

الميكانيك الإحصائي

# statistical Mechanics Phys 409

Lecture 4

Dr. Hashim M. Jabbar

## معادلة بولتزمان Equation of Boltzmann

لنفرض ان لدينا نظامان فيزيائيان  $A_1$  ،  $A_2$  في حالة اتزان ومعزولان عن المحيط بهما ( كما في الشكل

$A_1$ $(E_1, N_1, V_1)$	$A_2$ $(E_2, N_2, V_2)$
----------------------------	----------------------------

شكل (3.3) نظامان معزولان وفي حالة اتزان

لنفرض ان عدد الحالات المجهرية لهما  $\Omega_1, \Omega_2$  على الترتيب . واننا جعلنا هذين النظامين في اتصال حراري ، وذلك بجعل الحاجز الأوسط بينهما يسمح بتبادل الطاقة، مما يغير في قيم الطاقة لكل منهما ، بشرط ان يبقى مجموع الطاقة الكلية للنظامين مقدارا ثابتا ، اي

$$E^* = E_1 + E_2 = constant$$

حيث :  $E^* =$  طاقة النظام المركب من النظامين ، اي  $A^* = A_1 + A_2$  . على فرض انه في اية لحظة زمنية ، يكون احتمال تواجد النظام الفرعي  $A_1$  او  $A_2$  في الحالات المجهرية  $\Omega_1, \Omega_2$  على الأرجح متساوي ( فرضية تساوي الاحتمالية المسبقة ) . وعليه ، يكون النظام المركب  $A^*$  متساوي الاحتمال لأن يكون في اي من الحالات المجهرية  $\Omega^*(E_1, E_2)$  .

وكما مر شرحه في نظرية الاحتمالات ، فإن  $\Omega^*(E_1, E_2) = \Omega(E_1) \cdot \Omega(E_2)$

$$= \Omega(E_1) \cdot \Omega(E^* - E_1) = \Omega^*(E^*, E_1)$$

وهذا يعني ان عدد الحالات المجهرية للنظام المركب يتغير مع قيمة  $E_1$  . ولكن السؤال عند اي قيمة للمتغير  $E_1$  يكون النظام المركب  $A^*$  في حالة اتزان ؟

يمكن القول ان هذا يحدث عند قيمة  $E_1$  التي تجعل  $\Omega^*(E^*, E_1)$  اعظم ما يمكن ، كما مر سابقا ، فإن الحالة العيانية للنظام التي لها اكبر عدد من الحالات المجهرية (الأغلب احتمالا) هي التي تمثل حالة الإتزان للنظام .

لنفرض ان  $\bar{E}_1, \bar{E}_2$  يمثلان قيم  $E_1, E_2$  في حالة الإتزان ، على الترتيب . حتى تكون  $\Omega^*$  اعظم ما يمكن ، يجب ان يتحقق الشرط التالي:

$$\left. \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=\bar{E}_1} \Omega_2(\bar{E}_2) + \left. \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=\bar{E}_2} \Omega_1(\bar{E}_1) \cdot \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0$$

بما ان

$$E^* = E_1 + E_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$$

$$\left. \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=\bar{E}_1} \Omega_2(\bar{E}_2) = \left. \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=\bar{E}_2} \Omega_1(\bar{E}_1)$$

بقسمة طرفي المعادلة على  $\Omega(\bar{E}_1) \cdot \Omega(\bar{E}_2)$  ، نحصل على شرط الإتزان للنظام على النحو التالي:

$$\left. \frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=\bar{E}_1} = \left. \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=\bar{E}_2}$$

وعليه ، يمكن ان نعبر عن شرط الإتزان للنظام كما يلي:

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V,E=\bar{E}} = \beta$$

هذا يعني ان تبادل الطاقة بين النظامين يستمر حتى الحصول على القيم الإتزانة لكنتا الطاقتين في النظامين :  $\bar{E}_1, \bar{E}_2$  ، وبعدها يتوقف تبادل الطاقة بين النظامين .

بالرجوع الى قوانين التيرموديناميكا ، تعرف درجة الحرارة لأي نظام بواسطة مفهوم الإنتروبيا على النحو التالي :

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

لذلك تكون القيم  $(\bar{E}_1, \bar{E}_2)$  بحيث تمتلك الأنظمة الفرعية نفس درجة الحرارة ، ان درجة الحرارة المعرفة في المعادلة (3.5) هي بالضبط نفس درجة الحرارة المطلقة في الديناميكا الحرارية . انها ليست معامل يتعلق مع شرط التوازن فحسب ، وانما يتعلق بالإنتروبيا عن طريق هذه المعادلة .  
يمكن ، لإيجاد  $\beta$  كالتالي:

$$\frac{\partial S}{\partial (\ln \Omega)} = \frac{1}{\beta T} = \text{ثابت} = k$$

بتكامل معادلة نحصل على ما يلي:

$$S = k_B \ln \Omega$$

ويعرف الثابت  $k_B$  بثابت بولتزمان ومقداره يساوي  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  ، وتكون قيمة  $\beta$  بدلالة ثابت بولتزمان كالتالي :

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

وتعتبر معادلة المعادلة الأساسية التي تربط بين قوانين الميكانيكا الإحصائية وقوانين التيرموديناميكا

## توزيع بولتزمان Boltzmann Distribution

في عام 1868، وضع بولتزمان قانونا يبين التوزيع الإحصائي للجسيمات في الأنظمة المعزولة وذات التركيب الثابت في حلة التوازن الحراري مع محيط هذا النظام ( اي في حالة نظام موضوع في حمام حراري heat bath ). وفي عام 1902، طور العالم **جوسيه جيبس** Josiah Gibbs هذا القانون الصورة الحالية ، حتى انه يعرف بإسمه احيانا في المراجع العلمية.

لإشتقاق هذا القانون ، نستخدم معادلة بولتزمان (3.7) في حالة الإتزان ، حيث تكون الإنتروپيا المقابلة للحالة الأكثر احتمالا most probable اعظم ما يمكن ( اي عندما تكون  $\Omega_{max}$  ).

اذا كان لدينا  $N$  من الجسيمات المميزة والمستقلة والمتماثلة موزعة على  $r$  من مستويات الطاقة ذات القيم التالية :

$\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{r-1}$  بحيث تكون ارقام اشغال هذه المستويات كالتالي:  $N_0, N_1, \dots, N_{r-1}$  . اذا كانت

الشروط لهذا التوزيع هي :

$$(a) \quad \sum_{i=0}^{r-1} N_i = N = \text{con.}$$

$$(b) \quad \sum_{i=0}^{r-1} N_i \varepsilon_i = E = \text{con.}$$

الشروط لهذا التوزيع هي :

$$(a) \quad \sum_{i=0}^{r-1} N_i = N = \text{con.}$$

$$(b) \quad \sum_{i=0}^{r-1} N_i \varepsilon_i = E = \text{con.}$$

حيث يكون الوزن الإحصائي الأعظم كالتالي:

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{i=0}^{r-1} N_i!} \quad (3.8)$$

مع ملاحظة انه اذا كانت  $\Omega$  عظمى ، فإن  $\ln \Omega$  يكون له قيمة عظمى . بأخذ لوغاريتم الطرفين في معادلة (3.8) ، نحصل على ما يلي:

حيث يكون الوزن الإحصائي الأعظم كالتالي:

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{i=0}^{r-1} N_i!} \quad (3.8)$$

مع ملاحظة انه اذا كانت  $\Omega$  عظمى ، فإن  $\ln \Omega$  يكون له قيمة عظمى . بأخذ لوغاريتم الطرفين في معادلة (3.8) ، نحصل على ما يلي:

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln N! - \ln \prod_{i=0}^{r-1} N_i! \\ &= \ln N! - \sum_{i=0}^{r-1} \ln N_i! \end{aligned}$$

وعليه ، يمكن استخدام تقريب ستيرلنج ( في حالة  $N \gg 1$  ) لنحصل على ما يلي:

$$\ln \Omega = N \ln N - N - \sum_{i=0}^{r-1} (N_i \ln N_i - N_i) = N \ln N - \sum_{i=0}^{r-1} N_i \ln N_i$$

بإستخدام شرط القيمة العظمى للدالة  $\ln \Omega$  على هذه المعادلة ، اي

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} \right)_{N,E} = 0$$

بدلاً من الأشتقاق المباشر لهذه المعادلة ، نلجأ الى اخذ تفاضلة الحدود كالتالي:

$$-\delta(\ln \Omega) = \delta \sum (N_i \ln N_i) = \sum N_i \delta \ln N_i + \sum \ln N_i \delta N_i = 0$$



بما ان ،  $\delta \ln N_i = \frac{\delta N_i}{N_i}$  ، بالتعويض في هذه المعادلة نحصل على ما يلي:

$$-\delta \ln \Omega = \sum_{i=0}^{r-1} \delta N_i + \sum_{i=0}^{r-1} \ln N_i \delta N_i = 0$$

لحل هذه المعادلة ، نستخدم طريقة مضاعفات لاكرانج Lagrange multiplier method المستخدمة في

الميكانيكا الكلاسيكية وتتلخص كالتالي:

نستخدم معادلات الشروط السابقة الذكر في التوزيع ، ونأخذ تفاضلة الحدود ( حيث تفاضلة الثابت تساوي

الصفير) ونضربها بمتغيرات ونبحث عن حل لهذه المتغيرات كالتالي:

$$N = \sum_{i=0}^{r-1} N_i = 0 \rightarrow -\lambda \delta N = -\lambda \sum \delta N_i = 0,$$

$$E = con. \rightarrow \delta E = 0 \rightarrow -\beta \delta E = -\beta \sum \varepsilon_i \delta N_i = 0$$

عند تجميع هذه المعادلات مع معادلة (3.10) نحصل على المعادلة التالية:

$$\sum_{i=0}^{r-1} \delta N_i + \sum_{i=0}^{r-1} \ln N_i \delta N_i + \lambda \sum_{i=0}^{r-1} \delta N_i + \beta \sum_{i=0}^{r-1} \varepsilon_i \delta N_i = 0$$

$$\sum_{i=0}^{r-1} \delta N_i [1 + \ln N_i + \lambda + \beta \varepsilon_i] = 0 \quad (3.10)$$

لتحديد قيم  $\lambda$ ،  $\beta$ ، حيث يمكن اختيار  $\delta N_i$  بشكل مطلق لكي يكون ما بداخل القوس في معادلة (3.10) يساوي الصفر، أي

$$1 + \ln N_i + \lambda + \beta \varepsilon_i = 0$$

أو

$$\ln N_i = -(1 + \lambda) - \beta \varepsilon_i$$

وعليه،

$$N_i = e^{-(\lambda+1)} e^{-\beta \varepsilon_i} = \alpha e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (3.11)$$

تحديد قيمة  $\alpha$

بأخذ التجميع على حدود معادلة (3.11)، نجد ان

$$\sum_{i=0}^{r-1} N_i = \sum_{i=0}^{r-1} \alpha e^{-\beta \varepsilon_i} \Rightarrow N = \alpha \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\alpha = N / \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (3.12)$$

تحديد قيمة  $\beta$  :

حيث ان

$$E = \sum_{i=0}^{r-1} N_i \varepsilon_i \rightarrow \alpha \sum_{i=0}^{r-1} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

بالتعويض بدل قيمة  $\alpha$  في هذه المعادلة ، نجد ما يلي:

$$\begin{aligned} E &= \frac{N \sum_{i=0}^{r-1} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i} \bigg/ \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i} \\ &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i} \end{aligned} \quad (3.13)$$

باستخدام معادلة (3.12) ، فإن معادلة (3.13) تصبح كالتالي:

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\alpha^{-1}) = N \left( \frac{\partial(\ln \alpha)}{\partial \beta} \right) \quad (3.14)$$

بالرجوع الى معادلة بولتزمان وبالتعويض عن قيمة  $\ln \Omega$  ، ومن ثم استخدام تقريب ستيرلنج نحصل على ما يلي:

$$S = k \left[ N \ln N - \sum_{i=0}^{r-1} N_i \ln N_i \right]$$

باستخدام معادلة (3.11) ، نحصل على ما يلي :

$$\begin{aligned} S &= k[N \ln N - \alpha \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i} \ln(\alpha e^{-\beta \varepsilon_i})] \\ &= k[ N \ln N - \alpha \sum_{i=0}^{r-1} e^{-\beta \varepsilon_i} (\ln \alpha - \beta \varepsilon_i) ] \\ &= k[ N \ln N - (\alpha \ln \alpha) \left( \frac{N}{\alpha} \right) + \alpha \beta \sum_{i=0}^{r-1} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} ] \end{aligned}$$

وكما اشرنا سابقا الى تعريف درجة حرارة النظام بدلالة الإنتروبيا (S) ، معادلة (3.5) ، فإن

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{N,V} / \left( \frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

باستخدام معادلتني (3.14 ، 3.15) ، نحصل على ما يلي:

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = k \left[ \beta \frac{\partial E}{\partial \beta} \right]_{N,V} \quad (3.16)$$

وعليه ، نجد ان

$$T = \frac{1}{k\beta} \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT} \quad (3.17)$$

بالتعويض من معادلة (3.17) في معادلة (3.11) ، نجد ان :

$$N_i = \frac{N e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{i=0}^{r-1} e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad (3.18)$$

وهذه المعادلة تعطي توزيع بولتزمان لعدد كبير جدا من الجسيمات ( $N$ ) المميزة على المستويات التي ليس لها انحلال وطاقاتها تساوي  $\varepsilon_i$  .