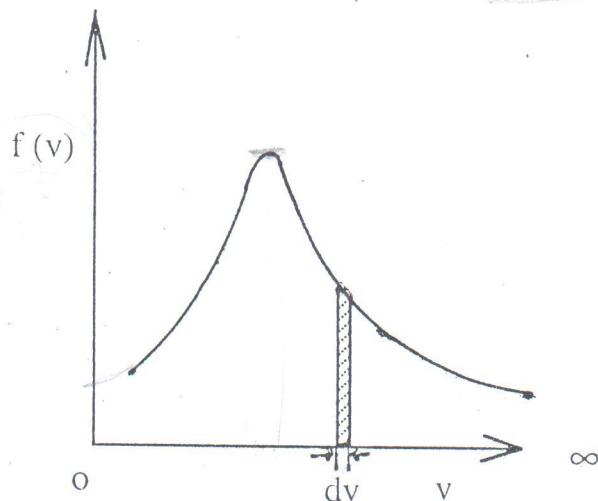


١ - دالة التوزيع ماكسويل Maxwell's distribution function



شكل (١-٢)

اعتبر غازاً في حالة اتزان ديناميكي حراري، أي أن درجة حرارته ثابتة. تتفاوت قيم سرعات الجزيئات بين صفر ومالانهاية، ولكن معظمها يكون له سرعة متوسطة تعبّر عن حالة الغاز.

قد تتغير سرعة أي جزء نتيجة لتصادمه مع غيره أو مع الجدران، ولكن يبقى ثابتاً عدد الجزيئات التي لها سرعة في الحدود بين v & $v + dv$ ، ويظل هذا العدد لا يتغير مع الزمن، انظر شكل (١-٢).

نفرض أن Nv هو عدد جزيئات الغاز الذي يكون لها سرعات قدرها v . الدالة التي تربط عدد الجزيئات Nv بالسرعات v للغاز تسمى دالة توزيع السرعات

$$\frac{N}{v}$$

ماكسويل $f(v)$

وللإيجاد هذه الدالة رياضياً سنتينين بـ :

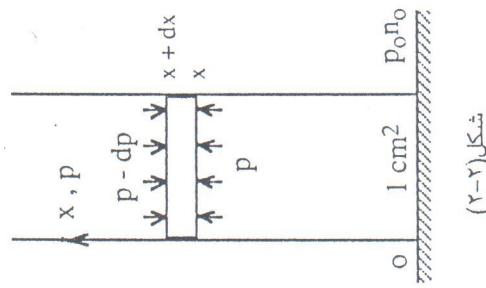
٢ - ٢ قانون ضغط الهواء الجوي مع الارتفاع عن سطح الأرض :

اعتبر اسطوانة رأسية من الهواء الجوى على شكل عمود مساحة مقطعة أسمها ، شكل (٢ - ٢) .

تقع جزيئات الهواء في هذا العمود تحت تأثير الجاذبية الأرضية . نفرض أن الهواء في حالة اتزان حراري ، وأن درجة حرارته ثابتة في كل أجزائه .

نعتبر نقطة على سطح الأرض أسفل العمود مركزاً للإحداثيات ، ونعتبر شريحة أفقية من الهواء محصورة بين x ، $x + dx$ ، إن ضغط الغاز على سطحها هو P . بين x ، $x + dx$ ، P ، $P - dP$ على الترتيب . وللحظة هنا أنه كلما ارتفعنا بأى زادت x كلما نقص ضغط الهواء .

$$\text{وزن الغاز في الشريحة} = \rho g dx \quad \text{حيث } \rho \text{ هي كثافة الغاز عند الارتفاع } x$$



شكل (٢-٢)

يتزن وزن الشريحة مع الفرق في الضغط على السطحين :

$$P - dP = P \Delta$$

ولكن من قانون الغازات :

$$PV = RT$$

$$P = \frac{N}{V} kT$$

$$dP = kT dn$$

$$\rho = n \cdot m$$

وأيضاً

من المعادلات السابقة :

$$-\frac{dP}{P} = \rho \cdot g \cdot dx$$

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} \int_0^x dx$$

وبالتكامل :

$$n = n_0 \exp - \frac{mgx}{kT}$$

ومنها :

$$P = P_0 \exp - \frac{mgx}{kT}$$

يعرف هذا بقانون تغير الضغط بالارتفاع داخل عبود غاز ثابت: الدرجة .

اعتبر الآن جزءاً سرعته v_0 عند سطح الأرض

$x=0$ ويدرك إلى أعلى ضد الجاذبية الأرضية . يصل هذا الجزء إلى ارتفاع $g/2v_0^2$ عندما تتحول $dx + dv$ إلى طاقة جمجم طاقتها الحركة الجزيئية $\frac{1}{2}mv_0^2$

موضع x

تتفاوت سرعات الجزيئات الصاعدة من السطح بين صفر و ما لا نهاية حيث إن ارتفاع عمود الهواء لا يحده

شكل (٢-٣)

هذا أعلى، نفرض أن عدد الجزيئات لوحدة الحجم التي لها سرعات تقع بين $v_0 + dv$ ، v_0 عند سطح الأرض هي : $n_0 f(v_0) dv$

نجعل الان المتغير واحداً في هذه المعادلة باستخدام معادلة الحرارة:

$$v_0^2 = v^2 + 2gx$$

$$v_0 dv = v dv$$

وبالتفاضل :
وبالتعويض في المعادلة (1) مع حذف v_0 نحصل على :

$$\int_0^\infty f(v^2 + 2gx)^{1/2} v dv = \exp\left(-\frac{mgx}{kT}\right) \int_0^\infty f(v) v dv \dots \quad (2)$$

وبالتفاضل لطرفى المعادلة بالنسبة إلى v :

$$f(v^2 + 2gx)^{1/2} = \exp\left(-\frac{mgx}{kT}\right) f(v) \dots \quad (3)$$

هذا معادلة دوالية functional equation وتحقق فقط إذا كانت الدالة $f(v)$ على الصورة :

$$f(v) = A \exp - E / kT$$

$$f(v) = A \exp - E / kT \dots \quad (4)$$

حيث يمثل متوسط طاقة الحركة E الجزيئي وتساوي

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \dot{v}_x^2 + \frac{1}{2} m \dot{v}_y^2 + \frac{1}{2} m \dot{v}_z^2$$

مقدار ثابت يمكن تحديده على أساس أن العدد الكلى للجزيئات في وحدة الحجم A يساوى العدد الكلى النقط في فراغ السرعات velocity space وهذا يعطى بالتكامل :

$$n = \int_0^\infty n(v) dv$$

وقد وجد أن قيمة الثابت A هي :

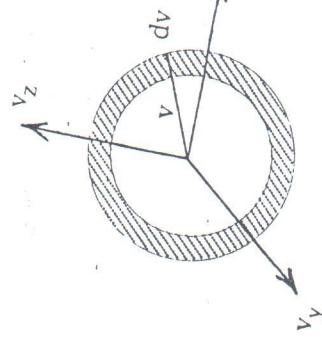
$$A = n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2}$$

تعرف المعادلة (4) بـ المعاشرة distribution function بـ التوزيع لوحدة الحجم makroskopisch ، وتعطى عدد جزيئات الغاز التي لها سرعة v في وحدة الحجم :

$$\int_{\sqrt{2gx}}^\infty v_0 f(v_0) dv_0 = \exp\left(-\frac{mgx}{kT}\right) \int_0^\infty v f(v) dv \quad (1)$$

72

لإيجاد عدد الجزيئات التي لها سرعات تقع بين v & $v + dv$ نعتبر قشرة كروية نصف قطرها v في فراغ السرعات، ويكون سعدها dN_v تحتوي على الجزيئات المطلوبة شكل (٢-٦) .
حجم القشرة = $d v \cdot \pi \cdot 4 \cdot v^2$. باستخدام دالة التوزيع يكون العدد هو :



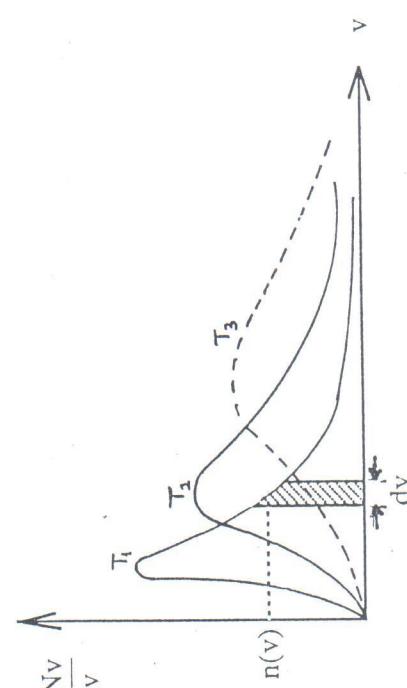
$$\frac{dN_v}{dv} = 4\pi v^2 dN_v A \exp^{-mv^2/2kT}$$

$$dN_v = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 \exp^{-mv^2/2kT} \quad \dots (5)$$

ويوضع

$$\lambda = \frac{m}{2kT}$$

يتوقف عدد الجزيئات التي لها هذه السرعة v على درجة الحرارة . وبين العلاقة بين dN_v / dv مع السرعة عند درجات حرارة مختلفة ، ومن المهم أن تكون المساحات تحت هذه المنحنيات واحدة ، حيث إنها تمثل العدد الكلي للجزيئات الغاز .



شكل (٢-٧)

٤٤

مسألة : أوجد السرعة المتوسطة وجذر متوسط مربع السرعات . s . m . و كذلك

السرعة الأكثر احتلالاً لجزيئات غاز .
أولاً : نحصل على السرعة المتوسطة \bar{v} بضرب عدد الجزيئات لكل سرعة في هذه السرعة ، ثم نجري التكامل على جميع الجزيئات ونقسم على العدد الكلى للجزيئات .

$$\bar{v} = \int v dN_v$$

ويستعمل المعادلة (٥)

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2kT} dv$$

ويوضع

$$\lambda = \frac{m}{2kT}$$

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \lambda^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-\lambda v^2} dv$$

هذا التكامل معروف القيمه من جداول التكاملات القياسيه :

$$\int_0^\infty v^3 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{2\lambda^2}$$

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \lambda^{3/2} \frac{1}{2\lambda^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\bar{v} \cdot m \cdot s$$

ثانياً :

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

مما سبق :

$$r \cdot m \cdot s \cdot v = \sqrt{\frac{3kT}{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

يمكنا تعين عدد الجزيئات التي تسقط على هذا اللوح الزجاجي في أي جزء من أجزائه وذلك بقياس مقدار الاعتمام المادى على هذا الجزء باستخدام ميكروفوتومتر . وكما أراد عدد الجزيئات الساقطة على الجزء كلما ازداد اعتمامه .

نفرض الأن أن الأسطوانة C تدور حول محورها . تدخل دفعة من الجزيئات داخل الأسطوانة فخلال الفترة الزمنية القصيرة التي تعبير فيها الفتحة S_3 الشعاع الجزيئي أى عندما تكون موازية لافتتاحين S_1 & S_2 في اللحظة t (fig ٢-٨) .

إذا كان الدوران في اتجاه عقرب الساعة يتحرك لوح الزجاج إلى اليمين أثناء عبور الجزيئات قطر الأسطوانة . وبذلك تصدم الجزيئات لوح الزجاج في نقط على يسار نقطة تصالحها عندما تكون الأسطوانة ساكنة .

كلما كانت سرعة الجزيئات صافية كلما ازداد انحرافها إلى اليسار ، حيث إنها تحتاج لزمن أطول للعبور قطر الأسطوانة ، واللى تكون حينئذ قد دارت مسافة أكبر .

ويكون إعتمام هذا اللوح مقياساً لطيف السرعات في الشعاع الجزيئي . ولإيجاد سرعة الجزيئات التي تصدم النقطة المختلفة على اللوح G نفرض ab هو مقدار الانحراف للجزئي السريع v .

شكل (٢ - ١٠) .

يعمل القوس ab زاوية θ عند مركز الأسطوانة إذا كانت السرعة الزاوية ω . يمكن زمن دوران الأسطوانة زاوية θ هو :

$$t = \frac{\theta}{\omega} = \frac{\theta}{2\pi} \cdot T$$

شكل (٢ - ١٠)

يقطع الجزيئ مسافة طولها القطر R في هنا الزمن t تكون سرعته هي :

$$v = \frac{2R}{t} = \frac{2R\omega}{\theta}$$



حيث $0 = \frac{\partial n(v)}{\partial v}$ وهذا الشرط يعطى التوزيع :

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

شكل (٢ - ٨)

الحل : بمقابلة المعادلة (٥) بالنسبة إلى ٧ ثم مساحة الناتج بصفر

$$\frac{3\pi}{8} = 1.086 \quad \text{مرة السرعة}$$

تساوي

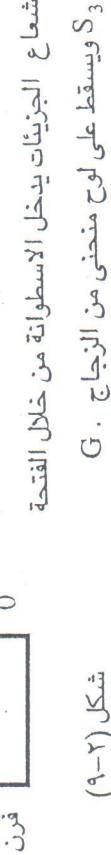
المتوسطة \bar{v} .

تحقق قانون ماكسويل عملياً :

يتربّب الجهاز شكل (٢ - ٩) من فرن ٥ تخرج منه الجزيئات على شكل شعاع يحدده فتحتين

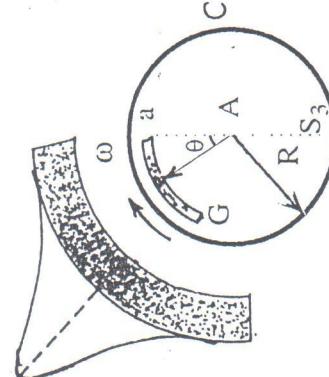
مستطيتين في حائلين S_1 & S_2 & S_3 اسطوانة بها فتحة مستطيلة S_3 توازي محورها ويمكن إدارة هذه الأسطوانة حول المحور A بسرعة حوالي ٦٠٠ دوره في الدقيقة .

عندما تكون الأسطوانة في حالة سكون فإن شعاع الجزيئات يدخل الأسطوانة من خلال الفتحة



شكل (٢ - ٩)

شكل (٢ - ٩)



الخطأ على اللوح G

نفرض ab هو مقدار الانحراف للجزئي السريع v .

شكل (٢ - ١٠)



يعمل القوس ab زاوية θ عند مركز الأسطوانة إذا كانت السرعة الزاوية ω . يمكن زمن دوران الأسطوانة زاوية θ هو :

$$t = \frac{\theta}{\omega} = \frac{\theta}{2\pi} \cdot T$$

بسريعة حوالي ٦٠٠ دوره في الدقيقة .

عندما تكون الأسطوانة في حالة سكون فإن شعاع الجزيئات يدخل الأسطوانة من خلال الفتحة

شعاع الجزيئات يدخل الأسطوانة من خلال الفتحة

شكل (٢ - ٩)

شكل (٢ - ٩)

الحرارة النوعية الجزيئية عند ثبوت الحجم هي :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_V = 1/2 f R .$$

ومن قوانين الديناميكا الحرارية : العلاقة بين C_V, C_P هي :

$$C_P = C_V + R$$

$$C_P = \frac{f}{2} R + R = \frac{f+2}{2} R$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{1/2 (f+2)}{1/2 f} = \frac{f+2}{f}$$

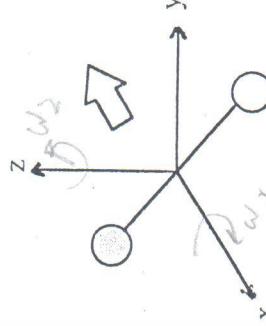
إذا اعتبرنا غاز طاقة حرارة جزيئات كلها انتقالية فإننا نحصل على $f=3$ ونكون :

$$C_V = \frac{f}{2} R = \frac{3}{2} R ;$$

$$\gamma = \frac{f+2}{f} = \frac{5}{3}$$

وهذه القيمة صحيحة عملياً لغازات أحادية النزرة

اعتبر بعد ذلك غاز جزيئاته ثنائية النزرة ، شكل



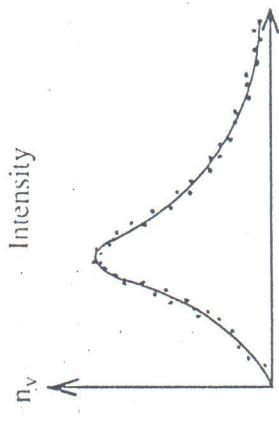
(2-12).

عزم القصود المجموعية حول المحورين (x, z) يكون كبيراً جداً بالنسبة للعزم حول محور (y, z) وذلك يمكن اعتبار أن الجزيء درجتين فقط من درجات الحرية الدورانية حول المحورين (x, z) .

أيضاً بما أن الرابطة بين النزرتين في الجزيء ليست متراكمة ، لذلك يمكن للذرتين أن تتحركا حركة تنبذية في اتجاه الخط الواسط بينهما . وهذا يضيف

لعدد 2 درجة من درجات الحرية .

شكل (2-12)



شكل (2-11)

ويدرست تغير عدد الجزيئات كما يسند عليه من درجة الإعتمام مع سرعة الجزيئات في هذه الأماكن أمكن تحقيق قانون ماكسويل حيث تطابقت النقط التجريبية في المنحنى مع النقط النظرية ، شكل (2-11) .

الحرارة النوعية لغازات والسوائل على أساس إحصائي :

من قوانين الديناميكا الحرارية تكون الطاقة الداخلية V لمجموعة ما هي

$$U_1 - U_2 = Q - W$$

وتقسام التغيرات في الطاقة الداخلية عن طريق قياسات الحرارة والشغل . اعتبر

مجموعه جزيئية طاقة المجموعه الداخلية تساوى مجموع طاقات جزيئاتها .

إذا كانت N هي عدد الجزيئات يصاحبها عدد f درجات حرية لكل جزء تكون الطاقة الداخلية .

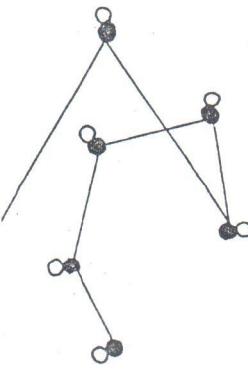
$$U^1 = N \cdot f \times \frac{1}{2} kT = \frac{f}{2} n RT$$

حيث n هنا هو عدد الأوزان الجزيئية في الغاز ، R هو ثابت الغاز الكيلوجرام

الجزيئي $R = N_A k$ الطاقة الداخلية المذكورة الجزيئي من الغاز

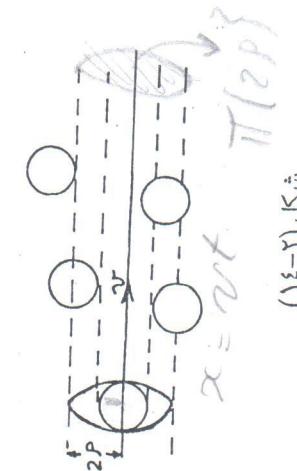
$$U = \frac{1}{2} f RT$$

طول المسار الحر للجزء، هو المسافة التي يقطعها الجزيء بين تصادمين متتاليين . ومن الواضح أن طول المسار الحر يختلف شكل (٢-١٢) ولكن يوجد الفاصل متوسط لطول المسار الحر



شكل (٢-١٢) يرمز له بـ λ

لإيجاد λ نفرض أن جزيئات الغاز جميعها في حالة سكون وأن جزئنا واحد فقط هو الذي يتحرك ويتصادم مع الجزيئات الأخرى . نفرض أن سرعة هذا الجزيء هي v وأن نصف قطره r شكل (٢-١٤) . تكون $2r$ هي المسافة بين مركبتي جزيئين عند تصادمهما .



شكل (٢-١٤)

تسمى المساحة $\sigma = 4\pi r^2$ بقطاع التصادم في الزمن t يقطع الجزيء التحرك مسافة $v t$ ويكتسح حجم الاسطوانة ذات الطول $v t$ والمقطع σ

جميع الجزيئات في الاسطوانة تتصادم مع الجزيء فإذا كان n هو عدد الجزيئات في وحدة الحجم يكون عدد الجزيئات في حجم الاسطوانة هو $n \cdot v \cdot t \cdot \sigma$ ويمثل هذا عدد التصادمات Z التي تحدث في الزمن t ويطلق على ذلك تردد التصادم $collision frequency$ عندما يكون الزمن t متساوياً ثانية واحدة

$$Z = \sigma n v t$$

(٧٥) وهذه القيمة أيضاً تتفق مع القيمة المقابلة للغازات ثنائية الذرة . وكلما ازداد عدد الذرات في جزء الغاز تزداد عدد درجات الحرية ، ويؤدي ذلك إلى أن النسبة بين C_v , C_p تقبل باستمرار كلما زادت f ، وهذا أيضاً يتفق مع واقع التجربة .

الحرارة النوعية الجوامد :

تحتاج الجوامد عن الغازات والسوائل ، حيث إن لكل ذرة موضع اتزان معين وترتبط الذرات ببعضها بقوى كبيرة . لذلك تكون حرارة الذرات تذبذبية حول مواضع الازان ، وتعتبر كل ذرة نقطة كثالة point mass ، ولذلك يكون لها ثلاثة درجات حرية للحركة التذبذبية . ولكن يوجد أيضاً نتيجة لقوى الترابط طاقة موضع ويكون طاقة الذرة لكل درجة حرية

$$kT \quad (٢-١)$$

الطاقة الكلية N جزء في ١ كيلوجرام جزء هي : $U = 3 N \times kT = 3 RT$

molar sp.h. or atomic heat

وتشكل الحرارة النوعية الذرية $C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3 R$ يعرف هذا بقانون ديلنج ويبيّن الذي ينص على أن الحرارة الذرية لجميعب الموارد $3 R$ الصليلة في الدرجات المرتفعة واحدة ، وتساوي

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{0.707}{\sigma n}$$

مثال : أوجد تردد التصادم للأكسجين ، علمنا بأن عدد الجزيئات في المتر المكعب

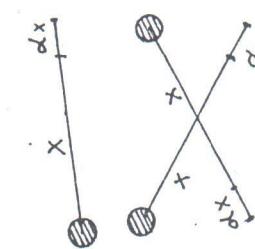
76

$$= 3 \times 10^{25}$$

في الظروف المعتادة تكون λ حوالي ١٠ أمثل المسافة البينية بين الجزيئات ، كما إن

المسافة البينية تكون أيضاً حوالي ١٠ أمثل قطر الجزيء
دالة توزيع المسارات الحرية :

اعتبر مجموعة مكونة من عدد N_0 جزيء في لحظة ما ، يتصادم بعض منها فيخرج من المجموعة . ويتبقى عدد N جزيء بعد أن تكون قد قطعت مسافات x في اتجاه مسارها الحرية . أثناء المسافة الصغيرة التالية dx يتصادم بعض هذه الجزيئات



ويخرج من المجموعة ، شكل (٢ - ٥) .
نفرض أن عدد هذه الجزيئات المتصادمة

يتتناسب مع العدد dN وكذلك مع المسافة dx
التغير في العدد dN الذي يخرج من المجموعة
بالتصادم في المسافة dx يكون سالباً ويساوى

$$(1) \quad dN = -P_c N dx$$

$$(2) \quad dN = -P_c N_0 dx$$

$$(3) \quad dN = -P_c N_0 \exp(-P_c \cdot x) dx$$

حيث P_c هو ثابت تناسب يسمى بالاحتمال التصادمي
وينتظر على حالة الفاز وليس على N أو x

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -P_c \int_0^x dx$$

$$N = N_0 \exp(-P_c x) \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

أى أن عدد الجزيئات المتبقى دون أن يتصادم يقل حسب دالة أسيّة للمتغير x

وبالتوفيق في المعادلة (١) نحصل على

$$dN = -P_c N_0 \exp(-P_c \cdot x) dx \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

وتمثل القيمة dN/N_0 ، مخوذة بمشاركة موجبة طبعاً ، عدد الجزيئات التي يكون لها

الحل :

collision cross section

$$\sigma = 4 \pi p^2 = 4 \pi (1.8 \times 10^{-10})^2$$

$$\text{collision freq. } z = \frac{4 \times 10^{-19} m^2}{4 \times 10^{-19} \times 3 \times 10^{25} \times 450} = 5.5 \times 10^9 \text{ collision / sec.}$$

إيجاد متوسط طول المسار الحر λ تقسم المسافة الكلية المقطوعة في الزمن

$$\frac{t}{\sigma \cdot n \cdot v \cdot t} = \lambda \therefore$$

ولما كان عدد الجزيئات في وحدة المحجم يتتناسب طردياً مع ضغط الغاز فإن متوسط طول المسار الحر يتتناسب عكسياً مع الضغط

$$n \propto P$$

$$\lambda \propto 1/P$$

من المثال السابق λ للأكسجين

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} = \frac{1}{4 \times 10^{-19} \times 3 \times 10^{25}} = 8 \times 10^{-8} \text{ m}$$

الاستنتاج السابق يفترض سكون الجزيئات في الفاز وهذا غير صحيح وعند تصحيح المعادلة باعتبار الجزيئات متتحركة حسب توزيع ماكسويل للسرعات ، فإنه يمكن إثبات أن

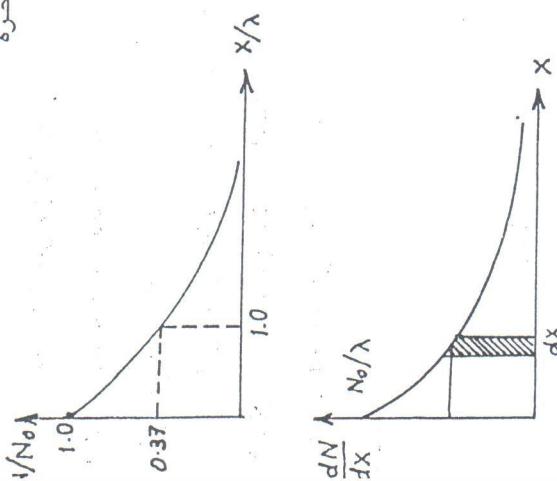
متوسط طول المسار الحر هو :

مسارات حرارة يقع طولها بين x & $x+dx$

$$N = N_0 e^{-x/\lambda}$$

عدد الجزيئات التي لها مسارات حرارة أطول من λ

$$\begin{aligned} \text{تساوي: } & 1 - e^{-\lambda} = 0.37 \\ dN = & \frac{N_0}{\lambda} e^{-x/\lambda} dx \end{aligned}$$



شكل (٢-١٦)

المعادلة (٤) تبين عدد الجزيئات التي لها مسارات حرارة أطول من x

والمعادلة (٥) تبين عدد الجزيئات التي طول مسارتها الحرارة تقع بين x & $x+dx$

ويراعى هنا إهمال الإشارة السالبة في المعادلة إذ ليس لها معنى طبيعي.

نجد أن:

ويستخدم الطرق الإحصائية لإيجاد متوسط طول المسار λ

$$\lambda = \frac{\int x dN}{N_0} = \frac{\int_0^\infty P_c N_0 x e^{-P_c x} dx}{N_0} = \frac{1}{P_c}$$

حيث أن:

$$\int_0^\infty x e^{-x} dx = \int_{-\infty}^\infty -x de^{-x} = \int_{-\infty}^\infty y de^y = 1$$

وهذا يدل على أن احتمال التصادم P_c يساوى مقلوب متوسط المسار الحر λ

$$\frac{1}{\sigma n} = \lambda$$

$$\therefore P_c = \sigma n$$

أى أن احتمال التصادم يتاسب طردياً مع مقطع التصادم σ وعدد الجزيئات في

وحدة المجموع.

وتكتب المعادلة (٢) بالشكل الآتى :

$$(4) \quad \therefore N = N_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$$

والمعادلة (٣) :

$$(5) \quad \therefore dN = -\frac{N_0}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \cdot dx$$