الفصل الثالث

الإحصاء الكلاسيكي لحالات التوازن

توزيع ماكسويل "Distribution de Maxwell"

كمية الحركة لجزيئات محتوات في وعاء، تعتبر في الإحصاء كمتغير عشوائي مستمر، ولتحديدها يجب معرفة كثافة الاحتمال الموافقة لها $\mathfrak{D}_{\vec{p}}$.

لتكن dP احتمال امتلاك جزيئة معينة لمركبات كمية حركة في المجالات التالية:

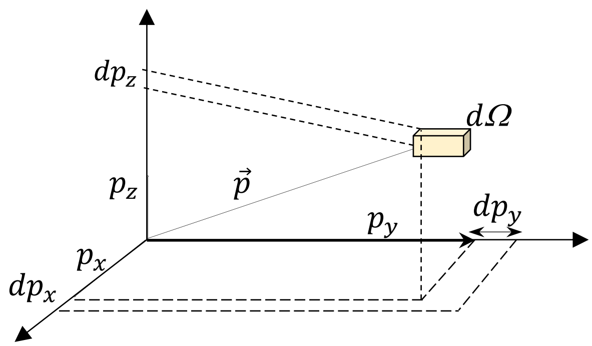
$p_x \longrightarrow p_x + dp_x$

$p_y \longrightarrow p_y + dp_y$

$p_z \longrightarrow p_z + dp_z$

حيث $d\Omega$ عنصر الحجم في فضاء كمية الحركة (فضاء الدفع)

$d\Omega = dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$



$dP_{\vec{p}}$ احتمال امتلاك الجزيئة شعاع كمية حركة (دفع impulsion) $\vec{p}$ و هو يكافئ وقوع نهاية الشعاع $\vec{p}$ داخل الحجم $d\Omega$، و منه

$$dP_{\vec{p}} = \mathfrak{D}_{\vec{p}}\, d\Omega \qquad (1)$$

من أجل تحديد شكل كثافة الاحتمال $\mathfrak{D}_{\vec{p}}$ وضع ماكسويل الفرضيتين التاليتين:

1) كل الاتجاهات في الفضاء متكافئة، بمعنى أن كل اتجاه للدفع له نفس الاحتمال، يعبر هذا على خاصية تماثل المناحي (propriété d'isotropie) لـ $\mathfrak{D}_{\vec{p}}$
2) مركبات الدفع p_x , p_y , p_z مستقلة (Indépendants)

احتمال امتلاك الجزيئة لمركبة دفع p_x في المجال $[p_x, p_x + dp_x]$ كما سبق

$$dP_{p_x} = \mathfrak{D}_{p_x}\, dp_x \qquad (2)$$

حسب الفرضية الأولى "خاصية تماثل المناحي"، امتلاك الجزيئة مركبة p_x أو $-p_x$ يكون له نفس الاحتمال أي $dP_{p_x} = dP_{-p_x}$ وحيث أن

$$dP_{p_x} = \mathfrak{D}_{p_x}\, dp_x \qquad\qquad dP_{-p_x} = \mathfrak{D}_{-p_x}\, dp_x$$

فان

$$\mathfrak{D}_{p_x} = \mathfrak{D}_{-p_x} \qquad (3)$$

إذا $\mathfrak{D}_{p_x}$ هي دالة زوجية وتتعلق بمربع p_x أي أن

$$\mathfrak{D}_{p_x} = \varphi({p_x}^2), \qquad \mathfrak{D}_{p_y} = \varphi\left({p_y}^2\right), \qquad \mathfrak{D}_{p_z} = \varphi({p_z}^2)$$

من خاصية استقلال مركبات الدفع فإن امتلاك الجزيئة لشعاع دفع $\vec{p}$ يعني امتلاك الجزيئة لمركبة دفع p_x ومركبة دفع p_y ومركبة دفع p_z ، ومنه فإن احتمال امتلاك الجزيئة لشعاع دفع $\vec{p}$:

$$dP_{\vec{p}} = dP_{p_x} \cdot dP_{p_y} \cdot dP_{p_z}$$

من (1) و(2)

$$\mathfrak{D}_{\vec{p}}\, d\Omega = \mathfrak{D}_{p_x}\, dp_x \cdot \mathfrak{D}_{p_y} dp_y \cdot \mathfrak{D}_{p_z} dp_z$$

$$\mathfrak{D}_{\vec{p}}\, dp_x dp_y dp_z = \varphi({p_x}^2)\varphi\left({p_y}^2\right)\varphi({p_z}^2) dp_x dp_y dp_z$$

ومنه

$$\mathfrak{D}_{\vec{p}} = \varphi({p_x}^2)\varphi\left({p_y}^2\right)\varphi({p_z}^2)$$

ومن خاصية تماثل المناحي لـ $\mathfrak{D}_{\vec{p}}$ أي $\mathfrak{D}_{\vec{p}} = \mathfrak{D}_{-\vec{p}}$ فإنه يمكننا كتابة

$$\mathfrak{D}_{\vec{p}} = \psi(p^2) = \psi\left({p_x}^2 + {p_y}^2 + {p_z}^2\right) = \varphi({p_x}^2)\varphi\left({p_y}^2\right)\varphi({p_z}^2) \Rightarrow$$

$$ln\, \psi(p^2) = ln\varphi({p_x}^2) + ln\varphi\left({p_y}^2\right) + ln\varphi({p_z}^2)$$

بالاشتقاق بالنسبة لـ p_x نجد:

$$\frac{dln\, \psi}{dp_x} = \frac{dln\varphi({p_x}^2)}{dp_x} + 0 + 0 \qquad (4)$$

$$\psi = \psi\left({p_x}^2 + {p_y}^2 + {p_z}^2\right) = \psi(f), \qquad f = {p_x}^2 + {p_y}^2 + {p_z}^2$$

$$\frac{d\,\psi}{dp_x} = \frac{d\,\psi}{df} \cdot \frac{d\,f}{dp_x} = \psi' \cdot 2p_x$$

وبنفس الطريقة حيث أن

$$\varphi({p_x}^2) = \varphi(g), \qquad g = {p_x}^2$$

$$\frac{d\varphi}{dp_x} = \frac{d\varphi}{dg} \cdot \frac{dg}{dp_x} = \varphi' \cdot 2p_x$$

ومنه

$$\frac{dln\, \psi}{dp_x} = \frac{d\psi /_{dp_x}}{\psi} = \frac{\psi' \cdot 2p_x}{\psi}$$

وبنفس الطريقة

$$\frac{dln\, \varphi}{dp_x} = \frac{\varphi' \cdot 2p_x}{\varphi}$$

من المعدلة (4)

$$\frac{\psi' \cdot 2p_x}{\psi} = \frac{\varphi' \cdot 2p_x}{\varphi} \Rightarrow \frac{\varphi'({p_x}^2)}{\varphi({p_x}^2)} = \frac{\psi'(p^2)}{\psi(p^2)}$$

بنفس الطريقة نتوصل الى

$$\frac{\psi'(p^2)}{\psi(p^2)} = \frac{\varphi'\left({p_y}^2\right)}{\varphi\left({p_y}^2\right)} \quad , \quad \frac{\psi'(p^2)}{\psi(p^2)} = \frac{\varphi'({p_z}^2)}{\varphi({p_z}^2)}$$

وهكذا نجد

$$\frac{\varphi'({p_x}^2)}{\varphi({p_x}^2)} = \frac{\varphi'\left({p_y}^2\right)}{\varphi\left({p_y}^2\right)} = \frac{\varphi'({p_z}^2)}{\varphi({p_z}^2)} \qquad (5)$$

المعادلة (5) لا تقبل حلا الا في الحالة

$$\frac{\varphi'({p_x}^2)}{\varphi({p_x}^2)} = \frac{\varphi'\left({p_y}^2\right)}{\varphi\left({p_y}^2\right)} = \frac{\varphi'({p_z}^2)}{\varphi({p_z}^2)} = C^{ste}$$

نأخذ هذا الثابت يساوي $(-\beta)$

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = -\beta, \quad \frac{\frac{d\varphi}{dg}}{\varphi} = -\beta \quad \Rightarrow \quad \frac{d\varphi}{\varphi} = -\beta dg$$

بالتكامل نجد

$$ln\, \varphi = -\beta g + ln\, c \quad \Rightarrow \quad ln \frac{\varphi}{c} = -\beta g \;\Rightarrow\; \varphi = ce^{-\beta g}$$

$$\varphi({p_x}^2) = ce^{-\beta {p_x}^2}$$

$$\mathfrak{D}_{p_x} = \varphi({p_x}^2) = ce^{-\beta {p_x}^2}, \quad dP_{p_x} = \mathfrak{D}_{p_x}\, dp_x \quad \Rightarrow\ dP_{p_x} = ce^{-\beta {p_x}^2}$$

وبنفس الطريقة

$$dP_{p_y} = ce^{-\beta {p_y}^2} \quad , \quad dP_{p_z} = ce^{-\beta {p_z}^2}$$

وبالتالي

$$dP_{\vec{p}} = c^3 e^{-\beta({p_x}^2+{p_y}^2+{p_z}^2)} dp_x dp_y dp_z$$

$$\boxed{dP_{\vec{p}} = c^3 e^{-\beta p^2} d\Omega}$$

شرط النظم “Condition de normalization”

مجموع كل الاحتمالات المتعلقة بمركبة الدفع p_x يساوي الواحد أي أن

$$\int dP_{p_x} = 1\,, \quad dP_{p_x} = \mathfrak{D}_{p_x}\, dp_x$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{D}_{p_x}\, dp_x = \int_{-\infty}^{+\infty} ce^{-\beta {p_x}^2} dp_x = 1 \quad \Rightarrow \quad c = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta {p_x}^2} dp_x}$$

يجب أن يكون β موجب وإلا فإن $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta {p_x}^2} dp_x$ سيتباعد أي $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta {p_x}^2} dp_x \longrightarrow \infty$ وبالتالي فإن c يكون معدوم ومنه فإن dP_{p_x} سيكون معدوم مهما كانت قيمة المركبة p_x وهذا غير مقبول.

يعتبر التكامل $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta {p_x}^2} dp_x$ حيث β موجب، من التكاملات الشهيرة وقيمته:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta {p_x}^2} dp_x = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

ومنه

$$\boxed{c = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta {p_x}^2} dp_x} = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}}$$

<u>لنبحث الأن عن قيمة β</u>

تتعلق قيمة β بالشروط التي توجد فيها جزيئات الغاز. لنأخذ مثلا غاز مثالي أحادي الذرة، تعطى سعته الحرارية في حجم ثابت (C_V) كما يلي:

$$C_V = \frac{3}{2} nR$$

حيث R الثابت العام للغازات و n عدد المولات.

الطاقة الداخلية للغاز

$$U = \int_0^T C_V dT = \frac{3}{2} nRT \qquad (6)$$

من ناحية أخرى الطاقة الداخلية لغاز مثالي أحادي الذرة هي القيمة المتوسطة للطاقة الحركية لجميع الجزيئات لأن التفاعل البيني بين الجزيئات يمكن اهماله في حالة الغاز المثالي.

الطاقة الحركية لجزيئة معزولة

$$E_c = \frac{p^2}{2m_0}$$

$$< E_c >= \frac{< p^2 >}{2m_0} = \frac{< {p_x}^2 + {p_y}^2 + {p_z}^2 >}{2m_0}$$

$$= \frac{1}{2m_0} [< {p_x}^2 > + < {p_y}^2 > + < {p_z}^2 >$$

بالعودة الى الفصل الأول نعرف كيف نحسب القيمة المتوسطة

$$< {p_x}^2 >= \int_{-\infty}^{+\infty} {p_x}^2 c e^{-\beta {p_x}^2} dp_x = c \frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta^{-3/2} = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta^{-3/2} = \frac{1}{2\beta}$$

بنفس الطريقة

$$< {p_y}^2 > = < {p_z}^2 > = \frac{1}{2\beta}$$

ومنه

$$< {p_x}^2 > = < {p_y}^2 > = < {p_z}^2 >$$

وبالتالي

$$< E_c >= \frac{3}{2m_0} < {p_x}^2 >$$

هذه الطاقة الحركية لجزيئة معزولة واحدة، من أجل الغاز ككل والذي يحتوي $n \cdot N_A$ جزيئة حيث N_A هو عدد أفوجادرو.

$$U = n \cdot N_A \cdot < E_c >= n \cdot N_A \frac{3}{2m_0 2\beta}$$

من المعادلة (6)

$$n \cdot N_A \frac{3}{4m_0\beta} = \frac{3}{2} nRT \quad \Rightarrow \quad \frac{N_A}{2m_0\beta} = RT$$

وهكذا نتحصل على قيمة β

$$\beta = \frac{N_A}{2m_0 RT} \ , \qquad k = \frac{R}{N_A} \ ; \qquad \beta = \frac{1}{2m_0 kT}$$

حيث $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \ J/K$ ثابت بولتزمان

وفي النهاية نتحصل على احتمال امتلاك الجزيئة لمركبة دفع

$$dP_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} e^{-{p_x}^2/2m_0 kT} \ dp_x$$

$$dP_{p_y} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} e^{-{p_y}^2/2m_0 kT} \ dp_y$$

$$dP_{p_z} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} e^{-{p_z}^2/2m_0 kT} \ dp_z$$

تـــــوزيع الـــــــــسرع " Distribution en vitesses "

نحتاج في التطبيقات لحساب احتمال امتلاك الجزيئة لقيمة ما للسرعة أو لقيمة متوسطة لمقدار ما يتعلق بالسرعة

$$dP_{v_x} = \mathfrak{D}_{v_x}\, dv_x$$

حيث تمثل $\mathfrak{D}_{v_x}$ كثافة احتمال امتلاك الجزيئة لمركبة سرعة في المجال $[v_x, v_x + dv_x]$، وحيث أن

$$dP_{v_x} = dP_{p_x} \quad \text{فإن} \quad p_x = m_0 v_x\,, \qquad dp_x = m_0 dv_x$$

$$dP_{v_x} = dP_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} e^{-{p_x}^2/2m_0 kT}\, dp_x$$

$$dP_{v_x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} e^{-m_0\, {v_x}^2/2kT} \cdot m_0 dv_x$$

$$\boxed{dP_{v_x} = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} e^{-m_0\, {v_x}^2/2kT}\, dv_x = \mathfrak{D}_{v_x}\, dv_x}$$

وبنفس الطريقة

$$dP_{v_y} = \mathfrak{D}_{v_y}\, dv_y = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} e^{-m_0\, {v_y}^2/2kT}\, dv_y$$

$$dP_{v_z} = \mathfrak{D}_{v_z}\, dv_z = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} e^{-m_0\, {v_z}^2/2kT}\, dv_z$$

احتمال امتلاك الجزيئة لشعاع سرعة $\vec{v}$ هو

$$dP_{\vec{v}} = dP_{v_x} \cdot dP_{v_y} \cdot dP_{v_z}$$

$$dP_{\vec{v}} = \mathfrak{D}_{v_x}\, dv_x \cdot \mathfrak{D}_{v_y}\, dv_y \cdot \mathfrak{D}_{v_z}\, dv_z$$

$$dP_{\vec{v}} = \mathfrak{D}_{\vec{v}}\, dv_x dv_y dv_z = \mathfrak{D}_{v_x} \cdot \mathfrak{D}_{v_y} \cdot \mathfrak{D}_{v_z}\, dv_x dv_y dv_z$$

$$\mathfrak{D}_{\vec{v}}\, dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m_0\,({v_x}^2 + {v_y}^2 + {v_z}^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z$$

$$\boxed{\mathfrak{D}_{\vec{v}} = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m_0 v^2/2kT}}$$