

1.1 Introduction

Maxwell–Boltzmann statistics grew out of the Maxwell–Boltzmann distribution, most likely as a distillation of the underlying technique. The distribution was first derived by Maxwell in 1860 on heuristic grounds. Boltzmann later, in the 1870s, carried out significant investigations into the physical origins of this distribution. The distribution can be derived on the ground that it maximizes the entropy of the system.

Maxwell–Boltzmann statistics is used to derive the Maxwell–Boltzmann distribution of an ideal gas. However, it can also be used to extend that distribution to particles with a different energy–momentum relation, such as relativistic particles, and to other than three-dimensional spaces.

1.2 Probability function

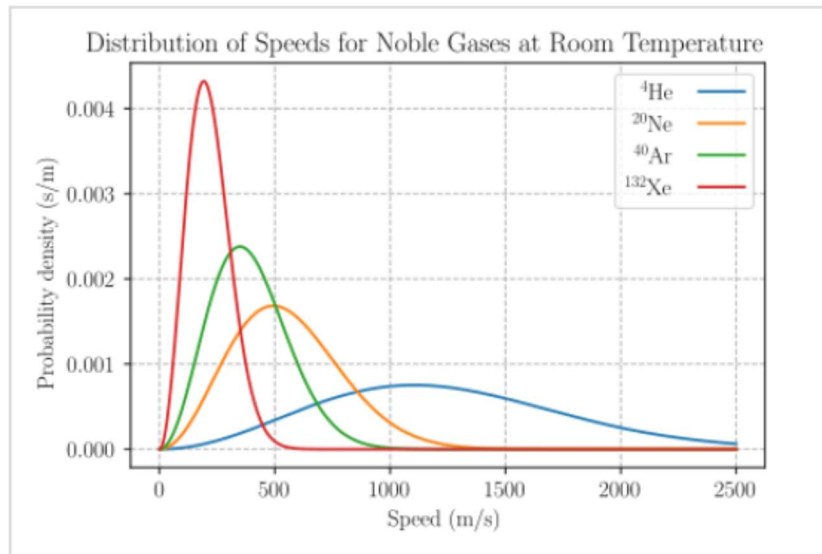
For a system containing a large number of identical non-interacting, non-relativistic classical particles in thermodynamic equilibrium, the fraction of the particles within an infinitesimal element of the three-dimensional velocity space d^3v , centered on a velocity vector of magnitude v , is given by

$$f(v) d^3v = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d^3v,$$

Where m is the particle mass, k is the Boltzmann constant, T is thermodynamic temperature and $f(v)$ is a probability distribution function, properly normalized so that over all velocities is unity

The Maxwellian distribution function for particles moving in only one direction, if this direction is x , is

$$f(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x,$$

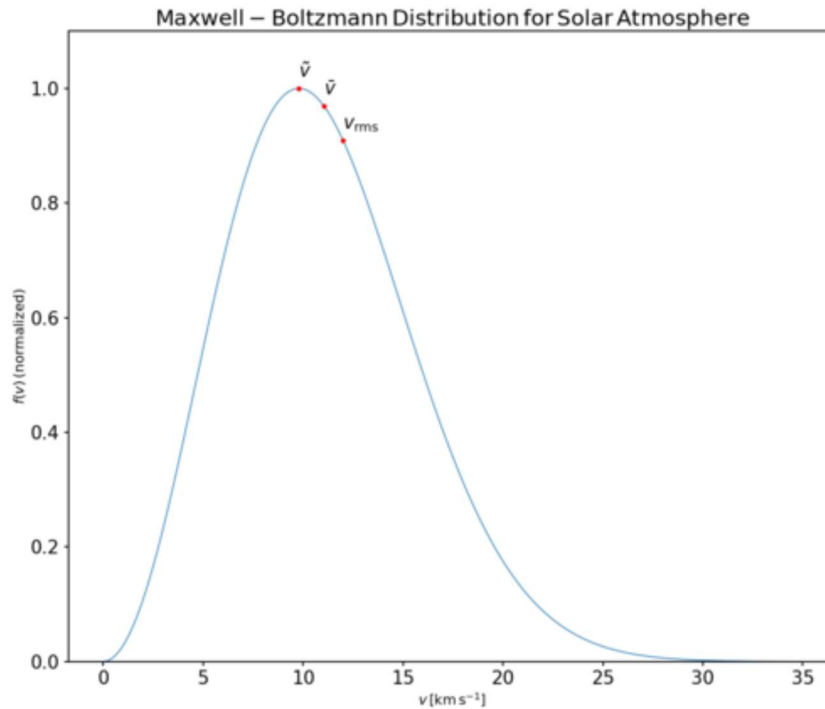


The speed probability density functions of the speeds of a few noble gases at a temperature of 298.15 K (25 °C). The y -axis is in s/m so that the area under any section of the curve (which represents the probability of the speed being in that range) is dimensionless.

1.3 Typical speeds

The mean speed $\langle v \rangle$, most probable speed (mode) v_p , and root-mean-square speed $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$, can be obtained from properties of the Maxwell distribution. This works well for nearly ideal, monatomic gases like helium, but also for molecular gases like diatomic oxygen. This is because despite the larger heat capacity (larger

internal energy at the same temperature) due to their larger number of degrees of freedom, their translational kinetic energy (and thus their speed) is unchanged



- The most probable speed, v_p , is the speed most likely to be possessed by any molecule (of the same mass m) in the system and corresponds to the maximum value or the mode of $f(v)$. To find it, we calculate the derivative $\frac{df}{dv}$, set it to zero and solve for v :

$$\frac{df(v)}{dv} = -8\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{\frac{3}{2}} v \left[\frac{mv^2}{2kT} - 1 \right] \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = 0$$

with the solution:

$$\frac{mv_p^2}{2kT} = 1; \quad v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

where:

- R is the gas constant;

- M is molar mass of the substance, and thus may be calculated as a product of particle mass, m , and Avogadro constant, N_A : $M = mN_A$.

For diatomic nitrogen (N_2 , the primary component of air)^[8] at room temperature (300 K), this gives

$$v_p \approx \sqrt{\frac{2 \cdot 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{0.028 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} \approx 422 \text{ m/s.}$$

The mean speed is the expected value of the speed distribution, setting $b = \frac{1}{2a^2} = \frac{m}{2kT}$:

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \int_0^{\infty} v f(v) dv \\ &= 4\pi \left[\frac{b}{\pi} \right]^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-bv^2} dv \\ &= 4\pi \left[\frac{b}{\pi} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2b^2} = \sqrt{\frac{4}{\pi b}} \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_p \end{aligned}$$

root-mean-square speed $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$,

$$\begin{aligned} v_{\text{rms}} &= \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left[\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[4\pi \left(\frac{b}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-bv^2} dv \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[4\pi \left(\frac{b}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{b^5} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3}{2b}} \\ &= \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_p \end{aligned}$$

In summary, the typical speeds are related as follows:

$$v_p \approx 88.6\% \langle v \rangle < \langle v \rangle < 108.5\% \langle v \rangle \approx v_{\text{rms}}.$$

In n -dimensional space, Maxwell–Boltzmann distribution becomes

$$f(v) d^n v = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{\frac{n}{2}} \exp\left(-\frac{m|v|^2}{2kT}\right) d^n v$$

Speed distribution becomes:

$$f(v) dv = \text{const.} \times \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \times v^{n-1} dv$$

The following integral result is useful:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} v^a \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv &= \left[\frac{2kT}{m} \right]^{\frac{a+1}{2}} \int_0^{+\infty} e^{-x} x^{a/2} dx^{1/2} \\ &= \left[\frac{2kT}{m} \right]^{\frac{a+1}{2}} \int_0^{+\infty} e^{-x} x^{a/2} \frac{x^{-1/2}}{2} dx \\ &= \left[\frac{2kT}{m} \right]^{\frac{a+1}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{a+1}{2}\right)}{2} \end{aligned}$$

where $\Gamma(z)$ is the Gamma function. This result can be used to calculate the moments of speed distribution function:

$$\begin{aligned}\langle v \rangle &= \frac{\int_0^{+\infty} v \cdot v^{n-1} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv}{\int_0^{+\infty} v^{n-1} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv} \\ &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}\end{aligned}$$

which is the mean speed itself $v_{\text{avg}} = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}$.

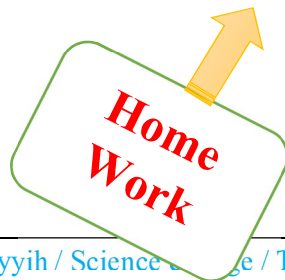
$$\begin{aligned}\langle v^2 \rangle &= \frac{\int_0^{+\infty} v^2 \cdot v^{n-1} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv}{\int_0^{+\infty} v^{n-1} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv} \\ &= \left[\frac{2kT}{m}\right] \frac{\Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \\ &= \left[\frac{2kT}{m}\right] \frac{n}{2} = \frac{nkT}{m}\end{aligned}$$

which gives root-mean-square speed $v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{nkT}{m}}$.

The derivative of speed distribution function:

$$\frac{df(v)}{dv} = \text{const.} \times \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \left[-\frac{mv}{kT}v^{n-1} + (n-1)v^{n-2}\right] = 0$$

This yields the most probable speed (mode) $v_p = \sqrt{\frac{(n-1)kT}{m}}$.



A الإحصائيات الكلاسيكية – (إحصائيات ماكسويل وبولتزمان)

لأجل أن نرسم صورة موحدة للإحصائيات الثلاث . إحصائيات ماكسويل وبولتزمان وإحصائيات بوز وإنشتاين وإحصائيات فيرمي ديراك نستعمل في إحصائيات ماكسويل – بولتزمان فكرة مستوى الطاقة والذي يستعمل عادة في الميكانيك الكمي فقط إذ كما نعرف أن دالة الطاقة في الفيزياء الكلاسيكية هي دالة متصلة . ومعنى ذلك أن للجسم امتلاك أى قيمة طاقة ضمن المدى في الطاقة المسموح بها وهذا يصح كذلك للمقادير الفيزيائية الأخرى كالسرعة والزخم وغيرها ، أما في الميكانيك الكمي فإن هذه المقادير تكون ذات قيم محددة حيث هنالك قيم مسموح بها وقيم غير مسموح بها ولأجل توحيد الأسلوب الرياضي في الإحصائيات الثلاث ، نقطع طيف الطاقة المتصلة في الفيزياء الكلاسيكية إلى شرائح تسمى كل شريحة بشريحة طاقة ، وواضح أن عدد هذه الشرائح سيكون كبيرا جدا ، بمعنى آخر ، يمكننا التصور بأننا نصل إلى الإحصائيات الكلاسيكية ابتداء من النظرة الكمية باعتبار أن الفواصل بين شرائح الطاقة تقرب من الصفر في الغاية أو باعتبار الإحصائيات الكلاسيكية الغاية التي تصل إليها الإحصائيات الكمية . إن النموذج الذي سنستخرج معادلات التوزيع الإحصائي الكلاسيكي له هو لغاز مثالي حيث لا قوى تفاعل بين مكوناته وسيتم ذلك بتعيين حالة الاحتمال القصوى للنظام الكلاسيكي .

3-1 التوزيع على شرائح الطاقة

إن حالة أو وضعية النظام يمكن وصفها في لحظة زمنية معينة بتعيين موقع وزخم كل وحدة من وحدات النظام ويمكن وصف حالة النظام كذلك من معرفة تفاصيل توزيع الوحدات على الطاقات المتوفرة أي بتحديد طاقة كل وحدة من وحدات النظام وكما يلي :

E_1 بطاقة	1	وحدة رقم
E_2 بطاقة	2	وحدة رقم
E_3 بطاقة	3	وحدة رقم
E_4 بطاقة	4	وحدة رقم
بطاقة :	:	وحدة رقم
E_i بطاقة	i	وحدة رقم
:	:	:
E_N بطاقة	N	وحدة رقم

ومجموع طاقة كافة الوحدات تمثل طاقة النظام الكلية أي :

$$\sum E_i = E_{tot}$$

ويمكن توزيع الوحدات على الطاقات كذلك بطريقة أخرى أقل تفصيلاً وذلك بتحديد عدد الوحدات التي تمتلك طاقة تقع قيمتها ضمن مدى من الطاقة E إلى الطاقة

$E + dE$ وواضح أن توزيع مثل هذا هو أفضل في الحسابات الإحصائية من التوزيع الأول ولازال يعطي كافة المعلومات المطلوبة حول حالة أو وضعية النظام . افرض أن طاقات وحدات النظام يمكن أن تقسم إلى شرائح أو قطع تحوي القطعة أو الشريحة الواحدة المرقمة مثلا s كل مستويات الطاقة في المدى من E_s إلى $E_s + dE_s$ وتكون طاقة وحدة النظام في شريحة الطاقة s هي E_s . إن عدد مستويات الطاقة المتوفرة في شريحة الطاقة الواحدة يسمى وزن تلك الشريحة ونرمز للوزن بالحرف g فيكون وزن شريحة الطاقة المرقمة s هو g_s .

إن توزيع وحدات النظام على شرائح الطاقة المختلفة يحدد بتعيين ما يسمى عدد الأشغال والذي نرمز له بالحرف n ويكون إذا عدد وحدات النظام التي تشغل أو التي تمتلك طاقة E_s هو n_s . إذا توزعت طاقة الوحدات على عدد r من شرائح الطاقة فإن هذا التوزيع يكتب بدلالة عدد الأشغال كما يلي :

r	...	s	...	4	3	2	1	رقم شريحة الطاقة
E_r	...	E_s	...	E_4	E_3	E_2	E_1	طاقة الشريحة
g_r	...	g_s	...	g_4	g_3	g_2	g_1	وزن شريحة الطاقة
n_r	...	n_s	...	n_4	n_3	n_2	n_1	عدد أشغال الشريحة

إن مجموع أعداد الأشغال هو N أي :

$$\sum_{s=1}^r n_s = N$$

وهو العدد الكلي لوحدات النظام ، أما طاقة الوحدات في القطعة المرقمة s فهي $n_s E_s$ ومجموع طاقة النظام هو E_{tot} أي :

$$\sum_{s=1}^{\bar{r}} n_s E_s = E_{tot}$$

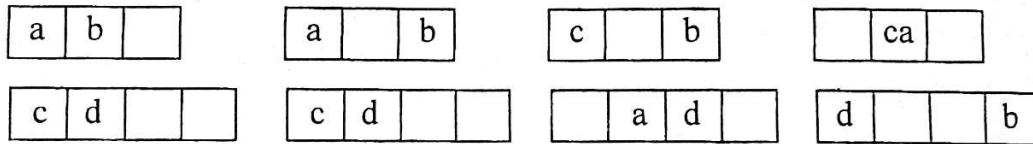
إن التوزيع الذي ورد أعلاه يمثل واحد من توزيعات متعددة محتملة للوحدات على قطع الطاقة المختلفة أو هو واحد من التوزيعات الظاهرية أو العامة للنظام وكل توزيع ظاهري أو عام يتبعه عدد من التوزيعات الدقيقة المختلفة للوحدات على مستويات الطاقة المختلفة لكل شريحة طاقة . في توزيع عام معين يكون ممكنا تبادل موقع وحدتين لهما طاقتين مختلفتين واحدة بدل الأخرى للحصول على توزيع دقيق للوحدات مختلف عن التوزيعات الدقيقة الأخرى دون أن يغير ذلك من التوزيع العام ، ويمكن الحصول كذلك على توزيع دقيق جديد يتبادل موقع وحدتين في مستويين مختلفين في نفس شريحة الطاقة دون تغيير التوزيع العام . ويجدر في هذه النقطة وقبل الدخول في تفاصيل الموضوع أن نذكر القارئ بأننا إذ نتكلم عن التوزيع أي توزيع الوحدات على شرائح الطاقة فإن هذا التوزيع يمكن تصوره كما يلي :

إن الغاز المحصور في حيز معزول بدرجة حرارة معينة ، يمتلك طاقة داخلية بشكل طاقة حركية تملكها ذرات هذا الغاز حيث تحمل الطاقة الكامنة إذا كان الغاز مثالياً وأن طاقة الذرات تتراوح بين أصغر قيمة قد تكون صفراً وبين أعلى قيمة متوفرة فيكون هنالك عدد ضئيل من الوحدات أو الذرات بأدنى طاقة حركية وعدد ضئيل آخر بأعلى طاقة حركية وتوزع طاقة الغالبية العظمى من الذرات بين القيمة الدنيا للطاقة والقيمة الصغرى لما فيكون عدد الذرات التي تملك طاقة حركية قيمتها E_1 مثلاً هو n_1 وعدد الذرات بطاقة E_2 هو n_2 وهكذا .

كمثال على التوزيعات الدقيقة المختلفة لنفس التوزيع العام تأمل الشكل (1-3) حيث يتوزع أربعة وحدات من نظام كلاسيكي (متميزة عن بعضها) a, b, c, d على شريحتين للطاقة ممثلة بصندوقين وزن الشريحة الأولى هو 3 (أي أن عدد الصناديق الصغيرة ضمن الصندوق الأول هو 3) ووزن الشريحة الثانية هو 4 (أربعة صناديق صغيرة ضمن الصندوق الثاني) ويتم التوزيع بحيث توضع وحدتين في الصندوق الأول ووحدتين في الصندوق الثاني (توزيع عام). إذا ما حسبنا كافة احتمالات التوزيع الدقيق (أي طرق التوزيع المختلفة التي يتوزع فيها وحدتين في الصندوق الأول على الغرف الصغيرة ووحدتين في الصندوق الثاني على الغرف الصغيرة) سنرى أن عددها هو 864 طريقة توزيع مختلفة أي أن عدد التوزيعات الدقيقة ضمن التوزيع العام وحدتان في شريحة الطاقة الأولى ووحدتان في شريحة الطاقة الثانية هي بالعدد الذي ذكرناه أعلاه ويجب أن نتذكر هنا أن التوزيعات الدقيقة الجديدة والناجمة عن تبادل وحدتين مع بعضهما هي جديدة فقط لأن الوحدات في مثالنا أعلاه تخضع لمبادئ الميكانيك الكلاسيكي حيث يمكن التمييز بين الوحدات أما لو كانت الوحدات تخضع لمبادئ الميكانيك الكمي حيث لا تمتاز الوحدات عن بعضها فإن مبادلة وحدتين مع بعضهما لا يؤدي إلى توزيع دقيق جديد. إن عدد التوزيعات الدقيقة المختلفة ضمن توزيع عام معين يسمى وزن ذلك التوزيع العام فالعدد 864 إذاً هو وزن التوزيع العام الذي فيه وضعت وحدتان في شريحة الطاقة الأولى ووحدتان في شريحة الطاقة الثانية أما إذا غيرنا التوزيع العام بحيث نضع وحدة واحدة مثلاً في الشريحة الأولى وثلاث وحدات في الشريحة الثانية فسنحصل على عدد من التوزيعات الدقيقة يختلف عن العدد 864 وفي هذه الحالة سيكون أصغر من هذا الرقم أي أن وزن التوزيع العام الجديد يكون أصغر من وزن التوزيع العام الأول. وفي هذا المجال نؤكد على حدى الفرضيات الأساسية في الفيزياء الإحصائية والتي تنص على ما يلي "أن التوزيعات

الدقيقة المختلفة لنفس التوزيع العام متساوية الاحتمال جميعاً" وبدلالة فضاء الطور ، يمكننا أن نعبر عن هذه الفرضية كما يلي :-

إذا كانت حالة النظام ممثلة بنقطة في فضاء Γ_{6N} والتي تحدد بعدد $6N$ من الإحداثيات ، فإن احتمال إيجاد هذه النقطة ضمن حجم معين في فضاء الطور هو نفس احتمال إيجاد النقطة في كافة الحجوم المساوية له . إن عدد التوزيعات المختلفة لوحدة النظام n على مستويات الطاقة في شريحة الطاقة والتي عددها g هي " g ففي شكل (1-3) أعلاه يكون عدد طرق توزيع وحدتين على مستويات الطاقة الثلاثة في قطعة الطاقة الأولى هو 3^2 أي 9 طرق مختلفة ... الخ .



شكل (1-3) بعض التوزيعات الدقيقة ضمن التوزيع العام الذي توزعت به وحدتين من أربعة وحدات هي a b c d في شريحة الطاقة الأولى بوزن 3 ووحدتين في شريحة الطاقة الثانية بوزن 4 . عدد التوزيعات المختلفة (وزن التوزيع العلم) الدقيقة للتوزيع العام أعلاه هو 864 .

2-3 أوزان التوزيعات العامة

كما ذكرنا أعلاه فإن التوزيعات العامة لوحدة النظام على مختلف شرائح الطاقة ليست جميعاً متساوية الاحتمال ، فهناك توزيع عام قليل الاحتمال وغيره كبير الاحتمال ولهذا السبب نعرف وزناً للتوزيع العام نسميه W وهذا الوزن يمثل عدد التوزيعات الدقيقة المتميزة لمكونات النظام ضمن التوزيع العام المحدد . إن احتمال إيجاد نظام ما في توزيع عام

$$\frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \times \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} = \frac{N!}{n_1!n_2!(N-n_1-n_2)!} \dots \dots \dots (3-3)$$

فلو توفر ثلاث شرائح للطاقة فقط فإن عدد الوحدات المتبقية هو العدد $n_3 = N - n_1 - n_2$ وبما أن اختيارنا للعدد n_1 و n_2 يقود بالضرورة إلى اختيار العدد n_3 فإن عدد طرق اختيار التوزيع العام بالعدد n_1 و n_2 و n_3 هو من المعادلة (3-3).

$$\frac{N!}{n_1!n_2!n_3!} \dots \dots \dots (3-4)$$

وكتמיד لما ذكرناه أعلاه ، فإن عدد طرق اختيار توزيع الوحدات على شرائح الطاقة إذا كان عددها r هو :

$$\frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots n_s!\dots n_r!} \dots \dots \dots (3-5)$$

وإذا كان وزن شريحة الطاقة s هو g_s فإن عدد طرق توزيع الوحدات n_s على عدد مستويات الطاقة g_s ودون تغيير التوزيع العام هو $g_s^{n_s}$ وعليه فإن عدد الطرق المختلفة التي يمكن بها أن نختار n_1 من الوحدات لتشغل شريحة الطاقة رقم (1) و n_2 على مستويات الطاقة في الشريحة رقم (2) ... الخ هي :

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_s!\dots n_r!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_s^{n_s} \dots g_r^{n_r} \dots \dots \dots (3-6)$$

ويمكن كتابة المعادلة أعلاه باختصار باستعمال إشارة الضرب Π كما يلي :

$$W = N! \Pi_s \frac{g_s^{n_s}}{n_s!} \dots \dots \dots (3-7)$$

The General distribution of Maxwell–Boltzmann

Equilibrium configuration for system of N distinguishable noninteracting particles

subject to constraints $\Rightarrow \sum_{j=1}^n N_j = N$ and $\sum_{j=1}^n N_j \varepsilon_j = U$ (40)

of ways of selecting N_1 particles from total of N to be place in $j = 1$ level

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

of ways these N_1 particles can be arranged if there are g_1 quantum states for each particle there are g_1 choices $\Rightarrow (g_1)^{N_1}$ possibilities in all

of ways to put N_1 particles into a level containing g_1 distinct options

$$\binom{N}{N_1} = \frac{N!g_1^{N_1}}{N_1!(N - N_1)!}$$

For $j = 2$ \Rightarrow same situation

except that there are only $(N - N_1)$ particles remaining to deal with

$$\frac{(N - N_1)!g_2^{N_2}}{N_2!(N - N_1 - N_2)!}$$

Continuing process \Downarrow

$$\begin{aligned} \omega_B(N_1, N_2, N_n) &= \frac{N!g_1^{N_1}}{N_1!(N - N_1)!} \times \frac{(N - N_1)!g_2^{N_2}}{N_2!(N - N_1 - N_2)!} \\ &\times \frac{(N - N_1 - N_2)!g_3^{N_3}}{N_3!(N - N_1 - N_2 - N_3)!} \dots \\ &= N! \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2} g_3^{N_3} \dots}{N_1! N_2! N_3! \dots} = N! \prod_{j=1}^n \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \end{aligned}$$

In general $\omega_p = N! \prod_{j=1}^n \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$