

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

جامعة سنار - كلية التربية

قسم الفيزياء والرياضيات

محاضرات في:

الفيزياء الإحصائية

اعداد الأستاذ:

الصديق محمد سليمان

بسم الله الرحمن الرحيم

الفيزياء الإحصائية

الحركة الجزيئية للغازات

تتكون الغازات من جزيئات (ذات حركة مستمرة أو تصادمات) وطاقة حركة الجزيء تعتمد على درجة حرارة الجسم (T) والغاز المثالي ((النقي)) تتحرك جزيئاته باستمرار وتصطدم بجدران الوعاء الذي يحوي الغاز ونفرض أنه تصادم مرن . وإذا كان لدينا وعاء في شكل مكعب (متساوي الأبعاد L) ويحتوي على جزيئات من نفس النوع وعددها N والقوى المؤثرة على الجزيئات مهملة وتصادم الجزيئات مع جدران الوعاء أكثر من تصادمها مع بعضها البعض . ونفرض أن سرعة الجزيء v لها مركبات (v_x, v_y, v_z) والعلاقة التي تربط بينها

$$\frac{1}{N} \sum v^2 = \bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$$

وبما أنه لا يوجد تفضيل بين الاتجاهات فإننا نستنتج

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 \quad \Rightarrow \quad \overline{v^2} = \bar{v}_x^2$$

وإذا كانت كتلة الجزيء المتحرك نحو الجدار (m) فان كمية حركته جيئة وذهابا

$$mv = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

وإذا كان الجزيء يقطع المكعب في زمن قدره L/v حيث أن L طول المكعب ولذلك فان الزمن بين أي اصطدام وآخر $(2L/v)$ ومن هنا فان عدد الاصطدامات في وحدة الزمن هو $(v/2L)$ ولذلك فان التغير في كمية التحرك في وحدة الزمن

$$2mv_x \left(\frac{v_x}{2L} \right)$$

وهو يمثل في نفس الوقت متوسط القوة على الجدار نتيجة اصطدامات الجزيء

$$f = 2mv_x \left(\frac{v_x}{2L} \right) = \left(\frac{mv_x^2}{L} \right)$$

$$F = \sum f = \frac{m}{L} \sum v_x^2 \quad \text{أما القوة الكلية}$$

$$F = \frac{Nm}{L} \left(\frac{1}{N} \right) \sum v_x^2 = \frac{Nm}{L} \overline{v_x^2} \rightarrow (1)$$

وحيث أن الضغط هو القوة الواقعة على وحدة المساحة

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{Nm}{L^3} \overline{v_x^2} \rightarrow (2)$$

ولكن L^3 هو حجم الوعاء لأنه مكعب

$$P = \frac{Nm}{V} \overline{v_x^2} \rightarrow PV = Nm \overline{v_x^2} \rightarrow (3)$$

$$PV = \frac{Nm \bar{v}^2}{3} \rightarrow (4) \leftarrow \bar{v}_x^2 = \frac{\bar{v}^2}{3} \quad \text{وبما أن}$$

وإذا فرضنا أن عدد جزيئات المول الواحد لهذا الغاز N_0 وأن الكتلة الجزيئية الجرامية M

$$Nm = nN_0m = nM \quad \text{فان}$$

(لأن الكتلة بالجرام = عدد المولات مضروبا في الكتلة الجزيئية) وبتعويضها في أربعة نجد

$$PV = \frac{nM \bar{v}^2}{3} \Rightarrow PV = \frac{2}{3} \left(\frac{nM \bar{v}^2}{2} \right) = \frac{2}{3} U \rightarrow (5)$$

حيث $U = 1/2 (nM \bar{v}^2)$ وتمثل الطاقة الداخلية للغاز وتساوي أيضا

$$PV = nRT = \frac{2}{3} U \rightarrow (6)$$

حيث R تمثل ثابت الغازات العام و T درجة الحرارة و n

عدد مولات الغاز والمعادلة (6) تسمى معادلة الغاز المثالي

تعريف:

الغاز المثالي هو الغاز الذي يمكن فيه إهمال قوي التأثير المتبادل بين الجزيئات كما يمكن فيه إهمال حجم الجزيئات بالنسبة للحجم الكلي الذي يشغله الغاز (بحيث يمكن افتراض جزيئات الغاز المثالي عبارة عن نقاط هندسية عديمة الأبعاد)

القانون الأول للديناميكا الحرارية:

ينص على أن الطاقة الكلية لنظام معزول هي كمية ثابتة (ويعتبر أن الحرارة هي شكل من أشكال الطاقة)

ولكي نجد صيغة رياضية للقانون يجب أن نعرف بعض الكميات الفيزيائية Q تمثل كمية الحرارة وتعتبر موجبة إذا انتقلت إلى النظام وسالبة إذا انتقلت منه W الشغل المبذول ويعتبر موجب إذا تم بواسطة النظام وسالب إذا بذل على النظام E الطاقة الكلية وتعتبر موجبة إذا زادت للنظام وسالبة إذا قلت للنظام ورياضيا تكتب في الصورة

$$Q = W + E \rightarrow (1)$$

ولكميات متناهية الصغر تكتب

$$dQ = dW + dE \rightarrow (2)$$

و E تنقسم إلى جزيئين الأول عيني (ماكرو سكوبي) ويعتمد على طاقة الحركة وطاقة الوضع للنظام والثاني مجهري (مايكرو سكوبي) وناتج من الطاقة المخزنة لجزيئات النظام (اهتزازية ودورانية وغيرها) أو ببساطة الطاقة الداخلية ويرمز لها بالرمز U ونكتب

$$E = E_k + E_p + U$$

وفي حالة إهمال الحركة العينية للنظام وأيضا الجاذبية نكتب

$$dQ = dW + dU \rightarrow (3)$$

$$dQ = PdV + dU \rightarrow (4)$$

وبالتالي فإن القانون ينص على أن ((كمية الحرارة المنتقلة للنظام تستخدم لزيادة طاقته الكلية ولبذل شغل لزيادة حجمه))

المحتوى الحراري H ((الانتالبيا)) وتحسب من العلاقة

$$dQ = d(PV) - VdP + dU = d(U + PV) - VdP$$

$$H = U + PV \rightarrow (5)$$

$$dH = dQ + VdP \rightarrow (6)$$

ولو ظل حجم الجسم ثابتا أثناء (خلال) العملية نحد $dQ = dU$ هذا معناه أن الانتالبيا بالنسبة للجسم تساوي التغير في الطاقة

وتستخدم القوانين السابقة لحساب بعض الكميات المعملية مثل

(1) الحرارة النوعية تحت حجم ثابت من المعادلة (4)

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v \rightarrow (7)$$

(2) الحرارة النوعية تحت ضغط ثابت من المعادلة (6)

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p \rightarrow (8)$$

القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

هذا القانون مبني على دراسة الحالات العينية macroscopic لما يجري بالنظام الحراري ونلاحظ دائما أن النظام المعزول closed system يلتبس اتجاه معين نحو حالة الاتزان . اعتبر غازان معزولان كما في الشكل التالي فإذا أزلنا الحاجز فان الغازان ينتشران ليصلا للاتزان حتى يتوزعا بانتظام على الوعاء بأكمله وهذه العملية لها اتجاه واحد من الشكل ج إلي أ والعملية العكسية وهي انفصال الغازان وتجمعهما في وسط أأنا بعد تشتتتهما مرة أخرى لا تحدث أبدا .

--	--

وهنا تظهر صيغ كثيرة للقانون الثاني ولكنها تؤدي نفس الغرض وسنكتفي هنا بالعبارات التالية

(1) تعريف كلازيوس:

لا يمكن أن تنتقل الحرارة ذاتيا من الجسم البارد إلى الجسم الساخن

(2) تعريف كلفن:

لا يمكن أن تتحول الحرارة كليةً إلى شغل في أي عملية دائرية لكن الشغل يمكن أن يتحول كلياً إلى حرارة في العمليات التلقائية

وقد وجد كلازيوس من خلال ملاحظاته العملية لأي عملية حقيقية لنظام متلامس حرارياً مع الوسط المحيط به عند درجة حرارة T . فإن الكمية

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = TdS \rightarrow (1)$$

حيث S تمثل الانتروبيا ((وهي دالة القصور الحراري)) وتكون دائماً موجبة وتكون قريبة جداً من الصفر للعمليات المعكوسة وهي تؤول للصفر في النظام المعزول وقد وجد كلازيوس أن الشرط المحقق لها للنظام المعزول

$$\Delta S \geq 0$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \text{ولتغير كبير جدا}$$

$$dQ = CdT \Rightarrow C = \frac{dQ}{dT}$$

وخلال العمليات الانعكاسية فقط نجد أن التغير في الانتروبيا يتبع للتغير في كمية الحرارة المنتقلة إلى النظام ودرجة حرارته المطلقة ولهذا فإن القانون الأول يؤول إلى

$$dU = TdS - PdV \rightarrow (1)$$

ومنه نحصل على العلاقات التالية

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \& \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad \& \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E$$

ومنها نجد أن **الانتروبيا** تعرف بأنها:

مقياس الحركة العشوائية لجسيمات النظام

ولذلك فإن الحركة العشوائية لجزيئات الغاز تكون كبيرة من عشوائيتها لنفس سائل المادة واكبر منها لصلب نفس المادة وهذا ناتج من مدى ترتيب جزيئات المواد

دوال أخرى للديناميكا الحرارية :

(1) طاقة هلمهولتز (الطاقة الحرة) F: وهي تعرف بالعلاقة التالية

$$dU = TdS - PdV = d(TS) - SdT - PdV$$

$$d(U - TS) = -SdT - PdV$$

$$F = U - TS$$

$$dF = -PdV - SdT \rightarrow (2)$$

ونستنتج من المعادلة الأخيرة

(أ) التغير في طاقة هلمهولتز الحرة تحت درجة حرارة ثابتة تتساوى مع الشغل المبذول على النظام

(ب) في أي عملية قابلة للانعكاس نجد أن $dF = 0$ عند ثبوت درجة الحرارة والضغط

(ج) بالإمكان كتابة الانتروبيا والضغط كالتالي

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

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V \quad \text{وأيضاً نكتب}$$

(2) دالة جيبس **G** الجهد التيرموداينميكي ϕ : يعرف بالعلاقة

$$dF = -PdV - SdT = -d(VP) + VdP - SdT$$

$$d(F + PV) = VdP - SdT$$

$$\phi = F + PV$$

$$d\phi = VdP - SdT \quad \rightarrow \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_p = -S \quad \& \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial P}\right)_T = V$$

$$H = \phi + TS \quad \Rightarrow \quad H = \phi - T\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_p = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\phi}{T}\right)_p$$

ونلاحظ أن التغير في (دالة جيبس) الجهد التيرموداينميكي يتساوى بالصفر عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة مثل ما يحدث في حالات التبخر والانصهار والتسامي

الكميات التيرموديناميكية وعلاقات ماكسويل:

دوال الديناميكا الحرارية السابقة هي دوال مستغلة ولا تعتمد على المسار الذي تم بواسطته التغير . بالتالي فإننا نستطيع أن نطبق شرط التفاضل على المعادلات التالية

$$dU = -PdV + TdS \quad \& \quad dH = VdP + TdS$$

$$dF = -PdV - SdT \quad \& \quad d\phi = VdP - SdT$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_v \rightarrow (1)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s \rightarrow (2) \text{ ومنها نجد}$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial P \partial S} = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_v = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow (3)$$

$$\& \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \rightarrow (4)$$

وهذه تسمى بعلاقات ماكسويل

الكميات التيرموداينميكية المعتمدة على عدد الجسيمات (N):

بالإضافة إلى الانتروبيا والطاقة فإن الكميات التيرموداينميكية (H, ϕ, F) المستنتجة من تعريفاتها مباشرة مع معرفتنا العقلية التامة أن الجسم له درجة حرارة وضغط ثابتين عند الاتزان وبهذه الخصائص يمكن أن نتصور سلوك هذه الكميات المعتمدة على عدد الجسيمات وبتعميم النتائج أعلاه لنظام متعدد الجسيمات (الجزئيات أو المركبات أو العناصر) نجد أن الدوال تأخذ الشكل:

$$dU = -PdV + TdS + \mu dN \quad \& \quad dH = VdP + TdS + \mu dN$$

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN \quad \& \quad d\phi = VdP - SdT + \mu dN$$

حيث μ تمثل الجهد الكيميائي وهذه المعادلات توضح أن الجهد هو كمية تصف كيفية التغير في جهود الديناميكا الحرارية عندما يضاف بعض الجسيمات إلى النظام

القانون الثالث للديناميكا الحرارية:

يحكم القانون الثالث للديناميكا الحرارية تصرف النظم المترنة عندما تقترب درجة حرارتها للصفر المطلق . وسوف ننظر إلى إحدى القوانين وهو ((جميع التفاعلات في النظام، السوائل والأجسام الصلبة، والتي هي في حالة اتزان تحدث بدون تغير في الانتروبي عند اقتراب النظام من الصفر المطلق))

وعلى الرغم من أن القانون وضع للسوائل والأجسام الصلبة إلا أنه يفترض تطبيقه للغازات إذا كانت عند تلك الدرجة.

نموذج العملة والتوزيع الأكثر احتمالا

دع أنه لدينا عملة وأجرينا عليها التجربة في الهواء عدة مرات وعند سقوطها على الأرض أما أن تسقط علي الصورة أو على الكتابة وتكون احتمالية وقوعها على الصورة (H) 50% وعلى الكتابة (T) 50% ونفرض أن احتمالية حصول الحدث صورة لأعلى هو $P(H)$ وتكون احتمالية حصول الحدث كتابة لأعلى هو $P(T)$ ومنها تكون $P(H) + P(T) = 1$

ولذلك فإن $P(H) = P(T) = 1/2$

فإذا كررنا هذه التجربة لعدد من العملات (4) وهي الحالات المجهرية وتتطلب تحديد رقم العملة) عدة مرات (5) وتسمى عدد الحالات العينية وهي الحالات المحتملة ولا تتطلب تحديدا لأي من العملات) ونستخلص منها بعض النتائج والمصطلحات كما في الجدول التالي:

k	الحالات العينية		الحالات المجهرية				a	F
	N	N	العملة 1	العملة 2	العملة 3	العملة 4		
1	4	0	H	H	H	H	1	1/16
2	3	1	H	H	H	T	4	4/16
			H	H	T	H		
			H	T	H	H		
			T	H	H	H		
3	2	2	H	H	T	T	6	6/16
			T	T	H	H		
			H	T	H	T		
			T	H	T	H		
			H	T	T	H		
			T	H	H	T		
4	1	3	H	T	T	T	4	4/16
			T	H	T	T		
			T	T	H	T		
			T	T	T	H		
5	0	4	T	T	T	T	1	1/16

ومن الجدول يمكننا أن نعرف الآتي

الرمز	المعنى
k	تعبر عن ترقيم الحالات العينية
N_{1k}	العدد الكلي لحالات الحصول على الحدث صورة (H) بالمستوى العيني k
N_{2k}	العدد الكلي لحالات الحصول على الحدث كتابة (T) بالمستوى العيني k
ω_k	احتمالية الحالات العينية وتمثل عدد الحالات المجهرية للمستوى العيني k
$\Omega = \sum_{k=1}^5 \omega_k$	العدد الكلي للحالات المجهرية
$P_k = \omega_k / \Omega$	الاحتمالية الحقيقية

ومن الجدول نجد:

$$\Omega = \sum_{k=1}^5 \omega_k = 1 + 4 + 6 + 4 + 1 = 16 \rightarrow (1)$$

ولحساب متوسط (معدل) الحصول على الحدث N نستخدم المعادلة:

$$\bar{N}_j = \frac{\sum_k N_{jk} \omega_k}{\Omega} = \sum_k N_{jk} \frac{\omega_k}{\Omega} = \sum_k N_{jk} P_k \rightarrow (2)$$

نجد أن متوسط الحصول على الحدث صورة (H)

$$\bar{N}_1 = \frac{1}{16} [(4 \times 1) + (3 \times 4) + (2 \times 6) + (1 \times 4) + (0 \times 1)] = 2$$

وبنفس الكيفية يمكننا أن نثبت أن متوسط الحصول على الحدث كتابة T هو $\bar{N}_2 = 2$

$$\bar{N}_1 + \bar{N}_2 = 4$$

وحتى تصبح النتائج منطقية ويعتمد عليها يجب أن نتعامل مع عدد لانهائي من العملات. وبدون جدولة النتائج يمكن أن نحصل علي القيم المتوقعة ومن قوانين التباديل فانه لعدد من العملات المميزة N فان عدد الطرق لاختيار عدد من الصور N وعدد من الكتابة $(N - N_1)$ تعطى بالعلاقة:

$$\omega_k = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \rightarrow (4)$$

ومن الجدول السابق نجد أن أعلى معدل لعدد الحالات المجهرية للتوزيع ω_k أكبر ما يكون تحدث عندما $N = N_1 = N_2 = 2$ وندعوها $\tilde{\omega}$ وتسمى التوزيع الأكثر احتمالا

تمرين : تحقق من حساب الجدول السابق باستخدام المعادلة (4)

مثال (2)

صندوق به أربعة كرات بيضاء W وأربعة كرات حمراء R أريد سحب ثلاث كرات بيضاء وواحدة حمراء كون جدول احتمالات السحب لكل الكرات ثم بين الاحتمالية المطلوبة من الجدول

k	الحالات العينية		الحالات المجهرية				ω_k	P_k
	N	Λ	كره (1)	كره (2)	كره (3)	كره (4)		
1	4	0	W	W	W	W	1	1/16
2	3	1	W	W	W	R	4	4/16
			W	W	R	W		
			W	R	W	W		
			R	W	W	W		
3	2	2	W	W	R	R	6	6/16
			R	R	W	W		
			W	R	W	R		
			R	W	R	W		
			W	R	R	W		
			R	W	W	R		
4	1	3	W	R	R	R	4	4/16
			R	W	R	R		
			R	R	W	R		
			R	R	R	W		
5	0	4	R	R	R	R	1	1/16

وتكون احتمالية الحصول على ثلاث كرات بيضاء وواحدة حمراء

$$P_k = \omega_k / \Omega = 4/16 = 1/4$$

مثال (3): أحسب $\tilde{\omega}$ للقيم 1000 & 8 & 4

الحل باستخدام المعادلة (4)

$$\tilde{\omega}_k = \binom{N}{N/2} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}$$

$$\tilde{\omega} = \frac{4!}{2! 2!} = 6 \quad \& \quad \tilde{\omega} = \frac{8!}{4! 4!} = 70$$

$$\tilde{\omega} = \frac{1000!}{500! 500!} = 10^{300}$$

هنا حسبنا 500! بتقريب استرلينغ كما في القانون

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N$$

ولاستخدام هذا التقريب في حساب القيمة السابقة نأخذ لوغريتم الطرفين

$$\ln \tilde{\omega} = \ln(1000!) - 2 \ln(500!)$$

$$\ln \tilde{\omega} = 1000 \ln(1000) - 1000 - 2[500 \ln(500) - 500]$$

$$= 1000 \ln\left(\frac{1000}{500}\right) = 693$$

$$\ln \tilde{\omega} = \ln e \ln \tilde{\omega} = 0.4343 \times 693 = 300$$

$$\Rightarrow \tilde{\omega} = 10^{300}$$

تقريب استرلينغ:

نحن نعرف رياضيا مضروب الأعداد في الصورة التالية

$$n! = n \times (n - 1) \times \dots \times 3 \times 2 \times 1$$

ومن التعريف السابق نجد

$$(n + 1)! = (n + 1)n! \quad \rightarrow \quad 1! = 0! = 1$$

وبأخذ اللوغريتم للمعادلة (1)

$$\ln n! = \sum_{k=1}^n \ln k$$

ولعدد كبير جدا يمكننا تغيير المجموع إلى تكامل

$$\ln n! = \int_1^n \ln k \, dk \quad \rightarrow \quad \ln n! = [k \ln k - k]_1^n \approx n \ln n - n$$

وتصبح الصيغة التالية هي المعروفة بصيغة استرلينغ

$$\ln n! = n \ln n - n$$

مثال (1)

باستخدام تقريب استرلينغ أحسب مضروب العدد 100

$$\ln n! = n \ln n - n$$

$$\ln 100! = 100 \ln 100 - 100$$

$$\ln 100! = 360.52$$

تمرين

في حالة إلقاء عملة 1000 مرة وحصولنا على النتيجة 400 صورة لأعلى و600 كتابة

لأعلى أثبت أن احتمالية الديناميكا الحرارية 10^{291}

إحصاء ((توزع)) جيبس

لدراسة دالة توزع لجزء (subsystem) وهو جزءا من نظام معزول كبير closed system والنظرية العامة للحل التقريبي لهذه المسألة هو أساسا في تطبيق حالة المايكروكونينيكال micro canonical distribution والتوزيع الجزئي لنظام كبير جدا whole system ولتميز الجزء المدروس أعلاه نعتبره في حالة خمول (سكون) وبهذا يكون النظام مكون من جزأين والجزء الساكن نسميه المتوسط (medium) بالنسبة للجسم الكلي والاحتمالية بالنسبة لل micro canonical

$$\omega_n = constant \int \delta(E_n + \dot{E} - E^\circ) d\Gamma(E) \rightarrow (1)$$

حيث $\Gamma(E)$ تمثل العدد الكمي للحالات الكوانتية وباستخدام تكامل دالة دلتا وتعويض $\dot{E} = E^\circ - E_n$ وباستخدام توزع جاوس

$$\Rightarrow \text{propabelityt } \omega_n = constant e^{S(E^\circ - E_n)}$$

$$F(x, y) = F(x_0, y_0) + \frac{\partial F}{\partial x}(x_0 + \delta x) + \frac{\partial F}{\partial y}(y_0 + \delta y) + \frac{1}{2} \left\{ 2 \frac{\partial^2 F(x_0, y_0)}{\partial x \partial y} \delta x \delta y + \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \delta x^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \delta y^2 \right\} + \dots$$

$$S(E^\circ - E_n) = S_0(E^\circ) - \frac{\partial S(E^\circ)}{\partial E^\circ} + \dots = S_0 - \frac{E_n}{kT} \rightarrow (2)$$

$$\Rightarrow \omega_n = constant e^{S_0 - \frac{E_n}{kT}} = A e^{-\frac{E_n}{kT}} \rightarrow (3)$$

وهي تسمى دالة توزع جيبس أو التوزيع المايكروكونونيكلي

ومن شرط التطبيع يمكن أن نحسب الثابت A

$$\sum \omega_n = 1 \Rightarrow \sum A e^{-\frac{E_n}{kT}} = 1$$

$$A^{-1} = \sum e^{-\frac{E_n}{kT}} = Z \rightarrow (4)$$

والدالة Z تسمى بدالة التجزئة (part ion function)

الطاقة الحرة في إحصاء جيبس:

من صيغة الانتروبيا وتوزع جيبس

$$S = -k \ln \omega_n$$

$$\omega_n = A e^{-\frac{E_n}{kT}} \Rightarrow \ln \omega_n = \ln A + \ln e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

$$\Rightarrow \frac{S}{k} = -\ln \omega_n \Rightarrow \frac{S}{k} = -\left(\ln A + \ln e^{-\frac{E_n}{kT}}\right)$$

$$\ln A = \frac{E_n}{kT} - \frac{S}{k} = \frac{E_n - ST}{kT} = \frac{U - ST}{kT} = \frac{F}{kT} \Rightarrow A = e^{\frac{F}{kT}} \rightarrow (5)$$

$$\ln A = \frac{F}{kT} \Rightarrow kT \ln A = F$$

$$\Rightarrow F = -kT \ln Z = -kT \ln \sum e^{-\frac{E_n}{kT}} \rightarrow (6)$$

$$\omega_n = A e^{-\frac{E_n}{kT}} = e^{\frac{F}{kT}} e^{-\frac{E_n}{kT}} = e^{\frac{F-E_n}{kT}} \Rightarrow (7) \text{ وبتعويض (5) في (3) نجد}$$

إحصاء ((توزع)) جيبس لعدد متغير من الجسيمات:

نحن دائما نفرض أن عدد الجسيمات ثابت في الجسم الكبير ولكن عدد جسيمات الـ subsystems تختلف عن بعضها البعض وعدد الجسيمات N للـ subsystem يتذبذب حول القيمة الوسطي هنا تظهر المشكلة لتوزيع جيبس على العموم للجسم الكبير الذي يملك جسيمات متغيرة . ويمكننا كتابة صيغة للأجسام التي تملك جسيمات متطابقة . أما الجسيمات المتغيرة سنجد دراستها لاحقا

ودالة التوزيع هنا لا تعتمد فقط على طاقة الحالة الكمية لكن أيضا تعتمد على عدد الجسيمات N كما أن الطاقة E_{nN} أيضا تختلف من جسيم لأخر. والاحتمالية الكلية لجسم يحتوي على N ولها n حالة وهذه الاحتمالية تشبه بالضبط الحالة المدروسة في توزيع جيبس في المعادلة (3) فقط الاختلاف في ذلك إن الانتروبي للمتوسط medium ونكتب $E = E_0 - E_{nN}$

حيث $\dot{N} = N_0 - N$ تمثل عدد جسيمات الجسم و N عدد جسيمات النظام المعزول الابتدائي

$$\frac{S}{k} = - \ln \omega_{n,N} \rightarrow (1)$$

$$\omega_{n,N} \propto e^{\frac{S(N-N_0, E-E_0)}{k}}$$

من صيغة توزيع جاوس لدالة في عدة متغيرات نجد

$$S = S_0 + \frac{\partial S}{\partial N_0} (-N) + \frac{\partial S}{\partial E_0} (-E_{n,N}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial N_0^2} (-N)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial E_0^2} (-E)^2 \dots (2)$$

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad \text{ومن المعلوم}$$

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad \& \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}$$

بالتعويض في (2) وبتقريب حدود توزع جاوس إلى ثلاثة حدود نجد

$$\frac{S}{k} = \frac{S_0}{k} + \left(-\frac{\mu}{kT}\right)(-N) + \frac{1}{kT}(-E_{n,N}) = \frac{S_0}{k} + \frac{\mu N - E_{n,N}}{kT} \rightarrow (3)$$

$$\Rightarrow \omega_{n,N} \propto e^{\frac{S_0}{k} + \frac{\mu N - E_{n,N}}{kT}} = e^{\frac{S_0}{k}} e^{\frac{\mu N - E_{n,N}}{kT}}$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN = -SdT - PdV + d(\mu N) - Nd\mu$$

$$d(F - \mu N) = -SdT - PdV - Nd\mu = d\Omega$$

$$\omega_{n,N} \propto e^{\frac{ST}{kT} + \frac{\mu N - E_{n,N}}{kT}} = e^{\frac{-(E_{n,N} - TS - \mu N)}{kT}} = e^{-\frac{\Omega}{kT}}$$

$$F = E - TS \quad \& \quad F - \mu N = \Omega \Rightarrow E - TS - \mu N = \Omega \quad \text{لأن}$$

$$\Rightarrow \omega_{n,N} = A^* e^{-\frac{\Omega}{kT}} \rightarrow (4)$$

$$\Rightarrow \Omega = -kT \ln A^{*-1} + kT \ln \omega_{n,N}$$

$$\sum \omega_{n,N} = 1 \Rightarrow \sum A^* e^{-\frac{\Omega}{kT}} = 1 \Rightarrow \sum e^{-\frac{\Omega}{kT}} = A^{*-1} \quad \text{ومن شرط التطبيع}$$

$$A^{*-1} = \mathcal{Z} \quad \text{وتسمى دالة التجزئية العجوز } grand P.f$$

$$\frac{S}{k} = -\overline{\ln \omega_{n,N}} = -\left\{ \overline{\ln A^*} + \frac{\overline{(\mu N - E_{n,N})}}{kT} \right\}$$

$$\ln A^* = -\frac{S}{k} - \frac{\mu \bar{N} - \bar{E}_{n,N}}{kT} = -\frac{S}{k} - \left(\frac{\mu \bar{N} - U}{kT} \right) = \frac{U - \mu \bar{N} - ST}{kT}$$

$$\Rightarrow \ln A^* = \frac{F - \mu \bar{N}}{kT} = \frac{\Omega}{kT} \Rightarrow A^* = e^{\frac{\Omega}{kT}} \rightarrow (5)$$

$$\Rightarrow -\ln z = \frac{\Omega}{kT} \Rightarrow \Omega = -kT \ln z \rightarrow (6)$$

$$\Rightarrow \ln \sum e^{\frac{-\Omega}{kT}} = \ln A^{*-1} \Rightarrow -\frac{\Omega}{kT} = \ln \sum e^{\frac{\mu N - E}{kT}} \quad \& \quad E = N\epsilon_k$$

$$\Rightarrow \Omega = -kT \ln \sum_N \left(e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}} \right)^N \rightarrow (7)$$

إحصاء ماكسويل – بولتزمان

التوزيع الإحصائي ما هو إلا إحصاء يعرف به عدد الجسيمات n التي تشغل كل مستوي من مستويات الطاقة E بالنظام مع وجود بعض القيود وسوف نحسب من هذا التوزيع جميع دوال الحالة للديناميكا الحرارية وتظهر أهمية الإحصاء التقليدي في كثير من التطبيقات النظرية مثل حساب الخواص الفيزيائية للغاز المثالي وهو تقريب لإحصاءات متطورة مثل إحصاء بوز-اينشتاين أو إحصاء فيرمي-ديراك في درجات الحرارة العالية.

وكما هو معلوم من أهم أهداف دراسة الفيزياء الإحصائية هي دراسة الغاز المثالي فإذا كان التفاعل بين جزيئاته ضعيف جدا إلى حد أن يمكن إهماله. وعند غياب هذه التفاعلات تتمكن ميكانيكا الكم من تحديد مستويات الطاقة E_n للغاز في النظام الكبير جدا (whole) (ونفرض أنه يحتوي على عدد كبير جدا من الجسيمات المتطابقة والتمتيزة عن بعضها البعض ولا تعتمد على مبدأ باولي للطرد) كما يمكن اختصار ذلك في تحديد مستويات الطاقة للجزئي الواحد وهذا المستوى نشير إليه بـ ϵ_k والدليل k يمثل مجموعة الأرقام الكمية التي يعرف بها الجزئي والطاقة الكلية يمكن إيجادها بجمع طاقة الجزئيات المتعددة

ودع n_k أن هو عدد جزئيات الغاز في الحالة الكمية k ولدراسة أو حساب القيمة المتوسطة $\overline{n_k}$ نأخذ على وجه الخصوص $\overline{n_k} \ll 1$

والشرط السابق معناه في الحقيقة لا يوجد أكثر من جزئي واحد لكل حالة كمية في أي لحظة وبالتالي لا نكون أهملنا التفاعلات المباشرة للقوى بل التفاعلات الكوانتية الغير مباشرة أيضا. وبهذا يكون في مقدورنا تطبيق إحصاء جيبس للأجسام المقسمة لأجزاء والتي هي صغيرة نسبيا ((لكنها في نفس الوقت ماكروسكوبية)) بالنسبة للنظام المعزول الكبير جدا whole وتطبيقا لإحصاء جيبس لجزئيات الغاز نرى أن الاحتمالية في الحالات k تتناسب مع $e^{-\epsilon_k/kT}$ ويمكن القول أن

$$\overline{n_k} = a e^{-\epsilon_k/kT} \rightarrow (1)$$

حيث a ثابت ويعطى من شرط التطبيع وهذه المعادلة هي نفسها معادلة احتمالية التوزيع عند جيبس (3) ولكنها هنا لجسيم واحد

$$\sum \overline{n_k} = N \quad \text{و } N \text{ تمثل العدد الكلي لجسيمات الغاز}$$

ودالة التوزيع الموجودة في (1) تسمى Boltzmann distribution

نضع في المعادلة السابقة $E = n_k \epsilon_k$ & $N = n_k$ ثم نضع اللاحقة k ل Ω في الصيغة العامة لتوزيع جيبس لعدد متغير من الجسيمات

$$\omega_{n,N} = e^{\frac{\Omega_k + n_k(\mu - \epsilon_k)}{kT}}$$

وعلى وجه الخصوص $\omega_0 = e^{\frac{\Omega_k}{kT}}$ هي احتمالية عدم وجود جسيمات في الحالة المحددة والحالة المهمة هنا عندما $n_k \ll 1$ واحتمالية التوزيع ω_0 تساوي الواحد وأيضا بالتعويض في الصيغة أعلاه

$$\omega_1 = e^{\frac{(\Omega_k - \mu - \epsilon_k)}{kT}}$$

وهي احتمالية وجود جسيم في الحالة k ونضع $1 = e^{\frac{\Omega_k}{kT}}$ منها نجد

$$\omega_1 = e^{\frac{(\mu - \epsilon_k)}{kT}}$$

والاحتمالية للقيم $n_k > 1$ يجب أن تؤخذ عند zero لنفس التقريبات وأيضا

$$\bar{n}_k = \sum_{n,k} \omega_{nk} n_k = \omega_1 \cdot 1$$

وتكون لدينا صيغة توزيع بولتزمان في الصورة

$$\bar{n}_k = e^{\frac{(\mu - \epsilon_k)}{kT}} \rightarrow (2)$$

حساب الكميات الثيرموداينميكية:

توزع جيبس يلعب الدور الأساسي في الفيزياء الإحصائية وهنا نعطي بعض التعويضات له وهذا التوزع مطبق في نظرية اليوفيل (المدرسة لل subsystem) في الصيغة التالية

$$\ln \omega_n = \alpha + \beta E_n$$

والمعامل b يصبح متساوي لجميع ال subsystem للنظام المعزول المعطى (وهي تناظر معادلة الحالة الكلاسيكية) وأيضا

$$\omega_n = e^{\alpha + \beta E_n}$$

وباستخدام $\beta = -1/kT$ و $\alpha = F/kT$ نجد نفس توزع جيبس الموجود في المعادلة (7)

$$\omega_n = e^{\frac{F - E_n}{kT}}$$

المحسوب بدلالة الطاقة الحرة

ويمكن أن نكتب صيغة توزع بولتزمان (16) $\rightarrow \bar{n}_k = e^{\alpha + \beta E_n}$

$$N = \sum_k n_k = \sum_k e^{\alpha + \beta E_n} \Rightarrow e^{\alpha} = \frac{N}{\sum_k e^{\beta E_n}} = \frac{N}{Z}$$

$$\Rightarrow \bar{n}_k = \frac{N e^{\beta E_n}}{Z}$$

$$\bar{n}_k = \frac{N g_n e^{\beta E_n}}{Z}$$

ونكتبها في الصورة العامة بالضرب في عدد المستويات

وأيضا لدينا علاقة طاقة هلمهولتز (الطاقة الحرة)

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \sum e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

ومنها يمكن حساب بقية الكميات التيرموداينميكية المعتمدة على عدد من الجسيمات N

وذلك بتفاضل علاقات التيرموداينمك بالنسبة لتوزع جيبس

الطاقة المتوسطة :

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \sum_k E_k \bar{n}_k = \frac{1}{N} \sum_k \frac{E_k N g_n e^{\beta E_n}}{Z} = \frac{1}{Z} \sum_k E_k g_n e^{\beta E_n} \rightarrow (1)$$

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \rightarrow (2)$$

الطاقة الداخلية الكلية:

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-k_B T \ln Z}{T} \right) \quad \text{بالنسبة لجسيم وحيد}$$

$$U = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

$$U = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad \rightarrow (18) \quad \text{ولعدد كبير من الجسيمات}$$

لحساب الانتروبيا :

$$U = N K_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[N K_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right] = N K_B \left[T^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \ln Z + 2T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right]$$

$$S = \int \frac{1}{T} dU = \int \frac{1}{T} \left(N K_B \left[T^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \ln Z + 2T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right] \right) dT$$

$$S = N K_B \left(\int T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \ln Z dT + \int 2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z dT \right)$$

$$S = N K_B \left(T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z - \int \frac{\partial}{\partial T} \ln Z dT + 2 \int \frac{\partial}{\partial T} \ln Z dT \right)$$

$$S = N K_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z + N K_B \int \frac{\partial}{\partial T} \ln Z dT = N K_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z + N K_B \ln Z$$

$$S = N \frac{K_B^2 T^2}{K_B T} \frac{\partial}{\partial T} \ln Z + N K_B \ln Z = N \beta K_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z + N K_B \ln Z$$

$$\rightarrow S = \beta K_B U + N K_B \ln Z$$

$$dU = T dS - P dV \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \text{لكن}$$

وتفاضل الانتروبيا مما سبق

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = N k_B \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_V + \beta k_B + U k_B \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = N k_B \left(\frac{-U}{N}\right) \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_V + \beta k_B + U k_B \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_V = \beta k_B$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \beta k_B = \frac{1}{T}$$

طاقة هلمهولتز الحرة لعدد N:

$$F = U - TS = U - T(N k_B \ln Z + \beta k_B U)$$

$$F = U - (N k_B T \ln Z + \beta T k_B U) = -N k_B T \ln Z$$

الجهد الثيرموداينميكي:

$$\phi = F + PV = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -TN k_B \ln Z + V \frac{\partial}{\partial V} (-TN k_B \ln Z)$$

$$\phi = N k_B T \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_{T,N} - \ln Z \right]$$

المحتوى الحراري:

$$H = U + V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -N k_B T \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z + V \frac{\partial}{\partial V} (-TN k_B \ln Z)$$

$$H = N k_B T \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T}\right)_{V,N} + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_{T,N} \right]$$

تقريب الإحصاءات لماكسويل بولتزمان:

يحدث غالبا أن يكون المقدار e كبير جدا بالمقارنة مع الواحد في هذه الحالة تابع التوزيع القيمة:

$$\frac{N(E)}{g(E)} = e^{-\alpha - \beta E_n}$$

وهذا التقريب صحيح فقط عندما يكون عدد الجسيمات (طاقة كل منها E_n) أقل بكثير من عدد الحالات الكمومية المتاحة لهذه الجسيمات أي أن $N(E) \ll g(E)$ وهذا يتفق مع كون الجسيمات بشكل ذرات أو جزيئات

عرفنا في ما سبق أن دالة Z هي تجميع لمعامل بولتزمان وبعد التقريب تكون في الصورة $e^{-\beta E_n}$ لجميع المستويات المميزة للنظام ولها عدة خواص

(1) تعتمد على خواص النظام وتركيبته المجهرية (micro canonical) الإحصائية

(2) تعتمد على درجة حرارة النظام المطلقة من خلال المعامل β

(3) تتناسب مع حجم الغاز وذلك من خلال كثافة المستويات

(4) قيمتها الفلكية تتغير من 1 إلى أرقام فلكية

لحساب كثافة الحالات أو المستويات $g(\epsilon)$

دع أن $g(E)$ هي كثافة الحالات المسموح بها في المدى $E \rightarrow E + dE$ لو كانت $D(E)$ العدد الكلي للحالات المحسوبة سابقا والتي لها طاقة أقل من E

$$D(E) = \int_0^E g(E) dE$$

$$g(E) = \frac{d}{dE} D(E) \quad \rightarrow \text{بعد التفاضل نجد (1)}$$

ومن المعادلة المدروسة في الكم لحساب تعميم الطاقة لجسيم داخل صندوق مكعب

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2} E$$

وهذه تمثل معادلة كرة نصف قطرها

$$r = \left(\frac{2mL^2 E}{\hbar^2\pi^2} \right)^{1/2}$$

$$D(E) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2mL^2 E}{\hbar^2\pi^2} \right)^{3/2} \rightarrow (2) \text{ ونأخذ ثمن حجم الكره}$$

وبما أن الخلية مكعبة (خلية الوحدة) فإن $V = L^3$

$$\rightarrow D(E) = \frac{1}{8} \frac{4\pi L^3 E^{3/2}}{3 \pi^3} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \rightarrow (3)$$

$$g(E) = \frac{d}{dE} D(E) = \frac{d}{dE} \left(\frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \right) = \frac{3}{2} \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

$$\rightarrow g(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \rightarrow (4)$$

لحساب دالة التجزئة:

ومما سبق يمكننا أن نحسب دالة التجزئة للمستويات المتصلة:

بما أن المستويات متقاربة من بعضها البعض (متصلة) يمكننا أن نستبدل المجموع بالتكامل التالي

$$Z = \sum_n g_n e^{-\beta E_n} \rightarrow Z = \int g(E) e^{-\beta E} dE \rightarrow (6)$$

حيث $g(E)$ تمثل كثافة الحالات وتصبح دالة التوزيع بولتزمان للمستويات المتصلة في الصورة

$$f(E) = \frac{N_k}{g_k} = N \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} = \frac{N e^{-\beta E_n}}{\int g(E) e^{-\beta E_n} dE} \rightarrow (7)$$

$$Z = \int g(E) e^{-\beta E_n} dE$$

وبتعويض قيمة كثافة الحالات في المعادلة السابقة نجد

$$Z = \int_0^{\infty} \frac{4\pi V \sqrt{2}}{h^3} (m)^{3/2} E^{1/2} e^{-\beta E_n} dE$$

$$Z = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} E^{1/2} e^{-\beta E_n} dE$$

ولحساب قيمة التكامل من دالة جاما نعوض

$$E = Y K_B T \Rightarrow dE = K_B T dY \quad \& \quad E^{1/2} = (Y K_B T)^{1/2}$$

$$Z = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} (Y K_B T)^{1/2} e^{-Y K_B T} dY$$

$$Z = 2\pi V \left(\frac{2m K_B T}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} (Y)^{1/2} e^{-Y} dY = 2\pi V \left(\frac{2m K_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$Z = V \left(\frac{2\pi m K_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

دالة توزيع السرعات لماكسويل - بولتزمان

نبدأ بدالة التوزيع التقليدية لماكسويل بولتزمان والمعرفة في الصورة

$$f(E_n) = \frac{N_k}{g_k} = N \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_{SP}} = \frac{N}{V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}} e^{-\beta E_n} = \left(\frac{N}{V} \right) \frac{1}{n_Q} e^{-\beta E_n} \rightarrow (1)$$

حيث تعرف n_Q بالتركيز الكمي للغاز ووحدتها m^{-3} مقلوب وحدة الحجم ونجد أن إحصاء ماكسويل بولتزمان (النظام التقليدي) يتحقق مع فرض أن الغاز مخفف الكثافة (أي مثالي) بمعنى أن

$$f(E_n) = \frac{N_k}{g_k} \ll 1 \rightarrow (2)$$

مثال:

لغاز الهليوم تحت الظروف (NTP) نجد الكتلة هي ($m = 6.6 \times 10^{-27} \text{kg}$) وأيضا $n_Q = 7 \times 10^{30} \text{m}^{-3}$

$$\frac{N}{V} = \frac{6.02 \times 10^{26}}{22.4} \cong 3 \times 10^{25} \text{m}^{-3} \quad \& \quad e^{-\beta E_n} = 1 \quad \text{و}$$

$$\frac{N_k}{g_k} \approx \frac{3 \times 10^{25}}{7 \times 10^{30}} = 4 \times 10^{-6} \quad \text{ومن المعطيات السابقة نجد أن}$$

هذه النتيجة تدل على أنه في المتوسط مستويات قليلة من المليون هي المملوءة ولذلك نستطيع أن نتعامل مع غاز الهليوم على أنه غاز مثالي تحت الظروف المعتادة . ولذلك حينما نجد أن ($N_k \ll g_k$) فإننا نكون في مدى النظام التقليدي حيث نعرف أن الغاز المثالي لا تتفاعل جزيئاته مع بعضها البعض

تمرين:

دالة التجزئة لنظام تحقق المعادلة التالية $Z = aVT^4$ حيث a ثابت أحسب S, P, U لهذا النظام

(1) التوزيع الإحصائي لسرعة الجزيئات وحساب السرعة المتوسطة:

سوف نتعامل مع الغازات بالعلاقة السابقة

$$f(E_n) = \frac{N_k}{g_k} = N \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$$

لنعرف بها عدد الجسيمات $dn(E)$ التي لها الطاقة المحددة بين القيمتين $E + dE, E$ والتي تعطى بالعلاقة

$$dn(E) = N(E)dE = f(E)g(E)dE = N \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_{SP}} g(E)dE \rightarrow (3)$$

ومن كثافة الحالات التي درست سابقا ودالة التجزئة للغاز المثالي كما في المعادلات

$$g(E) = \frac{4\pi V \sqrt{2}}{h^3} (m)^{3/2} (E)^{1/2} \quad \& \quad Z = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

نجد أن المعادلة (3) تؤول إلى

$$N(E)dE = \frac{2\pi N}{(\pi k_B T)^{3/2}} (E)^{1/2} e^{-\beta E_n} dE \rightarrow (4)$$

وباستخدام طاقة الحركة ومشتقاتها لجسيم بالشكل

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow dE = m v dv \Rightarrow (E)^{1/2} dE = \frac{1}{\sqrt{2}} m^{3/2} v^2 dv$$

$$\rightarrow (E)^{1/2} dE = \frac{1}{\sqrt{2}} m^{3/2} v^2 dv$$

وذلك بغرض التحويل من توزيع لطاقة الحركة لتوزيع سرعات عند ماكسويل

$$dn = N(v) d^3 v = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\beta m v^2 / 2} d^3 v$$

$$= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\beta m v^2 / 2} dv \rightarrow (5)$$

حيث أن الكمية n تعرف بأنها متوسط عدد الجسيمات التي لها السرعات المحددة بين القيمتين v و $v + dv$ وسوف نستخدم المعادلة (5) لحساب بعض الكميات الفيزيائية للغاز المثالي كما يلي

$$\begin{aligned} v_{av} = \bar{v} &= \frac{1}{N} \int_0^\infty v N(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-\beta m v^2 / 2} dv \\ &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \rightarrow v_{av} = 1.596 \sqrt{\frac{RT}{M}} \rightarrow (6) \end{aligned}$$

حيث $a = \beta m / 2$ و m هي كتلة الجزيء بالكيلو جرام وقيمة التكامل

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \rightarrow \int_0^\infty v^3 e^{-\beta m v^2 / 2} dv = \frac{1}{2a^2}$$

(2) حساب متوسط مربع سرعة الجزيئات

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 N(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-a v^2 / 2} dv \\ \int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx &= \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \rightarrow \int_0^\infty v^4 e^{-a v^2 / 2} dv = \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{5/2}} \\ \overline{v^2} &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{8(a)^{3/2}} = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{M} \rightarrow (7) \end{aligned}$$

(3) حساب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات للجزيئات

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1.732 \sqrt{\frac{RT}{M}} \rightarrow (8)$$

إحصاء فيرمي - ديراك

لو أصبحت درجات الحرارة منخفضة جدا للغاز المثالي (عند كثافة ثابتة) فإن إحصاء بولتزمان تصير غير قابلة للتطبيق ، ولو كان متوسط عدد الحالات المتاحة لعداد الحالات الكمية المتاحة للجسيمات غير قليل . والإحصاء المقصود هنا يرجع إلى نوع الدوال الموجية التي تصف جسيمات الغاز المدروس للنظام الذي يملك عدد N من الجسيمات المتطابقة والدوال إما تكون متماثلة أو غير متماثلة بالرجوع للتبادل بين كل جسيمين من الجسيمات . وإحصاء فيرمي يطبق على الجزئيات (الجسيمات) غير المميزة وتسمى الفيرميونات (الالكترونات والبوزترونات والبروتونات) وهذه الجسيمات لها دوال غير متماثلة وتخضع لمبدأ باولي للطرد لذلك فإنه لا يمكن للجسيم أن يشغل نفس الحالة الكمية (المستوى الكمي) (ذلك مع وجود حركة اللف المغزلي) وهي لها حركة مغزلية أنصاف أعداد صحيحة فردية من القيمة \hbar وتعتبر الفيرميونات مثالية إذا أهملت طاقة التفاعل بينها . لهذا فإن كل مستوى طاقة يجب أن يملأ بجسيم أو أن يصبح فارغا ولإيجاد احتمالية الديناميكا الحرارية لحالة عينية (*micro canonical*) لإحصاء فيرمي - ديراك ويمكننا أن نطبق لمجموعة كل جسيمات الغاز التي تكون في حالة كمية واحدة ونشير مرة أخرى للجهد الثيرموديناميكي في توزيع جيبس لمجموعة هذه الجسيمات بالرمز Ω_k الموجود في المعادلة (6)

$$\Omega_k = -kT \ln \sum_N \left(e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}} \right)^N \rightarrow (1)$$

من إحصاء فيرمي وعلى حسب مبدأ الطرد لبا ولي يجب أن تكون $N=1,0$

$$\Omega_k = -kT \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}} \right) \rightarrow (2)$$

ومتوسط عدد الجسيمات عند فيرمي يحسب:

$$d\Omega_k = -SdT - PdV - Nd\mu$$

$$\rightarrow \bar{n}_k = - \left(\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \right)_{T,V} = kT \left[\frac{e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}}}{kT \left(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}} \right)} \right]$$

بالضرب في النظير الضربي

$$\rightarrow \bar{n}_k = \frac{1}{\left(e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{kT}} + 1\right)} \rightarrow (3)$$

ولذلك إذا أردنا عدد الجسيمات الكلي

$$N = \sum_k \bar{n}_k = \sum_k \left(e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{kT}} + 1\right)^{-1} \rightarrow (4)$$

ولحساب عدد الإلكترونات الحرة على مستوى فيرمي

$$N = \int_0^{E_F} g(E) dE = \int_0^{E_F} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE$$

$$\rightarrow N = \frac{2}{3} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2} \rightarrow (5)$$

$$\rightarrow E_F = \left[\frac{N}{V} 3\pi^2 \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{3/2} \right]^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} K_F^2 \rightarrow (6)$$

$$K_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \quad \text{حيث } K_F \text{ متجه موجة فيرمي}$$

ومنها نجد أن السرعة عند مستوى فيرمي

$$v_F = \frac{\hbar K_F}{m} \rightarrow v_F = \frac{\hbar}{m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}$$

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad \text{و درجة الحرارة على مستوى فيرمي}$$