
القسم الثالث:
الديناميكا الحرارية الإحصائية
Statistical Thermodynamics

الفصل الخامس:
الديناميكا الحرارية الإحصائية

obeikandi.com

الفصل الخامس :

الديناميكا الحرارية الإحصائية

- مقدمة
- عدد الإشغال
- الاحتمال، توزيع بولتزمان، مفهوم دالة التجزئة
- دالة التجزئة الكلية أو التامة
- دالة التجزئة الدورانية
- دالة التجزئة الإلكترونية
- دالة التجزئة الاهتزازية
- دالة التجزئة النووية
- الأنتروبي المطلق ودالة التجزئة الانتقالية

obeikandi.com

مقدمة

الديناميكا الحرارية الإحصائية تبين الحالة الديناميكية الحرارية لنظام ماكروسكوبي كبير وذلك بتجزئته إلى أجزاء ميكروسكوبية صغيرة وتسمى أيضاً أنظمة ميكروسكوبية الشكل (1).



إنسامبل (ensemble) وهو طقم منسجم الأجزاء وهو عبارة عن عدد من الأنظمة الصغيرة (ميكرو) الغير محددة المعالم والتي تتجمع مع بعضها لتكون النظام الماكروسكوبى. الطقم المنسجم القانونى هو عبارة عن إنسامبل يقسم إلى عدد λ من الميكروحالات المنفردة مثل عدد من الدقائق في كل ميكروحالة N_j . حجوم الميكروحالة هي V_j وهذه تعتبر متغيرات شاملة بينما تكون الحرارة متغير مركز وليس خاصة تجمعية.

$$N = \sum_j N_j = JN_j \quad (1)$$

$$V = \sum_j V_j = JN_j \quad (2)$$

$$E_{\text{system}} = \sum_j E_j = JE_j \quad (3)$$

وحيث أن الحرارة هي خاصية مركزة وليست تجمعية على مدى الإنسامبل

$$T = T_j$$

الميكانيكا الإحصائية هي مساحة من العلوم تختص بالأنظمة المتزنة وغير المتزنة. الميكانيكا الإحصائية هي طريقة حساب خواص الأنظمة الماكروسكوبية وذلك من خواص الجزيئات المكونة لها، بينما ميكانيكا الكم تعطى القوانين الأساسية لحساب خصائص الجزيئات المنفردة وكذا التفاعلات البينية التي تقوم بها. الطرق الإحصائية للحساب تتضمن علاقات رياضية معينة والتي يتم تصنيفها كما يلي:

(1) عدد التباديل (N) من الأشياء المميزة N!.

(2) عدد الطرق (t) لتحديد الأشياء المميزة والتي عددها N وذلك في عدد r من

الأوعية المميزة حيث أن الأشياء هي N_1, N_2, \dots, N_r في الأوعية هي كالتالي:

$$t = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_r!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^r N_i!}$$

(3) عدد طرق اختيار عدد من الأشياء المميزة هي N وذلك من مجموعة الأشياء

المميزة قدرها g وهي كالتالي:

$$t = \frac{g!}{N!(g-N)!}$$

(4) عدد طرق وضع أشياء غير مميزة قدرها N في أوعية مميزة قدرها g وتعطى

بالعلاقة:

$$t' = \frac{(g+N-1)!}{(g-1)!N!}$$

لا يوجد هناك أية قيود على عدد الأشياء الموجودة في كل وعاء.

(5) تقريب ستيرلنج (Sterling's approx.):

التقريب التركيبي لعدد $N!$ والتي تكون صحيحة لعدد كبير من N هي:

$$N! \approx (2\pi N)^{\frac{1}{2}} N^N e^{-N}$$

$$\ln N! \approx (N + \frac{1}{2}) \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi$$

ولعدد كبير من N يمكن عمل تقريب آخر والحصول عليه كما يلي:

$$\ln N! = N \ln N - N'$$

وهي الصورة التقريبية لستيرلنج والتي تستخدم بطريقة عامة.

مثال (1): إحص $\ln 18!$

الحل:

$$\ln 18! = 18 \ln 18 - 18$$

$$= 18 \times 2.303 \log 18 - 18 = 34.03$$

(6) بعض التكاملات المفيدة: وهذه بعض التكاملات التي غالباً ما تستخدم في

الحسابات:

$$(i) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = (\pi/\alpha)^{\frac{1}{2}} ; \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$$

$$(ii) \int_{-\infty}^{+\infty} X^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha} (\pi/\alpha)^{\frac{1}{2}} ; \int_0^{\infty} X^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$$

$$(iii) \int_{-\infty}^{+\infty} X^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{4} \alpha^2 (\pi/\alpha)^{\frac{1}{2}} ; \int_0^{\infty} X^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{8} \alpha^2 \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$$

$$(iv) \int_0^{\infty} X e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha}$$

$$(v) \int_0^{\infty} X^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2}; \int_0^{\infty} X^3 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}$$

عدد الإشغال Occupation number

عدد إشغال المستوى هو عبارة عن عدد الدقائق الموجودة في هذا المستوى، التوزيع هو عبارة عن التخصيص الدقيق لأعداد الإشغال ويمكن تحديد ذلك كما يلي:

ϵ_3	ϵ_k	ϵ_2	ϵ_1	مستويات الطاقة
g_3	g_k	g_2	g_1	عدد الإنحلالات
N_3	N_k	N_2	N_1	عدد الإشغال

مجموعة الأعداد N_k, N_2, N_1 هي التوزيع.

الاحتمال، توزيع بولتزمان، مفهوم دالة التجزئة:

فلنفترض أن هناك عدد من الدقائق المميزة قدرة N تكون مخصصة لمستويات طاقة مختلفة بطريقة أنه هناك عدد من الدقائق قدره N_1 في المستوى الطاقى ϵ_1 ، عدد من الدقائق قدره N_2 في المستوى ϵ_2 وهكذا.

احتمال التوزيع المعين بمجموعة من عدد الإشغال هي بالتحديد تساوى عدد الطرق المستخدمة لتحقيق ذلك التوزيع.

الاحتمال المطلوب هو العدد الكلى للتباديل $N!$ مقسوماً على عدد الدقائق في كل مستوى $N_1!, N_2!, \dots, N_k!$.

وبالتالى يكون الاحتمال هو:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!} \quad (4)$$

يكون التوزيع المترن هو التوزيع الذى فيه الاحتمال المبين في المعادلة (4) سيكون في أقصى درجاته.

حالات الدرجات القصوى للاحتمال يمكن أن تحدث فقط عندما تتوفر ظروف ثبات عدد الدقائق والطاقة الكلية، بمعنى أن:

$$\sum N_i = N \quad (5)$$

$$\sum N_i \varepsilon_i = E \quad (6)$$

هناك طرق عديدة تتوزع فيها الدقائق في مختلف مستويات الطاقة وذلك تبعاً للعلاقات (5)، (6) وذلك بأخذ لوغاريتم طرفي المعادلة (4) ونحصل على العلاقات التالية:

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! - [\ln N_1! + \ln N_2! + \ln N_3! + \dots + \ln N_i!] \\ &= \ln N! - \sum \ln N_i! \end{aligned} \quad (7)$$

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (8)$$

تبعاً لتقريب ستيرلنج (Stirling approximation) أيضاً يمكن الوصول للعلاقات التالية:

$$\begin{aligned} \sum \ln N_i! &= \sum_{N_i} \ln N_i - \sum N_i \\ \sum &=_{N_i} \ln N_i - N \end{aligned} \quad (9)$$

بالتعويض بالمعادلات (8)، (9) في العلاقة (7) نحصل على العلاقات التالية:

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N - \sum_{N_i} \ln N_i + N \\ \ln W &= N \ln N - \sum_{N_i} \ln N_i \end{aligned} \quad (10)$$

الظروف التي فيها يكون الدرجات قصوى، والتي $\delta \ln W$ ، δW تصل إلى القيمة الصفرية ومن المعادلة (10) نحصل على العلاقات التالية:

$$\delta \ln W = 0$$

$$\sum \delta N_i \ln N_i = 0$$

$$\text{أو } \sum \{ \delta(N_i \ln N_i) \} = 0$$

$$\text{أو } \sum \left\{ N_i \cdot \frac{1}{N_i} \delta N_i + \ln N_i \cdot \delta N_i \right\} = 0$$

ولذا نصل إلى

$$\sum (1 + \ln N_i) \delta N_i = 0 \quad (11)$$

حيث أن E, N ثابت

$$\therefore \delta N = \sum \delta N_i = 0 \quad (12)$$

$$\therefore \delta E = \sum \epsilon_i \delta N_i = 0 \quad (13)$$

المعادلة (11) يمكن كتابتها ثانية وذلك بإدخال معاملات غير محددة α, β مثل

$$\alpha' \sum \delta N_i = 0 \quad (14)$$

$$\beta \sum \epsilon_i \delta N_i = 0 \quad (15)$$

بإضافة المعادلات (11)، (14)، (15) نحصل على المعادلات التالية:

$$\sum (\ln N_i + 1 + \alpha' + \beta \epsilon_i) \delta N_i = 0 \quad (16)$$

$$\sum (\ln N_i + \alpha + \beta \epsilon_i) \delta N_i = 0 \quad (17)$$

وحيث أن $\alpha = \alpha' + 1$

كل مقطع في المعادلة (17) يجب أن يساوى صفراً

$$\ln N_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

$$\text{أو } \ln N_i = -\alpha - \beta \epsilon_i ,$$

$$\text{أو } N_i = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} \quad (18)$$

∴ ومن المعادلة (5)

$$N = \sum N_i = e^{-\alpha} \sum e^{-\beta \epsilon_i}$$

أو
$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum e^{-\beta \epsilon_i}} \quad (19)$$

تعطى β بالعلاقة التالية

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (20)$$

حيث k هى ثابت بولتزمان

بالتعويض عن القيم $e^{-\alpha}$ ، من المعادلات (19)، (20) فى المعادلة (18):

$$N_i = \frac{N e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum e^{-\epsilon_i/kT}}$$

أو
$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (21)$$

بتحوير بسيط فى المعادلة (21) والمطلوب باستعمال المقطع g_i الوزن الإحصائى

للتعميم التام ولذا تصير المعادلة (21) كالتالى:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (22)$$

أو
$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{Z} \quad (23)$$

$$Z = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad \text{حيث أن}$$

وتسمى Z بدالة التجزئة

وتعرف المعادلة (22) بقانون بولتزمان للتوزيع. دالة التجزئة هى رقم صحيح

يدل على كمية غير معلومة الأبعاد وتعطى صورة عن كيفية تجزئة الجزيئات فى مستويات الطاقة المختلفة.

دالة التجزئة الكلية أو التامة:

الطاقة الكلية للجزئ هو مجموع الطاقات الانتقالية والدورانية والاهتزازية والإلكترونية والنوية كالتالى:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{nucl}} \quad (24)$$

ويعبر عن الدالة الجزئية الكلية Z بالعلاقة التالية:

$$\begin{aligned} Z &= \sum g_i e^{-(E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{nucl}})/Kt} \\ &= \sum g_{\text{trans}} e^{-\epsilon_{\text{trans}}/Kt} \cdot \sum g_{\text{rot}} e^{-\epsilon_{\text{rot}}/Kt} \cdot \sum g_{\text{vib}} e^{-\epsilon_{\text{vib}}/Kt} \cdot \\ &\quad \sum g_{\text{elec}} e^{-\epsilon_{\text{elec}}/Kt} \cdot \sum g_{\text{nucl}} e^{-\epsilon_{\text{nucl}}/Kt} \\ Z &= Z_{\text{trans}} \cdot Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{vib}} \cdot Z_{\text{elec}} \cdot Z_{\text{nucl}} \quad (25) \end{aligned}$$

دالة التجزئة هي حاصل ضرب القيم المختلفة السابقة. يمكن الحصول على دالة التجزئة الانتقالية للغاز المثالى أحادى الذرة كما يلى:

تعطى مستويات الطاقة الانتقالية للدقيقة فى الصندوق ثنائى البعد كما يلى:

$$\epsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (26)$$

حيث أن l = طول وجه الصندوق ، n عدد صحيح ، h ثابت بلانك
($h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js)

وتكون دالة التجزئة الانتقالية:

$$Z_{\text{trans}} = \sum g_i e^{-\epsilon_{\text{trans}}/Kt} \quad (27)$$

فى حالة الحركة الانتقالية يكون الوزن الإحصائى g_i لكل مستوى هو الوحدة بمعنى أن $g_i = 1$.

$$\therefore Z_{\text{trans}} = \sum e^{-\left(\frac{n^2 h^2}{8ml^2}\right)/kT} \quad (28)$$

مستويات الطاقة تكون متقاربة جداً لدرجة أنها تعتبر مستمرة ويمكن

استبدال المجموع بالتكامل هكذا

$$Z_{\text{trans}} = \int_0^{\infty} e^{\left(\frac{-n^2 h^2}{8ml^2}\right)/kT} dn$$

$$\frac{n^2 h^2}{8ml^2 kT} = X^2 \quad \text{بوضع القيمة}$$

$$\text{أو} \quad \frac{h^2}{8ml^2 kT} 2n \cdot dn = 2x dx$$

$$\text{أو} \quad = \frac{2 \cdot nh}{\sqrt{8ml^2 kT}} \cdot dx$$

$$\text{أو} \quad dn = \frac{\sqrt{8ml^2 kT}}{h} \cdot dx$$

$$Z_{\text{trans}} = \frac{\ell}{h} \sqrt{8mkT} \cdot \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}(\pi)^{1/2} \quad \text{وحيث}$$

$$Z_{\text{trans}} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} \cdot \ell \quad \text{لذا نصل إلى}$$

ولثلاث درجات من الحرية (الطلاقة) الانتقالية نحصل على العلاقة التالية

لغاز أحادي الجزيئية.

$$Z_{\text{trans}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} \cdot V}{h^3} \quad (29)$$

مثال (2):

تُحسب دالة التجزئة الانتقالية لواحد مول من غاز النيتروجين عند الضغط الجوي المعتاد ودرجة 25°C على اعتبار أن الغاز يسلك سلوكاً مثالياً علماً بأن:

$$N = 6.023 \times 10^{23}, \quad k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg deg}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$$

$$h = 6.624 \times 10^{-27} \text{ erg sec}, \quad R = 82.06 \text{ c.c.atm deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

at wt of nitrogen = 14.008

الحل:

نعلم أن:

$$Z_{\text{trans}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} \cdot V}{h^3}$$

لواحد مول من غاز مثالي $PV = RT$ ، أيضاً

$$\therefore V = RT/P$$

لذا نحصل على العلاقة:

$$Z_{\text{trans}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} \cdot RT}{h^3 P}$$

بالتعويض نحصل على دالة التجزئة الإنتقالية

$$Z_{\text{trans}} = \frac{\left[2 \times 3.14 \left(\frac{14.008 \times 2}{6.023 \times 10^{23}} \right) \times 1.38 \times 10^{-16} \times 298 \right]^{3/2} \times 82.06 \times 298}{(6.624 \times 10^{-27})^3 \cdot 1}$$

$$Z_{\text{trans}} = 3.51 \times 10^{30}$$

دالة التجزئة الدورانية: The Rotational partition functionالطاقة الدورانية (E_R) للدوار الصلب تعطى بالمعادلة التالية:

$$E_R = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

حيث أن h هي عزم القصور الذاتي، J هي عدد الكم الدوراني. تأخذ J القيم التالية:

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

وتكون دالة التجزئة للدوار الصلب هي:

$$Z_{\text{rot}} = \sum g_{\text{rot}} e^{-E_{\text{rot}}/kT} \quad (30)$$

الوزن الإحصائي في هذه الحالة هو $(2J + 1)$

وإذا أهملنا تأثير غزل النواة فإن القيمة Z_{rot} تصير:

$$Z_{\text{rot}} = \sum (2J + 1) e^{-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I kT}}$$

ويمكن استبدال المجموع بالتكامل إذا كان متوسط الفرق بين طاقات

الدوران لحالتين متجاورتين صغيراً حيث أن:

$$\frac{(2J+1)h^2}{8\pi^2 I} \ll kT$$

$$Z_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I kT}} dJ$$

بوضع القيمة $J(J+1) = x$

نحصل على

$$(2J+1) dJ = dx$$

$$Z_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2 x}{8\pi^2 I kT}} dx$$

$$Z_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} e^{-\frac{h^2 x}{8\pi^2 I kT}} dx \quad (31)$$

لجزئيات لها نوع من التماثل ويرمز للتماثل بالرمز σ حيث هو عدد التماثل

والذى يمكن إدخاله على المعادلة السابقة. σ هي عدد الأوضاع الغير مميزة التى يتحول إليها الصلب الدوار. لكل من جزيئات الهيدروجين والماء يكون عدد التماثل هو (2). للجزيئات ثنائية الذرة الغير متجانسة النواة مثل $^{15}\text{N} \ ^{14}\text{N}$ ، فى $1 = \sigma \text{ HCl}$ لأن ليس لها مستوى تماثل وعموماً Z_{rot} يمكن أن تأخذ القيمة التالية:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \quad (32)$$

$\sigma = 1$ إذا كان الجزيئ ليس له مستوى تماثل كما فى NNO ، $\sigma = 2$ عندما يوجد

مستوى تماثل كما هو الحال فى OSO ، بالنسبة لجزيئ الأمونيا NH_3 : $\sigma = 3$

للجزيئ C_2H_4 : $\sigma = 4$

مثال (3):

احسب دالة التجزئة الدورانية عند 298°K وذلك للجزيئات $^{14}\text{N} \ ^{14}\text{N}$ ،

$^{15}\text{N} \ ^{14}\text{N}$ حيث أن:

$$I = 13.8 \times 10^{-40} \text{ for } \text{N}_2 \text{ molecule}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg}^\circ \text{K}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$$

$$2 = \sigma \text{ for } ^{14}\text{N} \ ^{14}\text{N}, \quad 1 \text{ for } ^{15}\text{N} \ ^{14}\text{N}$$

$$h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg. sec.}$$

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$

$$(i) \text{ For } ^{14}\text{N} \ ^{14}\text{N}, \quad \sigma = 2$$

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8(3.14)^2 (13.8 \times 10^{-40})}{1(6.62 \times 10^{-27})^2} (1.38 \times 10^{-16}) 298$$

$$= 11.650$$

دالة التجزئة الإلكترونية Z_{elec}

عند اعتبار حالات الطاقة الإلكترونية في درجة الغرفة. الجزئيات تشغل الحالة الأرضية. يمكن أن تأخذ دالة التجزئة الإلكترونية Z_{elec} الصورة التالية:

$$Z_{elec} = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (33)$$

في ضوء التعريف السابق نعتبر أن الحالة الإلكترونية الأرضية عند حالة الطاقة الصفرية تكتب في الصورة التالية:

$$Z_{elec} = g_0 e^{-(0)/kT} + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + g_2 e^{-\epsilon_2/kT}$$

$$Z_{elec} = g_0 + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + g_2 e^{-\epsilon_2/kT} \dots +$$

في حالات الطاقة الإلكترونية تكون القيم الثانية والثالثة على يمين المعادلة السابقة صغيرة لدرجة يمكن إهمالها بالمقارنة بالقيمة الأولى.

$$Z_{elec} = g_0 \quad \text{أى أن:}$$

حيث أن g_0 هي انحلال المستوى الأرضي

دالة التجزئة الاهتزازية Z_{vib}

الطراز البسيط للجزئ المهتز هو ذات المذبذب التوافقي والذي تعطى طاقة وضعه بالعلاقة:

$$U = \frac{1}{2} k x^2$$

تأخذ معادلة شراودنجر العلاقة التالية:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 M}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} Kx^2 \right) \psi = 0$$

ويكون الحل لهذه المعادلة التفاضلية هو

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

للجزيء عديد الذرات (n) ذرة يكون له $3n$ من درجات الطلاقة.

للجزيئات الغير خطية العديدة الذرات هناك عدد من درجات الحرية قدره $(3n-6)$ ، أما الجزيئات الخطية الصلبة هناك $(3n-5)$ من درجات الحرية. وتكون هذه هي الحركة الداخلية للجزيء. ودالة التجزئة في الصورة التالية:

$$Z = \sum g_i e^{-\epsilon_i / kT}$$

$$Z = \sum e^{-\epsilon_i / kT}$$

$$g_i = 1 \quad \text{إذا كانت}$$

دالة التجزئة لكل درجة طلاقة اهتزازية هي Z_{vib}

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{\text{exp}} \left[- \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu / kT \right] \quad (34)$$

حيث أن ν ، γ هي على التوالي عدد الكم والذبذبة (الاهتزاز) وفي درجة الغرفة تكون معظم الجزيئات في الحالة الدنيا من الطاقة.

دالة التجزئة النووية Z_{nucl}

من تعريف دالة التجزئة تكون Z_{nucl} هي:

$$Z_{\text{nucl}} = \sum g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (35)$$

$i = \text{first}$

nuclear

level

وللأغراض الكيميائية يمكن إهمال دالة التجزئة النووية.

الدوال الديناميكية بمفهوم دالة التجزئة:

الدوال الديناميكية الحرارية مثل الطاقة الكلية E والسعة الحرارية عند حجم ثابت C_v ، الأنتروبي S ، طاقة هلمهولتز الحرة F ، الضغط P ، الإنثالبي H وطاقة جيبس الحرة G ، الجهد الكيميائي لا يمكن التعبير عنها بمفهوم دالة التجزئة Z .

مسألة:

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) \quad (37)$$

حيث E = الطاقة الكلية للإنسامبل

Z = دالة التجزئة

يمكن كتابة الطاقة الكلية للإنسامبل في الصورة التالية:

$$E = \sum_i N_i \epsilon_i$$

بالتعويض عن N_i من المعادلة (23) نحصل على:

$$\begin{aligned} E &= \sum \frac{N}{Z} g_i e^{-\epsilon_i/kT} \cdot \epsilon_i \\ &= \frac{N}{Z} \sum g_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT} \end{aligned} \quad (38)$$

$$Z = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

حيث أن

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT} = \sum g_i \frac{\partial}{\partial T} e^{-\epsilon_i/kT} \\ &= \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT} \cdot \frac{\epsilon_i}{kT^2} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \sum g_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT} \cdot \epsilon_i$$

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{Z} \cdot \frac{1}{kT^2} \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \cdot \varepsilon_i$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{1}{Z} \cdot \frac{1}{kT^2} \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \cdot \varepsilon_i$$

أو $kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{1}{Z} \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \cdot \varepsilon_i$

$= \frac{E}{N}$ من المعادلة (38)

أو $E = NkT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$ (39)

مسألة:

إحسب طاقة الغاز أحادي الذرة:

الحل:

حيث أن $\bar{\varepsilon}$ هي طاقة الذرة $\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$ = $\bar{\varepsilon}$ الواحدة.

تعطى الطاقة الكلية E للنظام بالعلاقة التالية:

$$E = N \cdot kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = RT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

$$Z_{\text{trans}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V$$

$$\ln Z_{\text{trans}} = 3/2 \ln \frac{(2\pi mkT)}{h^3} + \ln V$$

$$\frac{\partial \ln Z_{\text{trans}}}{\partial T} = \frac{3}{2} \cdot \frac{h^3}{2\pi mkT} \frac{2\pi mkT}{h^3} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T}$$

$$E = RT^2 \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} = \frac{3}{2} RT$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \text{ حيث } E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial T} \left[kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right]_v$$

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Z$$

$$\text{أو } S = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + k \ln Z$$

$$F = E - TS \text{ طاقة هلمهولتز الحرة : (F)}$$

$$= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v - T \cdot \left[kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + k \ln Z \right]$$

$$= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v - kT^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + kT \ln Z$$

$$F = -kT \ln Z$$

$$P : \text{الضغط } P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial V} [-kT \ln Z]_T$$

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$$

$$\text{الإنتالبي H : } H = E + PV$$

بالتعويض عن كل من E، P، بمعلومية دالة التجزئة Z نصل على العلاقات

التالية:

$$H = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \cdot V$$

$$\text{أو } H = kT \left[T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \cdot V \right]$$

G = H - TS طاقة جيبس الحرة :

عند التعويض عن قيم كل من S، H بمعلومية دالة التجزئة نحصل على:

$$G = kT \left[T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \cdot V \right] - T \cdot \left[kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + k \ln Z \right]$$

$$= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + V kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T - kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V - kT \ln Z$$

أو $G = kT \left[V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T - \ln Z \right]$

U_i الجهد الكيميائي : $U_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V}$

$$U_i = \frac{\partial}{\partial N_i} [-kT \ln Z]_{T,V}$$

حيث أن U_i, N_i هي عدد لمولات والجهد الكيميائي على الترتيب.

الأنتروبي المطلق ودالة التجزئة الإنتقالية :

الأنتروبي المولارى للغاز أحادى الذرة هو:

$$S = \frac{E}{T} + kT \ln Z_{\text{trans}}$$

حيث أن $E = \frac{3}{2} RT$

$$Z_{\text{trans}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V$$

نحصل على S :

$$S = R \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \cdot V \right]$$

هذه هي معادلة سَكْرُ تَرود الشهيرة SACKUR – TETRODE equation

يمكن اشتقاق معادلة سَكْرُ تَرود بطريقة أخرى كالآتي:

$$S = NK \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk \quad (40)$$

$$\text{أو } E = \frac{3h^2 N^{5/3}}{2\pi m V^{3/2}} \exp \left(\frac{2S}{3NK} - \frac{5}{3} \right)$$

درجة حرارة الغاز T تعطى

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V} = \frac{2E}{3NK}$$

$$\text{أو } E = \frac{3}{2} NkT$$

السعة الحرارية عند C_v حجم ثابت:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} Nk$$

بالتعويض عن E في المعادلة (40) وحيث أن $E = \frac{3}{2} NkT$

نحصل على:

$$S = Nk \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) \cdot \left(\frac{(2\pi mkT)}{h^3} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$$

$$S = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{N h^3} \cdot V \right]$$

$$= R \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{N h^3} \cdot V \right]$$

باستخدام معادلة سَكْر - ترود يمكن قياس الأنتروبيات المطلقة قيم الأنتروبي S المحسوبة نظرياً والمقاسة لبعض الغازات أحادية الجزيئية في جدول رقم (1).

جدول (1) : قيم الأنتروبي S المحسوبة المقاسة عند 298 k ، 1 جو

Gas	Absolute value of S(Jmole ⁻¹ k ⁻¹)	
	المحسوبة S _{scale}	المقاسة S _{exp}
He	126.07	126.04
Ne	146.22	146.22
Ar	154.74	154.73
Kr	163.98	163.97
Xe	169.58	169.57

الخلاصة :

الميكانيكا الإحصائية: تعطى طريقة لحساب خواص الجزيئات المكونة للمركب. هذه الطريقة للحساب تتضمن بعض العلاقات الرياضية.

الاحتمال: الاحتمال W يعطى بالعدد الكلي N! مقسوم على عدد الدقائق خلال كل مستوى N₁! ... N₂! ... N_i! .

قانون بولتزمان للتوزيع: قانون بولتزمان للتوزيع في صورته العامة يعطى بالعلاقة:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

g_i = حالة التعددية أو الوزن الإحصائي

ϵ_i = طاقة الحالة i

K = ثابت بولتزمان

T = درجة الحرارة المطلقة

N_i = عدد الدقائق في الحالة i

دالة التجزئة: Z الكمية $\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}$ تعرف بدالة التجزئة الجزيئية ويرمز لها بالرمز Z .
هي كمية ليست لها أبعاد ويوضح كيفية تجزئة الجزيئات في مختلف مستويات الطاقة.

دالة التجزئة التامة أو الكاملة: Z هي مجموع المقاطع الإنتقالية، الدورانية، الإهتزازية والإلكترونية وكذا النووية.

$$Z = Z_{\text{trans}} \cdot Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{vib}} \cdot Z_{\text{elec}} \cdot Z_{\text{nucl}}$$

دالة التجزئة الإنتقالية للغاز أحادي الجزيئية Z_{trans} يعطى بالعلاقة:

$$Z_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} V$$

دالة التجزئة الدورانية Z_{rot} يعطى بالعلاقة:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2}$$

دالة التجزئة الإلكترونية Z_{elec} يعطى بالعلاقة:

$$Z_{\text{elec}} = g_0$$

حيث أن g_0 هي الخاصة بالحالة الأرضية.

دالة التجزئة الإهتزازية Z_{vib} يعطى بالعلاقة:

$$Z_{\text{vib}} = \sum \cdot \exp \left[- \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu / kT \right]$$

اسئلة ومسائل عامة

- (1) اشرح المقصود بدالة التجزئة. اشتق التعبير الخاص بالأنتروبى للنظام بمعلومية دالة التجزئة.
- (2) اشرح دوال التجزئة الانتقالية والدورانية والإهتزازية.
- (3) اشرح كيف يمكن استعمال العلاقة بين الأنتروبى ودالة التجزئة لحساب قيم الأنتروبى المولارى القياسى.
- (4) اشتق التعبير الخاص بدالة التجزئة الانتقالية للجزيئ ثنائى الذرة.
- (5) اشتق تعبير للطاقة الخاصة بدقيقة منفردة $\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$
- (6) اشتق تعبيراً لدالة التجزئة الإهتزازية.
- (7) اشتق تعبيراً لدالة التجزئة الدورانية.
- (8) احسب دالة التجزئة الانتقالية لواحد مول من الأكسوجين عند 300k ، ضغط قدره $1.01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$
- (9) اكتب مذكرة عن (i) الحالة الميكرو ، (ii) الحالة الماكرو.
- (10) ما هو المقصود بدالة التجزئة. على ضوء الديناميكا الحرارية الإحصائية.
- (11) اشتق قانون التوزيع لبولترمان.
- (12) اشتق تعبير الأنتروبى المطلق للنظام الغازى. ما هو المقصود بالقيمة المطلقة.

(13) اشتق معادلة سكرز - تترود.

(14) عدد الحالات الميكرونية لتوزيع أربع دقائق غير مميزة في صندوقين هي:

- (a) 2 (b) 4 (c) 5 (d) 16

(15) دالة التجزئة الدورانية لجزيئات ثنائية الذرة غير متجانسة هي:

- (a) $\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}$ (b) $\frac{8\pi^2 I kT}{h^2}$
(c) $\frac{8\pi^2 I kT}{2h^2}$ (d) $8\pi^2 I kTh^2$

(16) معادلة بولتزمان - بلانك التي تربط بين الأنتروبي والاحتمال هي:

- (a) $S = w \ln k$ (b) $k = S \ln w$
(c) $S = k \ln w$ (d) $S = \ln (kw)$