الباب الرابع

إحصاء ماكسويل وبولتزمان

Maxwell - Boltzmann statistics

فراغ الطور : phase space

اعتبر غازاً أحادى الذرة . كل جزىء من جزيئاته يتعرف تماما إذا عرفت له ستة أبعاد هى:

$$(v_x , v_y , v_z , x,y,x)$$

سبق أن عرفنا فراغ السرعات .Velocity space وهو الذى تكون إحداثياته هى v_x , v_y , v_z لنتخيل الآن فراغا ذا ستة أبعاد تتحدد فيه تماما حالة كل جزىء من جزيئات الغاز .

نقسم هذا الفراغ إلى خلايا cells صغيرة أبعادها dx, dy, dz dv_x , dv_y , dv_z نفرض أن بكل خلية عدد كبيرا من النقط التى تمثل كل منها حالة جزىء.

نفرض أن حجم الخلية هو :

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

كثافة النقط فى فراغ الطور (العدد فى وحدة الحجوم) هو :

$$\rho = \frac{Ni}{H}$$

حيث Ni هو عدد النقط فى الخلية رقم i والكثافة ρ هى دالة للإحداثيات الستة للخلية i وستعطى الميكانيكا الإحصائية شكل هذه الدالة .

الحالة الماكرونية والحالة الميكرونية : Micro - and Macro - states

الحالة الميكرونية لمجموعة من الجزيئات هى التى تتحدد فيها تماما الستة أبعاد لكل جزىء فى المجموعة . بينما الحالة الماكرونية لها هى التى يمكن قياسها فى المعمل .

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

لهذا فإن الأعداد Ni تعرف الحالة الماكرونية للغاز .

مثال : « الكلية بفصولها المختلفة » : يحدد الحالة الماكرونية للطلبه عدد الطلبة على كل صف وليس من هم الطلبة فى كل صف .

من الفروض الأساسية فى الميكانيكا الإحصائية أن جميع الحالات الميكرونية تتساوى فى احتمال حدوثها . « All microstates are equally probable »

الاحتمال الديناميكى الحرارى : Thermo - dynamic probability

يعرف الاحتمال الديناميكى الحراري بأنه عدد الحالات الميكرونية الغير متماثلة التى تعطى حالة ماكرونية معينة .

« Number of micro -states corresponding to a given macro -state » .

مثال :

نفرض أن فراغ الطور قد قسم إلى خليتين فقط (i &j) وأن هناك أربعة نقط a,b, c, d نفرض أن Ni & Nj هو عدد النقط الموجود بكل خلية .

الحالات الماكرونية المحتملة هى :

Ni	4	3	2	1	0
Nj	0	1	2	3	4

وعددها 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 .

الخلية i	bcd	cda	dab	abc	أى أن :
الخلية j	a	b	c	d	$w = 4$

أى أن الاحتمال الديناميكى الحرارى لهذه الحالة الماكرونية هو ٤ ويوجد هذا الاحتمال بحساب عدد التبادل فى النقط فى فراغ الطور التى تعطى نفس الحالة الماكرونية . وعدد هذه التباديل الكلية لعدد N لعدد نقط هو $N!$

ولما كان تغيير ترتيب النقط داخل الخلية لا يغير من حالتها

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

لذلك إذا كان عدد النقط فى الخلية N_i = ٣ فى المثال السابق يكون عدد التباديل المتماثلة هو $N_i!$

ويكون العدد الفعلى للتباديل **غير المتماثلة** والتى تعطى نفس الحالة الماكرونية هى :

$$W = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!\;\ldots\;N_i!}$$

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

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

وبالعودة إلي مثال الخمس حالات ماكرونية السابق يكون الاحتمالات الديناميكية الحرارية هى :

$N_i \quad N_j$

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

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

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

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

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

يوجد هناك **أكبر** احتمال ديناميكى حرارى عند $Ni = 2 ; Nj = 2$ كما يوجد ١٦ حالة ميكرونية لعدد ٥ حالات ماكرونية .

The Partition function Z . دالة التقسيم

فى الحالة العامة : اعتبر حالة غاز عدد جزيئاته N وعدد الجزيئات فى كل خلية من فراغ الطور Ni الاحتمال الديناميكى الحرارى : -

$$W = \frac{N\,!}{\Pi\ Ni}$$

بأخذ اللوغاريتمات :

$$\ln W = \ln N! - \sum \ln (N_i\,!)$$

$$= N \ln N - N - \sum Ni \ln Ni + \sum Ni$$

$$\boxed{\ln W = N \ln N - \sum N_i \ln N_i}$$

يلاحظ أن $\ln \Pi\ N! = \sum \ln N! \quad \& \quad N = \sum N_i$

عند الاتزان تكون حالة الغاز عند أكبر احتمال ديناميكى حرارى .

maximum thermodynamic probability , W^{o}

ولذلك تكون W_{max} & $\ln W_{max}$ أكبر ما يمكن وشرط ذلك رياضيا هو :

$$\delta (\ln W_{max}) = 0$$

$$\therefore \; 0 = \Sigma N_i \; \delta \; (\ln N_i) + \Sigma \ln N_i \, \delta N_i$$

« التفاضل بالنسبة إلى N_i وتفاضل الحد الأول فى معادلة W يساوى صفراً »

ولكن

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

ولأن مجموع الجزيئات ثابت $\therefore \; \Sigma \; \delta \; N_i = 0$

.... (A) $\therefore \quad \Sigma \ln N_i \; \delta \; N_i = 0$

أى أن

$$\ln N_1 \; \delta N_1 + \ln N_2 \; \delta N_2 + ... = 0$$

وبما أن مجموع الجزيئات ثابت

...... (B) $\therefore \quad \Sigma \delta \quad N_i = 0$

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

..... (C) $\therefore \quad \Sigma \, \omega_i \, \delta \quad N_i = 0$

بضرب المعادلة (B) فى $-\ln \propto$ والمعادلة C فى B حيث $\propto$ & β ثوابت

ويجمع المعادلات C, B, A نحصل على :

$$\Sigma (\ln N_i - \ln \propto + \beta \, \omega_i) \, \delta \; N_i = 0$$

وبما أن التغير فى عدد N_i يأتى عن طريق الحركة الجزيئية للغاز والتصادم بين الجزيئآت ، وهذه عمليات عشوائية ، لذلك لا تتوقف قيم δN_i على بعضها بالنسبة للخلايا

المختلفة ، ولذلك يتلاشى معامل δNi فى المعادلة السابقة .

$$\therefore \quad \ln N_i - \ln \propto + \beta \omega_i = 0$$

$$\therefore \quad N_i = \propto \exp(-\beta \omega_i)$$

وبما أن عدد الجزيئات الكلية ثابتة

$$\therefore \quad \Sigma N_i = N = \propto \Sigma (\exp - \beta \omega_i)$$

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

وتتوقف على الثابت β وعلى الطريق التى تتغير بها الطاقة ω_i من خلية إلى أخرى .

$$\therefore \text{الثابت} \quad \frac{N}{Z} = \frac{\text{عدد الجزيئات}}{\text{دالة التقسيم}} = \propto$$

عدد الجزيئات فى كل خلية

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

حيث :

$$Z = \Sigma \exp(-\beta \omega)$$

الإنتروبيا والاحتمال : Entropy and probability

استنتجنا دالة التقسيم Z بفرض وجود اتزان ديناميكى حرارى فى المجموعة ، أى عندما تكون للحالة الماكرونية أكبر احتمال ديناميكى حرارى W_{max} . « هذا الشرط يعطى « $\delta \ln W_{max} = 0$

ومن وجهة نظر الديناميكا الحرارية فحالة الاستقرار هذه لمجموعة مطلقة يصاحبها أكبر إنتروبيا

فالإنتروبيا S فى الديناميكا الحرارية يقابلها فى الميكانيكا الإحصائية الاحتمال الدينامكى الحرارى W ، ويمكن فرض تناسبها على الصورة

$$\boxed{S = k \ln W}$$

وقد وضع التناسب على شكل دالة لوغارتيمية ، وذلك للحصول على إتفاق بين تعاريف

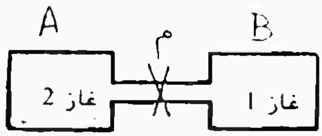
الديناميكا الإحصائية والديناميكا الحرارية .

« سنرى فيما بعد أن ثابت التناسب k هو ثابت بولتزمان »

تفسر الميكانيكا الإحصائية الزيادة المستمرة فى الإنتروبيا حتى تصل إلى قيمة عظمى « القانون الثانى للديناميكا الحرارية » على أساس اتجاه طبيعى لأى مجموعة معزولة لكى تتحول من حالة أقل احتمالا إلى أخرى أكثر احتمالا .

ويستخدم أحيانا مصطلح درجة الفوضى « disorder » وهو عكس درجة الترتيب لتعريف الإنتروبيا .

مثال : حالة غازين B & A فى غرفتين يفصلهما صمام. فى البداية يكون كل غاز فى ناحية . (أنظر الشكل)



شكل (٤-١)

عند فتح الصمام تبدا جزيئات الغازين فى الانتشار وبعد فترة نصل إلى حالة عند ما تكون درجة الترتيب أقل ما يمكن ، والاحتمال الديناميكى الحرارى أكبر ما يمكن وكذلك الإنتروبيا.

إيجاد قيمة دالة التقسيم Z بدلالة دوال الحالة U, S, F فى الديناميكا الحرارية :

سبق أن توصلنا لمعادلة الاحتمال الديناميكى الحرارى W على الصورة

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

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 فى معادلة In W نحصل على :

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

$$\therefore \quad \ln W = N \ln N - \ln N \Sigma N_i + \ln Z \Sigma N_i + \beta \Sigma \omega_i N_i$$

ولكن $\Sigma N_i = N \quad \& \quad \Sigma \omega_i N_i = U$

حيث U هى الطاقة الداخلية الكلية للمجموعة .

$$\because \quad S = k \ln W$$

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

حتى هذه المرحلة لم تظهر درجة الحرارة فى النظرية الإحصائية ، ويمكن إدخالها باستخدام قوانين الديناميكا الحرارية :

$$dQ = dU + dW = TdS$$

$$\therefore dU = TdS - pdV$$

وعند ثبوت الحجم

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

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

بمفاضلة المعادلة (١) بالنسبة إلى U

مع تثبيت الحجم نحصل على :

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

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

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

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

$$\left[\sum \omega_i e^{-\beta\omega_i} = \frac{1}{N}\sum N_i \omega_i e^{-\beta\omega_i} = \frac{U}{N}\sum e^{-\beta\omega_i} = \frac{UZ}{N} .>>\right] \& \left[\sum N_i\omega_i = U ; \sum e^{-\beta\omega_i} = Z\right]$$

وبالتعويض من (4) فى (3) نحصل على :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = k\beta \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

وتنطبق المعادلة (5) التى استنتجت باستخدام الميكانيكا الإحصائية مع المعادلة (٢) التى استنتجت باستخدام الديناميكا الحرارية ، وذلك بوضع

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

أو :

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

وبذلك تكون عدد النقط فى الخلية i فى فرا غ الطور بدلالة درجة الحرارة المطلقة هو :

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

ودالة التقسيم Z

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

والطاقة الداخلية للمجموعة U (وبالتعويض بدلا من N_i بما يساويها)

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

ومن مفاضلة معادلة Z :

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

وبالتعويض فى معادلة U نحصل على :

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

وبالتعويض فى معادلة الإنتروبيا S :

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

وتكون دالة هيلمهولتز $F = U - TS$

$$F = -NkT \ln Z$$

من المعادلات السابقة يتضح أنه إذا ماحسبت قيمة دالة التقسيم Z يمكن تعيين جميع الخواص الديناميكية الحرارية للمجموعة .

مسائل وتمارين علي الباب الرابع

١ – فى تجربة شتيرن وجيرلاخ تترتب العزوم المغناطيسية للذرات أما موازية أو عكس موازية لاتجاه المجال . أوجد باستخدام الميكانيكا الإحصائية العزم المغناطيسى الكلى فى اتجاه المجال :

١ – إذا كان المجال قويا ودرجة الحرارة منخفضة

٢ – إذا كان ضعيفا ودرجة الحرارة مرتفعة .

الحل : نفرض أن B هو العزم المغناطيسى للذرة بالبوهر ماجنتون . الطاقة المغناطيسية للذرة فى اتجاه المجال $w_1 = -BH$ وفى عكس اتجاه المجال $w_2 = +BH$

بما أنه لا يوجد سوى مستويين فقط للطاقة :

∴ دالة التقسيم

$$Z = \sum e^{-\beta \omega i}$$

$$Z = e^{-w_1/kT} + e^{+W_2/kT}$$

$$= e^{-x} + e^{+x}$$

$$x = \frac{BH}{kT}$$

$$\therefore Z = 2 \cosh x$$

عدد الذرات لوحدة الحجوم فى مستويى الطاقة W_1 ، W_2 هما :

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

حيث n هو العدد الكلى للذرات

فى وحدة الحجوم

$$n_2 = n \, . \frac{e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

العزم المغناطيسى الكلى فى اتجاه المجال هو :

$$M = B\,(n_1 - n_2)$$

$$= nB \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = n\,B \tanh x$$

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

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

أما إذا كانت x كبيرة فإن tanh x تساوى تقريبا واحداً ، ويصبح $M = B.n$

٢ - اعـتـبـر فـراغ الطور مـقـسـم إلى ثلاث خـلايا 1, 2, 3 ، وأن $N = 30$ ،

$N_1 = N_2 = N_3 = 10$ ؛ $w_1 = 2J ; w_2 = 4J , w_3 = 6J$

فإذا كانت $\delta N_3 = -2$. فأوجد δN_1 ، δN_2 عند حالة الاستقرار الحرارى .

الحل :

بما أن $\delta U = 0$ & $\delta N = 0$ اذاً $\Sigma \ln N_i \, \delta N_i = 0$

∴ فالحالة مستقره $\Sigma \omega_i N_i \, \delta N_i = 0$

$$\therefore \ln 10 \, \delta N_1 + \ln 10 \, \delta N_2 + \ln 10 \, \delta N_3 = 0$$

$$\therefore \delta N_1 + \delta N_2 + \delta N_3 = 0$$

$$\therefore \delta N_1 + \delta N_2 = 2 \quad \ldots (1)$$

أيضا (2) ..... $2 \, \delta N_1 + 4 \, \delta N_2 + 6 \, \delta N_3 = 0$

وبحل المعادلتين نحصل على :

$$\delta N_2 = 4$$

$$\delta N_1 = -2$$

٣ - أوجد الاحتمال الديناميكى الحرارى لكل من :

أ - التوزيع الأكثر احتمالا .

ب - التوزيع الأقل احتمالاً .

لمجموعة مكونة من 10^6 molecules فى فراغ طور مقسم إلى 5×10^5 cells

خليه علما بأن طاقه الجزىء ω_i واحدة لجميع الخلايا .

٤ – مجموعة من N جسم . فراغ الطور لها مقيم إلى m خلية فإذا كانت طاقة الجسيم واحدة لجميع الخلايا كما أن $N >> m$

أوجد عدد النقط فى كل خلية ، وكذلك الطاقة الداخلية وإنتروبيا المجموعة .