3-مبدا التوزيع المتساوي للطاقة

اذا امكن ان نعبر عن طاقة الوحدة بشكل مربعات الاحداثيات (احداثيات فضاء الطور) فان معدل الطاقة المصاحبة لكل احداثي مربع هو $\frac{1}{2}KT$

1- ان معدل طاقة وحدة النظام المثالي هي $\epsilon=\frac{p^2}{2m}=\frac{p_x^2}{2m}+\frac{p_y^2}{2m}+\frac{p_x^2}{2m}$

اذن حسب مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة تكون الطاقة المصاحبة لكل احداثي هو $\epsilon=\frac{1}{2}KT$

$$\bar{\epsilon}=\frac{1}{2}KT+\frac{1}{2}KT+\frac{1}{2}KT=\frac{3}{2}KT$$

2- لنظام يتكون من متذبذبات بسيطة مستقلة كل منها يتذبذب بثلاثة ابعاد فان طاقة المتذبذب الواحد هي

$$\epsilon=\frac{1}{2}mv_x^2+\frac{1}{2}mv_y^2+\frac{1}{2}mv_z^2+\frac{1}{2}\mu x^2+\frac{1}{2}\mu y^2+\frac{1}{2}\mu z^2$$

حسب التوزيع المتساوي للطاقة فان $\epsilon=6\times\frac{1}{2}KT=\frac{3}{2}KT$

3- نبرهن على ان معدل الطاقة المصاحبة لحركة وحدة نظام مثالي مقيده باتجاه (X) هو $\bar{\epsilon}=\frac{1}{2}KT$

$$\overline{Y}=\frac{\int_\Gamma Y(X,P)\,F(X,P)d\Gamma}{\int_\Gamma F(X,P)d\Gamma}\ ,F(X,P)d\Gamma=\frac{dn}{N}$$

نعوض عن قيمة F في المعادلة

$$F(X,P)d\Gamma=\frac{dn}{N}$$

$$\overline{Y}=\frac{\int_\Gamma Y(X,P)\frac{dn}{N}d\Gamma}{\int_\Gamma\frac{dn}{N}d\Gamma}=\frac{\int_\Gamma Y(X,P).e^{-\frac{E_s}{KT}}d\Gamma}{\int_\Gamma e^{-\frac{E_s}{KT}}d\Gamma}$$

$$\bar{\epsilon}_x=\left(\overline{\frac{p_x^2}{2m}}\right)=\frac{\int\int\int\int\int\int\frac{p_x^2}{2m}e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mKT}}dxdydzdp_x\,dp_ydp_z}{\int\int\int\int\int\int e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mKT}}dxdydzdp_x\,dp_ydp_z} \qquad (60)$$

نحصل من هذا المقدار على ست تكاملات خمس متماثلة فنحذفها ويبقى واحد هو

$$\bar{\epsilon}_x = \left(\frac{\overline{p_x^2}}{2m}\right) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_x^2}{2m} e^{-\frac{p_x^2}{2mKT}} dp_x}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mKT}} dp_x} \qquad (61)$$

هذا التكامل من نوع كاما يمكن كتابته بالصيغة التالية

$$\bar{\epsilon}_x = \frac{\frac{1}{2m}\int_{-\infty}^{\infty} p_x^2 e^{-ap^2} dp_x}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ap^2} dp_x}$$

$$\frac{1}{2m}\int_{-\infty}^{\infty} p_x^2 e^{-ap^2} dp_x = \frac{1}{2(\alpha)^{\frac{n+1}{2}}}\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) = \frac{1}{2(\alpha)^{\frac{3}{2}}}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2(\frac{1}{2mkT})^{\frac{3}{2}}} * \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ap^2} dp_x = \frac{1}{2\alpha^{\frac{1}{2}}}\sqrt{\pi} = \frac{1}{2(\frac{1}{2mkT})^{\frac{1}{2}}}\sqrt{\pi}$$

نعوض المقدارين في المعادلة (61) فنحصل على

$$\boxed{\bar{\epsilon}_x = \frac{(2mkT)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\pi}}{8m} * \frac{2}{(2mkT)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\pi}} = \frac{1}{2}KT}$$

5-دالة التجزئة

من احتمالية التوزيع لحصاء ماكسويل يمكن اشتقاق دالة التجزئة

$$w = Ni\prod_{1}^{s}\left(\frac{g_s^{n_s}}{n_s!}\right)$$

N

$$\log W = N\log N - N + \sum_s n_s \log g_s - \sum_s n_s \log n_s + \sum_s n_s$$

$$\log W = N\log N + \sum_s n_s(\log g_s - \log n_s)$$

$$\log W = N\log N + \textstyle\sum_s n_s \log \frac{g_s}{n_s} \tag{62}$$

$$n_s = g_s e^{(\alpha+\beta\epsilon_s)} \leftrightarrow \frac{n_s}{g_s} = e^{(\alpha+\beta\epsilon_s)} \leftrightarrow \frac{g_s}{n_s} = e^{-(\alpha+\beta\epsilon_s)}$$

$$\log W = N\log N + \sum_s n_s \log e^{-(\alpha+\beta E_s)} = N\log N + \sum_s n_s(-\alpha - \beta\epsilon_s)$$

$$\log W = N\log N - \alpha \sum_s n_s - \beta \sum n_s\, \epsilon_s$$

$$\log W = N\log N - \alpha N - \beta\epsilon \tag{63}$$

$$e^{\alpha} = A \quad \Rrightarrow \quad \alpha = \log A$$

$$\log W = N\log N - N\log A - \beta\epsilon$$

$$\log W = N\log \frac{N}{A} - \beta\epsilon$$

$$\therefore Z = \frac{N}{A} \leftrightarrow Z = \frac{\sum_s n_s}{A} = \frac{\sum_s g_s e^{\alpha+\beta\epsilon_s}}{e^{\alpha}} = \sum_s g_s e^{\beta\epsilon_s}$$

$$\boxed{Z = \sum_s g_s e^{-\frac{\epsilon_s}{KT}}} \tag{64}$$

تعريف Z المستخدم في الحسابات

6-ربط الدالة Z مع الانتروبي

$$\log W = N\log Z - \beta\epsilon \tag{65}$$

$$S = K\ln\Omega \qquad , \quad \Omega \leftrightarrow \mathrm{W}$$

نضرب المعادلة *(65)* في K فنحصل على

$$K\log W = KN\log Z + \frac{K\epsilon}{KT}$$

$$S = KN\log Z + \frac{\epsilon}{T} \tag{66}$$

اول علاقة ثرموديناميكية بدلالة Z

7-إيجاد الطاقة الحرة بدلالة Z

من القانون الأول في الثرموداينمك

$$dE = dQ - dW \qquad , \frac{dQ}{T} = dS$$

نكتب القانون الموحد الذي يجمع القانونين الأول والثاني في الثرموداينمك

$$dE = Tds - pdv$$

$$F = U - TS = E - TS$$

$$F = E - T\left\{KN\log Z + \frac{E}{T}\right\}$$

$$F = -T\,KN\log Z \tag{67}$$

8- حساب الطاقة الداخلية بدلالة Z

$$\bar{E} = \frac{E}{N} = \frac{\sum_S n_S \epsilon_S}{\sum_S n_s} = \frac{\sum_s g_s \epsilon_S e^{\alpha+\beta\epsilon}}{\sum_S g_s e^{\alpha+\beta\epsilon}} = \frac{\sum_s g_s \epsilon_S e^{\beta\epsilon}}{\sum_S g_s e^{\beta\epsilon}} = \frac{\sum_s g_s \epsilon_S e^{\beta\epsilon}}{Z}$$

$$Z = \sum_s g_s e^{-\frac{\epsilon_S}{KT}}$$

$$\frac{dZ}{dT} = \sum_s g_s e^{-\frac{\epsilon_S}{KT}}\left(-\frac{\epsilon_S}{K} - \frac{1}{T^2}\right) = \frac{1}{KT^2}\sum_s g_s \epsilon_S e^{-\frac{\epsilon_S}{KT}} \tag{68}$$

نضرب المعادلة (68) في KT^2 فنحصل على

$$KT^2\frac{dZ}{dT} = \sum_s g_s E_S e^{-\frac{\epsilon_S}{KT}} \tag{69}$$

$$\bar{E} = \frac{KT^2\frac{dZ}{dT}}{Z}$$

$$\frac{1}{x}\frac{dx}{dy} = \frac{d\log x}{dy} \rightarrow d\log x = \frac{dx}{x}$$

$$\bar{E} = \mathrm{KT}^2\left(\frac{d\log Z}{dT}\right)_V \qquad (70)$$

هذه المعادلة تمثل معدل الطاقة لوحده واحده

$$E = N\bar{E} = \mathrm{NKT}^2\left(\frac{d\log Z}{dT}\right)_V \qquad (71)$$

هذه المعادلة تمثل الطاقة الكلية او الطاقة الداخلية بدلالة Z

طريقة أخرى لحساب Z

$$Z = \sum_s g_s e^{-\frac{\epsilon_s}{KT}}$$

طاقة النظام الكلاسيكي تكون مستمرة وتبدأ من الصفر الى المالانهاية

$$Z = \int_0^\infty 2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}\epsilon^{\frac{1}{2}}\,VBe^{-\frac{\epsilon}{KT}}d\epsilon$$

$$Z = 2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}VB\int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}}\,e^{-\frac{\epsilon}{KT}}dE = 2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}VB * \left(\frac{1}{KT}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$Z = (2\pi mKT)^{\frac{3}{2}}VB \qquad (72)$$

9-مكونات دالة التجزئة

$$Z = \sum_s g_s e^{-\frac{\epsilon_s}{KT}} \quad , g_s = 1$$

اذا كانت الطاقة المتوفرة للوحدات بأشكال مختلفة مثلا الحركية والاهتزازية والدورانية وعليه يمكن كتابة الطاقة لأكثر من شكل واحد

$$E_T = E_{1\ell} + E_{2j} + E_{3\mathrm{M}}$$

ℓ, j, M تمثل مستويات الطاقة او الرقم الكمي

$$Z = \sum_{\ell,j,\mathrm{M}} g_s e^{-\frac{(E_{1\ell}+E_{2j}+E_{2\mathrm{M}})}{KT}} = \sum_{\ell,j,\mathrm{M}} g_s (e^{-\frac{(E_{1\ell})}{KT}} * e^{\frac{-E_{2j}}{KT}} * e^{\frac{-E_{3\mathrm{M}}}{KT}})$$

$$Z = Z_1 \, Z_2 \, Z_3$$

كل Z يعود لشكل من اشكال الطاقة

10-الحرارة النوعية

ان مبدأ التوزيع المستمر للطاقة يفيد في حساب الحرارة النوعية للأنظمة وكما يلي نرمز لدرجة الحرية بالرمز F

$$E = F \frac{1}{2} KT \qquad (73)$$

طاقة غرام واحد من جزيئات الغاز عند درجة حرارة T

$$E = N_a F \frac{1}{2} KT \qquad (74)$$

$$C_V = \frac{1}{2} N_a K F$$

$$C_V = \frac{1}{2} R F \qquad (75)$$

1- لغاز احادي الذرات توجد ثلاث مركبات للطاقة الحركية الانتقالية لذلك $F = 3$

$$\boxed{C_V = \frac{3}{2} R} \qquad (76)$$

2- لجزيئات الغاز ثنائي الذرات هناك خمس درجات حرية (ثلاثة انتقالية + اثنان دورانية) $F = 5$

$$\boxed{C_V = \frac{5}{2} R} \qquad (77)$$

3- لجزيئات غاز ثلاثي الذرات او لذره او جزيئة في صلب $F = 6$

$$\boxed{C_V = \frac{6}{2} R = 3R} \qquad (78)$$

1- للغاز المثالي احادي الذرات

$$C_P - C_V = R \rightarrow C_P - \frac{3}{2} R = R \rightarrow \boxed{C_P = \frac{5}{2} R}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

2-*الحرارة النوعية* لجزيئات الغاز ثنائي الذرات(لنظام مثالي)

$$\boxed{C_V = \frac{5}{2}R}$$

$$C_P - C_V = R \rightarrow C_P - \frac{5}{2}R = R \rightarrow \boxed{C_P = \frac{7}{2}R}$$

$$\boxed{\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5}}$$

3-الحرارة النوعية لنظام مثالي ثلاثي الذرة او لذرة او جزيئة صلب

$$C_P - 3R = R \rightarrow \boxed{C_P = 4R}$$

$$\boxed{\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{4R}{3R} = \frac{4}{3}}$$

مثال/ نظام كلاسيكي يتوفر لوحداته أربعة مستويات للطاقة وكما يلي

$E_4 = 6\mathrm{KT}, E_3 = 4KT, E_2 = 2KT, E_1 = KT$ وأرقام الاشغال لهذه المستويات

$n_4 = 1, n_3 = 3, n_2 = 5, n_1 = 2$ جد السعة الحرارية للنظام بدرجة حرارة *300k*.

الحل/

$$E = \sum_{S} n_s E_S = n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + n_4 E_4$$

$$E = 2KT + 10KT + 12KT + 6KT = 30KT$$

$$C_V = \frac{dE}{dT} = 30K$$