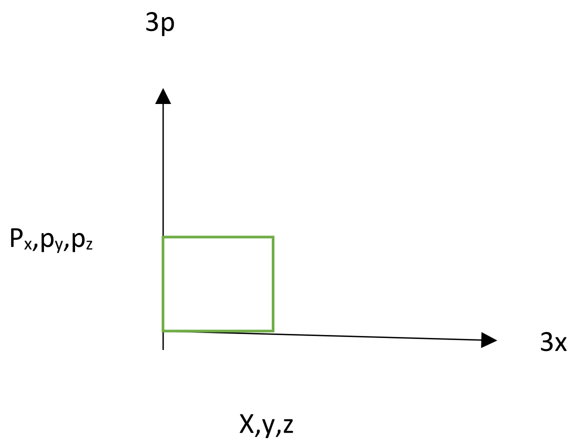
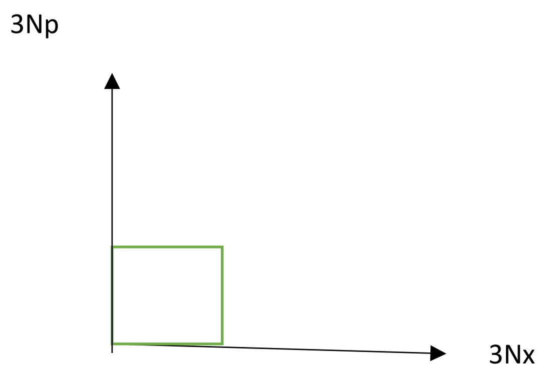
8-فضاء الطور :

هو فضاء افتراضي لوصف حالة جسيم ذي ستة ابعاد ثلاث تمثل الموقع (x,y,z) والأخرى تمثل الزخم $(p_{(x)}, p_{(y)}, p_{(z)})$ ويمكن تمثيل فضاء الطور للوحدة الواحدة على النحو التالي



ويمكن رسم فضاء الطور لنظام كلي



N عدد الوحدات في النظام ، الحجم بصورة الاعتيادية يعبر عنه

$$dv = dxdydz$$

$$x \rightarrow x + dx$$

$$y \rightarrow y + dy$$

$$z \rightarrow z + dz$$

يعبر عن الحجم في فضاء الطور بالرمز Γ

$$\mathrm{d}\Gamma = dxdydzdp_x dp_y dp_z$$

$$\mathrm{d}\Gamma_{6N} = dx_1 dy_2 dz_3 dp_{x1} dp_{y2} dp_{z3} \ldots dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \ldots dx_N dy_N dz_N dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN}$$

$$\boxed{\mathrm{d}\Gamma_{6N} = \prod_{i=1}^{N} dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}} \qquad (5)$$

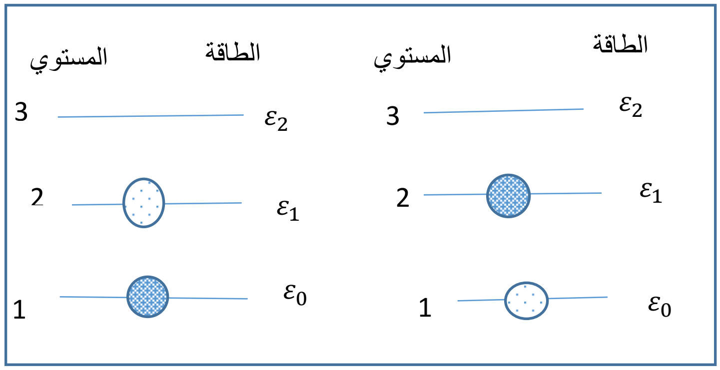
9-الحالات المجهرية:

نستعرض التعريف الاحصائي باستخدام التعريف الاحصائي للحالة المجهرية ومن ثم نعرض حساب الانتروبي لأنظمة بسيطة تحتوي على عدد بسيط من الجسيمات ومستويات الطاقة . وبما ان الانتروبي هو مقياس لعشوائية النظام وذكرنا ان عشوائية جزيئات الغاز اكبر من عشوائيتها في الحالة السائلة (لنفس المادة)وعشوائية الحالة السائلة اكبر من عشوائية الحالة الصلبة (لنفس المادة) وهذا ناتج عن ترتيب الجزيئات بالمادة .اول من اقترح الربط بين مبدأ الانتروبي (S) وبين الحالات المجهرية الكلية للنظام Ω هو العالم بولتزمان.

$$\boxed{S = K_B \ln \Omega} \qquad (6)$$

K_B ثابت بولتزمان وان S و Ω يعتبران خاصية من خواص النظام المعادلة أعلاه هي معادلة افتراضية ليست لها اشتقاق نظري لذلك سوف نفترض انها حقيقية ودرجة أهميتها سوف تعتمد على مقارنة نتائجها مع النتائج العملية المدونة .

قبل ان نبدأ بتعريف معنى الحالة المجهرية للنظام دعونا نوضح أولا ماذا تعني كلمة **حالة النظام. حالة النظام هي كيفية ملء مستويات الطاقة .** ولتوضيح ذلك نعتبر نظاما بسيطا كما هو موضح في الشكل (1) يتكون من ثلاث مستويات ، E_i, i=0,1,2 وجسمين مميزين. سوف نعرف حالة النظام بالأرقام التالية(1,1,0) وهذه الأرقام من اليسار الى اليمين تدل على انه يوجد جسيم في مستوي الطاقة الأول ε_o وجسيم في مستوي الطاقة الثاني ε_1 والمستوي الثالث للطاقة فارغ ε_2 . وفي حالة انه تم اثارة احد الجسيمين نحصل على حالات النظام الممثلة بالأرقام (0,1,1) او (1,0,1).

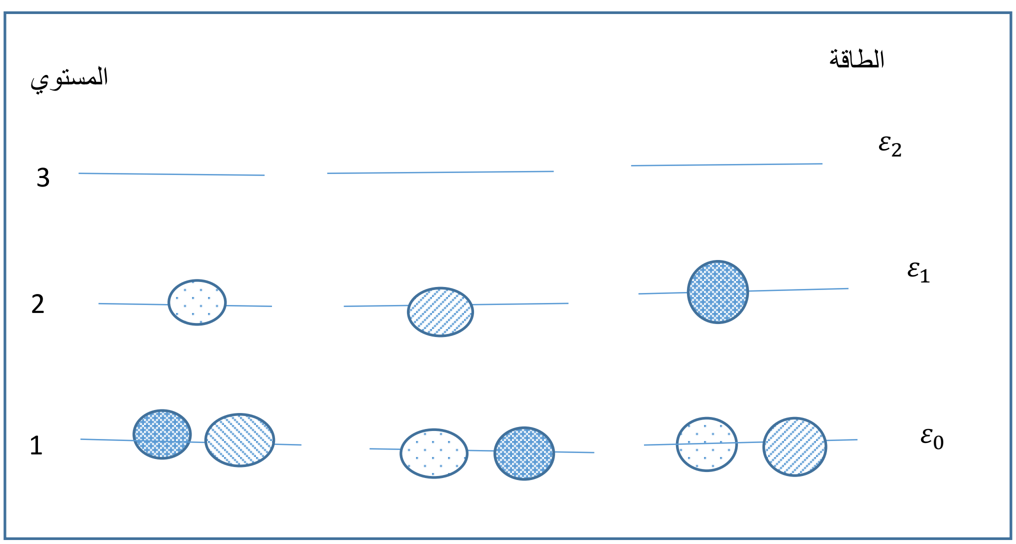


الشكل(1) الحالتان المحتملتان لحالة النظام (1,1,0)

<u>اذن الحالة المجهرية</u>: هي ترتيب الجسيمات المميزة خلال حالة معرفة(معطاة) للنظام

مثال (1) / ماهي عدد الحالات المجهرية لحالة النظام(2,1,0) الذي يتكون من ثلاث مستويات للطاقة وثلاث جسيمات مميزة؟

الحل/ نقوم بوضع جسمين في المستوي الأول وجسيم في المستوي الثاني وترك المستوي الثالث فارغ. وبتبديل الاجسام الثلاثة على المستويات الطاقة الأولى والثانية فقط، نجد اننا سنحصل على ثلاث حالات مجهرية فقط. هذا مع اهمال ترتيب الجسيمات في كل المستوى.



الشكل (2)

اذن الحالة العيانية: تظهر نتيجة ترتيبات مختلفة وكبيره جدا للحالات المجهرية.

قبل الشرح سوف نسترجع احدى النظريات الإحصائية المهمة وهي النظرية مع وجود شرط $\sum_j N_j$ فان عدد طرق توزيع N من الجسيمات على j من المستويات بحيث يوضع n_1 من الجسيمات في المستوي الأول وn_2 من الجسيمات في المستوي الثاني وهكذا الى ان نصل الى الوضع n_j من الجسيمات في المستوي الأخير j هو

$$w\{n_i\} = \frac{N!}{n_1\,!n_2!n_3!\ldots\ldots n_j!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{j} n_i!} \qquad (7)$$

لأثبات ذلك : نبدأ أولا بالمستوي الأول فنجد عدد طرق الاختيار n_1 من N ووضعها في المستوي

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

وبالمستوي الثاني عدد الطرق لاختيار n_2 من $(N-n_1)$ ووضعها في هذا المستوي هو

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

وبالمستوي الثالث نجد ان عدد الطرق لاختيار n_3 من $(N-n_1-n_2)$ ووضعها في هذا المستوي هو

$$w_3 = \binom{N-n_1-n_2}{n_3} = \frac{(N-n_1-n_2)!}{n_3\,!\,(N-n_1-n_2-n_3)!}$$

و نستمر على هذا النمط الى ان نصل الى المستوي الأخير حيث ان هذه الاختيارات منفصلة فان العدد الكلي يصبح

$$w\{n_i\} = w_1 \times w_2 \times w_3 \times \ldots w_j = \frac{N!}{n_1\,!n_2!n_3!\ldots\ldots n_j!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{j} n_i!}$$

حيث ان المرمز $\prod$ يدل على المضروب اللانهائي لأعداد بمعنى ان

$$\prod_{i=1}^{r} n_1! = n_1! \times n_2! \times \dots \times n_r!$$

مثال / ماهي عدد الحالات المجهرية لحالة النظام (0,1,2,3,4) .

الحل / من الحالة (0,1,2,3,4) نجد ان عدد المستويات خمسة وعدد الجسيمات N سوف يتم حساب الحالات المجهرية على النحو التالي

$$N = \sum_{n_{i=1}}^{5} n_i = 4 + 3 + 2 + 1$$

وباستخدام القانون الاحصائي نجد ان الحالات المجهرية لهذه الحالة هي

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

ولحساب الانتروبي لنفس المثال

$$S = K_B \ln w\{n_i\} = 1.38 * 10^{-23} JK^{-1} * \ln 12600 = 1.30 * 10^{-22} JK^{-1}$$

ان قيمة الانتروبي هنا صغيره ولكن لو ضربنا هذا الرقم بعدد افكادرو وهو عدد الجسيمات في المول الواحد وقسمناه على عدد الجسيمات في المثال N=10 فأننا سنحصل على الانتروبي لكل مول من الجسيمات وهو

$$7.8 JK^{-1} Mol^{-1}$$

سوف نتحقق من الخاصية الاولى للانتروبي $\lim_{T\to 0} S = 0$

عند درجة الحرارة المنخفضة والتي تقترب من درجة الصفر المطلق $T \to 0$ نجد ان جميع الجسيمات تتجمع في المستوي الأرضي (ادنى مستوي)وحينها تصبح الجسيمات في مستوي واحد فان عدد الحالات المجهرية الكلية تصبح واحد

$$\lim_{T\to 0} S = K_B \ln \Omega = K_B \ln 1 = 0$$

وهذا يدل على ان التعريف الاحصائي متوافق مع القانون الثالث في الثرموداينمك .

الخاصية الثانية للانتروبي :الخاصية التجميعية للانتروبي

وتعني انه اذا تضاعف حجم النظام يتضاعف الانتروبي بنفس القيمة لدراسة هذه الخاصية سوف نضاعف نظام بسيط (1,1,0) الذي يتكون من ثلاث مستويات وجسيمين مميزين. المستوي الثالث يترك فارغ اذا تم مضاعفة هذا النظام البسيط سوف تتضاعف الجسيمات وبذلك نحصل على اربع حالات مجهرية. بتالي فان الانتروبي لجسيمين هو $S = K_B \ln 2$

و لأربع جسيمات $S = K_B \ln 4 = K_B \ln 2^2 = 2K_B \ln 2$

ولعدد N من النسخ $S = K_B \ln 2^N = NK_B \ln 2$

ومن هذا المثال تتضح صفة تضاعف الحلات المجهرية وتجميع الانتروبي

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

$$S = S_1 + S_2$$