

3 التفاعلات والدلالات Interactions and Implications

تبين من الوحدة السابقة عند تفاعل نظامين أن الحالة الجاهرية تميل لأن تكون الإنتروبي لها قيمة عظيمة، وهذه العبارة هي إحدى صيغ القانون الثاني، الذي اقترح من خلال قوانين الاحتمالية ورياضيات الأعداد الكبيرة جداً. سنعقد القانون الثاني قانوناً أساسياً لمعالجة موضوعات الترموديناميكا في الفصول المقبلة.

يهدف هذا الفصل إلى معرفة ارتباط الإنتروبي بمتغيرات ترموديناميكية، مثل درجة الحرارة والضغط التي يمكن قياسهما مباشرة. وستشتق المعادلات بدراسة الطرق المختلفة لنظامين يتفاعلان بعضهما مع بعض بتبادل الطاقة، والحجم والجسيمات، حيث ستتحكم الإنتروبي في اتجاه التبادل. ومن ثم ستستخدم هذه المعادلات في التوقع الخواص الحرارية لأنظمة حقيقية، مثل السعة الحرارية للمواد الصلبة، وضغط الغاز والخواص المغناطيسية للمواد البارامغناطيسية.

1.3 درجة الحرارة Temperature

ينص القانون الثاني، على أنه عندما يكون نظامان في اتزان حراري، فإن الإنتروبي الكلية تصل إلى أقصى قيمة ممكنة لها، وكما بينا في الجزء 1.1 فإن تساوي درجة حرارة نظامين يعني وصولهما إلى حالة الاتزان الحراري. وفي هذا الجزء سيتم دراسة درجة الحرارة بشكل علمي أكثر عمقاً لنصل إلى التعريف الحقيقي لدرجة الحرارة.

دعنا نبدأ بمثال محدد، بافتراض جسمين A ، B يمثل كل منهما جامد أينشتاين يرتبطان ببعضهما ارتباطاً ضعيفاً، ويتبادلان الطاقة فيما بينهما، مع بقاء الطاقة الكلية للجسمين ثابتة (الشكل 5.2) يحتوي الجسم A على 300 متذبذب توافقي ($N_A = 300$) ويحتوي الجسم B على (200) متذبذب توافقي ($N_B = 200$) ويشتركان في 100 وحدة طاقة ($q_{total} = 100$). يعطي الجدول 1.3 قائمة بالحالات الجاهرية والتعددية، إضافة إلى الإنتروبي لكل من الجسم A والجسم B ومجموع الإنتروبي والتعددية. ويبين الشكل 1.3 منحنيات الإنتروبي للجسم A و B ومجموع الإنتروبي للجسمين بوحدات ثابت بولتزمان، يتبين من الشكل أنه عندما تكون قيمة $q_A = 60$ يصل الجسمان إلى حالة الاتزان الحراري، وتكون الإنتروبي عند قيمتها العظمى، وعند هذه النقطة، فإن مماس المنحنى يكون أفقيًا، أي إن:

$$(1.3) \quad \text{عند الاتزان} \quad \frac{\partial S_{total}}{\partial q_A} = 0 \quad \text{أو} \quad \frac{\partial S_{total}}{\partial U_A} = 0$$

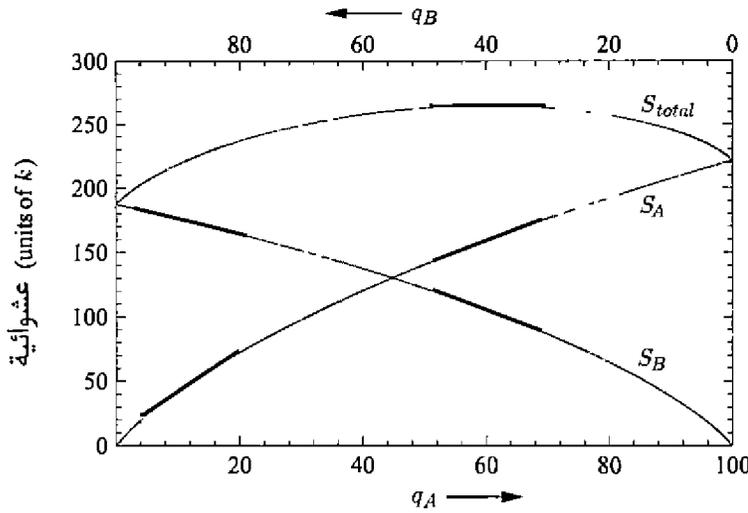
(تم استخدام التفاضل الجزئي؛ لأنه تم تثبيت عدد الجزيئات في النظام، و U_A تساوي وحدة الطاقة مضروبة في ثابت).

ميل منحنى S_{total} هو المجموع الجبري لميل منحنيات كل من S_A و S_B . أي إنه عند الاتزان:

$$(2.3) \quad \text{(عند الاتزان)} \quad \frac{\partial S_A}{\partial U_A} + \frac{\partial S_B}{\partial U_A} = 0$$

q_A	Ω_A	S_A / k	q_B	Ω_B	S_B / k	Ω_{total}	S_{total} / k
0	1	0	100	2.8×10^{81}	187.5	2.8×10^{81}	187.5
1	300	5.7	99	9.3×10^{80}	186.4	2.8×10^{83}	192.1
2	45150	10.7	98	3.1×10^{80}	185.3	1.4×10^{85}	196.0
:	:	:	:	:	:	:	:
11	5.3×10^{19}	45.4	89	1.1×10^{76}	175.1	5.9×10^{95}	220.5
12	1.4×10^{21}	48.7	88	3.4×10^{75}	173.9	4.7×10^{96}	222.6
13	3.3×10^{22}	51.9	87	1.0×10^{75}	172.7	3.5×10^{97}	224.6
:	:	:	:	:	:	:	:
59	2.2×10^{68}	157.4	41	3.1×10^{46}	107.0	6.8×10^{114}	264.4
60	1.3×10^{69}	159.1	40	5.3×10^{45}	105.5	6.9×10^{114}	264.4
61	7.7×10^{69}	160.9	39	8.8×10^{44}	103.5	6.8×10^{114}	264.4
:	:	:	:	:	:	:	:
100	1.7×10^{96}	221.6	0	1	0	1.7×10^{96}	221.6

الجدول 1.3: الحالات الجاهرية، والتعددية والإنتروبي لنظام جامد أينشتاين يتكون من جسمين A و B ، حيث يحتوي A على 300 متذبذب توافقي، و B على 200 متذبذب توافقي، ويشتركان في 100 وحدة طاقة.



الشكل 1.3: منحني الإنتروبي من القيم التي أعطيت في الجدول 1.3. عند الاتزان ($q_A = 60$)، تكون الإنتروبي عند قيمتها العظمى، ويكون المماس عند هذه النقطة أفقيًا، والمماسان لكل من منحنى S_A و S_B يكونان متساويين في المقدار. وبعيدًا عن نقطة الاتزان (مثلًا $q_A = 12$)، فإن الجامد الذي يكون منحناه أكثر انحدارًا يميل إلى اكتساب الطاقة بشكل طبيعي، ونقول: إن درجة حرارة هذا الجسم أقل من درجة حرارة الجسم الآخر.

وحيث إن dU_A لها قيمة عددية مساوية $-dU_B$ ، لأن إضافة كمية من الطاقة للجسم A يماثل تمامًا فقدان الطاقة نفسها من الجسم B لذلك تكتب المعادلة 3.2 بالشكل الآتي:

$$(3.3) \quad \frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}$$

الشيء المتساوي عند الاتزان الحراري هو ميل منحنى الإنتروبي لكل جسم. وهذا الميل يجب أن يرتبط بطريقة ما مع درجة الحرارة.

ولأخذ فكرة أكثر وضوحًا عن كيفية ارتباط درجة الحرارة بميل منحنى الإنتروبي، سنأخذ نقطة بعيدة عن نقطة الاتزان، ولتكن $q_A = 12$. يكون ميل منحنى S_A أكثر حدة من ميل منحنى S_B إلى ميل منحنى الجسم A ، أي إن الإنتروبي المكتسبة من A أكبر من الإنتروبي المفقودة من الجسم A . وهذا يعني زيادة في الإنتروبي الكلية. وعليه، فإن الانتقال الحراري يكون طبيعيًا بين الجسمين طبقًا للقانون الثاني. لذلك، فإن الميل الأكثر حدة في منحنى الإنتروبي - الطاقة يكون للجسم الذي درجة حرارته أقل. ووحدات ميل منحنى الإنتروبي - الطاقة هي $(J/K)/J = 1K$. أي إن مقلوب المنحنى يعطي درجة حرارة كلفن، وهذا ما نريده لدرجة الحرارة.

أي عندما يكون الميل كبيراً، فإن درجة الحرارة تكون صغيرة، والعكس صحيح، لذلك فإن T يمكن أن تكتب:

$$(4.3) \quad T \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1}$$

المشتقة الجزئية في المعادلة 4.3 هي عند ثبوت عدد الجسيمات وحجم النظام، لذلك تكتب المعادلة 4.3 بالشكل الآتي:

$$(5.3) \quad \frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}$$

وقد تتساءل لماذا لم يتم قلب المعادلة 5.3 وكتابتها بالشكل:

$$(6.3) \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V}$$

والجواب، لا يوجد خطأ في ذلك، ولكنها أقل إقناعاً من الناحية العملية، حيث نادراً ما نجد صيغة للطاقة بدلالة الإنتروبي، والحجم وعدد الجسيمات. وفي الأمثلة العددية كما في الجدول 1.3 تُعدّ هذه الصيغة جيدة، وعلى سبيل المثال بمقارنة سطرين من الجدول 1.3 عند $q_A = 11$ و $q_A = 13$ للجسم A ، فإن:

$$(7.3) \quad T_A = \frac{13\epsilon - 11\epsilon}{51.9k - 45.4k} = 0.31\epsilon/k$$

حيث إن $\epsilon (= hf)$ وهو حجم وحدة الطاقة، فإذا كانت $\epsilon = 0.1 \text{ e.V}$ فإن $T_A = 360K$. وهذه تقريباً درجة الحرارة عند $q_A = 12$. (من الناحية العملية، فإن الفرق الممثل بوحدة أو وحدتين لا يُعدّ فرقاً صغيراً نسبة إلى الرقم 12، لذلك، فإن المشتقة لا تعرف النظام الصغير بشكل دقيق، وللأنظمة الكبيرة، فإن ذلك الغموض لا وجود له)⁽³¹⁾.

$$(8.3) \quad T_B = \frac{89\epsilon - 87\epsilon}{175.1k - 172.7k} = 0.83 \epsilon/k \quad \text{وبالمثل، فإن:}$$

وكما توقعنا، فإن الجسم B يكون بدرجة حرارة أعلى من الجسم A ، وهو الجسم الذي يفقد حرارة بشكل طبيعي. وما زال غير واضح تعريف درجة الحرارة طبقاً للمعادلة (5.3) وهل هذا التعريف باتفاق تام مع تعريف درجة الحرارة الذي أعطي في الجزء 1.1 (درجة حرارة التشغيل) أم لا، بصورة عمومية، فإن التعريف الجديد لدرجة الحرارة أفضل من السابق، حتى إذا لم يكونا متطابقين.

(31) لا يكون الحجم له أهمية في جامد أينشتاين، مع أن حجم وحدات الطاقة تعتمد على الحجم. وفي بعض الأنظمة هناك متغيرات أخرى، مثل شدة المجال المغناطيسي، حيث إنها يجب أن تثبت في المشتقة الجزئية.

السؤال 1.3: استخدم البيانات في الجدول 1.3 لحساب درجة الحرارة لكل من A و B عندما تكون $q_A = 1$ و $q = 60$ اكتب الجواب بدلالة $k \in \epsilon$ ثم بدرجة حرارة كلفن إذا كانت $\epsilon = 0.1 \text{ e.V}$.

السؤال 2.3: ينص القانون الصفري في الترموديناميكاً: «إذا كان النظام A في اتزان حراري مع النظام B ، والنظام B في اتزان حراري مع النظام C فإن النظام A يكون متزنًا حراريًا مع النظام C ». استخدم تعريف درجة الحرارة لإثبات صحة هذا القانون. (لقد اعتبر الجميع أن هذا القانون واضح جدًا، حتى عام 1931، حيث أشار رالف فاولر Ralph Fowler، إلى أن ذلك غير مذكور بوصفه فرضية أساسية في الترموديناميكاً الكلاسيكية).

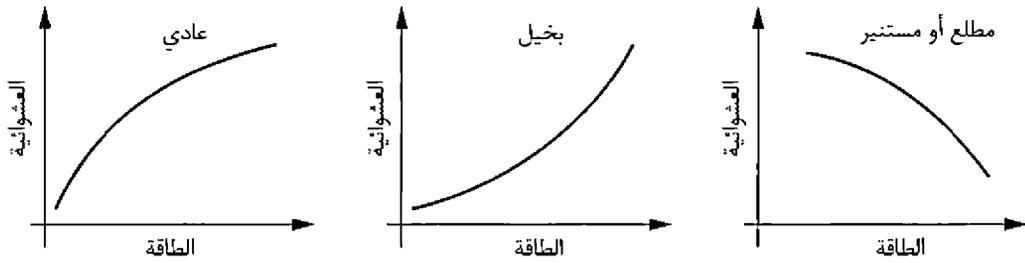
مناظرة غريبة A Silly Analogy

قد نحصل في هذه المناظرة على تعريف أفضل لدرجة الحرارة النظرية (معادلة 5.3). دعنا نفترض عالمًا خياليًا لا يتشابه مع عالمنا، حيث يتبادل سكانه النقود في محاولة ليصبحوا أسعد في حياتهم، وليس اهتمام أحدهم بسعادته الشخصية، وإنما بسعادة الآخرين، حيث يشعر بعضهم بسعادة كبيرة عندما يعطي القليل من المال، أما العنة «الجشعة» فهم يتقبلون المال من غيرهم، ويترددون في منحه. والفئة الأخرى تعطي المال الكثير، وعلى الرغم من ذلك تشعر بسعادة أقل «الفئة الكريمة أو المستنيرة» حيث تمنح المال للفئة الأكثر جشعًا ليوصلهم إلى غاية السعادة. ولنقارن هذه المناظرة بالترموديناميكاً.

يمكن اعتبار هذا المجتمع نظامًا معزولاً، ويمثل سكانه أنواعًا مختلفة من مكونات النظام، حيث تمثل النقود في هذا المجتمع بالطاقة؛ لأن هناك تبادلًا في النقود مع ثبوت قيمتها الكلية. والسعادة تمثل الإنتروبي، حيث يهدف المجتمع إلى زيادتها، وأما الكرم فيقابل درجة الحرارة من حيث الميل إلى إعطائها للآخرين.

النقود	↔	الطاقة
السعادة	↔	الإنتروبي
الكرم	↔	درجة الحرارة.

ولتوضيح هذه المقارنة: تُعدّ أنه كلما اكتسب أفراد المجتمع مالاً أكثر زاد كرمهم، ويعني ذلك في الترموديناميكاً أنه كلما زادت طاقة الجسم ارتفعت درجة حرارته. وبالفعل، فإن غالبية الأجسام تتصرف بهذه الطريقة، أي إن زيادة درجة الحرارة يعني نقصان ميل منحني الإنتروبي - الطاقة، ويكون مقعرًا لأسفل (الشكل 1.3 والشكل 2.3).

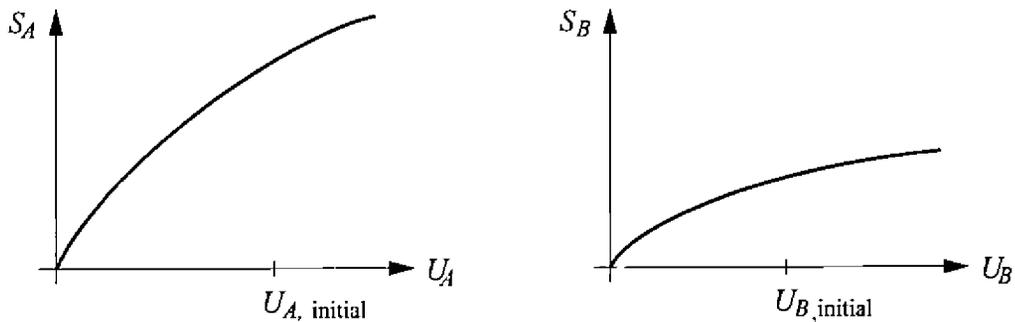


الشكل 3.2: منحنى الإنتروبي- الطاقة (أو السعادة - المال) لنظام طبيعي تزداد درجة حرارته عند زيادة طاقته، والنظام البخيل يصبح أبرد، أي أقل كرمًا عند اكتسابه كمية من الطاقة، والنظام المستنير لا يرغب في اكتساب الطاقة مطلقًا.

ويبدو أنه في كل مجتمع هناك عدد قليل من النبلاء يصبحون أقل كرمًا، كلما اكتسبوا مالاً أكثر، ولا يوجد هناك قانون في الترموديناميكا يمنع جسمًا من انخفاض درجة حرارته إذا ما أضيفت إليه كمية من الطاقة، ومثل هذه الأجسام تكون سعتها الحرارية سالبة، حيث يكون تقعر المنحنى المرسوم بين الإنتروبي والطاقة، له تقعرًا إلى الأعلى. (من أمثلة ذلك مجموعات الجسيمات التي ترتبط مع بعضها نتيجة للجاذبية، كما في المجموعات الشمسية، حيث تتصرف تمامًا بهذه الطريقة، فالطاقة المضافة إليها تتحول إلى طاقة وضع، فبتعد الجسيمات عن بعضها، وتقل حركتها، انظر الأسئلة (15.3، 7.3، 55.1).

أما المجموعة المستنيرة التي تزيد سعادتها عند فقدانها المال، «إعطائه للغير» فيقابل ذلك في الترموديناميكا بأن يكون ميل منحنى الإنتروبي - الطاقة - سالبًا، وقد تكون مثل هذه العملية نادرة الحدوث، ولكنها قد تحدث في بعض الأنظمة الحقيقية، كما سيوضح في الجزء 3.3.

السؤال 3.3: يبين الشكل 3.3 منحنيات الإنتروبي - الطاقة لكل من الجسم A والجسم B حيث رسما على التدرج نفسه، وحددت الطاقة الابتدائية لكل منهما. إذا تلامس الجسمان، اشرح ما الذي يحدث بينهما دون استخدام كلمة "درجة الحرارة".



الشكل 3.3: منحنيات تمثل الإنتروبي - الطاقة للجسمين.

السؤال 4.3: هل يمكن لنظام يكون المنحنى المرسوم بين الإنتروبي والطاقة مقعراً إلى أعلى أن يصل إلى اتزان حراري مع نظام آخر؟ اشرح.

أمثلة واقعية:

يمثل التعريف النظري أهمية كبيرة في الترموديناميكا، فإذا كان هناك صيغة محددة للإنتروبي كدالة في الطاقة، يمكن بسهولة حساب درجة الحرارة. وأبسط مثال على ذلك جامد أينشتاين الكبير، حيث إن $q \gg N$ وسنفترض أن U عبارة عن وحدات الطاقة q مضروباً في ثابت (ϵ) وحساب الإنتروبي من المعادلة 4.2.6.

$$(9.3) \quad S = Nk [\ln(q/N) + 1] = Nk \ln U - Nk \ln(\epsilon N) + Nk$$

لذلك تكون درجة الحرارة:

$$(10.3) \quad T = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1} = \left(\frac{Nk}{U} \right)^{-1}$$

وبتعبير آخر:

$$(11.3) \quad U = NkT$$

المعادلة 11.3 هو ما توقعته نظرية التقسيم المتساوي للطاقة، (مجموع الطاقة الكلية = $\frac{1}{2}kT$ مضروباً في عدد درجات الحرية لكل متذبذب توافقي)، لاحظ أن النتيجة لا تحتوي على عامل 2 أو أي ثابت آخر، كما في المعادلة 5.3. والمثال الآخر، هو حساب درجة حرارة غاز مثالي أحادي الذرة من المعادلة 4.2.49 حيث إن الإنتروبي هي:

$$(12.3) \quad S = Nk \ln V + Nk \ln U^{3/2} + (\text{دالة في } N)$$

$$(13.3) \quad T = \left(\frac{\frac{3}{2}Nk}{U} \right)^{-1} \quad \text{فتكون درجة الحرارة:}$$

أي إن $\frac{3}{2}Nk$ ، وتتطابق النتيجة مع نظرية التقسيم المتساوي للطاقة (يمكن اشتقاق قانون الغاز المثالي، من صيغة U ، وسيتم ذلك في الجزء 4.3، واشتقاق قانون الغاز المثالي من صيغة أكثر عمومية للضغط).

السؤال 5.3: ابدأ بنتيجة السؤال 17.2 واشتق صيغة رياضية لجامد أينشتاين إذا كانت $N \gg q$ ثم أوجد صيغة للطاقة بدلالة درجة الحرارة $U = N\epsilon e^{-\epsilon/kT}$ (ϵ جسم وحدة الطاقة).

السؤال 6.3: في الجزء 5.2، تم الرجوع إلى نظرية التعددية للأنظمة التي لها درجات حرية تربيعية: وفي الأنظمة التي تكون فيها عدد درجات الطاقة أكبر بكثير من عدد درجات الحرية (درجات الحرارة العالية) فإن التعددية لمثل هذه الأنظمة تتناسب مع $U^{Nf/2}$. اشتق صيغة رياضية بدلالة درجة الحرارة، وعلق على النتيجة. كيف يمكن أن تستنتج أن الصيغة المشتقة لا تكون صحيحة للتعددية إذا كانت الطاقة الكلية للنظام كمية قليلة؟

السؤال 7.3: استخدم نتيجة السؤال 42.2 واحسب درجة حرارة ثقب أسود بدلالة الكتلة M (الطاقة $= Mc^2$). قدّر درجة الحرارة لثقب أسود واحد. ثم مثل بيانياً الإنتروبي كدالة في الطاقه و اشرح دلالات المنحنى.

2.3 الإنتروبي والحرارة Entropy and Heat

توقع السعات الحرارية Predicting Heat Capacities

تم في الأجزاء السابقة شرح كيف يمكن حساب درجة الحرارة كدالة في الطاقة (أو العكس) إذا أعطيت التعددية للنظام. ولمقارنة هذه التوقعات بنتائج التجارب العملية، تفاضل دالة $U(T)$ للحصول على السعة الحرارية (تدعى أحياناً سعة الطاقة).

$$(14.3) \quad C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}$$

ولجامد أينشتاين عند $N \gg q$ ، تكون السعة الحرارية:

$$(15.3) \quad C_V = \frac{\partial}{\partial T} (NkT) = Nk$$

وللغاز المثالي أحادي الذرة:

$$(16.3) \quad C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} NkT \right) = \frac{3}{2} Nk$$

لا تعتمد السعة الحرارية في جميع هذه الأنظمة على درجة الحرارة، وتساوي $k/2$ مضروباً في عدد درجات الحرية، وهي متفقة مع نتائج التجارب العملية للغاز المثالي أحادي الذرة. وسيتم توضيح السعة الحرارية للأجسام الصلبة عند درجات الحرارة العالية في الجزء 3.3 وفي بعض الأسئلة. يمكن تلخيص الخطوات التي يجب اتباعها لتوقع السعة الحرارية لنظام اعتماداً على ما تم شرحه.

1. استخدم ميكانيكا الكم لتجد صيغة للتعددية بدلالة U , N , V .

2. خذ اللوغاريتم الطبيعي للتعددية لإيجاد الإنتروبي.
3. فاضل S بالنسبة إلى U ، ثم خذ مقلوب التفاضل لإيجاد درجة الحرارة.
4. حل U كدالة T (وعوامل أخرى).
5. فاضل $U(T)$ لتحصل على السعة الحرارية (بتثبيت بعض المتغيرات).

قد يكون استخدام هذه الخطوات فيه شيء من الصعوبة، وقد تم حساب التعددية لبعض الأنظمة، مثل إباراماجنت ثنائي الحالة، جامد أينشتاين، الغاز المثالي أحادي الذرة. وسيتم في الفصل شرح سادس طريقة بديلة للخطوة 4 تؤدي إلى إيجاد صيغة لـ $U(T)$ دون الحاجة إلى معرفة التعددية أو الإنتروبي.

السؤال 8.3: ابدأ بنتيجة السؤال 5.3 ثم احسب السعة الحرارية لجامد أينشتاين عند درجة الحرارة المنخفضة، ثم مثل بيانيًا السعة الحرارية كدالة في درجة الحرارة (قياس السعة الحرارية لجسم صلب حقيقي عند درجات الحرارة المنخفضة لا يتطابق مع ما توقعه نتيجة هذا السؤال، حيث يتم شرح نموذج أكثر دقة في الجزء 5.7).

قياس الإنتروبي Measuring Entropies

يمكن قياس الإنتروبي، على الرغم من عدم وجود صيغة رياضية لإنتروبي النظام، وذلك باتباع الخطوات بدءًا من الخطوة 3 إلى الخطوة 5. واعتمادًا على التعريف النظري لدرجة الحرارة (5.3)، فإذا تم إضافة كمية قليلة من الحرارة Q إلى نظام عند ثبوت حجمه، وغياب أي نوع آخر من أنواع الشغل، يكون التغير في إنتروبي النظام هو:

$$(17.3) \quad dS = \frac{dU}{T} = \frac{Q}{T} \quad (\text{حجم ثابت لا يوجد شغل})$$

من السهل قياس كمية الحرارة ودرجة الحرارة، حيث تسمح لنا هذه المعادلة بحساب الإنتروبي لعدد كبير من العمليات، كذلك فإن العلاقة $dS = Q/T$ كما بينا في الجزء 4.3 يمكن استخدامها إذا كان الحجم متغيرًا شريطة أن تكون العملية شبه ساكنة. وإذا بقيت درجة الحرارة ثابتة عند إضافة كمية الحرارة (تحويل الطور) فإن المعادلة 17.3 يمكن استخدامها، حتى إن كانت Q و dS ليستا قيمًا متناهية في الصغر. أما في حالة تغير درجة الحرارة، فيفضل كتابة العلاقة السابقة بدلالة السعة الحرارية عند ثبوت الحجم⁽³²⁾.

$$(18.3) \quad ds = \frac{C_v dT}{T}$$

وإذا كانت هناك عملية تتكون من خطوات متناهية في الصغر ومتتالية، وتم حساب dS لكل خطوة، فإن

(32) ليس الحجم هو الثابت فقط في المعادله 17.3 ولكن عدد الجسيمات N إضافة إلى أي متغير آخر ثبت في المعادلة 5.3. وافترض أيضا أن درجة الحرارة لا تتغير خلال النظام. التغير الذي يمكن أن يحدث داخل النظام ينتج حرارة داخلية قد تؤدي إلى زيادة إضافية في الإنتروبي.

جميع هذه الخطوات ستعطي التغير الكلي في الإنتروبي:

$$(19.3) \quad \Delta S = S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT$$

يمكن اعتبار C_V كمية ثابتة ما عدا عند درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون دالة في درجات الحرارة ولا يمكن اعتبارها ثابتًا.

مثال: السعة الحرارية لـ 200g من الماء تساوي (200 cal/K) (840 J/K) فإذا سخن الماء من 20°C إلى 100°C اعتبرت C_V ثابتة، فإن التغير في الإنتروبي:

$$(20.3) \quad \Delta S = (840 \text{ J/K}) \int_{293\text{K}}^{373\text{K}} \frac{1}{T} dT = (840 \text{ J/K}) \ln \left(\frac{373}{293} \right) = 200 \text{ J/K}$$

قد يبدو ذلك كبيرًا، ولكن في الوحدات الأساسية SI، يتم قسمتها على ثابت بولتزمان، فتصبح الزيادة 1.5×10^{25} ، وهذا يعني أن التعددية قد زادت بعامل يساوي 1.5×10^{25} (عدد كبير جدًا). وإذا كنت محظوظًا، واستطعت قياس السعة الحرارية عند الصفر المطلق، فعندها يمكن حساب الإنتروبي الكلية بأخذ التكامل من الصفر المطلق أي إلى $T_f^{(33)}$.

$$(21.3) \quad S_f - S(0) = \int_0^{T_f} \frac{C_V}{T} dT$$

ماذا تعني الإنتروبي عند الصفر المطلق $S(0)$ ؟ من حيث المبدأ، فإنها تساوي صفرًا.

وهناك مجموعة من الأسباب تفسر لماذا لا تكون $S = 0$ عند الصفر المطلق. ومن أهم هذه الأسباب، أنه في المواد الصلبة يمكن إعادة ترتيب الجزيئات في الشبكة البلورية بكمية قليلة جدًا من الطاقة، فعلى سبيل المثال، فإن جزيئات السائل يمكن أن ترتب نفسها بطرق عدة ممكنة في بلورة الجليد. وهناك ترتيب واحد له أقل طاقة ممكنة بالنسبة إلى الترتيبات الأخرى، وعليك انتظار حقبة زمنية لتعيد الجزيئات ترتيب نفسها في البلورة للوصول إلى هذه الحالة.

لذلك، فإننا نقول: إن هناك إنتروبيا متبقية **residual entropy** تساوي ثابت بولتزمان مضروبًا بلوغاريتم عدد الترتيبات الممكنة للجزيء. وهناك مصدر آخر للإنتروبي المتبقية في خليط النظائر النووية لعنصر ما. حيث تختلط النظائر مع بعضها بطريقة عشوائية يرافقها إنتروبي الخلط، وعند $T = 0$ فهناك حالة فريدة تكون فيها النظائر غير مختلطة أو موزعة بطريقة منتظمة، وفي الواقع، فإن الذرات تثبت في مواقعها في الشبكة البلورية.

(33) من المواد التي تشذ عن ذلك الهيليوم، حيث يبقى سائلًا حتى عند درجة حرارة $T = 0$ ليسمح للنظيرين ^3He و ^4He بإعادة ترتيب نفسيهما بطريقة منتظمة.

والمثال الثالث للإنتروبي المتبقية بتي من التعددية الناتجة عن البرم النووي nuclear spin حيث يمكن أن يكون موازيًا أو معاكسًا لبرم نووي مجاورًا له، ولا يحدث ذلك إلا إذا كانت درجة الحرارة أقل من 1K.

لقد تم حساب الإنتروبي للمواد المختلفة من المعادلة 21.3 وتمت جدولتها في المراجع. وتشمل القيم المذكورة في المراجع الإنتروبي المتبقية نتيجة لترتيب الجزيئات، ولكنها لا تشمل تلك الناتجة عن خلط النظائر أو البرم النووي.

ويجب التنويه هنا بأن قيمة الإنتروبي يجب أن تكون دائمًا قيمة محددة وموجبة، وبناء على المعادلة $S = k \ln \Omega$. والحالة الوحيدة التي تُشذ عن ذلك هي عندما تؤول C_V إلى الصفر،

$$(22.3) \quad T \rightarrow 0 \quad \text{عند} \quad C_V \rightarrow 0$$

وتدعى هذه النتيجة في بعض الأحيان القانون الثالث في الثرموديناميكا. ويظهر أن المعادلات (15.3) و(16.3) للسعة الحرارية لجامد أينشتاين والغاز المثالي لا تكون صحيحة عند درجات الحرارة المنخفضة، حيث إن جميع درجات الحرية تتجمد في مكانها، وهذا ما سنجد في السؤال 8.3، وأمثلة أخرى خلال الفصول المقبلة.

السؤال 9.3: إذا افترض أن جزيء أول أكسيد الكربون له احتمالية توجيه CO أو OC. افترض أن حدوث هذه الاتجاهات يكون عشوائيًا (قريبًا من الصحة) احسب الإنتروبي المتبقية لمول واحد من أول أكسيد الكربون.

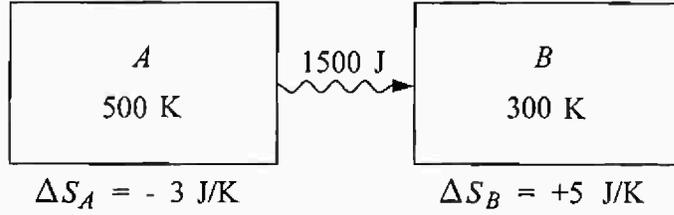
النظرة الجاهرية للإنتروبي The Macroscopic View of Entropy

تعدّ العلاقة $dS = Q/T$ التعريف الأصلي للإنتروبي من الناحية التاريخية. فعام 1865 عرف رادولف - كلاوسيسوس Rudolf Clousius الإنتروبي بأنه ذلك الشيء الذي يزداد بمقدار Q/T عند درجة حرارة T ولا يعطي هذا التعريف فكرة عن ماهية الإنتروبي، ولكنه كافٍ لأغراض عدة، عندما لا يهمننا الحالة المجهرية للنظام.

ولتوضيح هذه الفكرة التقليدية للإنتروبي، لندرس مرة أخرى ماذا يحدث عند تلامس جسم ساخن A مع جسم بارد B (انظر الشكل 4.3)، وللتحديد، لنفترض أن درجة حرارة الجسم A تساوي 500K ودرجة حرارة الجسم B هي 300K. ومن خبرتنا سنتقل الحرارة بعد التلامس من الجسم A إلى الجسم B ولنفترض أن كمية الحرارة المنتقلة بعد فترة من التلامس هي 1500 J، لنفترض أن الجسمين A ، B من الكبر بحيث أن درجة حرارتهما لن تتغير بصورة كبيرة نتيجة لفقد أو كسب هذه الكمية من الطاقة.

لذا، وفي خلال وقت التلامس هذا، فإن التغير إنتروبي الجسم A هو:

$$(23.3) \quad \Delta S_A = \frac{-1500J}{500K} = -3 \text{ J/K}$$

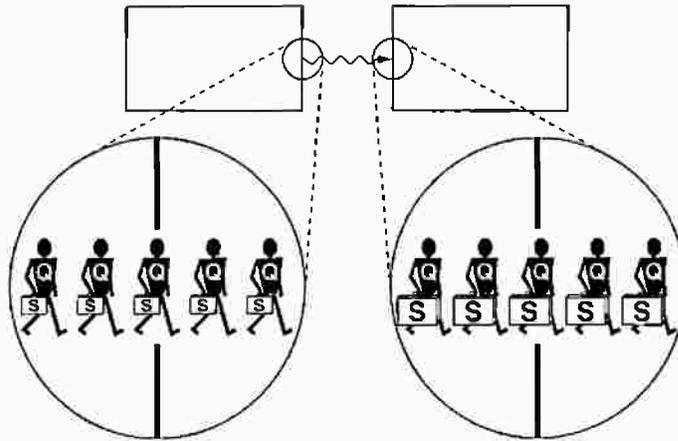


الشكل 4.3: عندما يفقد الجسم الذي درجة حرارته 500K كمية من الحرارة تساوي 1500 J فإن التغير في إنتروبي هذا الجسم هي 3- J/K، وعندما يكتسب الجسم الذي درجة حرارته 300 K كمية الحرارة نفسها، فإن التغير في إنتروبي الجسم تكون +5 J/K .

يكون التغير في إنتروبي الجسم A سالبًا؛ لأنه خسر كمية من الحرارة، والجسم B الذي اكتسب الحرارة يكون التغير في الإنتروبي له موجب، وهي:

$$(24.3) \quad \Delta S_B = \frac{+1500J}{300K} = +5 J / K$$

ويمكن تصور الإنتروبي كالمائع، حيثما إن دخول الطاقة أو خروجها من النظام تحمل معها إنتروبيًا بمقدار يساوي Q/T . والشئ الذي يميز الإنتروبي أنه لا يمكن افناؤها، ولكن يمكن استحداثها. وفي الحقيقة، فإن الإنتروبي تستحدث طالما كان هناك انتقال للحرارة بين الجسمين عند درجات حرارة مختلفة. وكما لاحظنا في المثال العددي، فإن التغير في الإنتروبي الجسم الذي يفقد حرارة هي أقل من التغير في إنتروبي الجسم الذي اكتسب حرارة (انظر الشكل 5.3). وعند تساوي درجة حرارة الجسمين لا يكون هناك انتقال للحرارة بينهما، ولا يحدث تغير في الإنتروبي، نستنتج من ذلك أن القوة الحركية للانتقال الحراري (والزيادة الصافية في الإنتروبي) هي الفرق في درجات حرارة الجسمين.



الشكل 5.3: يتطلب من كل وحدة حرارة (Q) تفقد من الجسم الساخن أن تحمل معها إنتروبي (Q/T) وعندما تدخل إلى الجسم البارد تزداد قيمة الإنتروبي بالمقدار نفسه.

السؤال 10.3: ترك مكعب من الجليد كتلته 30g ودرجة حرارته 0°C ليذوب تدريجيًا في غرفة درجة حرارتها 25°C .

- (أ) احسب التغير في إنتروبي مكعب الجليد عند تحوله إلى ماء عند درجة حرارة 0°C .
 (ب) احسب التغير في إنتروبي الماء المذاب 0°C لترتفع درجة حرارته إلى 25°C .
 (ج) احسب التغير في إنتروبي الغرفة نتيجة لذوبان الجليد وارتفاع درجة حرارة الماء إلى 25°C .
 (د) احسب مقدار التغير في إنتروبي الكون نتيجة لهذه العملية. هذا التغير موجب، أم سالب أم صفر؟
- السؤال 11.3:** لتتمكن من الاستحمام بماء درجة حرارته مناسبة، تخلط 50 لترًا من الماء عند 55°C مع 25 لترًا من الماء البارد عند 10°C . ما مقدار الإنتروبي التي استحدثتها نتيجة لعملية الخلط؟

السؤال 12.3: قدر مقدار التغير في إنتروبي الكون نتيجة لانتقال الحرارة من بيتك في أحد أيام الشتاء الباردة إلى الخارج.

السؤال 13.3: معدل الطاقة التي يكتسبها متر مربع من سطح الأرض من أشعة الشمس نحو 1000W . إذا علمت أن درجة حرارة الشمس نحو 6000K وحرارة سطح الأرض 300K .

- (أ) قدر الإنتروبي المستحدث بسبب تدفق حرارة الشمس على متر مربع من الأرض خلال عام واحد.
 (ب) إذا تم زراعة متر مربع من الأرض بعشب، فإن بعض الناس سيجادلونك بأن نمو العشب ينتهك القانون الثاني في الترموديناميكًا؛ لأن عملية التغذية العشوائية للنبات تتحول إلى نوع منتظم من الحياة: كيف يكون جوابك؟

السؤال 14.3: وُجد بالتجارب العملية أن السعة الحرارية للألمنيوم عند درجة حرارة أقل من 50K ينطبق عليها الصيغة الآتية:

$$C_V = aT + bT^3$$

حيث إن C_V هي السعة الحرارية لمول واحد من الألمنيوم والثوابت a و b يساويان تقريبًا: $a = 0.00135\text{ J/K}^2$ و $b = 2.48 \times 10^{-5}\text{ J/K}^4$ من هذه القيم أوجد صيغة للإنتروبي كدالة في درجة الحرارة. ثم قيم الصيغة عند $T = 1\text{K}$ و $T = 10\text{K}$. اكتب إجابتك بوحدة J/K ، بقسمة الناتج على ثابت بولتزمان يكون اجواب لا يحتوي على وحدات. (في الفصل السابع سنبين لماذا تأخذ السعة الحرارية للمعادن هذا الشكل. إن أحد الأول في علاقه السابقة جاء نتيجة للطاقة المختزنة في إلكترونات التوصيل، والحد الثاني نتيجة لتذبذب شبكية البلورة).

السؤال 15.3: استخدمت في السؤال 55.1 النظرية الحدية Virial Theorem لتقدير السعة الحرارية لنجم. ابدأ من تلك النتيجة، واحسب إنتروبي النجم. أولاً بدلالة درجة حرارته، ثم بدلالة طاقته الكلية. ارسم الإنتروبي كدالة في الطاقة، وعلق على شكل المنحنى.

السؤال 16.3: إن البت (bit) لذاكرة الكمبيوتر هي قيمة فيزيائية يمكن أن تكون في حالتين مختلفتين،

وغالبًا ما تفسر بـ 0, 1 والبايت **byte** تساوي 8bit والكيلوبايت **a kilobyte** تساوي $(2^{10} = 1024 \text{ bytes})$. والميجابايت **megabyte** تساوي 1024 كيلوبايت. والجيجابايت **gigabyte** تساوي 1024 ميغابايت.

(أ) افترض أن جهازك قد أضع واحد جيجابايت من الذاكرة، بحيث أتلفت المعلومات في ذلك الجزء. اشرح لماذا تحدث هذه العملية أقل قيمة للإنتروبي، ثم احسب مقدارها.

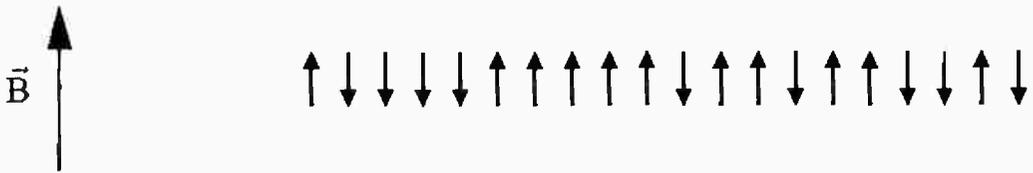
(ب) إذا افترض أن هذه الإنتروبي أقيت في الغرفة، ما مقدار الحرارة المرافقة لها؟ هل هذه القيمة اعتبارية؟

3.3 البارامغناطيسية Paramagnetism

في بداية الجزء السابق تم اقتراح طريقة تتكون من خمس خطوات لتوقع الاتزان الحراري، بدءًا من صيغة التعددية، والإنتروبي، وتعريف درجة الحرارة. واستخدمت هذه الطريقة لنظامين: الغاز المثالي أحادي الذرة وجامد أينشتاين ($q \gg N$) وقد تم التحقق من صحة نظرية التقسيم المتساوي للطاقة. وفي هذا الجزء سننتقل إلى مثال أكثر تعقيدًا من الأنظمة السابقة، حيث لا نستطيع تطبيق نظرية التقسيم المتساوي للطاقة لهذه الحالة وسيكون هذا المثال من الناحية الفيزيائية أكثر واقعية، والنظام الذي سندرسه هنا هو الباراماجنت ثنائي الحالة **Two – State Paramagnet**، وسنبدأ بمراجعة أساسيات فيزياء الحالة المجهرية.

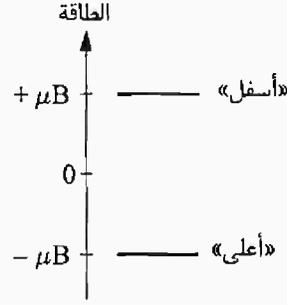
الترميز والفيزياء المجهرية Notation and Microscopic Physics

افترض أن النظام يتكون من N جسيم، وبرم الجسيم $\frac{1}{2}$ ، وضع في مجال مغناطيسي \vec{B} في اتجاه $+z$ (انظر الشكل 6.3). يمكن اعتبار أن كل جسيم عبارة عن إبرة بوصلة صغيرة جدًا، حيث إن تأثير عزم الدوران torque يؤدي إلى توجيه العزم المغناطيسي لثنائي القطب في اتجاه المجال. وسنشير هنا إلى الجسيم "ثنائي القطب" dipole. ولا يوجد تفاعل بين ثنائيات القطب، وتتأثر فقط بالمجال الخارجي (هذه الفرضية لتسهيل الدراسة) حيث يدعى النظام في هذه الحالة «البراماجنت المثالي».



الشكل 6.3: باراماجنت ثنائي الحالة يتكون من N ثنائي قطب، حيث يتجه كل ثنائي قطب إلى أعلى أو إلى أسفل، ويتأثر بالمجال المغناطيسي الخارجي B . ولا يوجد تفاعل بين ثنائيات القطب (ما عدا تبادل الطاقة).

الشكل 7.3: مستويات الطاقة لثنائي قطب في الباراماجنت ثنائي الحالة المثالي، $-\mu B$ (للحالة إلى أعلى) و $+\mu B$ للحالة إلى أسفل.



طبقاً لميكانيكا الكم، فإن مركبة عزم ثنائي القطب حول محور معين تأخذ قيماً محددة، وتقتصر على قيم منفصلة discrete value مثلاً للبروم $\frac{1}{2}$ هناك قيمتان مسموح بهما إلى أعلى أو الأسفل على امتداد محور z . إذا كان اتجاه المجال المغناطيسي $+z$ ، فإن الأفضلية لثنائي القطب هي الحالة إلى أعلى. وليغير ثنائي القطب حالته من الاتجاه إلى أعلى إلى الاتجاه إلى أسفل، فإنه يحتاج إلى طاقة تساوي $2\mu B$ ، حيث إن μ ثابت يرتبط بالعزم المغناطيسي للجسيم، ولتحقيق التناظر symmetry، سنفترض أن طاقة ثنائي القطب المشير إلى أعلى هي $-\mu B$ وإلى أسفل $+\mu B$.

لذلك، فإن الطاقة الكلية للنظام هي:

$$(25.3) \quad U = \mu B(N_{\downarrow} - N_{\uparrow}) = \mu B(N - 2N_{\uparrow})$$

N_{\uparrow} عدد ثنائيات القطب المتجهة إلى أعلى، N_{\downarrow} عدد ثنائيات القطب المتجه إلى أسفل. وتعرف المغنطة (*magnetization*) M بأنها العزم المغناطيسي الكلي للنظام، وتكتب:

$$(26.3) \quad M = \mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = -\frac{U}{B}$$

ولكن ما هو اعتماد كل من U و M على درجة الحرارة؟ هذا ما سنوضحه كما يأتي:

الخطوة الأولى هي كتابة صيغة للتعددية، مع تثبيت قيمة N واعتبار أن كل قيمة لـ N_{\uparrow} (وكذلك U و M) تحدد قيمة جاهرية مختلفة. وبذلك تكون الحالة مشابهة لمجموعة قطع نقدية (n) يمثل N_{\uparrow} الصورة في القطعة النقدية، لذلك فإن التعددية هي:

$$(27.3) \quad \Omega(N_{\uparrow}) = \binom{N}{N_{\uparrow}} = \frac{N!}{N_{\uparrow}!N_{\downarrow}!}$$

الحل العددي Numerical Solution

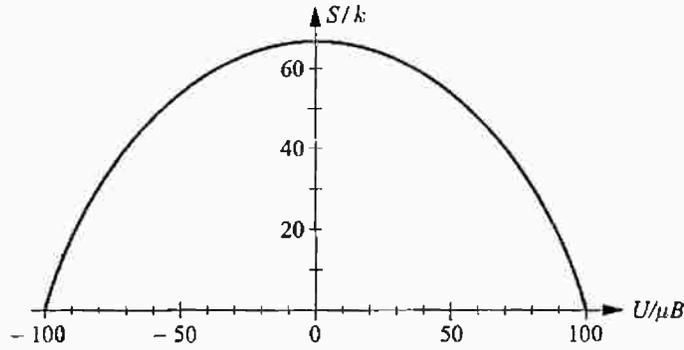
يمكن إيجاد التعددية لنظام صغير من المعادلة 27.3 بشكل مباشر، وأخذ اللوغاريتم لإيجاد الإنتروبي، وهكذا. الجدول 2.3 يبين جزءاً من نتائج الحساب باستخدام الحاسب لبراماجنت يتكون من 100 ثنائي القطب هناك صف أفقي واحد في الجدول لكل قيمة محتملة للطاقة، وقد كتبت الصفوف بترتيب زيادة الطاقة مبتدئين من الحالة التي يكون فيها جميع ثنائيات القطب متجهة إلى أعلى.

إن خاصية الإنتروبي كدالة في الطاقة لها أهمية خاصة كما هو مبين في الشكل 8.3. إذ إن أكبر قيمة للتعددية وأكبر قيمة للإنتروبي تحصل عند $U = 0$ أي عندما يكون نصف ثنائيات القطب متجهة إلى أعلى والنصف الآخر متجهًا إلى أسفل. ففي هذا النظام، فإن إضافة الطاقة على النظام تؤدي إلى تخفيض قيمة كل من التعددية والإنتروبي، وسبب ذلك أن هناك طرقًا أقل لترتيب الطاقة. إن هذه الخاصية تختلف كليًا عن النظام الطبيعي، مثل نظام جامد أينشتاين، كما شرح في الجزء 3.1 ودعنا ننظر إلى هذه الخاصية بتفصيل أكثر.

N_p	$U/\mu B$	$M/N\mu$	Ω	S/k	$kT/\mu B$	C/Nk
100	-100	1.00	1	0	0	-
99	-98	.98	100	4.61	.47	.074
98	-96	.96	4950	8.51	.54	.310
97	-94	.94	1.6×10^5	11.99	.60	.365
.
.
52	-4	.04	9.3×10^{28}	66.70	25.2	.001
51	-2	.02	9.9×10^{28}	66.76	50.5	-
50	0	0	1.0×10^{29}	66.78	∞	-
49	2	-.02	9.9×10^{28}	66.76	-50.2	-
48	4	-.04	9.3×10^{28}	66.70	-25.2	.001
.
.
1	98	-.98	100	4.61	-.47	.074
0	100	-1.00	1	0	0	-

الجدول 2.3: الخواص الترموديناميكية لبراماجنت يتكون من 100 ثنائي القطب. تحدد فيزياء الحالة المجهرية الطاقة U ، والمغنطة الكلية M بدلالة عدد ثنائيات القطب المتجهة إلى أعلى N_p التعددية Ω تم حسابها من المعادلة 27.3، بينما الإنتروبي من العلاقة العمودان الأخيران يبينان درجة الحرارة والسعة الحرارية، حيث حاسبت بأخذ المشتقة التفاضلية، كما وضع سابقًا. يكون لأي جسم مجاور له منحنى الإنتروبي - الطاقة موجبًا.

إذا افترض أن النظام بدأ بحالة أقل طاقة، أي أن جميع ثنائيات القطب متجهة لأعلى. عندها يكون منحنى الإنتروبي - الطاقة حادًا جدًا، أي إن للنظام قابلية كبيرة لامتصاص الطاقة من محيطه. وعند هذه النقطة يكون نصف ثنائيات القطب متجهة لأعلى، والنصف الآخر متجه إلى الأسفل، وإذا ما أضيفت إلى النظام كمية من الطاقة كبيرة نوعًا ما، فإن طريقة تصرفه لا تكون عادية، حيث يصبح ميل المنحنى سالبًا، ويعطي طاقة بشكل طبيعي.

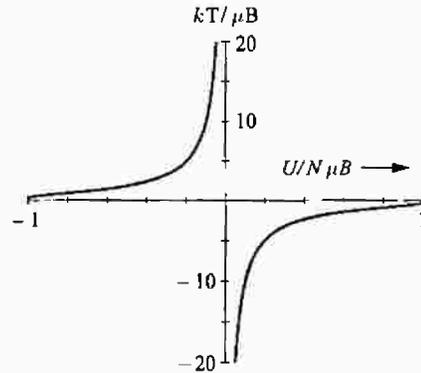


الشكل 8.3: الإنتروبي كدالة في الطاقة لباراماجنت ثنائي القطب يتكون من 100 ثنائي قطب أولي.

تجنبنا في الفقرة السابقة ذكر أي شيء عن درجة الحرارة، دعنا الآن نعدّ درجة حرارة النظام دالة في الطاقة. عندما يكون أكثر من نصف ثنائيات القطب اتجاهها إلى أعلى، فإن الطاقة الكلية تكون سالبة، ويتصرف هذا النظام بشكل عادي. درجة حرارته (مقلوب الميل في منحنى الإنتروبي - الطاقة) وتزداد مع زيادة الطاقة المضافة إلى النظام. وعودة إلى الجزء 1.3، فإن النظام يصبح أكثر «كروماً» (ارجع إلى المناظرة الغربية). عندما تكون $U = 0$ ، فإن درجة الحرارة تكون غير محددة "infinite". ويعني ذلك أن هذا النظام يمكن أن يعطي طاقة لأي نظام تكون درجة حرارته محددة. الباراماجنت في هذه الحالة يكون كريماً بلا حدود. وعند درجات الحرارة العالية، يمكن القول: فإن الكرم أعلى من اللامحدودية. إن تعريفنا ينص على أن T سالبة (حيث إن ميل المنحنى سالب). ولا يوجد خطأ في هذا الاستنتاج، ولكن علينا تذكر أن درجة الحرارة السالبة تتصرف، وكأنها أعلى من درجات الحرارة الموجبة. حيث إن النظام الذي درجة حرارته سالبة سوف يعطي طاقة لأي نظام له درجة حرارة موجبة. ومن الأفضل إذا أخذنا $1/T$ مشابهة للميل بدلاً من T .

عند درجة الحرارة الصفر، فإن النظام له بخل يساوي صفرًا، وعند درجات الحرارة العالية يصبح بخله سالبًا. المنحنى المبين في الشكل 9.3 يبين العلاقة بين درجة الحرارة - والطاقة.

ودرجات الحرارة السالبة يمكن أن تحدث فقط لنظام له طاقة كلية محددة، وعليه فإن التعددية تتناقص عند الاقتراب من أعلى طاقة مسموح بها. وأفضل أمثلة على ذلك هو الباراماجنت النووي nuclear paramagnet. حيث إن ثنائيات القطب تكون لأتوية الذرات، وليس للإلكترونات.



الشكل 9.3: درجة الحرارة كدالة في الطاقة لباراماجنت ثنائي الحالة (رسم هذا المنحنى بناءً على صيغة تحليلية سيتم اشتقاقها لاحقًا، ورسم البيانلت من الجدول 2.3 سيظهر مشابهًا لهذا الشكل).

في بعض البلورات، فإن زمن الاسترخاء لثنائيات القطب النووية (يتبادلان الطاقة مع بعضهما) أقل كثيراً من تلك التي لثنائيات القطب النووية التي تتزن مع الشبكة البلورية. وفي الفترة الزمنية القصيرة، فإن ثنائيات القطب تتصرف بوصفها نظاماً معزولاً تمتلك طاقة مغناطيسية فقط، ولا تمتلك طاقة اهتزازية.

ولنعطي النظام درجة حرارة موجبة، كل ما يجب عمله هو البدء من درجة حرارة موجبة في حالة أن تكون غالبية ثنائيات القطب متوازية مع المجال المغناطيسي، وبشكل مفاجئ نعكس اتجاه المجال لتصبح ثنائيات القطب في اتجاه معاكس لاتجاه المجال. وقد أجريت هذه التجربة أول مرة من قبل Edward M. Purcell and R.V. Pound عام 1951. باستخدام أنوية الليثيوم في بلورات فلورايد الليثيوم بوصفها نظاماً لثنائيات القطب، ونتيجة للتجربة وجد أن ثنائيات القطب تصل إلى حالة الاتزان الحراري بين بعضها في زمن مقداره 10^{-5} ثانية ولكنها احتاجت إلى نحو 5 دقائق بعد عكس اتجاه المجال، لتعود إلى وضع الاتزان مع درجة حرارة الغرفة للشبكة البلورية⁽³⁴⁾.

إن أهمية المثال المتعلق بالباراماجنت الذي درجة حرارته سالبة، وخواصه غير الاعتيادية، يدفعنا إلى التفكير في الإنتروبي بدلاً من درجة الحرارة. الإنتروبي هي كمية أساسية يتحكم بها القانون الثاني في الترموديناميكا، ودرجة الحرارة هي خاصية للنظام لإعطاء طاقة، وترتبط العلاقة بين الطاقة والإنتروبي.

يعطي العمود السادس في الجدول 2.3 القيم العددية لدرجة حرارة النظام كدالة في الطاقة. وقد قمت بحسابها باستخدام الصيغة، $T = \Delta U / \Delta S$ بأخذ قيم U ، S من الصفوف المجاورة. وبالتحديد، فقد استخدمت تقريب «فرق القيمة المركزية»، وطرحت القيم الموجودة في الصف السابق من القيم الموجودة في الصف اللاحق.

$[8.51-0] / [(-96) - (-100)]$ وفي العمود الأخير. استخدمت مشتقة أخرى لحساب السعة الحرارية، $C = \Delta U / \Delta T$. يبين الشكل 10.3 منحنيات السعة الحرارية والمغنطة مقابل درجة الحرارة. لاحظ أن السعة الحرارية لهذا النظام تعتمد بقوة على درجة حرارته، وهي تختلف عن القيم المتوقع باستخدام نظرية التقسيم المتساوي للطاقة التي تعطي قيماً ثابتة للسعة الحرارية لأنظمة معينة.

عند درجة حرارة الصفر المطلق، تقترب السعة الحرارية من الصفر، كما هو متوقع من القانون الثالث في الترموديناميكا. كذلك، فإن السعة الحرارية تقترب من الصفر المطلق عندما تقترب T من اللانهائية، حيث إن عند هذه النقطة، فإن كمية حرارة صغيرة جداً تؤدي إلى زيادة كبيرة جداً في درجة الحرارة.

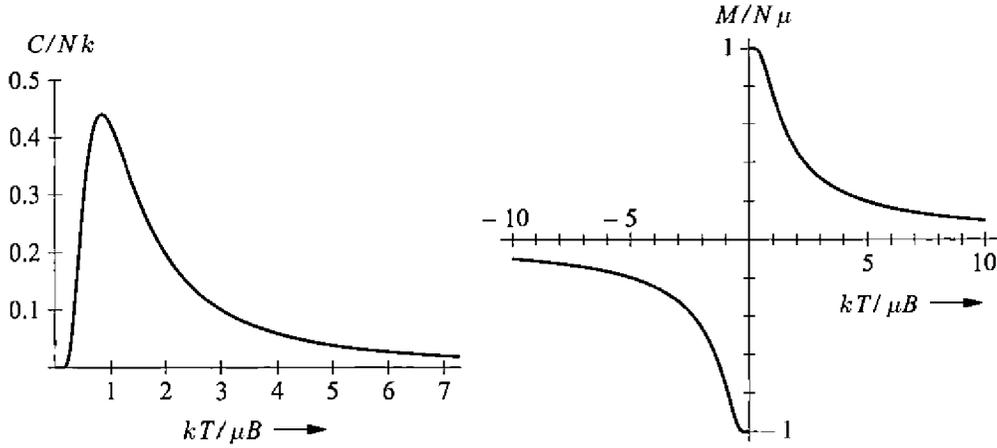
إن خواص المغنطة كدالة في درجة الحرارة تشير اهتماماً كبيراً، فعند درجة الصفر يكون النظام في حال تشبع، حيث تكون ثنائيات القطب متجهة إلى أعلى، وتكون المغناطيسية في حالتها القصوى. وعند زياد درجة الحرارة، فإن هناك حركة عشوائية لثنائيات القطب، حيث يتوقع أنه عندما تكون درجة الحرارة عالية جداً $T \rightarrow \infty$ ، فإن الطاقة تكون في حالتها القصوى، ويكون اتجاه ثنائيات القطب إلى أسفل. ولكن ذلك ليس هو الحالة الصحيحة للنظام. فعند $T = \infty$ ، فإن ذلك يقابل الحالة القصوى من العشوائية "randomness" حيث يكون نصف ثنائيات القطب تشير إلى أسفل.

إن خواص درجة الحرارة السالبة هي مشابهة «صورة مرآة» لدرجة الحرارة الموجبة، حيث تكون المغناطيسية مشبعة، ولكن في اتجاه معاكس، $T \rightarrow 0$ من الأسفل.

(34) ارجع إلى كتاب Heat and Thermodynamics، الطبعة الخامسة أو السادسة (1981) لـ Zemansky + Dittman لفهم هذه

التجربة بشكل تفصيلي. وقد نشر أوليًا عن التجربة عام (1951)، وللإطلاع على بعض الأمثلة لدرجة الحرارة السالبة ارجع إلى Pertti

Hakonen and Oli Lounasmaa, science, 265, 1821 - 1825 1994



الشكل 10.3: السعة الحرارية والمغنطة لبراماجنت ثنائي الحالة. (تم حساب القيم من صيغ رياضية سيتم اشتقاقها لاحقاً).

السؤال 17.3: تحقق من القيم في السطر الثالث من الجدول 2.3 (ابدأ من $N_{\uparrow} = 98$).

السؤال 18.3: استخدم الحاسب (الكمبيوتر) لاستنساخ الجدول 2.3 والمنحنيات المرافقة للإنتروبي، ودرجة الحرارة، والسعة الحرارية والمغنطة (إن المنحنيات التي رسمت في هذا الجزء اعتمدت على الصيغ الرياضية التي تم اشتقاقها باستخدام الحل التحليلي لذلك، فإن المنحنيات التي ستجدها لن تكون انسيابية بقدر جيد.

الحل التحليلي Analytic Solution

تم في الأجزاء السابقة استخدام الحسابات العددية في كثير من الحالات، وسنقوم في هذا الجزء باشتقاق صيغ لها عمومية أكبر لوصف الخواص الفيزيائية، وسنفترض أن عدد ثنائيات القطب كبير، وأنه في أي لحظة، فإن ثنائيات القطب إلى أعلى أو إلى أسفل متباعدة بشكل كبير. لذلك يمكن تبسيط دالة التعددية (27.3) باستخدام تقريب ستيرلنج، والأسهل في هذه الحالة أن نحسب الإنتروبي.

$$\begin{aligned}
 (28.3) \quad S/k &= \ln N! - \ln N_{\uparrow}! - \ln(N - N_{\uparrow})! \\
 &\approx N \ln N - N - N_{\uparrow} \ln N_{\uparrow} + N_{\uparrow} - (N - N_{\uparrow}) \ln(N - N_{\uparrow}) + (N - N_{\uparrow}) \\
 &= N \ln N - N_{\uparrow} \ln N_{\uparrow} - (N - N_{\uparrow}) \ln(N - N_{\uparrow})
 \end{aligned}$$

(سيتم ترك الخطوات الجبرية لحل هذه المعادلة إلى السؤال 19.3)

لإيجاد درجة الحرارة، يجب أن نفاضل U بالنسبة إلى k ، ومن الأسهل استخدام قاعدة السلسلة Chain Rule والمعادلة 25.3 للتعبير عن المشتقة بدلالة N_{\uparrow}

$$(29.3) \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,B} = \frac{\partial N_{\uparrow}}{\partial U} \frac{\partial S}{\partial N_{\uparrow}} = - \frac{1}{2\mu B} \frac{\partial S}{\partial N_{\uparrow}}$$

وبمفاضلة السطر الأخير من المعادلة (28.3) نحصل على

$$(30.3) \quad \frac{1}{T} = \frac{k}{2\mu B} \ln \left(\frac{N - U / \mu B}{N + U / \mu B} \right)$$

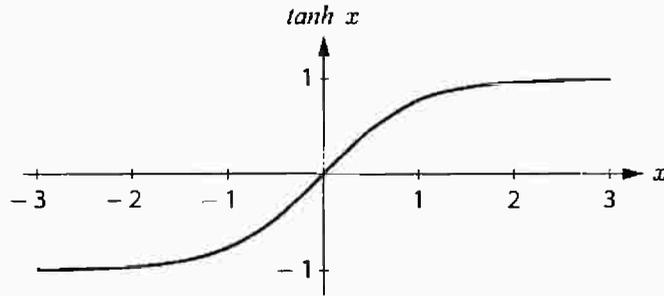
لاحظ في هذه المعادلة أن كلا من U و T تكون إشارتهما مختلفة، ويمكن حل المعادلة 30.3 لـ U لنحصل على:

$$(31.3) \quad U = N\mu B \left(\frac{1 - e^{2\mu B / kT}}{1 + e^{2\mu B / kT}} \right) = -N\mu B \tanh \left(\frac{\mu B}{kT} \right)$$

حيث إن \tanh هي دالة مماسية لقطع زائد⁽³⁵⁾ القطع Hyperbolic Tangent Function لذلك، فإن المغنطة M تكتب،

$$(32.3) \quad M = N \mu \tanh \left(\frac{\mu B}{kT} \right)$$

المنحنى 11.3، يمثل رسم $\tanh x$ ، حيث يرتفع من نقطة الأصل بميل يساوي 1، ثم يصبح «أفقيًا» عند القيمة 1 على المحور العمودي ممتدًا إلى ما لانهاية. وعند درجة حرارة موجبة صغيرة جدًا، فإن النظام يكون ممغنطًا بشكل كامل. وعندما تؤول درجة الحرارة إلى ما لانهاية $T \rightarrow \infty$ فإن المغناطيسية تؤول إلى الصفر. وللحصول على درجة حرارة سالبة، فإنه لا بد من تزويد النظام بمغناطيسية سالبة.



الشكل 11.3: دالة زائد القطع الزائد لصيغ الطاقة والمغنطة لباراماجنت ثنائي الحالة. وتكون x لمماس القطع الزائد تساوي $\mu B / kT$.

(35) تعرف الدوال زائدية القطع كما يأتي: $(\cosh x) = (\sinh x)$, $\tanh x = \frac{1}{2} \left(e^x - e^{-x} \right)$, $\cosh x = \frac{1}{2} (e^x + e^{-x})$. ومن هذه التعريفات يمكن أن تثبت أن: (من دون إشارة سالب) $\frac{d}{dx} \cosh x = \sinh x$, $\frac{d}{dx} (\sinh x) = \cosh x$.

إيجاد السعة الحرارية للبراماجنت، تفاضل المعادلة 3.1.3 بالنسبة إلى T .

$$(33.3) \quad C_B = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,B} = Nk \cdot \frac{(\mu B / kT)^2}{\cosh^2(\mu B / kT)}$$

تقترب السعة الحرارية للبراماجنت من الصفر عند درجات الحرارة المنخفضة، كما رأينا في الحل العددي. وفي الباراماجنت الحقيقي، فإن ثنائي القطب يمكن أن يكون إلكترونًا أو نواة. وتحدث البارامغناطيسية الناتجة عن الإلكترونات عندما لا يتم تعويض الزخم الزاوي (دوران أو برم) من إلكترونات أخرى. وتؤدي التيارات الدورانية إلى زيادة العزم المغناطيسي لثنائي القطب. ويكون عدد الحالات الممكنة لثنائي القطب رقمًا صغيرًا. معتمدًا على الزخم الزاوي لجميع الإلكترونات في الذرة أو في الجزيء. والحالة البسيطة التي اعتبرت هنا، هي إمكانية حدوث حالتين بوجود إلكترون واحد لكل ذرة، بحيث لا يتم تعويض برم الإلكترون. وفي بعض الحالات، فإن الزخم الزاوي للإلكترون يتأثر بتأثير بعض الحركات الدورانية من الذرات المجاورة، تاركًا فقط الزخم الزاوي الناتج عن البرم.

وقيمة μ (بورماجنون) للباراماجنت الإلكتروني ثنائي الحالة هي:

$$(34.3) \quad \mu_B \equiv \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J / T} = 5.788 \times 10^{-5} \text{ eV / T}$$

(e شحنة الإلكترون، m_e كتلة الإلكترون).

إذا كانت $B = 1 \text{ T}$ فإن $\mu_B = 5.8 \times 10^{-5} \text{ eV}$.

عند درجة حرارة الغرفة، فإن $kT \approx 1/40 \text{ eV}$. وهكذا عند درجات حرارة عادية (درجات كلفن عدة) يمكن أن نفترض أن $\mu_B/kT \ll 1$ ، وعند هذا الحد، فإن $\tanh x \approx x$ ، ولذلك تصبح المغنطة M هي:

$$(35.3) \quad M \approx \frac{N \mu^2 B}{kT} \quad (\text{عند } kT \gg \mu_B)$$

وتناسب M العكسي مع $(M \propto 1/T)T$ الذي اكتشف من قبل بيركوري Pierre Curie وعرف فيما بعد بقانون كوري Curie's law ويكون ذلك صحيحًا في حد درجات الحرارة العالية للمواد البارامغناطيسية، حتى لتلك المواد التي لها أكثر من حالتين من حالات الزخم الزاوي، وفي هذا الحد، فإن السعة الحرارية تنخفض متناسبة مع $1/T^2$.

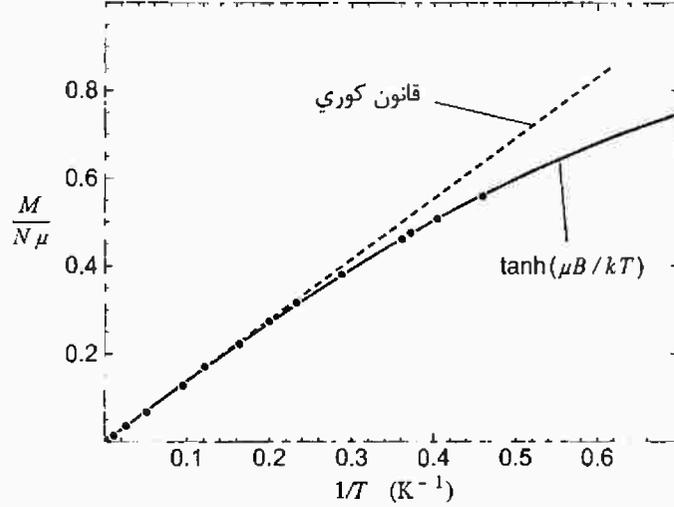
يبين الشكل 12.3 قيمًا مقيسة لمغنطة المادة العضوية المعروفة بالرمز $\text{DPPH}^{(36)}$. ولتقليل التفاعل بين ثنائيات اعطاب الأولية تخفف في البنزين بنسبة 1:1 في تركيبها البلوري المعقد، لاحظ أن المغنطة لهذه المادة تتبع امغنطة لقانون كوري، حتى درجات حرارة منخفضة (درجات كلفن عدة) ثم تبدأ بالانحراف طبقًا لما توقعته

(36) $\alpha\alpha'$ - diphenyl - β - picrylhydrazyl هو الاسم الكامل لهذا المركب. وسبب أن كون جزيئاته باراماجنت هو وجود ذرة

تيروجين تتوسط إلكترونين

المعادلة 32.3، حيث يقترب مجموع المغناطيسية على حده الأعلى⁽³⁷⁾.

يمكن إيجاد صيغة ماثلة لـ μ للباراماجنت النووي باستبدال كتلة الإلكترون بكتلة البروتون في المعادلة 34.3. وحيث إن كتلة البروتون أكبر من كتلة الإلكترون بنحو 2000 مرة، فإن هذا يعني أن الوصول إلى نفس حالة المغنطة للباراماجنت النووي يحتاج إلى زيادة المجال المغناطيسي 2000 مرة أو تخفيض درجة الحرارة 2000 مرة لذلك نحتاج إلى درجة حرارة في حدود مبلي كلفن لترتيب ثنائيات القطب في الباراماجنت النووي.



الشكل 12.3: القيم التجريبية للمغنطة الباراماجنت ثنائي الحالة DPPH (مادة عضوية) ولتقليل التفاعل بين ثنائيات القطب يتم تخفيف DPPH بالبنزين (بنسبة 1:1 مع البنزين)، أخذت $B=2.06$ T، وفي مدى درجات حرارة من 300K إلى 2.2K. الخط الأسود حسب من المعادلة 32.3 ($\mu=\mu_B$)، بينما تم توقع الخط المنقط من قانون كوري عند حد درجة الحرارة العالية (وحيث إن عدد ثنائيات القطب المؤثرة ليست محددة بدقة في هذه التجربة، فقد تم إدخال تعديل على التدرج العمودي للحصول على أفضل منحنى)

Adopted From P.Grobet, L. Van Gerven,

And Van Den Bosch, Journal Of Chemical Physics 68, 5225, 1978.

(37) هذه أفضل بيانات استطعت أن أجدها لباراماجنت ثنائي الحالة قريبًا من المثالي، ويظهر أن الباراماجنت الذي يمتلك أكثر من حالتين أكثر شيوعًا أو أسهل تحضيرًا. أكثر الأمثلة التي تم دراستها هي الأملاح التي تكون فيها أيونات الباراماجنت انتقالية التي تكون مداراتها الإلكترونية غير ممتلئة. ولتقليل التفاعل بين الأيون وجيرانه من الأيونات يخفف الملح بعدد كبير من الذرات الخاملة مغناطيسيًا. من أمثلة ذلك iron-amoniumalum $(NH_4)_2SO_4 \cdot 24 H_2O$. $Fe_2(SO_4)_3$. حيث إن هناك 23 ذرة خاملة (دون احتساب العدد القليل من ذرات الهيدروجين) لكل أيون من الباراماجنت Fe^{3+} . الخاصية المغناطيسية أظهرت أنها متماثلة عند شدة مجال مغناطيسي مقداره 5T ودرجة حرارة 1.3 K. حيث إن المغنطة قد تصل إلى 99%. لمزيد من المعلومات ارجع إلى *W.E Henry, Physical Review 88, 561 (1952)*. سؤال رقم 22.6 يتعلق بنظرية الباراماجنت المثالي متعدد الحالات.

السؤال 19.3: اشتق المعادلات 30.3، 31.3، 33.3 دون إهمال أي خطوة جبرية.

السؤال 20.3: باراماجنت ثنائي الحالة (ليكن DPPH)، وإن $\mu = \mu_B$ ، إذا كانت شدة المجال $= 2.06T$ وأقل درجة حرارة $2.2K$ ، احسب الطاقة، والإنتروبي والمغنطة لهذا النظام. اكتب كل قيمة كنسبة من قيمتها العظمى المحتملة، ما هما العاملان اللذان تحتاج إليهما للوصول إلى 99% من القيمة العظمى؟

السؤال 21.3: في تجربة بورسل وباوند Purcell and Pound كانت أقصى شدة للمجال هي $0.63T$ ودرجة الحرارة الابتدائية $300K$ ، افترض أن هناك حالتين برم فقط لنواة الهيليوم (في الواقع هناك أربع حالات ممكنة).

احسب المغنطة لكل جسيم M/N لهذا النظام. افترض $\mu = 5 \times 10^{-8} \text{ eV/T}$. ولإمكانية قياس هذه القيمة الصغيرة جداً، استخدم الباحثان، امتصاص الرنين، وانبعث موجات الراديو. ما مقدار طاقة موجات الراديو (فوتونات) لتكون قادرة على تحويل مغناطيسية إلى أخرى لنواة واحدة، وما طول موجة الفوتون؟

السؤال 22.3: ارسم مستخدماً الحاسوب منحني الإنتروبي لباراماجنت ثنائي الحالة كدالة في درجة الحرارة، ثم صف كيف يتغير شكل المنحني مع تغير شدة المجال المغناطيسي.

السؤال 23.3: أثبت أن الإنتروبي لباراماجنت ثنائي الحالة كدالة في درجة الحرارة تعطى بالعلاقة

$$S = Nk[\ln(2 \cosh x) - x \tanh x]$$

حيث إن $x = \mu B/kT$ إذا كانت $T \rightarrow 0$ و $T \rightarrow \infty$ ما توقعات هذه العلاقة.

* * *

السؤالان الآتيان تحتاج في حلها إلى استخدام التقنيات التي تم شرحها في هذا الجزء لأنظمة مختلفة، جامد أينشتاين، (أو أي مجموعة من المتذبذبات التوافقية المتماثلة) عند أي درجة حرارة. والنتائج في هذين السؤالين لهما أهمية كبيرة. تأكد من حل أحدهما على الأقل، يفضل أن تحل السؤالين.

السؤال 24.3: استخدم الحاسوب لحساب الإنتروبي، السعة الحرارية، ودرجة الحرارة لجامد أينشتاين ضمن المعطيات الآتية: يحتوي الجامد على 50 متذبذباً توافقياً ووحدات طاقة متغيرة من صفر إلى 100. أوجد جدولاً مشابهاً للجدول 2.3. يمثل كل صف قيمة مختلفة للطاقة، واستخدم أعمدة منفصلة لكل من الطاقة، والتعددية والإنتروبي، ودرجة الحرارة والسعة الحرارية. لحساب درجة الحرارة، قدر $\Delta U / \Delta S$ لسطين متقاربين في الجدول (تذكر أن $U = q\epsilon$). ويمكن حساب السعة الحرارية $\Delta U / \Delta T$ بالطريقة نفسها. ستظهر الأسطر الأولى من الجدول بالشكل الآتي:

q	Ω	S/k	kt/ϵ	C/Nk
0	1	0	0	-
1	50	3.91	.28	.12
2	1275	7.15	.33	.45

(تم استخدام طريقة تقريبية مثلاً درجة الحرارة 28 تحسب (0 - 7.15)/2 ارسم منحني إنتروبي

- طاقة ومنحنى سعة حرارية - درجة حرارة. ثم غيّر عدد المتذبذبات التوافقية إلى 5000. ثم أعد رسم منحنى السعة الحرارية - درجة الحرارة. قدر السعة الحرارية، وقارنها مع القيمة المقدرة لكل من الرصاص، والألمنيوم والماس المبينة في الشكل 14.1. ثم قدر القيمة العددية لـ ϵ بوحدات eV لهذه المواد.

السؤال 25.3: وجد في سؤال 18.3 أن التعددية لجامد أينشتاين المحتوي على N متذبذب توافقي ووحدة طاقة q ، تعطى بالمعادلة الآتية:

$$\Omega(N, q) \approx \left(\frac{q+N}{q} \right)^q \left(\frac{q+N}{N} \right)^N$$

(أ) باستخدام هذه النتيجة، أوجد صيغة رياضية لإنتروبي جامد أينشتاين بدلالة N ، q ، ثم اشرح أنه على الرغم من حذف بعض العوامل من الصيغة النهائية لا يحدث تأثير قيمة الإنتروبي عندما تكون N و q أعداداً كبيرة. استخدم نتيجة، ثم فاضل المعادلة لتجد السعة الحرارية.

(ب) بيّن أنه عندما $T \rightarrow \infty$ ، تكون السعة الحرارية $C = Nk$ ، (إذا كانت x صغيرة جداً، فإن $e^x \approx 1 + x$ ، هل تتوقع هذه النتيجة؟ اشرح. (أ) لتجد صيغة رياضية لدرجة حرارة جامد أينشتاين كدالة في الطاقة ($U = q\epsilon$ ، ثابت)، بسط إجابتك بقدر ما تستطيع.

(ج) خذ مقلوب نتيجة (ب) لتجد الطاقة كدالة في درجة الحرارة.

(د) باستخدام الحاسوب، ارسم منحنى نتيجة الفرع (ج)، بين C/Nk مع $t = kT/\epsilon$ إذا كانت t بين 0 و ∞ . ناقش توقعاتك للسعة الحرارية عند درجة الحرارة المنخفضة، ثم قارن نتائجك للسعة الحرارية لكل من الرصاص، والألمنيوم، والماس المبينة في الشكل 14.1 ثم قدر قيمة ϵ بوحدات eV لكل من هذه المواد.

(هـ) ثم اشتق صيغة أكثر دقة للسعة الحرارية عند درجات الحرارة العالية، بالاحتفاظ بالحدود حتى t^3 ، احذف الحدود التي قيمتها أقل من $(\epsilon/kT)^2$ في الجواب النهائي، سجد الصيغة الآتية $C = Nk \left[1 - \frac{1}{12} (\epsilon/kT)^2 \right]$.

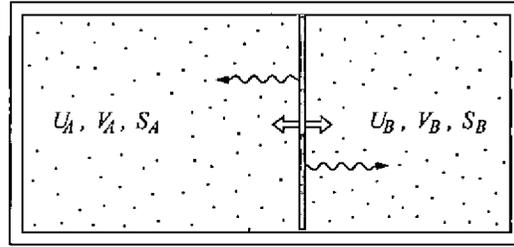
السؤال 26.3: يمكن تطبيق نتائج أي من السؤالين السابقين على الاهتزازات الحركية لجزيئات الغاز وارجع إلى الشكل 13.1 لتقدير مساهمة الحركة الاهتزازية على السعة الحرارية للهيدروجين، ثم قدر قيمة C للحركة الاهتزازية لـ H_2 .

4.3 الاتزان الميكانيكي والضغط Mechanical Equilibrium and Pressure

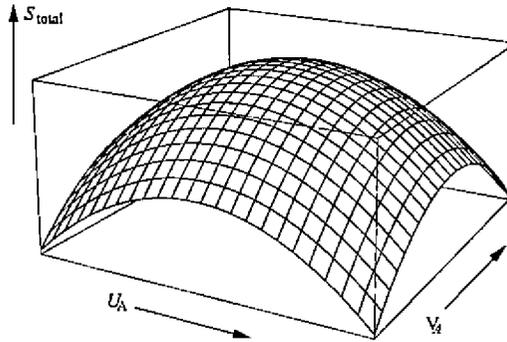
سيتم في هذا الجزء تعميم الأفكار التي شرحت في هذا الفصل لتشمل أنظمة تتغير حجمها نتيجة لتفاعلها مع بعضها. مثل الأنظمة التي تتغير حجمها نتيجة لتبادل الطاقة بينها بالتحكم في الضغط الواقع على هذه الأنظمة، ويتوقع أن تكون العلاقة بين الضغط والإنتروبي مشابهة للعلاقة بين درجة الحرارة والإنتروبي

$$\left(\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \right)$$

لنفترض أن هناك وعاءً (الشكل 13.3) يحتوي على نظامين مفصولين عن بعضهما بحاجز يتبادلان كلاً من الطاقة والحجم مع بقاء الطاقة الكلية لهما ثابتة.



الشكل 13.3: نظامان يتبادلان الطاقة والحجم، مع ثبوت كل من الطاقة الكلية والحجم الكلي.



الشكل 14.3: منحنى الإنتروبي كدالة في U_A و V_A للنظام المبين في الشكل 13.3. يصل النظام إلى حالة الاتزان عندما تكون قيم الطاقة U_A و V_A ممثلة بأعلى نقطة يصل إليها المنحنى.

تكوين الطاقة الكلية للنظام دالة في كل من U_A و V_A ، ويصل النظام إلى حالة الاتزان عند وصول S_{total} إلى قيمتها العظمى، وعند هذه النقطة، فإن تفاضل الإنتروبي الكلية بالنسبة إلى الطاقة U_A أو الحجم V_A يساوي صفرًا.

$$(36.3) \quad \frac{\partial S_{total}}{\partial U_A} = 0, \quad \frac{\partial S_{total}}{\partial V_A} = 0$$

تم ذكر هذا الشرط في الجزء 1.3، حيث استنتجنا أن ذلك مكافئ لقولنا: «يصل النظام إلى وضع التوازن عند تساوي درجة حرارة الجسمين» والاشتقاق مشابه لما تم في الجزء 1.3:

$$(37.3) \quad 0 = \frac{\partial S_{total}}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

الخطوة الأخيرة افترضت ثبوت الحجم الكلي، وعليه، فإن $dV_A = -dV_B$ (أي زيادة A يجب أن يقابلها نقص في B). لذلك يمكن أن تستنتج أنه عند الاتزان:

$$(38.3) \quad \text{عند الاتزان} \quad \frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

بأخذ المشتقات الجزئية عند ثبوت الطاقة (U_A أو U_B) وعدد الجزيئات (N_A أو N_B) وذلك بافتراضنا أن الأنظمة تتبادل الطاقة بحرية. (إذا سمح للحاجز بالحركة دون السماح للطاقة بالتبادل بين النظامين قد يحدث اتزاناً حرارياً دون تثبيت طاقة النظامين، وشروط الاتزان في هذه الحالة أكثر تعقيداً).

في حالة الاتزان الميكانيكي لنظامين، تتساوى ضغوط النظامين، لذلك يجب أن يعطى الضغط بدلالة مشابهة $\partial S / \partial V$. ولإيجاد هذه الدالة، سنستعين بنظام الوحدات. تعطى الإنتروبي بوحدة J/K، ووحدة المشتقة $\partial S / \partial V$ هي (N/m²)/K أو Pa/K. وعند ضرب هذه الوحدات بوحدة درجة الحرارة نحصل على وحدات الضغط، حيث إن النظامين في حالة اتزان ودرجة حرارتهما متساوية أي إن الكمية $T (\partial S / \partial V)$ هي متساوية للنظامين. لاحظ أنه عندما تكون قيمة $\partial S / \partial V$ كبيرة، فإن النظام يكتسب إنتروبياً بكمية كبيرة نتيجة لتغير بسيط في الحجم، حيث إن الإنتروبي تميل إلى الزيادة. ما يعني أن النظام يميل إلى التمدد. وهذا ما نعينه بالضبط عندما نقول: إن الضغط كبير، لذلك سيتم اقتراح الصيغة الآتية:

$$(39.3) \quad P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N}$$

ولاختبار هذه الصيغة المقترحة للضغط، دعنا نَعُدُّ إلى الصيغة التي أعطيت للتعددية لغاز مثالي أحادي الذرة.

$$(40.3) \quad \Omega = f(N) V^N U^{3N/2}$$

حيث إن $f(N)$ هي دالة معقدة لعدد الجزيئات فقم بأخذ اللوغاريتم نحصل على:

$$(41.3) \quad S = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln U + k \ln f(N)$$

وبناءً على المعادلة 39.3 فإن الضغط هو:

$$(42.3) \quad P = T \frac{\partial}{\partial V} (Nk \ln V) = \frac{NkT}{V}$$

أي إن:

$$(43.3) \quad PV = NkT$$

وتمثل المعادلة 42.3 قانون الغاز المثالي الذي تم اشتقاقه من المعادلة 39.3.

المتطابقة الترموديناميكية The Thermodynamic Identity

لقد تم إيجاد معادلات تلخص التعريفات النظرية لكل من درجة الحرارة والضغط، ولاشتقاق معادلة الضغط سنفترض عملية يتغير فيها وبمقادير صغيرة كل من الطاقة والحجم (ΔU و ΔV). والسؤال ما مقدار التغير في الإنتروبي للنظام نتيجة لهذه العملية؟ وللإجابة عن هذا السؤال سيتم إجراء العملية بخطوتين: الأولى تغير الصاقة مع ثبوت الحجم، والخطوة الثانية تغير الحجم مع ثبوت الطاقة، ويبين الشكل 15.3 رسمًا بيانيًا بين U و V للخطوتين.

وتكون الإنتروبي الكلية هي مجموع الإنتروبي للخطوتين:

$$(44.3) \quad \Delta S = (\Delta S)_1 + (\Delta S)_2$$

بضرب وتقسيم الحد الأول بـ ΔU ، وضرب وتقسيم الحد الثاني بـ ΔV نحصل على:

$$\Delta S = \left(\frac{\Delta S}{\Delta U}\right)_V \Delta U + \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_U \Delta V$$

وذا كان التغير صغيرًا، فإن القيم داخل الأقواس تتحول إلى تفاضلات جزئية، ويكتب التغير في الإنتروبي بالشكل الآتي:

$$(45.3) \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

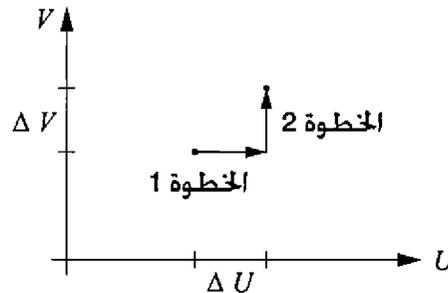
$$= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

تم التعويض عن المشتقات الجزئية من تعريف كل من الضغط ودرجة الحرارة. (المعادلة 45.3 والمعادلة 39.3). وتدعى هذه النتيجة المتطابقة الترموديناميكية **Thermodynamic Identity** وتكتب بالشكل الآتي:

$$(46.3) \quad dU = TdS - PdV$$

وتكون المعادلة صحيحة لأي تغير متناهٍ في الصغر في أي نظام، شريطة أن تكون T و P معرفتين بشكل تام، ولا يوجد تغير في أي متغيرات أخرى (تم افتراض ثبوت عدد الجزيئات في النظام).

الشكل (15.3): لحساب التغير في الإنتروبي عند تغير كل من U و V افترض أن العملية تتم بخطوتين: تغير في U مع ثبات V ، وتغير في V عند ثبات U .



يمكن تعريف كل من الضغط ودرجة الحرارة من المعادلة 45.3 فإذا كان الحجم ثابت ($dV = 0$) فإنها تعطي تعريف درجة الحرارة (معادلة 5.3)، وإذا كانت $dU = 0$ ، فإن $TdS = PdV$ التي تعطي تعريف الضغط (معادلة 39.3).

السؤال 27.3: ما المشتقة الجزئية التي يمكن اشتقاقها من المعادلة 45.3 إذا افترض أن العملية تحت إنتروبي ثانية؟ هل يتوافق ذلك مع ما تعلمته إلى الآن؟ اشرح.

الإنتروبي وعودة ثانية للحرارة Entropy and Heat Revisited

يبدو أن المتطابقة الترموديناميكية والقانون الأول فيهما شيء من الغموض.

$$(47.3) \quad dU = Q + W$$

كلاهما يحاولان الربط بين Q مع TdS و W مع $-PdV$ وهذا الربط ليس صحيحًا دائمًا، ويكون ذلك صحيحًا فقط إذا كان تغير الحجم يتم في عملية شبه ساكنة (يكون الضغط متجانسًا خلال النظام). وإذا لم يكن هناك أي نوع آخر من أنواع الشغل أو أي متغيرات أخرى (مثل عدد الجسيمات)، عندها فإن $\mathcal{W} = -PdV$ ، والمعادلات 46.3 و 47.3 تدل على:

$$(48.3) \quad Q = TdS \quad (\text{شبه ساكنة})$$

عند هذه الظروف، فإن التغير في الإنتروبي يساوي Q/T ، على الرغم من إمكانية إنجاز شغل خلال العملية. (في حالة خاصة للعملية الأديباتيكية ($Q=0$) وهي عملية شبه ساكنة، فلا يحدث تغير في الإنتروبي، حيث تدعى هذه العملية «الأيزونتروبية dsentropic»، وباختصار، فإن،
عملية أديباتيكية + شبه ساكنة = عملية أيزونتروبية

تتيح لنا نتيجة المعادلة (48.3) العودة إلى إعادة شرح الجزء 2.3 بحذف الشرط المتعلق بثبوت الحجم. وعلى سبيل المثال؛ عند غليان لتر واحد من الماء عند درجة حرارة 100°C وضغط جوي واحد، تكون كمية الحرارة اللازمة 2260KJ، والزيادة في الإنتروبي،

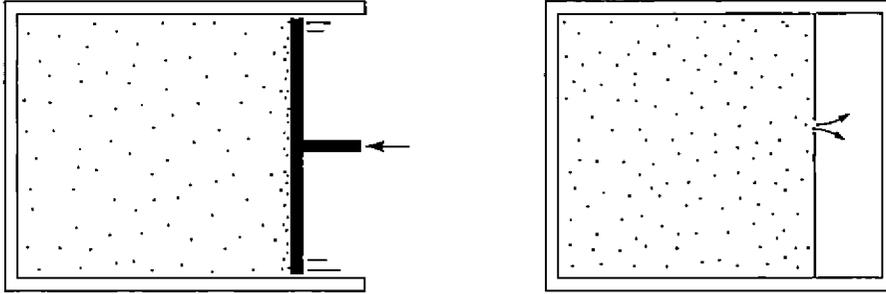
$$(49.3) \quad \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{2260\text{kJ}}{373\text{K}} = 6060 \text{ J/K}$$

وعند ثبوت الضغط وتغير درجة الحرارة، يمكن كتابة $Q = C_p dT$ ، ويكون التغير في الإنتروبي هو:

$$(50.3) \quad (\Delta S)_p = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT$$

وعادة ما تعطى قيم الإنتروبي في الجداول، بدلالة الإنتروبي في عمليات تحت الضغط الثابت، لذلك تُعد المعادلة 50.3 أكثر استعمالاً من المعادلة (19.3) التي تعطي الإنتروبي تحت الحجم الثابت. وعلى الرغم من أن معظم العمليات المألوفة هي عمليات شبه ساكنة تقريبًا، فإن هناك بعض الاستثناءات ومثال على ذلك إذا تحرك مكبس أسطوانة بسرعة كبيرة تزيد عن سرعة جزيئات الغاز، (الشكل 16.3)، فإنه تتولد قوة

معاكسة لحركة المكبس، ولنفترض أن هذه القوة قد أدت إلى توقف حركة المكبس بعد تحركه مسافة قليلة، فإن الزيادة في الضغط بعد توقف المكبس عن الحركة زيادة متناهية في الصغر. وعليه يكون الشغل المنجز على الغاز أكبر من $-PdV$ ، وكمية الحرارة المضافة أقل من Tds ، ولهذا المثال، فإن:



الشكل 16.3: نوعان من العمليات يتغير بهما الحجم في عملية غير شبه ساكنة: تحرك المكبس بسرعة، حيث يحدث اتزاناً داخلياً، والتمدد الحر للغاز إلى فراغ.

$$(51.3) \quad W > -pdV \text{ عندما } ds > \frac{Q}{T}$$

وتولد هذه العملية إنتروبي إضافية، لإضافة كمية حرارة أكبر من تلك التي احتاج إليها النظام لتغيير حجمه. والمثال الآخر هو التمدد الحر الذي شرح في الجزء 6.2.

إذا أحدث ثقب في الحاجز بشكل مفاجئ، ففي هذه الحالة لا يوجد شغل منجز من أو عليه، ولا يوجد تدفق من الغاز وإليه. وطبقاً للقانون الأول في الترموديناميك، فإن $\Delta U=0$. وإذا كان التغير في الحجم صغيراً، فإن المتطابقة الترموديناميكية (46.3) يمكن تطبيقها، أي إن $Tds = PdV > 0$. فهناك تغير موجب في الإنتروبي (يمكن ملاحظة ذلك من معادلة ساكود - نيتروود التي شرحت في الجزء 6.2).

في كلا المثالين هناك عملية ميكانيكية استحدثت إنتروبياً، زيادة على الإنتروبي التي يمكن أن تستحدث من خلال تدفق الحرارة إلى النظام. ومن القانون الثاني إذا ما استحدثت الإنتروبي فلا يمكن إقناؤها.

السؤال 28.3: إذا سخن لتر من الهواء عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي، تحت ضغط ثابت حتى تضاعف حجمه، احسب مقدار التغير في الإنتروبي لهذه العملية.

السؤال 29.3: ارسم منحنى وصفيًا لإنتروبي مادة (المثال مثلاً) كدالة في درجة الحرارة عند ثبوت الضغط. ثم بيّن على المنحنى حالات المادة صلبة، سائلة أو غازية، وشرح ذلك.

السؤال 30.3: قدر التغير في الإنتروبي لمول واحد من الماس إذا تغيرت درجة حرارته من 298 K على 500 K (الشكل 14.1) ومن ثم أرجع إلى قيمة الإنتروبي عند 298 K لنحصل على قيمة الإنتروبي للماس عند 500K.

السؤال 31.3: تستخدم الصيغة الرياضية الآتية، بوصفها صيغة تجريبية لمول واحد من الجرافيت. $C_p = a + bT - \frac{c}{T^2}$ حيث إن $\alpha = 16.86 \text{ J/K}$, $b = 4.77 \times 10^{-3} \text{ J/K}^2$, $c = 8.54 \times 10^5 \text{ J.K}$. احسب مقدار التغير في الإنتروبي، إذا سخن مول واحد من الجرافيت تحت ضغط ثابت من 298 K إلى 500 K.

ثم ارجع إلى قيمة الإنتروبي في الجداول عند 298 K، واحسب قيمة الإنتروبي والجرافيت عند 500 K.

السؤال 32.3: أسطوانة تحتوي على لتر واحد من الهواء تحت ضغط جوي واحد، وعند درجة حرارة الغرفة (300 K)، وعند أحد أطراف الأسطوانة مكبس عديم الوزن مساحة سطحه 0.01m^2 ، إذا دفع المكبس بشكل مفاجئ عن طريق قوة مقدارها 2000N، ما تسبب في حركة المكبس مسافة 1mm قبل أن يتوقف.

(أ) ما مقدار الشغل المبذول؟

(ب) ما مقدار الحرارة المضافة؟

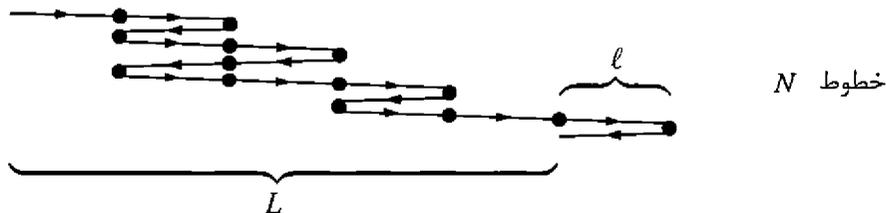
(ج) إذا افترض أن الحرارة المضافة قد أضيفت إلى الغاز فقط (لم يتم إضافة حرارة إلى الأسطوانة أو المكبس)، ما مقدار التغير في طاقة الغاز الداخلية؟

(د) احسب التغير في إنتروبي الغاز عند حالة الاتزان (ارجع إلى المتطابقة الترموديناميكية).

السؤال 33.3: اشتق صيغة السعة الحرارية تحت الحجم الثابت باستخدام المتطابقة الترموديناميكية. ثم اشتق صيغة مشابهة لـ C_p ، من dH بدلالة dS و dP .

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$$

السؤال 34.3: تتكون المبلمرات (مثل المطاط) من جزيئات طويلة جداً تتشابك فيما بينها في تشكيلات مختلفة، حيث تكون الإنتروبي عالية. ونموذج بسيط (الشكل 17.3)، فسليلة المطاط تحتوي على N وصلة طول كل منها ℓ ، وتمتلك كل وصلة حالتين لتشير إلى اليمين أو إلى اليسار. ويُعدّ طول السلسلة هو الإزاحة الصافية بين الرابطة الأولى والأخيرة في السلسلة.



الشكل 17.3: نموذج لسلسلة من المطاط، حيث إن كل وصلة يمكن أن تشير إلى اليمين أو إلى اليسار.

(أ) أوجد صيغة للإنتروبي بدلالة N و N_R (الوصلات المشيرة إلى اليمين).

(ب) أوجد صيغة (L) (طول السلسلة) بدلالة N و N_R .

(ج) لنظام في بعد واحد: اعتبر أن قيمة F تكون موجبة إذا دفعت السلسلة إلى الداخل. اكتب متطابقة ترموديناميكية لهذا النظام.

(د) باستخدام المتطابقة الترموديناميكية، يمكن التعبير عن F بدلالة المشتقة التفاضلية للإنتروبي. من

هذا التعبير احسب الشد بدلالة L, T, N, ℓ .

(هـ) بيّن أنه في حالة $L \ll N\ell$ ، فإن قوة الشد تتناسب مع L (قانون هوك).

(و) ناقش اعتماد قوة الشد على درجات الحرارة، وإذا ارتفعت درجة حرارة المطاط هل يتمدد أو ينكمش؟ هل هذه الخاصية معقولة؟

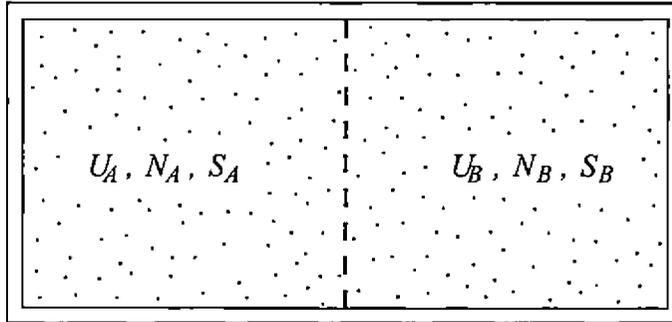
(ز) إذا تم شد قطعة مطاط بشكل مفاجئ، هل تتوقع زيادة أو انخفاضاً في درجة حرارتها؟ قارن توقعك مع شريط مطاط حقيقي، (الإنتروبي المحسوبة في الفرع (أ) لا تمثل الإنتروبي الكلية لشريط المطاط، هناك إنتروبي إضافية نتيجة للطاقة الاهتزازية للجزيئات، وتعتمد هذه الإنتروبي على L ، وتكون تقريباً غير معتمدة على L).

5.3 انزان الانتشار والجهد الكيميائي

Diffusive Equilibrium and Chemical Potential

يكون نظامان في انزان حراري عند تساوي درجة حرارتهم. ويكونان في انزان ميكانيكي عند تساوي ضغطيهما. ولكن ما الكمية المتساوية عند انزانهما انتشاراً؟

لنفترض نطاقين A و B يمكن لهما أن يتبادلا الطاقة والجسيمات (انظر الشكل 18.3) (سيتم تثبيت الحجم للنظامين للسهولة).



الشكل 18.3: نظامان يمكن أن يتبادلا الطاقة والجسيمات.

والمثال هنا لغازين متفاعلين (يمكن أن يكون غازاً وصلباً، أو سائلاً وصلباً، أو صلباً وصلباً). ويتكونان من جسيمات متشابهة (مثلاً جزيئات H_2O)، وقد ثبت العدد الكلي للجسيمات والطاقة الكلية للنظامين. وفي هذه لحالة، فإن الإنتروبي الكلية تكون دالة في U_A و N_A حيث تكون القيمة العظمى للإنتروبي عند الاتزان هي:

$$(52.3) \quad \left(\frac{\partial S_{total}}{\partial U_A} \right)_{N_A, V_A} = 0 \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial S_{total}}{\partial N_A} \right)_{U_A, V_A} = 0.$$

وكذلك، إذا سمح لحجوم الأنظمة بالتغير، فإن: $\left(\frac{\partial S_{tot}}{\partial V_1}\right) = 0$. الشرط الأول يدل على أن درجة الحرارة للنظام متساوية، والشرط الثاني هو شرط يتعلق بعدد الجسيمات. ولكنه مشابه لشرط الحجم، لذلك باتباع الأسلوب نفسه، يمكن استنتاج أن:

$$(53.3) \quad \text{عند الاتزان} \quad \frac{\partial S_A}{\partial N_A} = \frac{\partial S_B}{\partial N_B}$$

حيث أخذت المشتقات التفاضلية الجزئية عند ثبوت الطاقة والحجم، وحيث إن النظام في حالة اتزان حراري، فإنه يمكن ضرب طرفي المعادلة في T وتقليدياً تضرب أيضاً في -1.

$$(54.3) \quad \text{عند الاتزان} \quad -T \frac{\partial S_A}{\partial N_A} = -T \frac{\partial S_B}{\partial N_B}$$

تدعى الكمية $-T (\partial S / \partial N)$ الجهد الكيميائي ويرمز لها بالرمز μ .

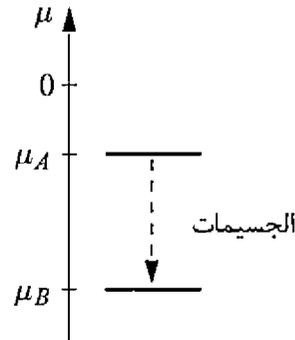
$$(55.3) \quad \mu \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}$$

وهي القيمة التي تكون متساوية للنامين غير اتزان الانتشار، أي إن:

$$(56.3) \quad \mu_A = \mu_B \quad \text{عند الاتزان}$$

ويمكن القول: إن الجسيمات تنتقل من النظام الذي له قيمة أعلى من μ إلى النظام الذي له قيمة أقل، حتى إذا كانت القيم سالبة (الشكل 19.3).

الشكل 19.3: تميل الجسيمات إلى الانتقال إلى النظام الذي له قيمة أقل من الجهد الكيميائي، حتى إذا كانت القيمة سالبة.



ليس من الصعب تعميم المتطابقة الترموديناميكية لتشمل العمليات التي تتغير فيها N . وإذا كان التغير في U بمقدار dU ، وفي V بمقدار dV وفي N بمقدار dN وباتباع الأسلوب نفسه الجزء السابق، فإن التغير الكلي للإنتروبي هو:

$$(57.3) \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,U} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN$$

$$= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

باتباع الطريقة نفسها في عملية مثبت فيها كل من S و V نجد أن :

$$(58.3) \quad dU = TdS - PdV + \mu dN$$

μdN تمثل الشغل الكيمائي chemical work وهناك أربعة متغيرات في هذه المعادلة U, S, V, N في عملية عند تثبيت V و U فإن:

$$(59.3) \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} \quad \text{أي إن} \quad 0 = TdS + \mu dN$$

وبالطريقة نفسها في عملية ثبتت S و V فإن:

$$(60.3) \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad \text{أي إن} \quad dU = \mu dN,$$

والنتيجة الأخيرة تدلنا على أن وحدات μ هي وحدات الطاقة نفسها، أي إن μ هو المقدار المتغير من الطاقة عند إضافة جسيم له، ولهذا السبب، فإن μ تكون سالبة. وإذا أردت إعطاء جسيم كمية من طاقة الوضع (لجاذبية لجسم على قمة جبل، أو كيميائية لنظام جامد بلوري) فإن هذه الطاقة تسهم في μ . أي إنه لا بد من إعطاء الجسيم طاقة حركة ليدخل إلى النظام.

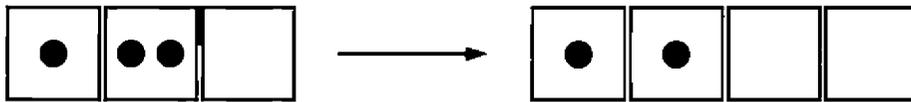
ولنشرح الآن بعض الأمثلة:

أولاً افترض أن جامد أينشتاين صغير جداً يتكون من ثلاثة متذبذبات توافقية وثلاث وحدات طاقة. تكون اتعددية للنظام = 10، لذلك، فإن الإنتروبي $= k \ln 10$.

افترض الآن أنك أضفت متذبذباً آخر إلى هذا النظام مع ثبوت وحدات الطاقة. تزداد التعددية إلى 20، والإنتروبي إلى $k \ln 20$.

ولتثبت الإنتروبي، فإننا في حاجة إلى حذف وحدة طاقة (انظر الشكل 20.3)، فيكون الجهد الكيمائي لهذا النظام هو:

$$(61.3) \quad \mu = \left(\frac{\Delta U}{\Delta N} \right)_S = \frac{-\epsilon}{1} = -\epsilon$$



$$N = 3, q = 3, \Omega = 10$$

$$N = 4, q = 2, \Omega = 10$$

الشكل 20.3: لإضافة متذبذب توافقي (يمثل بصندوق) إلى جامد أينشتاين الصغير جداً بتثبيت الإنتروبي (أو التعددية)، يجب حذف وحدة طاقة (ممثلة بنقطة سوداء).

إذا كان حجم وحدة الطاقة صغيراً، فإن إضافة جسيم لا يُعدّ تغيراً متناهياً في الصغر لهذا النظام المكون من ثلاثة جسيمات، لذلك، فإن المشتقة $\partial U / \partial N$ لا تكون معرفة بشكل تام. إضافة ذرة إلى جامد حقيقي، يعني إضافة ثلاثة متذبذبات توافقية، وإنما في حاجة إلى إضافة طاقة وضع سالبة لاستحداث الروابط الكيميائية حول الذرة المضافة).

وهناك مثال أكثر واقعية، وهو الغاز المثالي أحادي الذرة. ولحساب μ فإننا في حاجة إلى معادلة ساكور - تيتورد الكاملة.

$$(62.3) \quad S = Nk \left[\ln \left(V \left(\frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \ln N^{5/2} + \frac{5}{2} \right]$$

تفاضل المعادلة بالنسبة إلى N يعطي:

$$(63.3) \quad \begin{aligned} \mu &= -T \left\{ k \left[\ln \left(V \left(\frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \ln N^{5/2} + \frac{5}{2} \right] - Nk \cdot \frac{5}{2} \frac{1}{N} \right\} \\ &= -kT \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right] \\ &= -kT \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \end{aligned}$$

(في السطر الأخير استخدمت العلاقة $U = \frac{3}{2} NkT$)، عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي المعياري، الحجم V جسيم (V/N) يساوي $4.2 \times 10^{-26} m^3$. بينما الكمية $\left(h^2 / 2\pi m k T \right)^{3/2}$ تكون قيمتها أصغر وهي تساوي $1.3 \times 10^{-31} m^3$ للهيليوم، وعليه، فإن الجهد الكيميائي هو:

$$(64.3) \quad \mu = -0.32 \text{ eV} \quad \text{للهيليوم عند } 300\text{k} \text{ وضغط } 10^5 N / m^2 \text{ فإن}$$

إذا زاد التركيز مع تثبت درجة الحرارة، فإن μ تصبح أقل سالبية، ما يشير إلى أن الغاز أصبح له قابلية أكبر لإعطاء جسيمات للأنظمة الأخرى المجاورة له. وبشكل عام، فإن زيادة كثافة الجسيمات لنظام تزيد من جهده الكيميائي. وإذا احتوى النظام على أنواع مختلفة من الجسيمات (كالهواء مثلاً، خليط من الأكسجين والنيتروجين) فإن كل نوع من الجسيمات له جهده الكيميائي الخاص به.

$$(65.3) \quad \mu_1 \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{U, V, N_2}, \quad \mu_2 \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_2} \right)_{U, V, N_1}$$

ويمكن تعميم المتطابقة الترموديناميكية بالشكل الآتي:

$$(66.3) \quad dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

حيث إن المجموع لجميع الجسيمات المختلفة المكونة للنظام $i = 1, 2, 3, \dots$ ، وإذا كان النظام في حالة الاتزان، فإن $\mu_1 A = \mu_1 B$ و $\mu_2 A = \mu_2 B$ وهكذا. حيث إن A و B يمثلان النظامين. ويمثل الجهد الكيميائي مفهوماً أساسياً في دراسة الاتزان في التفاعلات الكيميائية، وتغيرات الحالة، ويؤدي دوراً مركزياً في الإحصاء الكمي، وسيتم شرح ذلك لأنظمة مختلفة في الفصل السابع. يستخدم الكيميائيون الجهد الكيميائي بدلالة عدد المولات، وليس بدلالة الجسيمات.

$$(67.3) \quad \mu_{chemistry} \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U, V}$$

حيث إن عدد المولات $n = N / N_A$

لذلك، فإن قيم الجهود الكيميائية التي ذكرت سابقاً تضرب بعدد أفوجادرو للتحويل إلى الجهود الكيميائية التي يستخدمها الكيميائيون. ولتحويل المعادلات المذكورة في هذا الجزء باستخدام المول بدلاً من عدد الجسيمات نستبدل n بدلاً من N ، ونضرب μ في المعادلات 61.3 إلى 64.3 في عدد أفوجادرو N_A .

السؤال 35.3: إذا كان الجهد الكيميائي لجامد أينشتاين المكون من ثلاثة متذبذبات توافقية وثلاث وحدات طاقة، يساوي $\mu = -\epsilon$ (ϵ حجم وحدة الطاقة، ويعامل كل متذبذب توافقي كأنه جسيم).

افترض جامد أينشتاين مكوناً من ثلاثة متذبذبات توافقية وأربع وحدات طاقة. كيف تقارن الجهد الكيميائي بـ $-\epsilon$ ؟ (لا تحاول إيجاد قيمة فعلية للجهد الكيميائي، اشرح هل القيمة المتوقعة أكبر أم أصغر؟).

السؤال 36.3: إذا كانت N و q لجامد أينشتاين أكبر كثيراً من 1. (افتراض أن المتذبذب التوافقي يمثل جسيماً).

$$(أ) \text{ أثبت أن الجهد الكيميائي هو: } \mu = -kT \ln \left(\frac{N+q}{N} \right)$$

(ب) ناقش هذه النتيجة في الحدود $q \gg N$ و $q \ll N$ مركزاً على مقدار الزيادة في k عند إضافة جسيم لا يحمل طاقة إلى هذا النظام.

السؤال 37.3: تكون طاقة الوضع لغاز مثالي أحادي الذرة على ارتفاع z من سطح البحر mgz إضافة إلى طاقة الحركة.

(أ) بيّن أن الجهد الكيميائي للغاز المثالي على ارتفاع z من سطح البحر يساوي الجهد الكيميائي للغاز إذا كان:

$$\mu(z) = -kT \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + mgz$$

عند سطح البحر مضافاً إليه mgz . يمكن اشتقاق هذه المعادلة من المشتقة التفاضلية

$$\mu = -T(\partial S/\partial N)_{U,V} \text{ أو } \mu = (\partial U/\partial N)_{S,V}$$

(ب) إذا كان هناك كميتان من غاز الهيليوم: الأولى عند سطح البحر، والثانية على الارتفاع z لهما درجة الحرارة نفسها والحجم نفسه، وهما في حالة اتزان، بين أن عدد الجزيئات في الكتلة التي ترتفع مسافة z عن سطح البحر هو:

$$N(z) = N(0)e^{-mgz/kT}$$

هذه النتيجة تتوافق مع نتيجة سؤال 16.1.

السؤال 38.3: يعرف المول الكسري لخليط من الغازات (كالهواء مثلاً) (xi) بأنه عدد جزيئات الغاز (i) إلى مجموع جزيئات الخليط. $x_i = N_i / N_{total}$ ويعرف الضغط الجزئي بأنه $P_i = x_i P$ في خليط من الغازات اشرح لماذا يكون الجهد الكهربائي للغاز في الخليط هو نفسه للغاز إذا كان غير مختلط بغازات أخرى، وإذا كان الضغط الجزئي ثابتاً.

6.3 ملخص ونظرة إلى الأمام Summary and alook Ahead

لقد تم في هذا الفصل معالجة المبادئ الأساسية في الفيزياء الحرارية. وأهم هذه المبادئ القانون الثاني قي الترموديناميكا، حيث يتحكم هذا القانون في قابلية الأنظمة لتبادل الطاقة، والحجم، والجسيمات، والمشتقات التفاضلية الجزئية التي تم اشتقاقها لها أهمية كبيرة في موضوع الفيزياء الحرارية. ويلخص الجدول 3.3 أنواع التفاعلات المرافقة لمشتقات الإنتروبي، حيث تلخص هذه المشتقات في المتطابقة الترموديناميكية.

$$(6.3) \quad dU = TdS - PdV + \mu dN$$

وقد شكلت هذه المفاهيم والمبادئ الأساسية لما يعرف بالترموديناميكا الكلاسيكية.

نوع التفاعل	الكمية المتبادلة	المتغير المتحكم	الصيغة
الحراري	الطاقة	درجة الحرارة	$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$
الميكانيكي	الحجم	الضغط	$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$
الانتشار	الجسيمات	الجهد الكيميائي	$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$

الجدول 3.3: ملخص لثلاثة أنواع من التفاعلات شرحت في هذا الفصل، وما يرافقها من متغيرات والمشتقات التفاضلية الجزئية.

إن دراسة الأنظمة المكونة من أعداد كبيرة من الجسيمات يعتمد على القوانين العامة التي لا تعتمد على الخواص المجهرية للجسيمات. والصيغ التي وردت في الجدول تنطبق على نظام كبير تحدد حالته الجاهرية بدلالة المتغيرات U , V , N وبقليل من الجهد يمكن لهذه الصيغ أن تكون أكثر تعميمًا لأنظمة كبيرة أخرى.

إضافة إلى هذه المفاهيم العامة، تم دراسة ثلاثة أنواع من النماذج لأنظمة محددة، جامد أينشتاين الباراماجنت ثنائي الحالة، والغاز المثالي أحادي الذرة، ولكل من هذه الأنظمة استخدمت قوانين الفيزياء للحالة المجهرية لإيجاد صيغ رياضية للتعددية والإنتروبي، وهذه المعالجة لإيجاد الصيغة الرياضية تمثل أسس الميكانيكا الإحصائية.

ستركز بقية فصول الكتاب على استكشاف تطبيقات أخرى للفيزياء الحرارية: في الفصلين 4 و5 سيتم تطبيق القوانين العامة في الترموديناميكا الكلاسيكية لأنظمة لها أهمية عملية في الهندسة والكيمياء والتخصصات العلمية الأخرى.

وسيتم الرجوع في الفصول 6 و7 و8 مرة أخرى إلى الميكانيكا الإحصائية لاشتقاق معادلات رياضية ونماذج ميكروسكوبية أكثر تعقيدًا.

السؤال 39.3: تم حساب الإنتروبي للغاز المثالي أحادي الذرة في السؤال 32.3، إذا افترض أنه موجود في عالم يتكون من بعدين. بأخذ التفاضل الجزئي U , A , N ، أوجد صيغًا رياضية لكل من درجة الحرارة، والضغط، والجهد الكيميائي لهذا الغاز (يعرف الضغط في بعدين بأنه القوة / الطول) بسط نتيجتك قدر الإمكان، وشرح هذه النتائج.

كثيرًا ما كنت حاضرًا في مجموعات من الناس الذين هم بحكم التقاليد الدارجة، والذين كان يعتقد أنهم على درجة عالية من التعليم. كانوا يعبرون دون لباقة عن ذهولهم من مدى أمية العلماء. وفي إحدى المرات التي استفزتني تلك النخبة المختارة، طلبت إليهم شرح قانون التيرموديناميكا الثاني. كانت ردة فعلهم فاترة، وحتى لا مبالية. هذا مع أنني ما سألته يعد مماثلًا في محتواه العلمي ما يقارب السؤال: هل قرأتم أي عمل من أعمال شكسبير؟

- C.P. Snow, The Two Cultures (Cambridge University Press, Cambridge, (1959) Reprinted with the permission of Cambridge University Press)