



جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الفيزياء



الترمودينامك 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 أخرى عبر فترة زمنية. او هي أي تغيير في الخواص الترموديناميكية للنظام، فعندما تتغير خواص (متغيرات) النظام فان حالة النظام تتغير أيضا وعندها يقال ان النظام يعاني 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 تصنيف العمليات الترموديناميكية Thermodynamic process classification

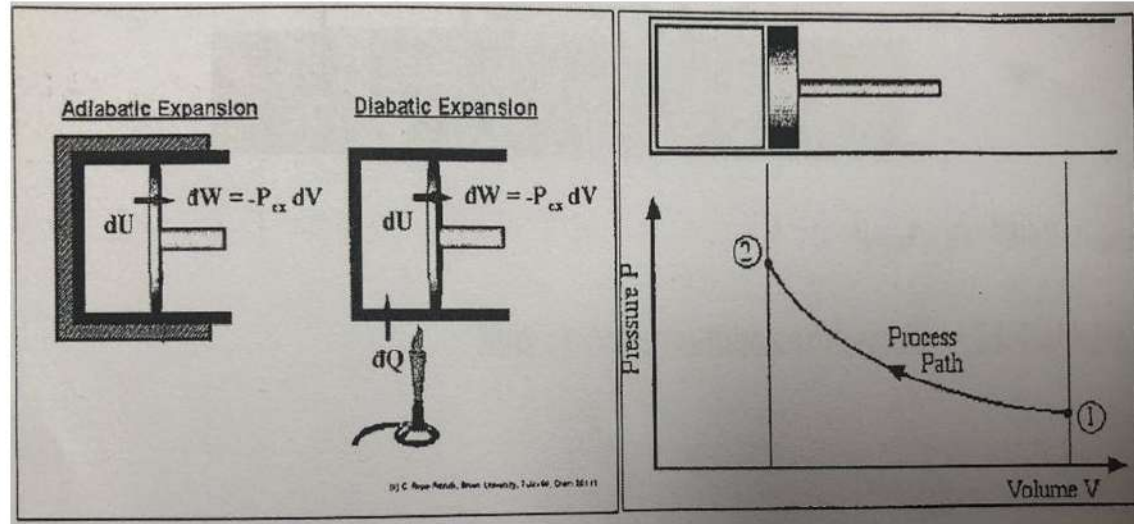
يمكن تصنيف العمليات الترموديناميكية حسب طبيعتها الى

1.10.1 العملية الاديباتكية او الكاظمة Adiabatic process :

هي العملية التي تحدث دون خروج او دخول الحرارة الى النظام أي تبقى خلالها كمية الحرارة في النظام ثابتة ، فالعملية التي تحدث لنظام مغلف بعازل جيد يمنع تسرب الحرارة من او الى النظام هي عملية اديباتكية . 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 الاديباتكية رياضياً بالاتي:

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

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

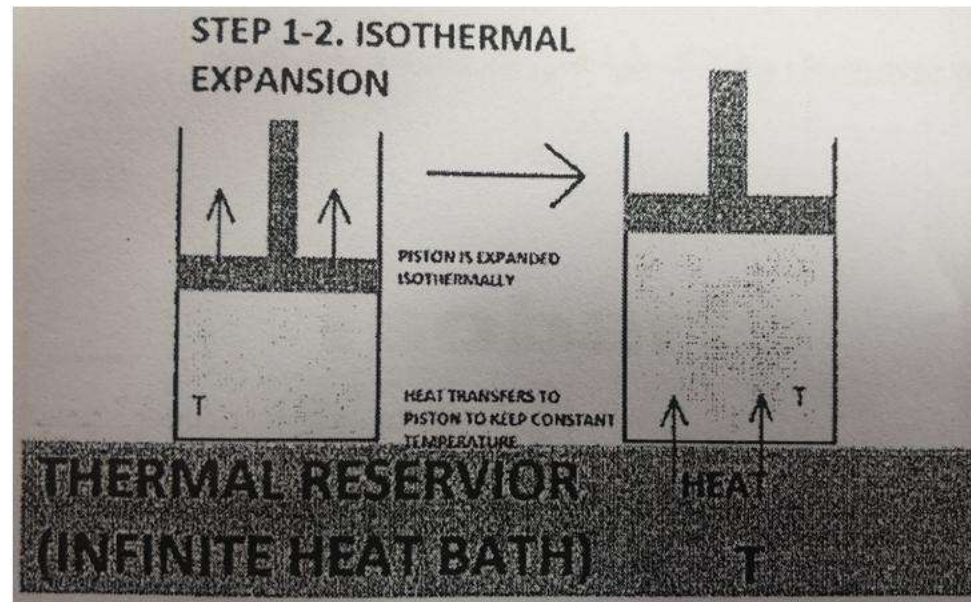


شكل 1.3 العملية الأديباتيكية

1.10.2 العملية الأيزوثيرمية 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، أن معظم العمليات التي تحدث ببطء تعتبر عمليات ايزوثيرمية $dT=0$

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



شكل 1.4 العملية الايزوثرمية

1.10.3 العملية الايزوكورية او الايزومرية Isochoric process

هي العملية التي تتم تحت حجم ثابت $\rightarrow dV=0$ $V_1 = V_2$

<https://youtu.be/CEBOFGkNaFQ>

1.10.4 العملية الايزوبارية Isobaric process

هي العملية التي تتم تحت ضغط ثابت

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

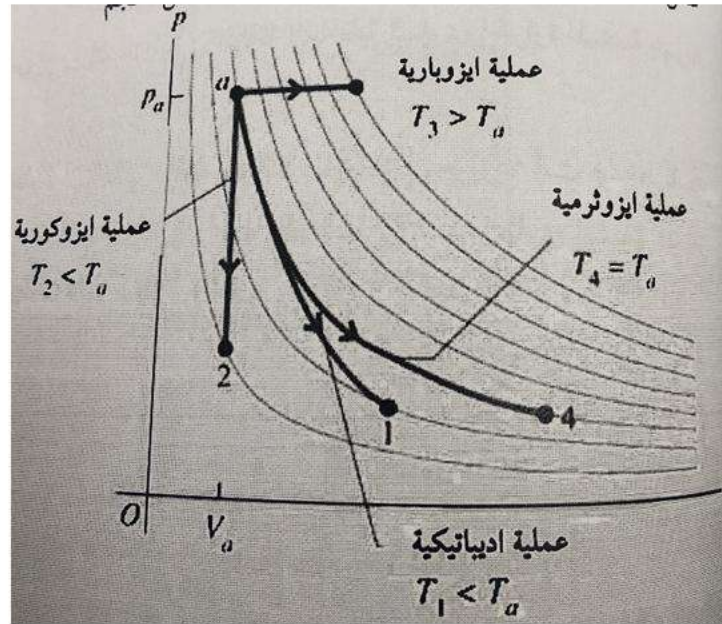
يوتيوب للعملية الايزوبارية https://youtu.be/ok_y-hPuDHs

يوتيوب يلخص العمليات الترموديناميكية

<https://www.youtube.com/watch?v=0OD0mOT-dKU&feature=youtu.be>

وبصورة عامة يمكن تمثيل جميع العمليات الترموديناميكية من حيث نوعيتها بمنحى الضغط مع الحجم

والتالي:



شكل 1.5 العمليات الترموديناميكية

1.11 العمليات الدورية

التصنيف الثاني للعمليات الترموديناميكية هو العمليات الدورية التي تخضع لمسار معين أثناء حدوثها. إذ يمر النظام خلال عدد من العمليات ثم يعود ثانية إلى حالته الابتدائية يقال إن النظام قد مر خلال دورة كاملة.

ان مثل هذه العمليات تتكرر دوريا بحيث يعاني النظام في كل دورة سلسلة من العمليات التي تنقله من حالة معينة وتعود به بعد انتهاء الدورة الى نفس الحالة مثال 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 عكسية مثلاً الحرارة تنتقل من الجسم الساخن الى الجسم البارد والرياح تهب من منطقة الضغط العالي الى منطقة الضغط الواطئ و الاجسام تسقط من الأعلى الى الأسفل . ان كل هذه العمليات تسير في الاتجاه الذي يقود الى التوازن.

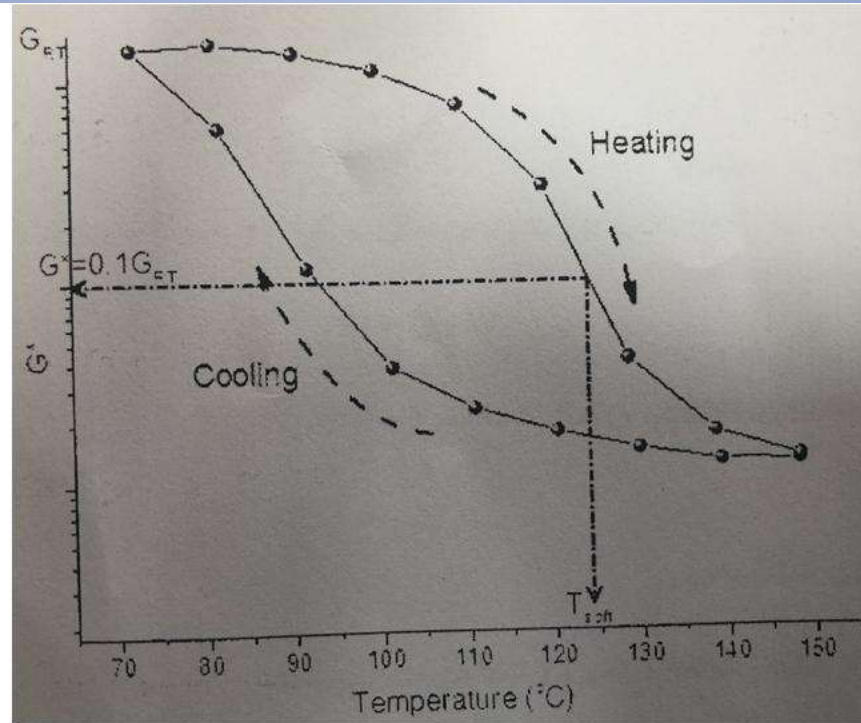
1.11.2 العملية العكسية Reversible process

هي العملية التي يمكن بعد إتمام إنجازها إعادة النظام الى نفس الشروط التي كان عليها قبل العملية دون ترك أي أثر على المحيط. في الحقيقة لا توجد في الطبيعة عملية عكسية تماما ولغرض الاقتراب من العملية العكسية قدر الإمكان ينبغي ان تتوفر الشروط التالية:

1. ان تتم العملية بغاية البطء.
 2. ان لا يرافق العملية تبدد بالطاقة (كالضياح الذي يصاحب الاحتكاك واللزوجة والمقاومة)
 3. أن لا يختلف الضغط ودرجة الحرارة بين النظام والمحيط.
- و هنالك عمليات يمكن اجراءها بشكل معكوس بتقرب ولكن لا يصل الى الحالة المثالية للعملية العكسية مثلا:
1. الجليد ينصهر إذا امتص حرارة ويتحول الى ماء والماء الناتج يتحول الى جليد اذا سحبنا منه نفس المقدار من الحرارة.

2. شحن المتسعات وتفريغها.

3. حركة البندول الحر في غرفة مفرغة من الهواء ومعلق بنقطة ارتكاز خالية من الاحتكاك



شكل 1.6 العملية العكسية

يوتيوب عن العمليات المعكوسة واللامعكوسة

<https://www.youtube.com/watch?v=i6JxoL8qD4>

المحاضرة الثانية

معادلة كلاسيوس- كلايرون

Clasius-Clapeyron equation

3.7 معادلة كلاسيوس - كلايرون

بناءً على ما تقدم ، نسمى مقدار الحرارة التي يتحول فيه طور المادة النقية من حالة إلى أخرى دون التغير

في درجة الحرارة ب الحرارة التحويلية الكامنة ويرمز لها بالحرف L .

وهناك ثلاث حرارات تحويلية يرمز لها L_{12} , L_{23} , L_{13} . فالرمز L_{12} يعني الحرارة التحويلية من الصلب

إلى السائل وتدعى بالحرارة الكامنة للانصهار والرمز يمثل الحرارة التحويلية من الصلب إلى البخار وتدعى

بالحرارة الكامنة للتسامي L_{13} . بالنظر لكون تحول المادة النقية من طور إلى آخر يحدث في درجة حرارة

تعتمد على مقدار الضغط المسلط على المادة. لذلك فمعادلة كلايرون تعطي العلاقة بين الضغط ودرجة

الحرارة عندما تكون المادة النقية مؤلفة من طورين في حالة توازن كأن الطورين (صلب - سائل) أو (سائل)

(بخار) أو (صلب - بخار) ، وتعطي معادلة كلايرون بالعلاقة التالية

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \dots\dots\dots(3.6)$$

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

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

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

T درجة الحرارة للمادة وتقاس بوحدات K°

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

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

مما سبق ان المادة النقية 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 :

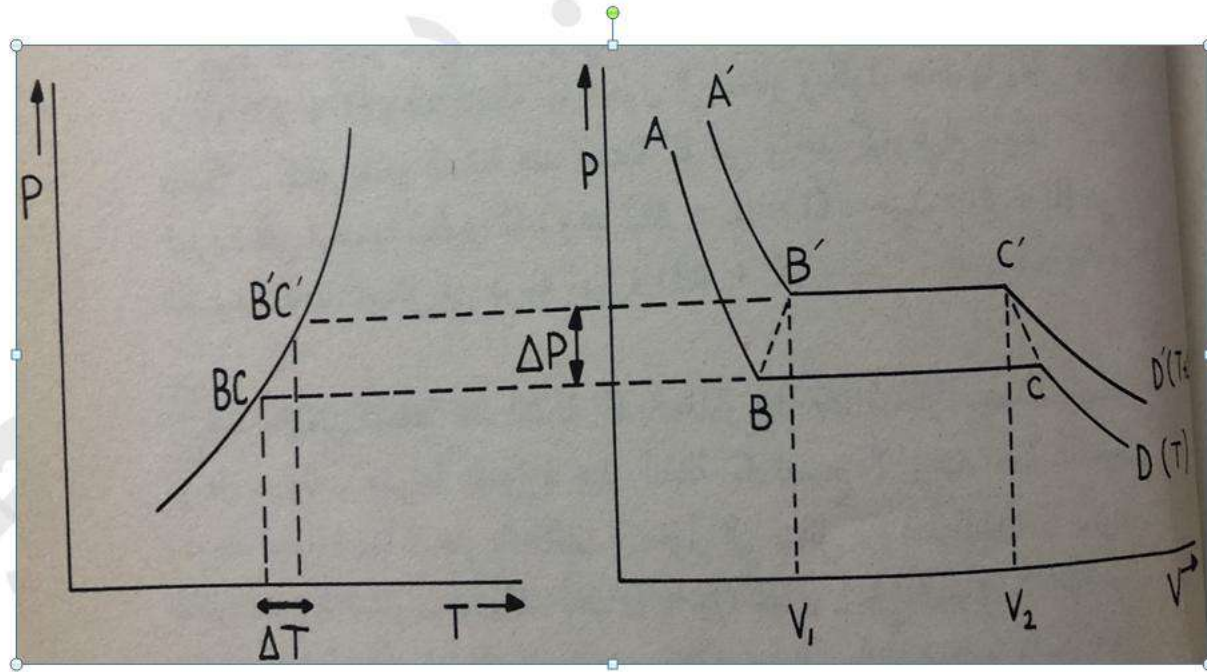
الحرارة التحويلية (الكامنة) للأنصهار

الحرارة التحويلية (الكامنة) للتبخر

الحرارة التحويلية (الكامنة) للتسامي

3.9 اشتقاق معادلة كلايرون :

اشتقاق معادلة كلايرون نفرض وجود سائل وبخار في حالة توازن تحت ضغط P ودرجة حرارة T ويمكن تمثيل ذلك بالمنحني الأيزوثيرمي



شكل 3.7 الاطوار الثلاثية للمادة

إذا زدنا الضغط بمقدار ΔP فإن درجة الحرارة التي يحدث عندها الاتزان تزداد من T إلى $T + \Delta T$

ويمكن تمثيل ذلك بالمنحني الايزوثيرمي $\bar{A}\bar{B}\bar{C}\bar{D}$ ما بين $\bar{B}\bar{B}, \bar{C}\bar{C}$ ما يصبح لدينا دورة كاملة وهذه الدورة مشابهة تماماً لدورة كارنو (وطبقاً لدورة كارنو فان

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots(3.7)$$

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

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

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

$$Q_1 = mL_1 = mL \dots\dots\dots(3.9)$$

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 ولنفرض 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

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

بالتعويض عن Q_2 و Q_1 في المعادلة (3.7)

$$\frac{L+\Delta L}{L} = \frac{T+\Delta T}{T} \dots\dots\dots(3.11)$$

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta T}{T} \dots\dots\dots(3.12)$$

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

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

الشغل المنجز هو المساحة المحصورة تحت المنحني $\Delta U = 0$, $\Delta Q = W$,

$$\Delta Q = W = \Delta L = \Delta P (V_2 - V_1) \dots\dots\dots(3.13)$$

بتعويض المعادلة (3.13) في معادلة (3.6)

$$\frac{\Delta P(V_2 - V_1)}{L} = \frac{\Delta T}{T} \dots\dots\dots(3.14)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \dots\dots\dots(3.15)$$

وهي معادلة كلاسيوس- كلابيرون وتطبق على المنحنيات لاي تغيير في طور المادة) انصهار او تبخر او تسامي)

L تمثل الحرارة الكامنة (التحويلية)

V_1 الحجم قبل التحول

V_2 الحجم بعد التحول

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 80 cal/gm والاحجام النوعية لواحد كيلوغرام 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 1 atm

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

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

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

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

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

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

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

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

⊕

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

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

الضغط اللازم

المحاضرة الثالثة

معادلات الحالة

Equations of state

الفصل الرابع

معادلات الحالة Equations of State

4.1 المقدمة

ان حالة اي كيان تتعين تعييناً تاماً بمعرفة جميع الخواص التي يمتلكها الكيان في تلك الحالة ولكل 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 هنالك حد ادنى من عدد الخواص التي يتحتم تعيينها لتحديد حالة

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

$$F(P, V, T) = 0 \dots\dots\dots (4.1)$$

ويمكن حل المعادلة لأي من الخواص اعلاه، فمثلاً يمكن ايجاد قيمة V بدلالة P و T ويكون الحل كما يأتي

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

وبلاحظ من هذا الحل ان قيمة v 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 أحدهما على الأخرى.

4.2 شروط دالة الحالة

إذا اخذنا نظاماً معيناً في حالة توازن ، كالباز مثلاً فإن حالة ذلك الغاز تتعين تعييناً تاماً بمعرفة القيم النهائية للخواص. ولغرض توضيح معنى ذلك رياضياً نأخذ متغير مثل x فإذا كاملنا التغير في خلال دورة كاملة وكانت النتيجة صفراً يقال ان x دالة الحالة أي :

$$\oint dx = 0 \dots\dots\dots(4.3)$$

ان قيمة x تعتمد فقط على الحالة ولا يعتمد على المسار الذي سلكه النظام الى الوصول الى تلك الحالة.
فمثلاً لو اخذنا التغير الكلي في الحجم dv من المعادلة (4.3) وكاملناه خلال دورة كاملة ابتداء من الحجم V_1 مروراً بعدة نقاط ورجوعاً للحجم الاصلي V_1 فان :

$$\oint dv = 0 \dots\dots\dots (4.4)$$

اي ان الحجم يعود الى نفس قيمته الاصلية عند وصوله الى حالته الابتدائية ويقال للتفاضل dv بأنه تفاضل تام.

هنالك 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)

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \cdot dP \dots\dots\dots (4.5)$$

هذه المعادلة يمكن كتابتها كما يلي :

$$dv = N \cdot dT + M \cdot dP \dots\dots\dots (4.6)$$

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

حيث

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

من (4.7) نحصل:

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

ومن (4.8) نحصل على :

ومن (4.8) نحصل على :

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

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

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

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 تام).

ولمول واحد من الغاز لدينا :
$$v = R \frac{T}{P} \dots\dots\dots (a)$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \cdot dP \dots\dots\dots (b)$$

وباستخدام المعادلتين (a) و (b) نحصل على
$$dv = \frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP \dots\dots\dots (c)$$

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

وهذه 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 الثرموديناميكس وكذلك كتقريب بسيط لسلوك الغازات الحقيقية خاصة عندما تكون في حالة تخلخل (اي تحت ضغط واطيء)

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 للغاز المثالي بطريقتين:

اولا : الطريقة النظرية.

ثانيا : الطريقة التجريبية.

الطريقة الأولى : وهي الطريقة النظرية التي تستند على التحليل الرياضي المعتمد على فرضيات النظرية العامة للغازات 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 افوكادرو 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 مرنا تماماً.

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

4. الحجم الذي تشغله الجزيئات مهمل 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 أو الغاز الكامل . ولكن للاغراض التحليلية يكفي ان يتبع الغاز الشرطين الثالث والرابع لكي يدعى غازاً مثالياً.

4.4 اشتقاق معادلة الغاز المثالي 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 أساس قانون نيوتن الثاني في الحركة (القوة = المعدل الزمني لتغير الزخم)

$$F = \frac{dp}{dt} \dots\dots\dots (4.15)$$

والضغط يساوي القوة المسلطة على وحدة المساحة

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

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

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

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

للجزيئات يتناسب مع درجة الحرارة المطلقة للغاز T . ان مقدار متوسط الطاقة هنا يساوي

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

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \dots\dots\dots (4.18)$$

وبتعويض (4.18) في (4.17)

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

$$n = \frac{N}{N_0} \text{ ولكن عدد المولات}$$

$$P v = \underline{nRT} \dots\dots\dots (4.20)$$

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 إنتروبية النظام. وقيمته 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 الإحصائية

Statistical Physics

الفيزياء الإحصائية

الديناميكا الحرارية الاحصائية

6.1 المقدمة

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

ونقف هنا لنتساءل: لماذا نلجأ الى القوانين الاحصائية؟ والاجابة تأتي من ان النظام المجهري 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 لحظها نتيجة تعقيدها. ولهذا سوف نلجأ الى الفيزياء الاحصائية حيث تمكنا من ان نتعامل مع اعداد لانهاية من الجسيمات المميزة وغير المميزة.

6.2 دوال أخرى للديناميكا الحرارية :

6.2.1 طاقة هلمهولتز (الطاقة الحرة F)

تعرف طاقة هلمهولتز بالعلاقة التالية

$$dU = TdS - PdV = d(TS) - SdT - PdV \dots\dots\dots (6.1)$$

$$d(U - TS) = -SdT - PdV \dots\dots\dots (6. 2)$$

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

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

نستنتج من المعادلة الأخيرة

1. التغير في طاقة هلمهولتز الحرة 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

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

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

6.2.2 دالة جيبس G و الجهد التيرموداينميكي Φ : يعرف بالعلاقة

$$dF = -PdV - SdT = -d(VP) + VdP - SdT \dots\dots\dots (6.5)$$

$$d(F + PV) = VdP - SdT \dots\dots\dots (6.6)$$

$$\Phi = F + PV$$

$$d\Phi = VdP - SdT$$

$$d\Phi = VdP - SdT$$

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

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

ونلاحظ أن التغير في دالة جيبس الثيرموداينميكي يتساوى بالصفر عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة

مثل ما يحدث في حالات التبخر والانصهار والتسامي

6.3 الكميات الترموديناميكية وعلاقات ماكسويل:

دوال الديناميكا الحرارية السابقة هي دوال مستقلة ولا تعتمد على المسار الذي تم بواسطته التغيير . بالتالي فإننا نستطيع أن نطبق شرط التفاضل على المعادلات التالية

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

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

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

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

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial S} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \dots \dots \dots (6.9)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \dots \dots \dots (6.10)$$

وهذه تسمى بعلاقات ماكسويل

يعرف النظام الديناميكي الحراري على انه كمية من المادة عدد جسيماتها هائل (N). يقارب عدد أفوكادرو .

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) المستنتجة من تعريفاتها مباشرة مع معرفتنا العقلية التامة أن الجسم له درجة حرارة وضغط ثابتتين عند الاتزان , يمكن أن نتصور سلوك هذه الكميات المعتمدة علي عدد الجسيمات N وبتعميم النتائج أعلاه لنظام متعدد الجسيمات (الجزيئات 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 .

6.6 إحصاء (توزيع جيبس)

لدراسة دالة توزع لنظام جزئي (subsystem) وهو جزء من نظام معزول كبير closed system والنظرية العامة للحل التقريبي لهذه المسألة هو أساسا في تطبيق حالة المايكروكونيكال micro canonical distribution 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

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

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

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

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

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

$$= S_0 - \frac{E_n}{KT} \dots \dots \dots (6.14)$$

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

وهي تسمى دالة توزيع جيبس أو التوزيع المايكروكونونيكي

ومن شرط التطبيع يمكن أن نحسب الثابت A

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

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

والدالة Z تسمى بدالة التجزئة (partion function)

6.7 الطاقة الحرة في إحصاء جيبس:

من صيغة الانتروبيا وتوزع جيبس

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

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

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

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

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

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

بتعويض المعادلة (6.17) في (6.15) نجد ان

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