

6 إحصاء بولتزمان Boltzmann Statistics

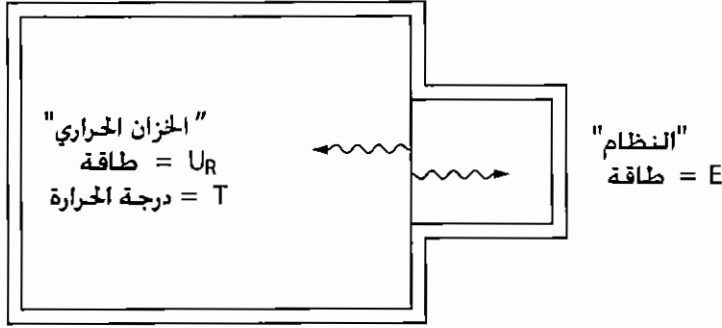
لقد عرضنا في معظم الكتاب القانون الثاني للديناميكا الحرارية من حيث نشأته في التصرف الإحصائي لعدد كبير من الجسيمات، وتطبيقاته في مجالات الفيزياء، والكيمياء، وعلوم الأرض، والهندسة. لكن القانون الثاني ذاته لا يمكننا من معرفة كل ما نرغب في معرفته. وفي الفصلين السابقين خصوصاً، اضطررنا إلى الاعتماد على القياسات العملية لبعض الكميات الفيزيائية (الأنثالي والإنتروبي) قبل أن نتمكن من استخلاص أي تنبؤات اعتماداً على القانون الثاني للديناميكا الحرارية. إن هذه المقاربة من الديناميكا الحرارية تكون فعالة جداً عندما تتوفر إمكانية إجراء القياسات بالدقة المطلوبة.

ومثالاً، فإننا نرغب في التمكن من حساب جميع كميات الديناميكا الحرارية من المبادئ الأولية، بادئين بالنماذج المجهرية لمختلف الأنظمة ذات الاهتمام. لقد سبق أن عرضنا، في هذا الكتاب، ثلاثة نماذج ميكروسكوبية، هي: البارامغناطيس ذو الحالتين، وجوامد أينشتاين، والغاز المثالي أحادي الذرات. ولقد تمكنا من كتابة صيغة توافقية صريحة للتعددية لكل من هذه النماذج الثلاثة. ومن تلك التعددية حُسبت الإنتروبي، ودرجة الحرارة، وصفات ديناميكية حرارية أخرى. وسندرس في هذا الفصل، والفصلين اللاحقين عدداً من النماذج الأكثر تعقيداً الممثلة لتنوع أكثر من الأنظمة الفيزيائية. إن المقاربة التوافقية المباشرة المستخدمة في الوجدتين الثانية والثالثة بالغة الصعوبة من الناحية الرياضية، إذا ما استخدمت في هذا النماذج المعقدة، وعليه، فإننا في حاجة إلى تطوير بعض الطرق الرياضية والنظرية الجديدة.

1.6 معامل بولتزمان Boltzmann Factor

سنعرض في هذا الجزء إحدى أكثر الوسائل فاعلية في الميكانيكا الإحصائية، وهي صيغة بسيطة لاحتمال وجود النظام في حالة مجهرية معينة، عندما يكون النظام في حالة اتزان حراري مع مستودع حراري كبير عند درجة حرارة معينة (انظر الشكل 1.6).

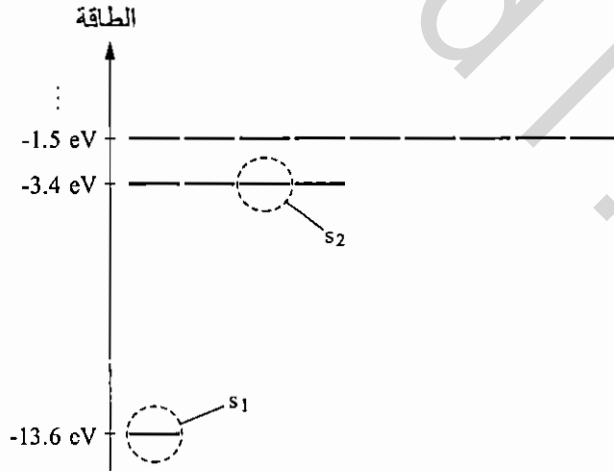
ويمكن للنظام أن يكون أي شيء، ولكن للتحديد نفترض أن النظام ذرة واحدة، عندئذ فإن الحالات المجهرية للنظام هي حالات مستويات الطاقة المختلفة للذرة، على الرغم من أنه في كثير من الأحيان هناك أكثر



الشكل 1.6: نظام في حالة اتصال حراري مع مستودع كبير عند درجة حرارة محددة جيداً.

من حالة مستقلة واحدة لكل مستوى طاقة معين. فمثلاً، ذرة الهيدروجين لها حالة أرضية واحدة (بإهمال أثرخم المغزلي للإلكترون) ذات طاقة تساوي (-13.6 eV) ، في حين أن لذرة الهيدروجين أربع حالات مستقلة بطاقة (-3.4 eV) ، وتسع حالات مستقلة بطاقة $(5 \text{ eV} \%)$ وهكذا دواليك. (انظر الشكل 2.6). إن كل واحدة من هذه الحالات المستقلة تُعدّ حالة مجهرية مستقلة، وعندما يكون أكثر من حالة مستقلة واحدة لها مستوى الطاقة نفسه، يسمى هذا المستوى، المستوى المتشعب. (لتعريف أكثر دقة للتشعب، ومناقشة أعمق لذرة الهيدروجين، انظر الملحق أ).

وإذا كانت هذه الذرة معزولة تمامًا عن بقية الكون، تكون طاقتها ثابتة، ويكون احتمال جميع الحالات المجهرية المختلفة التي لها هذه الطاقة متساوياً. لكن اهتمامنا ينصب على الحالة التي تكون فيها الذرة غير معزولة، لكنها تقوم بعملية تبادل للطاقة مع العدد الكبير من الذرات المكونة للمستودع الحراري ذي درجة الحرارة اثنائية. عند ذلك قد تكون الذرة في أي من حالاتها المجهرية ذات الاحتمالات المختلفة، اعتماداً على طاقتها المختلفة. (الحالات المجهرية ذات الطاقات المتساوية لها الاحتمال نفسه).



الشكل 2.6: مخطط مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين يبين أقل ثلاثة مستويات للطاقة، ويبين وجود أربع حالات مستقلة بطاقة (-3.4 eV) ، وتسع حالات مستقلة بطاقة (-1.5 eV) .

ونظرًا إلى أن احتمال وجود الذرة في إحدى هذه الحالات المجهرية، يعتمد على عدد الحالات الأخرى المتاحة للذرة، فسنسهل هذه المسألة بالتعامل أولاً مع نسبة احتمال وجود الذرة في حالتين مجهريتين معينتين (كالحالتين المحاطتين بدائرتين في الشكل 2.6)، ولنسمّ هاتين الحالتين s_1 و s_2 ، وطاقتيهما $E(s_1)$ و $E(s_2)$ واحتمالي هاتين الحالتين $P(s_1)$ و $P(s_2)$. وما نود الحصول عليه هو صيغة تبين النسبة بين هذين الاحتمالين. وللحصول على تلك الصيغة نعود إلى الافتراض الأساسي للميكانيكا الإحصائية، الذي ينص على أن احتمالات وجود نظام معزول في أي من حالاته المجهرية المتاحة متساوية. لكن الذرة المعنية ليست نظامًا معزولًا، لكنها والمستودع مجتمعين يمثلان نظامًا معزولًا، ومن ثم فإن احتمالات وجود هذا النظام في إحدى حالاته المجهرية المتاحة متساوية.

وليس مهمًا معرفة الحالة التي يوجد فيها المستودع، لكن ما يهمنا في نهاية المطاف هو حالة الذرة. علما بأن حالة الذرة تحدد التعددية للمستودع. عندما تكون الذرة في الحالة (s_1) ، يكون للمستودع عدد كبير من الحالات المتاحة متساوية الاحتمال، ويسمى هذا العدد الكبير من الحالات التعددية للمستودع، ونرمز إليها بالرمز $\Omega_R(s_1)$. وعندما تكون الذرة في الحالة (s_2) ، فإن تعددية المستودع $\Omega_R(s_2)$. وبوجه عام، فإن التعدديتين $\Omega_R(s_1)$ و $\Omega_R(s_2)$ مختلفتان نظرًا إلى أن الاختلاف في طاقة الذرة في الحالتين يؤدي إلى اختلاف في طاقة المستودع.

ولو افترضنا على سبيل المثال أن $E(s_1) < E(s_2)$ عندها، فلنأخذ مثالاً عددياً محدداً، $\Omega_R(s_1) = 100$ و $\Omega_R(s_2) = 50$ (علما بأن التعددية لمستودع حقيقي أكبر من ذلك كثيرًا). ومبدئيًا، فإن احتمالات الحالات المجهرية المختلفة للنظام المركب من الذرة والمستودع متساوية. لكن نظرًا إلى أن عدد الحالات المجهرية المتاحة للنظام المركب عندما تكون الذرة في الحالة (s_1) يساوي ضعف عدد الحالات المجهرية المتاحة له عندما تكون الذرة في الحالة (s_2) ، فإن احتمال الحالة الأولى يساوي ضعف احتمال الحالة الثانية. بوجه عام، فإن احتمال وجود الذرة في حالة معينة يتناسب وعدد الحالات المجهرية المتاحة للمستودع، وعليه فإن النسبة بين احتمالي الحالتين يعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$(1.6) \quad \frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{\Omega_R(s_2)}{\Omega_R(s_1)}$$

ويمكن تحويل العلاقة السابقة باستخدام بعض الرياضيات، وقليل من الديناميكا الحرارية إلى صيغة أكثر ملاءمة، وذلك بكتابة التعددية Ω بدلالة الإنتروبي، وذلك باستخدام التعريف $S = k \ln \Omega$ لنحصل على العلاقة الآتية:

$$(2.6) \quad \frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{S_R(s_2)/k}}{e^{S_R(s_1)/k}} = e^{[S_R(s_2) - S_R(s_1)]/k}$$

وتمثل القوة (الأس) التغير في الإنتروبي للمستودع، مقسومًا على المعامل k ، عند انتقال الذرة من الحالة (s_1) إلى الحالة (s_2) . ونظرًا إلى أن الذرة صغيرة جدًا مقارنة بالمستودع، فإن هذا التغير صغير جدًا. بناءً على ذلك نستخدم المتطابقة الآتية في الديناميكية الحرارية.

$$(3.6) \quad dS_R = \frac{1}{T} (dU_R + PdV_R - \mu dN_R)$$

ويحتوي الجانب الأيمن من المعادلة السابقة التغيرات في طاقة المستودع، وحجمه، وعدد جسيماته. ونظرًا إلى أن أي شيء يكتسبه المستودع، تفقده الذرة، يمكن كتابة أي من هذه التغيرات بدلالة التغيرات بالكميات نفسها للذرة مسبقة بإشارة سالبة.

ويمكن إهمال الحدين PdV_R و mdN_R في المعادلة (3.6) لكونهما صغيرين جداً، مقارنة بالحد dU_R . فمثلاً عند انتقال الذرة إلى حالة متهيجة، فإن حجمها يزداد بحدود الأنفستروم المكعب، وعند ضغط جوي، فإن الحد PdV_R يساوي ($10^{-25}J$) تقريباً، أقل مليون مرة من التغيير؛ في طاقة الذرة الذي عادة ما يكون بحدود عدد من الإلكترون فولت. أما الحد الثاني فهو صفر لهذه الحالة بالتحديد؛ لأن النظام يتكون من ذرة واحدة، ومستودع كبير جداً، وهذا ينطبق على الأنظمة جميعها التي سنتعامل معها في هذا الفصل. أما في الفصول اللاحقة، فسنحتفظ بهذا الحد كلما دعت الحاجة إلى ذلك. بناءً على ذلك، فإن الفرق في الإنتروبي في المعادلة (2.6) تعاد كتابته على النحو الآتي:

$$(4.6) \quad S_R(S_2) - S_R(S_1) = \frac{1}{T} [U_R(S_2) - U_R(S_1)] = -\frac{1}{T} [E(S_2) - E(S_1)]$$

حيث إن E هي طاقة الذرة. وبتعويض هذه المعادلة في المعادلة (2.6) نحصل على العلاقة الآتية:

$$(5.6) \quad \frac{P(S_2)}{P(S_1)} = e^{-[E(S_2) - E(S_1)]/kT} = \frac{e^{-E(S_2)/kT}}{e^{-E(S_1)/kT}}$$

وتبين المعادلة (5.6) أن النسبة بين الاحتمالين، هي النسبة بين معاملين أُسِّيَّين بسيطين يعتمد كل منهما على الطاقة المجهرية للذرة، وعلى درجة حرارة المستودع، ويسمى كل من هذين المعاملين معامل بولتزمان.

$$(6.6) \quad \text{Boltzmann factor} = e^{-E(S)/kT}$$

إيه أمر جيد، لو أمكن القول: إن احتمال أي حالة يساوي معامل بولتزمان لتلك الحالة. لكن لسوء الحظ، فإن ذلك غير صحيح، وللتوصل إلى العلاقة الصحيحة نرتب المعادلة (5.6) لتصبح على النحو الآتي:

$$(7.6) \quad \frac{P(S_2)}{e^{-E(S_2)/kT}} = \frac{P(S_1)}{e^{-E(S_1)/kT}}$$

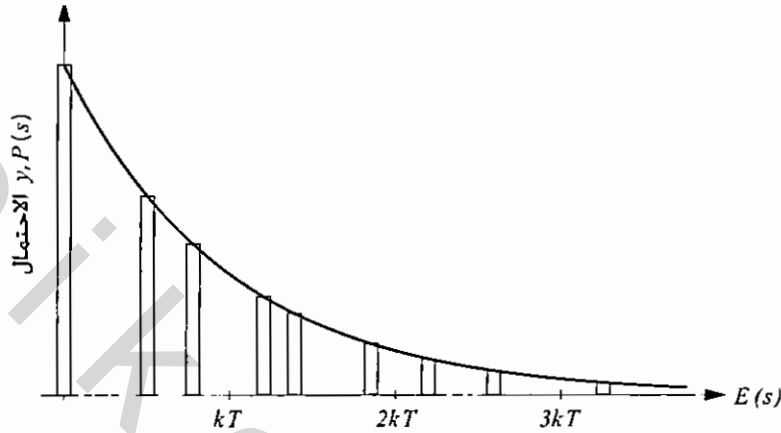
بهالنظر إلى أن الجانب الأيسر للمعادلة لا يعتمد على (S_1) ، فإن الجانب الأيمن يجب ألا يعتمد على (S_1) ، وكذلك نظراً إلى أن الجانب الأيمن لا يعتمد على (S_2) فإن الجانب الأيسر يجب ألا يعتمد على (S_2) . بناءً على ذلك، فإن جانبي $\left(\frac{1}{Z}\right)$ المعادلة لا يعتمدان على (S_1) أو (S_2) ؛ لذا فإن كلا منهما يساوي مقداراً ثابتاً هو المقدار نفسه. إن هذا الثابت هو ثابت التناسب الذي يحول معامل بولتزمان إلى احتمال، ويعبر عنه بالرمز $\left(\frac{1}{Z}\right)$. بناءً على ذلك، فإن احتمال أي حالة (S) يعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$(8.6) \quad P(S) = \frac{1}{Z} e^{-E(S)/kT}$$

وتعد العلاقة (8.6) أكثر العلاقات استخداماً في الميكانيكا الإحصائية⁽⁵⁹⁾. ولتفسير العلاقة (8.6) نفترض أن طاقة الحالة الأرضية للذرة $E_0 = 0$.

(59) يطلق على المعادلة (8.6) توزيع بولتزمان أو التوزيع الكانوني

لما كانت طاقات الحالات المتهيجة جميعها موجبة، فإن احتمال الحالة الأرضية يساوي $\left(\frac{1}{Z}\right)$ ، واحتمالات الحالات الأخرى أقل من $\left(\frac{1}{Z}\right)$. إن احتمالات الحالات ذات الطاقات الأقل كثيراً من kT ، تكون أقل قليلاً من $\left(\frac{1}{Z}\right)$ ؛ في حين أن احتمالات الحالات ذات الطاقات الأعلى كثيراً من kT مهملة تقريباً، ويبين الشكل (3.6) توزيع الاحتمالات لحالات أنظمة افتراضية ذات طاقات افتراضية.



الشكل 3.6: الاحتمالات النسبية لحالات مختلفة لنظام افتراضي، ويمثل المحور الأفقي طاقة الحالات المختلفة، ويمثل المحور العمودي الاحتمال النسبي. ويمثل المنحنى توزيع بولتزمان عند درجة حرارة معينة. يتناقص المنحنى بسرعة عند درجات الحرارة المنخفضة، وتدرجياً عند درجات الحرارة المرتفعة.

السؤال 1.6: افترض نظاماً مكوناً من عنصرين من جوامد أينشتاين: الأول يحتوي على هزاز واحد، ويحتوي الثاني على 100 هزاز. افترض أيضاً، أن جميع وحدات الطاقة المتاحة للنظام ثابتة، وتساوي 500 وحدة طاقة. استخدم جهاز حاسوب لإنتاج جدول يبين التعددية للنظام، لكل طاقة ممكنة للعنصر الأول ما بين 0-20 وحدة طاقة. وارسم منحنى التعددية للنظام بوصفه دالة من طاقة العنصر الأول، وشرح مع بعض التفصيل، هل يمكن أن يكون شكل المنحنى على نحو ما هو متوقع. وكذلك ارسم المنحنى اللوغاريتمي للتعددية الكلية، وناقش شكل المنحنى.

السؤال 2.6: أثبت أن احتمال وجود الذرة في مستوى طاقة معين يُعبر عنه بالعلاقة الآتية: $P(E) = \frac{1}{Z} e^{-E/kT}$ ، حيث $F = E - TS$ ، وحيث إن الإنتروبي للمستوى يساوي k مضروباً في لوغاريتم عدد الحالات المتشعبة في ذلك المستوى.

دالة التجزيء The Partition Function

لحساب دالة التجزيء Z ، لا بد من تذكر أن مجموع الاحتمالات لوجود الذرة في المستويات جميعها يساوي و'حدًا، ويمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة الآتية:

$$(9.6) \quad 1 = \sum_s P_{(s)} = \sum_s \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT} = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

ومنها نحصل على دالة التجزيء Z على النحو الآتي:

$$(10.6) \quad z = \sum_s e^{E(s)/kT} = \text{مجموع عوامل بولتزمان جميعها}$$

وعليه، فإن دالة التجزيء Z تساوي مجموع عوامل بولتزمان كلها. ولكن، نظرًا إلى إمكانية وجود عدد لا نهائي للحالات المتاحة (s)، فليس من السهل دائمًا حساب المجموع في العلاقة (10-6)، خصوصًا إذا لم تتوافر صيغ بسيطة لطاقات تلك الحالات اللانهائية العدد. لكن قيم الحدود المتتالية في المجموع تتناقص باستمرار مع ارتفاع الطاقات، وعليه يمكن حساب عدد قليل من الحدود الأولى في المجموع، وإهمال الحدود الملازمة للحالات ذات الطاقات الأعلى كثيرًا من kT .

وتسمى الكمية Z دالة التجزيء، وهي مفيدة كثيرًا، حيث إنها مقدار ثابت لا يعتمد على أي حالات s لكنها تعتمد على درجة الحرارة. ولتفسير دالة التجزيء نفترض مرة أخرى أن الحالة الأرضية ذات طاقة تساوي صفرًا. وعليه، فإن معامل بولتزمان لهذه الحالة يساوي واحدًا. في حين تكون عوامل بولتزمان للحالات الأخرى (نوات الطاقات الموجبة) دومًا أقل من واحد، قليلًا أم كثيرًا، بالتناسب مع احتمالات تلك الحالات. إن دالة التجزيء تقوم أساسًا بتعداد عدد الحالات المتاحة للذرة، وإعطاء كل حالة وزنًا متناسبًا مع احتمالها. عند درجات حرارة منخفضة، فإن $Z \approx 1$ ، حيث إن عوامل بولتزمان للحالات المثيعة صغيرة جدًا، في حين أنه عند درجات حرارة مرتفعة، فإن Z تكون أكبر كثيرًا من واحد. وإذا حصلت إزاحة طاقات جميعها بقيمة E_0 ، فن دالة التجزيء تضرب في معامل فقط، إن هذا المعامل ($e^{-E_0/kT}$)، غير مهم، حيث يختصر عند إجراء حسابات الاحتمالات المختلفة.

السؤال 3.6: افترض أن ذرة افتراضية ذات حالتين فقط: حالة أرضية طاقتها صفر، وحالة مثيعة طاقتها م. (2 eV). ارسم منحني يمثل دالة التجزيء لهذا النظام بوصفها دالة من درجة الحرارة، واحسب عددًا دالة التجزيء عند درجات الحرارة الآتية: $T = 300,000 \text{ K}$ ، $T = 30,000 \text{ K}$ ، $T = 3000 \text{ K}$ ، $T = 300 \text{ K}$.

السؤال 4.6: قدر دالة التجزيء للنظام الافتراضي الممثل في الشكل (3.6)، ثم قدر احتمال وجود النظام في الحالة الأرضية.

السؤال 5.6: تخيل جسيمًا بثلاث حالات متاحة فقط، وطاقات هذه الحالات هي 0 ، -0.05 eV و 0.05 eV وهو في حالة اتزان حراري مع مستودع كبير عند درجة حرارة $T = 300 \text{ K}$.

(أ) احسب دالة التجزيء لهذا الجسيم.

(ب) احسب احتمال وجود الجسيم في كلٍّ من تلك الحالات الثلاث.

(ج) نظرًا إلى كون عملية قياس الطاقة نسبية، يمكن تعديل الطاقات الثلاث لتصبح 0 ، 0.05 eV و 0.1 eV .

أعد الحسابات للجزأين (أ) و(ب)، وبيّن مع التفسير الكميات التي تتغير والكميات التي لا تتغير.

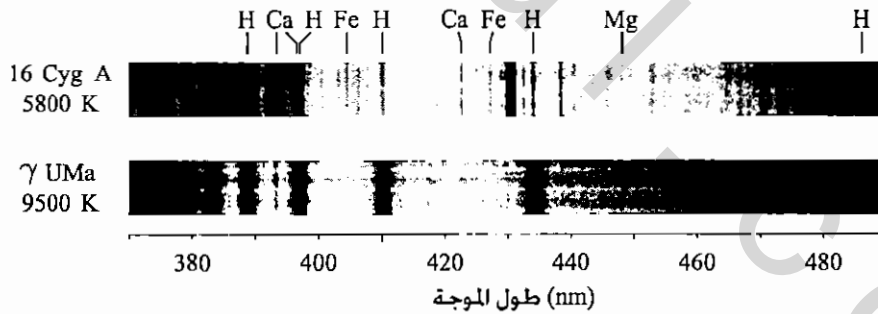
التهييج الحراري للذرات Thermal Excitation of Atoms

وتطبيقاً على عوامل بولتزمان، تتعامل مع ذرة هيدروجين في الغلاف الشمسي، حيث درجة الحرارة نحو 5800 K. (سنرى كيفية قياس درجات حرارة الشمس من الأرض في الفصول اللاحقة). نود مقارنة احتمال وجود الذرة في حالة متهيجة ما (S_2)، باحتمال وجودها في الحالة الأرضية (S_1). إن النسبة بين الاحتمالين يُعبر عنها بالعلاقة الآتية:

$$(11.6) \quad \frac{p(s_2)}{p(s_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-(E_2-E_1)/kT}$$

إن الفرق في الطاقة ($E_2 - E_1$) يساوي 10.2 eV، في حين أن الحد kT يساوي $(8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(5800 \text{ K}) = 0.50$. وبتعويض هذين الرقمين في المعادلة (11.6)، نجد أن النسبة بين الاحتمالين تساوي $e^{-20.4}$ تقريباً وتساوي 1.4×10^{-9} . إن هذا يعني أن لكل مليار ذرة في الحالة الأرضية يوجد في المتوسط، 1.4 ذرة في كل حالة من حالات الحالة المتهيجة الأولى، ونظراً إلى وجود أربع حالات للحالة المتهيجة الأولى، فإن عدد الذرات الكلي في الحالة المتهيجة الأولى، هو 5.6 لكل مليار ذرة في الحالة الأرضية.

ويمكن للذرات الموجودة في الغلاف الشمسي أن تمتص أشعة الشمس المنبعثة من الشمس نحو الأرض، وهي، فقط، تلك الأشعة ذات أطوال الأمواج التي تحدث انتقالات في الذرة لحالات أكثر تهييجاً. وعندما تكون ذرة الهيدروجين أصلاً في الحالة الأرضية، فإنها تمتص أطوال الأمواج الواقعة في سلسلة بالمر (Balmer Series)، وهي 656nm، 486nm و434nm، وهكذا، لذا، فإن أطوال الأمواج تلك تكون مفقودة جزئياً من ضوء الشمس الذي يصل إلينا على الأرض. وعند مرور شعاع ضوئي ضيق من أشعة الشمس على محزوزة حيود نلاحظ وجود خطوط معتمة عند أطوال الأمواج المفقودة (انظر الشكل 4.6)، وهناك أيضاً عدد آخر من الخطوط المعتمة ناتجة عن ذرات أخرى في الغلاف الشمسي كالحديد، والماغنسيوم، والصوديوم والكالسيوم. إن هذه الخطوط المعتمة جميعها تكافئ أطوال أمواج، تمتصها الذرات أو الأيونات التي تبدأ من الحالة الأرضية، أو من حالات متهيجة منخفضة الطاقة (أقل من 3 eV فوق الحالة الأرضية).



الشكل 4.6: صور لأطياف نجمين، الطيف العلوي لنجم شبيه بالشمس (في مجرة سغصن)، ذي درجة حرارة سطح 5800 K، ويلاحظ بوضوح خطوط امتصاص الهيدروجين، إضافة إلى خطوط امتصاص لعناصر أخرى. أما الطيف السفلي، فهو لنجم أكثر حرارة (دبر الكبير، في أورسامينجر)، حيث درجة حرارة سطحه 9500 K. عند درجات الحرارة العالية، وجزء كبير من ذرات الهيدروجين يكون في الحالة المتهيجة الأولى؛ لذا فإن خطوط امتصاص الهيدروجين تهيمن على خطوط امتصاص العناصر الأخرى.

إن خطوط بالمر تنتج فقط من ذرات هيدروجين نادرة جدًا، التي تهيج إلى مستويات طاقاتها أعلى من الحالة الأرضية بأكثر من 10 eV . (ذرة الهيدروجين في حالتها الأرضية لا تمتص أي ضوء مرئي). ونظرًا إلى أن خطوط بالمر أكثر هيمنة من خطوط الامتصاص الأخرى، لذا يعتقد أن ذرات الهيدروجين أكثر وفرة في الغلاف الشمسي من ذرات العناصر الأخرى⁽⁶⁰⁾.

السؤال 6.6: قدر احتمال وجود ذرة الهيدروجين، عند درجة حرارة الغرفة، في إحدى حالات تهيجها الأولى (نسبة إلى احتمال وجودها في الحالة الأرضية). تذكر أن الحالة المتهيجة الأولى متشعبة. ثم أعد الحسابات لذرة الهيدروجين في غلاف النجم (γUMa) الذي درجة حرارة سطحه 9500 K .

السؤال 7.6: إن جميع حالات ذرة الهيدروجين الظاهرة في الشكل 2.6 حالات متشعبة لمستويين إضافيين، حيث إن الإلكترون قد يوجد في حالتين زخم مغزلي مستقلتين، لكنها بالطاقة نفسها. أعد الحسابات التي أجريت في الكتاب على الاحتمال النسبي لوجود الذرة في الحالة المتهيجة الأولى، أخذًا في الحسبان التشعب الناتج عن الزخم المغزلي، وبيّن أن النتائج لا تتغير.

السؤال 8.6: تحتاج ذرة الهيدروجين إلى طاقة مقدارها 13.6 eV لتتحول إلى أيون موجب، بناءً على ذلك، قد تتوقع أن عدد ذرات الهيدروجين المؤينة في الغلاف الشمسي أقل من عدد الذرات في الحالة المتهيجة الأولى. على الرغم من ذلك، فقد بيّنا في نهاية الوحدة الخامسة، أن الجزء المؤين من ذرات الهيدروجين أكبر من ذلك كثيرًا، فهو ذرة واحدة مؤينة لكل $10,000$ ذرة غير مؤينة. فسر، لماذا لا تُعدّ هذه النتيجة تناقضًا، وبيّن لماذا تُعدّ غير صحيحة محاولة حساب الجزء المتأين من الذرات باستخدام الطرق التي عرضت في هذا الجزء من الوحدة السادسة.

السؤال 9.6: لقد حسبت نسبة الاحتمالات لوجود ذرة الهيدروجين في حالتين مختلفتين في المثال الرقمي الذي ورد في الكتاب. عند درجات حرارة منخفضة، كتلك التي استخدمت في المثال، فإن الاحتمال المطلق لوجود الذرة في الحالة المتهيجة الأولى يساوي الاحتمال النسبي لتلك الحالة مقارنة بالحالة الأرضية. لكن إثبات ذلك بطريقة رصينة يرافقه بعض الإشكالات؛ نظرًا إلى أن ذرة الهيدروجين لها عدد لا نهائي من الحالات.

(أ) قدر دالة التجزيء لذرة الهيدروجين عند درجة حرارة 5800 K ، بجمع عوامل بولتزمان للحالات جميعها التي تظهر في الشكل (2.6). (لتسهيل الحسابات، افترض طاقة الحالة الأرضية صفرًا، وعدّل الطاقات الأخرى بناءً على ذلك).

(ب) بيّن أنه في حالة أخذ جميع الحالات المرتبطة في المجموع، تصبح دالة التجزيء لا نهائية عند أي درجة حرارة باستثناء $T = 0$. (انظر الملحق أ الذي يبين البنية الكلية لمستويات طاقة ذرة الهيدروجين).

(ج) إن نصف قطر دالة الموجة للإلكترون في المستوى n لذرة الهيدروجين يساوي $a_0 n^2$ ، حيث a_0 نصف قطر بور، ويساوي $5 \times 10^{-11} \text{ m}$. بالعودة إلى معادلة (3.6)، بيّن أن الحد Pdv غير مهم لحالات n الكبيرة، وعليه، فإن نتائج الجزء (أ)، وليس نتائج الجزء (ب)، هي التي تعطي دالة التجزيء المقبولة. ناقش ذلك.

(60) لقد وضعت وصفة النجوم أول مرة من قبل Cecilia Payne عام 1924. وقد قصت القصة بجمال Philip and Phylis Morrison

السؤال 10.6: يمكن لجزيء الماء الاهتزاز بطرق مختلفة، لكن أسهل نوع من الاهتزازات التي يمكن إحداثها، هي أن تقترب ذرات الهيدروجين من بعضها أو يبتعد بعضها عن بعض، دون أن تستطيل الرابطة بين ذرتي الهيدروجين والأكسجين. إن الاهتزازات في هذه الحالة هي تقريباً توافقية، بتردد $4.8 \times 10^{13} \text{ Hz}$. وعلى نحو ما هو الحال لأي هزاز توافقية كمي، فإن مستويات الطاقة هي $\frac{1}{2}hf, \frac{3}{2}hf, \frac{5}{2}hf$ وهكذا، علمًا بأن هذه المستويات غير متشعبة.

(أ) احسب احتمال وجود جزيء الماء في الحالة الأرضية، واحتمال وجوده في أول حالتين متهيجتين، مفترضًا أن الجزيء في حالة اتزان حراري مع مستودع (الجو) عند درجة حرارة $T = 300 \text{ K}$ (ملحوظة: احسب Z بجمع أول عدد من عوامل بولتزمان حتى تصبح بقية العوامل مهملة).

(ب) أعد تلك الحسابات لجزيء الماء في حالة اتزانه حراريًا مع مستودع عند درجة حرارة $T = 700 \text{ K}$.

السؤال 11.6: تتوافر أربع حالات اصطفاف مغزلية مستقلة لنواة الليثيوم معرفة بالعدد الكمي m الذي يأخذ القيم $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2})$. عند وضع النواة في مجال مغناطيسي B تكون طاقتها $E = m\mu B$ حيث الثابت $\mu = 1.03 \times 10^{-7} \text{ eV/T}$. وفي تجربة بيرسل وباوند التي شرحت في الجزء (3.3)، فإن أعلى مجال مغناطيسي هو 0.63 T ودرجة الحرارة 300 K .

احسب احتمال وجود نواة الليثيوم في كل مستوى من المستويات المغزلية الأربعة تحت ظروف التجربة، ثم بين أنه لو عكس اتجاه المجال فجأة، فإن الاحتمالات ستتبع توزيع بولتزمان عند درجة حرارة $T = -300 \text{ K}$.

السؤال 12.6: تحتوي السحب الجزيئية الفضائية الباردة على جزيئات CN (سيانوجين). تقع الحالة الدورانية المتهيجة الأولى لهذا الجزيء، فوق الحالة الأرضية له بطاقة مقدارها $4.7 \times 10^{-4} \text{ eV}$ ، وفي الحقيقة توجد ثلاث حالات لها الطاقة نفسها. لقد بينت الدراسات التي أجريت عام 1941 على طيف الامتصاص لضوء النجوم المار من تلك السحب، وجود ثلاثة جزيئات في الحالات الثلاث الممثلة للحالة المتهيجة الأولى بمقابل كل عشرة جزيئات في الحالة الأرضية. ولتفسير ذلك، اقترح الفلكيون أن هذه السحب في حالة اتزان حراري مع مستودع ما عند درجة حرارة محددة. احسب درجة الحرارة تلك.

السؤال 13.6: عند درجات حرارة مرتفعة جدًا، (عند نشأة الكون)، يُعدّ البروتون والنيوترون حالتين مختلفتين للجسيم نفسه المسمى «نيوكليون»: (إن التفاعل الذي يحول البروتون إلى نيوترون أو العكس يتطلب امتصاص إلكترون أو بروتون أو نيوتريينو واحد، علمًا بأن هذه الجسيمات متوافرة بكثرة عند درجات الحرارة المرتفعة). ونظرًا إلى أن كتلة النيوترون أكبر من كتلة البروتون بمقدار $2.3 \times 10^{-30} \text{ kg}$ ، فإن طاقة النيوترون أعلى من طاقة البروتون بكمية طاقة مساوية لحاصل ضرب الفرق بين الكتلتين، ومربع سرعة الضوء (c^2). افترض أن النيوكليونات قبل زمن طويل، كانت في حالة اتزان حراري مع بقية الكون عند درجة حرارة $T = 10^{11} \text{ K}$.

احسب الجزء من النيوكليونات التي كانت على صورة بروتونات، والجزء الذي كان على صورة نيوترونات.

السؤال 14.6: استخدم معاملات بولتزمان، واشتق الصيغة الأسية لكثافة الغلاف الجوي ذي درجة الحرارة الواحدة، التي سبق أن اشتقت في السؤال (16.1) والسؤال (37.3). (ملحوظة: افترض أن النظام جزيء واحد، وافترض وجود حالتين اثنتين مختلفتين: الأولى l عندما يكون الجزيء عند سطح البحر، والثانية $2l$ عندما يكون الجزيء على ارتفاع Z من سطح البحر).

2.6 القيم المتوسطة Average Values

لقد شاهدنا في الجزء السابق، كيفية حساب احتمال وجود النظام في أي من حالاته المجهرية s ، على شريطة أن يكون النظام في حالة اتزان حراري مع مستودع عند درجة حرارة T . لقد عُبِّرَ عن هذا الاحتمال بالعلاقة الآتية:

$$(12.6) \quad P(s) = \frac{1}{Z} e^{-BE(s)}$$

حيث $\beta = \frac{1}{kT}$ والدالة الأسية معامل بولتزمان و Z دالة التجزيء، التي تعطي بمجموع معاملات بولتزمان على الحالات المتاحة كلها.

$$(13.6) \quad Z = \sum_s e^{-BE(s)}$$

وعلى افتراض، أننا غير مهتمين بمعرفة احتمالات وجود النظام في الحالات المتاحة جميعها، وأننا نرغب فقط في معرفة القيم المتوسطة لبعض صفات النظام، كالطاقة مثلاً، فهل توجد طريقة بسيطة لحساب هذا المتوسط؟ وإذا كان الأمر كذلك، فكيف تتم تلك الحسابات؟

مثال بسيط على ذلك، ولناخذ نظاماً مكوناً من ذرة لها ثلاث حالات متاحة فقط: حالة أرضية طاقتها صفر، وحالة ثغية طاقتها 4 eV ، وحالة ثالثة طاقتها 7 eV .

وفي حقيقة الأمر، يوجد لدينا خمس ذرات. عند لحظة ما، توجد ذرتان منها في الحالة الأرضية، وذرتان أخريان في الحالة الثانية، والذرة الأخيرة في الحالة الثالثة. (انظر الشكل (5.6)).

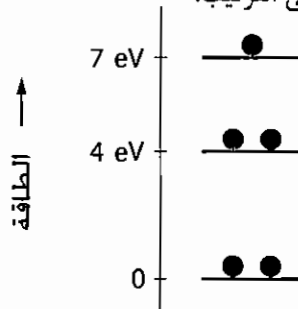
السؤال الآن: ما متوسط الطاقة للذرات جميعها؟ للإجابة عن هذا السؤال، نجمع الطاقة الكلية، ثم نقسم على عدد الذرات لحساب متوسط الطاقة.

$$(14.6) \quad \bar{E} = \frac{(0\text{eV}) \cdot 2 + (4\text{eV}) \cdot 2 + (7\text{eV}) \cdot 1}{5} = 3\text{eV}.$$

لكن هناك طريقة أخرى لتلك الحسابات، فبدلاً من جمع البسط، ومن ثم قسمته على المقام (5) نكتب المعادلة بالطريقة الآتية:

$$(15.6) \quad \bar{E} = (0\text{eV}) \cdot \frac{2}{5} + (4\text{eV}) \cdot \frac{2}{5} + (7\text{eV}) \cdot \frac{1}{5} = 3\text{eV}.$$

وبلاحظ من المعادلة (15.6) أن كل طاقة محتملة، قد ضربت في احتمال وجود الذرة في المستوى ذي الطاقة المعنية، ثم جمع هذه الحدود للحصول على القيمة المتوسطة، علمًا بأن تلك الاحتمالات هي $(\frac{1}{5}, \frac{2}{5}, \frac{2}{5})$ للمستويات: الأول، والثاني، والثالث على الترتيب.



الشكل 5.6: خمس ذرات افتراضية موزعة على ثلاث حالات مختلفة.

ويمكن تطبيق هذا المثال على صيغة بطريقة غير صعبة، فلو افترضنا وجود عدد كبير من الذرات N في النظام، وأن عدد الذرات في أي حالة (s) هو $N(s)$ ، عندها يكون متوسط الطاقة على النحو الآتي:

$$(16.6) \quad \bar{E} = \frac{\sum_s E(s)N(s)}{N} = \sum_s E(s) \frac{N(s)}{N} = \sum_s E(s)P(s).$$

حيث $P(s)$ احتمال وجود الذرة في الحالة (s) ، ومن ثم، فإن القيمة المتوسطة للطاقة هي مجموع حاصل ضرب الطاقات باحتمالاتها. وباستخدام المعادلة (12.6)، التي تعطي الاحتمال للأنظمة في الميكانيكا الإحصائية، تصبح القيمة المتوسطة على النحو الآتي:

$$(17.6) \quad \bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_s E(s) e^{-\beta E(s)}$$

وبلاحظ من المعادلة (13.6)، أن المجموع يشبه دالة التجزئة مع وجود معامل جديد $E(s)$ في كل حد من تلك الحدود⁽⁶¹⁾.

ويمكن حساب القيمة المتوسطة لأي متغير للنظام بالطريقة نفسها، لنفترض أن المتغير المعني الآن هو X الذي قيمته $X(s)$ في الحالة (s) ، عندها تكون القيمة المتوسطة للمتغير X معطاة بالعلاقة الآتية:

$$(18.6) \quad \bar{X} = \sum_s X(s)P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s) e^{-\beta E(s)}$$

ومن الصفات الجيدة للقيمة المتوسطة، أنها تجميعية، فمثلاً القيمة المتوسطة للطاقة الكلية لجسمين، هي مجموع القيم المتوسطة لطاقتهما. إن هذا يمكننا من حساب القيمة المتوسطة للطاقة الكلية لمجموعة من الجسيمات المتماثلة، والمستقلة من القيمة المتوسطة للطاقة للجسيم الواحد، وذلك بضرب تلك القيمة المتوسطة في عدد الجسيمات الموجودة في المجموعة.

$$(19.6) \quad U = N\bar{E}$$

حيث U متوسط الطاقة الكلية للمجموعة، و N عدد الجسيمات الموجودة في المجموعة، و \bar{E} متوسط الطاقة للجسيم الواحد. وتشبه هذه الطريقة إلى حد كبير، طريقة تقسيم النظام إلى جسيم واحد، ومستودع يحتوي الجسيمات المتبقية. لذا، إذا كان المطلوب معرفة الطاقة الكلية للنظام الكامل، نركز أولاً على جسيم واحد من النظام، ونعدّ ما تبقى من الجسيمات مجتمعة مستودعاً كبيراً، وبمجرد معرفة القيمة المتوسطة لأي كمية فيزيائية معينة لذلك الجسيم، نقوم بضرب تلك القيمة المتوسطة في عدد الجسيمات N الموجودة في النظام، ونحصل بذلك على الكمية الفيزيائية الكلية للنظام.

إن الكمية U في المعادلة (19.6)، هي القيمة المتوسطة لطاقة النظام الكلي. وعندما يكون هذا النظام الكبير في حالة اتصال حراري بجسم آخر، فإن القيمة اللحظية للكمية U تتذبذب حول قيمتها المتوسطة، وفي حالة كون عدد الجسيمات N كبيراً للغاية، فإن تلك التذبذبات تكون مهملة في العادة. والسؤال (17.6) يتناول كيفية حساب حجم تلك التذبذبات.

(61) في هذه الوحدة، مجموعة الأنظمة التي نأخذ متوسطها هي مجموعة افتراضية. عناصر تلك المجموعة تتبع توزيع بولتزمان للاحتمالات عليها. وتسمى هذه المجموعة الافتراضية من الأنظمة التجمع الكانوني. في الوجدتين الثانية والثالثة تعاملنا مع أنظمة معزولة، حيث كان احتمال الحالات جميعها المسموح بها لها الاحتمال نفسه. وتسمى مثل هذه المجموعة الافتراضية من الأنظمة بهذا الاحتمال غير المهم التجمع الكانوني المجهري.

السؤال 15.6: افترض وجود 10 ذرات بريميوم، أربع منها بطاقة 0 eV ، وثلاث منها بطاقة 1 eV واثنتان بطاقة 4 eV وواحدة بطاقة 6 eV. احسب:

- (أ) متوسط الطاقة للذرات العشر، وذلك بجمع جميع طاقاتها، ثم قسمتها على 10.
 (ب) احتمال أن تكون طاقة الذرة طاقة معينة «E» قيم الطاقات الأربع كلها.
 (ج) متوسط الطاقة مرة أخرى باستخدام الصيغة، $\bar{E} = \sum_s E(s)P(s)$.

السؤال 16.6: أثبت أن متوسط الطاقة لأي نظام في حالة اتزان حراري مع مستودع عند درجة حرارة T يُعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

حيث $\beta = 1/kT$ إن هذه الصيغة مفيدة جداً عندما تعطي دالة التجزيء بصيغة صريحة.

السؤال 17.6: إن أكثر القياسات شيوعاً لتذبذب مجموعة من الأعداد عن متوسطها، هو الانحراف المعياري، الذي يعرف على النحو الآتي:

(أ) الانحراف في الطاقة عن الطاقة المتوسطة، ΔE_i ، لكل ذرة من الذرات الخمس المبينة في الشكل (5.6)، الذي يعطى بالعلاقة $(\Delta E_i = E_i - \bar{E}, i = 1, 2, \dots, 5)$.

(ب) احسب متوسط مربع الانحرافات الخمسة $(\Delta E_i)^2$ ، ومن ثم احسب الجذر التربيعي لهذا المتوسط. يطلق على هذه الكمية اسم جذر متوسط المربع (rsm) للانحرافات. سمّ هذه الكمية، وهل تعطي σ_E قياساً معقولاً لتباعد القيم المختلفة عن المتوسط؟

(ج) أثبت أن مربع الانحراف المعياري يعطى بصورة عامة من الصيغة

$$\sigma_E^2 = \overline{E^2} - (\bar{E})^2$$

وهذا يعني أن مربع الانحراف المعياري هو متوسط المربعات مطروحاً منه مربع المتوسطات. إن هذه الصيغة بوجه عام تمثل أسهل الطرق لحساب الانحراف المعياري.

(د) تحقق من الصيغة المعطاة في (ج) مستخدماً النظام المكون من خمس ذرات، والمبين في الشكل 5.6.

السؤال 18.6: أثبت أن القيمة المتوسطة لمربع الطاقات $\overline{E^2}$ لأي نظام في حالة اتزان حراري مع مستودع عند درجة حرارة T يُعبر عنها بالعلاقة الآتية:

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

ثم استخدم هذه النتيجة ونتائج السؤالين السابقين لاشتقاق صيغة للانحراف المعياري للطاقة σ_E ، بدلالة السعة الحرارية للنظام، C المعطاة بالعلاقة $C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$ ، علماً بأن النتيجة المتوقعة هي:

$$\sigma_E = kT \sqrt{C/k}$$

السؤال 19.6: استخدم نتيجة السؤال (18.6) للحصول على صيغة للانحراف المعياري في الطاقة لنظام مكون من عدد N من الهزازات التوافقية المتماثلة (كجوامد أينشتاين) عند درجة حرارة مرتفعة، ومن ثم قسم النتيجة على متوسط طاقة النظام للحصول على قياس للتذبذب الجزئي في الطاقة. احسب هذا الجزء للحالات الآتية: $N=1, 10^4, 10^{20}$ ، وناقش النتائج.

البارامغناطيسية Paramagnetism:

تطبيقاً على هذه الطرق، سنعيد اشتقاق بعض النتائج التي سبق أن اشتققناها في الجزء الثالث من الوحدة الثالثة، المتعلقة ببارامغناطيس مثالي ذي حالتين فقط. ونذكر هنا أن أي عزم مغناطيسي موجود في نظام بارامغناطيسي مثالي، يمكن أن يوجد في إحدى الحالتين الآتيتين: حالة «علوية» بطاقة $(-\mu B)$ ، وحالة «سفلية» بطاقة (μB) . (حيث B قيمة المجال المغناطيسي الخارجي المطبق على العزم المغناطيسي، وأن مسقط العزم المغناطيسي في اتجاه المجال $\pm \mu$). إن دالة التجزيء لعزم مغناطيسي واحد يُعبر عنها بالعلاقة الآتية:

$$(20.6) \quad Z = \sum_s e^{-\beta E(s)} = e^{+\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} = 2 \cosh(\beta\mu B)$$

وعليه، فإن احتمال وجود العزم المغناطيسي في الحالة العلوية هو:

$$(21.6) \quad P \uparrow = \frac{e^{+\beta\mu B}}{Z} = \frac{e^{+\beta\mu B}}{2 \cosh(\beta\mu B)}$$

في حين أن احتمال وجوده في الحالة السفلية يعبر عنه على النحو الآتي:

$$(22.6) \quad P \downarrow = \frac{e^{-\beta\mu B}}{Z} = \frac{e^{-\beta\mu B}}{2 \cosh(\beta\mu B)}$$

وعلى نحو ما هو متوقع، فإن مجموع هذين الاحتمالين يساوي واحدًا. ويعبر عن متوسط الطاقة للعزم المغناطيسي بالعلاقة:

$$(23.6) \quad \begin{aligned} \bar{E} &= \sum_s E(s)P(s) = (-\mu B)P_{\uparrow} + (+\mu B)P_{\downarrow} = -\mu B (P_{\uparrow} - P_{\downarrow}) \\ &= -\mu B \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{2 \cosh(\beta\mu B)} = -\mu\beta \tanh(\beta\mu B) \end{aligned}$$

وعليه، فإن الطاقة الكلية U لمجموعة N من العزوم المغناطيسية تصبح على النحو الآتي:

$$(24.6) \quad U = -N\mu\beta \tanh(B\mu\beta)$$

ويتفق هذا مع النتيجة الممثلة بالمعادلة (31.3). وكنا قد بذلنا مجهوداً كبيراً للحصول على النتيجة (31.3)، في الجزء الثالث من الوحدة الثالثة، حيث بدأنا بالصيغة التوافقية الصحيحة للتعددية، واستخدمنا تقريب ستيرلنج لتبسيط الإنتروبي، ومن ثم فاضلنا المعادلة، واستخدمنا الكثير من الجبر لكتابة الطاقة الكلية بدلالة درجة الحرارة. في حين أن كل ما احتجنا إليه في هذه الوحدة هو معاملات بولتزمان للحصول على النتيجة نفسها.

باستخدام نتيجة السؤال (16.6) يمكن حساب متوسط الطاقة بتفاضل Z بالنسبة للمتغير β ، وبعدها

$$(25.6) \quad \bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad \text{نضرب المشتقة في الكمية} \left[-\frac{1}{Z}\right]$$

ونتحقق من صحة هذه العلاقة لنظام بارامغناطيسي ذي حالتين:

$$(26.6) \quad \bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} 2 \cosh(\beta\mu B) = -\frac{1}{Z} (2\mu\beta) \sinh(\beta\mu B) = -\mu\beta \tanh(\beta\mu B)$$

ومتقال على ذلك، نحسب القيمة المتوسطة للعزم المغناطيسي في اتجاه المجال المغناطيسي B :

$$(27.6) \quad \overline{\mu_z} = \sum_s \mu_z(s) P(s) = (+\mu) P_{\uparrow} + (-\mu) P_{\downarrow} = \mu \tanh(\beta \mu B)$$

وعليه، فإن التمعنط الكلي للنظام يصبح على النحو الآتي:

$$(28.6) \quad M = N \overline{\mu_z} = N \mu \tanh(\beta \mu B)$$

وهذه النتيجة أيضًا تتفق مع النتيجة التي حصلنا عليها سابقًا، والممثلة بالمعادلة (32.3).

السؤال 20.6: يتعلق هذا السؤال بمجموعة مكونة من عدد N من الهزازات التوافقية المتماثلة (ربما أحد جوامد أينشتاين، أو الاهتزازات الداخلية لجزيء من الغاز) عند درجة حرارة T . وعلى نحو ما هو الحال في الجزء الثاني من الوحدة الثانية، فإن الطاقات المتاحة لكل هزاز هي $0, hf, 2hf, 3hf$ وهكذا.

(أ) أثبت مستخدمًا القسمة الطويلة أن

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

ما قيم x التي تؤدي إلى مجموع محدود (لا نهائي)؟

(ب) احسب دالة التجزيء لهزاز توافقي منفرد، واستخدم نتيجة الفرع (أ) لتبسيط الجواب أكثر ما يمكن.

(ج) مستخدمًا الصيغة (25.6)، أوجد تعبيرًا لمتوسط طاقة هزاز توافقي منفرد عند درجة حرارة T ، وبسط النتيجة قدر الإمكان.

(د) ما الطاقة الكلية لنظام مكون من عدد N من الهزازات التوافقية عند درجة الحرارة T ؟ يجب أن تتفق النتيجة مع نتيجة السؤال (25.3).

(هـ) احسب السعة الحرارية لهذا النظام، وتحقق من أنها تتفق مع القيم المتوقعة، عندما تؤول درجة الحرارة للصفر أو عندما تصبح لا نهائية.

السؤال 21.6: في حقيقة الأمر، إن معظم الهزازات ليست هزازات توافقية تمامًا، ولهزاز كمي، فإن ذلك يعني أن الفرق في الطاقة بين المستويات المتتالية ليس ثابتًا، حيث يعبر عن مستويات اهتزازات جزيء الهيدروجين بدقة أعلى، بالعلاقة التقريبية الآتية:

$$E_n \approx \varepsilon(1.03n - 0.03n^2) \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

حيث ε الفرق في الطاقة بين أقل مستويين طاقة. ومن ثم فإن المستويات يقترب بعضها من بعض مع ارتفاع الطاقة (هذه الصيغة دقيقة بصورة معقولة لغاية $n=15$ ولقيم $n > 15$ ، يلاحظ أن الطاقة تقل مع زيادة n ، في واقع الأمر لمثل تلك الحالات، فإن الجزيء ينفصل إلى ذرات منفصلة، عندها لا يكون هناك مستويات منفصلة للظلام). مستخدمًا جهاز حاسوب، احسب دالة التجزيء، والطاقة المتوسطة والسعة الحرارية للنظام اعتمادًا على مستويات الطاقة التقريبية، ومتضمنًا المستويات جميعها لغاية $n \approx 15$. وتحقق من كيفية تغير النتائج، عندما تتضمن الحسابات عددًا أقل من المستويات، وارسم السعة الحرارية بوصفها دالة من kT/ε ، وقارن الشكل بنتائج الهزاز التوافقي ذي المستويات المتساوية المتباعد، وقارنه أيضًا بالجزء المتعلق بالاهتزازات في المنحنى المعطى بالشكل (13.1).

السؤال 22.6: يمكن للجسيمات المغناطيسية المنفردة، في معظم المواد البارامغناطيسية، الوجود في أكثر من حالتين مستقلتين (اصطفافات). ويعتمد عدد الحالات المستقلة على العدد الكمي "z" للجسيم المغناطيسي، ويجب أن يكون من مضاعفات العدد (1/2). فمثلاً إذا كان $z=1/2$ ، فإن هناك حالتين مستقلتين فقط على نحو ما سبق في النص أعلاه، وعلى نحو ما ورد أيضاً في الجزء (3.3). وبصورة أكثر عمومية، فإن القيم المسموح بها لمركبة العزم المغناطيسي في اتجاه z (اتجاه المجال) هي:

$$\mu_z = -j\delta_\mu, (-j+1)\delta_\mu, \dots, (j-1)\delta_\mu, j\delta_\mu$$

حيث δ_μ كمية ثابتة مساوية للفرق في μ_z لحالتين متتاليتين. (عندما يكون الزخم الزاوي للجسيم ناتجاً فقط عن الزخم المعزلي للإلكترون، فإن δ_μ تكون ضعف ماغنتون بور، وعند مساهمة الزخم الزاوي المداري، فإن δ_μ تكون مختلفة نوعاً ما، ولكنها قريبة في المقدار، أما لنواة الذرة، فإن δ_μ تكون أقل من ذلك بألف مرة). بناءً على ذلك، فإن عدد الحالات المتاحة يساوي $(2j+1)$ ، وعند تطبيق مجال مغناطيسي B في اتجاه z، فإن الطاقة المغناطيسية للجسيم (بإهمال التفاعلات بين العزوم المغناطيسية) هي $(-\mu_z B)$.

(أ) أثبت المتطابقة الآتية لمجموع سلسلة هندسية نهائية الحدود:

$$1+x+x^2+\dots+x^n = \frac{1-x^{n+1}}{1-x}$$

(ملحوظة: أثبت هذه العلاقة، بالاستنباط، بحيث نأخذ $n=1$ و 2 ثم n ، أو بكتابة السلسلة بوصفها بيت سلسلتين لا نهائيتين، مستخدماً نتيجة السؤال (20.6) أ).

(ب) بين أن دالة التجزئ لجسيم مغناطيسي منفرد يُعبر عنها بالعلاقة:

$$z = \frac{\sinh\left[b\left(j+\frac{1}{2}\right)\right]}{\sinh \frac{b}{2}}$$

حيث $b = \beta\delta_\mu B$

(ج) بين أن التمعنط الكلي لنظام مكون من N جسيم يُعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$M = N\delta_\mu \left[\left(j+\frac{1}{2}\right) \coth\left[b\left(j+\frac{1}{2}\right)\right] - \frac{1}{2} \coth \frac{b}{2} \right]$$

وارسم الكمية $M/N\delta_\mu$ مع b لعدد قليل من قيم z المختلفة.

(د) بين أن التمعنط يتصرف، على نحو ما هو متوقع، عندما تؤول T إلى الصفر.

(هـ) بين أن التمعنط يتناسب مع $\left(\frac{1}{T}\right)$ (قانون كوري)، عندما تكون T كبيرة.

(بين أن $\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} \dots$ لقيم $x \ll 1$).

(و) بين أن نتائج الفرع (ج) لحالة $z=1/2$ هي الصيغة نفسها التي اشتقت في الكتاب للبارامغناطيس ذي الحالتين فقط.

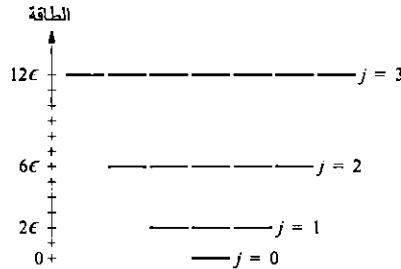
دوران الجزيئات ثنائية الذرات Rotation of Diatomic Molecules

نتناول هنا تطبيقاً آخر على معاملات بولتزمان، والقيم المتوسطة، وهذا التطبيق يتناول الحركة الدورانية لجزيء ثنائي الذرات (الجزيء معزول كما هي الحال في الغازات المثالية قليلة الكثافة). إن طاقة الحركة الدورانية طاقة مكتمة (انظر الملحق أ لتفاصيل أكثر). ويعبر عن الطاقات الدورانية المتاحة لجزيء ثنائي الذرات مثل جزيء CO أو HCl بالعلاقة الآتية:

$$E(j) = j(j+1)\epsilon \quad (29.6)$$

حيث j عدد صحيح، ويأخذ القيم 0، 1، 2 وهكذا، و ϵ ثابت يتناسب عكسياً مع عزم القصور الذاتي للجزيء. إن عدد الحالات المتشعبة للمستوى ذي العدد الكمي j يساوي $(2j + 1)$ ، على نحو ما هو مبين في الشكل (6.6) علماً بأننا نتعامل مع جزيء مكون من ذرتين مختلفتين.

الشكل 6.6: مخطط مستوى الطاقة للحالات الدورانية لجزيء ثنائي الذرات.

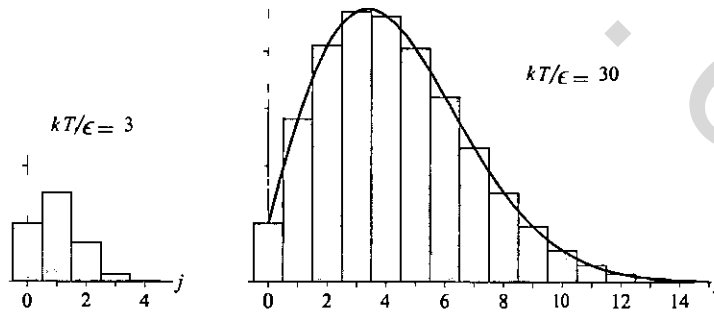


وتكون دالة التجزيء الدورانية عند الجمع على مستويات الطاقة المعطاة بالعلاقة (29.6)، على النحو الآتي:

$$(30.6) \quad Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j + 1) e^{-E(j)/kT} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j + 1) e^{-j(j+1)\epsilon/kT}$$

ويمثل الشكل (7.6) هذا المجموع بوصفه مساحة تحت رسم بياني عمودي، ولسوء الحظ، لا يمكن حساب هذا المجموع بدقة، وعلى صورة صيغة مغلقة، لكن يمكن حسابه عددياً عند أي درجة حرارة T . والأفضل من ذلك، هو تحويل هذا المجموع إلى تكامل ليعطي نتائج بسيطة.

ولتكوين إحساس لما سبق، نستخدم بعض الأرقام، فمثلاً ϵ الثابت الذي يحدد مقياس الطاقة للتهيجات الدورانية، لا يزيد عادة على جزء صغير من واحد eV . فمثلاً لغاز CO فإن ϵ تساوي $0.00024 eV$ ، وعليه فإن $\epsilon/k = 2.8 K$. وعادة نهتم بدرجات حرارة أعلى كثيراً من kT/ϵ ، وعليه، فإن $kT \gg 1$. وفي هذه الحالة، فإن عدد الحدود التي تسهم بأهمية في دالة التجزيء يكون كبيراً، وعليه فإنه من الممكن، وبتقريب جيد أن يُستبدل بالرسم البياني العمودي المنحني المتصل، عند ذلك تكون دالة التجزيء، تساوي المساحة تحت هذا المنحني تقريباً، التي يُعبر عنها بالتكامل الآتي:



الشكل 7.6: رسم بياني عمودي، لمجموع دالة التجزيء عند درجتين مختلفتين. عند درجات حرارة مرتفعة، يقرب المجموع بالمساحة تحت المنحني المتصل.

(لحساب التكامل، نعوض $\frac{\epsilon}{kT}$ بـ $x = j(j+1)$ هذه النتيجة، أي التكامل دقيقة لدرجات الحرارة العالية، وتكهن $Z_{rot} > 1$ ، وعلى نحو ما هو متوقع، فإن دالة التجزيء، تزداد بزيادة درجة الحرارة. ولجزيء CO عند درجة حرارة الغرفة، فإن Z_{rot} تكون أكبر قليلاً من 100 (انظر السؤال 23.6).

$$\text{B1.6)} \quad Z_{rot} \approx \int_0^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\epsilon/kT} dj = \frac{kT}{\epsilon} \quad (\text{عندما } kT \gg \epsilon)$$

وبالاستمرار في استخدام تقريب درجة الحرارة العالية، واستخدام المعادلة (25.6)، نجد القيمة المتوسطة للطاقة الدورانية للجزيء على النحو الآتي:

$$\text{B2.6)} \quad \bar{E}_{rot} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -(\beta\epsilon) \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta} = kT \quad (\text{عندما } kT \gg \epsilon)$$

إن هذه النتيجة تتفق وتنبؤات نظرية التجزيء المتساوي، نظرًا إلى أن للجزيء ثنائي الذرات درجتي حرية دورانية، وبتفاضل \bar{E} بالنسبة لدرجة الحرارة T ، نحصل على مساهمة هذه الطاقة في السعة الحرارية، وهي k لكل جزيء، وهذا يتفق مع نظرية التجزيء المتساوي.

عند درجة الحرارة المنخفضة، يتنبأ القانون الثالث، بأن السعة الحرارية تساوي صفرًا، وهي حقيقة تساوي صفرًا، ويمكن الاستنتاج أيضًا من المعادلة الصحيحة (30.6). (انظر السؤال 26.6).

الآن ندرس جزيئًا مكونًا من ذرتين متماثلتين، كجزيء الأكسجين أو النيتروجين. الفارق الأساسي بين هذه الجزيئات، والجزيئات ذوات الذرتين المختلفتين، أن عدد المستويات المتاحة الآن، هي نصف عددها للحالة الأولى؛ وذلك لأن تدوير الجزيء بزاوية 180° ، لا يغير من وضعه الفراغي، ولدرجات الحرارة العالية، يؤخذ ذلك في الحسبان بقسمة دالة التجزيء على 2، وعليه، تصبح دالة التجزيء على النحو الآتي:

$$\text{33.6)} \quad Z_{rot} \approx \frac{kT}{2\epsilon} \quad (\text{ذرات مماثلة تماما } kT \gg \epsilon)$$

المعامل $(1/2)$ يختصر عند حساب الطاقة المتوسطة للنظام؛ لذا فإنه لا يؤثر في السعة الحرارية. لكن عند درجات الحرارة المنخفضة، فإن الأمور تزداد تعقيدًا، ويجب أن نحدد تمامًا الحدود التي يمكن إهمالها في دالة التجزيء معادلة (30.6).

عند الضغوط العادية، فإن الغازات ثنائية الذرة كلها باستثناء الهيدروجين، تتحول إلى سائل قبل وصول درجات الحرارة المنخفضة تلك بكثير. وسيُتطرق إلى تصرف الهيدروجين عند درجات حرارة منخفضة في السؤال (30.6).

السؤال 23.6: تعطى قيمة الثابت ϵ لجزيء أول أكسيد الكربون CO، بالقيمة 0.00024 eV . (تقاس هـ القيمة باستخدام مطيافية الأمواج الميكرووية، وذلك بقياس تردد الأمواج المطلوبة لنقل الجزيء إلى حالة دورانية متهيجة أعلى). احسب دالة التجزيء الدورانية للجزيء CO عند درجة حرارة الغرفة، أولاً باستخدام الصيغة الدقيقة (30.6)، ثم باستخدام الصيغة التقريبية (31.6).

السؤال 24.6: تعطى قيمة الثابت ϵ لجزيء الأكسجين O_2 بالقيمة 0.00018 eV . قَدِّر دالة التجزيء للجزيء O_2 عند درجة حرارة الغرفة.

السؤال 25.6: يمكن استخدام التحليل الذي استخدم في هذه الأجزاء في دراسة الجزيئات الخطية متعددة الذرات، التي لا يمكنها الدوران حول محور تماثلها. ومثال على ذلك جزيء ثاني أكسيد الكربون CO_2 ، وثابت طاقته $\epsilon = 0.000049 \text{ eV}$. احسب دالة التجزيء الدورانية للجزيء CO_2 عند درجة حرارة الغرفة. (ترتيب الذرات في CO_2 هو OCO وذرتا الأكسجين متماثلتان).

السؤال 26.6: إن كل حد في دالة التجزيء الدورانية (المعادلة 30.6)، يكون أصغر كثيرًا من الحد الذي يسبقه، عند درجات الحرارة المنخفضة $\epsilon \ll kT$ ، ونظرًا إلى أن الحد الأول لا يعتمد على درجة الحرارة، قطع المجموع بعد الحد الثاني، واحسب دالة التجزيء، ومتوسط الطاقة والسعة الحرارية تقريبًا. وحافظ دائمًا على أكبر حد يعتمد على درجة الحرارة في حساباتك. هل تتفق نتائجك مع القانون الثالث للديناميكا الحرارية؟ ارسم تصرف السعة الحرارية مع درجة الحرارة، واصلًا بين صيغتها عند درجات الحرارة العالية، ودرجات الحرارة المنخفضة.

السؤال 27.6: استخدم جهاز حاسوب، واحسب دالة التجزيء (30.6) عددًا، ثم ارسم النتيجة بوصفها دالة من kT/ϵ . استخدم عددًا كافيًا من الحدود للتحقق من أن المجموع قد توقف تقريبًا عن الزيادة، ثم بيّن أن اختريب في المعادلة (31.6) يعطي قيمًا أقل بقليل، وقدّر قيمة النقصان الناتج عن التقريب. فسر الاختلاف بالعودة إلى الشكل (7.6).

السؤال 28.6: استخدم جهاز حاسوب، لجمع دالة التجزيء الدورانية (المعادلة 30.6) جبريًا محتفظًا بالحدود لغاية $j = 6$ ، ثم احسب متوسط الطاقة والسعة الحرارية لقيم (kT/ϵ) في المجال 0-3. هل تعتقد أنك حافظت على عدد كافٍ من الحدود في Z ، لتحصل على نتائج دقيقة في هذا المجال من درجات الحرارة؟ **السؤال 29.6:** على الرغم من أن جزيء الهيدروجين H_2 يتكون من ذرتين متماثلتين، فإن جزيء HD يتكون من ذرتين غير متماثلتين: إحداهما الهيدروجين العادي والثانية ذرة ديوتيريوم (هيدروجين ثقيل ^2H). ونظرًا إلى صغر عزم القصور الذاتي للجزيء HD ، فإن ثابت الطاقة ϵ يأخذ قيمة كبيرة نوعًا ما $\epsilon = 0.0057 \text{ eV}$. عند أي درجة حرارة تقريبًا، نتوقع أن تبدأ السعة الحرارية لغاز من جزيئات HD بالتناقص، على نحو ملحوظ، دون القيمة الثابتة التي تتنبأ بها نظرية التجزيء المتساوي؟

سؤال 30.6: سندرس في هذا السؤال تصرف الهيدروجين العادي H_2 عند درجات حرارة منخفضة. إن ثابت الطاقة لجزيء $\epsilon_{\text{H}_2} = 0.0076 \text{ eV}$ ، على نحو ما أشير إليه أيضًا في هذا الجزء، فإن نصف الحدود فقط في دالة التجزيء الدورانية المعطاة بالمعادلة (30.6)، تؤخذ في الحسبان، وبدقة أكثر تحدد المجموعة المسموح بها من قيم j من أوضاع الزخم المغزلي لنواتي الذرتين. وهناك أربعة أوضاع مستقلة للزخم المغزلي: واحدة مصنفة بالحالة الأحادية، وثلاث حالات أخرى مصنفة بالحالة الثلاثية. نظرًا إلى أن الفترة الزمنية المطلوبة لتحول الجزيء من الحالة الأحادية إلى الحالة الثلاثية أو العكس طويلة، يمكن دراسة صفات لنوعين من الجزيئات باستقلالية بعضها عن بعض. ويطلق على الحالة الأحادية اسم الباراهيدروجين، وعلى الحالة الثلاثية اسم أورثوهيدروجين.

(أ) إن الحالات الدورانية ذات قيم j الزوجية، هي الوحيدة المسموحة لجزيء الباراهيدروجين⁽⁶²⁾.

(62) لمن درس ميكانيك الكم، فالسبب أن دوال الأمواج ذات القيم الزوجية من j متماثلة، حيث لا تتغير باستبدال $(\vec{r} \rightarrow -\vec{r})$ الذي يكافئ استبدال نواتين، في حين أن دوال الأمواج ذات القيم الفردية من j غير متماثلة تحت هذا الاستبدال. إن نواتي الهيدروجين (بروتونين) هما فيرميونات؛ لذا فإن دالة الموجة الكلية لهما غير متماثلة تحت استبدالهما، الحالة الأحادية $(\uparrow - \downarrow)$ غير متماثلة من حيث الزخم المغزلي، وعليه يجب أن تكون دالة الموجة الفضائية متماثلة. في حين أن الحالة الثلاثية $(\uparrow + \downarrow)$ متماثلة.

احسب دالة التجزيء الدورانية مستخدماً جهاز حاسوب، تمامًا على نحو ما تم في السؤال (28.6)، ثم احسب الطاقة المتوسطة والسعة الحرارية، وارسم السعة الحرارية بوصفها دالة من $(kT/\epsilon)^{(63)}$.

(ب) إن الحالات الدورانية ذات قيم z الفردية، هي الوحيدة المسموحة لجزيء الأورثوهيدروجين. أعد الحسابات في الجزء (أ) لجزيء الأورثوهيدروجين.

(ج) عند درجات الحرارة العالية، حيث يكون عدد الحالات ذات الزوجية يساوي عدد الحالات ذات z الفردية، أي عينة من غاز الهيدروجين تتكون عادة من خليط $(1/4)$ ، ربعه باراهيدروجين وثلاثة أرباعه $(3/4)$ ، أورثوهيدروجين، ويطلق على هذا الخليط اسم الهيدروجين العادي. افترض أن هيدروجيناً عابثاً يُؤد إلى درجات حرارة منخفضة، دون السماح لأوضاع الزخم المغزلي بالتغيير، ارسم السعة الحرارية الدورانية للخليط بوصفها دالة من درجة الحرارة. عند أي درجة حرارة، تصبح السعة الحرارية نصف قيمتها عند درجات الحرارة العالية $(k/2)$ لكل جزيء؟

(د) لنفترض الآن أن كمية من الهيدروجين بُردت بوجود عامل مساعد، يساعد على جعل الزخم المغزلي للنوى قادراً على تغيير اصطفاؤه باستمرار. الآن جميع الحدود الزوجية والفردية معها في دالة التجزيء المسموح بها، لكن يجب احتساب كل حد فردي ثلاث مرات بسبب التشعب للحالات المرافقة للحدود الفردية. احسب دالة التجزيء الدورانية، متوسط الطاقة والسعة الحرارية للنظام، ومن ثم ارسم السعة الحرارية بوصفها دالة من (kT/ϵ) .

(هـ) هناك تسعة أوضاع زخم مغزلي نووي لجزيء الديتيريوم D_2 : ستة منها متماثلة وثلاثة غير متماثلة. وتعرف الأوضاع المتماثلة باسم «أورثو»، وأما الأوضاع غير المتماثلة فتعرف باسم «بارا» علماً بأن الحالات المتاحة لنوع أورثوديتريوم، هي الحالات ذات العدد الزوجي من z ، في حين أن الحالات المتاحة لنوع الباراديتريوم هي تلك ذات العدد الفردي من z ⁽⁶⁴⁾. افترض وجود عينة من غاز الديتيريوم، مكونة من خليط متزن منه أورثو وباراديتريوم، بُردت تلك العينة دون السماح لأوضاع الزخم المغزلي النووي بالتغيير. احسب، ثم ارسم السعة الحرارية لهذا النظام بوصفها دالة من درجة الحرارة T ⁽⁶⁵⁾.

3.6 نظرية التجزيء المتساوي The Equipartition Theorem

لقد استخدمت نظرية التجزيء المتساوي مراراً في الأجزاء المختلفة من الكتاب، وتُحقق من صحتها في عدد من الحالات المعنية. لكننا لغاية الآن، لم نعرض إثباتاً لهذه النظرية. وفي هذا الجزء سنعرض إثباتاً بسيطاً لها باستخدام عوامل بولتزمان.

إن نظرية التجزيء المتساوي، لا تنطبق على الأنظمة جميعها، لكنها تنطبق على أنظمة تعطي طاقتها على صورة مربع «درجات الحرية» على النحو الآتي:

(34.6)

$$E(q) = cq^2$$

حيث c معامل ثابت، و q أحد متغيرات الأبعاد أو الزخم L ، أو p ، أو x مثلاً.

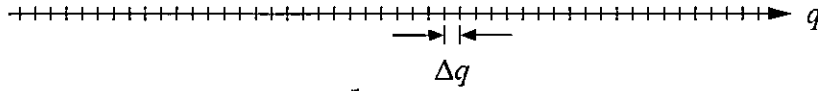
نفترض هنا: أن درجة حرية واحدة تمثل النظام المعني في حالة اتزان مع مستودع عند درجة حرارة T

ونحسب القيمة المتوسطة لطاقة النظام، \bar{E} .

(63) إن هذا الشكل بالنسبة لجزيء مثل O_2 بزخم مغزلي يساوي صفراً للنوى، فإن هذا المنحنى هو القصة الكاملة، إن الوضعية المغزلية النووية المسموح بها هي حالة أحادية، وتكون القيم الزوجية من z هي فقط المسموحة.

(64) نوى الديتيريوم هي بوزونات؛ لذا فإن دالة الموجة الكلية متماثلة تحت هذا الاستبدال.

(65) لنقاش جيد للهيدروجين عند درجات الحرارة المنخفضة مع مراجع للتجارب، انظر (Gopal (1966).



الشكل 8.6: حتى تعد الحالات على متغير متصل، نعدّ هذه الحالات منفصلة ومتباعدة بمقدار Δq .

سنحلل هذا النظام باستخدام الميكانيكا الكلاسيكية، حيث كل قيمة للمتغير q ، تمثل حالة منفصلة مستقلة. ولإيجاد عدد الحالات، نعدّها منفصلة ومفصولة بعضها عن بعض بمدى صغير جداً Δq ، على نحو ما هو مبين في الشكل (8.6). وما دام أن Δq ، صغيرة للغاية، فهي لن تظهر في النتيجة النهائية للطاقة المتوسطة \bar{E} . وتعطى دالة التجزيء للنظام من العلاقة الآتية:

$$(35.6) \quad Z = \sum_q e^{-\beta E(q)} = \sum_q e^{-\beta c q^2}$$

ولحساب المجموع، نضرب الحدود داخل المجموع في الكمية Δq ، ونقسم المجموع على الكمية نفسها لتصبح دالة التجزيء على النحو الآتي:

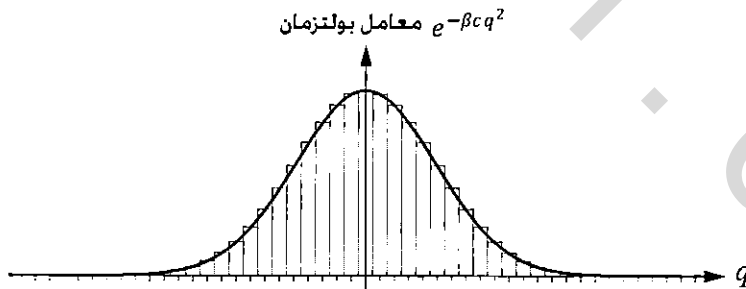
$$(36.6) \quad Z = \frac{1}{\Delta q} \sum_q e^{-\beta c q^2} \Delta q$$

ويمكن افتراض المجموع، أنه المساحة تحت رسم بياني عمودي ذي ارتفاع يعتمد على معامل بولتزمان (انظر الشكل 9.6). ولما كانت الكمية Δq صغيرة جداً، فإننا نقرب الرسم البياني العمودي بمنحنى متصل، ونستبدل المجموع بتكامل، فتصبح دالة التجزيء على النحو الآتي:

$$(37.6) \quad Z = \frac{1}{\Delta q} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta c q^2} dq$$

وبلستخدام طريقة استبدال المتغيرات $x = \sqrt{\beta c} q$ ، $dq = \frac{1}{\sqrt{\beta c}} dx$ ، نحصل على دالة التجزيء على النحو الآتي:

$$(38.6) \quad Z = \frac{1}{\Delta q} \frac{1}{\sqrt{\beta c}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$$



الشكل 9.6: إن دالة التجزيء، هي المساحة تحت رسم بياني عمودي، ارتفاعه عامل بولتزمان، لحساب هذه المساحة نفترض أن هذا الرسم البياني منحنى متصل.

إن قيمة التكامل في المعادلة السابقة هي عدد ثابت، ليس ذا أهمية تذكر فيما يتعلق بالفيزياء، لكنه من التكاملات المهمة رياضياً. وتسمى الدالة e^{-x^2} دالة جاوس. ولسوء الحظ، فإن عكس مشتقته لا تكتب بدلالة دوال أساسية. لذا، تستخدم في العادة بعض «الحيل الرياضية» لحساب هذا التكامل المحدود لنحصل على القيمة $\sqrt{\pi}$ لهذا التكامل. (انظر الملحق ب).
وعليه، فإن النتيجة النهائية لدالة التجزيء هي:

$$(39.6) \quad Z = \frac{1}{\Delta q} \sqrt{\frac{\pi}{\beta c}} = C \beta^{-1/2}$$

حيث C اختصار لمجموعة الثوابت الكلية $\sqrt{\pi}/c/\Delta q$. بعد الحصول على صيغة صريحة لدالة التجزيء، يصبح من السهل حساب متوسط الطاقة باستخدام المعادلة (25.6).

$$(40.6) \quad \begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{C \beta^{-1/2}} \frac{\partial}{\partial \beta} C \beta^{-1/2} \\ &= -\frac{1}{C \beta^{-1/2}} \left(-\frac{1}{2}\right) C \beta^{-3/2} = \frac{1}{2} \beta^{-1} = \frac{1}{2} kT \end{aligned}$$

وهذه النتيجة هي نظرية التجزيء المتساوي، ونلاحظ أن جميع الثوابت C ، Δq ، $\sqrt{\pi}$ لا تظهر في الطاقة المتوسطة للنظام المعني. وأهم حقيقة في هذا الإثبات، هي أنه لا يمكن استخدامه لنظم ميكانيكية كمية، ولعل الشكل (9.6) يعطي فكرة عن السبب، فمثلاً إذا كان عدد الحالات المختلفة، التي لها احتمالات حدوث معقولة، صغيراً، عندها لا يمكن تقريب الرسم البياني العمودي بالمنحنى المتصل. وعلى نحو ما رأينا في أنظمة جوامد أينشتاين، فإن نظرية التجزيء المتساوي تصلح عند درجات حرارة مرتفعة فقط؛ لأن عدد الحالات المساهمة كبير، وعليه، فإن التباعد بين الحالات غير مهم. وبوجه عام، فإن نظرية التجزيء المتساوي تصح عندما يكون التباعد بين مستويات الطاقة للنظام أقل كثيراً من kT .

السؤال 31.6: افترض وجود درجة حرية كلاسيكية خطية بدلاً من تربيعية، $E = c|q|$. حيث c ثابت. (مثال على ذلك، الطاقة الحركية، لجسيم عالي النسبية، يتحرك في بعد واحد، معطاة بدلالة الزخم الخطي). أعد اشتقاق نظرية التجزيء المتساوي لهذا النظام، وبيّن أن متوسط الطاقة يعبر عنه بالعلاقة $E = kT$

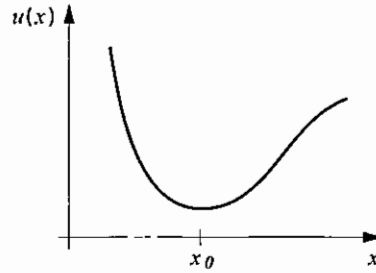
السؤال 32.6: افترض وجود جسم كلاسيكي يتحرك في بعد واحد متأثراً بالجهد $u(x)$ المبين في الشكل (10.6). إن الجسيم في حالة اتزان حراري مع مستودع عند درجة حرارة T ؛ لذا فإن احتمالات حالات النظام المختلفة، تحدد من إحصاء بولتزمان.

(أ) بيّن أن متوسط موقع الجسيم يعبر عنه بالعلاقة:

$$\bar{x} = \frac{\int x e^{-\beta u(x)} dx}{\int e^{-\beta u(x)} dx}$$

حيث إن التكاملين على كل مدى x .

الشكل 6-10: بئر جهد ذو بعد واحد. كلما ارتفعت درجة الحرارة، ابتعد الجسم عن موقع اتزانه.



(ب) عند درجات حرارة منخفضة، ولكنها مرتفعة، حيث يمكن استخدام الميكانيكا الكلاسيكية، يمضي الجسم وقتًا طويلًا بالقرب من موقع اتزانه عند أقل جهد. في هذه الحالة يمكن نشر الجهد على صورة سلسلة تايلور حول نقطة الاتزان x_0 على النحو الآتي:

$$u(x) = u(x_0) + (x - x_0) \left. \frac{du}{dx} \right|_{x_0} + \frac{1}{2} (x - x_0)^2 \left. \frac{d^2u}{dx^2} \right|_{x_0} + \frac{1}{3!} (x - x_0)^3 \left. \frac{d^3u}{dx^3} \right|_{x_0} + \dots$$

بين أن الحد الخطي يساوي صفرًا، وبين أيضًا أن إيقاف السلسلة عند الحد التربيعي، يؤدي إلى النتيجة البسيطة $\bar{x} = x_0$.

(ج) بالاحتفاظ بالحد التكعيبي في السلسلة، فإن تكاملات حساب القيمة المتوسطة للموقع تصبح صعبة. ولتسهيل إجرائها، افترض أن هذا الحد صغير، ويمكن نشر أسه بدلالة سلسلة تايلور (مبنيًا الحد التربيعي في الأس)، محافظًا فقط على أقل الحدود اعتمادًا على درجة الحرارة، في حين أن القيمة المتوسطة \bar{x} تختلف عن x_0 بحد يتناسب مع Tk . اكتب معامل هذا الحد بدلالة معاملات سلسلة تايلور للجهد.

(د) يُعبّر عن التفاعل بين ذرات الغازات النبيلة بدلالة جهد ليونارد وجونز:

$$u(x) = u_0 \left[\left(\frac{x_0}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{x_0}{x} \right)^6 \right]$$

ارسم هذه الدالة، وبين أن الجهد يصل قيمته الصغرى عند $x = x_0$ ، وبعمق يساوي u_0 . الثوابت في جهد ليوناردو وجونز في حالة غاز الأرجون: $x_0 = 3.9 \text{ \AA}$ و $u_0 = 0.010 \text{ eV}$ ، انشر جهد ليوناردو وجونز على صورة سلسلة تايلور حول نقطة الاتزان، واستخدم نتائج الفرع (ج)، لتتنبأ بقيمة معامل التمدد الحراري الطولي لبلورة مكونة من غاز نبيل، (انظر السؤال 8.1)، بدلالة u_0 . احسب النتيجة عدديًا لغاز الأرجون، وقارنها بالنتيجة العملية $\alpha = 0.0007 \text{ K}^{-1}$ (عند $T = 80 \text{ K}$).

4.6 توزيع ماكسويل للسرعات The Maxwell Speed Distribution

وتطبيقاً آخر على استعمالات معاملات بولتزمان، نلقي نظرة مفصلة على حركة الجزيئات في غاز مثالي. نعلم، (من نظرية التجزيء المتساوي)، أن جذر متوسط مربع السرعات للجزيئات يُعبر عنه بالعلاقة الآتية:

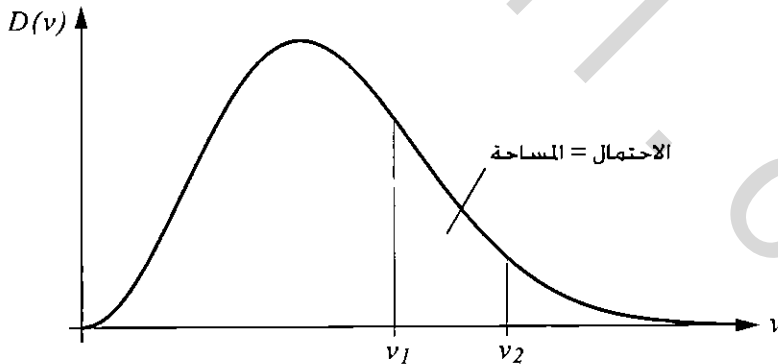
$$(41.6) \quad v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

لكن ذلك عبارة عن متوسط، فبعض الجزيئات تتحرك بسرعة أعلى، وبعضها بسرعة أقل من v_{rms} . وما نود أن نعرفه عملياً، هو عدد الجزيئات التي تتحرك بسرعة معينة، أو معرفة احتمال أن يتحرك جزيء معين بسرعة معينة. ونظراً إلى أن السرعة تتغير بصفة متصلة ومستمرة، فإن عدد السرعات المختلفة المتاحة للجزيء لا نهائية، وعليه، فإن احتمال أن يتحرك جزيء بسرعة محددة v يساوي صفراً، ومع ذلك، فإن بعض السرعات أقل احتمالاً من غيرها. وما زال بمقدورنا تمثيل الاحتمال النسبي للسرعات المختلفة بمنحنى، يبدو في نهلية المطاف شبيهاً بالمنحنى المبين في الشكل (11.6). وتقع السرعة ذات الاحتمال الأكبر عند أعلى نقطة في المنحنى، والسرعات الأقل احتمالاً على نقاط من المنحنى، ارتفاعاتها تتناسب مع احتمالات تلك السرعات. عندما يرسم المنحنى، بحيث تكون (المساحة تحت المنحنى تساوي واحداً)، فإن المساحة تحت المنحنى بين النقطتين v_1 و v_2 تعطي احتمال أن تكون سرعة الجزيء واقعة بين السرعة v_1 والسرعة v_2 .

$$(42.6) \quad \text{الاحتمالية} \quad (v_1 \dots v_2) = \int_{v_1}^{v_2} D(v) dv,$$

حيث $D(v)$ ارتفاع المنحنى، وإذا كان المدى بين v_1 و v_2 صغيراً جداً، فإن $D(v)$ لا تتغير في هذا المدى، وعليه، فإن الاحتمال يصبح:

$$(43.6) \quad \text{الاحتمالية} \quad (v \dots v + dv) = D(v)dv$$



الشكل 11.6: يمثل المنحنى الاحتمال النسبي للسرعات المختلفة للجزيئات. وبدقة أكثر، فإن المقياس الشاقولي يعرف، حيث تكون المساحة تحت المنحنى خلال مدى معين تساوي احتمال وقوع سرعة الجزيء في هذا المدى.

وتعرف الدالة $D(v)$ بدالة التوزيع. إن قيمة دالة التوزيع عند نقطة معينة، لا تعني وحدها كثيراً، لكن حساب المساحة تحت هذه الدالة يعطي المعلومات عن الاحتمال. وبتحويل الدالة $D(v)$ إلى احتمال، فلا بد من تكاملها على مدى معين من السرعات، وعندما يكون ذلك المدى ضيقاً نحصل على الاحتمال من حاصل ضرب $D(v)$ ، وعرض ذلك المدى. ومن الملاحظ أن الدالة $D(v)$ ، لا تمتلك الوحدات الصحيحة لتمثل الاحتمال (عادة الاحتمال لا وحدات له)، بل تأخذ وحدات عكس السرعة $(m/s)^{-1}$ ، وعليه، فعند ضربها في عرض المدى للسرعات أو تكاملها على مدى معين، يؤدي إلى اختصار تلك الوحدات.

ونظراً إلى قدرتنا على تفسير الجواب، سنشتق صيغة رياضية للدالة $D(v)$. إن أهم عنصر في اشتقاق تلك الصيغة هو معاملات بولتزمان. وهذه العناصر المهمة أيضاً في الاشتقاق حقيقة، إن الفضاء الذي يتحرك فيه الجزيء ثلاثي الأبعاد، ما يؤدي إلى وجود عدد كبير من اتجاهات السرعة ذات مقدار واحد، v ، وهذا يعطي مثلاً آخر عن التشعب في الحالات. ويمكن كتابة دالة التوزيع $D(v)$ بطريقة تخطيطية على النحو الآتي:

$$(44.6) \quad \left(\begin{array}{c} \text{احتمالية أن يمتلك الجزيء} \\ \text{سرعة متجهة } \vec{v} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{عدد اتجاهات } \vec{v} \text{ التي تمثل} \\ \text{السرعة } v \end{array} \right) \propto D(v)x$$

إضافة إلى ثابت تناسب سنتعامل معه لاحقاً.

إن الحد الأول في المعادلة (44.6)، هو معامل بولتزمان، وإن كل متجه سرعة \vec{v} يناظر حالة جزيئية مميزة، وإن احتمال وجود الجزيء في أي حالة (S) يتناسب ومعامل بولتزمان لتلك الحالة $e^{-E(S)/kT}$ والطاقة التي تدخل في معامل بولتزمان، في هذه الحالة، هي الطاقة الحركية الانتقالية للجزيء $\frac{1}{2}mv^2$ ، حيث $v = |\vec{v}|$ ، وعليه، فإن:

$$(45.6) \quad e^{-mv^2/2kT} \propto \left(\begin{array}{c} \text{احتمالية أن يمتلك الجزيء} \\ \text{سرعة متجهة } \vec{v} \end{array} \right)$$

وذلك بإهمال أي متغيرات أخرى غير السرعة، التي قد تؤثر في حالة الجزيء كموقع الجزيء، أو حركة الجزيء الداخلية، إن هذا التبسيط معقول؛ لأن الحركة الانتقالية مستقلة عن المتغيرات الأخرى جميعها، وتظهر المعادلة (45.6) أن سرعة الجزيء الأكثر احتمالاً (غاز مثالي) هي الصفر. وهذه نتيجة غير مستغربة؛ لأن الحالات ذات المستويات المنخفضة للطاقة أكثر احتمالاً من الحالات ذات مستويات الطاقة المرتفعة، وذلك لأي نظام عند درجات حرارة معينة موجبة. وعلى الرغم من ذلك، فإن متجه السرعة الأكثر احتمالاً لا يتناظر مع السرعة الأكثر احتمالاً؛ وذلك لأن عدد اتجاهات السرعة يختلف باختلاف مقدار تلك السرعات.

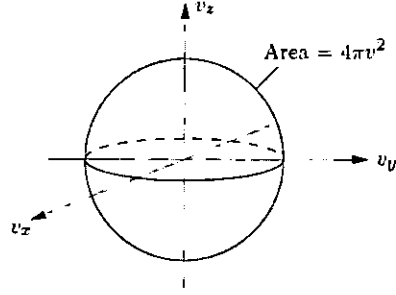
ولأن نعود إلى الحد الثاني في المعادلة (44.6)، ولحساب هذا الحد نتخيل فضاءً للسرعة ثلاثي الأبعاد، وتمثل كل نقطة في هذا الفضاء منحنى سرعة (انظر الشكل 12.6). إن مجموعة اتجاهات السرعة المناظرة لأي مقدار سرعة v تقع على سطح كرة نصف قطرها v . وكلما ازدادت v كبرت الكرة، وازدادت مساحة سطحها، وعليه يزداد عدد اتجاهات السرعة المحتملة. وبناءً على ذلك، يمكن افتراض أن الحد الثاني في المعادلة (44.6) هو مساحة سطح الكرة في فراغ السرعة:

$$(46.6) \quad 4\pi v^2 \propto \left(\begin{array}{c} \text{احتمالية أن يمتلك الجزيء} \\ \text{سرعة متجهة } \vec{v} \end{array} \right)$$

ويتجمع عامل التشعب ومعامل بولتزمان معاً، نحصل على دالة التوزيع $D(v)$ على النحو الآتي:

$$(47.6) \quad D(v) = C \cdot 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

الشكل 6-12: إن كل نقطة، في فراغ السرعة، تمثل متجه سرعة كلها محتملة، وتقع متجهات السرعة لمقدار v على سطح كرة نصف قطرها v .



حيث C عامل تناسب، ويمكن حسابه اعتماداً على حقيقة أن مجموع احتمالات أن تكون سرعة الجزيء أي سرعة محتملة يساوي واحداً.

$$(48.6) \quad 1 = \int_0^{\infty} D(v) dv = 4\pi C \int_0^{\infty} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv$$

وباستبدال المتغيرات $x = v\sqrt{m/2kT}$ يحول التكامل إلى الصورة الآتية:

$$(49.6) \quad 1 = 4\pi C \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx$$

ومثل الدالة الجاوسية e^{-x^2} ، فإنه لا يمكن كتابة عكس مشتقة الدالة $(x^2 e^{-x^2})$ ، بدلالة دوال أساسية، وهذا يجعل تكاملها صعباً نوعاً ما. لكن على نحو ما سبق، توجد طرق وحيل رياضية، لإجراء مثل هذه التكاملات، (انظر الملحق ب) لتكاملات محدودة من الصفر إلى ما لا نهاية. وفي حالة التكامل الحالي، فإن قيمته هي $(\sqrt{\pi}/4)$ ، وعليه تصبح قيمة C على النحو الآتي:

$$C = (m/2\pi kT)^{3/2}$$

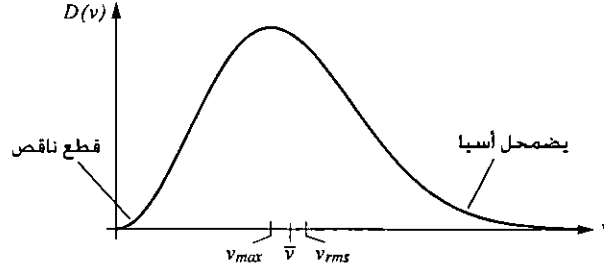
وبذلك نحصل على النتيجة النهائية لدالة التوزيع $D(v)$ على الصورة الآتية:

$$(50.6) \quad D(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

ويطلق على دالة التوزيع هذه، اسم توزيع ماكسويل (نسبة لجيمس كلارك ماكسويل) لسرعات الجزيئات في غاز مثالي. ويبدو توزيع ماكسويل معادلة معقدة نوعاً ما، لكن المأمول هو تذكر الأجزاء المهمة التي تدخل في المعادلة، وهي معاملات بولتزمان التي تحتوي على الطاقة الحركية الانتقالية، وأما الجزء الثاني فهو سطح الكرة في فضاء السرعة.

ويبين الشكل (13.6) رسماً بيانياً آخر لتوزيع ماكسويل، وعند سرعات صغيرة جداً v ، يكون معامل بولتزمان واحداً تقريباً، وعليه، فإن المنحنى قطع مكافئ. وبوجه خاص، فإن التوزيع يؤول إلى الصفر، عندما تؤول السرعة إلى الصفر. ولا تتناقض هذه النتيجة مع حقيقة أن السرعة المتجهة الصفرية، هي الأكثر احتمالاً، حيث نتعامل الآن مع مقادير السرعة، ولأن عدد متجهات السرعة لمقادير السرعات الصغيرة صغير جداً.

كذلك، فإن توزيع ماكسويل يؤول إلى الصفر للسرعات العالية جداً الأكبر كثيراً من $(\sqrt{kT/m})$ ، وذلك للتناقص السريع في الدالة الأسية الممثلة لمعامل بولتزمان. لكن بين القيم $v = 0$ و $v = \infty$ ، فإن توزيع ماكسويل يزداد ليصل إلى قيمة قصوى، ويتناقص بعد ذلك ليصل الصفر عن السرعات العالية. وباشتقاق المعادلة (50.6) ومساواة المشتقة الأولى بالصفر، نجد أن القيمة القصوى لدالة التوزيع dD ، تحدث عند $v_{\max} = \sqrt{2kT/m}$. وعلى نحو ما هو متوقع، فإن موقع القيمة القصوى يتحرك إلى اليمين (سرعات أعلى) عند رفع درجة الحرارة.



الشكل 13.6: يبين الشكل أن توزيع ماكسويل للسرعات يتناقص للصفر عند السرعات $v \Rightarrow 0$ و $v \Rightarrow \infty$. إن السرعة المتوسطة أعلى قليلاً من السرعة الأكثر احتمالاً، وكذلك السرعة v_{rms} أعلى قليلاً من سرعتين السابقتين.

وتختلف السرعة الأكثر احتمالاً عن الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات، v_{rms} ، وبالنظر إلى المعادلة (41.5)، نجد أن v_{rms} هي الأكبر بنحو 22%، وتختلف أيضاً السرعة المتوسطة عن سرعتين السابقتين، ولحساب السرعة المتوسطة نجمع قيم السرعات المتاحة جميعها بعد ضرب كل منها في احتمال حدوثها.

$$\bar{v} = \int_{\text{all } v} v D(v) dv \quad (51.6)$$

وفي هذا المجموع نتخيل أن السرعات المختلفة منفصلة ومتباعدة عن بعضها بمقدار dv ، وبتحويل المجموع إلى تكامل، وحساب ذلك التكامل نحصل على القيمة المتوسطة \bar{v} على النحو الآتي:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (52.6)$$

وتقع السرعة \bar{v} من حيث القيمة بين سرعتين v_{rms} والسرعة الأكثر احتمالاً v_{max} . ومثال على توزيع ماكسويل، ندرس جزيء النيتروجين في الهواء عند درجة حرارة الغرفة. ومن السهل حساب السرعة الأكثر احتمالاً $v_{max} = 422 \text{ m/s}$ عند $T = 300 \text{ K}$ ، ومع ذلك، فهناك بعض الجزيئات التي تتحرك بسرعات أعلى كثيراً، وبعض الجزيئات التي تتحرك بسرعات أقل كثيراً من هذه السرعة. ولنسأل الآن عن احتمال أن يتحرك جزيء ما بسرعة أعلى من 1000 m/s . وللإجابة عن هذا السؤال تقدر الاحتمال من الرسم البياني الذي يمثل توزيع ماكسويل. فالنسبة بين السرعة المعينة والسرعة الأكثر احتمالاً هي:

$$\frac{1000 \text{ m/s}}{422 \text{ m/s}} = 2.37 \quad (53.6)$$

وبالنظر إلى الشكل (13.6) نلاحظ أن توزيع ماكسويل، لتلك القيمة، يتناقص بسرعة كبيرة، لكنه لا يصل الصفر. كذلك، فإن المساحة تحت المنحنى بعد النقطة $2.37 v_{max}$ تبدو كأنها 1% أو 2% من المساحة الكلية تحت ذلك المنحنى.

تحليلياً يُعطى احتمال أن تكون السرعة أكبر من 1000 m/s بتكامل توزيع ماكسويل بين السرعة $v = 1000 \text{ m/s}$ والسرعة $v = \infty$.

$$P(v > 1000 \text{ m/s}) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{1000 \text{ m/s}}^{\infty} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv \quad (54.6)$$

ونظرًا إلى أن النهاية السفلى للتكامل ليست صفرًا، فإن التكامل لا يمكن إجراؤه تحليليًا، ولا بد من حسابها عددًا باستخدام مكنة حاسوبية، أو جهاز حاسوب. ويمكن البدء مباشرة بإجراء الحسابات العددية، وتزويد جهاز الحاسوب بالتعليمات والأرقام وإجراء الحسابات بوحدات السرعة m/s . لكن التكامل يصبح أكثر سهولة عند استبدال المتغيرات $x = v\sqrt{m/2kT} = \frac{v}{v_{rms}}$ ، وعند ذلك يصبح التكامل على النحو الآتي:

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \int_{x_{min}}^x x^2 e^{-x^2} dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{x_{min}}^x x^2 e^{-x^2} dx \quad (55.6)$$

حيث إن النهاية الصغرى هي قيمة x عندما تكون $v = 1000 \text{ m/s}$ وهي 2.37؛ لذا يصبح شكل التكامل أكثر سهولة من السابق. لقد أجرى التكامل عن طريق جهاز حاسوب، وكانت النتيجة النهائية للاحتساب 0.0105، وهذا يعني أنه بحدود 1% من الجزيئات تتحرك بسرعات أكبر من 1000 m/s .

السؤال 33.6: احسب السرعات الأكثر احتمالاً، متوسط السرعة والجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات U_{rms} لجزيء الأكسجين O_2 عند درجة حرارة الغرفة.

السؤال 34.6: ارسم بعناية توزيع ماكسويل للسرعات لجزيء النيتروجين N_2 عند درجات الحرارة $T = 600 \text{ K}$ ، و $T = 300 \text{ K}$ المنحنيين على المحاور نفسها واضعاً أرقاماً ملائمة عليها.

السؤال 35.6: أثبت باستخدام توزيع ماكسويل للسرعات، أن السرعة الأكثر احتمالاً لجزيء ما $v_{max} = \sqrt{2kT/m}$.

السؤال 36.6: أكمل الخطوات الناقصة بين المعادلتين (51.6) و(52.6) لحساب السرعة المتوسطة لجزيء في غاز مثالي.

السؤال 37.6: استخدم توزيع ماكسويل للسرعات، واحسب القيمة المتوسطة لمربع السرعات v^2 ، لجزيئات في غاز مثالي، تحقق من أن الجواب يتفق مع المعادلة (41.6).

السؤال 38.6: ما مقدار الجزء من جزيئات النيتروجين الذي يتحرك بسرعات أقل من 300 m/s عند درجة حرارة الغرفة؟

السؤال 39.6: يتحرك جسيم مادي بالقرب من سطح الأرض بسرعة تزيد قليلاً على (11 km/s) ، وبذلك تكون طاقته الحركية كافية ليفلت تماماً من الأرض على الرغم من قوة جذبها له. لذا، فإن الجزيئات الموجودة في طبقات الجو العليا، التي تتحرك بسرعات أكبر من هذه السرعة ستفلت من الأرض، إلا إذا تعرضت لتصادمات، وهي في طريقها للإفلات.

(أ) إن درجة الحرارة في طبقات الجو العليا مرتفعة، وهي نحو 1000 K . احسب احتمال أن يتحرك جزيء النيتروجين، عند تلك الدرجة، بسرعة أعلى من (11 km/s) . وعلق على النتيجة.

(ب) أعد الحسابات لجزيء الهيدروجين H_2 ولذرة الهيليوم، وناقش آثار تلك النتائج.

(ج) إن سرعة الإفلات عن سطح القمر هي (2.4 km/s) . فسر عدم وجود غلاف جوي للقمر.

السؤال 40.6: من الممكن أن يحار الشخص في حقيقة أن الجزيئات في غاز مثالي، لا تمتلك السرعات نفسها، خصوصاً لما نعرفه من أنه عند تصادم جزيئين، فإن الجزيء الأسرع يفقد جزءاً من طاقته، والجزيء الأبطأ يكتسب جزءاً من الطاقة؛ لذا فإن تكرار هذه التصادمات، يؤدي إلى جعل الجزيئات جميعها تتحرك بالسرعة نفسها.

صف مثلاً لتصادم كرات البلياردو لا يتفق مع ما سبق، حيث من الممكن أن تكتسب الكرة الأسرع طاقة، وأن تفقد الكرة لأبطأ طاقة خلال التصادم. استخدم أرقاماً معقولة، وتحقق من حفظ الطاقة والزخم معاً خلال التصادم.

السؤال 41.6: تخيل أن العالم ثنائي الأبعاد بدلاً من كونه ثلاثي الأبعاد مع بقاء قوانين الفيزياء كما هي. في مثل هذا العالم التخيلي، اشتق صيغة توزيع السرعات في غاز مثالي مكون من جسيمات غير نسبية، ومن ثم

ارسم التوزيع الذي حصلت عليه. وفسر بعناية التشابه والاختلاف بين حالة ثنائية الأبعاد وحالة ثلاثية الأبعاد. ما متجه السرعة الأكثر احتمالاً؟ وما مقدار السرعة الأكثر احتمالاً؟

5.6 دالة التجزئء والطاقة الحرة Partition Functions and Free Energy

إن أكثر الكميات الإحصائية الأساسية لنظام معزول ذي طاقة ثابتة هي التعددية $\Omega(U)$ ، التي تحدد عدد الحالات المجهرية المتاحة للنظام، ويعبر عن دالة الإنتروبي للنظام، وهي دائماً في ازدياد، بلوغاريتم التعددية. ولنظام في حالة اتزان حراري مع مستودع عند درجة حرارة T ، فإن دالة التجزئء $Z(T)$ هي أكثر الدوال تماثلاً مع التعددية Ω . ومثل التعددية، فإن دالة التجزئء $Z(T)$ تساوي إلى حد ما عدد الحالات المجهرية المتاحة للنظام عند درجة حرارة ثابتة، وليس عند طاقة ثابتة؛ لذا نتوقع أن يتزايد اللوغاريتم لدالة التجزئء باستمرار تحت هذه الظروف.

لكننا نعرف كمية فيزيائية تتناقص تحت هذه الظروف، إن تلك الكمية الفيزيائية هي طاقة هلمهولتز الحرة (F) . والكمية التي تميل إلى التزايد هي $(-F)$ ، وعند رغبتنا في كتابتها على صورة كمية، لا وحدات لها، نكتبها على الصورة $(-F/kT)$. وبأخذ فقرة حذسية كبيرة، يمكننا أن نتوقع الصيغة الآتية:

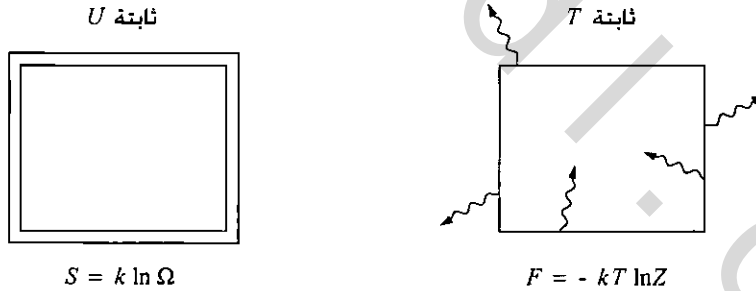
$$(56.6) \quad Z = e^{-F/kT} \quad \text{أو} \quad F = -kT \ln Z$$

وفي الحقيقة، فإن هذه الصيغة صحيحة، وسنشتقها، ونبدأ ذلك من تعريف طاقة هلمهولتز.

$$(57.6) \quad F \equiv U - TS$$

متذكرين أن الإنتروبي وطاقة هلمهولتز ترتبطان بالعلاقة الآتية:

$$(58.6) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S$$



الشكل 14.6: تتزايد الإنتروبي S لنظام معزول (يساراً)، فيما تتناقص F لنظام عند درجة حرارة ثابتة (يميناً). مثل S يمكن كتابة F على صورة لوغاريتم لدالة إحصائية، وفي هذه الحالة، فإن تلك الدالة الإحصائية هي Z .

ونحل المعادلة (57.6) للدالة S ، وبالتعويض في المعادلة (58.6)، نحصل على العلاقة الآتية:

$$(59.6) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{F - U}{T}$$

وهذه النتيجة معادلة تفاضلية للدالة $F(T)$ لأي حجم وعدد ثابتين.

لإثبات المعادلة (56.6) نبين أن الكمية $(-kT \ln Z)$ تتبع المعادلة التفاضلية نفسها، وبالشروط الابتدائية نفسها عند درجة الحرارة $T = 0$. وللوصول إلى ذلك نعرف الكمية \tilde{F} بدلاً من F ونساويها بالكمية $(-kT \ln Z)$ والمحافظة على الحجم V والعدد N ثابتين. باشتقاق هذه الكمية بالنسبة لدرجة الحرارة T .

$$(60.6) \quad \frac{\partial \tilde{F}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (-kT \ln Z) = -k \ln Z - kT \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

وباستخدام قانون السلسلة في التفاضل لإيجاد المشتقة بالنسبة إلى المتغير $\beta = 1/kT$ ، نحصل على العلاقة الآتية:

$$(61.6) \quad \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{-1}{kT^2} \frac{\partial Z}{Z \partial \beta} = \frac{U}{kT^2}$$

(نستخدم هنا U بدلاً من \bar{E} للطاقة المتوسطة للنظام؛ لأن هذه الأفكار أكثر فائدة عند تطبيقها على أنظمة كبيرة نسبياً).

وبتعويض هذه النتيجة في المعادلة (60.6) نحصل على العلاقة الآتية:

$$(62.6) \quad \frac{\partial \tilde{F}}{\partial T} = -k \ln Z - kT \frac{U}{kT^2} = \frac{\tilde{F}}{T} - \frac{U}{T}$$

وهذا يبين أن الدالة \tilde{F} تتبع المعادلة التفاضلية نفسها التي تتبعها الدالة F تماماً. ولكن ذلك يعني بالضرورة أن الدالتين متساويتان نظراً إلى وجود عائلة لا نهائية من الحلول للمعادلة التفاضلية لإثبات أنهما متساويتان، نبين هنا أنهما متساويتان عند درجة حرارة معينة، ونختار تلك الدرجة صفر $(T = 0K)$. عند $T = 0$ فإن القيمة الأصلية للدالة F تساوي طاقة النظام عند درجة الحرارة $T = 0$ ؛ لذا، يجب أن تكون هذه الطاقة أقل طاقة ممكنة، U_0 حيث إن معامل بولتزمان $e^{-U_0/kT}$ للحالات المتهيجة جميعها صغير جداً، مقارنة بقيمته للحالة الأرضية للنظام، وعليه، فإن دالة التجزيء للنظام عند $T = 0$ تساوي $e^{-U_0/kT}$ فقط، نظراً إلى أن المعاملات الأخرى مهملة مقارنة بهذا المعامل. عند ذلك يعبر عن $\tilde{F}(0)$ بالعلاقة الآتية:

$$(63.6) \quad \tilde{F}(0) = -kT \ln Z(0) = U_0 = F(0)$$

وهكذا نكون قد أكملنا إثبات أن $\tilde{F} = F$ عند درجات الحرارة جميعها.

وتكمن فائدة الصيغة $F = -kT \ln Z$ في تمكيننا من حساب الكميات الفيزيائية الآتية: الإنتروبي، والضغط والجهود الكيميائي، وذلك باستخدام التفاضلات الجزئية الآتية:

$$(64.6) \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu = +\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

ويمكننا بهذه الطريقة حساب الصفات الديناميكية الحرارية جميعها للنظام، وكل ما نحتاج إليه هو دالة التجزيء فقط، وفي الجزء (7.6) سندرس الغاز المثالي باستخدام هذه الطريقة.

السؤال 42.6: لقد حسبت دالة التجزيء لهزاز توافق كمي في السؤال (20.6)، ووجدنا أن $Z_{hf} = \frac{1}{1-e^{-\beta}}$ ، حيث \mathcal{E} الفرق بين مستويات الطاقة المتتالية وتساوي hf .

(أ) أوجد صيغة لطاقة هلمهولتز الحرة لنظام مكون من عدد N من الهزازات التوافقية.

(ب) أوجد صيغة للإنتروبي، لهذا النظام، بوصفها دالة من درجة الحرارة T . (النتيجة معقدة نوعاً ما).

السؤال 34.6: تعرف الإنتروبي، في بعض الكتب المتقدمة، بالعلاقة، حيث يتم المجموع على الحالات لمجهريه جميعها المتاحة للنظام، و $P(s)$ هو احتمال وجود النظام في الحالة

$$S = -k \sum_s P(s) \ln P(s)$$

(أ) في حالة النظام المعزول، فإن الاحتمال للحالات المتاحة جميعها $P(s) = \frac{1}{\Omega}$. مستخدماً هذه الصيغة للاحتمال، بين أن الصيغة السابقة للإنتروبي تتحول إلى الصيغة المألوفة التي استخدمت في الكتاب.

(ب) ويعبر عن احتمال وجود نظام، في حالة اتزان حراري مع مستودع عند درجة حرارة T ، في الحالة s بالعلاقة $P(s) = \frac{e^{-\beta E(s)}}{Z}$. مستخدماً هذه الصيغة للاحتمال، بين أن الصيغة السابقة للإنتروبي تتفق مع ما نعرفه عن الإنتروبي.

6.6 دالة التجزيء للأنظمة المركبة Partition Functions for Composite Systems

من المفيد جداً، معرفة كيف تكتب دالة التجزيء لنظام مكون من جسيمات عدة، بدلالة دالة التجزيء للجسيم المنفرد، حيث سيمكننا ذلك من كتابة دالة التجزيء لغاز مثالي مكون من عدد كبير من الجسيمات. ومثال على ذلك، نأخذ نظاماً مكوناً من جسيمين اثنين فقط، هما: 1، و 2. في حالة عدم وجود تفاعل بين الجسيمين، فإن الطاقة الكلية للنظام تساوي ببساطة مجموع طاقتي الجسيم 1 والجسيم 2 $E = E_1 + E_2$ وعليه فإن دالة التجزيء للنظام تعطى على النحو الآتي:

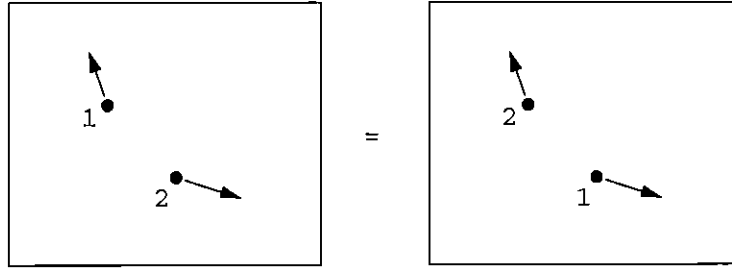
$$(65.6) \quad Z_{\text{total}} = \sum_s e^{-\beta[E_1(s) + E_2(s)]} = \sum_s e^{-\beta E_1(s)} e^{-\beta E_2(s)}$$

حيث إن المجموع يتم على حالات النظام المركب المتاحة جميعها. إضافة إلى ذلك، فإذا كان الجسيمان متمايزين (عن طريق مواقعهما الثابتة أو عن طريق أي صفات ذاتية)، فإن مجموعة الحالات المتاحة للنظام المركب تكافئ مجموعة الحالات المزدوجة جميعها (s_1, s_2) المتاحة للجسيمين كل على حدة. وعليه، فإن دالة التجزيء الكلية تصبح على النحو الآتي:

$$(66.6) \quad Z_{\text{total}} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} e^{-\beta E_1(s_1)} e^{-\beta E_2(s_2)}$$

حيث s_1 حالات الجسيم 1 و s_2 حالات الجسيم 2. يمكن إخراج معامل بولتزمان الأول من المجموع على s_2 ؛ لذا يصبح المجموع على s_1 فقط على معامل بولتزمان الثاني، وهذا يعطي دالة التجزيء للجسيم الثاني Z_2 . ونظراً إلى أن Z_2 لا تعتمد على s_1 ، يمكن إخراجها من المجموع على s_1 ، وهو مجموع فقط على معامل بولتزمان للجسيم الأول، وتعطى بذلك دالة التجزيء للجسيم الأول. بناءً على ذلك، فإن دالة التوزيع الكلية Z_{total} يعبر عنها بالعلاقة الآتية:

$$(67.6) \quad Z_{\text{total}} = Z_1 Z_2 \quad (\text{الجزئيات غير المميزة وغير المتفاعلة})$$



الشكل 15.6: إن استبدال الجسيمين المتماثلين للحالتين المتاحتين يبقي النظام دون تغيير.

لكن عندما يكون الجسيمان غير متميزين، فإن الخطوات التي اتبعت بين المعادلة (56.6) و(66.6) غير صحيحة. وتشبه المسألة الآن المسألة التي واجهتنا عندما حسبنا التعددية لغاز مثالي في الجزء (5.2). نظرًا إلى أن الجسيمين متماثلان، فإن وضع الجسيم 1 في الحالة A، ووضع الجسيم الثاني في الحالة B، يكافئ تمامًا وضع الجسيم 1 في الحالة B ووضع الجسيم 2 في الحالة A. انظر الشكل (15.6)؛ لذا فإن المعادلة (66.6) تحتوي كل حالة مرتين، ولا بد من قسمتها على 2 لتصبح المعادلة الصحيحة على النحو الآتي:

$$(68.6) \quad Z_{total} = \frac{1}{2} Z_1 Z_2 \quad (\text{الجزئيات غير المميزة وغير المتفاعلة})$$

إن المعادلة السابقة لا تزال غير صحيحة بالكامل، حيث لا يزال بعض الحدود في المجموع بالمعادلة (66.6)، يكون فيها الجسيمان في الحالة نفسها $s_1 = s_2$. لكن هذه الحدود لم تحتسب مرتين، وعليه فلا ضرورة لقسمتها على 2.

في الغاز المثالي وعدد آخر كبير من الأنظمة، حيث الكثافة منخفضة جدًا، يصبح احتمال وجود الجسيمين في الحالة نفسها مهملاً جدًا؛ لذا فإن الحدود التي تحقق الشرط $s_1 = s_2$ تمثل فقط جزءًا صغيرًا جدًا من المجموع الكلي، في المعادلة (66.6)؛ لذا لا توجد أهمية تذكر لطريقة جمع هذه الحدود، سواء أكان ذلك صحيحًا أم غير صحيح.

إن تعميم المعادلتين (67.6) و(68.6)، على أنظمة تحتوي على أكثر من جسيمين اثنين، تعميم مباشر. إن كانت الجسيمات غير متماثلة، فإن دالة التجزئة الكلية تساوي حاصل ضرب دوال التجزئة لكل جسيم على حدة. وعليه، فإن دالة التجزئة الكلية يعبر عنها على النحو الآتي:

$$(69.6) \quad Z_{total} = Z_1 Z_2 Z_3 \dots Z_N \quad (\text{الجزئيات غير المميزة وغير المتفاعلة})$$

إن هذه المعادلة (69.6) تصلح أيضًا لجسيم مادي منفرد، يمتلك أكثر من طريقة لاكتساب الطاقة، وعلى سبيل المثال، تكون دالة التجزئة لحركة الجسيم في اتجاه x ، دالة التجزئة لحركته في اتجاه y ، و Z_3 دالة التجزئة لحركته في اتجاه z وهكذا. أما الأنظمة، المكونة من عدد N من الجسيمات المتماثلة غير المتفاعلة، ذات الكثافة المنخفضة، فإن دالة التجزئة لها يعبر عنها بالعلاقة الآتية:

$$(70.6) \quad Z_{total} = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (\text{الجزئيات غير المميزة وغير المتفاعلة})$$

حيث Z_1 هي دالة التجزئة لجسيم واحد منفرد، وقد قسمت على $N!$ ؛ لأن عدد طرق تبادل عدد N من الجسيمات مع بعضها يساوي $N!$

عند التعامل مع أنظمة متعددة الجسيمات، فإن بعض التسميات، قد تؤدي إلى اللبس والتشويش؛ لذا، فإفاه

من المهم التمييز بين حالة الجسيم المنفرد وحالة النظام كله. لذا، إذا كان السياق يتسم بالغموض، فلا بد من ذكر نوع الحالة بوضوح: حالة جسيم مفرد أو حالة نظام كلي. في الشرح اللاحق ستستخدم s لتصف حالة النظام كله، وستستخدم s_1 و s_2 لتصف حالات الجسيم المنفرد. وبوجه عام، لتحديد حالة النظام، يجب تحديد حالات الجسيمات جميعها المكونة للنظام.

السؤال 44.6: افترض نظامًا مكونًا من عدد كبير N من الجزيئات المتماثلة غير المتفاعلة (غاز مثالي أو محلول منخفض على سبيل المثال). أوجد صيغة لطاقة هلمهولتز الحرة للنظام، بدلالة Z_1 دالة التجزيء جزيء منفرد (استخدم تقريب ستيرلنج للتخلص من $N!$)، ثم استخدم النتيجة لإيجاد الجهد الكيميائي μ بدلالة Z_1 .

7.6 عودة للغاز المثالي Ideal Gas Revisited

دالة التجزيء The Partition Function

أصبحنا نمتلك الآن الطرق جميعها لحساب دالة التجزيء، وحساب الكميات الحرارية الأخرى جميعها لغاز مثالي. وفي الغاز المثالي، تكون الجزيئات المكونة له متباعدة، على نحو كافٍ لإهمال الطاقات جميعها الناتجة عن القوى المتبادلة بينها. وتأخذ دالة التجزيء لغاز مثالي مكون من N من الجزيئات، الصورة الآتية:

$$(71.6) \quad Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

حيث Z_1 دالة التجزيء لجزيء منفرد: وتُحسب دالة التجزيء لجزيء منفرد بجمع معاملات بولتزمان على حالات المجهرية المحتملة جميعها، ويأخذ معامل بولتزمان الصورة الآتية:

$$(72.6) \quad e^{-E(s)/kT} = e^{-E_{tr}(s)/kT} e^{-E_{int}(s)/kT}$$

حيث E_{tr} الطاقة الحركية الانتقالية للجزيء، و E_{int} الطاقة الداخلية للجزيء (دورانية، اهتزازية، ...) في الحالة s . إن المجموع على جميع حالات الجسيم المنفرد، يكتب على صورة مجموع مزدوج على جميع الحالات الانتقالية، والحالات الداخلية للجزيء، ونتمكن بذلك من فصل دالة التجزيء الكلية، كما سبق، إلى دالة تجزيء للحركة الانتقالية، ودالة تجزيء للحركة الداخلية، إن حاصل ضرب هاتين الدالتين يعبر عن دالة التجزيء الكلية على النحو الآتي:

$$(73.6) \quad Z_1 = Z_{tr} Z_{int}$$

$$(74.6) \quad Z_{int} = \sum_{\text{المستويات الداخلية}} e^{-E_{int}/kT} \quad \text{و} \quad Z_{tr} = \sum_{\text{مستويات الانتقال}} e^{-E_{tr}/kT} \quad \text{حيث}$$

وقد تم التعامل مع دالة التجزيء الداخلية للحالات الدورانية، والحالات الاهتزازية في الجزء (2.6). ولكل حالة دورانية أو اهتزازية، يمكن للجزيء أن يمتلك حالات إلكترونية مختلفة، تكون فيها الإلكترونات في مستويات طاقة مختلفة، تمثل بدوال أمواج مختلفة ومستقلة. إن معاملات بولتزمان للحالات المتهيجة لمعظم الجزيئات، عند درجات حرارة عالية، مهملة نظرًا إلى ارتفاع

الطاقة لهذه الحالات. وتبقى فقط الحالة الإلكترونية الأرضية. (بمعامل بولتزمان ذي قيمة مهمة)، التي تكون متشعبة في بعض الحالات. فعلى سبيل المثال، فإن الحالة الأرضية لجزيء الأكسجين متشعبة إلى ثلاث حالات ما يتطلب ضرب دالة التجزيء الداخلية في المعامل 3.

سنركز الآن على دالة التجزيء الانتقالية للجزيء. ولحسابها، نجمع جميع معاملات بولتزمان على الحالات الانتقالية المتاحة كلها. وإحدى طرق التعداد لهذه الحالات، عدّ جميع متجهات كل من الموقع والزخم المتاحة للجزيء، ومدخلًا العامل $(1/h^3)$ لأخذ الآثار الكمية في الحسبان، على نحو ما فعلنا في الجزء (5.2). لكن عوضًا عن هذه الطريقة، نستخدم طريقة أكثر رصانة بعد جميع دوال الأمواج المستقلة ذات الطاقات المحددة، تمامًا على نحو ما فعلنا في الحالات الداخلية للذرات والجزيئات. سنبدأ ذلك لجزيء محصور في صندوق ذي بعد واحد، ومن ثم نعمم لحالات النظام في ثلاثة أبعاد.

ويبين الشكل (16.6) عددًا من دوال الأمواج ذات الطاقات المحددة لجزيء محصور في صندوق جهد ذي بعد واحد. ولكون الجزيء محصورًا داخل الصندوق، فإن دوال الأمواج للحالات جميعها تساوي صفرًا عند طرفي الصندوق.

وعليه، فإن نماذج الأمواج الموقوفة المسموح بها تنحصر في أطوال الأمواج الآتية:

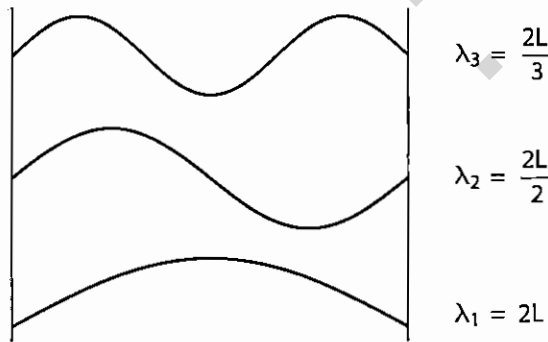
$$(75.6) \quad \lambda_n = \frac{2L}{n}, \quad n = 1, 2, \dots,$$

حيث L عرض الصندوق، و n عدد القمم الموجودة. ويمكن افتراض أن كلاً من هذه الأمواج الموقوفة مركبة من موجتين مرتحلتين، تتجه إحداهما إلى اليمين، والأخرى إلى اليسار وزخمهما الخطيان متساويان في المقدار، ومتعاكسان في الاتجاه، ويعبر عن مقدار الزخم الخطي من نظرية ديبرولي على النحو الآتي:

$$(76.6) \quad P_n = \frac{h}{\lambda_n} = \frac{hn}{2L}$$

وحيث إن الطاقة الحركية والزخم الخطي لجسيم غير نسبي مرتبطان بالعلاقة $E = \frac{P^2}{2m}$ ، حيث m هي الكتلة، فإن مستويات الطاقة المتاحة تصبح على النحو الآتي:

$$(77.6) \quad E_n = \frac{P_n^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$



الشكل 16.6: دوال الأمواج لأقل ثلاث حالات طاقة لجسيم محصور في صندوق ذي بعد واحد.

ولمعرفة الطاقات المحتملة، يمكن كتابة دالة التجزيء لهذا الجزيء (ببعد واحد) مباشرة على النحو الآتي:

$$(78.6) \quad Z_{1d} = \sum_n e^{-E_n/kT} = \sum_n e^{-h^2 n^2 / 8ml^2 kT}$$

وبما لم تكن T أو L أو كلاهما صغيرة جداً، فإن مستويات الطاقة تكون متقاربة جداً من بعضها، وعليه يمكن تحويل المجموع إلى تكامل، وتصبح دالة التجزيء على النحو الآتي:

$$(79.6) \quad Z_{1d} = \int_0^\infty e^{-h^2 n^2 / 8mL^2 kT} dn = \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \sqrt{\frac{8mL^2 kT}{h^2}} = \sqrt{\frac{2\pi mkT}{h^2}} L \equiv \frac{L}{\ell_Q}$$

حيث ℓ_Q معكوس الجذر التربيعي في المعادلة السابقة.

$$(80.6) \quad L_Q = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

ويطلق على ℓ_Q اسم الطول الكمي، ويساوي دون المعامل π طول موجة ديبرولي لجسيم كتلته m وطاقته الحركية تساوي kT . ويساوي الطول الكمي لتجزيء النيتروجين، عند درجة حرارة الغرفة، $1.9 \times 10^{-11} \text{ m}$ ، وعليه، فإن النسبة (L / ℓ_Q) كبيرة جداً لأي قيمة معقولة لعرض الصندوق، وهذا يعني أن عدد الحالات الانتقالية المتاحة للتجزيء تحت هذه الظروف كبير، ويساوي عدد أطوال أمواج ديبرولي التي يمكن احتواؤها في الصندوق تقريباً. ولتجزيء يتحرك في ثلاثة أبعاد، تكتب الطاقة الانتقالية الكلية بدلالة مركبات الزخم الخطي في الاتجاهات الثلاثة p_x, p_y, p_z على النحو الآتي:

$$(81.6) \quad E_{tr} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

وتأخذ كل مركبة من مركبات الزخم الخطي عدداً لا نهائياً من القيم المختلفة على نحو ما هو الحال في المعادلة (76.6). ونظراً إلى أن الأعداد n لمركبات الزخم الخطي تحتاج إلى استقلالية بعضها عن بعض، لذا من الممكن كتابة دالة التجزيء بوصفها حاصل ضرب لدوال تجزيء، يرتبط كل منهما بأحد الأبعاد الثلاثة على النحو الآتي:

$$(82.6) \quad Z_{tr} = \sum_s e^{-E_{tr}/kT} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-h^2 n_x^2 / 8mL_x^2 kT} e^{-h^2 n_y^2 / 8mL_y^2 kT} e^{-h^2 n_z^2 / 8mL_z^2 kT} \\ = \frac{L_x}{\ell_Q} \frac{L_y}{\ell_Q} \frac{L_z}{\ell_Q} = \frac{V}{v_Q}$$

حيث V هي الحجم الكلي للصندوق، و v_Q الحجم الكمي.

$$(83.6) \quad v_Q = \ell_Q^3 = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \right)^3$$

والحجم الكمي هو مكعب الطول الكمي، وهو صغير جداً للتجزيء عند درجة حرارة الغرفة. ودالة التجزيء الحركية هي عدد مكعبات أطوال أمواج ديبرولي التي يمكن وضعها في الحجم الكلي للصندوق، وهي كبيرة نوعاً ما تحت الظروف العادية.

وبأخذ هذه النتيجة والمعادلة (73.6) معًا نحصل على دالة التجزيء لجسيم منفرد على النحو الآتي:

$$(84.6) \quad Z_1 = \frac{V}{v_Q} Z_{int}$$

حيث Z_{int} المجموع على جميع الحالات الداخلية، ذات الشان، للجسيم.

وعليه، فإن دالة التجزيء لنظام مكون من N من الجزيئات تكون على الصورة الآتية:

$$(85.6) \quad Z_1 = \frac{1}{N!} \left(\frac{V Z_{int}}{v_Q} \right)^N$$

أما اللوغاريتم لدالة التجزيء، الذي سنحتاج إليه لاحقًا، فيعطى على النحو الآتي:

$$(86.6) \quad \ln Z = N[\ln V + \ln Z_{int} - \ln N - \ln v_Q + 1]$$

استنتاجات:

لقد أصبح الآن ممكنًا حساب جميع الصفات الحرارية لغاز مثالي، ونبدأ بحساب الطاقة المتوسطة الكلية مستخدمين الصيغة التي اشتقت في السؤال (16.6):

$$(87.6) \quad U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

والكميات التي تعتمد على β في المعادلة (86.6) هي Z_{int} و v_Q ؛ لذا فإن الطاقة المتوسطة الكلية تصبح على النحو الآتي:

$$(88.6) \quad U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{int} + N \frac{1}{v_Q} \frac{\partial v_Q}{\partial \beta} = N \bar{E}_{int} + N \cdot \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = U_{int} + \frac{3}{2} NkT$$

حيث \bar{E}_{int} متوسط الطاقة الداخلية للجزيء الواحد. إن متوسط الطاقة الحركية للجزيء يساوي $\frac{3}{2} kT$ ، وهذا يتفق مع نتائج نظرية التجزيء المتساوي. ولحساب السعة الحرارية نستقي الطاقة الكلية، ونحصل على:

$$(89.6) \quad C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U_{int}}{\partial T} + \frac{3}{2} Nk$$

وفي غاز ثنائي الذرة، فإن المساهمة الداخلية للسعة الحرارية تأتي من الحركة الدورانية والحركة الاهتزازية. وعلى نحو ما بينا في الجزء (6.2)، فإن كلاً من هاتين المساهمتين يضيف الحد Nk إلى السعة الحرارية عند درجات حرارة مرتفعة، ويؤولان إلى الصفر عند درجات حرارة منخفضة. ويمكن لمساهمة الحركة الانتقالية للسعة الحرارية أن تؤول إلى الصفر أيضاً، عند درجات حرارة منخفضة للغاية، حيث يكون الطول الكمي l_Q قريباً من عرض الصندوق L . عند ذلك، فإن استبدال المجموع في المعادلة (79.6) بتكامل يصبح غير صحيح. بناءً على ما سبق، فقد فسرت السمات الأساسية لمنحنى السعة الحرارية C_V للهيدروجين، المبين في الشكل (13.1). ولحساب ما تبقى من الصفات الحرارية للغاز المثالي، نحتاج إلى حساب طاقة هلمهولتز الحرة، ونحصل عليها على النحو الآتي:

$$(90.6) \quad F = -kT \ln Z = -NkT[\ln V + \ln Z_{int} - \ln N - \ln v_Q + 1] \\ = -NkT[\ln V + \ln N - \ln v_Q + 1] + F_{int}$$

حيث F_{int} مساهمة الحالات الداخلية لطاقة هلمهولتز الحرة التي يعبر عنها بالعلاقة $-NkT \ln Z_{int}$ ، ومن صاغة هلمهولتز الحرة، المعطاة بالمعادلة (90.6)، نحسب الضغط والإنتروبي والجهد الكيميائي على النحو الآتي:

$$(91.6) \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}$$

$$(92.6) \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{Nv_Q} + \frac{5}{2} \right) \right] - \frac{\partial F_{int}}{\partial T}$$

$$(93.6) \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln \left(\frac{VZ_{int}}{Nv_Q} \right)$$

وعند إهمال مساهمة الحالات الداخلية، فإن كلاً من الإنتروبي والجهد الكيميائي يؤولان إلى النتائج السابقة لغاز مثالي أحادي الذرة.

السؤال 45.6: اشتق المعادلتين (92.6) و(93.6) اللتين تمثلان كلاً من الإنتروبي والجهد الكيميائي لغاز مثالي.

السؤال 46.6: يدخل لوغاريتم الكمية $(V Z_{int} / N v_Q)$ في المعادلتين (92.6) و(93.6) للإنتروبي والجهد الكيميائي. هل يكون هذا اللوغاريتم عادة سالباً أم موجباً، استخدم بعض الأرقام لغاز عادي، وناقش النتائج.

السؤال 47.6: قَدِّر درجة الحرارة التي تتوقف عندها الحركة الانتقالية لجزيء النيتروجين في صندوق عرضه 1 cm.

السؤال 48.6: إن دالة التجزيء الداخلية لجزيء ثنائي الذرات، عند درجة حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة، هي دالة التجزيء الدورانية، التي حسبت في الجزء (2.6)، مضروبة في التشعب Z_e للحالة الأرضية الإلكترونية.

(أ) بَيِّنْ أن الإنتروبي، في هذه الحالة، يعبر عنها بالعلاقة:

$$S = Nk \left[\ln \left(\frac{VZ_e Z_{rot}}{N v_Q} \right) + \frac{7}{2} \right]$$

ثم، احسب الإنتروبي لمول من الأكسجين ($Z_e=3$)، عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط جوي، ثم قارن النتيجة بالقيمة المقاسة الواردة في الجدول الموجود على ظهر الكتاب*.

(ب) أوجد الجهد الكيميائي للأكسجين في الغلاف الجوي للأرض، قريباً من سطح الأرض، عند درجة حرارة الغرفة. وعبر عن النتيجة بوحدات eV.

السؤال 49.6: احسب لمول واحدٍ من جزيئات النيتروجين (N_2) عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط جوي، كلاً من الكميات الآتية: U, H, F, G, S, μ . علماً، بأن ثابت الطاقة الدورانية \mathcal{E} يساوي 0.00025 eV، وأن الحالة الأرضية الإلكترونية غير متشعبة.

السؤال 50.6: بَيِّنْ بوضوح من نتائج هذا الجزء أن $G = N\mu$ للغاز المثالي.

* لمزيد من النقاش حول المقارنة بين الأنتروبي النظرية والتجريبية (العملية)، أنظر Rock (1983) أو Gopal (1966).

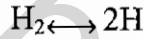
السؤال 51.6: لقد حسب في هذا الجزء دالة التجزيء الحركية لجسيم واحد، بالجمع على جميع دوال الأمواج ذوات الطاقات المحددة. لقد كان ممكناً إجراء الحسابات نفسها بالجمع على جميع متجهات المواقع والزخم الخطي المتاحة، على نحو ما تم في الجزء (2.5)، ونظراً إلى أن الموقع والزخم كميتان متصلتان، فإن الجمع يصبح تكاملاً وبدقة عالية يضاف إلى ذلك المعامل $(1/h^3)$ للحصول على عدد عديم الوحدات يُحصى دوال الأمواج المستقلة، وعليه، يمكن أن نتوقع الصيغة الآتية لدالة التجزيء الدورانية.

$$Z_{tr} = \frac{1}{h^3} \int d^3r d^3p e^{-E_{tr}/kT}$$

حيث، إشارة المتكامل الواحدة تمثل ستة تكاملات: ثلاثة منها على الموقع بمركباته الثلاثة، والثلاثة الأخرى على مركبات الزخم الثلاثة، والمنطقة التي يجري عليها التكامل، تشمل متجهات الزخم جميعها، لكنها تحتوي فقط متجهات الموقع الواقعة داخل الصندوق فقط. بإجراء التكاملات، يتبين أن هذه الصيغة تعطي النتيجة نفسها لدالة التجزيء الحركية التي تم الحصول عليها في الكتاب. (الحالة الوحيدة التي تكون فيها هذه الصيغة غير صحيحة هي صندوق صغير جداً، حيث لا يمكن تبرير تحويل المجموع إلى تكامل).

السؤال 52.6: افترض أن غازاً مثاليًا لجسيمات عالية النسبية (فوتونات أو إلكترونات تتحرك بسرعة عالية جداً)، ترتبط طاقاتها الحركية بزخمها بالعلاقة $E = pc$ بدلاً من $E = \frac{p^2}{2m}$. وافترض أيضاً، أن هذه الجسيمات موجودة في كون أحادي الأبعاد مستخدماً المنطق نفسه المستخدم أعلاه، اشتق صيغة لدالة التجزيء لجسيم منفرد Z_1 ، ولجسيم واحد في هذا الغاز.

السؤال 53.6: يتحلل جزيء الهيدروجين H_2 إلى ذرتي هيدروجين، بحسب المعادلة:



ويمكن معاملة تحلل جزيء الهيدروجين بوصفه تفاعلاً لغاز مثالي مستخدمين التقنيات المستخدمة في الجزء (6.5). ويعرف معامل ثابت الاتزان على النحو الآتي:

$$K = \frac{P^2_{H}}{P^{\circ} P_{H_2}}$$

حيث P° الضغط المصدري، ويأخذ عادة القيمة 1 بار، أما الضغوط الأخرى، فهي الضغوط الجزئية للجسيمين عند الاتزان. وتوفر طرق إحصاء بولتزمان التي طورت في هذه الوحدة إمكانية حساب ثابت الاتزان K من المبادئ الأولية. اشتق صيغة للثابت K ، بدلالة كميات أكثر أساسية، كالطاقة المطلوبة لتحلل جزيء واحد (انظر السؤال 53.1) ودالة التجزيء الداخلية لجزيء الهيدروجين. إن دالة التجزيء الداخلية، تساوي ضرب مساهمتي الحركة الدورانية والحركة الاهتزازية، اللتين بالإمكان تقديرهما باستخدام الطرق والمعلومات التي وردت في الجزء (2.6). إن مستويات الزخم المغزلي الإلكتروني لجزيء الهيدروجين غير متشعبة، في حين أن تلك المستويات في ذرة الهيدروجين متشعبة إلى حالتين مختلفتين. ويمكننا إهمال الحالات الإلكترونية المتهيجة، حيث إنها غير مهمة إلا عند درجات حرارة مرتفعة. كذلك، فإن اصطفااف الزخم المغزلي النووي يلغى بعضها بعضاً. احسب الثابت k عددًا عند درجات الحرارة $T = 6000 \text{ K}$ ، $T = 300 \text{ K}$ ، $T = 1000 \text{ K}$ ، وناقش تداعيات هذه النتائج مستخدمًا عددًا من الأمثلة الرقمية لتبيان متى يتحلل جزيء الهيدروجين، ومتى لا يتحلل.