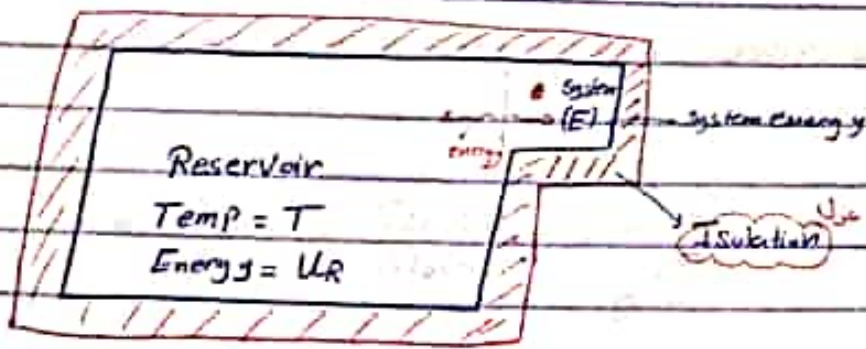


# Boltzman Statistics

## 6.1) The Boltzman factor

Question: What is the probability of finding a system in any particular microstate when it is in equilibrium with a large reservoir at Temp  $T$ ?



عندما يكون النظام في حالة توازن مع خزان كبير عند درجة حرارة ثابتة  $T$ ، فإن جميع الحالات الميكروية الممكنة للنظام تكون متساوية الاحتمال. (خزان كبير يجعل درجة حرارته ثابتة، مما يجعله يتصرف كخزان حراري مثالي).  
والتي هي معزولة عن العالم الخارجي.

عندما نشوف احتمال وجود الـ System في مستوى طاقة معين، هذا يكون في التوازن مع Reservoir عند درجة حرارة  $T$ .

• For an Isolated combination (Reservoir, system) All microstates are equally probable.

كل مستويات الطاقة لهم نفس الاحتمال

• let us specify two states for the system  $S_1 \rightarrow E(S_1) \rightarrow P(S_1)$   
 $S_2 \rightarrow E(S_2) \rightarrow P(S_2)$

- $P(S_1)$ : Probability for the system to be in  $S_1$
- $P(S_2)$ : Probability for the system to be in  $S_2$

المضاعفة  
 في الحالة  
 النظام

•  $\Omega_R(S_1)$ : the multiplicity of reservoir when the system is in  $S_1$

$\Omega_R(S_2)$ : the multiplicity of the reservoir when the system is in  $S_2$

$$\frac{P(S_2)}{P(S_1)} = \frac{\Omega_R(S_2)}{\Omega_R(S_1)} = \frac{e^{\frac{S_R(S_2)}{k}}}{e^{\frac{S_R(S_1)}{k}}}$$

$$= e^{\frac{[S_R(S_2) - S_R(S_1)]}{k}}$$

$$= e^{\frac{\Delta S_R}{k}}$$

R: system  
 S: entropy

for small  $\Delta S_R$ , we can use  $dS_R$

$$dS_R = \frac{1}{T} [ \underbrace{dU_R}_{\approx 1 \text{ eV}} + \underbrace{P dV_R}_{\text{negligible } \approx 10^{-6} \text{ eV}} - \underbrace{\sum^M dN_R}_{\text{negligible}} ]$$

-35-19

$$dS_R = \frac{dU_R}{T} \Rightarrow \Delta S_R = \frac{1}{T} \Delta U_R$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} [U_R(S_2) - U_R(S_1)]$$

$$\Delta S = -\frac{1}{T} [E(S_2) - E(S_1)]$$

المحافظة على الطاقة  $\Rightarrow U_R(S_2) + E(S_2) = U_R(S_1) + E(S_1) = \text{const.}$

$$U_R(S_2) - U_R(S_1) = E(S_1) - E(S_2)$$

$$\frac{P(S_2)}{P(S_1)} = \frac{e^{-\frac{1}{kT}[E(S_2) - E(S_1)]}}{e^{-\frac{E(S_1)}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{E(S_2)}{kT}}}{e^{-\frac{E(S_1)}{kT}}}$$

المحافظة على الطاقة  
System & Reservoir  
in thermal Equilibrium  
with reservoir at Temp T

$$P(E) \propto e^{-\frac{E}{kT}}$$

Boltzmann factor

$$\sum_{S_i} P(E_i) = 1$$

$$\sum P(E_i) = \text{Constant} \sum_E e^{-\frac{E}{kT}} = 1$$

$$\text{Constant} = \frac{1}{\sum_E e^{-\frac{E}{kT}}} = \frac{1}{Z}$$

Partition Function

# Boltzman distribution

ميكانيكا إحصائية  
7+4  
نصف ساعة

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT}$$

Partition function

إذا لم نستطع إيجاد  
النتيجة  
نفس النتائج  
بالقريب  
System of  
حصص

$$P(E) = \frac{1}{Z} e^{-E/kT}$$

Exp) A system has three states 1 → E<sub>1</sub> Find Z  
2 → E<sub>2</sub>  
3 → E<sub>3</sub>

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT} = e^{-E_1/kT} + e^{-E_2/kT} + e^{-E_3/kT}$$

$$= e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3}$$

Q) What is P<sub>1</sub>?

$$P_1 = \frac{e^{-\beta E_1}}{Z} = \frac{e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3}}$$

Maxwell-Boltzman  
distribution  
partition  
function

Prob. 6.2) Atom in any particular energy level has  $P(E) = \frac{1}{Z} e^{-E/kT}$   
 ( $F = E - TS$ )  
 $S = k \ln \Omega$

$$P(E) = \frac{1}{Z} e^{-(E-TS)/kT} = \frac{1}{Z} e^{-E/kT} e^{S/k}$$

$$P(E) = \Omega \left( \frac{1}{Z} e^{-E/kT} \right)$$

number of degenerate states

what does it mean?  
(degeneracy)

Partition function (المجموع)

$$\text{let } Z = e^{-E_0/kT} + e^{-E_1/kT}$$

let  $E_0 = 0$

then

$$Z = 1 + e^{-E_1/kT} + \dots$$

لا يكون E كبيراً  
 كثير صغير من  
 أجل Z  
 $E \gg kT$

Z  
 T

• What happens at very low temperatures?  $Z \sim 1$   
 (لا تكون ولا قيمة يكون كل ~~ال~~  $e^{-E/kT}$  في G.S يعني  
 من طرف واحد من نرجح نرجح علينا)

• At high temp, Z increases  
 (تزيد T جبروا ال  $e^{-E/kT}$  جبروا  $e^{-E/kT}$  States فانه)

Pb. 6.5) Three states  $-0.05\text{eV}$ ,  $0\text{eV}$ ,  $+0.05\text{eV}$   
 at  $T=300\text{K}$ ,  $kT=0.025\text{eV}$

$$Z = e^{-\frac{0.05\text{eV}}{0.025\text{eV}}} + e^0 + e^{-\frac{0.05\text{eV}}{0.025\text{eV}}}$$

$$= e^2 + 1 + e^{-2}$$

$$P_1 = \frac{e^2}{e^2 + 1 + e^{-2}}, \quad P_2 = \frac{1}{e^2 + 1 + e^{-2}}, \quad P_3 = \frac{e^{-2}}{e^2 + 1 + e^{-2}}$$

@ let us switch energy reference point  $0, 0.05, 0.1\text{eV}$

$$Z = e^{\frac{0.05}{0.025}} + e^{-\frac{0.05}{0.025}} + e^{-\frac{0.1}{0.025}}$$

$$= 1 + e^{-2} + e^{-4}$$

$$P_1 = \frac{1}{1 + e^{-2} + e^{-4}} = \frac{e^2}{e^2 + e^0 + e^{-2}} = \frac{e^2}{e^2 + 1 + e^{-2}} = P_1$$

→ The same even with energy reference shifted

Energy reference point:  $Z$  لا يتغير مع تغيير نقطة المرجع للطاقة

Shifts the level of Energy level  
 لكن Z لا يتغير مع تغيير نقطة المرجع للطاقة

Pb 6.5) Three states  $-0.05\text{eV}, 0\text{eV}, +0.05\text{eV}$   
 at  $T=300\text{K}$ ,  $kT=0.025\text{eV}$

$$Z = e^{-\frac{0.05\text{eV}}{0.025\text{eV}}} + e^0 + e^{-\frac{-0.05\text{eV}}{0.025\text{eV}}}$$

$$= e^{-2} + 1 + e^2$$

$$P_1 = \frac{e^{-2}}{e^{-2} + 1 + e^2}, \quad P_2 = \frac{1}{e^{-2} + 1 + e^2}, \quad P_3 = \frac{e^2}{e^{-2} + 1 + e^2}$$

⊙ let us switch energy reference point  $0, -0.05, 0.1\text{eV}$

$$Z = e^{\frac{0.05\text{eV}}{0.025\text{eV}}} + e^{-\frac{0.05\text{eV}}{0.025\text{eV}}} + e^{-\frac{0.1\text{eV}}{0.025\text{eV}}}$$

$$= 1 + e^{-2} + e^{-4}$$

$$P_1 = \frac{1}{1 + e^{-2} + e^{-4}} = \frac{e^2}{e^2 + e^0 + e^{-2}} = P_1$$

→ The same even with energy reference shifted

Energy reference point:  $Z$  تغییر سے متاثر نہیں ہوتا

اگر آپ نے Energy level میں Z میں فرق نہیں ہوتا ہے  
 (یعنی  $e^{-2}$  کی جگہ پر) فرق نہیں ہوتا ہے

Thermal excitation atoms: H-atom at 5800K

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-\frac{(E_2-E_1)}{kT}}$$

$-E_2/kT$   
 $-(-E_1/kT)$

تمتلك الإلكترونات في الحالة الأرضية (GS) طاقة أقل من تلك الموجودة في الحالة المثارة.

$$E_1 = -13.6 \text{ eV}, E_2 = -13.6 \text{ eV}$$

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = e^{-\frac{10.2 \text{ eV}}{0.5 \text{ eV}}} = e^{-20.4} \approx 1 \times 10^{-9}$$

الاحتمال في الحالة المثارة هو  $10^{-9}$  مرة فقط من الاحتمال في الحالة الأرضية.

### 6.2 Average Values.

How do we calculate the Average Values?

$$\hat{X} = \sum_s X_s P(s)$$

$$\hat{E} = \sum_s E_s P(s)$$

$$\hat{X} = \sum_s X(s) P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s) e^{-\beta E(s)}$$

Avg Values are additive.  $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = \overline{(E_1 + E_2)}$



Pr 6.16)

Prove

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

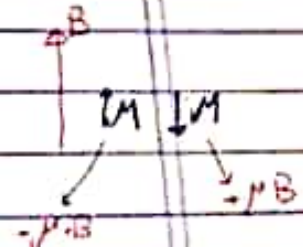
$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$$

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\sum E_s e^{-\beta E_s} \right) \cdot \frac{1}{Z}$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \sum E_s e^{-\beta E_s}$$

### Applications

Paramagnetism (Two state system)



$$Z = \sum e^{-\beta E_s}$$

$$Z = e^{-(-\mu B)\beta} + e^{-(\mu B)\beta} = e^{+\mu B\beta} + e^{-\mu B\beta}$$

$$P_{\uparrow} = \frac{e^{-(\mu B)\beta}}{e^{+\mu B\beta} + e^{-\mu B\beta}}$$

$$P_{\downarrow} = \frac{e^{-(\mu B)\beta}}{e^{+\mu B\beta} + e^{-\mu B\beta}}$$

$$P_{\uparrow} + P_{\downarrow} = 1$$

$$\bar{E} = \sum_s E(s) P(s) = -\sqrt{M} B P_{\uparrow} + \sqrt{M} B P_{\downarrow}$$

dipole  
NB

$$\bar{E} = -\sqrt{M} B \tanh(\beta \sqrt{M} B)$$

for  $N$  dipoles

$$U = N(-\sqrt{M} B \tanh(\beta \sqrt{M} B))$$

$$\hat{M}_z = \sum_s \sqrt{M}_z(s) P(s) = +\sqrt{M} P_{\uparrow} + (-\sqrt{M}) P_{\downarrow}$$

$$\hat{M}_z = \sqrt{M} \tanh(\beta \sqrt{M} B)$$

$$M = N \hat{M}_z = N \sqrt{M} \tanh(\beta \sqrt{M} B)$$

# Rotation of Diatomic Molecules



$$E(j) = j(j+1) \epsilon \rightarrow \text{discrete}$$

$$j = 0, 1, 2$$

$$E = \text{const} \quad (\text{مستقيمة})$$

Thermal  
14/11/2019

degrees of freedom

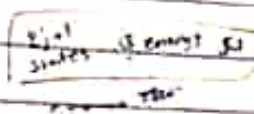
1) Translational  
 $3$

2)   
 $2$

3)   
 $1$

دالة  
Partition

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-E(j)/kT}$$



دالة  
Partition

for CO,  $\frac{\epsilon}{k} = 2.8 \text{ kelvin}$  (تقريباً 3 درجات)

At room Temp

$$\frac{(\epsilon/k)}{T} = \frac{2.8}{300} \ll 1 \quad (\text{تقريباً 0.009})$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1) \frac{\epsilon}{kT}}$$

تم حذف الخواص  
في الحالة الجزيئية  
يكون ذلك الزخم  
مربع 17

A good approximation is  $\int_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1) \frac{\epsilon}{kT}} dj$

هذا ما هو غير  
كثيراً جداً  
بمقدار تحويل  
في أي  $\int$

$$\int_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1) \frac{\epsilon}{kT}} dj = \frac{kT}{\epsilon}$$

لو كانت درجة الحرارة كبيرة جداً  
من هنا نجد أول حد  $\frac{kT}{\epsilon}$

الفكرة الأساسية حولنا الـ Partition function

### 6.3) Equipartition Theorem

• Applies only to system whose energy is in the form of quadratic 'degrees of freedom' of the form  $E(q) = cq^2$ ,  $c = \text{const.}$

•  $q$  is any coordinate or momentum variable like  $x, p, l$

الدرجة الحرة  
 أو أي  $kT$   
 درجة من درجات الحرية  
 $x = \dots$   
 طاقة الحركية (الترجمة)

degrees of freedom  $\propto$  Avg. Energy

$$Z = \sum_q e^{-\beta E(q)} = \sum_q e^{-\beta c q^2} = \frac{1}{\Delta q} \sum_q e^{-\beta c q^2} \Delta q$$

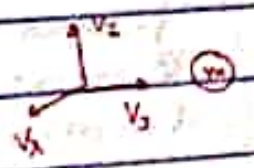
$$Z = \frac{1}{\Delta q} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta c q^2} dq = \frac{1}{\Delta q} \sqrt{\frac{\pi}{\beta c}}$$

المتوسط  $\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{2} kT$$

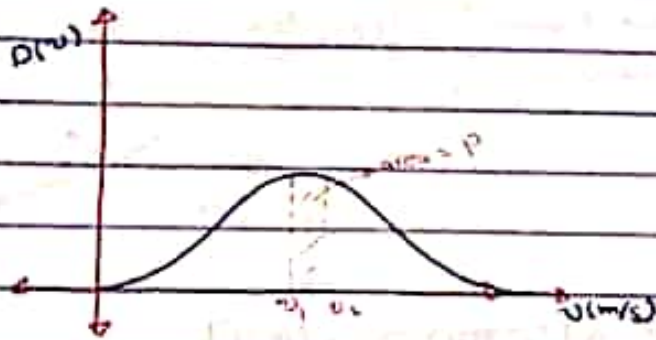
equipartition theorem: each degree of freedom has, on average,  $\frac{1}{2} kT$

$(v_x, v_y, v_z)$  different states



$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

## 6.4) The Maxwell Speed distribution



لوحت وناه حطانه عامه شرفانا

درجه حرارت T و كان جوال  
حرية من Ideal Gas  
كم سرعة كل جزيء؟

ريمالون جوال العرفه

كم سرعة كل جزيء في البالون؟

$$\text{Probability} = D(v) \Delta v$$

$$\text{Probability } (v_1 \rightarrow v_2) = \int_{v_1}^{v_2} D(v) dv$$

$$\text{Probability } (v \rightarrow v+dv) = D(v) dv$$

$$\int_0^{\infty} D(v) dv = 1 \quad \text{total probability}$$

distribution function

for an Ideal Gas

$$D(v) \propto \left( \begin{array}{l} \text{probability} \\ \text{of molecules} \\ \text{having a} \\ \text{velocity} \\ \vec{v} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{l} \text{number of} \\ \text{vectors } \vec{v} \\ \text{corresponding} \\ \text{to speed } v \end{array} \right)$$

$$D(v) \propto \left( e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}} \right) \times (4\pi v^2)$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$



Vector المثلث الكروي

توزيع الاحتمال

$$D(v) = C (4\pi v^2) e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$$\int_0^{\infty} D(v) dv = 1 = \int_0^{\infty} C 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

let  $\Rightarrow x = v \sqrt{\frac{m}{2kT}} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2kT}{m}} x$

$dv = \sqrt{\frac{2kT}{m}} dx$

$$4\pi C \int_0^{\infty} \frac{2kT}{m} x^2 e^{-x^2} dx \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 4\pi C \left( \frac{2kT}{m} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx$$

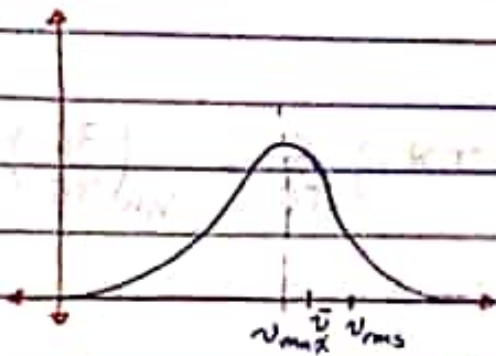
$$= 4\pi C \left( \frac{2kT}{m} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

$$\left( \pi \right)^{3/2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{3/2} C = 1$$

$$C = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$$

$$D(v) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{m}{2kT} v^2}$$

Maxwell's Distribution  
وتوزيع



$$v_{max} \Rightarrow \frac{dD(v)}{dv} = 0$$

$$\bar{v} = \int v D(v) dv$$

$$\bar{v}^2 = \int v^2 D(v) dv$$

$$v_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2}$$

$$v^2 \rightarrow 0$$

$$e^{-\infty}$$

### 6.5) Partition function & free energy

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dF = TdS - PdV + \mu dN - TdS - SdT$$

At const V & N

$$dF = -SdT$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S$$

$$S = \frac{U-F}{T}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{F-U}{T}$$

$$F = -kT \ln Z$$

جزر عام الخ  
وعرب اذا بنو

من أجل إيجاد  $F$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{\partial}{\partial T} (-kT \ln Z)$$

لإيجاد  $Z$   
↓  
 $F$   
↓  
 $\mu$

$$= -k \ln Z - kT \frac{\partial (\ln Z)}{\partial T}$$

$$= -k \ln Z - kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} \right)$$

؛  $\beta = \frac{1}{kT}$

$$= -k \ln Z - kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{kT} \right]$$

But  $F = -kT \ln Z$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{F}{T} + \frac{1}{T} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{F}{T} + \frac{1}{T} \left( \frac{1}{k} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)$$

$$= \frac{F}{T} - \frac{U}{T} = \boxed{\frac{F-U}{T}}$$

إيجاد  $U$

• Once we get  $F$ , we can find:

1)  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}$

2)  $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$

3)  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$



6.42) Quantum harmonic oscillator  $Z = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon}}$ ,  $\epsilon = hf$

a) Find  $F$  for  $N$  harmonic oscillators

$$F = -kT \ln Z$$

$$F_N = -kNT \ln Z = -kNT \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \right) \\ = +kTN \ln(1 - e^{-\beta \epsilon})$$

b) Find the entropy  $S$  of the system

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = - \frac{\partial}{\partial T} \left( NkT \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) \right) \\ = - \frac{\partial \beta}{\partial T} \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ N \frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) \right] \right) \\ = - \frac{1}{kT^2} \left[ \right]$$

$$S = Nk \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) - Nk \frac{\beta \epsilon e^{-\beta \epsilon}}{1 - e^{-\beta \epsilon}} = \frac{F}{T} - \frac{N}{T} \left( \frac{\epsilon e^{-\beta \epsilon}}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \right) \langle E \rangle$$

Planck Eq.

$$\frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1}$$

مکزیفایا نا نوید  
م نا اس  
کیفیدا بدیا مستقی  
بالقیه ل

6.6) Partition functions for Composite Systems

What is  $Z$  for a number of particles?

Start with two particles

(S) ال State  
على تكوين الفروع  
الأول  $E_1$   
طاقة وطول  
 $E_2$

$$Z = \sum_{ns} e^{-\beta [E_1(s) + E_2(s)]}$$

$$= \sum_{s_1} \sum_{s_2} e^{-\beta E_1(s_1)} e^{-\beta E_2(s_2)}$$

سكن جميع فراغ  
لجميع حالتها في مشترك  
اللا غير متبادلة  
يعني تتعامل مع أخرى  
بشكل  
بدون قيد  $Z$  لغير  
واحد من أعداد  
قمره !!!  
طاقة وطول  
متكافؤ (م) شكلا  
والتي هي (الم)  
شكل آخر

Particles do not interact (non-interacting particles)

كل State (summed) ما يتفاعل مع بعض  
وغير الثاني وبعمل summation حق لوحدهم في نفس  
كل ال States في الفروع كان مرة ال State متواجده بنورها

$$Z_{tot} = \sum_{s_1} e^{-\beta E_1(s_1)} \sum_{s_2} e^{-\beta E_2(s_2)}$$

$$Z_{tot} = Z_1 Z_2$$

for  $N$  particles  $\Rightarrow Z_{tot} = Z_1 Z_2 Z_3 \dots Z_N$

If indistinguishable the  $Z_{tot} = \frac{1}{N!} Z_1 Z_2 \dots Z_N$

يمكن ما تقريبا لأنه ما يكون  
al particles في نفس ال State حتى  
لازم لضيق في ال N فقط تصدع  
بصفتها ال State

Still approx.

ما الفرق في  
Quantum State  
ما بين ال Identical

Approximate  
منها?

لازم اعتبار انه  
ما بين نفس ال State  
معوية باللاتك اليمين  
ما تقدر راخرتم وكان  
بأول في حالة معين  
والنا في State معين  
أو يمكن حتى  
تفوق  $\Rightarrow$  تقسيم  $N!$

• Identical particles & noninteracting

$$Z_{NP} = \frac{1}{N!} (Z)^N$$

Pb 6.44) Large System

Find  $F$  in terms of  $Z$  for  $N$  indistinguishable & noninteracting particles.

$$F = -kT \ln Z_{tot}$$
$$= -kT \ln \left( \frac{1}{N!} Z^N \right)$$

$$= -kTN \ln Z + kT \ln N!$$

$$= -kTN \ln Z + kTN \ln N - kNT$$

## 6.7 Ideal Gas: Partition Function

$$Z = \frac{1}{N!} Z^N$$

⊙ we need to find  $Z$  !!

$$\textcircled{\ominus} e^{-\frac{E_{\text{total}}}{kT}} = e^{-\frac{E_{\text{trans}}}{kT}} e^{-\frac{E_{\text{int}}}{kT}}$$

translation                          internal                          vibration & rotation

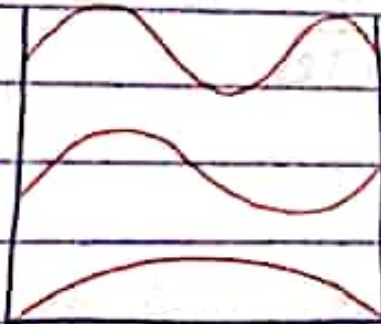
⊙ For each state  $s$ , we have a Translational part & an Internal part.

$$\textcircled{\ominus} Z = Z_{\text{trans}} Z_{\text{int}}$$

$$\sum e^{-\frac{E_{\text{total}}(s)}{kT}} = \sum e^{-\frac{E_{\text{trans}}(s)}{kT}} \sum e^{-\frac{E_{\text{int}}(s)}{kT}}$$

⊙ let us concentrate on  $Z_{\text{trans}}$ .

⊙ We will use a particle confined to a one-dimensional box model



$$\lambda_n = \frac{2L}{n}$$

$$p_n = \frac{h}{\lambda_n} = \frac{n h}{2L}$$

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = n^2 (E_1)$$

$$Z_{1,1dim} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

في اولى ادي ادي

$$Z_{1,1D} = \sum_n e^{-\frac{n^2 E_1}{kT}}$$

لا يمكن حسابها  
لأنها لا تتقارب

لا يكون الحيز أو T جزء من Quantum Nature ولا يمكن انتقال  
Summation من حيث انظمة الكتل في  
في الا حيز اقل من الحيز يكون  $L \gg \lambda$

for Ideal Gas we can approximate this sum by an Integral

$$\begin{aligned} Z_{1,1D} &= \int_0^{\infty} e^{-\frac{n^2 E_1}{kT}} dn \\ &= \sqrt{\frac{2\pi m kT}{h^2}} L = \frac{L}{\lambda_Q} \end{aligned}$$

في الحيز  
اذا كان اقل  
من طول موجة

$\lambda_Q$ : Quantum length

$$\lambda_Q = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

في الحيز  
من طول موجة

for  $N_2$  at Room Temp,  $\lambda_Q = 1.9 \times 10^{-10} m$

الظروف التي  
بنا تتقارب  
في الحيز

$L \gg \lambda_Q$

$$Z_{1D} = \sum_n e^{-E_n/KT}$$

$$Z_{1D} = \sum_n e^{-\frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2 KT}}$$

Quantum Nature  
 لا يكون الحيز أو T صغيرة حتى Summation  
 في الحد في الحد الواسع يكون  $L \gg \lambda$

for Ideal Gas we can approximate this Sum by an Integral

$$Z_{1D} = \int_0^\infty e^{-\frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2 KT}} dn$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi m KT}{h^2}} L = \frac{L}{l_Q}$$

$l_Q$ : Quantum length

$$l_Q = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

for  $N_2$  at Room Temp,  $l_Q = 1.9 \times 10^{-11} \text{ m}$

في الظروف التي  
 اجنا نتعامل  
 بها ال Room  
 وتكون

$L \gg l_Q$

for 3D  $\Rightarrow E_{\text{trans}} = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{P_y^2}{2m} + \frac{P_z^2}{2m}$

$$Z_{\text{trans}} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\frac{n_x^2 E_{1x}}{kT}} e^{-\frac{n_y^2 E_{1y}}{kT}} e^{-\frac{n_z^2 E_{1z}}{kT}}$$

$$= \frac{l_x l_y l_z}{l_a l_a l_a} = \frac{V}{V_a}$$

$$V_a = \left( \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}} \right)^3$$

$$Z_i = \frac{V}{V_a} Z_{\text{int}}$$

$$Z_{\text{tot}} = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{V_a} Z_{\text{int}} \right)^N$$

Noninteracting  
large system  
(Identical particles)

Predictions:

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ N \ln \left( \frac{V}{V_a} Z_{\text{int}} \right) - \ln N! \right]$$

$$= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{int}} + N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln V_a$$

$N, V, T, \beta$

$$= N \bar{E}_{int} + N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{3}{2} \ln \beta + \text{const} \right]$$

$$U = N \bar{E}_{int} + \frac{3}{2} N K T$$

$\bar{E}_{int}$

بعض الطاقة في النظام هي

$\bar{E}_{trans}$  التي نعرفها

بالإضافة إلى  $\bar{E}_{int}$

بعض الطاقة يكون في  $\text{vibrations}$

أو  $\text{Rotation}$

بعض الطاقة هي  $U$

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U_{int}}{\partial T} + \frac{3}{2} N K$$

$$F = -k T \ln Z = -N k T [\ln V + \ln Z_{int} - \ln N - \ln \nu_a + 1]$$

$$= -N k T [\ln V - \ln N - \ln \nu_a + 1] + F_{int}$$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{N k T}{V}$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V} = N k \left[ \ln \left( \frac{V}{N \nu_a} \right) + \frac{5}{2} \right] - \frac{\partial F_{int}}{\partial T}$$

$$\mu = + \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -k T \ln \left( \frac{V Z_{int}}{N \nu_a} \right)$$