$S = S(P, T)$
Third Td equation	$Tds = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$		$S = S(V, P)$
S, V are constant.	$dS = dV = 0$	$dU \leq 0$	Minimum U
S, P are constant.	$dS = dP = 0$	$dH \leq 0$	Minimum H
T, V are constant.	$dT = dV = 0$	$dF \leq 0$	Minimum F
T, P are constant.	$dT = dP = 0$	$dG \leq 0$	Minimum G
Adiabatic	$dQ = dU + PdV = 0$	$dS \geq 0$	Minimum S

الباب الثالث الديناميكا الحرارية الإحصائية

الصفحة	العنوان	الفصل
٣٣	نموذج العملة والتوزيع الأكثر احتمالاً	I
٤٠	العالم المجهري وميكانيكا الكم	II
٤١	i تكميم الشحنة	
٤١	ii المظهر الجسيمي للطاقة	
٤١	iii ازدواجية الجسيم والموجه	
٤٢	iv مبدأ بور المتمم	
٤٢	v مبدأ الشك (عدم اليقين)	
٤٢	vi الفراغ الطوري	
٤٢	vii تكميم الطاقة	
٤٣		
٤٦		
٥٣	كثافة المستويات	III
٥٦	ملحق (3.A) الجسيمات المتطابقة	IV

الباب الثالث

الديناميكا الحرارية الإحصائية

(Statistical thermodynamics)

سوف نستعرض في هذا الباب بعض الأساسيات المهمة التي بنيت عليها الفيزياء الإحصائية، ألا وهما ميكانيكا الكم ونظرية الاحتمالات. فنحن نعلم أن قوانين نيوتن في الميكانيكا الكلاسيكية لاقت استحساناً وقبولاً منقطع النظير عندما توقعت السلوك العيني لأنظمة الميكانيكا الحرارية. ولكن عندما تم تطبيقها على الأجسام المجهرية وُجد أنها تعطي إجابات غريبة وغير منطقية للظواهر العملية المحسوبة. فعلى سبيل المثال لم تستطع قوانين نيوتن في الإجابة على السؤال: لماذا تؤول الحرارة النوعية للمواد للصفر عندما تؤول درجة الحرارة المطلقة للصفر؟ هذا القصور في الميكانيكا الكلاسيكية لم يُحل إلا بافتراض بلانك وهو أن طاقة الجسيمات يجب أن تكون مكممة (منفصلة discrete). وتبعاً لهذا الفرض ظهرت أساسيات ميكانيكا الكم، والتي سوف نتعرض لها باختصار في هذا الباب.

ونقف هنا لنسأل: لماذا نلجأ إلى القوانين الإحصائية؟ والإجابة تأتي من أن النظام المجهري يتكون من أعداد فلكية من الجسيمات. ولو طبقنا قوانين نيوتن على كل جسيم في النظام فسوف نصل لعدد لانهائي من المعادلات المطلوب حلها والتي تحتاج لعقود كي يتم حلها بواسطة الكمبيوتر. وحتى لو استطعنا إيجاد حل لهم بعد هذه الفترة فسوف نجد أن النظام قد تغير. ولهذا سوف نلجأ إلى القوانين الإحصائية حيث تمكننا من أن نتعامل مع أعداد لانهائية من الجسيمات المميزة وغير المميزة.

وقد بدأ استخدام الطرق الإحصائية قبل ظهور أساسيات ميكانيكا الكم بأعوام وذلك نظراً لأن النظريات الذرية أصبحت حجر الأساس في مجالات عدة مثل التفاعلات الكيميائية. ونظراً لصغر الذرات والجزئيات فقد اقترح علماء عديدين، مثل ماكسويل وبولتزمان، استخدام الطرق الإحصائية لتفهم العلاقة بين سلوك الذرات والطاقة. وبالرغم من المعارضة الشديدة لهذا الاتجاه في بداية الأمر ولكن لوحظ أن هذه الطريقة استطاعت أن تستنج وتتوقع الخواص الحرارية كما تتوقعها الطرق الاستقرائية. وهذا الاتجاه ما يسمى بالفيزياء الإحصائية أو الإحصاء الديناميكي الحراري.

سوف نلاحظ هنا أن الهدف الأساسي للإحصاء الديناميكي الحراري هو تقديم نظرية جسيمية من نتائجها نستطيع تفسير خواص الاتزان للنظام العيني. ولكن أساس هذه النظرية مبني على نظرية ميكانيكا الكم. ولحسن الحظ فإنها نظرية مُرضية يمكن تطويرها باستخدام المبادئ البسيطة لمستويات الطاقة وقوى التفاعل الداخلية بين الجزيئات. والفكرة الرئيسية هنا هو البحث عن دالة تعبر عن الكثافة الاحتمالية (Probability density function) ليتم تطبيقها على تجمعات كبيرة من الجسيمات المتطابقة. وسوف نتعامل مع النظام الديناميكي الحراري على أنه كمية من المادة عدد جسيماتها هائل (N)، يقارب عدد أفوجادرو، بمستويات كمية متغيرة وله الخواص العينية المميزة. والفرص الأساسي المبني عليه الإحصاء الديناميكي الحراري هو:

"أن جميع المستويات المجهرية لمجموعة معزولة لها احتمالات متساوية"

والآن نحن بحاجة إلى بعض المصطلحات الجديدة. لذلك سوف نستخدم المصطلح مجموعة (Assembly) للتعبير عن عدد (N) الذي له نفس الصفات، مثل الجزيئات، الذرات، الإليكترونات، الفوتونات، الفونونات، إلخ. ويستخدم المصطلح نظام كمرادف للمصطلح مجموعة. والحالة العينية للنظام (Macrostate of a system, or Configuration) تعرف هنا لتحديد ترتيب معين لعدد الجسيمات في كل منسوب طاقة للنظام. دعونا نستعرض بعض الأمثلة ومنها سوف نعرف بعض المصطلحات الأخرى مع الأمثلة التوضيحية.

I – نموذج العملة والتوزيع الأكثر احتمالاً

(Coin model and the most probable distribution)

نبدأ هنا بتجربة بسيطة سوف نستخلص منها بعض المصطلحات الإحصائية والتي ستخدمنا في دراسة الفيزياء الإحصائية. نبدأ بتجربة رمي عملة معدنية وحيدة بالهواء. وعند سقوط العملة على الأرض بحرية، نعلم مسبقاً أننا سوف نحصل على الحدث صورة لأعلى، ونرمز لها بالحرف H ، أو الحدث كتابة لأعلى، ونرمز لها بالحرف T . والاحتمال هو ٥٠% لأي من الحدثين وهذا ناتج من أن:

فرض احتمال الحصول على الحدث صورة لأعلى هو $P(H)$

فرض احتمال الحصول على الحدث كتابة لأعلى هو $P(T)$

$$P(T) + P(H) = 1 \quad \text{ونعلم أن}$$

$$P(T) = P(H) = \frac{1}{2} \quad \text{ولذلك فإن}$$

بالطبع فإن هذه النتيجة لا تتأني بإجراء التجربة لعدد محدود من المرات، بمعنى رمي القطعة الواحدة لعدد محدود من المرات أو رمي عدد محدود من العملات مرة واحدة. لذلك فسوف نقوم بدراسة رمي عدد من العملات، ونستخلص منها بعض النتائج والمصطلحات المهمة.

دعونا ندرس نتائج رمي أربع عملات، متطابقة ولكن مميزة (ويمكن التمييز مثلاً عن طريق التاريخ أو اللون)، مع استخدامنا للرموز التالية:

الرمز	المعنى
k	تعبير عن ترقيم الحالات العينية
N_{1k}	العدد الكلي لحالات الحصول على الحدث صورة (H) بالمستوى العيني k
N_{2k}	العدد الكلي لحالات الحصول على الحدث كتابة (T) بالمستوى العيني k
ω_k	احتمالية الديناميكا الحرارية \equiv عدد الحالات المجهرية للمستوى العيني k
$\Omega = \sum_{k=1} \omega_k$	العدد الكلي للحالات المجهرية
$p_k = \frac{\omega_k}{\Omega}$	الاحتمالية الحقيقية

من التعريفات السابقة نستطيع تكوين الجدول التالي. مع ملاحظة أن عدد الحالات العينية خمسة وهي $k = 1, 2, 3, 4, 5$ والحالات العينية هي الحالات المحتملة ولا تتطلب تحديداً لأي من العملات، أما الحالات المجهرية فتتطلب تحديد رقم العملة.

k	الحالات العينية		الحالات المجهرية				ω_k	$P_k = \frac{\omega_k}{\Omega}$
	N_{1k}	N_{2k}	العمله ١	العمله ٢	العمله ٣	العمله ٤		
١	٤	٠	H	H	H	H	١	1/16
٢	٣	١	H	H	H	T	4	4/16
			H	H	T	H		
			H	T	H	H		
			T	H	H	H		
٣	٢	٢	H	H	T	T	6	6/16
			T	T	H	H		
			H	T	H	T		
			T	H	T	H		
			H	T	T	H		
			T	H	H	T		
٤	١	٣	H	T	T	T	٤	4/16
			T	H	T	T		
			T	T	H	T		
			T	T	T	H		
٥	٠	٤	T	T	T	T	١	1/16

ومن الجدول نجد أن:

$$\Omega = \sum_{k=1}^5 \omega_k = 1+4+6+4+1=16. \quad (1)$$

ولحساب المتوسط (معدل) الحصول على الحدث N_j نستخدم المعادلة:

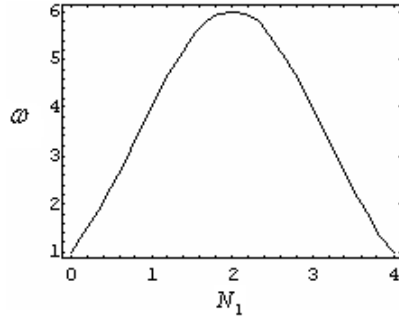
$$\overline{N_j} = \frac{\sum_k N_{jk} \omega_k}{\Omega} = \sum_k N_{jk} \frac{\omega_k}{\Omega} = \sum_k N_{jk} P_k \quad (2)$$

نجد أن متوسط الحصول علي الحدث صورة H هو:

$$\overline{N_1} = \frac{1}{16} [(4 \times 1) + (3 \times 4) + (2 \times 6) + (1 \times 4) + (0 \times 1)] = 2$$

واجب منزلي: احسب متوسط الحصول علي الحدث كتابة T واثبت أن $\overline{N_2} = 2$ كما هو متوقع. بالتالي فإن $\overline{N_1} + \overline{N_2} = 4$.

الشكل (1) يحاكي عدد الحالات المجهرية، المعرفة بالجدول (1)، كدالة في عدد الصور العلوية الناتجة، N_1 ، مع ملاحظة القيمة العظمى للحالات المجهرية عندما $N_1 = N_2 = N / 2 = 2$.



شكل (1) احتمالية الديناميكا الحرارية كدالة لعدد الصور العلوية في تجريبه العملات، لعدد 4 عملات.

وحتى تصبح النتائج منطقية ويعتمد عليها،

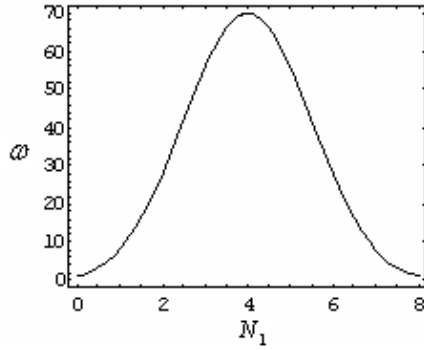
يجب أن نتعامل مع عدد لانتهائي من العملات. ونسأل: هل توجد طريقة لحساب ω_k بدون أن نلجأ إلى جدولة النتائج المتوقعة؟ والإجابة نعم حيث نستطيع باستخدام قوانين التباديل (انظر الملحق C) فنجد أنه لعدد من العملات المميزة N فإن عدد الطرق لاختيار عدد من الصور N_1 وعدد من الكتابة $(N - N_1)$ تعطى بالعلاقة:

$$\omega_k = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \quad (4)$$

ومن الجدول السابق نجد أن أعلى معدل لعدد الحالات المجهرية للتوزيع، $\omega_k = \text{maximum}$ ، تحدث عندما $N_1 = N_2 = N / 2$ وسوف ندعوها $\bar{\omega}$ وتسمى التوزيع الأكثر احتمالاً.

واجب منزلي: تحقق من ω_k بالجدول السابق باستخدام المعادلة (4).

باستخدام المعادلة (٤)، مع مساعدة آله حاسبة، نستطيع أن نحسب ونرسم توزيع احتمالية الديناميكا الحرارية كدالة لعدد الصور لعدد أكبر من العملات. شكل (٢) يظهر الاحتمالية لعدد ٨ من العملات، وفيه نجد أن $\bar{\omega} = 70$ عندما $N_1 = N_2 = 4$.



شكل (٢) احتمالية الديناميكا الحرارية كدالة لعدد الصور العلوية لعدد ٨ من العملات.

وقبل أن نستمر في زيادة عدد العملات واستخلاص نتائج التجربة، دعونا نتعامل مع المثال التالي.

مثال: احسب $\bar{\omega}$ للقيم $N = 4, 8, 1000$.

الحل: باستخدام المعادلة (٤):

$$\bar{\omega} = \binom{N}{\frac{N}{2}} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}$$

وباستخدام آلة حاسبة عادية! نستطيع تكوين الجدول التالي:

N	$N_1 = N / 2$	$\bar{\omega}$
٤	٢	$\frac{4!}{2!2!} = 6$
٨	٤	$\frac{8!}{4!4!} = 70$
١٠٠٠	٥٠٠	$\frac{1000!}{500!500!} = 10^{300}$

ولكن بالطبع لن نستطيع حساب $500!$ باستخدام أي آلة حاسبة ولكن نستطيع حسابها باستخدام تقريب استيرلنج (Stirling's approximation)، انظر الملحق A، بالشكل:

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N$$

$$\text{فكيف نستخدم هذا التقريب لحساب قيمة } \bar{\omega} = \frac{1000!}{(500!) \times (500!) \text{ ؟}$$

الطريقة هي أن نأخذ لوغاريتم الطرفين فنجد أن:

$$\ln(\bar{\omega}) = \ln(1000!) - 2 \ln(500!)$$

باستخدام تقريب استيرلنج نجد أن:

$$\ln(\bar{\omega}) = 1000 \times \ln(1000) - 1000 - 2[500 \times \ln(500) - 500]$$

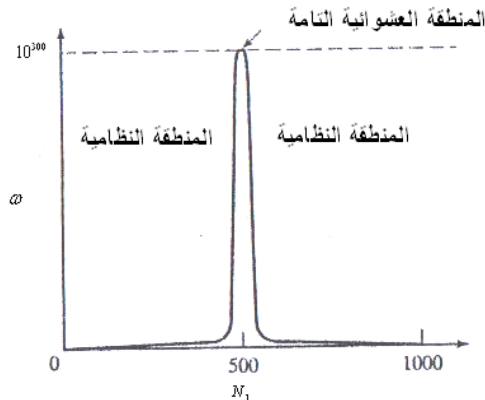
$$= 1000 \ln\left(\frac{1000}{500}\right) = 693,$$

$$\ln_{10}(\bar{\omega}) = (\ln_{10} e) \ln(\bar{\omega}) = 0.4343 \times 693$$

$$= 300,$$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{\omega} = 10^{300}}$$

من المثال السابق نستطيع أن نرسم الشكل (3) لعدد 1000 من العملات لنجد أن القمة المطابقة لحدوث عدد الوجوه الأكثر احتمالاً تزداد حداثتها، وتصبح كدالة دللتا لديرارك كما بالملحق A، كلما زاد عدد القطع المعدنية من 4 عملات إلى عدد 1000. وحيث أننا نتعامل مع أعداد مقاربة لعدد أفوجادرو، فإننا نتوقع أن نحصل علي توزيع مركز تماماً حول النقطة الأكثر احتمالاً.



شكل (3) احتمالية الديناميكا الحرارية
كدالة لعدد الصور العلوية لعدد 1000
من العملات.

واجب منزلي: في حالة إلقاء ١٠٠٠ عملة مميزة وحصولنا علي النتيجة ٤٠٠ صورة لأعلى و ٦٠٠ كتابة لأعلى، اثبت أن احتمالية الديناميكا الحرارية هي 10^{291} .

والآن دعونا نستخلص بعض النتائج المهمة من التجربة السابقة وذلك عند رسم ω كدالة في عدد الصور الناتجة " N_1 " وهي كالتالي:

$$1- \omega \text{ تأخذ قيمة عظمى، } \tilde{\omega} \text{، عندما } N_1 = N / 2.$$

$$2- \text{ مع زيادة } N \text{ نجد أن } \tilde{\omega} \text{ تأخذ أرقاماً فلكية.}$$

$$3- \text{ بداية ونهاية المنحنى دائماً تبدأ بالقيمة } \omega = 1.$$

٤- الحدث، أن عدد العملات ذات الصور العليا تتساوي مع عدد العملات ذات الكتابة لأعلى، أي بنسبة ٥٠-٥٠، نتيجة تعتبر متوقعة وذلك مع زيادة عدد العملات N .

٥- من المنحنى نجد أن منطقة النظامية، حيث $|\omega - \tilde{\omega}| \gg 0$ ، تقل احتمالية تواجدها مع زيادة عدد العملات N .

٦- من النتائج السابقة، ومن المنحنى مع الزيادة الكبيرة للعدد N ، نستطيع أن نستنتج أن المجموع الكلي للحالات المجهرية يتساوي تقريباً مع $\tilde{\omega}$ ،

$$\Omega = \sum \omega_k \approx \tilde{\omega}$$

٧- المنحنى أيضاً يعطينا طريقة بسيطة لحساب $\tilde{\omega}$ ، كيف؟ نحن نعلم أن الميل عند قمة المنحنى مساوي للصفر. ولإيجاد قيمة $\omega(N_1)$ ، نحسب تفاضل الدالة بالنسبة إلى N_1 ونضع النتيجة مساوية للصفر. بهذا نستطيع أن نحسب N_1 عند $\omega = \tilde{\omega}$ وبالتالي نستطيع حساب N_2 . والنتيجة بهذه الطريقة تعطي أعلى احتمالية للحالة العينية.

واجب منزلي: اعتبر تجربة إلقاء عدد N من العملات المميزة وحصولنا علي النتيجة N_1 صورة و $N_2 = N - N_1$ كتابة.

أ- في حالة N كبيرة جداً، بحيث نستطيع استخدام تقريب استيرلنج، اثبت أن القيمة العظمى

$$\text{للقيمة } \ln \omega \text{ تحدث عندما } N_1 = \frac{N}{2}.$$

$$\text{ب- اثبت أن } \omega \approx e^{N \ln 2}.$$

لمسائل الديناميكا الحرارية، فإن ما نسعى إليه هو توزيع إحصائي لعدد الجسيمات بكل مستوى طاقة n . ومهمتنا هنا أن نوجد الدالة $\omega(N_1, N_2, \dots, N_j, \dots, N_n)$ ، بالطبع مع بعض الشروط أو القيود، ومساواة تفاضلها بالصفر. ومن الخطوة السابقة نحصل علي فئة خاصة من الأعداد $\{N_j\}$ ، تمثل أعلى احتمالية للحالة العينية. وأعلى احتمالية للحالة العينية تعبر عن حالة الاتزان للمجموعة. وهذه هي المسألة الأساسية التي نبحت عنها في الديناميكا الحرارية الإحصائية- ألا وهي إيجاد حالة الاتزان للنظام.

وقبل أن نختم هذا الجزء نود أن ننوه على أن نموذج العملة افترض أن العملات جميعها متطابقة ولكنها مميزة (بتاريخ، أو لون). إن نموذج العملة هذا يشبه في الديناميكا الحرارية الجسيمات بشبكة البلورة، حيث أن أماكنهم تميزهم. ولكن هذا لا ينطبق على جسيمات أو جزيئات الغاز، حيث أنهم متشابهين ولكن غير مميزين، وبالتالي فإن عدد الحالات المجهرية سوف تصبح أقل. وسوف نقوم بدراسة هذه الحالة بالأبواب القادمة.

II- العالم المجهري وميكانيكا الكم

(Quantum mechanics and the microscopic world)

العالم المجهري هو عالم ملئ بالأغاز. وقد تم التعرف على الكثير من خواصه وصفاته من خلال التجارب العملية. ولشرح خواصه فهو يحتاج منا الكثير من المعلومات التفصيلية والمرتبطة بأفقر كثيرة في الفيزياء. لكننا هنا، ولمحاولة الإيضاح، سوف نستعيد، وباختصار، معلوماتنا

الأساسية عن واحد من أهم فروع الفيزياء ألا وهو ميكانيكا الكم. من خلال مناقشتنا لهذا الفرع سوف نتضح بعض من خواص العالم المجهري.

i- تكميم الشحنة: تعتبر شحنة الإلكترون ($|e| = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$) هي أقل شحنة يمكن أن تقاس. والشحنة على أي مستوى عيني ما هو إلا أعداد صحيحة من شحنة الإلكترون.

ii- المظهر الجسيمي للطاقة: افترض العالم بلانك أن الإشعاع، ذو التردد ν ، يمكنه أن يتبادل الطاقة مع المادة بوحدات صحيحة من القيمة $h\nu$ ، حيث h هو ثابت بلانك. وبأسلوب آخر، أن الإشعاع ذو التردد ν يتصرف كأنه جسيم، يدعى فوتون، وله الطاقة:

$$E = h\nu \quad (1)$$

وكمية حركته الخطية هي:

$$p = \frac{E}{c} \quad (2)$$

حيث c هي سرعة الضوء.

دعونا أيضاً أن نستخدم التردد الزاوي للإشعاع ω بالصورة:

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{c}{\lambda} = kc \quad (3)$$

حيث k هو العدد الموجي. وباستخدام المعادلات (1) و(2) و(3) لحذف c نجد:

$$E = \hbar\omega \quad (4)$$

و

$$p = \hbar k \quad (5)$$

حيث $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

بالتالي فإن المعادلتان (4) و(5) تربطان بين الخواص الجسيمية (E, p) وخواصه الموجية المرتبطة به (ω, k).

iii- ازدواجية الجسيم والموجة: كما نعلم أن الطبيعة تعشق التماثل، لذلك إذا أصبح للإشعاع طبيعة جسيمية، فإن الجسيم أيضاً سوف يصبح له طبيعة موجية. وقد توقع دي- برولي أن المعادلتان (٤) و(٥) يطبقان أيضاً علي جسيمات المادة، مثل الإلكترون. وتصبح حركة الجسيم مصاحبه لها موجة بالشكل:

$$\psi \approx e^{-i\omega t - kx} \quad (6)$$

حيث $\omega = E / \hbar$ و $k = p / \hbar$. وقد تم التأكد من الصفات الموجية للجسيمات من خلال تجارب العلماء دافيسون- جيرمر وأيضاً تومسون. وقد اقترح دي- برولي أن الجسيم الذي يتحرك بسرعة v يمكن التعامل معه كموجة ترددها هو $\nu = \frac{mc^2}{h}$ وطولها الموجي:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (7)$$

iv- مبدأ بور المتمم: ينص هذا المبدأ على أن سلوك الطاقة الكهرومغناطيسية الإزدواجي هو متمم لبعضه البعض" وهذا معناه ببساطة أن أي قياسات عملية تستخدم الطاقة الكهرومغناطيسية بالإمكان تفسيرها بنموذج واحد فقط لا غير وهو أن الطاقة الكهرومغناطيسية إما جسيمات أو موجات، وليس الاثنين معاً. هذا المبدأ أيضاً أدي إلى فهم ازدواجية الجسيم والموجة. فعندما تظهر احدي الصفات بالتجربة العملية فإن الصفة الأخرى تنعدم. كمثال علي ذلك، إذا ظهرت الصفة الموجية لإلكترون، كالحبيود مثلاً، فلن تظهر صفته الجسيمية، ولكن إذا انحرف الإلكترون في مساره، نظراً لتواجد مجال كهربي خارجي كمثال، فإن الصفة الموجية له تنعدم.

v- مبدأ الشك (عدم اليقين): في الميكانيكا الكلاسيكية تم افتراض أن المكان (ولنقل x) وكمية الحركة الخطية المرافقة لها (ولنقل p_x) يمكن تحديدهما بدقة متناهية في آن واحد. ولكن وجد هيزنبرج أن ذلك غير ممكن في ميكانيكا الكم عند التعامل مع الجسيمات المجهرية، ولا دخل لكفاءة أجهزة القياس في هذه الفرضية. وقد اشتق بعض المتباينات ومنها:

$$\Delta x \Delta p_x \geq h \quad (8)$$

وتبين هذه المعادلة قاعدة عدم التحديد لهيزنبرج، وتنص على أنه "من المستحيل قياس كميتين مترافقتين قانوناً (مثل x و p_x) بدقة متناهية في آنٍ واحد". بمعنى آخر أنه كلما ازداد التحديد (الدقة) في قياس موضع الجسم (مثلاً Δx تكون كمية صغيرة) كلما ازداد عدم التحديد (عدم الدقة) في قياس كمية الحركة الخطية المرافقة (Δp_x تكون كمية كبيرة) وحاصل ضربيهما يعطى بالمعادلة (٨). إن أهمية هذا المبدأ ظهرت آثارة الإيجابية في بعض المسائل المهمة ومنها إثبات عدم احتمالية وجود الإلكترون بالنواة.

VI – الفراغ الطوري (Phase space): إذا افترضنا جسم يتحرك في اتجاه واحد، دعونا نعتبره في اتجاه المحور x ، فإن الحالة الحركية له عند أي زمن تتحدد بموقعة x وسرعته v_x . ومن الملائم هنا أن نستبدل سرعة الجسم v_x بكمية حركته الخطية $p_x = m v_x$ ومع تعيين الزمن فإن الجسم سوف يرسم مساراً في المستوى $(x - p_x)$. حالة الجسم في هذا المستوى تسمى طور (Phase)، وأي نقطة على المسار تسمى نقطة طوريه (Phase point)، والمسار يسمى مسار طوري، والمستوى المفترض، ذو المحورين، يسمى فراغ طوري. وهذه التعريفات سوف توضح بالمثال التالي.

مثال: عين المسار الطوري للمتذبذب الخطي.

الحل: لنفترض أن كتلة المتذبذب هي m وثابت القوة هو k . من هنا نجد أن الطاقة الكلية للجسيم المتذبذب "E" تعطي بالعلاقة:

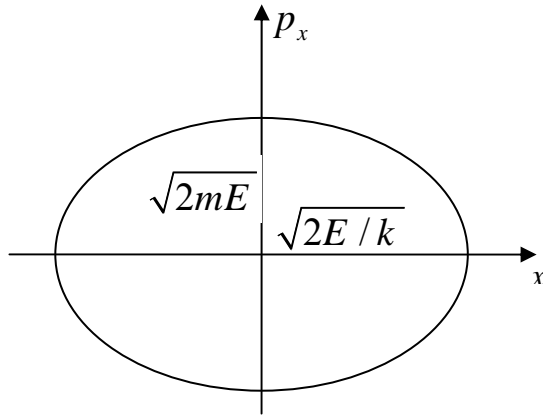
$$E = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2$$

لذلك

$$\frac{p_x^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1 \quad (9)$$

وحيث أن E هي قيمة ثابتة، فإن القيم $2mE$ و $2E/k$ هم أيضاً قيم ثابتة. ومن هنا نجد أن المحل الهندسي المعبر عن نقط أطوار للمتذبذب يمثل بمسار بيضاوي (Ellipse) في فضاء الطور $(x - p_x)$ كما بالشكل (٤)، حيث القيمة $\sqrt{2E/k}$ تمثل نصف المحور الأكبر

(Semi-major axis) و القيمة $\sqrt{2mE}$ تمثل نصف المحور الأصغر
(Semi-minor axis).



شكل (٤) المسار الطوري للمتذبذب الخطي

والشكل (٤) يوضح أن أي نقطة على المسار البيضاوي يمثل الطور عند نفس الزمن. ويتأرجح المتذبذب جيئةً وذهاباً بصفة دورية، نجد أن نفس المكان وكمية الحركة تتكرر بصفة دورية أيضاً. بالتالي نقاط الطور التي توصف بالمسار البيضاوي تتكرر بصفة دورية وتكون مسار مغلق (Closed path)، ولكن هذه المسارات لا تتقاطع.

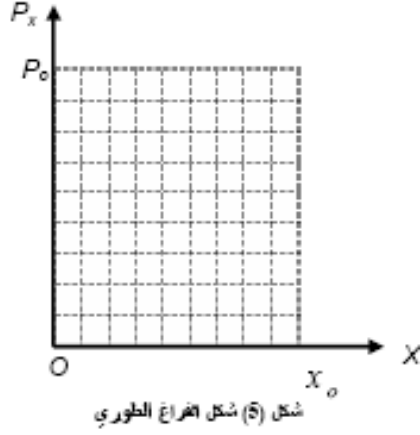
ولنا هنا سؤال: لماذا نقترح هذا الفراغ التجريدي؟ السبب يرجع هنا لأننا سوف نقوم بحساب عدد المستويات المجهرية، وهذه مرتبطة بحجم المستويات المجهرية والتي تتبع مبدأ الشك لهيزنبرج. لذلك دعونا نتكلم عن حركة جسيم في الفراغ والتي تتطلب الآن ثلاثة إحداثيات مكانية (x, y, z) بالإضافة إلى ثلاثة إحداثيات أخرى لكمية الحركة الخطية وهي (p_x, p_y, p_z) . مع وجود العلاقات المماثلة في اتجاهي (y, z) وهما:

$$\left. \begin{aligned} \Delta y \Delta p_y &\geq h \\ \Delta z \Delta p_z &\geq h \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

وبضم المعادلات (٨) و (١٠) واستخدام علامة = بدلاً من \geq ، نجد أن:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3 \quad (11)$$

فعلى ماذا تدل المعادلة (١١) فيزيائياً؟ تدل على أنه إذا أردنا تحديد المكان وكمية الحركة الخطية لأي جسيم، فإن أفضل تحديد هو أن تكون الإحداثيات محتوية من خلال إحداثيات ستة لصندوق كمي أو مستوى كمي بحجم h^3 .



ولتوضيح ذلك، دعونا هنا للتبسيط أن نفترض أن الجسم يتحرك بإتجاه المحور x . وسوف نفترض أيضاً أن الجسم يتحرك بين النقطتين ذو الإحداثيات $x \equiv (0, x_o)$ و $p_x \equiv (0, p_o)$ ، كما بالشكل (5). ولفراغ ثنائي الأبعاد فإن عدد المستويات المسموح بها للجسيم تحسب من العلاقة:

$$n = \frac{\text{total area}}{\Delta x \Delta p_x} = \frac{x_o p_o}{h} \quad (12)$$

ولفراغ سداسي الأبعاد، نجد أن:

$$n = \frac{\text{total 6-dimesional volume}}{\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z} = \frac{V_r V_p}{h^3} \quad (13)$$

حيث V_r هو الحجم في الفراغ الكارتيزي، V_p هو الحجم في فراغ كمية الحركة. وعدد المستويات الكمية المسموح بها للجسيم لعنصر الحجم في فراغ سداسي الأبعاد هو:

$$n = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} = \frac{d^3 r d^3 p}{h^3} \quad (14)$$

ومن هنا نستطيع القول: أن عدد المستويات المسموح بها للجسيم خلال مسافة معينة، بأي إحداثيات طوريه، تتناسب مع هذه المسافة. بمعنى أنه إذا كانت q هي الإحداثيات الطوريه فإن

$$n \propto q$$

مثال: احسب عدد المستويات الكمية المسموح بها للحالات التالية:

- ١- جسيم يتحرك في بعد واحد ويحتوي في مسافة طولها 10^5 m وله كمية الحركة الخطية بين القيمتين 10^{-28} kg s⁻¹ و -10^{-28} kg s⁻¹ .
- ٢- بروتون بداخل النواة (نصف قطرها 10^{-14} m) وكمية حركته الخطية لا تزيد عن 10^{-22} kg s⁻¹ .

الحل:

١- من المعادلة (١٢) نجد أن:

$$n = \frac{x_o P_o}{h} = \frac{(10^5 \text{ m})(2 \times 10^{-28} \text{ kg s}^{-1})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1})} = 3000$$

٢- من المعادلة (١٣) نجد أن:

$$n = \frac{V_r V_p}{h^3} = \frac{\left(\frac{4}{3} \pi^2 (10^{-14} \text{ m})^3\right) \left(\frac{4}{3} \pi^2 (10^{-22} \text{ kg s}^{-1})^3\right)}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1})^3} = 600$$

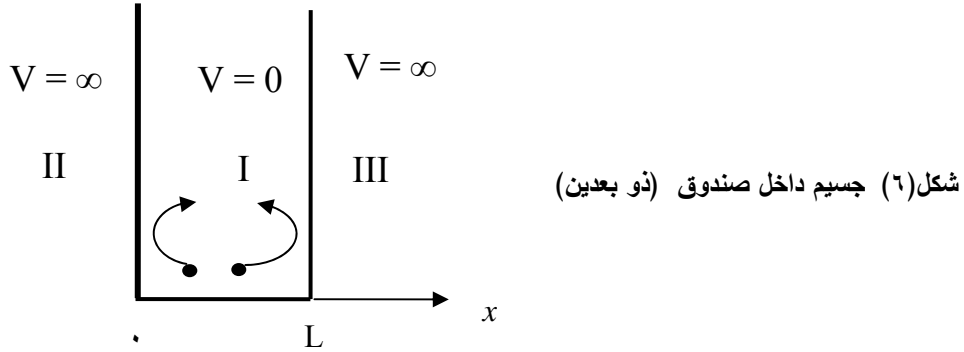
Vii- تكميم الطاقة: عالم ميكانيكا الكم هو عالم يتصف بأن مستويات الطاقة للنظام تكون منفصلة وليست متصلة، ماعدا الجسيمات الحرة فطاقاتها تأخذ شكل الطيف المستمر. هذه الصفة الكمية ناتجة من وجود الجسيمات بوعاء ذو حجم ثابت. وفي ميكانيكا الكم سوف نتعامل مع منسوب للطاقة (Energy level) وكل منسوب له واحد أو أكثر من المدارات (Orbits)، وكل مدار له عدد من مستويات الطاقة (Quantum states) توصف بدالة موجية ψ . هذه الدالة الموجية تعرف بإحداثيات مكانية وزمنية، مع تعريف الاحتمالية بأنها كمية ثابتة لا تعتمد على الزمن. إذا كان لمنسوب الطاقة الواحد أكثر من مستوى للطاقة فإن هذه المستويات تسمى مستويات منتمية (Degenerate states). مستوى الطاقة المرتبط بأقل منسوب يسمى المستوى الأرضي (Ground state) والمستويات المرتبط بطاقات أعلى تسمى مستويات مثارة (Excited states). ومنسوب الطاقة نستطيع تشبيهها بأرشف المكتبة ذات الارتفاعات المختلفة ومستويات الطاقة ما هي إلا الصناديق التي توضع علي كل رف. ولكل منسوب طاقة i ,

سوف نحدده بالطاقة ε_i ، ونحدد عدد مستوياته المختلفة والتي تنتمي للطاقة ε_i بالرمز g_i (و) g_i سوف تسمى درجة الانتماء).

وكمثال توضيحي دعونا نسترجع المسألة الرئيسية في ميكانيكا الكم ألا وهي دراسة حركة جسيم في مجال جهد يوصف بالتالي (انظر شكل ٦):

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq L \\ \infty, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1)$$

وهذا المثال ينطبق عمليا علي حركة إلكترون حر بداخل قطعة معدنية، لها طاقة توتر سطحي يفوق الطاقة الحركية للإلكترون، وبالتالي فإن الإلكترون يتحرك داخل المعدن ولا يتمكن من الهروب منه، إلا بإعطائه طاقة خارجية. ولحل هذه المسألة نلاحظ من شكل (٦) أن حركة الجسيم حرة ولكنها مقيدة في المدى $0 \leq x \leq L$ حيث أن الجهد $V = \infty$ خارج هذا المدى هو المسئول عن انعكاس الجسيم من الحائط



والطريقة المثلى لحل هذه النوعية من المسائل هو اتباع التالي:

أولاً: كتابة معادلة شرودنجر في المنطقة التي يمكن أن يتواجد فيها الجسيم. من الشكل (٦) نجد أن الجسيم يتواجد في المنطقة (I) فقط، ولذلك فإن معادلة شرودنجر تأخذ الصورة:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I}{dx^2} &= E \psi_I \Rightarrow \\ \frac{d^2 \psi_I}{dx^2} &= -k^2 \psi_I, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

حيث $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ و m هو كتلة الجسيم و E هي الطاقة الكلية. المنطقتان (II), (III) غير مسموح للجسيم بالانتقال أو بالتواجد فيهما نتيجة الجهد $V = \infty$ بالتالي فإن دالة الموجة تتلاشى عند $x = 0$ و $x = L$ ، بمعنى أن:

$$\psi_{II}(x=0) = \psi_{III}(x=L) = 0$$

ثانياً: نقتح حلاً للمعادلة (المعادلات) المعطاة في الفقرة الأولى. نلاحظ هنا أن المعادلة (٢) تمثل معادلة حركة توافقية بسيطة وحلها إما:

$$\psi_I(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad (3)$$

أو

$$\psi_I(x) = a e^{ikx} + b e^{-ikx} \quad (4)$$

حيث $i = \sqrt{-1}$ و a, b, A, B ثوابت عيارية و تعين بواسطة الشروط الحدودية أو الشروط العيارية.

ثالثاً: اختر أحد الحلول ولتكن (٣)

رابعاً: استخدم الشروط الحدودية للتخلص من الثوابت العيارية الغير منطقية. مثلاً

$$\psi_I(0) = 0 \Rightarrow B = 0 \quad (5)$$

وتصبح الدالة المميزة هي:

$$\psi_I(x) = A \sin(kx) \quad (6)$$

خامساً: هنا نبدأ في حساب الثوابت A, k

أ- لحساب الثابت A استخدم شرط العيارية كالتالي:

$$\left. \begin{aligned} \therefore \int_0^L |\psi_I|^2 dx &= 1 \\ \therefore A^2 \int_0^L \sin^2(kx) dx &= 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow A = \sqrt{2/L} \quad (7)$$

ب- لحساب الثابت k استخدم الشرط الحدي الثاني، بمعنى:

$$\left. \begin{aligned} \therefore \psi_I(L) &= 0 \\ \therefore A \sin(kL) &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

حيث n يعرف بأنه العدد الكمي. وتصبح الدالة المميزة على الصورة:

$$\psi_I(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

ملاحظات:

١- بمعلومية k_n نستطيع أن نحسب الطاقة الكلية E_n وهي:

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar k_n)^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 = E_0 n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (10)$$

وهي قيم مكماة (ليست متصلة).

٢- القيمة $n = 0$ أهملت لأنها تعطي حلاً صفرياً للطاقة ومعناه أن الجسيم لا يتحرك وأيضاً

$\psi_I(x) = 0$ (وهو حل غير فيزيائي لأننا نعرف أن الجسيم موجود وله طاقة حركة).

٣- القيم السالبة تعطي نمطاً متماثلاً للقيم الموجبة.

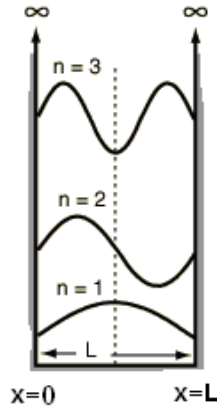
٤- المسافة بين مستويات الطاقة تزداد مع زيادة n . (انظر الشكل $(7-a)$)

٥- قيم الطاقة تتناسب مع n^2 .

٦- عند حساب متوسط الإزاحة $\langle x \rangle$ نجد أن:

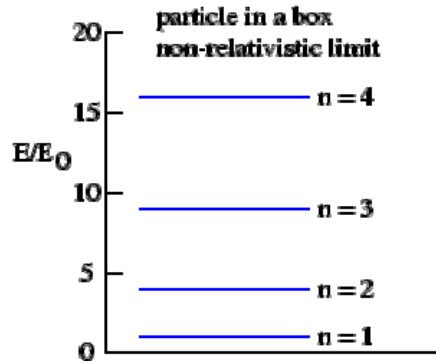
$$\langle x \rangle = \int_0^L x |\psi_I|^2 dx = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2(k_n x) dx = \frac{2}{L} \left(\frac{L^2}{4} \right) = \frac{L}{2} \quad (11)$$

ويفسر هذا فيزيائياً بأن كثافة الاحتمال (و أيضاً الدالة) متماثلتان حول مركز الصندوق، عند $\frac{L}{2}$ ، ولهذا فإن احتمالية وجود الجسيم في النصف الأيمن يكون مساوياً لاحتمالية وجوده في النصف الأيسر. (انظر الشكل 7-b)



(b)

b- الدوال المسموح بها



(a)

a- الطاقات المسموح بها (٦) شكل (٧) لجهد الشكل

٧- متوسط كمية الحركة الخطية $\langle \hat{p} \rangle$ تحسب كالتالي:

$$\langle \hat{p} \rangle = \int_0^L \psi_I^* \hat{p} \psi_I dx = \frac{2}{L} \int_0^L \sin(k_n x) \left(-i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \sin(k_n x) \right) dx = 0 \quad (12)$$

ويفسر هذا فيزيائياً بأن كمية الحركة الخطية المتوسطة $\langle p \rangle = 0$ لا تعني أن الجسيمات لا تتحرك ولكن تعني أن عدد الأجسام التي تتحرك للشمال يكون مساوياً لعدد الأجسام التي تتحرك لليمين. وتذكر أن كمية الحركة الخطية هي كمية متجهة وليست قياسية.

من السهل أن نعمم هذا الحل على جسيم يتحرك بداخل صندوق ذو ثلاثة أبعاد (L_x, L_y, L_z) ،
ومنها نجد أن الطاقة:

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (n_x, n_y, n_z) = 1, 2, 3, \dots \quad (13)$$

حيث تم تعريف أي مستوى طاقة بواسطة الأعداد الكمية (n_x, n_y, n_z) . إذا وضعنا الأطوال
فإن $L_x = L_y = L_z = L$

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_j^2 \quad (14)$$

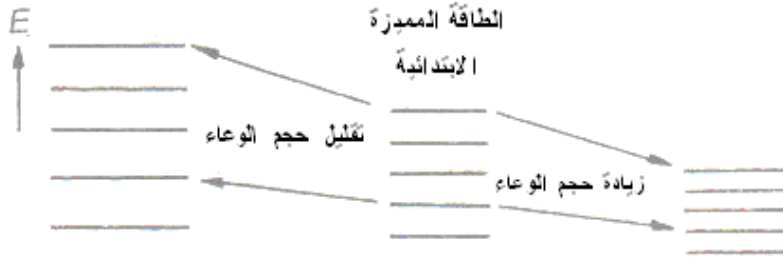
حيث n_j هو العدد الكمي الكلي (Total quantum number) لمنسوب الطاقة ε_j . بالتالي فإن
منسوب الطاقة يعتمد فقط على قيمة n_j^2 العددية ولا يعتمد على القيمة العددية لكل من
 (n_x, n_y, n_z) على حده. ومن المعادلة (١٤) نستطيع أن نعرف درجة الانتماء (أو التعددية)
" g_j " بأنها عدد الدوال التي لها نفس الطاقة. هذا الانتماء ناتج من تماثل أطوال المكعب ويزول
تماماً بتغير أطوال الصندوق. والجدول التالي يصف درجات الانتماء الخاصة بالمكعب.

Level	المستوى	(n_x, n_y, n_z)	n_j^2	g_j
$j = 1$	المستوى الأرضي	(1,1,1)	3	1
$j = 2$	المستوى المثار الأول	(1,1,2), (1,2,1), (2,1,1)	6	3
$j = 3$	المستوى المثار الثاني	(1,2,2), (2,2,1), (2,1,2)	9	3
$j = 4$	المستوى المثار الثالث	(2,2,2)	12	1
$j = 5$	المستوى المثار الرابع	(1,2,3), (3,2,1), (2,3,1) (1,3,2), (2,1,3), (3,1,2)	14	1

نعلم أن حجم المكعب هو $V = L^3$ ، ومنه $L^2 = V^{2/3}$ ، بالتالي

$$\varepsilon_j = n_j^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} V^{-2/3} \quad (15)$$

هذه النتيجة تطبق علي أي وعاء له أبعاد أكبر من طول دي-برولي الموجي وهو $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$.
وكما هو ملاحظ من المعادلة (15) وشكل (8) فإنه مع زيادة حجم الوعاء نجد أن طاقة المنسوب j تقل وتتزاحم.



شكل (8) تأثير تغير حجم الصندوق علي القيم المميزة لطاقة الجسيم بداخله.

مثال: لحجم 10^{-3} m^3 من غاز الهيليوم عند درجة حرارة الغرفة، احسب n_j . مع العلم أن كتلة

$$m_{He} = 6.65 \times 10^{-27} \text{ kg} \text{ هي ذرة الهيليوم}$$

الحل: عند درجة حرارة الغرفة نجد أن متوسط طاقة الحركة لذرات غاز الهيليوم عند استخدام القانون الأول والناتج من نظرية توزيع الطاقة بالتساوي علي درجات الحرية نحصل علي:

$$\varepsilon_j = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} (1.38 \times 10^{-23}) (293)$$

$$= 6.06 \times 10^{-21} \text{ J} \approx 3.0 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

ومن القانون الثاني $\varepsilon_j = n_j^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} V^{-2/3}$ نجد أن:

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} V^{-2/3} = \frac{\pi^2 (1.054 \times 10^{-34})^2}{2(6.65 \times 10^{-27})} (10^{-3} \text{ m}^3)^{-2/3}$$

$$= 8.24 \times 10^{-40} \text{ J} \approx 5 \times 10^{-21} \text{ eV.}$$

ولذلك

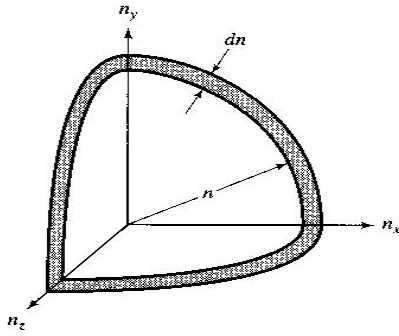
$$n_j = \left(\frac{3.0 \times 10^{-2}}{5 \times 10^{-21}} \right)^{1/2} \approx 10^9$$

وهذا يعني أن الغالبية العظمى من جزيئات الغاز عند درجة حرارة الغرفة تستقر بالمستويات المثارة العليا وذات الطاقة المرتفعة. وعند القيم العليا للعدد الكمي n_j نجد أن مستويات الطاقة متقاربة جداً بحيث انه لو تغير n_j بمقدار الوحدة ($\Delta n_j = 1$) فإن التغير بالطاقة ($\Delta \varepsilon_j$) يكون صغيراً جداً. ومن هنا نستطيع أن نتعامل مع الطيف المنفصل للطاقة على أنه طيف مستمر، ومنه نستطيع أن نستبدل التجميع (\sum) على المستويات بالتكامل (\int). وهذا هو موضوع الفصل التالي.

III – كثافة المستويات (Density of states)

تحت الشرط: أن الأعداد الكمية n_j كبيرة ومستويات الطاقة ε_j قريبة من بعضها جداً، نستطيع أن نتعامل مع الأعداد n و الطاقات ε علي أنها تكون دوال متصلة وليست كميات من القيم المنفصلة. ونحن هنا اهتمامنا سوف ينصب على إيجاد كثافة المستويات $g(\varepsilon)$ لما لها من أهمية لحساب التوزيع الإحصائي بالأبواب التالية.

ولحساب كثافة المستويات دعونا نفترض، كما بالشكل (٧)، أن الأعداد (n_x, n_y, n_z) يمكن تمثيلها بإحداثيات متعامدة. لذلك فإننا نستطيع أن نعرف الكمية $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ بأنها تمثل عدد النقاط ذو الإحداثيات الصحيحة والموجبة، حيث (n_x, n_y, n_z) هي أعداد صحيحة موجبة، وتقع علي سطح كرة نصف قطرها n وتصاحب مستويات من الطاقة مختلفة تعطي بالمعادلة



شكل (٧) قشرة ذو سُمك dn لجزء مقداره $\frac{1}{8}$ لكرة نصف قطرها n للإحداثيات الصحيحة والموجبة (n_x, n_y, n_z) .

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} n^2 \quad (1)$$

ولإيجاد عدد المستويات $n(\varepsilon)$ التي تتراوح طاقتها من الصفر إلى ε ، يجب أن نوجد الحجم المساوي لحجم $\frac{1}{8}$ من الحجم الكلي للكرة. لذلك نجد أن:

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi n^3 \right) = \frac{\pi V}{6} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{3/2}, \quad (2)$$

وعدد المستويات المحصورة بين قيمتي الطاقة ε و $\varepsilon + d\varepsilon$ تأتي من تفاضل المعادلة الأخيرة، لتصبح:

$$dn(\varepsilon) = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (3)$$

وسوف نتعامل مع كثافة المستويات وهي:

$$g(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} = G_s V \varepsilon^{1/2} \quad (4)$$

والتي تمثل عدد المستويات لوحدة الطاقة والتي لها نفس الطاقة ε ، حيث عرفنا الثابت

$$G_s = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2}$$

المعادلة (٤) ليست هي النتيجة المرجوة. فهذه المعادلة تأخذ في الاعتبار الحركة الانتقالية فقط للجسيم. ولكن في ميكانيكا الكم توجد للجسيم حركة مغزلية ذاتية S ، وهذه يجب أن تأخذ في الاعتبار بضرب المعادلة الأخيرة بقيمة التعددية $g_s = (2S + 1)$. و g_s ترمز أيضاً لبعض المعاملات الأخرى والتي يجب أن تأخذ في الاعتبار، مثل الاستقطاب في الموجات الكهرومغناطيسية والمرنة، وسوف نتكلم عنها في مكانها الخاص.

ومن المفيد أحيانا أن نعبر عن $g(\varepsilon)$ ، بالمعادلة (٤)، بدلالة كمية الحركة الخطية

$$p = \sqrt{2m\varepsilon} \text{ بحيث:}$$

$$g(p) = g(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{dp} = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 \quad (٥)$$

وتعرف $g(p)$ بأنها عدد المستويات لوحدة كمية الحركة الخطية المحصورة بين قيمتي كمية الحركة الخطية p و $p + dp$ والتي لها نفس كمية الحركة الخطية.

$$\text{وبدلالة التردد } \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{hc}{p} \text{ نستطيع أن نحسب:}$$

$$g(\nu) = g(p) \frac{dp}{d\nu} = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 \quad (٦)$$

وتعرف $g(\nu)$ بأنها عدد المستويات لوحدة التردد المحصورة بين قيمتي التردد ν و $\nu + d\nu$ والتي لها نفس التردد.

IV – ملحق (3.A) الجسيمات المتطابقة والغير مميزة

(Identical and Indistinguishable Particles)

سوف نتعرض هنا للأنظمة الفيزيائية التي تحتوي علي جسيمين متطابقين أو أكثر. والجسيمات المتطابقة تعني هنا الجسيمات التي تمتلك نفس الخواص الفيزيائية (كتلة، شحنة، ...) وبالتالي فنحن لا نستطيع أن نميز بينهم بواسطة أي قياسات عملية، أو حتي ترقيمهم، كما يحدث في الفيزياء الكلاسيكية. إن مبدأ عدم التمييز (Principle of indistinguishability) يخص جميع الجسيمات غير العينية (المجهريّة) مثل الإلكترون والبروتون والنيوترون والفوتون. لتوضيح الصورة، دعونا نأخذ نظام يتكون من جسيمين منفصلين (مثلاً إلكترونان)، وسنفترض أنهما يأخذان الترقيم (1) و (2)، بصندوق أحادي الأبعاد بطول L ، مع إهمال الحركة المغزلية. الهملتونيان لهذا النظام يعرف كالتالي:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla^2(1) + \nabla^2(2)] \quad (1)$$

من الواضح أن الهملتونيان متماثل للجسيمين. بمعنى أننا لو بدلنا الترقيم (1) و (2) فإن الهملتونيان لن يتغير. ونعلم أن معادلة شرودنجر:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

بالإمكان حلها بفصل المتغيرات للجسيمين لنحصل علي الدوال المميزة:

$$\psi_a(1) = A \sin \frac{n_a \pi x}{L} \quad (2)$$

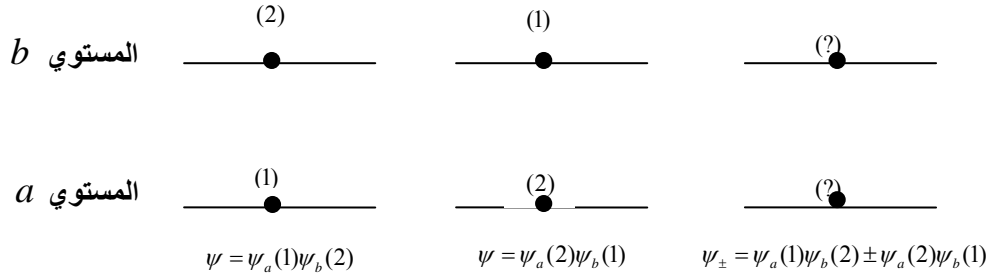
$$\psi_b(2) = A \sin \frac{n_b \pi x}{L} \quad (3)$$

وسوف نفترض أن أحد الجسيمين بالمستوى a والآخر بالمستوى b . والحل المقبول رياضياً للجسيمين يوضع بالشكل:

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) \quad (4)$$

ولسأل أنفسنا! هل الدالة ψ مقبولة فيزيائياً؟ والإجابة بالطبع لا! لأننا افترضنا مسبقاً أننا قد ميزنا الجسيمين وتأكدنا أن الجسيم الأول بالمستوى الأول a ، والجسيم الثاني بالمستوى

الثاني b . ونحن نعلم تماماً أن هذا الافتراض غير صحيح ولا نستطيع تأكيده والتحقق منه عملياً. عملياً نستطيع أن نؤكد فقط أن هناك جسيم بالمستوى الأول وجسيم آخر بالمستوى الثاني، ولا أكثر من ذلك، كما بالشكل التالي.



يوجد هنا طريقة مباشرة لتكوين دالة موجية، تأخذ في الاعتبار قصورنا على عدم التمييز (Indistinguishability) بين الجسيمات، وخطواتها كالتالي:

١- بالأخذ في الاعتبار أن الهملتونيان (١) متماثل للجسيمين، بالتالي فإن الدالة:

$$\psi = \psi_b(1)\psi_a(2) \quad (٥)$$

هي أيضاً تحقق الهملتونيان \hat{H} .

٢- أي تجميع خطي للدوال (٤) و(٥) سوف يحقق أيضاً الهملتونيان (١). علي سبيل المثال يوجد تجميعين مهمين وهما:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \quad (٦)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \quad (٧)$$

لو بدلنا الترقيم (1) و (2) بالدالة ψ_+ نجد أنها لا تتغير، بمعنى أن:

$$\hat{P}(1,2)\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(2)\psi_b(1) + \psi_b(2)\psi_a(1)] = \psi_+ \quad (٨)$$

وقد استخدمنا بالمعادلة (٦) المؤثر التبادلي $\hat{P}(1,2)$ الخاص بتبديل الترقيم (1) و (2). لذلك يقال عن الدالة ψ_+ بأنها تجميع خطي متماثل (symmetrical linear combination). لو أبدلنا الترقيم (1) و (2) بالدالة ψ_- بالمعادلة (٧) نجد أنها تتغير في الإشارة، بمعنى أن:

$$\hat{P}(1,2)\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(2)\psi_b(1) - \psi_b(2)\psi_a(1)] = -\psi_- \quad (٩)$$

لذلك يقال عن المعادلة (٧) بأنها تجميع خطي (Linear combination) مضاد التماثل (Antisymmetrical). المعادلتان (٦) و (٧) تدلان على حقيقة مؤكدة وهي أنه يوجد جسيم بالمستوى a وجسيم بالمستوى b . وبالرغم من هذه الحقيقة المؤكدة فإننا لا نستطيع التكهّن من يوجد بالمستوى a ، أو بالمستوى b ، هل هو الجسيم (١)؟ أم الجسيم (٢)؟ يتضح من هذا المثال أن مبدأ عدم التمييز أرغمنا على أن تصبح الدالة الكلية للجسيمات المتعددة إما متماثلة أو مضادة للتماثل. وحيث أن معظم الدوال ليست بالمتماثلة ولا بالمضادة للتماثل، كما سنرى لاحقاً، لذلك فإن مبدأ عدم التمييز سوف يضع القيود على شكل الدوال المستخدمة.

صفة التماثل هنا تعكس خاصية مهمة جداً وهي أن طاقة النظام المصاحب للدالة ψ_+ لا يمكن أن يكون كطاقة النظام المصاحب للدالة ψ_- ، فكيف يحدث هذا؟ نلاحظ أنه في حالة تقارب (تلاصق) الجسيم (١) و الجسيم (٢)، فإن الحدان المكونان للدالة ψ_- يكونان متساويان (تقريباً)، وبالتالي فإن الدالة ψ_- تصبح صغيرة جداً أو تؤول للصفر. ولهذا فإن الدالة ψ_- تصف حالة لا يمكن أن يكون فيها الجسيمان متقاربين، ونتيجة لهذا، فإنه يوجد طاقة تنافر (صغيرة في المتوسط) بين الجسيمين. العكس هنا مع الدالة المتماثلة ψ_+ ، حيث لا تستبعد احتمالية وجود الجسيمين قريبين جداً من بعضهما البعض، لوقت محدد. نتيجة لذلك، فإن طاقة التنافر للدالة ψ_- تصبح أكبر من طاقة تنافر الدالة ψ_+ . هذا بالطبع ينطبق على الحركة المغزلية للجسيمات.

ومن الملاحظات العملية لأطياف الذرات والجزيئات تم استنباط مبدأ باولي للاستبعاد (Pauli exclusion principle) والذي ينص ببساطة على أنه:
"لا يمكن أن تتشابه الأعداد الكمية الأربعة (n, l, s, m_s) لإلكترونين أو أكثر في ذرة واحدة".
والأعداد الكمية المعرفة هنا هي:

- ١- العدد الكمي الرئيسي (n): وهو الذي يحدد المنسوب الذي يوجد به الإلكترون في الذرة وأيضاً يحدد طاقة المستوى ويُعده عن النواة.
- ٢- العدد الكمي المداري (l): ومنه نحدد قيم المدارات الفرعية في المنسوب الأساسي (n).
 l تأخذ القيم من ٠ إلى $n-1$.
- ٣- العدد الكمي المداري المغناطيسي (m_l): ويحدد اتجاهات المدارات في الفراغ للعدد الكمي المداري (l) وعدد اتجاهات m_l يحدد بالعلاقة $m_l = 2l + 1$
- ٤- العدد الكمي المغزلي (m_s): ويحدد اتجاهات المدارات في الفراغ للعدد الكمي المغزلي (s) وعدد اتجاهات m_s يحدد بالعلاقة $m_s = 2s + 1$
وهناك أعداد كمية أخرى سوف نذكرها بمكانها.

وقد تم وضع مبدأ باولي للاستبعاد بصورة أخرى وهي:

- ١- الدالة الكلية (بما فيها الدالة المغزلية) يجب أن تكون مضادة التماثل عند تبديل إحداثيات أي زوج من جسيمات فيرمي (الفيرميون Fermions). وجسيمات الفيرميون هي التي لها عدد مغزلي " s " يتكون من أنصاف أعداد صحيحة فردية للقيمة \hbar ، مثل الإلكترون والبروتون والنيوترون.
- ٢- الدالة الكلية (بما فيها الدالة المغزلية) يجب أن تكون متماثلة عند تبديل إحداثيات أي زوج من جسيمات بوز-اينشتاين (بوزون Bosons). وجسيمات البوزون هي التي لها عدد مغزلي " s " يتكون من أعداد صحيحة للقيمة \hbar ، مثل الفوتون والديوترون، وجسيمات α .
- ولقد لعبت خواص التماثل للدالة الكلية دوراً أساسياً لتطوير ميكانيكا الكم الإحصائية. وسوف نناقش هذه الخواص بشيء من التفصيل لاحقاً.

مثال: استعرض جميع الدوال الكلية الممكنة للمستوى الأرضي لذرة الهليوم.

الحل: نعلم أن المستوى الأرضي لذرة الهليوم يتكون من إلكترونين بالمدار $1s$ ، ولذلك فإن الدوال الأربعة الممكنة للمستوى الأرضي لذرة الهليوم هم:

$$\psi_1 = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\psi_2 = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)\alpha(1)\beta(2)$$

$$\psi_3 = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)\beta(1)\alpha(2)$$

$$\psi_4 = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)\beta(1)\beta(2)$$

هذه الدوال الأربعة هي الحل الصحيح لمعادلة شرودنجر:

$$\left(-\frac{1}{2}[\nabla^2(1) + \nabla^2(2)] - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} \right) \psi_o = E_o \psi_o$$

ولكن لا توجد أي منهم تحقق مبدأ باولي للاستبعاد. وبالإمكان التحقق من ذلك باستخدام المؤثر التبادلي $\hat{P}(1,2)$ لنجد:

$$\hat{P}(1,2)\psi_1 = \psi_{1s}(2)\psi_{1s}(1)\alpha(2)\alpha(1) = \psi_1$$

$$\hat{P}(1,2)\psi_2 = \psi_3$$

$$\hat{P}(1,2)\psi_3 = \psi_2$$

$$\hat{P}(1,2)\psi_4 = \psi_4$$

ولنحافظ على مبدأ عدم التمييز للإلكترونين، يجب أن نأخذ التجميع الخطي لكل من الدالتين ψ_3 و ψ_2 . وأنسب التجمعات هي:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

ومنهم نجد أن:

$$\hat{P}(1,2)\psi_+ = +\psi_+$$

$$\hat{P}(1,2)\psi_- = -\psi_-$$

ولذا فإن الدالة المطلوبة والتي تحقق مبدأ باولي للاستبعاد هي ψ_- .

باستطاعتنا أن نضع الدالة ψ_- في صورة محدد من الدرجة الثانية، 2، يقال عنه "محدد سلاتر" نسبه إلى العالِم سلاتر، حيث العدد 2 يرمز إلى عدد الجسيمات بالنظام ويأخذ الصورة:

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}^\alpha(1) & \psi_{1s}^\beta(1) \\ \psi_{1s}^\alpha(2) & \psi_{1s}^\beta(2) \end{vmatrix} \quad (10)$$

لاحظ هنا أنه في حالة وجود إلكترونين لهم نفس الأعداد الكمية فإن المحدد يأخذ الشكل:

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}^{\alpha}(1) & \psi_{1s}^{\alpha}(1) \\ \psi_{1s}^{\alpha}(2) & \psi_{1s}^{\alpha}(2) \end{vmatrix} = 0$$

ولهذا انعدم المحدد نظراً لوجود صفين (أو عمودين) متطابقان. بالتالي فإن هذا المستوى سوف يستبعد، وهي تحقق مبدأ باولي للاستبعاد.

وعامةً فإن محدد سلاتر للدالة ψ_- من درجة N ، حيث N هو عدد الجسيمات بالنظام، يكتب بالصورة:

$$\psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) & \psi_c(1) & \dots \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) & \psi_c(2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_a(N-1) & \psi_b(N-1) & \psi_c(N-1) & \dots \\ \psi_a(N) & \psi_b(N) & \psi_c(N) & \dots \end{vmatrix} \quad (10)$$

حيث أن للمحدد الخواص التالية:

١- بتبديل أي زوج من الجسيمات يغير المحدد صفة التماثل، لأن قيمة المحدد تتغير إشارته بتبديل أي صفين (أو أي عمودين).

٢- عند تطابق صفين (أو عمودين)، تنعدم قيمة المحدد.

وللاختصار يكتب المحدد بالشكل $\frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)|$ أو بالشكل $\|\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)\|$

واجب منزلي: تحقق من أن مفكوك محدد سلاتر لثلاثة إلكترونات بذرة الليثيوم "Li" يعطي بالشكل:

$$\psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) & \psi_{2s}(2)\alpha(2) \\ \psi_{1s}(3)\alpha(3) & \psi_{1s}(3)\beta(3) & \psi_{2s}(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

$$\Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} [\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) + \psi_1(2)\psi_2(3)\psi_3(1) + \psi_1(3)\psi_2(1)\psi_3(2) - \psi_1(1)\psi_2(3)\psi_3(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)\psi_3(3) - \psi_1(3)\psi_2(2)\psi_3(1)]$$

واجب منزلي: التفاعل بين إلكتروني ذرة الهليوم يعطي بالمؤثر:

$$\hat{H}_{12} = \frac{e^2}{r_{12}} = \frac{e^2}{|r_2 - r_1|}$$

باستخدام الدالة $\psi_{\pm} = \psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)$ اثبت أن:

$$\int \psi_{\pm}^* \hat{H}_{12} \psi_{\pm} d\tau_1 d\tau_2 = C \pm K$$

حيث

$$C = \int \int |\psi_a^*(1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_b^*(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2$$

هو تكامل كولم (ويسمى أيضاً التكامل المباشر Direct integral)، ويمثل طاقة التفاعل بين إلكتروني ذرة الهليوم وذلك بفرض أنهم موزعون بكثافة كهربية تعطي بالعلاقات:

$$\rho_1 = -e\psi_{1s}^*(r_1)\psi_{1s}(r_1) = -e|\psi_{1s}(r_1)|^2,$$

$$\rho_2 = -e\psi_{1s}^*(r_2)\psi_{1s}(r_2) = -e|\psi_{1s}(r_2)|^2$$

و

$$K = \int \int \psi_a^*(1)\psi_b(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_b^*(2)\psi_a(2) d\tau_1 d\tau_2$$

يعرف بأنه التكامل التبادلي (Exchange integral)، ويمثل طاقة التفاعل بين إلكتروني ذرة الهليوم وذلك بفرض أنهم موزعون بكثافة كهربية تعطي بالعلاقات:

$$\rho_1 = -e\psi_a^*(1)\psi_b(1),$$

$$\rho_2 = -e\psi_b^*(2)\psi_a(2)$$

وهو قيمة موجبة. هذا التكامل ناشئ من حسابات ميكانيكا الكم ولا يوجد له أي تفسير كلاسيكي، وهو ناتج من تطابق الإلكترونات. حساب قيم كل من C و K تعتبر من المسائل الرياضية

الصعبة نتيجة وجود الحد $\frac{1}{|r_2 - r_1|}$ بالتكامل، وبوجوده لا نستطيع فصل المتغيرات.

الباب الرابع
الديناميكا الحرارية الإحصائية للحالات المجهرية

الصفحة	العنوان	الفصل
٦٥	الحالات المجهرية للنظام	I
٧٦	أمثلة متنوعة	II
٧٨	تمارين عامة	III

الباب الرابع

الديناميكا الحرارية الإحصائية للحالات المجهرية Statistical Thermodynamics of Microstates

في هذا الباب نستعرض تعريفاً للإنتروبي الإحصائية وذلك باستخدام تعريف الحالات المجهرية .
ومن ثم نعرض حساب الإنتروبي لأنظمة بسيطة تحتوي على عدد بسيط من الجسيمات
ومستويات الطاقة. وسوف نستعرض التبريرات لهذا التعريف.

كنا قد تعرضنا بالباب الثاني لتعريف الإنتروبي على أنه مقياس لدرجة عشوائية النظام. وذكرنا
أن عشوائية جزيئات الغاز تكون أكبر من عشوائيتها في الحالة السائلة (لنفس المادة)، وأيضاً
عشوائية جزيئات الحالة السائلة أكبر من عشوائية جزيئات الحالة الصلبة لنفس المادة. وهذا
بالطبع ناتج من مدي ترتيب الجزيئات بالمادة.

ونود أن ننوه هنا أن الشرح السابق شرح كفي (نوعي) وليس كمي أو مقداري، بمعنى أنه لم
ينتج عن طريق الحسابات الرياضية أو المعادلات المشتقة. بالتالي فنحن نأمل في إيجاد نموذج
رياضي (أو معادلة رياضية) يعتد به لتفسير الإنتروبي بطريقة يسهل التعامل معها ويمكن
تطبيقها في الدراسات المختلفة.

ولقد كان العالم بولتزمان هو أول من اقترح الربط بين مبدأ الإنتروبي "S" وبين عدد الحالات
المجهرية الكلية للنظام "Ω" بالصورة الرسمية:

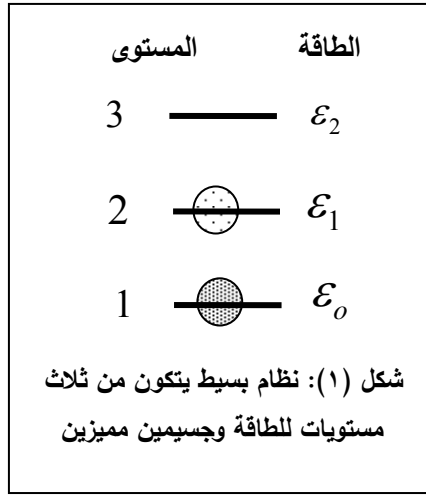
$$S = k_B \ln \Omega, \quad (1)$$

حيث k_B هو ثابت بولتزمان وأن S و Ω يعتبران من خواص الحالة للنظام (راجع تعريفات
الباب الأول). فما هو تعريف الحالات المجهرية للنظام؟ هذا ما سوف نوضحه في الفصل التالي.
ولكن قبل توضيحه لنا هنا ملاحظتان:

١- المعادلة (١) افتراضية (Hypothetical) ولا يوجد لها اشتقاق نظري، وبالتالي سوف
نفترض أنها حقيقية. ودرجة صحتها سوف تعتمد على نتائجها ومقارنتها بالقيم
المعملية الملحوظة.

٢- تم تعريف ثابت بولتزمان k_B لأول مرة من خلال هذه المعادلة.

I – الحالات المجهرية للنظام (Microstates of a system)



قبل أن نبدأ بتعريف معنى الحالة المجهرية للنظام دعونا نوضح أولاً ماذا تعني كلمة حالة النظام : حالة النظام تعرف تحديداً بأنها كيفية ملأ مستويات الطاقة لهذا النظام لتوضيح الصورة، دعونا نعتبر نظاماً بسيطاً، كما بالشكل (1)، يتكون من ثلاثة مستويات للطاقة، $\varepsilon_i, i = 0, 1, 2$ ، وجسيمين مميزين. في هذا النظام، دعونا نعرف حالة النظام بالأرقام $(1, 1, 0)$ وهذه الأرقام اليسار لليمين تدل على أنه يوجد جسيم بالمستوى

الأول (ε_0) وجسيم بالمستوى الثاني (ε_1)، والمستوى الثالث (ε_2) فارغاً. وفي حالة أنه تم إثارة أحد الجسيمين نحصل على حالات النظام بالأرقام $(1, 0, 1)$ أو $(0, 1, 1)$.

والآن نحن بصدد تعريف الحالة المجهرية لحالة النظام $(1, 1, 0)$ ، وكما هو مبين في الشكل (2)، يتكون من حالتين مجهريتين، وهما الحالات المحتملة الناتجة من تبديل الجسيمين بالمستوى الأول والثاني لهذا النظام.

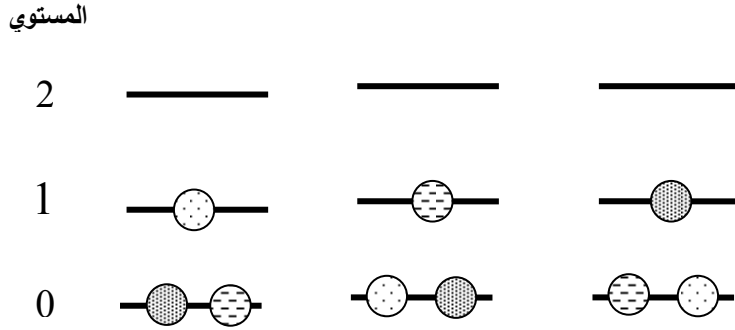


شكل (2): الحالتان المجهريتان المحتملتان لحالة النظام $(1, 1, 0)$

ونستطيع الآن تحديد التعريف الرسمي للحالة المجهرية كما يلي: "الحالة المجهرية هي ترتيب الجسيمات المميزة خلال حالة معرفة (معطاة) للنظام" بالتالي فإن عدد الحالات المجهرية، Ω ، هي عدد الطرق الواضحة لترتيب فئة من الجسيمات المميزة لتحقيق حالة عينية معينة.

مثال: ماهو عدد الحالات المجهرية لحالة النظام (2,1,0) الذي يتكون من ثلاثة مستويات للطاقة وثلاثة جسيمات مميزة؟

الحل: المطلوب هنا أن نقوم بوضع جسيمين بالمستوى الأول وجسيم واحد بالمستوى الثاني وترك المستوى الثالث فارغاً. وبتبديل الأجسام الثلاثة على مستويات الطاقة الأولى والثانية فقط، كما بالشكل (3)، نجد أننا سوف نحصل على ثلاثة حالات مجهرية فقط. هذا مع إهمال ترتيب الجسيمات بكل مستوى.



شكل (3) : الحالات المجهرية المحتملة لحالة النظام (2,1,0).

مما سبق شرحه سوف نسترجع أحد النظريات الإحصائية المهمة ألا وهي:

نظرية: مع وجود الشرط $N = \sum_i n_i$ فإن عدد الطرق لتوزيع عدد N من الجسيمات

المميزة على عدد j من المستويات بحيث يوضع n_1 من الجسيمات في المستوى الأول، و n_2 من الجسيمات في المستوى الثاني، وهكذا حتى نصل إلى وضع n_j من الجسيمات في المستوى الأخير j هو:

$$\omega\{n_i\} = \frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_j!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^j n_i!} \quad (2)$$

الإثبات:

نبدأ أولاً بالمستوى الأول، فنجد أن عدد الطرق لاختيار n_1 من N ووضعهم في المستوى هو

$$\omega_1 = \binom{N}{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}$$

وبالمستوى الثاني، نجد أن عدد الطرق لاختيار n_2 من $(N-n_1)$ ووضعهم في المستوى هو

$$\omega_2 = \binom{N-n_1}{n_2} = \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!}$$

وبالمستوى الثالث، نجد أن عدد الطرق لاختيار n_3 من $(N-n_1-n_2)$ ووضعهم في المستوى هو

$$\omega_3 = \binom{N-n_1-n_2}{n_3} = \frac{(N-n_1-n_2)!}{n_3!(N-n_1-n_2-n_3)!}$$

ونظراً على نفس النمط حتى نصل للمستوى الأخير. وحيث أن هذه الاختيارات عمليات منفصلة فإن العدد الكلي يصبح:

$$\omega\{n_i\} = \omega_1 \times \omega_2 \times \omega_3 \times \cdots \times \omega_j = \frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_j!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^j n_i!}$$

حيث الرمز \prod يدل على مضروب الأعداد، بمعنى أن $\prod_{i=1}^r n_i! = n_1! \times n_2! \times \cdots \times n_r!$ وهذا هو المطلوب.

ملاحظة مهمة: في دراستنا تعرف القيمة ω_i ، والتي تعبر عن عدد الطرق المجهرية المختلفة لحالة عينية معينة بأنها "احتمالية الديناميكا الحرارية (Thermodynamic Probability)" أو

الثقل الإحصائي (Statistical weight) . وتأخذ ω_i القيم من صفر إلى قيم فلكية، ولذلك فهي تختلف عن الاحتمالية الحقيقية p_i والتي تعرف بالعلاقة:

$$p_i = \frac{\omega_i}{\sum_{i=1}^j \omega_i}, \quad 0 \leq p_i \leq 1 \quad (3)$$

ومجموعها الكلي يعطي:

$$\sum_{i=1}^j p_i = \sum_{i=1}^j \frac{\omega_i}{\sum_{i=1}^j \omega_i} = \frac{\sum_{i=1}^j \omega_i}{\sum_{i=1}^j \omega_i} = 1$$

مثال: ماهو عدد الحالات المجهرية لحالة النظام (4,3,2,1,0) ؟

الحل: من الحالة (4,3,2,1,0) نجد أن عدد المستويات هي خمسة، وعدد الجسيمات " N " تحسب من الترتيب المعطي وهو:

$$N = \sum_{n_i=1}^5 n_i = 4 + 3 + 2 + 1 + 0 = 10$$

وباستخدام القانون الإحصائي نجد أن عدد الحالات المجهرية لهذه الحالة هي:

$$\omega\{n_i\} = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!n_4!n_5!} = \frac{10!}{4!3!2!1!0!} = 12600$$

مثال: احسب الإنتروبي للمثال السابق.

الحل: باستخدام القانون:

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$= (1.38 \times 10^{-23} \text{ Jk}^{-1}) \times \ln(12600) = 1.30 \times 10^{-22} \text{ Jk}^{-1}$$

تعليق: بالطبع فإن قيمة الإنتروبي هنا صغيرة جداً. ولكن إذا ضربنا هذا الرقم بعدد أفوجادرو، وهو عدد الجسيمات بالمول الواحد، وقسمناه على عدد الجسيمات بالمثال وهو " $N = 10$ " فإننا سنحصل على الإنتروبي لكل مول من الجسيمات وهو $7.8 \text{ Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

والآن قبل أن نبدأ بمثال آخر دعونا نتحقق من بعض خواص الإنتروبي الإحصائية:
١- الخاصية الأولى تنص على أن:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

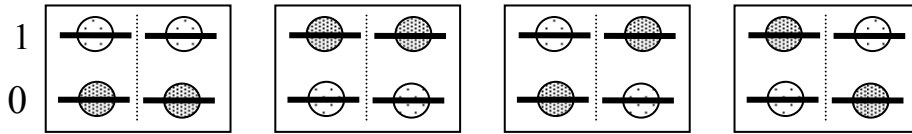
ونعلم إنه عند درجات الحرارة المنخفضة، والتي تقترب من درجة الصفر المطلق، $T \rightarrow 0$ نجد أن جميع الجسيمات تتجمع بالمستوى الأرضي (أدنى مستوى). وحينما تصبح الجسيمات بمستوى وحيد، فإن عدد الحالات المجهرية Ω تصبح ١، بالتالي فإن:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = k_B \ln \Omega = k_B \ln 1 = 0$$

وهذا يوضح أن التعريف الإحصائي متوافق مع القانون الثالث للديناميكا الحرارية.

٢- الخاصية التجميعية للإنتروبي (Extensive "Additive" property)، وتعني أنه إذا تضاعف حجم النظام فإن الإنتروبي أيضاً تتضاعف بنفس القيمة. ولدراسة هذه الصفة دعونا أن نضاعف حالة النظام البسيطة $(1, 1, 0)$ والتي تتكون من ثلاثة مستويات وجسمين مميزين. وسوف نكتفي باستعمال مستويين فقط حيث أن المستوى الثالث فارغ.

المستوى



وبمضاعفة حجم النظام فإننا نضاعف أيضاً عدد الجسيمات والمستويات، فنحصل على نسختين متطابقتين من الجسيمات ومن المستويات. مع ملاحظة أننا سوف نتعامل مع

كل نسخة على حدة، ولن نسمح بتبادل الجسيمات بين النسخ المختلفة. وكما يتضح من الشكل فإننا حصلنا على أربعة حالات مجهرية. بالتالي:
فإنه لجسيمين نجد أن الإنتروبي:

$$S = k_B \ln 2$$

ولأربعة جسيمات نجد أن الإنتروبي:

$$S = k_B \ln 4 = k_B \ln 2^2 = 2k_B \ln 2$$

ولعدد N من النسخ نجد:

$$S = k_B \ln 2^N = Nk_B \ln 2$$

من هذا المثال تتضح صفة التضاعف للحالات المجهرية وصفة التجميع للإنتروبي،
بمعني:

$$\Omega_{total} = \Omega_1 \times \Omega_2$$

$$S_{total} = S_1 + S_2,$$

مثال: ادرس نظام بسيط، كما بالشكل، يتكون من ثلاثة جسيمات " $N = 3$ " مميزة وأربعة مستويات للطاقة تعطي بالعلاقة:

المستوى الطاقة

$$3 \text{ ————— } \varepsilon_3 = 3\varepsilon$$

$$2 \text{ ————— } \varepsilon_2 = 2\varepsilon$$

$$1 \text{ ————— } \varepsilon_1 = 1\varepsilon$$

$$0 \text{ ————— } \varepsilon_0 = 0$$

$$\varepsilon_i = i \varepsilon \text{ Joule, } i = 0, 1, 2, 3$$

مع اعتبار أن الطاقة الكلية U تتساوي مع القيمة $.3\varepsilon \text{ Joule}$

الحل: نستطيع أن نميز بين الجسيمات الثلاثة بإعطائهم الرموز A, B, C مع الأخذ في الاعتبار الشروط (القيود) التالية:

$$\sum_{i=0}^3 n_i = 3, \quad U = \sum_{i=0}^3 n_i \varepsilon_n = 3\varepsilon,$$

وباستخدام الرموز التالية:

k تعبر عن ترقيم الحالات العينية، n_i عدد الجسيمات بالمستوى i ، Ω_k احتمالية الديناميكا الحرارية، p_k الاحتمالية الحقيقية، نستطيع تكوين الجدول (1):

جدول (1) توزيع الحالات التي تحقق شروط المثال السابق

k	الحالات العينية				الحالات المجهرية				U	$\omega_k \{n_i\}$	P_k
	n_0	n_1	n_2	n_3	n_0	n_1	n_2	n_3			
1	2	0	0	1	AB	0	0	C	3ε	3	0.3
					AC	0	0	B			
					BC	0	0	A			
2	1	1	1	0	A	B	C	0	3ε	6	0.6
					B	C	A	0			
					C	A	B	0			
					A	C	B	0			
					B	A	C	0			
					C	B	A	0			
3	0	3	0	0	.	ABC	.	.	3ε	1	0.1

ومن الجدول نجد أن عدد الحالات العينية هي ثلاثة $k = 1, 2, 3$ ، وعدد الحالات المجهرية هي:

$$\Omega = \sum_k \omega_k \{n_i\} = 10$$

ويوجد بالجدول الحالة العينية $(1,1,1,0)$ ، انظر الترقيم العيني $k = 2$ ، ولها أعلى عدد من الحالات المجهرية وهي $\omega_2 = 6$ ولهذا فإن الحالة $(1,1,1,0)$ تسمى أعلى احتمالية عينية (Most probable macrostate).

ولنا هنا وقفة لنستخلص بعض النتائج من جدول (١) وهي:

- ١- بالرغم من بساطة الأعداد (الجسيمات والمستويات) فإن الحالة (1,1,1,0)، والتي تتميز بأعلى عشوائية ممكنة، لها أعلى احتمالية عينية.
- ٢- نظراً للقيود المعطاة بالمثل فإنه يوجد أيضاً العديد من الطاقات التي لم ندرسها، وتبدأ من الطاقة 0ε للحالة (3,0,0,0) وتنتهي بالطاقة 9ε للحالة (0,0,0,3). هذه الحالات تعتبر من الحالات النظامية (غير العشوائية) ولذا نجد أن لها أقل حاله مجهرية وهي الواحد.
- ٣- لعدد كبير جداً من الجسيمات في هذا النظام سوف نجد أن الحالة (1,1,1,0) سوف يظهر لها أكبر عدد من الحالات المجهرية وتكون حالة الاتزان للنظام.
- ٤- سوف يستخدم الرمز \tilde{n} للتعبير عن فئة الأعداد للحالة ذات أعلى احتمالية عينية، ولمثالنا هنا نجد أن $\tilde{n} \equiv \{1,1,1,0\}$.

وقد رأينا سابقاً بالديناميكا الحرارية أن النظام يميل دائماً إلى حالة الاتزان وبالتالي فإن الإنتروبي تزداد. وعند الاتزان تماماً تأخذ الإنتروبي قيمة عظمى. وبالاستقراء نجد أن نموذج بولتزمان الإحصائي يقترح علينا أن النظام يتغير تلقائياً من حالات ذات احتمالية عينية منخفضة إلى حالات ذات احتمالية عينية مرتفعة (أعداد كبيرة من الحالات المجهرية). من هنا نستطيع أن نؤكد أن القانون الثاني للديناميكا الحرارية هو نتيجة منطقية لنظرية الاحتمالات. "ولذا فإن العالم يتغير كما نراه لأنه يبحث عن حالة أعلى احتمالية! وهي حالة الاتزان! أو الحالة العشوائية! وسوف نستعرض مثال آخر لنوضح إجابة السؤال: ما هي الحالة المفضلة للنظام؟

مثال: نظام بسيط يتكون من ست جسيمات " $N = 6$ " ومستويات تعطي بالعلاقة:

$$\varepsilon_i = i \times 10^{-20} \text{ Joule}, \quad i = 0, 1, 2, 3, 4$$

إذا استطعنا ترتيب الجسيمات بحيث أن المجموع الكلي للطاقة " U " يساوي $4 \times 10^{-20} \text{ J}$. احسب عدد الحالات المجهرية التي تحقق هذه الشروط.

الحل: لحل هذا المثال يجب أن نحدد مستويات الطاقة ونحدد عدد تباديل الجسيمات الستة بحيث تتحقق الشروط المعطاة كما بالجدول (٢). ومن الجدول نجد أن عدد الحالات العينية هي خمسة حالات فقط.

جدول (٢) جميع الحالات العينية التي تحقق شروط المثال السابق

الطاقة (10^{-20} Joule)	الحالات العينية				
٤	●				
٣		●			
٢			●●	●	
١		●		●●	●●●●
٠	●●●●●	●●●●	●●●●	●●●	●●
E_{total} (10^{-20} J)	4	1 + 3	2 × 2	1 + 1 + 2	1 + 1 + 1 + 1
k	1	2	3	4	5

دعونا ننظر بتمعن إلى نتيجة المثال السابق. بالرغم من أننا حصلنا على خمسة توزيعات عينية مختلفة لها نفس عدد الجسيمات ولها أيضاً نفس الطاقة (E_{total} (10^{-20} J))، ولكننا نود أن نعرف: ما هو عدد الحالات المجهرية لكل حالة عينية؟ من معلوماتنا السابقة لديناميكا الحرارية فنحن نتوقع أن أي نظام يتجه للتقليل (minimize) من طاقة هلمهولتز الحرة، ولذا يجب أن نتأكد من هذه المعلومة، وسوف نحتفظ بالحجم ثابتاً حتى لا تتغير مستويات الطاقة بتغير الحجم.

مثال: للنظام السابق، عين عدد الحالات المجهرية لكل توزيع ووجد التوزيع الذي يقلل من طاقة هلمهولتز الحرة " $F = U - TS$ " عند درجة حرارة الغرفة (298.15 K).

الحل: باستخدام حل المثال السابق والقانون:

$$\omega_k = \frac{6!}{n_0!n_1!n_2!n_3!n_4!}$$

نستطيع تكوين الجدول (٣):

جدول (٣) الكميات الفيزيائية التي تحقق شروط المثال

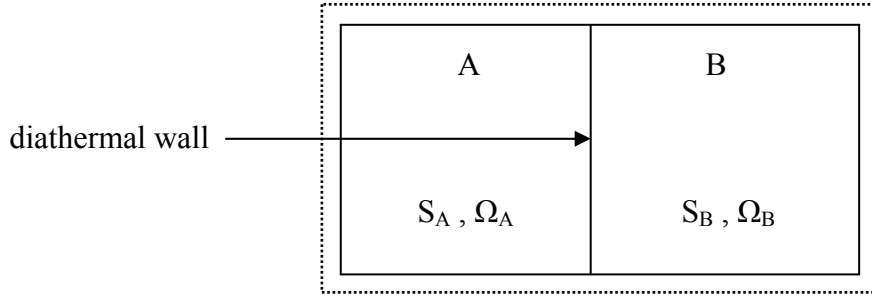
k	$\{n_0, n_1, n_2, n_3, n_4\}$	ω_k	$S (10^{-23} \text{ JK}^{-1})$	$U (10^{-20} \text{ J})$	$F (10^{-20} \text{ J})$
١	$\{5, 0, 0, 0, 1\}$	٦	٢,٤٧	٤,٠٠	٣,٢٦
٢	$\{4, 1, 0, 1, 0\}$	٣٠	٤,٧٠	٤,٠٠	٢,٦٠
٣	$\{4, 0, 2, 0, 0\}$	١٥	٣,٧٤	٤,٠٠	٢,٨٩
٤	$\{3, 2, 1, 0, 0\}$	٦٠	٥,٦٥	٤,٠٠	٢,٣٢
٥	$\{2, 4, 0, 0, 0\}$	١٥	٣,٧٤	٤,٠٠	٢,٨٩

ويتضح من الجدول (٣) أن الحالة العينية " $k = 4$ " والتي لها أعلى عدد من الحالات المجهرية، ولها أيضاً أعلى قيمة للإنتروبي S وأقل قيمة لطاقة هلمهولتز F .

تعليق مهم: لعدد بسيط من الجسيمات نجد أنه من السهل استخدام الطريقة الموضحة في المثال السابق لإيجاد التوزيعات المختلفة، ومنها نحسب أعلى توزيع احتمالي والذي تكون له أقل طاقة حرة. ولكن للأسف فإن هذه الطريقة لا تصلح للتعامل مع نظام حقيقي (نظام عيني) له أعداد فلكية من الجسيمات ومن مستويات الطاقة. ومن حسن حظنا أن عالمياً مثل بولتزمان قد وُفق في إيجاد معادلة لحساب التوزيع الإحصائي لأعداد كبيرة من الجسيمات على مستويات الطاقة. وقد بني بولتزمان توزيعه الإحصائي على الأسس التالية:

- ١- إيجاد النهاية العظمى لإنتروبيا النظام،
 - ٢- مع التقيد بشرط أن عدد الجسيمات N يظل ثابت
 - ٣- وأيضاً التقيد بالشرط أن الطاقة الداخلية للنظام U تظل ثابتة.
- وهذا ما سوف نتعرض له في الباب التالي.

واجب منزلي: استنتج العلاقة $S = k_B \ln \Omega$



الحل: سنفترض نظامان منفصلان تماما بحائل وهما A, B كما بالشكل. وسنفترض أن لكل نظام منهما الإنتروبي والحالات المجهرية الخاصة به، مثل S_A, Ω_A و S_B, Ω_B . وسنفترض أن النظامان تم خلطهما بإزالة الحائل. ولكننا نعلم أن الإنتروبي هي كمية شاملة، ومنها نضع:

$$S_{total} = S_A + S_B \quad (I)$$

ولكننا نعلم أيضاً أن والحالات المجهرية هي كميات تضاعفية بمعنى أن:

$$\Omega_{total} = \Omega_A \times \Omega_B \quad (II)$$

سنفترض الآن S أن هي دالة في المتغير Ω بالصورة:

$$S = f(\Omega) \quad (III)$$

من (I) نجد

$$f(\Omega_{total}) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B) \quad (IV)$$

ومن (II) نجد

$$f(\Omega_{total}) = f(\Omega_A \times \Omega_B) \quad (V)$$

ومن (IV) و (V) نجد

$$f(\Omega_A) + f(\Omega_B) = f(\Omega_A \times \Omega_B) \quad (VI)$$

المعادلة (V) لا تتحقق إلا إذا استخدمنا الدالة اللوغاريتمية بالشكل:

$$S = k_B \ln \Omega$$

وهو المطلوب.

II-أمثلة متنوعة

١- افترض وجود كرتان متطابقتان (وغير مميزتان) ويراد وضعهما في أربعة أماكن منفصلة هما (A, B, C, D) . احسب عدد الحالات العينية.

الحل

بترتيب الكرات كما بالجدول التالي نجد أن عدد الحالات العينية هي ١٠. مع وجود الشرط بأن عدد الكرات بكل حالة العينية يجب أن تكون ٢ (لاحظ هنا أن التجميع أفقياً).

k				
١				••
٢			••	
٣		••		
٤	••			
٥			•	•
٦		•		•
٧		•	•	
٨	•			•
٩	•		•	
١٠	•	•		
	A	B	C	D

٢- افترض وجود جسيما متطابقتان (ومميزتان) ويراد وضعهما في ثلاث مستويات للطاقة تعطي بالعلاقة:

$$\varepsilon_i = i \times \varepsilon, \quad i = 0, 1, 2$$

إذا استطعنا ترتيب الجسيمات بحيث أن المجموع الكلي للطاقة $U = 2\varepsilon$

أ- احسب عدد الحالات المجهرية،

ب- الإنتروبي،

ت- إذا وضع جسم مميز آخر بطاقة صفر، اثبت أن الإنتروبي سوف يزداد بالقيمة 1.63 .

الحل

أ- نكون الجدول التالي بحيث أن عدد الجسيمات هو ٢ و المجموع الكلي للطاقة هو $U = 2\varepsilon$ فنجد أن عدد الحالات العينية هو ٢. وبحساب عدد الحالات المجهرية لكل حالة نجد أن عددهما هو ١ و ٢.

ε_i	الحالات العينية	
	1	2
٢		⊕
١	⊕ ⊗	
٠		⊗
الحالات المجهرية ω_i	$\frac{2!}{2!0!} = 1$	$\frac{2!}{1!0!} = 2$

ويصبح المجموع الكلي للحالات المجهرية هو $\Omega_1 = \omega_1 + \omega_2 = 1 + 2 = 3$.

ب- الإنتروبي للنظام يحسب كالتالي:

$$S_1 = k_B \ln \Omega_1 = (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \ln 3 = 1.5 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

ت- وعند وضع جسم مميز آخر، ⊙، بالمستوى ذو الطاقة صفر، كما بالجدول التالي، نجد أن المجموع الكلي للحالات المجهرية هو $\Omega_2 = \omega_1 + \omega_2 = 3 + 3 = 6$.

ε_i	الحالات العينية	
	1	2
٢		⊕
١	⊕ ⊗	
٠	⊙	⊗ ⊙
الحالات المجهرية	$\frac{3!}{2!1!0!} = 3$	$\frac{3!}{2!0!1!} = 3$

ω_i		
------------	--	--

والإنتروبي لهذه الحالة:

$$S_2 = k_B \ln \Omega_2 = (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \ln 6 = 2.5 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

ومنها نجد النسبة:

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{\ln 6}{\ln 3} = 1.63$$

III- تمارين عامة

١- افترض وجود أربعة جسيمات متطابقة (ومميزة) ويراد وضعهما في أربعة مستويات للطاقة تعطي بالعلاقة:

$$\varepsilon_i = i \times \varepsilon, \quad i = 0, 1, 2, 3$$

إذا استطعنا ترتيب الجسيمات بحيث أن المجموع الكلي للطاقة $U = 6\varepsilon$.

أ- اوجد الخمس حالات العينية ورتبهم بحسب الحالات المجهرية،

ب- اثبت أن عدد الحالات المجهرية الكلية = 44.

ث- اثبت أن متوسط الإسكان للكميات الأربعة هو 0.91, 0.91, 1.09, 1.09.

الباب الخامس
 الإحصاء التقليدي لماكسويل - بولتزمان

الصفحة	العنوان	الفصل
٨٠	فرضيات الإحصاء التقليدي لماكسويل - بولتزمان	I
83	i المستويات المنفردة (وحيدة الانتماء)	
84	ii المستويات متعددة الانتماء	
٨٦	علاقات هامة	II
٨٦	i حساب المعامل e^α	
٨٦	ii تفاضلات مهمة	
٨٧	iii حساب الطاقة المتوسطة	
٨٧	iv حساب الضغط المتوسط	
٨٨	v حساب الإنتروبي	
٨٨	vi حساب المعامل β	
٨٨	vii حساب طاقة هلمهولتز الحرة	
٨٩		
٩٠		
٩١	تمارين عامة	III

الباب الخامس

الإحصاء التقليدي لماكسويل - بولتزمان

Classical Statistics of Maxwell-Boltzmann

في هذا الباب نستعرض الفروض الأساسية التي بنى عليها ماكسويل - بولتزمان توزيعه الإحصائي. والتوزيع الإحصائي ماهو إلا معادلة يُعرف بها عدد الجسيمات n_i التي تشغل كل مستوى من مستويات الطاقة ϵ_i بالنظام مع وجود بعض القيود. وسوف نُوجد من هذا التوزيع جميع دوال الحالة لديناميكا الحرارية. وتظهر أهمية الإحصاء التقليدي لماكسويل - بولتزمان في كثير من التطبيقات النظرية المهمة مثل حساب الخواص الفيزيائية للغاز المثالي. والإحصاء التقليدي ماهو إلا تقريب لإحصاءات متطورة مثل إحصاء بوز - أينشتين أو إحصاء فيرمي - ديراك وذلك عند درجات الحرارة المرتفعة.

I - فرضيات الإحصاء التقليدي لماكسويل - بولتزمان

سوف نفترض نظاماً يحتوي على عدد كبير من الجسيمات:

١ - المتطابقة (Identical)

٢ - والمميزة (Distinguishable)

٣ - والتي لا ينطبق عليها مبدأ باولي للاستبعاد (Pauli exclusion principle).

الجسيمات المتطابقة تعني أن الجسيمات متطابقة في التركيب والمكونات (كتلة، شحنة،...) والجسيمات المميزة تعني أننا نستطيع أن نميز (أو نعرف الفرق) بين جسيم وآخر بالرغم من تطابقهما. مثال على ذلك نموذج العملة المعدنية حيث ميزنا العملات بالتاريخ أو اللون. بالرغم من عدم منطقية الفرضين السابقين! ولكن نتائج هذا النموذج من البساطة بحيث يستخدم لتوضيح ومناقشة خواص هذا النظام.

سنفترض هنا أن النظام التقليدي (كما بالشكل المقابل):

$$\begin{array}{rcl}
 \vdots & & \vdots \\
 \mathcal{E}_3 & \text{————} & n_3 \\
 \mathcal{E}_2 & \text{————} & n_2 \\
 \mathcal{E}_1 & \text{————} & n_1
 \end{array}$$

١- يتكون من مستويات للطاقة $(\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \dots)$ حيث $(\mathcal{E}_1 < \mathcal{E}_2 < \mathcal{E}_3, \dots)$

٢- وهذه المستويات تتشعب بعدد من الجسيمات (n_1, n_2, n_3, \dots)

مع التقيد بالشرطين التاليين:

I- العدد الكلي N للجسيمات بالنظام هو عدد ثابت، ويمكن كتابته رياضياً كالتالي:

$$N = \sum_i n_i, \quad (1)$$

II- الطاقة الداخلية الكلية U للجسيمات بالنظام كمية ثابتة، وتُعرف رياضياً كالتالي:

$$U = \sum_i n_i \mathcal{E}_i \quad (2)$$

ونعلم من نظرية الاحتمالات (انظر الملحق C) أن عدد الطرق اللازمة لتوزيع عدد N من الجسيمات المميزة على عدد j من المستويات بحيث يوضع n_1 بالمستوى الأول و n_2 بالمستوى الثاني وهكذا هو:

$$\tilde{\omega} = \omega \{n_i\} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^j n_i!} \quad (3)$$

ووجدنا بالبواب الرابع أنه عند وصول نظام يتكون من عدد لانتهائي من الجسيمات والمستويات إلى حالة الاتزان، أي أعلى توزيع محتمل يحتوي على فئة من الأعداد \tilde{n}_i يصل عنده قيمة الاحتمال الديناميكي الحراري " $\tilde{\omega}$ " إلى قيمة عظمى. بالتالي فإن أي تغيير، ولو طفيف، في فئة الأعداد $\{n_i\}$ لن يؤثر بقيمة $\tilde{\omega}$. وهذا يعني أن العلاقة $\delta \tilde{\omega} = 0$ تتحقق تحت التغيير مع التقيد بالشرطين التاليين:

$$\delta N = \sum_i \delta n_i = 0 \quad (4)$$

و

$$\delta U = \sum_i \varepsilon_i \delta n_i = 0 \quad (٥)$$

وبالإمكان استخدام الشرط المكافئ:

$$(6) \delta \ln \tilde{\omega} = 0$$

بدلاً من استخدام $\delta \tilde{\omega} = 0$ ، وذلك لأن الدالة اللوغارتميه هي دالة مطردة (رتبية) "Monotonic function"، ومن السهل التعامل معها. ونحن نعلم أن قيمة $\tilde{\omega}$ تصل إلى أرقام فلكية ولكن قيمة $\ln \tilde{\omega}$ تعتبر محدودة ويمكن التعامل معها حسابياً.

مثال: من المعادلة (٣)، واستخدام تقريب استيرلنج $\ln(z!) = z \ln(z) - z$ ، أثبت أن:

$$\ln(\tilde{\omega}) = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (7)$$

ومنها اثبت أن:

$$\delta \ln(\tilde{\omega}) = - \sum_i \ln n_i \delta n_i \quad (8)$$

الحل: باستخدام لوغاريتم المعادلة (٣) نجد أن:

$$\begin{aligned} \ln(\tilde{\omega}) &= \ln\left(\frac{N!}{\prod_{i=1}^n n_i!}\right) = \ln(N!) - \ln\left(\prod_{i=1}^n n_i!\right) \\ &= \ln(N!) - \ln[n_1! \times n_2! \times \dots \times n_n!] \\ &= \ln(N!) - [\ln(n_1!) + \ln(n_2!) + \dots] \\ &= \ln(N!) - \sum_i \ln(n_i!) \end{aligned}$$

وباستخدام تقريب استيرلنج للمعادلة السابقة نجد أن:

$$\begin{aligned}
 \ln(\tilde{\omega}) &= N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \\
 &= N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i - \underbrace{\sum_i n_i}_N \\
 &= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (7a)
 \end{aligned}$$

وهو المطلوب إثباته أولاً. ويتفاضل المعادلة (7a) بالنسبة إلى n_i نجد:

$$\begin{aligned}
 \delta \ln(\tilde{\omega}) &= \delta(N \ln N) - \sum_i \ln n_i \delta n_i - \sum_i n_i \underbrace{\delta(\ln n_i)}_{\frac{1}{n_i} \delta n_i} \\
 &= 0 - \sum_i \ln n_i \delta n_i - \underbrace{\sum_i \delta n_i}_{=0} \\
 &= -\sum_i \ln n_i \delta n_i \quad (8a)
 \end{aligned}$$

وهو المطلوب إثباته ثانياً. المعادلة (8a) تعطي التغير في قيمة $\ln(\tilde{\omega})$ مع التغير في عدد الجسيمات δn_i لكل مستوي.

والسؤال هنا: كيف نحسب التوزيع الإحصائي مع وجود القيد (1) و(2) واحتمالية الديناميكا الحرارية (3)؟ دعونا نجيب على هذا السؤال في الحالتين التاليتين.

1- المستويات المنفردة (وحيدة الانتماء)

(Non - Degenerate levels)

نظراً للقيود المطبقة على النظام، فإن تغيير n_i لن يصبح مستقلاً. لذلك سوف نستخدم طريقة لاجرانج (أنظر الملحق B)، وذلك بضرب المعادلة (1) بالمعامل $-\alpha$ والمعادلة (2) بالمعامل β وجمعهما على المعادلة (8) نجد أن:

$$\delta \left[\ln(\tilde{\omega}) + \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i \varepsilon_i n_i \right] = 0 \quad (11)$$

حيث α و β تسمى معاملات "لاجرانج"، ولهم علاقة بالخواص الفيزيائية للنظام. ويتفاضل المعادلة (١١) نصل إلى الصيغة التالية:

$$\sum_i [-\ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i] \delta n_i = 0$$

وهي تعبر عن عدد لانتهائي من المعادلات. وحيث أن التغير δn_i اختياري ومستقل، ولهذا فبمساواة معاملات δn_i بالصفر نصل إلى أشهر علاقة للتوزيع الإحصائي وهي:

$$n_i = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i} \quad (12)$$

وتسمى المعادلة (١٢) بالتوزيع الإحصائي التقليدي لماكسويل-بولتزمان. الكمية $e^{-\beta \varepsilon_i}$ تسمى معامل بولتزمان، وهي دالة تعتمد على درجة الحرارة والحجم ولها أهميتها التطبيقية الخاصة بمختلف الفروع العلمية.

ii- المستويات متعددة الانتماء (Degenerate States)

إذا افترضنا أن كل منسوب للطاقة "i" متعدد الانتماء، بحيث أنه يتكون من عدد g_i من مستويات الطاقة، فإن كل جسيم n_i يمكنه أن يستقر في أي مستوى بعدد من الطرق مقاديرها $g_i^{n_i}$. ولجميع مناسيب الطاقة نجد أن عدد الطرق تأخذ الصورة النهائية $\prod_{i=1}^j g_i^{n_i}$. ومنها نجد أن عدد المستويات المجهرية للجسيمات المميزة تعرف بالمعادلة:

$$\tilde{\omega}\{n_i\} = N! \prod_{i=1}^j \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (13)$$

وإذا كانت الجسيمات غير مميزة فإننا يجب أن نقسم على القيمة $N!$ لنحصل على:

$$\tilde{\omega}\{n_i\} = \frac{N!}{N!} \prod_{i=1}^j \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = \prod_{i=1}^j \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (13a)$$

واجب منزلي:

١- من المعادلة (١٣) اثبت أن:

$$\ln(\tilde{\omega}) = \sum_i n_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} + 1 \right)$$

ومنها اثبت أن:

$$\delta \ln(\tilde{\omega}) = \sum_i \ln \frac{g_i}{n_i} \delta n_i \quad (14)$$

٢- باستخدام المعادلات (١) و(٢) و(١٤) ومعاملات "لاجرانج" α و β اثبت أن التوزيع الإحصائي التقليدي لماكسويل-بولتزمان يأخذ الشكل:

$$\boxed{n_i = g_i e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}} \quad (15)$$

وتطبيقات إحصاء ماكسويل-بولتزمان، خلال معادلتني (١٢) و (١٥)، متعددة ومتنوعة. ومن أهم التطبيقات الخاصة لهذا لتوزيع هي دراسة عملية تضخيم الضوء (Light amplification) من خلال دراسة تفاعل المواد مع مجال خارجي للطاقة، مثل الإشعاعات الكهرومغناطيسية، (Interaction of radiation with matter) والتي يظهر تأثيرها من خلال الفوتونات على الكثرونات المواد. وسوف ندرس هذه العملية من خلال تعرضنا لعمل الليزر لاحقاً في كتاب آخر.

II - علاقات هامة

i - حساب المعامل e^α

يحسب المعامل e^α باستخدام الشرط الأساسي:

$$N = \sum_i n_i = \sum_i g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

ومنه نجد أن:

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{N}{Z_{sp}}, \quad Z_{sp} = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

حيث عرفنا الدالة الجديدة Z_{sp} لجسيم مفرد "Single particle". الدالة Z_{sp} تسمى بالإنجليزية "Partition function" بمعنى دالة تجزئ. والدالة مشتقة أصلاً من المصطلح الألماني "Zustandsumme" وتعني تجميع الحالات (المستويات). لذلك فسوف نستخدم الترجمة الألمانية ونسميها "دالة تجميع المستويات"، أو باختصار دالة تجميع. وسوف نخصص الباب السادس لشرح خصائص الدالة بالتفصيل نظراً لأهميتها في حساب الكميات الفيزيائية.

باستخدام دالة التجميع يأخذ توزيع ماكسويل-بولتزمان، المعادلة (١٥) الشكل:

$$n_i = N \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z_{sp}}; \quad (16)$$

أو الصيغة العامة

$$n_i = N g_i \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z_{sp}} \quad (17)$$

–ii تفاضلات مهمة

1-

$$\frac{\partial Z_{sp}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial Z_{sp}}{\partial \beta} = -\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (18)$$

2-

$$\left(\frac{\partial Z_{sp}}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right)_{T,N} = -\sum_i \beta g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial Z_{sp}}{\partial V} \right)_{T,N} = -\beta \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right)_{T,N}} \quad (19)$$

–iii حساب الطاقة المتوسطة

تحسب الطاقة المتوسطة من العلاقة:

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \sum_i n_i \varepsilon_i = \frac{1}{Z_{sp}} \sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$= -\frac{1}{Z_{sp}} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{1}{Z_{sp}} \frac{\partial Z_{sp}}{\partial \beta}$$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln(Z_{sp})]} \quad (20)$$

وتصبح الطاقة الداخلية الكلية:

$$\Rightarrow \boxed{U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} [\ln(Z_{sp})]} \quad (21)$$

واجب منزلي:

١- اثبت أن

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z_{sp}} \frac{\partial^2 Z_{sp}}{\partial \beta^2}$$

٢- اثبت أن الانحراف المعياري يعطى بالعلاقة

$$\sigma = \sqrt{\overline{E^2} - (\overline{E})^2} = \sqrt{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_{sp}}$$

iv- حساب الضغط المتوسط

يحسب الضغط المتوسط في الديناميكا الحرارية بالعلاقة:

$$\begin{aligned} \bar{P} &= - \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial V} \right)_{S,N} \\ &= \frac{1}{Z_{sp}} \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \left(- \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right)_{T,N} \\ &= \frac{1}{\beta Z_{sp}} \left(\frac{\partial Z_{sp}}{\partial V} \right) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln(Z_{sp})}{\partial V} \right)_{T,N} \\ \Rightarrow \boxed{\bar{P} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln(Z_{sp})}{\partial V} \right)_{T,N}} \quad (22) \end{aligned}$$

v- حساب الإنتروبي S

من المعادلة (١٦) واستخدام تقريب استيرلنج نجد أن:

$$\ln(n_i) = \ln N - \ln Z_{sp} - \beta \varepsilon_i$$

و من المعادلة (٧) يحسب الإنتروبي كالتالي:

$$S = k_B \ln(\tilde{\omega}) = k_B \left(N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \right)$$

ومنها نحصل على:

$$\begin{aligned} S &= k_B \left(N \ln N - \sum_i n_i \underbrace{\ln n_i}_{\ln N - \ln Z_{sp} - \beta \varepsilon_i} \right) \\ &= k_B \left(N \ln N - \ln N \underbrace{\sum_i n_i}_N + \ln Z_{sp} \underbrace{\sum_i n_i}_N + \beta \underbrace{\sum_i n_i \varepsilon_i}_U \right) \\ &\Rightarrow \boxed{S = k_B N \ln Z_{sp} + k_B \beta U} \end{aligned} \quad (23)$$

حيث استخدمنا العلاقات

$$\sum_i n_i = N, \quad \text{and} \quad \sum_i n_i \varepsilon_i = U$$

–vi حساب المعامل β

يحسب المعامل β كالتالي:

١- باستخدام قانون الديناميكا الحرارية $TdS = dU + PdV$ نجد أن:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad (a)$$

٢- ومن تفاضل الإنتروبي بالمعادلة (٢٣) نحصل على:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V &= k_B N \underbrace{\frac{d \ln Z_{sp}}{d \beta}}_{-\frac{U}{N} \text{ from (21)}} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_V + k_B \beta + k_B U \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_V \\ &= k_B \beta \end{aligned} \quad (b)$$

وبمساواة المعادلتين (a) و (b) نحصل على:

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

$$\Rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}} \quad (23)$$

–vii حساب طاقة هلمهولتز الحرة F

تحسب طاقة هلمهولتز الحرة من العلاقة

$$F = U - TS$$

$$= U - T (k_B N \ln Z_{sp} + k_B \beta U)$$

$$= U - Nk_B T \ln Z_{sp} - \underbrace{\beta k_B T}_{1/\beta} U$$

$$\Rightarrow \boxed{F = -Nk_B T \ln Z_{sp}} \quad (24)$$

واجب منزلي: إذا علمنا أن $\beta = \frac{1}{kT}$ ، اثبت أن

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2},$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln(Z_{sp})] = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} [\ln(Z_{sp})]$$

II - تمارين عامة

١ - باستخدام دالة التجميع بالشكل:

$$Z_{sp} = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

تحقق من النتائج التالية:

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	$H = U + PV$	$Nk_B T \left[\left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial \ln T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial \ln V} \right)_{T,N} \right]$
الحرارة النوعية	$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}$ $= -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}$	$Nk_B T \left[2 \left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z_{sp}}{\partial T^2} \right)_V \right]$

٢- نظام يتكون من ثلاث مستويات للطاقة كالتالي: $\varepsilon_1 = 0$ ، $\varepsilon_2 = 100 k_B$ ، $\varepsilon_3 = 200 k_B$ ولهم الانتماءات $g_1 = 1$ ، $g_2 = 3$ ، $g_3 = 5$. احسب الإسكان النسبي "Relative population" بين المستويات عند درجة الحرارة $T = 100 K$.

الحل: من المعادلة (١٥) نجد أن الإسكان النسبي بين المستويات يُعطى بالعلاقة:

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} = \frac{g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

ومنها نجد

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{3e^{-100 k_B / 100 k_B}}{1e^{-0}} = 3e^{-1}$$

$$\frac{n_3}{n_1} = \frac{5e^{-200 k_B / 100 k_B}}{1e^{-0}} = 5e^{-2}$$

$$\frac{n_3}{n_2} = \frac{5e^{-200 k_B / 100 k_B}}{3e^{-100 k_B / 100 k_B}} \approx 1.7e^{-1}$$

الباب السادس
دالة تجميع المستويات وتطبيقاتها

الصفحة	العنوان	الفصل
٩٤	دالة التجميع للمستويات المنفردة	I
٩٩	دالة التجميع للمستويات المتصلة	II
١٠٠	تطبيقات دالة التجميع للغاز المثالي	III
١٠١	i حساب الضغط	
١٠١	ii حساب الطاقة الداخلية	
١٠١	iii حساب الحرارة النوعية	
١٠٢	iv حساب الإنتروبي	
١٠٢		
١٠٣	أمثلة محلولة	IV
١١١	تمارين عامة	V

الباب السادس

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:

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

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

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

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

٣- تعتمد على خواص النظام وتركيبته المجهرية الإحصائية.

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

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

٦- قيمتها العددية تتغير من القيمة ١ إلى قيم فلكية.

دعونا نطبق العلاقة (١) لبعض الأمثلة المختلفة حتى نستخلص بعض من الخواص الهامة لهذه الدالة.

مثال: اعتبر نظام بسيط يتكون من جسيمان. إذا تواجد النظام في مستويين فقط للطاقة وهما

$$\varepsilon_1 = 0 \text{ و } \varepsilon_2 = \varepsilon \text{ مع الشرط، } g_1 = g_2 = 1$$

$$1 - \text{احسب } Z_{sp}$$

$$2 - \text{احسب } Z_2 \text{ في حالة أن الجسيما مميّزان (جسيمات بولتزمان).}$$

$$3 - \text{احسب } Z_2^{\setminus} \text{ في حالة أن الجسيما غير مميّزان.}$$

الحل:

١ - لجسيم واحد نجد أن عدد الحالات المجهريّة هم اثنتان كما بالشكل التالي:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon \text{ ———— } \bullet$$

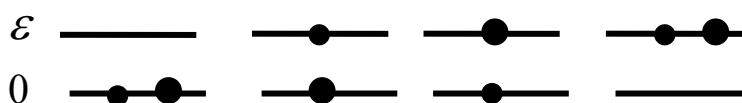
$$\varepsilon_0 = 0 \text{ } \bullet \text{ ————}$$

لذلك نجد أن دالة التجميع هي:

$$\begin{aligned} Z_{sp} &= \sum_{i=1}^2 e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} \\ &= e^0 + e^{-\beta \varepsilon} = 1 + e^{-\beta \varepsilon} \end{aligned}$$

٢ - في حالة أن الجسيما مميّزان نجد أن عدد الحالات المجهريّة أربع مستويات كما بالشكل

التالي:

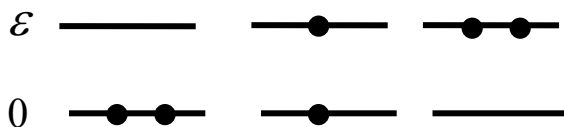


الجسيما مميّزان

وتحسب دالة التجميع بالمعادلة

$$\begin{aligned} Z_2 &= \sum_{i=1}^4 e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + e^{-\beta \varepsilon_3} + e^{-\beta \varepsilon_4} \\ &= e^{-\beta(0+0)} + e^{-\beta(0+\varepsilon)} + e^{-\beta(\varepsilon+0)} + e^{\beta(-\varepsilon-\varepsilon)} \\ &= 1 + 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} = (1 + e^{-\beta\varepsilon})^2 \\ &= (Z_{sp})^2 \end{aligned}$$

٣- وفي حالة أن الجسيمان غير مميزان نجد أنه يوجد ثلاثة مستويات مجهريه فقط كما بالشكل التالي:



الجسيمان غير مميزان

وتحسب دالة التجميع بالمعادلة

$$\begin{aligned} Z_2 \setminus &= \sum_{i=1}^4 e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + e^{-\beta \varepsilon_3} + e^{-\beta \varepsilon_4} \\ &= e^{-\beta(0+0)} + e^{-\beta(0+\varepsilon)} + e^{\beta(-\varepsilon-\varepsilon)} \\ &= 1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} \\ &\neq (Z_{sp})^2 \end{aligned}$$

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

$$Z_N = (Z_{sp})^N \quad (3)$$

وهذا لا ينطبق على الجسيمات الغير المميزة. ونلاحظ أيضاً أن القيم العددية لدالة التجميع في حالة الجسيمات المميزة اكثر من القيم العددية لدالة التجميع في حالة الجسيمات الغير مميزة. وعامةً فإنه للجسيمات الغير المميزة نجد أن دالة التجميع تحسب من المعادلة التالية:

$$Z_N = \frac{Z_{sp}^N}{N!} \quad (4)$$

ويصبح توزيع ماكسويل- بولتزمان بالشكل

$$n_i = Ng_i \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z_{sp}} \quad (5)$$

والآن دعونا نعرف دالة التوزيع لماكسويل- بولتزمان بالصورة:

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

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

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

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

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

والقيمة المتوسطة لأي كمية فيزيائية تأخذ الصيغة التجميعية:

$$\bar{f} = \frac{1}{N} \sum_i n_i f(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z_{sp}} \sum_i g_i f(\varepsilon_i) e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (8)$$

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

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

مثال: نظام يتكون من ثلاث مستويات للطاقة كالتالي: $\epsilon_2 = 100 k_B$ ، $\epsilon_1 = 0$ ، $\epsilon_3 = 200 k_B$ ولهم الانتماءات $g_3 = 5$ ، $g_2 = 3$ ، $g_1 = 1$. احسب دالة التجميع Z_{sp} . احسب أيضاً الإسكان النسبي لكل مستوى ومتوسط الطاقة عند درجة الحرارة $T = 100 K$.
الحل: دالة التجميع تحسب من المعادلة

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

والإسكان النسبي لكل مستوى يعطي بالعلاقة

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

بالتالي احتمالية وجود الجسيم بكل مستوى يعطي بالقيم:

$$P_0 = \frac{1}{Z} = 0.360, \quad P_1 = \frac{3e^{-1}}{Z} = 0.397, \quad P_2 = \frac{5e^{-2}}{Z} = 0.243$$

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

والطاقة المتوسطة:

$$\bar{E} = \sum_i \epsilon_i P_i = (0 \times P_0 + 100 \times P_1 + 200 \times P_2) k_B = 88.3 k_B$$

II - دالة التجميع للمستويات المتصلة

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

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

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

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

حيث N هو عدد الجسيمات بالنظام. ε هي الطاقة الكلية للجسيم و \mathbf{r} هي إحداثيات المكان له. وللمستويات المتصلة تأخذ دالة التوزيع لماكسويل-بولتزمان الصورة:

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

مثال: استخدم المعادلة (٢) لحساب دالة التجميع للغازات أحادية الذرة (الغاز المثالي).

الحل: نحن نعرف أن الغاز المثالي يمتلك طاقة حركية انتقالية فقط (نظراً لإهمالنا طاقة التفاعل بين الذرات). وحيث أن 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 $g(\varepsilon)d\varepsilon$ والتي 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 (٢) حيث كثافة المستويات تعرف بالمعادلة:

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

وبالتالي فإن:

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{sp}} &= \int_0^{\infty} g(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon \\
 &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \underbrace{\int_0^{\infty} \sqrt{y} e^{-y} dy}_{\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\
 &= V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}
 \end{aligned}$$

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

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

وغالباً نستخدم اللوغارتم لدالة التجميع وتأخذ الصور:

$$\ln(Z_{\text{sp}})^N = N \ln V + N \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}, \quad \beta = 1/k_B T \quad (4a)$$

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

وسوف نتضح أهمية هذه المعادلات عند استخدامها في حساب الكميات الفيزيائية للغاز المثالي.

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

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

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

ويحسب الضغط من العلاقة:

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

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

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

وهي المعادلة العامة للغاز المثالي.

ii - حساب الطاقة الداخلية

تُحسب الطاقة الداخلية للغاز المثالي من العلاقة:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \{(13.b)\}$$

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

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

ومنها نجد أن متوسط الطاقة الحركية لجسيم هي:

$$\boxed{\bar{\varepsilon} = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T} \quad (7)$$

والتي تتطابق مع قانون توزيع الطاقة المتساوي على درجات الحرية.

iii - حساب الحرارة النوعية

تحسب الحرارة النوعية للغاز المثالي من العلاقة:

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

ومنها نجد أنها كمية ثابتة ولا تعتمد علي درجة الحرارة.

iv - حساب الإنتروبي

يحسب الإنتروبي كالتالي:

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

حيث $S_0 = \frac{3}{2} \left[\ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + 1 \right]$ كمية ثابتة ولا تعتمد علي درجة الحرارة T أو N أو V .

المعادلة (١٨) تشبه المعادلات المشتقة سابقاً بقوانين الديناميكا الحرارية، والتي لها الشكل:

$$s = c_v \ln T + R \ln v + s_0 \quad (10)$$

حيث استخدمنا التعريفات: $s = \frac{S}{n}$ و $\frac{Nk_B}{n} = R$. المعادلة (٩) لإنتروبي الغاز المثالي تسمى

بمعادلة "ساكور تيتروود". وبالرغم من بساطتها ولكنها غير صحيحة للأسباب التالية:

١- عند النهاية $T \rightarrow 0$ نجد أن $\lim_{T \rightarrow 0} S \neq 0$ وهذا يتناقض مع القانون الثالث للديناميكا

الحرارية والذي يفترض أن $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ 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 $T \rightarrow 0$ ، وهذه

المستويات هي السائدة.

٢- سوف تظهر لنا معضلة جيبس الناتجة من عدم تمييز الجسيمات المجهريّة، وسوف

نتحدث عنها بالتفصيل بمكان آخر.

IV – أمثلة محلولة

- ١- نظام يتكون من ٤٠٠٠ جسيمة تتوزع على ثلاثة مستويات طاقة
 حيث $(\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = \varepsilon, \varepsilon_3 = 2\varepsilon)$ ثابت وله وحدات الطاقة، و $g_i = g$.
 أ- اوجد عدد الجسيمات بكل مستوى للتوزيع الأكثر احتمالاً، مع العلم أن الطاقة الكلية للنظام تساوي 2300ε .
 ب- احسب النسبة بين الاحتمالين، لو أخذنا جسيمتين من n_2 وحلت واحدة منهما بالمستوى n_1 وأخرى بالمستوى n_3 .

الحل

أ- نعلم أن توزيع ماكسويل يستخدم للتوزيع الأكثر احتمالاً ويتحقق من العلاقة:

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

$$\Rightarrow n_1 = g e^{-\alpha}, \quad n_2 = g e^{-\alpha - \beta \varepsilon}, \quad n_3 = g e^{-\alpha - 2\beta \varepsilon}$$

وللتبسيط نضع $x = e^{-\beta \varepsilon}$ فنجد أن $n_2 = n_1 x$ و $n_3 = n_1 x^2$.

وحيث أن مجموع الجسيمات كمية ثابتة، لذلك نجد:

$$n_1 + n_2 + n_3 = n_1 + n_1 x + n_1 x^2 = 4000,$$

$$\Rightarrow \boxed{n_1(1 + x + x^2) = 4000} \quad (a)$$

والطاقة الكلية هي أيضاً كمية ثابتة، لذلك نجد:

$$\begin{aligned} n_1 \times 0 + n_2 \times \varepsilon + n_3 \times 2\varepsilon &= n_1 \times 0 + n_1 x \times \varepsilon + n_1 x^2 \times 2\varepsilon \\ &= 2300\varepsilon, \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{n_1(x + 2x^2) = 2300} \quad (b)$$

وبحذف n_1 من المعادلتين (a) و (b) نحصل على المعادلة:

$$57x^2 + 17x - 23 = 0$$

والتي لها الجذران $x = 0.5034$ و $x = -0.802$. ويإهمال القيمة السالبة، لماذا؟ نحصل

على:

$$n_1 = \frac{2300}{0.5034 + 2(0.5034)^2} \approx 2277,$$

$$n_2 = n_1 x = 1146,$$

$$n_3 = n_1 x^2 = 577$$

واحتمالية الديناميكا الحرارية لهذا الترتيب هي:

$$\omega_1 = \tilde{\omega} = \frac{g^{4000}}{(2277!) \times (1146!) \times (577!)}$$

ب- احتمالية الديناميكا الحرارية عند أخذ جسيمتين من n_2 ووضع واحدة منها بالمستوى n_1 وأخرى بالمستوى n_3 هي:

$$\omega_2 = \frac{g^{4000}}{(2278!) \times (1144!) \times (578!)}$$

والنسبة بين ω_2 و ω_1 هي:

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = 0.9966$$

من هذا المثال يتضح أن الاحتمالين متساويين تقريباً، وهذا متوقع، حيث أن ω_1 تعتبر القيمة العليا. ولذلك فإن أي تغيير طفيف في النظام لن يغير في قيمتها حيث أننا بحالة الاتزان، أي التوزيع الأكثر احتمالاً.

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

$$\varepsilon_i = i \varepsilon, \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

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

ب- احسب الطاقة المتوسطة لهذه الجسيمات.

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

الحل

أ- نعلم أن دالة التجميع تعطي بالعلاقة:

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

حيث أن التجميع هو لمتوالية هندسية لانتهائية.

ب- الطاقة المتوسطة لهذه الجسيمات تحسب من العلاقة:

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

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

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{e^{\beta \varepsilon} - 1} \approx \frac{\varepsilon}{1 + \beta \varepsilon + \dots - 1} \approx \frac{1}{\beta} = k_B T$$

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

أ- اكتب الهملتونيان واحسب دالة التجميع التقليدية للنظام.

ب- إذا علم أن الطاقة الاهتزازية هي:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

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

دالة التجميع التقليدية.

الحل

١- لإحداثي أحادي نجد أن الهملتونيان للنظام يعطي بالمعادلة:

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

ومنها فإن دالة التجميع التقليدية الفردية تحسب كالتالي:

$$\begin{aligned} Z_{\text{sp}} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta H} \frac{dp_x dx}{h} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m \omega^2 x^2}{2}} dx \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}} = \frac{1}{\beta \hbar \omega}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \end{aligned}$$

ولعدد N من المتذبذبات نجد أن دالة التجميع الكلية هي:

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

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

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

أ- وبالتالي فإن دالة التجميع الكمية هي:

$$\begin{aligned} Z_{\text{sp}} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})h\nu} = e^{-\beta h\nu/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta h\nu} \\ &= e^{-a} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-2na} = e^{-a} \left(\frac{1}{1 - e^{-2a}} \right), \\ &= \frac{1}{e^a - e^{-a}} = (2 \sinh a)^{-1} \end{aligned}$$

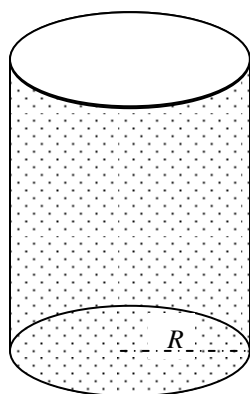
حيث $a = \beta \hbar \omega / 2$ و استخدمنا مجموع المتوالية الهندسية (انظر الملحق A) بالخطوة الثانية. وعند النهاية $a \rightarrow 0$ نجد:

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

وهي نفس النتيجة التقليدية.

ولعدد N من المتذبذبات نجد أن دالة التجميع الكلية هي:

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



٤- نظام، من غاز مثالي، يتكون من عدد N من الذرات

الغير مميزة، لكل منها كتلة m ، متواجد بداخل

اسطوانة لانتهائية الارتفاع، نصف قطرها R ، في

المجال التناقلي 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:

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

وحجم الإسطوانة هو:

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

لذلك فإن دالة التجميع الفردية هي:

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

وتكون دالة التجميع الكلية للذرات الغير مميزة هي:

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

ب- طاقة هلمهولتز الحرة تصبح:

$$F = Nk_B T \ln Z_N \approx Nk_B T [\ln N - 1 - \ln Z_{sp}]$$

ت- والحرارة النوعية هي:

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

٥- نظام مثالي يطبق عليه إحصاء ماكسويل التقليدي ويتكون من جسيمين متطابقين ومميزين في وعاء ذو حجم V . كل جسيم بإمكانه التواجد في مستويات لها الطاقة $\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = 1\varepsilon, \varepsilon_3 = 2\varepsilon$ و الانتماءات $g_1 = 2, g_2 = 1, g_3 = 1$. احسب:

أ- العدد الكلي للحالات المجهرية

ب- دالة التجميع،

ت- الطاقة المتوسطة.

الحل

سوف نفترض هنا أن الجسيمان المميزان هما (a,b) وبالتالي نستطيع ترتيبهم كالتالي، مع ملاحظة أن المستوى الأول له درجة الانتماء $g_1 = 2$ ،:

Energy	Microstates							
	1		2		3		4	
2ε	0		0		0		0	
ε	0		0		0		0	
0	a	b	0	0	0	a	b	0
$E_0 =$	0		0		0		0	

Energy	Microstates							
	5		6		7		8	
2ε	0		0		0		0	
ε	b		a		b		a	
0	a	0	b	0	0	a	0	b
$E_1 =$	ε		ε		ε		ε	

Energy	Microstates									
	9		10		11		12		13	
2ε	b		a		b		a		0	
ε	0		0		0		0		ab	
0	a	0	b	0	0	a	0	b	0	0
$E_2 =$	2ε		2ε		2ε		2ε		2ε	

Energy	Microstates					
	14		15		16	
2ε	b		a		ab	
ε	a		b		0	
0	0	0	0	0	0	0
$E_3 =$	3ε		3ε		$E_4 = 4\varepsilon$	

أ- والعدد الكلي للحالات المجهرية في إحصاء ماكسويل يحسب من العلاقة:

العدد الكلي للحالات المجهرية = (عدد مستويات الطاقة) عدد الجسيمات

$$\therefore g^N = (2+1+1)^2 = 4^2 = 16 \text{ microstates}$$

ب- دالة التجميع تحسب كالتالي،

$$\begin{aligned} Z_{MB} &= \sum_{i=0} e^{-\beta E_i} \\ &= 4e^{-\beta E_0} + 4e^{-\beta E_1} + 5e^{-\beta E_2} + 2e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_4} \\ &= 4 + 4e^{-\beta \varepsilon} + 5e^{-2\beta \varepsilon} + 2e^{-3\beta \varepsilon} + e^{-4\beta \varepsilon} \end{aligned}$$

ت- والطاقة المتوسطة هي:

$$\begin{aligned} U_{MB} &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ &= \frac{4\varepsilon e^{-\beta \varepsilon} + 10\varepsilon e^{-2\beta \varepsilon} + 6\varepsilon e^{-3\beta \varepsilon} + 4\varepsilon e^{-4\beta \varepsilon}}{4 + 4e^{-\beta \varepsilon} + 5e^{-2\beta \varepsilon} + 2e^{-3\beta \varepsilon} + e^{-4\beta \varepsilon}} \rightarrow \frac{3}{2} \varepsilon \quad (\text{as } T \rightarrow \infty) \end{aligned}$$

V - تمارين عامة

١- دالة التجميع لنظام يحقق إحصاء ماكسويل بولتزمان تأخذ الشكل:

$$Z = aVT^4$$

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

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

٢- نظام يتكون من عدد N من الإلكترونات. إذا تواجد النظام في مستويين فقط للطاقة وهما $\epsilon_{\downarrow} = +\epsilon$ و $\epsilon_{\uparrow} = -\epsilon$ مع الشرط، $g_1 = g_2 = 1$ ، تأكد من الحسابات التالية لهذا النظام:

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

٣- نظام يتكون من عدد N من المتذبذبات التوافقية التقليدية، له قوة ارجاع بالشكل $F = -Kx^3$. إذا وضعت Z_{sp} بالشكل $Z_{sp} = A\beta^q$ 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:

$$F = -k_B T \ln Z_N = Nk_B T \left[\frac{3}{4} \ln \beta - \ln A \right]$$

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

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

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

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

٤- نظام يتكون من عدد N من الجسيمات الغير مميزة مرتبطة بالعلاقة:

$$\mathcal{E} = c |p|,$$

حيث $c > 1$ ثابت، p هي كمية الحركة، \mathcal{E} هي الطاقة. لهذا النظام اثبت العلاقات التالية:

$$\begin{aligned} Z_{sp} &= \frac{1}{h^3} \int_V d^3 r \int d^3 p e^{-\beta cp} = \frac{V}{h^3} 4\pi \left(\int_0^\infty dp p^2 e^{-\beta cp} \right) \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \frac{\partial^2}{\partial(\beta c)^2} \left(\int_0^\infty dp p^2 e^{-\beta cp} \right) = \frac{8\pi V}{h^3} \left(\frac{1}{\beta c} \right)^3, \end{aligned}$$

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

$$F = -k_B T \ln Z_N = k_B T (N \ln N - N) - Nk_B T \ln Z_{sp},$$

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

$$= 3Nk_B$$

٥- نظام يتكون من عدد من الجسيمات الغير مميزة مرتبطة بعلاقة طاقة المستويات بالشكل:

$$E_n = n\varepsilon, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

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

أ- دالة التجميع:

$$Z_{sp} = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\beta \varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) e^{-\beta \varepsilon n} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) x^n, \quad x = e^{-\beta \varepsilon}$$

$$= \frac{d}{dx} \sum_{m=0}^{\infty} x^m, \quad m = n+1,$$

$$= \frac{d}{dx} (1-x)^{-1} = (1-x)^{-2} = (1-e^{-\beta \varepsilon})^{-2}$$

ب- الطاقة المتوسطة

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

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

$$F = -k_B T \ln Z_N = Nk_B T \ln(\beta \hbar \omega)$$

$$\mu = k_B T \ln(\beta \hbar \omega)$$

$$P = 0$$

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

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

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

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

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

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

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

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

و عند النهاية $a \rightarrow 0$ اثبت أن

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

الباب العاشر
الإحصاء الكمي

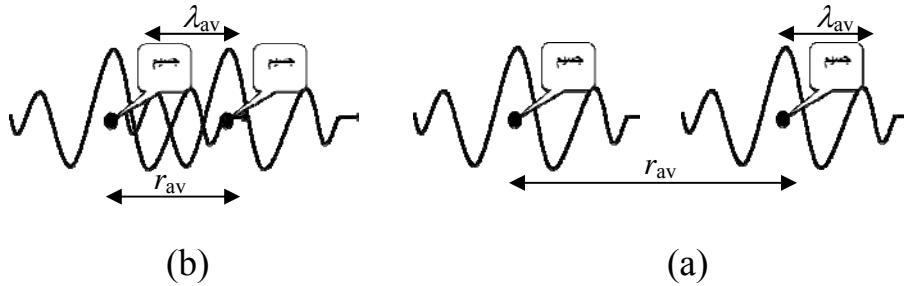
الصفحة	العنوان	الفصل
١٦٠	إحصاء فيرمي - ديراك	I
١٦٣	إحصاء بوز-اينشتين	II
١٦٦	أمثلة متنوعة	III

الباب العاشر

الإحصاء الكمي

Quantum Statistics

نعلم أنه في الميكانيكا التقليدية يستطيع المرء أن يحدد إحداثيات جسم وكمية حركته الخطية بدقة متناهية، وفي وقت واحد. ولكن في ميكانيكا الكم فإن مبدأ عدم اليقين لهيزنبرج، بالصورة $\Delta r \Delta p \gg h$ ، يمنع هذا التحديد. والوصفة التقليدية تعتبر مقبولة في حالة أن الثابت h يكون مهملًا. ولوضع الشروط الواجبة للوصفة التقليدية وتحديد انتقالها إلى وصفة ميكانيكا الكم، دعونا نعتبر حركة الجزيء في الغاز. إذا اعتبرنا أن p_{av} هي متوسط كمية الحركة الخطية و r_{av} هو متوسط المسافة بين الجزيئات (الجسيمات) المتشابهة، كما بالشكل (1)، فإن الوصفة التقليدية تتحقق عندما يتحقق الشرط:



شكل (1) تداخل موجات دي- برولى المصاحبة لجسيم a- حالة تقليدية b- حالة كمية

$$r_{av} p_{av} \gg h \quad (1)$$

وباستخدام موجة دي- برولى بالطول الموجي $\lambda = h/p$ نعلم أن:

$$r_{av} \gg \lambda_{av} \quad (\text{classical limit});$$

$$r_{av} \ll \lambda_{av} \quad (\text{quantum limit});$$

وحيث أن λ_{av} هي مقياس لانتشار الجزيء في الفراغ، فإن الشرط $r_{av} \gg \lambda_{av}$ يعني أن الدوال الموجية للجزيئات لا تتداخل، وبالتالي تصبح الجزيئات محددة بأماكنها.

لإيضاح ذلك بمثال رقمي، دعونا نتخيل غاز مثالي يتكون من عدد N من الجزيئات وأن كل جزيء مستقر بمكعب طول ضلعه r_{av} وهذه المكعبات تشغل فراغاً حجمه V ، بحيث:

$$r_{av}^3 N \approx V \Rightarrow r_{av} \approx \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \quad (2)$$

ونعلم أن العلاقة بين درجة الحرارة المطلقة T لنظام متزن ومتوسط الطاقة الحركية لجزيئاته $\bar{\varepsilon}$ هي:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{p_{av}^2}{2m} = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow p_{av} \approx (3mk_B T)^{1/2} \quad (3)$$

ولهذا فإن:

$$\lambda_{av} = \frac{h}{p_{av}} = \frac{h}{(3mk_B T)^{1/2}} \quad (4)$$

بالتالي فإن الشرط التقليدي يصبح:

$$\left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg \frac{h}{(3mk_B T)^{1/2}} \quad (5)$$

- وهذا يعني أن الوصفة التقليدية تصبح ملائمة عندما تتحقق الشروط التالية:
- ١- عدد الجسيمات N بالنظام يجب أن تكون قليلة (غاز ذو كثافة منخفضة)
 - ٢- درجة الحرارة المطلقة T يجب أن تكون مرتفعة،
 - ٣- كتلة جزيء الغاز m ليست صغيرة جداً.

مثال عددي:

أ- جزيئات الغاز عند NTP

$$\rho_{molecules} = 10^{25} \text{ molecules m}^{-3} \quad \text{باستخدام كثافة الجزيئات:}$$

$$V_{molecule} = \frac{1}{\rho_{molecules}} = 10^{-25} \text{ m}^3 \quad \text{فإن الحجم المتاح للجزيء:}$$

$$r_{molecule} \approx 10^{-10} \text{ m} \quad \text{: نصف قطر الجزيء:}$$

$$V_{molecule} = \frac{4}{3} \pi (r_{molecule})^3 \approx 10^{-30} \text{ m}^3 \quad \text{: الحجم الحقيقي للجزيء:}$$

بالتالي، في الغازات، نجد أن حجم الجزيء عامةً أصغر جداً من الحجم المتاح له، بالتالي فإننا نستطيع، كمبدأ، تحديد كل جزيء في الغاز، ونستطيع التعامل معه تقليدياً.

ب- إلكترونات التوصيل في المعادن:

$$\rho_{electrons} = 10^{28} \text{ electrons m}^{-3} \quad \text{باستخدام كثافة الإلكترونات:}$$

$$V_{electron} = \frac{1}{\rho_{electrons}} = 10^{-28} \text{ m}^3 \quad \text{فإن الحجم متاح للإلكترون:}$$

$$r_{electron} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE (1eV)}} = 10^{-9} \text{ m} \quad \text{∴ نصف قطر الإلكترون:}$$

$$V_{molecule} = \frac{4}{3}\pi(r_{molecule})^3 \approx 10^{-25} \text{ m}^3 \quad \text{∴ الحجم الحقيقي للإلكترون:}$$

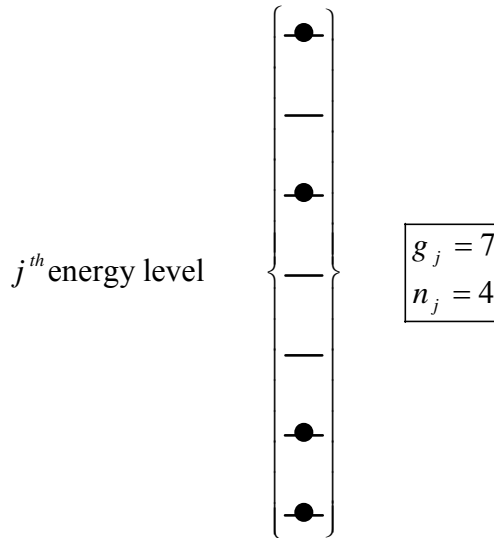
لهذا فإنه في المواد الموصلة، نجد أن حجم الإلكترون عامةً أكبر من الحجم المتاح له، ومنه نجد أن الدوال الموجية سوف تتداخل إلى حد كبير. ولا نستطيع هنا تحديد الإلكترونات في المعادن، لذلك يصبح الإلكترون غير مميز، ولهذا سوف نلجأ إلى تطبيق طرق ميكانيكا الكم الإحصائية.

وهناك طريقتين إحصائيتين في هذا المجال، ألا وهما إحصاء فيرمي-ديراك و إحصاء بوز-اينشتين. وسوف نتكلم عنهم بالتفصيل في الفصلين التاليين، مع بعض الأمثلة التوضيحية. أما التطبيقات الخاصة بهما فسوف يتم دراستها بالبابين التاليين.

I – إحصاء فيرمي-ديراك

هو إحصاء يطبق على الجسيمات غير المميزة، وتسمى فيرميون مثل الإلكترونات والبوزيترونات والبروتونات والميونز. وجسيمات الفيرميون لها دوال موجية مضادة للتماثل (Antisymmetric wave functions) وتخضع لمبدأ باولي للاستبعاد لذلك فإنه لا يمكن لأكثر من جسيم أن يشغل نفس المستوى الكمي (وذلك أيضاً مع وجود الحركة المغزلية). وجسيمات الفيرميون لها الحركة المغزلية أنصاف أعداد صحيحة فردية من القيمة \hbar . وتعتبر جسيمات فيرمي مثالية إذا أهملت طاقة التفاعل بينهما. وتطبيقات إحصاء فيرمي-ديراك كثيرة ومهمة وخصوصاً لدراسة سلوك الإلكترونات الحرة في المعادن وأشباه الموصلات.

ولإيجاد احتمالية الديناميكا الحرارية لحاله عينية محددة لإحصاء فيرمي-ديراك، نعلم أنه في حالة جسيمات الفيرميون فإن كل مستوى طاقة إما أن يملأ بجسيم واحد فقط، أو أن يصبح فارغاً، كما بالشكل (٢).



شكل (٢) أربعة من جسيمات الفيرميون ● موزعة على سبع من المستويات المتساوية الطاقة ε_j .

ولذلك فإنه لكل منسوب طاقة j ، حيث تكون له درجة الانتماء g_j ، نجد أن عدد الجسيمات n_j أقل من، أو تساوي g_j ، بمعنى أنه $n_j \leq g_j$. وأنه لمجموعة من المستويات عددها g_j يمكن تقسيمها إلى مجموعتين: المجموعة الأولى وعددها n_j وتحتوي كل مستوى منها على جسيم منفرد، والمجموعة الثانية فارغة من الجسيمات وعددها $(g_j - n_j)$. وتصبح المسألة كما في حالة تجربة العملات المعدنية ذات العدد N حيث عرفنا حدث الحصول على عدد الصور لأعلى بالعدد N_1 و حدث الحصول على عدد العملات ذات الكتابة لأعلى بالعدد $N_2 = N - N_1$ ولذلك عرفنا عدد الطرق المختلفة للحصول على هذا الترتيب هو:

$$\omega = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

ولمسألتنا هنا نجد أن احتمالية الديناميكا الحرارية لمنسوب الطاقة j هي:

Quantum Statistics

$$\omega_{FD}(j) = \frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!} \quad (1)$$

بالتالي فإن العدد الكلي للحالات المجهرية المناظر لترتيب عيني مسموح به هو ببساطة حاصل ضرب المعادلة (1) لكل مناسب الطاقة، بمعنى أن:

$$\Omega_{FD} = \prod_{j=1}^n \frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!} \quad (2)$$

واجب منزلي: استخدم الطريقة التي طبقت في إحصاء ماكسويل-بولتزمان (وهي كالتالي: أخذ الوغاريتم للمعادلة (2)، استخدام تقريب استيرلنج، حساب النهاية العظمى، واستخدام معاملات لاجرانج مع التقيد بشروطي ثبوت عدد الجسيمات والطاقة) لإثبات أن توزيع فيرمي-ديراك الأكثر احتمالاً يؤول إلي:

$$n_j^* = \frac{g_j}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_j} + 1} \quad (3)$$

حيث الرمز n_j^* يمثل عدد جسيمات الفيرميون التي لها الطاقة ε_j و g_j هو درجة الانتماء ويعبر عن عدد المستويات التي لها نفس الطاقة ε_j .

وكما تم سابقاً فإن $\beta = \frac{1}{k_B T}$. وبالنسبة إلي معامل لاجرانج α فإننا سوف نضعه بدلالة معامل آخر يسمى الجهد الكيميائي μ بالشكل:

$$\alpha = \frac{\mu}{k_B T}$$

ويصبح توزيع فيرمي-ديراك بالصورة:

$$f_j \equiv \frac{n_j^*}{g_j} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/k_B T} + 1} \quad (4)$$

وذلك في حالة طيف الطاقة المنفصلة. وفي حالة الطيف المتصل نجد أن التوزيع يعطي بالشكل:

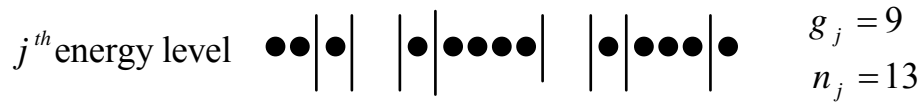
$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \quad (5)$$

Quantum Statistics

II – إحصاء بوز-اينشتين

هو إحصاء يطبق علي الجسيمات الغير مميزة وتسمى بوزون، مثل الفوتونات والفونونات. وجسيمات البوزون لها دوال موجيه متماثلة (Symmetric wave functions) ولا تخضع لمبدأ باولي للاستبعاد والحركة المغزلية لها تأخذ أعداد صحيحة من القيمة \hbar . لذلك فإنه يمكن لأي عدد من الجسيمات أن يشغل نفس المستوى الكمي. وتعتبر جسيمات البوزون مثالية إذا أهملت طاقة التفاعل بينهما. وتطبيقات إحصاء بوز-اينشتين كثيرة ومهمة وخصوصاً لدراسة سلوك فوتونات الإشعاع وجزينات الغاز عند درجات الحرارة المنخفضة.

طريقة حساب عدد الحالات المجهرية للبوزون تعتبر أكثر تعقيداً من توزيع فيرمي-ديراك. فإنه لمنسوب الطاقة j ، سوف يكون له عدد g_j من المستويات والتي تحتوي على عدد n_j من الجسيمات الغير مميزة والتي لا يوجد عليها أي قيود بالنسبة لعددها بالمستوى الواحد. ولذلك من الملائم هنا أن نتخيل، كما بالشكل (3)، ترتيب عدد n_j من الجسيمات (والتي تُمثل بالنقاط السوداء) خلال g_j من المستويات والمقسمة بواسطة $(g_j - 1)$ من الخطوط.



شكل (3) ثلاثة عشر من جسيمات البوزون • موزعة علي تسع من المستويات المتساوية الطاقة \mathcal{E}_j .

والآن نستطيع أن نحصل علي حالات مجهرية جديدة بواسطة خلط الخطوط والجسيمات مع احتفاظنا بالأعداد n_j و g_j ثابتة. ويظهر لنا السؤال التالي: ما هي عدد الطرق التي ترتب بها $(n_j + g_j - 1)$ من الرموز (وهي الخطوط والنقاط) في عدد $(g_j - 1)$ من الخطوط و n_j من النقاط؟ مرة أخرى من تجربة العملة نجد أن عدد الحالات المجهرية لكل منسوب طاقة j هي:

$$\omega(j) = \frac{(n_j + g_j - 1)!}{n_j! (g_j - 1)!} \quad (1)$$

بالتالي فإن العدد الكلي للحالات المجهرية المناظر لترتيب مسموح به هو ببساطة حاصل ضرب المعادلة (1) لكل مناسب الطاقة ، بمعنى أن:

$$\Omega_{BE} = \prod_{j=1}^n \frac{(n_j + g_j - 1)!}{n_j! (g_j - 1)!} \quad (2)$$

واجب منزلي: استخدم الطريقة التي طبقت في إحصاء ماكسويل-بولتزمان (وهي كالتالي: أخذ الوغاريتم للمعادلة (2)، استخدام تقريب استيرلنج، حساب النهاية العظمي، واستخدام معاملات لاجرانج مع التقيد بشروطي ثبوت عدد الجسيمات والطاقة) لإثبات أن توزيع بوز-اينشتين الأكثر احتمالاً يؤول إلي:

$$n_j^* = \frac{g_j}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_j} - 1} \quad (3)$$

حيث الرمز n_j^* يمثل عدد جسيمات البوزون التي لها الطاقة ε_j و g_j هو عدد المستويات التي

$$\text{لها نفس الطاقة } \varepsilon_j \text{ . حيث } \beta = \frac{1}{k_B T} \text{ و } \alpha = \frac{\mu}{k_B T}$$

ويأخذ توزيع بوز-اينشتين الصورة:

$$f_j \equiv \frac{n_j^*}{g_j} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/k_B T} - 1} \quad (4)$$

وذلك في حالة طيف الطاقة المنفصلة. وفي حالة الطيف المتصل نجد أن التوزيع يعطي بالشكل:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} - 1} \quad (5)$$

والجدول التالي يلخص الفروق المهمة للتوزيعات الثلاثة.

	B.E. (Bosons)	F.D. (Fermions)	M.B.
الجسيمات	Indistinguishable غير مميزة	Indistinguishable غير مميزة	Distinguishable مميزة
الدالة الموجية	Symmetric متماثله	Antisymmetric غير متماثله	متماثله وغير متماثله
Spin	$0, \hbar, 2\hbar, \dots$	$\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \dots$	Any
أمثله للجسيمات	photons, phonons, ^4He , π -meson,	electron, proton, ^3He	أي جسيمات
n_i	0,1,2,.....	0,1	0,1,2,.....
$\omega(i)$	$\omega_{BE} = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$	$\omega_{FD} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$	$\omega_{MB} = \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$ (*)
Ω	$\Omega_{BE} = \prod_{i=1}^r \omega_{BE}$	$\Omega_{FD} = \prod_{i=1}^r \omega_{FD}$	$\Omega_{MB} = \prod_{i=1}^r \omega_{MB}$
$f(\varepsilon_i) = \frac{n_i}{g_i}$	$\frac{1}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1}$	$\frac{1}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1}$	$e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}$
Applications	Photons of radiation, gas molecules at very Low temperature)	Free electrons in metal and semi-conductor (except at very H. temp.)	Gas molecules (except near 0 K), electrons at Extremely H. temp.

(*) هذه صيغة معدلة حيث قسمنا على N . هذا التعديل ليس له أي ارتباط بصفات الجسيمات الفيزيائية ولكن هذه قاعدة لنموذج رياضي يعرف به الجسيمات الغير مميزة. وللغازات المخففة، والمخففة هنا تعني أن عدد الجسيمات أقل جداً من عدد المستويات المسموح بها تبعاً للشرط:

$$n_j \ll g_j \quad \text{for all } j$$

بمعنى أن معظم مستويات طاقة النظام فارغة. وهذا الشرط يتحقق عند درجات الحرارة المرتفعة. وللغازات المخففة نجد أن دوال التوزيع للجسيمات المتطابقة والغير مميزة للإحصاءات الثلاثة تصبح متساوية:

$$\omega_{FD} = \omega_{BE} = \omega_{MB} = \prod_{i=1}^r \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

ودوال التوزيع الثلاثة للجسيمات المتطابقة والغير مميزة يمكن تمثيلها بمعادلة واحدة وهي:

$$f_j \equiv \frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/k_B T} + a}, \quad a = \begin{cases} +1 & \text{for FD statistics} \\ -1 & \text{for BE statistics} \\ 0 & \text{for MB statistics} \end{cases}$$

III – أمثلة متنوعة

١- اعتبر نظام يتكون من ثلاث جسيمات ($N = 3$) ومنسويين ذو الطاقة ε_1 و ε_2 حيث ($\varepsilon_1 < \varepsilon_2$)، كما بالشكل التالي. المستوى ε_1 ثنائي الانتماء، بمعنى أن $g_1 = 2$ ، ويتشعب بجسيمين. والمستوى ε_2 أحادي الانتماء ويتشعب بجسيم وحيد فقط. احسب عدد المستويات المجهرية لكل إحصاء.

$$\begin{array}{l} n_2 = 1 \quad \text{—————} \quad \varepsilon_2 \\ n_1 = 2 \quad \text{=====} \quad \varepsilon_1 \end{array}$$

الحل

من المعطيات السابقة نعلم أن $g_1 = 2, g_2 = 1$ ، وعدد الجسيمات بالمستوي الأول هو $n_1 = 2$ وبالمستوي الثاني هو $n_2 = 1$. لذلك نستطيع أن نكون الجدول التالي لكل مستوي علي حدة، ومنه نحسب عدد المستويات المجهرية لكل توزيع إحصائي.

i^{th} level	n_i	g_i	$\omega_{FD}(i) = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$	$\omega_{BE}(i) = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$	$\omega_{MB}(i) = \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$
١	٢	٢	$\frac{2!}{2!(2-1)!} = 1$	$\frac{(2+2-1)!}{2!(2-1)!} = 3$	$\frac{2^2}{2!} = 2$
٢	١	١	$\frac{1!}{1!(1-1)!} = 1$	$\frac{(1+1-1)!}{1!(1-1)!} = 1$	$\frac{1^1}{1!} = 1$
			$\Omega_{FD} = \prod_{i=1}^2 \omega_{FD}(i) = 1$	$\Omega_{BE} = \prod_{i=1}^2 \omega_{BE}(i) = 3$	$\Omega_{MB} = 3! \prod_{i=1}^2 \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = 12$

- ٢- نظام يتكون من جسيمين بداخل حجم V . بإمكان أي من الجسيمين التواجد بأي مستوى من المستويات الكمية الثلاث ذو الطاقات، $\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = 1, \varepsilon_3 = 3$. احسب دالة التجميع إذا تحقق:
- ١- أن الجسيمات تتبع إحصاء ماكسويل-بولتزمان.
 - ٢- أن الجسيمات تتبع إحصاء بوز-أينشتين.
 - ٣- أن الجسيمات تتبع إحصاء فيرمي-ديراك.

الحل

- ١- إحصاء ماكسويل-بولتزمان: نعلم أنه في حالة إحصاء ماكسويل-بولتزمان تكون الجسيمات مميزة، فرضاً مثل A, B ، وبإمكان المستوى أن يتشبع بجسيم أو أكثر كما بالجدول التالي:

ε_i	Microstates					
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
٣			AB		B	B
١		AB		B		A
٠	AB			A	A	
E_i	0	2	6	1	3	4

ω_i	1	1	1	2	2	2
------------	---	---	---	---	---	---

$$Z_{MB} = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$$

$$= 1 + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-6\beta\varepsilon} + 2e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-3\beta\varepsilon} + 2e^{-4\beta\varepsilon}$$

نلاحظ هنا أن عدد المستويات التي بها جسيمين مميزين هم ٣ مستويات مجهرية، والتي بها جسيم واحد فقط هم ٦ مستويات مجهرية، والمجموع الكلي للمستويات المجهرية هي ٩.

٢- إحصاء بوز-أينشتين: في إحصاء بوز-أينشتين يحتوي المستوى على أي عدد من الجسيمات الغير مميزة، فرضاً مثل A, A ، كما بالجدول التالي:

ε_i	Microstates					
ε_i	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
٣			AA		A	A
١		AA		A		A
٠	AA			A	A	
E_i	0	2	6	1	3	4
ω_i	1	1	1	1	1	1

$$Z_{BE} = 1 + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-6\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon}$$

نلاحظ هنا أن عدد المستويات التي بها جسيمين مميزين هم ٣ مستويات مجهرية، والتي بها جسيم واحد فقط هم ٣ مستويات مجهرية، والمجموع الكلي للمستويات المجهرية هي ٦.

٢- إحصاء فيرمي-ديراك: في إحصاء فيرمي-ديراك لا يحتوي المستوى على أكثر من جسيم غير مميز، فرضاً مثل A ، كما بالجدول التالي:

ε_i	Microstates		
ε_i	k_1	k_2	k_3
٣		A	A
١	A		A

.	A	A	
E_i	1	3	4
ω_i	1	1	1

$$Z_{FD} = e^{-\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon}$$

نلاحظ هنا أنه لا يوجد مستويات بها جسيمين، والمستويات المجهرية التي بها جسيم واحد فقط هم ٣ مستويات، والمجموع الكلي للمستويات المجهرية هي ٣.

ملاحظات:

١- بالإمكان حساب عدد المستويات المجهرية لكل توزيع إحصائي كالتالي:

لإحصاء ماكسويل- بولتزمان: نستخدم القانون:

$$9 = {}^2(1+1+1) = \text{عدد الجسيمات} \times (\text{عدد المستويات})$$

لإحصاء بوز- أينشتاين: نستخدم القانون:

$$6 = (2)(3) = (\text{عدد الجسيمات}) \times (\text{عدد المستويات})$$

لإحصاء فيرمي- ديراك: نستخدم القانون:

$$3 = (\text{عدد المستويات المجهرية}) \times (\text{عدد المستويات})$$

ولكن في إحصاء بوز- أينشتاين و فيرمي- ديراك فإن القوانين المستخدمة ليست دقيقة.

٢- من الحسابات السابقة إذا عرفنا:

$P(A)$ باحتمال وجود جسيمين بنفس المستوي

$P(B)$ باحتمال وجود جسيمين بمستويين مختلفين

فمن الحسابات السابقة سوف نستطيع أن نكون الجدول التالي:

	ماكسويل- بولتزمان	بوز- أينشتاين	فيرمي- ديراك
$P(A)$	3	3	0
$P(B)$	6	3	3

$P = \frac{P(A)}{P(B)}$	$\frac{1}{2}$	1	0
-------------------------	---------------	---	---

من الجدول الأخير نلاحظ التالي:

- ١- في إحصاء بوز- أينشتاين نجد أن الجسيمات تميل إلى أن تتجمع بنفس المستوى أكثر من إحصاء ماكسويل- بولتزمان وينشأ عنه هذه ظاهرة تُدعى تكثف أينشتاين (Einstein condensation).
- ٢- في إحصاء فيرمي- ديراك نجد أن الجسيمات تميل إلى أن تتوزع على مستويات مختلفة أكثر من إحصاء ماكسويل- بولتزمان.

مثال: نظام يتكون من جسيمين غير مميزين. بإمكان أي من الجسيمين التواجد بأي مستوى من المستويات الكمية الثلاث ذو الطاقات، $\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = 1, \varepsilon_3 = 2$. المستوى الأول $\varepsilon_1 = 0$ ثنائي الانتماء، بمعنى أن $g_1 = 2$ ، والمستويات الأخرى أحادية الانتماء. احسب دالة التجميع والطاقة المتوسطة للنظام إذا تحقق أن الجسيمات:

- ١- تتبع إحصاء فيرمي- ديراك
- ٢- تتبع إحصاء بوز- أينشتاين
- ٣- احسب الطاقة المتوسطة للنظام عندما $(T \rightarrow \infty)$ ، ماهو تعليقك على النتيجة النهائية؟

الحل

- ١- إحصاء فيرمي- ديراك: سوف نحصل على التوزيع التالي للحالات المجهرية:

ε_i	Microstates					
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
$\varepsilon_3 = 2\varepsilon$	0	0	0	a	a	a
$\varepsilon_2 = 1\varepsilon$	0	a	a	0	0	a
$\varepsilon_1 = 0$	a a	a 0	0 a	0 a	0 a	0 0
E_i	$E_0 = 0$	$E_1 = \varepsilon$	$E_2 = \varepsilon$	$E_3 = 2\varepsilon$	$E_4 = 2\varepsilon$	$E_5 = 3\varepsilon$

وتصبح دالة التجميع:

$$\begin{aligned} Z_{FD} &= \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \\ &= e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_4} + e^{-\beta E_5} \\ &= 1 + 2e^{-\beta \varepsilon} + 2e^{-2\beta \varepsilon} + e^{-3\beta \varepsilon} \end{aligned}$$

والطاقة المتوسطة

$$\begin{aligned} U_{FD} &= -\frac{1}{Z_{FD}} \frac{\partial Z_{FD}}{\partial \beta} = \frac{2\varepsilon e^{-\beta \varepsilon} + 4\varepsilon e^{-2\beta \varepsilon} + 3\varepsilon e^{-3\beta \varepsilon}}{1 + 2e^{-\beta \varepsilon} + 2e^{-2\beta \varepsilon} + e^{-3\beta \varepsilon}} \\ &\rightarrow \frac{3}{2}\varepsilon \quad (\text{as } T \rightarrow \infty) \end{aligned}$$

واجب منزلي: احسب قيمة Z_{FD} عند النهايات $T \rightarrow 0$ و $T \rightarrow \infty$. ما هو تعليقك على النتائج؟

٢- إحصاء بوز- أينشتاين: سوف نحصل على التوزيع التالي للحالات المجهرية:

ε_i	Microstates				
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
$\varepsilon_3 = 2\varepsilon$	0	0	0	0	0
$\varepsilon_2 = 1\varepsilon$	0	0	0	a	a
$\varepsilon_1 = 0$	aa 0	0 aa	a a	a 0	0 a
E_i	$E_1 = 0$	$E_2 = 0$	$E_3 = 0$	$E_4 = \varepsilon$	$E_5 = \varepsilon$

ε_i	Microstates				
	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
$\varepsilon_3 = 2\varepsilon$	a	a	0	a	aa
$\varepsilon_2 = 1\varepsilon$	0	0	aa	a	0
$\varepsilon_1 = 0$	a 0	0 a	0 0	0 0	0 0

Quantum Statistics

E_i	$E_6 = 2\varepsilon$	$E_7 = 2\varepsilon$	$E_8 = 2\varepsilon$	$E_9 = 3\varepsilon$	$E_{10} = 4\varepsilon$
-------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	-------------------------

وتصبح دالة التجميع:

$$Z_{BE} = \sum_i g_i e^{-\beta E_i} = 3 + 2e^{-\beta\varepsilon} + 3e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon}$$

والطاقة المتوسطة

$$U_{BE} = -\frac{1}{Z_{BE}} \frac{\partial Z_{BE}}{\partial \beta} = \frac{2\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} + 6\varepsilon e^{-2\beta\varepsilon} + 3\varepsilon e^{-3\beta\varepsilon} + 4\varepsilon e^{-4\beta\varepsilon}}{3 + 2e^{-\beta\varepsilon} + 3e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon}}$$

$$\rightarrow \frac{3}{2} \varepsilon \quad (\text{as } T \rightarrow \infty)$$

من النتيجة النهائية للطاقة المتوسطة نجد أنه عند درجات الحرارة المرتفعة ($T \rightarrow \infty$) أو ($\beta \rightarrow 0$) فإن إحصاء بوز-أينشتين و فيرمي-ديراك يؤولان إلي إحصاء ماكسويل-بولتزمان التقليدي.

واجب منزلي: احسب قيمة Z_{BE} عند النهايات $T \rightarrow 0$ و $T \rightarrow \infty$. ما هو تعليقك على النتائج؟

مثال: نظام يتكون من جسيمين غير مميزين بداخل حجم V . بإمكان أي من الجسيمين التواجد بأي مستوى من المستويات الكمية الثلاث ذو الطاقات، $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_2 = 1\varepsilon$, $\varepsilon_3 = 2\varepsilon$. احسب دالة التجميع و $\overline{n_1}$, $\overline{n_2}$ و $\overline{n_3}$ للمستويات الثلاث إذا تحقق أن الجسيمات:

- ١- تتبع إحصاء بوز-أينشتين
- ٢- احسب $\overline{n_1}$, $\overline{n_2}$ و $\overline{n_3}$ والطاقة المتوسطة عندما ($T \rightarrow 0$)، ما هو تعليقك على النتيجة النهائية؟

الحل:

١- لإحصاء بوز-أينشتين: سوف نحصل على التوزيع التالي للحالات المجهرية:

ε_i	Microstates					
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
$\varepsilon_3 = 2\varepsilon$	0	0	1	0	1	2
$\varepsilon_2 = 1\varepsilon$	0	1	0	2	1	0

$\varepsilon_1 = 0$	2	1	1	0	0	0
E_i	$2\varepsilon_1 = 0$	$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon$	$\varepsilon_1 + \varepsilon_3 = 2\varepsilon$	$2\varepsilon_2 = 2\varepsilon$	$\varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 3\varepsilon$	$2\varepsilon_3 = 4\varepsilon$

$$Z_{BE} = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_s n_s \varepsilon_s} = \sum_{i \text{ (energy levels)}} g_i e^{-\beta E_i}$$

$$Z_{BE} = e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)} + e^{-2\beta\varepsilon_2} + e^{-\beta(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} + e^{-2\beta\varepsilon_3}$$

$$= 1 + e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon}$$

$$= (1 + e^{-2\beta\varepsilon})(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})$$

وباستخدام دالة التجميع بالشكل:

$$Z_{BE} = e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)} + e^{-2\beta\varepsilon_2} + e^{-\beta(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} + e^{-2\beta\varepsilon_3}$$

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 أن:

$$\bar{n}_1 = -\frac{1}{\beta Z_{BE}} \left(\frac{\partial Z_{BE}}{\partial \varepsilon_1} \right)_{T, \varepsilon_j \neq \varepsilon_1} = \frac{2e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)}}{Z_{BE}}$$

$$= \frac{2 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}}{(1 + e^{-2\beta\varepsilon})(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})}$$

بالخطوة الأخيرة استخدمنا القيم: $\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = 1, \varepsilon_3 = 3$. وبالنسبة إلى \bar{n}_2 نجد.

$$\bar{n}_2 = -\frac{1}{\beta Z_{BE}} \left(\frac{\partial Z_{BE}}{\partial \varepsilon_2} \right)_{T, \varepsilon_j \neq \varepsilon_2} = \frac{2e^{-2\beta\varepsilon_2} + e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)}}{Z_{BE}}$$

$$= \frac{e^{-\beta\varepsilon} (1 + 2 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})}{(1 + e^{-2\beta\varepsilon})(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})}$$

وبالنسبة إلى \bar{n}_3 نجد.

$$\begin{aligned}\bar{n}_3 &= -\frac{1}{\beta Z_{BE}} \left(\frac{\partial Z_{BE}}{\partial \varepsilon_3} \right)_{T, \varepsilon_j \neq \varepsilon_i} = \frac{2e^{-2\beta\varepsilon_3} + e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)} + e^{-\beta(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)}}{Z_{BE}} \\ &= \frac{e^{-2\beta\varepsilon} (1 + e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon})}{(1 + e^{-2\beta\varepsilon})(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})}.\end{aligned}$$

وتصبح الطاقة الداخلية:

$$U = \bar{n}_1 \varepsilon_1 + \bar{n}_2 \varepsilon_2 + \bar{n}_3 \varepsilon_3 = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} (1 + 4e^{-\beta\varepsilon} + 3e^{-2\beta\varepsilon} + 4e^{-3\beta\varepsilon})}{(1 + e^{-2\beta\varepsilon})(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})}.$$

وعندما T تؤول إلى الصفر، بمعنى أن $e^{-\beta\varepsilon} \rightarrow 0$ ، نجد أن:

$$\bar{n}_1 \rightarrow 2, \quad \bar{n}_2 \rightarrow 0, \quad \bar{n}_3 \rightarrow 0, \quad \bar{U} \rightarrow 0$$

وهنا تتجمع الجسيمات بالمستوى الأرضي

واجب منزلي: نظام يتكون من جسيمين غير مميزين بداخل حجم V . بإمكان أي من الجسيمين التواجد بأي مستوى من المستويات الكمية الثلاث ذو الطاقات، $\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = 1, \varepsilon_3 = 3$.

١- احسب \bar{n}_1, \bar{n}_2 و \bar{n}_3 للمستويات الثلاث إذا تحقق أن الجسيمات تتبع إحصاء فيرمي-ديراك

١- احسب \bar{n}_1, \bar{n}_2 و \bar{n}_3 عندما $(T \rightarrow \infty)$ ، ماهو تعليقك على النتيجة النهائية؟

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann

الباب السابع

دالة توزيع السرعات لماكسويل - بولتزمان

الصفحة	العنوان	الفصل
١١٧	التوزيع الإحصائي لسرعة الجزيئات	I
١١٨	i حساب السرعة المتوسطة للجزيئات (v_{av})	
١١٨	ii حساب متوسط مربع سرعة الجزيئات ($\overline{v^2}$)	
١١٩	iii حساب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات للجزيئات (v_{ms})	
١١٩	iv حساب السرعة الأكثر احتمالاً للجزيئات (v_{mps})	
١٢٠	v مبدأ تساوي توزيع الطاقة	
١٢٠	vi توزيع السرعات باتجاه احد المحاور	
2١٢	vii عدد الجزيئات في مدى سرعة معينة	
١٢٢		
١٢٤		
١٢٦	تمارين عامة	II

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann

الباب السابع

دالة توزيع السرعات لماكسويل-بولتزمان

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann

نبدأ بدالة التوزيع التقليدية لماكسويل-بولتزمان والمعرفة بالصورة:

$$f(\varepsilon_i) = \frac{N_i}{g_i} = \frac{N}{Z_{sp}} e^{-\beta \varepsilon_i} = \frac{N}{V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$= \left(\frac{N}{V} \right) \frac{1}{n_Q} e^{-\beta \varepsilon_i}, \quad (1)$$

حيث تُعرف $n_Q = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$ بالتركيز الكمي للغاز ولها وحدات مقلوب الحجم m^{-3} ، نجد أن إحصاء ماكسويل-بولتزمان (النظام التقليدي) يتحقق مع فرض أن الغاز مخفف الكثافة (مثالي)، بمعنى أن:

$$f(\varepsilon_i) = \frac{N_i}{g_i} \ll 1 \quad (2)$$

مثال: لغاز الهيليوم نجد أن الكتلة هي $(m_{He} = 6.65 \times 10^{-27} \text{ kg})$ تحت الظروف المعتادة (NTP)، ولذا نجد:

$$n_Q = 7 \times 10^{30} \text{ m}^{-3},$$

$$\frac{N}{V} = \frac{6.02 \times 10^{26}}{22.4} \approx 3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3},$$

$$e^{-\beta \varepsilon} \approx 1,$$

وأخيراً

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann

$$\frac{N_i}{g_i} \approx \frac{3 \times 10^{25}}{7 \times 10^{30}} \approx 4 \times 10^{-6}.$$

هذه النتيجة تدل على أن في المتوسط مستويات قليلة من المليون هي المملوءة. ولذلك نستطيع التعامل مع غاز الهيليوم على أنه غاز مثالي تحت الظروف المعتادة. ولذلك حينما نجد أن $N_i \ll g_i$ فإننا نكون في مدي النظام التقليدي، حيث نعرف أن الغاز المثالي لا تتفاعل جزيئاته مع بعضها.

I – التوزيع الإحصائي لسرعة الجزيئات

سوف نتعامل مع الغازات المثالية باستخدام العلاقة $f(\varepsilon_i) = \frac{N_i}{g_i} = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z}$ لنُعرف بها عدد الجسيمات، $dn(\varepsilon)$ ، التي لها الطاقة المحددة بين القيمتين ε و $\varepsilon + d\varepsilon$ والتي تعطي بالعلاقة:

$$\begin{aligned} dn(\varepsilon) &= N(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= N \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{Z_{sp}} g(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned} \quad (3)$$

وباستخدام كثافة المستويات (راجع الباب الثالث، الفصل III) بالشكل:

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi V \sqrt{2}}{h^3} m^{3/2} \varepsilon^{1/2},$$

ودالة التجميع للغاز المثالي:

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

نجد أن المعادلة (٣) تؤول إلي:

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann

$$N(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi N}{(\pi k_B T)^{3/2}} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon, \quad (4)$$

وباستخدام طاقة الحركة ومشتقاتها لجسيم بالشكل:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$$

$$d\varepsilon = m v dv$$

$$\varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2}} m^{3/2} v^2 dv$$

وذلك بغرض التحويل من توزيع لطاقة الحركة إلى توزيع سرعات، بحيث نصل إلى الشكل النهائي لتوزيع السرعات لماكسويل وهو:

$$\begin{aligned} dn_v &= N(v)d^3v, & d^3v &= 4\pi v^2 dv \\ &= N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\beta m v^2 / 2} d^3v \\ &= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\beta m v^2 / 2} dv. \end{aligned} \quad (5)$$

حيث الكمية dn_v تُعرف بأنها متوسط عدد الجسيمات التي لها السرعات المحددة بين القيمتين v و $v+dv$. وقد اشتقت المعادلة (٥) سابقاً باستخدام فروض نظرية الحركة للغازات. وسوف نستخدم المعادلة (٥) لحساب بعض الكميات الفيزيائية للغاز المثالي، كما يلي:

– i حساب السرعة المتوسطة للجزيئات (v_{av}) (Average molecular speed)
تحسب السرعة المتوسطة للجزيئات من العلاقة:

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann

$$\begin{aligned}
 v_{av} = \bar{v} &= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v N(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \underbrace{\int_0^{\infty} v^3 e^{-av^2} dv}_{\frac{1}{2a^2}}, \\
 &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \\
 &\Rightarrow \boxed{v_{av} = 1.596 \sqrt{\frac{RT}{M}}} \quad (6)
 \end{aligned}$$

حيث $a = \beta m / 2$ و m هي كتلة الجزيء بالكيلوجرام و $M = m \times N_a$ هي الوزن الجزيئي للجزيء بالكيلوجرام/مول.

– ii حساب متوسط مربع سرعة الجزيئات ($\overline{v^2}$)

يحسب متوسط مربع سرعة الجزيئات من العلاقة:

$$\begin{aligned}
 \overline{v^2} &= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 N(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \underbrace{\int_0^{\infty} v^4 e^{-av^2} dv}_{\frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{5/2}}} \\
 &= \frac{3k_B T}{m} \\
 &\Rightarrow \boxed{\overline{v^2} = \frac{3RT}{M}} \quad (7)
 \end{aligned}$$

– iii حساب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات للجزيئات (v_{rms})

(Root-mean-square speed)

يحسب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة الجزيئات من العلاقة:

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\Rightarrow \boxed{v_{rms} = 1.732 \sqrt{\frac{RT}{M}}} \quad (8)$$

iv - حساب السرعة الأكثر احتمالاً للجزيئات (v_{mps}) (Most probable speed)
 تعرف السرعات الأكثر احتمالاً للجزيئات بأنها السرعة المقابلة للنهاية العظمى للدالة $v^2 e^{-av^2}$ أو الدالة $\epsilon^{1/2} e^{-\beta\epsilon}$. وتحسب (v_{mps}) كالتالي: عند النهاية العظمى فإن التفاضل الأول للدالة يتساوي بالصفر، بمعنى أن:

$$v_{mps} = \frac{d}{dv} (v^2 e^{-av^2}) \Big|_{v=v_{mps}} = (2v - 2av^3) e^{-av^2} \Big|_{v=v_{mps}} = 0, \quad a = \frac{m}{2k_B T}$$

ومنها نجد مع ثبوت درجة الحرارة:

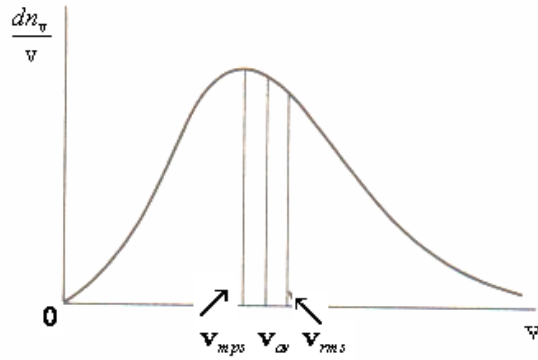
$$v_{mps} = \sqrt{\frac{1}{a}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.414 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$\Rightarrow \boxed{v_{mps} = 1.414 \sqrt{\frac{RT}{M}}} \quad (9)$$

هذه السرعات الثلاث: السرعات الأكثر احتمالاً، السرعة المتوسطة، الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات لا تختلف قيمها كثيراً عن بعضها ويربطها التناسب الآتي:

$$v_{mps} : v_{av} : v_{rms} = 1.00 : 1.1288 : 1.224$$

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann



شكل (١): السرعة الأكثر احتمالاً للجزيئات (v_{mps}) ، السرعة المتوسطة للجزيئات (v_{av}) ، الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات للجزيئات (v_{rms}) .

مثال: بمعلومية أن الوزن الجزيئي للنيتروجين عند درجة الحرارة $T = 1000 \text{ K}$ هو $M_N = 28 \times 10^{-3} \text{ kg/mole}$ ، احسب السرعة المتوسطة، الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة، السرعات الأكثر احتمالاً للنيتروجين عند درجة الحرارة $T = 1000 \text{ K}$.

الحل: باستخدام القوانين (٦) و(٨) و(٩) نجد أن:

$$v_{av} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_N}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_N}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 1000}{\pi \times 28 \times 10^{-3}}} \approx 870 \text{ m/s},$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M_N}} \approx 944 \text{ m/s},$$

$$v_{mps} = \sqrt{\frac{2RT}{M_N}} \approx 771 \text{ m/s}$$

واجب منزلي: لتوزيع ماكسويل اثبت أن $\overline{v} \times \left(\frac{1}{v}\right) = \frac{4}{\pi}$.

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann

v – مبدأ تساوي توزيع الطاقة (Equipartition of energy principle)

ينص المبدأ على أنه: "لأي مجموعة ديناميكية تتواجد في حالة اتزان حراري عند درجة حرارة معينة T فإن الطاقة الكلية تتوزع بالتساوي على درجات الحرية المختلفة وتكون طاقة كل منها يساوي $\frac{1}{2}k_B T$ ".

"For every degree of freedom for which the energy is a quadratic function, the mean energy per particle of a system in equilibrium at temperature T is $\frac{1}{2}k_B T$ "

ملاحظة مهمة هنا وهي أن الطاقة المعرفة يجب أن تكون دالة مربعة بالصورة $\varepsilon(q) = aq^2$ حيث q هي درجة الحرية و a ثابت. مثال على ذلك: طاقة الحركة $K.E. = \frac{1}{2}mv^2$ أو طاقة الوضع للحركة التوافقية البسيطة $P.E. = \frac{1}{2}kx^2$.

ومن السهل إثبات هذا المبدأ باستخدام العلاقة:

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}(q) &= \frac{\int \varepsilon(q)N(q) dq}{\int N(q) dq} = \frac{\int aq^2 e^{-\beta aq^2} dq}{\int e^{-\beta aq^2} dq} \\ &= \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}k_B T\end{aligned}\quad (10)$$

vi – توزيع السرعات باتجاه احد المحاور

إذا عرفنا $dn(v_x)$ بمتوسط عدد الجسيمات التي لها السرعات المحددة بين القيمتين v_x و $v_x + dv_x$ ، فإننا نستطيع حساب هذه القيمة كالتالي:

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann

$$\begin{aligned}
dn(\mathbf{v}_x) &= N(\mathbf{v}_x)dv_x \\
&= N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2} dv_y dv_z \\
&= N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\beta m v_x^2 / 2} dv_x \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta m v_y^2 / 2} dv_y}_{\sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta m v_z^2 / 2} dv_z}_{\sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}} \\
&= N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\beta m v_x^2 / 2} dv_x \tag{11}
\end{aligned}$$

واجب منزلي: تحقق من النتائج التالية:

$$1 - \overline{v_x} = 0$$

$$2 - \overline{v_x^2} = \frac{k_B T}{m}$$

$$3 - \overline{v^2 v_x} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} \overline{v_x} + \overline{v_z^2} \overline{v_x} = 0$$

$$4 - \overline{v_x^3 v_y} = \overline{v_x^3} \overline{v_y} = 0$$

$$5 - \overline{(v_x + b v_y)^2} = \overline{v_x^2} + 2b \overline{v_x v_y} + b^2 \overline{v_y^2} = (1 + b^2) \frac{k_B T}{m}$$

$$6 - \overline{v_x^2 v_y^2} = \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2$$

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann

vii - عدد الجزيئات في مدى سرعة معينة

(Molecules in a certain speed range)

لحساب عدد الجزيئات ذات سرعات في مدى محدد، من الضروري أن نكامل دالة توزيع السرعات بين حدود ذلك المدى. على سبيل المثال فإن عدد الجزيئات والتي لها سرعات محددة بين 0 و v يعطي بالعلاقة:

$$N_{0 \rightarrow v} = \int_0^v dn_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_0^v a^2 v^2 e^{-a^2 v^2} dv, \quad (12)$$

حيث $a = \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2}$ باستخدام التعويض $x = av = \frac{v}{v_{mps}}$ حيث $dx = adv$ ينتج:

$$\begin{aligned} N_{0 \rightarrow v} &= \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_0^x x^2 e^{-x^2} dx \\ &= -\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \int_0^x x d(e^{-x^2}) \end{aligned}$$

وبالتكامل بالتجزئ ينتج:

$$\begin{aligned} N_{0 \rightarrow v} &= -\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \left[x e^{-x^2} - \int_0^x e^{-x^2} dx \right] \\ &= N \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} \right] \\ &= N \left[\operatorname{erf}(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} \right] \end{aligned}$$

حيث $x = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} v$ و $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$ هي دالة الخطأ (انظر الملحق A).

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann

مثال: احسب عدد الجزيئات لغاز محصور بين سرعتين 0 و v_{mps} .

الحل: نجد هنا أن x تقع بين القيم 0 و 1، بالتالي فإن عدد الجزيئات لغاز محصور بين سرعتين 0 و v_{mps} هو:

$$\begin{aligned} N_{0 \rightarrow v_{mps}} &= N \left[\operatorname{erf}(1) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} 1 \times e^{-1} \right] \\ &= N \left[0.8427 - \frac{2}{\sqrt{\pi} \times 2.718} \right] \\ &= 0.4267 N \end{aligned}$$

وهذه النتيجة تعني أن 42.67% من الجزيئات لها السرعات بين 0 و v_{mps} .

مثال: احسب عدد الجزيئات لغاز محصور بين سرعتين v_{mps} و $1.6 v_{mps}$ وسرعته باتجاه المحور السيني فقط.

الحل: عدد الجزيئات والتي لها السرعة ما بين v_{mps} و $1.6 v_{mps}$ يعرف كالتالي:

$$N_{v_{mp} \rightarrow 1.6v_{mp}} = \int_{v_{mp}}^{1.6v_{mp}} f(v_x) dv_x, \quad f(v_x) dv_x = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} e^{-m\beta v_x^2/2} dv_x$$

باستخدام التعويض

$$x = \frac{v_x}{v_{mps}} \Rightarrow dv_x = v_{mps} dx,$$

ومنها نجد:

$$\begin{aligned} N_{v_{mp} \rightarrow 1.6v_{mp}} &= \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_1^{1.6} e^{-x^2} dx = \frac{N}{2} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{1.6} e^{-x^2} dx - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-x^2} dx \right] \\ &= \frac{N}{2} [\operatorname{erf}(1.6) - \operatorname{erf}(1)] = \frac{N}{2} [0.9763 - 0.8427] = 0.0668 N \end{aligned}$$

Velocity Distribution Function of Maxwell-Boltzmann

II - تمارين عامة

١- بمعلومية أن الوزن الجزيئي للهيليوم عند درجة الحرارة $T = 0 \text{ K}$ هو $M_{He} = 4.003 \times 10^{-3} \text{ kg/mole}$ ، احسب السرعة المتوسطة، الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة، السرعة الأكثر احتمالاً للهيليوم عند درجة الحرارة $T = 0 \text{ K}$.

$$\text{الحل: } v_{av} \approx 1203 \text{ m/s}, v_{rms} \approx 1303 \text{ m/s}, v_{mps} \approx 1064 \text{ m/s}$$

٢- احسب السرعة المتوسطة، الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة، السرعة الأكثر احتمالاً لجزيئات الأوكسجين عند درجة الحرارة $T = 300 \text{ K}$. (استخدم الوزن الجزيئي للأوكسجين $M_{O_2} = 32 \times 10^{-3} \text{ kg/mole}$).

$$\text{الحل: } v_{av} = 446 \text{ m/s}, v_{rms} = 484 \text{ m/s}, v_{mps} = 395 \text{ m/s}$$

٣- احسب السرعة المتوسطة، الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة، السرعة الأكثر احتمالاً لغاز الأمونيا عند درجة الحرارة $T = 300 \text{ K}$. استخدم الوزن الجزيئي للأمونيا $M_{Am} = 17 \times 10^{-3} \text{ kg/mole}$.

$$\text{الحل: } v_{av} = 611.2 \text{ m/s}, v_{rms} = 663.4 \text{ m/s}, v_{mps} = 541.7 \text{ m/s}$$

٤- لأي قيم من السرعات يكون توزيع ماكسويل للسرعات له نصف القيمة العليا؟

$$\text{الحل: } 0.682 \sqrt{\frac{k_B T}{m}}, 2.31 \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

٥- احسب عدد الجزيئات لغاز محصور بين سرعتين 0 و $1.2 v_{mps}$ وسرعته باتجاه المحور السيني فقط.

٦- اثبت أن عدد الجزيئات لغاز محصور بين سرعتين v_x و ∞ وسرعته باتجاه المحور السيني فقط يعطي بالمعادلات:

$$N_{0 \rightarrow x} = \frac{N}{2} \text{erf}(x), \quad N_{0 \rightarrow \infty} = \frac{N}{2}$$

$$N_{x \rightarrow \infty} = N_{0 \rightarrow \infty} - N_{0 \rightarrow x} = \frac{N}{2} [1 - \text{erf}(x)]$$

الباب الحادي عشر
تطبيقات إحصاء بوز - أينشتين

الصفحة	العنوان	الفصل
١٧٦	إشعاع الجسم الأسود	I
4١٨	تكثيف بوز - أينشتين	II
189	خواص غاز البوزون المثالي	III
١٩٠	i حساب الطاقة الداخلية	
190	ii حساب الحرارة النوعية	
191	iii حساب الإنتروبي	
192	iv حساب دالة هلمهولتز	
192	v حساب الضغط	

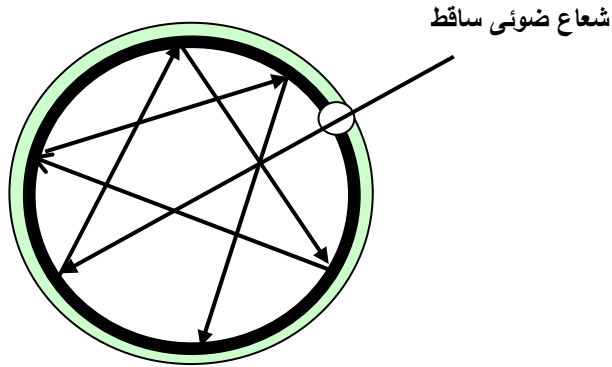
الباب الحادي عشر

تطبيقات إحصاء بوز - أينشتين

Applications of Bose-Einstein Statistics

في هذا الباب سوف نستعرض بعض من تطبيقات إحصاء بوز - أينشتين المهمة. سنبدأ أولاً بإشعاع الجسم الأسود وصفاته. بالفصل الثاني سنلقي نظرة عامة علي أهم وأحدث التطبيقات ألا وهي تكثف بوز - أينشتين. وسوف نستعرض خواص غاز بوز - أينشتين المثالي بالفصل الثالث. وسوف تترك تطبيقات إحصاء بوز - أينشتين على المواد الفائقة التوصيل إلي كتاب آخر.

I - إشعاع الجسم الأسود (Black body radiation)



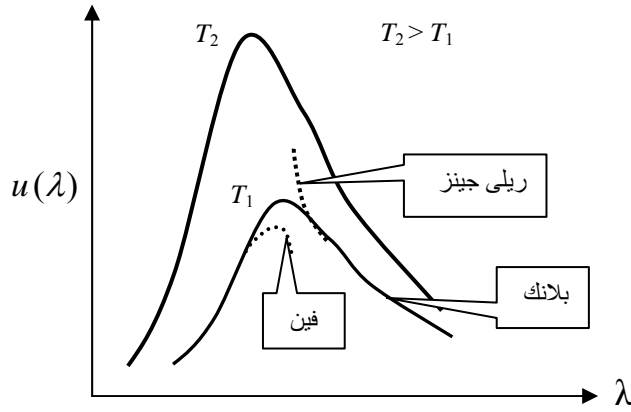
شكل (1) شكل نموذجي للجسم الأسود.

نعلم أن الحرارة الإشعاعية المنبعثة من جسم ما تعتمد على مساحته ونوعية مادته وأيضاً درجة حرارته. ويعرف الجسم الأسود (وهو جسم نظري) بأنه الجسم الذي له أعلى قدرة امتصاصية للأشعة الكهرومغناطيسية الساقطة عليه، وبالتالي فلن يكون هناك ضوء ينعكس منه، ولذلك لا نستطيع تحديد لونه. وحيث إن قدرته عالية للامتصاص فإن قدرته عالية أيضاً على الإشعاع.

Applications of Bose-Einstein Statistics

ونستطيع تمثيل الجسم الأسود بجسم مغلق، أجوف، ذي سطح داخلي مطلي باللون الأسود وبه ثقب صغير كما بالشكل (1). ولهذا فإن الجسم الأسود يمتص كل الضوء الساقط عليه من خلال الثقب حيث إن الأشعة النافذة خلال الثقب لن يسمح لها بالخروج مرةً أخرى، وذلك نتيجة للانعكاسات المتتالية. وعند تسخين الجسم الأسود لدرجة الحرارة المطلقة (T) ، فإنه يشع ضوءاً يحتوي على جميع الأطوال الموجية الممكنة اعتماداً على درجة حرارته. وتبعاً للوصف السابق والدراسات العملية المكثفة، انظر الشكل (2)، فإن الجسم الأسود تظهر له بعض المعالم الاستقرائية المهمة وهي:

- ١- يمتص كل الأشعة الساقطة (ولا يعكسها) بغض النظر عن الطول الموجي أو الاتجاه.
- ٢- له قدرة عالية على الاشعاع (في جميع الاتجاهات) بالمقارنة للأجسام الأخرى.



شكل (2) مخطط لتوزيع الطاقة الإشعاعية $u(\lambda)$ للجسم الأسود مع طول الموجة λ عند درجات حرارة مختلفة.

- ٣- منحني الطاقة الإشعاعية المنبعثة من الجسم الأسود لا يعتمد على طبيعة مادته، ولكن يعتمد على درجة حرارته (T) .
- ٤- المنحنيات عند درجة الحرارة المنخفضة تقع تماماً بداخل المنحنيات ذات درجات الحرارة المرتفعة.

Applications of Bose-Einstein Statistics

٥- عند درجة حرارة ثابتة (T) تزداد الطاقة الإشعاعية المنبعثة من الجسم الأسود كلما ازداد طول الموجة، ثم تصل إلى القيمة العظمى (λ_{\max}) تبدأ بعدها الطاقة في الانخفاض بزيادة الطول الموجي.

٦- قانون فين للإزاحة: وينص على أن:
"العلاقة بين القيمة العظمى للطول الموجي (λ_{\max}) ودرجة الحرارة المطلقة (T) للجسم هي علاقة عكسية" بمعنى أن:

$$\lambda_{\max} T = \text{ثابت}$$

وهي علاقة تعبر عددياً عن الحقيقة التجريبية التالية: أنه مع ارتفاع درجة الحرارة للجسم الأسود فإن القيمة العظمى في طيفه تُزاح باتجاه تناقص الطول الموجي (ازدياد التردد). وهذا يتفق مع الحقيقة أنه إذا ارتفعت درجة حرارة جسم متوهج يُصبح أكثر لمعاناً وأكثر بياضاً.

٧- قانون ستيفان للمساحة: ينص على أن:
"الطاقة الإشعاعية الكلية لوحدة المساحات عند درجة حرارة ثابتة (T) تُعرف بالمساحة المحصورة بين المنحنى المحدد بقيمة (T) ومحور الطول الموجي وتعطى بالعلاقة:

$$u = b T^4$$

حيث b ثابت وقيمته هي $b = 7.55 \times 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$

٨- قانون ريلي-جينز (Rayleigh-Jeans law) وينص على أنه:

"عند الترددات المنخفضة (الأطوال الموجية الطويلة) تُعرف الطاقة الإشعاعية بالعلاقة:

$$u(\lambda) \propto \frac{T}{\lambda^4}$$

ومن معرفتنا بمبادئ الفيزياء التقليدية نتوقع أن الجسم الساخن يشع باستمرار كل حرارته علي هيئة موجات كهرومغناطيسية. ولكن من قانون ريلي-جينز نجد أن معدل الإشعاع يصل إلى مالانهاية عندما يؤول الطول الموجي الكهرومغناطيسي إلى الصفر.

وسميت هذه المعضلة غير المنطقية حين ذاك بلغز "الكارثة الفوق بنفسجية

Ultra-violet catastrophe". وأصبح السؤال: ما هو السبب في هذا اللغز نظرياً؟

وكيف السبيل إلى حله؟

Applications of Bose-Einstein Statistics

٩- قانون فين (Wien's law) وينص على أنه:

" عند الترددات المرتفعة (الأطوال الموجية القصيرة) تعرف الطاقة الإشعاعية بالعلاقة:

$$u(\lambda) \propto \lambda^{-5} e^{-d/\lambda T}$$

حيث d ثابت .

وقد نجح بلانك (عام ١٩٠١ م) في حل مسألة الجسم الأسود ومنها تم حل معضلة "الكارثة الفوق بنفسجية" وذلك بفرض أن: "طاقة الجسم الإشعاعية، الممتصة أو المنبعثة، لا تمثل فيضا من القيم المتصلة ولكن تتكون من وحدات طاقة لا تتجزأ وسميت طاقة كم "Quanta" ومقدار الطاقة "E" التي يحملها كل طاقة كم تتناسب مع تردد الإشعاع "ν"، بمعنى أن:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

حيث h هو ثابت بلانك.

ومن فرضيته الغريبه، في ذلك الوقت، اشتق بلانك علاقته المشهورة للطاقة الإشعاعية في الصورة:

$$u(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{(e^{hc/\lambda k_B T} - 1)} \quad (1)$$

حيث k_B هو ثابت بولتزمان. وقد وجد أن هذا القانون أعطى تفسيراً كاملاً للنتائج العملية للإشعاع الحراري من الأجسام الصلبة بالرغم من غرابة الفرضية المقترحة في ذلك الوقت.

مثال: اثبت قانون فين للإزاحة.

الحل: لإثبات قانون فين للإزاحة، فإننا نبحث عن الطول الموجي الذي تكون فيه كثافة الطاقة المعطاة بالمعادلة (١) في قيمتها العظمى وذلك باستخدام الشرط:

$$\left. \frac{\partial u(\lambda)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=\lambda_{\max}} = 0$$

وهذا الشرط يعطينا المعادلة:

$$x = 5(1 - e^{-x})$$

حيث $x = \frac{\beta hc}{\lambda_{\max}}$. بالإمكان حل المعادلة الأخيرة عددياً أو بالرسم البياني وحلها هو:

Applications of Bose-Einstein Statistics

$$x = \frac{\beta hc}{\lambda_{\max}} = \frac{hc}{\lambda_{\max} k_B T} = 4.965$$

$$\Rightarrow \lambda_{\max} T = \frac{hc}{4.965 k_B} = 2.897 \times 10^{-3} \text{ mK}$$

وهو المطلوب.

مثال: باستخدام قانون الإزاحة لفين احسب درجة حرارة سطح القمر إذا علم أن الطيف يصل ذروته عند الموجة $\lambda_{\max} = 14 \times 10^{-6} \text{ m}$. أعتبر أن القمر جسم أسود.

الحل: باستخدام قانون الإزاحة لفين $\lambda_{\max} T = 2.897 \times 10^{-3} \text{ mK}$ نجد أن درجة حرارة سطح القمر هي:

$$T = \frac{2.897 \times 10^{-3} \text{ mK}}{\lambda_{\max}} = \frac{2.897 \times 10^{-3} \text{ mK}}{14 \times 10^{-6} \text{ m}} \approx 207 \text{ K}$$

والآن قبل تطبيق إحصاء بوز- أينشتين علي الإشعاع الجسم الأسود الكهرومغناطيسي (وباستخدام لغة ميكانيكا الكم، هو تجمع من الفوتونات) دعونا نسأل ما هي خواص الفوتونات؟ والإجابة هي أن خواص الفوتونات هي:

- ١- الحركة المغزلية للفوتونات لها القيمة \hbar . ولذلك يطبق عليها إحصاء بوز- أينشتين.
- ٢- لا تؤثر الفوتونات المثالية علي بعضها البعض.
- ٣- كتلة الفوتون الساكنة منعدمة (zero rest mass)، لذلك فهو يتحرك بسرعة الضوء.
- ٤- الفوتون يحقق علاقة التشتت (Dispersion relation)، $\omega = ck$ ، وبالتالي فإن

$$E = \hbar \omega = \hbar ck$$

٥- للفوتونات نجد أن كمية الحركة الخطية تعرف بدلالة الطول الموجي λ ، أو التردد ν ، كالتالي:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{c} \nu,$$

$$dp = \frac{h}{c} d\nu$$

Applications of Bose-Einstein Statistics

حيث c هو سرعة الضوء في الفراغ. وباعتبار أن الفوتونات محتوية داخل جسم مغلق أجوف ذي حجم ثابت V ومرتزن حرارياً عند درجة حرارة T مع الوسط المحيط به، فإن عدد الأنماط (مستويات الفوتونات) المتواجدة بين القيمتين p و $p + dp$ تعطي من العلاقة (انظر الباب الثالث الفصل الثالث):

$$g(p)dp = 2 \times 4\pi \frac{p^2}{h^3/V} dp, \quad (2)$$

وعدد الأنماط المتواجدة بين قيمتي التردد ν و $\nu + d\nu$ تعطي بالعلاقة:

$$g(\nu)d\nu = 2 \times 4\pi V \frac{\nu^2}{c^3} d\nu \quad (3)$$

حيث استخدم العدد " ٢ " في المعادلتين (٢ و ٣) نتيجة الاتجاهين المستقلين لاستقطاب الإشعاع الكهرومغناطيسي.

بالتالي فإن توزيع إحصاء بوز-أينشتين للفوتونات يعطي:

$$\begin{aligned} dn(\nu) &= n(\nu)d\nu = \frac{g(\nu)d\nu}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} - 1} \\ &= 8\pi V \frac{\nu^2}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} - 1} \end{aligned} \quad (4)$$

حيث $\varepsilon = h\nu$. وكثافة الطاقة $\varepsilon \frac{dn}{V} = u d\nu$ في المدى المحدد هي:

$$\begin{aligned} u(\nu)d\nu &= g(\nu) \frac{h\nu d\nu}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} - 1} \\ &= 8\pi h \frac{\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} - 1} \end{aligned} \quad (5)$$

والمعادلة (٥) تؤول إلى علاقة بلانك المشهورة للإشعاع (١) هذا إذا استخدمنا القيم التالية للفوتونات:

$$\alpha = 0, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Applications of Bose-Einstein Statistics

وهذا يعني ببساطة أننا أهملنا الشرط $\delta N = \sum \delta n = 0$ والذي يدل على أن العدد الكلي للفوتونات يظل ثابتاً. بالطبع فإن الفوتونات تختلف عن جسيمات البوزونات، في أن عدد الفوتونات الكلية لا تكون ثابتة وذلك ناتج عن ظاهرة الخلق Creation و الإفناء Annihilation .

واجب منزلي: باستخدام التعويضات التالية:

$$v = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \frac{dv}{d\lambda} = -\frac{c}{\lambda^2},$$

و

$$u(\lambda) = -u(v) \frac{dv}{d\lambda} = u(v) \frac{c}{\lambda^2}$$

اثبت أن المعادلة (٥) تؤول إلى قانون بلانك (انظر المعادلة ١).

تعليقات:

١- عند الترددات المنخفضة ($h\nu \ll k_B T \Rightarrow \beta h\nu \ll 1$) نستخدم التقريب:

$$(e^{\beta h\nu} - 1) \approx 1 + \beta h\nu - 1 \approx \beta h\nu$$

ف نجد أن المعادلة (٥) تؤول إلى قانون ريلي- جينز:

$$u(\nu) d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu, \quad (6)$$

٢- عند الترددات المرتفعة ($h\nu \gg k_B T \Rightarrow \beta h\nu \gg 1$) نستخدم التقريب:

$$(e^{\beta h\nu} - 1) \approx e^{\beta h\nu}$$

ف نجد أن المعادلة (٥) تؤول إلى قانون فين:

$$u(\nu) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\beta h\nu} d\nu, \quad (7)$$

٣- لإيجاد كثافة الطاقة الكلية نتكامل المعادلة (٥) لجميع أنماط التذبذب الممكنة، وهي

تأخذ القيم من صفر إلى مالانهاية بالنسبة للأشعة الكهرومغناطيسية، كالاتي:

$$u = \int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi \hbar}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu, \quad (8)$$

Applications of Bose-Einstein Statistics

وباستخدام التعويض $x = \beta h\nu$ ، نجد:

$$u = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = bT^4, \quad (9)$$

$\frac{\pi^4}{15}$

وهو قانون ستيفان - بولتزمان، حيث:

$$b = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15c^3 h^3} = 7.55 \times 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$$

وقد تم التحقق من هذه العلاقة عملياً.

بالطبع، فإن معظم الأجسام المشعة، مثل الشمس والغازات الساخنة لا تعتبر أجسام سوداء مثالية ولهذا فإنهم لا يحققون العلاقات السابقة بدقة.

وبأسلوب حسابي آخر، لن نتعرض له هنا، يمكن استنتاج أن الكثافة الإشعاعية الكلية مرتبطة بالانبعاث الإشعاعي (الانبعاثية \mathfrak{R}) (Radiation emittance) (وهي كمية الطاقة الإشعاعية المنبعثة من وحدة السطح لجسم تام السواد في الثانية الواحدة) بالعلاقة التالية:

$$\mathfrak{R} = \frac{c}{4} u = \sigma T^4, \quad (10)$$

حيث $\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ هو ثابت ستيفان - بولتزمان. وهذه النتيجة أيضاً تتفق مع الحسابات العملية.

٤- الحرارة النوعية للجسم التام السواد تأتي بالتالي عن طريق تفاضل المعادلة (9) لنحصل على:

$$c_v = 4bT^3, \quad (11)$$

وهي تؤول للصفير عندما تصل درجة حرارة الجسم للصفير المطلق. والمعادلة (11) تشبه معادلة ديبياي للأجسام الصلبة.

واجب منزلي: للفوتونات اثبت الأتي:

Applications of Bose-Einstein Statistics

$$Z_{\text{photon}} = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (12)$$

$$F = -\frac{1}{3} bVT^4, \quad (13)$$

$$S = \frac{4}{3} bVT^3, \quad (14)$$

$$P = \frac{1}{3} bT^4, \quad (15)$$

$$E = F + TS = bVT^4 \quad (16)$$

II – تكثيف بوز – أينشتين Bose-Einstein Condensation

لنظام يتكون من عدد N من جسيمات البوزون المستقلة والمحدد بوعاء ذو حجم V ودرجة حرارته المطلقة هي T ، نجد أن التوزيع الأكثر احتمالاً هو:

$$f(\varepsilon_i) = \frac{N_i^*}{g_i} = \frac{1}{e^{-\beta\mu + \beta\varepsilon_i} - 1} \quad (1)$$

حيث الرمز N_i^* يمثل عدد جسيمات البوزون التي لها الطاقة ε_i و g_i هو درجة الانتماء وتعبر عن المستويات التي لها نفس الطاقة ε_i .

ومن شرط ثبوت العدد الكلي للجسيمات داخل النظام المغلق نجد أن:

$$\begin{aligned} N &= \sum_{i=0}^{\infty} N_i^* = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \\ &= \frac{g_0}{e^{\beta(\varepsilon_0 - \mu)} - 1} + \frac{g_1}{e^{\beta(\varepsilon_1 - \mu)} - 1} + \dots \\ &= N_0 + N_1 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

حيث التجميع يتم بالمعادلة (٢) على جميع مناسيب الطاقة. ولكي نحفظ لكل منسوب بعدد موجب للجسيمات N_i ، فيجب أن يتحقق الشرط $\mu \leq 0$ أو $e^{-\beta\mu} \geq 1$ لجميع الطاقات ε_i .

Applications of Bose-Einstein Statistics

دعونا نركز الآن علي عدد الجسيمات بالمستوى الأرضي باعتبارها N_o ، حيث طاقة المستوي $\varepsilon_o = 0$ ، فنجد أن:

$$N_o = f(\varepsilon_o = 0) = \frac{1}{e^\alpha - 1}$$

بالتأكيد يجب أن تكون القيمة $\alpha > 0$ لنحصل علي عدد موجب ومحدود من الجسيمات. ولنعين علاقة e^α مع درجات الحرارة المطلقة، سوف نفترض أنه باقتراب درجة الحرارة الغاز من الصفر المطلق فإن $N_o = N$. لذلك نجد أن:

$$N = \frac{1}{e^\alpha - 1} \Rightarrow \alpha = \ln\left(1 + \frac{1}{N}\right) \approx \frac{1}{N}$$

وحيث أن N هو عدد فلكي، فإننا نستطيع، وبدون أخطاء حسابية، أن نضع $\alpha = 0$ أو $e^\alpha = 1$ بالمعادلة (1) عند درجات الحرارة المنخفضة. لهذا نجد أن المستوي الأرضي يمكن أن يملأ بعدد كبير جداً من الجسيمات الكلية.

والآن لكي نحسب العدد الكلي لجسيمات البوزون بالمستويات المثارة، والذي يتساوي مع العدد الكلي للجسيمات عند درجات الحرارة المرتفعة، دعونا نحسبه كلاسيكياً باستخدام المعادلة:

$$N_e = N = \sum_{i=0}^{\infty} N_i^* = \int_0^{\infty} \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} - 1} \quad (2a).$$

(levels)

وباستخدام كثافة الشحنات بالصورة $\sqrt{\varepsilon}$ $\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$ ، نجد أن عدد الجسيمات

الكلية هي:

$$\begin{aligned} N_e &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} - 1} \\ &= \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{z^{-1} e^x - 1} \end{aligned} \quad (3)$$

حيث استخدمنا $x = \beta\varepsilon$ والبارامترات التالية:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad \text{الطول الموجي لدي - برولي}$$

Applications of Bose-Einstein Statistics

الفعالية المطلقة (Absolute activity) للغاز أو (Fugacity) $z = e^{-\alpha} = e^{\mu\beta} \leq 1$

لنا هنا تعليق مهم على المعادلة (٣) وهو أن المعامل $\sqrt{\varepsilon}$ بكثافة المستويات يضمن عدم اسهام جسيمات المستوى الأرضي ($\varepsilon = 0$) بالحسابات، ولذلك نستطيع وضع $z = 1$ حيث أننا أهملنا المستوى الأرضي.

والآن باستخدام التكامل القياسي:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = 1.306\sqrt{\pi}$$

فإن المعادلة (٣) تؤول إلي:

$$N_e = 2.612V \times \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (4)$$

وكما نعرف، فإن جسيمات البوزون تفضل التجمع في نفس المستوى، وهذا عكس جسيمات الفيرميون. من هنا نجد أنه عندما تصل درجة حرارة الغاز T إلي درجة الحرارة الحرجة T_B فإن جسيمات البوزون تبدأ في التجمع في المستوى الأرضي، ولكن تظل كثافة جسيمات البوزون بالمستويات المثارة مرتفعة جداً، بمعنى أن $N_e \approx N$. ويخفص درجات الحرارة عن T_B نجد أن الجسيمات تزداد كثافتها بالمستوى الأرضي، حيث أن $\alpha \propto N^{-1}$. وعندما نصل إلي درجة الصفر المطلق نجد أن جميع جسيمات البوزون تملأ المستوى الأرضي فقط. لذلك عند $T = 0$ نجد أن $N_o = N$. ولحساب درجة الحرارة الحرجة، T_B ، نضع T_B بدلاً من T و N بدلاً من N_e بالمعادلة (٤) لنحصل على:

$$T_B = \frac{h^2}{2\pi mk_B} \left(\frac{N}{2.612V} \right)^{2/3} \quad (5)$$

مثال: لمول واحد من غاز ^4He تحت ضغط جوي ١، احسب T_B .

Applications of Bose-Einstein Statistics

الحل: لمول واحد من الغاز، نعلم أن $N = N_A = 6.02 \times 10^{23}$ molecules/mol، وحجم الغاز تحت ضغط جوي 1 هو $V = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ وكتلة الغاز هي $m = 4 \times 1.66 \times 10^{-27} = 6.65 \times 10^{-27} \text{ kg}$ وباستخدام المعادلة (٥) نجد:

$$T_B = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{N}{2.612V} \right)^{2/3}$$

$$= \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{2\pi (6.65 \times 10^{-27}) \times 1.38 \times 10^{-23}} \left(\frac{6.02 \times 10^{23}}{2.612 \times 22.4 \times 10^{-3}} \right)^{2/3} = 0.036 \text{ K.}$$

وهي قيمة صغيرة جداً مقارنة بالقيمة العملية وهي 4.21 K. وملاحظة عامه، فإن جميع الغازات المثالية تتحول إلى الحالة السائلة قبل أن تصل إلى درجة الحرارة الحرجة " T_B ".

واجب منزلي: لمول واحد من غاز H_2 تحت ضغط جوي 1، احسب T_B . قارن النتيجة مع القيمة العملية 14 K.

بقسمة المعادلتين (٤) و(٥) نحصل على عدد الجسيمات بالمستويات المثارة كدالة في درجة الحرارة بالمعادلة:

$$N_e = N \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \quad (6)$$

وباقى الجسيمات والتي تتجمع بالمستوى الأرضي تصبح:

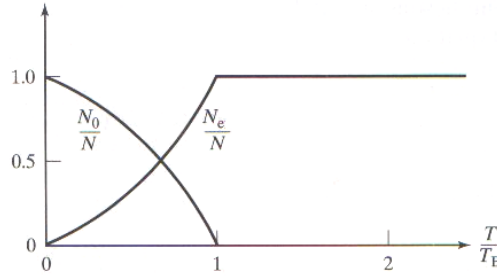
$$N_o = N - N_e = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right] \quad (7)$$

ولنا هنا ملاحظة وهي إن عملية التغيير من التجميع إلى التكامل بالمعادلة (2a) عند درجات الحرارة المنخفضة، $T < T_B$ ، قد أحدثت خطأ جسيماً وذلك نتيجة إهمالنا للحد $g(\varepsilon=0) = 0$ بكثافة المستويات. وبإهمال هذا الحد فقد تم إهمال الإسهام الكبير الناتج من المستوى الأرضي. ولقيم صغيرة من z (أو قيم كبيرة من $e^{-\mu\beta}$) فإن إسهام المستويات الأولية يكون منعماً، وبالتالي فعملية التغيير من تجميع إلى تكامل لا ينشأ عنه أية خطأ جوهري أو محسوس. بينما، عندما تقترب z من الواحد الصحيح (أو تكون $e^{-\mu\beta}$ صغيرة)، فإن المستوى الأرضي يصبح

Applications of Bose-Einstein Statistics

مهماً وإسهامه يجعل تجاهله خطأً جسيماً. ولهذا لا نستطيع تغيير التجميع إلي تكامل عندما نقترب من الصفر المطلق.

وهذا التكتيف السريع للجسيمات يحدث عندما تقل درجة حرارة النظام عن T_B . وتسمى هذه الظاهرة تكتيف بوز - أينشتين. وشكل (٣) يوضح مدى تغير $\frac{N_e}{N}$ و $\frac{N_o}{N}$ مع درجة الحرارة المطلقة للغاز.



شكل (٣) تغير $\frac{N_e}{N}$ و $\frac{N_o}{N}$ مع درجة الحرارة المطلقة.

ولسنوات عديدة اعتقد الفيزيائيون أن تكتيف بوز- أينشتين ضرب من الخيال ولا يوجد في الطبيعة. ولكن في عام ١٩٩٥ انتج الباحثون تكتيف بواسطة تبريد بخار من ذرات الروبيديوم لدرجة حرارة 1.3×10^{-7} K. وقد عرف هذا الإنجاز بأنة أهم انجاز في الفيزياء الذرية خلال القرن الماضي. وقد فتح هذا الإنجاز الباب علي مصراعيه للبحث في مجال جديد.

ملاحظات:

١- تجميع (تكتيف) جسيمات البوزون يحدث فقط في حال الجسيمات التي تحتفظ بعدد

ثابت. هذا الشرط يجعل جسيمات الفوتون لا تتكاثف حيث أن لها صفة التخليق والفناء.

٢- عند الشرط $T < T_B$ نستطيع أن ننظر إلي النظام علي أنه مزيج من حالتين (طورين) ألا وهما:

أ- حالة غازية تتكون من N_e من الجسيمات والتي تتوزع على المستويات المثارة، حيث $\epsilon \neq 0$.

Applications of Bose-Einstein Statistics

ب- حالة تكثيف تتكون من N_o من الجسيمات والتي تتجمع في المستوى الأرضي،
حيث $\varepsilon = 0$

٣- نجد أن الطول الموجي عندما $T < T_B$ يعرف من المعادلة

$$N = \frac{V}{\lambda_B^3} \times 2.612$$

$$\Rightarrow \lambda_B^3 = \frac{2.612}{\rho}, \quad \rho = \frac{N}{V} \quad (7)$$

ولهذا فإن الطول الموجي مرتبط بمتوسط المسافة بين الجسيمات. ولذلك يظهر التداخل بين الدوال الموجية، ولذا تتضح أهمية التأثير الكمي.

٤- بالطبع فإن جسيمات البوزون المستقرة بالمستوى الأرضي لا تساهم بالطاقة الداخلية أو الحرارة النوعية للنظام. وذلك لأنه عندما تكون $T < T_B$ فإن عدد جسيمات البوزون المستقرة بالمستوى الأرضي يصبح كبيراً جداً، ولكن طاقة المستوى $\varepsilon = 0$. أما في الحالة $T > T_B$ فإن $N_o = 0$ في أية حال.

III- خواص غاز البوزون المثالي عند درجات الحرارة المختلفة

The Properties of Ideal Bose-Einstein Gas

من توزيع بوز - أينشتين الأكثر احتمالاً:

$$f(\varepsilon_i) = \frac{1}{e^{-\beta u + \beta \varepsilon_i} - 1} \quad (1)$$

نستطيع حساب خواص غاز البوزون المثالي التالية:

I- حساب الطاقة الداخلية

عند درجات الحرارة المرتفعة $T > T_B$ ، نجد أن قانون ديولنج-بيتي يعطي:

$$U_+ \rightarrow \frac{3}{2} N k_B T \quad (2)$$

Applications of Bose-Einstein Statistics

وعند درجات الحرارة المنخفضة $T < T_B$ ، نجد أن:

$$\begin{aligned} U_- &= N \varepsilon = \int_0^{\infty} \frac{g(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \\ &= 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \end{aligned} \quad (3)$$

وبالقرب من المستوي الأرضي نضع $\mu = 0$ ، واستخدام التعويض $x = \varepsilon / k_B T$ نحصل على:

$$U_- = \frac{2}{\sqrt{\pi}} k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}}_{1.78} \quad (4)$$

ومن المعادلة (II.5) نجد أن:

$$V = \frac{1}{2.612} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T_B} \right)^{3/2}$$

وبالتعويض منها بالمعادلة (4) نحصل على:

$$U_- = 0.77 N k_B T \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2}, \quad (5)$$

وهذا يدل على أن الطاقة الداخلية تتغير كما $T^{5/2}$ عند الدرجات المنخفضة.

ii- حساب الحرارة النوعية

عند درجات الحرارة المرتفعة $T > T_B$ ، نجد أن الحرارة النوعية تأخذ القيمة الكلاسيكية:

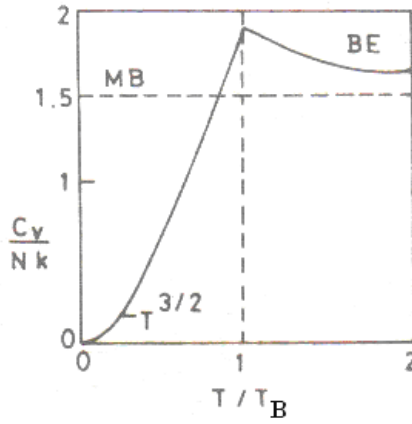
$$C_{V+} = \left(\frac{\partial U_+}{\partial T} \right)_V \approx \frac{3}{2} N k_B \quad (6)$$

أما عند درجات الحرارة المنخفضة $T < T_B$ ، فنجد:

$$C_{V-} = \left(\frac{\partial U_-}{\partial T} \right)_V \approx 1.92 N k_B \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \quad (7)$$

Applications of Bose-Einstein Statistics

ويظهر سلوك الحرارة النوعية مع درجة الحرارة بالشكل (٤). فعند درجات الحرارة المنخفضة يبدأ المنحني في الازدياد من القيمة صفر عند الصفر المطلق حتى يصل إلى قيمة عظمي، وهي $1.92 N k_B$ ، وذلك عندما تتساوي درجة الحرارة مع الدرجة الحرجة T_B ، بمعنى أن $T = T_B$. وبعدها يبدأ ميل المنحني في التغير مع ارتفاع درجة الحرارة. وعند درجات الحرارة العليا تأخذ الحرارة النوعية القيمة الكلاسيكية وهي $1.5 N k_B$.



شكل (٤) تغير الحرارة النوعية تحت حجم ثابت مع درجة الحرارة. BE يرمز إلى إحصاء بوز - أينشتاين و MB يرمز إلى إحصاء ماكسويل - بولتزمان.

iii - حساب الإنتروبي

القيمة المطلقة للإنتروبي عند درجات الحرارة المنخفضة تحسب من قانون الحرارة النوعية كالتالي:

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = 1.28 N k_B \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \quad (8)$$

ونجد أن الإنتروبي يؤول للصفر عند $T = 0$ ، كما هو معرف بالقانون الثالث للديناميكا الحرارية.

iv - حساب دالة هلمهولتز

تحسب دالة هلمهولتز عند الشرط $(T < T_B)$ كالتالي:

Applications of Bose-Einstein Statistics

$$\begin{aligned}
F &= U - TS \\
&= 0.51N k_B \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \\
&= -1.33 k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (9)
\end{aligned}$$

-V حساب الضغط

من المعادلة (٩) نستطيع أن نحسب الضغط بالعلاقة:

$$\begin{aligned}
P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \\
&= 1.33 k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (10)
\end{aligned}$$

ومن المعادلة (١٠) نجد أن الضغط يتناسب مع $T^{5/2}$ عند درجات الحرارة المنخفضة، ولا يعتمد على الحجم. وعند الصفر المطلق نجد أن جميع جسيمات البوزون تحتل المستوي الأرضي، $\varepsilon = 0$ ، ولا يكون لها كمية حركة خطية، وبالتالي ليس لها أي مساهمة في الضغط.

واجب منزلي: اثبت أن الضغط لغاز البوزون يعطي بالعلاقة:

$$P = \frac{2U}{3V} \quad (11)$$

وهي شبيهة بمعادلة الغاز المثالي.

الباب الثاني عشر
الحرارة النوعية للأجسام الصلبة

الصفحة	العنوان	الفصل
١٩٤	النموذج التقليدي	I
١٩٦	نظرية أينشتين	II
١٩٨ 202 ٢٠٣	نظرية ديبي i عند درجات الحرارة المرتفعة جداً ii عند درجات الحرارة المنخفضة جداً	III
٢٠٦	أمثلة عامة	IV

Specific Heat of Solid

الباب الثاني عشر

الحرارة النوعية للأجسام الصلبة

Specific Heat of Solids

تعرضنا بالبواب السابع لحساب الحرارة النوعية للجزيئات ثنائية الذرات، وهنا سوف نتعرض لحساب الحرارة النوعية للأجسام الصلبة (الجوامد) بثلاث طرق مختلفة وهي: النموذج التقليدي، نظرية أينشتاين، ونظرية ديبياي.

I – النموذج التقليدي (Classical model)

تختلف الجوامد (معظمها معادن) عن الغازات والسوائل، في الافتراضات التقليدية التالية:

١- أن الجسم الصلب (مثل البلورات) تتكون من ذرات تأخذ على أنها متطابقة ومميزة ولها

موقع ثابت، ألا وهو نقاط الشبكية (Lattice point).

٢- كل ذرة من ذرات الجسم الصلب، الأحادي الذرة، تعتبر مستقلة عن الذرات الأخرى.

٣- كل ذرة تتذبذب بحركة توافقية بسيطة لها نفس التردد (V_E) وتسمى ذبذبات الشبكة

(Lattice vibrations).

٤- الذبذبات لكل ذرة تنقسم إلى ثلاثة ذبذبات مستقلة باتجاه محاور الإحداثيات (X, Y, Z).

من هذا التصور فإن الجسم الصلب الذي يتكون من عدد N من الذرات يكافئ عدد $3N$ من ذبذبات الحركة التوافقية البسيطة حول مركز الإتران. هذا التردد بالطبع يتوقف على كتلة الذرة والقوى المؤثرة بين الذرات مثل قوى الإرجاع (Restoring force). من هذا التصور، نجد أن الطاقة الكلية للنظام تُعطى بالمعادلة:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} E_i, \quad E_i = \frac{p_{xi}^2}{2m} + \frac{1}{2} k_i x_i^2 \quad (1)$$

حيث p_{xi} هي كمية الحركة الخطية للذرة i باتجاه المحور X و x_i هي الإزاحة من وضع الإتران. إذا افترضنا أن درجات الحرارة مرتفعة بحيث أن الوصف التقليدي يمكن تطبيقه، فبإمكاننا

Specific Heat of Solid

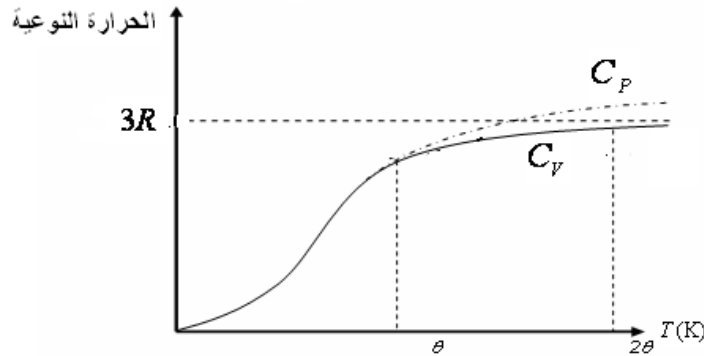
استخدام نظرية التوزيع المتساوي للطاقة على درجات الحرية بحيث أن الطاقة المتوسطة الكلية (الطاقة الداخلية للبلورة) هي:

$$U = (3N + 3N) \left(\frac{1}{2} k_B T \right) \\ = 3Nk_B T = 3RT \quad (2)$$

وذلك إذا اعتبرنا أن $N = N_A$. ولهذا فإن الحرارة النوعية تحت حجم ثابت تصبح على الصورة:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \approx 25 \text{ J mole}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (3)$$

وهذه هي القيمة التقليدية لدوننج - بيتي (Douling-Petit)، والتي توصف بالشكل (١):



شكل (١): تغير الحرارة النوعية (C_V و C_P) مع درجة الحرارة المطلقة للمعادن تحت ضغط جوي واحد.

ولنا هنا وقفة، حيث وجد أن القيمة النظرية $C_V = 3R$ لا تعتمد على درجات الحرارة وتتطابق مع القيم العملية لمواد كثيرة عند درجات الحرارة المرتفعة خاصةً عندما $T \gg \theta$ ، كما بالشكل (١)، أي أن:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_V = 3R \quad (4)$$

ومن ذلك يمكن تعريف درجة الحرارة θ ، تبعاً للنظرية المستخدمة، على أنها درجة الحرارة التي تفصل بين السلوك التقليدي للكميات الفيزيائية عندما $T \gg \theta$ والسلوك الكمي عندما $T \ll \theta$. وقد وجد أنه عند درجات الحرارة المنخفضة، $T \ll \theta$ ، فإن C_V تتناقص مع تناقص

Specific Heat of Solid

درجات الحرارة حتي تصل للصفر عندما $T \rightarrow 0$. وهذا التناقص يتم تدريجياً تبع لقانون يعطي السلوك:

$$\lim_{T \ll \theta} C_V \propto T^3 \quad (5)$$

وقد تم التحقق منه عملياً لمعظم الجوامد. وهذا السلوك التناقصي، عند درجات الحرارة المنخفضة، هو ما دفع أينشتين أن يتجه إلى استخدام النظرية الكمية لحساب الحرارة النوعية للجسم الصلب، وهذا ما سنقوم بشرحه بالفصل التالي.

II – نظرية أينشتين (Einstein Theory)

استخدم أينشتين النظرية الكمية لحساب الحرارة النوعية للأجسام الصلبة وافترض أن كل ذرة من ذرات الجسم الصلب تتذبذب بحركة توافقية بسيطة لها نفس التردد (ν_E) أو التردد الزاوي ω_E . ومن معرفتنا لطاقة المستويات للحركة التوافقية البسيطة الكمية والتي تأخذ الشكل العام:

$$\begin{aligned} \varepsilon_n &= \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu_E \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_E, \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (1)$$

لذا نجد أن دالة التجميع لجسيم مفرد تحسب كالتالي:

$$Z_{\text{sp}} = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} = \frac{e^{-a}}{1 - e^{-2a}} = \frac{1}{e^a - e^{-a}} = (2 \sinh a)^{-1}, \quad (2)$$

حيث $a = \frac{\beta \hbar \omega_E}{2}$. وبما أن كل مول من الجسم الصلب له عدد $3N_A$ من درجات الحرية،

لذلك فإن دالة التجميع الكلية تصبح:

$$Z = Z_{\text{sp}}^{3N_A} = (2 \sinh a)^{-3N_A} \quad (3)$$

ومنها فإن الطاقة الكلية للنظام تصبح:

$$U = 3N_A \hbar \omega_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{2a} - 1} \right), \quad (4)$$

والحرارة النوعية:

Specific Heat of Solid

$$C_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{2a}}{(e^{2a} - 1)^2} \quad (5)$$

حيث Θ_E هي درجة حرارة أينشتاين "Einstein temperature" وتكتب على الصورة:

$$\Theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B} \quad (6)$$

وهي درجة الحرارة التي تفصل بين السلوك التقليدي للكميات الفيزيائية عندما $T \gg \Theta_E$ عن السلوك الكمي عندما $T \ll \Theta_E$. ولحساب Θ_E يجب أن نعين التردد الطبيعي الاهتزازي للمادة ω_E والتي يمكن تعيينها من الوزن الذري ومن معامل المرونة للمادة.

من المعادلة (٥) نجد أن سلوك الحرارة النوعية يعرف كالتالي:

$$C_V = \begin{cases} 3R & T \gg \Theta_E \\ 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} & T \ll \Theta_E \end{cases} \quad (7)$$

ومن هنا نجد أن الحرارة النوعية تتفق مع قانون دولنج-بيتي وأيضاً نجد أن:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V \approx 0$$

كما تحقق منه عملياً.

واجب منزلي: اثبت أن المعادلة (٥) تؤول إلى الصفر عندما تؤول T إلى الصفر المطلق.

ولنا تعليق هنا، حيث أنه وجد عملياً أن طريقة اقتراب الحرارة النوعية من الصفر عند اقتراب درجة الحرارة من الصفر المطلق يتم بطريقة أبطأ مما كان متوقع بواسطة نظرية أينشتاين. السبب هنا يرجع إلى أن أينشتاين افترض أن كل ذرة في النظام تتذبذب بنفس التردد الزاوي المميز ω_E ، وهذا غير منطقي حتى ولو كانت الذرات متشابهة تماماً. وبالرغم من أن النظرية تعتبر غير متقنة، ولكنها حلت مشكلة كانت تعتبر مبهمة. وأعطت أيضاً تعريفاً للمعامل الحراري Θ_E والذي يعتمد على خواص المادة الصلبة.

Specific Heat of Solid

III – نظرية ديبياي (Debye's theory)

عند درجات الحرارة المنخفضة، وعندما يظهر التأثير الكمي بوضوح، نجد أن معظم المواد تكون في الحالة الصلبة. وكما علمنا سابقاً أن الذرات بالبلورة تأخذ على أنها متطابقة ومميزة ولها موضع ثابت، ألا وهو نقاط الشبكية (Lattice points). وبالتالي فإن أي إزاحة صغيرة عن وضع الاتزان، لإحدى الذرات، سوف يتبعها إزاحة للذرات المجاورة. ونتيجة لهذا التأثير سوف تنتشر موجة، أو موجات (تسمى موجات مرنة) خلال البلورة. وبمعرفتنا بالطبيعة الموجية لحركة الذرات بشبكة البلورة سوف يسهل على نا استخدام النظرية الإحصائية الكمية لدراسة الحرارة النوعية للبلورات. وذلك بالمقارنة بنظرية الأشعة الكهرومغناطيسية داخل تجويف. والمشكلة الرئيسية تكمن هنا في أن شبكة البلورة غير متصلة وبالتالي فإن جميع أنواع الاهتزازات تصبح ممكنة. وبناءً عليه يجب أن نتعامل مع جميع الاهتزازات للبلورة ككل، انظر الشكل (٢).



شكل (٢): بعض من الموجات المستعرضة في اتجاه واحد لبلورة

وقد افترض ديبياي أنه إذا كانت المسافات البينية لذرات الجسم الصلب أصغر من أطوال الموجات المرنة، فإننا نستطيع أن نعتبر أن الجسم الصلب كجسم مائع، وهذا من وجهة نظر النظرية الموجية، واعتماداً على هذه الفكرة، فإن ديبياي أقام نظريته على الفرضيات التالية:

- ١- تتأثر حركة كل ذرة نتيجة حركة الذرات المجاورة لها.
- ٢- التردد الوحيد لذرات الجسم الصلب والمفترض بواسطة أينشتاين سوف يتم الاستعاضة عنه بطيف من الترددات الاهتزازية والتي لها قيمة عظمى ν_D ، وتسمى ν_D بتردد ديبياي.

٣- بالمقارنة بنظرية الموجات الكهرومغناطيسية داخل تجويف (حيث استخدمت الفوتونات بدلاً من الموجات)، فإن الجسم الصلب يُنظر إليه على أنه غاز ذو جسيمات مستقلة

Specific Heat of Solid

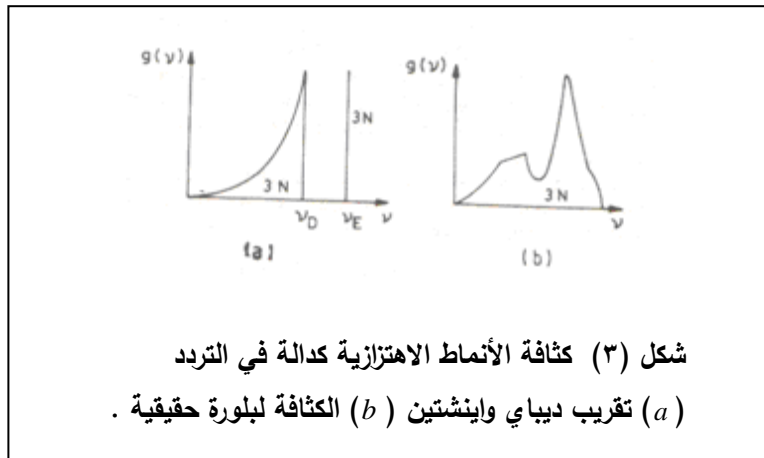
(تسمى فونون، وهي كمية الطاقة للموجات المرنة) داخل الحجم V ، وهو حجم الجسم الصلب. والفرق الجوهرى بين الفوتون والفونون هو أن الفوتون له اتجاهان مستعرضان للاستقطاب، أما الفونون فله ثلاث اتجاهات للاستقطاب، اثنين مستعرضان والثالث طولى.

ومن خلال الفرضيات السابقة فإن عدد الأنماط (مستويات طاقة الفونونات) المتواجدة بين قيمتي التردد ν و $\nu + d\nu$ تعطى من العلاقة:

$$g(\nu)d\nu = 4\pi V \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \nu^2 d\nu \quad (1)$$

حيث تم استخدام العددين "٢" و"١" في بسط المعادلة (١) نتيجة لاتجاهات السرعة الموجية المرنة (موجتين مستعرضتين متعامدتين على بعضهما ولهما سرعتان متساويتين v_t وموجة طولية لها سرعة v_l).

ويظهر الفرق بين الكثافة $g(\nu)$ في تقريب ديبيي وأينشتين في الشكل (٣.١). الشكل (٣.١) يوضح الكثافة $g(\nu)$ لبلورة حقيقية، وفيه نجد أن $g(\nu)$ تبدأ في ازدياد يتناسب مع ν^2 للترددات المنخفضة، ويظهر عدم الاستمرارية (عدم الانتظام) مع زيادة التردد.



ولحساب القيمة العظمى للتردد المسموح (Cut-off frequency) ν_D ، فقد ساوى ديبيي الأنماط الكلية للتذبذب بالقيمة $3N$ من خلال المعادلة:

Specific Heat of Solid

$$\int_0^{v_D} g(v)dv = 3N,$$

وبالتعويض من المعادلة (١) نحصل على:

$$4\pi V \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \int_0^{v_D} v^2 dv = 3N \quad (1.a)$$

وبإجراء التكامل بالمعادلة (1.a) نجد:

$$v_D^3 = \frac{9N}{4\pi V} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)^{-1} \approx \frac{3N}{4\pi V} v_s^3 \quad (2)$$

حيث v_s هي سرعة الصوت المتوسطة في المادة، وقد استخدمنا التقريب $\frac{1}{v_t^3} \approx \frac{1}{v_l^3} = \frac{1}{v_s^3}$.
لذلك فإن:

$$v_D \propto \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} = \rho^{1/3}$$

وتتبعين بالقيمة المتوسطة للمسافة الداخلية بين الذرات. لذلك فإن التركيب البلوري يضع حداً سفلياً للطول الموجي، بمعنى:

$$\lambda_{\min} \propto \rho^{-1/3}$$

من هذا الوصف نجد أن الترددات المرتفعة، $v \geq v_D$ ، لا تعطي أنماط جديدة للاهتزازات الذرية. وبناءً على هذا نضع (بعد التعويض من (٢) في (١)):

$$g(v) = \begin{cases} 9N \frac{v^2}{v_D^3} & \text{for } v \leq v_D \\ 0 & \text{for } v \geq v_D \end{cases} \quad (3)$$

وقانون التوزيع لبوز- أينشتين للفونون (وهو مشابه للفوتون) يعطى بالشكل:

$$dn = \frac{g(v)dv}{e^{\beta hv} - 1} \quad (4)$$

ومن المعادلتين (٣) و (٤) نجد أن:

Specific Heat of Solid

$$\frac{dn}{V} = \begin{cases} \frac{9N}{v_D^3} \frac{v^2}{e^{\beta hv} - 1} dv, & v \leq v_D \\ 0, & v \geq v_D \end{cases} \quad (5)$$

ويضرب المعادلة (٥) بطاقة الفونون $E = hv$ فإننا نحصل على الطاقة الداخلية لوحدة الحجم، أو كثافة الطاقة بالشكل:

$$du = \frac{dU}{V} = \frac{9Nh}{v_D^3} \frac{v^3}{e^{\beta hv} - 1} dv \quad (6)$$

ويتعريف درجة الحرارة لديباي "Debye temperature" بالصورة:

$$\Theta_D = \frac{hv_D}{k_B} \quad (7)$$

وهي درجة الحرارة التي تفصل بين سلوك الكميات الفيزيائية، مثل الحرارة النوعية، كلاسيكياً عندما $(T \gg \Theta_D)$ وكمياً عندما $(T \ll \Theta_D)$. وكما ذكرنا سابقاً، فإنه لحساب Θ_D يجب أن نعين التردد الطبيعي الاهتزازي للمادة v_D والتي يمكن تعيينها من حساب سرعة الصوت في المادة المطلوبة (انظر الأمثلة المحلولة). وحيث أن Θ_D هي المعامل الوحيد في النظرية، لذلك إذا رسمنا الحرارة النوعية لمواد صلبة مختلفة كدالة في المتغير $\frac{T}{\Theta_D}$ ، فسوف نجد أن جميع نقاط النتائج العملية تقع على منحنى وحيد.

ولحساب كثافة الطاقة الكلية سوف نستخدم التعويض التالي:

$$x = \frac{hv}{k_B T}, \quad (8)$$

$$x_D = \frac{hv_D}{k_B T} \equiv \frac{\Theta_D}{T}, \quad (9)$$

لنحصل على:

Specific Heat of Solid

$$\begin{aligned}
u - u_0 &= \int_0^{v_D} du = \frac{9Nh}{v_D^3} \int_0^{v_D} \frac{\hbar v^3}{e^{\beta h v} - 1} dv \\
&= \frac{9Nk_B T}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (10)
\end{aligned}$$

حيث u_0 تعبر عن طاقة نقطة الصفر، وهي كمية ثابتة لا تؤثر في حساب الحرارة النوعية. والحرارة النوعية تحسب من المعادلة:

$$\begin{aligned}
C_V &= \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{9Nh}{v_D^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{v_D} \frac{v^3}{e^{\beta h v} - 1} dv \\
&= \frac{9Nh}{v_D^3} \frac{h v}{k_B T^2} \int_0^{v_D} \frac{v^4 e^{\beta h v}}{(e^{\beta h v} - 1)^2} dv \\
&= \frac{9Nk_B}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (11)
\end{aligned}$$

دعونا الآن نحسب هذه الكميات الفيزيائية عند درجات الحرارة "T" المرتفعة جداً $T \gg \Theta_D$ والمنخفضة جداً $T \ll \Theta_D$.

1- عند درجات الحرارة المرتفعة جداً $T \gg \Theta_D$

في المدى $0 \leq x \leq x_D$ حيث $x_D \ll 1$ نستطيع في المعادلتين (10) و(11) أن نضع في البسط $e^x \approx 1$ وفي المقام $e^x - 1 \approx x$. ولهذا نجد أن الطاقة الكلية من المعادلة (10) تعطي:

$$\begin{aligned}
u - u_0 &= \frac{9Nk_B T}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\
&= \frac{9Nk_B T}{x_D^3} \int_0^{x_D} x^2 dx = 3Nk_B T \quad (12)
\end{aligned}$$

والحرارة النوعية من المعادلة (11) هي:

Specific Heat of Solid

$$C_V \approx \frac{9Nk_B}{x_D^3} \int_0^{x_D} x^2 dx = 3Nk_B \quad (13)$$

وهما يتطابقان مع النظرية التقليدية. ويتطابق نظريتي أينشتين وديباي مع النظرية التقليدية عند درجات الحرارة المرتفعة، فإن ذلك يعني أن السلوك الكمي للجسيمات غير متواجد.

ii- عند درجات الحرارة المنخفضة جداً $T \ll \Theta_D$

في المدى $0 \leq x \leq x_D$ حيث $x_D \gg 1$ نستطيع أن نغير نهاية التكامل من x_D إلى ∞ ، ولهذا نجد أن كثافة الطاقة الكلية:

$$\begin{aligned} u - u_0 &= \frac{9Nk_B T}{x_D^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &\approx \frac{9Nk_B T}{x_D^3} \underbrace{\int_0^\infty x^3 e^{-x} dx}_{\frac{\pi^4}{15}} = \frac{3\pi^4}{5} Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \end{aligned} \quad (14)$$

أي تناسب كثافة الطاقة الكلية مع " T^4 " وهي مشابهة لقانون ستيفان لإشعاع الجسم الأسود. ومن هذا يتضح أن كلا الفوتون والفونون باتباعهم لنفس الإحصاء يظهران نفس السلوك لكثافة الطاقة الكلية. الفرق هنا أن الفوتون يتبع قانون " T^4 " لكل درجات الحرارة ولكن الفونون يتبع نفس القانون، فقط، عند درجات الحرارة المنخفضة جداً.

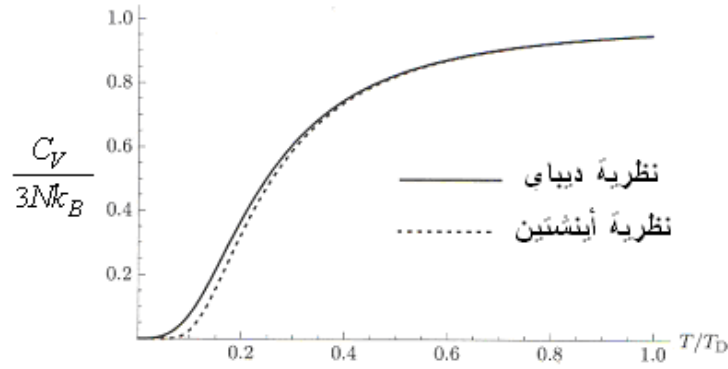
ومن المعادلة (١١)، أو (١٤)، نجد أن الحرارة النوعية هي:

$$C_V = \frac{9Nk_B}{x_D^3} \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (15)$$

ومن المعادلة (١٥) يتضح أن الحرارة النوعية تتناسب طردياً مع " T^3 " وهو قانون ديبي المعرف بقانون (T^3 -law) والذي تم التحقق منه عملياً عند درجات الحرارة المنخفضة

و. يوضح الشكل (٤) الفرق بين النظريتين. $\left(T \leq \frac{\Theta_D}{10} \right)$

Specific Heat of Solid



شكل (٤) الفرق بين الحرارة النوعية لنظريتي أينشتاين وديبياي.

الجدول (١) يعرف درجة حرارة ديبياي Θ_D (K) لبعض المواد. من الجدول، يتضح لنا أنه عند درجة حرارة الغرفة $T = 300$ K، نستطيع أن نتعامل مع المواد مثل الرصاص والزنبق والفضة بالقوانين التقليدية. وللأخرى مثل النحاس والحديد والماس فإن التعامل معهم لا يتم إلا بواسطة قوانين ميكانيكا الكم.

Substance	المادة	درجة حرارة ديبياي Θ_D (K)
Lead	رصاص	88
Mercury	زئبق	97
Silver	فضة	215
Copper	نحاس	315
Iron	حديد	453
Diamond	ماس	1860

جدول (١): درجة حرارة ديبياي لبعض المواد الصلبة

Specific Heat of Solid

وبالرغم من نجاح نظرية ديبي في تفسير الاختلاف عند درجات الحرارة المنخفضة، فقد ظهرت أيضاً بعض الاعتراضات المهمة على نموذج ديبي، ألا وهي:

- ١- هذا النموذج يتحقق فقط للأطوال الموجية الطويلة، أي الترددات المنخفضة التي تنشأ بالمواد الصلبة.
- ٢- الأنماط الكلية للتذبذب قد افترضت أنها تساوي $3N$. وهذا الافتراض لا نستطيع تبريره حيث أن الجسم الصلب اعتبر أنه جسم مرن وبالتالي يمتلك مالانهاية من الذبذبات.
- ٣- الذبذبة العظمى ν_m افترضت أنها متساوية للموجات الطولية والمستعرضة. وهذا الفرض أيضاً غير مبرر حيث أن السرعات المختلفة للموجات الطولية والمستعرضة تتطلب ذبذبات مختلفة لكل منهما.
- ٤- تبعاً لنظرية ديبي فإن Θ_D لا تعتمد على درجات الحرارة، ولكن وجد أنها تتغير مع تغير درجات الحرارة بما يقارب ١٠% أو أكثر.
- ٥- النظرية طبقت على البلورات وحيدة الذرة ولا يمكن تطبيقها على البلورات متعددة الذرات.
- ٦- النظرية أهملت تماماً التفاعل بين الذرات وأيضاً مشاركة الإلكترونات في الحرارة النوعية.

وقد ركزت الأبحاث الحديثة على دراسة سلوك الجوامد عند درجات الحرارة المنخفضة جداً. وأظهرت النتائج المعملية للمواد الصلبة، غير البلورية (Amorphous materials) مثل الزجاج، أن كثافة المستويات لها تأخذ أشكالاً غير منتظمة وتتركز عند الترددات المنخفضة. ولهذا السبب لا ينطبق عليها قانون ديبي ولا عند درجة الحرارة المنخفضة مثل $\Theta_D = 0.01$. فسبحان الله، ما أتينا من العلم إلا قليلاً.

Specific Heat of Solid

IV-أمثلة عامة

مثال ١: أوجد الحرارة النوعية للماس عند درجة الحرارة 200 K باستخدام نظريتي أينشتاين وديباي، وذلك بمعلومية كل من $\Theta_E = 1450$ K و $\Theta_D = 1860$ K. وقارنهما بالقيمة العملية للحرارة النوعية عند هذه الدرجة وهي 2.5×10^3 J · kilomole⁻¹ · K⁻¹.

الحل

الحرارة النوعية باستخدام نظرية ديباي تحسب كالتالي:

$$\begin{aligned} C_V (\text{Debye}) &= \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \\ &= \frac{12\pi^4}{5} 8.314 \left(\frac{200}{1860} \right)^3 = 2.4 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kilomole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

ولأينشتاين تحسب كالتالي:

$$\begin{aligned} C_V (\text{Einstein}) &= 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \\ &= 3 \times 8.314 \left(\frac{1450}{200} \right)^2 e^{-1450/200} = 9.3 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{kilomole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

وتقترب قيمة ديباي النظرية من القيمة العملية المعطاة.

مثال ٢:

أ- أثبت أن درجة حرارة ديباي " Θ_D " يمكن تعيينها من حساب سرعة الصوت في المادة المطلوبة من خلال إثبات أن:

$$\Theta_D = \frac{h v_s}{k_B} \left(\frac{3N_A \rho}{4\pi M} \right)^{1/3}$$

حيث v_s هي سرعة الصوت المتوسطة في المادة.

ب- احسب Θ_D لمعدن النحاس بمعلومية كثافته $\rho = 8.95 \times 10^3$ kg/m³ وكتلته الذرية $M = 63.6$ amu وسرعة الصوت المتوسطة في النحاس هي $v_s = 2.24 \times 10^3$ ms⁻¹.

الحل

أ- باستخدام المعادلة:

$$\begin{aligned} v_D^3 &= \frac{9N}{4\pi V} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)^{-1} \\ &= \frac{3N}{4\pi V} v_s^3 = \frac{3}{4\pi \rho} v_s^3 \end{aligned}$$

لذلك نجد:

$$\Theta_D = \frac{h v_D}{k_B} = \frac{h v_s}{k_B} \left(\frac{3N_A \rho}{4\pi M} \right)^{1/3}$$

ب- لحساب Θ_D لمعدن النحاس نستخدم العلاقة:

$$\begin{aligned} \Theta_D &= \frac{h v}{k_B} \left(\frac{3N_A \rho}{4\pi M} \right)^{1/3} \\ &= \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times (2.24 \times 10^3 \text{ ms}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})} \left(\frac{3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 8.95 \times 10^3 \text{ kg/m}^3}{4\pi \times 63.6} \right)^{1/3} \\ &= 293 \text{ K} \end{aligned}$$

واجب منزلي: احسب Θ_D لمعدن الذهب بمعلومية أن كثافته $\rho = 1.93 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$ وكتلته الذرية $M = 197 \text{ amu}$ وسرعة الصوت المتوسطة به هي $v_s = 2.1 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$.

Specific Heat of Solid

مثال ٣: درجة حرارة ديبياي " Θ_D " للماس هي 1800 K. وبمعلومية أن كثافة الماس هي $\rho = 1.5 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$ وكتلته الذرية $M = 12 \text{ amu}$:
 أ- احسب سرعة الصوت المتوسطة في الماس،
 ب- إذا علم أن المسافات البينية المتوسطة للذرات هي 1.54 \AA ، احسب التردد النمطي التذبذبي المهيمن للشبكة.

الحل

أ- باستخدام المعادلة:

$$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k_B} = \frac{h v_s}{k_B} \left(\frac{3N_A \rho}{4\pi M} \right)^{1/3}$$

$$\Rightarrow v_s = \frac{k_B \Theta_D}{h} \left(\frac{4\pi M}{3N_A \rho} \right)^{1/3}$$

لذلك:

$$v_s = \frac{k_B \Theta_D}{h} \left(\frac{4\pi M}{3N_A \rho} \right)^{1/3}$$

$$= \frac{(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times 1800 \text{ K}}{(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})} \left(\frac{4\pi \times 12}{3 \times 3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.5 \times 10^4 \text{ kg/m}^3} \right)^{1/3}$$

$$= 1.2 \times 10^4 \text{ m/s}$$

$$\lambda_D \approx \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) a = \left(\frac{1800}{298} \right) 1.54 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.03 \times 10^{-9} \text{ m}$$

والتردد النمطي التذبذبي المهيمن للشبكة هو:

$$\nu_D = \frac{v_s}{\lambda_D} = \left(\frac{1.2 \times 10^4}{1.03 \times 10^{-9}} \right) = 1.16 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

الباب الثالث عشر

خصائص جسيمات فيرمي - ديراك المثالية

الصفحة	العنوان	الفصل
210	دالة فيرمي	I
٢١٣	غاز ذو مستويات منفصلة تماماً	II
٢١٥	i حساب الطاقة الداخلية	
٢١٦	ii حساب الإنتروبي	
٢١٦	iii حساب معادلة الحالة	
٢١٦	iv حساب الضغط	
٢١٦		
٢١٦	غاز ذو مستويات منفصلة جزئياً	III
٢١٩	i حساب الحرارة النوعية	
٢٢١	ii حساب الإنتروبي	
٢٢١	iii حساب دالة هلمهولتز	
٢٢١	iv حساب الضغط	
٢٢٢		
٢٢٣	تطبيقات إحصاء فيرمي - ديراك	IV
٢٢٤	i الانبعاث الإلكتروني الحراري	

الباب الثالث عشر

خصائص جسيمات فيرمي - ديراك المثالية

Ideal Fermi – Dirac Gases

I – دالة فيرمي

كما ذكرنا سابقاً بالباب العاشر أن جسيمات فيرمي-ديراك المثالية هي جسيمات غير مميزة ولها حركة مغزلية تساوي أنصاف أعداد صحيحة فردية من القيمة \hbar وتخضع لقانون الاستثناء لباولي. وينص قانون الاستثناء لباولي على أنه لا يجوز لأكثر من جسيم واحد إشغال أي مستوى طاقة. وتعتبر الجسيمات مثالية إذا أهملنا طاقة التفاعل بينهما. وجسيمات الفيرميون تتبع توزيع فيرمي-ديراك الأكثر احتمالاً وهو:

$$f(\varepsilon_i) = \frac{n_i^*}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \quad (1)$$

حيث الرمز n_i^* يمثل عدد جسيمات الفيرميون التي لها الطاقة ε_i و g_i هي درجة الإنتماء وتعتبر عن عدد المستويات المتناظرة التي تنتمي لنفس الطاقة ε_i .

ولدالة مستمرة فإن المعادلة (1) تأخذ الصورة:

$$f(\varepsilon) = \frac{n(\varepsilon)}{g(\varepsilon)} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}, \quad (2)$$

$f(\varepsilon)$ تسمى "دالة فيرمي" وتعطينا احتمالية أن أي مستوى طاقة، محدد بالقيمة ε ، سوف يُملأ بجسيم واحد من الفيرميون. مع وجود الشرط $0 \leq f(\varepsilon) \leq 1$.

ملاحظات مهمة:

١- نظراً لوجود +1 في مقام المعادلتين (1) و(2) فإنه لا يوجد شروط معينة على قيم

μ . لذلك فإن μ تأخذ القيم الموجبة أو السالبة.

٢- إذا كانت $\varepsilon = \mu$ فإن الدالة $f(\varepsilon)$ تأخذ القيمة $\frac{1}{2}$ لأي درجة حرارة.

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

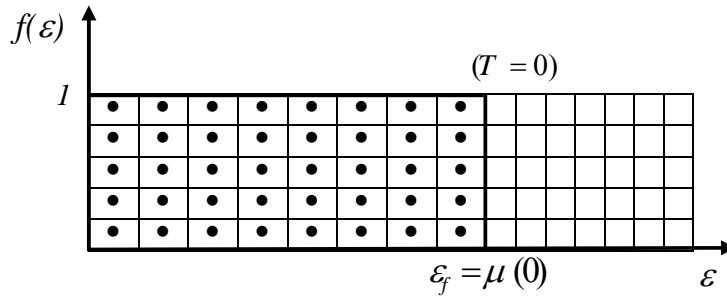
٣- μ هي الجهد الكيميائي، وهي دالة في درجة الحرارة للنظام. وقيمتها عند درجة حرارة الصفر المطلق تعرف بالرمز $\mu(0)$ ، وتساوي طاقة فيرمي ε_F . $\mu(0)$ تكتب أيضاً برموز مختلفة منها μ_0 أو ε_F . وطاقة فيرمي تعبر عن أعلى مستوى طاقة يتم إشغالها بواسطة جسيمات فيرمي عند درجة الصفر المطلق، بالتالي فهي لا تعتمد على درجة الحرارة للنظام.

٤- عند درجة حرارة الصفر المطلق، $T = 0$ ، نجد أن:

$$\frac{\varepsilon - \mu(0)}{k_B T} = \begin{cases} -\infty & \text{if } \varepsilon < \mu(0) \\ \infty & \text{if } \varepsilon > \mu(0) \end{cases}$$

ولذلك يعبر عن دالة فيرمي بالصورة الرياضية، انظر الشكل (١):

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{if } \varepsilon < \mu(0) \\ 0 & \text{if } \varepsilon > \mu(0) \end{cases} \quad (3)$$

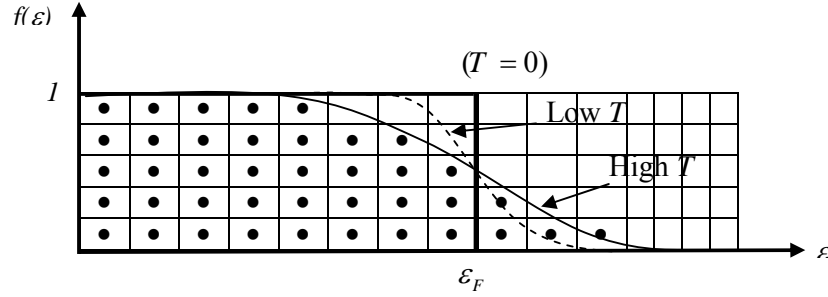


شكل (١) دالة فيرمي عند درجة الصفر المطلق.

الشكل (١) يوضح المعادلة (٣)، والتي تخبرنا بأنه عند درجة الصفر المطلق فإن جميع مستويات الطاقة ε ، حيث $0 < \varepsilon \leq \mu(0)$ ، سوف تُملأ تماماً بجسيمات الفيرميون. وجميع المستويات ذات الطاقة $\varepsilon > \mu(0)$ سوف تصبح فارغة. وكما ينص قانون الاستثناء لباولي على أنه لا يجوز لأكثر من جسيم واحد إشغال أي مستوى طاقة، فإن الجسيمات وعددها N سوف ترص بالترتيب في أقل مستويات للطاقة وعددها N . وبالتالي فإن غاز الفيرميون سوف يصبح له طاقة حتى عند درجة الصفر المطلق.

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

وإذا رفعا درجة الحرارة عن الصفر المطلق فإن جسيمات فيرمي القليلة والقريبة من مستوى طاقة فيرمي سوف تكتسب طاقة حرارية تجعلها ترتفع إلى المستويات الأعلى الفارغة والقريبة من مستوى طاقة فيرمي، كما بالشكل (٢). من هذا نجد أن عدداً قليلاً من الإلكترونات سوف تتأثر بارتفاع درجة الحرارة، وهذا يجعل التغيرات الفيزيائية لا تتأثر كثيراً بارتفاع درجة الحرارة.



شكل (٢) دالة فيرمي عند ثلاث درجات حرارة مختلفة.

• - إذا كانت $\mu\beta \ll 0$ فإن $e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1$ ، وتؤول دالة فيرمي إلى دالة التوزيع التقليدية لماكسويل، انظر شكل (٢).

بالتالي فإن عدد جسيمات الفيرميون الكلية بالنظام يمكن حسابها كالتالي:

$$N = \begin{cases} \int_0^{\mu_0} g(\varepsilon) d\varepsilon & \text{if } T = 0 \\ \int_0^{\mu_0} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon & \text{if } T \neq 0 \end{cases} \quad (4)$$

حيث كثافة المستويات $g(\varepsilon)$ يعبر عنها بالمعادلة:

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= g_s 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}, \\ &= G_s V \sqrt{\varepsilon}, \end{aligned} \quad (5)$$

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

حيث استخدمنا $G_s = g_s 2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}$. وتعبّر g_s عن درجة الانتماء. في حالة الإلكترونات نجد أن $s = \frac{1}{2}$ و $g_s = (2s + 1) = 2$

ومن تغيير درجات الحرارة نستطيع أن نصل إلى التصنيف التالي:

$T = \begin{cases}$	0	$\mu(0) > 0, \quad \varepsilon < \mu(0)$	Very low temperature	Completely degenerate
	$T \ll T_F$	$\mu(0) > 0$	Low temperature	Strongly degenerate
	$T \approx T_F$	$\mu(0) = 0$	Intermediate temperature	Slightly degenerate
	$T \gg T_F$	$\mu(0) < 0$	High temperature	Classical limit

بالنسبة للحالة الأخيرة، وهي عندما $T \gg T_F$ ، فإن توزيع فيرمي سوف يؤول إلى توزيع ماكسويل- بولتزمان التقليدي، ولا داعي هنا لعرضه مرة أخرى. ولهذا سوف نستعرض هنا خواص جسيمات الفيرميون في الحالات الأخرى المهمة وهي:

II – غاز ذو مستويات منفصلة تماماً $T = 0$

(Completely degenerate gas)

عند درجة حرارة الصفر المطلق ($T = 0$) نجد أن جميع المستويات تصبح منفصلة تماماً. وفي هذه الحالة فإن العدد الكلي لجسيمات الفيرميون يحسب باستخدامنا للمعادلتين (٣) و(٤) كالتالي:

$$\begin{aligned}
 N &= \int_0^{\mu_0} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= G_s V \int_0^{\mu_0} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2\pi}{3} G_s V \mu_0^{3/2} \\
 \Rightarrow N &= \frac{2\pi}{3} G_s V \mu_0^{3/2} \quad (6)
 \end{aligned}$$

ومنها نجد أن طاقة فيرمي هي:

$$\mu_0 \equiv \varepsilon_F \equiv \mu(0) = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi g_s} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (7)$$

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

من المعادلة (٧) يتضح أن طاقة فيرمي لا تعتمد على حجم العينة فقط أو شكلها ولكن يعتمد على الكثافة الحجمية ($\frac{N}{V}$) للجسيمات والتي تدل على مدى تلاحم الجسيمات بجوار بعضها البعض داخل المادة. ومن الملائم أيضاً أن نُعرف درجة حرارة فيرمي " T_F " بالعلاقة $T_F = \frac{\mathcal{E}_F}{k_B}$ وهي درجة الحرارة التي تفصل بين السلوك التقليدي للكيمياء الفيزيائية لجسيمات الفيرميون عندما $T \gg T_F$ والسلوك الكمي عندما $T \ll T_F$. ويمكن التعبير عنها كالتالي:

$$T_F = \frac{\mu_o}{k_B} = \frac{h^2}{2mk_B} \left(\frac{3}{4\pi g_s} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (8)$$

مثال: احسب T_F و μ_o وسرعة الإلكترونات v_F لعنصر البوتاسيوم إذا علمت أن كثافته هي $\rho = 0.86 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ووزنه الذري هو $M = 39 \text{ kg/kmole}$. ملحوظة: اعتبر أنه يوجد إلكترون حر لكل ذرة أحادية التكافؤ (كذرة البوتاسيوم).

الحل: باعتبار أنه يوجد إلكترون حر لكل ذرة أحادية التكافؤ، فإن الكثافة تحسب من العلاقة:

$$\frac{N}{V} = \frac{N_a \rho}{M} = \frac{(6.02 \times 10^{26} \text{ electrons/kmole})(0.86 \times 10^3 \text{ kg/m}^3)}{39 \text{ kg/kmole}}$$

$$= 1.33 \times 10^{28} \text{ electrons/m}^3,$$

ومن المعادلة (٥) نجد أن طاقة فيرمي للإلكترونات ($g_s = 2$) هي:

$$\mu_o = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

$$= \frac{(6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s})^2}{8(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})} \left(\frac{3}{\pi} \times 1.33 \times 10^{28} \frac{\text{electrons}}{\text{m}^3} \right)^{2/3}$$

$$= 3.28 \times 10^{-19} \text{ J} = 2.05 \text{ eV}$$

ولذلك فإن درجة حرارة فيرمي هي:

$$T_F = \frac{\mu_o}{k_B} = \frac{2.05 \text{ eV}}{8.617 \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}}} = 2.3 \times 10^4 \text{ K}$$

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

ودرجة الحرارة المرتفعة هذه تعني أننا يجب أن نتعامل مع معدن البوتاسيوم بقوانين ميكانيكا الكم حتى عند درجة حرارة الغرفة.

ولحساب سرعة الإلكترونات، نستخدم العلاقة:

$$\mu_o = \frac{p_f^2}{2m} \Rightarrow p_F^2 = 2m \mu_o \Rightarrow (mv_F)^2 = 2m \mu_o$$

ف نجد أن:

$$\begin{aligned} v_F^2 &= \frac{2\mu_o}{m} = \frac{2\mu_o c^2}{mc^2} = \frac{2(2.05 \text{ eV}) \times (3.0 \times 10^8 \text{ m/s})^2}{(0.511 \times 10^6 \text{ eV})} \\ &= 7.22 \times 10^{11} \text{ m}^2/\text{s}^2 \\ &\Rightarrow v_F = 8.5 \times 10^5 \text{ m/s} \end{aligned}$$

من هنا نلاحظ أن سرعة الإلكترونات عند درجة الصفر المطلق تصل إلى أكثر من عشرة أضعاف سرعة الصوت في المعادن.

وسوف نستعرض بالتالي أهم الخواص الفيزيائية للمستويات المنفصلة تماماً وهي:

i – حساب الطاقة الداخلية

تحسب الطاقة الداخلية كالتالي:

$$\begin{aligned} U_o &= \int_0^{\mu_o} \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= G_s V \int_0^{\mu_o} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{2}{5} \underbrace{G_s V \mu_o^{3/2}}_{= \frac{3}{2} N \text{ from eq.(4)}} \mu_o \\ &= \frac{3}{5} N \mu_o \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{U_o = \frac{3}{5} N \mu_o} \quad (9)$$

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

ii – حساب الإنتروبي

$$S_o = 0, \quad (10)$$

iii – حساب معادلة الحالة

$$\Omega_o = -PV = U_o - S_o - \mu_o N = -\frac{2}{5} \mu_o N, \quad (11)$$

iv – حساب الضغط

$$P = -\frac{\Omega_o}{V} = \frac{2}{5} \mu_o \left(\frac{N}{V} \right) \\ = 2.71 \times 10^7 \rho \text{ (atm for electrons)} \quad (12)$$

من هنا نجد أن جسيمات الفيرميون تمارس ضغطاً كبيراً بداخل المعدن، ($\approx 10^6$ atm)، حتى عند درجة الصفر المطلق. بمعرفة هذا الضغط الهائل، يجب هنا أن ندرك ونقدر دور جهد السطح الذي يحول دون هروب (تبخر) الإلكترونات من المعدن. وبمعنى آخر فإن قوة كولوم الجاذبة بين الأيونات سوف تعادل ضغط الجسيمات. مع ملاحظة أنه عند درجة حرارة الصفر المطلق تكون قيمة μ_o موجبة وكبيرة.

III – غاز ذو مستويات منفصلة جزئياً ($T \ll T_F$)

(Strongly degenerate gas)

في هذه الحالة نجد أن بعض المستويات ليست منفصلة تماماً، ولذلك فإن العدد الكلي لجسيمات الفيرميون يحسب باستخدامنا للمعادلتين (٢) و(٥) كالتالي:

$$N = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = G_s V \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu(T))/k_B T} + 1} \\ = G_s V (k_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^{(x - x_o)} + 1} \quad (13)$$

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

حيث استخدمنا التعويضات $x = \varepsilon / k_B T$ و $x_0 = \varepsilon / k_B T$. وهدفنا الآن هو الحصول على علاقة لحساب $\mu(T)$ كدالة في درجة الحرارة المطلقة. ويمكن حساب $\mu(T)$ بطريقتين: الأولى بإجراء التكامل عددياً، والثانية هي باستخدام تكامل سمرفيلد (انظر الملحق (A)) حيث:

$$\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^{(x-x_0)} + 1} = \frac{2}{3} x_0^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8x_0^2} + \dots \right] = \frac{2}{3} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right]$$

ف نجد أن العدد الكلي لجسيمات فيرمي يأخذ الشكل:

$$N = \frac{2}{3} G_s V \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad (14)$$

وباستخدام المعادلة (٤) نجد أن:

$$N = \frac{2}{3} G_s V \mu_0^{3/2} \quad (15)$$

وبالتعويض من (١٥) في (١٤) نجد أن:

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2}(T) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad (16)$$

وكتقريب أولي، وعند درجات الحرارة المنخفضة، نضع $\mu = \mu_0$ بالقوس المربع فنجد أن:

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2}(T) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right]$$

وباستخدام التعويض $\mu_0 = k_B T_F$ نحصل على:

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2}(T) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right]$$

والآن نستطيع حساب $\mu(T)$ بدلالة μ_0 كالتالي:

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

$$\begin{aligned}
\therefore \mu^{3/2}(T) &= \mu_o^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu_o} \right)^2 + \dots \right]^{-1} \\
\therefore \mu(T) &= \mu_o \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right]^{-2/3} \\
&\approx \mu_o \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (17)
\end{aligned}$$

وقد استخدمنا مفكوك ذات الحدين بالخطوة الأخيرة.

مثال: احسب $\mu(T)$ لمعدن البوتاسيوم عند درجة حرارة 3.0×10^3 K

الحل: وجدنا لمعدن البوتاسيوم أن $T_F = 2.3 \times 10^4$ K و $\mu_o = 2.05$ eV ، لذلك:

$$\begin{aligned}
\mu(T) &= \mu_o \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] \\
&= 2.05 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{3.0 \times 10^3}{2.3 \times 10^4} \right)^2 + \dots \right] \\
&= 2.05 \times 0.986 \approx 2.02 \text{ eV}
\end{aligned}$$

ومن هذا المثال نلاحظ أن التغير بقيمة $\mu(T)$ هو تغير طفيف نظراً لارتفاع درجة حرارة فيرمي T_F . ولذلك بالإمكان اعتبار $\mu(T) = \mu_o$ حتى في درجات الحرارة الاعتيادية.

واجب منزلي: باستخدام تكامل سمرفيلد (انظر الملحق (A)) اثبت أن الطاقة الداخلية تعطي:

$$U \approx \underbrace{\frac{3}{5} N \mu_o}_{U_o} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \frac{\pi^4}{16} \left(\frac{T}{T_F} \right)^4 - \dots \right] \quad (18)$$

وكما هو متوقع، فإن المعادلة (18) تدل على أن الطاقة الداخلية للنظام تزداد بزيادة درجة الحرارة، وذلك ناتج من انتقال جسيمات الفيرميون إلى المستويات ذات الطاقات الأعلى.

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

-i حساب الحرارة النوعية

تحسب الحرارة النوعية الإلكترونية كالتالي:

$$C_{V,e} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5\pi^2}{12} U_0 \left(\frac{T}{T_F} \right) + \dots$$

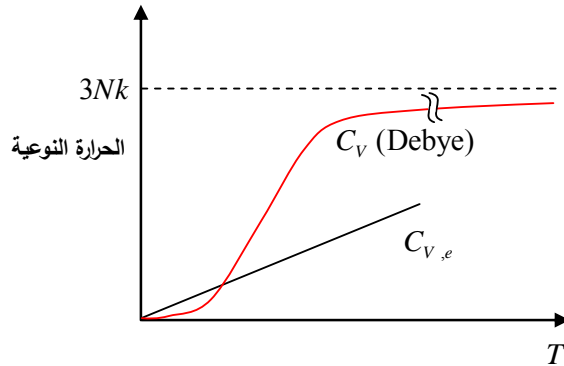
$$\approx \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{Nk_B}{T_F} \right) T \quad (19)$$

المعادلة (١٩) توضح أنه عندما $T \ll T_F$ فإن الحرارة النوعية لجسيمات فيرمي تتغير خطياً مع تغير درجة الحرارة. ولهذا فإن الحرارة النوعية الكلية للمعدن يمكن وضعها على الصورة:

$$(C_V)_{total} = C_{V,e} + C_V (\text{Debye})$$

$$= AT + BT^3 \quad (20)$$

حيث الحد الأول الخطي يعبر عن الحرارة النوعية نتيجة للإلكترونات الحرة، والحد الثاني نتيجة نظرية ديبياي لشبكية الجوامد، انظر الشكل (٣).



شكل (٣) الحرارة النوعية للمعدن كدالة في درجة الحرارة.

ومن المعادلة (٢٠) نجد أن الحد الأول هو السائد عند درجات الحرارة المنخفضة جداً، ويهمل مع ارتفاع درجات الحرارة. ولقد كان الاعتقاد سابقاً، وكان لغزاً حير العلماء، أن الحرارة النوعية للمعادن عند درجات الحرارة المرتفعة تساوي القيمة $(3 Nk_B)$ ، كما للجسم

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

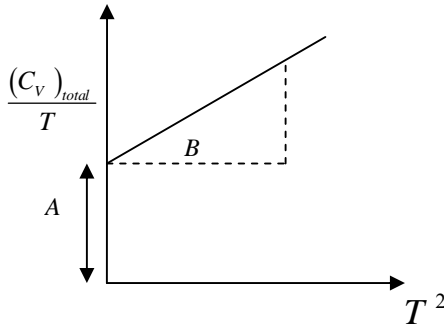
الصلب، مضافاً إليها الحرارة النوعية للإلكترونات الحرة وهي $(\frac{3}{2} Nk_B)$ والمرتبطة بدرجات الحرية الانتقالية الثلاث. ولكن المثال التالي يوضح لنا أن مشاركة الإلكترونات الحرة للحرارة النوعية الكلية هي كمية مهملة عند درجات الحرارة المرتفعة.

مثال: احسب الحرارة النوعية الإلكترونية للبيوتاسيوم عند درجة حرارة الغرفة $T = 3.0 \times 10^2$ K، مع العلم أن $T_F = 2.3 \times 10^4$ K للبيوتاسيوم.

الحل: الحرارة النوعية الإلكترونية للبيوتاسيوم تحسب من القانون:

$$\begin{aligned} C_{V,e} &= \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{Nk_B}{T_F} \right) T = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_F} \right) Nk_B \\ &= 4.93 \times \left(\frac{3.0 \times 10^2 \text{ K}}{2.3 \times 10^4 \text{ K}} \right) Nk_B \\ &= 6.44 \times 10^{-2} Nk_B \end{aligned}$$

وهذه القيمة الصغيرة، مقارنةً بالقيمة $3 Nk_B$ عند درجة حرارة الغرفة، قد أوجدت تفسيراً للغز الذي حير العلماء فترة طويلة من الزمن.



شكل (٤) العلاقة بين $\frac{(C_V)_{total}}{T}$ و T^2 لحساب الثوابت A, B .

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

ولحساب الثوابت A, B عملياً، فإنه بقياس الحرارة النوعية الكلية $(C_V)_{total}$ عند درجات الحرارة المختلفة، ثم رسم العلاقة بين $\frac{(C_V)_{total}}{T}$ و T^2 ، كما في الشكل (٤) نحصل على علاقة خطية. ومن تقاطع الخط المستقيم مع المحور الرأسي نوجد الثابت A وميل الخط المستقيم يعطي الثابت B . ومن العلاقة $A = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{Nk_B}{T_F} \right)$ نستطيع إيجاد درجة حرارة فيرمي T_F ، ومنها نوجد طاقة فيرمي باستخدام $\epsilon_f = k_B T_F$.

ii – حساب الإنتروبي

يحسب الإنتروبي كالتالي:

$$S = \int_0^T \frac{C_{V,e}}{T} dT$$

$$= \frac{\pi^2}{2} Nk_B \left[\left(\frac{T}{T_F} \right) - \frac{\pi^2}{10} \left(\frac{T}{T_F} \right)^3 + \dots \right] \quad (21)$$

ومنها نجد أن $S = 0$ عند $T = 0$ ، كما يجب أن تكون، وهي مطابقة للقانون الثالث للديناميكا الحرارية.

iii – حساب دالة هلمهولتز

تحسب دالة هلمهولتز كالتالي:

$$F = U - TS$$

$$= Nk_B T_F \left[\frac{3}{5} - \frac{\pi^4}{4} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{T}{T_F} \right)^4 + \dots \right] \quad (22)$$

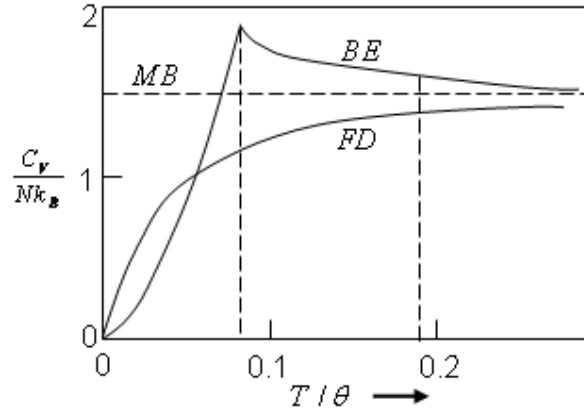
IDEAL FERMI – DIRAC GASES

- iv حساب الضغط

يحسب الضغط كالتالي:

$$\begin{aligned}
 P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \\
 &= \frac{2}{5} \frac{Nk_B T_F}{V} \left[1 + \frac{5\pi^4}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{T}{T_F}\right)^4 + \dots \right] \\
 &= \frac{2U}{3V} \quad (23)
 \end{aligned}$$

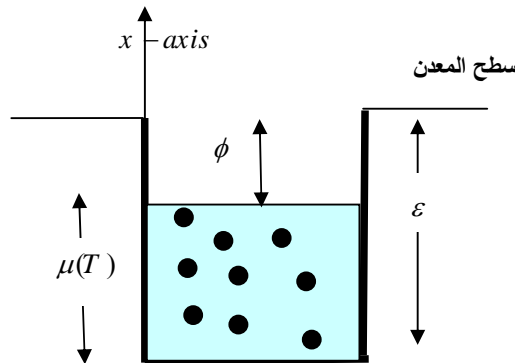
والشكل (٥) يوضح الفرق بين الحرارة النوعية لكل من التوزيعات الإحصائية الثلاثة.

شكل (٥) مقارنة للحرارة النوعية تحت حجم ثابت $\left(\frac{C_V}{Nk_B}\right)$ للتوزيعات الإحصائية الثلاثة:

ماكسويل - بولتزمان (MB) بوز- أينشتين (BE)، فيرمي - ديراك (FD).

IV – تطبيقات إحصاء فيرمي – ديراك

لقد تم إثبات صحة إحصاء فيرمي – ديراك عن طريق تطبيقه على مسائل متعددة في الفيزياء، ومنها المواد الموصلة وشبه الموصلة وفانقة التوصيل. على سبيل المثال الفيزيائي إلكترونيات التوصيل بالمعادن. تاريخياً فإن النظرية الإلكترونية للمعادن والتي تم تطويرها بواسطة العالمان درود ولورينتز حيث اعتبرا أن الإلكترونات كغاز داخل المعادن تخضع لقوانين الإحصاء التقليدي (ماكسويل- بولتزمان). ولقد نجح هذا النموذج النظري في تفسير بعض الظواهر مثل الخواص الكهربائية والحرارية للمعادن. ولكنه فشل في التفسير الكمي لبعض الخواص الفيزيائية، كما ذكر سابقاً، مثل الحرارة النوعية للمعادن. حيث وجد أن الحرارة النوعية للمعادن عند درجة حرارة الغرفة هي $(3R)$ وليست $(\frac{9}{2}R)$. وقد تم حل هذا اللغز بواسطة العالم سمرفيد الذي افترض أن إلكترونات المعادن تخضع لقوانين إحصاء فيرمي – ديراك. وهناك أيضاً بعض الظواهر الخلابة والتي تُظهر خواص إلكترونات التوصيل بالمعادن مثل ظاهرتي الانبعاث الإلكتروني الحراري والانبعاث الكهربائي الضوئي (Photoelectric emission). وذلك ناتج من أنه عند درجة حرارة الغرفة لا يوجد انبعاث تلقائي للإلكترونات، لذلك نستطيع القول أن الإلكترونات داخل المعدن تصبح حبيسة لجهد التجاذب مع الأيونات. وتصبح الإلكترونات حبيسة حائل جهد بُري ارتفاعه ε ، انظر الشكل (٦). ولا يستطيع أي من الإلكترونات الهرب من الحائل إلا إذا كانت طاقتها الكلية أكبر من ε . وبالرغم من أن ظاهرتي الانبعاث الإلكتروني الحراري والانبعاث الكهربائي الضوئي يعتبران ظواهر غير متزنة حرارياً، فإننا نستطيع حساب كثافة التيار الإلكتروني بفرض أن إلكترونات المادة في حالة اتزان شبه ساكن.



شكل (٦) دالة الشغل ϕ لمعدن تمثل ارتفاع السطح عن طاقة فيرمي.

I – الانبعاث الإلكتروني الحراري (Thermoionic Emission)

يتم تعريف الانبعاث الإلكتروني الحراري على أنه: "عملية تحرر إلكترونات المادة (معادن وفلزات وأشباه الموصلات) من سطوحها نتيجة لاكتسابها طاقة حرارية". ولتحرر الإلكترونات من الأسطح يجب إعطائها طاقة ε أكبر من $\phi + \varepsilon_f$. ويعتبر هذا الشرط ضرورياً ولكنه غير كاف، حيث يمكننا إعطاء طاقة كافية للجسيم ولكنه يتحرك باتجاه مضاد لاتجاه خروجه من السطح. ولحساب كثافة تيار الإلكترونات المحررة من المعدن فإننا نستطيع تطبيق إحصاء فيرمي. ولاستخدامه نلاحظ أولاً: أنه وبالرغم من الضغط الكبير الواقع على سطح المعدن نتيجة حركة الإلكترونات، كما رأينا سابقاً، إلا أنها تصبح حبيسة ولا تستطيع الهرب من سطح المعدن نتيجة التجاذب الكولومي بين الإلكترونات والأيونات داخل المعدن. وبارتفاع درجة الحرارة عن الصفر المطلق، نجد أن بعض الإلكترونات القريبة من طاقة فيرمي تكتسب هذه الطاقة الحرارية وتصعد لمستويات أعلى من مستوى طاقة فيرمي. وهذا يعني أن أقل طاقة لازمة لتحرير إي إلكترون من المعدن عند درجة الحرارة، وتُعطى بالعلاقة:

$$\phi = \varepsilon - \mu(T) + \frac{P_y^2 + P_z^2}{2m}, \quad (1)$$

حيث ϕ هي دالة الشغل (Work function) للمعدن وتُعرف بأنها أقل طاقة يكتسبها الإلكترون لتحرر من سطح المعدن، وبالطبع فهي تعتمد على طبيعة المعدن. والدالة ϕ أيضاً تعبر عن ارتفاع سطح المعدن بالنسبة إلى مستوى طاقة فيرمي. و ε هي الطاقة المطلوبة لتحرير إلكترون المستوى الأرضي للمعدن (وتسمى طاقة الترابط "Binding energy").

ولحساب كثافة تيار الإلكترونات المحررة، يجب أن نعرف عددهم. ولذلك دعونا نأخذ اتجاه الانبعاث هو الاتجاه الموجب للمحور السيني، x - axis، العمودي على سطح المعدن. وسوف نفترض التالي:

١ - سطح الانبعاث سنأخذه مستوياً.

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

٢- الإلكترونات التي تنجح في الهروب من سطح المعدن، $x = 0$ ، نتيجة التسخين

$$\text{هي تلك التي لها كمية حركة خطية بحيث: } \frac{p_x^2}{2m} > \varepsilon$$

عدد الإلكترونات التي تتحرر من سطح المعدن لوحدته الحجم، وباتجاه المحور السيني، هي:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \int g(p) f(p) dp \quad (٢)$$

حيث $f(p)$ هي دالة فيرمي و

$$g(p) dp = \frac{2V}{h^3} dp \quad (3)$$

لذلك:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2}{h^3} \int \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} dp \quad (4)$$

وبمعلومية أن حجم العينة:

$$V = A l_x = A v_x t \quad (٥)$$

حيث A هي مساحة سطح المعدن و l_x هي ارتفاعه، v_x هي سرعة الإلكترون في اتجاه المحور السيني، و t هو الزمن اللازم للإلكترون للتحرك مسافة l_x ، نجد أن عدد الإلكترونات التي تتحرر من سطح المعدن، باتجاه المحور السيني، لوحدته السطوح والزمن تعطى بالعلاقة:

$$n' = n v_x = \frac{2}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{\sqrt{2m\varepsilon}}^{\infty} \frac{v_x}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} dp_x dp_y dp_z, \quad (6)$$

ومن التعويض $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ نجد أن:

$$d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_x} dp_x = v_x dp_x \quad (7)$$

ولذلك فإن:

IDEAL FERMI – DIRAC GASES

$$\begin{aligned}
n' &= \frac{2}{h^3} \int \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} dp_y dp_z, \\
&= \frac{2}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} dp_y dp_z \\
&= \frac{2}{\beta h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{\beta(\varepsilon' - \varepsilon_f)} \right] dp_y dp_z \quad (8)
\end{aligned}$$

ومن المعادلة:

$$\varepsilon' - \varepsilon_f = \phi + \frac{p_y^2 + p_z^2}{2m}, \quad (9)$$

وباستخدام مفكوك اللوغاريتم $\ln[1-x] \approx -x$ في الحالة $x \ll 1$ نجد أن:

$$\begin{aligned}
n' &= \frac{2}{\beta h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\phi - \beta\left(\frac{p_y^2 + p_z^2}{2m}\right)} dp_y dp_z \\
&= \frac{2}{\beta h^3} e^{-\beta\phi} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\left(\frac{p_y^2}{2m}\right)} dp_y}_{2 \times \frac{1}{2} \times \sqrt{2\pi m / \beta}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\left(\frac{p_z^2}{2m}\right)} dp_z}_{2 \times \frac{1}{2} \times \sqrt{2\pi m / \beta}} \\
&= \frac{4\pi m}{\beta^2 h^3} e^{-\beta\phi} \quad (10)
\end{aligned}$$

وتعرف الكثافة التيارية المنبعثة J_x باتجاه المحور x بالعلاقة:

$$\begin{aligned}
J_x &= en' = \frac{4\pi me}{h^3} (k_B T)^2 e^{-\beta\phi} \\
&= a T^2 e^{-\phi/k_B T}, \quad (11)
\end{aligned}$$

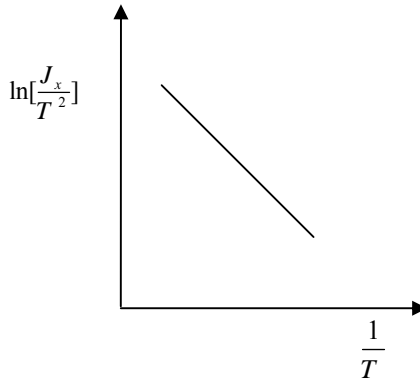
حيث:

$$a = \frac{4\pi me k_B^2}{h^3} = 1.2 \times 10^6 \text{ A m}^{-2} \text{K}^{-2}$$

وتُعرف المعادلة (١١) بصيغة ريتشاردسون - دushman Richardson - Dushman formula .

ولم نأخذ في هذا الاشتقاق احتمال انعكاس الإلكترونات من سطح المعدن.

IDEAL FERMI – DIRAC GASES



شكل (٧) العلاقة بين $\ln[\frac{J_x}{T^2}]$ و $\frac{1}{T}$ لصيغة ريتشاردسون- دحمان

ولحساب دالة الشغل ϕ عملياً، فإنه بقياس J_x عند درجات الحرارة المختلفة، ثم رسم العلاقة بين $\ln[\frac{J_x}{T^2}]$ و $\frac{1}{T}$ ، كما في الشكل (٧) نحصل على علاقة خطية. وميل الخط المستقيم يعبر عن قيمة الثابت $-\frac{\phi}{k_B}$.

IDEAL FERMI – DIRAC GASES