

## الباب الرابع

Maxwell - Boltzmann statistics

احصاء ماكسويل وبولتزمان

فراغ الطور : phase space

اعتبر غاز احادي الذرة . كل جزيء من جزيئاته يتعرف تماما اذا  
عرفت له ستة ابعاد هي :  $(v_x, v_y, v_z, x, y, z)$

سبق ان عرفنا فراغ السرعات velocity space وهو الذي تكون  
احداثياته هي  $v_x, v_y, v_z$  لنتخيل الان فراغا ذي ستة ابعاد تتحدد فيه  
تماما حالة كل جزيء من جزيئات الغاز .

نقسم هذا الفراغ الى خلايا cells صغيرة ابعادها  $dx, dy, dz$   
 $dv_x, dv_y, dv_z$  نفرض ان بكل خلية عدد كبيرا من النقط التي تمثل كل منها  
حالة جزيء . نفرض ان حجم الخلية هو

$$H = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

كثافة النقط في فراغ الطور ( العدد في وحدة الحجم ) هو

$$H = \frac{N_i}{H}$$

حيث  $N_i$  هو عدد النقط في الخلية رقم  $i$  والكثافة  $\rho$  هي دالة للاحداثيات  
السته للخلية  $i$  وستعطى الميكانيكا الاحصائية شكل هذه الدالة .

## Micro-states and Macro-states : الحالة الماكرونية والحالة الميكرونية :

الحالة الميكرونية لمجموعة من الجزيئات هي التي تتحدد فيها تماما الستة أبعاد لكل جزيء في المجموعة . بينما الحالة الماكرونية لها هي التي يمكن قياسها في المعمل .

ليس من الضروري تحديد الحالة الميكرونية لتحديد الخواص الماكرونية للغاز . فمثلا ضغط الغاز يتوقف على عدد الجزيئات التي لها سرعات معينة، وليس على أى الجزيئات لها هذه السرعات أى أن عدد النقط في كل خلية من خلايا فراغ الطور هو الذى يحدد الخواص المرئية للغاز  
« observed properties »

لهذا فان الاعداد  $N_i$  تعرف الحالة الماكرونية للغاز

مثال : « الكلية بفصولها المختلفة » : — يحدد الحالة الماكرونية للكلية عدد الطلبة في كل صف وليس من هم الطلبة في كل صف .

من الفروض الاساسية في الميكانيكا الاحصائية ان جميع الحالات الميكرونية تتساوى في احتمال حدوثها .

« All microstates are equally probable »

Thermo-dynamic probability : الاحتمال الديناميكي الحرارى :

يعرف الاحتمال الديناميكي الحرارى بأنه عدد الحالات الميكرونية الغير متماثلة التي تعطى حالة ماكرونية معينة .

« No of micro-states corresponding to a given macro-state ».

مثال :

نفرض أن فراغ الطور قد قسم الى خليتين فقط (  $i$  &  $j$  ) وأن هناك

أربعة نقط  $a, b, c, d$  نفرض أن  $N_i$  &  $N_j$  هو عدد النقط الموجود بكل خلية .

الحالات الماكرونية المحتملة هي :

$$\begin{array}{l} N_i \quad 4 \quad \boxed{3} \quad 2 \quad 1 \quad 0 \\ N_j \quad 0 \quad \boxed{1} \quad 2 \quad 3 \quad 4 \end{array}$$

وعدها خمس حالات . لكل حالة من هذه الحالات عدد مختلف من الحالات الميكرونية micro-states فمثلا  $N_i = 3$  &  $N_j = 1$  لها أربع حالات ميكرونية غير متكررة .

$$\begin{array}{l} \text{الخلية} \\ i \quad \boxed{bcd} \quad \boxed{cda} \quad \boxed{dab} \quad \boxed{abc} \quad \text{أي أن :} \\ \\ \text{الخلية} \\ j \quad \boxed{a} \quad \boxed{b} \quad \boxed{c} \quad \boxed{d} \quad W = 4 \end{array}$$

أي أن الاحتمال الديناميكي الحراري لهذه الحالة الماكرونية هو  $\frac{1}{N!}$  ويوجد هذا الاحتمال بحساب عدد التباديل في النقط في فراغ الطور التي تعطى نفس الحالة الماكرونية . وعدد هذه التباديل الكلية لعدد  $N$  نقط هو  $N!$

ولما كان تغيير ترتيب النقط داخل الخلية لا يغير من حالتها

$$\text{« مثلا : } \boxed{bcd} = \boxed{dbc} = \boxed{cbd} \text{ .. وهكذا »}$$

لذلك إذا كان عدد النقط في الخلية  $N_i = 3$  في المثال السابق يكون عدد التباديل المتماثلة هو  $N_i!$

ويكون العدد الفعلي للتباديل غير المتماثلة والتي تعطى نفس الحالة الماكرونية هي

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_i!}$$

$$= \frac{N!}{\pi N_i!}$$

ويدهى أنه إذا كانت الخلية فارغة أى أن  $N_i = 0$  يكون  $N_i! = 1$

وبالعودة الى مثال الخمس حالات ماكروئية السابق يكون الاحتمالات الديناميكية الحرارية هي : —

$$W (N_i, N_j) = \frac{4!}{4! 0!} = 1$$

$$W (3, 1) = \frac{4!}{3! 1!} = 4$$

$$W (2, 2) = \frac{4!}{2! 2!} = 6$$

$$W (1, 3) = \frac{4!}{1! 3!} = 4$$

$$W (0, 4) = \frac{4!}{0! 4!} = 1$$

يوجد هناك أكبر احتمال ديناميكي حرارى عند  $N_i = 2; N_j = 2$  كما يوجد 16 حالة ميكروئية لعدد 5 حالات ماكروئية .

## دالة التقسيم The Partition function Z.

في الحالة العامة : اعتبر حالة غاز عدد جزيئاته  $N$  وعدد الجزيئات في كل خلية من فراغ الطور  $N_i$  الاحتمال الديناميكي الحراري : —

$$W = \frac{N!}{\pi N_i!}$$

بأخذ اللوغاريتمات

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! - \sum \ln (N_i!) \\ &= N \ln N - N - \sum N_i \ln N_i + \sum N_i \end{aligned}$$

$$\ln W = N \ln N - \sum N_i \ln N_i$$

$$\ln \pi N! = \sum \ln N! \quad \& \quad N = \sum N_i \quad \text{« يلاحظ أن »}$$

عند الاتزان تكون حالة الفغاز عند أكبر احتمال ديناميكي حراري .  
maximum thermodynamic probability,  $W^0$   
ولذلك تكون  $\ln W \max$  &  $W \max$  أكبر ما يمكن وشرط ذلك رياضيا هو :

$$\begin{aligned} \delta (\ln W \max) &= 0 \\ \therefore 0 &= \sum N_i \delta (\ln N_i) + \sum \ln N_i \delta N_i \end{aligned}$$

« التفاضل بالنسبة الى  $N_i$  وتفاضل الحد الأول في معادلة  $W$  يساوى صفر »

ولكن

$$\sum N_i \delta \ln N_i = \sum N_i \times \frac{1}{N_i} \delta N_i = 0$$

$$\therefore \sum \delta N_i = 0 \quad \text{ولأن مجموع الجزيئات ثابت}$$

$$A \quad \therefore \sum \ln N_i \delta N_i = 0$$

أى أن

$$\ln N_1 \delta N_1 + \ln N_2 \delta N_2 + \dots = 0$$

بما أن مجموع الجزيئات ثابت

$$B \quad \therefore \sum \delta N_i = 0$$

وإذا كان عدد النقط في الخلية قد تغير بمقدار  $\delta N_i$  فإن طاقة الخلية تتغير بمقدار  $\omega_i \delta N_i$ . ولكن بما أن الطاقة الداخلية الكلية ثابتة يتلاشى مجموع هذه التغيرات للخلايا المختلفة .

$$C \quad \therefore \sum \omega_i \delta N_i = 0$$

بضرب المعادلة (B) في  $-\ln \alpha$  والمعادلة C في  $\beta$  حيث  $\alpha$  &  $\beta$  ثوابت وبجمع المعادلات A, B, C نحصل على

$$\sum (\ln N_i - \ln \alpha + \beta \omega_i) \delta N_i = 0$$

وبما أن التغير في عدد  $N_i$  يأتي عن طريق الحركة الجزيئية للغاز والتصادم بين الجزيئات ، وهذه عمليات عشوائية ، لذلك لا تتوقف قيم  $\delta N_i$  على بعضها بالنسبة للخلايا المختلفة ولذلك يتلاشى معامل  $\delta N_i$  في المعادلة السابقة .

$$\therefore \ln N_i - \ln \alpha + \beta \omega_i = 0$$

$$\therefore N_i = \alpha \exp(-\beta \omega_i)$$

وبما أن عدد الجزيئات الكلية ثابتة

$$\therefore \sum N_i = N = \alpha \sum (\exp -\beta \omega_i)$$

وتعرف الدالة  $Z = \sum \exp(-\beta \omega_i)$  بدالة التقسيم .  
Partition function

وتتوقف على الثابت  $\beta$  وعلى الطريقة التي تتغير بها الطاقة  $\omega_i$  من خلية الى أخرى .

$$\alpha = \frac{N}{Z} \quad \therefore \text{الثابت } \alpha$$

عدد الجزيئات في كل خلية

$$N_i = \frac{N}{Z} \exp(-\beta \omega_i)$$

$$Z = \sum \exp(-\beta \omega) \quad \text{حيث :}$$

الانتروبيا والاحتمال : Entropy and probability

استنتجنا دالة التقسيم  $Z$  بفرض وجود اتزان ديناميكي حراري في المجموعة أي عندما تكون الحالة الماكروية أكبر احتمال ديناميكي حراري  $W_{max}$  . « هذا الشرط يعطى  $\delta \ln W(m) = 0$  »

ومن وجهة نظر الديناميكا الحرارية فحالة الاستقرار هذه لمجموعة مغلقة بصاحبها أكبر انتروبيا

فالانتروبيا  $S$  في الديناميكا الحرارية يقابلها في الميكانيكا الاحصائية الاحتمال الديناميكي الحراري  $W$  ويمكن فرض تناسبها على الصورة

$$S = k \ln W$$

وقد وضع التناسب على شكل داله لوغاريتميه وذلك للحصول على اتفاق بين تعاريف الديناميكا الحرارية والميكانيكا الاحصائية .

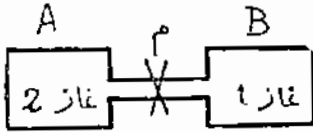
« سنرى فيما بعد ان ثابت التناسب  $k$  هو ثابت بولتزمان »

تفسر الميكانيكا الاحصائية الزيادة المستمرة في الانتروبيا حتى تصل الى قيمة عظمى « القانون الثانى للديناميكا الحرارية » على أساس اتجاه طبيعى لاي مجموعة معزولة لكي تتحول من حالة اقل احتمالا الى اخرى اكثر احتمالا .

ويستخدم احيانا مصطلح درجة الفوضى « disorder » وهو عكس درجة الترتيب لتعريف الانتروبيا .

مثال : في البداية

يكون كل غاز في ناحية .  
( انظر الشكل )



عند فتح الصمام تبدا جزيئات الغازين في الانتشار وبعد فترة نصل الى حالة

عند ما تكون درجة الترتيب اقل ما يمكن والاحتمال الديناميكي الحرارى اكبر ما يمكن وكذلك الانتروبيا .

ايجاد قيمة دالة التقسيم Z بدلالة دوال الحالة U, S, F في الديناميكا الحرارية :

سبق ان توصلنا لمعادلة الاحتمال الديناميكي الحرارى W على الصورة

$$\ln W = N \ln N - \sum N_i \ln N_i$$

لكن

$$N_i = \frac{N}{Z} \exp(-\beta \omega_i)$$

$$\therefore \ln N_i = \ln N - \ln Z - \beta \omega_i$$

وبالتعويض من المعادلة السابقة في معادلة  $\ln W$  نحصل على :

$$\ln W = N \ln N - \sum N_i (\ln N - \ln Z - \beta \omega_i)$$



$$= N \ln N - \ln N \sum N_i + \ln Z \sum N_i + \beta \sum \omega_i N_i$$

$$\sum N_i = N \quad \& \quad \sum \omega_i N_i = U \quad \text{ولكن}$$

حيث  $U$  هي الطاقة الداخلية الكلية للمجموعة .

$$\therefore S = k \ln W$$

$$(1) \therefore S = Nk \ln Z + k \beta U$$

حتى هذه المرحلة لم تظهر درجة الحرارة في النظرية الاحصائية ويمكن ادخالها باستخدام قوانين الديناميكا الحرارية :

$$dQ = dU + dW = T ds$$

$$\therefore dU = T ds - pdV$$

$$\therefore \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_v = T \quad \text{وعند ثبوت الحجم}$$

$$(2) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_v = \frac{1}{T}$$

بمفاضلة المعادلة (1) نحصل على (  $v = \text{const}$  )

(  $S, Z, \& \beta$  are function of  $U$  )

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_v = Nk \cdot \frac{1}{Z} \left( \frac{dZ}{dU} \right)_v + k \beta + kU \left( \frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_v$$

$$(3) \therefore \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_v = \frac{Nk}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \cdot \left( \frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_v + k \beta +$$

$$kU \left( \frac{\delta \beta}{\delta U} \right)_V$$

لكن  $Z = \sum \exp(-\beta \omega_i)$  وبالمفاضلة بالنسبة الى  $\beta$

$$(4) \therefore \frac{dZ}{d\beta} = - \sum \omega_i \exp - \beta \omega_i = - \frac{UZ}{N}$$

$$\left\langle \sum \omega_i e^{-\beta \omega_i} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum N_i \omega_i e^{-\beta \omega_i} = \frac{U}{N} \sum e^{-\beta \omega_i}$$

$$= \frac{UZ}{N} \therefore \sum N_i \omega_i = U ; \sum e^{-\beta \omega_i} = Z$$

وبالتعويض من (٤) في (٣) نحصل على

$$(5) \left( \frac{\delta S}{\delta U} \right) =: k \beta$$

وتطبق المعادلة (٥) التي استنتجت باستخدام الميكانيكا الاحصائية مع المعادلة (٢) التي استنتجت باستخدام الديناميكا الحرارية وذلك بوضع

$$k \beta = \frac{1}{T}$$

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$$

أو

وبذلك تكون عدد النقط في الخلية  $i$  في فراغ الطور بدلالة درجة الحرارة المطلقة هو

$$N_i = \frac{N}{Z} \exp(-\omega_i/kT)$$

ودالة التقسيم  $Z$

$$Z = \sum \exp(-\omega_i/kT)$$

والطاقة الداخلية للمجموعة  $U$  ( وبالتعمييض بدلا من  $N_i$  بما يساويها )

$$U = \sum \omega_i N_i = \frac{N}{Z} \sum \omega_i \exp(-\omega_i/kT)$$

ومن مفاضلة معادلة  $Z$

$$\therefore \frac{dZ}{dT} = \frac{1}{kT^2} \sum \omega_i \exp(-\omega_i/kT)$$

وبالتعمييض في معادلة  $U$  نحصل على

$$U = \frac{NkT^2}{Z} \frac{dZ}{dT} = NkT^2 \frac{d(\ln Z)}{dT}$$

وبالتعمييض في معادلة الانتروبيا  $S$  :

$$\therefore S = Nk \ln Z + \frac{U}{T}$$

وتكون دالة هيلمهولتز  $F = U - TS$

$$F = - N k T \ln Z$$

من المعادلات السابقة يتضح انه اذا ما حسبت قيمة دالة التقسيم  $Z$  يمكن تعيين جميع الخواص الديناميكية الحرارية للمجموعة .

### تطبيق

مثال : في تجربة شتيرن وجيرلاخ تترتب العزوم المغناطيسية للذرات اما موازية لاتجاه المجال . او جد باستخدام الميكانيكا الاحصائية العزم المغناطيسى الكلى في اتجاه المجال :

١ - اذا كان المجال توبيا ودرجة الحرارة منخفضة

٢ - اذا كان ضعيفا ودرجة الحرارة مرتفعة .

الحل : نفرض ان  $B$  هو العزم المغناطيسى للذرة بالبوهر ما جنتون الطاقة المغناطيسية للذرة في اتجاه المجال  $BH = -W_1$  وفي عكس اتجاه المجال  $BH = +W_2$

بما انه لا يوجد سوى مستويين نقط للطاقة

$$\begin{aligned} Z &= e^{-w_1/kT} + e^{+W_2/kT} && \therefore \text{دالة التقسيم} \\ &= e^{-x} + e^{+x} && Z = \sum e^{-\beta\omega_i} \\ &= 2 \cosh x && x = \frac{BH}{kT} \end{aligned}$$

عدد الذرات لوحدة الحجم في مستويي الطاقة  $W_1$  ,  $W_2$  هما

$$n_1 = n \frac{e^{-x}}{e^{-x} + e^{+x}}$$

حيث  $n$  هو العدد الكلى للذرات

$$n_2 = n \frac{e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad \text{في وحدة الحجم}$$

العزم المغناطيسي الكلي في اتجاه المجال هو

$$\begin{aligned} M &= B (n_1 - n_2) \\ &= nB \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = nB \tanh x \end{aligned}$$

حيث  $x = \frac{BH}{kT}$  إذا كانت  $x$  صغيرة فإن  $\tanh x$  تساوي تقريبا  $x$

ويكون  $M = n B^2 H / kT$  وهذا هو قانون كوري للمجالات المغناطيسية الضعيفة وفي درجات الحرارة العالية

أما إذا كانت  $x$  كبيرة فإن  $\tanh x$  تساوي تقريبا واحد ويصبح  $M = B \cdot n$