الباب الثامن

الإحصاء التقليدي لماكسويل- بولتزمان

Classical Statistics of Maxwell-Boltzmann

الباب الثامن

الإحصاء التقليدي لماكسويل- بولتزمان

Classical Statistics of Maxwell-Boltzmann

في هذا الباب نستعرض الفروض الأساسية التي بنى عليها ماكسويل- بولتزمان توزيعه الإحصائي التقليدي. والتوزيع الإحصائي ماهو إلا معادلة يعرف بها عدد الجسيمات n_i التي تشغل كل مستوى من مستويات الطاقة ε_i بالنظام مع وجود بعض القيود أو الشروط. وسوف نُوجد من هذا التوزيع جميع دوال الحالة للديناميكا الحرارية. وتظهر أهمية الإحصاء التقليدي لماكسويل- بولتزمان في كثير من التطبيقات النظرية المهمة مثل حساب الخواص الفيزيائية للغاز المثالي. والإحصاء التقليدي ماهو إلا تقريب لإحصاءات متطورة مثل إحصاء بوز- أينشتين أو إحصاء فيرمي- ديراك ولكن عند درجات الحرارة المرتفعة.

I– فرضيات الإحصاء التقليدي لماكسويل- بولتزمان

سوف نفترض نظاماً يحتوي على عدد كبير من الجسيمات:

1- المتطابقة (Identical)

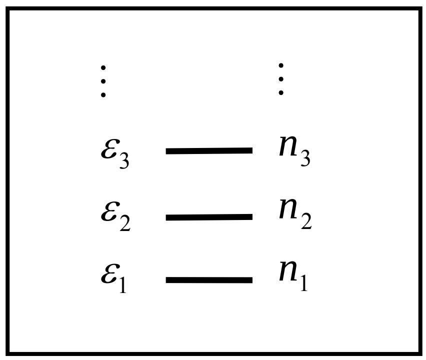
2- والمميزة (Distinguishable)

3- والتي لا ينطبق عليها مبدأ باولي للاستبعاد (Pauli exclusion principle) **.**

الجسيمات المتطابقة تعني أن الجسيمات متطابقة في التركيب والمكونات (كتلة، شحنة،...) والجسيمات المميزة تعني أننا نستطيع أن نميز (أو نعرف الفرق) بين جسيم وآخر بالرغم من تطابقهما. مثال على ذلك نموذج العملة المعدنية حيث ميزنا العملات بالتاريخ أو اللون. بالرغم من عدم منطقية الفرضين السابقين! ولكن نتائج هذا النموذج من البساطة بحيث يستخدم لتوضيح ومناقشة خواص هذا النظام.

Classical Statistics of Maxwell-Boltzmann

سنفترض هنا أن النظام التقليدي، ذو حجم ثابت، (كما بالشكل التالي):



1- يتكون من مستويات للطاقة $(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \cdots)$ حيث $(\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3, \cdots)$

2- وهذه المستويات تتشبع بعدد من الجسيمات $(n_1, n_2, n_3, \cdots)$،

مع التقيد بالشرطين التاليين:

I- العدد الكلي N للجسيمات بالنظام هو عدد ثابت، ويمكن كتابته رياضياً كالتالي:

$$N = \sum_i n_i \ , \tag{1}$$

II- الطاقة الداخلية الكلية U للجسيمات بالنظام كمية ثابتة، وتُعرف رياضيا كالتالي:

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i \tag{2}$$

ونعلم من نظرية الاحتمالات (انظر الملحق C) أن عدد الطرق اللازمة لتوزيع عدد N من الجسيمات المميزة على عدد j من المستويات بحيث يوضع n_1 بالمستوى الأول و n_2 بالمستوى الثاني وهكذا هو:

$$\widetilde{\omega} = \omega\{n_i\} = \frac{N\,!}{\prod_{i=1}^{j} n_i\,!} \tag{3}$$

ووجدنا بالباب السابع أنه عند وصول نظام يتكون من عدد لانهائي من الجسيمات والمستويات إلى حالة الاتزان، نحصل على أعلى توزيع محتمل. هذا التوزيع يحتوي على فئة من الأعداد $\tilde{n}_i$ تجعل

الاحتمال الديناميكي الحراري "$\widetilde{\omega}$" يصل إلى قيمة عظمى. بالتالي فإن قيمة $\widetilde{\omega}$ لن تتأثر بأي تغير طفيف في فئة الأعداد $\{n_i\}$. وهذا يعني أن العلاقة $\delta\widetilde{\omega}=0$ تتحقق تحت التغيير $\tilde{n}_i \rightarrow \tilde{n}_i + \delta n_i$ مع التقيد بالشرطين التاليين، والناتجين من المعادلتين (1) و(2):

$$\delta N = \sum_i \delta n_i = 0 \tag{4}$$

و

$$\delta U = \sum_i \varepsilon_i \delta n_i = 0 \tag{5}$$

وبالإمكان استخدام الشرط المكافئ:

$$\delta \ln \widetilde{\omega} = 0 \tag{6}$$

بدلاً من استخدام $\delta\widetilde{\omega}=0$، وذلك لسببين: الأول هو أن الدالة اللوغارتميه هي دالة مطردة (رتيبة) "Monotonic function"، ومن السهل التعامل معها. والثاني هو أن قيمة $\widetilde{\omega}$ تصل إلى أرقام فلكية ولكن $\ln\widetilde{\omega}$ تأخذ قيما محدودة من السهل التعامل معها حسابياً.

مثال: من المعادلة (3)، واستخدام تقريب استيرلنج $\ln(z\,!) = z\ \ln(z) - z$، اثبت أن:

$$\ln(\widetilde{\omega}) = N\ \ln N - \sum_i n_i\ \ln n_i \tag{7}$$

ومنها اثبت أن:

$$\delta \ln(\widetilde{\omega}) = -\sum_i \ln n_i\ \delta n_i \tag{8}$$

الحل: باستخدام لوغاريتم المعادلة (3) نجد أن:

$$\ln(\widetilde{\omega}) = \ln\left(\frac{N\,!}{\prod_{i=1}^{n} n_i\,!}\right) = \ln(N\,!) - \ln\left(\prod_{i=1}^{n} n_i\,!\right)$$

$$= \ln(N\,!) - \ln\left[n_1! \times n_2! \cdots\cdots \times n_n\,!\right]$$

$$= \ln(N\,!) - \left[\ln(n_1!) + \ln(n_2!) + ...\right] = \ln(N\,!) - \sum_i \ln(n_i\,!)$$

وباستخدام تقريب استيرلنج للمعادلة السابقة نجد أن:

$$\begin{aligned}\ln(\widetilde{\omega}) &= N\ \ln N\ - N\ - \sum_i (n_i\ \ln n_i - n_i) \\ &= N\ \ln N\ - N\ - \sum_i n_i\ \ln n_i - \underbrace{\sum_i n_i}_{N} \\ &= N\ \ln N\ - \sum_i n_i\ \ln n_i \qquad (7a)\end{aligned}$$

وهو المطلوب إثباته أولاً.

بتفاضل المعادلة (7a) بالنسبة إلى n_i نجد:

$$\begin{aligned}\delta \ln(\widetilde{\omega}) &= \delta(N\ \ln N\ ) - \sum_i \ln n_i \delta n_i - \sum_i n_i\ \underbrace{\delta(\ln n_i)}_{\frac{1}{n_i}\delta n_i} \\ &= 0 - \sum_i \ln n_i \delta n_i - \underbrace{\sum_i \delta n_i}_{=0} \\ &= -\sum_i \ln n_i\ \ \delta n_i \qquad (8a)\end{aligned}$$

وهو المطلوب إثباته ثانيةً.

مع ملاحظة أن المعادلة (8a) تعطي التغيـر فـي قيمـة $\ln(\widetilde{\omega})$ مـع التغيـر فـي عـدد الجسيمات δn_i لكل مستوى.

وسؤال يظهر هنا وهو: كيف نحسب التوزيع الإحصائي مع وجود الشرطين (1) و(2) واحتمالية الديناميكا الحرارية (3)؟ دعونا نجيب على هذا السؤال في الحالتين التاليتين.

i– المستويات المنفردة (وحيدة الانتماء)

(Non – Degenerate levels)

نظراً للقيود المطبقة على النظام التقليدي، فإن تغيير n_i لن يصبح مستقلاً. لذلك سوف نستخدم طريقة لاجرانج (أنظر الملحق B)، وذلك بضرب المعادلة (1) بالمعامل α والمعادلة (2) بالمعامل $-\beta$ وجمعهما على المعادلة (8) نجد أن:

$$\delta\left[\ln(\widetilde{\omega})+\alpha\sum_i n_i \;-\beta\sum_i \varepsilon_i \; n_i\right]=0 \qquad (11)$$

حيث α و β تسمى معاملات "لاجرانج"، ولها علاقة بالخواص الفيزيائية للنظام. وبتفاضل المعادلة (11) واستخدام المعادلات (4) و(5) و(8) نصل إلى الصيغة التالية:

$$\sum_i\left[-\ln n_i + \alpha - \beta\varepsilon_i\right]\delta n_i = 0$$

وهي تعبر عن عدد لانهائي من المعادلات. وحيث إن التغير δn_i اختياري ومستقل، ولهذا فبمساواة معاملات δn_i بالصفر نصل إلى أشهر علاقة للتوزيع الإحصائي وهي:

$$\boxed{n_i = e^{\alpha-\beta\varepsilon_i}} \qquad (12)$$

وتسمى المعادلة (12) بالتوزيع الإحصائي التقليدي لماكسويل- بولتزمان. الكمية $e^{-\beta\varepsilon_i}$ تسمى معامل بولتزمان، وهي دالة تعتمد على درجة الحرارة والحجم ولها أهميتها التطبيقية الخاصة بمختلف الفروع العلمية.

ii– المستويات متعددة الانتماء (Degenerate States)

إذا افترضنا أن كل منسوب للطاقة "i" متعدد الانتماء، بحيث إنه يتكون من عدد g_i من مستويات الطاقة، فإن كل جسيم n_i يمكنه أن يستقر في أي مستوى بعدد من الطرق مقدارها $g_i^{n_i}$. ولجميع مناسيب الطاقة نجد أن عدد الطرق تأخذ الصورة النهائية $\prod_{i=1}^{j} g_i^{n_i}$. ومنها نجد أن عدد المستويات المجهرية للجسيمات المميزة تعرف بالمعادلة:

$$\widetilde{\omega}\{n_i\} = N\,!\prod_{i=1}^{j}\frac{g_i^{n_i}}{n_i\,!} \qquad (13)$$

وإذا كانت الجسيمات غير مميزة فإننا يجب أن نقسم على القيمة $N\,!$ لنحصل على:

$$\widetilde{\omega}\{n_i\} = \frac{N\,!}{N\,!}\prod_{i=1}^{j}\frac{g_i^{n_i}}{n_i\,!} = \prod_{i=1}^{j}\frac{g_i^{n_i}}{n_i\,!} \qquad (13a)$$

واجب منزلي:

1- من المعادلة (13) اثبت أن:

$$\ln(\widetilde{\omega}) = \sum_i n_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} + 1 \right)$$

ومنها اثبت أن:

$$\delta \ln(\widetilde{\omega}) = \sum_i \ln \frac{g_i}{n_i} \, \delta n_i \qquad (14)$$

2- باستخدام المعادلات (1) و(2) و(14) ومعاملات "لاجرانج" α وβ اثبت أن التوزيع الإحصائي التقليدي لماكسويل- بولتزمان يأخذ الشكل:

$$\boxed{n_i = g_i e^{\alpha - \beta\varepsilon_i}} \qquad (15)$$

وتطبيقات إحصاء ماكسويل- بولتزمان، خلال معادلتي (12) و (15)، متعددة ومتنوعة، وسوف ندرس لاحقاً هذه التطبيقات من خلال دراستنا بالأبواب التالية.

II– علاقات هامة

i– حساب المعامل e^{α}

يحسب المعامل e^{α} باستخدام المعادلة (15) والشرط الأساسي:

$$N = \sum_i n_i = \sum_i g_i e^{\alpha - \beta\varepsilon_i} = e^{\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

لنجد أن:

$$e^{\alpha}=\frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}=\frac{N}{Z_{\text{sp}}}, \qquad Z_{\text{sp}}=\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

حيث عرفنا الدالة الجديدة Z_{sp} لجسيم مفرد "Single particle". الدالة Z_{sp} تسمى بالإنجليزية "Partition function" بمعنى دالة تجزئ. والدالة مشتقة أصلاً من المصطلح الألماني "Zustandsumme" وتعنى تجميع الحالات (المستويات). لذاك فسوف نستخدم الترجمة الألمانية ونسميها "دالة تجميع المستويات"، أو باختصار دالة تجميع. وسوف نخصص الباب السادس لشرح خصائص الدالة بالتفصيل نظراً لأهميتها في حساب الكميات الفيزيائية.

باستخدام تعريف دالة التجميع فإن توزيع ماكسويل- بولتزمان، المعادلة (15)، يأخذ الشكل:

$$n_i=N\,\frac{e^{-\beta\,\varepsilon_i}}{Z_{\text{sp}}}; \tag{16}$$

أو الصيغة العامة

$$n_i=Ng_i\,\frac{e^{-\beta\,\varepsilon_i}}{Z_{\text{sp}}} \tag{17}$$

ii– تفاضلات مهمة

1-

$$\frac{\partial Z_{\text{sp}}}{\partial\beta}=\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}=-\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

$$\Rightarrow\quad \boxed{\frac{\partial Z_{\text{sp}}}{\partial\beta}=-\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}} \tag{18}$$

2-

$$\left(\frac{\partial Z_{\text{sp}}}{\partial V}\right)_{T,N}=\left(\frac{\partial}{\partial V}\sum_i g_i e^{-\beta\,\varepsilon_i}\right)_{T,N}=-\sum_i \beta g_i e^{-\beta\,\varepsilon_i}\left(\frac{\partial\varepsilon_i}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$\Rightarrow\quad \boxed{\left(\frac{\partial Z_{\text{sp}}}{\partial V}\right)_{T,N}=-\beta\sum_i g_i e^{-\beta\,\varepsilon_i}\left(\frac{\partial\varepsilon_i}{\partial V}\right)_{T,N}} \tag{19}$$

iii– حساب الطاقة المتوسطة

تحسب الطاقة المتوسطة من العلاقة:

$$\bar{E} = \frac{1}{N}\sum_i n_i \varepsilon_i = \frac{1}{Z_{\text{sp}}}\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

$$= -\frac{1}{Z_{\text{sp}}}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} = -\frac{1}{Z_{\text{sp}}}\frac{\partial Z_{\text{sp}}}{\partial\beta}$$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}[\ln(Z_{\text{sp}})]} \qquad (20)$$

وتصبح الطاقة الداخلية الكلية:

$$\Rightarrow \boxed{U = N\ \overline{E} = -N\ \frac{\partial}{\partial\beta}[\ln(Z_{\text{sp}})]} \qquad (21)$$

واجب منزلي:

1- اثبت أن

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z_{\text{sp}}}\frac{\partial^2 Z_{\text{sp}}}{\partial\beta^2}$$

2- اثبت أن مربع الانحراف المعياري يعطى بالعلاقة

$$\sigma^2 = \overline{E^2} - \left(\bar{E}\right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\ln Z_{\text{sp}}$$

---

iv– حساب الضغط المتوسط

يحسب الضغط المتوسط في الديناميكا الحرارية بالعلاقة:

$$\bar{P} = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{S,N}$$
$$= \frac{1}{Z_{\text{sp}}}\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}\left(-\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}\right)_{T,N}$$
$$= \frac{1}{\beta Z_{\text{sp}}}\left(\frac{\partial Z_{\text{sp}}}{\partial V}\right) = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln(Z_{\text{sp}})}{\partial V}\right)_{T,N}$$
$$\Rightarrow \boxed{\bar{P} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln(Z_{\text{sp}})}{\partial V}\right)_{T,N}} \qquad (22)$$

V– حساب الإنتروبي S

من المعادلة (16) واستخدام تقريب استيرلنج نجد أن:

$$\ln(n_i) = \ln N - \ln Z_{\text{sp}} - \beta \varepsilon_i$$

و من المعادلة (7) يحسب الإنتروبي كالتالي:

$$S = k_B \ln(\tilde{\omega}) = k_B \left(N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i\right)$$

ومنها نحصل على:

$$S = k_B\left(N \ln N - \sum_i n_i \underbrace{\ln n_i}_{\ln N - \ln Z_{\text{sp}} - \beta \varepsilon_i}\right)$$
$$= k_B\left(N \ln N - \ln N \underbrace{\sum_i n_i}_{N} + \ln Z_{\text{sp}} \underbrace{\sum_i n_i}_{N} + \beta \underbrace{\sum_i n_i \varepsilon_i}_{U}\right)$$
$$\Rightarrow \boxed{S = k_B N \ln Z_{\text{sp}} + k_B \beta U} \qquad (23)$$

حيث استخدمنا المعادلات (1) و(2).

vi- حساب المعامل β

يحسب المعامل β كالتالي:

1- باستخدام قانون الديناميكا الحرارية $TdS = dU + PdV$ نجد أن:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \qquad \text{(a)}$$

2- ومن تفاضل الإنتروبي بالمعادلة (23) نحصل على:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = k_B N \underbrace{\frac{d \ln Z_{\text{sp}}}{d\beta}}_{-\frac{U}{N}} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_V + k_B \beta + k_B U \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_V$$

$$= k_B \beta \qquad \text{(b)}$$

حيث استخدمنا العلاقة $\frac{d \ln Z_{\text{sp}}}{d\beta} = -\frac{U}{N}$ من المعادلة (21). بمساواة المعادلتين (a) و (b) نحصل على: $\beta = \frac{1}{k_B T}$

واجب منزلي: إذا علمنا أن $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ، اثبت أن

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2},$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta}\frac{\partial}{\partial T} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta}[\ln(Z_{\text{sp}})] = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}[\ln(Z_{\text{sp}})]$$

---

vii− حساب طاقة هلمهولتزالحرة F

تحسب طاقة هلمهولتز الحرة من العلاقة

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ &= U - T\,(k_B N \ln Z_{\rm sp} + k_B \beta U) \\ &= U - N k_B T \ln Z_{\rm sp} - \beta \underbrace{k_B T}_{1/\beta} U \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{F = -N k_B T \ln Z_{\rm sp}} \qquad (24)$$

III − أمثلة محاولة:

1- ذرة يمكن أن تتواجد بمستويين منفصلين بفرق طاقة ε،

أ- احسب الحرارة النوعية لعدد N من هذه الذرات كدالة في درجة الحرارة المطلقة T.

ب- احسب الحرارة النوعية عند النهايات $T \to 0$ و $T \to \infty$.

الحل

أ- بفرض أن عدد الذرات بالمستوى الأول هو n_1 وبالمستوى الثانى هو n_2 ، بحيث إن المجموع الكلي N هو:

$$N = n_1 + n_2$$

وبفرض أن طاقة المستوى الأول صفر فإن طاقة المستوى الثاني تصبح ε. وباستخدام توزيع ماكسويل نجد أن:

$$n_1 = cNe^0 = cN\,,$$

$$n_2 = cNe^{-\beta\varepsilon}$$

وباستخدام الشرط $N = n_1 + n_2$، نحصل على:

$$c = \frac{1}{1 + e^{-\varepsilon/k_B T}}$$

وتصبح الطاقة الكلية:

$$E_{total} = 0 \times E_1 + \varepsilon \times N_2 = \varepsilon \times N_2$$

والحرارة النوعية تصبح:

$$C = \frac{dE_{total}}{dT} = \varepsilon \times \frac{dN_2}{dT} = \frac{N\varepsilon^2}{k_B T^2} \frac{e^{-\varepsilon/k_B T}}{\left(1+e^{-\varepsilon/k_B T}\right)^2}$$

ت- عند النهايات $T \to 0$، نضع $1+e^{-\varepsilon/k_B T} \approx 1$، لنحصل على:

$$C = \frac{N\varepsilon^2}{k_B T^2} e^{-\varepsilon/k_B T}$$

ث- عند النهايات $T \to \infty$، نضع $e^{-\varepsilon/k_B T} \approx 1$، لنحصل على:

$$C = \frac{N\varepsilon^2}{4k_B T^2}$$

2- نظام يتكون من 4000 جسيمة تتوزع على ثلاثة مستويات طاقة $(\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = \varepsilon, \varepsilon_3 = 2\varepsilon)$ حيث ε ثابت وله وحدات الطاقة، و $g_i = g$.

أ- اوجد عدد الجسيمات بكل مستوى للتوزيع الأكثر احتمالاً، مع العلم أن الطاقة الكلية للنظام تساوي 2300ε.

ب- احسب النسبة بين الاحتمالين، لو أخذنا جسيمتين من n_2 وحلت واحدة منهما بالمستوى n_1 وأخرى بالمستوى n_3.

الحل

أ- نعلم أن توزيع ماكسويل يستخدم للتوزيع الأكثر احتمالاً ويتحقق من العلاقة:

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i}$$

$$\Rightarrow n_1 = ge^{-\alpha}, \quad n_2 = ge^{-\alpha-\beta\varepsilon}, \quad n_3 = ge^{-\alpha-2\beta\varepsilon}$$

وللتبسيط نضع $x = e^{-\beta\varepsilon}$ فنجد أن $n_2 = n_1 x$ و $n_3 = n_1 x^2$.

وحيث إن مجموع الجسيمات كمية ثابتة، لذلك نجد:

$$n_1 + n_2 + n_3 = n_1 + n_1 x + n_1 x^2 = 4000,$$

$$\Rightarrow \boxed{n_1\left(1 + x + x^2\right) = 4000} \qquad (a)$$

والطاقة الكلية هي أيضاً كمية ثابتة، لذلك نجد:

$$n_1 \times 0 + n_2 \times \varepsilon + n_3 \times 2\varepsilon = n_1 \times 0 + n_1 x \times \varepsilon + n_1 x^2 \times 2\varepsilon$$
$$= 2300\varepsilon,$$
$$\Rightarrow \quad \boxed{n_1\left(x + 2x^2\right) = 2300} \qquad \text{(b)}$$

وبحذف n_1 **من المعادلتين** (a) **و** (b) **نحصل على المعادلة:**

$$57x^2 + 17x - 23 = 0$$

التي لها الجذران $x = 0.5034$ **و** $x = -0.802$**. وبإهمال القيمة السالبة، لماذا؟ نحصل على:**

$$n_1 = \frac{2300}{0.5034 + 2(0.5034)^2} \approx 2277,$$
$$n_2 = n_1 x = 1146,$$
$$n_3 = n_1 x^2 = 577$$

واحتمالية الديناميكا الحرارية لهذا الترتيب هي:

$$\omega_1 = \widetilde{\omega} = \frac{g^{4000}}{(2277!) \times (1146!) \times (577!)}$$

ب- احتمالية الديناميكا الحرارية عند أخذ جسيمتين من n_2 **ووضع واحدة منها بالمستوى** n_1 **وأخرى بالمستوى** n_3 **هي:**

$$\omega_2 = \frac{g^{4000}}{(2278!) \times (1144!) \times (578!)}$$

والنسبة بين ω_1 **و** ω_2 **هي:**

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = 0.9966$$

من هذا المثال يتضح أن الاحتمالين متساويان تقريباً، وهذا متوقع، حيث إن ω_1 **تعتبر القيمة العليا. ولذلك فإن أي تغيير طفيف في النظام لن يغير في قيمتها حيث إننا بحالة الاتزان، أي التوزيع الأكثر احتمالاً.**

3- نظام مثالي يطبق عليه إحصاء ماكسويل التقليدي ويتكون من جسيمين متطابقين ومميزين في وعاء ذي حجم V. كل جسيم بإمكانه أن يوجد في مستويات لها الطاقة $0, 1\varepsilon, 2\varepsilon$ و الانتماءات $g_1 = 2, g_2 = 1, g_3 = 1,$. احسب:

أ- العدد الكلي للحالات المجهرية

ب- دالة التجميع،

ت- الطاقة المتوسطة.

الحل

سوف نفترض هنا أن الجسيمين المميزين هما (a,b) وبالتالي نستطيع ترتيبهما كالتالي، مع ملاحظة أن المستوى الأول له درجة الانتماء $g_1 = 2$ ،:

Energy(الطاقة)	Microstates (الحالات المجهرية)			
	1	2	3	4
2ε	0	0	0	0
ε	0	0	0	0
0	ab, 0	0, ab	a, b	b, a
$E_0 =$	0	0	0	0

Energy(الطاقة)	Microstates (الحالات المجهرية)			
	5	6	7	8
2ε	0	0	0	0
ε	b	a	b	a
0	a, 0	b, 0	0, a	0, b
$E_1 =$	ε	ε	ε	ε

Energy(الطاقة)	Microstates (الحالات المجهرية)				
	9	10	11	12	13
2ε	b	a	b	a	0
ε	0	0	0	0	ab
0	a, 0	b, 0	0, a	0, b	0, 0
$E_2 =$	2ε	2ε	2ε	2ε	2ε

Energy(الطاقة)	Microstates (الحالات المجهرية)		
	14	15	16
2ε	b	a	ab
ε	a	b	0
0	0 | 0	0 | 0	0 | 0
$E_3 =$	3ε	3ε	$E_4 = 4\varepsilon$

أ- والعدد الكلي للحالات المجهرية في إحصاء ماكسويل يحسب من العلاقة:

العدد الكلي للحالات المجهرية = (عدد مستويات الطاقة) [عدد الجسيمات]

$$\therefore g^N = (2+1+1)^2 = 4^2 = 16 \text{ microstates}$$

ب- دالة التجميع تحسب كالتالي،

$$Z_{MB} = \sum_{i=0} e^{-\beta E_i}$$
$$= 4e^{-\beta E_o} + 4e^{-\beta E_1} + 5e^{-\beta E_2} + 2e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_4}$$
$$= 4 + 4e^{-\beta\varepsilon} + 5e^{-2\beta\varepsilon} + 2e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon}$$

ت- والطاقة المتوسطة هي:

$$\overline{E}_{MB} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}$$
$$= \frac{4\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} + 10\varepsilon e^{-2\beta\varepsilon} + 6\varepsilon e^{-3\beta\varepsilon} + 4\varepsilon e^{-4\beta\varepsilon}}{4 + 4e^{-\beta\varepsilon} + 5e^{-2\beta\varepsilon} + 2e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon}} \to \frac{3}{2}\varepsilon \quad (as\ T \to \infty)$$

تمارين عامة

1- باستخدام دالة التجميع بالشكل:

$$Z_{\text{sp}} = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

تحقق من النتائج التالية:

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

2- نظام يتكون من ثلاثة مستويات للطاقة كالتالي: $\varepsilon_1 = 0$ ، $\varepsilon_2 = 100\, k_B$ ، $\varepsilon_3 = 200\, k_B$ **ولها الانتماءات** $g_1 = 1$ ، $g_2 = 3$ ، $g_3 = 5$ **. احسب الإسكان النسبي**"Relative population" **بين المستويات عند درجة الحرارة** $T = 100$ K**.**

الحل: من المعادلة (15) نجد أن الإسكان النسبي بين المستويات يعطى بالعلاقة:

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{g_j e^{\alpha - \beta \varepsilon_j}}{g_i e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}} = \frac{g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

ومنها نجد

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{3e^{-100\, k_B / 100 k_B}}{1e^{-0}} = 3e^{-1}$$

$$\frac{n_3}{n_1} = \frac{5e^{-200\, k_B / 100 k_B}}{1e^{-0}} = 5e^{-2}$$

$$\frac{n_3}{n_2} = \frac{5e^{-200\, k_B / 100 k_B}}{3e^{-100\, k_B / 100 k_B}} \approx 1.7 e^{-1}$$