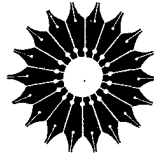


دورهٔ فیزیک برکلی - جلد ۵

فیزیک آماری

تألیف ف. رایف

ترجمهٔ جعفر سیروس ضیاء
ابوالحسن فرج زاده



دوره فیزیک برکلی - جلد ۵

فیزیک آماري

تأليف ف. رايف

ترجمه جعفر سيروس ضياء، ابوالحسن فرج زاده

مرکز نشر دانشگاهي



Statistical Physics
berkeley physics course-volume 5
F. Reif
McGraw-Hill, 1975

فیزیک آماری
دوره فیزیک برکلی - جلد ۵
تألیف ف. رایف
ترجمه جعفر سیروس ضیاء، ابوالحسن فرج زاده
ویراسته لطیف کاشیگر
ناظر چاپ: خشایار نصیری منش
مرکز نشر دانشگاهی
چاپ اول ۱۳۶۴
چاپ ششم ۱۳۸۸
تعداد ۲۰۰۰
حروفچینی: چاپخانه دانشگاه علامه طباطبائی
چاپ و صحافی: وسمه
۶۱۰۰ تومان
حق چاپ برای مرکز نشر دانشگاهی محفوظ است
فهرست نویسی پیش از انتشار کتابخانه ملی جمهوری اسلامی ایران

F. Reif	رایف
فیزیک آماری / تألیف ف. رایف؛ ترجمه جعفر سیروس ضیاء، ابوالحسن فرج زاده. - تهران: مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۶۴.	فیزیک آماری / تألیف ف. رایف؛ ترجمه جعفر سیروس ضیاء، ابوالحسن فرج زاده. - تهران: مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۶۴.
پانزده، ۳۵۰ ص: مصور، جدول، عکس، نمودار. - (مرکز نشر دانشگاهی، ۱۷۵. فیزیک؛ ۲۰)	پانزده، ۳۵۰ ص: مصور، جدول، عکس، نمودار. - (مرکز نشر دانشگاهی، ۱۷۵. فیزیک؛ ۲۰)
فهرست نویسی بر اساس اطلاعات فیبا.	فهرست نویسی بر اساس اطلاعات فیبا.
بالای عنوان: دوره فیزیک برکلی - جلد ۵.	بالای عنوان: دوره فیزیک برکلی - جلد ۵.
عنوان اصلی:	عنوان اصلی:
Statistical physics.	Statistical physics.
واژه نامه.	واژه نامه.
چاپ ششم: ۱۳۸۸.	چاپ ششم: ۱۳۸۸.
ISBN 978-964-01-0175-9	ISBN 978-964-01-0175-9
مترجم. ب. مرکز نشر دانشگاهی.	۱. فیزیک آماری. الف. سیروس ضیاء، جعفر، ۱۳۱۰ -
	ج. عنوان. د. عنوان: دوره فیزیک برکلی.
	QC۱۷۴/۸/۲۴۹
	۵۲۰/۱۳
	۱۳۶۴
کتابخانه ملی ایران	کتابخانه ملی ایران
۲۳۲۴ - ۶۵ م	

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست

صفحه	عنوان
نه	مقدمه بر دوره فیزیک برکلی
یازده	مقدمه جلد پنجم
سیزده	سیاسگزاری
پانزده	سخنی با استاد و دانشجو

فصل ۱ : خواص مشخصه دستگاههای ماکروسکوپیك

۳	۱-۱ افت و خیز در تعادل
۱۲	۲-۱ برگشت ناپذیری و گرایش به سمت تعادل
۲۳	۳-۱ مثالهای دیگر
۲۷	۴-۱ خصوصیات تعادل
۳۱	۵-۱ گرما و دما
۳۵	۶-۱ مرتبه بزرگی بعضی از مقادیر
۴۰	۷-۱ مسایل مهم در فیزیک ماکروسکوپیك
۴۲	خلاصه تعریفها
۴۵	منابع برای مطالعات تکمیلی
۴۵	مسایل

فصل ۲ : مفاهیم بنیادی احتمالات

۵۰	۱-۲ مجموعه (هنگرد) های آماری
۵۷	۲-۲ رابطه های مقدماتی احتمالات
۵۹	۳-۲ توزیع دو جمله ای
۶۷	۴-۲ مقادیر میانگین

۷۱	۵-۲ محاسبه مقادیر میانگین برای دستگاهی از اسپین ها
۷۷	۶-۲ توزیع پیوسته احتمالات
۸۱	خلاصه تعریفها
۸۱	رابطه های مهم
۸۱	منابع برای مطالعات تکمیلی
۸۲	مسایل

فصل ۳: توصیف آماری دستگاههای ذرات

۹۱	۱-۳ تعریف حالت يك دستگاه
۹۷	۲-۳ مجموعه آماری
۹۹	۳-۳ اصول موضوعه آماری
۱۰۳	۴-۳ محاسبه نهایی احتمالات
۱۰۶	۵-۳ تعداد حالت های قابل حصول برای يك دستگاه ماكرو سكوپيك
۱۱۱	۶-۳ قیود، تعادل، و برگشت ناپذیری
۱۱۶	۷-۳ برهم کنش بین دستگاهها
۱۲۲	خلاصه تعریفها
۱۲۲	رابطه های مهم
۱۲۳	منابع برای مطالعات تکمیلی
۱۲۴	مسایل

فصل ۴: برهم کنش گرمایی

۱۳۰	۱-۴ توزیع انرژی بین دستگاههای ماكرو سكوپيك
۱۳۵	۲-۴ گرایش به تعادل حرارتی
۱۳۶	۳-۴ دما
۱۴۱	۶-۴ انتقال گرما به مقدار کم
۱۴۲	۵-۴ دستگاه در تماس با يك چشمه گرما
۱۴۷	۶-۴ پارامغناطیس
۱۵۰	۷-۴ انرژی میانگین گاز کامل
۱۵۴	۸-۴ فشار میانگین گاز کامل
۱۵۷	خلاصه تعریفها
۱۵۸	رابطه های مهم
۱۵۸	منابع برای مطالعات تکمیلی
۱۵۸	مسایل

فصل ۵: نظریه میکروسکوپيك و اندازه گیری ماكرو سكوپيك

۱۷۲	۱-۵ تعیین دمای مطلق
-----	---------------------

۱۷۵	۲-۵ دماهای مطلق خیلی بالا و خیلی پایین
۱۷۹	۳-۵ کار، انرژی داخلی و گرما
۱۸۷	۴-۵ ظرفیت حرارتی
۱۸۸	۵-۵ آنتروپی
۱۹۲	۶-۵ پارامترهای فزونور و نافزونور
۱۹۲	خلاصه تعریفها
۱۹۳	رابطه‌های مهم
۱۹۳	منابع برای مطالعات تکمیلی
۱۹۴	مسایل

فصل ۶: توزیع کانونیک در تقریب کلاسیک

۲۰۲	۱-۶ تقریب کلاسیک
۲۰۷	۲-۶ توزیع ماکسولی سرعتها
۲۱۰	۳-۶ بحث در توزیع ماکسولی
۲۱۵	۴-۶ نشت و باریک‌های مولکولی
۲۲۰	۵-۶ قضیه همپاری
۲۲۲	۶-۶ کاربردهای قضیه همپاری
۲۲۲	۷-۶ گرمای ویژه جامدات
۲۲۹	خلاصه تعریفها
۲۲۹	رابطه‌های مهم
۲۲۹	منابع برای مطالعات تکمیلی
۲۳۰	مسایل

فصل ۷: برهم‌کنش کلی ترمودینامیک

۲۳۸	۱-۷ بستگی تعداد حالتها به پارامترهای خارجی
۲۴۲	۲-۷ رابطه‌های کلی معتبر در تعادل
۲۴۵	۳-۷ کاربرد در گاز کامل
۲۴۹	۴-۷ نتایج بنیادی در ترمودینامیک آماری
۲۵۲	۵-۷ شرایط تعادل
۲۵۷	۶-۷ تعادل بین فازها
۲۶۲	۷-۷ تبدیل کاتورگی به نظم
۲۶۸	خلاصه تعریفها
۲۶۸	رابطه‌های مهم
۲۶۸	منابع برای مطالعات تکمیلی
۲۶۹	مسایل

فصل ۸: مبانی نظریه جنبشی در فرایندهای انتقال

۲۷۸	۱-۸ مسافت آزاد میانگین
۲۸۱	۲-۸ چسبندگی و انتقال اندازه حرکت (تکانه)
۲۸۷	۳-۸ رسانایی حرارتی و انتقال انرژی
۲۹۰	۴-۸ خودپخششی و انتقال مولکولها
۲۹۴	۵-۸ رسانایی الکتریکی و انتقال بار
۲۹۵	خلاصه تعریفها
۲۹۶	رابطه‌های مهم
۲۹۶	منابع برای مطالعات تکمیلی
۲۹۶	مسایل

پیوست

۳۰۴	۱-پ توزیع گاؤس
۳۰۸	۲-پ توزیع پواسون
۳۱۰	۳-پ بزرگی افت و خیزهای انرژی
۳۱۱	۴-پ برخورد های مولکولی و فشار داخل گاز

یادداشت‌های ریاضی

۳۱۶	۱-ر نمادهای جمع‌زنی
۳۱۶	۲-ر جمع سری هندسی
۳۱۷	۳-ر مشتق \ln به ازای n بزرگ
۳۱۷	۴-ر مقدار $\ln!$ به ازای n بزرگ
۳۱۸	۵-ر نامساوی $\ln x \leq x - 1$
۳۱۸	۶-ر محاسبه انتگرال $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$
۳۱۹	۷-ر محاسبه انتگرالهایی به شکل $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx$

۳۲۱	مسایل تکمیلی
۳۲۵	نمادهای ریاضی
۳۲۷	الفبای یونانی
۳۲۹	مقادیر عددی
۳۳۱	پاسخ مسایل
۳۴۱	واژه‌نامه انگلیسی به فارسی
۳۴۳	واژه‌نامه فارسی به انگلیسی
۳۴۵	واژه‌یاب

مقدمه بر دوره فیزیک برکلی

این دوره کتابها شامل دروس مقدماتی لیسانس برای دانشجویانی است که رشته اختصاصی آنها علوم و مهندسی است. قصد مؤلفان این بوده است که فیزیک مقدماتی را حتی المقدور به همان شیوه ای عرضه کنند که توسط فیزیکدانانی که روی موضوعات پیشرفته حوزه تخصص خود کار می کنند، به کار می رود. در تهیه این دوره، کوشش ما بر این بوده است که قویاً بر مبانی فیزیک تأکید کنیم. بویژه، خواسته ایم که مفاهیم نسبت خاص، فیزیک کوانتومی و فیزیک آماری را به نحوی منسجم در برنامه مقدماتی وارد کنیم.

این دوره برای دانشجویانی است که فیزیک دبیرستانی را خوانده اند. لازم است دانشجو همزمان با این درس، یک دوره ریاضیات شامل حساب دیفرانسیل و انتگرال را نیز بخواند.

هم اکنون چندین دوره جدید فیزیک برای دوره لیسانس در دست تهیه است. تهیه دوره های جدید به فکر بسیاری از فیزیکدانانی خطور کرده است که به ضرورت پیشبرد علم و فن و لزوم تأکید بر علوم در مدارس ابتدایی و متوسطه واقف بوده اند. دوره فیزیک برکلی در اواخر سال ۱۳۴۰/۱۹۶۱ در جریان مذاکرات بین فیلیپ موریسون^۱ از دانشگاه کرنل^۲ و چارلز کیتل^۳ طرحریزی شد. جان میز^۴ و همکارانش در بنیاد ملی علوم^۵ و والتر میشل^۶ رئیس وقت کمیسیون فیزیک دانشگاهی مشوق ما بودند. برای پیشبرد مراحل مقدماتی این دوره، یک کمیته اطلاعاتی تشکیل شد. در آغاز اعضای این کمیته عبارت بودند از لوییس الوارز^۷، ویلیام فرتتر^۸، چارلز کیتل^۹، والتر نایت^{۱۰}، فیلیپ موریسون^{۱۱}، ادوارد پورسل^{۱۲}، مالوین رودرمان^{۱۱} و جرالذ زاکاریس^{۱۲}. نخستین نشست کمیته در اردیبهشت ماه ۱۳۴۱/۱۹۶۲ در دانشگاه برکلی صورت گرفت. در همین نشست بود که طرح کلی یک دوره کاملاً جدید ریخته شد. به علت مسئولیتهای دیگری که بسیاری از این افراد داشتند، کمیته در دیماه ۱۳۴۳/ژانویه ۱۹۶۴ ترمیم شد. در حال حاضر اعضای این کمیته آنهایی هستند که امضایشان در پای مقدمه آمده است. نام افراد دیگری که در تهیه این دوره مشارکت داشته اند، در مقدمه هر جلد ذکر شده است.

مطالبی که نهایتاً تدوین شد از طرح مقدماتی این دوره و روح حاکم بر آن عمیقاً تأثیر پذیرفته است. این طرح، دربرگیرنده مشروح مطالب و مباحثی است که به عقیده ما هر دانشجوی جدید علوم و مهندسی باید - و می تواند - بیاموزد؛ و بر آن نبوده ایم که این دوره تنها به دانشجویان ممتاز، یا آنهایی که پایه قوی دارند، اختصاص داشته

- | | | | |
|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------|
| 1. Philip Morrison | 2. Cornell | 3. Charles Kittel | 4. John Mays |
| 5. National Science Foundation | 6. Walter C. Michels | 7. Luis Alvarez | |
| 8. William B. Fretter | 9. Walter D. Knight | 10. Edward M. Purcell | |
| 11. Malvin A. Ruderman | 12. Jerrold R. Zacharias | | |

باشد. اهتمام ما بر این بود که اصول فیزیکی را از دیدگاههای جدید و یکپارچه عرضه کنیم و بنا بر این قسمتهایی از درس شاید هم برای مدرسان و هم برای دانشجویان تازگی داشته باشد.

پنج جلد این دوره همچنانکه پیش بینی شده بود عبارت اند از:

۱. مکانیک (کیتل، نایت، رودرمان)

۲. الکتریسیته و مغناطیس (پورسل)

۳. امواج (کراوورد)

۴. فیزیک کوانتومی (ویشمان)

۵. فیزیک آماری (رایف)

مؤلفان هر جلد در انتخاب سبک و روشی که برای عرضه مطالبشان مناسب می دیدند، آزاد بوده اند. بررسیهای اولیه این دوره، آلن پورتیس^۳ را بر آن داشت که دستورکار جدیدی برای آزمایشگاه تهیه کند که اکنون فیزیک آزمایشگاهی بر کلی نام دارد. از آنجا که این دوره بر اصول فیزیک تأکید دارد، بعضی از مدرسان ممکن است احساس کنند که به قدر کافی به فیزیک تجربی نپرداخته است. فیزیک آزمایشگاهی بر کلی از لحاظ آزمایشهای مهم غنی است و طوری تدوین شده است که دوره درسی را کامل کند. بودجه لازم برای تهیه این دوره توسط بنیاد ملی علوم تأمین شد؛ دانشگاه کالیفرنیا نیز به طور غیرمستقیم به این امر کمکهای قابل توجهی کرده است. مدیریت مالی را سازمان خدمات آموزشی^۴ به عهده داشته، که سازمانی غیرانتفاعی است و به منظور توسعه برنامه های آموزشی تأسیس شده است.

از ژیلبر اوکلی^۵، جیمز الدریچ^۶ و ویلیام جونز^۷ که هر سه از اعضای سازمان خدمات آموزشی هستند، به مناسبت کمکهای مؤثر و صمیمانه شان سپاسگزاریم. این سازمان به منظور کمک به پیشبرد این دوره و دستورکار آزمایشگاهی آن، دفتری در برکلی تحت مدیریت بسیار شایسته خانم ماری مالونی^۸ تأسیس کرده است. دانشگاه کالیفرنیا اگرچه هیچ گونه ارتباط رسمی با این برنامه نداشته، ولی به طرق مختلف به ما کمک کرده است. ما به خاطر این کمکها، بویژه از دو رئیس متوالی گروه فیزیک، اگوست هلمولتز^۹ و برتون مویر^{۱۰}، و نیز از هیئت علمی و کارمندان گروه، از دونالد کان^{۱۱} و از بسیاری دیگر از اعضای دانشگاه، همچنین از ابراهام آلشن^{۱۲} که در آغاز برای سازماندهی امور کمک زیادی به ما کرده است، تشکر می کنیم. از تذکرات اصلاحی و پیشنهادهای شما همواره استقبال خواهیم کرد.

اوژن د. کامینز ^{۱۳}	فرانک س. کراوورد	والتر د. نایت
فیلیپ موریسون	آلن م. پورتیس	ادوارد م. پورسل
فردریک رایف	مالوین ا. رودرمان	ایویند ه. ویشمان
	چارلز کیتل (رئیس)	

ژانویه ۱۹۶۵
برکلی - کالیفرنیا

- | | | |
|--------------------------------------|--------------------|------------------------|
| 1. Krawford | 2. Wichmann | 3. Allan M. Portis |
| 4. Educational Services Incorporated | 5. Gilbert Oakley | 6. James Aldrich |
| 7. William Jones | 8. Mary R. Maloney | 9. August C. Helmholtz |
| 10. Burton J. Moyer | 11. Donald Coney | 12. Abraham Olshen |
| 13. Eugene D. Commins | | |

مقدمهٔ جلد پنجم

فیزیک آماری آخرین جلد ازدورهٔ فیزیک برکلی مختص مطالعهٔ دستگاههای مقیاس بزرگ (یعنی ماکروسکوپیك) است که از آنها یا مولکولهای زیاد تشکیل می‌شوند؛ بنابراین تدارك مقدمه‌ای است بر موضوعات گوناگون: مکانیک آماری، نظریهٔ جنبشی، ترمودینامیک و گرما. خطی که از آن پیروی کرده‌ام نه منطبق بر توسعهٔ تاریخی در این زمینه است و نه پرداختن به آن با روشهای سنتی. هدف، بیشتر پذیرفتن نقطه نظر جدیدی است که حتی المقدور به نحو ساده و با اسلوبی منظم نشان دهد، چگونه مفاهیم پایهٔ نظریهٔ اتمی به چارچوب مفهوم منسجمی منجر می‌شود که قادر است خواص دستگاههای ماکروسکوپیك را توصیف و پیشگویی کند.

در نگارش این کتاب کوشیده‌ام دانشجویی را در مدنظر داشته باشم که با موضوع هیچگونه آشنایی ندارد و ذهنش از آگاهیهای قبلی در این زمینه خالی است و برای نخستین بار با این موضوعات برخورد می‌کند و تنها امتیازش این است که قبلاً فیزیک مقدماتی و فیزیک اتمی را آموخته است. بنابراین سیاقی را برای عرضهٔ مطالب برگزیده‌ام که بتواند برای این دانشجو که می‌کوشد خودش به درکی از دستگاههای ماکروسکوپیك دست یابد کاملاً موجه باشد. برای اینکه عرضهٔ مطالب به هم پیوسته و منسجم باشند، بنای تمام بحث را بر این گذاشته‌ام که به یک اصل تنها به طور سیستماتیک پردازم، آن اصل این است که یک دستگاه منزوی گرایش دارد به کاتوره‌ای (نامنظم) ترین حالت خود نزدیک شود. اگرچه توجهم را به دستگاههای ساده محدود کرده‌ام ولی آنها را با روشهایی بررسی کرده‌ام که ممکن است کاربردهای وسیعی داشته و بسادگی قابل تعمیم باشند. بویژه کوشیده‌ام در همه جای کتاب روی بینش فیزیکی و قابلیت پیش‌بینی سریع و راحت روابط مهم تأکید کنم. بنابراین کوشیده‌ام بدون اینکه در روابط صوری ریاضی غرق شوم و اندیشه‌های فیزیکی را عمیقاً مورد بحث قرار دهم، برای تشریح مفاهیم کلی مجرد مثالهای ساده‌ای فراهم آورم، از کمیت‌های با معنی برآوردهای عددی به دست دهم و نظریه را با دنیای واقعی مشاهده و آزمایش مرتبط سازم.

ناگزیر بودم مطالب مورد بحث در این جلد را با دقت زیاد انتخاب کنم. قصد من تأکید بر مفاهیم بسیار اساسی است که می‌توانند برای فیزیکدانان و همچنین برای دانشجویان شیمی و زیست‌شناسی یا مهندسی سودمند باشند. در «گفتاری با استاد و دانشجو» محتوا و سازمان‌بندی کتاب خلاصه شده و راهنمایی‌هایی جهت معلمان و دانشجویان دورنگر ارائه شده است. سیاق غیرمتعارف عرضهٔ مطالب که هدفش تأکید بر رابطهٔ بین توصیفهای سطوح ماکروسکوپیك و اتمی است، الزاماً به معنی فدا کردن فضایل ذاتی نگرشهای خیلی سنتی نیست. بویژه، می‌توان مشخصات زیر را ذکر کرد:

۱) دانشجو با خواندن فصل هفتم (حتی اگر فصل ششم را نادیده گرفته باشد)، اصول بنیادی و کاربردهای

اساسی ترمودینامیک کلاسیک را خواهد شناخت ، درست مثل اینکه موضوع را برحسب روشهای سنتی مطالعه کرده است. طبیعتاً ینش روشنی نیز در معنای آنرویی و فیزیک آماری کسب خواهد کرد.

۲) سعی و مراقبت برای این بود که خاطر نشان کنم که نظریه آماری به بعضی نتایج منجر می شود که محتوای ماکروسکوپیک محض دارند و کاملاً مستقل از هر گونه مدلی هستند که می شود برای ساختار اتمی دستگاههای مورد نظر فرض کرد. از این رو عمومیت و استقلال قوانین ترمودینامیک بوضوح نشان داده شده است.

۳) اگرچه بررسی تاریخی ، بندرت منطقیترین و روشن کننده ترین مقدمه برای یک موضوع است ، ولی آگاهی از تحول اندیشه های علمی جالب توجه و در عین حال آموزنده است. بدین جهت بعضی تذکرات مناسب ، منابع مراجعه و عکسهای دانشمندان نامی را در متن گنجانده ام ، تمام آنها طوری انتخاب شده اند که چشم اندازی از پیشرفت تاریخی این بخش از فیزیک برای دانشجو ترسیم شود.

پیش نیازهای لازم برای مطالعه این کتاب ، علاوه بر آشنایی مقدماتی با مکانیک و الکترومغناطیس کلاسیک ، فقط آشنایی قبلی با ساده ترین مفاهیم اتمی و اندیشه های کوانتومی زیر در شکل بسیار ساده آنهاست: معنی حالت های کوانتومی و ترازهای انرژی ، اصل عدم قطعیت هایزنبرگ ، طول موج دو بروی ، مفهوم اسپین و مسئله ذره آزاد در یک جعبه. ابزار ریاضی لازم ، از مشتقات و انتگرالهای ساده ، به اضافه آشنایی با سریهای تیلور فراتر نمی رود. دانشجو که با موضوعات اساسی مورد بررسی در کتابهای پیشین دوره فیزیک بر کلی (بویژه جلد چهارم) آشنا باشد ، طبیعتاً خود را برای مطالعه این کتاب کاملاً آماده می بیند. مع ذلک این کتاب را می توان به عنوان آخرین بخش از درس فیزیک جدید مقدماتی ، یا هر درس دیگری در این سطح ، برای دانشجویان سال دوم کالج یا بالاتر تدریس کرد.

همچنان که در آغاز این مقدمه گفتم ، هدف من نفوذ در کنه مطالب مغالطه شده و شکافتن آنها به نحوی است که موضوع برای دانشجویان مبتدی ساده ، مرتبط و به سهولت قابل درک باشد. اگرچه رسیدن به این هدف به زحمتش می ارزد ولی نیل به آن دشوار بوده است. باید بگویم که نگارش این کتاب وظیفه ای دشوار و خسته کننده بود ، وقتی باور نکردنی از من گرفت و قوایم را به تحلیل برد. پاداش اندک من آن است که معلوم شود به کمال مطلوب دست یافته ام یعنی این کتاب سودمند واقع شده است.

ف - راف

سپاسگزاری

من از پروفیسور الن. ن. کوفمان^۱ که دستنویس نهایی را با دید انتقادی خوانده و همواره مایل بوده است که از نظراتشان مستفیض شوم سپاسگزارم. پروفیسور چارلز کیتل و پروفیسور ادوارد. م. پورسل در مورد متن پیشین دو فصل اول نظرهای ارزشمندی ابراز داشتند. در بین دانشجویان لیسانسیه مایلم از ریچارد هس^۲ که نظرات مفیدی در مورد ویرایش مقدماتی این کتاب ارائه داد و لئونارد شلسینگر^۳ که مسایل را به طور کامل حل کرد و فهرست جوابهای پایان کتاب را گردآورد نام ببرم. مخصوصاً خود را مدیون جی دراتر^۴ دانشجوی دوره اول می دانم که ویرایش مقدماتی و بخش مهمی از دستنویس نهایی را قرائت کرد. وی در آغاز با موضوع آشنا نبود، اما خودش آن را از این کتاب آموخت و در عمل در روشن کردن ابهامات و القای اندیشه های سازنده شایستگی خود را نشان داد. احتمالاً بیش از هر کسی در بهبود کتاب سهم است.

تهیه تصاویر توسط حسابگرها مستلزم زمان و تلاش زیادی بود. به همین جهت مایلم گرمترین تشکراتم را نسبت به دکتر برنی ج. الدر^۵ ابراز دارم که در این کار به طور خاص و بدون چشمداشت مادی فوق العاده یاریم داد. اگر تجربه ای را که وی در حسابگرهای الکترونی داشت در اختیارم نمی گذاشت، اندیشه های من در مورد این تصاویر هرگز به ثمر نمی رسید. امیدوارم در آینده نیز این همکاری را با تهیه فیلمهای سودمندی توسط حسابگرها ادامه دهیم که به تشریح این افکار به شکل روشنتری کمک خواهند کرد.

در دوره طولانی اشتغال به این کتاب خانم بورلی سیکز^۶ و بعداً خانم پاتریسیا کانادی^۷ منشیهای صدیق من بودند. به مناسبت مهارتشان در قرائت دستنویسها و ماشین نویسی آنها مدیونشان هستم. از اشخاص دیگری نیز به خاطر کمک در تألیف این کتاب باید سپاسگزاری کنم. در بین این افراد خانم ماری ر. مالونی و خانم لیل لول^۸ که همواره با رغبت کارهای متنوع روزمره را به عهده داشته اند و آقای فلیکس کوپر^۹ سرپرست کارهای هنری کتاب می توان نام برد. بالاخره از آقای ویلیام ر. جونز^{۱۰} عضو سازمان خدمات آموزشی، به مناسبت کوششهایش در اداره کردن ارتباط با بنیاد ملی علوم سپاسگزارم.

1. Allan N. Kaufman

2. Richard Hess

3. Leonard Schlessinger

4. Jay Dratler

5. Berni J. Alder

6. Beverly Sykes

7. Patricia Cannady

8. Lila Lowell

9. Felix Cooper

10. William R. Jones

بیشترین الهام بخش من در این کتاب، کتاب پیشین من به نام مبانی فیزیک آماری و حرارتی^۱ از انتشارات مک گرا هیل در ۱۳۴۴/۱۹۶۵ است که معرف کوششی جهت نوآوری در آموزش دانشجویان سطوح پیشرفته در بخشهای بالای کالج بود. تجربه وسیعی که از آن کتاب گرفته بودم و جزئیات زیادی از نحوه عرضه مطالب آن در این کتاب وارد شده است.* بدین مناسبت مایلم حق شناسی خودم را نسبت به همه کسانی که در طول زمان انشای کتاب مبانی فیزیک آماری و حرارتی به من کمک کرده اند و همچنین نسبت به کسانی که از زمان انتشار آن تاکنون انتقادات سازنده شان را به من ارزانی داشته اند ابراز دارم. همچنین علاقه مندم از شرکت کتاب مک گرا هیل تشکر کنم که حق انحصاری خود را نادیده گرفت و این آزادی را به من داد که مطالبی چند از کتاب مبانی فیزیک آماری و حرارتی را در این کتاب بگنجانم. اگرچه از نحوه برخورد کلی با مطالبی که در کتاب مبانی فیزیک آماری و حرارتی پذیرفته شده است ناراضی نیستم، ولی اعتراف می کنم که بیان مطالب غالباً می توانست ساده تر و نافذتر باشد. در نتیجه، از این دیدگاههای جدید استفاده کردم تا هر گونه اصلاحی را که در ترکیب و بیان مطلب برای چاپ دوم مبانی فیزیک آماری و حرارتی در نظر گرفته ام در این کتاب وارد کنم. کتاب مبانی فیزیک آماری و حرارتی به خاطر نقطه نظرهای مشابهی که با این کتاب دارد می تواند یک مرجع سودمند برای دانشجویانی باشد که مایلند مطالعات خود را در این موضوعات در سطحی بالاتر از این کتاب دنبال کنند. مع ذلک این دانشجویان باید به تغییراتی که در بعضی از نمادها داده شده است توجه کنند. اگرچه این کتاب جزو کتابهای دوره برکلی است، باید روی این نکته تأکید کنم که من به تنهایی مسئولیت تهیه این کتاب را به عهده داشته ام. بنا بر این اگر این کتاب نقایصی دارد (و حتی شخص خودم در ضمن نمونه خوانی متوجه برخی از آنها شدم) باری است که سنگینی آن را باید شخصاً به دوش بکشم.

1. Fundamental of Statistical Physics

* بنا بر این بعضی از قسمتهای این کتاب مشمول مقررات حق انحصاری چاپ مربوط به مبانی فیزیک آماری و حرارتی است.

سخنی با استاد و دانشجو

تقسیمبندی کتاب

این کتاب به سه قسمت اساسی بشرح زیر تقسیم شده است:

قسمت اول: مفاهیم مقدماتی (فصل ۱ و ۲)

فصل ۱: این فصل مقدمه کیفی از بنیادترین مفاهیم فیزیکی را که در این کتاب بررسی خواهند شد به دست می دهد. هدف آن این است که دانشجو را از خواص مشخصه دستگاههای ماکروسکوپیك آگاه سازد و افکار او را به سوی خطوط سودبخش سوق دهد.

فصل ۲: بالطبع جنبه ریاضی این فصل تا اندازه ای بیشتر است و هدف آن آشنا کردن دانشجو با مفاهیم پایه نظریه احتمالات است. شناخت قبلی از احتمالات به هیچوجه لازم نیست. روی مفهوم مجموعه تأکید می شود و هدف همه مثالها روشن کردن اوضاعی است که در فیزیک با آنها برخورد می کنیم. اگرچه این فصل کاربستهای بعدی در بقیه کتاب را تدارك می بیند، اما مفاهیمی از احتمالات که در اینجا درباره آنها بحث کرده ام می توانند بعداً در زمینه های زیادی مفید باشند.

نباید وقت زیادی برای این فصلها صرف کرد. زیرا ممکن است بعضی از دانشجویان با موضوعاتی که در این فصلها بررسی شده اند آشنایی کافی داشته باشند. مع ذلک، به این دانشجویان نیز موکداً توصیه می کنم که از این دو فصل نگذرند، بلکه آنها را به عنوان مروری که سودمند خواهد بود نگاه کنند.

قسمت دوم: مبانی نظری (فصل ۳، ۴ و ۵)

این قسمت جان کتاب را تشکیل می دهد. بسط منطقی و کمی موضوع این کتاب واقعاً از فصل سوم شروع می شود. (از این رو دو فصل اول را می توان نادیده گرفت، ولی این کار از لحاظ تربیتی خیلی مصلحت نیست.)

فصل ۳: در این فصل از چگونگی توصیف يك دستگاه ماکروسکوپیك متشکل از تعداد زیادی ذره با اصطلاحات آماری بحث می شود. همچنین اصول موضوعه بنیادی نظریه آماری را در این فصل وارد کرده ام. در پایان این فصل دانشجو تازه درمی یابد که شناخت کمی دستگاههای ماکروسکوپیك اساساً به نقطه نظرهای درگیر در شمارش تعداد حالت های قابل حصول برای این دستگاهها وابسته است. مع ذلک، ممکن است هنوز به باروری این اندیشه دست نیافته باشد.

فصل ۴: این فصل واقعاً سودمندترین فصل است، نسبتاً ساده، با بررسی دو دستگاه در برهم کنش منحصرأ تبادل گرما آغاز می شود. مع ذالك این بررسی بسرعت به مفاهیم بنیادی آنتروپی، دمای مطلق و توزیع کانونیک (بندادی) (یا سازه بولتزمن) منجر می شود. در پایان این فصل، دانشجو ابزار بررسی عمیق مسایل عملی را در اختیار دارد. در واقع، آموخته است به كمك اصول نخستین، خواص پارامغناطیسی يك جسم یا فشار يك گاز كامل را محاسبه کند.

فصل ۵: در این فصل اندیشه های نظری را برای مسایل بسیار عملی به کار می بریم. بدین طریق که در چگونگی ربط مفاهیم اتمی به اندازه گیریهای ماکروسکوپیك و تعیین تجربی کمیت هایی از قبیل دمای مطلق و آنتروپی بحث می کنیم.

اگر وقت تنگ باشد استاد می تواند بدون احساس تأسف زیاد در پایان این پنج فصل متوقف شود. وقتی دانشجو به این مرحله رسید باید شناخت نسبتاً خوبی از دمای مطلق، آنتروپی و سازه بولتزمن، یعنی مهمترین مفاهیم مکانیک آماری و ترمودینامیک، داشته باشد (در واقع، تنها موضوع ترمودینامیک که گفته نشده است، این نکته است که آنتروپی در جریان يك فرایند بی دررو و ایستاوار ثابت می ماند). در این صورت تصویری کم که حداقل هدفهای درس کاملاً تأمین شده است.

قسمت سوم: شرح و بسط نظریه آماری (فصل ۶، ۷ و ۸)

این قسمت مشتمل بر سه فصل مستقل از همدیگر است بدین معنی بدون اینکه یکی پیش نیاز دیگری باشد هر کدام را می توان جدا از بقیه مطالعه کرد. بعلاوه، کاملاً امکان دارد که به چند بخش اول از هر کدام از این فصول اکتفا کرد و از مراجعه به بخشهای دیگر این فصول چشم پوشید. بنا بر این استاد می تواند از این انعطاف پذیری استفاده کند و درس خود را با سلیقه خود یا علاقه دانشجویان تطبیق دهد. یکی از این فصول، فصل ۷، برای تکمیل نظریه آماری، از دو فصل دیگر مهمتر است. زیرا بحث زوی اصول ترمودینامیک را تکمیل می کند، بدون تردید این فصل بیش از سایر فصول برای دانشجویان شیمی یا زیست شناسی مفید خواهد بود.

فصل ۶: این فصل، با وارد کردن تقریب مفاهیم کلاسیك در توصیف آماری، درباره اهمیت ویژه بعضی از کاربردهای توزیع کانونیک (بندادی) بحث می کند. توزیع ماکسولی سرعت مولکولهای گاز و قضیه همپاری، عنوانهای اصلی این فصل را تشکیل می دهند. کاربردهای روشنگر آن باریکه مولکولی، جدا سازی ایزوتوپها و گرمای ویژه جامدات را در بر می گیرد.

فصل ۷: این فصل با بیان ثابت ماندن آنتروپی در جریان فرایندهای بی دررو و ایستاوار آغاز می شود. این بیان بحث درباره قوانین ترمودینامیک را، که با کلیت تمام در نتیجه به طور خلاصه بیان شده اند، تکمیل می کند. آنگاه چند کاربرد مهم را بررسی می کنیم: شرایط عمومی تعادل، از جمله خواص انرژی آزاد گیبس؛ تعادل بین فازها؛ بحث درباره ماشینهای حرارتی و سازواره های زیستی.

فصل ۸: این فصل آخر به منظور روشن کردن بحث خواص يك دستگاه در حالت نائترازمندي است. در آنجا به كمك ساده ترین استدلالها از مسیر آزاد میانگین به پدیده های انتقال در گاز رقیق می پردازیم و چسبندگی، رسانایی حرارتی، خودپختی و رسانایی الکتریکی مورد بحث قرار می گیرد.

بدین طریق شرح تقسیم بندی کتاب به پایان می رسد. این دوره در دانشگاه برکلی، به نحوی تدریس

می‌شود که قسمت اعظم این کتاب تقریباً هشت هفته مربوط به آخرین ربع ترم فیزیک مقدماتی را در بر می‌گیرد. از این توضیحات روشن می‌شود که اگرچه نحوه عرضه مطالب در این کتاب غیر سنتی است، ولی از ساخت منطقی استوار خاص خود برخوردار است. این بسط منطقی شاید به نظر دانشجو که بدون هیچگونه پیشپنداری با عنوانین برخورد می‌کند، ساده‌تر و طبیعی‌تر باشد تا مدرس که ذهن او از آموزش سنتی موضوع شکل گرفته است. به مدرس توصیه می‌کنم که روی تمام موضوع مجدداً بتمام و کمال بیندیشد، اگر صرف نیروی عادت بتواند از روی بی‌احتیاطی وی را به تزییق دیدگاههای سنتی خود بکشانند، احتمالاً بسط منطقی کتاب را درهم خواهد ریخت، در نتیجه بجای روشن کردن مسایل موجب سردرگمی ذهن دانشجو خواهد شد.

سایر مشخصات کتاب

پیوست: چهار بخش پیوست محتوی چند موضوع پیرامون کتاب است. بویژه در باره توزیعهای گاوس و پواسون دقیقاً گفتگو می‌شود زیرا این توزیعها جزو برنامه کارهای عملی درس فیزیک بر کلی‌اند و نیز اینکه در پهنه‌های متفاوت و زیادی اهمیت دارند.

یادداشتهای ریاضی: این یادداشتهای صرفاً مجموعه را بطنه‌های کوچک ریاضی‌اند که در بعضی جاهای متن یا در بعضی مسایل مورد استفاده قرار می‌گیرند.

نمادهای ریاضی و ثابتهای عددی: نمادها و ثابتها را در پایان کتاب و همچنین در صفحات داخلی جلد آن گرد آورده‌ایم.

خلاصه تعریفها: برای اینکه مراجعه آسان و مرور راحت باشد در پایان هر فصل خلاصه‌ای از تعریفهای آن فصل نیز ذکر شده‌اند.

مسایل: مسایل بخش بسیار مهم کتاب را تشکیل می‌دهند. ۱۶۰ مسئله داده‌ام که مجموعه وسیعی ازسؤالها را تشکیل می‌دهد که تفکر برانگیزند. اگرچه انتظار نداریم که دانشجو همه آنها را حل کند ولی او را ترغیب می‌کنم هر فصلی را که مطالعه کرد قسمت اعظم مسایل پایان آن فصل را نیز حل کند و در غیر این صورت احتمالاً از مطالعه کتاب چندان بهره نخواهد برد. مسایلی که با علامت باضافه مشخص شده‌اند نسبتاً مشکلتراند. مسایل تکمیلی اساساً مربوط به موضوعاتی است که در پیوستها مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

پاسخ مسایل: پاسخ اغلب مسایل در پایان کتاب آمده است. در اختیار بودن این پاسخها استفاده از کتاب را برای کسانی که بدون معلم کار می‌کنند آسان می‌کند. بعلاوه اگرچه ناچاراً باید به دانشجو توصیه کنم که مسئله را قبل از نگاه به پاسخ آن حل کند، تصور می‌کنم که از لحاظ تعلیم و تربیت خوب است وسیله نظارت نتایجی را که خود به دست آورده است در اختیارش بگذاریم. بدین طریق خیلی زود دانشجو به اشتباهاتش پی خواهد برد و شاید به جای اینکه درخشنودی ناموجهی به خواب رود برای تعمق بیشتری تحریض شود. (اگرچه کوشیده‌ام از درستی پاسخهای پایان کتاب خاطر جمع باشم اما نمی‌توانم آنرا تضمین کنم. بسیار خشنود خواهم شد اشتباهاتی را که از زیر دستم در رفته است یادآوری کنند.)

ملحقات کتاب: شرح تصاویر باحروف کوچک و تذکارها در قطع مخصوص عرضه شده است تا از متن اصلی کتاب متمایز باشد. در اولین مطالعه کتاب این اطلاعات را نباید نادیده گرفت ولی در دفعات بعد می‌توان از آنها صرف نظر کرد.

شماره گذاری معادلات: معادلات بدین شکل شماره گذاری شده‌اند: مثلاً (۳-۸) به معنای معادله شماره

هشدار به دانشجو

یادگیری فرایندی فعال است. اکتفا به خواندن و حفظ کردن عملاً به هیچ کاری نمی‌آید. از متن به عنوان راهنما استفاده کنید و طوری موضوع را بررسی کنید که گویی خودتان می‌خواهید کشف کنید. هدف علم آموختن شیوه‌هایی از تفکر است که قادر باشد رفتار دنیای مورد مشاهده را توصیف و پیشگویی کند. تنها روش آموزش و شیوه جدید تفکر این است که خود به تفکر پردازیم. بکوشید تا خود روابط تازه‌ای بیابید ، راههای ساده‌تری را که قبل از شما کسی نپیموده است کشف کنید. مخصوصاً ، صرفاً رابطه‌ها را حفظ نکنید و شیوه استدلال را نیز یاد بگیرید. تنها روابطی که سرفرصت باید حفظ کنید رابطه‌های مهمی هستند که بروشنی در پایان هر فصل گردآوری کرده‌ام. اگر از این روابط نمی‌توانید از حفظ رابطه مهم دیگری را در حدود بیست ثانیه یا کمتر به دست آورید معلوم می‌شود که موضوع را نفهمیده‌اید.

سرانجام شناخت عمیق از تعداد کمی از مفاهیم بنیادی خیلی مهمتر از انباشتن مغز از روابط و نتایج فرعی است. اگر این احساس به شما دست می‌دهد که بعضی مثالهای فوق‌العاده ساده ، از قبیل دستگاه اسپین‌ها یا گاز کامل ، را پیچوده در متن کتاب تکرار کرده‌ام این امر تعمیدی بوده است. براستی در آموزش فیزیک آماری و ترمودینامیک بعضی نتایج ظاهراً بسیار ساده یافت می‌شوند که به نتایج با کلیت غیرمنتظره منجر می‌شوند. بالعکس تعداد زیادی از مسایل را می‌توان یافت که ناهمگویی یا ظاهراً به محاسبات غیرمنتظره‌ای منجر می‌شوند ؛ در اینجا نیز ملاحظه مثالهای ساده ممکن است مشکلات مفهومی مطلب را مرتفع سازد و روشهای جدید محاسبه یا تقریب را القا کنند. بنابراین آخرین توصیه من این است که بکوشید که اندیشه‌های بنیادین ساده را خوب بفهمید و آنگاه درصدد حل مسایل برآیید؛ مسایلی که در این کتاب آمده‌اند و مسایلی که ممکن است از سؤالی که برای خودتان مطرح است ناشی شوند. تنها از این راه است که می‌توانید آموخته‌هایتان را بیازمایید و به تفکر مستقل دست یابید.

فصل ۱

خواص مشخصه دستگاههای ماکروسکوپیک

- ۱-۱ افت و خیز در تعادل
- ۲-۱ برگشت ناپذیری و گرایش به سمت تعادل
- ۳-۱ مثالهای دیگر
- ۴-۱ خصوصیات تعادل
- ۵-۱ گرما و دما
- ۶-۱ مرتبه بزرگی بعضی مقادیر
- ۷-۱ مسایل مهم در فیزیک ماکروسکوپیک

خلاصه تعریفا

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

خواص مشخصه دستگاههای ماکروسکوپیک

«... تا شاید که دریابیم چه چیزی جوهر جهان را پابرجا می‌دارد. نیروی محرك ومنشأ هر چیز را دریابم و بیش از این با الفاظ بازی نکنم.»

فاؤست - گوته

ماکروسکوپیک بهره‌برداری کنیم. اینک این امکان را بتفصیل بررسی می‌کنیم. هر دستگاه ماکروسکوپیک از تعداد زیادی اتم تشکیل شده است. قوانین مکانیک کوانتومی که رفتار دینامیکی ذرات اتمی را توصیف می‌کنند بخوبی شناخته شده‌اند. از نیروهای الکترومغناطیسی که عهده‌دار برهم‌کنش بین ذراتند نیز آگاهیم. معمولاً این نیروها تنها نیروهای مهمند زیرا نیروهای گرانشی بین ذرات اتمی درمقابل نیروهای الکترومغناطیسی تقریباً همیشه قابل اغماضند. بعلاوه، شناخت نیروهای هسته‌ای معمولاً ضروری نیست، زیرا هسته‌ای اتمی در اغلب پدیده‌های فیزیکی و هرگز در پدیده‌های شیمیایی و زیستی* فرو نمی‌باشد. بدین طریق آگاهی ما از قوانین فیزیک میکروسکوپیک باید اصولاً اجازه دهد که خواص هر دستگاه ماکروسکوپیک را با آگاهی از اجزای تشکیل دهنده میکروسکوپیک آن نتیجه بگیریم.

مع‌ذالك، خوب نیست روی این تذکار خوشبینانه توقف کنیم. يك نمونه از دستگاه ماکروسکوپیک معمولی، محتوی حدود 10^{25} اتم در حال برهم‌کنش است. هدف ما عبارت است از اینکه خواص چنین دستگاهی را با استفاده از حداقل مفاهیم بنیادی درک و پیش‌بینی کنیم. قوانین مکانیک کوانتومی و الکترومغناطیس، اتمهای يك دستگاه را چه جامد، چه مایع و چه جزئی از بدن انسان باشند بخوبی توصیف می‌کنند. این آگاهی برای نیل به هدف علمی ما مطلقاً غیر قابل استفاده است، مگر اینکه روشهایی در اختیار داشته باشیم که با پیچیدگی عظیم چنین دستگاههایی قادر به مقابله باشند. مشکلات از نوعی نیستند که بتوان فقط با استفاده از حسابگرهای الکترونیکی بیش از پیش

هر آنچه از جهانی که ما را احاطه کرده است دریافت می‌کنیم، از اشیای ماکروسکوپیک تشکیل شده است، یعنی اشیایی که درمقابل ابعاد اتمی بزرگند و در نتیجه مرکبند از تعداد بسیار زیادی از اتم یا مولکول. این جهان فوق‌العاده پیچیده و متنوع است و مشتمل است بر گازها، مایعات، جامدات سازواره‌های زیستی با متنوع‌ترین اشکال و ترکیبات. بررسی این جهان حوزه‌های فیزیک، شیمی، زیست‌شناسی و بسیاری از رشته‌های دیگر را می‌پوشاند. در این کتاب، ما این وظیفه دشوار را به عهده می‌گیریم که اندیشه‌هایی درباره‌ی خواص بنیادی همه دستگاههای ماکروسکوپیک به دست آوریم. بویژه، می‌خواهیم بفهمیم چگونه تعداد کمی از مفاهیم عمومی نظریه‌ی اتمی ممکن است منجر به درک رفتاری شود که در دستگاههای ماکروسکوپیک مشاهده می‌شود، کمیت‌های توصیف‌کننده‌ی خواصی که مستقیماً قابل اندازه‌گیری هستند چگونه بین خود مرتبطند و چطور ممکن است این مقادیر از آگاهی بر مشخصات اتمی نتیجه‌گیری شوند.

پیشرفتهای علمی که در جریان نیمه‌ی اول قرن بیستم صورت گرفت به شناختی بنیادی از ساختار ماده در سطح میکروسکوپیک، یعنی در مقیاس کوچکی در حدود ابعاد اتمی (در حدود 10^{-8} سانتی‌متر) منجر شد. نظریه‌ی اتمی به دقت بیشتری دست یافت و پیشگوییهای آن با شمار عظیمی از آزمایشها تأیید شد. بدین طریق می‌دانیم که ماده‌ی متشکل است از مولکول، یعنی مجتمعی از اتمها که خود از يك هسته و تعدادی الکترون تشکیل شده است. همچنین از قوانین کوانتومی فیزیک میکروسکوپیک که بر رفتار ذرات در مقیاس اتمی حاکم است آشنایی داریم. بنابراین باید قادر باشیم از این اطلاعات برای بحث در خواص اشیای

* مع‌ذالك، برهم‌کنشهای هسته‌ای و گرانشی ممکن است در بعضی مسایل اختر فیزیکی با اهمیت باشند.

نیست، اگر بررسی دستگاههای پیچیده متشکل از تعداد زیادی اتم، جای زیادی را در تحقیقات پیشرفته اشغال کند. از طرف دیگر، جالب است توجه کنیم که استدلالهای بسیار ساده کافی است که در فهم دستگاههای ماکروسکوپیك به پیشرفتهای اساسی منجر شود. همچنانکه خواهیم دید، دلیل اساسی آن این است که حضور تعداد زیادی از ذرات، استفاده از روشهای آماری با کارایی ویژه‌ای را میسر می‌سازد.

به هیچ وجه مسلم نیست که بتوانیم به هدف مان که فهم دستگاههای ماکروسکوپیك است برسیم. در واقع، پیچیدگی ظاهری این دستگاهها ممکن است بررسی آنها را متنوع جلوه دهد. بنابراین در راه کشف، خواهیم توانست راه و رسم علمی خوبی را با شروع از چند نمونه ساده دنبال کنیم. در این مرحله، نخواهیم گذاشت روشنایی ذهن ما در دلواپسی دقت و خرد گیری بیش از حد به خاموشی گراید. در این فصل هدف ما بیشتر شناسایی خواص اساسی و مشخصات دستگاههای ماکروسکوپیك است، برای اینکه مسایل عمده را در خطوط اصلی به نحو کیفی ببینیم و تصویری از بعضی مراتب بزرگی به دست آوریم. این تفحص مقدماتی باید روشهای مناسبی را به فکر ما القا کند که با آن به مسایل دستگاههای ماکروسکوپیك به شیوه منظم یورش ببریم.

۱-۱ افت و خیز در تعادل

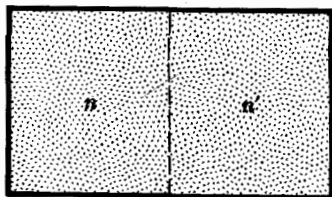
يك مثال ساده از دستگاه، تعداد زیاد ذرات گازی بامولکولهای همسان است، مثلاً مولکولهای آرگن (Ar) یا ازت (N_2). اگر فشار این گاز کم یا به عبارت دیگر، اگر گاز «دقیق» باشد (یعنی تعداد مولکولها در واحد حجم کم باشد)، فاصله متوسط بین مولکولها زیاد و برهم کنش مشترک مربوط کوچک خواهد بود. گاز را کامل می‌نامند در صورتی که فشار آن آن قدر کم باشد که برهم کنش بین مولکولها تقریباً قابل اغماض شود*. بدین طریق، گاز کامل نمونه‌ای فوق العاده ساده است. مولکولهای آن، قسمت بزرگی از وقتشان را مانند ذرات آزاد صرف جا به جا شدن می‌کنند بدون اینکه حضور مولکولهای دیگر یا جدارهای ظرف

عظیم و توانا حل کرد. مسئله‌ای که به وسیله ۱۰۲۵ ذره در حال برهم کنش مطرح می‌شود حتی از امکانات حسابگرهای عظیمتر آینده نیز خیلی فراتر می‌رود؛ علاوه بر آن، اگر سؤالهای درستی برای حسابگرها مطرح نشود، احتمال زیاد دارد که نوارهای مغناطیسی که به دست می‌آیند، هیچ گونه اطلاعی از مشخصات اساسی مسئله را به دست ندهند. علاوه بر آن، مهم است بر این نکته تأکید کنیم که این پیچیدگی منحصر به مسایل کمی نیست. در بسیاری از موارد، این پیچیدگی ممکن است به خواص کیفی جالبی منجر شود که کاملاً غیرمنتظره باشند. مثلاً گازی را در نظر بگیریم که از اتمهای ساده همسان (مثلاً از اتمهای هلیوم) تشکیل شده است و این اتمها بتوانند از طریق نیروهای ساده‌ای که می‌شناسیم برهمدیگر اثر کنند. از این اطلاعات میکروسکوپیك به هیچ وجه بدیهی نیست که چنین گازی بتواند غفلتاً متراکم و به مایع تبدیل شود. مع ذلک این اتفاق می‌افتد. تصویری برجسته‌تر از این، تصویری است که از يك سازواره زنده به دست می‌آید. تنها با شناخت ساختار اتمی، آیا می‌توان تصور کرد که اتمهای چند عنصر که بعضی از انواع مولکولها را می‌سازند بتوانند دستگاههایی به وجود آورند که قادر به رشد و نمو زیستی و تکثیر خود به خودی باشند؟

بنابراین، درك دستگاههای ماکروسکوپیك مرکب از تعداد زیادی ذره، قبل از هر چیز، مستلزم صورتبندی مفاهیم جدیدی است که قادر باشند به پیچیدگی آنها پردازند. این مفاهیم که قطعاً بر شناخت بنیادی قوانین فیزيك میکروسکوپیك استوارند باید بتوانند به هدفهای زیرین نایل شوند: مفیدترین پارامترها را برای توصیف دستگاه ماکروسکوپیك، به وجود آورند؛ اجازه دهند که سرعت مشخصات اساسی این دستگاهها و قوانین حاکم بر آنها را تمیز دهیم و در نهایت روشهای نسبتاً ساده‌ای به دست آوریم که قادر به پیشگویی کمی مشخصات این دستگاهها باشند. کشف مفاهیمی که برای نیل به این هدفها به قدر کافی توانا باشند، حتی اگر قوانین فیزيك میکروسکوپیك دانسته شده فرض شوند، مسلماً مسئله فکری مهمی است. در این صورت شگفت‌انگیز

* در صورتی برهم کنش «تقریباً» قابل اغماض است که انرژی پتانسیل برهم کنش کل بین مولکولها در مقابل انرژی جنبشی کل ناچیز باشد ولی به قدر کافی بزرگ باشد که مولکولها بتوانند روی همدیگر اثر و با هم انرژی مبادله کنند.

در نیمه چپ با n و تعداد ذرات را در نیمه راست با n' نشان می‌دهیم. مسلماً



$$n + n' = N$$

شکل ۱-۱. جعبه محتوی گاز کامل متشکل از N مولکول. این جعبه به وسیله یک تیفه فرضی به دو بخش مساوی تقسیم شده است. تعداد مولکولها در قسمت چپ n و تعداد مولکولها در قسمت راست n' است.

$$n + n' = N \quad (1-1)$$

تعداد کل مولکولها در جعبه است. اگر N بزرگ باشد معمولاً به دست می‌آید $n \approx n'$ یعنی در هر دو نیمه ظرف تقریباً نصف مولکولها قرار دارند. مع ذلک روی این امر تأکید می‌کنیم که این بیان فقط بتقریب درست است. بدین طریق وقتی که مولکولها در جعبه جا به جا می‌شوند، گاه گاه با همدیگر و با دیواره ظرف برخورد می‌کنند، بعضی از آنها وارد نیمه چپ می‌شوند در صورتی که برخی دیگر از آن خارج می‌گردند. بدین طریق n ، تعداد مولکولهای که واقعاً در نیمه چپ قرار دارند دائماً بر حسب زمان درافت و خیزند. (شکلهای ۱-۳ تا ۱-۶). معمولاً این افتوخیزها آنچنان کوچکند که n با $N/2$ چندان تفاوتی ندارد. مع ذلک هیچ چیز مانع این نیست که تمام مولکولها در نیمه چپ وارد شوند (در این صورت $n = N$ و $n' = 0$ خواهد بود). در حقیقت این امر ممکن است صورت پذیرد. اما احتمال اینکه چنین واقعه‌ای رخ دهد چقدر است؟

برای برآورد اجمالی از این مسئله از خود می‌پرسیم به چند طریق مختلف، مولکولها می‌توانند بین دو نیمه جعبه توزیع شوند. تمام طرق مختلف توزیع مولکولها را در این دو نیمه، پیگیر بندی می‌نامند. یک مولکول می‌تواند در داخل جعبه دو

در آنها اثر بگذارد. این مولکولها به ندرت از جوار سایر مولکولها یا دیواره‌های ظرف می‌گذرند تا با آنها برهم کنش داشته باشند (برخورد کنند). به علاوه گاز بتدریج رقیق و فاصله متوسط بین مولکولها خیلی بزرگتر از میانگین طول موج دو بروی مربوط به مولکول است. در این صورت اهمیت آثار کوانتومی قابل اغماض است و می‌توان مولکولها را به منزله ذرات قابل تمیزی تلقی کرد که در طول مسیر کلاسیک* جا به جا می‌شوند.

اینک گازی کامل متشکل از N مولکول را که در داخل ظرف یا جعبه‌ای قرار دارد در نظر می‌گیریم. برای اینکه در شرایط ساده‌ترین وضع ممکن بحث کنیم، فرض می‌کنیم که کل دستگاه منزوی باشد (یعنی بادستگاه دیگری برهم کنش نداشته باشد) و از مدت‌ها قبل در معرض اختلال قرار نگرفته باشد. اینک فرض کنید که با استفاده از یک دوربین فیلم برداری می‌توان مولکولهای گاز را مشاهده کرد، بدون اینکه در حرکت آنها تغییری ایجاد شود. کادرهای متوالی فیلم موضع هر مولکول را در زمانهای $t, t + \tau, t + 2\tau, \dots$ نشان می‌دهند (τ فاصله زمانی کوچکی است). در این صورت می‌توانیم کادرها را تک تک بررسی کنیم و یا فیلم را روی پرده نمایش دهیم.

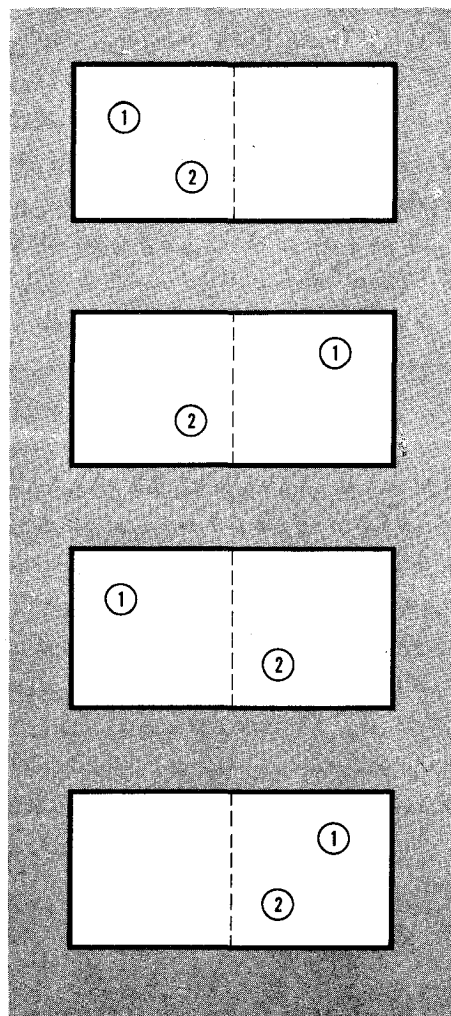
در صورت اخیر، روی پرده نمایش تصویری می‌بینیم که مولکولهای گاز را در حرکت دائمی نشان می‌دهد. بدین طریق یک مولکول معین در روی یک خط راست آن قدر حرکت می‌کند که با مولکول دیگری یا با دیواره‌های جعبه برخورد کند؛ آنگاه مولکول در طول خط راست دیگری به حرکت خود ادامه می‌دهد تا مجدداً برخورد کند و قس علی‌هذا. هر مولکول درست طبق قوانین مکانیک حرکت می‌کند. مع ذلک N مولکول که در یک جعبه حرکت و با همدیگر برخورد می‌کنند معرف وضعی آنچنان پیچیده هستند که تصویر پرده نمایش درهم و برهم به نظر می‌رسد (مگر اینکه N خیلی کوچک باشد).

اینک توجه خود را به موضع مولکولها و توزیع فضایی آنها معطوف می‌کنیم. به خاطر دقت بیشتر فرض کنید که جعبه به دو قسمت مساوی تقسیم شده باشد (شکل ۱-۱). تعداد ذرات را

پیکربندی مختلف داشته باشد یعنی ممکن است یا در نیمه چپ یا در نیمه راست قرار گیرد. چون این دو نیمه ظرف حجم مساوی دارند هم اوزن نیز هستند. مولکول برای قرار گرفتن در هر دو نیمه شانس مساوی دارد.* اگر دو مولکول را در نظر بگیریم هر يك از آنها می تواند در یکی از دو نیمه ظرف قرار گیرد. تعداد کل پیکربندی ممکن (یعنی تعداد کل نحوه توزیع دو مولکول در دو نیمه) مساوی است با $2^2 = 2 \times 2 = 4$ ، زیرا برای هر پیکربندی ممکن از مولکول اول دو پیکربندی برای مولکول دوم ممکن است (به شکل ۱-۲ مراجعه کنید). اگر سه مولکول را در نظر بگیریم، تعداد کل پیکربندی ممکن $2^3 = 2 \times 2 \times 2 = 8$ است، زیرا به ازای هر يك از 2^2 پیکربندی که برای دو مولکول اول ممکن بود، برای مولکول سوم دو پیکربندی ممکن است. به همین طریق اگر حالت کلی N مولکول را در نظر بگیریم، تعداد کل پیکربندیها $2^N = 2 \times 2 \times \dots \times 2$ می شود. این پیکربندیها در جدول ۱-۱ برای حالت خاصی که در آن $N = 4$ است نشان داده شده است.

همانندنگاری به کمک حسابگر

صفحات بعد و چند صفحه ای که دیرتر خواهند آمد تصاویری را نشان می دهند که به کمک يك حسابگر رقمی بسیار سریع به دست آمده اند. وضعی که در هر حالت بررسی شده است عبارت از حرکت کلاسیک چند ذره در يك جعبه است، که در آن ذرات به صورت قرصهایی نمایش داده شده اند که در دو بعد جابه جا می شوند نیروهای بین دو ذره یا بین يك ذره و دیواره بنا به فرض شبیه نیروهایی هستند که بر اجسام سخت وارد می شوند. (یعنی وقتی اجسام با هم تماس ندارند صفر و وقتی که با هم تماس پیدا می کنند بی نهایت است). بدین طریق همه برخوردها کشانند (الاستیکند) شرایط اولیه خاصی در مورد موضع ذرات و سرعتهای آنها به حسابگر داده



شکل ۱-۴. نمودار طرحواره ای که چهار شکل متفاوت توزیع دو مولکول را در دو نیمه جعبه نشان می دهد.

* فرض می کنیم که احتمال یافتن يك مولکول خاص در يك نیمه ظرف بستگی به حضور هر تعدادی از مولکولهای دیگر در همین نیمه ظرف نداشته باشد. این موضوع به شرطی درست است که حجم کل اشغالی مولکولها در مقابل حجم ظرف ناچیز باشد.

(نوسان نما) به صورت تصویر نشان دهد که در آن τ فاصله زمانی ثابت و زمسای ۰، ۱، ۲، ۳ و ... است. یک دور بین فیلم برداری از صفحه اسیلوسکوپ فیلم برداری می کند و این امر منجر به توالی کادرها می شود که در شکل آورده شده است. (فاصله زمانی τ به قدر کافی بزرگ انتخاب شده است تا بین دو کادر متوالی که در شکل نشان داده شده است چندین برخورد صورت گیرد.) بدین طریق از حسابگر بدین منظور استفاده شده است که یک تجربه فرضی را که در آن برهم کنش دینامیکی بسیاری از ذرات دخیل است مفصلاً به نمایش گذارد. تمام این تصاویر که ساخته حسابگرند با همکاری صیمانه دکتر ب. ژ. الدرا عضو آزمایشگاه تابش لاورنس^۲ در لیورمور^۳ تهیه شده اند.

توجه کنید که فقط یک طریق برای توزیع N مولکول وجود دارد که به موجب آن همه مولکولها در نیمه چپ جمعه قرار می گیرند. این امر فقط نشانگر یک پیکربندی خاص مولکولها در مقابل 2^N پیکربندی ممکن آنهاست. در نتیجه در بین تعداد زیادی کادر که روی فیلم ثبت شده اند، می توانیم انتظار داشته باشیم که به طور متوسط به ازای 2^N کادر یک کادر پیدا کنیم که همه مولکولها را در نیمه چپ نشان دهد. اگر P_N کسری از کادرها باشد که N مولکول را در نیمه چپ جمعه نشان می دهند، یعنی P_N وفور نسبی یا احتمال یافتن تمام N مولکول در قسمت چپ باشد، آن وقت خواهیم داشت

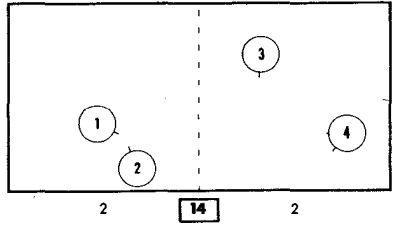
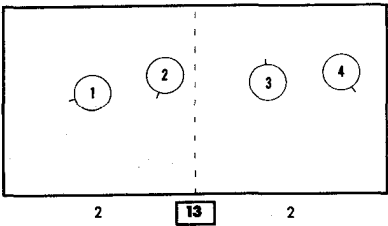
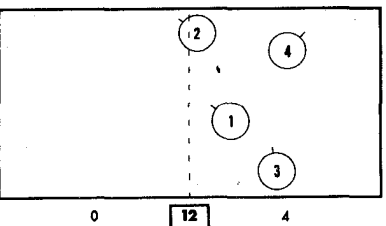
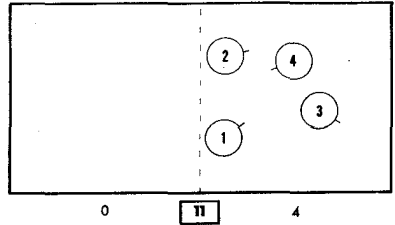
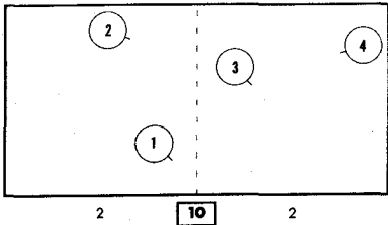
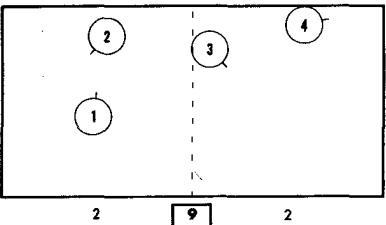
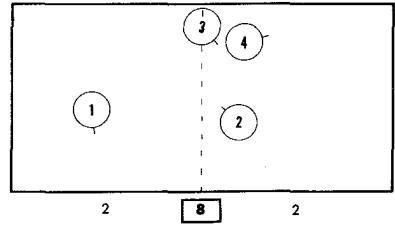
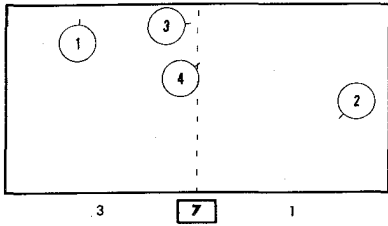
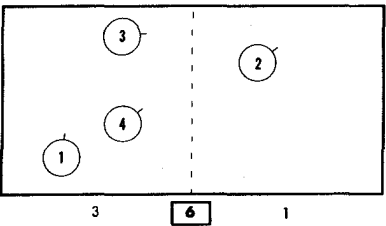
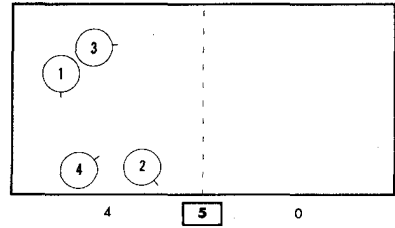
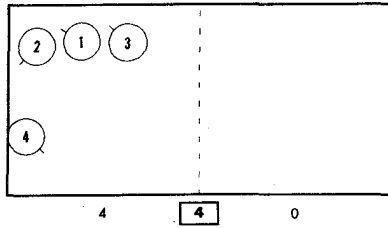
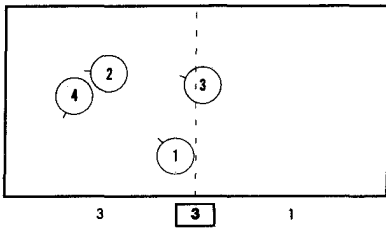
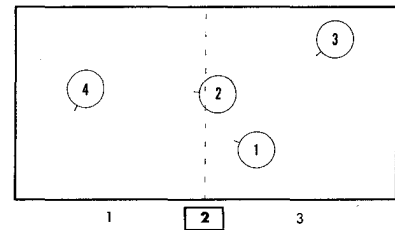
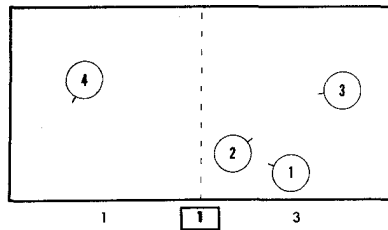
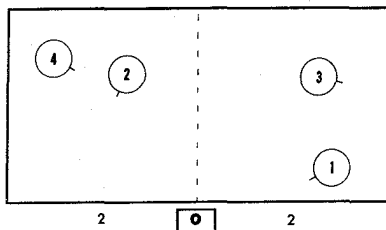
$$P_N = \frac{1}{2^N} \quad (2-1)$$

همچنین، موردی که در آن هیچ یک از مولکولها در نیمه چپ نباشند نیز حالت بسیار خاصی است و باز هم تنها مربوط به یک پیکربندی از بین 2^N پیکربندی ممکن است. بدین طریق احتمال P نیز که به موجب آن هیچ یک از مولکولها در نیمه چپ یافت نشود باید از رابطه زیر به دست آید

1	2	3	4	n	n'	$C(n)$
L	L	L	L	4	0	1
L	L	L	R	3	1	4
L	L	R	L	3	1	
L	R	L	L	3	1	
R	L	L	L	3	1	
L	L	R	R	2	2	6
L	R	L	R	2	2	
L	R	R	L	2	2	
R	L	L	R	2	2	
R	L	R	L	2	2	
R	R	L	L	2	2	
L	R	R	R	1	3	4
R	L	R	R	1	3	
R	R	L	R	1	3	
R	R	R	L	1	3	
R	R	R	R	0	4	1

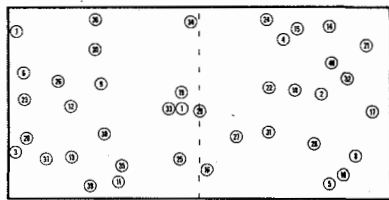
جدول ۱-۹. صورت دین ۱۶ طریق ممکن برای توزیع $N=4$ مولکول (که با اعداد ۱، ۲، ۳ و ۴ مشخص شده اند) بین دو نیمه یک جمعه. حرف L نشان می دهد که یک مولکول معلوم در نیمه چپ قرار دارد و حرف R نشان می دهد که در نیمه راست قرار گرفته است. تعداد مولکولها در هر نیمه بترتیب با n و n' نشان داده شده است. نماد $C(n)$ تعداد کل پیکربندیهای ممکن مولکولهاست برای اینکه n مولکول از بین آنها در نیمه چپ قرار داشته باشد.

می شود. آنگاه از حسابگر می خواهند که معادلات حرکت این ذرات را برای تمام لحظات بعدی (یا لحظات قبلی) به طور عددی حل کند و موضع مولکولها را در لحظات متوالی $t = j\tau$ روی صفحه یک اسیلوسکوپ

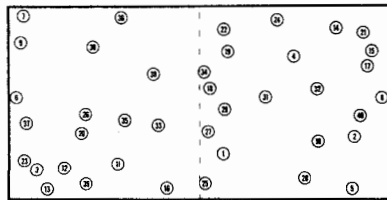


با شرایط اولیه داده شده بدست آمده‌اند. تعداد ذرات واقع در هر نیمه جعبه در زیر همان نیمه ثبت شده است. خط کوچکی که روی هر ذره کشیده شده است راستای سرعت را نشان می‌دهد.

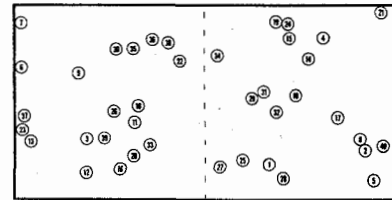
شکل ۱-۳. تصویر چهار ذره در یک جعبه که به وسیله حسابگر تهیه شده است. پانزده کادر متوالی (که با $z=0, 1, 2, \dots, 14$ شماره گذاری شده‌اند) تصاویری هستند که مدتها پس از آغاز محاسبه



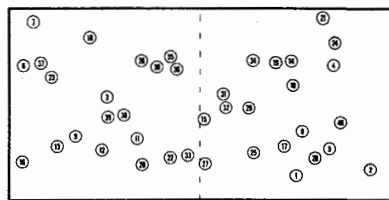
0



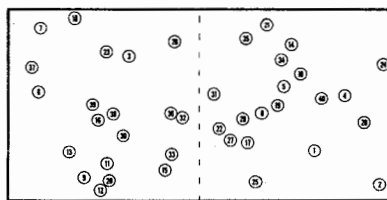
1



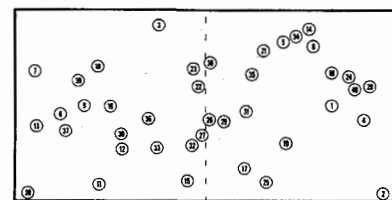
2



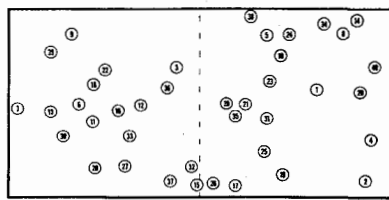
3



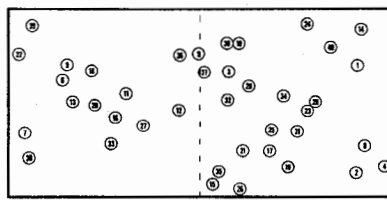
4



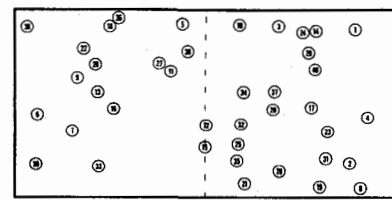
5



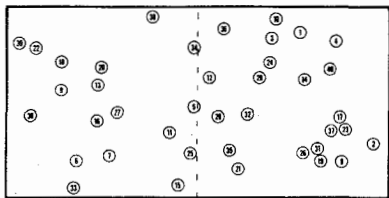
6



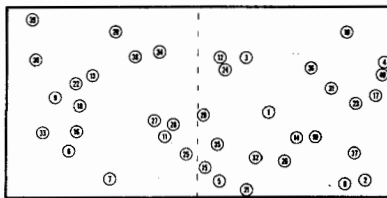
7



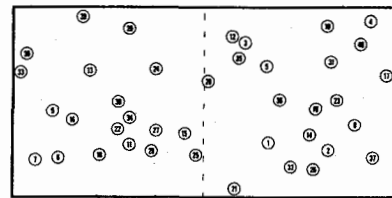
8



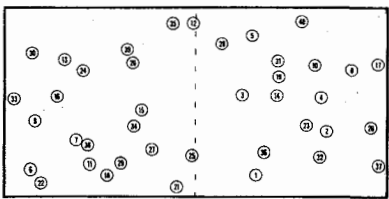
9



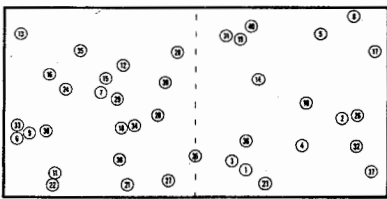
10



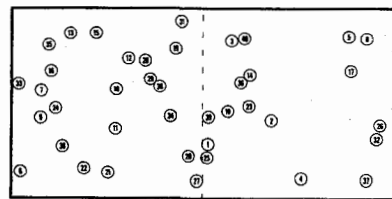
11



12



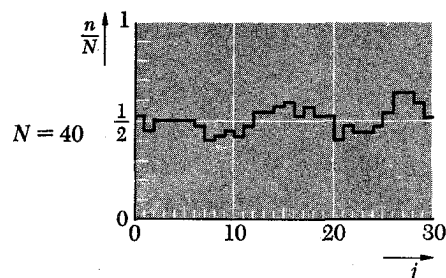
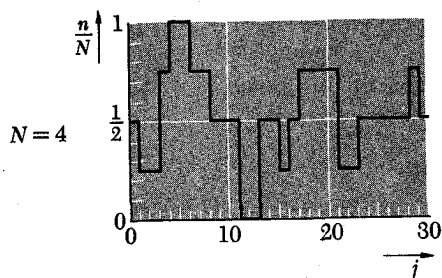
13



14

که پس از آغاز محاسبه با شرایط اولیه داده شده ثبت شده اند. تعداد ذرات در هر نیمه جمیع در زیر همان نیمه نوشته شده است. سرعت ذرات مشخص نشده اند.

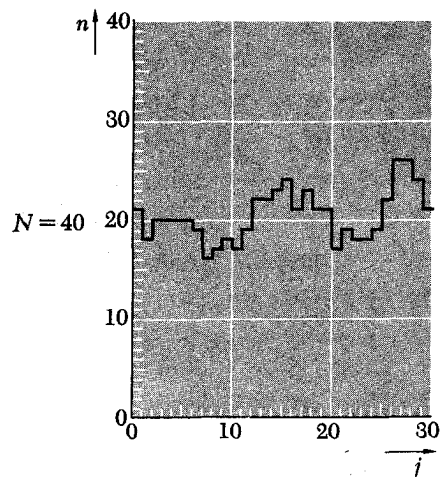
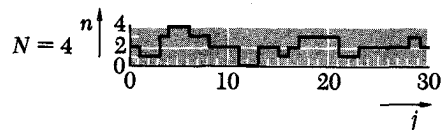
شکل ۱-۳. این تصاویر که به وسیله حساسگر به دست آمده است ۴۰ ذره را در یک جعبه نشان می دهد. پانزده کادر متوالی (که با اعداد $z=0, 1, 2, \dots, 14$ شماره گذاری شده اند) تصاویری هستند



شکل ۱-۶. تعداد نسبی n/N از ذرات در نیمه چپ جعبه بر حسب شاخص کادر یا زمان $t = j\tau$. اطلاعاتی که نشان داده شده اند، همان اطلاعات شکل ۱-۵ هستند.

چون تعداد کل پیکربندیهای مولکولها 2^N است، می توان انتظار داشت که در بین تعداد زیاد کادرهای فیلم، به ازای 2^N کادر، به طور متوسط، $C(n)$ فیلم به دست آید که n مولکول را در نیمه چپ جعبه نشان دهد. اگر P_n کسری از کادرها باشد که n مولکول در نیمه چپ قرار دارند، یعنی اگر P_n و فور نسبی یا احتمال یافتن n مولکول در نیمه چپ باشد، در این صورت خواهیم داشت

$$P_n = \frac{C(n)}{2^N} \quad (۴-۱)$$



شکل ۱-۵. n ، تعداد ذرات در نیمه چپ جعبه بر حسب شاخص j مربوط به هر تصویر یا بر حسب زمان $t = j\tau$. تعداد n در تصویر j ام بایک خط افقی نشان داده شده است که از j تا $j+1$ ادامه می یابد. این نمودارها، شکل ۱-۳ را به ازای N برابر ۴ ذره و شکل ۱-۴ را به ازای N برابر ۴۰ ذره توصیف می کنند، ولی مشتمل بر اطلاعات خیلی کادرهای دیگر نیز هستند که در آنجا نشان داده نشده اند.

$$P_0 = \frac{1}{2^N} \quad (۳-۱)$$

در حالت کلیتر، وضعی را که در آن n مولکول از N مولکول گاز در نیمه چپ جعبه قرار دارند در نظر می گیریم و تعداد پیکربندیهای ممکن مولکولها را در این حالت با $C(n)$ نشان می دهیم. $C(n)$ تعداد طرق ممکن از توزیع مولکولها در جعبه است، به طوری که n مولکول از بین آنها در نیمه چپ قرار گیرد.

مثال

حالت خاصی را که در آن گاز فقط مرکب از چهار مولکول است در نظر می گیریم. $C(n)$ تعداد پیکربندیهای مربوط به هر نوع توزیع در جدول ۱-۱ داده شده است. فرض کنید که برای این گاز، فیلم دارای تعداد زیادی کادر باشد. در این صورت انتظار داریم که کسر P_n از این کادرها را بیابیم که n مولکول را در نیمه چپ (یا $n' = N - n$) مولکول را در نیمه راست نشان دهد. این کسر از رابطه های زیر به دست می آید

$$P_4 = P_0 = \frac{1}{16}$$

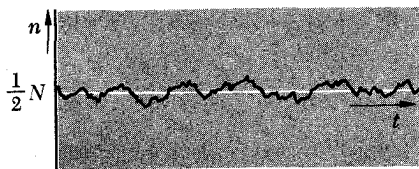
$$P_2 = P_1 = \frac{4}{16} = \frac{1}{4} \quad (4-1 \text{ الف})$$

$$P_2 = \frac{6}{16} = \frac{3}{8}$$

همچنانکه دیدیم، وضعی که در آن $n = N$ (یا $n = 0$) باشد، فقط به یک پیکربندی ممکن مولکولی مربوط می شود. در حالت کلیتر، اگر N بزرگ و n نسبتاً به N نزدیک باشد (یا تقریباً نزدیک صفر باشد) در این صورت $C(n) \ll 2^N$ است. به عبارت دیگر، وضعی که در آن توزیع مولکولها آن قدر غیر یکنواخت است که $n \gg N/2$ (یا $n \ll N/2$)، مربوط به تعداد نسبتاً کمی از پیکربندیهاست. توزیعی از این نوع که فقط با تعداد کمی از طرق مختلف قابل تأمین است، توزیع خاصی است؛ در این صورت می گویند توزیع مولکولها غیرکاتوره ای است؛ بنا به فرمول (۴-۱) چنین وضعی نسبتاً به ندرت رخ می دهد. از طرف دیگر، وضعی که در آن توزیع مولکولها تقریباً یکنواخت یعنی در آن $n' \approx n$ است، به تعداد زیادی از پیکربندیهای ممکن مربوط می شود؛ همچنانکه در جدول ۱-۱ می بینیم اگر $n = n' = N/2$ باشد $C(n)$ بیشینه خواهد بود. وضعی از این نوع که ممکن است به وسیله تعداد زیادی از طرق مختلف به

دست آید، کاتوره ای خوانده می شود؛ بنا بر رابطه (۴-۱) این وضع بسیار اتفاق می افتد. خلاصه، توزیعی از مولکولها که یکنواخت ترند بیشتر از توزیعی نمودار می شوند که یکنواختی آنها کمتر است. دلیل فیزیکی آن روشن است: اگر مولکولها بخواهند در یک قسمت از جبهه متمرکز شوند باید به نحو خاصی جا به جا شوند؛ همچنین اگر تمام مولکولها در یک قسمت از جبهه قرار داشته باشند باید به نحو خاصی جا به جا شوند که تادر آنجا متمرکز باقی بمانند.

با استفاده از معادله (۴-۱) برای محاسبه احتمال بروز وضعی که در آن تعداد دلخواه n از مولکولها در نیمه چپ جبهه باشد می توان بیانهای فوق را به صورت کمی درآورد. محاسبات لازم برای ارزیابی تعداد پیکربندی $C(n)$ را در حالت کلی به فصل بعد موکول می کنیم. معذرت بسیار ساده و جالب توجه است که یک حالت فرین را در نظر بگیریم و از خود بپرسیم که احتمال یافتن تمام مولکولها در نیمه چپ جبهه چقدر است. در واقع رابطه (۴-۱) مؤید این نکته است که چنین افت و خیزی، به طور متوسط، به ازای هر 2^N کادر یک بار مشاهده می شود. برای اینکه برآوردی از مرتبه بزرگیها داشته باشیم، چند نمونه مشخص را در نظر می گیریم. اگر گاز فقط از ۴ مولکول تشکیل شده باشد به ازای هر ۱۶ کادر فیلم، به طور متوسط، فقط یک بار تمام مولکولها را در نیمه چپ جبهه می بینیم. بنابراین چنین افت و خیزی نسبتاً بفروانی ظاهر می شود. از طرف دیگر، اگر گاز از ۸ مولکول تشکیل شده باشد، به ازای هر $2^{24} \approx 10^7$ کادر فیلم، به طور متوسط، فقط یک بار چنین وضعی را می بینیم. این امر بدین معنی است که حتی اگر ثانیه ای یک میلیون تصویر بگیریم، برای اینکه شانس معقولی داشته باشیم که کادری به دست آید که همه مولکولها را در نیمه چپ جبهه نشان دهد باید در مدتی که محسوساً از عمر عالم طولانی تر است فیلم برداری کرده باشیم*. بالاخره، یک مثال واقعی را در نظر بگیریم: جبهه ای که حجم آن یک سانتی متر مکعب و محتوی هوا در فشار جو و دمای آزمایشگاه است. چنین جبهه ای تقریباً $10^{19} \times 2.5$ مولکول دارد. [به معادله (۴-۱) در صفحات بعدی همین فصل رجوع کنید].



شکل ۱-۷. تصویر طرحواره‌ای که نشان می‌دهد n ، تعداد مولکولها در يك نیمه جعبه بر حسب زمان t در افت وخیز است. N ، تعداد کل مولکولها است.

این دیدگاه میکروسکوپیک، يك فیلم فرضی از این گاز بسیار پیچیده به نظر می‌رسد زیرا موضع هر مولکول در هر کادر فیلم متفاوت است. چون هر مولکول جا به جا می‌شود، حالت میکروسکوپیک گاز به پیچیده‌ترین شکل تغییر می‌کند. مع ذلک از دیدگاه ماکروسکوپیک و در مقیاس بزرگ، رفتار فردی يك مولکول مورد توجه ما نیست بلکه به توصیف گاز با تفصیل کمتر توجه بیشتر داریم. فقط با مشخص کردن تعداد مولکولهایی که در يك لحظه غیر مشخص در يك قسمت از جعبه قرار دارند، حالت ماکروسکوپیک یا ماکرو حالت گاز را در همان لحظه می‌توان به نحو کامل دقیق مشخص کرد*. از این دیدگاه ماکروسکوپیک، گاز منزوی که از مدتها قبل بدون اختلال رها شده است وضع بسیار ساده‌ای دارد زیرا حالت ماکروسکوپیک آن تمایلی ندارد بر حسب زمان تغییر کند. در واقع، فرض کنید به کمک ضبط سینمایی گاز را از لحظه معین t_1 در يك فاصله زمانی نسبتاً طولانی τ مشاهده می‌کنیم. از طرف دیگر فرض کنید که از يك لحظه دیگر t_2 مجدداً همان گاز را به همان مدت τ با فیلم برداری دیگری مشاهده می‌کنیم. از لحاظ ماکروسکوپیک این دو فیلم را نمی‌توان از همدیگر تمیز داد. در هر دو مورد تعداد یکسان n از ذرات در هر نیمه جعبه معمولاً حول $N/2$ در نوسان است و مرتبه بزرگی افت وخیزهای مشاهده شده معمولاً برای هر دو یکسان است. ولی غیر

افت وخیزی که در آن تمام مولکولها در نیمه چپ جعبه ظاهر شوند به ازای هر

$$4.2 \times 10^{19} \approx 1.57 \times 10^{18}$$

کادر فیلم يك بار آشکار می‌شود. (حتی اگر فیلم می‌توانست زمانی که به نحو باور نکردنی از عمر عالم بزرگتر است طول بکشد، این تعداد کادر آنقدر زیاد است که ثبت آن ممکن نیست) افت وخیزی که در آن نه تمام مولکولها بلکه قسمت عظیمی از آنها در يك نیمه جعبه قرار داشته باشند کمی بیشتر به وقوع می‌پیوندد؛ ولی فراوانی وقوع فوق‌العاده کوچک است. بدین طریق به نتیجه زیر می‌رسیم: اگر تعداد ذرات زیاد باشد افت وخیزی مربوط به يك توزیع محسوساً غیر یکنواخت از این مولکولها عملاً هیچ‌گاه بروز نمی‌کند.

اینک بحث را روی گاز منزوی که از مدتها قبل بدون آشفتگی رها شده است به پایان می‌بریم. n ، تعداد مولکولها در هر نیمه جعبه، بر حسب زمان حول مقدار $N/2$ که بیشتر ظاهر می‌شود در افت وخیز است. وقتی که اختلاف $|\Delta n|$ افزایش می‌یابد، فراوانی ظهور مقدار خاص n بسرعت نزول می‌کند که Δn عبارت است از

$$\Delta n \equiv n - \frac{1}{2}N \quad (5-1)$$

در واقع، اگر N بزرگ باشد، تنها مقادیر n مربوط به $|\Delta n| \ll N$ به فراوانی قابل توجه ظاهر می‌شوند. مقادیر مثبت و منفی Δn غالباً به تعداد مساوی آشکار می‌شوند. بنابراین تغییرات n بر حسب زمان به صورتی است که نمودار طرحواره‌ای آن را در شکل ۱-۷ نشان داده‌ایم.

با مشخص کردن حالت میکروسکوپیک یا میکرو حالت گاز در هر لحظه، یعنی مشخص کردن اطلاعات پیشینه‌ای که درباره مولکولهای گاز در این لحظه مقدور است (یعنی موضع و سرعت هر مولکول) می‌توان آن را با تفصیل بیشتری توصیف کرد. از

* برای اینکه از لحاظ علمی دقیق‌تر سخن بگوییم می‌توانیم تصور کنیم که جعبه به تعداد زیادی سلول مساوی تقسیم شده است که حجم هر کدام از آنها آنقدر بزرگ است که معمولاً تعداد زیادی از مولکولها را در برگیرد. در این صورت حالت ماکروسکوپیک گاز را با مشخص کردن تعداد مولکولهای واقع در هر سلول می‌توان توصیف کرد.

۲-۱ برگشت ناپذیری و گرایش به سمت تعادل
گاز منزوی متشکل از تعداد زیاد N مولکول را در نظر می گیریم. اگر افت و خیزهایی که در این گاز در حال تعادل ظاهر می شود به نحوی باشد که n معمولاً به محتمل ترین مقدار خود $N/2$ خیلی نزدیک باشد، در چه شرایطی می توان انتظار داشت که وضعی بیابیم که در آن n با $N/2$ تفاوت محسوسی داشته باشد؟ این چنین وضعی ممکن است به دو طریق ظاهر شود که ذیلاً درباره آنها سخن می گوئیم.

افت و خیزهای بزرگ که در حالت تعادل به ندرت رخ می دهند
اگرچه در یک گاز در حال تعادل، n معمولاً همیشه به $N/2$ خیلی نزدیک است، مقداری از n نیز که با $N/2$ خیلی متفاوت باشند ممکن است پیدا شوند، اما فقط به ندرت. اگر گاز را مدت مدیدی مورد مشاهده قرار دهیم می توانیم در یک لحظه خاص t مقداری برای n بیابیم که به مقدار قابل توجهی با $N/2$ متفاوت است.

فرض کنیم که چنین افت و خیز بزرگی با مقدار مطلق $|\Delta n|$ خود به خود صورت پذیرد، یعنی n در لحظه خاص t_1 مقدار n_1 را داشته باشد که از $N/2$ خیلی بزرگتر است. در مورد رفتار احتمالی n در آینده چه می توانیم بگوئیم؟ با توجه به اینکه $(n_1 - N/2)$ بزرگ است، مقدار خاص n_1 مربوط به توزیعی از مولکولهاست که بشدت غیر یکنواخت است و در حال تعادل به ندرت رخ می دهد. بنابراین محتمل است که مقدار n_1 نتیجه افت و خیزی باشد که با قله منحنی که پیشینه آن به n_1 نزدیک است نشان داده شده است (مثل قله ای که در شکل ۸-۱ با X نشان داده شده است). دلیل آن به قرار زیر است: امکان دارد که مقداری به بزرگی n_1 در نتیجه افت و خیزی به وجود آید که با قله ای که پیشینه آن از n_1 بزرگتر است نشان داده شده است (مانند قله ای که در شکل ۸-۱ با Y نشان داده شده است)؛ ولی احتمال بروز چنین افت و خیز بزرگی کمتر از احتمال افت و خیز کوچکتری مانند X است که خود به ندرت ظاهر می شود. بنابراین محتمل تر به نظر می رسد که لحظه t_1 هنگامی که $n = n_1$ است، مربوط به قله ای (مانند X) باشد که در آنجا n پیشینه است. در این صورت رفتار عمومی n بر حسب زمان در شکل ۸-۱

از موارد بسیار استثنایی (که در بخش بعد بررسی خواهد شد) حالت ماکروسکوپی که مشاهده می شود مستقل از لحظه آغاز مشاهدات ماست؛ بنابراین می توانیم بگوئیم که حالت ماکروسکوپی که با مرور زمان تغییر نمی کند. بویژه، مقداری که n حول آن در افت و خیز است (یا به طور دقیقتر مقدار میانگین آن) در زمان تغییر نمی کند. دستگاهی متشکل از تعداد زیادی از ذرات (مثلاً یک گاز) که حالت ماکروسکوپی آن در زمان تغییر نمی کند در حال تعادل است.

تذکار

برای اینکه مفهوم میانگین زمانی را با عبارت دقیق تعریف کنیم، تعداد مولکولها را در جعبه، در لحظه t با $n(t)$ نشان می دهیم. مقدار میانگین زمانی n در لحظه t را که در فاصله زمانی τ میانگین گرفته شده است می توان با $[\bar{n}(t)]_\tau$ نشان داد و به صورت زیر تعریف کرد

$$[\bar{n}(t)]_\tau = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} n(t') dt' \quad (6-1)$$

به بیان هم ارز دیگر، اگر نواری از فیلم که از لحظه t شروع می شود تا فاصله زمانی τ به درازا بکشد و مشتمل بر تعداد $g = \tau/\tau_0$ کادر متناظر به لحظه های متوالی $t_1 = t + \tau_0$ و $t_g = t + g\tau_0$ باشد، تعریف (6-1) به صورت رابطه زیر درمی آید

$$[\bar{n}(t)]_\tau = \frac{1}{g} [n(t_1) + \dots + n(t_g)]$$

اگر نشانه صریح فاصله زمانی مورد نظر τ را نادیده بگیریم، $\bar{n}(t)$ متضمن مقدار میانگینی است در مدت τ که به طور مناسب اختیار شده باشد. وقتی که گاز در تعادل باشد، \bar{n} به سمت مقدار ثابت و مساوی $N/2$ میل می کند.

حرکت دائمی مولکولها تقریباً همواره مخلوط آنچنان درهم- آمیخته‌ای ایجاد می‌کند که در تمام جبهه به شکل کاتوره‌ای (یا به طور یکنواخت) توزیع می‌شوند. (به شکلهای ۱-۱۵ تا ۱-۲۰ در پایان این بخش مراجعه شود.)

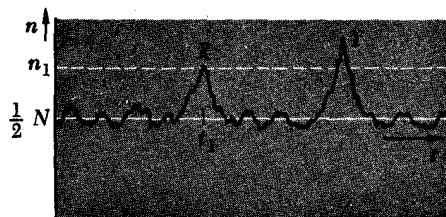
تذکر

باید توجه کرد که اگر افت و خیز بزرگ ($n_1 - N/2$) مثبت یا منفی باشد بیانهای بخش پیش را در هر دو صورت می‌توان به کار برد. اگر افت و خیز مثبت باشد n_1 تقریباً همواره مربوط به پیشینه‌ای از افت و خیز است (مانند قله X که در شکل ۱-۸ نشان داده شده است). اگر منفی باشد تقریباً همواره مربوط به کمینه‌ای از افت و خیز n است. استدلالی که منجر به نتیجه فوق می‌شود اساساً همسان است.

همچنین باید توجه کرد که بیانهای این بند، مستقل از سوی گردش زمان (یعنی مستقل از اینکه فیلم را به جلو یا به عقب چرخانده و نمایش دهند) معتبرند. اگر n_1 مربوط به پیشینه‌ای باشد که در لحظه t_1 با قله X مشخص شده است، در این صورت n باید هم به ازای $t > t_1$ و هم به ازای $t < t_1$ تنزل کند.

شرایط اولیه ویژه

اگرچه شرایط اولیه غیر یکنواختی که در آن n محسوساً متفاوت با $N/2$ باشد می‌تواند به عنوان نتیجه یک افت و خیز خود بخودی گاز در حالت تعادل بروز کند، ولی چنین افت و خیزی آنچنان به ندرت بروز می‌کند که عملاً هیچ گاه مشاهده نمی‌شود. [بر آورد عددی را که از معادلات (۱-۲) و (۱-۳) به دست می‌آید بخاطر بیاوریم.] مع ذلک اکثر دستگاههای ماکروسکوپیک که بررسی خواهیم کرد مدت مدیدی متزوی و فارغ از اختلال نخواهند ماند.



شکل ۱-۸. نمودار طرحواره‌ای که لحظات نادری را نشان می‌دهد که n ، تعداد مولکولها در یک نیمه جبهه با مقدار در تعادل خود $N/2$ بسیار متفاوت است.

نمایان است. با افزایش زمان، n (همراه با افت و خیزهای کوچک) کاهش می‌یابد تا پیکر بندی تعادل خود را بازیابد. در آنجا دیگر تمایلی به تغییر ندارد ولی اساساً حول مقدار ثابت $N/2$ در افت و خیز است. زمان تقریبی لازم برای یک افت و خیز بزرگ (که در آن $n = n_1$ است) برای فروافت مجدد به وضع تعادل (که در آنجا $n \approx N/2$ است)، زمان واهلش برای فروافت این افت و خیز نام دارد. باید توجه کرد که در بین تعداد زیادی از فیلمها با مدت τ ، فیلمی که گاز را در زمان نزدیک به t_1 که در آن افت و خیز بزرگی ظاهر می‌شود نشان می‌دهد کاملاً استثنایی است. نه تنها چنین نواری از فیلم به ندرت به دست می‌آید بلکه اگر به دست آید تمایزش با سایر نوارها این است که وضعی را نشان می‌دهد که می‌کوشد با مرور زمان تغییر کند.*

تفسیرهای فوق را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد: اگر چنین به نظر آید که n مقدار n_1 را، که محسوساً متفاوت با مقدار در حال تعادل $N/2$ است، به خود می‌گیرد در این صورت n تقریباً همواره** در سویی تغییر می‌کند که به مقدار تعادل خود $N/2$ نزدیک شود. به عبارت دیگر، n مربوط به توزیعی از مولکولهاست که بشدت غیر یکنواخت است و مولکولها باید به نحو بسیار خاصی حرکت کنند که اینچنین غیر یکنواختی را حفظ کنند.

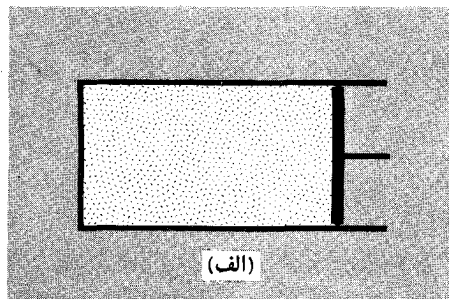
* این امر منافی با این بیان نیست که در بیشتر اوقات، یعنی وقتی که گاز را در مدت بسیار طولانی مشاهده می‌کنیم که ممکن است مشتمل بر بروز چندین افت و خیز به بزرگی n_1 باشد، گاز در حال تعادل است.

** کلمه «تقریباً» را به کار می‌بریم زیرا مقدار n_1 به جای اینکه مربوط به مقدار پیشینه قله‌ای مانند x باشد ممکن است استثنائاً در سمت صعودی، قله‌ای مانند y قرار گیرد. در این مورد n شروع به افزایش خواهد کرد، یعنی از وضع تعادل دور خواهد شد.

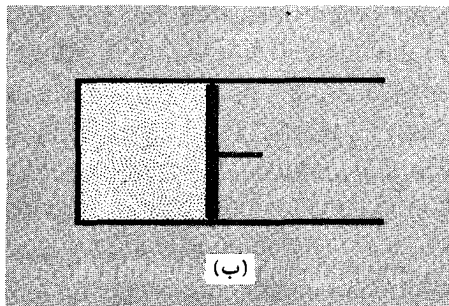
در واقع ایجاد وضع غیر یکنواخت در دستگاه از طریق دخالت خارجی بسیار آسان است.

مثال

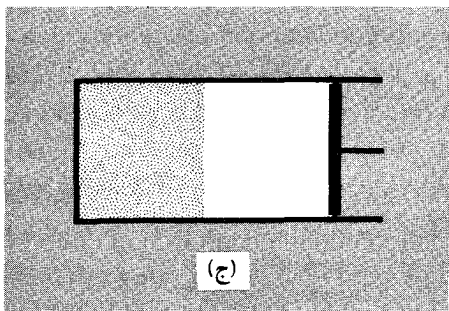
وقتی که جدار يك جعبه قابل حرکت باشد، آن را پیستون می‌نامند. چنین پیستونی را (مثل شکل ۹-۱) می‌توان برای متر اکم کردن گازی در نیمه چپ يك جعبه به کار برد. وقتی که پیستون غفلتاً به وضع اولیه خود برگردانده شود، بلافاصله بعد، تمام مولکولها در نیمه چپ جعبه قسراً می‌گیرند. بدین طریق می‌توان توزیع فوق‌العاده غیر یکنواختی از مولکولها در جعبه به وجود آورد. همچنین، جعبه‌ای را که به وسیله يك تیغه به دو قسمت مساوی تقسیم شده است در نظرمی‌گیریم (شکل ۱۰-۱) نیمه چپ با N مولکول گاز پر شده است در صورتی که نیمه راست خالی است. اگر گاز در این شرایط در حال تعادل باشد، توزیع مولکولها اساساً در تمام قسمت چپ جعبه یکنواخت است. تصور کنیم که تیغه وسط ناگهان بیرون کشیده شود. بلافاصله بعد، هنوز توزیع مولکولها در قسمت چپ جعبه به صورت یکنواخت است. مع ذلک در این شرایط جدید که امکان می‌دهند مولکولها در سراسر جعبه جا به جا شوند، این توزیع فوق‌العاده غیر یکنواخت است.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۹-۱. برای متر اکم کردن گاز در نیمه چپ جعبه، پیستون از وضع (الف) تا وضع (ب) جا به جا شده است. وقتی که پیستون را یکبار به وضع اولیه که با (ج) نشان داده شده است می‌رانیم، مولکولها بلافاصله پس از این عمل در نیمه چپ جعبه قرار دارند، در حالی که نیمه راست خالی است.

و در نتیجه به حال تعادل نخواهند بود. بنابراین اوضاع غیر یکنواخت، معمولاً نه به عنوان نتیجه افت و خیزهای خودبخودی بلکه به عنوان نتیجه برهم کنشهایی که دستگاه را در يك لحظه گذشته نسبتاً نزدیک تحت تأثیر قرار داده‌اند، آشکار می‌شوند.

دستگاه منزوی را در وضع غیر یکنواخت تصور کنید، مثلاً فرض کنید که تمام مولکولهای گاز در نیمه چپ جعبه جمع شده‌اند به نحوی که ρ محسوساً با $N/2$ متفاوت باشد. در اینجا مهم نیست که بدانیم آیا دستگاه بایکی از افت و خیزهای بسیار نادر خود بخودی، تصادفاً به این وضع تعادل رسیده است یا در اثر دخالت خارجی. رفتار آینده دستگاه بر حسب زمان، صرف نظر از تاریخچه گذشته‌اش، مشابه توصیفی است که قبلاً هنگام توجه به فروافت يك افت و خیز بزرگ به سمت تعادل بیان داشتیم. خلاصه، تقریباً تمام حرکات ممکن مولکولها در افزایش کاتوری (بی‌نظمی) سهمی دارند، وضع دستگاه تقریباً همیشه بر حسب زمان

حاصل معرف شرایط نهایی تعادل دستگاه است. مثلاً شکل ۱-۱۱ به طور طرحواره نشان می‌دهد که وقتی تیغه وسط در شکل ۱-۱۵ غفلتاً به بیرون کشیده می‌شود چه اتفاقی می‌افتد. n تعداد مولکولها در نیمه چپ گرایش دارد از مقدار اولیه $n = N$ (مربوط به توزیع فوق العاده غیر یکنواخت مولکولها در جعبه) به سمت شرایط تعادل نهایی تغییر کند که در آنجا $n \sim N/2$ می‌شود (که مربوط به توزیع اساساً یکنواخت از مولکولها در جعبه است). (به شکلهای ۱۲-۱ و ۱۸-۱ رجوع شود).
نتیجه مهمی را که در این بند به دست آورده ایم می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

اگر يك دستگاه منزوی در وضع محسوساً ناکاتوره‌ای باشد، بر حسب زمان تحول خواهد یافت تا نهایتاً به کاتوره‌ای ترین وضع نزدیک شود که دستگاه در آنجا در حال تعادل است (به استثنای افتوخیزهایی که احتمال بزرگ بودن آنها خیلی کم است).

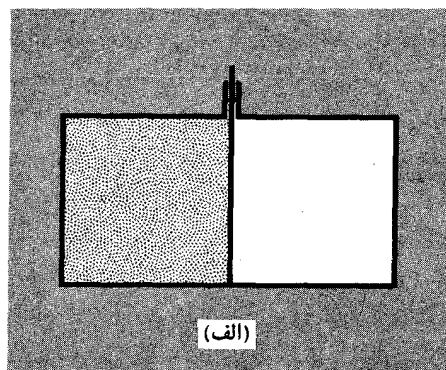
(۱-۷)

توجه کنید که بیان فوق در مورد زمان واهلش، یعنی زمان تقریبی لازم برای اینکه دستگاه به وضع تعادل نهایی برسد هیچگونه نتیجه‌ای به دست نمی‌دهد. مرتبه بزرگی این زمان واهلش به طور محسوس بستگی به جزئیات خاص دستگاه مورد نظر دارد و ممکن است از حدود میلیونیم ثانیه تا حدود قرن باشد.

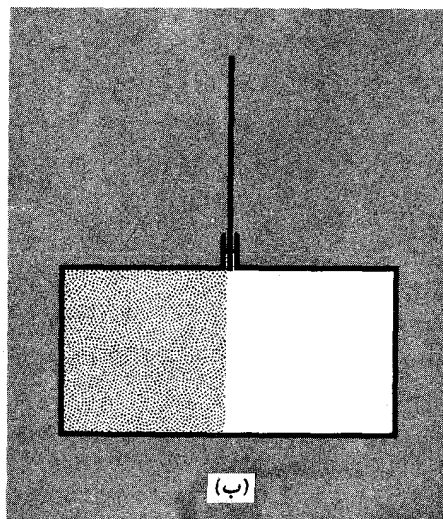
مثال

جعبه‌ای را که به دو قسمت مساوی تقسیم شده است از نو در نظر می‌گیریم (شکل ۱-۱۵). نیمه چپ جعبه محتوی N مولکول گاز است، در صورتی که نیمه راست آن خالی است. اینک فرض کنید که غفلتاً قسمتی از تیغه بیرون کشیده شود، (به شکل ۱-۱۳ رجوع کنید) نه همه آن (مانند تجربه شکل ۱-۱۵). در این دو تجربه وضعیت غیر-یکنواختی که بلافاصله پس از بیرون کشیدن تیغه مشاهده می‌شود، (وقتی که n تعداد مولکولها در نیمه چپ مساوی N است)، مایل است بر حسب زمان تغییر کند تا به توزیعی از مولکولها برسد که اساساً در سراسر جعبه یکنواخت

گرایش دارد به سمت کاتوره‌ای (بی نظم) ترین وضع ممکن تغییر کند. وقتی که کاتوره‌ای (بی نظم) ترین وضع حاصل شد، دستگاه دیگر گرایشی برای تغییر از خود نشان نمی‌دهد، یعنی وضع



(الف)



(ب)

شکل ۱-۱۵. وقتی که تیغه وسط در حالت (الف) غفلتاً به بیرون کشیده می‌شود بلافاصله بعد، مطابق آنچه که در (ب) دیده می‌شود، تمام مولکولها هنوز در نیمه چپ قرار دارند.

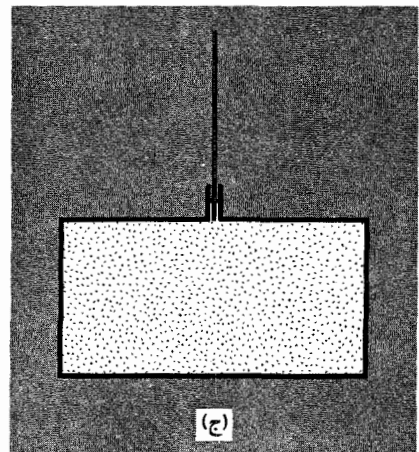
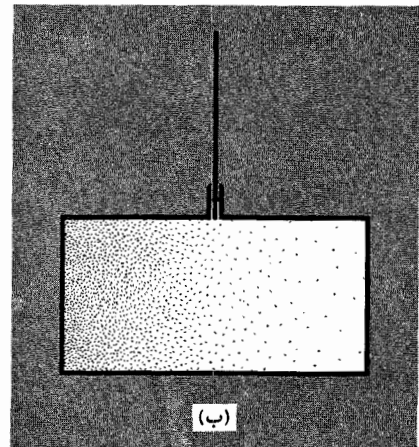
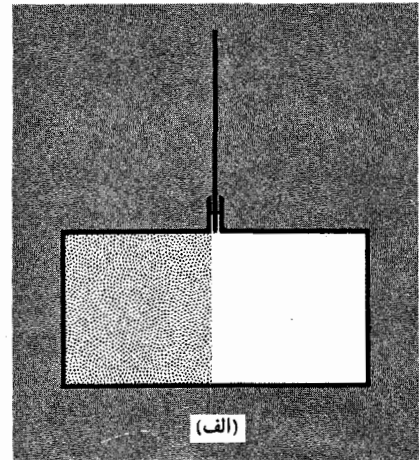
باشد (یعنی $n \approx N/2$). ولی زمان لازم برای رسیدن به وضع تعادل نهایی در تجربه شکل ۱-۱۳ طولانی تر از زمان مربوط به شکل ۱-۱۰ خواهد بود.

برگشت ناپذیری

نتیجه (۱-۷) حاکی است که وقتی یک دستگاه میکروسکوپیک منزوی در زمان تحول می‌یابد، این تحول را در سوی کاملاً معین انجام می‌دهد: از حالتی با کمترین بی‌نظمی به سوی وضعی با بزرگترین بی‌نظمی. می‌توانستیم فرایند تغییر را با فیلم برداری از دستگاه مشاهده کنیم. اینک فرض کنیم که فیلم را در جهت عکس نشان دهیم (یعنی فیلم را در سوی مخالفی که دوربین از فرایند فیلمبرداری کرده است در پروژکتور وارد کنیم)، در این صورت همان فرایند را روی پرده سینما در سوی وارونه مشاهده خواهیم کرد، یعنی فرایندی بروز می‌کند که گویی سوی زمان وارونه شده است. کادر پرده سینما واقعاً بسیار عجیب جلوه می‌کند بدین معنی که فرایندی را نشان می‌دهد که در آن، دستگاه از حالتی با بی‌نظمی زیاد به سوی وضعی با کمترین بی‌نظمی تحول پیدا می‌کند و این چیزی است که بواقع هرگز دیده نمی‌شود. تنها بانگاه به فیلم روی پرده می‌توانیم با اطمینان کامل نتیجه بگیریم که فیلم وارونه نمایش داده شده است.

مثال

مثلاً فرض کنید که از فرایندی که درست پس از بیرون کشیدن تیغه در شکل ۱-۱۰ رخ می‌دهد فیلم برداری شود. نمایش عادی فیلم انبساط گاز را (در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده است) به سمت حالتی که در آن توزیع در تمام جعبه عملاً یکنواخت است نشان می‌دهد. اینچنین فرایندی



شکل ۱-۱۱. جعبه شکل ۱-۱۰ در اینجا نشان داده شده است. (الف) بلافاصله پس از بیرون کشیدن تیغه وسط، (ب) کمی بعد و (ج) مدتها بعد. اگر فیلم را در سوی عکس نمایش دهند این شکلها بترتیب وارونه یعنی (ج)، (ب) و (الف) دیده خواهد شد.

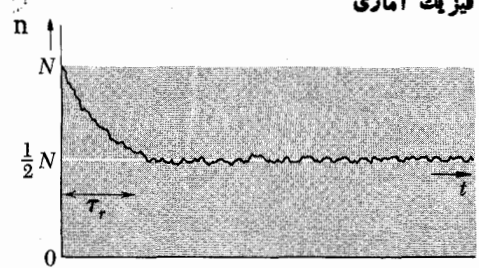
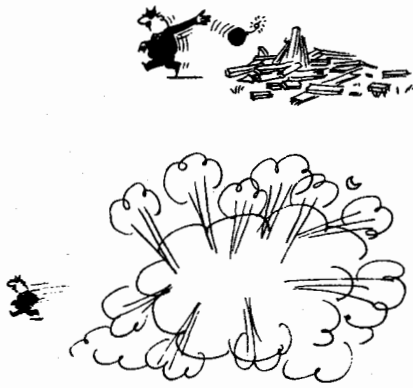
باید توجه کرد که در قوانین مکانیکی حاکم بر حرکت ذرات دستگاه چیزی وجود ندارد که سوی ممتازی را برای جریان زمان نشان دهد. در واقع، فرض کنیم که از گاز منزوی در حال تعادل شکل ۱-۴ فیلمی بگیریم (یا اینکه تغییرات زمانی n تعداد مولکولها در نیمه چپ جعبه، همانطور که در شکل ۱-۵ نشان داده شده است در نظر بگیریم). بانگاه کردن به فیلمی که روی پرده نشان داده شده است، هیچ امکانی وجود ندارد که بگوییم آیا پروژکتور در سوی معمولی کار می کند یا در سوی وارونه. تصور ذهنی سوی ممتاز برای جریان یافتن زمان فقط وقتی آشکار می شود که يك دستگاه ماکروسکوپیک منزوی را در نظر بگیریم و دلایل محکمی برای اندیشه داشته باشیم که دستگاه در يك لحظه t_1 در يك وضع بسیار خاص ناکاتوره ای قرار دارد. اگر دستگاه مدت مدیدی مختل نشود و اگر این وضع از يك دسته افتوخیزهای نادری که در وضع تعادل رخ می دهد به دست آمده باشد، حقیقتاً هیچ چیزی وجود ندارد که سوی زمان را نشان دهد. همچنانکه در مورد قله X شکل ۱-۸ خاطر نشان شد، زمان چه رو به جلو و چه رو به عقب جریان داشته باشد (یعنی فیلم را در لحظه t_1 چه رو به جلو نمایش دهیم و چه رو به عقب) دستگاه همواره به سوی وضعی با بیشترین کاتورگی (بی نظمی) تحول پیدا می کند. تنها امکان دیگر برای رساندن دستگاه به وضع خاص ناکاتوره ای در يك لحظه t_1 ، برهم کشش با يك دستگاه دیگر در لحظه ای قبل از لحظه t_1 است. ولی در این صورت سوی زمان با شناخت این برهم کشش باید دستگاه دیگر در لحظه دیگری مقدم بر t_1 انتخاب می شود.

بالاخره به جاست توجه کنیم که برگشت ناپذیری تحولات خودبخودی تصویری است که به دستگاه بستگی دارد. وقتی که دستگاه مشتمل بر تعداد زیادی از ذرات است برگشت ناپذیری نمایان تر می شود زیرا ظهور يك وضع منظم در مقایسه با ظهور يك وضع کاتوره ای بیش از پیش نامحتمل تر می شود.

کاملاً متداول است. اما اگر این فیلم در سوی عکس نمایش داده می شد گازی را نشان می داد که در آغاز در تمام جعبه توزیع یکنواختی می داشت و خود به خود در نیمه چپ جعبه متراکم می شد به نحوی که نیمه راست را خالی باقی می گذاشت. در واقع، این چنین فرایندی عملاً هیچگاه مشاهده نمی شود. این موضوع بدین معنی نیست که چنین فرایندی محال است. در واقع، اگر تمام مولکولها به نحو کاملاً مخصوصی حرکت کنند چیزی که نمایش فیلم در جهت عکس نشان می دهد ممکن است رخ دهد*. ولی فوق العاده نامحتمل است که همه مولکولها زمانی به روشی این چنین خاص حرکت کنند؛ در واقع، بروز افت وخیزی که در آن $n = N$ باشد (وضعی که گاز در تمام جعبه در حال تعادل باشد) نیز نامحتمل است.

فرایندی را بازگشت ناپذیر می خوانند که فرایند حاصل از تعویض علامت زمان، (فرایندی که بانمایش فیلم در جهت عکس می بایست مشاهده می شد) طوری باشد که عملاً هیچ گاه در واقع بروز نکند. ولی تمام دستگاههای ماکروسکوپیک ناترازمند به سوی تعادل، یعنی به سمت وضعی با بیشترین بی نظمی تحول می یابند. بنابراین می بینیم که تمام این دستگاهها رفتاری بازگشت ناپذیر دارند. در زندگی روزمره دائماً به دستگاههایی برخورد می کنیم که در حال تعادلند، به همین جهت به نظر می رسد که زمان در سوی معینی جریان پیدا می کند که به ما اجازه می دهد گذشته را بوضوح از آینده تمیز دهیم. بدین طریق خوب می دانیم که موجودات زنده متولد می شوند، بزرگ می شوند و می میرند. فرایندی را که با تعویض علامت زمان به دست می آید هرگز نمی بینیم (علی الاصول امکان پذیر، ولی به نحو خارق العاده ای نامحتمل است) یعنی هرگز دیده نشده است شخصی از قبر برخیزد به تدریج جوانتر شود و کم کم به شکم مادر رود.

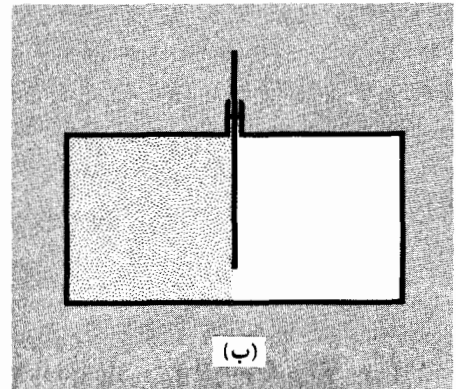
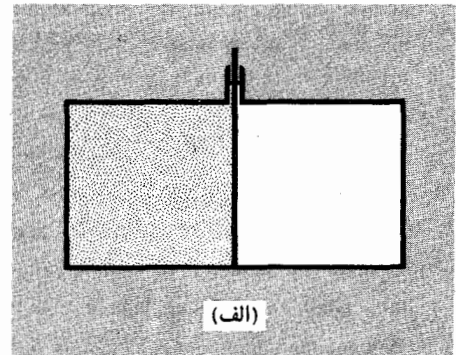
* در واقع، مولکولها را در لحظه ای مانند t_1 وقتی که توزیع آنها در جعبه یکنواخت است در نظر می گیریم. اینك فرض کنیم که در لحظه بعدی t_2 ، هر مولکول مجدداً درست همان موضع مربوط به لحظه t_1 و سرعتی با همان مقدار و همان راستا، ولی در سوی مخالف داشته باشد. در این صورت هر مولکول مسیری را که طی کرده است در سوی معکوس طی خواهد کرد. بدین طریق گاز می رود که در نیمه چپ جعبه جمع شود.



شکل ۹-۱۳. نمودار طرحواره‌ای که نشان می‌دهد که n تعداد مولکولها در نیمهٔ چپ جعبه در شکل ۱۱-۱ از لحظه‌ای بلافاصله پس از بیرون کشیدن تپنه چگونه برحسب زمان تغییر می‌کند. زمان واهلش با τ_r نشان داده شده است.



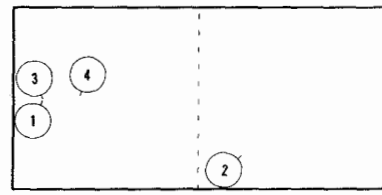
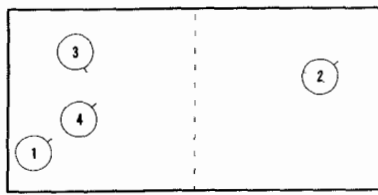
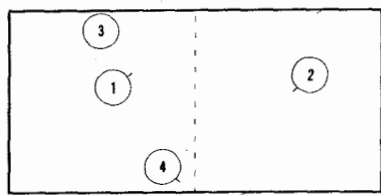
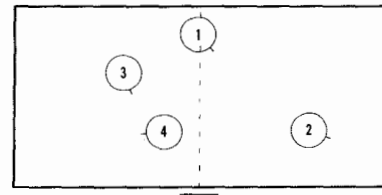
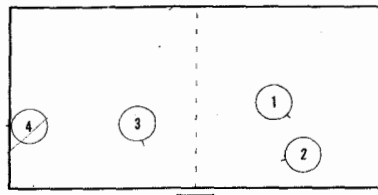
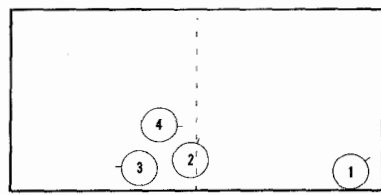
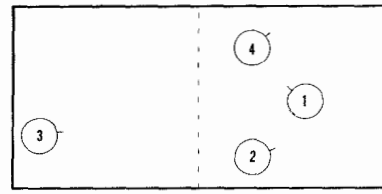
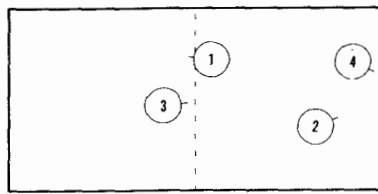
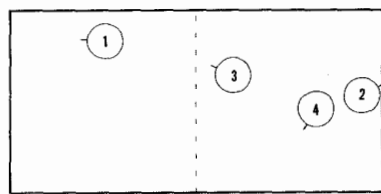
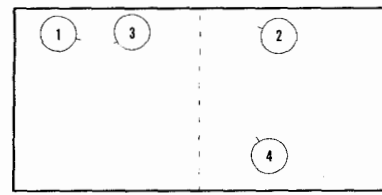
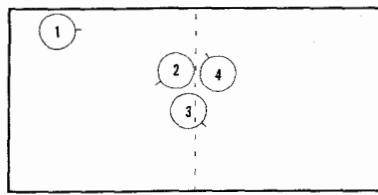
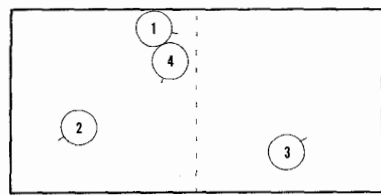
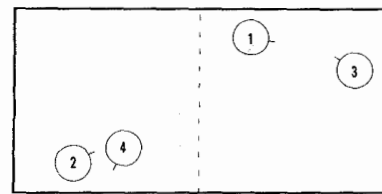
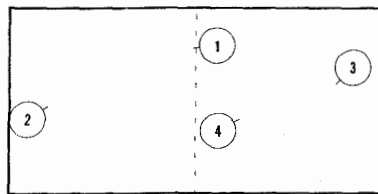
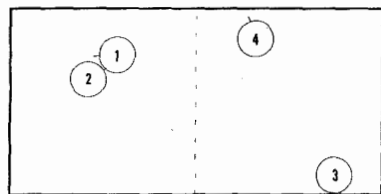
شکل ۹-۱۴. این نقاشی متحرک سرگرم‌کننده است زیرا معکوس يك فرایند برگشت ناپذیر را نشان می‌دهد. این صحنه از رویدادها ممکن است به‌وقوع پیوندند ولی آن قدر نامحتملند که هیچ‌گاه رخ نمی‌دهند*.



شکل ۹-۱۳. نیمهٔ وسط ظرف در حالت (الف) ناگهان همچنانکه شکل (ب) نشان می‌دهد فقط به‌طور جزئی بیرون کشیده شده است.

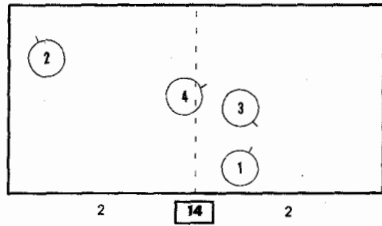
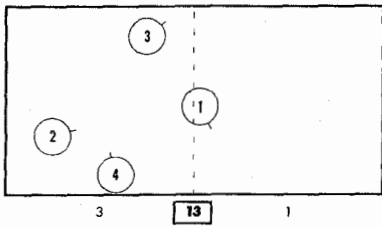
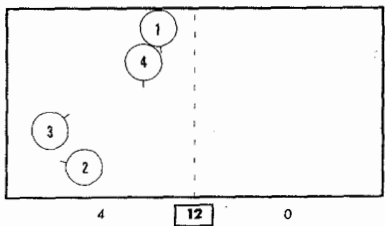
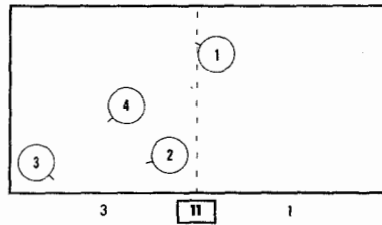
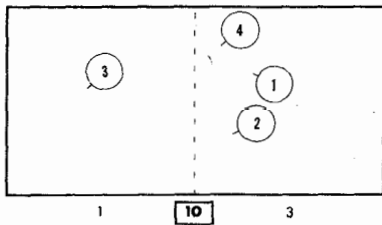
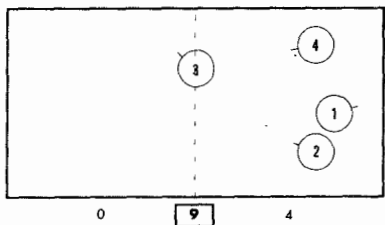
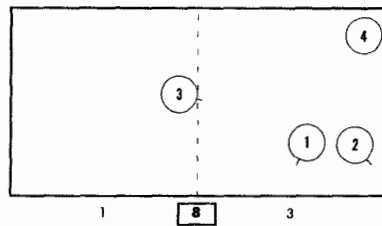
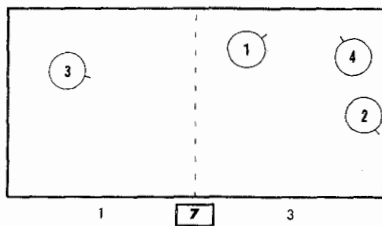
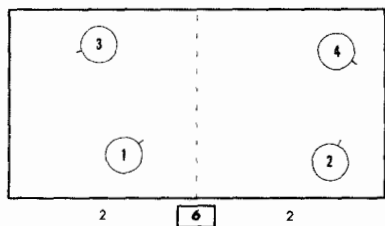
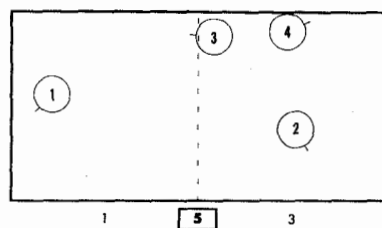
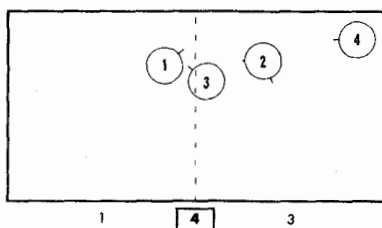
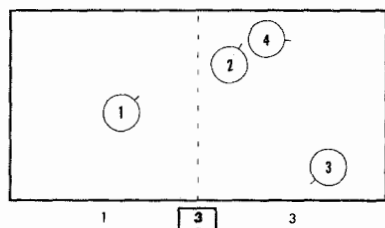
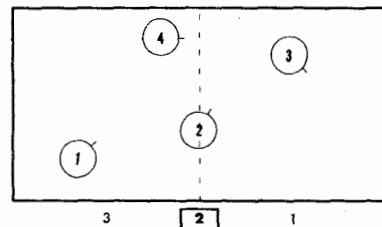
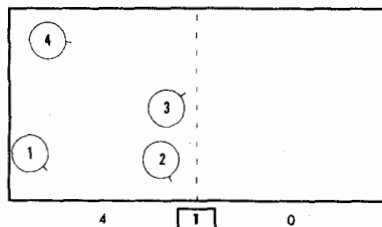
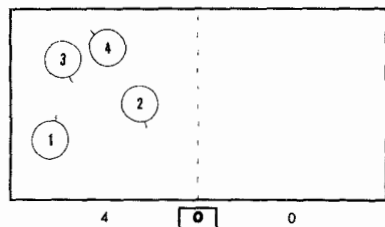
مثال
جعبه‌ای محتوی تنها يك مولکول را در نظر بگیریم که، این مولکول در معرض برخوردهای کشایند (الاستیک) با دیواره‌هاست. اگر از این دستگاه فیلم برداری کنیم و آنگاه تصویر آن را بر روی پرده تماشا کنیم هیچوقت ممکن نیست بگوییم این فیلم در جهت درست نمایش داده شده است یا در جهت عکس.

اینک جعبه‌ای را که محتوی N مولکول از يك گاز کامل است در نظر می‌گیریم. فرض کنیم که فیلم این گاز روی يك پرده نمایش داده شود و فرایندی را نشان دهد که در آن مولکولهای گاز که در آغاز در تمام جعبه به‌طور یکنواخت توزیع شده بودند، در نیمهٔ چپ جعبه جمع شوند. چه نتیجه‌ای می‌توانیم



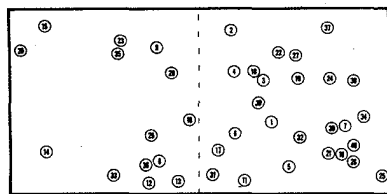
شکل ۱-۱۵. بنای يك گذشته ممكن برای شکل ۱-۱۶. اشکال این صفحه براین اساس حساب شده‌اند که از ذرات نیمهٔ چپ جمبه در مکانهایی که روی کادر $j = 0$ در شکل بعدی نشان داده شده‌است شروع کرده‌ایم و سوی سرعت هر ذره مربوط به این کادر را تغییر داده‌ایم. سپس نتیجهٔ تحول این دستگاه را با کادرهایی که بترتیب $0, -1, -2, \dots, -15$ خوانده می‌شوند نشان داده‌ایم. خط کوچکی که به هر ذره متصل است سوی سرعت ذره را نشان می‌دهد. حال اگر سوی سرعت هر ذره را در این صفحه تغییر دهیم

کادرهایی که بترتیب به دست می‌آیند، $j = -15, -14, \dots, -1, 0, 1, \dots, 14$ (که مجموعهٔ دو صفحه را شامل می‌شود)، حرکت ممکن ذرات را برحسب زمان نشان می‌دهند. این حرکت که آغاز آن وضع اولیهٔ خاصی است که روی کادر $j = -15$ نشان داده شده است، به علت طریقهٔ بنای آن، افت وخیزی را به وجود می‌آورد که در آن تمام ذرات در نیمهٔ چپ جمبه در $j = 0$ جمع می‌شوند.

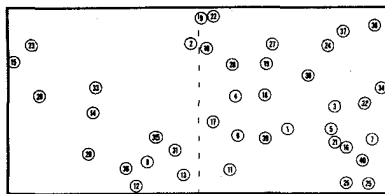


دلخواه انتخاب شده‌اند داده می‌شود. در این صورت کادرهای $j = 0, 1, \dots, 14$ تحول دستگاه را بر حسب زمان نشان می‌دهند. تعداد ذرات واقع در هر نیمهٔ جعبه در زیر همان نیمه نوشته شده‌است. خط کوچکی که به‌ذره متصل است سوی سرعت را نشان می‌دهد.

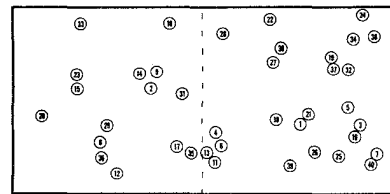
شکل ۱-۱۶. تصاویری که با حسابگر ساخته شده‌اند و ۴ ذره را در یک جعبه نشان می‌دهند. شرایط اولیهٔ محاسبه مربوط به وضع خاصی است که در آن تمام ذرات در نیمهٔ چپ جعبه در مکانهایی که روی کادر $j = 0$ مشخص شده‌اند قرار گرفته‌اند و به آنها سرعتهایی که به



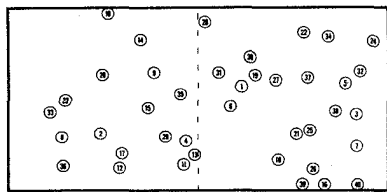
14 -15 26



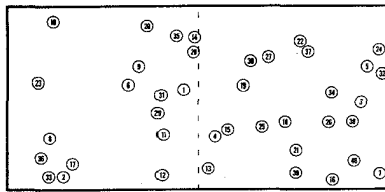
13 -14 27



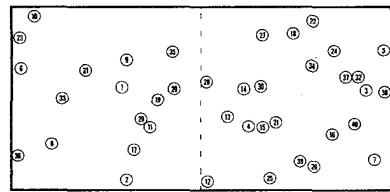
15 -13 25



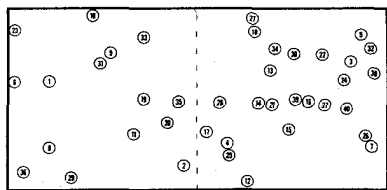
17 -12 23



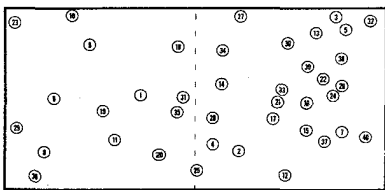
18 -11 22



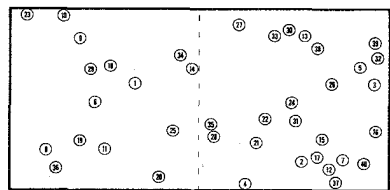
16 -10 24



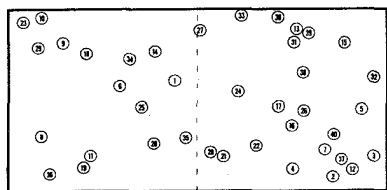
15 -9 25



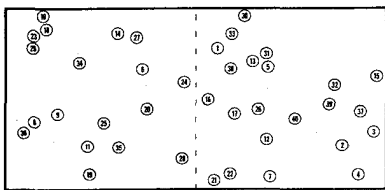
14 -8 26



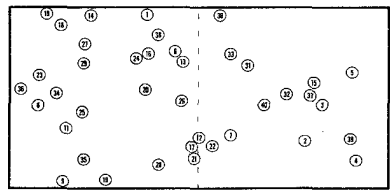
15 -7 25



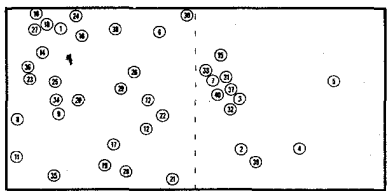
16 -6 24



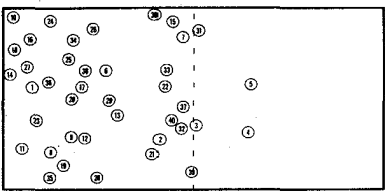
18 -5 22



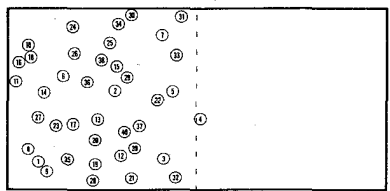
26 -4 14



28 -3 12



36 -2 4



39 -1 1

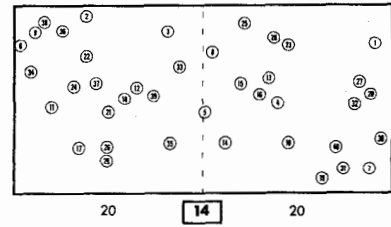
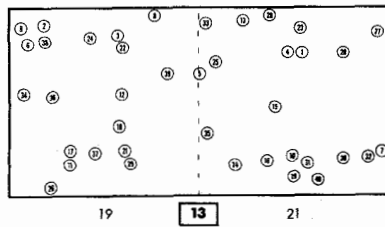
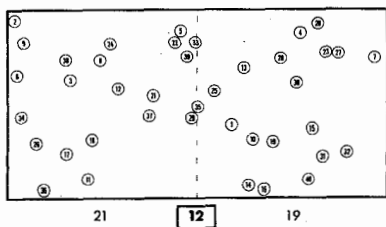
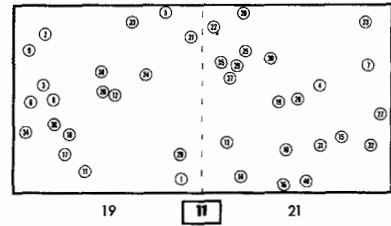
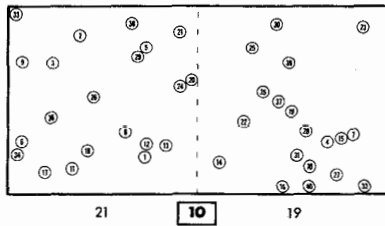
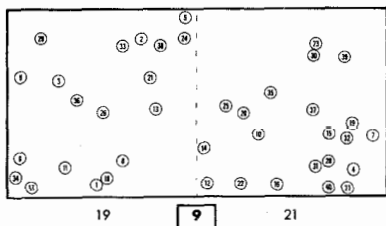
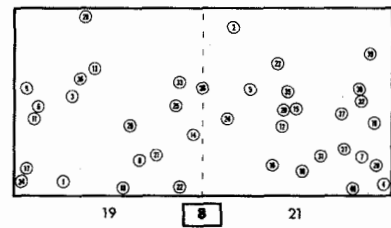
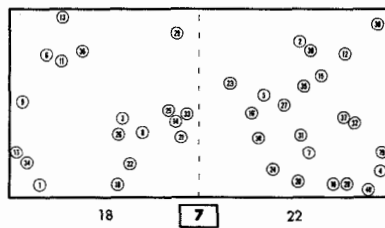
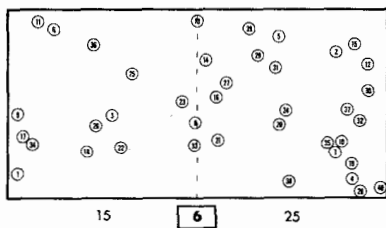
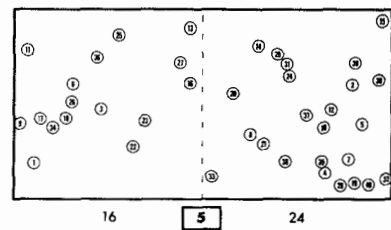
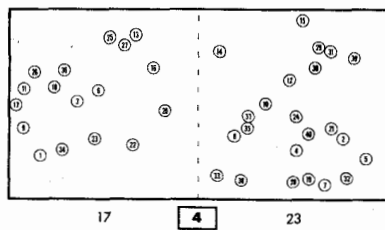
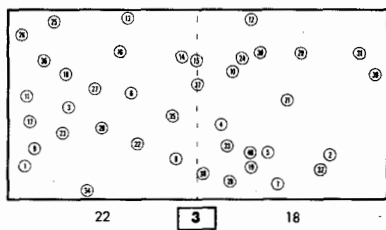
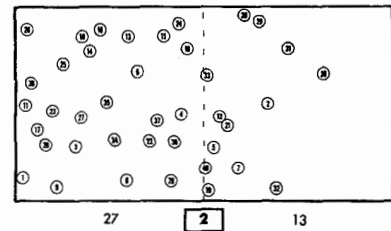
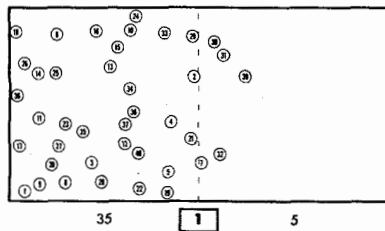
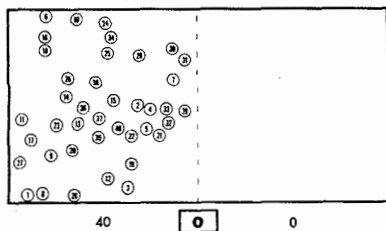
کادرهایی که بترتیب به‌دست می‌آیند

$$j = -15, -14, \dots, -1, 0, 1, \dots, 14$$

(که مجموعه این صفحه و صفحه بعد را شامل می‌شود) حرکت ممکن ذرات را بر حسب زمان نشان می‌دهد. این حرکت که آغاز آن وضع اولیه خاصی است که روی کادر $j = -15$ نشان داده شده است، به علت طریقه بنای آن، افت و خیزی را به وجود می‌آورد که در آن تمام ذرات در نیمه چپ جعبه در $j = 0$ جمع می‌شوند.

شکل ۱-۱۷. بنای يك گذشته ممکن برای شکل ۱-۱۸. اشکال این صفحه بر این اساس حساب شده‌اند که محاسبه را با تمام ذرات در نیمه چپ جعبه در موقعیتهایی که روی کادر $j = 0$ در صفحه بعد نشان داده شده است شروع کرده‌ایم و سوی سرعت هر ذره این کادر را تغییر داده‌ایم. سپس تحول این دستگاه را با کادرهایی که بترتیب $0, -1, -2, \dots, -15$ خوانده می‌شوند نشان داده‌ایم. سرعتها در شکل نشان داده نشده‌اند.

حال اگر سوی سرعت هر ذره را در این صفحه تغییر دهیم



که به دلخواه انتخاب شده‌اند داده می‌شود. در این صورت کارهای ۱، ۲، ...، ۱۴، $f=0$ تحول دستگاه را بر حسب زمان نشان می‌دهند. تعداد ذرات واقع در هر نیمهٔ چپ در زیر همان نیمه نوشته شده است. سرعتها در اینجا مشخص نشده‌اند.

شکل ۱-۱۸. تصاویری که با حسابگر ساخته شده‌اند و ۴۰ ذره را در یک چینه نشان می‌دهند. شرایط اولیهٔ محاسبه مربوط به وضع خاصی است که در آن تمام ذرات در نیمهٔ چپ چینه در مکانهایی که روی کادر $f=0$ مشخص شده‌اند قرار گرفته‌اند و به آنها سرعتهایی

در این صورت می‌توانیم با اطمینان تقریباً قطعی بگوییم که فیلم درسوی عکس نمایش داده شده است.

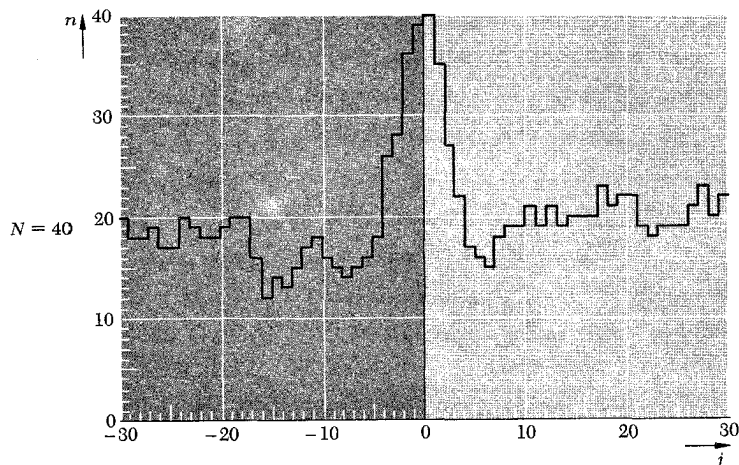
۳-۱ مثالهای دیگر

در حالت ساده گاز کامل با N مولکول، که بتفصیل بررسی کردیم، به همه مسائل اساسی دربارهٔ درك دستگاههای ماکروسکوپیك متشکل از تعداد زیادی از ذرات برخورد کردیم. در واقع، قسمت عظیمی از بقیه این کتاب اساساً تدارك سیستماتيك و اصلاح اندیشه‌هایی است که تاکنون دربارهٔ آنها سخن گفته‌ایم. به عنوان شروع، برای نمایاندن اعتبار عمومی مفاهیم بنیادی چند مثال دیگر از دستگاههای ماکروسکوپیك ساده را بررسی می‌کنیم.

دستگاههای ایده‌آل N اسپینی

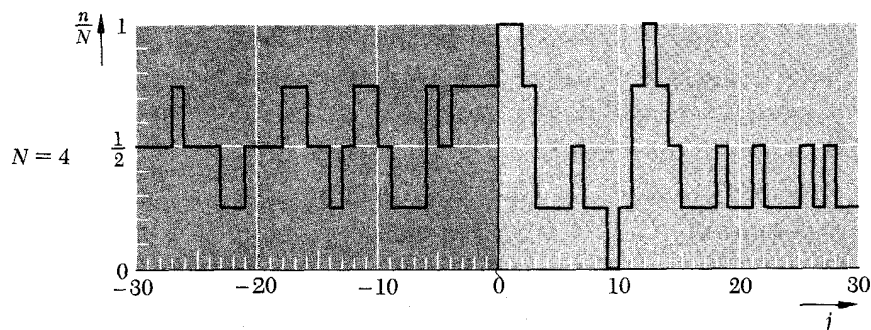
دستگاهی از N ذره را در نظر می‌گیریم که هر کدام از آنها يك «اسپین ۱/۲» و يك گشتاور مغناطیسی وابسته به اندازهٔ μ_B دارند. ذرات ممکن است، الکترونها، اتمها، هسته‌هایی با يك الکترون جفت نشده، یا هسته‌هایی مانند پروتون باشند. مفهوم اسپین باید

بگیریم؟ اگر $N=4$ بود، در واقع، این نوع فرایندها ممکن بود، در اثر افت و خیزهای خودبخودی نسبتاً بفروانی رخ دهند (به ازای هر يك کادر به طور متوسط يك کادر تمام مولکولها را در نیمهٔ چپ جعبه نشان می‌داد). بدین طریق واقعاً نمی‌توانیم با اطمینان بگوییم که فیلم درست نمایش داده شده است یا در جهت عکس (به شکل ۱-۱۵ رجوع شود). ولی اگر $N=40$ باشد در واقع، این نوع فرایندها صرفاً با بازی افت و خیزهای خودبخودی بسیار به ندرت رخ می‌دهند. (به طور متوسط به ازای هر $10^{12} \approx 2^40 = 2^{120}$ کادریکی از آنها نشان می‌دهد که تمام مولکولها در نیمهٔ چپ جعبه قرار دارند.) بسیار محتمل‌تر است که فیلمی که درسوی درست نمایش داده می‌شود معرف نتیجهٔ يك دخالت قبلی، مثلاً برداشتن تیغه‌ای باشد که تمام مولکولها را در نیمهٔ چپ جعبه نگه می‌داشته است (به شکل ۱-۱۷ رجوع شود). برای يك گاز متعارف که در آن $N \sim 10^{20}$ است در واقع، افت و خیزهای خودبخودی از این نوع عملاً هیچ گاه ظاهر نمی‌شوند.

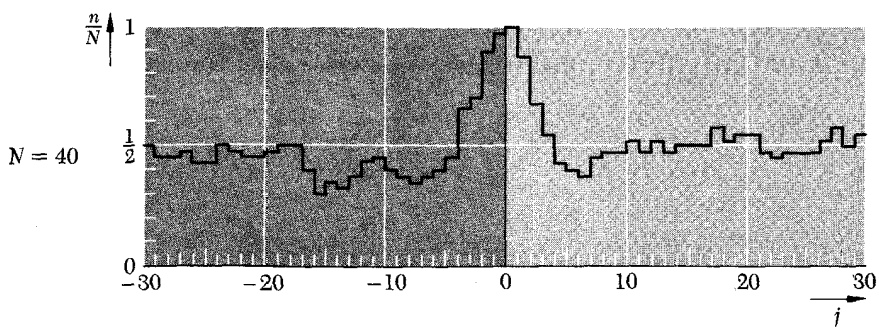


شکل ۱-۱۹. تعداد ذرات در نیمهٔ چپ

جعبه بر حسب j شمارهٔ کادر یا بر حسب زمان $t = j\tau$. تعداد n در کادر j ام به کمک يك خط افقی از j تا $j+1$ نشان داده شده است. این نمودار شکلهای ۱-۱۵ و ۱-۱۶ را به ازای N ، برابر ۴ ذره و شکلهای ۱-۱۷ و ۱-۱۸ را به ازای N ، برابر ۴۰ ذره توصیف می‌کنند ولی مشتمل بر اطلاعاتی دربارهٔ تعداد بیشتری از کادرهاست. نیمهٔ راست هر نمودار گرایش به تعادل را نشان می‌دهد. مجموعهٔ هر نمودار بروز يك افت و خیز استثنایی را که ممکن است در حالت تعادل رخ دهد نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲۰. n/N تعداد نسبی ذرات در نیمهٔ چپ جمعیه بر حسب j شمارهٔ کادر یا بر حسب زمان $t = j\tau$. اطلاعاتی که در اینجا نشان داده شده‌اند همان اطلاعات شکل ۱-۱۹ هستند.



باشد، یعنی گشتاور مغناطیسی موازی و یا پادموازی با این راستای خاص است. به منظور اهتمام در سادگی بیان، این دو سمتگیری ممکن را برترتیب با اصطلاحات «رو به بالا» یا «رو به پایین» بیان می‌کنیم.*

بنابر این دستگاه N ذره‌ای با اسپین $1/2$ کاملاً مشابه مجموعه‌ای از N آهنرباست، که هر یک از آنها گشتاور مغناطیسی μ دارد و می‌تواند رو به بالا یا رو به پایین باشد. باز هم به خاطر سادگی بیان، ذرات را ثابت تلقی می‌کنیم، درست به همانگونه

به زبان کوانتومی تشریح شود. این بیان که ذره دارای اسپین $1/2$ است بدین معنی است که اندازه مؤلفهٔ اندازه حرکت (تکانه) زاویه‌ای چرخش ذره (در یک راستای خاص) فقط می‌تواند دو مقدار ناپیوسته داشته باشد: مؤلفه‌ای که اندازه‌گیری می‌شود ممکن است $+\hbar/2$ یا $-\hbar/2$ باشد (که \hbar ثابت پلانک تقسیم بر 2π است)، یعنی اسپین می‌تواند موازی و یا پاد موازی با این راستای خاص باشد. همچنین مؤلفهٔ گشتاور مغناطیسی ذره (در یک راستای خاص) ممکن است $+\mu$ و یا $-\mu$

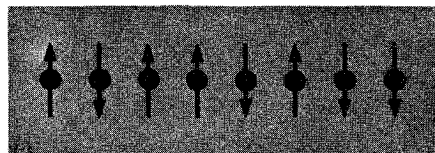
* گشتاور مغناطیسی یک ذره ممکن است با اندازه حرکت (تکانه) زاویه‌ای چرخش پاد موازی باشد (این حالت متعارف یک ذره با بار منفی است) در این مورد وقتی که سوی اندازه حرکت زاویه‌ای چرخش رو به بالا باشد سوی گشتاور مغناطیسی رو به پایین است و بالعکس.

که افت و خیزهایی که در آن n محسوساً با $N/2$ متفاوت است به ندرت ظاهر می‌شوند. در واقع، وقتی که N بزرگ است، وضعهای ناکاتوره‌ای که در آنها n محسوساً با $N/2$ متفاوت است تقریباً همواره به عنوان نتیجهٔ برهم کنش بین دستگاه منزوی اسپین‌ها و یک دستگاه دیگر ظاهر می‌شود.

توزیع انرژی در یک گاز کامل

مجدداً یک گاز کامل N مولکولی را در نظرمی‌گیریم. به این نتیجه کلی رسیدیم که این دستگاه پس از یک زمان نسبتاً طولانی به وضع تعادل مستقل از زمان می‌رسد که مربوط به کاتوره‌ای‌ترین توزیع مولکولهاست. در نخستین گفتار، توجه خود را تنها روی موضع مولکولها متمرکز کردیم. در این صورت دیدیم که تعادل گاز مربوط به کاتوره‌ای‌ترین توزیع مولکولها در فضا است، یعنی مربوط به توزیعی اساساً یکنواخت از مولکولها در تمام جعبه است. اما در مورد سرعت‌های مولکولها چه می‌توانیم بگوییم؟ در اینجا، بهتر است اصل بنیادی مکانیک را یادآور شویم که می‌گوید E انرژی گاز باید ثابت بماند زیرا گاز یک دستگاه منزوی است. این انرژی کل E مساوی با مجموع انرژی‌های هر مولکول گاز است، زیرا انرژی پتانسیل برهم کنش بین مولکولها ناچیز است. به این طریق سؤال به شکل زیر مطرح می‌شود: انرژی کل ثابت گاز چگونه بین مولکولها توزیع شده است؟ (اگر مولکول تک اتمی باشد، انرژی آن ϵ مسلماً انرژی جنبشی آن $\epsilon = mv^2/2$ است، که در آن m جرم و v سرعت مولکول است.) ممکن است گروهی از مولکولها انرژی خیلی زیاد داشته باشند در صورتی که انرژی گروه دیگری از مولکولها کم باشد. ولی این نوع وضع، وضع بسیار خاصی است و چون مولکولها با همدیگر برخورد دارند و در نتیجه انرژی مبادله می‌کنند، این وضع دوام نمی‌آورد. بنابراین تعادل مستقل از زمان که در پایان به دست می‌آید مربوط به کاتوره‌ای‌ترین توزیع انرژی کل گاز بین همهٔ مولکولهاست. در این صورت مولکولها، به طور

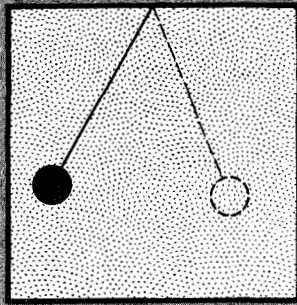
که اتمها در شبکه بلورین جسم جامد هستند*. دستگاه اسپین‌ها را هنگامی ایده‌آل می‌نامیم که برهم کنش مشترک اسپین‌ها در بین خودشان تقریباً ناچیز باشد. (این شرط وقتی صادق است که فاصلهٔ متوسط بین ذرات آنقدر بزرگ باشد که میدان مغناطیسی حاصل از یکی از آنها در مجاورت دیگری آنقدر کوچک باشد که بتوان از آن اغماض کرد.)



شکل ۱-۲۱. دستگاه ساده‌ای از ذرات با اسپین $1/2$. هر اسپین می‌تواند رو به بالا یا رو به پایین باشد.

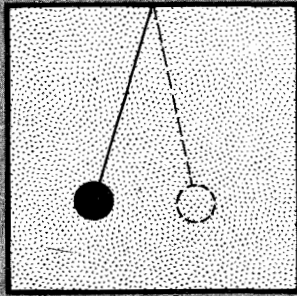
دستگاه ایده‌آل N اسپینی، به طور کامل با زبان مکانیک کوانتومی قابل توصیف است، ولی کاملاً شبیه یک گاز کامل N مولکولی است. در مورد گازها، هر مولکول جابه‌جا می‌شود و با مولکولهای دیگر برخورد می‌کند؛ بدین طریق مولکول گاهی در نیمهٔ چپ جعبه و گاهی در نیمهٔ راست آن قرار می‌گیرد. در مورد دستگاه اسپین‌ها، هر گشتاور مغناطیسی اندک برهم کنشی با سایر گشتاورهای مغناطیسی دارد به نحوی که سمتگیری آن در طول زمان تغییر می‌کند؛ بدین طریق هر گشتاور مغناطیسی گاهی رو به بالا و گاهی رو به پایین است. در مورد یک گاز کامل منزوی در حال تعادل، شانس قرار گرفتن هر مولکول در نیمهٔ چپ با نیمهٔ راست برابر است. همچنین در مورد یک دستگاه منزوی اسپین‌های در حال تعادل، در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، هر گشتاور مغناطیسی یکسان شانس دارد که جهت آن رو به بالا یا رو به پایین باشد. می‌توانیم تعداد اسپین‌هایی را که رو به بالا یا رو به پایین هستند n و تعداد اسپین‌هایی را که رو به پایین هستند n' بنامیم. بنابراین در حالت تعادل، بیشتر مواقع، وضعی با حداکثر کاتسورگی (بی‌نظمی) بروزمی‌کند که در آن $N/2 \approx n' \approx n$ است، در حالی

* اگر ذرات برای حرکت در فضا آزاد باشند حرکت انتقالی آنها را معمولاً می‌توان جدا از سمتگیری اسپین‌های آنها بررسی کرد.



(الف)

شکل ۱-۲۲. نوسان آونگ غوطه‌ور در يك گاز.
(الف) درست بعد از شروع نوسان، (ب) لحظه کوتاهی بعد و (ج) پس از زمان بسیار طولانی. اگر فیلم را در جهت عکس نشان دهیم بترتیب تصاویر (ج)، (ب) و (الف) را نشان خواهد داد.

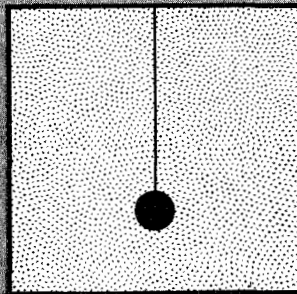


(ب)

متوسط، انرژی مساوی و در نتیجه سرعت مساوی دارند*. بعلاوه چون امتداد ممتازی در فضا وجود ندارد. کاتوره‌ای‌ترین وضع گاز وضعی است که در آن سرعت هر مولکول برای سمتگیری در همه راستاها شانس مساوی داشته باشد.

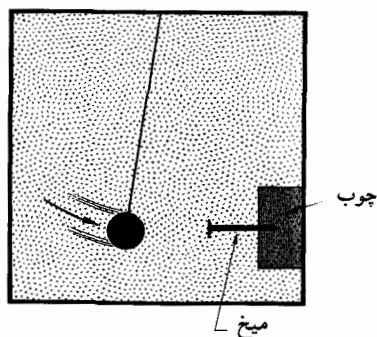
نوسانهای آونگ در داخل گاز

آونگی را که در داخل يك جعبهٔ محتوی گاز کامل به نوسان در می‌آید در نظر می‌گیریم. اگر گاز وجود نداشت آونگ بدون تغییر دامنه الی غیرالنها به نوسان می‌کرد. (آثار مالش را که ممکن است در نقطهٔ آویز آونگ به وجود آید نادیده می‌گیریم). ولی با وجود گاز وضع بکلی متفاوت است. مولکولهای گاز مدام با آونگ برخورد می‌کنند. در هر برخورد انرژی آونگ به يك مولکول منتقل می‌شود و بالعکس. اثر کل این دو برخوردها چیست؟ در اینجا نیز جواب را می‌توان با استفاده از استدلال کلی به دست آورد بدون اینکه نیاز باشد که برخوردها را به



(ج)

* این بیان بدین معنی نیست که انرژی مولکولها در تمام لحظات یکسان است. انرژی يك مولکول در طول زمان به علت برخورد با مولکولهای دیگر به نحو بسیار محسوسی در افت و خیز است. اما وقتی که يك مولکول در مدت نسبتاً مدیدی مورد مشاهده قرار می‌گیرد، انرژی متوسط آن در این فاصلهٔ زمانی مساوی انرژی میانگین هر مولکول دیگری است.



شکل ۱-۲۳. وسیله‌ای که به کمک آن می‌توان از گلوله آونگ برای کوبیدن میخ استفاده کرد و بدین طریق با فرو کردن آن در یک قطعه چوب کار انجام داد.

ماکروسکوپیک بسیار ساده است. دلایل این امر به قرار زیر است: اولاً به استثنای افت و خیزهایی که همواره وجود دارند، حالت ماکروسکوپیک یک دستگاه در حال تعادل مستقل از زمان است. به طور کلی، حالت ماکروسکوپیک یک دستگاه را می‌توان با تعدادی پارامترهای ماکروسکوپیک یعنی به کمک پارامترهایی که خواص دستگاه را در مقیاس بزرگ تعیین می‌کنند مشخص کرد. (مثلاً n تعداد مولکولهایی که در نیمه چپ جعبه محتوی گاز قرار دارند یک پارامتر ماکروسکوپیک است.) وقتی که دستگاه در حال تعادل است، مقادیر متوسط همه این پارامترهای ماکرو-سکوپیک مستقل از زمان است، اگرچه پارامترها بتوانند افت و خیزهایی را (معمولاً بسیار کوچک) در حول مقادیر میانگین خود نشان دهند. بنابراین بررسی تعادل یک دستگاه ساده‌تر از بررسی مسئله به شکل کلی‌تر دستگاه در حالت غیر تعادل است که یکی از پارامترها در طول زمان تغییر می‌کند.

ثانیاً صرف نظر از افت و خیزها، حالت ماکروسکوپیک یک دستگاه در حال تعادل، عبارت از کاتوره‌ای‌ترین حالت ماکروسکوپیک دستگاه تحت برخی شرایط است. بنابراین دستگاه در حال تعادل به نحو منحصر به فرد مشخص می‌شود. به ویژه این امر نتایج زیر را در بر دارد:

تفصیل در نظر بگیریم*. مجموع انرژی آونگ E_k (جنبشی به علاوه پتانسیل) و انرژی کل همه مولکولهای گاز E_g باید ثابت بماند زیرا دستگاه کل منزوی است (اگر زمین را نیز که جاذبه گرانشی ایجاد می‌کند به حساب بیاوریم). اگر انرژی آونگ به جای اینکه منحصراً به آونگ وابسته بماند به مولکولهای گاز منتقل می‌شود، این انرژی ممکن بود در بین این مولکولهای متعدد به انجای متفاوت توزیع شود و وضع بسیار کاتوره‌ای‌تری از آن عاید دستگاه می‌شد. چون یک دستگاه منزوی گرانش دارد به سوی کاتوره‌ای‌ترین وضع تحول یابد، آونگ به تدریج عملاً تمامی انرژی خود را به مولکولهای گاز منتقل می‌کند و در نتیجه با دامنه‌ای همواره رو به کاهش نوسان می‌کند. در اینجا با نمونه بارزی از فرایند بازگشت ناپذیر سروکار داریم. وقتی وضع تعادل حاصل شد، آونگ صرف نظر از نوسانات بسیار کوچک در حول وضع تعادل، به طور قایم می‌ایستد.

باز به نکته جالب دیگری توجه کنیم. در وضع اولیه ناکاتوره‌ای که در آن آونگ مقدار زیادی انرژی وابسته به حرکت خود دارد، این انرژی را می‌توان برای انجام کار مفید در مقیاس ماکروسکوپیک مورد استفاده قرار داد (مثلاً گلوله آونگ ممکن است میخی را بکوبد و آن را در قطعه چوبی فرو برد). وقتی که حالت تعادل حاصل شد، انرژی آونگ از بین نرفته است بلکه اساساً در بین مولکولهای متعدد گاز توزیع شده است. اما اینک هیچ وسیله ساده‌ای برای استفاده از این انرژی جهت انجام کار لازم برای فرو بردن میخ در چوب وجود ندارد. در واقع، این امر مستلزم روشی برای تمرکز انرژی است که به نحو کاتوره‌ای در بین تمام مولکولهای گاز که در همه راسها حرکت می‌کنند توزیع شده است به طوری که این انرژی متمرکز شده بتواند نیرویی را فقط در یک راستای خاص در یک فاصله قابل توجه اعمال کند.

۱-۴ خصوصیات تعادل

سادگی تعادل

بحث بخشهای پیش نشان می‌دهد که تعادل یک دستگاه

* با یک تحلیل تفصیلی می‌توان نشان داد که از مولکولهایی که در جلو قرار گرفته‌اند برخوردی بیشتی در واحد زمان بر آونگ وارد می‌شود تا از طرف مولکولهایی که در عقب آن هستند. بدین طریق برخوردهایی که در آنها آونگ به مولکول انرژی می‌دهد بیشتر از برخوردهایی است که در آنها آونگ از مولکول انرژی می‌گیرد.

بزرگ سروکار داریم معمولاً این افتوخیزها را نخواهیم دید. از طرف دیگر، اگر دستگاه ما کروسکوپیک مورد نظر بسیار کوچک باشد یا اگر روشهای مشاهده بسیار حساس باشند، این افتوخیزها که همیشه وجود دارند، ممکن است به سهولت مشاهده شوند و اهمیت عملی فوق العاده پیدا کنند. با مثالهای متعدد این تذکرها را روشن می کنیم.

افتوخیزهای چگالی در یک گاز

گاز کاملی را در حال تعادل مرکب از N تعداد زیاد مولکول که در داخل جعبه‌ای به حجم V محبوسند در نظر می گیریم. n_s تعداد مولکولهایی را که در درون زیر حجم V_s از جعبه قرار دارند به دقت بررسی می کنیم. این تعداد n_s در طول زمان حول مقدار متوسط زیرنوسان می کنند

$$\bar{n}_s = \frac{V_s}{V} N$$

این افتوخیز در هر لحظه از تفاضل زیر به دست می آید.

$$\Delta n_s = n_s - \bar{n}_s$$

اگر نیمه چپ جعبه را به عنوان قسمت مورد نظر تلقی کنیم، $V_s = V/2$ و $\bar{n}_s = N/2$ است. وقتی که V_s بزرگ باشد، \bar{n}_s تعداد متوسط مولکولها نیز بزرگ است. همچنانکه در بحث بخش ۱-۱ دیدیم تنها افت و خیزهایی که به فراوانی محسوس به ظهور می رسند به قدر کافی کوچکند به طوری که $|\Delta n_s| \ll \bar{n}_s$ است.

اینک فرض کنیم که بخواهیم پاشندگی نور را به وسیله یک ماده معین مطالعه کنیم. در این صورت توجه ما معطوف به وقایعی خواهد بود که در عنصر حجم V_s ، که ابعاد خطی آن در حدود طول موج نور است، رخ می دهد. [چون طول موج نور (در حدود 5×10^{-5} cm) از ابعاد اتمی خیلی بزرگتر است این چنین عنصر حجمی اگرچه کوچک است ولی باز هم دارای مقدار ما کروسکوپیک است.] اگر تعداد مولکولها در هر یک از این عناصر حجم

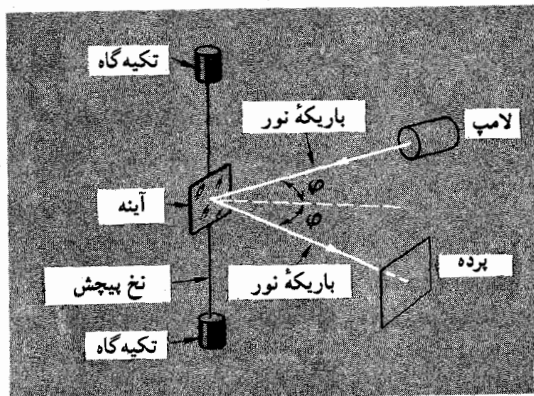
(الف) حالت تعادل ما کروسکوپیک یک دستگاه مستقل از تاریخ گذشته آن است. مثلاً گازی با N مولکول را در جعبه‌ای در نظر بگیریم. این مولکولها ممکن است قبلاً به وسیله یک تیغه در یک نیمه یا در یک ربع از جعبه مجتمع شده باشند (انرژی کل مولکولها در هر یک از این موارد ثابت فرض شده است). وقتی که تیغه را بیرون می کشیم و تعادل حاصل می شود، حالت ما کروسکوپیک فاز در هر دو مورد یکسان است؛ این تعادل اساساً مربوط به توزیعی یکنواخت از مولکولها در سراسر جعبه است.

(ب) حالت تعادل ما کروسکوپیک یک دستگاه را می توان به کمک تعداد کمی از پارامترهای ما کروسکوپیک کاملاً مشخص کرد. مثلاً، گازی منزوی متشکل از N مولکول همسان را مجدداً در جعبه‌ای در نظر می گیریم. به فرض، حجم جعبه V و انرژی ثابت کل همه مولکولها E باشد. اگر گاز در حال تعادل و در نتیجه در کاتوره‌ای ترین حالت باشد، مولکولها باید در سراسر حجم V به طور یکنواخت توزیع شده باشند و باید به طور متوسط انرژی کل E را که در اختیار آنهاست به طور مساوی بین خود تقسیم کنند. بنابراین شناخت پارامترهای ما کروسکوپیک V و E کافی است که نتیجه بگیریم تعداد متوسط \bar{n}_s از مولکولها در زیر حجمی مانند V_s از جعبه مساوی $\bar{n}_s = N(V_s/V)$ است و نیز انرژی متوسط به ازای هر مولکول مساوی $\bar{\epsilon} = E/N$ است. اگر گاز در حال تعادل نبود، مسلماً وضع پیچیده تر می بود. در این صورت توزیع مولکولها معمولاً از حالت یکنواختی بسیار دور می شد و شناخت N تعداد کل مولکولهای جعبه برای تعیین \bar{n}_s تعداد میانگین مولکولها در زیر حجم داده شده V_s از جعبه کاملاً ناکافی می بود.

امکانات مشاهده افتوخیزها

یک پارامتر ما کروسکوپیک را در نظر می گیریم که دستگاهی متشکل از تعداد زیادی ذره را توصیف می کند. اگر تعداد ذرات دستگاه زیاد باشد مقدار نسبی افتوخیزهای این پارامتر معمولاً خیلی کوچک است. در واقع، غالباً آن قدر کوچک است که می توان کاملاً در مقابل مقدار متوسط این پارامتر از آن اغماض کرد. در نتیجه تا وقتی که با دستگاههای به قدر کافی

متوسط آن ملاحظه كرد (این وضع شبیه وضع آونگ معمولی مورد بحث در بخش ۱-۳ است که در حال تعادل افت و خیزهای کوچکی حول وضع قائم دارد). این افت و خیزها معمولاً ناشی از برخوردهای کاتوره‌ای مولکولهای هوای مجاور با آینه است.



شکل ۱-۲۴. آونگ پیچشی متشکل از آینه‌ای که به يك تار نازك متصل است. باریکه نور با زتابی از آینه، ϕ زاویه چرخش آینه را نشان می‌دهد.

{اگر تمام مولکولهای گاز اطراف حذف می‌شدند، افت و خیزهای آینه تعدیل می‌شد ولی از بین نمی‌رفت. در این مورد انرژی کل آونگ پیچشی بازم از دو قسمت تشکیل می‌شد، انرژی $E_{\text{و}}$ ناشی از سرعت زاویه‌ای آینه که به تمامی حرکت می‌کند و انرژی $E_{\text{ا}}$ ناشی از حرکت داخلی تمام اتمهای آینه و تار (اتما آزادند که حول جایگاه خود در جامداتی که آینه و تار را تشکیل می‌دهند نوسانات کوچک داشته باشند). اگر چه انرژی کل $E_{\text{و}} + E_{\text{ا}}$ مربوط به آونگ پیچشی ثابت است، افت و خیزها به عنوان نتیجه تقسیم انرژی بین $E_{\text{و}}$ و $E_{\text{ا}}$ ظاهر می‌شوند. هرافت و خیزی که در آن با کاهش حرکت داخلی اتمها، انرژی $E_{\text{و}}$ افزوده شود، موجب افزایش سرعت زاویه‌ای آینه است و بالعکس.

یکسان بودند (همچنانکه این امر تقریباً در مورد يك جسم جامد مانند شیشه صدق می‌کند)، در این صورت جسم مورد نظر به طور فضایی یکنواخت می‌بود و تنها می‌توانست شعاع نوری را بدون پاشندگی بشکند. ولی در مورد گاز کامل n تعداد متوسط مولکولها در حجم آونگ کوچک V به قدر کافی کوچک است و افت و خیزهای Δn مربوط به n تعداد مولکولها در حجم V دیگر در مقابل n قابل اغماض نیستند. بنابراین گاز قادر است نور را به شکل محسوسی پاشد. در حقیقت، علت اینکه آسمان سیاه به نظر نمی‌رسد به خاطر این است که نور خورشید به وسیله مولکولهای گاز اتمسفر پراکنده می‌شود. بنابراین رنگ آبی آسمان دلیلی نمایان بر اهمیت این افت و خیزها است.

افت و خیزهای آونگ پیچشی

تار نازکی را که بین دو تکیه‌گاه کشیده شده است (سایر اثر گرانش از تکیه‌گاهی آویزان است) و آینه‌ای به آن وصل است در نظر می‌گیریم. وقتی که آینه به اندازه زاویه کوچکی می‌چرخد پیچش تار با ایجاد يك گشتاور نیروی باز گرداننده با آن مقابله می‌کند. بنابراین آینه می‌تواند نوسان کند و يك آونگ پیچشی تشکیل دهد. چون گشتاور نیروی باز گرداننده يك تار نازک را می‌توان خیلی کوچک کرد و چون آشکارسازی انحرافات زاویه‌ای کوچک آینه به كمك يك باریکه نور باز تابیده از آینه بسیار دقیق صورت می‌گیرد این دستگاه معمولاً برای اندازه گیریهای دقیق گشتاور نیروهای کوچک مورد استفاده قرار می‌گیرد. شاید به خاطر داشته باشیم که از آونگ پیچشی، کاوندیش برای اندازه گیری ثابت گرانش عمومی و کولن برای اندازه گیری نیروهای الکتروستاتیک بین اجسام باردار استفاده کرده‌اند.

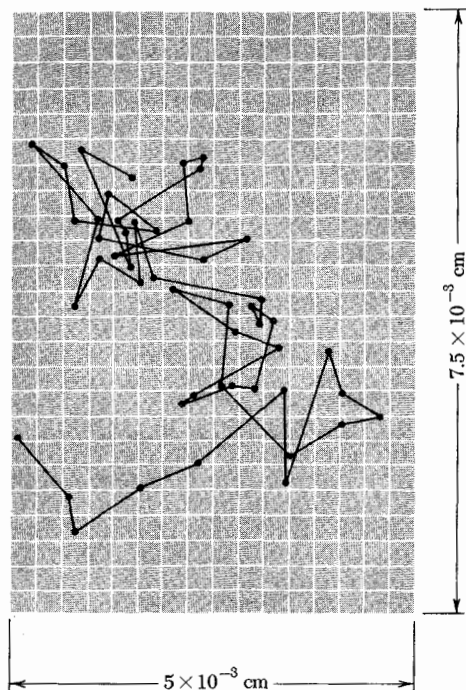
وقتی که يك آونگ پیچشی بسیار حساس در حال تعادل است، آینه آن کاملاً بی حرکت نیست بلکه می‌توان نوسانات زاویه‌ای کوچک نامنظمی را حول سمتگیری

حرکت براونی يك ذره

ذرات ریزی به ابعاد حدود 10^{-4} سانتی متر را می توان در داخل يك قطره مایع ریخت و سپس در زیر میکروسکوپ مشاهده کرد. این چنین ذراتی در حال سکون نمی مانند، بلکه در حرکت دائمی کاملاً نامنظمی مشاهده می شوند. این پدیده به نام گیاهشناس انگلیسی سانبورن کانر براون که اولین بار آن را در قرن گذشته مشاهده کرد حرکت براونی نامیده می شود. براون منشأ این پدیده را نمی فهمید این آلبرت اینشتین بود که آن را در $1905/1284$ به عنوان افت و خیزهای کاتوره ای در حول تعادل، به نحو صحیح توجیه کرد. يك ذره سخت غالباً در معرض نیروی برآیندی که در افت و خیز است قرار می گیرد، که از برخوردهای متعدد کاتوره ای ذره با مولکولهای مایع مایه می گیرد. چون ذره کوچک است، تعداد مولکولهای که ذره با آنها در واحد زمان برخورد می کند نسبتاً کوچک است و در نتیجه این تعداد، افت و خیز زیادی دارند. بعلاوه، جرم ذره آن قدر کوچک است که اثر هر برخورد قابل توجه است. از این رو حرکت برآیند ذره آن قدر بزرگ است که قابل رویت می شود.

افت و خیز ولتاژ دوسر يك مقاومت

اگر يك مقاومت الکتریکی به ورودی تقویت کننده الکترونیکی حساسی وصل شود، خروجی تقویت کننده ولتاژی را نشان می دهد که در افت و خیز کاتوره ای است. اگر از نوبت خود تقویت کننده صرف نظر کنیم علت اساسی این افت و خیز، حرکت براونی الکترونها در داخل مقاومت است. مثلاً، فرض کنیم که این حرکت کاتوره ای وضعی را ایجاد کند که در آن، تعداد الکترونها در يك نیمه از مقاومت بیشتر از نیمه دیگر باشند. در این صورت اختلاف بار الکتریکی در داخل مقاومت منجر به میدان

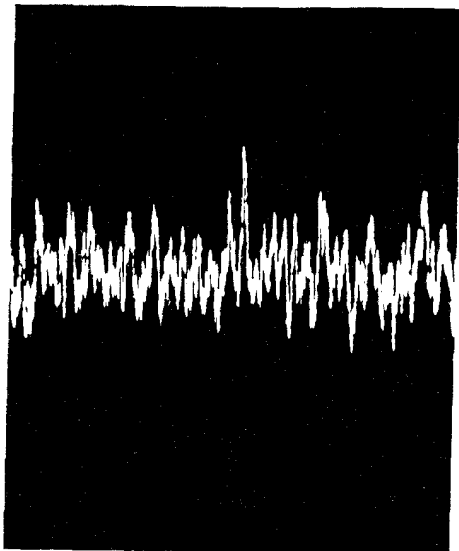


شکل ۱-۲۵. حرکت براونی يك ذره سخت به قطر 10^{-4} cm که در آب معلق است و زیر میکروسکوپ دیده می شود. حرکت سه بعدی این چنین ذره ای که به صورت تصویر روی صفحه افقی در میدان میکروسکوپ دیده می شود به وسیله این نمودار نشان داده شده است که در آن خطوط واصل به مواضع متوالی ذره در فاصله زمانی ۳۰ ثانیه مشاهده شده است.*

الکتریکی و در نتیجه منجر به اختلاف پتانسیل بین دو انتهای آن می شود. پس تغییرات این اختلاف پتانسیل، ولتاژ در افت و خیزی به وجود می آورد که به وسیله دستگاه الکترونیک تقویت می شود.

وجود افت و خیزها می تواند نتایج عملی مهمی در برداشته

* این سند از



شکل ۱-۲۷. عکس نوبه تقویت شده از صفحه اسیلوسکوپ
اسباب آزمایشگاهی شکل ۱-۲۶.

نیروی اعمال می‌کند. وقتی که پیستون رها و در یک فاصله
ماکروسکوپیک جا به جا می‌شود، نیروی وارد به وسیله A' مقداری
کار روی دستگاه A انجام می‌دهد.

مع ذلک کاملاً امکان پذیر است که دو دستگاه ماکروسکوپیک
در بعضی شرایط برهم کنش کنند بدون اینکه هیچگونه کار قابل
اندازه گیری مبادله شود. این نوع برهم کنش که آن را برهم کنش
گرمایی می‌نامیم به این دلیل ظاهری می‌شود که انرژی ممکن است
در مقیاس اتمی از یک دستگاه به دستگاه دیگر منتقل شود. انرژی
که به این طریق منتقل می‌شود گرما نام دارد. فرض کنیم که پیستون
شکل ۱-۲۹ در موضعی محکم شود به طوری که نتواند حرکت



شکل ۱-۲۶. مقاومت R متصل به دو انتهای ورودی
یک تقویت کننده حساس که خروجی آن به اسیلوسکوپ
متصل است.

باشد. این امر مخصوصاً هنگامی درست است که بخواهند آثار
یا علایم کوچک را اندازه گیری کنند، زیرا این علایم ممکن است
به وسیله افت و خیزهای ذاتی که همواره در دستگاه اندازه گیری
وجود دارند پوشیده بمانند. (این افت و خیزها را نویز می‌نامند،
زیرا وجود آنها اندازه گیری را مشکل می‌سازد.) مثلاً مشکل
است یک تار پیچشی را برای اندازه گیری گشتاور نیرویی به
کار بریم که انحراف زاویه‌ای حاصل از آن کوچکتر از افت و
خیزهای ذاتی آینده باشد. همچنین در مورد مقاومتی که به
تقویت کننده متصل است، اگر اختلاف پتانسیل دوسر این مقاومت
کوچکتر از انحرافات مربوط به ولتاژ ذاتی باشد که همیشه وجود
دارند، اندازه گیری این اختلاف پتانسیل دشوار است.

۵-۱ گرما و دما

دستگاههای ماکروسکوپیک غیر منزوی می‌توانند برهم کنش کنند
و بدین طریق انرژی مبادله کنند. نمونه روشن در این مورد مبادله
کار در مقیاس ماکروسکوپیک بین دو دستگاه است. مثلاً در شکل
۱-۲۸ فنر منقبض شده A' روی پیستونی که گاز A را محبوس
کرده است نیرو وارد می‌کند. همچنین در شکل ۱-۲۹ گاز
متراکم A' روی پیستونی که گاز A را محبوس کرده است

* مثلاً اندازه گیری ولتاژهایی در حدود میکروولت یا کمتر ممکن است دشوار شود. مع ذلک با اندازه گیری مقدار متوسط در فاصله زمانی
نسبتاً طولانی می‌توان افت و خیزهای کاتوره‌ای را از علامت ورودی که در طول زمان نوسان نمی‌کند تمیز داد.

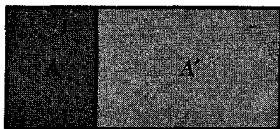
** عکس با اجازه Dr. F.W. Wright, Jr. از دانشگاه برکلی در کالیفرنیا چاپ شده است.

*** کلمه کار در اینجا به معنی کلاسیک آن است که در مکانیک به کار می‌رود، یعنی کمیتی است که اساساً به عنوان حاصل ضرب نیرو در فاصله‌ای
که نیرو در آن فاصله عمل می‌کند تعریف می‌شود.

شده است. به فرض، E انرژی دستگاه A باشد (یعنی انرژی کل جنبشی به اضافه انرژی پتانسیل همه اتمهای A)؛ همچنین به فرض E' انرژی دستگاه A' باشد. چون دستگاه کل $A \equiv A' + A''$ ، ترکیب A و A' ، منزوی فرض شده است، انرژی کل عبارت است از

$$E + E' = \text{Constant}^{**} \quad (۸-۱)$$

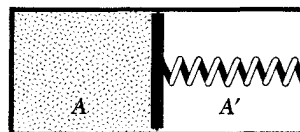
در این صورت این سؤال مطرح می شود که این انرژی کل واقعاً چگونه بین دستگاههای A و A' توزیع می شود. بویژه، فرض می کنیم که دستگاههای A و A' درین خود در تعادل باشند، یعنی دستگاه مرکب A^* در حال تعادل باشد. در این صورت حالت تعادل A^* ، به استثنای بعضی افتوخیزهای کوچک، باید با کاتوره ای ترین توزیع انرژی در این دستگاه متناظر باشد.



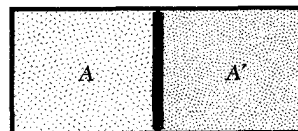
شکل ۱-۳۰. شکل طرحواره ای که حالت عمومی دو دستگاه A و A' را در حال تماس حرارتی نشان می دهد.

ابتدا در مورد ساده ای که دستگاههای A و A' دو گاز کامل متشکل از یک نوع مولکولند سخن می گوئیم [مثلاً A و A' ممکن است از مولکولهای ازت (N_2) تشکیل شده باشند]. در این مورد مسلماً کاتوره ای ترین حالت دستگاه مرکب A^* حالتی است که در آن انرژی کل $E + E'$ در بین تمام مولکولهای همسان A^* به طور مساوی تقسیم شده باشد. در این صورت هر یک از مولکولهای A و A' باید انرژی متوسط مساوی داشته باشند. بویژه، انرژی متوسط \bar{e} مربوط به یک مولکول گاز A باید مساوی انرژی میانگین مربوط به یک مولکول از گاز A' باشد،

کند. در این صورت این دستگاه حتی اگر روی پیستون نیرو وارد کند نمی تواند با دستگاه دیگر کار ماکروسکوپیکی مبادله کند. از طرف دیگر اتمهای دستگاه A روی همدیگر عملاً به طور مداوم برهم کنش دارند (یا با هم برخورد می کنند) و بدین طریق بین خود انرژی مبادله می کنند*. همچنین، اتمهای دستگاه A' نیز بین خود انرژی مبادله می کنند. پیستون که مرز بین گازهای A و A' را تشکیل می دهد، جایگاه برهم کنش با این دو گاز است، اتمهای A با اتمهای پیستون برهم کنش می کنند که این اتمها به نوبه خود با همدیگر و سپس با اتمهای A' برهم کنش دارند. بدین طریق در نتیجه برهم کنشهای متوالی بین اتمهای این دو دستگاه انرژی می تواند از A به A' (یا از A' به A) منتقل شود.



شکل ۱-۲۸. وقتی که پیستون در یک فاصله ماکروسکوپیکی جا به جا می شود فنر منقبض A' با گاز A کار مبادله می کند.



شکل ۱-۲۹. وقتی که پیستون در یک فاصله ماکروسکوپیکی جا به جا می شود گاز متراکم A' با گاز A کار مبادله می کند.

اینک دو دستگاه A و A' را که در برهم کنش گرمایی هستند در نظر می گیریم. مثلاً دو دستگاه ممکن است دو گاز A و A' باشند که در بالا از آنها سخن گفتیم، یا A ممکن است یک قطعه مس غوطه ور در دستگاه A' باشد که از ظرفی مملو از آب تشکیل

* اگر هر مولکول گاز از پیش از یک اتم تشکیل شده باشد، مولکولهای مختلف می توانند از طریق برخورد انرژی مبادله کنند؛ بعلاوه انرژی یک مولکول هم ممکن است بین اتمهای تشکیل دهنده آن که با همدیگر در برهم کنشند مبادله شود.

** در مورد دستگاه شکل ۱-۲۹ به خاطر سادگی فرض می کنیم که دیواره های ظرف و پیستون آنقدر نازکند که انرژی آنها در مقابل انرژی گازها قابل اغماض است.

در فرایند برهم کنشی که به حالت تعادل نهایی منجر می شود، دستگاهی که انرژی متوسط آن به ازای هر مولکول کوچکتر است، انرژی کسب می کند درحالی که دستگاهی که انرژی متوسط اولیه آن به ازای هر مولکول بزرگتر است انرژی ازدست می دهد. طبیعتاً، انرژی کل دستگاه مرکب A^* که منزوی است ثابت می ماند به طوری که خواهیم داشت

$$E_f' + E_f = E_i' + E_i$$

یعنی

$$\Delta E + \Delta E' = 0 \quad (13-1)$$

یا

$$Q + Q' = 0 \quad (14-1)$$

که در آن نوشته ایم

$$Q \equiv \Delta E \equiv E_f - E_i$$

و

$$Q' \equiv \Delta E' \equiv E_f' - E_i' \quad (15-1)$$

کمیت Q گرمای جذب شده به وسیله A ، در فرایند برهم کنش، نامیده می شود و تعریف آن افزایش انرژی A در نتیجه فرایند برهم کنش حرارتی است. همین تعریف برای گرمای Q' که به وسیله A' جذب می شود نیز به کار می رود.

باید توجه کرد که گرمای $Q = \Delta E$ که دستگاه جذب می کند ممکن است مثبت یا منفی باشد. در برهم کنش بین دو دستگاه قطعاً یکی از آنها انرژی ازدست می دهد و دیگری انرژی می گیرد؛ یعنی در رابطه (۱۴-۱) یا Q مثبت و Q' منفی است و یا بالعکس. بنا به تعریف، دستگاهی را که با جذب مقداری گرمای مثبت انرژی جذب می کند دستگاه سردتر و دستگاهی را که با جذب مقداری گرمای منفی (یعنی «بازدست دادن» مقداری گرمای مثبت) انرژی از دست می دهد دستگاه گرمتر می نامند.

(۲) يك مورد خاص هنگامی بروز می کند که انرژیهای اولیه E_i و E_i' دستگاههای A و A' طوری هستند که انرژی میانگین يك مولکول A با انرژی میانگین يك مولکول A' مساوی

یعنی

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon' \quad (9-1)$$

مسلماً اگر N مولکول از گاز A و N' مولکول از گاز A' وجود داشته باشد، خواهیم داشت

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} \quad \text{و} \quad \bar{\varepsilon}' = \frac{E'}{N'} \quad (10-1)$$

بنابراین شرط (۹-۱) را می توان به صورت زیر نوشت

$$\frac{E}{N} = \frac{E'}{N'}$$

فرض کنیم که گازهای A و A' در آغاز از همدیگر جدا و هر کدام جداگانه در حال تعادل باشند. به فرض، انرژی آنها در این شرایط E و E' باشد. اینک تصور کنیم که دستگاههای A و A' طوری با همدیگر در تماس قرار گرفته باشند که آزاد باشند از طریق برهم کنش حرارتی مبادله انرژی کنند. دو حالت وجود دارد که این امر در آنها امکان پذیر است:

(۱) معمولاً، E_i و E_i' انرژیهای اولیه دستگاهها طوری است که $\bar{\varepsilon}_i = E_i/N$ و $\bar{\varepsilon}_i' = E_i'/N'$ میانگین اولیه يك مولکول از A با میانگین اولیه يك مولکول از A' مساوی نیست، یعنی معمولاً،

$$\bar{\varepsilon}_i \neq \bar{\varepsilon}_i' \quad (11-1)$$

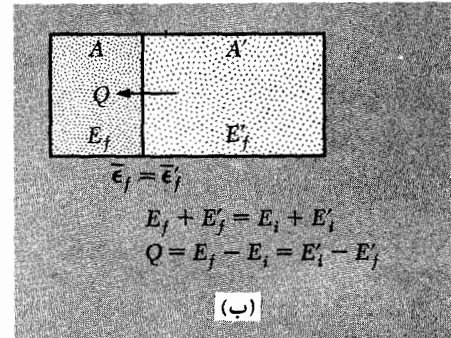
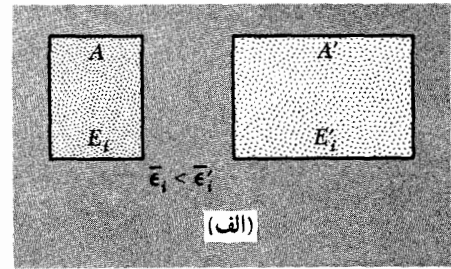
در این مورد، توزیع اولیه انرژی در دستگاه مرکب A^* به قدر کافی ناکاتوره ای است و مدت مدیدی دوام نخواهد آورد. بالعکس، دستگاههای A و A' آنقدر انرژی مبادله می کنند که به حالت تعادل مربوط به کاتوره ای ترین توزیع انرژی برسند، توزیعی که در آن، انرژی متوسط به ازای هر مولکول در هر دو دستگاه یکسان باشد. بنابراین انرژیهای E_f و E_f' مربوط به دستگاههای A و A' در حالت تعادل نهایی باید طوری باشند که داشته باشیم

$$\bar{\varepsilon}_f = \bar{\varepsilon}_f' \quad \text{یا} \quad \frac{E_f}{N} = \frac{E_f'}{N'} \quad (12-1)$$

در نظر می گیریم. دستگاهها ممکن است گازهای بی باشند که مولکولهای آنها جرمهای متفاوت دارند یا از اتمهای نوع مختلف تشکیل شده اند. یکی یا هر دو دستگاه ممکن است جامد یا مایع باشند. اگر چه رابطه (۸-۱) مربوط به بقای انرژی هنوز معتبر است، ولی اینک تعریف حالت تعادل مربوط به کاتوره ای ترین توزیع انرژی بین تمام اتمهای دستگاه مرکب $A + A'$ مشکل تر است. مع ذلک تذکراتی پیش که مربوط به دو گاز مشابه بود باید از لحاظ کیفی در اکثر موارد معتبر باشند. آنچه که می توانیم پیش بینی کنیم (و چیزی که بعداً صریحاً اثبات خواهد شد) بدین قرار است: هر دستگاه، مثلاً A با پارامتر T (که بنابه قرارداد «دمای مطلق» نامیده می شود) که با انرژی میانگین هر اتم دستگاه مرتبط است مشخص می شود. در حال تعادل یعنی وقتی که انرژی به کاتوره ای ترین طریق توزیع شده است، می توانیم مانند رابطه (۹-۱) شرطی را به صورت زیر پیش بینی کنیم

$$T = T' \quad (17-1)$$

قبل از اینکه تعریف دقیقتری از مفهوم کاتورگی را (که برای توزیع انرژی بین اتمهای مختلف به کار می رود) به دست دهیم تعریف مفهوم دمای مطلق ممکن نیست. مع ذلک وارد کردن مفهوم دما («دمای غیر مطلق») که با دماسنج خاصی اندازه گیری می شود بسیار آسان است. منظور ما از دماسنج یک دستگاه ماکروسکوپی کوچک M است که طوری ساخته شده است که وقتی دستگاه M گرما دریافت می کند یا از دست می دهد فقط یکی از پارامترهای ماکروسکوپی آن تغییر می کند. این پارامتر را پارامتر دماسنجی می نامند و با حرف یونانی θ نشان می دهند. دماسنج جیوه ای یا دماسنج الکلی نمونه های خاصی از دماسنج هستند. در این مورد، وقتی که انرژی مایع در جریان مبادله گرما تغییر می کند این L طول ستون مایع در لوله موئین شیشه ای دماسنج است که تغییر می کند. پارامتر دماسنجی θ در این نوع دماسنجهای همان طول L است. اگر دماسنج M با دستگاه دیگر A در تماس حرارتی قرار گیرد و بگذاریم که تعادل برقرار شود، پارامتر دماسنجی θ مقداری برابر θ_A را به خود می گیرد. این مقدار θ_A دمای دستگاه A که با دماسنج خاصی M نشان گذاری شده است



شکل ۱-۳۱. دو گاز A و A' از یک نوع مولکول تشکیل شده اند. در شکل (الف) گازها از همدیگر جدا هستند؛ در شکل (ب) دو گاز در تماس حرارتی قرار گرفته اند و برای رسیدن به حال تعادل می توانند گرما مبادله کنند. انرژی گاز با E و انرژی متوسط هر مولکول با \bar{E} نشان داده شده است.

است، یعنی

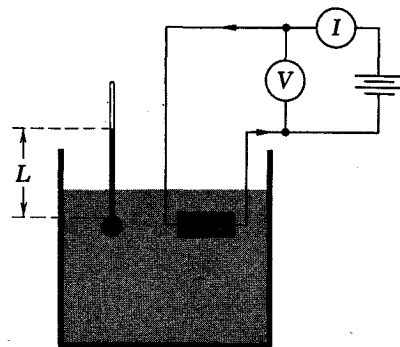
$$\bar{E}_i = \bar{E}'_i \quad (16-1)$$

در این مورد، وقتی که دستگاههای A و A' با همدیگر در تماس حرارتی قرار می گیرند به طور خود کار کاتوره ای ترین حالت دستگاه مرکب A^* را به وجود می آورند. دو دستگاه در این صورت به حال تعادل باقی می مانند و هیچ گونه انتقال انرژی (یا گرما) بین دستگاهها صورت نمی گیرد.

دما

اینک مورد کلی برهم کنش حرارتی بین دو دستگاه A و A' را

يك دماسنج خاص نشانه گذاری شده است پارامتر بسیار مفیدی است که دستگاه را مشخص می کند؛ درحقیقت، شناخت این دما پیش بینی زیر را امکان پذیر می سازد: اگر دودستگاه را در تماس حرارتی قرار دهیم، اگر دماهای آنها مساوی نباشند باهم گرما مبادله می کنند و اگر دماهای آنها مساوی باشند گرما مبادله نخواهند کرد.



۱-۶ مرتبه بزرگی بعضی مقادیر

در بخشهای پیش خطوط اصلی استدلالی را که اجازه می دهد رفتار دستگاههای ماکروسکوپیك را بفهمیم با بررسی مولکولها یا اتمهای تشکیل دهنده آنها نشان دادیم. مع ذلک این بررسیها کاملاً کیفی بودند. برای تکمیل این بررسی مقدماتی ما یلیم تصوراتی نیز درباره مرتبه بزرگی آنها داشته باشیم. مثلاً ممکن است جالب توجه باشد که بدانیم يك مولکول با چه سرعتی حرکت می کند یا بسامد برخورد آن با سایر مولکولها چقدر است. برای پاسخ به چنین سؤالهایی حالت ساده گاز کامل را از سر می گیریم.

فشار گاز کامل

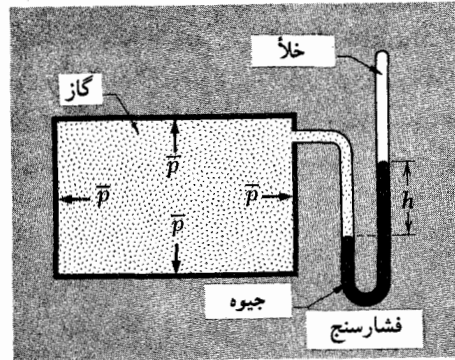
هنگامی که يك گاز در ظرفی قرار دارد، برخوردهای متعدد مولکولهای گاز روی جدارهای ظرف موجب بروز نیروی برآیندی روی هر عنصر سطح از جدارهای ظرف می شود. نیروی وارد بر واحد سطح p فشار گاز نام دارد. فشار متوسط \bar{p} که به وسیله گاز اعمال می شود ممکن است به سهولت، مثلاً به کمک يك فشارسنج اندازه گیری شود. فشار گاز باید از روی پارامترهای میکروسکوپیك مشخصه مولکولها قابل محاسبه باشد؛ بالعکس باید امکان پذیر باشد که با بهره گیری از اندازه گیری فشار گاز مرتبه بزرگی این پارامترها را نتیجه بگیریم. بنا بر این با محاسبه تقریبی فشاری که يك گاز کامل وارد می کند کارمان را آغاز می کنیم.

شکل ۱-۳۲. دودماسنج از نوع مختلف در تماس حرارتی بادستگاهی متشکل از يك ظرف مملو ازمایع. یکی از آنها دماسنج جیوه ای است؛ پارامتر دماسنجی آن L طول ستون جیوه است. دماسنج دیگر مقاومت الکتریکی R است که مثلاً ممکن است يك سیم پلاتینی یا يك مقاومت زغالی باشد؛ پارامتر دماسنجی آن مقاومت الکتریکی R است (که با فرستادن يك جریان ضعیف به شدت I که اختلاف پتانسیل V را در بین دوسرمقاومت ایجاد می کند اندازه گیری می شود).

نام دارد.*

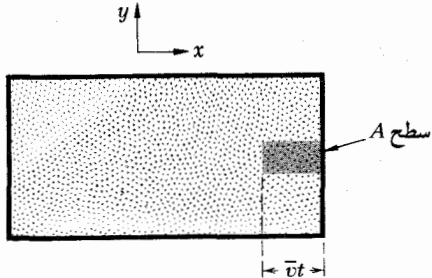
فایده يك دماسنج را با ملاحظات زیر می توان فهمید. فرض کنیم که دماسنج M ابتدا بادستگاه A و سپس بادستگاه B در تماس حرارتی قرار داده شود. در هر دو حال می گذاریم که دماسنج به حال تعادل درآید؛ در این صورت دماسنج دماهای θ_A و θ_B را نشان می دهد. این موضوع يك امر تجربی متداول است (که بعداً از لحاظ نظری توجیه خواهد شد) که اگر $\theta_A \neq \theta_B$ باشد، هنگامی که دستگاههای A و B در تماس حرارتی قرار داده شوند باهم گرما مبادله می کنند. ولی اگر $\theta_A = \theta_B$ باشد این دستگاهها حتی در تماس حرارتی هم با یکدیگر گرما مبادله نمی کنند. بنا بر این دمای θ مربوط به دستگاه که به وسیله

* دستگاه A خیلی بزرگتر از دماسنج M فرض شده است به نحوی که از مقدار کم انرژی را که به وسیله دماسنج جذب می شود یا از دست می رود می توان قابل اغماض تلقی کرد. همچنین یادآوری می کنیم که بنا به تعریفی که کردیم دمای θ که با دماسنج جیوه ای اندازه گیری می شود يك طول است و در نتیجه باید بر حسب سانتی متر اندازه گیری شود.



شکل ۱-۳۳. گازی که فشار متوسط آن \bar{p} به کمک یک فشارسنج، متشکل از یک لوله به شکل U مملو از جیوه، اندازه‌گیری می‌شود. برای تأمین تعادل مکانیکی، ترازهای جیوه دوشاخه لوله طوری می‌زان می‌شوند که وزن ستون جیوه به ارتفاع h به ازای واحد سطح مقطع مساوی فشاری باشد که به وسیله گاز وارد می‌شود.

متوسط v دارند مسئله را ساده کنیم. مع ذلک مولکولها در تمام جهات جا به جا می‌شوند به نحوی که به طور متوسط یک‌ثالث از آنها (یا $n/3$ از مولکولها به ازای واحد حجم) محسوساً موازی محور x ها، یک‌سوم موازی با محور y ها و یک‌سوم موازی محور z ها جا به جا می‌شوند. در بین این $n/3$ مولکول به ازای واحد حجم که محسوساً در امتداد محور x ها جا به جا می‌شوند، نصف آنها (یا $n/6$ از مولکولها به ازای واحد حجم) در سوی x های مثبت روی عنصر سطح A جا به جا می‌شوند، در صورتی که نصف دیگر در سوی x های منفی، یعنی در سوی مخالف سطح A جا به جا می‌شوند. چون هر مولکول با داشتن سرعتی محسوساً در سوی x های مثبت، در فاصله زمانی کوتاه t فاصله $\bar{v}_x t$ را در سوی x های مثبت طی می‌کند. اگر چنین مولکولی در فاصله $\bar{v}_x t$ از سطح A مربوط به جدار واقع باشد، در لحظه t با این سطح برخورد می‌کند؛ ولی اگر در فاصله‌ای



شکل ۱-۳۴. شکل طرحواره‌ای که برخورد مولکولهای گاز را با سطح A از جدار ظرف نشان می‌دهد. (محور z ها عمود بر صفحه کاغذ است.)

بیشتر از $\bar{v}_x t$ نسبت به سطح A قرار گرفته باشد وقت رسیدن به این سطح را نخواهد داشت.* تعداد مولکولهایی که در مدت زمان t به سطح A برخورد می‌کنند صرفاً مساوی تعداد متوسط

برای اینکه دقیقتر سخن گفته باشیم، گاز کاملی با N مولکول را در نظر می‌گیریم که جرم هریک از آنها m است. فرض می‌کنیم که گاز در حال تعادل است و در جعبه‌ای به شکل متوازی‌السطوح به حجم V قرار دارد. تعداد مولکولها در واحد حجم را با $n \equiv N/V$ نشان می‌دهیم.* وجوه جعبه را می‌توان موازی بادیگاه مختصات دکارتی x, y, z که در شکل ۱-۳۴ نشان داده شده است، فرض کرد.

یکی از جدارهای جعبه، مثلاً جدار سمت راست عمود بر محور x ها را در نظر می‌گیریم. ابتدا تعداد مولکولهایی را که به سطح A از این جدار در فاصله زمانی t برخورد می‌کنند جستجو می‌کنیم. در یک لحظه معلوم سرعت همه مولکولها یکسان نیست. ولی چون ما فقط نتیجه تقریبی را جستجو می‌کنیم - توانیم با این تصور که همه مولکولها سرعتی مساوی با سرعت

* اینکه نماد n در مطلب دیگری برای نشان دادن تعداد مولکولها در نیمه چپ جعبه به کار رفته است نباید موجب اشتباه شود.

** فاصله زمانی t را می‌توان به دلخواه کوچک انتخاب کرد، خیلی کوچکتر از زمان متوسطی که بین دو برخورد دو مولکول با همدیگر می‌گذرد. در نتیجه برخوردهای یک مولکول معین با سایر مولکولها در فاصله زمانی t بسیار کم احتمال است و می‌توان از آن چشم پوشید.

آهنگ تغییر اندازه حرکت جدار است و این تغییر از برخورد های مولکولها ناشی می شود. در این صورت نیروی متوسطی که به واحد سطح جدار وارد می شود (یعنی فشار میانگین وارد بر جدار) از ضرب زیر به دست می آید

$$\bar{p} = \begin{bmatrix} \text{تعداد میانگین برخوردها} \\ \text{در واحد زمان که بر} \\ \text{واحد سطح جدار وارد} \\ \text{می شود} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \text{اندازه حرکت میانگین} \\ \text{که جدار در جریان} \\ \text{برخورد يك مولكول} \\ \text{دریافت می کند} \end{bmatrix}$$

یعنی

$$\bar{p} \approx (\bar{mv}) \mathcal{F}_0 = (\bar{mv}) \left(\frac{1}{\epsilon} n \bar{v} \right)$$

یا

$$\bar{p} \approx \frac{1}{3} n m \bar{v}^2 \quad (19-1)$$

همچنانکه انتظار می رفت فشار \bar{p} هنگامی زیاد می شود که اولاً n زیاد شود یعنی تعداد مولکولهایی که به جدارها برخورد می کنند زیادتر باشند و ثانیاً \bar{v} طوری زیاد شود که مولکولها به فراوانی بیشتری به جدار برخورد و در هر برخورد اندازه حرکت بیشتری از دست بدهند.

چون $\epsilon(K)$ انرژی جنبشی متوسط يك مولكول تقريباً از رابطه زیر به دست می آید*

$$\epsilon(K) \approx \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \quad (20-1)$$

رابطه (۱۹-۱) را به صورت زیر نیز می توان نوشت

$$\bar{p} \approx \frac{2}{3} n \epsilon(K) \quad (21-1)$$

باید توجه کرد که روابط (۱۹-۱) و (۲۱-۱) فقط به تعداد

مولکولهایی هستند که سرعت آنها محسوساً متوجه سوی x های مثبت است و در استوانه ای به قاعده A و طول $\bar{v}t$ جای دارند. بنابراین، این عدد مساوی حاصل ضرب تعداد متوسط مولکولهای موجود در واحد حجم که سرعت آنها متوجه سوی x های مثبت است، یعنی $n/6$ در حجم استوانه $A \bar{v}t$ ، است، یعنی مساوی با

$$\left(\frac{1}{6} n \right) (A \bar{v} t)$$

اگر این نتیجه را بر سطح A و زمان t تقسیم کنیم، يك رابطه تقریبی برای \mathcal{F} تعداد متوسط مولکولهایی که به واحد سطح جدار و در واحد زمان برخورد می کنند (یا چگالی شار مولکول) به دست می آید. بنا بر این داریم

$$\mathcal{F}_0 \approx \frac{1}{6} n \bar{v} \quad (18-1)$$

اینك نیروی متوسطی را که از طرف مولکولها بر واحد سطح جدار وارد می شود حساب می کنیم. وقتی که يك مولكول که محسوساً در سوی x های مثبت جا به جا می شود به جدار می خورد، انرژی جنبشی آن $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$ ثابت می ماند (این موضوع حداقل، به طور متوسط باید صحیح باشد، زیرا گاز در حال تعادل است). بنابراین بزرگی اندازه حرکت مولکول نیز باید، به طور متوسط، ثابت بماند؛ یعنی مولکولی که در سوی x های مثبت با اندازه حرکت $m \bar{v}$ به جدار سمت راست نزدیک می شود پس از برگشت از این جدار اندازه حرکت $m \bar{v}$ را در همین راستا خواهد داشت. در این صورت مولفه اندازه حرکت مولکول در سوی x های مثبت در اثر برخورد به مقدار زیر تغییر خواهد کرد

$$-m \bar{v} - m \bar{v} = -2m \bar{v}$$

در این صورت بنا بر اصل بقای اندازه حرکت، جدار در اثر برخورد، اندازه حرکتی برابر $+2m \bar{v}$ در سوی x های مثبت دریافت می کند. ولی نیروی متوسطی که به وسیله مولکولهای گاز روی جدار وارد می شود، بنا به قانون دوم نیوتون، مساوی

* اختلاف بین \bar{v}^2 متوسط مربعات و \bar{v} مربع متوسط را نادیده می گیریم.

$$N_e \equiv \frac{1}{m_e} \quad (۲۴-۱)$$

تعریف ممکن دیگری برای N_e عبارت است از

$$N_e = \frac{m}{mm_e} = \frac{\mu}{m} \quad (۲۵-۱)$$

که در آن از رابطه (۲۳-۱) استفاده کرده ایم. بنا بر این N_e همچنین مساوی تعداد مولکولهایی به جرم مولکولی μ است، که جرم کل μ گرم دارند. N_e عدد اووگادرو نامیده می شود. يك مول از نوع معینی از مولکول (یا اتم) به عنوان مجموعه N_e مولکول (یا اتم) از این نوع تعریف می شود. بنا بر این يك مول از مولکولهایی به جرم مولکولی μ دارای جرم کل μ گرم است.

عدد اووگادرو که با تجربه تعیین شده است برابر است با

$$N_e = \text{مول/مولکول} = (۶۰۰۲۲۵۲ \pm ۰۰۰۰۰۰۹) \times ۱۰^{۲۳} \quad (۲۶-۱)$$

(به جدول ثابتهای عددی در پایان کتاب مراجعه شود.)

اینک برای برآورد بعضی از پارامترهای مولکول گاز ازن (N_3) که جزء اصلی تشکیل دهنده هواس، از روابط (۱۹-۱) و (۲۱-۱) که فشار گاز را به دست می دهند استفاده می کنیم. دردمای متعارف و در فشار جوی ($۱۰^۵$ دین بر سانتی متر مربع) جرم اندازه گیری شده برای ازن $۱۰^۳$ سانتی متر مکعب (قرار دارد مساوی ۱۰۱۵ گرم است. چون جرم اتمی ازن تقریباً ۱۴ است جرم مولکولی يك مولکول N_3 $۲۸ = ۱۴ \times ۲$ می شود. بنا بر این ۲۸ گرم ازن $۱۰^{۲۳} \times ۵۲$ (عدد اووگادرو) مولکول N_3 دارد. پس N تعداد کل مولکولها در ظرف يك لیتری مساوی است با

مولکولها در واحد حجم بستگی دارد و نوع این مولکولها دخالته ندارد. بنا بر این این رابطه ها، قطع نظر از طبیعت گاز، چه گاز از مولکولهای He ، Ne ، O_2 ، N_2 تشکیل شده باشد چه از مولکول CH_4 همواره معتبرند. در نتیجه فشار متوسط يك گاز کامل محتوی در ظرفی با حجم معلوم، مستقیماً اندازه انرژی جنبشی متوسط يك مولکول گاز را به دست می دهد.

برآوردهای عددی

قبل از اقدام کردن به بعضی برآوردهای عددی بهتر است برخی تعریفهای مهم را یادآوری کنیم. m جرم يك اتم یا يك مولکول به راحتی به كمك واحداستاندارد جرم m_e بیان می شود. به موجب آخرین قرارداد بین المللی [که در سال ۱۳۳۹/۱۹۶۰ پذیرفته شد و مقیاس یکی شده جرمهای اتمی نام دارد]، جرم واحد m_e بر حسب m_e جرم اتم ایزوتوپ ^{12}C از رابطه زیر تعریف می شود*

$$m_e \equiv \frac{m_C}{۱۲} \quad (۲۲-۱)$$

بنا بر این جرم يك اتم ^{12}C دقیقاً مساوی ۱۲ واحد جرم است. در این صورت جرم يك اتم H هیدروژن تقریباً مساوی واحد جرم است.

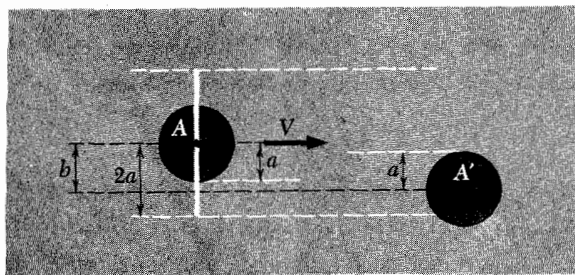
نسبت بین m جرم يك اتم (یا يك مولکول) و جرم واحد m_e را جرم اتمی اتم (یا جرم مولکولی مولکول) می نامند و با μ نشان می دهند. بدین طریق داریم

$$\mu \equiv \frac{m}{m_e} \quad (۲۳-۱)$$

بنا بر این جرم اتمی ^{12}C ، بنا به تعریف، مساوی ۱۲ است. تعداد زیادی از اتمها (یا مولکولها) که از ویژگی خاصی برخوردارند عبارت است از N_e اتم، به جرم کل يك گرم، اگر جرم هراتم m باشد N_e به صورت زیر تعریف می شود

* يك ایزوتوپ خاص، اتمی است که هسته آن کاملاً مشخص است، نماد X^A اتمی را مشخص می کند که در هسته خود n هسته (پروتون + نوترون) دارد. اتمهایی که هسته های آنها از تعداد نوترونهای متفاوت ولی تعداد پروتونهای مساوی تشکیل شده اند از لحاظ شیمیایی مشابهند زیرا تعداد الکترونهای آنها مساوی است.

گاز طی می‌کند برآورد کنیم. این فاصله l مسافت آزاد میانگین مولکول نام دارد. برای ساده کردن موضوع، می‌توانیم مولکولها را به شکل کره تصور کنیم و نیروهای بین دوماولکول را شبیه نیروهایی فرض کنیم که بین دو کره سخت به شعاع a اعمال می‌شود. معنی این بیان این است که تا وقتی R فاصله بین مراکز این دو کره از $2a$ بزرگتر است هیچ نیرویی بین آنها اعمال نمی‌شود، ولی اگر $R < 2a$ شود نیروهای بسیار عظیمی بروز می‌کنند (برخورد رخ می‌دهد) شکل ۱-۳۵ برخورد بین دوماولکول را نمایش می‌دهد. در اینجا می‌توان فرض کرد که مولکول A' ساکن باشد و مولکول A با سرعت نسبی V طوری به آن نزدیک شود که، اگر در این مولکولها انحرافی ایجاد نشود، مراکز آنها در حداقل فاصله b قرار گیرند. در این صورت روشن است که اگر $b > 2a$ شود مولکولها وارد برخورد نمی‌شوند بلکه



شکل ۱-۳۵. شکل طرحواره‌ای که برخورد دو کره سخت به شعاع a را نمایش می‌دهد.

برخورد هنگامی وجود دارد که $b < 2a$ شود. روش دیگر برای درک این رابطه هندسی عبارت است از اینکه تصور کنیم که مولکول A قرصی به شعاع $2a$ را با خود حمل می‌کند (این قرص در مرکز مولکول متمرکز و بر سرعت V عمود است). در این صورت برخورد بین دوماولکول فقط هنگامی بروز می‌کند که مرکز مولکول A' در داخل حجمی قرار گیرد که به وسیله قرصی که مولکول A حمل می‌کند جاروب می‌شود.

σ سطح قرص مجازی که به وسیله مولکول حمل می‌شود عبارت است از

$$\sigma = \pi(2a)^2 = 4\pi a^2 \quad (۱-۳۱)$$

$$N = \frac{1.15}{28} (6.02 \times 10^{23})$$

$$= 2.47 \times 10^{22} \text{ مولکول}$$

$$n \equiv \frac{N}{V} = \frac{2.47 \times 10^{22}}{10^3}$$

$$(۱-۲۷) \quad \text{سانتی متر مکعب / مولکول} \approx 2.45 \times 10^{19}$$

در این صورت رابطه (۱-۲۱) انرژی جنبشی میانگین یک مولکول N را به دست می‌دهد

$$\varepsilon(\bar{K}) \approx \frac{3\bar{P}}{2n} = \frac{3}{2} \left(\frac{10^6}{2.45 \times 10^{19}} \right) \approx$$

$$(۱-۲۸) \quad \text{ارگ} \times 10^{-14} \quad 6.0 \times 10^{-14}$$

چون تعداد N مولکول ازت (که N_e عدد اوگادرو است) ۲۸ گرم جرم دارد m جرم تنها یک مولکول ازت عبارت است از

$$m = \frac{28}{6.02 \times 10^{23}} = 4.65 \times 10^{-23} \text{ g} \quad (۱-۲۹)$$

بنابراین از رابطه (۱-۲۰) نتیجه می‌گیریم که

$$\bar{v}^2 \approx \frac{2\varepsilon(\bar{K})}{m} \approx$$

$$\frac{2(6.0 \times 10^{-14})}{4.65 \times 10^{-23}} = 2.6 \times 10^9$$

یا

$$\bar{v} \approx 5.1 \times 10^4 \text{ cms}^{-1} \quad (۱-۳۰)$$

مسافت آزاد میانگین

توجه خود را به یک مولکول گاز معطوف سعی می‌کنیم l فاصله میانگینی را که این مولکول قبل از برخورد با مولکول دیگر

سانتی متر $10^{-8} \sim a$

بنابراین رابطه (۱-۳۱) سطح مقطع σ را به دست می دهد

$$\sigma = 4\pi a^2 \sim 12 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

در این صورت از رابطه (۱-۳۲) با مقدار n که از رابطه (۱-۲۷) به دست می آید بر آورد زیر به دست می آید

$$l \approx \frac{1}{n\sigma} \sim \frac{1}{(2.5 \times 10^{19})(12 \times 10^{-16})}$$

یا

$$l \sim 3 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad (1-33)$$

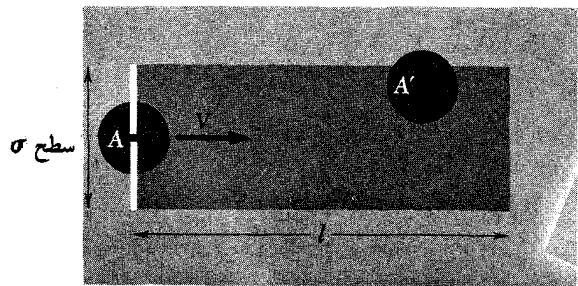
باید توجه کرد که $l \gg a$ است یعنی مسافت آزاد میانگین خیلی بزرگتر از شعاع يك مولکول است. بنابراین مولکولها آنقدر به ندرت روی هم اثر می کنند که می توان مفهوم گاز کامل را درباره آنها به عنوان يك تقريب خوب تلقی کرد. از طرف دیگر، مسافت آزاد میانگین در مقابل ابعاد خطی يك ظرف يك لیتری محتوی گاز، بسیار کوچک است.

۱-۷ مسایل مهم در فیزیک ماکروسکوپیك

با وجود اینکه گفتار این فصل اساساً کیفی است، اکثر خواص اساسی دستگاههای ماکروسکوپیك را آشکار می کند. بنابراین اینك چشم انداز کافی به دست آورده ایم که بتوانیم مسایلی را مشخص کنیم که ما یلیم نهایتاً درباره آنها کاوش کنیم وآگاهی به دست آوریم.

مفاهیم بنیادی

روشن است که باید ابتدا بعضی اندیشه ها را که به نحو کیفی به طور مبهم دیده ایم به مفاهیم نظری دقیقی تبدیل کنیم که به ما اجازه دهند آنها را به طور کمی پیش بینی کنیم. مثلاً دیدیم که بعضی از اوضاع يك دستگاه ماکروسکوپیك محتمل تر (یا کاتوره ای تر) از سایر اوضاع آن است. ولی چگونه می توان با دقت به يك حالت ماکروسکوپیك دستگاه، احتمالی را نسبت داد



شکل ۱-۳۶. شکل طرحواره ای که برخوردهای دارد بر مولکول معین A را هنگامی که این مولکول با مولکول A' مواجه می شود نشان می دهد مرکز A' در داخل حجمی قرار دارد که به وسیله σ سطح قرص مجازی که به وسیله A حمل می شود جاروب می شود.

و مقطع کل پراکندگی برخوردهای مولکول-مولکول نامیده می شود. حجم جاروب شده به وسیله این قرص وقتی که مولکول فاصله l را طی می کند مساوی σl است. فرض کنیم این حجم به گونه ای باشد که به طور متوسط، يك مولکول دیگر را در بر گیرد، یعنی

$$(\sigma l)n \approx 1$$

که در آن n تعداد مولکول در واحد حجم است. در این صورت l فاصله متوسطی است که يك مولکول قبل از برخورد با سایر مولکولها طی می کند، یعنی مسافت آزاد میانگین مطلوب است. بنابراین نتیجه می گیریم

$$l \approx \frac{1}{n\sigma}$$

(۱-۳۲)

همچنانکه انتظار می رفت، مسافت آزاد میانگین هنگامی بزرگ می شود که اولاً n کوچک باشد، یعنی تعداد کمی از مولکول وجود داشته باشد که مولکول معینی بتواند با آنها برخورد کند، ثانیاً شعاع مولکول کوچک باشد یعنی برای اینکه مولکولها بر هم کنش کنند لازم باشد خیلی نزدیک به همدیگر عبور کنند.

برای بر آورد مرتبه بزرگی، بحث در مورد گاز ازت را در دمای متعارف و فشارجوی از سر می گیریم. شعاع يك مولکول در حدود 10^{-8} سانتی متر است، یعنی

شیمیایی برای امکانپذیر ساختن فرایندهای زیستی می توان استفاده کرد؟ درك صحیح مفهوم کاتورگی به ما اجازه خواهد داد که در مورد همه این مسائل به نتایج اساسی دست یابیم.

خواص دستگاههای در حال تعادل

چون دستگاههای در حال تعادل به نحو خاصی ساده هستند، خواص آنها را باید بتوان به نحو نسبتاً ساده ای به طور کمی تحلیل کرد. در واقع، تعداد زیادی حالت تعادل وجود دارند که بسیار مهم و جالب توجهند. بعضی از سؤالها را که قابل بررسی هستند ذکر می کنیم.

ماده همگن یکی از ساده ترین دستگاههایی است که امیدواریم بتوانیم خواص آن را در حال تعادل محاسبه کنیم. مثلاً، فرض کنیم شاره خاصی (گاز یا مایع) در يك دمای معین در حال تعادل است. فشاری که این شاره وارد می کند چگونه به دما یا به حجم آن بستگی دارد؟ یا ماده ای تصور کنیم که محتوی اجتماعی از اتمهای آهن باشد که هر يك گشتاور مغناطیسی معینی دارند. اگر این ماده را در يك دمای معین در میدان مغناطیسی معینی قرار دهیم مقدار آهنربایش آن، یعنی گشتاور مغناطیسی به ازای واحد حجم آن چقدر است؟ چگونه این آهنربایش به دمای آن و میدان مغناطیسی بستگی دارد؟ همچنین فرض کنیم که مقدار کمی گرما به جسم معینی (که ممکن است جامد یا مایع و یا گاز باشد) داده شود. دمای آن چقدر بالا می رود؟

نه تنها می توانیم سؤالهایی درباره پارامترهای ماکرو-سکوپیك يك دستگاه در حال تعادل مطرح کنیم، بلکه می توانیم رفتار اتمهایی، که آن را تشکیل می دهند مورد بررسی قرار دهیم. مثلاً، ظرفی محتوی گازی را در دمای معین در نظر بگیریم. تمام مولکولهای گاز سرعت مساوی ندارند و می توانیم پیرسیم سرعت چه کسری از مولکولها در برد معینی است. اگر سوراخ خیلی کوچکی در ظرف ایجاد کنیم بعضی از مولکولها وارد خلائی که ظرف را احاطه کرده است می شوند و سرعت آنها را می توان مستقیماً اندازه گیری کرد و امکان یافت که بین نظریه و نتایج تجربی مقایسه کرد. يك ظرف خالی را که جدارهای آن در دمای بالا قرار دارند در نظر می گیریم. چون اتمهای جدار پرتوهای الکترومغناطیسی تابش می کنند، خود ظرف از پرتوهای

و چگونه می توان درجه کاتورگی آن را اندازه گرفت؟ این سؤال در درجه اول اهمیت است. همچنین دریافته ایم که حالت تعادل مستقل از زمان کاتوره ای ترین حالت يك دستگاه منزوی است. بنابراین مسئله تعریف کاتورگی، به طور کلی، مجدداً مطرح می شود. در واقع، وقتی که کوشیدیم درباره تماس حرارتی دودستگاه دلخواه بحث کنیم این مسئله ناراحتان می کرد. این احساس را داشتیم که لازمه تعادل یا پیشینه کاتورگی این است که پارامتری به نام T (که به طور کلی اندازه انرژی متوسط يك اتم را در يك دستگاه بیان می کند) برای دودستگاه یکسان باشد. ولی چون نمی دانستیم کاتورگی را در حالت کلی چگونه تعریف کنیم، قادر نبودیم تعریف دقیقی از این پارامتر T (که آن را «دمای مطلق» نامیدیم) به دست دهیم. بنابراین می توانیم سؤال بنیادی زیر را مطرح کنیم: چگونه می توانیم از فکر محاسبه احتمالات برای توصیف دستگاههای ماکروسکوپیك به نحو سیستماتیک استفاده کنیم که بتواند ما را به تعریف مفاهیمی از قبیل کاتورگی یا دمای مطلق هدایت کند؟

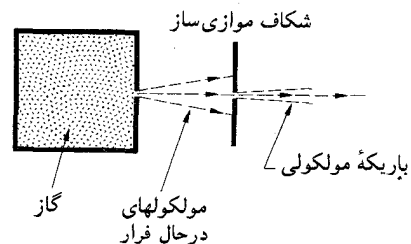
در بخش ۱-۳ ضمن بحث در مثال آونگ دیدیم که خیلی روشن نیست چگونه انرژی را که به طور کاتوره ای بین تعداد زیادی از مولکول توزیع شده است، به شکل نا کاتوره ای تری از انرژی تبدیل کنیم که قادر باشد کار مربوط به نیروی ماکروسکوپیك را در يك فاصله ماکروسکوپیك انجام دهد. این مثال نمایانگر سؤالهایی است که اهمیت بیشتری دارند. در واقع، آیا تاجه اندازه ممکن است انرژی توزیع شده به طور کاتوره ای در بین مولکولهای متعدد يك جسم (کربن یا نفت) را بگیریم و این انرژی را به شکل نا کاتوره ای تبدیل کنیم که بتواند برای جابجاء کردن پیستونی به کار رود که در معرض نیروهای مقاوم قرار گرفته است؟ به عبارت دیگر، تاجه اندازه امکان دارد ماشین بخار یا موتورهای بنزینی را که پایه انقلاب صنعتی ماست بسازیم؟ همچنین آیا تاجه اندازه ممکن است انرژی توزیع شده به طور کاتوره ای در بین مولکولهای متعدد بعضی ترکیبات شیمیایی را بگیریم برای اینکه آن را به شکلی نا کاتوره ای تر تبدیل کنیم که بتواند برای ایجاد انقباض عضلات یا دستگاههایی از مولکولهای پولیمر (بسیار) بسیار منظم مانند پروتئین ها مورد استفاده قرار گیرد؟ به عبارت دیگر، آیا از انرژی

به مولکولهای CO و O_۲ تفکیک می شوند. در این صورت ظرف محتوی مخلوطی از CO، CO_۲ و O_۲، یعنی سه گاز در حال تعادل است. مسئله عبارت از محاسبه نسبت CO_۲، CO و O_۲ در حال تعادل در دمای معین، به کمک اصول کلی است.

حتی در مورد یک جسم بسیط متشکل تنها از یک نوع مولکول نیز ممکن است مسایل غامضی مطرح شود. چنین جسمی ممکن است به اشکال یا فازهای مختلف، مانند گاز، مایع یا جامد وجود داشته باشد. آب مثال خوبی است، ممکن است به شکل بخار آب، آب مایع یا یخ وجود داشته باشد. تمام این فازها تنها از یک نوع مولکول (مثلاً در مورد آب H_۲O) تشکیل شده است. ولی این مولکولها به اشکال مختلف آرایش یافته اند. در فاز گاز مولکولها از همدیگر دورند و در نتیجه با آرایش کاتوره ای و تقریباً مستقل از همدیگر حرکت می کنند. برعکس، در فاز جامد مولکولها به طور خیلی منظم مرتب شده اند. این مولکولها جایگاههای کاملاً معینی را اشغال می کنند که شبکه منظم بلورین را تشکیل می دهند و فقط می توانند در مجاورت این جایگاهها نوسانات کوچکی را انجام دهند. در فاز مایع وضعیت بینابین است، نه مانند جسم جامد مرتب است و نه مانند گاز کاتوره ای. در این صورت مولکولها خیلی نزدیک همدیگرند و تحت تأثیر برهم کنشهای شدید هستند، مع ذلک، آزادند که در فاصله های طولانی حرکت کنند. دلیل وجود این آرایشهای مختلف مولکولی در فازهای مختلف اساساً از مطالعه پراکندگی پرتوهای X به دست می آید.

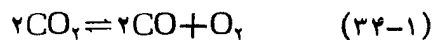
می دانیم که جسم در دمای کاملاً معینی از یک فاز به فاز دیگر می گذرد (با جذب یا از دست دادن گرما). مثلاً آب در ۰°C از حالت جامد به حالت مایع و سپس در ۱۰۰°C (در فشاری مساوی یک جو) از حالت مایع به حالت گازی (بخار) می گذرد. بنابراین در بعضی شرایط، دو فاز ممکن است باهم در حال تعادل باشند (مثلاً آب و یخ در ۰°C). یک نظریه خوب درباره دستگاههای در حال تعادل باید بتواند امکان دهد که روابط بین دما و فشاری را که مشخص کننده تعادل دو فاز است پیدا کنیم. همچنین این بررسی باید امکان دهد پیشگویی کنیم که یک جسم جامد در چه دمایی ذوب و به مایع تبدیل می شود و در چه دمایی مایع بخار و به گاز تبدیل می شود.

(یافوتونهایی) که با جدارهای ظرف در تعادلند پر است. چه مقدار انرژی این تابشهای الکترومغناطیسی در گستره معلومی از بسامد متمرکز شده اند؟ اگر سوراخ بسیار کوچکی در این ظرف ایجاد کنیم کمی از این پرتوها در می روند و آنگاه با سانی می توان از یک بیناب سنج برای اندازه گیری مقدار انرژی تابشی در نوار باریکی از بسامدها استفاده کرد و بدین طریق پیشگوییها را با نتایج تجربی مقایسه کرد. مسئله اخیر برای ادراک تابشهای گسیل شده از اشیاء گرم از خورشید گرفته تارشته لامپ روشنایی بسیار مهم است.



شکل ۱-۳۲. در ظرف پر از گاز سوراخ کوچکی ایجاد شده است که مولکولها می توانند از آن بیرون بجهند و در خلا محیط بر ظرف وارد شوند. یک یا چند شکاف باریکه مولکولی به وجود می آورد. توزیع سرعت مولکولها در این باریکه به مقیاس وسیعی به سرعت مولکولها در ظرف بستگی دارد. روش باریکه های مولکولی ابزاری توانا برای مطالعه اتمها یا مولکولهایی است که عملاً متزویند و نیز پایه بعضی از بنیادی ترین آزمایشهای فیزیک جدید است.

نوع دیگری از مسایل بسیار مهم مربوط به واکنشهای شیمیایی است که ممکن است بین انواع مختلف مولکولها رخ دهند. مثلاً ظرفی به حجم V مملو از گاز کربنیک (CO_۲) را در نظر می گیریم. طبق واکنشهای شیمیایی زیر می توان مولکولهای CO_۲ را به مولکولهای اکسید دوبرن (CO) و اکسیژن (O_۲) تبدیل کرد یا بالعکس



وقتی که دمای ظرف زیاد می شود، بعضی از مولکولهای CO_۲

درجهٔ اعلائی نظم درجسم جامد ناگهان فرو می‌ریزد وجسم جامد به مایع تبدیل می‌شود. این ناپایداری که نتیجهٔ آن ذوب جسم جامد است همهٔ مولکولهای جسم جامد را فرا می‌گیرد؛ بدین جهت می‌گویند که پدیدهٔ ذوب يك پدیدهٔ جمعی است. این پدیده قطعاً تحلیل همهٔ مولکولها در برهم کش همزمان را ایجاب می‌کند و مسئلهٔ نظری بررسی هر پدیدهٔ گروهی مانند ذوب یا تبخیر از نقطهٔ نظر میکروسکوپ تفصیلی، بسیار دشوار و چالش برانگیز است.

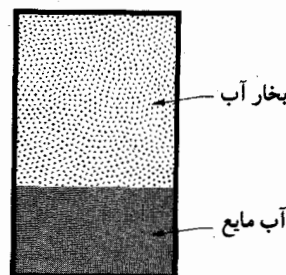
دستگاههایی که در حال تعادل نیستند

بحث در دستگاههایی که در حال تعادل نیستند معمولاً مشکل تر از بحث در دستگاههای در حال تعادل است. در این صورت لازم است فرایندهایی را که در طول زمان تغییر پیدا می‌کنند مطالعه کنیم و توجه داشته باشیم که با چه سرعتی تغییر می‌یابند. بحث در این مسایل مستلزم تحلیل تفصیلی از برهم کنشهای مولکولی است. این نوع تحلیلها به استثنای چند مورد نسبتاً ساده مانند گازهای رقیق، ممکن است بیشتر غامض باشند.

باز هم چند مسئلهٔ نمونهٔ جالب توجه را ذکر می‌کنیم. مثلاً، واکنش شیمیایی (۱-۳۴) را در نظر بگیریم. فرض کنیم که مقدار کمی از گاز کربنیک با دمای معلوم نسبتاً بالا وارد ظرف شود. چقدر طول می‌کشد تا غلظت CO به تعادل برسد؟ بنا بر این صحبت از محاسبهٔ سرعت واکنش شیمیایی (۱-۳۴) از چپ به راست است.

به عنوان مثال دیگر، دوجسم را در دماهای متفاوت T_1 و T_2 که به وسیلهٔ میله‌ای به هم متصلند در نظر می‌گیریم. چون حالت تعادل برقرار نیست، گرما از طریق میلهٔ هادی از يك جسم به جسم دیگر می‌گذرد. ولی میله چقدر در انتقال انرژی مؤثر است، یعنی در چه مدت مقدار معینی گرما از يك جسم به جسم دیگر می‌گذرد؟ این موضوع به خواص ذاتی میله، به «رسانایی حرارتی» آن بستگی دارد. مثلاً، يك میلهٔ مسی انتقال گرما را سریعتر از يك میلهٔ فولاد اکسید نشدنی امکان پذیر می‌سازد؛ یعنی رسانایی حرارتی مس خیلی بیشتر از فولاد اکسید نشدنی است مسئلهٔ نظری عبارت از تعریف «رسانایی حرارتی» و محاسبهٔ این پارامتر به کمک اصول کلی است.

اینجا، در واقع از مسایل بسیار دشوار سخن در میان است. مفهوم درجهٔ کاتورگی، یا نظم، مجدداً يك مطلب اساسی است. وقتی که دمای مطلق (یا انرژی میانگین به ازای هراتم) يك جسم افزایش می‌یابد، ابتدا جسم از صورت جامد که منظم-ترین شکل است به صورت مایع تبدیل می‌شود که مشخصهٔ آن درجهٔ متوسطی از نظم است؛ وقتی که دما باز هم بیشتر می‌شود این جسم از شکل مایع به شکل گاز تبدیل می‌گردد که کاملاً کاتوره‌ای است. ولی توجه به این نکته شگفت‌انگیز است که این تغییرات از يك درجهٔ نظم به درجهٔ دیگر در دماهای کاملاً



شکل ۳۸-۱. در اینجا آب مایع و شکل‌گازی آن، بخار آب، در دمای معینی به حال تعادل نشان داده شده است. در این صورت فشاری که به وسیلهٔ بخار وارد می‌شود مقداری منحصر به فرد است که فقط به دما بستگی دارد.

مشخص به طور بسیار ناگهانی صورت می‌گیرد. دلیل اساسی این امر نوعی ناپایداری بحرانی است که به تمام مولکولهای این جسم مربوط می‌شود. مثلاً، فرض کنیم که دمای مطلق يك جسم جامد آنقدر زیاد باشد که مولکولهای آن که انرژی متوسط نسبتاً زیادی دارند بتوانند حول جایگاههای منظم شبکه با دامنه‌ای که در مقایسه با فاصله بین مولکولی به قدر کافی بزرگ است نوسان کنند. آنگاه فرض کنیم که افت و خیزی رخ دهد که در طی آن بعضی از مولکولهای مجاور، همزمان از جایگاه منظم خود خارج شوند؛ این امر حرکت مولکولهای همسایه را تسهیل می‌کند که از مکان خود خارج شوند و قس علی‌ذاک. در این صورت نتیجهٔ این امر چیزی شبیه به فرو ریختگی توده‌ای از مهره است؛ یعنی

کنش مشترك آنها تقريباً ناچيز است (يعنى برهم کنش آنقدر بزرگ است که مبادله انرژی بين اسپين‌ها را تأمین می‌کند، ولی از لحاظ ديگر قابل اغماض است).

میکروسکوپيك کوچک، در حدود ابعاد اتمی یا کوچکتر.

ماکروسکوپيك بسیار بزرگ در مقابل ابعاد اتمی.

حالت میکروسکوپيك (یا میکرو حالت) حالت يك دستگاه

که، در مقیاس میکروسکوپيك از روی کاملترین داده‌ها رفتار تمام اتمهای دستگاه طبق قوانین مکانیک توصیف می‌شود.

حالت ماکروسکوپيك (یا ماکرو حالت) حالت يك دستگاه

که، بدون توجه به جزئیات میکروسکوپيك، تنها به کمک مقادیری که با اندازه‌گیری ماکروسکوپيك ممکن است تعیین شوند توصیف می‌شود.

پارامتر ماکروسکوپيك پارامتری که با اندازه‌گیری در

مقیاس بزرگ می‌توان تعیین کرد و حالت ماکروسکوپيك يك دستگاه را توصیف می‌کند.

تبادل حالت ماکروسکوپيك که اگر افت و خیزهای

کاتوره‌ای را نادیده بگیریم در طول زمان تمایلی به تحول ندارد.

زمان واهلش زمان لازم برای رسیدن به تعادل از شروع

يك وضع بسیار دور از تعادل.

فرایند برگشت‌ناپذیر فرایندی مثل فرایند ناشی از تغییر سوی

زمان (تحولی که از آخر نشان دادن فیلم مشاهده می‌شود) عملاً

هیچ‌گاه به وقوع نمی‌پیوندد.

برهم‌کنش گرمایی برهم‌کنشی که در آن در مقیاس ماکرو-

سکوپيك کاری انجام نمی‌شود.

گرما انرژی انتقالی که به‌هیچ‌کاری در مقیاس ماکروسکوپيك

وابسته نیست، بلکه در مقیاس اتمی صورت می‌پذیرد.

دما سنج دستگاه کوچک ماکروسکوپيك که طوری ساخته

شده است که وقتی گرما می‌گیرد یا ازدست می‌دهد فقط یکی از

پارامترهای ماکروسکوپيك آن تغییر می‌کند.

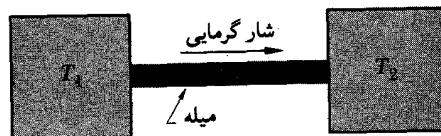
پارامتر دما سنجی پارامتر ماکروسکوپيك يك متغیره يك

دما سنج.

دمای اندازه‌گیری شده يك دستگاه به کمک يك دما سنج

معلوم مقدار پارامتر دما سنجی دما سنج وقتی که در تماس حرارتی

با دستگاه قرار می‌گیرد و تعادل برقرار می‌شود.



شکل ۱-۳۹. دو جسم در دماهای متفاوت که به وسیله يك میله هادی گرما به هم متصلند.

تذکرات پایانی

مسائلی که در این فصل مطرح شده‌اند گسترده‌ای از نوع پدیده‌های ماکروسکوپيك طبیعی را نشان می‌دهند که می‌توانیم بکشیم آنها را با استفاده از ملاحظات بنیادی در مقیاس میکروسکوپيك به‌طور کمی بررسی کنیم. در دنباله کتاب بحث در تمام این مسائل را نخواهیم آموخت. در واقع، بعضی از سؤالهایی که مطرح کرده‌ایم (مثلاً محاسبه تغییرات فازها مانند ذوب و تبخیر) مسائلی را برمی‌انگیزد که هنوز به‌طور رضایت‌بخش حل نشده‌اند و در نتیجه هنوز در مرحله تحقیقتند. از طرف دیگر، اینک کاملاً آماده‌ایم که ملاحظات کیفی این فصل را به بحث کمی و سیستماتیک‌تری در باره خواص دستگاههای ماکروسکوپيك تبدیل کنیم. این بحث تا رسیدن به پاسخ نهایی به سؤالهای بسیار بنیادی که مطرح کرده‌ایم به‌درازا خواهد کشید.

خلاصه تعریفها

دستگاه منزوی دستگاهی است که با هیچ دستگاه دیگری نمی‌تواند برهم‌کنش داشته باشد.

گاز کامل گازی است که برهم‌کنش مشترك بین مولکولهای آن تقريباً ناچيز است (يعنى برهم‌کنش آن قدر بزرگ است که مبادله انرژی بين خود مولکولها را تأمین می‌کند، ولی از لحاظ ديگر قابل اغماض است).

دستگاه اسپين کامل دستگاهی است از اسپين‌ها که برهم

۳-۱ توجیه میکروسکوپیک مالش

قطعه چوبی که در آغاز به جلو رانده ایم، روی کف اطاق می لغزد و به تدریج متوقف می شود. آیا این فرایند برگشت پذیر است یا برگشت ناپذیر؟ فرایندی را که در نمایش فیلمی از آن در جهت عکس ظاهر می شود تشریح کنید. آنچه را که در جریان این فرایند در مقیاس میکروسکوپیک در آنها و مولکولها رخ می دهد مورد بحث قرار دهید.

۴-۱ میل به تعادل حرارتی

دو گاز A و A' را در دو ظرف مجزا در نظر می گیریم. در آغاز انرژی متوسط یک مولکول از گاز A با انرژی متوسط یک مولکول از گاز A' بسیار متفاوت است. سپس دو ظرف را در تماس حرارتی قرار می دهیم به نحوی که انرژی بتواند به شکل گرما از گاز A به مولکولهای جدار ظرف و سپس به گاز A' منتقل شود. آیا فرایندی که رخ می دهد برگشت پذیر است یا برگشت ناپذیر؟ فرایندی را که از نمایش فیلمی از آن در جهت عکس می بینید در مقیاس میکروسکوپیک توصیف کنید.

۵-۱ تغییر فشار گاز بر حسب حجم

ظرفی به کمک یک تیغه به دو قسمت تقسیم شده است. یکی از این دو قسمت دارای حجم V و مملو از یک گاز رقیق است و دیگری خالی است. تیغه را بیرون بکشید و صبر کنید تا شرایط تعادل به وجود آید، یعنی توزیع یکنواختی از مولکولهای گاز در سراسر حجم V_f برقرار شود.

الف) آیا انرژی کل گاز تغییر کرده است؟ از این نتیجه برای مقایسه انرژی متوسط یک مولکول و سرعت متوسط آن در دو حالت تعادل قبل و بعد از بیرون کشیدن تیغه استفاده کنید. ب) نسبت بین فشار وارد به وسیله گاز در حالت نهایی و آغازی چقدر است؟

۶-۱ تعداد مولکولهای گاز که به واحد سطح برخورد می کنند گاز از تراکم در دمای متعارفی و فشار جوی در نظر بگیرید. از اندازه های عددی که در متن درس داده شده است استفاده کنید تعداد متوسط مولکولهای N_p را که در هر ثانیه به یک سانتی متر

مساافت آزاد میانگین فاصله متوسطی که یک مولکول در داخل گاز قبل از برخورد با مولکول دیگری طی می کند.

منابع برای مطالعات تکمیلی

F. J. Dyson, «What is Heat?», Sci. American 191, 58 (Sept. 1954).

R. Furth, «The Limits of Measurement», Sci. American 183, 48, (July 1950).

این مقاله بحثی است درباره حرکت براونی و سایر پدیده های افت و خیز.

B. J. Alder and T. E. Wainwright, «Molecular Motions», Sci. American 201, 113 (Oct. 1959).

این مقاله درباره کاربردهای حسابگرهای جدید و سریع در بررسی حرکات مولکولی در دستگاههای ماکروسکوپیک مختلف بحث می کند.

مسایل

۱-۱ افت و خیز در دستگاهی از اسپین ها

یک دستگاه ایده آل ۵ اسپینی را در غیاب هر گونه میدان مغناطیسی خارجی در نظر می گیریم. فرض کنید که از این دستگاه اسپین ها، در حالت تعادل فیلم برداری کنیم. چه کسری از کادرهای فیلم n اسپین را رو به بالا نشان خواهد داد؟ همه حالت های ممکن را، $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ، در نظر بگیرید.

۲-۱ پخش یک مایع

فرض کنید که یک قطره رنگی را (با چگالی مساوی آب) در یک لیوان آب بریزیم. تمام دستگاه در دمای ثابت و عاری از هر گونه اغتشاش مکانیکی نگهداری می شود. فرض کنیم که از فرایندی که پس از ریختن قطره رنگی در آب صورت می پذیرد فیلمی بگیریم. وقتی فیلم را نمایش می دهیم چه دیده می شود؟ اگر فیلم را در جهت عکس نمایش دهیم چه دیده می شود؟ آیا فرایند برگشت پذیر است یا برگشت ناپذیر؟ این فرایند را بر حسب حرکت مولکولهای ماده رنگی تشریح کنید.

مربع از جدار ظرف برخورد می کنند به دست آورید.

۷-۱ آهنگ نشت

بالنی به حجم يك لیتر محتوی ازت به دمای متعارفی و فشار جوی است. این بالن که برای تجربه دیگری مورد استفاده قرار می گیرد، خود در محفظه بزرگ تخلیه شده ای قرار دارد. متأسفانه آزمایش کننده خبر ندارد که این بالن سوراخ بسیار ریزی دارد که شعاع آن تقریباً ۵-۱۰ سانتی متر است. برای پی بردن به اهمیت این سوراخ، زمان لازم را برای اینکه ۱٪ از مولکولهای ازت از بالن خارج و در خلا وارد شوند برآورد کنید.

۸-۱ زمان متوسط بین برخوردهای مولکولی

گاز ازت را در دمای متعارفی و فشار جوی در نظر بگیرید. از مقادیر عددی که در متن درس به کار رفته است استفاده کنید و فاصله زمانی متوسط بین دو برخورد متوالی يك مولکول N_2 را با مولکولهای دیگر به دست آورید.

۹-۱ تعادل بین اتمهایی با جرمهای متفاوت

برخورد بین دو اتم با جرمهای m_1 و m_2 را در نظر می گیریم. سرعت این اتمها را قبل از برخورد بترتیب با v_1 و v_2 و سرعتهای آنها را پس از برخورد بترتیب با v_1' و v_2' نشان می دهیم. می خواهیم انتقال انرژی از يك اتم به اتم دیگر را در جریان برخورد بررسی کنیم.

الف) از سرعت نسبی $V \equiv v_1 - v_2$ و سرعت مرکز جرم

$$c \equiv \frac{(m_1 v_1 + m_2 v_2)}{m_1 + m_2}$$

استفاده می کنیم. در این صورت سرعت نسبی پس از برخورد $V' \equiv v_1' - v_2'$ است. در يك برخورد، به علت بقای اندازه حرکت، c ثابت می ماند در صورتی که به علت بقای انرژی کل $|V| = |V'|$ است. نشان دهید که افزایش انرژی $\Delta \epsilon_1$ مربوط به اتمی مانند ۱ در اثر برخورد مساوی است با

$$\Delta \epsilon_1 = \frac{1}{2} m_1 (v_1'^2 - v_1^2) = m_1 m_2 (m_1 + m_2)^{-1} c \cdot (V' - V) \quad (1)$$

ب) زاویه بین V و V' را با θ ، زاویه بین صفحه مار بر V و V' را با صفحه مار بر c و V با φ و زاویه بین c و V را با ψ نشان می دهیم. نشان دهید که رابطه (۱) به صورت زیر درمی آید

$$\Delta \epsilon_1 = m_1 m_2 (m_1 + m_2)^{-1} c V [(\cos \theta - 1) \cos \psi + \sin \theta \sin \psi \cos \varphi] \quad (2)$$

که در آن

$$c V \cos \psi = c \cdot V = (m_1 + m_2)^{-1} [m_1 v_1^2 + (m_2 - m_1) v_1 \cdot v_2 - m_2 v_2^2]$$

ج) دو اتم از این نوع را در داخل گازی در نظر بگیرید که در آن برخوردهای زیادی صورت می گیرد. به طور متوسط زاویه سمت φ در این صورت به همان تعداد مثبت است که منفی است، به طوری که $\overline{\cos \varphi} = 0$ است؛ از طرف دیگر، چون سوی v_1 و v_2 کاتوره ای است، کسینوس زاویه آنها نیز به همان تعداد مثبت است که منفی به نحوی که $v_1 \cdot v_2 = 0$ نشان دهید که رابطه (۲) به طور متوسط به صورت زیر تبدیل می شود

$$\overline{\Delta \epsilon_1} = \frac{2 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} (1 - \cos \theta) (\epsilon_2 - \epsilon_1) \quad (3)$$

که در آن

$$\epsilon_1 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \text{ و } \epsilon_2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2$$

بویژه در حالت تعادل، انرژی يك اتم باید به طور متوسط ثابت بماند یعنی $\Delta \epsilon_1 = 0$ باشد. نشان دهید که در این صورت در حال تعادل، رابطه (۳) به رابطه زیر منجر می شود

$$\overline{\epsilon_2} = \overline{\epsilon_1} \quad (4)$$

بنابراین انرژی میانگین اتمهای در حال برهم کنش برابر است، حتی اگر جرم اتمها متفاوت باشد.

فیلمی که درجهت وارونه نمایش داده می‌شود، فرایندی را که ظاهر می‌شود تشریح کنید. آیا این فرایند برگشت پذیر است یا برگشت ناپذیر؟

(ج) فشار میانگینی که درحال تعادل نهایی به وسیله گاز وارد می‌شود چقدر است؟

۱۳-۱ اثر يك تیغه نیمه تراوا (داسمز)

يك بالن محتوی گاز آرگون (Ar) در دمای آزمایشگاه و فشار جوی است. این بالن در محفظه بزرگی قرار دارد که محتوی گاز هلیوم در دمای آزمایشگاه و فشار جوی است. بالن از شیشه‌ای ساخته شده است که برای اتمهای کوچک هلیوم تراوا ولی برای اتمهای درشت آرگون ناتراوا است.

(الف) فرایندی را که رخ می‌دهد تشریح کنید.
(ب) کاتوره‌ای‌ترین توزیعی که مولکولها در حالت تعادل به آن می‌رسند کدام است؟

(ج) وقتی که این حالت تعادل به دست می‌آید فشار جزئی گاز در داخل بالن چقدر است؟

۱۴-۱ ارتفاعات حرارتی اتمها در يك جسم جامد

گاز ازت (N_2) را که بایک جعبه در دمای آزمایشگاه در حال تعادل است در نظر بگیرید. طبق نتیجه مسئله ۹-۱ معقول است که فرض کنیم انرژی میانگین يك مولکول از گاز تقریباً مساوی انرژی جنبشی يك اتم از جسم جامدی است که ظرف را تشکیل می‌دهد. هراتم، در جسم جامد، در جایگاه ثابتی جای گرفته است. مع ذلک این آزادی را دارد که حول این جایگاه نوسان کند و در نخستین تقریب حرکت هارمونیک ساده‌ای در حول این موضع انجام دهد. در این صورت انرژی پتانسیل آن، به طور متوسط، با انرژی جنبشی آن مساوی است.

فرض کنید که بدنه ظرف از مس به جرم حجمی 8.9×10^3 گرم بر سانتی متر مکعب و جرم اتمی 63.5 ساخته شده است.

(الف) سرعت میانگینی را که يك اتم مس با آن سرعت حول وضع تعادل خود ارتعاش می‌کند برآورد کنید.

(ب) فاصله میانگین بین اتمهای مس را در جسم جامد به طور تقریب برآورد کنید (می‌توانید فرض کنید که اتمها در

۱۵-۱ مقایسه سرعتهای مولکولی در يك آمیزه (مخلوط) گازی

يك آمیزه گازی متشکل از مولکولهای تك اتمی به جرمهای مختلف m_1 و m_2 را در داخل ظرفی در نظر بگیرید.

(الف) فرض کنید که این آمیزه گازی در حال تعادل است. از نتایج مسئله پیش استفاده کنید و نسبت تقریبی سرعت میانگین \bar{v}_1 مربوط به يك مولکول به جرم m_1 را بر سرعت متوسط \bar{v}_2 مربوط به يك مولکول به جرم m_2 به دست آورید.

(ب) فرض کنید که این دونوع مولکول عبارتند از He (هلیوم) و Ar (آرگون) که وزن اتمی آنها بترتیب ۴ و ۴۰ است. نسبت بین سرعت متوسط يك اتم هلیوم و يك اتم آرگون چقدر است؟

۱۶-۱ فشار يك آمیزه (مخلوط) گازی

گاز کاملی متشکل از دونوع اتم را در نظر بگیرید. برای اینکه دقیقتر سخن گفته باشیم، فرض کنید که در واحد حجم n_1 اتم به جرم m_1 و n_2 اتم به جرم m_2 وجود دارد. گاز در حال تعادل فرض شده است، بنابراین \bar{E} انرژی میانگین هراتم برای هر دونوع اتم یکسان است. برای فشار میانگین \bar{p} که به وسیله آمیزه گازی اعمال می‌شود جواب تقریبی پیدا کنید. نتیجه را به کمک \bar{E} بیان کنید.

۱۷-۱ آمیزه دو گاز

ظرفی را که به وسیله يك تیغه به دو قسمت مساوی تقسیم شده است در نظر بگیرید. یکی از این دو بخش محتوی يك مولکول گرم گاز هلیوم (He) و دیگری محتوی يك مولکول گرم گاز آرگون (Ar) است. انرژی به شکل گرما می‌تواند از راه این تیغه از گازی به گاز دیگر انتقال یابد. بنابراین پس از يك زمان نسبتاً طولانی دو محفظه به حال تعادل درمی‌آیند. در این صورت فشار میانگین هلیوم \bar{p}_1 و فشار میانگین آرگون \bar{p}_2 است.

(الف) \bar{p}_1 و \bar{p}_2 فشارهای دو گاز را باهم مقایسه کنید.
(ب) اگر تیغه را بیرون بکشیم چه اتفاقی می‌افتد؟ روی

$$Y = 1.728 \times 10^{11} N \cdot m^{-2}$$

از این معلومات استفاده کنید و نیروی بازگرداننده وارد بر یک اتم مس را هنگامی که به میزان فاصله x از موقع تعادل خود در جسم جامد جا به جا می شود برآورد کنید.

(د) انرژی پتانسیل یک اتم وقتی که به اندازه x از وضع تعادل خود جا به جا می شود چقدر است؟ از این نتیجه استفاده کنید و $|x|$ دامنه متوسط ارتعاش یک اتم مس را حول وضع تعادل خود برآورد کنید. $|x|$ را با فاصله بین اتمهای مس در جسم جامد مقایسه کنید.

رئوس يك شبکه منظم مكعبی جای گرفته اند).

(ج) وقتی که نیروی F روی يك میله مسی به سطح مقطع عرضی A و طول L وارد می شود، افزایش ΔL طول میله از رابطه زیر به دست می آید

$$\frac{F}{A} = Y \frac{\Delta L}{L}$$

که در آن ضریب ثابت تناسب Y مدول یانگ نامیده می شود. اندازه آن که برای مس اندازه گیری شده برابر است با

فصل ۲

مفاهیم بنیادی احتمالات

۱-۲ مجموعه‌های آماری

۲-۲ رابطه‌های مقدماتی احتمالات

۳-۲ توزیع دو جمله‌ای

۴-۲ مقادیر میانگین

۵-۲ محاسبه مقادیر میانگین برای دستگاهی از اسپین‌ها

۶-۲ توزیع پیوسته احتمالات

خلاصه تعریفها

رابطه‌های مهم

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

مفاهیم بنیادی احتمالات

ملاحظات فصل پیش نشان دادند که استدلالهای احتمالاتی در فهم دستگاههای متشکل از تعداد زیادی از ذرات اهمیت اساسی دارند. بنا بر این، سودمند خواهد بود که بنیادیترین مفاهیم مربوط به احتمالات را مرور کنیم و ببینیم چگونه این مفاهیم رامی توانیم در بعضی مسائل ساده ولی مهم به کار ببریم. در واقع، این بحث ممکن است برای زمینههای دیگری نیز صادق باشد که از زمینههای مورد توجه فعلی ما فراتر قرار دارند. مثلاً، مفاهیم احتمالات در همه عملکردهایی که شانس در آنها بازی می کند، واجب الرعايه است. مثلاً، برای شرکتهای بیمه (که مسئله آنها ارزیابی احتمالات فوت یا بیماری مشتریان آنهاست) و در مسایل مربوط به نمونه گیری، که مثلاً در نظرخواهی از مردم مطرح می شوند. در زیست شناسی اهمیت آنها در مطالعه علم وراثت، عمیقاً درخور اهمیت است، در فیزیک، در مطالعه فروافتهای رادیو-اکتیو (پرتوزا)، ورود پرتوهای کیهانی به سطح زمین، گسیل کاتوره ای الکترود از رشته داغ در لامپ خلا^{*}، دخالت می کنند؛ بعلاوه، این مفاهیم در تشریح کوانتومی اتمها و مولکولها نقشی اساسی بازی می کنند. بالاخره آنچه پیش از همه برای ما اهمیت دارد این است که این مفاهیم پایه هر بحثی را درباره دستگاههای ماکروسکوپیك تشکیل می دهند.

۱-۲ مجموعه (هنگرد)های آماری

دستگاه A را که می توان روی آن تجاربی یا مشاهداتی انجام

داد در نظر می گیریم^{*}. در اغلب موارد، نتیجه دقیق مربوط به تنها يك آزمایش کاملاً خاص را، نمی توان با اطمینان پیشگویی کرد، خواه به دلیل عدم امکان ذاتی^{**} و خواه به دلیل اینکه اطلاعات موجود برای پیشگویی کافی نیستند. اگرچه پیشگویی نتیجه تنها يك آزمایش امکانپذیر نیست، اما می توان بعضی از خواص مربوط به نتایج تعداد زیادی از آزمایشهای مشابه را بیان کرد. بدین طریق به تشریح آهاری دستگاه راهنمایی می شویم، یعنی تشریحی با روابط و مناسبات احتمالاتی. برای دستیابی به چنین تشریحی به صورت زیر عمل می کنیم:

به جای توجه به تنها دستگاه A ، مجموعه ای متشکل از تعداد خیلی زیاد \mathcal{N} از دستگاههای «مشابه» را در نظر می گیریم. اصولاً، \mathcal{N} رامی توان بسیار بزرگ اختیار کرد (یعنی $\mathcal{N} \rightarrow \infty$). دستگاهها راهنگامی مشابه می خوانند که شرایطی که در دستگاه A صدق می کنند برای همه آنها صادق باشند. بنا بر این تصور برای این است که هر دستگاه، درست مانند A تدارك شده و در معرض آزمایشی قرار گرفته است که A در معرض آن قرار دارد. آنگاه می توانیم از خود پرسیم يك نتیجه خاص از آزمایش چند دفعه ظاهر می شود. به بیان دقیقتر، می توانیم ترتیبی بدهیم که به نحو مناسبی همه حالتها را متمایز ممکن را بشماریم. (تعداد کل همه این حالتها ممکن است متناهی یا نامتناهی باشد). آن وقت فرض می کنیم که يك نتیجه خاص از آزمایش با شاخص r نشان داده شود و در بین \mathcal{N} دستگاه از این مجموعه (هنگرد)، \mathcal{N}_r دستگاه

* عمل مشاهده را می توان به عنوان تجربه ای تلقی کرد که در آن، نتیجه مشاهده، نتیجه تجربه را تشکیل می دهد. بنا بر این نیازی نیست بین تجربه و مشاهده فرق بگذاریم.

** این موضوع مثلاً در مکانیک کوانتومی صدق می کند که در آن نتیجه يك اندازه گیری روی يك دستگاه میکروسکوپیك معمولاً بیقین قابل پیشگویی نیست.

این نتیجه را نشان دهد. در این صورت کسر زیر

$$P_r \equiv \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}}, \quad (\text{که در آن } \mathcal{N} \rightarrow \infty) \quad (1-2)$$

احتمال بروز نتیجه r نامیده می شود. وقتی که \mathcal{N} خیلی بزرگ اختیار می شود، تکرار همان آزمایش روی مجموعه (هنگرد) باید با تکرار پذیری فزاینده ای تنها به همان نسبت $\mathcal{N}_r/\mathcal{N}$ منجر شود. بنابراین هنگامی که \mathcal{N} بسیار بزرگ اختیار می شود رابطه تعریف (۱-۱) کاملاً دقیق می شود.

بحث فوق نشان می دهد که چگونه با تکرار یک تجربه معین روی تعداد بسیار زیادی از دستگاه های مشابه، \mathcal{N} ، می توان احتمال بروز یک نتیجه ممکن را برای یک تجربه معلوم روی دستگاهی اندازه گیری کرد*. حال که نتیجه تجربه روی یک دستگاه تک را نمی توان پیشگویی کرد، پس هدف نظریه آماری پیشگویی احتمال بروز هر نتیجه ممکن از تجربه است. در این صورت احتمالات پیشگویی شده را می توان با احتمالاتی که از طریق تجربه روی مجموعه ای (هنگردی) از دستگاه های مشابه واقعاً اندازه گیری می شود مقایسه کرد.

با چند مثال این توصیف آماری را در تعدادی از موارد ملموس روشن خواهیم ساخت.

شیر و خط یا بازی با تاس

بازی شیر و خط را در نظر می گیریم. در این آزمایش، بسته به اینکه کدام طرف سکه روی میز بیفتد، فقط دو نتیجه ممکن «شیر» یا «خط» وجود دارد**. علی الاصول، اگر دقیقاً می دانستیم سکه چگونه پرتاب شده و چه نیروهایی از طرف میز وارد می شود نتیجه آزمایش کاملاً بل پیش بینی می بود. در این صورت فقط کافی بود محاسبات پیچیده

مکانیک کلاسیک را انجام دهیم. ولی در عمل چنین اطلاعات پیچیده ای را در مورد پرتاب سکه در اختیار نداریم. بنابراین پیشگویی نتیجه یک آزمایش خاص امکان پذیر نیست. (در واقع، حتی اگر همه اطلاعات لازم را می شد به دست بیاوریم و همه محاسبات را انجام دهیم، معمولاً این نتیجه به بهای چنین تلاش عظیمی نمی ارزید). مع ذلک فرمول بندی آماری آزمایش بسیار ساده و متداول است. فقط باید مجموعه ای از \mathcal{N} ، تعداد بسیار زیاد سکه های مشابه را در نظر بگیریم. وقتی که این سکه ها به نحو مشابه پرتاب می شوند می توانیم نسبت شیرها و خطها را بشماریم***. در این صورت این نسبتها بترتیب p احتمال به دست آوردن شیر و q احتمال به دست آوردن خط را معین می کنند. با نظریه آماری می کوشند این احتمالات را پیشگویی کنند. مثلاً، اگر مرکز جرم سکه بر مرکز هندسی آن منطبق باشد، در نظریه آماری می توان با تکیه بر تقارن خاطر نشان ساخت که در قوانین مکانیک هیچ چیز شیر و خط را از همدیگر متمایز نمی سازد. در این مورد، نصف نتایج باید شیر و نصف دیگر خط باشد، یعنی $p=q=1/2$ شود. در مقایسه، آزمایش ممکن است این نظریه را تأیید یا رد کند مثلاً، اگر شیر بیشتر از خط مشاهده شود می توانیم نتیجه بگیریم که در نظریه، این فرض که مرکز جرم سکه بر مرکز هندسی آن انطباق دارد درست نبوده است.

اینک آزمایشی را که کمی پیچیده تر است در نظر می گیریم و آن پرتاب یک دسته N تایی سکه است. چون در پرتاب هر سکه دو نتیجه ممکن است، در پرتاب N سکه $2^N = 2 \times 2 \times \dots \times 2$ نتیجه ممکن است****. فرمول بندی آماری این آزمایش مجدداً ایجاب می کند که

* اگر وضع مورد بررسی مستقل از زمان باشد، می توان یک تجربه را روی یک دستگاه خاص، \mathcal{N} مرتبه عیناً تکرار کرد (مراقب باشیم که آزمایش را در شرایط اولیه یکسان با دستگاه آغاز کنیم).

** احتمال ضعیفی را که در آن، سکه روی پهلوی به حال تعادل قرار گیرد ناچیز می شماریم.

*** همچنین می توانیم یک سکه را برداریم و \mathcal{N} مرتبه پرتاب کنیم و تعداد شیرها یا خطها را بشماریم.

**** در حالت خاصی که $N=4$ است، اگر حرف L را به عنوان شیر و حرف R را به عنوان خط بگیریم $16 = 2^4$ نتیجه ممکن در جدول ۱-۱ (صفحه ۶) نشان داده شده است.

به جای یک دسته N تایی از سکه‌ها، مجموعه‌ای متشکل از N دسته N تایی را در نظر بگیریم که تمام دسته‌ها به نحو مشابه پرتاب می‌شوند. در این صورت مسئله جالب توجه ارزیابی احتمال یک نتیجه خاص در بین 2^N نتیجه ممکن است. مسئله دیگری که دقت کمتری دارد، ممکن است مربوط به احتمال یافتن نتیجه‌ای در داخل مجموعه باشد که در آن تعداد n سکه شیر و بقیه $(N - n)$ خط بیفتد.

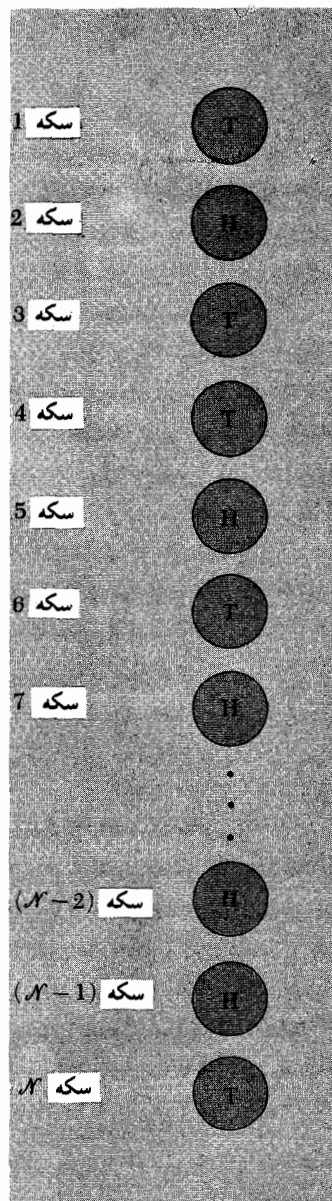
مسئله ریختن یک دسته N تایی تاس هم مسلماً همین طور است. تنها تفاوت در این است که در ریختن یک تاس بسته به اینکه چه وجهی از مکعب روی زمین قرار گیرد شش نتیجه ممکن است.

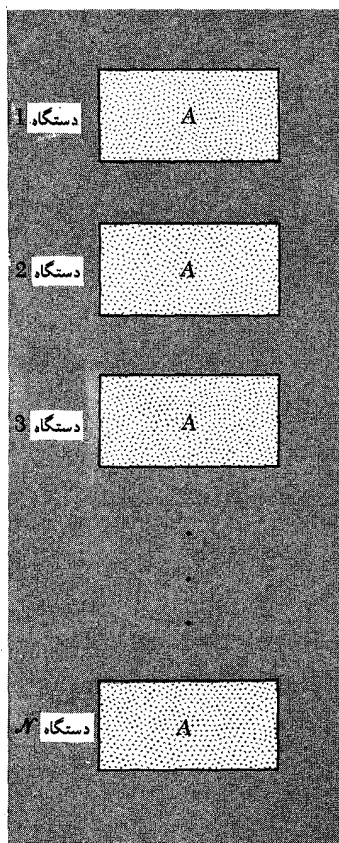
درسرخ گفتن از نتیجه یک آزمایش یا یک مشاهده غالباً بهتر است کلمه رویداد را به کار ببریم. باید توجه کرد که احتمال بروز یک رویداد اساساً به اطلاعات موجود بستگی دارد. در واقع، این اطلاعات طبیعت مجموعه آماری مورد نظر را معین می‌کند زیرا این مجموعه باید از دستگاههایی تشکیل شود که در همه آنها شرایط دستگاه خاص مورد نظر صدق کند.

مثال

به فرض سؤال زیر مورد توجه ماقرار گرفته است: احتمال اینکه شخصی که در ایران زندگی می‌کند درس بین ۲۳ و ۲۴ سالگی بستری شود چقدر است؟ در این صورت باید مجموعه‌ای از تعداد زیادی از اشخاص را در داخل ایران در نظر بگیریم و تعدادی از آنها را که در بین ۲۳ و ۲۴ سالگی بستری شده‌اند تعیین کنیم. ولی فرض کنیم

شکل ۳-۱. برای بررسی احتمالات در بازی شیر و خط تنها با یک سکه، مجموعه‌ای با تعداد زیاد N سکه مشابه را در نظر می‌گیریم. این نمودار طرحواره این مجموعه را پس از پرتاب هر یک از سکه‌ها نشان می‌دهد. T علامت «شیر» و H علامت «خط» است.





شکل ۲-۲. توصیف آماری دستگاه A عبارت از یک گاز در داخل جعبه. این نمودار طرحواره‌ای از یک مجموعه آماری را که از \mathcal{N} دستگاه مشابه دستگاه مورد نظر A تشکیل شده است نشان می‌دهد.

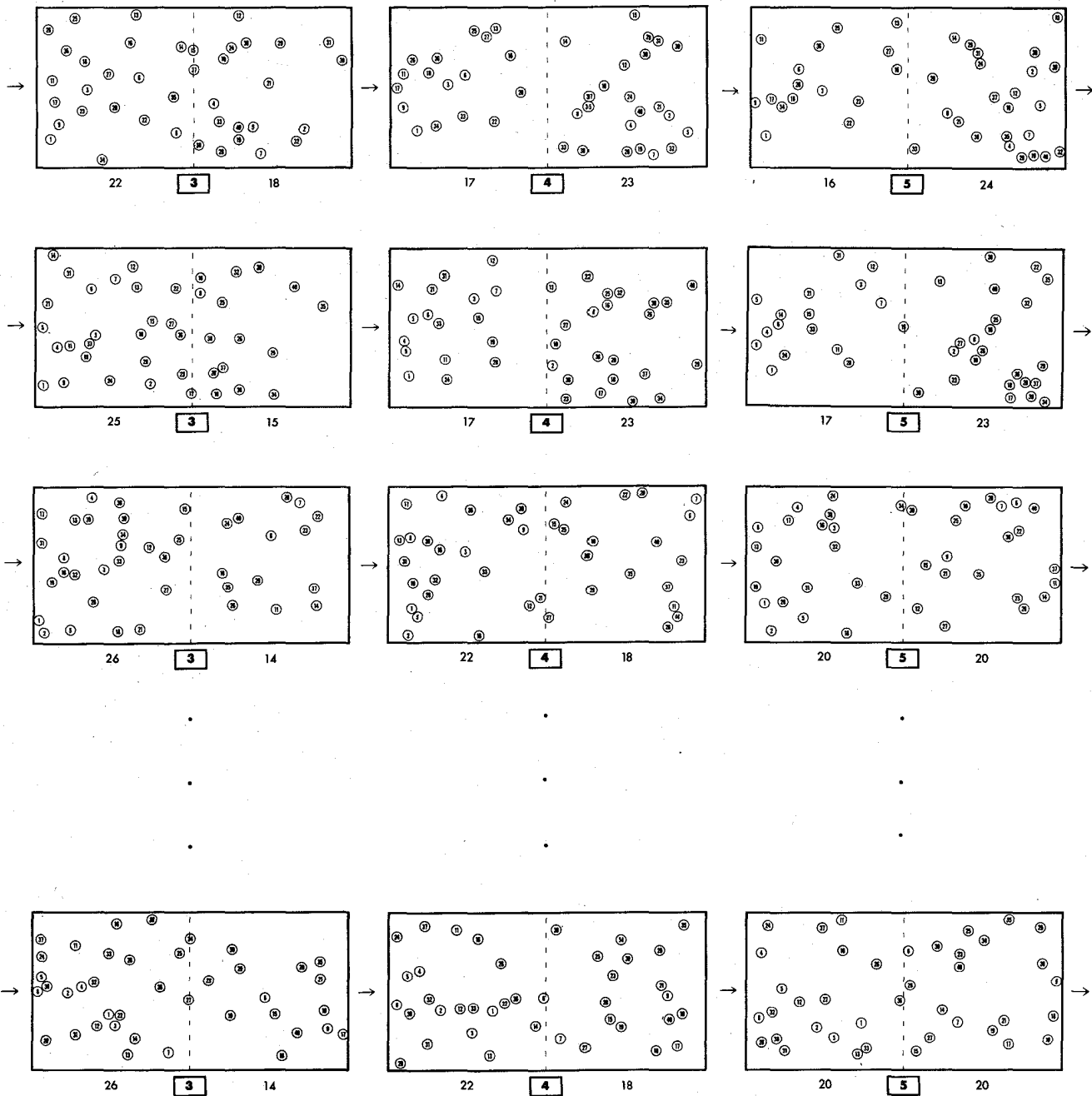
یک مجموعه (هنگرد) آماری متشکل از دستگاه‌ها را هنگامی مستقل از زمان می‌نامند که تعداد دستگاه‌های آن که رویداد معینی را نشان می‌دهد در هر لحظه یکسان باشد (به عبارت دیگر، احتمال بروز یک رویداد خاص در این مجموعه مستقل از زمان باشد). در این صورت توصیف آماری، تعریف روشنی از تعادل به دست

که حالا بگویند این شخص از جنس مؤنث است. آنوقت جواب سؤال ما تغییر می‌کند زیرا باید مجموعه‌ای از زنده‌های مقیم ایران را در نظر بگیریم و تعیین کنیم چه تعداد از این زنده‌ها در فاصله ۲۳ و ۲۴ سالگی بستری شده‌اند. (در واقع، آنها در این سن و سال غالباً برای زایمان به بیمارستان مراجعه می‌کنند و این چیزی است که برای مردان اتفاق نمی‌افتد.)

کاربرد در دستگاه‌های چند ذره‌ای

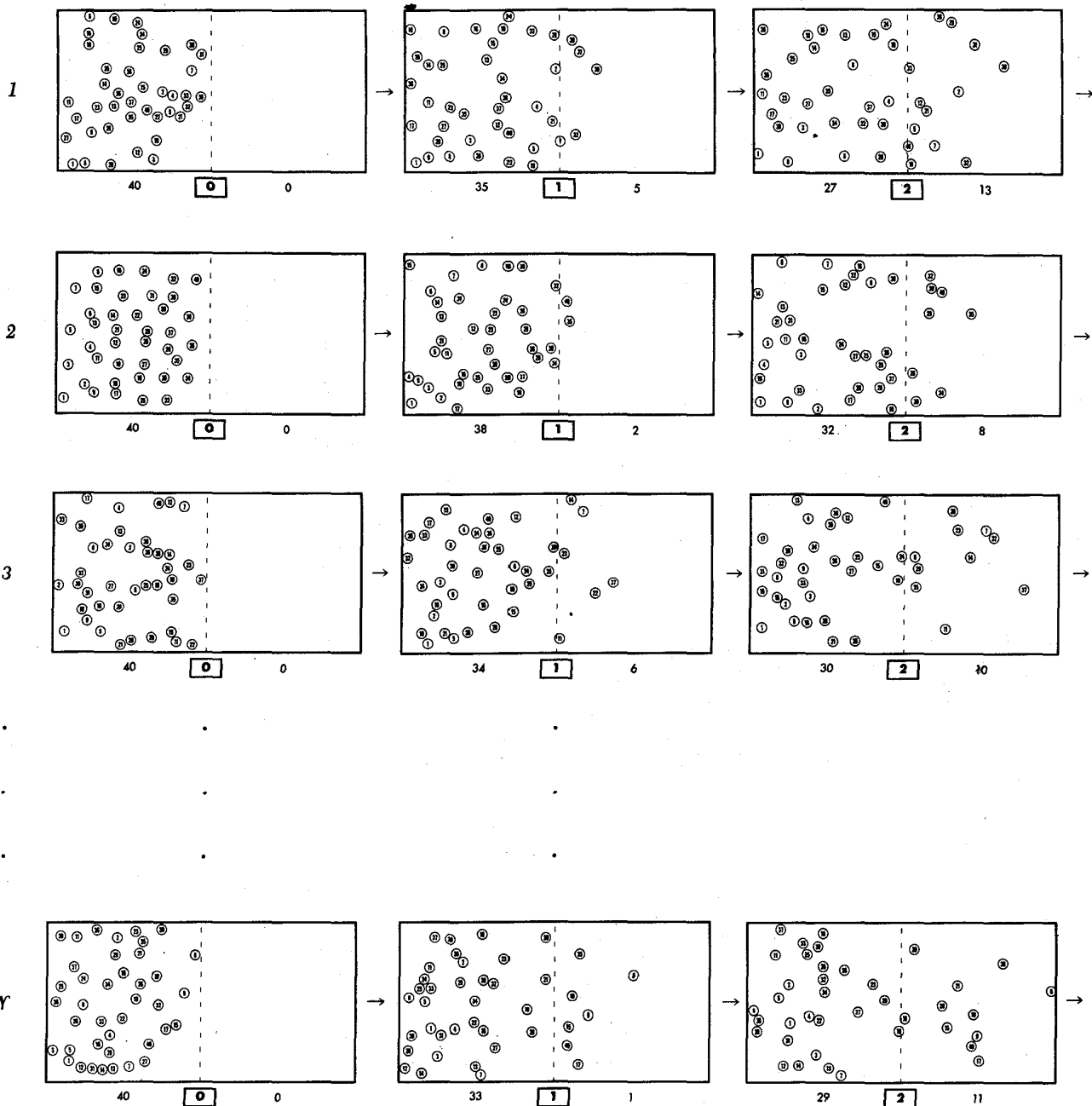
یک دستگاه ما کروسکوپی یک چند ذره‌ای را در نظر می‌گیریم. مثلاً، این دستگاه ممکن است یک گاز کامل N مولکولی، دستگاه N اسپینی، یک مایع یا یک قطعه مس باشد. در هیچ یک از این موارد ممکن نیست روی رفتار هر یک از ذرات دستگاه پیشگویی منحصر به فرد انجام داد* و جالب توجه هم نیست. بنابراین باید به توصیف آماری دستگاه مورد نظر A متوسل شویم. به جای اینکه تنها یک دستگاه A را در نظر بگیریم، مجموعه‌ای از تعداد زیاد \mathcal{N} دستگاه مشابه A را تصور می‌کنیم. برای بیان یک خاصیت آماری از دستگاه در لحظه t ، مشاهداتی بر روی \mathcal{N} دستگاه در این لحظه t انجام می‌دهیم. بدین طریق می‌توانیم احتمال $P_r(t)$ را برای مشاهده نتیجه r در لحظه t معین کنیم. با تصور فیلم برداری از تمام دستگاه‌های مجموعه، این روش بسادگی روشن می‌شود. در این صورت \mathcal{N} فیلم به دست می‌آید که نتایج تمام مشاهدات مربوط به دستگاه‌های مجموعه را در بر دارد. رفتار هر دستگاهی از مجموعه در طول زمان، مثلاً دستگاه شماره k را می‌توان با نگاه کردن به فیلم k (یعنی نگاه کردن به یک ردیف افقی خاص در شکل ۲-۳) به دست آورد. از طرف دیگر، احتمال مشاهده یک حالت معین را در لحظه معین t می‌توان با نگاه کردن به تمام کادرهای این فیلم که در همین لحظه t گرفته شده‌اند به دست آورد (یعنی، با نگاه کردن به یک ردیف قائم خاص از شکل ۲-۳ و با ارزیابی نسبت دستگاه‌هایی که نتیجه مورد نظر را در این لحظه عرضه می‌کنند).

* در توصیف صحیح یک دستگاه در مکانیک کوانتومی، پیشگوییهای غیر آماری، حتی از لحاظ کلی ممکن نیست. در توصیف کلاسیک، پیشگویی منحصر به فرد روی یک دستگاه مستلزم شناخت موضع و سرعت هر یک از ذرات در یک لحظه معین است، اطلاعاتی که به آن دسترسی نداریم.



ذره را در يك جعبه با اطلاعات زیر نمایش دهد، تمام ذرات در لحظه اولیه مربوط به کادر $z=0$ در نیمه چپ جعبه قرار دارند ولی درباره وضع و سرعت آنها چیزی نمی دانیم.

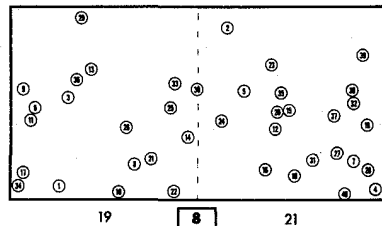
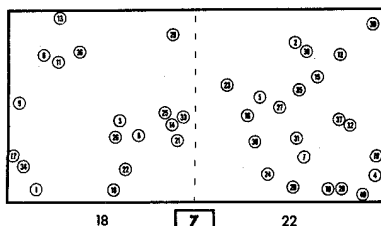
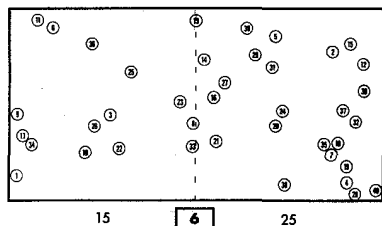
شکل ۲-۳. این شکل که به کمک يك حسابگر الكترونی تهیه شده است يك مجموعه (هنگرد) آماری از دستگاهها را نشان می دهد. این مجموعه بدین منظور بنا شده است که دستگاهی متشکل از ۴۰



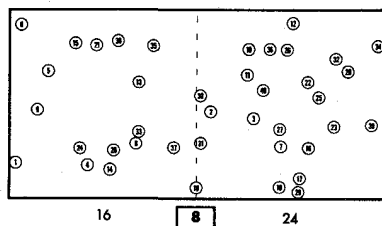
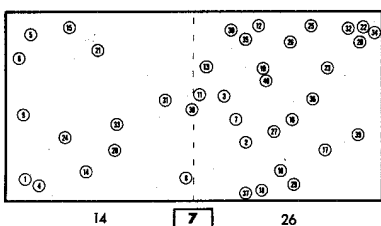
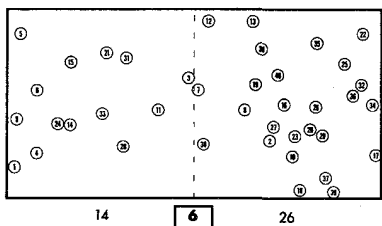
شکل ۲-۳ (ادامه) . تحول دستگاه بام از مجموعه (هنگرد) را در طول زمان می توان با نگاه افقی به کادرهای متوالی $z = 0, 1, 2, \dots$ برای این دستگاه ، تعقیب کرد. اطلاعات

آماري مربوط به کادر شماره z ام دستگاه را می توان در هر لحظه با نگاه قائم به دستگاهها در حالت مربوط به کادر شماره z ام به دست آورد؛ احتمالات را می توان از روی شمارش این کادرها معین کرد.

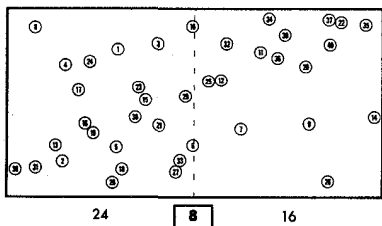
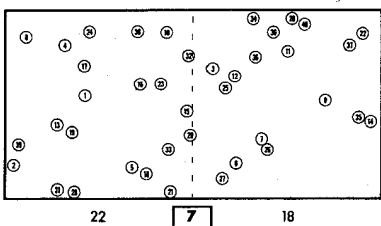
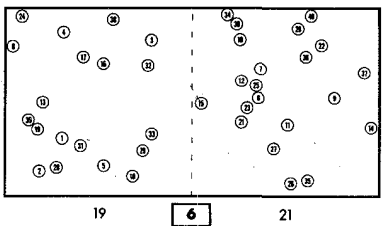
1 →



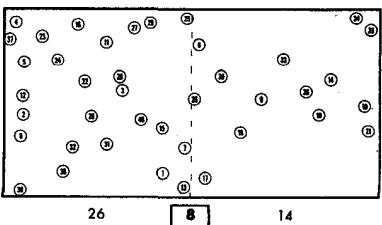
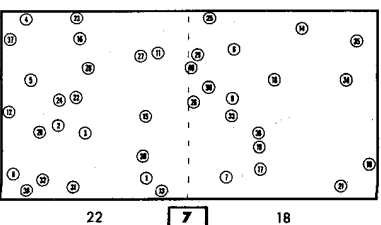
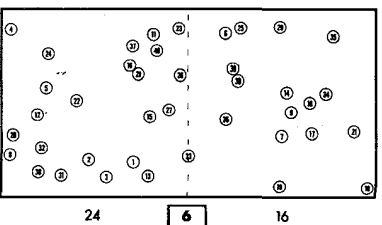
2 →



3 →



4 →



شکل ۲-۴. دنباله شکل ۲-۳ مجموعه اینک مستقل از زمان شده،
یعنی دستگاه به حالت تعادل رسیده است.

شیبه مسئله‌ای می‌شود که در بالا در مورد يك دسته سکه N تایی از آن سخن گفتیم. به‌ویژه، احتمال p برای یافتن يك مولکول در نیمهٔ چپ جعبه شبیه احتمال p است که يك سکه پرتاب شده خط نشان دهد؛ همچنین احتمال q برای یافتن يك مولکول در نیمهٔ راست جعبه شبیه احتمال q برای یافتن شیر است. بعلاوه، مثل مسئلهٔ سکه‌ها، این احتمالات مستقل از زمان هستند به نحوی که $p = q = 1/2$ است.

تذکار

در معادلهٔ (۱-۴) در فصل ۱ احتمالات را با توجه به تنها يك دستگاه محاسبه کردیم. این روش معمولاً برای حالت خاص يك دستگاه در حال تعادل معتبر است. زیرا مجموعه‌ای از چنین دستگاه‌هایی مستقل از زمان است، در این صورت تعداد زیادی از مشاهدات متوالی روی تنها يك دستگاه معادل تعداد زیادی از مشاهدات همزمان روی تعداد زیادی از دستگاه‌های يك مجموعه است. به عبارت دیگر، فرض کنیم که از تنها يك دستگاه در مدت زمان τ فیلم برداری کنیم و فیلم را به \mathcal{M} قطعه برش دهیم که مدت هریک از آنها $\tau_1 \equiv \tau / \mathcal{M}$ باشد (که در آن τ_1 آنقدر طولانی است که رفتار دستگاه در يك قطعه فیلم مستقل از رفتار آن در قطعات مجاور است). در این صورت مجموعهٔ این \mathcal{M} فیلم که از تنها يك دستگاه گرفته شده است از مجموعهٔ \mathcal{M} فیلم که از هریک از دستگاه‌های مجموعه در فاصلهٔ زمانی τ_1 گرفته شده باشد غیر قابل تمیز است.

۲-۲ رابطه‌های مقدماتی احتمالات

در احتمالات، بعضی رابطه‌های ساده‌ی صدق می‌کنند که تقریباً خود بدیهی ولی بسیار مهمند. بجاست که این روابط را با استفاده از تعریف احتمال (۱-۲) اثبات کنیم. در سراسر بحث زیر، \mathcal{M}

می‌دهد: يك دستگاه ماکروسکوپیك منزوی را هنگامی به حال تعادل می‌خوانند که يك مجموعهٔ (هنگرد) آماری از چنین دستگاه‌هایی مستقل از زمان باشد.

مثال

گاز کاملی با N مولکول را در نظر می‌گیریم. در لحظهٔ اولیهٔ t_0 ، بلافاصله پس از بیرون کشیدن تیغه، تمام مولکول‌های این گاز در نیمهٔ چپ جعبه قرار دارند. آنچه را که بعداً رخ می‌دهد به‌طور آماری باید توصیف کنیم؟ تنها کاری که باید بکنیم این است که مجموعه‌ای از تعداد زیاد \mathcal{M} از ظرف‌های مشابه را در نظر بگیریم که در هریک از آنها در لحظهٔ t_0 همهٔ مولکول‌ها در نیمهٔ چپ باشد. چنین مجموعه‌ای در شکل ۲-۳ به صورت طرحواره‌ای نشان داده شده است. آنگاه می‌توانیم این مجموعه را در هر لحظهٔ $t > t_0$ در نظر بگیریم و سؤال‌های مختلف جالبی را مطرح کنیم. مثلاً، ممکن است توجه ما معطوف به يك مولکول معین باشد و احتمال $P(t)$ را برای یافتن این مولکول در نیمهٔ چپ ظرف یا احتمال $q(t)$ را برای یافتن آن در نیمهٔ راست جستجو کنیم. یا برعکس احتمال $P(n, t)$ برای یافتن n مولکول از N مولکول در لحظهٔ t در نیمهٔ چپ ظرف چقدر است؟ می‌دانیم که در لحظهٔ اولیهٔ t_0 ، $p(t_0) = 1$ و $q(t_0) = 0$ است. [همچنین $P(n, t_0) = 1$ و به ازای $n \neq N$ ، $P(n, t_0) = 0$ است.]. با گذشت زمان، همهٔ این احتمالات تغییر می‌کنند تا آنجا که تمام مولکول‌ها به‌طور یکنواخت در جعبه توزیع شوند به‌طوری که $p = q = 1/2$ شود. در این صورت احتمالات مستقل از زمان باقی می‌مانند یعنی مجموعه، مستقل از زمان می‌شود، به عبارت دیگر دستگاه به حال تعادل رسیده است (به شکل ۲-۴ رجوع کنید). این وضع مستقل از زمان مسلماً بسیار ساده است. در واقع، مسئلهٔ گاز N مولکولی

* باید توجه کرد که علی‌رغم افت و خیزهای کاتوره‌ای که در هر دستگاه تک بروز می‌کند، در هر لحظه، احتمال P در مجموعه همواره مقدار کاملاً معینی دارد، زیرا \mathcal{M} تعداد مجموعهٔ دستگاه‌ها بزرگ اختیار شده است. این تذکار سادگی عظیم فهم استدلال‌ها را که بیشتر روی مجموعه متکی است تا روی تنها يك دستگاه، نمودار می‌سازد.

تعداد دستگاهها در داخل مجموعه همواره بینهایت بزرگ فرض می شود.

فرض می کنیم که آزمایشهایی که روی دستگاه A انجام می شود بتواند به یکی از α نتیجه مانعة الجمع منجر شود. هر نتیجه یا رویداد را با شاخص r نشان می دهیم؛ دراین صورت شاخص r یکی از α عدد $1, 2, 3, \dots$ یا α خواهد بود. درمجموعه ای از دستگاههای مشابه، \mathcal{N}_1 معرف رویداد 1 ، \mathcal{N}_2 معرف رویداد 2 ، \dots ، \mathcal{N}_α معرف رویداد α خواهد بود. چون این α رویداد مانعة الجمع و معرف همه امکانات هستند خواهیم داشت

$$\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2 + \dots + \mathcal{N}_\alpha = \mathcal{N}$$

اگر این رابطه را بر \mathcal{N} تقسیم کنیم نتیجه می شود

$$P_1 + P_2 + \dots + P_\alpha = 1 \quad (2-2)$$

که در آن $P_r \equiv \mathcal{N}_r / \mathcal{N}$ طبق تعریف (۱-۲)، احتمال بروز رویداد r است. رابطه (۲-۲) اساساً بدین معنی است که مجموع احتمالات همه رویدادهای ممکن مساوی واحد است و آنرا شرط بهنجارش احتمالات می نامند. با استفاده از نماد \sum مربوط به جمع که در (۱-۲) تعریف شده است، این رابطه را می توان به شکل فشرده تری نیز نوشت

$$\sum_{r=1}^{\alpha} P_r = 1 \quad (3-2)$$

احتمال بروز یکی از دو رویداد r یا s چقدر است؟ \mathcal{N}_r دستگاه از مجموعه وجود دارند که معرف رویداد r هستند و \mathcal{N}_s دستگاه معرف رویداد s . بنابراین $(\mathcal{N}_r + \mathcal{N}_s)$ دستگاه وجود دارند که r و یا s را نشان می دهند. احتمال (s یا r) $P(r \text{ یا } s)$ مربوط به بروز یکی از دو رویداد r یا s از رابطه ساده زیر به دست می آید

$$P(r \text{ یا } s) = \frac{\mathcal{N}_r + \mathcal{N}_s}{\mathcal{N}}$$

یعنی

$$(2-2)$$

$$P(r \text{ یا } s) = P_r + P_s$$

مثال

فرض کنیم که ریختن تاسی را در نظر بگیریم که به علت تقارن، به یک اندازه شانس داشته باشد ($1/6$) که روی هر یک از شش وجه خود بیفتد. احتمال اینکه تاس عدد 1 را نشان دهد $1/6$ است، احتمال اینکه 2 بیاید نیز همین قدر است. دراین صورت احتمال اینکه تاس یا عدد 1 یا 2 را نشان دهد طبق رابطه (۲-۲)، مساوی است با $1/6 + 1/6 = 1/3$. این نتیجه کاملاً روشن است، زیرا دو رویدادی که در آنها عدد 1 یا 2 در بالا باشند یک سوم تمام رویدادهای ممکن $1, 2, 3, 4, 5, 6$ هستند.

رابطه شماره (۲-۲) را می توان بلافاصله برای بیش از دو رویداد تعمیم داد. بدین طریق احتمال بروز یکی از چند رویداد مساوی مجموع احتمالات مربوط است. مخصوصاً، می بینیم که شرط بهنجارش (۲-۲) نتیجه روشنی را بیان می کند: مجموع احتمالات (یعنی احتمال بروز رویداد 1 یا رویداد 2 ، \dots یا رویداد α) به طور ساده مساوی واحد است (یعنی معادل با یقین است) زیرا همه رویدادهای ممکن در شمارش کامل α های ممکن منظور شده اند.

احتمالات مرکب

فرض می کنیم که دستگاه مورد نظر بتواند دو نوع متفاوت از رویدادها را نشان دهد، α رویداد ممکن از نوعی که با r نشان داده می شود ($\alpha = 1, 2, \dots$) و β رویداد ممکن از نوع دیگر که با s مشخص می شود ($\beta = 1, 2, \dots$ است). احتمال بروز همزمان رویدادهای r و s را با P_{rs} نشان می دهیم. در مجموعه ای متشکل از تعداد زیاد \mathcal{N} از دستگاههای مشابه،

مثال

فرض کنیم که دستگاه مورد نظر A عبارت از دو تاس A_1 و A_2 است. یک رویداد نوع r ممکن است آمدن یکی از شش شماره تاس A_1 باشد؛ همچنین یک رویداد نوع s ممکن است آمدن یکی از شش شماره تاس A_2 باشد. در این صورت یک رویداد دستگاه A بادوشماره‌ای که برای تاسهای A_1 و A_2 می‌آید مشخص می‌شود. بنا بر این در تیر به‌ای که در آن دو تاس ریخته می‌شود $36 = 6 \times 6$ حالت ممکن وجود دارد. احکام احتمالات را می‌توان برای تعداد زیاد N از جفت تاسهای مشابه به کار برد. فرض کنیم که هر تاس قرینه باشد یعنی آمدن تمام شماره‌ها متساوی الاحتمال باشند. احتمال P_r برای اینکه هر تاس عدد خاص r را نشان دهد $1/6$ است. اگر تاسها برهم کنش نداشته باشند (مثلاً، اگر هر دو مغناطیسی نباشند تا با اعمال نیرو همدیگر را بکشند تا در یک خط قرار گیرند) و اگر همه دقیقاً همدان ریخته نشده باشند، می‌توان آنها را از لحاظ آماری مستقل پنداشت. در این صورت احتمال توأم P_{rs} برای اینکه تاس A_1 شماره خاص r و تاس A_2 شماره خاص s بیابد مساوی است با

$$P_{rs} = P_r P_s = \frac{1}{6} \times \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$$

این نتیجه، بدون شک مسلم است. زیرا این رویدادی که $36 = 6 \times 6$ حالت ممکن را نشان می‌دهد.

۳-۲ توزیع دوجمله‌ای

اینک به قدر کافی با روشهای آماری آشنا شده‌ایم که بتوانیم در بعضی مسائل مهم فیزیکی بحث کمی را شروع کنیم. مثلاً یک دستگاه ایده‌آل متشکل از N اسپین $1/2$ را در نظر می‌گیریم، که به هر یک از آنها گشتاور مغناطیسی μ وابسته است. این دستگاه بسیار جالب توجه است زیرا می‌توان آن را به زبان مکانیک کوانتومی به نحو بسیار ساده‌ای تشریح کرد. بنا بر این می‌توان از آن به عنوان پیش نمونه و سرآغازی جهت بررسی دستگاههای پیچیده‌تر استفاده کرد. برای تعمیم، فرض می‌کنیم که دستگاه

تعداد N_{rs} از بین آنها بروز همزمان دو رویداد، یک رویداد r از نوع اول و یک رویداد s از نوع دوم را مشخص می‌کند. در این صورت داریم $P_{rs} \equiv N_{rs}/N$. طبق معمول، احتمال بروز یک رویداد r را با P_r نشان می‌دهیم (بدون توجه به بروز رویداد نوع s). بدین طریق اگر در مجموعه مذکور در فوق سه بروز رویدادهای نوع s توجه نکنیم و N_r دستگاه از مجموعه رویداد r را نشان دهند، در این صورت خواهیم داشت $P_r \equiv N_r/N$. همچنین امکان وقوع یک رویداد s را با P_s نشان دهیم (بدون توجه به بروز رویدادهای نوع r).

یک حالت خاص ولی مهم حالتی است که در آن، احتمال بروز رویدادی متأثر از بروز یا عدم بروز یک رویداد نوع r نیست. در این صورت رویدادهای نوع r و s را از لحاظ آماری مستقل یا بدون ارتباط می‌خوانند. اینک در مجموعه N_r دستگاه را که رویداد خاص r را نشان می‌دهند در نظر می‌گیریم. بدون توجه به مقدار خاص r ، کسری مانند P_s از این دستگاهها رویداد s را نیز نشان می‌دهند. در نتیجه، تعداد N_{rs} دستگاه که در عین حال r و s را نشان می‌دهند عبارت است از

$$N_{rs} = N_r P_s$$

احتمال بروز همزمان r و s از رابطه زیر به دست می‌آید

$$P_{rs} \equiv \frac{N_{rs}}{N} = \frac{N_r P_s}{N} = P_r P_s$$

بنابراین می‌توانیم نتیجه بگیریم که

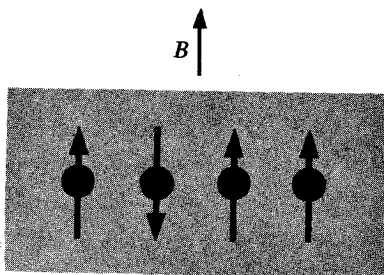
اگر وقایع r و s از لحاظ آماری مستقل باشند

خواهیم داشت

(۵-۲)

$$P_{rs} = P_r P_s$$

باید توجه کرد که اگر رویداد r و s از لحاظ آماری مستقل نباشند رابطه (۵-۲) صحیح نخواهد بود. رابطه (۵-۲) را می‌توان بلافاصله تعمیم داد؛ بدین طریق احتمال «توأم» بروز بیش از دو رویداد که از لحاظ آماری مستقل باشند برابر است با حاصل ضرب احتمالات آنها.



شکل ۲-۵. دستگاهی متشکل از N اسپین $1/2$ در حالت خاصی که $N = 4$ است. هر پیکان جهت گشتاور مغناطیسی یک اسپین را نشان می‌دهد. میدان مغناطیسی خارجی با B نشان داده شده است.

سؤال جالب توجه از این قرار است: به ازای هر مقدار ممکن n ، احتمال $P(n)$ برای اینکه از بین N گشتاور مغناطیسی n گشتاور مغناطیسی روبه بالا باشند چقدر است؟

مسئله محاسبه احتمال $P(n)$ با استدلال زیر بسادگی حل می‌شود. به فرض، احتمال اینکه یکی از گشتاورها روبه بالا باشد p و احتمال اینکه روبه پایین باشد $q = 1 - p$ است. چون تمام گشتاورهای مغناطیسی از لحاظ آماری مستقلند، رابطه کلی (۲-۵) امکان می‌دهد که بلافاصله بگوییم

$$\left[\begin{array}{l} \text{احتمال بروز يك پیکربندی} \\ \text{خاص که در آن } n \text{ گشتاور} \\ \text{مغناطیسی روبه بالا و } n' \\ \text{گشتاور مغناطیسی روبه} \\ \text{پایین باشد.} \end{array} \right] = \underbrace{p \cdots p}_n \times \underbrace{q \cdots q}_{n'} = p^n q^{n'} \quad (2-8)$$

ولی همچنانکه جدول (۲-۱) نشان می‌دهد، وضعی که در آن n گشتاور روبه بالا باشد معمولاً ممکن است از طریق‌های مختلف

اسپین‌ها در میدان مغناطیسی خارجی B قرار دارد. در این صورت هر گشتاور مغناطیسی می‌تواند روبه «بالا» (یعنی، موازی میدان B) و یا روبه «پایین» (یعنی، پاد موازی با میدان B) قرار گیرد. فرض می‌کنیم که دستگاه اسپین‌ها در حال تعادل است. در این صورت مجموعه آماری متشکل از \mathcal{N} دستگاه اسپین‌ها مستقل از زمان است. اینک یک اسپین خاص را در نظر می‌گیریم و احتمالی را که به موجب آن گشتاور مغناطیسی آن رو به بالا باشد با p و احتمالی را که به موجب آن گشتاور مغناطیسی آن رو به پایین باشد با q نشان می‌دهیم. چون این سمتگیرها تنها سمتگیریهایی هستند، پس شرط بهنجارش شدن عبارت است از

$$p + q = 1 \quad (2-6)$$

یا $p = 1 - q$. در غیاب میدان مغناطیسی، وقتی که $B = 0$ است، در فرضاً سوی مرجعی وجود ندارد، یعنی $p = q = 1/2$ است. ولی با وجود میدان، گشتاور مغناطیسی بیشترشانس دارد همسو با میدان قرار گیرد تا در سوی مخالف آن، یعنی $p > q$ است.* چون دستگاه اسپین‌ها کامل فرض شده است، برهم کنش بین اسپین‌ها تقریباً قابل اغماض است و سمتگیری آنها را می‌توان از لحاظ آماری مستقل تلقی کرد. بنابراین احتمال اینکه سوی یک گشتاور معلوم روبه بالا باشد از سوی سایر گشتاورهای دستگاه مستقل است.

در بین N گشتاور مغناطیسی دستگاه اسپین‌ها، تعداد گشتاورهای مغناطیسی را که رو به بالا هستند با n و تعداد گشتاورهای مغناطیسی را که روبه پایین هستند با n' نشان می‌دهیم. بدیهی است که

$$n + n' = N \quad (2-7)$$

یا $n' = N - n$ است. اینک دستگاه‌های اسپین‌ها را در مجموعه آماری در نظر می‌گیریم. تعداد n از گشتاورها که روبه بالا هستند در همه دستگاه‌ها یکسان نیست، ولی می‌تواند یکی از مقادیر ممکن $N, N-1, N-2, \dots, 0$ را به خود بگیرد. در این صورت

* p و q را به عنوان کمیت‌هایی که از تجربه به دست آمده‌اند تلقی می‌کنیم. در فصل ۴، برای دستگاه اسپین‌های مشخص در یک دمای معلوم، محاسبه p و q را به ازای مقداری از B خواهیم آموخت.

به دست آید. بنابراین نماد گذاری زیر را به کار می‌بریم

تعداد پیکر بندیهای متمایز N گشتاور که $C_N(n) \equiv$ (۹-۲) n گشتاور از آنها روبه بالاست (و n' گشتاور باقی مانده روبه پایین است)*

احتمال مورد نظر $P(n)$ برای اینکه n گشتاور از N گشتاور روبه بالا باشد مساوی است با احتمال اینکه یا اولین، یا دومین، و ... یا آخرین امکان از $C_N(n)$ امکان به تحقق پیوندد. بنابراین طبق رابطه عمومی (۲-۴)، احتمال $P(n)$ با جمع کردن احتمال رابطه (۲-۸) روی $C_N(n)$ پیکر بندی ممکن که در آن n گشتاور روبه بالاست، یعنی با ضرب کردن احتمال (۲-۸) در $C_N(n)$ ، به دست می‌آید. بدین طریق نتیجه می‌گیریم

$$P(n) = C_N(n) p^n q^{N-n} \quad (۱۰-۲)$$

که در آن به جای n' برابر آن $n' = N - n$ را قرار داده‌ایم. فقط محاسبه $C_N(n)$ یعنی تعداد پیکر بندیها در حالت کلی با عددهای دلخواه N و n باقی می‌ماند. پس جدول دیگری را شبیه جدول ۱-۲، در نظر بگیریم که در آن همه پیکر بندیهای ممکن از N گشتاور را فهرست می‌کنیم و گشتاورهای روبه بالا را با U و گشتاورهای روبه پایین را با D نشان می‌دهیم. در این صورت $C_N(n)$ تعداد سطرهایی است که در آن n مرتبه U ظاهر می‌شود. برای اینکه بررسی کنیم چندتا از این سطور وجود دارند، n گشتاور متمایز را در نظر می‌گیریم که روبه بالا باشند و آنها را با U_1, U_2, \dots, U_n نشان می‌دهیم. به چند طریق می‌توانیم این گشتاورها را در جدول T' فهرست کنیم (مانند جدول ۲-۲ که مربوط به حالت خاص $N=4$ و $n=2$ است)؟

در یک سطر جدول حرف U_1 را می‌توان در N جای مختلف قرار داد؛

به ازای هر محل ممکن از حرف U_1 ، حرف U_2 می‌تواند در یکی از $(N-1)$ جای باقی مانده قرار گیرد؛

1	2	3	4	n	n'	$C_N(n)$
U	U	U	U	4	0	1
U	U	U	D	3	1	4
U	U	D	U	3	1	
U	D	U	U	3	1	
D	U	U	U	3	1	
U	U	D	D	2	2	6
U	D	U	D	2	2	
U	D	D	U	2	2	
D	U	U	D	2	2	
D	U	D	U	2	2	
D	D	U	U	2	2	
U	D	D	D	1	3	4
D	U	D	D	1	3	
D	D	U	D	1	3	
D	D	D	U	1	3	
D	D	D	D	0	4	1

جدول ۱-۲. جدول T مشتمل بر همه سمتگriهای ممکن از N گشتاور منطایسی در حالت خاصی که $N=4$ است. حرف U گشتاور منطایسی را روبه بالا و حرف D گشتاور منطایسی را روبه پایین نشان می‌دهد. تعداد گشتاورهایی را که روبه بالا هستند با n و تعداد گشتاورهایی که رو به پایین هستند با n' نشان داده‌ایم. تعداد $C_N(n)$ از پیکر بندیهای ممکن را که برای آن n گشتاور از N گشتاور روبه بالا باشند در ستون سمت راست نشان داده‌ایم (توجه کنید که این جدول شبیه جدول ۱-۱ است).

به ازای هر محل ممکن از U_1 و U_2 ، حرف U_3 می تواند در یکی از $(N-2)$ جای باقی مانده قرار گیرد؛

به ازای هر محل ممکن از U_1, U_2, \dots, U_{n-1} ، آخرین حرف U_n می تواند در یکی از $(N-n+1)$ جای باقی مانده قرار گیرد.

بنابراین تعداد سطرهای متمایز جدول T' ، یعنی $j_N(n)$ ، با ضرب تعداد محلهای ممکن حروف U_1, U_2, \dots, U_n در همدیگر به دست می آید؛ یعنی

$$j_N(n) = N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1) \quad (11-2)$$

این رابطه را با استفاده از نماد فاکتوریل می توان به شکل فشرده تری نوشت. یعنی *

$$j_N(n) = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1)(N-n)}{(N-n)\dots(1)} \quad (1)$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!} \quad (12-2)$$

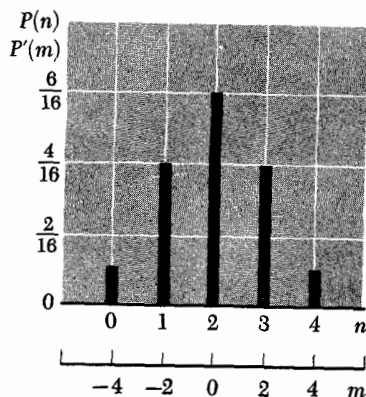
در شمارش پیش نمادهای U_1, U_2, \dots, U_n متمایز تلقی شده اند، در صورتی که شاخصهای زیر واقعاً دخالت ندادند، زیرا همه گشتاورهای روبه بالا هم ارزشند؛ یعنی هر U_i ، i هر چه باشد، عبارت از گشتاوری است که سمگیری آن روبه بالاست. بنابراین سطرهای جدول T' که فقط در جایگشت شاخصهای زیر باهم تفاوت دارند به اوضاع فیزیکی غیر قابل تمیزی مربوط می شوند (به جدول ۲-۲ رجوع کنید). چون تعداد جایگشتهای ممکن مربوط به n شاخص زیر از رابطه $n!$ به دست می آید، جدول T' مشتمل بر $n!$ برابر تعداد سطرهای صحیح مطلوب، یعنی $n!$ برابر سطور متمایز ناهم ارز است**. در این صورت تعداد مطلوب $C_N(n)$ از پیکربندیهای متمایز گشتاورهایی که

1	2	3	4	
U_1	U_2	D	D	a
U_1	D	U_2	D	b
U_1	D	D	U_2	c
U_2	U_1	D	D	a
D	U_1	U_2	D	d
D	U_1	D	U_2	e
U_2	D	U_1	D	b
D	U_2	U_1	D	d
D	D	U_1	U_2	f
U_2	D	D	U_1	c
D	U_2	D	U_1	e
D	D	U_2	U_1	f

جدول ۲-۲. جدول T' مشتمل بر همه ترتیبهای ممکن در $N=4$ گشتاور همسان، که در بین آنها $n=2$ گشتاور روبه بالا هستند. برای تسهیل در شمارش، این دو گشتاور را، اگرچه از لحاظ فیزیکی غیر قابل تمیز هستند، بترتیب با حروف U_1 و U_2 نشان داده ایم. بنابراین سطرهایی که در آنها فقط اختلاف در شاخص زیر است هم ارزشند. این سطرهای هم ارز را در ستون آخر با حرف همسان نشان داده ایم. بنابراین اگر فقط سطرهایی مورد توجه باشند که از لحاظ فیزیکی متمایزند جدول مشتمل بر $n! = 2$ برابر سطرها می شود.

* بنا به تعریف $(1) \dots (N-2)(N-1)N \equiv N!$ ؛ بعلاوه $1 \equiv 0!$ است.

** نخستین شاخص زیر می تواند یکی از n مقدار ممکن را به خود بگیرد، شاخص زیر دوم یکی از $(n-1)$ مقدار باقی مانده، ... و شاخص زیر n ام تنها مقدار باقی مانده را. بنابراین شاخصهای زیر را می توان به تعداد $n! \equiv (1) \dots (n-1)n$ طریق ممکن مرتب کرد.



شکل ۲-۶. توزیع دو جمله‌ای به ازای $N=4$ گشتاور منطاطیسی وقتی که $p=q=1/2$ است. این نمودار احتمال $P(n)$ را برای اینکه n گشتاور روبه بالا باشند یا احتمال $P'(m)$ را برای اینکه تعداد گشتاورهای منطاطیسی کل، که در سوی بالا مثبت حساب می‌شوند مساوی با m باشد (بر حسب واحد μ) نشان می‌دهد.

احتمالهای مورد نظر ما هستند امکان می‌دهد رابطه (۲-۱۷) را به شکل زیر بنویسیم

$$1 = \sum_{n=0}^N P(n)$$

بدین طریق، همچنانکه شرط بهنجارش (۲-۳) ایجاب می‌کند، محقق می‌شود که مجموع احتمالات برای تمام مقادیر ممکن n مساوی واحد است.

بحث

برای مطالعه تغییر $P(n)$ بر حسب n ، ابتدا رفتار ضریب $C_N(n)$ را که از رابطه (۲-۱۳) به دست می‌آید بررسی می‌کنیم. توجه کنیم که $C_N(n)$ نسبت به n و $N-n=n'$ متقارن است.

روبه بالا یا روبه پایین هستند از تقسیم $j_N(n)$ بر $n!$ به دست می‌آید

$$C_N(n) = \frac{j_N(n)}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2-13)$$

در این صورت احتمال مورد نظر (۲-۱۵) به شکل زیر درمی‌آید

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (2-14)$$

یا به شکلی متقارن تر

$$P(n) = \frac{N!}{n!n'} p^n q^{n'} \quad (2-15)$$

که $n' \equiv N-n$ است. در حالت خاصی که $p=q=1/2$ است، داریم

$$P(n) = \frac{N!}{n!n'} \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (2-16)$$

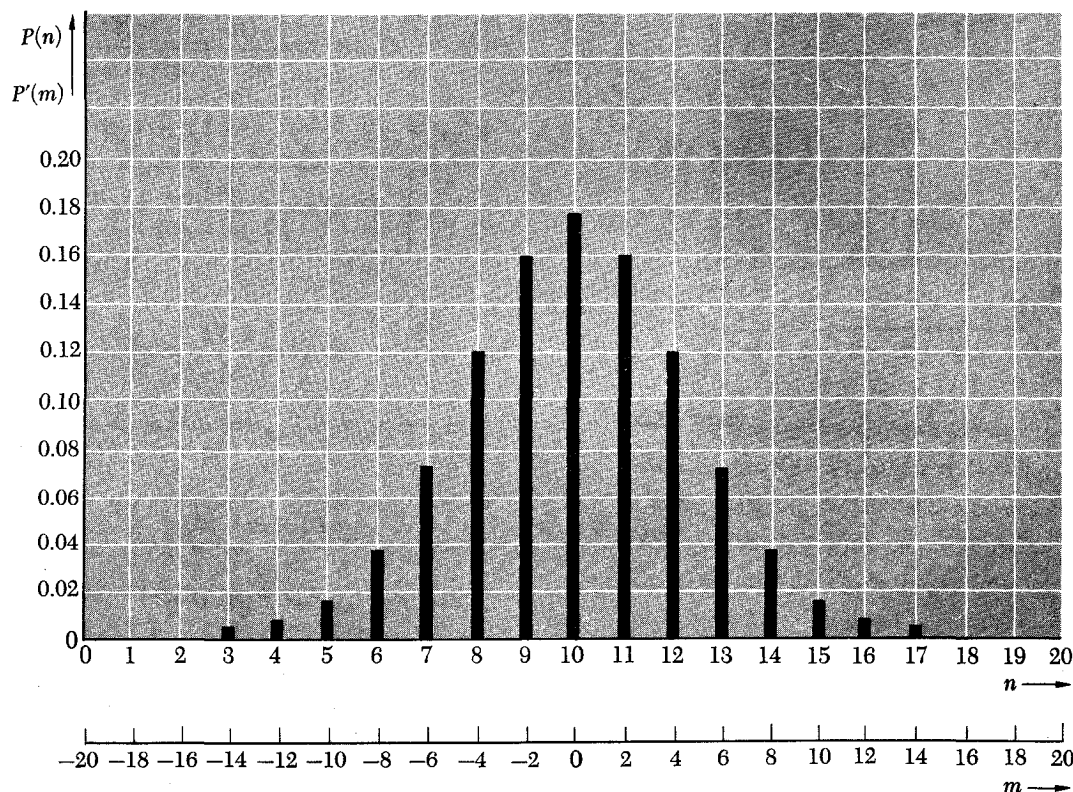
به ازای تعداد معلوم N ، احتمال $P(n)$ تابعی از n است و توزیع دو جمله‌ای نامیده می‌شود.

یادآوری

در بسط دو جمله‌ای $(p+q)^N$ ، ضریب جمله $p^n q^{N-n}$ عبارت است از تعداد جملات $C_N(n)$ که دقیقاً عامل p را n بار و عامل q را $(N-n)$ بار در بر می‌گیرد. بنابراین یک نتیجه صرفاً ریاضی به نام قضیه دو جمله‌ای به دست می‌آید

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (2-17)$$

مقایسه این رابطه با رابطه (۲-۱۴) نشان می‌دهد که هر جمله دست راست دقیقاً همان احتمال $p(n)$ است. به همین جهت این توزیع را توزیع «دو جمله‌ای» می‌نامند. ضمناً توجه کنیم که رابطه $p+q=1$ ، که در آن p و q



شکل ۲-۷. توزیع دوجمله‌ای برای $N=20$ گشتاور مغناطیسی با $p=q=1/2$. این نمودار احتمال $P(n)$ را برای اینکه n گشتاور روبه بالا یا احتمال $P'(m)$ را برای اینکه گشتاور مغناطیسی کل، که درسوی بالا مثبت اختیار می‌شود، مساوی m باشد (بر حسب واحد μ_0) نشان می‌دهد.

$$\frac{C_N(n+1)}{C_N(n)} = \frac{n!(N-n)!}{(n+1)!(N-n-1)!} = \frac{N-n}{n+1} \quad (20-2)$$

بدین طریق داریم

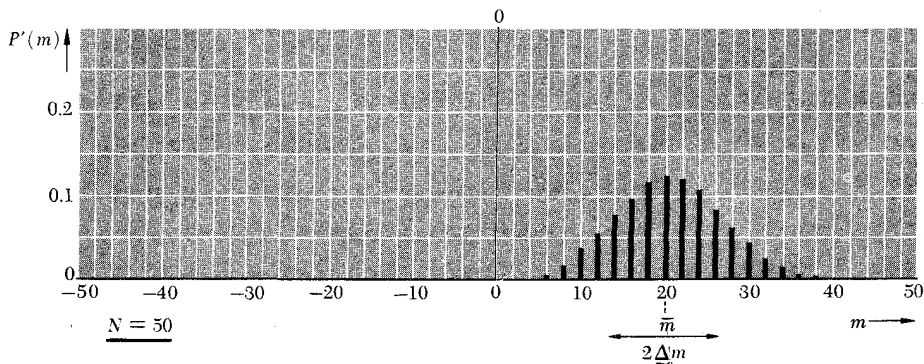
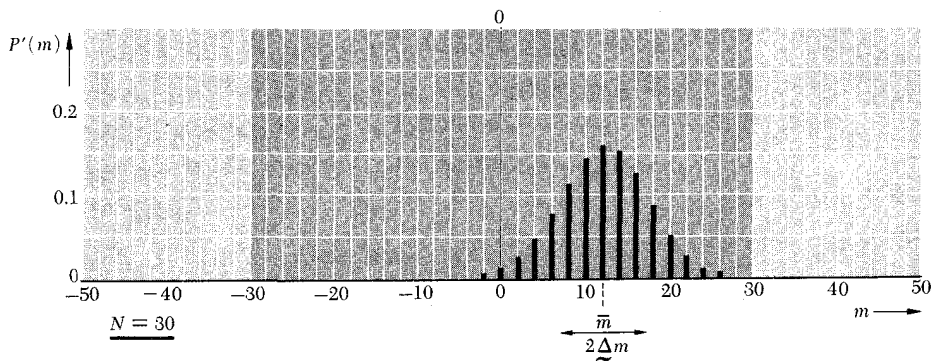
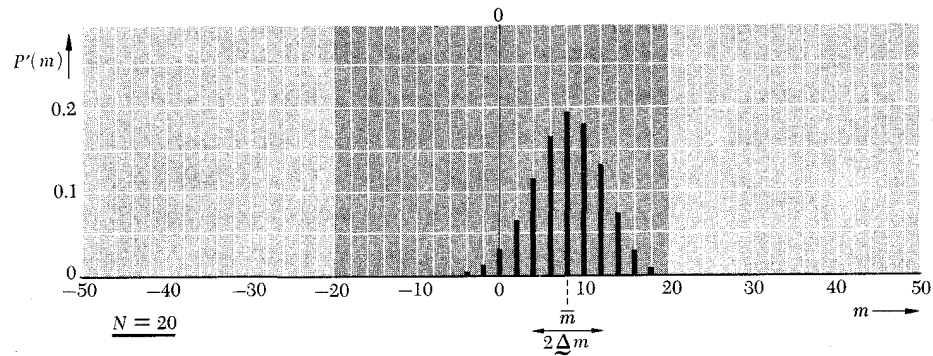
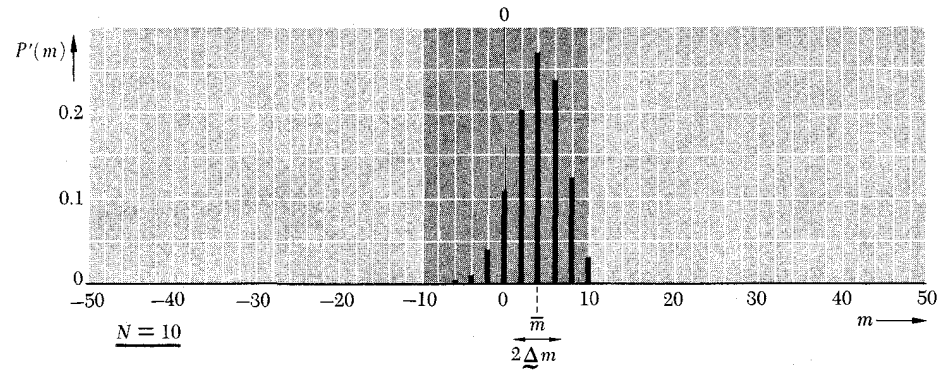
$$C_N(n') = C_N(n) \quad (18-2)$$

بعلاوه

$$C_N(0) = C_N(N) = 1 \quad (19-2)$$

اگر با $n=0$ شروع کنیم مشاهده می‌شود که نسبت ضرایب متوالی $C_N(n)$ ابتدا بسیار بزرگ و در حدود N است؛ سپس تا وقتی که $n < N/2$ است، مدام با n کاهش می‌یابد اما بزرگتر از واحد (یا حداکثر مساوی واحد) باقی می‌ماند و

همچنین باید توجه کرد که



شکل ۲-۸. احتمال $P'(m)$ برای اینکه گشتاور مغناطیسی کل دستگاهی از N اسپین $1/2$ ، به علت وجود میدان مغناطیسی خارجی مساوی m (بر حسب واحد μ_0) باشد، $p=0.7$ و $q=0.3$ است. این نمودار $P'(m)$ را در چهار مورد مختلف متناظر با $N=10$ ، $N=20$ ، $N=30$ و $N=50$ نشان می‌دهد.

$$m = n - n' = n - (N - n) = 2n - N \quad (24-2)$$

ضمناً باید توجه کرد که مقادیر ممکن m ، اگر N فرد باشد فرد و اگر N زوج باشد زوج است. طبق رابطه (۲۴-۲) به یک مقدار معلوم n ، یک مقدار یکتا از m مربوط است و بالعکس

$$n = \frac{1}{2}(N + m) \quad (25-2)$$

احتمال $P'(m)$ برای اینکه m مقدار معینی به خود بگیرد باید با احتمال $P(n)$ برای اینکه n مقدار داده شده با رابطه (۲۵-۲) را به خود بگیرد یکسان باشد. یعنی

$$P'(m) = P\left(\frac{N + m}{2}\right) \quad (26-2)$$

این رابطه، احتمال بروز یکی از مقادیر ممکن گشتاور مغناطیسی کل دستگاه اسپین‌ها را به دست می‌دهد. در مورد خاصی که $p = q = 1/2$ است، روابط (۱۶-۲) و (۲۶-۲) به رابطه صریح زیر منجر می‌شود

$$P'(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

روشن است که محتملترین وضع با $m = 0$ (یا نزدیک به صفر) به دست می‌آید که در آن $M = 0$ است.

عمومیت توزیع دو جمله‌ای

اگرچه در بحث ما از مسئله خاص یک دستگاه اسپین‌ها استفاده شده است ولی آنرا می‌توان به نحو مجردتری بیان کرد. بدین طریق، در واقع مسئله عمومی زیر را حل کرده‌ایم. به فرض، N رویداد که از لحاظ آماری مستقلند داده شده باشد. فرض کنیم که هر یک از این رویدادها با احتمال P به وقوع پیوندند؛ در این صورت احتمال اینکه این رویداد رخ ندهد از رابطه $p = 1 - P$ به دست می‌آید. پس احتمال $P(n)$ برای اینکه n رویداد از بین این N رویداد واقعاً بروز کند (یعنی تعداد

به ازای $n \geq N/2$ کوچکتر از واحد می‌شود. به کمک رابطه (۱۹-۲)، این رفتار نشان می‌دهد که $C_N(n)$ بیشینه‌ای در نزدیکی $n = N/2$ دارد و این مقدار در مقابل واحد بزرگ است، به شرطی که N بزرگ باشد.

در این صورت رفتار احتمال $P(n)$ روشن است اگر $p = q = 1/2$ باشد، از رابطه (۱۶-۲) نتیجه می‌شود که

$$P(n') = P(n) \quad (21-2)$$

البته، این نتیجه ناشی از تقارن است. زیرا اگر $p = q$ باشد (یعنی درغیاب میدان مغناطیسی B) هیچ سمتگیری ممتازی وجود ندارد. در این مورد، احتمال $P(n)$ بیشینه‌ای در نزدیکی $n = N/2$ دارد. از طرف دیگر، اگر $p > q$ باشد ضریب $C_N(n)$ باز هم موجب بیشینه شدن $P(n)$ می‌شود، اما در این صورت این بیشینه به سمت مقداری از $n > N/2$ جابه‌جا می‌شود. شکل‌های ۲-۶ و ۲-۷ رفتار احتمال $P(n)$ را در چند مورد ساده نشان می‌دهد.

گشتاور مغناطیسی کل دستگاهی از اسپین‌ها کمیتی است که از لحاظ تجربی می‌توان بسادگی اندازه‌گیری کرد. گشتاور مغناطیسی کل را درسوی «بالا» با M نشان می‌دهیم. چون M به‌طور ساده مساوی مجموع جبری گشتاورهای مغناطیسی همه اسپین‌هاست که درسوی «بالا» آنرا مثبت به حساب می‌آوریم، نتیجه می‌شود

$$M = n\mu_0 - n'\mu_0 = (n - n')\mu_0$$

یا

$$M = m\mu_0 \quad (22-2)$$

که در آن

$$m \equiv n - n' \quad (23-2)$$

و μ_0 اندازه گشتاور مغناطیسی یک اسپین است. بنابه رابطه (۲۲-۲)، $m = M/\mu_0$ به‌طور ساده گشتاور مغناطیسی کل است که بر حسب واحد μ_0 اندازه‌گیری می‌شود. بدین طریق رابطه (۲۳-۲) را می‌توان به شکل زیر نیز نوشت

* در صورتی که N زوج باشد بیشینه دقیقاً در $N/2$ قرار دارد والا در نزدیکی $N/2$ است.

قرار گیرند بیاییم، به طور صریح حل کرده ایم.

بازی شیر و خط یا بازی با تاس

بازی شیر و خط را با N سکه در نظر می گیریم. رفتار این سکه ها را از لحاظ آماری می توان مستقل تلقی کرد. احتمال اینکه يك سکه معلوم شیر بیفتد p و احتمال اینکه خط بیفتد q فرض می کنیم. به دلیل تقارن، می توانیم فرض کنیم که $p = q = 1/2$ است. در این صورت $P(n)$ احتمال اینکه n سکه از بین N سکه شیر بیفتد چقدر است؟

ریختن يك دسته N تاس نیز مشابه بازی شیر و خط است. تاسها را نیز می توان از لحاظ آماری مستقل پنداشت. احتمال را برای اینکه يك تاس «۶» بیاید p و احتمال نیامدن آن را $q = 1 - p$ می گیریم. چون تاس ۶ وجه دارد، به دلیل تقارن، می توانیم فرض کنیم که $p = 1/6$ است، در حالی که $q = 5/6 = 1 - p$ است. در این صورت $P(n)$ احتمال اینکه n تا از این N تاس «۶» بیاید چقدر است؟ این مسئله را نیز می توان مجدداً به کمک توزیع دوجمله ای (۲-۱۴) حل کرد.

۲-۴ مقادیر میانگین

فرض کنیم که متغیر u از دستگاهی بتواند یکی از α مقدار متمایز ممکن

$$u_1, u_2, \dots, u_\alpha$$

را بترتیب با احتمالات زیر به خود بگیرد

$$P_1, P_2, \dots, P_\alpha$$

این بیان بدین معنی است که در مجموعه ای از \mathcal{H} دستگاه مشابه (که در آن $\mathcal{H} \rightarrow \infty$) متغیر u مقدار خاص u_r را در تعداد $\mathcal{H}_r = \mathcal{H} P_r$ از این دستگاهها به خود می گیرد.

اطلاع صریح از احتمالات P_r به ازای تمام α مقدار ممکن u_r از متغیر u کاملترین توصیف آماری دستگاه را تشکیل می دهد. با وجود این بجاست پارامترهایی را تعریف کنیم که

$n' = N - n$ رویداد بقیه بروز نکنند) چقدر است؟ جواب این سؤال بلافاصله از توزیع دوجمله ای (۲-۱۴) به دست می آید. در واقع، در مثال خاص مربوط به دستگاهی از N اسپین مستقل، بروز يك رویداد صرفاً با يك اسپین روبه بالا نشان داده شده است در حالی که عدم بروز يك رویداد را با اسپینی که روبه بالا نیست، یعنی روبه پایین است، نشان داده ایم.

باز هم با بررسی چند مثال، بعضی مسائل جاری را که بلافاصله به کمک توزیع دوجمله ای حل می شوند روشن می کنیم.

گاز کامل N مولکولی

گاز کاملی از N مولکول را محبوس در جعبه ای به حجم V در نظر می گیریم. چون مولکولهای گاز کامل درین خود فقط به میزان قابل اغماض برهم کنش دارند حرکات آنها از لحاظ آماری مستقل است. تصور کنیم که جعبه به دو قسمت به حجمهای V و V' تقسیم شده است به طوری که

$$V + V' = V. \quad (2-27)$$

مجموعه ای از تعداد زیادی از این جعبه های گاز را در نظر می گیریم. به فرض، p احتمال قرار گرفتن يك مولکول معلوم در حجم V و q احتمال قرار گرفتن آن در بقیه حجم V' باشد. اگر گاز در حال تعادل باشد، هر مولکول می کوشد تمام حجم جعبه را به طور یکنواخت اشغال کند. یعنی

$$p = \frac{V}{V_0} \text{ و } q = \frac{V'}{V_0}. \quad (2-28)$$

بنابر این مثل رابطه (۲-۶) داریم $p + q = 1$. در این صورت احتمال $P(n)$ برای اینکه n مولکول از N مولکول در حجم V قرار داشته باشند (در صورتی که $n' = N - n$ مولکول بقیه در حجم V' قرار گیرند) چقدر است؟ جواب این سؤال از توزیع دوجمله ای (۲-۱۴) به دست می آید. بویژه اگر $V = V'$ ، یعنی $p = q = 1/2$ باشد، این مسئله را در بخش ۱-۱، جایی که می خواستیم این احتمال را که n مولکول از بین N مولکول در نیمه چپ جعبه

همچنین، اگر $f(u)$ هر تابعی از u باشد مقدار میانگین (یا متوسط مجموعه) f با رابطه زیر تعریف می شود

$$\bar{f}(u) \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(u_r) \quad (۳۱-۲)$$

این تعریف به خواص بسیار ساده ای از مقدار میانگین اشارت دارد. مثلاً اگر $f(u)$ و $g(u)$ هر دو تابعی از u باشند، خواهیم داشت

$$\overline{f+g} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r [f(u_r) + g(u_r)] = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(u_r) + \sum_{r=1}^{\alpha} P_r g(u_r)$$

یا

$$\overline{f+g} = \bar{f} + \bar{g} \quad (۳۲-۲)$$

این نتیجه نشان می دهد که به طور کلی مقدار میانگین یک مجموع مساوی مجموع مقادیر میانگین هریک از جمله های آن است. بنا بر این اعمال متوالی جمع زدن و معدل گیری با هر ترتیبی انجام شود نتیجه یکسان به بار می آورد*. همچنین، اگر c یک ضریب ثابت باشد، خواهیم داشت

$$\overline{cf} = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r [cf(u_r)] = c \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(u_r)$$

یا

$$\overline{cf} = c\bar{f} \quad (۳۳-۲)$$

توزیع مقادیر ممکن u را در داخل مجموعه با تفصیل کمتری مشخص می کنند. این پارامترها مقادیر میانگین (یا متوسط) هستند. این مفهوم، کاملاً آشنا است. مثلاً نتیجه امتحانی را که گروهی از دانشجویان گذرانده اند می توان با تعیین تعداد دانشجویانی که هر یک از نمرات ممکن را در این امتحان گرفته اند به طور کامل بیان کرد (به شرط اینکه نخواهیم فرد فرد دانشجویان را نام ببریم). ولی نتیجه را همچنین می توان با محاسبه نمره میانگین دانشجویان با تفصیل کمتری مشخص کرد. این کار معمولاً به این طریق به دست می آید که هر نمره ممکن را در تعداد دانشجویانی که آن نمره را گرفته اند ضرب می کنیم این حاصل- ضربها را جمع و مجموع را بر تعداد کل دانشجویان تقسیم می کنیم. همچنین مقدار میانگین u را در یک مجموعه به این طریق به دست می آوریم که هر مقدار ممکن u_r را در تعداد N_r از دستگاههای مجموعه که چنین مقداری را نشان می دهند ضرب، حاصل ضربها را به ازای همه مقادیر ممکن α از متغیر u جمع می کنیم و این مجموع را بر تعداد کل N از دستگاههای مجموعه تقسیم می کنیم. در این صورت مقدار میانگین u (یا متوسط مجموعه u) که با \bar{u} نشان می دهیم به صورت زیر تعریف می شود

$$\bar{u} \equiv \frac{N_1 u_1 + N_2 u_2 + \dots + N_{\alpha} u_{\alpha}}{N} = \frac{\sum_{r=1}^{\alpha} N_r u_r}{N} \quad (۲۹-۲)$$

ولی، چون $N_r/N \equiv P_r$ احتمال بروز مقدار u_r است، تعریف (۲۹-۲) به صورت زیر ساده می شود*

$$\bar{u} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r u_r \quad (۳۰-۲)$$

* اگر مجموعه تابع زمان باشد یعنی اگر بعضی از احتمالات به زمان بستگی داشته باشند، مقدار میانگین \bar{u} تابع زمان خواهد بود. همچنین باید توجه کرد که مقدار میانگین یا متوسط مجموعه \bar{u} ، عبارت از متوسط روی تمام دستگاههای مجموعه در یک لحظه معلوم است. این مقدار میانگین عموماً یا متوسط زمانی که در بخش ۱-۶ روی تنها یک دستگاه تعریف شده است متفاوت است. به استثنای مورد خاص مجموعه های مستقل از زمان که در آن متوسط زمانی در فاصله زمانی نسبتاً طولانی به دست می آید.

** در ریاضیات این عملیات را جایابی پذیر گویند.

چون امتداد ممتازی در فضا وجود ندارد، گشتاور مغناطیسی میانگین باید مسلماً صفر شود. در واقع داریم

$$\bar{m} = \bar{n} - \bar{n}' = 2 - 2 = 0$$

بدیهی است، مقدار \bar{m} را می‌توان مستقیماً با استفاده از احتمال $P'(m)$ نیز محاسبه کرد که در آن m مقادیر ممکن ۴، ۲، ۰، ۲، -۲، -۴، m را به‌خود می‌گیرد، بدین طریق بنا به تعریف داریم

$$\begin{aligned}\bar{m} &= \sum_m P'(m)m \\ &= \left[\frac{1}{16} \times (-4) \right] + \left[\frac{4}{16} \times (-2) \right] \\ &\quad + \left[\frac{6}{16} \times 0 \right] + \left[\frac{4}{16} \times 2 \right] + \left[\frac{1}{16} \times 4 \right] \\ &= 0\end{aligned}$$

آخرین خاصیت مهم مقادیر میانگین به‌قرار زیر است. فرض کنیم که دو متغیر u و v داشته باشیم که بترتیب بتوانند مقادیر زیر را به‌خود بگیرند

$$u_1, u_2, \dots, u_\alpha$$

و

$$v_1, v_2, \dots, v_\beta$$

احتمالی را که u بتواند مقدار u_r را به‌خود بگیرد با P_r و احتمالی را که v بتواند مقدار v_s را به‌خود بگیرد با P_s نشان می‌دهیم. اگر احتمال اینکه u یکی از این مقادیر را به‌خود بگیرد مستقل از مقداری باشد که v به‌خود می‌گیرد (یعنی متغیرهای u و v از لحاظ آماری مستقل باشند)، در این صورت احتمال توأم P_{rs} برای اینکه u مقدار u_r و v مقدار v_s را به‌خود بگیرد، طبق رابطه (۲-۵) مساوی است با

$$P_{rs} = P_r P_s \quad (2-34)$$

اینک فرض می‌کنیم که $f(u)$ تابعی از u و $g(v)$ تابعی از v

بنابراین عملیات ضرب در یک ضریب ثابت و معدل‌گیری به هر ترتیبی انجام شود روی نتیجه اثر نمی‌گذارد. اگر $f = 1$ باشد رابطه (۲-۳۳) متناظر با اقامه این دلیل است: مقدار میانگین یک ثابت مساوی خود آن است.

مثال

یک دستگاه ۴ اسپینی را که برای آن $p = q = 1/2$ است در نظر می‌گیریم. در این صورت تعداد گشتاورهای روبه بالا ممکن است مساوی ۴، ۳، ۲، ۱، ۰ باشد. به این اعداد، احتمالات $P(n)$ مربوط است که از رابطه (۲-۱۶) به‌دست می‌آید و قبلاً به‌طور ساده با رابطه (۲-۱۴) محاسبه شده‌اند. همچنانکه شکل ۲-۶ نشان می‌دهد این احتمالات بترتیب عبارتند از

$$P(n) = \frac{1}{16}, \frac{4}{16}, \frac{6}{16}, \frac{4}{16}, \frac{1}{16}$$

در این صورت تعداد میانگین گشتاورهای روبه بالا برابرند با

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \sum_{n=0}^4 P(n)n \\ &= \left(\frac{1}{16} \times 0 \right) + \left(\frac{4}{16} \times 1 \right) + \left(\frac{6}{16} \times 2 \right) \\ &\quad + \left(\frac{4}{16} \times 3 \right) + \left(\frac{1}{16} \times 4 \right) = 2\end{aligned}$$

باید توجه کرد که این نتیجه به‌صورت $Np = 4 \times 1/2$ ساده می‌شود.

چون $p = q$ است امتداد ممتازی در فضا وجود ندارد. بنابراین تعداد میانگین گشتاورهای روبه بالا باید مساوی تعداد میانگین گشتاورهای روبه پایین باشد. یعنی

$$\bar{n}' = \bar{n} = 2$$

این نتیجه از رابطه (۲-۳۲) نیز به‌دست می‌آید که امکان می‌دهد بنویسیم

$$\bar{n}' = \bar{N} - \bar{n} = N - \bar{n} = 4 - 2 = 2$$

اندازه گیری کنیم که در آن Δu انحراف بین u و مقدار میانگین \bar{u} است. باید توجه کرد که مقدار میانگین این انحراف صفر است. در واقع، با استفاده از خاصیت (۳۲-۲)، داریم

$$\overline{\Delta u} = \overline{(u - \bar{u})} = \bar{u} - \bar{u} = 0 \quad (38-2)$$

همچنین سودمند است که پارامتری را تعریف کنیم که میزان پراکندگی مقادیر u را در حول مقدار میانگین \bar{u} بدهد. مقدار میانگین Δu خود چنین اطلاعاتی را به دست نمی دهد زیرا Δu ، به طور متوسط، به همان تعداد دفعاتی که مثبت است منفی نیز می شود یعنی طبق رابطه (۳۸-۲) مقدار میانگین آن صفر می شود. از طرف دیگر، مقدار $(\Delta u)^2$ هرگز منفی نمی شود. مقدار میانگین آن را که از رابطه زیر تعریف می شود

$$\overline{(\Delta u)^2} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r (\Delta u_r)^2 \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r (u_r - \bar{u})^2 \quad (39-2)$$

پراکندگی (یا وردایی) u می نامند و این مقدار نیز هرگز منفی نمی شود زیرا هر جمله از مجموع (۳۹-۲) یا مثبت است یا صفر*. بنابراین

$$\overline{(\Delta u)^2} \geq 0 \quad (40-2)$$

فقط وقتی که تمام مقادیر u_r مساوی با \bar{u} باشند پراکندگی مساوی صفر می شود؛ اگر u احتمال زیادی برای احرار مقادیر بسیار متفاوت از \bar{u} را داشته باشد پراکندگی خیلی بزرگ می شود. در نتیجه وردایی (یا پراکندگی) وسیله آسانی برای اندازه گیری میزان پراکندگی مقادیری است که u به خود می گیرد.

پراکندگی $(\Delta u)^2$ کمیتی است که ابعاد مربع u را دارد. اندازه خطی پراکندگی مقادیر ممکن u ، از جذر مربع پراکندگی، یعنی از مقدار زیر به دست می آید

$$\underline{\Delta u} \equiv [(\Delta u)^2]^{1/2} \quad (41-2)$$

که دیمانسیون آن همان دیمانسیون u است و آن را انحراف

باشد. در این صورت مقدار میانگین حاصل ضرب $f g$ ، بنا به تعریف (۳۱-۲)، از رابطه عمومیت زیر به دست می آید

$$\overline{f(u)g(v)} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} \sum_{s=1}^{\beta} P_{rs} f(u_r) g(v_s) \quad (35-2)$$

که در آن نماد جمع معطوف به تمام مقادیر ممکن u_r و v_s از متغیرهاست. اگر متغیرها از لحاظ آماری مستقل باشند، یعنی اگر رابطه (۳۴-۲) معتبر باشد، معادله (۳۵-۲) به شکل زیر در می آید

$$\begin{aligned} \overline{f g} &= \sum_r \sum_s P_r P_s f(u_r) g(v_s) \\ &= \sum_r \sum_s [P_r f(u_r)] [P_s g(v_s)] \\ &= [\sum_r P_r f(u_r)] [\sum_s P_s g(v_s)] \end{aligned}$$

ولی اولین سازه سمت راست عبارت از مقدار میانگین f و سازه دوم مقدار میانگین g است. بنابراین به نتیجه زیر می رسم

اگر u و v از لحاظ آماری مستقل باشند

$$\overline{f g} = \bar{f} \bar{g} \quad (36-2)$$

یعنی متوسط یک حاصل ضرب مساوی حاصل ضرب متوسطهاست.

پراکندگی

فرض کنیم که متغیر u مقادیر ممکن u_r را با احتمالهای P_r به خود بگیرد. برخی جنبه های عمومی توزیع احتمالات را می توان با چند پارامتر سودمند مشخص کرد. یکی از این پارامترها همان مقدار میانگین \bar{u} ، یعنی \bar{u} است که به وسیله رابطه (۳۰-۲) تعریف می شود. این پارامتر مقدار مرکزی u را، که مقادیر مختلف u_r حول آن توزیع شده اند نشان می دهد. غالباً سودمند است که مقادیر ممکن u را نسبت به مقدار میانگین \bar{u} با قرار دادن

$$\Delta u \equiv u - \bar{u} \quad (37-2)$$

* توجه کنید که مقدار $(\Delta u)^2$ با مقدار (Δu) متفاوت است؛ یعنی بین توان دوم قبل و بعد از معدل گیری تفاوت بزرگی وجود دارد.

$$\Delta m = \sqrt{4} = 2$$

همدوسی نتایج فوق را تحقیق می‌کنیم. چون $\bar{m} = 0$ و $\bar{n} = \bar{n}' = 2$ است. به ازای هر مقداری از m یا n داریم

$$\Delta m = m = n - n' = n - (2 - n)$$

$$= 2n - 2 = 2(n - 1)$$

یا

$$\Delta m = 2(n - \bar{n}) = 2\Delta n$$

بنابراین

$$(\overline{\Delta m})^2 = 4(\overline{\Delta n})^2$$

با نتایجی که از محاسبه مستقیم به دست می‌آید منطبق است.

معرفت به احتمالهای P_r برای تمام مقادیر u_r اطلاعات آماری کاملی را درباره توزیع مقادیر u در داخل مجموعه به دست می‌دهد. از طرف دیگر، شناخت بعضی از مقادیر میانگین مانند \overline{u} و $\overline{(\Delta u)^2}$ شناخت جزئی از مشخصات این توزیع را فراهم می‌کنند و برای تعیین بدون ابهام احتمالهای P_r کافی نیستند. مع ذلک حتی در مواردی که محاسبه این احتمالات خیلی مشکل باشد غالباً این مقادیر میانگین ممکن است بدون شناخت صریح احتمالات برای محاسبه شوند. این تذکارات را در بخش آینده روشن خواهیم کرد.

۵-۲ محاسبه مقادیر میانگین برای دستگاهی از اسپین‌ها

دستگاهی ایده آل متشکل از N اسپین $1/2$ را در نظر می‌گیریم. این موضوع که اسپین‌ها از لحاظ آماری مستقل هستند امکان می‌دهد که مقادیر میانگین مختلف را در شرایط بسیار عمومی با سهولت زیاد محاسبه کنیم. این محاسبه مستلزم شناخت هیچ یک از احتمالات مانند احتمال $P(n)$ ، که از رابطه $(2-14)$ به دست می‌آید، نیست.

معیار u می‌خوانند. تعریف $(2-39)$ نشان می‌دهد که تعداد کمی از مقادیر u که خیلی با \bar{u} متفاوتند سهم بسزگی در Δu دارند به شرط اینکه احتمال آنها نسبتاً زیاد باشد. بنابراین اکثر مقادیر u باید در فاصله‌ای در حدود Δu در حول مقدار میانگین \bar{u} قرار گیرند.

مثال

مثال چهار اسپین را که در آن $p = q = 1/2$ است از سر می‌گیریم. چون $\bar{n} = 2$ است بنا به تعریف پراکندگی n عبارت است از

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta n)^2} &\equiv \sum_n P(n)(n-2)^2 \\ &= \left[\frac{1}{16} \times (-2)^2 \right] + \left[\frac{4}{16} \times (-1)^2 \right] \\ &\quad + \left[\frac{6}{16} \times (0)^2 \right] + \left[\frac{4}{16} \times (1)^2 \right] \\ &\quad + \left[\frac{1}{16} \times (2)^2 \right] = 1 \end{aligned}$$

بنابراین انحراف معیار n مساوی است با

$$\Delta n = \sqrt{1} = 1$$

پراکندگی گشتاور مغناطیسی را نیز می‌توان محاسبه کرد. چون $\bar{m} = 0$ است، بنا به تعریف داریم

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta m)^2} &\equiv \sum_m P'(m)(m-0)^2 \\ &= \left[\frac{1}{16} \times (-4)^2 \right] + \left[\frac{4}{16} \times (-2)^2 \right] \\ &\quad + \left[\frac{6}{16} \times (0)^2 \right] + \left[\frac{4}{16} \times (2)^2 \right] \\ &\quad + \left[\frac{1}{16} \times (4)^2 \right] = 4 \end{aligned}$$

یعنی

اینک پراکندگی M یعنی کمیت $(\Delta M)^2$ یا

$$\Delta M \equiv M - \bar{M} \quad (۴۵-۲)$$

را حساب می‌کنیم. با تفریق (۴۳-۲) از (۴۲-۲) به‌دست می‌آید

$$M - \bar{M} = \sum_{i=1}^N (\mu_i - \bar{\mu})$$

یا

$$\Delta M = \sum_{i=1}^N \Delta \mu_i \quad (۴۶-۲)$$

که در آن

$$\Delta \mu_i \equiv \mu_i - \bar{\mu} \quad (۴۷-۲)$$

برای به‌دست آوردن $(\Delta M)^2$ باید فقط مجموع (۴۶-۲) را درخودش ضرب کنیم. بدین طریق خواهیم داشت

$$\begin{aligned} (\Delta M)^2 &= (\Delta \mu_1 + \Delta \mu_2 + \dots + \Delta \mu_N)(\Delta \mu_1 \\ &+ \Delta \mu_2 + \dots + \Delta \mu_N) = [(\Delta \mu_1)^2 \\ &+ (\Delta \mu_2)^2 + (\Delta \mu_3)^2 + \dots + (\Delta \mu_N)^2] \\ &+ [\Delta \mu_1 \Delta \mu_2 + \Delta \mu_1 \Delta \mu_3 + \dots + \Delta \mu_1 \Delta \mu_N \\ &+ \Delta \mu_2 \Delta \mu_1 + \Delta \mu_2 \Delta \mu_3 + \dots + \Delta \mu_2 \Delta \mu_{N-1}] \end{aligned}$$

یا

$$(\Delta M)^2 = \sum_{i=1}^N (\Delta \mu_i)^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N (\Delta \mu_i)(\Delta \mu_j) \quad (۴۸-۲)$$

اولین جمله سمت راست مشتمل بر تمام جمله‌های مربعی است که از ضرب جمله‌های مجموع (۴۶-۲) درخود به‌دست آمده‌اند؛ جمله دوم مشتمل بر جمله‌های مستطیلی است که از ضرب دو جمله مختلف مجموع (۴۶-۲) حاصل می‌شود. اگر مقدار میانگین (۴۸-۲) را به‌دست آوریم و مجدداً با استفاده از خاصیت (۴۲-۲) که اجازه می‌دهد ترتیب جمع و معدل گیری را عوض کنیم، به‌دست می‌آید

بنابراین از اینجا آغاز می‌کنیم که یک کمیت فیزیکی جالب توجه از این دستگاه اسپین‌ها، یعنی گشتاور مغناطیسی کل M را درامداد قایم «روبه بالا» جستجو کنیم. مولفه اسپین i را روی این امتداد با μ_i نشان می‌دهیم. در این صورت گشتاور مغناطیسی کل فقط M مساوی مجموع گشتاورهای مغناطیسی تمام اسپین‌هاست، یعنی

$$M = \mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_N$$

که با نماد فشرده زیر نوشته می‌شود

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i \quad (۴۹-۲)$$

می‌خواهیم مقدار میانگین و پراکندگی گشتاور مغناطیسی کل را محاسبه کنیم.

برای محاسبه مقدار میانگین M ، باید فقط مقادیر میانگین را در دوطرف رابطه (۴۹-۲) به‌دست آوریم. خاصیت عمومی (۳۲-۲) که اجازه می‌دهد ترتیب عوامل جمع و معدل گیری را عوض کنیم، بلافاصله به نتیجه زیر منجر می‌شود

$$\bar{M} = \overline{\sum_{i=1}^N \mu_i} = \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i \quad (۵۰-۲)$$

ولی احتمال اینکه یک گشتاور مغناطیسی سمتگیری معلومی داشته باشد (روبه بالا یا روبه پایین) برای تمام گشتاورها یکسان است؛ بنابراین گشتاور مغناطیسی میانگین برای تمام اسپین‌ها یکی است (یعنی $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 = \dots = \bar{\mu}_N$) و می‌توان آن را فقط با $\bar{\mu}$ نشان داد. بنابراین مجموعی که در رابطه (۴۹-۲) وارد می‌شود عبارت است از مجموع N جمله مساوی و در نتیجه رابطه (۴۹-۲) به صورت زیر درمی‌آید

$$\boxed{\bar{M} = N \bar{\mu}} \quad (۵۱-۲)$$

این نتیجه خود بدیهی است و معنی آن اساساً این است که گشتاور مغناطیسی میانگین کل N اسپین N برابر بزرگتر از گشتاور مغناطیسی یک اسپین است.

که در آن $\Delta M \equiv [(\overline{\Delta M})^2]^{1/2}$ و $\Delta \mu \equiv [(\overline{\Delta \mu})^2]^{1/2}$ ،

طبق تعریف کلی (۲-۴۱) بترتیب عبارتند از انحراف معیار گشتاور مغناطیسی کل و انحراف معیار گشتاور مغناطیسی یک اسپین.

روابط (۲-۴۴) و (۲-۵۳) با تصریح نشان می‌دهند که چگونه \overline{M} و ΔM با N تعداد کل اسپین‌های دستگاه بستگی دارند. وقتی که $\overline{\mu} \neq 0$ است گشتاور مغناطیسی کل \overline{M} متناسب با N افزایش می‌یابد. وقتی که N زیاد می‌شود انحراف معیار ΔM (که مبین اندازه پهنای توزیع مقادیر M حول مقادیر میانگین آنها، یعنی \overline{M} است) نیز زیاد می‌شود، ولی این افزایش فقط متناسب با $N^{1/2}$ است. بنا بر این اندازه نسبی ΔM در مقایسه با \overline{M} متناسب با $N^{1/2}$ کاهش می‌یابد؛ در واقع، از روابط (۲-۴۴) و (۲-۵۳) به ازای $\overline{\mu} \neq 0$ به دست می‌آید

$$\frac{\Delta M}{\overline{M}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{\Delta \mu}{\overline{\mu}} \right) \quad (2-54)$$

شکل ۲-۸ این گرایشهای مشخص را روشن می‌کند. باید توجه کرد که نتایج (۲-۴۴) و (۲-۵۳) عمومی‌ترند. این نتایج فقط به رابطه جمع‌پذیری (۲-۴۳) و به این امر که اسپین‌ها از لحاظ آماری مستقلند بستگی دارد. بنا بر این حتی اگر μ_i مولفه هر گشتاور مغناطیسی می‌توانست مقادیر ممکن زیادی به خود بگیرد تمام ملاحظات ما معتبر باقی می‌ماند. (این موضوع هنگامی صادق است که اسپین یک ذره بزرگتر از $1/2$ باشد و در این صورت اسپین می‌تواند بیش از دوسمتگیری ممکن را در فرض داشته باشد.)

دستگاهی متشکل از ذرات با اسپین $1/2$

نتایج حاصل را می‌توان در مورد خاصی که هر ذره دارای اسپین $1/2$ است با سانی به کار برد. در این صورت طبق معمول فرض می‌کنیم که گشتاور مغناطیسی آن دارای احتمال P است برای اینکه روبه بالا باشد یعنی $\mu_i = \mu_0$ شود و دارای احتمال $q = 1 - p$ است برای اینکه روبه پایین باشد یعنی $\mu_i = -\mu_0$ شود. بنا بر این گشتاور میانگین در امتداد قائم، روبه بالا، مساوی

$$\overline{(\Delta M)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta \mu_i)^2} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \overline{(\Delta \mu_i)(\Delta \mu_j)} \quad (2-49)$$

تمام حاصل ضربهای دومین مجموع، که در آن $i \neq j$ است، مربوط به اسپین‌های مختلف است. ولی چون اسپین‌های مختلف از لحاظ آماری مستقلند، خاصیت (۲-۳۶) امکان می‌دهد که مقدار میانگین هر حاصل ضرب را به عنوان حاصل ضرب مقادیر میانگین سازه‌های آن تلقی کنیم. بنا بر این به ازای $i \neq j$ داریم

$$\overline{(\Delta \mu_i)(\Delta \mu_j)} = \overline{(\Delta \mu_i)} \overline{(\Delta \mu_j)} = 0 \quad (2-50)$$

زیرا $\overline{\Delta \mu_i} = \overline{\mu_i} - \overline{\mu} = 0$ است.

به طور خلاصه، چون جمله‌های مستطیلی به تعداد دفعاتی که مثبتند منفی نیز هستند، به طور متوسط، صفر می‌شوند. بنا بر این رابطه (۲-۴۹) به مجموع جمله‌های مربعی ساده می‌شود (که هیچ یک از آنها نمی‌توانند منفی شود)

$$\overline{(\Delta M)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta \mu_i)^2} \quad (2-51)$$

اینک استدلال، عین همان استدلالی می‌شود که برای معادله (۲-۴۳) به کار رفته است. احتمال اینکه یک گشتاور، سمتگیری معلومی داشته باشد مساوی همان احتمال برای هر گشتاور دیگر است. بنا بر این پراکندگی $\overline{(\Delta \mu_i)^2}$ برای تمام اسپین‌ها یکی است [یعنی $\overline{(\Delta \mu_1)^2} = \overline{(\Delta \mu_2)^2} = \dots = \overline{(\Delta \mu_N)^2}$] و می‌توان آن را فقط با $\overline{(\Delta \mu)^2}$ نشان داد. در نتیجه مجموع (۲-۵۱) حاصل-جمع N جمله مساوی است و به صورت زیر ساده می‌شود

$$\overline{(\Delta M)^2} = N \overline{(\Delta \mu)^2} \quad (2-52)$$

این رابطه نشان می‌دهد که پراکندگی گشتاور مغناطیسی کل اساساً N برابر پراکندگی گشتاور مغناطیسی یک اسپین است. همچنین می‌توان نوشت

$$\Delta M = \sqrt{N} \Delta \mu \quad (2-53)$$

است با

اگر بتو یسیم $M = m\mu_0$ ، یعنی اگر عدد صحیح $m = M/\mu_0$ مبین گشتاور مغناطیسی کل بر حسب واحد μ_0 باشد، نتایج (۲-۵۸) و (۲-۶۰) را به صورت های زیر نیز می توان نوشت

$$\bar{m} = N(p - q) = N(2p - 1) \quad (2-61)$$

$$(\Delta m)^2 = 4Npq \quad (2-62)$$

$$\Delta m = 2\sqrt{Npq} \quad (2-63)$$

این رابطه ها شامل مقدار زیادی اطلاعات درباره توزیع مقادیر ممکن M یا m در مجموعه دستگاه های اسپین ها است. همچنین می دانیم که تنها آن مقادیری از m با احتمال زیاد بروزی کنند که به \bar{m} نزدیکند و اختلاف آنها با \bar{m} بیش از Δm نیست. شکل ۲-۸ این موضوع را روشن می کند.

مثال

فرض کنیم که در میدان مغناطیسی B ، گشتاورهای مغناطیسی هر اسپین احتمال $p = 0.51$ را داشته باشند برای اینکه درسوی موازی با B قرار گیرند و احتمال $q = 1 - p = 0.49$ برای اینکه درسوی پاد موازی با B قرار گیرند. در این صورت گشتاور مغناطیسی کل یک دستگاه N اسپینی عبارت است از

$$M = 0.02N\mu_0$$

انحراف معیار گشتاور مغناطیسی کل آن از رابطه (۲-۶۰) به دست می آید

$$\Delta M = 2\sqrt{Npq\mu_0} \approx \sqrt{N\mu_0}$$

$$\frac{\Delta M}{M} \approx \frac{\sqrt{N\mu_0}}{0.02N\mu_0} = \frac{50}{\sqrt{N}} \quad \text{بنابراین}$$

ابتدا موردی را در نظر می گیریم که تعداد کل اسپین ها نسبتاً کوچک است. مثلاً فرض کنیم $N = 100$ باشد. در این صورت

$$\frac{\Delta M}{M} \approx \frac{50}{\sqrt{100}} = 5$$

$$\mu \equiv p\mu_0 + q(-\mu_0) = (p - q)\mu_0 = (2p - 1)\mu_0 \quad (2-55)$$

به عنوان کنترل متوجه می شویم که در حالت تقارن یعنی $p = q$ ، همچنانکه انتظار می رود $\mu = 0$ است.

بنابراین پراکندگی گشتاور مغناطیسی یک اسپین از رابطه زیر به دست می آید

$$(\Delta \mu)^2 \equiv (\mu - \bar{\mu})^2 \equiv p(\mu_0 - \bar{\mu})^2 + q(-\mu_0 - \bar{\mu})^2 \quad (2-56)$$

ولی

$$\mu_0 - \bar{\mu} = \mu_0 - (2p - 1)\mu_0 = 2\mu_0(1 - p) = 2\mu_0 q$$

$$\mu_0 + \bar{\mu} = \mu_0 + (2p - 1)\mu_0 = 2\mu_0 p \quad \text{و}$$

است. در نتیجه رابطه (۲-۵۶) به صورت زیر در می آید

$$(\Delta \mu)^2 = p(2\mu_0 q)^2 + q(2\mu_0 p)^2 = 4\mu_0^2 pq(p + q) \quad \text{یا}$$

$$(\Delta \mu)^2 = 4pq\mu_0^2 \quad (2-57)$$

زیرا $p + q = 1$ است.

بنابراین روابط (۲-۴۴) و (۲-۵۲) به نتایج زیر منجر می شوند

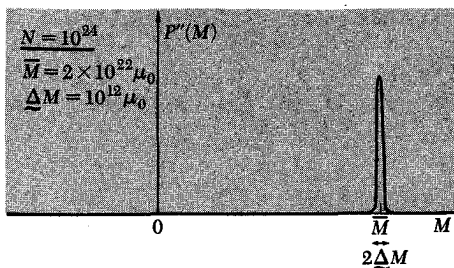
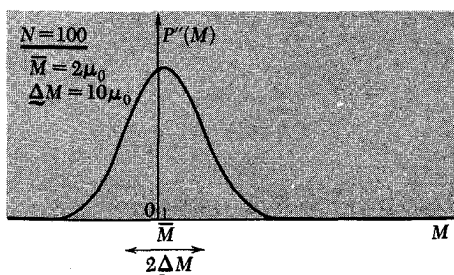
$$\bar{M} = N(p - q)\mu_0 \quad (2-58)$$

و

$$(\Delta M)^2 = 4Npq\mu_0^2 \quad (2-59)$$

در این صورت انحراف معیار M عبارت است از

$$\Delta M = 2\sqrt{Npq\mu_0} \quad (2-60)$$



شکل ۲-۹. احتمال $P''(M)$ برای اینکه مقدار گشتاور مغناطیسی کل دستگاهی از اسپین‌ها، وقتی که $N = 10^4$ و $N = 10^5$ است برابر M شود. میدان مغناطیسی آنچنان است که $p = 0.51$ و $q = 0.49$ است. این نمودارها منحنیهای پوش مقادیر ممکن $P''(M)$ را نشان می‌دهند. دونمودار بایک مقیاس رسم نشده‌اند.

است. قبلاً در پایان بخش ۲-۳ متوجه شدیم که مسئله گاز کامل مشابه مسئله دستگاهی از اسپین‌هاست (این دومسئله از نوع مسایلی هستند که به یک توزیع دوجمله‌ای منتهی می‌شوند). بنابراین برای یافتن اطلاعات مطلوب می‌توانیم بلافاصله نتایج (۲-۶۱) و (۲-۶۲) را به کار بندیم. به فرض n' تعداد مولکول‌ها در بقیه حجم $V_0 - V$ و $m \equiv n - n'$ باشند. در این صورت بنا به رابطه (۲-۲۵) داریم

$$n = \frac{1}{2}(N + m) \quad (۲-۶۵)$$

بنابراین با استفاده از نتیجه (۲-۶۱) به دست می‌آید

یعنی $\Delta M > M$ است. پس پراکندگی مقادیر ممکن M بسیار چشمگیر است. در واقع، بسیار محتمل است که مقداری از M بسیار متفاوت با M وحتى با علامت مخالف با آن بروز کنند (به شکل ۲-۹ رجوع کنید). از طرف دیگر، مورد یک دستگاه اسپینی ماکروسکوپی را در نظر می‌گیریم که در آن N در حدود عدد آووگادرو، یعنی $N = 10^{24}$ است. در این صورت

$$\frac{\Delta M}{M} \approx \frac{50}{\sqrt{10^{24}}} = 5 \times 10^{-11}$$

یعنی $\Delta M \ll M$ است. بنا بر این پراکندگی مقادیر ممکن M نسبت به گشتاور مغناطیسی کل بسیار کوچک است. پس اگر گشتاور مغناطیسی کل دستگاه را اندازه‌گیری کنیم، تقریباً همواره مقداری بسیار نزدیک به M به دست می‌آید. همواره گشتاور مغناطیسی مساوی M را عملاً اندازه‌گیری می‌کنیم بدون اینکه از وجود افتوخیز در حول این مقدار مطلع شویم، مگر اینکه روش اندازه‌گیری آن قدر دقیق باشد که بتواند احتمالات گشتاور مغناطیسی کوچکتر از حدود $1/10^{10}$ را آشکار کند. این مثال نتیجه عمومی زیر را به طور عینی روشن می‌سازد: در یک دستگاه ماکروسکوپی مرکب از ذرات بسیار زیاد، مقدار نسبی افتوخیزها گرایش به کوچکتر شدن دارد.

توزیع مولکول‌ها در یک گاز کامل

گاز کاملی از N مولکول را که در جعبه‌ای به حجم V_0 قرار دارد در نظر می‌گیریم. توجه ما معطوف به n ، تعدادی از مولکول‌هاست که در داخل حجم جزئی V از این جعبه قرار گرفته‌اند (به شکل ۲-۱۰ رجوع شود). اگر گاز به حال تعادل باشد احتمال p برای یافتن یک مولکول در این حجم مساوی است با

$$p = \frac{V}{V_0} \quad (۲-۶۶)$$

و این رابطه قبلاً تحت شماره (۲-۲۸) ذکر شده است. محاسبه مقدار میانگین n و پراکندگی آن بسیار آسان

$$\bar{n} = \frac{1}{\gamma}(N + \bar{m}) = \frac{1}{\gamma}N(1 + p - q)$$

یا

$$\boxed{\bar{n} = Np} \quad (۶۶-۲)$$

زیرا $q = 1 - p$ است. علاوه، از رابطه (۶۵-۲) رابطه زیر به دست می آید

$$\begin{aligned} \Delta n \equiv n - \bar{n} &= \frac{1}{\gamma}(N + m) - \frac{1}{\gamma}(N + \bar{m}) \\ &= \frac{1}{\gamma}[m - \bar{m}] \end{aligned}$$

یا

$$\Delta n = \frac{1}{\gamma} \Delta m$$

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{1}{\gamma^2} \overline{(\Delta m)^2}$$

بنابراین

و رابطه (۶۲-۲) به رابطه زیر منتهی می شود*

$$\boxed{\overline{(\Delta n)^2} = Npq} \quad (۶۷-۲)$$

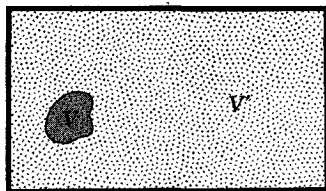
در این صورت انحراف معیار n عبارت است از

$$\boxed{\Delta n = \sqrt{Npq}} \quad (۶۸-۲)$$

یعنی

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \left(\frac{q}{p}\right)^{1/2} \times \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (۶۹-۲)$$

این رابطه باز هم نشان می دهد که انحراف معیار Δn متناسب با $N^{1/2}$ افزایش می یابد. در عین حال، مقدار نسبی



شکل ۱۰-۲. جعبه ای به حجم V محتوی N مولکول از یک گاز کامل است. در یک لحظه معلوم، تعداد n مولکول در حجم جزئی V و تعداد $n' = N - n$ مولکول در بقیه حجم $V' = V_0 - V$ وجود دارند.

انحراف معیار $\Delta n / \bar{n}$ متناسب با $N^{-1/2}$ کاهش می یابد، بنابراین وقتی N بزرگ باشد، این نسبت کوچک می شود. این نتایج در فصل اول در مورد خاصیتی که تعداد n از مولکولها را در نیمه چپ جعبه در نظر گرفتیم به طور کامل روشن شده است. در این مورد رابطه (۶۴-۲) لازم می دارد که $p = q = 1/2$ باشد و رابطه (۶۶-۲) به صورت نتیجه بدیهی زیر تحویل می شود

$$\bar{n} = \frac{1}{\gamma} N$$

در صورتی که

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

این روابط به بحث افت و خیزها در بخش ۱-۱ پایه کمی می دهد. اینکه وقتی N افزایش می یابد مقدار مطلق افت و خیزها (که به وسیله Δn اندازه گیری می شود) زیاد می شود در حالی که مقدار نسبی افت و خیزها (که به وسیله $\Delta n / \bar{n}$ اندازه گیری می شود) کاهش پیدا می کند، در منحنیهای شکل ۱-۵ و ۱-۶ به ازای $N = 4$ و $N = 40$ بروشنی نشان داده شده اند. وقتی که جعبه

* رابطه های (۶۶-۲) و (۶۷-۲) را بدون اینکه نتایج حاصل برای کمیت m را دخالت دهیم، می توان مستقیماً نیز با روشهای این بخش اثبات کرد (به مسئله ۱۴-۲ رجوع شود).

نزدیک است] که در آن $P''(M)$ تا حد قابل اغماض کوچک است،
وقتی که از مقدار M به مقدار بعدی می گذریم احتمال $P''(M)$
به طور محسوس تغییر نمی کند؛ یعنی

$$[P''(M + 2\mu_0) - P''(M)] \ll P''(M)$$

در این صورت پوش مقادیر ممکن $P''(M)$ منحنی منظمی تشکیل
می دهد که در شکل ۲-۱۱ نشان داده شده است. بنابراین امکان
دارد $P''(M)$ را تابعی از متغیر پیوسته M در نظر بگیریم که
بکندی تغییر می کند، اگرچه تنها باید مقادیر گسسته از رابطه
(۲-۷۱) را در مد نظر قرار دهیم.

فرض کنیم که μ در مقابل کوچکترین گشتاور مغناطیسی
که در مقیاس ماکروسکوپی قابل اندازه گیری است قابل اغماض
باشد. در این صورت این امر که M بتواند فقط مقادیر گسسته ای به
فواصل 2μ را به خود بگیرد، با دقت اندازه گیری مورد نظر،
قابل مشاهده نیست. در نتیجه M را واقعاً می توان به منزله یک
متغیر پیوسته تلقی کرد. بعلاوه، می توانیم فاصله معقول dM را
که یک «بینهایت کوچک ماکروسکوپی» است تعریف کنیم که
اگرچه از لحاظ میکروسکوپی خیلی بزرگ است، ولی از لحاظ
ماکروسکوپی خیلی کوچک است. (به عبارت دیگر، dM اگرچه
در مقابل μ خیلی بزرگ است ولی در مقابل کوچکترین گشتاور
مغناطیسی که در یک بحث ماکروسکوپی وارد می شود قابل
اغماض فرض شده است)*. در این صورت سؤال زیر ممکن است
 مطرح شود: احتمال اینکه گشتاور مغناطیسی کل دستگاه در فاصله
بین M و $M + dM$ قرار گیرد چقدر است؟ مقدار این احتمال
 آشکارا به اندازه فاصله dM بستگی دارد و بامیل dM به سمت
 صفر، آن نیز باید به سمت صفر میل کند. این احتمال را می توان
 صرفاً متناسب با dM فرض کرد و به شکل زیر نوشت:

$$[\text{احتمال اینکه گشتاور مغناطیسی}] = \mathcal{P}(M) dM \quad (2-73)$$

بین M و $M + dM$ باشد

محتوی تقریباً یک مول از گاز است، N در حدود عدد آووگادرو،
یعنی $N \sim 10^{24}$ است. در این صورت مقدار نسبی افت و خیزها
 $\Delta n / \bar{n} \sim 10^{-12}$ آن قدر کوچک می شود که تقریباً همواره قابل
اغماض است.

۲-۶ توزیع پیوسته احتمالات

دستگاهی ایده آل از اسپین ها را که متشکل از N اسپین $1/2$
است در نظر می گیریم. در این صورت برای گشتاور مغناطیسی کل
این دستگاه تعداد زیادی از مقادیر ممکن وجود دارد. در واقع،
بنا به روابط (۲-۲۲) و (۲-۲۴) داریم

$$M = m\mu_0 = (2n - N)\mu_0. \quad (2-70)$$

یعنی M می تواند هر یک از $(N + 1)$ مقدار ممکن زیر را
به خود بگیرد

$$M = -N\mu_0, -(N-2)\mu_0, -(N-4)\mu_0, \dots, \\ (N-2)\mu_0, N\mu_0. \quad (2-71)$$

احتمال $P''(M)$ برای اینکه گشتاور مغناطیسی مقدار خاص از M را
به خود بگیرد مساوی احتمال بروز مقدار مربوط به m یا n ،
یعنی مساوی $P'(m)$ است که از رابطه (۲-۲۶) معلوم می شود
یا مساوی $P(n)$ است که از رابطه (۲-۱۴) به دست می آید.
بنابراین داریم

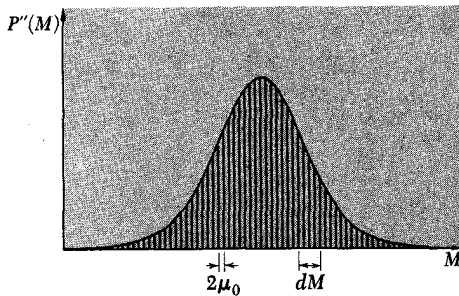
$$P''(M) = P'(m) = P(n)$$

که در آن

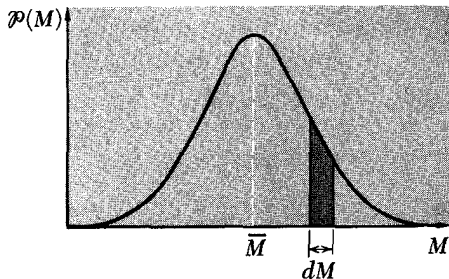
$$n = \frac{1}{2}(N + m) \quad \text{و} \quad m = \frac{M}{\mu_0} \quad (2-72)$$

غیر از مواردی که در آن M به مقادیر فرین خویش $\pm N\mu_0$

* خوب است متذکر شویم که بیشتر دیفرانسیلهایی که در فیزیک به کار می روند بینهایت کوچکهای ماکروسکوپی هستند. مثلاً، در الکتریسیته
 غالباً از Q بار یک جسم و dQ افزایش بار سخن به میان می آید. این توصیف دیفرانسیلی به شرطی معتبر است که dQ اگرچه در مقابل
 Q قابل اغماض فرض شده است از e بار الکتریکی الکترون خیلی بزرگتر باشد.



شکل ۲-۱۱. احتمال $P''(M)$ برای اینکه در یک دستگاه اسپین، گشتاور مغناطیسی کل دارای مقدار M باشد. درحالی که N تعداد اسپین‌ها بزرگ و μ گشتاور مغناطیسی یک اسپین نسبتاً کوچک است.



شکل ۲-۱۲. نمایش توزیع احتمال شکل ۲-۱۱ بر حسب چگالی احتمال $P(M)$. در اینجا $P(M)dM$ [که مساوی مساحت زیر منحنی در فاصله محدود بین M و $M+dM$ است] مساوی با احتمالی است که گشتاور مغناطیسی کل در فاصله محدود بین M و $M+dM$ قرار گیرد.

در حالت کلی، u ممکن است هر مقداری را در پهنه بین $a_1 \leq u \leq a_2$

* چون احتمال تابع پیوسته‌ای از dM است، در حول هر مقداری از M به صورت سری تیلور از توانهای dM ، هنگامی که dM کوچک باشد قابل بسط است. بنابراین می‌توان بسطی به صورت زیر نوشت

$$\text{احتمال} = a_0 + a_1 dM + a_2 (dM)^2 + \dots$$

که در آن ضرایب a_0, a_1, \dots به M بستگی دارند. در اینجا $a_0 = 0$ است زیرا وقتی که dM به سمت صفر میل می‌کند احتمال به سمت صفر میل می‌کند؛ بعلاوه توانهای متوالی dM در مقابل اولین جمله متناسب با dM قابل اغماضند. به این طریق به نتیجه (۲-۷۳) می‌رسیم.

که در آن $P(M)$ مستقل از مقدار dM است.* کمیت $P(M)$ را چگالی احتمال می‌نامند؛ ضرب آن در فاصله کوچک dM به یک احتمال واقعی منتهی می‌شود.

احتمال رابطه (۲-۷۳) را می‌توان با سانی بر حسب احتمال $P''(M)$ بیان کرد برای اینکه گشتاور مغناطیسی کل بتواند مقدار گسسته خاص M را به خود بگیرد. چون رابطه (۲-۷۱) نشان می‌دهد که مقادیر ممکن M به فاصله $2\mu_0$ از همدیگر قرار دارند و چون $2\mu_0 \ll dM$ است، فاصله محدود بین M و $M+dM$ مشتمل بر تعداد $dM/2\mu_0$ از مقادیر ممکن M است. تمام این مقادیر تقریباً با احتمال یکسان $P''(M)$ بروز می‌کنند، زیرا احتمال در فاصله کوچک dM بکندی تغییر می‌کند. بنابراین احتمال اینکه گشتاور کل در فاصله بین M و $M+dM$ باشد صرفاً از جمع کردن $P''(M)$ روی تمام مقادیر M واقع در آن فاصله، یعنی با ضرب احتمال محسوساً ثابت $P''(M)$ در $dM/2\mu_0$ به دست می‌آید. در این صورت این احتمال کاملاً با dM متناسب است و از رابطه زیر به دست می‌آید

$$P(M)dM = P''(M) \frac{dM}{2\mu_0} \quad (2-74)$$

در عمل، اگر M/μ_0 بزرگ باشد، محاسبه واقعی $P''(M)$ ممکن است بسیار پیچیده باشد زیرا در این صورت توزیع دو جمله‌ای (۲-۱۴) مستلزم محاسبه فاکتوریل اعداد بزرگ است. معذالك با استفاده از تقریب گاوس پیوست (پ-۱) می‌توان از این مشکلات پرهیز کرد.

مسائل زیادی وجود دارند که در آنها متغیر مورد نظر، که u نامیده می‌شود، ذاتاً پیوسته است. مثلاً، u ممکن است زاویه بین یک بردار واقع در یک صفحه و یک امتداد ثابت باشد؛ پس این زاویه می‌تواند هر مقداری بین صفر و 2π را به خود بگیرد.

متغیرهای پیوسته نیز معتبر می‌مانند. مثلاً، اگر u يك متغیر پیوسته باشد روابط ساده $(۲-۳۲)$ و $(۲-۳۳)$ مربوط به مقادیر میانگین بازم معتبرند.

باید توجه کرد که اگر متغیر پیوسته باشد، جمعهایی را که در محاسبه شرط بهنجارش یا مقادیر میانگین وارد می‌شوند می‌توان به شکل انتگرال نوشت. مثلاً، شرط بهنجارش (جمع احتمالات روی تمام مقادیر ممکن متغیر، مساوی واحد است) به شکل زیر نوشته می‌شود

$$\sum_r P(u_r) = 1 \quad (۲-۷۵)$$

ولی، اگر متغیر پیوسته باشد می‌توان ابتدا عمل جمع را روی تمام فواصل گسسته r ، که در این فواصل u_r بین u و $u+du$ است انجام داد؛ این امر احتمال $P(u)du$ را، برای اینکه متغیر در این فاصله قرار گیرد مشخص می‌کند*. سپس می‌توان جمع $(۲-۷۵)$ را با جمع (یعنی انتگرال گیری) روی تمام فواصل ممکن du به پایان رسانید. بنابراین رابطه $(۲-۷۵)$ معادل است با

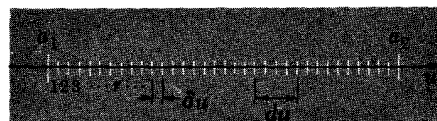
$$\int_{a_1}^{a_2} P(u)du = 1 \quad (۲-۷۶)$$

که شرط بهنجارش را بر حسب چگالی احتمال $P(u)$ بیان می‌کند. همچنین تعریف کلی $(۲-۳۱)$ مربوط به مقادیر میانگین يك تابع $f(u)$ از متغیرهای گسسته از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\overline{f(u)} \equiv \sum_r P(u_r) f(u_r) \quad (۲-۷۷)$$

در يك توصیف پیوسته، همچنین می‌توان ابتدا عمل جمع را روی تمام فواصل r انجام داد که در این فواصل u_r بین u و $u+du$ است؛ این کار در جملات مجموع به جمله $P(u)du f(u)$ منتهی می‌شود. آن گاه می‌توان جمع را با انتگرال گیری روی فواصل ممکن du پایان داد. بنابراین رابطه $(۲-۷۷)$ معادل با رابطه

به خود بگیرد (این پهنه ممکن است بینهایت باشد، یعنی $a_1 \rightarrow -\infty$ یا $a_2 \rightarrow \infty$ و یا هر دو). برای چنین متغیری نتایج آماری را می‌توان با شیوه‌ای کاملاً شبیه با آنچه در مورد M بحث کردیم به دست آورد. بنابراین می‌توان توجه را به فاصله بسیار کوچکی بین u و $u+du$ معطوف کرد و احتمالی را جستجو کرد که متغیر در این فاصله قرار داشته باشد. وقتی که du به قدر کافی کوچک است، این احتمال باید مجدداً با du متناسب باشد و باید بتوان آن را به شکل $P(u)du$ نوشت که در آن کمیت $P(u)$ که چگالی احتمال نام دارد، مستقل از مقدار du است.



شکل ۲-۱۳. تقسیم فاصله تغییرات يك متغیر پیوسته u به مجموعه‌ای قابل شمارش از فواصل بینهایت کوچک به پهنای یکسان δu . هریک از این فواصل با شاخص r می‌تواند مقادیر ۱، ۲، ۳، ۴، ... را به خود بگیرد مشخص شده‌اند. در اینجا اندازه فاصله بینهایت کوچک ماکروسکوپیك du نیز داده شده است.

مسائل آماری را که در آنها از متغیر پیوسته u استفاده می‌شود می‌توان به سهولت به مسائل ساده تری تبدیل کرد، که در آنها مقادیر ممکن متغیرها گسسته و در نتیجه قابل شمارشند. کافی است پهنه مقادیر ممکن u را به فواصل مساوی و دلخواه δu تقسیم کرد. در این صورت هریک از این فواصل را می‌توان با شاخص r مشخص کرد. مقدار u در این فاصله را می‌توان با u_r و احتمال اینکه u در این فاصله قرار گیرد با P_r یا $P(u_r)$ نشان داد. این شیوه کار امکان می‌دهد مجموعه قابل شمارشی از مقادیر متغیر u را در نظر بگیریم که هریک از این مقادیر مربوط به فاصله بینهایت کوچکی است که با اعداد $۱، ۲، ۳، \dots$ $r=۱، ۲، ۳، \dots$ نمادگذاری شده است. در این صورت روشن است که روابطی که برای احتمالات با متغیرهای گسسته معتبر بودند برای

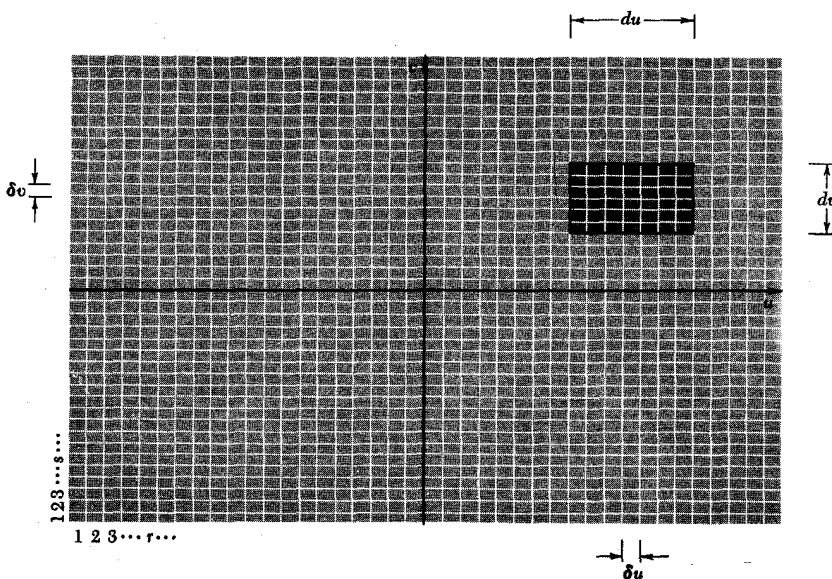
* در اینجا فاصله du در مقابل فاصله دلخواه کوچک δu بزرگ فرض شده است، (یعنی $du \gg \delta u$) و آن قدر کوچک فرض شده است که $P(u_r)$ در فاصله du به طور محسوس تغییر نمی‌کند.

زیر است*

$$\overline{f(u)} = \int_{a_1}^{a_2} \Phi(u) f(u) du \quad (۷۸-۲)$$

تعمیم برای چند متغیر

تذکارات پیشین را می توان بلافاصله برای بیش از يك متغیر تعمیم داد. مثلاً، فرض کنیم که دو متغیر پیوسته u و v را داشته باشیم. در این صورت احتمال توأم برای اینکه متغیر u در فاصله کوچک بین u و $u+du$ و متغیر v در فاصله کوچک بین v و $v+dv$ قرار داشته باشد هم با du و هم با dv



شکل ۲-۱۴. تقسیم فواصل تغییرات دو متغیر پیوسته u و v به فواصل مساوی کوچک به پهنای δu و δv که بترتیب با r و s نمادگذاری شده اند. بدین طریق صفحه uv به یاخته های کوچکی تقسیم شده است که هر يك از آنها با يك جفت شاخص r و s مشخص شده اند.

* توجه کنید که چگالی احتمال $\Phi(u)$ ممکن است به ازای بعضی مقادیر u بینهایت شود. این امر تا وقتی که انتگرال $\int_{a_1}^{a_2} \Phi(u) du$ (که این احتمال را می دهد که u در فاصله بین c_1 و c_2 قرار گیرد) با پایان باشد مشکلاتی ایجاد نمی کند.

تعریف می‌شود که $\mathcal{P}(u)du$ احتمال یافتن متغیر پیوسته u در فاصله بین u و $u+du$ است.

رابطه‌های مهم

فرض می‌کنیم N رویداد که از لحاظ آماری مستقلند هریک احتمال بروز P داشته باشند (واحد احتمال عدم بروز $q = 1 - P$ باشد)

احتمال اینکه n رویداد از N رویداد بروز کند عبارت است از (توزیع دو جمله‌ای)

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} P^n q^{N-n} \quad (1)$$

مقدار میانگین رویدادهایی که بروز کرده‌اند

$$\bar{n} = Np \quad (2)$$

انحراف معیار

$$\Delta n = \sqrt{Npq} \quad (3)$$

منابع برای مطالعات تکمیلی

W. Weaver, Lady Luck (Anchor Books, Doubleday and Company, Inc., Garden City, N.y., 1963).

مقدمه ساده‌ای بر مفاهیم احتمالات.

F. Mosteller, R. E. K. Rourke, and G. B. Thomas, *Probability and Statistics* (Addison - Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1961).

F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, chap. 1 (Mc Graw-Hill Book Company, New - York, 1965).

مسئله قدمهای کاتوره‌ای که در این کتاب بررسی شده است شبیه مسئله دستگاه ایده آل اسپین‌هاست، ولی با تفصیل بیشتری بررسی شده است.

خلاصه تعریفها

مجموعه آماری مجموعه‌ای است از تعداد زیاد از دستگاههایی که متقابلاً برهم کنش ندارند و برای هریک از آنها همان شرایطی صادق است که برای یک دستگاه خاص مورد نظر. مجموعه مستقل از زمان مجموعه‌ای که در آن تعداد دستگاههایی که خاصیت ویژه‌ای را نشان می‌دهند، در هر لحظه یکسانند.

رویداد نتیجه یک تجربه یا یک مشاهده.

احتمال P_r احتمال برای بروز رویداد r در یک دستگاه نسبت به مجموعه آماری متشکل از \mathcal{N} تا از این دستگاهها تعریف می‌شود. اگر \mathcal{N}_r دستگاه از مجموعه، رویداد r را نشان دهد خواهیم داشت

$$P_r \equiv \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}} \quad (\mathcal{N} \rightarrow \infty \text{ که در آن})$$

استقلال آماری دو رویداد هنگامی از لحاظ آماری مستقلند که بروز یکی از آنها به بروز یا عدم بروز دیگری بستگی نداشته باشد.

مقدار میانگین (یا متوسط مجموعه) مقدار میانگین u که با \bar{u} نشان داده می‌شود با رابطه زیر تعریف می‌شود

$$\bar{u} \equiv \sum_r P_r u_r$$

که در آن عمل جمع روی تمام مقادیر ممکن u_r از متغیر u صورت می‌گیرد و P_r احتمال بروز مقدار خاص u_r است. پراکندگی (یا وردایی) پراکندگی u از رابطه زیر به دست می‌آید

$$(\Delta u)^2 \equiv \sum_r P_r (u_r - \bar{u})^2$$

انحراف معیار انحراف معیار u با رابطه زیر تعریف می‌شود

$$\Delta u \equiv [(\Delta u)^2]^{1/2}$$

چگالی احتمال چگالی احتمال $\mathcal{P}(u)$ با این خاصیت

آن را توصیه نمی‌کند) فشنگی را دریکی از شش خزانه فشننگ ششلول قرار می‌دهند و پنج خزانه دیگر را خالی می‌گذارند. سپس تویی را چرخانده لوله ششلول را به سمت سرخود می‌گیرند و ماشه را می‌چکانند. پس از

(الف) يك بار

(ب) دوبار

(ج) N بار

چکاندن ماشه، احتمال زنده ماندن چقدر است؟

(د) وقتی که بازی N بار تکرار شود احتمال مردن چقدر است؟

۴-۵ مسئله قدمهای کاتوره‌ای

مردی از زیر تیر چراغ برقی که در وسط کوچه نصب شده است شروع به حرکت می‌کند و قدمهای همسان به طول مساوی l برمی‌دارد. به فرض P احتمال این است که یکی از قدمهای او به سمت راست برداشته شود و $q = 1 - p$ احتمال این است که قدم او به سمت چپ باشد. مرد آن قدر گنج است که هر قدم که برمی‌دارد به هیچ وجه متأثر از قدمهای پیشین او نیست. بنابراین قدمهای او از لحاظ آماری مستقلند. فرض کنیم که مرد N قدم بردارد.

(الف) $P(n)$ احتمال اینکه n قدم به سمت راست و $n' = N - n$ قدم بقیه به سمت چپ باشد چقدر است؟

(ب) وقتی که $m = n - n'$ عدد صحیح است، $P'(m)$ احتمال اینکه مسافت طی شده از محل تیر چراغ مساوی ml باشد چقدر است؟

۴-۶ احتمال بازگشت به نقطه عزیمت

در مسئله پیش فرض می‌کنیم $p = q$ باشد، به این طریق احتمال اینکه يك قدم به سمت راست یا به سمت چپ باشد مساوی است. احتمال اینکه شخص پس از N قدم به تیر چراغ برسد چقدر است؟

(الف) اگر N زوج باشد.

(ب) اگر N فرد باشد.

H. D. Young, *Statistical treatment of Experimental Data* (Mc Graw - Hill Book Company, New York, 1962).

مقدمه‌ای بر روشهای آماری بویژه کاربرد آنها در مسایل مربوط به اندازه گیری تجربی.

W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, 2d ed. (John Wiley and Sons, New York, 1959).

این کتاب نظری پیشرفته تر از کتاب پیش است ولی مشتمل بر بحثهای متعددی از مثالهای ملموس است.

مسایل

۴-۱ مسئله ابتدایی درباره ریختن تاس

احتمال به دست آوردن مجموع کل ۶ یا کمتر در ریختن سه تاس چقدر است؟

۴-۲ اعداد کاتوره‌ای

عددی را به طور کاتوره‌ای بین صفر و يك انتخاب می‌کنیم. احتمال اینکه ۵ رقم از اولین ده رقم اعشاری آن اعداد کوچکتر از ۵ باشند چقدر است؟

۴-۳ ریختن تاس

فرض می‌کنیم احتمال آمدن هر يك از عدهای يك تاس متساوی الاحتمال باشد. يك بازی را در نظر می‌گیریم که در آن ۵ تاس را می‌ریزند. احتمال اینکه

(الف) فقط دريك تاس

(ب) حداقل دريك تاس

(ج) دقیقاً در دو تاس

شش بیاید چقدر است؟

۴-۴ احتمال زنده ماندن

در بازی مرگبار رولت روسی (که نویسنده کتاب، اجرای

۲-۲ پخش يك بعدی اتم

يك سیم مسی نازك طولانی را در امتداد محور x ها در نظر می گیریم. با بمباران به وسیله ذرات سریع، چند اتم مس را که در مجاورت مبدأ، $x = 0$ قرار دارند رادیواکتیو می کنیم. وقتی دمای سیم افزایش می یابد اتمها بیشتر به حرکت در می آیند. در این صورت هراتم می تواند به سمت جایگاه همجوار در شبکه خواه به جایگاه واقع در سمت راست یعنی در سوی $x +$ و خواه به جایگاه واقع در سمت چپ یعنی در سوی $x -$ خیز بردارد. فاصله جایگاههای ممکن در شبکه مساوی l است. فرض کنیم که لازم باشد زمانی به قدر τ صبر کنیم تا يك اتم معلوم از يك جایگاه شبکه به جایگاه مجاور خیز بردارد. این زمان تابع نزولی سریع از دمای مطلق است. پدیده فیزیکی مربوط به این جابجایی اتمها از طریق خیزهای متوالی به سمت جایگاههای همجوار پخش نامیده می شود.

فرض می کنیم که از لحظه $t = 0$ دمای سیم سرعت بالا رود و سپس ثابت نگهداشته شود.

الف) به فرض $\mathcal{P}(x)dx$ احتمالی باشد که يك اتم رادیواکتیو پس از زمان t در فاصله بین x و $x + dx$ قرار می گیرد. (فرض می کنیم که برای تمام لحظات t ، که از نظر فیزیکی قابل ملاحظه است، $t \gg \tau$ باشد، زیرا وقتی که دمای سیم بالاست τ كوچك است.) نموداری را که نمایش تقریبی رفتار $\mathcal{P}(x)$ است بر حسب x در سه حالت زیر رسم کنید:

(۱) کمی بعد از لحظه $t = 0$

(۲) پس از اینکه زمان نسبتاً طولانی t گذشته باشد.

(۳) پس از اینکه زمان بسیار طولانی گذشته باشد.

ب) در پایان زمان t ، فاصله میانگین \bar{x} مربوط به يك اتم رادیواکتیو از مبدأ چقدر است؟

ج) رابطه صریح انحراف معیار Δx جابجایی يك اتم رادیواکتیو را در پایان زمان t به دست آورید.

۲-۸ محاسبه پراکندگی

به كمك خواص عمومی مقادیر میانگین نشان دهید که پراکندگی u به كمك رابطه عمومی زیر محاسبه می شود

$$(\overline{\Delta u})^2 \equiv (\overline{u - u})^2 = \overline{u^2} - \overline{u}^2 \quad (1)$$

عبارت سمت راست رابطه بالا روش ساده ای را برای محاسبه پراکندگی به دست می دهد.

همچنین نشان دهید که رابطه (۱) به نامساوی کاملاً عمومی زیر منجر می شود

$$\overline{u^2} \geq \overline{u}^2 \quad (2)$$

۲-۹ گشتاور مغناطیسی يك اسپین تك

گشتاور مغناطیسی يك اسپین $1/2$ طوری است که احتمال اینکه مولفه آن μ روبه بالا و مساوی μ_0 باشد P و احتمال اینکه مساوی $-\mu_0$ باشد $1 - P = q$ است.

الف) μ_0 و $\overline{\mu^2}$ را حساب کنید.

ب) به كمك رابطه (۱) مسئله ۲-۸، $(\overline{\Delta \mu})^2$ را محاسبه کنید. نشان دهید که این نتیجه با نتیجه معادله (۲-۵۷) تطبیق می کند.

۲-۱۰ نامساوی $\overline{u^2} \geq \overline{u}^2$

فرض کنیم که متغیر u بتواند مقادیر ممکن u_r را با احتمالات متناظر با P_r به خود بگیرد.

الف) به كمك تعریفهای \overline{u} و $\overline{u^2}$ و با توجه به شرط بهنجارش $\sum_r P_r = 1$ نشان دهید که

$$\overline{u^2} - \overline{u}^2 = \frac{1}{\bar{r}} \sum_r \sum_s P_r P_s (u_r - u_s)^2 \quad (1)$$

که در آن هر جمع تمام مقادیر ممکن مقدار u را شامل می شود.

ب) چون در جمع (۱) هیچ جمله ای نمی تواند منفی باشد، ثابت کنید

$$\overline{u^2} \geq \overline{u}^2 \quad (2)$$

که در آن علامت مساوی فقط برای حالتی به کار می رود که تنها يك مقدار برای u با احتمال مخالف صفر امکان پذیر است.

نتیجه (۲) با نتیجه مسئله ۲-۸ منطبق است.

۱۱-۲ نامساوی $\overline{(u^n)^2} \leq \overline{u^{n+1}} \overline{u^{n-1}}$

از نتیجه (۱) مسئله پیش بلافاصله می‌توان به یک رابطه عمومی دست یافت. بنابراین رابطه زیر را در نظر می‌گیریم

$$\sum_r \sum_s P_r P_s u_r^m u_s^m (u_r - u_s)^2 \quad (1)$$

که در آن m یک عدد صحیح است. اگر m زوج باشد این عبارت نمی‌تواند منفی شود؛ وقتی که m فرد است، اگر تمام مقادیر ممکن u همگی غیر منفی باشند (یا همه غیر مثبت باشند) این عبارت نمی‌تواند منفی شود.

الف) با انجام دادن ضربهایی که در رابطه (۱) نشان داده شده است نتیجه زیر را اثبات کنید

$$\overline{(u^n)^2} \leq \overline{u^{n+1}} \overline{u^{n-1}} \quad (2)$$

که در آن $n \equiv m+1$ است. اگر n فرد باشد این نامساوی همیشه صادق است؛ اگر n زوج باشد این رابطه هنگامی معتبر است که همه مقادیر ممکن u غیر منفی یا همگی غیر مثبت باشند. علامت مساوی در رابطه (۲) فقط برای حالتی به کار می‌رود که تنها یکی از مقادیر ممکن u با احتمال غیر صفر به وقوع پیوندد. 'ب' نشان دهید که رابطه (۲) در یک حالت خاص به نامساوی زیر منجر می‌شود

$$\left(\frac{1}{u}\right) \geq \frac{1}{u} \quad (3)$$

که هنگامی معتبر است که مقادیر ممکن u همگی مثبت و یا همگی منفی باشند. علامت مساوی برای حالت خاصی به کار می‌رود که فقط یک مقدار از u با احتمال غیر صفر به وقوع پیوندد.

۱۲-۲ بهترین روش سرمایه‌گذاری

مثال عملی زیر نشان می‌دهد که روشهای متفاوت در محاسبه متوسط یک کمیت ممکن است به نتایج بسیار متفاوتی منجر شود. شخصی می‌خواهد با خرید تعدادی از سهام در آغاز هر ماه

در شرکتی سرمایه‌گذاری کند. مسلماً، c قیمت هر سهم، به ماه خرید سهم r بستگی دارد و به شکلی کاملاً پیش‌بینی‌نشده از ماهی به ماه دیگر تغییر می‌کند. برای سرمایه‌گذاری منظم دو روش متفاوت می‌توان به کار برد. در روش A ، هر ماه تعداد S از سهام عرضه شده را می‌خریم؛ در روش B ، هر ماه به میزان مبلغ مساوی m سهام خریداری می‌کنیم. بنابراین پس از N ماه تعداد کل سهام S را به دست می‌آوریم و بابت آنها مبلغ کل M را می‌پردازیم. روشن است که بهترین روش سرمایه‌گذاری روشی است که با کمترین مبلغ بیشترین تعداد سهام خریداری شود یعنی S/M بزرگتر باشد.

الف) نسبت S/M را در مورد روش A محاسبه کنید.

ب) نسبت S/M را در مورد روش B محاسبه کنید.

ج) نشان دهید که به هر صورتی بهای یک سهم از ماهی به ماه دیگر نوسان کند روش B بهترین روش سرمایه‌گذاری است.

[راهنمایی: از نامساوی (۳) مسئله پیش استفاده کنید.]

۱۳-۲ دستگاه‌ها با اسپین ۱

هسته‌ای با اسپین ۱ (یعنی اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین \hbar) را در نظر می‌گیریم. μ مولفه گشتاور مغناطیسی آن در یک امتداد معلوم ممکن است سه مقدار ممکن μ ، 0 ، یا $-\mu$ را به خود بگیرد. فرض می‌کنیم که هسته تقارن کروی ندارد بلکه بیشتر به شکل بیضوی است. بنابراین چون محور اصلی هسته موازی با امتداد معینی از جسم جامد بلورین است که هسته در آنجا قرار دارد، هسته کوشش خواهد کرد به نحو خاصی سمتگیری کند. بنابراین احتمال اینکه $\mu = \mu$ باشد P ، احتمال اینکه $\mu = -\mu$ باشد p و احتمال اینکه $\mu = 0$ باشد مساوی $2-p-1$ است.

الف) $\overline{\mu}$ و $\overline{\mu^2}$ را حساب کنید.

ب) $(\Delta\mu)^2$ را حساب کنید.

ج) فرض کنیم که جسم جامد مورد مطالعه N هسته داشته باشد که از برهم‌کنش آنها صرف‌نظر می‌کنیم. به فرض M مولفه کل گشتاور مغناطیسی در امتداد خاصی باشد. M و انحراف معیار آن ΔM را بر حسب N ، P و p حساب کنید.

(د) وقتی که $V \rightarrow V_0$ انحراف معیار Δn به سمت چه مقداری میل می کند؟ آیا پاسخ قسمت (ب) با این پیش بینی تطبیق می کند؟

۱۶-۲ اثر شلیک

از رشته داغ يك لامپ خلاء، الكترونها با بار الكتریکی e به طور كاتوره ای گسیل می شود. گسیل يك الكترون، لااقل با يك تقریب خوب، در احتمال گسیل يك الكترون دیگر اثر نمی گذارد. فاصله زمانی كوچك Δt را در نظر می گیریم. احتمال p وجود دارد كه در این فاصله زمانی يك الكترون از رشته خارج شود و احتمال $q = 1 - p$ وجود دارد كه هیچ الكترونی خارج نشود. چون Δt خیلی كوچك است، احتمال p برای گسیل در این مدت، بسیار كوچك است (یعنی، $p \ll 1$) و احتمال اینکه در این فاصله زمانی Δt بیش از يك الكترون گسیل شود قابل اغماض است.

اینك زمان t را كه در مقابل Δt خیلی بزرگ است در نظر می گیریم. در این مدت، تعداد $N = t/\Delta t$ فاصله زمانی Δt وجود دارد كه در هر يك از این فواصل زمانی يك الكترون می تواند گسیل شود. بنا بر این بار الكتریکی كل گسیل شده در مدت زمان t را می توان نوشت

$$Q = q_1 + q_2 + \dots + q_N$$

كه در آن q_i عبارت از بار گسیل شده در مدت i امین فاصله زمانی Δt است؛ اگر يك الكترون گسیل شود $q_i = e$ و اگر گسیل نشود $q_i = 0$ است.

(الف) بار میانگین \bar{Q} كه در مدت زمان t به وسیله رشته گسیل می شود چقدر است؟

(ب) $(\Delta Q)^2$ ، پراكنده گي بار الكتریکی Q كه در مدت زمان t به وسیله رشته گسیل می شود چقدر است؟ برای ساده كردن جواب این قسمت، از فرض $p \ll 1$ استفاده كنید.

(ج) شدت جریان I كه در مدت زمان t گسیل می شود از رابطه Q/t به دست می آید. با اثبات رابطه زیر، $(\Delta I)^2$

۱۶-۲ محاسبه مستقیم \bar{n} و $(\Delta n)^2$

دستگاهی ایده آل متشكل از N اسپین هسان $1/2$ را در نظر می گیریم. n تعداد گشتاورهای مغناطیسی روبه بالا را می توان به شكل زیر نوشت

$$n = u_1 + u_2 + \dots + u_N \quad (1)$$

كه در آن اگر گشتاور مغناطیسی i ام روبه بالا باشد $u_i = 1$ و اگر روبه پایین باشد $u_i = 0$ است. به كمك رابطه (۱) و با استفاده از این موضوع كه اسپین ها از لحاظ آماری مستقلند نتایج زیر را اثبات كنید.

(الف) نشان دهید كه $\bar{n} = N\bar{u}$ است.

(ب) نشان دهید كه $\overline{(\Delta n)^2} = N\overline{(\Delta u)^2}$ است.

(ج) اگر احتمال اینکه يك گشتاور مغناطیسی روبه بالا باشد p و روبه پایین باشد $q = 1 - p$ گرفته شود، مقادیر \bar{u} و $\overline{(\Delta u)^2}$ چقدر می شود؟

(د) \bar{n} و $(\Delta n)^2$ را محاسبه كنید و نشان دهید كه این نتیجه با روابط (۶۶-۲) و (۶۷-۲) كه به شكل نسبتاً غیر مستقیم در فصل ۲ اثبات شده اند تطبیق می كند.

۱۵-۲ افت وخیزهای چگالی در گاز

گاز كاملی از N مولكول را به حال تعادل در ظرفی به حجم V_0 در نظر می گیریم. به فرض n تعداد مولكولهای موجود در جزء حجم V در داخل این ظرف باشد. در این صورت احتمال اینکه يك مولكول معین در حجم V باشد از رابطه $P = V/V_0$ به دست می آید.

(الف) \bar{n} تعداد میانگین مولكولهای واقع در V چقدر است؟ نتیجه را بر حسب N ، V_0 و V بیان كنید.

(ب) Δn انحراف معیار تعداد مولكولهای واقع در حجم V چقدر است؟ $\Delta n/\bar{n}$ را محاسبه كنید و نتیجه را بر حسب N ، V_0 و V بنویسید.

(ج) وقتی كه $V \ll V_0$ باشد پاسخ قسمت (ب) به چه صورت در می آید؟

و ۱۰۰۲ سانتی متر را داشته باشد و یقیناً خارج از این دو مقدار نیست. پس از اینکه این عمل ۵۰ بار تکرار شد، فاصله میانگین بین دو خط نشانه اول و آخر مسلماً ۵۰ متر است. برای برآورد خطای کل، انحراف معیار این فاصله اندازه گیری شده را محاسبه کنید.

۱۹-۲ پخش مولکولها در گاز

يك مولکول در داخل گاز آزاد است که در سه امتداد جا به جا شود. به فرض s جابجایی آن بین دو برخورد متوالی با سایر مولکولها باشد. جابجاییهای يك مولکول، بین برخوردهای متوالی، با تقریب بسیار خوب، از لحاظ آماری مستقلند. بعلاوه، چون هیچ امتداد ممتازی در فضا وجود ندارد، يك مولکول می تواند چه در سوی معلوم و چه در سوی مخالف آن حرکت کند. بنابراین جابجایی میانگین آن \bar{s} صفر است، یعنی تمام مولفه های این جابجایی به طور متوسط صفر می شوند و خواهیم داشت $\bar{s}_x = \bar{s}_y = \bar{s}_z = 0$.

بنابراین R جابجایی کل مولکول را پس از N جابجایی متوالی می توان نوشت

$$R = s_1 + s_2 + s_3 + \dots + s_N$$

که در آن s_i مبین جابجایی i ام مولکول است. با استدلالی شبیه استدلال بخش ۲-۵ به سؤالات زیر جواب دهید.

الف) \bar{R} جابجایی میانگین يك مولکول پس از N جابجایی چقدر است؟

ب) انحراف معیار $\Delta R \equiv (R - \bar{R})^2$ مربوط به این جابجایی پس از N برخورد چقدر است؟ بویژه، اگر بزرگی تمام جابجاییهای s مساوی و طول معلوم l را داشته باشند مقدار ΔR چقدر است؟

۲۰-۲ توزیع کاتوره ای جابجایی نوسانگرها

x جابجایی يك نوسانگر هماهنگ ساده کلاسیک بر حسب زمان از رابطه زیر به دست می آید

پراکندگی این جریان را با شدت جریان میانگین \bar{I} مرتبط سازید

$$(\Delta I)^2 = \frac{e}{t} \bar{I}$$

د) افت و خیزهای وابسته به جریانی که در فاصله زمانی t اندازه گیری می شود به نام اثر شلیک معروف است. هر قدر فاصله زمانی کوتاه تر باشد، یعنی هر قدر تعداد کل الکترونها که در فرایند گسیل وارد می شوند کمتر باشد این افت و خیز شدید تر است. اگر شدت جریان میانگین $I = 1$ میکروآمپر و زمان اندازه گیری يك ثانیه باشد انحراف معیار ΔI را محاسبه کنید.

۱۷-۲ محاسبه مقدار میانگین مربعی

يك باتری به نیروی محرکه الکتریکی کل V به مقاومت R وصل است. در نتیجه توان $P = V^2/R$ در این مقاومت مصرف می شود. این باتری خود متشکل از N باتری است که به صورت متوالی به هم بسته شده اند. در نتیجه V مساوی مجموع نیروهای محرکه الکتریکی تمام این باتریهاست. متأسفانه باتری مستعمل است، یعنی بعضی از اجزای آن معیوبند. بنا بر این فقط احتمال p وجود دارد برای اینکه نیروی محرکه الکتریکی يك باتری مساوی مقدار عادی v باشد و احتمال $(1-p)$ برای اینکه نیروی محرکه الکتریکی يك باتری به علت اتصال داخلی مساوی صفر باشد. هر يك از باتریها از لحاظ آماری مستقلند. در این شرایط توان میانگین P را که در مقاومت مصرف می شود حساب کنید. نتیجه را بر حسب N ، v ، p و R بنویسید.

۱۸-۲ برآورد خطای اندازه گیری

شخصی می خواهد با پنجاه مرتبه پشت سر هم گذاشتن يك متر، فاصله پنجاه متری را اندازه گیری کند. این شیوه عمل لزوماً با خطا همراه است. از این رو شخص فقط می تواند فاصله بین دو نشانه را که هر بار در دو انتهای متر با گچ روی زمین می گذارد یعنی دقیقاً فاصله يك متری را تضمین کند؛ اما می داند که فاصله بین دو علامت ممکن است یکی از مقادیر بین ۹۹۸ و ۱۰۰۲ سانتی متر باشد و یقیناً خارج از این دو مقدار

همگی بسامد یکسان ω و دامنه یکسان A را دارند ولی رابطه بین فازهای آنها کاتوره‌ای است، به‌طوری که احتمال یافتن φ بین φ و $\varphi + d\varphi$ به‌طور ساده از رابطه $d\varphi/2\pi$ به‌دست می‌آید. احتمال $\mathcal{P}(x)dx$ برای اینکه جابجایی یک نوسانگر در لحظه داده t بین x و $x + dx$ باشد چقدر است؟

$$x = A \cos(\omega t + \varphi)$$

که در آن ω بسامد زاویه‌ای نوسانگر، A دامنه نوسان و φ ثابت فاز است که می‌تواند مقداری بین 0 و 2π را به‌خود بگیرد. اینک مجموعه‌ای از چنین نوسانگرهایی را در نظر می‌گیریم که

فصل ۳

توصیف آماری دستگاههای ذرات

۳-۱ تعریف حالت يك دستگاه

۳-۲ مجموعه آماری

۳-۳ اصول موضوعه آماری

۳-۴ محاسبه نهایی احتمالات

۳-۵ تعداد حالت‌های قابل حصول برای يك دستگاه ماكرو سكوپيك

۳-۶ قيود، تعادل و برگشت ناپذیری

۳-۷ برهم کنش بین دستگاهها

خلاصه تعریفها

رابطه‌های مهم

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

توصیف آماری دستگاههای ذرات

بگیریم توجه خود را به مجموعه‌ای متشکل از تعداد زیادی از دسته سکه‌های مشابه که در معرض تجربه یکسان قرار گرفته باشند معطوف کنیم. در این صورت می‌توانیم احتمال بروز نتیجه‌ای را جستجو کنیم. این احتمال را می‌توان با مشاهده مجموعه و تعیین کسری از دستگاهها که این نتیجه خاص را نشان می‌دهند اندازه‌گیری کرد. هدف نظری ما پیشگویی این احتمال است.

(۳) اصول موضوعه آماری

برای اینکه از لحاظ نظری پیشرفتی حاصل شود باید بعضی اصول موضوعه را وارد کنیم. در بازی شیر و خط با سکه‌هایی که چگالی یکنواخت دارند هیچگونه دلیل مکانیکی ذاتی وجود ندارد که ایجاب کند يك روی سکه بیش از روی دیگر بیاید. بنا بر این به اینجاست که يك اصل موضوعه «از پیش پذیرفته شده» (یعنی مبتنی بر تصورات قبلی ما که هنوز با تجربه محقق نشده‌اند) را دخالت دهیم که به موجب آن برای يك سکه آمدن هر يك از دو روی آن شانس مساوی دارند. این اصل موضوعه بسیار معقول است و با هیچ يك از قوانین مکانیک ماینت ندارد. اعتبار این اصل موضوعه مسلماً تنها با پیشگوییهای نظری که از آن نتیجه می‌شود و در مواجهه با نتایج تجربی، می‌تواند اثبات شود. تاجایی که درستی پیشگوییهای حاصل از آن با آزمایش به تحقق پیوندد، این اصل موضوعه را با کمال اطمینان می‌توان پذیرفت.

(۴) محاسبه احتمالات

وقتی که اصل موضوعه بنیادی را پذیرفتیم می‌توانیم احتمال بروز يك نتیجه خاص مربوط به دسته سکه‌های مورد نظر را محاسبه کنیم. همچنین می‌توانیم مقادیر میانگین کمیت‌های گوناگون

با مرور در فصل پیش، می‌توان بررسیهای کیفی فصل اول را به نظریه کمی منظم دستگاههای مشتمل بر تعداد زیادی از ذرات تبدیل کرد. هدف ما عبارت خواهد بود از ترکیب ملاحظات آماری با معلوماتمان از قوانین مکانیک که برای ذراتی که يك دستگاه ما کروسکوپیک را تشکیل می‌دهند می‌توان به کار برد. نظریه حاصل مکانیک آماری نامیده خواهد شد. استدلالی که به این نظریه منتهی می‌شود بسیار ساده است و صرفاً از مقدماتی‌ترین اندیشه‌های مکانیک و احتمالات بهره می‌گیرد. زیبایی موضوع دقیقاً در این است که دلایلی با سادگی بسیار و با ظاهری بسیار بی‌پیرایه قادرند به نتایجی بسیار عمومی و بسیار بارور منجر شوند.

در واقع، دلایلی که در بحث دستگاههای ما کروسکوپیک مورد استفاده قرار می‌گیرند کاملاً شبیه دلایلی هستند که در بحث شیر و خط وارد می‌شوند. عناصر اصلی که در تحلیل يك تجربه وارد می‌شوند به قرار زیرند:

(۱) تشخیص حالت دستگاه

برای تشخیص يك نتیجه ممکن از تجربه‌ای که روی دستگاه انجام می‌شود باید روشی در اختیار داشته باشیم. مثلاً، برای مشخص کردن حالت در يك دسته سکه در بازی شیر و خط باید معلوم کنیم در هر يك از سکه‌ها کدام يك از دو رویه دیده می‌شود.

(۲) مجموعه (هنگرد) آماری

در باره نحوه پرتاب يك سکه، برای اینکه بتوانیم از قوانین مکانیک استفاده و درباره نتیجه يك تجربه خاص پیشگویی کنیم اطلاعات ما ناقص است. از این رو به توصیف آماری وضع متوسل می‌شویم. به جای اینکه يك دسته خاص از سکه‌ها را در نظر

تذکارهای فوق کاملاً عمومی هستند و در مورد هر دستگاهی هر قدر هم پیچیده باشد، می توان به کار برد. اینک با چند مثال ساده ولی با اهمیت عملی زیاد، این نقطه نظر را کاملاً روشن می کنیم.

(۱) اسپین تنها

يك ذره تنها را با موضع ثابت، اسپین $1/2$ و گشتاور μ در نظر می گیریم. همچنانکه در بخش ۱-۳ بحث کردیم این گشتاور، نسبت به يك امتداد خاص ممکن است به طور یکسان روبه بالا یا روبه پایین (یعنی موازی یا پاد موازی) باشد. بنابراین دستگاه متشکل از يك اسپین تنها فقط دو حالت کوانتومی دارد که با عدد کوانتومی σ نشان می دهیم. در این صورت می توانیم حالتی را که گشتاور مغناطیسی ذره روبه بالاست با $\sigma = +1$ و حالتی را که گشتاور مغناطیسی روبه پایین است با $\sigma = -1$ نشان دهیم.

اگر ذره در میدان مغناطیسی B باشد، این میدان امتدادی به گشتاور می دهد که از لحاظ فیزیکی مورد نظر مسئله است. در این صورت وقتی که گشتاور مغناطیسی موازی میدان باشد، E انرژی دستگاه کمینه است. این وضع شبیه وضع يك میله آهنربایی در میدان مغناطیسی خارجی است. بدین طریق، وقتی که گشتاور مغناطیسی روبه بالاست (یعنی موازی میدان B است) انرژی مغناطیسی آن به طور ساده $B \mu$ — است. برعکس، وقتی که روبه پایین است (یعنی پاد موازی با میدان B است) انرژی مغناطیسی آن $B \mu$ است. پس دو حالت کوانتومی (یا ترازهای انرژی) دستگاه به انرژیهای متفاوتی مربوطند.

جالب توجه را به دست آوریم. همچنین می توانیم به همه پرسشهایی که معمولاً در نظریه آماری مطرح می شوند پاسخ دهیم.

در بررسی دستگاههای متشکل از تعداد بسیار زیاد از ذرات، نقطه نظرها، بسیار شبیه نقطه نظرهایی است که در مسئله پیش درباره دسته سکه ها به کار بردیم. چهار بخش آینده این شباهت را آشکار خواهد کرد.

۳-۱ تعریف حالت يك دستگاه

بررسی ذرات اتمی نشان می دهد که دستگاهی متشکل از چنین ذرات به وسیله مکانیک کوانتومی توصیف می شود. این قوانین که اعتبار آنها به وسیله تعداد زیادی از شواهد تجربی بسیار خوب، مورد تأیید واقع شده اند پایه تمام بحث ما را تشکیل می دهند.

دقیقترین اندازه گیری در يك دستگاه، در مکانیک کوانتومی همیشه به یکی از حالتها در يك رشته از حالتهای کوانتومی گسسته مشخص دستگاه منتهی می شود. بنابراین حالت میکروسکوپیك دستگاه را می توان با مشخص کردن حالت کوانتومی خاصی که دستگاه در آن حالت قرار دارد به طور کامل توصیف کرد.

به هر حالت کوانتومی يك دستگاه منزوی مقدار معینی از انرژی آن وابسته است که تراز انرژی* نام دارد. ممکن است برای يك تراز انرژی چند حالت کوانتومی وجود داشته باشد (در این صورت این حالتها کوانتومی را واگن می خوانند). در هر دستگاه يك تراز انرژی وجود دارد که از سایر ترازها پایین تر است. معمولاً فقط يك حالت کوانتومی وجود دارد که به پایین ترین تراز انرژی مربوط است. این حالت را حالت پایه دستگاه می نامند**. بدیهی است که حالتها ممکن زیادی با انرژیهای بالا (معمولاً تعداد فوق العاده زیاد) وجود دارند. این حالتها، حالتها برانگیخته دستگاه هستند.

* اتم هیدروژن نمونه کلاسیک از دستگاهی است که با ترازهای انرژی گسسته توصیف می شود. گذار بین حالاتی با انرژیهای متفاوت، خطوط طیفی گسیلی بسیار ظریفی ایجاد می کند. طبیعتاً توصیف به کمک ترازهای انرژی را برای هر اتم، مولکول یا دستگاه متشکل از تعداد زیادی اتم می توان به کار برد.

** در بعضی موارد ممکن است تعداد نسبتاً کمی از حالات کوانتومی وجود داشته باشد که انرژی آنها یکسان و مساوی حداقل انرژی دستگاه باشد. در این صورت حالت پایه دستگاه واگن است.

(۲) دستگاه ایده آل متشکل از N اسپین

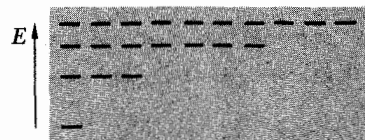
دستگاهی متشکل از N ذره را که به فرض موضع ثابتی دارند در نظر می گیریم که اسپین هر یک از آنها $1/2$ و گشتاور مغناطیسی آنها μ است. دستگاه در میدان مغناطیسی B قرار دارد. برهم کنش بین ذرات تقریباً ناچیز فرض شده است.*

گشتاور مغناطیسی هر ذره نسبت به میدان B ممکن است روبه بالا یا روبه پایین باشد. بدین طریق سمتگیری گشتاور σ را می توان با مقدار عدد کوانتومی آن σ_i نشان داد؛ وقتی که گشتاور مغناطیسی آن روبه بالا باشد $\sigma_i = +1$ و وقتی که روبه پایین است $\sigma_i = -1$ است. بدین طریق یک حالت خاص از دستگاه کل را می توان از روی سمتگیری هر یک از N گشتاور، یعنی مقادیری که یک دسته از اعداد کوانتومی $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$ به خود می گیرند مشخص کرد. بدین طریق با شاخصی مانند r ، می توان تمام حالت های ممکن دستگاه را شمرد و نشانه گذاری کرد. این کار در جدول ۳-۲ برای حالت خاصی که $N=4$ است انجام شده است. گشتاور مغناطیسی کل دستگاه مساوی مجموع گشتاورهای مغناطیسی تک تک اسپینهاست. چون برهم کنش بین این اسپین ها تقریباً قابل اغماض است، انرژی کل دستگاه نیز مساوی مجموع انرژیهای فرد فرد اسپین ها است.

(۳) ذره در داخل جعبه یک بعدی

یک ذره تنها به جرم m را در نظر می گیریم که در یک بعد به آزادی جابجا می شود. این ذره درجعبه ای به طول L محبوس است، یعنی x مختصه مکانی ذره باید در رابطه $0 \leq x \leq L$ صدق کند. در داخل این جعبه هیچ نیرویی بر ذره وارد نمی شود.

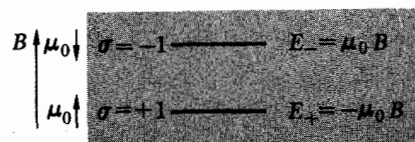
در مکانیک کوانتومی، ذره خصوصیات موجی دارد. در این صورت ذره، محبوس در داخل یک جعبه که به دیواره جعبه برخورد می کند و برمی گردد با تابع موج ψ



شکل ۳-۱. نمودار بسیار طرحواره ای که چند تراز اول انرژی یک دستگاه دلخواه را نمایش می دهد. هر خط منقطع یک حالت کوانتومی ممکن دستگاه و موضع قایم آن، E انرژی این حالت را نشان می دهد. باید توجه کرد که بسیاری از حالتها، انرژی یکسان دارند.

r	σ	M	E
1	+1	μ_0	$-\mu_0 B$
2	-1	$-\mu_0$	$+\mu_0 B$

جدول ۳-۱. حالت کوانتومی تنها یک اسپین $1/2$ با گشتاور مغناطیسی μ که در میدان مغناطیسی B قرار دارد. هر حالت دستگاه را می توان با شاخص r یا با عدد کوانتومی σ نشانه گذاری کرد. گشتاور مغناطیسی (در امتداد موازی با میدان مغناطیسی B) با M و انرژی کل دستگاه با E نشان داده شده است.



شکل ۳-۲. نموداری که دو تراز انرژی یک اسپین $1/2$ به گشتاور مغناطیسی μ را که در میدان مغناطیسی B قرار دارد نشان می دهد. حالتی که گشتاور مغناطیسی در آن «روبه بالا» است به طوری که امتداد آن موازی B است با $\sigma = +1$ (یا فقط با $+$) و حالتی که گشتاور مغناطیسی «روبه پایین» است با $\sigma = -1$ (یا فقط با $-$) نشان داده شده است.

* طبق فرض از میدان مغناطیسی حاصل از گشتاورهای مغناطیسی سایر ذرات می توان صرف نظر کرد.

نمایش داده می شود و شکل يك موج ساکن را دارد. بنابراین دامنه آن باید در دوانتهای جعبه صفر شود (زیرا خود ψ باید در خارج جعبه صفر شود)*. بنابراین تابع موج باید به شکل زیر باشد

$$\psi(x) = A \sin Kx \quad (۱-۳)$$

(که در آن A و K ثابتند) و باید شرایط مرزی زیر برای آن صدق کند

$$\psi(0) = 0 \quad \text{و} \quad \psi(L) = 0 \quad (۲-۳)$$

مسلماً شرط $\psi(0) = 0$ در رابطه (۱-۳) صدق می کند. برای اینکه شرط $\psi(L) = 0$ نیز در آن صدق کند باید ثابت K طوری باشد که داشته باشیم

$$KL = \pi n$$

یا

$$K = \frac{\pi}{L} n \quad (۳-۳)$$

که در آن n می تواند یکی از اعداد صحیح زیر را به خود بگیرد**.

$$n = ۱, ۲, ۳, ۴, \dots \quad (۴-۳)$$

ثابت K در رابطه (۱-۳) عدد موج وابسته به ذره است؛ و با رابطه زیر به طول موج λ (موسوم به طول موج دو بروی وابسته به ذره) مرتبط است

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (۵-۳)$$

r	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	M	E
1	+	+	+	+	$4\mu_0$	$-4\mu_0 B$
2	+	+	+	-	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
3	+	+	-	+	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
4	+	-	+	+	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
5	-	+	+	+	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
6	+	+	-	-	0	0
7	+	-	+	-	0	0
8	+	-	-	+	0	0
9	-	+	+	-	0	0
10	-	+	-	+	0	0
11	-	-	+	+	0	0
12	+	-	-	-	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
13	-	+	-	-	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
14	-	-	+	-	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
15	-	-	-	+	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
16	-	-	-	-	$-4\mu_0$	$4\mu_0 B$

جدول ۲-۳. حالت کوانتومی يك دستگاه ایده آل متشکل از ۴ اسپین $1/2$ که گشتاور مغناطیسی هریک μ_0 است و در میدان مغناطیسی B قرار دارند. هر حالت کوانتومی کل دستگاه را می توان با شاخص r ، یا هم ارز آن بایک مجموعه چهار عددی $\{\sigma_4, \sigma_3, \sigma_2, \sigma_1\}$ نشانه گذاری کرد. به منظور سادگی، نماد $+$ نشانه $+$ و نماد $-$ نشانه $-$ است. $\sigma = -1$ است. گشتاور مغناطیسی کل (در امتداد موازی B) با M و انرژی کل دستگاه با E نشان داده شده است.

* تفسیر فیزیکی تابع موج این است که $|\psi(x)|^2 dx$ احتمال یافتن ذره را در فاصله بین x و $x+dx$ نشان می دهد. ** $n=0$ در بین این اعداد نیست زیرا بودن آن به $\psi=0$ منجر می شود، یعنی موجب از بین رفتن تابع موج (یا ذره) در داخل جعبه می شود. اعداد صحیح منفی برای n به توابع موج متمایزی منجر نمی شود زیرا تغییر علامت در n ، بالنتیجه در K اساساً موجب تغییر علامت ψ در رابطه (۱-۳) می شود و احتمال $|\psi|^2 dx$ را تغییر نمی دهد. بنابراین اعداد صحیح مثبت n تمام توابع موج ممکن به شکل ۱-۳ را به دست می دهند. این موضوع از لحاظ فیزیکی بدین معنی است که فقط قدر مطلق K به اندازه حرکت ذره مربوط می شود زیرا این اندازه حرکت که نتیجه بازتابهای متوالی کاتوره ای ذره روی دیواره هاست، شانس مثبت و منفی بودنش یکسان است.

بنابراین رابطه (۳-۳) معادل است با

$$L = n \frac{\lambda}{\gamma}$$

و اساساً بیانگر این شرط کلاسیک است: امواج ساکن هنگامی به دست می آیند که طول جعبه مساوی مضربی از نصف طول موج باشد.

p اندازه حرکت (تکانه) ذره از طریق رابطه معروف دو بروی با K (یا λ) مربوط است

$$p = \hbar K = \frac{h}{\lambda} \quad (۳-۶)$$

که در آن $\hbar \equiv h/2\pi$ ثابت پلانک است. E انرژی ذره فقط انرژی جنبشی آن است، زیرا انرژی پتانسیل ناشی از نیروهای خارجی وجود ندارد. بنابراین E را می توان به کمک سرعت v یا اندازه حرکت (تکانه) ذره $p = mv$ بیان کرد

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (۳-۷)$$

در این صورت مقادیر ممکن K در رابطه (۳-۳) به مقادیر متناظر با انرژی زیر منجر می شود

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2} \quad (۳-۸)$$

به گونه هم ارزی، می توانیم این مسئله را از نقطه نظری که جنبه ریاضی آن بیشتر است مورد بحث قرار دهیم و در مورد تابع موج ψ از معادله بنیادی شرودینگر شروع کنیم. برای یک ذره آزاد، این معادله در یک بعد عبارت است از

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi$$

شکل تابعی (۳-۱) به شرطی در این معادله صدق می کند که انرژی E با K طبق رابطه (۳-۷) مرتبط باشد. شرط (۳-۲) که ایجاب می کند تابع موج در دو انتهای جعبه صفر شود، مجدداً به رابطه (۳-۳) و در نتیجه به رابطه (۳-۸) درباره انرژی منجر می شود.

بنابراین حالت های کوانتومی ممکن ذره را در داخل جعبه می توان با مقادیر ممکن عدد کوانتومی (۳-۴) مشخص کرد. انرژی های گسسته متناظر با این حالت ها (یعنی، تراز های انرژی مربوط به این ذره) از رابطه (۳-۸) به دست می آید.

رابطه (۳-۸) نشان می دهد که اگر L طول جعبه بزرگ باشد اختلاف انرژی بین دو حالت کوانتومی گسسته متوالی ذره خیلی کوچک است. کمترین انرژی ممکن ذره یعنی انرژی حالت پایه آن مربوط به حالت $n=1$ است. باید توجه کرد که انرژی این حالت پایه صفر نیست*.

(۴) ذره در داخل جعبه سه بعدی

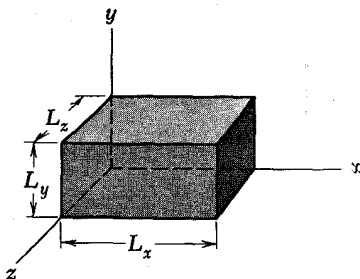
مسئله فوق را می توان بلافاصله برای ذره ای که به آزادی در سه امتداد حرکت می کند تعمیم داد. فرض کنیم که ذره در جعبه ای به شکل مکعب مستطیل به اضلاع L_x ، L_y و L_z قرار دارد و x ، y ، z مختصات مکانی ذره، به فرض در محدوده زیر قرار دارند

$$0 \leq x \leq L_x, \quad 0 \leq y \leq L_y, \quad 0 \leq z \leq L_z$$

جرم ذره m است و در داخل جعبه هیچ گونه نیرویی بر آن وارد نمی شود.

* این نتیجه با اصل عدم قطعیت هایزنبرگ ($\Delta x \Delta p > \hbar$) مطابقت دارد که به موجب آن به ذره مجبوس در جعبه ای به طول L (یعنی $\Delta x \sim L$) باید کمینه اندازه حرکت، در حدود $p \sim \hbar/L$ وابسته باشد. در نتیجه کمترین انرژی ممکن ذره در داخل جعبه یک انرژی جنبشی در حدود $p^2/2m = \hbar^2/2mL^2$ است.

$z = L_z$ نیز صفر شود، ثابتهای K_x ، K_y و K_z باید در شرایط زیر صدق کنند



شکل ۳-۳. جعبه‌ای به شکل مکعب مستطیل به اضلاع L_x و L_y و L_z .

$$K_x = \frac{\pi}{L_x} n_x, \quad K_y = \frac{\pi}{L_y} n_y, \quad K_z = \frac{\pi}{L_z} n_z \quad (۱۳-۳)$$

که در آن هر یک از اعداد n_x ، n_y و n_z می‌توانند یکی از مقادیر صحیح مثبت زیر را به خود بگیرند

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (۱۴-۳)$$

در این صورت یک حالت کوانتومی خاص ذره را می‌توان از روی مقادیری که مجموعه اعداد کوانتومی $\{n_x, n_y, n_z\}$ به خود می‌گیرند مشخص کرد. بنا به روابط (۱۱-۳) و (۱۳-۳) انرژی مربوط به آن مساوی است با

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (۱۵-۳)$$

(۵) گاز کامل متشکل از N ذره در داخل جعبه

دستگاهی متشکل از N ذره را، که جرم هر ذره m است و در داخل جعبه مثال پیش قرار دارند در نظر می‌گیریم. برهم کنش بین ذرات تقریباً قابل اغماض فرض می‌شود، یعنی این ذرات گاز کاملی را تشکیل می‌دهند. در این صورت E انرژی کل این گاز دقیقاً مساوی مجموع انرژیهای ذرات است. یعنی

اینک تابع موج ذره یک موج ساکن سه بعدی را نشان می‌دهد. بنابراین به شکل زیر است

$$\psi = A(\sin K_x x)(\sin K_y y)(\sin K_z z) \quad (۹-۳)$$

که در آن ثابتهای K_x ، K_y و K_z را می‌توان به منزله سه مؤلفه بردار \mathbf{K} ، بردار موج ذره تلقی کرد. در این صورت بنابر رابطه دو بروی اندازه حرکت (تکانه) از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{K} \quad (۱۰-۳)$$

یعنی رابطه بین بزرگی p و بزرگی K (یا طول موج λ) مثل رابطه (۶-۳) است. در این صورت انرژی ذره از رابطه زیر بدست می‌آید

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) \quad (۱۱-۳)$$

به گونه هم ارز، می‌توان بلافاصله تحقیق کرد که ψ در معادله (۹-۳) جواب معادله شرودینگر مستقل از زمان برای ذره‌ای است که در سه امتداد آزاد است

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E \psi$$

به شرط اینکه E و \mathbf{K} طبق رابطه (۱۱-۳) با هم مرتبط باشند.

اینکه ψ باید در انتهای جعبه صفر شود مستلزم شرایط زیر است: ψ در روی سطوح زیر صفر می‌شود

$$\left. \begin{aligned} x=0, \quad y=0, \quad z=0 \\ x=L_x, \quad y=L_y, \quad z=L_z \end{aligned} \right\} \quad (۱۲-۳)$$

رابطه (۹-۳) به ازای $x=0$ ، $y=0$ ، یا $z=0$ صفر می‌شود. برای اینکه به ازای $x=L_x$ ، $y=L_y$ ، یا

حالت میکروسکوپیك يك دستگاه رامی توان به کمک حالت کوانتومی خاص r که دستگاه در آن حالت قرار دارد مشخص کرد.

در توصیف کاملاً دقیق يك دستگاه منزوی متشکل از ذرات باید همهٔ برهم کنشهای بین ذرات دستگاه را به حساب آورد و این توصیف، حالت‌های کوانتومی کاملاً دقیق دستگاه را مشخص می‌کند. در این صورت اگر دستگاه در یکی از این حالت‌های دقیق قرار داشته باشد همواره در آن حالت خواهد ماند. ولی هیچ دستگاهی عملاً هرگز آنقدر کاملاً منزوی نیست که نتواند با محیط اطراف خود ایداً برهم کنش نداشته باشد. به علاوه، تلاش برای رسیدن به آنچنان دقت زیادی که تمام برهم کنشهای بین ذرات را به حساب آورد نه ممکن است و نه سودمند. از این رو، حالت‌های کوانتومی که واقعاً برای توصیف يك دستگاه مورد استفاده قرار می‌گیرند، همواره حالت‌های کوانتومی تقریبی هستند که با احتساب همه خواص دینامیکی مهم ذرات دستگاه و با اغماض از برهم کنشهای کوچک بازمانده مشخص می‌شوند. دستگاهی که در آغاز در یکی از این حالت‌های تقریبی قرار داشته باشد دائماً در آن حالت باقی نمی‌ماند. در اثر برهم کنشهای کوچک بازمانده، دستگاه در طول زمان به سمت حالت‌های کوانتومی دیگری (جز به سمت حالت‌هایی که گذار به آنها مستلزم نقض محدودیتهای قوانین مکانیک کوانتومی است) انتقال می‌یابد.

اتم هیدروژن يك مثال کلاسیك از تعبیرهای بالاست. حالت‌های کوانتومی که معمولاً برای توصیف این اتم مورد استفاده قرار می‌گیرند آنهایی هستند که فقط با احتساب جاذبهٔ کولنی بین هسته و الکترون مشخص می‌شوند. در این صورت برهم کنش بازماندهٔ اتم با میدان الکترومغناطیسی محیط اطراف گذارهای بین این حالت‌ها را موجب می‌شوند و نتیجهٔ آن گسیل یا جذب پرتوهای الکترومغناطیسی است، که در خطوط طیف مشاهده می‌شود.

دستگاه ایده‌آل اسپین‌ها یا گاز کامل منزوی، مثال‌های

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N \quad (۱۶-۳)$$

که در آن ε_i انرژی ذرهٔ i ام است. مثل مسئلهٔ پیش، حالت هر ذره را می‌توان از روی مقادیر سه عدد کوانتومی n_{ix} ، n_{iy} ، n_{iz} مشخص کرد؛ در این صورت انرژی آن ε_i از رابطه‌ای شبیه رابطهٔ (۱۵-۳) به دست می‌آید. بنابراین حالت‌های کوانتومی ممکن برای تمام گاز از روی مقادیری که $3N$ عدد کوانتومی زیر به خود می‌گیرند مشخص می‌شود

$$\{n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}; n_{2x}, n_{2y}, n_{2z}; \dots; n_{Nx}, n_{Ny}, n_{Nz}\}$$

انرژی مربوط به آن از رابطهٔ (۱۶-۳) به دست می‌آید که در آن هر جملهٔ مجموع به شکل رابطهٔ (۱۵-۳) است.

مثال‌های پیش نمونه‌های بارزی از توصیف کوانتومی هستند و برای روشن کردن تفسیرهای عمومی که در آغاز این بخش ذکر شدند به کار می‌آیند. این تذکارها را می‌توان به طریق زیر خلاصه کرد: هر حالت کوانتومی ممکن يك دستگاه رامی توان با مجموعه‌ای از f عدد کوانتومی مشخص کرد. عدد f که تعداد درجات آزادی دستگاه نامیده می‌شود مساوی تعداد مختصات مستقل (با احتساب مختصات اسپین) لازم برای توصیف دستگاه است*. هر يك از حالت‌های کوانتومی دستگاه را می‌توان از روی مقادیر خاصی که تمام این اعداد کوانتومی به خود می‌گیرند مشخص کرد. برای سادگی چنین حالتی را می‌توانیم به کمک شاخصی مانند r نشانه گذاری کنیم و این امر شمارش حالت‌های کوانتومی ممکن را طبق ترتیب مناسبی مانند $\dots, ۱۰, ۲, ۳, r =$ امکان پذیر می‌سازد. در این صورت مسئله توصیف کوانتومی دستگاه با تفصیل بیشتر به کمک بیان زیر حل می‌شود:

* مثلاً، در مورد N ذره بدون اسپین تعداد درجات آزادی $3N = f$ است.

در يك لحظه معلوم در آن قرار دارد، علی الاصول باید امکان دهد که در هر لحظه با استفاده از قوانین مکانیک همه خصوصیات دستگاه را با تفصیل کامل حساب کنیم. لکن، معمولاً شناخت میکروسکوپی با این چنین دقتی از يك دستگاه میکروسکوپی در اختیار نداریم؛ بعلاوه، به دنبال توصیفی با چنین تفصیل فوق العاده‌ای هم نیستیم. بنابراین به اینجاست که دستگاه را به کمک رابطه‌های احتمالاتی مورد بحث قرار دهیم. به جای توجه تنها به دستگاه میکروسکوپی مورد نظر، مجموعه‌ای متشکل از تعداد زیادی از این نوع دستگاهها را در نظر می‌گیریم، که همه آنها واجدهمان شرایطی هستند که در دستگاه مایع می‌کند. در این صورت به کمک احتمالات می‌توانیم نتایج گوناگونی به دست آوریم.

توصیف میکروسکوپی کامل از يك دستگاه با تعداد زیادی از ذرات، حالت میکروسکوپی یا میکرو حالت دستگاه را مشخص می‌کند. چنین توصیفی، چون بنمایی مبتنی بر شناخت کمیتهایی است که مستقیماً اندازه‌گیری می‌شوند، فقط اطلاعات بسیار محدودی درباره ذرات دستگاه به دست می‌دهد. این اطلاعات از نوع زیرند:

(۱) اطلاعات مربوط به پارامترهای خارجی دستگاه پارامترهایی از دستگاه وجود دارند که به طور میکروسکوپی قابل اندازه‌گیری هستند و بر حرکت ذرات دستگاه اثر می‌گذارند. این پارامترها را پارامترهای خارجی دستگاه می‌نامند. مثلاً، دستگاه، ممکن است در يك میدان مغناطیسی خارجی B یا میدان الکتریکی E قرار گیرد. B و E پارامترهای خارجی دستگاه هستند و وجود آنها بر حرکت ذرات دستگاه اثر می‌گذارد. همچنین فرض می‌کنیم که گازی را درجه‌ای به ابعاد L_x ، L_y و L_z قرار دهیم. در این صورت هر يك از مولکولهای گاز باید طوری حرکت کند که در داخل جعبه باقی بماند. بنابراین ابعاد L_x ، L_y و L_z پارامترهای خارجی گاز است.

چون پارامترهای خارجی روی معادلات حرکت ذرات دستگاه اثر می‌گذارند، باید روی ترازهای انرژی این ذرات نیز اثر بگذارند. بنابراین انرژی هر حالت کوانتومی دستگاه

بسیار جالبی را برای ما فراهم آورده‌اند. اگر در چنین دستگاههایی ذرات با همدیگر برهم‌کنش نمی‌داشتند حالت‌های کوانتومی که در مثالهای (۲) و (۵)، در این بخش محاسبه کردیم درست می‌بود و در نتیجه هیچ گونه گذاری صورت نمی‌گرفت. ولی چنین وضعی با واقعیت منطبق نیست. در واقع، احتیاطاً یادآوری کردیم که حتی اگر دستگاه اسپین‌ها یا گاز، کامل باشد بهتر است برهم‌کنش بین ذرات مختلف را به جای کاملاً قابل اغماض تقریباً قابل اغماض منظور کنیم. بدین طریق به علت وجود میدان مغناطیسی ضعیف حاصل از هر يك از گشتاورهای مغناطیسی در مجاورت سایر گشتاورها، در دستگاه اسپین‌ها برهم‌کنشهای کوچک وجود دارند. همچنین به علت نیروهای وارد از يك ذره بر ذرات دیگر، هنگامی که این ذرات به قدر کافی به هم نزدیک می‌شوند (و در نتیجه با هم برخورد می‌کنند) برهم‌کنشهای کوچک در گاز وجود دارد. اگر این برهم‌کنشها را به حساب آوریم حالت‌های کوانتومی که در مثالهای (۲) و (۵) حساب شده‌اند حالت‌های کوانتومی تقریبی می‌شوند. در این صورت نتیجه برهم‌کنشها به صورت گذارهای اتفاقی بین این حالتها ظاهر می‌شود (وقتی که برهم‌کنشها کوچکند و بر چنین گذارهایی وفور کمتری دارند). مثلاً، دستگاهی متشکل از ۴ اسپین را در نظر می‌گیریم که حالت‌های کوانتومی آنها در جدول ۳-۲ فهرست شده‌اند. فرض کنیم که این دستگاه در آغاز در حالت $\{++--\}$ باشد. به علت برهم‌کنشهای کوچک بین اسپین‌ها، يك احتمال غیر صفر وجود دارد که دستگاه لحظه بعد در حالت دیگری مثلاً در حالت $\{++--\}$ ، که دستگاه می‌تواند بدون نقض شرط بقای انرژی پدانشمت تحول یابد قرار گیرد. گفتار ما درباره مشخص کردن حالت يك دستگاه به صورت کوانتومی صورت گرفت، زیرا براتما و مولکولهایی که يك دستگاه را تشکیل می‌دهند قوانین مکانیک کوانتومی حاکم است. معذالک، در بعضی شرایط ممکن است توصیف يك دستگاه با مکانیک کلاسیک آسانتر باشد. سودمندی و اعتبار چنین تقریبی در فصل ششم بررسی خواهد شد.

۳-۲ مجموعه آماری

شناخت دقیق از حالت میکروسکوپی خاصی که دستگاه ذرات

می‌نامند. بنابراین مجموعه آماری که بر طبق اطلاعات موجود روی دستگاه انتخاب می‌شود باید مشتمل بر دستگاههایی باشد که همگی در حالت‌های قابل حصول قرار دارند. همچنانکه قبلاً متذکر شدیم با مشخص شدن حالت ما کروسکوپیك يك دستگاه متشکل از تعداد زیادی از ذرات، معمولاً فقط اطلاعات محدودی از دستگاه به دست می‌آید. اگر دستگاه در حالت ما کروسکوپیك معلومی باشد تعداد حالت‌های کوانتومی قابل حصول معمولاً خیلی زیاد است (زیرا تعداد ذرات در داخل دستگاه خیلی زیاد است). مثلاً، در مورد دستگاه منزوی که انرژی آن بین E و $E + \delta E$ قرار دارد، تمام حالت‌های کوانتومی که انرژی آنها در این فاصله قرار دارند برای دستگاه قابل حصولند.

بحث در مورد يك دستگاه منزوی یعنی دستگاهی که برای مبادله انرژی با هیچ دستگاهی بر هم کنش ندارد، آسانتر است. فرض کنیم که حالت ما کروسکوپیك يك چنین دستگاه منزوی از روی اندازه پارامترهای خارجی آن و فاصله کوچکی که انرژی آن در این فاصله قرار دارد مشخص شود. در این صورت این اطلاعات بترتیب انرژی حالت‌های کوانتومی مختلف دستگاه و انرژی مربوط به زیرمجموعه این حالت‌های کوانتومی را که واقعاً برای دستگاه قابل حصول است معین می‌کند. مطالب اصلی تذکرات پیش را می‌توان با چند دستگاه مشتمل بر تعداد کمی از ذرات به نحو ساده‌تری روشن کرد.

مثال ۱

دستگاهی متشکل از چهار اسپین $1/2$ را (که گشتاور هر يك از آنها μ است) در میدان مغناطیسی B در نظر می‌گیریم. حالت‌های کوانتومی ممکن و ترازهای انرژی مربوط به این دستگاه در جدول ۲-۳ جمع‌آوری شده‌اند.

معمولاً تابعی از پارامترهای خارجی دستگاه است. مثلاً، در مورد يك دستگاه اسپین، جدول ۳-۱ به صراحت نشان می‌دهد که انرژی حالت‌های کوانتومی به مقدار میدان مغناطیسی خارجی B بستگی دارد. همچنین، در مورد ذره واقع در داخل يك جعبه، رابطه (۳-۱۵) به صراحت نشان می‌دهد که به هر حالت کوانتومی مشخص با اعداد کوانتومی n_x, n_y, n_z انرژی تعلق می‌گیرد که به ابعاد جعبه، L_x, L_y, L_z بستگی دارد. بنابراین، اطلاع از تمام این پارامترهای خارجی برای تعیین ترازهای انرژی ضروری است.

(۲) اطلاعات مربوط به تدارك اولیه دستگاه با توجه به قوانین بقا در مکانیک، تدارك اولیه دستگاه موجب محدودیتهای کلی در حرکت آینده ذرات آن می‌شود. مثلاً، فرض کنیم که يك دستگاه منزوی، یعنی دستگاهی را که با هیچ دستگاه دیگری بر هم کنش ندارد بررسی می‌کنیم. در این صورت قوانین مکانیک ایجاب می‌کند که انرژی کل آن (یعنی انرژی جنبشی و پتانسیل کل همه ذرات دستگاه) ثابت بماند. وقتی که دستگاه برای مشاهده تدارك می‌شود باید انرژی کلی داشته باشد که با دقت معینی بتوان تعیین کرد، یعنی انرژی آن در فاصله کوچک بین E و $E + \delta E$ قرار دارد. در این صورت قانون بقای انرژی ایجاب می‌کند که انرژی کل دستگاه همواره بین E و $E + \delta E$ باشد. دستگاه، در نتیجه این محدودیت فقط می‌تواند در حالت‌های کوانتومی مشاهده شود که انرژی آنها در این گستره قرار دارند.*

حالت‌های کوانتومی را که دستگاه بدون نقض هیچ يك از شرایطی که اطلاعات موجود درباره این دستگاه ایجاب می‌کنند، می‌تواند اشغال کند حالت‌های قابل حصول دستگاه

* در بعضی موارد می‌توان سایر محدودیتهای، مانند بقای اندازه حرکت کل را نیز ملحوظ داشت. اگرچه این کار شدنی است، ولی به دلیل زیر معمولاً سودمند نیست؛ در مورد اغلب تجارب آزمایشگاهی، می‌توان تصور کرد که دستگاه مورد نظر در ظرفی محبوس باشد که روی کف آزمایشگاه ثابت و در نتیجه به جرم زیاد زمین متصل است. در این صورت برخورد بین ذرات دستگاه و ظرف سرعت حرکت زمین را، به مقدار قابل اغماضی تغییر می‌دهد؛ هر چند زمین می‌تواند هر مقدار اندازه حرکت جذب کند ولی انرژی دریافت شده آن قابل اغماض است. (این وضع مشابه وضع توپی است که به زمین می‌خورد و می‌جهد.) در بعضی شرایط با وجود اینکه انرژی ثابت می‌ماند برای اندازه حرکت محدودیت وجود ندارد. بنابراین دستگاه را که اگرچه از لحاظ انتقال اندازه حرکت منزوی نیست، می‌توان از لحاظ انتقال انرژی منزوی تلقی کرد.

** هر دستگاهی را که منزوی نباشد می‌توان جزئی از يك دستگاه بزرگتر تلقی کرد که منزوی است.

r	σ_1	σ_2	σ_3	σ_1'	σ_2'	M	M'
1	+	+	+	+	-	$3\mu_0$	0
2	+	+	+	-	+	$3\mu_0$	0
3	+	-	-	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$
4	-	+	-	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$
5	-	-	+	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$

جدول ۳-۳. شمارش سیستماتیک تمام حالت‌های قابل حصول برای A^* که با نماد r نشانه‌گذاری شده‌اند، برای وقتی که انرژی آن در میدان مغناطیسی B مساوی $B = 3\mu_0$ - است. دستگاه A^* متشکل از یک زیر-دستگاه A با سه اسپین $1/2$ به گشتاور مغناطیسی μ_0 و یک زیر-دستگاه A' با دو اسپین $1/2$ به گشتاور مغناطیسی μ_0 است.

ماکروسکوپیکی را بدقت مدون کرد. دریک مجموعه آماری از چنین دستگاه‌هایی، هر دستگاه دریکی از حالت‌های کوانتومی قابل حصول خویش قرار دارد. در این صورت می‌خواهیم احتمال قرار گرفتن دستگاه را دریک حالت معلوم از این حالت‌های قابل حصول پیشگویی کنیم. بویژه پارامترهای ماکروسکوپیکی گوناگون دستگاه (مثلاً گشتاور مغناطیسی کل آن یا فشاری که اعمال می‌کند) مقادیری دارند که به حالت کوانتومی خاص دستگاه بستگی دارند. در این صورت با اطلاع از احتمال یافتن دستگاه در هر حالتی از این حالت‌های قابل حصول، قادر خواهیم بود به سؤال‌های زیر که در فیزیک خیلی سودمندند پاسخ گوئیم: احتمال اینکه پارامتری از دستگاه مقدار مشخصی را داشته باشد چقدر است؟ مقدار میانگین چنین پارامتری چقدر است؟ انحراف معیار آن چقدر است؟

۳-۳ اصول موضوعه آماری

برای پیش‌بینی نظری احتمال‌های گوناگون و مقادیر میانگین، باید با بعضی از اصول موضوعه آماری آشنا شویم. موارد

فرض کنیم که این دستگاه منزوی و انرژی کل آن مساوی با $B = 3\mu_0$ - است. در این صورت دستگاه می‌تواند در یکی از چهار حالت قابل حصول زیر قرار گیرد:

$$\{+++-\}, \{++-+\}$$

$$\{+-++\}, \{-+++\}$$

مثال ۲

یک دستگاه A^* متشکل از دو زیر-دستگاه A و A' را در نظر می‌گیریم که می‌توانند خیلی کم باهمدیگر برهم-کنش داشته باشند و در نتیجه انرژی مبادله کنند. دستگاه A از سه اسپین $1/2$ تشکیل شده است که گشتاور مغناطیسی هر یک از آنها μ_0 است. دستگاه A' متشکل از دو اسپین $1/2$ است که گشتاور مغناطیسی هر یک از آنها $2\mu_0$ است. دستگاه A^* در میدان مغناطیسی B قرار دارد. گشتاور مغناطیسی کل A را در امتداد B با M و گشتاور مغناطیسی A' را در همین امتداد با M' نشان می‌دهیم. برهم‌کنش بین اسپین‌ها تقریباً قابل اغماض فرض می‌شود. در این صورت E^* انرژی کل دستگاه مرکب A^* از رابطه زیر به دست می‌آید

$$E^* = -(M + M')B$$

دستگاه A^* از پنج اسپین تشکیل شده است و بنابراین $2^5 = 32$ حالت کوانتومی قابل حصول دارد. هر یک از این حالت‌ها را می‌توان به وسیله پنج عدد کوانتومی نشانه‌گذاری کرد که سه عدد $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ سمتگیری سه گشتاور مغناطیسی A و دو عدد کوانتومی σ_1' و σ_2' سمتگیری دو گشتاور مغناطیسی A' را مشخص می‌کند. فرض کنیم که E^* انرژی کل دستگاه منزوی A^* مساوی $B = 3\mu_0$ - باشد. در این صورت A^* باید در یکی از این پنج حالت قابل حصول که در جدول ۳-۳ گردآوری شده‌اند و با انرژی کل آن سازگارند قرار گیرد.

اینک می‌توان توصیف آماری سیستماتیک یک دستگاه

زیر نظر بگیریم، انتظار نداریم که تعداد دستگاهها در زیر-مجموعه خاصی از حالت‌های قابل حصول، کمتر ولی در زیرمجموعه دیگری بیشتر باشد*. در واقع، اعمال قوانین مکانیک برای مجموعه‌ای از دستگاههای منزوی بروشنی نشان می‌دهد که اگر دستگاهها در آغاز بین تمام حالت‌های قابل حصولشان به‌طور یکنواخت توزیع شده باشند، همواره در بین این حالتها در توزیع یکنواخت باقی خواهند ماند**. بنا بر این چنین توزیع یکنواختی در طول زمان تغییر نخواهد کرد.

مثال

برای اینکه این موضوع را به شکل ساده‌ای روشن کنیم به مثال (۱) از بخش ۳-۲ برمی‌گردیم. در این صورت یک دستگاه چهار اسپینی منزوی با انرژی کل $B, 2\mu_B$ — را در نظر می‌گیریم. فرض کنیم که این دستگاه در یک لحظه معلوم احتمال یکسان داشته باشد که در هر یک از چهار حالت قابل حصول زیر قرار گیرد

$$\{+++-\}, \{++-+\}$$

$$\{+-++\}, \{-+++\}$$

طبق بحثی که در بالا ارائه شد، در قوانین مکانیک ذاتاً چیزی وجود ندارد که امتیازی برای یکی از این چهار حالت قایل شود. در نتیجه، هیچ دلیلی وجود ندارد برای اینکه دستگاه در یک لحظه دیرتر در یک حالت خاصی، مثلاً در حالت $\{+++-\}$ بیشتر از یکی از سه حالت دیگر قرار گیرد. بنابراین این وضع مستقل از زمان است. در نتیجه دستگاه همواره شانس یکسان دارد تا در یکی از

ساده یک دستگاه منزوی (با پارامترهای خارجی معلوم) را که انرژی آن در فاصله کوچک بین E و $E+\delta E$ قرار دارد در نظر می‌گیریم. دیدیم که این دستگاه می‌تواند در یکی از حالت‌های قابل حصول متعددی قرار بگیرد. یک مجموعه آماری از چنین دستگاه‌هایی را در نظر می‌گیریم؛ در مورد احتمال یافتن دستگاه در یکی از این حالت‌های قابل حصول چه می‌توانیم بگوییم؟

برای روشن کردن این مسئله از بعضی استدلال‌های فیزیکی ساده، شبیه آنکه در بخش‌های ۱-۱ و ۱-۲ به کار رفته‌اند استفاده می‌کنیم. در آنجا مثال یک گاز کامل را در نظر گرفتیم و توزیع مولکول‌ها را در داخل یک جعبه در مواضع مختلف ممکن در فضا بررسی کردیم. اینک به نحو مشابهی توجه خود را به توزیع دستگاهها در یک مجموعه، در بین حالت‌های قابل حصول معطوف می‌کنیم. بحث ما سریعاً به تدوین اصول کلی منجر خواهد شد که پایه‌های یک نظریه آماری را تشکیل می‌دهند.

ابتدا مورد ساده‌ای را بررسی می‌کنیم که در آن، شانس قرار گرفتن دستگاه مورد نظر در یک لحظه معلوم در هر یک از حالت‌های قابل حصول، یکسان است. به عبارت دیگر، موردی را در نظر می‌گیریم که در آن دستگاه‌های مجموعه آماری، در یک لحظه معلوم در بین حالت‌های قابل حصول آن به‌طور یکنواخت توزیع شده‌اند. سپس چه اتفاقی می‌افتد؟ یک دستگاه همیشه در یک حالت معین باقی نمی‌ماند؛ همچنانکه در پایان بخش ۳-۱ دیدیم، دستگاه مدام در بین حالت‌های مختلفی که برای آن قابل حصول است در گذار خواهد بود. پس این وضع یک وضع دینامیکی است. ولی هیچ خصلت ذاتی در قوانین مکانیک وجود ندارد که موجب مزیت یکی از حالت‌های قابل حصول نسبت به حالت‌های دیگر باشد. در نتیجه اگر مجموعه دستگاهها رامدتی

* این بحث اساساً تعمیم بحثی است که در بخش ۱-۱ برای یک گاز کامل به کار بردیم. در آغاز وقتی که مولکول‌های گاز در سراسر جعبه به‌طور یکنواخت توزیع شده‌اند انتظار نمی‌رود که مولکول‌ها در قسمتی از جعبه بیشتر جمع شوند زیرا در قوانین مکانیک چیزی وجود ندارد که قسمتی از جعبه را به قسمت دیگر آن مرجح بدارد.

** در حقیقت این بیان نتیجه‌ای از «قضیه لیوویل (Liouville)» است. اثبات این قضیه که مستلزم آگاهی عمیق از مکانیک پیشرفته است از سطح این کتاب فراتر می‌رود. این اثبات را می‌توان در فصل سوم ونهم کتاب

R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, (Oxford University Press, Oxford, 1938).

پیدا کرد.

چهار حالت قابل حصول قرار گیرد.

استدلال فوق برای مجموعه‌ای از دستگاههای منزوی به نتیجه زیر منتهی می‌شود: اگر دستگاههای چنین مجموعه‌ای در بین حالت‌های قابل حصول خود به طور یکنواخت توزیع شده باشند، این مجموعه، مستقل از زمان است. به کمک احتمالات، این نتیجه را می‌توان به صورت زیر بیان کرد: هرگاه يك دستگاه منزوی برای قرار گرفتن در هر يك از حالت‌های قابل حصول خود احتمال مساوی داشته باشد، در این صورت احتمال یافتن دستگاه در هر يك از حالت‌های آن مستقل از زمان است.

بنا به تعریف، يك دستگاه منزوی هنگامی در حال تعادل است که احتمال یافتن دستگاه در هر يك از حالت‌های قابل حصول آن مستقل از زمان باشد. در این صورت مقدار میانگین هر پارامتر ماکروسکوپیك قابل اندازه‌گیری دستگاه نیز مسلماً مستقل از زمان است*. بنابراین تعریف، نتیجه بخش پیش را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

اگر تمام حالت‌های قابل حصول يك دستگاه منزوی متساوی‌الاحتمال باشند، این دستگاه در حال تعادل است

(۱۷-۳)

اینک مورد عمومی را بررسی می‌کنیم که در آن دستگاه منزوی مورد نظر، در لحظه اولیه در زیر مجموعه‌ای از حالت‌های

قابل حصول فرض می‌شود. در این صورت، چنین مجموعه آماری از دستگاهها در این لحظه، مشتمل بر تعداد زیادی از دستگاهها در يك زیرمجموعه از حالت‌های قابل حصول خواهد بود و هیچ دستگاهی در سایر حالت‌های قابل حصول وجود نخواهد داشت. بعداً چه اتفاق می‌افتد؟ قبلاً یادآوری کردیم که، هیچ چیز ذاتی در قوانین مکانیک وجود ندارد که حالت قابل حصول خاصی را نسبت به سایر حالتها مرجع بدارد. همچنین بنا بر تعریف، حالت‌های قابل حصول حالت‌هایی هستند که قوانین مکانیک هیچ گونه محدودیتی برای آنها قایل نیست. بنابراین بسیار نامحتمل است که دستگاهی از مجموعه، زمان نامعینی، در زیرمجموعه‌ای از حالتها که در آغاز در آن قرار داشت باقی بماند و از سایر حالتها که به همان اندازه قابل حصولند اجتناب کند**. در واقع، به علت برهم کنشهای کوچک بین ذرات دستگاه، دستگاه بین حالت‌های قابل حصول مختلف خود مدام در گذار خواهد بود. در نتیجه دستگاه نهایتاً از همه حالت‌های قابل حصول خود گذار خواهد کرد. نتیجه این گذارها شبیه چیزی است که هنگام بر زدن يك «دسته ورق» به دست می‌آید. اگر دسته ورق را مدت زیادی بر بزیم و رقها طوری مخلوط می‌شوند که برای هر توزیع اولیه دسته ورق، تمام ورقها برای اشغال يك موضع دلخواه شانس مساوی دارند. همچنین در مورد مجموعه‌ای از دستگاهها انتظار می‌رود که پس از يك مدت طولانی همه دستگاهها در بین تمام حالت‌های قابل حصول به طور یکنواخت (یعنی، به صورت کاتوره‌ای) توزیع شوند***. وقتی که این وضع برقرار شد، طبق نتیجه

* در واقع، برای تأیید تجربی تعادل يك دستگاه تحقیق می‌کنند که مقادیر میانگین همه پارامترهای ماکروسکوپیك قابل مشاهده مستقل از زمانند. در این صورت نتیجه می‌گیرند که احتمال یافتن دستگاه در یکی از حالت‌های آن مستقل از زمان است، یعنی دستگاه در حال تعادل است.

** این بحث بر حسب حالت‌های کوانتومی و گذارهای بین آنها اساساً تعمیم بحثهایی است که در بخش ۱-۲ در مورد گاز کامل به کار بردیم. وقتی که تمام مولکولهای گاز در نیمه چپ جعبه قرار دارند چنین وضعی بسیار کم احتمال است و مولکولها بسرعت در سراسر جعبه توزیع می‌شوند.

*** این نتیجه را، با چند فرض مرتبط به توصیف آماری، می‌توان از قوانین مکانیک بیرون کشید و این نتیجه چیزی است که به آن «قضیه H» می‌گویند. اثبات ساده این قضیه و همچنین منابع دیگر را می‌توان در پیوست شماره ۱۲ از کتاب

Fundamentals of Statistical and Thermal Physics (McGraw-Hill Book Company, New York, 1965).

تألیف F. Reif پیدا کرد.

(۳-۱۷) توزیع یکنواخت باقی می ماند. از این رو توزیع نهایی مربوط به یک تعادل مستقل از زمان است. نتیجه بحث فوق را می توان این چنین خلاصه کرد:

$$\{+++-\}, \{++-+\}$$

$$\{+-++\}, \{-+++\}$$

نتایج (۳-۱۷) و (۳-۱۸) را به عنوان اصول بنیادی نظریه آماری می پذیریم. هم بیان (۳-۱۷) و هم بیان (۳-۱۸) را واقعاً می شود به کمک قوانین مکانیک اثبات کرد، (۳-۱۷) را دقیقاً و (۳-۱۸) را به کمک چند فرض اضافی. حکم (۳-۱۸) از اهمیت خاصی برخوردار است زیرا بویژه، به حکم زیر منجر می شود:

اگر یک دستگاه در حال تعادل باشد، همه حالت های قابل حصول آن متساوی الاحتمالند. (۳-۱۹)

این نتیجه عکس نتیجه (۳-۱۷) است. اعتبار حکم (۳-۱۹) پیامد فوری حکم (۳-۱۸) است. در واقع اگر نتیجه (۳-۱۹) غلط باشد، نتیجه (۳-۱۸) با نتیجه (۳-۱۹) تناقض نشان می دهد.

ساده ترین وضع آماری بوضوح وضعی است مستقل از زمان، یعنی وضع یک دستگاه منزوی در حال تعادل. در این صورت، نتیجه (۳-۱۹) اطلاعات دقیقی درباره احتمال یافتن دستگاه در هر یک از حالت های قابل حصول خود به دست می دهد. بنا بر این، نتیجه (۳-۱۹) یک اصل بنیادی است که می توانیم تمام نظریه دستگاه های ماکروسکوپی در حال تعادل را بر روی آن بنا گذاریم. این اصل بنیادی مکانیک آماری را گاهی اصل ازیچس پذیرفته شده تساوی احتمالات می نامند. باید توجه کرد که این اصل بسیار ساده است. در واقع، این اصل کاملاً شبیه اصل ساده ای است که در بحث مربوط به بازی شروخط به کار بردیم و آن متساوی الاحتمال بودن شروخط است. مسلماً صحت اصل (۳-۱۹) فقط در مواججه با پیشگویی هایی که با مشاهدات تجربی امکان پذیرند مدلل می شود. در واقع، محاسبات زیادی که بر اساس این اصل انجام شده اند به نتایجی رسیده اند که با تجربه بخوبی مطابقت دارند، بنابراین اعتبار این اصل را می توان با اطمینان زیاد پذیرفت.

اگر تمام حالت های قابل حصول یک دستگاه منزوی در یک لحظه معلوم متساوی الاحتمال نباشند، این دستگاه در حال تعادل نیست. در این صورت دستگاه در طول زمان تحول می یابد تا به وضع تعادلی برسد که تمام حالت های قابل حصول آن متساوی الاحتمال شوند. (۳-۱۸)

باید توجه کرد که این نتیجه، شبیه حکم (۱-۷) از فصل اول است. این بیان برای گرایش یک دستگاه منزوی به نزدیک شدن آن به کاتوره ای ترین وضع خود بیان دقیق تر و عمومی تری است.

مثال

برای روشن ساختن نتایج فوق می توانیم از دستگاه منزوی چهار اسپین استفاده کنیم. فرض می کنیم که در آغاز، دستگاه در حالت $\{+++-\}$ قرار دارد. در این صورت انرژی کل دستگاه $B \cdot 2\mu$ است و در این مقدار ثابت می ماند. مع ذلک سه حالت دیگر $\{++-+\}$ ، $\{+-++\}$ و $\{-+++\}$ نیز که همان انرژی را دارند، به همان اندازه برای دستگاه قابل حصولند. در واقع، به علت برهم کنش های کوچک بین گشتاورهای مغناطیسی، فرایندهایی به ظهور می رسند که در این فرایندها یکی از گشتاورها از سوی «بالا» به سوی «پایین» حرکت می کند در حالی که گشتاور دیگر در سوی مخالف (بدیهی است که انرژی کل ثابت می ماند). بدین طریق دستگاه از یک حالت قابل حصول به حالت قابل حصول دیگر می گذرد. پس از تکرار تعداد زیادی از این نوع گذارها، دستگاه نهایتاً با احتمال یکسان یکی از چهار حالت قابل حصول زیر را پیدا می کند

مسئله در حال تعادل نیست زیرا حجم آن تغییر می کند. ولی چون $\tau_r \gg \tau_e$ است، مولکولها در هر لحظه وقت کافی دارند که در سراسر حجم قابل حصول در همان لحظه توزیع یکنواختی را برقرار کنند. اگر پیستون را در یک لحظه متوقف می کردیم وضعیت گاز قطعاً تغییر نمی کرد. عملاً گاز را می توان در هر لحظه به حال تعادل منظور کرد.

برای روشن کردن حالت دیگر که در آن $\tau_r \ll \tau_e$ است، قطعه آهنی را که به کندی اکسید می شود در نظر می گیریم. بعد از صد سال آهن کاملاً به اکسید آهن تبدیل می شود. حالت آهن قطعاً یک حالت تعادل نیست. بلکه اگر مثلاً با دور کردن تمام اکسیژن اطراف از هر گونه ننگ زدگی آن جلوگیری کنیم، در یک مدت τ_r مربوط به تجربه مثلاً ۲ روز وضع قطعاً تغییر نمی کند. در این صورت آهن در حال تعادل کامل است. بدین طریق عملاً قطعه آهن را باز هم می توان به صورت تعادل تلقی کرد.

بنابراین فقط در حالت بینابین که در آن $\tau_r \sim \tau_e$ است (یعنی وقتی که مدت انجام آزمایش با زمان واهلش قابل مقایسه است) تحول دستگاه بر حسب زمان واقعاً اهمیت پیدا می کند. در این صورت مسئله مشکلتر است و نمی توان آن را به بحث تعادل یا نزدیک به تعادل تحویل کرد.

۴-۳ محاسبه نهایی احتمالات

اصل بنیادی (۱۹-۳) مربوط به تساوی احتمالات، محاسبه آماری همه خواص مستقل از زمان یک دستگاه در حال تعادل را امکان پذیر می سازد. این محاسبات اصولاً بسیار ساده اند. از این رو دستگاه منزوی در حال تعادلی را در نظر می گیریم و تعداد کل حالت های قابل حصول آن را با Ω نشان می دهیم. بنا به اصلی که پذیرفتیم، احتمال یافتن دستگاه در هر یک از حالت های قابل حصول یکسان است و بنابراین مساوی $1/\Omega$ است. (احتمال یافتن دستگاه در حالتی که قابل حصول نیست، مسلماً مساوی صفر است). اینک فرض کنیم که پارامتر r دستگاه، مورد نظر ما باشد؛ مثلاً، r ممکن است گشتاور مغناطیسی دستگاه یا فشار آن باشد. وقتی که دستگاه در حالت خاصی قرار دارد پارامتر r مقدار کاملاً معینی را به خود می گیرد. مقادیر مختلف ممکن r را شماره گذاری

هنگامی که توجه خود را به یک وضع آماری معطوف می کنیم که در طول زمان تغییر می کند، یعنی دستگاهی که به حال تعادل نیست، مسئله نظری پیچیده تر می شود. در این مورد، تنها نتیجه عمومی که در اختیار داریم نتیجه (۳-۱۸) است. این اصل جهتی را مشخص می کند که دستگاه در آن جهت مسایل است تغییر کند (یعنی جهتی را که دستگاه در بین همه حالت های قابل حصول در آن جهت، به وضع تعادل مربوط به توزیع آماری یکنواخت می رسد). مع ذلک، این اصل درباره زمانی که واقعاً لازم است تا دستگاه به وضع تعادل نهایی برسد، هیچ گونه اطلاعی به دست نمی دهد (این زمان را زمان واهلش می نامند). این زمان، بسته به طبیعت خاص برهم کنش های بین ذرات دستگاه و برآیند فراوانی که گذارهای بین حالت های مختلف قابل حصول دستگاه بر اساس آن روی می دهند، ممکن است از یک میلیونیم ثانیه کوتاه تر و یا از یک قرن طولانی تر باشد. در این صورت توصیف کمی یک وضع نامتعادل ممکن است فوق العاده مشکل شود زیرا این امر مستلزم تحلیل تفصیلی تغییر احتمال یافتن یک دستگاه در هر یک از حالت های خود بر حسب زمان است. بالعکس، مسئله دستگاه در حال تعادل، اساساً مستلزم استفاده از اصل ساده (۳-۱۹) از پیش پذیرفته شده تساوی احتمالات است.

تذکره درباره کاربرد نتایج فوق

بجاست یادآوری کنیم که مفهوم صحیح تعادل در عمل، یک مفهوم نسبی است. این موضوع همواره واجد اهمیت است که زمان واهلش τ_r (زمان مشخص لازم برای اینکه دستگاهی که در آغاز در حال تعادل نیست به حال تعادل برسد) را با τ_e زمان انجام آزمایشی که در بحث وارد می شود مقایسه کنیم.

مثلاً، تصور کنیم که هنگامی که پیستون شکل ۳-۴ ناگهان به سمت راست بیرون کشیده شود تقریباً 10^{-3} ثانیه لازم باشد برای اینکه تعادل حاصل شود، یعنی گاز در سراسر حجم جعبه به طور یکنواخت توزیع شود. در اینجا $10^{-3} \sim \tau_r$ ثانیه است. اینک فرض کنیم که بجای آزمایش فوق پیستون را با آرامی به سمت راست (شکل ۳-۵) در مدت $100 = \tau_e$ ثانیه جا به جا کنیم. در تمام این مدت گاز

می‌کنیم* و آنها را با y_1, y_2, \dots, y_n نشان می‌دهیم. در این صورت در بین Ω حالت که برای دستگاه قابل حصولند تعداد Ω_i حالت وجود دارند که به ازای آنها پارامتر، مقدار خاص y_i را به خود می‌گیرد. در این صورت P_i احتمال اینکه پارامتر، مقدار y_i را به خود بگیرد صرفاً مساوی این احتمالی است که دستگاه در بین Ω_i حالت که با این مقدار y_i مشخص می‌شوند قرار گیرد. در نتیجه، با جمع بستن $1/\Omega$ (احتمال یافتن دستگاه در یکی از حالت‌های قابل حصول خود) روی تمام Ω_i حالت که در آن y مقدار y_i را به خود می‌گیرد، P_i به دست می‌آید، یعنی P_i اساساً Ω_i مرتبه بزرگتر از $1/\Omega$ ، یعنی احتمال یافتن دستگاه در هر یک از حالت‌های قابل حصول خود است. بنابراین داریم**

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega} \quad (۲۰-۳)$$

در این صورت، مقدار میانگین پارامتر y ، بنا به تعریف، از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\bar{y} \equiv \sum_{i=1}^n P_i y_i = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^n \Omega_i y_i \quad (۲۱-۳)$$

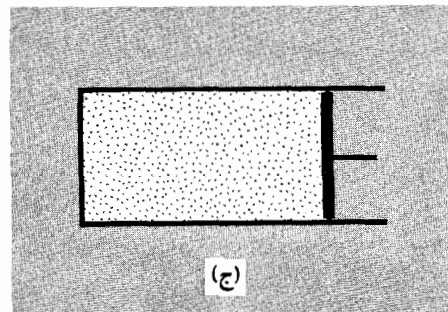
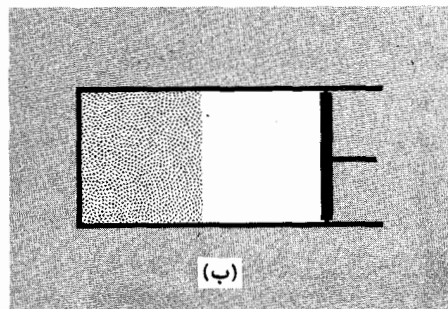
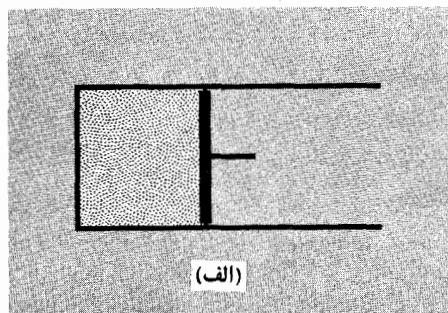
که در آن جمع روی تمام مقادیر ممکن y انجام می‌شود. پراکندگی y را نیز می‌توان به همین نحو محاسبه کرد. بدین طریق تمام محاسبات آماری اساساً به همان اندازه محاسباتی که در مسئله بازی شیر یا خط وارد می‌شوند ساده‌اند.

مثال (۱)

مجدداً دستگاه چهار اسپین را که زیر حالت‌های آن در جدول

* اگر مقادیر ممکن پارامترها به جای گسسته بودن پیوسته باشند می‌توانیم کماتان از روش بخش ۲-۶ پیروی کنیم و حوزه‌های ممکن مقادیر y را به فواصلی به پهنای ثابت δy تقسیم کنیم، چون این فواصل را می‌توان شمرد و با شاخص i نمادگذاری کرد در این صورت می‌توانیم مقداری از این پارامتر را که در فاصله i ام قرار دارد با y_i نشان دهیم. از این رو به مسئله مقادیر گسسته و قابل شمارش y تبدیل می‌شود.

** رابطه (۲۰-۳) رابطه ساده‌ای است، زیرا اصل بنیادی ما تمام حالت‌های قابل حصول را متساوی‌الاحتمال می‌انگارد. بنابراین در مجموعه‌ای از \mathcal{N} دستگاه، \mathcal{N}_i تعداد دستگاه‌هایی که برای آنها $y = y_i$ است صرفاً متناسب است با Ω_i حالت قابل حصول یک دستگاه، که برای آنها $y = y_i$ است. در نتیجه $P_i \equiv \mathcal{N}_i / \mathcal{N} = \Omega_i / \Omega$.



شکل ۳-۴. انبساط ناگهانی گاز. (الف) وضع اولیه. (ب) وضع گاز درست پس از جا بجایی پیستون. (ج) وضع نهایی.

۲-۳ گرد آمده اند در نظر می گیریم و فرض می کنیم که انرژی کل این دستگاه مساوی $B \mu_0 - 2$ باشد. اگر دستگاه به حال تعادل باشد، چهار حالت زیر

$$\{+++-\}, \{++-+\}$$

$$\{+-++\}, \{-+++ \}$$

متساوی الاحتمالند. توجه خود را به یکی از این چهار اسپین، مثلاً به اولی، معطوف می سازیم. P_+ احتمال اینکه گشتاور مغناطیسی آن روبه بالا باشد چقدر است؟ چون اسپین سه حالت از چهار حالت قابل حصول متساوی الاحتمال را به خود می گیرد، این احتمال به طور ساده مساوی است با

$$P_+ = \frac{3}{4}$$

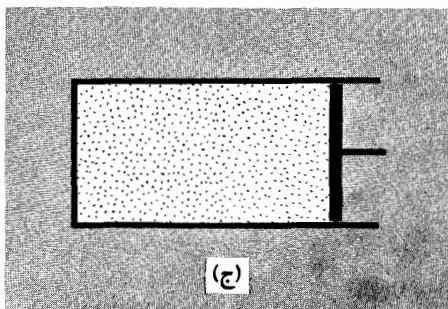
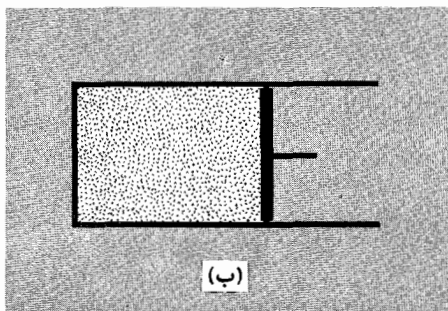
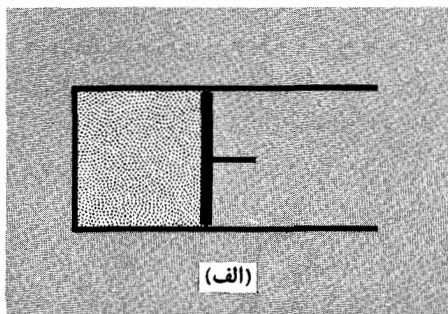
گشتاور مغناطیسی میانگین این اسپین در جهت میدان مغناطیسی خارجی B چقدر است؟ چون این گشتاور در هر يك از سه حالت قابل حصول مساوی μ_0 و در یکی از حالت های قابل حصول $-\mu_0$ است مقدار میانگین آن مساوی است با

$$M = \frac{3\mu_0 + (-\mu_0)}{4} = \frac{1}{2}\mu_0$$

ضمناً باید توجه کرد که يك اسپین معلوم از این دستگاه برای اینکه روبه بالا یا روبه پایین باشد شانس مساوی ندارد، یعنی دو حالت ممکن متساوی الاحتمال نیست. این نتیجه، مسلماً با اصل بنیادی آماری ما متناقض نیست، زیرا چنین اسپین منفردی منزوی نیست بلکه جزئی از يك دستگاه بزرگتر است و در آنجا آزاد است با سایر اسپین ها برهم کنش داشته باشد و انرژی مبادله کند.

مثال (۲)

دستگاه اسپین های مورد بحث در جدول ۳-۳ را در نظر می گیریم. انرژی کل این دستگاه $B \mu_0 - 3$ و دستگاه



شکل ۳-۵. انبساط بسیار کند (ایستوار) گاز. (الف) وضع اولیه. (ب) وضع بینابین. (ج) وضع نهایی.

در حال تعادل است. در این صورت دستگاه پنج حالت قابل حصول متساوی الاحتمال دارد. مثلاً، زیر دستگاه A متشکل از ۳ اسپین را در نظر می گیریم و گشتاور مغناطیسی آن را در امتداد B با M نشان می دهیم. می بینیم که M می تواند دو مقدار ممکن $3\mu_0$ یا $-\mu_0$ را به خود بگیرد احتمال $P(M)$ را برای اینکه M بتواند یکی از این دو مقدار را به خود بگیرد می توان مستقیماً روی جدول قرائت کرد. بدین طریق

$$P(3\mu_0) = \frac{2}{5}$$

و

$$P(-\mu_0) = \frac{3}{5}$$

در این صورت مقدار میانگین M از رابطه زیر به دست می آید

$$M = \frac{(2)(3\mu_0) + (3)(-\mu_0)}{5} = \frac{3}{5}\mu_0$$

مثالهای پیش فوق العاده ساده اند زیرا دستگاههای مشتمل بر تعداد کمی از ذرات مورد بررسی قرار می گیرند. مع ذلک، این مثالها روشهای عمومی را که برای محاسبه احتمالات و مقادیر میانگین یک دستگاه در حال تعادل، با هر نوع پیچیدگی، به کار می روند بخوبی نشان می دهند. تنها تفاوتی که وجود دارد صرفاً در این است که شماره گذاری حالتها قابل حصول که با مقدار خاص یک پارامتر مشخص می شود در مورد یک دستگاه ماکروسکوپی مرکب از تعداد زیادی از ذرات، کار مشکلتری است. بدین طریق عملیات مربوط به شماره گذاری به همان نسبت پیچیده تر است.

۳-۵ تعداد حالتها قابل حصول برای یک دستگاه ماکروسکوپی

چهار بخش پیش همه مفاهیم بنیادی لازم را، که برای نظریه

آماري کمی دستگاههای ماکروسکوپی در حال تعادل و برای بحث کیفی درباره نزدیک شدن به تعادل ضرورت دارند در بر می گیرد. از بقیه این فصل بدین منظور استفاده می کنیم که با معانی این مفاهیم آشنا شویم و نشان دهیم این مفاهیم چه توصیف دقیقی از بعضی از تصورات کیفی که در فصل اول وارد شده اند به دست می دهند. این مقدمات ما را برای تکمیل سیستماتیک این مفاهیم در دنباله کتاب آماده خواهد ساخت.

همچنانکه دیدیم، خواص یک دستگاه در حال تعادل را می توان با شمارش تعداد حالتها قابل حصول دستگاه در شرایط مختلف محاسبه کرد. اگرچه این مسئله شماره گذاری ممکن است مشکل باشد، ولی معمولاً می توان در عمل از آن احتراز جست. همچنانکه در فیزیک اگر به جای محاسبه کور کمی بصیرت به کار بریم آسانتر پیش می رویم. بسویژه، آنچه که در این مورد مهم است شناختن بعضی خصوصیات عمومی تعداد حالتها قابل حصول دستگاهی است که از تعداد زیادی از ذرات تشکیل شده است. برای فهم کیفی این خصوصیات و بعضی نتایج تقریبی، استدلالهای کلی کفایت می کنند.

یک دستگاه ماکروسکوپی را با پارامترهای خارجی معلوم و در نتیجه با ترازهای انرژی معلوم در نظر می گیریم. انرژی کل دستگاه را با E نشان می دهیم. برای آسان کردن شمارش حالتها، با تقسیم مقیاس انرژی به فواصل کوچک مساوی به مقدار ثابت δE ، این حالتها را دسته بندی می کنیم. δE در مقیاس ماکروسکوپی کوچک فرض می شود (یعنی، در مقابل انرژی کل دستگاه خیلی کوچک و در مقابل دقت هرگونه اندازه گیری ماکروسکوپی آن کوچک است). از طرف دیگر، δE در مقیاس میکروسکوپی خیلی بزرگ فرض می شود (یعنی از انرژی یک ذره تنهای دستگاه و در نتیجه از فاصله بین دو تراز انرژی مجاور دستگاه خیلی بزرگتر است). بدین طریق فاصله δE تعداد خیلی زیاد از حالتها کوانتومی ممکن دستگاه را در بر می گیرد. اینک با اصطلاح زیر آشنا می شویم

$$\Omega(E) \equiv E + \delta E \quad \text{و} \quad \Omega(E) \text{ تعداد حالتها با انرژی در فاصله بین } E \text{ و } E + \delta E$$

(۳-۲۲)

تعداد حالتها $\Omega(E)$ به مقدار δE جزء فاصله انتخاب

مثال (۱) يك ذره تنها درجبهه يك بعدی

يك ذره تنها به جرم m را در نظری می گیریم که آزادانه در داخل جبهه يك بعدی به طول L حرکت می کند. در این صورت ترازهای انرژی ممکن در این دستگاه طبق رابطه (۱۸-۳) عبارتند از

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \quad (۲۶-۳)$$

که در آن $n = 1, 2, 3, \dots$ است. اگر اندازه L بزرگ باشد ضریب n^2 خیلی کوچک است. در این صورت عدد کوانتومی n برای انرژیهایی که در موارد عادی با آن برخورد می کنیم خیلی بزرگ است. بنا به رابطه (۲۶-۳) مقدار n برای انرژی معلوم E از رابطه زیر به دست می آید

$$n = \frac{L}{\pi \hbar} (\sqrt{2mE}) \quad (۲۷-۳)$$

چون حالت های کوانتومی متوالی به مقداری n مربوطند که اختلافشان يك واحد است، تعداد کل حالت های کوانتومی $\Phi(E)$ که انرژی کمتر از E ، یا عدد کوانتومی کمتر از n دارند، مساوی $n/1 = n$ است. از این رو

$$\Phi(E) = n = \frac{L}{\pi \hbar} (\sqrt{2mE}) \quad (۲۸-۳)$$

شده بستگی دارد. چون δE از لحاظ ماکروسکوپیکی خیلی کوچک است، $\Omega(E)$ باید صرفاً با δE متناسب باشد، یعنی می توانیم بنویسیم*

$$\Omega(E) = \rho(E) \delta E \quad (۲۳-۳)$$

که در آن $\rho(E)$ مستقل از مقدار δE است. [کمیت $\rho(E)$ را چگالی حالت ها می نامند زیرا مساوی تعداد حالت ها به ازای گستره واحد انرژی در انرژی داده E است.]. چون فاصله δE مشتمل بر تعداد زیادی از حالت ها است، هنگام گذر از يك فاصله انرژی به فاصله مجاور $\Omega(E)$ خیلی کم تغییر می کند. در نتیجه $\Omega(E)$ را می توان به عنوان تابع پیوسته ای از انرژی E تلقی کرد. بویژه، تغییر $\Omega(E)$ را بر حسب انرژی E در يك دستگاه میکروسکوپیکی مورد توجه قرار خواهیم داد. ضمناً، باید توجه کرد که اگر کمیت زیر معلوم باشد می توان $\Omega(E)$ را به دست آورد

$$\Phi(E) \equiv E \text{ کمتر از } \Omega(E) \quad (۲۴-۳)$$

در این صورت تعداد حالت های $\Omega(E)$ که انرژی آنها بین E و $E + \delta E$ است از رابطه زیر به دست می آید

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E \quad (۲۵-۳)$$

قبل از بحث در خواص عمومی $\Omega(E)$ در مورد يك دستگاه ماکروسکوپیکی، آموزنده خواهد بود که نشان دهیم چگونه تعداد حالت های $\Omega(E)$ را در بعضی از دستگاه های بسیار ساده که فقط از يك ذره تشکیل شده است می توان شمرد.

* این وضع شبیه وضعی است که در بخش ۲-۶ هنگام بحث در توزیع پیوسته احتمالات با آن برخورد کردیم. تعداد حالت ها $\Omega(E)$ ، وقتی که δE به سمت صفر میل می کند باید صفر شود و باید بر حسب توان های δE به صورت سری تیلور قابل بسط باشد. وقتی که δE به قدر کافی کوچک است، سری به صورت (۲۳-۳) خلاصه می شود زیرا جملات مرتبه بالاتر قابل اغماضند.

** مثلاً، اگر $L = 1 \text{ cm}$ و جرم يك مولکول ازت که از رابطه (۲۹-۱) به دست می آید $m \sim 5 \times 10^{-23} \text{ gr}$ باشد، این ضریب در حدود 10^{-32} erg است. ولی طبق رابطه (۲۸-۱) انرژی میانگین چنین مولکولی در دمای متعارفی در حدود 10^{-14} erg است. در نتیجه رابطه (۲۷-۳) برای n مقداری نوعاً در حدود 10^9 به دست می دهد.

در این صورت رابطه (۳-۲۵) به نتیجه زیر منجر می شود*

$$\Omega(E) = \frac{L}{2\pi\hbar} (2m)^{1/2} E^{-1/2} \delta E \quad (3-29)$$



شکل ۳-۶. نقاط واقع بر روی خط تغییرات ممکن مقادیر $n = 1, 2, 3, \dots$ ، عدد کوانتومی هستند که حالت یک ذره را در یک بعد نشان می دهند. مقادیر n مربوط به مقادیر E و $E + \delta E$ از انرژی با خطوط قایم نشان داده شده اند. ناحیه خاکستری روشن مشتمل بر همه مقادیر n است که به ازای آنها انرژی ذره کمتر از E است. ناحیه خاکستری پررنگ مشتمل بر تمام مقادیر n است که به ازای آنها انرژی بین E و $E + \delta E$ است.

مثال (۲) یک ذره تنها در داخل جعبه سه بعدی

یک ذره تنها، به جرم m را در نظر می گیریم که آزادانه در داخل یک جعبه سه بعدی حرکت می کند. برای ساده کردن مسئله جعبه را مکعبی به ضلع L فرض می کنیم. ترازهای انرژی ممکن این دستگاه از رابطه (۳-۱۵) به ازای $L_x = L_y = L_z = L$ به دست می آید، یعنی

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3-30)$$

که در آن $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ است. در فضای اعداد که با سه محور متعامد n_x, n_y, n_z تعریف

می شود، مقادیر ممکن این سه عدد کوانتومی یک شبکه مکعبی به گام واحد را، مطابق شکل ۳-۷ مشخص می کنند. این اعداد کوانتومی مانند مثال پیش، معمولاً برای یک مولکول در یک جعبه ما کروسکوپیکی خیلی بزرگند از رابطه (۳-۳۰) نتیجه می شود

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left(\frac{L}{\pi\hbar} \right)^2 (2mE) \equiv R^2$$

برای یک مقدار معلوم E ، مقادیر n_x, n_y, n_z که در این معادله صدق می کنند روی کره ای به شعاع R در شکل ۳-۷ قرار دارند. در اینجا

$$R = \frac{L}{\pi\hbar} (2mE)^{1/2}$$

در این صورت تعداد حالت های $\Phi(E)$ که انرژی آنها کمتر از E است مساوی تعداد مکعب های واحد است با مقادیر مثبت n_x, n_y, n_z در داخل این کره، یعنی فقط مساوی حجم یک هشتم کره به شعاع R است.

$$\begin{aligned} \Phi(E) &= \frac{1}{6} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) \\ &= \frac{\pi}{6} \left(\frac{L}{\pi\hbar} \right)^3 (2mE)^{3/2} \end{aligned} \quad (3-31)$$

در این صورت بنا به رابطه (۳-۲۵) تعداد حالت های که انرژی آنها بین E و $E + \delta E$ قرار دارند عبارتند از

$$\Omega(E) = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \delta E \quad (3-32)$$

که در آن $V = L^3$ حجم جعبه است.

* چون n خیلی بزرگ است، به اندازه یک واحد تغییر در n تغییر نسبی قابل اغماضی در n یا در E ایجاد می کند. در این صورت دانستن اینکه n یا E فقط مقادیر گسسته ای را به خود می گیرند چندان اهمیتی ندارد. این متغیرها را می توان به منزله متغیرهای پیوسته تلقی کرد. برای اینکه وجه تمایز روشنتر شود، کاملاً ضروری است که بدانیم هر تغییر در n همواره در مقابل واحد بزرگ است یعنی $dn \gg 1$ ، ولی همواره در مقابل n خیلی کوچک است یعنی $dn \ll n$.

اینک می‌کشیم تغییر تعداد حالت‌های $\Omega(E)$ یا $\Phi(E)$ را بر حسب E انرژی یک دستگاه میکروسکوپی متشکل از ذرات را با تقریب برآورد کنیم. دستگاهی از این نوع را می‌توان به کمک یک دسته f تایی از اعداد کوانتومی توصیف کرد که در آن f ، تعداد درجات آزادی دستگاه، در حدود عدد آوگادرو است. به هر عدد کوانتومی، انرژی ε وابسته است که سهمی از E انرژی کل دستگاه است. تعداد کل مقادیر ممکن از این عدد کوانتومی را که انرژی وابسته به آن کمتر از ε است با $\varphi(\varepsilon)$ نشان می‌دهیم. در این صورت وقتی که ε حداقل مقدار خود ε_0 را دارد عدد φ مساوی یک (یا در حدود یک) است و مسلماً وقتی که ε زیاد می‌شود باید افزایش یابد (مگر اینکه در بعضی موارد استثنایی به سمت مقدار ثابت میل کند^(*)). معمولاً انتظار می‌رود که تقریباً φ متناسب با فاصله انرژی $(\varepsilon - \varepsilon_0)$ افزایش یابد. بنابراین می‌توانیم رابطه تقریبی زیر را بنویسیم

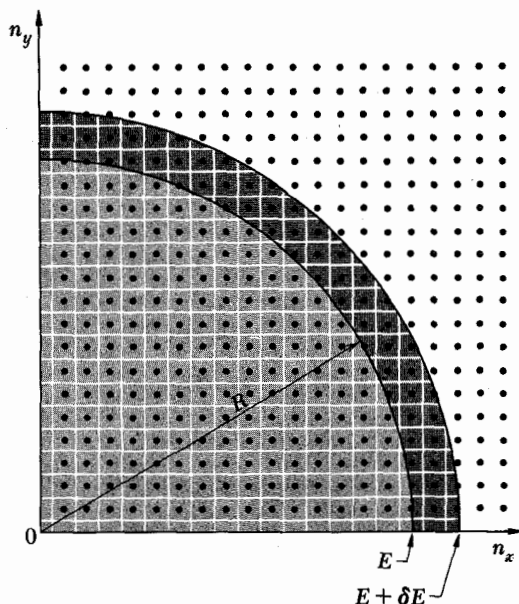
$$\varphi(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_0)^\alpha \quad (3-33)$$

یعنی α عددی در حدود یک است.^(**)

اینک تمام دستگاه را با f درجه آزادی در نظر می‌گیریم. انرژی کل آن E (مجموع انرژی‌های جنبشی و پتانسیل تمام ذرات واقع در داخل دستگاه) عبارت از مجموع انرژی‌های وابسته به تمام درجات آزادی است. در نتیجه مقدار انرژی E (ما به التفاوت نسبت به حداقل مقدار خود E_0) باید تقریباً f مرتبه بزرگتر از انرژی متوسط ε به ازای هر درجه آزادی (ما به التفاوت نسبت به حداقل مقدار خود ε_0) باشد. یعنی

$$E - E_0 \sim f \times (\varepsilon - \varepsilon_0) \quad (3-34)$$

در این صورت برای انرژی کل دستگاه مساوی یا کوچکتر از E ، تقریباً $\varphi(\varepsilon)$ مقدار ممکن برای اولین عدد از این اعداد کوانتومی،



شکل ۳-۷. نقاط روی شکل مقادیر ممکن

اعداد $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, 4, \dots$ کوانتومی تعیین‌کننده حالت یک ذره تنها را در یک جعبه سه بعدی به نحو طرحواره در دو بعد نشان می‌دهند (نقاط محور n_x در خارج از صفحه کاغذ واقع شده‌اند^(*)). مقادیر n_x, n_y, n_z متناظر با مقادیر انرژی E و $E + \delta E$ روی سطوح کروی نشان داده شده در شکلند. ناحیه خاکستری روشن مشتمل بر تمام مقادیری از n است که به ازای آنها انرژی ذره کمتر از E است. ناحیه خاکستری پررنگ مشتمل بر تمام مقادیری از n است که به ازای آنها انرژی بین E و $E + \delta E$ است.

* منظور این است که محور n_z بر صفحه کاغذ عمود است. م.

** این مورد استثنایی فقط موقعی بروز می‌کند که تعداد کل حالت‌های ممکن دستگاه متناهی و در نتیجه برای انرژی ممکن آن یک مرز فوقانی وجود داشته باشد (این امر هنگامی می‌تواند صورت پذیرد که انرژی جنبشی ذرات یک دستگاه را نادیده بگیریم فقط اسپین آنها را مورد توجه قرار دهیم). در این حالت مقدار φ پس از یک افزایش نخستین که تابعی از $(\varepsilon - \varepsilon_0)$ است، ثابت می‌ماند.

*** مثلاً، در مورد عدد کوانتومی که حرکت یک ذره تنها را در داخل جعبه یک بعدی توصیف می‌کند، بنا به رابطه (۳-۲۸)، $\varphi \propto \varepsilon^{1/2}$ است. (در اینجا حداقل انرژی ممکن ε_0 در مقابل ε قابل اغماض و بنابراین ضرورتاً مساوی صفر است.)

هر درجه آزادی نیز زیاد می شود [به معادله (۳-۳۴) رجوع کنید]. در عین حال تعداد حالت های $\varphi(E)$ به ازای هر درجه آزادی نسبتاً به کندی افزایش می یابد. ولی چون در رابطه (۳-۳۵) یا (۳-۳۶) توانها در مرتبه f هستند، یعنی بسیار بزرگند، تعداد حالت های $\Phi(E)$ یا $\Omega(E)$ مربوط به دستگاه که f درجه آزادی دارد با سرعت فوق العاده ای افزایش می یابد. بدین طریق به نتیجه زیر می رسیم:

$$\Omega(E) \text{ تعداد حالت های قابل حصول برای } \quad (3-37)$$

هر دستگاه ما کروسکوپیک معمولی تابعی است که بسیار سریع بر حسب E انرژی آن افزایش می یابد.

در واقع، از ترکیب (۳-۳۶) با (۳-۳۳) و (۳-۳۴) رابطه تقریبی زیر، در مورد بستگی Ω به E به دست می آید

$$\Omega(E) \propto (\varepsilon - \varepsilon_0)^{\alpha f - 1} \propto \left(\frac{E - E_0}{f} \right)^{\alpha f - 1} \quad (3-36)$$

بنابراین نتیجه زیر را خواهیم داشت

$$\text{برای هر دستگاه معمولی تقریباً} \quad (3-38)$$

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f$$

در اینجا از یک در مقابل f صرف نظر کرده ایم و فقط α را برابر یک قرار داده ایم، زیرا از رابطه (۳-۳۸) فقط برآورد کلی درباره بستگی Ω نسبت به E را می توان انتظار داشت. اینکه توان رابطه (۳-۳۸)، f یا $f/2$ یا عدد دیگری در مرتبه f باشد چندان اهمیتی ندارد. بدین طریق می توانیم بعضی نتایج را درباره مرتبه بزرگی

$\varphi(E)$ مقدار ممکن برای دومین عدد از این اعداد کوانتومی ، ... ، و $\varphi(E)$ مقدار ممکن برای f امین عدد از این اعداد کوانتومی وجود دارد. بنابراین تعداد کل ترکیبات ممکن از این اعداد کوانتومی، یعنی تعداد کل $\Phi(E)$ حالتی که انرژی کل آنها از E کوچکتر است، با ضرب {تعداد مقادیر ممکن اولین عدد کوانتومی} در {تعداد مقادیر ممکن دومین عدد کوانتومی} و سپس در {تعداد مقادیر ممکن سومین عدد کوانتومی} و بالاخره در {تعداد مقادیر ممکن f امین عدد کوانتومی} به دست می آید. یعنی

$$\Phi(E) \sim [\varphi(E)]^f \quad (3-35)$$

که در آن ε به وسیله رابطه (۳-۳۴) با E مرتبط است. $\Omega(E)$ تعداد حالت هایی که انرژی آنها بین E و $E + \delta E$ است از رابطه (۳-۲۵) به دست می آید. یعنی

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E \sim f \varphi^{f-1} \frac{d\varphi}{dE} \delta E = \varphi^{f-1} \frac{d\varphi}{d\varepsilon} \delta E$$

زیرا طبق رابطه (۳-۳۴) داریم

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = f^{-1} \left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon} \right)$$

ملاحظات تقریبی فوق کاملاً کافی است که به بعضی نتایج قابل توجه مبتنی بر این امر که f عدد بسیار بزرگی است برسیم. در واقع، چون توجه ما معطوف به یک دستگاه ما کروسکوپیک است، f در حدود عدد آووگادرو، یعنی $10^{24} \sim f$ است. اعدادی با این مرتبه، آنقدر بزرگند که خصوصیات ویژه آنها شانس بسیار کمی دارند که به طور عادی بروز کنند. وقتی که E انرژی دستگاه زیاد می شود ε انرژی به ازای

* هدف از این محدودیت کوچک برای هر دستگاه معمولی نفی حالت استثنایی است (مذکور در پانوش صفحه ۱۵۹) که در آن انرژی جنبشی ذرات دستگاه نادیده گرفته شده و انرژی منطاطیسی اسپین های آنها فوق العاده بزرگ است. (توجه تنها به اسپین ها می تواند تقریبی باشد که به این طریق توجیه می شود که حرکت انتقالی ذرات در سمتگیری اسپین ها خیلی کم مؤثر است. بنابراین سمتگیری اسپین ها و حرکت انتقالی ذرات را می توان جدا از هم بررسی کرد.)

$\ln \Omega$ به دست آوریم. بنا بر رابطه (۳-۳۶) داریم

$$\ln \Omega(E) = (f-1) \ln \varphi + \ln \left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon} \delta E \right) \quad (۳-۳۹)$$

به عبارت دیگر، روابط (۳-۴۰) و (۳-۴۱) تأیید می کنند که به شرطی که انرژی E خیلی به انرژی حالت پایه نزدیک نباشد، $\ln \Omega$ مستقل از مقداری است که برای فاصله δE انتخاب می شود و در مرتبه تعداد درجات آزادی دستگاه است.

در این صورت باید توجه کرد که به طور کلی وقتی که عددی به بزرگی f مورد نظر ماست لگاریتم آن همواره به تقریب در مرتبه واحد باقی می ماند و در نتیجه در مقابل خود عدد قابل اغماض است. مثلاً، اگر $f = ۱۰^{۲۴}$ باشد، $\ln f = ۵۵$ است و در نتیجه $f \gg \ln f$. در این صورت جمله های طرف راست رابطه (۳-۳۹) را در نظر می گیریم. اولین جمله در مرتبه f است*. مقدار $\delta E (d\varphi/d\varepsilon)$ (که در آن δE فاصله انرژی است که در مقابل فاصله بین ترازهای انرژی دستگاه بزرگ است) نمایشگر تعداد مقادیر ممکن از یک عدد کوانتومی تنها در فاصله δE است و به مقدار δE بستگی دارد. ولی هر مقدار دلخواهی برای δE انتخاب شود، حتی با محتاطانه ترین برآوردها، کمیت $\delta E (d\varphi/d\varepsilon)$ را در جایی واقع در فاصله بین یک و $۱۰^{۱۰۰}$ قرار می دهد. به این طریق لگاریتم آن فقط بین ۵ و ۲۳۰ تغییر می کند و در نتیجه در مقایسه با f که در مرتبه $۱۰^{۲۴}$ است قابل اغماض است. بنا بر این دومین جمله سمت راست معادله (۳-۳۹) در مقابل جمله اول کاملاً قابل اغماض است. بنا بر این به نتایج زیر می رسم:

۳-۶ قیود، تعادل، و برگشت ناپذیری

اینک به تلخیص نقطه نظر عمومی می پردازیم که قبلاً شرح و بسط دادیم و بعداً برای بحث در وضعی که برای دستگاههای ماکروسکوپی پیش می آید به کرات به کار خواهیم برد. نقطه شروع همه استدلالات ما یک دستگاه منزوی است**. بعضی شرایط که در مقیاس ماکروسکوپی با ثابت گرفتن مقدار پارامتر ماکروسکوپی γ از دستگاه (یا مقدار چند پارامتر) توصیف می شود باید برای چنین دستگاهی صدق کند. این شرایط مانند قیدها عمل می کنند و حالت های دستگاه را به حالت هایی محدود می کنند که با این شرایط سازگارند، یعنی حالت هایی که آنها را حالت های قابل حصول نامیده ایم. در نتیجه، Ω تعداد این حالت های قابل حصول به قیودی بستگی دارد که بردستگاه وارد می شوند؛ بنا بر این $\Omega(\gamma) = \Omega$ تابعی از پارامتر ماکروسکوپی خاص دستگاه است.

مثال

برای اینکه تصویر مشخصی در ذهن پیدا کنیم دستگاهی را که با آن آشنا هستیم و در شکل (۳-۸ الف) نشان داده شده است در نظر می گیریم. این دستگاه از گاز کاملی تشکیل شده است که در داخل حجم V که قسمت چپ جعبه را تشکیل می دهد قرار دارد. قسمت راست آن خالی است. در اینجا تیغه بین این دو قسمت جعبه مثل قیدی عمل می کند که حالت های قابل حصول گاز را به حالت هایی محدود می کند که در آن حالت ها همه مولکول های گاز در نیمه چپ

در مورد یک دستگاه ماکروسکوپی تعداد حالت های

$\Omega(E)$ با انرژی واقع بین E و $E + \delta E$ ، با

تقریب بسیار عالی آنچنان است که

$$\ln \Omega(E) \approx E, \quad \ln \Omega(E) \text{ مستقل از} \quad (۴۰-۳)$$

δE است

$$\ln \Omega(E) \sim f \quad (۴۱-۳)$$

* این موضوع همواره صادق است مگر اینکه E انرژی دستگاه خیلی به E_0 انرژی حالت پایه نزدیک باشد که در آنجا برای تمام درجات آزادی $\Omega \sim 1$ است. در واقع، به موجب تذکرات عمومی آغاز بخش ۳-۱ می دانیم که وقتی که یک دستگاه به حالت پایه خود نزدیک شود تعداد حالت های کوانتومی قابل حصول در مرتبه یک، یعنی $\Omega \sim 1$ است.

** هر دستگاهی را که منزوی نباشد می توان همواره به عنوان جزئی از یک دستگاه بزرگتر که منزوی است تلقی کرد.

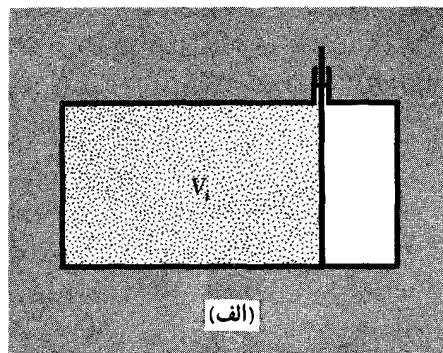
جعبه قرار دارند. بنا بر این Ω تعداد حالت‌های قابل حصول به V_i حجم بخش چپ جعبه بستگی دارد، یعنی $\Omega_i(V_i) = \Omega$.

در توصیف آماری دستگاه محاسبات احتمالاتی وارد می‌شوند که روی مجموعه‌ای از چنین دستگاه‌ها، که همگی در معرض قیود یکسانی هستند، انجام می‌گیرند. اگر دستگاه در حال تعادل باشد تمام Ω حالت قابل حصول متساوی‌الاحتمالند و بالعکس. اگر دستگاه در تمام این Ω حالت قابل حصول با احتمال مساوی مشاهده نشود، وضع آماری این دستگاه، مستقل از زمان نیست*. در این صورت دستگاه گرایش به تحول دارد، تا در نهایت به وضع تعادلی برسد که در آن، تمام حالت‌های قابل حصول متساوی‌الاحتمال شوند. این موضوع چیزی جز بیان اصول بنیادی (۳-۱۸) و (۳-۱۹) نیست.

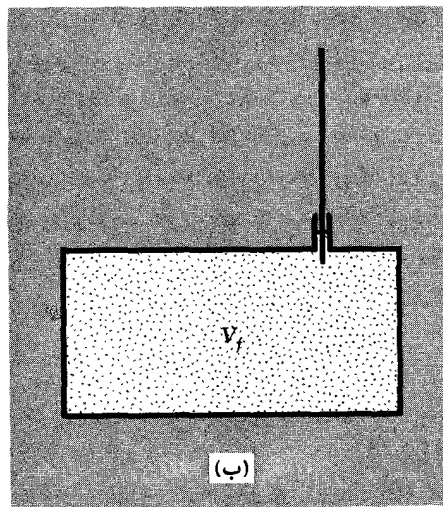
یک دستگاه منزوی را در نظر می‌گیریم که در آغاز در شرایطی به حال تعادل است که در آن Ω_i حالت قابل حصول باشند. در این صورت تمام این حالت‌ها متساوی‌الاحتمالند. اینک فرض می‌کنیم که یکی از قیود اولیه دستگاه حذف شود. (مثلاً، در شکل ۳-۸ فرض می‌کنیم که تیغه بین دو قسمت را بیرون بکشیم.) چون دستگاه در این هنگام نسبت به سابق تحت محدودیت کمتری است تعداد حالت‌های قابل حصول دستگاه مسلماً نمی‌تواند کمتر از آنچه بود باشد، در واقع، این تعداد معمولاً خیلی بیشتر است. این تعداد حالت‌های نهایی را باقیود جدید با Ω_f نشان می‌دهیم، پس می‌توانیم بنویسیم

$$\Omega_f \geq \Omega_i \quad (۳-۲۲)$$

بلافاصله پس از حذف قیود اولیه، احتمال یافتن دستگاه در یکی از این حالت‌ها با سابق فرقی ندارد. چون دستگاه در آغاز برای اشغال هر یک از Ω_i حالت قابل حصول خود شانس مساوی داشت، بلافاصله پس از حذف این قیود اولیه، باز هم هر یک از این حالت‌ها را با شانس مساوی اشغال می‌کند. در این صورت دومورد ممکن است به وقوع پیوندد:



(الف)



(ب)

شکل ۳-۸. گاز کامل محبوس در جعبه. (الف) وضع اولیه که در آن گاز در حجم V_i واقع در سمت چپ تیغه جمع شده است. (ب) وضع نهایی مدت‌ها پس از حذف تیغه؛ گاز عملاً تمام حجم دستیافتنی جعبه یعنی V_f را اشغال کرده است.

* به عبارت دیگر، در مجموعه دستگاه‌ها، احتمال یافتن دستگاه در یک حالت معلوم، لا اقل برای بعضی از این حالت‌ها با زمان تغییر می‌کند.

$$\underbrace{\left(\frac{V_f}{V_i}\right)\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \dots \left(\frac{V_f}{V_i}\right)}_{N \text{ سازه}} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N$$

بنابراین Ω_f ، تعداد نهایی حالت‌های قابل حصول برای گاز پس از بیرون کشیدن تیغه به وسیله رابطه زیر با تعداد حالت‌های اولیه $\Omega_i = \Omega(V_i)$ مرتبط است

$$\Omega_f = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N \Omega_i \quad (۳-۴۳)$$

حتی اگر V_f کمی از V_i زیادتر باشد، هنگامی که N عدد بزرگی در مرتبه آووگادرو باشد، $\Omega_f \gg \Omega_i$ است. بلافاصله پس از برداشتن تیغه، تمام مولکولها هنوز در قسمت چپ جعبه اند. ولی درغیاب تیغه، این وضع دیگر یک وضع تعادل نیست. بنابراین وضع در طول زمان تغییر می کند تا وضع تعادل نهایی تحقق یابد که در آن گاز هر یک از Ω_f حالت قابل حصول را با احتمال مساوی اشغال کند، یعنی هر مولکول بتواند هر وضعی را در حجم V_f جعبه به طور علی السویه اشغال کند.

فرض کنیم که وضع نهایی تعادل حاصل شده باشد. اگر $\Omega_f > \Omega_i$ باشد، توزیع نهایی دستگاهها در مجموعه، کاملاً با توزیع اولیه متفاوت خواهد بود. بویژه توجه کنیم که با اعمال مجدد قیود اولیه در ضمن حفظ دستگاه به صورت منزوی (یعنی با ممانعت از برهم کش دستگاه با هر دستگاه دیگری که بتواند با آن انرژی مبادله کند)، وضع اولیه مجموعه دستگاهها را نمی توان مجدداً ایجاد کرد.

مسلماً اگر توجه ماعطوف به یک دستگاه تنها از مجموعه باشد چنانچه مدت مدیدی صبر کنیم که نوع مناسبی از افت و خیز خود به خودی ظاهر شود ممکن است وضع اولیه آن مجدداً ایجاد شود. اگر این افت و خیز طوری باشد که دستگاه در یک لحظه خاص فقط در Ω_i حالت که در آغاز قابل حصول بودند قرار گیرد، می توانیم باز هم قید اولیه را در این لحظه وارد کنیم و بدین طریق

(۱) حالت خاصی که در آن $\Omega_f = \Omega_i$ است

دستگاه بلافاصله پس از حذف قیود اولیه، هر یک از $\Omega_f = \Omega_i$ حالت قابل حصول را با شانس مساوی اشغال می کند. بنابراین در اثر حذف قیود در وضع تعادل دستگاه، اختلالی ایجاد نمی شود.

(۲) حالت عمومی که در آن $\Omega_f > \Omega_i$ است

بلافاصله پس از حذف قیود اولیه، دستگاه برای اشغال هر یک از Ω_i حالت اولیه خود شانس مساوی دارد و احتمال اشغال یکی از $(\Omega_f - \Omega_i)$ حالت اضافی که اینک قابل حصولند صفر است. این توزیع غیر یکنواخت احتمالات مطابق با وضع تعادل نیست. بنابراین دستگاه گرایش دارد به اینکه در طول زمان تغییر کند تا اینکه به وضعی از تعادل برسد که در آن تمام Ω_f حالت قابل حصول متساوی الاحتمال شوند.

مثال

فرض می کنیم که تیغه شکل ۳-۸ بیرون کشیده شود. این کار در انرژی کل گاز تغییر نمی دهد ولی قیود اولیه ای را که مانع می شدند تا مولکولها قسمت راست جعبه را اشغال کنند حذف می کند. در مورد خاصی که V_f/V_i حجم کل جعبه طوری است که $V_f = V_i$ است (یعنی، تیغه بادیواره سمت راست جعبه منطبق است) برداشتن تیغه در حجم دستیافتنی تغییر ایجاد نمی کند. بنابراین در داخل گاز هیچ اتفاقی نمی افتد و تعادل گاز به هم نمی خورد. در حالت کلی که $V_f > V_i$ است بیرون کشیدن جدار، حجم دستیافتنی مولکولهای گاز کامل را به نسبت V_f/V_i زیاد می کند. چون تعداد حالت‌های قابل حصول برای هر مولکول، طبق رابطه (۳-۳۲)، با حجم فضای دستیافتنی متناسب است، تعداد حالت‌های قابل حصول برای هر مولکول در ضریب V_f/V_i ضرب می شود. بنابراین تعداد حالت‌های قابل حصول برای همه N مولکول گاز کامل در سازه زیر ضرب می شود

کردیم تعریفی کمی تر ارائه دهیم. می توانیم تعداد حالت های قابل حصول یک دستگاه را که واقعاً در مجموعه ای از چنین دستگاهها اشغال شده است به عنوان میزان آماری درجه کاتورگی این دستگاه بگیریم. بنابراین فرایندی که مربوط به گذر به حالت تعادل جدید پس از حذف یک قید در یک دستگاه منزوی است، موجب افزایش کاتورگی دستگاه، یعنی $\Omega_f > \Omega_i$ می شود؛ این فرایند نیز برگشت ناپذیر است.

مثال

در مثال پیش وقتی که گاز به تعادل نهایی رسید، یعنی اینکه مولکولها در سراسر جعبه به طور یکنواخت توزیع شدند، به صرف جا گذاشتن مجدد تیغه، وضع اولیه را به مجموعه ای از چنین جعبه ها مجدداً باز نمی گردانند. مولکولهایی که اینک درست راست تیغه هستند همانجا می مانند. بنابراین فرایندی که در اثر حذف تیغه به راه می افتد برگشت ناپذیر است.

برای اینکه ببینیم آیا افتوخیزهایی وجود دارند که بتوانند وضع اولیه را به جعبه خاصی از مجموعه بر گردانند، احتمال P_i را برای اینکه پس از حصول وضع تعادل نهایی همه مولکولهای جعبه درست چپ جمع می شوند بررسی می کنیم. بنا به روابط (۳-۴۳) و (۳-۴۴) این احتمال از رابطه زیر به دست می آید

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^N \quad (۳-۴۵)$$

که اگر $V_f > V_i$ و N خیلی بزرگ باشد P_i عدد فوق العاده کوچکی است. بنابراین حذف تیغه مثال خوبی برای فرایند برگشت ناپذیر است که در جریان آن کاتورگی گاز افزایش می یابد.

نقطه نظر کلی این فصل را با دو مثال دیگر نیز که مثالهای

دستگاه را در وضع اولیه خود یابیم. ولی معمولاً احتمال بروز چنین افتوخیزی فوق العاده کوچک است. در واقع، اگر مجموعه ای از دستگاههای در حال تعادل را پس از حذف قید در نظر بگیریم P_i احتمال برای یافتن یک دستگاه در مجموعه که فقط Ω_i حالت را اشغال کند مساوی است با

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} \quad (۳-۴۴)$$

زیرا برای دستگاه، Ω_f حالت قابل حصول وجود دارد. در این صورت احتمال بروز افتوخیز مطلوب در جریان آزمایشهای مکرر روی یک دستگاه تنها نیز از رابطه (۳-۴۴) به دست می آید. ولی در حالت کلی که در آن $\Omega_f \gg \Omega_i$ است (یعنی مجموعه نهایی دستگاهها به طور محسوس با مجموعه اولیه متفاوت است)، رابطه (۳-۴۴) نشان می دهد که افتوخیزهای خود بخودی که عاده وضع اولیه یک دستگاه تنها را امکان پذیر می سازند خیلی به ندرت بروز می کنند.

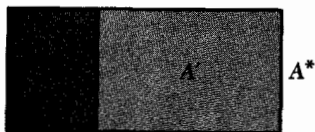
فرایندی را برگشت ناپذیر می گوئیم، هرگاه وضع اولیه مجموعه ای از دستگاههای منزوی که در معرض چنین فرایندی قرار دارد صرفاً با اعمال مجدد یک قید نتواند تکرار شود. طبق این تعریف، فرایندی که در جریان آن یک دستگاه منزوی پس از حذف یکی از قیود آن (که موجب تغییر تعداد حالت های قابل حصول Ω_i به Ω_f می شود) به وضع جدیدی از تعادل می رسد، در صورتی برگشت ناپذیر است که $\Omega_f > \Omega_i$ باشد. همچنین این تعریف تلویحاً بدین معنی است که یک فرایند هنگامی برگشت ناپذیر است که پس از این فرایند، احتمال قرار گرفتن یک دستگاه منزوی در حالت ماکروسکوپی که اولیه اش کوچکتر از واحد باشد؛ در واقع، در حالت کلی (که در آن $\Omega_f \gg \Omega_i$ است) این احتمال کاملاً قابل اغماض است. پس تعریف فعلی ما از برگشت ناپذیری اساساً بیان دقیقتری است از آنچه که در بخش ۱-۲ بر حسب افتوخیزهای یک دستگاه منزوی در طول زمان بیان کردیم.

اینک می توانیم از مفهوم کاتورگی که در فصل اول وارد

* باید توجه کرد که در حالت خاصی که در آن، در آغاز جعبه توسط تیغه به دو بخش مساوی تقسیم شده است، $V_f = 2V_i$ نتیجتاً $P_i = 2^{-N}$

است. این نتیجه در بخش ۱-۱ فصل اول با استدلالهای مقدماتی به دست آمده است.

میانگین A و A' در داخل مجموعه اینک با مقادیر اولیه E_i و E'_i متفاوت است. بنابراین فرایند فوق، که عبارت از انتقال گرما بین دو دستگاه است، برگشتناپذیر است.



شکل ۳-۹. دو دستگاه A و A' با پارامترهای خارجی معین که در مبادله انرژی آزادند. دستگاه کل A^* ، متشکل از A و A' ، منزوی است.

مثال (۲)

دستگاه منزوی A^* را در نظر می گیریم که از دو گاز A و A' تشکیل شده و گازها به وسیله پیستون که در جای خود چفت شده است از هم جدا شده اند. در این صورت پیستون به منزله قیدی است که ایجاب می کند حالت های قابل حصول A^* فقط حالت هایی باشند که در دو شرط زیر صدق می کنند: مولکولهای گاز A حجم معین V_i و مولکولهای گاز A' حجم معین V'_i را اشغال می کنند. اگر Ω_i^* حالت برای A^* قابل حصول و A^* در حال تعادل باشد، در این صورت A^* تمام این حالتها را با احتمال مساوی اشغال می کند. اینک تصور کنیم که چفت دستگاه باز است و آنرا برای جایجا شدن آزاد گذاشته باشیم. حجم هریک از گازهای A و A' دیگر نباید الزاماً ثابت بماند. در نتیجه تعداد حالت های قابل حصول برای A^* باید معمولاً خیلی بزرگتر و مثلاً مساوی Ω_i^* باشد. وقتی که چفت دستگاه را باز کنیم دیگر دستگاه A^* در حال تعادل نخواهد بود مگر اینکه $\Omega_i^* = \Omega'_i$ باشد. بنابراین پیستون گرایش به جایجایی خواهد داشت و حجمهای A و A' تغییر می کنند تا اینکه A^* به وضع تعادل نهایی خود برسد که در آن وضع تمام حالت هایی که اینک قابل حصولند متساوی الاحتمالند. در این صورت همچنانکه می توانستیم پیش بینی کنیم (و آنرا

نمونه از برهم کنشهای بین دستگاههای ماکروسکوپیکنده می توان روشن کرد.

مثال (۱)

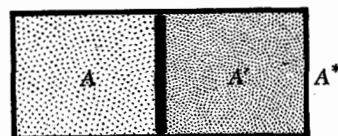
دستگاه منزوی A^* متشکل از دو دستگاه A و A' با پارامترهای خارجی معین را در نظر می گیریم (مثلاً، A و A' ممکن است بترتیب یک تکه مس و یک قطعه یخ باشند). فرض کنیم که A و A' طوری در فضا از هم جدا شده باشند که نتوانند انرژی مبادله کنند. در این صورت دستگاه A^* در معرض قیدی است که ایجاب می کند E انرژی A و E' انرژی A' هریک جداگانه ثابت باشند. بنابراین حالت های قابل حصول دستگاه کل A^* فقط حالت هایی هستند که در دو شرط زیر صدق می کنند: A دارای انرژی ثابت E_i و A' دارای انرژی ثابت E'_i است. بدین طریق اگر A^* در حال تعادل باشد و Ω_i^* حالت برای A^* قابل حصول باشد، در این صورت A^* تمام این حالات را با احتمال مساوی اشغال می کند.

اینک تصور کنیم که دستگاههای A و A' با همدیگر در تماس قرار گیرند به طوری که آزادانه با هم انرژی مبادله کنند. در این صورت قید پیشین از بین می رود زیرا انرژیهای A و A' نمی توانند به طور جداگانه ثابت باشند. فقط مجموع $(E + E')$ یعنی انرژی کل دستگاه A^* باید ثابت بماند. در نتیجه حذف قید معمولاً تعداد حالت های قابل حصول A^* زیاد و مثلاً مساوی Ω_i^* می شود. بنابراین بلافاصله پس از تماس A و A' دستگاه A^* در حال تعادل نیست مگر اینکه $\Omega_i^* = \Omega'_i$ باشد. در نتیجه انرژی دستگاههای A و A' تغییر می کند (انرژی به شکل گرما از یکی به دیگری می گذرد) تا اینکه وضع تعادل نهایی حاصل شود که در آن A^* تمام Ω_i^* حالت جدید قابل حصول را با احتمال مساوی اشغال کند.

فرض کنیم که اینک دستگاههای A و A' مجدداً از هم جدا شوند به طوری که نتوانند انرژی مبادله کنند. اگر چه قید اولیه مجدداً برقرار شده است، وضع اولیه A^* باز نمی گردد (مگر اینکه $\Omega_i^* = \Omega'_i$ باشد). بویژه، انرژی

در فصل ششم بروشنی نشان خواهیم داد) حجم گازهای A و A' طوری است که فشارهای میانگین آنها مساویند و این چیزی است که تعادل مکانیکی پیستون را در وضع نهایی تضمین می کند.

بنابراین اگر $\Omega_i^* > \Omega_i$ باشد، فرایند فوق بازهم برگشت ناپذیر است. چون دستگاه A^* منزوی است، صرف چفت کردن پیستون در وضع جدید وضع اولیه را باز نمی گرداند.



شکل ۳-۱۰. دو گاز A و A' به وسیله پیستون متحرکی از هم جدا شده اند. دستگاه کامل A^* ، متشکل از A و A' و منزوی است.

۳-۷ برهم کنش بین دستگاهها

دو مثال فوق، از نوع مثالهای مربوط به برهم کنش بین دستگاههای ماکروسکوپی است. چون بررسی این برهم کنشها و جداهمیت اساسی است* پایان این فصل را به بررسی سیستماتیک اشکال مختلف برهم کنشهای دستگاههای ماکروسکوپی اختصاص می دهیم.

دو دستگاه ماکروسکوپی A و A' را در نظر می گیریم که می توانند برهم کنش داشته باشند و در نتیجه انرژی مبادله کنند. در این صورت دستگاه کامل A^* متشکل از A و A' یک دستگاه منزوی است که انرژی کل آن باید ثابت بماند. برای توصیف

برهم کنش بین A و A' با بیان آماری، مجموعه ای متشکل از تعداد خیلی زیاد از دستگاههای مشابه A^* را در نظر می گیریم که هر یک از آنها از یک جفت دستگاه در حال برهم کنش A و A' تشکیل شده اند. معمولاً برهم کنش بین A و A' به انتقال یکسان انرژی بین A و A' برای هر جفت دستگاه در داخل مجموعه منجر نمی شود. مع ذلک می توان در احتمال مربوط به انتقال انرژی به مقدار مشخصی که در جریان برهم کنش صورت می پذیرد بحث کرد یا به بیان ساده تر مقدار میانگین انتقال انرژی ناشی از برهم کنش را جستجو کرد. بنا بر این در مجموعه دستگاههای مورد نظر، انرژیهای میانگین اولیه A و A' را قبل از برهم کنش به ترتیب با E_i و E'_i و انرژیهای میانگین نهایی A و A' را پس از برهم کنش به ترتیب با E_f و E'_f نشان می دهیم. چون انرژی کل دستگاه منزوی A^* که متشکل از A و A' است ثابت می ماند، خواهیم داشت

$$E_f + E'_f = E_i + E'_i \quad (۳-۴۶)$$

یعنی بقای انرژی به رابطه زیر منجر می شود

$$\Delta E + \Delta E' = 0 \quad (۳-۴۷)$$

که در آن

$$\Delta E \equiv E_f - E_i \quad \text{و} \quad \Delta E' \equiv E'_f - E'_i \quad (۳-۴۸)$$

تغییرات انرژی میانگین هر یک از دو دستگاه A و A' است. اینک می توانیم با بررسی سیستماتیک اشکال مختلف برهم کنش بین دو دستگاه ماکروسکوپی A و A' بحث مربوط به بخش ۱-۵ را از سر بگیریم، بدین منظور ابتدا بینیم پارامترهای خارجی دستگاهها** در جریان برهم کنش به چه صورتی در می آیند.

* در واقع، ترمودینامیک همچنانکه از اسم آن معلوم می شود عبارت است از تحلیل ماکروسکوپی برهم کنشهای حرارتی و مکانیکی و نتایج ماکروسکوپی که از آنها به دست می آید.

** همچنانکه در آغاز بخش ۳-۲ خاطر نشان کردیم، پارامتر خارجی یک دستگاه یک پارامتر ماکروسکوپی است (مانند میدان مغناطیسی B یا حجم V) که روی حرکت ذرات دستگاه در نتیجه ترازهای انرژی آن تأثیر می کند. بنا بر این E_f انرژی مربوط به حالت کوانتومی r از یک دستگاه معمولاً به تمام پارامترهای خارجی دستگاه بستگی دارد.

سروکار داریم. [مثال (۱) در پایان بخش پیش این موضوع را بخوبی روشن می کند.] افزایش حاصل (مثبت یا منفی) در انرژی میانگین دستگاه را مقدار گرمای جذب شده به وسیله دستگاه می نامند و بر حسب قرارداد آن را با Q نشان می دهند. همچنین کاهش (مثبت یا منفی) در انرژی میانگین يك دستگاه را مقدار گرمای پس داده شده به وسیله دستگاه می نامند و آن را با $-Q$ نشان می دهند. بنابراین می توانیم بنویسیم

$$Q \equiv \Delta \bar{E} \quad \text{و} \quad Q' \equiv \Delta \bar{E}' \quad (۳-۴۹)$$

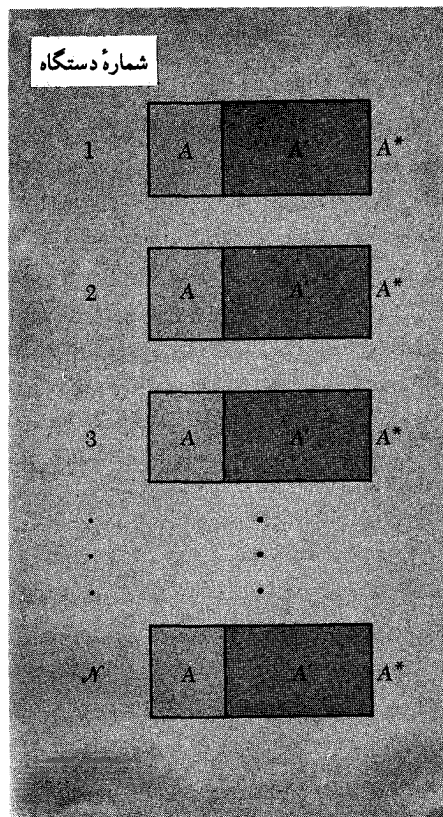
که بترتیب مربوط به Q گرمای جذب شده به وسیله دستگاه A و Q' گرمای جذب شده به وسیله دستگاه A' است.* در این صورت قانون بقای انرژی رابطه (۳-۴۷)، به رابطه زیر منجر می شود

$$Q + Q' = 0 \quad (۳-۵۰)$$

یا

$$Q = -Q'$$

رابطه اخیر بروشنی نشان می دهد که گرمای جذب شده به وسیله A باید مساوی گرمایی باشد که A' از دست داده است. بنا به تعریفهایی که پیش از این در ارتباط با معادله (۱-۵) بیان شده اند دستگاهی را که مقداری گرمای مثبت دریافت می کند دستگاه سرد می نامند، اما دستگاهی را که مقداری گرمای منفی دریافت می کند (یا مقداری گرمای مثبت از دست می دهد) دستگاه گرم می خوانند. خاصیت مشخص برهم کنش گرمایی که در آن تمام پارامترهای خارجی ثابت نگهداشته می شوند به قرار زیر است: ترازهای انرژی دستگاهها تغییر نمی کند، اما انرژی از يك دستگاه به دستگاه دیگر در مقیاس اتمی منتقل می شود. بنابراین افزایش انرژی میانگین یکی از دستگاهها که با کاهش انرژی دستگاه دیگر همراه است، به خاطر تغییر انرژی حالتی کوانتومی ممکن نیست، بلکه به این علت است که دستگاه پس از برهم کنش، شانس بیشتری برای اشغال حالتی انرژی بالاتر را دارد.



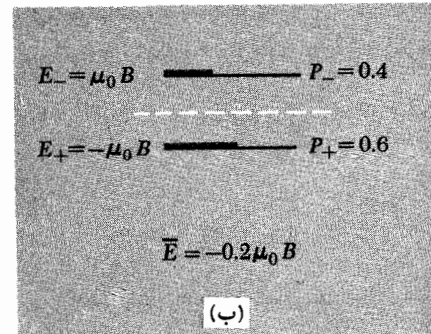
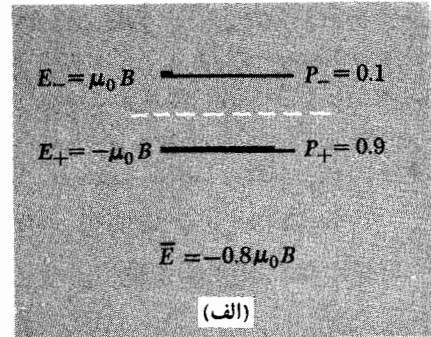
شکل ۳-۱۱. مجموعه ای از دستگاههای A^* که هر یک متشکل از دو دستگاه در حال برهم کنش A و A' است.

برهم کنش گرمایی

اگر تمام پارامترهای خارجی ثابت باشند به نحوی که ترازهای انرژی دستگاهها تغییر نکنند، برهم کنش بین دستگاهها بسیار ساده است. در این صورت می گوئیم که با برهم کنش گرمایی

* در این بحث که از مفاهیم آماری به نحوی دقیقتر از بخش ۱-۵ استفاده می شود، گرما را بر حسب تغییر انرژی میانگین دستگاه تعریف کرده ایم.

شکل ۳-۱۲. اثر برهم‌کنش گرمایی روی دستگاه خیلی ساده A متشکل از یک اسپین $1/2$ تنها با گشتاور مغناطیسی μ_0 که در میدان مغناطیسی B قرار دارد. این نمودار دوتر از انرژی ممکن A را نشان می‌دهد. این دو حالت کوانتومی با علامت $+$ و $-$ و انرژی متناظر با آنها با E_+ و E_- نشان داده شده‌اند. احتمال یافتن A در یک حالت معلوم بترتیب با P_+ و P_- و مقدار آن به صورت نمودار بساطول یک خط خاکستری نشان داده شده است. ترازهای انرژی تغییر نمی‌کنند زیرا میدان مغناطیسی خارجی (تنها پارامتر خارجی این دستگاه)، ثابت فرض شده است. وضع تعادل اولیه (الف) مربوط به اسپینی است که بایک جسم صلب پیوند دارد. آنگاه جسم صلب، با اسپین خود در داخل یک مایع غوطه‌ور می‌شود و صبر می‌کنند که وضع تعادل نهایی (ب) حاصل شود. در این فرایند دستگاه اسپین A از دستگاه A' که متشکل از جسم صلب و مایع است گرما جذب می‌کند. اگر احتمالها همچنانکه در شکل نشان داده شده است تغییر کنند، گرمای Q که به وسیله A جذب می‌شود مساوی است با $Q = -0.6\mu_0 B$.



کاملاً مجزا کرد یعنی اگر این دو دستگاه در آغاز به حال تعادل باشند تا وقتی که پارامترهای خارجی آنها ثابت نگاه داشته شوند به حال تعادل باقی بمانند**. در دستگاهی که از لحاظ گرمایی از تمام دستگاههای دیگر مجزا است، فرایندی که رخ می‌دهد فرآیند بی‌دررو نامیده می‌شود.

برهم‌کنش بی‌دررو

وقتی که دو دستگاه A و A' از لحاظ گرمایی از هم مجزا باشند می‌توانند باز هم برهم‌کنش داشته باشند و در نتیجه انرژی مبادله

عایق‌سازی گرمایی (یا منزوی‌سازی بی‌دررو)

برهم‌کنش بین دو دستگاه را می‌توان با قرار دادن یک تیغه مناسب در بین آنها از بین برد. دو دستگاه را هنگامی از لحاظ گرمایی عایق یا منزوی بی‌دررو می‌نامند که وقتی پارامترهای خارجی آنها ثابتند، نتوانند انرژی مبادله کنند*. عایق‌سازی گرمایی را می‌توان با فاصله دور قرار دادن دستگاهها در فضا، یا با جداسازی آنها از همدیگر به کمک یک تیغه ضخم از مصالح مناسب (مانند پنبه کوهی یا پشم شیشه) تقریباً تأمین کرد. چنین تیغهای را عایق گرمایی یا بی‌دررو می‌نامند در صورتی که بتوان دو دستگاه را

* کلمه *adiabatic*، که به معنی «عبور نکردن گرما» است، از کلمه یونانی *adiabatos* گرفته شده است (a علامت نفی + *dia* به معنی از خلال + *bainein* به معنی رفتن). اگرچه این کلمه گاهی برای مفهوم دیگری در فیزیک به کار می‌رود، ولی ما این کلمه را همیشه با این معنی به کار می‌بریم.

** اگر دیواره از لحاظ گرمایی عایق نباشد آن را از لحاظ گرمایی رسانا می‌نامند.

کنند، به شرط اینکه لااقل یکی از پارامترهای خارجی آنها بتواند تغییر کند. چنین برهم کنشی را برهم کنش بی دررو می نامیم [مثال (۲) در پایان بخش ۳-۶ برای وقتی که پیستون از موادی ساخته شده باشد که از لحاظ حرارتی عایق گرما باشند، مثال خوبی است]. افزایش (مثبت یا منفی) انرژی میانگین يك دستگاه را که از لحاظ گرمایی منزوی باشد کار ماکروسکوپیك دریافت شده به وسیله دستگاه می نامند و با W نشان می دهند*. همچنین کاهش (مثبت یا منفی) انرژی میانگین این دستگاه را کار ماکروسکوپیك انجام شده به وسیله دستگاه می نامند و با $-W$ نشان می دهند. بنابراین برای کار دریافت شده دستگاه A و کار انجام یافته به وسیله دستگاه A' می توانیم بترتیب بنویسیم

$$\begin{aligned} E_- &= \mu_0 B & P_- &= 0.1 \\ E_+ &= -\mu_0 B & P_+ &= 0.9 \\ \bar{E} &= -0.8\mu_0 B \end{aligned}$$

(الف)

$$\begin{aligned} E_- &= \mu_0 B_1 & P_- &= 0.1 \\ E_+ &= -\mu_0 B_1 & P_+ &= 0.9 \\ \bar{E} &= -0.8\mu_0 B_1 \end{aligned}$$

(ب)

$$\begin{aligned} E_- &= \mu_0 B_1 & P_- &= 0.3 \\ E_+ &= -\mu_0 B_1 & P_+ &= 0.7 \\ \bar{E} &= -0.4\mu_0 B_1 \end{aligned}$$

(ج)

شکل ۳-۱۳. اثر برهم کنش بی دررو روی دستگاه بسیار ساده A مشتمل بر تنها يك اسپین $1/2$ ، با گشتاور مغناطیسی μ_0 که در میدان مغناطیسی B قرار دارد. وضع اولیه و نمادگذاریها مانند شکل ۳-۱۲ است ولی اینک اسپین از لحاظ گرمایی منزوی است. فرض می کنیم که میدان مغناطیسی B به كمك يك آهنربای الکتریکی تغییر می کند، مقدار کاری که صورت می گیرد معمولاً به چگونگی انجام فرایند بستگی دارد. اگر میدان مغناطیسی بسیار آرام از B به B_1 تغییر کند، قسمت (ب) وضع تعادل نهایی را نشان می دهد. در این صورت W کار دریافت شده به وسیله A مساوی $W = 0.8\mu_0(B_1 - B)$ است. قسمت (ج) وضع تعادل نهایی را نشان می دهد که اگر میدان مغناطیسی به نحو دلخواهی از B به B_1 تغییر می کرد این وضع حاصل می شد. در این صورت کار دریافت شده مساوی است با

$$W = -0.4\mu_0 B_1 + 0.8\mu_0 B$$

* کار ماکروسکوپیك که به صورت اختلاف انرژی میانگین تعریف می شود يك كمیت آماری است که مساوی مقدار میانگین کار دریافت شده به وسیله دستگاههای مجموعه است. از این پس هر وقت که ترس از ابهام وجود نداشته باشد فقط کلمه کار را به منظور بیان کار ماکروسکوپیك که به این طریق تعریف می شود به کار خواهیم برد.

$$W = \Delta \bar{E} \text{ و } W' = \Delta \bar{E}' \quad (۵۱-۳)$$

اگر دستگاه کل $A + A'$ منزوی باشد بقای انرژی رابطه (۳-۴۷) ایجاب می کند که

$$W + W' = 0 \quad (۵۲-۳)$$

یا

$$W = -W'$$

رابطه اخیر اساساً بیان می کند که کار دریافت شده به وسیله یک دستگاه باید مساوی کاری باشد که دستگاه دیگر انجام می دهد. چون برهم کنش بی دررو مستلزم تغییر بعضی از پارامترهای خارجی دستگاههاست، در جریان برهم کنش باید لااقل بعضی از ترازهای انرژی این دستگاهها تغییر کنند. بنابراین انرژی میانگین یکی از این دستگاههای درحال برهم کنش معمولاً هم بر اثر تغییر هریک از حالتها آنها و هم بر اثر تغییر احتمال اشغال هریک از حالتها تغییر می کند.*

برهم کنش عمومی

در حالت کلی، دستگاههای درحال برهم کنش نه به طور بی دررو از هم منزوی هستند و نه پارامترهای خارجی آنها ثابتند. بنابراین سودمند است که تغییر انرژی میانگین کل یک دستگاه در حال برهم کنش مانند A را، به شکل جمع زیر بنویسیم

$$\Delta \bar{E} = W + Q \quad (۵۳-۳)$$

که W معرف تغییر انرژی میانگین A ناشی از تغییر پارامترهای خارجی و Q بیانگر تغییر انرژی میانگین است که از تغییر پارامترهای خارجی ناشی نمی شود. تجزیه $\Delta \bar{E}$ در رابطه

(۳-۵۳) به W کار دریافت شده دستگاه و Q گرمای جذب شده دستگاه بویژه هنگامی جالب توجه است که این دو قسمت را بتوان به طریق تجربی از هم جدا کرد. بنا براین فرض می کنیم که دستگاه A در عین حال هم با دستگاه A' که بایک تیغه بی دررو از A جدا شده است و هم با دستگاه دیگر A'' که پارامترهای خارجی آن ثابتند برهم کنش داشته باشد. در این صورت کار W در رابطه (۳-۵۳) فقط باید مساوی کار انجام شده (یا کاهش انرژی میانگین) دستگاه A' باشد که از نظر گرمایی منزوی است. همچنین، گرمای Q در رابطه (۳-۵۳) باید مساوی گرمایی (یا کاهش انرژی میانگینی) باشد که دستگاه A'' که پارامترهای خارجی آن ثابتند از دست می دهد.

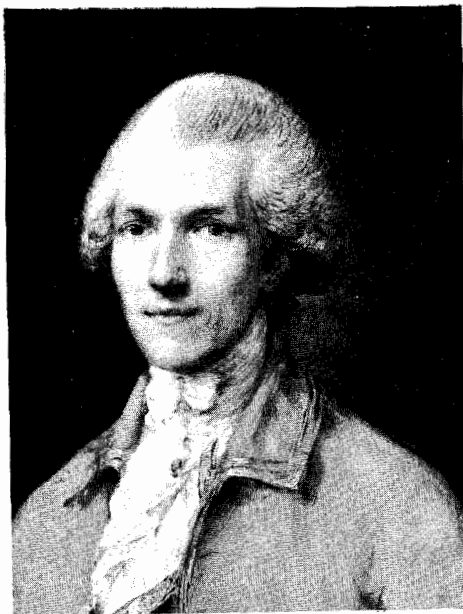
رابطه کلی (۳-۵۳) به دلایل تاریخی قانون اول ترمودینامیک (یا اصل اول) نامیده می شود. این رابطه به صراحت کار و گرما را اشکالی از انرژی می شناسد که به انجای متفاوت مبادله می شوند. چون کار، مانند گرما، معرف انرژی است، مسلماً این کمیتها با واحدهای انرژی از قبیل ارگ یا ژول اندازه گیری می شوند.**

برهم کنش عمومی بینهایت کوچک

یک فرایند برهم کنشی چنانچه بینهایت کوچک باشد، یعنی اگر موجب انتقال یک دستگاه از یک میکروحالت اولیه به یک میکروحالت نهایی شود که با میکروحالت اولیه تفاوت فوق العاده کمی داشته باشد، بسیار ساده است. در این صورت انرژی و پارامترهای خارجی دستگاه در میکروحالت نهایی با مقادیر مربوط به آنها در میکروحالت اولیه تفاوت بسیار کمی خواهد داشت. به این طریق افزایش بینهایت کوچک انرژی میانگین دستگاه را می توان به صورت دیفرانسیل $d\bar{E}$ نشان داد. به علاوه برای نشان دادن مقدار بینهایت کوچک کاری که دستگاه در جریان این برهم کنش دریافت می کند بجای W نماد δW را به کار

* بجاست که حالت خاصی را متذکر شویم. اگر دستگاه دقیقاً در حالت کوانتومی مشخص باشد که انرژی آن به یک پارامتر خارجی بستگی دارد، در این صورت دستگاه در این حالت باقی می ماند و انرژی آن به شرطی تغییر می کند که پارامتر خارجی به قدر کافی آرام تغییر کند.

** در کتابهای قدیم فیزیک و در اکثر کتابهای شیمی هنوز هم دیده می شود که مقدار گرما بر حسب واحد قدیمی یعنی کالری بیان می شود که در قرن هیجدهم قبل از اینکه محقق شود گرما شکلی از انرژی است معمول بود. اینک کالری با این رابطه تعریف می شود: یک کالری = دقیقاً $4/184$ ژول.



خواهیم برد؛ این عمل اساساً نمادگذاری ساده‌ای است که، خاطر نشان می‌سازد کار مقدار بسیار کوچکی است. تذکار این نکته اهمیت دارد که dW اختلاف بین دو مقدار کار را نشان نمی‌دهد. کار دریافت شده کمیتی است مربوط به خود برهم کنش؛ قبل یا بعد از برهم کنش نمی‌توان از کار دستگاه یا از اختلاف بین آنها سخن گفت. برای dQ نیز تذکارهای مشابهی به کار می‌رود که اساساً مبین مقدار گرمای جذب شده بینهایت کوچک است، نه اختلاف بین دو مقدار گرما. طبق این نمادگذاری، برای یک برهم کنش بینهایت کوچک، رابطه (۳-۵۳) را می‌توان به شکل زیر نوشت

$$dE = dW + dQ \quad (۳-۵۴)$$

تذکار

یک برهم کنش بینهایت کوچک اگر ایستوار صورت پذیرد، یعنی آنقدر کند باشد که دستگاه همواره نزدیک به حال تعادل باقی بماند می‌توان با بیان آماری به نحو بسیار ساده‌ای تشریح کرد. به فرض P_r احتمالی باشد که دستگاه A در حالت r دارای انرژی E_r است. در این صورت انرژی میانگین این دستگاه بنا به تعریف عبارت است از

$$E = \sum_r P_r E_r \quad (۳-۵۵)$$

که در آن جمع روی تمام حالت‌های ممکن r دستگاه صورت می‌گیرد. در یک فرایند بینهایت کوچک انرژی‌های E_r فقط به مقدار خیلی کوچکی متناظر با تغییر پارامترهای خارجی تغییر می‌کنند؛ بعلاوه اگر فرایند فوق‌العاده آرام صورت پذیرد، احتمال‌های P_r نیز به مقادیر خیلی کوچک تغییر می‌کنند. در نتیجه تغییر انرژی میانگین در جریان فرایند را می‌توان به صورت دیفرانسیل زیر نوشت

شکل ۳-۱۴. کنت رامفورد (نام اصلی وی بنجامین تامسون (۱۱۹۳-۱۱۳۲)/(۱۸۱۴-۱۷۵۳) که در مساجوست متولد شد و شخصی ماجراجو بود، در زمان انقلاب آمریکا تمایلات سلطنت‌طلبانه داشت و آمریکا را ترک کرد تا مدتی به عنوان وزیر جنگ شاهزاده باویر خدمت کند. در آنجا بود که متوجه افزایش دمای حاصل از عمل صاف کاری سوراخ لوله توپ شد؛ این توجه به اینجا کشیده شد که در سال ۱۷۹۸/۱۱۷۷ به فکر افتاد که گرما اساساً شکلی از حرکت ذرات در داخل جسم است. اگرچه این اندیشه بسیار عالی بود ولی خیلی جنبه کیفی داشت و نمی‌توانست در افکار آن زمان که گرما را به عنوان یک ماده فلوئیدستون* می‌پنداشتند اثر گذارد.**

* کیمیاگران در قدیم تصور می‌کردند در اجسام، جوهری به نام فلوئیدستون (Phlogiston) وجود دارد که موجب احتراق یا اشتعال می‌شود.م.
** عکس که با اجازه دانشگاه هاروارد چاپ شده است، از تابلوی Fogg Art Museum است که در سال ۱۷۸۳/۱۱۶۲ به وسیله T. Gainsborough نقاشی شد.

$$\delta Q = \sum_r E_r dP_r \quad (۵۷-۳)$$

در نتیجه کار دریافت شده به وسیله دستگاه از رابطه زیر به دست می آید

$$\delta W = d\bar{E} - \delta Q = \sum_r P_r dE_r \quad (۵۸-۳)$$

بنابراین کار بینهایت کوچک، اساساً عبارت است از تغییر انرژی میانگین ناشی از جابجایی ترازهای انرژی حاصل از تغییر بینهایت کوچک پارامترهای خارجی، در حالی که احتمالات P_r مقادیر اولیه مربوط به وضع تعادل را حفظ می کنند.

خلاصه تعریفها

(بعضی از این تعریفها دقیقتر از تعریفهایی هستند که در فصول پیش بر خورده کردیم.)

میکرو حالت (یا فقط حالت) حالت کوانتومی خاص یک دستگاه. این حالت مربوط به جزئی ترین خصوصیات یک دستگاه است که به وسیله مکانیک کوانتومی توصیف می شود.

ماکرو حالت (یا حالت ماکروسکوپیك) ذکر خصوصیات کامل یک دستگاه به کمک پارامترهای ماکروسکوپیك قابل اندازه گیری.

حالت قابل حصول میکرو حالتی که یک دستگاه می تواند به خود بگیرد بدون اینکه با اطلاعات ماکروسکوپیك قابل حصول دستگاه تناقضی بروز کند.

تعداد درجات آزادی شمار اعداد کوانتومی متمایز لازم برای اینکه حالت میکروسکوپیك یک دستگاه به طور کامل توصیف شود. این تعداد مساوی تعداد مختصات مستقل (منجمله مختصات اسپین ها) تمام ذرات دستگاه است.

پارامتر خارجی پارامتر ماکروسکوپیك قابل اندازه گیری که مقدار آن در حرکت ذرات دستگاه و در نتیجه در انرژی



عکس ۳-۱۵. جولیس رابرت مایر (۱۸۱۴-۱۸۷۸). مایر فیزیکدان آلمانی در سال ۱۸۴۲/۱۸۴۱ هم ارزی و بقای تمام اشکال انرژی منجمله گرما را مطرح کرد. اگرچه او به بعضی برآوردهای کمی پرداخت ولی نوشته های او آن قدر جنبه فلسفی داشت که نمی توانستند قانع کننده باشند و کار او مدت تقریباً بیست سال ناشناخته ماند.*

$$d\bar{E} = \sum_r (P_r dE_r + E_r dP_r) \quad (۵۶-۳)$$

گرمای جذب شده متناظر با افزایش انرژی میانگین است، وقتی که پارامترهای خارجی ثابتند، یعنی هنگامی که ترازهای انرژی E_r ثابتند، به عبارت دیگر $dE_r = 0$ است. بنابراین می توانیم بنویسیم

* استنساخ با اجازه مؤلف از :

مقداری گرمای مثبت جذب می کند.

گرم اصطلاح مقایسه ای است، برای دستگاهی به کار می رود که در جریان برهم کنش گرمایی مقداری گرمای مثبت از دست می دهد.

رابطه های مهم

رابطه بین انرژی میانگین، کار و گرما

$$\Delta E = W + Q \quad (۱)$$

منابع برای مطالعات تکمیلی

مباحث صرفاً ماکروسکوپیک درباره گرما، کار و انرژی:

M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 4th ed., secs. (3-1)-(3-5), (4-1)-(4-6) (Mc Graw Hill Book Company, New York, 1957).

H. B. Callen, *Thermodynamics*, secs. (1-1)-(1-7) (John Wiley and sons, Inc., New York 1960).

منابع تاریخی و زندگینامه ها:

G. Holton and D. Roller, *Foundations of Modern Physical Science* (Addison- Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1958).

فصول ۱۹ و ۲۰ این کتاب شامل یادداشتهای تاریخی، گسترش اندیشه هایی است که به پذیرش گرما به عنوان شکلی از انرژی منجر می شود.

S. G. Brush, *Kinetic Theory*, Vol. I (Pergamon Press, Oxford, 1965).

در این کتاب مقدمه تاریخی مؤلف و برجیده هایی از تحقیقات مایر و ژول فوق العاده جالبند.

S. B. Brown, *Count Rumford, Physicist Extraordinary* (Anchor Books, Doubleday & Company, Inc., Garden City, N. Y., 1962).

زندگینامه کوتاهی از کنت رمفورد.

حالت های کوانتومی ممکن آن اثر می گذارد.

دستگاه منزوی دستگاهی که با هیچ دستگاه دیگری برهم کنش ندارد (انرژی مبادله نمی کند).

انرژی کل دستگاه مجموع انرژی های جنبشی و پتانسیل همه ذرات دستگاه.

انرژی داخلی دستگاه انرژی کل دستگاه اندازه گیری شده در چارچوب مرجعی که در آن مرکز جرم به حال سکون است. تعادل يك دستگاه منزوی را به حال تعادل می خوانند هرگاه احتمال یافتن دستگاه در هر يك از حالت های قابل حصول آن مستقل از زمان باشد. (در این صورت مقدار میانگین همه پارامترهای ماکروسکوپیك دستگاه مستقل از زمان است.)

قید شرط ماکروسکوپیك که باید در دستگاه صدق کند.

تحول برگشت ناپذیر آنچنان تحولی که وضع اولیه مجموعه ای از دستگاه های منزوی که در معرض این تحول قرار می گیرد با اعمال تنها يك قید بتواند مجدداً به وجود آید.

فرایند برگشت پذیر آنچنان تحولی که وضع اولیه مجموعه ای از دستگاه های منزوی که در معرض این فرایند قرار دارند با اعمال تنها يك قید بتواند مجدداً به وجود آید.

برهم کنش گرمایی برهم کنشی که در آن پارامترهای خارجی (و در نتیجه ترازهای انرژی) دستگاه های در حال برهم کنش ثابت می مانند.

عایق سازی گرمایی (یا عایق سازی بی دررو) دستگاهی را از لحاظ گرمایی منزوی می نامند هرگاه با هیچ دستگاه دیگری نتواند برهم کنش گرمایی داشته باشد.

برهم کنش بی دررو برهم کنشی که در آن، دستگاه های در حال برهم کنش از لحاظ گرمایی منزویند. در این حالت برهم کنش از تغییر بعضی از پارامترهای خارجی دستگاه ها ناشی می شود.

گرمای جذب شده به وسیله يك دستگاه افزایش انرژی میانگین دستگاهی که پارامترهای خارجی آن ثابتند.

کار دریافت شده به وسیله يك دستگاه افزایش انرژی میانگین دستگاهی که از لحاظ گرمایی منزوی است.

سرد اصطلاح مقایسه ای است، برای دستگاهی به کار می رود که در جریان برهم کنش گرمایی با يك دستگاه دیگر،

مسائل

۱-۳ مثال ساده دربارهٔ برهم کنش گرمایی

دستگاه اسپین‌هایی را که در جدول ۳-۳ آمده است در نظرمی گیریم. فرض می‌کنیم، در آغاز وقتی که دو دستگاه A و A' از هم جدا هستند، اندازه گیرها گشتاور مغناطیسی کل A را مساوی $\mu_0 - 3$ و گشتاور مغناطیسی کل A' را مساوی $\mu_0 + 2$ نشان دهند. در این موقع دستگاهها را با همدیگر در تماس حرارتی قرار می‌دهیم تا آنقدر انرژی مبادله کنند که به وضع تعادل نهایی برسند. در این شرایط مطلوب است محاسبهٔ

الف) احتمال $P(M)$ برای اینکه گشتاور مغناطیسی کل A یکی از مقادیر ممکن M را دارا شود.

ب) \bar{M} ، مقدار میانگین گشتاور مغناطیسی کل A .

ج) فرض می‌کنیم که دستگاهها مجدداً از هم جدا شوند و دیگر با همدیگر انرژی مبادله نکنند. پس از این جدایی مقادیر $P(M)$ و \bar{M} برای دستگاه A چقدر است؟

۲-۳ يك اسپين در تماس حرارتی با دستگاه کوچکی از اسپین

به فرض دستگاه A از يك اسپین $1/2$ به گشتاور مغناطیسی μ_0 و دستگاه A' از سه اسپین $1/2$ هر يك به گشتاور مغناطیسی μ_0 تشکیل شده است. هر دو دستگاه در میدان مغناطیسی B قرار داده شده است. این دستگاهها با هم در تماسند و می‌توانند آزادانه با همدیگر انرژی مبادله کنند. فرض کنیم هنگامی که گشتاورهای مغناطیسی A رو به بالا هستند، یعنی وقتی که A در حالت $+$ است دو تا از گشتاورهای A' رو به بالا باشند و یکی رو به پایین. تعداد کل حالت‌های قابل حصول برای دستگاه مرکب $A + A'$ را، وقتی که گشتاور A رو به بالا و وقتی که این گشتاور رو به پایین است حساب کنید. سپس نسبت P_-/P_+ را حساب کنید. P_- احتمالی است که گشتاور A رو به پایین و P_+ احتمالی است که گشتاور رو به بالا باشد. دستگاه کل $A + A'$ را منزوی فرض کنید.

۳-۳ يك اسپين در تماس حرارتی با دستگاه بزرگی از اسپین‌ها

موردی را در نظر بگیرید که در آن A' متشکل از تعداد زیاد

دلخواه N از اسپین‌های $1/2$ است که گشتاور مغناطیسی هر اسپین μ_0 است. مسئلهٔ پیش را تعمیم دهید. در اینجا باز هم دستگاه A فقط از يك اسپین $1/2$ به گشتاور مغناطیسی μ_0 تشکیل شده است. A و A' هر دو در میدان مغناطیسی B قرار دارند و با همدیگر در تماسند تا بتوانند آزادانه انرژی مبادله کنند. هنگامی که گشتاور A رو به بالاست n تا از گشتاورهای A' رو به بالا و بقیه، یعنی $n' = N - n$ از گشتاورهای A' رو به پایین هستند.

الف) وقتی که گشتاور مغناطیسی A رو به بالاست، تعداد حالت‌های قابل حصول برای دستگاه کل $A + A'$ چقدر است؟ بدیهی است که این عدد عبارت از تعداد طرقي است که N اسپین A' می‌توانند طوری مرتب شوند که n تا از آنها رو به بالا و n' تا رو به پایین باشند.

ب) اینک فرض کنیم که گشتاور A رو به پایین باشد. انرژی کل دستگاه $A + A'$ مسلماً باید ثابت بماند. حال چه تعداد از گشتاورهای A' رو به بالا هستند و چه تعدادی رو به پایین؟ تعداد حالت‌های قابل حصول برای دستگاه کل $A + A'$ را پیدا کنید.

ج) نسبت P_-/P_+ را پیدا کنید که در آن P_- احتمالی است که گشتاور A رو به پایین و P_+ احتمالی است که گشتاور آن رو به بالا باشد. نتیجه را به کمک رابطهٔ $n \gg 1$ و $n' \gg 1$ ساده کنید. اگر $n \gg n'$ باشد، نسبت P_-/P_+ از واحد بزرگتر است یا کوچکتر؟

۴-۳ تعمیم مسئلهٔ پیش

در مسئلهٔ پیش فرض کنید که مقدار گشتاور مغناطیسی A مساوی $2\mu_0$ باشد. مجدداً نسبت P_-/P_+ ، یعنی احتمال‌هایی را که به موجب آنها این گشتاور رو به پایین یا رو به بالاست، حساب کنید.

۵-۳ دستگاه دلخواه در تماس حرارتی با دستگاه بزرگی از اسپین‌ها

بررسیهای مسئلهٔ پیش را می‌توان بلافاصله به مطالعهٔ مورد کلی زیر کشاند و تعمیم داد. دستگاه A را که ممکن است از يك اتم تنها یا يك دستگاه ماکروسکوپیك تشکیل شده باشد در نظر

دستگاه A را چنان فرض کنید که به کمک عدد کوانتومی r شماره گذاری شوند و اختلاف انرژی آنها یکسان و برابر b باشد (مثلاً، A ممکن است یک نوسانگر هماهنگ ساده باشد). در این صورت $\epsilon_r = a + br$ است که در آن $r = 0, 1, 2, 3, \dots$ و a مقدار ثابتی است. احتمال یافتن دستگاه A را در یکی از این حالتها با احتمال یافتن آن در پایین ترین حالت خود $r=0$ مقایسه کنید.

۳-۶ محاسبه فشار وارد از طرف یک گاز کامل (محاسبه مکانیک کوانتومی)

یک ذره تنها به جرم m مجبوس در جعبه‌ای به اضلاع L_x, L_y, L_z را در نظر می‌گیریم. فرض کنیم که این ذره حالت کوانتومی خاص r را که با مقادیر خاصی از سه عدد کوانتومی n_x, n_y, n_z مشخص می‌شود اشغال کند. در این صورت E_r انرژی این حالت از رابطه (۳-۱۵) به دست می‌آید.

وقتی که ذره در حالت r است بردیوار سمت راست جعبه، (یعنی، دیوار $x = L_x$) نیروی F_r را در سوی x وارد می‌کند. بنابراین این دیوار باید روی ذره نیروی $-F_r$ را در سوی $-x$ وارد کند. اگر دیوار سمت راست جعبه به اندازه dL_x بآرامی به سمت راست جابه‌جا شود، کاری که در این حالت بر ذره وارد می‌شود مساوی $F_r dL_x$ است و باید مساوی dE_r افزایش انرژی ذره در این حالت باشد. بنابراین داریم

$$dE_r = -F_r dL_x \quad (1)$$

بنابراین نیروی F_r که از طرف ذره در حالت r بردیوار وارد می‌شود به وسیله رابطه زیر با E_r ، انرژی این ذره مرتبط است

$$F_r = -\frac{\partial E_r}{\partial L_x} \quad (2)$$

در اینجا از مشتق جزئی استفاده کرده‌ایم زیرا فرض بر این است که در موقع مشتق‌گیری از رابطه (۲) مقادیر L_y و L_z ثابت می‌مانند.

الف) به کمک رابطه‌های (۲) و (۳-۱۵) که انرژی را به دست می‌دهند، نیروی F را که ذره به هنگام اشغال حالت

می‌گیریم. فرض کنیم که دستگاه A با یک دستگاه A' در تماس حرارتی قرار داشته باشد و با آن آزادانه انرژی مبادله کند. دستگاه A' در میدان مغناطیسی B قرار دارد و از N اسپین $1/2$ تشکیل شده است که گشتاور مغناطیسی هر یک از آنها μ_B است. عدد N در مقابل تعداد درجات آزادی دستگاه A که خیلی کم است بسیار بزرگ فرض شده است. وقتی که دستگاه A در پایین ترین حالت انرژی خود E_0 قرار دارد، فرض می‌کنیم که n تا از گشتاورهای A' رو به بالا و بقیه $n' = N - n$ رو به پایین باشد. چون تمام این اعداد خیلی بزرگند، $n \gg 1$ و $n' \gg 1$ است.

الف) وقتی که دستگاه A در پایین ترین حالت انرژی خود E_0 قرار دارد، تعداد کل حالت‌های قابل حصول برای دستگاه کل $A + A'$ چقدر است؟

ب) اینک فرض می‌کنیم که دستگاه A در حالت دیگری قرار داشته باشد که آن را r می‌نامیم و در این حالت انرژی E_r بزرگتر از E_0 را دارد. برای اینکه انرژی کل دستگاه $A + A'$ ثابت بماند، باید تعداد $(n + \Delta n)$ تا از گشتاورهای A' رو به بالا و $(n - \Delta n)$ از گشتاورهای آن رو به پایین باشند. Δn را بر حسب اختلاف انرژی $(E_r - E_0)$ بیان کنید. می‌توانید فرض کنید که $(E_r - E_0) \gg \mu_B B$ است.

ج) وقتی که E_r انرژی دستگاه A در حالت r است، تعداد کل حالت‌های قابل حصول دستگاه $A + A'$ را پیدا کنید. د) به فرض P_r احتمالی باشد که به ازای آن دستگاه A در حالت انرژی E_r قرار دارد. با استفاده از تقریب $\Delta n \ll n'$ نسبت P_- / P_+ را پیدا کنید.

ه) به کمک نتایجی که در بالا به دست آمده‌اند نشان دهید که P_r احتمال یافتن دستگاه در حالت ماکروسکوپی r به انرژی E_r به شکل زیر است

$$P_r = C e^{-\beta E_r}$$

که C ثابت تناسب است. β را بر حسب $\mu_B B$ یا بر حسب n/n' بیان کنید.

و) اگر $n' > n$ باشد، β مثبت است یا منفی؟ حالت‌های

را که انرژی آنها کمتر از \bar{E} و قابل حصول برای مولکول محبوس در جعبه‌ای به حجم يك لیتر (۱۰۰۰ سانتی مترمکعب) است به طور عددی حساب کنید.

(ب) فاصله کوچک انرژی $\delta E = 10^{-24}$ erg را که در مقابل \bar{E} خیلی کوچک است در نظر می گیریم. تعداد حالت‌های قابل حصول $\Omega(E)$ را برای مولکول در فاصله بین \bar{E} و $\bar{E} + \delta E$ محاسبه کنید.

(ج) نشان دهید که علی‌رغم کوچکی مقدار فاصله انرژی δE در مقابل E ، تعداد حالت‌های $\Omega(E)$ خیلی زیادند.

۳-۸. تعداد حالت‌های يك گاز کامل

گاز کاملی متشکل از N ذره محبوس در داخل جعبه‌ای به اضلاع L_x ، L_y و L_z را در نظر می گیریم. در اینجا بزرگی N در حدود عدد آووگادرو فرض می شود. با توجه به سهمی که هریک از اعداد کوانتومی در انرژی دارند و به کمک احتیاجات تقریبی شبهه آنچه در بخش ۳-۵ به کار بردیم نشان دهید که تعداد حالت‌های $\Omega(E)$ در فاصله انرژی معلوم بین E و $E + \delta E$ از رابطه زیر به دست می آید

$$\Omega(E) = CV^N E^{(3/2)N} \delta E$$

که در آن C ثابت تناسب و $V = L_x L_y L_z$ حجم جعبه است.

۳-۹. تعداد حالت‌های دستگاهی از اسپین‌ها

دستگاهی متشکل از N اسپین $1/2$ ، هریک به گشتاور مغناطیسی μ_B در میدان مغناطیسی B قرار داده شده است. دستگاه در اندازه ماکروسکوپی، یعنی N در مرتبه عدد آووگادرو است. در این صورت، اگر n نشان دهنده تعداد گشتاورهای مغناطیسی روبه بالا و $n' = N - n$ تعداد گشتاورهای روبه پایین باشد، انرژی دستگاه مساوی است با

$$E = -(n - n') \mu_B B$$

(الف) تعداد حالت‌های $\Omega(E)$ از این دستگاه اسپین‌ها را که در فاصله کوچک از انرژی بین E و $E + \delta E$ قرار دارند حساب کنید. در اینجا، δE در مقابل انرژی انفرادی اسپین‌ها

خاص با مقادیر مشخص n_x ، n_y ، n_z ، سردیوار سمت راست جعبه وارد می کند حساب کنید.

(ب) فرض کنیم که ذره منزوی نیست بلکه یکی از ذرات متعددی است که گاز محبوس در داخل ظرف را تشکیل می دهند. در نتیجه این ذره که قادر است با سایر ذرات به طور خفیف برهم کنش داشته باشد، می تواند در یکی از تعداد زیاد حالت قابل حصول ممکن خود که با مقادیر مختلف از n_x ، n_y و n_z مشخص می شوند قرار گیرد. نیروی میانگین \bar{F} را که به وسیله این ذره وارد می شود بر حسب \bar{n}_x بیان کنید. برای ساده کردن مسئله، فرض می کنیم که جعبه به شکل مکعب، یعنی $L_x = L_y = L_z = L$ است؛ در این صورت تقارن مسئله ایجاب می کند که $\bar{n}_x = \bar{n}_y = \bar{n}_z$ باشد. به کمک این نتیجه رابطه \bar{F} را با \bar{E} ، انرژی میانگین، ذره پیدا کنید.

(ج) اگر N ذره مشابه در داخل گاز وجود داشته باشد، نیروی میانگینی که به وسیله این ذرات اعمال می شود به طور ساده مساوی $N\bar{F}$ است. در این صورت نشان دهید که \bar{P} فشار میانگین گاز (یعنی نیروی میانگینی که از طرف گاز بر واحد سطح دیوار وارد می شود) از رابطه زیر به دست می آید

$$\bar{P} = \frac{2N}{3V} \bar{E} \quad (3)$$

که در آن \bar{E} انرژی میانگین يك ذره گاز است.

(د) توجه کنید که نتیجه (۳) با نتیجه (۱-۲۱) که بر اساس شناسه‌های تقریبی در مکانیک کلاسیک به دست آمده است مطابقت دارد.

۳-۷. تعداد حالت‌های قابل حصول برای يك مولکول گاز

نتیجه (۳) از مسئله پیش یا معادله (۱-۲۱) امکان می دهد که انرژی میانگین يك مولکول از گاز، مانند ازت (N_2)، را در دمای عادی برآورد کنیم. به کمک چگالی و فشار معلومی که چنین گازی وارد می کند، از معادله (۱-۲۸)، \bar{E} انرژی میانگین چنین مولکولی در حدود $10^{-14} \times 6$ ارگ به دست می آید.

(الف) به کمک معادله (۳-۳۱) تعداد حالت‌های $\Phi(E)$ ،

$$E' \equiv \frac{E}{\mu_0 B}$$

(ج) نمودار رفتار $\ln \Omega$ را بر حسب E بتقریب رسم کنید. توجه کنید که $\Omega(E)$ همواره تابع صعودی از E نیست. بدین دلیل، یک دستگاه اسپین‌ها از این لحاظ بی‌هنجار است که نه تنها پایین‌ترین انرژی $E = -N\mu_0 B$ را دارد بلکه بالاترین انرژی $E = N\mu_0 B$ را نیز داراست. از طرف دیگر، در تمام دستگاههای معمولی که در آنها انرژی جنبشی ذرات به حساب می‌آید، (و این امر در ضمن بحث در مورد اسپین‌ها صورت نگرفته است) برای مقدار انرژی جنبشی دستگاه مرز فوقانی وجود ندارد.

خیلی بزرگ است، یعنی $\delta E \gg \mu_0 B$ است.

(ب) برای $\ln \Omega$ رابطه صریحی بر حسب E به دست آورید. چون n و n' هر دو خیلی بزرگند، برای محاسبه $n!$ و $n'!$ از تقریب $\ln n! \approx n \ln n - n$ که در پیوست (ر-۱۰) اثبات شده است استفاده کنید. در این صورت نشان دهید که با تقریب بسیار خوبی داریم

$$\ln \Omega(E) = N \ln \left(\frac{1}{2} N \right) - \frac{1}{4} (N - E') \ln (N - E') - \frac{1}{4} (N + E') \ln (N + E')$$

با

فصل ۴

برهم کنش گرمایی

۴-۱ توزیع انرژی بین دستگاههای ماکروسکوپیك

۴-۲ گرایش به تعادل حرارتی

۴-۳ دما

۴-۴ انتقال گرما به مقدار کم

۴-۵ دستگاه در تماس با يك چشمه گرما

۴-۶ پارامغناطیس

۴-۷ انرژی میانگین گاز کامل

۴-۸ فشار میانگین گاز کامل

خلاصه تعریفها

رابطه‌های مهم

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

برهم کنش گرمایی

شمارش تعداد حالتها، روشی را که در بخش ۳-۵ بیان شده است دنبال می کنیم؛ تصور می کنیم که مقیاس انرژی به فواصل مساوی و بسیار کوچکی به اندازه ثابت δE تقسیم شده باشد. (مع ذلک مقدار δE آن قدر بزرگ است که بتواند تعداد زیادی از حالتها را دربرگیرد.) در این صورت به فرض، وقتی که انرژی A بین E و $E + \delta E$ قرار دارد $\Omega(E)$ تعداد حالتهای قابل حصول برای آن و وقتی که انرژی A' بین E' و $E' + \delta E'$ است $\Omega'(E')$ تعداد حالتهای قابل حصول این دستگاه باشد. مسئله شمارش را می توان ساده کرد، زیرا با يك تقريب بسیار خوب می توانیم در نظر بگیریم که تمام انرژیها فقط می توانند مقادیر گسسته ای به خود بگیرند که فاصله آنها يك مقدار کوچک δE است. بویژه، می توانیم تمام حالتها A را که انرژی آنها بین فاصله کوچک E و $E + \delta E$ است دسته بندی کنیم و این طور تلقی کنیم که انرژی هر يك از این حالتها مساوی E است؛ در این صورت $\Omega(E)$ از چنین حالتهایی وجود خواهد داشت. همچنین می توانیم تمام حالتها A' را که انرژی آنها بین فاصله کوچک E' و $E' + \delta E'$ است دسته بندی کنیم و اینطور در نظر بگیریم که انرژی هر يك از این حالتها مساوی E' است؛ در این صورت $\Omega'(E')$ از چنین حالتهایی وجود خواهد داشت. اگر این شیوه عمل را بپذیریم، بیان اینکه A دارای انرژی E است از لحاظ فیزیکی بدین معنی است که انرژی A درجایی بین E و $E + \delta E$ قرار دارد. همچنین بیان اینکه A' دارای انرژی E' است از لحاظ فیزیکی بدین معنی است که انرژی A' درجایی بین E' و $E' + \delta E'$ قرار دارد.

دستگاههای A و A' پارامترهای خارجی ثابت دارند ولی می توانند بین خود انرژی مبادله کنند. (بنابراین هر گونه انتقال انرژی بین آنها، بنا به تعریف، عبارت از تبادل گرماست.) اگر چه انرژی هر دستگاه به تنهایی ثابت نیست، اما دستگاه

در فصل پیش با اصول و خطوط عمده نظری لازم برای بحث کمی درباره دستگاههای ماکروسکوپیك آشنا شدیم. بنابراین، آمادگی داریم که قدرت مفاهیمی را که تا کنون مطرح کرده ایم با به کار بستن آنها در بعضی مسایل مهم فیزیکی تجسس کنیم. مسئله را با بررسی تفصیلی برهم کنش گرمایی بین دستگاهها آغاز می کنیم. تحلیل این وضع بسیار ساده است زیرا پارامترهای خارجی، و در نتیجه ترازهای انرژی دستگاه ثابت می مانند. بعلاوه، برهم کنش گرمایی در دنیایی که ما را فرا گرفته است یکی از رایجترین فرایندهاست. مسایل خاصی که می خواهیم مطالعه کنیم به قرار زیرند: چه شرایطی برای دو دستگاه در حال برهم کنش باید برآورده شوند تا دو دستگاه با یکدیگر به حال تعادل باشند. اگر این شرایط برآورده نشوند چه اتفاق می افتد؟ از لحاظ احتمالات چه پیش بینی هایی می توان کرد؟ خواهیم دید که برای این پرسشها پاسخهای بسیار ساده ای می تواند وجود داشته باشد که ممکن است به نتایجی فوق العاده عمومی و بسیار سودمند منجر شوند. در واقع، در این فصل به ادراک صحیحی از مفهوم دما و تعریفی دقیق از «دمای مطلق» دست خواهیم یافت. بعلاوه، بعضی روشهای بسیار عملی را برای محاسبه خواص يك دستگاه ماکروسکوپیك در حال تعادل بر مبنای اطلاعاتی که مربوط به اتمها یا مولکولهای تشکیل دهنده آن است خواهیم آموخت. در پایان، این روشها را به کار خواهیم بست تا خواص ماکروسکوپیك بعضی دستگاههای خاص را با صراحت نتیجه بگیریم.

۴-۱ توزیع انرژی بین دستگاههای ماکروسکوپیك
دو دستگاه ماکروسکوپیك A و A' را در نظر می گیریم. انرژی مربوط به آنها را بر تریب با E و E' نشان می دهیم. برای ساده کردن

تعداد $\Omega^*(E)$ را می توان تنها با تعداد حالت های قابل حصول برای A و A' بیان کرد. وقتی که A انرژی E را دارد می تواند در يك حالت از $\Omega(E)$ حالت ممکن خود قرار گیرد. در این صورت به دلیل بقای انرژی، A' باید دارای انرژی E' باشد که از رابطه (۲-۴) به دست می آید. در نتیجه A' می تواند در يك حالت از $\Omega'(E') = \Omega'(E^* - E)$ حالت که در این شرایط برای آن قابل حصول است قرار گیرد. چون هر حالت ممکن A می تواند با هر حالت ممکن از دستگاه A' ترکیب شود تا يك حالت ممکن دیگر از دستگاه A^* به دست آید، تعداد حالت های قابل حصول متمایز برای A^* ، وقتی که A دارای انرژی E است، از ضرب زیر به دست می آید

$$\Omega^*(E) = \Omega(E) \Omega'(E^* - E) \quad (۴-۴)$$

همچنین احتمال (۳-۴) برای اینکه دستگاه A دارای انرژی E باشد از رابطه ساده زیر به دست می آید

$$P(E) = C \Omega(E) \Omega'(E^* - E) \quad (۵-۴)$$

مثال

در مثال ساده زیر تعداد بسیار کمی از حالت ها به کار می رود که معرف دستگاه های ماکروسکوپیکی واقعی نیستند ولی مضمون اصلی بخش پیش را بخوبی روشن می کند. دو دستگاه خاص A و A' را در نظر می گیریم که برای آنها $\Omega(E)$ و $\Omega'(E')$ به نحوی که در شکل ۱-۴ نشان داده شده اند به انرژی آنها E و E' بستگی دارند. در اینجا انرژی های E و E' با يك واحد اختیاری برآورد و به فواصل انرژی واحد تقسیم شده اند. فرض کنیم که E^* انرژی مربوط به مجموع دو دستگاه مساوی ۱۳ واحد باشد. در يك وضع ممکن مثلا E می تواند برابر ۳ باشد؛ در نتیجه $E' = ۱۰$ می شود. در این مورد A

کل $A^* \equiv A + A'$ منزوی است و انرژی کل E^* باید ثابت بماند. در نتیجه وقتی که انرژی A مساوی E است خواهیم داشت*

$$E + E' = E^* = \text{constant} \quad (۱-۴)$$

در این صورت انرژی A' با رابطه زیر مشخص می شود

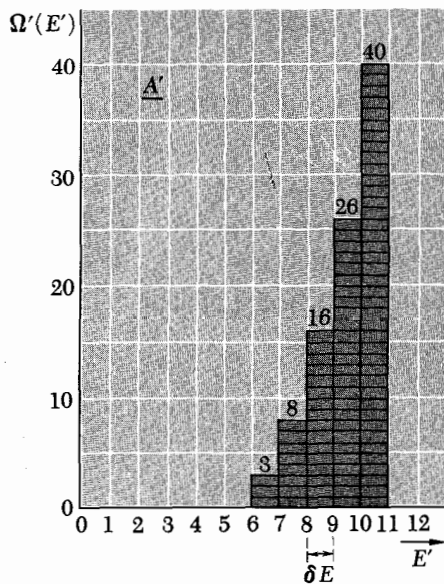
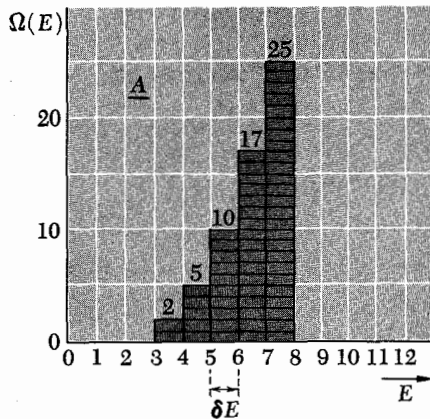
$$E' = E^* - E \quad (۲-۴)$$

اینك حالتی را که در آن A و A' به حال تعادلند، یعنی دستگاه A^* به حال تعادل است در نظر می گیریم. انرژی A می تواند تعداد زیادی از مقادیر ممکن را به خود بگیرد. مسئله جالب توجه به قرار زیر است: $P(E)$ ، احتمال اینکه انرژی A مساوی E باشد چقدر است؟ (یعنی برای اینکه انرژی A در فاصله بین E و $E + \delta E$ قرار گیرد)، در اینجا E می تواند هر مقدار خاص معلومی را داشته باشد. [بدهی است که در این صورت انرژی A' مساوی مقدار مربوط به E' است که از رابطه (۲-۴) به دست می آید.] به این سؤال می توان با بررسی دستگاه منزوی A^* سرعت جواب داد، زیرا اصل موضوعه (۱۹-۳) بیان می کند که چنین دستگاهی می تواند در هر يك از حالت های قابل حصول خود با احتمالات مساوی قرار گیرد. اساساً باید این سؤال را مطرح کنیم: در بین تعداد Ω^* حالت قابل حصول برای A^* ، تعداد $\Omega^*(E)$ حالت قابل حصول برای A^* که به ازای آنها انرژی زیر - دستگاه A مساوی E است چقدر است؟ طبق استدلال کلی که منجر به رابطه (۲-۳) شد، در این صورت $P(E)$ احتمال مورد نظر از رابطه ساده زیر به دست می آید

$$P(E) = \frac{\Omega^*(E)}{\Omega^*_{\text{کل}}} = C \Omega^*(E) \quad (۳-۴)$$

که در آن $C = (\Omega^*_{\text{کل}})^{-1}$ ضریب ثابتی است مستقل از E .

* در این گفتار E عبارت از انرژی A مستقل از A' و E' عبارت از انرژی A' مستقل از A است. بنابراین انرژی کل E^* که در رابطه ساده جمع (۱-۴) داده شده است، هرگونه انرژی برهم کنشی E_i را که در عین حال هم به A هم به A' بستگی دارد، یعنی هرگونه کاری را که برای نزدیک کردن دو دستگاه لازم است، نادیده می گیرد. بنابه تعریف، برهم کنش غیر گرمایی به قدر کافی ناچیز فرض شده است تا E_i قابل اغماض باشد، یعنی $E_i \ll E$ و $E_i \ll E'$.



شکل ۴-۱. این شکل در مورد دو دستگاه خاص و خیلی کوچک A و A' ، $\Omega(E)$ ، تعداد حالت‌های قابل حصول برای A و $\Omega'(E')$ ، تعداد حالت‌های قابل حصول برای A' را بر حسب انرژی‌های آنها E و E' نشان می‌دهد. انرژی‌ها بایک واحد دلخواه برآورد شده‌اند؛ تنها بعضی از مقادیر $\Omega(E)$ و $\Omega'(E')$ در شکل نشان داده شده‌اند.

می‌تواند در یکی از دو حالت ممکن و A' در یکی از ۴۰ حالت ممکن خود قرار گیرد. در این صورت مجموعاً $\Omega^* = 2 \times 40 = 80$ حالت قابل حصول مختلف برای دستگاه کل A^* وجود دارد. در جدول ۴-۱ اوضاع مختلفی را که با انرژی کل خاص E^* سازگارند به طور سیستماتیک برمی‌شماریم. باید توجه کرد که در یک مجموعه آماری از چنین دستگاه‌هایی بیشتر احتمال دارد که دستگاه A^* در حالت مربوط به $E = 5$ و $E' = 8$ قرار گیرد. این وضع تقریباً دوبرابر بیشتر از وضعی که در آن $E = 3$ و $E' = 10$ است بروز می‌کند.

اینک بستگی $P(E)$ را با انرژی E بررسی می‌کنیم. چون A و A' هر دو دستگاه‌هایی هستند که تعداد درجات آزادی آنها خیلی زیاد است، بنا بر رابطه (۳-۳۷) می‌دانیم که $\Omega(E)$ و $\Omega'(E')$ توابع صعودی بسیار سریع از E و E' هستند. رابطه (۴-۵) را به عنوان تابعی از E در نظر می‌گیریم؛ در این صورت آشکار است که سازه $\Omega(E)$ خیلی سریع افزایش می‌یابد در حالی که سازه $\Omega^*(E^* - E)$ خیلی سریع کاهش می‌یابد. از اینجا نتیجه می‌شود که حاصل ضرب این دو سازه، یعنی احتمال $P(E)$ به ازای یک مقدار خاص E از انرژی E بیشینه بسیار تیزی نشان می‌دهد. در نتیجه تغییر $P(E)$ با E باید رفتار کلی را نشان دهد که در شکل ۴-۲ تصویر شده است و در آنجا ΔE ، پهنای ناحیه‌ای که $P(E)$ در آن ناحیه مقدار قابل توجهی دارد طوری است که $\Delta E \ll E$ باشد.

در واقع، امر بررسی رفتار $\ln P(E)$ آسانتر از بررسی $P(E)$ است زیرا لگاریتم تابعی است از E که خیلی ملایم‌تر تغییر می‌کند. بعلاوه، طبق رابطه (۴-۵)، روشن است که لگاریتم اعداد Ω و Ω' را به جای حاصل ضرب به صورت جمع ساده

* باید توجه کرد که رفتار $P(E)$ مشابه رفتار مثال ساده پیش است. به استثنای این امر که بیشینه $P(E)$ ، برای دستگاه‌های ماکروسکوپی که در آنها $\Omega(E)$ و $\Omega'(E')$ توابعی با چنین تغییرات سریع هستند، فوق‌العاده تیز است.

وارد محاسبه می کند. یعنی

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') \quad (۶-۴)$$

که $E' = E^* - E$ است. مقدار $E = \bar{E}$ که مربوط به بیشینه $\ln P(E)$ است با شرط زیر معین می شود*

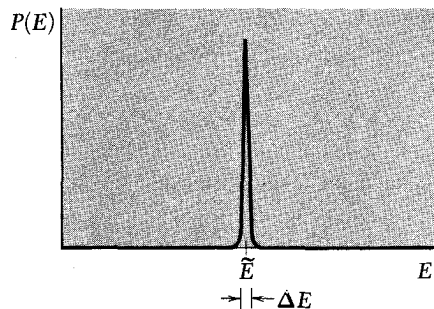
$$\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E} = 0 \quad (۷-۴)$$

و در نتیجه رابطه بالا مربوط به بیشینه خود $P(E)$ است. با استفاده از روابط (۶-۴) و (۲-۴) شرط (۷-۴) به صورت ساده زیر درمی آید

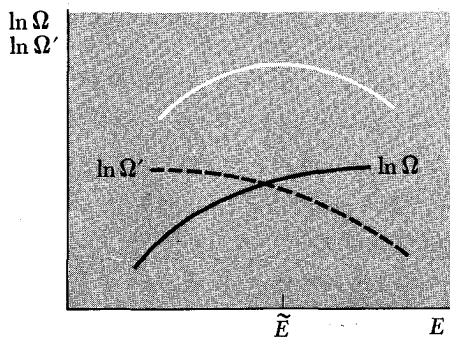
$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} (-1) = 0$$

یا

$$\boxed{\beta(E) = \beta'(E')} \quad (۸-۴)$$



شکل ۴-۲. طرحواره نمایش بستگی احتمال $P(E)$ با انرژی E .



شکل ۴-۳. شکل طرحواره بستگی $\ln \Omega(E)$ و $\ln \Omega'(E') \equiv \ln \Omega'(E^* - E)$ با انرژی E . بنا به رابطه (۳۸-۳) بستگی انرژی به $\ln \Omega$ بتقریب به شکل $\ln \Omega(E) \sim f \ln(E - E_0) + \text{constant}$ است. چون تقعر منحنیها رو به پایین است، مجموع آنها (که به صورت خط سفید نشان داده شده است) تنها یک بیشینه به ازای مقدار \bar{E} را نشان می دهد. در واقع، این بیشینه ملایم مربوط به تابع آهسته متغیر $\ln P(E)$ که از رابطه (۶-۴) به دست آمده است، متناظر با بیشینه بسیار تیز خود $P(E)$ است.

E	E'	$\Omega(E)$	$\Omega'(E')$	$\Omega^*(E)$
3	10	2	40	80
4	9	5	26	130
5	8	10	16	160
6	7	17	8	136
7	6	25	3	75

جدول ۴-۱. شمارش تعداد حالت های ممکن سازگار با انرژی کل خاص $E^* = 13$ برای دستگاه های A و A' که در شکل ۴-۱ رسم شده اند.

که در آن تعریف زیر را دخالت داده ایم

$$\boxed{\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial E}} \quad (۹-۴)$$

* در اینجا مشتق جزئی می نویسیم برای اینکه تأکید کنیم که تمام پارامترهای خارجی دستگاه در جریان تمام این گفتار ثابت فرض شده اند.

کمیت نسبت به مقدار میانگین آن، وقتی که توجه خود را معطوف به دستگاهی متشکل از تعداد زیادی اذرات می‌کنیم فوق‌العاده کوچک است.

بعضی تعریفهای قراردادی

گفتار قبلی نشان می‌دهد که کمیت‌های $\ln \Omega$ و β ناظر به دستگاه A (و کمیت‌های ناظر به A') در بررسی برهم‌کنش گرمایی اهمیت بنیادی دارند. بنابراین، مناسب است نام‌ها و نمادهای قراردادی دیگری را برای این کمیت‌ها معرفی کنیم.

ابتدا توجه کنیم که طبق تعریف (۹-۴)، پارامتر β ابعاد وارونه انرژی را دارد. در این صورت غالباً سودمند است که β^{-1} را به صورت مضربی از یک ثابت مثبت k که دارای ابعاد انرژی است بیان کنیم تا بتوان آن را برحسب ارگ ذکر کرد. (این ثابت را ثابت بولتزمن می‌نامند و مقدار آن را یک بار برای همیشه می‌توان اختیار کرد.) در این صورت پارامتر β^{-1} را می‌توان به شکل زیر نوشت

$$\frac{1}{\beta} \equiv kT \quad (12-4)$$

که در آن کمیت T که به این طریق تعریف می‌شود پیش‌بینی مقیاسی انرژی برحسب واحد کمیت k است. این پارامتر جدید T دمای مطلق دستگاه مورد نظر نام دارد و مقدار آن معمولاً برحسب درجه بیان می‌شود*. دلیل فیزیکی استفاده از نام «دما» در بخش ۳-۴ بیشتر روشن خواهد شد.

اینک، طبق رابطه (۹-۴)، تعریف T از روی $\ln \Omega$ را می‌توان به شکل زیر نوشت

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} \quad (13-4)$$

که در آن کمیت S را که با رابطه زیر تعریف می‌شود دخالت داده‌ایم

و برای $\beta'(E')$ نیز تعریف مشابهی کرده‌ایم. در نتیجه رابطه (۸-۴) شرط اساسی است که \bar{E} مقدار خاص انرژی A (و مقدار متناظر $\bar{E} \equiv E^* - \bar{E}'$ برای انرژی A') را که با بیشترین احتمال $P(E)$ ظاهر می‌شود تعیین می‌کند.

تیزی بیشینه $P(E)$

با بررسی رفتار $\ln P(E)$ در مجاورت بیشینه آن می‌توان چگونگی کاهش سریع $P(E)$ را وقتی که E با \bar{E} متفاوت است سرعت برآورد کرد. در واقع، در رابطه (پ-۳) ثابت شده است، هنگامی که اختلاف E و \bar{E} مقداری به طور محسوس بیش از ΔE باشد که مرتبه بزرگی آن در حدود

$$\Delta E \sim \frac{\bar{E}}{\sqrt{f}} \quad (10-4)$$

است، $P(E)$ در مقایسه با مقدار بیشینه آن قابل اغماض می‌شود. در اینجا f تعداد درجات آزادی کوچکترین دستگاه از دو دستگاه در حال برهم‌کنش و \bar{E} بفرض، خیلی بزرگتر از پایین‌ترین تراز انرژی A (حالت پایه) است. برای یک دستگاه از سنخ متعارف متشکل از یک مولکول گرم از اتم، f در حدود عدد اووگادرو است، یعنی $f \sim 10^{24}$ و

$$\Delta E \sim 10^{-12} \bar{E} \quad (11-4)$$

در نتیجه، احتمال $P(E)$ به ازای مقدار \bar{E} بیشینه‌ای فوق‌العاده تیز نشان می‌دهد و وقتی که تفاوت E با \bar{E} به اندازه $\Delta E \sim 10^{-12} \bar{E}$ کوچک شود قابل اغماض می‌شود. در نتیجه انرژی A عملاً هرگز با \bar{E} تفاوت نخواهد داشت؛ بویژه، مقدار میانگین \bar{E} مربوط به A نیز باید مساوی \bar{E} باشد یعنی $\bar{E} = \bar{E}'$. در اینجا با مثال دیگری برخورد می‌کنیم که در آن دامنه نسبی افت و خیزهای یک

* مثلاً، دمای مطلق ۵ درجه متناظر با انرژی $5k$ است.

خوب، انرژی میانگین این دستگاهها نیز مساوی این انرژیها است، یعنی

$$E' = \bar{E}' \text{ و } E = \bar{E} \quad (۱۷-۴)$$

اینک وضعی را در نظر می گیریم که در آن، دستگاههای A و A' در آغاز مجزا از یکدیگر و هر کدام جداگانه به حال تعادلند، در حالی که انرژی میانگین آنها به ترتیب \bar{E}_f و \bar{E}'_f است. آنگاه فرض می کنیم که A و A' در تماس حرارتی قرار گیرند به طوری که آزادانه با یکدیگر انرژی مبادله کنند. وضعی که باید نتیجه شود معمولاً وضع فوق العاده نامحتمل است جز در حالت خاصی که انرژی دستگاهها در آغاز به \bar{E} و \bar{E}' بسیار نزدیک باشد. بنا به اصل (۳-۱۸)، دستگاهها تمایل به مبادله انرژی دارند تا اینکه به وضع تعادل نهایی برسند، که در بخش پیش بحث کردیم. در این صورت E_f و E'_f انرژی میانگین نهایی دستگاهها، بنا به رابطه (۱۷-۴) مساوی است با

$$E'_f = \bar{E}'_f \text{ و } E_f = \bar{E}_f \quad (۱۸-۴)$$

به طوری که احتمال $P(E)$ بیشینه می شود. در این هنگام β پارامتر دستگاهها نظیر به نظیر مساوی هستند، یعنی،

$$\beta_f = \beta'_f \quad (۱۹-۴)$$

یا

$$\beta'_f \equiv \beta(\bar{E}_f) \text{ و } \beta_f \equiv \beta(\bar{E}_f)$$

نتیجه ای که در اینجا بیان شد (دستگاهها انرژی مبادله می کنند تا به وضعی از تعادل برسند که در آنجا احتمال $P(E)$ بیشینه باشد)، بنا به رابطه (۴-۶) و تعریف (۴-۱۴) هم ارز این حکم است که دستگاهها آنقدر انرژی مبادله می کنند تا اینکه آنترپی کل آنها بیشینه شود. در این صورت، هرگز

$$S \equiv k \ln \Omega$$

(۴-۱۴)

کمیت S آنترپی دستگاه مورد نظر نامیده می شود. آنترپی دارای ابعاد انرژی است زیرا مشتمل بر ثابت k است. طبق تعریف آن رابطه (۴-۱۴)، آنترپی یک دستگاه اساساً اندازه لگاریتمی تعداد حالت های قابل حصول دستگاه است. بنابراین طبق تذکرات پایانی بخش ۳-۶ آنترپی میزان درجه کانونرگی دستگاه است*.

با تعریف های پیش، شرط اینکه احتمال $P(E)$ بیشینه باشد بنا به رابطه (۴-۳) هم ارز این بیان است: آنترپی $S^* \equiv k \ln \Omega^*$ مربوط به دستگاه کل نسبت به E انرژی زیر - دستگاه A بیشینه است. در این صورت با استفاده از رابطه (۴-۶) شرط احتمال بیشینه هم ارز با حکم زیر می شود

$$S^* = S + S' = \text{بیشینه} \quad (۱۵-۴)$$

این رابطه به شرطی صادق است که رابطه (۴-۸) برقرار باشد یعنی اگر داشته باشیم

$$T = T' \quad (۱۶-۴)$$

این بحث نشان می دهد که E انرژی A طوری جور می شود که آنترپی دستگاه منزوی کل A^* حتی المقدور بزرگ باشد. در این صورت دستگاه A^* در بین حداکثر تعداد ممکن از حالت های، یعنی در کانونرگی ترین ماکرو حالت خود توزیع می شود.

۴-۲ گرایش به تعادل حرارتی

چنانکه دیدیم، احتمال $P(E)$ به ازای انرژی $E = \bar{E}$ بیشینه فوق العاده تیزی دارد. بنابراین وقتی دو دستگاه A و A' در تماس حرارتی به حال تعادلند، E انرژی دستگاه A تقریباً همیشه فوق العاده نزدیک به \bar{E} است، در حالی که E' انرژی دستگاه A' فوق العاده نزدیک به $\bar{E}' = E^* - \bar{E}$ است. با تقریب بسیار

* توجه کنید که آنترپی که از رابطه (۴-۱۴) تعریف می شود دارای مقدار معینی است که طبق رابطه (۳-۴۰) اساساً از δE پهنای فواصل انرژی که در گفتار ما به کار می رود مستقل است. بعلاوه چون δE دارای پهنایی ثابت و مستقل از E است، مشتق رابطه (۴-۹) نیز که معرف β یا T است مسلماً مستقل از δE است.

احتمال (یا آنتروپی) نهایی نمی تواند از احتمال اولیه کوچکتر باشد، یعنی

$$S(E_f) + S'(E'_f) \geq S(E_i) + S'(E'_i)$$

یا

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (20-4)$$

که در آن

$$\Delta S \equiv S(E_f) - S(E_i)$$

و

$$\Delta S' \equiv S'(E'_f) - S'(E'_i)$$

بترتیب تغییر آنتروپی A و A' هستند.

بدیهی است که انرژی کل دستگاهها در جریان مبادله انرژی پایستار (کنسرواتیو) است. در این صورت بنا به روابط (۲۹-۳) و (۵۰-۳) داریم

$$Q + Q' = 0 \quad (21-4)$$

که در آن Q و Q' بترتیب مقادیر گرمای جذب شده به وسیله A و A' هستند. روابط (۲۰-۴) و (۲۱-۴) شرایطی را که در جریان برهم کنش گرمایی باید صدق کنند به نحو کامل تلخیص می کنند. بحث فوق نشان می دهد که دو حالت امکان پذیر است:

(۱) انرژیهای اولیه دستگاهها طوری است که $\beta_i = \beta'_i$ است، با $\beta_i \equiv \beta(E_i)$ و $\beta'_i \equiv \beta'(E'_i)$. در این صورت دستگاهها از اول در محتمل ترین حالت خودند یعنی آنتروپی کل آنها از همان آغاز بیشینه است. از اینرو دستگاهها به حال تعادل می مانند و بین آنها هیچ گونه مبادله انرژی صورت نمی گیرد. (۲) در حالت کلی، انرژیهای اولیه دستگاهها طوری است که $\beta_i \neq \beta'_i$. در این صورت دستگاهها در وضعی بسیار نامحتمل قرار دارند که در آن حالت آنتروپی کل آنها بیشینه نیست. آن

گاه وضع در طول زمان تغییر خواهد کرد، آنقدر انرژی، به شکل گرما، در بین دستگاهها مبادله می شود تا تعادل نهایی حاصل شود که در آن آنتروپی کل بیشینه و $\beta_f = \beta'_f$ است.

۳-۴ دما

در بخش پیش، به دو خاصیت زیر از پارامتر β [یا به هم ارز آن، پارامتر $T = (k\beta)^{-1}$] آگاهی یافتیم:

(۱) اگر دو دستگاه که هریک جداگانه به حال تعادلند با مقدار یکسان از پارامتر مشخص شوند و آنها را به حال تماس حرارتی درآوریم تعادل حفظ خواهد شد و انتقال گرما وجود نخواهد داشت.

(۲) اگر دو دستگاه با مقادیر متفاوتی از پارامتر مشخص شوند، وقتی که دستگاهها را به حال تماس حرارتی درآوریم تعادل حفظ نخواهد شد و انتقال گرما صورت خواهد گرفت.

این بیان امکان می دهد که به نتایج مهمی دست یابیم. بویژه، امکان می دهد مفاهیم کیفی را که در بخش ۱-۵ کاوش می کردیم به صورت دقیق و کمی مدون کنیم.

مثلاً، تصور کنیم که سه دستگاه A ، B و C هریک جداگانه به حال تعادلند. فرض کنیم وقتی که C در تماس حرارتی با A قرار می گیرد هیچگونه انتقال گرما بروز نکند و وقتی که C در تماس حرارتی با B قرار می گیرد هیچگونه انتقال گرما صورت نگیرد. در این صورت می دانیم که $\beta_C = \beta_A$ و $\beta_C = \beta_B$ است (که β_A ، β_B و β_C بترتیب پارامترهای β مربوط به دستگاههای A ، B و C هستند). اما از این دو تساوی می توانیم نتیجه بگیریم که $\beta_A = \beta_B$ است و در نتیجه وقتی دستگاههای A و B در تماس حرارتی قرار گیرند مبادله گرما پیش نمی آید. بدین طریق به نتیجه عمومی زیر می رسم:

اگر دو دستگاه هریک جداگانه با دستگاه سومی به حال تعادل حرارتی باشند در این صورت آنها باید باهمدیگر به حال تعادل حرارتی باشند. (۲۲-۴)

نتیجه (۲۲-۴) اصل صفر ترمودینامیک نامیده می شود. صحت آن

دماسنج گازی در فشار ثابت است. در اینجا پارامتر دماسنجی θ حجمی است که گاز اشغال می کند.

(۴) يك رسانای الکتریکی (مثلاً پیچکی از سیم پلاتین) در فشار ثابت نگهداشته شده و از آن جریان ضعیفی عبور می کند. این يك دماسنج مقاومتی است. در اینجا پارامتر دماسنجی θ مقاومت الکتریکی رساناست.

(۵) نمونه ای از يك جسم پارامغناطیسی در فشار ثابت نگه داشته شده است. در اینجا پارامتر دماسنجی θ ، خودگیری ویژه مغناطیسی نمونه است (یعنی، نسبت بین گشتاور مغناطیسی میانگین در واحد حجم و میدان مغناطیسی است که به کار می رود). این کمیت را می توان مثلاً با اندازه گیری خود القای پیچکی که روی جسم نمونه پیچیده شده است اندازه گیری کرد.

دماسنج M به طریق زیر به کار می رود. دماسنج به مدت کافی متوالیاً در تماس حرارتی با دستگاههای مورد بررسی، که آنها را A و B می نامیم قرار می گیرد تا با هریک از آنها به تعادل برسد.

(۱) فرض کنیم که پارامتر دماسنجی θ مربوط به M (مثلاً طول ستون مایع دماسنج جیوه ای) در دو حالت مقدار یکسانی به خود بگیرد. این امر نشان می دهد که M که با A در حال تعادل است، وقتی که با B در تماس حرارتی قرار می گیرد به حال تعادل باقی می ماند. از اصل صفر ترمودینامیک می توان نتیجه گرفت که اگر A و B را در تماس حرارتی قرار دهیم به حال تعادل باقی خواهند ماند.

(۲) فرض کنیم که θ پارامتر دماسنجی M مقدار یکسانی را در دو حالت به خود نگیرد. در این صورت می توان نتیجه گرفت که اگر A و B را در تماس حرارتی قرار دهیم به حال تعادل باقی نخواهند ماند. برعکس تصور کنیم که A و B به حال تعادل باقی بمانند. وقتی که M با A به حال تعادل درآید، طبق اصل صفر، ناگزیر است در هنگام تماس حرارتی با B به حال تعادل بماند. اما اگر M در تماس حرارتی با B قرار گیرد، پارامتر θ نمی تواند تغییر کند و این موضوع مخالف با فرض

استفاده از دستگاههای اندازه گیری موسوم به دماسنجها را امکان پذیر می سازد که به کمک آنها می توان پیش بینی کرد که آیا وقتی که دو دستگاه در تماس حرارتی با همدیگر قرار می گیرند گرما مبادله می کنند یا خیر. هر دستگاه ماکروسکوپیك M بادو ویژگی زیر می تواند چنین دماسنجی باشد:

الف) از بین پارامترهای ماکروسکوپیك مختلفی که دستگاه M را مشخص می کنند یکی را (که آن را θ می نامیم) انتخاب می کنیم که وقتی M از طریق برهم کنش گرمایی انرژی دریافت می کند یا از دست می دهد به مقدار قابل ملاحظه ای تغییر کند. سایر پارامترهای ماکروسکوپیك M ثابت نگه داشته می شوند. پارامتر θ که می تواند تغییر کند پارامتر دماسنجی M نام دارد.

ب) دستگاه M عموماً خیلی کوچکتر از دستگاههایی که باید اندازه گیری شوند (یعنی، با تعداد کمتری از درجات آزادی) اختیار می شود. این امر برای به کمینه رساندن مبادلات انرژی با این دستگاهها و در نتیجه برای به کمینه رساندن اختلاهای ناشی از اندازه گیری ضرورت دارد.

مثالهایی از دماسنجها

تعداد زیادی از دستگاهها وجود دارند که ممکن است به عنوان دماسنج به کار روند. ما تنها چندتایی را که معمولاً به کار می روند ذکر می کنیم.

(۱) مایعی، مانند جیوه یا الکل، در لوله ای شیشه ای با قطر کوچک محبوس است. این دماسنج رایجی است که قبلاً در بخش ۱-۵ شرح داده ایم. در اینجا پارامتر دماسنجی θ ارتفاع مایع در داخل لوله است.

(۲) گازی در داخل يك تنگ محبوس است به نحوی که حجم آن ثابت بماند. این دماسنج يك دماسنج گازی در حجم ثابت است. در اینجا پارامتر دماسنجی θ فشاری است که گاز وارد می کند.

(۳) گازی را در داخل يك تنگ محبوس می کنند به طوری که فشار آن ثابت بماند. این دماسنج يك

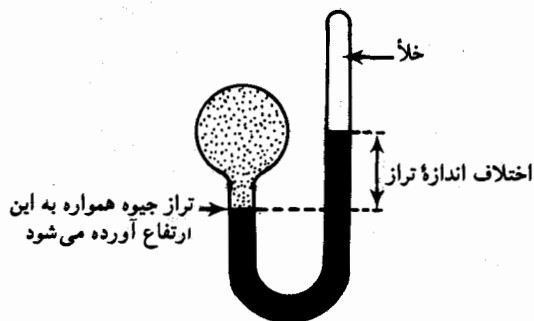
است.*

يك دماسنج M را كه در آن از پارامتر θ به عنوان پارامتر دماسنجی استفاده می‌شود در نظر می‌گیریم. وقتی كه دماسنج M با دستگاه A به حال تعادل حرارتی قرار می‌گیرد، مقداری كه θ به خود می‌گیرد، بنا به تعریف، دمای A است كه با این پارامتر دماسنجی خاص θ و این دماسنج خاص M تعریف می‌شود. طبق این تعریف دما می‌تواند يك طول، يك فشار یا هر كمیت دیگری باشد. باید توجه كرد كه حتی اگر دو دماسنج مختلف پارامترهایی از يك نوع داشته باشند، معمولاً برای يك جسم واحد مقدار دمای يكسان به دست نمی‌دهند.*. بعلاوه، اگر دمای جسم C معدل دماهای دو جسم A و B باشد كه با يك دماسنج اندازه‌گیری می‌شوند، این نتیجه الزاماً برای دماهایی كه با دماسنج دیگری اندازه‌گیری می‌شوند صادق نیست. معذالك، بحث ما نشان می‌دهد كه مفهوم دما كه تعریف كردیم دارای خاصیت مفید زیر است:

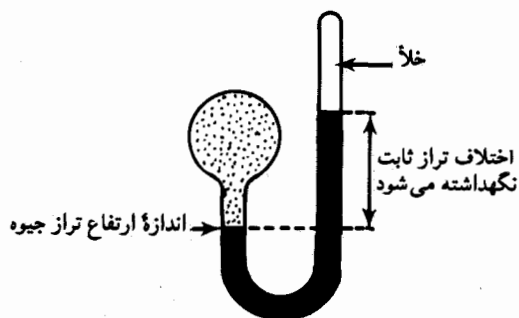
دو دستگاه كه در تماس حرارتی بایكدیگر قرار می‌گیرند، اگر فقط اگر دماسنج واحدی دمای آنها را يكسان نشان دهد، به حال تعادل باقی خواهند ماند.

(۲-۲۳)

مفهوم دما را كه وارد كردیم مهم و سودمند است، ولی بیشتر می‌توان گفت كه اختیاری است، زیرا دمایي كه به يك دستگاه نسبت داده می‌شود به‌طور بسیار محسوسی به ویژگیهای خاص دستگاه M بستگی دارد كه به عنوان دماسنج به كار می‌رود. وانگهی، می‌توانیم از ویژگیهای پارامتر β برای به دست آوردن دمای بسیار مفیدتری استفاده كنیم. در واقع، فرض كنیم كه يك



دماسنج گازی در حجم ثابت



دماسنج گازی در فشار ثابت

شكل ۴-۴. دماسنجهای گازی در حجم ثابت و فشار ثابت.

* تمام اندازه‌گیریهای فوق را می‌توان با هر دماسنج دیگری M' با پارامتر دماسنجی θ' انجام داد. معمولاً يك رابطه يك به يك بین هر مقدار θ و مقدار متناظر θ' وجود دارد. معذالك در بعضی موارد استثنائی يك دماسنج خاص M ممكن است چند مقدار به دست دهد، بدین طریق كه يك مقدار معلوم از θ به بیش از يك مقدار θ' تقریباً در هر دماسنج M' دیگر متناظر است. دماسنجهای ویژه‌ای كه چند مقدار را در گستره دماهای معمولی نشان می‌دهند به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرند كه از بحث ما خارجند. (به مسئله ۴-۱ رجوع شود). ** مثلاً، دو دماسنج ممكن است عبارت از دو لوله شیشه‌ای مملو از مایع باشند. بدین منوال در این دو مورد، پارامتر دماسنجی طول ستون مایع است. معذالك، مایع ممكن است در يك مورد جیوه و در مورد دیگر الكل باشد.

در رابطه (۳-۳۷) دیدیم که $\Omega(E)$ برای هر دستگاه معمولی یک تابع صعودی بسیار تند از E انرژی آن است. در نتیجه رابطه (۴-۲۵) ایجاب می کند که برای یک دستگاه معمولی،

$$\beta > 0 \quad \text{یا} \quad T > 0 \quad (۴-۲۶)$$

باشد. به عبارت دیگر

$$\text{دمای مطلق هر دستگاه معمولی مثبت است}^* \quad (۴-۲۷)$$

مرتبه بزرگی دمای مطلق یک دستگاه را نیز می توان سرعت برآورد کرد. بستگی تابعی تقریبی $\Omega(E)$ معمولاً به شکلی است که از رابطه (۳-۳۸) به دست می آید،

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f \quad (۴-۲۸)$$

که در آن f تعداد درجات آزادی و E انرژی دستگاه است، که انرژی حالت پایه آن E_0 است. بدین طریق

$$\ln \Omega \sim f \ln (E - E_0) + \text{constant}$$

یعنی

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{E - E_0} \quad (۴-۲۹)$$

در این صورت بزرگی T را می توان با قراردادن $E = E_0$ ، انرژی میانگین دستگاه، برآورد کرد. بنابراین می توانیم نتیجه بگیریم که برای یک دستگاه معمولی داریم

$$kT = \frac{1}{\beta} \sim \frac{E - E_0}{f} \quad (۴-۳۰)$$

به عبارت دیگر

$$kT \text{ تقریباً مساوی انرژی میانگین (در بالای حالت پایه) به ازای هر درجه آزادی است.} \quad (۴-۳۱)$$

دما سنج M داشته باشیم که پارامتر β برای آن تابعی از θ پارامتر دماسنجی آن باشد. اگر این دماسنج در تماس حرارتی با دستگاه A قرار گیرد، در این صورت می دانیم که در حالت تعادل $\beta = \beta_A$ است. بنابراین دماسنج، طبق رابطه (۴-۹)، خاصیت بنیادی دستگاه A را که افزایش نسبی تعداد حالت های آن بر حسب انرژی است اندازه گیری می کند. بعلاوه، فرض کنیم که دماسنج دیگر M' را که پارامتر آن β' نیز تابعی از θ' پارامتر دماسنجی آن است، اختیار کنیم. اگر این دماسنج در تماس حرارتی با دستگاه A قرار داده شود می دانیم که در حالت تعادل، $\beta' = \beta_A$ است. بنابراین $\beta' = \beta$ است و به نتیجه زیر می رسیم:

$$\begin{aligned} &\text{اگر پارامتر } \beta \text{ به عنوان پارامتر دماسنجی یک} \\ &\text{دما سنج به کار رود، هر دما سنج دلخواهی برای} \\ &\text{اندازه گیری دمای یک دستگاه خاص مورد استفاده} \\ &\text{قرار گیرد دمای یکسانی به دست خواهد داد.} \\ &\text{بعلاوه، این دما یک خاصیت بنیادی از تعداد} \\ &\text{حالت های دستگاه مورد نظر را نشان می دهد.} \end{aligned} \quad (۴-۲۴)$$

بنابراین β برای اندازه گیری دما پارامتری بسیار مفید و اساسی است. به همین دلیل است که پارامتر $T \equiv (k\beta)^{-1}$ را که از روی β تعریف می شود دمای مطلق نام نهاده اند. بحث در دو نکته زیر را به فصل بعد موکول می کنیم: ۱) طرق عملی که برای یافتن مقادیر عددی β یا T به کمک اندازه گیری های مناسب به کار می روند. ۲) قرارداد بین المللی که برای انتخاب مقدار عددی خاص برای k پذیرفته شده است.

خواص دمای مطلق

بنا به تعریف (۴-۹)، دما از رابطه زیر به دست می آید

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (۴-۲۵)$$

* همچنانکه درباره نتیجه (۳-۳۸) خاطر نشان کردیم، هدف خاص از عبارت هر دستگاه معمولی، کنار گذاشتن حالت استثنایی دستگاهی است که در آن انرژی جنبشی ذرات نادیده گرفته می شود و در آن انرژی مغناطیسی اسپین ها به قدر کافی بزرگ است.

تعریف $T \equiv (k\beta)^{-1}$ است، وقتی β کاهش می‌یابد T باید زیاد شود و در این صورت به نتیجه زیر می‌رسیم

$$\text{دمای مطلق هر دستگاه يك تابع صعودی از انرژی آن است.} \quad (۳۴-۴)$$

یا با بیان ریاضی‌تر

$$\frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{k\beta} \right) = - \frac{1}{k\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E}$$

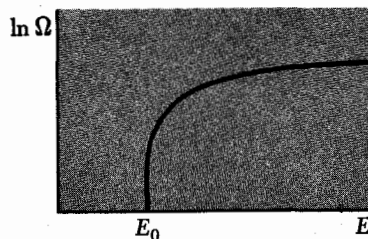
و از رابطه (۳۲-۴) نتیجه می‌شود

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0 \quad (۳۵-۴)$$

رابطه اخیر امکان می‌دهد که بین دمای مطلق و سوی شار گرما يك رابطه عمومی برقرار کنیم. دو دستگاه A و A' را که در آغاز در دماهای مطلق و مختلف T_i و T'_i به حال تعادل، و در تماس حرارتی با یکدیگر قرار داده شده‌اند در نظر می‌گیریم. در این صورت يك دستگاه گرما جذب می‌کند و دیگری گرما از دست می‌دهد، تا اینکه دستگاهها در يك دمای مطلق مانند T_f به تعادل نهایی می‌رسند. فرض کنیم که دستگاه A دستگاهی باشد که گرما جذب می‌کند و در نتیجه انرژی می‌گیرد؛ در این صورت از رابطه (۳۴-۴) نتیجه می‌شود که $T_f > T_i$ است. همچنین دستگاه A' باید با از دست دادن گرما، انرژی از دست دهد. از اینجا نیز از رابطه (۳۴-۴) نتیجه می‌شود که $T_f < T'_i$ است. بنابراین دماهای اولیه و نهایی به گونه‌ای هستند که

$$T_i < T_f < T'_i$$

این بیان بدین معنی است که دستگاه A که گرما جذب می‌کند دارای دمای مطلق اولیه T_i است که کمتر از دمای مطلق T'_i مربوط به دستگاه A' است که گرما از دست می‌دهد، به طور خلاصه



شکل ۴-۵. طرحواره‌ای که رفتار $\ln \Omega$ را بر حسب انرژی E نشان می‌دهد. شیب منحنی، پارامتر دمای مطلق β است.

شرط تعادل رابطه (۴-۸) بین دو دستگاه در تماس حرارتی، تلویحاً به معنی تساوی دماهای مطلق است. بنا به رابطه (۴-۳۱)، می‌بینیم که این شرط تقریباً هم‌ارز با این بیان است که: انرژی کل دستگاههای در حال برهم کنش طوری بین آنها تقسیم می‌شود که انرژی میانگین به ازای هر درجه آزادی برای دو دستگاه یکسان باشد. نتیجهٔ اخیر همان است که ما عمدتاً در بحث کیفی در بخش ۱-۵ به کار بردیم.

پارامتر β ، یا T ، چگونه بر حسب E ، انرژی دستگاه تغییر می‌کند؟ مقدار β شیب منحنی $\ln \Omega$ بر حسب E را مشخص می‌کند. در شرح زیر شکل ۴-۳ خاطر نشان کردیم که کاوی این منحنی باید رو به پایین باشد تا برای مجموع احتمالات دو دستگاه در تماس حرارتی تنها يك بیشینه برقرار شود. بنا بر این با افزایش E شیب منحنی باید کاهش پیدا کند؛ یعنی در هر دستگاهی

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} < 0 \quad (۳۲-۴)$$

در مورد يك دستگاه معمولی، این نتیجه از شکل تابعی تقریبی رابطه (۴-۲۸) نیز فهمیده می‌شود، زیرا مشتق‌گیری از رابطه (۴-۲۹) در هر دستگاهی به نتیجه روشن زیر منجر می‌شود

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} \sim - \frac{f}{(E - E_0)^2} < 0 \quad (۳۳-۴)$$

می‌بینیم که وقتی E افزایش می‌یابد β نزول می‌کند و چون بنا به

چون $T = (k\beta)^{-1}$ يا $\ln T = -\ln \beta - \ln k$ است، نتيجه مي شود

$$\left(\frac{\Delta T}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta \beta}{\beta}\right)$$

يعني رابطه (۳۸-۴) نيز هم ارز است با

$$|\Delta T| \ll T \quad (۳۹-۴)$$

هنگامي مي گوييم Q مقدار گرماي جذب شده به وسيله يك دستگاه كم است كه رابطه (۳۸-۴) برقرار باشد، يعني Q آن قدر كوچك باشد كه دماي مطلق عملاً تغيير نكند.

فرض كنيم كه دستگاه A چنين مقدار گرماي كم Q را جذب كند. در اين صورت انرژي اوليه و نهايي آن با احتمال قريب به يقين بترتيب مساوي مقدار ميانگين آنها \bar{E} و $\bar{E} + Q$ است. در جريان فرايند جذب گرما، $\Omega(E)$ تعداد حالتهاي قابل حصول A نيز تغيير مي كند. اگر آن را به صورت سري تيلور بسط دهيم به دست مي آيد

$$\ln \Omega(\bar{E} + Q) - \ln \Omega(\bar{E}) = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right) Q +$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2}\right) Q^2 + \dots = \beta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta}{\partial E} Q^2 + \dots$$

اما چون مقدار گرماي Q كم فرض شده است، دماي مطلق A عملاً تغيير نمي كند. در نتيجه از جمله مشتمل بر $\partial \beta / \partial E$ ، بنا بر رابطه (۳۸-۴) مي توان چشم پوشيد. در اين صورت تغيير مقدار $\ln \Omega$ به صورت زير ساده مي شود

$$\Delta(\ln \Omega) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} Q = \beta Q \quad (۴۰-۴)$$

در نتيجه در جريان فرايند جذب مقدار گرماي Q ، آنتروپي

وقتي كه دو دستگاه معمولي در تماس حرارتي قرار گيرند، دستگاهي گرما از دست مي دهد كه بزرگترين دماي مطلق را دارد و دستگاهي گرما جذب مي كند كه دماي مطلق آن كمتر است. (۳۶-۴)

چون دستگاه گرمتر را به عنوان دستگاهي كه گرما از دست مي دهد و دستگاه سردتر را دستگاهي كه گرما جذب مي كند تعريف كرده ايم نتيجه (۳۶-۴) هم ارز اين بيان است كه دماي مطلق دستگاه «گرمتر» بيشتر از دماي مطلق دستگاه «سردتر» است.

۴-۴ انتقال گرما به مقدار كم

بخشهاي پيش گفتار كلي ما را درباره برهم كنش گرمايي بين دستگاههاي ماكروسكوپيك تكميل مي كند. اينك توجه خود را به چند مورد خاص ساده كه بسيار اهميت دارند معطوف مي كنيم. فرض كنيم، وقتي دستگاه A در تماس حرارتي با دستگاه ديگري قرار داده شود، مقدار Q گرما جذب كند كه آن قدر كوچك است كه داشته باشيم

$$|Q| \ll \bar{E} - E. \quad (۳۷-۴)$$

يعني، به طوري كه $\Delta \bar{E} = Q$ تغيير انرژي ميانگين A در مقايسه با \bar{E} انرژي ميانگين A كه بالاي حالت پايه آن قرار دارد كوچكتر است. در اين صورت دماي مطلق دستگاه A به مقدار قابل اغماضي تغيير مي كند. در واقع، با قرارداد $E = \bar{E}$ روابط (۲۹-۴) و (۳۳-۴) به نتايج تقريبي زير منجر مي شوند

$$\Delta \beta = \frac{\partial \beta}{\partial E} Q \sim - \frac{f}{(\bar{E} - E_0)^2} Q \sim - \frac{\beta}{\bar{E} - E_0} Q$$

بنابراين رابطه (۳۷-۴) موجب رابطه زير مي شود

$$|\Delta \beta| = \left| \frac{\partial \beta}{\partial E} Q \right| \ll \beta \quad (۳۸-۴)$$

* در مورد استثنائي، دستگاهي از اسپين ها، اين بيان الزاماً نياز به تعديل دارد، زيرا وقتي كه $\beta \rightarrow 0$ ، $T \rightarrow \pm \infty$ (به مسئله ۴-۳۰ رجوع كنيد).

$S \equiv \ln \Omega$ مربوط به دستگاه در دمای مطلق $T = (k\beta)^{-1}$ به میزان ΔS تغییر می‌کند که برابر است با

اگر Q کوچک باشد

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

(۴-۴۱)

براین نکته تأکید می‌کنیم که حتی اگر گرمای Q از لحاظ مقدار مطلق بزرگ باشد، ممکن است به مفهوم مقایسه‌ای رابطه (۴-۳۷) یا رابطه (۴-۳۹) نسبتاً کوچک باشد و رابطه (۴-۴۱) معتبر بماند. اگر مقدار گرمای جذب شده واقعاً بی‌نهایت کوچک باشد می‌توانیم آن را با dQ نشان دهیم؛ در این صورت تغییر بینهایت کوچک آنتروپی مربوط مساوی است با

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

(۴-۴۲)

باید توجه کرد که مقدار گرمای dQ فقط یک مقدار بینهایت کوچک است. برعکس، مقدار dS یک دیفرانسیل واقعی است، یعنی تفاضل بینهایت کوچک بین آنتروپی‌های A در حالت‌های ماکروسکوپیکی نهایی و اولیه است.

وقتی که دستگاه A با هر دستگاه دیگر B که در مقابل خود A به قدر کافی کوچک است در تماس حرارتی قرار داده شود، مقدار گرمای جذب شده Q به وسیله دستگاه A به مفهوم مقایسه‌ای رابطه (۴-۳۷) یا (۴-۳۹) همواره بسیار کوچک خواهد بود. در واقع، مقدار گرمای Q که به وسیله A جذب می‌شود حداکثر در حدود انرژی کل B (در بالای حالت پایه آن) و در نتیجه خیلی کوچکتر از $E - E_0$ انرژی خود A است. دستگاه A را هنگامی چشمه گرما (یا مخزن گرما) نسبت به مجموعه‌ای از دستگاه‌های دیگر می‌نامند که آن قدر بزرگ باشد که دمای آن در جریان هر گونه برهم‌کنش گرمایی با این دستگاه‌ها عملاً ثابت بماند. در این صورت معادله (۴-۴۱) همواره معتبر می‌ماند

و رابطه بین ΔS تغییر آنتروپی چشمه گرما و Q مقدار گرمایی را که جذب کرده است به دست می‌دهد.

۴-۵ دستگاه در تماس با یک چشمه گرما

اکثر دستگاه‌هایی که در عمل با آنها برخورد می‌کنیم منزوی نیستند، بلکه آزادند با محیط خارج از خود گرما مبادله کنند. چون چنین دستگاهی معمولاً در مقایسه با محیط خارج از خود کوچک است، دستگاه نسبتاً کوچکی را تشکیل می‌دهد که با یک چشمه گرما متشکل از تمام دستگاه‌های دیگری که این محیط اطراف را تشکیل می‌دهند در تماس حرارتی است. (مثلاً، هر شیئی در یک اتاق، مثل یک میز، در تماس حرارتی با چشمه گرمایی است که از خود اتاق، کف آن، دیوارهای آن، سایر اثاثه‌ها و هوایی که در آن قرار دارد تشکیل می‌شود.) بنابراین در این بخش، دستگاه نسبتاً کوچک A را در تماس با چشمه گرمای A' در نظر می‌گیریم؛ این سؤال دقیقاً مشخص را درباره دستگاه کوچک A مطرح می‌کنیم: در شرایط تعادل، P احتمال اینکه دستگاه A در هر حالت خاصی مانند r به انرژی E_r قرار گیرد چقدر است؟

این سؤال به قدر کافی مهم و بسیار عمومی است. باید توجه کرد که در حال حاضر، دستگاه A ممکن است هر دستگاهی باشد که درجات آزادی آن خیلی کمتر از چشمه گرمای A' است. بدین طریق A ممکن است هر دستگاه ماکروسکوپیکی نسبتاً کوچک باشد. (مثلاً، ممکن است یک قطعه مس فروخته در آب دریاچه‌ای باشد که آب دریاچه چشمه گرماست.) بعلاوه A ممکن است یک دستگاه میکروسکوپیکی قابل تمیز باشد که هویت آن را بتوان کاملاً روشن کرد*. (مثلاً، ممکن است اتمی واقع در جای خاصی از یک شبکه بلورین در یک جسم جامد باشد که شبکه به منزله چشمه گرماست.)

برای آسان کردن شمارش حالت‌های چشمه A' ، مجدداً تصور می‌کنیم که مقیاس انرژی آن به فواصل کوچک و ثابتی به بزرگی δE تقسیم شده است و تعداد حالت‌های قابل حصول برای A'

* این اشاره کاملاً بجاست زیرا در توصیف مکانیک کوانتومی همیشه امکان پذیر نیست که هویت ذره خاصی را در بین سایر ذرات که اساساً غیر قابل تمیزند تعیین کرد.

بسیار خوبی به دست آوریم. برای چشمه گرمای A' مثل رابطه (۴-۴۰) به دست می آید

$$\ln \Omega'(E^* - E_r) = \ln \Omega'(E^*) - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right] E_r$$

$$= \ln \Omega'(E^*) - \beta E_r \quad (۴-۴۶)$$

در اینجا به جای مشتقی که به ازای انرژی $E' = E^*$ محاسبه می شود قرارداد می آید

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right] \quad (۴-۴۷)$$

بدین طریق $\beta = (kT)^{-1}$ پارامتر دمای ثابت چشمه گرمای A' است*. در نتیجه، رابطه (۴-۴۶) به نتیجه زیر منجر می شود

$$\Omega'(E^* - E_r) = \Omega'(E^*) e^{-\beta E_r} \quad (۴-۴۸)$$

چون $\Omega'(E^*)$ عمل مستقل از r است، رابطه (۴-۴۴) به صورت زیر درمی آید

$$P_r = C e^{-\beta E_r} \quad (۴-۴۹)$$

که در آن C ضریب ثابت تناسب مستقل از r است.

محتوای فیزیکی نتایج (۴-۴۲) یا (۴-۴۹) را بررسی می کنیم. اگر A در حالت کاملاً معین r قرار گیرد، چشمه A' می تواند در یکی از تعداد بسیار زیاد $\Omega'(E^* - E_r)$ ، حالتی را که در این شرایط قابل حصول است قرار گیرد. ولی، $\Omega'(E')$ ، تعداد حالت هایی که برای چشمه قابل حصول است عموماً تابعی است که با انرژی E' سریعاً صعود می کند [یعنی، β در رابطه (۴-۴۷)، عموماً مثبت است]. در این صورت فرض کنیم که احتمالات یافتن دستگاه A را در دو حالت از این حالت ها که انرژی های متفاوت دارند مقایسه کنیم. اگر A در حالتی باشد که انرژی آن بزرگتر است، در این صورت بقای انرژی برای دستگاه کل ایجاب می کند که انرژی چشمه کوچکتر باشد؛ در

را وقتی که انرژی آن مساوی E' است (یعنی، وقتی که بین E' و $E' + \delta E$ است) با $\Omega'(E')$ نشان می دهیم. (در اینجا، فرض شده است که δE در مقابل فاصله بین ترازهای انرژی A بسیار کوچک اما به قدر کافی بزرگ است که تعداد زیادی از حالت های ممکن چشمه A' را در بر بگیرد.) در این صورت بسیار آسان است که برای پیدا کردن احتمال مطلوب P_r برای اینکه دستگاه A در حالت r قرار گیرد، استدلالی شبیه استدلال بخش ۴-۱ را به کار ببریم. اگرچه چشمه می تواند هر انرژی مانند E' را داشته باشد، ولی بقای انرژی که برای دستگاه منزوی A^* متشکل از A و A' به کار می بندیم تلویحاً بدین معنی است که A^* باید انرژی ثابتی مانند E^* داشته باشد. در این صورت وقتی که دستگاه A در حالت r به انرژی E_r قرارداد، چشمه A' باید دارای انرژی زیر باشد

$$E' = E^* - E_r \quad (۴-۴۳)$$

اما، وقتی که A در این حالت کاملاً مشخص r قرارداد، تعداد حالت های قابل حصول برای دستگاه مرکب A^* مساوی تعداد $\Omega'(E^* - E_r)$ حالت قابل حصول برای A' است. در این میان، اصول موضوعه آماری ما تأیید می کند که دستگاه منزوی A^* می تواند هر یک از این حالت های قابل حصول را با احتمال مساوی به خود بگیرد. در نتیجه احتمال بروز وضعی که در آن وضع، A در حالت r قرار می گیرد با تعداد حالت های قابل حصول برای A^* در هنگام قرار گرفتن A در حالت r متناسب است، یعنی،

$$P_r \propto \Omega'(E^* - E_r) \quad (۴-۴۴)$$

تا اینجا، بحث ما کاملاً کلی بوده و اینک از این نکته استفاده می کنیم که A خیلی کوچکتر از چشمه A' است، یعنی هر انرژی مورد نظر E_r در رابطه زیر صدق می کند

$$E_r \ll E^* \quad (۴-۴۵)$$

در این صورت با بسط لگاریتم $\Omega'(E')$ که حول مقدار $E' = E^*$ به آرامی تغییر می کند، می توانیم برای رابطه (۴-۴۴) تقریب

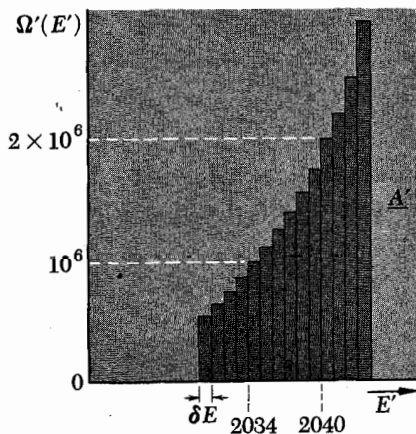
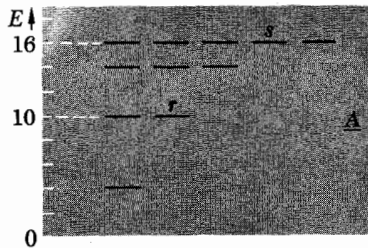
بولتزمن نامیده می‌شود؛ توزیع احتمال مربوط به رابطه (۴-۴۹) به نام توزیع کانونیک (بندادی) معروف است. مجموعه‌ای از دستگاه‌ها که همگی در تماس حرارتی با یک چشمه گرما به دمای معلوم T قرار دارند [یعنی، تمام دستگاه‌ها در بین حالت‌های خود

نتیجه تعداد حالت‌های قابل حصول برای چشمه به میزان قابل توجهی تقلیل می‌یابد. بدین طریق احتمال بروز چنین وضعی بسیار کم است. پستیگی نمایی P_r با E_r در رابطه (۴-۴۹) اساساً مبین نتیجه این استدلال به زبان ریاضی است.

مثال

توضیحات فوق را با یک مثال ساده تشریح می‌کنیم. دستگاه A را که بعضی از ترازهای انرژی آن در بالای شکل ۴-۶ نشان داده شده‌اند در نظرمی‌گیریم. همچنین دستگاه خیلی بزرگتر A' را در نظرمی‌گیریم که مقیاس انرژی آن به فواصلی به پهنای واحد $\delta E = 1$ تقسیم شده است و $\Omega'(E')$ تعداد حالت‌های آن در پایین شکل ۴-۶ بر حسب E' انرژی آن نشان داده شده است. فرض می‌کنیم که A در حال تعادل حرارتی با چشمه A' است و E^* انرژی کل دستگاه A^* مقدار واحد 2050 E^* است. فرض می‌کنیم که A در حالت خاص 3 باشد که در این حالت انرژی آن واحد $10 = E_r$ است. در این صورت انرژی چشمه A' باید مساوی واحد $2040 = E'$ باشد؛ از این رو A' می‌تواند در یکی از 2×10^6 حالت ممکن خود باشد. در مجموعه‌ای مشتمل بر تعداد زیادی از حالت‌های منزوی A^* متشکل از اجتماع A و A' ، تعداد دفعاتی که در آن A را در حالت 3 می‌یابیم با 2×10^6 متناسب خواهد بود. بعلاوه، فرض می‌کنیم که A در حالت خاص S قرار داشته باشد که انرژی آن واحد $16 = E_s$ است. در این صورت انرژی A' باید مساوی واحد $2034 = E'$ باشد؛ همجنس A' می‌تواند اینک فقط در یکی از 10^6 حالت ممکن خود قرار گیرد. بنا بر این در مجموعه‌ای از دستگاه‌ها تعداد دفعاتی که A در حالت S قرار می‌گیرد متناسب با 10^6 خواهد بود و در نتیجه نصف تعداد دفعاتی است که A در حالت 3 با انرژی کمتر قرار می‌گیرد.

احتمال (۴-۴۹) یک نتیجه خیلی عمومی است که در مکانیک آماری اهمیت اساسی دارد. سازه نمایی $e^{-\beta E_r}$ سازه



شکل ۴-۶. نمایش طر حواره‌ای که حالت‌های قابل حصول دستگاه خاص A و چشمه (نسبتاً کوچک) گرمای خاص A' را نشان می‌دهد. نمودار بالا، ترازهای انرژی متناظر با چند حالت متمایز A را نشان می‌دهد. نمودار پایین، برای بعضی مقادیر E' ، تعداد $\Omega'(E')$ حالت را که برای A' قابل حصول است بر حسب انرژی E' نشان می‌دهد. انرژی با یک واحد اختیاری سنجیده شده است.

بین E و $E + \delta E$ باشد، از جمع احتمالات تمام حالت‌های r که انرژی آنها E_r در فاصله $E < E_r < E + \delta E$ قرار دارد به دست می‌آید؛ یعنی

$$P(E) = \sum_r P_r$$

که در آن پریم ($'$) روی نماد جمع نشان می‌دهد که جمع فقط روی حالت‌هایی صورت می‌گیرد که در این فاصله کوچک انرژی آنها تقریباً همسان است. اما در این صورت، طبق رابطه (۴-۴۹)، احتمال P_r اساساً برای تمام این حالت‌ها یکسان و متناسب با $e^{-\beta E}$ است. در نتیجه احتمال مطلوب $P(E)$ با ضرب {احتمال یافتن A در یکی از این حالت‌ها} در $\Omega(E)$ تعداد از این حالت‌ها در این فاصله انرژی به دست می‌آید؛ یعنی

$$P(E) = C \Omega(E) e^{-\beta E} \quad (۴-۵۳)$$

تا حدی که A دستگاه بزرگی است (اگر چه در مقابل A' خیلی کوچک است)، $\Omega(E)$ تابعی سرعت صعودی از E است. در این صورت وجود سازه $e^{-\beta E}$ در رابطه (۴-۵۳) که سریعاً نزولی است در حاصل ضرب $\Omega(E) e^{-\beta E}$ یک بیشینه ایجاد می‌کند. این بیشینه $P(E)$ ، هر قدر A بزرگتر باشد نوسان کم‌تری است، یعنی $\Omega(E)$ بر حسب E سریعتر افزایش می‌یابد. بنابراین مجدداً به نتیجه‌ای می‌رسیم که در بخش ۴-۱ برای یک دستگاه ماکروسکوپی به دست آمده است.

وقتی که یک دستگاه در تماس با یک چشمه گرما ابعاد بزرگی دارد، مقدار نسبی افت و خیزهای E انرژی آن قدر کوچک است که انرژی عمل‌ها همواره مساوی \bar{E} مقدار میانگین آن است. و انگهی اگر دستگاه از لحاظ حرارتی از چشمه گرما منزوی بود انرژی آن به هیچ وجه نمی‌توانست افت و خیز داشته باشد. معذالک فرق بین این وضع و وضع پیش آن قدر کوچک است که عملاً قابل اغماض است؛ بویژه مقدار میانگین تمام پارامترهای فیزیکی دستگاه (مثل فشار میانگین یا گشتاور مغناطیسی میانگین) کاملاً بدون تغییر می‌مانند. در نتیجه بین مقادیر

طبق قانون (۴-۴۹) توزیع شده‌اند [مجموعه کانونیک (هنگرد بندادی) نامیده می‌شود.

ضریب ثابت تناسب C در رابطه (۴-۴۹) را با شرط بهنجارش سرعت می‌توان تعیین کرد که همین این نکته است که احتمال قرار گرفتن دستگاه در یکی از حالت‌های برابر یک است. یعنی،

$$\sum_r P_r = 1 \quad (۴-۵۰)$$

که در آن علامت جمع معطوف به تمام حالت‌های ممکن A بدون توجه به انرژی آنهاست. بنا به رابطه (۴-۴۹)؛ با این شرط، C با رابطه زیر معین می‌شود

$$C \sum_r e^{-\beta E_r} = 1$$

بدین طریق رابطه (۴-۴۹) را می‌توان به شکل صریح زیر نوشت

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (۴-۵۱)$$

توزیع احتمال رابطه (۴-۴۹) امکان می‌دهد که مقادیر میانگین پارامترهای مختلف مشخص کننده دستگاه A را که با یک چشمه گرما به دمای مطلق $T = (\beta T)^{-1}$ در تماس است بسیار آسان حساب کنیم. مثلاً، به فرض \bar{y} کمیتی باشد که وقتی دستگاه A در حالت r است مقدار y_r را به خود می‌گیرد. در این صورت مقدار میانگین \bar{y} از رابطه زیر به دست می‌آید

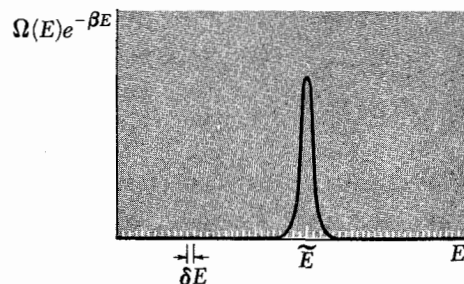
$$\bar{y} \equiv \sum_r P_r y_r = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (۴-۵۲)$$

که جمع روی تمام حالت‌های r دستگاه A انجام می‌شود.

تذکر درباره دستگاه ماکروسکوپی A

نتیجه اساسی (۴-۴۹) احتمال P_r را برای یافتن A در حالت r به انرژی E_r معلوم می‌کند. در این صورت $P(E)$ احتمال اینکه انرژی A ، مثلاً، در فاصله کوچک

میانگین محاسبه شده بادر نظر گرفتن دستگاه ماکروسکوپیك به عنوان يك دستگاه منزوی که انرژی آن ثابت و بین E و $E + \delta E$ باشد، یا با در نظر گرفتن این دستگاه در تماس حرارتی با يك چشمه گرما به دمایی که \bar{E} انرژی میانگین دستگاه مساوی E باشد، هیچگونه تفاوتی وجود ندارد. مع ذلک نقطه نظر اخیر محاسبات را آسانتر می سازد. بدین دلیل که استفاده از توزیع کانونی



شکل ۴-۷. طرحواره ای که بستگی تابع $\Omega(E)e^{-\beta E}$ را با E ، انرژی يك دستگاه ماکروسکوپیك در تماس با يك چشمه گرما، نشان می دهد.



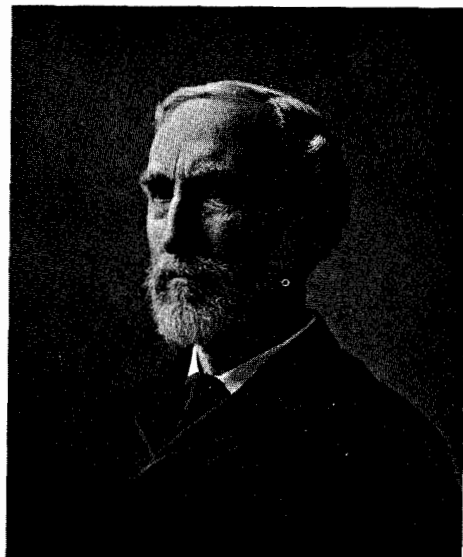
شکل ۴-۸. لودویگ بولتزمن (۱۲۸۵-۱۹۲۳) / (۱۹۰۶-۱۸۴۴). این فیزیکدان اتریشی که در تحقیقات فیزیک آماری پیشگام بود در بسط نظریه اتمی گازها سهمی بزرگ داشت و آن را به صورت کمی جدیدی درآورد. تحقیقات او در ۱۸۷۲/۱۲۵۱ منجر به دیدگاههای بنیادی در توجیه میکروسکوپیك برگشت ناپذیری شد. وی همچنین مبانی مکانیک آماری را بنیان نهاد و رابطه بنیادی $S = k \ln \Omega$ را وارد کرد که آنتروپی و تعداد حالت های قابل حصول را به هم مرتبط می کند. تحقیقات بولتزمن در معرض حملات مکتب فکری قرار گرفت که نمایندگان آن اشخاصی مثل ارنست ماک^۱ (۱۲۹۵-۱۲۱۷) / (۱۹۱۶-۱۸۳۸) و ویلهلم اسوالد^۲ (۱۳۱۱-۱۲۳۲) / (۱۹۳۲-۱۸۵۳) بودند و از این فکردفاع می کردند که در يك نظریه فقط باید مقادیر ماکروسکوپیك قابل مشاهده دخالت داشته باشند و مفاهیم صرفاً فرضی مانند اتم را باید به کنار گذاشت. بولتزمن که دلسرد شده بود در سال ۱۸۹۸/۱۲۷۷ نوشت: «می دانم که فردی ضعیف هستم که با جریان زمانه می جنگم». بولتزمن که بیش از پیش در معرض ضعف اعصاب قرار گرفته بود در ۱۹۰۶/۱۲۸۵ پیش از تجربه پرن روی حرکت برادنی ۱۹۰۸/۱۲۸۷ و آزمایش قطره روغن میلکان ۱۹۰۹/۱۲۸۸ که ساختار اتمی گسسته ماده را مستقیماً به ثبوت رساندند، خودکشی کرد*.

محاسبه مقدار میانگین را به برآورد بی قید و شرط جمعهای (۴-۵۲) روی تمام حالتها ساده می کند؛ بنابراین مستلزم شمارش مشکل تعداد Ω حالت از نوع خاص که در گستره کوچکی به انرژی معین قرار دارد نیست.

۴-۶ پارامغناطیسی

از توزیع کانونیک می توان برای بحث در تعداد زیادی از مسایل جالب توجه فیزیکی استفاده کرد. به عنوان اولین کاربرد، خواص مغناطیسی جسمی را که محتوی N اتم مغناطیسی در واحد حجم است و در میدان مغناطیسی خارجی B قرار دارد بررسی می کنیم. حالت بسیار ساده ای را که در آن هراتم مغناطیسی دارای اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی وابسته به آن μ است در نظر می گیریم. در این صورت در توصیف کوانتومی گشتاور مغناطیسی، هراتم می تواند یا «رو به بالا» (یعنی، موازی با میدان خارجی) یا «رو به پایین» (یعنی، پاد موازی با میدان) باشد. جسم را پارامغناطیسی می نامند زیرا خواص مغناطیسی آن ناشی از سمگیری فرد فرد گشتاورهای مغناطیسی است. فرض می کنیم که جسم در دمای مطلق T قرار دارد. در این صورت μ مؤلفه میانگین گشتاور مغناطیسی یکی از اتمهای آن در امتداد میدان مغناطیسی B چقدر است؟

فرض می کنیم که هر اتم مغناطیسی با سایر اتمهای جسم فقط به طور ضعیف برهم کنش دارد. بویژه، فرض می کنیم که اتمهای مغناطیسی آن قدر از همدیگر دورند که می توان از میدان مغناطیسی حاصل از سایر اتمها در مجاورت یک اتم مغناطیسی چشم پوشید. در این صورت مجازیم که یک اتم مغناطیسی را به عنوان دستگاه کوچک مورد نظر برگزینیم و سایر اتمهای جسم را به منزله یک چشمه گرما به دمای مطلق T



شکل ۴-۹. بوشیاویلا رد گیبس (۱۲۱۸-۱۲۸۲) / (۱۸۳۹-۱۹۰۳) نخستین فیزیکدان بزرگ نظری آمریکایی که در نپوهاون متولد شد و در همانجا در گذشت و تمام عمر فعال خود را در آنجا به عنوان استاد دانشگاه پیل گذراند. در سالهای ۱۸۷۰/۱۲۴۹ با شکل تحلیلی دادن به استدلالهای صرفاً ماکروسکوپی خود و استفاده از آن برای حل مسایل مهم مختلف در فیزیک و شیمی درمبانی ترمودینامیک سهمی به عهده گرفت. حدود سال ۱۹۰۰/۱۲۷۹ به وسیله مفهوم مجموعه به بسط و تدوین روابط بسیار عمومی در مکانیک آماری پرداخت. علی رغم تغییراتی که به وسیله مکانیک کوانتومی اقامه شد خطوط بزرگ دستور العمل او هنوز معتبر است و اساساً مبنای بحث سیستماتیک ماست که در فصل سوم آغاز کردیم. اصطلاح «مجموعه کانونیک» (هنگردبنیادی از گیبس است*).

تلفی کنیم*.

هر اتم می تواند در دو حالت ممکن باشد: حالت (+) که گشتاور مغناطیسی آن رو به بالاست و حالت (-) که گشتاور مغناطیسی آن رو به پایین است. در این دو حالت به نوبت بحث می کنیم.

در حالت (+)، گشتاور مغناطیسی اتمی موازی میدان، یعنی $\mu = \mu_0$ است. در این صورت انرژی مغناطیسی اتم مساوی $\epsilon_+ = -\mu_0 B$ است. توزیع کانونیک (۴-۴۹) برای P_+ احتمال یافتن اتم در این حالت به نتیجه زیر منجر می شود

$$P_+ = C e^{-\beta \epsilon_+} = C e^{\beta \mu_0 B} \quad (۴-۵۴)$$

که در آن C ثابت تناسب و $\beta = (kT)^{-1}$ است. این حالت، حالتی است با کمترین انرژی و در نتیجه احتمال یافتن اتم در این حالت از همه بیشتر است.

در حالت (-) گشتاور مغناطیسی اتمی پادموازی با میدان، یعنی $\mu = -\mu_0$ است. در این حالت انرژی مربوط به اتم $\epsilon_- = +\mu_0 B$ است. در این صورت P_- احتمال یافتن اتم در این حالت عبارت است از

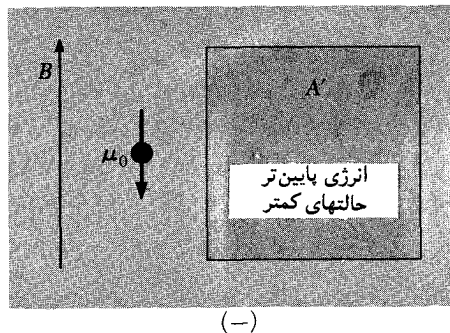
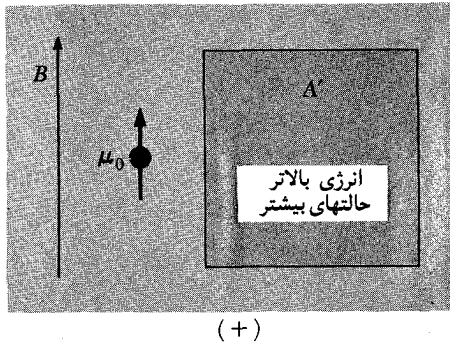
$$P_- = C e^{-\beta \epsilon_-} = C e^{-\beta \mu_0 B} \quad (۴-۵۵)$$

این حالت، حالتی است با بالاترین انرژی و در نتیجه حالتی است که احتمال یافتن اتم در آن کمتر است.

ثابت C را می توان به وسیله شرط بهنجارش، فوراً تعیین کرد که مبین این نکته است که احتمال یافتن اتم در یکی از این حالتها باید مساوی واحد باشد. بدین طریق

$$P_+ + P_- = C(e^{\beta \mu_0 B} + e^{-\beta \mu_0 B}) = 1$$

یا



شکل ۴-۱۰. اتمی با اسپین ۱/۲ در تماس حرارتی با چشمه گرمای A' . وقتی که گشتاور مغناطیسی اتم رو به بالا است انرژی آن به اندازه $2\mu_0 B$ کمتر از موقعی است که رو به پایین است؛ در این صورت انرژی چشمه به میزان $2\mu_0 B$ بیشتر است، یعنی چشمه می تواند تعداد بیشتری از حالتها را اشغال کند. در نتیجه وضعی که در آن، گشتاور مغناطیسی رو به بالاست، نسبت به وضعی که گشتاور مغناطیسی رو به پایین است با احتمال بیشتری بروز می کند.

* این بیان بر این فرض استوار است که تشخیص تنها يك اتم، به نحوی بدون ابهام، امکان پذیر است و این فرض در صورتی به تحقق می پیوندد که اتمها در جایگاههای معین شبکه بلورین جسم جامدی قرار داشته باشند یا گاز رقیقی را تشکیل دهند که در آن، اتمها خیلی از هم جدا هستند. در گازی که از اتمهای همسان به قدر کافی مترکم تشکیل شده باشد این فرض دیگر معتبر نیست زیرا در این صورت اتمها در توصیف کوانتومی قابل تمیز نیستند. در این صورت لازم است دیدگاهی را بپذیریم (که اگرچه پیچیده تر است، ولی همواره امکان پذیر است) که در آن تمام اتمهای گاز را به منزله يك دستگاه ماکروسکوپیك در تماس با چشمه گرمای خارجی تلفی کنیم.

باشد) خیلی بیشتر احتمال دارد که گشتاور مغناطیسی موازی میدان باشد تا در سوی مخالف آن. در این صورت $\bar{\mu} \approx \mu_0$ است.

واقعاً وقتی مقدار میانگین $\bar{\mu}$ را حساب می‌کنیم، تمام این نتایج کیفی ممکن است با سانی به نتایج کمی تبدیل شوند. بدین طریق به دست می‌آید

$$\bar{\mu} \equiv P_+(\mu_0) + P_-(-\mu_0) = \mu_0 \frac{e^{\beta \mu_0 B} - e^{-\beta \mu_0 B}}{e^{\beta \mu_0 B} + e^{-\beta \mu_0 B}} \quad (58-4)$$

این نتیجه را به شکل زیر نیز می‌توان نوشت

$$\boxed{\mu = \mu_0 \tanh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right)} \quad (59-4)$$

که در آن از تعریف زیر که تعریف تانژانت هذلولوی است استفاده کرده‌ایم

$$\tanh w = \frac{e^w - e^{-w}}{e^w + e^{-w}} \quad (60-4)$$

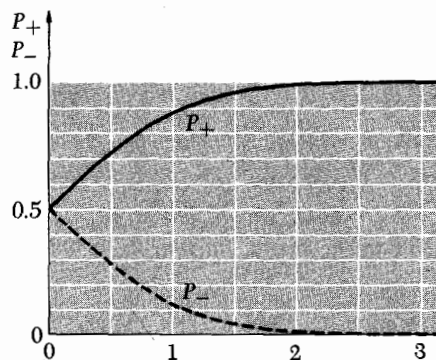
در این صورت گشتاور مغناطیسی میانگین به ازای واحد حجم جسم (یعنی آهنربایش) در سوی میدان مغناطیسی است. اگر N تعداد اتمهای مغناطیسی در واحد حجم باشد مقدار گشتاور مغناطیسی میانگین از رابطه ساده زیر به دست می‌آید

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu} \quad (61-4)$$

با سانی می‌توانیم تحقیق کنیم که $\bar{\mu}$ دارای رفتاری است که در بالا از لحاظ کیفی مورد بحث قرار دادیم. اگر $w \ll 1$ باشد، در این صورت داریم $e^{-w} = 1 - w + \dots$ و $e^w = 1 + w + \dots$ است،

و به ازای $w \ll 1$ ،

$$\tanh w = \frac{(1 + w + \dots) - (1 - w + \dots)}{2} = w$$



شکل ۴-۱۱. این نمودار، احتمال P_+ را برای اینکه گشتاور مغناطیسی μ_0 موازی (و احتمال P_- را برای اینکه پادموازی) با میدان مغناطیسی خارجی B باشد در دمای مطلق T نشان می‌دهد.

$$C = \frac{1}{e^{\beta \mu_0 B} + e^{-\beta \mu_0 B}} \quad (56-4)$$

چون اتم برای قرار گرفتن در حالت $(+)$ که در آن حالت گشتاور مغناطیسی آن موازی میدان B است شانس بیشتر دارد، گشتاور مغناطیسی میانگین $\bar{\mu}$ باید در سوی میدان B باشد. بنایه روابط $(4-54)$ و $(4-55)$ پارامتر مهمی که سمتگیری گشتاور مغناطیسی را مشخص می‌کند، کمیت زیر است

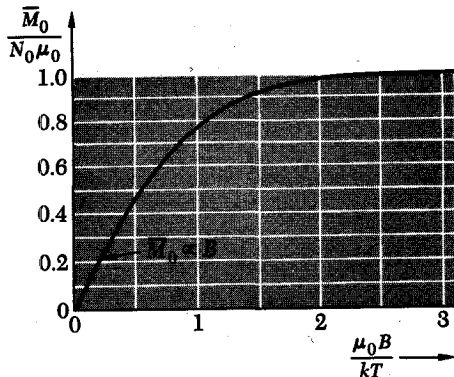
$$w \equiv \beta \mu_0 B = \frac{\mu_0 B}{kT} \quad (57-4)$$

که بیان نسبت بین انرژی مغناطیسی $\mu_0 B$ و انرژی حرارتی مشخص kT است. روشن است که اگر T خیلی بزرگ باشد (یعنی، اگر $w \ll 1$ باشد)، احتمال اینکه گشتاور مغناطیسی موازی و یا پادموازی میدان باشد تقریباً یکی است. در این صورت سمتگیری گشتاور مغناطیسی تقریباً به طور کامل کاتوره‌ای یعنی $\bar{\mu} \approx 0$ است. اما اگر T خیلی کوچک باشد (یعنی، اگر $w \gg 1$

$\mu_0 B \gg kT$ آهنربايش مساوى است با

$$\bar{M}_0 = N_0 \mu_0 \quad (۴-۶۶)$$

که مقدار بیشینه ممکن (یا مقدار اشباع) آن و در نتیجه مستقل از B یا T است. قانون بستگی کامل آهنربايش \bar{M}_0 با دمای مطلق T و میدان مغناطیسی B در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۲. بستگی آهنربايش \bar{M}_0 با میدان مغناطیسی B و دمای T در مورد اتمهای مغناطیسی با اسپین ۱/۲ و گشتاور مغناطیسی μ_0 که به طور ضعیف برهم‌کنش دارند.

۴-۷ انرژی میانگین گاز کامل

گازی با N مولکول همسان، هریک به جرم m را محبوس در جعبه‌ای به اضلاع L_x ، L_y ، L_z در نظر می‌گیریم. فرض می‌کنیم که گاز به قدر کافی رقیق است، یعنی N تعداد مولکولها در حجم $V = L_x L_y L_z$ آن قدر کوچک است که فاصله میانگین مولکولها نسبتاً زیاد باشد. در این صورت دو شرط زیر صادق است:

- (۱) انرژی پتانسیل میانگین برهم‌کنش متقابل بین مولکولها در مقایسه با انرژی جنبشی میانگین آنها بسیار کوچک است (در این صورت گاز را گاز کامل می‌نامند).

از طرف دیگر اگر $w \gg 1$ باشد $e^{-w} \gg e^{-w}$ است. در نتیجه به ازای $w \gg 1$ ، $\tanh w = 1$ است. در این صورت از رابطه (۴-۵۹) رفتار حدی زیر پیش‌بینی می‌شود:

$$\bar{\mu} = \mu_0 \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) = \frac{\mu_0^2 B}{kT}, \quad \mu_0 B \ll kT \quad (۴-۶۲)$$

$$\bar{\mu} = \mu_0 \quad \mu_0 B \gg kT \quad (۴-۶۳)$$

وقتی که $\mu_0 B \ll kT$ است، مقدار $\bar{\mu}$ نسبتاً کوچک است. در این صورت بنا به رابطه (۴-۶۲)، $\bar{\mu}$ به نسبت ضریب $(\mu_0 B / kT)$ از مقدار بیشینه ممکن خود μ_0 کوچکتر است. توجه کنیم که $\bar{\mu}$ در این حالت حدی مستقیماً با میدان مغناطیسی B و معکوساً با دمای مطلق T متناسب است. در نتیجه، با استفاده از روابط (۴-۶۱) و (۴-۶۲)، آهنربايش به صورت زیر درمی‌آید

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu} = \frac{N_0 \mu_0^2 B}{kT} \equiv \chi B, \quad \mu_0 B \ll kT \quad (۴-۶۴)$$

که در آن χ ثابت تناسب مستقل از B است. پارامتر χ را خودگیری مغناطیسی جسم می‌نامند*. بنابراین از معادله (۴-۶۴) رابطه صریح زیر برای χ بر حسب کمیت‌های ماکروسکوپی به دست می‌آید

$$\chi = \frac{N_0 \mu_0^2}{kT} \quad (۴-۶۵)$$

این نکته که χ معکوساً با دمای مطلق متناسب است به نام قانون کوری معروف است.

وقتی که $\mu_0 B \gg kT$ است گشتاور مغناطیسی میانگین $\bar{\mu}$ به مقدار بیشینه خود μ_0 می‌رسد. در این صورت به ازای

* طبق قرارداد، خودگیری مغناطیسی بر حسب میدان مغناطیسی H طبق رابطه $\chi \equiv \bar{M}_0 / H$ تعریف می‌شود. ولی چون N_0 تراکم اتمهای مغناطیسی کوچک فرض شده است با تقریب بسیار خوبی $B = H$ است.

$$\epsilon_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (۶۸-۴)$$

در این صورت احتمال یافتن مولکول در یکی از این حالتها از رابطه (۶۷-۴) به دست می آید.

از طرف دیگر، مورد يك گاز چند اتمی [مانند اکسیژن (O_2)، ازن (N_3) یا متان (CH_4)] را که در آن هر مولکول متشکل از دو یا چند اتم است در نظری می گیریم. ϵ انرژی هر مولکول عبارت است از

$$\epsilon = \epsilon^{(k)} + \epsilon^{(i)} \quad (۶۹-۴)$$

در اینجا $\epsilon^{(k)}$ انرژی جنبشی انتقالی حرکت مرکز جرم مولکول است، در حالی که $\epsilon^{(i)}$ انرژی وابسته به چرخش یا ارتعاش اتمها نسبت به مرکز جرم می باشد. چون مرکز جرم مثل ذره ساده ای که دارای جرم مولکول است حرکت می کند، حالت انتقالی حرکت مولکول با هم با مجموعه ای از سه عدد کوانتومی $\{n_x, n_y, n_z\}$ مشخص می شود و $\epsilon^{(k)}$ انرژی جنبشی انتقالی آن با هم از رابطه (۶۸-۴) به دست می آید. حالت حرکت بین مولکولی با يك یا چند عدد کوانتومی دیگر (که آنها را به طور جمعی با n_i نشان می دهیم) مشخص می شود که حالت چرخش و ارتعاش اتمها را در مولکول توصیف می کند؛ در این صورت انرژی $\epsilon^{(i)}$ به بستگی دارد. بنا بر این يك حالت خاص r از مولکول با مقدار خاص اعداد کوانتومی $\{n_x, n_y, n_z, n_i\}$ مشخص می شود و ϵ_r انرژی متناظر به آن از رابطه زیر به دست می آید

$$\epsilon_r = \epsilon^{(k)}(n_x, n_y, n_z) + \epsilon^{(i)}(n_i) \quad (۷۰-۴)$$

باید توجه کرد که حرکت انتقالی مولکول متأثر از وجود دیواره-

(۲) علی رغم غیر قابل تمیز بودن مولکولها، امکان پذیر است که تنها يك مولکول خاص را که می توان هویت آن را تعیین کرد به عنوان يك وجود مستقل مورد بررسی قرار داد [در این صورت می گویند که گاز ناواکن است*].
گاز را آن قدر «رفیق» فرض می کنیم که این دو شرط صادق باشد**.

فرض می کنیم که گاز در دمای T به حال تعادل باشد. طبق شرط (۲) می توانیم به يك مولکول خاص از گاز توجه کنیم و آن را به منزله يك دستگاه کوچک در نظر بگیریم که با چشمه گرمایی (به دمای T) متشکل از سایر مولکولهای گاز در تماس حرارتی است. در این صورت احتمال یافتن این مولکول در حالت r از حالتها کوانتومی اش، که انرژی آن در این حالت ϵ_r است، از توزیع کانونیک (۴-۴۹) یا (۴-۵۱) به دست می آید؛ یعنی

$$P_r = \frac{e^{-\beta \epsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \quad \text{که در آن } \beta \equiv \frac{1}{kT} \text{ است.} \quad (۶۷-۴)$$

در محاسبه ϵ_r انرژی مولکول، شرط (۱) اجازه می دهد که هر گونه انرژی برهم کنش مولکول را با سایر مولکولها نادیده بگیریم.

مثلا، مورد ویژه ساده يك گاز تك اتمی [مانند هلیوم (He) یا آرگون (Ar)] را در نظر بگیریم، که در آن هر مولکول صرفاً عبارت از يك اتم است. در این صورت انرژی چنین مولکولی فقط انرژی جنبشی آن است. هر حالت کوانتومی ممکن r مولکول در اینجا با مقادیر خاصی از سه عدد کوانتومی $\{n_x, n_y, n_z\}$ نماد گذاری می شود و انرژی آن از معادله (۳-۱۵) به دست می آید. بدین طریق

* نتیجه اخیر، بر این نکته استوار است که در این صورت فاصله میانگین بین مولکولها در مقابل طول موج دو بروی de Broglie مشخص کننده يك مولکول بزرگ است. اگر چنین نباشد، محدودیتهای مکانیک کوانتومی مطالعه يك مولکول خاص را ناممکن می سازد و بررسی مکانیک کوانتومی دقیق دستگاهی از ذرات غیر قابل تمیز الزامی خواهد بود. (در این صورت می گویند که گاز واکن «degenerate» است و توصیف آن مبتنی بر آمار بوز-اینشتین Bose-Einstein یا فرمی-دیراک Fermi-Dirac خواهد بود.)
** شرط (۲) عملاً در مورد اکثر گازهای معمولی صادق است؛ حدود اعتبار آن به صورت کمی تر در پایان بخش ۳-۶ بررسی خواهد شد. وقتی گاز کمتر «رفیق» باشد قبل از اینکه شرط (۲) نقض شود شرط (۱) از اعتبار خواهد افتاد. مع ذلک، اگر برهم کنش بین مولکولها خیلی کوچک باشد شرط (۱) ممکن است برای گاز صدق کند یعنی گاز کامل باشد، ولی شرط (۲) نقض شود.

$$\bar{\epsilon} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (۷۴-۴)$$

پس محاسبه انرژی میانگین فقط مستلزم برآورد مجموع Z است (مجموع Z روی تمام حالت‌های مولکول، تابع پادش مولکول نامیده می‌شود).

در مورد گاز تک اتمی، ترازهای انرژی از رابطه (۴-۶۸) به دست می‌آید و مطابق آن جمع Z در رابطه (۴-۷۳) به صورت زیر تبدیل می‌شود*

$$Z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] \quad (۷۵-۴)$$

که در آن جمع سه گانه شامل تمام مقادیر ممکن n_x ، n_y ، n_z [یعنی، طبق رابطه (۳-۱۴) تمام اعداد صحیح مثبت از ۱ تا بینهایت] است. اما سازه‌های تابع نمایی بلافاصله ضرب توابع نمایی را به دست می‌دهد. یعنی،

$$\begin{aligned} & \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] \\ &= \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \\ & \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right] \end{aligned}$$

در اینجا n_x فقط در جمله اول، n_y فقط در جمله دوم و n_z فقط در جمله سوم ظاهر می‌شود. در نتیجه جمع (۴-۷۵) به ضرب ساده زیر تبدیل می‌شود

$$Z = Z_x Z_y Z_z \quad (۷۶-۴)$$

که در آن

$$Z_x \equiv \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] \quad (۷۷-۴ \text{ الف})$$

* برای اینکه از گذاشتن عبارت نمایی طولانی و دشوار بر روی حرف کوچک e احتراز شود برای تابع نمایی نماد $\exp u \equiv e^u$ را به کار می‌بریم.

های ظرف است؛ در نتیجه همچنانکه رابطه (۴-۶۸) با الصراحه نشان می‌دهد $\epsilon^{(k)}$ به ابعاد ظرف، L_x ، L_y ، L_z بستگی دارد. از طرف دیگر، ابعاد ظرف در حرکت بین مولکولی اتم‌انسانست به مرکز جرم مولکولی اثر ندارد؛ پس $\epsilon^{(i)}$ از ابعاد این ظرف مستقل است، یعنی

$$\epsilon^{(i)} \text{ مستقل از } L_x, L_y, L_z \text{ است.} \quad (۷۱-۴)$$

محاسبه انرژی میانگین

اگر مولکولی در حالت r به انرژی ϵ_r با احتمال P_r یافت شود، انرژی میانگین آن صرفاً از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\bar{\epsilon} = \sum_r P_r \epsilon_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \epsilon_r}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \quad (۷۲-۴)$$

که در آن از رابطه (۴-۶۷) استفاده کرده‌ایم و در آن نیز، عمل جمع روی تمام حالت‌های ممکن r مربوط به مولکول انجام می‌شود. با توجه به اینکه مجموع صورت را می‌توان بر حسب مجموع مخرج بیان کرد، رابطه (۴-۷۲) را می‌توان بسیار ساده‌تر کرد. بدین طریق می‌توانیم بنویسیم

$$\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \epsilon_r = - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta \epsilon_r}) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right)$$

که در آن از این نکته استفاده کرده‌ایم که مشتق مجموع چند جمله مساوی مجموع مشتقات آن جمله‌هاست. اگر برای مخرج رابطه (۴-۷۲) قرارداد اختصاری زیر را به کار ببریم

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \quad (۷۳-۴)$$

رابطه (۴-۷۲) به شکل زیر در می‌آید

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

یا

زیر است

$$Z_x = b \frac{L_x}{\beta^{1/2}} \quad (۸۰-۴)$$

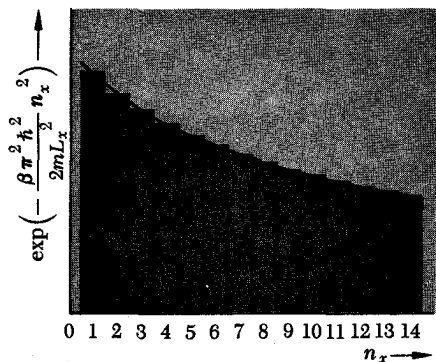
که در آن b ثابت معینی است که جرم مولکول را شامل می شود.*
 بدیهی است که روابط مربوط به Z_y و Z_z شبیه رابطه (۸۰-۴) است. بدین طریق رابطه (۷۶-۴) به نتیجه زیر منجر می شود

$$Z = \left(b \frac{L_x}{\beta^{1/2}} \right) \left(b \frac{L_y}{\beta^{1/2}} \right) \left(b \frac{L_z}{\beta^{1/2}} \right)$$

یا

$$Z = b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}} \quad (۸۱-۴)$$

که $V \equiv L_x L_y L_z$ حجم جعبه است. بدین طریق رابطه زیر به دست می آید



شکل ۴-۱۳. نمودار طرحواره ای که جایگزینی مجموعی از مقادیر صحیح n_x (مجموع، مساوی مساحت مستطیل هاست) را به جای انتگرالی روی مقادیر پیوسته n_x نشان می دهد (انتگرال، مساوی سطحی است که زیر منحنی واقع شده است).

* اگرچه این موضوع برای ما اهمیت زیادی ندارد، توجه کنیم که بنا به (۲۱-۲) مقدار انتگرال رابطه (۷۸-۴) مساوی $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ است. بدین طریق $b = (m/2\pi)^{1/2} \hbar^{-1}$ می شود.

$$Z_y \equiv \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \quad (۷۷-۴) \text{ ب}$$

$$Z_z \equiv \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right] \quad (۷۷-۴) \text{ ج}$$

اینک باید یکی از این جمعها مثلاً Z_x را حساب کنیم. با توجه به اینکه برای هر ظرفی به ابعاد ما کروسکوپیك، اگر β فوق العاده بزرگ نباشد (یعنی اگر T فوق العاده کوچک نباشد) ضریب n_x^2 در رابطه (۷۷-۴) الف) خیلی کوچک است، محاسبه Z_x آسان است. چون تفاوت جمله های متوالی در مجموع بسیار اندک است، جایگزین کردن انتگرال به جای مجموع، تقریب بسیار خوبی خواهد بود. در این صورت با در نظر گرفتن يك جمله از مجموع به عنوان تابعی از n_x (که برای تمام مقادیر غیر صحیح به عنوان يك متغیر پیوسته معین تلقی می شود) مجموع Z_x به صورت زیر درمی آید

$$Z_x = \int_{1/2}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] dn_x \\ = \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{L_x}{\pi \hbar} \right) \int_0^{\infty} \exp[-u^2] du \quad (۷۸-۴)$$

که در آن قرار داده ایم

$$u \equiv \left(\frac{\beta}{2m} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi \hbar}{L_x} \right) n_x \quad (۷۹-۴)$$

یا

$$n_x = \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{L_x}{\pi \hbar} \right) u$$

مرز پایین انتگرال (۷۸-۴) مساوی صفر گرفته شده است و این امر موجب خطای محسوسی نمی شود زیرا ضریب n_x در رابطه (۷۹-۴) فوق العاده کوچک است. انتگرال معین اخیر در رابطه (۷۸-۴) دارای مقدار ثابتی است، یعنی رابطه (۷۸-۴) به شکل

$$\ln Z = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + 3 \ln b \quad (۸۲-۴)$$

بدین طریق به نتیجه مهم زیر می‌رسیم

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\left(-\frac{3}{2} \frac{1}{\beta}\right) = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{\beta}\right)$$

محاسبه ما اینک عملاً پایان یافته است. در واقع، از رابطه (۷۴-۴) برای $\bar{\epsilon}$ انرژی میانگین مولکول نتیجه زیر به دست می‌آید

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (۸۳-۴)$$

بنابراین انرژی جنبشی میانگین يك مولکول از ابعاد ظرف مستقل است و فقط با T دمای مطلق گاز متناسب است.

اگر مولکول تک‌اتمی نباشد، فرمول جمع‌پذیر (۶۹-۴) برای انرژی میانگین يك مولکول به نتیجه زیر منجر می‌شود

$$\epsilon = \epsilon^{(k)} + \epsilon^{(i)} = \frac{3}{2} kT + \epsilon^{(i)}(T) \quad (۸۴-۴)$$

زیرا $\epsilon^{(k)}$ انرژی جنبشی انتقالی میانگین مرکز جرم باز هم از رابطه (۸۳-۴) به دست می‌آید. انرژی بین مولکولی میانگین $\epsilon^{(i)}$ ، بنابه رابطه (۷۱-۴)، مستقل از ابعاد ظرف است و بنابراین فقط می‌تواند تابعی از دمای مطلق T باشد.

چون گاز کامل است و برهم کنش بین مولکولها قابل اغماض است، \bar{E} انرژی میانگین کل گاز صرفاً مساوی مجموع انرژیهای میانگین فردی N مولکول است. بدین طریق داریم

$$\bar{E} = N\bar{\epsilon} \quad (۸۵-۴)$$

حتی در کلی‌ترین حالت، انرژی میانگین يك گاز کامل از ابعاد ظرف مستقل و فقط تابع دماست. یعنی،

$$\text{برای گاز کامل} \\ \bar{E} = \bar{E}(T) \quad (۸۶-۴)$$

انرژی مستقل از ابعاد ظرف است.

این نتیجه از لحاظ فیزیکی قابل قبول است. انرژی جنبشی انتقالی و انرژی بین مولکولی يك مولکول به فاصله بین مولکولها بستگی ندارند. در نتیجه تغییر در ابعاد ظرف (در يك دمای معین T) در این انرژیها تغییر ایجاد نمی‌کند به طوری که \bar{E} ثابت باقی می‌ماند. اگر گاز کامل نباشد این نتیجه درست نیست. در واقع، اگر گاز به قدر کافی چگال باشد، فاصله میانگین بین مولکولها آن قدر کوچک است که انرژی پتانسیل میانگین مربوط به برهم کنش آنها قابل توجه است. در این صورت تغییر در ابعاد ظرف (در يك دمای معین T) به تغییر در فاصله میانگین بین مولکولها منجر می‌شود؛ در این هنگام در انرژی پتانسیل مربوط به برهم کنش که قسمتی از \bar{E} ، انرژی میانگین کل گاز است، تغییر حاصل می‌شود.

۸-۴ فشار میانگین گاز کامل

اندازه‌گیری فشار میانگین گاز (یعنی نیروی میانگین به ازای واحد سطح) وارد بر دیواره‌های ظرفی که آن را در بر می‌گیرد به طور تجربی بسیار آسان است. بنابراین بسیار سودمند است که فشار میانگین را که يك گاز کامل وارد می‌کند محاسبه کنیم. نیرویی را که به وسیله تنها يك مولکول در راستای x روی دیواره راست ظرف محتوی گاز (یعنی روی دیواره‌ای که با $x = L_x$ مشخص می‌شود) وارد می‌شود با F_x نشان می‌دهیم. مقدار این نیرو را وقتی که این مولکول در يك حالت کوانتومی خاص r به انرژی ϵ_r قرار دارد با $F_{r,x}$ نشان می‌دهیم. نیروی $F_{r,x}$ را می‌توان با آسانی به انرژی ϵ_r مربوط ساخت. در واقع، فرض می‌کنیم که دیوار سمت راست ظرف بسیار آرام به مقدار dL_x به سمت راست جا به جا شود. در جریان این فرایند مولکول روی دیواره مقدار dL_x کار $F_{r,x}$ انجام می‌دهد که باید با $-d\epsilon_r$ — کاهش انرژی مولکول مساوی باشد. بدین طریق

$$F_{r,x} dL_x = -d\epsilon_r$$

با استفاده مجدد از فرمول اختصاری Z رابطه (۷۳-۴)، رابطه (۸۸-۴) به صورت زیر درمی آید

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial L_x}$$

یا

$$\boxed{\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x}} \quad (۸۹-۴)$$

این رابطه عمومی را می توان اینک برای نتیجه (۸۲-۴) که پیش از این برای $\ln Z$ به دست آمده است در مورد يك مولکول تک اتمی به کار برد. با توجه به اینکه $V = L_x L_y L_z$ است، از مشتق گیری جزئی بلافاصله به دست می آید

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln V}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta L_x}$$

یا

$$\boxed{\bar{F} = \frac{kT}{L_x}} \quad (۹۰-۴)$$

اگر مولکول تک اتمی نباشد، طبق رابطه (۷۰-۴)، رابطه (۸۷-۴) مربوط به نیروی F_r به صورت زیر درمی آید

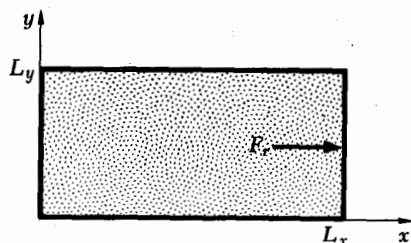
$$F_r = - \frac{\partial}{\partial L_x} [\epsilon_r^{(k)} + \epsilon_r^{(i)}] = - \frac{\partial \epsilon_r^{(k)}}{\partial L_x}$$

همچنانکه در رابطه (۷۱-۴) خاطر نشان شد، از این نکته استفاده کردیم که انرژی بین مولکولی $\epsilon^{(i)}$ به L_x ابعاد جعبه بستگی ندارد. در نتیجه نیروی F_r فقط از روی انرژی حرکت انتقالی مرکز جرم قابل محاسبه است. بنابراین محاسبات پیش، که فقط بر پایه انرژی انتقالی نهاده شده است، برای يك مولکول چند اتمی نیز معتبر می ماند. در نتیجه رابطه (۹۰-۴) برای \bar{F} يك نتیجه کاملاً عمومی است.

یا

$$F_r = - \frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x} \quad (۸۷-۴)$$

در اینجا مشتق را به صورت مشتق جزئی نوشتیم برای اینکه نشان دهیم که در جریان استدلالی که به رابطه (۸۷-۴) منجر می شود سایر ابعاد L_y و L_z ثابت نگهداشته شده اند.



شکل ۴-۱۴. جعبه محتوی گاز کامل. يك مولکول در حالت معلوم r روی دیوار سمت راست جعبه در راستای x نیروی F_r را دارد می کند.

در این صورت نیروی میانگین \bar{F} که به وسیله يك مولکول روی دیواره وارد می شود از میانگین گیری نیروی F_r روی تمام حالت های ممکن r مربوط به مولکول به دست می آید. بدین طریق

$$\bar{F} = \sum_r P_r F_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \left(- \frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x} \right)}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \quad (۸۸-۴)$$

که در آن برای P_r ، احتمال یافتن مولکول در حالت r از رابطه (۶۷-۴) استفاده کرده ایم. رابطه (۸۸-۴) را می توان ساده کرد، زیرا جمع صورت کسر را می توان بر حسب جمع مخرج کسر بیان کرد. بدین طریق صورت کسر را می توان نوشت

$$\begin{aligned} - \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x} &= - \sum_r \left(- \frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial L_x} (e^{-\beta \epsilon_r}) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right) \end{aligned}$$

بحث

روابط مهم (۴-۹۱) و (۴-۹۲) را می توان به صورت هم ارز دیگری بیان کرد. بدین طریق N تعداد کل مولکولها معمولاً از اندازه گیری ماکروسکوپی ν تعداد مولهای گاز در داخل ظرف نتیجه گیری می شود. چون بنا به تعریف، تعداد مولکولها به ازای هر مول مساوی N_0 عدد آووگادرو است نتیجه می شود که $N = \nu N_0$. در نتیجه رابطه (۴-۹۱) را می توان به شکل زیر نیز نوشت

$$\bar{p}V = \nu RT \quad (۴-۹۳)$$

که در آن ثابت جدید R ، موسوم به ثابت گازهای کامل، را که با رابطه زیر تعریف می شود وارد کرده ایم

$$R \equiv N_0 k \quad (۴-۹۴)$$

معادله ای که فشار، حجم و دمای یک جسم در حال تعادل را به هم مربوط می کند معادله حالت این جسم نامیده می شود. بدین طریق معادلات (۴-۹۱) و (۴-۹۳) صور مختلف معادله حالت یک گاز کاملند. این معادله که آن را در قالب نظریه اثبات کرده ایم قادر به پیشگویی نتایج چندی است:

(۱) اگر مقدار معلومی از گاز، آن قدر رقیق که بتوان آن را کامل فرض کرد، در دمای ثابت نگه داشته شود، بنا به رابطه (۴-۹۱) نتیجه می شود که

$$\bar{p}V = \text{constant}$$

یعنی، فشار با عکس حجم آن متناسب است. این نتیجه به وسیله بویل و ماریوت در سال ۱۶۶۲/۱۰۴۱ (خیلی پیش از ظهور نظریه اتمی ماده) کشف شد و بدین مناسبت به قانون بویل-ماریوت معروف است.

چون گاز کامل است، مولکولها بدون اینکه در همدیگر اثر بگذارند حرکت می کنند. در نتیجه نیروی قایم کل میانگین (یعنی، نیرو در راستای x) که به وسیله تمام مولکولهای گاز بر دیواره سمت راست وارد می شود صرفاً از ضرب $\{F$ نیروی میانگین که یک مولکول وارد می کند} در N تعداد کل مولکول گاز} به دست می آید. در این صورت با تقسیم این نتیجه بر سطح $L_y L_z$ دیواره، فشار میانگین \bar{p} را که گاز روی دیواره وارد می کند به دست می آوریم. بدین طریق رابطه (۴-۹۰) به نتیجه زیر منجر می شود

$$\bar{p} = \frac{N\bar{F}}{L_y L_z} = \frac{N}{L_y L_z} \frac{kT}{L_x} = \frac{N}{V} kT$$

پس

$$\bar{p}V = NkT \quad (۴-۹۱)$$

یا

$$\bar{p} = nkT \quad (۴-۹۲)$$

که در آن $V = L_x L_y L_z$ حجم ظرف و $n \equiv N/V$ تعداد مولکولها در واحد حجم است. باید توجه کرد که در رابطه (۴-۹۲) از یک دیواره خاص که برای محاسبه در نظر گرفتیم ذکری به عمل نمی آید. بدین طریق محاسبه فشار میانگین \bar{p} وارد بر هر دیواره ای به همین نتیجه منجر می شود. **

* در واقع، تحلیل مقدماتی (و کاملاً ماکروسکوپی) نیروها در یک شاره، در هیدروستاتیک نشان می دهد که فشار وارد بر عنصر سطح در همه جای شاره باید یکسان (اگر از اثرگرانش صرف نظر کنیم) و مستقل از سمتگیری عنصر سطح در فضا باشد.

** یادداشت مربوط به بخشهای (۴-۷) و (۴-۸):

اگرچه محاسبات ما درباره انرژی میانگین و فشار میانگین با استفاده از گاز محتوی در یک ظرف ساده به شکل متوازی السطوح انجام شده اند، اما تمام نتایج در واقع، نتایج عمومی و مستقل از شکل ظرفند، دلیل فیزیکی آن بدین قرار است، در دمای معمولی اندازه حرکت مولکول آن قدر بزرگ است که طول موج دو بروی آن در مقایسه با ابعاد هر ظرف ماکروسکوپی قابل اغماض است. در این صورت هر ناحیه داخل ظرف چندین طول موج از دیوارها فاصله دارد. بنابراین شرایط مرزی که دیوارها اقتضا می کنند، یا تفصیلاتی که موجب دخالت شکل دقیق این دیوارها می شوند، بر طبیعت توابع موجی که می توانند در این ناحیه وجود داشته باشند کاملاً بی تأثیر است.

فاصلهٔ کوچک انرژی بین E و $E + \delta E$ و k ، ثابتی است که به‌طور قراردادی انتخاب شده است و ثابت بولتزمن نام دارد. آنتروپی S آنتروپی یک دستگاه از روی Ω تعداد حالت‌های قابل حصول به کمک رابطهٔ زیر تعریف می‌شود

$$S \equiv k \ln \Omega$$

بنابراین آنتروپی اندازه لگاریتمی درجهٔ کانونی دستگاه است. دماسنج دستگاه ماکروسکوپی نسبتاً کوچک، به نحوی طرح‌ریزی شده است که وقتی دستگاه در جریان یک برهم کنش گرمایی انرژی جذب می‌کند یا از دست می‌دهد فقط یکی از پارامترهای ماکروسکوپی آن تغییر کند.

پارامتر دماسنجی پارامتر ماکروسکوپی متغیر یک دماسنج. دمای یک دستگاه، که با یک دماسنج معلوم اندازه‌گیری می‌شود مقدار پارامتر دماسنجی خاص این دماسنج وقتی که در تعادل حرارتی با دستگاه قرار می‌گیرد.

چشمهٔ گرما یک دستگاه ماکروسکوپی که نسبت به مجموعه‌ای از سایر دستگاه‌های مورد نظر آن قدر بزرگ است که دمای آن در جریان هرگونه برهم کنش گرمایی با این دستگاه‌ها عملاً ثابت می‌ماند.

سازهٔ بولتزمن سازهٔ $e^{-\beta E}$ که در آن β به وسیلهٔ رابطهٔ $\beta \equiv (kT)^{-1}$ با دمای مطلق T مرتبط است و E انرژی است. توزیع کانونیک توزیع احتمالاتی که بنا بر آن P_r احتمال یافتن یک دستگاه در حالت r به انرژی E_r از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}$$

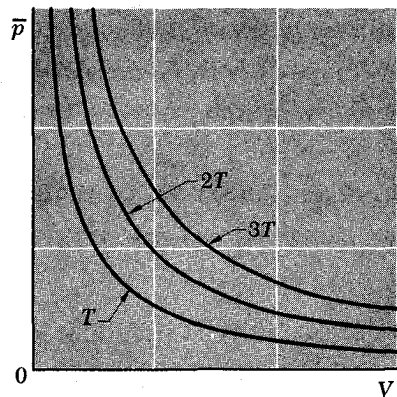
که در آن $\beta = (kT)^{-1}$ پارامتر دمای مطلق چشمهٔ گرمایی که دستگاه با آن در حال تعادل است.

گاز کامل گازی است که در داخل آن انرژی برهم کنش بین مولکول‌ها در مقایسه با انرژی جنبشی آنها تقریباً قابل اغماض است.

گاز ناواکن گازی است آن قدر رقیق که فاصلهٔ میانگین بین مولکول‌ها در مقایسه با طول موج میانگین دوبروی مربوط به یک مولکول بزرگ است.

(۲) اگر مقدار معینی از گاز، آن قدر رقیق که بتوان آن را کامل فرض کرد، در حجم ثابت نگاهداشته شود، فشار میانگین آن باید بادمای مطلق آن متناسب باشد. همچنانکه در فصل آینده نشان خواهیم داد از این نتیجه می‌توان برای اندازه‌گیری دمای مطلق براحتی استفاده کرد.

(۳) معادلهٔ حالت (۴-۹۱) فقط به تعداد مولکول‌ها بستگی دارد ولی جنس این مولکول‌ها در آن دخالت ندارد. بنا بر این معادلهٔ حالت باید برای هر نوع گازی (مانند He ، H_2 ، N_2 ، O_2 ، CH_4 و غیره) یکسان باشد به شرط اینکه به قدر کافی رقیق باشد تا کامل تلقی شود. این پیش‌بینی را می‌توان به طور تجربی تحقیق کرد و این امر کاملاً تأیید شده است.



شکل ۴-۱۵. تغییر \bar{p} فشار میانگین گاز کامل بر حسب حجم V آن در دماهای T ، $2T$ و $3T$.

خلاصهٔ تعریف‌ها

دمای مطلق T دمای مطلق یک دستگاه ماکروسکوپی [یا پارامتر β مربوط به آن $\beta = (kT)^{-1}$] از رابطهٔ زیر تعریف می‌شود

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

که در آن $\Omega(E)$ تعداد حالت‌های قابل حصول برای دستگاه در

فصلهای ۲ و ۳

F. C. Andrews, *Equilibrium Statistical Mechanics*, (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963).

بخشهای ۶ تا ۸

کتابهای سودمند از نظر تاریخی یا زندگینامه

H. Thirring, «Ludwig Boltzmann», J. of Chemical Education, p. 298 (June 1952). E. Broda, Ludwig Boltzmann; Mensch, Physiker, Philosoph (Franz Deuticke, Vienna, 1955).

به زبان آلمانی.

L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory*, (University of California Press, Berkeley, 1964).

این کتاب به وسیله S. G. Brush از آلمانی به انگلیسی ترجمه شده است. Brush در مقدمه فشرده ای توصیف تاریخی ماده را برحسب مفاهیم اتمی بیان می کند.

B. A. Leerburger, Josiah Willard Gibbs, *American Theoretical Physicist* (Franklin Watts, Inc., New York, 1963).

L. P. Wheeler, Josiah Willard Gibbs, *the History of a Great Mind* (Yale University Press, New Haven, 1951; Paperback ed., 1962).

M. Rukeyser, Willard Gibbs (Doubleday and Company, Inc., Garden City, N. Y., 1942).

مسائل

۴-۱ نمونه ای از یک دماسنج خاص

وقتی که دمای مطلق زیاد می شود چگالی الکل، مثل چگالی اکثر اجسام، کاهش می یابد. معذالك، خصوصیات آب کمی غیر عادی است. وقتی که دمای مطلق از دمای ذوب آب بالاتر می رود (یعنی، از یخ به آب مایع تبدیل می شود) ابتدا چگالی آن زیاد می شود، و پس از گذر از یک بیشینه کاهش می یابد. فرض کنیم یک دماسنج معمولی از نوع دماسنجهایی که

معادله حالت رابطه ای که حجم، فشار میانگین و دمای مطلق یک دستگاه ماکروسکوپیک معلوم را به هم مرتبط می کند.

رابطه های مهم

تعریف دمای مطلق:

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (1)$$

تعریف آنتروپی:

$$S \equiv k \ln \Omega \quad (2)$$

افزایش آنتروپی یک دستگاه در دمای مطلق T وقتی که گرمای مقدار کوچک dQ را جذب می کند:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3)$$

توزیع کانونیک برای یک دستگاه در حال تعادل حرارتی با یک چشمه گرما به دمای مطلق T :

$$P_r \propto e^{-\beta E_r} \quad (4)$$

معادله حالت یک گاز کامل ناواکن:

$$\bar{P} = nkT \quad (5)$$

منابع برای مطالعات تکمیلی

در کتابهای زیر بعضی نتایج این فصل به شکل دیگری اثبات می شوند:

C. W. Sherwin, *Basic Concepts of Physics*, (Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1961).

بخشهای (۷-۳) تا (۷-۵)

G. S. Rushbrooke, *Introduction to Statistical Mechanics*, (Oxford University Press, Oxford, 1949).

۴-۴ ایجاد قطبش در اسپین‌های اتمی

جسمی را که دارای اتمهای مغناطیسی با اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ است در نظر می‌گیریم. چون این گشتاور ناشی از الکترون جفت نشده است در حدود مگنتون بوهر یعنی گاوس/ژول $10^{-27} \approx \mu$ است. برای انجام آزمایشهای پراکندگی، روی اتمهایی که اسپین‌های آنها در راستای معلومی بیشتر قطبی شده‌اند، جسم را در میدان مغناطیسی قوی B قرار می‌دهند و آن را در یک دمای مطلق به قدر کافی پایین که قطبش قابل توجهی به دست‌آید سرد می‌کنند.

در آزمایشگاه براحتی میدانهای مغناطیسی قوی حدود گاوس $50000 (5wbm^{-2})$ را ایجاد می‌کنند. دمای مطلق T را باید به چه مقدار برسانیم تا تعداد گشتاورهای اتمی موازی با میدان لااقل سه برابر تعداد گشتاورهای پادموازی با میدان باشد. جواب را بر حسب نسبت T/T_R بیان کنید که T_R دمای آزمایشگاه است.

۴-۵ روش پیشنهادی جهت ایجاد هدفهایی از پروتونهای قطبی شده

در پژوهشهای فیزیک هسته‌ای یا در ذرات بنیادی بسیار سودمند است که آزمایشهای پراکندگی را به کمک نشانه‌هایی انجام دهیم که از پروتونهایی درست شده‌اند که اسپین آنها در راستای معلوم بیشتر قطبی شده‌اند. هر پروتون دارای یک اسپین $1/2$ و یک گشتاور مغناطیسی گاوس/ژول $10^{-30} \times 1/4 \approx \mu$ است. فرض کنیم که بگوئیم روش مسئله پیش را برای نمونه‌ای از پارافین به کار ببریم (که محتوی تعداد زیادی پروتون است) که یک میدان مغناطیسی گاوس 50000 را روی آن اعمال و آن را تا دمای مطلق بسیار پایین T سرد می‌کنیم. این دما چقدر باید باشد تا، پس از برقراری تعادل، تعداد گشتاورهای پروتون موازی با میدان سه برابر تعداد گشتاورهای پروتون پادموازی با میدان باشد؟ باز هم نتیجه را بر حسب نسبت T/T_R بیان کنید که T_R دمای آزمایشگاه است.

۴-۶ جذب در حالت تشدید هسته‌ای مغناطیسی

مقداری آب در میدان مغناطیسی خارجی B قرار دارد.

از یک ستون مایع در داخل لوله شیشه‌ای درست شده است به جای الکل رنگین، که معمولاً استفاده می‌شود، از آب رنگی پر شده است. دمای θ که این نوع دماسنج نشان می‌دهد معمولاً مطابق با طول ستون مایع است. فرض کنیم که وقتی این دماسنج با دو دستگاه A و B در تماس قرار گیرد دمای آنها را بترتیب θ_A و θ_B نشان دهد.

الف) فرض کنیم که θ_A دمای دستگاه A بزرگتر (بالا تر) از θ_B دمای دستگاه B باشد. آیا الزاماً نتیجه می‌شود که وقتی که این دو دستگاه در تماس حرارتی با همدیگر قرار می‌گیرند گرما از دستگاه A به سمت دستگاه B جریان می‌یابد؟

ب) فرض کنیم θ_A و θ_B دماهای این دستگاهها یکسان به دست آمده است. آیا الزاماً نتیجه خواهد شد که وقتی آنها را در تماس حرارتی با همدیگر قرار دهند هیچ گرمایی از دستگاه A به سمت دستگاه B جریان نمی‌یابد؟

۴-۲ مقدار kT در دمای معمولی

یک مول از هر گازی در دمای معمولی و فشار جوی $(10^5 N/m^2)$ به‌طور تجربی حجمی حدود 24 لیتر (یعنی $10^3 \times 24$ سانتی متر مکعب) را اشغال می‌کند. به کمک این نتیجه مقدار kT را در دمای معمولی برآورد کنید. جواب را بر حسب ژول و همچنین بر حسب الکترون ولت $(1 eV = 10^{-19} \times 1/6 \text{ ژول})$ بیان کنید.

۴-۳ تغییر تعداد حالتها با انرژی

یک دستگاه ماکروسکوپی که در دمای معمولی در نظر می‌گیریم.

الف) به کمک تعریف دمای مطلق، افزایش نسبی تعداد حالتهای قابل حصول چنین دستگاهی را وقتی که انرژی آن 10^{-3} الکترون ولت اضافه می‌شود حساب کنید.

ب) فرض کنیم که چنین دستگاهی فقط یک فوتون از نور مرئی (که طول موجش در حدود 5×10^{-5} سانتی متر است) جذب کند. پس از جذب فوتون سازه افزایش تعداد حالتهای قابل حصول دستگاه چقدر است؟

سمتگیری فضایی ممکن اندازه حرکت‌های زاویه‌ای کل اتم در این دسته حالتهاست.

برای انجام مقایسه مورد نظر، تعداد اتمهای واقع در حالت‌های ${}^2P_{3/2}$ باید در حدود تعداد اتمهای واقع در حالت‌های ${}^2P_{1/2}$ باشد. اتمها از گرم کردن گالیوم در کوره‌ای به دمای مطلق زیاد T به دست می‌آیند. روزنه کوچکی در دیواره کوره به بعضی اتمها اجازه می‌دهد که به داخل خلأی که آنها را احاطه کرده است بگریزند و در آنجا باریکه اتمی را تشکیل می‌دهند که روی آن اندازه‌گیری انجام می‌شود.

(الف) فرض کنید که T ، دمای مطلق کوره $3T_R$ باشد که T_R دمای آزمایشگاه است. نسبت اتمهای گالیوم در این باریکه که بترتیب در حالت‌های ${}^2P_{1/2}$ و ${}^2P_{3/2}$ قرار دارند چقدر است؟ (ب) بالاترین دمایی که در چنین کوره‌ای براحتی می‌توان به آن رسید تقریباً $6T_R$ است. نسبت اتمهای گالیوم که بترتیب در حالت‌های ${}^2P_{1/2}$ و ${}^2P_{3/2}$ قرار دارند چقدر است؟ برای اینکه آزمایش با موفقیت همراه باشد آیا این نسبت کافی است؟

۴-۸ انرژی میانگین دستگاهی با دوتر از انرژی گسته

دستگاهی از N ذره تشکیل شده است که به‌طور خفیف باهم برهم کنش دارند و هر کدام از آنها می‌تواند دریکی از دو حالت بترتیب با انرژیهای ϵ_1 و ϵ_2 قرار گیرد، که $\epsilon_1 < \epsilon_2$ است.

(الف) بدون محاسبه صریح، یک نمودار کیفی از انرژی میانگین \bar{E} دستگاه را بر حسب دمای مطلق آن T رسم کنید. مقدار \bar{E} در حالت‌های حدی دماهای خیلی پایین و دماهای خیلی بالا چقدر است؟ در حالت دماهای کم و در حالت دماهای بالا، در نزدیکی چه دمایی \bar{E} به مقدار حدی خود می‌رسد؟

(ب) رابطه صریحی برای انرژی میانگین این دستگاه به دست آورید. تحقیق کنید که این رابطه ارتباطی را با دما نمایش می‌دهد که در قسمت (الف) به‌طور کیفی برقرار شد.

هر پروتون مولکول H_2O دارای یک اسپین هسته‌ای $1/2$ و گشتاور مغناطیسی کوچک μ_B است. چون هر پروتون می‌تواند یا «رو به بالا» و یا «رو به پایین» باشد، می‌تواند یکی از دو حالت ممکن به انرژیهای $B\mu_B \pm$ را به خود بگیرد. آنگاه فرض می‌کنیم که یک میدان مغناطیسی به بسامد رادیویی ν روی آن اعمال کنیم که شرط تشدید $h\nu = 2\mu_B B$ برای آن صادق باشد که $B = 2\mu_B$ اختلاف انرژی بین این دو حالت پروتون و h ثابت پلانک است. میدان تابش، گذارهایی بین این دو حالت ایجاد می‌کند و پروتون از حالت «رو به بالا» به حالت «رو به پایین» یا بالعکس با احتمال مساوی گذر می‌کند. در این صورت توان کلی جذب شده توسط پروتونها از میدان تابش با اختلاف بین تعداد پروتونهای این دو حالت متناسب است.

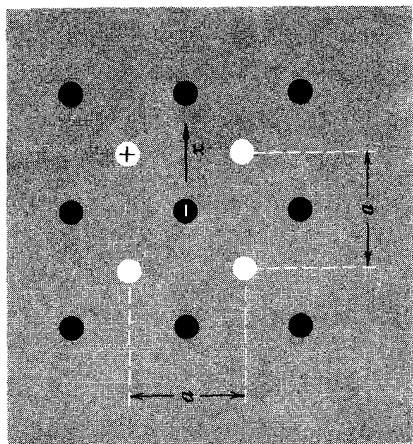
فرض می‌کنیم که پروتونها در آب به دمای مطلق T همواره خیلی نزدیک به حالت تعادل بمانند. توان جذب شده چگونه به دمای T بستگی دارد؟ از این تقریب بسیار خوب که $\mu_B \ll kT$ آنچنان کوچک است که $\mu_B B \ll kT$ باشد استفاده کنید.

۴-۷ تعداد نسبی اتمها در تجربه باریکه اتمی

اندازه‌گیریهای دقیق گشتاور مغناطیسی الکترون در ادراک جدید ما از نظریه کوانتومی میدان الکتریکی نقش بزرگی بازی کرده است. اولین آزمایش خیلی دقیق به وسیله کش و فولی انجام شد* و مبتنی بر مقایسه گشتاور مغناطیسی کل اندازه‌گیری شده اتم گالیوم (Ga) در دو دسته مختلف از حالتها بود که در قرارداد استاندارد بیناب‌نمایی بترتیب با ${}^2P_{1/2}$ و ${}^2P_{3/2}$ نشان داده می‌شود. حالت‌های ${}^2P_{1/2}$ حالت‌هایی با کمترین انرژی ممکن از اتمند. دوتا از چنین حالت‌هایی وجود دارند که انرژی آنها یکسان است و اساساً متناظر با دو سمتگیری فضایی ممکن گشتاور زاویه‌ای کل اتم در این حالتها هستند. انرژی حالت‌های ${}^2P_{3/2}$ از انرژی حالت‌های ${}^2P_{1/2}$ بیشتر است و این تفاوت از روی اندازه‌گیریهای بیناب‌نمایی به دقت معلوم شده و برابر 102 الکترون ولت است. چهارتا از این حالتها وجود دارند که انرژی آنها یکی است. این حالتها متناظر با چهار

۹-۴ خواص کشابندی (کشانی) کائوچو

قطعه‌ای کائوچو که در دمای مطلق T ثابت نگهداشته شده است به انتهای يك میخ بسته شده است. به انتهای دیگر آن وزنه w را می‌آویزند. برای نوار کائوچو مدل میکروسکوپیك ساده زیر را می‌پذیریم: کائوچو عبارت از زنجیری از بسیار (پلیمر)-های به هم بافته از N قطعه است که از درازا به هم متصلند؛ طول هر قطعه a است و می‌تواند در سوی موازی یا پاد موازی با امتداد قایم باشد. رابطه‌ای برای L طول میانگین نوار کائوچو بر حسب w به دست آورید. (از انرژی جنبشی و وزن خود قطعات و همچنین از هر گونه برهم‌کنش بین قطعه‌ها صرف نظر می‌کنیم.)



شکل ۴-۱۶. اتمهای ناخالصی در شبکه بلورین يك جسم جامد.

۱۰-۴ قطبش ناشی از اتمهای ناخالصی در يك جسم جامد

آنچه که به دنبال خواهد آمد مدل ساده‌دو بعدی از يك وضع فیزیکی واقعی و جالب را نشان می‌دهد. جسم جامدی به دمای مطلق T محتوی N یون ناخالص در واحد حجم است که بار منفی دارد، این یونها جای بعضی از اتمهای معمولی را گرفته‌اند. مسلماً جسم جامد به عنوان يك کل از نظر الکتریکی خنثی است. در واقع، در مجاورت هر یون منفی با بار e^- یون مثبت دیگری با بار e^+ وجود دارد. یون مثبت كوچك است و بین جایگاههای شبکه جسم جامد به آزادی حرکت می‌کند. بنابراین در غیاب میدان الکتریکی خارجی، این یون مثبت در یکی از چهار جایگاه متحدالفاصله‌ای که یون منفی ساکن را احاطه می‌کنند با احتمال مساوی قرار می‌گیرد (به شکل ۴-۱۶ رجوع شود. گام شبکه a است.)

اگر میدان الکتریکی كوچك E را در راستای x اعمال کنیم قطبش الکتریکی، یعنی گشتاور دو قطبی الکتریکی میانگین به ازای واحد حجم را در راستای x حساب کنید.

۱۱-۴ خاصیت کمینه شدن «انرژی آزاد» يك دستگاه در تماس با چشمه گرما

وقتی که دو دستگاه A و A' در تماس حرارتی باهمدیگر قرار می‌گیرند آنتروپی کل آنها طبق رابطه (۴-۲۰) گرایش به افزایش دارد، یعنی

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (1)$$

وضع تعادل هنگامی حاصل می‌شود که دستگاه A مقدار $Q = \Delta E$ گرما جذب کرده باشد و این وضع تعادل منطبق بر بیشینه آنتروپی کل $S + S'$ دستگاه کل منزوی است.

اینك فرض کنیم که A در مقابل A' كوچك است به طوری که A' به منزله يك چشمه گرما در دمای ثابت T' تلقی می‌شود. $\Delta S'$ تغییر آنتروپی A' را می‌توان فقط بر حسب ΔE و T' بیان کرد. نشان دهید که در این مورد رابطه (۱) تلویحاً بدین معنی است که کمیت $F \equiv T'S - \Delta E$ گرایش به کاهش دارد و در وضع تعادل کمینه می‌شود. تابع F را انرژی آزاد هلمهولتز دستگاه A در دمای ثابت T' می‌نامند.

۱۲-۴ تراکم ایستوار يك گاز

گاز کاملی را که از نظر حرارتی منزوی و متشکل از ذرات محبوس در جعبه‌ای به حجم V است در نظر می‌گیریم. گاز در آغاز در دمای مطلق T قرار دارد. اینك فرض می‌کنیم که با جابه‌جا کردن پیستون از این موضع به موضع دیگر حجم این

۴-۱۵ فشار و چگالی انرژی یک گاز کامل

به کمک رابطه‌هایی که در بخشهای ۴-۷ و ۴-۸ برای \bar{P} فشار میانگین و \bar{E} انرژی میانگین یک گاز حساب کردیم، نشان دهید که

$$\bar{P} = \frac{2}{3} \bar{u} \quad (۱)$$

که در آن \bar{u} انرژی جنبشی میانگین گاز به ازای واحد حجم است. رابطه (۱-۲۱) را که در فصل اول با استدلالهای تقریبی مبتنی بر براهین کلاسیک که با منظور داشتن برخوردهای فرد فرد مولکولهای گاز با دیواره‌های ظرف به دست آمده است با نتیجه دقیق (۱) مقایسه کنید.

۴-۱۶ فشار و چگالی انرژی یک گاز کامل غیرنسبیتی

برای درک عمومیت کامل و دست یافتن به مبدأ سازه $3/2$ ، مجدداً نتیجه مسئله پیش را اثبات کنید. بدین منظور گاز کاملی از N ذره تک‌اتمی را در جعبه‌ای به اضلاع L_x ، L_y و L_z در نظر می‌گیریم. اگر ذره غیرنسبیتی باشد انرژی آن ϵ و اندازه حرکت آن $\hbar \mathbf{k}$ با رابطه زیر به هم مربوطند

$$\epsilon = \frac{(\hbar k)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) \quad (۱)$$

که در آن مقادیر ممکن K_x ، K_y و K_z از رابطه (۳-۱۳) به دست می‌آیند.

الف) به کمک این رابطه نیروی F_x را که یک ذره روی دیوار سمت راست جعبه وارد می‌کند، وقتی که ذره در حالت معلوم r با مشخصات n_x ، n_y و n_z است حساب کنید.

ب) فقط با میانگین‌گیری، رابطه‌ای برای نیروی میانگین \bar{F} بر حسب \bar{E} انرژی میانگین ذره به دست آورید. از شرط تقارن که در هنگام تعادل گاز $K_x^2 = K_y^2 = K_z^2$ است استفاده کنید. ج) در نتیجه نشان دهید که فشار میانگین \bar{P} که گاز وارد می‌کند از رابطه زیر به دست می‌آید

جعبه خیلی آرام کاهش یا بد. به سؤالهای زیر به‌طور کیفی جواب دهید:

- الف) در تراز انرژی هر ذره چه اتفاقی می‌افتد؟
 ب) انرژی میانگین یک ذره کم می‌شود یا زیاد؟
 ج) وقتی که حجم گاز را کاهش دهیم کار انجام شده مثبت است یا منفی؟
 د) انرژی میانگین یک ذره در بالاتر از تراز پایه زیاد می‌شود یا کاهش می‌یابد؟
 ه) آیا دمای مطلق گاز زیاد می‌شود یا کم می‌شود؟

۴-۱۳ آهنربایش ایستوار یک ماده مغناطیسی

دستگاهی را که از نظر حرارتی منزوی و عبارت از N اسپین $1/2$ ، هر یک به گشتاور مغناطیسی μ است و در میدان مغناطیسی خارجی B قرار دارد در نظر می‌گیریم. دستگاه در آغاز در دمای مطلق مثبت T است. فرض کنیم که میدان مغناطیسی بسیار آرام تغییر کند و به مقدار دیگری برسد. به سؤالهای زیر پاسخ کیفی بدهید:

- الف) در تراز انرژی هر اسپین چه رخ می‌دهد؟
 ب) آیا انرژی میانگین هر اسپین زیاد می‌شود یا کاهش می‌یابد؟
 ج) کار انجام شده روی دستگاه برای افزایش میدان مغناطیسی مثبت است یا منفی؟
 د) انرژی میانگین اسپین، نسبت به تراز انرژی پایه زیاد می‌شود یا کم؟
 ه) دمای مطلق دستگاه زیاد می‌شود یا کم؟

۴-۱۴ معادله حالت آمیزه‌ای (مخلوطی) از گاز کامل

ظرفی به حجم V محتوی N_1 مولکول از یک نوع گاز و N_2 مولکول از نوع گاز دیگر را در نظر می‌گیریم. (مثلاً مولکولها ممکن است O_2 و N_2 باشند). فرض کنیم که گاز آنقدر رقیق است که کامل تلفی می‌شود. در این صورت اگر دمای مطلق T باشد فشار میانگین این گاز، \bar{P} چقدر است؟

۱۸-۴ رابطه انرژی میانگین بر حسب تابع پارش

دستگاهی با ترکیب دلخواه را در تعادل حرارتی بایک چشمه گرمای بهدای مطلق $T = (k\beta)^{-1}$ در نظر می گیریم. احتمال یافتن این دستگاه در حالت r از حالت های خود به انرژی معین E_r از توزیع کانونیک (۴-۴۹) به دست می آید. رابطه \bar{E} انرژی میانگین این دستگاه را معلوم کنید. بویژه، نشان دهید استدلالی که در بخش ۴-۷ به کار رفت عموماً قابل کاربرد است و از آن نتیجه کاملاً کلی زیر را نتیجه بگیرید

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (۱)$$

در اینجا

$$Z \equiv - \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (۲)$$

معرف جمع روی تمام حالت های ممکن دستگاه است و تابع پارش دستگاه نامیده می شود.

۱۹-۴ بیان فشار میانگین به کمک تابع پارش

مجدداً دستگاهی را که در مسئله (۴-۱۸) توصیف شد در نظر می گیریم. این دستگاه بایک چشمه گرمای بهدای مطلق T به حال تعادل است ولی ترکیب آن ممکن است دلخواه باشد (مثلاً، ممکن است گاز، مایع یا یک جسم جامد باشد). برای ساده کردن فرض کنیم که دستگاه درجه ای به شکل مکعب مستطیل به اضلاع L_x ، L_y ، L_z قرار داشته باشد. نشان دهید که دلایلی را که در بخش ۴-۸ به کار بردیم عموماً می توان به کاربرد و از آنجا نتایج کاملاً کلی زیر را به دست آورید:

(الف) نشان دهید که نیروی میانگین \bar{F} را که دستگاه روی دیوار سمت راست اعمال می کند همواره می توان به کمک تابع پارش دستگاه با رابطه زیر بیان کرد

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} \quad (۱)$$

در اینجا Z با رابطه (۲) در مسئله پیش تعریف شده است.

$$\bar{P} = \frac{2}{3} \bar{u} \quad (۲)$$

که در آن \bar{u} انرژی میانگین به ازای واحد حجم گاز است.

۱۷-۴ فشار و چگالی انرژی تابش الکترومغناطیسی

یک تابش الکترومغناطیسی (یعنی، گازی از فوتونها) را محبوس در جعبه ای به اضلاع L_x ، L_y ، L_z در نظر می گیریم. چون فوتون با c سرعت نور جا به جا می شود یک ذره نسبیتی است. بنابراین انرژی آن ϵ با اندازه حرکت آن $\hbar K$ با رابطه زیر به هم مرتبطند

$$\epsilon = c \hbar K = c \hbar (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2)^{1/2} \quad (۱)$$

که در آن مقادیر ممکن K_x ، K_y ، K_z باز هم از رابطه (۳-۱۳) به دست می آیند.

(الف) برای محاسبه نیروی F_x که یک فوتون روی دیوار راست جعبه وارد می کند، وقتی که فوتون در حالت معلوم r با n_x ، n_y و n_z قرار دارد از این رابطه استفاده کنید.

(ب) فقط با میانگین گیری، رابطه نیروی میانگین \bar{F} را بر حسب \bar{E} انرژی میانگین یک فوتون معلوم کنید. وقتی که تابش با دیواره های جعبه در حال تعادل است، از شرط تقارن $K_x^2 = K_y^2 = K_z^2$ استفاده کنید.

(ج) در این صورت نشان دهید که فشار میانگین \bar{P} وارد بر دیواره ها از طرف تابش از رابطه زیر به دست می آید

$$\bar{P} = \frac{1}{3} \bar{u} \quad (۲)$$

که در آن \bar{u} چگالی انرژی الکترومغناطیسی میانگین تابش است.

(د) چرا ثابت تناسب در رابطه (۲)، به جای اینکه مثل مسئله پیش برای یک گاز غیر نسبیتی برابر $2/3$ باشد، مساوی $1/3$ است؟

(ب) درمورد يك دستگاه همسانگرد تابع Z به تك تك ابعاد L_x ، L_y و L_z بستگی ندارد بلکه فقط تابع حجم دستگاه، $V = L_x L_y L_z$ ، است. نشان دهید که رابطه (۱) تلویحاً بدین معنی است که \bar{p} فشار میانگینی که دستگاه اعمال می کند به شکل زیر بیان می شود

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (2)$$

۴-۲۰ تابع پارش گاز کامل

گاز کاملی از N مولکول تك اتمی را در نظر می گیریم. الف) رابطه ای برای Z تابع پارش کل این گاز بنویسید. با استفاده از خواص تابع نمایی، نشان دهید که Z را می توان به صورت زیر نوشت

$$Z = Z_0^N \quad (1)$$

که در آن Z_0 تابع پارش تنها يك مولکول است و در بخش ۴-۷ محاسبه شده است.

(ب) به کمک رابطه کلی که در مسئله ۴-۱۸ محاسبه شده است از رابطه (۱) برای محاسبه E انرژی میانگین گاز استفاده کنید. نشان دهید که شکل تابعی (۱) بلافاصله ایجاب می کند که E فقط باید مساوی N برابر انرژی میانگین يك مولکول باشد.

(ج) استفاده از رابطه کلی که در مسئله ۴-۱۹ محاسبه شده است و به کمک رابطه (۱)، \bar{p} فشار میانگین گاز را حساب کنید. نشان دهید که شکل تابعی (۱) باز هم ایجاب می کند که \bar{p} فقط مساوی N برابر فشار میانگینی باشد که تنها يك مولکول اعمال می کند.

۴-۲۱ انرژی میانگین يك گشتاور مغناطیسی

تنها يك اسپین $1/2$ را در تماس با چشمه گرایی به دمای مطلق T در نظر می گیریم. اسپین دارای گشتاور مغناطیسی μ است و در میدان مغناطیسی خارجی B قرار گرفته است. الف) Z تابع پارش این اسپین را حساب کنید.

(ب) به کمک این نتیجه که Z را به دست می دهد، برای محاسبه E انرژی میانگین این اسپین بر حسب T و B ، رابطه کلی (۱) مسئله ۴-۱۸ را به کار برید.

(ج) تحقیق کنید که رابطه حاصل برای E در رابطه $E = -\mu B$ صدق می کند که در آن μ مقدار میانگین مولفه گشتاور مغناطیسی است که قبلاً حساب شده است [معادله (۴-۵۹)].

۴-۲۲ انرژی میانگین يك نوسانگر هماهنگ

در نوسانگر هماهنگ جرم و ثابت فنر طوری هستند که بسامد زاویه ای نوسان کلاسیک آن مساوی ω است. در توصیف مکانیک کوانتومی، چنین نوسانگری با مجموعه ای گسسته از حالتی به انرژیهای E_n مشخص می شود که E_n از رابطه زیر به دست می آید

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega \quad (1)$$

عدد کوانتومی n که این حالتها را نشان می دهد می تواند همه مقادیر صحیح زیر را به خود بگیرد

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

يك مورد خاص از نوسانگر هماهنگ مثلاً ممکن است يك اتم مرتعش در يك جسم جامد حول موقعیت تعادل خود باشد. فرض کنیم که يك چنین نوسانگر هماهنگ با يك چشمه گرما به دمای مطلق T به حال تعادل حرارتی باشد. برای یافتن E انرژی میانگین این نوسانگر به شکل زیر عمل کنید:

الف) ابتدا به کمک تعریف (۲) از مسئله ۴-۱۸، Z تابع پارش این نوسانگر را حساب کنید (برای برآورد حاصل جمع توجه خواهید کرد که فقط بایک سری هندسی سروکار داریم). ب) رابطه کلی (۱) مسئله ۴-۱۸ را برای محاسبه انرژی میانگین نوسانگر به کار برید.

ج) تابعی که انرژی میانگین E را بر حسب دمای مطلق T به دست می دهد به طور کیفی رسم کنید.

د) فرض کنیم که دمای T خیلی کوچک است، بدین معنی که $kT \ll \hbar \omega$. بدون هیچ گونه محاسبه ای و تنها به کمک ترازهای انرژی رابطه (۱) درباره مقدار E در این مورد چه

بزرگ است که $kT \gg \hbar^2/2A$ باشد، شرطی که برای اکثر مولکولهای دواتمی در دمای آزمایشگاه صادق است. نشان دهید که با استفاده از $u = j(j+1)/2$ به عنوان يك متغیر پیوسته می توان جمع Z را تقریباً به انتگرال تبدیل کرد.

(ب) اینك برای محاسبه E انرژی میانگین مولکول دواتمی در این گستره دما رابطه کلی (۱) از مسئله ۴-۱۸ را به کار ببرید.

۴-۲۴ تعداد اتمهای بین جایگاهی در يك جسم جامد (تحلیل تقریبی)

يك جسم جامد بلورين تك اتمی را متشکل از N اتم و محفوظ در دمای مطلق T در نظر می گیریم. معمولاً اتمها در مواضع عادی شبکه قرار گرفته اند که با دایره های سیاه در شکل (۴-۱۷ الف) نشان داده شده اند. معذالك، يك اتم می تواند در یکی از مواضع بین جایگاهی که در این شکل با نقطه های سفید مشخص شده اند قرار گیرند. اگر يك اتم در چنین موضع بین جایگاهی قرار می گیرد، انرژی آن به اندازه ϵ بیش از انرژی آن در موضع عادی است. بنابراین، وقتی دمای مطلق خیلی پایین است، همه اتمها در موضع عادی قرار دارند. اما وقتی که دمای مطلق T نسبتاً بالاست، وضع دیگر اینچنین نیست. فرض کنیم که N اتم وجود داشته باشد که بتوانند در N موضع عادی ممکن و N موضع بین جایگاهی ممکن قرار گیرند. اینك سؤال مسود توجه ما این است: در دمای مطلق T ، n تعداد میانگین اتمهای واقع در مواضع بین جایگاهی چقدر است؟ این مسئله را به طور تقریبی می توان به شکل زیر حل کرد:

الف) ابتدا توجه خود را به تنها يك اتم معطوف می کنیم و در نظر می گیریم که این اتم ممکن است فقط در یکی از دو موضع خاص، یکی عادی و دیگری بین جایگاهی قرار داشته باشد. در این صورت این دستگاه می تواند تنها دو پیکربندی ممکن را که A و B می نامیم داشته باشد:

(A): اتم در موضع عادی است، هیچ اتمی در موضع بین جایگاهی نیست.

(B): اتم در موضع بین جایگاهی است، هیچ اتمی در موضع عادی نیست.

می توان گفت؟ آیا نتیجه حاصل در قسمت (ب) به سمت این مورد حدی میل می کند؟

ه) فرض کنیم که دمای T خیلی بزرگ است به نحوی که $kT \gg \hbar\omega$. در این صورت مقدار حدی انرژی میانگین E که در قسمت (ب) محاسبه شد چقدر است؟ این مقدار چگونه به T بستگی دارد؟ همچنین چگونه به ω بستگی دارد؟

۴-۲۳ انرژی میانگین چرخشی يك مولکول دواتمی

انرژی جنبشی يك مولکول دواتمی که حول محوری عمود بر خط واصل دواتم می چرخد از رابطه کلاسیک زیر به دست می آید

$$E = \frac{J^2}{2A} = \frac{J^2}{2A}$$

که J اندازه حرکت زاویه ای و A گشتاور لختی مولکول است. توصیف مکانیک کوانتومی این انرژی می تواند مقادیر گسسته زیر را به خود بگیرد

$$E_j = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A} \quad (1)$$

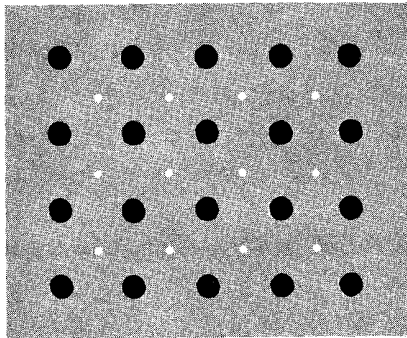
که در آن عدد کوانتومی j ، که بزرگی اندازه حرکت زاویه ای J را مشخص می کند، می تواند مقادیر ممکن زیر را به خود بگیرد

$$j = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

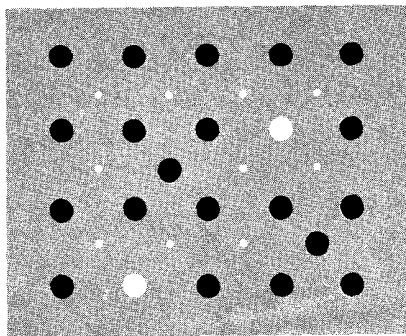
به ازای هر مقدار j ، $(2j+1)$ حالت کوانتومی متمایز ممکن وجود دارند که متناظرند با سمته گیری فضایی گسسته ممکن بردار اندازه حرکت زاویه ای J .

فرض می کنیم که مولکول دواتمی متعلق به گازی باشد که در دمای مطلق T به حال تعادل است. برای محاسبه انرژی میانگین چرخشی این مولکول دواتمی به شیوه زیر عمل کنید:

الف) ابتدا تابع پارش Z را به کمک تعریف (۲) از مسئله ۴-۱۸ محاسبه کنید. (به یاد داشته باشید که این جمع باید به ازای هر حالت يك جمله داشته باشد). فرض کنیم که T آن قدر



(الف)



(ب)

شکل ۴-۱۷. در (الف) تمام اتمهای جسم جامد (که با دایر سیاه نشان داده شده‌اند) درموضع عادی خود قرار دارند، درحالی که تمام مواضع بین جایگاهی ممکن (که با دایر سفید نشان داده شده‌اند) خالی هستند. در دماهای بالاتر بعضی از مواضع بین جایگاهی نیز، همچنانکه در شکل (ب) نشان داده شده است، اشغال می‌شوند.

P_B/P_A ، نسبت احتمالات P_A و P_B مربوط به این دو پیکربندی چقدر است؟

(ب) اینک تمام جسم جامد را مورد توجه قرار می‌دهیم، فرض می‌کنیم که \bar{n} اتم درموضع بین جایگاهی قرار داشته باشند. بنا براین باید \bar{n} اتم نیز درمواضع عادی نباشند. چون هریک از \bar{n} مواضع عادی خالی، ممکن است با هریک از \bar{n} مواضع بین جایگاهی اشغال شده ترکیب شود، بنا براین، یک پیکربندی B ممکن است با \bar{n}^2 طریق مختلف به دست آید. طبق این استدلال، اگر فرض شود که مواضع عادی خالی و بین جایگاهی اشغال شده به طور کاتوره‌ای توزیع شده‌اند، P_B احتمال یافتن یک اتم تنها از جسم جامد در پیکربندی B باید صرفاً با \bar{n}^2 متناسب باشد. بنا براین $P_B \propto \bar{n}^2$. با استدلال

مشابهی، نشان دهید که $P_A \propto (N - \bar{n})^2$

(ج) با ترکیب نتایج قسمتهای (الف) و (ب) و با فرض $\bar{n} \ll N$ که معمولاً صادق است، نشان دهید که

$$\frac{\bar{n}}{N} = e^{-(1/2)\beta \epsilon} \quad (1)$$

۴-۲۵ تعداد اتمهای بین جایگاهی در جسم جامد (تحلیل دقیق)

وضع فیزیکی توصیف شده در مسئله ۴-۲۴ را در نظر می‌گیریم. برای حل دقیق این مسئله، سعی کنید احتمال $P(n)$ را برای اینکه دقیقاً n مواضع بین جایگاهی به وسیله اتمها اشغال شده باشد محاسبه کنید. در این حالت مسلماً n مواضع عادی نیز وجود دارد که خالی است.

(الف) احتمال پیدا شدن وضع معینی که در آن n اتم بین جایگاهی به نحو خاصی و n مواضع عادی خالی نیز به نحو خاصی توزیع شده باشند چقدر است؟

(ب) به چند طریق ممکن است n اتم را روی N مواضع بین جایگاهی ممکن توزیع کرد؟ به چند طریق ممکن است کمبود n اتم را بین N مواضع عادی توزیع کرد؟

(ج) با ترکیب نتایج قسمتهای (الف) و (ب) نشان دهید که

(D): اتم به يك الكترون به جرم m و يك يون مثبت عملا به جرم M تفكیک شده است (زیرا $m \ll M$ است). برهم کنش بین یون و الكترون را پس از تفكیک می توان ناچیز فرض کرد. در این صورت انرژی کل دستگاه تفكیک شده که از دو ذره تشکیل شده است مساوی است با

$$E = \epsilon^+ + \epsilon^- + u \quad (۱)$$

که ϵ^+ انرژی جنبشی یون، ϵ^- انرژی جنبشی الكترون و u انرژی یونش است. در این صورت حالت انتقالی این دستگاه تفكیک شده با شش عدد کوانتومی، مجموعه اعداد کوانتومی $\{n_x^+, n_y^+, n_z^+\}$ برای یون و مجموعه اعداد کوانتومی $\{n_x^-, n_y^-, n_z^-\}$ برای الكترون، مشخص می شود.

(الف) به كمك توزیع كانونيك، گذشته از ضریب ثابت تناسب C ، P_U احتمال یافتن اتم را در یکی از این حالتها که اتم در پیکربندی تفكیک نشده (U) قرار می گیرد بیاید.

(ب) به كمك توزیع كانونيك، گذشته از ضریب ثابت تناسب C ، P_D احتمال یافتن الكترون را در یکی از این حالتها بیاید که الكترون در شکل گزینی تفكیک شده (D) قرار داشته باشد. [توجه کنید که جمع لازم روی حالتها مورد نظر در اینجا همان است که، قبلا در محاسبه Z در معادله (۴-۸۱) بخش ۴-۷ حساب شده است.]

(ج) نسبت P_D/P_U را محاسبه کنید. این نسبت با دمای T و حجم V چه رابطه ای دارد؟

(د) اینك تمام گاز را که محتوی N اتم است در نظر می گیریم. فرض کنیم که يك تعداد میانگین \bar{n} از این اتمها تفكیک شده باشند. در این صورت در داخل جعبه \bar{n} یون و \bar{n} الكترون و بدین طریق $(N - \bar{n})$ اتم تفكیک نشده وجود دارد. بنابراین يك پیکربندی تفكیک شده اتم ممکن است با $\bar{n} \times \bar{n} = \bar{n}^2$ طریق مختلف و يك پیکربندی تفكیک نشده با $(N - \bar{n})$ طریق مختلف تحقق پذیرد. وقتی که $\bar{n} \ll N$ است، با يك استدلال تقریبی شبیه مسئله ۴-۲۴

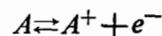
$$P(n) \propto \left[\frac{N_1}{n_1(N-n_1)} \right]^2 e^{-\beta n \epsilon} \quad (۱)$$

(د) احتمال $P(n)$ به ازای مقدار $n = \bar{n}$ بیشینه تیزی نشان می دهد. برای محاسبه مقدار \bar{n} ، $\ln P(n)$ را در نظر بگیرید و مقدار n را که در شرط $\partial \ln P(n) / \partial n = 0$ صدق می کند پیدا کنید. چون تمام فاکتوریل ها اعداد بزرگی هستند تقریب استرلینگ (۱۰-۱) را می توان به کار برد. در این صورت نشان دهید که به ازای $\bar{n} \ll N$ نتیجه زیر به دست می آید

$$\frac{\bar{n}}{N} = e^{(-1/2)\beta \epsilon} \quad (۲)$$

+۴-۲۶ تفكیک (واهیختگی) حرارتی يك اتم

گاز کاملی از اتمها در داخل جعبه ای به اضلاع L_x ، L_y و L_z محبوس و تمام دستگاه در دمای مطلق T به حال تعادل است. جرم يك اتم M است. يك اتم A می تواند طبق واکنش زیر به یون مثبت A^+ و الكترون e^- تفكیک (واهیختگی) شود



چیره شدن بر پیوند الكترونی و حصول یونش مستلزم صرف انرژی یونش u است.

توجه را روی يك اتم خاص متمرکز می کنیم. بنابراین، این اتم می تواند در یکی از دو پیکربندی ممکن به نامهای U و D قرار گیرد.

(U): اتم تفكیک نشده است. انرژی آن E از رابطه زیر به دست می آید

$$E = \epsilon$$

که ϵ انرژی جنبشی مرکز جرم آن است. حالت حرکت انتقالی اتم را می توان طبق معمول، با مجموعه ای از اعداد کوانتومی $\{n_x, n_y, n_z\}$ مشخص کرد.

می توان نوشت

۲۸-۴ رابطه بین انرژی و دما در یک گاز کامل

$\Omega(E)$ تعداد حالت‌های یک گاز کامل متشکل از N اتم تک اتمی، به‌طوری که در مسئله ۳-۸ محاسبه شد به E انرژی کل گاز بستگی دارد. به کمک این نتیجه و تعریف $\beta = \partial \ln \Omega / \partial E$ رابطه‌ای به دست آورید که انرژی E را بر حسب دمای مطلق $T = (k\beta)^{-1}$ بیان کند. این نتیجه را با رابطه $\bar{E}(T)$ که در بخش ۴-۷ محاسبه شده است مقایسه کنید.

۲۹-۴ بستگی انرژی به دما در دستگاهی متشکل از اسپین‌ها

$\Omega(E)$ تعداد حالت‌های دستگاهی از N اسپین $1/2$ ، هر یک به گشتاور مغناطیسی μ_B و واقع در میدان مغناطیسی B در مسئله ۳-۹ محاسبه شده است.

(الف) به کمک این نتیجه و تعریف $\beta = \partial \ln \Omega / \partial E$ ، رابطه‌ای به دست آورید که E انرژی این دستگاه را بر حسب دمای مطلق $T = (k\beta)^{-1}$ بیان کند.

(ب) چون M گشتاور مغناطیسی کل این دستگاه فقط تابع E انرژی کل آن است، از پاسخ قسمت (الف) استفاده کنید و رابطه‌ای برای M بر حسب T و B پیدا کنید. این رابطه را با نتیجه‌ای که برای M در رابطه‌های (۴-۶۱) و (۴-۵۹) به دست آمده است مقایسه کنید.

۳۰-۴+ دمای مطلق منفی و شار گرما در دستگاه اسپین‌ها

دستگاهی متشکل از N اسپین $1/2$ که هر یک دارای گشتاور مغناطیسی μ_B است در میدان مغناطیسی خارجی B قرار دارد. $\Omega(E)$ ، تعداد حالت‌های این دستگاه بر حسب انرژی کل E ، قبلاً در مسئله ۳-۹ محاسبه شده است.

(الف) یک نمودار تقریبی رسم کنید که رفتار $\ln \Omega$ را بر حسب E نشان دهد. توجه کنید که پایین‌ترین انرژی دستگاه $E_0 = -N\mu_B B$ و بالاترین انرژی آن $N\mu_B B$ و منحنی نسبت به مقدار $E = 0$ متقارن است.

(ب) از منحنی قسمت (الف) استفاده کنید و انرژی E را بر حسب β به تقریب رسم کنید. توجه کنید که به ازای $E = 0$ ، $\beta = 0$ است.

$$\frac{P_D}{P_U} = \frac{\frac{n}{N}}{\frac{n}{N}} \approx \frac{n}{N}$$

در این صورت رابطه صریحی پیدا کنید که \bar{n}/N را بر حسب دمای مطلق T و N/V چگالی گاز به دست دهد.
(ه) معمولاً $kT \ll u$ است. در این شرایط آیا اکثر اتمها تفکیک شده‌اند یا خیر؟

(و) فرض کنیم که $kT \ll u$ باشد، ولی درحالی که دمای T را ثابت نگه می‌داریم حجم جعبه را به‌طور دلخواه بزرگ کنیم. در این صورت آیا بیشتر اتمها تفکیک می‌شوند یا خیر؟ از نتیجه‌ای که می‌گیرید توجیه فیزیکی ساده‌ای ارائه دهید.

(ز) قسمت مرکزی خورشید از گاز چگال بسیار داغ تشکیل شده است درحالی که تاج خارجی آن سردتر و کمتر چگال است. مطالعه خطوط طیفی نوری که از خورشید می‌آیند نشان می‌دهد که یک اتم ممکن است در تاج خورشیدی یونیده باشد ولی در نواحی نزدیکتر به خورشید که دمای مطلق آن خیلی بالاتر است یونیده نباشد. این مشاهدات را چگونه توجیه می‌کنید؟

۳۷-۴+ پیدایش حرارتی پلاسما

وقتی که گازی از اتمها را گرم می‌کنیم تا دمای آن به قدر کافی زیاد شود امکان دارد پلاسمایی تولید شود که از تعداد قابل ملاحظه‌ای از بارهای منفی و مثبت تفکیک شده تشکیل شده باشد. برای مطالعه امکان واقعی چنین عملی، نتایج مسئله ۴-۲۶ را در مورد بخار سزیم به کار بندید. اتمهای سزیم دارای انرژی یونش نسبتاً پایین $u = 3.89$ الکترون ولت و جرم اتمی 132.9 هستند.

(الف) درجه تفکیک \bar{n}/N را در مسئله ۴-۲۶ بر حسب T و \bar{P} فشار میانگین گاز بیان کنید.

(ب) فرض کنید که بخار سزیم را تا دمای مطلق که چهار برابر دمای آزمایشگاه است گرم کنیم و فشار آن را در 10^2 Nm^{-2} (یعنی، یک هزارم فشار جو) پایدار نگه داریم. مقدار درصد بخار یونیده را در این شرایط محاسبه کنید.

است. در نتیجه نشان دهید که وقتی دو دستگاه در تماس حرارتی قرار داده شوند همواره گرما به وسیلهٔ دستگاهی جذب می‌شود که مقدار β برای آن بیشتر است. توجه کنید که بیان اخیر عموماً برای هر دستگاهی، چه دمای مطلق آن مثبت باشد یا منفی، معتبر است.

(ج) از منحنی قسمت (ب) استفاده کنید و نمودار دمای مطلق T را بر حسب E رسم کنید. دمای T در مجاورت $E = 0$ چه می‌شود؟ T به ازای $E < 0$ و $E > 0$ چه علامتی دارد؟
(د) چون T در مجاورت $E = 0$ گسسته است، آسانتر است که از β استفاده شود. نشان دهید که $\partial\beta/\partial E$ همواره منفی

فصل ۵

نظریه میکروسکوپیك و اندازه گیریهای ماکروسکوپیك

۵-۱ تعیین دمای مطلق

۵-۲ دماهای مطلق خیلی بالا و خیلی پایین

۵-۳ کار، انرژی داخلی و گرما

۵-۴ ظرفیت حرارتی

۵-۵ آنتروپی

۵-۶ پارامترهای فزون نور و نافزون نور

خلاصه تعریفها

رابطه های مهم

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

نظریه میکروسکوپی و اندازه گیریهای ماکروسکوپی

اینک در فهم دستگاههای ماکروسکوپی بر اساس ساختمان اتمی آنها پیشرفت اساسی کرده ایم. در جریان کار سودمند یافتیم که از چند پارامتر (مانند گرما، دمای مطلق و آنتروپی) برای توصیف رفتار ماکروسکوپی دستگاههای متشکل از تعداد زیادی از ذرات استفاده کنیم. اگرچه تمام این پارامترها برحسب مفاهیم میکروسکوپی بدقت تعریف شده اند، عملاً باید تحت اندازه گیریهای ماکروسکوپی قرار گیرند. در واقع، هر گونه مقایسه بین نظریه و آزمایش مستلزم چنین اندازه گیریهایی است. این موضوع چه در مورد پیشگوییهای نظری مربوط به روابط بین کمتهایی که منحصرأ ماکروسکوپیکنند و چه در مورد روابط بین کمتهای ماکروسکوپی و مشخصات اتمی آنها صادق است. طبق معمول، وظیفه هر نظریه فیزیکی است که باید کمتهایی را که برای اندازه گیری قابل توجهند القا و عملیات لازم برای انجام چنین اندازه گیریهایی را مشخص کند. ما این فصل را به این زمینه از نظریه اختصاص می دهیم. به طور خلاصه، کوشش خواهیم کرد بین مفاهیم اتمی و مفاهیم آماری که بیشتر جنبه انتزاعی دارند از یک سو و مشاهدات مستقیم ماکروسکوپی از سوی دیگر پل محکمی احداث کنیم.

۵-۱ تعیین دمای مطلق

دمای مطلق پارامتر بسیار مهمی است زیرا در اغلب پیش بینی های نظری آشکارا ظاهر می شود. بنا بر این، شیوه عملی را که می توان برای اندازه گیری دمای مطلق یک دستگاه مورد استفاده قرار داد بررسی می کنیم. اصولاً، در این شیوه می توان هر رابطه

نظری را که در آن β یا T وجود دارد مورد استفاده قرار داد. مثلاً، معادله (۴-۶۵) یک رابطه نظری است که نشان می دهد χ خود گیری یک ماده پارامغناطیسی تابع T است. بنابراین اندازه گیری خود گیری یک ماده پارامغناطیسی مناسب می تواند روشی برای اندازه گیری دمای مطلق فراهم کند. رابطه نظری دیگری که در آن T وجود دارد، معادله حالت گاز کامل (۴-۹۱) است. هر گازی که آن قدر رقیق باشد که بتوان آن را گاز کامل تلقی کرد، می تواند در اندازه گیری دمای مطلق مورد استفاده قرار گیرد. در عمل، در بسیاری از موارد این روش واقعاً خیلی ساده و قابل استفاده است.

برای استفاده از معادله حالت (۴-۹۱) در اندازه گیری دمای T به روش زیر عمل می کنیم: مقدار کمی گاز در مخزنی قرار دارد و پیش بینی های لازم انجام گرفته است تا V حجم گاز در هر فشاری ثابت بماند*. در این صورت این دستگاه نوعی دماسنج گازی با حجم ثابت را تشکیل می دهد، که در شکل ۴-۴ نشان داده شده است و پارامتر دماسنجی آن p فشار میانگین گاز است. فرض می کنیم که V حجم ثابت گاز و تعداد مولهای آن را در مخزن اندازه گرفته ایم (به طوری که N ، تعداد مولکولهای گاز را می دانیم). در این صورت، اندازه گیری p طبق رابطه (۴-۹۱) به تعیین اندازه kT یا β برای گاز (و در نتیجه برای هر دستگاهی که با دماسنج گازی ممکن است به حال تعادل حرارتی باشد) منجر می شود.

* مقدار گاز در داخل مخزن دماسنج باید به قدر کافی کم باشد تا گاز به قدر کافی رقیق و در نتیجه کامل بودن آن تضمین شود. این موضوع را به طور تجربی می توان با تعیین دمای مطلق توسط یک دماسنج محتوی گاز کمتر، که همان نتیجه را می دهد تحقیق کرد.

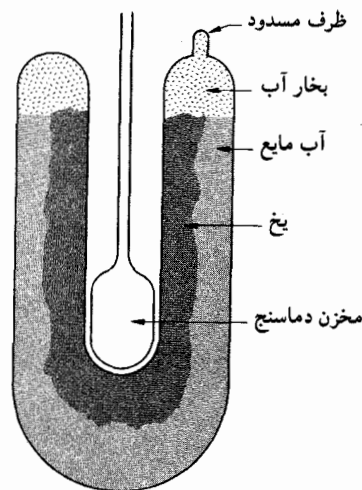
بین‌المللی آب خالص را به‌عنوان دستگاه استاندارد، و حالتی را که در آن سه‌حالت جامد، مایع و گازی آب (یعنی، یخ، آب مایع و بخار آب) با همدیگر به‌حال تعادلند به‌عنوان حالت ماکروسکوپی استاندارد اختیار می‌کنند (این حالت ماکروسکوپی را نقطه سه‌گانه آب نامیده‌اند). دلیل این انتخاب به این شرح است که مقدار کاملاً مشخصی برای فشار و دما وجود دارد که به‌ازای آن، این سه حالت آب می‌توانند با هم در حال تعادل باشند؛ همچنانکه به‌طور تجربی بسادگی می‌توان تحقیق کرد، با تغییر مقادیر نسبی جامد، مایع یا گاز موجود در این شرایط، دمای این دستگاه تغییر نمی‌کند. بنابراین نقطه سه‌گانه، یک سنج بسیار سهل‌المحصل دما را فراهم می‌سازد از این رو طبق قرارداد بین‌المللی، که در سال ۱۳۳۳/۱۹۵۴ پذیرفته شد، به T_i دمای مطلق آب در نقطه سه‌گانه مقدار زیر را نسبت می‌دهند

$$T_i \equiv 273.15 \text{ دقیقاً} \quad (۱-۵)$$

علت این انتخاب خاص این است که می‌خواستند تا آنجا که ممکن است این مقیاس دمای مطلق جدید را با مقادیر T در قرارداد سابق که با دقت کمتر و با زحمت زیاد به‌دست می‌آید وفق دهند.

بنابراین مقدار عددی دمای مطلق هر دستگاهی را می‌توان از روی مقایسه با T_i دمای آب در نقطه سه‌گانه به‌دست آورد. در این صورت مقدار عددی دما که با انتخاب خاص (۱-۵) تعیین می‌شود برحسب درجه کلوین یا صرفاً درجه K و معمولاً به اختصار با « K » بیان می‌شود (در واقع، هرگاه اصطلاح درجه را بدون هیچ اشاره دیگری به‌کار می‌بریم همیشه منظور ما درجه کلوین خواهد بود). بدین ترتیب انتخاب خاص رابطه (۱-۵) که برای تعریف مقیاس دمای کلوین به‌کار می‌رود، مقدار k را نیز تعیین می‌کند. در واقع، اگر از وسیله‌ای (مثلاً دماسنج گازی) برای اندازه‌گیری مقدار β یا kT در نقطه سه‌گانه آب که در آن $T = T_i$ است استفاده شود، مقدار k فوراً معین می‌شود. چون کمیت $kT = \beta^{-1}$ معرف انرژی است که مقدار آن را می‌توان برحسب انرژی اندازه‌گیری کرد، پس

دنباله این بخش فقط مربوط به چند تعریف قراردادی است که عموماً مورد استفاده قرار می‌گیرند. اگر بخواهیم β را به‌شکل $\beta^{-1} = kT$ بنویسیم و به خود T یک مقدار عددی نسبت دهیم، باید مقدار خاصی برای ثابت k انتخاب کنیم. انتخاب مقدار



شکل ۱-۵. نمودار طرحواره، نشان دهنده یک یاخته نقطه سه‌گانه برای مدرج کردن یک دماسنج در نقطه سه‌گانه آب. ابتدا آمیزه سردکننده [مثلاً، آمیزه استون با یخ خشک (یعنی، CO_2 جامد)] را، برای اینکه مقداری آب به یخ تبدیل شود یخ را در ظرفی مرکزی قرار می‌دهند، سپس آمیزه سردکننده را بیرون می‌آورند و به‌جای آن دماسنج را قرار می‌دهند تا به‌حال تعادل حرارتی درآید.

خاصی برای k که برطبق یک قرارداد بین‌المللی پذیرفته شده است بدین جهت است، که از لحاظ تجربی مقایسه دو دمای مطلق آسانتر از این است که مستقیماً مقدار β یا kT را اندازه‌گیری کنند. بنابراین بهتر است شیوه عملی را برای به‌دست آوردن مقادیر عددی T از روی مقایسه دما مشخص و سپس مقدار عددی k را در ارتباط با آن تعیین کنیم.

برای رسیدن به مقایسه دمای مطلوب، یک دستگاه استاندارد را در حالت ماکروسکوپی استاندارد انتخاب می‌کنند و بنا به تعریف به آن دمای مطلق T را نسبت می‌دهند. بنا بر قرارداد

ثابت استفاده کرد. طبق معادله حالت (۴-۹۱)، فشار گاز که با این دماسنج اندازه گیری می شود مستقیماً با دمای مطلق گاز متناسب است. بنابراین با دماسنج می توان سرعت نسبتهای دما را بر حسب نسبتهای فشار اندازه گرفت. در واقع، فرض می کنیم که دماسنج با دستگاه معلوم A در تماس حرارتی قرار گیرد؛ در این صورت پس از حصول تعادل حرارتی با فشار میانگین آن دارای یک مقدار مشخص \bar{p}_A خواهد شد. همچنین فرض کنیم که این دماسنج با دستگاه معلوم دیگری مانند B در تماس حرارتی قرار داده شود؛ وقتی که تعادل حرارتی حاصل شود فشار میانگین آن دارای مقدار معین \bar{p}_B خواهد شد. در این صورت بنا بر معادله حالت (۴-۹۱) T_A و T_B دماهای مطلق A و B طوری هستند که داریم

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B} \quad (۵-۲)$$

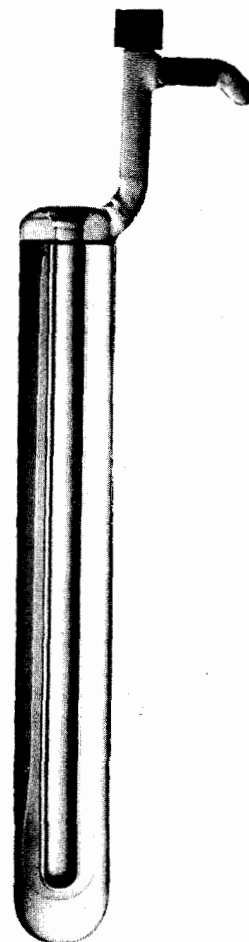
بویژه، فرض کنیم که دستگاه B عبارت از آب در نقطه سه گانه (یعنی $T_B = T_t$) باشد و دماسنج در حالت تعادل با این دستگاه فشار میانگین \bar{p}_t را نشان دهد. در این صورت طبق قرارداد (۵-۱)، دمای مطلق A دارای مقدار خاص زیر خواهد بود

$$T_A = ۲۷۳٫۱۶ \frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_t} \quad (۵-۳)$$

درجه کلوین

بنابراین دمای مطلق هر دستگاهی را می توان با اندازه گیری فشار یک دماسنج گازی در حجم ثابت با آسانی تعیین کرد. این روش خاص اندازه گیری دمای مطلق بسیار آسان است، به شرط اینکه دما نه زیاد پایین و نه زیاد بالا باشد، تا دماسنج گازی بتواند قابل استفاده باقی بماند.

بنابراین با مقیاس دمای مطلق که به وسیله قرارداد خاص (۵-۱) تعریف شده است، می توان از معادله حالت گاز کامل برای تعیین مقدار عددی ثابت k (یا هم ارز آن، ثابت



شکل ۵-۲. تصویر یاخته نقطه سه گانه نمونه که مؤسسه ملی استاندارد آن را برای به دست آوردن نقطه سه گانه آب مورد استفاده قرار می دهد. «عکس با اجازه مؤسسه ملی استانداردها چاپ شده است.»

ثابت k را می توان بر حسب ارگ بر درجه بیان کرد. اکنون نشان می دهیم چگونه می توان از این قراردادها برای اندازه گیری دماهای مطلق با یک دماسنج گاز کامل در حجم

* فرض می کنیم که دماسنج گازی در مقایسه با دستگاههای A و B خیلی کوچک باشد به طوریکه دمای مطلق دستگاههای A و B در اثر تماس حرارتی با دماسنج به طور محسوس تغییر نکند.

می‌شود.

در مقیاس دمای کلوین، یک الکترون ولت متناظر با مقدار انرژی kT ، با $T \approx 11600^\circ K$ ، است، همچنین، دمای معمولی حدود $295^\circ K$ متناظر با انرژی $kT \approx 1/40 eV$ است که تقریباً معرف انرژی جنبشی میانگین یک مولکول گاز در دمای معمولی است.

مقیاس دیگر دما که گاهی مورد استفاده قرار می‌گیرد، مقیاس سلسیوس (یا سانتی گراد) θ_C است که از روی T دمای مطلق کلوین با رابطه زیر تعریف می‌شود

$$\theta_C \equiv (T - 273.15) \quad (5-7)$$

(علامت اختصاری آن $^\circ C$ است). در این مقیاس آب در فشار یک جو، تقریباً در $0^\circ C$ یخ می‌بندد و در $100^\circ C$ می‌جوشد****.

۴-۵ دماهای مطلق خیلی بالا و خیلی پایین

برای اینکه برآوردی از مقیاس دمای مطلق داشته باشیم، چند دمای نمونه در جدول ۵-۱ نقل شده است. نقطه ذوب یک جسم، دمای است، که در آن دما حالت جامد و حالت مایع جسم با هم (در فشار یک جو) در وضع تعادل قرار دارند. در بالاتر از این دما جسم به صورت مایع است. نقطه جوش جسم دمای است که در آن حالت‌های مایع و گاز با هم (در فشار یک جو) در وضع تعادل

$R \equiv \mathcal{N}_A k$ ، که در آن \mathcal{N}_A عدد آووگادرو است) استفاده کرد. اگر «مول» از گاز کاملی را در دمای نقطه سه گانه $T_s = 273.16^\circ K$ در نظر بگیریم، کافی است حجم آن V (بر حسب سانتی متر مکعب) و p فشار میانگین متناظر با آن (بر حسب دین بر سانتی متر مربع) را اندازه بگیریم. سپس این اطلاعات محاسبه مقدار R را، به کمک رابطه (۴-۹) امکان پذیر می‌سازد. با اندازه گیریهای خیلی دقیق از این نوع مقدار زیر برای R ثابت گازهای کامل* به دست آمده است

$$R = (8.314334 \pm 0.00035) \text{ ژول } (^\circ \text{درجه})^{-1} \text{ (مول)}^{-1} \quad (5-4)$$

(که در آن آرگ $10^7 \equiv \text{ژول است}$). ولی \mathcal{N}_A عدد آووگادرو دارای مقدار زیر است**

$$\mathcal{N}_A = (6.02252 \pm 0.000009) \times 10^{23} \text{ مولکول } (5-5)$$

همچنین از تعریف ثابت گازهای کامل $R \equiv \mathcal{N}_A k$ ، مقدار k به دست می‌آید

$$k = (1.38054 \pm 0.000006) \times 10^{-16} \text{ درجه آرگ } (6-5)$$

همان‌طوری که قبلاً اشاره کردیم، k ثابت بولتزمن*** نامیده

* مقدار R بر حسب «کالری» عبارت است از

$$R = (1.98717 \pm 0.000008) \text{ کالری } (^\circ \text{درجه})^{-1} \text{ (مول)}^{-1}$$

خطای ذکر شده عبارت از انحراف معیار است.

** این مقدار با تعریف جدید جرمهای اتمی که در آن اتم کربن ^{12}C دارای جرم اتمی دقیقاً برابر با ۱۲ است مطابقت دارد. بهترین طریقه تعیین تجربی عدد آووگادرو، استفاده از اندازه گیریهای الکتریکی مقدار الکتریسته لازم برای تجزیه تعداد معلومی از مولکول گرم یک جسم مرکب (مثلاً آب) به روش الکترولیز و اندازه گیریهای اتمی بار الکترون است.

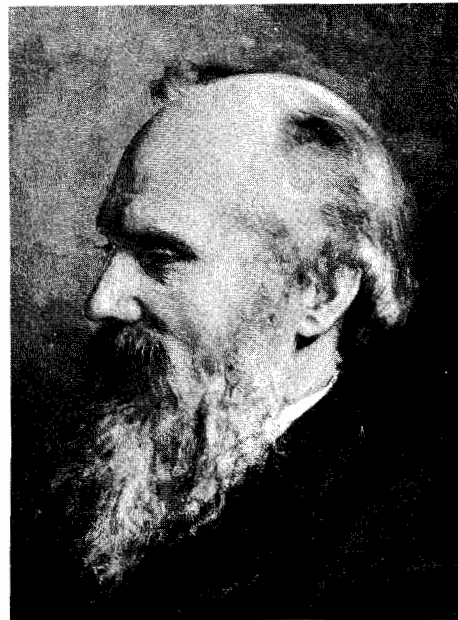
*** مقادیر عددی این ثابتهای فیزیکی مقادیری هستند که به وسیله

E. R. Cohen and J. W. M. Du Mond, *Rev. Mod. Phys.* 37, 590, 1965

داده شده‌اند. به جدول ثابتهای عددی پایان این کتاب نیز مراجعه کنید.

**** θ_F دمای فارنهایت (Fahrenheit) که هنوز در ایالات متحده آمریکا مورد استفاده قرار می‌گیرد، بر حسب θ_C به طریق زیر تعریف می‌شود

$$\theta_F \equiv 32 + 1.8 \theta_C \text{ درجه فارنهایت}$$



قرار می گیرند. جسم در این فشار و در بالاتر از این دما به صورت گاز است. مثلاً، در نقطه ذوب، آب از شکل یخ به صورت آب مایع برمی گردد؛ در نقطه جوش، آب مایع به صورت بخار آب، یعنی به شکل گاز درمی آید.

یک دستگاه ماکروسکوپی معمولی را در نظر می گیریم. در این حال دمای مطلق T مثبت است و kT دارای مقداری در حدود انرژی میانگین دستگاه (در بالای حالت پایه E_0) به ازای هر درجه آزادی دستگاه است؛ یعنی طبق رابطه (۴-۳۰) داریم

$$kT \sim \frac{E - E_0}{f} \quad (۵-۸)$$

جدول ۵-۱. چند دمای نمونه

۵۵۰۰°K	دمای رویه خورشید
۵۸۰۰°K	نقطه جوش تنگستن (W)
۳۶۵۰°K	نقطه ذوب تنگستن
۳۰۹۰°K	نقطه جوش طلا (Au)
۱۳۴۰°K	نقطه ذوب طلا
۲۰۲۰°K	نقطه جوش سرب (Pb)
۶۰۰°K	نقطه ذوب سرب
۳۷۳°K	نقطه جوش آب
۲۷۳°K	نقطه ذوب آب
۳۱۰°K	دمای بدن انسان
۲۹۵°K	دمای معمولی (تقریبی)
۷۷°K	نقطه جوش ازت (N_2)
۶۳°K	نقطه ذوب ازت
۲۰۰۳°K	نقطه جوش هیدروژن (H_2)
۱۳۷۸°K	نقطه ذوب هیدروژن
۴۲°K	نقطه جوش هلیوم (He)

۵-۳. لرد کلوین (نام اصلی ویلیام تامسون) (۱۲۸۶-۱۲۰۳) / (۱۹۰۷-۱۸۲۴). در ایرلند متولد شده است. چون خیلی زود استعداد درخشانی از خود نشان داد، در سن ۲۲ سالگی کرسی استادی علوم طبیعی دانشگاه گلاسکو به وی اعطا شد و بیش از ۵۰ سال با این عنوان در آنجا باقی ماند، سهم عمده ای در تنظیم الکترو مغناطیس و هیدرودینامیک دارد. با استفاده از دلایل کاملاً ماکروسکوپی به اتفاق کلوزیوس فیزیکدان آلمانی (۱۲۶۷-۱۲۰۱) / (۱۸۸۸-۱۸۲۲) اصل دوم ترمودینامیک را تدوین کرد. که برای بیان وجود و خواص اساسی تابع آنتروپی به کار رفت. همچنین تحلیل وی او را به وارد کردن مفهوم دمای مطلق هدایت کرد. به پاس حق شناسی از زحماتش به مقام نجبا ارتقا یافت و لرد کلوین لقب گرفت. مقیاس دمای مطلق به افتخار وی نامگذاری شد. (عکس با اجازه گالری ملی عکس لندن چاپ شده است، این تصویر در سال ۱۸۸۶/۱۲۶۵ به وسیله الیزابت تامسون کینگ از وی تهیه شده است.)

* مورد خاص دستگاهی از اسپین ها با انرژی به قدری بالا که دمای مطلق آن منفی باشد در مسئله ۴-۲۹ به بحث گذاشته شد.

کرد؛ یا به طور نمادی، هنگامی که $E \rightarrow E_0$

$$S \rightarrow 0 \quad (۱۰-۵)$$

وقتی که انرژی دستگاه در بالای حالت پایه افزایش یابد، تعداد حالتها خیلی سریع افزایش خواهند یافت؛ از رابطه (۴-۲۹)، تقریباً بدست می آید

$$\beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{E - E_0}$$

هنگامی که انرژی E به E_0 ، کمترین مقدار ممکن انرژی خود، نزول کند، β فوق العاده بزرگ می شود و داریم $T \propto \beta^{-1} \rightarrow 0$ بنا بر این رابطه حد (۵-۱۰) را که برای هر دستگاهی معتبر است، می توان به صورت زیر نوشت

$$T \rightarrow 0, S \rightarrow 0 \quad (۱۱-۵)$$

حکم (۵-۱۱) را اصل سوم ترمودینامیک می نامند. با وجود این هنگامی که دما خیلی پایین، یعنی $T \approx 0$ است (یا به اصطلاح معمول، در مجاورت صفر مطلق)، باید دقیقاً توجه داشت که آیا دستگاه مورد نظر در حال تعادل است یا خیر؛ این موضوع بسیار مهم است زیرا در چنین دماهای بسیار پایین، سرعت نزدیک شدن به تعادل ممکن است خیلی کوچک شود. بعلاوه، برای تفسیر صحیح حکم حدی رابطه (۵-۱۱)، با یستی شناسایی کافی از دستگاه داشت، یعنی باید مطمئن بود که دما آن قدر پایین است که استفاده از رابطه (۵-۱۱) موجه است. تذکار زیر مثالی از آن را بیان می کند.

تذکار درباره آنتروپی اسپین های هسته ای

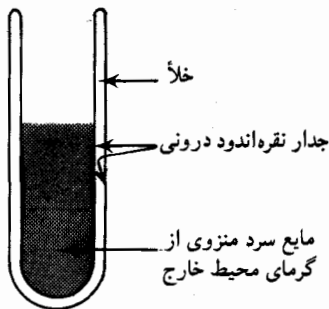
گشتاورهای مغناطیسی هسته ای آن قدر کوچکند (درغیاب میدان مغناطیسی خارجی خیلی قوی) که باید به دماهای پایین تر از $10^{-6} K$ نزول کرد تا برهم کنش بین این هسته ها به سمگنریهای ناکتوره ای اسپین های آنها منجر شود*. حتی در دمای T که به قدر $10^{-3} K$ پایین باشد،

از آنجا که هر دستگاهی دارای يك حداقل انرژی ممکن، یعنی E_0 انرژی حالت پایه آن است، دمای مطلق دارای کمترین مقدار ممکن $T = 0$ است که دستگاه هنگامی بدان می رسد که انرژی آن به انرژی حالت پایه نزدیک شود. وقتی که انرژی دستگاه در بالای E_0 افزایش یابد، دمای مطلق نیز افزایش می یابد. برای دمای مطلق حد فوقانی وجود ندارد؛ در واقع، این بیان متناظر با این نکته است که برای مقادیر ممکن انرژی جنبشی ذرات يك دستگاه معمولی حد فوقانی وجود ندارد. مثلاً، دماهایی از مرتبه $10^{17} K$ می تواند در ستارگان یا در انفجارات هسته ای روی زمین وجود داشته باشد.

تذکارهای پیشین نتایج تعریف دمای مطلق،

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (۹-۵)$$

و رفتار $\ln \Omega$ به عنوان تابعی از E است که در شکل ۴-۵ تصویر شده است. اینك حالت حدی را که در آن $E \rightarrow E_0$ ، یعنی حالتی را که در آن انرژی دستگاه به پایین ترین مقدار ممکن حالت پایه نزدیک می شود بهتر بررسی می کنیم. در این صورت $\Omega(E)$ تعداد حالتهایی که در فاصله کوچک انرژی واقع بین E و $E + \delta E$ برای دستگاه قابل حصول است به مقدار Ω_0 که خیلی کوچک است نزدیک می شود. در واقع، همانطوری که قبلاً در بخش ۳-۱ اشاره کردیم، يك دستگاه فقط يك (یا حداکثر تعداد نسبتاً کم) حالت کوانتومی دارد که متناظر با کمترین انرژی ممکن آن است. حتی اگر تعداد حالتها دستگاه در فاصله انرژی δE نزدیک E_0 به بزرگی f بود، $\ln \Omega_0$ باز هم از مرتبه $\ln f$ می شد؛ در این صورت مقدار آن در مقایسه با میزان آن در انرژیهای بالاتر که طبق رابطه (۳-۴۱) از مرتبه f است قابل چشم پوشی می بود. بنا بر این $S = k \ln \Omega$ آنتروپی يك دستگاه در نزدیکی حالت پایه آن به انرژی E_0 در مقایسه با آنتروپی مربوط به انرژیهای بالاتر تا حد قابل اغماض کوچک خواهد بود. بنا بر این به نتیجه زیر می رسم: هنگامی که انرژی يك دستگاه به سمت مقدار حداقل ممکن خود میل می کند، آنتروپی دستگاه به سمت مقادیر قابل چشم پوشی میل خواهد



شکل ۵-۴. نوعی ظرف دوئر که برای کار در دمای پایین مورد استفاده قرار می‌گیرد. چنین ظرف دوئر [این ظرف به نام سرچیمین دوئر (۱۳۰۲-۱۲۲۱)/ (۱۹۲۳-۱۸۴۲) که اولین کسی بود که در سال ۱۸۹۸/۱۲۷۷ موفق شد هیدروژن را به مایع تبدیل کند نامیده شده است] مانند یک «بطری ترموس» است. این ظرف ممکن است از شیشه یا از فلز (فولاد اکسید نشدنی) باشد و امکان می‌دهد یک مایع را از نظر حرارتی از محیط خارج منزوی کنیم. عایق بندی حرارتی توسط فضای خالی بین دو جدار تأمین می‌شود. در مورد یک دوئر شیشه‌ای لازم است این جدارها نقره‌اندود شوند تا دررفت گرما از طریق تابش کاهش یابد.

بالا از میزان نظم برخوردار است. به دلیل همین بالا بودن میزان نظم است، که تعداد زیادی از مواد در دمای پایین خواص بسیار قابل توجهی از خود نشان می‌دهند. چند مثال قابل توجه را ذیلاً ذکر می‌کنیم: اسپین‌های الکترونی بعضی مواد کم‌ویش می‌توانند کاملاً در یک راستا سمتگیری کنند، یعنی این مواد آهنربای دائمی می‌شوند. الکترونها هدایتی در بسیاری از فلزات، مانند سرب یا قلع، وقتی که فلز به پایین تراز دمای معینی (در مورد سرب $^{\circ}\text{K} 7.2$) سرد شود، می‌توانند بدون کمترین مالش حرکت کنند. در این صورت چنین فلزی کوچکترین مقاومت الکتریکی نشان نمی‌دهد و به آن ابر رسانا گفته می‌شود. همچنین،

باز هم اسپین‌های هسته‌ای مثل دمای بالاتر به نحو کاتوره‌ای سمتگیری خواهند کرد. طبق رابطه (۵-۱۱) آنتروپی S وابسته به تمام درجات آزادی، غیر از اسپین‌های هسته‌ای قطعاً در دمای T واحد چشم پوشی کوچک است؛ با وجود این، آنتروپی کل باز هم مقدار بزرگ $S = k \ln \Omega$ را، که وابسته به Ω تعداد حالت‌های کل متناظر با سمتگیریهایی ممکن اسپین‌های هسته‌ای است خواهد داشت. بدین ترتیب به جای رابطه (۵-۱۱)، نتیجه زیر به دست می‌آید

$$T \rightarrow 0_+, S \rightarrow S_0 \quad (5-12)$$

در اینجا $T \rightarrow 0_+$ یک دمای حدی (مانند $^{\circ}\text{K} 10^{-3}$) را نشان می‌دهد که خیلی کوچک است، ولی باز هم آن قدر بزرگ است که اسپین‌ها در سمتگیری کاتوره‌ای باقی بمانند. در این صورت حکم (۵-۱۲) بسیار سودمند است، زیرا S ثابت معینی است که فقط به طبیعت هسته‌های اتمی موجود در دستگاه بستگی دارد، ولی از سایر جزئیاتی که باعث دخالت ترازهای انرژی می‌شود کاملاً مستقل است. به طور خلاصه، S ثابتی است کاملاً مستقل از ساخت دستگاه، یعنی به آرایش فضایی اتمهایش، یا به طبیعت ترکیب شیمیایی آنها و یا به برهم کنش بین آنها بستگی ندارد. مثلاً، دستگاه A متشکل از یک مول سرب (Pb) و یک مول گوگرد (S) را در نظر می‌گیریم؛ همچنین دستگاه دیگر A' را در نظر می‌گیریم، که از یک مول ترکیب شیمیایی سولفور سرب (PbS) تشکیل شده است. خواص این دو دستگاه بسیار متفاوتند، اما آنها از تعداد و انواع اتمهای یکسان تشکیل شده‌اند. بنا بر این، در حالت حدی $T \rightarrow 0_+$ ، آنتروپی دو دستگاه باید یکسان باشد.

بررسی یک دستگاه در دمای خیلی پایین غالباً بسیار سودمند است، درست به دلیل اینکه آنتروپی آن در این صورت خیلی کوچک است. در این حالت دستگاه فقط تعداد نسبتاً کمی از حالتها را اشغال می‌کند. بنا بر این، دستگاه خیلی بیشتر از دمای

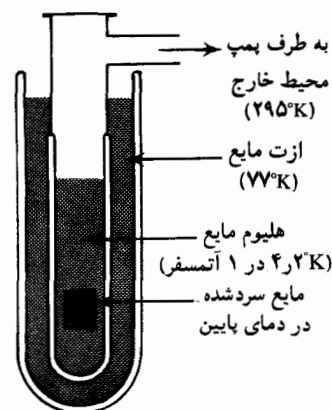
شود، یعنی تا چه دمایی می توان آن را سرد کرد؟ با روشهای جدید، با غوطه ور کردن دستگاه مورد بررسی در یک حمام هلیوم مایع با سانی می توان دمایی در حدود $1^\circ K$ به دست آورد. با کاهش فشار بخار در بالای مایع، به کمک یک تلمبه مناسب، می توان نقطه جوش این مایع را تا حدود $1^\circ K$ پایین آورد.* اگر همین روش برای هلیوم مایع 3He (منحصراً از ایزوتوپ کمیاب 3He به جای ایزوتوپ فراوان 4He) به کار رود می توان بدون مشکل فوق العاده ای به دمایی به حدود $3^\circ K$ رسید. با غلبه بر مشکلاتی که محسوساً بزرگتر است، با استفاده از روشهایی که خواص یک دستگاه اسپین هارا که از نظر حرارتی منزوی است دخالت می دهد، ممکن است در دماهای پایین تر از $10^{-1} K$ یا حتی $10^{-6} K$ کار کرد. بدین طریق حتی توانسته اند به دماهای پائینی مثل $10^{-6} K$ برسند.

۵-۳ کار، انرژی داخلی و گرما

مفاهیم گرما و کار را در بخش ۳-۷ وارد کردیم. در آنجا نتیجه بحث در رابطه بنیادی (۵-۳) خلاصه شده است

$$\Delta E = W + Q \quad (5-13)$$

که افزایش E انرژی میانگین هر دستگاهی را به W کار میکروسکوپی در یافت شده و Q گرمای جذب شده مرتبط می کند. این رابطه پایه اندازه گیریهای میکروسکوپی این سه کمیت است. در واقع، این رابطه روش نگرش زیر را القا می کند: کار میکروسکوپی در مکانیک یک کمیت کاملاً شناخته شده است. کار با سانی قابل اندازه گیری است، زیرا اساساً مقدار آن حاصل ضرب یک نیروی میکروسکوپی در یک جابجایی میکروسکوپی است. اگر دستگاه را از نظر حرارتی منزوی سازیم، می توان مطمئن بود که در رابطه (۵-۱۳)، $Q = 0$ است؛ بنابراین اندازه گیری E انرژی میانگین یک دستگاه می تواند به اندازه گیری کار تحویل شود. هنگامی که دستگاه از نظر حرارتی منزوی نیست، گرمای جذب شده Q را می توان توسط رابطه (۵-۱۳) با استفاده از اطلاعاتی که قبلاً برای



شکل ۵-۵. دستگاه دوئر مضاعف که معمولاً برای کار در نزدیکی دمای $1^\circ K$ به کار می رود. دوئر پراز هلیوم مایع در دوئر دیگری که از ازن مایع پر شده است غوطه ور است، تا دررفت گرما را به درون هلیوم مایع کاهش دهد.

هلیوم مایع (که در فشار جوی حتی وقتی که $T \rightarrow 0$ به شکل مایع باقی می ماند) در پایین تر از دمای $4.2^\circ K$ پدیدۀ ریزش کاملاً بدون ما لاش از خود نشان می دهد و خاصیت خارق العاده ای دارد که به آن امکان می دهد با سانی از سوراخهایی به قطر کوچکتر از 10^{-6} سانتی متر بگذرد، در این صورت مایع را آبشار می گویند. بنا بر این ناحیه دماهای خیلی پایین از نظر پدیده های جالب بسیار غنی است. چون هر دستگاه در مجاورت $T = 0$ ، حالت های بسیار نزدیک به حالت پایه را اشغال می کند، برای درک خواص آن مکانیک کوانتومی ضروری است. در واقع، درجه کاتوری در این دماهای پایین آن قدر کوچک است که آثار کوانتومی گسسته را می توان در مقیاس میکروسکوپی مشاهده کرد. تذکارهای پیشین به طور وسیع نشان می دهند چرا فیزیک دماهای پایین میدان بسیار فعال تحقیقات عصر حاضر است.

پرسشهای جالب زیر طبیعتاً مطرح می شود: در عمل، یک دستگاه میکروسکوپی تا چه میزانی می تواند به حالت پایه نزدیک

* کوهنوردان باید با اساس این روش آشنا باشند. به علت کاهش فشار، نقطه جوش آب در قله کوه پایین تر از مقدار آن در سطح دریاست.

توسط يك دستگاه از افزایش انرژی میانگین آن به دست می آید، وقتی که دستگاه از نظر حرارتی منزوی باشد (تحول بی دررو) و يك پارامتر خارجی تغییر نکند. افزایش انرژی میانگین را می توان به كمك مفاهیم مقدماتی مکانیک محاسبه کرد؛ یعنی همواره می توان آن را به حاصل ضرب يك نیرو در مسافتی که این نیرو عمل می کند تحویل کرد. دقیقتر بگوییم، محاسبه تغییر انرژی میانگین مستلزم محاسبه مقدار میانگین این حاصل ضرب برای دستگاههای يك مجموعه آماری است. معذالك در بررسی يك دستگاه ماکروسکوپیك، نیرو و جابجایی از کمیت های ماکروسکوپیكند که تقریباً همواره با مقادیر میانگین شان برابرند، زیرا افت و خیزهایی که در آنها ظاهر می شود قابل چشم پوشی است. بنا بر این در عمل، برای تعیین تغییر انرژی میانگین و کار متناظر با آن، تنها يك اندازه گیری روی يك دستگاه تنها كفايت می کند.

مثالهای زیر کاربرد بعضی شیوه های متعارف را برای اندازه گیری کار روشن می کند.

مثال (۱) کار مکانیکی

شکل ۵-۷ دستگاه A را که عبارت از يك ظرف پر از آب، يك دماسنج، و يك بهمن نشان می دهد. این دستگاه می تواند با دستگاه نسبتاً ساده A' متشکل از يك وزنه، و زمین که نیروی گرانشی معلوم w را روی این وزنه اعمال می کند برهم کنش متقابل داشته باشد. دو دستگاه می توانند در برهم کنش باشند، زیرا وزنه بهمن را می چرخانند و بهمن به نوبه خود آب را به هم می زند این برهم کنش بی دررو است زیرا تنها رابط بین دستگاهها طناب است که مقدار ناچیزی از گرما را انتقال می دهد. پارامتر خارجی توصیف کننده دستگاه A' ، s ، فاصله وزنه تا قرقره است. اگر وزنه به اندازه فاصله Δs بدون تغییر سرعت سقوط کند، انرژی میانگین دستگاه A' به اندازه $\Delta s w$ کاهش می یابد، که کاهش انرژی پتانسیل وزنه است (نشانی از کار انجام شده



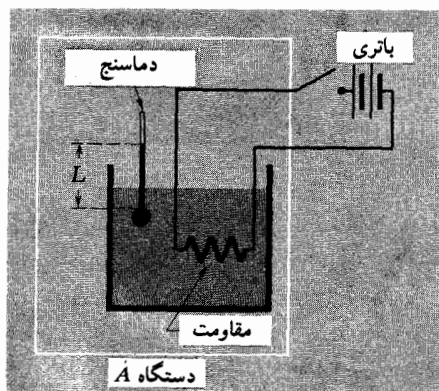
شکل ۵-۶. تصویر يك دستگاه تهیه کننده هلیوم مایع تجارتي با استفاده از گاز هلیوم در دماهای متعارف. این تبدیل کننده گاز به مایع با وسایل یدکی لازم، يك دستگاه تراکم و يك مخزن گاز، می تواند ساعتی چندین لیتر هلیوم مایع تولید کند. سردشدگی اولیه گاز به وسیله واتش بی دررو در يك دستگاه پیستون دار (دستک های پیستون در قسمت فوقانی ماشین پیداست) به دست می آید؛ در این فرایند انرژی میانگین و بنا بر این دمای مطلق گاز متناظر با آن کاهش می یابد. هلیوم نخستین بار به وسیله فیزیكدان هلندی کامرلینگ اونس در ۱۹۰۸/۱۲۸۷ به مایع تبدیل شد (عکس با اجازه شرکت آرتور. د. لیتل چاپ شده است).

انرژی میانگین E به دست آمده است و با اندازه گرفتن کار W که می توان روی آن انجام داد تعیین کرد. اینک که روش کلی طرح ریزی شد، اندازه گیری کمیت های مختلف را به تفصیل بیشتری در نظر می گیریم و چند مثال مشخص را بررسی می کنیم.

کار

طبق تعریف آن (۳-۵۱)، کار ماکروسکوپیك دریافت شده

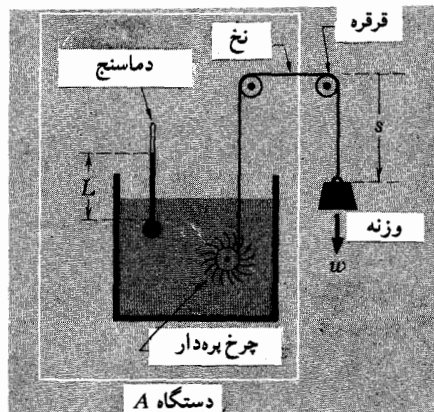
عبارت از بار q است که باتری آزاد می‌کند. زمانی که باتری بار q را آزاد می‌کند که از مقاومت عبور می‌کند، کار انجام شده توسط باتری روی دستگاه A در جریان این تحول $V \Delta q$ است. این بار q را می‌توان با آسانی با اندازه‌گیری زمان Δt که در آن مدت جریانی به شدت معلوم i از مدار می‌گذرد، اندازه‌گیری کرد؛ $\Delta q = i \Delta t$ است. در اینجا مقاومت نقش کاملاً مشابه با نقش بهمن را در مثال قبلی دارد، و این دستگاه‌ها، دستگاه‌های ساده‌ای هستند که می‌توانند کار دریافت کنند.



شکل ۵-۸. دستگاه A متشکل از یک ظرف پر از آب، یک دماسنج و یک مقاومت الکتریکی. به وسیله باتری می‌توان به این دستگاه کار داد.

همواره بسیار آسان است از یک فرایند ایستوار، یعنی از تحولی که آن قدر کند انجام گیرد که دستگاه مورد نظر در هر لحظه، بینهایت به حالت تعادل نزدیک باشد، سخن گفته شود. از این رو مورد مهم یک شاره را (یعنی جسمی که می‌تواند گاز یا مایع باشد) در نظر می‌گیریم و رابطه کار دریافت شده

توسط گرانی زمین*). چون دستگاه کل متشکل از A و A' منزوی است، در این صورت انرژی میانگین دستگاه A باید در جریان این تحول به اندازه $w \Delta s$ افزایش یابد، یعنی مقدار کاری برابر با $w \Delta s$ به وسیله وزنه A' روی دستگاه A که از نظر حرارتی منزوی است انجام شود. بنابراین اندازه‌گیری کار انجام شده روی A به اندازه‌گیری فاصله تحویل می‌شود.



شکل ۵-۷. دستگاه A متشکل از یک ظرف پر از آب، یک دماسنج، و یک بهمن. با سقوط وزنه می‌توان به این دستگاه کار داد.

مثال (۲) کار الکتریکی

کار به صورت الکتریکی را می‌توان به نحو آسانتری انجام داد و به نحو دقیقتری اندازه‌گیری کرد**. شکل ۵-۸ چنین وسیله‌ای را نشان می‌دهد، که کاملاً همانند دستگاه شکل ۵-۷ است. در اینجا دستگاه A از یک ظرف پر از آب، یک دماسنج، و یک مقاومت الکتریکی تشکیل شده است. یک باتری با نیروی محرکه الکتریکی معلوم V را می‌توان به وسیله سیم‌هایی که برای احتراز از مبادله حرارتی به قدر کافی نازکند به مقاومت مزبور وصل کرد. پارامتر خارجی آن

* معمولاً، وزنه با سرعت ثابت سقوط می‌کند، چونکه خیلی سریع به سرعت حدی خود می‌رسد. اگر سرعت وزنه تغییر می‌کرد، تغییر انرژی میانگین A' از تغییر مجموع انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی به دست می‌آمد.

** بدیهی است که کار بازهم مکانیکی است، اما نیروهای الکتریکی دخالت دارند.

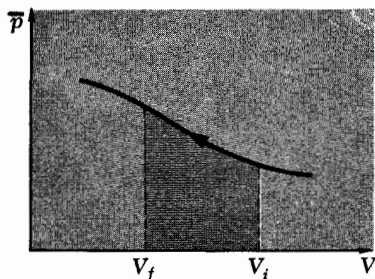
$$\bar{d}W = -\bar{p}dV \quad (۱۴-۵)$$

که در آن علامت منفی ناشی از این است که جابجایی ds و نیروی $\bar{p}A$ وارد بر گاز در دو جهت مخالف هستند*.

اگر ایستوار حجم شاره از حجم اولیه V_i تا حجم نهایی V_f تغییر کند، فشار آن \bar{p} در هر مرحله‌ای از این تحول تابعی از حجم و دمای آن خواهد بود. در این صورت کار کل W که در جریان این تحول روی شاره انجام می‌شود از جمع تمام کارهای بینهایت کوچک رابطه (۱۴-۵) به دست می‌آید؛ یعنی

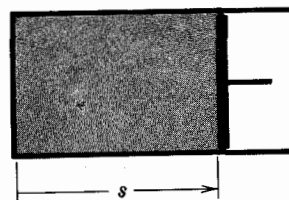
$$W = -\int_{V_i}^{V_f} \bar{p}dV = \int_{V_f}^{V_i} \bar{p}dV \quad (۱۵-۵)$$

کار انجام شده روی شاره، اگر $V_f < V_i$ باشد مثبت و اگر $V_f > V_i$ باشد منفی است. طبق رابطه (۱۵-۵)، مقدار آن برابر با سطح خاکستری واقع در زیر منحنی شکل ۵-۱۰ است.



شکل ۵-۱۰. بستگی فشار میانگین \bar{p} به حجم V دستگاه مورد نظر. مساحت زیر شکل کار انجام شده روی دستگاه را وقتی که حجم از V_i تا V_f به طور ایستوار تغییر کند نشان می‌دهد.

توسط شاره را در یک تحول ایستوار جست‌وجو می‌کنیم. چون شاره در این صورت عملاً در وضع تعادل است، ناهمگنی چگالی یا سایر پیچیدگی‌هایی که در یک تحول سریع به وجود می‌آیند در آن یافت نمی‌شود؛ برعکس، همواره شاره با فشار میانگین p ، که در سراسر شاره یکسان است، مشخص می‌شود. برای سهولت، فرض می‌کنیم که شاره در استوانه‌ای قرار دارد که مطابق شکل ۵-۹ توسط پیستونی به مساحت A مسدود است. پارامتر خارجی این دستگاه عبارت از s فاصله پیستون تا دیواره چپ، یا هم‌ارز آن، $V = As$ ، حجم شاره، است. چون فشار به عنوان نیروی واحد بر واحد سطح تعریف می‌شود، نیروی



شکل ۵-۹. یک شاره موجود در استوانه‌ای که توسط پیستون متحرکی به مساحت A مسدود است. فاصله پیستون تا انتهای استوانه با s نشان داده شده است.

میانگینی که توسط شاره روی پیستون اعمال می‌شود عبارت از $\bar{p}A$ است که به طرف راست متوجه است؛ همچنین، نیروی میانگینی که به وسیله پیستون روی شاره اعمال می‌شود pA است که به طرف چپ متوجه است. اینک فرض کنیم که پیستون خیلی آهسته به اندازه ds به سمت راست حرکت کند (در این صورت حجم شاره به اندازه $dV = Ad s$ تغییر می‌کند). در این حال کار انجام شده روی شاره از رابطه ساده زیر به دست می‌آید

$$\bar{d}W = (-\bar{p}A)ds = -\bar{p}(Ad s)$$

یا

* بآسانی می‌توان نشان داد، که رابطه (۱۴-۵) معمولاً برای یک شاره موجود در ظرفی به حجم V و به شکل دلخواه معتبر باقی می‌ماند. به عنوان مثال رجوع کنید به صفحه ۷۷ کتاب

انرژی داخلی

اکنون تعیین E انرژی داخلی يك دستگاه ماكروسكوپيك را (یعنی انرژی كل تمام ذرات آن درچارچوب مرجعی كه در آن مركز جرم دستگاه درحال سکون است) مورد بررسی قرار می دهیم.* درمکانيك آموختیم كه انرژی يك دستگاه (بویژه، انرژی پتانسیل آن) همواره با تقریب يك مقدار ثابت اختیاری معین می شود. البته همین تذكار درمورد E انرژی میانگین داخلی يك دستگاه ماكروسكوپيك نیز به كار می رود. مقدار E دستگاه دريك حالت ماكروسكوپيك معلوم، فقط هنگامی معنا پیدای كند كه نسبت به حالت ماكروسكوپيك استاندارد این دستگاه اندازه گیری شده باشد. بنا براین فقط تفاوت های انرژی میانگین معنای فیزیکی دارند، و این تفاوت های انرژی را اگر دستگاه از نظر حرارتی منزوی باشد همیشه می توان به وسیله كار اندازه گیری كرد. مثال زیر این شیوه كار را روشن می كند.

مثال (۳) اندازه گیری انرژی داخلی به روش الكتريکی

دستگاه A را در شكل ۸-۵ در نظر می گیریم. حالت ماكروسكوپيك آن را می توان فقط به وسیله تنها پارامتر ماكروسكوپيك آن یعنی دما تعیین كرد، زیرا سایر پارامترهای ماكروسكوپيك (مانند فشار) ثابت نگه داشته شده اند. این دما لزوماً دمای مطلق دستگاه نیست؛ در واقع، فرض می كنیم كه فقط L طول ستون مایع دماسنج در تماس حرارتی با مایع است. وقتی كه دستگاه دريك حالت ماكروسكوپيك كه با دمایی كه با خواندن L مشخص می شود به حال تعادل است، انرژی میانگین داخلی آن را با E نشان می دهیم. وقتی كه دستگاه در حالت ماكروسكوپيك استاندارد a كه با خواندن دمای خاص L_a مشخص شده است به حال تعادل باشد، انرژی میانگین داخلی دستگاه را با E_a نشان می دهیم (مقدار E_a را می توان صفر اختیار كرد، بدون اینکه كلیت آن از دست برود). در این صورت سؤال جالب زیر مطرح می شود: $E - E_a$ مقدار انرژی

میانگین داخلی دستگاه كه نسبت به حالت ماكروسكوپيك استاندارد a اندازه گیری می شود، وقتی كه این دستگاه در حالت ماكروسكوپيك دلخواهی كه با دمای L مشخص می شود قرار دارد، چقدر است؟

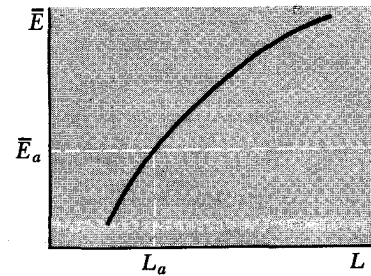
در پاسخ به این سؤال، دستگاه A را، همانند شكل ۸-۵، از نظر حرارتی منزوی نگه می داریم. اکنون با آغاز از حالت ماكروسكوپيك a ، با عبور دادن مقدار بار كل Δq از مقاومت، مقدار كار $W = V \Delta q$ را روی دستگاه انجام می دهیم. آنگاه صبر می كنیم تا دستگاه به حالت تعادل برسد، و L پارامتر دمای آن را اندازه می گیریم. در این صورت طبق رابطه (۵-۱۳) با $Q = 0$ ، انرژی میانگین E مربوط به دستگاه در حالت ماكروسكوپيك جدید آن از رابطه زیر به دست می آید

$$E - E_a = W = V \Delta q$$

بنا بر این مقدار E متناظر با دمای خاص L را به دست آورده ایم. اکنون می توانیم این نوع تجربه را به دفعات زیاد تكرار كنیم و هر دفعه به اندازه های مختلف كار انجام دهیم. همچنین می توانیم اطلاعاتی در زمینه حالت های ماكروسكوپيك با انرژی میانگین E پایین تر از E_a به دست آوریم؛ فقط باید از يك حالت ماكروسكوپيك شروع كنیم كه L دمای آن پایین تر از L_a باشد و مقدار كار لازم برای رساندن دستگاه به حالت ماكروسكوپيك استاندارد خود به دمای L_a را اندازه گیری كنیم. پس از این رشته از آزمایشها، مجموعه ای از اندازه های E متناظر با مقادیر مختلف پارامتر دمای L را به دست می آوریم. این اطلاعات را می توان به صورت نموداری به شكل ۸-۱۱ نشان داد. در این صورت ما به هدف خود رسیده ایم. بدیهی است، اگر دستگاه دريك حالت ماكروسكوپيك كه با دمای L مشخص می شود در وضع تعادل باشد، انرژی میانگین داخلی (نسبت به حالت ماكروسكوپيك استاندارد a) را می توان فوراً از روی

* البته انرژی داخلی، انرژی كل در حالت عمومی است، كه دستگاه در داخل آزمایشگاه مجموعاً در حالت سکون باشد. اگر تمام دستگاه حرکت كند، انرژی از انرژی داخلی آن به اندازه ای برابر با انرژی جنبشی وابسته به حرکت مركز جرم تفاوت خواهد داشت.

نمودار تعیین کرد.



شکل ۵-۱۱. نمودار طرحواره‌ای که نشان می‌دهد، انرژی میانگین داخلی دستگاه A در شکل ۵-۸ چگونه به پارامتر دمای L بستگی دارد.

گرما

اندازه‌گیری مقدار گرما (که معمولاً گرماسنجی نامیده می‌شود) طبق رابطه (۵-۱۳) می‌تواند نهایتاً به اندازه‌گیری کار منجر شود. بنا براین مقدار گرمای Q را که به وسیله یک دستگاه جذب می‌شود می‌توان به دو طریق که مختصر تفاوتی باهم دارند، اندازه‌گیری کرد: یا با اندازه‌گیری مستقیم آن بر حسب کار و یا با مقایسه آن با تغییر معلوم از انرژی داخلی دستگاه دیگری که مقدار گرمای Q را پس می‌دهد. این دو روش با مثالهای زیر روشن می‌شوند:

مثال (۴) اندازه‌گیری مستقیم مقدار گرما بر حسب کار

شکل ۵-۱۲ یک دستگاه B را در تماس حرارتی با دستگاه A از شکل ۵-۸ نشان می‌دهد، در اینجا دستگاه B می‌تواند هر دستگاه ماکروسکوپی، مثلاً یک تکه مس یا یک ظرف پر از آب باشد. پارامترهای خارجی B ثابت فرض شده‌اند، به طوری که دستگاه نمی‌تواند هیچ گونه کاری انجام دهد. در نتیجه، دستگاه فقط با جذب مقدار معین گرمای Q_B با A وارد برهم کنش می‌شود. فرض می‌کنیم که از حالت ماکروسکوپی اولیه a که در آن دستگاه کل $A+B$ در حالت تعادل است و دما سنج، L_a را نشان می‌دهد شروع کنیم. پس از اینکه باتری مقدار

کار W را انجام داد، دستگاه کل به حالت تعادل نهایی b می‌رسد، که در آن دما سنج L_b را نشان می‌دهد. مقدار گرمای Q_B که B در جریان این تحول جذب می‌کند چقدر است؟

دستگاه کل $A+B$ از نظر حرارتی منزوی است. در نتیجه، طبق رابطه (۵-۱۳)، کار انجام شده روی این دستگاه فقط صرف افزایش انرژی میانگین آن می‌شود، یعنی

$$W = \Delta \bar{E}_A + \Delta \bar{E}_B \quad (۵-۱۶)$$

که در آن $\Delta \bar{E}_A$ افزایش انرژی میانگین A و $\Delta \bar{E}_B$ افزایش انرژی میانگین B است. اما چون هیچ کاری توسط B انجام نمی‌شود، از به کار بستن رابطه (۵-۱۳) در مورد B فقط داریم

$$\Delta \bar{E}_B = Q_B \quad (۵-۱۷)$$

یعنی انرژی میانگین B فقط از طریق جذب گرما از A افزایش می‌یابد. در نتیجه از روابط (۵-۱۶) و (۵-۱۷) به دست می‌آید

$$Q_B = W - \Delta \bar{E}_A \quad (۵-۱۸)$$

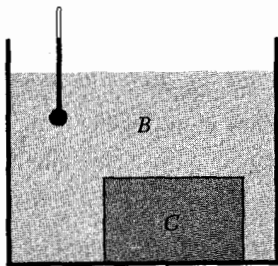
در اینجا کاری را که باتری انجام می‌دهد می‌توان مستقیماً اندازه‌گیری کرد. در عمل، دستگاه کمکی A که دارای مقاومت الکتریکی و دما سنج است معمولاً در مقایسه با دستگاه مورد نظر B کوچک است. در این حالت تغییر انرژی میانگین A قابل چشم‌پوشی است (یعنی $\Delta \bar{E}_A \ll W$) یا $\Delta \bar{E}_A \ll Q_B$ (است) و از رابطه (۵-۱۸) عبارت ساده $Q_B = W$ به دست می‌آید. در عمومی‌ترین حالت، می‌توان از اندازه‌گیریهای قبلی روی تنها دستگاه A برای به دست آوردن تغییر انرژی میانگین $\Delta \bar{E}_A$ متناظر با تغییر دما از L_a تا L_b از نمودار شکل ۵-۱۱ استفاده کرد. در این صورت گرمای جذب شده توسط B از رابطه (۵-۱۸) به دست می‌آید.

باید توجه کرد که یک رشته اندازه‌گیری از این

در برهم کنش گرمایی بین B و C ایجاب می کند که

$$Q_C + Q_B = 0 \quad (۱۹-۵)$$

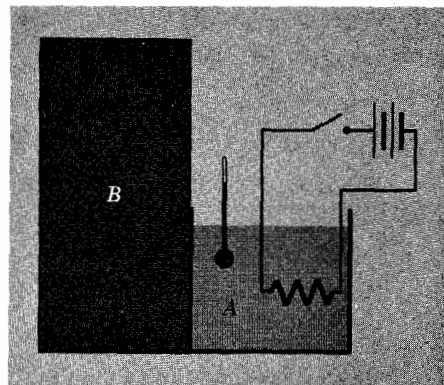
که در آن Q_C مقدار گرمای جذب شده توسط C و Q_B مقدار گرمای جذب شده توسط B است. ولی می توانیم دماسنج را در وضع تعادل اولیه B (قبل از آنکه B در تماس با C قرار گیرد)، و همچنین در وضع تعادل نهایی، هنگامی که B و C با همدیگر در حال تعادل هستند بخوانیم. بنابراین تغییر انرژی میانگین B را در جریان این تحول و در نتیجه مقدار گرمای $Q_B = \Delta E_B$ را که جذب کرده است می شناسیم. در این صورت مقدار گرمای Q_C که به وسیله C جذب می شود بلافاصله از رابطه (۱۹-۵) به دست می آید.



شکل ۵-۱۳. گرمای جذب شده توسط یک تکه مس C ، که از قیاس با گرمای پس داده شده توسط یک دستگاه معلوم B که شامل یک ظرف آب و یک دماسنج است اندازه گیری می شود.

در نتیجه، بهتر است برای این نکته تأکید کنیم که تمام گفتار این بخش اساساً متکی بر بقای انرژی، و معادله (۵-۱۳) است که مفهوم کار و گرما را تعریف می کند. روشهای تجربی مشخصی را به وسیله مثالهای مختلف روشن کردیم، شاید بتوان با قیاس ساده زیر که از کالن* است بهتر جمع بندی کرد:

نوع، تعیین E_B انرژی میانگین داخلی B را بر حسب پارامترهای میکروسکوپیک آن امکان پذیر می سازد.



شکل ۵-۱۲. اندازه گیری مستقیم کار بر حسب مقدار Q_B که به وسیله دستگاه B جذب می شود. در عمل، دستگاه کمکی A که شامل مقاومت الکتریکی و دماسنج است معمولاً خیلی کوچکتر از دستگاه B است که اندازه گیری روی آن انجام می شود.

مثال (۵) اندازه گیری مقدار گرما از طریق مقایسه

همچنین امکان دارد Q_C گرمایی را که هر دستگاهی مانند C جذب می کند صرفاً از طریق مقایسه گرمای Q_C با گرمای از دست داده دستگاه دیگری مانند B ، که انرژی داخلی آن قبلاً بر حسب دما معلوم است اندازه گرفت. مثلاً، دستگاه C می تواند یک تکه مس و دستگاه B (که در مثال قبلی بحث شده است) می تواند یک ظرف آب بایک دماسنج باشد. اینک فرض می کنیم که B و C مثلاً فقط با انداختن تکه مس در داخل آب در تماس قرار داده شوند. دستگاه مرکب $B+C$ از نظر حرارتی منزوی فرض شده است و تمام پارامترهای خارجی آن به فرض، ثابت نگه داشته شده اند. در این صورت کار بست بقای انرژی

اکنون مالک آبگیر روکش را برمی دارد تا باران بتواند مانند جویبار آب وارد آبگیر کند. در این حال از او می خواهیم مقدار آبی را که توسط باران در طول یک روز معین داخل آبگیر می شود تعیین کند. او فقط به نحو زیر عمل می کند: تغییر آب آبگیر را از روی شاخص قایم تعیین می کند و مقدار آب منتقل شده توسط جویبارها را از شماره کنتورها به دست می آورد. تفاضل این دو مقدار اندازه باران خواهد بود.



شکل ۵-۱۴. جیمز پرسکات ژول (۱۸۱۸-۱۸۸۹) پسر یک آبخوساز انگلیسی بود که بعداً جای پدر را گرفت. ژول برای اندازه گیری مستقیم کار بر حسب گرما به مطالعه سیستماتیک پرداخت. در آزمایشهایش از چرخهای پرمدار و مقاومتهای الکتریکی مانند مثالهای (۱) و (۲) استفاده کرد. اندازه گیریهای دقیق و درست وی برای نخستین بار در سال ۱۸۴۳/۱۲۲۲ چاپ شد و اجازه داد که تقریباً پس از یک دوره ۲۵ ساله به طور قطع بیان شود که گرما شکلی از انرژی است، و اصل بقای انرژی همواره معتبر است. ژول، واحد انرژی به نام او است.*

مردی آبگیر کوچکی دارد، که توسط یک جویبار تغذیه و در جویبار دیگری سرازیر می شود. همچنین آبگیر وقتی که باران می بارد آب دریافت می کند و از طریق تبخیر آب از دست می دهد که می توان آن را به عنوان «باران منفی» تلقی کرد. در قیاسی که می خواهیم آن را دنبال کنیم، آبگیر به منزله دستگاه، آب داخل آن انرژی داخلی، آبی که به وسیله جویبارها نقل می شود کار و آبی که به وسیله باران منتقل می شود گرما است.

اولین نکته قابل ذکر این است که هیچ گونه مشاهده ای روی آبگیر در یک لحظه معین نمی تواند مشخص کند چه مقدار آب توسط جویبار وارد و چه مقدار آب از طریق باران افزوده شده است. در اینجا کلمه باران فقط روش انتقال آب را نشان می دهد.

فرض می کنیم که مالک آبگیر بخواهد مقدار آب داخل آن را اندازه گیری کند. او می تواند کنتورهای روی جویبار نصب کند و به کمک این کنتورها مقدار آب ورودی و خروجی آبگیر را اندازه گیری کند. اما نمی تواند کنتوری برای آب باران نصب کند. با وجود این، می تواند روکشی روی آبگیر بکشد تا آن زیر یک جدار ناتراوا (یک جدار بی دررو) از باران در امان باشد. بنا بر این مالک یک دکل عمودی داخل آبگیر قرار می دهد و آبگیر را بایک روکش کاملاً می پوشاند، و در جویبارها کنتور می گذارد. با سد کردن یک جویبار و سپس جویبار دیگر، می تواند سطح آزاد آب آبگیر را به اختیار تغییر دهد، و با خواندن شماره کنتورها قادر است سطح آزاد آبگیر را، که از روی شاخص قایم خوانده می شود، بر حسب مقدار کل آب (E) مدرج کند. بدین ترتیب به کمک تجاربی روی دستگاه که در یک جدار بی دررو محبوس است، قادر است محتوای کل آب آبگیر را در هر حالتی اندازه گیری کند.

* نقل از

ظرفیت حرارتی مولی با رابطه زیر تعریف می شود

$$c_y \equiv \frac{1}{\nu} C_y = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_y \quad (۲۱-۵)$$

همچنین گرمای ویژه، (یا ظرفیت حرارتی يك گرم) چنین تعریف می شود

$$c'_y \equiv \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_y \quad (۲۲-۵)$$

بنابراین واحد ظرفیت حرارتی مولی در دستگاه واحدهای cgs طبق رابطه (۲۱-۵)، $\text{مول}^{-۱} \cdot \text{درجه}^{-۱}$ ارگ است.

ساده ترین حالت، حالتی است که در آن تمام پارامترهای خارجی دستگاه (مانند حجم V) در فرایند انتقال گرما ثابت نگه داشته می شوند. در این مورد کاری روی دستگاه انجام نمی شود و $dQ = dE$ ؛ یعنی مقدار گرمای جذب شده در این حال فقط صرف افزایش انرژی داخلی دستگاه می شود. پارامترهای خارجی را کلا با نماد x نشان می دهیم، و می توانیم بنویسیم

$$C_x \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_x \quad (۲۳-۵)$$

رابطه اخیر يك مشتق است، چون dE يك دیفرانسیل واقعی است؛ برای اینکه نشان دهیم که تمام پارامترهای خارجی x ثابت فرض شده اند، آن را به صورت مشتق جزئی نوشته ایم. باید توجه کرد که، طبق رابطه (۴-۳۵)، ظرفیت حرارتی همیشه باید مثبت باشد، یعنی

$$C_x > 0 \quad (۲۴-۵)$$

برای نشان دادن يك نمونه از مرتبه بزرگی یادآوری

۵-۴ ظرفیت حرارتی

يك دستگاه ماكروسكوپيك در نظر می گیریم، که حالت ماکروسکوپیك آن را بتوان با دمای مطلق آن T و مجموعه دیگری از پارامترهای ماکروسکوپیك که کلا با y نشان می دهیم مشخص کرد. مثلاً، y می تواند حجم یا فشار میانگین دستگاه باشد. فرض می کنیم که از هنگامی که دمای دستگاه T است شروع کنیم و مقدار بی نهایت کوچک گرمای dQ به آن بدهیم درحالی که سایر پارامترها را ثابت نگهداریم. در این صورت دمای دستگاه به قدر بی نهایت کوچک dT تغییر خواهد کرد که به طبیعت دستگاه مورد نظر و نیز معمولاً به پارامترهای T و y بستگی دارد که مشخص کننده حالت ماکروسکوپیك اولیه دستگاهند. نسبت

$$C_y \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_y \quad (۲۵-۵)$$

ظرفیت حرارتی دستگاه نامیده می شود*. در اینجا از شاخص زیر y استفاده کرده ایم، برای اینکه صریحاً نشان دهیم که این پارامترها در جریان انتقال گرما ثابت نگه داشته شده اند. ظرفیت حرارتی C_y خاصیتی از دستگاه است که با سانی قابل اندازه گیری است. توجه کنیم که ظرفیت حرارتی معمولاً نه تنها به طبیعت دستگاه بلکه به پارامترهای T و y که مشخص کننده حالت ماکروسکوپیك دستگاهند بستگی دارد، یعنی معمولاً $C_y = C_y(T, y)$ است.

انتظار می رود که مقدار گرما dQ که باید جهت ایجاد تغییر دمای معلوم dT به يك دستگاه همگن داده شود، با تعداد کل ذرات این دستگاه متناسب باشد. بنابراین بهتر است کمیتی وابسته به آن، ظرفیت حرارتی را که فقط تابع طبیعت جسم مورد نظر است نه مقدار آن تعریف کنیم. چنین کمیتی با تقسیم C_y ظرفیت حرارتی ν مول (یا m گرم) از جسم بر تعداد مولهای (یا مقدار گرم) آن به دست می آید. بنابراین ظرفیت حرارتی به ازای مول یا

* باید توجه کرد که سمت راست رابطه (۲۵-۵) معمولاً يك مشتق نیست، چون گرمای dQ به طور کلی يك اختلاف بی نهایت کوچک بین دو مقدار نیست.

می‌کنیم که ظرفیت حرارتی آب*، با آزمایش در دمای مولی^{-۱} گرم^{-۱} -۱ درجه ژول ۴۱۸ به دست آمده است.

مورد یک گاز به قدر کافی رقیق را که کامل و ناواکن باشد، در بخش ۴-۷ مورد بحث قرار داده‌ایم. اگر گاز تک اتمی باشد، نتایج (۴-۸۳) و (۴-۸۵) برای انرژی میانگین چنین گازی به ازای مول به رابطه زیر منجر می‌شود

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N_a k T = \frac{3}{2} RT \quad (25-5)$$

که در آن N_a عدد آووگادرو و $R \equiv N_a k$ ثابت گازهاست. بنابراین گرمای ویژه مولی c_v در حجم ثابت، طبق رابطه (۲۳-۵) عبارت است از

$$c_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R \quad \text{برای یک گاز کامل تک اتمی} \quad (26-5)$$

توجه کنیم که این نتیجه مستقل از حجم، دما، یا طبیعت گاز است. اگر برای R مقدار عددی (۴-۵) را اختیار کنیم از رابطه (۲۶-۵) به دست می‌آید

$$c_v = 12.47 \text{ مول}^{-1} \text{ درجه ژول}^{-1} \quad (27-5)$$

این نتیجه با گرمای ویژه‌هایی که برای گازهای تک اتمی مانند هلیوم و آرگن به طور تجربی اندازه گیری شده‌اند کاملاً منطبق است.

۵-۵ آنتروپی رابطه (۴-۴۲)،

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (28-5)$$

القای می‌کنند که امکان دارد بتوان S آنتروپی یک دستگاه را با

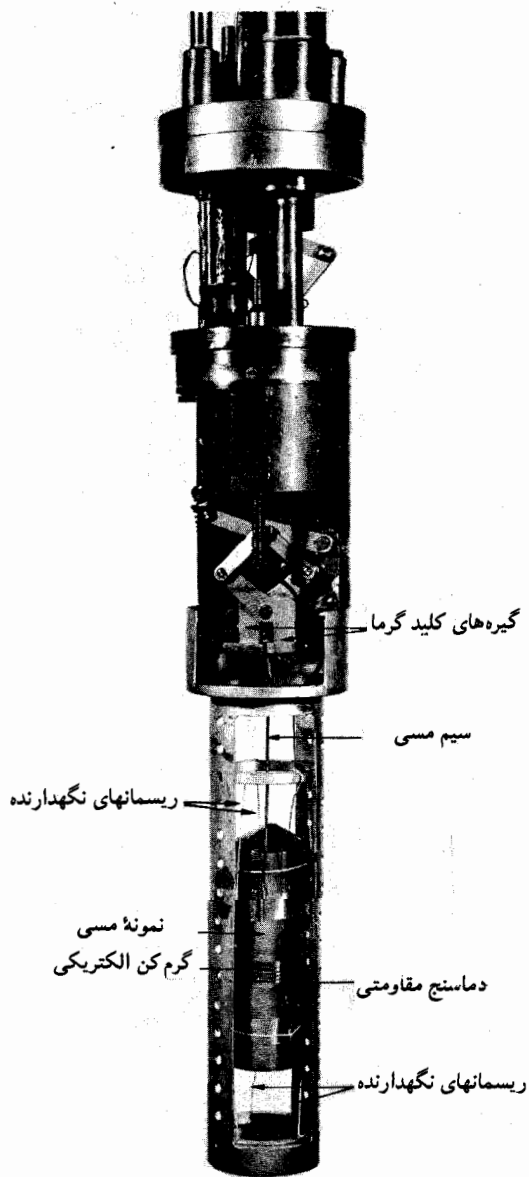
اندازه گیریهایی مناسب گرما و دمای مطلق تعیین کنیم. در واقع، اگر ظرفیت حرارتی دستگاه بر حسب دمای آن معلوم باشد، محاسبه آنتروپی باید خیلی سریع باشد. برای تأیید این گمان، فرض می‌کنیم که x تمام پارامترهای خارجی ثابت نگه داشته شده‌اند آن گاه فرض می‌کنیم که دستگاه در دمای مطلق T در حالت تعادل باشد، و مقدار گرمای بینهایت کوچک δQ از طریق تماس بایک چشمه گرما به دمای بی نهایت نزدیک به T (به طوری که تعادل به اندازه ناچیز بهم بخورد و T دمای دستگاه کاملاً ثابت باقی بماند) به این دستگاه داده شود. در این صورت تغییر آنتروپی حاصل در دستگاه، طبق رابطه (۵-۲۸) برابر است با

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_x(T) dT}{T} \quad (29-5)$$

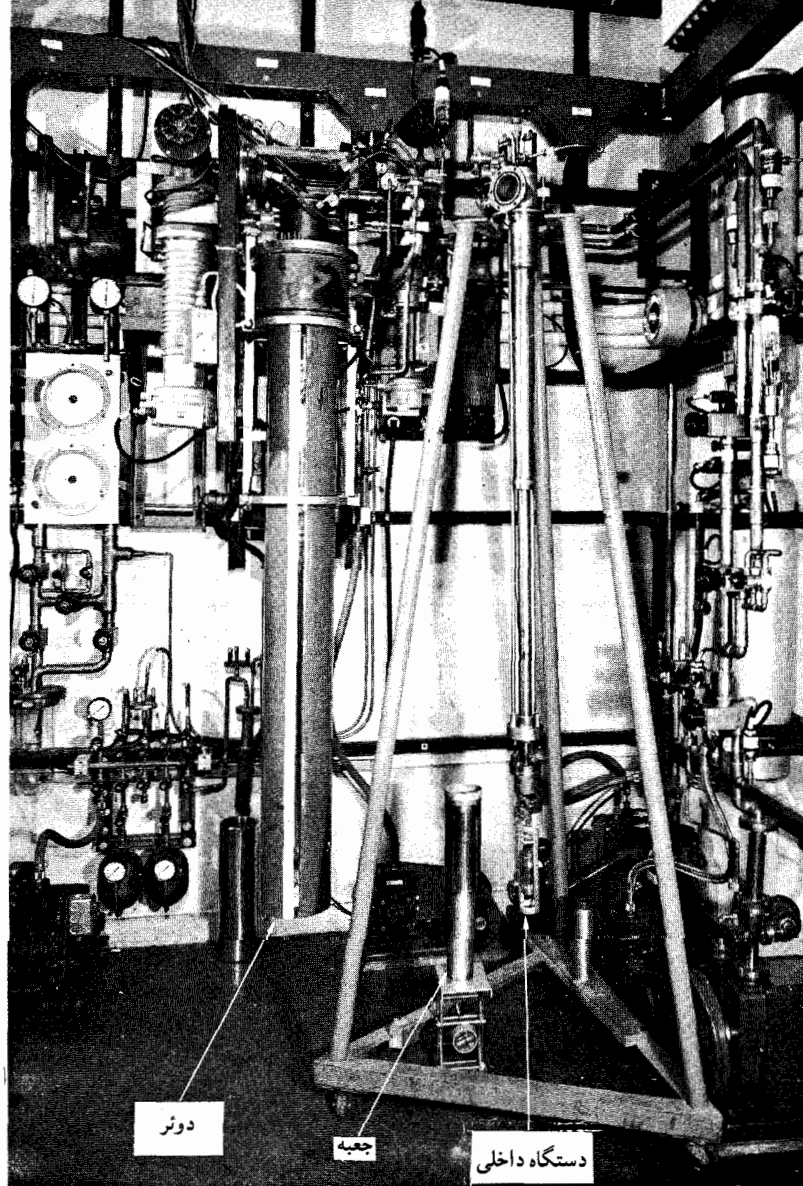
که در آن عبارت آخر صرفاً تعریف (۵-۲۳) ظرفیت حرارتی C_x را منعکس می‌کند.

اینک فرض کنیم که بخواهیم آنتروپی دستگاه را در دو حالت ماکروسکوپی متفاوت که در آن مقادیر پارامترهای خارجی دستگاه یکسانند مقایسه کنیم. فرض می‌کنیم که دمای مطلق در یک حالت ماکروسکوپی T_a و در حالت دیگر T_b باشد. در این صورت دستگاه در حالت ماکروسکوپی اول دارای آنتروپی کاملاً معین $S_a \equiv S(T_a)$ و در حالت ماکروسکوپی دوم دارای آنتروپی کاملاً معین $S_b \equiv S(T_b)$ است. لذا با این تصور که دستگاه از دمای اولیه T_a تا دمای نهایی T_b از تعداد زیادی حالت‌های متوالی بی نهایت نزدیک به هم می‌گذرد، باید بتوان اختلاف آنتروپی، $S_b - S_a$ ، را محاسبه کرد. این کار را می‌توان با تماس متوالی دستگاه با یک رشته از چشمه‌های گرما که اختلاف دمای آنها بی نهایت کوچک است انجام داد. در این صورت دستگاه در تمام این حالت‌ها الزاماً به تعادل نزدیک است، و از این رو همواره دارای یک دمای کاملاً معین T است. بنابراین نتیجه (۵-۲۹) را می‌توان متوالیاً به کاربرد و به رابطه زیر رسید

* از لحاظ تاریخی، این ظرفیت حرارتی، بر طبق تعریف، برابر با یک کالری بر گرم بر درجه قرارداد شد. به همین دلیل است که تعریف جدید کالری به عنوان واحد گرما عبارت است از



شکل ۵-۱۵. قسمت اصلی داخلی يك دستگاه مورد استفاده در اندازه گیری گرمای ویژه تا دماهای حدود $0.01^\circ K$ (این دستگاه اساساً شبیه دستگاه شکل ۵-۱۲ است). در اینجا نمونه مسی عبارت از دستگاه B است که ظرفیت حرارتی آن را باید اندازه گیری کرد. دستگاه B با دستگاه کمکی A ، که از يك مقاومت الکتریکی گرماده (ساخته شده از چند حلقه سیم منگانه‌ای) و يك دماسنج مقاومتی تشکیل می‌شود، در تماس حرارتی است. با آویختن دستگاه کامل $A+B$ از يك فنچ نازک در داخل جعبه‌ای که خلأ خوبی در آن برقرار است (شکل ۵-۱۶) آن را از لحاظ حرارتی منزوی می‌کنند. در ابتدا نمونه را با اتصال کلید حرارتی به سیم مسی انتهای نمونه به دمای خیلی پایین مورد نظر می‌برند؛ این امر تماس حرارتی لازم را با مبردی که در بالای اسباب قرار دارد فراهم می‌کند. (عکس با اجازهٔ فرمان فیلیپس استاد دانشگاه کالیفرنیا، برکلی چاپ شده است.)



شکل ۵-۱۶. دستگاه کامل مورد استفاده برای اندازه‌گیری گرمای ویژه تا 1°K در اینجا قسمت داخلی اسباب (در شکل ۵-۱۵ بزرگ شده است) به انتهای مجموعه‌ای از لوله‌های فولادی ضد زنگ آویزان شده است، که از خلال آنها می‌توان دستگاه را پمپ زد و سیمهای الکتریکی لازم را عبور داد. جعبه تخلیه شده که معمولاً قسمت داخلی اسباب را احاطه می‌کند، در پهلوی آن گذاشته شده است. برای انجام اندازه‌گیریها، مجموعه اسباب را در داخل دوئیر که در سمت چپ قرار دارد فرو می‌برند. (عکس با اجازهٔ نرمان فیلیپس استاد دانشگاه کالیفرنیا، برکلی چاپ شده است.)

که می توان تنها به کمک اندازه گیریهای کاملاً ماکروسکوپی گرمای دما به دست آورد عمل می کند. از طرف دیگر، این رابطه آنتروپی $S = k \ln \Omega$ را وارد عمل می کند که کمی است که از روی شناخت میکروسکوپی حالت های کوانتومی دستگاه به دست می آید. آنتروپی را می توان یا به کمک اصول اولیه و یا از روی ترازهای انرژی دستگاه که از داده های پیمایشی نتیجه می شود محاسبه کرد.

مثال

به عنوان مثال ساده، دستگاهی را با N اتم مغناطیسی هریک با اسپین $1/2$ در نظر می گیریم. فرض می کنیم که این دستگاه در دماهای به قدر کافی پایین فرومغناطیس باشد. این گفته بدین معنی است که برهم کنش بین اسپین ها چنان است که می کوشند بایک خط شدن موازی یکدیگر قرار گیرند، به نحوی که همگی به یک جهت متوجه شوند؛ در این صورت جسم مانند یک مغناطیس دائمی عمل می کند. بنابراین هنگامی که $T \rightarrow 0$ ، دستگاه در تنها حالتی است که در آن حالت تمام اسپین ها در یک راستا هستند؛ بنابراین $\Omega \rightarrow 1$ یا $\ln \Omega \rightarrow 0$. اما در دماهای به قدر کافی بالا، تمام اسپین ها باید به نحو کاملاً کاتوره ای سمگیری کنند. در این صورت دو حالت ممکن برای هر اسپین (به طرف بالا یا به طرف پایین) و $\Omega = 2^N$ حالت ممکن برای تمام دستگاه وجود دارد. بدین طریق $S = k N \ln 2$. بنابراین به اسپین های این دستگاه یک ظرفیت حرارتی $C(T)$ وابسته است، که طبق رابطه (۳۰-۵) در معادله زیر صدق می کند

$$\int_0^\infty \frac{C(T) dT}{T} = k N \ln 2$$

قطع نظر از جزئیات برهم کنشهایی که به رفتار فرومغناطیسی

$$S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} \frac{dQ}{T} = \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_x(T)}{T} dT \quad (30-5)$$

اگر ظرفیت حرارتی C_x در گستره دمای بین T_a و T_b مستقل از دما باشد رابطه (۳۰-۵) به شکل ساده زیر درمی آید

$$S_b - S_a = C_x (\ln T_b - \ln T_a) = C_x \ln \frac{T_b}{T_a} \quad (31-5)$$

از رابطه (۳۰-۵) می توان اختلاف آنتروپیها را حساب کرد. برای به دست آوردن مقدار مطلق آنتروپی کافی است حالت حدی $0 \rightarrow T_a$ را بررسی کنیم، زیرا می دانیم که در این صورت طبق رابطه (۱۱-۵) آنتروپی S_a به سمت صفر میل می کند [یا بنا به رابطه (۱۲-۵)، بسته به سمگیری اسپین های هسته ای به سمت S_0 میل خواهد کرد].

رابطه (۳۰-۵) به ما امکان می دهد که خاصیت حدی جالبی از ظرفیت حرارتی را نتیجه بگیریم. یاد آور می شویم که چون تعداد حالت های قابل حصول همیشه کراندار است، اختلاف آنتروپی در سمت چپ رابطه (۳۰-۵) نیز باید همواره یک عدد کراندار باشد. بنابراین انتگرال سمت راست هنگامی که $T_a = 0$ می شود نمی تواند پنهان شود. از این رو برای تضمین تقارب انتگرال با وجود سازه T در مخرج آن، لازم است که ظرفیت حرارتی به نحو زیر تابع دما باشد

$$T \rightarrow 0 \text{ وقتی که } C_x(T) \rightarrow 0 \quad (32-5)$$

این یک خاصیت عمومی است که باید در مورد ظرفیت حرارتی هر جسمی صادق باشد*.

رابطه (۳۰-۵) فوق العاده جالب است زیرا درباره یک دستگاه بین دو نوع اطلاعات مختلف ارتباط صریحی برقرار می کند. از طرفی، رابطه (۳۰-۵) ظرفیت حرارتی $C_x(T)$ را

* رابطه (۲۶-۵) ظرفیت حرارتی گاز کامل با این خاصیت مغایرت ندارد، زیرا آنرا بر پایه فرض ناواگن بودن گاز به دست آورده ایم. در دمای به قدر کافی پایین، این فرض از اعتبار می افتد، هر چند اگر گاز رقیق باشد این دما فوق العاده پایین است.

قلبی را خواهند داشت. همچنین، دمای يك دستگاه يك پارامتر نافزونور است.

اما، V حجم يك دستگاه و همچنین M جرم کل آن يك پارامتر فزونور است، در این صورت ρ چگالی دستگاه $\rho = M/V$ يك پارامتر نافزونور خواهد بود. در واقع، روشن است که نسبت دو پارامتر فزونور يك پارامتر نافزو نور است.

E انرژی داخلی يك دستگاه يك کمیت فزونور است. درواقع، اگر از کار لازم برای ایجاد دو سطح جدید چشم پوشی شود، هیچ کاری برای تقسیم دستگاه به دو قسمت لازم نیست. (این کار در دستگاههای بزرگ که در آنها نسبت تعداد مولکول-های نزدیک مرز بر تعداد کل مولکولهای دستگاه کوچک است قابل چشم پوشی است.) بنابراین مقدار انرژی کل دستگاه همان مقدار بعد از تقسیم است، یعنی $E = E_1 + E_2$

همچنین ظرفیت حرارتی C ، که خارج قسمت افزایش انرژی تقسیم بر نمو کوچکی از دماست، يك کمیت فزونور است. اما مسلماً ظرفیت حرارتی مولی، بنا به تعریفش C/ν (که در آن ν تعداد مولهای دستگاه است) يك کمیت نافزونور است.

آنتروپی S نیز يك کمیت فزونور است. این موضوع از رابطه $\Delta S = \int dQ/T$ نتیجه می شود، زیرا مقدار گرمای جذب شده $dQ = CdT$ يك کمیت فزونور است. همچنین این موضوع از تعریف آماری $S = k \ln \Omega$ نتیجه می شود، زیرا تعداد Ω حالت قابل حصول برای کل دستگاه اساساً مساوی $\Omega_1 \Omega_2$ حاصل-ضرب تعداد حالت های قابل حصول دو قسمت آن است.

هنگامی که يك کمیت فزونور مورد نظر باشد، غالباً راحت تر است کمیت به ازای يك مول را که يك پارامتر نافزونور مستقل از اندازه دستگاه است، دخالت دهیم. مثلاً، به همین دلیل است که مفهوم گرمای ویژه مولی را به کار برده ایم.

خلاصه تعریفها

نقطه سه گانه حالت ماکروسکوپیك يك جسم خالص که در آن شکلهای جامد، مایع و گاز می توانند با هم به حال تعادل قرار گیرند.

منتهی می شوند و قطع نظر از جزئیات بستگی $C(T)$ با دما، این رابطه باید همواره معتبر باشد.

۵-۶ پارامترهای فزونور و نافزونور

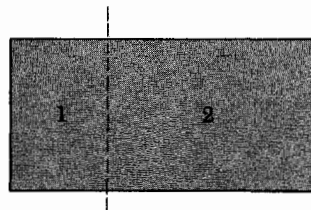
قبل از پایان دادن به این فصل، جالب است به اختصار توجه شود که پارامترهای مختلف ماکروسکوپیك که مورد بحث قرار داده ایم چگونه با اندازه دستگاه مورد نظر بستگی دارند. این پارامترها، به طور عمده دو نوعند: (۱) پارامترهایی که مستقل از اندازه دستگاهند (پارامترهای نافزونور) و (۲) پارامترهایی که با اندازه دستگاه متناسبند (پارامترهای فزونور). به گفته دقیقتر، این دو نوع پارامترها را می توان با در نظر گرفتن يك دستگاه ماکروسکوپیك همگن در حال تعادل و با این تصور که دستگاه به دو قسمت تقسیم شده است (مثلاً توسط يك تیغه) مشخص کرد. فرض می کنیم پارامتر ماکروسکوپیك γ که تمام دستگاه را مشخص می کند، بتواند مقادیر γ_1 و γ_2 را برای دو زیر دستگاه حاصل به خود گیرد. در این صورت (۱) به پارامتر γ نافزونور (شدتی) گفته می شود اگر داشته باشیم

$$\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$$

(۲) به پارامتر γ فزونور (جمع پذیر) گفته می شود اگر داشته باشیم

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$$

مثلاً فشار میانگین يك دستگاه يك پارامتر نافزونور است، زیرا دو قسمت دستگاه بعد از تقسیم همان فشار میانگین



شکل ۵-۱۷. تقسیم يك دستگاه ماکروسکوپیك همگن به دو قسمت.

$$(۲) \quad C \rightarrow 0, \text{ وقتی که } T \rightarrow 0$$

منابع برای مطالعات تکمیلی

M. W. Zemansky, *Temperatures Very Low and Very High* (Momentum Books, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N. J., 1964).

D. K. C. MacDonald, *Near Zero* (Anchor Books, Doubleday and Company, Inc., New York 1961).

توصیف مقدماتی پدیده‌های دماهای خیلی پایین.

K. Mendelssohn, *The Quest for Absolute Zero* (World University Library, McGraw-Hill Book Company, New York, 1966).

تاریخچهٔ کاملاً مصوری از فیزیک دماهای پایین تا امروز.

N. Kurti, *Physics Today* 13, 26—29 (October 1960).

شرح توصیفی ساده‌ای از آزمایشهایی که امکان می‌دهد به دماهایی تا حدود 10^{-6}°K برسیم.

Scientific American, vol. 191 (September 1954).

این شمارهٔ مجله کاملاً به گرما اختصاص داده شده است، شامل چندین مقاله دربارهٔ دماهای بالاست.

M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 4th ed., chaps. 3 and 4 (Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1957).

بحث میکروسکوپیک در مورد کار، گرما و انرژی داخلی.

داستانهای تاریخی و زندگینامه

D. K. C. MacDonald, *Faraday. Maxwell and Kelvin* (Anchor Books, Doubleday and Company, Inc., New York, 1964).

قسمت آخر این کتاب شامل شرح کوتاهی از زندگی و کارهای لرد کلوین است.

A. P. Young, *Lord Kelvin* (Longmans, Green and

دمای کلوین دمای مطلق T که در مقیاسی بیان شده است که در آن به دمای مطلق نقطهٔ سه گانهٔ آب 273.15°C درجه نسبت داده اند.

صفر مطلق صفر دمای مطلق.

دمای سلسیوس دمای سلسیوس θ_C از روی دمای مطلق کلوین T با رابطهٔ زیر تعریف می‌شود

$$\theta_C \equiv T - 273.15$$

فرایند ایستوار تحولی که آن قدر کند باشد که دستگاه مورد نظر در هر لحظهٔ دلخواهی نزدیک به حال تعادل باقی بماند.

ظرفیت حرارتی اگر افزایش مقدار گرمای بینهایت کوچک dQ در یک دستگاه موجب افزایش dT در دمای آن شود، در حالی که تمام پارامترهای میکروسکوپیک دیگر y ثابت باقی بمانند، C_y ظرفیت حرارتی دستگاه (به ازای مقادیر ثابت y) به صورت زیر تعریف می‌شود

$$C_y \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y$$

گرمای ویژهٔ مولی ظرفیت حرارتی هر مول از جسم مورد نظر.

پارامتر نافزونور پارامتر میکروسکوپیک که یک دستگاه را در حال تعادل توصیف می‌کند و در تمام قسمتهای دستگاه مقدار یکسانی دارد.

پارامتر فزونور پارامتر میکروسکوپیک که یک دستگاه را در حال تعادل توصیف می‌کند و مقدار آن برابر با مجموع مقادیر مربوط به تمام قسمتهای دستگاه است.

رابطه‌های مهم

خاصیت حدی آنتروپی

$$(۱) \quad S \rightarrow S_0, \text{ وقتی که } T \rightarrow 0_+$$

که در آن S_0 یک ثابت مستقل از ساختار دستگاه است.

خاصیت حدی ظرفیت حرارتی:

Co., Ltd., London 1948).

M. H. Shamos, *Great Experiments in Physics*, chap. 12 (Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1962).

شرح آزمایشهای ژول به قلم خودش.

مسایل

۵-۱ دماهای لازم برای ایجاد قطبش اسپین‌ها

مقادیر عددی آزمایشهای قطبش را که قبلاً در مسایل (۴-۴) و (۵-۴) بررسی شده‌اند در نظر می‌گیریم. فرض می‌کنیم که در آزمایشگاه یک میدان مغناطیسی قوی به مقدار ۵۰۰۰۰ گاوس (5 Wb m^{-2}) در دسترس است. می‌خواهیم از این میدان برای قطبی کردن نمونه‌ای که شامل ذراتی با اسپین‌های $1/2$ است استفاده کنیم به نحوی که تعداد اسپین‌های متوجه در یک راستا حداقل مساوی با سه برابر تعداد اسپین‌های متوجه در راستای مخالف باشد.

الف) اگر این اسپین‌ها اسپین‌های الکترونی با گشتاور مغناطیسی گاوس/ژول 10^{-27} $\approx \mu_B$ باشند، نمونه را باید تا چه دمای مطلق سرد کرد؟

ب) اگر این ذرات پروتون‌هایی با گشتاور مغناطیسی هسته‌ای گاوس/ژول $10^{-30} \times 184 \approx \mu_N$ باشند، نمونه را باید تا چه دمایی سرد کرد؟

ج) جنبه عملی این دو آزمایش را تفسیر کنید.

۵-۲ دمای لازم برای برطرف کردن آنترپی اسپین‌های هسته‌ای

یک جسم جامد، مثلاً نقره را که هسته‌های آن دارای اسپین است در نظر می‌گیریم. μ_N گشتاور مغناطیسی هر هسته در حدود گاوس/ژول $10^{-31} \times 5$ و r فاصله بین هسته‌های مجاور $10^{-8} \times 2$ سانتی متر است. هیچگونه میدان مغناطیسی خارجی بر جسم وارد نمی‌شود. با وجود این به علت میدان مغناطیسی داخلی B_i که یک گشتاور مغناطیسی روی گشتاور مغناطیسی مجاور ایجاد می‌کند هسته‌های مجاور می‌توانند بر هم کنش داشته باشند. الف) به کمک شناخت مقدماتی از میدان مغناطیسی حاصل

از آهنربا مرتبه بزرگی B_i را برآورد کنید.

ب) T دمای جسم جامد را چقدر باید پایین آورد تا هسته‌ای که در معرض میدان مغناطیسی B_i ناشی از همجوارهای آن است با احتمالات بسیار متفاوت در جهات مخالف قرار گیرد.

ج) مرتبه بزرگی دمای مطلق را از لحاظ عددی برآورد کنید که در پایین‌تر از آن می‌توان امید به سم‌نگیری داشت که از سم‌نگیری ناکاتوره‌ای اسپین‌های هسته‌ای به طور محسوس متمایز باشد.

۵-۳ کار حاصل از تراکم یک گاز در دمای ثابت

ν مول از گاز کاملی را در داخل استوانه‌ای که توسط یک پیستون بسته شده است در نظر می‌گیریم. کاری را که باید روی گاز انجام داد، تا گاز خیلی آرام از حجم اولیه V_1 تا حجم نهایی V_2 متراکم شود به دست آورید، در حالی که دمای گاز در T ثابت نگه‌داشته می‌شود (آن را با چشمه گرمایی با این دما در تماس نگه می‌دارند).

۵-۴ کار انجام شده در یک فرایند بی‌دررو

یک گاز وقتی که حجم آن V و فشار میانگین آن \bar{p} است دارای انرژی میانگین کاملاً معین E است. اگر حجم گاز به نحو ایستوار تغییر کند، فشار میانگین \bar{p} (و انرژی میانگین E) نیز تغییر خواهد کرد. فرض می‌کنیم که گاز در حالی که کاملاً از لحاظ حرارتی منزوی نگه‌داشته شده است خیلی آرام از a به b برسد (به شکل ۵-۱۸ رجوع کنید). در این حالت متوجه می‌شویم که \bar{p} طبق رابطه زیر تابع حجم V است.

$$\bar{p} \propto V^{-5/3}$$

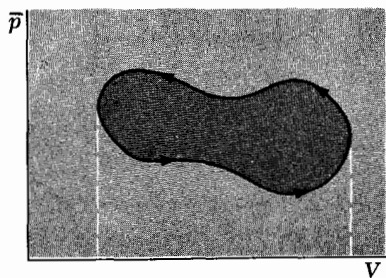
در این فرایند کار انجام شده روی گاز چقدر است؟

۵-۵ کار انجام شده در فرایندهای متفاوتی که حالت‌های

ماکروسکوپی یکسان را به هم مربوط می‌سازند

گاز مسئله ۵-۴ را می‌توان به طرق بسیار متفاوت ایستوار، از a به b رسانید. مخصوصاً فرایندهای زیر را در نظر بگیرید و در هر فرایند، W کل کار انجام یافته روی دستگاه و Q کل گرمای

ماکروسکوپیك اولیه است. (این نوع فرایند را چرخه می نامند). منحنی نمایش این فرایند همان طوری که شکل ۱۹-۵ نشان می دهد، يك منحنی بسته است. نشان دهید که کار انجام شده روی دستگاه در این فرایند از مساحت داخل این منحنی بسته به دست می آید.



شکل ۱۹-۵. فرایند چرخه ای

۷-۵ گرمای جذب شده توسط يك دستگاه در فشار ثابت

دستگاهی، مثلاً يك گاز یا يك مایع را در نظری می گیریم، که تنها پارامتر خارجی آن حجمش V است. اگر حجم را ثابت نگه داشته و مقدار گرمای Q به دستگاه داده شود، هیچ کاری انجام نمی شود و

$$Q = \Delta \bar{E} \quad (1)$$

که در آن $\Delta \bar{E}$ افزایش انرژی میانگین دستگاه است. معذالك فرض می کنیم، همچنانکه در شکل ۲۰-۵ نشان داده شده است، دستگاه با قرار گرفتن در يك استوانه همواره در فشار ثابت p نگاه داشته شود. در اینجا فشار p همواره توسط وزن پیستون معین می شود، ولی V حجم گاز می تواند خود به خود تغییر کند. اکنون اگر مقدار گرمای Q را به دستگاه بدهیم، رابطه (۱) دیگر معتبر نخواهد بود. نشان دهید که رابطه زیر جای آن را می گیرد

جذب شده توسط دستگاه را هنگامی که دستگاه ایستاوار از a به b می رسد (به شکل ۱۸-۵ رجوع کنید) محاسبه کنید.

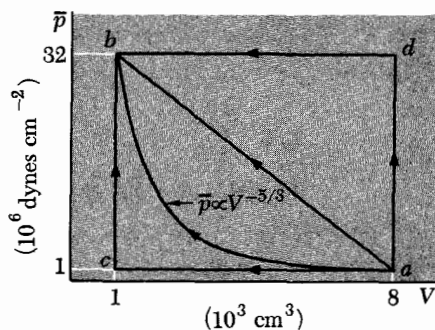
فرایند $b \rightarrow c \rightarrow a$ ، دستگاه از حجم اولیه تا حجم نهایی خود متراکم می شود، و برای ثابت نگه داشتن فشار از دستگاه گرمایی گیریم. آنگاه حجم را ثابت نگه می داریم و به آن گرما می دهیم تا فشار میانگین افزایش یابد و به $32 \times 10^6 \text{ dyn cm}^{-2}$ برسد.

فرایند $a \rightarrow d \rightarrow b$ ، دو مرحله تحول قبلی معکوس انجام می شود.

فرایند $a \rightarrow b$ ، حجم را کاهش و به دستگاه گرما می دهیم به طوری که فشار میانگین به طور خطی با حجم تغییر کند.

۶-۵ کار انجام شده در يك فرایند چرخه ای (چرخه بسته)

دستگاهی متشکل از يك شاره در معرض يك فرایند ایستاوار قرار دارد که می توان آن را به کمک يك منحنی که V مقادیر متوالی حجم و \bar{p} فشار میانگین شاره را نشان می دهد شرح داد. تحول طوری است که حالت نهایی همان حالت

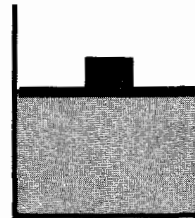


شکل ۱۸-۵. روی نموداری که فشار میانگین \bar{p} را بر حسب حجم V به دست می دهد، فرایندهای مختلف نشان داده شده اند.

(۲)

$$Q = \Delta H$$

که در آن ΔH تغییر کمیت $H \equiv E + p_0 V$ مربوط به دستگاه را مشخص می کند. (کمیت H آنتالپی دستگاه نامیده می شود.)



شکل ۵-۲. یک دستگاه موجود در داخل استوانه ای که توسط یک پیستون متحرک بسته شده است.

۸-۵ فرایند مکانیکی در یک گاز کامل

استوانه قایمی محتوی ν مول از یک گاز کامل تک اتمی است و به وسیله پیستونی به جرم M و به سطح A مسدود شده است. تمام دستگاه از نظر حرارتی منزوی است. شتاب روبه پایین ناشی از گرانی g است. پیستون در آغاز طوری تعبیه شده است که گاز حجم V_0 را در دمای مطلق T_0 اشغال می کند. آن گاه پیستون را آزاد می کنیم که بعد از چند نوسان در وضع تعادل نهایی خود متناظر با حجم کوچکتر V از حرکت باز می ایستد، و در این حال دمای گاز T است. از هر گونه نیروی مالش که بتواند مانع حرکت آزاد پیستون در داخل استوانه شود، همچنین از ظرفیت حرارتی پیستون و استوانه چشم پوشی می شود.

الف) فشار میانگین نهایی گاز چقدر است؟

ب) با توجه به کاری که روی گاز انجام شده است و با استفاده از آگاهیهای خود درباره خواص یک گاز کامل تک اتمی، T دمای نهایی و V حجم گاز را بر حسب T_0 ، V_0 و R ثابت گازهای کامل، و کمیت های ν ، M ، A و g محاسبه کنید.

۹-۵ آزمایشی در گرماسنجی

در داخل ظرفی که مقداری آب دارد یک مقاومت الکتریکی و یک دماسنج که عبارت از مقداری جیوه در داخل یک لوله شیشه ای است، غوطه ورنند. تمام دستگاه از نظر حرارتی منزوی است. در آغاز وقتی که دستگاه در دمای معمولی در حال تعادل است، L طول ستون جیوه در دماسنج 5 cm است. یک کلید می تواند یک باتری ۱۲ ولتی را به مقاومتی که از آن جریانی به شدت ۵ آمپر عبور می کند وصل کند.

در نخستین رشته از آزمایشها، کلید را به مدت سه دقیقه می بندید و پس از آن باز می کنید. پس از اینکه تعادل حاصل شد، دماسنج ارتفاع $L = 9000\text{ cm}$ را نشان می دهد. مجدداً کلید را به مدت سه دقیقه می بندید، دوباره باز می کنید و دماسنج در وضع تعادل ارتفاع $L = 13000\text{ cm}$ را نشان می دهد.

در دومین مجموعه آزمایشها ۱۰۰ گرم آب به ظرف اضافه می کنیم. دماسنج در آغاز آزمایش، 5 cm را نشان می دهد. کلید را به مدت سه دقیقه می بندیم، دوباره آن را باز می کنیم. بعد از اینکه تعادل برقرار شد، دماسنج $L = 752\text{ cm}$ را نشان می دهد. مجدداً کلید برای مدت سه دقیقه بسته می شود و دماسنج در حالت تعادل $L = 1004\text{ cm}$ را نشان می دهد.

الف) انرژی داخلی ۱۰۰ گرم آب را بر حسب L ، درجه دماسنج، رسم کنید.

ب) در گستره دمای مورد بررسی، وقتی که درجه دماسنج یک سانتی متر تغییر می کند، انرژی داخلی یک گرم آب چقدر تغییر می کند؟

۱۰-۵ آزمایشی در گرماسنجی مقایسه ای

ظرفی محتوی ۱۵۰ گرم آب و یک دماسنج از نوعی است که در مسئله ۹-۵ بیان شد. تمام دستگاه از نظر حرارتی منزوی است. در آغاز، دستگاه در حالت تعادل است و ستون جیوه دماسنج طول $L = 6000\text{ cm}$ را نشان می دهد. به این دستگاه ۲۰۰ گرم آب اضافه می کنیم که دمای اولیه آن منطبق بر 13000 cm از طول ستون جیوه دماسنج است. بعد از آنکه تعادل برقرار شد، دماسنج $L = 966\text{ cm}$ را نشان می دهد.

رفتار ظرفیت حرارتی که در اینجا شرح داده شد بی‌هنجاری چوتکی نامیده می‌شود.

۵-۱۲ ظرفیت حرارتی دستگاهی از اسپین‌ها

دستگاهی از N اتم، هر یک با اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ ، در میدان مغناطیسی خارجی B قرار دارد و در دمای مطلق T در حالت تعادل است. تنها با توجه به دستگاه اسپین‌ها، به سؤالی زیر پاسخ دهید:

(الف) بدون انجام هیچ گونه محاسبه‌ای، مقادیر حدی $E(T)$ انرژی میانگین این دستگاه را وقتی که $T \rightarrow 0$ و $T \rightarrow \infty$ به دست آورید.

(ب) بدون انجام هیچ گونه محاسبه‌ای، مقادیر حدی ظرفیت حرارتی $C(T)$ را، در میدان مغناطیسی ثابت، هنگامی که $T \rightarrow 0$ و $T \rightarrow \infty$ به دست آورید.

(ج) $E(T)$ انرژی میانگین دستگاه را بر حسب دمای T محاسبه کنید. نمودار تقریبی E را بر حسب T رسم کنید.

(د) $C(T)$ ظرفیت حرارتی این دستگاه را حساب کنید. نمودار تقریبی C را بر حسب T رسم کنید.

۵-۱۳ آثار حرارتی ناشی از هسته غیر کروی

هسته اتم در برخی جامدهای بلورین، اسپین ۱ دارند. بنابراین بنا بر نظریه کوانتومی، هر هسته می‌تواند در یکی از سه حالت کوانتومی که با عدد کوانتومی m نشان داده می‌شوند قرار گیرد، که در آن m مساوی ۰، ۱ یا -۱ است. این عدد کوانتومی بیانگر اندازه تصویر اسپین هسته در امتداد محوری از بلور جسم جامد است. چون توزیع بارهای الکتریکی در هسته تقارن کروی ندارند، بلکه تقارن آنها بیضوی است، انرژی هسته به سمتگیری اسپین آن نسبت به میدان الکتریکی داخلی غیر یکنواخت موجود در محل آن بستگی دارد. بنابراین یک هسته در مقایسه با انرژی $E=0$ در حالت $m=0$ ، در حالت‌های $m=1$ و $m=-1$ انرژی یکسان $E=\epsilon$ را دارد.

(الف) رابطه سهم هسته را در انرژی میانگین داخلی یک مول از جسم جامد بر حسب دمای مطلق T به دست آورید.

بعد از این آزمایش مقدماتی، آزمایش دیگری انجام می‌دهیم. یک تکه مس ۵۰۰ گرمی در ظرف فوق‌الذکر که محتوی ۱۵۰ گرم آب و دماسنج است وارد می‌کنیم. دماسنج در آغاز آزمایش بازم $L=600\text{cm}$ را نشان می‌دهد. آن گاه به دستگاه ۲۰۰ گرم آب، که دمای اولیه آن متناظر با $L=1300\text{cm}$ از درجات دماسنج است می‌افزاییم. پس از اینکه تعادل برقرار شد دماسنج $L=892\text{cm}$ را نشان می‌دهد.

به کمک نتایج مسئله ۵-۹، به سؤالی زیر پاسخ دهید: (الف) در آزمایش اول، گرمای جذب شده را توسط دستگاه متشکل از ظرف، آب و دماسنج محاسبه کنید.

(ب) در گستره دمای مورد نظر، اگر دمای مس به مقداری متناظر با یک سانتی‌متر از مقیاس دماسنج تغییر کند، تغییر انرژی داخلی یک گرم مس چقدر است؟

۵-۱۱ بی‌هنجاری چوتکی در گرمای ویژه

دستگاهی را متشکل از N ذره در برهم کنش کم در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم که هر یک از آنها بتوانند در هر یک از دو حالت به انرژیهای ϵ_1 و ϵ_2 که در آن $\epsilon_1 < \epsilon_2$ است قرار گیرند.

(الف) بدون انجام محاسبه صریح یک نمودار کیفی از E انرژی میانگین دستگاه را بر حسب دمای مطلق آن رسم کنید. به کمک این نمودار (که قبلاً در مسئله ۴-۸ رسم شده است)، با فرض اینکه تمام پارامترهای خارجی ثابت بمانند یک نمودار کیفی از C ظرفیت حرارتی این دستگاه را بر حسب T رسم کنید. نشان دهید که منحنی دوم دارای یک بیشینه است و دمای T که به ازای آن این بیشینه به وجود می‌آید بتقریب برآورد کنید.

(ب) $E(T)$ انرژی میانگین و $C(T)$ ظرفیت حرارتی این دستگاه را صریحاً حساب کنید. تحقیق کنید که نتایج شما دارای جنبه‌های کیفی مورد بحث در قسمت (الف) است.

در عمل، مواردی پیش می‌آید که در آنها دو تراز انرژی گستره یک دستگاه، در گستره معلومی از دما، بزرگ باشند.

است.

الف) يك كيلو گرم آب 0°C با يك چشمه بزرگ گرما به دمای 100°C در تماس گذاشته شده است. وقتی که دمای آب به 100°C می رسد تغییر آنتروپی آب، چشمه گرما و دستگاه کل متشکل از آب و چشمه گرما چقدر است؟

ب) اگر آب از 0°C تا 100°C به این طریق گرم شود که ابتدا آن را با چشمه ای به دمای 50°C ، سپس با چشمه ای به دمای 100°C در تماس قرار دهند، تغییر آنتروپی دستگاه کل چقدر می شود؟

(ج) نشان دهید چگونه باید آب را از 0°C تا 100°C گرم کرد بدون اینکه آنتروپی دستگاه کل تغییر کند؟

۵-۱۶ آنتروپی ذوب

آب و یخ در دمای 0°C (273°K) با هم در حال تعادل قرار دارند. مقدار 6000 ژول گرما برای ذوب کردن یک مول یخ در این دما لازم است.

الف) اختلاف آنتروپی بین یک مول آب و یک مول یخ را در این دما حساب کنید.

ب) نسبت بین تعداد حالت‌های قابل حصول آب و تعداد حالت‌های قابل حصول یخ را در این دما حساب کنید.

۵-۱۷ يك مسئله عملی در گرماسنجی

يك گرماسنج (يعنى ، دستگاهى كه براى اندازه گيرى گرما ساخته شده است) درنظر مى گيريم ، كه اساساً متشكل از يك ظرف مسى به جرم ۷۵۰ گرم است. اين ظرف ۲۰۰ گرم آب دارد و در دماى 20°C در حال تعادل است. در اين موقع آزمائش كننده ۳۰ گرم يخ 0°C در داخل گرماسنج مى اندازد و آن را در محفظه‌اى كه از نفوذ گرما جلوگيرى مى كند قرار مى دهد. مى دانيم كه گرمای ویژه آب 1° درجه. 1° گرم. ژول ۱۸۴۱ مى دهد. گرمای ویژه مس 1° درجه 1° گرم ژول ۳۱۸۴۱ است. همچنين مى دانيم كه گرمای ذوب يخ (يعنى، گرمای لازم براى تغيير حالت يك گرم يخ به آب در دماى 0°C) مساوى 1° گرم ژول ۳۳۳ است. الف) بعد از اينكه تمام يخ ذوب و تعادل برقرار شد دماى آب چقدر خواهد شد؟

(ب) نموداری به طور کیفی رسم کنید که نشان دهد چگونه گرمای ویژه مولی مربوط به هسته جسم جامد تابع دماست. این وابستگی را صریحاً محاسبه کنید. وقتی که T بزرگ باشد این وابستگی چگونه خواهد شد؟

هرچند آثار حرارتی که تازه از آنها بحث کردیم کوچکند، ولی ممکن است در اندازه گیریهای ظرفیت حرارتی در دمای خیلی پایین در بعضی از اجسام اهمیت پیدا کنند (مثلاً، در فلز اندیوم، زیرا هسته ^{115}In به نحو قابل ملاحظه‌ای از تقارن کروی منحرف است).

۱۴-۵ برهم کنش گرمایی بین دو دستگاه

دستگاه A ، (مثلا، يك تکه مس) و دستگاه B ، (مثلا، يك ظرف پر از آب) را که در آغاز بترتیب در دماهای T_A و T_B در حال تعادلند در نظر می گیریم. حجم دستگاهها در گستره دمای مورد نظر عملا بدون تغییر باقی می ماند و ظرفیت حرارتی آنها بترتیب C_A و C_B عملا مستقل از دما هستند. اکنون دستگاهها را با همدیگر در تماس حرارتی قرار می دهیم و صبر می کنیم تا در دمایمانند T به وضع تعادل نهایی برسند.

الف) به کمک شرط بقای انرژی، این دمای نهایی T را حساب کنید. جواب را بر حسب C_A ، T_A ، T_B و C_B بیان کنید.

(ب) به کمک معادله (۵-۳۱)، ΔS_A تغییر آنتروپی A و ΔS_B تغییر آنتروپی B را حساب کنید. از این نتایج استفاده کنید و $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$ تغییر آنتروپی دستگاه کل را، با شروع از وضع اولیه که دو دستگاه جداگانه به حال تعادلند، تا رسیدن به وضع نهایی که دستگاهها با همدیگر به حال تعادل حرارتی قرار می گیرند حساب کنید.

(ج) صریحاً نشان دهید که ΔS هرگز نمی تواند منفی باشد و فقط هنگامی صفر خواهد شد که $T_A = T_B$. [راهنمایی: بهتر است از نامساوی $x - 1 \leq \ln x$ که در (۱۵-ر) محاسبه شده است، یا از نامساوی $1 - x \leq \ln(x^{-1})$ استفاده کنید.]

۵-۱۵ تغییر آنتروپی هنگام مبادله گرما

گرمای ویژه آب برابر 1° درجه 1 - گرم ژول 4.18

۱۹-۵ پرسشهایی از آنتروپی به کاررفته در ظرفیت حرارتی يك فلز ابررسانا

رابطه $C_{\#}$ ظرفیت حرارتی يك فلز معمولی در يك دمای مطلق خیلی پایین به شکل $C_{\#} = \gamma T$ است که در آن γ ثابت مشخصه فلز است. اگر چنین فلزی در پایین تر از دمای بحرانی T_C ابررسانا باشد، ظرفیت حرارتی آن $C_{\#}$ در حالت ابررسانایی، در گستره دمای $0 \leq T \leq T_C$ ، تقریباً از رابطه $C_{\#} = \alpha T^3$ به دست می آید که در آن α يك ضریب ثابت است. هنگامی که يك فلز در دمای بحرانی T_C از حالت عادی خود به حالت ابررسانایی عبور می کند، تبادل گرما وجود ندارد. بنا براین در این دما $S_{\#} = S_{\#}$ است، که در آن $S_{\#}$ و $S_{\#}$ بترتیب نشان دهنده آنتروپیهای فلز در حالت های عادی و ابررسانایی است.

(الف) در حالت حدی که در آن $T \rightarrow 0$ ، درباره آنتروپیهای $S_{\#}$ و $S_{\#}$ چه می توان گفت؟

(ب) از جواب سؤال قسمت (الف) و رابطه بین ظرفیتهای حرارتی و آنتروپی استفاده کنید و رابطه بین $C_{\#}$ و $C_{\#}$ را در دمای بحرانی T_C به دست آورید.

۲۰-۵ ظرفیت حرارتی مجموعه ای از نوسانگرهای هماهنگ

مجموعه ای از N نوسانگر هماهنگ ساده را در نظر می گیریم که در دمای مطلق T با همدیگر برهم کنش کم دارند (چنین مجموعه ای از نوسانگرها يك مول تقریبی از اتمها در يك جسم جامد است). فرض می کنیم که بسامد زاویه ای کلاسیک نوسان نوسانگر ω است.

(الف) برای محاسبه C ظرفیت حرارتی این مجموعه نوسانگرها از نتیجه ای که برای محاسبه انرژی میانگین در مسئله ۲۲-۴ به دست آمد استفاده کنید. (سایر پارامترها ثابتند).

(ب) نموداری رسم کنید که چگونگی بستگی ظرفیت حرارتی C را با دمای مطلق T نشان دهد.

(ج) ظرفیت حرارتی در دماهای به اندازه کافی بالا به طوری که $kT \gg \hbar\omega$ باشد چقدر است؟

۲۱-۵+ گرمای ویژه يك گاز دو اتمی

يك گاز کامل دو اتمی (مانند N_2) را در دمای مطلق T

(ب) تغییر کل آنتروپی حاصل از فرایند قسمت (الف) را حساب کنید

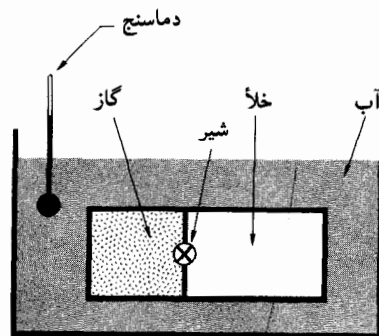
(ج) پس از اینکه تمام یخ ذوب و تعادل برقرار شد چقدر کار باید برحسب ژول روی دستگاه انجام داد (مثلاً، به کمک يك میله بهمزن) تا تمام آب به دمای $20^\circ C$ برگردد؟

۱۰۱۸-۵ انبساط آزاد يك گاز

شکل ۲۱-۵ طر حواره يك وسیله تجربی را نشان می دهد که ژول در بررسی چگونگی بستگی E انرژی داخلی يك گاز با حجم آن به کار برد. دستگاه A را که عبارت از يك ظرف مسدود است در نظر می گیریم که به وسیله تیغه ای به دو قسمت تقسیم شده است و فقط يك قسمت آن از گاز پر شده است. تجربه صرفاً عبارت از این است که شیر را باز کنیم و به گاز امکان دهیم که با اشغال تمام ظرف به حال تعادل درآید. فرض می کنیم دماسنج نشان دهد که دمای آب در این فرایند تغییر نمی کند.

(الف) کار انجام یافته روی دستگاه A در این فرایند چقدر است؟ (دیواره های ظرف محکم هستند و جا به جا نمی شوند). (ب) گرمای جذب شده توسط A در این فرایند چقدر است؟

(ج) تغییر انرژی داخلی A در این فرایند چقدر است؟ (د) چون دمای گاز تغییر نکرده است، از این تجربه در مورد بستگی انرژی داخلی گاز با حجم آن در دمای ثابت چه نتیجه ای می توان گرفت؟



شکل ۲۱-۵. دستگاه بررسی انبساط آزاد يك گاز

جمع روی تمام حالت‌های دستگاه است.

الف) رابطه $\overline{E^2}$ را بر حسب Z ، یا بهتر بر حسب $\ln Z$ به دست آورید.

ب) پراکندگی انرژی $(\overline{E} - E)^2 \equiv (\Delta E)^2$ را می‌توان به شکل $\overline{E^2} - \overline{E}^2$ نوشت (به مسئله ۲-۸ رجوع کنید). به کمک این رابطه و جوابی که در قسمت (الف) به دست آمده است ثابت کنید

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = - \frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \quad (2)$$

ج) ثابت کنید که انحراف معیار انرژی ΔE را می‌توان به شکل کاملگی بر حسب C ظرفیت حرارتی دستگاه (پارامتر-های خارجی ثابت فرض شده‌اند) توسط رابطه زیر بیان کرد

$$\Delta E = T(kC)^{1/2} \quad (3)$$

د) فرض می‌کنیم که دستگاه مورد نظریک گاز کامل تک اتمی عبارت از N مولکول باشد. با استفاده از نتیجه عمومی (۳) یک رابطه صریح برای $(\Delta E / \overline{E})$ بر حسب N به دست آورید.

که به دمای آزمایشگاه نزدیک است در نظری می‌گیریم. این دما آن قدر پایین است که مولکول همواره در پایین‌ترین حالت ارتعاشی خویش است، اما آن قدر بالاست که مولکول در تعداد زیادی از حالت‌های چرخشی ممکن خود توزیع می‌شود.

الف) به کمک نتیجه مسئله ۴-۲۳ رابطه انرژی میانگین یک مولکول گاز دو اتمی را به دست آورید. این انرژی باید شامل انرژی جنبشی حرکت مرکز جرم و انرژی چرخشی مولکول حول مرکز جرم باشد.

ب) از جواب (الف) برای محاسبه C_V گرمای ویژه مولی در حجم ثابت یک گاز کامل دو اتمی استفاده کنید. مقدار عددی C_V چقدر است؟

۵-۲۲ افت و خیزهای انرژی یک دستگاه در تماس با یک چشمه گرما دستگاه دلخواهی را در تماس با چشمه گرمایی به دمای مطلق $T = (k\beta)^{-1}$ در نظری می‌گیریم. به کمک توزیع کانونیک در مسئله ۴-۱۸ نشان دادیم که $\overline{E} = -(\partial \ln Z / \partial \beta)$ است، که در آن

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (1)$$

فصل ۶

توزیع کانونیک در تقریب کلاسیک

- ۶-۱ تقریب کلاسیک
- ۶-۲ توزیع ماکسولی سرعتها
- ۶-۳ بحث در توزیع ماکسول
- ۶-۴ نشت و باریکتهای مولکولی
- ۶-۵ قضیه همپاری
- ۶-۶ کاربردهای قضیه همپاری
- ۶-۷ گرمای ویژه جامدات

خلاصه تعریفها

رابطه‌های مهم

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

توزیع کانونیک در تقریب کلاسیک

حرارتی مشخص دستگاه پایین تر از (یا در حدود) ΔE فاصله میانگین بین ترازهای انرژی دستگاه باشد. در این صورت کوانتس ترازهای انرژی ممکن دستگاه، پدیده بسیار بارزی است. مثلاً، توزیع کانونیک (۴-۴۹) نشان می دهد که احتمال قرار گرفتن دستگاه در حالتی به انرژی E با حالتی به انرژی $E + \Delta E$ بسیار متفاوت است. بعلاوه، اگر $kT \gg \Delta E$ باشد، تغییر احتمالها از يك حالت به حالت دیگر بسیار کم است. در این صورت، این نکته که انرژیهای ممکن، بیشتر گسسته اند تا پیوسته، پدیده کم اهمیتی است و توصیف کلاسیک، امکان پذیر می شود. نتیجه قطعی این تذکرها به قرار زیر است:

اگر $kT \leq \Delta E$ باشد
توصیف کلاسیک معتبر نیست

(۱-۶)

با وجود این، اگر اثرات مکانیک کوانتومی قابل چشم پوشی باشند، تقریب کلاسیک باید معتبر باشد. محدودیت بنیادی مکانیک کوانتومی در معنای مفاهیم کلاسیک به کمک اصل عدم قطعیت هایزنبرگ بیان می شود. این اصل بیان می کند که تعیین همزمان q مختصه مکان و p اندازه حرکت متناظر با آن نمی تواند با دقت بینهایت صورت گیرد؛ بلکه این کمیتها در معرض کمیته عدم قطعیتهای Δq و Δp قرار دارند، به طوری که

$$\Delta q \Delta p \geq \hbar \quad (۲-۶)$$

که در آن $\hbar \equiv h/2\pi$ ثابت پلانک تقسیم بر 2π است. حال توصیف کلاسیک يك دستگاه را در يك دمای معین بررسی می کنیم. برای اینکه توصیف کلاسیک معنا داشته باشد، باید بتوانیم يك ذره از دستگاه را به عنوان ذره ای تلقی کنیم که در داخل يك

توزیع کانونیک (بنیادی) (۴-۴۹) معرف نتیجه ساده ای است که واجد اهمیت بنیادی و فایده عملی فوق العاده زیادی است. همچنانکه در فصل چهارم دیدیم، می توان آنرا مستقیماً در محاسبه خواص دستگاههای بسیار گوناگون در حالت تعادل به کار برد. بویژه روشن کردیم چگونه می توان از آن برای به دست آوردن خواص مغناطیسی دستگاهی از اسپین ها یا محاسبه فشار و گرمای ویژه يك گاز کامل استفاده کرد، همچنین چندین کاربرد جالب توجه آن را در مسایل آخر فصل چهارم امتحان کردیم. مقدور نیست دیگر کاربردهای گسترده و مهم را مورد بحث قرار دهیم؛ این بحث می تواند با سانی چندین کتاب را پر کند. با وجود این، در این فصل می خواهیم نشان دهیم وقتی که تقریب مکانیک کلاسیک معتبر باشد، چگونه می توان نتایجی فوق العاده ساده و مفید را از توزیع کانونیک (بنیادی) به دست آورد.

۱-۶ تقریب کلاسیک

می دانیم که توصیف کوانتومی دستگاهی از ذرات را، تحت بعضی شرایط خاص، می توان با يك توصیف تقریبی بر حسب مکانیک کلاسیک جایگزین کرد. در این بخش می خواهیم دوسوال زیر را مورد بررسی قرار دهیم؛ (۱) در چه شرایطی يك نظریه آماری که بر روی مفاهیم کلاسیک پایه گذاری شده است می تواند تقریب قابل قبولی را تشکیل دهد؟ (۲) اگر این تقریب مجاز باشد، چگونه می توان نظریه آماری را به صورت کلاسیک تنظیم کرد؟

اعتبار تقریب کلاسیک

اگر دمای مطلق به قدر کافی پایین باشد، تقریب کلاسیک مسلماً نمی تواند معتبر باشد. در واقع، فرض کنیم که kT ، انرژی

تشکیل می‌دادند. بویژه اولین پرسشی که مطرح می‌شود به‌قرار زیر است: چگونه حالت میکروسکوپیك يك دستگاه در مکانیک کلاسیک توصیف می‌شود؟

ابتدا از حالت خیلی ساده شروع می‌کنیم و دستگاه يك ذره تنها را که فقط می‌تواند در يك بعد جا بجا شود در نظر می‌گیریم. موضع این ذره را می‌توان با تنها يك مختصه به نام q نشان داد. در مکانیک کلاسیک تعریف کامل دستگاه مستلزم شناخت مختصه q و اندازه حرکت متناظر آن p است.* (در نظریه کلاسیک تعیین همزمان p و q در هر لحظه امکانپذیر است. همچنین در يك توصیف کامل باید بتوان مقادیر q و p را در هر لحظه دیگر تنها از روی قوانین مکانیک کلاسیک محاسبه کرد.) این وضع را می‌توان به کمک يك دستگاه مختصات دکارتی با محورهای q و p به‌طور هندسی نشان داد (شکل ۱-۶). در این صورت معلوم کردن q و p معادل با تعیین نقطه‌ای در این فضای دوبعدی (که عموماً فضای فاز خوانده می‌شود) است.

برای توصیف وضعی که در آن از متغیرهای پیوسته q و p طوری استفاده می‌شود که حالت‌های ممکن ذره قابل شمارش باشند، آسانتر است روش بخش ۲-۶ را دنبال کنیم، یعنی گستره تغییرات q و p را به‌طور اختیاری به فاصله‌های گسسته کوچک تقسیم کنیم. مثلاً، می‌توان فاصله‌های کوچکی به اندازه ثابت δq را برای متغیر q و فاصله‌های کوچکی به اندازه ثابت δp را برای متغیر p انتخاب کرد. بدین ترتیب فضای فاز به یاخته‌های کوچک هم‌اندازه با «حجم» دوبعدی (یعنی مساحت) تقسیم می‌شود

$$\delta q \delta p = h_0$$

که در آن h_0 ثابت کوچکی است (که دارای ابعاد اندازه حرکت زاویه‌ای است). در این صورت توصیف کامل حالت ذره را می‌توان با مشخص کردن این که مختصه آن در فاصله خاص بین q و $q + \delta q$ و اندازه حرکت آن در فاصله خاص بین p و $p + \delta p$ قرار دارد، یعنی با تعیین این که يك جفت عدد $\{q, p\}$ در گستره

حداقل فاصله مشخصی که با h_0 نشان می‌دهیم متمرکز باشد. بعلاوه، اندازه حرکت مشخص ذره را با p_0 نشان می‌دهیم. اگر s_0 و p_0 به قدر کافی بزرگ باشند به‌طوری که

$$s_0 p_0 \gg \hbar$$

باشد، محدودیتهای ناشی از اصل عدم قطعیت هایزنبرگ قابل چشم‌پوشی می‌شوند و تقریب کلاسیک باید معتبر باشد. بدین طریق به نتیجه زیر می‌رسیم

توصیف کلاسیک به شرطی معتبر است که

داشته باشیم

$$s_0 p_0 \gg \hbar$$

$$s_0 \gg \lambda_0$$

(۳-۶ الف)

(۳-۶ ب)

در اینجا طول مشخص λ_0 را دخالت داده‌ایم که به شکل زیر تعریف می‌شود

$$\lambda_0 \equiv \frac{\hbar}{p_0} = \frac{1}{2\pi} \frac{h}{p_0} \quad (۴-۶)$$

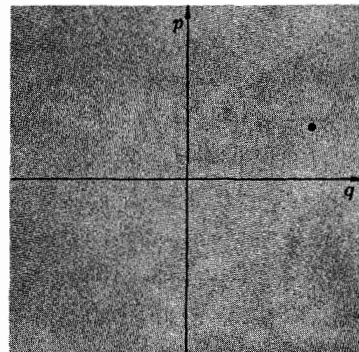
این مقدار درست برابر طول موج دوبروی h/p_0 تقسیم بر 2π است. بنابر این نتیجه (۳-۶ ب) مؤید این است که اگر حداقل بعد با معنی کلاسیک s_0 در مقایسه با طول موج دوبروی ذره بزرگ باشد، آثار کوانتومی باید قابل چشم‌پوشی باشند. در این صورت خواص موجی ذره بوضوح اهمیت خود را از دست می‌دهند.

توصیف کلاسیک

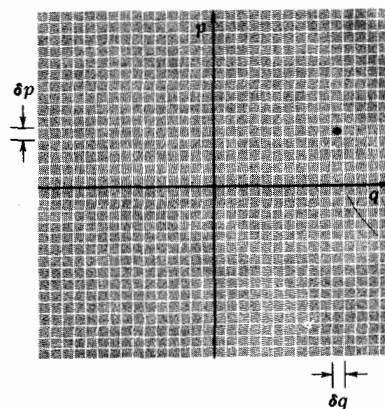
فرض کنیم که بحث کلاسیک درباره دستگاهی از ذرات موجه باشد. سؤالاتی بنیادی که باید بررسی کنیم، درست همانهایی هستند که نقطه آغاز ملاحظات کوانتومی را در ابتدای فصل سوم

* اگر q يك مختصه دکارتی معمولی باشد و میدان مغناطیسی وجود نداشته باشد، p اندازه حرکت با v سرعت ذره‌ای به جرم m توسط تناسب $p = mv$ مرتبط است. مع ذلک توصیف از روی اندازه حرکت، عمومی‌تر از توصیف از روی سرعت v است و در نتیجه به‌طور رایج به کار می‌رود.

خاصی قرار دارد به دست آورد. از لحاظ هندسی این بیان تلوياً بدین معنی است که نقطه نمایش جفت $\{p, q\}$ در داخل یاخته خاصی از فضای فاز واقع شده است.



شکل ۶-۱. فضای فاز کلاسیک برای تنها یک ذره در یک بعد.



شکل ۶-۲. فضای فاز دوبعدی شکل پیش که به یاخته‌های مساوی به «حجم» $\delta q \delta p = h_0$ تقسیم شده است.

تذکره درباره اندازه h_0

هر قدر بعد یاخته‌های فضای فاز کوچکتر انتخاب شود، یعنی هر قدر h_0 کوچکتر باشد، مسلماً حالت دستگاه دقیق‌تر معلوم می‌شود. ثابت h_0 را در توصیف کلاسیک

می‌توان به طور اختیاری کوچک انتخاب کرد. مع ذلک توصیف کوانتومی صحیح حداکثر دقتی را که در اندازه‌گیری همزمان مختصه q و اندازه حرکت متناظر آن p می‌توان بدان دست یافت محدود می‌سازد. در واقع، q و p را فقط می‌توان با عدم قطعیت‌های Δq و Δp که در اصل عدم قطعیت هایزنبرگ $\Delta p \Delta q > \hbar$ صدق می‌کند تعیین کرد. بنا بر این تقسیم فضای فاز به یاخته‌هایی به حجم کمتر از \hbar معنی فیزیکی ندارد؛ یعنی، انتخاب $\hbar < h_0$ به تعریفی از دستگاه دقیقتر از تعریفی که در نظریه کوانتومی مجاز است منجر می‌شود.

تعمیم بحث پیش در مورد یک دستگاه که به طور دلخواه پیچیده باشد بلا درنگ عملی است. چنین دستگاهی را می‌توان مجموعه‌ای از f مختصات q_1, q_2, \dots, q_f ، و تعداد f اندازه حرکت متناظر با آنها p_1, p_2, \dots, p_f ، یعنی مجموعاً با $2f$ عدد توصیف کرد. (طبق معمول، تعداد f مختصات مستقل لازم برای توصیف دستگاه را تعداد درجات آزادی دستگاه می‌نامند.) برای کار کردن با این مقادیر پیوسته، به نحوی که شمارش حالت‌های ممکن دستگاه امکانپذیر شود، اینجا نیز بهتر است مقادیر ممکن i امین مختصه q_i را به فاصله‌های کوچکی به اندازه ثابت δq_i و مقادیر ممکن i امین اندازه حرکت p_i را به فاصله‌های کوچکی به اندازه ثابت δp_i تقسیم کنیم. اندازه ثابت فاصله تقسیم بندی را به ازای هر i می‌توان طوری انتخاب کرد که داشته باشیم

$$\delta q_i \delta p_i = h_0 \quad (6-5)$$

که در آن h_0 ثابتی است به طور دلخواه کوچک و مقدار آن مستقل از i است. در این صورت حالت دستگاه را می‌توان با تعیین مجموعه‌ای از مقادیر

$$\{p_1, p_2, \dots, p_f; q_1, q_2, \dots, q_f\}$$

که در مجموعه‌ای از فاصله‌های خاص واقع شده است مشخص کرد. تفسیر هندسی این موضوع آسان است: این مجموعه مقادیر را می‌توان مجدداً به عنوان «نقطه» ای در یک فضای فاز

مقداری منحصر به فرد است).

مکانیک آماری کلاسیک

اینک توصیف آماری یک دستگاه با بیان مکانیک کلاسیک، کاملاً مشابه توصیف کوانتومی می‌شود. اختلاف تنها در تعبیر است: درحالی که در نظریه کوانتومی منظور از حالت میکروسکوپی دستگاه اشاره به حالت کوانتومی خاص آن است، در نظریه کلاسیک منظور از این حالت اشاره به یاخته خاص در فضای فاز است. وقتی یک مجموعه (هنگرد) آماری از دستگاه‌ها را در نظر می‌گیریم، اصول موضوعه بنیادی که در نظریه کلاسیک وارد می‌شوند با اصول متناظر (۳-۱۷) و (۳-۱۸) در نظریه کوانتومی یکسانند. بویژه حکم (۳-۱۹) در بیان کلاسیک به این صورت است: اگر یک دستگاه منزوی در حال تعادل باشد، می‌تواند هر یک از حالت‌های قابل حصول خود، یعنی هر یک از یاخته‌های قابل حصول از فضای فاز را با احتمال یکسان اشغال کند.**

مثال

برای اینکه مفهوم کلاسیک را در حالت ساده روشن کنیم، یک ذره تنها را در نظر می‌گیریم که در معرض هیچ نیرویی نیست، ولی در جبهه‌ای به درازای L قرار دارد و فقط در یک بعد حرکت می‌کند. اگر مختصه مکان این ذره را با x نشان دهیم، مکان‌های ممکن آن تابع شرط $L > x > 0$ است. انرژی ذره‌ای به جرم m فقط انرژی جنبشی آن است، یعنی

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m}$$

۲ بعدی تلقی کرد، که در آن هر محور قائم مربوط به یک مختصه یا یک اندازه حرکت است*. در این صورت، این تقسیم بندی کوچک، فضا را به یاخته‌های کوچک یکسان به حجم $\{ \delta q_1 \delta q_2 \dots \delta q_f \delta p_1 \delta p_2 \dots \delta p_f \} = h_f^f$ تقسیم می‌کند. آنگاه حالت دستگاه را می‌توان با مشخص کردن یاخته خاصی که نقطه نمایشی مجموعه پارامترها به مختصات q_1, q_2, \dots, q_f و اندازه حرکت‌های p_1, p_2, \dots, p_f باید در آن قرار گیرد توصیف کرد. برای سادگی، یاخته‌های فضای فاز را می‌توان با شاخص r شماره گذاری کرد، که شمارش آسان آنها را در یک شماره ردیف معین $r = 1, 2, 3, \dots$ امکان پذیر می‌سازد. در این صورت تمام این بحث را می‌توان به شکل زیر خلاصه کرد

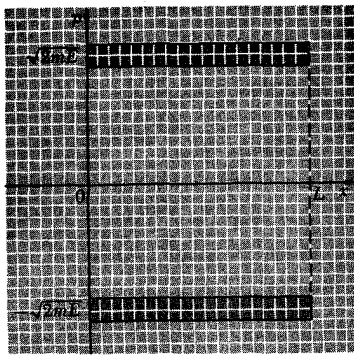
حالت یک دستگاه را در مکانیک کلاسیک می‌توان با مشخص کردن یاخته خاص r در فضای فاز که مختصات و اندازه حرکت‌های دستگاه در آن قرار دارد توصیف کرد.

(۶-۶)

بدین ترتیب چون یک یاخته از فضای فاز در توصیف کلاسیک مشابه یک حالت کوانتومی در توصیف کوانتومی است، تعریف یک حالت دستگاه در مکانیک کلاسیک خیلی شبیه حالت کوانتومی در توصیف کوانتومی است. مع ذلک، بهتر است که به یک وجه تمایز توجه شود. در حالت کلاسیک کمی اختیار وجود دارد زیرا بعد یک یاخته از فضای فاز (یعنی مقدار ثابت h_0) را می‌توان به دلخواه انتخاب کرد. از طرف دیگر، در توصیف کوانتومی، حالت کوانتومی کاملاً تعریف شده است (اساساً به این دلیل که نظریه کوانتومی ثابت پلانک h وارد می‌شود که

* برای ما، که به سه بعد عادت داریم تجسم این فضا مشکل است، ولی این فضا کاملاً مشابه فضای فاز دوبعدی شکل ۶-۲ است.

** به همان طریقی که رابطه‌های (۳-۱۷) و (۳-۱۸) از قوانین مکانیک کوانتومی نتیجه‌گیری شد، اصول آماری را نیز می‌توان با بعضی پیش فرضها از روی قوانین کلاسیک نتیجه گرفت. ضمناً نتیجه‌گیری کلاسیک نشان می‌دهد که توصیف بر حسب مختصات و اندازه حرکتها (که بهتر از مختصات و سرعتهاست) در موارد کاملاً عمومی توصیف مناسبی است. تمایز این توصیف در تمام موارد ساده که در این کتاب مورد بحث قرار گرفته اند کاملاً بر همه روشن است. زیرا p اندازه حرکت و v سرعت ذره‌ای به جرم m همواره با تناسب ساده $p = mv$ به هم مرتبطند.



شکل ۶-۳. فضای فاز کلاسیک برای تنها یک ذره که آزاد است در داخل جعبه‌ای به طول L در یک بعد حرکت کند. این ذره که با مختصه x و اندازه حرکت p مشخص می‌شود، انرژی آن در گستره بین E و $E + \delta E$ قرار دارد. حالت‌های قابل حصول ذره با یاخته‌هایی که در داخل قسمت‌های خاکستری واقعند نشان داده شده‌اند.

به دست می‌آید، یعنی

$$P_r \propto e^{-\beta E_r} \quad (۷-۶)$$

در اینجا حالت r اشاره به یک یاخته خاص از فضای فاز است، که در آن مختصات و اندازه حرکت‌های A مقادیر خاص $\{p_f, \dots, p_1; q_f, \dots, q_1\}$ را دارند. همچنین E_r انرژی A اشاره به E انرژی این دستگاه است وقتی که مختصات و اندازه حرکت‌های آن همین مقادیر خاص باشند، یعنی

$$E_r = E(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) \quad (۸-۶)$$

زیرا انرژی A تابعی از مختصات و اندازه حرکت‌های آن است. بهتر است توزیع کانونیک (بندادی) (۷-۶) را به پیروی از شیوه عمومی بخش ۲-۶ بر حسب چگالی احتمال بیان کنیم. بنابراین کنوش می‌کنیم احتمال زیر را به دست آوریم:

که در آن v سرعت و $p = mv$ اندازه حرکت ذره است. فرض کنیم که ذره منزوی است و در نتیجه می‌دانیم که انرژی آن در گستره کوچک بین E و $E + dE$ باید ثابت باشد. در این صورت اندازه حرکت آن باید در محدوده مقادیر ممکن $p = \pm \sqrt{2mE}$ به گستره کوچک dp قرار گیرد. ناحیه‌ای از فضای فاز که برای این ذره قابل حصول است، در شکل ۶-۳، با رنگ خاکستری نشان داده شده است. اگر فضای فاز به یاخته‌های کوچکی با بعد یکسان $\delta p \delta x = h_0$ تقسیم شود، این ناحیه تعداد زیادی از یاخته‌ها را دربر می‌گیرد. این یاخته‌ها نمایش حالت‌های قابل حصول این دستگاهند.

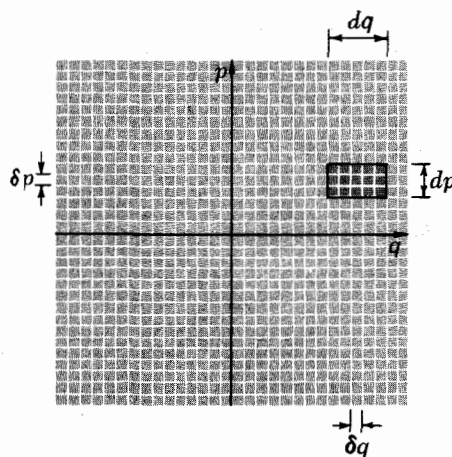
فرض می‌کنیم ذره در حال تعادل است. در این صورت اصل موضوعه آماری بیان می‌کند، که ذره با مختصه x و اندازه حرکت p برای اشغال هر یک از یاخته‌های واقع در قسمت خاکستری شانس یکسان دارد. این بیان تلویحاً بدین معنی است که ذره برای قرار گرفتن در گستره‌ای به اندازه dp در حول $+\sqrt{2mE}$ و در گستره‌ای به اندازه dp در حول $-\sqrt{2mE}$ شانس یکسان دارد. همچنین لازم می‌دارد که مختصه مکان x در میان L ، طول جعبه، هر مقدار دلخواهی را با شانس یکسان به خود بگیرد. مثلاً، احتمال اینکه ذره در ثلث چپ جعبه واقع شود، $1/3$ است، زیرا تعداد یاخته‌های قابل حصول که برای آنها x در گستره $0 < x < \frac{1}{3}L$ قرار می‌گیرد مساوی یک ثلث تعداد کل یاخته‌های قابل حصول است.

تذکراتی پیش نشان می‌دهند که هر گونه استدلال کلی منتج از اصول آماری و شمارش حالت‌ها باید در توصیف کلاسیک نیز معتبر بماند. بویژه، استواری توزیع کانونیک (بندادی) در بخش ۴-۵ معتبر می‌ماند. اگر دستگاه A ، که به طور کلاسیک توصیف می‌شود، با چشمه گرمایی به دمای مطلق $T = (k\beta)^{-1}$ در حال تعادل حرارتی قرار گیرد، P_r احتمال اینکه این دستگاه در حالت خاص r به انرژی E_r قرار گیرد، از رابطه (۴-۲۹)

معین می‌شود، که در آن انتگرال در تمام ناحیه فضای فاز که برای دستگاه قابل دسترس است گسترده است. پس از آن بلافاصله نتیجه می‌گیریم

$$C^{-1} = \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f. \quad (۱۱-۶)$$

این ملاحظات کلی را با به کار بستن آنها در مورد بسیار ساده ولی بسیار مهم یک مولکول تنها که در سه بعد حرکت می‌کند در بخش بعد روشن خواهیم کرد.



شکل ۴-۶. یک مثال دوبعدی از فضای فاز که به یاخته‌های کوچکی با «حجم» یکسان $\delta q \delta p = h_0$ تقسیم شده است. ناحیه خاکستری تیره، یک عنصر حجمی به اندازه $dq dp$ را نشان می‌دهد که تعداد زیادی از یاخته‌ها را دربرمی‌گیرد.

۲-۶ توزیع ماکسولی سرعتها

گاز کاملی را در ظرفی به حجم V در نظر می‌گیریم که در دمای مطلق T در حال تعادل است. این گاز ممکن است متشکل از چندین نوع مولکولهای مختلف باشد. فرض می‌کنیم شرایط طوری باشد که بررسی مولکولهای گاز به طور کلاسیک مجاز باشد. در پایان بحث حدود اعتبار این بررسیهای کلاسیک را امتحان

$$\mathcal{P}(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$$

احتمال اینکه دستگاه A که در تماس با چشمه گرماست طوری باشد که: اولین مختصه آن در گستره بین q_1 و $q_1 + dq_1$ ، ...، مختصه f ام آن در گستره بین q_f و $q_f + dq_f$ ، اولین اندازه حرکت آن در گستره بین p_1 و $p_1 + dp_1$ ، ... و اندازه حرکت f ام آن در گستره بین p_f و $p_f + dp_f$ واقع شود.

در اینجا گستره‌های dq_i و dp_i نسبت به تغییر انرژی E کوچک فرض شده‌اند؛ یعنی هنگامی که q_i به اندازه dq_i یا p_i به اندازه dp_i تغییر کنند E انرژی A به طور محسوس تغییر نمی‌کند. با وجود این، این گستره‌ها در مقایسه با گستره‌هایی که در تقسیم بندی فضای فاز به کار رفته‌اند بزرگ‌ترند، یعنی $dq_i \gg \delta q_i$ و $dp_i \gg \delta p_i$. بدین ترتیب عنصر حجم $(dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f)$ از فضای فاز تعداد زیادی از یاخته‌ها را دربر می‌گیرد، که هر یک حجم $h_0^f = (\delta q_1 \dots \delta q_f \delta p_1 \dots \delta p_f)$ را دارند (به شکل ۴-۶ رجوع کنید). در این صورت انرژی دستگاه A و در نتیجه احتمال آن یعنی رابطه (۷-۶)، در هر یک از این یاخته‌ها تقریباً یکسان است. از این رو احتمال مطلوب (۹-۶)، از ضرب احتمال (۷-۶) مربوط به یاخته معلوم از فضای فاز، در تعداد کل $h_0^f (dq_1 \dots dp_f)$ از این یاخته‌ها به دست می‌آید، یعنی

$$\mathcal{P}(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f \propto e^{-\beta E} \frac{dq_1 \dots dp_f}{h_0^f}$$

یا

$$\mathcal{P}(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = C e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f \quad (۱۰-۶)$$

که در آن C فقط یک ثابت تناسب (که ثابت h_0^f را دربر می‌گیرد) است. البته مقدار این ثابت توسط شرط بهنجارش، یعنی

$$\int \mathcal{P}(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = 1$$

$$d^3p \equiv dp_x dp_y dp_z \quad (۱۳-۶)$$

در این صورت با استفاده از توزیع کانونیک (بندادی) رابطه (۱۵-۶)، احتمال مورد نظر $d^3r d^3p$ را برای اینکه مولکول در مکانی بین r و $r+dr$ قرار گیرد و دارای اندازه حرکتی بین p و $p+dp$ باشد فوراً به دست می آوریم

$$\mathcal{P}(r, p) d^3r d^3p \propto e^{-\beta(p^2/2m)} d^3r d^3p \quad (۱۴-۶)$$

که در آن $\beta = (kT)^{-1}$ است. در اینجا رابطه (۱۲-۶) را برای انرژی مولکول به کار بردیم و نوشتیم $p^2 = p^2$. همچنین به منظور تعیین احتمال $\mathcal{P}'(r, v) d^3r d^3v$ برای اینکه مولکول بین r و $r+dr$ قرار گیرد و دارای سرعتی واقع بین v و $v+dv$ باشد می توانیم این نتیجه را بر حسب $v = p/m$ سرعت مولکول بیان کنیم. بدین طریق داریم

$$\mathcal{P}'(r, v) d^3r d^3v \propto e^{-(1/2)\beta m v^2} d^3r d^3v \quad (۱۵-۶)$$

که در آن $d^3v \equiv dv_x dv_y dv_z$ و $v^2 = v^2$ است.

احتمال (۱۵-۶) يك نتیجه بسیار کلی است که اطلاعات تفصیلی روی مکان و سرعت هر مولکول گاز را به دست می دهد. از آن می توان سریعاً نتایج خاص زیادی به دست آورد. مثلاً می توانیم تعداد مولکولهایی را که سرعتشان در گستره معینی است جستجو کنیم. یا به طور کلی تر، اگر گاز عبارت از مخلوطی از مولکولهایی با جرمهای متفاوت (مثلاً مولکولهای هلیوم و آرگن) باشد، می توانیم تعداد مولکولهای يك نوع معین را که سرعت آنها در گستره معینی قرار دارند جستجو کنیم. بنا بر این با عطف توجه به مولکولهایی از يك نوع خاص، می توانیم کمیت زیر را بجویم

$$f(v) d^3v \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{تعداد میانگین از مولکولها (از} \\ \text{يك نوع معین)، در واحد حجم،} \\ \text{که سرعتی بین } v \text{ و } v+dv \\ \text{دارند.} \end{array} \right. \quad (۱۶-۶)$$

چون N مولکول از گاز کامل به طور مستقل از هم، بدون برهم-کنش محسوس جابه جا می شوند، گاز يك مجموعه (هنگرد)

خواهیم کرد. بنا بر این به صورت کلاسیک می اندیشیم و توجه خود را به یکی از مولکولهای گاز معطوف می کنیم. در این صورت این مولکول يك دستگاه كوچك متمایز را تشکیل می دهد که با چشمه گرمايي متشکل از تمام مولکولهای دیگر به دمای T در تماس حرارتی است. بنا بر این توزیع کانونیک (بندادی) را می توان بلافاصله به کار برد. فعلاً فرض می کنیم مولکول تك اتمی است. اگر از هر گونه میدان نیروی خارجی (مانند گرانی) چشم پوشی کنیم، در این صورت ε انرژی این مولکول صرفاً انرژی جنبشی آن است

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} \quad (۱۲-۶)$$

که در آن v سرعت و $p = mv$ اندازه حرکت مولکول به جرم m است. در اینجا فرض کرده ایم که گاز آن قدر رقیق است که کامل باشد؛ بنا بر این هر گونه انرژی پتانسیل برهم کنش با سایر مولکولها قابل اغماض فرض شده است. در نتیجه در هر نقطه در داخل ظرف انرژی مولکول مستقل از r بردار مکان این مولکول خواهد بود.

حالت مولکول از نظر کلاسیک با x, y, z سه مختصات مکان مولکول و سه مؤلفه اندازه حرکت متناظر با آن p_x, p_y, p_z توصیف می شود. در این صورت می توانیم این احتمال را بجویم که مکان مولکول در گستره بین r و $r+dr$ (یعنی، اینکه مختصه x بین x و $x+dx$ ، y بین y و $y+dy$ و z بین z و $z+dz$ واقع شود) و همزمان با آن اندازه حرکتش در گستره بین p و $p+dp$ (یعنی، مؤلفه x اندازه حرکت بین p_x و p_x+dp_x ، مؤلفه y آن بین p_y و p_y+dp_y و مؤلفه z آن بین p_z و p_z+dp_z واقع شود) قرار گیرد. این گستره تغییرات برای متغیرهای مکان و اندازه حرکت متناظر با «حجمی» از فضای فاز به اندازه $d^3r d^3p \equiv d^3r d^3p \equiv dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ است. در اینجا علامت اختصاری زیر را بترتیب برای يك عنصر حجم از فضای واقعی و يك عنصر حجم از فضای اندازه حرکت به کار برده ایم

$$d^3r \equiv dx dy dz$$

$$C \int e^{-(1/2)\beta m v^2} d^3v = n \quad (19-6)$$

یا

$$C \iiint e^{-(1/2)\beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = n$$

بدین طریق

$$C \iiint e^{-(1/2)\beta m v_x^2} e^{-(1/2)\beta m v_y^2} e^{-(1/2)\beta m v_z^2} dv_x dv_y dv_z = n$$

یا

$$C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m v_z^2} dv_z = n$$

مقدار هریک از این انتگرالها، طبق رابطه (۲۳-۲) یکسانند

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m v_x^2} dv_x = \left(\frac{\pi}{1/2\beta m} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{1/2}$$

بنابراین داریم

$$C = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} \quad (20-6)$$

و

$$f(v) d^3v = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-(1/2)\beta m v^2} d^3v$$

(۲۱-۶)

آمارى از مولكولها را تشكيل مى‌دهد كه بخشى از آن كه از احتمال (۱۵-۶) به دست مى‌آيد، مكانى بين r و $r+dr$ و سرعتى بين v و $v+dv$ دارد. بنا بر اين $f(v)d^3v$ تعداد ميانگين رابطه (۱۶-۶) صرفاً با ضرب احتمال (۱۵-۶) در N ، تعداد كل اين نوع مولكولها و تقسيم آن بر عنصر حجم d^3r به دست مى‌آيد. بدین طریق داریم

$$f(v) d^3v = \frac{N \mathcal{P}'(r, v) d^3r d^3v}{d^3r}$$

یا

$$f(v) d^3v = C e^{-(1/2)\beta m v^2} d^3v \quad (17-6)$$

كه در آن C ثابت تناسب و $\beta \equiv (kT)^{-1}$ است. نتیجه (۱۷-۶) توزیع ماكسولى سرعتها نامیده مى‌شود زیرا ماكسول آن را برای اولین بار در سال ۱۸۵۹/۱۲۳۸ (به كمك استدلالهاى كه عموميت كمترى دارند) به دست آورد.

بايد توجه كرد كه احتمال \mathcal{P}' رابطه (۱۵-۶) [يا تعداد ميانگين رابطه (۱۷-۶)] تابع مكان مولكول نيست. بدیهى است، اين نتیجه به دليل تقارن بايد درست باشد، زیرا يك مولكول در غياب ميدان نیروهاى خارجى نمى‌تواند يك مكان ترجيحى در فضا داشته باشد. همچنين بايد توجه كرد كه \mathcal{P}' (يا f) فقط به قدر مطلق v بستگى دارد نه به راستای آن؛ يعنى

$$f(v) = f(v) \quad (18-6)$$

كه در آن $v = |v|$ است. اين نیز به دليل تقارن روشن است، زیرا درموردی كه ظرف (و در نتیجه مركز جرم تمام گاز) بى‌حرکت فرض مى‌شود راستای ترجيحى وجود ندارد.

تعيين ثابت C

ثابت C را مى‌توان به وسيله شرط بهنجارش تعيين كرد: جمع رابطه (۱۷-۶) روى تمام مقادير ممكن بايد به تعداد كل ميانگين n از مولكولها (از نوع مورد نظر) در واحد حجم منجر شود

صحت این نتایج برای مولکولهای چنداتمی

فرض می کنیم که گاز موردنظر شامل مولکولهایی است که تک اتمی نیستند. در شرایط مطرح شده در بخشهای پیش، هرچند که حرکات چرخشی و نوسانی بین مولکولی در حول مرکز جرم باید معمولاً با بیان مکانیک کوانتومی مورد بحث قرار گیرد، حرکت مرکز جرم چنین مولکولی را می توان بازمیم با تقریب کلاسیک توصیف کرد. در این صورت حالت یک مولکول را می توان توسط r مکان و p اندازه حرکت مرکز جرم آن و با ذکر ϵ حالت کوانتومی خاصی که حرکت آن را نسبت به مرکز جرم توصیف می کند توصیف کرد. از این رو انرژی مولکول برابر است با

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \epsilon_s^{(i)} \quad (22-6)$$

که در آن اولین جمله سمت راست انرژی جنبشی حرکت مرکز جرم آن و دومین جمله انرژی بین مولکولی چرخشی و نوسانی آن در حالت s است. توزیع کانونیک (بندادی) بلافاصله امکان می دهد که رابطه ای برای احتمال $\mathcal{P}_s(r, p) d^3r d^3p$ اینکه مولکول در حالتی باشد که در آن مکان مرکز جرم آن بین r و $r+dr$ و اندازه حرکت مرکز جرم آن بین p و $p+dp$ باشند و حرکت بین مولکولی آن با s مشخص شود. بدین طریق خواهیم داشت

$$\mathcal{P}_s(r, p) d^3r d^3p \propto e^{-\beta \left[\frac{p^2}{2m} + \epsilon_s^{(i)} \right]}$$

$$d^3r d^3p \propto e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3r d^3p e^{-\beta \epsilon_s^{(i)}} \quad (23-6)$$

به منظور یافتن احتمال $\mathcal{P}(r, p) d^3r d^3p$ ، احتمال اینکه مرکز جرم، بدون توجه به حالت مولکول در حرکت بین مولکولی، مکانی بین r و $r+dr$ و اندازه حرکتی بین p و $p+dp$ داشته باشد، کافی است رابطه (۲۳-۶) را برای تمام حالت های ممکن s جمع کنیم. اما

از آنجا که رابطه (۲۳-۶) صرفاً حاصل ضرب دو سازه است، جمع تمام مقادیر ممکن سازه دوم به مقدار ثابتی منجر می شود که باید در سازه اول ضرب شود. بنابراین نتیجه (۲۳-۶) به صورت رابطه ای به شکل رابطه (۱۴-۶) خلاصه می شود که مرکز جرم مولکول را توصیف می کند. در نتیجه رابطه (۱۵-۶) و توزیع ماکسولی سرعتها (۱۷-۶) نتایج بسیار عمومی هستند که برای توصیف حرکت مرکز جرم یک مولکول از گاز چند اتمی نیز معتبر باقی می ماند.

۳-۶ بحث در توزیع ماکسول

توزیع ماکسولی سرعتها (۱۷-۶) امکان می دهد که بلافاصله بعضی توزیعهای سرعت، بویژه توزیع سرعتهای مولکولی را در یک گاز نتیجه بگیریم. همچنان که بعداً خواهیم دید، بعضی از این نتایج را می توان مستقیماً با آزمایش مورد تحقیق قرار داد. اینک تعدادی از نتایج توزیع ماکسول و شرایطی را که تحت آنها انتظار داریم این توزیع معتبر بماند بررسی می کنیم.

توزیع مؤلفه سرعت

فرض می کنیم مؤلفه ای از سرعت یک مولکول در یک راستای خاص مثلاً x مورد توجه باشد. در این صورت باید به کمیت زیر که نوع معینی از مولکولها را توصیف می کند، توجه کنیم

تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم $g(v_x) dv_x \equiv$ که مؤلفه سرعتی در راستای x واقع در گستره بین v_x و $v_x + dv_x$ دارند (بدون توجه به سایر مقادیر مؤلفه ها).

این تعداد را می توان صرفاً با جمع کردن تمام مولکولهای که مؤلفه سرعتی در راستای x و در این گستره دارند به دست آورد. بدین طریق

$$g(v_x) dv_x = \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} f(v) d^3v$$

یعنی شرط

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = C' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m v_x^2} dv_x = n$$

از اینجا نتیجه می شود

$$C' = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{1/2} \quad (۲۵-۶)$$

نتیجه (۲۴-۶) نشان می دهد که مؤلفه سرعت v_x حول مقدار $v_x = 0$ به طور متقارن توزیع شده است. بنابراین مقدار میانگین هر مؤلفه سرعت يك مولکول باید همیشه صفر شود، یعنی

$$\overline{v_x} = 0 \quad (۲۶-۶)$$

از نظر فیزیکی این موضوع به دلیل تقارن روشن است، زیرا مؤلفه سرعت يك مولکول در راستای x شانس مثبت یا منفی بودنش یکسان است. از نظر ریاضی این نتیجه ناشی از تعریف مقدار میانگین است**

$$\overline{v_x} \equiv \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x dv_x$$

در اینجا تابع زیرانتگرال، تابع فردی از v_x است (یعنی، هنگامی که v_x تغییر علامت دهد علامت آن عوض می شود). زیرا $g(v_x)$ تابع زوج از v_x است (یعنی، در جریان این عمل بدون تغییر باقی می ماند زیرا فقط تابع v_x^2 است). بنابراین سهم تابع زیرانتگرال بابت $v_x +$ و $v_x -$ همدیگر را خنثی می کنند.

باید توجه کرد هنگامی که $v_x = 0$ است مقدار $g(v_x)$ بیشینه است وزمانی که $|v_x|$ افزایش یابد بسرعت نزول می کند. هنگامی که $|\beta m v_x^2| \gg 1$ شود مقدار آن قابل اغماض می شود؛ یعنی

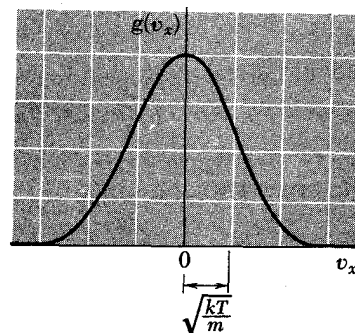
$$g(v_x) \rightarrow 0 \quad \text{اگر } |v_x| \gg (kT/m)^{1/2} \quad (۲۷-۶)$$

که در آن جمعها (یعنی انتگرالها) روی تمام مقادیر ممکن مؤلفه های سرعت در امتداد y و z انجام می شود. بنابراین از رابطه (۱۷-۶) نتیجه می شود

$$\begin{aligned} g(v_x) dv_x &= C \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} e^{-(1/2)\beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \\ &\quad dv_y dv_z \\ &= C e^{-(1/2)\beta m v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \\ &\quad e^{-(1/2)\beta m (v_y^2 + v_z^2)} dv_y dv_z \end{aligned}$$

یا

$$g(v_x) dv_x = C' e^{-(1/2)\beta m v_x^2} dv_x \quad (۲۴-۶)$$

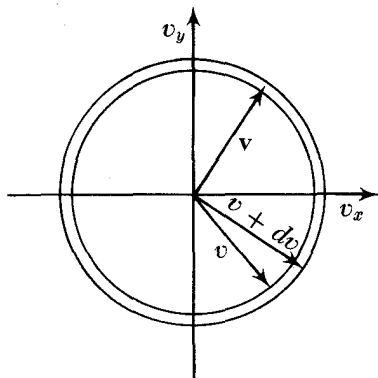


شکل ۵-۶. توزیع ماکسول که $g(v_x) dv_x$ تعداد میانگین مولکولهای واحد حجم را که مؤلفه سرعتی در راستای x واقع بین v_x و $v_x + dv_x$ دارند نشان می دهد.

زیرا عمل انتگرال گیری روی تمام مقادیر v_y و v_z صرفاً ضرب ثابتی به دست می دهد که در ضرب ثابت تناسبی جدید C' نهفته است*. ثابت C' را نیز می توان با این شرط تعیین کرد که تعداد میانگین کل مولکولها در واحد حجم مساوی n است،

* باید توجه کرد که رابطه (۲۴-۶) يك توزیع گاوس ساده از نوعی است که در پیوست (پ-۱) بررسی شده است.

** در اینجا می توان مقدار میانگین را به شیوه معادله (۷۸-۲) به شکل انتگرال نوشت.



شکل ۶-۶. نمایش فضای سرعتها در دو بعد، که در آن محور v_x عمود بر صفحه کاغذ است. پوسته کروی شامل تمام مولکولهایی با سرعت v است به طوری که $v < |v| < v + dv$.

حاصل ضرب $4\pi v^2$ سطح این پوسته در dv ضخامت آن است. بنابراین این رابطه (۶-۲۸) به صورت زیر تبدیل می شود

$$F(v)dv = 4\pi f(v)v^2 dv \quad (۶-۲۹)$$

با استفاده از رابطه (۶-۱۷) شکل روشن زیر به دست می آید

$$F(v)dv = 4\pi C e^{-(1/2)\beta m v^2} v^2 dv \quad (۶-۳۰)$$

که در آن C از رابطه (۶-۲۰) به دست می آید. رابطه (۶-۳۰) توزیع ماکسولی تندیهاست. باید توجه کرد که این رابطه به همان دلیلی که در بحث عمومی خود در مکانیک آماری از آن کمک گرفته ایم، دارای یک بیشینه است. هنگامی که v افزایش یابد سازه نمایی کاهش می یابد، ولی حجم فضای فاز قابل حصول برای مولکول متناسب با v^2 است که افزایش می یابد؛ نتیجه آن یک بیشینه ملایم است.

پدیهی است که اگر $F(v)dv$ روی تمام مقادیر ممکن $v = |v|$ جمع زده شود، باید باز هم n تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم به دست آید، یعنی

بنابراین اگر دمای مطلق T را پایین بیاوریم توزیع $g(v_x)$ در حول $v_x = 0$ بیش از پیش «نوک تیز» می شود. این موضوع مبین این نکته است که وقتی $0 \rightarrow T$ انرژی جنبشی یک مولکول به نحو فزاینده ای کوچک می شود.

لزومی به تصریح نیست، که برای مؤلفه های v_x و v_y نیز نتایجی کاملاً مشابه به دست می آید، زیرا تمام مؤلفه های سرعت، به دلیل تقارن کاملاً هم ارزند.

توزیع تندیهای مولکولی

اینک نوع معینی از مولکول را در نظری می گیریم و کمیت زیر را بررسی می کنیم.

تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم، $F(v)dv \equiv$ که تندی $|v| \equiv v$ در گستره بین v و $v + dv$ دارند.

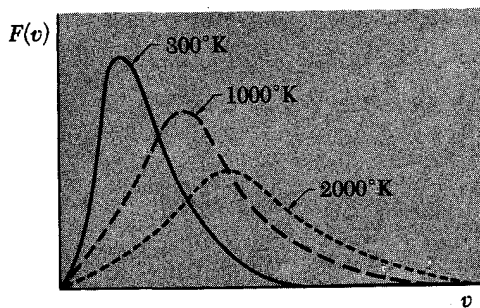
این تعداد را می توانیم با جمع کردن تمام مولکولهایی که، صرف نظر از امتداد سرعتها، تندیهایی در این گستره دارند به دست آوریم. بدین طریق

$$F(v)dv = \int' f(v) d^3v \quad (۶-۲۸)$$

که در آن انتگرال پریم دار «'» نشان می دهد که انتگرال گیری روی تمام سرعتهایی صورت می گیرد که در شرط زیر صدق می کنند

$$v < |v| < v + dv$$

یعنی روی تمام بردارهای سرعتی که انتهای آنها در فضای سرعتها در داخل یک پوسته کروی به شعاع داخلی v و به شعاع خارجی $v + dv$ قرار دارند. چون dv بینهایت کوچک است و $f(v)$ فقط به قدر مطلق v بستگی دارد تابع $f(v)$ در تمام حوزه انتگرال گیری (۶-۲۸) دارای مقدار ثابت $f(v)$ است و در نتیجه می توان آن را از زیر علامت انتگرال خارج کرد. انتگرالی که باقی می ماند فقط معرف حجم یک پوسته کروی به شعاع v و به ضخامت dv در فضای سرعتهاست، حجمی که مساوی



شکل ۶-۸. رفتار توزیع ماکسولی تندیهای مولکولی بر حسب دما.

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2}{\beta m}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (۳۲-۶)$$

مثلاً، ازت (N_2) را به شکل گاز در دمای معمولی یعنی $T \approx 300^\circ\text{K}$ در نظر می گیریم. چون جرم مولکولی N_2 برابر با ۲۸ و عدد ااو گادرو مول / مولکول $10^{23} \times 6$ است، جرم یک مولکول N_2 برابر گرم $10^{-23} \times 46 \approx 4.6 \times 10^{-23}$ است، برای محتملترین تندی مولکول N_2 به دست می آید

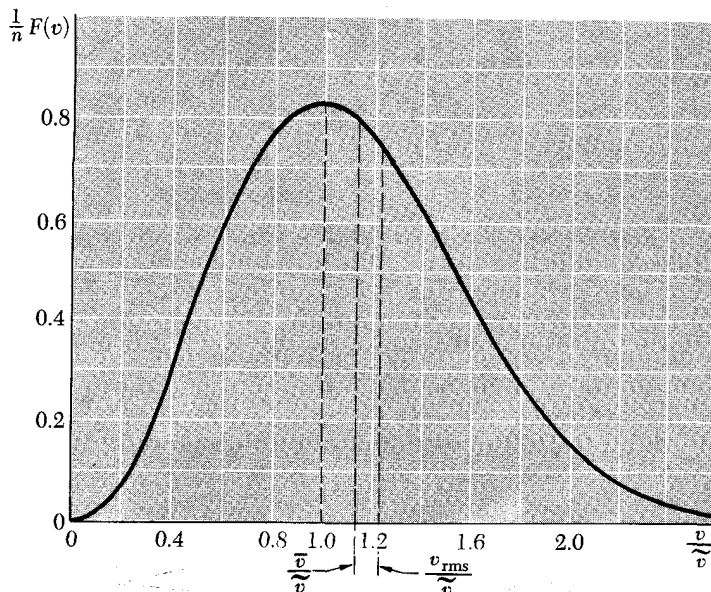
$$\bar{v} \approx 422 \times 10^4 \text{ cm/sec} = 420 \text{ m/sec} \quad (۳۳-۶)$$

که عددی در حدود تندی صوت در گاز است.

اعتبار بحث کلاسیک دربارهٔ یک گاز

اکنون بررسی کنیم تحت چه شرایطی بحث کلاسیک ما در مورد گازهای کامل و در نتیجه توزیع ماکسولی سرعتها می تواند معتبر باشد. ملاک اعتبار، شرط (۳-۶) است که از اصل عدم قطعیت هایزبرگ نتیجه می شود. اگر شرط (۳-۶) صادق باشد، توصیف کلاسیک نیز باید درست باشد زیرا توصیف کلاسیک در این حال احکامی ندارد که محدودیتهای مقرر از طرف اندیشه های کوانتومی را نقض کند.

چون توجه مامعطوف به مرتبه های بزرگی مشخص است،



شکل ۶-۷. توزیع ماکسولی که $F(v)dv$ تعداد میانگین مولکولها را در واحد حجم، که تندی بین v و $v+dv$ دارند نشان می دهد. در اینجا تندی v بر حسب محتملترین تندی $\bar{v} = (2kT/m)^{1/2}$ بیان شده است. در این شکل تندی میانگین \bar{v} و ریشهٔ میانگین مربعی تندی $v_{rms} \equiv (\bar{v^2})^{1/2}$ نشان داده شده اند.

$$\int_0^\infty F(v)dv = n \quad (۳۱-۶)$$

مرز پایین انتگرال این نکته را بیان می کند که تندی مولکول $v \equiv |v|$ ، بنا به تعریف، نمی تواند منفی باشد.

منحنی نمایش $F(v)$ بر حسب تندی v در شکل ۶-۷ نشان داده شده است؛ تندی ویژه $v = \bar{v}$ که به ازای آن $F(v)$ به مقدار ماکزیمم خود می رسد محتملترین تندی نامیده می شود. آن را می توان با قراردادن $dF/dv = 0$ محاسبه کرد. با استفاده از رابطه (۳۰-۶)، این شرط به شکل زیر درمی آید

$$(-\beta m v e^{-(1/2)\beta m v^2})v^2 + e^{-(1/2)\beta m v^2}(2v) = 0$$

از آنجا نتیجه می شود

$$s_0 = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = n^{-1/3} \quad (۳۶-۶)$$

که در آن $n \equiv N/V$ تعداد مولکولها در واحد حجم است. بنا بر این شرط (۳۵-۶) برای اعتبار تقریب کلاسیک به شکل زیر درمی آید

$$\frac{\lambda_0}{s_0} \approx \frac{\hbar n^{1/3}}{\sqrt{2mkT}} \ll 1 \quad (۳۷-۶)$$



شکل ۶-۹. جیمز کلارک ماکسول (۱۸۳۱-۱۸۷۹). اگر چه ماکسول با کارهای بنیادیش روی نظریه الکترومغناطیس شهرت بیشتری دارد، مع ذلک در آنسجام ترمودینامیک میکروسکوپی و نظریه جنبشی گازها نیز سهم بسزایی دارد. او در سال ۱۸۵۹/۱۲۳۸ توزیع سرعتهای مولکولی را به دست آورد. ماکسول بعد از اینکه اولین قسمت از خدمتش را در دانشکده ابردین در ایرلند گذراند، در سال ۱۸۷۱/۱۲۵۰ استاد دانشکده کامبریج شد.*

می توانیم به برآوردهای تقریبی کمیتهایی که در رابطه (۳-۶) منعکس اند اکتفا کنیم. p_0 مقدار مشخص اندازه حرکت یک مولکول به جرم m از گازی در دمای T را می توان به کمک \bar{v} محتملترین تندی چنین مولکولی محاسبه کرد. بدین طریق، طبق رابطه (۳۲-۶) داریم

$$p_0 \approx m\bar{v} \approx \sqrt{2mkT}$$

در این صورت λ_0 طول موج مشخص دوبروی مولکول برابر است با

$$\lambda_0 \equiv \frac{\hbar}{p_0} \approx \frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}} \quad (۳۴-۶)$$

در توصیف کلاسیک، مولکول به عنوان ذره قابل تمیزی تلقی می شود که در مسیر کاملاً مشخصی حرکت می کند. این نقطه نظر مسلماً به شرطی معتبر است که هیچگونه محدودیت کوانتومی وجود نداشته باشد که از تعیین موضع یک مولکول در فاصله ای کوچکتر از s_0 فاصله میانگین جدایی بین مولکولها ممانعت کند. این موضوع طبق رابطه (۳-۶)، ایجاب می کند که

$$s_0 \gg \lambda_0 \quad (۳۵-۶)$$

(بحث کوانتومی نشان می دهد که وقتی که دقیقاً به علت غیر قابل تمیز بودن مولکولها که اهمیت بنیادی دارد شرط (۳۵-۶) صادق نیست، آثار کوانتومی حقیقتاً اهمیت پیدا می کند). برای برآورد s_0 فاصله میانگین بین مولکولهای مجاور، هر مولکول را در مرکز مکعب کوچکی به ضلع s_0 تصور می کنیم، این مکعبها حجم V را که گاز متشکل از N مولکول می تواند اشغال کند پرمی کنند. در این صورت

$$s_0^3 N = V$$

یا

خیلی متفاوتند. جرم يك الكترون خیلی كوچك و تقریباً 10^{-27} گرم یا 7300 دفعه كوچكتر از جرم اتم He است. این امر طول موج دو بروی خیلی طولیل تری را برای الكترون به دست می دهد،

$$\lambda_0 \approx (0.14) \sqrt{7300} \approx 1.2 \text{ \AA}$$

بعلاوه، چون به ازای هراتم این فلز تقریباً يك الكترون هدایت وجود دارد و چون فاصله بین اتمی نوعاً در حدود 2 \AA است،

$$s_0 \approx 2 \text{ \AA}$$

بنابر این فاصله بین ذرات خیلی كوچكتر از حالت هلیوم گازی است، یعنی الكترونهاى داخل يك فلز، گازی بسیار چگال را تشکیل می دهند. این برآوردها نشان می دهد كه شرط $(\epsilon - 35)$ درباره الكترونهاى داخل يك فلز صادق نیست. بنابراین هیچ توجیهی برای مورد بحث قرارداد این الكترونها در مكانيك آماری کلاسیك وجود ندارد. درواقع، ضرورت دارد كه توصیف كامل كوانتومی انجام داد كه اصل طرد پائولی را كه الكترونها از آن پیروی می كنند دربردارد.

۴-۶ نشت و باریكه های مولكولی

گازی را در حالت تعادل در داخل يك ظرف در نظر می گیریم. فرض می كنیم سوراخ كوچكى به قطر D (یا يك شكاف باریكى به پهنای D) در یكى از دیواره های این ظرف وجود دارد. هنگامی كه سوراخ به قدر كفایت كوچك باشد، تعادل گاز در داخل ظرف فقط به نحو قابل اغماض مختل می شود. در این صورت اندك مولكولهایی كه از طریق سوراخ به خلا حاكم بر اطراف ظرف فرار می كنند، نمونه ای را تشكيل می دهند كه معرف مولكولهای گاز در حالت تعادلشان است. در واقع، مولكولهایی را كه بدین طریق خارج شده اند می توان به كمك شكافهایی همخط كرد و باریكه ای كاملاً معین به وجود آورد و چون تعداد آنها كم است برهم كنش آنها در این باریكه قابل چشم پوشی

این رابطه نشان می دهد كه اگر گاز آن قدر رقیق باشد كه n كوچك شود، اگر دمای T به اندازه کافی بالا باشد و m جرم مولكول خیلی كوچك نباشد، تقریب کلاسیك باید معتبر بماند.

برآوردهای عددی

برای اینکه مرتبه بزرگی مشخصه ها را برآورد كنیم، هلیوم (He) گازی را در دمای معمولی و در فشار جوی (760 میلیمتر جیوه) در نظر می گیریم. در این صورت پارامترهای مهم عبارتند از:

سانتیمتر مربع/دین $\approx 10^6$ = فشار میانگین \bar{p}

300°K دمای T ، بنا بر این 10^{-14} ارگ $\approx 41 \times 10^{-14}$ kT

گرم $10^{-24} \times 66 \approx \frac{4}{6 \times 10^{23}} =$ جرم يك مولكول m

از معادله حالت گاز كامل به دست می آید

$$n = \frac{\bar{p}}{kT} = 2.85 \times 10^{19} \text{ مولكول / سانتی متر مكعب}$$

در نتیجه از رابطه های $(6-34)$ و $(6-36)$ مقادیر زیر برآورد می شوند

$$\lambda_0 \approx 0.14 \text{ \AA}$$

$$s_0 \approx 3.3 \text{ \AA}$$

كه در آن $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ است. بنا بر این شرط $(\epsilon - 35)$ كاملاً صادق است و تقریب کلاسیك باید خیلی خوب باشد. بیشتر گازها جرمهای مولكولی بیشتر و در نتیجه طول موجهای دو بروی كوچكتری دارند؛ در این صورت شرط $(\epsilon - 35)$ باز هم بهتر صدق می كند.

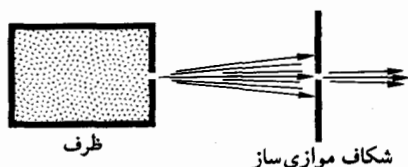
از طرف دیگر، الكترونهاى هدایت را در يك فلز نمونه مانند مس در نظر می گیریم. در تقریب اول، از برهم كنشهای بین الكترونهاى آن می توان صرف نظر كرد، یعنی الكترونها را می توان مانند گاز كامل در نظر گرفت. اما در این حالت مقادیر عددی پارامترهای مهم

$$\frac{D}{v} \ll \frac{l}{v}$$

یا

$$D \ll l \quad (۳۸-۶)$$

اگر این شرط صادق باشد، مولکولها در داخل ظرف به طور محسوس در حال تعادل باقی خواهند ماند (هرچند که تعداد کل آنها به کندی کاهش می یابد) و فرار مولکولها از سوراخ نشت نامیده می شود.



شکل ۶-۱۰. تشکیل باریکه مولکولی به وسیله مولکولهایی که از سوراخ کوچک ظرف خارج می شوند.

تذکر

اگر $D \gg l$ باشد، یعنی مولکول در نزدیکی سوراخ برخورد های زیادی با دیگر مولکولها داشته باشد، وضع به طور محسوس متفاوت خواهد بود. هنگامی که چند مولکول از سوراخ بیرون می آیند (شکل ۶-۱۰) در این صورت مولکولهای عقبی به طور محسوس مختل می شوند. زیرا این مولکولها با مولکولهای طرف راست که تازه از سوراخ فرار کرده اند دیگر برخورد ندارند، ولی برخورد های زیادی را که با مولکولهای واقع در طرف چپ داشتند باز هم تحمل می کنند. نتیجه این برخوردهای نیرویی

است. در چنین باریکه ای مولکولها را می توان به نحو بسیار مؤثری با دو هدف ممکن زیرمورد بررسی قرار داد: (۱) این نکته جالب است که خواص مولکولهای گاز را در حالت تعادل در داخل ظرف بررسی کنیم. مثلاً، می توان واریسی کرد که آیا مولکولهای داخل ظرف توزیع سرعت های شان با توزیع ماکسولی سازگار است یا خیر. (۲) ممکن است این نکته جالب باشد که خواص مولکولها یا اتمهایی را که منزوی هستند مطالعه کنیم برای اینکه خواص بنیادی اتمی یا هسته ای آنها را بشناسیم. چندین جایزه نوبل دلیل غنای این روش است. در اینجا کافی است آزمایشهای بنیادی اشتراک و گزلاخ را که به کشف اسپین و گشتاور مغناطیسی وابسته به الکترون و آزمایشهای رابی و همکارانش را که به اندازه گیریهای دقیق گشتاور مغناطیسی هسته ای منجر شدند، و آزمایشهای کوش و لامب را که به برداشتهای جدید از نظریه کوانتومی برهم کنشهای الکترومغناطیسی کمک کردند ذکر کنیم*.

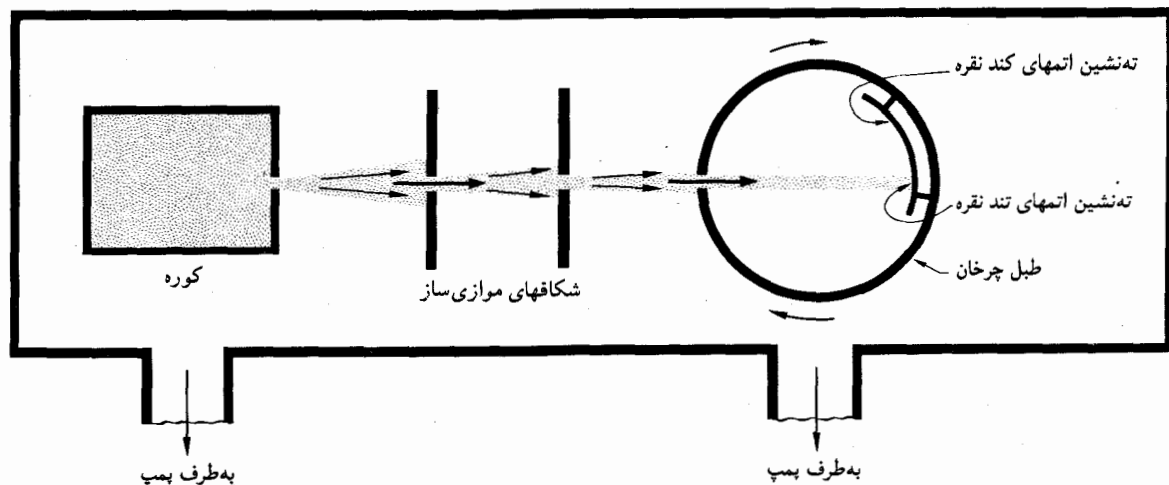
D بزرگی سوراخ چقدر باید باشد تا تعادل گاز در داخل ظرف عملاً بهم نخورد؟ سوراخ باید آن قدر ریز باشد که عده کمی از مولکولها که در نزدیکی آن (آماده فرار) هستند در کثرت تعداد مولکولهای باقیمانده گاز تغییر قابل توجهی ایجاد نکنند. این شرط هنگامی صادق است که در مدت زمانی که مولکول در نزدیکی سوراخ می گذراند عملاً هیچ برخوردی با مولکولهای دیگر نداشته باشد. اما اگر تندی میانگین مولکول \bar{v} باشد، زمانی که مولکول در نزدیکی سوراخ می گذراند در حدود D/\bar{v} است. وانگهی، زمان بین دو برخورد متوالی مولکول با سایر مولکولها در حدود l/\bar{v} است که در آن l مسافت آزاد میانگین مولکول در داخل گاز است**. بنا بر این شرط قبلی معادل است با این بیان که

* مرور جالب و خواندنی از آزمایشهای باریکه مولکولی را می توانید در مقاله ای از O. R. Frisch در Sci. American, vol. 212, p.58 (May 1965) پیدا کنید.

** همچنانکه در بخش ۱-۶ تعریف کردیم، مسافت آزاد میانگین فاصله میانگینی است که مولکولی از گاز بین دو برخورد طی می کند.

مولکولها که با هم حرکت می کنند شبیه جریان آب از سوراخ يك مخزن است. در این مورد نشت وجود ندارد بلکه يك جریان هیدرودینامیکی برقرار است.

به سمت راست است که بر مولکولهای نزدیک سوراخ وارد می شود و بنا بر این مولکولها به سمت سوراخ سرعت می گیرند. در این صورت برآیند حرکت تمام این



شکل ۶-۱۱. دستگاه باریکه مولکولی برای بررسی توزیع سرعت اتمهای نقره (Ag). اتمهای نقره بعد از برخورد به سطح طبل استوانه می چسبند.

معطوف کنیم که تندی آنها بین v و $v+dv$ واقعند، $\mathcal{F}(v)dv$ تعداد میانگین مولکولهایی که در واحد زمان از سوراخ عبور می کنند، مثل رابطه (۶-۳۹) به تقریب از رابطه زیر به دست می آید

$$\mathcal{F}(v)dv \approx \frac{1}{6} [F(v)dv]v \quad (۶-۴۰)$$

که در آن $F(v)dv$ تعداد میانگین مولکولهایی است که تندی آنها بین v و $v+dv$ واقع است. در این صورت با توزیع ماکسولی تندیهای رابطه (۶-۳۰)، تناسب زیر به دست می آید

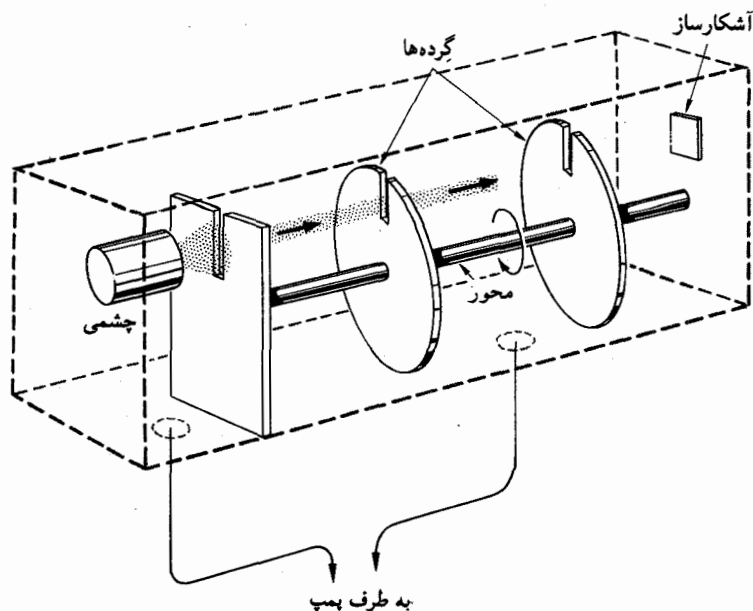
$$\mathcal{F}(v)dv \propto v^3 e^{-(1/2)\beta m v^2} \quad (۶-۴۱)$$

اگر سوراخ آن قدر کوچک باشد که شرط (۶-۳۸) صدق کند، وجود سوراخ روی تعادل گاز اثر محسوس نمی گذارد. بدین ترتیب \mathcal{F} تعداد میانگین مولکولهایی که در واحد زمان از توی سوراخ در می روند همان تعداد میانگین کل مولکولهایی هستند که در واحد زمان در صورت نبودن سوراخ به سطح محل آن ضربه می زنند. در نتیجه \mathcal{F} صرفاً از رابطه تقریبی (۱-۱۸) که در بخش ۱-۶ به دست آمده است معلوم می شود، یعنی،

$$\mathcal{F}_0 \approx \frac{1}{6} n \bar{v} \quad (۶-۳۹)$$

که در آن n تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم و \bar{v} تندی میانگین آنها است*. اگر توجه خود را فقط به مولکولهایی

* در محاسبه دقیق به جای (۶-۳۹)، نتیجه $\mathcal{F}_0 = \frac{1}{4} n \bar{v}$ به دست می آید. برای بحث در این محاسبه دقیق به پیوست (ب-۴) رجوع کنید.



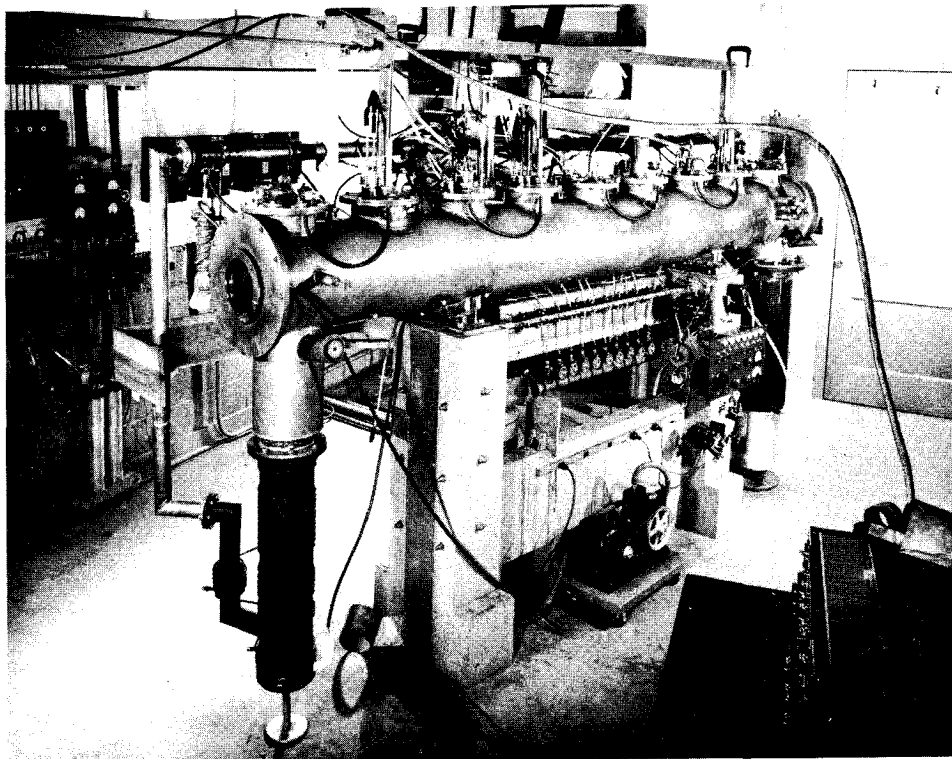
شکل ۶-۱۲. دستگاه باریکه مولکولی برای بررسی توزیع سرعت‌های مولکولی به کمک گزینشگر سرعت. در مدتی که طول می‌کشد تا مولکولها به قرص دوم برسند، معمولاً شکاف این قرص آن قدر جا به جا می‌شود که باریکه نمی‌تواند از آن بگذرد. معذالک هنگامی که در مدت لازم برای اینکه مولکولها فاصله بین دو قرص را طی کنند، این قرص یک دور کامل (یا تعداد صحیحی از دورها) بچرخد، استثناء وجود دارد. (با سوار کردن بیش از دو قرص روی یک محور می‌توان گزینشگر سرعت کاراتری ساخت.)

ضخامت در سوب نقره بر حسب فاصله، اندازه گیری توزیع سرعت-های اتمی را فراهم می‌سازد.

در روش خیلی دقیقتر برای تعیین توزیع سرعت‌ها، از اسبابی استفاده می‌شود که مولکولهای با سرعت ویژه را برمی‌گزیند. (به شکل ۶-۱۲ رجوع کنید. این روش مانند روش چرخهای دنداندار فیزو برای اندازه گیری سرعت نور است.) در این روش باریکه اتمی از سوراخ وارد و در انتهای دیگر دستگاه آشکارسازی می‌شود. گزینشگر سرعت که بین چشمه و آشکارساز قرار دارد، در ساده ترین حالت از یک جفت قرص که روی محور مشترکی سوارند تشکیل شده است که می‌تواند با سرعت زاویه‌ای معینی بچرخد. هر دو قرص همسانند و روی پیرامون هر کدام از آنها شکافی قرار دارد. این قرصهای گردان به عنوان دو دریچه عمل می‌کنند که متناوباً باز یا بسته می‌شوند. هنگامی که قرصها کاملاً در یک خط قرار دارند و نمی‌چرخند، تمام مولکولها می‌توانند با عبور از شکافهای دو قرص به آشکارساز برسند. اما زمانی که قرصها می‌چرخند، مولکولهایی که از اولین قرص عبور می‌کنند، نمی‌توانند به آشکارساز برسند مگر اینکه سرعت آنها طوری باشد که زمان لازم برای رسیدن آنها

آخرین سازه v در رابطه (۶-۴۰) صرفاً این نکته را بیان می‌کند که یک مولکول سریع بیشتر از مولکول کند شانس دارد که از سوراخ فرار کند.

با اندازه گیری تعداد نسبی مولکولهایی که در باریکه مولکولی خروجی از سوراخ ظرف سرعت‌های متفاوتی دارند، می‌توان نتیجه (۶-۴۱) و در نتیجه توزیع ماکسولی را که این رابطه بر روی آن استوار است به کمک آزمایش زد. یک وسیله تجربی که این بررسی را امکانپذیر می‌سازد در شکل ۶-۱۱ نشان داده شده است. در این دستگاه نقره را در کوره‌ای گرم می‌کنند؛ در نتیجه گازی از اتمهای نقره (Ag) ایجاد می‌شود که بعضی از آنها از شکاف باریکی می‌گذرند و باریکه اتمی را تشکیل می‌دهند. یک تپل استوانه‌ای توخالی، که شکافی دارد و با سرعت حول محور خود می‌چرخد، در مقابل باریکه قرار دارد. هنگامی که اتمهای نقره از شکاف تپل عبور می‌کنند، برای رسیدن به سطح مقابل تپل زمانهای متفاوتی صرف می‌کنند. زیرا اتم سریع کمتر از اتم کند زمان صرف می‌کند. بدین طریق چون تپل می‌چرخد اتمهای نقره با سرعت‌های مختلف در نقاط متفاوت به سطح داخلی تپل برخورد می‌کنند و به آنجا می‌چسبند. بنابراین اندازه گیری

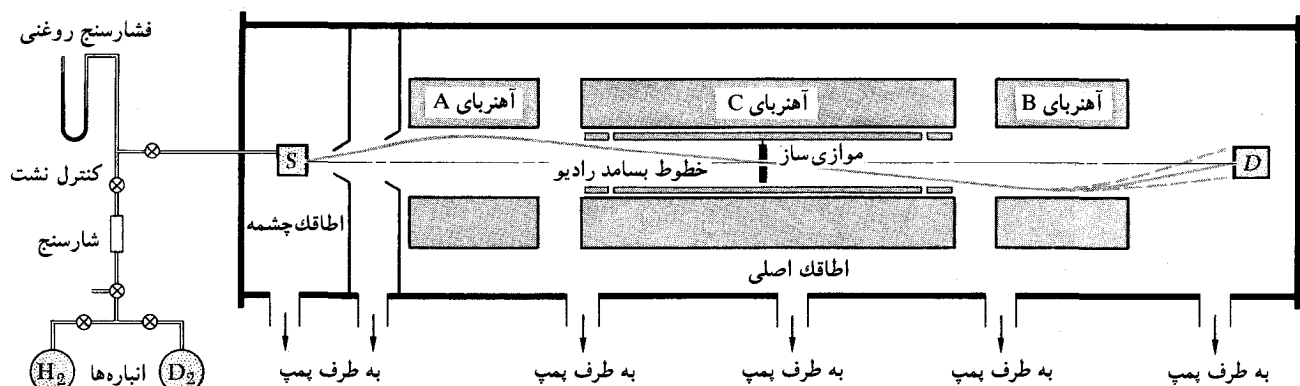


شکل ۶-۱۳. عکس يك دستگاه جدید باریکه مولکولی که برای بررسی خواص مولکولها و اتمهای ییدروژن استفاده می شود. (عکس با اجازه پروفسور نرمان اف رامسی استاد دانشگاه هاروارد چاپ شده است.)

پدیده نشت کاربردهای عملی دیگری نیز در خارج از حوزه باریکه‌های مولکولی دارد. به رابطه (۶-۳۹) برگردیم و توجه کنیم که با شناخت دمای مطلق T و \bar{p} فشار گاز، می توان n و \bar{v} را محاسبه کرد. از معادله حالت گاز کامل نتیجه می شود $n = \bar{p}/kT$. علاوه بر \bar{v} تندی میانگین يك مولکول تقریباً برابر با محتملترین تندی آن، رابطه (۶-۳۲) است؛ بدین طریق داریم $\bar{v} \propto (kT/m)^{1/2}$ و از رابطه (۶-۳۹) به دست می آید

به قرص دوم برابر با زمان يك دور این قرصها (یا تعداد صحیحی از دورها) باشد*. در سایر حالتها مولکولها به قسمت پرقص دوم برخورد می کنند و متوقف می شوند. بنابراین سرعتهای زاویه ای متفاوت چرخش قرصها امکان می دهد مولکولها با تندیهای متفاوت به آشکارساز برسند. بدین ترتیب اندازه گیری تعداد نسبی مولکولهایی که در واحد زمان به آشکارساز می رسند و ارسی مستقیم توزیع سرعتهای مولکولی را امکانپذیر می سازد. اعتبار توزیع ما کسول با چنین آزمایشهایی بخوبی تأیید شده است.

* به طور تجربی باسانی می توان تفاوت بین دو عدد صحیح مختلف را تشخیص داد.



روی گشتاورهای مغناطیسی خیلی کوچک مولکولها اعمال می کنند و آنها را در امتداد مسیرهای نشان داده شده منحرف می کنند. در این آزمایشها اثر تابش رادیویی اعمال شده روی مولکولها در ناحیه آزمایش آهنربای C آشکار سازی می شود.

شکل ۶-۱۴. نمودار طرحواره ای که اجزای اصلی دستگاه باریکه مولکولی عکس بالا را نشان می دهد. چشمه مولکولها ظرف S است و D نوعی اسباب را نشان می دهد که آشکار سازی مولکولهای را که به انتهای دیگر دستگاه می رسند امکانپذیر می سازد. میدانهای مغناطیسی غیر همگن حاصل از آهنرباهای A و B نیروهای

عملی بوده است. بنابراین، در کار راکتورهای هسته ای قدرت (یا ساخت سلاحهای هسته ای) اهمیت عظیمی دارد. اورانیوم معمولی اساساً از ایزوتوپ ^{238}U تشکیل شده است، ولی با استفاده از ترکیب شیمیایی هگزا فلورید اورانیوم (UF_6)، که در دمای معمولی به صورت گاز است، می توان از طریق نشت، مولکولهای به جرمهای اندک سبکتر UF_6^{235} را از مولکولهای UF_6^{238} که خیلی فراوانتر و اندکی سنگینترند جدا کرد. اختلاف جرم بین این مولکولها آن قدر کوچک است که فرایند نشت باید به دفعات زیاد تکرار شود، تا به غلظت محسوساً خوبی از ایزوتوپ ^{235}U برسیم.

۵-۶ قضیه همپاری

توزیع کانونیک (بندادی) در شکل کلاسیک خود (۶-۱۰) تابعی از مختصات و اندازه حرکتهاست که متغیرهای پیوسته هستند. بنابراین هر گونه محاسبه مقدار میانگین را می توان به جای جمعهای گسسته به محاسبه انتگرالها تبدیل کرد. در این صورت،

$$\mathcal{F}_0 \propto \frac{\bar{p}}{\sqrt{mT}} \quad (۶-۴۲)$$

\mathcal{F}_0 بده نشت تابع جرم مولکول است، زیرا تندی میانگین مولکول سبک بزرگتر از مولکول سنگین است و در نتیجه سریعتر نشت می کند. از این خاصیت می توان برای ایجاد یک روش عملی جهت جداسازی ایزوتوپها استفاده کرد. فرض کنیم ظرفی را با غشایی که در آن تعداد بسیار زیادی سوراخ وجود دارد ببندند که از خلال آنها مولکولها بتوانند نشت کنند. اگر اطراف این ظرف خلا باشد و در آغاز با مخلوط گازی متشکل از دو ایزوتوپ پر شود، در این صورت با گذشت زمان تراکم نسبی ایزوتوپ سنگینتر در ظرف D بتدریج افزایش خواهد یافت. همچنین گازی که در خارج جمع می شود، از لحاظ ایزوتوپهای سبکتر غنی تر خواهد شد. این روش تفکیک ایزوتوپی عملاً در به دست آوردن اورانیوم غنی شده از ^{235}U ، ایزوتوپی که در حال حاضر در معرض شکاف هسته ای قرار می گیرد، حایز اهمیت

که در آن از خاصیت ضرب در تابع نمایی استفاده کرده‌ایم. انتگرالهای «پریم دار» انتگرال گیری روی تمام مختصات q و اندازه حرکت‌های p به استثنای p_i را نشان می‌دهد. اما نظریه اینکه انتگرال «پریم دار» صورت همان انتگرال «پریم دار» مخرج است، پس از ساده کردن بلافاصله نتیجه زیر به دست می‌آید

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i dp_i}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} \quad (۴۵-۶)$$

خلاصه، چون فقط متغیر p_i در ϵ_i دخالت دارد، سایر متغیرها در محاسبه مقدار میانگین ϵ_i وارد نمی‌شوند.

رابطه (۴۵-۶) را نیز می‌توان با نوشتن انتگرال صورت بر حسب انتگرال مخرج ساده‌تر کرد. بدین طریق

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right)}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i}$$

یا

$$\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right) \quad (۴۶-۶)$$

که در آن حدود صریح انتگرال مبین این نکته است که اندازه حرکت p_i می‌تواند تمام مقادیر ممکن بین $-\infty$ تا $+\infty$ را به خود بگیرد.

اینک حالت خاصی را در نظر می‌گیریم که در آن ϵ_i ، مثل موقعی که ϵ_i نمایشگر انرژی جنبشی است، تابعی از مجذور p_i باشد. خلاصه، فرض کنید که ϵ_i به شکل زیر باشد

$$\epsilon_i = b p_i^2 \quad (۴۷-۶)$$

که در آن b مقدار ثابتی است. در این صورت انتگرال (۴۶-۶) به شکل زیر درمی‌آید

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{-(1/2)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy$$

انرژی میانگین دستگاه را می‌توان در بعضی شرایط به نحوی فوق‌العاده ساده محاسبه کرد.

برای اینکه دقیقتر سخن بگوییم، دستگاهی را در نظر می‌گیریم که در بیان کلاسیک با f مختصه q_1, q_2, \dots, q_f و f اندازه حرکت متناظر p_1, p_2, \dots, p_f توصیف می‌شود. در این صورت انرژی آن، E تابعی از این متغیرهاست، یعنی $E = E(q_1, \dots, p_f)$. غالباً این انرژی به شکل زیر است

$$E = \epsilon_i(p_i) + E'(q_1, \dots, p_f) \quad (۴۳-۶)$$

که در آن ϵ_i فقط تابعی از اندازه حرکت خاص p_i است و E' می‌تواند تابع تمام مختصات و اندازه حرکتها به غیر از p_i باشد. (مثلاً، شکل تابعی (۴۳-۶) در این حال می‌تواند به انرژی جنبشی یک ذره مربوط شود که فقط تابع مؤلفه‌های اندازه حرکت آن است در حالی که انرژی پتانسیل آن فقط به مکان آن بستگی دارد.) فرض کنید که دستگاه مورد نظر با چشمه گرمایی به دمای مطلق T در حال تعادل حرارتی باشد. در این صورت سهم ϵ_i مقدار میانگین انرژی در رابطه (۴۳-۶) چقدر است؟

احتمال یافتن این دستگاه با مختصات و اندازه حرکت‌های آن در گستره‌ای حول $\{q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f\}$ از توزیع کانونیک (بنیادی) رابطه (۱۰-۶) به دست می‌آید که در آن ثابت C از رابطه (۱۱-۶) تعیین می‌شود. طبق این تعریف، مقدار میانگین ϵ_i ، با انجام جمع (یا انتگرال گیری) روی تمام حالت‌های ممکن دستگاه به دست می‌آید، یعنی

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \epsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f} \quad (۴۴-۶)$$

که در آن انتگرال‌ها روی تمام مقادیر ممکن همه مختصات q_1, \dots, q_f و همه اندازه حرکت‌های p_1, p_2, \dots, p_f انجام می‌شود. طبق رابطه (۴۳-۶) رابطه (۴۴-۶) به شکل زیر درمی‌آید

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_i &= \frac{\int e^{-\beta(\epsilon_i + E')} \epsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta(\epsilon_i + E')} dq_1 \dots dp_f} \\ &= \frac{\int e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i dp_i \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f} \end{aligned}$$

۶-۶ کاربردهای قضیه همپاری

گرمای ویژه يك گاز کامل تك اتمی

انرژی يك مولكول درچنین گازی فقط انرژی جنبشی آن، رابطه (۱۲-۶) است، یعنی

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (۴۹-۶)$$

طبق قضیه همپاری، مقدار میانگین هریک از سه جمله آن برابر با $1/2 kT$ است. از آن بلافاصله نتیجه می شود که

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (۵۰-۶)$$

چون يك مول از گاز عبارت از N_a (عدد اووگادرو) مولكول است، بنابراین انرژی میانگین گاز برای هر مول عبارت است از

$$\bar{E} = N_a \left(\frac{3}{2} kT \right) = \frac{3}{2} RT \quad (۵۱-۶)$$

که در آن $R \equiv N_a k$ ثابت گازهاست. در این صورت طبق رابطه (۲۳-۵)، c_v گرمای ویژه مولی درحجم ثابت برابر است با

$$c_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R \quad (۵۲-۶)$$

این نتیجه مطابق است با نتیجه (۲۶-۵) که قبلاً بر مبنای استدلال مکانیک کوانتومی دوی گازی آن قدر رقیق که بتوان آن را کامل و ناواگن در نظر گرفت به دست آمده است.*

انرژی جنبشی يك مولكول دريك گاز

گازی را که در نظر می گیریم، لازم نیست کامل باشد. در این صورت انرژی يك مولكول به جرم m را می توان به شکل زیر نوشتکه در آن متغیر $p_i \equiv \beta^{1/2} y$ را به کار برده ایم. بنا بر این

$$\ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right) = -\frac{1}{2} \ln \beta +$$

$$\ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta y^2} dy \right)$$

ولی انتگرال طرف راست به هیچ وجه تابع β نیست. بنا بر این از مشتق رابطه (۴۶-۶) بسادگی به دست می دهد

$$\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta}$$

یا

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{2} kT \quad (۴۸-۶)$$

توجه کنید با اینکه در نقطه شروع محاسبات (۴۴-۶) تعداد فوق العاده زیادی انتگرال دخالت داشتند، با وجود این توانستیم بدون محاسبه یکی از آنها نتیجه نهایی (۴۸-۶) را به دست آوریم.

اگر شکلهای تابعی (۴۳-۶) و (۴۷-۶) یکسان می بودند جز اینکه به جای اندازه حرکت p_i مختصه مکان q_i قرار می گرفت، تمام استدلالهای پیش معتبر باقی می ماندند و باز هم به نتیجه (۴۸-۶) منجر می شدند. بنا بر این نتیجه کلی زیر را که به نام قضیه همپاری مشهور است به دست می آوریم:

اگر يك دستگاه که در مکانیک آماری

کلاسیک توصیف می شود در دمای مطلق

(۴۸-۶ الف) T به حال تعادل باشد، مقدار میانگین

هر جمله مربعی مستقل انرژی آن برابر

با $1/2 kT$ است.

* طبق رابطه (۳۷-۶)، اثرهای کوانتومی باید در مورد يك گاز به قدر کافی رقیق قابل چشم پوشی باشند. بنا بر این می توان سازگاری بین نتایج کلاسیک و کوانتومی را پیش بینی کرد.

ذره را می توان مجدداً به شکل زیر نوشت

$$\epsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \epsilon'$$

در اینجا اولین جمله انرژی جنبشی است که v سرعت یا $p = mv$ اندازه حرکت مرکز جرم ذره را دربر می گیرد. در حالی که ϵ' انرژی وابسته به حرکت تمام اتمهای ذره نسبت به مرکز جرم آن است، در این صورت قضیه همپاری باز هم به نتایج (۵۳-۶) و (۵۴-۶) منجر می شود، یعنی

$$\bar{v}_x^2 = \frac{kT}{m} \quad (۵۶-۶)$$

نظر به اینکه به دلیل تقارن، مقدار میانگین $\bar{v}_x = 0$ است، رابطه (۵۶-۶) مستقیماً پراکندگی مولفه سرعت v_x را به دست می دهد. بنا بر این نتیجه (۵۶-۶) بلافاصله نشان می دهد که ذره بی حرکت نمی ماند، بلکه همیشه سرعتی دارد که درافت و خیز است. بنا بر این وجود حرکت براونی که در بخش ۱-۴ از آن بحث شد، نتیجه فوری این نظریه است. همچنین نتیجه کمی (۵۶-۶) بروشنی نشان می دهد که اگر m جرم ذره به قدر کافی بزرگ باشد، افت و خیزها آن قدر کوچک می شوند که قابل مشاهده نیستند.

نوسانگر هماهنگ

ذره ای به جرم m را که نوسانهای هماهنگ ساده در یک بعد انجام می دهد در نظر می گیریم. در این صورت انرژی آن از رابطه زیر به دست می آید

$$\epsilon = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} \alpha x^2 \quad (۵۷-۶)$$

در اینجا اولین جمله، انرژی جنبشی ذره است که اندازه حرکت آن با p_x نشان داده شده است. دومین جمله انرژی پتانسیل است که در آن x جابجایی ذره موجود نیروی بازگرداننده $-\alpha x$ و α یک ضریب ثابت (موسوم به ثابت فنر) است. فرض کنید که نوسانگر با چشمة گرمایی به دمای T ، که به قدر

$$\epsilon = \epsilon^{(k)} + \epsilon'$$

که در آن

$$\epsilon^{(k)} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

اولین جمله، $\epsilon^{(k)}$ انرژی جنبشی مولکول و فقط تابع مولفه های اندازه حرکت مرکز جرم آن p_x ، p_y و p_z است. در جمله ϵ' ممکن است مکان مرکز جرم مولکول (چنانچه مولکول در میدان نیروهای خارجی واقع شود، یا چنانچه با سایر مولکولها برهم کنش قابل توجهی داشته باشد) دخیل باشد؛ همچنین ممکن است مختصات و اندازه حرکتی که چرخش یا نوسان اتمهای مولکول را نسبت به مرکز جرم آن توصیف می کنند (اگر مولکول تک اتمی نباشد) دخالت داشته باشند. ولی p اندازه حرکت مرکز جرم دخالت ندارد. بنا بر این باز هم از قضیه همپاری می توان بلافاصله نتیجه گرفت که

$$\frac{1}{2m} \bar{p}_x^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} kT \quad (۵۳-۶)$$

یا

$$\bar{v}_x^2 = \frac{kT}{m} \quad (۵۴-۶)$$

زیرا همچنانکه قبلاً در رابطه (۵۶-۶) متذکر شدیم، به علت تقارن، $\bar{v}_x = 0$ است، نتیجه (۵۴-۶)، $(\Delta v_x)^2$ ، پراکندگی مولفه سرعت v_x را نیز بیان می کند. در این صورت برای مقدار میانگین سه جمله مربعی انرژی جنبشی $\epsilon^{(k)}$ ، مثل رابطه (۵۰-۶)، نتیجه زیر به دست می آید

$$\bar{\epsilon^{(k)}} = \frac{3}{2} kT \quad (۵۵-۶)$$

حرکت براونی

یک ذره ماکروسکوپی که به جرم m را (به اندازه حدود میکرون) معلق در شاره ای به دمای مطلق T در نظر می گیریم. انرژی این

جابجایی اتم در امتداد x نسبت به وضع تعادل آن است. با نوشتن رابطه (۶-۵۹)، فرض کرده ایم که اتم دارای جرم m است و در معرض نیروی بازگرداننده ای به ضریب ثابت α قرار دارد. همچنین بسامد زاویه ای نوسان اتم در راستای x از رابطه زیر به دست می آید

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (6-60)$$

رابطه هایی مشابه برای انرژی های ϵ_y و ϵ_z وابسته به حرکت اتم در راستاهای y و z به دست می آیند. بنابراین انرژی کل اتم به شکل زیر است

$$\epsilon = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z \quad (6-61)$$

اگر جسم جامد در دمای مطلق T به حال تعادل باشد و دمای T آن قدر بالا باشد که تقریب مکانیک آماری کلاسیک معتبر بماند، قضیه همپاری را می توان فوراً برای هر یک از جمله های درجه دوم (۶-۵۹) به کار برد. بنابراین مقدار میانگین ϵ_x فقط عبارت است از

$$\bar{\epsilon}_x = \frac{1}{\gamma} kT + \frac{1}{\gamma} kT = kT \quad (6-62)$$

همچنین $\bar{\epsilon}_y = \bar{\epsilon}_z = kT$. در این صورت طبق رابطه (۶-۶۱)، انرژی میانگین یک اتم عبارت است از

$$\bar{\epsilon} = 3kT$$

در نتیجه انرژی میانگین یک مول از جسم جامد که محتوی N_a (عدد آووگادرو) اتم است صرفاً عبارت است از

$$\bar{E} = 3N_a kT = 3RT \quad (6-63)$$

که در آن $R = N_a k$ ثابت گازهای کامل است. پس طبق رابطه (۵-۲۳) c_v گرمای ویژه مولی جسم جامد در حجم ثابت از رابطه زیر به دست می آید

$$c_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v$$

کافی بالاست، به حال تعادل باشد، به طوری که نوسانگر را بتوان در مکانیک کلاسیک توصیف کرد. در این صورت قضیه همپاری (۶-۴۸) را می توان بلافاصله در مورد هر یک از جمله های درجه دوم (۶-۵۷) به کار بست و انرژی میانگین نوسانگر را به دست آورد

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{\gamma} kT + \frac{1}{\gamma} kT = kT \quad (6-58)$$

۶-۷ گرمای ویژه جامدات

اینک به عنوان آخرین کاربرد قضیه همپاری، به بحث گرمای ویژه جامدات در دماهایی به قدر کافی بالا می پردازیم به طوری که توصیف کلاسیک معتبر باشد. بنابراین جسم جامد ساده ای شامل N اتم را در نظر می گیریم؛ این جسم جامد می تواند مس، طلا، آلومینیوم، یا الماس باشد. به علت نیروهای متقابل بین اتمهای مجاور وضع تعادل مکانیکی پایدار جامد وضعی است که در آن اتمها در مکانهای منظمی در شبکه بلورین جای گرفته اند. با وجود این، هر اتم آزاد است در حول وضع تعادل خود کمی حرکت کند. طبیعتاً هنگامی که اتم درست در وضع تعادل خود جای گرفت نیرویی (ناشی از اتمهای مجاور) که اتم را می کشد تا به وضع تعادل خود بازگرداند، صفر می شود. چون جابجایی اتم از وضع تعادلش همیشه خیلی کوچک است نیروی بازگرداننده باید، در اولین تقریب، صرفاً با مسافت جابجا شده اتم متناسب باشد. پس این تقریب، که معمولاً عالی است، ایجاب می کند که اتم در حول وضع تعادل خود حرکت هماهنگ ساده ای در سه بعد انجام دهد.

با انتخاب امتداد مناسب برای مختصات x ، y ، z حرکت یک اتم در امتداد یکی از این محورها، مثلاً در راستای x ، یک حرکت هماهنگ ساده با انرژی وابسته ϵ_x به شکل رابطه (۶-۵۷) است، یعنی،

$$\epsilon_x = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{\gamma} \alpha x^2 \quad (6-59)$$

در اینجا p_x مولفه اندازه حرکت اتم در امتداد x و x مولفه

$$c_v = 3R$$

(۶۴-۶)

با استفاده از مقدار عددی R از رابطه (۵-۴)، این مقدار برابر می شود با*

اگر جسم جامد محتوی اتمهایی باجرمهای متفاوت یا با ثابتهای فتر مختلف باشد، نتیجه (۶-۶۴) باید بازم معتبر بماند. اگر جسم جامد همسانگرد نباشد، نیروی بازگرداننده وارد بر یک اتم در راستاهای مختلف مقادیر مختلفی دارد. و در این صورت ثابتهای بازگرداننده در راستاهای x ، y و z نیز متفاوت می شوند؛ ولی مقدار انرژی میانگین به ازای هر اتم همیشه $3kT$ است و رابطه (۶-۶۴) بازم معتبر باقی می ماند. در واقع،

جدول ۶-۱. مقادیر c_p گرمای ویژه مولی در فشار ثابت و c_v گرمای ویژه مولی

در حجم ثابت برای چند جسم جامد ساده در دمای $T = 298^\circ K$. با انجام چند

تصحیح کوچک، اندازه های c_v مستقیماً از مقادیر c_p که مستقیماً اندازه گیری شده اند

به دست آمده اند. تمام مقادیر بر حسب ژول $^{-1}$ درجه $^{-1}$ مول نوشته شده اند.**

جامد	c_p	c_v	جامد	c_p	c_v
آلومینیوم	۲۴۳۴	۲۳۳۴	یسموت	۲۵۳۶	۲۵۳۳
کادمیوم	۲۶۳۵	۲۴۳۶	کربن (الماس)	۶۳۱	۶۳۱
مس	۲۴۳۵	۲۳۳۸	ژرمانیوم	۲۳۳۴	۲۳۳۳
طلا	۲۵۳۴	۲۴۳۵	سرب	۲۶۳۸	۲۴۳۸
پلاتین	۲۵۳۹	۲۵۳۴	سیلیسیوم	۱۹۳۸	۱۹۳۸
نقره	۲۵۳۵	۲۴۳۴	سدیم	۲۸۳۲	۲۵۳۶
قلع (فلزی)	۲۶۳۴	۲۵۳۴	تنگستن	۲۴۳۴	۲۴۳۴

$^{-1}$ درجه $^{-1}$ مول ژول $\approx c_v \approx 25$

عمومیت نتیجه (۶-۶۴) قابل توجه است. این نتیجه از جرم اتمی یا از مقدار α ثابت فتر کاملاً مستقل است. بنابراین

* بر حسب کالری $^{-1}$ درجه $^{-1}$ مول کالری $\approx c_v \approx 6$

** این داده های عددی از

Dwight E. Gray (ed.), *American Institute of Physics Handbook*, 2d ed., p. 4-48 (McGraw-Hill Book Company, New York, 1963).

گرفته شده اند.

اعتبار تقریب کلاسیک

بینیم درجه شرايطی می توان انتظار داشت بحث کلاسیک معتبر بماند. این ضابطه بازهم از شرط (۶-۳) به دست می آید. بنا بر این اتم مرتعشی را در نظر می گیریم، که ϵ انرژی وابسته به حرکت آن در راستای x است. در این صورت طبق قضیه همپاری در رابطه (۶-۵۹)، p_x اندازه حرکت اتم طوری است که

$$\frac{1}{2m} \overline{p_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

بنابراین مقدار اندازه حرکت اتم، p_0 ، نوعاً در حدود

$$p_0 \approx \sqrt{\overline{p_x^2}} \approx \sqrt{mkT} \quad (۶-۶۷)$$

است. برای تضمین اعتبار توصیف کلاسیک، آثار کوانتومی نباید مانع جاگیری اتم در داخل فاصله نمونه s در حدود دامنه میانگین ارتعاش این اتم شود. ولی ازا عمل قضیه همپاری در رابطه (۶-۵۹) به دست می آید

$$\frac{1}{2} \alpha x^2 = \frac{1}{2} kT$$

در نتیجه بزرگی s جابجایی اتم نوعاً در حدود

$$s_0 \approx \sqrt{\overline{x^2}} \approx \sqrt{\frac{kT}{\alpha}} \quad (۶-۶۸)$$

است. پس شرط (۶-۳) که مبین قابل چشم پوشی بودن اصل عدم قطعیت هایزبرگ است به شکل ساده زیر درمی آید

$$s_0 p_0 \approx kT \sqrt{\frac{m}{\alpha}} \gg \hbar$$

صورت می گیرد که همه باهم در گروههایی با اندازه های مختلف حرکت می کنند*. اما چون رابطه (۶-۶۴) از جرمها و ثابتهای فتر مستقل است، بازهم معتبر باقی می ماند. بنا بر این تنها محدودیت رابطه (۶-۶۴) این است که دما به قدر کافی بالا باشد تا تقریب کلاسیک بتواند معتبر بماند. بدین ترتیب رابطه (۶-۶۴) گویای نتیجه زیر است:

در دمای به قدر کافی بالا، c_v گرمای ویژه مولی تمام جامدات یکسان و مستقل از دما و برابر با $3R$ است.

بزودی خواهیم دید که در مورد اغلب جامدات (الماس استثنای واضحی است) دمای معمولی آن قدر بالاست که بررسی کلاسیک تقریباً معتبر است.

از لحاظ تاریخی، اعتبار نتیجه (۶-۶۶) نخست به طور تجربی کشف شد و به نام قانون دولسون و پتی معروف شد. جدول ۶-۱ مقادیر اندازه گیری شده گرمای ویژه مولی c_p (در فشار ثابت) را برای چند جسم جامد در دمای معمولی نشان می دهد. مقادیر گرمای ویژه مولی c_v (در حجم ثابت) را می توان از روی مقادیر متناظر با c_p و با انجام چند تصحیح کوچک محاسبه کرد**. می بینیم که مقادیر c_v فهرست شده در جدول، در مجموع، با مقدار رابطه (۶-۶۵) که به وسیله نظریه کلاسیک پیش بینی شده است نسبتاً خوب مطابقت دارند. با وجود این، در مورد سیلیسیم و بویژه الماس این انطباق خوب نیست. دلیل آن این است که در این جامدات آثار کوانتومی حتی در دمای بالایی در حدود $300^\circ K$ هنوز حایز اهمیتند.

* این حرکات مدهای عادی جسم جامدند.

** اگر بگذاریم حجم جسم جامد اندکی تغییر کند، اندازه گیری گرمای ویژه جامدات در فشار جوی خیلی آسان است. اما وقتی که دما افزایش می یابد تصور يك آزمایشگاهی که از انبساط حجم جلوگیری کند بسیار مشکل است. زیرا هنگامی که دما تغییر کند، چون حجم جامد فقط کمی تغییر می کند، اختلاف بین c_p و c_v خیلی کوچک است. این اختلاف را می توان به آسانی از روی اندازه گیری خواص ماکروسکوپیك جسم جامد مورد نظر محاسبه کرد.

وارد بر سطح جامد متناظر با نیروی $F = a^2 \Delta p$ است که بر سطح a^2 که به وسیله یک اتم تنها اشغال شده است (به شکل ۶-۱۵ رجوع کنید) وارد می شود. بعلاوه، تغییر نسبی حجم جسم جامد در اثر افزایش فشار Δp برابر با تغییر نسبی حجمی است که به وسیله این اتم اشغال شده است، یعنی

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta(a^3)}{a^3} = \frac{3a^2 \Delta a}{a^3} = \frac{3 \Delta a}{a}$$

در این صورت با استفاده از تعریف تراکم پذیری (۶-۷۱)، F نیروی وارد بر اتم به وسیله عبارت زیر به Δa وابسته است

$$F = a^2 \Delta p = a^2 \left(-\frac{1}{\kappa} \frac{\Delta V}{V} \right) \\ = -\frac{a^2}{\kappa} \frac{3 \Delta a}{a}$$

یا

$$F = -\alpha \Delta a$$

که در آن α که نیروی F را به Δa جایجایی اتم از وضع تعادلش ربط می دهد از رابطه زیر به دست می آید

$$\alpha = \frac{3a}{\kappa} \quad (۶-۷۲)$$

بدین طریق با استفاده از تقریب ساده شبکه مکعبی اتمها در جسم جامد بسامد برآورد شده ارتعاش از رابطه (۶-۶۰) باید تقریباً مساوی باشد با

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \approx \sqrt{\frac{3a}{\kappa m}} \quad (۶-۷۳)$$

برای اینکه تصویری از مرتبه بزرگیهای آن داشته باشیم،

یا

$$\boxed{kT \gg \hbar \omega}$$

(۶-۶۹)

که در آن ω ، طبق رابطه (۶-۶۰)، بسامد زاویه ای نوسان اتم در جسم جامد است. ضابطه (۶-۶۹)، اعتبار تقریب کلاسیک را به صورت زیر هم می توان نوشت

$$T \gg \theta \quad (۶-۷۰)$$

که در آن $\theta \equiv \hbar \omega / k$ ، پارامتر مشخص دمای جسم جامد مورد نظر است.

برآوردهای عددی

بزرگی ω بسامد نوسان اتمی را می توان از روی خواص کشسانی (کشاینده) جسم جامد مورد نظر برآورد کرد. مثلاً، فرض کنیم فشار کوچک Δp به جسم جامدی وارد شود؛ کاهش حجم V به میزان ΔV از آن نتیجه می شود. کمیت κ که با رابطه

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta p} \quad (۶-۷۱)$$

تعریف می شود، تراکم پذیری جسم جامد نامیده می شود (علامت منفی به منظور مثبت گردانیدن κ وارد شده است). تراکم پذیری باسانی اندازه گیری می شود و درباره نیروهای مؤثر بین اتمهای جسم جامد اطلاعاتی به دست می دهد.

پس بکوشیم از روی تراکم پذیری κ ، یک برآورد تقریبی از نیروی برآیند F که هنگام خارج شدن اتم از وضع تعادل خود بر آن وارد می شود به دست آوریم. برای سهولت، فرض کنید که اتمهای جسم جامد در مرکز مکعبهایی به ضلع a قرار گرفته اند (بدین طریق فاصله بین اتمی نیز برابر a است). در این صورت فشار اضافه Δp

در مورد مس بر آورد می کنیم. پارامترهای اندازه گیری شده این فلز عبارتند از:

جرم اتمی

$$\mu = 63.5$$

چگالی

$$\rho = 8.95 \text{ گرم (سانتی متر)}^{-3}$$

تراکم پذیری

$$\kappa = 7.73 \times 10^{-13} \text{ (دین)}^2 \text{ (سانتی متر)}^{-1}$$

طبق این اعداد برای جرم يك اتم به دست می آید

$$m = \frac{\mu}{N_A} = \frac{63.5}{6.02 \times 10^{23}} = 1.05 \times 10^{-22} \text{ گرم}$$

چون $\rho = m/a^3$ است، فاصله بین اتمی برابر می شود با

$$a = \left(\frac{m}{\rho} \right)^{1/3} = \left(\frac{1.05 \times 10^{-22}}{8.95} \right)^{1/3}$$

$$= 2.34 \times 10^{-8} \text{ سانتی متر}$$

بدین طریق از رابطه (۶-۷۳) برای بسامد زاویه ای ارتعاش به دست می آید

$$\omega \approx \left[\frac{3(2.34 \times 10^{-8})}{(7.73 \times 10^{-13})(1.05 \times 10^{-22})} \right]^{1/2}$$

$$= 3.02 \times 10^{13} \frac{\text{رادیان}}{\text{ثانیه}}$$

یا بسامد متناظر آن

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \approx 4.8 \times 10^{12} \frac{\text{سیکل}}{\text{ثانیه}} \quad (۶-۷۴)$$

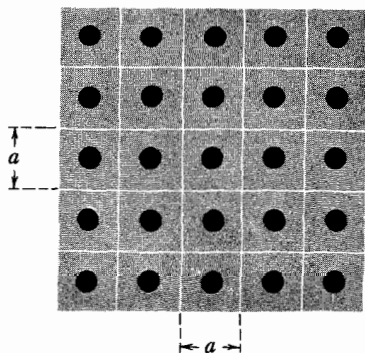
این بسامد در ناحیه زیر قرمز طیف الکترومغناطیسی واقع شده است.

در این صورت دمای مشخص θ که با رابطه (۶-۷۰) تعریف شد برابر است با

$$\theta \equiv \frac{\hbar\omega}{k} = \frac{(1.05 \times 10^{-22})(3.02 \times 10^{13})}{1.38 \times 10^{-16}} \approx 230^\circ \text{K} \quad (۶-۷۵)$$

بنا بر این هنگامی که $T \gg 230^\circ \text{K}$ است، نتیجه کلاسیک $c_v = 3R$ باید برای مس معتبر باشد، یعنی دقت آن برای دماهایی در حدود دمای معمولی یا بالاتر در حد معقول است.

از سوی دیگر، جسم جامدی مانند الماس را در نظر



شکل ۶-۱۵. برش سطحی از جسم جامدی که در آن اتمها در شبکه مکعبی قرار دارند.

می گیریم، جرم اتمی هریک از اتمهای کربن مساوی ۱۲، یعنی ۵ مرتبه از جرم هراتم مس کوچکتر است.

* این داده های عددی از

Dwight E. Gray (ed), *American Institute of Physics Handbook*, 2d ed. (McGraw-Hill Book Company, New York, 1963).

گرفته شده است.

توزیع ماکسولی سرعتها
رابطه

$$f(v) d^3v \propto e^{-(1/2)\beta m v^2} d^3v$$

تعداد میانگین مولکولهای يك گاز را در دمای مطلق T به دست می‌دهد که سرعتی بین v و $v+dv$ دارند. این مورد فقط مورد خاص از توابع کانونیک (بنیادی) است. نشت فراد مولکولهای داخل ظرف از خلال سوراخ کوچکی که بعد از آن خیلی کوچکتر از مسافت آزاد میانگین است.

رابطه‌های مهم

اگر دستگاهی که به‌طور کلاسیک توصیف می‌شود در دمای مطلق T به حال تعادل باشد، هر جمله درجه دوم مستقل انرژی آن ϵ_i دارای مقدار میانگین زیر است

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{\beta} kT \quad (1)$$

منابع برای مطالعات تکمیلی

O. R. Frisch, «Molecular Beams», Sci. American 212, 58 (May, 1965).

بحث جالبی است از گستره فراخ تجارب فیزیک بنیادی که در آنها از باریکه‌های مولکولی می‌توان استفاده کرد.

F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, chap. 7 (McGraw Hill book Company, New York, 1965).

بحث مبسوط‌تری است درباره‌ی عناوین این فصل

F. W. Sears, *An Introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases, and Statistical Mechanics*, 2d ed. chap. 11 and 12 (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1953).

D. K. C. MacDonald, *Faraday, Maxwell, and*

بعلاوه، الماس جسم جامد بسیار سختی است، یعنی تراکمپذیری آن خیلی کوچک و تقریباً سهم‌رتبه کوچکتر از تراکمپذیری مس است

$$\kappa = 2.026 \times 10^{-12} \text{ (دین)}^{-1}$$

بنابراین κ بسامد ارتعاش يك اتم کربن در الماس، طبق رابطه (۶-۷۳) خیلی بزرگتر از بسامد اتم مس خواهد بود. به بیان دقیقتر برای الماس

$$(\rho = 3.52 \text{ گرم (سانتی‌متر)}^{-3})$$

پارامتر دمای برآورد شده برابر با $K \approx 830^\circ$ است. از این‌رو، تقریب کلاسیک برای الماس در دمای معمولی معتبر نیست و مقادیر کوچک c_v برای الماس در جدول ۶-۱ تعجب‌آور نیستند.

روشن است در دمای پایین، جایی که شرط (۶-۶۹) صادق نیست، نتیجه کلاسیک $c_v = 3R$ باید از اعتبار بیفتد. در واقع، نتیجه بسیار کلی (۵-۳۲) نشان می‌دهد که اگر دما تا زیر گستره اعتبار (۶-۶۹) پایین بیاید گرمای ویژه c_v نهایتاً باید نزول کند و در حد وقتی که $T \rightarrow 0$ ، مقدار آن به سمت صفر میل می‌کند. هرگونه محاسبه درست در مکانیک کوانتومی باید به این نتیجه حدی منجر شود. اگر فرض کنیم که تمام اتمهای جسم جامد با بسامد یکسان ω نوسان کنند، با سانی می‌توان محاسبه کوانتومی گرمای ویژه c_v را انجام داد و رابطه تقریبی برای c_v به دست آورده که برای تمام دماها معتبر باشد. جزئیات این موضوع به عنوان تمرین در مسئله (۶-۲۱) بررسی خواهد شد.

خلاصه تعریفها

فضای فاز فضای دکارتی چند بعدی که محورهای آن نمایشگر تمام مختصات و اندازه حرکتهای توصیف کننده يك دستگاه در مکانیک کلاسیک هستند. يك نقطه در این فضا تمام مختصات و اندازه حرکتهای دستگاه را مشخص می‌کند.

Kelvin (Anchor Books, Doubleday and Company, Inc., Garden City, N. Y., 1964).

این کتاب حاوی شرح مختصری از زندگی ماکسول و کارهای علمی اوست.

مسایل

۱-۶ فضای فاز یک نوسانگر هماهنگ کلاسیک

انرژی یک نوسانگر هماهنگ در یک بعد، که مختصه مکان آن x و اندازه حرکت آن p است، از رابطه زیر به دست می آید

$$E = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}\alpha x^2$$

که در آن اولین جمله طرف راست انرژی جنبشی آن، و جمله دوم انرژی پتانسیل آن است. در اینجا m جرم ذره نوسانگر و α ثابت فنر مربوط به نیروی بازگرداننده است که روی ذره اثر می کند.

مجموعه ای از چنین نوسانگرهایی را در نظر می گیریم که انرژی هر نوسانگر بین E و $E + \delta E$ قرار داشته باشد. با حل این مسئله به شکل کلاسیک ناحیه حالت های قابل حصول نوسانگر را در فضای فاز دو بعدی xp نشان دهید.

۲-۶ گاز کامل در میدان گرانشی

گاز کاملی در دمای مطلق T در یک میدان گرانشی که با شتاب g روبه پایین (یا $-z$) نشان داده می شود به حال تعادل است. جرم هر مولکول m است.

(الف) به کمک توزیع کانونیک (بندادی) در شکل کلاسیک آن، احتمال $\mathcal{P}(r, p) dr dp$ را پیدا کنید که یک مولکول مکانی بین r و $r + dr$ و اندازه حرکتی بین p و $p + dp$ داشته باشد.

(ب) احتمال $\mathcal{P}(v) dv$ را برای اینکه مولکولی، صرف نظر از مکان آن در فضا، دارای سرعتی بین v و $v + dv$ باشد، با تقریب یک ضریب ثابت تناسب همگانی بیابید. این نتیجه را با احتمال متناظر آن در غیاب میدان گرانشی مقایسه کنید.

(ج) احتمال $\mathcal{P}(z) dz$ را برای اینکه مولکولی در یک لایه افقی به ضخامت بین z و $z + dz$ واقع شود، صرف نظر از سرعت مولکول یا مکان آن در هر صفحه افقی، با تقریب یک ضریب تناسب همگانی به دست آورید.

۳-۶ بحث ماکروسکوپی گاز کامل در میدان گرانشی

گاز کامل مسئله قبل را از دیدگاه کاملاً ماکروسکوپی در نظر می گیریم. با نوشتن شرط تعادل مکانیکی برای لایه ای از گاز واقع بین ارتفاع های z و $z + dz$ ، و به کمک معادله حالت (۴-۹۲)، رابطه $n(z)$ تعداد مولکولها در واحد حجم را در ارتفاع z ، به دست آورید. این نتیجه را با نتیجه ای که برای $\mathcal{P}(z) dz$ بر اساس مکانیک آماری در مسئله پیش به دست آمده است مقایسه کنید.

۴-۶ توزیع فضایی الکترونها در میدان الکتریکی استوانه ای

سیم به شعاع r_0 با استوانه فلزی به شعاع R و طول L هم محور است. سیم نسبت به استوانه در پتانسیل مثبت V قرار دارد. تمام دستگاه در دمای مطلق بالایی مانند T نگهداری می شود. بنابراین الکترونها گسیلیده از فلزات گرم گاز رقیقی را تشکیل می دهند که ظرف استوانه ای را پر می کنند و با آن به حال تعادل درمی آیند. چگالی این الکترونها به قدری کم است که از برهم کنش الکتروستاتیک مشترک آنها می توان چشم پوشی کرد. (الف) به کمک قضیه گاوس رابطه میدان الکتروستاتیکی را در نقطه ای واقع در فاصله شعاعی r از سیم به دست آورید ($r_0 < r < R$ است). فرض کنید که L طول استوانه بسیار دراز است به نحوی که بتوان از اثرهای لبه آن چشم پوشی کرد.

(ب) در تعادل حرارتی، الکترونها گازی با چگالی متغیر تشکیل می دهند که تمام فضای بین سیم و استوانه را پر می کنند. به کمک نتیجه قسمت (الف) بستگی n تعداد الکترونها در واحد حجم را با r به دست آورید.

(ج) ضابطه تقریبی تعیین مقدار پایین ترین دمای T را معلوم کنید به طوری که چگالی الکترونی آنچنان ضعیف شود که بتوانیم چشم پوشی از برهم کنش الکتروستاتیکی متقابل بین الکترونها را توجیه کنیم.

خارجی قرار دارد. شدت میدان در داخل حجم محلول ناهمگن است. به بیان دقیقتر، مولفه z این میدان مغناطیسی B در امتداد z به طور یکنواخت بر حسب z افزایش می یابد، درته محلول که در آن $z = z_1$ است مقدار B_1 را و در بالای محلول که در آن $z = z_2$ است مقدار بیشتر B_2 را به خود می گیرد.

(الف) به فرض، $n_+(z)dz$ تعداد میانگین اتمهای مغناطیسی باشد که گشتاور مغناطیسی آنها در راستای z بین z و $z+dz$ جای گرفته اند نسبت. $n_+(z_2)/n_+(z_1)$ چقدر است؟

(ب) به فرض، $n(z)dz$ تعداد میانگین کل اتمهای مغناطیسی (در هر دوسوی سمتری اسپین) باشد که بین z و $z+dz$ جای گرفته اند. نسبت $n(z_2)/n(z_1)$ چقدر است؟ آیا این نسبت کوچکتر، برابر، یا بزرگتر از واحد است؟

(ج) با استفاده از رابطه $kT \gg \mu_B B$ ، جواب قسمتهای پیش را ساده کنید.

(د) اگر مرتبه بزرگی مگنتون بوهر، $B_1 = 0$ و گاوس $B_2 = 5 \times 10^4$ باشند بزرگی نسبت $n(z_2)/n(z_1)$ را در دمای معمولی وقتی که $^{-1}$ (گاوس) ارگ 10^{-20} μ_B است به طور عددی برآورد کنید.

۶-۷. محتملترین انرژی مولکول در گاز

محتملترین انرژی جنبشی مولکولی $\bar{\epsilon}$ که با توزیع ماکسولی سرعتها توصیف می شود چقدر است؟ آیا این انرژی برابر $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$ است، که در آن \bar{v} محتملترین تندی مولکول است؟

۶-۸. بستگی نشت به دما

مولکولهای گاز محبوس در یک ظرف از طریق سوراخ کوچکی در خلایی که ظرف را احاطه کرده است نشت می کنند. فرض کنید که فشار گاز داخل ظرف ثابت نگهداشته شده و دمای آن دو برابر شود.

(الف) تعداد مولکولهایی که در واحد زمان از سوراخ خارج می شوند با چه سازه ای تغییر می کنند؟
(ب) نیروی وارد بر پرده ای که در فاصله ای در مقابل سوراخ آویخته است با چه سازه ای تغییر می کند؟

۶-۹. تعیین وزنهای مولکولی بزرگ از طریق مرکز گریزی شدید

ما کرومولکولی (یعنی، یک مولکول بسیار بزرگ که وزن مولکولی آن چندین میلیون است) را در نظر می گیریم که در دمای مطلق T در شاره تراکم ناپذیری به چگالی ρ غوطه ور است. حجم v را که چنین مولکولی اشغال می کند می توان معلوم فرض کرد. زیرا حجم مولی ما کرومولکولها را می توان با اندازه گیریهای حجم محلولی از این ما کرومولکولها تعیین کرد. در این صورت محلول رقیقی از ما کرومولکولها را در یک دستگاه مرکز گریز قوی قرار می دهند که با سرعت زاویه ای زیاد ω می چرخد. در چارچوب مرجعی که با دستگاه مرکز گریز نیز می چرخد، به هر ذره به جرم m در حال سکون نسبت به این چارچوب نیروی مرکز گریزی وارد می شود که سوی آن روبه بیرون و مقدار آن $m\omega^2 r$ است، که در آن r فاصله ذره از محور چرخش است.

(الف) نیروی برآیند وارد بر یک ما کرومولکول به جرم m در این چارچوب مرجع، وقتی که نیروی شناوری شاره شاره اطراف مولکول در نظر گرفته می شود، چقدر است؟

(ب) فرض کنید که در این چارچوب مرجع حالت تعادل حاصل شده باشد به طوری که $n(r)dr$ تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم، مستقر در فاصله ای از محور چرخش، بین r و $r+dr$ مستقل از زمان باشد. با استفاده از توزیع کانونیک (بنیادی)، تعداد $n(r)dr$ را (با منظور کردن یک ثابت تناسب) بر حسب r به دست آورید.

(ج) با اندازه گیری جذب نور در محلول می توان تعداد نسبی مولکولهای $n(r)$ را بر حسب r اندازه گیری کرد. نشان دهید چگونه از چنین اندازه گیریهایی می توان برای به دست آوردن m جرم ما کرومولکول استفاده کرد.

۶-۱۰. فاصله جدایی اتمهای مغناطیسی در میدان مغناطیسی ناهمگن

یک محلول آبی در دمای آزمایشگاه T محتوی اتمهای مغناطیسی با غلظت کم است که هر یک از آنها اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ_B دارد. این محلول در یک میدان مغناطیسی

نگهداری شده است. در ابتدا حباب محتوی بخار آب به فشار ۱۰ میلی متر جیوه است. با فرض اینکه هر مولکول آب که به قسمت سرد سطح برخورد می کند می چگالد و به آنجامی چسبد، زمان لازم را برای اینکه فشار داخل ظرف تا 10^{-6} میلی متر جیوه پایین آید برآورد کنید.



شکل ۱۶-۶. نشت باریکه و برخورد به یک برده.

۱۲-۶ جدا کردن ایزوتوپها از طریق نشت

ظرفی دیواره های متخلخل دارد، که دارای تعداد زیادی سوراخهای کوچکند. مولکولهای گاز می توانند به طریق نشت از این سوراخها بگذرند و به داخل ظرف مناسبی تخلیه شوند. ظرف اول از یک گاز رقیق که از دو نوع مولکول، به جرمهای متفاوت m_1 و m_2 تشکیل شده است پر شده است و این اختلاف جرم ناشی از دو ایزوتوپ مختلف از یک اتم است. غلظت مولکولهای نوع اول را در داخل ظرف c_1 و غلظت مولکولهای نوع دوم را c_2 می نامیم. (غلظت c_i نسبت تعداد مولکولهای نوع i به تعداد کل مولکولها است.) این غلظتهای داخل ظرف را می توان به کمک تغذیه آن با شار یکنواختی از گاز تازه به جای گازی که از آن نشت کرده است ثابت نگه داشت.

الف) اگر c'_1 و c'_2 غلظتهای دو نوع مولکول در داخل ظرف شماره ۲ باشد، نسبت c'_1/c'_2 چقدر است؟

ب) بدین ترتیب با استفاده از گاز UF_6 ، می توان برای تفکیک ^{235}U از ^{238}U اقدام کرد که از این دو نوع ایزوتوپ اورانیوم، نخستین آن نوعی است که واکنشهای شکافت هسته ای را آغاز می کند. در این صورت مولکولهای موجود در داخل ظرف UF_6^{238} و UF_6^{235} هستند. (غلظتهایی از این مولکولها که مربوط به فور طبیعی این دو ایزوتوپ اورانیوم است عبارت است از $c_{238} = 99.3\%$ و $c_{235} = 0.7\%$). نسبت c'_{238}/c'_{235} مربوط به این مولکولها را بعد از نشت حساب کنید. نتیجه را بر حسب نسبت غلظتهای اولیه c_{238}/c_{235} بیان کنید.

۱۳-۶ تغییر غلظت در اثر نشت

یکی از دیواره های ظرفی از غشای متخلخل با تعداد زیادی سوراخ کوچک درست شده است. اگر ظرف از گازی به فشار میانگین نسبتاً پایین \bar{p} پر شود، این گاز در خلای که

۹-۶ انرژی جنبشی میانگین یک مولکول

مولکولهای یک گاز کامل تک اتمی به طریق نشت از خلال سوراخ کوچکی در دیواره ظرفی که در دمای مطلق T نگهداری شده است خارج می شوند. بدون هیچ محاسبه ای و با اکتفا به استدلال فیزیکی، آيا می توان انتظار داشت که $\bar{\epsilon}$ انرژی جنبشی میانگین یک مولکول در باریکه نشتی برابر، بیشتر یا کمتر از $\bar{\epsilon}$ انرژی جنبشی میانگین یک مولکول در داخل ظرف باشد؟

۱۰-۶ افت فشار در ظرفی که نشت می کند

ظرفی به حجم V با دیواره های بسیار نازک، که در دمای ثابت T نگهداری شده است، محتوی گازی است که از طریق سوراخ کوچکی به سطح A با هستگی به خارج نشت می کند. فشار خارجی آن قدر پایین است که می توان پذیرفت که از خارج به داخل ظرف نشت وجود ندارد. زمان لازم برای اینکه فشار داخل ظرف به نصف کاهش یابد چقدر است؟ نتیجه را بر حسب A و V و سرعت میانگین مولکولی \bar{v} به دست آورید.

۱۱-۶ پمپاژ کریوژنیک (پمپاژ در دمای پایین)

گازهای ظرفی را می توان با کاهش دمای بعضی از دیواره هایش از آن خارج کرد. این روشی است که غالباً برای به دست آوردن خلأ بسیار خوب که در بسیاری از آزمایشهای فیزیکی مورد نیاز است به کار می رود. برای روشن کردن اساس این روش، یک حباب کروی به شعاع 10 سانتی متر را در نظر می گیریم، که در دمای معمولی ($300^\circ K$) نگهداری شده است، جز 1 cm^3 از سطح آن که در دمای ازت مایع ($77^\circ K$)

بلکه بتقریب از رابطه زیر به دست می آید

$$v = v_0 \left(1 + \frac{v_x}{c} \right)$$

که در آن c سرعت نور است. در نتیجه تمام نور رسیده به بیناب نما در بسامد v نیست، بلکه با توزیع شدت $I(v)dv$ مشخص می شود که بخشی از تابش را که در گستره بسامد v و $v+dv$ قرار دارد به دست می دهد.

(الف) \bar{v} بسامد میانگین نور مشاهده شده در بیناب نما را محاسبه کنید.

(ب) $(\overline{v-v_0})^2 = (\overline{\Delta v^2})$ پراکندگی در بسامد نور مشاهده شده در بیناب نما را پیدا کنید.

(ج) نشان دهید چگونگی اندازه گیریهای $\Delta v = [(\overline{\Delta v^2})]^{1/2}$ پهنای یک خط بیناب مشاهده شده در نوری که از یک ستاره می آید امکان می دهد دمای این ستاره را معین کنند.

۶-۱۶ گرمای ویژه تک لایه متحرک برآشامیده

اگر سطح جسم جامدی در خلا کافی قرار گیرد، تک لایه ای، با ضخامتی برابر با قطر مولکولی، روی سطح جسم تشکیل می شود. (در این صورت می گویند که مولکولها روی این سطح برآشامیده شده اند.) مولکولها توسط نیروهایی که به وسیله اتمهای جامد روی آنها اعمال می شود روی سطح نگه داشته می شوند، اما می توانند روی سطح با آزادی در دو بعد جابجا شوند. بنابراین مولکولها با تقریب خوبی یک گاز دوبعدی کلاسیک را تشکیل می دهند. بدین ترتیب اگر مولکولها تک اتمی و در دمای مطلق T باشند، گرمای ویژه مولی مولکولهای که بدین طریق روی سطحی به اندازه معلوم برآشامیده می شوند چقدر است؟

۶-۱۷ بستگی مقاومت ویژه الکتریکی فلز با دما

ρ مقاومت ویژه الکتریکی فلزی با احتمال پراکنده شدن یک الکترون به وسیله اتمهای مرتعش شبکه متناسب است، و این احتمال نیز به نوبه خود متناسب با مجذور میانگین دامنه ارتعاش

اطراف ظرف را احاطه کرده است نشت خواهد کرد. هنگامی که ظرف در دمای معمولی و در فشار \bar{p} از هلیوم پر شود می بینیم که بعد از یک ساعت فشار آن به $\bar{p} (1/2)$ کاهش می یابد.

فرض کنید که ظرف در دمای معمولی و فشار کل \bar{p} از مخلوطی از هلیوم (He) و نئون (Ne) پر شده باشد، که غلظتهای اتمی هردوی آنها ۵۰٪ است (یعنی ۵۰٪ از اتمها هلیوم و ۵۰٪ از اتمها نئون هستند). نسبت غلظتهای اتمی نئون و هلیوم n_{Ne}/n_{He} پس از یک ساعت چقدر خواهد شد؟ نتیجه را بر حسب وزن اتمی نئون μ_{Ne} و هلیوم μ_{He} بیان کنید.

۶-۱۴ محاسبه مقادیر میانگین یک مولکول در داخل گاز

گازی از مولکولهای در حال سکون، هر کدام به جرم m و در دمای مطلق T به حال تعادل حرارتی است. اگر v سرعت یک مولکول، v_x ، v_y و v_z سه مولفه دکارتی این سرعت، و v تندی آن باشد، مقادیر میانگین زیر را حساب کنید:

(الف) $\overline{v_x}$

(ب) $\overline{v_x^2}$

(ج) $\overline{v_x v_y}$

(د) $\overline{v_x v_y}$

(ه) $(v_x + bv_y)^2$ که در آن b مقدار ثابتی است.

(راهنمایی: دلایل مربوط به تقارن و قضیه همپاری، بدون هیچ محاسبه ای برای پاسخ به تمام این پرسشها کفایت می کنند.)

۶-۱۵ پهن شدگی دوپلر در خطوط بینایی

گازی از اتمها، هر کدام به جرم m ، در داخل ظرفی به دمای مطلق T نگهداری شده است. اتمها نوری گسیل می دارند که از میان دریچه ای روی دیواره ظرف (در راستای x) عبور می کند و از این رو می توان آنرا به صورت خط بینایی در یک بیناب نما مشاهده کرد. یک اتم ایستور باید نوری با بسامد کاملاً معین v گسیل دارد. در مقابل به علت اثر دوپلر، هنگامی که مولفه سرعت نورگسیلی از اتم در راستای x مساوی v است بسامد نور رویت شده دیگر با بسامد v برابر نخواهد بود،

این اتمهاست. در گستره نزدیک به دمای محیط، یا بالاتر از آن که مکانیک آماری کلاسیک را می توان در بررسی ارتعاشات اتمها در فلز با اطمینان به کار برد، ρ مقاومت ویژه الکتریکی فلز چگونه به دمای مطلق آن بستگی دارد؟

۶-۱۸ حد نظری دقت در اندازه گیری وزن

یک ترازوی فنی خیلی حساس عبارت از فنی از کوارتز است که از تکیه گاه ثابت آویزان است. ثابت فنی α است، یعنی وقتی که فنی به اندازه x کشیده شود، نیروی بازگرداننده فنی برابر αx — است. این ترازو در محلی که شتاب گرانی g است در دمای مطلق T قرار دارد.

الف) اگر جسم فوق العاده کوچکی به جرم M به فنی آویزان شود، \bar{x} افزایش طول میانگین که از آن نتیجه می شود چقدر است؟
ب) مقدار افت و خیزهای حرارتی این جسم،

$$\overline{(x-x)^2} \equiv (\Delta x)^2, \text{ حول وضع تعادل آن چقدر است؟}$$

ج) وقتی که افت و خیزها خیلی بزرگ است، یعنی $\overline{x} \gg [(\Delta x)^2]^{1/2}$ ، اندازه گیری جرم یک جسم غیر ممکن می شود. کمترین جرم M که می توان آن را با این ترازو اندازه گیری کرد چقدر است؟

۶-۱۹ گرمای ویژه نوسانگرهای ناهمسانگر

یک نوسانگر یک بعدی (ولی نه نوسانگر ساده هماهنگ) در نظری می گیریم که بامختصه مکان x و اندازه حرکت p توصیف می شود و انرژی آن از رابطه زیر به دست می آید

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + bx^2 \quad (1)$$

که در آن جمله اول سمت راست انرژی جنبشی و جمله دوم انرژی پتانسیل آن است. در اینجا m جرم نوسانگر را نشان می دهد و b ضریب ثابتی است. فرض کنید که این نوسانگر با چشمه گرمایی به دمای T در حال تعادل است و T آن قدر بالاست که بتوان تقریب مکانیک کلاسیک را به کار برد.

الف) انرژی جنبشی میانگین این نوسانگر چقدر است؟

ب) انرژی پتانسیل میانگین آن چقدر است؟

ج) انرژی کل میانگین آن چقدر است؟

د) مجموعه ای از ذرات را با برهم کنش کم در نظر می گیریم که هر ذره آن در یک بعد در حال ارتعاش است یعنی انرژی میانگین آن از رابطه (۱) به دست می آید. گرمای ویژه مولی این ذرات در حجم ثابت چقدر است؟
(داهنمایی: در اینجا برای پاسخ دادن به این سؤالها محاسبه هیچ انتگرالی لازم نیست.)

۶-۲۰ گرمای ویژه یک جسم جامد شدیداً ناهمسانگر

جسم جامدی را که ساختار لایه ای بلورین آن به شدت ناهمسانگر است در نظر می گیریم. هراتم از این ساختار را می توان نوسانگری انگاشت که ارتعاشهای هماهنگ ساده در سه بعد انجام می دهد. نیروهای بازگرداننده در راستاهای موازی بایک لایه بسیار بزرگند. از این رو هر دو بسامد طبیعی نوسانها، در راستاهای x و y واقع در صفحه این لایه برابر با مقداری مانند $\omega_{||}$ است، آن قدر بزرگ که $\hbar\omega_{||} \gg kT$ از انرژی حرارتی در دمای محیط است، یعنی $\hbar\omega_{||} \gg 300k$. از طرف دیگر نیروی بازگرداننده عمود بر این لایه کوچک است. پس ω_{\perp} بسامد نوسان یک اتم در راستای z عمود بر لایه آن قدر کوچک است که $\hbar\omega_{\perp} \ll 300k$. بر پایه این مدل گرمای ویژه مولی (در حجم ثابت) این جسم جامد در دمای $300^\circ K$ چقدر است؟

۶-۲۱ نظریه کوانتومی گرمای ویژه جامدات

برای بررسی ارتعاشهای اتمی یک جسم جامد در مکانیک کوانتومی، از تقریب ساده ای استفاده کنید که در آن برای اتم مدل زیر را فرض می کنند: هراتم جسم جامد، مستقل از سایر اتمها، در هر یک از سه راستای ممکن خود با بسامد زاویه ای یکسان ω ارتعاش می کند. بنابراین جسم جامد متشکل از N اتم، هم ارز با مجموعه ای از $3N$ نوسانگر یک بعدی مستقل است که با بسامد ω ارتعاش می کنند. حالت های کوانتومی ممکن هر یک از این نوسانگرها ترازهای انرژی گسسته ای دارند که از رابطه زیر به دست می آیند

و در آن $\theta \equiv \hbar\omega/k$ عبارت از پارامتر دماست که قبلاً با رابطه (۶-۷۰) تعریف شده است.

(د) ثابت کنید زمانی که $T \gg \theta$ است، نتیجه (۲) همانطور که پیش‌بینی می‌شود به سمت مقدار کلاسیک $c_V = 3R$ میل می‌کند. (ه) ثابت کنید رابطه (۲)، که c_V را به دست می‌دهد، همان‌طور که انتظار می‌رود، هنگامی که $T \rightarrow 0$ ، c_V به سمت صفر میل می‌کند.

(و) در حالت حدی که در آن $T \ll \theta$ است، یک رابطه تقریبی برای نتیجه (۲) به دست آورید.

(ز) منحنی نمایش تخمینی c_V را بر حسب دمای مطلق T رسم کنید.

(ح) به کمک ضابطه (۶-۱) بررسی کنید در پایین‌تر از چه دمای دیگری انتظار نمی‌رود که بتوان تقریب کلاسیک را بکار برد. نتیجه خود را با شرط (۶-۶۹) که مواد کاربرد نظریه کلاسیک گرماهای ویژه را معین می‌کند قیاس کنید.

[با استفاده از تقریب‌هایی که در این مسئله منظور شدند، اینشتین برای نخستین بار رابطه (۲) را در سال ۱۹۰۷/۱۲۸۶ به دست آورد. سپس با استفاده از اندیشه‌های جدید کوانتومی، توانست رفتار گرمای ویژه را که به‌طور تجربی مشاهده می‌شوند و بر اساس نظریه کلاسیک توجیه‌پذیر نبودند توجیه کند.]

$$\epsilon_x = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (1)$$

که در آن عدد کوانتومی n می‌تواند مقادیر ممکن $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ را به خود بگیرد.

(الف) فرض کنید جسم جامد در دمای مطلق T به حال تعادل است. برای محاسبه \bar{E} انرژی میانگین یک نوسانگر و همچنین $\bar{E} = N\bar{E}$ انرژی کل میانگین اتمهای مرتعش در جسم جامد به کمک ترازهای انرژی (۱) و توزیع کانونیک (بنیادی) مانند مسئله ۲۲-۴ عمل کنید.

(ب) برای محاسبه c_V گرمای ویژه مولی جسم جامد، به کمک نتیجه قسمت (الف) و مانند مسئله ۵-۲۰ عمل کنید. (ج) ثابت کنید که نتیجه قسمت (ب) را می‌توان به شکل زیر نوشت

$$c_V = 3R \frac{w^2 e^w}{(e^w - 1)^2} \quad (2)$$

که در آن داریم

$$w \equiv \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{\theta}{T} \quad (3)$$

فصل ۷

برهم کنش کلی ترمودینامیک

۱-۷ بستگی تعداد حالتها به پارامترهای خارجی

۲-۷ رابطه‌های کلی معتبر در تعادل

۳-۷ کاربرد در گاز کامل

۴-۷ نتایج بنیادی در ترمودینامیک آماری

۵-۷ شرایط تعادل

۶-۷ تعادل بین فازها

۷-۷ تبدیل کانتورگی به نظم

خلاصه تعریفها

رابطه‌های مهم

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

برهم کنش کلی ترمودینامیک

E_r انرژی حالت کوانتومی r بستگی به مقداری دارد که پارامتر خارجی x به خود می گیرد، یعنی $E_r = E_r(x)$. وقتی که مقدار پارامتر خارجی x به اندازه بینهایت کوچک dx تغییر کند، E_r انرژی حالت r نیز متقابلاً مقداری به اندازه زیر تغییر خواهد کرد

$$dE_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx = X_r dx \quad (۱-۷)$$

که در آن علامت اختصاری ساده زیر را وارد کرده ایم

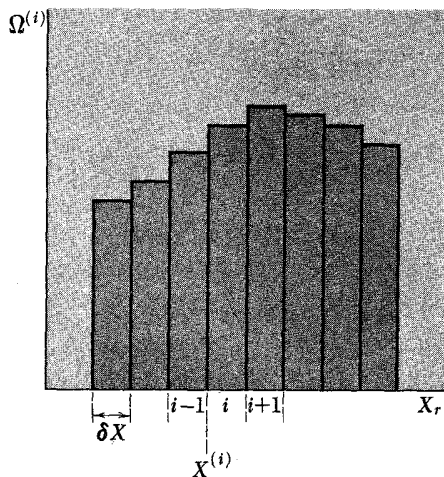
$$X_r \equiv \frac{\partial E_r}{\partial x} \quad (۲-۷)$$

معمولاً تغییر معلوم dx در پارامتر خارجی، انرژی حالتی مختلف را به اندازه های متفاوت تغییر می دهد. بنابراین مقدار $\partial E_r / \partial x$ به حالت ویژه مورد نظر r بستگی دارد، و بدین طریق X_r می تواند در حالت های مختلف مقادیر متفاوتی به خود گیرد.

برای سهولت فهم، مقادیر ممکن X_r را به فواصل کوچک به اندازه های ثابت δX تقسیم می کنیم. در این صورت هنگامی که پارامتر خارجی دارای مقدار x است، تعداد حالت های کل $\Omega(E, x)$ را، که انرژی بین E و $E + \delta E$ دارند، در نظر می گیریم. در بین این حالت ها ابتدا نظر خود را به زیر مجموعه ویژه حالت های i از حالت های معطوف خواهیم کرد که در آنها X_r دارای مقداری در فاصله خاص بین $X^{(i)}$ و $X^{(i)} + \delta X$ است. تعداد حالت های این زیرمجموعه را با $\Omega^{(i)}(E, x)$ نشان می دهیم. این حالت ها این خاصیت ساده را دارند که وقتی انرژی هر یک از آنها تقریباً به اندازه یکسان $X^{(i)} dx$ تغییر کند، پارامتر خارجی به اندازه dx تغییر می کند. اگر $X^{(i)}$ مثبت باشد،

تا اینجا اساساً از برهم کنش حرارتی سخن گفتیم. برای دستیابی به نتایج کاملاً کلی، باید بررسی هایمان را کمی بسط دهیم تا مورد برهم کنش دلخواه بین دستگاه های ماکروسکوپی را در آن بگنجانیم. بنابراین، در دو بخش آینده کوشش خواهیم کرد با مطالعه آنچه که با تغییر دادن پارامترهای خارجی دستگاه برهم کنش کننده رخ می دهد، گفتار فصل ۴ را تعمیم دهیم. در این صورت برهم کنش می تواند انجام کار و هم مبادله گرما را شامل شود. با درک این مورد کلی، آخرین حلقه مفقوده را در بسط سلسله نظر اتمان تکمیل خواهیم کرد و آنگاه تمام نتایج بنیادی ترمودینامیک آماری را به دست خواهیم آورد. توانایی این نظریه با کاربردهای بسیار گوناگون آن در فیزیک، شیمی، بیوشیمی و مهندسی به اثبات رسیده است. اینک به ذکر تنها چند مثال روشن و مهم در این مورد اکتفا می کنیم.

۲-۱ بستگی تعداد حالتها به پارامترهای خارجی
یک دستگاه ماکروسکوپی را در نظری می گیریم که با یک یا چند پارامتر خارجی، مانند حجم آن V یا میدان مغناطیسی خارجی B که در آن جای دارد مشخص می شود. برای سهولت، موردی را در نظری می گیریم که در آن تنها یکی از این پارامترهای خارجی، مثلاً x ، بتواند آزادانه تغییر کند؛ سپس تعمیم به موردی که در آن چندتا از این پارامترها وجود داشته باشند بلافاصله صورت می گیرد. در این صورت Ω تعداد حالت های کوانتومی این دستگاه در فاصله انرژی ثابت بین E و $E + \delta E$ ، نه تنها به انرژی E ، بلکه به مقدار ویژه ای که پارامتر خارجی x به خود می گیرد، نیز بستگی دارد. بنابراین می توانیم رابطه تابعی $\Omega = \Omega(E, x)$ را بنویسیم. بویژه، آنچه مورد نظر ما خواهد بود بستگی Ω به x است.



شکل ۷-۱. $\Omega^{(i)}$ تعداد حالت‌هایی که در آنها $X_r \equiv \partial E_r / \partial x$ دارای مقداری واقع در گستره بین $X^{(i)}$ و $X^{(i)} + \delta X$ است در اینجا به صورت تابعی از i نمایش داده شده است. با جمع $\Omega^{(i)}$ روی تمام این فواصل ممکن، $\Omega(E, x)$ تعداد کل حالت‌های مورد نظر به دست می‌آید، یعنی حالت‌هایی که وقتی پارامتر خارجی دارای مقدار x است، انرژی آنها بین E و $E + \delta E$ قرار می‌گیرد.

حالت‌های ممکن i (یعنی روی تمام حالت‌ها با تمام مقادیر ممکن $\partial E_r / \partial x$) جمع کنیم. بنابراین داریم

$$\Gamma(E) = \sum_i \Gamma^{(i)}(E) = \left[\sum_i \Omega^{(i)}(E, x) X^{(i)} \right] \frac{dx}{\delta E}$$

یا

$$\Gamma(E) = \frac{\Omega(E, x) \bar{X}}{\delta E} dx \quad (6-7)$$

انرژی هر کدام از این حالت‌ها که در گستره انرژی $X^{(i)} dx$ زیر E قرار دارد، از مقداری کوچکتر از E به مقداری بزرگتر از E تغییر خواهد کرد (به شکل ۷-۲ رجوع کنید). چون تعداد $\Omega^{(i)} / \delta E$ حالت از این نوع در واحد گستره انرژی یافت می‌شود، لذا در گستره انرژی $X^{(i)} dx$ تعداد $(\Omega^{(i)} / \delta E) (X^{(i)} dx)$ حالت وجود دارد. بنابراین می‌توان گفت که کمیت

تعداد حالت‌ها، از بین $\Omega^{(i)}(E, x)$ حالت از زیر- $\Gamma^{(i)}(E) \equiv$ مجموعه i ام، وقتی که پارامتر خارجی مقدار بینهایت کوچکی از x به $x + dx$ تغییر کند، انرژی آنها از مقداری کوچکتر از E به مقداری بزرگتر از E تغییر می‌کند. (۳-۷)

به طور ساده برابر است با

$$\Gamma^{(i)}(E) = \frac{\Omega^{(i)}(E, x)}{\delta E} X^{(i)} dx \quad (4-7)$$

اگر $X^{(i)}$ منفی باشد، رابطه (۴-۷) باز هم معتبر است، ولی $\Gamma^{(i)}$ منفی است؛ یعنی در این مورد یک تعداد مثبت $-\Gamma^{(i)}$ از حالت‌ها انرژی‌شان از مقداری بزرگتر از E به مقداری کوچکتر از E تغییر می‌کند.

اینک تمام حالت‌های $\Omega(E, x)$ را که وقتی مقدار پارامتر خارجی x است، انرژی بین E و $E + \delta E$ دارند، بررسی می‌کنیم. برای به دست آوردن کمیت

تعداد کل حالت‌ها، از میان تمام حالت‌های $\Gamma(E) \equiv \Omega(E, x)$ وقتی که پارامتر خارجی از x به $x + dx$ تغییر کند انرژی آنها از مقداری کوچکتر از E به مقداری بزرگتر از E تغییر می‌کند. (۵-۷)

بنابراین کافی است رابطه (۴-۷) را روی تمام زیرمجموعه‌های

* باید توجه کنید که رابطه (۳-۷) صرفاً تعداد ترازهای انرژی را که در جریان این تغییر از مقدار E تجاوز می‌کنند نشان می‌دهد. بنابراین، استدلالی که به رابطه (۴-۷) منجر می‌شود قابل قیاس با پرهان به کار رفته بخش ۱-۶ برای یافتن تعداد مولکول‌های برخوردکننده به یک سطح در داخل گاز است.

که در آن از تعریف زیر استفاده کرده ایم

$$\bar{X} \equiv \frac{1}{\Omega(E, x)} \sum_i \Omega^{(i)}(E, x) X^{(i)} \quad (7-7)$$



شکل ۷-۲. نمودار ترازهای انرژی، نشان می‌دهد که وقتی تغییر dx در پارامتر خارجی رخ دهد، موجب می‌شود E انرژی هر حالت r به اندازه $X^{(i)} dx$ از مقدار قدیم (نشان داده شده با خط پر) به مقدار جدید (نشان داده شده با خط چین) تغییر کند. در نتیجه تمام حالت‌هایی که انرژی‌های اولیه آنها در گستره $X^{(i)} dx$ زیر E قرار دارند انرژی آنها از مقداری کوچکتر از E به مقداری بزرگتر از E تغییر می‌کند.

چون در وضع تعادل، تمام حالت‌ها متساوی‌الاحتمالند این فرمول صرفاً مقدار میانگین X برای تمام حالت‌های r است که در فاصله انرژی بین E و $E + \delta E$ قرار دارند. بدیهی است که مقدار میانگین \bar{X} که از رابطه (۷-۷) تعریف می‌شود تابعی از E و x است. باید توجه کرد که طبق تعریف (۷-۲)

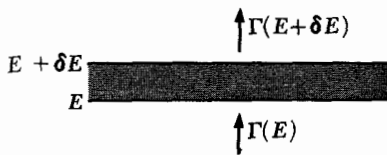
$$\bar{X} dx = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx = dW \quad (8-7)$$

صرفاً نمو میانگین انرژی دستگاه است هنگامی که تمام حالت‌های قابل حصول متساوی‌الاحتمال باشند. به عبارت دیگر، صرفاً کار ماکروسکوپیکی است که وقتی دستگاه به حال تعادل باقی بماند، یعنی زمانی که پارامتر خارجی ایستوار تغییر کند، روی دستگاه انجام می‌شود.

اینکه که $\Gamma(E)$ را به دست آورده ایم، آسان است که E انرژی را ثابت در نظر بگیریم و چگونگی تغییر $\Omega(E, x)$ را هنگامی که پارامتر خارجی x به مقدار بینهایت کوچکی تغییر می‌کند بررسی کنیم. بنابراین $\Omega(E, x)$ تعداد کل حالت‌های واقع در گستره خاص انرژی بین E و $E + \delta E$ را در نظر می‌گیریم.

وقتی پارامتر خارجی به میزان بینهایت کوچک از x تا $x + dx$ تغییر کند، تعداد حالت‌ها در این گستره انرژی به اندازه $\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} dx$ تغییر می‌کند که باید برابر باشد با {تعداد کل حالت‌هایی که با تغییر انرژی‌شان از مقداری کمتر از E به مقداری بزرگتر از E وارد این گستره می‌شوند} منهای {تعداد کل حالت‌هایی که با تغییر انرژی آنها از مقداری کمتر از $E + \delta E$ به مقداری بزرگتر از $E + \delta E$ این گستره را ترک می‌کنند}. به صورت نمادی، این گفته را چنین می‌توان نوشت

$$\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} dx = \Gamma(E) - \Gamma(E + \delta E) = -\frac{\partial \Gamma}{\partial E} \delta E \quad (9-7)$$



شکل ۷-۳. وقتی که پارامتر خارجی تغییر کند، تعداد حالت‌های نشان داده شده در گستره انرژی بین E و $E + \delta E$ ، به علت تغییر انرژی حالت‌های مختلف که در این گستره وارد و خارج می‌شوند، تغییر می‌کند.

با قراردادن رابطه (۷-۶) در رابطه (۹-۷) مقادیر کوچک δE و dx از بین می‌روند و باقی عبارت است از

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial E} (\Omega \bar{X}) \quad (10-7)$$

یا

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \Omega}{\partial E} \bar{X} - \Omega \frac{\partial \bar{X}}{\partial E}$$

اگر دو طرف این رابطه را بر Ω تقسیم کنیم آن را می‌توان به شکل زیر درآورد

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \bar{X} - \frac{\partial \bar{X}}{\partial E} \quad (11-7)$$

برای یک دستگاه ماکروسکوپی، جمله اول طرف راست،

$$\bar{X} = -\bar{p}$$

در حالت نیروی تعمیم یافته میانگین \bar{X} همان فشار میانگین $-\bar{p}$ است که بردستگاه وارد می شود. در این صورت رابطه (۷-۱۳) به شکل زیر درمی آید

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_E = \beta \bar{p} = \frac{\bar{p}}{kT} \quad (۷-۱۵)$$

یا

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{\bar{p}}{T} \quad (۷-۱۵ \text{ الف})$$

که در آن $S = k \ln \Omega$ آنروپی دستگاه است. باید توجه کرد که اگر آنروپی دستگاه برحسب حجم آن معلوم باشد، به کمک این رابطه می توان فشار میانگینی که دستگاه وارد می کند حساب کرد.

برای به دست آوردن رابطه (۷-۱۳) چنین در نظر گرفتیم که هنگام تغییر پارامتر خارجی، ترازهای انرژی دستگاه به گستره معلومی از انرژی وارد یا از آن خارج می شوند. اساس محتوای فیزیکی این برهان بسیار مهم است. وقتی عمق مطالبی را که بیان کرده ایم بررسی کنیم، این امر مشهودتر می شود. کافی است متذکر شویم که رابطه (۷-۱۲) معادل است با

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dW = 0 \quad (۷-۱۶)$$

که در آن برای نوشتن $\bar{X} dx = dW$ جهت کار ایستوار انجام شده روی دستگاه از رابطه (۷-۸) استفاده کرده ایم. رابطه (۷-۱۶) صرفاً نشانه تغییر بینهایت کوچک $\ln \Omega$ هنگام تغییر همزمان E انرژی و x پارامتر خارجی دستگاه است. بدین طریق رابطه (۷-۱۶) معادل رابطه زیر است

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E + dW, x + dx) - \ln \Omega(E, x) \\ = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dW + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} dx = 0 \end{aligned}$$

یا

طبق رابطه (۴-۲۹) از مرتبه $f \bar{X} / (E - E_0)$ است که در آن f تعداد درجه های آزادی دستگاه است که انرژی حالت پایه آن E_0 است. جمله دوم در طرف راست تقریباً از مرتبه $f \bar{X} / (E - E_0)$ است. چون خود f از مرتبه عدد اووگادرو، یعنی 10^{24} است، جمله دوم طرف راست رابطه (۷-۱۱) در مقایسه با جمله اول کاملاً قابل چشم پوشی است. در نتیجه رابطه (۷-۱۱) به صورت ساده زیر درمی آید

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \bar{X} \quad (۷-۱۲)$$

یا

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x}\right)_E = -\beta \bar{X}} \quad (۷-۱۳)$$

که در آن از تعریف (۴-۹) مربوط به پارامتر دمای مطلق β استفاده کرده ایم. در اینجا نماد مشتق جزئی را با شاخص زیر E به کار برده ایم تا به روشنی نشان دهیم که انرژی E در این مشتق گیری ثابت فرض شده است. بنا به تعریف (۷-۲) داریم

$$\bar{X} \equiv \frac{\partial E_r}{\partial x} \quad (۷-۱۴)$$

در حالت خاصی که در آن پارامتر خارجی x نمایش فاصله باشد، کمیت \bar{X} دیمانسین نیرو را دارد. به طور کلی، \bar{X} می تواند هر دیمانسینی را داشته باشد و نیروی تعمیم یافته میانگین وارد بردستگاه، مزدوج پارامتر خارجی x ، نامیده می شود.

به عنوان مثالی خاص، فرض کنیم $x = V$ حجم دستگاه باشد. هنگامی که حجم دستگاه ایستوار به اندازه dV افزایش می یابد، کار dW که دستگاه دریافت می کند از رابطه $dW = -\bar{p} dV$ به دست می آید که در آن \bar{p} فشار میانگین وارد بردستگاه است. پس این کار به شکل رابطه (۷-۸) است، یعنی

$$dW = \bar{X} dV = -\bar{p} dV$$

به طوری که

$$\ln \Omega(E + dW, x + dx) = \ln \Omega(E, x) \quad (۱۷-۷)$$

این نتیجه بدین معنی است: فرض کنیم که پارامتر خارجی دستگاهی که به طور بی دررو منزوی است مقدار کمی تغییر کند. در این صورت انرژی حالت‌های مختلف کوانتومی دستگاه تغییر می‌کند؛ در ارتباط با آن، انرژی کل دستگاه به اندازه dW برابر با کار انجام شده روی دستگاه تغییر می‌کند. اگر پارامتر ایستاوار تغییر کند، دستگاه تمایل به حفظ توزیع در بین حالت‌های دارد که در آغاز اشغال کرده بود، و حال آنکه انرژی این حالت‌ها تغییر کرده است. بنابراین در پایان فرایند (هنگامی که پارامتر خارجی $x + dx$ و انرژی $E + dW$ است)، دستگاه را در بین همان تعداد حالت‌های توزیع شده می‌یابیم که دستگاه در آغاز فرایند (زمانی که پارامتر خارجی x و انرژی E بود) توزیع شده بود. این بیان محتوای اساسی رابطه (۱۷-۷) است؛ تأکید دارد بر اینکه وقتی پارامترهای خارجی دستگاهی که به طور بی دررو منزوی است ایستاوار مقدار یی نهایت کوچک تغییر کند، $S = k \ln \Omega$ آن تروپی آن ثابت می‌ماند. همچنین اگر به تغییر ایستاوار پارامترهای خارجی ادامه دهیم تا اینکه به میزان قابل ملاحظه‌ای تغییر کنند، این توالی فرایندهای بینهایت کوچک نیز باید تغییرشان در آن تروپی صفر باشد. بنابراین به نتیجه مهم زیر می‌رسیم: اگر پارامترهای خارجی یک دستگاه، که به طور بی دررو منزوی است، ایستاوار به مقادیر دلخواهی تغییر کنند، آن تروپی تغییر نمی‌کند؛ خلاصه،

در فرایند بی دررو ایستاوار

$$\Delta S = 0$$

(۱۸-۷)

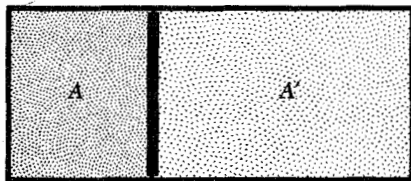
بدینسان، اگرچه انجام کار ایستاوار انرژی یک دستگاه را که به طور بی دررو منزوی است تغییر می‌دهد، ولی آن تروپی آن ثابت باقی می‌ماند.

باید بر این نکته تأکید کنیم که نتیجه (۱۸-۷) فقط در صورتی درست است که پارامترهای خارجی ایستاوار تغییر کنند. وگرنه، همچنانکه بحث بخش ۳-۶ نشان می‌دهد آن تروپی یک دستگاه که به طور بی دررو منزوی است میل به افزایش دارد. [برای نمونه به فرایندی که در مثال (۲) در پایان آن بخش شرح

داده شده است رجوع کنید.]

۲-۷ رابطه‌های کلی معتبر در تعادل

اکنون آماده بررسی برهم کنش کاملاً عمومی بین دستگاه‌ها هستیم، یعنی موردی که در آن دو دستگاه ماکروسکوپیك A و A' می‌توانند با مبادله کار و گرما با یکدیگر برهم کنش داشته باشند. (شکل ۷-۴ نمونه خاصی را نشان می‌دهد که در آن دو گاز A و A' توسط پیستونی که از نظر حرارتی عایق نیست و در حرکت آزاد است از هم جدا شده‌اند.) تحلیل این وضع صرفاً تعمیم وضع بخش ۴-۱ است. اگر E انرژی دستگاه A معلوم باشد E' انرژی دستگاه A' نیز معلوم است زیرا E^* انرژی کل دستگاه منزوی مرکب A^* ، متشکل از مجموعه A و A' ثابت است. در این صورت Ω^* تعداد حالت‌های قابل حصول برای A^* ، یا معادل آن آن تروپی $S^* = k \ln \Omega^*$ ، تابعی از E انرژی دستگاه A و چند پارامتر خارجی x_1, x_2, \dots, x_n است؛ یعنی $S^* = S^*(E; x_1, \dots, x_n)$. این تعداد حالت‌های Ω^* معمولاً به ازای مقادیر خاصی از انرژی $E = \bar{E}$ و هر یک از پارامترهای خارجی $x_\alpha = \bar{x}_\alpha$ (که در آن $\alpha = 1, 2, \dots, n$ است)



شکل ۷-۴. دو گاز A و A' توسط یک پیستون هادی گرما از هم جدا شده و آزادانه جابه‌جا می‌شود.

دارای پیشینه بسیار تیزی خواهد بود. در وضع تعادل دستگاه مرکب A^* با احتمال فوق‌العاده زیاد در وضعی قرار می‌گیرد که انرژی دستگاه A دارای مقدار \bar{E} و پارامترهای خارجی دارای مقدار \bar{x}_α است. بدین طریق انرژی میانگین E از رابطه $E = \bar{E}$ و مقدار میانگین هر پارامتر خارجی از رابطه $x_\alpha = \bar{x}_\alpha$ به دست

V مربوط می شود که Ω^* ، یا معادل آن S^* ، را پیشینه کند
جای این پیشینه با شرط

$$d \ln \Omega^* = d \ln \Omega + d \ln \Omega' = 0 \quad (۲۳-۷)$$

به ازای dE و dV تغییرات اختیاری کوچک انرژی E یا حجم V تعیین می شود. ولی می توانیم معادله صرفاً ریاضی زیر را بنویسیم

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} dV$$

با استفاده از تعریف β و رابطه (۷-۱۵)، این معادله به صورت زیر درمی آید

$$d \ln \Omega = \beta dE + \beta \bar{p} dV \quad (۲۴-۷)$$

که در آن \bar{p} فشار میانگینی است که دستگاه A وارد می کند. همچنین اگر از شرایط (۷-۱۹) و (۷-۲۰) استفاده کنیم که ایجاب می کنند $dE' = -dE$ و $dV' = -dV$ باشند، برای دستگاه A' به دست می آید

$$d \ln \Omega' = \beta' dE' + \beta' \bar{p}' dV'$$

یا

$$d \ln \Omega' = -\beta' dE - \beta' \bar{p}' dV \quad (۲۵-۷)$$

در این صورت شرط (۷-۲۳) برای پیشینه احتمال در وضع تعادل به شکل زیر درمی آید

$$(\beta - \beta') dE + (\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}') dV = 0 \quad (۲۶-۷)$$

چون این رابطه باید در مورد هر مقدار بینهایت کوچک اختیاری dE و dV صادق باشد، لازم است که ضریبهای این دو دیرانسیل جداگانه صفر شوند. بنابراین در حال تعادل به دست می آید

$$\beta - \beta' = 0$$

و

$$\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}' = 0$$

می آید.

شرایط تعادل

برای اینکه به طور مشخص بحث کنیم، دو دستگاه اختیاری A و A' (مانند دو دستگاه شکل ۷-۴) را در نظر می گیریم، که هر یک از آنها تنها بایک پارامتر خارجی، مثلاً حجم آن، مشخص شده است. اصل بقای انرژی در دستگاه مرکب منزوی ایجاب می کند

$$E + E' = E^* = \text{constant} \quad (۱۹-۷)$$

وقتی که پیستون حرکت می کند، تغییر V حجم دستگاه A باید با تغییر V' حجم دستگاه A' همراه باشد به نحوی که حجم کل ثابت بماند. بدین طریق

$$V + V' = V^* = \text{constant} \quad (۲۰-۷)$$

به فرض، هنگامی که حجم دستگاه A بین V و $V + \delta V$ است، $\Omega(E, V)$ تعداد حالت‌های قابل حصول آن در فاصله انرژی بین E و $E + \delta E$ باشد. فرض کنیم که $\Omega'(E', V')$ نیز تعداد حالت‌های قابل حصول دستگاه A' است. در این صورت Ω^* تعداد کل حالت‌های قابل حصول دستگاه مرکب A^* همچون رابطه (۴-۴) از ضرب ساده زیر به دست می آید

$$\Omega^* = \Omega(E, V) \Omega'(E', V') \quad (۲۱-۷)$$

که در آن E' و V' توسط رابطه‌های (۷-۱۹) و (۷-۲۰) به E و V مرتبطند. در نتیجه Ω^* تابعی از دو متغیر مستقل E و V است. با گرفتن لگاریتم از رابطه (۷-۲۱) به دست می آید

$$\ln \Omega^* = \ln \Omega + \ln \Omega' \quad (۲۲-۷)$$

یا

$$S^* = S + S'$$

که در آن از تعریف $S \equiv k \ln \Omega$ برای هر دستگاه استفاده کرده ایم. در این صورت اصل موضوعه آماری (۳-۱۹) به نتیجه زیر منجر می شود:

در تعادل، محتملترین وضع به آن مقادیری از پارامترهای E و

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} = -\beta \bar{X}_\alpha \equiv -\beta \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x_\alpha} \quad (۲۹-۷)$$

و رابطه (۲۸-۷) به شکل زیر درمی آید

$$d \ln \Omega = \beta d\bar{E} - \beta \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha \quad (۳۰-۷)$$

اما جمع روی تمام تغییرات پارامتر خارجی صرفاً عبارت است از

$$\sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x_\alpha} d\bar{x}_\alpha = d\bar{W}$$

که افزایش انرژی میانگین دستگاه ناشی از تغییرات پارامتر خارجی، یعنی کار $d\bar{W}$ است که در جریان این فرایند بینهایت کوچک روی دستگاه انجام می شود. بنابراین رابطه (۳۰-۷) به صورت زیر درمی آید

$$d \ln \Omega = \beta (d\bar{E} - d\bar{W}) = \beta dQ \quad (۳۱-۷)$$

زیرا $(d\bar{E} - d\bar{W})$ صرفاً مقدار گرمای بینهایت کوچک dQ است که دستگاه جذب می کند. در این صورت، با استفاده از $\beta = (kT)^{-1}$ و $S = k \ln \Omega$ ، معادله (۳۱-۷) به صورت زیر درمی آید

در هر فرایند بینهایت کوچک ایستوار داریم

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (۳۲-۷)$$

همین رابطه را قبلاً در مورد خاصی که در آن پارامترهای خارجی دستگاه ثابت می ماندند در رابطه (۴۲-۴) به دست آوردیم. آنچه را که اکنون انجام دادیم تعمیم این نتیجه است که نشان می دهیم این رابطه در هر فرایند ایستوار حتی اگر کار انجام بگیرد، قابل استفاده است. همچنین باید توجه داشت هنگامی که گرما جذب نمی شود، یعنی $dQ = 0$ است (یعنی هنگامی که افزایش انرژی میانگین فقط ناشی از کار انجام شده روی

$$\beta = \beta'$$

$$\bar{p} = \bar{p}'$$

$$(۲۷-۷)$$

بنابراین در حال تعادل انرژی و حجم دستگاهها چنان خودشان با خودشان جور می شوند که شرایط (۲۷-۷) معتبر بمانند. این شرایط صرفاً حکم می کنند که برای تضمین تعادل حرارتی دما-های دستگاهها باید مساوی باشند و برای تأمین تعادل مکانیکی فشارهای میانگین آنها باید مساوی باشند. اگر چه این شرایط تعادل آنقدر بدیهی هستند که می توانستیم آنها را حدس بزنیم، ولی جالب است که بینیم آنها به عنوان پیامد خودبخودی از شرایط کلی پیشینه بودن آنتروپی کل S^* ظاهر می شوند.

فرایند ایستوار بینهایت کوچک

یک فرایند ایستوار بسیار عمومی را در نظر می گیریم، که در جریان آن دستگاه A ، از طریق برهم کنش با دستگاه دیگر A' ، از وضع تعادلی که با انرژی میانگین \bar{E} و با پارامتر خارجی به مقادیر $\bar{x}_\alpha (\alpha = 1, 2, \dots, n)$ توصیف می شود، به یک وضع تعادل متفاوت دیگر ولی بینهایت نزدیک که با $\bar{E} + d\bar{E}$ و $\bar{x}_\alpha + d\bar{x}_\alpha$ توصیف می شود می گذرد. به طور کلی، در این فرایند بینهایت کوچک دستگاه A می تواند گرما جذب کند و کار انجام دهد. تغییر آنتروپی دستگاه A در جریان این فرایند چقدر است؟

چون $\Omega = \Omega(E; x_1, \dots, x_n)$ است، تغییر برآیند $\ln \Omega$ را می توان به شکل کاملاً ریاضی زیر نوشت

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} d\bar{x}_\alpha \quad (۲۸-۷)$$

رابطه (۱۳-۷) با در نظر گرفتن تغییر یکی از پارامترهای خارجی و ثابت در نظر گرفتن دیگر پارامترها به دست آمده بود. بنابراین آن را می توان برای هر یک از مشتقهای جزئی رابطه (۲۸-۷) به کار بست که به دست می آید

يك فرايند ايستوار از a تا b محاسبه شود. چون در اين صورت دمای مطلق T در تمام مراحل فرايند دارای مقدار كاملاً معين قابل اندازه گيری است. و چون مقدار گرمای جذب شده dQ را می توان اندازه گيری کرد، در نتيجه رابطه (۳۵-۷) امکان می دهد که تغييرات آنتروپی را از طريق اندازه گيریهای مناسب گرما تعيين کنیم.

از آنجا که طرف چپ رابطه (۳۵-۷) فقط تابع حالتیهای ماکروسکوپیك ابتدایی و انتهای است، مقدار انتگرال طرف راست رابطه (۳۵-۷) باید مستقل از فرايند ايستوار خاصی باشد که برای رفتن از حالت ماکروسکوپیك a به حالت ماکروسکوپیك b انتخاب شده است. در نتيجه

$$\int_a^b \frac{dQ}{T} \text{ در هر فرايند ايستوار از } a \text{ تا } b \text{ مقدار يکسان دارد.} \quad (۳۶-۷)$$

باید توجه کنیم که مقادير ساير انتگرالهای مربوط به اين فرايند معمولاً به طبيعت فرايند بستگی دارد. مثلاً، مقدار گرمای جذب شده به وسیله يك دستگاه در يك فرايند ايستوار برای رفتن از حالت ماکروسکوپیك a به حالت ماکروسکوپیك b از رابطه زیر به دست می آید

$$Q = \int_a^b dQ$$

و معمولاً اندازه اين مقدار گرما به فرايند خاصی که برای رفتن از a به b به کار رفته است بستگی دارد. اين تبيرها را در بخش آينده روشن خواهیم کرد.

۳-۷ کاربرد در گاز کامل

برای دستیابی به درك عمیق از نتایج بخش گذشته، آنها را در مورد ساده گاز کامل به کار می بریم. از نظر ماکروسکوپیك چنین گازی، چه تك اتمی و چه غیر آن، بسا دو خاصیت زیر مشخص می شود:

دستگاه است) بنا بر نتيجه پیشین (۷-۱۸) تغيير آنتروپی صفر است (يعنی $dS = 0$).

رابطه (۷-۳۲) را رابطه بنیادی ترمودینامیک می نامیم. اين نتيجه بسیار مهم و مفید است که می توان آن را به چندین شکل هم ارز نوشت. مثلاً مانند

$$Tds = dQ = dE - dW \quad (۷-۳۳)$$

هر گاه تنها پارامتر خارجی مورد نظر V حجم دستگاه باشد و چنانچه فشار میانگین را \bar{p} بگیریم، کار انجام شده روی دستگاه $dW = -\bar{p}dV$ است. در اين مورد رابطه (۷-۳۳) به شکل زیر درمی آید

$$TdS = dE + \bar{p}dV \quad (۷-۳۴)$$

رابطه (۷-۳۲) امکان می دهد بحث بخش ۵-۵ را تعمیم دهیم، زیرا اين رابطه محاسبه تغيير آنتروپی بين هر دو حالت ماکروسکوپیك يك دستگاه را از روی اندازه گيریهای مقدار گرمای جذب شده میسر می سازد*. بنا بر اين دو حالت ماکروسکوپیك a و b از دستگاه را در نظر می گیریم. در اين صورت آنتروپی دستگاه دارای مقدار كاملاً معين S_a در حالت ماکروسکوپیك a و مقدار كاملاً معين S_b در حالت ماکروسکوپیك b است. تغيير آنتروپی ممکن است به هر طريق ساده دلخواه محاسبه شود و همواره مقدار $S_b - S_a$ يکسان به دست می آید. بویژه، اگر دستگاه با يك فرايند دلخواه ولی ايستوار از حالت ماکروسکوپیك a به حالت ماکروسکوپیك b بگذرد، دستگاه الزاماً همواره نزدیک به حال تعادل باقی می ماند و رابطه (۷-۳۲) در هر مرحله از اين فرايند قابل کاربرد است. بنا بر اين تغيير کل آنتروپی مطلوب را می توانیم به صورت جمع (یا انتگرال) بنویسیم

$$S_b - S_a \equiv \int_a^b \frac{dQ}{T} \quad (\text{ايستوار}) \quad (۷-۳۵)$$

در اينجا شرط بين پرانتز بيان می کند که انتگرال باید در جريان

* در بخش ۵-۵ توانستیم ثابت کنیم، چگونه اين موضوع در مورد خاصی که در آن حالتیهای ماکروسکوپیك مورد نظر به وسیله مقادير يکسانی از پارامترهای خارجی دستگاه مشخص می شوند ممکن است.

به اندازه dT و حجم آن به اندازه dV تغییر کند. با استفاده از رابطه (۵-۱۴) برای کار انجام شده روی گاز داریم

$$\delta Q = dE - \delta W = dE + \bar{p} dV \quad (۷-۴۲)$$

در این صورت بنا به رابطه‌های (۷-۴۰) و (۷-۳۷) این رابطه به صورت زیر درمی‌آید

$$\delta Q = \nu c_v dT + \frac{\nu RT}{V} dV \quad (۷-۴۳)$$

بنابراین تغییر آنتروپی گاز در این فرایند بینهایت کوچک، طبق رابطه (۷-۳۲) از رابطه زیر به دست می‌آید

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \nu c_v \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad (۷-۴۴)$$

آنتروپی یک گاز کامل

$S(T, V)$ آنتروپی گاز در یک حالت ماکروسکوپی که در آن دمای گاز T و حجم آن V است، در مقایسه با $S(T_0, V_0)$ آنتروپی آن در حالت ماکروسکوپی دیگر با دمای T_0 و با حجم V_0 ، چقدر است؟ در جواب به این سؤال کافی است گاز از حالت ماکروسکوپی اولیه (T_0, V_0) ایستوار به حالت ماکروسکوپی نهایی (T, V) از طریق حالت‌های ماکروسکوپی متوالی خیلی نزدیک به وضع تعادلی که در آن گاز دارای دمای T' و حجم V' است بگذرد. مثلاً، می‌توانیم ابتدا حجم را در مقدار اولیه V_0 ثابت نگه داریم و دما را ایستوار با در تماس قرار دادن گاز با چشمه‌های گرمای متوالی با دماهایی که بتدریج افزایش می‌یابند از T_0 تا T تغییر دهیم. رابطه (۷-۴۴) نشان می‌دهد که در جریان این فرایند، آنتروپی گاز به مقدار زیر تغییر می‌کند

$$S(T, V_0) - S(T_0, V_0) = \nu \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' \quad (۷-۴۵)$$

آنگاه می‌توانیم دما را در مقدار T ثابت نگه داریم و حجم گاز را خیلی بآرامی (مثلاً به کمک یک پیستون) از مقدار اولیه V_0 به

(۱) معادله حالتی که \bar{p} فشار میانگین ν مول از گاز را به V حجم آن و T دمای مطلق آن مرتبط می‌کند از رابطه (۴-۹۳) به دست می‌آید. یعنی

$$\bar{p}V = \nu RT \quad (۷-۳۷)$$

(۲) در دمای ثابت، انرژی داخلی میانگین چنین گازی، طبق رابطه (۴-۸۶)، مستقل از حجم آن است؛ یعنی

$$E = E(T), \quad \text{مستقل از } V \text{ است} \quad (۷-۳۸)$$

انرژی داخلی میانگین E را می‌توان به سهولت به c_v گرمای ویژه مولی گاز (در حجم ثابت) مرتبط کرد. در واقع، طبق رابطه (۵-۲۳) داریم

$$c_v = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (۷-۳۹)$$

که در آن شاخص زیر V نشان می‌دهد که در مشتق‌گیری حجم V ثابت نگه داشته شده است. اگرچه گرمای ویژه c_v ممکن است تابع دمای T باشد ولی طبق رابطه (۷-۳۸) مستقل از V حجم گاز است. اگر V حجم ثابت نگه‌داشته شود، از رابطه (۷-۳۹) می‌توانیم رابطه زیر را برای dE تغییر انرژی داخلی میانگین ناشی از dT تغییر دمای مطلق بنویسیم

$$dE = \nu c_v dT \quad (۷-۴۰)$$

اما خاصیت (۷-۳۸) تلویحاً می‌فهماند که تغییر انرژی گاز فقط می‌تواند از تغییر دمای آن ناشی شود و به آنچه که ممکن است در حجم آن بگذرد بستگی ندارد. بنابراین، قطع نظر از، تغییر حجم dV که ممکن است با تغییر دمای dT همراه باشد، رابطه (۷-۴۰) باید همواره معتبر باشد. رابطه (۷-۴۰) به عنوان مورد خاص نشان می‌دهد که

$$E = \nu c_v T + \text{constant} \quad \text{اگر } c_v \text{ مستقل از } T \text{ باشد} \quad (۷-۴۱)$$

تذکراتی پیش امکان می‌دهد که برای dQ مقدار گرمایی که در جریان یک فرایند ایستوار بینهایت کوچک توسط گاز کامل جذب می‌شود یک رابطه کلی بنویسیم که در آن دمای گاز

(۴۷-۷) و (۴۸-۷) به شکل زیر درمی آیند

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \nu \left[c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \right] \quad (۴۹-۷)$$

یا

$$S(T, V) = \nu \left[c_V \ln T + R \ln V + \text{constant} \right] \quad (۵۰-۷)$$

تذکر

باید توجه کرد که رابطه های (۴۷-۷) و (۴۸-۷) مربوط به تغییرات آنتروپی، فقط به دماها و حجمهای حالت ماکروسکوپیك اولیه a که توسط (T_0, V_0) و حالت ماکروسکوپیك نهایی b که توسط (T, V) مشخص می شوند بستگی دارند. از طرف دیگر، گرمای کل جذب شده Q به فرایند خاصی بستگی دارد که برای رفتن از a به b به کار رفته است. مثلاً، دو فرایند (۱) و (۲) را ذیلاً در نظر می گیریم که هر دو دستگاه را از حالت ماکروسکوپیك a به حالت ماکروسکوپیك b می رسانند. (۱) ابتدا در حالی که حجم را در مقدار اولیه اش V_0 ثابت نگه می داریم دستگاه را ایستوار از حالت ماکروسکوپیك اولیه a که به وسیله (T_0, V_0) مشخص می شود، به حالت ماکروسکوپیك a' که به وسیله (T, V_0) مشخص می شود می بریم. آنگاه دما را در مقدار T ثابت نگه می داریم و دستگاه را ایستوار از این حالت ماکروسکوپیك a' به حالت ماکروسکوپیك نهایی b که با (T, V) مشخص می شود می بریم. با استفاده از رابطه (۴۳-۷) با گرمای ویژه ثابت c_V ، برای مقدار گرمای جذب شده $Q_{(۱)}$ در جریان این فرایند $a \rightarrow a' \rightarrow b$ ، نتیجه زیر را به دست می آوریم

$$Q_{(۱)} = \nu c_V (T - T_0) + \nu RT \ln \frac{V}{V_0} \quad (۵۱-۷)$$

مقدار نهایی V تغییر دهیم. رابطه (۴۴-۷) نشان می دهد که در این فرایند، آنتروپی گاز به مقدار زیر تغییر می کند

$$S(T, V) - S(T, V_0) = \nu R \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'} = \nu R (\ln V - \ln V_0) \quad (۴۶-۷)$$

در این صورت از جمع رابطه های (۴۵-۷) و (۴۶-۷) تغییر کل آنتروپی به دست می آید

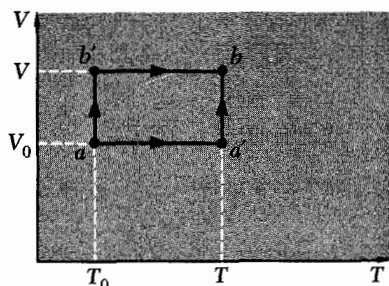
$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \nu \left[\int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT' + R \ln \frac{V}{V_0} \right] \quad (۴۷-۷)$$

حالت ماکروسکوپیك (T_0, V_0) را می توان به عنوان حالت ماکروسکوپیك استاندارد گاز تلقی کرد. در این صورت از رابطه (۴۷-۷) بستگی آنتروپی S با دمای T و حجم V در حالت ماکروسکوپیك دیگر گاز به دست می آید. این رابطه را می توان به صورت ساده زیر نوشت

$$S(T, V) = \nu \left[\int \frac{c_V(T)}{T} dT + R \ln V + \text{constant} \right] \quad (۴۸-۷)$$

که در آن مقدار ثابت، پارامترهای ثابت T_0 و V_0 حالت ماکروسکوپیك استاندارد را دربردارد و انتگرال نامعین تابعی از T است. البته، رابطه (۴۸-۷) شکل انتگرال گیری شده معادله (۴۴-۷) است. نتایج رابطه های (۴۷-۷) و (۴۸-۷) بخوبی نشان می دهند که تعداد حالت های قابل حصول گاز هنگامی افزایش می یابد که دمای مطلق آن (یا انرژی آن) و حجمی که در اختیار مولکول های آن است زیاد شود.

حالت خاص ساده حالتی است که در آن گرمای ویژه c_V در گستره دمای مورد نظر ثابت (یعنی مستقل از دما) باشد. مثلاً، در مورد گاز تک اتمی در رابطه (۴۶-۵) دیدیم که $c_V = \frac{3}{2} R$ است. [در این مورد می توان c_V را از انتگرال خارج کرد. چون $dT'/T' = d(\ln T')$ است، اگر c_V مستقل از T باشد رابطه های



شکل ۷-۵. دو فرایند ایستوار که حالت ماکروسکوپیک اولیه a را که با دمای T_0 و حجم V_0 مشخص می‌شود به حالت ماکروسکوپیک نهایی b که با دمای T و حجم V مشخص می‌شود می‌برند.

که در آن جمله اول طرف راست مقدار گرمای جذب شده برای رفتن از a تا a' و جمله دوم مقدار گرمای جذب شده برای رفتن از a' تا b است.

(۲) ابتدا در حالی که دما را در مقدار اولیه آن T_0 ثابت نگه می‌داریم، دستگاه را ایستوار از حالت ماکروسکوپیک اولیه a که با (T_0, V_0) مشخص می‌شود به حالت ماکروسکوپیک b' که با (T_0, V) مشخص می‌شود می‌بریم. آنگاه حجم را در مقدارش V ثابت نگه می‌داریم و دستگاه ایستوار از حالت ماکروسکوپیک b' به حالت ماکروسکوپیک نهایی b که با (T, V) مشخص می‌شود می‌بریم. در این صورت طبق رابطه (۷-۴۳) برای مقدار گرمای کل جذب شده $Q_{(۲)}$ در جریان این فرایند $b' \rightarrow b \rightarrow a$ نتیجه زیر به دست می‌آید

$$Q_{(۲)} = \nu RT_0 \ln \frac{V}{V_0} + \nu c_V (T - T_0) \quad (۷-۵۲)$$

که در آن جمله اول طرف راست مقدار گرمای جذب شده برای رفتن از a تا b' و جمله دوم مقدار گرمای جذب شده برای رفتن از b' تا b را نشان می‌دهد. باید توجه کرد که مقدار گرماهای (۷-۵۱) و (۷-۵۲) که در این دو فرایند جذب شده‌اند یکسان نیستند، زیرا ضریب $\ln(V/V_0)$ در فرایند اول T و در فرایند دوم T_0 را در بر دارد. از طرف دیگر، تغییر آنتروپی رابطه (۷-۴۹) طبق نتیجه عمومی رابطه (۷-۳۶) طبیعتاً برای دو فرایند یکسان است.

تراکم یا انبساط بی‌دررو

گاز کاملی را که به طور بی‌دررو منزوی است، یعنی نمی‌تواند گرما جذب کند در نظری می‌گیریم. اینک فرض کنیم که حجم این گاز ایستوار تغییر نکند؛ در این صورت دما و فشار آن نیز نباید

متناظر با آن تغییر کنند. در واقع، اگر قراردادیم $dQ = 0$ ، زیرا گرمایی جذب نشده است، رابطه (۷-۴۳) باید در تمام مراحل این فرایند ایستوار معتبر باشد. بنابراین داریم

$$c_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

با تقسیم دو طرف این رابطه بر RT نتیجه زیر به دست می‌آید

$$\frac{c_V}{R} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0 \quad (۷-۵۳)$$

فرض کنیم گرمای ویژه c_V ، لااقل در گستره محدود تغییرات دما که در فرایند مورد نظر وارد می‌شود مستقل از دما باشد؛ در این صورت می‌توان فوراً از رابطه (۷-۵۳) انتگرال گرفت و رابطه زیر را به دست آورد

$$\frac{c_V}{R} \ln T + \ln V = \text{constant}^* \quad (۷-۵۴)$$

بدین ترتیب

* لذا باید توجه کنیم که اگر از نتیجه عمومی (۷-۱۸) استفاده کنیم، رابطه (۷-۵۴) نیز بلافاصله از رابطه (۷-۵۰) به دست می‌آید، آنتروپی هر دستگاه که به طور بی‌دررو منزوی است باید در جریان هر فرایند ایستوار ثابت بماند.

دمای ثابت نگه داریم.

يك کاربرد جالب از رابطه (۷-۵۶)، انتشار صوت در گاز است. اگر بسامد ارتعاش يك موج صوتی ω باشد، زمان يك دوره مشتمل بر يك تراکم و يك انبساط مقدار کمی از گاز $\omega \sim 1/\tau$ است. بسامد ω در صوت معمولی به قدر کافی بزرگ است یعنی τ خیلی کوتاه است و این زمان کوتاه τ مانع مبادله مقدار قابل ملاحظه گرما بین چنین مقدار کم گاز با گاز اطراف آن می شود. بنا بر این مقدار کمی از گاز تحت تراکمهای بی دررو قرار می گیرد؛ در این صورت خواص کشسانی آن با رابطه (۷-۵۶) توصیف می شود. از اینجا نتیجه می شود که سرعت صوت در يك گاز از طریق ثابت γ با گرمای ویژه این گاز ارتباط می یابد. بالعکس اندازه گیرهای سرعت صوت روش مستقیمی را برای تعیین مقدار γ که بارابله (۷-۵۷) تعریف شد فراهم می سازد.

۴-۷ نتایج بنیادی در ترمودینامیک آماری

اینک با استفاده از اصول موضوعه آماری بخش ۳-۳، عملاً بررسی برهم کنش حرارتی و مکانیکی بین دستگاههای میکروسکوپی را به پایان رسانده ایم. بویژه، این گفتار ما را به تمام نتایج بنیادی نظریه ای هدایت کرد که معمولاً ترمودینامیک آماری نامیده می شود. بنا بر این، مفید به نظر می رسد که کمی درنگ کنیم و از نتایج بنیادی که به دست آورده ایم فهرستی تنظیم کنیم.

چهار نتیجه اول را قوانین ترمودینامیک می نامند. آنها را طبق ردیف قراردادی فهرست می کنیم و برای اینکه آنها را با نامهای سنتی مشخص کنیم، آنها را با شروع از صفر شماره گذاری می کنیم*.

بیان صفر

نخستین از این بیانیها نتیجه ساده ای است که در بخش ۳-۴ به دست آمده است:

$$\ln T^{(C_V/R)} + \ln V = \text{constant}$$

$$\ln [T^{(C_V/R)} V] = \text{constant}$$

یا

$$T^{(C_V/R)} V = \text{constant} \quad (۷-۵۵)$$

این رابطه تغییر دمای يك گاز کامل را که از نظر حرارتی منزوی است بر حسب حجم آن به دست می دهد. اگر تغییر فشار گاز بر حسب حجم آن مورد توجه باشد، کافی است از این نکته استفاده کنیم که بنا بر معادله حالت (۷-۳۷)، $T \propto \bar{p}V$ است. بنا بر این رابطه (۷-۵۵) به شکل زیر درمی آید

$$(\bar{p}V)^{(C_V/R)} V = \text{constant}$$

در این صورت اگر دو طرف این رابطه را به توان R/C_V برسانیم، نتیجه زیر به دست می آید

$$\bar{p}V^\gamma = \text{constant} \quad (۷-۵۶)$$

که در آن

$$\gamma \equiv 1 + \frac{R}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} \quad (۷-۵۷)$$

رابطه (۷-۵۶) را باید با رابطه قابل استفاده در فرایند ایستواری مقایسه کرد که در آن گاز، از لحاظ حرارتی عایق نیست و لسی از طریق تماس با يك چشمه گرما، در دمای ثابت T نگه داشته می شود. در این مورد از رابطه (۷-۳۷) نتیجه می شود

$$\bar{p}V = \text{constant} \quad (۷-۵۸)$$

مقایسه رابطه های (۷-۵۶) و (۷-۵۸) نشان می دهد که وقتی حجم گازی افزایش می یابد، اگر گاز از نظر حرارتی منزوی باشد فشار آن سریعتر کاهش پیدا می کند تا اینکه گاز را در

* معمولاً نخستین قانون از این قوانین به «اصل صفر» موسوم است، زیرا اهمیت آن خیلی بعد از شماره گذاری اصلهای اول و دوم مورد توجه قرار گرفت.

اصل صفر ترمودینامیک

اگر دو دستگاه بادستگاه سومی در تعادل حرارتی باشند، خود باید با همدیگر در تعادل حرارتی باشند.

این نتیجه مهم است زیرا اجازه می دهد که تصور ذهنی از دما سنجها و مفهوم پارامتر دما را که حالت ماکروسکوپی دستگاه را مشخص می کنند دخالت دهیم.

بیان ۱

گفتار بخش ۳-۷ مربوط به انواع مختلف برهم کنشها بین دستگاههای ماکروسکوپی، ما را به بیان زیر درباره انرژی یک دستگاه هدایت می کند:

اصل اول ترمودینامیک

حالت تعادل ماکروسکوپی یک دستگاه را می توان به کمک کمیت E (موسوم به انرژی داخلی) که دارای خاصیت زیر است مشخص کرد

$$E = \text{constant} \quad (۷-۵۹)$$

اگر دستگاه بتواند برهم کنش داشته باشد و در نتیجه بتواند از یک حالت ماکروسکوپی به حالت ماکروسکوپی دیگر عبور کند، تغییر حاصل در E را می توان به شکل زیر نوشت

$$\Delta E = W + Q \quad (۷-۶۰)$$

که در آن W کار ماکروسکوپی انجام شده روی دستگاه در اثر تغییرات پارامترهای خارجی دستگاه است. مقدار Q را که به وسیله رابطه (۷-۶۰) تعریف می شود، مقدار گرمای جذب شده به وسیله دستگاه می نامند.

نتیجه (۷-۶۰) رابطه بقای انرژی است که تأیید می کند که گرمای صورت خاصی از انتقال انرژی است که با هیچ تغییری در

پارامترهای خارجی همراه نیست. رابطه (۷-۶۰) مهم است زیرا مفهوم پارامتر دیگری به نام انرژی داخلی E ، را مطرح می کند، که حالت ماکروسکوپی دستگاه را مشخص می کند. بعلاوه، این نتیجه روشی را برای تعیین این انرژی داخلی و مقادیر گرمای جذب شده از روی اندازه گیریهای کار ماکروسکوپی فراهم می سازد (همچنانکه در بخش ۵-۳ بحث شد).

بیان ۲

دیدیم که تعداد حالتهای قابل حصول یک دستگاه (یا، معادل آن آنتروپی دستگاه) کمیتی است که برای توصیف حالت ماکروسکوپی دستگاه اهمیت بنیادی دارد. در بخش ۷-۲ نشان دادیم که تغییر آنتروپی یک دستگاه ممکن است طبق رابطه (۷-۳۲) به مقدار گرمای جذب شده به وسیله این دستگاه مرتبط باشد. همچنین در بخش ۳-۶ نشان دادیم که یک دستگاه منزوی سعی دارد به وضعی با بزرگترین احتمال نزدیک شود، که در آن تعداد حالتهای قابل حصول (یا، آنتروپی آن) بیش از وضع اولیه است. (به عنوان یک مورد خاص، وقتی که دستگاه در آغاز در محتملترین وضع خویش است به حال تعادل باقی آنتروپی آن ثابت می ماند.) بنابراین به بیان زیر می رسم:

اصل دوم ترمودینامیک

حالت تعادل ماکروسکوپی یک دستگاه را می توان با کمیت S (موسوم به آنتروپی) مشخص کرد که دارای خواص زیر است:

(۱) در یک فرایند ایستوار بینهایت کوچک که در جریان آن دستگاه مقدار گرمای dQ را جذب می کند، آنتروپی آن به مقدار زیر تغییر می کند

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (۷-۶۱)$$

که در آن T پارامتر مشخص حالت ماکروسکوپی دستگاه موسوم به دمای مطلق است.

(۲) در هر فرایندی که در جریان آن یک دستگاه که از نظر حرارتی منزوی است از یک

پارامترهای ماکروسکوپیك (y_1, y_2, \dots, y_n) تلقی کرد. اگر دستگاه منزوی و در حالت تعادل باشد، اصل موضوعه بنیادی آماری به ما امکان می دهد که احتمالات را با رابطه $(3-20)$ حساب کنیم. بنابراین احتمال P برای یافتن دستگاه در وضعی که با مقادیر خاصی از پارامترهای آن مشخص می شود، فقط با Ω تعداد حالت های قابل حصول دستگاه در این شرایط متناسب است. چون $S = k \ln \Omega$ ، یا $\Omega = e^{S/k}$ است، نتیجه زیر به دست می آید:

رابطه آماری

اگر يك دستگاه منزوی در حال تعادل باشد، احتمال یافتن دستگاه در يك حالت ماکروسکوپیك که با آنترپی S مشخص می شود از رابطه زیر به دست می آید

$$P \propto e^{S/k} \quad (7-64)$$

این نتیجه دارای اهمیت است، زیرا به ما امکان می دهد احتمال بروز اوضاع گوناگون، بویژه افتوخیزهای آماری را که در هروضع تعادلی رخ می دهد محاسبه کنیم.

بیان ۵

تعریف آماری آنترپی از اهمیت اساسی برخوردار است. آن را می توان به شکل زیر بیان کرد:

ارتباط با فیزیک میکروسکوپیك

S آنترپی يك دستگاه با Ω تعداد حالت های قابل حصول این دستگاه به وسیله رابطه زیر به هم مرتبطند

$$S = k \ln \Omega \quad (7-65)$$

این نتیجه دارای اهمیت است زیرا امکان می دهد آنترپی را از روی شناخت میکروسکوپیك از حالت های کوانتومی دستگاه حساب کنیم.

بحث

باید توجه کرد که این پنج بیان، یعنی ۴ اصل ترمودینامیک و

حالت ماکروسکوپیك به حالت ماکروسکوپیك دیگر عبور کند، آنترپی آن میل به افزایش دارد، یعنی

$$\Delta S \geq 0 \quad (7-62)$$

رابطه $(7-61)$ مهم است زیرا امکان می دهد اختلاف آنترپی را با اندازه گیری مقادیر گرمای جذب شده تعیین کنیم و نیز به دلیل اینکه برای تعیین T دمای مطلق دستگاه به کار می آید؛ رابطه $(7-62)$ نیز بامعنی است زیرا جهتی را مشخص می کند که يك دستگاه ناترازمند مایل است در آن جهت تحول یابد.

بیان ۳

در بخش ۵-۲ این موضوع را مدلل ساختیم که وقتی دمای مطلق دستگاهی به سمت صفر میل کند، آنترپی آن به سمت مقدار حدی معینی میل می کند. حکمی که بامعادله $(5-12)$ بیان شد به شکل زیر است:

اصل سوم ترمودینامیک

S آنترپی دستگاه دارای خاصیت حدی زیر است

$$S \rightarrow S_0, T \rightarrow 0_+ \quad (7-63)$$

که در آن S_0 ثابتی مستقل از ساختار دستگاه است.

این نتیجه دارای اهمیت است زیرا تأیید می کند، که برای دستگاهی متشکل از تعداد معلومی از ذرات نوع خاص، در نزدیکی $T=0$ حالت ماکروسکوپیك استاندارد وجود دارد، که مقدار آنترپی منحصر به فردی دارد که سایر آنترپیهای دستگاه را می توان نسبت به آن سنجید. بنابراین اختلاف های آنترپی را که با رابطه $(7-61)$ تعریف می شوند می توان به اندازه های مطلق مقادیر واقعی آنترپی دستگاه تبدیل کرد.

بیان ۴

Ω تعداد حالت های قابل حصول يك دستگاه، یا آنترپی آن $S = k \ln \Omega$ را می توان به منزله يك تابع از مجموعه ای

اصول، که پایه همه استدلالهای ما را تشکیل می‌دهند، برحسب تعدادحالتهای قابل حصول دستگاه، یا معادل آن برحسب آنترپوی دستگاه تنظیم شده‌اند. اینک می‌خواهیم از نو به این اندیشه‌های بنیادی برگردیم تا آنها را به‌صور سودمند دیگر در تعداد زیادی از کاربرت‌های عملی بیان کنیم.

دستگاه منزوی

ابتدا به بازیابی اعمال اصول موضوعه دربارهٔ دستگاه منزوی می‌پردازیم. در این صورت انرژی کل دستگاه ثابت می‌ماند. فرض می‌کنیم که دستگاه را بتوان از لحاظ ماکروسکوپی با پارامتر y ، یا با چندین پارامتر از همان نوع توصیف کرد. (مثلاً، y ممکن است انرژی زیر دستگاه A ، در شکل ۳-۹ یا موضع پیستون در شکل ۳-۱۰ باشد.) بدین طریق تعداد حالت‌های قابل حصول دستگاه تابعی از y است. مقادیر ممکن y را به فواصل کوچکی به اندازه‌های ثابت δy تقسیم می‌کنیم. در این صورت تعداد حالت‌های قابل حصول دستگاه را وقتی که پارامتر مقداری در فاصلهٔ بین y و $y + \delta y$ به‌خود می‌گیرد با $\Omega(y)$ نشان می‌دهیم. آنترپوی دستگاه، بنا به تعریف، برابر است با $S = K \ln \Omega$. اصل موضوعهٔ بنیادی ما (۳-۱۹) تأیید می‌کند که وقتی دستگاه در حالت تعادل است، تمام حالت‌های قابل حصول متساوی الاحتمالند. بنابراین اگر پارامتر y بتواند آزادانه تغییر کند، احتمال $P(y)$ برای یافتن دستگاه در وضعی که پارامترش در آن وضع بین y و $y + \delta y$ قرار گیرد عبارت است از

(۷-۶۶)

در حالت تعادل

$$P(y) \propto \Omega(y) = e^{S(y)/k}$$

اگر پارامتر y در حالت ماکروسکوپی استاندارد دستگاه مقدار y_0 را به‌خود بگیرد، از رابطه (۷-۶۶) تناسب زیر به‌دست می‌آید

$$\frac{P(y)}{P(y_0)} = \frac{e^{S(y)/k}}{e^{S(y_0)/k}}$$

یا

رابطهٔ آماری، میان‌های بسیار عمومی و بکلی ماکروسکوپی‌کنند. در این بیانها اشاراتی صریح دربارهٔ اتم‌های تشکیل‌دهندهٔ دستگاه‌های موردنظر وجود ندارد. در نتیجه، این بیانها از هرگونه مدل تفصیلی میکروسکوپی که ممکن است برای اتمها یا مولکولها در دستگاهها تصور شود کاملاً مستقلند. از این رو این نتایج عمومیت خیلی زیاد دارند و ممکن است حتی بدون کمترین شناخت از ترکیب اتمی دستگاه‌های موردنظر به‌کار برده شوند. از لحاظ تاریخی، اصول ترمودینامیک، قبل از اینکه نظریهٔ اتمی ماده به‌طور قطعی بنا شود، به‌عنوان اصول موضوعهٔ ماکروسکوپی محض در فیزیک وارد شدند. بحث کاملاً ماکروسکوپی از این اصول به‌نتایج زیادی منجر می‌شوند و موضوع ترمودینامیک را تشکیل می‌دهند. این دیدگاه آن‌قدر پر بار است که منشأ نظام فکری مهمی می‌شود. این نظام فکری را، بدون تغییر در عمومیت آن یادرمحتوای کاملاً ماکروسکوپی آن، با افزودن رابطهٔ آماری (۷-۶۴) می‌توان گسترش داد، در این صورت به ترمودینامیک آماری خواهیم رسید.

بدیهی است، اگر مفاهیم آماری را با شناخت میکروسکوپی از اتمها یا مولکولهای دستگاه درهم بیاویزیم، قدرت درک و پیشگویی نظری به‌میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. در این صورت نظام فکری دیگری به‌نام مکانیک آماری به‌دست می‌آید که رابطه (۷-۶۵) را نیز در بر می‌گیرد. در این صورت امکان دارد آنترپوی یک دستگاه را از روی نخستین اصول حساب کنیم و نتایجی در احتمالات بگیریم که مبتنی بر رابطه (۷-۶۴) با پیامدهای آن (مثلاً مانند توزیع کانونی) است. بنابراین امکان دارد خواص دستگاه‌های ماکروسکوپی را از روی اطلاعات میکروسکوپی حساب کرد. در نتیجه موضوع مکانیک آماری، که تمام بحث این کتاب را روی آن پایه‌گذاری کرده‌ایم، یک نظام فکری فراگیر است. این نظام فکری، به‌عنوان یک مورد خاص، اصول ترمودینامیک را در بر می‌گیرد که از مدلهایی که برای ساخت اتمی دستگاه فرض می‌شود مستقلند.

۷-۵ شرایط تعادل

اصول موضوعهٔ بنیادی آماری بخش ۳-۳ مشخصاً مربوط به وضع تعادل یک دستگاه منزوی و گرایش آن به تعادل است. این

بسیار متفاوت با \bar{y} در مجموعه‌ای از دستگاه بسیار کم است. از سوی دیگر، دستگاه در نتیجه مداخله خارجی پیشین یا تدارك خاص، ممکن است در زمان ویژه t دارای احتمال زیادی برای قرار گرفتن در يك حالت ماکروسکوپیك باشد که در آن مقدار y با \bar{y} بسیار متفاوت است. اینک اگر بعد از زمان t دستگاه به حال خود به صورت منزوی رها شود، چون پارامتر y آزادانه تغییر می‌کند، دستگاه در حال تعادل نیست. در این صورت، طبق اصل موضوعه (۳-۱۸)، وضع بامرور زمان تحول خواهد یافت تا توزیع احتمال تعادل را بطه (۷-۶۶) حاصل شود. به عبارت دیگر، وضع به سویی تغییر می‌کند که مقادیر y متناظر با آنروپی بزرگتر محتملتر شود، یعنی آنروپی S گرایش به افزایش دارد و تغییر آنروپی ΔS در نامساوی زیر صدق کند

$$\Delta S \geq 0 \quad (۷-۶۹)$$

این تغییر تا تحقق شرط تعادل نهایی ادامه می‌یابد تا پارامتر y با احتمال خیلی عظیم مقدار متناظر با بیشینه آنروپی S را دارا شود.

تذکر در باره تعادل فراپایدار

همچنانکه شکل ۷-۷ نشان می‌دهد، ممکن است آنروپی S بیش از يك بیشینه داشته باشد. اگر بیشینه آنروپی S در y_1 بالاتر از بیشینه آن در y_2 باشد، $P(y)$ احتمال رابطه (۷-۶۶) متناظر با آن به علت بستگی نمایی با S ، در y_1 خیلی بیشتر از مقدار آن در y_2 است. بنابراین دستگاه، در وضع تعادل واقعی، تقریباً همواره بامقداری از y مشخص می‌شود که نزدیک به y_1 است.

اینک فرض می‌کنیم که دستگاه به نحوی تدارك شده که پارامتر آن در آغاز دارای مقداری به قدر کافی نزدیک به y_2 است. در این صورت دستگاه تحول خواهد یافت تا به وضع بسیار محتملی برسد که پارامتر آن تقریباً مساوی با y_1 شود. هرچند وضعی که در آن y به y_2 نزدیک است، بسیار محتملتر است، دستگاه در صورتی به این وضع می‌رسد که از اوضاع بسیار نامحتمل زیر بگذرد

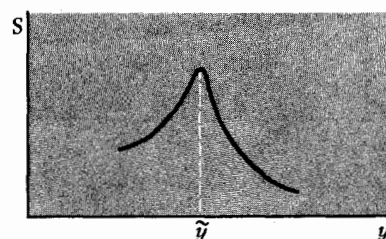
$$\bar{y}_2 < y < \bar{y}_1$$

$$P(y) = P_0 e^{\Delta S/k} \quad (۷-۶۷)$$

که در آن

$$\Delta S \equiv S(y) - S(y_0)$$

و $P_0 \equiv P(y_0)$ است. بنابراین نسبت‌های احتمالی را می‌توان بی‌درنگ به کمک تفاوت‌های آنروپی به دست آورد.



شکل ۷-۶. نمودار طرح‌واره‌ای که تغییر آنروپی S را برحسب پارامتر ماکروسکوپیك y نشان می‌دهد.

طبق رابطه (۷-۶۶) محتملتر است y پارامتر دستگاه در حالت تعادل، مقداری به خود بگیرد که در آن آنروپی $S(y)$ بزرگترین است. حتی بیشینه‌ملایمی از $S = k \ln \Omega$ با بیشینه بسیار تیزی از خود Ω در نتیجه با بیشینه احتمال P متناظر است. از اینجانب نتیجه می‌شود که y معمولاً با احتمال فوق‌العاده زیاد مقادیر خیلی نزدیک به مقدار خاص \bar{y} را به خود می‌گیرد که در آن آنروپی S بیشینه است. به‌طور خلاصه داریم

وضع تعادل يك دستگاه منزوی بامقداری از پارامترهای آن مشخص می‌شود، که داشته باشیم

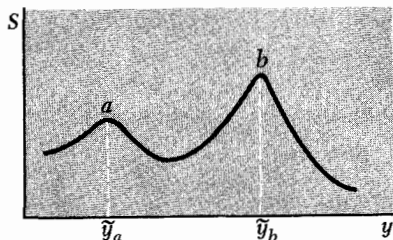
$$S = \text{بیشینه}$$

(۷-۶۸)

بنابراین در تعادل، $P(y)$ احتمال مشاهده يك مقدار y

شرایط تعادلی را که باید در A صادق باشد می توان به بحث کلاسیک دربارهٔ دستگاه منزوی A^0 تحویل کرد.

اکثر تجارب آزمایشگاهی در دما و فشار ثابت انجام می شود. بنابراین دستگاه مورد نظر A معمولاً با یک چشمهٔ گرما



شکل ۷-۷. طرحوارهٔ نموداری که تابعی از آنتروپی S را که نمایانگر بیشینه‌هایی برای دو مقدار متفاوت از یک پارامتر ماکروسکوپی V است نشان می دهد.

که دمای آن اساساً ثابت نگه داشته می شود (این چشمه ممکن است جو اطراف یا یک حمام مایع تحت کنترل دقیق باشد) در تماس حرارتی قرار دارد. بعلاوه، معمولاً کوشش نمی کنند حجم دستگاه را ثابت نگه دارند. بلکه برعکس فشار دستگاه ثابت نگه داشته می شود (معمولاً در فشار جوی). بنابراین شرایط تعادل دستگاه A را در تماس با چشمهٔ گرمای A' که دمای آن در T' و فشار آن در P' ثابت نگه داشته می شود بررسی می کنیم. دستگاه A می تواند با چشمهٔ A' گرما مبادله کند، ولی چشمهٔ A' آنقدر بزرگ است که دمای آن، T' ، عملاً ثابت می ماند. همچنین، V' ، حجم دستگاه A ممکن است در ارتباط با حجم چشمهٔ A' ، با انجام کار روی چشمه در این فرایند تغییر کند؛ اما باز هم چشمهٔ A' آنچنان بزرگ است که P' فشار آن با چنین تغییر حجم کوچکی دست نخورده باقی می ماند*.

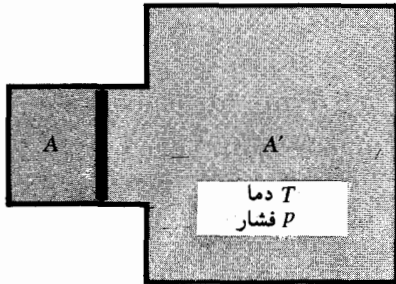
ولی، بدون کمک خارجی، احتمال گذشتن از این اوضاع بینایی ممکن است آن قدر کم باشد که زمان خیلی طولانی لازم باشد تا دستگاه بتواند به وضع تعادل نهایی خود که در آن V نزدیک به V^0 است برسد. بنابراین در طی مدتی که برای آزمایش منظور شده است، حالت های نزدیک به V^0 ممکن است برای دستگاه غیر قابل حصول باقی بمانند. با وجود این، دستگاه می تواند به وضع تعادلی برسد، که در آن وضع تمام حالت های قابل حصول به ازای V نزدیک به V^0 متساوی الاحتمالند. چنین وضعی، تعادل فراپایدار نامیده می شود. اگر وسیله ای پیدا شود که گذار دستگاه را از حالتی که پارامتر آن نزدیک V^0 است به حالتی که پارامتر آن نزدیک V^0 است تسهیل کند، در این صورت دستگاه با سرعت وضع تعادل فراپایدار خود را برای رسیدن به وضع تعادل واقعی خود که در آن V نزدیک به V^0 است ترک می کند.

این گونه مثالها می توانند بسیار جالب باشند. مثلاً، آب در تعادل واقعی در دمای پایین تر از 0°C به یخ تبدیل می شود. با وجود این، اگر آب خیلی خالص را تا پایین تر از 0°C با آرامی سرد کنیم ممکن است در دماهای پایین مثل -20°C یا پایین تر در حالت تعادل فراپایدار به حالت مایع باقی بماند. اما اگر دانهٔ گسردی در آب بیندازند، که رشد بلورهای یخ را تسهیل کند، مایع ناگهان شکل یخ، یعنی حالت تعادل واقعی، را به خود می گیرد.

دستگاه در تماس با چشمهٔ گرما

فرض کنیم که دستگاه مورد نظر (که آن را A می نامیم) منزوی نباشد بلکه آزادانه بتواند با یک یا چند دستگاه دیگر (که آنها را جمعاً با A' نشان می دهیم) برهم کنش داشته باشد. دستگاه مرکب A^0 که متشکل از A و A' منزوی است. در این صورت

* دستگاه A' ممکن است یک چشمه تنها باشد، که دستگاه A می تواند با آن هم کار و هم گرما مبادله کند. همچنین A' می تواند ترکیبی از دو چشمه باشد، یکی دارای دمای T' که A با برهم کنش با آن فقط گرما مبادله می کند و دیگری دارای فشار P' که A با برهم کنش با آن فقط به وسیلهٔ فشار، کار مبادله می کند.



شکل ۷-۸. دستگاه A در تماس با چشمه گرمای A' با دمای ثابت T' و با فشار ثابت P'.

فرایند ایستوار از رابطه (۷-۳۲) به دست می آید، یعنی

$$\Delta S' = \frac{Q'}{T'} \quad (7-33)$$

هنگامی که پارامتر از y تا y تغییر کند Q' گرمای جذب شده توسط چشمه برابر است با

$$Q' = \Delta E' - W' \quad (7-34)$$

در اینجا $\Delta E'$ تغییر انرژی میانگین A' است، اما W' کاری است که هنگامی که حجم A به اندازه $\Delta V \equiv V(y) - V(y_0)$ در مقابل فشار ثابت چشمه، تغییر کند روی A' انجام می شود. چون در این صورت حجم چشمه به مقدار ΔV تغییر می کند، از رابطه (۵-۱۴) نتیجه می گیریم $W' = p' \Delta V$. علاوه کاربرد بقای انرژی برای دستگاه منزوی مرکب A* ایجاب می کند که $\Delta E' = -\Delta E$ باشد، که در آن $\Delta E \equiv E(y) - E(y_0)$ تغییر انرژی میانگین A است. بنابراین رابطه (۷-۳۴) به صورت زیر درمی آید

$$Q' = -\Delta E - p' \Delta V$$

در این صورت با استفاده از رابطه های (۷-۳۲) و (۷-۳۳) به دست می آید

فرض کنیم که دستگاه A توسط پارامتر ماکروسکوپیك y (یا چندین پارامتر) توصیف می شود. در این صورت وقتی که این پارامتر دارای مقدار خاص y است، در این شرایط $\Omega^*(y)$ تعداد حالت های قابل حصول دستگاه مرکب A* از ضرب $\Omega(y)$ تعداد حالت های قابل حصول A در $\Omega'(y)$ تعداد حالت های قابل حصول چشمه A' به دست می آید. بدین طریق داریم

$$\Omega^* = \Omega \Omega'$$

طبق تعریف $S \equiv k \ln \Omega$ است و از آن نتیجه می شود که

$$S^* = S + S' \quad (7-35)$$

که در آن S^* آنتروپی دستگاه مرکب A* است، حال آنکه S و S' بترتیب آنتروپی A و A' هستند. حالت ماکروسکوپیك استاندارد را در نظر می گیریم، که در آن پارامتر y دارای مقدار y است. در این صورت اگر رابطه (۷-۳۵) را در مورد دستگاه مرکب A* که منزوی است، بکار بندیم، برای $P(y)$ احتمال یافتن مقدار پارامتر y و $y + \delta y$ ، از رابطه زیر به دست می آید

$$P(y) = P_0 e^{\Delta S^*/k} \quad (7-36)$$

که در آن داریم

$$\Delta S^* = S^*(y) - S^*(y_0)$$

اما طبق رابطه (۷-۳۵)

$$\Delta S^* = \Delta + \Delta S' \quad (7-37)$$

که در آن ΔS تغییر آنتروپی A و $\Delta S'$ تغییر آنتروپی A' است وقتی که پارامتر از y تا y تغییر کند. اینک سعی می کنیم رابطه (۷-۳۷) را با نوشتن $\Delta S'$ تغییر آنتروپی چشمه، بر حسب کمیت های دستگاه مورد نظر A ساده کنیم.

چون چشمه آنچنان بزرگ است که با جذب مقدار گرمای نسبتاً کوچک Q' از دستگاه A همواره در دمای ثابت T' و در فشار ثابت P' در حال تعادل می ماند، تغییر آنتروپی آن در این

فرض کنیم شرط (۷-۷۸) صادق نیست یعنی دستگاه A در حال تعادل نمی باشد. در این صورت وضع درسوی تغییر خواهد کرد که S^* آنتروپی دستگاه کل A^* افزایش یابد تا به وضعی از تعادل نهایی برسد که در آن پارامترهای A ، با احتمال فوق العاده زیاد، مقادیر متناظر با بیشینه S^* را داشته باشند. همچنین، این نتیجه را می توان به نحو راحت تری به کمک انرژی آزاد گیبس دستگاه A بیان کرد. بنابراین وضع در جهتی تغییر خواهد کرد که G انرژی آزاد گیبس دستگاه A رو به کاهش می رود، یعنی،

$$\Delta G \leq 0 \quad (7-79)$$

تا وقتی که به وضعی از تعادل نهایی برسد، که در آن پارامترهای A با احتمال فوق العاده زیاد دارای مقادیر مربوط به مقدار کمینه G می شوند.

با جانشانی رابطه (۷-۷۷) در رابطه (۷-۷۱) احتمال صریح زیر را به دست می آوریم

$$P = P_0 e^{-G(y)/kT} \quad (7-80)$$

همچنین، چون $\Delta G = G(y) - G(y_0)$ است که در آن $G(y_0)$ فقط ثابت مربوط به حالت ماکروسکوپی استاندارد است، نتیجه (۷-۸۰) را می توان با تناسب زیر بیان کرد:

در حال تعادل

$$P(y) \propto e^{-G(y)/kT}$$

(7-81)

این نتیجه مشابه نتیجه (۷-۶۶) درباره دستگاه منزوی است و صریحاً نشان می دهد که وقتی $G(y)$ کمینه است احتمال $P(y)$ بیشینه است.

چون بیشتر دستگاه های مورد استفاده در فیزیک یا در شیمی، تحت شرایط دما و فشار ثابت و مشخص بررسی می شوند، نتایج (۷-۷۸) و (۷-۸۱) فرمول بندی های خیلی مناسب شرایط تعادل را نشان می دهند. در نتیجه، این رابطه ها نقطه آغاز عادی هر گونه بحثی را در فیزیک یا در شیمی تشکیل می دهند. در بخش آینده مثال های روشنی در این مقوله ارائه خواهیم داد.

$$\begin{aligned} \Delta S^* &= \Delta S - \frac{\Delta \bar{E} + p' \Delta V}{T'} \\ &= - \frac{-T' \Delta S + \Delta \bar{E} + p' \Delta V}{T'} \quad (7-75) \end{aligned}$$

برای اینکه عبارت طرف راست را ساده کنیم، تابع جدید زیر را تعریف می کنیم

$$G \equiv \bar{E} - T' S + p' V$$

(7-76)

که در آن، غیر از T' و p' دما و فشار ثابت و مشخص شده چشمه، تنها \bar{E} ، S و V توابع دستگاه A نیز دخالت دارند. چون T' و p' ثابت هستند، داریم

$$\Delta G = \Delta \bar{E} - T' \Delta S + p' \Delta V$$

بنابراین رابطه (۷-۷۵) را می توان به شکل ساده زیر نوشت

$$\Delta S^* = - \frac{\Delta G}{T'}$$

(7-77)

که در آن $\Delta G \equiv G(y) - G(y_0)$ است. تابع G که با رابطه (۷-۷۶) تعریف شد، دارای ابعاد انرژی است که آن را انرژی آزاد گیبس (یا آنتالپی آزاد) دستگاه A در دما و فشار ثابت و مشخص T' و p' می نامند.

نتیجه (۷-۷۷) نشان می دهد که اگر انرژی آزاد گیبس زیر دستگاه کاهش یابد S^* آنتروپی دستگاه کل A^* افزایش می یابد. بنابراین وضع احتمال بیشینه (۷-۷۱) یا S^* آنتروپی بیشینه دستگاه منزوی کل A^* متناظر با مقدار کمینه G انرژی آزاد گیبس زیر دستگاه A است. بدین طریق طبق نتیجه (۷-۶۸) درباره یک دستگاه منزوی، به نتیجه زیر می رسم:

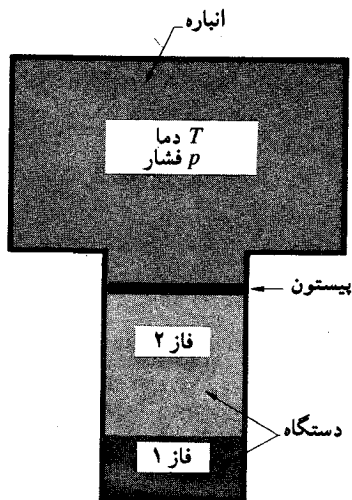
وضع تعادل یک دستگاه در تماس با چشمه ای به دما و فشار ثابت با مقادیری از پارامترهای مشخص می شود به طوری که

$$G = \text{کمینه}$$

(7-78)

و یا هردوی آنها با هم؟

چون دمای T و فشار p ثابت نگه داشته می‌شوند، تمام این پرسشها را می‌توان در بررسی G انرژی آزاد گیبس دستگاه خلاصه کرد. این انرژی آزاد را می‌توان به عنوان تابعی از N_1 و N_2 تلقی کرد.



شکل ۷-۹. دستگاهی متشکل از دو فاز که با تماس با چشمه گرمای مناسب در T و p دما و فشار ثابت نگه داشته می‌شود.

در این صورت فرمولبندی کلی برای شرایط تعادل (۷-۷۸) تأیید می‌کند که پارامترهای N_1 و N_2 باید مقادیری را به خود بگیرند که G کمینه باشد، که در آن G با (۷-۷۶) تعریف شده است. بنابراین داریم**

$$G = \bar{E} - TS + pV = \text{کمینه} \quad (۷-۸۳)$$

در اینجا \bar{E} انرژی میانگین کل دستگاه صرفاً برابر با مجموع انرژیهای میانگین دو فاز، S آنتروپی کل دستگاه برابر با مجموع

۷-۶ تعادل بین فازها

هر ماده‌ای ممکن است در شکلهای متفاوت و متمایزی، موسوم به فاز وجود داشته باشد، که به انواع مختلف تجمع مولکولهای یکسان مربوط است. بدین طریق می‌بینیم که یک جسم می‌تواند به شکل جامد، مایع یا گاز وجود داشته باشد* (شکل گازی را گاهی بخار می‌نامند). مثلاً، آب می‌تواند به شکل یخ، آب مایع، یا بخار آب وجود داشته باشد. فازهای مختلف در گستره مختلف دما و فشار یافت می‌شوند. به علاوه، یک فاز در دماها و در فشارهای خاص ممکن است به فاز دیگری تبدیل شود. بدین طریق، جسم جامد ممکن است ذوب و به مایع تبدیل شود، و یک مایع ممکن است تبخیر و به گاز تبدیل شود و همچنین یک جسم جامد ممکن است تصعید شود و به صورت گاز درآید. در این بخش سعی خواهیم کرد که نظریه کلی مان را جهت دستیابی به آگاهی بیشتری درباره این تبدیل فازها به کار بندیم.

دستگاهی متشکل از دو فاز متمایز و مجزا را در فضا در نظر می‌گیریم که تنها از یک نوع مولکول تشکیل شده است. مثلاً، این فازها ممکن است جامد و مایع یا مایع و گاز باشند. به طور کلی، آنها را بترتیب با فاز ۱ و فاز ۲ نشان می‌دهیم. این دستگاه را در دما و فشار ثابت و مشخص T و p که نتیجه تماس با چشمه‌ای با همان مقادیر دما و فشار است بررسی می‌کنیم. به استثنای افت و خیزهای کوچک (که فعلاً مورد توجه مانیست)، دو فاز ماده همواره در دمای T و فشار p در حال تعادلند. تعداد مولکولهای ماده به صورت فاز ۱ را با N_1 و تعداد مولکولهای ماده به صورت فاز ۲ را با N_2 نشان می‌دهیم. بدیهی است، طبق اصل بقای ماده، مولکولها به هر شکلی که بین دو فاز توزیع شوند N ، تعداد کل آنها باید ثابت بماند. بنابراین داریم

$$N_1 + N_2 = \text{constant} \quad (۷-۸۲)$$

در این صورت پرسشهای مورد نظر از این قرارند: در حال تعادل، در دما و فشار داده T و p ، آیا تنها فاز ۱ وجود دارد یا فاز ۲

* همچنین ممکن است در تناظر با ساختارهای بلورین متفاوت، شکلهای مختلفی از جسم جامد وجود داشته باشد.

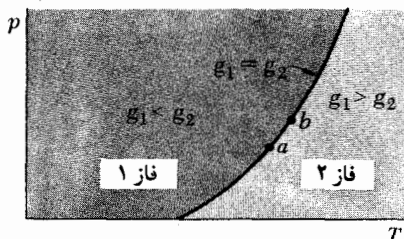
** علامت پریم که در رابطه (۷-۷۶) وجود داشت در رابطه (۷-۸۳) دیگر وجود ندارد، زیرا دما و فشار چشمه را بترتیب با T و p نشان داده‌ایم. همچنین دما و فشار دستگاه مساوی با T و p فرض شده‌اند، چون افت و خیزهای کوچک دما و فشار دستگاه را نادیده گرفته‌ایم.

در حال تعادل دوفاز

$$g_1 = g_2$$

(۸۷-۷)

وقتی که این شرط صادق است، انتقال يك مولکول از يك فاز به فاز دیگر مقدار G را در رابطه (۸۶-۷) تغییر نمی‌دهد و G کاملاً مقدار فرینۀ مطلوب را دارد.



شکل ۷-۱۰. نمودار تغییر فشار P بر حسب دمای T . این نمودار ناحیه‌هایی را که در آن نواحی هریک از دوفاز به‌طور جداگانه به‌حال تعادلند و منحنی تعادل فازها را که روی آن دوفاز می‌توانند باهم به‌حال تعادل باشند نشان می‌دهد.

اینک انرژی آزاد گیس، رابطه (۸۶-۷)، را با تفصیل بیشتر بررسی می‌کنیم. چون $g_i(T, P)$ انرژی آزاد گیس يك مولکول از هر فاز، تابع کاملاً معینی است که فاز i را در دما و فشار داده مشخص می‌کند، در این صورت می‌توانیم نتایج زیر را بیان کنیم: اگر T و P آنچنان باشند که $g_1 < g_2$ ، در این صورت مقدار کمینۀ G در رابطه (۸۶-۷) وقتی به‌دست می‌آید که تمام N مولکول ماده به فاز ۱ تبدیل شوند یعنی $G = Ng_1$. در این صورت فقط فاز ۱ می‌تواند در حالت تعادل، پایدار باشد. اگر T و P آنچنان باشند که $g_1 > g_2$ ، در این صورت

آنتروپیه‌های دوفاز* و V حجم کل دستگاه برابر با مجموع حجمهای دوفاز است. بنابراین نتیجه می‌گیریم که

$$G = G_1 + G_2 \quad (۸۴-۷)$$

که در آن G_1 انرژی آزاد گیس فاز ۱ و G_2 انرژی آزاد گیس فاز ۲ است. اما در دما و فشار داده انرژی میانگین، آنتروپیی، و حجم يك فاز خاص هر کدام صرفاً با مقدار موجود در فاز متناسبند (یعنی متغیرها فزون‌نورند، به بخش ۵-۶ رجوع کنید). بنابراین می‌توان نوشت $G_1 = N_1 g_1$ و $G_2 = N_2 g_2$ که در آن

انرژی آزاد گیس يك مولکول فاز i $g_i(T, P) \equiv$ (۸۵-۷) در دما و فشار داده T و P

خواص ذاتی فاز i را قطع نظر از مقدار موجود آن مشخص می‌کند. بنابراین رابطه (۸۴-۷) به‌شکل زیر درمی‌آید

$$G = N_1 g_1 + N_2 g_2 \quad (۸۶-۷)$$

که در آن g_1 و g_2 به T و P بستگی دارند نه به تعداد N_1 یا N_2 . اگر دوفاز باهم در حال تعادل باشند، N_1 و N_2 باید آنچنان باشند که G طبق رابطه (۸۳-۷) کمینه باشد. بنابراین G باید برای تغییرهای بینهایت کوچک N_1 و N_2 ثابت بماند یعنی

$$dG = g_1 dN_1 + g_2 dN_2 = 0$$

یا

$$(g_1 - g_2) dN_1 = 0$$

زیرا بقیای ماده که با رابطه (۸۲-۷) بیان شد ایجاب می‌کند که $dN_1 = -dN_2$. بنابراین برای اینکه دوفاز باهم در حال تعادل باشند شرط زیر را به‌عنوان شرط لازم به‌دست می‌آوریم:

* این موضوع فقط به رابطه (۷۰-۷) مربوط می‌شود، یعنی تعداد حالت‌های قابل حصول برای دستگاه کل برابر با حاصل ضرب تعداد حالت‌های قابل حصول برای هریک از فازهاست.

** اگرچه شرط (۸۷-۷) تنها يك شرط لازم برای وجود يك کمینه است، ولی شرایط کافی برای تضمین کمینه بودن G و نه بیشینه بودن آن در بحث ما مورد بررسی قرار نمی‌گیرد.

اما، بنا به تعریف (۷-۸۳) انرژی آزاد يك مولكول فاز i فقط عبارت است از

$$g_i = \frac{G_i}{N_i} = \frac{\bar{E}_i - TS_i + pV_i}{N_i}$$

یا

$$g_i = \bar{\epsilon}_i - Ts_i + pv_i$$

که در آن $\bar{\epsilon}_i = \bar{E}_i / N_i$ انرژی میانگین، $s_i \equiv S_i / N_i$ آنترپی و $v_i \equiv V_i / N_i$ حجم يك مولكول فاز i است. در نتیجه

$$dg_i = d\bar{\epsilon}_i - Tds_i - s_i dT + p dv_i + v_i dp$$

اما رابطه بنیادی ترمودینامیک (۷-۳۴) امکان می دهد تغییر آنترپی ds_i را با مقدار گرمایی که در این تغییر به وسیله فاز جذب می شود به هم ربط دهیم، یعنی

$$Tds_i = d\bar{\epsilon}_i + p dv_i$$

بنابراین به طور ساده به دست می آید

$$dg_i = -s_i dT + v_i dp \quad (۷-۹۱)$$

اگر این نتیجه را برای هر فاز به کار ببریم، رابطه (۷-۹۰) به شکل زیر درمی آید

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

$$(s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dp$$

یا

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}} \quad (۷-۹۲)$$

که در آن $\Delta s \equiv s_2 - s_1$ و $\Delta v \equiv v_2 - v_1$ است.

رابطه (۷-۹۲) را معادله کلوزیوس - کلاپیرون می نامند. نقطه ای از منحنی تعادل فازها را در دمای T و در فشار متناظر p در نظر می گیریم. در این صورت معادله (۷-۹۲) شیب منحنی

مقدار کمینه G وقتی حاصل می شود که تمام N مولكول ماده به فاز ۲ تبدیل شوند یعنی $G = Ng_2$. در این صورت فقط فاز ۲ می تواند در حالت تعادل، پایدار باشد.

اگر T و P آنچنان باشند که $g_1 = g_2$ ، در این صورت شرط (۷-۸۷) صادق است و در حال تعادل به ازای هر تعداد N_1 از مولكولهای فاز ۱ به تعداد باقی مانده $N_2 = N - N_1$ از مولكولهای فاز ۲ می تواند وجود داشته باشد. در این صورت وقتی که N_1 تغییر می کند، مقدار G ثابت می ماند. بدین ترتیب مکان نقاطی که در آن T و P آنچنانند که شرط (۷-۸۷) محقق است، منحنی تعادل فازها را نشان می دهد که در طول آن دوفاز می توانند با هم به حال تعادل باشند. این منحنی، که روی آن $g_1 = g_2$ است، صفحه PT را به دوحاحه تقسیم می کند: در یک منطقه $g_1 < g_2$ است که در آن تنها فاز ۱ پایدار است و در دیگری $g_1 > g_2$ است که در آن تنها فاز ۲ پایدار است.

منحنی تعادل فازها را می توان با معادله دیفرانسیل مشخص کرد. در شکل ۷-۱۰ نقطه ای، مثلاً a ، را در نظر می گیریم که روی منحنی تعادل فازها قرار دارد و ناظر به دمای T و فشار P است. در این صورت شرط (۷-۸۷) ایجاب می کند که

$$g_1(T, p) = g_2(T, p) \quad (۷-۸۸)$$

اینک نقطه ای در نزدیکی a ، مانند b ، روی منحنی تعادل فازها در نظر می گیریم که ناظر به دمای $T + dT$ و فشار $p + dp$ است. در این صورت شرط (۷-۸۷) ایجاب می کند که

$$g_1(T + dT, p + dp) = g_2(T + dT, p + dp) \quad (۷-۸۹)$$

بنابراین اگر رابطه (۷-۸۸) را از رابطه (۷-۸۹) کم کنیم شرط زیر به دست می آید

$$dg_1 = dg_2 \quad (۷-۹۰)$$

که در آن dg_i تغییر انرژی آزاد يك مولكول فاز i است، وقتی که این فاز از نقطه a به دمای T و فشار p ، به نقطه b به دمای $T + dT$ و به فشار $p + dp$ بگردد.

تبدیل فاز جسم بسیط

قبلاً دیدیم که اجسام بسیط می‌توانند درسه فاز متفاوت وجود داشته باشند: جامد، مایع و گاز. (همچنین ممکن است جسم به صورت چندین فاز جامد با ساختارهای بلورین متفاوت یافت شود). منحنیهای تعادل فاز بین این سه فاز را می‌توان به صورت کلی که در شکل ۷-۱۱ نشان داده شده است، روی نموداری از فشار-دما نمایش داد. این منحنیها روی نمودار ناحیه جامد را از ناحیه مایع، ناحیه جامد را از ناحیه گاز و ناحیه مایع را از ناحیه گاز جدا می‌کنند. چون این سه منحنی می‌توانند صفحه را فقط به سه ناحیه متمایز تقسیم کنند، این منحنیها باید در نقطه مشترک^۱ که معروف به نقطه سه گانه است همدیگر را قطع کنند. بنابراین در این دما و فشار منحصر به فرد، مقادیر دلخواه از سه فاز می‌توانند باهم به حال تعادل قرار گیرند. (با این خاصیت می‌توان خیلی راحت از نقطه سه گانه آب به عنوان یک دمای استاندارد تکرار پذیر تعریف کرد.) منحنی تعادل مایع-گاز به نقطه C ، که نقطه بحرانی نامیده می‌شود، ختم می‌شود. در این صورت ΔV تغییر حجم بین مقدار معینی از مایع و گاز به سمت صفر میل می‌کند. فراتر از نقطه C دیگر تغییر فاز وجود ندارد، زیرا از این پس تنها یک فاز «شاره» وجود دارد. (در این صورت فشار آن قدر زیاد می‌شود که نمی‌توان گاز چگال را از مایع تمیز داد.)

وقتی که ماده‌ای از شکل جامد خود (S) به شکل مایعش (L) بگذرد، آنتروپی (درجه بی‌نظمی) آن تقریباً همواره افزایش می‌یابد.^۲ در نتیجه، گرمای نهان L_{sl} مثبت است و در این تبدیل مقداری گرما جذب می‌شود. در اغلب موارد، حجم جامد در جریان ذوب افزایش می‌یابد، یعنی $\Delta V > 0$. در این مورد معادله کلوژیوس-کلاپیرون (۷-۹۳) نشان می‌دهد که شیب منحنی تعادل جامد-مایع (یعنی منحنی ذوب) مثبت است. بعضی اجسام، مانند آب، پیدا می‌شوند که در جریان ذوب منقبض می‌شوند، یعنی $\Delta V < 0$. بنابراین برای این اجسام منحنی ذوب باید منفی باشد (چنانکه در شکل ۷-۱۱ رسم شده است).

تعادل فازها، در این نقطه، را به ΔS تغییر آنتروپی و به ΔV تغییر حجم یک مولکول، هنگامی که منحنی از این نقطه عبور می‌کند یعنی وقتی که در این دما و در این فشار یک تغییر فاز انجام می‌گیرد، مرتبط می‌سازد. باید توجه کنیم که اگر مقدار دلخواهی از N مولکول جسم را در نظر بگیریم، تغییرات آنتروپی و حجم آن در این تبدیل به طور ساده از روابط $\Delta S = N\Delta s$ و $\Delta V = N\Delta v$ به دست می‌آید؛ بنابراین رابطه (۷-۹۲) را می‌توان به شکل زیر نوشت

$$\left(\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \right) \quad (7-93)$$

چون همراه با تبدیل فاز، تغییر آنتروپی نیز وجود دارد، باید مقداری گرما جذب شود. وقتی که فازها باهم در تعادلند، گرمایی را که مقدار معلومی از فاز ۱ جذب می‌کند تا به فاز ۲ تبدیل شود L_{12} گرمای نهان تبدیل می‌نامند. چون این فرایند در دمای ثابت T صورت می‌گیرد، تغییر مربوط به آنتروپی به وسیله رابطه (۷-۳۲) با L_{12} ربط پیدا می‌کند، یعنی

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{L_{12}}{T} \quad (7-94)$$

که در آن L_{12} گرمای نهان در این دماست. بدین ترتیب معادله کلوژیوس-کلاپیرون (۷-۹۳) را می‌توان به شکل زیر نوشت

$$\left(\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T\Delta V} \right) \quad (7-95)$$

اگر V حجم یک مول باشد، در این صورت L_{12} گرمای نهان یک مول است. اگر V حجم یک گرم باشد، در این صورت L_{12} گرمای نهان یک گرم است.

اینک چند کاربرد مهم از این نتایج را مورد بحث قرار می‌دهیم.

* در دمای خیلی پایین برای ^3He جامد یک مورد استثنایی پیش می‌آید. در این صورت آثار مکانیک کوانتومی موجب هم‌خطی پادموازی اسپین‌های هسته مایع می‌شوند، در حالی که در جامد سمتگیری این اسپین‌ها کاتوره‌ای باقی می‌ماند.

پس

$$\Delta V \approx V_v = \frac{RT}{p}$$

با این تقریبات رابطه (۷-۹۶) به شکل زیر درمی آید

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \approx \frac{L}{RT^2} \quad (۷-۹۷)$$

معمولاً، L تقریباً مستقل از دماست. در این صورت فوراً از رابطه (۷-۹۷) می توان انتگرال گرفت و به دست می آید

$$\ln p \approx -\frac{L}{RT} + \text{constant}$$

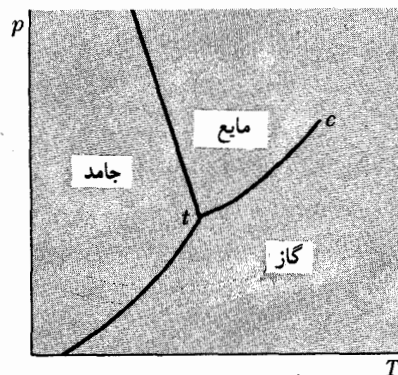
یا

$$p \approx p_0 e^{-L/RT} \quad (۷-۹۸)$$

که در آن p_0 مقداری ثابت است. بدین ترتیب می بینیم که تغییر فشار بخار بر حسب دما توسط مقدار گرمای نهان تعیین می شود. این گرمای نهان تقریباً همان انرژی لازم برای تفکیک یک مول از مایع (یا جامد) به صورت مولکولهای انفرادی خیلی جدا از هم است. بنابراین اگر مایع (یا جامد) به صورت فاز تفکیک نشده باشد، گرمای نهان باید بزرگتر از RT انرژی حرارتی یک مول باشد. چون $L \gg RT$ ، بنابراین فشار بخاری که از رابطه (۷-۹۸) به دست می آید، تابع صعودی خیلی سریع از دمای T است.

باید توجه کنیم که امکان داشت فشار بخار را به کمک اصول نخستین محاسبه کنیم. در واقع، آگاهی از ساختمان میکروسکوپی هر فاز اجازه می دهد که تعداد حالت های قابل حصول آن فاز را محاسبه کنیم. بنابراین آنتروپی آن را می توان مانند انرژی میانگین برای محاسبه انرژی آزاد گیبس یک مول بر حسب p و T تعیین کرد. در این صورت از شرط بنیادی تعادل،

$$g_v(T, p) = g_l(T, p)$$



شکل ۷-۱۱. نمودار فازها برای جسمی مانند آب. t نقطه سه گانه و C نقطه بحرانی است.

محاسبه تقریبی فشار بخار

از معادله کلوژیوس-کلاپرون می توان برای به دست آوردن رابطه تقریبی فشار بخار در حال تعادل با مایع (یا جسم جامد) در دمای T استفاده کرد. این فشار را فشار بخار مایع (یا جامد) در این دما می نامند. از به کار بستن معادله (۷-۹۵) برای یک مول از جسم نتیجه می شود

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta V} \quad (۷-۹۶)$$

که در آن $L \equiv L_v$ گرمای نهان تبخیر یک مول و V حجم مولی است. اگر ۱ نشانه فاز مایع (یا جسم جامد) و ۲ نشانه فاز بخار باشد، داریم

$$\Delta V = V_v - V_l \approx V_v$$

زیرا بخار خیلی کم چگالتر از مایع (یا جامد) است، یعنی $V_v \gg V_l$. همچنین فرض می کنیم که بخار را بتوان به منزله گاز کامل تلقی کرد، یعنی معادله حالت آن برای یک مول به طور ساده عبارت است از

$$pV_v = RT$$

معادله‌ای به دست می‌آید که می‌توان p را بر حسب T از آن نتیجه گرفت. بنابراین می‌توان رابطه‌ای پیدا کرد که بدون دخالت ثابتهای ناشناخته تناسب (مانند p) فشار بخار را به دما ربط دهد. محاسبات میکروسکوپی از این نوع را در موارد ساده می‌توان انجام داد.

۷-۷ تبدیل کاتورگی به نظم

هر دستگاه منزوی گرایش دارد به وضعی از کاتورگی بیشینه برسد، یعنی به وضعی که در آن آنتروپیش بیشینه است. این موضوع اصل کلیدی است که در اصول موضوعه بنیادی آماری و در تاروپود گفتارهای ما گنجانده شده است. وضعهای نمایشگر این اصل فوق‌العاده رایجند. دو مثال مشخص زیر را از آن میان برمی‌گزینیم.

(۱) دستگاهی متشکل از یک ظرف پراز آب، یک چرخ کوچک پره‌دار، و وزنه‌ای که به وسیله نخ به این چرخ متصل است در نظر می‌گیریم (به شکل ۵-۷ رجوع کنید). فرض می‌کنیم که این دستگاه منزوی به حال خود رها شده است. در این صورت وزنه می‌تواند روبه بالا یا روبه پایین حرکت کند، چرخ را بچرخاند و در نتیجه با آب انرژی مبادله کند. اگر وزنه پایین بیاید، انرژی پتانسیل گرانشی وابسته به تنها درجه آزادی (یعنی ارتفاع از سطح زمین) به مقداری انرژی داخلی هم ارز آن تبدیل و در بین مولکولهای متعدد آب به طور کاتوره‌ای توزیع می‌شود. اگر وزنه بالا برود، انرژی که به طور کاتوره‌ای در بین مولکولهای آب توزیع شده است، به شکل انرژی پتانسیل وابسته به حرکت روبه بالای با کاتوره‌ای وزنه تبدیل می‌شود. چون آنتروپی گرایش به افزایش دارد، فرایندی که واقعاً با احتمال خیلی زیاد رخ می‌دهد فرایند اولی است. بنابراین وزنه پایین می‌آید به طوری که دستگاه به وضعی با نظم کمتر یا کاتوره‌ای می‌رسد.

(۲) یک حیوان یا هر موجود زنده دیگری را در نظر می‌گیریم. هر چند که آن فقط از اتمهای ساده (مانند کربن، هیدروژن، اکسیژن یا ازن) تشکیل شده است، این اتمها بسادگی و بر حسب اتفاق درهم نیامیخته‌اند. در واقع، این اتمها با ظرافت خاصی سازمان یافته‌اند تا دستگاه بسیار منظمی را به وجود آورند. بدین طریق، نخست اتمها برای تشکیل چند مولکول آلی ویژه

(بیست اسید آمینه مختلف) به کار رفته‌اند. آنگاه این مولکولهای آلی به عنوان سنگ بنای ساختمانی به کار می‌روند که به نحوی بسیار دقیق به دنبال هم قرار می‌گیرند تا انواع مختلف مولکولهای درشت موسوم به ماکرو مولکول را که دارای خواص ویژه‌ای هستند به وجود آورند. (مثلاً اسیدهای آمینه به عنوان سنگ بنا در ساختن پروتئین‌های گوناگون به کار رفته‌اند.) اینک فرض می‌کنیم که حیوانی در جبه‌ای محبوس است یعنی کاملاً منزوی شده است. در این صورت ساختار بسیار منظم آن نمی‌تواند مصون بماند. طبق اصل افزایش آنتروپی، حیوان نمی‌تواند زنده بماند و سازمان متشکل از ماکرو مولکولهای پیچیده آن به تدریج به مخلوطی خیلی نامنظم تر از مولکولهای آلی ساده تجزیه می‌شود.

بنابراین اصل افزایش آنتروپی تصویری از دنیا به دست می‌دهد که به سوی وضعی بیش از پیش کاتوره‌ای در تحول است. حتی بدون در نظر گرفتن تمام عالم (که شاید با اطمینان نتوان آن را به منزله یک دستگاه منزوی تلقی کرد)، یقیناً می‌توانیم بگوییم هر گونه فرایند خود به خودی در یک دستگاه منزوی در یک سوی ممتاز، یعنی از وضعی بسیار منظم به وضعی بسیار نامنظم (کاتوره‌ای) صورت می‌گیرد. در این صورت سؤال جالب توجه زیر را مطرح کنیم: آیا ممکن است سوی چنین فرایندی را معکوس کنیم یعنی دستگاهی را از وضع بسیار کاتوره‌ای به سوی وضع ناکاتوره‌ای تری سوق دهیم؟ برای اینکه معنی این سؤال را روشن کنیم، با استفاده از دو مثال پیش آن را به شکل محسوس از سر می‌گیریم.

(۱) تاچه میزان ممکن است انرژی داخلی را که به طور کاتوره‌ای در بین مولکولهای جسم (مانند آب، روغن یا کربن) توزیع شده است، به شکل انرژی وابسته به تغییر سیستماتیک یک پارامتر خارجی (مانند حرکت یک پیستون یا چرخش محور) یعنی به صورت کار قابل استفاده برای بلند کردن وزنه یا کشیدن کامیونها تبدیل کرد؟ به عبارت دیگر، تاچه میزان ممکن است موتورهای ماشینی گوناگون را، که انقلاب صنعتی را بدوش می‌کشند توسعه داد؟

(۲) تاچه میزان ممکن است یک آمیزه کاتوره‌ای از مولکولهای ساده را به صورت ماکرو مولکولهای پیچیده و بسیار سازمان یافته که یک حیوان یا گیاه را تشکیل می‌دهند تبدیل کرد؟

دستگاه مورد نظر A کاهش می یابد و دستگاه دیگر A' که با آن برهم کنش می کند این کاهش را جبران می کند. بنابراین به نتیجه زیر می رسم که می توانیم آن را «اصل جبران آنتروپی» نام گذاری کنیم:

آنتروپی يك دستگاه فقط هنگامی می تواند کاهش یابد که با يك دستگاه یا چند دستگاه كمکی برهم کنش داشته باشد و دستکم این دستگاهها بافرایندی کاهش آنتروپی را جبران کنند.

(۷-۱۰۰)

بیان (۷-۱۰۰) که صرفاً محتوای رابطه (۷-۹۹) را به زبان متداول بیان می کند، به سؤال ما پاسخ کلی می دهد. فرض کنیم که با حل مسئله کاهش آنتروپی دستگاهی مواجهیم. این مسئله را می توان با روشهای مختلف، با دخالت دادن دستگاههای گوناگون و فرایندهای متفاوت حل کرد. در این صورت بیان (۷-۱۰۰) در مورد زیر سودمند است:

(۱) فوراً می توان بعضی از شیوه های پیشنهادی را با نشان دادن اینکه شدنی نیستند (اگر این پیشنهادها طوری باشند که $\Delta S^* < 0$) رد کرد.

(۲) ممکن است از میان چندین پیشنهاد ممکن، آنهایی را که برای رسیدن به مقصود نهایی مؤثرند پذیرفت.

با وجود این، بیان (۷-۱۰۰) هیچ اطلاعاتی در زمینه تفصیل شیوه ها یا سازوکارهایی که واقعاً بتوانند برای کاهش آنتروپی دستگاه مفید باشند به دست نمی دهد. با وجود این نوابهی بودند که ماشین بخار، موتور انفجاری، و یا موتور دیزل را اختراع کردند که تبدیل انرژی داخلی را به کار امکان پذیر می سازد. همچنین تکامل زیستی در طول میلیاردها سال، واکنشهای بیوشیمیایی خوب جا افتاده خاصی را برگزیده است که سنتز ماکرومولکولها را برای تحقق حیات امکان پذیر ساخته است. اینک کار بست پذیری وسیع بیان (۷-۱۰۰) را در چند مورد واقعی روشن می کنیم.

به عبارت دیگر، امکان وجود سازواره (ارگانیسم) زنده تا چه حد است؟

پرسشی که در اینجا مطرح کرده ایم به هیچ روی پرسش پیش پا افتاده ای نیست؛ همانگونه که دیده ایم، این پرسش بسیار عمیق است و مستقیماً به مسایل برجسته ای مانند امکان حیات یا انقلاب صنعتی مربوط می شود. بنابراین سؤال را به صورت عمومی تر بیان می کنیم: تا چه میزانی ممکن است دستگاه A را از يك وضع خیلی کاتوره ای به يك وضع کمتر کاتوره ای سوق داد؟ یا به بیان کمی تر، تا چه میزان ممکن است دستگاه A را از يك حالت ماکروسکوپیك a که در آن آنتروپی S_a است، به حالت ماکروسکوپیك دیگر b با آنتروپی کمتر S_b سوق دهیم به نحوی که $0 < S_b - S_a \equiv \Delta S$ باشد؟

اینک سعی می کنیم به این پرسش با همان عمومیت جواب بدهیم. اگر دستگاه A منزوی باشد، فوق العاده محتمل است که آنتروپی آن افزایش یابد (یا اینکه ثابت بماند) یعنی $\Delta S \geq 0$. در این صورت پاسخ به سؤال ما فقط این است که به کاهش مطلوب کاتورگی نمی توان دست یافت. با وجود این فرض می کنیم که دستگاه A منزوی نیست، بلکه آزاد است با دستگاه دیگر A' برهم کنش کند. در این صورت این نکته نیز درست است که S^* آنتروپی دستگاه منزوی مرکب A^* متشکل از A و A' باید به سمت افزایش میل کند، یعنی $\Delta S^* \geq 0$. ولی داریم

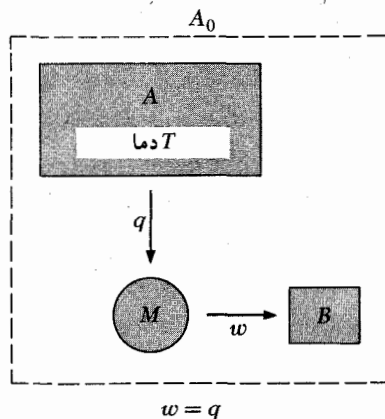
$$S^* = S + S'$$

که در آن S آنتروپی دستگاه A است. بنابراین قانون افزایش آنتروپی که برای دستگاه منزوی A^* به کار می رود نشان می دهد که

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (۹۹-۷)$$

معذالك، این شرط لزوماً $\Delta S \geq 0$ را در بر ندارد. در واقع، کاملاً امکان دارد که S آنتروپی A کاهش یابد، مشروط بر اینکه S' آنتروپی A' لا اقل به همان اندازه افزایش یابد تا شرط (۹۹-۷) برای دستگاه کل صدق کند. در این صورت کاتورگی

موتورهای حرارتی



شکل ۷-۱۲. موتور کامل A_0 متشکل از سازوکار M ، دستگاه B که روی آن کار انجام می‌شود، و چشمه گرمای A که از آن گرما می‌گیرد.

در نتیجه مقدار آن منفی است. همچنین رابطه (۷-۱۰۱) تغییر آنتروپی دستگاه کامل A_0 نشان داده شده در شکل ۷-۱۲ در یک چرخه است. بنا به گفتار کلی ما، چنین موتور کاملی را نمی‌توان ساخت، زیرا اثر آن کاهش کاتودگی چشمه گرما با بیرون کشیدن انرژی از آن است.

با وجود این اگر بخواهیم قسمتی از انرژی داخلی چشمه A را به کار تبدیل کنیم، باید به یاری اصل جبران آنتروپی (۷-۱۰۰)، آمادگی جبران کاهش آنتروپی مطابق رابطه (۷-۱۰۱) را داشته باشیم. بنابراین باید دستگاه کمکی A' را که دستگاه A_0 شکل ۷-۱۲ می‌تواند با آن برهم کنش کند وارد کار کنیم. برای دستگاه A' چشمه گرمای دیگری به دمای مطلق T' انتخاب می‌کنیم. در این صورت این چشمه می‌تواند با جذب مقدار گرمای q' در جریان یک چرخه با دستگاه A_0 برهم کنش کند. همچنین، S' آنتروپی A' مقداری افزایش می‌یابد که برابر است با

$$\Delta S' = \frac{q'}{T'} \quad (۷-۱۰۲)$$

موتور اسبابی است که برای تبدیل قسمتی از انرژی داخلی یک دستگاه به شکل کار مورد استفاده قرار می‌گیرد. M سازوکار موتور (که ممکن است از پیستونها، سیلندرها، مختلف و غیره تشکیل شود) نباید در جریان این فرایند تغییر کند. موضوع بدین-طریق امکان‌پذیر است که سازوکار M را وادار کنیم چرخه‌ای از فرایند را طی کند و در پایان به همان حالت ماکروسکوپی برگردد که کارش را شروع کرده بود. در این صورت موتور می‌تواند به طور پیوسته با پیمودن پی در پی چنین چرخه‌هایی کار انجام دهد. چون چرخه به حالت ماکروسکوپی اولیه خود برمی‌گردد، در این صورت آنتروپی سازوکار M پس از یک چرخه تغییر نمی‌کند. فرض می‌کنیم کار w که موتور انجام می‌دهد فقط پارامتر خارجی دستگاه دیگر B را تغییر می‌دهد و در این مدت آنتروپی B بدون تغییر باقی می‌ماند. (مانند بلند کردن وزنه یا به حرکت انداختن پیستون). هنگامی که موتور چرخه‌ای را می‌پیماید، در این صورت تنها تغییر آنتروپی دستگاه A است که قسمتی از E انرژی داخلی آن به کار ماکروسکوپی تبدیل می‌شود.

ساده‌ترین مورد، وقتی است که دستگاه A فقط یک چشمه گرما در دمای مطلق ثابت T است. غایت مطلوب، می‌خواهیم موتور، در یک چرخه، مقدار گرمای q از چشمه گرمای A بگیرد (بدین ترتیب انرژی داخلی چشمه به اندازه q کاهش می‌یابد) و از این گرما برای انجام مقدار کار w روی دستگاه B استفاده کند*. در اینجا $w = q$ در شرط بقای انرژی صدق می‌کند. در این صورت می‌خواهیم موتور کاملی داشته باشیم که در طرحواره شکل ۷-۱۲ نشان داده شده است. گرچه داشتن چنین موتوری فوق‌العاده مطلوب است، ولی واضح است که نمی‌تواند واقعیت داشته باشد. در واقع، چون چشمه A در یک چرخه مقداری گرما ($-q$) جذب می‌کند، تغییر آنتروپی مربوط به آن عبارت است از

$$\Delta S = -\frac{q}{T} \quad (۷-۱۰۱)$$

* از حروف کوچک q و w برای نشان دادن کمیت‌های کار و گرما که ذاتاً مثبت هستند استفاده می‌کنیم.

اینک يك موتور واقعی از نوع معمولی، مطابق شکل ۱۳-۷ طرحریزی شده است، به منظور بررسی خواص آن، ابتدا توجه می‌کنیم که شرط (۷-۱۰۳) طبق رابطه‌های (۷-۱۰۱) و (۷-۱۰۲) به شکل زیر درمی‌آید

$$\Delta S^* = -\frac{q}{T} + \frac{q'}{T'} \geq 0 \quad (۷-۱۰۴)$$

بعلاوه، بقای انرژی ایجاب می‌کند که کار w که این موتور در جریان يك چرخه انجام می‌دهد برابر باشد با

$$w = q - q' \quad (۷-۱۰۵)$$

برای اینکه کار w که از این موتور می‌کشیم بیشینه باشد، باید مقدار گرمای q' که به چشمه کمکی A' داده می‌شود تاجایی که ممکن است کوچک باشد، تامنظور ما که جبران افزایش آنتروپی $\Delta S'$ است حاصل شود. بنا به رابطه (۷-۱۰۵)، $q' = q - w$ ، می‌توان رابطه (۷-۱۰۴) را به صورت زیر نوشت

$$-\frac{q}{T} + \frac{q-w}{T'} \geq 0$$

$$\frac{w}{T'} \leq q \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right)$$

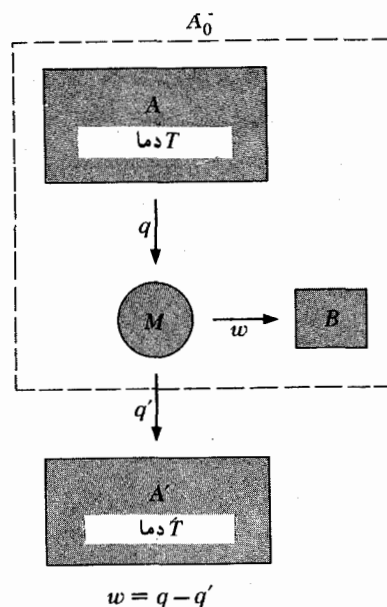
یا

$$\frac{w}{q} \leq 1 - \frac{T'}{T} = \frac{T - T'}{T} \quad (۷-۱۰۶)$$

به فرض اینکه موتور کامل است، باید تمام گرمایی که از چشمه A گرفته می‌شود به کار تبدیل شود، یعنی $w = q$. در موتور واقعی که هم اکنون از آن بحث می‌کردیم $w < q$ است، زیرا مقداری گرمای q' باید به چشمه کمکی A' داده شود. در این صورت نسبت

$$\eta \equiv \frac{w}{q} = \frac{q - q'}{q} \quad (۷-۱۰۷)$$

را بازده موتور می‌نامند. این بازده در موتور کامل برابر با يك و در همه موتورهای واقعی کوچکتر از يك است. در این صورت



شکل ۷-۱۳. موتور واقعی متشکل از دستگاه A_0 شکل ۷-۱۲ که با چشمه گرمای کمکی A' که دمای مطلق آن پایین‌تر از دمای چشمه گرمای A است در ارتباط است.

برای دستیابی به جبران آنتروپی مطلوب، باید مطمئن شویم که آنتروپی ΔS^* مربوط به دستگاه کل منزوی A^* متشکل از A_0 و A' در شرط زیر صدق می‌کند

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (۷-۱۰۳)$$

برای تسهیل در تحقق این شرط، می‌خواهیم به‌ازای گرمای داده q که از A گرفته می‌شود، آنتروپی آن به قدر کمترین مقدار ممکن کاهش یابد، یعنی می‌خواهیم دمای مطلق A تا آنجا که ممکن است بالا باشد. همچنین، می‌خواهیم برای بیشترین جبران ممکن آنتروپی $\Delta S'$ انرژی تلف شده که به شکل گرمای q' به A' داده می‌شود تا حد ممکن کوچک باشد؛ یعنی میل داریم T' دمای مطلق چشمه کمکی ناخداً امکان پایین باشد.

معادله (۷-۱۰۶) رابطه‌ای را برای پیشینه بازده ممکن یک موتور حرارتی که بین دو چشمه گرما با دماهای مطلق داده کار می‌کند به دست می‌دهد، یعنی

$$\eta \leq \frac{T - T'}{T} \quad (7-108)$$



شکل ۷-۱۴. ن.ل. سادی کارنو (۱۲۱۱-۱۱۷۵) / (۱۸۳۲-۱۷۹۶) در سال ۱۸۲۴/۱۲۰۳ قبل از آنکه گرما به عنوان شکلی از انرژی شناخته شود، سادی کارنو مهندس جوان فرانسوی تحلیلی نظری از ماشینهای حرارتی منتشر کرد. اندیشه‌های وی بعدها توسط کلوین و کلوژیوس گسترش یافت و به تدوین ماکروسکوپیکی اصل دوم ترمودینامیک منجر شد.*

بزرگتر باشد این بازده بزرگتر است.

بدیهی است، در جامعه‌ما (امریکا) که بشدت صنعتی است، از این نوع موتورها فراوان است. اما هیچ یک از آنها کامل نیست، یعنی این موتورها مقداری گرما به چشمه کمکی دردمای پایین، که معمولا فضای اطراف است، پس می‌دهند. مثلا، ماشینهای بخار چگالنده دارند و موتورهای انفجاری گاز-سوخته را به خارج می‌فرستند. رابطه (۷-۱۰۸) حد فوقانی بازده نظری یک موتور را به دست می‌دهد. هرچند که این بازده پیشینه نظری، در عمل، به دست نمی‌آید، ولی راهنمای سودمندی در کاربردهای مهندسی است. مثلا، لزوم استفاده از بخار گرمی-فزوده در ماشینهای بخار، به جای بخار معمولی نزدیک 100°C ، از اینجا ناشی می‌شود که طبق رابطه (۷-۱۰۸) اختلاف دمای بین دمای بخار گرمی فزوده و دمای محیط بازده موتور را بالاتر می‌برد.

از دیدگاه نظری، بهتر است توجه شود که بازده پیشینه یک موتور که بین دو چشمه بادماهای ثابت کار می‌کند فقط با قراردادن علامت مساوی در معادله (۷-۱۰۸) به دست می‌آید. این موضوع فقط هنگامی درست است که در رابطه (۷-۱۰۳) علامتهای مساوی به کار برده شوند، یعنی به شرطی که فرایند ایستوار باشد و به تغییر آنروپی منجر نشود. در این صورت رابطه (۷-۱۰۸) حاکی از این است که بازده هیچ موتوری که بین دو چشمه گرما کار می‌کند نمی‌تواند بالاتر از بازده موتوری باشد که بین همین دو چشمه ایستوار کار می‌کند. بعلاوه، رابطه (۷-۱۰۸) ایجاب می‌کند که برای هر موتوری که بین این دو چشمه ایستوار کار کند بازده یکی خواهد بود؛ یعنی

$$\eta = \frac{T - T'}{T} \quad (7-109) \text{ برای هر موتور ایستوار}$$

سنتز بیوشیمیایی

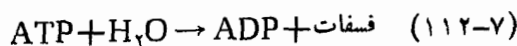
کاربرد ساده‌ای را که معرف فرایندهای زیستی درگیر در سنتز ماکرومولکولهاست ذکر می‌کنیم. مولکول قند

همچنانکه قبلا خاطر نشان کردیم، هر قدر اختلاف دمای بین دو چشمه

آزاد آن منفی و به قدر کافی بزرگ باشد تا تغییر انرژی آزاد کسل دو واکنش مرکب در شرایط زیر صدق کند

$$\Delta G + \Delta G' \leq 0 \quad (۷-۱۱۱)$$

واکنشی که به طور وسیع در سازواره های زیستی برای ایجاد چنین تغییر منفی $\Delta G'$ به کار می رود، مولکول ATP (اندوزین تری فسفات) است، که می تواند با سانی یکی از گروه های فسفات سست پیوند خود را از دست بدهد تا طبق واکنش زیر به شکل مولکول ADP (اندوزین دی فسفات) تبدیل شود



تغییر انرژی آزاد (در شرایط متعارفی) برای این واکنش خاص برابر است با

$$\Delta G' = -0.3 \text{ eV}$$

این مقدار برای جبران تغییر مثبت انرژی آزاد واکنش (۷-۱۱۰) کافی است، در واقع داریم

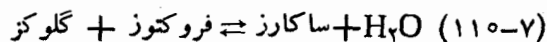
$$\Delta G + \Delta G' = 0.24 - 0.3 = -0.06 \text{ eV}$$

(۷-۱۱۳)

بنابراین برای تحقیق سنتز ساکارز مورد نظر امکان دارد که واکنش های (۷-۱۱۰) و (۷-۱۱۲) را با هم انجام دهیم به شرطی که این دو واکنش بتوانند به نحو مناسب با هم جفت شوند. این امر را می توان به کمک واسطه مشترکی چون مولکول گلوکز-۱-فسفات که متشکل از گروه فسفات متصل به یک مولکول گلوکز است انجام داد. در این صورت سازوکار واقعی که سنتز را در سازواره های زیستی، در حضور کاتالیزورهای مناسب (آنزیمها) که آهنگ واکنش را تسریع می کنند، عبارت از مجموعه دو واکنش متوالی زیر است



گلوکز دارای ساختار حلقوی است که از ۶ اتم کربن درست شده است و در هر سوخت و ساز بسیار مهم است. مولکول قند فروکتوز دارای ساختار حلقوی دیگری است که از ۶ اتم کربن درست شده است. این دو مولکول می توانند با هم ترکیب شوند و به صورت مولکول قند پیچیده تری به نام ساکارز در آیند که متشکل از اتصال حلقه های کربنی گلوکز و فروکتوز با هم دیگر است. واکنش شیمیایی مربوط را می توان به شکل زیر نوشت

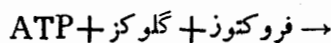


چون تمام واکنش های شیمیایی مورد نظر در دما و فشار ثابت انجام می شوند، تغییرات آنتروپی دستگاه منزوی کامل (شامل چشمه ای که دما و فشار را ثابت نگه می دارد) را می توان به کمک G انرژی آزاد گیبس دستگاه مورد نظر با سانی بیان کرد. اندازه گیری هایی که روی دستگاه متشکل از مولکول های رابطه (۷-۱۱۰) انجام شده است نشان می دهند که در شرایط متعارفی (غلظت یک مول در لیتر برای هر یک از واکنشگرها)، واکنش رابطه (۷-۱۱۰) که از سوی چپ به راست انجام می شود و با تغییر انرژی آزاد (الکترون ولت) $\Delta G = +0.24 \text{ eV}$ همراه است. اما طبق بحث ما در بخش ۵-۷، انرژی آزاد گیبس یک دستگاه در دما و فشار ثابت گرایش به کاهش دارد. بدین ترتیب واکنش رابطه (۷-۱۱۰) گرایش دارد از راست به طرف چپ انجام شود به نحوی که با مصرف مولکول های پیچیده ساکارز، مولکول های ساده بیشتری از گلوکز و فروکتوز به وجود آورد. بدین ترتیب واکنش (۷-۱۱۰) نمی تواند خودش سنتز ساکارز را انجام دهد. در واقع، در محلولی که در آن مولکول های (۷-۱۱۰) به حال تعادلند، اکثر این مولکول ها به جای اینکه مولکول های پیچیده ساکارز باشند مولکول های ساده گلوکز و فروکتوز هستند.

برای دستیابی به سنتز ساکارز مورد نظر، از اصل جبران آنتروپی (۷-۱۰۰) بر می آید که واکنش (۷-۱۱۰) را با واکنش دیگری جفت کنیم که $\Delta G'$ تغییر انرژی

فسفات + ساکارز → فروکتوز + (گلوکز - ۱ - فسفات)

مجموع این دو واکنش، واکنش نهایی زیر است



فسفات + ADP + ساکارز

اگر فقط به حالت‌های ماکروسکوپی اولیه و انتهایی توجه کنیم این واکنش با واکنش‌های (۷-۱۱۰) و (۷-۱۱۲) که با هم انجام شوند هم ارز است. بدین طریق سنتز مولکول پیچیده تر ساکارز یا شکستن مولکول ATP به مولکول ساده تر ADP جبران می‌شود.

اصول بنیادی حاکم بر سنتز پروتئین‌ها از اسیدهای امینه (یا از مولکول‌های DNA که حاوی اطلاعات ژنتیک، از روی اسید نوکلئیک‌ها، هستند) مشابه با اصولی هستند که در این مثال ساده به طور خلاصه بیان کردیم، علاقمندان می‌توانند به کتاب A. L. Lehninger که در فهرست مراجع در پایان این فصل ذکر شده است مراجعه کنند.

خلاصه تعریف‌ها

نیروی تعمیم یافته نیروی تعمیم یافته X_r ، مزدوج پارامتر خارجی x دستگاهی در حالت r به انرژی E_r ، با رابطه $X_r \equiv \partial E_r / \partial x$ تعریف می‌شود.

انرژی آزاد گیبس اگر دستگاهی با چشمه گرمایی به دمای ثابت T' و به فشار ثابت P' در تماس باشد، G انرژی آزاد گیبس آن با رابطه زیر تعریف می‌شود

$$G \equiv E - T'S + p'V$$

که در آن E انرژی میانگین، S آنترپی و V حجم دستگاه است. فاز شکل خاصی از مجتمع مولکول‌های یک ماده.

گرمای نهان مقدار گرمایی که باید مقداری معلوم از یک فاز جذب کند تا به مقدار معادل آن از فاز دیگر تبدیل شود، وقتی که دو فاز با همدیگر در حال تعادلند.

فشار بخار فشار فاز گازی در حال تعادل با مایع (یا جامد) در یک دمای مشخص.

منحنی تعادل فازها منحنی نمایش مقادیر متناظر دما و فشار که در روی آن دو فاز می‌توانند با یکدیگر به حال تعادل به سر برند.

معادله کلوزیوس-کلاپیرون معادله $dp/dT = \Delta S / \Delta V$ که شیب منحنی تعادل فازها را به تغییر آنترپی ΔS و تغییر حجم ΔV بین دو فاز در دما و فشار داده مرتبط می‌سازد. موتور حرارتی اسبابی که انرژی داخلی یک دستگاه را به کار تبدیل می‌کند.

رابطه‌های مهم

در هر فرایند ایستوار،

$$ds = \frac{dQ}{T} \quad (۱)$$

در دستگاه منزوی در حال تعادل،

$$S = \text{بیشینه} \quad (۲)$$

$$P \propto e^{S/k} \quad (۳)$$

در دستگاهی که با چشمه گرمایی به دمای ثابت T' و فشار ثابت P' به حال تعادل است

$$G = \text{کمینه} \quad (۴)$$

$$P \propto e^{-G/kT} \quad (۵)$$

در تعادل بین دو فاز

$$g_1 = g_2 \quad (۶)$$

در طول منحنی تعادل فازها،

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T \Delta V} \quad (۷)$$

منابع برای مطالعات تکمیلی

F. Rief, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (Mc Graw-Hill Book Company New-

دارای انرژی بین E و $E + \delta E$ ، از رابطه تناسبی زیر به دست می آید

$$\Omega \propto V^N E^{(3/2)N}$$

به کمک این رابطه و با استفاده از رابطه (۷-۱۵)، فشار میانگین این گاز را حساب کنید. سپس نشان دهید که معادله حالت معمولی گاز کامل از آن به دست می آید.

۲-۷ تراکم بی درونی یک گاز

یک گاز کامل تک اتمی را که از نظر حرارتی منزوی است در نظر می گیریم. فرض کنید که از دمای $400^\circ K$ و فشار یک جو این گاز را با دمای تا $1/3$ حجم اولیه آن متراکم کنیم

(الف) فشار نهایی گاز چقدر است؟

(ب) دمای نهایی گاز چقدر است؟

۳-۷ کاری که در فرایند ایستوار بی درونی روی گاز کامل انجام می شود

یک گاز کامل که از نظر حرارتی منزوی است دارای گرمای ویژه مولی c_V (در حجم ثابت) مستقل از دما است. فرض کنیم که این گاز را ایستوار از حالت ماکروسکوپیکی اولیه ای که حجم آن V_i و فشار میانگین آن p_i است به حالت ماکروسکوپیکی نهایی که در آن V_f حجم و p_f فشار میانگین آن است متراکم کنند.

(الف) کاری را که روی گاز در این فرایند انجام می شود مستقیماً حساب کنید، جواب را بر حسب فشار و حجم ابتدایی و نهایی بیان کنید.

(ب) جواب قسمت (الف) را بر حسب دمای مطلق اولیه و نهایی گاز T_i و T_f به دست آورید. نشان دهید این نتیجه را می توان از روی تغییرات انرژی داخلی گاز بلافاصله نتیجه گرفت.

۴-۷ اختلاف گرمای ویژه یک گاز کامل

گاز کامل محبوس در استوانه قائمی را که به وسیله پیستونی مسدود شده است در نظر می گیریم. پیستون می تواند به آزادی

York, 1965).

فصل پنجم این کتاب مربوط به کاربرد اصول ترمودینامیک است؛ فصل هشتم آن، تعادل بین فازهای مختلف و تعادل شیمیایی انواع مختلف مولکولها را بررسی می کند.

بحث منحصراً ماکروسکوپیکی درباره ترمودینامیک کلاسیک

M. W. Zemanski, *Heat and Thermodynamics*, 4 th. ed. (Mc Graw-Hill Book Company, New-York, 1957).

E. Fermi *Thermodynamics* (Dover Publication, Inc., New York, 1957).

کاربردها

J. F. Sandfort, *Heat Engines* (Anchor Books, Doubleday and Company, Inc., Garden City, N. Y., 1962).

بحث تاریخی در مورد آخرین موتورهای حرارتی

A. L. Lehninger *Bioenergetics* (W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965).

مخصوصاً به فصول اول تا چهارم این کتاب توجه کنید. این کتاب جالب توجه را که به کاربردهایی در زیست شناسی می پردازد می توان بدون آشنایی قبلی از زیست شناسی مطالعه کرد.

گزارش تاریخی و زندگینامه ها

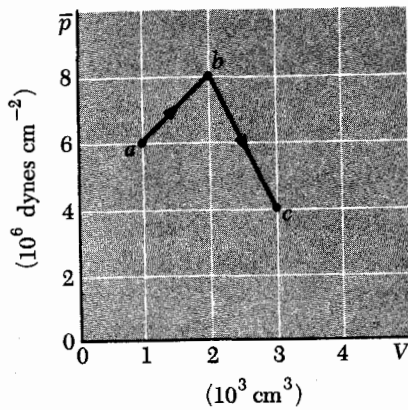
S. Carnot, *Reflections on the Motive Power of Fire*, edited by E. Mendoza (Dover Publications, Inc., New York, 1960).

ترجمه و تجدید چاپ از نوشته های اصلی کارنو است. تاریخچه کوتاهی از زندگینامه کارنو نیز توسط ناشر در این کتاب گنجانده شده است.

مسایل

۱-۷ روش دیگری از به دست آوردن معادله حالت گاز کامل

با توجه به نتیجه مسئله ۳-۸، $\Omega(E)$ تعداد حالت های قابل حصول برای N اتم از گاز کامل تک اتمی محبوس در حجم V ،



شکل ۷-۱۵. نمودار یک فرایند: فشار میانگین \bar{p} بر حسب حجم V .

۷-۷ شرایط تعادل دستگاه با حجم ثابت در تماس با چشمه گرما
دستگاه A را در نظر می‌گیریم که تنها پارامتر خارجی آن
حجمش V است که ثابت می‌ماند. این دستگاه با چشمه گرمای
 A' به دمای ثابت T' در تماس است.

الف) با استدلالهایی مشابه با استدلالهای بخش ۷-۵، نشان
دهید که تعادل A با کمینه تابع زیر مشخص می‌شود

$$F \equiv \bar{E} - T'S$$

در اینجا \bar{E} انرژی میانگین و S آنتروپی A است. تابع F را
انرژی آزاد هلمهولتز می‌نامند.

ب) نشان دهید که انرژی آزاد گیبس (۷-۷۶) یک دستگاه
در تماس با چشمه‌ای به دمای ثابت T' و فشار ثابت p' را،
می‌توان بر حسب انرژی آزاد هلمهولتز با رابطه زیر بیان کرد

$$G = F + p'V$$

۷-۸ نقطه سه‌گانه آمونیاک

p فشار بخار آمونیاک جامد (بر حسب میلیمتر جیوه) از
رابطه $\ln \bar{p} = 37.54/T - 23.05$ و فشار بخار آمونیاک
مایع از رابطه $\ln \bar{p} = 3.063/T - 19.49$ به دست می‌آید.

حرکت کند و روی آن وزنه‌ای قرار دارد. بنا بر این گاز قطع نظر
از حجم آن، همواره در فشار یکسان (برابر با وزن پیستون
تقسیم بر سطح آن) نگهداشته می‌شود.

الف) اگر فشار گاز ثابت نگهداشته شود، هنگامی که دمای
آن به اندازه dT افزایش می‌یابد به کمک معادله (۷-۴۳)
گرمایی را که به وسیله گاز جذب می‌شود حساب کنید. به کمک
این نتیجه نشان دهید که c_p گرمای ویژه مولی گاز در فشار
ثابت، با c_v گرمای ویژه مولی در حجم ثابت آن با رابطه
 $c_p = c_v + R$ مرتبط است.

ب) مقدار c_p برای یک گاز تک اتمی مانند هلیوم چقدر
است؟

ج) نشان دهید که نسبت c_p/c_v برابر با کمیت γ است که
در معادله (۷-۵۷) تعریف شده است. مقدار این نسبت در مورد
یک گاز کامل تک اتمی چقدر است؟

۷-۵ فرایند ایستوار در گاز کامل

انرژی داخلی مولی یک گاز کامل دو اتمی در دمای مطلق
 T برابر با $E = \frac{5}{2} RT$ است. یک مول از این گاز را در
مسیر خط مستقیم شکل ۷-۱۵ ایستوار ابتدا از حالت ماکرو-
سکوئیک a به حالت ماکروسکوئیک b ، سپس از حالت ماکرو-
سکوئیک b به حالت ماکروسکوئیک c می‌رسانیم.

الف) ظرفیت حرارتی مولی این گاز در حجم ثابت چقدر
است؟

ب) کاری که این گاز در فرایند $c \rightarrow b \rightarrow a$ انجام
می‌دهد چقدر است؟

ج) گرمایی که این گاز در این فرایند جذب می‌کند چقدر
است؟

د) تغییر آنتروپی آن در این فرایند چقدر است؟

۷-۶ تغییر آنتروپی در فرایند برگشت ناپذیر

گاز مسئله ۷-۸ را در نظر می‌گیریم. S آنتروپی نهایی
گاز را بر حسب S_0 آنتروپی اولیه آن، قبل از اینکه پیستون را
آزاد کنند، به دست آورید. نشان دهید که تغییر آنتروپی
 $\Delta S \equiv S - S_0$ مثبت است.

به کمک این داده‌ها به سؤالات زیر پاسخ دهید:

(الف) دمای نقطه سه گانه آمونیاک چقدر است؟

(ب) گرمای نهان تصعید و گرمای نهان تبخیر آمونیاک در این نقطه سه گانه چقدر است؟

(ج) گرمای نهان ذوب آمونیاک در نقطه سه گانه چقدر است؟

۲-۹ منحنی ذوب هلیوم در نزدیکی صفر مطلق

هلیوم در فشار جوی تا دمای صفر مطلق به صورت مایع باقی می‌ماند، اما در فشارهای به قدر کافی بالا جامد می‌شود. طبق معمول، چگالی جامد از چگالی مایع بیشتر است. منحنی تعادل فاز را بین جامد و مایع در نظرمی‌گیریم. در حالت حدی وقتی که $T \rightarrow 0$ ، آیا dp/dT شیب این منحنی مثبت، صفر یا منفی است؟ (راهنمایی: از اطلاعات خود از رفتار حدی آنتروپی وقتی که $T \rightarrow 0$ استفاده کنید.)

۲-۱۰ شدت باریکه اتمی حاصل از بخار

یک باریکه اتمی از اتمهای سدیم (Na) با نگهداری سدیم مایع در ظرفی به دمای بالای T ایجاد می‌شود. اتمهای سدیم ناشی از بخار واقع در بالای مایع، از طریق برون‌ریزی از خلال شکاف باریک دیواره ظرف به خارج نشت می‌کنند و یک باریکه اتمی به شدت I به وجود می‌آورند. (شدت I ، بنا به تعریف، تعداد اتمهای باریکه اتمی است که در واحد زمان از واحد سطح عبور می‌کند.) گرمای نهان تبخیر مولی سدیم مایع به بخار سدیم است. برای برآورد حساسیت شدت باریکه در مقابل افت وخیزهای دمای ظرف، تغییر نسبی شدت $I^{-1}(dI/dT)$ را بر حسب L و دمای مطلق T ظرف محاسبه کنید.

۲-۱۱ دستیابی به دماهای پایین با پمپ‌زدن روی مایع

هلیوم مایع، وقتی که فشار بخار آن برابر با $p_0 = 1$ جو یا 760 میلیمتر جیوه است، در دمای $4.2^\circ K$ می‌جوشد. گرمای نهان تبخیر یک مول مایع برابر با L و عملاً مستقل از دماست (مول/ژول $L \approx 85$). مایع در ظرف دوثر قرار دارد، این ظرف هلیوم را از محیط اطراف که در دمای آزمایشگاه قرار دارد جدا می‌کند. چون این عایق بندی کامل نیست، در هر ثانیه مقدار

گرمای Q به داخل مایع نفوذ و به تبخیر آن کمک می‌کند. (دمای مایع چه برابر T_0 و چه پایین‌تر از آن باشد، گرمای نفوذی Q عملاً ثابت است.) برای رسیدن به دماهای پایین‌تر می‌تواند فشار بخار هلیوم در بالای مایع را، از راه پمپ‌زدن در دمای آزمایشگاه T_0 ، کاهش داد. وقتی که بخار هلیوم به پمپ می‌رسد، گرم شده، دمای آن به دمای آزمایشگاه می‌رسد. این پمپ سرعت تخلیه بیشینه‌ای دارد که می‌تواند، بدون توجه به فشار گاز، V حجمی ثابت از گاز را در هر ثانیه خارج کند. (این صفت مشخصه پمپهای مکانیکی دوار معمولی است که در هر دور حجم ثابتی از گاز را خارج می‌کنند.)

(الف) اگر گرمای نفوذی Q باشد، p_{min} فشار کمینه‌ای را که پمپ می‌تواند در سطح مایع برقرار کند حساب کنید. (ب) بنا بر این اگر مایع با بخار آن در فشار p_{min} در حال تعادل باشد دمای تقریبی T_{min} آن را حساب کنید.

(ج) برای محاسبه کمترین فشار بخار p_{min} یا پایین‌ترین دمای T_{min} که در عمل می‌توان به آن رسید، فرض کنید که پمپ بزرگی در اختیار داریم که سرعت تخلیه آن ثانیه/لیتر $V = 70$ است (یک لیتر 1000 سانتی‌متر مکعب است). نفوذ عادی گرما طوری است که در هر ساعت حدود 50 سانتی‌متر مکعب هلیوم مایع را می‌تواند بخار کند (چگالی مایع 1.45 gm/cm^3 است). در این صورت T_{min} پایین‌ترین دمای را که می‌توان به دست آورد برآورد کنید.

۲-۱۲ بحث در کاربرد پتانسیل شیمیایی در تعادل فازها

دستگاهی متشکل از دو فاز ۱ و ۲ را در نظر می‌گیریم که از طریق تماس با چشمه‌ای مناسب، در دمای ثابت T و فشار ثابت p نگه داشته شده است. در این صورت G انرژی آزاد کل گیس این دستگاه در دما و فشار داده تابع N_1 تعداد مولکولها در فاز ۱ و N_2 تعداد مولکولها در فاز ۲ است؛ در نتیجه $G = G(N_1, N_2)$ است.

(الف) با بهره‌گیری از ریاضیات خیلی ساده، نشان دهید که ΔG تغییر انرژی آزاد ناشی از تغییرات کوچک ΔN_1 و ΔN_2 مربوط به تعداد مولکولهای دو فاز را می‌توان به شکل زیر

نوشت

$$\Delta G = \mu_1 \Delta N_1 + \mu_2 \Delta N_2 \quad (1)$$

که در آن اختصار ساده زیر را به کار برده ایم

$$\mu_i \equiv \frac{\partial G}{\partial N_i} \quad (2)$$

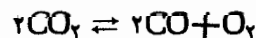
کمیت μ_i را پتانسیل شیمیایی یک مولکول از فاز i می نامند.
(ب) چون وقتی که فازها در حال تعادلند، باید G کمینه باشد، اگر مولکولی از فاز ۱ به فاز ۲ گذر کند ΔG باید صفر شود. بنابراین نشان دهید که رابطه (۱) به شرط تعادل زیر منجر می شود

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (3)$$

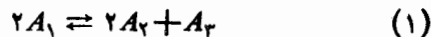
(ج) با استفاده از رابطه (۷-۸۶) نشان دهید $\mu_i = g_i$ است، که در آن g_i انرژی آزاد گیبس یک مولکول از فاز i است. بنابراین نتیجه (۳) با رابطه (۷-۸۷) مطابقت دارد.

۱۳-۷ شرط تعادل شیمیایی

واکنش شیمیایی زیر را در نظر می گیریم



برای ساده نویسی، مولکول CO_2 را با A_1 و مولکول CO را با A_2 و مولکول O_2 را با A_3 نشان می دهیم. در این صورت واکنش شیمیایی بالا به شکل زیر در می آید



فرض کنیم دستگاه متشکل از مولکولهای A_1 ، A_2 و A_3 در فشار و دمای ثابت قرار دارد. اگر تعداد مولکولهای نوع i را N_i بنامیم انرژی آزاد گیبس این دستگاه تابعی از این تعداد است، یعنی

$$G = G(N_1, N_2, N_3)$$

چون در حال تعادل G باید کمینه باشد، طبق واکنش (۱)،

اگر دو مولکول A_1 به دو مولکول A_2 و یک مولکول A_3 تبدیل شود، ΔG باید صفر شود. با استدلالی مشابه استدلال مسئله پیش نشان دهید که این شرط تعادل را می توان به شکل زیر نوشت

$$2\mu_1 = 2\mu_2 + \mu_3 \quad (2)$$

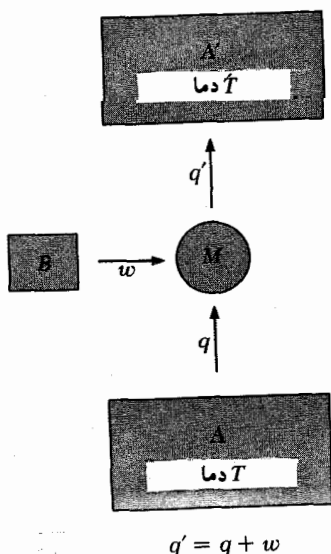
که در آن

$$\mu_i \equiv \frac{\partial G}{\partial N_i}$$

پتانسیل شیمیایی مولکول نوع i نامیده می شود.

۱۴-۷ یخچال

یخچال دستگاهی است که گرما را از دستگاه A می گیرد و آن را به دستگاه دیگر A' که دمای مطلق آن بالاتر است پس می دهد. فرض کنیم که A یک چشمه گرما به دمای T و A' چشمه ای دیگر به دمای T' است.



$$q' = q + w$$

شکل ۱۶-۷. نمودار طرحواره یخچال

(ج) بهای توان لازم برای به کار انداختن این پمپ گرما را با بهای توانی که با استفاده از بخاری برقی همین مقدار گرما را به داخل ساختمان می دهد مقایسه کنید.

۱۶-۷ پیشینه کار قابل برداشت از دو دستگاه همسان

دو جسم همسان A_1 و A_2 را در نظر می گیریم، هر دو با ظرفیت حرارتی C ، مستقل از دما، مشخص می شوند. این اجسام در ابتدا بترتیب در دماهای T_1 و T_2 قرار دارند که $T_1 > T_2$ است. می خواهیم موتوری را بین A_1 و A_2 به کار بیندازیم تا قسمتی از انرژی داخلی آنها را به کار تبدیل کند، سرانجام دو جسم به دمای نهایی یکسان T_f می رسند.

(الف) W مقدار کل کاری که موتور انجام می دهد چقدر است؟ نتیجه را برحسب C ، T_1 ، T_2 و T_f بیان کنید.

(ب) با استفاده از استدلالهای مربوط به خواص آنتروپی، نامساوی رابطه بین T_f و دماهای اولیه T_1 و T_2 را به دست آورید.

(ج) برای دمای اولیه معلوم T_1 و T_2 ، پیشینه مقدار کار قابل برداشت از موتور چقدر است؟

۱۷-۷+ موتور کارنو با گاز کامل

می خواهیم بروشنی نشان دهیم که ممکن است موتور ایده آلی ساخت که بتواند، در مدت یک چرخه، مقدار گرمای q را از چشمه گرمای A به دمای مطلق T بگیرد، مقدار گرمای q' را به چشمه گرمای A' به دمای مطلق پایین تر T' بدهد و در جریان این فرایند کاری مفید برابر با $q - q' = w$ انجام دهد. ساده ترین موتور از این نوع، موتوری است (توسط سادی کارنو در سال ۱۸۲۴/۱۲۵۳ بررسی شده است) که ایستوار عمل می کند. این چرخه از ۴ مرحله تشکیل شده است که موتور را از حالت ماکروسکوپیک اولیه a بترتیب به حالت های ماکروسکوپیک میانی b ، c و d می رساند و دوباره به حالت ماکروسکوپیک اولیه a برمی گرداند. موتور عبارت است از v مول گاز کامل در

(الف) نشان دهید که اگر T' بالاتر از T باشد انتقال مقدار گرمای q از A به A' متضمن کاهش در آنتروپی کل دستگاه است و بنابراین بدون دخالت دستگاه کمکی ممکن نیست.

(ب) اگر بخواهیم مقدار گرمای q را از A بگیریم و در نتیجه آنتروپی آن را کاهش دهیم، باید با دادن مقدار گرمای q' به A' که بیشتر از q است آنتروپی آن را اضافه کنیم تا تغییر آنتروپی A را جبران کند. این کار را می توان به کمک دستگاهی مانند B که روی سازوکار سرمازی M در مدت یک چرخه کار w را تأمین می کند انجام داد. در این صورت نمودار طرحواره شکل ۱۶-۷ به دست می آید و کمک می کند بفهمیم چرا یخچالهای آشپزخانه برای کار کردن به چشمه انرژئی خارجی نیاز دارند. با توجه به مطالب مربوط به آنتروپی ثابت کنید که

$$\frac{q}{q'} \leq \frac{T}{T'}$$

۱۵-۷ پمپ گرما

چرخه های سرمازایی برای گرم کردن ساختمانها مورد بررسی قرار گرفته اند. شیوه کار طرح دستگاهی است که گرما را از زمین یا از هوای خارج منزل می گیرد و مقداری گرما در دمای بالاتر به داخل منزل پس می دهد. چنین دستگاهی را پمپ گرما می نامند.

(الف) اگر دستگاهی به این طریق به کار رود که بین دمای مطلق خارجی T_0 و دمای مطلق داخلی T_1 کار کند به ازای هر کیلو وات ساعت انرژی الکتریکی لازم برای به کار انداختن دستگاه، پیشینه مقدار کیلو وات ساعت از گرمایی را که می توان به ساختمان داد چقدر است؟ (راهنمایی: از خواص آنتروپی استفاده کنید.)

(ب) در حالتی که دمای خارجی 5°C و دمای داخلی 25°C است محاسبه عددی را انجام دهید.

نتیجه را برحسب V_b ، V_c و T بیان کنید.

(ب) گرمای q' که در مرحله ۴ پس داده می شود چقدر است؟
نتیجه را برحسب V_d ، V_a و T' به دست آورید.

(ج) نسبت V_b/V_c را در مرحله ۱، و نسبت V_d/V_c را در مرحله ۳ حساب کنید، و نشان دهید که V_b/V_c با V_d/V_c رابطه دارد.

(د) به کمک جواب قسمت (ج)، نسبت q/q' را برحسب T و T' حساب کنید.

(ه) η ، بازده موتور را حساب کنید و نشان دهید که این بازده با نتیجه کلی (۷-۱۰۹)، که برای هر موتوری که ایستوار کار کند، معتبر است.

۱۸-۷ + بازده موتور بنزینی

در موتور انفجاری، گاز هوا که مقدار کمی بنزین با آن مخلوط شده است در استوانه ای که بایستون متحرکی مسدود شده است وارد می شود. آنگاه گاز در معرض فرایند چرخه ای قرار می گیرد که می توان آن را تقریباً به صورت مرحله ای که روی شکل ۷-۱۸ نشان داده شده است نمایش داد، که در آن V حجم و p فشار میانگین گاز است. در این نمودار ساده $a \rightarrow b$ نشانگر تراکم بی درونی آمیزه هوا و بنزین، $b \rightarrow c$ افزایش فشار ناشی از انفجار آمیزه در حجم ثابت (چون انفجار آن قدر سریع است

استوانه ای که با پیستونی بسته شده است قرار دارد. حجم گاز را با V و فشار میانگین آن را با p نشان می دهند. بنابراین چهار مرحله چرخه که روی شکل ۷-۱۷ نشان داده شده است به صورت زیر است:

مرحله ۱، $a \rightarrow b$: موتور که در آغاز در دمای T قرار دارد از نظر حرارتی منزوی است. حجم آن بآرامی از مقدار اولیه آن V_a به مقدار V_b که در آن دمای موتور T است کاهش می یابد.

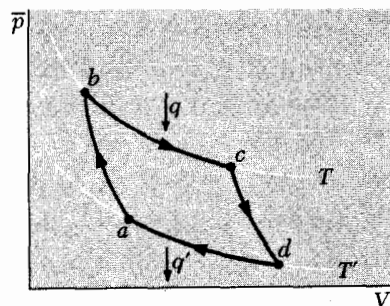
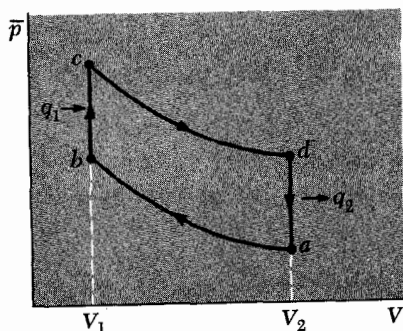
مرحله ۲، $b \rightarrow c$: موتور با چشمة گرمای A به دمای T در تماس حرارتی قرار می گیرد. حجم آن بآرامی از V_b تا V_c تغییر می کند در حالی که موتور در دمای T باقی می ماند و مقدار گرمای q را از A جذب می کند.

مرحله ۳، $c \rightarrow d$: موتور مجدداً از نظر حرارتی منزوی است. حجم آن بآرامی از مقدار V_c تا مقدار V_d که در آن دمای موتور T' است افزایش می یابد.

مرحله ۴، $d \rightarrow a$: موتور با چشمة گرمای A' به دمای T' در تماس حرارتی قرار می گیرد. دمای موتور در T' ثابت می ماند و با دادن مقدار گرمای q' به A' ، حجم آن بآرامی از مقدار V_d به مقدار اولیه V_a تغییر می کند.

به سؤالی زیر پاسخ دهید:

(الف) گرمای q که در مرحله ۲ جذب می شود چقدر است؟



شکل ۷-۱۸. نمایش تقریبی چرخه موتور انفجاری روی نموداری از فشار میانگین \bar{p} برحسب حجم V .

شکل ۷-۱۷. طرز عمل موتور کارنو روی نموداری از فشار میانگین \bar{P} برحسب V نشان داده شده است.

ایستوار و مربوط به مقداری ثابت از گاز کامل با گرمای ویژه مولی ثابت c_v باشد. در این صورت η ، بازده این موتور را (نسبت کار انجام شده توسط موتور بر q گرمایی که جذب می کند) حساب کنید. جواب را بر حسب V_1 و V_2 و کمیت $\gamma \equiv 1 + R/c_v$ به دست آورید.

که پیستون وقت جا به جا شدن را ندارد)، $d \rightarrow c$ انبساط بی- درروی آمیزه که در آن مدت پیستون متحرك مقداری کار انجام می دهد و $a \rightarrow d$ سرد شدن نهایی گاز در حجم ثابت در هنگام خروج از چرخه است. برای دستیابی به تحلیلهای تقریبی، فرض کنید که چرخه

فصل ۸

مبانی نظریه جنبشی در فرایندهای انتقال

۸-۱ مسافت آزاد میانگین

۸-۲ چسبندگی و انتقال اندازه حرکت (تکانه)

۸-۳ رسانایی حرارتی و انتقال انرژی

۸-۴ خودپختی و انتقال مولکولها

۸-۵ رسانایی الکتریکی و انتقال بار

خلاصه تعریفها

رابطه‌های مهم

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

مبانی نظریه جنبشی در فرایندهای انتقال

می کنند.

مولکولهای يك گاز از طریق برخوردهای متقابل باهمدیگر برهم کنش می کنند. اگر چنین گازی را ابتدا به حال تعادل نباشد، این برخوردها سرانجام گاز را به سوی تعادل هدایت می کنند که در آن توزیع ماکسولی سرعتها حکم فرماست. اگر گاز آن قدر رقیق باشد که شرطهای زیر در آن صدق کنند، بحث درباره آن بسیار ساده می شود:

۱) هر مولکول بخش نسبتاً بزرگی از وقت خود را دور از سایر مولکولها صرف کند یعنی در این مدت با آنها برهم کنش نکند. خلاصه، زمان بین برخوردها از طول زمان يك برخورد خیلی بزرگتر باشد.

۲) احتمال اینکه سهمولکول (یا بیشتر) برای برهم کنش بین خود همزمان به قدر کافی به هم نزدیک شوند در مقابل احتمال اینکه فقط دو مولکول برای برهم کنش به قدر کافی به هم نزدیک شوند قابل چشم پوشی باشد، خلاصه، برخوردهای سه گانه نسبت به برخوردهای بین دو ذره، خیلی کمتر به وقوع پیوندد. بنابراین تحلیل برخوردها را می توان به صورت مسئله مکانیکی نسبتاً ساده تنها دو ذره برهم کنش دار تحویل کرد.

۳) فاصله میانگین بین مولکولها در مقابل طول موج عادی دوبروی وابسته به يك مولکول، بسیار بزرگ باشد. در این صورت رفتار يك مولکول بین دو برخورد را می توان توسط حرکت بسته موج یا از روی گذرگاه کلاسیک ذره به درستی توصیف کرد، حتی اگر برای توصیف برخورد واقعی بین دو مولکول محاسبات مکانیک کوانتومی لازم باشد.

تا اینجا تقریباً فقط دستگاههای در حال تعادل مورد توجه ما بودند. در این صورت اصل موضوعه پیشینی تساوی احتمالات، مبنای ساده ای را در بحث کمی کلی چنین دستگاههایی فراهم می سازد. بویژه، ضرورت ندارد برهم کنشهایی که دستگاهها را به تعادل می رسانند بتفصیل بررسی کنیم؛ فقط کافی است بدانیم که چنین برهم کنشهایی وجود دارند. هر چند که وضعهای تعادل بسیار مهمند، اما بیشتر وضعهای خاصند. در واقع، بیشترین مسایل جالب توجه فیزیکی دستگاههای ماکروسکوپیکی را مطرح می کنند که به حال تعادل نیستند. بدین طریق این آخرین فصل را به بحث کوتاهی از برخی مطالب اختصاص می دهیم که در وضعهای عدم تعادل خیلی ساده به کار می روند.

مطالعه دستگاههای عدم تعادل معمولاً مستلزم بررسی تفصیلی برهم کنشهای خاصی است که حالت تعادل نهایی دستگاه را موجب می شوند. از اینجا نتیجه می شود که بحث فرایندهای عدم تعادل به مراتب از بحث فرایندهای در حال تعادل مشکلترند. مع ذلک، این بحث در مورد گازهای رقیق نسبتاً ساده است. بنا بر این، توجه خود را بیشتر روی گازهای رقیق متمرکز و آنها را با ساده ترین روشهای تقریب بررسی می کنیم. اگرچه محاسبات ما از لحاظ کمی به هیچوجه دقیق نیستند، ولی این محاسبات به کمک استدلالهای ساده تقریباً پیش پا افتاده نتایج سودمند و بینشهای ارزشمند زیادی به بار خواهند آورد. در واقع، چنین استدلالهایی در وضعهای گوناگون واقعاً بسیار مفیدند. نخست، می توان آنها را در سایر مقولات نیز، مثلاً بحث فرایندهای عدم تعادل در جامدات، به کار برد. دوم، غالباً برآوردهای عددی نسبتاً خوبی به دست می دهند و بستگیهای تمام پارامترهای مهم (مانند دما و فشار) را، در حالتی پیچیده ای که محاسبات دقیق بسیار مشکل است، کاملاً پیشگویی

۸-۱ مسافت آزاد میانگین

ابتدا برخورد بین مولکولها را در گاز رقیق در نظر می گیریم.

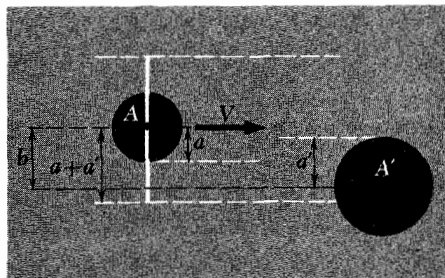
وارد نمی کنند، ولی اگر $R < a + a'$ باشد مولکولها نیروی فوق العاده بزرگی به یکدیگر وارد می کنند. در این مورد بنا به شکل ۸-۱ روشن است که اگر $b > a + a'$ باشد هیچ نیروی بین مولکولها در کار نیست، برعکس اگر $b < a + a'$ باشد نیروهای بسیار بزرگ بین آنها بروز می کند. در مورد اخیر سرعت مولکولها بر اثر تلاقی به طور محسوسی تغییر می کند و می گویند که مولکولها پراکنده شده یا در معرض برخورد قرار گرفته اند. شرط لازم برای بروز برخورد را بدین طریق می توان بآسانی مجسم کرد که تصور کنیم مولکول A قرصی به شعاع $a + a'$ عمود بر سرعت نسبی V را رو در روی مولکول A' با خود حمل می کند. برخورد بین دو مولکول فقط هنگامی بروز می کند که مرکز مولکول A' در داخل حجمی قرار گیرد که به وسیله σ سطح قرص مدور فرضی که A حمل می کند جاروب شود. در اینجا

$$\sigma = \pi(a + a')^2 \quad (2-8)$$

یا، اگر مولکولها یکسان باشند، یعنی $a = a'$

$$\sigma = \pi d^2 \quad (3-8)$$

که در آن $d = 2a$ قطر يك مولکول است. سطح σ را مقطع کل پراکندگی یا مقطع مؤثر می نامند که برخورد بین دو مولکول را مشخص می کند.



شکل ۸-۱. نمودار نشان دهنده برخورد بین دو کره سخت به شعاعهای a و a' . خط سفید قائم نمایش قرص مدور فرضی به شعاع $a + a'$ است که به وسیله کره ای به شعاع a حمل می شود.

تذکارات ما صرفاً به منظور مرور و دقیقتر کردن برخی نظراتی است که قبلاً در بخش ۱-۶ دیده ایم. برخوردهای يك مولکول با مولکولهای دیگر را می توان به عنوان برخوردهای کاتوره ای در نظر گرفت. بنابراین احتمال اینکه در فاصله زمانی کوچک dt مولکولی در معرض برخورد با مولکول دیگر واقع شود مستقل از تاریخ برخوردهای گذشته آن فرض می شود. مولکول ویژه ای را در لحظه ای از زمان بررسی می کنیم. در این صورت احتمالی مانند $P(t)$ وجود دارد که این مولکول قبل از اینکه با مولکول دیگری برخورد کند مسیر خود را زمانی به مدت t دنبال کند. زمان میانگین τ را که مولکول قبل از اینکه در معرض برخورد بعدیش واقع شود، صرف حرکت می کند، زمان آزاد میانگین مولکول می نامند. (چون بین آینده و گذشته مولکول وجه تمایزی وجود ندارد، پس τ زمان میانگین حرکت مسیری می باشد که مولکول بعد از برخورد قبلیش پیموده است). همچنین، فاصله میانگین l را که مولکول قبل از برخورد بعدی می پیماید (یا به عبارت دیگر، فاصله میانگینی که مولکول بعد از برخورد قبلی طی می کند) مسافت آزاد میانگین مولکول می نامند. چون تمام استدلالهای این فصل تقریبی انداز جزئیات توزیع سرعتهای مولکولی چشم می پوشیم. از این رو فرض می کنیم که مولکولها به طور کاتوره ای در تمام جهات با سرعت یکسان که برابر با \bar{v} سرعت میانگین آنهاست حرکت می کند. با این تقریبهها، l مسافت آزاد میانگین و τ زمان آزاد میانگین به طور ساده با رابطه زیر به هم مرتبطند

$$l = \bar{v}\tau \quad (1-8)$$

مقدار مسافت آزاد میانگین را می توان همانند بخش ۱-۶ با بررسی تفصیلی برخوردهای مولکولی بآسانی برآورد کرد. بدین طریق مولکول ویژه A را در نظر می گیریم که با سرعت نسبی V به مولکول دیگر A' نزدیک می شود، به طوری که اگر منحرف نشوند مراکز آنها تا فاصله b به هم نزدیک می شوند (به شکل ۸-۱ رجوع کنید). اگر نیروهای بین دو مولکول مشابه نیروهایی باشند که دو کره سخت به شعاعهای بترتیب a و a' به هم وارد می کنند، وقتی که R فاصله مراکز آنها طوری باشد که $R > a + a'$ شود، مولکولها هیچ نیروی به یکدیگر

$\sigma(\bar{V}t)$ را جاروب می‌کند. بنا براین اگر در حجم جاروب شده، به طور متوسط یک مولکول دیگر وجود داشته باشد، زمان t مساوی τ زمان آزاد میانگین خواهد بود. یعنی اگر

$$(\sigma \bar{V} \tau) n = 1$$

خواهیم داشت

$$\tau = \frac{1}{n \sigma \bar{V}} \quad (4-8)$$

این نتیجه کاملاً موجه است و صرفاً بدین معنی است که τ زمان آزاد میانگین یک مولکول وقتی کوچک است (یا اینکه، τ^{-1} بسامد برخورد وقتی بزرگ است) که تعداد مولکولها در واحد حجم زیاد باشد تا یک مولکول داده بتواند با خیلی از مولکولها برخورد کند؛ همچنین اگر قطر مولکولی (σ) بزرگ باشد تا هر دو مولکول احتمال بیشتری برای برخورد داشته باشند؛ و بالاخره اگر سرعت میانگین نسبی مولکولها نسبت به همدیگر بزرگ باشد تا فراوان با همدیگر برخورد داشته باشند.

در این صورت بنا به رابطه (۸-۱) مسافت آزاد میانگین l از رابطه زیر به دست می‌آید

$$l = \bar{v} \tau = \frac{\bar{v}}{\bar{V}} \frac{1}{n \sigma} \quad (5-8)$$

چون هر دو مولکول برخورد کننده حرکت می‌کنند، \bar{V} سرعت میانگین نسبی آنها کمی با \bar{v} سرعت میانگین یک مولکول منفرد اختلاف دارد؛ در نتیجه \bar{v}/\bar{V} کمی با واحد تفاوت دارد. برای بررسی این اختلاف، دو مولکول A و A' را بترتیب با سرعتهای \mathbf{v} و \mathbf{v}' در نظر می‌گیریم. در این صورت \mathbf{V} سرعت نسبی A نسبت به A' برابر است با

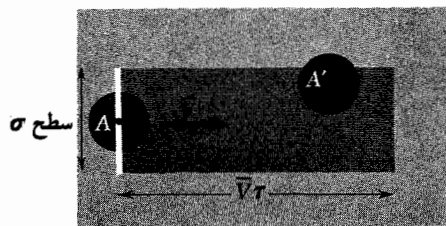
$$\mathbf{V} = \mathbf{v} - \mathbf{v}'$$

$$\mathbf{V}^2 = \mathbf{v}^2 + \mathbf{v}'^2 - 2\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}' \quad (6-8)$$

اگر مقدار میانگین دو طرف این معادله را به دست آوریم $\overline{\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}'} = 0$ است، زیرا برای مولکولهایی که در تمام جهات به

نیروهای بین دمو مولکول واقعی، گرچه مشابه نیروهای اند که دو کره سخت به هم وارد می‌کنند، ولی در واقع از آنها پیچیده‌ترند. شباهت مولکولها با کره‌های سخت ناشی از رانش بسیار شدیدی است که وقتی دو مولکول به یکدیگر نزدیک می‌شوند برومی‌کند؛ اما افزون بر آن، بین دمو مولکول واقعی جاذبه ضعیفی نیز وجود دارد که از فواصل دورتر بر یکدیگر وارد می‌کنند. برخورد بین دمو مولکول واقعی را همواره می‌توان به کمک سطح مؤثر σ ، یعنی سطح مقطع برخورد، بدقت توصیف کرد، اگر نیروهای بین دمو مولکول معلوم باشند، σ را می‌توان با قوانین کوانتومی محاسبه کرد. ولی رابطه‌های ساده به صورت (۸-۲) یا (۸-۳) دیگر معتبر نیستند و معمولاً σ مقطع مؤثر تابعی از V ، سرعت نسبی مولکولهاست. معذالک برای برآوردهای تقریبی، رابطه‌های (۸-۲) یا (۸-۳) باز هم (حتی اگر مفهوم شعاع مولکولی کاملاً تعریف نشده باشد) قابل استفاده‌اند.

اینک τ زمان آزاد میانگین یک مولکول را در گازی رقیق متشکل از n مولکول هسان در واحد حجم بتقریب حساب می‌کنیم. فرض می‌کنیم σ مقطع مؤثر کل معلوم باشد. توجه‌مان را یک لحظه معین روی مولکول خاص A معطوف می‌کنیم. این مولکول با سرعت میانگین نسبی \bar{V} نسبت به مولکول نمونه دیگر A' که می‌تواند با آن برخورد کند، حرکت می‌کند. قرص تصویری به سطح σ ، که به وسیله مولکول A حمل می‌شود به سمت مولکول دیگر A' حرکت می‌کند و در مدت زمان t حجم



شکل ۸-۲. نمودار نشان‌دهنده برخورد های مولکول خاص A در هنگام برخورد با مولکول دیگری که مرکز آن در داخل حجمی قرار دارد که به وسیله قرص تصویری به سطح σ که A آن را حمل می‌کند جاروب می‌شود.

$$l \sim 2 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad (11-8)$$

چون \bar{v} سرعت میانگین مولکول بنا به رابطه (۶-۳۳) یا (۱-۳۵) در حدود $4 \times 10^4 \text{ cm/sec}$ است، زمان آزاد میانگین مولکول عبارت است از

$$\tau = \frac{l}{\bar{v}} \sim 5 \times 10^{-10} \text{ sec}$$

در نتیجه مولکول در هر ثانیه تقریباً $10^9 \sim 10^{10}$ بار با مولکولهای دیگر برخورد می کند. این بسامد متناظر با بسامد ناحیه میکرو-موج بیناب الکترومغناطیسی است. بنا به رابطه (۸-۱۱) نتیجه زیر نیز از آن به دست می آید

$$l \gg d \quad (12-8)$$

که در آن $d \sim 10^{-8} \text{ cm}$ قطر مولکولی است. رابطه (۸-۱۲) نشان می دهد که در شرایط آزمایشگاه، گازها واقعاً آن قدر رقیقند که یک مولکول قبل از اینکه در معرض برخورد با مولکول دیگر واقع شود فاصله نسبتاً زیادی را طی می کند.

۸-۲ چسبندگی و انتقال اندازه حرکت (تکانه)

یک شیء ماکروسکوپی را غوطه ور درشاره ای (مایع یا گاز) در حالت سکون در نظر می گیریم که به آن هیچ نیروی خارجی وارد نمی شود. اگر شیء در حال تعادل باشد در حال سکون نیز هست. از طرف دیگر، اگر شیء در میان شاره حرکت کند، به حال تعادل نیست. در این صورت برهم کنشهای مولکولی عهده دار برقراری وضع تعادل در مقیاس ماکروسکوپی به صورت نیروی مالش خالص مؤثر بر جسم ظاهر می شوند به طوری که حرکت آن را کند می کنند. این نیرو، با تقریبی خوب، متناسب با سرعت شیء است؛ بنا بر این وقتی که شیء ساکن است باید نیروی مالش صفر شود. مقدار این نیرو به خاصیتی از شاره بستگی دارد که چسبندگی نامیده می شود. بدین ترتیب نیروی مالش در شیره قند از داخل آب بزرگتر است؛ در این صورت

طور کاتوده ای حرکت می کنند، شانس مثبت و منفی بودن کسینوس زاویه بین \bar{v} و \bar{v}' یکسان است. بنا بر این رابطه (۸-۶) به شکل زیر در می آید

$$\bar{v}^2 = \bar{v}^2 + \bar{v}'^2$$

اگر از اختلاف بین میانگین مربع و مربع میانگین (یعنی بین مقدار ریشه میانگین مربعی و مقدار میانگین) صرف نظر کنیم، این رابطه بتقریب به صورت زیر در می آید

$$\bar{v}^2 \approx \bar{v}^2 + \bar{v}'^2 \quad (7-8)$$

وقتی که تمام مولکولها همسان باشند، $\bar{v} = \bar{v}'$ و رابطه (۸-۷) به شکل ساده زیر در می آید

$$\bar{v} \approx \sqrt{2} \bar{v} \quad (8-8)$$

بنابراین رابطه (۸-۵) به صورت زیر نوشته می شود*

$$l \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} \quad (9-8)$$

معادله حالت گاز کامل اجازه می دهد که n را بر حسب فشار میانگین \bar{p} و دمای مطلق T گاز بیان کنیم. بدین طریق داریم $\bar{p} = nkT$ و رابطه (۸-۹) به صورت زیر در می آید

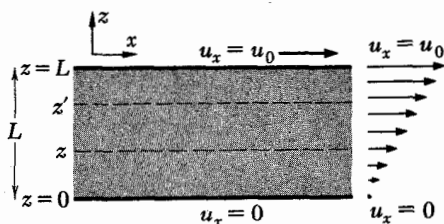
$$l \approx \frac{kT}{\sqrt{2} \sigma \bar{p}} \quad (10-8)$$

بنابراین در یک دمای داده، مسافت آزاد میانگین با فشار گاز نسبت عکس دارد.

مقدار مسافت آزاد میانگین را در یک گاز در دمای آزمایشگاه ($T \approx 300^\circ \text{K}$) و در فشار جوی ($\bar{p} \approx 10^6 \text{ dyn/cm}^2$) می توان با سانی به کمک رابطه (۸-۱۰) برآورد کرد. با به کار بردن $a \sim 10^{-8} \text{ cm}$ برای شعاع مولکولی نمونه، مقدار $\sigma \sim 12 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ برای مقطع مؤثر و برای مسافت آزاد میانگین مقدار زیر به دست می آید

* این رابطه دقیقتر از برآورد (۱-۳۳) فصل ۱ است، در واقع، نتیجه درستی برای تشبیه مولکولهای گاز به کره های سخت است که با توزیع ماکسولی سرعتها حرکت می کنند.

آن) در همه جای شاره یکسان نیست. برای بیان دقیقتر، حالتی را در نظر می‌گیریم که در آن، شاره در سوی x دارای سرعت میانگین u_x مستقل از زمان است، که مقدار u_x به z بستگی دارد، یعنی $u_x = u_x(z)$. این نوع وضع هنگامی ممکن است حاصل شود که شاره بین دو ورقه که به فاصله L از یکدیگر قرار دارند گنجانده شود که ورقه واقع در $z = 0$ ساکن است و ورقه واقع در $z = L$ در امتداد x با سرعت ثابت u_0 حرکت می‌کند.



شکل ۸-۴. شاره واقع بین دو ورقه. ورقه پایینی بیحرکت است و ورقه بالایی با سرعت u_0 در سوی x حرکت می‌کند، در این صورت گرادینان سرعت $(\partial u_x / \partial z)$ در شاره وجود دارد.

لایه‌هایی از شاره که بلافاصله در مجاورت ورقه‌ها قرار دارند، با تقریب خوبی، سرعت‌های مربوط به این ورقه‌ها را به خود می‌گیرند. در این صورت لایه‌هایی از شاره که بین ورقه‌ها قرار دارند سرعت‌های میانگین u_x متفاوتی دارند، که بین صفر و u_0 تغییر می‌کنند. در این مورد شاره یک نیروی مماسی روی ورقه متحرک وارد می‌کند که می‌کوشد حرکت آن را کند کند و تعادل را بازگرداند.

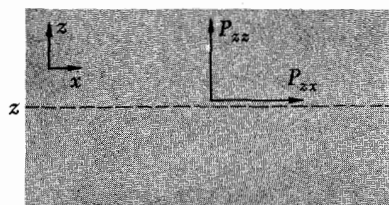
به بیان کلی‌تر، هر لایه شاره زیر صفحه $z = \text{constant}$ تنش مماسی P_{zx} را روی شاره بالای آن وارد می‌کند؛ یعنی نیروی میانگین، در راستای x وارد بر P_{zx} (۸-۱۳) واحد سطح صفحه از طرف شاره زیر صفحه بر شاره بالای آن

قبلاً دیدیم، در تعادلی که $u_x(z)$ به z بستگی نداشته باشد، $P_{zx} = 0$ است. در حال حاضر که حالت عدم تعادل است،

می‌گویند که شیره قند چسبنده‌تر از آب است. اینک مفهوم چسبندگی را دقیقتر تعریف می‌کنیم و سعی می‌کنیم تا ریشه میکروسکوپی آن را در مورد گاز رقیق درک کنیم.

تعریف ضریب چسبندگی

شاره‌ای (مایع یا گاز) را در نظر می‌گیریم. در داخل این شاره صفحه‌ای را فرض می‌کنیم که عمود وارد بر آن در راستای محور z هاست. در این صورت شاره زیر این صفحه (یعنی مقادیر پایین صفحه z) بر شاره واقع در بالای آن، نیروی میانگین بر واحد سطح (یا تنش میانگین) P_z را وارد می‌کند. برعکس، از قانون سوم نیوتون نتیجه می‌شود که شاره واقع در بالای این صفحه تنش میانگین $-P_z$ را بر شاره پایین این صفحه وارد می‌کند. تنش میانگین عمود بر صفحه، یعنی مؤلفه P_{zz} در راستای z ، دقیقاً فشار میانگین \bar{p} در داخل شاره است؛ دقیقتر بگوییم $P_{zz} = \bar{p}$



شکل ۸-۳. صفحه $z = \text{constant}$ در داخل شاره. شاره زیر صفحه نیروی P_z را روی شاره بالای صفحه وارد می‌کند.

است. وقتی که شاره به حال تعادل است، یعنی در حال سکون یا در حرکت یکپارچه است، هیچ مؤلفه میانگینی از تنش موازی با صفحه نیست (به دلیل تقارن). از این رو $P_{zx} = 0$ باید توجه کنیم که کمیت P_{zx} با دو شاخص علامت‌گذاری شده است، شاخص اول سمتگیری مربوط به صفحه و شاخص دوم مؤلفه خاص نیروی وارد بر این صفحه را مشخص می‌کند.

اینک وضع عدم تعادل ساده‌ای را در نظر می‌گیریم که در آن u سرعت میانگین شاره (یعنی سرعت جریان ماکروسکوپی)

* کمیت $P_{\alpha\gamma}$ را (که در آن α و γ ممکن است x ، y یا z باشند) تانسور فشار می‌نامند.

(۸-۱۴) نتیجه می شود که $\partial u_x / \partial z = \text{constant}$ ، یعنی

$$\frac{\partial u_x}{\partial z} = \frac{u_0}{L}$$

و

$$P_{zx} = -\eta \frac{u_0}{L}$$

محاسبه ضریب چسبندگی گاز رقیق

در مورد ساده گاز رقیق، ضریب چسبندگی را می توان از روی ملاحظات میکروسکوپی با آسانی حساب کرد. فرض می کنیم که گاز دارای مؤلفه سرعت میانگین u_x (به فرض در مقایسه با سرعت میانگین حرارتی مولکولها کوچک) باشد که تابع z است. اینک صفحه $z = \text{constant}$ را در نظر می گیریم. منشأ میکروسکوپی P_{zx} تنش وارد بر این صفحه چیست؟ این موضوع قابل درک است که مؤلفه اندازه حرکت مولکولهای واقع در بالای صفحه z ، شکل (۸-۴)، در راستای x از مؤلفه اندازه حرکت مولکولهای زیر این صفحه کمی بزرگتر است. وقتی که مولکولها از دو سو از این صفحه عبور می کنند، این مؤلفه اندازه حرکت در راستای x را با خود حمل می کنند. در نتیجه گاز واقع در زیر این صفحه در راستای x اندازه حرکت دریافت می کند، زیرا مولکولهایی که از ناحیه بالای این صفحه می آیند با خود در راستای x مؤلفه اندازه حرکت بزرگتری به همراه دارند. برعکس، گاز واقع در بالای این صفحه در راستای x ، اندازه حرکت از دست می دهد، زیرا مولکولهایی که از ناحیه پایین این صفحه می آیند در راستای x مؤلفه اندازه حرکت کوچکتری با خود دارند. بنا بر قانون دوم نیوتون، نیروی وارد بر یک دستگاه، برابر با آهنگ تغییر اندازه حرکت این دستگاه است. در نتیجه {نیروی وارد بر گاز بالای صفحه توسط گازی که در زیر صفحه قرار دارد} برابر است با {افزایش اندازه حرکت گاز واقع در بالای صفحه در واحد زمان، که از گاز واقع در زیر صفحه تأمین می شود}. بنابراین نیروی P_{zx} مربوط به رابطه (۸-۱۳) از بیان زیر به دست می آید

$\partial u_x / \partial z \neq 0$ است، بنا بر این P_{zx} باید تابعی از مشتق u_x نسبت به z باشد، این تابع وقتی که u_x مستقل از z است باید صفر شود. اما اگر $\partial u_x / \partial z$ نسبتاً کوچک فرض شود، جمله اول بسط سری تیلور تابع P_{zx} باید تقریب خوبی محسوب شود، یعنی رابطه خطی به شکل زیر باشد

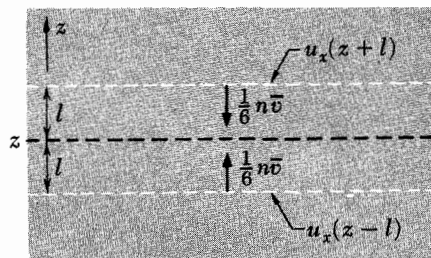
$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (۸-۱۴)$$

ثابت تناسب η ضریب چسبندگی شاره نامیده می شود. اگر u_x با z افزایش یابد، در این صورت شاره زیر صفحه می کوشد حرکت شاره بالای صفحه را کند کند و در نتیجه نیرویی در سوی x - بر آن وارد می کند، یعنی اگر $\partial u_x / \partial z > 0$ باشد، $P_{zx} < 0$ است. بنا بر این علامت منفی در رابطه (۸-۱۴) صریحاً بدین منظور وارد شده است که ضریب η مثبت باشد. بنا بر رابطه (۸-۱۴)، ضریب η در دستگاه یکاهای cgs بر حسب $\text{g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ بیان می شود*. در آزمایش، رابطه (۸-۱۴)، تناسب بین تنش P_{zx} و گرادیان سرعت $\partial u_x / \partial z$ ، وقتی که گرادیان سرعت خیلی بزرگ نیست برای اغلب مایعات و گازها به طور رضایت بخش صادق است.

تذکرات

در آرایش هندسی ساده شکل ۸-۴، به نیروهای مختلفی که در راستای x اثر می کنند توجه کنید. شاره زیر صفحه به ارتفاع z نیروی P_{zx} را بر واحد سطح شاره بالای آن وارد می کند. چون شاره موجود بین این صفحه و صفحه دیگری به ارتفاع z' ، بدون شتاب حرکت می کند، شاره بالای صفحه z' باید نیروی $P_{zx} -$ را بر واحد سطح شاره زیر z' وارد کند. در این صورت بنا بر قانون سوم نیوتون، شاره زیر z' نیروی P_{zx} را بر واحد سطح شاره بالای صفحه z' وارد می کند. در نتیجه، همان نیروی P_{zx} بر واحد سطح شاره بالای هر تراز و نیز بر ورقه بالایی اثر می کند. چون P_{zx} ثابتی مستقل از z است، از رابطه

خود را در فاصله l در زیر این صفحه انجام دهند. چون



شکل ۸-۵. انتقال اندازه حرکت به وسیله مولکولهایی که از صفحه عبور می کنند.

سرعت میانگین $u_x = u_x(z)$ تابع z است، مولکولهای واقع در موضع $(z-l)$ ، به طور متوسط، سرعت میانگینی در راستای x برابر با $u_x(z-l)$ دارند. بنابراین هر مولکول به جرم m که از این صفحه می گذرد مؤلفه اندازه حرکتی در راستای x و مساوی با $mu_x(z-l)$ را با خود به همراه می برد. از این رو نتیجه می گیریم که*

$$\left[\begin{array}{l} \text{میانگین مؤلفه اندازه حرکت در} \\ \text{راستای } x \text{ که در واحد زمان از واحد} \\ \text{سطح این صفحه از پایین به طرف بالا} \\ \text{می گذرد.} \end{array} \right] = \frac{1}{6} n v [mu_x(z-l)] \quad (۸-۱۶)$$

همچنین، برای مولکولهایی که از بالا به طرف پایین از این صفحه می گذرند، داریم

$$\left[\begin{array}{l} \text{میانگین مؤلفه اندازه حرکت در} \\ \text{راستای } x \text{ که در واحد زمان از واحد} \\ \text{سطح از این صفحه از بالا به طرف} \\ \text{پایین می گذرد.} \end{array} \right] = \frac{1}{6} n v [mu_x(z+l)] \quad (۸-۱۷)$$

با کم کردن رابطه (۸-۱۷) از رابطه (۸-۱۶)، نتیجه انتقال

افزایش میانگین، مؤلفه اندازه حرکت گاز $P_{xx} \equiv$ واقع در بالای صفحه، در راستای x به ازای واحد سطح صفحه در واحد زمان، ناشی از انتقال اندازه حرکت مولکولهایی که از این صفحه می گذرند.

تذکره روشنتر

ساز و کار چسبندگی بر اثر انتقال اندازه حرکت را می توان به کمک قیاس زیر روشن کرد. فرض کنیم دو قطار روی ریلهای موازی پهلوی به پهلوی هم حرکت می کنند و سرعت یکی بیشتر از دیگری است و در هر قطار کارگرانی باشند که کیسه های شن داخل قطار خود را جمع می کنند و آنها را به داخل قطار دیگر می اندازند. در این صورت انتقال اندازه حرکت بین قطارها وجود دارد یعنی قطاری که کندتر حرکت می کند شتاب می گیرد و حرکت قطار تندتر کند می شود.

برای محاسبه تقریبی ساده ضریب چسبندگی فرض می کنیم که تمام مولکولها با سرعت یکسان، که برابر با v سرعت میانگین آنهاست، حرکت می کنند. اگر n مولکول در واحد حجم وجود داشته باشد، به احتمال قوی یک سوم آنها دارای سرعتهایی در امتداد z خواهند بود. نصف این مولکولها یا $1/6$ از n مولکول در واحد حجم دارای سرعت v در سوی مثبت z ها می باشند، در صورتی که نیمه دیگر دارای سرعت میانگین v در سوی منفی z ها هستند. اینک صفحه ای در ارتفاع z در نظر می گیریم. در این صورت $(1/6)nv$ مولکول وجود دارد که در واحد زمان از واحد سطح این صفحه از پایین به بالا می گذرند؛ همچنین $(1/6)nv$ مولکول وجود دارد که در واحد زمان از واحد سطح این صفحه از بالا به پایین می گذرند. ولی تعریف مسافت آزادی میانگین l ایجاب می کند که مولکولهایی که از پایین به بالا از صفحه مزبور عبور می کنند، به طور متوسط، برخورد پیشین

* برای رفع بروز هر گونه شبهه بهتر است تصریح کنیم که نماد $u_x(z-l)$ نشانه سرعت میانگین u_x در موضع $(z-l)$ است و نشان دهنده ضریب نیست.

مقادیر میانگین کمیت‌های مختلف به عمل نیامده است. بنا براین ضریب $1/3$ در رابطه (۸-۲۰) را نباید دقیق تلقی کرد؛ ضریب تناسبی که به کمک محاسبه دقیقتر به دست می‌آید کمی با آن اختلاف دارد. اما برعکس، بستگی اصلی η به پارامترهای n ، v ، m و l باید درست باشد.

بحث

از رابطه (۸-۲۰) می‌توان بعضی نتایج جالب توجه را پیش‌بینی کرد. بنا بر رابطه (۸-۹) داریم

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} \quad (8-21)$$

بنا بر این سازه n را می‌توان از رابطه (۸-۲۰) حذف کرد و از آن رابطه زیر را به دست آورد

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{m}{\sqrt{2} \sigma} v \quad (8-22)$$

اندازه به قدر کافی دقیق سرعت میانگین \bar{v} را می‌توان از قضیه همپاری به دست آورد که چنین بیان می‌شود

$$\frac{1}{4} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{4} k T$$

یا

$$\bar{v}_x^2 = \frac{k T}{m}$$

در نتیجه

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3 \bar{v}_x^2 = \frac{3 k T}{m}$$

زیرا بنا بر تقارن $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$ تمایز بین سرعت میانگین \bar{v} و سرعت ریشه مربعی میانگین $(\bar{v}^2)^{1/2}$ ، در محاسبات تقریبی این فصل غیر ضروری است. بنا بر این می‌توانیم با دقت کافی بنویسیم

مولکولی میانگین مؤلفه اندازه حرکت در راستای x در واحد زمان از واحد سطح از پایین به طرف بالای این صفحه می‌گذرد، یعنی تنش P_{xx} را که در رابطه‌های (۸-۱۵) یا (۸-۱۳) توصیف شده است به دست می‌آوریم. در نتیجه

$$P_{xx} = \frac{1}{\epsilon} n \bar{v} [m u_x(z-l)] - \frac{1}{\epsilon} n \bar{v} [m u_x(z+l)]$$

یا

$$P_{xx} = \frac{1}{\epsilon} n m \bar{v} [u_x(z-l) - u_x(z+l)] \quad (8-18)$$

اما چون مسافت آزاد میانگین l خیلی کوچک است (l در مقایسه با فاصله‌ای که در طول آن گرادیان سرعت $\partial u_x / \partial z$ به طور محسوس تغییر می‌کند کوچک است) لذا با تقریب خوبی می‌توانیم بنویسیم

$$u_x(z+l) = u_x(z) + \frac{\partial u_x}{\partial z} l$$

و

$$u_x(z-l) = u_x(z) - \frac{\partial u_x}{\partial z} l$$

بنابراین

$$P_{xx} = \frac{1}{\epsilon} n \bar{v} m \left(-2 \frac{\partial u_x}{\partial z} l \right) = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (8-19)$$

که در آن

$$\boxed{\eta = \frac{1}{3} n \bar{v} m l} \quad (8-20)$$

رابطه (۸-۱۹) نشان می‌دهد، همچنانکه در رابطه (۸-۱۴) پیش‌بینی کردیم، P_{xx} کاملاً متناسب با گرادیان سرعت $\partial u_x / \partial z$ است؛ بعلاوه، رابطه (۸-۲۰) یک رابطه صریح تقریبی را برای ضریب چسبندگی η بر حسب پارامترهای میکروسکوپی مشخص کننده مولکولهای گاز به دست می‌دهد. محاسبه ما تقریبی است و کوششی برای محاسبه دقیق

فقط برخورد های دو ذره را مورد توجه قرار می دهیم. این فرض به شرطی صادق است که n چگالی گاز آن قدر کم باشد که داشته باشیم

$$l \gg d \quad (۲۴-۸)$$

که در آن $d \sim \sigma^{1/2}$ اندازه قطر مولکولی است.

(۲) از طرف دیگر، گاز را آن قدر چگال فرض کرده ایم که مولکولها بیشتر با خودشان برخورد می کنند تا با دیواره های ظرف. این فرض ایجاب می کند که n آن قدر بزرگ باشد که داشته باشیم

$$l \ll L \quad (۲۵-۸)$$

که در آن L کوچکترین بعد خطی ظرف است (مثلاً، L فاصله بین دو ورقه شکل ۸-۴ است).

در حالت حدی، برای خلا^{*} کامل که در آن $n \rightarrow 0$ ، نیروی مماس بر ورقه متحرک شکل ۸-۴ باید صفر شود، زیرا گازی وجود ندارد که نیرو را انتقال دهد. بنابراین اگر n کوچکتر از آن باشد که شرط (۲۵-۸) نقض شود، در این صورت η ضریب چسبندگی باید نهایتاً کاهش یابد و به سمت صفر میل کند. در واقع، وقتی که مسافت آزاد میانگین در رابطه (۲۱-۸)، ناشی از برخورد با مولکولهای دیگر، بزرگتر از L بعد ظرف باشد، مولکول بیشتر با دیواره ظرف برخورد می کند تا با سایر مولکولها. پس l مسافت آزاد میانگین مؤثر آن تقریباً برابر با L (یعنی دیگر به تعداد مولکولهای موجود بستگی ندارد) و η در رابطه (۲۲-۸) با n متناسب است.

معذالک، باید توجه کنیم که گستره ای از چگالیها که در آنجا هر دو شرط (۲۴-۸) و (۲۵-۸) همزمان صادقند بسیار وسیع است، زیرا در تجارب ماکروسکوپی^۱ متداول $L \gg d$ است. بنابراین η ضریب چسبندگی گاز در گستره وسیعی از فشار، مستقل از فشار آن است.

اینک در مورد بستگی η با دما بحث می کنیم. اگر پراکندگی مولکولها مشابه پراکندگی کره های سخت باشد، مقطع مؤثر σ ، همچنانکه از رابطه (۲-۸) به دست می آید، عددی کاملاً مستقل از T است. در این صورت از رابطه (۲۲-۸) نتیجه می شود که بستگی η بادما مانند بستگی \bar{v} است؛ یعنی

$$\bar{v} \approx \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (۲۳-۸)$$

مقدار دقیق ضریب عددی که در رابطه (۲۳-۸) دخالت می کند، هر چه باشد، سرعت میانگین مولکول فقط تابع دماست و به n تعداد مولکولها در واحد حجم بستگی ندارد. بنا بر این ضریب چسبندگی در رابطه (۲۲-۸) مستقل از n است. همچنین ضریب چسبندگی در دمای داده T به فشار میانگین $\bar{p} = nkT$ بستگی ندارد.

در اینجا نتیجه قابل توجه است. این نتیجه تأیید می کند که در وضع نشان داده شده در شکل ۸-۴، نیروی چسبندگی کند کننده که به وسیله گاز به ورقه متحرک بالایی اعمال می شود، بدون اعتنا به فشار بین دو صفحه، مثلاً، خواه ۱ میلیمتر جیوه باشد یا خواه به ۱۰۰۰ میلیمتر جیوه افزایش داده شود یکی است. در نظراول چنین نتیجه ای شگفت انگیز به نظر می رسد، زیرا ساده نگری ما را بر آن می دارد تا اینکه بپذیریم که نیروی مماسی که به وسیله گاز اعمال می شود باید متناسب با تعداد مولکولهای موجود در گاز باشد. این باطل نمایشی ظاهری را می توان با تفسیر زیر حل کرد: اگر تعداد مولکولهای گاز دو برابر شود قطعاً تعداد مولکولها برای انتقال اندازه حرکت از یک ورقه به ورقه دیگر دو برابر خواهد شد؛ ولی در این صورت مسافت آزاد میانگین هر مولکول نصف می شود یعنی مولکول می تواند اندازه حرکت داده ای را فقط تا نصف فاصله قبلی انتقال دهد. بنابراین، در آهنگ انتقال اندازه حرکت کل تغییری ایجاد نمی شود. اینکه η ضریب چسبندگی گاز در دمای داده ای مستقل از چگالی آن است نخستین بار در سال ۱۸۶۰/۱۲۳۹ به وسیله ماکسول اثبات شد و به تأیید تجربی رسید.

معذالک، روشن است که در گستره ای که چگالی به دلخواه بزرگ است این نتیجه نمی تواند معتبر باشد. در واقع، برای به دست آوردن رابطه (۲۵-۸) دو فرض زیر را در نظر می گیریم:

(۱) گاز را آن قدر رقیق فرض کرده ایم که احتمال نزدیک شدن همزمان سه مولکول یا بیشتر به همدیگر که بتوانند برهم-کش چشم گیری به وجود آورند قابل چشم پوشی است، در نتیجه

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \times \frac{m\bar{v}}{\sigma} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

به عنوان مقایسه لازم است ذکر کنیم که مقدار ضریب چسبندگی برای ازت در دمای 300°K برابر است با

$$1.78 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

باترکیب رابطه‌های (۲۲-۸) و (۲۳-۸) رابطه تقریبی ضریب چسبندگی به صورت زیر درمی‌آید

$$\eta \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \times \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma} \quad (27-8)$$

۳-۸ رسانایی حرارتی و انتقال انرژی

تعریف ضریب رسانایی حرارتی

جسمی را در نظر می‌گیریم که دما در همه جای آن یکنواخت نیست. بویژه، فرض می‌کنیم که دمای T تابعی از مختصه z ، یعنی $T = T(z)$ است. بنا بر این مسلماً جسم در حال تعادل نیست. گرایش به برقراری تعادل خودش، به صورت شار گرما از ناحیه‌ای به دمای بالا به سوی ناحیه‌ای به دمای پایین ظاهر می‌شود. صفحه $z = \text{constant}$ را در نظر می‌گیریم. کمیت زیر مورد توجه ماست

$$Q_z \equiv \text{مقدار گرمایی که در واحد زمان از واحد } z \text{ عبور می‌کند.} \quad (28-8)$$

کمیت Q_z را چگالی شار گرما در راستای z می‌نامند. اگر دما یکنواخت باشد $Q_z = 0$ است. اگر دما یکنواخت نباشد با استدلال‌های مشابه آنچه که در بحث چسبندگی به کار بردیم می‌توان پیش‌بینی کرد که Q_z (باتقریب خوبی) با گرادیان دمای $\partial T / \partial z$ متناسب است (اگر گرادیان زیاد بزرگ نباشد). بنا بر این می‌توان نوشت

$$Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \quad (29-8)$$

$$\eta \propto T^{1/2} \quad (26-8)$$

به طور کلی، σ به \sqrt{v} سرعت نسبی مولکول‌ها بستگی دارد. چون $v \propto T^{1/2}$ است، σ نیز به دما بستگی پیدا می‌کند، بنابراین η سریعتر از رابطه (۲۶-۸)، همانند $T^{0.7}$ ، با دما تغییر می‌کند. این موضوع به طور کیفی قابل درک است، زیرا علاوه بر برهم کنش دافعه خیلی قوی بین دو مولکول، برهم کنش ربایشی با شعاع عمل زیاد نیز بین دو مولکول وجود دارد. این برهم کنش آخری می‌کوشد، احتمال پراکندگی مولکول را افزایش دهد، و لسی در دمای بالا که سرعت مولکول زیاد است و در نتیجه مشکلاتر منحرف می‌شود کمتر مؤثر واقع می‌شود. بنا بر این مقطع مؤثر پراکندگی σ با افزایش دما گرایش به کاهش دارد. در نتیجه، وقتی که T افزایش یابد، چسبندگی $\eta \propto T^{1/2} / \sigma$ با دما سریعتر از $T^{1/2}$ افزایش می‌یابد.

باید توجه کنیم که چسبندگی گاز با دما افزایش می‌یابد. این رفتار با رفتار مایعات که ضریب چسبندگی آنها با سرعت با دما کاهش می‌یابد بسیار متفاوت است. دلیل این اختلاف این است که مولکول‌های مایع خیلی به همدیگر نزدیکند. در نتیجه، در انتقال اندازه حرکت از یک صفحه در داخل مایع، علاوه بر حرکت مولکول‌ها از میان این صفحه، نیروهای بین مولکول‌های مجاور نیز مستقیماً دخالت می‌کنند.

سرانجام، مرتبه بزرگی η را برای گاز عادی در دمای اتاق حساب می‌کنیم. مطابق رابطه (۲۲-۸)، η از مرتبه $m\bar{v}$ اندازه حرکت میانگین یک مولکول تقسیم بر سطح عادی مولکولی است. برای گاز ازت (N_2)

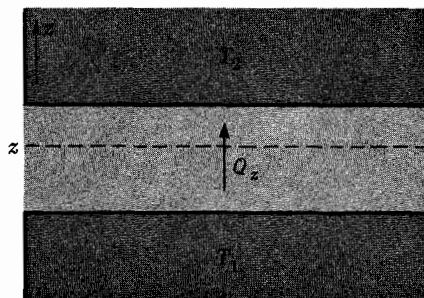
$$m = 28 / (6 \times 10^{23}) = 4.7 \times 10^{-23} \text{ g}$$

است؛ یعنی اندازه حرکت میانگین یک مولکول در 300°K عبارت است از

$$m\bar{v} \approx \sqrt{3mkT} = 2.4 \times 10^{-18} \text{ g cm sec}^{-1}$$

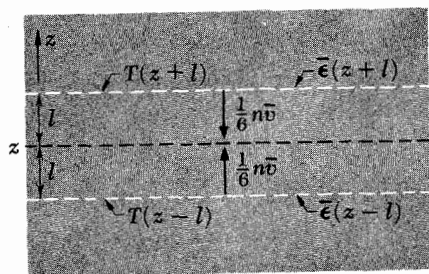
با فرض قطر مولکولی از مرتبه $d \approx 2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ، یا $\sigma \approx \pi d^2 \approx 1.2 \times 10^{-15}$ از رابطه (۲۲-۸) برآورد زیر نتیجه می‌شود

مولکولی که از بالا می‌آید دارای انرژی میانگین $\bar{\epsilon}(T)$ است که از انرژی مولکولی که از پایین می‌آید بزرگتر است؛ از آنجا نتیجه می‌شود که انتقال انرژی از ناحیه بالا به طرف ناحیه پایین صفحه است. از نظر کمی، تقریباً $\bar{\epsilon}(T) \approx \frac{1}{6} m \bar{v}$ مولکول در واحد زمان از واحد سطح از پایین به طرف بالا از این صفحه عبور می‌کنند و به همان تعداد مولکول در جهت عکس از آن صفحه می‌گذرند*. در اینجا n تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم در صفحه‌ای است که با z نشان داده شده است و \bar{v} سرعت میانگین آنهاست. مولکولهایی که از پایین می‌آیند و از این



$$T_2 > T_1, \quad Q_z < 0$$

شکل ۸-۶. جسمی در تماس حرارتی با دو جسم به دماهای مطلق T_1 و T_2 . اگر $T_2 > T_1$ باشد، گرما در سوی z — از ناحیه گرم به طرف ناحیه سرد جریان می‌یابد؛ در نتیجه Q_z باید منفی باشد.



شکل ۸-۷. انتقال انرژی توسط مولکولهایی که از صفحه می‌گذرند.

κ ضریب ثابت تناسب را رسانایی حرارتی ماده خاص مورد نظر می‌نامند. چون گرما از ناحیه گرم به طرف ناحیه سرد «جریان پیدا می‌کند» اگر $\partial T / \partial z > 0$ باشد، $Q_z < 0$ است. علامت منفی در رابطه (۸-۲۹) به این جهت صریحاً وارد شده است که از κ یک کمیت مثبت بسازد. عملاً تمام گازها، مایعات و جامدات همسانگرد، کاملاً از رابطه (۸-۲۹) پیروی می‌کنند.

محاسبه ضریب رسانایی حرارتی در گاز رقیق

در مورد ساده گاز رقیق ضریب رسانایی حرارتی را می‌توان با سانی به کمک استدلالهای میکروسکوپی ساده، مشابه آنچه که در بحث چسبندگی به کار بردیم، محاسبه کرد. صفحه $z = \text{constant}$ را در داخل گازی در نظر می‌گیریم که در آن $T = T(z)$ است. سازوکار انتقال گرما ناشی از مولکولهایی است که از این صفحه در دو سو عبور می‌کنند. اگر $\partial T / \partial z > 0$ باشد،

صفحه می‌گذرند، آخرین برخورد خود را، به طور متوسط، در فاصله‌ای مساوی با l مسافت آزاد میانگین دریافت می‌کنند. ولی چون دمای T تابع z است و $\bar{\epsilon}$ انرژی میانگین یک مولکول به T بستگی دارد، نتیجه می‌گیریم که $\bar{\epsilon}$ انرژی میانگین یک مولکول به موضع آخرین برخورد آن بستگی دارد یعنی، $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}(z)$. بنابراین مولکولهایی که از طرف پایین می‌آیند و از این صفحه عبور می‌کنند، انرژی میانگین $\bar{\epsilon}(z-l)$ خود را که در آخرین برخوردشان در موضع $(z-l)$ به همراه داشته‌اند با خود حمل

* چون رسانایی حرارتی یک گاز در شرایط حالت ما، که در آن حرکت همرفتی گاز وجود ندارد، اندازه‌گیری می‌شود، پس تعداد مولکولهایی که در واحد زمان از واحد سطح هر صفحه‌ای از سوی معینی عبور می‌کنند همواره باید برابر با تعداد مولکولهایی باشند که در واحد زمان از واحد سطح آن صفحه از سوی عکس می‌گذرند. بنابراین، در این بحث ساده می‌توانیم حاصل ضرب $\bar{m}v$ را ثابت فرض کنیم و به موجب گرا دیان دما اختلاف جزئی مقادیر n و \bar{v} را در بالا و پایین صفحه می‌توان نادیده گرفت.

می کنند. بنابراین نتیجه می گیریم

که در آن

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} c l \quad (۳۵-۸)$$

رابطه (۳۴-۸) نشان می دهد، همچنانکه در رابطه (۲۹-۸) پیش بینی کردیم، Q_z واقعاً با گرادیان دما متناسب است؛ علاوه بر این، رابطه (۳۵-۸) رابطه صریحی از κ رسانایی حرارتی گازی را بر حسب کمیت های بنیادی مولکولی به دست می دهد.

بحث

سازه عددی خاص $1/3$ که در رابطه (۳۵-۸) از محاسبه به دست آمده است، باز هم چندان قابل اطمینان نیست. اما رابطه (۳۵-۸) بستگی κ را با تمام پارامترهای مهم بدرستی پیش بینی می کند. چون $l \propto n^{-1}$ است، چگالی n مجدداً حذف می شود. بنابراین با استفاده از رابطه (۲۱-۸)، رسانایی حرارتی رابطه (۳۵-۸) به شکل زیر درمی آید

$$\kappa = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{c}{2}} \bar{v} \quad (۳۶-۸)$$

بنابراین در یک دمای داده، رسانایی حرارتی κ مستقل از فشار گاز است. این نتیجه ناشی از دلایلی همسان با دلایلی است که برای ضریب چسبندگی η با همین ویژگیها ذکر کردیم. این نتیجه باز هم در گستره ای اعتبار دارد که مسافت آزاد میانگین l در شرط $d \ll l \ll L$ (که در آن d قطر مولکولی و L کوچکترین بعد از ظرف است) صدق کند.

در مورد گاز تک اتمی از قضیه همبازی رابطه $\bar{v} = (3/2) kT$ به دست می آید. در این صورت c ظرفیت حرارتی به ازای هر مولکول برابر با $c = (3/2) k$ است.

چون $\bar{v} \propto T^{1/2}$ است و نظر به اینکه c عموماً مستقل از دماست، کاربرد معادله (۳۶-۸) در مورد مولکول هایی که برهم کنش آنها همانند کره های سخت است بستگی κ به دما را به شکل زیر به دست می دهد

$$\kappa \propto T^{1/2} \quad (۳۷-۸)$$

$$\left[\text{انرژی میانگین انتقالی در واحد زمان از واحد سطح صفحه از پایین به بالا} \right] = \frac{1}{6} n \bar{v} \bar{\epsilon} (z-l) \quad (۳۰-۸)$$

همچنین، با توجه به اینکه مولکول هایی که از طرف بالایی آیند و از این صفحه عبور می کنند، در موضع $(z+l)$ آخرین برخوردشان را متحمل می شوند، نتیجه می شود که

$$\left[\text{انرژی میانگین انتقالی در واحد زمان از واحد سطح صفحه از بالا به پایین} \right] = \frac{1}{6} n \bar{v} \bar{\epsilon} (z+l) \quad (۳۱-۸)$$

در این صورت با کم کردن رابطه (۳۱-۸) از رابطه (۳۰-۸) شار متوجه Q_z که در سوی z از صفحه می گذرد به دست می آید. بدین طریق

$$Q_z = \frac{1}{6} n \bar{v} [\bar{\epsilon}(z-l) - \bar{\epsilon}(z+l)] \\ = \frac{1}{6} n \bar{v} \left[\left\{ \bar{\epsilon}(z) - l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \right\} - \left\{ \bar{\epsilon}(z) + l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \right\} \right]$$

یا

$$Q_z = \frac{1}{6} n \bar{v} \left[-2l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \right] = -\frac{1}{3} n \bar{v} l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (۳۲-۸)$$

زیرا $\bar{\epsilon}$ بواسطه دمای T تابع z است. اختصار

$$c \equiv \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \quad (۳۳-۸)$$

را وارد می کنیم که ظرفیت حرارتی مولی (در حجم ثابت) است. در این صورت رابطه (۳۲-۸) به شکل زیر درمی آید

$$Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \quad (۳۴-۸)$$

به طور کلی، σ نیز گرایش دارد تغییرش با دما به همان گونه‌ای باشد که در بخش آخر در ارتباط با چسبندگی بحث کردیم. بدین طریق، κ محسوساً سریعتر از آنچه که رابطه (۸-۳۷) نشان می‌دهد با دما افزایش می‌یابد.

بر آوردی از مرتبه بزرگی κ را برای یک گاز در دمای معمولی می‌توان با سانی با جای نشانی مقادیر عددی معمولی در رابطه (۸-۳۶) به دست آورد. به عنوان مثال، مقدار رسانایی حرارتی اندازه گیری شده برای آرگون در دمای $273^\circ K$ برابر با $\kappa = 1.65 \times 10^{-4} W \cdot cm^{-1} \cdot deg^{-1}$ است.

با استفاده از نتیجه (۸-۲۳) برای η ، از رابطه (۸-۳۵) رابطه تقریبی زیر برای رسانایی حرارتی به دست می‌آید

$$\kappa \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{c}{\sigma} \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (8-38)$$

سرانجام، مقایسه بین رابطه (۸-۳۵) مربوط به رسانایی حرارتی و رابطه (۸-۲۰) مربوط به η ضریب چسبندگی شباهت زیادی را نشان می‌دهند. در واقع، از رابطه زیر نسبت آنها به دست می‌آید

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c}{m} \quad (8-39)$$

اگر صورت و مخرج طرف دوم رابطه (۸-۳۹) را در N_e عدد اوگادرو ضرب کنیم رابطه مزبور به شکل زیر درمی‌آید

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c_V}{\mu}$$

که در آن $c_V = N_e c$ گرمای ویژه مولی گاز در حجم ثابت و $\mu = N_e m$ جرم مولکولی گاز است. بنابراین رابطه بسیار ساده‌ای بین دو ضریب انتقال κ و η وجود دارد، رابطه‌ای که با سانی می‌توان آن را به طور تجربی بررسی کرد. می‌بینیم که نسبت $(\kappa/\eta)(c/m)^{-1}$ به جای اینکه طبق پیش‌بینی رابطه (۸-۳۹) مساوی واحد شود دارای مقداری در گستره بین ۱٫۳ تا ۲٫۵ است. با توجه به ماهیت خیلی ساده‌استدلایه‌ای که به رابطه‌های η و κ منجر می‌شود، این انطباق باید دلگرم‌کننده باشد و تفاوت‌های کوچک نباید ما را متعجب کند. در واقع، قسمتی از این تفاوت‌ها را می‌توان با سانی این طور توجیه کرد که در

محاسبات ما اثرهای ناشی از توزیع سرعت‌های مولکولی به حساب نیامده‌اند. بدینسان که مولکول‌های تندرو فراوانتر از مولکول‌های کندرو از صفحه داده عبور می‌کنند. همچنین در مورد رسانایی حرارتی، همین مولکول‌های تندرو انرژی جنبشی زیادتری با خود انتقال می‌دهند، اما در مورد چسبندگی، این مولکول‌ها در راستای x حامل اندازه حرکت میانگین بزرگتری نیستند. بنابراین نسبت κ/η باید کمی بزرگتر از مقداری باشد که از رابطه (۸-۳۹) به دست می‌آید.

۴-۸ خودپختی و انتقال مولکولها

تعریف ضریب خودپختی

ماده‌ای متشکل از مولکول‌های مشابه را در نظر می‌گیریم، ولی فرض می‌کنیم که تعدادی از مولکول‌های این ماده به نحوی نشاندار باشند. مثلاً، بعضی از مولکول‌ها، ممکن است چون هسته‌های آنها پرتوزای اند نشاندار باشند. به فرض n_1 تعداد مولکول‌های نشاندار در واحد حجم باشد. در حالت تعادل، مولکول‌های نشاندار در سرتاسر حجم قابل دسترس به طور یکنواخت توزیع می‌شوند، یعنی n_1 مستقل از موضع است. حال فرض می‌کنیم که توزیع مولکول‌ها یکنواخت نباشد و n_1 بستگی به موضع داشته باشد؛ مثلاً n_1 می‌تواند تابع z ، یعنی $n_1 = n_1(z)$ (با وجود این، n تعداد میانگین کل مولکول‌ها در واحد حجم ثابت فرض شده است تا برای تمام مولکول‌های ماده حرکت دسته جمعی وجود نداشته باشد). این وضع وضعی پایدار نیست. مولکول‌های نشاندار می‌کوشند طوری حرکت کنند که سرانجام به حالت تعادل برسند که در آن حالت توزیع مولکول‌ها یکنواخت است. صفحه $z = \text{constant}$ را در نظر می‌گیریم، یعنی چگالی شار مولکول‌های نشاندار را با J_z نشان می‌دهیم، یعنی

تعداد میانگین مولکول‌های نشاندار که $J_z \equiv$

(۸-۴۰) در واحد زمان از واحد سطح صفحه در

سوی z می‌گذرند.

اگر n_1 یکنواخت باشد $J_z = 0$ است. اگر n_1 یکنواخت نباشد، می‌توانیم پیش‌بینی کنیم که J_z با تقریب خوبی با $\partial n_1 / \partial z$ ، یعنی گرادیان چگالی مولکول‌های نشاندار متناسب است. بنابراین این می‌توانیم بنویسیم

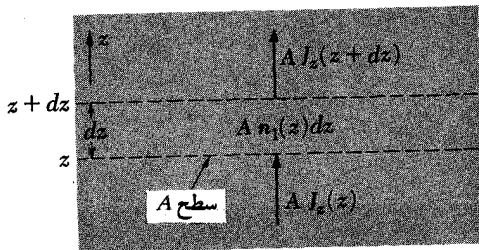
یا

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} \quad (۴۲-۸)$$

این معادله صرفاً بقای مولکولهای نشاندار را بیان می کند. با استفاده از رابطه (۴۱-۸) این معادله به صورت زیر درمی آید

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2} \quad (۴۳-۸)$$

این معادله دیفرانسیل مورد نظر ماست که به معادله پخش موسوم است و $n_1(z, t)$ در آن صدق می کند.



شکل ۸-۸. انتقال مولکولهای نشاندار از یک صفحه.

محاسبه ضریب خودپخش در گاز رقیق

در مورد ساده، گاز رقیق، ضریب خودپخش را می توان مانند دو بخش گذشته با استفاده از مفهوم مسافت آزاد میانگین به سهولت محاسبه کرد. صفحه $z = \text{constant}$ را در داخل این گاز در نظر می گیریم. چون $n_1 = n_1(z)$ است، تعداد میانگین مولکولهای نشاندار که در واحد زمان از واحد سطح از پایین به بالا از این صفحه عبور می کنند برابر با $(1/6) \bar{v} n_1(z-l)$ و تعداد میانگین مولکولهای نشاندار که در واحد زمان از واحد سطح از بالا به پایین از این صفحه عبور می کنند مساوی با

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z} \quad (۴۱-۸)$$

D ثابت تناسب را ضریب خودپخش ماده می نامند. اگر $\partial n_1 / \partial z > 0$ باشد حرکت شار ذرات نشاندار در سوی $z -$ است به نحوی که غلظت را یکسان کند، یعنی $J_z < 0$. بنابراین علامت منفی بدین جهت صریحاً در رابطه (۴۱-۸) وارد شده است که D کمیتی مثبت باشد. رابطه (۴۱-۸) خودپخش مولکولهای گاز، مایع یا جامد همسانگرد را بخوبی توصیف می کند.*

معادله پخش

سودمند است نشان دهیم که، طبق رابطه (۴۱-۸)، کمیت n_1 در یک معادله دیفرانسیل ساده صدق می کند. ابتدا مسئله یک بعدی را در نظر می گیریم که در آن $n_1(z, t)$ تعداد مولکولهای نشاندار در واحد حجم است که در لحظه t در نزدیکی موضع z قرار دارند. لایه ای از این ماده به سطح A و به ضخامت dz را در نظر می گیریم. چون تعداد کل مولکولهای نشاندار ثابت می ماند، می توان قبول کرد که {افزایش تعداد مولکولهای نشاندار در واحد زمان در داخل لایه} باید برابر باشد با {تعداد مولکولهای نشاندار که در واحد زمان از سطح z وارد لایه مزبور می شوند} منهای {تعداد مولکولهای نشاندار که در واحد زمان از سطح $z + dz$ از آن لایه خارج می شوند}. آن را می توان به صورت زیر نمایش داد

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_1 A dz) = A J_z(z) - A J_z(z+dz)$$

بنابراین

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} dz = J_z(z) - \left[J_z(z) + \frac{\partial J_z}{\partial z} dz \right]$$

* وقتی سخن از خودپخش می شود که مولکولهای پخش، به استثنای آنهایی که نشانه گذاری شده اند، با بقیه مولکولهای ماده از هر نظر همسان باشند. وضع کلی تر و پیچیده تر، پخش متقابل است که در آن مولکولها مثل هم نیستند، مثل، پخش مولکولهای هلیوم در گاز ارگون.

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \frac{kT}{\bar{p}}$$

و

$$\bar{v} \approx \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

بنابراین

$$D \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{\bar{p}\sigma} \sqrt{\frac{(kT)^2}{m}} \quad (۴۶-۸)$$

در نتیجه ضریب خودپخش D تابع فشار گاز است. در دمای ثابت T داریم

$$D \propto \frac{1}{n} \propto \frac{1}{\bar{p}} \quad (۴۷-۸)$$

و همچنین در فشار ثابت

$$D \propto T^{3/2} \quad (۴۸-۸)$$

به شرط اینکه مولکولها مانند کره‌های سخت پراکنده شوند، به طوری که، ثابتی مستقل از دما باشد.

بنابر رابطه (۴۵-۸)، مرتبه بزرگی D در دمای معمولی و در فشار جوی عبارت است از

$$\frac{1}{3} \bar{v} l \sim \frac{1}{3} (5 \times 10^4) (3 \times 10^{-5}) \sim 0.5 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

مقداری که برای ازن در دمای 273°K و فشار یک جو به طور تجربی اندازه گیری شده است برابر $0.185 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ است.

مقایسه بین رابطه (۴۵-۸) و ضریب چسبندگی η رابطه (۲۰-۸) منجر به رابطه زیر می‌شود

$$\frac{D}{\eta} = \frac{1}{nm} = \frac{1}{\rho} \quad (۴۹-۸)$$

که در آن ρ چگالی جرمی گاز است. آزمایش نشان می‌دهد که نسبت $D\rho/\eta$ به جای واحد که در رابطه (۴۹-۸) پیش بینی

است. بنابراین، برای شارخالص مولکولهای نشاننداری که از واحد سطح صفحه در سوی z عبور می‌کنند به دست می‌آید

$$J_z = \frac{1}{6} \bar{v} n_1(z-l) - \frac{1}{6} \bar{v} n_1(z+l) \\ = \frac{1}{6} \bar{v} [n_1(z-l) - n_1(z+l)] = \frac{1}{6} \bar{v} \left[-2 \frac{\partial n_1}{\partial z} l \right]$$

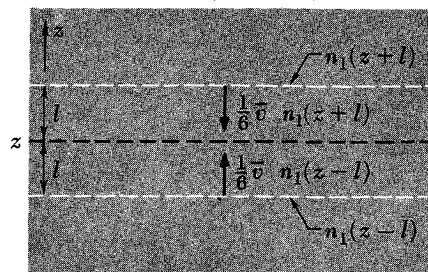
یا

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z} \quad (۴۴-۸)$$

که در آن داریم

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} l \quad (۴۵-۸)$$

بدین طریق رابطه (۴۴-۸) صریحاً نشان می‌دهد که J_z مطابق



شکل ۸-۹. شکل ساده‌ای که بقای تعداد مولکولهای نشاندار در جریان پخش نشان می‌دهد.

بارابطة کلی (۴۱-۸)، با گرادیان غلظت متناسب است؛ بعلاوه، رابطه (۴۵-۸) برای ضریب خودپخشی یک رابطه تقریبی بر حسب پارامترهای بنیادی مولکولی به دست می‌دهد.

برای بیان D به شکل روشن‌تری می‌توان از رابطه (۱۰-۸) و (۲۳-۸) نیز استفاده کرد. بدین طریق

مولکول را در راستای z با s_i نشان می‌دهیم. بنابراین اگر مولکول از $z = 0$ حرکت کند، مولفه بردار مکان در راستای z بعد از N جابجایی از رابطه زیر به دست می‌آید

$$z = \sum_{i=1}^N s_i \quad (50-8)$$

به علت کاتوره‌ای بودن راستای هر جابجایی، مقدار میانگین هر جابجایی برابر با صفر است، یعنی $\overline{s_i} = 0$. بنابراین مقدار میانگین مجموع نیز برابر با صفر می‌شود، یعنی $\overline{z} = 0$. بدین ترتیب منحنیهای شکل ۸-۱۰ نسبت به محور $z = 0$ متقارنند. رابطه (۵۰-۸) مانند رابطه (۲۹-۲) برای پاشندگی z نتیجه زیر را به دست می‌دهد

$$\overline{z^2} = \sum_i \overline{s_i^2} + \sum_{i \neq j} \sum_j \overline{s_i s_j} \quad (51-8)$$

بنا به استقلال آماری جابجایی، داریم

$$\overline{s_i s_j} = \overline{s_i} \overline{s_j} = 0$$

در نتیجه رابطه (۵۱-۸) به شکل خلاصه زیر درمی‌آید

$$\overline{z^2} = N \overline{s^2} \quad (52-8)$$

اگر مولکولی دارای سرعت v باشد، مولفه جابجایی آن در راستای z در لحظه t' برابر با $s = v_z t'$ است. در این صورت مربع میانگین جابجایی در طول مدت زمان آزاد میانگین τ که مربوط به جابجایی منفرد است تقریباً به صورت زیر است

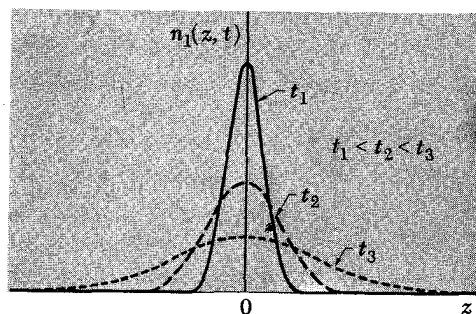
$$\overline{s^2} \approx \overline{v_z^2} \tau^2 = \frac{1}{3} \overline{v^2} \tau^2 \quad (53-8)$$

که در آن قرارداد کرده ایم $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3 \overline{v_z^2}$ زیرا به علت تقارن $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ است. علاوه، N تعداد کل جابجایی مولکولی که در مدت زمان کل t صورت می‌گیرد باید تقریباً برابر با t/τ باشد. بدین طریق از رابطه (۵۲-۸) برای مربع میانگین مؤلفه جابجایی یک مولکول نشاندار در راستای z

می‌شود، در گستره بین ۱۰۳ و ۱۰۵ قرارداد. با توجه به خصلت تقریبی محاسبات ما، مطابقت بین نظریه و تجربه را می‌توان کاملاً رضایت بخش تلقی کرد.

تلقی بخش به عنوان مسئله گردش کاتوره‌ای

فرض می‌کنیم که N_1 مولکول نشاندار در لحظه $t = 0$ نزدیک صفحه $z = 0$ وارد شده‌اند. بنابراین با گذشت زمان، این مولکولها بخش و مانند شکل ۸-۱۰ در فضا پاشیده یا پراکنده می‌شوند. در این صورت $n_1(z, t)$ تعداد مولکولها در واحد حجم را، در موضعی مانند z و در لحظه‌ای مانند t ، می‌توان با حل معادله بخش



شکل ۸-۱۰. $n_1(z, t)$ تعداد مولکولهای نشاندار در واحد حجم بر حسب z در لحظاتی مختلف پس از دخول مولکولها در لحظه $t = 0$ نزدیک صفحه $z = 0$. سطوح واقع در زیر منحنیهای متفاوت یکسان و برابر با N_1 تعداد کل مولکولهای نشاندارند.

(۴۳-۸) پیش‌بینی کرد. از نقطه نظر دیگر، می‌توان فرایند بخش را به منزله گردش کاتوره‌ای مولکولهای نشاندار تلقی کرد. در این صورت ممکن است برای پیش‌بینی فوری مشخصات اساسی پدیده بخش، از گفتار فصل دوم استفاده کنیم. فرض می‌کنیم که جابجیهای متوالی یک مولکول نشاندار که بین برخورددهایش صورت می‌گیرد، از نظر آماری مستقل باشند و جابجایی i ام این

در مدت زمان t رابطه تقریبی زیر به دست می آید

$$\bar{z}^2 \approx \frac{t}{\tau} \left(\frac{1}{3} \bar{v}^2 \tau^2 \right) = \left(\frac{1}{3} \bar{v}^2 \tau \right) t \quad (۵۴-۸)$$

پهنای منحنیهای شکل ۸-۱۰ از ریشه دوم z^2 یعنی از روی انحراف معیار مشخص می شود

$$\Delta z \equiv (\bar{z}^2)^{1/2} \propto t^{1/2}$$

میزان پاشیدگی مولکولهای نشاندار، که با پهنای منحنیهای شکل ۸-۱۰ مشخص می شود متناسب با $N^{1/2}$ یا $t^{1/2}$ با زمان افزایش می یابد. این نتیجه صرفاً بازتاب خصلت آماری فرایند پخش است. می توان نشان داد که رابطه (۵۴-۸) با نتایج حاصل از معادله (۴۳-۸) و بزرگی ثابت پخش که از رابطه (۴۵-۸) به دست می آید سازگار است.

۵-۸ رسانایی الکتریکی و انتقال بار

دستگاهی (جامد، مایع، یا گاز) را که دارای ذرات باردار است و آزادانه حرکت می کنند در نظر می گیریم. اگر میدان الکتریکی یکنواخت و ضعیف E در راستای z بر این دستگاه اثر کند، دستگاه تعادل خود را از دست می دهد و جریان الکتریکی با چگالی j_z در این راستا ظاهر می شود. با در نظر گرفتن صفحه $z = \text{constant}$ ، چگالی جریان چنین تعریف می شود

بار الکتریکی میانگین که در واحد زمان از $j_z \equiv$ (۵۵-۸) واحد سطح این صفحه در سوی z عبور می کند.

بدیهی است، در حالت تعادل وقتی که $E = 0$ است، یعنی هیچ نیرویی روی ذرات باردار وارد نمی شود، چگالی جریان صفر می شود. اگر میدان الکتریکی E به قدر کافی کوچک باشد، می توان یک رابطه خطی به شکل زیر پیش بینی کرد

$$(۵۶-۸)$$

$$j_z = \sigma_e E$$

که در آن ثابت تناسب σ_e رسانایی الکتریکی دستگاه نامیده می شود. رابطه (۵۶-۸) به نام قانون اهم معروف است.*

اکنون گازی رقیق از ذراتی به جرم m و بار q را در نظر می گیریم، این ذرات می توانند با ذرات دستگاه دیگری برهم-کنش کنند و موجب برخورد شوند. یک مورد بسیار ساده، عبارت از تعداد کمی از یون (یا الکترون) در داخل گاز است که در آن این یونها اساساً برخوردهایی را با مولکولهای خنثای گاز تحمل می کنند. مورد دیگر، الکترونهای درون یک فلز است که با اتمهای مرتعش درون جسم جامد و یا با اتمهای ناخالصیهایی موجود در آن وارد برخورد می شوند.** وقتی که میدان الکتریکی E در راستای z بر جسمی اثر کند، باعث بروز میانگین مولفه z سرعت \bar{v}_z در ذرات باردار می شود. در این صورت تعداد میانگین چنین ذراتی که در واحد زمان از واحد سطح (عمود بر راستای z) عبور می کنند برابر با $n \bar{v}_z$ است که n تعداد ذرات باردار در واحد حجم است. چون هر ذره بار q را با خود حمل می کند، رابطه زیر برای جریان به دست می آید

$$j_z = n q \bar{v}_z \quad (۵۷-۸)$$

اینکه تنها باقی است که \bar{v}_z را محاسبه کنیم. لحظه $t = 0$ بلافاصله پس از آخرین برخورد ذره را به عنوان مبدأ زمان اختیار می کنیم. معادله حرکت این ذره بین این برخورد و برخورد بعد به صورت زیر است

$$m \frac{dv_z}{dt} = qE$$

* نماد رسانایی الکتریکی را نباید با σ مقطع موثر پراکندگی اشتباه کرد.

** با وجود این، در مورد الکترونهای درون فلزات بعضی نکات باریک دخال دارند، که این الکترونها (همچنانکه در پایان بخش ۳-۶ دیدیم) از توزیع کلاسیک ماکسولی سرعتها پیروی نمی کنند. در عوض آنها با توزیعی موسوم به فرمی-دیراک که خود نتیجه ای از بررسی دقیق مکانیک کوانتومی گازهای الکترونی است توصیف می شوند.

در نتیجه

$$v_z = \frac{q\epsilon}{m}t + v_z(0) \quad (58-8)$$

بدین ترتیب همان طوری که از رابطه (۸-۵۶) می توان آن را پیش بینی کرد \bar{v}_z قطعاً با ϵ متناسب است؛ بعلاوه رابطه (۸-۶۱) رابطه صریحی از رسانایی الکتریکی σ_e ، بر حسب پارامترهای میکروسکوپی مشخص کننده گاز به دست می دهد. معمولاً رابطه (۸-۶۱) معتبر است، حتی برای الکترونهاى داخل فلزات.

در موردی که رسانایی الکتریکی ناشی از تعداد کمی یون داخل گاز باشد، برخوردهای محدود کننده مسافت آزاد میانگین يك یون، اساساً برخوردهای آن با مولکولهای خنثای گازند**. مقطع مؤثر پراکندگی کل يك یون - مولکول را با σ نشان می دهیم و فرض کنیم که n_1 مولکول به جرم $m_1 \gg m$ در واحد حجم وجود دارد. در این صورت سرعت حرارتی یونها خیلی بزرگتر از مولکولهاست، و سرعت میانگین نسبی برخورد یون - مولکول فقط \bar{v} سرعت میانگین یون است. بنا بر این τ زمان آزاد میانگین یون، بنا بر رابطه (۸-۴) برابر است با

$$\tau = \frac{1}{n_1 \sigma \bar{v}}$$

با استفاده از رابطه (۸-۲۳) که برای تعیین \bar{v} است، معادله (۸-۶۱) تقریباً به صورت زیر درمی آید

$$\sigma_e = \frac{nq^2}{n_1 m \sigma \bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{nq^2}{n_1 \sigma \sqrt{mkT}} \quad (8-62)$$

خلاصه تعریفها

زمان آزاد میانگین زمان میانگینی که مولکول از يك برخورد تا برخورد بعدی صرف می کند.

$$\sigma_e \equiv \frac{nq^2}{m} \tau \quad (8-61)$$

* اگر ذره باردار با ذراتی به جرمهای خیلی بزرگتر برخورد کند، این تقریب مناسب خواهد بود. در غیر این صورت ذره باردار بعد از برخورد اثری از مولفه z سرعت را که قبل از این برخورد دارا بوده حفظ خواهد کرد. از تصحیحات ناشی از اثرهای چنین «پایداری سرعت» چشم پوشی می کنیم.

** برخورد بین یونهاى مشابه، حتی اگر وقوع آن فراوان باشد، تأثیری در رسانایی الکتریکی نخواهد داشت. در واقع این به علت برقراری بقای انداز حرکت کل یونها در چنین برخوردی است. می دانیم که یونهاى مشابه دارای جرمهای برابرند و از این رو برآیند برداری سرعتهايشان در برخورد بدون تغییر باقی می ماند. بنا بر این چون بار یونها یکسان است، در انتقال جریان الکتریکی، تنها نقش آنها عوض می شود.

برای محاسبه مقدار میانگین \bar{v}_z ، ابتدا باید از رابطه (۸-۵۸) بر حسب تمام مقادیر سرعتهای ممکن ذره $v_z(0)$ بلافاصله بعد از برخورد، و آنگاه باید از رابطه (۸-۵۸) بر حسب تمام لحظات ممکن؛ که ذره قبل از برخورد بعدی می پیماید، میانگین بگیریم. فرض می کنیم که هر برخورد آن قدر مؤثر باشد که بلافاصله پس از برخورد، ذره را به حال تعادل حرارتی برگرداند؛ بنا بر این سرعت $v_z(0)$ بلافاصله پس از يك برخورد دارای راستای کاتوره ای می شود، یعنی بدون توجه به گذشته ذره قبل از این برخورد $v_z(0) = 0$ است*. چون مقدار میانگین زمانی که قبل از برخورد گذشته است، بنا به تعریف، زمان آزاد میانگین است، از میانگین رابطه (۸-۵۸) نتیجه زیر به دست می آید

$$\bar{v}_z = \frac{q\epsilon}{m} \tau \quad (8-59)$$

بنابراین رابطه (۸-۵۷) برای چگالی جریان به شکل زیر درمی آید

$$j_z = \sigma_e \epsilon \quad (8-60)$$

که در آن

منابع برای مطالعات تکمیلی

بحث فرایندهای انتقال در این فصل فقط مقدمه‌ای بسیار کوتاه از یک میدان بسیار وسیع و مهم فیزیک است. با گسترش روشهایی که هدف آن به دست آوردن نتایج کمی بسیار دقیق است می‌توان این نظریه را بهبود بخشید. بعلاوه، قلمرو کاربردها بسیار وسیع است، بویژه وقتی که ذرات بارداری مانند الکترونها داخل فلزات یا پلاسماها مورد توجه باشد. (انواع مسایل مورد توجه عبارتند از، مثلاً، بررسی رسانایی الکتریکی بر حسب دما، ثابت دی‌الکتریک و افت سازه دی‌الکتریک بر حسب دما، «آثار ترمو-الکتریکی» متناظر با بروز میدان الکتریکی ناشی از اختلاف دما و غیره). کتابهایی که ذیلاً ذکر می‌شوند در نظریه پدیده‌های انتقال خیلی بیش از آنکه در این فصل شرح دادیم، بحث می‌کنند و منابعی نیز برای مطالعات کاملتر معرفی می‌کنند.

F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1965).

فصل ۱۲ این کتاب مقدماتی‌ترین نظریه را مطرح می‌کند؛ فصول ۱۳ و ۱۴ موضوع را به پیچیده‌ترین شکل آن عرضه می‌کنند.

R. D. Present, *Kinetic Theory of Gases* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1958).

فصل ۳ این کتاب مقدماتی‌ترین نظریه را توصیف می‌کند. فصول ۸ و ۱۱ موضوع را به پیچیده‌ترین شکل آن عرضه می‌کنند.

مسایل

۸-۱ پرتاب سکه

پرتاب سکه‌ای را بررسی می‌کنیم که احتمال آمدن هر یک از دو روی آن ۱/۲ است. سکه را پس از هر پرتاب مشاهده می‌کنیم.

الف) تعداد میانگین پرتابهای سکه قبل از آمدن شیر بعدی چقدر است؟

مسافت آزاد میانگین فاصله میانگینی که مولکول از یک برخورد تا برخورد بعدی می‌پیماید.
مقطع کل پراکندگی سطح مؤثری که احتمال پراکندگی یک مولکول را که روی مولکول دیگری فرود می‌آید تعیین می‌کند.
تنش نیرو بر واحد سطح.
چسبندگی ضریب چسبندگی η با معادله زیر تعریف می‌شود

$$P_{xx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}$$

که تنش P_{xx} را از این سوی به آن سوی یک سطح در داخل یک شاره با u_x گرادیان سرعت میانگین شاره ربط می‌دهد.
رسانایی حرارتی ضریب رسانایی حرارتی κ با معادله زیر تعریف می‌شود

$$Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}$$

که چگالی شار گرما را با گرادیان دما (T) ارتباط می‌دهد.
خودپخش ضریب خودپخشی D با معادله زیر تعریف می‌شود

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z}$$

که J_z چگالی شار ذرات نشاندار را با گرادیان n_1 تعداد ذرات در واحد حجم مرتبط می‌سازد.
رسانایی الکتریکی ضریب رسانایی الکتریکی σ با معادله زیر تعریف می‌شود

$$j_z = \sigma \epsilon$$

که چگالی جریان j_z را با میدان الکتریکی ϵ (یعنی گرادیان پتانسیل الکتریکی) ربط می‌دهد.

رابطه‌های مهم
مسافت آزاد میانگین

$$l \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}$$

(الف) مجموعه‌ای از این یونها را در لحظه‌ای اختیاری در نظر می‌گیریم. زمان میانگینی که قبل از وارد شدن در برخورد بعدیش می‌گذرد چقدر است؟ این نتیجه را برحسب t_c زمان بین برخوردهای متوالی به دست آورید.

(ب) زمان میانگینی که از برخورد قبلی یون گذشته چقدر است؟ نتیجه را برحسب t_c حساب کنید.

(ج) سرعت بیشینه‌ای که یون می‌تواند بدان برسد چقدر است؟ v سرعت میانگین آن چقدر است؟ این نتیجه را برحسب t_c به دست آورید؛ همچنین آن را برحسب زمان میانگین τ قسمت (الف) بیان کنید. نتیجه خود را بارابطه (۸-۵۹) مقایسه کنید. (د) اگر یون از حالت سکون حرکت کند، فاصله s که

این یون در طول زمان t_c طی می‌کند چقدر است؟ اگر v سرعت میانگین یون را با $v = s/t_c$ تعریف کنیم مقدار v که بدین طریق محاسبه می‌شود چقدر است؟ نتیجه را برحسب t_c و همچنین برحسب τ به دست آورید. این نتیجه را با نتیجه قسمت (ج) مقایسه کنید.

۴-۸ آزمایش قطره روغن میلیکان

آزمایش قطره روغن میلیکان اولین آزمایشی است که به منظور اندازه‌گیری بار الکترون، از مقایسه نیروی الکتریکی وارد بر یک قطره کوچک روغن باردار با نیروی گرانی که روی این قطره اثر می‌کند انجام شده است. در نتیجه، این آزمایش مستلزم آگاهی از وزن قطره است. این وزن را می‌توان با تعیین سرعت ثابت نهایی سقوط قطره به دست آورد، یعنی وقتی که نیروی گرانشی با نیروی مالش ناشی از چسبندگی هوای احاطه کننده قطره به حال تعادل درمی‌آید. (هوا در فشار جوی قرار دارد، به طوری که مسافت آزاد میانگین مولکولهای هوا خیلی کوچکتر از قطر قطره است.)

سرعت نهایی سقوط قطره روغن با چسبندگی هوا نسبت عکس دارد. اگر دمای هوا افزایش یابد؛ آیا سرعت نهایی قطره زیاد می‌شود، کم می‌شود، یا ثابت می‌ماند؟ زمانی که فشار جوی زیاد شود چه اتفاق می‌افتد؟

(ب) تعداد میانگین پرتابه‌های سکه پس از آمدن شیرما قبل چقدر است؟

(ج) فرض کنیم شیری در پرتاب قبلی به دست آمده است. آیا این موضوع در جواب قسمت (الف) تغییری ایجاد می‌کند؟

۲-۸ شباهت بین استدلالهای زمان آزاد میانگین و مسئله قبل

گازی با آنچنان چگالیی در نظر می‌گیریم که زمان آزاد میانگین یک مولکول آن τ باشد. توجه خود را در لحظه دلخواهی روی یک مولکول خاص متمرکز می‌کنیم.

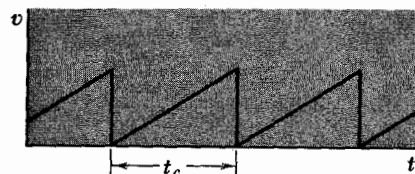
(الف) زمان میانگین مسیر این مولکول قبل از برخورد بعدی آن چقدر است؟

(ب) زمان میانگین مسیر این مولکول بعد از برخورد قبلی آن چقدر است؟

(ج) فرض کنیم که مولکول تازه برخورد کرده باشد. آیا جواب قسمت (الف) با این اطلاعات تغییر می‌کند؟

۳-۸ زمان آزاد میانگین و زمان بین برخوردها

یونی با بار q و جرم m را در داخل گازی در نظر می‌گیریم. به این یون میدان الکتریکی ϵ در راستای z وارد می‌شود. برای سادگی مدل زیر را فرض می‌کنیم: یون همیشه پس از برخورد، از حالت سکون در راستای z شروع به حرکت می‌کند و در طول مدت زمان t_c با شتاب $a = q\epsilon/m$ در راستای z به حرکت خود ادامه می‌دهد؛ آنگاه با برخورد بعدی به حالت سکون درمی‌آید و این فرایند از نو تکرار می‌شود. نمودار v سرعت یون برحسب زمان به روشی است که در شکل ۸-۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۸-۱۱. نمودار سرعت v برحسب زمان t در مورد مدل ساده‌ای از یک یون در داخل گاز.

۵-۸ چسبندگی سنج با استوانه چرخان

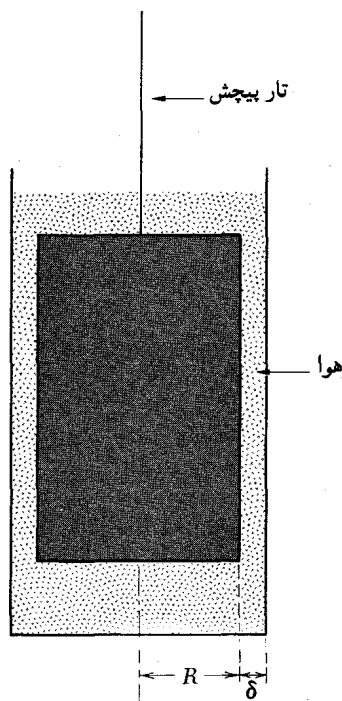
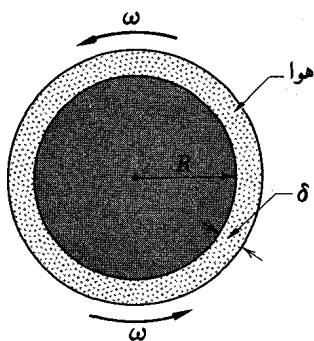
برای تعیین بار الکترون در آزمایش قطره روغن میلیکان باید η ضریب چسبندگی هوا را در دمای معمولی به دست آورد. برای انجام این اندازه گیری از چسبندگی سنج استفاده می کنند که از یک استوانه داخلی ثابت (به شعاع R و ارتفاع L) که به یک تار پیچشی آویزان است، و یک استوانه خارجی [به شعاع داخلی کمی بزرگتر از شعاع استوانه داخلی، $(R+\delta)$] که با سرعت زاویه ای ω آرام می چرخد تشکیل شده است. ناحیه تنگ حلقه گون به ضخامت δ (که در آن $R \gg \delta$ است.) از هوا پر شده است (به شکل ۸-۱۲ رجوع کنید) و G گشتاور وارد بر استوانه داخلی را اندازه می گیرند.

الف) G گشتاور نیرو را بر حسب η و پارامترهای این وسیله تجربی محاسبه کنید.

ب) برای اینکه تعیین کنیم چه تار کوارتزی برای این دستگاه لازم است، از اصول نخستین، مرتبه بزرگی چسبندگی هوا را به دست آورید و از این نتیجه برای برآورد گشتاور نیرویی که چنین دستگاهی باید اندازه بگیرد استفاده کنید. برای ابعاد استوانه مقادیر $R=2\text{ cm}$ ، $\delta=0.1\text{ cm}$ ، $L=15\text{ cm}$ و ثابته $\omega=2\pi$ رادیان را انتخاب کنید.

۶-۸ برآورد ضریب چسبندگی آرگن

مرتبه بزرگی η ضریب چسبندگی گاز آرگن (Ar) را در 25°C و در فشار یک جو برآورد کنید. برای برآورد اندازه اتم آرگن؛ اتمهای داخل ارگن جامد را به منزله کره های سختی تلقی کنید که در دمای پایین باهم در تماس قرار می گیرند. مطالعه به کمک پراش پرتوهای X نشان می دهد که ساختمان بلورین آرگن جامد به صورت مکعبی مرکز رخ پر است، یعنی اتمهای آرگن گوشه ها و نقاط مرکزی رخیهای شبکه (آرایه) مکعبها را به طور منظم اشغال می کنند. چگالی آرگن جامد 1.65 g cm^{-3} و جرم اتمی آن ۳۹.۹ است. نتیجه محاسبه خود را با مقدار $\eta = 2.27 \times 10^{-4}\text{ g cm}^{-1}\text{ s}^{-1}$ که از آزمایش به دست آمده است مقایسه کنید.



شکل ۸-۱۲. دید از بالا و دید جانبی از یک چسبندگی سنج با استوانه چرخان.

در برخورد اتمهای $Ar-Ar$ بر σ_1 مقطع مؤثر پراکندگی کل برخورد اتمهای $He-He$ چقدر است؟
(ب) κ_1/κ_2 ، نسبت رسانایی حرارتی گاز آرگن بر κ_2 رسانایی حرارتی گاز هلیوم در دمای $T = 273^\circ K$ چقدر است؟

(ج) D_1/D_2 ، نسبت ضرایب پخش این گازها زمانی که $T = 273^\circ K$ باشد چقدر است؟

(د) وزنهای اتمی He و Ar بترتیب $\mu_1 = 4$ و $\mu_2 = 40$ است. چسبندگی اندازه گیری شده برای این گازها در دمای $273^\circ K$ بترتیب $\eta_1 = 1.87 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و $\eta_2 = 2.105 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ است. به کمک این مقادیر، مقادیر تقریبی مقاطع مؤثر σ_1 و σ_2 را محاسبه کنید.

(ه) اگر اتمها در هنگام پراکندگی شیشه کسره‌های سخت فرض شوند، d_1 قطر اتم هلیوم و d_2 قطر اتم آرگن را برآورد کنید.

۸-۱۰ آمیختن ایزوتوپها از راه پخشی

می‌خواهیم روی آمیزه‌ای از ایزوتوپهای گاز N_2 آزمایشی انجام دهیم. يك ظرف كروی به قطر يك متر می‌گیریم که دارای گاز N_2^{14} در دمای آزمایشگاه و فشار يك جو است و به وسیله شیر سر دیگر ظرف مقدار کمی گاز N_2^{15} در آن وارد می‌کنیم. درغیاب هر گونه همرفت در گازها، بتقریب برآورد کنید چقدر باید صبر کرد تا مطمئن شویم که مولکولهای N_2^{14} و N_2^{15} در سراسر ظرف یکنواخت آمیخته شده‌اند.

۸-۱۱ اثر گاز بین سیاره‌ای روی سفینه فضایی

يك سفینه فضایی، به شکل مکعبی به یال L و با سرعت v موازی بایکی از یالهایش در فضای خارجی حرکت می‌کند. گازی که آنرا احاطه کرده است از مولکولهایی به جرم m ، به دمای T ، و تعداد n مولکول در واحد حجم که خیلی کم است تشکیل شده است، به نحوی که مسافت آزاد میانگین مولکولها خیلی بزرگتر از L است. با فرض اینکه برخورد این مولکولها با سفینه فضایی کشایند باشد، نیروی میانگین ترمزی را که هنگام برخورد با گازهای بین سیاره‌ای بر سفینه فضایی وارد می‌شود

۸-۷ اثر مقطع مؤثر پراکندگی تابع سرعت

فرض کنیم که مولکولهای گازی با نیروی شعاعی $F = CR^{-2}$ که تابع فاصله بین مولکولی R است باهم در برهم کنش باشند، که در آن S عددی صحیح مثبت و C مقداری ثابت است.

(الف) با استدلالهای منحصر آبعادی نشان دهید که σ مقطع مؤثر پراکندگی کل مولکولها تابع V سرعت نسبی آنهاست. محاسبه کلاسیک را به نحوی انجام دهید که σ فقط می‌تواند تابع m ، V جرم مولکولی، و C ثابت نیرو باشد.
(ب) چگونه η چسبندگی این گاز به دمای مطلق T بستگی دارد؟

۸-۸ خلا لازم برای ایجاد عایق بندی حرارتی

يك ظرف دوئر استوانه‌ای دوجداره را، همان طوری که در شکل ۵-۴ نشان داده شده است، در نظر می‌گیریم. قطر جدار داخلی ۱۰ cm و قطر داخلی جدار خارجی ۱۰.۶ cm است. ظرف حاوی آمیزه‌ای از یسج و آب، و خارج آن در دمای آزمایشگاه، یعنی در $25^\circ C$ است.

(الف) اگر فضای بین دوجدار ظرف دوئر حاوی گاز هلیوم (He)، در فشار جوی باشد، به طور تقریب شار گرمای (بر حسب وات بر سانتی متر مربوط به ارتفاع ظرف) ناشی از رسانش گرما توسط گاز را حساب کنید. (برآورد مناسب برای شعاع اتم هلیوم حدود 10^{-8} cm است.)

(ب) به طور کلی برآورد کنید که گاز موجود بین جدارها را به چه فشاری (بر حسب میلیمتر جیوه) باید رسانید تا شار گرمای ناشی از رسانش در مقایسه با مقدار قسمت (الف) بر ۱۰ تقسیم شود.

۸-۹ مقایسه بین ضرایب انتقال

در دمای $T = 273^\circ K$ و فشار يك جو، η_1 ضریب چسبندگی گاز هلیوم (He) و η_2 ضریب چسبندگی آرگن (Ar) است. جرمهای اتمی این گازهای تك اتمی بترتیب μ_1 و μ_2 است.

(الف) σ_1/σ_2 ، نسبت σ_2 مقطع مؤثر پراکندگی کل

زیر بهنجار می شود

$$\int_0^{\infty} \mathcal{P}(t) dt = 1$$

این رابطه صرفاً تاکید دارد بر اینکه مولکول دیر یا زود در معرض برخورد قرار می گیرد.

(ب) به کمک احتمال $\mathcal{P}(t)dt$ نشان دهید که زمان میانگین $\bar{t} \equiv \tau$ که در طی آن مولکول می تواند بدون برخورد بماند از رابطه $\tau = 1/w$ به دست می آید.

(ج) مربع میانگین \bar{t}^2 را بر حسب τ بیان کنید.

۸-۱۴ معادله دیفرانسیل رسانش گرما

یک مورد کلی را در نظر می گیریم که در آن T دمای جسم تابع زمان t و مختصه فضایی z است. چگالی این جسم ρ ، گرمای ویژه واحد جرم آن c ، و رسانایی حرارتی آن κ است. به کمک استدلال ماکروسکوپی که مشابه استدلالی که برای به دست آوردن معادله پخش (۸-۴۳) به کار بردیم، معادله کلی دیفرانسیلی را که دمای $T(z, t)$ باید در آن صدق کند محاسبه کنید.

۸-۱۵ وسیله اندازه گیری رسانایی حرارتی یک گاز

یک سیم استوانه ای دراز به شعاع a ، و به مقاومت الکتریکی R به ازای واحد درازا، در راستای محور ظرف استوانه ای به شعاع b قرار گرفته است. این ظرف در دمای ثابت T_0 نگه داشته می شود و از گازی به رسانایی حرارتی κ پر شده است. اختلاف دمای ΔT بین سیم و دیواره های ظرف را وقتی که جریان الکتریکی ضعیف و ثابت I از سیم می گذرد حساب کنید. در این صورت نشان دهید که با اندازه گیری ΔT می توان رسانایی حرارتی گاز را حساب کرد. فرض کنید که گاز به شرایط حالت مانا رسیده است به طوری که دمای T در تمام نقاط آن مستقل از زمان است. (راهنمایی: شرطی را که هر پوسته استوانه ای از گاز واقع بین شعاعهای r و $r+dr$ باید در آن صدق کند بررسی کنید.)

بر آورد کنید. فرض کنید که سرعت v در مقابل سرعت میانگین مولکولهای گاز کوچک است و توزیع سرعت این مولکولها را نیز نادیده بگیرید. اگر جرم سفینه M باشد و هیچ نیروی خارجی دیگری بر آن اثر نکند پس از چه مدتی سرعت آن به نصف مقدار اولیه خود خواهد رسید.

۸-۱۲ احتمال اینکه مولکولی زمان t را بدون برخورد بگذراند توجه خود را روی مولکولی مخصوص از گازی در لحظه ای معطوف می کنیم. به فرض

احتمال اینکه مولکول در فاصله زمانی $w dt \equiv$ در معرض برخورد قرار گیرد.

اینک احتمال بدون برخورد را در نظر می گیریم

احتمال اینکه مولکول مدت t را $P(t) \equiv$ بدون برخورد بگذراند.

روشن است که $P(0) = 1$ ، زیرا قطعی است مولکول در زمانی بینهایت کوتاه در معرض برخورد قرار نمی گیرد. همچنین روشن است که $P(t) \rightarrow 0$ وقتی که $t \rightarrow \infty$ ، زیرا دیر یا زود مولکول برخورد می کند.

احتمال بدون برخورد $P(t)$ باید با احتمال برخورد $w dt$ مرتبط باشد. بدیهی است، احتمال $P(t+dt)$ برای اینکه مولکول بتواند، مدت $(t+dt)$ را بدون برخورد بگذراند باید مساوی باشد با احتمال $P(t)$ که مدت t را بدون برخورد می گذراند ضرب در $(1-w dt)$ که احتمال نداشتن برخورد در فاصله زمان بعدی بین t و $t+dt$ است. بانوشتن این رابطه، معادله دیفرانسیلی برای $P(t)$ به دست می آید. این معادله را، به کمک شرط $P(0) = 1$ ، حل کنید و نشان دهید که $P(t) = e^{-wt}$.

۸-۱۳ محاسبه زمان آزاد میانگین τ

احتمال $\mathcal{P}(t)dt$ برای اینکه، مولکولی که زمان t را بدون برخورد گذرانده است، در فاصله زمانی بین t و $t+dt$ در معرض برخورد قرار گیرد صرفاً برابر $P(t)w dt$ است. (الف) نشان دهید که این احتمال خیلی خوب با رابطه

جاری است حساب کنید:

الف) شاره، مایع تراکم ناپذیر به چگالی ρ است.
 ب) شاره، گاز کامل به جرم مولکولی μ در دمای مطلق T است. (این نتایج به نام فرمولهای پوآزوی معروف است.) فرض کنید لایه شاره در تماس بادیواره‌های لوله در حال سکون است. همچنین توجه کنید که در واحد زمان از هر مقطع لوله باید جرم یکسان از شاره عبور کند.

+۸-۱۶ جریانهای چسبناك در داخل لوله‌ها

شاره‌ای به ضریب چسبندگی η در اثر اختلاف فشار در لوله‌ای به درازای L و به شعاع a جریان دارد، فشار در يك انتهای لوله P_1 و در انتهای دیگر آن P_2 است. شرایطی را که باید وجود داشته باشد بنویسید تا استوانه‌ای از شاره به شعاع r ، تحت تاثیر اختلاف فشار و نیروی چپشی ناشی از چسبندگی مایع بدون شتاب، حرکت کند. در این صورت رابطه η جرم شاره‌ای را که در واحد زمان در داخل لوله در هر يك از دو حالت زیر

پیوست

پ-۱ توزیع گاؤس

پ-۲ توزیع پواسون

پ-۳ بزرگی افت و خیزهای انرژی

پ-۴ برخوردهای مولکولی و فشار داخل گاز

پ-۱ توزیع گاوس

توزیع دوجمله‌ای را که در رابطه (۲-۱۴) به دست آمده است در نظر می‌گیریم

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (\text{پ-۱})$$

که در آن $q = 1 - p$ است. وقتی که N بزرگ است، محاسبه احتمال $P(n)$ مشکل می‌شود زیرا مستلزم محاسبه فاکتوریل‌های اعداد بزرگ است. در این صورت ممکن است از تقریب‌هایی استفاده شود که تبدیل رابطه (پ-۱) را به شکل بسیار ساده امکان‌پذیر می‌سازند.

خصلت ساده شدن این رابطه، که قبلاً در بخش ۲-۳ به آن اشاره شد، از اینجا ناشی می‌شود که احتمال $P(n)$ بیشینه‌ای دارد که هر چه N بزرگتر باشد این بیشینه نمایانتر است. بنابراین وقتی که n با مقدار ویژه $n = \bar{n}$ که در آن P بیشینه است به طور محسوس متفاوت باشد، احتمال $P(n)$ قابل چشم‌پوشی می‌شود. بنابراین ناحیه‌ای که معمولاً جالب توجه است ناحیه‌ای است که در آن احتمال $P(n)$ قابل چشم‌پوشی نیست، یعنی ناحیه‌ای که مشتمل بر مقادیری از n است که با \bar{n} خیلی کم تفاوت دارند. ولی در این ناحیه نسبتاً کوچک به دست آوردن رابطه تقریبی برای $P(n)$ آسان است. بنابراین از این رابطه می‌توان به ازای تمام مقادیر n که در آن احتمال P تا حد قابل چشم‌پوشی کوچک نیست، یعنی در حوزه کاملی که معمولاً شناخت P مورد توجه است، استفاده کرد.

بنابراین کافی است رفتار $P(n)$ را در مجاورت مکان \bar{n} که به ازای آن P بیشینه است بررسی کنیم. ابتدا باید توجه کرد که \bar{n} نه نزدیک به صفر است و نه نزدیک به N مگر اینکه $p \approx 0$

یا $q \approx 0$ باشد؛ بنابراین اگر N بزرگ باشد \bar{n} نیز عدد بزرگی است. در نتیجه تعداد n در ناحیه مورد نظر نزدیک \bar{n} نیز زیاد خواهند بود. اما هنگامی که \bar{n} بزرگ است، وقتی که n به اندازه یک واحد افزایش یابد $P(n)$ نسبتاً کم تغییر می‌کند؛ یعنی،

$$|P(n+1) - P(n)| \ll P(n)$$

بدین طریق P تابعی است که با n به کندی تغییر می‌کند. هر چند که تنها مقادیر صحیح n دارای معنی فیزیکی هستند، با وجود این، تلقی P به عنوان یک تابع پیوسته از متغیر n تقریب خوبی است. تذکر مفید دیگر مربوط به این نکته است که لگاریتم P تابعی است که تغییرش با n خیلی کندتر از تغییر خود تابع P است. بنابراین به جای آنکه مستقیماً P مورد بررسی قرار گیرد، آسانتر است که رفتار $\ln P$ را مورد توجه قرار دهیم و برای $\ln P$ تقریب خوبی که در حوزه‌ای وسیع از متغیر n معتبر باشد به دست آوریم. بنابراین با لگاریتم گرفتن از رابطه (پ-۱) نتیجه زیر به دست می‌آید

$$\ln P = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n \ln p + (N-n) \ln q \quad (\text{پ-۲})$$

بنابراین مقدار ویژه $n = \bar{n}$ که در آن P بیشینه است با شرط زیر معین می‌شود

$$\frac{dP}{dn} = 0$$

به عبارت دیگر، از شرط بیشینه بودن $\ln P$ داریم

$$\frac{d \ln P}{dn} = \frac{1}{P} \frac{dP}{dn} = 0 \quad (\text{پ-۳})$$

است آن را بر حسب سری تیلور در اطراف \tilde{n} بسط دهیم. در نتیجه می‌توانیم بنویسیم

$$\ln p(n) = \ln P(\tilde{n}) + \left[\frac{d \ln P}{dn} \right] y + \frac{1}{2!} \left[\frac{d^2 \ln P}{dn^2} \right] y^2 + \frac{1}{3!} \left[\frac{d^3 \ln P}{dn^3} \right] y^3 + \dots \quad (\text{پ-۷})$$

که در آن

$$y \equiv n - \tilde{n} \quad (\text{پ-۸})$$

و گروه‌ها برای یادآوری این نکته است که مشتقات باید به ازای $n = \tilde{n}$ محاسبه شوند. مشتق اول صفر است زیرا این رابطه را حول بیشینه‌ای که در آن شرط (پ-۳) صادق است بسط داده‌ایم. سایر مشتقات را می‌توان با مشتق‌گیرهای متوالی از رابطه (پ-۵) محاسبه کرد. بویژه

$$\frac{d^2 \ln P}{dn^2} = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n} = -\frac{N}{n(N-n)}$$

با محاسبه این مشتق به ازای $n = \tilde{n}$ ، یعنی وقتی که

$$N - n = N(1 - p) = Nq \quad \text{و} \quad n = Np$$

است، به دست می‌آید

$$\left[\frac{d^2 \ln P}{dn^2} \right] = -\frac{1}{Npq}$$

در نتیجه رابطه (پ-۷) به شکل زیر درمی‌آید

$$\ln P(n) = \ln P(\tilde{n}) - \frac{y^2}{2Npq} + \dots$$

یا

$$P(n) = \tilde{P} e^{-y^2 / 2Npq} \dots = \tilde{P} e^{-(n-\tilde{n})^2 / 2Npq} \dots \quad (\text{پ-۹})$$

که در آن نوشته‌ایم $\tilde{P} \equiv P(\tilde{n})$

توجه کنید که وقتی y آن قدر بزرگ باشد که داشته باشیم

در دیفرانسیل گرفتن از رابطه (پ-۲) توجه کنید که تمام اعدادی که در فاکتوریلها ظاهر می‌شوند در مقایسه با واحد، بزرگند. بنابراین می‌توانیم برای هر یک از آنها تقریب (پ-۷) را به کار بندیم که به ازای هر عدد m به قدر کافی بزرگ، یعنی $m \gg 1$ ، حاکی است که

$$\frac{d \ln m!}{dm} \approx \ln m \quad (\text{پ-۴})$$

در این صورت از دیفرانسیل گیری از رابطه (پ-۲) نسبت به n ، تقریب خوب زیر به دست می‌آید

$$\frac{d \ln P}{dn} = -\ln n + \ln(N-n) + \ln p - \ln q \quad (\text{پ-۵})$$

برای پیدا کردن بیشینه P ، بنا به رابطه (پ-۳)، معادله (پ-۵) را مساوی با صفر قرار می‌دهیم. بنابراین

$$\ln \left[\frac{(N-n)}{n} \frac{p}{q} \right] = 0$$

یا

$$\frac{(N-n)}{n} \frac{p}{q} = 1$$

در نتیجه

$$(N-n)p = nq$$

یا

$$Np = n(p+q)$$

بنابراین، چون $p+q=1$ است، مقدار $n = \tilde{n}$ که در آن P بیشینه است از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\boxed{\tilde{n} = Np} \quad (\text{پ-۶})$$

برای بررسی رفتار $\ln P$ در اطراف بیشینه آن، کافی

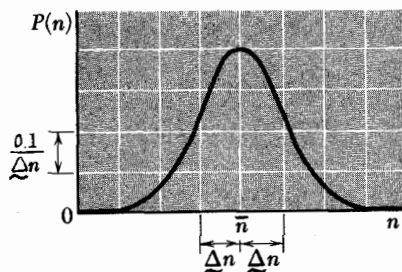
در نتیجه

$$\tilde{P} = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} \quad (\text{پ-۱۲})$$

در این صورت با استفاده از این نتیجه به ازای $\tilde{n} = Np$ که از رابطه (پ-۶) به دست می آید، احتمال $P(n)$ در رابطه (پ-۹) به شکل زیر درمی آید

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-(n-Np)^2 / 2Npq} \quad (\text{پ-۱۳})$$

توجه کنید که محاسبه این رابطه خیلی ساده تر از محاسبه رابطه (پ-۱) است، زیرا در این رابطه هیچ فاکتوریلی دخالت ندارد.



شکل پ-۱. توزیع گاوس که مقادیر مربوط به احتمال $P(n)$ را به شکل منحنی پیوسته بر حسب n نشان می دهد. احتمال $W(x)$ ، برای اینکه مقداری واقع بین $\tilde{n} - x$ و $\tilde{n} + x$ را به خود بگیرد، از سطح محصور زیر منحنی در این گستره به دست می آید. اگر Δn انحراف معیار n باشد، محاسبه نشان می دهد که

$$W(\Delta n) = 0.683, \quad W(2\Delta n) = 0.954$$

$$W(3\Delta n) = 0.997$$

۱ یا $y^2 / (Npq) \gg 1$ یا $|y| \gg (Npq)^{1/2}$ احتمال $P(n)$ در رابطه (پ-۹) در مقابل مقدار بیشینه آن \tilde{P} ، قابل چشم پوشی است، زیرا در این صورت سازه نمایی خیلی کوچکتر از واحد است. بنا بر این احتمال $P(n)$ فقط در حوزهای که در آن $|y| \leq (Npq)^{1/2}$ است دارای مقادیر قابل ملاحظه است. ولی در این صورت y معمولاً آن قدر کوچک است که جمله های رابطه (پ-۷) که در آنها y^3 وارد می شود و توانهای بالاتر y در مقایسه با اولین جمله که در آن y^2 وجود دارد و ما آن را نگه داشته ایم قابل اغماضند*. بنا بر این می توان نتیجه گرفت که رابطه (پ-۹) یقین تقریب خوبی از احتمال $P(n)$ در سراسر ناحیه ای است که این احتمال قابل اغماض نیست.

مقدار ثابت \tilde{P} در رابطه (پ-۹) را می توان به کمک شرط بهنجارش مستقیماً بر حسب p و q بیان کرد

$$\sum_n P(n) = 1 \quad (\text{پ-۱۰})$$

در اینجا، جمع زنی مربوط به تمام مقادیر ممکن n می شود. چون $P(n)$ بین دو مقدار صحیح متوالی از n فقط کمی تغییر می کند، به جای این جمع زنی می توان انتگرال نوشت. گستره ای از n به قدر dn (خیلی بزرگتر از واحد) شامل مقدار ممکن از $P(n)$ است. بنا بر این شرط (پ-۱۰) به شکل زیر درمی آید

$$\begin{aligned} \int P(n) dn &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{P} e^{-(n-\tilde{n})^2 / 2Npq} dn \\ &= P \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2 / 2Npq} dy = 1 \quad (\text{پ-۱۱}) \end{aligned}$$

در اینجا با توسعه گستره انتگرال گیری از $-\infty$ تا $+\infty$ تسهیلاتی فراهم کرده ایم. این تقریب بسیار خوبی است، زیرا وقتی که $|n - \tilde{n}|$ به قدر کافی بزرگ شود $P(n)$ تا حد قابل اغماضی کوچک می شود. با استفاده از رابطه (پ-۲۳) انتگرال (پ-۱۱) به صورت ساده زیر درمی آید

$$\tilde{P} \sqrt{2\pi Npq} = 1$$

* این بیان به شرطی درست است که $(Npq)^{1/2} \gg 1$ باشد. به مسئله پ-۳ مراجعه شود.

بنابر این فقط مقدار زیر باقی می ماند

$$\bar{n} = \tilde{n} = Np \quad (\text{پ-۱۴})$$

این امر نشان می دهد که مقدار میانگین n برابر با مقدار $\tilde{n} = Np$ است که در آن احتمال P پیشینه است. همچنین برای پراکندگی n نتیجه زیر به دست می آید

$$(\Delta n)^2 = (\overline{n^2} - \bar{n}^2) = \sum_n P(n)(n - Np)^2$$

$$\begin{aligned} &= (\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(n-Np)^2/2Npq} \\ &\times (n - Np)^2 dn \\ &= (\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2Npq} y^2 dy \end{aligned}$$

با استفاده از رابطه (پ-۲۶)، از این انتگرال به دست می آید

$$(\Delta n)^2 = Npq \quad (\text{پ-۱۵})$$

در این صورت انحراف معیار n عبارت است از*

$$\Delta n = \sqrt{Npq} \quad (\text{پ-۱۶})$$

بنابر این توزیع گاوس رابطه (پ-۱۳) را فقط می توان بر حسب دو پارامتر n و Δn رابطه های (پ-۱۴) و (پ-۱۶) بیان کرد

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta n} \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{n - \bar{n}}{\Delta n} \right)^2 \right] \quad (\text{پ-۱۷})$$

همچنین با دخالت متغیر

احتمالی که از این تابع یا شکل تابعی سمت راست رابطه (پ-۹) یا (پ-۱۳) به دست می آید توزیع گاوس نامیده می شود. از استدلال اساسی که به این توزیع منجر می شود، یعنی بسط به صورت سری لگاریتمی، غالباً می توان استفاده کرد. بنابراین شگفت انگیز نیست که در استدلالهای آماری وقتی که تعداد حالت های مورد نظر بزرگند توزیعهای گاوسی بوفور دیده می شوند.

یادآوری

از رابطه (پ-۱۳) مربوط به $P(n)$ می توان برای محاسبه مقادیر میانگین مختلف n به سبب استفاده کرد. محاسبه جمعها را می توان همان طور که برای بهنجارش رابطه (پ-۱۵) عمل شد به محاسبه انتگرالهای معادل تبدیل کرد. بنابر این به دست می آید

$$\begin{aligned} \tilde{n} &\equiv \sum_n P(n)n \\ &= (\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(n-Np)^2/2Npq} ndn \\ &= (\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2Npq} (\tilde{n} + y) dy \\ &= \tilde{n} (\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2Npq} dy \\ &\quad + (\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2Npq} y dy \end{aligned}$$

در اینجا انتگرال اول همان انتگرالی است که در رابطه (پ-۱۱) ظاهر شد، مقدار این انتگرال برابر با $(\pi Npq)^{1/2}$ است. انتگرال دوم به علت تقارن صفر می شود، زیرا تابع زیر انتگرال آن فرد است (یعنی، به ازای y و $-y$ تغییر علامت می دهد) و بخشهای متناظر به y و $-y$ انتگرال همدیگر را صفر می کنند،

* توجه کنید که رابطه های (پ-۱۴) و (پ-۱۵) بترتیب با نتایج (۶۶-۲) و (۶۷-۲) که در متن کتاب در شرایط کلی تر مقدار دلخواه N به دست آمده اند کاملاً هماهنگی دارند.

چون $n \ll N$ است، هر یک از n سازه طرف راست محسوساً برابر با N است. بنابراین نتیجه تقریبی زیر را به دست می آوریم

$$\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n \quad (\text{پ-۲۱})$$

اینک سازه بعدی،

$$y \equiv (1-p)^{N-n}$$

یا، عیناً، لگاریتم آن را بررسی می کنیم

$$\ln y = (N-n) \ln (1-p)$$

چون $n \ll N$ است، می توانیم بنویسیم $N-n \approx N$. علاوه، شرط $p \ll 1$ اجازه می دهد که به جای لگاریتم، اولین جمله از بسط سری تیلور آن را قرار دهیم، یعنی بنویسیم $-\ln(1-p) \approx p$. بنابراین

$$\ln y \approx -Np$$

یا

$$y \equiv (1-p)^{N-n} \approx e^{-Np} \quad (\text{پ-۲۲})$$

در این صورت با استفاده از تقریبهای (پ-۲۱) و (پ-۲۲)، در رابطه (پ-۱۸)، نتیجه زیر به دست می آید

$$P(n) = \frac{N^n}{n!} p^n e^{-Np}$$

یا

$$P(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad (\text{پ-۲۳})$$

که در آن

$$\lambda \equiv Np \quad (\text{پ-۲۴})$$

برحسب این تعریف λ ، (پ-۱۹) هم ارز است با

$$\lambda \ll N \quad (\text{پ-۲۵})$$

$$z \equiv \frac{n - \bar{n}}{\Delta n} \quad \text{یعنی } z = \frac{n - \bar{n}}{\Delta n}$$

معادله (پ-۱۷) را می توان به نحوی فشرده تر بیان کرد

$$P(n) \Delta n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-(1/2)z^2}$$

توجه کنید که توزیع گاوس در اطراف مقدار میانگین آن متقارن است، یعنی $P(n)$ به ازای $z +$ و $z -$ دارای مقدار یکسان است.

پ-۲ توزیع پواسون

توزیع دوجمله ای را که در رابطه (۲-۱۴) به دست آمده است مجدداً در نظر می گیریم

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (\text{پ-۱۸})$$

در بخش قبلی نشان دادیم، که وقتی $N \gg 1$ است، رابطه (پ-۱۸) را می توان بتقریب به صورت توزیع گاوس نوشت که در سراسر حوزه ای که احتمال $P(n)$ قابل چشم پوشی نیست (یعنی ناحیه ای که زیاد از پیشینه دور نیست) معتبر باشد. اینک تقریبی از رابطه (پ-۱۸) را که در حوزه متفاوتی معتبر است بررسی می کنیم. این تقریب هنگامی معتبر است که احتمال P به قدر کافی کوچک باشد، یعنی

$$p \ll 1 \quad (\text{پ-۱۹})$$

و تعداد مورد نظر n آن قدر کم باشد که داشته باشیم

$$n \ll N \quad (\text{پ-۲۰})$$

برخلاف وضعی که در بحث مربوط به توزیع گاوس در نظر گرفته شد، در اینجا تعداد n می تواند هر چه قدر که بخواهیم کم باشد. اینک تقریبهایی را که شرایط (پ-۱۹) و (پ-۲۰) ممکن ساخته اند بررسی می کنیم. ابتدا توجه کنید که

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1)$$

نزول کند، بیشینه‌ای در نزدیکی $\lambda \approx n$ نشان می‌دهد*. در تمام موارد، وقتی که $n \gg \lambda$ است، احتمال $P(n)$ تا حد قابل اغماض کوچک می‌شود. در هر ناحیه‌ای که در آن $n \leq \lambda$ باشد به نحوی که $P(n)$ قابل اغماض نباشد، شرط (پ-۲۵) ایجاب می‌کند که $n \ll \lambda \ll N$ باشد. بنابراین وقتی که احتمال $P(n)$ قابل چشم‌پوشی نباشد، شرط (پ-۲۵) که برای دستیابی به توزیع پواسون مورد استفاده قرار گرفت، خود به خود صادق است. پارامتر λ که با رابطه (پ-۲۴) تعریف شده است، طبق رابطه (۲-۶۶)، با مقدار میانگین n برابر است. بدین طریق

$$\lambda = \bar{n} \quad (\text{پ-۲۶})$$

ضمناً توجه کنید که به ازای یک مقدار معلوم λ یا n ، شرط (پ-۲۵) یا (پ-۲۵) که مستلزم $P \ll 1$ اند، با $N \rightarrow \infty$ بیش از پیش برآورده می‌شود.

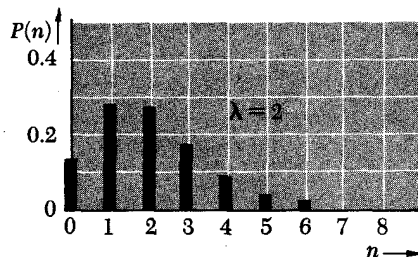
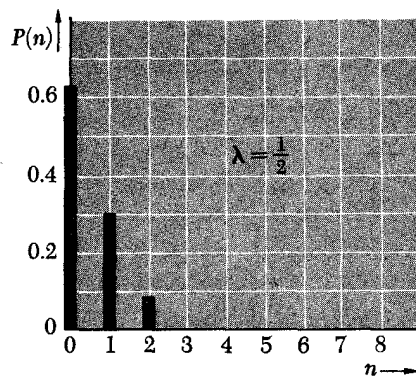
تحقیق صریح $\lambda = \bar{n}$
نتیجه (پ-۲۶) از توزیع پواسون (پ-۲۳) نیز مستقیماً به دست می‌آید. با استفاده از تعریف مقدار میانگین داریم

$$\bar{n} \equiv \sum_{n=0}^N P(n)n = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^N \frac{\lambda^n}{n!} n$$

اگر این جمع تا بینهایت گسترش یابد اشتباه قابل ملاحظه‌ای پیش نمی‌آید، زیرا وقتی که n بزرگ باشد $p(n)$ تا حد قابل اغماض کوچک است. در این صورت با توجه به اینکه جمله مربوط به $n=0$ مساوی صفر است، با قرار دادن $k = n - 1$ به دست می‌آید

$$\begin{aligned} \bar{n} &= e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} = e^{-\lambda} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^{k+1}}{k!} \\ &= e^{-\lambda} \lambda \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} = e^{-\lambda} \lambda e^{\lambda} \end{aligned}$$

* وقتی که N بزرگ و $\lambda \gg 1$ است، توزیع پواسون، رابطه (پ-۲۳) به ازای مقادیر n نزدیک به λ ، دقیقاً به توزیع گاوس تحویل می‌شود.



شکل پ-۲. توزیع پواسون $P(n)$ برای رابطه (پ-۲۳) بر حسب n . دو حالت نشان داده شده مربوط به مقدار میانگین $\bar{n} = \lambda$ با $\lambda = 1/2$ و $\lambda = 2$ است.

رابطه (پ-۲۳) توزیع پواسون نامیده می‌شود. توجه کنید که سازه $n!$ در مخرج موجب می‌شود که وقتی n به قدر کافی بزرگ می‌شود، $P(n)$ با سرعت زیاد کاهش یابد. در واقع، وقتی که $\lambda < 1$ است، λ^n خود یک تابع نزولی از n است و در نتیجه $P(n)$ به عنوان تابعی از n مدام در کاهش است. هنگامی که $\lambda > 1$ باشد، λ^n تابع صعودی از n است و از این رو سازه $\lambda^n/n!$ ، و همچنین $P(n)$ ، قبل از آنکه به ازای مقادیر بالای n

زیرا جمع اخیر صرفاً بسط تابع نمایی به صورت سری است. در نتیجه

$$\bar{n} = \lambda \quad (\text{پ-۲۷})$$

پ-۳ بزرگی افت و خیزهای انرژی

دو دستگاه ماکروسکوپیك A و A' در حال برهم کنش حرارتی با یکدیگر را در نظر می گیریم. از نمادگذاری بخش ۴-۱ استفاده می کنیم و احتمال $P(E)$ را برای اینکه A دارای انرژی بین E و $E + \delta E$ باشد دقیقاً مطالعه می کنیم. بویژه، می خواهیم رفتار $P(E)$ را در حول انرژی $E = \bar{E}$ که در آنجا بیشینه است بررسی کنیم.

بدین منظور تابع لگاریتم $P(E)$ را که از رابطه (۴-۶) به دست می آید و به کندی تغییر می کند مطالعه می کنیم

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') \quad (\text{پ-۲۸})$$

و آن را در حول مقدار \bar{E} به صورت سری تیلور بسط می دهیم. با وارد کردن اختلاف انرژی

$$\epsilon \equiv E - \bar{E} \quad (\text{پ-۲۹})$$

بسط تیلور برای $\ln(\Omega)$ به صورت زیر است

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\bar{E}) + \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right] \epsilon + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right] \epsilon^2 \quad (\text{پ-۳۰})$$

در اینجا کروشه ها نشان می دهند که مشتقات به ازای $E = \bar{E}$ محاسبه شده اند. از جمله هایی که در آنها توانایی از ϵ وارد می شوند که بالاتر از ϵ^2 هستند صرف نظر شده است. با دخالت دادن اختصارات

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right] \quad (\text{پ-۳۱})$$

و

$$\gamma \equiv - \left[\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right] = - \left[\frac{\partial \beta}{\partial E} \right] \quad (\text{پ-۳۲})$$

معادله (پ-۳۰) را می توان به شکل ساده زیر نوشت

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\bar{E}) + \beta \epsilon - \frac{1}{2} \gamma \epsilon^2 \quad (\text{پ-۳۳})$$

علامت منفی بدین جهت در تعریف (پ-۳۲) وارد شده است که پارامتر γ مثبت باشد [طبق رابطه (۴-۳۲)].

برای $\ln \Omega'(E')$ نیز می توان به سبب مشابه نوشت، که در آن $E' = E^* - E$. با بسط در حول مقدار $E' = E^* - E$ داریم

$$E' - \bar{E}' = -(E - \bar{E}) = -\epsilon$$

بنابراین، به نحو مشابه با رابطه (پ-۳۰)، به دست می آید

$$\ln \Omega'(E') = \ln \Omega'(\bar{E}') + \beta'(-\epsilon) - \frac{1}{2} \gamma'(-\epsilon)^2 \quad (\text{پ-۳۴})$$

که در آن

$$\beta' \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]$$

و

$$\gamma' \equiv - \left[\frac{\partial^2 \ln \Omega'}{\partial E'^2} \right] = - \left[\frac{\partial \beta'}{\partial E'} \right]$$

مشابه رابطه های (پ-۳۱) و (پ-۳۲) به کمک مشتقات محاسبه شده به ازای $E' = \bar{E}'$ تعریف شده اند. در این صورت با جمع کردن رابطه های (پ-۳۳) و (پ-۳۴) نتیجه می گیریم

$$\ln \{ \Omega(E) \Omega'(E') \} = \ln \{ \Omega(\bar{E}) \Omega'(\bar{E}') \} + (\beta - \beta') \epsilon - \frac{1}{2} (\gamma + \gamma') \epsilon^2 \quad (\text{پ-۳۵})$$

به ازای مقدار $E = \bar{E}$ ، که در آن $P(E) = C \Omega(E) \Omega'(E')$ بیشینه است، از رابطه (۴-۸) نتیجه می شود که $\beta = \beta'$ ؛ بنابراین همان طوری که انتظار می رفت جمله خطی بر حسب ϵ صفر

و

می شود. بدین طریق رابطه (پ-۲۸) را می توان به شکل زیر نوشت

$$\ln P(E) = \ln P(\bar{E}) - (1/2)\gamma_0 \epsilon^2$$

یا

$$P(E) = P(\bar{E}) e^{-(1/2)\gamma_0 (E - \bar{E})^2} \quad (\text{پ-۳۶})$$

که در آن*

$$\gamma_0 \equiv \gamma + \gamma' \quad (\text{پ-۳۷})$$

نتیجه (پ-۳۶) نشان می دهد که برای اینکه احتمال $P(E)$ بیشینه ای (به جای کمینه) در $E = \bar{E}$ داشته باشد، مقدار γ_0 باید مثبت باشد. در واقع، این نتیجه صریحاً نشان می دهد، وقتی که $|E - \bar{E}| \gg \gamma_0^{-1/2}$ ، یعنی وقتی که $(1/2)\gamma_0 (E - \bar{E})^2 \gg 1$ است، احتمال $P(E)$ در مقایسه با مقدار بیشینه آن ناچد قابل اغماض کوچک است. به عبارت دیگر، بسیار کم محتمل است که انرژی A خیلی دور از گستره $\bar{E} \pm \Delta E$ قرار گیرد، که در آنجا داریم**

$$\Delta E = \gamma_0^{-1/2} \quad (\text{پ-۳۸})$$

مرتبه بزرگی ΔE را می توان با سانس، با استفاده از تعریف (پ-۳۲) مربوط به γ و رابطه تقریب (پ-۳۸-۳) مربوط به $\Omega(E)$ ، برآورد کرد. بنابراین برای هر دستگاه عادی به انرژی حالت پایه E_0 می توانیم بنویسیم

$$\ln \Omega \sim f(E - E_0) + \text{constant}$$

در نتیجه طبق تعریفهای (پ-۳۱) و (پ-۳۲) که به ازای $E = \bar{E} = E_0$ محاسبه شده اند، به دست می آوریم

$$\beta = \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right] \sim \frac{f}{E - E_0}$$

$$\gamma = - \left[\frac{\partial \beta}{\partial E} \right] \sim \frac{f}{(E - E_0)^2} \sim \frac{\beta^2}{f} \quad (\text{پ-۳۹})$$

این آخرین رابطه صریحاً نشان می دهد که γ مثبت است. همچنین این رابطه نشان می دهد، به ازای مقداری داده از β که به ازای آن دستگاهها با همدیگر به حال تعادلند، کوچکترین دستگاه (یعنی دستگاهی که دارای کوچکترین درجه آزادی است) بزرگترین مقدار γ را دارد. در نتیجه در رابطه (پ-۳۷) مقدار γ مرجعاً به وسیله کوچکترین دو دستگاه تعیین می شود. مثلاً فرض کنید A خیلی کوچکتر از A' باشد، یعنی $\gamma' \gg \gamma$ و $\gamma_0 \approx \gamma$. در این صورت از رابطه های (پ-۳۸) و (پ-۳۹) نتیجه می شود که

$$\Delta E \sim \frac{\bar{E} - E_0}{\sqrt{f}} \quad (\text{پ-۴۰})$$

چون در مورد يك دستگاه ما کروسکوپیك، عدد f خیلی بزرگ است، معادله (پ-۴۰) نشان می دهد که مقدار نسبی افت و خیزهای انرژی $\Delta E / (\bar{E} - E_0)$ خیلی کوچک است. این نتیجه در بخش (۴-۱) با تفصیل بیشتری بحث شده، در آنجا معادله (۴-۱۰) بر مبنای رابطه (پ-۴۰) نوشته شده است.

پ-۴ بر خوردهای مولکولی و فشار داخل گاز

گازی رقیق را در حالت تعادل در نظر می گیریم. در این صورت تعداد مولکولهایی را که به سطح کوچک dA از دیواره ظرف بر می خورند می توان به سبب دقت محاسبه کرد. محور z را، همچنانکه شکل پ-۳ نشان می دهد، در امتداد قایم در خارج از این سطح dA اختیار می کنیم. ابتدا مولکولهایی را که در مجاورت بلافاصله دیواره قرار و سرعتی بین v و $v + dv$ دارند در نظر می گیریم. این مولکولها در مدت زمان بی نهایت کوچک

* توجه کنید که تمامی استدلال ما همانند استدلال به کار گرفته شده در (پ-۱) است و رابطه (پ-۳۶) مسلماً يك توزیع گاوس است.

** چون رابطه (پ-۳۶) فقط تابع قدر مطلق $|E - \bar{E}|$ است، در نتیجه این رابطه در اطراف مقدار \bar{E} متقارن است، و مقدار میانگین انرژی باید برابر با \bar{E} باشد، یعنی $\bar{E} = \bar{E}$. این نتیجه همان است که قبلاً در معادله (پ-۱۷) برای توزیع گاوس به دست آوردیم. همچنین از رابطه (پ-۱۷) نتیجه می شود که ΔE در رابطه (پ-۳۸) برابر با انحراف معیار انرژی E است.

که در آن $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم است که سرعت آنها بین \mathbf{v} و $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ قرار دارد. چون تعداد مولکولهایی که در مدت زمان dt به سطح dA برمیخورند از رابطه (پ-۴۱) به دست می آید، در نتیجه

تعداد میانگین مولکولها، با سرعت $\mathcal{F}(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} \equiv$ (پ-۴۲) بین \mathbf{v} و $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ ، که در واحد زمان به واحد سطح دیواره میخورند.

بصرف تقسیم رابطه (پ-۴۱) بر سطح dA و زمان dt به دست می آید. بنابراین

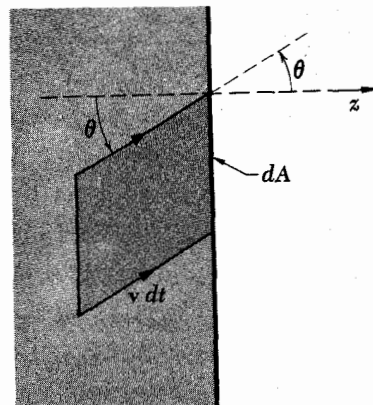
$$\boxed{\mathcal{F}(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = f(\mathbf{v})v_z d^3\mathbf{v}} \quad (\text{پ-۴۳})$$

در اینجا $f(\mathbf{v})$ از رابطه توزیع ماکسول (ع-۲۱) به دست می آید.

بنابراین \mathcal{F} تعداد میانگین کل مولکولهایی را که در واحد زمان بر واحد سطح دیواره میخورند می توان با جمع زنی (یعنی انتگرال گیری) رابطه (پ-۴۲) روی تمام مقادیر ممکن سرعت مولکولهایی که به دیواره میخورند، یعنی روی تمام سرعتهایی که برای آنها v_z مثبت است، مولکولهایی که به سمت دیواره حرکت می کنند، به دست می آید. در نتیجه**

$$\mathcal{F}_0 = \int_{v_z > 0} f(\mathbf{v})v_z d^3\mathbf{v} \quad (\text{پ-۴۴})$$

همچنین نتیجه (پ-۴۳) امکان می دهد که نیروی میانگین بر واحد سطح (یا فشار) را که مولکولهای گاز وارد می کنند محاسبه کنیم. این استدلال صرفاً بر گردان دقیق استدلالی است که در بخش ۱-۶ بیان کردیم. یک مولکول به سرعت \mathbf{v} مؤلفه اندازه حرکتی در راستای z دارد که برابر با mv_z است. در



شکل پ-۳. مولکولهایی، با سرعت بین \mathbf{v} و $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ ، که به عنصر سطح dA از دیواره برمیخورند. توجه کنید که وقتی $dt \rightarrow 0$ ارتفاع استوانه نیز به سمت صفر میل می کند.

dt فاصله $\mathbf{v}dt$ را طی می کنند. بنا بر این تمام مولکولهایی که در داخل استوانه ای بی نهایت کوچک به سطح مقطع dA و ارتفاع $\mathbf{v}dt$ قرار دارند در فاصله زمان dt به دیواره برمیخورند؛ مولکولهای خارج از این استوانه در طول این مدت به این سطح بر نمیخورند*. اگر θ زاویه بین \mathbf{v} و راستای z باشد حجم این استوانه دقیقاً برابر است با

$$dA v dt \cos \theta = dA v_z dt$$

که در آن $v_z \equiv v \cos \theta$ مؤلفه z سرعت \mathbf{v} است. بنا بر این تعداد میانگین مولکولهایی که سرعتی بین \mathbf{v} و $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ و در داخل این استوانه قرار دارند عبارت است از

$$[f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}][dA v_z dt] \quad (\text{پ-۴۱})$$

* چون $\mathbf{v}dt$ ارتفاع استوانه را می توان به طور اختیاری کوچک در نظر گرفت، تنها مولکولهایی که در مجاورت بلافاصل دیواره قرار دارند در این بحث وارد می شوند. در نتیجه $\mathbf{v}dt$ می تواند خیلی کوچکتر از مسافت آزاد میانگین مولکولها باشد، به نحوی که بتوان برخورد بین مولکولها را نادیده گرفت؛ یعنی هر مولکول موجود در استوانه که به سوی دیواره روی می آورد پیش از آنکه برخوردی آن را منحرف سازد دقیقاً به دیواره می رسد.

** با انتگرال گیری روی تمام زوایا، رابطه (پ-۴۴) را می توان به شکل $\mathcal{F}_0 = (1/4)n\bar{v}$ نوشت، که در آن n تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم و \bar{v} سرعت میانگین آنهاست.

$$\bar{p} = m \int f(v) v_x^2 d^3v = mn \bar{v_x^2} \quad (\text{پ-۴۷})$$

که در آن

$$\bar{v_x^2} = \frac{1}{n} \int f(v) v_x^2 d^3v$$

بنا به تعریف، مقدار میانگین $\bar{v_x^2}$ است. ولی، به دلیل تقارن، داریم

$$\bar{v_x^2} = \bar{v_y^2} = \bar{v_z^2}$$

یعنی

$$\bar{v^2} = \bar{v_x^2} + \bar{v_y^2} + \bar{v_z^2} = 3\bar{v_x^2}$$

بدین طریق رابطه (پ-۴۷) به صورت زیر درمی آید

$$\bar{p} = \frac{1}{3} nm \bar{v^2} = \frac{2}{3} n \epsilon^{(k)} \quad (\text{پ-۴۸})$$

که در آن $\epsilon^{(k)} = (1/2) m \bar{v^2}$ انرژی جنبشی میانگین یک مولکول است. رابطه (پ-۴۸) با نتیجه (۱-۱۹) که هنگام محاسبه غیر دقیق پیشین با استفاده از جمله $\bar{v^2}$ به جای $\bar{v^2}$ به دست آمده است، فرق دارد. چون بنا به قضیه همپاری $\epsilon^{(k)} = (3/2) kT$ است، از رابطه (پ-۴۸) به دست می آید

$$\bar{p} = nkT \quad (\text{پ-۴۹})$$

که به معادله حالت گاز کامل معروف است.

نتیجه مؤلفه z اندازه حرکت میانگین که در واحد زمان بر واحد سطح دیواره به وسیله تمام مولکولهایی که رو به دیواره حرکت می کنند وارد می شود با ضرب mv_x در تعداد میانگین مولکولها $\mathcal{F}(v) d^3v$ از رابطه (پ-۴۲) و با جمع زنی روی تمام مولکولهایی که به طرف دیواره می آیند به دست می آید؛ در نتیجه اندازه حرکت میانگین از رابطه زیر به دست می آید

$$\int_{v_x > 0} \mathcal{F}(v) d^3v (mv_x) = m \int_{v_x > 0} f(v) v_x^2 d^3v \quad (\text{پ-۴۵})$$

چون در داخل گاز در حال تعادل جهت ممتازی وجود ندارد، پس مؤلفه z اندازه حرکت میانگین مولکولهایی که به وسیله دیواره بازتابیده می شوند باید برابر و مخالف میانگین مؤلفه z اندازه حرکت میانگین مولکولهایی باشد که مطابق رابطه (پ-۴۵) به دیواره می خورند. بنا براین بر آیند مؤلفه z اندازه حرکت میانگین که در واحد زمان بر واحد سطح دیواره منتقل می شود به طور ساده مساوی دو برابر نتیجه رابطه (پ-۴۵) است؛ یعنی بنابر قانون دوم نیوتون، نیروی میانگین بر واحد سطح (یا فشار) از رابطه زیر به دست می آید

$$\bar{p} = 2m \int_{v_x > 0} f(v) v_x^2 d^3v \quad (\text{پ-۴۶})$$

اما $f(v)$ فقط به $|v|$ بستگی دارد، یعنی تابع زیر انتگرال به ازای $v_x +$ و $v_x -$ دارای مقدار یکسان است. بنابراین، انتگرال درست برابر با نصف انتگرالی است که بدون محدودیت به ازای تمام مقادیر v محاسبه می شود. بنا براین می توانیم بنویسیم

یادداشت‌های ریاضی

ر-۱ نمادهای جمع‌زنی

ر-۲ جمع سری هندسی

ر-۳ مشتق $\ln n$ به ازای n بزرگ

ر-۴ مقدار $\ln n$ به ازای n بزرگ

ر-۵ نامساوی $\ln x \leq x - 1$

ر-۶ محاسبه انتگرال $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$

ر-۷ محاسبه انتگرالهایی به شکل $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx$

یادداشتهای ریاضی

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_i y_j = \left(\sum_{i=1}^m x_i \right) \left(\sum_{j=1}^n y_j \right) \quad (۲-۲)$$

۲-۲ جمع سری هندسی
جمع زیر را در نظر می گیریم

$$S_n \equiv a + af + af^2 + \dots + af^n \quad (۳-۲)$$

عبارت سمت راست يك سری هندسی است که در آن هر جمله با ضرب کردن جمله قبلی در f به دست می آید. سازه f می تواند حقیقی یا مختلط باشد. برای محاسبه مجموع رابطه (۳-۲)، دو طرف آن را در f ضرب می کنیم

$$fS_n = af + af^2 + \dots + af^n + af^{n+1} \quad (۴-۲)$$

در این صورت با کم کردن رابطه (۴-۲) از رابطه (۳-۲) به دست می آید

$$(1-f)S_n = a - af^{n+1}$$

یا

$$S_n = a \frac{1-f^{n+1}}{1-f} \quad (۵-۲)$$

اگر $|f| < 1$ و سری هندسی (۳-۲) نامحدود باشد، یعنی $n \rightarrow \infty$ ، سری همگرا است. در این حالت $f^{n+1} \rightarrow 0$ و به ازای $n \rightarrow \infty$ رابطه (۳-۲) به صورت زیر در می آید

$$S_\infty = \frac{a}{1-f} \quad (۶-۲)$$

۱-۱ نمادهای جمع زنی
به فرض x متغیری باشد که بتواند مقادیر ناپیوسته x_1, x_2, \dots, x_m را به خود بگیرد. مجموع زیر

$$x_1 + x_2 + \dots + x_m \equiv \sum_{i=1}^m x_i \quad (۱-۱)$$

را می توان باختصار با نماد جمع که در طرف راست نشان داده شده است نوشت. توجه کنید که نماد i که از آن به عنوان شاخص استفاده شده است کاملاً اختیاری است. مثلاً می توان از نماد دیگری، مانند k ، استفاده کرد و تعریف (۱-۱) را به شکل زیر نوشت

$$\sum_{i=1}^m x_i = \sum_{k=1}^m x_k$$

به کمک این نماد جمعهای دو گانه را با سانی عمل می کنند. مثلاً، فرض کنید y متغیری است ناپیوسته که مقادیر y_1, y_2, \dots, y_n را به خود می گیرد. در این صورت مجموع حاصل ضربهای $x_i y_i$ روی تمام مقادیر ممکن x و y از رابطه زیر به دست می آید

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_i y_j &= x_1(y_1 + y_2 + \dots + y_n) \\ &+ x_2(y_1 + y_2 + \dots + y_n) \\ &+ \dots \\ &+ x_m(y_1 + y_2 + \dots + y_n) \\ &= (x_1 + x_2 + \dots + x_m) \\ &\quad (y_1 + y_2 + \dots + y_n) \end{aligned}$$

یا

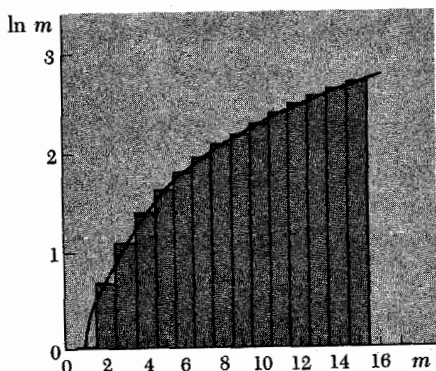
می‌خواهیم رابطه تقریبی ساده‌ای به‌دست آوریم که در این حالت محاسبه $n!$ را امکان‌پذیر سازد. بنا به تعریف داریم

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

در نتیجه

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n = \sum_{m=1}^n \ln m \quad (۸-۲)$$

اگر n بزرگ باشد، تمام جملات در جمع رابطه (۸-۲) (به استثنای چند جمله اول که آنها نیز خیلی کوچکند) به مقداری از m مربوط می‌شود، که آن قدر بزرگند که وقتی m به اندازه یک واحد افزایش می‌یابد $\ln m$ فقط به میزان خیلی کم تغییر می‌کند. در این صورت رابطه جمع (۸-۲) (که از مساحت مستطیلهای شکل ۲-۱ به‌دست می‌آید) را می‌توان با خطای کوچکی تقریباً مساوی یک انتگرال (که سطح زیر منحنی شکل ۲-۱ را به‌دست می‌دهد) قرار داد.



شکل ۲-۱. رفتار $\ln m$ بر حسب m .

با این تقریب رابطه (۸-۲) به شکل زیر درمی‌آید

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln x \, dx = \left[x \ln x - x \right]_1^n \quad (۹-۲)$$

بنابراین، اگر $n \gg 1$ باشد، داریم

$$\ln n! \approx n \ln n - n \quad (۱۰-۲)$$

زیرا در این صورت سهم حد پایینی در رابطه (۹-۲) قابل

۲-۳ مشتق $\ln n!$ به ازای n بزرگ

$\ln n!$ را هنگامی که n عدد صحیح بزرگ است در نظر می‌گیریم. چون وقتی که n چند عدد صحیح کوچک تغییر کند $\ln n!$ به میزان کسر کوچکی تغییر می‌کند، می‌توان آن را به منزله یک تابع تقریباً پیوسته از n در نظر گرفت. با افزایش n به اندازه n یک واحد، به دست می‌آید

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{\ln(n+1)! - \ln n!}{1} = \ln \left[\frac{(n+1)!}{n!} \right] = \ln(n+1)$$

چون $n \gg 1$ است، $n+1 \approx n$. از این دو نتیجه کلی زیر را، وقتی که $n \gg 1$ است، به دست می‌آوریم

$$\boxed{\frac{d \ln n!}{dn} \approx \ln n} \quad (۷-۲)$$

یادآوری

در حالت کلی‌تر، مشتق $\ln n!$ را می‌توان به کمک هر نمودار صحیح کوچک m توسط رابطه زیر محاسبه کرد

$$\frac{d \ln n!}{dn} = \frac{\ln(n+m)! - \ln n!}{m}$$

در نتیجه

$$\begin{aligned} \frac{d \ln n!}{dn} &= \frac{1}{m} \ln \left[\frac{(n+m)!}{n!} \right] \\ &= \frac{1}{m} \ln[(n+m)(n+m-1)\dots(n+1)] \end{aligned}$$

زیرا $m \ll n$ است، در نتیجه به دست می‌آوریم

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{1}{m} \ln[n^m] = \ln n$$

که با رابطه (۷-۲) مطابقت دارد.

۳-۳ مقدار $\ln n!$ به ازای n بزرگ

چون وقتی که n بزرگ است محاسبه $n!$ بسیار دشوار می‌شود،

اغماض است.

بهترین تقریب که خطا روی n_1 را، حتی اگر n به کوچکی رابطه (۱۰-۵) باشد، با کمتر از یک درصد به دست می‌دهد، از فرمول استرلینگ به دست می‌آید

$$\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) \quad (11-1)$$

وقتی که n خیلی بزرگ است، $n \gg \ln n$ است یعنی فرمول استرلینگ به صورت ساده رابطه (۱۰-۵) درمی‌آید. همچنین توجه کنید که رابطه (۱۰-۵) نتیجه زیر را به همراه دارد

$$\frac{d \ln n!}{dn} = \ln n + n \left(\frac{1}{n} \right) - 1 = \ln n$$

که با رابطه (۷-۷) مطابقت دارد.

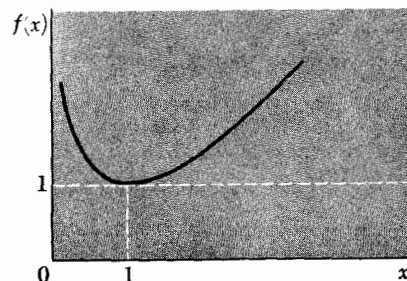
۵- نامساوی $\ln x \leq x - 1$

می‌خواهیم به ازای مقادیر مثبت x ، $\ln x$ را با x مقایسه کنیم. تابع تفاضل زیر را در نظر می‌گیریم

$$f(x) \equiv x - \ln x \quad (12-1)$$

وقتی که $x \rightarrow 0$ ، $\ln x \rightarrow -\infty$ ؛ در نتیجه $f(x) \rightarrow \infty$
وقتی که $x \rightarrow \infty$ ، $\ln x \ll x$ است؛ در نتیجه $f(x) \rightarrow \infty$ (۱۳-۱)

برای بررسی رفتار $f(x)$ بین این دو حدود آگاهی داریم که



شکل ۲-۲. تابع $f(x) \equiv x - \ln x$ بر حسب x .

به ازای $x=1$

$$\frac{df}{dx} = 1 - \frac{1}{x} = 0 \quad (14-1)$$

چون $f(x)$ تابعی پیوسته از x است که در رابطه (۱۳-۱) صدق می‌کند و در $x=1$ دارای یک فرینه تک است؛ نتیجه می‌شود که $f(x)$ باید نمود نشان داده شده در شکل ۲-۲ را با کمینه‌ای در $x=1$ دارا باشد. پس

$$f(x) \geq f(1)$$

(علامت مساوی برای وقتی است که $x=1$ باشد)

یا بنا به رابطه (۱۲-۲)

$$x - \ln x \geq 1$$

بنابراین

$$\ln x \leq x - 1 \quad (15-1)$$

(علامت مساوی برای وقتی است که $x=1$ باشد)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \quad \text{۶- محاسبه انتگرال}$$

انتگرال نامعین $\int e^{-x^2} dx$ را نمی‌توان از روی تسوابع اولیه محاسبه کرد. به فرض I انتگرال معین مورد نظر باشد

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \quad (16-1)$$

این انتگرال را می‌توان با استفاده از خواص تابع نمایی محاسبه کرد. بدین طریق می‌توانیم رابطه (۱۶-۱) را بر حسب متغیر انتگرال گیری دیگری بنویسیم، یعنی

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \quad (17-1)$$

در این صورت با ضرب رابطه (۱۶-۱) در رابطه (۱۷-۱) به دست می‌آید

$$I^x = \pi \int_0^\infty \left(-\frac{1}{y}\right) d(e^{-xy}) = -\pi \left[e^{-xy}\right]_0^\infty \\ = -\pi(0 - 1) = \pi$$

یا

$$I = \sqrt{\pi}$$

در نتیجه

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}} \quad (20-)$$

چون e^{-x^2} به ازای x و $-x$ مقدار یکسانی را به خود می گیرد، از آن نتیجه می شود که

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = 2 \int_0^\infty e^{-x^2} dx$$

بنابراین

$$\int_0^\infty e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \quad (21-)$$

۷- محاسبه انتگرالهایی به شکل $\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n dx$

انتگرال مورد نظر را به صورت زیر نشان می دهیم

$$I_n \equiv \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n dx \quad (22-)$$

با جانشانی $x = \alpha^{-1/2} y$ ، انتگرال به ازای $x=0$ به شکل زیر در می آید

$$I_n = \alpha^{-1/2} \int_0^\infty e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-1/2} \quad (23-)$$

که در آن از رابطه (۲۱-) استفاده کرده ایم. همچنین داریم،

$$I_1 = \alpha^{-1} \int_0^\infty e^{-y^2} y dy = \alpha^{-1} \left[-\frac{1}{2} e^{-y^2}\right]_0^\infty = \frac{1}{2} \alpha^{-1} \quad (24-)$$

$$I^x = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \\ = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} e^{-y^2} dx dy$$

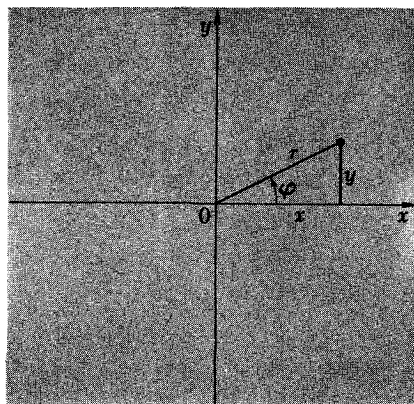
یا

$$I^x = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy \quad (18-)$$

ناحیه گسترش این انتگرال دو گانه، سراسر صفحه xy است. انتگرال گیری روی سراسر این صفحه را بر حسب مختصات قطبی r و φ بیان می کنیم. در این صورت داریم $x^2 + y^2 = r^2$ و عنصر سطح در این مختصات با $(r dr d\varphi)$ داده می شود. برای پوشاندن سراسر صفحه، متغیرهای φ و r باید در گستره های $0 < \varphi < 2\pi$ و $0 < r < \infty$ تغییر کنند. بدین طریق رابطه (۱۸-) به صورت زیر در می آید

$$I^x = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-r^2} r dr d\varphi = 2\pi \int_0^\infty e^{-r^2} r dr \quad (19-)$$

زیرا انتگرال روی φ فوری به دست می آید. ولی سازه r در این تابع زیر انتگرال، محاسبه آخرین انتگرال را ساده می کند. در نتیجه



شکل ۳- مختصات قطبی r و φ که برای محاسبه انتگرال (۱۸-) مورد استفاده قرار گرفته اند.

چون جمله مورد انتگرال گیری در دو حد مرزی صفر می شود از این رابطه به دست می آید

$$I_n = \left(\frac{n-1}{2\alpha} \right) I_{n-2} \quad (25-)$$

مثلا

$$I_2 = \frac{I_0}{2\alpha} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-3/2} \quad (26-)$$

سایر انتگرالها را که در آنها n عددی صحیح مانند $n \geq 2$ است، می توان از روی I_0 یا I_1 با انتگرال گیری جزء به جزء متوالی محاسبه کرد. بدیهی است که

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n dx &= -\frac{1}{2\alpha} \int_0^\infty d(e^{-\alpha x^2}) x^{n-1} \\ &= -\frac{1}{2\alpha} \left[e^{-\alpha x^2} x^{n-1} \right]_0^\infty \\ &\quad + \frac{n-1}{2\alpha} \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^{n-2} dx \end{aligned}$$

مسائل تکمیلی

ت-۱ کاربرد تقریب گاوسی در مورد ساده

سکه ای را ۴۰۰ دفعه پرتاب می کنیم. احتمال افتادن ۲۱۵ مرتبه «شیر» را به دست آورید.

ت-۲ چگالی احتمالی گاوسی

دستگاه ایده آلی متشکل از اسپین های ۱/۲ را در نظر می گیریم، که در آن هراسپین دارای گشتاور مغناطیسی μ است که بترتیب با احتمالات p و q رو به بالا یا رو به پایین قرار می گیرد. از رابطه (۷۴-۲) و تقریب گاوس (پ-۱۳) که برای تعداد بزرگ N معتبر است استفاده کنید و تقریب گاوسی احتمال $\mathcal{P}(M)dM$ را برای اینکه گشتاور مغناطیسی کل دستگاه دارای مقداری بین M و $M+dM$ باشد، بنویسید.

ت-۳ دقت تقریب گاوسی

برای تحقیق در محدوده اعتبار تقریب گاوس (پ-۱۳)، رابطه (پ-۷) را تا جمله شامل z^3 حساب کنید. الف) نشان دهید که رابطه (پ-۹) را می توان به شکل زیر نوشت

$$\tilde{P}(n) = \tilde{P} e^{-(1/2)z^2} \exp \left[-\frac{p-q}{6(Npq)^{1/2}} z^3 \right] \quad (ت-۱)$$

که در آن

$$z \equiv \frac{y}{\sqrt{Npq}} \equiv \frac{n-Np}{\sqrt{Npq}} \quad (ت-۲)$$

ب) به محض اینکه $|z| \gg 1$ باشد اولین سازه نامی احتمال P را تا حد قابل چشم پوشی کوچک می کند. بنابراین از آن نتیجه می شود که P فقط در فاصله $|z| \ll 1$ دارای مقدار قابل

ملاحظه است و در این فاصله اگر $\sqrt{Npq} \gg 1$ باشد، در رابطه (ت-۱) شناسه جمله دوم نمایی در مقابل واحد خیلی کوچک است. در نتیجه این تابع نمایی را می توان به صورت سری نمایی بسط داد. بنابراین، نشان دهید که P را می توان به شکل زیر نوشت

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-(1/2)z^2} \left[1 - \frac{p-q}{6(Npq)^{1/2}} z^3 + \dots \right] \quad (ت-۳)$$

ج) نشان دهید که به محض اینکه N آن قدر بزرگ شود که $Npq \gg 1$ باشد، خطای نسبی ناشی از استفاده از تقریب ساده گاوس فقط از مرتبه $(Npq)^{-1/2}$ است یعنی به محض اینکه N آن قدر بزرگ شود که $Npq \gg 1$ شود تا حد قابل اغماض کوچک می شود. بعلاوه نشان دهید که در حالت تقارن که در آن $p=q$ است، جمله تصحیحی در رابطه (ت-۳) صفر می شود و خطای نسبی فقط از مرتبه $(Npq)^{-1}$ است.

ت-۴ خواص توزیع پواسون

توزیع پواسون (پ-۲۳) را در نظر می گیریم. الف) شرط بهنجارش $\sum P(n) = 1$ را تحقیق کنید. ب) پراکندگی n را محاسبه کنید و نشان دهید که آن مساوی با λ است.

ت-۵ اشتباهات حروف چینی

فرض کنید که اشتباهاتی که حروف چین مرتکب می شود کاملاً کاتوره ای است. فرض کنید که یک کتاب ۶۰۰ صفحه ای ۶۰۰ تا از این اشتباهات داشته باشد. از توزیع پواسون استفاده کنید، احتمال این را که در صفحه ای:

الف) اشتباه وجود نداشته باشد.

ب) دستکم سه اشتباه وجود داشته باشد، را حساب کنید.

ت-۶ واپاشی پرتوزا (رادیواکتیو)

ذرات آلفای گسیل شده از یک چشمه پرتوزا را در فاصله زمانی t در نظر می گیریم. می توان تصور کرد، که این فاصله زمانی به تعداد زیادی از فاصله های زمانی کوچک Δt تقسیم شده است. چون ذرات آلفا که در زمانهای کاتوره ای گسیل می شوند، احتمال فروپاشی در طول چنین فاصله Δt کاملاً مستقل از فروپاشی-هایی است که در زمانهای دیگر رخ می دهد. بعلاوه، Δt را می توان آن قدر کوچک اختیار کرد که احتمال بروز بیش از یک فروپاشی در مدت Δt مطلقاً قابل چشم پوشی باشد. این گفته بدین معنی است که احتمال p وجود دارد که یک فروپاشی در مدت زمان Δt بروز کند (با $p \ll 1$)، زیرا Δt خیلی کوچک انتخاب شده است) و احتمال $p - 1$ برای اینکه هیچ فروپاشی ایجاد نشود. پس هر فاصله زمانی Δt را می توان به عنوان یک تجربه مستقل در نظر گرفت، در این صورت تعداد کل آزمایشها در مدت زمان t برابر با $N = (t/\Delta t)$ است.

الف) نشان دهید که احتمال $P(n)$ برای مشاهده n فروپاشی در مدت زمان t از توزیع پواسون به دست می آید.

ب) فرض کنید که قدرت چشمه پرتوزا طوری است که تعداد میانگین فروپاشیها در هر دقیقه ۲۴ است. احتمال مشاهده n فروپاشی در ۱۰ ثانیه چقدر است؟ مقادیر عددی تقریبی را برای تمام مقادیر درست n که بین صفر و ۸ قرار دارند حساب کنید.

ت-۷ برخورد مولکولی در داخل گاز

تصور کنید که زمان به فاصله های خیلی کوچک به مدت Δt تقسیم شده است. در این صورت احتمال بسیار کوچک p وجود دارد، برای اینکه مولکولی از گاز در طول چنین فاصله زمانی در معرض برخورد قرار گیرد.

الف) از توزیع پواسون استفاده کنید و نشان دهید که P_N احتمال اینکه مولکولی در مدت N تا از این فاصله های زمانی متوالی بدون هیچ برخوردی به سر برد، از رابطه $P_N = e^{-Np}$ به دست می آید.

ب) با قرارداد $p = w\Delta t$ (که در آن w احتمال داشتن یک برخورد در واحد زمان است) و با بیان N بر حسب زمان طی شده t ، نشان دهید که احتمال $P(t)$ ، برای اینکه مولکولی در طی زمان t بدون هیچ برخوردی به سر برد، از رابطه $P(t) = e^{-wt}$ به دست می آید. این نتیجه را با نتیجه مسئله ۸-۱۲ که با استدلال دیگری به دست آمده است مقایسه کنید.

ت-۸ افت وخیزهای ضخامت در لایه نازک

یک رشته فلزی گرم در خلأ بخار می شود. اتمهای فلز روی یک ورقه کوارتز که در فاصله ای قرار دارد می نشینند و یک لایه نازک فلزی را تشکیل می دهند. این ورقه کوارتز را در دمای پایین نگه می دارند به طوری که هراتم تابشی بدون جابجایی بعدی به نقطه برخورد خود بچسبد. احتمال برخورد اتمهای فلز به هر نقطه ورقه یکسان است.

یک عنصر سطح از این ورقه کوارتز به مساحت b^2 را در نظر می گیریم (که در آن b در حدود قطر اتم است). نشان دهید که تعداد اتمهای فلزی که روی این سطح می نشینند بتقریب از توزیع پواسون پیروی می کنند. فرض کنید که فلز را آن قدر تبخیر می کنیم که لایه ای به ضخامت میانگین ϵ برابر قطر اتم تشکیل شود. کسری از این سطح کوارتز که هیچ اتم فلزی دریافت نکرده است چقدر است؟ کسری از سطح که بترتیب توسط ۳ لایه و ۶ لایه پوشیده شده است چقدر است؟

ت-۹ دقت توزیع پواسون

برای بررسی گستره اعتبار توزیع پواسون تقریبهایی را که در بخش پ-۲ انجام شده است تا مرتبه های بالاتر بعدی ادامه دهید.

الف) با استفاده از رابطه $N!/(N-n)!$ و با بسط لگاریتم آن نشان دهید که

$$\frac{N}{(N-n)!} \approx N^n \exp \left[-\frac{n(n-1)}{2N} \right]$$

ب) با بسط $\ln(1-p)$ تا مرتبه دوم، تقریب بهتری را برای $(1-p)^{N-n}$ به دست آورید.

الف) از نتایج (پ-۳۲) و (پ-۳۷) استفاده کنید و نشان دهید که انحراف معیار E ، انرژی دستگاه A برابر است با

$$\Delta E = kT \left[\frac{CC'}{k(C+C')} \right]^{1/2}$$

ب) وقتی که $C' \gg C$ است، مقدار ΔE چقدر است؟
ج) فرض کنید A و A' هردو گاز کامل و تک اتمی و بترتیب شامل N و N' مولکولند. مقدار نسبی $\Delta E/\bar{E}$ افت و خیزهای انرژی را، که در آن \bar{E} انرژی میانگین دستگاه A است، حساب کنید.

د) رابطه به دست آمده در قسمت (ج) را در موارد حدی که در آن $N' \gg N$ و $N' \ll N$ است بررسی کنید. آیا نتیجه حاصل با آنچه که برای به دست آوردن ΔE در حالت حدی $N' \rightarrow 0$ انتظار می‌رفت مطابقت دارد؟

ج) تقریب زیر را برای توزیع دو جمله‌ای نتیجه بگیرید

$$P(n) \approx \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \exp \left[\frac{n - (n - \lambda)^2}{2N} \right]$$

د) با استفاده از این نتیجه نشان دهید که توزیع پواسون به شرطی معتبر است که $\lambda \ll N^{1/2}$ و $n \ll N^{1/2}$ ، خطای نسبی در اینجا از مرتبه $(\lambda^2 + n^2)/N$ یا کوچکتر از آن است.

ت-۱۰ افت و خیزهای انرژی دستگاههای در تماس حرارتی

دو دستگاه ما کروسکوپیك A و A' را که در دمای مطلق T به حال تعادلند در نظر می‌گیریم. فرض کنید که C و C' بترتیب ظرفیت گرمایی آنها (وقتی که پارامترهای خارجی ثابت نگه داشته شده‌اند) است.

نمادهای ریاضی

=	مساوی با
≡	متحد با (بنا به تعریف)
≈	تقریباً برابر با
~	از مرتبه
∝	متناسب با
≠	متفاوت با
≇	نه تقریباً برابر با
>	بزرگتر از
≫	خیلی بزرگتر از
≫≫	خیلی خیلی بزرگتر از
≥	بزرگتر از یا برابر با
≥≈	بزرگتر از یا تقریباً برابر با
<	کوچکتر از
≪	خیلی کوچکتر از
≪≪	خیلی خیلی کوچکتر از
≤	کوچکتر از یا تقریباً برابر با
≤≈	کوچکتر از یا برابر با
e^u exp u	
ln u	لگاریتم نپری u (در پایه e)
*پ	پیوست
*ر	ریاضی
*ت	مسایل تکمیلی
*م	مترجمین
*+	این علامت برای مسایلی به کار رفته است که از سطح برنامه پیش بینی شده برای این کتاب بالاترند.

* نمادهایی که مترجمین به ضرورت استفاده کرده اند.

الفبای یونانی

A	α	alpha	آلفا
B	β	beta	بتا
Γ	γ	gamma	گاما
Δ	δ, δ	delta	دلتا
E	ϵ	epsilon	اپسیلون
Z	ζ	zeta	زتا
H	η	eta	اتا
Θ	θ, θ	theta	تتا
I	ι	iota	یوتا
K	κ, κ	kappa	کاپا
Λ	λ	lambda	لاندا
M	μ	mu	مو
N	ν	nu	نو
Ξ	ξ	xi	کسی
O	\omicron	omicron	اومیکرون
Π	π	pi	پی
P	ρ	rho	رو
Σ	σ	sigma	سیگما
T	τ	tau	تاو (تو)
Υ	υ	upsilon	اوپسیلون
Φ	ϕ, φ	phi	فی
X	χ	chi	خی
Ψ	ψ	psi	پسی
Ω	ω	omega	اومگا

مقادیر عددی

ثابت‌های فیزیکی

خطا	اندازه	کمیت
± 7	$e = 4.80298 \times 10^{-10} \text{ esu}$	بار الکتریکی بنیادی
± 2	$= 1.60210 \times 10^{-19} \text{ coulomb}$	
± 1	$c = 2.997925 \times 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}$	سرعت نور در خلأ
± 16	$h = 6.62559 \times 10^{-27} \text{ erg sec}$	ثابت پلانک
± 25	$\hbar = 1.054494 \times 10^{-27} \text{ erg sec}$	$\hbar \equiv h/2\pi$
± 13	$m_e = 9.10908 \times 10^{-28} \text{ g}$	جرم الکترون (در حالت سکون)
± 3	$m_p = 1.67252 \times 10^{-24} \text{ g}$	جرم پروتون (در حالت سکون)
± 2	$\mu_B = 9.2732 \times 10^{-21} \text{ erg gauss}^{-1}$	ماگنتون بوهر $eh/2m_e c$
± 13	$\mu_N = 5.05050 \times 10^{-24} \text{ erg gauss}^{-1}$	ماگنتون هسته $eh/2m_p c$
± 9	$N_A = 6.02252 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$	عدد آووگادرو
± 6	$k = 1.38054 \times 10^{-16} \text{ erg deg}^{-1}$	ثابت بولتزمان
± 25	$R = 8.31434 \times 10^7 \text{ ergs deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$	ثابت گاز کامل
± 8	$= 1.98717 \text{ calories deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$	

سازدهای تبدیل

کمیت	اندازه	خطا
نقطه سه گانه آب	$\equiv 273.15^\circ\text{K}$	بنا به تعریف
دمای سلسیوس	$X^\circ\text{C} \equiv (273.15 + X)^\circ\text{K}$	بنا به تعریف
۱ جو $\equiv 760$ میلیمتر جیوه	$\equiv 1.01325 \times 10^6 \text{ dynes cm}^{-2}$	بنا به تعریف
۱ ژول	$\equiv 10^7 \text{ ergs}$	بنا به تعریف
۱ کالری	$\equiv 4.184 \text{ ژول}$	بنا به تعریف
۱ الکترون ولت (ev)	$= 1.60210 \times 10^{-12} \text{ erg}$	± 2
۱ الکترون ولت به ازای یک ذره	$= 23.061 \text{ kilocalories/mole}$	± 1
	$= 11604.9^\circ\text{K}$	± 5

منابع : این مقادیر از منابع زیر استخراج شده است

E. R. Cohen and J. W. M. DuMond, *Rev. Mod. Phys.* 37, 589-591 (October 1965).

اشتباهی که در جدول آمده است عبارت از انحراف معیار آخرین رقم ستون قبل است.

مول بر حسب قرارداد جدید تعریف می شود که جرم اتمی کربن ^{12}C را ۱۲ گرفته اند. «deg» علامت اختصاری «درجه کلوین» است (که با $^\circ\text{K}$ نیز نشان داده می شود).

پاسخ مسایل

فصل ۱

- ۱-۱ $\frac{1}{32}, \frac{5}{32}, \frac{10}{32}, \frac{10}{32}, \frac{5}{32}, \frac{1}{32}$
- ۲-۱ برگشت ناپذیر
- ۵-۱ الف) انرژی ثابت ؛ ب) $p_f/p_i = V_i/V_f$
- ۶-۱ ۲- سانتی متر ۱- ثانیه مولکول 2.1×10^{23}
- ۷-۱ تقریباً ۴۵ روز
- ۸-۱ ثانیه 6×10^{-10}
- ۱۰-۱ الف) $\bar{v}_1/\bar{v}_2 = (m_2/m_1)^{1/2}$
- ۱۱-۱ $\bar{p} = (2/3)(n_1 + n_2)\bar{\epsilon}$
- ۱۲-۱ ج) فشار $\bar{p}_1 = \bar{p}_2$
- ۱۳-۱ ج) ۲ جو
- ۱۴-۱ الف) ۱- ثانیه سانتی متر 3.4×10^4 ؛ ب) سانتی متر 2.3×10^{-8} ؛ ج) ۲- سانتی متر دین $(2.9 \times 10^4)x$ ؛ د) سانتی متر 2×10^{-9}

فصل ۲

- ۲-۱ $5/54 \approx 0.092$
- ۲-۲ $63/256 \approx 0.25$
- ۳-۲ الف) $0.4 \approx (5/6)^5$ ؛ ب) $0.6 \approx (5/6)^5 - 1$ ؛ ج) $(1/3)(5/6)^4 \approx 0.16$
- ۴-۲ ج) $(5/6)^N$ ؛ د) $(5/6)^{N-1}(1/6)$
- ۵-۲ الف) $N! [n! n'!]^{-1} p^n q^{n'}$
- ۶-۲ الف) $N! [(1/2)N!]^{-2} (1/2)^N$ ؛ ب) ۰
- ۷-۲ ب) ۰ ؛ ج) $(t/\tau)^{1/2} I$
- ۹-۲ الف) $\bar{\mu} = \mu_0$ ، $\bar{\mu} = (2p - 1)\mu_0$ ، $\bar{\mu}^2 = \mu_0^2$
- ۱۲-۲ الف) $1/\bar{c}$ ؛ ب) $1/c$
- ۱۳-۲ ج) $(\Delta M)^2 = 2Np\mu_0^2$ ، $\bar{M} = 0$
- ۱۵-۲ الف) $N(V/V_0)$ ؛ ب) $N^{-(1/2)} [(V_0/V) - 1]^{1/2}$
- ۱۶-۲ الف) $pe(t/\Delta t)$ ؛ ب) $pe(t/\Delta t)$ ؛ د) 4×10^{-12} آمپر
- ۱۷-۲ $(N^2 v^2 / R) p^2 [1 + (1 - p) / Np]$
- ۱۸-۲ سانتی متر ۰.۸۲
- ۱۹-۲ الف) ۰ ؛ ب) $N^{1/2} I$
- ۲۰-۲ به ازای $-A \leq x \leq A$ ، $(A^2 - x^2)^{-1/2} dx / \pi$ ؛ غیر از آن ۰

فصل ۳

- ۱-۳ الف) $P(\mu_0) = 6/7$ ، به ازای سایر مقادیر M ، $P(M) = 0$ ؛
 ب) $\mu_0 (3/7)$ ؛ (ج) همان مقادیری که در الف و ب به دست آمده است.
- ۲-۳ $1/3$
- ۳-۳ الف) $N! [n!(N-n)!]^{-1} n'/n$ (ج)
- ۴-۳ $(n'/n)^2$
- ۵-۳ الف) $N! [n!(N-n)!]^{-1} (n'/n)^{\Delta n}$ (د) ؛ $(E_r - E_0)/2\mu_0 B$ (ب) ؛ $\beta = \ln(n/n')/2\mu_0 B$ (ه)
- ۶-۳ الف) $(\pi^2 \hbar^2 / 2m)(n_x^2 / L_x^2)(2/L_x)$ (ب) ؛ $\bar{F} = (\frac{2}{3})(\bar{E}/L)$
- ۷-۳ الف) 1.9×10^{29} ؛ ب) 4.5×10^{18}
- ۹-۳ الف) $N! [n!(N-n)!]^{-1} (\delta E / 2\mu_0 B)$

فصل ۴

- ۱-۴ الف) نه ؛ ب) نه
- ۲-۴ ۰۰۲۵ eV
- ۳-۴ الف) ۴٪ ؛ ب) 5×10^{43}
- ۴-۴ 1.1×10^{-2}
- ۵-۴ 1.5×10^{-5}
- ۶-۴ $\propto T^{-1}$ توان
- ۷-۴ الف) $N_{T12}/N_{112} \approx 1$ ؛ ب) $N_{T12}/N_{112} \approx 0.5$
- ۸-۴ الف) برای $T \rightarrow 0$ ، $E \rightarrow N\epsilon_1$ ؛ برای $T \rightarrow \infty$ ، $E \rightarrow (1/2)N(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ ؛ وقتی که $kT \sim (\epsilon_2 - \epsilon_1)$ است تغییر می کند ؛ ب) $N[\epsilon_1 + \epsilon_2 e^{-\beta(\epsilon_2 - \epsilon_1)}][1 + e^{-\beta(\epsilon_2 - \epsilon_1)}]^{-1}$
- ۹-۴ $Na \text{ th } (Wa/kT)$
- ۱۰-۴ $(1/2)Nea \text{ th } (ea\epsilon/2kT)$
- ۱۲-۴ الف) فاصله بین ترازها افزایش می یابد ؛ ب) افزایش می یابد ؛ ج) مثبت ؛ د) افزایش می یابد ؛ ه) افزایش می یابد.
- ۱۳-۴ الف) فاصله بین ترازها افزایش می یابد ؛ ب) کاهش می یابد ؛ ج) منفی ؛ د) افزایش می یابد ؛ ه) افزایش می یابد.
- ۱۴-۴ $(N_1 + N_2)kT/V$
- ۲۱-۴ الف) $e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}$ ؛ ب) $-\mu_0 B \text{ th } (\beta\mu_0 B)$
- ۲۲-۴ الف) $e^{-\beta\hbar\omega/2}[1 - e^{-\beta\hbar\omega}]^{-1}$ ؛ ب) $\hbar\omega[(1/2) + (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}]$ ؛ د) $(1/2)\hbar\omega$ ؛ ه) kT
- ۲۳-۴ الف) $2A/\beta\hbar^2$ ؛ ب) kT
- ۲۵-۴ الف) $e^{-\beta n\epsilon}$ ؛ ب) در هر مورد $N! [n!(N-n)!]^{-1}$
- ۲۶-۴ الف) $C(M/2\pi\beta)^{3/2}(V/\hbar^3)$ ؛ ب) $C[(M/2\pi\beta)^{3/2}(V/\hbar^3)][(m/2\pi\beta)^{3/2}(V/\hbar^3)]e^{-\beta\mu}$ ؛ ج) $(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2}Ve^{-\mu/kT}$ ؛ د) $(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2}(V/N)^{1/2}e^{-\mu/2kT}$ ؛ ه) تفکیک نشده ؛ و) تفکیک شده
- ۲۷-۴ الف) $(\bar{n}/N)^2 = (m/2\pi)^{3/2}\hbar^{-3}(kT)^{5/2}(\bar{p})^{-1}e^{-\mu/kT}$ ؛ ب) ۰.۰۴
- ۲۸-۴ $(3/2)NkT$
- ۲۹-۴ الف) $-N\mu_0 B \text{ th } (\mu_0 B/kT)$ ؛ ب) $N\mu_0 \text{ th } (\mu_0 B/kT)$

فصل ۵

- ۱-۵ الف (۳°K ؛ ب) $4 \times 10^{-2} \text{ K}$
- ۲-۵ الف (گاز ۲ عره ؛ ب) $2 \times 10^{-8} \text{ K}$
- ۳-۵ $\nu RT \ln (V_2/V_1)$
- ۴-۵ ارگ 3.6×10^{10}
- ۵-۵ $Q = -2.9 \times 10^{10}$ ارگ ، $W = 7 \times 10^9$ ارگ : $b \leftarrow c \leftarrow a$
- $Q = 1.8 \times 10^{11}$ ارگ ، $W = 2.1 \times 10^{11}$ ارگ : $b \leftarrow d \leftarrow a$
- $Q = 1.1 \times 10^{11}$ ارگ ، $W = 1.4 \times 10^{11}$ ارگ : $b \leftarrow a$
- ۸-۵ الف (Mg/A ؛ ب) $T = (3/5)T_0 + (2MgV_0/5\nu RA)$
- $V = (2/5)V_0 + (2\nu RAT_0/5Mg)$
- ۹-۵ (ب) 1.478 متر ژول
- ۱۰-۵ الف (ژول 9.92×10^3 ؛ ب) ژول 1.35×10^3
- ۱۱-۵ (ب) $E = N[\epsilon_1 + \epsilon_2 e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_1)/kT}][1 + e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_1)/kT}]^{-1}$
- $C = (N/kT^2)(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2 e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_1)/kT}[1 + e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_1)/kT}]^{-2}$
- ۱۲-۵ الف ($-N\mu_B$ ؛ ب) $0, 0, 0$ ؛ ج) $-N\mu_B \ln (\mu_B/kT)$
- (د) $Nk(\mu_B/kT)^2 [\text{ch} (\mu_B/kT)]^{-2}$
- ۱۳-۵ الف ($(2Ne^2/kT^2)e^{\epsilon/kT}(e^{\epsilon/kT} + 2)^{-2}$ ؛ ب) $(2Ne^2/kT^2)(e^{\epsilon/kT} + 2)^{-1}$
- برای T بزرگ $2Ne^2/9kT^2$
- ۱۴-۵ الف ($(C_A T_A + C_B T_B)/(C_A + C_B)$ ؛ ب) $\Delta S = C_A \ln (T/T_A) + C_B \ln (T/T_B)$
- ۱۵-۵ الف (-1.12×10^3 درجه ژول ؛ ب) -1.27×10^3 درجه ژول
- -1.1×10^3 درجه ژول ؛ ب) -1.5×10^3 درجه ژول
- ۱۶-۵ الف (-1.18×10^{24} درجه ژول ؛ ب) -2.18×10^{24} درجه ژول
- ۱۷-۵ الف (12.6°C ؛ ب) -1.278 درجه ژول ؛ ج) 9.4×10^3 ژول
- ۱۸-۵ الف (0 ؛ ب) 0 ؛ ج) 0 ؛ د) ناوابسته
- ۱۹-۵ الف ($S_n = S_r$ ؛ ب) $C_n = (1/3)C_r$
- ۲۰-۶ الف ($Nk(\hbar\omega/kT)^2 e^{\hbar\omega/kT}(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-2}$ ؛ ج) Nk
- ۲۱-۵ الف ($(5/2)kT$ ؛ ب) 2.08 مول -1 درجه ژول ؛ ج) $(5/2)R$
- ۲۲-۵ الف ($(\partial^2 \ln Z / \partial \beta^2) + (\partial \ln Z / \partial \beta)^2$ ؛ د) $(\frac{3}{2}N)^{-1/2}$

فصل ۶

- ۲-۶ الف (ب : $e^{-\beta |p|^2/2m + mgz}$) (ج : $e^{-(1/2)\beta m v^2}$) $e^{-\beta mgz} dz$
- ۳-۶ $n \propto e^{-\beta mgz}$
- ۴-۶ الف (ب : $V[\ln(R/r_0)]^{-1} r^{-1}$) (ج : $n \propto (r/R)^{-\beta eV/\ln(R/r_0)}$) $kT \gg e^2 n^{1/2}$
- ۵-۶ الف (ب : $\omega^2 r(m - \rho v)$) $e^{-(1/2)\beta \omega^2 r^2(m - \rho v)} dr$
- ۶-۶ الف (ب : $e^{\beta \mu_0(B_2 - B_1)}$) $\text{ch}(\beta \mu_0 B_2) / \text{ch}(\beta \mu_0 B_1)$
- ۷-۶ $(1/2)kT$ ، نه
- ۸-۶ الف (ب : $2^{-1/2}$) ثابت
- ۹-۶ بزرگتر
- ۱۰-۶ $4V(\ln 2)/A\bar{v}$
- ۱۱-۶ تقریباً ۴ ثانیه
- ۱۲-۶ الف (ب : $(c_2/c_1)(m_1/m_2)^{1/2}$) $(c_2/c_1)(m_1/m_2)^{1/2}$
- ۱۳-۶ $2^{(1-\gamma_{\mu_{\text{He}}}/\mu_{\text{Ne}})}$
- ۱۴-۶ الف (ب : kT/m) (ج : 0) (د : 0) (ه : 0) $(kT/m)(1 + b^2)$
- ۱۵-۶ الف (ب : v_0) $v_0^2(kT/mc^2)$
- ۱۶-۶ R
- ۱۷-۶ $\rho \propto T$
- ۱۸-۶ الف (ب : Mg/α) (ج : kT/α) $(\alpha kT)^{1/2}/g$
- ۱۹-۶ الف (ب : $(1/2)kT$) (ج : $(1/4)kT$) (د : $(3/4)R$) $(1/2)kT$
- ۲۰-۶ R
- ۲۱-۶ الف (ب : $E = 3N\hbar\omega[1/2 + (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}]$) $\hbar\omega/k$

فصل ۲

- ۲-۷ الف) جو ۲۱°C (ب) ۸۳۲°K
- ۳-۷ الف) $(\bar{p}_f V_f - \bar{p}_i V_i) / (c_p R)$ (ب) $v c_p (T_f - T_i)$
- ۴-۷ (ب) $^{-1} \text{مول}^{-1} \text{درجه ژول} = 208 \text{ (ج) } (5/2) R$ (د) $(5/3)$
- ۵-۷ الف) $(5/2) R$ (ب) ژول ۱۳۰۰ (ج) ژول ۱۵۰۰ (د) $^{-1} \text{درجه ژول} = 23$
- ۶-۷ $(3/2) R \ln [(T/T_0)(V/V_0)^{2/3}]$ در آن T و V پاسخهای مسئله ۵-۸ هستند.
- ۸-۷ الف) ۱۹۵°K (ب) برای تصعید $^{-1} \text{مول ژول} \times 10^4 \times 312$ ،
برای تبخیر $^{-1} \text{مول ژول} \times 10^4 \times 255$ (ج) $^{-1} \text{مول ژول} \times 10^3 \times 57$
- ۹-۷ صفر
- ۱۰-۷ $[(L/RT) - 1/2] T^{-1}$
- ۱۱-۷ الف) $(RT_r/L)(Q/V)$ ؛
(ب) $\left[\frac{1}{T_0} - \frac{R}{L} \ln \left(\frac{RT_r Q}{L p_0 V} \right) \right]^{-1}$
- (ج) ۱۲۴°K
- ۱۵-۷ الف) $T_i / (T_i - T_0)$ (ب) ۱۱۹
- ۱۶-۷ الف) $C(T_1 + T_2 - 2T_f)$ (ب) $C(T_1 T_2)^{1/2}$ (ج) $T_f \geq (T_1 T_2)^{1/2}$
- ۱۷-۷ الف) $vRT \ln (V_c/V_b)$ (ب) $vRT \ln (V_a/V_d)$ (ج) $V_a/V_b = V_d/V_c$ ؛
(د) $q'/q = T'/T$
- ۱۸-۷ $1 - (V_1/V_2)^{\gamma-1}$

فصل ۸

- ۱-۸ الف (۲؛ ب)؛ ج) ثابت می ماند
- ۲-۸ الف (۲؛ ب)؛ ج) ثابت می ماند
- ۳-۸ الف (۲؛ ب)؛ ج)؛ $(1/2)t_c = at_c$ ، $(1/2)at_c = at_c$ ، $(1/2)at_c = at_c$ ، $(1/2)at_c = at_c$
- ۴-۸ کاهش می یابد، ثابت
- ۵-۸ الف $(2\pi\eta R^3 L \omega / \delta)$ (ب) تقریباً، سانتی متر دین ۲۵
- ۶-۸ ۱- ثانیه ۱- سانتی متر گرم 1.74×10^{-4}
- ۷-۸ الف $(\sigma \propto V^{-(s-1)/2})$ (ب) $\eta \propto T^{(s+2)/2(s-1)}$
- ۸-۸ الف ۱- سانتی متر وات ۱۷۴؛ ب) میلی متر جیوه 4×10^{-3}
- ۹-۸ الف $(\eta_1/\eta_2)(\mu_1/\mu_2)^{1/2}$ ؛ ب) $(\eta_1/\eta_2)(\mu_1/\mu_2)$ ؛ ج) $(\eta_1/\eta_2)(\mu_1/\mu_2)$
- ۱۰-۸ تقریباً ۱۰ ساعت
- ۱۱-۸ تقریباً $(3/2)(\ln 2)(M/m)(n\bar{v}L^2)^{-1}$
- ۱۳-۸ ج) $2\tau^2$
- ۱۴-۸ $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$
- ۱۵-۸ $\Delta T = (T^2 R / 2\pi b \kappa) \ln(b/a)$
- ۱۶-۸ الف $(\pi/16)(\mu a^4 / \eta R T L)(p_1^2 - p_2^2)$ ؛ ب) $(\pi/8)(\rho a^4 / \eta L)(p_1 - p_2)$

مسایل تکمیلی

ت-۱ ۰۵۱۳

ت-۲ $(2\mu_0)^{-1}(2\pi Npq)^{-1/2} \exp\{-[M - N(p-q)\mu_0]^2 / 8Npq\mu_0^2\}$

ت-۵ الف (۳۷ره ؛ ب) ۰۵۸ره

ت-۸ ۰۵۰۵۲۵ ، ۰۵۰۹۰۵ ، ۰۱۶۲ره

ت-۱۰ ب $T(kC)^{1/2}$ ؛ ج $[(2/3)N'/N(N+N')]^{1/2}$

د $\left(\frac{2}{3}N\right)^{1/2}$ اگر $N \ll N'$ ، $N^{-1}(2N'/3)^{1/2}$ اگر $N \gg N'$

واژه‌نامه انگلیسی به فارسی

absolute temperature	دمای مطلق	diffusion	پخش
absolute zero	صفر مطلق	digital	رقمی
accessible state	حالت قابل حصول	dispersion	پراکندگی (در نور پاشندگی)
adiabatic	بی‌درو	dissociation	تفکیک (واهیختگی)
adiabatic isolation	متزوی سازی بی‌درو	emission	گسیل
anomaly	بی‌هنجاری	energy level	تراز انرژی
aqueous	محلول آبی	ensemble	هنگرد
argument	شناسه	equipartition theorem	قضیه همپاری
beam	باریکه	event	رویداد
Boltzman factor	سازه بولتزمن	excited state	حالت برانگیخته
canonical	بندادی	extensive	فزونور
canonical distribution	توزیع بندادی	extreme	فرین
canonical ensemble	هنگرد بندادی	extremum	فرینه
coefficient of self diffusion	ضریب خودپخشی	fluctuation	افتوخیز
coefficient of viscosity	ضریب چسبندگی	free expansion	انبساط آزاد
configuration	پیکربندی	Gibbs free energy	انرژی آزاد گیبس
continuous probability distribution	توزیع پیوسته احتمال	gravitational	گرانشی
critical point	نقطه بحرانی	ground state	حالت پایه
cyclic process	فرایند چرخه‌ای	harmonic oscillator	نوسانگر هماهنگ
decay	فروافت	heat capacity	ظرفیت گرمایی
degenerate	واگن	heat flux density	چگالی شارگرما
degree of freedom	درجه آزادی	index	شاخص
density of states	چگالی حالتها		

intensive	نافزونود	phase space	فضای فاز
interstitial position	موضع بین جایگاه	polarization	قطبش
isolated system	دستگاه منزوی	polyatomic	چند اتمی
joint probability	احتمال توأم	polymer	بسیار
leak rate	آهنک نش	quasi - static	ایستوار
magnetization	آهنر بایش	random	کاتوره ای
Maxwell velocity distribution	توزیع ماکسولی سرعت	relaxation time	زمان واهلش
mean free path	مسافت آزاد میانگین	root mean square	ریشه میانگین مربعی
mean free time	زمان آزاد میانگین	scattering cross section	مقطع پراکندگی
metabolism	سوخت و ساز	semipermeable	نیمه تراوا
metastable	فرا پایدار	shot effect	اثر شلیک
mixture	آمیزه (مخلوط)	site	جایگاه
noise	نوفه	standard deviation	انحراف معیار
non random	غیر کاتوره ای	statistical postulate	اصل موضوع آماری
non relativistic	غیر نسبیتی	superconductor	ابر سانا
normalization condition	شرط بهنجارش	superfluid	ابرشاره
orientation	سمتگیری	susceptibility	خودگیری
partition function	تابع پارش	thermal insulation	عایق سازی گرمایی
permutation	جایگشت	thermal interaction	برهم کنش گرمایی
perturbation	اختلال	variance	وردایی
phase equilibrium	تعادل فاز		

واژه نامه فارسی به انگلیسی

energy level	تراز انرژی	superfluid	ابرشاره
phase equilibrium	تعادل فاز	superconductor	ابرسانا
dissociation	تفکیک (واهیختگی)	shot effect	اثر شلیک
canonical distribution	توزیع بندادی	joint probability	احتمال توأم
	توزیع پیوسته احتمال	perturbation	اختلال
continuous probability distribution		statistical postulate	اصل موضوعه آماری
	توزیع ماکسولی سرعت	fluctuation	افت و خیز
Maxwell velocity distribution		mixture	آمیزه (مخلوط)
site	جایگاه	free expansion	انبساط آزاد
permutation	جایگشت	standard deviation	انحراف معیار
		Gibbs free energy	انرژی آزاد گیبس
density of states	چگالی حالتها	magnetization	آهنربایش
heat flux density	چگالی شار گرما	leak rate	آهننگ نش
polyatomic	چند اتمی	quasi - static	ایستوار
excited state	حالت برانگیخته	beam	باریکه
ground state	حالت پایه	thermal interaction	برهم کنش گرمایی
accessible state	حالت قابل حصول	polymer	بسیار
		canonical	بندادی
susceptibility	خودگیری	adiabatic	بی دررو
		anomaly	بی هنجاری
degree of freedom	درجه آزادی		
isolated system	دستگاه منزوی	diffusion	پخش
absolute temperature	دمای مطلق	dispersion	پراکندگی (در نور پاشندگی)
		configuration	پیکربندی
digital	رقمی		
event	رویداد	partition function	تابع پارش

extensive	فزونور	root mean square	ریشه میانگین مربعی
phase space	فضای فاز	mean free time	زمان آزاد میانگین
equipartition theorem	قضیه همپاری	relaxation time	زمان واهلش
polarization	قطبش	Boltzman factor	سازه بولتزمن
random	کاتوره‌ای	orientation	سمتگیری
gravitational	گرانشی	metabolism	سوخت و ساز
emission	گسیل	index	شاخص
aqueous	محلول آبی	normalization condition	شرط بهنجارش
mean free path	مسافت آزاد میانگین	argument	شناسه
scattering cross section	مقطع پراکندگی	absolute zero	صفر مطلق
adiabatic isolation	منزوی سازی بی‌درو	coefficient of viscosity	ضریب چسبندگی
interstitial position	موضع بین جایگاه	coefficient of self diffusion	ضریب خودپخشی
intensive	نافزونور	heat capacity	ظرفیت گرمایی
critical point	نقطه بحرانی	thermal insulation	عایق سازی گرمایی
harmonic oscillator	نوسانگر هماهنگ	non random	غیر کاتوره‌ای
noise	نوفه	non relativistic	غیر نسبیتی
semipermeable	نیمه تراوا	cyclic process	فرایند چرخه‌ای
degenerate	واکن	metastable	فراپایدار
variance	وردایی	decay	فروافت
ensemble	هنگرد	extreme	فرین
canonical ensemble	هنگرد بندادی	extremum	فرینه

واژه یاب

نمادهای به کار رفته

پ: نشانگر مطالبی است که در پانوشته آمده است.

ت: نشانگر مطالبی است که در خلاصه تعریفها آمده است.

- : بین دو شماره قرار می گیرد. نشانگر ادامه مطلب از ... تا ... است.

- | | |
|--|---|
| ~ ولتاژ ۳۱-۳۵ | ابرسانایی ۱۷۸ |
| ~ های بزرگ دامنه ۱۳-۱۲ | ابرشاره ای هلیوم مایع ۱۷۹ |
| ~ های مصور توسط ... ۷-۹، ۱۹-۲۴ | اثر شلیک ۸۵ |
| الکترون ولت ۱۷۵، ۳۳۵ | احتمال ۵۱، ۶۵، ت ۸۱ |
| انبساط بی درروی گاز کامل ۲۴۸-۲۴۹ | ~ بروز رویدادها ۵۸ |
| انتالپی ۱۹۶ | ~ رویدادهای مستقل ۵۹ |
| انتخاب مقدار عددی ثابت بولتزمن ۱۷۳-۱۷۵ | ~ مرکب ۵۸ |
| انتروپی ۱۳۵، ت ۱۵۷ | اسمز ۴۷ |
| ~ گاز کامل ۲۴۶-۲۴۷ | اصل جبران انتروپی ۲۶۳ |
| ~ ناشی از اسپین هسته ۱۷۷-۱۷۸، ۱۹۴ | اصل عدم قطعیت هایزنبرگ ۲۰۵ |
| ~ و گرمای جذب شده ۱۴۱-۱۴۲، ۱۹۱، ۲۴۴ | اصول |
| انحراف معیار ۷۰-۷۱، ت ۸۱ | ~ از پیش پذیرفته شده تساوی احتمالات ۱۰۲ |
| اندازه گیری | ~ مکانیک آماری ۱۰۱-۱۰۳ |
| ~ انتروپی ۱۹۱ | ~ موضوع ۹۹-۱۰۳ |
| ~ انرژی داخلی ۱۸۳ | اعتبار |
| ~ دما ۱۳۷-۱۳۸ | ~ بحث کلاسیک در گاز ۲۱۳-۲۱۵ |
| ~ کار ۱۷۹-۱۸۵ | ~ تقریب کلاسیک در جامد ۲۲۶-۲۲۹ |
| ~ گرما ۱۸۴-۱۸۵ | ~ تقریب کلاسیک در گاز ۲۱۳-۲۱۴ |
| انرژی | افت و خیز ۳-۱۲، ۲۵۲-۲۵۶ |
| ~ آزاد گیس ۲۵۶، ت ۲۶۸ | ~ انرژی ۳۱۰-۳۱۱ |
| ~ آزاد هلمهولتز ۱۶۱، ۲۷۰ | ~ آونگ پیچشی ۲۹ |
| ~ داخلی ت ۱۲۳، ۱۸۳ | ~ چگالی در گاز کامل ۷۵-۷۷، ۸۵ |
| ~ ذره در داخل جعبه ۹۲-۹۴ | ~ در تعادل ۳-۱۳ |

~ کل ت ۱۲۳

~ يك اسپين ۹۲-۹۵

آهنربايش ۱۴۹

بار بنيادی ۳۲۹

باريکه مولکولی ۲۱۵

بازده موتور (ماشين) ۲۶۵

بحث در مورد برهم کنش گرمایی ۱۳۵-۱۳۰

بخار ۲۵۷

بر آورد عددی تعداد حالتها ۱۲۶

برگشت ناپذیری ۱۶-۱۷

برهم کنش ۱۱۶-۱۲۲

~ بی دررو ۱۱۸، ت ۱۲۳

~ عمومی ۱۲۰

~ ~ بینهایت کوچک ۱۲۰-۱۲۲

~ گرمایی ت ۴۴، ۱۱۷، ت ۱۲۳، ۱۳۵-۱۳۰

بستگی تعداد حالتها به پارامترهای خارجی ۲۳۸-۲۴۲

بستگی دما به چسبندگی گاز رقيق ۲۸۶-۲۸۷

بی دررو ۱۱۸، ت ۱۲۳

بینهایت کوچک ماکروسکوپیك ۷۷-۷۸

بی هنجاری چوتکی ۱۹۷

پارامتر

~ خارجی ۹۷، ت ۱۲۲

~ دماسنجی ۳۴، ت ۴۴، ۱۳۷، ت ۱۵۷

~ فزونور ۱۹۲، ت ۱۹۳

~ ماکروسکوپیك ۲۷

~ نافزونور ۱۹۲، ت ۱۹۳

پارامغناطیس ۱۴۷

پتانسیل شیمیایی ۲۷۱-۲۷۲

پخش ۲۹۰، ت ۳۹۶

~ در گاز رقيق ۲۹۱-۲۹۲

پراکندگی ۷۰-۷۱، ت ۸۱

پمپ گرما ۲۷۳

پوآز پ ۲۸۳

پهن شدگی دوپلر ۲۳۳

پیستون ۱۴

پیکر بندی ۶

تابع پارش ۱۵۲، ۱۶۳

تأیید تجربی توزیع ماکسولی ۲۱۶-۲۲۰

تبخیر ۲۵۷

تبدیل فاز ۴۲

ترازهای انرژی ۹۱

ترازهای واگن انرژی ۲۰۲-۲۰۳

تراکم بی درروی گاز کامل ۲۴۸-۲۴۹

تراکم پذیری ۲۲۷

ترمودینامیک پ ۱۱۶، ۲۵۲

~ آماری ۲۵۲

تصعید ۲۵۷

تعادل ۱۲، ت ۴۴، ۱۰۱، ت ۱۲۳

~ بین فازها ۲۵۷-۲۶۰

~ شیمیایی ۴۲

~ نیمه پایدار ۲۵۴

~ هنگرد (مجمع) ۵۷

تعداد حالتها ۱۰۶

~ ی دستگاهی از اسپین ۱۲۶

~ ی ذرات در داخل جعبه ۱۰۷-۱۰۸

تعریف دما ۱۳۷-۱۳۸

تعریف مقدار میانگین ۶۸، ت ۸۱

تغییر انرژی در فرایند

~ ایستوار ۲۴۵

~ بی درروی ایستوار ۲۴۲

تقریب فاکتوریل در مشتق ۳۱۷

تقریب کلاسیک ۲۰۲-۲۰۹

تلفی پخش به عنوان مسئله گردش کاتوره ای ۲۹۳

تنش ۲۸۲، ت ۲۹۶

توزیع

~ شار ۲۹۰
~ ~ گرما ۲۸۷

حالت

~ برانگیخته ۹۱
~ پایه ۹۱
حالت‌های قابل حصول ۹۸، ت ۱۲۲
حالت‌های کوانتومی ۹۱
~ يك اسپین ۹۱-۹۲
~ ذره در داخل جعبه ۹۲-۹۶
حرکت براونی ۲۲۳، ۳۰

خواص عمومی تعادل ۲۷-۲۸
خواص عمومی حالتها ۱۰۶، ۱۱۱
خودپخشی ۲۹۰
خودگیری مغناطیسی ۱۳۷، ۱۵۰

درجات آزادی ۹۶، ت ۱۲۲، ۲۰۴
درجه کلوین ۱۷۳-۱۷۴، ۳۳۰
دستگاه

~ اسپین ۲۳-۲۵
~ باریکه مولکولی ۲۱۷-۲۲۰
~ معمولی پ ۱۰۹، پ ۱۱۰
~ منزوی ت ۹۷، ۴۴، ت ۱۲۳
دما ۳۴-۳۵، ت ۴۴، ۱۳۶-۱۴۱، ت ۱۵۷
~ سنج ۳۴، ت ۴۴، ۱۳۷، ت ۱۵۷
~ ی مطلق ۱۳۴، ت ۱۵۷
~ ~ وسوی شارگرما ۱۴۰

ذوب ۲۵۷

رابطه

~ بنیادی ترمودینامیک ۲۴۵
~ های آماری ترمودینامیک ۲۵۱

~ پوآسون ۳۰۸-۳۰۹، ۳۲۳
~ پیوسته احتمال ۷۷-۸۰
~ تندی مولکولی ۲۱۲-۲۱۳
~ دو جمله‌ای ۶۳-۶۷
~ گانونیک (بندادی) ۱۴۴، ت ۱۵۷
~ ~ در تقریب کلاسیک ۲۰۶-۲۰۷
~ ماکسولی ۲۰۷-۲۱۵
~ ~ تندی ۲۱۲-۲۱۳
~ ~ سرعت ۲۰۷-۲۰۹
~ ~ مؤلفه سرعت ۲۱۰-۲۱۲
توصیف آماری ۵۰-۵۷
~ دستگاه ۵۰-۵۱، ۱۱۲

ثابت

~ بولتزمن ۱۳۴، ۳۲۹
~ پلانک ۳۲۹
~ فنر ۲۲۳
~ گاز ۱۵۶

جامد ۴۲

جرم اتمی ۳۸
جرم در حالت سکون الکترون و پروتون ۳۲۹
جرم مولکول ۳۸
جولیوس رابرت مایر ۱۲۲
جیمز پرسکات ژول ۱۸۶
جیمز کلارک ماکسول ۲۱۴، ۲۲۹

چسبندگی ۲۸۱-۲۸۳، ت ۲۹۶

~ سنج ۲۹۸
~ گاز دقیق ۲۸۳-۲۸۷
چشمه گرما ۱۴۱، ت ۱۵۷
چگالی

~ احتمال ۷۸، ت ۸۱
~ حالتها ۱۰۷

رسانایی

~ الکتوریکیتی ۲۹۴، ت ۲۹۶

~ در گاز رقیق ۲۹۵

~ حرارتی ۴۳، ۲۸۷، ت ۲۹۶

~ گاز رقیق ۲۸۷-۲۹۰

رفتار گرمای ویژه ۱۹۱

رویداد ۵۱، ت ۸۱

رویدادهای مستقل ۵۹

ریشه میانگین مربعی تندی ۲۱۳

زمان آزاد ۲۷۸، ت ۲۹۵

زمان واهلش ۱۳، ت ۴۴، ۱۰۳

ژول (واحد) ۳۳۰

سادی کارنو ۲۶۶، ۲۶۹

سازه بولتزمن ۱۴۴، ت ۱۵۷

سازه‌های تبدیل ۳۳۰

سرد ۳۳، ۱۱۷، ت ۱۲۳

سرعت

~ صوت در گاز کامل ۲۴۹

~ نور در خلا ۳۲۹

سری هندسی ۳۱۶

سنتز بیوشیمی ۲۶۶-۲۶۸

شماره ۱۸۱

شرایط تعادل

~ بین فازها ۲۵۷-۲۶۲

~ در برهم کنش حرارتی ۱۳۰-۱۳۴

~ در برهم کنش کلی ۲۴۳-۲۴۴

~ در دستگاه منزوی ۲۵۲-۲۵۴

~ یک دستگاه در تماس با چشمه گرما ۲۵۴-۲۵۶

شرط بهنجارش احتمالات ۵۸

صفر مطلق ۱۷۷، ت ۱۹۳

طول موج دوبری ۹۳

ظرف دوئر ۱۷۸

ظرفیت حرارتی ۱۸۷، ۱۹۳

عایق سازی گرمایی ۱۱۸، پ ۱۱۸

عدد

~ اووگادرو ۳۸، ۱۷۵

~ کوانتومی ۹۱

~ موج ۹۳

عمر عالم پ ۱۰

فاز ۴۲، ۲۵۷، ت ۲۶۸

فاکتوریل اعداد پ ۶۲

فرایند

~ ایستوار ۱۸۱، ت ۱۹۳

~ بینهایت کوچک ۲۴۴-۲۴۵

~ برگشت پذیر ت ۱۲۳

~ بی درو ۱۱۸، ۲۴۲

~ ایستوار ۲۴۲

~ جمعی ۴۳

~ چرخه‌ای ۱۹۵

~ در سوی وارونه زمان ۱۶

~ های برگشت ناپذیر ت ۴۴، ۱۱۴، ت ۱۲۳

~ های بینهایت کوچک ۱۲۰-۱۲۲

فرمولبندی استرلینگ ۳۱۷-۳۱۸

فرمولبندی قانون پوآزوی ۳۰۱

فشار ۳۵

~ بخار ۲۶۱، ت ۲۶۸

~ تابش الکترومغناطیس ۱۶۳

~ تانسور پ ۲۸۲

~ سنج ۳۷

~ گاز کامل ۳۵-۳۷، ۱۵۴-۱۵۶، ۳۱۱-۳۱۳
~ میانگین آمیزه گاز کامل ۱۶۲
فضای فازها ۲۰۳-۲۰۵، ت ۲۲۹
فیزیک دماهای پایین ۱۷۷-۱۷۹

قانون

~ اول ترمودینامیک ۱۲۰، ۲۵۰
~ بویل ۱۵۶
~ دولونوپتی ۲۲۶
~ دوم ترمودینامیک ۲۵۰
~ سوم ترمودینامیک ۱۷۷، ۲۵۱
~ صفر ترمودینامیک ۱۳۶، ۲۵۰
~ کوری ۱۵۰
قدمهای کاتوره‌ای ۸۲
قضیه لیوویل پ ۱۰۰
قضیه همبازی ۲۲۰-۲۲۴
قطبی شدن اسپین‌ها ۱۵۹، ۱۹۴
قوانین اهم ۲۹۴
قوانین ترمودینامیک ۲۴۹-۲۵۲
قید ۱۱۳، ت ۱۲۳

کاتورگی ۴-۶

کار ۱۱۹، ت ۱۲۳
~ الکتریکی ۱۸۱
~ انجام شده توسط فشار ۱۸۲
~ مکانیکی ۱۸۰
کالری پ ۱۲۰، پ ۱۸۸، ۳۲۹
کنت رامفورد ۱۲۱، ۱۲۳

گاز ۴۳

~ تک اتمی ۱۵۱
~ چند اتمی ۱۵۱
~ دقیق ۲۸۸، ۳
~ کامل ۳، ت ۴۴، ۱۵۰، ت ۱۵۷

~ ناواگن ۱۵۱، پ ۱۵۱
~ واگن پ ۱۵۱
گرم ۳۳، ۱۱۷، ت ۱۲۳
گرما ۳۱-۳۴، ت ۴۴، ۱۱۷، ت ۱۲۳

~ سنجی ۱۸۴
~ ی نهان ۲۶۰، ۲۶۸
~ ی ویژه ۱۸۷-۱۸۸
~ ~ جامدات ۲۲۴-۲۲۶
~ ~ در مکانیک کوانتومی ۲۳۴-۲۳۵
~ ~ گاز کامل ۱۸۸-۱۸۸
~ ~ در فشار ثابت ۲۶۹-۲۷۰
~ ~ مولی ت ۱۹۳
گز یشگر سرعت ۲۱۸-۲۲۰
گیس ۱۴۷، ۱۵۸

لرد کلوین ۱۷۶، ۱۹۳
لودویک بولتزمن ۱۴۶، ۱۵۸

ماکرو حالت ۱۱، ت ۴۴، ۹۷، ت ۱۲۳
ماکرو مولکول ۲۳۱، ۲۶۲
مایع ۴۲

مثالهایی از افت و خیز فیزیکی ۲۸-۳۱
مثالهایی از دماسنج ۱۳۷
مجموع مقادیر میانگین ۶۸
مجموعه مصور توسط ... ۵۴-۵۶
محاسبه

~ آهنربایش دستگاه اسپین ۱۴۷-۱۵۰
~ پراکندگی ۸۳
~ مقدار میانگین ۷۱-۷۳

محتملترین تندی ۲۱۳
مرکز گریز ۲۳۱
مسافت آزاد ۳۹، ت ۴۵، ۲۷۸-۲۸۱، ت ۲۹۶
معادله

~ پخش ۲۹۱

میکرو حالت ۱۱، ت ۴۴، ت ۱۲۲

میکروسکوپیک ت ۴۴

ناوابسته بودن (استقلال) آماری ۵۹، ت ۸۱

نزدیک شدن به تعادل ۱۴-۱۶

نشت ۲۱۶، ت ۲۲۹

نقطه

~ بحرانی ۲۶۰

~ جوش ۱۷۶

~ ذوب ۱۷۶

~ سه گانه ۱۷۳، ت ۱۹۲، ۲۶۰

~ ~ آب ۱۷۳، ۳۳۰

نمادهای جمع زنی ۳۱۶

نوسانگر هماهنگ ۱۶۴

~ در مکانیک کوانتومی ۱۶۴، ۲۳۴

~ کلاسیک ۲۲۳

نوفه ۳۱

نیروی تعمیم یافته ت ۲۶۸

نیمه پایدار ۲۵۴

وابستگی

~ انتروپی به انرژی ۱۳۹، ۱۷۷

~ انتروپی به دما ۱۷۷-۱۷۸

~ فشار بخار به دما ۲۶۱

~ گرمای ویژه به دما ۱۹۱

همانندنگاری به کمک حسابگر ۵-۶، ۸، ۱۹-۲۲، ۵۴-۵۶

هنگرد (مجموع) ۵۰، ت ۸۱

~ بندادی (کانونیک) ۱۴۵

یخچال ۲۷۲-۲۷۳

~ حالت ۱۵۶، ت ۱۵۸

~ گاز کامل ۱۵۶، ۳۱۳

~ کلاپیرون ۲۵۹

~ کلوزیوس - کلاپیرون ۲۵۹

مقدار

~ عددی ثابتهای فیزیکی ۳۲۹-۳۳۰

~ عددی، عدد اوو گادرو ۱۷۵، ۳۲۹

~ میانگین ت ۸۱

~ حاصلضرب ۷۰

~ ~ در هنگرد (مجموع) ۶۸

مقطع کل پراکندگی (مقطع مؤثر) ۴۰، ۲۷۹، ت ۲۹۶

مقیاس دمای

~ سلسیوس ۱۷۵، ۳۳۰

~ فانهایت پ ۱۷۵

~ کلون ۱۷۳-۱۷۵، پ ۱۹۳

مکانیک آماری ۲۵۲

مگنتون ۳۲۹

~ هسته ۳۲۹

منحنی تعادل فازها ۲۵۹، ت ۲۶۸

موتور

~ حرارتی ۲۶۴-۲۶۶، ت ۲۶۹

~ کارنو ۲۷۳

~ کامل ۲۶۴

مول ۳۸، ۳۳۰

میانگین

~ انرژی گاز کامل ۱۵۰-۱۵۴

~ زمان آزاد ۲۷۹، ت ۲۹۵، ۳۰۰

~ ~ و مقطع کل پراکندگی ۲۸۰

~ فشار گاز کامل ۳۵-۳۸، ۱۵۴-۱۵۶

~ مسافت آزاد ۳۹-۴۰، ت ۴۴، ۲۷۹، ت ۲۹۶

~ ~ و مقطع کل پراکندگی ۲۸۰-۲۸۱