

الميكانيك الإحصائي

statistical Mechanics Phys 409

Lecture 6

Dr. Hashim M. Jabbar

الميكانيكا الإحصائية وقوانين التيرموديناميكا

يتناول هذا الفصل الترابط الفيزيائي والرياضي بين قوانين الميكانيكا الإحصائية مع قوانين الديناميكا الحرارية ، كما يتطرق الى حساب متغيرات الديناميكا الحرارية والمتعلقة بوصف اي نظام فيزيائي .

القانون الأول في التيرموديناميكا *First law in Thermodynamics*

يمثل هذا القانون تعبيراً فيزيائياً لقانون حفظ الطاقة (اي الحرارة شكل من اشكال الطاقة) ، الذي يعتمد في اساسه التجريبي على مبدأ جول *Joule* ، وهذا المبدأ ينص على التكافؤ بين الحرارة والطاقة الميكانيكية (او تحول الشغل الميكانيكي الى حرارة).

لنفرض ان ΔQ تمثل صافي كمية الحرارة من قبل نظام ما في عملية تحول ديناميكي عشوائي ، وان ΔW تمثل صافي الشغل المنجز من قبل هذا النظام في عملية التحول ، تكون الصورة الرياضية لهذا القانون كالتالي

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

حيث تكون الكمية ΔU هي نفسها لكل التحولات المؤدية من حالة ابتدائية للنظام الى حالة النهائية ، وتسمى U الطاقة الداخلية للنظام ، وهذه الكمية كمية شاملة *Extensive* وتعني ان الطاقة الداخلية للنظام تعتمد على كمية مادة النظام . اذا كانت عملية التحول للنظام متناهية في الصغر *infinitesimal* ، فإن الصورة الرياضية لهذا القانون تؤول الى ما يلي:

$$dU = dQ - dW \quad (5.1)$$

في نهج الميكانيكا الإحصائية ، يمكن التعبير عن الكميات المشار إليها في معادلة (5.1) بدلالة عدد جسيمات النظام وطاقة الحالة التي يمكن ان يتواجد فيها هذا النظام كما يلي :

تكون الطاقة الكلية للنظام ، E ، على الصورة التالية:

$$E = U = \sum_j n_j \varepsilon_j \quad (5.2)$$

باستخدام مبادئ التفاضل ، نجد ان التغيير في الطاقة الداخلية للنظام هو

$$dE = dU = \sum_j \varepsilon_j dn_j + \sum_j n_j d\varepsilon_j \quad (5.3)$$

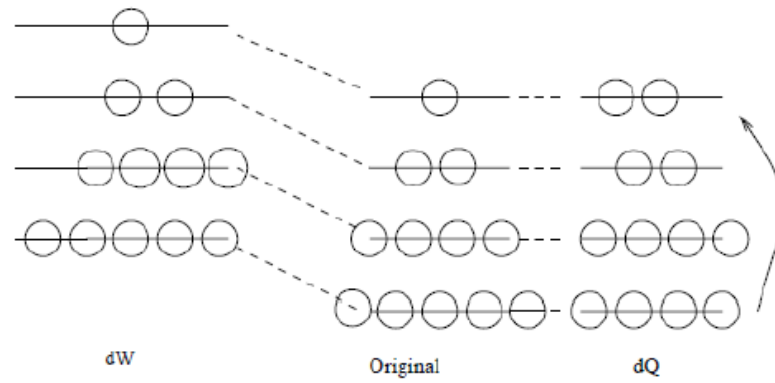
بمقارنة الحدود في معادلتى (5.1) و (5.3) ، نجد ما يلي :

$$dQ = \sum_j \varepsilon_j dn_j \quad (5.4)$$

اذا كان ضغط النظام p ، $dV =$ التغيير في حجم هذا النظام ، فإن الشغل المنجز هو :

$$dW = -pdV = \sum_j n_j d\varepsilon_j \Rightarrow p = - \sum_j \frac{n_j d\varepsilon_j}{dv} \quad (5.5)$$

ويمكن ان نمثل عملية تحول هذا النظام كما في الشكل (5.1)



شكل (5.1) تمثيل القانون الأول في التيرموديناميكا بمفهوم الميكانيكا الإحصائية .

هذا يعني ان التغيير في حرارة النظام يكون ناتجا عن اعادة ترتيب جسيمات النظام في التوزيع الإحصائي لهذا النظام .

(5.2) القانون الثاني للديناميكا الحرارية

في عام 1865 ، صاغ العالم الألماني رودلف كلاوسسيوس قانونا يتعلق بمفهوم جديد في علم الديناميكا الحرارية ، وهو ما يعرف بالإنتروبيا "*Entropy*" ويمز له بالرمز S . ويعرب هذا المصطلح بـ "الإعتلاج" او القصور الحراري ، وعمليا يعنى حالة الفوضى في النظام *disorder* او حالة الهرجلة . وبلغة مبسطة ينص هذا القانون على ما يلي : تميل الإنتروبيا في الكون الى نهاية عظمى . اي ان ، $\frac{dS}{dt} \geq 0$. فمثلا عند اذابة قليل من ملح الطعام في كوب من الماء ، تنتشر جزيئات الملح وتتوزع بالتساوي في الماء ، وهذه عملية طبيعية ذاتية . ويمكن القول ان انتروبيا النظام قد زادت ، اذ ان مجموع انتروبيا ملح الطعام النقي + انتروبيا الماء النقي تكون اصغر من انتروبيا المخلوط ، اي تزداد انتروبيا النظام بأكمله (الماء النقي + الملح) بمرور الزمن بعد الخلط . وبعبارة اخرى ، عند الوصول الى حالة توازن ثيرموديناميكي تزداد الإنتروبيا الكلية او على الأقل لا تتغير . ويتبع ذلك ان انتروبيا نظام معزول لا يمكن ان تنخفض ، وان العمليات الطبيعية التلقائية تزيد من انتروبيا النظام .

تكون الصيغة الرياضية لهذا القانون كالتالي:

في حالة عملية عكوسة *reversible process* (وهي عملية تحول للنظام والتي تتم ببطء شديد ولا يحدث خلالها اي ضياع للطاقة بفعل الاحتكاك) ، يكون التغير في كمية الحرارة ، δQ ، الداخلة للنظام تساوي حاصل ضرب درجة حرارة النظام مع التغير في انتروبيا هذا النظام . او

$$\delta Q = TdS \Rightarrow dS = \frac{dQ}{T} \quad (5.6)$$

ويتبع من هذه العلاقة ما يلي:

- في عملية التحول العكوسة، لا يعتمد التكامل $\int \frac{dQ}{T}$ على المسار ويعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهائية للتحول .

لنفرض وجود حالة مثبتة عشوائية مثل (O) كحالة مرجعية لإنتروبيا النظام ، يمكن تعريف انتروبيا هذا النظام في حالة اخرى مثل (A) كالتالي:

$$S(A) = \int_o^A \frac{dQ}{T} \quad (5.7)$$

اي ان التكامل يعبر عن اي مسار عكوس يربط الحالة المرجعية (O) بالحالة الأخرى (A). على اية حال ، يمكن تعريف الفرق في الإنتروبيا للحالتين (A) و (B) بصورة تامة بالشكل التالي:

$$S(A) - S(B) = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (5.8)$$

اي ان مسار التكامل هو اي مسار عكوس يربط الحالة (B) بالحالة (A) .

من الممكن ملاحظة الصفات التالية للإنتروبيا :

- في حالة التحول العشوائي *spontaneous* ، يمكن تبني المتبانية ادناه اذا كان التحول عكوسا" ، اي

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A) \quad (5.9)$$

- لا يمكن ان تتناقص انتروبيا النظام المعزول حراريا ، حيث النظام المعزول لا يتبادل الحرارة مع المحيط الخارجي، اي $dQ = 0$ ، فإن معادلة (5.9) تعطي التالي:

$$S(B) - S(A) \geq 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0 \quad (5.10)$$

ومعنى ذلك ، لأي عملية تحول في النظام المعزول تكون $\Delta S = 0$ في حالة العمليات العكوسة ، بينما تكون $\Delta S > 0$ للعمليات غير العكوسة irreversible (مثل العمليات التي تتم من تلقاء نفسها ويحدث خلالها احتكاك وضياع للطاقة).

اما نهج الميكانيكا الإحصائية لمفهوم الإنتروبيا فينتلورفي اعتبار ان الإنتروبيا متغير حر عند قياس الخواص المجهرية للنظام ، وهي كمية مضافة Additive quantity ، اي ان انتروبيا النظام المركب (S_{12}) من نظامين ثانويين ، وليس بينهما تفاعل ، يعطى بجمع انتروبيا النظامين S_1 ، S_2 ، كلا على انفراد . اي ،

$$S_{12} = S_1 + S_2$$

وان الحالة الجديدة لإتزان النظام هي التي تجعل قيمة S اعظم ما يمكن .

وتصبح معادلة بولتزمان (3.7) ، في حالة اتزان النظام ، كالتالي :

$$S_{max} = k_B \ln \Omega_{max} \quad (5.11)$$

وعليه ، يكون النظام تام الترتيب عندما $\Omega = 1$ ، او $S = 0$. وعندما يكون هناك اكثر من حالة مجهرية للنظام ، اي $\Omega > 1$ فإن $S > 0$ ، وهذا يعني انه كلما زادت فوضوية النظام كلما نقصت معلومتنا عن هذا النظام .

اما متغيرات (محددات) النظام المكثفة *intensive parameters* ، يمكن التعبير عنها بدلالة الإنتروبي كما يلي :

لنفرض ان متغيرات نظام فيزيائي هي : الطاقة الداخلية E ، الحجم V ، وعدد جسيماته N . و هذه الكميات تمثل مجموعة من المتغيرات التيرموديناميكية المستقلة ، والمضافة والشاملة . وعليه ، يمكن تعريف دالة الإنتروبيا بالصورة التالية : $S = S(E, V, N)$. وانما تعرف هذه الدالة بالعلاقة الأساسية المستخدمة لإشتقاق كل الكميات التيرموديناميكية الأخرى . اما الكميات المكثفة كدرجة الحرارة (T) ، الضغط (p) ، والجهود الكيماوي (μ) هي مشتقات دالة الإنتروبيا بالنسبة للمتغيرات الشاملة . اي

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$$

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N}$$

..... (5.12)

وعليه ، يمكن التعبير عن التغير في الإنتروبيا كالتالي :

$$dS = \frac{1}{T} (dE + pdV - \mu dN) \quad (5.13)$$

إذا اردنا التعبير عن التعريف المجهري للإنتروپيا ، بإستخدام الديناميكا المجهرية والتي لها خواص الإضافة والقيم العظمى ، فإننا نحتاج الى بعض الفرضيات الإحصائية الأساسية ، وهي كالتالي:

- الحالات المجهرية المقابلة لنفس المتغيرات في الحالة العيانية (E, V, p) لا يمكن تمييزها .
- تجمع كل المجموعات من الأنظمة التي لها نفس المتغيرات في الحالة العيانية تشكل ما يسمى الطاقم ، وان القياسات للحالة العيانية هي متوسط (معدل) القيم في الطاقم المقابل .
- جميع الحالات المجهرية في النظام المعزول تكون متساوية الإحتمال (فرضية تساوي الإحتمالية المسبقة *(Postulate of equal priori probability)* .
- يقابل الإتزان في النظام الحالة العيانية التي لها الإحتمالية العظمى (اي الحالة العيانية التي لها اكبر عدد من الحالات المجهرية) .

وبناء" عليه، يمكن باستخدام شرط الثبات التيرموديناميكي التالي

$$\frac{\partial S}{\partial T} = 1/T \geq 0 ،$$

تحويل معادلة (5.13) على النحو التالي:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (5.14)$$

بمقارنة المعادلتين (5.13، 5.14) ، نلاحظ ان الدوال S, E تحتوي على نفس المعلومات المحددة للنظام . وعليه ، عند ازالة القيد عن ثبات الطاقة ، فإن S تزداد ، اي ان E تزداد مع ازدياد S . فيزيائيا ، هذا يعني ان الطاقة يمكن انقاصها عند ازالة قيد ثبات S . اي، تنتصرف طاقة النظام E كجهد تيرموديناميكي بثبات الإنتروپيا S .

(5.3) القانون الثالث للثيرموديناميكا

ينص هذا القانون على ان انتروبيا اي نظام ما عند درجة الصفر المطلق ($0^0 K$) هي ثابت عام، والذي من المحتمل ان يأخذ قيمة الصفر ، وذلك بغض النظر عن مقادير المعاملات الأخرى التي تكون الإنتروبيا دالة لها . ويدل هذا القانون ضمنا على ان السعة الحرارية لأي نظام يجب ان تتلاشي عند الصفر المطلق . وغالبا ما يطلق على عدم امكانية الوصول الى درجة الصفر المطلق بالقانون الثالث للديناميكا الحرارية .

وبناءً على ما تقدم ، يمكننا تلخيص نهج الميكانيكا الإحصائية في تفسير هذا القانون كالتالي:

عندما تكون كل جسيمات النظام في الحالة الأرضية $ground\ state$ (E_0) ، فإن $\Omega(E_0) = 1$ ، وعليه تكون للحالة العيانية للنظام حالة مجهرية واحدة فقط . اي انه لا يوجد تباديل اخرى في توزيع ماكسويل – بولتزمان (كما مر شرحه سابقا) . ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا كالتالي:

$$S = k_B \ln \Omega(E_0) = 0$$

قد يكون هذا التحليل صحيحا من الناحية النظرية ، اما عمليا فهذا غير ممكنا وذلك بسبب التفاعلات الصغيرة في النواة ، حيث تمنع هذه التفاعلات من اصطفاف متجهات العزوم المغناطيسية النووية $magnetic\ dipole$ moments في نفس الإتجاه عندما تكون $T=0$ ، وهذا قد يرفع من امكانية انحلال المستوى الأرضي . وبعبارة اخرى ، اذا كانت $kT > \varepsilon_{int}$ فإن $S \neq 0$ عند درجة حرارة معينة ، اي ان :

$S \rightarrow S_0$ ، عندما $T \rightarrow 0$ ، حيث $S_0 =$ الإنتروبيا المصاحبة للتفاعلات النووية الصغيرة التي لها $\varepsilon_{int} < kT$.

وعليه ، يمكن اعادة نص القانون الثالث للديناميكا الحرارية ، حسب وجهة نظر الميكانيكا الإحصائية كالتالي: عندما $T \rightarrow 0$ فإن $S \rightarrow 0$ ، وهذا يؤدي الى الأقتراب من المستوى الأرضي ($E(T) \rightarrow 0$) ، مما

يجعل رقم الفوضى $\Omega \rightarrow 1$.

(5.4) حساب المتغيرات الديناميكا الحرارية

calculation of thermodynamics variables

في الفصل الثالث من هذا الكتاب ، عرفنا دالة التجزئة كدالة لدرجة الحرارة وطاقة المستويات في النظام كالتالي :

$$Z = \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j}$$

هنا ، يمكن التعبير عن الكميات التيرموديناميكية الأخرى بدلالة Z ، وهذه الكميات هي :

(a) طاقة النظام الداخلية E

حيث ان ،

$$E = \sum_j n_j \epsilon_j$$

باستخدام دالة توزيع مكسويل – بولتزمان ، تكون الطاقة الداخلية لهذا النظام كما يلي:

$$E = \frac{N}{Z} \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} . \epsilon_j \quad (5.15)$$

حيث ان مشتقة Z بالنسبة ل β هي :

$$\left. \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right|_{N,V} = - \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} \cdot \epsilon_j$$

انن

$$E = - \frac{N}{Z} \left. \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right|_{N,V} \quad (5.16)$$

يمكن اعادة كتابة معادلة (5.16) بدلالة درجة الحرارة T كالتالي :

باستخدام المتطابقات التالية :

$$\frac{d\beta}{dT} = - \frac{1}{k T^2} , \quad \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

نحصل على ما يلي:

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (5.17)$$

كما سبق ذكره ، تكون الطاقة الداخلية في الطاقم المجهري القانوني ثابتة ، بينما تكون هذه الطاقة في الطاقم القانوني *canonical ensemble* غير ثابتة. لذلك نتناول حساب متوسط الطاقة لهذا الطاقم (\bar{E}) بدلالة دالة التجزئة كالتالي :

بإستخدام تعريف متوسط (معدل) اي كمية فيزيائية ، نحصل على ما يلي :

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \sum_j P_j \varepsilon_j = \sum_j \frac{\varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{Z} \\ &= -\frac{\partial (\ln Z)}{\partial \beta}\end{aligned}\quad (5.18)$$

اما مدى انتشار قيم طاقة هذا الطاقم حول المتوسط (المعدل) في التوزيع الإحتمالي ، وهذا ما يعرف **بالتقلبات في الطاقة** *Energy fluctuations* ، فيمكن دراسته من خلال حساب التباين ، اي

$$\sigma_E^2 = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \frac{\partial^2 (\ln Z)}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\quad (5.18)$$

(يترك للطالب برهان ذلك).

مثال

برهن ان : $\sigma_E^2 = k_B T^2 C_V$ ، حيث C_V السعة الحرارية عند ثبات الحجم .

الحل :

من تعريف السعة الحرارية عند الحجم الثابت ، اي

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

باستخدام معادلة (4.18) ، نجد ان

$$\sigma_E^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = kT^2 C_V$$

(b) حساب الإنتروپيا بدلالة Z

من تعريف Ω ، بالرجوع الى الفصل الثالث ، حيث

$$\Omega = N! \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \Rightarrow$$

$$\ln \Omega = \ln(N!) + \sum_j n_j \ln g_j - \ln(n_j)!$$

وباستخدام تقريب ستيرلنج في حالة $1 \ll N$ ، نجد ان :

$$\ln \Omega = N \ln N + \sum_j [n_j \ln g_j - n_j \ln(n_j)!] \quad (5.20)$$

ويتبع ذلك ما يلي

$$\ln \Omega \approx N \ln N + \sum_j n_j \ln (g_j/n_j) \quad (5.21)$$

باستخدام توزيع ماكسويل - بولتزمان ، نجد ان

$$n_j = \frac{N}{Z} g e^{-\beta \epsilon_j} \rightarrow \frac{g_j}{n_j} = \frac{Z}{N} e^{\beta \epsilon_j}$$

بالتعويض في معادلة (5.21) ، نحصل على ما يلي

$$\ln \Omega = N \ln N + \beta \left(\sum_j n_j \epsilon_j \right) + N \ln Z - N \ln N$$

او

$$\ln \Omega = \beta E + N \ln Z$$

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \beta E + Nk_B \ln Z$$

وبالتعويض بدل $\beta = \frac{1}{kT}$ ، تؤول هذه المعادلة الى

$$S = \frac{E}{T} + Nk_B \ln Z \quad (5.22)$$

(c) حساب جهود الديناميكا الحرارية *Thermodynamic Potentials*

في الثيرموديناميكا ، يمكن تعريف دوال حالة مفيدة في حساب حالة التوازن للنظام غير المعزول وهي طاقة هيلمهولتز الحرة *Helmholtz free energy* ، ويرمز لها بالرمز (F) ، وجهد جيبس الديناميكي الحراري *Gibbs free energy* ويرمز لها بالرمز (G) . وتكون الصور الرياضية لهذه الدوال بدلالة محددات النظام كما يلي :

$$F = E - TS \quad (5.23)$$

$$G = F + pV = E - TS + pV \quad (5.24)$$

والمعنى الفيزيائي للطاقة الحرة (F) يأتي من حقيقة انه في التحول الأيسوثيرمي (بدون تغير في درجة حرارة النظام) ، فإن التغير في الطاقة الحرة هو اعظم شغل محتمل يتم انجازه من قبل النظام بإشارة سالبة . وباستخدام القانون الأول والثاني للثيرموديناميكا مع اعتبار تعريف الطاقة الحرة وثبات درجة الحرارة ، يمكن برهان ان المتباينة التالية صحيحة اذا كان هذا التحول عكوسا" وهي :

$$W \leq -\Delta F \quad (5.25)$$

ومن هذه المعادلة ، يمكن استنتاج ما يلي : اذا كان $W = 0$ وكان النظام معزولا ومحفوظا عند درجة حرارة ثابتة ، فإن طاقة هيلمهولتز الحرة لا تزداد بتاتا" . اي انه لأي نظام ميكانيكي معزول ومحفوظ عند درجة حرارة ثابتة ، فإن حالة التوازن هي حالة طاقة هيلمهولتز الحرة الدنيا (في حالتها الدنيا) .

اما لتعريف دالة الطاقة الحرة بدلالة دالة التجزئة كالتالي :

$$\begin{aligned} F &= E - TS = E - T \left[\frac{E}{T} + Nk \ln Z \right] \\ &= -NkT \ln Z \end{aligned} \quad (5.26)$$

في عمليات التحول العكوسة والصغيرة جدا ، فإن

$$dF = dE - TdS - SdT$$

حيث ان:

$$dE = TdS - pdV$$

بالتعويض ، نجد ان

$$dF = -SdT - pdV \quad (5.27)$$

إذا كانت الدالة $F(V, T)$ معرفة ، فإن بإستخدام قانون التفاضل للدالة ذات المتغيريين ، نجد ان

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \quad (5.28)$$

بمساواة المعادلات (5.27) و (5.28) ومقارنة الحدود المتناظرة ، نجد ان

$$-SdT - pdV = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

اي

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

تسمى العلاقات التي تعطي الضغط والإنتروبيا بدلالة مشتقات طاقة هيلمهولتز بعلاقتي ماكسويل *Maxwell relations*. والعدد الكلي لعلاقات ماكسويل يساوي ثمانية علاقات (سيرد ذكرها لاحقا في هذا الفصل).

ومن فوائد هذه العلاقات انها تستخدم للتعبير عن الضغط والإنتروبيا بدلالة دالة التجزئة كالتالي:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

بإستخدام معادلة (5.26) ، نحصل على ما يلي

$$p = Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_V \quad (5.29)$$

اما للتعبير عن الإنتروپيا بإستخدام علاقات ماكسويل ، يكون كما يلي:

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

حيث

$$\begin{aligned} F = -Nk_B T \ln Z \Rightarrow S &= Nk_B \ln Z + \frac{Nk_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \\ &= Nk_B \ln Z + \frac{E}{T} \end{aligned}$$

وهذه المعادلة هي نفس معادلة (5.26) .

فيما يلي ندرس مفهوم **جهد جيبس** Gibbs' potential والذي تكمن اهميته في النظرية التالية :
لنظام محفوظ عند درجة حرارة وضغط ثابتين فإن جهد جيبس لا يزداد بتاتا . ومن هذه النظرية يمكن ان نستنتج ان النظام يكون في حالة توازن عندما تكون حالة جهد جيبس ادنى ما يمكن (الحالة الدنيا). من تعريف دالة جهد جيبس (معادلة 5.23) ، نجد ان التغير في هذا الجهد في حالة التحول العكوس الصغير جدا يعطى كالتالي:

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V \leq 0$$

وعليه ،

$$dG = -SdT + Vdp$$

من هذه المعادلة نستنتج ما يلي :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_T$$

وهذا يعطي الزوج الثاني من علاقات ماكسويل السابقة الذكر .

كما نعرض دالة اخرى ، تستخدم في التيرموديناميكا ، تسمى الإنتالبي (المحتوى الحراري) Enthalpy ، ويمز لها بالرمز (H) ، وتعرف رياضيا كالتالي:

$$H = E + pV \quad (5.30)$$

والتغيرات التفاضلية لهذه الدالة هي كما يلي :

$$dH = TdS + Vdp$$

ومن هذه المعادلة يتبع العلاقات التالية :

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad ; \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$$

وهذا يمثل الزوج الثالث من علاقات ماكسويل .

والزوج الأخير من علاقات ماكسويل ، فيتبع من الصيغة التفاضلية للقانون الأول في التيرموديناميكا ، حيث

$$dE = -pdV + TdS$$

وعليه ،

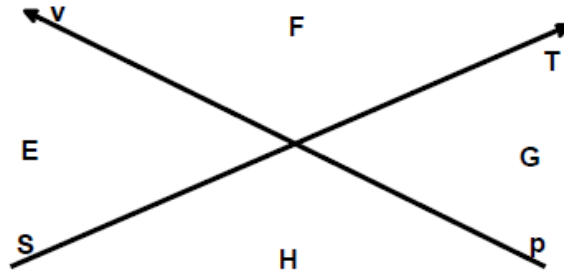
$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad ; \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

يمكن الحصول على علاقات ماكسويل بشكل ميسر من خلال المخطط المبين في شكل (5.1).

ان الدوال (F,G,H, E) قد احيطت من جانبيها بواسطة متغيراتها الطبيعية ، على سبيل المثال ،

$$H = H(S, p) ; F = F(V, T), \dots$$

اما مشتقة اي دالة بالنسبة لمتغير واحد مع بقاء الآخر ثابتا ، فيمكن ايجاده من هذا المخطط وذلك بالمرور على طول الخط المائل ، اما باتجاه السهم او عكس اتجاه السهم . مع اعتبار المرور عكس اتجاه السهم يعطي اشارة سالبة . للتوضيح ، لإيجاد $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ نبدأ بالتحرك من F نحو T ، ثم نتابع السير على الخط المائل لنصل الى S ، وبما ان السير عكس اتجاه السهم الواصل بين S و T لذلك يكون الجواب: $(-S)$ ، وهكذا



شكل (5.1) مخطط علاقات ماكسويل .

يوضح الجدول التالي (5.1) كل المتغيرات الديناميكا الحرارية بدلالة دالة تجزئة جسيم واحد ، $Z_{sp} = Z_1$ ، حيث يمكن استخدامه لحل مسائل الميكانيكا الإحصائية.

التعريف Quantity	الرمز Symbol	الصيغة Formula
الطاقة الداخلية	$U = N \bar{E} = N \left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial \beta} \right)_{T,N}$	$Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial T} \right)_{T,N}$
الإنتروبي	$S = k_B \ln(\tilde{\omega})$	$Nk_B \ln Z_{sp} + Nk_B U$
طاقة هلمهولتز	$F = U - TS$	$-Nk_B T \ln Z_{sp}$
معادلة الحالة	$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$	$Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial V} \right)_{T,N}$
الجهد الكيميائي	$\mu = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$	$-Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial N} \right)_{T,V}$
دالة جيبس	$G = F + PV$ $= F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$	$Nk_B T \left[\left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial \ln U} \right)_{T,N} - \ln Z_{sp} \right]$
المحتوى الحراري	$H = U + PV$	$Nk_B T \left[\left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial \ln T} \right)_{T,N} + \left(\frac{\partial \ln Z_{sp}}{\partial \ln V} \right)_{T,N} \right]$

جدول (5.1) : العلاقات بين دالة التجزئة ومتغيرات الديناميكا الحرارية.