



جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الفيزياء



الtermودينامك والفيزياء الاحصائية

Thermodynamic and
Statistical Physics

المرحلة الثالثة

مدرسة المادة: د. رغد سعيد حبيب

2025

المحاضرة الاولى

العمليات الترموديناميكية

Thermodynamic Process

1.9 العملية الترموديناميكية Thermodynamic process

هي أي تحول للنظام من حالة توازن الى حالة توازن اخرى عبر فترة زمنية. او هي أي تغير في الخواص الترموديناميكية للنظام، فعندما تتغير خواص (متغيرات) النظام فان حالة النظام تتغير أيضا وعندما يقال ان النظام يعني عملية ترموديناميكية فمثلا لو ازداد الضغط المسلط على نظام غازي محصور فان ذلك يرافقه تغير في خواص أخرى مثل الحجم ، الكثافة و درجة الحرارة.... من الممكن اجراء أي عملية ترموديناميكية بتثبيت خاصية او اكثر من خواص النظام وترك بقية الخواص تتغير لتأخذ قيم جديدة فمثلا هناك عمليات تتم تحت حجم ثابت او تحت ضغط ثابت او تحت درجة حرارة ثابتة

1.10 تصنیف العمليات الترموديناميكية Thermodynamic process classification

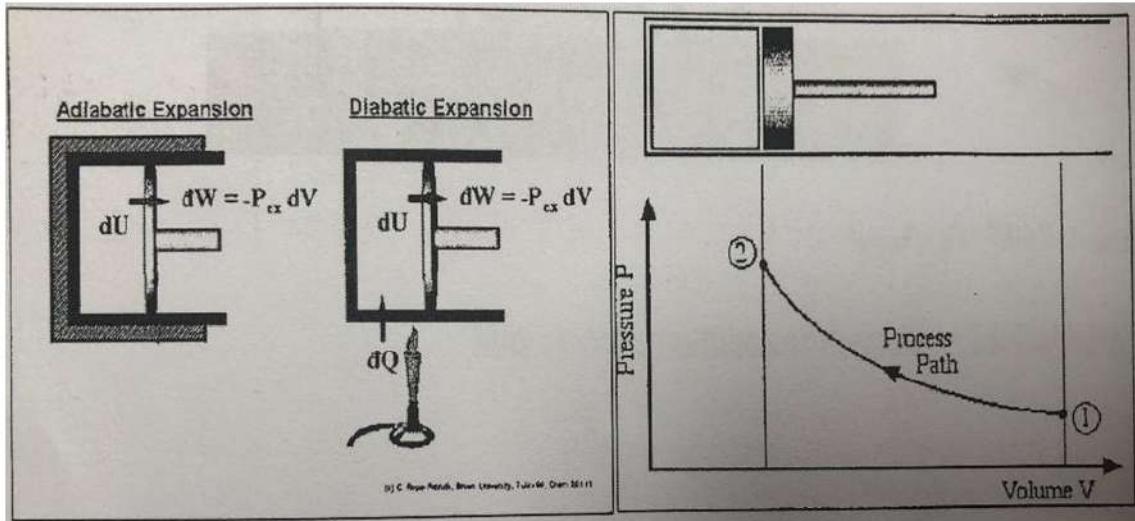
يمكن تصنیف العمليات الترموديناميكية حسب طبیعتها الى

1.10.1 العملية الadiabaticية او الكاظمة : Adiabatic process

هي العملية التي تحدث دون خروج او دخول الحرارة الى النظام اي تبقى خلالها كمية الحرارة في النظام ثابتة ، فالعملية التي تحدث لنظام مغلق بغاز جيد يمنع تسرب الحرارة من او الى النظام هي عملية adiabaticية . ومثال على ذلك الانفجار المفاجئ عجلة الدراجة الهوائية ضربة المكبس داخل أسطوانة الاحتراق الداخلي التضاغط والتخلخل الذي يرافق مرور الموجات الصوتية خلال الهواء. ويعبر عن العملية adiabaticية رياضياً بالاتي:

$$Q_1 = Q_2 \quad \rightarrow dQ = 0$$

يوتيوب خاص بالعملية adiabaticية <https://youtu.be/08ezkSrQ5lc>



شكل 1.3 العملية الأديباتيكية

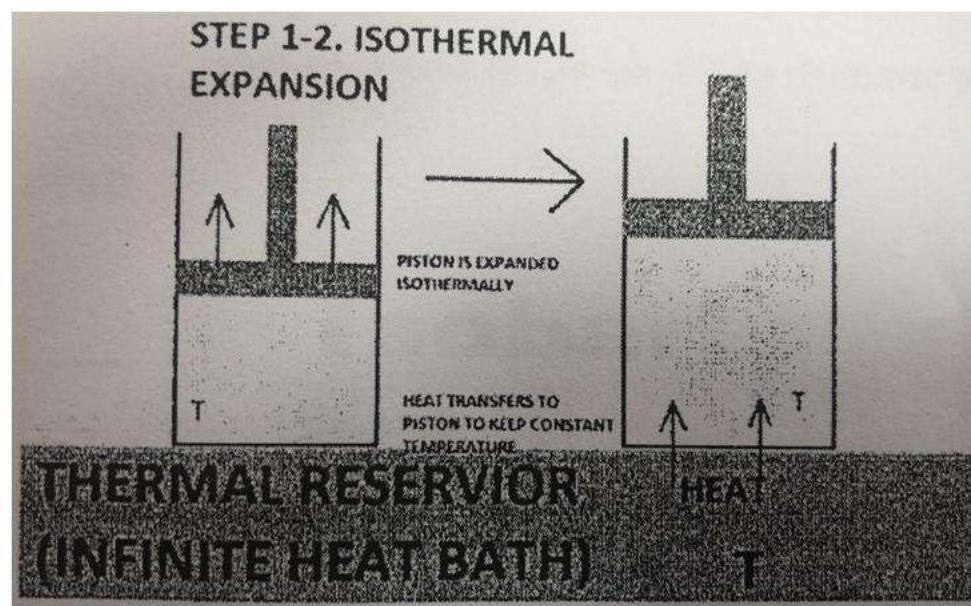
1.10.2 العملية الايزوثيرمية Isothermal process

هي العملية التي تحدث للنظام دون أن تغير درجة حرارته T . في مثل هذه العملية يجب أن يكون غلاف النظام موصل جيد للحرارة بحيث يسمح بدخول أو خروج الحرارة عندها يحصل زيادة أو نقصان في درجة حرارة النظام خلال حدوث العملية، لأن معظم العمليات التي تحدث بيئه تعتبر عمليات ايزوثيرمية $dT=0$

$$T_1 = T_2 \quad \rightarrow dT = 0$$

<https://www.youtube.com/watch?v=7doEaDtJtFs>

يوتيوب للعملية الايزوثيرمية



شكل 1.4 العملية الايزوثرمية

1.10.3 العملية الايزوكورية او الايزوميرية Isochoric process

هي العملية التي تتم تحت حجم ثابت $\rightarrow dV=0$

<https://youtu.be/CEBOFGkNaFQ>

1.10.4 العملية الايزوبارية Isobaric process

هي العملية التي تتم تحت ضغط ثابت

$$P_1 = P_2 \rightarrow dP = 0$$

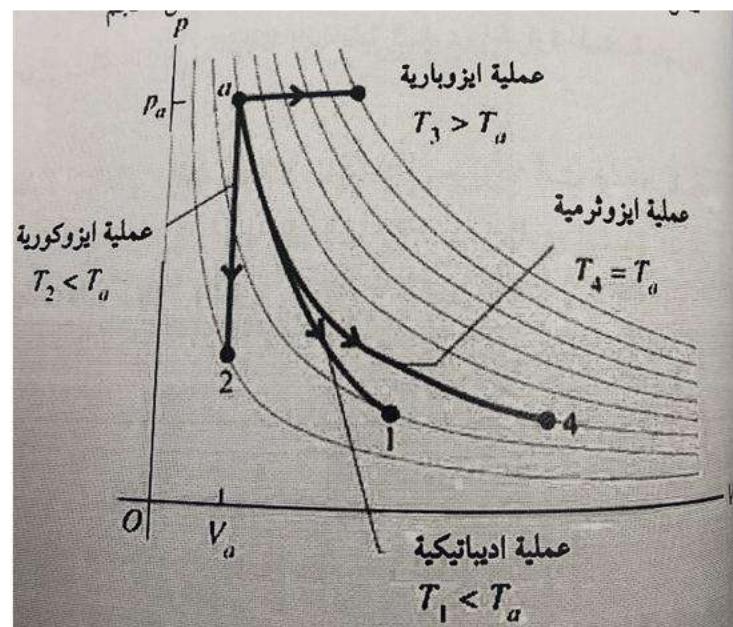
[يوتيوب للعملية الايزوبارية](https://youtu.be/ok_y-hPuDHs)

[يوتيوب يلخص العمليات الحرموديناميكية](#)

[\[link\]](https://www.youtube.com/watch?v=0OD0mOT-dKU&feature=youtu.be)

وبصورة عامة يمكن تمثيل جميع العمليات الحرموديناميكية من حيث نوعيتها بمنحي الضغط مع الحجم

وكالتالي:



شكل 1.5 العمليات الtermوديناميكية

1.11 العمليات الدورية

التصنيف الثاني للعمليات الtermوديناميكية هو العمليات الدورية التي تخضع لمسار معين اثناء حدوثها. اذ يمر النظام خلال عدد من العمليات ثم يعود ثانية الى حاليه الابتدائية يقال ان النظام قد مر خلال دورة كاملة.

ان مثل هذه العمليات تتكرر دوريًا بحيث يعاني النظام في كل دورة سلسلة من العمليات التي تنقله من حالة معينة وتعود به بعد انتهاء الدورة الى نفس الحالة مثل على ذلك دورة كارنو. في مثل هذه العمليات يمتص النظام حرارة في كل دورة وينجز شغل على المحيط وإذا كانت عدد الدورات كبير فان مجموع الشغل الناتج كبير ويمكن الاستفادة منه كما في الآلات البخارية. والعمليات الدورية على نوعين: لا رجعة فيه

1.11.1 العملية الغير معكوسة Irreversible process

هي العملية التي تحدث باتجاه واحد ولا يمكن عكسها من دون ترك تغيرات دائمة على المحيط ان كافة العمليات الطبيعية والتي تجري ذاتياً هي عمليات لا عكسيه مثلاً الحرارة تنتقل من الجسم الساخن الى الجسم البارد والرياح تهب من منطقة الضغط العالى الى منطقة الضغط الواطئ و الاجسام تسقط من الأعلى الى الأسفل . ان كل هذه العمليات تسير في الاتجاه الذي يقود الى التوازن.

1.11.2 العملية العكسيّة Reversible process

هي العملية التي يمكن بعد إتمام إنجازها إعادة النظام إلى نفس الشروط التي كان عليها قبل العملية دون ترك أي أثر على المحيط. في الحقيقة لا توجد في الطبيعة عملية عكسيّة تماماً ولغرض الاقتراب من العملية العكسيّة قدر الإمكان ينبغي أن تتوفر الشروط التالية:

1. ان تتم العملية بغاية البطء.

2. ان لا يرافق العملية تبدد بالطاقة (كالضياع الذي يصاحب الاحتكاك واللزوجة والمقاومة)

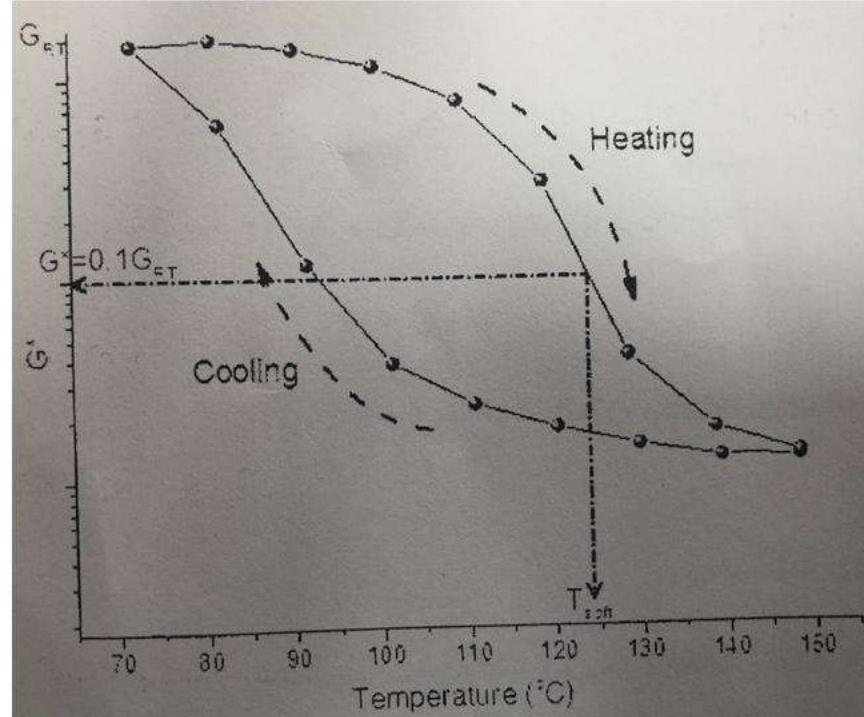
3. ان لا يختلف الضغط ودرجة الحرارة بين النظام والمحيط.

و هنالك عمليات يمكن اجراءها بشكل معكوس بتقارب ولكن لا يصل إلى الحالة المثالية للعملية العكسيّة مثلاً:

1. الجليد ينصهر إذا امتص حرارة ويتحول إلى ماء والماء الناتج يتحوّل إلى جليد إذا سحبنا منه نفس المقدار من الحرارة.

2. شحن المتسعات وتفریغها.

3. حركة البندول الحر في غرفة مفرغة من الهواء وتعليق ببنقطة ارتكاز خالية من الاحتكاك



شكل 1.6 العملية العكسيّة

يونتوب عن العمليات المعكوسة واللامعكوسة

<https://www.youtube.com/watch?v=i 6JxoL8qD4>

المحاضرة الثانية

معادلة كلاسيوس- كلابيرون

Clasius-Clapeyron equation

3.7 معادلة كلاسيوس - كلابيرون

بناءً على ما تقدم ، زسمى مقدار الحرارة التي يتحول فيه طور المادة النقية من حالة إلى أخرى دون التغير في درجة الحرارة بـ الحرارة التحويلية الكامنة ويرمز لها بالحرف L .

وهنالك ثلات حرارات تحويلية يرمز لها L_{12} , L_{23} , L_{13} . فالرمز L_{12} يعني الحرارة التحويلية من الصلب الى السائل وتدعى بالحرارة الكامنة لانصهار والرمز يمثل الحرارة التحويلية من الصلب الى البخار وتدعى بالحرارة الكامنة للتسامي L_{13} . بالنظر لكون تحول المادة النقية من طور الى آخر يحدث في درجة حرارة تعتمد على مقدار الضغط المسلط على المادة. لذلك فمعادلة كلابيرون تعطي العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة عندما تكون المادة النقية مولفة من طورين في حالة توازن كأن الطورين (صلب - سائل) او (سائل) او (صلب - بخار) ، وتعطي معادلة كلابيرون بالعلاقة التالية

حيث ان (dP/dT) تمثل معدل تغير الضغط بالنسبة لدرجة الحرارة (الميل) علماً ان الحرارة التحويلية الكامنة وتقاس بوحدات $(1/kg)$ علماً ان:

$$1 \text{ calorie} = 4.2 \text{ Joule}$$

$$1 \text{ kg} = 1000 \text{ gm}$$

درجة الحرارة للمادة وتقاس بوحدات K°

. الحجم النوعية للمادة وتقاس بوحدات m^3 V_1, V_2

تدعى هذه المعادلة بمعادلة الحرارة الكامنة لكلابيرون نسبة للعالم الفرنسي كلابيرون وتذكر في العديد من الكتب على أنها معادلة (كلاسيوس - كلابيرون). وتطبق هذه المعادلة لأي تغير في طور المادة سواء كان هذا التغير انصهار او تبخر او نسامي او حتى تغير في الشكل البلوري للمادة. أي تعني العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة عندما المادة الندية مؤلفة من طورين في حالة توازن (صلب سائل) (سائل - بخار) أو (صلب - بخار) .

مما سبق ان المادة الندية عندما تتحول من طور الى آخر فإنها تحتاج الى مقدار معين من الحرارة كي تتحول دون ان تتغير درجة حرارتها. المقدار هذا الحرارة تدعى بالحرارة التحويلية الكامنة L وهي على ثلاثة انواع :

الحرارة التحويلية (الكامنة) للأنصهار

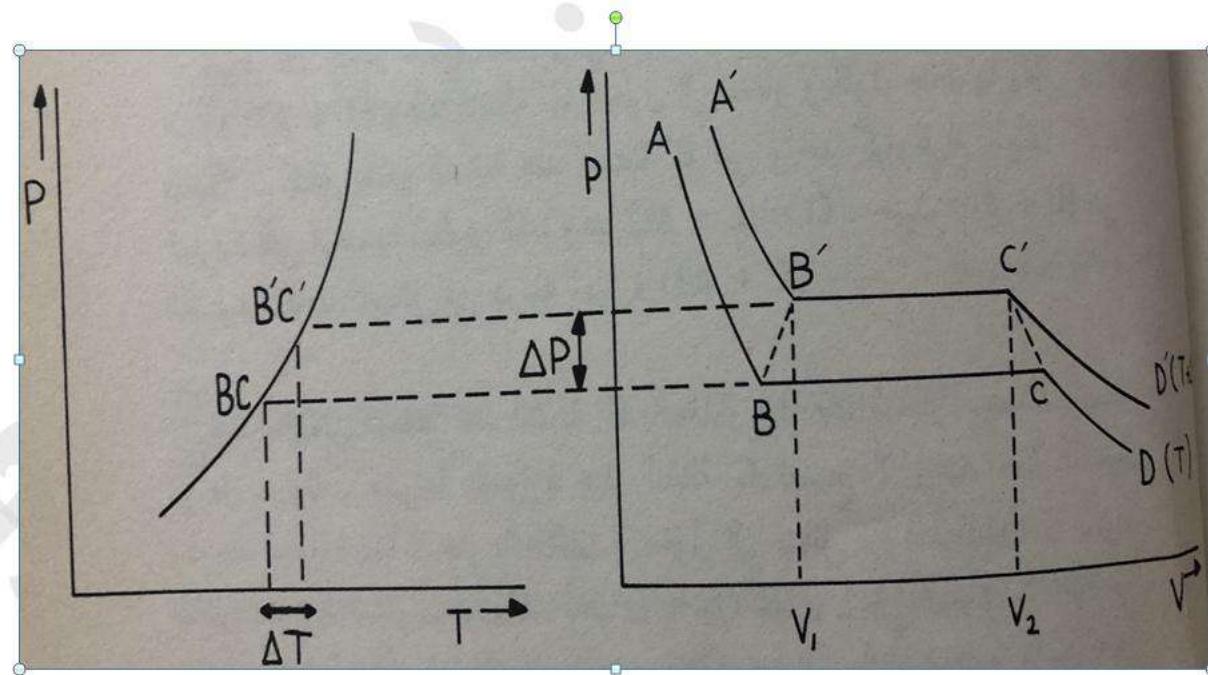
الحرارة التحويلية (الكامنة) للتباخر

الحرارة التحويلية (الكامنة) للتسامي

3.9 أشتقاق معادلة كلابيرون :

اشتقاق معادلة كلابيرون نفرض وجود سائل وبخار في حالة توازن تحت ضغط P ودرجة حرارة T ويمكن

تمثيل ذلك بالمنحنى الآيزوثرمي



شكل 3.7 الاطوار الثلاثية للمادة

اذا ازدنا الضغط بمقدار ΔP فان درجة الحرارة التي يحدث عندها الاتزان تزداد من T الى $T + \Delta T$

ويُمكن تمثيل ذلك بالمنحنى الايزوثرمي $\bar{A}\bar{B}\bar{C}\bar{D}$ ما بين $B\bar{B}, C\bar{C}$ فيصبح لدينا دورة كاملة وهذه الدورة مشابهة تماماً لدورة كارنو (وطبقاً لدورة كارنو فان

Q_2 هي كمية الحرارة التي تمتصها المادة عند درجة حرارة عالية T_2

Q_1 هي كمية الحرارة التي تلقطها المادة عند درجة حرارة واطئة T_1

$$Q_2 = mL_2 = m(L + \Delta L) = Q_1 + \Delta Q \dots \dots \dots (3.8)$$

نفرض ان حجم المادة النقية وهي سائلة عند \bar{B} هو V_1 وفي درجة حرارة $(T + \Delta T)$ وعند النقطة \bar{C} تتحول

الى بخار ويكون حجمها V_2 ولفرض ان كتلة المادة عند \bar{B} هو 1kg

$$Q_2 = (L + \Delta L)$$

$$Q_1 = L_1$$

بما انه لدينا حرارة ممتصة وملفوظة فانه يجب ان يكون شغل مقداره

$$W = Q_1 - Q_2 = \Delta Q = L + \Delta L - L = \Delta L \dots \dots \dots (3.10)$$

بالتعمييض عن Q_2 و Q_1 في المعادلة (3.7)

بما ان النظام يعود الى وضعه الاعتيادي (المقدار الصافي للحرارة الداخلة للكيان يتحوال كلياً الى شغل بسبب عدم تغير الطاقة الداخلية بعد اتمام الدورة)

حسب القانون الأول للtermodynamics: $\Delta Q = W + \Delta U$

الشغل المنجز هو المساحة المحصورة تحت المنحنى

بتعويض المعادلة (3.13) في معادلة (3.6)

وهي معادلة كلاسيوس- كلابيرون وتطبق على المنحنيات لاي تغير في طور المادة (انصهار او تبخّر او تسامي).

L تمثل الحرارة الكامنة (التحويلية)

V_1 الحجم قبل التحول

الحجم بعد التحول V_2

مثال 3.1 : احسب مقدار الانخفاض في نقطة انصهار الجليد الناتج من زيادة الضغط الواقع على الجليد بمقدار ضغط جوي واحد. علماً أن الحرارة الكامنة لانصهار الجليد هي cal/gm 80 والاحجام النوعية لواحد كيلو غرام من الجليد والماء في درجة الصفر سيلزيوس هي $(1.091 \times 10^{-3} \text{ m}^3)$ متر مكعب و (1×10^{-3}) على التوالي.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

$$dP = 1 \text{ atm} = 1 * 1.01 * 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$L = 80 \frac{\text{cal}}{\text{gm}} = 80 * \frac{4.2}{10^{-3}} \left(\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right)$$

$$T = 0^\circ\text{C} = 0 + 273 = 273 \text{ K}$$

$$V_2 - V_1 = (1 - 1.091) * 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$dT = dP \frac{T(V_2 - V_1)}{L}$$

$$= 10^5 * 80 * \frac{273 * (-0.091) * 10^{-3}}{80 * 4.2 * 10^3}$$

$$dT = -0.0074 \text{ K}$$

يمثل الانخفاض في نقطة انصهار الجليد عندما يزداد الضغط الجوي بمقدار 1atm

مثال 3.2: احسب مقدار الضغط اللازم تسليطه على الجليد لخفض نقطة انصهاره درجة سيلزية واحدة؟

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \rightarrow dT = dP \frac{T(V_2 - V_1)}{L}$$

$$L = 80 \frac{\text{cal}}{\text{gm}} = 80 * 4.2 * 10^3 \text{ J/kg}$$

$$V_2 = 1 * 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$V_1 = 1.091 * 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$1 \text{ atm} = 1 * 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$dP = (-1) * \frac{80 * 4.2 * 10^3}{-273 * 0.091 * 10^{-3}}$$

$$dP = 135.25 * 10^5 \text{ N/m}^2 = 135.25 \text{ atm}$$



$$P_2 = P_1 + dP = 1 + 135.25$$

الضغط اللازم

$$P_2 = 136.25 \text{ atm}$$

المحاضرة الثالثة

معادلات الحالة

Equations of state

الفصل الرابع

معادلات الحالة Equations of State

4.1 المقدمة

ان حالة اي كيان تتبعن تعيناً تماماً بمعرفة جميع الخواص التي يمتلكها الكيان في تلك الحالة وكل خاصية من تلك الخواص قيمة واحدة محددة . وتكون لهذه الخاصية دائماً نفس القيمة لنفس الحالة وعليه يمكن تعريف الخاصية بانها اي كمية تعتمد على حالة الكيان فقط ولا تعتمد على ماضي الكيان او طريقة وصوله لتلك الحالة ، اي ان قيم الخواص تعين حالة الكيان ، وبالعكس فان حالة الكيان تحدد قيم الخواص امثلة على ذلك : الضغط ، الحجم ، درجة الحرارة . اما الخواص ... التي لا تعتمد على حالة النظام فقط بل على المسار او الطريقة التي وصل بها النظام الى تلك الحالة فتدعى بدوال المسار ، وامثلة على ذلك الشغل والحرارة.

ولكل مادة عدد من الخواص المستقلة يتوقف على طبيعة المادة ودرجة تعقيدها . وليس من الضروري دائماً قياس كل خواص الكيان لتحديد حالته بل هناك حد ادنى من عدد الخواص التي يتحتم تعينها لتحديد حالة

الكيان. فعند تغير حالة النظام من حالة التوازن الى حالة توازن اخرى فإن عدداً من خواص النظام يتغير ،
والعلاقة التي تربط الحد الادنى من عدد الخواص الضرورية لتعيين حالة الكيان تدعى بمعادلة الحالة فمثلاً لو
اخذنا نظاماً بسيطاً كالغاز المثالى فإن تغير حالته يرافقها تغير في ثلاثة من خواصه وهي الضغط ، الحجم
النوعي ، ودرجة الحرارة. وهذه الخواص (او المتغيرات) يمكن ربطها بـ معادلة الحالة التي يمكن
 بواسطتها تحديد حالة النظام، والتي تكتب بالشكل التالي

ويتمكن حل المعادلة لأى من الخواص اعلاه، فمثلاً يمكن ايجاد قيمة V بدلالة P و T ويكون الحل كما يأتى

$$v = F(P, T) = 0 \quad \dots \dots \dots \quad (4.2)$$

ويلاحظ من هذا الحل ان قيمة ∇ تعتمد على قيمة المتغيرين في أن واحد. اما قيمة P فلا يشترط ان تعتمد على قيمة T او بالعكس. وعليه يمكن اعتبار المتغيرين P و T مستقلين عن بعضهما أي لا تعتمد قيمة

أحد هما على الآخرى.

شروط دالة الحالة

وكانـت النـتيـجة صـفـراً يـقال ان x دـالـةـ الـحـالـة اي :

ان قيمة X تعتمد فقط على الحالة ولا يعتمد على المسار الذي سلكه النظام الى الوصول الى تلك الحالة.

فمثلاً لو أخذنا التغير الكلي في الحجم dv من المعادلة (4.3) وكمالناه خلال دورة كاملة ابتداء من الحجم

V_1 مرواً بعده نقاطاً ورجواً للحجم الاصلي V_1 فان :

$$\oint d\nu = 0. \quad \dots \quad (4.4)$$

اي ان الحجم يعود الى نفس قيمته الاصلية عند وصوله الى حالته الابتدائية ويقال لـ dV بأنه تفاضل

هناك شرط رياضي آخر ممكن الاستفادة منه في فحص الخواص او المتغيرات فيما اذا كانت دوال للحالة

ام لا . نأخذ تفاضل المتغير v من المعادلة (4.2)

$$d\nu = \left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \nu}{\partial P}\right)_T dP \dots \dots \dots \quad (4.5)$$

هذه المعادلة يمكن كتابتها كما يلي :

$$d\nu = N \cdot dT + M \cdot dP \dots \dots \dots \quad (4.6)$$

$$M = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \dots \quad (4.7)$$

$$N = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \dots \quad (4.8)$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} \quad \dots \dots \dots \quad (4.9)$$

من (4.7) نحصل:

ومن (4.8) نحصل على :

ومن (4.8) نحصل على :

$$\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} \quad \dots \dots \dots \quad (4.10)$$

من المعادلتين (4.9) و (4.10) نحصل على :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_T \quad \dots \dots \dots \quad (4.11)$$

هذه المعادلة تمثل الشرط اللازم لكي يكون التفاضل dV تام وهذا يعني ان المتغير V هو دالة للحالة وليس

دالة للمسار اي ان قيمة V تعتمد على حالة النظام فقط.

مثال 4.1: لدينا غاز مثالي ، برهن ان حجمه هو دالة لحالة الغاز (اي ان تفاضل الحجم dV هو تفاضل

$$v = R \frac{T}{P} \dots \dots \dots (a)$$

ولمول واحد من الغاز لدينا:

$$dV = \frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP \dots \dots \dots \quad (c)$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع: $N = \frac{R}{P}$ $M = -\frac{RT}{P^2}$ نحصل على $dv = N.dT + M.dP$

و هذه المعادلة تتفق مع الشرط اللازم لكي يكون dV تفاضل تام للحالة

المحاضرة الرابعة

معادلات الحالة للغازات الحقيقية

Equation state of Ideal gas

4.3 معادلة الحالة للغاز المثالي

ان الغاز المثالي هو غاز نظري افترض وجوده اصلاً لتسهيل دراستنا في الtermodynamics وكذلك كتقريب بسيط لسلوك الغازات الحقيقة خاصة عندما تكون في حالة تخلخل (اي تحت ضغط واطئ)

إن معادلة الحالة الحرارية لغاز مثالي تصف غازاً مثالياً وسلوكه عند تغير درجة الحرارة مثلاً. وقد شكلت تلك المعادلة كنتيجة لنتائج تجارب عديدة (قوانين الغازات). ويمكن تكوين معادلة الحالة لغاز المثالي

بطريقتين:

أولاً : الطريقة النظرية.

ثانياً : الطريقة التجريبية.

الطريقة الأولى : وهي الطريقة النظرية التي تستند على التحليل الرياضي المعتمد على فرضيات النظرية العامة لغازات المثالية . وهذه النظرية تفترض وجود نموذج من الغاز تتوفر له الشروط التالية:

1. اي عينة من الغاز تحتوي على عدد كبير جدا من الجزيئات . (عدد الجزيئات في الكيلومول الواحد اي عدد افوکادرو يساوي 6.03×10^2 جزيء . والحجم الذي يشغله هذا العدد من الجزيئات تحت الشروط القياسية يساوي 22.4 لتر)
2. ان جزيئات الغاز تسلك سلوك جسيمات كروية مهملة الحجم ومرنة تماماً ، وفي حالة حركة عشوائية مستمرة. اي ان ايجاد الجزيء الواحد مهملة بالمقارنة مع المسافات الفاصلة بين الجزيئات وتصادم الجزيئات مع بعضها البعض ومع جدران الوعاء الذي يحتويها يعتبر اصطداما مرنانا تماماً.

3. الجزيئات مستقلة تماماً عن بعضها البعض وليس هناك اي شكل التفاعل فيما بينها . أي ليس هناك قوى متبادلة بين الجزيئات من عدا تلك التي تحدث في اثناء التصادم المباشر وعليه فإن حركة الجزيئات في القرارات ما بين التصادمات تكون منتظمة وبخطوط مستقيمة)

4. الحجم الذي تشغله الجزيئات مهملاً تماماً .

5 . متوسط الطاقة الحركية الانتقالية للجزيئات يمثل مقياس مباشر لدرجة حرارة الغاز .

6. بغياب القوى الخارجية تنتشر جزيئات الغاز بانتظام في كل انحاء الفضاء الذي تشغله وتتحرك بانتظام في كل الاتجاهات

7. زمن التصادم بين الجزيئات صغير بالمقارنة مع الفترة الزمنية الفاصلة بين التصادمات . ان الغاز الذي يخضع لهذه الشروط يدعى بالغاز المثالي او الغاز الكامل . ولكن للاغراض التحليلية يكفي ان يتبع الغاز الشرطين الثالث والرابع لكي يدعى غازاً مثالياً.

4.4 اشتقاء معادلة الغاز المثالى نظرياً

إن الضغط الذي يسلطه الغاز على جدران الوعاء الذي يحتويه والناتج عن التصادم المتكرر للجزيئات مع جدران الوعاء وانعكاسها عنها ، ينتج عند تغير في زخم الجزيئات . وعلى اساس قانون نيوتن الثاني في الحركة (القوة = المعدل الزمني للتغير في الزخم)

والتضغط يساوي القوة المسلطة على وحدة المساحة

$$P = \frac{1}{3} m \left(\frac{N}{v} \right) \overline{V^2} \dots \dots \dots \quad (4.16)$$

m كتلة الجزيء الواحد(v/N) عدد الجزيئات في وحدة الحجم ($\sqrt{V^2}$) متوسط مربع سرعة الجزيئات

$$Pv = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} mv^2 \right) N \dots\dots\dots (4.17)$$

حيث $\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right)$ متوسط الطاقة الحركية للجزيء الواحد. وحسب قانون جول فإن متوسط الطاقة الحركية

لالجزيئات يتاسب مع درجة الحرارة المطلقة للغاز T . إن مقدار متوسط الطاقة هنا يساوي

$$k_B = \frac{R}{N_0} \text{ حيث } \frac{3}{2} K_B T$$

وبتعويض (4.18) في (4.17)

$$PV = \left(\frac{R}{N_0} \right) T \cdot N \dots \dots \dots \quad (4.19)$$

ولكن عدد المولات $n = \frac{N}{N_0}$



R هو ثابت فيزيائي يستخدم في دراسة خواص الغازات، ويدخل في عدد كبير من القوانين الفيزيائية المتعلقة بحالة نظام من الغاز من حيث تأثير تغير حالته عن طريق رفع درجة الحرارة أو الضغط أو إنتروبيا

النظام. وقيمة التي حصل عليها العلماء بالتجارب هي:

$$R = 8.3144621 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

وحدة الثابت العام للغازات هي جول / مول. كلفن ، أي مقدار الطاقة الموجودة في 1 مول من الغاز وتغيرها عند رفع درجة حرارة الغاز درجة واحدة .

المحاضرة الخامسة

الفيزياء الاحصائية

Statistical Physics

الفiziاء الإحصائية

الдинاميكا الحرارية الاحصائية

6.1 المقدمة

سوف نستعرض في هذا الفصل بعض الاساسيات المهمة التي بنيت عليها الفiziاء الاحصائية ونظرية الاحتمالات. فنحن نعلم ان قوانين نيوتن لاقت استحساناً وقبولاً عندما توقعنا السلوك العيني لأنظمة الميكانيكا الحرارية. ولكن عند تطبيقها على الاجسام المجهرية لوحظ انها تعطي اجابات غريبة وغير منطقية للظواهر المعملية المحسوبة.

ونقف هنا لنتساءل: لماذا نلجأ الى القوانين الاحصائية؟ والاجابة تأتي من ان النظام المجهر ي يتكون من اعداد هائلة من الجسيمات. فلو طبقنا قوانين نيوتن مثلاً على جسم في نظام، سنحصل على عدد لا نهائي من المعادلات المطلوب حلها والتي تحتاج الى عقود لحلها نتيجة تعقيدها. ولهذا سوف نلجأ الى الفiziاء الاحصائية حيث تمكنا من ان نتعامل مع اعداد لانهائية من الجسيمات المميزة وغير المميزة.

6.2 دوال أخرى للديناميكا الحرارية :

6.2.1 طاقة هلمهورتز (الطاقة الحرّة) (F)

تعرف طاقة هلمهورتز بالعلاقة التالية

$$F = U - TS \dots \quad (6.3)$$

$$dF = -PdV - SdT \dots \quad (6.4)$$

نستنتج من المعادلة الأخيرة

1. التغير في طاقة هلمهولتز الحرجة تحت درجة حرارة ثابتة تتساوى مع الشغل المبذول على النظام
 2. في أي عملية قابلة للانعكاس نجد أن $dF = 0$ عند ثبوت درجة الحرارة والضغط
 3. بالإمكان كتابة الانتروبيا والضغط كالتالي

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

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_V$$

6.2.2 دالة جبس G و الجهد الشيرموداينميكي : يعرف بالعلاقة

$$\phi = F + PV$$

$$d\phi = VdP - SdT$$

$$d\emptyset = VdP - SdT$$

$$\left(\frac{\partial \emptyset}{\partial T}\right)_P = -S \quad P = \left(\frac{\partial \emptyset}{\partial P}\right)_T = V$$

$$H = \emptyset + TS \rightarrow H = \emptyset - T \left(\frac{\partial \emptyset}{\partial T}\right)_P = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\emptyset}{T}\right)_P$$

ونلاحظ أن التغير في دالة جبس الجهد الثيرموديناميكي يتساوى بالصفر عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة

مثل ما يحدث في حالات التبخّر والانصهار والتسامي

6.3 الكميات الشرموديناميكية وعلاقات ماكسويل:

فإذا نستطيع أن نطبق شرط التفاضل على المعادلات التالية

$$dU = TdS - PdV \quad dH = VdP + SdT$$

$$dF = -PdV - SdT \quad d\phi = VdP - SdT$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = (\frac{\partial T}{\partial V})_S = -(\frac{\partial P}{\partial S})_V \dots \dots \dots \quad (6.7)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = (\frac{\partial V}{\partial S})_P = -(\frac{\partial T}{\partial P})_S \dots \dots \dots \quad (6.8) \quad \text{ومنها نجد}$$

و هذه تسمى بعلاقات ماكسويل

يعرف النظام الديناميكي الحراري على انه كمية من المادة عدد جسيماتها هائل (N), يقارب عدد افو كادرو ، بمستويات كمية متغيرة وله الخواص العينية مميزة. والفرض الاساسي المبني عليه الاحصاء الديناميكي الحراري هو: "ان جميع المستويات المجهرية لمجموعة معزولة لها احتمالات متساوية"

بالإضافة إلى الانتروبيا والطاقة فإن الكميات الثيرموداينميكية (H, \emptyset, F) المستنيرة من تعريفاتها مباشرة مع معرفتنا العقلية التامة أن الجسم له درجة حرارة وضغط ثابتتين عند الاتزان ، يمكن أن نتصور سلوك هذه الكميات المعتمدة على عدد الجسيمات N وبعميم النتائج أعلاه لنظام متعدد الجسيمات (الجزئيات أو المركبات أو العناصر) نجد أن الدوال تأخذ الشكل :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

$$dH = VdP + SdT + \mu dN$$

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN$$

$$d\emptyset = VdP - SdT + \mu dN$$

حيث μ تمثل الجهد الكيميائي وهذه المعادلات توضح أن الجهد هو كمية تصف كيفية التغير في جهود الديناميكا الحرارية عندما يضاف بعض الجسيمات إلى النظام .

6. احصاء (توزيع جبس)

لدراسة دالة توزع لنظام جزئي (subsystem) وهو جزء من نظام معزول كبير closed system والنظرية العامة للحل التقريري لهذه المسألة هو أساسا في تطبيق حالة المايكروكونيكال micro canonical و والتوزيع الجزئي لنظام كبير جدا whole system ولتميز الجزء المدروس أعلاه نعتبره في حالة خمول (سكون) وبهذا يكون النظام مكون من جزأين والجزء الساكن نسميه المتوسط (medium) بالنسبة للجسم الكلي والاحتمالية بالنسبة لل micro canonical

$$\omega_n = \text{constant} \int \delta(E_n + \dot{E} - E^o) d\Gamma(E)$$

حيث (E) تمثل العدد الكمي للحالات الكوانтиة وباستخدام تكامل دالة دلتا وتعويض $\dot{E} = E_n - E^o$ وباستخدام توزع كلاوس

$$\rightarrow \text{propability } \omega_n = \text{constant } e^{S(E_o - E_n)}$$

$$F(x, y) = F(x_o, y_o) + \frac{\partial F}{\partial x}(x_o + \delta x) + \frac{\partial F}{\partial y}(y_o + \delta y) + \frac{1}{2} \left\{ 2 \frac{\partial^2 F(x_o, y_o)}{\partial x \partial y} \delta x \delta y + \right. \\ \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \delta x^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \delta y^2 + \dots \right\}$$

$$S(E_o - E_n) = S_o(E_o) - \frac{\partial S(E_o)}{\partial E_o} + \dots$$

$$\rightarrow \omega_n = \text{constant } e^{S_0 - \frac{E_n}{KT}} = A e^{-\frac{E_n}{KT}} \dots \dots \dots \quad (6.15)$$

وهي تسمى دالة توزع جبس أو التوزيع المايكروكونيكي

ومن شرط التطبيع يمكن أن نحسب الثابت A

$$\rightarrow \sum \omega_n = 1 \rightarrow \sum A e^{-\frac{E_n}{KT}} = 1$$

$$A^{-1} = \sum e^{\frac{E_n}{kT}} = Z \quad \dots \dots \dots \quad (6.16)$$

والدالة Z تسمى بـ دالة التجزئة (partition function)

6.7 الطاقة الحرّة في احصاء جبس:

من صيغة الانتروبيا وتوزع جبس

$$S = -k \ln \omega_n$$

$$\omega_n \rightarrow \ln \omega_n = \ln A + \ln e^{-\frac{E_n}{KT}}$$

$$\frac{S}{k} = -\ln \omega_n = -(\ln A + \ln e^{-\frac{E_n}{KT}})$$

$$\ln A = \frac{E_n}{KT} - \frac{S}{k} = \frac{E_n - ST}{KT} = \frac{U - ST}{KT} = \frac{F}{KT} \rightarrow A e^{-\frac{F}{KT}} \dots \dots \dots \quad (6.17)$$

$$\ln A = \frac{F}{KT} \rightarrow KT \ln A = F$$

$$\rightarrow F = -kT \ln Z = -kT \ln \sum e^{-\frac{E_n}{KT}} \dots \dots \dots \quad (6.18)$$

بتغيير المعادلة (6.17) في (6.15) نجد ان

$$\omega_n = A e^{-\frac{E_n}{KT}} = e^{\frac{F}{KT}} e^{-\frac{E_n}{KT}} = e^{\frac{F-E_n}{KT}} \dots \dots \dots \quad (6.19)$$