دورهٔ فیزیک برکلی ـ جلد ۵

فیزیک آماری

تألیف ف. رایف

ترجمهٔ جعفر سیروس ضیاء
ابوالحسن فرج زاده

دورهٔ فیزیک برکلی ـ جلد ۵

فیزیک آماری

تألیف ف. رایف

ترجمهٔ جعفر سیروس ضیاء، ابوالحسن فرج‌زاده

مرکز نشر دانشگاهی

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

فیزیک آماری
دورهٔ فیزیک برکلی ـ جلد ۵
تألیف ف. رایف
ترجمهٔ جعفر سیروس ضیاء، ابوالحسن فرج‌زاده
ویراستهٔ لطیف کاشیگر
ناظر چاپ: خشایار نصیری‌منش
مرکز نشر دانشگاهی
چاپ اول ۱۳۶۴
چاپ ششم ۱۳۸۸
تعداد ۲۰۰۰
حروفچینی: چاپخانهٔ دانشگاه علامه طباطبایی
چاپ و صحافی: وسمه
۶۱۰۰ تومان
حق چاپ برای مرکز نشر دانشگاهی محفوظ است
فهرست‌نویسی پیش از انتشار کتابخانهٔ ملی جمهوری اسلامی ایران

رایف
F. Reif
فیزیک آماری / تألیف ف. رایف؛ ترجمهٔ جعفر سیروس ضیاء، ابوالحسن فرج‌زاده. ــ تهران: مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۶۴.
پانزده، ۳۵۰ ص.: مصور، جدول، عکس، نمودار. ــ (مرکز نشر دانشگاهی؛ ۱۷۵. فیزیک؛ ۲۰)
فهرست‌نویسی بر اساس اطلاعات فیپا.
بالای عنوان: دورهٔ فیزیک برکلی ـ جلد ۵.
عنوان اصلی: Statistical physics.
واژه‌نامه.
چاپ ششم: ۱۳۸۸.
ISBN 978-964-01-0175-9
۱. فیزیک آماری. الف. سیروس ضیاء، جعفر، ۱۳۱۰ ـ ، مترجم. ب. مرکز نشر دانشگاهی.
ج. عنوان. د. عنوان: دوره فیزیک برکلی.
۹ف۲ر/۸/QC۱۷۴ ۵۳۰/۱۳
۱۳۶۴
کتابخانهٔ ملی ایران
۲۳۲۴ ـ ۶۵ م

مرکز فروش: خیابان انقلاب، روبه‌روی سینما سپیده، پاساژ خبیری، تلفن: ۶۶۴۰۸۸۹۱، ۶۶۴۱۰۶۸۶
فروش اینترنتی: http:\\eshop.iup.ir

بسم الله الرحمن الرحیم

فهرست

عنوان	صفحه
مقدمه بردورهٔ فیزیك برکلی	نه
مقدمهٔ جلد پنجم	یازده
سپاسگزاری	سیزده
سخنی بااستاد و دانشجو	پانزده
فصل ۱ : خواص مشخصهٔ دستگاههای ماکروسکوپیك	
۱–۱ افت وخیز درتعادل	۳
۱–۲ برگشت‌ناپذیری و گرایش‌به‌سمت تعادل	۱۲
۱–۳ مثالهای دیگر	۲۳
۱–۴ خصوصیات تعادل	۲۷
۱–۵ گرما و دما	۳۱
۱–۶ مرتبهٔ بزرگی بعضی ازمقادیر	۳۵
۱–۷ مسایل‌مهم‌درفیزیك ماکروسکوپیك	۴۰
خلاصهٔ تعریفها	۴۴
منابع برای مطالعات تکمیلی	۴۵
مسایل	۴۵
فصل ۲ : مفاهیم بنیادی احتمالات	
۲–۱ مجموعهٔ (هنگرد)های آماری	۵۰
۲–۲ رابطه‌های مقدماتی احتمالات	۵۷
۲–۳ توزیع دوجمله‌ای	۵۹
۲–۴ مقادیرمیانگین	۶۷

عنوان	صفحه
۲–۵ محاسبهٔ مقادیر میانگین برای دستگاهی از اسپین‌ها	۷۱
۲–۶ توزیع پیوستهٔ احتمالها	۷۷
خلاصهٔ تعریفها	۸۱
رابطه‌های مهم	۸۱
منابع برای مطالعات تکمیلی	۸۱
مسایل	۸۲
فصل ۳ : توصیف آماری دستگاههای ذرات	
۳–۱ تعریف حالت یك دستگاه	۹۱
۳–۲ مجموعهٔ آماری	۹۷
۳–۳ اصول موضوعهٔ آماری	۹۹
۳–۴ محاسبهٔ نهایی احتمالات	۱۰۳
۳–۵ تعداد حالتهای قابل‌حصول برای یك دستگاه ماکروسکوپیك	۱۰۶
۳–۶ قیود، تعادل، و برگشت‌ناپذیری	۱۱۱
۳–۷ برهم‌کنش بین دستگاهها	۱۱۶
خلاصهٔ تعریفها	۱۲۲
رابطه‌های مهم	۱۲۲
منابع برای مطالعات تکمیلی	۱۲۳
مسایل	۱۲۴
فصل ۴ : برهم‌کنش گرمایی	
۴–۱ توزیع انرژی بین دستگاههای ماکروسکوپیك	۱۳۰
۴–۲ گرایش به تعادل حرارتی	۱۳۵
۴–۳ دما	۱۳۶
۴–۶ انتقال گرما به‌مقدار کم	۱۴۱
۴–۵ دستگاه در تماس با یك چشمهٔ گرما	۱۴۲
۴–۶ پارامغناطیس	۱۴۷
۴–۷ انرژی میانگین گاز کامل	۱۵۰
۴–۸ فشار میانگین گاز کامل	۱۵۴
خلاصهٔ تعریفها	۱۵۷
رابطه‌های مهم	۱۵۸
منابع برای مطالعات تکمیلی	۱۵۸
مسایل	۱۵۸
فصل ۵ : نظریهٔ میکروسکوپیك و اندازه‌گیری ماکروسکوپیك	
۵–۱ تعیین دمای مطلق	۱۷۲

عنوان	صفحه
۵–۲ دماهای مطلق خیلی بالا وخیلی پایین	۱۷۵
۵–۳ کار، انرژی داخلی وگرما	۱۷۹
۵–۴ ظرفیت حرارتی	۱۸۷
۵–۵ آنتروپی	۱۸۸
۵–۶ پارامترهای فزونور و نافزونور	۱۹۲
خلاصهٔ تعریفها	۱۹۲
رابطه‌های مهم	۱۹۳
منابع برای مطالعات تکمیلی	۱۹۳
مسایل	۱۹۴
فصل ۶ : توزیع کانونیك در تقریب کلاسیك	
۶–۱ تقریب کلاسیك	۲۰۲
۶–۲ توزیع ماکسولی سرعتها	۲۰۷
۶–۳ بحث در توزیع ماکسولی	۲۱۰
۶–۴ نشت و باریکه‌های مولکولی	۲۱۵
۶–۵ قضیهٔ همپاری	۲۲۰
۶–۶ کاربردهای قضیهٔ همپاری	۲۲۲
۶–۷ گرمای ویژهٔ جامدات	۲۲۳
خلاصهٔ تعریفها	۲۲۹
رابطه‌های مهم	۲۲۹
منابع برای مطالعات تکمیلی	۲۲۹
مسایل	۲۳۰
فصل ۷ : برهم‌کنش کلی ترمودینامیك	
۷–۱ بستگی تعداد حالتها به‌پارامترهای خارجی	۲۳۸
۷–۲ رابطه‌های کلی معتبر در تعادل	۲۴۲
۷–۳ کاربرد در گاز کامل	۲۴۵
۷–۴ نتایج بنیادی در ترمودینامیك آماری	۲۴۹
۷–۵ شرایط تعادل	۲۵۲
۷–۶ تعادل بین فازها	۲۵۷
۷–۷ تبدیل کاتورگی به‌نظم	۲۶۲
خلاصهٔ تعریفها	۲۶۸
رابطه‌های مهم	۲۶۸
منابع برای مطالعات تکمیلی	۲۶۸
مسایل	۲۶۹

عنوان	صفحه
فصل ۸ : مبانی نظریهٔ جنبشی درفرایندهای انتقال	
۸ـ۱ مسافت آزاد میانگین	۲۷۸
۸ـ۲ چسبندگی‌وانتقال اندازه حرکت (تکانه)	۲۸۱
۸ـ۳ رسانایی‌حرارتی وانتقال‌انرژی	۲۸۷
۸ـ۴ خودپخشی وانتقال‌مولکولها	۲۹۰
۸ـ۵ رسانایی الکتریکی وانتقال‌بار	۲۹۴
خلاصهٔ تعریفها	۲۹۵
رابطه‌های مهم	۲۹۶
منابع برای مطالعات تکمیلی	۲۹۶
مسایل	۲۹۶
پیوست	
پ‌ـ۱ توزیع گاؤس	۳۰۴
پ‌ـ۲ توزیع پواسون	۳۰۸
پ‌ـ۳ بزرگی افت وخیزهای‌انرژی	۳۱۰
پ‌ـ۴ برخوردهای مولکولی وفشار داخل گاز	۳۱۱
یادداشتهای ریاضی	
ر‌ـ۱ نمادهای جمع‌زنی	۳۱۶
ر‌ـ۲ جمع سری هندسی	۳۱۶
ر‌ـ۳ مشتق $\ln!$ به‌ازای n بزرگ	۳۱۷
ر‌ـ۴ مقدار $\ln!$ به‌ازای n بزرگ	۳۱۷
ر‌ـ۵ نامساوی $\ln x \leqslant x-1$	۳۱۸
ر‌ـ۶ محاسبهٔ انتگرال $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}dx$	۳۱۸
ر‌ـ۷ محاسبهٔ انتگرالهایی به‌شکل $\int_{0}^{\infty} e^{-ax^2}x^n dx$	۳۱۹
مسایل تکمیلی	۳۲۱
نمادهای ریاضی	۳۲۵
الفبای یونانی	۳۲۷
مقادیر عددی	۳۲۹
پاسخ مسایل	۳۳۱
واژه‌نامهٔ انگلیسی به‌فارسی	۳۴۱
واژه‌نامهٔ فارسی به‌انگلیسی	۳۴۳
واژه‌یاب	۳۴۵

مقدمه بر دورهٔ فیزیك برکلی

این دوره کتابها شامل دروس مقدماتی لیسانس برای دانشجویانی است که رشتهٔ اختصاصی آنها علوم و مهندسی است. قصد مؤلفان این بوده است که فیزیك مقدماتی را حتی‌المقدور به همان شیوه‌ای عرضه کنند کـه توسط فیزیکدانانی که روی موضوعات پیشرفتهٔ حوزهٔ تخصص خود کار می‌کنند، به‌کارمی‌رود. درتهیهٔ این دوره، کوشش ما براین بوده است که قویاً برمبانی فیزیك تأکید کنیم. بویژه، خواسته‌ایم کـه مفاهیم نسبیت خاص، فیـزیك کوانتومی و فیزیك آماری را به نحوی منسجم دربرنامهٔ مقدماتی واردکنیم.

این دوره برای دانشجویانی است که فیزیك دبیرستانی را خوانده‌اند. لازم است دانشجو همزمان با این درس، یك دوره ریاضیات شامل حساب دیفرانسیل وانتگرال را نیز بخواند.

هم اکنون چندین دورهٔ جدید فیزیك برای دورهٔ لیسانس در دست تهیه است. تهیهٔ دوره‌های جدید به فکر بسیاری از فیزیکدانانی خطور کرده است کـه به ضرورت پیشبرد علم و فن و لزوم تأکید بـرعلوم در مدارس ابتدایی و متوسطه واقف بوده‌اند. دورهٔ فیزیك برکلی در اواخر سال ۱۳۴۰/۱۹۶۱ در جریان مذاکرات بین فیلیپ موریسون[1] از دانشگاه کرنل[2] وچارلز کیتل[3] طرحریزی شد. جان میز[4] و همکارانش در بنیاد ملی علوم[5] و والتر میشل[6] رئیس وقت کمیسیون فیزیك دانشگاهی مشوق ما بودند. برای پیشبرد مـراحل مقدماتی این دوره، یك کمیتهٔ اطلاعاتی تشکیل شد. در آغـاز اعضای این کمیته عبارت بودند از لوییس الوارز[7]، ویلیام فرتر[8]، چارلز کیتل، والترنایت[9]، فیلیپ موریسون، ادوارد پورسل[10]، مالوین رودرمان[11] وجرالد زاخاریس[12]. نخستین نشست کمیته دراردیبهشت‌ماه ۱۳۴۱/مه۱۹۶۲ دردانشگاه برکلی‌صورت گرفت. درهمین نشست بود که طرح کلی یك دورهٔ کاملا جدید ریخته شد. به علت مسئولیتهای دیگری کـه بسیاری از این افراد داشتند، کمیته در دیماه ۱۳۴۳/ژانویه۱۹۶۴ تـرمیم شد. در حال حاضر اعضای این کمیته آنهایی هستندکه امضایشان در پای مقدمه آمده‌است. نام افراد دیگری که در تهیهٔ این دوره مشارکت داشته‌اند، در مقدمهٔ هرجلد ذکر شده است.

مطالبی که نهایتاً تدوین‌شد ازطرح مقدماتی این‌دوره و روح‌حاکم برآن‌عمیقاً تأثیرپذیرفته‌است. این‌طرح، دربرگیرندهٔ مشروح مطالب ومباحثی است که به‌عقیدهٔ ما هردانشجوی‌جدید علوم ومهندسی باید ــ ومی‌تواند ــ بیاموزد؛ و برآن نبوده‌ایم که این دوره تنها به‌دانشجویان ممتاز، یا آنهایی که پایهٔ قوی دارند، اختصاص‌داشته

---

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 براین بود که اصول فیزیکی‌را از دیدگاههای جدید ویکپارچه عرضه کنیم و بنابراین قسمتهایی از درس شاید هم برای مدرسان وهم برای دانشجویان تازگی داشته باشد.

پنج جلد این دوره همچنانکه پیش‌بینی شده بود عبارت‌اند از:

۱. مکانیك (کیتل، نایت، رودرمان)
۲. الکتریسیته و مغناطیس (پورسل)
۳. امواج (کراوفورد[1])
۴. فیزیك کوانتومی (ویشمان[2])
۵. فیزیك آماری (رایف)

مؤلفان هرجلد در انتخاب سبك و روشی که برای عرضهٔ مطالبشان مناسب می‌دیدند، آزاد بوده‌اند.

بررسیهای اولیه این دوره، الن پورتیس[3] را برآن داشت که دستورکار جدیدی برای آزمایشگاه تهیه کند که اکنون فیزیك آزمایشگاهی برکلی نام دارد. از آنجاکه این دوره براصول فیزیك تأکید دارد، بعضی از مدرسان ممکن است احساس کنند که به قدرکافی به فیزیك تجربی نپرداخته است. فیزیك آزمایشگاهی برکلی از لحاظ آزمایشهای مهم غنی‌است وطوری تدوین شده است که دورهٔ درسی راکامل کند. بودجهٔ لازم برای تهیهٔ 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[4] به عهده داشته، که سازمانی غیرانتفاعی است و به منظور توسعهٔ برنامه‌های آموزشی تأسیس شده است.

از ژیلبر اوکلی[5]، جیمز الدریج[6] و ویلیام جونز[7] که هرسه از اعضای سازمان خدمات آموزشی هستند، به مناسبت کمکهای مؤثر وصمیمانه‌شان سپاسگزاریم. این سازمان به منظور کمك به پیشبرد این دوره و دستورکار آزمایشگاهی آن، دفتری در برکلی تحت مدیریت بسیار شایستهٔ خانم ماری مالونی[8] تأسیس کرده است. دانشگاه کالیفرنیا اگرچه هیچ‌گونه ارتباط رسمی با این برنامه نداشته، ولی به طرق مختلف به ما کمك کرده است. ما به‌خاطر این کمکها، بویژه از دو رئیس‌متوالی گروه فیزیك، اگوست هلمولتز[9] و برتون مویر[10]، و نیز از هیئت علمی وکارمندان گروه، از دونالد کانی[11] و ازبسیاری دیگر از اعضای دانشگاه، همچنین از ابراهام‌الشن[12] که درآغاز برای سازماندهی امورکمك زیادی به ما کرده است، تشکر می‌کنیم.

ازتذکرات اصلاحی وپیشنهادهای شما همواره استقبال خواهیم کرد.

اوژن د. کامینز[13]	فرانك س. کراوفورد	والتر د. نایت
فیلیپ موریسون	الن م. پورتیس	ادوارد م. پورسل
فردریك رایف	مالوین ا. رودرمان	ایویند ه. ویشمان
	چارلز کیتل (رئیس)	

ژانویه ۱۹۶۵
برکلی ـ 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. Helmoltz
10. Burton J. Moyer 11. Donald Coney 12. Abraham Olshen
13. Eugene D. Commins

مقدمهٔ جلد پنجم

فیزیك‌آماری آخرین جلد ازدورهٔ فیزیك برکلی مختص مطالعهٔ دستگاههای مقیاس بزرگ (یعنی ماکروسکوپیك) است که از اتمها یا مولکولهای زیاد تشکیل می‌شوند؛ بنابراین تدارك مقدمه‌ای است برموضوعات گوناگون: مکانیك آماری، نظریهٔ جنبشی، ترمودینامیك وگرما. خطی که از آن پیروی کرده‌ام نه منطبق برتوسعهٔ تاریخی در این زمینه است و نه پرداختن به آن با روشهـای سنتی. هدف، بیشتر پذیرفتن نقطه نظر جدیدی است کـه حتی‌المقدور به نحو ساده و با اسلوبی منظم نشان دهـد، چگونه مفاهیم پایهٔ نظریهٔ اتمی به چارچوب مفهوم منسجمی منجر می‌شودکه قادر است خواص دستگاههای ماکروسکوپیك را توصیف و پیشگویی کند.

درنگارش این کتاب کوشیده‌ام دانشجویی را در مدنظر داشته باشم که با موضوع هیچگونه آشنایی ندارد و ذهنش از آگاهیهای قبلی دراین زمینه خالی است و برای نخستین‌بار با این موضوعات برخورد می‌کند وتنها امتیازش این است که قبلا فیزیك مقدماتی و فیزیك اتمی‌را آموخته است. بنابراین سیاقی را برای عرضهٔ‌مطالب برگزیده‌ام که بتواند برای این دانشجو که می‌کوشد خودش به درکی از دستگاههای ماکروسکوپیك دست‌یابد کاملا موجه باشد. برای اینکه عرضهٔ مطالب به‌هم پیوسته ومنسجم باشند، بنای تمام بحث را براین گذاشته‌ام که به یك اصل تنها به طور سیستماتیك بپردازم، آن اصل این است که یك دستگاه منزوی گرایش دارد به‌کاتوره‌ای (نامنظم)ترین حالت خود نزدیك شود. اگرچه توجهم را به دستگـاههای ساده محدود کرده‌ام ولی آنها را با روشهایی بررسی کرده‌ام کـه ممکن است‌کاربردهای وسیعی داشته و بسادگی قابل تعمیم باشند. بویژه کوشیده‌ام درهمه جای کتاب روی بینش فیزیکی وقابلیت پیش‌بینی سریع وراحت روابط‌مهم تأکید کنم. بنابراین کوشیده‌ام بدون اینکه درروابط صوری ریاضی غرق شوم واندیشه‌های فیزیکی‌را عمیقاً مورد بحث قرار دهم، برای‌تشریح مفاهیم کلی مجرد مثالهای ساده‌ای فراهم آورم، ازکمیتهای با معنی برآوردهای عددی به دست دهم و نظریه را با دنیای واقعی مشاهده و آزمایش مرتبط سازم.

ناگزیر بودم مطالب مورد بحث دراین جلد را با دقت زیاد انتخاب کنم. قصد من تأکید برمفاهیم بسیار اساسی است که می‌توانند برای فیزیکدانان وهمچنین برای دانشجویان شیمی و زیست‌شناسی یا مهندسی سودمند باشند. در «گفتاری با استاد و دانشجو» محتوا و سازمانبندی‌کتاب خلاصه شده و راهنماییهـایی جهت معلمان و دانشجویان دورنگر ارائه شده است. سیاق غیرمتعارف عرضهٔ مطالب کـه هدفش تأکید بررابطهٔ بین توصیفهای سطوح ماکروسکوپیك و اتمی است، الزاماً به‌معنی فداکردن فضایل ذاتی نگرشهای خیلی سنتی نیست. بویژه، می‌توان مشخصات زیر را ذکرکرد:

۱) دانشجو باخواندن فصل‌هفتم (حتی اگر فصل ششم را نادیده‌گرفته باشد)، اصول‌بنیادی وکاربردهای

اساسی ترمودینامیك کلاسیك را خواهد شناخت ، درست مثل اینکه موضوع را برحسب روشهای سنتی مطالعه کرده است. طبیعتاً بینش روشنی نیز در معنای آنتروپی و فیزیك آماری کسب خواهدکرد.

۲) سعی و مراقبتم براین بودکه خاطرنشان کنم که نظریهٔ آماری به‌بعضی نتایج منجر می‌شودکه محتوای ماکروسکوپیك محض دارند وکاملا مستقل از هرگونه مدلی هستند که می‌شود برای ساختار اتمی دستگاههای مورد نظر فرض کرد. از این رو عمومیت و استقلال قوانین ترمودینامیك بوضوح نشان داده شده است.

۳) اگرچه بررسی تاریخی ، بندرت منطقیترین و روشن‌کننده‌ترین مقدمه برای یك موضوع است ، ولی آگاهی ازتحول اندیشه‌های علمی جالب‌توجه و درعین حال آموزنده است. بدین‌جهت بعضی تذکارهای‌مناسب، منابع مراجعه وعکسهای دانشمندان نامی را در متن گنجانده‌ام ، تمام‌آنها طوری انتخاب شده‌اندکه چشم‌اندازی از پیشرفت تاریخی این بخش از فیزیك برای دانشجو ترسیم شود.

پیش‌نیازهای لازم برای مطالعه این‌کتاب ، علاوه برآشنایی مقدماتی با مکانیك و الکترومغناطیس کلاسیك، فقط آشنایی قبلی با ساده‌ترین مفاهیم اتمی و اندیشه‌های کوانتومی زیر در شکل بسیار سادهٔ آنهاست: معنی حالتهای‌کوانتومی و ترازهای انرژی ، اصل عدم قطعیت هایزنبرگ ، طول موج دوبروی ، مفهوم اسپین و مسئلهٔ ذرهٔ آزاد در یك جعبه. ابزار ریاضی لازم ، از مشتقات و انتگرالهای ساده ، به اضافه آشنایی با سریهای تیلور فراتر نمی‌رود. دانشجوکه با موضوعات اساسی مورد بررسی درکتابهای پیشین دورهٔ فیزیك برکلی (بویژه جلد چهارم) آشنا باشد ، طبیعتاً خود را برای مطالعهٔ این‌کتاب‌کاملا آماده می‌بیند. مع‌ذالك این کتاب را می‌توان به عنوان آخرین بخش از درس فیزیك جدید مقدماتی ، یا هردرس دیگری در این سطح ، برای دانشجویان سال دوم‌کالج یا بالاتر تدریس کرد.

همچنان کـه در آغاز این مقدمه گفتم ، هدف من نفوذ درکنه مطالب مغالطه شده و شکافتن آنها به نحوی است‌که موضوع برای دانشجویان مبتدی ساده ، مرتبط و به‌سهولت قابل درك باشد. اگرچه رسیدن به‌این هدف به زحمتش می‌ارزد ولی نیل به‌آن دشوار بوده است. باید بگویم‌که نگارش این‌کتاب وظیفه‌ای دشوار و خسته‌کننده بود ، وقتی باور نکردنی از من‌گرفت و قوایم را به تحلیل برد. پاداش اندك من آن است‌که معلوم شود به‌کمال مطلوب دست یافته‌ام یعنی این‌کتاب سودمند واقع شده است.

ف ـ رایف

سپاسگزاری

من از پروفسور الن. ن. کوفمان[1] کـه دستنویس نهایی را با دید انتقادی خوانده وهمواره مایـل بوده است که از نظراتشان مستفیض شوم سپاسگـزارم. پروفسور چارلز کیتل و پـروفسور ادوارد. م. پورسل در مورد متن پیشین دو فصل اول نظرهای ارزشمندی ابراز داشتند. در بین دانشجویـان لیسانسیه مایلم از ریچارد هس[2] کـه نظرات‌مفیدی درمورد ویرایش‌مقدماتی این‌کتاب ارائه داد ولئونارد شلسینگر[3] که مسایل را به طورکامل حل‌کرد و فهرست جوابهای پایان‌کتاب را گردآورد نام‌ببرم. مخصوصاً خود را مدیون جی دراتلر[4] دانشجوی دورهٔ اول می‌دانم‌که ویرایش مقدماتی وبخش مهمی از دستنویس‌نهایی را قرائت کرد. وی درآغاز باموضوع آشنا نبود، اما خودش‌آن را از این‌کتاب آموخت و درعمل در روشن‌کردن ابهامات و القای اندیشه‌های سازنده شایستگی خود را نشان داد. احتمالا بیش از هرکسی در بهبودکتاب سهیم است.

تهیهٔ تصاویر توسط حسابگرها مستلزم زمان وتلاش زیادی بود. به همین جهت مایلم گرمترین تشکـراتم را نسبت به دکتر برنی ج. الدر[5] ابراز دارم که در این‌کار به طور خاص و بـدون چشمداشت مادی فوق‌العاده یاریم داد. اگر تجربه‌ای راکه وی در حسابگرهای الکترونی داشت در اختیارم نمی‌گذاشت، انـدیشه‌های من در مورد این تصاویر هرگز به ثمرنمی‌رسید. امیدوارم درآینده نیزاین‌همکاری‌را با تهیهٔ فیلمهای سودمندی‌توسط حسابگرها ادامه دهیم‌که به تشریح این افکار به شکل روشنتری‌کمك خواهندکرد.

در دورهٔ طولانی اشتغالم به این کتاب خانم بورلی سیکز[6] و بعداً خانم پاتریسیاکانادی[7] منشیهای صدیق من بودند. به مناسبت مهارتشان در قرائت دستنویسها و ماشین‌نویسی آنها مدیونشان هستم. از اشخاص دیگری نیز به خاطرکمك در تألیف این کتاب باید سپاسگزاری‌کنم. در بین این افـراد خانم ماری ر. مالونی و خانم لیلا لوول[8] که همواره با رغبت کارهای متنوع روزمره را به عهده داشته‌اند و آقای فلیکس‌کوپر[9] سرپرست کارهای هنری‌کتاب می‌توان نام برد. بالاخره از آقـای ویلیام ر. جونز[10] عضو سازمان خدمات آموزشی، به مناسبت‌کوششهایش در اداره‌کردن 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 الهام‌بخش من در این کتاب، کتاب پیشین من به‌نام مبانی فیزیك آماری وحرارتی[1] از انتشارات مك‌گراهیل در ۱۹۶۵/۱۳۴۴ است که معرف کوششی جهت نوآوری درآموزش دانشجویان سطوح پیشرفته در بخشهای بالای کالج بود. تجربهٔ وسیعی که از آن کتاب گرفته بودم وجزئیات زیادی از نحوهٔ عرضهٔ مطالب آن در این کتاب وارد شده است*. بدین مناسبت مایلم حق‌شناسی خودم را نسبت به همهٔ کسانی که در طول زمان انشای کتاب مبانی فیزیك آماری و حرارتی به من کمك کرده‌اند وهمچنین نسبت به کسانی که از زمان انتشار آن تاکنون انتقادات سازنده‌شان را به من ارزانی داشته‌اند ابراز دارم. همچنین علاقه‌مندم از شرکت کتاب مك‌گراهیل تشکر کنم که حق انحصاری خود را نادیده گرفت و این آزادی را به من داد که مطالبی چند از کتاب مبانی فیزیك آماری و حرارتی را در این کتاب بگنجانم. اگرچه از نحوهٔ برخورد کلی با مطالبی که در کتاب مبانی فیزیك آماری و حرارتی پذیرفته شده است ناراضی نیستم، ولی اعتراف می‌کنم که بیان مطالب غالباً می‌توانست ساده‌تر و نافذتر باشد. در نتیجه، از این دیدگاههای جدید استفاده کردم تا هرگونه اصلاحی را که در ترکیب و بیان مطلب برای چاپ دوم مبانی فیزیك آماری و حرارتی درنظر گرفته‌ام در این کتاب وارد کنم. کتاب مبانی فیزیك آماری و حرارتی به‌خاطر نقطه نظرهای مشابهی که با این کتاب دارد می‌تواند یك مرجع سودمند برای دانشجویانی باشد که مایلند مطالعات خود را دراین موضوعات در سطحی بالاتر از این کتاب دنبال کنند. مع‌ذالك این دانشجویان باید به تغییراتی که دربعضی ازنمادها داده شده است توجه کنند.

اگرچه این کتاب جزو کتابهای دورهٔ برکلی‌است، باید روی این نکته تأکید کنم که من به تنهایی مسئولیت تهیهٔ این کتاب را به عهده داشته‌ام. بنابراین اگر این کتاب نقایصی دارد (و حتی شخص خودم درضمن نمونه‌خوانی متوجه برخی از آنها شدم) باری است که سنگینی آن را باید شخصاً به دوش بکشم.

---

1. *Fundamental of Statistical Physics*

* بنابراین بعضی از قسمتهای این کتاب مشمول مقررات حق انحصاری چاپ مربوط به مبانی فیزیك 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 مقدمهٔ کیفی از بنیادیترین مفاهیم فیزیکی را که در این کتاب بررسی خواهند شد بهدست میدهد. هدف آن این است که دانشجو را ازخواص مشخصهٔ دستگاههای ماکروسکوپیك آگاه سازد و افکار او را به سوی خطوط سودبخش سوق دهد.

فصل ۲: بالطبع جنبهٔ ریاضی این فصل تا اندازه‌ای بیشتر است و هدف آن آشنا کردن دانشجو با مفاهیم پایهٔ نظریهٔ احتمالات است. شناخت قبلی ازاحتمالات بههیچوجه لازم نیست. روی مفهوم مجموعه تأکید میشود و هدف همهٔ مثالها روشن کردن اوضاعی است که در فیزیك با آنها برخورد میکنیم. اگرچه این فصل کاربستهای بعدی در بقیهٔ کتاب را تدارك می بیند، اما مفاهیمی از احتمالات که دراینجا دربارهٔ آنها بحث کرده‌ام می‌توانند بعداً در زمینه‌های زیادی مفید باشند.

نباید وقت زیادی برای این فصلها صرف کرد. زیرا ممکن است بعضی از دانشجویان با موضوعاتی که در این فصلها بررسی شده‌اند آشنایی کافی داشته باشند. معذالك، به این دانشجویان نیز موکداً توصیه میکنم 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 میدهد. بسط منطقی و کمی موضوع این کتاب واقعاً ازفصل سوم شروع میشود. (از این رو دو فصل اول را میتوان نادیده گرفت، ولی این کار از لحاظ تربیتی خیلی مصلحت نیست.)

فصل ۳: دراین فصل ازچگونگی توصیف یك دستگاه ماکروسکوپیك متشکل ازتعداد زیادی ذره با اصطلاحات آماری بحث میشود. همچنین اصول موضوعهٔ بنیادی نظریهٔ آماری را در این فصل وارد کرده‌ام. در پایان این فصل دانشجو تازه درمییابد که شناخت کمی دستگاههای ماکروسکوپیك اساساً به نقطه‌نظرهای درگیر درشمارش تعداد حالتهای قابل‌حصول برای این دستگاهها وابسته است. معذالك، ممکن است هنوز به باروری این اندیشه دست نیافته باشد.

فصل ۴: این فصل واقعاً سودمندترین فصل‌است، نسبتاً ساده ، با بررسی دو دستگاه در برهم کنش منحصراً تبادل گرما آغاز می‌شود. مع‌ذالك این بررسی بسرعت به‌مفاهیم بنیادی آنتروپی ، دمای مطلق و توزیع کانونیك (بندادی) (یا سازهٔ بولتزمن) منجر می‌شود. در پایان این فصل ، دانشجو ابزار بررسی عمیق مسایل عملی‌را در اختیار دارد. در واقع ، آموخته است به کمك اصول نخستین ، خواص پارامغناطیسی یك جسم یا فشار یك گاز کامل را محاسبه کند.

فصل ۵: دراین‌فصل اندیشه‌های نظری‌را برای‌مسایل بسیارعملی به‌کار می‌بریم. بدین‌طریق که درچگونگی ربط مفاهیم اتمی به اندازه‌گیریهای ماکروسکوپیك وتعیین تجربی کمیتهایی ازقبیل دمای مطلق و آنتروپی بحث می‌کنیم .

اگر وقت تنگ باشد استاد می‌تواند بدون احساس تأسف زیاد درپایان این پنج فصل متوقف شود. وقتی دانشجو به این مرحله رسید باید شناخت نسبتاً خوبی از دمای مطلق ، آنتروپی و سازهٔ بولتزمن ، یعنی‌مهمترین مفاهیم مکانیك آماری و ترمودینامیك ، داشته باشد (در واقع ، تنها موضوع ترمودینامیك که‌گفته نشده است ، این نکته است‌که آنتروپی درجریان یك فرایند بی‌دررو و ایستاوار ثابت می‌ماند). دراین صورت تصورمی‌کنم که حداقل هدفهای درس‌کاملا تأمین شده است.

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

این‌قسمت‌مشتمل برسه‌فصل‌مستقل‌ازهمدیگراست بدین‌معنی بدون‌اینکه یکی‌پیش‌نیاز دیگری باشد هر کدام را می‌توان جدا ازبقیه مطالعه‌کرد. بعلاوه ، کاملا امکان داردکه به چند بخش اول از هر کدام ازاین فصول‌اکتفا کرد و از مراجعه به بخشهای دیگر این فصول چشم پوشید. بنابراین استاد می‌تواند ازاین انعطاف‌پذیری استفاده کند و درس خود را با سلیقهٔ خود یا علاقه دانشجویان تطبیق دهد. یکی از این فصول ، فصل ۷ ، برای تکمیل نظریهٔ آماری ، از دو فصل دیگر مهمتر است. زیرا بحث روی اصول ترمودینامیك را تکمیل می‌کند ، بدون تردید این فصل بیش‌از سایر فصول برای دانشجویان شیمی یا زیست‌شناسی مفید خواهد بود.

فصل ۶: این‌فصل ، باوارد کردن تقریب مفاهیم کلاسیك درتوصیف آماری ، دربارهٔ اهمیت‌ویژهٔ بعضی از کاربردهای توزیع‌کانونیك (بندادی) بحث می‌کند. توزیع ماکسولی سرعت مولکولهای گاز و قضیهٔ همپاری ، عنوانهای اصلی این فصل را تشکیل می‌دهند.کاربردهای روشنگر آن باریکهٔ مولکولی ، جدا سازی ایزوتوپها و گرمای ویژهٔ جامدات را دربر می‌گیرد.

فصل ۷: این فصل با بیان ثابت ماندن آنتروپی در جریان فرایندهای بی‌در رو و ایستاوار آغاز می‌شود. این بیان بحث دربارهٔ قوانین ترمودینامیك را ،که باکلیت تمام در نتیجه به طور خلاصه بیان شده‌اند ، تکمیل می‌کند. آنگاه چند کاربرد مهم را بررسی می‌کنیم: شرایط عمومی تعادل ، از جمله خواص انرژی آزادگیبس ؛ تعادل بین فازها ؛ بحث دربارهٔ ماشینهای حرارتی و سازواره‌های زیستی.

فصل ۸: این فصل آخر به منظور روشن کردن بحث خواص یك دستگاه در حالت ناترازمندی است. در آنجا به‌کمك ساده‌ترین استدلالها ازمسیر آزاد میانگین به پدیده‌های انتقال درگاز رقیق می‌پردازیم و چسبندگی، رسانایی حرارتی ، خودپخشی و رسانایی الکتریکی مورد بحث قرار می‌گیرد.

بدین طریق شرح تقسیمبندی کتاب به پایان می‌رسد. این دوره در دانشگاه برکلی ، به نحوی تدریس

می‌شود که قسمت اعظم این کتاب تقریباً هشت هفتهٔ مربوط به آخرین ربع ترم فیزیک مقدماتی را در برمی‌گیرد.

از این توضیحات روشن می‌شود که اگرچه نحوهٔ عرضهٔ مطالب در این کتاب غیرسنتی است، ولی از ساخت منطقی استوار خاص خود برخوردار است. این بسط منطقی شاید به نظر دانشجو که، بدون هیچگونه پیشپنداری با عناوین 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 صرف‌نیروی عادت بتواند از روی بی‌احتیاطی وی را به تزریق دیدگاههای سنتی خود بکشاند، احتمالا بسط منطقی کتاب‌را درهم خواهد ریخت، در نتیجه بجای روشن‌کردن مسایل موجب سردرگمی ذهن دانشجو خواهد شد.

سایر مشخصات کتاب

پیوست: چهار بخش پیوست‌محتوی‌چندموضوع‌پیرامون کتاب‌است. بویژه‌در بارهٔ توزیعهای گاؤس‌و پواسون دقیقاً گفتگو می‌شود زیرا این توزیعها جزو برنامهٔ کارهای عملی درس فیزیک برکلی‌اند و نیز اینکه در پهنه‌های متفاوت و زیادی اهمیت دارند.

یادداشتهای ریاضی: این یادداشتها صرفاً مجموعهٔ رابطه‌های کوچك ریاضی‌اندکه در بعضی جاهای متن یا در بعضی مسایل مورد استفاده قرارمی‌گیرند.

نمادهای ریاضی و ثابتهای عددی: نمادها و ثابتها را درپایان‌کتاب و همچنین در صفحات داخلی جلدآن گرد آورده‌ایم.

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

مسایل: مسایل بخش بسیار مهم کتاب را تشکیل می‌دهند. ۱۶۰ مسئله داده‌ام‌که مجموعهٔ وسیعی ازسؤالها را تشکیل می‌دهدکه تفکر برانگیزند. اگرچه انتظار نداریم‌که دانشجو همهٔ آنها را حل‌کند ولی او را ترغیب می‌کنم هرفصلی راکه مطالعه‌کرد قسمت اعظم مسایل پایان آن فصل‌را نیز حل‌کند و در غیر این صورت‌احتمالا از مطالعهٔ کتاب چندان بهره نخواهد برد. مسایلی‌که با علامت باضافه مشخص شده‌اند نسبتاً مشکلترانند. مسایل تکمیلی اساساً مربوط به موضوعاتی است‌که در پیوستها مورد بررسی قرارگرفته‌اند.

پاسخ مسایل: پاسخ اغلب مسایل درپایان‌کتاب آمده است. در اختیار بودن این پاسخها استفاده ازکتاب را برای‌کسانی که بدون معلم کار می‌کنند آسان می‌کند. بعلاوه اگرچه ناچاراً باید به دانشجو توصیه‌کنم که مسئله را قبل از نگاه به پاسخ آن حل‌کند، تصور می‌کنم‌که از لحاظ تعلیم و تربیت خوب است وسیلهٔ نظارت نتایجی راکه خود به دست آورده است در اختیارش بگذاریم. بدین‌طریق خیلی زود دانشجو به اشتباهاتش پی خواهد برد وشاید به‌جای اینکه درخشنودی ناموجهی به خواب رود برای تعمق بیشتری تحریض شود. (اگرچه کوشیده‌ام ازدرستی پاسخهای پایان‌کتاب خاطرجمع‌باشم اما نمی‌توانم آن‌را تضمین‌کنم. بسیار خشنود خواهم شد اشتباهاتی راکه از زیر دستم در رفته است یادآوری‌کنند.)

ملحقات‌کتاب: شرح تصاویر باحروف‌کوچك وتذکارها درقطع مخصوص عرضه شده‌است تا ازمتن اصلی کتاب متمایز باشد. در اولین مطالعهٔ کتاب این اطلاعات را نباید نادیده‌گرفت ولی در دفعات بعد می‌توان از آنها صرف‌نظرکرد.

شماره‌گذاری معادلات: معادلات بدین شکل شماره‌گذاری شده‌اند: مثلا (۳–۸) به معنای معادلهٔ شمارهٔ

۸ از فصل ۳ ، (پ-۸) معادلهٔ شمارهٔ ۸ از پیوست، و (ر-۸) معادلهٔ شمارهٔ ۸ از یادداشتهای ریاضی است.

هشدار به دانشجو

یادگیری فرایندی فعال است. اکتفا به خواندن و حفظ کردن عملا به هیچ‌کاری نمی‌آید. ازمتن 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 وشیوهٔ جدید تفکر این است که خود به‌تفکر بپردازیم. بکوشید تا خود روابط تازه‌ای بیابید ، راههای‌ساده‌تری راکه قبل‌از شما کسی نپیموده است کشف کنید. مخصوصاً ، صرفاً رابطه‌ها را حفظ نکنید و شیوهٔ استدلال را نیز یاد بگیرید. تنها روابطی کـه سرفرصت باید حفظ کنید رابطه‌های مهمی هستند که بروشنی در پایان هرفصل گردآوری کرده‌ام. اگر از این روابط نمی‌توانید ازحفظ رابطهٔ مهم دیگری را در حدود بیست ثانیه یا کمتر به دست آورید معلوم می‌شود که موضوع را نفهمیده‌اید.

سرانجام شناخت عمیق ازتعدادکمی ازمفاهیم بنیادی خیلی مهمتر از انباشتن مغز از روابط و نتایج‌فرعی است. اگر این احساس به شما دست می‌دهد که بعضی مثالهای فوق‌العاده ساده ، از قبیل دستگاه اسپین‌ها یا گاز کامل ، را بیهوده در متن کتاب تکرار کرده‌ام این امر تعمدی بوده است. براستی در آموزش فیزیك آمـاری و ترمودینامیك بعضی نتایج ظاهراً بسیارساده یافت می‌شوند که به‌نتایج باکلیت غیرمنتظره منجر می‌شوند. بالعکس تعداد زیادی از مسایل را می‌تـوان یافت کـه ناهمگوی یـا ظاهراً به محاسبات غیرمنتظره‌ای منجر می‌شوند ؛ دراینجا نیز ملاحظه مثالهای ساده ممکن است مشکلات مفهومی مطلب را مرتفع سازد و روشهای جدید محاسبه یا تقریب را القاکنند. بنابراین آخرین تـوصیهٔ من این است که بکوشید که اندیشه‌های بنیادین ساده را خوب بفهمید وآنگاه درصدد حل مسایل برآیید؛ مسایلی که دراین کتاب آمده‌اند و مسایلی که ممکن است ازسؤالهایی که برای خودتان‌مطرح است ناشی‌شوند. تنها از این راه است که می‌توانیدآموخته‌هایتان رابیازمایید وبه تفکر مستقل دست یابید.

فصل ۱

خواص مشخصهٔ دستگاههای ماکروسکوپیك

۱-۱ افت‌وخیز در تعادل

۱-۲ برگشت‌ناپذیری و گرایش به‌سمت تعادل

۱-۳ مثالهای دیگر

۱-۴ خصوصیات تعادل

۱-۵ گرما و دما

۱-۶ مرتبهٔ بزرگی بعضی مقادیر

۱-۷ مسایل مهم در فیزیك ماکروسکوپیك

خلاصهٔ تعریفها

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

خواص مشخصهٔ دستگاههای ماکروسکوپیك

«... تا شایدکه دریابم چه چیزی جوهرجهان را پابرجا می‌دارد. نیروی محرك ومنشأ هرچیز را دریابم و بیش از این با الفاظ بازی نکنم.»

فاؤست ـ **گوته**

هرآنچه از جهانی که ما را احاطه کرده است دریافت می کنیم، از اشیای ماکروسکوپیك تشکیل شده است، یعنی اشیایی که درمقابل ابعاد اتمی بزرگند و درنتیجه 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 فیزیك، شیمی، زیست‌شناسی وبسیاری از رشته‌های دیگر را می‌پوشاند. دراین کتاب، ما این‌وظیفه دشوار را به‌عهده می گیریم که اندیشه‌هایی دربارهٔ خواص بنیادی همهٔ دستگاههای ماکروسکوپیك‌به‌دست آوریم. بویژه، می‌خواهیم بفهمیم چگونه تعدادکمی از مفاهیم عمومی نظریهٔ اتمی ممکن است منجر به درك رفتاری شودکه در دستگاههای ماکروسکوپیك مشاهده می‌شود، کمیتهای توصیف کنندهٔ خواصی که مستقیماً قابل اندازه‌گیری هستند چگونه بین خود مرتبطند وچطور ممکن است این مقادیر ازآگاهی برمشخصات اتمی نتیجه‌گیری شوند.

پیشرفتهای علمی که درجریان نیمهٔ اول قرن بیستم‌صورت گرفت به‌شناختی بنیادی ازساختار ماده درسطح میکروسکوپیك، یعنی درمقیاس کوچکی در حدود ابعاد اتمی (در حدود 10^{-8} سانتی‌متر) منجر شد. نظریهٔ اتمی به‌دقت بیشتری دست یافت و پیشگوییهای‌آن‌باشمار عظیمی از آزمایشها تأیید شد. بدین‌طریق می‌دانیم که ماده‌متشکل است ازمولکول، یعنی مجتمعی از اتمها که خود از یك هسته و تعدادی الکترون تشکیل شده است. همچنین از قوانین کوانتومی فیزیك میکروسکوپیك که بر رفتار ذرات درمقیاس اتمی حاکم است آشنایی داریم. بنابراین باید قادر باشیم از این اطلاعات برای بحث در خواص اشیای ماکروسکوپیك بهره‌برداری کنیم.

اینك این امکان را بتفصیل بررسی می کنیم. هر دستگاه ماکروسکوپیك از تعداد زیادی اتم تشکیل شده است. قوانین مکانیك‌کوانتومی که رفتار دینامیکی ذرات اتمی را توصیف می کنند بخوبی شناخته شده‌اند. از نیروهای الکترومغناطیسی که عهده‌دار برهم‌کنش بین ذراتند نیزآگاهیم. معمولا این نیروها تنها نیروهای مهمند زیرا نیروهای گرانشی بین ذرات اتمی درمقابل نیروهای الکترومغناطیسی تقریباً همیشه قابل اغماضند. بعلاوه، شناخت نیروهای هسته‌ای معمولا ضروری نیست، زیرا هستهٔ اتمی دراغلب پدیده‌های فیزیکی و هرگز در پدیده‌های شیمیایی و زیستی* فرونمی‌باشد. بدین‌طریق‌آگاهی ما ازقوانین فیزیك میکروسکوپیك باید اصولا اجازه دهدکه خواص هر دستگاه ماکروسکوپیك را با آگاهی از اجزای تشکیل دهندهٔ میکروسکوپیك آن نتیجه بگیریم.

مع‌ذالك،خوب نیست روی‌این تذکار خوشبینانه توقف کنیم. یك‌نمونه ازدستگاه ماکروسکوپیك معمولی، محتوی‌حدود 10^{25} اتم درحال برهم‌کنش است. هدف ما عبارت است از اینکه خواص چنین دستگاهی را با استفاده از حداقل مفاهیم بنیادی درك و پیش‌بینی کنیم. قوانین مکانیك کوانتومی و الکترومغناطیس، اتمهای‌یك دستگاه را چه جامد، چه مایع وچه جزئی ازبدن انسان باشند بخوبی توصیف می کنند. این‌آگاهی برای نیل‌به‌هدف علمی‌ما مطلقاً غیرقابل استفاده است، مگراینکه روشهایی دراختیار داشته باشیم که با پیچیدگی عظیم چنین دستگاههایی قادر به‌مقابله باشند. مشکلات از نوعی نیستند که بتوان فقط با استفاده از حسابگرهای الکترونیکی بیش‌ازپیش

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

عظیم و توانا حل کرد. مسئله‌ای که به‌وسیلهٔ 10^{25} ذره درحال برهم‌کنش مطرح می‌شود حتی از امکانات حسابگرهای عظیمتر آینده نیز خیلی فراتر می‌رود؛ علاوه‌برآن، اگر سؤالهای‌درستی برای حسابگرها مطرح نشود، احتمال زیاد داردکه نوارهای مغناطیسی که به‌دست می‌آیند، هیچ‌گونه اطلاعی از مشخصات اساسی مسئله را به‌دست ندهند. علاوه‌برآن، مهم است براین نکته تأکیدکنیم که این پیچیدگی منحصر به‌مسایل کمی نیست. دربسیاری از موارد، این پیچیدگی ممکن است به‌خواص کیفی جالبی منجر شودکه‌کاملا غیرمنتظره باشند. مثلاگازی را درنظر بگیریم که از اتمهای سادهٔ همسان (مثلا از اتمهای‌هلیوم) تشکیل شده است واین اتمها بتوانند از طریق نیروهای ساده‌ای که می‌شناسیم برهمدیگر اثر کنند. از این اطلاعات میکروسکوپیك به‌هیچ‌وجه بدیهی نیست‌که چنین‌گازی بتواند غفلتاً متراکم و به مایع‌تبدیل‌شود. مع‌ذالك این اتفاق می‌افتد. تصویری برجسته‌تر از این، تصویری است‌که ازیك‌سازوارهٔ زنده به‌دست‌می‌آید. تنها با شناخت ساختار اتمی، آیا می‌توان تصورکردکه اتمهای چند عنصرکه بعضی از انواع مولکولها را می‌سازند بتوانند دستگاههایی به‌وجودآورندکه قادر به رشد و نمو زیستی وتکثیر خود به خودی باشند؟

بنابراین،درك دستگاههای‌ماکروسکوپیك‌مرکب از تعداد زیادی ذره، قبل از هرچیز، مستلزم صورتبندی مفاهیم جدیدی است‌که قادر باشند به‌پیچیدگی آنها بپردازند. این مفاهیم که قطعاً برشناخت بنیادی قوانین فیزیك میکروسکوپیك استوارند باید بتوانند به‌هدفهای‌زیرین نایل شوند: مفیدترین‌پارامترها را برای توصیف دستگاه ماکروسکوپیك، به‌وجود آورند؛ اجازه دهندکه بسرعت مشخصات اساسی این دستگاهها و قوانین‌حاکم برآنها را تمیز دهیم و درنهایت روشهای نسبتاً ساده‌ای به‌دست آوریم که قادر به‌پیشگویی کمی مشخصات این دستگاهها باشند.

کشف مفاهیمی که برای‌نیل به‌این هدفها به‌قدرکافی توانا باشند، حتی اگرقوانین‌فیزیك میکروسکوپیك دانسته شده فرض شوند، مسلماً مسئلهٔ فکری‌مهمی‌است. دراین‌صورت شگفت‌انگیز نیست، اگر بررسی دستگاههای پیچیدهٔ متشکل از تعداد زیادی اتم، جای زیادی را درتحقیقات پیشرفته اشغال‌کند. از طرف دیگر، جالب‌است‌توجه‌کنیم‌که استدلالهای بسیار ساده‌کافی‌است که درفهم دستگاههای ماکروسکوپیك به پیشرفتهای اساسی‌منجر شود. همچنانکه خواهیم دید، دلیل اساسی‌آن این‌است‌که‌حضور تعداد زیادی از ذرات، استفاده از روشهای آماری با کارآیی ویژه‌ای را میسر می‌سازد.

به‌هیچ‌وجه مسلم نیست‌که بتوانیم به هدف‌مان که فهم دستگاههای ماکروسکوپیك است برسیم. در واقع، پیچیدگی ظاهری این دستگاهها ممکن است بررسی آنهارا ممتنع جلوه دهد. بنابراین در راه کشف، خواهیم توانست راه و رسم‌علمی خوبی را با شروع ازچند نمونهٔ ساده دنبال‌کنیم. دراین‌مرحله، نخواهیم گذاشت روشنایی‌ذهن ما در دلواپسی دقت‌وخرده‌گیری بیش‌ازحد به‌خاموشی گراید. دراین فصل هدف‌ما بیشترشناسایی خواص اساسی و مشخصات دستگاههای ماکروسکوپیك است، برای اینکه مسایل عمده را در خطوط اصلی به نحوکیفی ببینیم و تصوری از بعضی مراتب بزرگی به‌دست آوریم. این تفحص مقدماتی باید روشهای مناسبی را به‌فکر ما القاکندکه باآن به مسایل دستگاههای ماکروسکوپیك به‌شیوهٔ منظم یورش‌بریم.

۱ـ۱ افت و خیز در تعادل

یك مثال ساده از دستگاه، تعداد زیاد ذرات گازی بامولکولهای همسان است، مثلا مولکولهای آرگن(Ar) یا ازت(N_2). اگر فشار این‌گاز کم یا به‌عبارت دیگر، اگرگاز «رقیق» باشد (یعنی تعداد مولکولها در واحد حجم‌کم باشد)، فاصله متوسط بین مولکولها زیاد و برهم‌کنش مشترك مربوط‌کوچك خواهد بود. گاز را کامل می‌نامند درصورتی‌که فشارآن آن قدرکم باشدکه برهم‌کنش بین‌مولکولها تقریباً قابل اغماض شود*. بدین‌طریق، گازکامل‌نمونه‌ای فوق‌العاده ساده‌است. مولکولهای آن، قسمت بزرگی از وقتشان را مانند ذرات آزاد صرف جابه‌جا شدن می‌کنند بدون‌اینکه حضور مولکولهای دیگر یا جدارهای‌ظرف

---

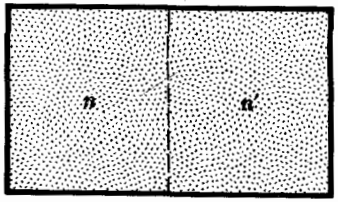
* در صورتی برهم‌کنش «تقریباً» قابل اغماض است که انرژی پتانسیل برهم‌کنش کل بین مولکولها درمقابل انرژی جنبشی کل ناچیز باشد ولی به قدر کافی بزرگ باشد که مولکولها بتوانند روی همدیگر اثر وبا هم انرژی‌مبادله کنند.

درآنها اثر بگذارد. این مولکولها به‌ندرت از جوار سایر مولکولها یا دیواره‌های ظرف می گذرند تا با آنها برهم‌کنش داشته باشند (برخورد کنند). بعلاوه گاز بقدرکافی رقیق و فاصلهٔ متوسط بین مولکولها خیلی بزرگتر از میانگین طول موج دوبروی مربوط به مولکول است. دراین صورت اهمیت آثار کوانتومی قابل اغماض است و می‌توان مولکولها را به‌منزلهٔ ذرات قابل تمیزی تلقی کرد که در طول مسیر کلاسیک* جابه‌جا می‌شوند.

اینک گازی کامل متشکل از N مولکول را که در داخل ظرف یاجعبه‌ای قرار دارد درنظر می گیریم. برای اینکه درشرایط ساده‌ترین وضع ممکن بحث کنیم، فرض می کنیم که کل دستگاه منزوی باشد (یعنی بادستگاه دیگری برهم‌کنش نداشته باشد) و از مدتها قبل در معرض اختلال قرار نگرفته باشد. اینک فرض کنید که با استفاده ازیک دوربین فیلم برداری می توان مولکولهای گاز را مشاهده کرد، بدون اینکه درحرکت آنها تغییری ایجاد شود. کادرهای متوالی فیلم موضع هرمولکول را در زمانهای $t+n\tau_0$ نشان‌می‌دهند (τ_0 فاصلهٔ زمانی کوچکی است). دراین صورت می‌توانیم کادرها را تك‌تك بررسی کنیم ویا فیلم را روی پرده نمایش دهیم.

در صورت اخیر، روی پردهٔ نمایش تصویری می بینیم که مولکولهای گاز را درحرکت دایمی نشان می‌دهد. بدین‌طریق یك مولکول معین در روی یك خط راست آن‌قدر حرکت‌می کند که بامولکول دیگری یا بادیواره‌های جعبه برخورد کند؛ آنگاه مولکول درطول خط راست دیگری به‌حرکت خود ادامه می‌دهد تا مجدداً برخورد کند و قس‌علی‌هذا. هرمولکول درست طبق قوانین مکانیك حرکت می کند. مع‌ذالك N مولکول که دریك جعبه حرکت وبا همدیگر برخوردمی کنند معرف وضعی آنچنان پیچیده هستند که تصویر پردهٔ نمایش درهم و برهم به‌نظرمی‌رسد (مگراینکه N خیلی کوچك باشد).

اینك‌توجه خودرا به‌موضع مولکولها وتوزیع فضایی آنها معطوف می کنیم. به‌خاطر دقت بیشتر فرض کنید که جعبه به دو قسمت مساوی تقسیم شده باشد (شکل ۱–۱). تعداد ذرات را درنیمهٔ چپ با n و تعداد ذرات را درنیمهٔ راست با n' نشان می‌دهیم. مسلماً



$$n+n'=N$$

شکل ۱–۱. جعبه محتوی‌گازکامل متشکل‌از N مولکول. این جعبه به وسیلهٔ یك تیغهٔ فرضی‌به‌دوبخش مساوی‌تقسیم شده‌است. تعداد مولکولها در قسمت چپ n وتعدادمولکولها درقسمت‌راست n' است.

$$n+n'=N \qquad (۱–۱)$$

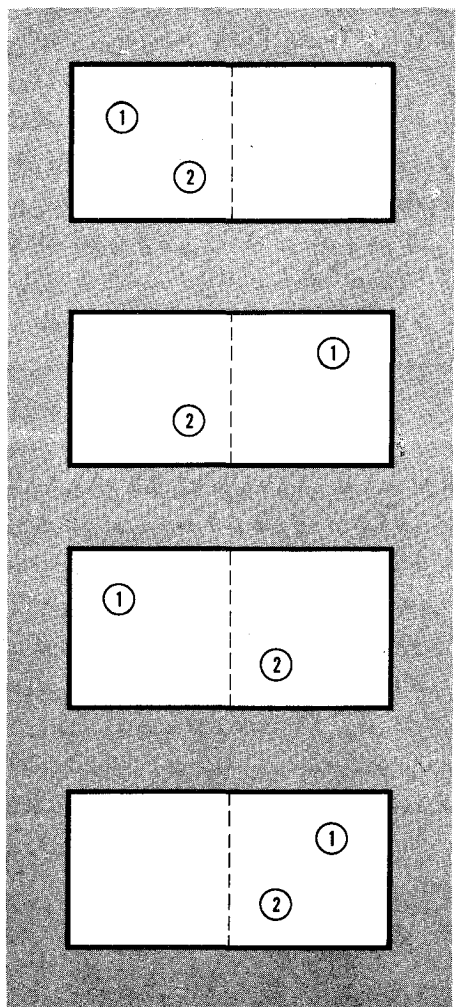
تعدادکل مولکولها درجعبه است. اگر N بزرگ باشد معمولا به‌دست می‌آید $n\approx n'$ یعنی در هر دونیمهٔ ظرف تقریباً نصف مولکولها قرار دارند. مع‌ذالك روی این امر تأکید می کنیم که این بیان فقط بتقریب‌درست‌است. بدین‌طریق وقتی که مولکولها درجعبه جابه‌جا می‌شوند، گاه‌گاه با همدیگر و با دیوارهٔ ظرف برخورد می‌کنند، بعضی از آنها وارد نیمهٔ چپ می‌شوند درصورتی که برخی دیگر ازآن خارج می گردند. بدین‌طریق n، تعداد مولکولهایی که واقعاً درنیمه‌چپ‌قرار دارند دایماً برحسب زمان درافت وخیزند. (شکلهای ۱–۳ تا ۱–۶). معمولا این افت‌وخیزها آنچنان کوچکند که n با $N/2$ چندان تفاوتی ندارد. مع‌ذالك هیچ‌چیز مانع این نیست که تمام مولکولها درنیمهٔ‌چپ وارد شوند (دراین‌صورت $n=N$ و $n'=0$ خواهد بود). درحقیقت این امر ممکن است صورت پذیرد. اما احتمال اینکه چنین واقعه‌ای رخ دهد چقدر است؟

برای برآورد اجمالی ازاین مسئله از خود می‌پرسیم به چند طریق مختلف، مولکولها می‌توانند بین دونیمهٔ جعبه توزیع شوند. تمام طرق مختلف توزیع مولکولها را دراین دونیمه، پیکربندی می‌نامند. یك مولکول می‌تواند در داخل جعبه دو

---

* اعتبارکلاسیك با تفصیل بیشتری دربخش ۶–۳ بررسی خواهدشد.

پیکربندی مختلف داشته باشد یعنی ممکن است یا درنیمهٔ چپ یا درنیمهٔ راست قرار گیرد. چون این دونیمهٔ ظرف حجم مساوی دارند هم‌ارز نیز هستند. مولکول برای قرار گرفتن درهر دونیمه شانس مساوی دارد*. اگر دومولکول را درنظر بگیریم هریك ازآنها می‌تواند دریکی از دونیمهٔ ظرف قرار گیرد. تعداد کل پیکربندی ممکن (یعنی تعدادکل نحوهٔ توزیع دومولکول در دو نیمه) مساوی‌است با $۴ = ۲^۲ = ۲ \times ۲$، زیرا برای‌هرپیکربندی ممکن از مولکول اول دو پیکربندی برای مولکول دوم ممکن است (به شکل ۱ـ۲ مراجعه کنید). اگر سه مولکول را در نظر بگیریم، تعداد کل پیکربندی ممکن $۸ = ۲^۳ = ۲ \times ۲ \times ۲$ است، زیرا به‌ازای هریك از $۲^۲$ پیکربندی که برای دومولکول اول ممکن بود، برای مولکول سوم دو پیکربندی ممکن‌است. به‌همین طریق اگر حالت‌کلی N مولکول را در نظر بگیریم، تعداد کل پیکربندیها $۲^N = ۲ \times ۲ \times \cdots \times ۲$ می‌شود. این پیکربندیها درجدول ۱ـ۱ برای حالت خاصی که درآن $N = ۴$ است نشان داده‌شده است.



شکل ۱ـ۲. نمودار طرحواره‌ای‌که‌چهارشکل‌متفاوت توزیع دو مولکول را در دونیمهٔ جعبه نشان می‌دهد.

همانندنگاری به‌کمك حسابگر

صفحات بعد و چند صفحه‌ای که دیرتر خواهند آمد تصاویری را نشان‌می دهندکه به‌کمك‌یك حسابگر رقمی بسیار سریع به دست آمده‌اند. وضعی‌که در هرحالت بررسی شده است عبارت از حرکت کلاسیك چند ذره در یك جعبه است، که درآن ذرات به صورت قرصهایی نمایش داده شده‌اند که در دوبعد جابه‌جا می‌شوند نیروهای بین دو ذره یا بین یك ذره و دیواره بنا به فرض شبیه‌نیروهایی هستندکه براجسام سخت وارد می‌شوند. (یعنی‌وقتی اجسام باهم تماس‌ندارند صفر و وقتی‌که باهم تماس پیدا می‌کنند بی نهایت است). بدین طریق همه برخوردها کشسانند (الاستیکند) شرایط اولیه خاصی در مورد موضع ذرات و سرعتهای آنها به حسابگر داده

* فرض می‌کنیم‌که احتمال یافتن یك مولکول خاص دریك نیمهٔ ظرف بستگی به‌حضور هرتعدادی ازمولکولهای دیگر درهمین نیمهٔ‌ظرف نداشته باشد. این موضوع به‌شرطی درست است‌که حجم کل اشغالی مولکولها درمقابل حجم ظرف ناچیز باشد.

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

جدول ۱-۱. صورت ریز ۱۶ طریق ممکن برای توزیع $N=۴$ مولکول (که با اعداد ۱ ، ۲ ، ۳ و ۴ مشخص شده‌اند) بین دو نیمهٔ یك جعبه. حرف L نشان می‌دهدکه یك‌مولکول معلوم درنیمهٔ چپ قرار دارد وحرف R نشان‌می‌دهدکه درنیمهٔ راست‌قرارگرفته است. تعداد مولکولها درهرنیمه بترتیب با n و n' نشان‌داده‌شده‌است. نماد $C(n)$ تعدادکل‌پیکربندیهای ممکن مولکولهاست برای اینکه n مولکول ازبین آنها درنیمهٔ چپ قرار داشته باشد.

می‌شود. آنگاه از حسابگر می‌خواهند که معادلات حرکت این‌ذرات را برای‌تمام لحظات بعدی (یا لحظات قبلی) به‌طور عددی حل‌کند و موضع مولکولها را در لحظات متوالی $t=j\tau_0$ روی صفحهٔ یك اسیلوسکوپ (نوسان‌نما) به صورت تصویر نشان دهد که درآن τ_0 فاصلهٔ زمانی‌ثابت و jمساوی ۰ ، ۱ ، ۲ ، ۳ و ... است. یك دوربین فیلم‌برداری ازصفحهٔ اسیلوسکوپ‌فیلم برداری می‌کند و این‌امرمنجر به‌توالی‌کادرها می‌شودکه در شکل آورده شده است. (فاصله زمانی τ_0 به‌قدر کافی بزرگ انتخاب شده است تابین دو کادر متوالی که در شکل نشان داده شده است چندین برخورد صورت گیرد.) بدین‌طریق از حسابگر بدین منظور استفاده شده است که یك تجربه فرضی را که در آن برهم‌کنش دینامیکی بسیاری از ذرات دخیل‌است مفصلاً به‌نمایش‌گذارد.

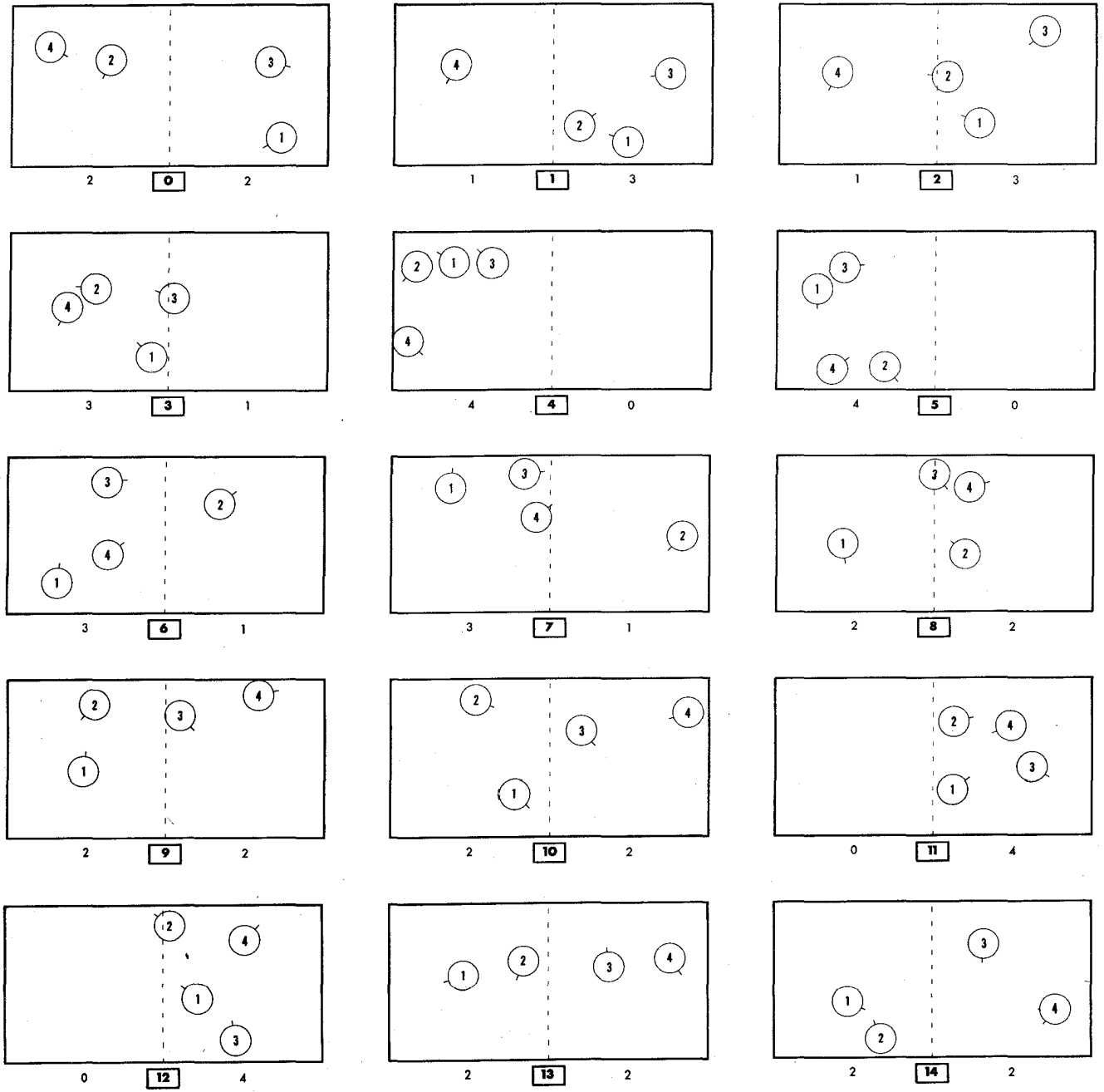
تمام این تصاویر که ساخته حسابگرند با همکاری صمیمانهٔ دکتر ب. ژ. الدر[1] عضو آزمایشگاه تابش لاورنس[2] در لیورمور[3] تهیه شده‌اند.

توجه‌کنیدکه فقط یك طریقه برای توزیع N مولکول وجود داردکه به‌موجب‌آن همهٔ مولکولها درنیمهٔ چپ جعبه قرار می‌گیرند. این امر فقط نشانگر یك پیکربندی خاص مولکولها در مقابل ۲^N پیکربندی ممکن آنهاست. در نتیجه در بین تعداد زیادی‌کادر که روی‌فیلم ثبت‌شده‌اند، می‌توانیم‌انتظار داشته‌باشیم که به طور متوسط به ازای ۲^N کادر یك‌کادر پیداکنیم که همهٔ مولکولها را در نیمهٔ چپ نشان دهد. اگر P_N کسری ازکادرها باشدکه N مولکول را در نیمهٔ چپ جعبه نشان می‌دهند ، یعنی P_N وفور نسبی یا احتمال یافتن تمام N مولکول درقسمت‌چپ باشد، آن وقت خواهیم داشت

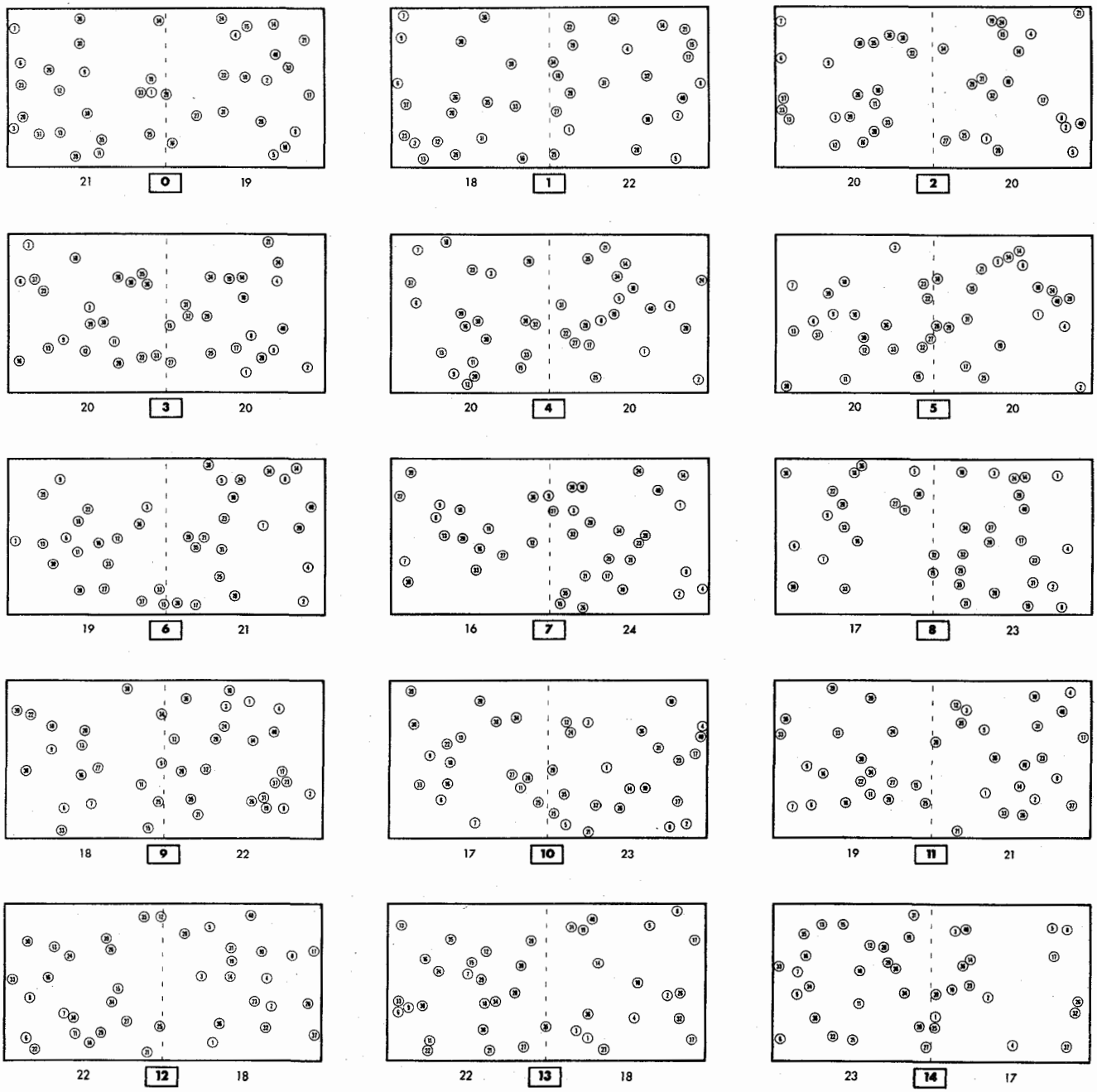
$$P_N=\frac{۱}{۲^N} \qquad (۱-۲)$$

همچنین ، موردی‌که در آن هیچ یك از مولکولها در نیمهٔ چپ نباشند نیز حالت بسیار خاصی است و بازهم تنها مربوط به یك پیکربندی ازبین ۲^N پیکربندی ممکن است. بدین طریق‌احتمال P_0 نیز که به موجب‌آن هیچ یك ازمولکولها در نیمهٔ چپ‌یافت نشود باید از رابطهٔ زیر به دست آید

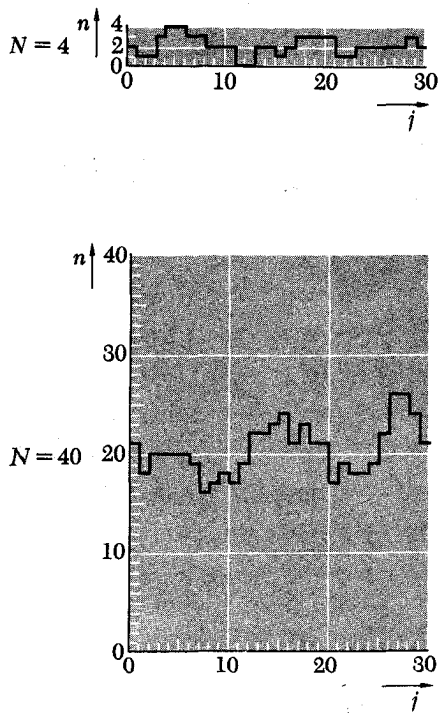
1. Dr. B. J. Alder 2. Lawrence Radiation Laboratory 3. Livermore



شکل ۱-۳. تصویر چهار ذره در یك جعبه که به‌وسیلهٔ حسابگر تهیه‌شده‌است. پانزده کادر متوالی (که با ۱۴ , ... , ۲ , ۱ , ۰ = j شماره‌گذاری شده‌اند) تصاویری هستندکه مدتها پس‌از آغازمحاسبه با شرایط اولیهٔ داده شده به‌دست آمده‌اند. تعداد ذرات واقع درهر نیمهٔ جعبه درزیر همان نیمه ثبت شده است. خطکوچکی‌که روی هر ذره‌کشیده شده است راستای سرعت را نشان‌می‌دهد.



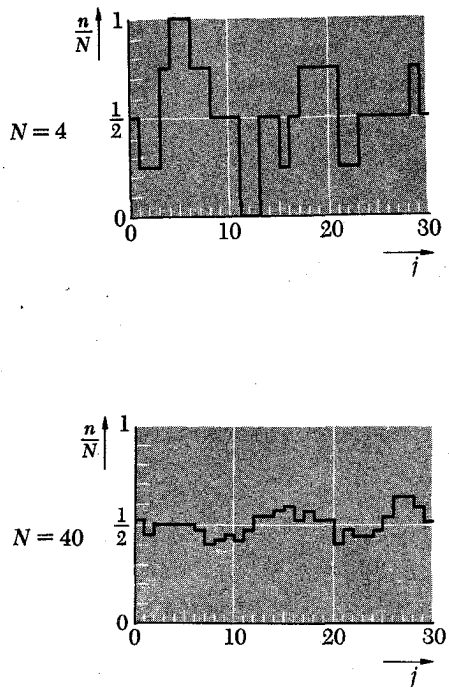
شکل ۱-۴. این تصاویرکه به‌وسیلهٔ حسابگر به‌دست آمده است ۴۰ ذره را دریك جعبه نشان می‌دهد. پانزده کادر متوالی (که با اعداد ۰ = j ، ۱ ، ۲ ، ... ، ۱۴ شماره‌گذاری شده‌اند) تصاویری هستند که پس‌از آغاز محاسبه باشرایط اولیهٔ داده شده ثبت شده‌اند. تعداد ذرات درهرنیمهٔ جعبه درزیر همان نیمه نوشته‌شده است. سرعت‌ذرات مشخص نشده‌اند.



شکل ۱-۵. n، تعداد ذرات در نیمهٔ چپ جعبه برحسب شاخص j مربوط به هر تصویر یا برحسب زمان $t=j\tau_0$ تعداد n در تصویر j ام بایك خط افقی نشان داده شده است که از j تا $j+1$ ادامه می‌یابد. این نمودارها، شکل ۱-۳ را به‌ازای N برابر ۴ ذره و شکل ۱-۴ را به ازای N برابر ۴۰ ذره توصیف می‌کنند، ولی مشتمل بر اطلاعات خیلی کادرهای دیگر نیز هستند که در آنجا نشان داده نشده‌اند.

$$P_0=\frac{1}{2^N} \qquad (۳-۱)$$

در حالت کلیتر، وضعی را که در آن n مولکول از N مولکول گاز در نیمهٔ چپ جعبه قراردارند درنظر می‌گیریم و تعداد پیکربندیهای ممکن مولکولها را در این حالت با $C(n)$ نشان می‌دهیم. [$C(n)$ تعداد طرق ممکن از توزیع مولکولها در جعبه است، به طوری که n مولکول از بین آنها در نیمهٔ چپ قرار گیرد.]



شکل ۱-۶. تعداد نسبی n/N از ذرات در نیمهٔ چپ جعبه برحسب شاخص کادر یا زمان $t=j\tau_0$. اطلاعاتی که نشان داده‌شده‌اند، همان اطلاعات شکل ۱-۵ هستند.

چون تعداد کل پیکربندیهای مولکولها 2^N است، می‌توان 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 نیمهٔ چپ جعبه نشان دهد. اگر P_n کسری از کادرها باشد که نشان دهد n مولکول در نیمهٔ چپ قرار دارند، یعنی اگر P_n وقور نسبی یا احتمال یافتن n مولکول در نیمهٔ چپ باشد، در این صورت خواهیم داشت

$$P_n=\frac{C(n)}{2^N} \qquad (۴-۱)$$

مثال

حالت‌خاصی را که درآن گازفقط مرکب ازچهار مولکول است درنظرمی‌گیریم. $C(n)$ تعداد پیکربندیهای مربوط به هرنوع توزیع در جدول ۱ـ۱ داده شده است. فرض کنیدکه برای این گاز، فیلم‌دارای تعداد زیادی‌کادر باشد. در این صورت انتظار داریم که کسر P_n از این کادرها را بیابیم‌که n مولکول را درنیمهٔ چپ (یا $n'=N-n$ مولکـول را در نیمهٔ راست) نشان دهـد. این کسر از رابطه‌های زیر به دست می‌آید

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

$$P_3=P_1=\frac{4}{16}=\frac{1}{4} \qquad (۱-۴\text{ الف})$$

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

همچنانکه دیدیم، وضعی کـه در آن $n=N$ (یا $n=0$) باشد، فقط به‌یك پیکربندی ممکن مولکولی مربوط می‌شود. در حالت‌کلیتر، اگر N بزرگ و n نسبتاً به N نزدیك بـاشد (یا تقریباً نزدیك صفرباشد) در این صورت $C(n)\ll 2^N$ است. به عبارت دیگر، وضعی که در آن توزیع مولکـولها آن قدر غیر یکنواخت است‌که $n\gg N/2$ (یا $n\ll N/2$)، مربوط به‌تعداد نسبتاً کمی از پیکـربندیهاست. تـوزیعی از این نوع‌که فقط با تعدادکمی‌ازطرق مختلف قابل‌تأمین‌است، توزیع خاصی است؛ در این صورت می‌گویند توزیع مولکولها غیرکاتوره‌ای است؛ بنابه فـرمول (۱ـ۴) چنین وضعی نسبتاً به ندرت رخ می‌دهد. ازطرف دیگر، وضعی‌که درآن‌توزیع‌مولکولها تقریباً یکنواخت یعنی درآن $n\approx n'$ است، به‌تعداد زیادی از پیکربندیهای ممکن مربـوط می‌شود؛ همچنانکـه در جـدول ۱ـ۱ می‌بینیم اگـر $n=n'=N/2$ باشد $C(n)$ بیشینه خواهد بود. وضعی از این نوع‌که ممکن است به‌وسیلهٔ تعداد زیادی از طـرق مختلف به دست آید، کاتوره‌ای خوانده می‌شود؛ بنا بررابطهٔ (۱ـ۴) این وضع بسیار اتفاق می‌افتد. خلاصه، توزیعهایی از مولکولها که یکنواخت‌ترند بیشترازتوزیعهایی نمودار می‌شوندکه یکنواختی آنهاکمتر است. دلیل فیزیکی آن روشن است: اگـر مولکولها بخواهند دریك قسمت ازجعبه متمرکز شوند باید به‌نحوخاصی جابه‌جا شوند؛ همچنین اگـر تمام مولکولها در یك قسمت از جعبه قرارداشته باشند باید به نحو خاصی جابه‌جا شوندکه تادر آنجا متمرکز باقی بمانند.

با استفاده از معادلهٔ (۱ـ۴) برای محاسبهٔ احتمال بروز وضعی‌که در آن تعداد دلخواه n از مولکولها در نیمهٔ چپ‌جعبه باشد می‌توان بیانهای‌فوق را به‌صورت‌کمی درآورد. محاسبات لازم برای ارزیابی تعداد پیکربندی $C(n)$ را در حالت‌کلی به فصل بعد موکول می‌کنیم. مع‌ذالك بسیار ساده و جالب توجه است‌که یك حالت قرین را در نظربگیریم و از خود بپرسیم که احتمال یافتن تمام مولکولها در نیمهٔ چپ جعبه چقدر است. در واقع رابطهٔ (۱ـ۲) مؤید این نکته است‌که چنین افت‌وخیزی، به طور متوسط، به ازای هر 2^N کادر یك بار مشاهده می‌شود.

برای اینکه برآوردی ازمرتبهٔ بزرگیها داشته باشیم، چند نمونهٔ مشخص را درنظرمی‌گیریم. اگرگاز فقط از ۴ مولکول تشکیل شده بـاشد به ازای هر ۱۶ کادر فیلم، به‌طور متوسط، فقط یك‌بار تمام‌مولکولها را درنیمهٔ چپ جعبه‌می‌بینیم. بنابراین چنین افت وخیزی نسبتاً بفراوانی ظاهر می‌شود. ازطرف دیگر، اگرگازاز ۸۰ مولکول‌تشکیل‌شده‌باشد، به‌ازای‌هر $10^{24}\approx 2^{80}$ کادر فیلم، به‌طور متوسط، فقط یك‌بار چنین وضعی را می‌بینیم. این امربدین معنی است‌که حتی اگر ثانیه‌ای یك میلیون تصویر بگیریم، برای اینکه‌شانس معقولی داشته باشیم که‌کادری به‌دست آیدکه همهٔ مولکولهارادرنیمهٔ چپ جعبه نشان‌دهد باید درمدتی که‌محسوساً ازعمرعالم طولانی‌تراست فیلم برداری‌کرده‌باشیم*. بالاخره، یك مثال واقعی را درنظربگیریم: جعبه‌ای‌که حجم آن یك‌سانتی‌مترمکعب ومحتوی‌هوا درفشارجوی و دمای‌آزمایشگاه است. چنین جعبه‌ای تقـریباً 2.5×10^{19} مـولکول دارد. [به معادلهٔ (۱ـ۲۷) در صفحات بعـدی همین فصل رجـوع کنید.]

* در هرسال حدود 3.15×10^7 ثانیه وجود دارد و عمر عالم در حدود 10^{10} سال برآورد شده است.

افت وخیزی که درآن تمام مولکولها در نیمهٔ چپ جعبه ظاهر شوند به ازای هر

$$۲^{۲/۵\times۱۰^{۱۹}} \approx ۱۰^{۷/۵\times۱۰^{۱۸}}$$

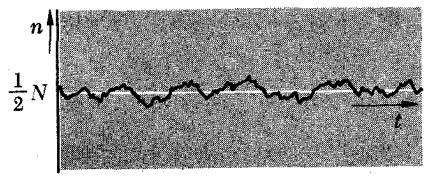
کادر فیلم یك‌بار آشکارمی‌شود. (حتی اگرفیلم می‌توانست‌زمانی که به‌نحو باور نکردنی از عمرعالم بزرگتر است طول بکشد، این تعداد کادر آنقدر زیاد است که ثبت آن ممکن نیست) افت‌وخیزی‌که در آن نه تمام مولکولها بلکه قسمت عظیمی از آنها در یك نیمهٔ جعبه قرار داشته باشند کمی بیشتر به وقوع می‌پیوندد؛ ولی فراوانی وقوع فوق‌العاده کوچك است. بدین طریق به‌نتیجهٔ زیرمی‌رسیم: اگر تعداد ذرات زیاد باشد افت وخیزی مربوط به یك توزیع محسوساً غیریکنواخت از این مولکولها عملا هیچ‌گاه بروز نمی‌کند.

اینك بحث را روی گاز منزوی‌که از مدتها قبل بدون آشفتگی رها شده است به پایان می‌بریم. n، تعداد مولکولها در هر نیمهٔ جعبه، بسرحسب زمان حول مقدار $N/۲$ که بیشتر ظاهرمی‌شود درافت‌وخیزاست. وقتی‌که اختلاف $|\Delta n|$ افزایش می‌یابد، فراوانی ظهور مقدار خاص n بسرعت نزول می‌کند که Δn عبارت است از

$$\Delta n \equiv n - \frac{۱}{۲}N \qquad (۵-۱)$$

در واقع، اگر N بزرگ باشد، تنها مقادیر n مربوط به $|\Delta n| \ll N$ به فراوانی‌قابل توجه ظاهر می‌شوند. مقادیر مثبت ومنفی Δn غالباً به‌تعداد مساوی‌آشکارمی‌شوند. بنابراین‌تغییرات n برحسب زمان به صورتی است‌که نمودار طرحواره‌ای‌آن را در شکل ۱-۷ نشان داده‌ایم.

با مشخص کردن حالت میکروسکوپیك یا میکرو حالت گاز درهرلحظه، یعنی‌مشخص‌کردن اطلاعات بیشینه‌ای‌که‌دربارهٔ مولکولهای گاز دراین لحظه مقدوراست (یعنی موضع وسرعت هرمولکول) می‌توان آن را با تفصیل بیشتری توصیف کرد. از



شکل ۱-۷. تصویر طرحواره‌ای‌که نشان می‌دهد n، تعدادمولکولها دریك نیمهٔ جعبه برحسب‌زمان t درافت‌وخیز است. N، تعداد کل مولکولها است.

این دیدگاه میکروسکوپیك، یك فیلم فرضی از این‌گاز بسیار پیچیده به‌نظرمی‌رسد زیرا موضع‌هرمولکول‌درهرکادرفیلم‌متفاوت است. چون هرمولکول جا به جا می‌شود، حالت میکروسکوپیك گاز به پیچیده‌ترین شکل تغییر می‌کند. مع‌ذالك از دیدگاه ماکروسکوپیکی و درمقیاس بزرگ، رفتار فردی یك مولکول موردتوجه مانیست بلکه به‌توصیف گاز باتفصیل‌کمترتوجه بیشتر داریم. فقط بامشخص کردن‌تعداد مولکولهایی که‌دریك‌لحظهٔ غیر مشخص دریك‌قسمت ازجعبه‌قراردارند، حالت‌ماکروسکوپیك یا ماکروحالت گاز را درهمان‌لحظه‌می‌توان به‌نحو کاملادقیق‌مشخص کرد*. از این دیدگاه ماکروسکوپیك، گاز منزویی که از مدتها قبل بدون اختلال رها شده است وضع بسیار ساده‌ای دارد زیرا حالت ماکروسکوپیك‌آن تمایلی ندارد برحسب زمان تغییر کند. در واقع، فرض‌کنید به‌کمك ضبط سینمایی گاز را از لحظهٔ‌معین $t_۱$ در یك فاصلهٔ زمانی نسبتاً طولانی τ مشاهده می‌کنیم. از طرف دیگر فرض‌کنید که از یك لحظهٔ دیگر $t_۲$ مجدداً همان گاز را به همان مدت τ بافیلم‌برداری دیگری مشاهده می‌کنیم. از لحاظ ماکروسکوپیك این دو فیلم را نمی‌توان از همدیگر تمیز داد. در هر دو مورد تعداد یکسان n از ذرات در هر نیمهٔ جعبه معمولا حول $N/۲$ در نوسان است و مرتبه بزرگی افت و خیزهای مشاهده شده معمولا برای هردو یکسان است. ولی غیر

---

*برای اینکه ازلحاظ علمی دقیق‌تر سخن بگوییم می‌توانیم تصور کنیم‌که جعبه به‌تعداد زیادی سلول مساوی تقسیم شده است‌که حجم‌هرکدام از آنها آنقدر بزرگ است‌که معمولا تعداد زیادی از مولکولها را دربرگیرد. در این صورت حالت ماکروسکوپیك گاز را با مشخص کردن تعداد مولکولهای واقع درهرسلول می‌توان توصیف کرد.

از موارد بسیار استثنایی (که در بخش بعد بررسی خواهد شد) حالت ماکروسکوپیك گاز کـه مشاهده می‌شود مستقل از لحظهٔ آغاز مشاهدات ماست؛ بنابراین می‌توانیم بگوییم کـه حالت ماکروسکوپیك گاز بامرور زمان تغییر نمی‌کند. بویژه، مقداری کـه n حول آن در افت و خیز است (یا به طور دقیقتر مقدار میانگین آن) در زمان تغییر نمی‌کند. دستگاهی متشکل از تعداد زیادی از ذرات (مثلا یك گاز) که حالت ماکروسکوپیك آن در زمان تغییر نمی‌کند درحال تعادل است.

تذکار

برای اینکه مفهوم میانگین زمانی را باعبارت دقیق تعریف کنیم، تعداد مولکولها را در جعبه، در لحظهٔ t با $n(t)$ نشان می‌دهیم. مقـدار میانگین زمانی n در لحظهٔ t را که در فاصلهٔ زمـانی τ میانگین گرفته شده است می‌توان با $[\bar{n}(t)]$ نشان داد و به‌صورت‌زیر تعریف کرد

$$[\bar{n}(t)]_\tau = \frac{1}{\tau}\int_t^{t+\tau} n(t')dt' \qquad (۶-۱)$$

به بیان هم‌ارز دیگـر، اگر نواری از فیلم که از لحظهٔ t شروع می‌شود تـا فاصلهٔ زمانی τ به درازا بکشد و مشتمل بـر تعداد $g=\tau/\tau_0$ کادر متناظر به لحظه‌هـای متوالی $t_1=t$ و $t_2=t+\tau_0$ و $t_3=t+2\tau_0$، ...، $t_g=t+(g-1)\tau_0$ باشد، تعـریف (۱-۶) به‌صورت رابطهٔ زیردرمی‌آید

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

اگـر نشانهٔ صریح فاصلهٔ زمانی مورد نظر τ را نادیده بگیریم، $\bar{n}(t)$ متضمن مقدار میانگینی است درمدت τ که به طور مناسب اختیار شده باشد. وقتی که گاز در تعادل باشد، $\bar{n}$ به سمت مقـدار ثـابت و مساوی $N/2$ میل می‌کند.

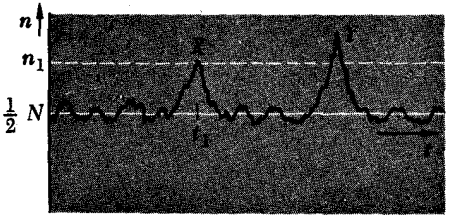
۱-۲ برگشت ناپذیری و گرایش به سمت تعادل

گازمنزوی متشکل از تعداد زیاد N مولکول را درنظرمی‌گیریم. اگر افت وخیزهایی که دراین گاز درحال تعادل ظاهر می‌شود به نحوی باشد که n معمولا به‌محتمل‌ترین مقدار خود $N/2$ خیلی نزدیك باشد، درچه شرایطی می‌توان انتظار داشت کـه وضعی بیابیم کـه درآن n با $N/2$ تفاوت محسوسی داشته باشد؟ این چنین وضعی ممکن است به دو طریق ظاهر شود که ذیلا دربارهٔ آنها سخن می‌گوییم.

افت وخیزهای بزرگ که درحالت تعادل به ندرت رخ می‌دهند

اگرچه دریك گاز در حال تعادل، n معمولا همیشه به $N/2$ خیلی نزدیك است، مقادیری از n نیز که با $N/2$ خیلی متفاوت باشند ممکن است پیدا شوند، امافقط به‌ندرت. اگر گاز را مدت مدیدی مورد مشاهده قراردهیم می‌توانیم دریك لحظهٔ خاص t مقداری برای n بیابیم که به‌مقدار قابل توجهی با $N/2$ متفاوت است.

فرض کنیم که چنین افت وخیز بـزرگی با مقدار مطلق $|\Delta n|$ خودبه‌خودصورت پذیرد، یعنی n درلحظهٔ خاص t_1 مقدار n_1 را داشته باشد کـه از $N/2$ خیلی بزرگتر است. درمورد رفتار احتمالی n درآینده چه می‌توانیم بگوییم؟ با توجه به اینکـه $(n_1-N/2)$ بزرگ است، مقدار خاص n_1 مربوط به‌توزیعی از مولکولهاست که بشدت غیریکنواخت است و در حال تعادل به ندرت رخ می‌دهد. بنابراین محتمل است که مقدار n_1 نتیجهٔ افت وخیزی باشد که با قله منحنی که بیشینهٔ آن به n_1 نـزدیك است نشان داده شده است (مثل قله‌ای که در شکل ۱-۸ با X نشان داده شده است). دلیل آن به قرار زیـراست: امکان دارد که مقداری به بزرگی n_1 درنتیجهٔ افت وخیزی به وجودآید که با قله‌ای که بیشینهٔ آن از n_1 بزرگتر است نشان داده شده است (مانند قله‌ای که درشکل ۱-۸ با Y نشان داده شده‌است)؛ ولی احتمال بروز چنین افت وخیز بـزرگی کمتر از احتمال افت و خیز کوچکتری مانند X است که خود به ندرت ظاهر می‌شود. بنابراین محتمل‌تر به‌نظرمی‌رسد که لحظهٔ t_1، هنگامی که $n=n_1$ است، مربوط به‌قله‌ای (مانند X) باشد که درآنجا n بیشینه است. در این صورت رفتار عمومی n برحسب زمـان در شکل ۱-۸



شکل ۱-۸. نمودار طرحواره‌ای که لحظات نادری را نشان می‌دهد که n ، تعداد مولکولها دریك نیمهٔ جعبه با مقدار درتعادل خود $N/2$ بسیار متفاوت است.

نمایان‌است. با افزایش‌زمان، n (همراه‌با افت‌وخیزهای کوچك) کاهش‌می‌یابد تا پیکربندی تعادل خود را بازیابد. درآنجادیگر تمایلی به‌تغییر ندارد ولی اساساً حول مقدارثابت $N/2$ درافت‌و خیز است. زمان تقریبی لازم برای یك افت و خیز بزرگ (که درآن $n = n_1$ است) برای فروافت مجدد به وضع تعادل (که درآنجا $n \approx N/2$ است) ، زمان واهلش برای فروافت این افت وخیز نام دارد. باید توجه‌کرد که در بین تعداد زیادی از فیلمها با مدت τ ، فیلمی‌که گاز را درزمان نزدیك به t_1 که در آن افت وخیز بزرگی ظاهرمی‌شود نشان می‌دهد کاملا استثنایی است. نه تنها چنین نواری ازفیلم به ندرت به دست می‌آیدبلکه اگر به‌دست آید تمایزش با سایر نوارها این است‌که وضعی را نشان می‌دهدکه می‌کوشد با مرور زمان تغییر کند*.

تفسیرهای فوق را می‌توان به‌صورت زیر خلاصه‌کرد : اگرچنین به نظرآیدکه n مقدار n_1 را ، که محسوساً متفاوت با مقدار درحال تعادل $N/2$ است، به‌خود می‌گیرد دراین صورت n تقریباً همواره** درسویی تغییرمی‌کندکه به مقدار تعادل‌خود $N/2$ نزدیك شود. به عبارت دیگر، n_1 مربوط به‌توزیعی از مولکولهاست‌که بشدت‌غیریکنواخت‌است ومولکولها بایدبه‌نحو بسیارخاصی حرکت‌کنندکه اینچنین غیریکنواختی‌را حفظ کنند.

حرکت دایمی مولکولها تقریباً همواره مخلوط آنچنان درهم‌آمیخته‌ای ایجاد می‌کندکه در تمام جعبه به شکل‌کاتوره‌ای (یا به طوریکنواخت) توزیع‌می‌شوند.(به شکلهای ۱-۱۵ تا ۱-۲۰ درپایان این بخش مراجعه شود.)

تذکار

باید توجه‌کردکه‌اگر افت‌وخیز بزرگ $(n_1 - N/2)$ مثبت یامنفی باشد بیانهای بخش پیش را درهردو صورت می‌توان به‌کاربرد. اگر افت وخیز مثبت باشد n_1 تقریباً همواره مربوط به بیشینه‌ای از افت‌وخیز است (مانند قلهٔ X که در شکل ۱-۸ نشان داده شده است) . اگر منفی باشد تقریباً همواره مربوط به‌کمینه‌ای از افت وخیز n است. استدلالی که منجر به نتیجهٔ فوق می‌شود اساساً همسان است.

همچنین باید توجه کرد که بیانهای این بند ، مستقل از سوی‌گردش زمان (یعنی مستقل ازاینکه فیلم را به جلو یا به عقب چرخانده و نمایش دهند) معتبرند. اگر n_1 مربوط به بیشینه‌ای باشدکه درلحظهٔ t_1 باقلهٔ X مشخص شده است ، در این صورت n باید هم به ازای $t > t_1$ و هم به ازای $t < t_1$ تنزل کند.

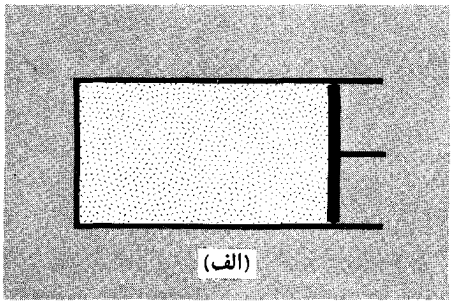
شرایط اولیهٔ ویژه

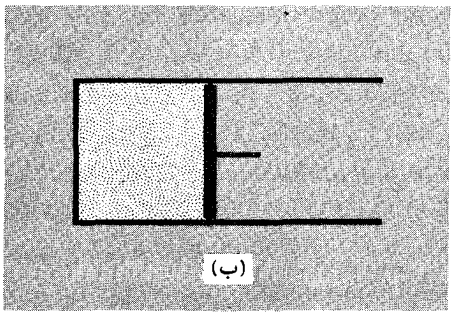
اگرچه شرایط اولیهٔ غیریکنواختی‌که درآن n محسوساً متفاوت با $N/2$ باشد می‌تواند به‌عنوان‌نتیجهٔ یك افت‌وخیز خودبخودی گاز در حالت تعادل بروزکند، ولی چنین افت وخیزی‌آنچنان‌به ندرت بروز می‌کندکه عملا هیچ‌گاه مشاهده نمی‌شود. [برآورد عددی‌را که ازمعادلات (۱-۲) و (۱-۳) به‌دست می‌آیدبخاطر بیاوریم.] مع‌ذالك اکثر دستگاههای ماکروسکوپیك که بررسی خواهیم کرد مدت مدیدی منزوی وفارغ ازاختلال نخواهندماند

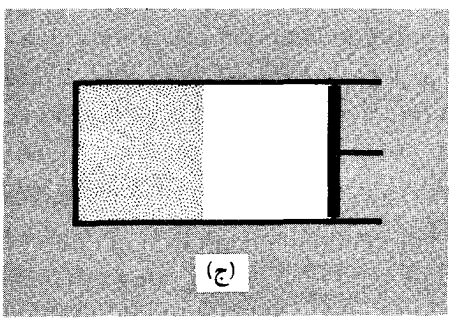
---

* این امر مغایر 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 وخیز به بزرگی n_1 باشد، گاز درحال تعادل‌است.

** کلمه «تقریباً» را به‌کار می‌بریم زیرا مقدار n_1 به‌جای اینکه مربوط به مقدار بیشینهٔ قله‌ای مانند x باشد ممکن است استثنائاًدر سمت صعودی،قله‌ای مانند Y قرارگیرد. دراین مورد n شروع به افزایش خواهدکرد، یعنی از وضع تعادل دور خواهد شد.







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

و در نتیجه به حال تعادل نخواهند بود. بنابراین اوضاع غیر یکنواخت، معمولا نه به‌عنوان نتیجهٔ افت وخیزهای خودبخودی بلکه به عنوان نتیجهٔ برهم کنشهایی که دستگاه را در یك لحظهٔ گذشتهٔ نسبتاً نزدیك تحت تأثیر قرارداده‌اند، آشکار می‌شوند. در واقع ایجاد وضع غیریکنواخت در دستگاه از طریق دخالت خارجی بسیار آسان است.

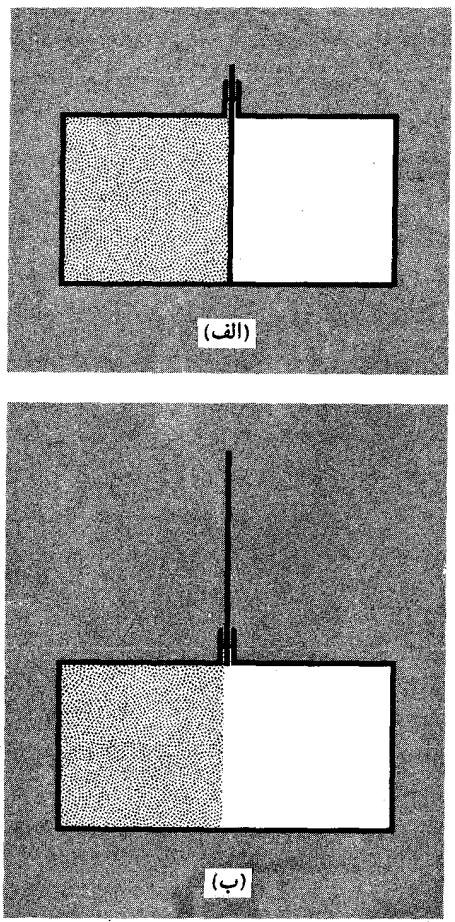
مثال

وقتی که جدار یك جعبه قابل حرکت باشد، آن را پیستون می‌نامند. چنین پیستونی را (مثل شکل ۱-۹) می‌توان برای متراکم کردن گازی در نیمهٔ چپ یك جعبه به کار برد. وقتی که پیستون غفلتاً به وضع اولیهٔ خود برگردانده شود، بلافاصله بعد، تمام مولکولها در نیمهٔ چپ جعبه قرار می‌گیرند. بدین طریق می‌توان توزیع فوق‌العاده غیریکنواختی از مولکولها در جعبه به‌وجود آورد.

همچنین، جعبه‌ای را که به وسیلهٔ یك تیغه به دو قسمت مساوی تقسیم شده است در نظر می‌گیریم (شکل ۱-۱۰) نیمهٔ چپ با N مولکول گاز پر شده است درصورتی که نیمهٔ راست خالی است. اگر گاز در این شرایط درحال تعادل باشد، توزیع مولکولها اساساً در تمام قسمت چپ جعبه یکنواخت است. تصور کنیم که تیغهٔ وسط ناگهان بیرون کشیده شود. بلافاصله بعد، هنوز توزیع مولکولها در قسمت چپ جعبه به صورت یکنواخت است. مع‌ذالك در این شرایط جدید که امکان می‌دهند مولکولها در سراسر جعبه جا به‌جا شوند، این توزیع فوق‌العاده غیریکنواخت است.

دستگاه منزوی را در وضع غیریکنواخت تصور کنید، مثلا فرض کنید که تمام مولکولهای گاز در نیمهٔ چپ جعبه جمع شده‌اند به‌نحوی که n محسوساً با $N/2$ متفاوت باشد. در اینجا مهم نیست که بدانیم آیا دستگاه با یکی از افت‌وخیزهای بسیار نادر خودبخودی، تصادفاً به‌این وضع تعادل رسیده است یا در اثر دخالت خارجی. رفتار آیندهٔ دستگاه برحسب زمان، صرف‌نظر از تاریخچهٔ گذشته‌اش، مشابه توصیفی است که قبلا هنگام توجه به فروافت یك افت‌وخیز بزرگ به‌سمت تعادل بیان داشتیم. خلاصه، تقریباً تمام حرکات ممکن مولکولها در افزایش کاتورگی (بی‌نظمی) سهمی دارند، وضع دستگاه تقریباً همیشه برحسب زمان

گرایش دارد به‌سمت کاتوره‌ای (بی‌نظم)ترین وضع‌ممکن‌تغییر کند. وقتی‌که کاتوره‌ای (بی‌نظم)ترین وضع حاصل‌شد، دستگاه دیگر گرایشی برای تغییر از خود نشان نمی‌دهد، یعنی وضع



شکل ۱–۱۰. وقتی‌که تیغهٔ وسط در حالت (الف) غفلتاً به بیرون‌کشیده می‌شود بلافاصله بعد، مطابق آنچه‌که‌در (ب) دیده می‌شود، تمام مولکولها هنوزدر نیمهٔ چپ‌قرار دارند.

حاصل معرف‌شرایط‌نهایی تعادل‌دستگاه است. مثلا شکل۱–۱۱ به‌طور طرحواره نشان می‌دهدکه وقتی‌تیغهٔ وسط درشکل۱–۱۰ غفلتاً به‌بیرون‌کشیده می‌شود چه‌اتفاقی می‌افتد. n تعدادمولکولها در نیمهٔ‌چپ گرایش‌دارد ازمقدار اولیهٔ $n = N$(مربوط به‌توزیع فوق‌العاده غیریکنواخت‌مولکولها درجعبه) به‌سمت شرایط‌تعادل نهایی تغییرکند که در آنجا $n \sim N/2$ می‌شود (که مربوط به توزیعی اساساًیکنواخت از مولکولهادرجعبه است). (به‌شکلهای ۱–۱۲ و ۱–۱۸ رجوع شود.)

نتیجهٔ مهمی را که دراین‌بند به‌دست آورده‌ایم می‌توان به‌صورت زیر خلاصه‌کرد:

> اگر یك‌دستگاه منزوی در وضع محسوساً ناکاتوره‌ای باشد، برحسب‌زمان تحول خواهد یافت تا نهایتاً به‌کاتوره‌ای‌ترین وضع نزدیك شود که دستگاه درآنجا درحال تعادل است (به‌استثنای افت‌وخیزهایی کـه احتمال بزرگ بودن آنها خیلی کم است).

(۱–۷)

تـوجه‌کنیدکـه بیان فـوق در مـورد زمان واهلش، یعنی زمان تقریبی لازم برای اینکه دستگاه به‌وضع تعادل نهایی برسد هیچگونه نتیجه‌ای به‌دست نمی‌دهد. مـرتبهٔ بزرگی این زمـان واهلش به‌طورمحسوس بستگی‌به‌جزئیات خاص دستگاه موردنظر دارد و ممکن است از حدود میلیونیم‌ثانیه تاحدود قـرن بـاشد.

مثال

جعبه‌ای را که به دو قسمت‌مساوی تقسیم شده است از نو درنظرمی‌گیریم(شکل ۱–۱۰). نیمهٔ چپ جعبه محتوی N مولکول‌گاز است، در صورتی که نیمهٔ راست آن خالی است. اینك فرض‌کنیدکه غفلتاً‌قسمتی‌از تیغه بیرون‌کشیده شود، (به شکل ۱–۱۳ رجوع کنید) نه همهٔ آن (مانند تجربهٔ شکل ۱–۱۰). در این دو تجـربه وضعیت غیر-یکنواختی کـه بلافاصله پس ازبیرون‌کشیدن‌تیغه مشاهده می‌شود، (وقتی‌که n تعداد مولکولها درنیمهٔ چپ مساوی N است)، مایل‌است برحسب زمان تغییرکندتا به‌توزیعی از مولکولها برسد که اساساً در سراسر جعبه‌یکنواخت

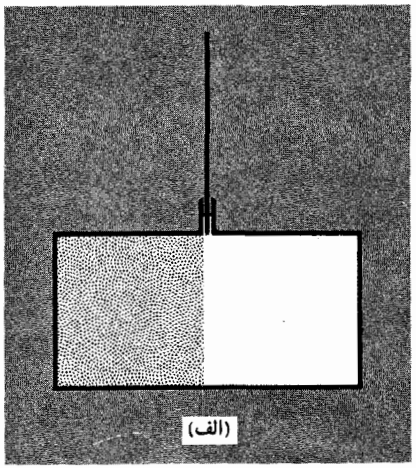
باشد (یعنی $n \approx N/2$). ولی زمان لازم برای رسیدن به‌وضع تعادل نهایی درتجربهٔ شکل ۱ـ۱۳ طولانی‌تر از زمان مربوط به‌شکل ۱ـ۱۰ خواهد بود.

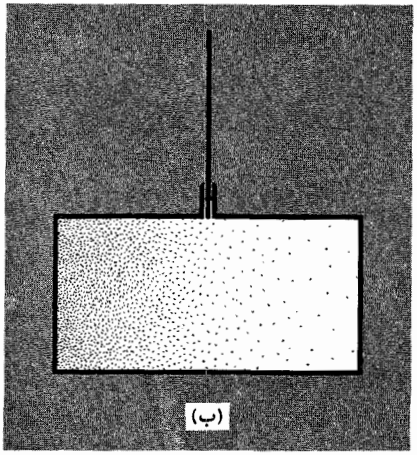
برگشت ناپذیری

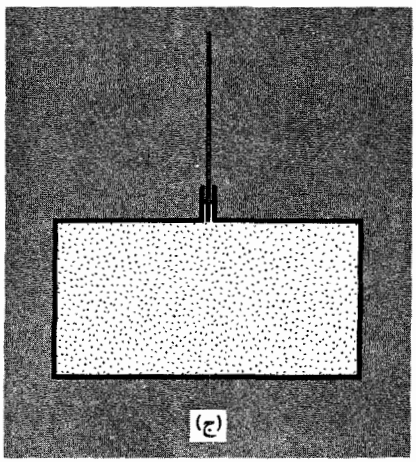
نتیجهٔ (۱ـ۷) حاکی است که وقتی یك‌دستگاه ماکروسکوپیك منزوی در زمان تحول می‌یابد، این تحول را در سوی کاملا معین انجام می‌دهد: از حالتی باکمترین بی‌نظمی به‌سوی وضعی با بزرگترین بی‌نظمی. می‌توانستیم فرایند تغییر را بافیلم‌برداری ازدستگاه مشاهده کنیم. اینك فرض‌کنیم که فیلم را در جهت عکس‌نشان دهیم(یعنی فیلم را درسوی مخالفی‌که دوربین از فرایند فیلمبرداری کرده است در پروژکتور وارد کنیم)، در این صورت همان فرایند را روی‌پرده سینما در سوی وارونه مشاهده خواهیم کرد، یعنی فرایندی بروز می‌کند که گویی سوی‌زمان وارونه‌شده است. کادر پرده سینما واقعاً بسیار عجیب جلوه می‌کند بدین معنی که فرایندی را نشان می‌دهدکه درآن، دستگاه از حالتی بابی‌نظمی زیاد به‌سوی وضعی باکمترین بی‌نظمی تحول پیدا می‌کند و این چیزی است که بواقع هرگز دیده نمی‌شود. تنها بانگاه به‌فیلم روی‌پرده می‌توانیم بااطمینان کامل نتیجه بگیریم که فیلم وارونه نمایش داده شده است.

مثال

مثلا فرض‌کنیدکه از فرایندی که درست پس از بیرون کشیدن تیغه‌درشکل ۱ـ۱۰ رخ‌می‌دهد فیلم‌برداری شود. نمایش عادی فیلم انبساط گاز را (در شکل ۱ـ۱۱ نشان داده شده است) به سمت حالتی‌که درآن توزیع درتمام جعبه عملا یکنواخت‌است نشان‌می‌دهد. اینچنین فرایندی







شکل۱-۱۱. جعبهٔ شکل ۱ـ۱۰ دراینجا نشان داده شده است. (الف) بلافاصله پس از بیرون کشیدن تیغهٔ وسط، (ب) کمی بعد و(ج) مدتها بعد. اگرفیلم را در سوی عکس نمایش دهند این شکلها بترتیب وارونه یعنی (ج) ، (ب) و (الف) دیده خواهد شد.

کاملا متداول است. اما اگـر این فیلم در سوی عکس نمایش داده می‌شد گازی را نشان می‌داد که در آغاز در تمام جعبه توزیع یکنواختی می‌داشت و خودبه‌خود در نیمهٔ چپ‌جعبه متراکم می‌شد به نحوی که نیمهٔ راست را خالی باقی می‌گذاشت. در واقع، اینچنین فرایندی عملا هیچگاه مشاهـده نمی‌شود. این موضوع بـدین معنی نیست که چنین فرایندی محال است. در واقع، اگر تمام مولکولها به نحو کاملا مخصوصی حرکت کنند چیزی که نمایش فیلم در جهت عکس نشان می‌دهد ممکن است رخ دهد*. ولـی فوق‌العاده نـامحتمل است کـه همهٔ مولکولها زمانی به روشی اینچنین خاص حرکت کنند؛ در واقع، بروز افت وخیزی کـه در آن $n = N$ باشد (وضعی کـه گاز در تمام جعبه در حال تعادل باشد) نیز نامحتمل است.

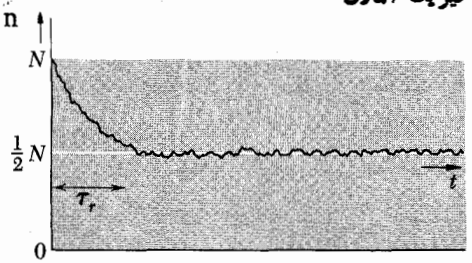
فرایندی را بازگشت‌ناپذیر می‌خوانند که فرایند حاصل از تعویض علامت زمان، (فرایندی که با نمایش فیلم درجهت عکس می‌بایست مشاهده می‌شد) طوری باشد که عملا هیچ‌گاه در واقع بروز نکند. ولی تمام دستگاههای ماکروسکوپیك ناترازمند به سوی تعادل، یعنی به‌سمت وضعی با بیشترین بی‌نظمی تحول می‌یابند. بنابراین می‌بینیم که تمام این دستگاهها رفتاری بـازگشت‌ناپذیر دارند. در زندگی روزمره دایماً به‌دستگاههایی برخورد می‌کنیم که درحال تعادلند، بـه‌همین‌جهت به‌نظر می‌رسد که زمان در سوی معینی جریان پیدا می‌کند که به‌ما اجازه می‌دهد گذشته‌را بوضوح از آینده تمیز دهیم. بـدین‌طریق خوب می‌دانیم کـه موجودات زنده متولد می‌شوند، بزرگ می‌شوند ومی‌میرند. فرایندی را کـه بـا تعویض علامت زمان به دست می‌آید هرگز نمی‌بینیم (علی‌الاصول امکان‌پذیر، ولی به نحو خارق‌العاده‌ای نامحتمل است) یعنی هرگز دیده نشده است شخصی ازقبر برخیزد به‌تدریج جوانتر شود و کم کم به‌شکم مادر رود.

باید توجه کرد که در قوانین مکانیکی حاکم برحرکت ذرات دستگـاه چیزی وجـود ندارد کـه سوی ممتازی را بـرای جریان‌زمان نشان دهد. در واقع، فرض کنیم که ازگاز منزوی درحال تعادل شکل ۱–۴ فیلمی بگیریم (یا اینکه تغییرات زمانی n تعداد مولکولها درنیمهٔ چپ‌جعبه، همانطور که در شکل ۱–۵ نشان داده شده است درنظر بگیریم). بانگاه کردن به‌فیلمی که روی پرده نشان داده شده است، هیچ‌امکانی وجود ندارد کـه بگوییم آیا پروژکتور درسوی معمولی کار مـی‌کند یادرسوی وارونه. تصور ذهنی سوی ممتاز برای جریان‌یافتن زمان فقط وقتی آشکار می‌شود که یك‌دستگاه ماکروسکوپیك منزویـی را درنظر بگیریم ودلایل‌محکمی براین‌اندیشه داشته‌باشیم که دستگاه دریك‌لحظهٔ t_1 دریك‌وضع بسیار خاص ناکاتوره‌ای قـرار دارد. اگر دستگاه مدت مدیدی مختل نشود و اگـر این‌وضع از یـك دسته افت‌وخیزهای نادری که در وضع تعادل رخ مـی‌دهـد به دست آمده باشد، حقیقتاً هیچ‌چیزی وجود ندارد که سوی زمان را نشان دهد. همچنانکه در مورد قلهٔ X شکل ۱–۸ خاطرنشان شد، زمان چه‌روبه‌جلو وچه روبه‌عقب جریان داشته باشد (یعنی فیلم را درلحظهٔ t_1 چه روبه‌جلو نمایش دهیم و چه روبـه‌عقب) دستگاه همواره به‌سوی وضعی بابیشترین کاتورگی (بی‌نظمی) تحول پیدا می‌کند. تنها امکان‌دیگـر برای رساندن دستگـاه به وضع خاص‌ناکاتوره‌ای دریك‌لحظهٔ t_1، برهم‌کنش بایك‌دستگاه دیگر درلحظه‌ای قبل‌از لحظهٔ t_1 است. ولی دراین‌صورت سوی زمان با شناخت این برهم‌کنش بایك دستگاه دیگر در لحظهٔ دیگری مقدم بر t_1 انتخاب می‌شود.

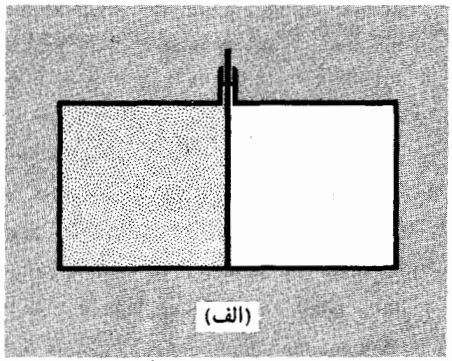
بالاخره به‌جاست توجه کنیم که برگشت‌ناپذیری تحولات خودبخودی تصوری است که به دستگاه بستگی دارد. وقتی کـه دستگاه مشتمل برتعداد زیادی از ذرات است برگشت‌ناپذیری نمایان‌تر می‌شود زیرا ظهور یك وضع منظم در مقایسه با ظهور یك وضع کاتوره‌ای بیش ازپیش نامحتمل‌تر می‌شود.

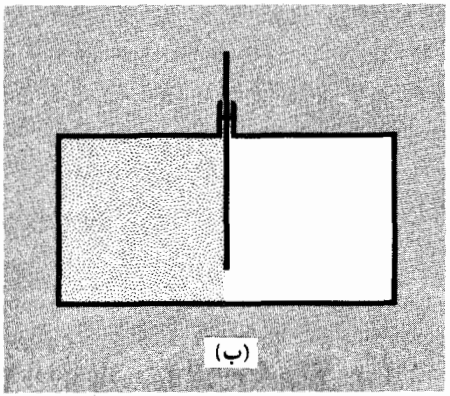
---

* در واقع، مولکولها را درلحظه‌ای مانند t_1 وقتی‌که توزیع آنها در جعبه یکنواخت است درنظرمی‌گیریم. اینك فـرض کنیم که در لحظهٔ بعدی t_2، هرمولکول مجدداً درست همان موضع مربوط به لحظهٔ t_1 وسرعتی با همان‌مقدار وهمان راستا، ولی درسوی‌مخالف‌داشته‌باشد. دراین صورت هرمولکول مسیری را که طی‌کرده است درسوی معکوس طی خواهدکرد. بدین‌طریق‌گاز می‌رودکه در نیمهٔ‌چپ جعبه جمع شود.

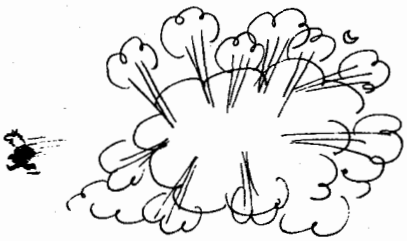


شکل ۱-۱۲. نمودار طرحواره‌ای که نشان می‌دهد که n تعداد مولکولها در نیمهٔ چپ جعبه در شکل ۱ـ۱۱ از لحظه‌ای بلافاصله پس از بیرون کشیدن تیغه چگونه برحسب زمان تغییر می‌کند. زمان واهلش با τ_r نشان داده شده‌است.





شکل ۱-۱۳. تیغهٔ وسط ظرف درحالت (الف) ناگهان همچنانکه شکل (ب) نشان‌می‌دهد فقط بطور جزئی بیرون‌کشیده شده است.



شکل ۱-۱۴. این نقاشی متحرك سرگرم‌کننده است زیرا معکوس یك فرایند برگشت‌ناپذیر را نشان می‌دهد. این صحنه از رویدادها ممکن است به‌وقوع پیوندند ولی آن‌قدر نامحتملند که هیچ‌گاه رخ نمی‌دهند*.

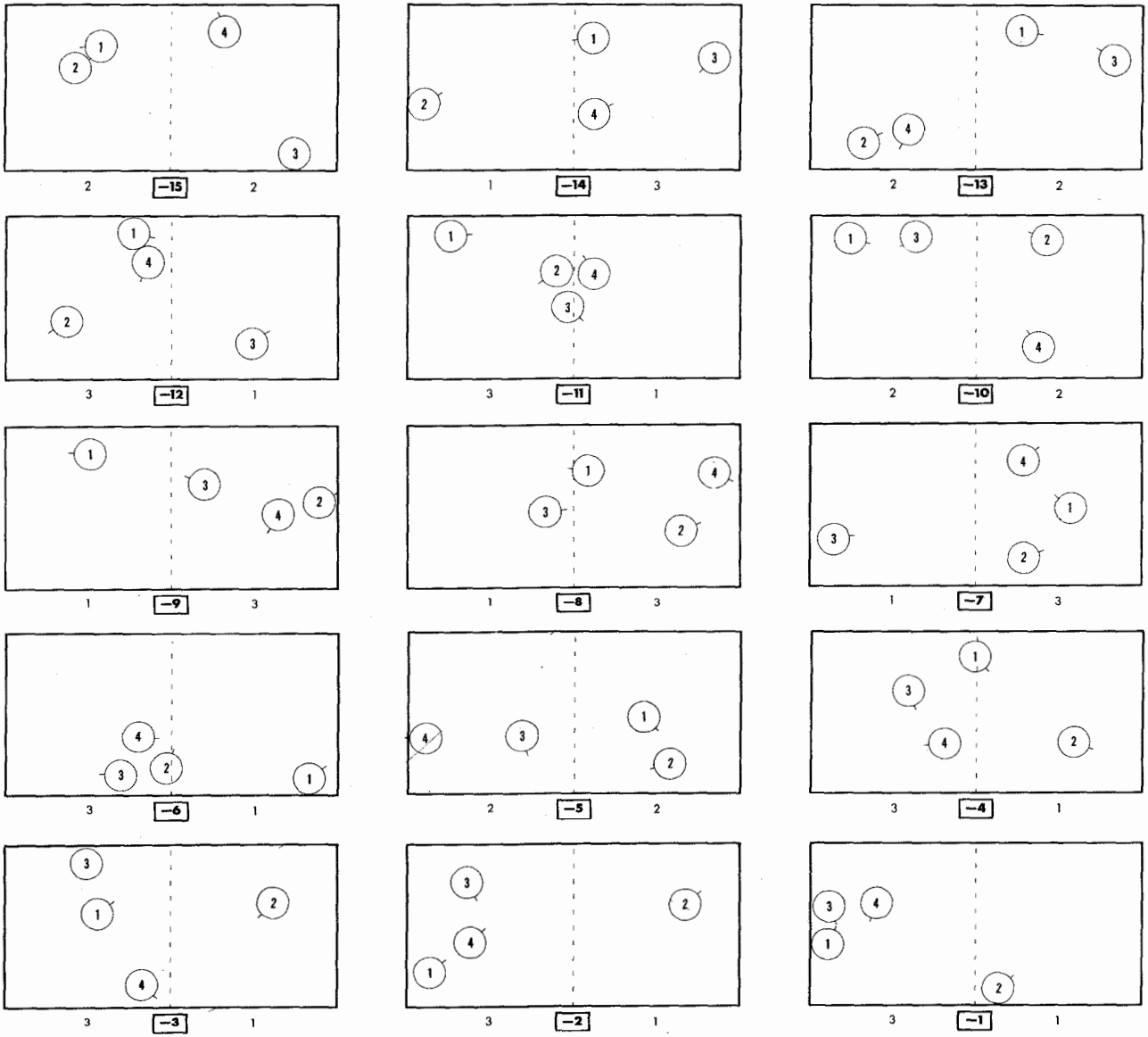
مثال

جعبه‌ای محتوی تنها یك مولکول را درنظر بگیریم که، این مولکول درمعرض برخوردهای کشایند (الاستیك) با دیواره‌هاست. اگر از این دستگاه فیلم‌برداری کنیم وآنگاه تصویر آن را برروی پرده تماشا کنیم هیچوقت ممکن نیست بگوییم این‌فیلم درجهت درست نمایش داده شده‌است یا درجهت‌عکس.

اینك جعبه‌ای‌را که‌محتوی N مولکول‌ازیك گاز کامل است درنظرمی گیریم. فرض کنیم که فیلم این گاز روی‌یك پرده نمایش‌داده‌شود وفرایندی‌را نشان دهد که درآن‌مولکولهای گاز که درآغاز درتمام جعبه به‌طوریکنواخت توزیع شده بودند، درنیمهٔ چپ جعبه جمع شوند. چه‌نتیجه‌ای‌می‌توانیم

---

* عکس از : The Saturday Evening Post و James Frankfort, © 1965 The Curtis Publishing Company

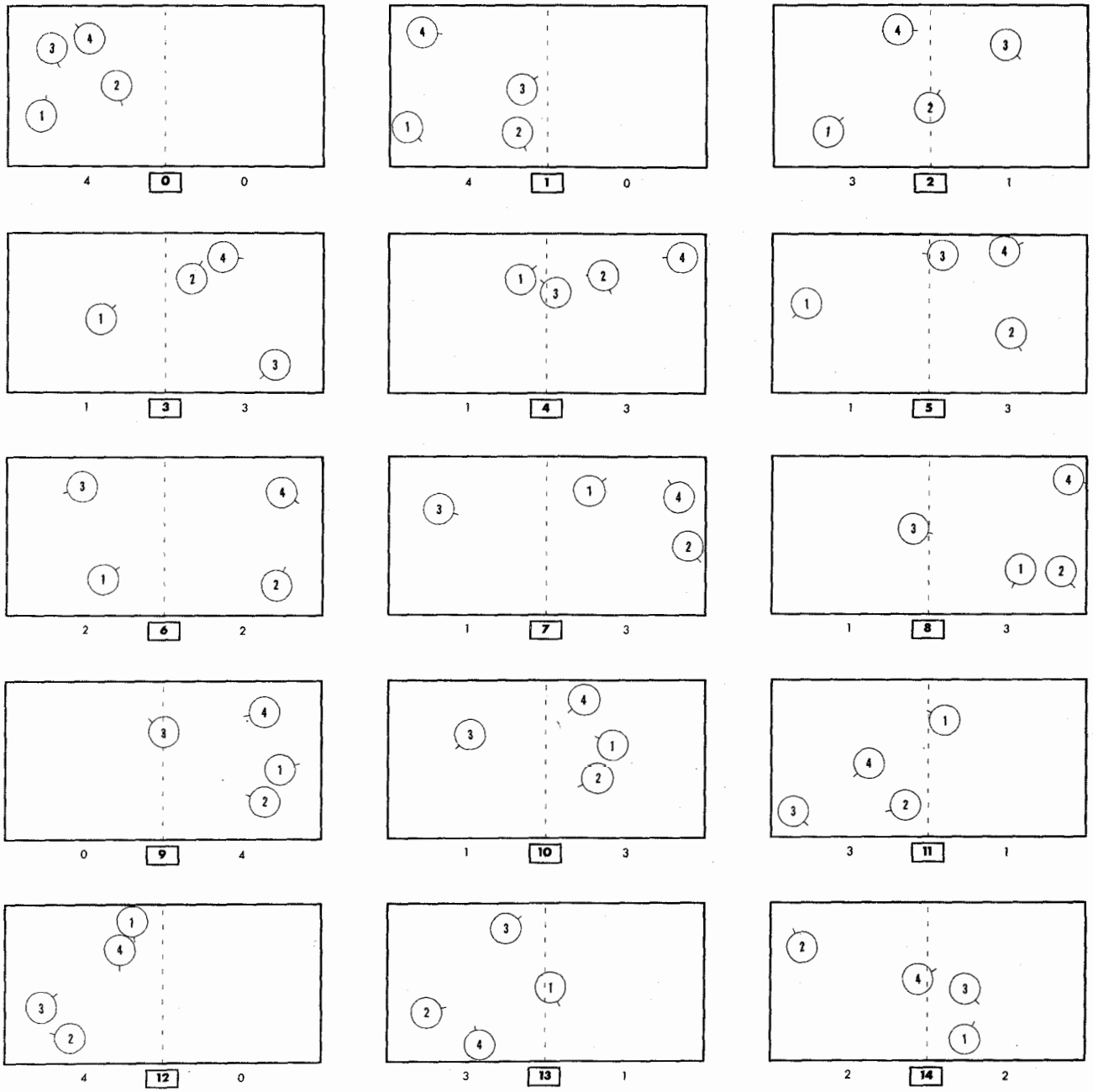


شکل ۱–۱۵. بنای یک‌گذشتهٔ ممکن بـرای شکل ۱–۱۶. اشکال این صفحه براین اساس حساب شده‌اند که از ذرات نیمهٔ چپ جعبه در مکانهایی‌که روی‌کادر $j = 0$ درشکل بعدی نشان داده شده‌است شروع کرده‌ایم و سوی سرعت هـرذره مربوط به این کادر را تغییر داده‌ایم. سپس نتیجهٔ تحول این دستگاه را با کادرهایی کـه بترتیب $0, 1-, 2-, \ldots, 15-$ خوانده می‌شوند نشان‌داده‌ایم. خط کوچکی‌که به هرذره متصل است سوی سرعت ذره را نشان می‌دهد.

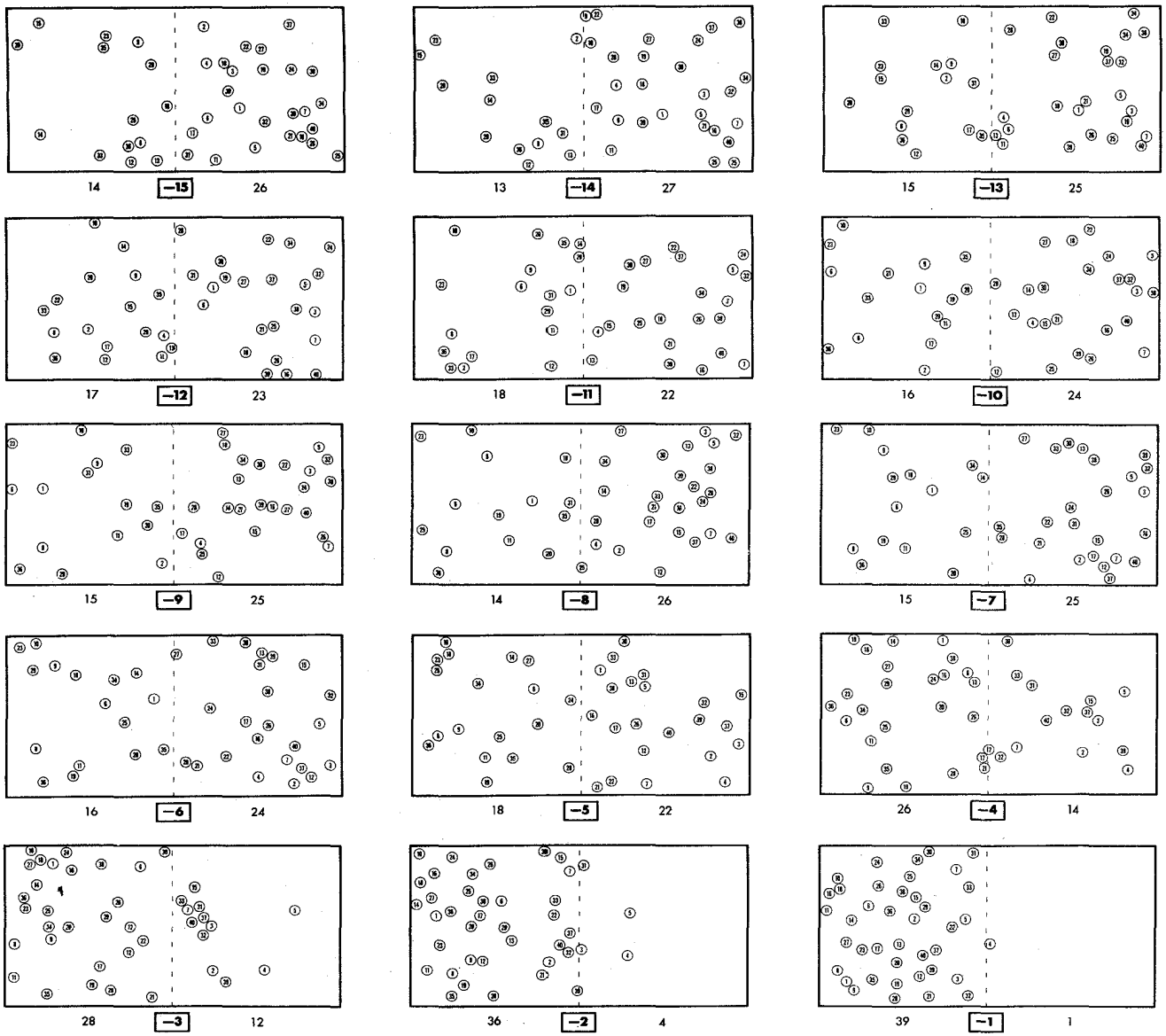
حال اگر سوی سرعت هـر ذره را در این صفحه تغییردهیم کادرهایی‌که بترتیب به دست می‌آیند،

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

(کـه مجموعهٔ دو صفحه را شامل می‌شود)، حرکت ممکن ذرات را برحسب زمان نشان می‌دهند. این حرکت که آغاز آن وضع اولیهٔ خاصی است‌که روی کادر $j = -15$ نشان داده شده است، به‌علت طریقهٔ بنای آن، افت وخیزی را به وجود می‌آورد که در آن تمام ذرات در نیمهٔ چپ جعبه در $j = 0$ جمع می‌شوند.

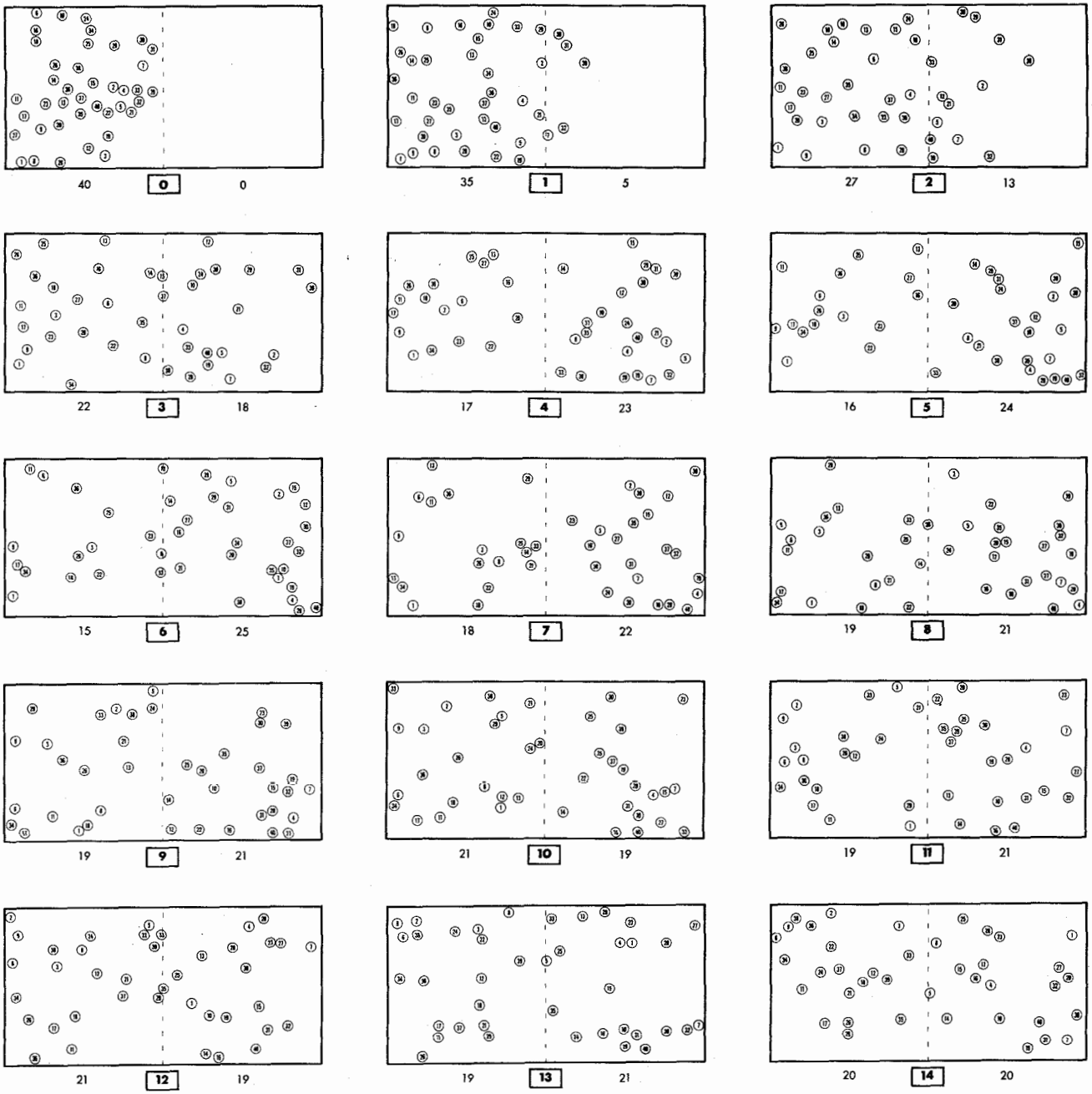


شکل ۱-۱۶. تصاویری‌که با حسابگرساخته شده‌اند و ۴ ذره را در یك جعبه نشان می‌دهند. شرایط اولیهٔ محاسبه مربوط به‌وضع خاصی است‌که در آن تمام ذرات در نیمهٔ چپ جعبه در مکانهایی‌کـه روی کادر $j=0$ مشخص شده‌اند قرارگرفته‌اند و به‌آنها سرعتهایی‌که به دلخـواه انتخاب شده‌انـد داده می‌شود. در این صورت کادرهـای $j=0, 1, \ldots, 14$ تحول‌دستگاه را برحسب زمان‌نشان‌می‌دهند. تعداد ذرات واقع درهر نیمهٔ جعبه در زیرهمان نیمه نوشته شده‌است. خط کوچکی‌که به‌ذره متصل است سوی سرعت را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱۷. بنای یك گذشتهٔ ممکن برای شکل ۱-۱۸. اشکال این صفحه براین اساس حساب شده‌اند که محاسبه را با تمام ذرات در نیمهٔ چپ جعبه در موقعیتهایی که روی کادر $j=0$ درصفحهٔ بعد نشان داده شده است شروع کرده‌ایم و سوی سرعت هر ذرهٔ این کادر را تغییر داده‌ایم. سپس تحول این دستگاه را باکادرهایی که بترتیب $j=0, -1, -2, \ldots, -15$ خوانده می‌شوند نشان داده‌ایم. سرعتها در شکل نشان داده نشده‌اند.

حال اگر سوی سرعت هر ذره را در این صفحه تغییر دهیم کادرهایی‌که بترتیب بدست می‌آیند $j=-15, -14, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, 14$ (که مجموعهٔ این‌صفحه وصفحهٔ بعد را شامل می‌شود) حرکت ممکن ذرات را برحسب زمان نشان می‌دهد. این حرکت‌که آغاز آن وضع اولیهٔ خاصی‌است‌که روی‌کادر $j=-15$ نشان داده شده است، به‌علت طریقهٔ بنای آن، افت وخیزی را بوجود می‌آورد که درآن تمام ذرات در نیمهٔ چپ جعبه در $j=0$ جمع می‌شوند.



شکل ۱-۱۸. تصاویری که با حسابگر ساخته شده‌اند و ۴۰ ذره را در یك جعبه نشان می‌دهند. شرایط اولیهٔ محاسبه مربوط به‌وضع خاصی است‌که در آن تمام ذرات در نیمهٔ چپ جعبه درمکانهایی که روی‌کادر $j=0$ مشخص شده‌اند قرارگرفته‌اند و به آنها سرعتهایی که به دلخواه انتخاب شده‌اند داده می‌شود. در این صورت کادرهای $j=0, 1, \ldots, 14$ تحول دستگاه را برحسب زمان نشان می‌دهند. تعداد ذرات واقع در هر نیمهٔ جعبه در زیرهمان نیمه نوشته شده است. سرعتها در اینجا مشخص نشده‌اند.

بگیریم؟ اگر $N = ۴$ بود، در واقع، این نوع فرایندها ممکن‌بود، دراثرافت‌وخیزهای خودبخودی‌نسبتاً بفراوانی رخ دهند (به‌ازای هر ۱۶ کادر به‌طورمتوسط یك‌کادر تمام مولکولها را در نیمهٔ چپ جعبه نشان می‌داد). بدین‌طریق واقعاً نمی‌توانیم با اطمینان بگوییم که‌فیلم درست نمایش داده شده است یا درجهت عکس (به شکل ۱–۱۵رجوع شود). ولی اگر $N = ۴۰$ باشد در واقع، این نوع فرایندها صرفاً با بازی افت‌وخیزهای خودبخودی‌بسیار به ندرت رخ می‌دهند. (به‌طور متوسط به ازای هر $2^N = 2^{۴۰} \approx ۱۰^{۱۲}$ کادریکی از آنها نشان می‌دهد که تمام مولکولها در نیمهٔ چپ جعبه قراردارند.) بسیار محتمل‌تر است که فیلمی که درسوی‌درست نمایش داده می‌شودمعرف نتیجهٔ یك‌دخالت قبلی، مثلا برداشتن‌تیغه‌ای باشدکه تمام مولکولها را درنیمهٔ چپ جعبه‌نگه می‌داشته است (به شکل ۱–۱۷ رجوع شود). برای یك گاز متعارف‌که درآن $N \sim ۱۰^{۲۰}$ است‌درواقع، افت‌وخیزهای خودبخودی از این‌نوع عملا هیچ‌گاه ظاهر نمی‌شوند.

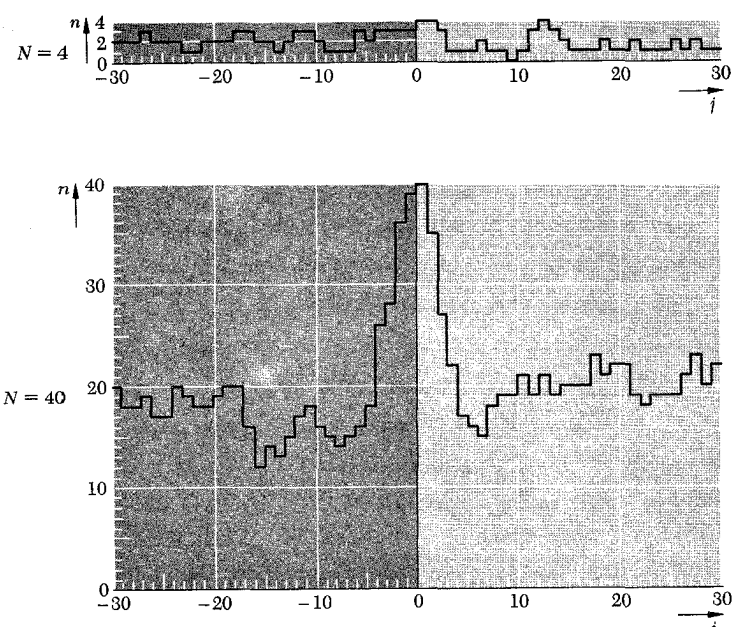
در این صورت می‌توانیم بااطمینان تقریباً قطعی‌بگوییم که فیلم درسوی عکس‌نمایش داده شده است.

۱–۳ مثالهای دیگر

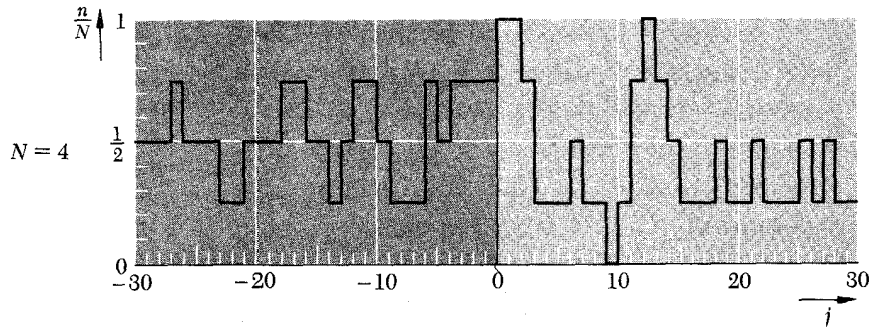
درحالت سادهٔ گازکامل با N مولکول، که بتفصیل بررسی کردیم، به همهٔ مسائل اساسی دربارهٔ درك دستگاههای ماکروسکوپیك متشکل ازتعداد زیادی از ذرات‌برخوردکردیم. در واقع،قسمت عظیمی از بقیه این کتاب اساساً تدارك سیستماتیك و اصلاح اندیشه‌هایی است‌که تاکنون دربارهٔ آنها سخن‌گفته‌ایم. به‌عنوان شروع، برای نمایاندن اعتبار عمومی مفاهیم بنیادی چند مثال دیگر از دستگاههای ماکروسکوپیك ساده را بررسی می‌کنیم.

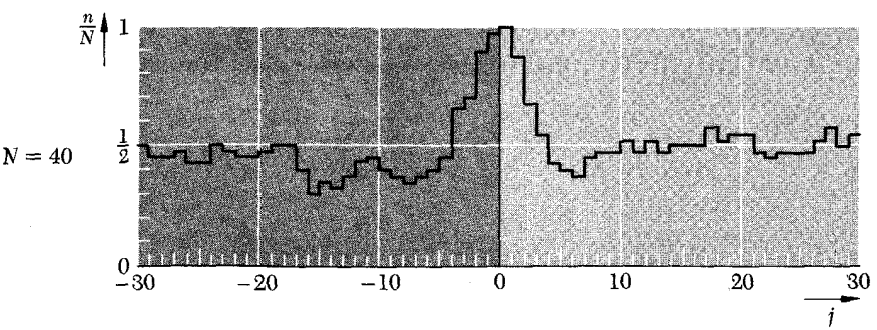
دستگاههای ایده‌آل N اسپینی

دستگاهی از N ذره را درنظرمی‌گیریم که هرکدام از آنها یك «اسپین ۱/۲» ویك‌گشتاور مغناطیسی‌وابسته به‌اندازهٔ μ_0 دارند. ذرات ممکن است، الکترونها، اتمها، هسته‌هایی با یك الکترون جفت نشده، یاهسته‌هایی مانند پروتون باشند. مفهوم اسپین باید



شکل ۱–۱۹. n تعداد ذرات‌درنیمهٔ‌چپ جعبه برحسب j شمارهٔ کادر یا برحسب زمان $t = j\tau_0$. تعداد n در کادر jام به‌کمك یك خط افقی از j تا $j+۱$ نشان‌داده شده‌است. این‌نمودار شکلهای ۱–۱۵ و ۱–۱۶ را به‌ازای N، برابر ۴ ذره وشکلهای ۱–۱۷ و ۱–۱۸ را به ازای N، برابر ۴۰ ذره توصیف می‌کنند ولی‌مشتمل براطلاعاتی دربارهٔ تعداد بیشتری‌ازکادرهاست. نیمهٔ راست هر نمودارگرایش به تعادل را نشان می‌دهد. مجموعهٔ هر نمودار بروز یك افت وخیز استثنایی را که ممکن است درحالت تعادل رخ دهد نشان می‌دهد.





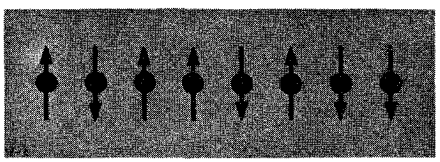
شکل ۱-۲۰ n/N تعداد نسبی ذرات درنیمهٔ چپ جعبه برحسب j شمارهٔ کادر یا برحسب زمان $t = j\tau_0$. اطلاعاتی که در اینجا نشان داده شده‌اند همان اطلاعات شکل ۱-۱۹ هستند.

به زبان کوانتومی تشریح شود. این بیان که یك ذره دارای اسپین ۱/۲ است بدین معنی است که اندازهٔ مؤلفهٔ اندازه‌حرکت (تکانه) زاویه‌ای چرخش ذره (در یك راستای خاص) فقط می‌تواند دومقدار ناپیوسته داشته باشد: مؤلفه‌ای که اندازه‌گیری می‌شود ممکن است $+\hbar/2$ یا $-\hbar/2$ باشد (که $\hbar$ ثابت پلانك تقسیم بر 2π است)، یعنی اسپین می‌تواند موازی و یا پاد موازی با این راستای خاص باشد. همچنین مولفهٔ گشتاور مغناطیسی‌ذره (دریك‌راستای‌خاص)ممکن‌است $+\mu_0$ ویا $-\mu_0$ باشد، یعنی گشتاور مغناطیسی موازی ویاپادموازی با این‌راستای خاص است. به‌منظور اهتمام در سادگی بیان، این دوسمتگیری ممکن رابترتیب با اصطلاحات «روبه‌بالا» یا «رو به‌پایین» بیان می‌کنیم*.

بنابراین دستگاه N ذره‌ای با اسپین ۱/۲ کاملا مشابه مجموعه‌ای‌از N آهنرباست، که هریك ازآنها گشتاورمغناطیسی μ_0 دارد و می‌تواند رو به‌بالا یاروبه‌پایین باشد. بازهم به‌خاطر سادگی بیان، ذرات را ثابت‌تلقی می‌کنیم، درست به‌همانگونه

* گشتاورمغناطیسی‌یك ذره ممکن‌است با اندازه حرکت (تکانه) زاویه‌ای چرخش پاد موازی باشد (این‌حالت متعارف یك ذره بابار منفی است) دراین مورد وقتی‌که سوی اندازه حرکت زاویه‌ای چرخش رو به بالا باشد سوی‌گشتاور مغناطیسی رو به پایین است وبالعکس.

که اتمها در شبکه بلورین جسم جامد هستند*. دستگاه اسپین‌ها را هنگامی ایده‌آل می‌نامیم که برهم‌کنش مشترك 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 کوچك باشد که بتوان از آن اغماض کرد.)



شکل ۱-۲۱. دستگاه ساده‌ای از ذرات با اسپین ۱/۲. هر اسپین می‌تواند رو به بالا یا رو به پایین باشد.

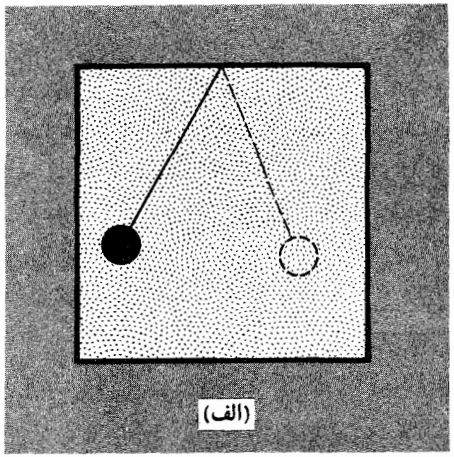
دستگاه ایده‌آل N اسپینی، به‌طور کامل با زبان مکانیك کوانتومی قابل توصیف است، ولی کاملا شبیه یك گاز کامل N مولکولی است. در مورد گازها، هر مولکول جابه‌جا می‌شود و با مولکولهای دیگر برخورد می‌کند؛ بدین‌طریق مولکول گاهی در نیمهٔ چپ جعبه و گاهی در نیمهٔ راست آن قرار می‌گیرد. در مورد دستگاه اسپین‌ها، هر گشتاور مغناطیسی اندك برهم‌کنشی 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 یك گاز کامل منزوی در حال تعادل، شانس قرار گرفتن هر مولکول در نیمهٔ چپ با نیمهٔ راست برابر است. همچنین در مورد یك 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 یند n و تعداد اسپین‌هایی را که رو به پایین هستند n' بنامیم. بنابراین در حالت تعادل، بیشتر مواقع، وضعی با حداکثر کاتورگی (بی‌نظمی) بروز می‌کند که در آن $n \approx n' \approx N/2$ است، در حالی که افت‌وخیزهایی 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 برهم‌کنش بین دستگاه منزوی اسپین‌ها و یك دستگاه دیگر ظاهر می‌شود.

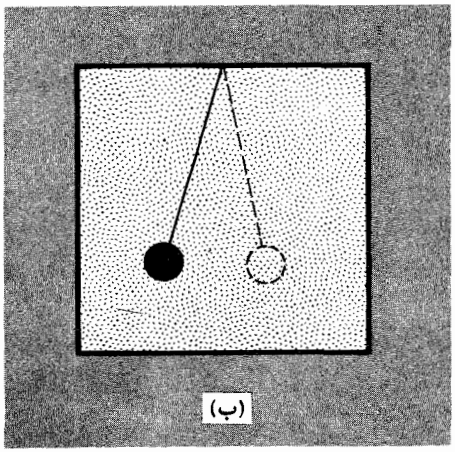
توزیع انرژی در یك گاز کامل

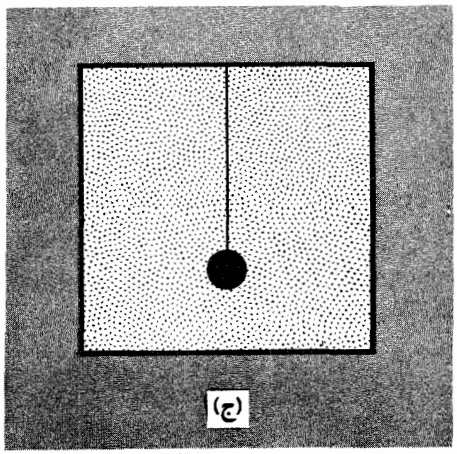
مجدداً یك گاز کامل N مولکولی را در نظر می‌گیریم. به این نتیجه کلی رسیدیم که این دستگاه پس از یك زمان نسبتاً طولانی به وضع تعادل مستقل از زمان می‌رسد که مربوط به کاتوره‌ای‌ترین توزیع مولکولهاست. در نخستین گفتار، توجه خود را تنها روی موضع مولکولها متمرکز کردیم. در این صورت دیدیم که تعادل گاز مربوط به کاتوره‌ای‌ترین توزیع مولکولها در فضاست، 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 مکانیك را یادآور شویم که می‌گوید E انرژی گاز باید ثابت بماند زیرا گاز یك دستگاه منزوی است. این انرژی کل E مساوی با مجموع انرژیهای هر مولکول گاز است، زیرا انرژی پتانسیل برهم‌کنش 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 تك اتمی باشد، انرژی آن ε مسلماً انرژی جنبشی آن $\varepsilon = mv^2/2$ است، که در آن m جرم و $\overline{v}$ سرعت مولکول است.) ممکن است گروهی از مولکولها انرژی خیلی زیاد داشته باشند درصورتی 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 به‌دست می‌آید مربوط به کاتوره‌ای‌ترین توزیع انرژی کل گاز بین همهٔ مولکولهاست. در این صورت مولکولها، به طور

---

* اگر ذرات برای حرکت درفضا آزاد باشند حرکت انتقالی آنها را معمولا می‌توان جدا از سمتگیری اسپین‌های آنها بررسی کرد.







شکل ۱-۲۲. نوسان آونگ غوطه‌ور در یك گاز. (الف) درست‌بعد ازشروع نوسان، (ب) لحظهٔ‌کوتاهی 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.

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

نوسانهای آونگ در داخل گاز

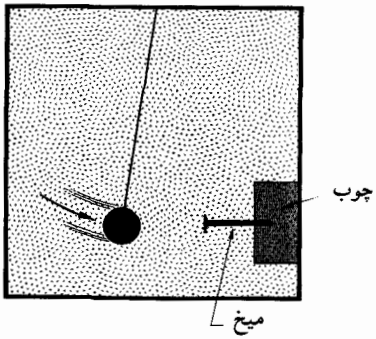
آونگی راکه در داخل یك جعبهٔ محتوی‌گاز کامل به نوسان در می‌آید در نظر می‌گیریم. اگر گاز وجود نداشت آونگ بدون تغییر دامنه الی غیرالنهایه نوسان می‌کرد. (آثار مالش را که ممکن است درنقطهٔ آویزآونگ به‌وجود آید نادیده می‌گیریم.) ولی باوجودگاز وضع‌بکلی متفاوت است. مولکولهای‌گازمدام باآونگ برخورد می‌کنند. در هر برخورد انرژی آونگ به‌یك مولکول منتقل می‌شود و بالعکس. اثرکل 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

---

* این بیان بدین معنی نیست‌که انرژی مولکولها درتمام لحظات یکسان است. انرژی یك مولکول در طول زمان به علت برخورد با مولکولهای دیگر به نحو بسیار محسوسی در افت وخیز است. اما وقتی‌که یك مولکول در مدت نسبتاً مدیدی مورد مشاهده قرارمی‌گیرد، انرژی متوسط آن دراین‌فاصلهٔ زمانی‌مساوی‌انرژی میانگین هر مولکول دیگری است.

تفصیل در نظر بگیریم*. مجموع انرژی آونگ E_0 (جنبشی به علاوهٔ پتانسیل) و انرژی کل همهٔ 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 به‌جای اینکه‌منحصراً به‌آونگ‌وابسته‌بماند به‌مولکولهای گاز منتقل‌می‌شد، این‌انرژی ممکن بود دربین این مولکولهای متعدد به‌انحای متفاوت توزیع شود و وضع بسیارکاتوره‌ای‌تری ازآن عاید دستگاه می‌شد. چون یك دستگاه منزوی گرایش دارد به سوی‌کاتوره‌ای‌ترین وضع‌تحول یابد، آونگ به تدریج‌عملا تمامی انرژی خودرا به مولکولهای گاز منتقل‌می‌کند و درنتیجه با دامنه‌ای همواره رو به‌کاهش نوسان می‌کند. دراینجا بانمونهٔ بارزی ازفرایند بازگشت‌ناپذیر سروکارداریم. وقتی وضع‌تعادل حاصل شد، آونگ صرف‌نظر ازنوسانات بسیارکوچك درحول وضع تعادل، به طور قایم می‌ایستد.

باز به‌نکتهٔ جالب‌دیگری توجه کنیم. در وضع اولیهٔ ناکاتوره‌ای که درآن آونگ مقدار زیادی انرژی وابسته به حرکت خود دارد، این انرژی را می‌توان برای انجام‌کار مفید درمقیاس ماکروسکوپیك مورداستفاده قرار داد (مثلا گلولهٔ آونگ ممکن است میخی را بکوبد و آن را درقطعه چوبی‌فرو برد). وقتی که حالت تعادل حاصل‌شد، انرژی آونگ ازبین نرفته‌است‌بلکه اساساً دربین مولکولهای متعدد گاز توزیع‌شده است. اما اینك هیچ‌وسیلهٔ ساده‌ای برای استفاده ازاین انرژی جهت انجام‌کار لازم‌برای فروبردن میخ در چوب وجود ندارد. درواقع، این امر مستلزم روشی برای تمرکز انرژی است که به‌نحوکاتوره‌ای دربین‌تمام مولکولهای گاز که در همهٔ‌راستاها حرکت می‌کنند توزیع‌شده است به‌طوری‌که این‌انرژی‌متمرکز شده بتواند نیرویی را فقط دریك‌راستای خاص دریك‌فاصلهٔ قابل‌توجه اعمال‌کند.



شکل ۱-۲۳. وسیله‌ای که به‌کمك آن می‌توان از گلولهٔ آونگ برای کوبیدن میخ استفاده کرد و بدین طریق بافروکردن آن دریك قطعه چوب کار انجام داد.

۱-۴ خصوصیات تعادل

سادگی تعادل

بحث بخشهای پیش نشان می‌دهد که تعادل یك دستگاه ماکروسکوپیك بسیار ساده است.دلایل این‌امر به‌قرار زیراست:

اولا به‌استثنای افت‌وخیزهایی‌که همواره وجود دارند، حالت ماکروسکوپیك **یك‌دستگاه درحال تعادل مستقل از زمان** است. به‌طورکلی، حالت ماکروسکوپیك یك‌دستگاه را می‌توان باتعدادی پارامترهای ماکروسکوپیك یعنی به‌کمك پارامترهایی که خواص دستگاه را درمقیاس بزرگ تعیین می‌کنند مشخص کرد. (مثلا n تعداد مولکولهایی که درنیمهٔ‌چپ‌جعبه محتوی گاز قرار دارند یك‌پارامتر ماکروسکوپیك است.) وقتی‌که دستگاه درحال تعادل است، مقادیر متوسط همهٔ این‌پارامترهای ماکروسکوپیك مستقل از زمان است، اگرچه پارامترها بتوانند افت‌و خیزهایی را (معمولا بسیارکوچك) درحول مقادیر میانگین‌خود نشان دهند. بنابراین بررسی تعادل یك‌دستگاه ساده‌تر ازبررسی مسئله به‌شکل کلی‌تر دستگاه درحالت غیرتعادل است که یکی از پارامترها درطول‌زمان تغییر می‌کند.

ثانیاً صرف‌نظر از افت‌وخیزها، حالت ماکروسکوپیك یك‌دستگاه در حال تعادل، عبارت از کاتوره‌ای‌ترین حالت ماکروسکوپیك دستگاه‌تحت‌برخی شرایط‌است. بنابراین‌دستگاه درحال تعادل به‌نحو منحصر به‌فرد مشخص می‌شود. به‌ویژه این امر نتایج زیر را دربردارد:

* با یك تحلیل تفصیلی می‌توان نشان دادکه از مولکولهایی‌که درجلو قرار گرفته‌اند برخوردهای بیشتری در واحد زمان برآونگ وارد می‌شود تا از طرف مولکولهایی که در عقب‌آن هستند. بدین‌طریق برخوردهایی که درآنها آونگ به مولکول انرژی می‌دهد بیشتراز برخوردهایی است‌که در آنها آونگ از مولکول انرژی می‌گیرد.

الف) حالت تعادل ماکروسکوپیك یك دستگاه مستقل از تاریخ گذشته‌آن است. مثلا گازی با N مولکول‌را درجعبه‌ای درنظر بگیریم. این مولکولها ممکن است قبلا بوسیلهٔ یك‌تیغه دریك‌نیمه یادریك‌ربع از جعبه مجتمع شده باشند (انرژی کل مولکولها درهریك ازاین موارد ثابت فرض‌شده است). وقتی که تیغه را بیرون مـی‌کشیم و تعادل حاصل مـی‌شود، حـالت ماکروسکوپیك فاز درهردومورد یکسان است؛ این تعادل اساساً مربوط به‌توزیعی یکنواخت از مولکولها درسراسر جعبه است.

ب) حالت تعادل ماکروسکوپیك یك دستگاه را می‌توان به‌کمك تعدادکمی ازپارامترهای ماکروسکوپیك کاملا مشخص کرد. مثلا، گازی منزوی متشکل ازN مولکول‌همسان را مجدداً در جعبه‌ای درنظر می‌گیریم. به‌فرض، حجم جعبه V و انـرژی ثابت کل‌همهٔ مولکولها E باشد. اگر گاز درحال تعادل و در نتیجه در کاتوره‌ای‌ترین حالت باشد، مولکولها باید درسراسر حجم V به‌طور یکنواخت توزیع شده‌باشند وباید به‌طورمتوسط انرژی کل E را که در اختیارآنهاست به‌طور مساوی بین‌خود تقسیم کنند. بنابراین شناخت پارامترهای ماکروسکوپیك V و E کافی است که نتیجه بگیریم تعداد متوسط $\bar{n}_s$ از مولکولها در زیر حجمی مـانند V_s از جعبه مساوی $\bar{n}_s = N(V_s/V)$ است و نیز انرژی متوسط بـه‌ازای هرمـولکول مساوی $\bar{\varepsilon} = E/N$ است. اگر گاز درحال تعادل‌نبود، مسلماً وضع پیچیده‌تر می‌بود. دراین صورت توزیـع مولکولها معمولا از حـالت یکنواختی بسیار دور می‌شد و شناخت N تعدادکل مولکولهای جعبه برای تعیین $\bar{n}_s$ تعداد میانگین مولکولها در زیرحجم داده‌شدهٔ V_s از جعبه کاملا ناکافی می‌بود.

امکانات مشاهدهٔ افت‌وخیزها

یـك پـارامتر ماکـروسکوپیك را در نظر مـی‌گیریم کـه دستگاهی متشکل از تعداد زیادی ذره را توصیف مـی‌کند. اگر تعداد ذرات دستگاه زیاد بـاشد مقدار نسبی افت‌وخیزهای این پارامتر معمولا خیلی‌کوچك است. درواقع، غالباً آن‌قدر کوچك است‌که می‌توان کاملا درمقابل مقدار متوسط این‌پارامتر ازآن اغماض کرد. در نتیجه تاوقتی کـه بادستگاههای به‌قدر کـافی بزرگ سروکارداریم معمولا این افت‌وخیزها را نخواهیم دید. ازطرف‌دیگر، اگردستگاه ماکروسکوپیك موردنظر بسیارکوچك باشدیااگر روشهای مشاهده بسیارحساس باشند، این‌افت‌وخیزها که همیشه وجود دارند، ممکن است به‌سهولت مشاهده شوند و اهمیت عملی فوق‌العاده پیداکنند. بامثالهای متعدد این تذکارها را روشن می‌کنیم.

افت‌وخیزهای چگالی‌دریك‌گاز

گاز کاملی را درحال تعادل مرکب از N تعداد زیـاد مولکول‌که در داخل جعبه‌ای به حجم V محبوسند درنظر می‌گیریم. n_s تعداد مولکولهـایی را کـه در درون زیر حجم V_s از جعبه قرار دارند به دقت بـررسی می‌کنیم. این تعداد n_s درطول زمان حول مقدارمتوسط زیرنوسان می‌کنند

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

این افت‌وخیز درهرلحظه از تفاضل زیر به‌دست می‌آید.

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

اگـر نیمهٔ چپ‌جعبه را بـه‌عنوان قسمت مورد نظر تلقی کنیم، $V_s = V/2$ و $\bar{n}_s = N/2$ است. وقتی کـه V_s بـزرگ باشد، $\bar{n}_s$ تعداد متوسط مولکولهـا نیز بزرگ است. همچنانکه در بحث بخش ۱ـ۱ دیدیم تنها افت و خیزهایی که به‌فراوانی محسوس‌به‌ظهورمی‌رسند به‌قدر کافی کوچکند به‌طوری‌که $|\Delta n_s| \ll \bar{n}_s$ است.

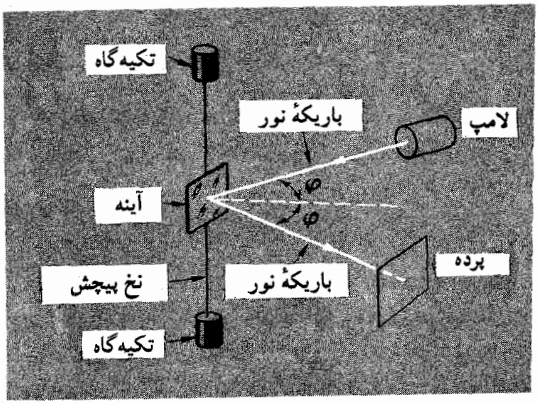
اینك فرض‌کنیم‌که بخواهیم‌پاشندگی نور رابه‌وسیلهٔ یك مـادهٔ معین مطالعه کنیم. در این صورت تـوجه ما معطوف به‌وقایعی خواهد بودکه درعنصر حجم V_s، که ابعاد خطی‌آن درحدود طول‌موج نوراست، رخ می‌دهد. [چون طول موج نور (در حدود 5×10^{-5} cm) از ابعاد اتمی خیلی بزرگتـر است این چنین عنصر حجمی اگرچه کوچك‌است ولی بازهم‌دارای‌مقدارماکروسکوپیك است.] اگرتعداد مولکولها درهریك از این‌عناصر حجم

یکسان بودند (همچنانکه این‌امر تقریباً درمورد یك جسم جامد مانند شیشه صدق مـی‌کند)، در این صورت جسم موردنظر به‌طورفضایی یکنواخت می‌بود وتنها می‌توانست شعاع نوری را بدون پاشندگی بشکند. ولی در مـورد گاز کامل $\bar{n}_0$ تعداد متوسط مولکولها در حجم آنچنان کوچکی‌مانند V_0 به‌قدر کافی کوچك‌است وافت‌وخیزهای Δn_0 مربوط بـه n_0 تعدادمولکولها در حجم V_0 دیگردر مقابـل $\bar{n}_0$ قابل اغماض نیستند. بنابراین گاز قادر است نور را به‌شکل محسوسی بپاشد. در حقیقت، علت اینکه آسمان سیاه به نظر نمی‌رسد به خاطر این است که نور خورشید به‌وسیلهٔ مـولکولهـای گاز اتمسفر پـراکنده می‌شود. بنابراین‌رنگ‌آبی‌آسمان دلیلی نمایان براهمیت این افت‌وخیزها است.

افت‌وخیزهای آونگ پیچشی

تار نازکی را کـه بین دو تکیه‌گـاه کشیده شده است (یـابراثر گرانش از تکیه‌گاهی آویزان است) وآینه‌ای به‌آن وصل است درنظر می‌گیریم. وقتی که‌آینه به‌اندازهٔ زاویهٔ‌کوچکی می‌چرخد پیچش تار بـا ایجاد یك‌گشتاور نیروی باز گرداننده با آن مقابله می‌کند. بنابراین آینه می‌تواند نوسان کند و یك آونگ پیچشی تشکیل دهد. چون‌گشتاور نیروی بازگردانندهٔ یك‌تار نازك‌را می‌توان خیلی کوچك‌کرد وچون‌آشکارسازی انحرافات زاویه‌ای کوچك آینه به‌کمك یك باریکهٔ نور باز تابیده از آینه بسیار دقیق صورت می‌گیرد این دستگاه معمولا بـرای اندازه‌گیریهای‌دقیق‌گشتاور نیروهای‌کوچك مورداستفاده قرار می‌گیرد. شاید به خاطر داشته باشیم که از آونگ پیچشی ، کـاوندیش برای انـدازه‌گیری ثابت گرانش عمومی‌وکولن برای‌اندازه‌گیری نیروهای‌الکتروستاتیك بین اجسام باردار استفاده کرده‌اند.

وقتی‌که یك‌آونگ پیچشی بسیارحساس درحال تعادل است، آینهٔ آن کاملا بی حرکت نیست بلکـه مـی‌توان نوسانات زاویه‌ای کوچك نامنظمی را حـول سمتگیری متوسط آن ملاحظه کـرد (این وضع شبیه وضع آونگ معمولـی مورد بحث در بخش ۱ـ۳ است کـه در حال تعادل‌افت‌وخیزهای کوچکی حول وضع‌قایم دارد). این افت و خیزها معمولا ناشی از بـرخوردهای کاتوره‌ای مولکولهای هوای مجاور باآینه است.



شکل ۱ـ۲۴. آونگ پیچشی‌متشکل‌از آینه‌ای‌که به یك تار نازك‌متصل‌است. باریکهٔ نور باز تابی از آینه، φ زاویهٔ چرخش آینه را نشان می‌دهد.

[اگـر تمام مولکولهای‌گاز اطراف حذف می‌شدند، افت‌وخیزهای آینه تعدیل می‌شد ولی از بین نمی‌رفت. دراین مورد انرژی‌کل آونگ پیچشی‌بازهم از دوقسمت تشکیل می‌شد، انرژی E_φ ناشی از سرعت زاویه‌ای آینه که به‌تمامی حرکت می‌کند وانرژی E_i ناشی ازحرکت داخلی تمام اتمهای آینه و تار (اتمها آزادند که حول جایگاه خود در جامداتی‌که آینه وتار را تشکیل‌می‌دهند نوسانات کوچك داشته باشند). اگـر چه انـرژی‌کل $E_\varphi + E_i$ مربوط به آونگ پیچشی ثابت است، افت‌و خیزها به عنوان نتیجهٔ تقسیم انرژی بین E_φ و E_i ظاهر می‌شوند. هرافت وخیزی که در آن با کاهش حـرکت داخلی اتمها ، انرژی E_φ افزوده شود، موجب افزایش سرعت زاویـه‌ای آینه است و بالعکس.]

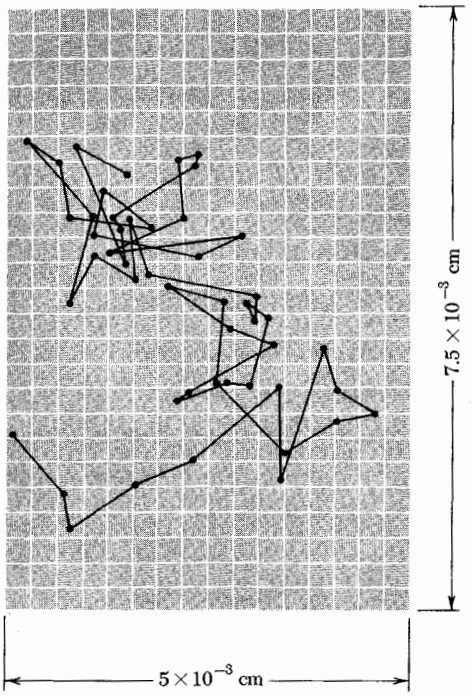
حرکت براونی یك ذره

ذرات ریزی به‌ابعاد حدود 10^{-4} سانتی‌متر را می‌توان در داخل یك‌قطره مایع ریخت‌وسپس درزیرمیکروسکوپ مشاهده کرد. این چنین ذراتی درحال سکون نمی‌مانند، بلکه درحرکت دایمی کاملا نامنظمی مشاهده می‌شوند. این‌پدیده به‌نام گیاهشناس انگلیسی سانبورن کانربراون که اولین‌بارآن‌را درقرن گذشته‌مشاهده کرد حرکت‌براونی نامیده می‌شود. براون منشأ این پدیده را نمی‌فهمید این آلبرت اینشتین بود که آن را در ۱۲۸۴ / ۱۹۰۵ به‌عنوان افت‌وخیزهای کاتوره‌ای در حول تعادل، به‌نحو صحیح‌توجیه کرد. یك‌ذره سخت غالباً درمعرض نیروی برآیندی که در افت وخیز است قرار می‌گیرد، که از برخوردهای متعدد کاتوره‌ای ذره با مولکولهای مایع مایه می‌گیرد. چون ذره کوچك‌است، تعداد مولکولهایی که ذره باآنها درواحد زمان برخورد می‌کندنسبتاً کوچك است و در نتیجه این تعداد، افت وخیز زیادی دارند. بعلاوه، جرم ذره آن‌قدر کوچك است که اثر هربرخورد قابل توجه است. از این‌رو حرکت برآیند ذره آن‌قدر بزرگ است که قابل‌رویت می‌شود.

افت‌وخیزولتاژ دوسر یك‌مقاومت

اگر یك مقاومت الکتریکی به ورودی تقویت‌کنندهٔ الکترونیکی حساسی وصل شود، خروجی تقویت‌کننده ولتاژی را نشان می‌دهدکه در افت‌وخیز کاتوره‌ای است. اگر از نوفهٔ‌خود تقویت‌کننده‌صرف‌نظرکنیم علت‌اساسی این افت وخیز، حرکت براونی الکترونها در داخل مقاومت است. مثلا، فرض‌کنیم که‌این حرکت کاتوره‌ای وضعی را ایجاد کند که درآن، تعداد الکترونها در یك نیمه ازمقاومت بیشتر ازنیمهٔ دیگر باشند. دراین صورت اختلاف بار الکتریکی در داخل مقاومت منجر به‌میدان الکتریکی و درنتیجه منجر به‌اختلاف پتانسیل بین دو انتهای آن می‌شود. پس تغییرات این اختلاف پتانسیل، ولتاژ درافت وخیزی به‌وجودمی‌آوردکه به‌وسیلهٔ دستگاه الکترونیك تقویت می‌شود.

وجود افت‌وخیزها می‌تواندنتایج‌عملی‌مهمی‌در برداشته

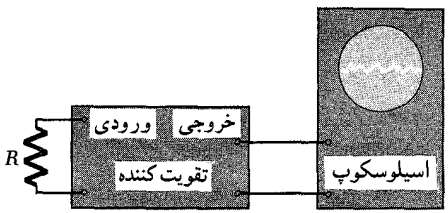


شکل ۱-۲۵. حرکت براونی یك‌ذره سخت به‌قطر 10^{-4} cm که درآب معلق‌است و زیر میکروسکوپ دیده می‌شود. حرکت سه‌بعدی این‌چنین ذره‌ای که به‌صورت تصویر روی‌صفحه‌افقی‌درمیدان‌میکروسکوپ دیده می‌شود به‌وسیله‌این نمودار نشان داده شده‌است که درآن خطوط واصل به مواضع متوالی ذره در فاصلهٔ زمانی ۳۰ ثانیه مشاهده شده است.*

* این سند از

J. Perrin, Atoms, P. 115 (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N. J., 1965)

استخراج‌شده است.

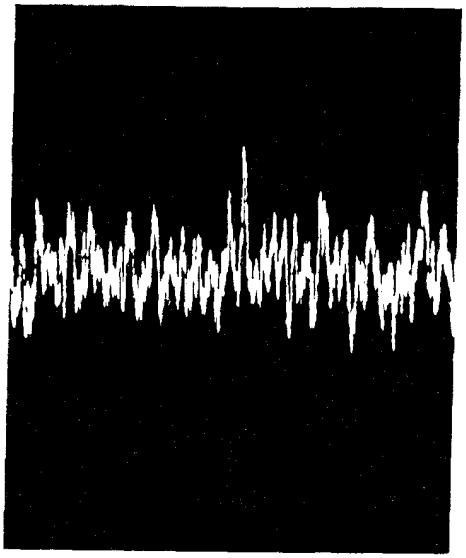


شکل ۱-۲۶. مقاومت R متصل به‌دوانتهای ورودی یك تقویت‌کنندهٔ حساس‌که خروجی آن به‌اسیلوسکوپ متصل‌است.

باشد. این امر مخصوصاًهنگامی درست است که بخواهندآثار یاعلایم کوچك را اندازه‌گیری کنند، زیرا این‌علایم ممکن‌است به‌وسیلهٔ افت‌وخیزهای ذاتی که همواره در دستگاه اندازه‌گیری وجود دارند پوشیده بماند. (این افت‌وخیزها را نوفه می‌نامند، زیرا وجود آنها اندازه‌گیری را مشکل می‌سازد.) مثلا مشکل است یك‌تار پیچشی را برای اندازه‌گیری گشتاور نیرویی به کار بریم که انحراف زاویه‌ای حاصل ازآن کوچکتر از افت‌و خیزهای ذاتی آینه باشد. همچنین درمورد مقاومتی که به تقویت‌کننده متصل است، اگراختلاف پتانسیل دوسراین‌مقاومت کوچکتر ازانحرافات‌مربوط به‌ولتاژ ذاتی باشد که همیشه‌وجود دارند، اندازه‌گیری این‌اختلاف پتانسیل دشوار است*.

۱-۵ گرما و دما

دستگاههای ماکروسکوپیك‌غیرمنزوی می‌توانند برهم کنش کنند وبدین‌طریق انرژی مبادله کنند. نمونهٔ روشن دراین‌مورد مبادلهٔ کار درمقیاس ماکروسکوپیك بین‌دودستگاه است. مثلا در شکل ۱-۲۸ فنر منقبض‌شدهٔ 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



شکل ۱-۲۷. عکس نوفهٔ تقویت‌شده‌ازصفحهٔ‌اسیلوسکوپ اسباب آزمایشگاهی شکل ۱-۲۶**.

نیرویی اعمال می‌کند. وقتی که پیستون رها و دریك فاصلهٔ ماکروسکوپیك‌جابه‌جا می‌شود، نیروی‌وارد به‌وسیله A' مقداری کار روی‌دستگاه A انجام می‌دهد***.

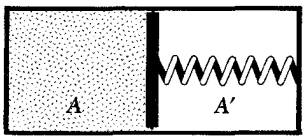
مع‌ذالك کاملاامکان‌پذیراست که‌دودستگاه‌ماکروسکوپیك دربعضی شرایط برهم کنش کنند بدون اینکه هیچگونه‌کارقابل اندازه‌گیری مبادله‌شود. این‌نوع برهم‌کنش که آن‌را برهم‌کنش گرمایی می‌نامیم به‌این‌دلیل ظاهرمی‌شود که انرژی ممکن‌است در مقیاس اتمی ازیك‌دستگاه به‌دستگاه دیگر منتقل شود. انرژی که به‌این‌طریق منتقل می‌شود گرما نام‌دارد. فرض‌کنیم که پیستون شکل ۱-۲۹ در موضعی محکم شود به‌طوری‌که نتواند حرکت

* مثلا اندازه‌گیری ولتاژهایی در حدود میکروولت یا کمترممکن است دشوار شود. مع‌ذالك با اندازه‌گیری مقدار متوسط درفاصله زمانی نسبتاً طولانی می‌توان افت وخیزهای کاتوره‌ای را از علامت ورودی‌که درطول زمان نوسان نمی‌کند تمیزداد.

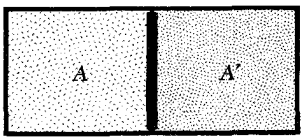
** عکس با اجازهٔ Dr. F.W. Wright, Jr. از دانشگاه برکلی درکالیفرنیا چاپ شده‌است.

*** کلمه‌کار دراینجا به‌معنی‌کلاسیك آن است‌که درمکانیك به‌کارمی‌رود، یعنی‌کمیتی است‌که اساساً به‌عنوان حاصل ضرب نیرو درفاصله‌ای که نیرو درآن فاصله عمل می‌کند تعریف می‌شود.

کند. دراین‌صورت این‌دستگاه حتی اگر روی‌پیستون نیرو وارد کند نمی‌تواند بادستگاه دیگر کار ماکروسکوپیك مبادله کند. ازطرف‌دیگر اتمهای دستگاه A روی همدیگر عملا به‌طور مدام برهم کنش‌دارند (یا باهم برخورد می‌کنند) وبدین‌طریق بین‌خود انرژی مبادله‌می‌کنند*. همچنین، اتمهای دستگاه A' نیز بین خود انرژی مبادله می‌کنند. پیستون که مرز بین گازهای A و A' را تشکیل می‌دهد، جایگاه برهم کنش بااین دوگازاست، اتمهای A بااتمهای پیستون برهم‌کنش می‌کنند که این اتمها به‌نوبهٔ خود باهمدیگر وسپس بااتمهای A' برهم‌کنش دارند. بدین‌طریق در نتیجهٔ برهم کنشهای متوالی بین اتمهای این دودستگاه انرژی می‌تواند از A به A' (یااز A' به A) منتقل شود.



شکل ۱-۲۸. وقتی که پیستون دریك فاصلهٔ ماکروسکوپیك جابه‌جا می‌شود فنر منقبض A' باگاز A کارمبادله می‌کند.

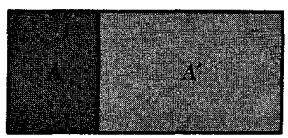


شکل ۱-۲۹. وقتی‌که‌پیستون دریك‌فاصلهٔ‌ماکروسکوپیك جابه‌جا می‌شود گاز متراکم A' باگاز A کار مبادله می‌کند.

اینك دودستگاه A و A' راکه دربرهم‌کنش گرمایی‌هستند درنظر می‌گیریم. مثلا دودستگاه ممکن است دوگاز A و A' باشند که دربالا از آنها سخن گفتیم، یا A ممکن است یك‌قطعه مس غوطه‌ور در دستگاه A' باشدکه ازظرفی مملو ازآب‌تشکیل شده است. به‌فرض، E انرژی دستگاه A باشد(یعنی انرژی‌کل جنبشی به‌اضافهٔ انرژی‌پتانسیل همهٔ‌اتمهای A)؛ همچنین به‌فرض 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

$$E+E'=\text{Constant}. \quad (۸-۱)$$

دراین‌صورت این سؤال مطرح می‌شود که این انرژی‌کل واقعاً چگونه بین دستگاههای A و A' توزیع می‌شود. بویژه، فرض می‌کنیم که دستگاههای A و A' دربین‌خود در تعادل باشند، یعنی دستگاه‌مرکب A^* درحال تعادل باشد. دراین‌صورت‌حالت تعادل A^*، به‌استثنای بعضی افت‌وخیزهای کوچك، باید با کاتوره‌ای‌ترین توزیع انرژی دراین‌دستگاه متناظر باشد.



شکل ۱-۳۰. شکل طرحواره‌ای که حالت‌عمومی دو دستگاه A و A' را درحال‌تماس‌حرارتی‌نشان‌می‌دهد.

ابتدا درموردساده‌ای که دستگاههای A و A' دوگاز کامل‌متشکل ازیك‌نوع مولکولند سخن می‌گوییم [مثلا A و A' ممکن است از مولکولهای ازت (N_2) تشکیل شده باشند]. دراین‌مورد مسلماً کاتوره‌ای‌ترین حالت دستگاه مرکب A^* حالتی است‌که درآن‌انرژی کل $E+E'$ دربین‌تمام مولکولهای همسان A^* به‌طور مساوی تقسیم شده‌باشد. دراین‌صورت هریك از مولکولهای A و A' باید انرژی متوسط مساوی داشته‌باشند. بویژه، انرژی متوسط $\bar{\varepsilon}$ مربوط به‌یك مولکول گاز A باید مساوی انرژی میانگین مربوط به‌یك مولکول ازگاز A' باشد،

* اگر هرمولکول گاز از بیش از یك اتم تشکیل شده باشد، مولکولهای مختلف می‌توانند ازطریق برخورد انرژی مبادله‌کنند؛ بعلاوه انرژی یك مولکول هم ممکن است بین اتمهای تشکیل دهندهٔ آن که‌با همدیگر دربرهم‌کنشند مبادله شود.

** درمورد دستگاه شکل ۱-۲۹ به‌خاطرسادگی فرض می‌کنیم‌که‌دیواره‌های ظرف وپیستون آنقدر نازکند که انرژی آنها درمقابل انرژی گازها قابل اغماض است.

یعنی

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon' \qquad (۹-۱)$$

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

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} \quad و \quad \bar{\varepsilon'} = \frac{E'}{N'} \qquad (۱۰-۱)$$

بنابراین شرط (۱-۹) را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

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

فرض کنیم که گازهای A و A' درآغاز از همدیگر جدا و هرکدام جداگانه درحال تعادل باشند. به‌فرض، انرژی آنها دراین شرایط E و E' باشد. اینك تصور کنیم که دستگاههای A و A' طوری با همدیگر درتماس قرار گرفته باشند که آزاد باشند ازطریق برهم‌کنش حرارتی مبادلهٔ انرژی کنند. دوحالت وجود دارد که این‌امر درآنها امکان‌پذیر است:

۱) معمولا، E_i و E_i' انرژیهای اولیهٔ دستگاهها طوری است که $\bar{\varepsilon}_i = E_i/N$ انرژی میانگین اولیهٔ یك‌مولکول از A با $\bar{\varepsilon}'_i = E_i'/N'$ انرژی میانگین اولیهٔ یك مولکول از A' مساوی نیست، یعنی معمولا،

$$\bar{\varepsilon}_i \neq \bar{\varepsilon}'_i \qquad (۱۱-۱)$$

دراین‌مورد، توزیع اولیهٔ انرژی دردستگاه مرکب A^* به‌قدر کافی ناکاتوره‌ای است و مدت مدیدی دوام نخواهد آورد. بالعکس، دستگاههای A و A' آنقدر انرژی مبادله می‌کنند که به‌حالت تعادل مربوط به‌کاتوره‌ای‌ترین توزیع انرژی برسند، توزیعی که درآن، انرژی متوسط به‌ازای هرمولکول درهردو دستگاه یکسان باشد. بنابراین انرژیهای E_f و E_f' مربوط به دستگاههای A و A' درحالت تعادل نهایی بایدطوری باشند که داشته باشیم

$$\bar{\varepsilon}_f = \bar{\varepsilon}_f' \quad یا \quad \frac{E_f}{N} = \frac{E_f'}{N'} \qquad (۱۲-۱)$$

در فرایند برهم‌کنشی که به‌حالت تعادل نهایی منجر می‌شود، دستگاهی که انرژی متوسط آن به‌ازای هرمولکول کوچکتر است، انرژی کسب می‌کند درحالی که دستگاهی که انرژی متوسط اولیهٔ آن به‌ازای هرمولکول بزرگتر است انرژی ازدست می‌دهد. طبیعتاً، انرژی کل دستگاه مرکب A^* که منزوی است ثابت می‌ماند به‌طوری که خواهیم داشت

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

یعنی

$$\Delta E + \Delta E' = ۰ \qquad (۱۳-۱)$$

یا

$$Q + Q' = ۰ \qquad (۱۴-۱)$$

که درآن نوشته‌ایم

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

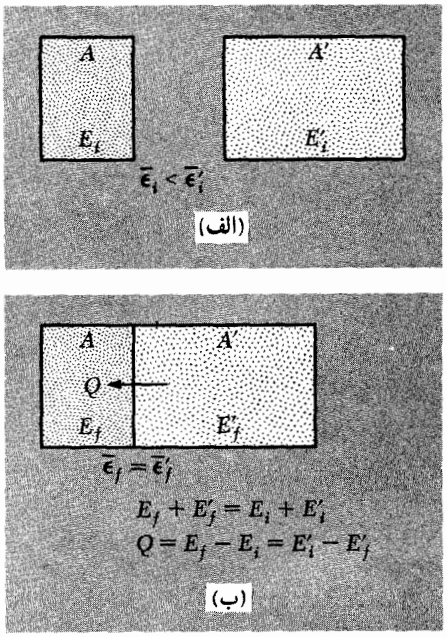
و

$$Q' \equiv \Delta E' \equiv E_f' - E_i' \qquad (۱۵-۱)$$

کمیت Q گرمای جذب‌شده به وسیلهٔ A، درفرایند برهم‌کنش، نامیده می‌شود وتعریف‌آن افزایش انرژی A در نتیجهٔ فرایند برهم‌کنش حرارتی است. همین‌تعریف برای گرمای Q' که به‌وسیلهٔ A' جذب می‌شود نیز به‌کار می‌رود.

باید توجه‌کرد که گرمای $Q = \Delta E$ که دستگاه جذب می‌کند ممکن است مثبت یا منفی باشد. دربرهم‌کنش بین دو دستگاه قطعاً یکی ازآنها انرژی ازدست می‌دهد و دیگری انرژی می‌گیرد؛ یعنی دررابطهٔ (۱-۱۴) یا Q مثبت و Q' منفی است ویابالعکس. بنابه‌تعریف،دستگاهی راکه باجذب مقداری گرمای مثبت انرژی جذب می‌کند دستگاه سردتر و دستگاهی را که باجذب مقداری گرمای منفی (یعنی «باازدست‌دادن» مقداری گرمای مثبت) انرژی از دست می‌دهد دستگاه گرمتر می‌نامند.

۲) یك مورد خاص هنگامی بروز می‌کند که انرژیهای اولیهٔ E_i و E_i' دستگاههای A و A' طوری هستند که انرژی میانگین یك‌مولکول A باانرژی‌میانگین یك مولکول A' مساوی



شکل ۱-۳۱. دوگاز A و A' از یك نوع مولکول تشکیل شده‌اند. در شکل (الف) گازها از همدیگر جدا هستند؛ درشکل (ب) دوگاز در تماس حرارتی قرار گرفته‌اند و برای رسیدن به‌حال تعادل می‌توانند گرما مبادله‌کنند. انرژی گاز با E وانرژی متوسط هرمولکول با ε نشان داده‌شده است.

است، یعنی

$$\bar{\varepsilon}_i = \bar{\varepsilon}_i' \qquad (۱-۱۶)$$

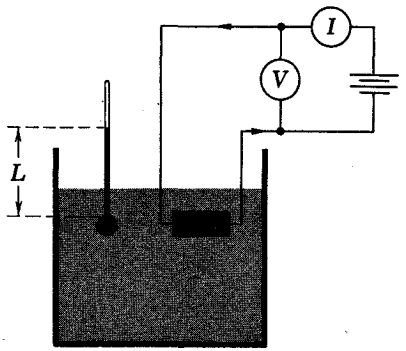
دراین‌مورد، وقتی که دستگاههای A و A' باهمدیگر درتماس حرارتی قرار می‌گیرند به طور خودکار کاتوره‌ای‌ترین حالت دستگاه‌مرکب A^* را به‌وجود می‌آورند. دودستگاه‌دراین‌صورت به‌حال تعادل باقی می‌مانند و هیچ گونه انتقال انرژی (یا گرما) بین دستگاهها صورت نمی‌گیرد.

دما

اینك موردکلی برهم‌کنش حرارتی بین دودستگاه A و A' را درنظر می‌گیریم. دستگاهها ممکن است گازهایی باشند که مولکولهای‌آنها جرمهای‌متفاوت دارند یاازاتمهای نوع‌مختلف تشکیل شده‌اند. یکی یاهردودستگاه ممکن است جامد یامایع باشند. اگرچه رابطهٔ (۱-۸) مربوط به‌بقای انرژی هنوز معتبر است، ولی اینك تعریف حالت تعادل مربوط به‌کاتوره‌ای‌ترین توزیع انرژی بین‌تمام اتمهای دستگاه‌مرکب $A+A'$ مشکل‌تر است. معذالك تذکارهای پیش‌که مربوط به‌دوگاز مشابه بود باید ازلحاظ کیفی دراکثر موارد معتبر باشند. آنچه‌که می‌توانیم پیش‌بینی کنیم(وچیزی‌که بعداً صریحاً اثبات خواهدشد) بدین قرار است: هردستگاه، مثلا A باپارامتر T (که بنابه قرارداد «دمای مطلق» نامیده می‌شود) که با انرژی میانگین هراتم‌دستگاه مرتبط است مشخص می‌شود. درحال تعادل یعنی وقتی که انرژی به‌کاتوره‌ای‌ترین طریق توزیع شده است، می‌توانیم‌مانند رابطهٔ (۱-۹) شرطی را به‌صورت زیر پیش‌بینی کنیم

$$T = T' \qquad (۱-۱۷)$$

قبل‌از اینکه تعریف دقیقتری از مفهوم کاتورگی‌را (که برای توزیع انرژی بین اتمهای مختلف به‌کار می‌رود) به‌دست دهیم تعریف مفهوم‌دمای مطلق ممکن نیست. معذالك واردکردن مفهوم دما («دمای غیرمطلق») که با دماسنج خاصی اندازه‌گیری می‌شود بسیار آسان است. منظورما از دماسنج یك‌دستگاه ماکروسکوپیك کوچك M است که طوری ساخته‌شده است که وقتی دستگاه M گرما دریافت می‌کند یاازدست می‌دهد فقط یکی ازپارامترهای ماکروسکوپیك آن‌تغییر می‌کند. این‌پارامتر را پارامتر دماسنجی می‌نامند وباحرف یونانی θ نشان می‌دهند. دماسنج جیوه‌ای یادماسنج الکلی نمونه‌های خاصی از دماسنج هستند. دراین‌مورد، وقتی که انرژی مایع درجریان مبادلهٔ گرما تغییرمی‌کند این L طول‌ستون‌مایع درلولهٔ مویین‌شیشه‌ای دماسنج است که تغییرمی‌کند. پارامتر دماسنجی θ دراین‌نوع دماسنجها همان‌طول L است. اگر دماسنج M بادستگاه دیگر A درتماس حرارتی قرار گیرد وبگذاریم‌که تعادل برقرار شود، پارامتر دماسنجی θ مقداری برابر θ_A را به‌خود می‌گیرد. این‌مقدار θ_A دمای دستگاه A که بادماسنج خاص M نشانه‌گذاری شده است



شکل ۱-۳۲. دودماسنج ازنوع مختلف درتماس حرارتی بادستگاهی متشکل از یك‌ظرف مملو ازمایع. یکی‌از آنها دماسنج جیوه‌ای است؛ پارامتر دماسنجی آن L طول‌ستون جیوه است. دماسنج دیگر مقاومت الکتریکی R است که مثلا ممکن است یك‌سیم پلاتینی یایك‌مقاومت زغالی باشد؛ پارامتر دماسنجی‌آن مقاومت الکتریکی R است (که با فرستادن یك‌جریان ضعیف به‌شدت I که اختلاف پتانسیل V را دربین دوسرمقاومت ایجاد می‌کند اندازه‌گیری می‌شود).

نام دارد.*

فایدهٔ یك‌دماسنج را باملاحظات زیر می‌توان فهمید. فرض‌کنیم که دماسنج M ابتدا بادستگاه A وسپس بادستگاه B در تماس حرارتی قرار داده شود. درهردوحال می‌گذاریم که دماسنج به‌حال تعادل درآید؛ در این صورت دماسنج دماهای θ_A و θ_B را نشان می‌دهد. این موضوع یك‌امر تجربی متداول است (که بعداً ازلحاظ نظری توجیه خواهدشد) که اگر $\theta_A \neq \theta_B$ باشد، هنگامی که دستگاههای A و B درتماس حرارتی قرار داده شوند باهم گرما مبادله می‌کنند. ولی اگر $\theta_A = \theta_B$ باشد این دستگاهها حتی درتماس حرارتی‌هم بایکدیگر گرما مبادله نمی‌کنند. بنابراین دمای θ مربوط به‌دستگاه که به‌وسیلهٔ یك‌دماسنج خاص نشانه‌گذاری شده است پارامتر بسیار مفیدی است که دستگاه را مشخص می‌کند؛ درحقیقت، شناخت این‌دما پیش‌بینی زیر را امکان‌پذیر می‌سازد: اگردودستگاه را درتماس حرارتی قرار دهیم، اگر دماهای آنها مساوی نباشند باهم گرما مبادله می‌کنند و اگر دماهای آنها مساوی باشند گرما مبادله نخواهند کرد.

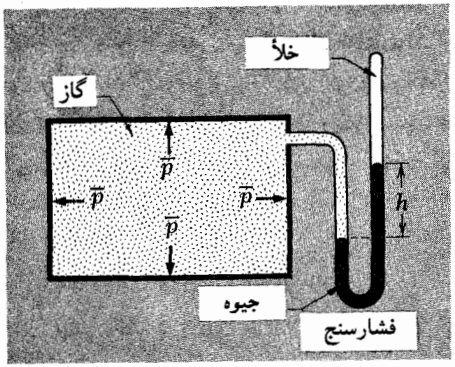
۱-۶ مرتبهٔ‌بزرگی بعضی‌مقادیر

دربخشهای پیش خطوط اصلی استدلالی را که اجازه می‌دهد رفتار دستگاههای ماکروسکوپیك را بفهمیم باررسی مولکولها یا اتمهای تشکیل دهندهٔ آنها نشان دادیم. مع‌ذالك این بررسیها کاملا کیفی بودند. برای تکمیل این‌بررسی مقدماتی مایلیم تصوراتی نیز دربارهٔ مرتبهٔ بزرگی‌آنها داشته‌باشیم. مثلا ممکن است‌جالب‌توجه باشدکه بدانیم یك‌مولکول باچه‌سرعتی‌حرکت می‌کند یا بسامد برخوردآن باسایر مولکولها چقدر است. برای پاسخ به‌چنین سؤالهایی حالت سادهٔ گاز کامل را ازسر می‌گیریم.

فشار گاز کامل

هنگامی‌که یك‌گاز در ظرفی قرار دارد، برخوردهای متعدد مولکولهای گاز روی جدارهای ظرف موجب بروز نیروی برآیندی روی هرعنصر سطح ازجدارهای ظرف‌می‌شود. نیروی وارد برواحد سطح p فشارگازنام دارد. فشار متوسط $\bar{p}$ که به وسیلهٔ گاز اعمال می‌شود ممکن است به‌سهولت، مثلا به‌کمك یك‌فشارسنج اندازه‌گیری‌شود. فشارگاز باید ازروی پارامترهای میکروسکوپیك مشخصهٔ مولکولها قابل‌محاسبه باشد؛ بالعکس باید امکان‌پذیر باشدکه بابهره‌گیری از اندازه‌گیری فشارگاز مرتبهٔ بزرگی این‌پارامترها را نتیجه‌بگیریم. بنابراین بامحاسبهٔ تقریبی فشاری که یك گاز کامل وارد می‌کند کارمان را آغاز می‌کنیم.

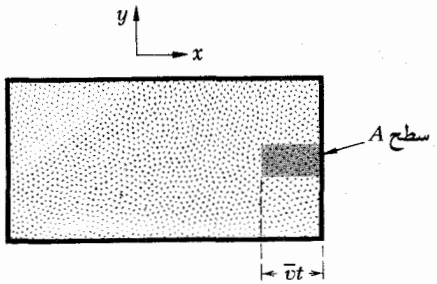
* دستگاه A خیلی بزرگتر از دماسنج M فرض شده است به نحوی که از مقدارکم انرژی را که به‌وسیلهٔ دماسنج جذب می‌شود یا از دست می‌رود می‌توان قابل اغماض تلقی‌کرد. همچنین یادآوری می‌کنیم‌که بنابه‌تعریفی‌که کردیم دمایی‌که با دماسنج جیوه‌ای اندازه‌گیری می‌شود یك طول است و در نتیجه باید برحسب سانتی‌متر اندازه‌گیری شود.



شکل ۱-۳۳. گازی که فشار متوسط آن $\bar{p}$ به کمك یك‌فشارسنج، متشکل از یك‌لوله به‌شکل U مملواز جیوه، اندازه‌گیری می‌شود. برای‌تأمین تعادل مکانیکی، ترازهای جیوهٔ دوشاخهٔ‌لوله طوری‌میزان می‌شوندکه وزن‌ستون جیوه‌به‌ارتفاع h به‌ازای‌واحد سطح مقطع مساوی فشاری باشدکه به‌وسیلهٔ گاز وارد می‌شود.

برای اینکه دقیقتر سخن گفته باشیم، گاز کاملی با N مولکول را درنظر می‌گیریم که جرم هریك‌از آنها m است. فرض‌می‌کنیم که گاز درحال تعادل است و در جعبه‌ای به‌شکل متوازی‌السطوح به‌حجم V قرار دارد. تعداد مولکولها درواحد حجم‌را با $n \equiv N/V$ نشان‌می‌دهیم*. وجوه‌جعبه‌رامی‌توان‌موازی بادستگاه مختصات دکارتی x ، y ، z که درشکل ۱-۳۴ نشان داده شده است، فرض‌کرد.

یکی از جدارهای جعبه، مثلا جدار سمت راست عمود برمحور x ها را درنظر می‌گیریم. ابتدا تعداد مولکولهایی را که به‌سطح A از این‌جدار در فاصلهٔ زمانی t برخورد می‌کنند جستجو می‌کنیم. دریك‌لحظهٔ معلوم‌سرعت همهٔ مولکولها یکسان نیست. ولی چون مافقط *نتیجهٔ تقریبی* را جستجو می‌کنیم می‌توانیم بااین تصور که همهٔ مولکولها سرعتی مساوی باسرعت متوسط v دارند مسئله را ساده کنیم. مع‌ذالك مولکولها درتمام جهات جابه‌جا می‌شوند به‌نحوی که به‌طور متوسط یك‌ثلث از آنها (یا $n/3$ از مولکولها به‌ازای واحد حجم) محسوساً موازی محور x ها، یك‌سوم موازی بامحور y ها ویك‌سوم موازی محور z ها جابه‌جا می‌شوند. در بین این $n/3$ مولکول به‌ازای واحدحجم‌که محسوساً در امتداد محور x ها جابه‌جا می‌شوند، نصف‌آنها(یا $n/6$ ازمولکولها به‌ازای واحد حجم) درسوی x های‌مثبت روبه‌سوی عنصر سطح A جابه‌جا می‌شوند، درصورتی‌که نصف‌دیگر درسوی x های منفی، یعنی درسوی مخالف سطح A جابه‌جا می‌شوند. چون هرمولکول باداشتن سرعتی محسوساً در سوی x های مثبت، درفاصلهٔ زمانی کوتاه t فاصلهٔ $\bar{v}t$ را در سوی x های مثبت طی‌می‌کند. اگر چنین مولکولی در فاصلهٔ $\bar{v}t$ از سطح A مربوط به‌جدار واقع باشد، در لحظه t بااین‌سطح برخورد می‌کند؛ ولی اگر درفاصله‌ای



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

بیشتر از $\bar{v}t$ نسبت به‌سطح A قرار گرفته باشد وقت رسیدن به این‌سطح را نخواهد داشت**. تعداد مولکولهایی که در مدت زمان t به‌سطح A برخوردمی‌کنند صرفاً مساوی تعداد متوسط

* اینکه نماد n در مطلب دیگری برای نشان دادن تعداد مولکولها درنیمهٔ چپ جعبه به‌کار رفته‌است نباید موجب اشتباه شود.

** فاصلهٔ زمانی t را می‌توان به دلخواه‌کوچك انتخاب‌کرد، خیلی کوچکتر از زمان متوسطی که بین دو برخورد دو مولکول با همدیگر می‌گذرد. درنتیجه برخوردهای‌یك‌مولکول‌معین باسایرمولکولها درفاصلهٔ زمانی t بسیارکم احتمال است ومی‌توان ازآن چشم پوشید.

مولکولهایی هستندکه سرعت‌آنها محسوساً متوجه سوی x های مثبت است و دراستوانه‌ای به‌قاعدهٔ A و طول $\bar{v}t$ جای دارند. بنابراین، این‌عدد مساوی حاصل‌ضرب تعدادمتوسط مولکولهای موجود درواحد حجم‌که سرعت آنها متوجه سوی x های مثبت است، یعنی $n/۶$ درحجم‌استوانهٔ $A\bar{v}t$ ، است، یعنی مساوی با

$$\left(\frac{۱}{۶}n\right)(A\bar{v}t)$$

اگر این نتیجه را برسطح A و زمان t تقسیم کنیم، یك‌رابطهٔ تقریبی‌برای $\mathcal{F}_{\circ}$ تعدادمتوسط مولکولهایی‌که به‌واحدسطح‌جدار و درواحد زمان برخورد می‌کنند (یا چگالی شار مولکول) به‌دست می‌آید. بنابراین داریم

$$\boxed{\mathcal{F}_{\circ}\approx\frac{۱}{۶}n\bar{v}} \qquad (۱-۱۸)$$

اینك نیروی متوسطی را که از طرف مولکولها برواحد سطح جدار وارد می‌شود حساب می‌کنیم. وقتی‌که یك مولکول که محسوساً در سوی x های مثبت جابه‌جا می‌شود به‌جدار می‌خورد، انرژی جنبشی آن $m\bar{v}^{۲}/۲$ ثابت می‌ماند (این موضوع حداقل، به‌طور متوسط باید صحیح‌باشد، زیرا گاز درحال‌تعادل است). بنابراین بزرگی اندازه حرکت مولکول نیز باید، به طور متوسط، ثابت‌بماند؛ یعنی‌مولکولی‌که درسوی xهای مثبت بااندازه حرکت $m\bar{v}$ به‌جدار سمت‌راست نزدیك می‌شود پس‌از برگشت ازاین جدار اندازه حرکت $-m\bar{v}$ را درهمین راستا خواهد داشت. دراین‌صورت مولفهٔ اندازه حرکت مولکول در سوی x های مثبت دراثر برخورد به‌مقدار زیر تغییر خواهدکرد

$$-m\bar{v}-m\bar{v}=-۲m\bar{v}$$

دراین صورت بنابراصل بقای اندازه حرکت، جدار دراثر برخورد، اندازه‌حرکتی برابر $+۲m\bar{v}$ در سوی x های‌مثبت دریافت می‌کند. ولی نیروی متوسطی که به‌وسیلهٔ مولکولهای گاز روی‌جدار وارد می‌شود، بنابه‌قانون دوم نیوتون، مساوی آهنگ تغییر اندازه‌حرکت‌جدار است واین‌تغییر ازبرخوردهای مولکولها ناشی می‌شود. دراین‌صورت نیروی متوسطی که به واحدسطح جدار وارد می‌شود(یعنی فشار میانگین وارد برجدار) از ضرب زیر به‌دست می‌آید

$$\bar{p}=\left[\begin{array}{l}\text{تعداد میانگین برخوردها}\\\text{در واحد زمان که بر}\\\text{واحد سطح جدار وارد}\\\text{می‌شود}\end{array}\right]\times\left[\begin{array}{l}\text{اندازه حرکت میانگین}\\۲m\bar{v}\text{ که جدار درجریان}\\\text{برخورد یك مولکول}\\\text{دریافت می‌کند}\end{array}\right]$$

یعنی

$$\bar{p}\approx(۲m\bar{v})\mathcal{F}_{\circ}=(۲m\bar{v})\left(\frac{۱}{۶}n\bar{v}\right)$$

یا

$$\boxed{\bar{p}\approx\frac{۱}{۳}nm\bar{v}^{۲}} \qquad (۱-۱۹)$$

همچنانکه انتظار می‌رفت فشار $\bar{p}$ هنگامی زیاد می‌شودکه اولا n زیاد شود یعنی تعداد مولکولهایی که به‌جدارها برخوردمی‌کنند زیادتر باشند وثانیاً $\bar{v}$ طوری زیاد شود که مولکولها به فراوانی بیشتری به‌جدار بخورند و درهر برخورد اندازه‌حرکت بیشتری ازدست بدهند.

چون $\bar{\varepsilon}^{(K)}$ انرژی جنبشی متوسط یك مولکول تقریباً از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید*

$$\bar{\varepsilon}^{(K)}\approx\frac{۱}{۲}m\bar{v}^{۲} \qquad (۱-۲۰)$$

رابطهٔ (۱-۱۹) را به‌صورت زیر نیز می‌توان نوشت

$$\bar{p}\approx\frac{۲}{۳}n\bar{\varepsilon}^{(K)} \qquad (۱-۲۱)$$

باید توجه‌کرد که روابط (۱-۱۹) و (۱-۲۱) فقط به‌تعداد

* اختلاف بین $\overline{v^{۲}}$ متوسط مربعات و $\bar{v}^{۲}$ مربع متوسط را نادیده می‌گیریم.

مولکولها درواحد حجم بستگی دارد و نوع این مولکولها دخالتی ندارد. بنابراین این رابطه‌ها، قطع‌نظر 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 یک گاز کامل محتوی در ظرفی باحجم معلوم، مستقیماً اندازهٔ انرژی جنبشی متوسط یک‌مولکول گاز را به‌دست می‌دهد.

برآوردهای عددی

قبل‌از اقدام‌کردن به‌بعضی برآوردهای عددی بهتر است برخی تعریفهای مهم را یادآوری کنیم. m جرم یک‌اتم یا یک‌مولکول به‌راحتی به‌کمک‌واحداستاندارد جرم m_0 بیان‌می‌شود. به‌موجب آخرین قرارداد بین‌المللی [که درسال ۱۳۳۹/۱۹۶۰ پذیرفته شد و مقیاس یکی شدهٔ جرمهای اتمی نام دارد] ، جرم واحد m_0 برحسب m_C جرم اتم ایزوتوپ C^{12} ازرابطهٔ زیر تعریف می‌شود*

$$m_0 \equiv \frac{m_C}{12} \qquad (۱-۲۲)$$

بنابراین جرم یک‌اتم C^{12} دقیقاً مساوی ۱۲ واحد جرم است. دراین‌صورت جرم یک‌اتم H هیدروژن تقریباً مساوی واحد جرم است.

نسبت بین m جرم یک‌اتم(یا یک مولکول) وجرم واحد m_0 را جرم اتمی اتم (یاجرم مولکولی مولکول) می‌نامند و با μ نشان می‌دهند. بدین‌طریق داریم

$$\mu \equiv \frac{m}{m_0} \qquad (۱-۲۳)$$

بنابراین جرم‌اتمی C^{12} ، بنابه تعریف، مساوی ۱۲ است.

تعداد زیادی از اتمها (یامولکولها) که از ویژگی‌خاصی برخوردارند عبارت است از N_a اتم، به‌جرم کل‌یک‌گرم، اگر جرم هراتم m_0 باشد N_a به‌صورت زیر تعریف می‌شود

$$N_a \equiv \frac{1}{m_0} \qquad (۱-۲۴)$$

تعریف ممکن دیگری برای N_a عبارت است از

$$N_a = \frac{m}{m m_0} = \frac{\mu}{m} \qquad (۱-۲۵)$$

که درآن از رابطهٔ (۱-۲۳) استفاده کرده‌ایم. بنابراین N_a همچنین مساوی‌تعداد مولکولهایی به‌جرم مولکولی μ است، که جرم کل μ گرم دارند. N_a عدد اووگادرو نامیده می‌شود.

یک‌مول از نوع معینی از مولکول (یااتم) به‌عنوان مجموعهٔ N_a مولکول(یااتم) ازاین‌نوع‌تعریف‌می‌شود. بنابراین یک‌مول از مولکولهایی به‌جرم مولکولی μ دارای جرم کل μ گرم است.

عدد اووگادرو که باتجربه تعیین شده‌است برابراست‌با

$$N_a = (۶٫۰۲۲۵۲ \pm ۰٫۰۰۰۰۹) \times ۱۰^{۲۳} \text{ مول/مولکول} \qquad (۱-۲۶)$$

(به‌جدول ثابتهای عددی درپایان‌کتاب مراجعه شود.)

اینک برای برآورد بعضی از پارامترهای مولکول گاز ازت (N_2) که جزء اصلی تشکیل‌دهنده هواست، از روابط (۱-۱۹) و (۱-۲۱) که فشار گاز را به‌دست می‌دهند استفاده‌می کنیم. دردمای متعارف ودر فشار جوی ($۱۰^۶$دین برسانتی مترمربع)جرم اندازه‌گیری شده‌برای ازتی که درظرف یک‌لیتری ($۱۰^۳$ سانتی‌متر مکعب) قرار دارد مساوی ۱٫۱۵ گرم است. چون جرم اتمی ازت تقریباً ۱۴ است جرم مولکولی یک‌مولکول N_2 $۲۸ = ۲ \times ۱۴$ می‌شود. بنابراین ۲۸ گرم ازت $۶٫۰۲ \times ۱۰^{۲۳}$ (عدد اووگادرو) مولکول N_2 دارد. پس N تعداد کل مولکولها درظرف یک‌لیتری مساوی است با

---

* یک ایزوتوپ خاص، اتمی است که هستهٔ آن کاملا مشخص است، نماد X^a اتمی را مشخص می‌کند که در هستهٔ خود n هستک (پروتون+نوترون) دارد. اتمهایی‌که هسته‌های آنها از تعداد نوترونهای متفاوت ولی تعداد پروتونهای مساوی تشکیل شده‌اند از لحاظ شیمیایی مشابهند زیرا تعداد الکترونهای آنها مساوی است.

$$N=(۶٫۰۲\times۱۰^{۲۳})\frac{۱٫۱۵}{۲۸}$$

$$=۲٫۴۷\times۱۰^{۲۲}\text{ مولکول}$$

و

$$n\equiv\frac{N}{V}=\frac{۲٫۴۷\times۱۰^{۲۲}}{۱۰^{۳}}$$

$$\approx۲٫۵\times۱۰^{۱۹}\text{ سانتی‌متر مکعب/مولکول}\quad(۱-۲۷)$$

دراین صورت رابطهٔ (۱-۲۱) انرژی جنبشی میانگین یك‌مولکول $N_۲$ را به‌دست می‌دهد

$$\varepsilon^{(\overline{K})}\approx\frac{۳\overline{P}}{۲n}=\frac{۳}{۲}\left(\frac{۱۰^{۶}}{۲٫۵\times۱۰^{۱۹}}\right)\approx$$

$$۶٫۰\times۱۰^{-۱۴}\text{ ارگ}\quad(۱-۲۸)$$

چون تعداد N_a مولکول ازت (که N_a عدد اووگادرو است) ۲۸ گرم جرم دارد m جرم تنها یك‌مولکول ازت عبارت است از

$$m=\frac{۲۸}{۶٫۰۲\times۱۰^{۲۳}}=۴٫۶۵\times۱۰^{-۲۳}g\quad(۱-۲۹)$$

بنابراین از رابطهٔ (۱-۲۰) نتیجه‌می‌گیریم که

$$\overline{v}^{۲}\approx\frac{۲\varepsilon^{(\overline{K})}}{m}\approx$$

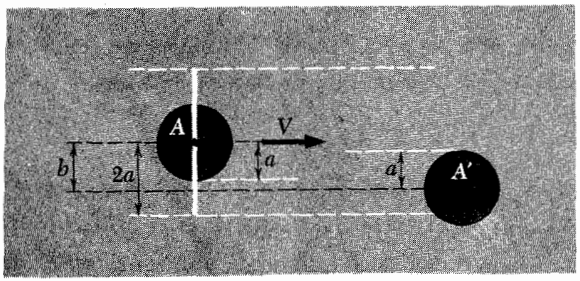
$$\frac{۲(۶٫۰\times۱۰^{-۱۴})}{۴٫۶۵\times۱۰^{-۲۳}}=۲٫۶\times۱۰^{۹}$$

یا

$$\overline{v}\approx۵٫۱\times۱۰^{۴}\ \text{cms}^{-۱}\quad(۱-۳۰)$$

مسافت آزاد میانگین

توجه خود را به‌یك مولکول گاز معطوف وسعی می‌کنیم l فاصلهٔ میانگینی راکه‌این‌مولکول قبل‌از برخورد بامولکول‌دیگر گاز طی‌می‌کند برآورد کنیم. این‌فاصلهٔ l مسافت آزاد میانگین مولکول نام‌دارد. برای‌ساده‌کردن موضوع، می‌توانیم مولکولها را به‌شکل کره تصور کنیم و نیروهای بین دومولکول را شبیه نیروهایی فرض کنیم که بین دوکرهٔ سخت به‌شعاع a اعمال می‌شود. معنی این‌بیان این‌است که تاوقتی R فاصلهٔ بین مراکز این دو کره از $۲a$ بزرگتر است هیچ نیرویی بین آنها اعمال نمی‌شود، ولی اگر $R<۲a$ شود نیروهای بسیار عظیمی بروز می‌کنند (برخوردرخ‌می‌دهد) شکل ۱-۳۵ برخوردبین‌دومولکول را نمایش می‌دهد. در اینجا می‌توان فرض‌کرد که مولکول A' ساکن‌باشد و مولکول A باسرعت نسبی $\mathbf{V}$ طوری به‌آن نزدیك شود که ، اگر دراین مولکولها انحرافی ایجاد نشود، مراکز آنها در حداقل فاصلهٔ b قرارگیرند. دراین‌صورت روشن است که اگر $b>۲a$ شود مولکولها وارد برخورد نمی‌شوند بلکه

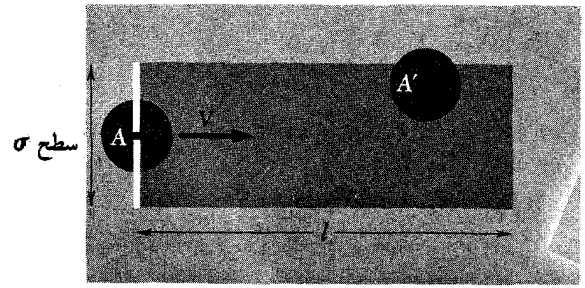


شکل ۱-۳۵. شکل طرحواره‌ای که برخورد دوکرهٔ سخت به‌شعاع a را نمایش می‌دهد.

برخورد هنگامی‌وجود داردکه $b<۲a$ شود. روش دیگر برای درك این‌رابطهٔ هندسی عبارت است از اینکه تصور کنیم که مولکول A قرصی به‌شعاع $۲a$را باخود حمل‌می‌کند (این‌قرص درمرکز مولکول متمرکز وبرسرعت $\mathbf{V}$ عمود است). دراین صورت برخورد بین دومولکول فقط هنگامی بروز می‌کند که مرکزمولکول A' در داخل حجمی قرارگیرد که به‌وسیلهٔ قرصی که مولکول A حمل می‌کند جاروب می‌شود.

σ سطح قرص مجازی که به‌وسیلهٔ مولکول حمل می‌شود عبارت است از

$$\sigma=\pi(۲a)^{۲}=۴\pi a^{۲}\quad(۱-۳۱)$$



شکل ۱-۳۶. شکل طرحواره‌ای که برخوردهای وارد برمولکول معین A را هنگامی‌که این‌مولکول بامولکول A' مواجه می‌شود نشان می‌دهد مرکز A' در داخل حجمی قرار داردکه به‌وسیلهٔ σ سطح قرص مجازی که به‌وسیلهٔ A حمل می‌شود جاروب می‌شود.

و مقطع‌کل پراکندگی برخوردهای مولکول‌ـ مولکول نامیده می‌شود. حجم جاروب‌شده به‌وسیلهٔ این قرص وقتی که‌مولکول فاصلهٔ l را طی می‌کند مساوی σl است. فرض کنیم این حجم به‌گونه‌ای باشد که به‌طور متوسط، یك‌مولکول دیگر را دربرگیرد، یعنی

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

که درآن n تعداد مولکول در واحد حجم است. دراین صورت l فاصلهٔ متوسطی است که یك‌مولکول قبل‌از برخورد با سایر مولکولها طی‌می‌کند، یعنی مسافت آزاد میانگین مطلوب است. بنابراین نتیجه می‌گیریم

$$l \approx \frac{1}{n\sigma} \qquad (۱-۳۲)$$

همچنانکه انتظار می‌رفت، مسافت آزاد میانگین هنگامی بزرگ می‌شود که اولا n کوچك باشد، یعنی تعداد کمی از مولکول وجود داشته باشدکه مولکول معینی بتواند باآنها برخوردکند، ثانیاً شعاع مولکول کوچك باشد یعنی برای اینکه مولکولها برهم کنش کنند لازم باشد خیلی نزدیك به‌همدیگر عبور کنند.

برای برآورد مرتبهٔ بزرگی، بحث درمورد گاز ازت را دردمای متعارف و فشارجوی ازسر می‌گیریم. شعاع یك مولکول درحدود 10^{-8} سانتی‌متر است، یعنی

$$a \sim 10^{-8} \text{ سانتی‌متر}$$

بنابراین‌رابطهٔ (۱-۳۱)سطح مقطع σ را به‌دست می‌دهد

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

دراین‌صورت از رابطهٔ (۱-۳۲) بامقدار n که از رابطهٔ (۱-۲۷) به‌دست می‌آید برآورد زیر به‌دست می‌آید

$$l \approx \frac{1}{n\sigma} \sim \frac{1}{(2{,}5 \times 10^{19})(12 \times 10^{-16})}$$

یا

$$l \sim 3 \times 10^{-5} \text{ cm} \qquad (۱-۳۳)$$

باید توجه‌کردکه $l \gg a$ است یعنی مسافت آزادمیانگین خیلی بزرگتر از شعاع یك‌مولکول است. بنابراین مولکولها آنقدر به‌ندرت روی‌هم اثرمی‌کنند که می‌توان مفهوم گاز کامل را دربارهٔ آنها به‌عنوان یك تقریب خوب تلقی‌کرد. از طرف‌دیگر، مسافت آزاد میانگین در مقابل ابعاد خطی یك‌ظرف یك‌لیتری محتوی گاز، بسیار کوچك است.

۱-۷ مسایل مهم درفیزیك ماکروسکوپیك

باوجود اینکه گفتار این‌فصل اساساً کیفی است، اکثر خواص اساسی دستگاههای ماکروسکوپیك را آشکار می‌کند. بنابراین اینك چشم‌انداز کافی به‌دست‌آورده‌ایم که بتوانیم مسایلی را مشخص کنیم که مایلیم نهایتاً دربارهٔ آنها کاوش کنیم وآگاهی به‌دست آوریم.

مفاهیم بنیادی

روشن‌است که باید ابتدا بعضی اندیشه‌ها را که به‌نحو کیفی به‌طور مبهم دیده‌ایم به‌مفاهیم نظری دقیقی تبدیل کنیم که به‌ما اجازه دهند آنهارا به‌طور کمی پیش‌بینی‌کنیم. مثلا دیدیم که بعضی از اوضاع یك دستگاه ماکروسکوپیك محتمل‌تر (یاکاتوره‌ای‌تر) از سایر اوضاع آن‌است. ولی چگونه می‌توان بادقت به‌یك‌حالت ماکروسکوپیك دستگاه، احتمالی را نسبت‌داد

وچگونه می‌توان درجهٔ کاتورگی آن‌را اندازه گرفت؟ این سؤال در درجهٔ اول اهمیت است. همچنین دریافتیم که حالت تعادل مستقل از زمان کاتوره‌ای‌ترین حالت یك‌دستگاه منزوی است. بنابراین مسئلهٔ تعریف کاتورگی، به‌طورکلی، مجدداً مطرح‌می‌شود. درواقع، وقتی که کوشیدیم دربارهٔ تماس‌حرارتی دودستگاه دلخواه بحث‌کنیم این‌مسئله ناراحتمان می‌کرد. این احساس را داشتیم که لازمهٔ تعادل یا بیشینهٔ کاتورگی این است که پارامتری به‌نام T (که به‌طورکلی اندازه انرژی متوسط یك‌اتم را دریك دستگاه بیان می‌کند) برای دودستگاه یکسان باشد. ولی چون نمی‌دانستیم کاتورگی را درحالت کلی‌چگونه تعریف‌کنیم، قادر نبودیم تعریف‌دقیقی ازاین پارامتر T (که آن را «دمای مطلق» نامیدیم) به‌دست دهیم. بنابراین می‌توانیم سؤال بنیادی زیر را مطرح‌کنیم: چگونه می‌توانیم ازفکرمحاسبهٔ احتمالات برای توصیف دستگاههای ماکروسکوپیك به‌نحو سیستماتیك استفاده کنیم که بتواند مارا به‌تعریف مفاهیمی از قبیل کاتورگی یادمای مطلق هدایت کند؟

دربخش ۱ـ۳ ضمن بحث درمثال آونگ دیدیم که خیلی روشن نیست چگونه انرژی را که به‌طور کاتوره‌ای بین تعداد زیادی از مولکول توزیع شده است، به‌شکل ناکاتوره‌ای‌تری از انرژی تبدیل کنیم که قادرباشد کار مربوط به‌نیروی ماکروسکوپیك را دریك‌فاصلهٔ ماکروسکوپیك انجام دهد. این مثال نمایانگر سؤالهایی است که اهمیت بیشتری دارند. در واقع، آیا تاچه‌اندازه ممکن است انرژی توزیع شده به‌طور کاتوره‌ای دربین مولکولهای متعدد یك‌جسم (کربن یانفت) را بگیریم و این انرژی را به‌شکل ناکاتوره‌ای تبدیل کنیم که بتواند برای جابه‌جاکردن پیستونی به‌کار رود که در معرض نیروهای مقاوم قرار گرفته است؟ به‌عبارت دیگر، تاچه‌اندازه امکان دارد ماشین‌بخار یاموتورهای بنزینی را که پایهٔ انقلاب صنعتی ماست بسازیم؟ همچنین‌آیا تاچه‌اندازه ممکن است‌انرژی توزیع‌شده به‌طور کاتوره‌ای دربین مولکولهای متعدد بعضی ترکیبات شیمیایی را بگیریم برای اینکه آن‌را به‌شکلی ناکاتوره‌ای‌تر تبدیل‌کنیم که بتواند برای ایجاد انقباض‌عضلات یادستگاههایی از مولکولهای پولیمر (بسپار) بسیار منظم مانند پروتئین‌ها مورداستفاده قرارگیرد؟ به‌عبارت‌دیگر، آیا از انرژی شیمیایی برای امکانپذیر ساختن فرایندهای زیستی می‌توان استفاده‌کرد؟ درك صحیح مفهوم کاتورگی به‌ما اجازه خواهد داد که درمورد همهٔ این مسایل به‌نتایج اساسی دست یابیم.

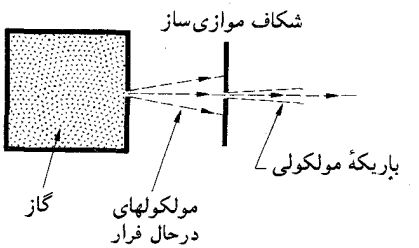
خواص دستگاههای درحال تعادل

چون دستگاههای درحال تعادل به‌نحو خاصی ساده هستند، خواص آنها را باید بتوان به‌نحو نسبتاً ساده‌ای به‌طور کمی تحلیل کرد. درواقع، تعداد زیادی حالت تعادل وجود دارندکه بسیار مهم و جالب‌توجهند. بعضی ازسؤالها را که قابل بررسی هستند ذکر می‌کنیم.

مادهٔ همگن یکی از ساده‌ترین دستگاههایی است که امیدواریم بتوانیم خواص آن‌را درحال تعادل‌محاسبه‌کنیم. مثلا، فرض‌کنیم شارهٔ خاصی (گاز یا مایع) در یك‌دمای معین درحال تعادل است. فشاری‌که این شاره وارد می‌کند چگونه به دما یا به‌حجم‌آن بستگی دارد؟ یا ماده‌ای‌تصورکنیم که محتوی‌اجتماعی از اتمهای آهن باشد که هر یك‌گشتاور مغناطیسی معینی دارند. اگر این ماده را در یك دمای معین در میدان مغناطیسی معینی قرار دهیم مقدارآهنربایش آن، یعنی گشتاور مغناطیسی به‌ازای واحد حجم آن چقدر است؟ چگونه این آهنربایش به دمای‌آن ومیدان مغناطیسی بستگی دارد؟ همچنین فرض‌کنیم که مقدارکمی گرما به‌جسم معینی (که ممکن‌است جامد یامایع ویاگازباشد) داده شود. دمای آن چقدر بالا می‌رود؟

نه تنها می‌توانیم سؤالهایی دربارهٔ پارامترهای ماکروسکوپیك یك دستگاه درحال تعادل مطرح‌کنیم، بلکه می‌توانیم رفتار اتمهایی، که آن را تشکیل می‌دهند مورد بررسی قرار دهیم. مثلا، ظرفی محتوی‌گازی را دردمای معین درنظربگیریم. تمام مولکولهای‌گاز سرعت مساوی ندارند و می‌توانیم بپرسیم سرعت چه‌کسری از مولکولها در برد معینی است. اگرسوراخ خیلی‌کوچکی در ظرف ایجاد کنیم بعضی از مولکولها وارد خلأیی که ظرف را احاطه‌کرده است می‌شوند وسرعت آنهارا می‌توان مستقیماً اندازه‌گیری‌کرد و امکان یافت‌که بین نظریه و نتایج تجربی مقایسه‌کرد. یك ظرف خالی راکه جدارهای آن در دمای بالا قرار دارند در نظر می‌گیریم. چون اتمهای جدار پرتوهای الکترومغناطیسی‌تابش می‌کنند، خودظرف ازپرتوهایی

(یافوتونهایی) که با جدارهـای ظرف در تعادلند پر است. چه مقدار ازانرژی این تابشهای الکترومغناطیسی درگسترهٔ معلومی از بسامد متمرکز شده‌اند؟ اگـر سوراخ بسیار کوچکی در این ظرف ایجادکنیم کمی ازاین پرتوها در می‌روند وآنگاه بآسانی می‌توان از یك بیناب‌سنج برای‌اندازه‌گیری مقدارانرژی‌تابشی درنوار باریکی از بسامدها استفاده کرد و بدین طریق پیشگوییها را با نتایج تجربی مقایسه کرد. مسئله اخیر برای ادراك تابشهای گسیل‌شده از اشیاء گرم ازخورشید گرفته تارشته لامپ روشنایی بسیار مهم است.



شکل ۱-۳۷. در ظرف پرازگـاز سوراخ کوچکی ایجاد شده است که مولکولها می‌توانند ازآن بیرون بجهند و در خلأ محیط برظرف وارد شوند. یك یا چند شکاف باریکه مولکولی به وجود می‌آورد. توزیع سرعت مولکولهـا در این باریکـه به مقیاس وسیعی به سرعت مولکولهـا در ظرف بستگی دارد. روش‌باریکه‌های‌مولکولی ابزاری‌توانا برای‌مطالعهٔ اتمها یامولکولهایی است‌که عملا منزویند ونیز پایهٔ بعضی ازبنیادی‌ترین‌آزمایشهای فیزیك جدیداست.

نوع دیگری از مسایل بسیار مهم مربوط به واکنشهـای شیمیایی است‌که ممکن است بین انواع مختلف مولکولها رخ دهند. مثلا ظرفی بـه‌حجم V مملو ازگاز کـربنیك (CO_2) را درنظرمی گیریم. طبق‌واکنشهای‌شیمیایی زیرمی‌توان مولکولهای CO_2 را به‌مولکولهای اکسید دوکربن (CO) واکسیژن (O_2) تبدیل کرد یا بالعکس

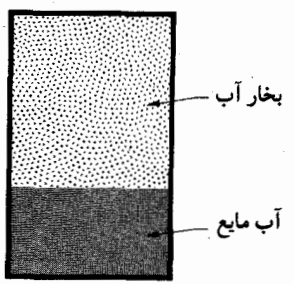
$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2 \qquad (۱-۳۴)$$

وقتی‌که دمای ظرف زیاد می‌شود ، بعضی از مولکولهای CO_2 به‌مولکولهای CO و O_2 تفکیك می‌شوند. دراین صورت‌ظرف محتوی مخلوطی از CO_2 ، CO و O_2 ، یعنی سه‌گاز در حال تعادل‌است . مسئلـه عبارت ازمحاسبهٔ نسبت CO_2 ، CO و O_2 درحال تعادل در دمای معین ، به‌کمك اصول‌کلی است.

حتی در مورد یك جسم بسیط متشکل تنهـا از یك نوع مولکول نیز ممکن‌است مسایل غامضی مطرح شود. چنین‌جسمی ممکن است به اشکال یا فازهای مختلف ، مانندگاز ، مایع یا جامد وجود داشته باشد. آب مثال‌خوبی است ، ممکن است به شکل بخار آب ، آب مایع یا یخ وجود داشته باشد. تمام این فازها تنها ازیك‌نوع‌مولکول (مثلا در مورد آب H_2O) تشکیل شده است. ولی این‌مولکولها به‌اشکال مختلف آرایش‌یافته‌اند. در فازگاز مولکولهـا از همدیگر دورند و در نتیجه با آرایش کاتوره‌ای وتقریباً مستقل ازهمدیگر حرکت می‌کنند. برعکس ، در فاز جامد مولکولها به طور خیلی منظم مرتب شده‌اند. این مولکولها جایگاههای‌کاملا معینی‌را اشغال می‌کنند‌که شبکهٔ‌منظم بلورین را تشکیل می‌دهند و فقط مـی‌توانند در مجـاورت این جایگاهها نوسانات‌کوچکی‌را انجام دهند. در فازمایع وضعیت بینابین است ، نه مانند جسم جـامد مرتب است و نه مانندگاز کاتوره‌ای. دراین صورت مولکولها خیلی نزدیك همدیگرند و تحت تأثیر برهم‌کنشهای شدیدهستند ، مع‌ذالك ، آزادندکه در فاصله‌های‌طولانی حرکت‌کنند. دلیل‌وجود این‌آرایشهای‌مختلف مولکولی درفازهای مختلف‌اساساً ازمطالعهٔ پراکندگی‌پرتوهای x به دست می‌آید.

می‌دانیم کـه جسم در دمای‌کاملا معینی از یك فاز به فاز دیگر می‌گذرد (با جذب یا از دست دادن‌گرمـا). مثلا آب در ۰°C از حالت جامـد به حالت مایع و سپس در ۱۰۰°C (در فشاری مساوی یك جو) از حالت مایع به حالت‌گازی (بخار) می‌گذرد. بنابراین در بعضی شرایط ، دو فاز ممکن است باهم درحـال تعادل باشند (مثلا آب ویخ در ۰°C). یك نظریهٔ خوب دربارهٔ دستگاههای درحال تعادل بایدبتواند امکان دهدکه‌روابط بین دما و فشاری راکـه مشخص‌کنندهٔ تعادل دو فاز است پیدا کنیم. همچنین این بررسی باید امکان دهد پیشگویی‌کنیم‌که یك جسم جامد در چه دمایی ذوب و به مایع تبدیل می‌شود و درچه دمایی مایع بخار و به‌گاز تبدیل می‌شود.

اینجـا ، در واقع از مسایل بسیار دشوار سخن در میان است. مفهوم درجهٔ کاتورگی، یا نظم، مجدداً یك مطلب اساسی است. وقتی کـه دمای مطلق (یا انرژی میانگین به ازای هر اتم) یك جسم افزایش می‌یابد ، ابتدا جسم ازصورت جامد که‌منظم‌ترین‌شکل است به صورت مایع تبدیل می‌شود کـه مشخصهٔ آن درجهٔ متوسطی از نظم است ؛ وقتی که دما باز هم بیشتر می‌شود این جسم از شکل مایع به شکل گاز تبدیل می گردد کـه کاملا کاتوره‌ای است. ولی توجه به این نکته شگفت‌انگیز است کـه این تغییرات از یك درجهٔ نظم به درجهٔ دیگر در دماهای کاملا



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

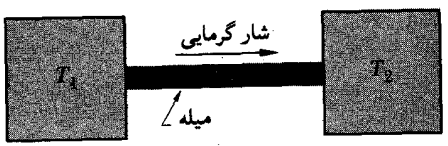
مشخص به طور بسیار ناگهـانی صورت می گیرد. دلیل اساسی این‌امر نوعی ناپایداری‌بحرانی است که به‌تمام‌مولکولهای‌این جسم مربوط‌می‌شود. مثلا، فرض کنیم که دمای‌مطلق یك‌جسم‌جامد آنقدر زیاد‌باشد که مولکولهای‌آن‌که انرژی‌متوسط نسبتاً‌زیادی دارند بتوانند حول جایگاههـای منظم شبکه با دامنه‌ای که در مقایسه با فاصله بین مولکولی به قدرکافی بزرگ است نوسان کنند. آنگاه فرض کنیم که افت و خیزی رخ دهد که در طی آن بعضی ازمولکولهای مجاور ، همزمان ازجایگاه‌منظم خودخارج شوند ؛ این‌امر حرکت مولکولهای همسایه‌را تسهیل می کند که از مکان خود خارج شوند وقس علی‌ذالك. دراین صورت نتیجهٔ این‌امر چیزی شبیه به فروریختگی توده‌ای از مهره است ؛ یعنی درجهٔ اعلای نظم درجسم جامد ناگهان فرو می‌ریزد وجسم‌جامد به‌مایع‌تبدیل‌می‌شود. این‌ناپایداری که نتیجهٔ آن ذوب جسم‌جامد است همهٔ مولکولهای جسم جامد را فرا می گیرد ؛ بدین جهت می گویند که پدیدهٔ ذوب یك‌پدیدهٔ جمعی است. این پدیده‌قطعاً تحلیل همهٔ مولکولها در بر هم کنش همزمان را ایجاب می کند و مسئلهٔ نظری بررسی هر پدیدهٔ گروهی مانند ذوب یا تبخیر از نقطهٔ نظر میکروسکوپ تفصیلی ، بسیاردشوار و چالش برانگیز است.

دستگاههایی‌که در حال تعادل نیستند

بحث در دستگاههایی که درحال تعادل‌نیستند معمولا مشکل‌تر از بحث در دستگاههای در حال تعادل است. در این صورت لازم است فرایندهایی راکه در طول زمان تغییر پیدا می کنند مطالعه کنیم و توجه داشته باشیم که با چه سرعتی تغییر می‌یابند. بحث در این مسایل مستلزم تحلیل تفصیلی از برهم‌کنشهای مولکولی است. این نوع تحلیلها به استثنای چند مورد نسبتاً ساده مـانند گازهای رقیق ، ممکن است بیشتر غامض باشند.

باز هم چند مسئلهٔ نمونهٔ جـالب توجه را ذکر می کنیم. مثلا، واکنش شیمیایی (۱–۳۴) را درنظر بگیریم. فرض کنیم که مقدار کمی از گاز کربنیك با دمای معلوم نسبتاً بالا وارد ظرف شود. چقدرطول می کشد تاغلظت CO به تعادل برسد؟ بنابراین صحبت از محاسبهٔ سرعت واکنش شیمیایی (۱–۳۴) ازچپ به راست است.

به‌عنوان مثال‌دیگر ، دوجسم‌را دردماهای متفاوت T_1 و T_2 که به وسیلهٔ میله‌ای به هم متصلند درنظر می گیریم. چون‌حالت تعادل برقرار نیست ،گرما از طریق میلهٔ هـادی از یك جسم به جسم‌دیگر می گذرد. ولی‌میله چقدر درانتقال انرژی مؤثراست، یعنی در چه مدت مقدار معینی گرمـا از یك جسم به جسم دیگر می گـذرد؟ این موضوع به خواص ذاتـی میله ، به «رسانایی حرارتی» آن بستگی دارد. مثلا، یك میلهٔ مسی انتقال گرما را سریعتر از یك‌میلهٔ فولاداکسید نشدنی امکان‌پذیر می‌سازد ؛ یعنی رسانایی حرارتی مس خیلی بیشتر از فولاداکسید نشدنی است مسئلهٔ نظری عبارت ازتعریف «رسانایی‌حرارتی» و محاسبهٔ این پارامتر به‌کمك اصول کلی است.



شکل ۱-۳۹. دو جسم در دماهای متفاوت که به وسیلهٔ یك میلهٔ هادی گرما به هم متصلند.

تذکارهای پایانی

مسایلی که در این فصل مطرح شده‌اند گسترده‌ای از نوع پدیده‌های ماکروسکوپیك طبیعی را نشان می‌دهند که می‌توانیم بکوشیم آنها را با استفاده از ملاحظات بنیادی در مقیاس میکروسکوپیك به‌طور کمی بررسی کنیم. در دنبالهٔ کتاب بحث در تمام این مسایل را نخواهیم آموخت. در واقع ، بعضی از سؤالهایی که مطرح کرده‌ایم (مثلا محاسبهٔ تغییرات فازها مانند ذوب و تبخیر) مسایلی را برمی‌انگیزد که هنوز به طور رضایت‌بخش حل نشده‌اند و در نتیجه هنوز در مرحلهٔ تحقیقند. از طرف دیگر، اینك کاملا آماده‌ایم که ملاحظات کیفی این فصل را به بحث کمی و سیستماتیك‌تری دربارهٔ خواص دستگاههای ماکروسکوپیك تبدیل کنیم. این بحث تا رسیدن به پاسخ نهایی به سؤالهای بسیار بنیادی که مطرح کرده‌ایم به درازا خواهد کشید.

خلاصهٔ تعریفها

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

گاز کامل گازی است که برهم‌کنش مشترك بین مولکولهای آن تقریباً ناچیز است (یعنی برهم‌کنش آن قدر بزرگ است که مبادلهٔ انرژی بین خود مولکولها را تأمین می‌کند ، ولی از لحاظ دیگر قابل اغماض است).

دستگاه اسپین کامل دستگاهی است از اسپین‌ها که برهم‌کنش مشترك آنها تقریباً ناچیز است (یعنی برهم‌کنش آنقدر بزرگ است که مبادلهٔ انرژی بین اسپین‌ها را تأمین می‌کند، ولی از لحاظ دیگر قابل اغماض است).

میکروسکوپیك کوچك ، درحدود ابعاد اتمی یا کوچکتر.

ماکروسکوپیك بسیار بزرگ در مقابل ابعاد اتمی.

حالت میکروسکوپیك (یا میکروحالت) حالت یك دستگاه که ، درمقیاس میکروسکوپیك ازروی کاملترین داده‌ها رفتار تمام اتمهای دستگاه طبق قوانین مکانیك توصیف می‌شود.

حالت ماکروسکوپیك (یا ماکروحالت) حالت یك دستگاه که، بدون توجه به جزئیات میکروسکوپیك، تنها به کمك مقادیری که با اندازه‌گیری ماکروسکوپیك ممکن است تعیین شوند توصیف می‌شود.

پارامتر ماکروسکوپیك پارامتری که با اندازه‌گیری در مقیاس بزرگ می‌توان تعیین کرد و حالت ماکروسکوپیك یك دستگاه را توصیف می‌کند.

تعادل حالت ماکروسکوپیك که اگر افت و خیزهای کاتوره‌ای را نادیده بگیریم درطول زمان تمایلی به تحول ندارد.

زمان واهلش زمان لازم برای رسیدن به تعادل از شروع یك وضع بسیار دور از تعادل.

فرایند برگشت‌ناپذیر فرایندی مثل فرایند ناشی از تغییر سوی زمان (تحولی که از آخر نشان دادن فیلم مشاهده می‌شود) عملا هیچ‌گاه به وقوع نمی‌پیوندد.

برهم‌کنش گرمایی برهم‌کنشی که در آن درمقیاس ماکروسکوپیك کاری انجام نمی‌شود.

گرما انرژی انتقالی که به هیچ کاری درمقیاس ماکروسکوپیك وابسته نیست ، بلکه در مقیاس اتمی صورت می‌پذیرد.

دماسنج دستگاه کوچك ماکروسکوپیك که طوری ساخته شده‌است که وقتی گرما می‌گیرد یا ازدست می‌دهد فقط یکی از پارامترهای ماکروسکوپیك آن تغییر می‌کند.

پارامتر دماسنجی پارامتر ماکروسکوپیك یك متغیرهٔ یك دماسنج.

دمای اندازه‌گیری شدهٔ یك دستگاه به کمك یك دماسنج معلوم مقدار پارامتر دماسنجی دماسنج وقتی که درتماس حرارتی با دستگاه قرار می‌گیرد و تعادل برقرار می‌شود.

مسافت آزاد میانگین فاصلهٔ متوسطی که یك مولکول در داخل گاز قبل‌از برخورد با مولکول دیگری طی می‌کند.

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 دربارهٔ حرکت براونی و سایر پدیده‌های افت وخیز.

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

این مقاله دربارهٔ کاربردهای حسابگرهای جدید و سریع در بررسی حرکات‌مولکولی دردستگاههای ماکروسکوپیك‌مختلف بحث می‌کند.

مسایل

۱-۱ افت و خیز در دستگاهی از اسپین‌ها

یك دستگاه ایده‌آل ۵ اسپینی را در غیاب هرگونه‌میدان مغناطیسی خارجی در نظر می‌گیریم. فرض‌کنید که ازاین‌دستگاه اسپین‌ها ، درحال تعادل فیلم برداری‌کنیم. چه‌کسری ازکادرهای فیلم n اسپین را رو به‌بالا نشان خواهد داد؟ همهٔ حالتهای‌ممکن را ، $n=0,1,2,3,4,5$ ، در نظر بگیرید.

۱-۲ پخش یك مایع

فرض‌کنید که یك قطرهٔ رنگی را (با چگالی مساوی‌آب) در یك لیوان آب بریزیم. تمام دستگاه در دمای ثابت و عاری از هرگونه اغتشاش مکانیکی نگه‌داری‌می‌شود. فرض‌کنیم که از فرایندی‌که پس‌از ریختن قطرهٔ رنگی در آب صورت می‌پذیرد فیلمی بگیریم. وقتی فیلم را نمایش می‌دهیم چه دیده می‌شود؟ اگر فیلم را در جهت عکس نمایش دهیم چه دیده می‌شود؟ آیا فرآیندبرگشت‌پذیراست یا برگشت‌ناپذیر؟ این‌فرایندرا برحسب حرکت مولکولهای مادهٔ رنگی تشریح‌کنید.

۱-۳ توجیه میکروسکوپیك مالش

قطعه‌چوبی‌که درآغاز به‌جلو رانده‌ایم ، روی‌کف اطاق می‌لغزدو به‌تدریج‌متوقف‌می‌شود. آیا این‌فرایندبرگشت‌پذیراست یا برگشت‌ناپذیر؟ فرایندی‌راکه درنمایش فیلمی ازآن درجهت عکس ظاهر می‌شود تشریح‌کنید . آنچه راکه در جریان این فرایند درمقیاس میکروسکوپیك دراتمها و مولکولها رخ‌می‌دهد مورد بحث قرار دهید.

۱-۴ میل به تعادل حرارتی

دوگاز A و A'را در دو ظرف مجزا در نظر می‌گیریم. درآغاز انرژی متوسط یك مولکول ازگاز A با انرژی‌متوسط یك مولکول ازگاز A' بسیار متفاوت است. سپس دو ظرف را در تماس حرارتی قرار می‌دهیم به نحوی که انرژی بتواند به شکل گرما ازگاز A به مولکولهای جدار ظرف و سپس به‌گاز A' منتقل شود. آیا فرایندی‌که رخ می‌دهد برگشت‌پذیراست یا برگشت‌ناپذیر؟ فرایندی راکه از نمایش فیلمی از آن درجهت عکس می‌بینید در مقیاس میکروسکوپیك توصیف‌کنید.

۱-۵ تغییر فشارگاز برحسب حجم

ظرفی به‌کمك یك‌تیغه به‌دو قسمت تقسیم شده‌است. یکی از این دو قسمت دارای حجم V_i و مملو از یك‌گاز رقیق است و دیگری خالی است. تیغه را بیرون بکشید وصبرکنید تاشرایط تعادل به وجود آید، یعنی توزیع یکنواختی از مولکولهای‌گاز در سراسر حجم V_f برقرار شود.

الف) آیا انرژی کل‌گاز تغییرکرده است؟ ازاین نتیجه برای مقایسهٔ انرژی متوسط یك مولکول و سرعت متوسط آن در دو حالت تعادل قبل و بعداز بیرون‌کشیدن تیغه استفاده‌کنید.

ب) نسبت بین فشار وارد به‌وسیلهٔ گاز در حالت نهایی و آغازی چقدر است؟

۱-۶ تعداد مولکولهای‌گازکه به واحد سطح برخورد می‌کند

گاز ازت‌را دردمای متعارفی وفشار جوی درنظر بگیرید. ازاندازه‌های عددی‌که درمتن درس داده شده است استفاده‌کنید تعداد متوسط مولکولهای N_2 راکه در هرثانیه به‌یك سانتی‌متر

مربع از جدار ظرف برخورد می کنند به دست آورید.

۱-۷ آهنگ نشت

بالنی به حجم یك لیتر محتوی ازت به دمای متعارفی و فشار جوی است. این بالن که برای تجربهٔ دیگری مورداستفاده قرار می گیرد، خود در محفظهٔ بزرگ تخلیه شده‌ای قراردارد. متأسفانه آزمایش کننده خبر ندارد که این بالن سوراخ بسیار ریزی دارد که شعاع آن تقریباً $۱۰^{-۵}$ سانتی‌متر است. برای پی بردن به اهمیت این سوراخ، زمان لازم را برای اینکه ۱٪ از مولکولهای ازت از بالن خارج ودرخلأ وارد شوند برآورد کنید.

۱-۸ زمان متوسط بین برخوردهای مولکولی

گاز ازت را دردمای متعارفی وفشار جوی درنظر بگیرید. از مقادیر عددی که در متن درس به‌کار رفته است استفاده کنید وفاصلهٔ زمانی متوسط بین دو برخورد متوالی یك مولکول $N_۲$ را بامولکولهای دیگر به‌دست آورید.

۱-۹+ تعادل بین اتمهایی با جرمهای متفاوت

برخورد بین دو اتم با جرمهای $m_۱$ و $m_۲$ را در نظر می گیریم. سرعت این اتمهارا قبل‌ازبرخورد بترتیب با $\mathbf{v}_۱$ و $\mathbf{v}_۲$ و سرعتهای آنها را پس‌از برخورد بترتیب با $\mathbf{v}_۱'$ و $\mathbf{v}_۲'$ نشان می‌دهیم. می‌خواهیم انتقال انرژی از یك اتم به اتم دیگررا در جریان برخورد بررسی کنیم.

الف) ازسرعت نسبی $\mathbf{V}\equiv\mathbf{v}_۱-\mathbf{v}_۲$ وسرعت مرکزجرم

$$\mathbf{c}\equiv\frac{(m_۱\mathbf{v}_۱+m_۲\mathbf{v}_۲)}{m_۱+m_۲}$$

استفاده می کنیم. در این صورت سرعت نسبی پس‌از برخورد $\mathbf{V}'=\mathbf{v}_۱'-\mathbf{v}_۲'$ است. در یك برخورد، به‌علت بقای اندازه حرکت، $\mathbf{c}$ ثابت می‌ماند درصورتی که به‌علت بقای انرژی کل $|\mathbf{V}|=|\mathbf{V}'|$ است. نشان دهید که افزایش انرژی $\Delta\varepsilon_۱$ مربوط به‌اتمی مانند ۱ دراثر برخورد مساوی است با

$$\Delta\varepsilon_۱=\frac{۱}{۲}m_۱(v_۱'^{۲}-v_۱^{۲})=$$
$$m_۱m_۲(m_۱+m_۲)^{-۱}\mathbf{c}\cdot(\mathbf{V}'-\mathbf{V}) \qquad (۱)$$

ب) زاویهٔ بین $\mathbf{V}$ و $\mathbf{V}'$ را با θ، زاویهٔ بین صفحهٔ مار بر $\mathbf{V}$ و $\mathbf{V}'$ را باصفحهٔ مار بر $\mathbf{c}$ و $\mathbf{V}$ با φ وزاویهٔ بین $\mathbf{c}$ و $\mathbf{V}$ را با ψ نشان می‌دهیم. نشان‌دهید که رابطه (۱) به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\Delta\varepsilon_۱=m_۱m_۲(m_۱+m_۲)^{-۱}cV[(\cos\theta-۱)\cos\psi+\sin\theta\sin\psi\cos\varphi] \qquad (۲)$$

که در آن

$$cV\cos\psi=\mathbf{c}\cdot\mathbf{V}=(m_۱+m_۲)^{-۱}[m_۱v_۱^{۲}+(m_۲-m_۱)\mathbf{v}_۱\cdot\mathbf{v}_۲-m_۲v_۲^{۲}]$$

ج) دو اتم ازاین نوع را در داخل گازی درنظر بگیرید که درآن برخوردهای زیادی صورت می گیرد. به طور متوسط زاویه سمت φ دراین صورت به‌همان تعداد مثبت است که منفی است، به طوری که $\overline{\cos\varphi}=۰$ است؛ از طرف دیگر، چون سوی $\mathbf{v}_۱$ و $\mathbf{v}_۲$ کاتوره‌ای است، کسینوس زاویهٔ آنها نیز به‌همان تعداد مثبت‌است که منفی به‌نحوی که $\overline{\mathbf{v}_۱\cdot\mathbf{v}_۲}=۰$ نشان دهید که رابطهٔ (۲) به طور متوسط به صورت زیر تبدیل می‌شود

$$\overline{\Delta\varepsilon_۱}=\frac{۲m_۱m_۲}{(m_۱+m_۲)^{۲}}\overline{(۱-\cos\theta)}\,(\bar{\varepsilon}_۲-\bar{\varepsilon}_۱) \qquad (۳)$$

که در آن

$$\varepsilon_۱=\frac{۱}{۲}m_۱v_۱^{۲}\ \text{و}\ \varepsilon_۲=\frac{۱}{۲}m_۲v_۲^{۲}$$

بویژه درحالت تعادل، انرژی یك اتم باید به‌طور متوسط ثابت بماند یعنی $\overline{\Delta\varepsilon_۱}=۰$ باشد. نشان‌دهید که دراین صورت درحال تعادل، رابطهٔ (۳) به رابطهٔ زیر منجر می‌شود

$$\bar{\varepsilon}_۲=\bar{\varepsilon}_۱ \qquad (۴)$$

بنابراین انرژی میانگین اتمهای درحال برهم‌کنش برابراست، حتی اگر جرم اتمها متفاوت باشد.

۱-۱۰ مقایسهٔ سرعتهای مولکولی در یک آمیزهٔ (مخلوط) گازی

یک آمیزه گازی متشکل از مولکولهای تک‌اتمی به‌جرمهای مختلف m_1 و m_2 را درداخل ظرفی درنظر بگیرید.

الف) فرض کنید که این آمیزه گازی درحال تعادل است. از نتایج مسئلهٔ پیش استفاده کنید و نسبت تقریبی سرعت‌میانگین $\overline{v_1}$ مربوط به یک مولکول به‌جرم m_1 را برسرعت متوسط $\overline{v_2}$ مربوط به‌یک مولکول به‌جرم m_2 به‌دست آورید.

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

۱-۱۱ فشار یک آمیزهٔ (مخلوط) گازی

گاز کاملی متشکل از دونوع اتم را درنظر بگیرید. برای اینکه دقیقترسخن گفته‌باشیم، فرض کنید که در واحد حجم n_1 اتم به‌جرم m_1 و n_2 اتم به‌جرم m_2 وجود دارد. گاز درحال تعادل فرض شده است، بنابراین $\overline{\varepsilon}$ انرژی‌میانگین هراتم برای هردونوع اتم یکسان است. برای فشار میانگین $\overline{p}$ که به وسیلهٔ آمیزهٔ گازی اعمال می‌شود جواب تقریبی پیدا کنید. نتیجه را به‌کمک $\overline{\varepsilon}$ بیان کنید.

۱-۱۲ آمیزهٔ دوگاز

ظرفی راکه به‌وسیلهٔ یک‌تیغه به‌دوقسمت مساوی تقسیم‌شده است درنظر بگیرید. یکی ازاین دوبخش محتوی یک‌مولکول گرم گاز هلیوم (He) و دیگر محتوی یک‌مولکول گرم‌گاز آرگون (Ar) است. انرژی به‌شکل گرما می‌تواند از راه این‌تیغه ازگازی به‌گاز دیگر انتقال یابد. بنابراین پس‌ازیک زمان نسبتاً طولانی دومحفظه به‌حال تعادل درمی‌آیند. در این صورت فشار میانگین هلیوم $\overline{p_1}$ و فشار میانگین آرگون $\overline{p_2}$ است.

الف) $\overline{p_1}$ و $\overline{p_2}$ فشارهای دوگاز را باهم مقایسه کنید.

ب) اگر تیغه را بیرون بکشیم چه‌اتفاقی می‌افتد؟ روی فیلمی که درجهت وارونه نمایش داده می‌شود، فرایندی را که ظاهر می‌شود تشریح کنید. آیا این فرایند برگشت‌پذیر است یا برگشت‌ناپذیر؟

ج) فشار میانگینی که درحال تعادل نهایی به‌وسیلهٔ گاز وارد می‌شود چقدر است؟

۱-۱۳ اثر یک تیغهٔ نیمه تراوا («اسمز»)

یک بالن محتوی گاز آرگون (Ar) در دمای آزمایشگاه وفشار جوی است. این بالن درمحفظهٔ بزرگی قرار دارد که محتوی گاز هلیوم در دمای آزمایشگاه وفشار جوی است. بالن ازشیشه‌ای ساخته‌شده است‌که برای اتمهای کوچک هلیوم تراوا ولی برای اتمهای درشت آرگون ناتراوا است.

الف) فرایندی را که رخ می‌دهد تشریح کنید.

ب) کاتوره‌ای‌ترین توزیعی‌که مولکولها درحالت‌تعادل به‌آن می‌رسند کدام است؟

ج) وقتی‌که این‌حالت تعادل به‌دست می‌آید فشار جزئی گاز در داخل بالن چقدر است؟

۱-۱۴ ارتعاشات حرارتی اتمها دریک جسم جامد

گاز ازت (N_2) راکه بایک‌جعبه در دمای آزمایشگاه در حال تعادل است درنظر بگیرید. طبق نتیجهٔ مسئلهٔ ۱-۹ معقول است‌که فرض کنیم انرژی میانگین یک‌مولکول از گاز تقریباً مساوی انرژی جنبشی یک‌اتم از جسم جامدی است که ظرف را تشکیل می‌دهد. هراتم، درجسم‌جامد، درجایگاه ثابتی جای گرفته است. مع‌ذالک این‌آزادی را داردکه حول این جایگاه نوسان‌کند و درنخستین‌تقریب‌حرکت هارمونیک‌ساده‌ای درحول این‌موضع انجام دهد. در این‌صورت انرژی پتانسیل آن، به‌طور متوسط، باانرژی جنبشی‌آن مساوی است.

فرض‌کنید که بدنهٔ ظرف ازمس به‌جرم حجمی ۸٫۹ گرم برسانتی‌متر مکعب وجرم اتمی ۶۳٫۵ ساخته شده است.

الف) سرعت میانگینی را که یک اتم مس باآن سرعت حول وضع تعادل خود ارتعاش می‌کند برآورد کنید.

ب) فاصلهٔ میانگین بین اتمهای مس را در جسم جامد به‌طور تقریب برآورد کنید (می‌توانید فرض‌کنید که اتمها در

رئوس یك‌شبکهٔ منظم مکعبی جای‌گرفته‌اند).

ج) وقتی‌که نیروی F روی یك میلهٔ مسی به‌سطح مقطع عرضی A وطول L وارد می‌شود، افزایش ΔL طول‌میله ازرابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

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

که درآن ضریب ثابت تناسب Y مدول‌یانگ نامیده مـی‌شود. اندازهٔ‌آن‌که برای مس اندازه‌گیری شده برابر است با

$$Y = ۱٫۲۸ \times ۱۰^{۱۱} N \cdot m^{-۲}$$

از این معلومات استفاده‌کنید و نیروی‌بازگرداننده وارد بریك اتم مس را هنگامی که به‌میزان فاصلهٔ x از مـوقع تعادل خود در جسم جامد جابه‌جا می‌شود برآورد کنید.

د) انرژی پتانسیل یك‌اتم وقتی‌که بـه‌اندازهٔ x از وضع تعادل خـود جابه‌جا مـی‌شود چقدر است؟ ازاین نتیجه استفاده کنید و $|x|$ دامنهٔ متوسط ارتعاش یـك‌اتم مس‌را حـول وضع تعادل‌خود برآوردکنید. $|x|$را بافاصلهٔ بین اتمهای مس درجسم جامد مقایسه‌کنید.

فصل ۲

مفاهیم بنیادی احتمالات

۲-۱ مجموعه‌های آماری

۲-۲ رابطه‌های مقدماتی احتمالات

۲-۳ توزیع دوجمله‌ای

۲-۴ مقادیر میانگین

۲-۵ محاسبهٔ مقادیر میانگین برای دستگاهی از اسپین‌ها

۲-۶ توزیع پیوستهٔ احتمالها

خلاصهٔ تعریفها

رابطه‌های مهم

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

فصل ۲

مفاهیم بنیادی احتمالات

ملاحظات فصل پیش نشان دادند که استدلالهای احتمالاتی درفهم دستگاههای متشکل از تعداد زیادی از ذرات اهمیت اساسی دارند. بنابراین، سودمند خواهد بود که بنیادیترین مفاهیم مربوط به‌احتمالات را مرور کنیم و ببینیم چگونه این مفاهیم را می‌توانیم در بعضی مسایل ساده ولی مهم به‌کار بریم. در واقع، این بحث ممکن است برای زمینه‌های دیگری نیز صادق باشد که از زمینه‌های مورد توجه فعلی ما فراتر قرار دارند. مثلا، مفاهیم احتمالات درهمهٔ عملکردهایی که شانس درآنها بازی می‌کند، واجب‌الرعایه است. مثلا، برای شرکتهای بیمه (که مسئلهٔ آنها ارزیابی احتمالات فوت یا بیماری مشتریان آنهاست) و درمسایل مربوط به نمونه‌گیری، که مثلا درنظرخواهی از مردم مطرح می‌شوند. در زیست‌شناسی اهمیت آنها درمطالعهٔ علم وراثت، عمیقاً درخور اهمیت‌است، درفیزیك، درمطالعهٔفروافتهای رادیو-اکتیو (پرتوزا)، ورود پرتوهای کیهانی به‌سطح زمین، گسیل کاتوره‌ای الکترون از رشتهٔ داغ درلامپ خلأ، دخالت‌می‌کنند؛ بعلاوه، این مفاهیم درتشریح کوانتومی اتمها ومولکولها نقشی اساسی بازی می‌کنند. بالاخره آنچه بیش‌از همه برای‌ما اهمیت دارد این است که این‌مفاهیم پایهٔ هربحثی را دربارهٔ دستگاههای ماکروسکوپیك تشکیل می‌دهند.

۲-۱ مجموعه (هنگرد)های آماری

دستگاه A راکه می‌توان روی آن تجاربی یا مشاهداتی انجام داد درنظر می‌گیریم*. دراغلب موارد، نتیجهٔ دقیق مربوط به‌تنها یك آزمایش کاملا خاص‌را، نمی‌توان با اطمینان پیشگویی کرد، خواه به‌دلیل عدم امکان ذاتی** و خواه به‌دلیل اینکه اطلاعات موجود برای پیشگویی کافی نیستند. اگرچه پیشگویی نتیجهٔتنها یك آزمایش امکانپذیر نیست، اما می‌توان بعضی از خواص مربوط به‌نتایج تعداد زیادی از آزمایشهای مشابه را بیان کرد. بدین‌طریق به‌تشریح آماری دستگاه راهنمایی می‌شویم، یعنی تشریحی با روابط و مناسبات احتمالاتی. برای دستیابی به‌چنین تشریحی به‌صورت زیر عمل می‌کنیم:

به‌جای توجه به‌تنها دستگاه A، مجموعه‌ای متشکل‌از تعداد خیلی زیاد $\mathcal{N}$ از دستگاههای «مشابه» را درنظرمی‌گیریم. اصولا، $\mathcal{N}$ رامی‌توان بسیار بزرگ اختیارکرد (یعنی $\mathcal{N}\to\infty$). دستگاهها راهنگامی‌مشابه می‌خوانند که شرایطی که در دستگاه A صدق می‌کنند برای همهٔ آنها صادق‌باشند. بنابراین تصور براین است که هر دستگاه، درست مانند A تدارك شده و درمعرض آزمایشی قرارگرفته است که A درمعرض آن قرار دارد. آنگاه می‌توانیم از خود بپرسیم یك نتیجهٔ خاص از آزمایش چند دفعه ظاهر می‌شود. به‌بیان دقیقتر، می‌توانیم ترتیبی بدهیم که به‌نحو مناسبی همهٔ حالتهای متمایز ممکن را بشماریم. (تعدادکل همهٔ این حالتها ممکن‌است متناهی یا نامتناهی باشد.) آن‌وقت‌فرض می‌کنیم که یك نتیجهٔ خاص از آزمایش با شاخص r نشان داده شود و دربین $\mathcal{N}$ دستگاه ازاین مجموعه (هنگرد)، $\mathcal{N}_r$ دستگاه

---

* عمل مشاهده را می‌توان به‌عنوان‌تجربه‌ای تلقی‌کردکه درآن، نتیجهٔ مشاهده، نتیجهٔ تجربه را تشکیل می‌دهد. بنابراین نیازی نیست‌بین تجربه و مشاهده فرق بگذاریم.

** این موضوع مثلا درمکانیك‌کوانتومی صدق‌می‌کندکه درآن نتیجهٔ یك اندازه‌گیری روی یك دستگاه میکروسکوپیك معمولا بیقین‌قابل پیشگویی نیست.

این نتیجه را نشان دهد. دراین‌صورت کسر زیر

$$P_r \equiv \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}} \quad ، \quad (\text{که در آن } \mathcal{N} \to \infty) \qquad (۱-۲)$$

احتمال بروز نتیجهٔ r نامیده می‌شود. وقتی که $\mathcal{N}$ خیلی بزرگ اختیار می‌شود، تکرارهمان آزمایش روی مجموعه (هنگرد) باید باتکرارپذیری‌فزاینده‌ای تنها به‌همان نسبت $\mathcal{N}_r/\mathcal{N}$ منجرشود. بنابراین هنگامی کـه $\mathcal{N}$ بسیار بزرگ اختیار مـی‌شود رابطهٔ تعریف (۱ـ۱) کاملا دقیق می‌شود.

بحث فوق نشان می‌دهدکه چگونه بـا تکرار یك تجربهٔ معین‌روی تعداد بسیار زیادی از دستگاههای مشابه، $\mathcal{N}$، می‌توان احتمال بروزیك‌نتیجهٔ ممکن‌رابرای‌یك‌تجربهٔ‌معلوم روی‌دستگاهی اندازه‌گیری کرد* . حال‌که نتیجهٔ تجربـه روی یك دستگاه تك را نمی‌توان پیشگویی کرد، پس هدف نظریهٔ آمـاری پیشگویی احتمال بروز هرنتیجهٔ ممکن از تجـربه است. دراین‌صورت احتمالهای پیشگویی شده را می‌توان با احتمالهایی که ازطریق تجربه روی مجموعه‌ای (هنگردی) از دستگاههای مشابـه واقعاً اندازه‌گیری می‌شود مقایسه‌کرد.

با چندمثال این توصیف آماری را درتعدادی از مـوارد ملموس روشن خواهیم ساخت.

شیر و خط یا بازی با تاس

بازی شیر و خط را درنظر می‌گیریم. دراین آزمایش، بسته به‌اینکه‌کدام طرف سکه روی‌میز بیفتد، فقط دونتیجهٔ ممکن «شیر» یا«خط» وجود دارد**. علی‌الاصول، اگـر دقیقاً می‌دانستیم سکه چگونه پرتاب شده و چه‌نیروهایی ازطرف‌میز وارد می‌شود نتیجهٔ آزمایش کاملاقابل‌پیش‌بینی می‌بود. دراین‌صورت فقط کافی بـود محاسبات پیچیدهٔ مکانیك‌کلاسیك را انجام دهیم. ولی درعمل‌چنین‌اطلاعات پیچیده‌ای رادرمورد پرتاب‌سکه‌دراختیار نداریم. بنابراین پیشگویـی نتیجهٔ یك آزمایش خاص امکان‌پذیر نیست. (در واقع، حتی اگرهمهٔ اطلاعات لازم را می‌شد به‌دست بیاوریم وهمهٔ محاسبات را انجام دهیم، معمولا این‌نتیجه به‌بهای‌چنین‌تلاش‌عظیمی نمی‌ارزید.) مع‌ذالك‌فرمولبندی آماری آزمایش بسیار ساده و متداول است. فقط بـاید مجموعه‌ای از $\mathcal{N}$ ، تعداد بسیار زیاد سکه‌های مشابـه را درنظر بگیریـم. وقتی کـه این سکه‌ها بـه‌نحو مشابـه پـرتاب می‌شونـد مـی‌توانیم نسبت شیرها و خطها را بشماریم*** . دراین‌صورت این نسبتها بترتیب p احتمال به‌دست آوردن شیر و q احتمال بـه‌دست آوردن خط را معین می‌کنند. با نظریهٔ آماری مـی‌کوشند این احتمالها را پیشگویی کنند. مثلا، اگر مرکز جرم سکه بـر مرکز هندسی آن منطبق باشد، درنظریهٔ آماری می‌توان با تکیه برتقارن خاطرنشان ساخت‌که درقوانین مکانیك هیچ‌چیز شیر و خط را از همدیگر متمایز نمی‌سازد. دراین‌مورد، نصف نتایج بایـد شیر و نصف دیگـر خط باشد، یعنی $p = q = ۱/۲$ شود. درمقایسه، آزمایش‌ممکن است‌این نظریه را تأیید یـا ردکند مثلا ، اگر شیر بیشتر از خط مشاهده شود می‌توانیم نتیجه بگیریم‌که درنظریه ، ایـن فرض که مرکز جرم سکه برمرکز هندسی‌آن انطباق‌دارد درست نبوده است.

اینك‌آزمایشی‌را‌که‌کمی‌پیچیده‌تراست‌درنظرمی‌گیریم و آن پرتاب یك دستهٔ Nتایی سکه است. چون درپرتاب هـر سکه دونتیجه ممکـن است ، در پـرتاب N سکـه $۲^N = ۲ \times ۲ \times \cdots \times ۲$ نتیجـه ممکـن است****. فرمولبندی آماری‌این آزمایش مجدداً ایجاب می‌کندکه

---

* اگر وضع مورد بررسی مستقل از زمان باشد، می‌توان یك تجربه را روی یك دستگاه خاص ، $\mathcal{N}$ مرتبه عیناً تکرارکرد (مراقب‌باشیم که آزمایش را درشرایط اولیهٔ یکسان با دستگاه آغازکنیم).

** احتمال ضعیفی راکه درآن، سکه روی پهلو به‌حال تعادل قرارگیرد ناچیز می‌شماریم.

*** همچنین می‌توانیم یك سکه را برداریم و $\mathcal{N}$ مرتبه پرتاب‌کنیم و تعداد شیرها یا خطها را بشماریم.

**** درحالت خاصی که $N = ۴$ است، اگر حرف L را به‌عنوان شیر و حرف R را به‌عنوان خط بگیریم $۲^۴ = ۱۶$ نتیجـهٔ ممکـن درجدول ۱ـ۱ (صفحه ۶) نشان داده شده است.

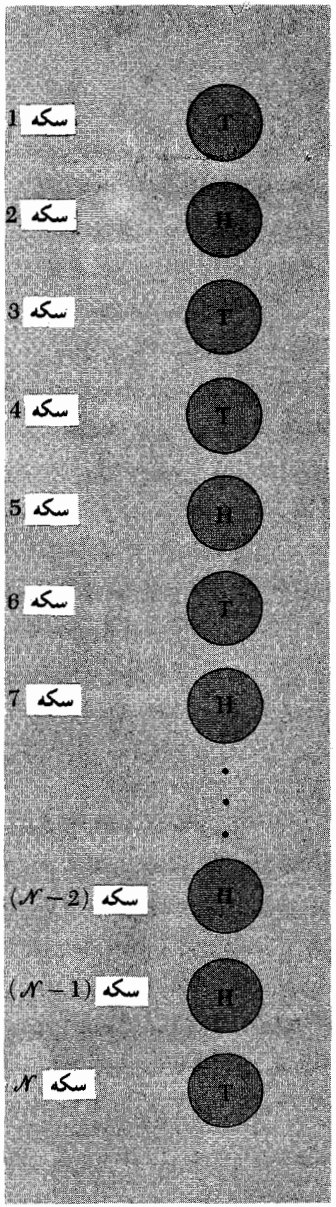
به‌جای یك دستهٔ N تایی ازسکه‌ها، مجموعه‌ای متشکل از $\mathcal{N}$ دستهٔ N تایی را درنظر بگیریم که تمام دسته‌ها به‌نحو مشابه پرتاب می‌شوند. دراین‌صورت مسئلهٔ جالب‌توجه ارزیابی احتمال یك نتیجهٔ خاص دربین 2^N نتیجهٔ ممکن است. مسئلهٔ دیگری که دقت کمتری دارد، ممکن است مربوط به احتمال یافتن نتیجه‌ای در داخل مجموعه‌باشد که درآن تعداد n سکه شیر و بقیه $(N-n)$ خط بیفتد.

مسئلهٔ ریختن یك دستهٔ N تایی تاس‌هم مسلماً همین‌طور است. تنها تفاوت‌دراین است‌که در ریختن‌یك تاس بسته به‌اینکه چه وجهی از مکعب روی زمین قرار گیرد شش نتیجه ممکن است.

درسخن گفتن از نتیجهٔ یك آزمایش یا یك مشاهده غالباً بهتر است‌کلمهٔ رویداد را به‌کار ببریم. باید توجه‌کرد که‌احتمال بروز یك رویداد اساساً به اطلاعات موجود بستگی دارد. در واقع، این اطلاعات طبیعت مجموعهٔ آماری موردنظر رامعین می‌کند زیرا این مجموعه باید از دستگاههایی تشکیل شود که درهمهٔ آنها شرایط دستگاه خاص موردنظرصدق کند.

مثال

به‌فرض‌سؤال زیر موردتوجه ماقرارگرفته است: احتمال اینکه شخصی‌که درایران زندگی می‌کند درسن بین ۲۳ و ۲۴ سالگی بستری شود چقدر است؟ دراین‌صورت بایدمجموعه‌ای از تعداد زیادی از اشخاص را در داخل ایران درنظر بگیریم و تعدادی از آنها راکه دربین ۲۳ و ۲۴ سالگی بستری شده‌اند تعیین کنیم. ولی فرض‌کنیم

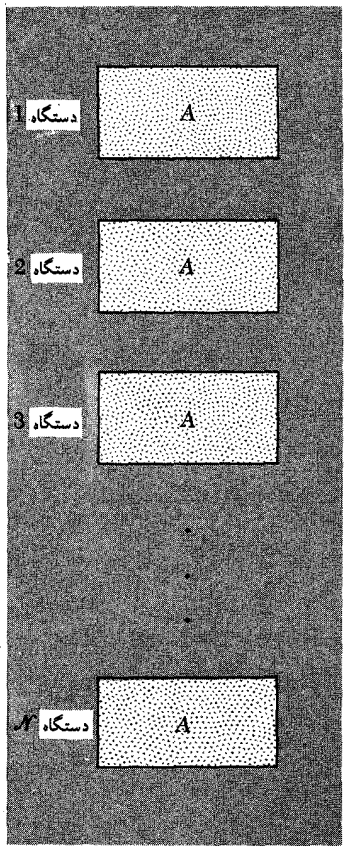


شکل ۲-۱. برای بررسی احتمالها در بازی شیر و خط تنها با یك سکه، مجموعه‌ای با تعداد زیاد $\mathcal{N}$ سکهٔ مشابه را درنظرمی‌گیریم. این‌نمودار طرحوارهٔ این مجموعه را پس‌از پرتاب هریك از سکه‌ها نشان می‌دهد. T علامت «شیر» و H علامت «خط» است.

که‌حالا بگویند این‌شخص از جنس مؤنث است. آنوقت جواب سؤال ما تغییر می‌کند زیرا باید مجموعه‌ای از زنهای مقیم ایران را درنظر بگیریم و تعیین کنیم چه‌تعداد از این زنها درفاصلهٔ ۲۳ و ۲۴ سالگی بستری شده‌اند. (در واقع، آنها دراین سن وسال غالباً برای زایمان به بیمارستان مراجعه می‌کنند واین چیزی است که برای مردان اتفاق نمی‌افتد.)

کاربرد در دستگاههای چند ذره‌ای

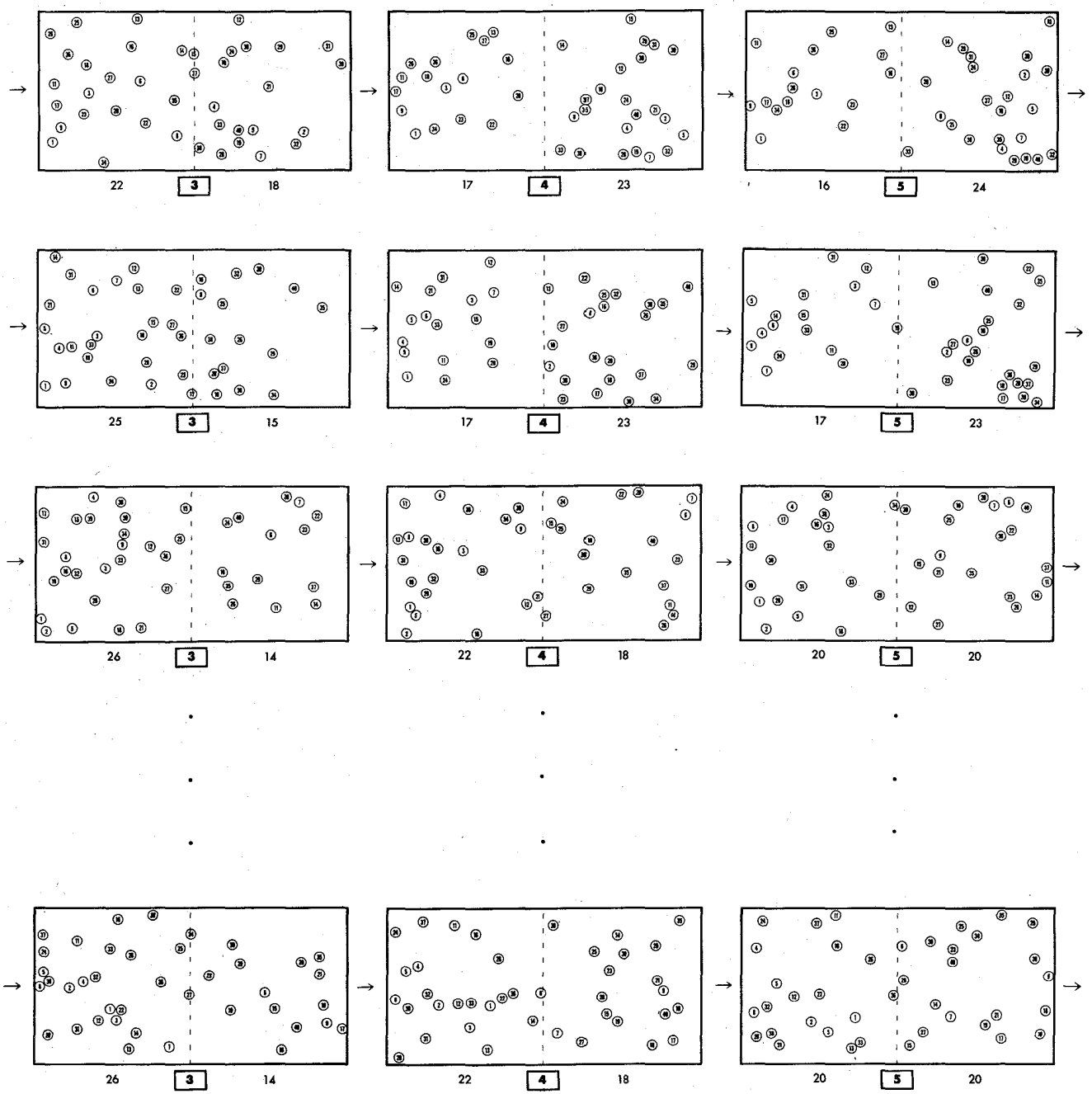
یك دستگاه ماکروسکوپیك چند ذره‌ای را درنظر می‌گیریم. مثلا ، این دستگاه ممکن است یك گازکامل N مولکولی، دستگاه N اسپینی، یك مایع یا یك قطعه مس باشد. درهیچ یك از این موارد ممکن نیست روی رفتار هریك از ذرات دستگاه پیشگویی منحصر به‌فرد انجام داد* و جالب توجه‌هم نیست. بنابراین باید به‌توصیف‌آماری دستگاه موردنظر A متوسل‌شویم. به‌جای اینکه تنها یك دستگاه A را درنظر بگیریم، مجموعه‌ای از تعداد زیاد $\mathcal{N}$ دستگاه مشابه A را تصور می‌کنیم. برای بیان یك خاصیت‌آماری از دستگاه درلحظهٔ t ، مشاهداتی برروی $\mathcal{N}$ دستگاه دراین لحظهٔ t انجام می‌دهیم. بدین‌طریق می‌توانیم احتمال $P_r(t)$ را برای مشاهدهٔ نتیجهٔ r درلحظهٔ t معین کنیم. با تصور فیلم‌برداری از تمام دستگاههای مجموعه ، این روش بسادگی روشن می‌شود. دراین‌صورت $\mathcal{N}$ فیلم به‌دست‌می‌آید که نتایج تمام مشاهدات مربوط به دستگاههای مجموعه را دربر دارد. رفتار هردستگاهی از مجموعه درطول زمان، مثلا دستگاه شمارهٔ k را می‌توان با نگاه‌کردن به فیلم kام (یعنی نگاه‌کردن به یك ردیف افقی خاص درشکل ۲ـ۳) به‌دست آورد. ازطرف دیگر، احتمال مشاهده یك‌حالت معین را درلحظهٔ معین t می‌توان با نگاه‌کردن به‌تمام‌کادرهای این فیلم‌که درهمین لحظه t گرفته شده‌اند به‌دست‌آورد (یعنی، بانگاه‌کردن به‌یك ردیف‌قایم‌خاص از شکل ۲ـ۳ وباارزیابی نسبت‌دستگاههایی‌که نتیجهٔ موردنظر را دراین لحظه عرضه می‌کنند).



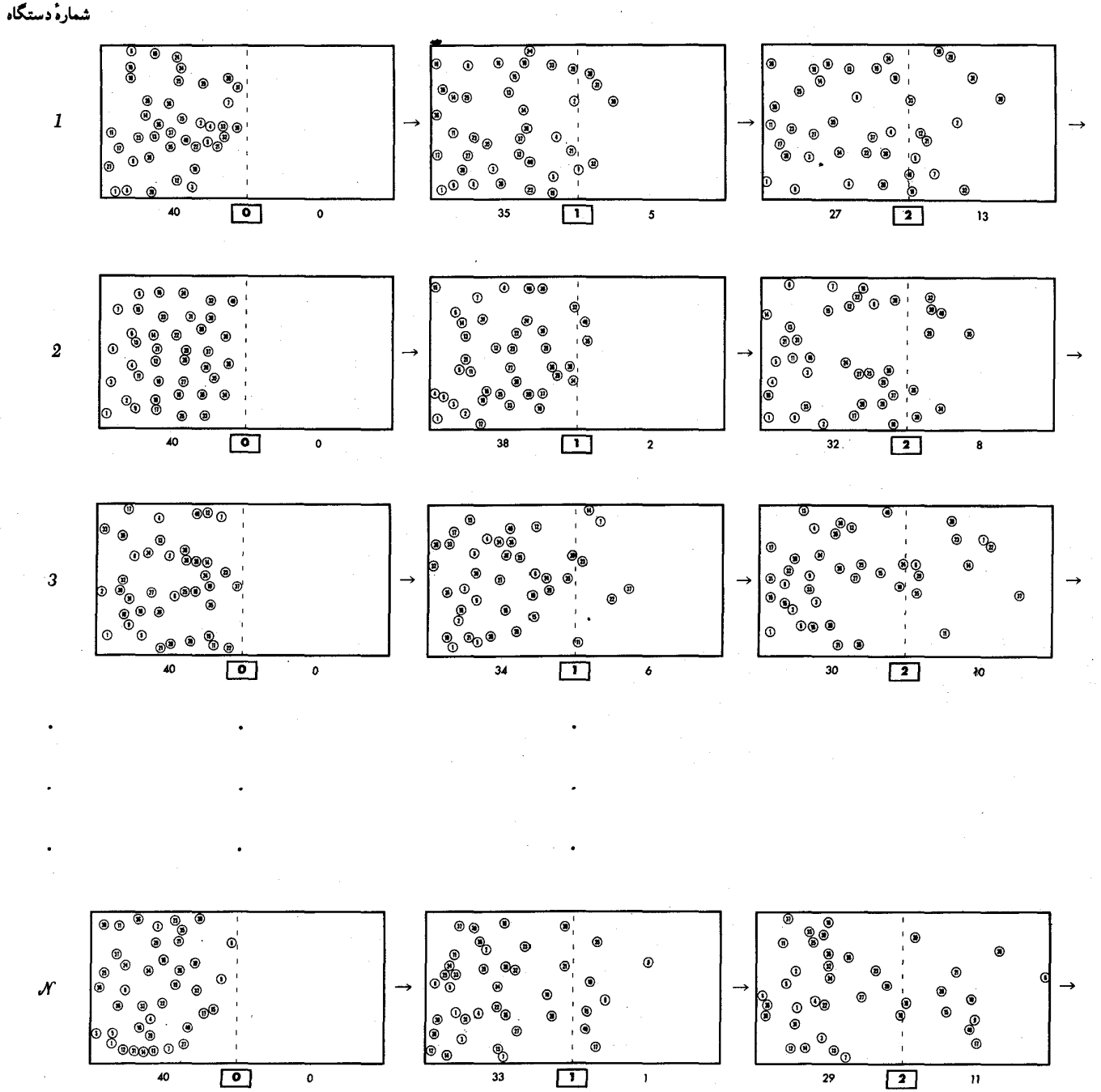
شکل ۲ـ۲. توصیف آماری دستگاه A عبارت‌ازیك گاز در داخل جعبه. این نمودار طرحواره‌ای ازیك مجموعهٔ آماری راکه از $\mathcal{N}$ دستگاه مشابه دستگاه مورد نظر A تشکیل شده است نشان می‌دهد.

یك‌مجموعهٔ(هنگرد)آماری‌متشکل‌از دستگاههارا هنگامی مستقل از زمان می‌نامندکه تعداد دستگاههای‌آن‌که رویدادمعینی را نشان می‌دهد درهر لحظه یکسان‌باشد (به‌عبارت دیگر، احتمال بروز یك رویداد خاص دراین مجموعه مستقل از زمان باشد). دراین‌صورت توصیف آماری، تعریف روشنی از تعادل به‌دست

* درتوصیف‌صحیح یك دستگاه درمکانیك‌کوانتومی، پیشگوییهای‌غیرآماری، حتی ازلحاظ‌کلی ممکن نیست. درتوصیف‌کلاسیك، پیشگویی منحصر به‌فرد روی یك دستگاه مستلزم شناخت موضع و سرعت هریك از ذرات دریك لحظهٔ معین است، اطلاعاتی‌که به‌آن دسترسی‌نداریم.

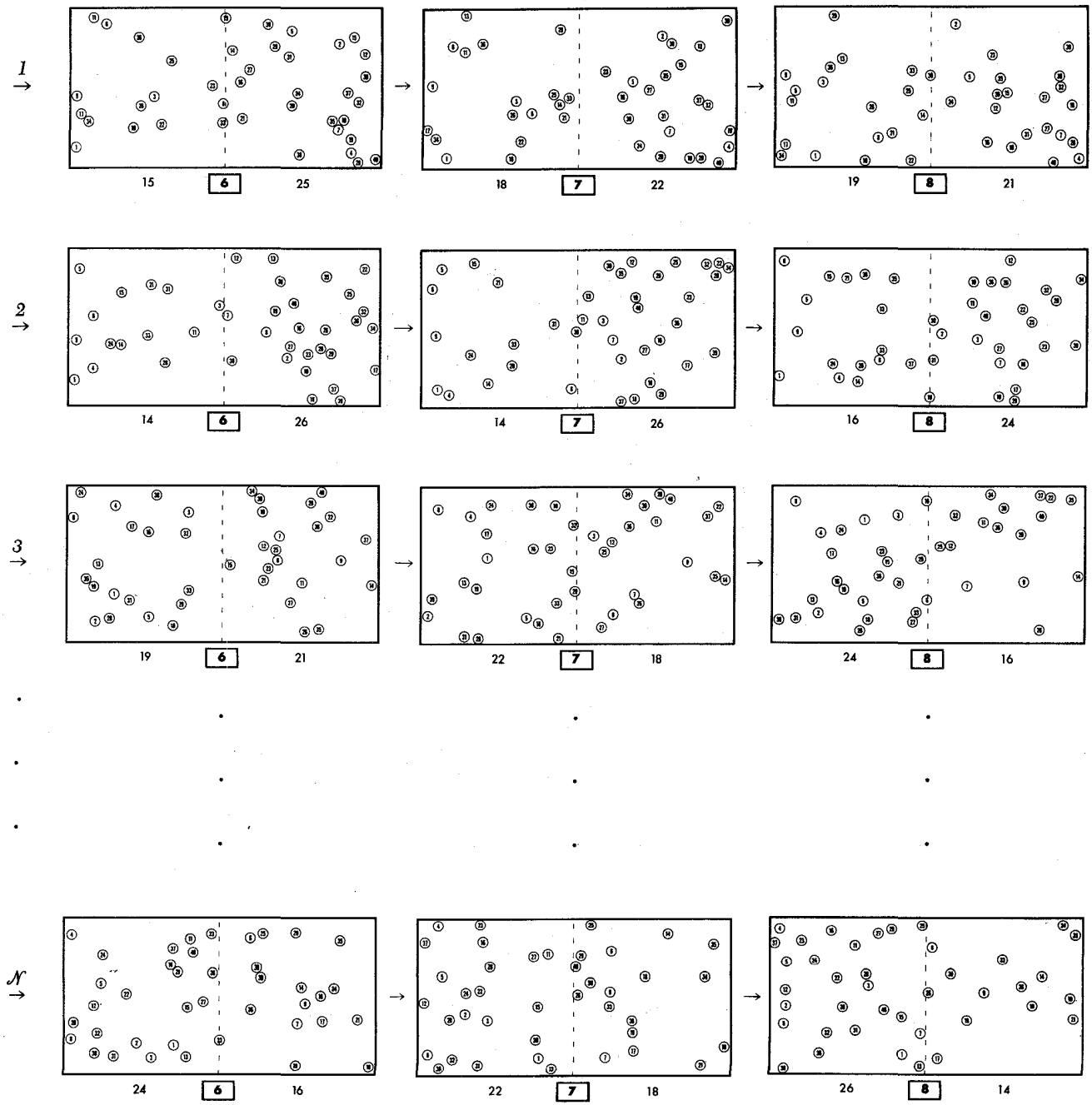


شکل ۲-۳. این شکل‌که به‌کمك یك حسابگر الکترونی تهیه شده است یك مجموعهٔ (هنگرد) آماری از دستگاهها را نشان می‌دهد. این مجموعه بدین‌منظور بنا شده است‌که دستگاهی متشکل‌از ۴۰ ذره را دریك جعبه با اطلاعات زیرنمایش دهد: تمام ذرات‌در لحظهٔ اولیه مربوط به کادر $j=0$ درنیمهٔ چپ جعبه قرار دارند ولی دربارهٔ وضع وسرعت آنها چیزی نمی‌دانیم.



شکل ۲-۳ (ادامه) . تحول‌دستگاه kام از مجموعه (هنگرد) را در طول زمان می‌توان با نگاه افقی به کادرهای متوالی $j=0, 1, 2, \ldots$ برای این دستگاه ، تعقیب کرد. اطلاعات آماری مربوط به‌کادر شمارهٔ jام دستگاه را می‌توان درهرلحظه با نگاه قایم به دستگاهها درحالت مربوط به‌کادر شمارهٔ jام به‌دست آورد؛ احتمالات را می‌توان از روی شمارش این‌کادرها معین‌کرد.

شمارهٔ دستگاه



شکل ۲-۴. دنبالهٔ شکل ۲-۳ مجموعه اینك مستقل از زمان شده، یعنی دستگاه به‌حالت تعادل رسیده است.

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

مثال

گاز کاملی با N مولکول را درنظر می‌گیریم. در لحظهٔ اولیهٔ t_0، بلافاصله پس‌از بیرون کشیدن تیغه، تمام مولکولهای این گاز درنیمهٔ چپ جعبه قرار دارند. آنچه راکه بعداً رخ می‌دهد به‌طور آماری باید توصیف کنیم؟ تنها کاری که باید بکنیم این است که مجموعه‌ای از تعداد زیاد $\mathcal{N}$ از ظرفهای مشابه را درنظر بگیریم که درهریك از آنها درلحظهٔ t_0 همهٔ مولکولها درنیمهٔ چپ باشد. چنین مجموعه‌ای درشکل ۲ـ۳ به‌صورت طرحواره‌ای نشان داده شده است. آنگاه می‌توانیم این مجموعه را درهر لحظهٔ $t>t_0$ درنظر بگیریم و سؤالهای مختلف جالبی رامطرح کنیم. مثلا، ممکن است توجه ما معطوف به‌یك مولکول معین باشد و احتمال $P(t)$ را برای یافتن این مولکول درنیمهٔ چپ ظرف یا احتمال $q(t)$ را برای یافتن آن درنیمهٔ راست جستجو کنیم. یا بپرسیم احتمال $P(n,t)$ برای یافتن n مولکول از N مولکول درلحظهٔ t درنیمهٔ چپ ظرف چقدر است؟ می‌دانیم که درلحظه اولیهٔ t_0، $p(t_0)=1$ و $q(t_0)=0$ است. [همچنین $P(N,t_0)=1$ و به‌ازای $n\neq N$ $P(n,t_0)=0$ است.] با گذشت زمان، همهٔ این احتمالها تغییر می‌کنند تا آنجا که تمام مولکولها به‌طور یکنواخت درجعبه توزیع شوند به‌طوری که $p=q=1/2$ شود. دراین صورت احتمالها مستقل از زمان باقی می‌مانند یعنی مجموعه، مستقل از زمان می‌شود، به‌عبارت دیگر دستگاه به‌حال تعادل رسیده‌است (به‌شکل ۲ـ۴ رجوع کنید*). این وضع مستقل از زمان مسلماً بسیار ساده است. در واقع، مسئلهٔ گاز N مولکولی شبیه مسئله‌ای می‌شود که دربالا درمورد یك دسته سکه N تایی از آن سخن گفتیم. بویژه، احتمال p برای یافتن یك مولکول درنیمهٔ چپ جعبه شبیه احتمال p است که یك سکه پرتاب شده خط نشان دهد؛ همچنین احتمال q برای یافتن یك مولکول درنیمهٔ راست جعبه شبیه احتمال q برای یافتن شیر است. بعلاوه، مثل مسئلهٔ سکه‌ها، این احتمالها مستقل از زمان‌هستند به‌نحوی که $p=q=1/2$ است.

تذکار

درمعادلهٔ (۱ـ۴) درفصل ۱ احتمالها را با توجه به‌تنها یك دستگاه محاسبه کردیم. این‌روش‌معمولا برای‌حالت خاص یك دستگاه درحال تعادل معتبر است. زیرا مجموعه‌ای از چنین دستگاههایی مستقل از زمان است، دراین‌صورت تعداد زیادی از مشاهدات متوالی روی تنها یك دستگاه معادل تعداد زیادی از مشاهدات همزمان روی تعداد زیادی از دستگاههای یك مجموعه است. به‌عبارت‌دیگر، فرض کنیم که از تنها یك دستگاه درمدت زمان τ فیلم‌برداری کنیم و فیلم را به $\mathcal{N}$ قطعه برش دهیم که مدت هریك ازآنها $\tau_1\equiv\tau/\mathcal{N}$ باشد (که درآن τ_1 آنقدر طولانی است که رفتار دستگاه دریك قطعه فیلم مستقل از رفتار آن درقطعات مجاور است). دراین‌صورت مجموعهٔ این $\mathcal{N}$ فیلم که از تنها یك دستگاه گرفته شده است از مجموعهٔ $\mathcal{N}$ فیلم که ازهریك از دستگاههای مجموعه در فاصلهٔ زمانی τ_1 گرفته شده‌باشد غیرقابل تمیز است.

۲ـ۲ رابطه‌های مقدماتی احتمالات

دراحتمالات، بعضی رابطه‌های ساده‌صدق می‌کنندکه تقریباً خود بدیهی ولی بسیار مهمند. بجاست که این روابط را با استفاده ازتعریف احتمال (۲ـ۱) اثبات کنیم. درسراسر بحث زیر، $\mathcal{N}$

---

* باید توجه‌کردکه علی‌رغم افت‌وخیزهای کاتوره‌ای‌که درهردستگاه تك بروز می‌کند، درهرلحظه، احتمال P در مجموعه همواره مقدار کاملا معینی دارد، زیرا $\mathcal{N}$ تعداد مجموعهٔ دستگاهها بزرگ اختیار شده است. این تذکار سادگی عظیم فهم استدلالها راکه بیشتر روی مجموعه متکی است تا روی تنها یك دستگاه، نمودار می‌سازد.

تعداد دستگاهها در داخل مجموعه همواره بینهایت بزرگ‌فرض می‌شود.

فرض می‌کنیم که آزمایشهایی کـه روی دستگاه A انجام می‌شود بتواند به‌یکی‌از α نتیجهٔ مانعة‌الجمع منجر شود. هـر نتیجه یا رویداد را بـا شاخص r نشان می‌دهیم؛ دراین‌صورت شاخص r یکی‌از α عدد $r=1,2,3,\dots$ یا α خواهدبود. درمجموعه‌ای از دستگاههای‌مشابه، $\mathcal{N}_1$ معرف رویداد۱ ، $\mathcal{N}_2$ معرف رویداد ۲ ، ... ، $\mathcal{N}_\alpha$ معرف رویداد α خواهدبود. چون این α رویداد مانعة‌الجمع و معرف همه امکانات هستندخواهیم داشت

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

اگر این رابطه را بر $\mathcal{N}$ تقسیم کنیم نتیجه می‌شود

$$P_1+P_2+\cdots+P_\alpha=1 \qquad (۲-۲)$$

که درآن $P_r\equiv\mathcal{N}_r/\mathcal{N}$ طبق‌تعـریف (۲ـ۱)، احتمال بـروز رویداد r است. رابطه (۲ـ۲) اساساً بدین‌معنی‌است که‌مجموع احتمالهای همهٔ رویدادهای ممکن مساوی واحـد است و آن‌را شرط بهنجارش احتمالها می‌نامند. با استفاده از نماد $\sum$ مربوط به جمع که در (ر ـ۱)* تعریف شده است، این‌رابطه رامی‌توان به‌شکل فشرده‌تری نیز نوشت

$$\sum_{r=1}^{\alpha}P_r=1 \qquad (۳-۲)$$

احتمال بروز یکی از دو رویداد r یـا s چقدر است؟ $\mathcal{N}_r$ دستگاه از مجموعه وجـود دارند که معرف رویـداد r هستند و $\mathcal{N}_s$ دستگاه معرف رویداد s . بنابـراین $(\mathcal{N}_r+\mathcal{N}_s)$ دستگاه وجود دارندکه یا r و یا s را نشان می‌دهند. احتمال $P(r\text{ یا }s)$ مربوط به بروز یکی از دو رویداد r یا s از رابطهٔ سادهٔ زیـر به‌دست می‌آید

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

یعنی

$$\boxed{P(r\text{ یا }s)=P_r+P_s} \qquad (۴-۲)$$

مثال

فرض کنیم که ریختن تاسی را درنظر بگیریم کـه به‌علت تقارن، به‌یك اندازه شانس داشته باشد (۱/۶) که روی هریك از شش وجه خود بیفتد. احتمال اینکه تاس عـدد ۱ را نشان دهد ۱/۶ است، احتمال اینکه ۲ بیایـد نیز همین‌قدر است. دراین‌صورت احتمال اینکه تاس یا عدد ۱ یا ۲ را نشان دهد طبق رابطهٔ (۲ـ۴)، مساوی است‌با ۱/۶+۱/۶=۱/۳ . ایـن نتیجه کاملا روشن است، زیرا دو رویدادی که درآنها عـدد ۱ یا ۲ دربالا باشند یك سوم‌تمام رویدادهای ممکن ۱ ، ۲ ، ۳ ، ۴ ، ۵ و ۶ هستند.

رابطهٔ شمارهٔ (۲ـ۴) را می‌توان بلافاصله برای بیش‌از دو رویداد تعمیم داد. بـدین‌طریق احتمال بـروز یکی از چند رویداد مساوی مجموع احتمالهای مـربوط است. مخصوصاً ، می‌بینیم که شرط بهنجارش(۲ـ۲) نتیجهٔ روشنی را بیان‌می‌کند: مجموع احتمالها (یعنی احتمال بروز رویداد ۱ یـا رویـداد ۲ ، ... یارویداد α) به‌طورساده مساوی واحد است (یعنی‌معادل با یقین‌است) زیرا همهٔ رویدادهای ممکن درشمارش کامل‌αهای ممکن منظور شده‌اند.

احتمالهای مرکب

فرض می‌کنیم کـه دستگاه موردنظر بتواند دونـوع متفاوت از رویدادها را نشان دهد، α رویداد ممکن ازنوعی‌که با r نشان داده‌می‌شود ($r=1,2,\dots,\alpha$ است) و β رویداد ممکن از نوع‌دیگر که‌با s مشخص می‌شود ($s=1,2,\dots,\beta$ است). احتمال بروز همزمان رویدادهای r و s را با P_{rs} نشان‌می‌دهیم. درمجموعه‌ای متشکل ازتعداد زیاد $\mathcal{N}$ از دستگاههای مشابـه،

---

* منظور از (ر ـ۱) پیوست ریاضی شماره ۱ است. ـم.

تعداد $\mathcal{N}_{rs}$ از بین آنها بروز همزمان دو رویداد، یك رویداد r از نوع اول و یك رویداد s از نوع دوم را مشخص می‌کند. دراین‌صورت داریم $P_{rs}\equiv\mathcal{N}_{rs}/\mathcal{N}$. طبق‌معمول، احتمال بروز یك رویداد r را با P_r نشان می‌دهیم (بدون‌توجه به‌بروز رویداد نوع s) . بدین‌طریق اگر درمجموعهٔ مذکور درفوق به بروز رویدادهای‌نوع‌s توجه‌نکنیم و $\mathcal{N}_r$ دستگاه از مجموعه رویداد r را نشان دهند، دراین‌صورت خواهیم داشت $P_r\equiv\mathcal{N}_r/\mathcal{N}$. همچنین امکان وقوع یك رویداد s را با P_s نشان دهیم (بدون توجه به بروز رویدادهای نوع r) .

یك حالت خاص ولی مهم حالتی است که درآن، احتمال بروز رویدادی متأثر از بروز یاعدم‌بروزیك رویدادنوع‌r نیست. دراین‌صورت رویدادهای نوع r و s را از لحاظ آماری‌مستقل یا بدون ارتباط می‌خوانند. اینك درمجموعهٔ $\mathcal{N}_r$ دستگاه راکه رویداد خاص r را نشان می‌دهند درنظر می‌گیریم. بدون توجه به‌مقدار خاص r ، کسری مانند P_s از این دستگاهها رویداد s رانیز نشان می‌دهند. درنتیجه، تعداد $\mathcal{N}_{rs}$ دستگاه که درعین‌حال r و s را نشان می‌دهند عبارت‌است‌از

$$\mathcal{N}_{rs}=\mathcal{N}_rP_s$$

احتمال بروز همزمان r و s از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$P_{rs}\equiv\frac{\mathcal{N}_{rs}}{\mathcal{N}}=\frac{\mathcal{N}_rP_s}{\mathcal{N}}=P_rP_s$$

بنابراین می‌توانیم نتیجه بگیریم که

(۲–۵) اگر وقایع r و s ازلحاظ آماری‌مستقل باشند خواهیم داشت

$$P_{rs}=P_rP_s$$

باید توجه‌کردکه اگر رویداد r و s ازلحاظ آماری مستقل نباشند رابطهٔ (۲–۵) صحیح نخواهد بود. رابطهٔ (۲–۵) را می‌توان بلافاصله تعمیم داد؛ بدین‌طریق احتمال «توأم» بروز بیش‌از دو رویدادکه ازلحاظ آماری مستقل باشند برابر است با حاصل‌ضرب احتمالهای‌آنها.

مثال

فرض کنیم که دستگاه موردنظر A عبارت‌از دوتاس A_1 و A_2 است. یك رویداد نوع r ممکن است آمدن یکی از شش شمارهٔ تاس A_1 باشد؛ همچنین یك رویداد نوع s ممکن است آمدن یکی از شش شمارهٔ تاس A_2 باشد. دراین‌صورت یك رویداد دستگاه A بادوشماره‌ای که برای تاسهای A_1 و A_2 می‌آید مشخص می‌شود. بنابراین درتجربه‌ای که درآن دوتاس ریخته می‌شود $۶\times۶=۳۶$ حالت‌ممکن وجود دارد. احکام‌احتمالات را می‌توان برای تعداد زیاد $\mathcal{N}$ از جفت تاسهای مشابه به‌کار برد. فرض‌کنیم که هرتاس قرینه باشد یعنی آمدن تمام شماره‌ها متساوی‌الاحتمال باشند. احتمال P_r برای اینکه هر تاس عدد خاص‌r رانشان دهد $۱/۶$ است. اگر تاسها برهم‌کنش نداشته‌باشند (مثلا، اگر هردومغناطیسی نباشند تا بااعمال نیروهمدیگر را بکشند تا دریك خط قرارگیرند) واگر همه دقیقاً همسان ریخته نشده باشند، می‌توان آنها را ازلحاظ آماری مستقل پنداشت. دراین‌صورت احتمال توأم P_{rs} برای اینکه تاس A_1 شمارهٔ خاص r و تاس A_2 شمارهٔ خاص s بیابد مساوی است‌با

$$P_{rs}=P_rP_s=\frac{1}{۶}\times\frac{1}{۶}=\frac{1}{۳۶}$$

این‌نتیجه، بدون شك مسلم است. زیرا این رویدادیکی‌از $۳۶=۶\times۶$ حالت ممکن را نشان می‌دهد.

۲–۳ توزیع دوجمله‌ای

اینك به‌قدرکافی با روشهای آماری آشنا شده‌ایم که بتوانیم دربعضی مسایل مهم فیزیکی بحث‌کمی را شروع‌کنیم. مثلا یك دستگاه ایده‌آل متشکل‌از N اسپین $۱/۲$ را درنظر می‌گیریم ، که به‌هریك از آنها گشتاور مغناطیسی μ_0 وابسته است. این دستگاه بسیارجالب‌توجه است زیرا می‌توان آن‌را به‌زبان‌مکانیك کوانتومی به‌نحو بسیار ساده‌ای تشریح‌کرد. بنابراین می‌توان ازآن به‌عنوان پیش نمونه وسرآغازی جهت بررسی دستگاههای پیچیده‌تر استفاده‌کرد. برای تعمیم، فرض می‌کنیم که دستگاه

اسپین‌ها درمیدان مغناطیسی خارجی $\mathbf{B}$ قرار دارد. دراین‌صورت هر گشتاور مغناطیسی می‌تواند روبه «بالا» (یعنی، موازی میدان $\mathbf{B}$) ویا روبه «پایین» (یعنی، پاد موازی بامیدان $\mathbf{B}$) قرار گیرد. فرض می‌کنیم که دستگاه اسپین‌ها درحال تعادل است. دراین‌صورت مجموعهٔ آماری متشکل از $\mathcal{N}$ دستگاه اسپین‌ها مستقل از زمان است. اینك یك اسپین خاص را درنظر می‌گیریم‌واحتمالی راکه به‌موجب آن گشتاور مغناطیسی آن‌رو به بالا باشد با p و احتمالی راکه به‌موجب آن گشتاور مغناطیسی آن رو بـه‌پایین باشد با q نشان می‌دهیم. چون این سمتگیریها تنها سمتگیریهای ممکنند، پس شرط بهنجارش شدن عبارت است از

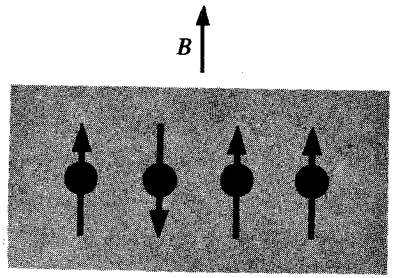
$$p+q=1 \qquad (۶-۲)$$

یا $p=1-q$. درغیاب‌میدان مغناطیسی، وقتی که $\mathbf{B}=0$ است، درفضا سوی مرجحی وجود ندارد، یعنی $p=q=1/2$است. ولی با وجود میدان، گشتاور مغناطیسی بیشترشانس دارد همسو با میدان قرار گیرد تادرسوی مخالف آن، یعنی $p>q$ است*. چون دستگاه اسپین‌ها کامل فرض شده است، برهم‌کنش بین اسپین‌ها تقریباً قابل اغماض است و سمتگیری آنهارا می‌توان ازلحاظ‌آماری مستقل تلقی کرد. بنابراین احتمال اینکه‌سوی یك گشتاور معلوم روبه بالا باشد از سوی سایر گشتاورهای دستگاه مستقل است.

در بین N گشتاور مغناطیسی دستگاه اسپین‌ها ، تعداد گشتاورهای‌مغناطیسی‌راکه روبه‌بالا هستندباn وتعدادگشتاورهای مغناطیسی راکه روبه پایین هستند با n' نشان می‌دهیم. بدیهی است‌که

$$n+n'=N \qquad (۷-۲)$$

یا $n'=N-n$ است. اینك دستگاههای اسپین‌ها را درمجموعهٔ آماری درنظرمی‌گیریم. تعدادn ازگشتاورها که روبه بالاهستند درهمهٔ دستگاهها یکسان نیست، ولی می‌تواند یکی از مقادیر ممکن N ، ... ، ۲ ، ۱ ، ۰ $=n$ رابه‌خود بگیرد. دراین‌صورت



شکل ۲-۵. دستگاهی متشکل از N اسپین ۱/۲ درحالت خاصی که $N=۴$ است. هر پیکان جهت گشتاور مغناطیسی یك اسپین را نشان می‌دهد. میدان مغناطیسی خارجی با $\mathbf{B}$ نشان داده شده است.

سؤال جالب‌توجه از این قرار است: به‌ازای هرمقدار ممکنn، احتمال $P(n)$ برای‌اینکه ازبین N گشتاور مغناطیسی n گشتاور مغناطیسی روبه‌بالا باشند چقدر است؟

مسئلهٔ محاسبهٔ احتمال $P(n)$ با استدلال زیر بسادگی‌حل می‌شود. به‌فرض، احتمال اینکه یکی‌ازگشتاورها روبه بالاباشد p و احتمال اینکه روبه پایین باشد $p=1-q$ است. چون تمام گشتاورهای مغناطیسی ازلحاظ آماری مستقلند، رابطهٔ کلی (۲-۵) امکان می‌دهدکه بلافاصله بگوییم

$$\left[\begin{array}{l}\text{احتمال بروز یك پیکربندی}\\ \text{خاص که درآن } n \text{ گشتاور}\\ \text{مغناطیسی روبه بالا و } n' \\ \text{گشتاور مغناطیسی روبه}\\ \text{پایین باشد.}\end{array}\right] = \underbrace{p\cdots p}_{n \text{ مرتبه}} \times \underbrace{q\cdots q}_{n' \text{مرتبه}} = p^n q^{n'} \qquad (۸-۲)$$

ولی همچنانکه جدول (۲-۱) نشان می‌دهد، وضعی که درآن n گشتاور روبه بالا باشد معمولا ممکن است ازطریقه‌های‌مختلف

* p و q را به‌عنوان کمیتهایی‌که از تجربه به‌دست آمده‌اند تلقی می‌کنیم. درفصل ۴ ، برای دستگاه اسپین‌های مشخص دریك دمای معلوم، محاسبهٔ p و q را به‌ازای مقداری از $\mathbf{B}$ خواهیم آموخت.

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

جدول ۲-۱. جدول T مشتمل برهمهٔ سمتگریهای ممکن از N گشتاور مغناطیسی درحالت خاصی که $N=۴$ است. حرف U گشتاورمغناطیسی را روبه بالا و حرف D گشتاور مغناطیسی را روبه پایین نشان می‌دهد. تعداد گشتاورهایی را که روبه بالا هستند با n وتعداد گشتاورهایی‌که رو به‌پایین هستندبا n' نشان داده‌ایم. تعداد $C_N(n)$ از پیکربندیهای ممکن‌راکه برای آن n گشتاور از N گشتاور روبه بالاباشند درستون سمت‌راست‌نشان داده‌ایم (توجه کنیدکه این جدول شبیه جدول ۱-۱ است).

به‌دست آید. بنابراین نمادگذاری زیر را به‌کار می‌بریم

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

احتمال موردنظر $P(n)$ برای اینکه n گشتاور از N گشتاور روبه بالا باشد مساوی است بااحتمال اینکه یا اولین، یادومین، و ... یاآخرین امکان از $C_N(n)$ امکان به‌تحقق پیوندد. بنابراین طبق رابطهٔ عمومی (۲-۴)، احتمال $P(n)$ باجمع‌کردن احتمال رابطهٔ (۲-۸) روی $C_N(n)$ پیکربندی ممکن‌که درآن n گشتاور روبه بالاست، یعنی باضرب‌کردن احتمال (۲-۸) در $C_N(n)$، به‌دست می‌آید. بدین‌طریق نتیجه می‌گیریم

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

که درآن به‌جای n' برابر آن $n'=N-n$ را قرار داده‌ایم.

فقط محاسبهٔ $C_N(n)$ یعنی تعداد پیکربندیها درحالت‌کلی با عددهای دلخواه N و n باقی می‌ماند. پس جدول دیگری‌را شبیه جدول ۲-۱ ، درنظر بگیریم که درآن همهٔ پیکربندیهای ممکن از N گشتاور را فهرست می‌کنیم و گشتاورهای روبه بالا را با U و گشتاورهای روبه پایین را با D نشان می‌دهیم. دراین‌صورت $C_N(n)$ تعداد سطرهایی است‌که درآنn مرتبهU ظاهر می‌شود. برای اینکه بررسی‌کنیم چندتا از این سطور وجود دارند، n گشتاور متمایز را درنظر می‌گیریم که روبه‌بالا باشند و آنها را با U_1 ، U_2 ، ... ، U_n نشان می‌دهیم. به‌چند طریق می‌توانیم این‌گشتاورها را درجدول T' فهرست کنیم (مانند جدول ۲-۲ که مربوط به‌حالت‌خاص $N=۴$ و $n=۲$ است)؟

دریك سطر جدول حرف U_1 را می‌توان درN جای مختلف قرار داد؛

به‌ازای هر محل ممکن از حرف U_1 ، حرف U_2 می‌تواند دریکی‌از $(N-1)$ جای باقی مانده قرار گیرد؛

* عدد $C_N(n)$ گاهی تعداد ترکیبهای nتایی از N شیٔ نیز نامیده می‌شود.

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 همهٔ ترتیبهای ممکن در $N=۴$ گشتاور همسان، که دربین آنها $n=۲$ گشتاور روبه بالا هستند. برای تسهیل در شمارش، این دوگشتاور را، اگرچه ازلحاظ فیزیکی غیرقابل تمیز هستند، بترتیب با حروف U_1 و U_2 نشان داده‌ایم. بنابراین سطرهایی که درآنها فقط اختلاف درشاخص زیر است هم‌ارزند. این سطرهای هم‌ارز را درستون آخر با حرف همسان نشان داده‌ایم. بنابراین اگر فقط سطرهایی مورد توجه باشندکه ازلحاظ فیزیکی متمایز ند جدول مشتمل بر $n!=۲$ برابر سطرها می‌شود.

به‌ازای هر محل ممکن از U_1 و U_2، حرف U_3 می‌توانددریکی‌از $(N-۲)$ جای‌باقی‌مانده‌قرار گیرد؛

.....

به‌ازای‌هرمحل‌ممکن‌از U_1، U_2، ... ، U_{n-1}، آخرین حرف U_n می‌تواند دریکی‌از $(N-n+۱)$ 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، ... ، U_n در همدیگر به‌دست می‌آید؛ یعنی

$$j_N(n)=N(N-۱)(N-۲)\cdots(N-n+۱) \quad (۱۱-۲)$$

این رابطه را با استفاده از نماد فاکتوریل می‌توان به‌شکل فشرده‌تری نوشت. یعنی*

$$j_N(n)=\frac{N(N-۱)(N-۲)\cdots(N-n+۱)(N-n) \quad (۱)}{(N-n)\cdots(۱)}$$

$$=\frac{N!}{(N-n)!} \quad (۱۲-۲)$$

در شمارش پیش نمادهای U_1، U_2، ... ، U_n متمایز تلقی شده‌اند، در صورتی که شاخصهای زیر واقعاً دخالت ندارند، زیرا همه گشتاورهای روبه بالا هم‌ارزند؛ یعنی هر U_i، i هرچه باشد، عبارت ازگشتاوری است‌که سمتگیری آن روبه بالاست. بنابراین‌سطرهای جدول T' که فقط درجایگشت شاخصهای‌زیر باهم تفاوت دارند به‌اوضاع فیزیکی غیرقابل تمیزی مربوط می‌شوند (به‌جدول ۲-۲ رجوع‌کنید). چون تعداد جایگشتهای ممکن مربوط به n شاخص زیر از رابطهٔ $n!$ به‌دست می‌آید، جدول T' مشتمل بر $n!$ برابر تعداد سطرهای صحیح مطلوب، یعنی $n!$ برابر سطور متمایز ناهم‌ارز است**. دراین‌صورت تعداد مطلوب $C_N(n)$ از پیکربندیهای متمایز گشتاورهایی که

---

* بنابه تعریف $(۱) \cdots (N-۲)(N-۱)N \equiv N!$؛ بعلاوه $۱ \equiv ۰!$ است.

** نخستین شاخص زیرمی‌تواند یکی‌از n مقدار ممکن را به‌خود بگیرد، شاخص زیر دوم یکی‌از $(n-۱)$ مقدار باقی مانده، ... و شاخص زیر nام تنها مقدار باقی‌مانده‌را. بنابراین شاخصهای زیر را می‌توان به‌تعداد $n(n-۱)\cdots(۱) \equiv n!$ طریق ممکن مرتب‌کرد.

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

$$C_N(n)=\frac{j_N(n)}{n!}=\frac{N!}{n!(N-n)!} \qquad (۱۳-۲)$$

دراین‌صورت احتمال موردنظر (۲ـ۱۰) به‌شکل زیر درمی‌آید

$$\boxed{P(n)=\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n}} \qquad (۱۴-۲)$$

یا به‌شکلی متقارن‌تر

$$P(n)=\frac{N!}{n!n'!}p^n q^{n'} \qquad (۱۵-۲)$$

که $n'\equiv N-n$ است. درحـالت خاصی کـه $p=q=۱/۲$ است، داریم

$$P(n)=\frac{N!}{n!\,n'!}\left(\frac{۱}{۲}\right)^N \qquad (۱۶-۲)$$

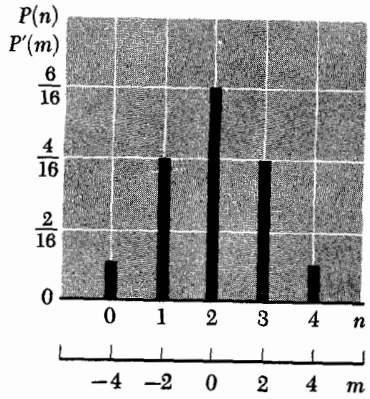
بـه‌ازای تعداد معلوم N ، احتمال $P(n)$ تـابعی از n است و توزیع دوجمله‌ای نامیده می‌شود.

یادآوری

در بسط دو جمله‌ای $(p+q)^N$ ، ضریب جملهٔ $p^n q^{N-n}$ عبارت است از تعداد جملات $C_N(n)$ کـه دقیقاً عامل p را n بـار و عامل q را $(N-n)$ بـار در بر می‌گیرد. بنابراین یك نتیجهٔ صرفاً ریاضی به نام قضیهٔ دو جمله‌ای به‌دست می‌آید

$$(p+q)^N=\sum_{n=۰}^{N}\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n} \qquad (۱۷-۲)$$

مقایسه این رابطه با رابطهٔ (۲ـ۱۴) نشان مـی‌دهد کـه هـرجمله دست راست دقیقاً همان احتمال $p(n)$ است . به‌همین‌جهت این‌توزیع را توزیع «دوجمله‌ای»می‌نامند. ضمناً توجه کنیم که رابطهٔ $p+q=۱$ ، که درآن p و q



شکل ۲-۶. توزیع‌دوجمله‌ای‌به‌ازای $N=۴$ گشتاور مغناطیسی وقتی‌که $p=q=۱/۲$ است. این‌نمودار احتمال $P(n)$ رابرای‌اینکه n گشتاور روبـه بـالا باشند یا احتمال $P'(m)$ را بـرای اینکـه تعداد گشتاورهای‌مغناطیسی‌کل،که درسوی بالا مثبت‌حساب می‌شوند مساوی با m باشد (برحسب واحـد $\mu_۰$) نشان می‌دهد.

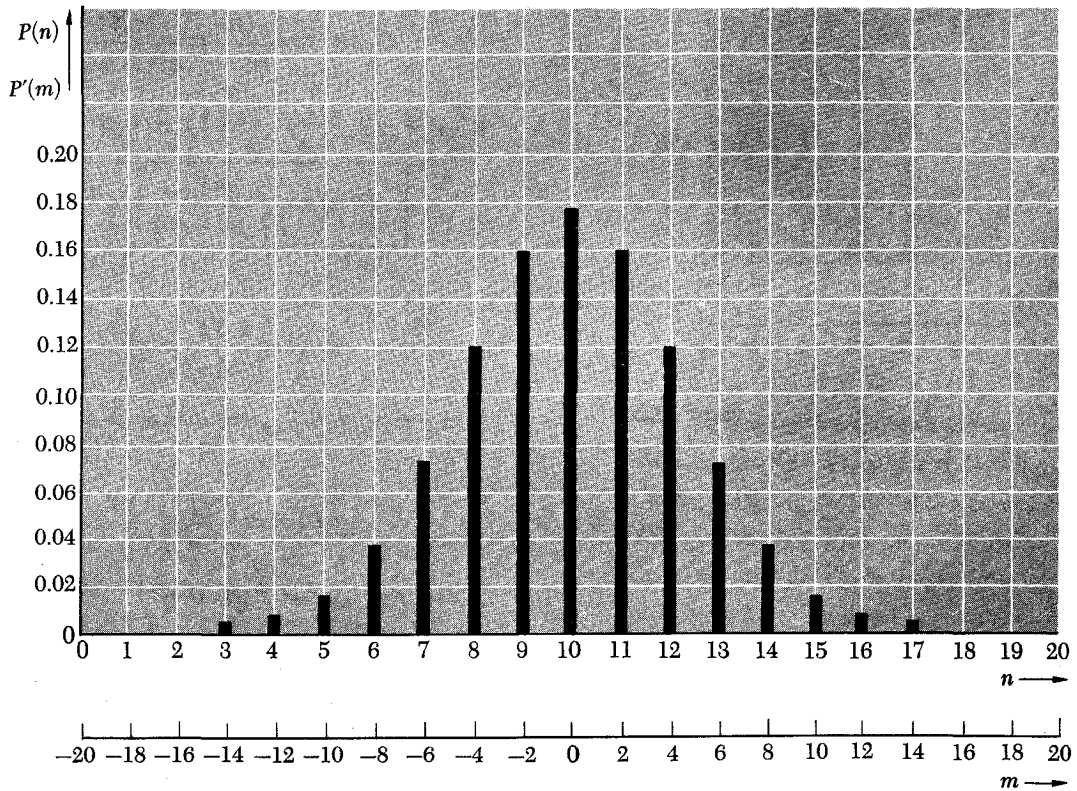
احتمالهای موردنظرماهستند امکان‌می‌دهد رابطهٔ(۲ـ۱۷) را به‌شکل زیر بنویسیم

$$۱=\sum_{n=۰}^{N}P(n)$$

بدین‌طریق، همچنانکـه شرط بهنجارش (۲ـ۳) ایجاب می‌کند، محقق می‌شودکـه مجموع احتمالها بـرای تمام مقادیر ممکن n مساوی واحد است.

بحث

برای مطالعهٔ تغییر $P(n)$ برحسب n ، ابتدا رفتارضریب $C_N(n)$ راکه از رابطهٔ (۲ـ۱۳) به‌دست می‌آید بررسی می‌کنیم. توجه کنیم کـه $C_N(n)$ نسبت بـه n و $n'=N-n$ متقارن است .



شکل ۲-۷. توزیع دوجمله‌ای برای $N=۲۰$ گشتاور مغناطیسی با $p=q=۱/۲$. این نمودار احتمال $P(n)$ را برای اینکه n گشتاور روبه بالا یا احتمال $P'(m)$ را برای‌اینکه گشتاور مغناطیسی‌کل، که درسوی بالا مثبت اختیار می‌شود، مساوی m باشد (برحسب واحد μ_0) نشان می‌دهد.

بدین‌طریق داریم

$$C_N(n')=C_N(n) \qquad (۲-۱۸)$$

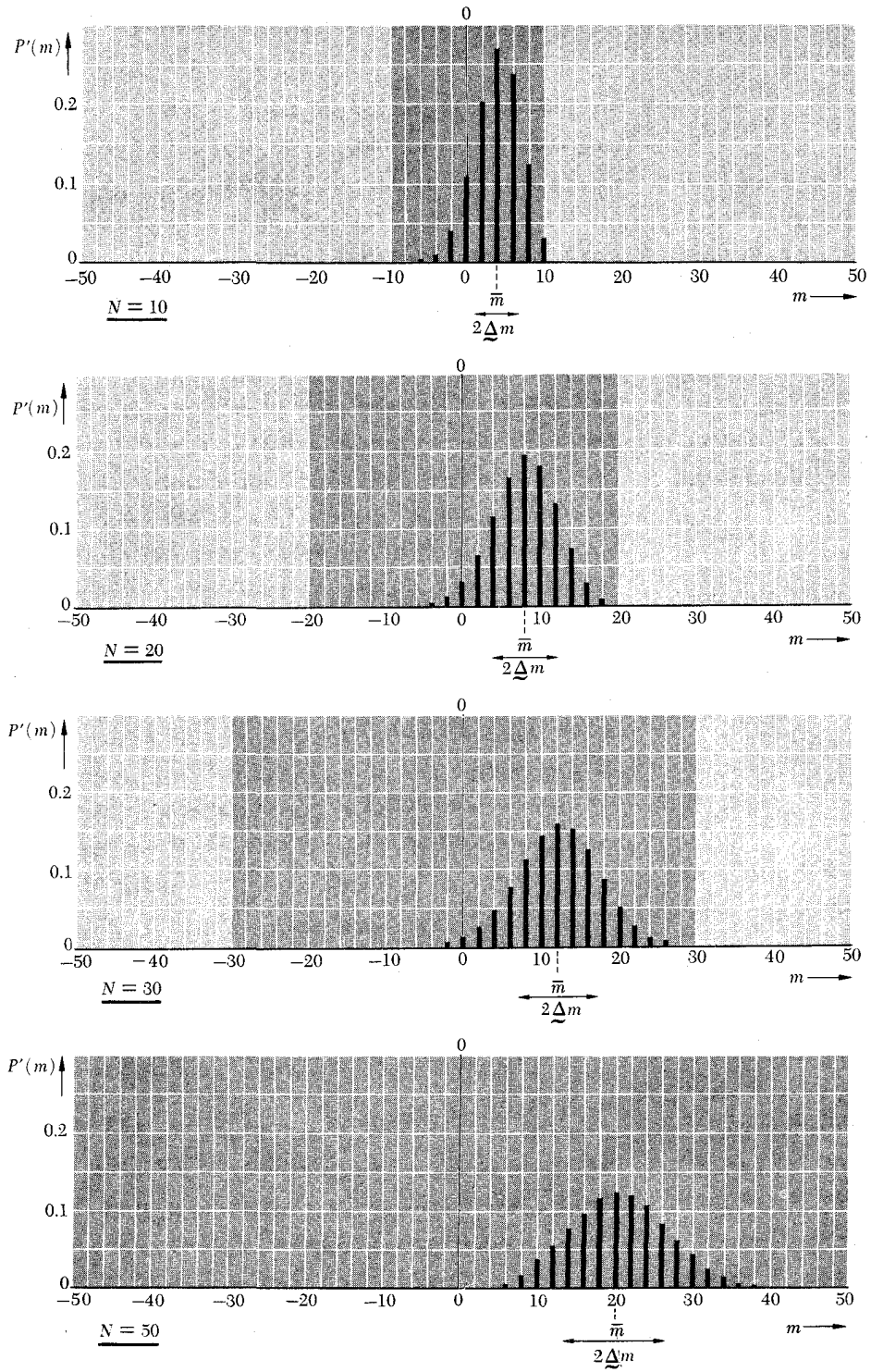
بعلاوه

$$C_N(۰)=C_N(N)=۱ \qquad (۲-۱۹)$$

همچنین باید توجه کرد که

$$\frac{C_N(n+۱)}{C_N(n)}=\frac{n!(N-n)!}{(n+۱)!(N-n-۱)!}=\frac{N-n}{n+۱} \qquad (۲-۲۰)$$

اگر با $n=۰$ شروع کنیم مشاهده می‌شود که نسبت ضرایب متوالی $C_N(n)$ ابتدا بسیار بزرگ و درحدود N است؛ سپس تاوقتی‌که $n<N/۲$ است، مدام با n کاهش می‌یابد اما بزرگتراز واحد (یا حداکثر مساوی واحد) باقی می‌ماند و



شکل ۲-۸. احتمال $P'(m)$ برای اینکه گشتاور مغناطیسی کل دستگاهی از N اسپین ۱/۲ ، به‌علت وجود میدان مغناطیسی خارجی مساوی m (برحسب واحد μ_0) باشد، $p = 0.7$ و $q = 0.3$ است. این نمودار $P'(m)$ را درچهار مورد مختلف متناظر با $N = 10$، $N = 20$، $N = 30$ و $N = 50$ نشان می‌دهد.

به‌ازای $n \geqslant N/2$ کوچکتراز واحد می‌شود. به‌کمك رابطهٔ (۲–۱۹) ، این رفتار نشان می‌دهدکه $C_N(n)$ بیشینه‌ای در نزدیکی $n = N/2$ دارد و این مقدار درمقابل واحد بزرگ است، به‌شرطی‌که N بزرگ باشد.

دراین صورت رفتار احتمال $P(n)$ روشن است اگر $p = q = 1/2$ باشد، از رابطه (۲–۱۶) نتیجه می‌شودکه

$$P(n') = P(n) \qquad (۲–۲۱)$$

البته، این نتیجه ناشی از تقارن است. زیرا اگر $p = q$ باشد (یعنی درغیاب میدان مغناطیسی $\mathbf{B}$) هیچ سمتگیری ممتازی‌وجود ندارد . دراین مورد ، احتمال $P(n)$ بیشینه‌ای در نزدیکی $n = N/2$ دارد* . از طرف دیگر، اگر $p > q$ باشد ضریب $C_N(n)$ بازهم موجب بیشینه شدن $P(n)$ می‌شود، اما دراین‌صورت این بیشینه به سمت مقداری از $n > N/2$ جابه‌جا می‌شود. شکلهای ۲–۶ و ۲–۷ رفتار احتمال $P(n)$ را درچند مورد ساده نشان می‌دهد.

گشتاور مغناطیسی کل دستگاهی از اسپین‌ها کمیتی است که ازلحاظ تجربی می‌توان بسادگی اندازه‌گیری‌کرد. گشتاور مغناطیسی کل را درسوی «بالا» با M نشان می‌دهیم. چون M به‌طور ساده مساوی مجموع جبری گشتاورهای مغناطیسی همه اسپین‌هاست‌که درسوی «بالا» آن‌را مثبت به‌حساب می‌آوریم، نتیجه می‌شود

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

یا

$$M = m\mu_0 \qquad (۲–۲۲)$$

که درآن

$$m \equiv n - n' \qquad (۲–۲۳)$$

و μ_0 اندازه گشتاور مغناطیسی یك اسپین است. بنابه رابطهٔ (۲–۲۲)، $m = M/\mu_0$ به‌طور ساده گشتاور مغناطیسی کل‌است که برحسب واحد μ_0 اندازه‌گیری می‌شود. بدین‌طریق رابطهٔ (۲–۲۳) را می‌توان به‌شکل زیر نیز نوشت

$$m = n - n' = n - (N - n) = 2n - N \qquad (۲–۲۴)$$

ضمناً باید توجه‌کردکه مقادیر ممکن m ، اگر N فرد باشد فرد واگر N زوج باشد زوج است. طبق رابطهٔ (۲–۲۴) به‌یك مقدار معلوم n ، یك مقدار یکتا از m مربوط است و بالعکس

$$n = \frac{1}{2}(N + m) \qquad (۲–۲۵)$$

احتمال $P'(m)$ برای اینکه m مقدار معینی به‌خود بگیرد باید با احتمال $P(n)$ برای‌اینکه n مقدار داده شده با رابطهٔ(۲–۲۵) را به‌خود بگیرد یکسان باشد. یعنی

$$P'(m) = P\left(\frac{N + m}{2}\right) \qquad (۲–۲۶)$$

این رابطه، احتمال بروز یکی از مقادیر ممکن گشتاور مغناطیسی کل دستگاه اسپین‌ها را به‌دست می‌دهد. درمورد خاصی که $p = q = 1/2$ است، روابط (۲–۱۶) و (۲–۲۶) به رابطهٔ 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 است‌که محتملترین وضع با $m = 0$ (یا نزدیك به صفر) به‌دست می‌آید که درآن $M = 0$ است.

عمومیت توزیع دوجمله‌ای

اگرچه دربحث ما از مسئلهٔ خاص یك دستگاه اسپین‌ها استفاده شده است ولی آن‌را می‌توان به‌نحو مجردتری بیان‌کرد. بدین طریق، در واقع مسئلهٔ عمومی زیر را حل کرده‌ایم. به‌فرض ، N رویدادکه ازلحاظ آماری مستقلند داده‌شده باشد. فرض‌کنیم که هریك از این رویدادها با احتمال P به‌وقوع پیوندد ؛ دراین‌صورت احتمال اینکه این رویداد رخ ندهد از رابطهٔ $q = 1 - p$ به‌دست می‌آید. پس احتمال $P(n)$ برای اینکه n رویداد ازبین این N رویداد واقعاً بروز کند (یعنی تعداد

* درصورتی‌که N زوج‌باشد بیشینه دقیقاً در $N/2$ قرار دارد والا در نزدیکی $N/2$ است.

$n'=N-n$ رویداد بقیه بروز نکنند) چقدر است؟ جواب این سؤال بلافاصله از توزیع دوجمله‌ای (۲ـ۱۴) به‌دست می‌آید. در واقع، درمثال خاص مربوط به دستگاهی از N اسپین‌مستقل، بروز یك رویداد صرفاً با یك اسپین روبه بالا نشان داده شده است درحالی‌که عدم بروز یك رویداد را با اسپینی که روبه بالا نیست، یعنی روبه پایین است، نشان داده‌ایم.

بازهم با بررسی چند مثال، بعضی مسایل جاری را که بلافاصله به‌کمك توزیع دوجمله‌ای حل می‌شوند روشن‌می‌کنیم.

گاز کامل N مولکولی

گاز کاملی از N مولکول را محبوس درجعبه‌ای به‌حجم V_0 درنظر می‌گیریم. چون مولکولهای گاز کامل دربین خود فقط به‌میزان قابل اغماض برهم‌کنش دارند حرکات آنها ازلحاظ آماری مستقل است. تصورکنیم که جعبه به دوقسمت به‌حجمهای V و V' تقسیم‌شده‌است به‌طوری‌که

$$V+V'=V_0 \qquad (۲۷-۲)$$

مجموعه‌ای از تعداد زیادی از این جعبه‌های گاز را درنظر می‌گیریم. به‌فرض، p احتمال قرار گرفتن یك مولکول معلوم درحجم V و q احتمال قرار گرفتن آن دربقیهٔ حجم V' باشد. اگر گاز درحال تعادل باشد، هر مولکول می‌کوشد تمام حجم جعبه را به‌طور یکنواخت اشغال کند. یعنی

$$p=\frac{V}{V_0} \quad و \quad q=\frac{V'}{V_0} \qquad (۲۸-۲)$$

بنابراین مثل رابطهٔ (۲ـ۶) داریم $p+q=1$. دراین‌صورت‌احتمال $P(n)$ برای‌اینکهn مولکول ازNمولکول درحجمV قرار داشته باشند (درصورتی‌که $n'=N-n$ مولکول‌بقیه درحجم V' قرارگیرند) چقدر است؟ جواب این سؤال ازتوزیع دوجمله‌ای (۲ـ۱۴) به‌دست‌می‌آید. بویژه اگر $V=V'$، یعنی $p=q=1/2$ باشد، این مسئله را دربخش۱ـ۱، جایی‌که می‌خواستیم این‌احتمال را که n مولکول ازبین N مولکول درنیمهٔ چپ جعبه قرارگیرند بیابیم، به‌طورصریح حل کرده‌ایم.

بازی شیر و خط یا بازی با تاس

بازی شیر و خط را با N سکه درنظر می‌گیریم. رفتار این سکه‌ها را ازلحاظ آماری می‌توان مستقل تلقی کرد. احتمال اینکه یك سکهٔ معلوم شیر بیفتد p و احتمال‌اینکه خط بیفتد q فرض می‌کنیم. به‌دلیل‌تقارن، می‌توانیم‌فرض کنیم که $p=q=1/2$ است. دراین‌صورت $P(n)$ احتمال اینکه n سکه ازبین N سکه شیر بیفتد چقدر است؟

ریختن یك دستهٔ N تاس نیز مشابه بازی شیر و خط است. تاسها را نیز می‌توان ازلحاظ آماری‌مستقل پنداشت. احتمال را برای اینکه یك تاس «۶» بیاید p و احتمال نیامدن آن‌را $q=1-p$ می‌گیریم. چون‌تاس ۶ وجه دارد، به‌دلیل تقارن، می‌توانیم فرض‌کنیم که $p=1/6$ است، درحالی‌که $q=1-p=5/6$ است. دراین‌صورت$P(n)$ احتمال اینکه nتا از این N تاس«۶» بیاید چقدراست؟ این‌مسئله را نیز می‌توان مجدداً به‌کمك توزیع دوجمله‌ای (۲ـ۱۴) حل‌کرد.

۲ـ۴ مقادیر میانگین

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

$$u_1, u_2, \cdots, u_\alpha$$

را بترتیب با احتمالهای زیر به‌خود بگیرد

$$P_1, P_2, \cdots, P_\alpha$$

این بیان بدین معنی است‌که در مجموعه‌ای از $\mathcal{N}$ دستگاه مشابه (که درآن $\mathcal{N}\to\infty$) متغیر u مقدار خاص u_r را در تعداد $\mathcal{N}_r=\mathcal{N}P_r$ از این دستگاهها به‌خود می‌گیرد.

اطلاع صریح از احتمالهای P_r به‌ازای تمام α مقدار ممکن u_r از متغیر u کاملترین توصیف آماری دستگاه راتشکیل می‌دهد. باوجود این بجاست پارامترهایی را تعریف‌کنیم که

توزیع مقادیر ممکن u را در داخل مجموعه با تفصیل کمتری مشخص می‌کنند. این پارامترها مقادیر میانگین (یا متوسط) هستند. این مفهوم، کاملا آشنا است. مثلا نتیجهٔ امتحانی را که گروهی از دانشجویان گذرانده‌اند می‌توان با تعیین تعداد دانشجویانی که هریك ازنمرات ممکن را دراین امتحان گرفته‌اند به‌طورکامل بیان کرد (به‌شرط اینکه نخواهیم فردفرد دانشجویان را نام ببریم). ولی نتیجه را همچنین می‌توان با محاسبهٔ نمرهٔ میانگین دانشجویان با تفصیل کمتری مشخص کرد. این کارمعمولا به‌این طریق به‌دست می‌آید که هر نمرهٔ ممکن را درتعداد دانشجویانی که آن نمره را گرفته‌اند ضرب می‌کنیم این حاصل‌ضربها را جمع و مجموع را برتعداد کل دانشجویان تقسیم می‌کنیم. همچنین مقدارمیانگین u را دریك مجموعه به‌این‌طریق به‌دست می‌آوریم که هر مقدار ممکن u_r را درتعداد $\mathcal{N}_r$ از دستگاههای مجموعه که چنین مقداری را نشان می‌دهند ضرب، حاصل‌ضربها را به‌ازای همهٔ مقادیر ممکن α از متغیر u جمع می‌کنیم واین مجموع را برتعدادکل $\mathcal{N}$ از دستگاههای مجموعه تقسیم می‌کنیم. دراین صورت مقدار میانگین u (یا متوسط مجموعهٔ u) که با $\bar{u}$ نشان می‌دهیم به‌صورت زیر تعریف می‌شود

$$\bar{u}\equiv\frac{\mathcal{N}_1u_1+\mathcal{N}_2u_2+\cdots+\mathcal{N}_\alpha u_\alpha}{\mathcal{N}}=\frac{\sum_{r=1}^{\alpha}\mathcal{N}_r u_r}{\mathcal{N}} \qquad (۲-۲۹)$$

ولی، چون $\mathcal{N}_r/\mathcal{N}\equiv P_r$ احتمال بروز مقدار u_r است، تعریف (۲-۲۹) به‌صورت زیر ساده می‌شود*

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

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

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

این تعریف به خواص بسیار ساده‌ای از مقدار میانگین اشارت دارد. مثلا اگر $f(u)$ و $g(u)$ هردو 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

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

این نتیجه نشان می‌دهد که به‌طورکلی مقدار میانگین یك‌مجموع مساوی مجموع مقادیر میانگین هریك از جمله‌های آن است. بنابراین اعمال متوالی جمع زدن و معدل‌گیری با هر ترتیبی انجام شود نتیجهٔ یکسان به‌بار می‌آورد**. همچنین، اگر c یك 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

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

---

* اگر مجموعه تابع زمان باشد یعنی اگر بعضی از احتمالها به زمان بستگی داشته باشند، مقدار میانگین $\bar{u}$ تابع زمان خواهد بود. همچنین باید توجه کردکه مقدار میانگین یا متوسط مجموعهٔ $\bar{u}$، عبارت‌از متوسط روی تمام دستگاههای مجموعه دریك لحظهٔ معلوم است. این مقدار میانگین عموماً یا متوسط زمانی‌که دربخش ۱-۶ روی تنها یك دستگاه تعریف شده است متفاوت است، به‌استثنای مورد خاص مجموعه‌های مستقل از زمان که درآن متوسط زمانی درفاصلهٔ زمانی نسبتاً طولانی به‌دست می‌آید.

** در ریاضیات این عملیات را جابجایی‌پذیر گویند.

بنابراین عملیات ضرب در یک ضریب ثابت و معدل‌گیری به هر ترتیبی انجام شود روی نتیجه اثر نمی‌گذارد. اگر $f=1$ باشد رابطهٔ (۲–۳۳) متناظر با اقامهٔ 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 درنظر می‌گیریم. دراین‌صورت تعداد گشتاورهای روبه بالا ممکن است مساوی $n=0,1,2,3,4$ باشد. به‌این اعداد، احتمالهای $P(n)$ مربوط است که از رابطهٔ (۲–۱۶) به‌دست می‌آید و قبلا به‌طور ساده با رابطهٔ (۱–۱۴الف) محاسبه‌شده‌اند. همچنانکه شکل ۲–۶ نشان می‌دهد این احتمالها بترتیب عبارتنداز

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

دراین‌صورت تعداد میانگین گشتاورهای روبه‌بالا برابرند با

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

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

چون $p=q$ است امتداد ممتازی درفضا 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 رابطهٔ (۲–۳۲) نیز به‌دست می‌آید که امکان می‌دهد بنویسیم

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

چون امتداد ممتازی درفضا وجود ندارد، گشتاورمغناطیسی میانگین باید مسلماً صفر شود. در واقع داریم

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

بدیهی است، مقدار $\bar{m}$ را می‌توان مستقیماً با استفاده از احتمال $P'(m)$ نیز محاسبه کرد که درآن m مقادیر ممکن $m=-4,-2,0,2,4$ را به‌خود می‌گیرد، بدین‌طریق بنا به‌تعریف داریم

$$\bar{m}=\sum_{m}P'(m)m$$
$$=\left[\frac{1}{16}\times(-4)\right]+\left[\frac{4}{16}\times(-2)\right]$$
$$+\left[\frac{6}{16}\times 0\right]+\left[\frac{4}{16}\times 2\right]+\left[\frac{1}{16}\times 4\right]$$
$$=0$$

آخرین خاصیت مهم مقادیر میانگین به‌قرار زیر است. فرض کنیم که دومتغیر u و v داشته‌باشیم که بترتیب بتوانندمقادیر زیر را به‌خود بگیرند

$$u_1,u_2,\cdots,u_\alpha$$

و

$$v_1,v_2,\cdots,v_\beta$$

احتمالی راکه u بتواند مقدار u_r را به‌خود بگیرد با P_r و احتمالی راکه v بتواند مقدار v_s را به‌خود بگیرد با P_s نشان می‌دهیم. اگراحتمال اینکه u یکی ازاین مقادیر را به‌خودبگیرد مستقل‌از مقداری باشد که v به‌خود می‌گیرد (یعنی متغیرهای u و v ازلحاظ آماری مستقل باشند)، دراین‌صورت احتمال توأم P_{rs} برای‌اینکه u مقدار u_r و v مقدار v_s را به‌خودبگیرد، طبق‌رابطهٔ (۲–۵) مساوی است با

$$P_{rs}=P_rP_s \qquad (۲–۳۴)$$

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

باشد. دراین‌صورت مقدار میانگین حاصلضرب fg ، بنابه تعریف (۲ـ۳۱)، از رابطهٔ عمومیتر زیر بدست می‌آید

$$\overline{f(u)g(v)} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} \sum_{s=1}^{\beta} P_{rs} f(u_r) g(v_s) \qquad (۲-۳۵)$$

که درآن نماد جمع معطوف به تمام مقادیر ممکن u_r و v_s از متغیرهاست. اگر متغیرها ازلحاظ آماری مستقل باشند، یعنی اگر رابطهٔ(۲ـ۳۴)معتبر باشد، معادلهٔ(۲ـ۳۵) بهشکل زیردرمی‌آید

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

ولی‌اولین سازهٔ سمت راست عبارت‌از مقدار میانگین f وسازهٔ دوم مقدار میانگین g است. بنابراین به‌نتیجهٔ زیرمی‌رسیم

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{اگر } u \text{ و } v \text{ از لحاظ آماری مستقل باشند} \\ \overline{fg} = \bar{f}\ \bar{g}\end{array}} \qquad (۲-۳۶)$$

یعنی متوسط یك حاصلضرب مساوی‌حاصلضرب متوسطهاست.

پراکندگی

فرض کنیم که متغیر u مقادیرممکن u_r را با احتمالهای P_r به‌خود بگیرد. برخی‌جنبه‌های عمومی توزیع احتمالها را می‌توان‌باچند پارامتر سودمند مشخص‌کرد. یکی ازاین پارامترها همان‌مقدار میانگین u ، یعنی $\bar{u}$ است که به‌وسیلهٔ رابطهٔ (۲ـ۳۰) تعریف می‌شود. این پارامتر مقدار مرکزی u را، که مقادیر مختلف u_r حول آن توزیع شده‌اند نشان می‌دهد. غالباً سودمند است که مقادیر ممکن u را نسبت به‌مقدار میانگین $\bar{u}$ باقرار دادن

$$\Delta u \equiv u - \bar{u} \qquad (۲-۳۷)$$

اندازهٔ گیری کنیم که درآن Δu انحراف بین u ومقدار میانگین$\bar{u}$ است. باید توجه‌کردکه مقدارمیانگین این انحراف صفر است. در واقع، با استفاده از خاصیت (۲ـ۳۲)، داریم

$$\overline{\Delta u} = \overline{(u - \bar{u})} = \bar{u} - \bar{u} = 0 \qquad (۲-۳۸)$$

همچنین سودمند است که پارامتری راتعریف کنیم که‌میزان پراکندگی مقادیر u را درحول مقدارمیانگین $\bar{u}$ بدهد . مقدار میانگین Δu خود چنین اطلاعاتی را به‌دست نمی‌دهد زیرا Δu، به‌طور متوسط، به‌همان تعداد دفعاتی که مثبت است منفی نیز می‌شود یعنی‌طبق‌رابطهٔ (۲ـ۳۸) مقدار میانگین آن‌صفرمی‌شود. ازطرف دیگر، مقدار $(\Delta u)^2$هرگزمنفی نمی‌شود. مقدارمیانگین آن راکه از رابطهٔ زیر تعریف می‌شود

$$\overline{(\Delta u)^2} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r (\Delta u_r)^2 \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r (u_r - \bar{u})^2 \qquad (۲-۳۹)$$

پراکندگی (یا وردایی) u می‌نامند و این مقدار نیز هرگز منفی نمی‌شود زیرا هرجمله از مجموع (۲ـ۳۹) یا مثبت است یا صفر* . بنابراین

$$\overline{(\Delta u)^2} \geqslant 0 \qquad (۲-۴۰)$$

فقط وقتی‌که تمام مقادیر u_r مساوی با $\bar{u}$باشندپراکندگی‌مساوی صفر می‌شود؛ اگر u احتمال زیادی برای احراز مقادیر بسیار متفاوت از $\bar{u}$ را داشته باشد پراکندگی خیلی بزرگ می‌شود . درنتیجه وردایی (یاپراکندگی) وسیلهٔ آسانی برای‌اندازه‌گیری میزان پراکندگی مقادیری است‌که u به‌خود می‌گیرد.

پراکندگی$\overline{(\Delta u)^2}$ کمیتی است‌که ابعادمربع u را دارد. اندازهٔ خطی‌پراکندگی مقادیرممکنu، ازجذر مربع‌پراکندگی، یعنی از مقدار زیر به‌دست می‌آید

$$\boxed{\Delta u \equiv [\overline{(\Delta u)^2}]^{1/2}} \qquad (۲-۴۱)$$

که دیمانسیون آن همان دیمانسیون u است و آن‌را انحراف

* توجه کنید که‌مقدار$\overline{(\Delta u)^2}$ بامقدار $(\overline{\Delta u})^2$ متفاوت است؛ یعنی بین توان دوم قبل وبعداز معدل‌گیری تفاوت بزرگی وجود دارد.

معیار u می‌خوانند. تعریف (۲ـ۳۹) نشان می‌دهد که تعداد کمی ازمقادیر u که خیلی با $\bar{u}$ متفاوتند سهم بـزرگی در Δu دارند به‌شرط اینکه احتمال آنها نسبتاً زیاد باشد. بنابراین اکثرمقادیر u باید درفاصله‌ای درحدود Δu درحول مقدار میانگین $\bar{u}$ قرار گیرند.

مثال

مثال چهار اسپین را که درآن $p=q=1/2$ است ازسر می‌گیریم. چـون $\bar{n}=2$ است بنا به‌تعریف پراکندگی n عبارت است‌از

$$\overline{(\Delta n)^2}\equiv\sum_n P(n)(n-2)^2$$

$$=\left[\frac{1}{16}\times(-2)^2\right]+\left[\frac{4}{16}\times(-1)^2\right]$$

$$+\left[\frac{6}{16}\times(0)^2\right]+\left[\frac{4}{16}\times(1)^2\right]$$

$$+\left[\frac{1}{16}\times(2)^2\right]=1$$

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 به‌تعریف داریم

$$\overline{(\Delta m)^2}\equiv\sum_m P'(m)(m-0)^2$$

$$=\left[\frac{1}{16}\times(-4)^2\right]+\left[\frac{4}{16}\times(-2)^2\right]$$

$$+\left[\frac{6}{16}\times(0)^2\right]+\left[\frac{4}{16}\times(2)^2\right]$$

$$+\left[\frac{1}{16}\times(4)^2\right]=4$$

یعنی

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

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

$$\Delta m=m=n-n'=n-(4-n)$$

$$=2n-4=2(n-2)$$

یا

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

بنابراین

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

با نتایجی که از محاسبهٔ مستقیم بـه‌دست مـی‌آید منطبق است.

معرفت به احتمالهای P_r بـرای تمام مقادیر u_r اطلاعات آماری کاملی را دربارهٔ تـوزیع مقادیر u در داخل مجموعـه به‌دست می‌دهد. از طرف دیگر، شناخت بعضی ازمقادیرمیانگین مانند $\bar{u}$ و $\overline{(\Delta u)^2}$ شناخت جزئی از مشخصات ایـن توزیع را فراهم می‌کنند و برای تعیین بـدون ابهام احتمالهای P_r کافی نیستند. مع‌ذالك حتی درمواردی‌که محاسبه این احتمالها خیلی مشکل باشد غالباً این مقادیر میانگین ممکن است بدون شناخت صریح‌احتمالها براحتی‌محاسبه شوند. این تذکارها را دربخش آینده روشن خواهیم کرد.

۲ـ۵ محاسبهٔ مقادیـر میانگین بـرای دستگاهـی از اسپین‌ها

دستگاهی ایده‌آل متشکل‌از N اسپین $1/2$ را درنظرمی‌گیریم. این موضوع کـه اسپین‌ها از لحاظ آمـاری مستقل هستند امکان می‌دهدکه مقادیر میانگین مختلف را درشرایط بسیار عمومی با سهولت زیاد محاسبه‌کنیم. ایـن محاسبه مستلزم شناخت هیچ‌یك از احتمالهامانند احتمال $P(n)$، که از رابطهٔ (۲ـ۱۴) به‌دست می‌آید، نیست.

بنابراین از اینجا آغاز می‌کنیم که یك کمیت فیزیکی جالب‌توجه از این دستگاه اسپین‌ها، یعنی گشتاور مغناطیسی کل M را درامتداد قایم «روبه‌بالا» جستجو کنیم. مولفهٔ اسپین iام را روی این امتداد با μ_i نشان می‌دهیم. دراین‌صورت گشتاور مغناطیسی کل فقط M مساوی مجموع گشتاورهای مغناطیسی تمام اسپین‌هاست، یعنی

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

که با نماد فشردهٔ زیرنوشته می‌شود

$$M=\sum_{i=1}^{N}\mu_i \qquad (۴۲-۲)$$

می‌خواهیم مقدار میانگین وپراکندگی گشتاور مغناطیسی کل را محاسبه کنیم.

برای‌محاسبهٔ مقدارمیانگین M ، باید فقط مقادیرمیانگین را در دوطرف رابطهٔ (۲-۴۲) به‌دست‌آوریم. خاصیت عمومی (۲-۳۲) که اجازه می‌دهد ترتیب عوامل جمع ومعدل‌گیری را عوض کنیم، بلافاصله به‌نتیجهٔ زیرمنجر می‌شود

$$\overline{M}=\overline{\sum_{i=1}^{N}\mu_i}=\sum_{i=1}^{N}\overline{\mu_i} \qquad (۴۳-۲)$$

ولی احتمال اینکه یك‌گشتاور مغناطیسی سمتگیری معلومی‌داشته باشد (روبه بالا یا روبه پایین) برای تمام گشتاورها یکسان است؛ بنابراین گشتاور مغناطیسی میانگین برای تمام اسپین‌ها یکی‌است (یعنی $\overline{\mu_1}=\overline{\mu_2}=\cdots=\overline{\mu_N}$) ومی‌توان آن را فقط با $\overline{\mu}$ نشان داد. بنابراین مجموعی که در رابطهٔ (۲-۴۳) وارد می‌شود عبارت‌است ازمجموع N جملهٔ مساوی و درنتیجه‌رابطهٔ (۲-۴۳) به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\boxed{\overline{M}=N\overline{\mu}} \qquad (۴۴-۲)$$

این‌نتیجه خود بدیهی است ومعنی‌آن اساساً این است‌که گشتاور مغناطیسی میانگین‌کل N اسپین‌N برابر بزرگتر از گشتاور مغناطیسی یك اسپین است.

اینك پراکندگی M یعنی کمیت $\overline{(\Delta M)^2}$ یا

$$\Delta M\equiv M-\overline{M} \qquad (۴۵-۲)$$

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

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

یا

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

که درآن

$$\Delta\mu_i\equiv\mu_i-\overline{\mu} \qquad (۴۷-۲)$$

برای به‌دست‌آوردن $(\Delta M)^2$ باید فقط مجموع (۲-۴۶) را درخودش ضرب کنیم. بدین‌طریق خواهیم داشت

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

یا

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

اولین جملهٔ سمت‌راست مشتمل برتمام جمله‌های مربعی است‌که از ضرب جمله‌های مجموع (۲-۴۶) درخود به‌دست آمده‌اند؛ جملهٔ دوم مشتمل برجمله‌های مستطیلی است‌که از ضرب دوجملهٔ مختلف مجموع (۲-۴۶) حاصل می‌شود. اگر مقدارمیانگین (۲-۴۸) را به‌دست آوریم و مجدداً با استفاده از خاصیت (۲-۳۲) که اجازه می‌دهد ترتیب جمع و معدل‌گیری راعوض کنیم، به‌دست می‌آید

$$\overline{(\Delta M)^2}=\sum_{i=1}^{N}\overline{(\Delta\mu_i)^2}+\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{N}\sum_{j=1}^{N}\overline{(\Delta\mu_i)(\Delta\mu_j)} \qquad (۴۹-۲)$$

تمام حاصلضربهای 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 به‌عنوان حاصلضرب مقادیر میانگین سازه‌های آن تلقی کنیم. بنابراین به‌ازای $i\neq j$ داریم

$$\overline{(\Delta\mu_i)(\Delta\mu_j)}=(\overline{\Delta\mu_i})(\overline{\Delta\mu_j})=0 \qquad (۵۰-۲)$$

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

به‌طور خلاصه، چون جمله‌های مستطیلی به‌تعداد دفعاتی که مثبتند منفی نیز هستند، به‌طور متوسط، صفر می‌شوند. بنابراین رابطهٔ (۲-۴۹) به‌مجموع جمله‌های مربعی ساده می‌شود (که هیچ‌یك از آنها نمی‌تواند منفی شود)

$$\overline{(\Delta M)^2}=\sum_{i=1}^{N}\overline{(\Delta\mu_i)^2} \qquad (۵۱-۲)$$

اینك استدلال، عین همان استدلالی می‌شود که برای معادلهٔ (۲-۴۳) به‌کار رفته است. احتمال اینکه یك گشتاور، سمتگیری معلومی داشته باشد مساوی همان احتمال برای هر گشتاور دیگر است. بنابراین پراکندگی $\overline{(\Delta\mu_i)^2}$ برای تمام اسپین‌ها یکی است [یعنی $\overline{(\Delta\mu_1)^2}=\overline{(\Delta\mu_2)^2}=\cdots=\overline{(\Delta\mu_N)^2}$] و می‌توان آن را فقط با $\overline{(\Delta\mu)^2}$ نشان داد. در نتیجه مجموع (۲-۵۱) حاصل‌جمع N جملهٔ مساوی است و به‌صورت زیر ساده می‌شود

$$\boxed{\overline{(\Delta M)^2}=N\overline{(\Delta\mu)^2}} \qquad (۵۲-۲)$$

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

$$\boxed{\underset{\sim}{\Delta}M=\sqrt{N}\underset{\sim}{\Delta}\mu} \qquad (۵۳-۲)$$

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

طبق تعریف کلی (۲-۴۱) بترتیب عبارتنداز انحراف معیار گشتاور مغناطیسی کل و انحراف معیار گشتاور مغناطیسی یك اسپین.

روابط (۲-۴۴) و (۲-۵۳) بالصراحه نشان می‌دهند که چگونه $\overline{M}$ و $\underset{\sim}{\Delta}M$ 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 $\underset{\sim}{\Delta}M$ (که مبین اندازهٔ 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. بنابراین اندازهٔ نسبی $\underset{\sim}{\Delta}M$ در مقایسه با $\overline{M}$ متناسب با $N^{1/2}$ کاهش می‌یابد؛ در واقع، از روابط (۲-۴۴) و (۲-۵۳) به‌ازای $\overline{\mu}\neq 0$ به‌دست می‌آید

$$\frac{\underset{\sim}{\Delta}M}{\overline{M}}=\frac{1}{\sqrt{N}}\left(\frac{\underset{\sim}{\Delta}\mu}{\overline{\mu}}\right) \qquad (۵۴-۲)$$

شکل ۲-۸ این گرایشهای مشخص را روشن می‌کند.

باید توجه کرد که نتایج (۲-۴۴) و (۲-۵۳) عمومیترند. این نتایج فقط به‌رابطهٔ جمع‌پذیری (۲-۴۳) و به‌این امر که اسپین‌ها از لحاظ آماری مستقلند بستگی دارد. بنابراین حتی اگر μ_i مولفهٔ هر گشتاور مغناطیسی می‌توانست مقادیر ممکن زیادی به‌خود بگیرد تمام ملاحظات ما معتبر باقی می‌ماند. (این موضوع هنگامی صادق است که اسپین یك ذره بزرگتر از ۱/۲ باشد و در این‌صورت اسپین می‌تواند بیش از دوسمتگیری ممکن را در فضا داشته باشد.)

دستگاهی متشکل از ذرات با اسپین ۱/۲

نتایج حاصل را می‌توان درمورد خاصی که هر ذره دارای اسپین ۱/۲ است بآسانی به‌کار برد. در این‌صورت 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. بنابراین گشتاور میانگین در امتداد قایم، روبه بالا، مساوی

است با

$$\mu \equiv p\mu_0 + q(-\mu_0) = (p-q)\mu_0 = (2p-1)\mu_0 \qquad (۵۵-۲)$$

به‌عنوان کنترل متوجه می‌شویم که درحالت تقارن یعنی $p=q$، همچنانکه انتظارمی‌رود $\bar{\mu}=0$ است.

بنابراین پراکندگی گشتاور مغناطیسی یك اسپین از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\overline{(\Delta\mu)^2} \equiv \overline{(\mu-\bar{\mu})^2} \equiv p(\mu_0-\bar{\mu})^2 + q(-\mu_0-\bar{\mu})^2 \qquad (۵۶-۲)$$

ولی

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

و

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

است. درنتیجه رابطهٔ (۲-۵۶) به‌صورت زیر درمی‌آید

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

یا

$$\overline{(\Delta\mu)^2} = 4pq\mu_0^2 \qquad (۵۷-۲)$$

زیرا $p+q=1$ است.

بنابراین روابط (۲-۴۴) و (۲-۵۲) به‌نتایج زیرمنجر می‌شوند

$$\boxed{\bar{M} = N(p-q)\mu_0} \qquad (۵۸-۲)$$

و

$$\boxed{\overline{(\Delta M)^2} = 4Npq\mu_0^2} \qquad (۵۹-۲)$$

دراین‌صورت انحراف معیار M عبارت‌است‌از

$$\boxed{\underset{\sim}{\Delta} M = 2\sqrt{Npq}\mu_0} \qquad (۶۰-۲)$$

اگربنویسیم $M = m\mu_0$ ، یعنی اگر عدد صحیح $m = M/\mu_0$ مبین گشتاورمغناطیسی کل برحسب‌واحد μ_0 باشد،نتایج(۲-۵۸) و (۲-۶۰) را به‌صورتهای زیر نیز می‌توان نوشت

$$\bar{m} = N(p-q) = N(2p-1) \qquad (۶۱-۲)$$

$$\overline{(\Delta m)^2} = 4Npq \qquad (۶۲-۲)$$

$$\underset{\sim}{\Delta} m = 2\sqrt{Npq} \qquad (۶۳-۲)$$

این رابطه‌ها شامل مقدار زیادی اطلاعات دربارهٔ توزیع‌مقادیر ممکن M یا m درمجموعهٔ دستگاههای اسپین‌هاست. همچنین می‌دانیم که تنها آن مقادیری از m با احتمال زیاد بروزمی کنند که به $\bar{m}$ نزدیکند و اختلاف آنها با $\bar{m}$ بیش‌از $\underset{\sim}{\Delta} m$ نیست. شکل ۲-۸ این موضوع را روشن می‌کند.

مثال

فرض کنیم که درمیدان‌مغناطیسی $\mathbf{B}$ ، گشتاورهای‌مغناطیسی هر اسپین احتمال $p=0.51$ را داشته باشند برای اینکه درسوی موازی با $\mathbf{B}$ قرار گیرند و احتمال $q=1-p=0.49$ برای اینکه درسوی پاد موازی با $\mathbf{B}$ قرارگیرند. دراین‌صورت گشتاور مغناطیسی کل یك دستگاه N اسپینی عبارت است‌از

$$\bar{M} = 0.02N\mu_0$$

انحراف‌معیار گشتاور مغناطیسی کل‌آن از رابطهٔ(۲-۶۰) به‌دست می‌آید

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

بنابراین

$$\frac{\underset{\sim}{\Delta} M}{\bar{M}} \approx \frac{\sqrt{N}\mu_0}{0.02N\mu_0} = \frac{50}{\sqrt{N}}$$

ابتدا موردی را درنظرمی گیریم که تعداد کل‌اسپین‌ها نسبتاً کوچك است. مثلا فرض کنیم $N=100$ باشد. دراین‌صورت

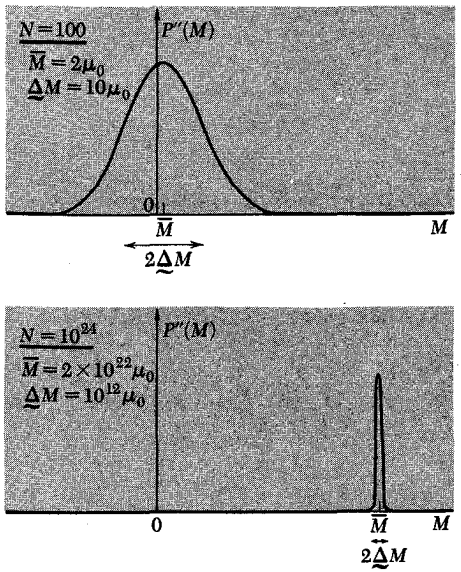
$$\frac{\underset{\sim}{\Delta} M}{\bar{M}} \approx \frac{50}{\sqrt{100}} = 5$$

یعنی $\underset{\sim}{\Delta M} > \overline{M}$ است. پس پراکندگی مقادیر ممکن M بسیار چشمگیر است. درواقع، بسیار محتمل است که مقادیری از M بسیار متفاوت با $\overline{M}$ وحتی باعلامت مخالف با آن بروز کنند (به‌شکل ۲ـ۹ رجوع کنید).

از طرف دیگر، مورد یك دستگاه اسپینی ماکروسکوپیك را درنظر می‌گیریم که درآن N درحدود عدد آووگادرو، یعنی $N = ۱۰^{۲۴}$ است. دراین‌صورت

$$\frac{\underset{\sim}{\Delta M}}{\overline{M}} \approx \frac{۵۰}{\sqrt{۱۰^{۲۴}}} = ۵ \times ۱۰^{-۱۱}$$

یعنی $\overline{M} \ll \Delta M$ است. بنابراین پراکندگی مقادیر ممکن M نسبت به گشتاور مغناطیسی کل بسیار کوچك است. پس اگر گشتاور مغناطیسی کل دستگاه را اندازه‌گیری کنیم، تقریباً همواره مقداری بسیار نزدیك به $\overline{M}$ به‌دست می‌آید. همواره گشتاور مغناطیسی مساوی $\overline{M}$ را عملا اندازه‌گیری می‌کنیم بدون‌اینکه از وجود افت‌وخیز درحول این مقدار مطلع شویم، مگر اینکه روش‌اندازه‌گیری آن‌قدر دقیق باشدکه بتواند احتمالهای گشتاور مغناطیسی کوچکتراز حدود $۱/۱۰^{۱۰}$ را آشکارکند. این مثال نتیجهٔ عمومی زیر را به‌طور عینی روشن می‌سازد: دریك‌دستگاه ماکروسکوپیك مرکب‌از ذرات بسیار زیاد، مقدار نسبی افت‌وخیزها گرایش به کوچکترشدن دارد.



شکل ۲ـ۹. احتمال $P''(M)$ برای اینکه مقدار گشتاور مغناطیسی کل‌دستگاهی از اسپین‌ها، وقتی‌که $N = ۱۰۰$ و $N = ۱۰^{۲۴}$ است برابر M شود. میدان‌مغناطیسی آنچنان است که $p = ۰٫۵۱$ و $q = ۰٫۴۹$ است. این نمودارها منحنیهای پوش مقادیر ممکن $P''(M)$ را نشان می‌دهند. دونمودار بایك مقیاس رسم نشده‌اند.

توزیع مولکولها دریك‌گاز کامل

گازکاملی‌از N مولکول راکه درجعبه‌ای به‌حجم V_0 قرار دارد درنظرمی‌گیریم. توجه‌ما معطوف‌به n، تعدادی ازمولکولهاست که در داخل حجم‌جزئی V از این جعبه قرارگرفته‌اند (به‌شکل ۲ـ۱۰ رجوع‌شود). اگرگاز به‌حال تعادل باشد احتمال p برای یافتن یك مولکول دراین حجم مساوی است با

$$p = \frac{V}{V_0} \qquad (۶۴-۲)$$

واین رابطه قبلا تحت شمارهٔ (۲ـ۲۸) ذکر شده است.

محاسبهٔ مقدار میانگین n و پراکندگی آن بسیار آسان است. قبلا درپایان بخش ۲ـ۳ متوجه شدیم که مسئلهٔ گاز کامل مشابه مسئلهٔ دستگاهی از اسپین‌هاست (این دومسئله از نوع مسایلی هستند که به‌یك توزیع دوجمله‌ای منتهی می‌شوند). بنابراین برای یافتن اطلاعات مطلوب می‌توانیم بلافاصله نتایج (۲ـ۶۱) و (۲ـ۶۲) را به‌کاربندیم. به‌فرض n' تعداد مولکولها دربقیهٔ حجم $V_0 - V$ و $m \equiv n - n'$ باشند. دراین‌صورت بنا به رابطهٔ (۲ـ۲۵) داریم

$$n = \frac{۱}{۲}(N + m) \qquad (۶۵-۲)$$

بنابراین با استفاده ازنتیجهٔ (۲ـ۶۱) به‌دست می‌آید

$$\bar{n}=\frac{1}{2}(N+\bar{m})=\frac{1}{2}N(1+p-q)$$

یا

$$\boxed{\bar{n}=Np} \qquad (۶۶-۲)$$

زیرا $p-1=q$ است. بعلاوه، از رابطهٔ (۲-۶۵) رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\Delta n\equiv n-\bar{n}=\frac{1}{2}(N+m)-\frac{1}{2}(N+\bar{m})$$

$$=\frac{1}{2}[m-\bar{m}]$$

یا

$$\Delta n=\frac{1}{2}\Delta m$$

بنابراین

$$\overline{(\Delta n)^2}=\frac{1}{4}\overline{(\Delta m)^2}$$

و رابطهٔ (۲-۶۲) به‌رابطهٔ زیر منتهی می‌شود*

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

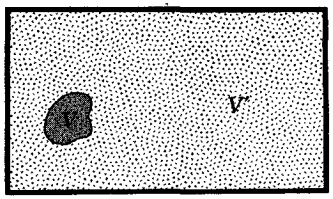
دراین صورت انحراف معیار n عبارت است‌از

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

یعنی

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

این رابطه باز هم نشان می‌دهد که انحراف معیار $\underline{\Delta}n$ متناسب با $N^{1/2}$ افزایش می‌یابد. در عین حال، مقدار نسبی



شکل ۲-۱۰. جعبه‌ای به‌حجم V_0 محتوی N مولکول‌ازیك گازکامل است. دریك‌لحظهٔ معلوم، تعداد n مولکول‌درحجم جزئی V وتعداد $n'=N-n$ مولکول دربقیهٔ حجم $V'=V_0-V$ وجود دارند.

انحراف معیار $\underline{\Delta}n/\bar{n}$ متناسب با $N^{-1/2}$ کاهش می‌یابد، بنابراین وقتی N بزرگ باشد، این نسبت کوچك می‌شود. این نتایج در فصل اول در مورد خاصی که تعداد n از مولکولها را درنیمهٔ چپ جعبه درنظر گرفتیم به‌طورکامل روشن شده است. در این مورد رابطهٔ (۲-۶۴) لازم می‌دارد که $p=q=1/2$ باشد و رابطهٔ (۲-۶۶) به‌صورت نتیجهٔ بدیهی زیر تحویل می‌شود

$$\bar{n}=\frac{1}{2}N$$

درصورتی که

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

این روابط به‌بحث افت‌وخیزها دربخش ۱-۱ پایهٔ کمی می‌دهد. اینکه وقتی N افزایش می‌یابد مقدار مطلق افت‌وخیزها (که به‌وسیلهٔ $\underline{\Delta}n$ اندازه‌گیری می‌شود) زیاد می‌شود درحالی که‌مقدار نسبی افت‌وخیزها (که به‌وسیلهٔ $\underline{\Delta}n/\bar{n}$ اندازه‌گیری می‌شود) کاهش پیدا می‌کند، درمنحنیهای شکل ۱-۵ و ۱-۶ به‌ازای $N=4$ و $N=40$ بروشنی نشان داده شده‌اند. وقتی‌که جعبه

---

* رابطه‌های (۲-۶۶) و (۲-۶۷) را بدون اینکه نتایج حاصل برای کمیت m را دخالت دهیم، می‌توان مستقیماً نیز با روشهای این بخش اثبات‌کرد (به‌مسئلهٔ ۲-۱۴ رجوع شود).

محتوی تقریباً یك‌مول از گاز است، N درحدود عدد آووگادرو، یعنی $N\sim ۱۰^{۲۴}$ است. دراین‌صورت مقدار نسبی افت‌وخیزها $\Delta n/\bar{n}\sim ۱۰^{-۱۲}$ آن‌قدر کوچك می‌شود که تقریباً همواره قابل اغماض است.

۲ـ۶ توزیع پیوستهٔ احتمالها

دستگاهی ایده‌آل از اسپین‌ها را که متشکل از N اسپین ۱/۲ است درنظر می‌گیریم. دراین‌صورت برای گشتاور مغناطیسی کل این دستگاه تعداد زیادی از مقادیر ممکن وجود دارد. در واقع، بنا به‌روابط (۲ـ۲۲) و (۲ـ۲۴) داریم

$$M = m\mu_{\circ} = (۲n - N)\mu_{\circ} \qquad (۲ـ۷۰)$$

یعنی M می‌تواند هریك از $(N+۱)$ مقدار ممکن زیر را به‌خود بگیرد

$$M = -N\mu_{\circ}\ ,\ -(N-۲)\mu_{\circ}\ ,\ -(N-۴)\mu_{\circ}\ ,\ \ldots\ ,$$
$$(N-۲)\mu_{\circ}\ ,\ N\mu_{\circ} \qquad (۲ـ۷۱)$$

احتمال $P''(M)$ برای اینکه گشتاور مغناطیسی مقدار خاص از M را به‌خود بگیرد مساوی احتمال بروز مقدار مربوط به m یا n، یعنی مساوی $P'(m)$ است که از رابطهٔ (۲ـ۲۶) معلوم می‌شود یا مساوی $P(n)$ است که از رابطهٔ (۲ـ۱۴) به‌دست می‌آید. بنابراین داریم

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

که درآن

$$m = \frac{M}{\mu_{\circ}} \quad \text{و} \quad n = \frac{۱}{۲}(N+m) \qquad (۲ـ۷۲)$$

غیراز مواردی که درآن M به‌مقادیر فرین خویش $\pm N\mu_{\circ}$ نزدیك‌است [که درآن $P''(M)$ تاحدقابل اغماض کوچك‌است]، وقتی که از مقدار M به‌مقدار بعدی می‌گذریم احتمال $P''(M)$ به‌طور محسوس تغییر نمی‌کند؛ یعنی

$$[P''(M+۲\mu_{\circ}) - P''(M)] \ll P''(M)$$

دراین‌صورت پوش مقادیرممکن $P''(M)$ منحنی منظمی تشکیل می‌دهد که درشکل ۲ـ۱۱ نشان داده شده است. بنابراین امکان دارد $P''(M)$ را تابعی از متغیر پیوستهٔ M درنظر بگیریم که بکندی تغییر می‌کند، اگرچه تنها باید مقادیر گسسته از رابطهٔ (۲ـ۷۱) را درمد نظر قرار دهیم.

فرض کنیم که $\mu_{\circ}$ درمقابل کوچکترین گشتاور مغناطیسی که‌درمقیاس ماکروسکوپیك قابل‌اندازه‌گیری است قابل‌اغماض باشد. دراین‌صورت این‌امر که M بتواند فقط مقادیر گسسته‌ای به فواصل $۲\mu_{\circ}$ را به‌خود بگیرد، با دقت اندازه‌گیری موردنظر، قابل مشاهده نیست. درنتیجه M را واقعاً می‌توان به‌منزلهٔ یك متغیر پیوسته تلقی کرد. بعلاوه، می‌توانیم فاصلهٔ معقول dM را که یك «بینهایت‌کوچك ماکروسکوپیك» است تعریف کنیم که اگرچه ازلحاظ میکروسکوپیك خیلی بزرگ‌است، ولی ازلحاظ ماکروسکوپیك خیلی کوچك‌است. (به‌عبارت دیگر، dM اگرچه درمقابل $\mu_{\circ}$ خیلی بزرگ است ولی درمقابل کوچکترین گشتاور مغناطیسی که دریك بحث ماکروسکوپیك وارد می‌شود قابل اغماض‌فرض شده است.[۳])* دراین‌صورت سؤال زیر ممکن‌است مطرح شود: احتمال اینکه گشتاور مغناطیسی کل دستگاه‌درفاصلهٔ بین M و $M+dM$ قرارگیرد چقدر است؟ مقدار این احتمال آشکارا به‌اندازهٔ فاصلهٔ dM بستگی دارد وبامیل dM به‌سمت صفر، آن نیز باید به‌سمت صفرمیل کند. این احتمال را می‌توان صرفاً متناسب با dM فرض کرد و به‌شکل زیر نوشت:

$$\left[\begin{array}{c}\text{احتمال اینکه گشتاور مغناطیسی}\\ \text{بین } M \text{ و } M+dM \text{ باشد}\end{array}\right] = \mathcal{P}(M)dM \qquad (۲ـ۷۳)$$

---

* خوب‌است متذکرشویم که بیشتر دیفرانسیلهایی که درفیزیك به‌کار می‌روند بینهایت‌کوچکهای ماکروسکوپیك هستند. مثلاً، درالکتریسیته غالباً از Q بار یك جسم و dQ افزایش بار سخن به‌میان می‌آید. این توصیف دیفرانسیلی به‌شرطی معتبر است که dQ اگرچه درمقابل Q قابل اغماض فرض شده است از e بار الکتریکی الکترون خیلی بزرگتر باشد.

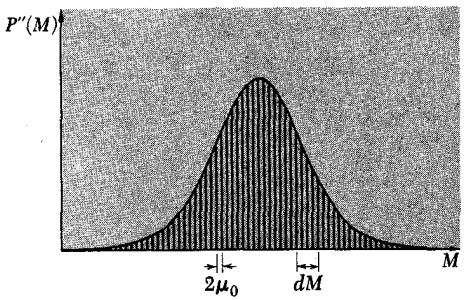
که درآن $\mathcal{P}(M)$ مستقل از مقدار dM است*. کمیت $\mathcal{P}(M)$ را چگالی احتمال می‌نامند؛ ضرب آن درفاصلهٔ کوچك dM به‌یك احتمال واقعی منتهی می‌شود.

احتمال رابطهٔ (۲ـ۷۳) را می‌توان بآسانی برحسب احتمال $P''(M)$ بیان کرد برای اینکه گشتاور مغناطیسی کل بتواند مقدار گسستهٔ خاص M را به‌خود بگیرد. چون رابطهٔ (۲ـ۷۱) نشان می‌دهد که مقادیر ممکن M به‌فاصلهٔ $2\mu_0$ از همدیگر قرار دارند و چون $dM \gg 2\mu_0$ است، فاصلهٔ محدود بین M و $M+dM$ مشتمل برتعداد $dM/2\mu_0$ از مقادیر ممکن M است. تمام این مقادیر تقریباً با احتمال یکسان $P''(M)$ بروز می‌کنند، زیرا احتمال درفاصلهٔ کوچك dM بکندی تغییر می‌کند. بنابراین احتمال اینکه گشتاور کل درفاصلهٔ بین M و $M+dM$ باشد صرفاً از جمع کردن $P''(M)$ روی تمام مقادیر M واقع درآن فاصله، یعنی با ضرب احتمال محسوساً ثابت $P''(M)$ در $dM/2\mu_0$ به‌دست می‌آید. دراین‌صورت این احتمال کاملا با dM متناسب است و از رابطه زیر به‌دست می‌آید

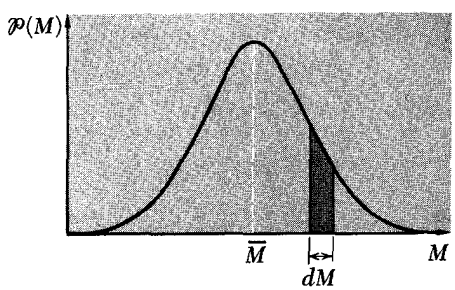
$$\mathcal{P}(M)dM = P''(M)\frac{dM}{2\mu_0} \qquad (۲ـ۷۴)$$

درعمل، اگر M/μ_0 بزرگ باشد، محاسبهٔ واقعی $P''(M)$ ممکن است بسیار پیچیده باشد زیرا دراین‌صورت توزیع دوجمله‌ای (۲ـ۱۴) مستلزم محاسبهٔ فاکتوریل اعداد بزرگ است. مع‌ذالك با استفاده از تقریب گاوس پیوست (پ‌ـ۱) می‌توان از این مشکلات پرهیز کرد.

مسائل زیادی وجود دارند که درآنها متغیر موردنظر، که u نامیده می‌شود، ذاتاً پیوسته است. مثلا، u ممکن‌است زاویه بین یك بردار واقع دریك صفحه ویك امتداد ثابت باشد؛ پس این زاویه می‌تواند هرمقداری بین صفر و 2π را به‌خودبگیرد.



شکل ۲ـ۱۱. احتمال $P''(M)$ برای اینکه دریك دستگاه اسپین، گشتاور مغناطیسی کل دارای مقدار M باشد. درحالی‌که N تعداداسپین‌ها بزرگ و μ_0 گشتاورمغناطیسی یك اسپین نسبتاً کوچك است.



شکل ۲ـ۱۲. نمایش توزیع احتمال شکل ۲ـ۱۱ برحسب چگالی احتمال $\mathcal{P}(M)$. دراینجا $\mathcal{P}(M)dM$ [که‌مساوی مساحت زیرمنحنی درفاصلهٔ محدود بین M و $M+dM$ است] مساوی با احتمالی است که گشتاور مغناطیسی کل درفاصلهٔ محدود بین M و $M+dM$ قرارگیرد.

درحالت کلی، u ممکن‌است هرمقداری رادرپهنهٔ بین $a_1 \leqslant u \leqslant a_2$

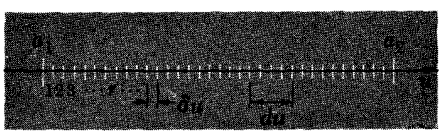
---

* چون احتمال تابع پیوسته‌ای از dM است، درحول هرمقداری از M به‌صورت سری تیلور از توانهای dM، هنگامی‌که dM کوچك باشد قابل بسط است. بنابراین می‌توان بسطی به‌صورت زیر نوشت

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

که درآن ضرایب a_0، a_1، ...، به M بستگی دارند. دراینجا $a_0 = 0$ است‌زیرا وقتی‌که dM به‌سمت صفرمیل می‌کند احتمال به‌سمت صفرمیل می‌کند؛ بعلاوه توانهای‌متوالی dM درمقابل اولین‌جملهٔ متناسب با dM قابل اغماضند. به‌این‌طریق به‌نتیجهٔ (۲ـ۷۳) می‌رسیم.

به‌خود بگیرد (این پهنه ممکن است بینهایت باشد، یعنی $a_1 \to -\infty$ یا $a_2 \to \infty$ ویا هردو.) برای چنین متغیری نتایج آماری را می‌توان باشیوه‌ای کاملا شبیه با آنچه درمورد M بحث کردیم به‌دست آورد. بنابراین می‌توان توجه را به فاصلهٔ بسیار کوچکی بین u و $u+du$ معطوف کرد و احتمالی را جستجو کرد که متغیر دراین فاصله قرار داشته باشد. وقتی که du به‌قدر کافی کوچك است، این احتمال باید مجدداً با du متناسب باشد وباید بتوان آن‌را به‌شکل $\mathcal{P}(u)du$ نوشت که درآن کمیت $\mathcal{P}(u)$ که چگالی احتمال نام دارد، مستقل از مقدار du است.



شکل ۲-۱۳. تقسیم فاصلهٔ تغییرات یك متغیر پیوسته u به‌مجموعه‌ای‌قابل شمارش ازفواصل بینهایت‌کوچك به‌پهنای یکسان δu. هریك از این فواصل با شاخص r می‌توانند مقادیر ۱، ۲، ۳، ۴، ... ، را به‌خود بگیرد مشخص شده‌اند. دراینجا اندازهٔ فاصلهٔ بینهایت کوچك ماکروسکوپیك du نیز داده شده است.

مسایل آماری را که درآنها از متغیر پیوستهٔ u استفاده می‌شود می‌توان به‌سهولت به مسایل ساده‌تری تبدیل کرد، که درآنها مقادیر ممکن متغیرها گسسته و درنتیجه قابل شمارشند. کافی است پهنهٔ مقادیر ممکن u را به‌فواصل مساوی و دلخواه δu تقسیم کرد. دراین‌صورت هریك از این فواصل را می‌توان با شاخص r مشخص کرد. مقدار u دراین فاصله را می‌توان با u_r و احتمال اینکه u دراین فاصله قرارگیرد با P_r یا $P(u_r)$ نشان داد. این شیوه‌کار امکان می‌دهد مجموعهٔ قابل شمارشی از مقادیر متغیر u را درنظر بگیریم که هریك از این مقادیر مربوط به‌فاصلهٔ بینهایت کوچکی است که با اعداد ... ، ۳ ، ۲ ، ۱ $= r$ نمادگذاری شده است. دراین‌صورت روشن است که روابطی که برای احتمالهای با متغیرهای گسسته معتبر بودند برای متغیرهای پیوسته نیز معتبر می‌مانند. مثلا، اگر u یك متغیر پیوسته باشد روابط سادهٔ (۲-۳۲) و (۲-۳۳) مربوط به مقادیر میانگین بازهم معتبرند.

باید توجه کرد که اگر متغیر پیوسته باشد، جمعهایی‌را که درمحاسبهٔ شرط بهنجارش یا مقادیر میانگین وارد می‌شوند می‌توان به‌شکل انتگرال نوشت. مثلا، شرط بهنجارش (جمع احتمالات روی تمام مقادیر ممکن متغیر، مساوی واحد است) به‌شکل زیر نوشته می‌شود

$$\sum_r P(u_r) = 1 \qquad (۲-۷۵)$$

ولی، اگر متغیر پیوسته باشد می‌توان ابتدا عمل‌جمع را روی تمام فواصل گسستهٔ r، که دراین فواصل، u_r بین u و $u+du$ است انجام داد؛ این امر احتمال $\mathcal{P}(u)du$ را، برای اینکه متغیر دراین فاصله قرارگیرد مشخص می‌کند*. سپس می‌توان جمع (۲-۷۵) را با جمع (یعنی انتگرال‌گیری) روی تمام فواصل ممکن du به‌پایان رسانید. بنابراین رابطهٔ (۲-۷۵) معادل است با

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

که شرط بهنجارش را برحسب چگالی احتمال $\mathcal{P}(u)$ بیان می‌کند. همچنین تعریف کلی (۲-۳۱) مربوط به مقادیر میانگین یك تابع $f(u)$ از متغیرهای گسسته از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

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

دریك توصیف پیوسته، همچنین می‌توان ابتدا عمل‌جمع را روی تمام فواصل r انجام داد که دراین فواصل u_r بین u و $u+du$ است؛ این‌کار درجملات مجموع به‌جمله $\mathcal{P}(u)duf(u)$ منتهی می‌شود. آن‌گاه می‌توان جمع را با انتگرال‌گیری روی فواصل ممکن du پایان داد. بنابراین رابطهٔ (۲-۷۷) معادل با رابطهٔ

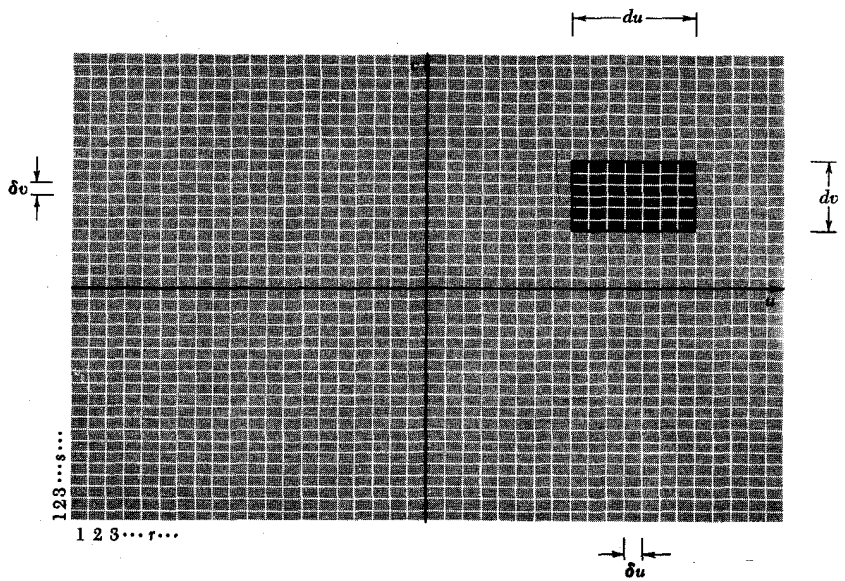
* دراینجا فاصلهٔ du درمقابل فاصلهٔ دلخواه کوچك δu بزرگ فرض شده است، (یعنی $du \gg \delta u$) و آن‌قدر کوچك فرض شده است که $P(u_r)$ درفاصله du به‌طور محسوس تغییر نمی‌کند.

زیر است*

$$\overline{f(u)} = \int_{a_1}^{a_2} \mathcal{P}(u) f(u) du \qquad (۷۸-۲)$$

تعمیم برای چند متغیر

تذکارهای پیشین را می‌توان بلافاصله برای بیش‌از یك متغیر تعمیم داد. مثلا، فرض کنیم که دومتغیر پیوستهٔ u و v را داشته باشیم. دراین‌صورت احتمال توأم برای اینکه متغیر u درفاصلهٔ کوچك بین u و $u+du$ ومتغیر v درفاصلهٔ کوچك بین v و $v+dv$ قرار داشته باشد هم با du وهم با dv متناسب است؛ می‌توان آن را به شکل $\mathcal{P}(u,v)du\,dv$، نوشت که در آن $\mathcal{P}(uv)$، چگالی احتمال، مستقل‌از مقادیر du و dv است. همچنین اگر بخواهیم، با تقسیم فاصلهٔ تغییرات متغیر u به فواصل بسیار کوچك به‌پهنای ثابت δu که هریك ازآنها با شاخص r مشخص می‌شود و همچنین با تقسیم فاصلهٔ تغییرات متغیر v به فواصل کوچکی به‌پهنای ثابت δv که با شاخص s مشخص می‌شوند، می‌توان به احتمال گسسته‌رسید. دراین‌صورت وضع دستگاه‌را می‌توان با احتمال P_{rs} چنان توصیف کرد که متغیرها بامقادیری‌واقع در داخل یاختهٔ‌داده باجفت‌شاخصهای r و s مشخص‌شوند.



شکل ۲-۱۴. تقسیم فواصل تغییرات دومتغیر پیوسته u و v به‌فواصل مساوی کوچك به‌پهنای δu و δv که بترتیب با r و s نمادگذاری شده‌اند. بدین‌طریق صفحهٔ uv به یاخته‌های کوچکی تقسیم شده است که هریك ازآنها بایك جفت شاخص r و s مشخص شده‌اند.

* توجه کنید که چگالی احتمال $\mathcal{P}(u)$ ممکن است به‌ازای بعضی مقادیر u بینهایت شود. این امر تاوقتی‌که انتگرال $\int_{c_2}^{c_1} \mathcal{P}(u)du$ (که این احتمال را می‌دهد که u درفاصلهٔ بین c_1 و c_2 قرارگیرد) با پایان باشد مشکلاتی ایجاد نمی‌کند.

خلاصهٔ تعریفها

مجموعهٔ آماری مجموعه‌ای است از تعداد زیاد از دستگاههایی که متقابلا برهم‌کنش ندارند و برای هریك ازآنها همان شرایطی‌صادق است‌که برای یك دستگاه خاص موردنظر.

مجموعهٔ مستقل از زمان مجموعه‌ای که درآن تعداد دستگاههایی که خاصیت ویژه‌ای را نشان می‌دهند، درهر لحظه یکسانند.

رویداد نتیجهٔ یك تجربه یا یك مشاهده.

احتمال P_r احتمال برای بروز رویداد r دریك دستگاه نسبت به‌مجموعهٔ آماری متشکل‌از $\mathcal{N}$ تا از این دستگاهها تعریف‌می‌شود. اگر $\mathcal{N}_r$ دستگاه از مجموعه، رویداد r رانشان دهد خواهیم داشت

$$P_r \equiv \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}} \quad (\text{که درآن } \mathcal{N} \to \infty)$$

استقلال‌آماری دو رویداد هنگامی‌ازلحاظ آماری‌مستقلند 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 رابطهٔ زیر تعریف می‌شود

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

که درآن 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 رابطهٔ زیربه‌دست می‌آید

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

انحراف‌معیار انحراف معیارu بارابطهٔ زیر تعریف‌می‌شود

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

چگالی احتمال چگالی احتمال $\mathcal{P}(u)$ با این خاصیت تعریف می‌شود که $\mathcal{P}(u)du$ احتمال یافتن متغیر پیوستهٔ u درفاصلهٔ بین u و $u+du$ است.

رابطه‌های مهم

فرض می‌کنیم N رویدادکه ازلحاظ آماری مستقلند هریك احتمال بروز p داشته باشند (واحتمال عدم بروز $q = ۱ - p$ باشد)

احتمال اینکه n رویداد از N رویداد بروزکند عبارت است از (توزیع دوجمله‌ای)

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^N q^{N-n} \qquad (۱)$$

مقدار میانگین رویدادهایی که بروزکرده‌اند

$$\bar{n} = Np \qquad (۲)$$

انحراف معیار n

$$\Delta n = \sqrt{Npq} \qquad (۳)$$

منابع برای مطالعات تکمیلی

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

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

F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, chap. 1 (Mc Graw - Hill Book Company, New - York, 1965).
مسئلهٔ قدمهای‌کاتوره‌ای‌که دراین‌کتاب بررسی شده است شبیه مسئلهٔ دستگاه ایده‌آل اسپین‌هاست، ولی باتفصیل بیشتری‌بررسی شده است.

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

مقدمه‌ای برروشهای آماری بویژه کاربرد آنها درمسایل مربوط به اندازه‌گیری تجربی.

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

این کتاب نظری پیشرفته‌تر ازکتاب پیش است ولی مشتمل بر بحثهای متعددی از مثالهای ملموس است.

مسایل

۲-۱ مسئلهٔ ابتدایی دربارهٔ ریختن تاس

احتمال به‌دست آوردن مجموع کل ۶ یا کمتر در ریختن سه‌تاس چقدر است؟

۲-۲ اعدادکاتوره‌ای

عددی رابه‌طورکاتوره‌ای بین صفر ویك انتخاب‌می‌کنیم. احتمال‌اینکه۵ رقم ازاولین ده رقم اعشاری آن اعدادکوچکتر از ۵ باشند چقدر است؟

۲-۳ ریختن تاس

فرض می‌کنیم احتمال آمدن هریك از عددهای یك تاس متساوی‌الاحتمال باشد. یك بازی را درنظرمی‌گیریم که درآن ۵ تاس را می‌ریزند. احتمال‌اینکه

الف) فقط دریك تاس

ب) حداقل دریك تاس

ج) دقیقاً در دو تاس

شش بیاید چقدر است؟

۲-۴ احتمال زنده ماندن

دربازی مرگبار رولت‌روسی (که *نویسندهٔ* کتاب،اجرای آن را توصیه نمی‌کند) فشنگی را دریکی از شش خزانهٔفشنگ ششلول قرار می‌دهند و پنج خزانهٔ دیگر را خالی می‌گذارند. سپس توپی را چرخانده لولهٔ ششلول را به‌سمت سرخود می‌گیرند وماشه را می‌چکانند. پس‌از

الف) یك‌بار

ب) دوبار

ج) N بار

چکاندن ماشه، احتمال زنده ماندن چقدر است؟

د) وقتی‌که بازی N بار تکرار شود احتمال مردن چقدر است؟

۲-۵ مسئلهٔ قدمهای کاتوره‌ای

مردی از زیر تیر چراغ‌برقی‌که در وسط کوچه نصب شده است شروع به‌حرکت می‌کند و قدمهای همسان به طول مساوی l برمی‌دارد. به‌فرض p احتمال این است‌که یکی از قدمهای او به‌سمت راست برداشته شود و $q = ۱ - p$ احتمال این است‌که قدم او به‌سمت چپ باشد. مرد آن‌قدرگیج است‌که هرقدم‌که برمی‌دارد به‌هیچ‌وجه متأثر از قدمهای پیشین‌اونیست. بنابراین قدمهای او ازلحاظ آماری مستقلند. فرض کنیم‌که مرد N قدم بردارد.

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

ب) وقتی‌که $m = n - n'$ عدد صحیح است ، $P'(m)$ احتمال‌اینکه مسافت طی شده ازمحل تیرچراغ مساوی mlباشد چقدر است؟

۲-۶ احتمال بازگشت به‌نقطهٔ عزیمت

درمسئلهٔ پیش فرض می‌کنیم $p = q$ باشد، به‌این طریق احتمال اینکه یك قدم به‌سمت‌راست یابه‌سمت چپ باشدمساوی است. احتمال‌اینکه‌شخص پس‌از N قدم‌به‌تیر چراغ برسدچقدر است؟

الف) اگر N زوج باشد.

ب) اگر N فرد باشد.

۲-۷ پخش یك بعدی اتم

یك سیم مسی نازك طولانی را درامتداد محور xها درنظر می‌گیریم. با بمباران به‌وسیلهٔ ذرات سریع، چند اتم‌مس راکه درمجاورت مبدأ، $x=0$ قرار دارند رادیواکتیومی‌کنیم. وقتی دمای سیم‌افزایش می‌یابد اتمها بیشتر به‌حرکت‌درمی‌آیند. دراین‌صورت هر اتم می‌تواند به‌سمت جایگاه همجوار درشبکه خواه به‌جایگاه واقع درسمت‌راست یعنی درسوی $x+$ وخواه به جایگاه واقع درسمت چپ یعنی درسوی $x-$ خیز بردارد. فاصلهٔ جایگاههای ممکن درشبکه مساوی l است. فرض کنیم که لازم باشد زمانی به‌قدر τ صبر کنیم تا یك اتم معلوم از یك جایگاه شبکه به‌جایگاه مجاور خیز بردارد. این زمان تابع نزولی سریع از دمای مطلق است. پدیدهٔ فیزیکی مربوط به‌این جابجایی اتمها از طریق خیزهای متوالی به‌سمت جایگاههای همجوار پخش نامیده می‌شود.

فرض می‌کنیم که ازلحظهٔ $t=0$ دمای سیم بسرعت بالا رود وسپس ثابت نگهداشته شود.

الف) به فرض $\mathcal{P}(x)dx$ احتمالی باشد که یك اتم رادیواکتیو پس‌از زمان t در فاصلهٔ بین x و $x+dx$ قرار می‌گیرد. (فرض می‌کنیم که برای تمام لحظات t ، که ازنظر فیزیکی قابل‌ملاحظه است، $t\gg\tau$ باشد، زیرا وقتی‌که دمای‌سیم بالاست τ کوچك است.) نموداری راکه نمایش تقریبی رفتار $\mathcal{P}(x)$ است برحسب x درسه‌حالت زیر رسم کنید:

(۱) کمی بعداز لحظهٔ $t=0$

(۲) پس‌از اینکه زمان نسبتاً طولانی t گذشته باشد.

(۳) پس‌از اینکه زمان بسیار طولانی گذشته باشد.

ب) در پایان زمان t ، فاصلهٔ میانگین $\bar{x}$ مربوط به‌یك اتم رادیواکتیو از مبدأ چقدر است؟

ج) رابطهٔ صریح انحراف معیار Δx جابجایی یك اتم رادیواکتیو را درپایان زمان t به‌دست‌آورید.

۲-۸ محاسبهٔ پراکندگی

به‌کمك خواص عمومی مقادیر میانگین نشان دهیدکه پراکندگی u به‌کمك رابطهٔ عمومی زیر محاسبه می‌شود

$$\overline{(\Delta u)^2}\equiv\overline{(u-\bar{u})^2}=\overline{u^2}-\bar{u}^2 \qquad (1)$$

عبارت سمت راست رابطهٔ بالا روش ساده‌ای را برای محاسبهٔ پراکندگی به‌دست می‌دهد.

همچنین نشان‌دهیدکه رابطهٔ (۱) به‌نامساوی کاملاعمومی زیر منجر می‌شود

$$\overline{u^2}\geqslant\bar{u}^2 \qquad (2)$$

۲-۹ گشتاور مغناطیسی یك اسپین تك

گشتاور مغناطیسی یك‌اسپین ۲/۱ طوری است‌که‌احتمال اینکه مولفهٔ آن μ روبه‌بالا و مساوی μ_0 باشد p واحتمال‌اینکه مساوی $-\mu_0$ باشد $q=1-p$ است.

الف) $\bar{\mu}$ و $\overline{\mu^2}$ را حساب‌کنید.

ب) به‌کمك رابطهٔ (۱) مسئلهٔ ۲-۸ ، $\overline{(\Delta\mu)^2}$ رامحاسبه کنید. نشان دهیدکه این نتیجه با نتیجهٔ معادلهٔ (۲-۵۷) تطبیق می‌کند.

۲-۱۰ نامساوی $\overline{u^2}\geqslant\bar{u}^2$

فرض کنیم که متغیر u بتواند مقادیر ممکن u_r را با احتمالهای متناظر با P_r به‌خود بگیرد.

الف) به‌کمك تعریفهای $\bar{u}$ و $\overline{u^2}$ باتوجه به‌شرط بهنجارش $\sum_r P_r=1$ نشان دهیدکه

$$\overline{u^2}-\bar{u}^2=\frac{1}{2}\sum_r\sum_s P_rP_s(u_r-u_s)^2 \qquad (1)$$

که درآن هرجمع تمام مقادیر ممکن مقدار u را شامل‌می‌شود.

ب) چون درجمع(۱) هیچ‌جمله‌ای نمی‌تواند منفی باشد، ثابت کنید

$$\overline{u^2}\geqslant\bar{u}^2 \qquad (2)$$

که درآن علامت مساوی فقط برای حالتی به‌کار می‌رود که تنها یك مقدار برای u با احتمال مخالف صفر امکان‌پذیر است.

نتیجهٔ (۲) با نتیجهٔ مسئلهٔ ۲ـ۸ منطبق است.

۲ـ۱۱ نامساوی $\overline{(u^n)}^2 \leqslant \overline{u^{n+1}}\ \overline{u^{n-1}}$

ازنتیجهٔ (۱) مسئلهٔ پیش بلافاصله می‌توان به‌یك رابطهٔ عمومی دست یافت. بنابراین رابطهٔ زیر را درنظر می‌گیریم

$$\sum_r \sum_s P_r P_s u_r^m u_s^m (u_r - u_s)^2 \qquad (۱)$$

که درآن m یك عدد صحیح است. اگر m زوج باشد این عبارت نمی‌تواند منفی شود؛ وقتی‌که m فرد است، اگر تمام مقادیر ممکن u همگی غیرمنفی باشند (یاهمه غیرمثبت باشند) این عبارت نمی‌تواند منفی‌شود.

الف) با انجام دادن ضربهایی که در رابطهٔ (۱) نشان داده شده است نتیجهٔ زیر را اثبات‌کنید

$$\overline{(u^n)}^2 \leqslant \overline{u^{n+1}}\ \overline{u^{n-1}} \qquad (۲)$$

که درآن $n \equiv m+1$ است. اگر n فرد باشد این نامساوی همیشه صادق است؛ اگر n زوج باشد این رابطه هنگامی معتبر است‌که همهٔ مقادیر ممکن u غیرمنفی یا همگی غیرمثبت باشند. علامت مساوی در رابطهٔ (۲) فقط برای حالتی به‌کار می‌رود که تنها یکی‌از مقادیر ممکن u با احتمال غیرصفر به‌وقوع پیوندد.

ب) نشان دهیدکه رابطهٔ (۲) دریك حالت خاص به نامساوی زیر منجر می‌شود

$$\left(\overline{\frac{1}{u}}\right) \geqslant \frac{1}{\bar{u}} \qquad (۳)$$

که هنگامی معتبر است‌که مقادیر ممکن u همگی مثبت و یا همگی منفی باشند. علامت مساوی برای حالت خاصی به‌کار می‌رود که فقط یك مقدار از u بااحتمال‌غیرصفر به‌وقوع‌پیوندد.

۲ـ۱۲ بهترین روش سرمایه‌گذاری

مثال عملی زیرنشان می‌دهدکه روشهای متفاوت‌درمحاسبهٔ متوسط یك‌کمیت ممکن است به‌نتایج بسیار متفاوتی منجر شود. شخصی می‌خواهد با خرید تعدادی از سهام درآغاز هرماه درشرکتی سرمایه‌گذاری‌کند. مسلماً، c_r قیمت هرسهم، به‌ماه خرید سهم r بستگی دارد وبه شکلی کاملا پیش‌بینی نشدنی از ماهی به ماه دیگر تغییر می‌کند. برای سرمایه‌گذاری منظم دو روش‌متفاوت می‌توان به‌کار برد. در روش A، هرماه تعداد s از سهام عرضه شده را می‌خریم؛ در روش B، هرماه به‌میزان مبلغ مساوی m سهام خریداری می‌کنیم. بنابراین‌پس‌از N ماه‌تعداد کل سهام S را به‌دست می‌آوریم و بابت آنها مبلغ کل M رامی‌پردازیم. روشن‌است‌که بهترین‌روش سرمایه‌گذاری روشی است‌که باکمترین مبلغ بیشترین تعداد سهام خریداری‌شودیعنی S/M بزرگتر باشد.

الف) نسبت S/M را درمورد روش A محاسبه‌کنید.

ب) نسبت S/M را درمورد روش B محاسبه‌کنید.

ج) نشان‌دهیدکه به هرصورتی بهای یك سهم ازماهی به‌ماه دیگر نوسان‌کند روشBبهترین روش سرمایه‌گذاری‌است.

[راهنمایی: از نامساوی (۳) مسئلهٔ پیش استفاده‌کنید.]

۲ـ۱۳ دستگاه هسته‌ها با اسپین ۱

هسته‌ای بااسپین۱ (یعنی‌اندازه حرکت زاویه‌ای‌اسپین$\hbar$) را درنظر می‌گیریم. μ مولفهٔ‌گشتاور مغناطیسی آن دریك‌امتداد معلوم‌ممکن است سه‌مقدارممکن $+\mu_0$، ۰ یا $-\mu_0$ را به‌خود بگیرد. فرض می‌کنیم‌که هسته تقارن کروی ندارد بلکه بیشتر به‌شکل بیضوی است. بنابراین چون محور اصلی هسته موازی با امتداد معینی از جسم جامد بلورین است‌که هسته درآنجاقرار دارد، هسته‌کوشش خواهد کرد به‌نحو خاصی سمتگیری کند. بنابراین‌احتمال‌اینکه $\mu = \mu_0$ باشد P، احتمال‌اینکه $\mu = -\mu_0$ باشد P واحتمال‌اینکه $\mu = 0$ باشد مساوی $1-2P$ است.

الف) $\bar{\mu}$ و $\overline{\mu^2}$ را حساب کنید.

ب) $\overline{(\Delta\mu)^2}$ را حساب‌کنید.

ج) فرض‌کنیم که جسم جامد مورد مطالعه N هسته داشته باشدکه‌از برهم‌کنش آنها صرف‌نظر می‌کنیم. به‌فرض M مولفهٔ‌کل‌گشتاور مغناطیسی‌درامتداد خاصی باشد. $\overline{M}$ وانحراف معیار آن $\overline{\Delta M}$ را برحسب N، P و μ_0 حساب‌کنید.

۲-۱۴ محاسبهٔ مستقیم $\bar{n}$ و $\overline{(\Delta n)^2}$

دستگاهی ایده‌آل متشکل از N اسپین‌همسان ۱/۲ را در نظر می‌گیریم. n تعداد گشتاورهای مغناطیسی رو به بالا را می‌توان به‌شکل زیر نوشت

$$n = u_1 + u_2 + \cdots + u_N \qquad (۱)$$

که در آن اگر گشتاور مغناطیسی iام رو به بالا باشد $u_i = ۱$ و اگر رو به پایین باشد $u_i = ۰$ است. به‌کمک رابطهٔ (۱) و با استفاده از این موضوع که اسپین‌ها از لحاظ آماری مستقلند نتایج زیر را اثبات کنید.

الف) نشان دهید که $\bar{n} = N\bar{u}$ است.

ب) نشان دهید که $\overline{(\Delta n)^2} = N\overline{(\Delta u)^2}$ است.

ج) اگر احتمال اینکه یک گشتاور مغناطیسی رو به بالا باشد p و رو به پایین باشد $q = ۱ - p$ گرفته شود، مقادیر $\bar{u}$ و $\overline{(\Delta u)^2}$ چقدر می‌شود؟

د) $\bar{n}$ و $\overline{(\Delta n)^2}$ را محاسبه کنید و نشان دهید که این نتیجه با روابط (۲-۶۶) و (۲-۶۷) که به‌شکل نسبتاً غیر مستقیم در فصل ۲ اثبات شده‌اند تطبیق می‌کند.

۲-۱۵ افت‌وخیزهای چگالی در گاز

گاز کاملی از N مولکول را به‌حال تعادل در ظرفی به‌حجم V_0 در نظر می‌گیریم. به‌فرض n تعداد مولکولهای موجود در جزء حجم V در داخل این ظرف باشد. در این صورت احتمال اینکه یک مولکول معین در حجم V باشد از رابطه $p = V/V_0$ به‌دست می‌آید.

الف) $\bar{n}$ تعداد میانگین مولکولهای واقع در V چقدر است؟ نتیجه را برحسب N، V_0 و V بیان کنید.

ب) Δn انحراف معیار تعداد مولکولهای واقع در حجم V چقدر است؟ $\Delta n/\bar{n}$ را محاسبه کنید و نتیجه را برحسب N، V_0 و V بنویسید.

ج) وقتی که $V \ll V_0$ باشد پاسخ قسمت (ب) به‌چه صورت درمی‌آید؟

د) وقتی که $V \to V_0$ انحراف معیار Δn به‌سمت چه مقداری میل می‌کند؟ آیا پاسخ قسمت (ب) با این پیش‌بینی تطبیق می‌کند؟

۲-۱۶ اثر شلیک

از رشته‌داغ یک لامپ خلاء، الکترونها با بار الکتریکی e به‌طور کاتوره‌ای گسیل می‌شود. گسیل یک الکترون، لااقل با یک تقریب خوب، در احتمال گسیل یک الکترون دیگر اثر نمی‌گذارد. فاصلهٔ زمانی کوچک Δt را در نظر می‌گیریم. احتمال p وجود دارد که در این فاصلهٔ زمانی یک الکترون از رشته خارج شود و احتمال $q = ۱ - p$ وجود دارد که هیچ الکترونی خارج نشود. چون Δt خیلی کوچک است، احتمال p برای گسیل در این مدت، بسیار کوچک است (یعنی، $p \ll ۱$) و احتمال اینکه در این فاصلهٔ زمانی Δt بیش از یک الکترون گسیل شود قابل اغماض است.

اینک زمان t را که در مقابل Δt خیلی بزرگ است در نظر می‌گیریم. در این مدت، تعداد $N = t/\Delta t$ فاصلهٔ زمانی Δt وجود دارد که در هریک از این فواصل زمانی یک الکترون می‌تواند گسیل شود. بنابراین با الکتریکی کل گسیل شده در مدت زمان t را می‌توان نوشت

$$Q = q_1 + q_2 + \cdots + q_N$$

که در آن q_i عبارت از بار گسیل شده در مدت i امین فاصلهٔ زمانی Δt است؛ اگر یک الکترون گسیل شود $q_i = e$ و اگر گسیل نشود $q_i = ۰$ است.

الف) بار میانگین $\bar{Q}$ که در مدت زمان t به‌وسیلهٔ رشته گسیل می‌شود چقدر است؟

ب) $\overline{(\Delta Q)^2}$، پراکندگی بار الکتریکی Q که در مدت زمان t به‌وسیلهٔ رشته گسیل می‌شود چقدر است؟ برای ساده کردن جواب این قسمت، از فرض $p \ll ۱$ استفاده کنید.

ج) شدت جریان I که در مدت زمان t گسیل می‌شود از رابطهٔ Q/t به‌دست می‌آید. با اثبات رابطهٔ زیر، $\overline{(\Delta I)^2}$

پراکندگی ایـن جـریان را باشدت جـریان میانگین $\bar{I}$ مرتبط سازید

$$\overline{(\Delta I)^2}=\frac{e}{t}\bar{I}$$

د) افت‌وخیزهای وابسته به‌جریانی که درفاصلهٔ زمانی t اندازه‌گیری می‌شود به‌نام اثر شلیك معروف است. هرقدرفاصلهٔ زمانی کوتاهتر باشد، یعنی‌هرقدر تعدادکل‌الکترونها که‌درفرایند گسیل وارد می‌شوندکمتر باشد این افت‌وخیز شدیـدتر است. اگرشدت جریان‌میانگین $I=1$ میکروآمپر و زمان‌اندازه‌گیری یك ثانیه‌باشد انحراف معیار ΔI را محاسبه‌کنید.

۲-۱۷ محاسبهٔ مقدار میانگین مربعی

یك باتری‌به‌نیروی محرکهٔ الکتریکی‌کل V به‌مقاومت R وصل است. درنتیجه توان $P=V^2/R$ دراین مقاومت مصرف می‌شود. این باتری خود متشکل‌از N باتری است‌که به‌صورت متوالی به‌هم بسته شده‌اند. درنتیجه V مساوی مجموع نیروهای محرکهٔ الکتریکی تمام این باتریهاست. متأسفانه باتری‌مستعمل است، یعنی بعضی ازاجزای‌آن‌معیوبند. بنابراین‌فقط‌احتمال p وجود دارد برای اینکه نیروی محرکهٔ الکتریکی یك باتـری مساوی مقدار عادی v باشد واحتمال $(p-1)$ برای اینکه نیروی‌محرکهٔ الکتریکی یك باتری به‌علت اتصال داخلـی مساوی صفر باشد. هریك از باتریها ازلحاظ‌آماری مستقلند. دراین شرایط تـوان میانگین P راکه درمقاومت مصرف مـی‌شود حساب‌کنید. نتیجه را برحسب N ، v ، p و R بنویسید.

۲-۱۸ برآورد خطای اندازه‌گیری

شخصی می‌خواهد با پنجاه مرتبه پشت‌سرهم گذاشتن یك متر، فـاصلهٔ پنجاه‌متری را اندازه‌گیری کند. ایـن شیوهٔ عمل لزوماً باخطا همراه است. از این‌رو شخص فقط می‌تواندفاصلهٔ بین دونشانه راکـه هربار در دوانتهای متر بـاگچ روی زمین می‌گذارد یعنی دقیقاً فاصلهٔ یك‌متری را تضمین‌کند؛ اما می‌داند که فاصلهٔ بین دوعلامت ممکن است یکی از مقادیر بین ۹۹٫۸ و ۱۰۰٫۲ سانتی‌متر را داشته باشد ویقیناً خارج‌از این‌دومقدار نیست. پس‌از اینکه این عمل ۵۰ بار تکرار شد، فاصلهٔ‌میانگین بین دو خط نشانهٔ اول وآخر مسلماً ۵۰ متر است. برای‌برآورد خطای‌کل، انحراف معیار این‌فاصلهٔ اندازه‌گیری شده را محاسبه کنید.

۲-۱۹ پخش مولکولها درگاز

یك مولکول در داخل‌گاز آزاد است کـه درسه امتداد جابه‌جا شود. به‌فرض s جابجایی‌آن بین دو برخورد متوالی با سایرمولکولها باشد. جابجاییهای یك‌مولکول، بین‌برخوردهای متوالی، باتقریب بسیار خوب، ازلحاظ آماری مستقلند. بعلاوه، چون هیچ امتداد ممتازی درفضا وجـود نـدارد، یك مـولکول می‌تواند چه درسوی معلوم وچه درسوی مخالف‌آن‌حرکت‌کند. بنابراین جابجایی میانگین آن $\bar{s}$ صفراست، یعنی تمام‌مولفه‌های ایـن جابجایی به‌طور متوسط صفر مـی‌شوند و خواهیم داشت $\bar{s_x}=\bar{s_y}=\bar{s_z}=0$.

بنابراین R جابجایی‌کل مولکول را پس‌از N جابجایی متوالی می‌توان نوشت

$$R=s_1+s_2+s_3+\cdots+s_N$$

که درآن s_i مبین جابجایی iام مولکول است. بااستدلالی شبیه استدلال بخش ۲-۵ به‌سؤالهای زیر جواب دهید.

الف) $\bar{R}$ جابجایی میانگین یك مـولکول پس‌از N جابجایی چقدر است؟

ب) انحـراف معیار $\Delta R\equiv\overline{(R-\bar{R})^2}$ مربوط به‌ایـن جابجایی پس‌از N برخورد چقدر است؟ بویژه، اگـر بزرگی تمام جابجاییهای s مساوی و طول معلوم l را داشته‌باشند مقدار ΔR چقدر است؟

۲-۲۰ توزیع‌کاتوره‌ای جابجایی نوسانگرها

x جابجایی یك‌نوسانگر هماهنگ سادهٔ‌کلاسیك برحسب زمان از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$x = A\cos(\omega t + \varphi)$$

که درآن ω بسامد زاویه‌ای نوسانگر، A دامنهٔ نوسان و φ ثابت فاز است که می‌تواند مقداری بین ۰ و 2π را به‌خود بگیرد. اینك مجموعه‌ای از چنین نوسانگرهایی را درنظر می‌گیریم که همگی بسامد یکسان ω و دامنهٔ یکسان A را دارند ولی رابطهٔ بین فازهای آنها کاتوره‌ای است، به‌طوری که احتمال یافتن φ بین φ و $\varphi + d\varphi$ به‌طور ساده از رابطهٔ $d\varphi/2\pi$ به‌دست می‌آید. احتمال $\mathcal{P}(x)dx$ برای اینکه جابجایی یك نوسانگر درلحظهٔ دادهٔ t بین x و $x + dx$ باشد چقدراست؟

فصل ۳

توصیف آماری دستگاههای ذرات

۳-۱ تعریف حالت یك دستگاه
۳-۲ مجموعهٔ آماری
۳-۳ اصول موضوعهٔ آماری
۳-۴ محاسبهٔ نهایی احتمالات
۳-۵ تعداد حالتهای قابل حصول برای یك دستگاه ماکروسکوپیك
۳-۶ قیود، تعادل و برگشت‌ناپذیری
۳-۷ برهم‌کنش بین دستگاهها
خلاصهٔ تعریفها
رابطه‌های مهم
منابع برای مطالعات تکمیلی
مسایل

فصل ۳

توصیف آماری دستگاههای ذرات

با مرور درفصل پیش، می‌توان بررسیهای کیفی فصل اول را به نظریهٔ کمی منظم دستگاههای مشتمل بر تعداد زیادی از ذرات تبدیل کرد. هدف ما عبارت خواهد بود از ترکیب ملاحظات آماری با معلوماتمان از قوانین مکانیك که برای ذراتی که یك دستگاه ماکروسکوپیك را تشکیل می‌دهند می‌توان به‌کار برد. نظریهٔ حاصل مکانیك آماری نامیده خواهد شد. استدلالی که به‌این‌نظریه منتهی می‌شود بسیارساده‌است‌وصرفاً ازمقدماتی‌ترین اندیشه‌های مکانیك و احتمالات بهره می‌گیرد. زیبایی موضوع دقیقاً دراین است‌که دلایلی با سادگی بسیار و باظاهری بسیار بی‌پیرایه قادرند به‌نتایجی بسیار عمومی و بسیار بارور منجر شوند.

در واقع، دلایلی که دربحث دستگاههای ماکروسکوپیك مورد استفاده قرار می‌گیرندکاملا شبیه دلایلی هستندکه دربحث شیر و خط وارد می‌شوند. عناصر اصلی‌که درتحلیل یك تجربه وارد می‌شوند به‌قرار زیرند:

(۱) تشخیص حالت دستگاه

برای تشخیص یك نتیجهٔ ممکن ازتجربه‌ای‌که روی‌دستگاه‌انجام می‌شود باید روشی دراختیار داشته باشیم. مثلا، برای مشخص کردن حالت دریك دسته سکه دربازی شیروخط باید معلوم‌کنیم درهریك از سکه‌هاکدام یك از دو رویه دیده می‌شود.

(۲) مجموعهٔ (هنگرد) آماری

دربارهٔ نحوهٔ‌پرتاب‌یك‌سکه، برای‌اینکه بتوانیم از قوانین‌مکانیك استفاده و دربارهٔ نتیجهٔ‌یك تجربه خاص پیشگویی‌کنیم اطلاعات ما ناقص است. از این‌رو به‌توصیف آماری وضع متوسل می‌شویم. به‌جای اینکه یك دستهٔ خاص از سکه‌ها را درنظر بگیریم توجه خود را به‌مجموعه‌ای متشکل‌از تعداد زیادی از دسته سکه‌های مشابه‌که درمعرض تجربه یکسان قرارگرفته‌باشند معطوف‌کنیم. دراین‌صورت می‌توانیم احتمال بروز نتیجه‌ای را جستجوکنیم. این‌احتمال را می‌توان با مشاهدهٔ مجموعه وتعیین کسری از دستگاهها که این نتیجهٔ خاص را نشان می‌دهند اندازه‌گیری‌کرد. هدف نظری ما پیشگویی این احتمال است.

(۳) اصول موضوعهٔ آماری

برای اینکه از لحاظ نظری پیشرفتی حاصل شود باید بعضی اصول موضوعه را واردکنیم. دربازی شیروخط باسکه‌هایی‌که چگالی یکنواخت دارند هیچگونه دلیل مکانیکی ذاتی وجود ندارد‌که ایجاب‌کند یك روی سکه بیش‌از روی دیگر بیاید. بنابراین‌به‌اینجا می‌رسیم‌که یك اصل موضوعه «ازپیش پذیرفته شده» (یعنی مبتنی برتصورات قبلی ماکه هنوز با تجربه محقق نشده‌اند) را دخالت دهیم‌که به موجب‌آن برای یك سکه آمدن هریك از دو روی آن شانس مساوی دارند. این اصل موضوعه بسیار معقول است وبا هیچ‌یك ازقوانین مکانیك مباینت ندارد. اعتبار این اصل موضوعه مسلماً تنها با پیشگوییهای نظری‌که ازآن نتیجه می‌شود و درمواجهه بانتایج تجربی،می‌تواندثابات شود. تاجایی‌که درستی پیشگوییهای حاصل ازآن با آزمایش‌به تحقق پیوندد، این اصل موضوعه را با کمال اطمینان می‌توان پذیرفت.

(۴) محاسبهٔ احتمالات

وقتی‌که اصل موضوعهٔ بنیادی را پذیرفتیم می‌توانیم احتمال بروز یك نتیجهٔ خاص مربوط به دسته سکه‌های موردنظر را محاسبه‌کنیم. همچنین‌می‌توانیم مقادیرمیانگین کمیتهای گوناگون

جالب‌توجه را به‌دست‌آوریم. همچنین می‌توانیم به‌همه‌پرسشهایی که معمولا درنظریهٔ آماری مطرح می‌شوند پاسخ دهیم.

در بررسی دستگاههای متشکل‌از تعداد بسیار زیاد از ذرات، نقطه‌نظرها، بسیار شبیه نقطه‌نظرهایی است‌که درمسئلهٔ پیش دربارهٔ دستهٔ سکه‌ها به‌کار بردیم. چهار بخش آینده این شباهت را آشکار خواهدکرد.

۳ـ۱ تعریف حالت یك دستگاه

بررسی ذرات اتمی نشان می‌دهدکه دستگاهی متشکل از چنین ذرات به‌وسیلهٔ مکانیك کوانتومی توصیف می‌شود. این قوانین که اعتبار آنها به‌وسیله تعداد زیادی از شواهد تجربی بسیار خوب، مورد تأیید واقع شده‌اند پایهٔ تمام بحث ما را تشکیل می‌دهند.

دقیقترین اندازه‌گیری دریك دستگاه، درمکانیك‌کوانتومی همیشه به‌یکی ازحالتها دریك رشته از حالتهای‌کوانتومی گسستهٔ مشخص دستگاه منتهی می‌شود. بنابراین‌حالت میکروسکوپیك دستگاه را می‌توان با مشخص‌کردن حالت کوانتومی خاصی‌که دستگاه درآن حالت قرار دارد به‌طورکامل توصیف‌کرد.

به‌هرحالت‌کوانتومی یك دستگاه منزوی مقدار معینی از انرژی آن وابسته است‌که تراز انرژی* نام دارد. ممکن است برای یك تراز انرژی چند حالت‌کوانتومی وجود داشته باشد (دراین‌صورت این حالتهای‌کوانتومی را واگن می‌خوانند). درهر دستگاه یك تراز انرژی وجود داردکه از سایر ترازها پایین‌تر است. معمولا فقط یك حالت‌کوانتومی وجود دارد که به‌پایین‌ترین تراز انرژی مربوط است. این حالت راحالت‌پایهٔ دستگاه می‌نامند**. بدیهی است که حالتهای ممکن زیادی با انرژیهای بالا (معمولا تعداد فوق‌العاده زیاد) وجود دارند. این حالتها، حالتهای برانگیختهٔ دستگاه هستند.

تذکارهای فوق‌کاملا عمومی هستند و درموردهردستگاهی هرقدرهم پیچیده باشد، می‌توان به‌کار برد. اینك با چند مثال ساده ولی با اهمیت عملی زیاد، این نقطه نظرها را کاملا روشن می‌کنیم.

(۱) اسپین تنها

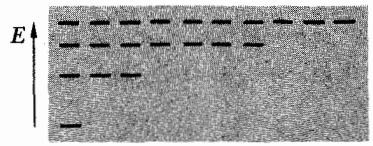
یك ذرهٔ تنها را با موضع ثابت، اسپین ۱/۲ و گشتاور μ_0 درنظر می‌گیریم. همچنانکه دربخش ۱ـ۳ بحث کردیم این گشتاور، نسبت به‌یك امتداد خاص ممکن‌است به‌طور یکسان روبه بالا یا روبه پایین (یعنی موازی یا پاد موازی) باشد. بنابراین دستگاه متشکل‌از یك اسپین تنها فقط دوحالت کوانتومی داردکه با عدد کوانتومی σ نشان می‌دهیم. دراین‌صورت می‌توانیم حالتی راکه گشتاور مغناطیسی ذره روبه‌بالاست با $\sigma = +1$ وحالتی راکه گشتاور مغناطیسی روبه پایین است با $\sigma = -1$ نشان دهیم.

اگر ذره درمیدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ باشد، این میدان امتدادی به‌گشتاور می‌دهد که ازلحاظ فیزیکی موردنظر مسئله است. دراین‌صورت‌وقتی‌که گشتاور مغناطیسی‌موازی میدان‌باشد، E انرژی دستگاه کمینه است. این وضع‌شبیه وضع یك میلهٔ آهنربایی درمیدان‌مغناطیسی خارجی‌است. بدین‌طریق، وقتی‌که گشتاور مغناطیسی روبه بالاست (یعنی موازی میدان $\mathbf{B}$ است) انرژی مغناطیسی آن‌به‌طور ساده $-\mu_0 B$ است. برعکس، وقتی که روبه پایین است (یعنی پاد موازی با میدان $\mathbf{B}$ است) انرژی مغناطیسی‌آن $\mu_0 B$ است. پس دوحالت‌کوانتومی (یا ترازهای‌انرژی) دستگاه به انرژیهای متفاوتی مربوطند.

---

* اتم هیدرژن نمونهٔ‌کلاسیك از دستگاهی است‌که باترازهای انرژی‌گسسته توصیف می‌شود. گذار بین حالاتی با انرژیهای متفاوت، خطوط طیفی‌گسیلی بسیار ظریفی ایجاد می‌کند. طبیعتاً توصیف به‌کمك ترازهای انرژی را برای هر اتم، مولکول یا دستگاه متشکل‌از تعداد زیادی اتم می‌توان به‌کار برد.

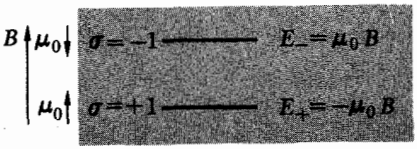
** دربعضی موارد ممکن است تعداد نسبتاًکمی ازحالات‌کوانتومی وجود داشته باشدکه انرژی آنها یکسان ومساوی حداقل انرژی‌دستگاه باشد. دراین‌صورت حالت پایهٔ دستگاه واگن است.



شکل ۳-۱. نمودار بسیار طرحواره‌ای که چند تراز اول انرژی یك دستگاه دلخواه رانمایش می‌دهد. هرخط منقطع یك حالت کوانتومی ممکن دستگاه و موضع قایم آن، E انرژی این‌حالت رانشان می‌دهد. باید توجه‌کردکه 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. حالت‌کوانتومی تنهایك‌اسپین ۱/۲ با گشتاور مغناطیسی μ_0 که در میدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ قرار دارد. هر حالت دستگاه را می‌توان با شاخص r یا باعدد‌کوانتومی σ نشانه‌گذاری‌کرد. گشتاور مغناطیسی (درامتداد موازی با میدان مغناطیسی $\mathbf{B}$) با M وانرژی‌کل‌دستگاه با E نشان داده شده است.



شکل ۳-۲. نموداری که دو تراز انرژی یك اسپین ۱/۲ به گشتاور مغناطیسی μ_0 راکه درمیدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ قرار دارد نشان می‌دهد. حالتی که گشتاور مغناطیسی درآن «روبه بالا» است به‌طوری‌که امتداد آن موازی $\mathbf{B}$ است با $\sigma = +1$ (یا فقط با $+$) وحالتی که گشتاور مغناطیسی «روبه پایین» است با $\sigma = -1$ (یا فقط با $-$) نشان داده شده است.

(۲) دستگاه ایده‌آل متشکل‌از N اسپین

دستگاهی متشکل‌از N ذره راکه به‌فرض موضع ثابتی دارند درنظر می‌گیریم که اسپین هریك ازآنها ۱/۲ و گشتاور مغناطیسی آنها μ_0 است. دستگاه در میدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ قرار دارد. برهم‌کنش بین ذرات تقریباً ناچیز فرض شده است*.

گشتاور مغناطیسی هر ذره نسبت به میدان $\mathbf{B}$ ممکن است روبه بالا یا روبه پایین باشد. بدین‌طریق‌سمتگیری گشتاور iام را می‌توان با مقدار عدد کوانتومی آن σ_i نشان داد؛ وقتی‌که گشتاور مغناطیسی آن روبه بالا باشد $\sigma_i = +1$ و وقتی‌که روبه پایین است $\sigma_i = -1$ است. بدین‌طریق یك‌حالت خاص از دستگاه‌کل را می‌توان از روی سمتگیری هریك از N گشتاور، یعنی مقادیری‌که یك دسته از اعداد کوانتومی σ_1 ، σ_2 ، ... ، σ_N به‌خود می‌گیرند مشخص کرد. بدین‌طریق با شاخصی مانند r ، می‌توان تمام حالتهای ممکن دستگاه را شمرد و نشانه‌گذاری‌کرد. این‌کار درجدول ۳-۲ برای حالت خاصی که $N = 4$ است انجام شده است. گشتاور مغناطیسی کل دستگاه مساوی مجموع گشتاورهای مغناطیسی تك‌تك اسپینهاست. چون برهم‌کنش بین این اسپین‌ها تقریباً قابل اغماض است، E انرژی‌کل دستگاه نیز مساوی مجموع انرژیهای فردفرد اسپین‌ها است.

(۳) ذره در داخل جعبهٔ یك بعدی

یك ذرهٔ تنها به جرم m را درنظر می‌گیریم که دریك بعد به‌آزادی جابجا می‌شود. این ذره درجعبه‌ای به‌طول L محبوس است، یعنی x مختصهٔ مکانی ذره باید در رابطهٔ $0 \leqslant x \leqslant L$ صدق‌کند. در داخل این جعبه هیچ نیرویی بر ذره وارد نمی‌شود.

درمکانیك‌کوانتومی، ذره خصوصیات موجی دارد. دراین‌صورت ذره، محبوس در داخل یك جعبه که به دیوارهٔ جعبه برخورد می‌کند وبرمی‌گردد با تابع‌موج ψ

* طبق فرض از میدان مغناطیسی حاصل ازگشتاورهای مغناطیسی سایر ذرات می‌توان صرف‌نظرکرد.

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 ۳-۲. حالت‌کوانتومی‌یك‌دستگاه ایده‌آل متشکل‌از ۴ اسپین ۱/۲ که گشتاور مغناطیسی هریك μ_0 است و در میدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ قرار دارند. هرحالت کوانتومی کل دستگاه را می‌توان با شاخص r، یاهم‌ارز آن بایك‌مجموعهٔ چهار عددی $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4\}$ نشانه‌گذاری کرد. به منظور سادگی، نماد + نشانهٔ $\sigma = +1$ و نماد − نشانهٔ $\sigma = -1$ است. گشتاور مغناطیسی کل (درامتداد موازی $\mathbf{B}$) با M و انرژی‌کل دستگاه با E نشان داده‌شده‌است.

نمایش داده می‌شود و شکل یك موج ساکن را دارد. بنابراین دامنهٔ آن باید در دوانتهای جعبه صفر شود (زیرا خود ψ باید در خارج جعبه صفر شود)*. بنابراین تابع موج باید به‌شکل زیر باشد

$$\psi(x) = A \sin Kx \qquad (۱-۳)$$

(که درآن A و K ثابتند) وبایدشرایط مرزی زیر برای آن صدق‌کند

$$\psi(0) = 0 \quad \text{و} \quad \psi(L) = 0 \qquad (۲-۳)$$

مسلماً شرط $\psi(0) = 0$ در رابطهٔ (۳-۱) صدق می‌کند. برای اینکه شرط $\psi(L) = 0$ نیز درآن صدق‌کند باید ثابت K طوری باشدکه داشته باشیم

$$KL = \pi n$$

یا

$$K = \frac{\pi}{L} n \qquad (۳-۳)$$

که درآن n می‌تواند یکی از اعداد صحیح زیر را به‌خود بگیرد**.

$$n = ۱, ۲, ۳, ۴, \ldots \qquad (۴-۳)$$

ثابت K در رابطهٔ (۳-۱) عدد موج وابسته به‌ذره‌است؛ و با رابطهٔ زیر به‌طول موج λ (موسوم به طول موج دوبروی وابسته به ذره) مرتبط است

$$K = \frac{۲\pi}{\lambda} \qquad (۵-۳)$$

---

* تفسیر فیزیکی تابع موج این است‌که $|\psi(x)|^2 dx$ احتمال یافتن ذره را در فاصلهٔ بین x و $x+dx$ نشان می‌دهد.

** $n = 0$ در بین این اعداد نیست زیرا بودن آن به $\psi = 0$ منجر می‌شود، یعنی موجب ازبین رفتن تابع موج (یا ذره) درداخل جعبه می‌شود. اعداد صحیح منفی برای n به‌توابع موج متمایزی منجر نمی‌شود زیرا تغییرعلامت در n، بالنتیجه در K اساساً موجب تغییرعلامت ψ در رابطهٔ (۳-۱) می‌شود و احتمال $|\psi|^2 dx$ را تغییرنمی‌دهد. بنابراین اعداد صحیح مثبت n تمام توابع موج ممکن به شکل ۳-۱ را به دست می‌دهند. این موضوع ازلحاظ فیزیکی بدین معنی است‌که فقط قدر مطلق $\hbar K$ به اندازه حرکت ذره مربوط می‌شود زیرا این اندازه حرکت‌که نتیجهٔ بازتابهای متوالی‌کاتوره‌ای ذره روی دیواره‌هاست، شانس مثبت ومنفی بودنش یکسان است.

بنابراین رابطهٔ (۳–۳) معادل است با

$$L=n\frac{\lambda}{۲}$$

و اساساً بیانگر این شرط کلاسیك است: امواج ساکن هنگامی به‌دست می‌آیند که طول جعبه مساوی مضربی از نصف طول موج باشد.

p اندازه حرکت (تکانه) ذره ازطریق رابطهٔ معروف دوبروی با K (یا λ) مربوط است

$$p=\hbar K=\frac{h}{\lambda} \qquad (۶–۳)$$

که درآن $\hbar\equiv h/۲\pi$ و h ثابت پلانك است. E انرژی ذره فقط انرژی جنبشی آن‌است، زیرا انرژی پتانسیل ناشی از نیروهای خارجی وجود ندارد. بنابراین E رامی‌توان به‌کمك سرعت v یا اندازه حرکت (تکانه) ذره $p=mv$ بیان کرد

$$E=\frac{۱}{۲}mv^{۲}=\frac{۱}{۲}\frac{p^{۲}}{m}=\frac{\hbar^{۲}K^{۲}}{۲m} \qquad (۷–۳)$$

دراین‌صورت مقادیرممکن K در رابطهٔ (۳–۳) به‌مقادیر متناظر با انرژی زیرمنجر می‌شود

$$E=\frac{\hbar^{۲}}{۲m}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^{۲}=\frac{\pi^{۲}\hbar^{۲}n^{۲}}{۲mL^{۲}} \qquad (۸–۳)$$

به‌گونه هم‌ارزی، می‌توانیم این‌مسئله را ازنقطه‌نظری که جنبه ریاضی آن بیشتر است مورد بحث قرار دهیم و درمورد تابع موج ψ از معادلهٔ بنیادی شرودینگر شروع کنیم. برای یك ذرهٔ آزاد، این معادله دریك بعد عبارت است‌از

$$-\frac{\hbar^{۲}}{۲m}\frac{\partial^{۲}\psi}{\partial x^{۲}}=E\psi$$

شکل تابعی (۳–۱) به‌شرطی دراین معادله صدق‌می‌کند که انرژی E با K طبق رابطهٔ (۳–۷) مرتبط باشد. شرط (۳–۲) که ایجاب می‌کند تابع موج در دوانتهای جعبه صفر شود، مجدداً به رابطهٔ (۳–۳) و درنتیجه به رابطهٔ (۳–۸) دربارهٔ انرژی منجر می‌شود.

بنابراین‌حالتهای کوانتومی‌ممکن‌ذره را در داخل‌جعبه می‌توان با مقادیر ممکن عددکوانتومی (۳–۴) مشخص کرد. انرژیهای گسستهٔ متناظربا این حالتها(یعنی،ترازهای انرژی مربوط به‌این ذره) از رابطهٔ (۳–۸) به‌دست می‌آید.

رابطهٔ (۳–۸) نشان می‌دهد که اگر L طول جعبه بزرگ باشد اختلاف انرژی بین دوحالت کوانتومی گسستهٔ متوالی ذره خیلی کوچك است. کمترین انرژی ممکن ذره یعنی انرژی حالت پایهٔ آن مربوط به حالت $n=۱$ است. باید توجه‌کردکه انرژی این حالت پایه صفر نیست*.

(۴) ذره در داخل جعبهٔ سه‌بعدی

مسئلهٔ فوق را می‌توان بلافاصله برای ذره‌ای‌که به‌آزادی درسه امتداد حرکت‌می‌کند تعمیم داد. فرض‌کنیم که ذره درجعبه‌ای به‌شکل مکعب مستطیل به‌اضلاع L_x ، L_yوL_z قرار دارد و x ، y ، z مختصات مکانی ذره، به‌فرض در محدودهٔ زیر قرار دارند

$$۰\leqslant x\leqslant L_x \quad ، \quad ۰\leqslant y\leqslant L_y \quad ، \quad ۰\leqslant z\leqslant L_z$$

جرم ذره m است و در داخل جعبه هیچ گونه‌نیرویی برآن وارد نمی‌شود.

---

* این نتیجه بااصل عدم قطعیت هایزنبرگ ($\Delta x\,\Delta p>\hbar$) مطابقت دارد که به‌موجب آن به ذرهٔ محبوس درجعبه‌ای به‌طول L (یعنی $\Delta x\sim L$) بایدکمینهٔ اندازه حرکت، درحدود $p\sim\hbar/L$ وابسته باشد. درنتیجه‌کمترین‌انرژی ممکن ذره درداخل جعبه یك انرژی‌جنبشی درحدود $p^{۲}/۲m=\hbar^{۲}/۲mL^{۲}$ است.

اینك تابع موج ذره یك موج ساکن سه‌بعدی را نشان می‌دهد. بنابراین به‌شکل زیر است

$$\psi = A(\sin K_x x)(\sin K_y y)(\sin K_z z) \quad (۹-۳)$$

که درآن ثابتهای K_x ، K_y و K_z را می‌توان به منزلهٔ سه‌مؤلفهٔ بردار $\mathbf{K}$، بردار موج ذره تلقی کرد. دراین‌صورت بنابر رابطهٔ دوبروی اندازه‌حرکت (تکانه) از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\mathbf{P} = \hbar \mathbf{K} \quad (۱۰-۳)$$

یعنی رابطهٔ بین بزرگی p وبزرگی K (یاطول موج λ) مثل رابطهٔ (۳-۶) است. دراین‌صورت انرژی ذره از رابطهٔ زیر بدست می‌آید

$$E = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m}$$
$$= \frac{\hbar^2}{2m}(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) \quad (۱۱-۳)$$

به‌گونه هم‌ارز، می‌توان بلافاصله تحقیق کردکه ψ در معادلهٔ (۳-۹) جواب معادلهٔ شرودینگر مستقل از زمان برای ذره‌ای است که درسه امتداد آزاد است

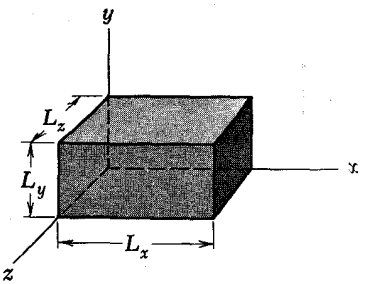
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi$$

به‌شرط اینکه E و $\mathbf{K}$ طبق رابطهٔ (۳-۱۱) باهم مرتبط باشند.

اینکه ψ باید درانتهای جعبه صفر شود مستلزم شرایط زیر است: ψ در روی سطوح زیر صفر می‌شود

$$\left.\begin{aligned} x = 0 \ ، \ y = 0 \ ، \ z = 0 \\ x = L_x \ ، \ y = L_y \ ، \ z = L_z \end{aligned}\right\} \quad (۱۲-۳)$$

رابطهٔ (۳-۹) به‌ازای $x = 0$ ، $y = 0$ ، یا $z = 0$ صفر می‌شود. برای اینکه به‌ازای $x = L_x$ ، $y = L_y$، یا $z = L_z$ نیز صفر شود، ثابتهای K_x ، K_y و K_z باید درشرایط زیرصدق کنند



شکل ۳-۳. جعبه‌ای به‌شکل مکعب‌مستطیل به‌اضلاع L_x ، L_y و L_z.

$$K_x = \frac{\pi}{L_x} n_x \ ، \ K_y = \frac{\pi}{L_y} n_y \ ، \ K_z = \frac{\pi}{L_z} n_z \quad (۱۳-۳)$$

که درآن هریك‌از اعداد n_x ، n_y و n_z می‌توانند یکی‌از مقادیرصحیح مثبت زیر را به‌خود بگیرند

$$n_x \ ، \ n_y \ ، \ n_z = ۱ \ ، \ ۲ \ ، \ ۳ \ ، \ ۴ \ ، \ \ldots \quad (۱۴-۳)$$

دراین‌صورت یك حالت کوانتومی خاص ذره رامی‌توان از روی مقادیری که مجموعهٔ اعداد کوانتومی $\{n_x, n_y, n_z\}$ به‌خود می‌گیرند مشخص کرد. بنابه روابط (۳-۱۱) و (۳-۱۳) انرژی مربوط به‌آن 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 جعبهٔ مثال پیش قرار دارند درنظر می‌گیریم. برهم‌کنش بین ذرات تقریباً قابل اغماض فرض می‌شود، یعنی این ذرات گاز کاملی را تشکیل می‌دهند. دراین صورت E انرژی کل این گاز دقیقاً مساوی مجموع انرژیهای ذرات است. یعنی

$$E=\varepsilon_1+\varepsilon_2+\cdots+\varepsilon_N \qquad (۱۶-۳)$$

که‌درآن ε_i انرژی ذرهٔ iام است. مثل‌مسئلهٔ پیش، حالت هر ذره را مـی‌توان از روی مقادیر سه‌عدد کوانتومـی n_{i_x} ، n_{i_y} و n_{i_z} مشخص کـرد؛ دراین‌صورت انرژی آن ε_i از رابطه‌ای شبیه رابطهٔ (۳-۱۵) بـه‌دست می‌آیـد. بنابراین حالتهای کوانتومی ممکن بـرای تمام گاز از روی مقادیری که $3N$ عدد کوانتومی زیر به‌خودمی‌گیرند مشخص می‌شود

$$\{n_{1_x}, n_{1_y}, n_{1_z}; n_{2_x}, n_{2_y}, n_{2_z}; \cdots; n_{N_x}, n_{N_y}, n_{N_z}\}$$

انرژی مربوط به آن از رابطهٔ (۳-۱۶) به‌دست می‌آید که درآن هـرجملهٔ مجموع بـه شکل رابطـهٔ (۳-۱۵) است.

مثالهای پیش نمونه‌های بارزی از توصیف کوانتومـی هستند و برای روشن کردن تفسیرهای عمومی که درآغاز ایـن بخش ذکر شدند به‌کارمی‌آیند. این تذکارها را می‌توان‌به‌طریق زیرخلاصه‌کرد: هرحالت‌کوانتومی ممکن‌یك دستگاه رامی‌توان با مجموعه‌ای از f عدد کوانتومی مشخص کـرد. عدد f کـه تعداد درجات‌آزادی دستگاه نامیده‌می‌شودمساوی تعدادمختصات مستقل (بااحتساب مختصات اسپین) لازم برای توصیف دستگاه است*. هریك ازحالتهای‌کوانتومی دستگاه را می‌توان از روی مقادیر خاصی‌که تمام این اعداد کـوانتومی به‌خود مـی‌گیرند مشخص‌کرد. برای سادگی چنین حالتی را می‌توانیم بـه‌کمك شاخصی مانند r نشانه‌گذاری‌کنیم و این امر شمارش حالتهای کوانتومی ممکن را طبق ترتیب مناسبی مانند ... ، ۱،۲،۳ $= r$ امکان‌پذیرمی‌سازد. دراین‌صورت‌مسئله توصیف‌کوانتومی‌دستگاه با تفصیل بیشتر به‌کمك بیان زیرحل می‌شود:

> حالت میکروسکوپیك یك دستگاه رامی‌توان به‌کمك حالت‌کوانتومی‌خاص r که دستگاه درآن‌حالت‌قرار دارد مشخص‌کرد.

درتوصیف‌کاملا دقیق یـك دستگاه منزوی متشکل‌از ذرات باید همهٔ برهم‌کنشهای بین ذرات دستگاه را بـه‌حساب آورد و این توصیف، حالتهای‌کوانتومـی کاملا دقیق دستگاه را مشخص می‌کند. دراین‌صورت اگر دستگاه دریکی از این حالتهای‌دقیق قرار داشته باشد همواره درآن حالت خواهد ماند. ولـی هیچ دستگاهی عملا هرگزآنقدر کاملا منزوی نیست‌که نتواندبامحیط اطراف خود ابداً برهم‌کنش نداشته باشد. به‌علاوه، تلاش‌برای رسیدن به‌آنچنان دقت زیادی‌که تمام برهم‌کنشهای بین ذرات‌را به‌حساب آورد نه ممکن است ونه سودمند. از این‌رو ، حالتهای کوانتومی‌که واقعاً برای توصیف‌یك دستگاه مورد استفاده‌قرار می‌گیرند، همواره‌حالتهای‌کوانتومی تقریبی‌هستندکه بااحتساب همه‌خواص‌دینامیکی مهم‌ذرات‌دستگاه وبااغماض‌ازبرهم‌کنشهای کوچك بازمانده مشخص‌می‌شوند. دستگاهی‌که درآغاز دریکی از این حالتهای تقریبی قرار داشته باشد دایماً درآن‌حالت‌باقی نمی‌ماند. دراثر برهم‌کنشهای‌کوچك بازمانده، دستگاه درطول زمان به‌سمت حالتهای‌کوانتومی دیگری (جز به‌سمت حالتهایی کـه گذار بـه آنها مستلزم نقض محدودیتهای قـوانین مکانیك کوانتومی است) انتقال می‌یابد.

اتم هیدرژن یـك مثال کلاسیك از تعبیرهای بـالاست. حالتهای‌کوانتومی‌که معمولا برای‌توصیف این اتم مورداستفاده قرار می‌گیرند آنهایی هستند که فقط بااحتساب جاذبهٔ کـولنی بین هسته و الکترون مشخص می‌شوند. دراین‌صورت برهم‌کنش بازماندهٔ اتم با میدان‌الکترومغناطیسی محیط اطراف گذارهای بین این حالتها راموجب می‌شوند و نتیجهٔ آن گسیل یـا جذب پرتوهای الکترو مغناطیسی است، کـه درخطوط طیف مشاهـده می‌شود.

دستگاه ایـده‌آل اسپین‌ها یـا گاز کامل منزوی، مثالهای

---

* مثلا، درمورد N ذره بدون اسپین تعداد درجات آزادی $f=3N$ است.

بسیار جالبی را برای ما فراهم آورده‌اند. اگر درچنین دستگاههایی ذرات با همدیگر برهم کنش نمی‌داشتند حالتهای کوانتومی که درمثالهای (۲) و (۵)، دراین بخش محاسبه کردیم درست می‌بود و درنتیجه هیچ گونه گذاری صورت نمی گرفت. ولی چنین وضعی باواقعیت منطبق نیست. در واقع، احتیاطاً یادآوری کردیم که حتی اگر دستگاه اسپین‌ها یا گاز، کامل باشد بهتر است برهم کنش بین ذرات مختلف را به‌جای کاملا قابل اغماض تقریباً قابل اغماض منظور کنیم. بدین‌طریق به‌علت وجود میدان مغناطیسی ضعیف حاصل ازهریك از گشتاورهای مغناطیسی در مجاورت سایر گشتاورها، در دستگاه اسپین‌ها برهم کنشهای کوچك وجود دارند. همچنین به‌علت نیروهای وارد از یك ذره بر ذرات دیگر، هنگامی که این ذرات به‌قدرکافی به‌هم نزدیك می‌شوند (ودرنتیجه باهم برخورد می کنند) برهم کنشهای کوچك درگاز وجود دارد. اگر این برهم کنشها را به‌حساب آوریم حالتهای کوانتومی که درمثالهای (۲) و (۵) حساب شده‌اند حالتهای کوانتومی تقریبی می‌شوند. دراین‌صورت نتیجهٔ برهم کنشها به‌صورت گذارهای اتفاقی بین این حالتها ظاهر می‌شود (وقتی که برهم کنشها کوچکند بروزچنین گذارهایی وفور کمتری دارند). مثلا، دستگاهی متشکل از ۴ اسپین را درنظر می گیریم که حالتهای کوانتومی آنها درجدول ۳ـ۲ فهرست شده‌اند. فرض کنیم که این دستگاه در آغاز درحالت $\{+++-\}$ باشد. به‌علت برهم کنشهای کوچك بین اسپین‌ها، یك احتمال غیرصفر وجود دارد که دستگاه لحظهٔ بعد درحالت دیگری مثلا درحالت $\{++-+\}$، که دستگاه می‌تواند بدون نقض شرط بقای انرژی بدان‌سمت تحول یابد قرار گیرد.

گفتار ما دربارهٔ مشخص کردن‌حالت یك دستگاه به‌صورت کوانتومی صورت گرفت، زیرا براتمها ومولکولهایی که یك دستگاه را تشکیل می‌دهند قوانین مکانیك کوانتومی حاکم است. مع‌ذالك، دربعضی شرایط ممکن است توصیف یك دستگاه با مکانیك کلاسیك آسانتر باشد. سودمندی و اعتبار چنین تقریبی درفصل ششم بررسی خواهد شد.

۳ـ۲ مجموعهٔ آماری

شناخت دقیق از حالت میکروسکوپیك خاصی که دستگاه ذرات در یك لحظهٔ معلوم در آن قرار دارد، علی الاصول باید امکان دهد که در هر لحظه با استفاده ازقوانین مکانیك همهٔ خصوصیات دستگاه را با تفصیل کامل حساب کنیم. لکن، معمولا شناخت میکروسکوپیك با این‌چنین دقتی از یك دستگاه ماکروسکوپیك دراختیار نداریم ؛ بعلاوه، به‌دنبال توصیفی با چنین تفصیل فوق‌العاده‌ای‌هم نیستیم. بنابراین به‌اینجا می‌رسیم که دستگاه را به‌کمك رابطه‌های‌احتمالاتی موردبحث‌قرار دهیم. به‌جای توجه تنها به‌دستگاه ماکروسکوپیك موردنظر، مجموعه‌ای متشکل‌از تعداد زیادی از این نوع دستگاهها را درنظر می گیریم، که همهٔ آنها واجدهمان‌شرایطی‌هستند که در دستگاه ما صدق می کند. دراین‌صورت به‌کمك احتمالات می‌توانیم نتایج گوناگونی به‌دست‌آوریم.

توصیف‌ماکروسکوپیك‌کامل ازیك دستگاه باتعداد زیادی از ذرات،حالت‌ماکروسکوپیك یا ماکرو حالت‌دستگاه‌رامشخص می کند. چنین توصیفی، چون بتمامی مبتنی برشناخت کمیتهایی است که مستقیماً اندازه گیری می‌شوند، فقط اطلاعات بسیار محدودی دربارهٔ ذرات دستگاه به دست می‌دهد. این اطلاعات از نوع زیرند:

(۱) اطلاعات مربوط به پارامترهای خارجی دستگاه

پارامترهایی از دستگاه وجود دارند که به‌طور ماکروسکوپیك قابل‌اندازه گیری‌هستند و برحرکت ذرات‌دستگاه اثرمی گذارند. این پارامترها را پارامترهای خارجی دستگاه می‌نامند. مثلا، دستگاه، ممکن است دریك میدان مغناطیسی خارجی $\mathbf{B}$ یامیدان الکتریکی $\mathcal{E}$ قرار گیرد. $\mathbf{B}$ و $\mathcal{E}$ پارامترهای خارجی دستگاه هستند و وجود آنها برحرکت ذرات دستگاه اثر می گذارد. همچنین فرض می کنیم که گازی را درجعبه‌ای به ابعاد L_x ، L_y و L_z قرار دهیم. دراین‌صورت هریك 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 می گذارند، باید روی ترازهای انرژی این ذرات نیز اثر بگذارند. بنابراین انرژی هرحالت کوانتومی دستگاه

معمولا تابعی از پارامترهای خارجی دستگاه است. مثلا،درمورد یك دستگاه اسپین، جدول ۳ـ۱ به صراحت نشان می‌دهد که انرژی حالتهای کوانتومی به مقدار میدان مغناطیسی خارجی $\mathbf{B}$ بستگی دارد. همچنین، در مورد ذرهٔ واقع در داخل یك جعبه، رابطهٔ (۳ـ۱۵) به صراحت نشان می‌دهد که به هرحالت کوانتومی مشخص با اعداد کوانتومی n_x، n_y، n_z انرژی تعلق می‌گیرد که به‌ابعاد جعبه، L_x ، L_y و L_z بستگی دارد.

بنابراین، اطلاع از تمام این پارامترهای خارجی برای تعیین ترازهای انرژی ضروری است.

(۲) اطلاعات مربوط به تدارك اولیهٔ دستگاه

باتوجه به قوانین بقا در مکانیك، تدارك اولیهٔ دستگاه موجب محدودیتهای کلی در حرکت آیندهٔ ذرات آن می‌شود. مثلا ، فرض کنیم که یك دستگاه منزوی، یعنی دستگاهی‌راکه با هیچ دستگاه دیگری برهم‌کنش‌ندارد بررسی می‌کنیم. دراین‌صورت قوانین مکانیك ایجاب می‌کند که انرژی کل آن (یعنی انرژی جنبشی و پتانسیل کل همهٔ 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 درفاصلهٔ کوچك بین E و $E+\delta E$ قرار دارد. دراین‌صورت قانون بقای انرژی ایجاب می‌کند که انرژی کل دستگاه همواره بین E و $E+\delta E$ باشد. دستگاه ، درنتیجهٔ این محدودیت فقط می‌تواند درحالتهای کوانتومیی مشاهده شود که انرژی آنها دراین گستره قرار دارند.*

حالتهای کوانتومیی را که دستگاه بدون نقض هیچ یك از شرایطی که اطلاعات موجود دربارهٔ این دستگاه ایجاب می‌کنند، می‌توانند اشغال کند حالتهای قابل حصول دستگاه می‌نامند. بنابراین مجموعهٔ آماری که برطبق اطلاعات موجود روی دستگاه انتخاب می‌شود باید مشتمل بر دستگاههایی باشد که همگی درحالتهای قابل حصول قرار دارند. همچنانکه قبلا متذکر شدیم با مشخص شدن حالت ماکروسکوپیك یك دستگاه متشکل از تعداد زیادی از ذرات، معمولا فقط اطلاعات محدودی از دستگاه به دست می‌آید. اگردستگاه درحالت ماکروسکوپیك معلومی باشد تعداد حالتهای کوانتومی قابل حصول معمولا خیلی زیاد است (زیرا تعداد ذرات در داخل دستگاه‌خیلی زیاد است). مثلا، در مورد دستگاه منزویی‌که 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 یك دستگاه منزوی یعنی دستگاهی‌که برای مبادلهٔ انرژی باهیچ دستگاهی بر هم‌کنش ندارد، آسانتر است.** فرض کنیم که حالت ماکروسکوپیك یك‌چنین دستگاه منزویی از روی اندازهٔ پارامترهای خارجی آن و فاصلهٔ کوچکی که انرژی آن دراین فاصله قرار دارد مشخص شود. دراین‌صورت این اطلاعات بترتیب انرژی حالتهای کوانتومی مختلف دستگاه و انرژی مربوط به زیرمجموعهٔ این حالتهای کوانتومی را که واقعاً برای دستگاه قابل حصول است معین می‌کند.

مطالب اصلی تذکارهای پیش را می‌توان با چند دستگاه مشتمل بر تعداد کمی از ذرات به‌نحو ساده‌تری روشن کرد.

مثال ۱

دستگاهی متشکل از چهار اسپین ۱/۲ را (که گشتاور هر یك از آنها μ_0 است) در میدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ در نظر می‌گیریم. حالتهای کوانتومی ممکن و ترازهای انرژی مربوط به‌این دستگاه درجدول ۳ـ۲ جمع‌آوری شده‌اند.

---

* در بعضی موارد می‌توان سایر محدودیتها، مانند بقای اندازه حرکت کل را نیز ملحوظ داشت. اگرچه این‌کار شدنی است، ولی به‌دلیل زیر معمولا سودمند نیست؛ درمورد اغلب تجارب آزمایشگاهی، می‌توان تصورکردکه دستگاه موردنظر درظرفی محبوس باشدکه روی کف آزمایشگاه ثابت و درنتیجه به‌جرم زیاد زمین متصل است. دراین‌صورت برخوردبین ذرات دستگاه وظرف سرعت حرکت زمین‌را، به‌مقدار قابل اغماضی تغییر می‌دهد؛ هرچند زمین می‌تواند هرمقدار اندازه حرکت جذب کند ولی انرژی دریافت شدهٔ آن قابل اغماض است.(این وضع مشابه وضع توپی است‌که به‌زمین می‌خورد ومی‌جهد.) دربعضی شرایط باوجود اینکه انرژی ثابت می‌ماند برای اندازه‌حرکت‌محدودیت وجود ندارد. بنابراین دستگاه راکه اگرچه ازلحاظ انتقال اندازه حرکت منزوی نیست، می‌توان ازلحاظ انتقال انرژی منزوی تلقی‌کرد.

** هردستگاهی راکه منزوی نباشد می‌توان جزئی ازیك دستگاه بزرگتر تلقی‌کردکه منزوی است.

فرض کنیم که این دستگاه منزوی و انرژی کل آن مساوی با $-2\mu_0 B$ است. دراین صورت دستگاه می‌تواند دریکی از چهار حالت قابل حصول زیر قرار گیرد:

$$\{+++-\}\ ,\ \{++-+\}$$
$$\{+-++\}\ ,\ \{-+++\}$$

مثال ۲

یک دستگاه A^* متشکل از دو زیردستگاه A و A' را درنظر می‌گیریم که می‌توانند خیلی کم باهمدیگر برهم‌کنش داشته باشند و درنتیجه انرژی مبادله کنند. دستگاه A از سه اسپین ۱/۲ تشکیل شده است که گشتاور مغناطیسی هریك از آنها μ_0 است. دستگاه A' متشکل از دو اسپین ۱/۲ است که گشتاور مغناطیسی هریك ازآنها $2\mu_0$ است. دستگاه A^* در میدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ قرار دارد. گشتاور مغناطیسی کل A را درامتداد $\mathbf{B}$ با M و گشتاورمغناطیسی 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 رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$E^* = -(M+M')B$$

دستگاه A^* از پنج اسپین تشکیل شده است و بنابراین $۳۲ = ۲^۵$ حالت کوانتومی قابل حصول دارد. هریك ازاین‌حالتها را می‌توان به وسیلهٔ پنج عدد کوانتومی نشانه‌گذاری کرد که سه عدد σ_1، σ_2 و σ_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 $-3\mu_0 B$ باشد. دراین‌صورت A^* باید دریکی از این پنج حالت قابل حصول که درجدول ۳-۳ گردآوری شده‌اند و با انرژی کل آن سازگارند قرار گیرد.

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. شمارش‌سیستماتیك تمام حالتهای‌قابل حصول برای A^* که با نماد r نشانه‌گذاری شده‌اند، برای‌وقتی‌که‌انرژی‌آن درمیدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ مساوی $-3\mu_0 B$ است. دستگاه A^* متشکل‌ازیك‌زیردستگاه A با سه اسپین ۱/۲ به‌گشتاور مغناطیسی μ_0 و یك زیردستگاه A' با دو اسپین ۱/۲ به‌گشتاور مغناطیسی $2\mu_0$ است.

اینك می‌توان توصیف آماری سیستماتیك یك دستگاه ماکروسکوپیك را بدقت مدون کرد. دریك مجموعهٔ آماری ازچنین دستگاههایی، هردستگاه دریکی از حالتهای کوانتومی قابل حصول‌خویش قرار دارد. دراین‌صورت می‌خواهیم‌احتمال قرار گرفتن دستگاه را دریك حالت معلوم ازاین حالتهای قابل حصول پیشگویی کنیم. بویژه پارامترهای ماکروسکوپیك گوناگون دستگاه (مثلا گشتاور مغناطیسی‌کل‌آن یا فشاری که اعمال می‌کند) مقادیری دارند که به‌حالت کوانتومی خاص دستگاه بستگی دارند. دراین‌صورت با اطلاع از احتمال یافتن دستگاه درهرحالتی از این حالتهای قابل حصول، قادر خواهیم بود به سؤالهای زیرکه درفیزیك خیلی سودمندند پاسخ گوییم: 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 موضوعهٔ آماری

برای پیش‌بینی نظری احتمالهای گوناگون و مقادیر میانگین، باید با بعضی از اصول موضوعهٔ آماری آشنا شویم. موارد

سادهٔ یك دستگاه منزوی (با پارامترهای خارجی معلوم) راکه انرژی آن درفاصلهٔ کوچك بین E و $E+\delta E$ قرار دارد درنظر می‌گیریم. دیدیم که این دستگاه می‌تواند دریکی از حالتهای قابل‌حصول متعددی قرار بگیرد. یك مجموعهٔ آماری از چنین دستگاههایی را درنظر می‌گیریم؛ درمورد احتمال یافتن‌دستگاه دریکی از این حالتهای قابل حصول چه‌می‌توانیم بگوییم؟

برای روشن‌کردن این مسئله‌ازبعضی استدلالهای فیزیکی ساده، شبیه‌آنکه دربخشهای ۱–۱ و ۱–۲ به‌کار رفته‌اند استفاده می‌کنیم. درآنجا مثال یك‌گاز کامل را درنظرگرفتیم و توزیع مولکولها را در داخل یك جعبه درمواضع‌مختلف ممکن درفضا بررسی کردیم. اینك به‌نحو مشابهی توجه خود را به توزیع دستگاهها دریك مجموعه، در بین حالتهای قابل حصول معطوف می‌کنیم. بحث ما سریعاً به تدوین اصول کلی منجر خواهد شدکه پایه‌های یك نظریهٔ آماری را تشکیل می‌دهند.

ابتدا مورد ساده‌ای را بررسی می‌کنیم که درآن، شانس قرار گرفتن دستگاه مورد نظر دریك لحظهٔ معلوم درهریك از حالتهای قابل حصول، یکسان است. به‌عبارت دیگر، موردی را درنظر می‌گیریم که درآن دستگاههای مجموعهٔ آماری، دریك لحظهٔ معلوم دربین حالتهای قابل حصول آن به‌طور یکنواخت توزیع شده‌اند. سپس چه‌اتفاقی می‌افتد؟ یك دستگاه همیشه دریك حالت معین باقی نمی‌ماند؛ همچنانکه درپایان‌بخش۳–۱ دیدیم، دستگاه مدام دربین حالتهای مختلفی که برای آن قابل حصول است درگذار خواهد بود. پس این وضع یك وضع دینامیکی است. ولی هیچ خصلت ذاتی درقوانین مکانیك وجود ندارد که موجب مزیت یکی از حالتهای قابل حصول نسبت به‌حالتهای دیگر باشد. درنتیجه اگر مجموعهٔ دستگاهها رامدتی زیر نظر بگیریم، انتظار نداریم که تعداد دستگاهها در زیرمجموعهٔ خاصی‌ازحالتهای قابل‌حصول، کمتر ولی درزیرمجموعهٔ دیگری بیشتر باشد*. در واقع، اعمال قوانین مکانیك برای مجموعه‌ای از دستگاههای منزوی بروشنی نشان می‌دهدکه اگر دستگاههادرآغاز بین‌تمام‌حالتهای‌قابل‌حصولشان به‌طوریکنواخت توزیع شده‌باشند، همواره دربین این‌حالتها درتوزیع‌یکنواخت باقی خواهند ماند**. بنابراین چنین توزیع یکنواختی درطول زمان تغییر نخواهد کرد.

مثال

برای اینکه این موضوع را به‌شکل ساده‌ای روشن‌کنیم به‌مثال (۱) از بخش ۳–۲ برمی‌گردیم. دراین‌صورت یك دستگاه چهار اسپینی منزوی با انرژی‌کل $B2\mu_0$ — را درنظر می‌گیریم. فرض کنیم که این دستگاه دریك لحظهٔ معلوم احتمال یکسان داشته باشدکه درهریك از چهار حالت قابل حصول زیر قرارگیرد

$$\{+++-\}\ ,\ \{++-+\}$$
$$\{+--++\}\ ,\ \{-+++\}$$

طبق بحثی‌که دربالا ارائه شد، درقوانین مکانیك ذاتاً چیزی وجود نداردکه امتیازی برای یکی از این چهار حالت قایل شود. درنتیجه، هیچ دلیلی وجود ندارد برای‌اینکه دستگاه دریك‌لحظه دیرتر دریك‌حالت‌خاصی، مثلا درحالت $\{-+++\}$ بیشتراز یکی ازسه‌حالت دیگرقرارگیرد. بنابراین این وضع مستقل از زمان‌است. درنتیجه دستگاه همواره شانس یکسان دارد تا دریکی‌از

---

* این بحث اساساً تعمیم بحثی است که دربخش ۱-۱ برای یك گازکامل به‌کار بردیم. درآغاز وقتی که مولکولهای گاز درسراسر جعبه به‌طوریکنواخت توزیع شده‌اند انتظار نمی‌رودکه مولکولها درقسمتی از جعبه بیشترجمع شوند زیرا درقوانین مکانیك چیزی وجود ندارد که قسمتی از جعبه را به‌قسمت دیگرآن مرجح بدارد.

** درحقیقت این بیان نتیجه‌ای از «قضیهٔ لیوویل (Liouville)» است. اثبات این قضیه که مستلزم آگاهی عمیق از مکانیك پیشرفته است از سطح این‌کتاب فراتر می‌رود. این اثبات را می‌توان درفصل سوم ونهم‌کتاب

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 به‌نتیجهٔ زیر منتهی می‌شود: اگر دستگاههای چنین مجموعه‌ای دربین حالتهای قابل حصول خود به‌طوریکنواخت توزیع شده باشند، این مجموعه، مستقل از زمان است. به‌کمك احتمالات، این نتیجه را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد: هرگاه یك‌دستگاه منزوی برای قرارگرفتن درهریك از حالتهای قابل‌حصول‌خود احتمال مساوی داشته باشد، دراین‌صورت احتمال یافتن دستگاه درهریك از حالتهای آن مستقل‌از زمان است.

بنا به‌تعریف، یك دستگاه‌منزوی‌هنگامی درحال تعادل‌است که احتمال یافتن دستگاه درهریك از حالتهای قابل حصول آن مستقل‌از زمان باشد. دراین‌صورت مقدار میانگین هر پارامتر ماکروسکوپیك قابل اندازه‌گیری دستگاه نیز مسلماً مستقل از زمان است*. بنابراین تعریف، نتیجهٔ بخش پیش را می‌توان به‌صورت زیر خلاصه‌کرد:

(۳–۱۷) اگر تمام حالتهای قابل‌حصول یك دستگاه منزوی متساوی‌الاحتمال باشند، این‌دستگاه درحال تعادل است

اینك مورد عمومی را بررسی می‌کنیم که درآن دستگاه منزوی موردنظر، درلحظهٔ اولیه در زیرمجموعه‌ای از حالتهای قابل‌حصول فرض می‌شود. دراین‌صورت، چنین مجموعهٔ آماری از دستگاهها دراین لحظه، مشتمل برتعداد زیادی از دستگاهها دریك زیرمجموعه از حالتهای قابل حصول خواهد بود و هیچ دستگاهی درسایر حالتهای قابل‌حصول وجود نخواهد داشت. بعداً چه اتفاق می‌افتد؟ قبلا یادآوری کردیم که، هیچ‌چیز ذاتی درقوانین مکانیك وجود ندارد که حالت قابل‌حصول خاصی را نسبت به‌سایر حالتهامرجح بدارد. همچنین بنابرتعریف،حالتهای قابل حصول حالتهایی هستند که قوانین مکانیك هیچ‌گونه محدودیتی برای آنها قایل نیست. بنابراین بسیار نامحتمل‌است که دستگاهی از مجموعه، زمان نامعینی، در زیرمجموعه‌ای از حالتها که درآغاز درآن قرار داشت باقی بماند واز سایرحالتها که به‌همان اندازه قابل‌حصولند اجتناب کند**. در واقع،به‌علت برهم‌کنشهای کوچك بین ذرات دستگاه، دستگاه بین حالتهای قابل‌حصول مختلف خود مدام درگذار خواهد بود. در نتیجه دستگاه نهایتاً از همهٔ حالتهای قابل‌حصول خود گذار خواهد کرد. نتیجهٔ این‌گذارها شبیه چیزی است‌که هنگام بر زدن یك «دستهٔ ورق» به‌دست می‌آید. اگر دستهٔ ورق را مدت زیادی بر بزنیم ورقها طوری مخلوط می‌شوندکه برای هر توزیع اولیهٔ دسته ورق، تمام ورقها برای اشغال یك موضع دلخواه شانس مساوی دارند. همچنین درمورد مجموعه‌ای از دستگاهها انتظار می‌رود که پس‌از یك مدت طولانی همهٔ دستگاهها دربین تمام حالتهای‌قابل‌حصول به‌طوریکنواخت (یعنی، به‌صورت‌کاتوره‌ای) توزیع شوند***. وقتی که این وضع برقرار شد، طبق نتیجهٔ

---

* در واقع، برای تأیید تجربی تعادل یك دستگاه تحقیق می‌کنندکه مقادیر میانگین همهٔ پارامترهای ماکروسکوپیك قابل مشاهده مستقل از زمانند. دراین‌صورت نتیجه می‌گیرند که احتمال یافتن دستگاه دریکی از حالتهای آن مستقل از زمان است، یعنی دستگاه درحال تعادل است.

** این بحث برحسب حالتهای‌کوانتومی وگذارهای بین آنها اساساً تعمیم بحثهایی است‌که دربخش ۱–۲ درموردگازکامل به‌کاربردیم. وقتی‌که تمام مولکولهای گاز درنیمهٔ چپ جعبه قرار دارند چنین وضعی بسیار کم احتمال است ومولکولها بسرعت در سراسر جعبه توزیع می‌شوند.

*** این نتیجه را، باچند فرض مرتبط به‌توصیف آماری، می‌توان از قوانین مکانیك بیرون کشید و این نتیجه چیزی است‌که به آن «قضیهٔ H» می‌گویند. اثبات سادهٔ این قضیه وهمچنین منابع دیگر را می‌توان درپیوست شمارهٔ ۱۲ ازکتاب

Fundamentals of Statistical and Thermal Physics (Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1965).

تألیف F. Reif پیداکرد.

(۳–۱۷) توزیع یکنواخت باقی می‌ماند. از این‌رو توزیع نهایی مربوط به‌یك تعادل مستقل از زمان است.

نتیجهٔ بحث فوق را می‌توان این‌چنین خلاصه کرد:

(۳–۱۸) اگر تمام حالتهای قابل حصول یك دستگاه منزوی در یك لحظهٔ معلوم متساوی‌الاحتمال نباشند، این دستگاه درحال تعادل نیست. دراین‌صورت دستگاه درطول زمان تحول می‌یابد تا به‌وضع تعادلی برسد که تمام حالتهای قابل حصول آن متساوی‌الاحتمال شوند.

باید توجه کرد که این نتیجه، شبیه حکم (۱–۷) از فصل اول است. این بیان برای گرایش یك دستگاه منزوی به‌نزدیك شدن آن به کاتوره‌ای‌ترین وضع خود بیان دقیقتر وعمومی‌تری است.

مثال

برای روشن ساختن نتایج فوق می‌توانیم از دستگاه منزوی‌چهار اسپین استفاده کنیم. فرض‌می‌کنیم که‌در آغاز، دستگاه در حالت $\{---+\}$ قرار دارد. دراین‌صورت انرژی کل دستگاه $-2\mu_0 B$ است ودراین‌مقدار ثابت‌می‌ماند. مع‌ذالك سه‌حالت دیگر $\{+--+\}$، $\{+-+-\}$ و $\{++--\}$ نیز که همان انرژی را دارند، به‌همان اندازه برای دستگاه قابل حصولند. در واقع، به‌علت برهم‌کنشهای کوچك بین گشتاورهای مغناطیسی،فرایندهایی به‌ظهور می‌رسند که دراین‌فرایندها یکی از گشتاورها از سوی «بالا» به‌سوی «پایین»حرکت می‌کند درحالی که گشتاور دیگردرسوی مخالف (بدیهی است که انرژی کل ثابت می‌ماند). بدین‌طریق دستگاه ازیك حالت قابل حصول به‌حالت قابل حصول دیگر می‌گذرد. پس‌از تکرار تعداد زیادی ازاین‌نوع گذارها، دستگاه نهایتاً با احتمال یکسان یکی‌از چهارحالت قابل حصول زیر را پیدا می‌کند

$$\{+++-\}, \{++-+\}$$
$$\{+-++\}, \{-+++\}$$

نتایج (۳–۱۷) و (۳–۱۸) را به‌عنوان اصول بنیادی نظریهٔ آماری می‌پذیریم. هم‌بیان (۳–۱۷) و هم‌بیان (۳–۱۸) را واقعاً می‌شود به‌کمك قوانین مکانیك اثبات‌کرد، (۳–۱۷) را دقیقاً و (۳–۱۸) را به‌کمك چندفرض اضافی.حکم(۳–۱۸) از اهمیت خاصی برخورداراست زیرا بویژه، به‌حکم زیرمنجر می‌شود:

(۳–۱۹) اگر یك‌دستگاه درحال‌تعادل باشد،همه‌حالتهای قابل حصول آن متساوی‌الاحتمالند.

این نتیجه عکس نتیجهٔ (۳–۱۷) است. اعتبار حکم (۳–۱۹) پیامد فوری حکم(۳–۱۸) است. در واقع اگر نتیجهٔ(۳–۱۹) غلط باشد ، نتیجهٔ (۳–۱۸) با نتیجهٔ (۳–۱۹) تناقض نشان می‌دهد.

ساده‌ترین وضع آماری بوضوح وضعی است مستقل‌از زمان،یعنی وضع یك دستگاه‌منزوی درحال تعادل.دراین‌صورت، نتیجهٔ (۳–۱۹) اطلاعات دقیقی دربارهٔ احتمال یافتن دستگاه درهریك ازحالتهای قابل‌حصول خود به‌دست می‌دهد.بنابراین، نتیجهٔ (۳–۱۹) یك اصل بنیادی است که می‌توانیم تمام نظریهٔ دستگاههای ماکروسکوپیك درحال تعادل را برروی آن بنا گذاریم. این اصل بنیادی مکانیك آماری را گاهی اصل‌اپیش پذیرفته شدهٔ تساوی احتمالات می‌نامند. باید توجه کرد که این اصل بسیار ساده است . در واقع، این اصل کاملا شبیه اصل ساده‌ای است که دربحث مربوط به بازی شیروخط به‌کاربردیم و آن متساوی‌الاحتمال بودن شیروخط است. مسلماً صحت اصل (۳–۱۹) فقط درمواجهه با پیشگوییهایی که بامشاهدات‌تجربی امکانپذیرند مدلل می‌شود. در واقع ، محاسبات زیادی که براساس این‌اصل انجام شده‌اند به‌نتایجی رسیده‌اندکه‌با تجربه بخوبی مطابقت دارند، بنابراین اعتبار این اصل را می‌توان با اطمینان زیاد پذیرفت.

هنگامی که توجه خودرا به‌یك وضع آماری معطوف می‌کنیم که درطول زمان تغییر می‌کند، یعنی دستگاهی که به‌حال تعادل نیست، مسئلهٔ نظری پیچیده‌تر می‌شود. دراین مورد، تنها نتیجهٔ عمومی که دراختیار داریم نتیجهٔ (۳–۱۸) است. این اصل جهتی را مشخص می‌کند که دستگاه درآن جهت مایل است تغییر کند (یعنی جهتی راکه دستگاه دربین همهٔ حالتهای قابل‌حصول درآن‌جهت، به‌وضع تعادل مربوط به توزیع آماری یکنواخت می‌رسد). مع‌ذالك، این اصل دربارهٔ زمانی که واقعاً لازم است تادستگاه به‌وضع تعادل‌نهایی برسد، هیچ‌گونه‌اطلاعی به‌دست نمی‌دهد (این زمان را زمان واهلش می‌نامند). این زمان، بسته به‌طبیعت خاص برهم‌کنشهای بین ذرات دستگاه و برآیند فراوانی‌که گذارهای بین حالتهای مختلف قابل‌حصول دستگاه براساس آن روی می‌دهند، ممکن است از یك‌میلیونیم ثانیه‌کوتاهتر ویا از یك قرن طولانی‌تر باشد. دراین‌صورت توصیف کمی یك وضع نامتعادل ممکن است فوق‌العاده مشکل شود زیرا این امر مستلزم تحلیل تفصیلی تغییر احتمال یافتن یك دستگاه درهریك ازحالتهای خود برحسب زمان است. بالعکس، مسئلهٔ دستگاه درحال تعادل، اساساً مستلزم استفاده از اصل سادهٔ (۳–۱۹) از پیش پذیرفته شدهٔ تساوی‌احتمالات است.

تذکار دربارهٔ کاربرد نتایج فوق

بجاست یادآوری‌کنیم که مفهوم صحیح تعادل درعمل، یك مفهوم نسبی است. این‌موضوع همواره واجد اهمیت است‌که زمان واهلش τ_r (زمان مشخص لازم برای اینکه دستگاهی که درآغاز درحال تعادل نیست به‌حال تعادل برسد) را با τ_e زمان انجام آزمایشی که دربحث وارد می‌شود مقایسه‌کنیم.

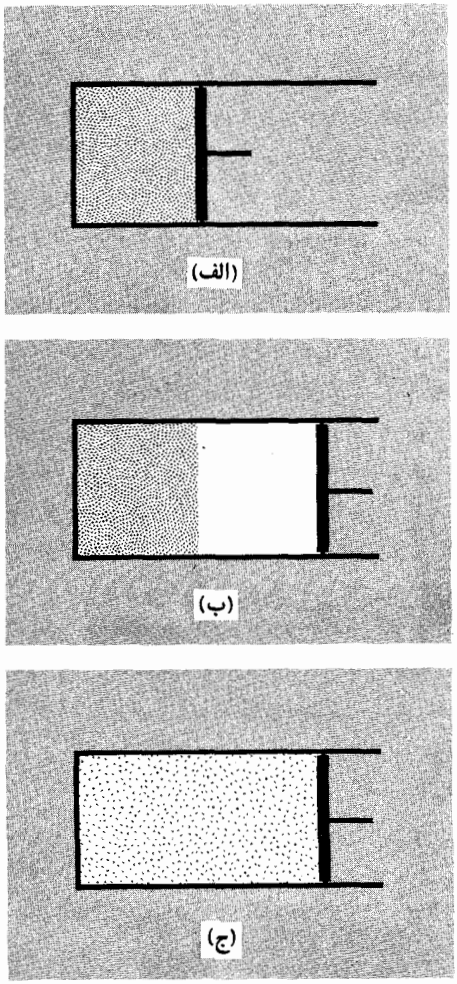
مثلا، تصورکنیم که هنگامی که پیستون شکل ۳–۴ ناگهان به‌سمت‌راست بیرون‌کشیده‌شودتقریباً 10^{-3} ثانیه لازم‌باشدبرای‌اینکه تعادل‌حاصل شود، یعنی گاز درسراسر حجم جعبه به‌طوریکنواخت توزیع شود. در اینجا $\tau_r \sim 10^{-3}$ ثانیه‌است. اینك فرض‌کنیم که‌بجای آزمایش فوق پیستون را بآرامی به‌سمت راست (شکل ۳–۵) در مدت $\tau_e = 100$ ثانیه جابه‌جا کنیم. درتمام این‌مدت گاز مسلماً درحال تعادل نیست زیرا حجم آن تغییر می‌کند. ولی‌چون $\tau_e \gg \tau_r$ است، مولکولها درهر لحظه وقت‌کافی دارندکه درسراسر حجم قابل‌حصول درهمان‌لحظه‌توزیع یکنواختی‌را برقرارکنند. اگر پیستون‌را دریك‌لحظه‌متوقف می‌کردیم وضعیت گاز قطعاً تغییر نمی‌کرد. عملا گاز را می‌توان درهر لحظه به‌حال تعادل منظورکرد.

برای‌روشن‌کردن‌حالت دیگرکه درآن $\tau_e \ll \tau_r$است، قطعه‌آهنی‌راکه به‌کندی اکسید می‌شود درنظرمی‌گیریم. بعداز صد سال آهن‌کاملا به اکسید آهن تبدیل می‌شود. حالت آهن قطعاً یك حالت تعادل نیست. بلکه اگر مثلا با دورکردن‌تمام اکسیژن اطراف ازهرگونه‌زنگ‌زدگی آن جلوگیری کنیم، دریك مدت τ_e مربوط به تجربه مثلا ۲ روز وضع قطعاً تغییر نمی‌کند. دراین‌صورت‌آهن درحال تعادل کامل است. بدین‌طریق عملا قطعه آهن را بازهم می‌توان به‌صورت تعادل تلقی‌کرد.

بنابراین فقط درحالت بینابین‌که درآن $\tau_e \sim \tau_r$ است (یعنی وقتی‌که مدت انجام آزمایش با زمان واهلش‌قابل مقایسه است) تحول دستگاه برحسب زمان واقعاً اهمیت پیدا می‌کند. دراین‌صورت‌مسئله مشکلتر است ونمی‌توان آن‌را به‌بحث تعادل یا نزدیك به‌تعادل تحویل‌کرد.

۳–۴ محاسبهٔ نهایی احتمالات

اصل بنیادی (۳–۱۹) مربوط به تساوی احتمالها، محاسبهٔ‌آماری همهٔ خواص مستقل از زمان یك دستگاه درحال تعادل را امکان‌پذیر می‌سازد. این محاسبات اصولا بسیار ساده‌اند. از این‌رو دستگاه منزوی درحال تعادلی را درنظر می‌گیریم و تعداد کل حالتهای قابل حصول آن را با Ω نشان می‌دهیم. بنا به اصلی‌که پذیرفتیم، احتمال یافتن دستگاه درهریك ازحالتهای قابل‌حصول یکسان است و بنابراین مساوی $1/\Omega$ است. (احتمال یافتن دستگاه درحالتی‌که قابل‌حصول نیست، مسلماً مساوی‌صفراست). اینك فرض‌کنیم‌که پارامتر y دستگاه، موردنظر ما باشد؛ مثلا، y ممکن است‌گشتاور مغناطیسی دستگاه یافشار آن باشد. وقتی‌که دستگاه درحالت خاصی قرار دارد پارامتر y مقدار کاملا معینی‌را به‌خود می‌گیرد. مقادیرمختلف‌ممکن y را شماره‌گذاری



شکل ۳ـ۴. انبساط ناگهانی گاز. الف) وضع اولیه. ب) وضع گاز درست پس از جابجایی پیستون. ج) وضع نهایی.

می‌کنیم* و آنها را با y_1 ، y_2 ، ... ، y_n نشان می‌دهیم. دراین صورت دربین Ω حالت که برای دستگاه قابل‌حصولند تعداد Ω_i حالت‌وجود دارندکه به‌ازای‌آنها پارامتر،مقدارخاص y_i را به‌خود می‌گیرد. دراین‌صورت P_i احتمال‌اینکه پارامتر، مقدار y_i را به‌خود بگیرد صرفاً مساوی این احتمالی است‌که دستگاه دربین Ω_i حالت‌که بااین مقدار y_i مشخص می‌شوند قرارگیرد. درنتیجه، با جمع‌بستن $1/\Omega$ (احتمال یافتن دستگاه دریکی از حالتهای قابل حصول خود) روی تمام Ω_i حالت‌که درآن y مقدار y_i به‌خود می‌گیرد، P_i به‌دست می‌آید، یعنی P_i اساساً Ω_i مرتبه بزرگتر از $1/\Omega$، یعنی احتمال یافتن دستگاه درهریك ازحالتهای قابل‌حصول خود است. بنابراین داریم**

$$\boxed{P_i=\frac{\Omega_i}{\Omega}} \qquad (۳-۲۰)$$

دراین صورت، مقدارمیانگین پارامتر y ، بنا به تعریف، از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$\bar{y}\equiv\sum_{i=1}^{n} P_i y_i=\frac{1}{\Omega}\sum_{i=1}^{n}\Omega_i y_i \qquad (۳-۲۱)$$

که درآن جمع روی تمام مقادیر ممکن y انجام می‌شود. پراکندگی y را نیزمی‌توان به‌همین‌نحو محاسبه کرد. بدین‌طریق تمام محاسبات آماری اساساً به‌همان اندازهٔ محاسباتی که در مسئلهٔ بازی‌شیر یا خط وارد می‌شوند ساده‌اند.

مثال (۱)

مجدداً دستگاه چهاراسپین را که زیرحالتهای آن‌درجدول

---

* اگر مقادیر ممکن پارامترها به‌جای گسسته بودن پیوسته باشند می‌توانیم کماکان از روش بخش ۲ـ۶ پیروی‌کنیم وحوزه‌های ممکن مقادیر y را به‌فواصلی به‌پهنای ثابت δy تقسیم کنیم، چون این فواصل را می‌توان شمرد وبا شاخص i نمادگذاری‌کرد دراین‌صورت می‌توانیم مقداری ازاین پارامترراکه درفاصلهٔ iام قرار دارد با y_i نشان دهیم. ازاین‌رو به‌مسئلهٔ مقادیرگسسته وقابل‌شمارش y تبدیل می‌شود.

** رابطهٔ (۳ـ۲۰) رابطهٔ ساده‌ای است، زیرا اصل بنیادی ما تمام حالتهای قابل حصول را متساوی‌الاحتمال می‌انگارد. بنابراین درمجموعه‌ای از $\mathcal{N}$ دستگاه ، $\mathcal{N}_i$ تعداد دستگاههایی‌که برای آنها $y=y_i$ است صرفاً متناسب است با Ω_i حالت قابل‌حصول یك‌دستگاه، که برای آنها $y=y_i$ است. درنتیجه $P_i\equiv\mathcal{N}_i/\mathcal{N}=\Omega_i/\Omega$.

۳ـ۲ گرد آمده‌اند درنظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم که انرژی کل این دستگاه مساوی $-۲\mu_{\circ}B$ باشد. اگر دستگاه به‌حال تعادل باشد، چهار حالت زیر

$$\{+++-\}\ ,\ \{++-+\}$$
$$\{+-++\}\ ,\ \{-+++\}$$

متساوی‌الاحتمالند. توجه خود را به‌یکی‌از این چهار اسپین، مثلا به‌اولی ، معطوف می‌سازیم. P_+ احتمال‌اینکه گشتاور مغناطیسی آن روبه‌بالا باشد چقدر است؟ چون اسپین‌سه‌حالت ازچهارحالت‌قابل‌حصول متساوی‌الاحتمال را به‌خود می‌گیرد، این احتمال به‌طور ساده مساوی است با

$$P_+ = \frac{۳}{۴}$$

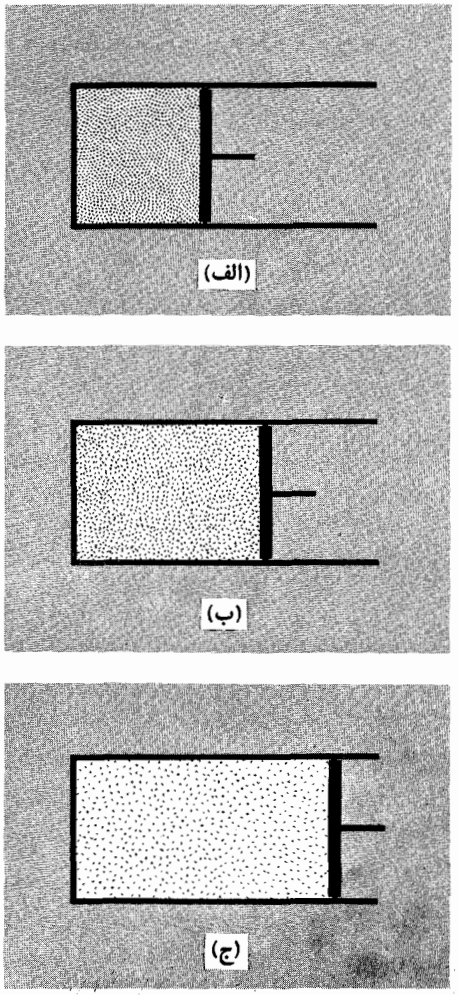
گشتاور مغناطیسی میانگین این اسپین درجهت میدان مغناطیسی خارجی B چقدر است؟ چون این گشتاور درهریك از سه‌حالت قابل‌حصول مساوی $\mu_{\circ}$ و دریکی‌از حالتهای قابل‌حصول $-\mu_{\circ}$ است‌مقدارمیانگین‌آن‌مساوی است با

$$\bar{M} = \frac{۳\mu_{\circ} + (-\mu_{\circ})}{۴} = \frac{۱}{۲}\mu_{\circ}$$

ضمناً بایدتوجه کردکه یك اسپین معلوم ازاین‌دستگاه برای اینکه روبه‌بالا یا روبه‌پایین باشد شانس مساوی ندارد، یعنی دوحالت ممکن متساوی‌الاحتمال نیست. این نتیجه، مسلماً با اصل بنیادی آماری ما متناقض نیست، زیرا چنین اسپین منفردی منزوی نیست بلکه جزئی ازیك دستگاه بزرگتر است و درآنجا آزاد است با سایر اسپین‌ها برهم‌کنش داشته باشد و انرژی مبادله کند.

مثال (۲)

دستگاه اسپین‌های موردبحث درجدول ۳ـ۳ را درنظر می‌گیریم. انرژی کل این دستگاه $-۳\mu_{\circ}B$ و دستگاه



شکل ۳ـ۵. انبساط بسیار کند (ایستاوار) گاز. الف) وضع اولیه. ب)وضع‌بینابین. ج) وضع‌نهایی.

درحال تعادل است. دراین‌صورت دستگاه پنج حالت قابل‌حصول متساوی‌الاحتمال دارد. مثلا، زیر دستگاه A متشکل‌از ۳ اسپین را درنظر می‌گیریم و گشتاورمغناطیسی آن‌را درامتداد $\mathbf{B}$ یا M نشان می‌دهیم. می‌بینیم که M می‌تواند دومقدار ممکن $+۳\mu_۰$ یا $-\mu_۰$ را به‌خود بگیرد احتمال $P(M)$ را برای اینکه M بتواند یکی‌ازاین دومقدار را به‌خود بگیرد می‌توان مستقیماً روی جدول قرائت کرد. بدینطریق

$$P(۳\mu_۰)=\frac{۲}{۵}$$

و

$$P(-\mu_۰)=\frac{۳}{۵}$$

دراین‌صورت مقدار میانگین M از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$M=\frac{(۲)(۳\mu_۰)+(۳)(-\mu_۰)}{۵}=\frac{۳}{۵}\mu_۰$$

مثالهای پیش فوق‌العاده ساده‌اند زیرا دستگاههای‌مشتمل برتعدادکمی از ذرات مورد بررسی قرار می‌گیرند. مع‌ذالك، این مثالها روشهای عمومی راکه برای محاسبهٔ احتمالها ومقادیر میانگین یك دستگاه درحال تعادل، با هرنوع پیچیدگی، به‌کار می‌روند بخوبی نشان می‌دهند. تنها تفاوتی که وجود دارد صرفاً دراین است که شماره‌گذاری حالتهای قابل‌حصول که با مقدار خاص یك پارامتر مشخص می‌شود درمورد یك دستگاه ماکروسکوپیك مرکب از تعداد زیادی از ذرات، کار مشکلتری است. بدین‌طریق عملیات مربوط به شماره‌گذاری به‌همان‌نسبت پیچیده‌تر است.

۳-۵ تعداد حالتهای قابل حصول برای یك دستگاه ماکروسکوپیك

چهار بخش پیش همهٔ مفاهیم بنیادی لازم را، که برای نظریهٔ آماری کمی دستگاههای ماکروسکوپیك درحال تعادل و برای بحث کیفی دربارهٔ نزدیك شدن به تعادل ضرورت دارند دربر می‌گیرد. از بقیهٔ این فصل بدین‌منظور استفاده می‌کنیم که با معانی این مفاهیم آشنا شویم و نشان دهیم این مفاهیم‌چه‌توصیف دقیقی از بعضی از تصورات کیفی‌که درفصل اول وارد شده‌اند به‌دست می‌دهند. این مقدمات ما را برای تکمیل سیستماتیك این مفاهیم در دنبالهٔ کتاب آماده خواهد ساخت.

همچنانکه دیدیم، خواص یك دستگاه درحال تعادل را می‌توان با شمارش تعداد حالتهای قابل‌حصول دستگاه درشرایط مختلف محاسبه کرد. اگرچه این‌مسئلهٔ شماره‌گذاری ممکن‌است مشکل باشد، ولی معمولا می‌توان درعمل از آن احتراز جست. همچنانکه درفیزیك اگر به‌جای محاسبهٔ کور کمی بصیرت به‌کار بریم آسانتر پیش می‌رویم. بویژه، آنچه‌که دراین مورد مهم است شناختن بعضی‌خصوصیات‌عمومی تعداد حالتهای‌قابل‌حصول دستگاهی است‌که از تعداد زیادی از ذرات تشکیل شده است. برای فهم کیفی‌این‌خصوصیات وبعضی‌نتایج تقریبی، استدلالهای کلی کفایت می‌کنند.

یك دستگاه ماکروسکوپیك را با پارامترهای خارجی معلوم و درنتیجه با ترازهای انرژی معلوم درنظر می‌گیریم. انرژی کل‌دستگاه را با E نشان می‌دهیم. برای‌آسان‌کردن‌شمارش حالتها، با تقسیم مقیاس انرژی به‌فواصل‌کوچك مساوی به‌مقدار ثابت δE، این حالتها را دسته‌بندی می‌کنیم. δE در مقیاس ماکروسکوپیك کوچك فرض می‌شود (یعنی، درمقابل انرژی‌کل دستگاه خیلی کوچك و درمقابل دقت هرگونه اندازه‌گیری ماکروسکوپیك انرژی آن‌کوچك است). ازطرف دیگر، δE درمقیاس میکروسکوپیك خیلی بزرگ فرض می‌شود (یعنی از انرژی یك ذرهٔ تنهای دستگاه و درنتیجه از فاصلهٔ بین دوتراز انرژی مجاور دستگاه خیلی بزرگتر است). بدین‌طریق فاصلهٔ δE تعداد خیلی زیاد از حالتهای‌کوانتومی ممکن دستگاه را دربر می‌گیرد. اینك با اصطلاح زیر آشنا می‌شویم

تعداد حالتها با انرژی‌درفاصلهٔ‌بین E و $E+\delta E$ $\equiv\Omega(E)$ (۳-۲۲)

تعداد حالتهای $\Omega(E)$ به‌مقدار δE جزء فاصلهٔ انتخاب

شده بستگی دارد. چون δE ازلحاظ ماکروسکوپیك خیلی کوچك است، $\Omega(E)$ باید صرفاً با δE متناسب باشد، یعنی می‌توانیم بنویسیم*

$$\Omega(E)=\rho(E)\delta E \qquad (۲۳-۳)$$

که درآن $\rho(E)$ مستقل‌از مقدار δE است. [کمیت $\rho(E)$ را چگالی‌حالتها می‌نامند زیرا مساوی تعداد حالتها به‌ازای گسترهٔ واحد انرژی درانرژی دادهٔ E است.] چون فاصلهٔ δE مشتمل برتعداد زیادی از حالتهاست، هنگام گذر از یك فاصلهٔ انرژی به‌فاصلهٔ مجاور $\Omega(E)$ خیلی کم تغییر می‌کند. درنتیجه $\Omega(E)$ را می‌توان به‌عنوان تابع پیوسته‌ای از انرژی E تلقی کرد. بویژه، تغییر $\Omega(E)$ را برحسب انرژی E در یك دستگاه میکروسکوپیك موردتوجه قرار خواهیم داد.

ضمناً، باید توجه کرد که اگر کمیت زیر معلوم باشد می‌توان $\Omega(E)$ را به‌دست‌آورد

$$\Phi(E)\equiv E \text{ تعدادکل حالتها با انرژی کمتراز} \qquad (۲۴-۳)$$

دراین‌صورت تعداد حالتهای $\Omega(E)$ که انرژی آنها بین E و $E+\delta E$ است از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\Omega(E)=\Phi(E+\delta E)-\Phi(E)=\frac{d\Phi}{dE}\delta E \qquad (۲۵-۳)$$

قبل‌از بحث درخواص عمومی $\Omega(E)$ درمورد یك‌دستگاه ماکروسکوپیك، آموزنده خواهد بود که‌نشان دهیم چگونه‌تعداد حالتهای $\Omega(E)$ را دربعضی از دستگاههای بسیار ساده که فقط ازیك ذره تشکیل شده است می‌توان شمرد.

مثال (۱) یك ذره تنها درجعبهٔ یك بعدی

یك ذرهٔ تنها به جرم m را درنظرمی‌گیریم که آزادانه در داخل جعبهٔ یك بعدی به‌طول L حرکت می‌کند. دراین‌صورت ترازهای انرژی ممکن دراین دستگاه طبق رابطهٔ (۱۸-۳) عبارتند از

$$E=\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2 \qquad (۲۶-۳)$$

که درآن $n=1,2,3,\ldots$ است. اگر اندازهٔ L بزرگ باشدضریب n^2 خیلی کوچك است. دراین‌صورت عدد کوانتومی n برای انرژیهایی که در موارد عادی با آن برخورد می‌کنیم خیلی بزرگ است**. بنابه‌رابطهٔ (۲۶-۳) مقدار n برای انرژی معلوم E از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$n=\frac{L}{\pi\hbar}(2mE)^{1/2} \qquad (۲۷-۳)$$

چون حالتهای کوانتومی متوالی به‌مقداری از n مربوطند که اختلافشان یك‌واحد است، تعدادکل‌حالتهای کوانتومی $\Phi(E)$ که انرژیی کمتراز E، یا عدد کوانتومی کمتراز n دارند، مساوی $n=n/1$ است. از این‌رو

$$\Phi(E)=n=\frac{L}{\pi\hbar}(2mE)^{1/2} \qquad (۲۸-۳)$$

---

* این وضع شبیه وضعی است که دربخش ۲-۶ هنگام بحث درتوزیع پیوستهٔ احتمالها باآن برخورد کردیم. تعداد حالتها $\Omega(E)$، وقتی که δE به‌سمت صفر میل می‌کند باید صفر شود و باید برحسب توانهای δE به‌صورت سری تایلور قابل بسط باشد. وقتی‌که δE به‌قدر کافی کوچك است، سری به‌صورت (۲۳-۳) خلاصه می‌شود زیرا جملات مرتبهٔ بالاتر قابل اغماضند.

** مثلا، اگر $L=1\,cm$ وجرم یك مولکول ازت که از رابطهٔ (۲۹-۱) به‌دست می‌آید $m\sim 5\times 10^{-23}\,gr$ باشد، این ضریب درحدود $10^{-32}\,erg$ است. ولی طبق رابطهٔ (۲۸-۱) انرژی میانگین چنین مولکولی در دمای متعارفی درحدود $10^{-14}\,erg$ است. درنتیجه رابطهٔ (۲۷-۳) برای n مقداری نوعاً درحدود 10^9 به‌دست‌می‌دهد.

دراین‌صورت رابطهٔ (۳ـ۲۵) به نتیجهٔ زیر منجر می‌شود*

$$\Omega(E)=\frac{L}{2\pi\hbar}(2m)^{1/2}E^{-1/2}\delta E \qquad (۲۹-۳)$$

شکل۳ـ۶. نقاط واقع برروی خط تغییرات ممکن مقادیر $n=1,2,3,\ldots$، عدد کوانتومی n هستندکه حالت‌یك ذره‌را در یك‌بعد نشان می‌دهند. مقادیر n مربوط‌به‌مقادیر E و $E+\delta E$ از انرژی با خطوط قایم نشان داده‌شده‌اند. ناحیهٔ خاکستری روشن مشتمل برهمهٔ مقادیر n است‌که به‌ازای آنها انرژی ذره کمتراز E است. ناحیهٔ خاکستری پررنگ مشتمل برتمام مقادیر n است‌که‌به‌ازای‌آنها انرژی بین E و $E+\delta E$ است.

مثال (۲) یك ذره تنها درداخل جعبهٔ سه‌بعدی

یك ذره تنها، به‌جرم m را درنظر می‌گیریم که آزادانه در داخل یك جعبهٔ سه‌بعدی حرکت می‌کند. برای ساده کردن مسئله جعبه را مکعبی به‌ضلع L فرض می‌کنیم. ترازهای انرژی ممکن این دستگاه از رابطهٔ (۳ـ۱۵) به‌ازای $L_x=L_y=L_z=L$ به‌دست می‌آید، یعنی

$$E=\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \qquad (۳۰-۳)$$

که‌درآن $n_x, n_y, n_z=1,2,3,\ldots$ است. در«فضای اعداد» که با سه محور متعامد n_x، n_y، n_z تعریف می‌شود، مقادیر ممکن این سه‌عدد کوانتومی یك شبکه مکعبی به‌گام واحد را، مطابق شکل ۳ـ۷ مشخص می‌کنند. این اعدادکوانتومی مانند مثال پیش، معمولا برای یك‌مولکول دریك‌جعبهٔ ماکروسکوپیك‌خیلی‌بزرگند از رابطهٔ (۳ـ۳۰) نتیجه می‌شود

$$n_x^2+n_y^2+n_z^2=\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2(2mE)\equiv R^2$$

برای‌یك مقدار معلوم E، مقادیر n_x، n_y، n_z که دراین معادله صدق می‌کنند روی کره‌ای به‌شعاع R درشکل ۳ـ۷ قرار دارند. دراینجا

$$R=\frac{L}{\pi\hbar}(2mE)^{1/2}$$

دراین‌صورت تعداد حالتهای $\Phi(E)$ که انرژی آنها کمتراز E است مساوی تعداد مکعبهای واحد است با مقادیر مثبت n_x، n_y و n_z در داخل این کره، یعنی فقط مساوی حجم یك هشتم کرهٔ به‌شعاع R است.

$$\Phi(E)=\frac{1}{6}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)$$

$$=\frac{\pi}{8}\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3\left(2mE\right)^{3/2} \qquad (۳۱-۳)$$

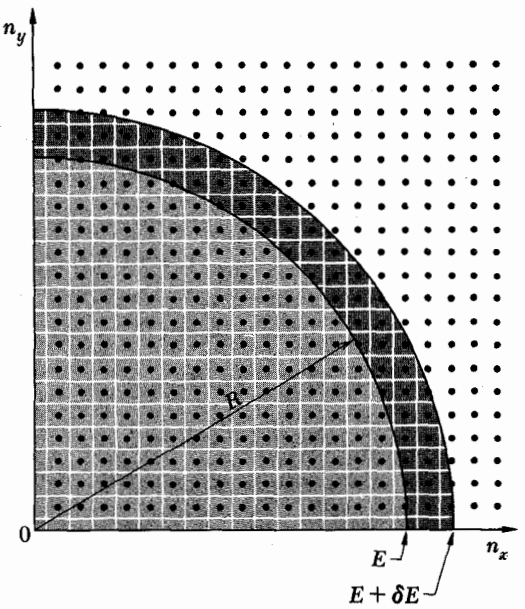
دراین‌صورت بنابه‌رابطهٔ (۳ـ۲۵) تعداد حالتهایی که انرژی آنها بین E و $E+\delta E$ قرار دارند عبارتند از

$$\Omega(E)=\frac{V}{4\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}E^{1/2}\delta E \qquad (۳۲-۳)$$

که درآن $V=L^3$ حجم جعبه است.

---

* چون n خیلی بزرگ است، به‌اندازهٔ یك واحد تغییر در n تغییر نسبی‌قابل اغماضی در n یا در E ایجاد می‌کند. دراین صورت دانستن‌اینکه n یا E فقط مقادیرگسسته‌ای را به‌خود می‌گیرند چندان اهمیتی ندارد. این متغیرها را می‌توان به منزلهٔ متغیرهای پیوسته تلقی‌کرد. برای‌اینکه وجه‌تمایز روشنتر شود، کاملا ضروری است‌که بدانیم هرتغییر در n همواره در مقابل واحد بزرگ است یعنی $dn>1$، ولی همواره درمقابل n خیلی کوچك است یعنی $dn\ll n$.



شکل ۳-۷. نقاط روی شکل مقادیر ممکن n_x ، n_y ، $n_z = 1$ ، ۲ ، ۳ ، ۴ ، ... اعداد کوانتومی تعیین‌کنندهٔ حالت یك ذرهٔ تنهارا دریك جعبهٔ سه بعدی به‌نحو طرحواره در دو بعد نشان می‌دهند (نقاط محور n_z درخارج از صفحهٔ کاغذ واقع شده‌اند*). مقادیر n_x ، n_y و n_z متناظر با مقادیر انرژی E و $E+\delta E$ روی سطوح کروی نشان داده شده درشکلند. ناحیهٔ خاکستری روشن مشتمل‌بر تمام مقادیری از n است‌که به‌ازای‌آنها انرژی ذره‌کمتراز E است. ناحیهٔ خاکستری پررنگ مشتمل‌برتمام مقادیری از n است‌که به‌ازای آنها انرژی بین E و $E+\delta E$ است.

اینك می‌کوشیم تغییر تعداد حالتهای $\Omega(E)$ یا $\Phi(E)$ را برحسب E انرژی یك دستگاه ماکروسکوپیك متشکل از ذرات را با تقریب برآورد کنیم. دستگاهی از این نوع را می‌توان به‌کمك یك دستهٔ f تایی از اعدادکوانتومی توصیف کردکه درآن f ، تعداد درجات آزادی دستگاه، درحدود عدد آووگادرو است. به‌هرعدد کوانتومی، انرژی ε وابسته است‌که سهمی از E انرژی‌کل دستگاه است. تعدادکل مقادیرممکن از این عددکوانتومی راکه انرژی وابسته به‌آن کمتراز ε است با $\varphi(\varepsilon)$ نشان می‌دهیم. دراین صورت وقتی‌که ε حداقل مقدار خود ε_0 را دارد عدد φ مساوی یك (یا درحدود یك) است و مسلماً وقتی‌که ε زیاد می‌شود باید افزایش یابد (مگراینکه در بعضی‌موارد استثنایی به‌سمت مقدار ثابت میل‌کند**). معمولا انتظار می‌رودکه تقریباً φ متناسب با فاصلهٔ انرژی $(\varepsilon-\varepsilon_0)$ افزایش یابد. بنابراین می‌توانیم رابطهٔ تقریبی زیر را بنویسیم

$$\varphi(\varepsilon)\propto(\varepsilon-\varepsilon_0)^{\alpha} \qquad \alpha\sim 1 \quad \text{که درآن} \qquad (۳۳-۳)$$

یعنی α عددی درحدود یك است.***

اینك‌تمام دستگاه را با f درجهٔ آزادی درنظرمی‌گیریم. انرژی‌کل آن E (مجموع انرژیهای جنبشی و پتانسیل تمام ذرات‌واقع در داخل دستگاه) عبارت‌ازمجموع انرژیهای‌وابسته به‌تمام‌درجات‌آزادی‌است.درنتیجه مقدار انرژی E(ما به‌التفاوت نسبت به‌حداقل مقدار خود E_0) باید تقریباً f مرتبه بزرگتراز انرژی متوسط ε به‌ازای هردرجهٔ آزادی (ما به‌التفاوت نسبت به حداقل مقدار خود ε_0) باشد. یعنی

$$E-E_0\sim f\times(\varepsilon-\varepsilon_0) \qquad (۳۴-۳)$$

دراین‌صورت برای انرژی‌کل دستگاه مساوی یاکوچکتراز E، تقریباً $\varphi(\varepsilon)$ مقدارممکن‌برای اولین‌عدد ازاین اعدادکوانتومی،

---

* منظور این‌است‌که محور n_z برصفحهٔ‌کاغذ عمود است.ـم.

** این مورد استثنایی فقط موقعی بروز می‌کندکه تعداد کل حالتهای ممکن دستگاه متناهی و درنتیجه برای انرژی ممکن آن یك‌مرز فوقانی وجود داشته باشد (این امر هنگامی می‌تواند صورت پذیردکه انرژی جنبشی ذرات یك دستگاه را نادیده بگیریم وفقط اسپین آنها را موردتوجه قرار دهیم). دراین‌حالت مقدارφ پس‌از یك افزایش نخستین‌که تابعی‌از $(\varepsilon_0-\varepsilon)$ است، ثابت می‌ماند.

*** مثلا، درمورد عددکوانتومی که حرکت یك ذرهٔ تنها را در داخل جعبهٔ یك‌بعدی توصیف می‌کند، بنابه‌رابطهٔ (۳-۲۸)، $\varphi\propto\varepsilon^{1/2}$ است. (دراینجا حداقل انرژی ممکن ε_0 درمقابل ε قابل‌اغماض وبنابراین ضرورتاً مساوی صفر است.)

$\varphi(\varepsilon)$ مقدار ممکن برای دومین عدد از این اعداد کوانتومی ، ... ، و $\varphi(\varepsilon)$ مقدار ممکن برای f امین عدد از این اعداد کوانتومی وجود دارد. بنابراین تعداد کل ترکیبات ممکن ازاین 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} وسپس در {تعداد مقادیر ممکن سومین عدد کوانتومی} و بالاخره در {تعداد مقادیر ممکن f امین عدد کوانتومی} به‌دست می‌آید. یعنی

$$\Phi(E)\sim[\varphi(\varepsilon)]^f \qquad (۳-۳۵)$$

که در آن ε به‌وسیلهٔ رابطهٔ (۳-۳۴) با E مرتبط است. $\Omega(E)$ تعداد حالتهایی که انرژی آنها بین E و $E+\delta E$ است از رابطهٔ (۳-۲۵) به‌دست می‌آید. یعنی

$$\Omega(E)=\frac{d\Phi}{dE}\delta E\sim f\varphi^{f-1}\frac{d\varphi}{dE}\,\delta E=\varphi^{f-1}\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\delta E \qquad (۳-۳۶)$$

زیرا طبق رابطهٔ (۳-۳۴) داریم

$$\frac{d\varphi}{dE}=f^{-1}\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)$$

ملاحظات تقریبی فوق کاملا کافی است که به بعضی نتایج قابل‌توجه مبتنی براین امر که f عدد بسیار بزرگی است برسیم. در واقع، چون توجه ما معطوف به‌یك دستگاه ماکروسکوپیك است، f درحدود عدد آووگادرو، یعنی $f\sim ۱۰^{۲۴}$ است. اعدادی با این مرتبه، آنقدر بزرگند که خصوصیات ویژه آنها شانس بسیار کمی دارند که به‌طور عادی بروز کنند.

وقتی که E انرژی دستگاه زیاد می‌شود ε انرژی به‌ازای هردرجه آزادی نیز زیاد می‌شود [به معادلهٔ (۳-۳۴) رجوع کنید]. درعین‌حال تعداد حالتهای $\varphi(\varepsilon)$ به‌ازای هردرجه‌آزادی نسبتاً به‌کندی افزایش می‌یابد. ولی چون در رابطهٔ (۳-۳۵) یا (۳-۳۶) توانها در مرتبهٔ f هستند، یعنی بسیار بزرگند، تعداد حالتهای $\Phi(E)$ یا $\Omega(E)$ مربوط به دستگاه که f درجهٔ آزادی دارد باسرعت فوق‌العاده‌ای افزایش‌می‌یابد. بدین‌طریق به‌نتیجه زیر می‌رسیم:

> $\Omega(E)$ تعداد حالتهای قابل‌حصول برای هردستگاه ماکروسکوپیك معمولی تابعی است که بسیار سریع برحسب E انرژی آن افزایش می‌یابد. (۳-۳۷)

در واقع، از ترکیب (۳-۳۶) با (۳-۳۳) و (۳-۳۴) رابطهٔ تقریبی زیر، درمورد بستگی Ω به E به‌دست می‌آید

$$\Omega(E)\propto(\varepsilon-\varepsilon_{\circ})^{\alpha f-1}\propto\left(\frac{E-E_{\circ}}{f}\right)^{\alpha f-1}$$

بنابراین نتیجهٔ زیر را خواهیم داشت

> برای هر دستگاه معمولی تقریباً*
> $\Omega(E)\propto(E-E_{\circ})^f$ (۳-۳۸)

دراینجا ازیك درمقابل f صرف‌نظر کرده‌ایم وفقط α را برابر یك قرار داده‌ایم، زیرا از رابطهٔ (۳-۳۸) فقط برآورد کلی دربارهٔ بستگی Ω نسبت به E را می‌توان انتظار داشت. اینکه توان رابطهٔ (۳-۳۸)، f یا $f/۲$ یا عدد دیگری درمرتبهٔ f باشد چندان اهمیتی ندارد.

بدین‌طریق می‌توانیم بعضی نتایج را دربارهٔ مرتبهٔ بزرگی

---

* هدف‌ازاین محدودیت کوچك برای هردستگاه معمولی نفی حالت استثنایی است (مذکور درپانوشت صفحه ۱۰۹) که در آن انرژی‌جنبشی ذرات دستگاه نادیده گرفته شده وانرژی مغناطیسی اسپین‌های آنها فوق‌العاده بزرگ است. (توجه تنها به‌اسپین‌ها می‌تواند تقریبی باشد که به‌این‌طریق توجیه می‌شود که حرکت انتقالی ذرات درسمتگیری اسپین‌ها خیلی کم‌مؤثراست بنابراین سمتگیری اسپین‌ها و حرکت انتقالی ذرات را می‌توان جدا ازهم بررسی کرد.)

$\ln\Omega$ به‌دست‌آوریم. بنابررابطهٔ (۳ـ۳۶) داریم

$$\ln\Omega(E)=(f-1)\ln\varphi+\ln\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\delta E\right) \quad (۳۹ـ۳)$$

دراین‌صورت باید توجه کرد که به‌طور کلی وقتی که عددی به بزرگی f موردنظر ماست لگاریتم آن همواره به‌تقریب‌درمرتبهٔ واحد باقی می‌ماند و درنتیجه درمقابل خود عدد قابل اغماض است.مثلا، اگر $f=10^{24}$ باشد، $\ln f=55$ است ودرنتیجه $\ln f\ll f$. دراین‌صورت‌جمله‌های‌طرف‌راست رابطهٔ (۳-۳۹) را درنظر می‌گیریم. اولین جمله درمرتبهٔ f است*. مقدار $\delta E\,(d\varphi/d\varepsilon)$ (که درآن δE فاصلهٔ انرژی است که درمقابل فاصلهٔ بین ترازهای انرژی دستگاه بزرگ است) نمایشگر تعداد مقادیر ممکن از یك عددکوانتومی تنها در فاصلهٔ δE است و به مقدار δE بستگی دارد. ولی هر مقدار دلخواهی برای δE انتخاب‌شود،حتی بامحتاطانه‌ترین برآوردها،کمیت$\delta E(d\varphi/d\varepsilon)$ را درجایی واقع درفاصلهٔ بین یك و 10^{100} قرار می‌دهد. به‌این‌طریق لگاریتم آن فقط بین ۰ و ۲۳۰ تغییرمی کند ودرنتیجه درمقایسه با f که در مرتبهٔ 10^{24} است قابل اغماض است. بنابراین دومین‌جملهٔ سمت راست معادلهٔ (۳ـ۳۹) درمقابل‌جملهٔ اول‌کاملا قابل اغماض است. بنابراین به‌نتایج زیرمی‌رسیم:

درمورد یك‌دستگاه ماکروسکوپیك تعداد حالتهای $\Omega(E)$ با انرژی واقع بین E و $E+\delta E$ ، با تقریب بسیار عالی آنچنان است که

(۴۰ـ۳) به‌ازای $E\neq E_0$ ، $\ln\Omega(E)$ مستقل‌از δE است

(۴۱ـ۳) $$\ln\Omega(E)\sim f$$

به‌عبارت دیگر، روابط (۳ـ۴۰) و (۳ـ۴۱) تأیید می کنند که به‌شرطی که انرژی E خیلی به‌انرژی حالت پایه نزدیك نباشد، $\ln\Omega$ مستقل‌ازمقداری است که برای‌فاصلهٔ δE انتخاب می‌شود و درمرتبهٔ تعداد درجات آزادی دستگاه است.

۳ـ۶ قیود، تعادل، وبرگشت‌ناپذیری

اینك به‌تلخیص نقطه‌نظر عمومی می‌پردازیم که قبلا شرح وبسط دادیم و بعداً برای بحث در وضعی که برای دستگاههای ماکروسکوپیك پیش می‌آید به‌کرات به‌کار خواهیم برد. نقطهٔ شروع همهٔ استدلالات ما یك دستگاه منزوی است**. بعضی شرایط که درمقیاس ماکروسکوپیك با ثابت‌گرفتن مقدارپارامتر ماکروسکوپیك y از دستگاه (یا مقدار چند پارامتر) توصیف می‌شود باید برای چنین دستگاهی صدق‌کند. این شرایط مانند قیدها عمل می کنند و حالتهای دستگاه را به‌حالتهایی محدود می کنندکه بااین شرایط سازگارند، یعنی حالتهایی که‌ما آنهارا حالتهای قابل‌حصول نامیده‌ایم. درنتیجه، Ω تعداد این حالتهای قابل‌حصول به‌قیودی بستگی داردکه بردستگاه وارد می‌شوند؛ بنابراین $\Omega=\Omega(y)$ تابعی از پارامتر ماکروسکوپیك خاص دستگاه است.

مثال

برای اینکه تصویر مشخصی درذهن پیدا کنیم دستگاهی راکه با آن آشنا هستیم و درشکل (۳ـ۸ الف) نشان داده شده است درنظرمی گیریم. این دستگاه از گازکاملی تشکیل شده است که در داخل حجم V_i که قسمت چپ جعبه راتشکیل‌می‌دهد قرار دارد. قسمت راست آن خالی است. دراینجا تیغه بین این دوقسمت‌جعبه مثل قیدی‌عمل می کندکه‌حالتهای قابل‌حصول‌گاز را به‌حالتهایی‌محدود می کندکه درآن حالتها همهٔ مولکولهای گاز درنیمهٔ‌چپ

---

* این موضوع همواره صادق است مگراینکه E انرژی دستگاه خیلی به E_0 انرژی حالت پایه نزدیك باشدکه درآنجا برای تمام درجات آزادی $\varphi\sim 1$ است. در واقع، به‌موجب تذکارهای عمومی آغاز بخش ۳ـ۱ می‌دانیم که وقتی‌که یك دستگاه به حالت پایهٔ خود نزدیك شود تعداد حالتهای‌کوانتومی قابل‌حصول درمرتبهٔ یك، یعنی $\Omega\sim 1$ است.

** هردستگاهی راکه منزوی نباشد می‌توان همواره به‌عنوان جزئی از یك دستگاه بزرگتر که منزوی است تلقی‌کرد.

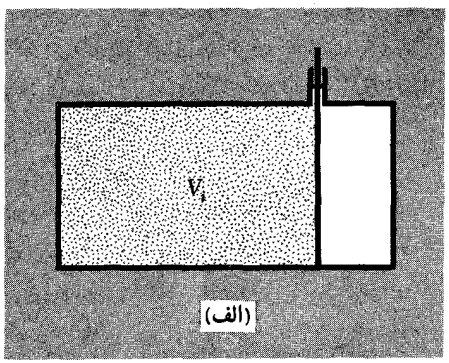
جعبه قرار دارند. بنابراین Ω تعداد حالتهای قابل‌حصول به V_i حجم بخش چپ جعبه بستگی دارد، یعنی $\Omega = \Omega(V_i)$.

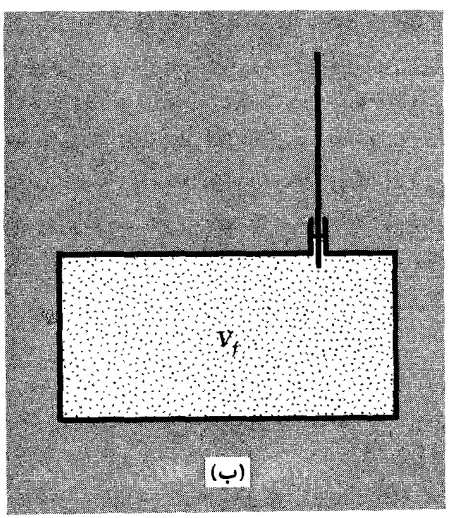
درتوصیف آماری دستگاه محاسبات احتمالاتی وارد می‌شوند که روی مجموعه‌ای از چنین دستگاهها، که همگی درمعرض قیود یکسانی هستند، انجام می‌گیرند. اگر دستگاه درحال تعادل باشد تمام Ω حالت قابل‌حصول متساوی‌الاحتمالند و بالعکس. اگر دستگاه درتمام این Ω حالت قابل‌حصول با احتمال مساوی مشاهده نشود، وضع آماری این دستگاه، مستقل از زمان نیست*. دراین‌صورت دستگاه گرایش به‌تحول دارد، تا درنهایت به‌وضع تعادلی برسد که‌درآن، تمام حالتهای قابل‌حصول متساوی‌الاحتمال شوند. این موضوع چیزی جز بیان اصول بنیادی (۳–۱۸) و (۳–۱۹) نیست.

یك دستگاه منزوی را درنظر می‌گیریم که درآغاز در شرایطی به‌حال تعادل است که درآن Ω_i حالت قابل‌حصول باشند. دراین‌صورت تمام این حالتها متساوی‌الاحتمالند. اینك فرض می‌کنیم که یکی ازقیود اولیهٔ دستگاه حذف شود. (مثلا، درشکل ۳–۸ فرض می‌کنیم که تیغهٔ بین دوقسمت را بیرون بکشیم.) چون دستگاه دراین هنگام نسبت به‌سابق تحت‌محدودیت کمتری است تعداد حالتهای قابل‌حصول دستگاه مسلماً نمی‌تواند کمتر از آنچه بود باشد، در واقع، این تعداد معمولا خیلی بیشتر است. این تعداد حالتهای‌نهایی را باقیود جدید با Ω_f نشان می‌دهیم، پس می‌توانیم بنویسیم

$$\Omega_f \geqslant \Omega_i \qquad (۳–۴۲)$$

بلافاصله پس‌از حذف قیود اولیه، احتمال یافتن دستگاه دریکی ازاین حالتها باسابق فرقی ندارد. چون دستگاه درآغاز برای اشغال هریك از Ω_i حالت قابل‌حصول خود شانس‌مساوی داشت، بلافاصله پس‌از حذف این قیود اولیه، بازهم هریك از این حالتها را با شانس مساوی اشغال می‌کند. دراین‌صورت دومورد ممکن است به‌وقوع پیوندد:





شکل ۳–۸. گاز کامل محبوس‌درجعبه. (الف) وضع اولیه که درآن گاز درحجم V_i واقع در سمت چپ تیغه جمع شده است. (ب) وضع نهایی مدتها پس‌از حذف تیغه؛ گاز عملا تمام حجم دستیافتنی جعبه یعنی V_f را اشغال کرده است.

* به‌عبارت‌دیگر، درمجموعهٔ دستگاهها، احتمال یافتن دستگاه دریك حالت معلوم، لااقل برای بعضی ازاین حالتها با زمان تغییرمی‌کند.

(۱) حالت خاصی که درآن $\Omega_f = \Omega_i$ است
دستگاه بلافاصله پس‌از حذف قیود اولیه، هریك از $\Omega_f = \Omega_i$ حالت قابل‌حصول را با شانس مساوی اشغال می‌کند. بنابراین دراثر حذف قیود در وضع تعادل دستگاه، اختلالی ایجاد نمی‌شود.

(۲) حالت عمومی که درآن $\Omega_f > \Omega_i$ است
بلافاصله پس‌از حذف قیود اولیه، دستگاه برای اشغال هریك‌از Ω_i حالت اولیه خود شانس مساوی دارد و احتمال‌اشغال یکی‌از $(\Omega_f - \Omega_i)$ حالت اضافی که اینك قابل‌حصولند صفراست. این توزیع غیریکنواخت احتمالها مطابق با وضع تعادل نیست. بنابراین دستگاه گرایش دارد به‌اینکه درطول زمان تغییر کند تااینکه به‌وضعی از تعادل برسدکه درآن تمام Ω_f حالت قابل حصول متساوی‌الاحتمال شوند.

مثال

فرض می‌کنیم که تیغه شکل ۳ـ۸ بیرون‌کشیده شود. این کار درانرژی کل‌گاز تغییر نمی‌دهد ولی قیود اولیه‌ای راکه مانع می‌شدند تا مولکولها قسمت راست جعبه را اشغال کنند حذف می‌کند. درمورد خاصی که V_f حجم کل جعبه‌طوری‌است که $V_f = V_i$ است (یعنی، تیغه بادیوارهٔ سمت راست جعبه منطبق است) برداشتن تیغه در حجم دستیافتنی تغییر ایجاد نمی‌کند. بنابراین در داخل گاز هیچ‌اتفاقی نمی‌افتد وتعادل‌گاز به‌هم نمی‌خورد. درحالت کلی که $V_f > V_i$ است بیرون‌کشیدن‌جدار، حجم‌دستیافتنی مولکولهای گازکامل را به‌نسبت V_f/V_i زیاد می‌کند. چون تعداد حالتهای قابل‌حصول برای هرمولکول، طبق رابطهٔ (۳ـ۳۲)، با حجم فضای دستیافتنی متناسب‌است، تعداد حالتهای قابل‌حصول برای هر مولکول درضریب V_f/V_i ضرب می‌شود. بنابراین تعداد حالتهای قابل حصول برای‌همهٔ N مولکول‌گاز کامل درسازهٔ زیرضرب می‌شود

$$\underbrace{\left(\frac{V_f}{V_i}\right)\left(\frac{V_f}{V_i}\right)\cdots\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}_{\text{سازه } N} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N$$

بنابراین Ω_f، تعداد نهایی حالتهای قابل‌حصول برای گاز پس‌از بیرون‌کشیدن تیغه به‌وسیلهٔ رابطهٔ زیر باتعداد حالتهای اولیهٔ $\Omega_i = \Omega(V_i)$ مرتبط است

$$\Omega_f = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N \Omega_i \qquad (۳ـ۴۳)$$

حتی اگر V_f کمی از V_i زیادتر باشد، هنگامی که N عدد بزرگی درمرتبهٔ آووگادرو باشد، $\Omega_f \gg \Omega_i$ است. بلافاصله پس‌از برداشتن تیغه، تمام مولکولها هنوز در قسمت چپ جعبه‌اند. ولی درغیاب تیغه، این وضع دیگر یك وضع تعادل نیست. بنابراین وضع در طول زمان تغییر می‌کند تا وضع تعادل نهایی تحقق یابدکه درآن‌گاز هریك از Ω_f حالت قابل حصول را با احتمال مساوی اشغال‌کند، یعنی هرمولکول بتواند هر وضعی را درحجم V_f جعبه به‌طور علی‌السویه اشغال‌کند.

فرض کنیم که وضع نهایی تعادل حاصل شده باشد. اگر $\Omega_f > \Omega_i$ باشد، توزیع نهایی دستگاهها درمجموعه، کاملا با توزیع اولیه متفاوت خواهد بود. بویژه توجه‌کنیم که با اعمال مجدد قیود اولیه درضمن حفظ دستگاه به‌صورت منزوی (یعنی با ممانعت از برهم‌کنش دستگاه با هردستگاه دیگری‌که بتواند باآن انرژی مبادله کند)، وضع اولیهٔ مجموعهٔ دستگاهها را نمی‌توان مجدداً ایجادکرد.

مسلماً اگر توجه مامعطوف به‌یك دستگاه تنها ازمجموعه باشد چنانچه‌مدت مدیدی‌صبرکنیم که نوع مناسبی از افت‌وخیز خودبه‌خودی ظاهرشود ممکن است‌وضع اولیهٔ آن مجدداً ایجاد شود. اگر این افت‌وخیز طوری باشد که دستگاه دریك لحظهٔ خاص‌فقط در Ω_i حالت‌که درآغازقابل‌حصول بودند قرارگیرد، می‌توانیم بازهم قید اولیه را دراین لحظه واردکنیم وبدین‌طریق

دستگاه را در وضع اولیهٔ خود بیابیم. ولی معمولا احتمال بروز چنین افت‌وخیزی فوق‌العاده کوچك است. در واقع، اگر مجموعه‌ای از دستگاههای درحال تعادل را پس‌از حذف قید درنظر بگیریم P_i احتمال برای یافتن یك دستگاه درمجموعه که فقط Ω_i حالت را اشغال کند مساوی است با

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} \qquad (۳-۴۴)$$

زیرا برای دستگاه، Ω_f حالت قابل‌حصول وجود دارد. دراین‌صورت احتمال بروز افت‌وخیز مطلوب درجریان آزمایشهای مکرر روی یك دستگاه تنها نیز از رابطهٔ (۳-۴۴) بدست می‌آید. ولی درحالت کلی که در آن $\Omega_f \gg \Omega_i$ است (یعنی مجموعهٔ نهائی دستگاهها بطور محسوس با مجموعهٔ اولیه متفاوت است)، رابطهٔ (۳-۴۴) نشان می‌دهد که افت‌وخیزهای خودبخودی که اعاده وضع اولیهٔ یك دستگاه تنها را امکان‌پذیر می‌سازند خیلی به‌ندرت بروز می‌کنند.

فرایندی را برگشت‌ناپذیر می‌گوییم، هرگاه وضع اولیهٔ مجموعه‌ای از دستگاههای منزوی که درمعرض چنین فرایندی قرار دارد صرفاً با اعمال مجدد یك قید نتواند تکرار شود. طبق این تعریف، فرایندی که درجریان آن یك دستگاه منزوی پس‌از حذف یکی از قیود آن (که موجب تغییر تعداد حالتهای قابل حصول Ω_i به Ω_f می‌شود) به‌وضع جدیدی از تعادل می‌رسد، درصورتی برگشت‌ناپذیر است که $\Omega_f > \Omega_i$ باشد. همچنین این تعریف تلویحاً بدین‌معنی است که یك فرایند هنگامی برگشت‌ناپذیر است که پس‌ازاین فرایند، احتمال قرارگرفتن یك دستگاه منزوی درحالت ماکروسکوپیك اولیه‌اش کوچکتر از واحد باشد؛ درواقع، درحالت کلی (که در آن $\Omega_f \gg \Omega_i$ است) این احتمال کاملا قابل اغماض است. پس تعریف فعلی ما از برگشت‌ناپذیری اساساً بیان‌دقیقتری است از آنچه که در بخش ۱-۲ برحسب افت‌وخیزهای یك دستگاه منزوی درطول زمان بیان کردیم.

اینك می‌توانیم ازمفهوم کاتورگی که درفصل اول وارد کردیم تعریفی کمی‌تر ارائه‌دهیم. می‌توانیم تعداد حالتهای قابل حصول یك دستگاه را که واقعاً درمجموعه‌ای ازچنین دستگاهها اشغال شده است به‌عنوان میزان آماری درجهٔ کاتورگی این دستگاه بگیریم. بنابراین فرایندی که مربوط به‌گذر به حالت تعادل جدید پس‌از حذف یك قید دریك دستگاه منزوی است، موجب افزایش کاتورگی دستگاه، یعنی $\Omega_f > \Omega_i$ می‌شود؛ این فرایند نیز برگشت‌ناپذیر است.

مثال

درمثال پیش وقتی که گاز به تعادل‌نهایی رسید، یعنی اینکه مولکولها درسراسر جعبه به‌طوریکنواخت توزیع‌شدند، به‌صرف‌جاگذاشتن‌مجدد تیغه، وضع اولیه را به‌مجموعه‌ای ازچنین جعبه‌ها مجدداً بازنمی‌گرداند. مولکولهایی که اینك‌درسمت‌راست تیغه هستند همانجا می‌مانند. بنابراین فرایندی که دراثر حذف‌تیغه به‌راه می‌افتد برگشت‌ناپذیر است.

برای اینکه ببینیم آیا افت‌وخیزهایی وجود دارند که بتوانند وضع اولیه را به جعبهٔ خاصی از مجموعه برگردانند، احتمال P_i را برای اینکه پس‌ازحصول‌وضع تعادل نهایی همهٔ مولکولهای جعبه درسمت چپ جمع می‌شوند بررسی می‌کنیم. بنابه‌روابط (۳-۴۳) و (۳-۴۴) این احتمال از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^N \qquad (۳-۴۵)$$

که اگر $V_f > V_i$ و N خیلی بزرگ باشد* P_i عدد فوق‌العاده کوچکی است. بنابراین حذف تیغه‌مثال‌خوبی برای‌فرایند برگشت‌ناپذیر است که‌درجریان‌آن کاتورگی گاز افزایش می‌یابد.

نقطه‌نظر کلی این فصل را با دومثال دیگر نیز که‌مثالهای

---

* باید توجه کرد که در حالت خاصی که درآن، در آغاز جعبه توسط تیغه به‌دو بخش‌مساوی تقسیم شده‌است، $V_f = ۲V_i$ نتیجتاً $P_i = ۲^{-N}$ است. این نتیجه در بخش ۱-۱ فصل اول با استدلالهای مقدماتی به‌دست‌آمده‌است.

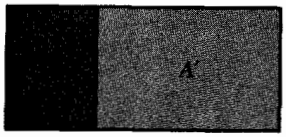
نمونه از برهم‌کنشهای بین‌دستگاههای ماکروسکوپیکندمی‌توان روشن کرد.

مثال (۱)

دستگاه‌منزوی A^* متشکل‌از دو دستگاه A و A' با پارامترهای خارجی معین را درنظر می‌گیریم (مثلا ، A و A' ممکن است بترتیب یك تکه مس و یك قطعه یخ باشند). فرض‌کنیم که A و A' طوری درفضا ازهم جدا شده‌باشند که نتوانند انرژی مبادله‌کنند. دراین‌صورت دستگاه A^* درمعرض قیدی است که ایجاب می‌کند E انرژی A و E' انرژی A' هریك‌جداگانه ثابت باشند. بنابراین‌حالتهای قابل‌حصول‌دستگاه‌کل A^* فقط حالتهایی هستندکه در دو شرط زیر صدق می‌کنند: A دارای انرژی ثابت E_i و A' دارای انرژی ثابت E'_i است. بدین طریق اگر A^* درحال تعادل باشد و Ω^*_i حالت برای A^* قابل‌حصول باشد، دراین‌صورت A^* تمام این حالات را با احتمال مساوی اشغال می‌کند.

اینك تصورکنیم که دستگاههای A و A' با همدیگر درتماس قرار گیرند به‌طوری‌که آزادانه باهم انرژی مبادله کنند. دراین‌صورت قید پیشین ازبین می‌رود زیرا انرژیهای A و A' نمی‌توانند به‌طور جداگانه ثابت باشند. فقط مجموع $(E+E')$ یعنی انرژی کل دستگاه A^* باید ثابت بماند. درنتیجهٔ حذف قید معمولا تعداد حالتهای قابل‌حصول A^* زیاد و مثلا مساوی Ω^*_f می‌شود. بنابراین بلافاصله پس‌از تماس A و A' دستگاه A^* درحال تعادل نیست مگراینکه $\Omega^*_f=\Omega^*_i$ باشد. درنتیجه انرژی دستگاههای A و A' تغییر می‌کند (انرژی به‌شکل گرما ازیکی به دیگری می‌گذرد) تا اینکه وضع تعادل نهایی حاصل شودکه‌درآن A^* تمام Ω^*_f حالت جدیدقابل‌حصول را با احتمال مساوی اشغال‌کند.

فرض کنیم که اینك دستگاههای A و A' مجدداً ازهم جدا شوند به‌طوری‌که نتوانندانرژی مبادله‌کنند. اگرچه قید اولیه مجدداً برقرار شده است، وضع اولیهٔ A^* باز نمی‌گردد (مگراینکه $\Omega^*_f=\Omega^*_i$ باشد). بویژه ، انرژی میانگین A و A' در داخل مجموعه اینك با مقادیر اولیهٔ E_i و E'_i متفاوت است. بنابراین فرایند فوق، که عبارت‌از انتقال گرما بین‌دو دستگاه‌است، برگشت‌ناپذیر است.



شکل۳-۹. دودستگاه A و A' با پارامترهای خارجی معین‌که در مبادلهٔ انرژی آزادند. دستگاه کل A^* ، متشکل‌از A و A' ، منزوی است.

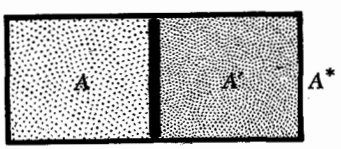
مثال (۲)

دستگاه منزوی A^* را درنظر می‌گیریم که از دوگاز A و A' تشکیل شده وگازها به‌وسیلهٔ پیستون‌که درجای خود چفت شده است ازهم جدا شده‌اند. دراین‌صورت‌پیستون به‌منزلهٔ قیدی‌است‌که ایجاب می‌کند حالتهای‌قابل‌حصول A^* فقط حالتهایی باشندکه در دوشرط زیرصدق‌می‌کنند: مولکولهای‌گاز A حجم معین V_i و مولکولهای گاز A' حجم معین V'_i را اشغال می‌کنند. اگر Ω^*_i حالت برای A^* قابل‌حصول و A^* درحال تعادل باشد، دراین‌صورت A^* تمام این حالتها را با احتمال مساوی اشغال می‌کند.

اینك تصورکنیم که چفت دستگاه باز است و آن‌را برای جابجا شدن آزادگذاشته باشیم. حجم هریك از گازهای A و A' دیگر نباید الزاماً ثابت بماند. درنتیجه تعداد حالتهای قابل‌حصول برای A^* باید معمولا خیلی بزرگتر و مثلا مساوی Ω^*_f باشد. وقتی‌که چفت دستگاه‌را باز کنیم دیگر دستگاه A^* درحال تعادل نخواهد بود مگراینکه $\Omega^*_f=\Omega^*_i$ باشد. بنابراین پیستون گرایش به جابجایی خواهد داشت وحجمهای A و A' تغییرمی‌کنند تااینکه A^* به‌وضع‌تعادل‌نهایی خود برسدکه درآن‌وضع تمام حالتهایی‌که اینك قابل‌حصولند متساوی‌الاحتمالند. دراین‌صورت‌همچنانکه می‌توانستیم پیش‌بینی کنیم (وآن‌را

درفصل 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 $\Omega_f^* > \Omega_i^*$ باشد، فرایند فوق بازهم برگشت‌ناپذیراست. چون‌دستگاه A^* منزوی است،صرف چفت کردن پیستون در وضع جدید وضع اولیه را باز نمی گرداند.



شکل۳-۱۰. دو گاز A و A' به‌وسیلهٔ پیستون‌متحرکی ازهم جدا شده‌اند. دستگاه کامل A^* ، متشکل از A و A' ومنزوی است.

۳-۷ برهم‌کنش بین دستگاهها

دومثال‌فوق، ازنوع‌مثالهای‌مربوط به‌برهم کنش بین دستگاههای ماکروسکوپیك است. چون‌بررسی این برهم کنشها واجداهمیت اساسی است* پایان این فصل را به بررسی سیستماتیك اشکال مختلف برهم کنشهای دستگاههای ماکروسکوپیك اختصاص می‌دهیم.

دو دستگاه ماکروسکوپیك A و A' را درنظرمی گیریم که می‌توانند برهم کنش داشته باشند و درنتیجه انرژی مبادله‌کنند. دراین‌صورت دستگاه‌کامل A^* متشکل‌از A و A' یك دستگاه منزوی است که انرژی کل آن باید ثابت بماند. برای توصیف برهم‌کنش بین A و A' با بیان آماری ، مجموعه‌ای متشکل‌از تعداد خیلی زیاد از دستگاههای‌مشابه A^* را درنظر می گیریم که هریك از آنها ازیك جفت دستگاه درحال برهم کنش A و A' تشکیل شده‌اند. معمولا برهم‌کنش بین A و A' به انتقال یکسان انرژی بین A و A' برای هر جفت دستگاه در داخل مجموعه منجر نمی‌شود. معذالك می‌توان دراحتمال مربوط به انتقال انرژی به‌مقدار مشخصی که‌درجریان‌برهم کنش صورت‌می‌پذیرد بحث‌کرد یا به‌بیان ساده‌تر مقدار میانگین انتقال انرژی ناشی از برهم کنش را جستجو کرد. بنابراین درمجموعهٔ دستگاههای موردنظر، انرژیهای میانگین اولیه A و A' را قبل‌از برهم کنش بترتیب با $\bar{E}_i$ و $\bar{E}'_i$ وانرژیهای‌میانگین نهایی A و A' راپس‌از برهم کنش به‌ترتیب با $\bar{E}_f$ و $\bar{E}'_f$ نشان‌می‌دهیم. چون انرژی کل دستگاه منزوی A^* که متشکل‌از A و A' است ثابت می‌ماند، خواهیم داشت

$$\bar{E}_f + \bar{E}'_f = \bar{E}_i + \bar{E}'_i \qquad (۴۶-۳)$$

یعنی بقای انرژی به‌رابطهٔ زیر منجر می‌شود

$$\Delta\bar{E} + \Delta\bar{E}' = 0 \qquad (۴۷-۳)$$

که درآن

$$\Delta\bar{E} \equiv \bar{E}_f - \bar{E}_i \quad و \quad \Delta\bar{E}' \equiv \bar{E}'_f - \bar{E}'_i \qquad (۴۸-۳)$$

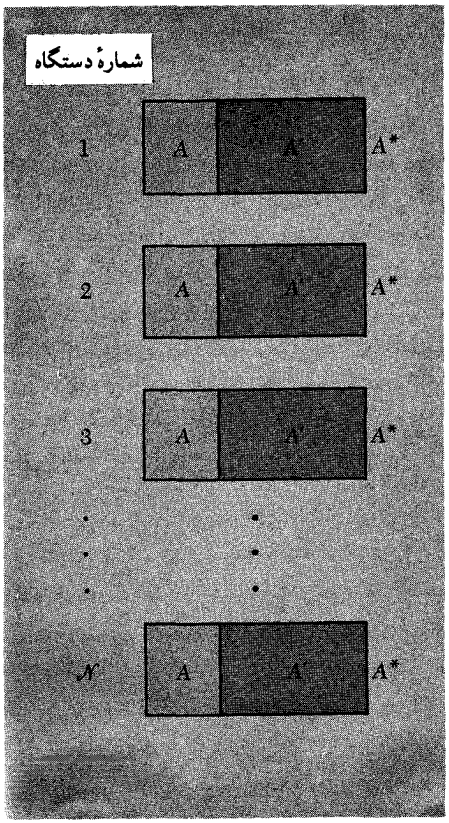
تغییرات انرژی میانگین هریك از دو دستگاه A و A' است.

اینك می‌توانیم با بررسی سیستماتیك اشکال مختلف برهم کنش بین دو دستگاه ماکروسکوپیك A و A' بحث مربوط به‌بخش ۱-۵ را ازسر بگیریم، بدین‌منظور ابتدا ببینیم پارامتر-های خارجی دستگاهها** درجریان برهم کنش به چه‌صورتی درمی‌آیند.

---

* در واقع، ترمودینامیك همچنانکه از اسم‌آن معلوم می‌شود عبارت‌است‌از تحلیل ماکروسکوپیك برهم‌کنشهای‌حرارتی و مکانیکی و نتایج ماکروسکوپیك که از آنها به‌دست می‌آید.

** همچنانکه درآغازبخش ۳-۲ خاطرنشان‌کردیم، پارامترخارجی یك دستگاه یك پارامتر ماکروسکوپیك است (مانند میدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ یاحجم V) که روی حرکت ذرات دستگاه درنتیجه ترازهای انرژی‌آن تأثیر می‌کند. بنابراین E_r انرژی مربوط به‌حالت‌کوانتومی r از یك دستگاه معمولا به‌تمام پارامترهای خارجی دستگاه بستگی دارد.



شکل۳ــ۱۱. مجموعه‌ای‌ازدستگاههای A^* که‌هریك متشکل‌ازدو دستگاه‌درحال برهم‌کنش A و A' است.

برهم‌کنش گرمایی

اگر تمام پارامترهای خارجی ثابت باشند به‌نحوی‌که ترازهای انرژی دستگاهها تغییر نکنند، برهم‌کنش بین دستگاهها بسیار ساده است. دراین‌صورت می‌گوییم که با برهم‌کنش گرمایی سروکار داریم. [مثال (۱) درپایان بخش پیش این موضوع را بخوبی روشن‌می‌کند.] افزایش‌حاصل (مثبت یامنفی) درانرژی میانگین دستگاه را مقدار گرمای جذب شده به‌وسیلهٔ دستگاه می‌نامند و برحسب قرارداد آن را با Q نشان می‌دهند. همچنین کاهش (مثبت یا منفی) در انرژی میانگین یك دستگاه را مقدار گرمای پس داده شده به‌وسیلهٔ دستگاه می‌نامند و آن‌را با $Q-$ نشان می‌دهند. بنابراین می‌توانیم بنویسیم

$$Q\equiv\Delta\bar{E} \quad و \quad Q'\equiv\Delta\bar{E}' \qquad (۴۹-۳)$$

که بترتیب مربوط به Q گرمای جذب شده به‌وسیله دستگاه A و Q' گرمای جذب‌شده به‌وسیلهٔ‌دستگاه A' است*. دراین‌صورت قانون بقای انرژی رابطهٔ (۳ــ۴۷) ، به‌رابطهٔ زیرمنجرمی‌شود

$$Q+Q'=0 \qquad (۵۰-۳)$$

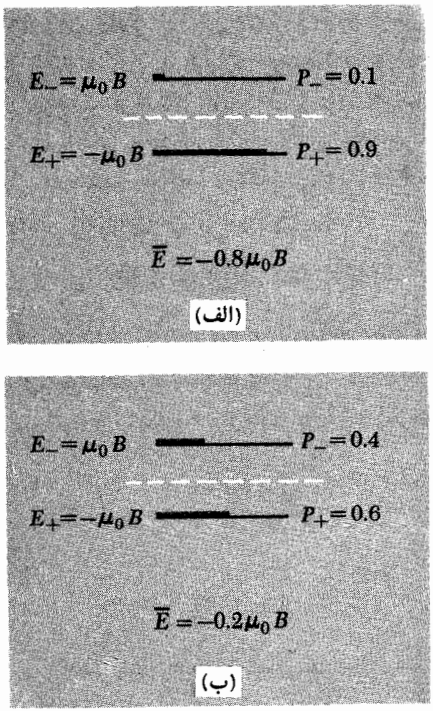
یا

$$Q=-Q'$$

رابطهٔ اخیر بروشنی‌نشان می‌دهدکه گرمای جذب‌شده به‌وسیلهٔ A بایدمساوی گرمایی باشدکه A' از دست‌داده‌است. بنا به‌تعریفهایی که پیش‌ازاین در ارتباط بامعادلهٔ (۱ــ۵) بیان‌شده‌انددستگاهی راکه مقداری گرمای مثبت‌دریافت می‌کند دستگاه سردمی‌نامند، اما دستگاهی راکه مقداری گرمای منفی دریافت می‌کند (یا مقداری گرمای مثبت ازدست می‌دهد) دستگاه گرم می‌خوانند.

خاصیت مشخص برهم‌کنش گرمایی که در آن تمام پارامترهای‌خارجی ثابت نگهداشته می‌شوند به‌قرار زیر است: ترازهای انرژی دستگاهها تغییر نمی‌کند ، اما انرژی از یك دستگاه به دستگاه دیگر درمقیاس اتمی منتقل می‌شود. بنابراین افزایش انرژی میانگین یکی‌از دستگاهها که با کاهش انرژی دستگاه‌دیگرهمراه‌است، به‌خاطرتغییر انرژی حالتهای‌کوانتومی ممکن‌نیست، بلکه به‌این‌علت است‌که دستگاه پس‌از برهم‌کنش، شانس بیشتری برای اشغال حالتهای انرژی بالاتر را دارد.

* دراین بحث‌که از مفاهیم آماری به‌نحوی دقیقتراز بخش ۱ــ۵ استفاده می‌شود، گرما را برحسب تغییر انرژی میانگین دستگاه تعریف کرده‌ایم.



شکل ۳-۱۲.۰ اثر برهم‌کنش گرمایی روی دستگاه خیلی سادهٔ A متشکل از یك اسپین ۱/۲ تنها با گشتاور مغناطیسی μ_0 که در میدان مغناطیسی B قرار دارد. این‌نمودار دوتراز انرژی ممکن A را نشان می‌دهد. این دوحالت کوانتومی باعلایم + و − و انرژی متناظر با آنها با E_+ و E_- نشان داده شده‌اند. احتمال یافتن A دریك حالت معلوم بترتیب با P_+ و P_- ومقدار آن به‌صورت نمودار بساطول یك خط خاکستری نشان داده شده است. ترازهای‌انرژی‌تغییرنمی‌کنند زیرا میدان‌مغناطیسی خارجی (تنها پارامتر خارجی این دستگاه) ، ثابت فرض شده است. وضع تعادل اولیهٔ (الف) مربوط به اسپینی است‌که بایك جسم‌صلب پیوند دارد. آنگاه جسم‌صلب، بااسپین خود در داخل یك مایع غوطه‌ور می‌شود وصبر می‌کنندکه وضع تعادل نهایی (ب) حاصل شود . دراین فرایند دستگاه اسپین A از دستگاه A'که متشکل‌از جسم‌صلب و مایع است‌گرما جذب می‌کند. اگر احتمالها همچنانکه درشکل‌نشان داده شده است تغییرکنند، گرمای Q که به‌وسیلهٔ A جذب می‌شود مساوی است با $Q=-0.6\mu_0 B$.

عایق‌سازی گرمایی (یا منزوی‌سازی بی‌دررو)

برهم‌کنش بین دو دستگاه رامی‌توان باقرار دادن یك‌تیغه‌مناسب دربین آنها ازبین برد. دو دستگاه را هنگامی از لحاظ گرمایی عایق یامنزوی بی‌دررو می‌نامندکه وقتی پارامترهای‌خارجی‌آنها ثابتند،نتوانند انرژی‌مبادله‌کنند*. عایق‌سازی گرمایی رامی‌توان با فاصله دور قرار دادن دستگاهها درفضا، یا با جداسازی آنها از همدیگر به‌کمك یك تیغهٔ ضخیم از مصالح مناسب (مانندپنبه کوهی یا پشم شیشه) تقریباً تأمین کرد. چنین تیغه‌ای را عایق گرمایی یا بی‌دررو می‌نامند درصورتی که بتوان دو دستگاه را کاملا مجزا کرد یعنی اگر این دو دستگاه درآغاز به‌حال‌تعادل باشند تا وقتی که پارامترهای خارجی آنها ثابت نگاه داشته شوند به‌حال تعادل باقی بمانند**. در دستگاهی که از لحاظ گرمایی از تمام دستگاههای دیگر مجزاست، فرایندی‌که رخ می‌دهد فرآیند بی‌دررو نامیده می‌شود.

برهم‌کنش بی‌دررو

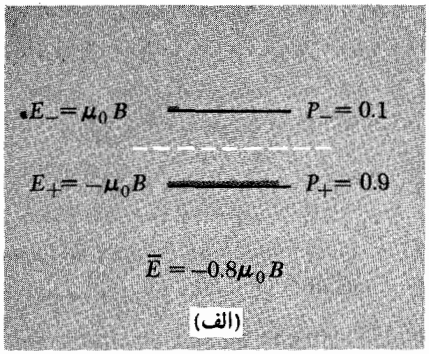
وقتی‌که دو دستگاه A و A' ازلحاظ گرمایی ازهم مجزا باشند می‌توانند بازهم برهم‌کنش داشته باشند و درنتیجه انرژی‌مبادله

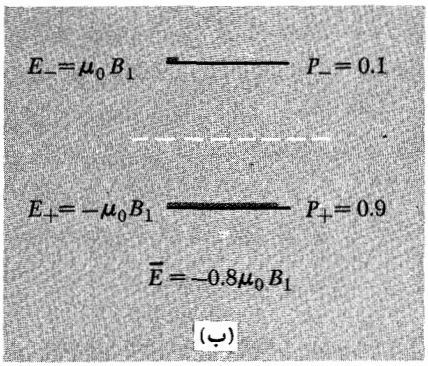
---

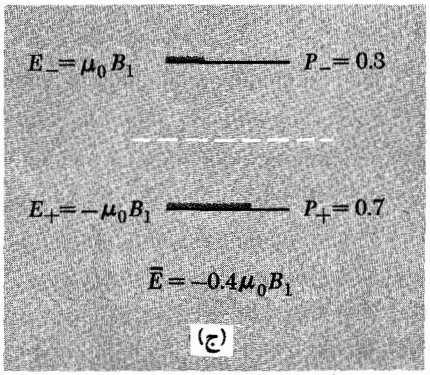
* کلمه adibatic، که‌به‌معنی«عبورنکردن‌گرما»است، از کلمه یونانی adiabatikos گرفته شده‌است(a علامت نفی+dia به‌معنی ازخلال+bainein به‌معنی رفتن). اگرچه این‌کلمه گاهی برای مفهوم دیگری در فیزیك به‌کار می‌رود، ولی ما این‌کلمه را همیشه بااین معنی به‌کار می‌بریم.

** اگر دیواره ازلحاظ گرمایی عایق نباشد آن‌را ازلحاظ گرمایی رسانا می‌نامند.

کنند، به‌شرط اینکه لااقل یکی از پارامترهای خارجی آنها بتواند تغییر کند. چنین برهم‌کنشی را برهم‌کنش بی‌دررو می‌نامیم [مثال (۲) درپایان بخش ۳ـ۶ برای وقتی که پیستون از موادی ساخته شده باشد که ازلحاظ حرارتی عایق گرما باشند، مثال خوبی است]. افزایش (مثبت یا منفی) انرژی میانگین یک دستگاه را که از لحاظ گرمایی منزوی باشد کار ماکروسکوپیک دریافت شده به‌وسیلهٔ دستگاه می‌نامند و با W نشان می‌دهند*. همچنین کاهش (مثبت یا منفی) انرژی میانگین این دستگاه را کار ماکروسکوپیک انجام شده به‌وسیلهٔ دستگاه می‌نامند و با $W-$ نشان می‌دهند. بنابراین برای کار دریافت شدهٔ دستگاه A و کار انجام یافته به‌وسیله دستگاه A' می‌توانیم بترتیب بنویسیم







شکل ۳-۱۳. اثر برهم‌کنش بی‌دررو روی دستگاه بسیار سادهٔ A مشتمل برتنها یک اسپین ۱/۲، با گشتاور مغناطیسی μ_0 که درمیدان مغناطیسی B قرار دارد. وضع اولیه و نمادگذاریها مانند شکل ۳ـ۱۲ است ولی اینک اسپین ازلحاظ گرمایی منزوی است. فرض می‌کنیم که میدان مغناطیسی B به‌کمک یک آهنربای الکتریکی تغییر می‌کند، مقدارکاری که صورت می‌گیرد معمولا به‌چگونگی انجام فرایند بستگی دارد. اگر میدان مغناطیسی بسیار آرام از B به B_1 تغییر کند، قسمت (ب) وضع تعادل نهایی را نشان می‌دهد. دراین‌صورت W کار دریافت شده به وسیلهٔ A مساوی $W=0.8\mu_0(B_1-B)$ است. قسمت (ج) وضع تعادل نهایی را نشان می‌دهدکه اگرمیدان‌مغناطیسی به‌نحو دلخواهی از B به B_1 تغییرمی‌کرد این‌وضع حاصل می‌شد. دراین‌صورت‌کار دریافت شده مساوی است با

$$W=-0.4\mu_0 B_1+0.8\mu_0 B$$

* کار ماکروسکوپیک‌که به‌صورت اختلاف انرژی میانگین تعریف می‌شود یک کمیت‌آماری است که مساوی مقدار میانگین کار دریافت‌شده به‌وسیلهٔ دستگاههای مجموعه است. ازاین‌پس هروقت‌که ترس از ابهام وجودنداشته باشد فقط کلمهٔ کار را به‌منظور بیان کار ماکروسکوپیک که‌به‌این‌طریق تعریف می‌شود به‌کار خواهیم‌برد.

$$W=\Delta\bar{E} \quad و \quad W'=\Delta\bar{E}' \qquad (۵۱-۳)$$

اگردستگاه کل $A+A'$ منزوی‌باشد بقای‌انرژی‌رابطهٔ (۴۷-۳) ایجاب می کندکه

$$W+W'=0 \qquad (۵۲-۳)$$

یا

$$W=-W'$$

رابطهٔ اخیر اساساً بیان می کندکه کار دریافت شده به وسیلهٔ یك دستگاه باید مساوی کاری باشدکه دستگاه دیگر انجام می‌دهد.

چون برهم کنش بی‌دررو مستلزم تغییر بعضی ازپارامترهای 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 معمولا هم براثر تغییر هریك از حالتهای آنها و هم براثر تغییر احتمال اشغال هریك از حالتها تغییر می کند*.

برهم‌کنش عمومی

در حالت کلی، دستگاههای درحال برهم کنش نه به‌طور بی‌دررو از هم منزوی هستند و نه پارامترهای خارجی آنها ثابتند. بنابراین سودمند است که تغییر انرژی میانگین کل یك دستگاه در حال برهم کنش مانند A را ، به شکل جمع زیر بنویسیم

$$\boxed{\Delta\bar{E}=W+Q} \qquad (۵۳-۳)$$

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 نمی‌شود. تجزیهٔ $\Delta\bar{E}$ در رابطهٔ (۵۳-۳) به W کار دریافت شدهٔ دستگاه و Q گرمای جذب شدهٔ دستگاه بویژه هنگامی جالب توجه است که این دو قسمت را بتوان به‌طریق تجربی ازهم جدا کرد. بنابراین فرض می کنیم که دستگاه A درعین‌حال هم بادستگاه A'_1 که بایك تیغه بی‌دررو از A جدا شده است و هم با دستگاه دیگر A'_2 که پارامترهای خارجی آن ثابتند برهم کنش داشته باشد . در این صورت کار W در رابطه (۵۳-۳) فقط باید مساوی کار انجام شدهٔ (یا کاهش انرژی میانگین) دستگاه A'_1 باشد که از نظر گرمایی منزوی است. همچنین ، گرمای Q در رابطهٔ (۵۳-۳) باید مساوی گرمایی (یا کاهش انرژی میانگینی) باشد که دستگاه A'_2 که پارامترهای خارجی آن ثابتند از دست می‌دهد.

رابطهٔ کلی(۵۳-۳) به‌دلایل تاریخی‌قانون‌اول‌ترمودینامیك (یا اصل اول) نامیده می‌شود. این رابطه به‌صراحت کار و گرما را اشکالی از انرژی می‌شناسد که به انحای متفاوت مبادله می‌شوند. چون‌کار ، مانند گرما ، معرف انرژی است، مسلماً این کمیتها با واحدهای انرژی از قبیل ارگ یا ژول اندازه‌گیری می‌شوند**.

برهم‌کنش عمومی بینهایت کوچك

یك فرایند برهم کنشی چنانچه بینهایت‌کوچك باشد، یعنی اگر موجب انتقال یك دستگاه از یك میکروحالت اولیه به یك میکروحالت نهایی‌شودکه بامیکروحالت اولیه تفاوت‌فوق‌العاده 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 بسیارکمی خواهد داشت. به این طریق افزایش بینهایت‌کوچك انرژی میانگین دستگاه را می‌توان به صورت دیفرانسیل $d\bar{E}$ نشان داد . بعلاوه برای نشان دادن‌مقدار بینهایت‌کوچك‌کاری‌که دستگاه درجریان این برهم کنش دریافت می کند بجای W نماد $đW$ را به کار

---

* بجاست‌که حالت خاصی را متذکر شویم. اگر دستگاه دقیقاً در حالت‌کوانتومی مشخص باشدکه انرژی آن به یك پارامتر خارجی‌بستگی دارد، در این صورت دستگاه دراین حالت باقی می‌ماند و انرژی آن به شرطی تغییر می‌کندکه پارامتر خارجی به قدر کافی آرام تغییرکند.

** درکتابهای قدیم فیزیك و در اکثر کتابهای شیمی هنوز هم دیده می‌شود که مقدار گرما برحسب واحد قدیمی یعنی کالری بیان می‌شود که در قرن هیجدهم قبل از اینکه محقق شود گرما شکلی از انرژی است معمول بود. اینك کالری با این رابطه تعریف می‌شود : یك کالری = دقیقاً ۴/۱۸۴ ژول.

خواهیم برد؛ این عمل اساساً نمادگذاری ساده‌ای است که، خاطرنشان می‌سازد کار مقدار بسیار کوچکی است. تذکار این نکته اهمیت دارد که $đW$ اختلاف بین دو مقدار کار را نشان نمی‌دهد. کار دریافت‌شده کمیتی است مربوط به‌خود برهم‌کنش؛ قبل یا بعد از برهم‌کنش نمی‌توان از کار دستگاه یا از اختلاف بین آنها سخن گفت. برای $đQ$ نیز تذکارهای مشابهی به‌کار می‌رود که اساساً مبین مقدار گرمای جذب شده بینهایت کوچك است، نه اختلاف بین دومقدار گرما. طبق این نمادگذاری، برای یك برهم‌کنش بینهایت کوچك، رابطهٔ (۳-۵۳) را می‌توان به شکل زیر نوشت

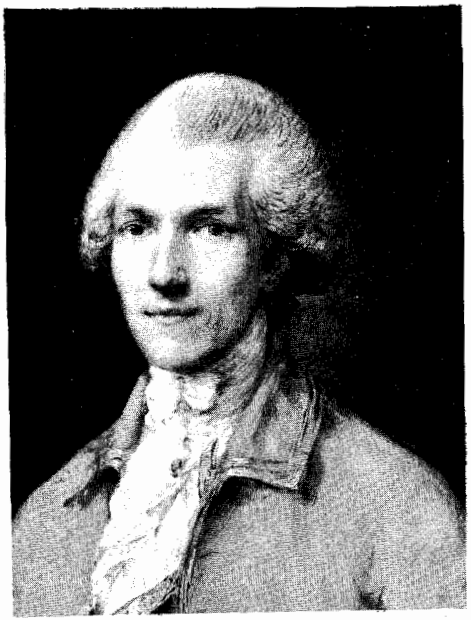
$$dE = đW + đQ \qquad (۳-۵۴)$$

تذکار

یك برهم‌کنش بینهایت کوچك اگر ایستاوار صورت پذیرد، یعنی آنقدر کند باشد که دستگاه همواره نزدیك 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 بنابه تعریف عبارت است از

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r \qquad (۳-۵۵)$$

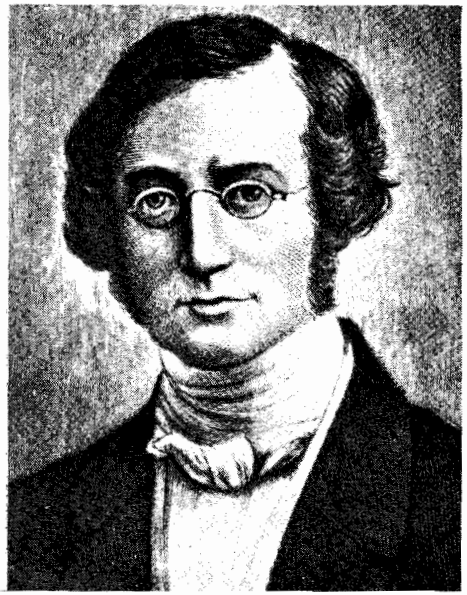
که در آن جمع روی تمام حالتهای ممکن r دستگاه صورت‌می‌گیرد. در یك فرایند بینهایت‌کوچك انرژیهای E_r فقط به‌مقدار خیلی کوچکی متناظر با تغییر پارامترهای خارجی تغییر می‌کنند؛ بعلاوه اگر فرایند فوق‌العاده‌آرام صورت پذیرد، احتمالهای P_r نیز به مقادیر خیلی‌کوچك تغییر می‌کنند. در نتیجه تغییر انرژی میانگین در جریان فرایند را می‌توان به‌صورت دیفرانسیل زیر نوشت



شکل ۳-۱۴. کنت رامفورد (نام اصلی وی بنجامین تامسون (۱۱۹۳-۱۱۳۲)/(۱۸۱۴-۱۷۵۳) که در ماساچوست متولد شد و شخصی ماجراجو بود، در زمان انقلاب امریکا تمایلات سلطنت‌طلبانه داشت و امریکا را ترك‌کرد تامدتی به عنوان وزیرجنگ شاهزاده باویر خدمت کند. در آنجا بود که متوجه افزایش دمای حاصل از عمل صاف‌کاری 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 این‌اندیشه بسیار عالی بود ولی‌خیلی‌جنبهٔ کیفی داشت ونمی‌توانست درافکار آن زمان که گرما را به عنوان یك ماده فلوژیستون* می‌پنداشتند اثر گذارد**.

* کیمیاگران در قدیم تصور می‌کردند در اجسام، جوهری به نام فلوژیستون (Phlogiston) وجود دارد که موجب احتراق یا اشتعال می‌شود.ـــم.

** عکس‌که با اجازهٔ دانشگاه هاروارد چاپ شده است، از تابلوی Fogg Art Museum است که در سال ۱۷۸۳/۱۱۶۲ به وسیلهٔ T. Gainsborough نقاشی شد.



عکس ۳-۱۵. جولیوس رابرت مایر (۱۲۵۷-۱۱۹۳)/ (۱۸۷۸-۱۸۱۴). مایر فیزیکدان آلمانی در سال ۱۸۴۲/۱۲۲۱ هم‌ارزی و بقای تمام اشکال انرژی‌منجمله گرما را مطرح کرد. اگرچه او به بعضی برآوردهای کمی پرداخت ولی نوشته‌های او آن قدر جنبهٔ فلسفی داشت که نمی‌توانستند قانع کننده باشند و کار او مدت تقریباً بیست سال ناشناخته ماند*.

$$d\bar{E}=\sum_{r}(P_r dE_r+E_r dP_r) \qquad (۳-۵۶)$$

گرمای جذب‌شده متناظر با افزایش انرژی میانگین‌است، وقتی‌که پارامترهای خارجی ثابتند، یعنی هنگامی که ترازهای انرژی E_r ثابتند ، به عبارت دیگر $dE_r=0$ است. بنابراین می‌توانیم بنویسیم

$$đQ=\sum_{r}E_r dP_r \qquad (۳-۵۷)$$

در نتیجه‌کار دریافت شده به وسیلهٔ دستگاه از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$đW=d\bar{E}-đQ=\sum_{r}P_r dE_r \qquad (۳-۵۸)$$

بنابراین کار بینهایت‌کوچك، اساساً عبارت است ازتغییر انرژی میانگین ناشی ازجابجایی ترازهای انرژی‌حاصل از تغییر بینهایت‌کوچك پارامترهای خارجی، در حالی‌که احتمالهای P_r مقادیر اولیهٔ مربوط به وضع تعادل را حفظ می‌کنند.

خلاصهٔ تعریفها

(بعضی از این تعریفها دقیقتر از تعریفهایی هستندکه در فصول پیش برخوردکردیم.)

میکروحالت (یافقط حالت) حالت کوانتومی خاص یك دستگاه. این حالت مربوط به‌جزئی‌ترین خصوصیات یك‌دستگاه است‌که به وسیله مکانیك‌کوانتومی توصیف می‌شود.

ماکروحالت (یا حالت ماکروسکوپیك) ذکر خصوصیات کامل یك دستگاه به‌کمك پارامترهای ماکروسکوپیك قابل اندازه‌گیری.

حالت قابل حصول میکروحالتی‌که یك دستگاه می‌تواند به خود بگیرد بدون اینکه با اطلاعات ماکروسکوپیك قابل حصول دستگاه تناقضی بروزکند.

تعداد درجات آزادی شمار اعداد کوانتومی متمایز لازم برای‌اینکه حالت میکروسکوپیك‌یك دستگاه به‌طور کامل‌توصیف شود. این تعداد مساوی تعداد مختصات مستقل (منجمله مختصات اسپین‌ها) تمام ذرات دستگاه است.

پارامتر خارجی پارامترماکروسکوپیك قابل‌اندازه‌گیری که مقدار آن در حرکت ذرات دستگاه و در نتیجه در انرژی

---

* استنساخ با اجازهٔ مؤلف از :

G. Holton and D. Foller, «Foundations of Modern Physical Science,» Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1958.

حالتهای کوانتومی ممکن آن اثر می‌گذارد.

دستگاه منزوی دستگاهی که با هیچ دستگاه دیگری برهم‌کنش ندارد (انرژی مبادله نمی‌کند).

انرژی کل دستگاه مجموع انرژیهای جنبشی و پتانسیل همهٔ ذرات دستگاه.

انرژی داخلی دستگاه انرژی کل دستگاه اندازه‌گیری شده درچارچوب مرجعی که درآن مرکزجرم به‌حال‌سکون‌است.

تعادل یك دستگاه منزوی را به حال تعادل می‌خوانند هرگاه احتمال یافتن دستگاه در هریك از حالتهای قابل حصول آن مستقل از زمان باشد. (دراین صورت مقدار میانگین همهٔ پارامترهای ماکروسکوپیك دستگاه مستقل از زمان است.)

قید شرط ماکروسکوپیك که باید در دستگاه صدق کند.

تحول برگشت ناپذیر آنچنان تحولی که وضع اولیهٔ مجموعه‌ای از دستگاههای منزوی که در معرض این تحول قرار می‌گیرد با اعمال تنها یك قید نتواند مجدداً به وجودآید.

فرایند برگشت‌پذیر آنچنان تحولی که وضع اولیهٔ مجموعه‌ای از دستگاههای منزوی که در معرض این فرایندقرار دارند با اعمال تنها یك قید بتواند مجدداً به وجود آید.

برهم‌کنش گرمایی برهم کنشی که در آن پارامترهای خارجی (و در نتیجه ترازهای انرژی) دستگاههای در حال برهم‌کنش‌ثابت می‌مانند.

عایق‌سازی گرمایی (یاعایق‌سازی بی‌دررو) دستگاهی را از لحاظ گرمایی منزوی می‌نامند هرگاه با هیچ دستگاه‌دیگری نتواند برهم‌کنش گرمایی داشته باشد.

برهم‌کنش بی‌دررو برهم کنشی که در آن، دستگاههای در حال برهم‌کنش از لحاظ گرمایی منزویند. دراین حالت برهم‌کنش از تغییر بعضی از پارامترهای خارجی دستگاهها ناشی می‌شود.

گرمای جذب شده به وسیلهٔ یك دستگاه افزایش انرژی میانگین دستگاهی که پارامترهای خارجی آن ثابتند.

کار دریافت شده به وسیلهٔ یك دستگاه افزایش انرژی میانگین دستگاهی که از لحاظ گرمایی منزوی است.

سرد اصطلاح مقایسه‌ای است، برای دستگاهی به کار می‌رود که در جریان برهم‌کنش گرمایی با یك دستگاه دیگر، مقداری گرمای مثبت جذب می‌کند.

گرم اصطلاح مقایسه‌ای است، برای‌دستگاهی به‌کارمی‌رود که در جریان برهم‌کنش گرمایی مقداری‌گرمای مثبت ازدست می‌دهد.

رابطه‌های مهم

رابطهٔ بین انرژی میانگین، کار و گرما

$$\Delta\bar{E}=W+Q \qquad (۱)$$

منابع برای مطالعات تکمیلی

مباحث صرفاً ماکروسکوپیك دربارهٔ 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 زندگینامه‌ها:

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 اندیشه‌هایی است که به پذیرش گرما به عنوان شکلی از انرژی منجر می‌شود.

S. G. Brush, *Kinetic Theory*, Vol. I (Pergamon Press, Oxford, 1965).

در این کتاب مقدمهٔ تاریخی مؤلف و برچیده‌هایی از تحقیقات مایر و ژول فوق‌العاده جالبند.

S. B. Brown, *Count Rumford, Physicist Extraordinary* (Anchor Books, Doubleday & Com – pany, Inc., Garden City, N. Y., 1962).

زندگینامهٔ کوتاهی از کنت رمفورد.

مسایل

۳-۱ مثال ساده دربارهٔ برهم‌کنش گرمایی

دستگاه اسپین‌هایی را که در جدول ۳-۳ آمده است در نظر می‌گیریم. فرض می‌کنیم، در آغاز وقتی که دو دستگاه A و A' از هم جدا هستند، اندازه‌گیریها گشتاور مغناطیسی کل A را مساوی $-3\mu_0$ و گشتاور مغناطیسی کل A' را مساوی $4\mu_0$ 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؟

۳-۲ یك اسپین در تماس حرارتی با دستگاه کوچکی از اسپین

به‌فرض دستگاه A از یك اسپین ۱/۲ به گشتاور مغناطیسی μ_0 و دستگاه A' از سه اسپین ۱/۲ هریك به گشتاور مغناطیسی μ_0 تشکیل شده است. هردو دستگاه در میدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ 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 به‌بالا باشند و یکی رو به‌پایین. تعداد کل حالتهای قابل حصول برای دستگاه مرکب $A+A'$ را، وقتی که گشتاور A رو به بالا و وقتیکه 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 یك اسپین 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 ۱/۲ است که گشتاور مغناطیسی هر اسپین μ_0 است. مسئلهٔ پیش را تعمیم دهید. در اینجا بازهم دستگاه A فقط از یك اسپین ۱/۲ به گشتاور مغناطیسی μ_0 تشکیل شده است. A و A' هردو در میدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ قرار دارند و با همدیگر در تماسند تا بتوانند آزادانه انرژی مبادله کنند. هنگامی که گشتاور A رو به‌بالاست 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 به‌بالاست، تعداد حالتهای قابل حصول برای دستگاه کل $A+A'$ چقدر است؟ بدیهی است که این عدد عبارت از تعداد طرقی است که N اسپین A' می‌توانند طوری مرتب شوند که n تا از آنها رو به‌بالا و n' تا رو به پایین باشند.

ب) اینك 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 به‌بالا هستند وچه تعدادی رو به‌پایین؟ 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 به‌کمك رابطهٔ $n\gg 1$ و $n'\gg 1$ ساده کنید. اگر $n>n'$ باشد، نسبت P_-/P_+ ازواحد بزرگتر است یا کوچکتر؟

۳-۴ 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 به‌بالاست، حساب کنید.

۳-۵ دستگاه دلخواه در تماس حرارتی با دستگاه بزرگی از اسپین‌ها

بررسیهای مسئلهٔ پیش را می‌توان بلافاصله به‌مطالعهٔ مورد کلی زیر کشاند و تعمیم داد. دستگاه A را که ممکن است از یك اتم تنها یا یك دستگاه ماکروسکوپیك تشکیل شده باشد درنظر

می‌گیریم. فرض کنیم که دستگاه A با یك دستگاه A' درتماس حرارتی قرارداشته باشد و با آن آزادانه انرژی مبادله کند. دستگاه A' در میدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ قراردارد واز N اسپین $\frac{1}{2}$ تشکیل شده است که گشتاور مغناطیسی هریك از آنها μ_0 است. عدد N در مقابل تعداد درجات آزادی دستگاه A که خیلی کم است بسیار بزرگ فرض شده است. وقتی که دستگاه A در پایین‌ترین حالت انرژی خود E_0 قراردارد، فرض می‌کنیم که n تا ازگشتاورهای A' رو به‌بالا و بقیه $n'=N-n$ رو به‌پایین باشد. چون تمام این اعداد خیلی بزرگند، $n\gg 1$ و $n'\gg 1$ است.

الف) وقتی که دستگاه A در پایین‌ترین حالت انرژی خود E_0 قراردارد، تعدادکل حالتهای قابل‌حصول برای‌دستگاه کل $A+A'$ چقدر است؟

ب) اینك فرض می‌کنیم که دستگاه A در حالت دیگری قرار داشته باشدکه 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 به‌بالا و $(n-\Delta n)$ ازگشتاورهای آن رو به پایین باشند. Δn را برحسب‌اختلاف انرژی (E_r-E_0) بیان کنید. می‌توانید فرض کنیدکه $(E_r-E_0)\gg\mu_0 B$ است.

ج) وقتی که E_r انرژی دستگاه A در حالت r است، تعدادکل حالتهای قابل حصول دستگاه $A+A'$ را پیداکنید.

د) به فرض P_0 احتمالی باشدکه به ازای آن دستگاه A در حالت انرژی E_0 و P_r احتمالی باشدکه به‌ازای آن دستگاه در حالت انرژی E_r قراردارد. با استفاده ازتقریب $\Delta n\ll n$ و $\Delta n\ll n'$، نسبت P_-/P_+ را پیداکنید.

ه) به‌کمك نتایجی که در بالا به دست آمده‌اند نشان دهیدکه P_r احتمال یافتن دستگاه درحالت ماکروسکوپیك r به انرژی E_r به شکل زیر است

$$P_r=Ce^{-\beta E_r}$$

که C ثابت تناسب است. β را برحسب $\mu_0 B$ یا برحسب n/n' بیان کنید.

و) اگر $n>n'$ باشد، β مثبت است یا منفی؟ حالتهای دستگاه A را چنان‌فرض کنیدکه به‌کمك‌عدد کوانتومی r شماره‌گذاری شوند واختلاف انرژی آنها یکسان و برابر b باشد (مثلا، A ممکن‌است یك نوسانگرهماهنگ ساده باشد). دراین صورت $\varepsilon_r=a+br$ است که درآن $r=0,1,2,3,\ldots$ و a مقدار ثابتی است. احتمال یافتن دستگاه A را در یکی از این حالتها با احتمال یافتن‌آن درپایین‌ترین حالت خود $r=0$ مقایسه کنید.

۳-۶ محاسبهٔ فشار وارد از طرف یك‌گازکامل (محاسبهٔ مکانیك کوانتومی)

یك ذره تنها به جرم m محبوس در جعبه‌ای به اضلاع L_x، L_y و L_z را درنظرمی‌گیریم. فرض‌کنیم که این ذره‌حالت کوانتومی خاص r را که با مقادیرخاصی از سه عدد کوانتومی n_x، n_y و n_z مشخص می‌شود اشغال کند. در این صورت E_r انرژی این حالت از رابطهٔ (۳-۱۵) به دست می‌آید.

وقتی که ذره درحالت r است بردیوار سمت راست‌جعبه، (یعنی، دیوار $x=L_x$) نیروی F_r را درسوی $+x$ واردمی‌کند. بنابراین این دیوار باید روی ذره نیروی $-F_r$ را در سوی $-x$ واردکند. اگر دیوار سمت راست جعبه به‌اندازه dL_x بآرامی به سمت راست جابه‌جا شود، کاری‌که 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

$$dE_r=-F_r dL_x \qquad (۱)$$

بنابراین نیروی F_r که از طرف ذره در حالت r بردیوار وارد می‌شود به‌وسیلهٔ رابطهٔ زیر با E_r، انرژی این ذره مرتبط است

$$F_r=-\frac{\partial E_r}{\partial L_x} \qquad (۲)$$

در اینجا ازمشتق جزئی استفاده‌کرده‌ایم زیرا فرض براین‌است که در موقع مشتق‌گیری از رابطه (۲) مقادیر L_y و L_z ثابت می‌مانند.

الف) به کمك رابطه‌های (۲) و (۳-۱۵) که انرژی را به دست می‌دهند، نیروی F را که ذره به هنگام اشغال‌حالت

خاص با مقادیرمشخص n_x ، n_y ، n_z ، بـردیوار 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 می‌دهند. در نتیجه این ذره که قادر است بـا سایـر ذرات به طور خفیف برهم کنش داشته باشد ، می‌تواند در یکی از تعداد زیاد حالت قابل حصول ممکن خودکـه با مقادیر مختلف از n_x ، n_y و n_z مشخص می‌شوند قرار گیرد. نیروی میانگین $\bar{F}$ را کـه به وسیلهٔ این ذره وارد می‌شود برحسب $\overline{n_x^2}$ بیان کنید. برای ساده‌کردن مسئلـه ، فـرض می کنیم کـه جعبه بـه شکل مکعب ، یعنی $L_x = L_y = L_z = L$ است؛ در این صورت تقارن مسئله‌ایجاب می کند که $\overline{n_x^2} = \overline{n_y^2} = \overline{n_z^2}$ باشد. به‌کمك این نتیجه رابطهٔ $\bar{F}$ را با $\bar{E}$ ، انرژی میانگین، ذره پیدا کنید.

ج) اگر N ذرهٔ مشابه در داخل گاز وجود داشته باشد ، نیروی میانگینی که به وسیلهٔ این ذرات اعمال می‌شود بـه طور ساده مساوی $N\bar{F}$ است. در این صورت نشان دهید که $\bar{P}$ فشار میانگین گاز (یعنی نیروی میانگینی که ازطرف گاز برواحدسطح دیوار وارد می‌شود) از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\bar{P} = \frac{2N}{3V}\bar{E} \qquad (3)$$

که درآن $\bar{E}$ انرژی میانگین یك ذره گاز است.

د) توجه کنیدکه نتیجهٔ (۳) بانتیجهٔ (۱ـ۲۱) که براساس شناسه‌های تقریبی درمکانیك کلاسیك به دست آمده است مطابقت دارد.

۳ـ۷ تعداد حالتهای قابل حصول برای یك مولکول گاز

نتیجهٔ (۳) از مسئلهٔ پیش یا معادله (۱ـ۲۱) امکان‌می‌دهد که انرژی میانگین یك مولکـول ازگاز ، مانند ازت (N_2) ، را در دمای عادی برآوردکنیم. به‌کمك چگالی وفشار معلـومی که چنین‌گازی وارد می کند، از معادلهٔ (۱ـ۲۸) ، $\bar{E}$ انـرژی میانگین چنین مولکولی در حـدود 6×10^{-14} ارگ به دست می‌آید .

الف) به کمك معادلهٔ (۳ـ۳۱) تعداد حالتهای $\Phi(\bar{E})$ ، راکه انرژی آنها کمتـر از $\bar{E}$ و قابل حصول بـرای مولکول محبوس در جعبه‌ای به حجم یك لیتر (۱۰۰۰ سانتی‌مترمکعب) است به طور عددی حساب کنید .

ب) فاصلهٔ کوچك انرژی $\delta E = 10^{-24}$ erg را کـه در مقابل $\bar{E}$ خیلی کوچك است درنظرمی گیریم. تعداد حالتهای قابـل حصول $\Omega(\bar{E})$ را برای مولکـول در فاصلـهٔ بین $\bar{E}$ و $\bar{E}+\delta E$ محاسبه کنید.

ج) نشان دهید که علی‌رغم کوچکی مقدار فاصلهٔ انرژی δE در مقابل E ، تعداد حالتهای $\Omega(E)$ خیلی زیادند.

۳ـ۸ تعداد حالتهای یك گاز کامل

گازکاملی‌متشکل‌از N ذره محبوس‌درداخل‌جعبه‌ای‌به‌اضلاع L_x ، L_y و L_z را درنظرمی گیریم. در اینجا بزرگی N درحدود عدد آووگادرو فرض می‌شود. با توجه به سهمی کـه هریك از اعداد کوانتومی در انرژی دارند و به‌کمك احتجاجات تقریبی شبیه‌آنچه دربخش ۳ـ۵ به‌کاربردیم نشان‌دهید که تعدادحالتهای $\Omega(E)$ در فاصلهٔ انرژی معلوم بین E و $E+\delta E$ از رابطهٔ زیر به دست می آید

$$\Omega(E) = CV^N E^{(3/2)N}\delta E$$

که درآن C ثابت تناسب و $V = L_x L_y L_z$ حجم جعبه است.

+۳ـ۹ تعداد حالتهای دستگاهی از اسپین‌ها

دستگاهی متشکل از N اسپین ۱/۲ ، هـریك به گشتاور مغناطیسی μ_0 در میدان‌مغناطیسی $\mathbf{B}$ قرارداده شده است. دستگاه در اندازهٔ ماکروسکوپیك ، یعنی N در مـرتبهٔ عدد آووگادرو است. دراین صورت، اگـر n نشان دهندهٔ تعداد گشتاورهـای مغناطیسی رو به‌بالا و $n' = N - n$ تعدادگشتاورهای رو به‌پایین باشد، انرژی دستگاه مساوی است با

$$E = -(n - n')\mu_0 B$$

الف) تعداد حالتهای $\Omega(E)$ از این دستگاه اسپین‌ها را که در فاصلهٔ کوچك از انرژی بین E و $E+\delta E$ قـرار دارند حساب کنید. در اینجا، δE در مقابل انرژی انفرادی اسپین‌هـا

خیلی بزرگ است، یعنی $\delta E \gg \mu_0 B$ است.

ب) برای $\ln\Omega$ رابطهٔ صریحی برحسب E به دست آورید. چون n و n' هردو خیلی بزرگند، برای محاسبهٔ $n!$ 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

$$\ln\Omega(E) = N\ln(2N) - \frac{1}{2}(N-E')\ln(N-E') - \frac{1}{2}(N+E')\ln(N+E')$$

با

$$E' \equiv \frac{E}{\mu_0 B}$$

ج) نمودار رفتار $\ln\Omega$ را برحسب E بتقریب رسم کنید. توجه کنید که $\Omega(E)$ همواره تابع صعودی از E نیست. بدین دلیل، یك دستگاه اسپین‌ها ازاین لحاظ بی‌هنجار است که نه‌تنها 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.

فصل ۴

برهم‌کنش گرمایی

۴-۱ توزیع انرژی بین دستگاههای ماکروسکوپیک

۴-۲ گرایش به‌تعادل حرارتی

۴-۳ دما

۴-۴ انتقال گرما به‌مقدار کم

۴-۵ دستگاه در تماس با یک چشمهٔ گرما

۴-۶ پارا مغناطیس

۴-۷ انرژی میانگین گاز کامل

۴-۸ فشار میانگین گاز کامل

خلاصهٔ تعریفها

رابطه‌های مهم

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

فصل ٤

برهم‌کنش گرمایی

در فصل پیش با اصول وخطوط عمدهٔ نظری لازم بـرای بحث کمی دربارهٔ دستگاههای ماکروسکوپیك آشنا شدیم. بنابراین، آمادگی داریم که قدرت مفاهیمی راکه تاکنون مطرح کرده‌ایم با به‌کار بستن آنها دربعضی مسایل مهم فیزیکی تجسس کنیم.

مسئله را با بررسی تفصیلی برهم‌کنش گرمایی بین‌دستگاهها آغازمی‌کنیم. تحلیل این‌وضع بسیارساده است زیرا پارامترهای خارجی، و در نتیجه تـرازهای انرژی دستگاه ثـابت می‌مانند. بعلاوه، برهم‌کنش گرمایی در دنیایی که ما را فـرا گرفته است یکی از رایجترین فرایندهاست. مسایل خاصی کـه می‌خواهیم مطالعه‌کنیم به قرار زیرند: چه شرایطی برای دو دستگاه درحال برهم‌کنش باید برآورده شوند تا دو دستگاه با یکدیگر به‌حال تعادل باشند. اگراین شرایط برآورده نشوند چه اتفاق می‌افتد؟ از لحاظ احتمالات چه پیش‌بینی‌هایی می‌توان‌کرد؟ خواهیم‌دید که برای این پرسشها پاسخهای بسیار ساده‌ای می‌تـوانند وجود داشته باشدکه ممکن است به نتایجی فوق‌العاده عمومی وبسیار سودمند منجر شوند. در واقـع، در این فصل به ادراك صحیحی از مفهوم دما و تعـریفی دقیق از «دمـای مطلق» دست خواهیم یافت. بعلاوه ، بعضی روشهـای بسیار عملی را بـرای محاسبهٔ خواص یك دستگاه ماکـروسکوپیك در حال تعـادل بـرمبنای اطلاعاتی‌که مربوط به اتمها یا مولکولهـای تشکیل دهنده آن است خواهیم آموخت. در پایان، این روشها را به‌کارخـواهیم بست تا خواص ماکروسکوپیك بعضی دستگاههای خاص را با صراحت نتیجه بگیریم.

۴ـ۱ توزیع انرژی بین دستگاههای ماکروسکوپیك

دو دستگاه ماکروسکوپیك A و A' را درنظرمی‌گیریم. انـرژی مربوط‌به‌آنهارا بترتیب با E و E'نشان‌می‌دهیم. برای‌ساده‌کردن شمارش‌تعداد حالتها، روشی راکه دربخش ۳ـ۵ بیان شده‌است دنبال می‌کنیم؛ تصور می‌کنیم که مقیاس‌انرژی به فواصل‌مساوی وبسیارکوچکی به اندازهٔ ثابت δE تقسیم شده‌باشد. (مع‌ذالك مقدار δE آن قدربزرگ است‌که بتواند تعداد زیادی ازحالتها را دربرگیرد.) دراین صورت به فرض، وقتی‌که انرژی A بین E و $E+\delta E$ قراردارد $\Omega(E)$ تعداد حالتهـای قابـل حصول برای‌آن و وقتی‌که‌انرژی A' بین E' و $E'+\delta E'$ است$\Omega'(E')$ تعداد حالتهای قابل حصول این دستگاه باشد. مسئلهٔ شمارش را می‌توان ساده‌کرد، زیرا بـا یك تقریب بسیار خوب می‌تـوانیم درنظربگیریم‌که تمام انرژیها فقط می‌توانند مقادیـر گسسته‌ای به خودبگیرندکه فاصلهٔ‌آنها یك‌مقدارکوچك δE است. بویژه، می‌توانیم تمام حالتهای A را که انرژی آنها بین فاصلهٔ کوچك E و $E+\delta E$ است دسته‌بندی‌کنیم و این طور تلقی‌کنیم کـه انرژی هریك از این حالتهـا مساوی E است؛ در این صورت $\Omega(E)$ از چنین‌حالتهایی‌وجود خواهدداشت. همچنین می‌توانیم تمام حالتهای A' را که انـرژی آنها بین فاصلهٔ کـوچك E' و $E'+\delta E$ است دسته‌بندی‌کنیم واینطور درنظربگیریم‌که انرژی هریك ازاین حالتها مساوی E' است؛ دراین‌صورت $\Omega'(E')$ از چنین‌حالتهایی وجودخواهد داشت. اگراین‌شیوهٔ عمل‌را بپذیریم، بیان‌اینکهA دارای انرژی E است از لحاظ فیزیکی بدین معنی است‌که انرژی A درجایی‌بین E و $E+\delta E$قراردارد. همچنین بیان‌اینکه A' دارای انرژی E' است ازلحاظ فیزیکی‌بدین معنی است‌که انرژی A' درجایی بین E' و$E'+\delta E$ قراردارد.

دستگاههای A و A' پارامترهای خارجی ثابت دارنـد ولی می‌توانند بین خود انرژی مبادله‌کنند. (بنابراین هرگـونه انتقال انرژی بین‌آنها، بنابه تعریف، عبارت ازتبادل‌گرماست.) اگـر چه انرژی هردستگاه به تنهایی ثابت نیست ، اما دستگاه

کل $A'+A\equiv A^*$ منزوی است و انرژی کل E^* باید ثابت بماند. در نتیجه وقتی که انرژی A مساوی E است خواهیم داشت*

$$E+E'=E^*=\text{constant} \qquad (۱-۴)$$

دراین صورت انرژی A' با رابطهٔ زیر مشخص می‌شود

$$E'=E^*-E \qquad (۲-۴)$$

اینك حالتی راکه درآن A و A' به حال تعادلند، یعنی دستگاه A^* به حال تعادل است در نظرمی‌گیریم. انرژی A می‌تواند تعداد زیادی از مقادیر ممکن را به خود بگیرد. مسئلهٔ جالب توجه به قرار زیراست: $P(E)$، احتمال اینکه انرژی A مساوی E باشد چقدر است؟ (یعنی برای اینکه انرژی A در فاصله بین E و $E+\delta E$ قرارگیرد)، در اینجا E می‌تواند هر مقدار خاص معلومی را داشته باشد. [بدیهی است که در این صورت انرژی A' مساوی مقدار مربوط به E' است که ازرابطهٔ (۴-۲) به دست می‌آید.] به این سؤال می‌توان با بررسی دستگاه منزوی A^* بسرعت جواب داد، زیرا اصل موضوعهٔ (۳-۱۹) بیان می‌کند که چنین دستگاهی می‌تواند درهریك از حالتهای قابل حصول خود با احتمالهای مساوی قرارگیرد. اساساً باید این سؤال را مطرح کنیم: در بین تعداد $\Omega^*_{\text{کل}}$ حالت قابل حصول برای A^*، تعداد $\Omega^*(E)$ حالت قابل حصول برای A^* که به ازای آنها انرژی زیر ـ دستگاه A مساوی E است چقدر است؟ طبق استدلال کلی که منجر به رابطه (۳-۲۰)شد، در این صورت $P(E)$ احتمال مورد نظر از رابطهٔ سادهٔ زیر به دست می‌آید

$$P(E)=\frac{\Omega^*(E)}{\Omega^*_{\text{کل}}}=C\,\Omega^*(E) \qquad (۳-۴)$$

که درآن $C=(\Omega^*_{\text{کل}})^{-1}$ ضریب ثابتی است مستقل از E.

تعداد $\Omega^*(E)$ را می‌توان تنها با تعداد حالتهای قابل حصول برای A و A' بیان‌کرد. وقتی‌که A انرژی E را دارد می‌تواند در یك حالت از $\Omega(E)$ حالت ممکن خود قرارگیرد. دراین صورت به دلیل بقای انرژی، A' باید دارای انرژی E' باشدکه از رابطهٔ (۴-۲) به دست می‌آید. درنتیجه A' می‌تواند در یك حالت از $\Omega'(E')=\Omega'(E^*-E)$ حالت‌که در این شرایط برای آن قابل حصول است قرارگیرد. چون هرحالت ممکن A می‌تواند با هر حالت ممکن ازدستگاه A' ترکیب‌شود تا یك حالت ممکن دیگر از دستگاه A^* به دست آید، تعداد حالتهای قابل حصول متمایز برای A^*، وقتی‌که A دارای انرژی E است، ازضرب زیر به‌دست‌می‌آید

$$\Omega^*(E)=\Omega(E)\Omega'(E^*-E) \qquad (۴-۴)$$

همچنین احتمال (۴-۳) برای اینکه دستگاه A دارای انرژی E باشد از رابطهٔ سادهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\boxed{P(E)=C\,\Omega(E)\Omega'(E^*-\mathrm{E})} \qquad (۵-۴)$$

مثال

درمثال سادهٔ زیر تعداد بسیارکمی‌ازحالتها به‌کارمی‌رودکه معرف دستگاههای ماکروسکوپیك واقعی نیستند ولی مضمون اصلی بخش پیش را بخوبی روشن می‌کند. دو دستگاه خاص A و A' را در نظرمی‌گیریم که برای آنها $\Omega(E)$ و $\Omega'(E')$ به‌نحوی که در شکل ۴-۱ نشان داده شده‌اند به انرژی آنها E و E' بستگی دارند. در اینجا انرژیهای E و E' با یك واحد اختیاری برآورد و به فواصل انرژی واحد تقسیم شده‌اند. فرض‌کنیم که E^* انرژی مربوط به مجموع دو دستگاه مساوی ۱۳ واحد باشد. در یك وضع ممکن مثلا E می‌تواند برابر ۳ باشد؛ در نتیجه $E'=10$ می‌شود. در این مورد A

---

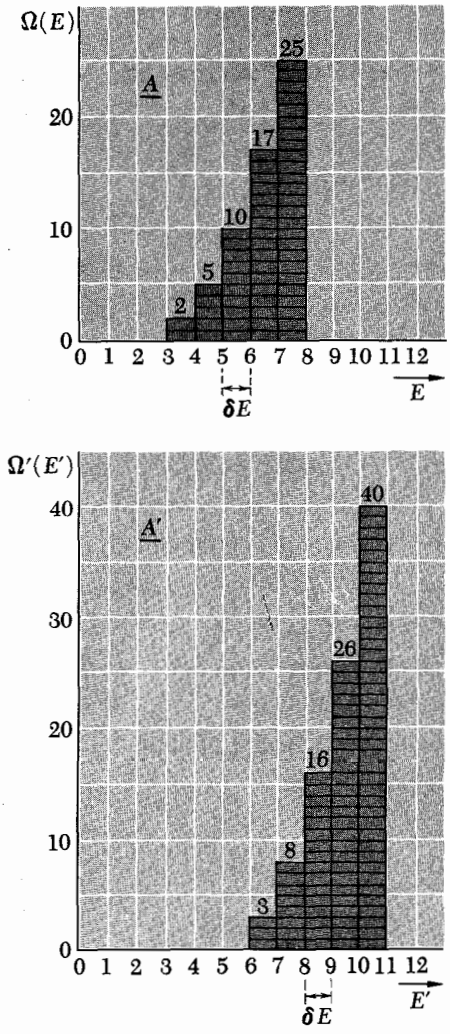
* دراین‌گفتار Eعبارت‌ازانرژی A مستقل از A' و E' عبارت از انرژی A' مستقل از A است. بنابراین انرژی‌کل E^* که دررابطهٔ سادهٔ جمع (۴-۱) داده شده است، هرگونه انرژی برهم‌کنشی E_i راکه درعین حال هم به A هم به A' بستگی دارد، یعنی هرگونه کاری را که برای نزدیك‌کردن دو دستگاه لازم است، نادیده می‌گیرد. بنابه تعریف، برهم‌کنش غیرگرمایی به‌قدرکافی‌ناچیزفرض شده است تا E_i قابل اغماض باشد، یعنی $E_i \ll E$ و $E_i \ll E'$.

می‌تواند در یکی از دو حالت ممکن و A' در یکی از ۴۰ حالت ممکن خود قرار گیرد. در این صورت مجموعاً $\Omega^* = ۲ \times ۴۰ = ۸۰$ حالت قابل حصول مختلف برای دستگاه کل A^* وجود دارد. در جدول ۴–۱ اوضاع مختلفی راکه با انرژی کل خاص E^* سازگارند به طور سیستماتیك برمی‌شماریم. باید توجه کرد که در یك مجموعهٔ آماری از چنین دستگاههایی بیشتر احتمال دارد که دستگاه A^* در حالت مربوط به $E = ۵$ و $E' = ۸$ قرار گیرد. این وضع تقریباً دوبار بیشتر از وضعی که در آن $E = ۳$ و $E' = ۱۰$ است بروز می‌کند.

اینك بستگی $P(E)$ را با انرژی E بررسی می‌کنیم. چون A و A' هردو دستگاههایی هستند که تعداد درجات آزادی آنها خیلی زیاد است، بنابر رابطهٔ (۳–۳۷) می‌دانیم که $\Omega(E)$ و $\Omega'(E')$ توابع صعودی بسیار سریع از E و E' هستند. رابطهٔ (۴–۵) را به‌عنوان تابعی از E درنظر می‌گیریم؛ دراین‌صورت آشکار است که سازهٔ $\Omega(E)$ خیلی سریع افزایش می‌یابد در حالی که سازهٔ $\Omega^*(E^* - E)$ خیلی سریع کاهش می‌یابد. از اینجا نتیجه می‌شود که حاصل‌ضرب این دو سازه، یعنی احتمال $P(E)$ به ازای یك مقدار خاص $\bar{E}$ از انرژی E بیشینهٔ بسیار تیزی نشان می‌دهد*. درنتیجه 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 $P(E)$ درآن ناحیه مقدار قابل توجهی دارد طوری است که $\Delta E \ll \bar{E}$ 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 رابطهٔ (۴–۵)، روشن است که لگاریتم اعداد Ω و Ω' را به جای حاصل‌ضرب به صورت جمع ساده

* باید توجه کرد که رفتار $P(E)$ مشابه رفتار مثال سادهٔ پیش است، به استثنای این امر که بیشینهٔ $P(E)$، برای دستگاههای ماکروسکوپیك که در آنها $\Omega(E)$ و $\Omega'(E')$ توابعی با چنین تغییرات سریع هستند، فوق‌العاده تیز است.



شکل ۴–۱. این‌شکل‌درمورد دودستگاه‌خاص وخیلی‌کوچك A و A'، $\Omega(E)$ تعداد حالتهای قابل حصول برای A و $\Omega'(E')$ تعداد حالتهای قابل حصول برای A' را برحسب انرژیهای آنها E و E' نشان می‌دهد. انرژیها بایك‌واحد دلخواه برآورد شده‌اند؛ تنها بعضی از مقادیر $\Omega(E)$ و $\Omega'(E')$ در شکل نشان داده شده‌اند.

وارد محاسبه می‌کند. یعنی

$$\ln P(E)=\ln C+\ln \Omega(E)+\ln \Omega'(E') \qquad (۶-۴)$$

که $E'=E^*-E$ است. مقدار $E=\tilde{E}$ که مربوط به بیشینهٔ $\ln P(E)$ است باشرط زیرمعین می‌شود*

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E}=\frac{1}{P}\frac{\partial P}{\partial E}=0 \qquad (۷-۴)$$

و در نتیجه رابطهٔ بالا مربوط به بیشینهٔ خود $P(E)$ است. با استفاده از روابط (۴-۶) و (۴-۲) شرط (۴-۷) به صورت ساده زیر درمی‌آید

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E}+\frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'}(-1)=0$$

یا

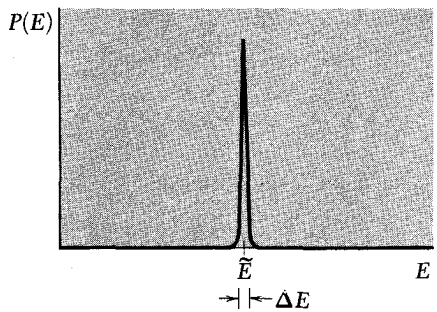
$$\boxed{\beta(E)=\beta'(E')} \qquad (۸-۴)$$

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

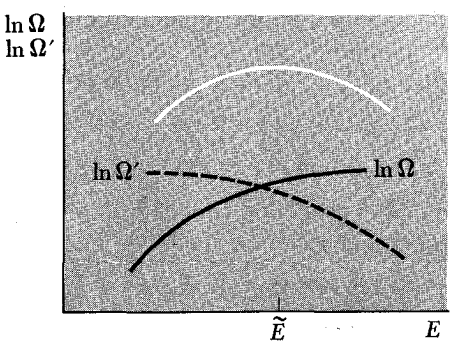
جدول ۴-۱. شمارش تعداد حالتهای ممکن سازگار با انرژی کل خاص $E^*=13$ برای دستگاههای A و A' که درشکل ۴-۱ رسم شده‌اند.

که درآن تعریف زیر را دخالت داده‌ایم

$$\boxed{\beta(E)\equiv\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}=\frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial E}} \qquad (۹-۴)$$



شکل ۴-۲. طرحوارهٔ نمایش بستگی احتمال $P(E)$ با انرژی E.



شکل ۴-۳. شکل طرحوارهٔ بستگی $\ln\Omega(E)$ و $\ln\Omega'(E')\equiv\ln\Omega'(E^*-E)$ باانرژی E. بنابه‌رابطهٔ (۳-۳۸) بستگی انرژی به $\ln\Omega$ بتقریب به شکل $\ln\Omega(E)\sim f\ln(E-E_0)+\text{constant}$ است. چون تقعرمنحنیها روبه‌پایین‌است، مجموع آنها (که به‌صورت‌خط سفید نشان داده شده است) تنها یك بیشینه به ازای‌مقدار $\tilde{E}$ را نشان می‌دهد. در واقع، این بیشینهٔ ملایم مربوط به تابع آهسته متغیر $\ln P(E)$ که از رابطهٔ (۴-۶) به‌دست آمده است، متناظر با بیشینهٔ بسیار تیز خود $P(E)$ است.

* در اینجا مشتق‌جزئی می‌نویسیم برای‌اینکه تأکیدکنیم که تمام پارامترهای خارجی دستگاه درجریان تمام این‌گفتار ثابت فرض شده‌اند.

و برای $\beta'(E')$ نیز تعریف مشابهی کرده‌ایم. در نتیجه رابطهٔ (۴–۸) شرط اساسی است که $\widetilde{E}$ مقدار خاص انرژی A (ومقدار متناظر $\widetilde{E}-E^*\equiv\widetilde{E}'$ برای انرژی A') را که بیشترین احتمال $P(E)$ ظاهر می‌شود تعیین می‌کند.

تیزی بیشینهٔ $P(E)$

با بررسی رفتار $\ln P(E)$ درمجاورت بیشینهٔ آن می‌توان چگونگی کاهش سریع $P(E)$ راوقتی که E با $\widetilde{E}$ متفاوت است بسرعت برآورد کرد. در واقع، در رابطهٔ (پ–۳) ثابت شده است، هنگامی که اختلاف E و $\widetilde{E}$ مقداری به طور محسوس بیش از ΔE باشد که مرتبهٔ بزرگی آن در حدود

$$\Delta E\sim\frac{\widetilde{E}}{\sqrt{f}} \qquad (۴–۱۰)$$

است، $P(E)$ در مقایسه با مقدار بیشینهٔ آن قابل اغماض می‌شود. در اینجا f تعداد درجات آزادی کوچکترین دستگاه از دو دستگاه در حال برهم‌کنش و $\widetilde{E}$ بفرض، خیلی بزرگتر از پایین‌ترین تراز انرژی A (حالت پایه) است. برای یك دستگاه از سنخ متعارف متشکل از یك مولکول‌گرم از اتم، f در حدود عدد اووگادرو است، یعنی $f\sim۱۰^{۲۴}$ و

$$\Delta E\sim۱۰^{-۱۲}\widetilde{E} \qquad (۴–۱۱)$$

درنتیجه، احتمال $P(E)$ به ازای مقدار $\widetilde{E}$ بیشینه‌ای فوق‌العاده تیز نشان می‌دهد و وقتی که تفاوت E با $\widetilde{E}$ به اندازهٔ $\Delta E\sim۱۰^{-۱۲}\widetilde{E}$ کوچك شود قابل اغماض می‌شود. درنتیجه انرژی A عملاهرگز با $\widetilde{E}$ تفاوت نخواهد داشت؛ بویژه، مقدار میانگین $\overline{E}$ مربوط به A نیز باید مساوی $\widetilde{E}$ باشد یعنی $\widetilde{E}=\overline{E}$. در اینجا با مثال دیگری برخورد می‌کنیم که درآن دامنهٔ نسبی افت وخیزهای یك کمیت نسبت به مقدار میانگین آن، وقتی که توجه خود را معطوف به دستگاهی متشکل از تعداد زیادی ازذرات می‌کنیم فوق‌العاده کوچك است.

بعضی تعریفهای قراردادی

گفتار قبلی نشان می‌دهد که کمیتهای $\ln\Omega$ و β ناظر به دستگاه A (وکمیتهای ناظر به A') دربررسی برهم‌کنش گرمایی اهمیت بنیادی‌دارند. بنابراین، مناسبت دارد نمادها ونامهای قراردادی دیگری‌را برای این کمیتها معرفی کنیم.

ابتدا توجه‌کنیم که طبق تعریف (۴–۹)، پارامتر β ابعاد وارونهٔ انرژی را دارد. در این صورت غالباً سودمند است که $\beta^{-۱}$ را به صورت مضربی ازیك ثابت مثبت k که دارای‌ابعاد انرژی است بیان‌کنیم تا بتوان آن را برحسب ارگ ذکر کرد. (این ثابت را ثابت بولتزمن می‌نامند و مقدار آن را یك بار برای همیشه می‌توان اختیار کرد.) دراین صورت پارامتر $\beta^{-۱}$ را می‌توان به شکل زیر نوشت

$$\boxed{\frac{۱}{\beta}\equiv kT} \qquad (۴–۱۲)$$

که درآن کمیت T که به‌این‌طریق تعریف‌می‌شود پیش‌بینی‌مقیاسی انرژی‌برحسب واحدکمیت k است. این پارامترجدید T دمای مطلق دستگاه مورد نظر نام دارد ومقدار آن معمولا برحسب درجه بیان می‌شود*. دلیل فیزیکی استفاده ازنام «دما» دربخش ۴–۳ بیشتر روشن خواهد شد.

اینك، طبق رابطهٔ (۴–۹)، تعریف T از روی $\ln\Omega$ را می‌توان به‌شکل زیر نوشت

$$\frac{۱}{T}\equiv\frac{\partial S}{\partial E} \qquad (۴–۱۳)$$

که در آن کمیت S را که با رابطهٔ زیر تعریف می‌شود دخالت داده‌ایم

---

* مثلا، دمای مطلق ۵ درجه متناظر با انرژی $۵k$ است.

$$\boxed{S \equiv k \ln \Omega} \qquad (۱۴-۴)$$

کمیت S آنتروپی دستگاه مورد نظر نامیده می‌شود. آنتروپی دارای ابعاد انرژی است زیرا مشتمل برثابت k است. طبق تعریف آن رابطهٔ (۴-۱۴)، آنتروپی یك دستگاه اساساً اندازهٔ لگاریتمی تعداد حالتهای قابل حصول دستگاه است. بنابراین طبق تذکارهای پایان بخش ۳-۶ آنتروپی میزان درجه‌کاتورگی دستگاه است*.

با تعریفهای پیش، شرط اینکه احتمال $P(E)$ بیشینه باشد بنابه رابطهٔ (۴-۳) هم ارز این بیان است: آنتروپی $S^* \equiv kL\Omega^*$ مربوط به دستگاه کل نسبت به E انرژی زیر-دستگاه A بیشینه است. در این صورت با استفاده از رابطهٔ (۴-۶) شرط احتمال بیشینه هم‌ارز با حکم زیر می‌شود

$$S^* = S + S' = \text{بیشینه} \qquad (۱۵-۴)$$

این رابطه به شرطی صادق است که رابطهٔ (۴-۸) برقرار باشد یعنی اگر داشته باشیم

$$T = T' \qquad (۱۶-۴)$$

این بحث نشان می‌دهد که E انرژی A طوری جور می‌شود که آنتروپی دستگاه منزوی کل A^* حتی‌المقدور بزرگ باشد. در این‌صورت دستگاه A^* دربین حداکثر تعداد ممکن ازحالتهای، یعنی در کاتوره‌ای‌ترین ماکروحالت خود توزیع می‌شود.

۴-۲ گرایش به تعادل حرارتی

چنانکه دیدیم، احتمال $P(E)$ به ازای انرژی $E = \tilde{E}$ بیشینهٔ فوق‌العاده تیزی‌دارد. بنابراین وقتی‌دو دستگاه A و A' درتماس حرارتی به حال تعادلند، E انرژی دستگاه A تقریباً همیشه فوق‌العاده نزدیك به $\tilde{E}$ است، در حالی که E' انرژی دستگاه A' فوق‌العاده نزدیك به $\tilde{E}' = E^* - \tilde{E}$ است. با تقریب بسیار خوب، انرژی میانگین این دستگاهها نیز مساوی این انرژیها است، یعنی

$$E' = \tilde{E}' \quad و \quad E = \tilde{E} \qquad (۱۷-۴)$$

اینك وضعی را در نظرمی‌گیریم که در آن، دستگاههای A و A' در آغاز مجزا از یکدیگر و هرکدام جداگانه به حال تعادلند، در حالی که انرژی میانگین آنها بترتیب $\bar{E}_i$ و $\bar{E}'_i$ است. آنگاه فرض می‌کنیم که A و A' در تماس حرارتی قرار گیرند به‌طوری‌که آزادانه با یکدیگر انرژی مبادله‌کنند. وضعی که باید نتیجه شود معمولا وضع فوق‌العاده نامحتمل است جز درحالت خاصی که انرژی دستگاهها درآغاز به $\tilde{E}$ و $\tilde{E}'$ بسیار نزدیك باشد. بنابه اصل (۳-۱۸)، دستگاهها تمایل به مبادلهٔ انرژی دارند تا اینکه به‌وضع تعادل نهایی برسند، که دربخش پیش‌بحث کردیم. دراین‌صورت $\bar{E}_f$ و $\bar{E}'_f$ انرژی میانگین‌نهایی دستگاهها، بنابه رابطهٔ (۴-۱۷) مساوی است با

$$\bar{E}'_f = \tilde{E}' \quad و \quad \bar{E}_f = \tilde{E}_f \qquad (۱۸-۴)$$

به‌طوری‌که‌احتمال $P(E)$ بیشینه می‌شود. دراین‌هنگام βپارامتر دستگاهها نظیر به‌نظیر مساوی هستند. یعنی،

$$\beta_f = \beta'_f \qquad (۱۹-۴)$$

یا

$$\beta'_f \equiv \beta(\bar{E}_f) \quad و \quad \beta_f \equiv \beta(\bar{E}_f)$$

نتیجه‌ای‌که در اینجا بیان شد (دستگاهها انرژی مبادله می‌کنند تا به وضعی از تعادل برسندکه درآنجا احتمال $P(E)$ بیشینه باشد)، بنابه رابطهٔ (۴-۶) و تعریف (۴-۱۴) هم ارز این حکم است که دستگاهها آنقدر انرژی مبادله می‌کنند تا اینکه آنتروپی کل آنها بیشینه شود. در این صورت، هرگز

---

* توجه‌کنید که آنتروپی‌که از رابطهٔ (۴-۱۴) تعریف می‌شود دارای مقدار معینی است‌که طبق رابطهٔ (۳-۴۰) اساساً از δE پهنای فواصل‌انرژی‌که درگفتار ما به‌کارمی‌رود مستقل است. بعلاوه چون δE دارای پهنایی ثابت و مستقل از E است، مشتق‌رابطهٔ(۴-۹) نیز که معرف β یا T است مسلماً مستقل‌از δE است.

احتمال (یا آنتروپی) نهایی نمی‌تواند ازاحتمال اولیه کوچکتر باشد، یعنی

$$S(\bar{E}_f)+S'(\bar{E}'_f)\geqslant S(\bar{E}_i)+S'(\bar{E}'_i)$$

یا

$$\boxed{\Delta S+\Delta S'\geqslant 0} \qquad (۴-۲۰)$$

که در آن

$$\Delta S\equiv S(\bar{E}_f)-S(\bar{E}_i)$$

و

$$\Delta S'\equiv S'(\bar{E}_f')-S'(\bar{E}_i')$$

بترتیب تغییرآنتروپی A و A' هستند.

بدیهی است که انرژی کل دستگاهها در جریان مبادلهٔ انرژی پایستار (کنسرواتیو) است. در این صورت بنا به روابط (۳-۴۹) و (۳-۵۰) داریم

$$\boxed{Q+Q'=0} \qquad (۴-۲۱)$$

که درآن Q و Q' بترتیب مقادیر گرمای جذب شده به وسیلهٔ A و A' هستند. روابط (۴-۲۰)و(۴-۲۱) شرایطی‌را که درجریان برهم‌کنش گرمایی باید صدق کنند به‌نحو کامل تلخیص می کنند.

بحث فوق نشان می‌دهدکه دوحالت امکان‌پذیر است:

۱) انرژیهای اولیهٔ دستگاهها طوری است که $\beta_i=\beta'_i$ است، با $\beta_i\equiv\beta(E_i)$ و $\beta'_i\equiv\beta'(E'_i)$. دراین‌صورت‌دستگاهها از اول در محتمل‌ترین حالت خودند یعنی آنتروپی کل آنها از همان آغاز بیشینه است. از اینرو دستگاهها به حال تعادل می‌مانند و بین آنها هیچ‌گونه مبادلهٔ انرژی صورت نمی‌گیرد.

۲) درحالت‌کلی، انرژیهای اولیهٔ دستگاهها طوری است که $\beta_i\neq\beta'_i$. دراین صورت دستگاهها دروضعی بسیارنامحتمل قراردارندکه در آن حالت آنتروپی کل آنها بیشینه نیست. آن گاه وضع در طول زمان تغییر خواهدکرد، آنقدر انرژی، به شکل گرما، دربین‌دستگاهها مبادله می‌شود تا تعادل‌نهایی‌حاصل شودکه درآن آنتروپی کل بیشینه و $\beta_f=\beta'_f$ است.

۴-۳ دما

در بخش پیش، به دو خاصیت زیر از پارامتر β [یا به هم‌ارز آن، پارامتر $T=(k\beta)^{-1}$] آگاهی یافتیم:

۱) اگر دو دستگاه که هریك جداگانه به حال تعادلند با مقدار یکسان از پارامتر مشخص شوند و آنها را به حال تماس‌حرارتی درآوریم تعادل‌حفظ خواهدشد وانتقال گرما وجود نخواهد داشت.

۲) اگر دو دستگاه با مقادیر متفاوتی از پارامترمشخص شوند، وقتی‌که دستگاهها را به حال تماس حرارتی درآوریم تعادل حفظ نخواهد شد وانتقال گرما صورت خواهد گرفت.

این بیان امکان می‌دهد که به نتایج مهمی دست یابیم. بویژه، امکان می‌دهد مفاهیم کیفی را که در بخش ۱-۵ کاوش می کردیم به صورت دقیق و کمی مدون کنیم.

مثلا، تصورکنیم که سه‌دستگاه A، B و C هریك‌جداگانه به حال تعادلند. فرض کنیم وقتی که C در تماس حرارتی با A قرارمی گیرد هیچگونه انتقال گرما بروز نکند و وقتی که C در تماس حرارتی با B قرارمی گیرد هیچگونه انتقال گرما صورت نگیرد. در این صورت می‌دانیم که $\beta_C=\beta_B$ و $\beta_C=\beta_A$ است (که β_A، β_B و β_C بترتیب‌پارامترهای β مربوط به‌دستگاههای A، B و C هستند). اما ازاین‌دو تساوی‌می‌توانیم نتیجه‌بگیریم که $\beta_A=\beta_B$ است و در نتیجه وقتی دستگاههای A و B در تماس حرارتی قرارگیرند مبادلهٔ گرما پیش نمی‌آید. بدین طریق به نتیجهٔ عمومی زیرمی‌رسیم:

> اگر دو دستگاه هریك جداگانه با دستگاه سومی به‌حال تعادل حرارتی باشند در این صورت آنها باید باهمدیگر به‌حال تعادل حرارتی باشند. (۴-۲۲)

نتیجه (۴-۲۲) اصل صفر ترمودینامیك نامیده می‌شود. صحت‌آن

استفاده از دستگاههای اندازه‌گیری موسوم به دماسنجها را امکان‌پذیر می‌سازد که به‌کمك آنها می‌توان پیش‌بینی کرد که آیا وقتی که دو دستگاه در تماس حرارتی با همدیگر قرارمی‌گیرند گرما مبادله می‌کنند یا خیر. هر دستگاه ماکروسکوپیك M بادو ویژگی زیر می‌تواند چنین دماسنجی باشد:

الف) از بین پارامترهای ماکروسکوپیك مختلفی که دستگاه M را مشخص می‌کنند یکی را (که آن را θ می‌نامیم) انتخاب‌می‌کنیم که وقتی M از طریق برهم‌کنش گرمایی انرژی دریافت‌می‌کند یا از دست می‌دهد به مقدار قابل ملاحظه‌ای تغییر کند. سایر پارامترهای ماکروسکوپیك M ثابت نگهداشته می‌شوند. پارامتر θ که می‌تواند تغییر کند پارامتر دماسنجی M نام دارد.

ب) دستگاه M عموماً خیلی کوچکتر از دستگاههایی که باید اندازه‌گیری‌شوند (یعنی، باتعداد کمتری‌از درجات‌آزادی) اختیار می‌شود. این امر برای به‌کمینه رساندن مبادلات انرژی با این دستگاهها و در نتیجه برای به کمینه رساندن اختلالهای ناشی از اندازه‌گیری ضرورت دارد.

مثالهایی از دماسنجها

تعداد زیادی ازدستگاهها وجود دارندکه ممکن است به عنوان‌دماسنج به‌کار روند. ما تنها چندتایی راکه معمولا به‌کار می‌روند ذکر می‌کنیم.

۱) مایعی، مانند جیوه یا الکل، در لوله‌ای شیشه‌ای با قطرکوچك محبوس است. این دماسنج رایجی است که‌قبلا در بخش ۱ـ۵ شرح داده‌ایم. در اینجا پارامتر دماسنجی θ ارتفاع مایع در داخل لوله است.

۲) گازی در داخل یك تنگ محبوس است به‌نحوی که حجم آن ثابت بماند. این دماسنج یك دماسنج‌گازی در حجم ثابت است. در اینجا پارامتردماسنجی θ فشاری است که گاز وارد می‌کند.

۳) گازی را در داخل یك تنگ محبوس می‌کنند به طوری که فشار آن ثابت بماند. این دماسنج یك دماسنج‌گازی درفشارثابت‌است. دراینجا پارامتردماسنجی θ حجمی است که گاز اشغال می‌کند.

۴) یك رسانای الکتریکی (مثلا پیچکی از سیم پلاتین) در فشار ثابت نگهداشته شده و از آن جریان ضعیفی عبور می‌کند. این یك دماسنج مقاومتی است. در اینجا پارامتر دماسنجی θ مقاومت الکتریکی رساناست.

۵) نمونه‌ای از یك جسم پارا مغناطیسی در فشار ثابت نگه‌داشته شده است. در اینجا پارامتر دماسنجیθ، خودگیری ویژهٔ مغناطیسی نمونه است (یعنی، نسبت بین گشتاور مغناطیسی میانگین در واحد حجم و میدان مغناطیسی است‌که به‌کار می‌رود). این کمیت را می‌توان مثلا با اندازه‌گیری خود القای‌پیچکی که روی جسم‌نمونه پیچیده شده است اندازه‌گیری کرد.

دماسنج M به طریق زیر به‌کار می‌رود. دماسنج به‌مدت کافی‌متوالیاً در تماس حرارتی با دستگاههای مورد بررسی، که آنها را A و B می‌نامیم قرار می‌گیرد تا با هریك از آنها به تعادل برسد.

۱) فرض‌کنیم که پارامتر دماسنجی θ مربوط به M (مثلا طول ستون مایع دماسنج جیوه‌ای) در دو حالت مقدار یکسانی به خود بگیرد. این امر نشان می‌دهد که M که با A در حال تعادل است، وقتی‌که با B در تماس حرارتی قرار می‌گیرد به حال تعادل باقی می‌ماند. از اصل صفر ترمودینامیك می‌توان نتیجه‌گرفت که اگر A و B را در تماس حرارتی قراردهیم به حال تعادل باقی خواهند ماند.

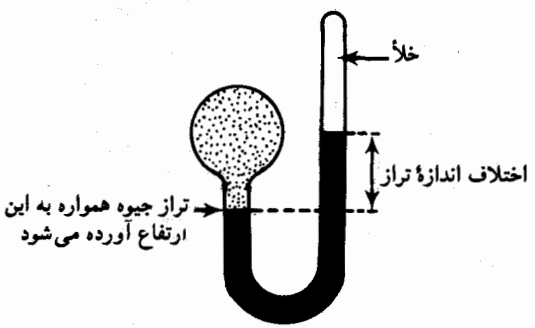
۲) فرض کنیم که θ پارامتر دماسنجی M مقدار یکسانی را در دو حالت به خود نگیرد. در این صورت می‌توان نتیجه گرفت که اگر A و B را در تماس حرارتی قرار دهیم به حال تعادل باقی‌نخواهند ماند. برعکس‌تصورکنیم که A و B به حال تعادل باقی بمانند. وقتی‌که M با A به‌حال تعادل درآید، طبق‌اصل صفر، ناگزیراست درهنگام‌تماس حرارتی با B به‌حال تعادل بماند. اما اگر M در تماس حرارتی با B قرارگیرد، پارامتر θ نمی‌تواند تغییرکند و این موضوع مخالف با فرض

است*.

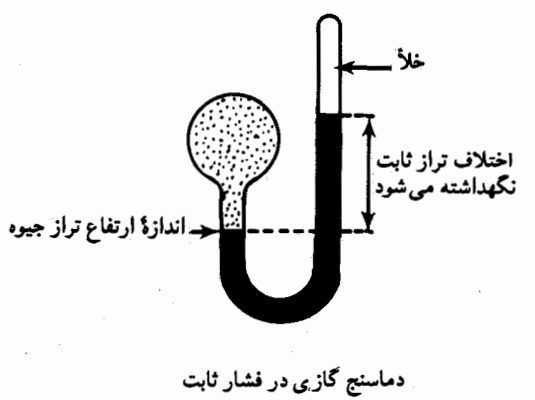
یك دماسنج M را که در آن از پارامتر θ به عنوان پارامتر دماسنجی استفاده می‌شود در نظرمی‌گیریم. وقتی که دماسنج M با دستگاه A به حال تعادل حرارتی قرار می‌گیرد، مقداری که θ به خود می‌گیرد، بنا به تعریف ، دمای A است که با این پارامتر دماسنجی خاص θ واین دماسنج خاص M تعریف می‌شود. طبق این تعریف دما می‌تواند یك طول، یك فشار یا هر کمیت دیگری باشد. باید توجه کرد که حتی اگر دو دماسنج مختلف پارامترهایی از یك نوع داشته باشند، معمولا برای یك جسم واحد مقداردمای یکسان به‌دست نمی‌دهند**. بعلاوه، اگر دمای جسم C معدل دماهای دو جسم A و B باشد که با یك دماسنج اندازه‌گیری می‌شوند، این نتیجه الزاماً برای دماهایی که بادماسنج دیگری‌اندازه گیری می‌شوندصادق‌نیست. مع‌ذالك، بحث‌ما نشان می‌دهد که مفهوم‌دما که‌تعریف کردیم دارای‌خاصیت مفیدزیر است :

> دو دستگاه که درتماس‌حرارتی بایکدیگرقرار می‌گیرند، اگروفقط اگر دماسنج‌واحدی‌دمای آنها را یکسان نشان دهد، به‌حال تعادل باقی خواهند ماند. (۴–۲۳)

مفهوم دما راکه واردکردیم مهم و سودمند است ، ولی بیشتر می‌توان گفت که اختیاری است، زیرا دمایی که به یك دستگاه نسبت داده می‌شود به‌طور بسیار محسوسی به ویژگیهای خاص دستگاه M بستگی‌دارد که به عنوان دماسنج به‌کارمی‌رود. وانگهی، می‌توانیم از ویژگیهای‌پارامتر β برای به‌دست‌آوردن دمای بسیار مفیدتری استفاده‌کنیم. در واقع، فرض کنیم که یك



دماسنج گازی در حجم ثابت



دماسنج گازی در فشار ثابت

شکل ۴–۴. دماسنجهای گازی درحجم ثابت و فشار ثابت.

---

* تمام اندازه‌گیریهای فوق را می‌توان با هر دماسنج دیگر M' با پارامتر دماسنجی θ' انجام داد. معمولا یك رابطهٔ یك‌به‌یك بین هر مقدار θ و مقدار متناظر θ' وجود دارد.مع‌ذالك در بعضی موارد استثنایی یك دماسنج خاص M ممکن است چند مقدار به دست دهد، بدین‌طریق‌که یك مقدار معلوم از θ به‌بیش از یك مقدار θ' تقریباً در هر دماسنج M' دیگر متناظر است. دماسنجهای ویژه‌ای‌که چند مقدار را درگسترهٔ دماهای معمولی نشان می‌دهند به‌ندرت مورد استفاده قرارمی‌گیرندکه از بحث‌ما خارجند. (به مسئلهٔ ۴–۱ رجوع شود.)

** مثلا ، دو دماسنج ممکن است عبارت از دو لولهٔ شیشه‌ای مملو از مایع باشند. بدین منوال دراین دو مورد ، پارامتر دماسنجی طول ستون مایع است. مع‌ذالك، مایع ممکن است دریك مورد جیوه و در مورد دیگر الکل باشد.

دماسنج 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، دراین صورت می‌دانیم که در حالت تعادل $\beta=\beta_A$ است. بنابراین دماسنج، طبق رابطهٔ (۴–۹)، خاصیت بنیادی دستگاه A را که افزایش نسبی تعداد حالتهای آن برحسب انرژی است اندازه‌گیری می‌کند. 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 می‌دانیم که در حالت تعادل، $\beta'=\beta_A$ است. بنابراین $\beta=\beta'$ است و به نتیجهٔ زیر می‌رسیم:

(۴–۲۴)

> اگر پارامتر β به عنوان پارامتر دماسنجی یک دماسنج به‌کار رود، هر دماسنج دلخواهی برای اندازه‌گیری دمای یک دستگاه خاص مورد استفاده قرار گیرد دمای یکسانی به دست خواهد داد. بعلاوه، این دما یک خاصیت بنیادی از تعداد حالتهای دستگاه موردنظر را نشان می‌دهد.

بنابراین β برای اندازه‌گیری دما پارامتری بسیار مفید و اساسی است. به‌همین دلیل است که پارامتر $T\equiv(k\beta)^{-1}$ را که از روی β تعریف می‌شود دمای مطلق نام نهاده‌اند. بحث در دو نکته زیر را به فصل بعد موکول می‌کنیم: ۱) طرق عملی که برای یافتن مقادیر عددی β یا T به کمک اندازه‌گیریهای مناسب به‌کار می‌روند. ۲) قرارداد بین‌المللی که برای انتخاب مقدار عددی خاص برای k پذیرفته شده است.

خواص دمای مطلق

بنا به تعریف (۴–۹)، دما از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\frac{1}{kT}\equiv\beta\equiv\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E} \qquad (۴–۲۵)$$

در رابطهٔ (۳–۳۷) دیدیم که $\Omega(E)$ برای هر دستگاه معمولی یک تابع صعودی بسیار تند از E انرژی آن است. در نتیجه رابطهٔ (۴–۲۵) ایجاب می‌کند که برای یک دستگاه معمولی،

$$T>0 \quad \text{یا} \quad \beta>0 \qquad (۴–۲۶)$$

باشد. به عبارت دیگر

(۴–۲۷)

> دمای مطلق هر دستگاه معمولی مثبت است*

مرتبهٔ بزرگی دمای مطلق یک دستگاه را نیز می‌توان بسرعت برآورد کرد. بستگی تابعی تقریبی $\Omega(E)$ معمولا به‌شکلی است که از رابطه (۳–۳۸) به‌دست می‌آید،

$$\Omega(E)\propto(E-E_0)^f \qquad (۴–۲۸)$$

که در آن f تعداد درجات آزادی و E انرژی دستگاه است، که انرژی حالت پایهٔ آن E_0 است. بدین طریق

$$\ln\Omega\sim f\ln(E-E_0)+\text{constant}$$

یعنی

$$\beta=\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}\sim\frac{f}{E-E_0} \qquad (۴–۲۹)$$

در این صورت بزرگی T را می‌توان با قراردادن $E=\bar{E}$، انرژی میانگین دستگاه، برآورد کرد. بنابراین می‌توانیم نتیجه بگیریم که برای یک دستگاه معمولی داریم

$$kT=\frac{1}{\beta}\sim\frac{\bar{E}-\bar{E}_0}{f} \qquad (۴–۳۰)$$

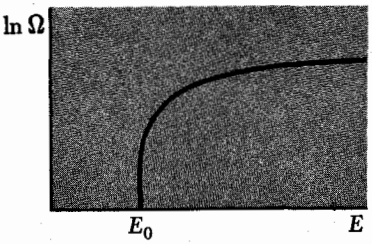
به عبارت دیگر

(۴–۳۱)

> در هر دستگاه معمولی در دمای مطلق T، مقدار kT تقریباً مساوی انرژی میانگین (در بالای حالت پایه) به‌ازای هر درجه آزادی است.

---

* همچنانکه دربارهٔ نتیجهٔ (۳–۳۸) خاطرنشان کردیم، هدف خاص از عبارت **هر دستگاه معمولی**، کنار گذاردن حالت استثنایی دستگاهی است که در آن انرژی جنبشی ذرات نادیده گرفته می‌شود و در آن انرژی مغناطیسی اسپین‌ها به قدر کافی بزرگ است.



شکل ۴–۵. طرحواره‌ای‌که‌رفتار $\ln\Omega$ را برحسب انرژی E نشان می‌دهد. شیب منحنی، پارامتردمای مطلق β است.

شرط تعادل رابطهٔ (۴–۸) بین دو دستگاه در تماس حرارتی، تلویحاً به معنی تساوی دماهای مطلق‌است. بنابه‌رابطه (۴–۳۱)، می‌بینیم‌که این شرط تقریباً هم‌ارز با این بیان است که : انرژی‌کل دستگاههای درحال برهم‌کنش طوری بین آنها تقسیم می‌شودکه انرژی میانگین به ازای هردرجهٔ آزادی برای دو دستگاه یکسان باشد. نتیجهٔ اخیرهمان است که ما عمدتاً در بحث کیفی در بخش ۱–۵ به‌کاربردیم.

پارامتر β، یا T، چگونه برحسب E، انرژی دستگاه تغییرمی‌کند؟ مقدار β شیب منحنی $\ln\Omega$ برحسب E را مشخص می‌کند. در شرح زیرشکل ۴–۳ خاطرنشان‌کردیم که‌کاوی این منحنی باید رو به پایین باشد تا برای مجموع احتمالهای دو دستگاه در تماس حرارتی تنها یك بیشینه برقرار شود. بنابراین با افزایش E شیب منحنی باید کاهش پیداکند؛ یعنی در هر دستگاهی

$$\frac{\partial\beta}{\partial E}<0 \qquad (۴–۳۲)$$

در مورد یك دستگاه معمولی، این نتیجه از شکل تابعی تقریبی رابطهٔ (۴–۲۸) نیز فهمیده می‌شود، زیرا مشتق‌گیری از رابطهٔ (۴–۲۹) در هردستگاهی به نتیجه روشن زیر منجر می‌شود

$$\frac{\partial\beta}{\partial E}\sim -\frac{f}{(E-E_0)^2}<0 \qquad (۴–۳۳)$$

می‌بینیم که وقتی E افزایش‌می‌یابد β نزول می‌کند وچون بنابه تعریف $T\equiv(k\beta)^{-1}$ است، وقتی β کاهش می‌یابد T باید زیاد شود و دراین صورت به‌نتیجه زیرمی‌رسیم

دمای مطلق هر دستگاه یك تابع صعودی از انرژی آن است.	(۴–۳۴)

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 رابطهٔ (۴–۳۲) نتیجه می‌شود

$$\frac{\partial T}{\partial E}>0 \qquad (۴–۳۵)$$

رابطهٔ اخیر امکان می‌دهد که بین دمای مطلق و سوی شار گرما یك رابطهٔ عمومی برقرارکنیم. 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 قرارداده شده‌اند درنظر می‌گیریم. دراین‌صورت یك دستگاه گرما جذب‌می‌کند ودیگری گرما ازدست‌می‌دهد، تا اینکه دستگاهها دریك‌دمای مطلق مانند T_f به تعادل نهایی می‌رسند. فرض‌کنیم‌که دستگاه A دستگاهی باشدکه گرما جذب می‌کند و در نتیجه انرژی می‌گیرد؛ در این صورت از رابطهٔ (۴–۳۴) نتیجه می‌شود که $T_f>T_i$ است. همچنین‌دستگاه A' باید با ازدست‌دادن گرما، انرژی‌ازدست‌دهد. ازاینجا نیزازرابطهٔ (۴–۳۴) نتیجه‌می‌شودکه $T_f<T'_i$ است. بنابراین دماهای اولیه و نهایی به‌گونه‌ای هستند که

$$T_i<T_f<T'_i$$

این بیان بدین معنی است‌که دستگاه A که گرما جذب می‌کند دارای دمای مطلق اولیهٔ T_i است‌که کمتر از دمای مطلق T'_i مربوط به دستگاه A' است‌که گرما از دست می‌دهد، به طور خلاصه

(۴–۳۶) وقتی که دو دستگاه معمولی در تماس حرارتی قرار گیرند، دستگاهی گرما ازدست می‌دهد که بزرگترین دمای مطلق را دارد ودستگاهی گرما جذب می‌کند که دمای مطلق آن کمتر است*.

چون دستگاه گرمتر را به‌عنوان دستگاهی که گرما ازدست می‌دهد ودستگاه سردتر را دستگاهی که گرما جذب می‌کند تعریف کرده‌ایم نتیجهٔ (۴–۳۶) هم‌ارز این بیان است که دمای مطلق دستگاه «گرمتر» بیشتر از دمای مطلق دستگاه «سردتر» است.

۴–۴ انتقال گرما به مقدار کم

بخشهای پیش گفتار کلی ما را دربارهٔ برهم‌کنش گرمایی بین دستگاههای ماکروسکوپیك تکمیل می‌کند. اینك توجه خود را به چندمورد خاص ساده که بسیاراهمیت دارند معطوف می‌کنیم.

فرض کنیم، وقتی دستگاه A در تماس حرارتی با دستگاه دیگری قرار داده شود، مقدار Q گرما جذب‌کند که آن قدر کوچك است که داشته باشیم

$$|Q| \ll \bar{E} - E_0 \qquad (۴–۳۷)$$

یعنی، به طوری که $\Delta\bar{E} = Q$ تغییر انرژی میانگین A در مقایسه با $\bar{E}$ انرژی میانگین A که بالای حالت پایهٔ آن قراردارد کوچکتر است. دراین صورت دمای مطلق دستگاه A به مقدار قابل اغماضی تغییرمی‌کند. در واقع، باقراردادن $E = \bar{E}$ روابط (۴–۲۹) و (۴–۳۳) به نتایج تقریبی زیر منجر می‌شوند

$$\Delta\beta = \frac{\partial\beta}{\partial E} Q \sim -\frac{f}{(\bar{E}-E_0)^2} Q \sim -\frac{\beta}{\bar{E}-E_0} Q$$

بنابراین رابطهٔ (۴–۳۷) موجب رابطهٔ زیر می‌شود

$$|\Delta\beta| = \left|\frac{\partial\beta}{\partial E} Q\right| \ll \beta \qquad (۴–۳۸)$$

چون $T = (k\beta)^{-1}$ یا $\ln T = -\ln\beta - \ln k$ است، نتیجه می‌شود

$$\left(\frac{\Delta T}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta\beta}{\beta}\right)$$

یعنی رابطهٔ (۴–۳۸) نیز هم‌ارز است با

$$|\Delta T| \ll T \qquad (۴–۳۹)$$

هنگامی می‌گوییم Q مقدار گرمای جذب‌شده به‌وسیلهٔ یك‌ستگاه کم است که رابطهٔ (۴–۳۸) برقرار باشد، یعنی Q آن قدر کوچك باشدکه دمای مطلق عملا تغییر نکند.

فرض کنیم که دستگاه A چنین‌مقدار گرمای کم Q راجذب کند. در این صورت انرژی اولیه ونهایی آن با احتمال قریب به یقین بترتیب مساوی مقدار میانگین آنها $\bar{E}$ و $\bar{E}+Q$ است. درجریان فرایندجذب گرما، $\Omega(E)$ تعداد حالتهای قابل‌حصول A نیز تغییر می‌کند. اگرآن را به صورت سری تیلور بسط‌دهیم به دست می‌آید

$$\ln\Omega(\bar{E}+Q) - \ln\Omega(\bar{E}) = \left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}\right)Q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \ln\Omega}{\partial E^2}\right)Q^2 + \cdots = \beta Q + \frac{1}{2}\frac{\partial\beta}{\partial E}Q^2 + \cdots$$

اما چون مقدار گرمای Q کم فرض شده است، دمای مطلق A عملا تغییر نمی‌کند. در نتیجه از جملهٔ مشتمل بر $\partial\beta/\partial E$، بنابر رابطهٔ (۴–۳۸) می‌توان چشم پوشید. دراین صورت‌تغییر مقدار $\ln\Omega$ به صورت زیرساده می‌شود

$$\Delta(\ln\Omega) = \frac{\partial \ln\Omega}{\partial E} Q = \beta Q \qquad (۴–۴۰)$$

در نتیجه در جریان فرایند جذب مقدار گرمای Q، آنتروپی

* در مورد استثنایی، دستگاهی از اسپین‌ها، این بیان الزاماً نیاز به تعدیل دارد، زیرا وقتی که $\beta \to 0$، $T \to \pm\infty$ (به مسئلهٔ ۴–۳۰ رجوع کنید).

$S\equiv\ln\Omega$ مربوط به دستگاه در دمای مطلق $T=(k\beta)^{-1}$ به میزان ΔS تغییر می‌کند که برابر است با

$$\boxed{\begin{array}{c}\text{اگر } Q \text{ کوچك باشد}\\ \Delta S=\dfrac{Q}{T}\end{array}} \qquad (۴-۴۱)$$

براین نکته تأکید می‌کنیم که حتی اگر گرمای Q از لحاظ مقدار مطلق بزرگ باشد، ممکن است به مفهوم مقایسه‌ای رابطهٔ (۴-۳۷) یا رابطهٔ (۴-۳۹) نسبتاً کوچك باشد و رابطهٔ (۴-۴۱) معتبر بماند. اگر مقدار گرمای جذب شده واقعاً بی‌نهایت کوچك باشد می‌توانیم آن را با $đQ$ نشان دهیم؛ دراین صورت تغییر بینهایت کوچك آنتروپی مربوط مساوی است با

$$\boxed{dS=\frac{đQ}{T}} \qquad (۴-۴۲)$$

باید توجه کرد که مقدار گرمای $đQ$ فقط یك مقدار بینهایت کوچك است. برعکس، مقدار dS یك دیفرانسیل واقعی است، یعنی تفاضل بینهایت کوچك بین آنتروپی‌های A در حالتهای ماکروسکوپیك نهایی واولیه است.

وقتی که دستگاه A با هردستگاه دیگر B که درمقابل خود A به قدرکافی کوچك است در تماس حرارتی قرارداده شود، مقدار گرمای جذب‌شدهٔ Q به‌وسیلهٔ دستگاه A به‌مفهوم مقایسه‌ای رابطهٔ (۴-۳۷) یا (۴-۳۹) همواره بسیار کوچك خواهد بود. در واقع، مقدار گرمای Q که به‌وسیلهٔ A جذب می‌شود حداکثر در حدود انرژی کل B (در بالای حالت پایهٔ آن) و در نتیجه خیلی کوچکتر از $E-E_0$ انرژی خود A است. دستگاه A را هنگامی چشمهٔ گرما (یا مخزن گرما) نسبت به مجموعه‌ای از دستگاههای دیگر می‌نامند که آن قدر بزرگ باشد که دمای آن در جریان هرگونه برهم‌کنش گرمایی با این دستگاهها عملا ثابت بماند. دراین‌صورت معادلهٔ (۴-۴۱) همواره معتبر می‌ماند و رابطهٔ بین ΔS تغییر آنتروپی چشمهٔ گرما و Q مقدار گرمایی راکه جذب کرده است به دست می‌دهد.

۴-۵ دستگاه در تماس با یك چشمهٔ 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 معمولا در مقایسه با محیط خارج از خود کوچك است، دستگاه نسبتاً کوچکی را تشکیل می‌دهدکه با یك چشمهٔ گرما متشکل از تمام دستگاههای دیگری که این محیط اطراف را تشکیل می‌دهند در تماس حرارتی است. (مثلا، هر شیئی در یك اطاق، مثل یك میز، در تماس حرارتی با چشمهٔ گرمایی است که از خود اطاق، کف آن، دیوارهای آن، سایر اثاثه‌ها و هوایی که در آن قراردارد تشکیل می‌شود.) بنابراین در این بخش، دستگاه نسبتاً کوچك A را در تماس با چشمهٔ گرمای A' درنظرمی‌گیریم؛ این سؤال دقیقاً مشخص را دربارهٔ دستگاه کوچك A مطرح می‌کنیم: در شرایط تعادل، P_r احتمال اینکه‌دستگاه A درهرحالت‌خاصی‌مانند r به‌انرژی E_r قرارگیرد چقدر است؟

این سؤال به قدرکافی مهم و بسیار عمومی است. باید توجه کرد که درحال حاضر، دستگاه A ممکن است هردستگاهی باشد که درجات‌آزادی‌آن خیلی کمتر از چشمهٔ گرمای A' است. بدین‌طریق A ممکن است هردستگاه ماکروسکوپیك نسبتاً کوچك باشد. (مثلا، ممکن‌است یك قطعه مس فرورفته درآب دریاچه‌ای باشدکه آب دریاچه چشمهٔ گرماست.) بعلاوه A ممکن است یك دستگاه میکروسکوپیك قابل تمیز باشد که هویت آن را بتوان کاملا روشن کرد*. (مثلا، ممکن است اتمی واقع درجای خاصی از یك شبکهٔ بلورین در یك جسم جامد باشدکه شبکه به منزلهٔ چشمهٔ گرماست.)

برای آسان‌کردن شمارش حالتهای چشمهٔ A'، مجدداً تصور می‌کنیم که مقیاس انرژی آن به فواصل کوچك وثابتی به بزرگی δE تقسیم‌شده است وتعدادحالتهای قابل‌حصول برای A'

---

* این‌اشاره کاملا بجاست‌زیرا درتوصیف مکانیك‌کوانتومی‌همیشه امکان‌پذیر نیست‌که هویت ذره خاصی را دربین‌سایر ذرات‌که اساساً غیرقابل تمیزند تعیین کرد.

را وقتی که انرژی آن مساوی E' است (یعنی، وقتی که بین E' و $E'+\delta E$ است) با $\Omega'(E')$ نشان می‌دهیم. (در اینجا، فرض شده است که δE در مقابل فاصلهٔ بین ترازهای انرژی A بسیار کوچك اما به‌قدرکافی بزرگ است که تعداد زیادی ازحالتهای ممکن چشمهٔ A' را دربرگیرد.) دراین‌صورت بسیار آسان‌است که برای پیدا کردن احتمال مطلوب P_r برای اینکه دستگاه A در حالت r قرارگیرد، استدلالی شبیه استدلال بخش ۴ـ۱ را به‌کاربریم. اگرچه چشمه می‌تواند هرانرژی مانند E' را داشته باشد، ولی بقای انرژی که برای دستگاه منزوی A^* متشکل از A و A' به‌کار می‌بندیم تلویحاً بدین معنی است که A^* باید انرژی ثابتی‌مانند E^* داشته‌باشد. دراین‌صورت وقتی که‌دستگاه A در حالت r به انرژی E_r قراردارد، چشمهٔ A' باید دارای انرژی زیر باشد

$$E' = E^* - E_r \qquad (۴۳-۴)$$

اما، وقتی که A در این حالت کاملا مشخص r قراردارد، تعداد حالتهای قابل حصول برای دستگاه مرکب A^* مساوی تعداد $\Omega'(E^*-E_r)$ حالت قابل حصول برای A' است. دراین میان، اصول موضوعهٔ آماری ما تأیید می‌کند که دستگاه منزوی A^* می‌تواند هریك ازاین حالتهای قابل‌حصول را با احتمال‌مساوی به خود بگیرد. در نتیجه احتمال بروز وضعی که در آن وضع، A در حالت r قرارمی‌گیرد باتعداد حالتهای قابل حصول‌برای A^* در هنگام قرارگرفتن A در حالت r متناسب است، یعنی،

$$\boxed{P_r \propto \Omega'(E^*-E_r)} \qquad (۴۴-۴)$$

تا اینجا، بحث ما کاملا کلی بوده و اینك از این نکته استفاده می‌کنیم که A خیلی کوچکتر از چشمهٔ A' است، یعنی‌هر انرژی مورد نظر E_r در رابطه زیرصدق می‌کند

$$E_r \ll E^* \qquad (۴۵-۴)$$

دراین‌صورت با بسط لگاریتم $\Omega'(E')$ که حول‌مقدار $E'=E^*$ به آرامی تغییر می‌کند، می‌توانیم برای رابطهٔ (۴ـ۴۴) تقریب بسیار خوبی به دست آوریم. برای چشمهٔ گرمای A' مثل رابطهٔ (۴ـ۴۰) به دست می‌آید

$$\ln\Omega'(E^*-E_r) = \ln\Omega'(E^*) - \left[\frac{\partial \ln\Omega'}{\partial E'}\right]E_r$$

$$= \ln\Omega'(E^*) - \beta E_r \qquad (۴۶-۴)$$

در اینجا به جای مشتقی که به ازای انرژی $E'=E^*$ محاسبه می‌شود قرارداده‌ایم

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln\Omega'}{\partial E'}\right] \qquad (۴۷-۴)$$

بدین طریق $\beta=(kT)^{-1}$ پارامتر دمای ثابت چشمهٔ گرمای A' است*. در نتیجه، رابطهٔ (۴ـ۴۶) به نتیجهٔ زیر منجر می‌شود

$$\Omega'(E^*-E_r) = \Omega'(E^*)e^{-\beta E_r} \qquad (۴۸-۴)$$

چون $\Omega'(E^*)$ عملامستقل‌از r است، رابطهٔ (۴ـ۴۴) به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\boxed{P_r = Ce^{-\beta E_r}} \qquad (۴۹-۴)$$

که در آن C ضریب ثابت تناسب مستقل از r است.

محتوای‌فیزیکی نتایج (۴ـ۴۴) یا (۴ـ۴۹) را بررسی می‌کنیم. اگر Aدرحالت‌کاملامعین r قرارگیرد، چشمهٔ A'می‌تواند در یکی از تعداد بسیار زیاد $\Omega'(E^*-E_r)$، حالتی راکه در این شرایط قابل حصول است قرارگیرد. ولی، $\Omega'(E')$، تعداد حالتهایی که برای چشمه قابل حصول است عموماً تابعی است که با انرژی E' سریعاً صعود می‌کند [یعنی، β در رابطهٔ (۴ـ۴۷)، عموماً مثبت است]. در این صورت فرض کنیم که احتمالهای یافتن دستگاه A را در دو حالت از این حالتها که انرژیهای متفاوت دارند مقایسه‌کنیم. اگر A در حالتی باشدکه انرژی آن بزرگتر است، در این صورت بقای انرژی برای دستگاه کل ایجاب می‌کندکه انرژی چشمه‌کوچکتر باشد؛ در

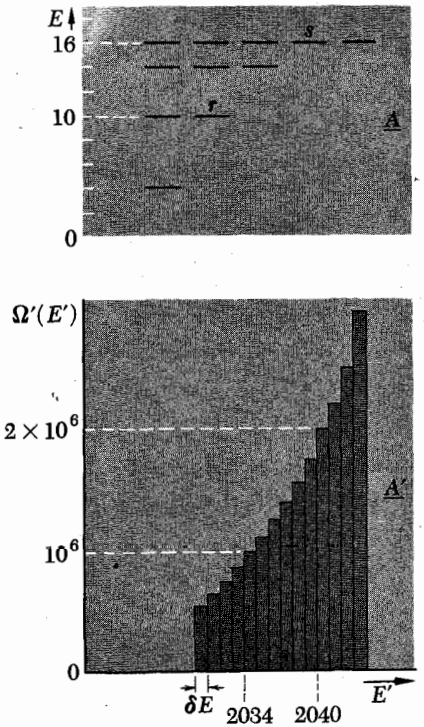
* برای رعایت سادگی روی β علامت پریم (′) نمی‌گذاریم.

نتیجه تعدادحالتهای قابل‌حصول برای چشمه به‌میزان‌قابل‌توجهی تقلیل می‌یابد. بدین طریق احتمال بروز چنین وضعی بسیار کم است. بستگی نمایی P_r با E_r در رابطهٔ (۴ـ۴۹) اساساً مبین نتیجهٔ این استدلال به زبان ریاضی است.

مثال

توضیحات فوق را با یك مثال ساده تشریح می‌کنیم. دستگاه A راکه بعضی از ترازهای انرژی آن در بالای شکل ۴ـ۶ نشان داده شده‌اند در نظرمی‌گیریم. همچنین دستگاه خیلی بزرگتر A' را درنظرمی‌گیریم که مقیاس انرژی آن به فواصلی به پهنای واحد $\delta E = 1$ تقسیم شده است و $\Omega'(E')$ تعداد حالتهای آن در پایین شکل ۴ـ۶ برحسب E' انرژی‌آن نشان داده شده است. فرض می‌کنیم که A در حال تعادل حرارتی با چشمهٔ A' است و E^* انرژی‌کل دستگاه A^* مقدار واحد $E^* = 2050$ است. فرض می‌کنیم که A در حالت خاص r باشدکه در این‌حالت انرژی‌آن‌واحد $E_r = 10$ است. دراین‌صورت انرژی چشمهٔ A' باید مساوی واحد $E' = 2040$ باشد؛ از این‌رو A' می‌تواند دریکی از 2×10^6 حالت‌ممکن خودباشد. درمجموعه‌ای مشتمل برتعدادزیادی ازحالتهای منزوی A^* متشکل از اجتماع A و A' ، تعداد دفعاتی که درآن A را در حالت r می‌یابیم با 2×10^6 متناسب خواهد بود. بعلاوه، فرض می‌کنیم که A در حالت خاص S قرارداشته باشدکه انرژی آن واحد $E_s = 16$ است. دراین‌صورت انرژی A' بایدمساوی واحد $E' = 2034$ باشد؛ همچنس A' می‌تواند اینك فقط در یکی از 10^6 حالت ممکن خود قرارگیرد. بنابراین در مجموعه‌ای از دستگاهها تعداد دفعاتی که A در حالت S قرار می‌گیرد متناسب با 10^6 خواهدبود و درنتیجه نصف تعداددفعاتی است‌که A در حالت r با انرژی کمترقرارمی‌گیرد.

احتمال (۴ـ۴۹) یك نتیجهٔ خیلی عمومی است که در مکانیك آماری اهمیت اساسی دارد. سازهٔ نمایی $e^{-\beta E_r}$ سازهٔ بولتزمن‌نامیده می‌شود؛ توزیع احتمال‌مربوط به‌رابطهٔ(۴ـ۴۹) به نام توزیع کانونیك (بنادی) معروف است. مجموعه‌ای از دستگاهها که همگی درتماس حرارتی با یك چشمهٔ گرما به‌دمای معلوم T قراردارند [یعنی، تمام دستگاهها در بین حالتهای‌خود



شکل ۴ـ۶. نمایش طرحواره‌ای‌که حالتهای قابل حصول دستگاه خاص A و چشمهٔ (نسبتاً کوچك) 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 حصول‌است برحسب انرژی E' نشان‌می‌دهد. انرژی با یك واحد اختیاری سنجیده شده است.

طبق قانون (۴–۴۹) توزیع شده‌اند] مجموعهٔ کانونیک (هنگرد بنادی) نامیده می‌شود.

ضریب ثابت تناسب C در رابطهٔ (۴–۴۹) را با شرط بهنجارش بسرعت می‌توان تعیین کرد که مبین این نکته است که احتمال قرارگرفتن دستگاه در یکی از حالتهایش برابر یک است. یعنی،

$$\sum_r P_r = ۱ \qquad (۵۰–۴)$$

که در آن علامت جمع معطوف به تمام حالتهای ممکن A بدون توجه به انرژی آنهاست. بنابه رابطهٔ (۴–۴۹)، با این شرط، C با رابطهٔ زیر معین می‌شود

$$C\sum_r e^{-\beta E_r} = ۱$$

بدین طریق رابطهٔ (۴–۴۹) را می‌توان به شکل صریح زیر نوشت

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \qquad (۵۱–۴)$$

توزیع احتمال رابطهٔ (۴–۴۹) امکان می‌دهد که مقادیر میانگین پارامترهای مختلف مشخص کنندهٔ دستگاه A را که با یک چشمهٔ گرما به دمای مطلق $T = (\beta T)^{-۱}$ در تماس است بسیار آسان حساب کنیم. مثلا، به‌فرض y کمیتی باشد که وقتی دستگاه A در حالت r است مقدار y_r را به خود می‌گیرد. در این صورت مقدار میانگین y از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$\bar{y} \equiv \sum_r P_r y_r = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \qquad (۵۲–۴)$$

که جمع روی تمام حالتهای r دستگاه A انجام می‌شود.

تذکر دربارهٔ دستگاه ماکروسکوپیک A

نتیجهٔ 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، مثلا، در فاصلهٔ کوچک بین E و $E+\delta E$ باشد، از جمع احتمالهای تمام حالتهای r که انرژی آنها E_r در فاصلهٔ $E<E_r<E+\delta E$ قرار دارد به‌دست می‌آید؛ یعنی

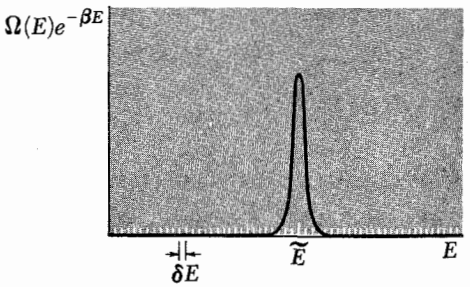
$$P(E) = \sum_r{}' P_r$$

که در آن پریم (′) روی نماد جمع نشان می‌دهد که جمع فقط روی حالتهایی صورت می‌گیرد که در این فاصلهٔ کوچک انرژی آنها تقریباً همسان است. اما در این صورت، طبق رابطهٔ (۴–۴۹)، احتمال P_r اساساً برای تمام این حالتها یکسان و متناسب با $e^{-\beta E}$ است. در نتیجه احتمال مطلوب $P(E)$ باضرب {احتمال یافتن A در یکی از این حالتها} در {$\Omega(E)$ تعداد از این حالتها در این فاصلهٔ انرژی} به دست می‌آید؛ یعنی

$$P(E) = C\Omega(E)e^{-\beta E} \qquad (۵۳–۴)$$

تا حدی که A دستگاه بزرگی است (اگر چه در مقابل A' خیلی کوچک است)، $\Omega(E)$ تابعی بسرعت صعودی از E است. در این صورت وجود سازهٔ $e^{-\beta E}$ در رابطهٔ (۴–۵۳) که سریعاً نزولی است در حاصل ضرب $\Omega(E)e^{-\beta E}$ یک بیشینه ایجاد می‌کند. این بیشینهٔ $P(E)$، هرقدر A بزرگتر باشد نوک تیزتر است، یعنی $\Omega(E)$ برحسب E سریعتر افزایش می‌یابد. بنابراین مجدداً به نتیجه‌ای می‌رسیم که در بخش ۴–۱ برای یک دستگاه ماکروسکوپیک به‌دست آمده است.

وقتی که یک دستگاه در تماس با یک چشمهٔ گرما ابعاد بزرگی دارد، مقدار نسبی افت وخیزهای E انرژی آن قدر کوچک است که انرژیش عملا همواره مساوی $\bar{E}$ مقدار میانگین آن است. وانگهی اگر دستگاه از لحاظ حرارتی از چشمهٔ گرما منزوی بود انرژی آن به‌هیچ‌وجه نمی‌توانست افت وخیز داشته باشد. مع‌ذالک فرق بین این وضع و وضع پیش آن قدر کوچک است که عملا قابل اغماض است؛ بویژه مقدار میانگین تمام پارامترهای فیزیکی دستگاه (مثل فشار میانگین یا گشتاور مغناطیسی میانگین) کاملا بدون تغییر می‌مانند. در نتیجه بین مقادیر



شکل ۴-۷. طرحواره‌ای که بستگی تابع $\Omega(E)e^{-\beta E}$ را با E ، انرژی یك دستگاه ماکروسکوپیك در تماس با یك چشمهٔ گرما، نشان می‌دهد.

میانگین‌محاسبه‌شده بادرنظر گرفتن‌دستگاه ماکروسکوپیك به عنوان یك دستگاه منزوی‌که انرژی آن ثابت و بین E و $E+\delta E$ باشد، یا با در نظر گرفتن این دستگاه در تماس حرارتی بایك چشمهٔ گرما به دمایی که $\bar{E}$ انرژی میانگین‌دستگاه مساوی E باشد، هیچگونه تفاوتی وجود ندارد. مع‌ذالك نقطه‌نظر اخیر محاسبات را آسانتر می‌سازد. بدین دلیل که استفاده از توزیع کانونی

شکل ۴-۸. لودویگ بولتزمن (۱۲۸۵ـ۱۲۲۳)/ (۱۹۰۶ـ۱۸۴۴). این فیزیکدان اتریشی‌که در تحقیقات فیزیك آماری پیشگام بود در بسط نظریهٔ اتمی گازها سهمی بزرگ داشت وآن را به صورت‌کمی جدیدی درآورد. تحقیقات او در ۱۸۷۲/۱۲۵۱ منجر به دیدگاههای بنیادی در توجیه میکروسکوپیك برگشت ناپذیری شد. وی همچنین مبانی‌مکانیك آماری را بنیان نهاد و رابطهٔ بنیادی $S=k\ln\Omega$ را وارد کردکه آنتروپی و تعداد حالتهای قابل حصول را به هم مرتبط می‌کند. تحقیقات بولتزمن در معرض حملات مکتب فکریی قرار گرفت که نمایندگان آن اشخاصی مثل ارنست ماخ[1] (۱۲۹۵ـ۱۲۱۷)/ (۱۹۱۶ـ۱۸۳۸)و ویلهلم‌اسوالد[2](۱۳۱۱ـ۱۲۳۲)/ (۱۹۳۲ـ۱۸۵۳) بودندو از این فکردفاع می‌کردند که در یك نظریه فقط باید مقادیر ماکروسکوپیك قابل مشاهده دخالت داشته باشند ومفاهیم صرفاً فرضی مانند اتم را باید به کنار گذاشت. بولتزمن که دلسرد شده بود در سال ۱۸۹۸/۱۲۷۷ نوشت: «می‌دانم که فردی ضعیف هستم که با جریان زمانه می‌جنگم». بولتزمن که بیش از پیش در معرض ضعف اعصاب قرار گرفته بود در ۱۹۰۶/۱۲۸۵ پیش از تجربهٔ پرن روی حرکت براونی ۱۹۰۸/۱۲۸۷ و آزمایش قطره روغن میلیکان ۱۹۰۹/۱۲۸۸ که ساختار اتمی گسستهٔ ماده را مستقیماً به ثبوت رساندند، خودکشی‌کرد*.

1. Ernst Mach 2. Wilhelm Ostwald

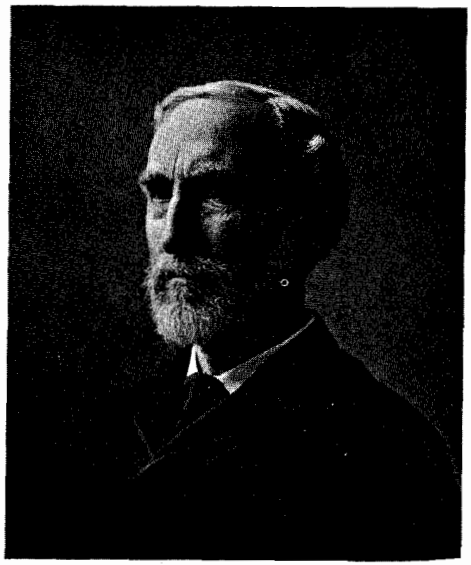
* چاپ عکس با اجازهٔ پروفسور W. Thirring دانشگاه وین منتشر شده است.

محاسبهٔ مقدار میانگین را به برآورد بی قید و شرط جمعهای (۴-۵۲) روی تمام حالتها ساده می‌کند؛ بنابراین مستلزم شمارش مشکل تعداد Ω حالت از نوع خاص‌که در گسترهٔ کوچکی به انرژی معین قرار دارد نیست.

۴-۶ پارامغناطیس

از توزیع کانونیك می‌توان برای بحث درتعداد زیادی ازمسایل جالب‌توجه فیزیکی استفاده‌کرد. به‌عنوان اولین‌کاربرد، خواص مغناطیسی‌جسمی راکه محتوی N اتم مغناطیسی در واحدحجم است و درمیدان مغناطیسی‌خارجی $\mathbf{B}$ قراردارد بررسی‌می‌کنیم. حالت بسیار ساده‌ای راکه در آن هراتم مغناطیسی دارای‌اسپین ۱/۲ وگشتاور مغناطیسی‌وابسته به‌آن μ_0 است درنظرمی‌گیریم. در این صورت در توصیف‌کوانتومی‌گشتاور مغناطیسی، هراتم می‌تواند یا «رو به بالا» (یعنی ، موازی با میدان خارجی) یا «رو به پایین» (یعنی ، پاد موازی با میدان) باشد. جسم را پارامغناطیسی می‌نامند زیرا خواص مغناطیسی آن ناشی از سمتگیری فرد فردگشتاورهای مغناطیسی است. فرض می‌کنیم که جسم در دمای مطلق T قراردارد. در این صورت $\bar{\mu}$ مؤلفهٔ میانگین گشتاور مغناطیسی یکی از اتمهای آن در امتداد میدان مغناطیسی $\mathbf{B}$ چقدر است؟

فرض می‌کنیم که هر اتم مغناطیسی با سایر اتمهای جسم فقط به طور ضعیف برهم‌کنش دارد. بویژه ، فرض می‌کنیم که اتمهای مغناطیسی آن قدر از همدیگر دورند که می‌توان از میدان مغناطیسی حاصل از سایر اتمها در مجاورت یك اتم مغناطیسی چشم پوشید. در این صورت مجازیم که یك اتم مغناطیسی را به عنوان دستگاه کوچك مورد نظر برگزینیم وسایر اتمهای جسم را به منزلهٔ یك چشمهٔ گرما به دمای مطلق T



شکل ۴-۹. بوشیاویلارد گیبس(۱۲۸۲-۱۲۱۸)/ (۱۹۰۳-۱۸۳۹) نخستین‌فیزیکدان بزرگ نظری امریکایی‌که در نیوهاون متولد شد و در همانجا درگذشت وتمام عمر فعال خودرا در آنجا به‌عنوان استاددانشگاه‌ییل گذراند. درسالهای ۱۲۴۹/۱۸۷۰ با شکل تحلیلی دادن به استدلالهای صرفاً ماکروسکوپیك‌خود واستفاده ازآن برای حل‌مسایل مهم مختلف درفیزیك وشیمی درمبانی ترمودینامیك سهمی به عهده‌گرفت. حدود سال ۱۲۷۹/۱۹۰۰ به وسیلهٔ مفهوم مجموعه به بسط و تدوین روابط بسیار عمومی درمکانیك‌آماری پرداخت. علی‌رغم‌تغییراتی که به وسیلهٔ مکانیك کوانتومی اقامه شد خطوط بزرگ دستورالعمل او هنوز معتبر است و اساساً مبنای بحث سیستماتیك ماست‌که در فصل سوم آغاز کردیم. اصطلاح «مجموعهٔ‌کانونیك» (هنگردبندادی) ازگیبس است*.

* چاپ عکس با اجازهٔ Beinecke Rare Book and Manuscript Library دانشگاه Yale منتشرشده است.

تلقی کنیم*.

هراتم می‌تواند در دو حالت ممکن باشد: حالت (+) که گشتاور مغناطیسی آن رو به‌بالاست وحالت (−) که گشتاور مغناطیسی آن رو به پایین است. دراین دو حالت به نوبت بحث می کنیم.

درحالت (+)، گشتاور مغناطیسی اتمی موازی میدان، یعنی $\mu = \mu_0$ است. دراین صورت انرژی مغناطیسی اتم‌مساوی $\epsilon_+ = -\mu_0 B$ است. توزیع کانونیك (۴-۴۹) برای P_+ احتمال یافتن اتم دراین حالت به نتیجه زیرمنجر می‌شود

$$P_+ = Ce^{-\beta\epsilon_+} = Ce^{\beta\mu_0 B} \qquad (۵۴-۴)$$

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. دراین صورت P_- احتمال یافتن‌اتم دراین حالت عبارت است‌از

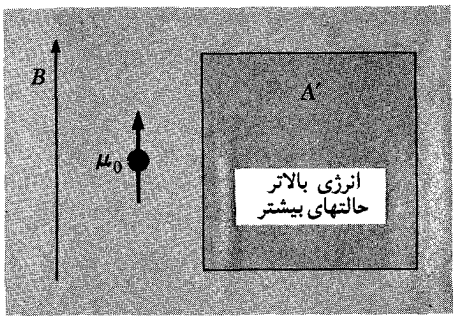
$$P_- = Ce^{-\beta\epsilon_-} = Ce^{-\beta\mu_0 B} \qquad (۵۵-۴)$$

این حالت، حالتی است با بالاترین انرژی و در نتیجه حالتی است‌که احتمال یافتن اتم در آن‌کمتر است.

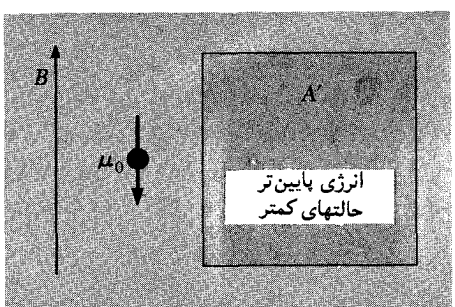
ثابت C را می‌توان به‌وسیلهٔ شرط بهنجارش، فوراً تعیین کردکه مبین این نکته است‌که احتمال یافتن اتم در یکی ازاین حالتها باید مساوی واحد باشد. بدینطریق

$$P_+ + P_- = C(e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}) = ۱$$

یا



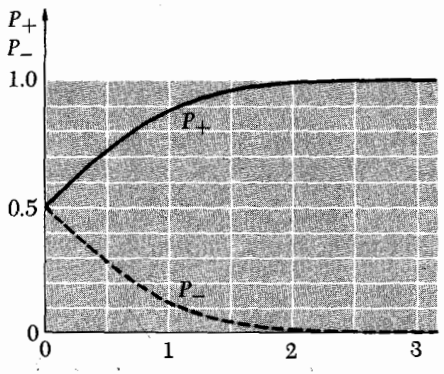
(+)



(−)

شکل ۴-۱۰. اتمی‌با اسپین ۱/۲ درتماس حرارتی با چشمهٔ‌گرمای A'. وقتی‌که گشتاور مغناطیسی اتم رو به بالا است انرژی آن به اندازهٔ $2\mu_0 B$کمتراز موقعی‌است‌که رو به‌پایین است؛ دراین صورت‌انرژی چشمه به میزان $2\mu_0 B$ بیشتر است، یعنی چشمه می‌تواند تعداد بیشتری ازحالتها را اشغال کند. در نتیجه وضعی‌که درآن، گشتاورمغناطیسی‌رو به‌بالاست، نسبت به وضعی‌که‌گشتاور مغناطیسی رو به‌پایین است با احتمال بیشتری بروز می‌کند.

* این بیان براین‌فرض استوار است‌که تشخیص تنها یك اتم، به نحوی بدون‌ابهام، امکان‌پذیر است واین فرض درصورتی به‌تحقق‌می‌پیوندد که اتمها درجایگاههای معین شبکهٔ بلورین جسم جامدی قرارداشته باشند یاگاز رقیقی را تشکیل دهندکه در آن، اتمها خیلی از هم جدا هستند. درگازی‌که ازاتمهای همسان به قدرکافی متراکم تشکیل شده باشد این‌فرض دیگر معتبرنیست زیرا دراین صورت اتمها در توصیف کوانتومی قابل تمیز نیستند. در این صورت لازم است دیدگاهی را بپذیریم (که اگرچه پیچیده‌تر است، ولی همواره امکان‌پذیر است) که در آن تمام اتمهای گاز را به‌منزلهٔ یك دستگاه ماکروسکوپیك در تماس با چشمهٔ‌گرمای خارجی تلقی‌کنیم.



شکل۴-۱۱. این‌نمودار، احتمال P_+ را برای اینکه گشتاورمغناطیسی $\mu_\circ$ موازی (واحتمال P_- را برای اینکه پادموازی) بامیدان‌مغناطیسی خارجی B باشد در دمای مطلق T نشان می‌دهد.

$$C=\frac{1}{e^{\beta\mu_\circ B}+e^{-\beta\mu_\circ B}} \qquad (۵۶-۴)$$

چون اتم برای قرارگرفتن در حالت (+) که در آن حالت گشتاور مغناطیسی آن موازی میدان B است شانس بیشتر دارد، گشتاور مغناطیسی میانگین $\bar{\mu}$ باید درسوی میدان B باشد. بنابه روابط (۴-۵۴) و (۴-۵۵) پارامتر مهمی که سمتگیری گشتاور مغناطیسی را مشخص می‌کند، کمیت زیر است

$$w\equiv\beta\mu_\circ B=\frac{\mu_\circ B}{kT} \qquad (۵۷-۴)$$

که بیان نسبت بین انرژی مغناطیسی $\mu_\circ B$ 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 ویا پادموازی میدان‌باشد تقریباً یکی است. دراین‌صورت سمتگیری گشتاور مغناطیسی تقریباً به طورکامل کاتوره‌ای یعنی $\bar{\mu}\approx 0$ است. اما اگر T خیلی کوچک‌باشد (یعنی، اگر $w\gg 1$ باشد) خیلی بیشتر احتمال دارد که گشتاور مغناطیسی موازی‌میدان باشد تا در سوی مخالف آن. دراین صورت $\bar{\mu}\approx\mu_\circ$ است.

واقعاً وقتی مقدار میانگین $\bar{\mu}$ را حساب می‌کنیم، تمام‌این نتایج کیفی‌ممکن است بآسانی به نتایج کمی تبدیل شوند. بدین طریق به دست می‌آید

$$\bar{\mu}\equiv P_+(\mu_\circ)+P_-(-\mu_\circ)=\mu_\circ\frac{e^{\beta\mu_\circ B}-e^{-\beta\mu_\circ B}}{e^{\beta\mu_\circ B}+e^{-\beta\mu_\circ B}} \qquad (۵۸-۴)$$

این نتیجه را به‌شکل زیر نیز می‌توان نوشت

$$\boxed{\mu=\mu_\circ\tanh\left(\frac{\mu_\circ B}{kT}\right)} \qquad (۵۹-۴)$$

که در آن از تعریف زیرکه تعریف تانژانت هذلولوی است استفاده کرده‌ایم

$$\tanh w=\frac{e^{w}-e^{-w}}{e^{w}+e^{-w}} \qquad (۶۰-۴)$$

در این صورت گشتاور مغناطیسی میانگین به ازای واحد حجم جسم (یعنی آهنربایش) درسوی میدان مغناطیسی است. اگر $N_\circ$ تعداد اتمهای مغناطیسی در واحد حجم باشد مقدار گشتاور مغناطیسی میانگین از رابطهٔ سادهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$M_\circ=N_\circ\bar{\mu} \qquad (۶۱-۴)$$

بآسانی می‌توانیم تحقیق کنیم که $\bar{\mu}$ دارای رفتاری است که‌در بالا ازلحاظ کیفی موردبحث قراردادیم. اگر $w\ll 1$ باشد، در این صورت داریم $e^{w}=1+w+\cdots$ و $e^{-w}=1-w+\cdots$ است،

و به ازای $w\ll 1$،

$$\tanh w=\frac{(1+w+\cdots)-(1-w+\cdots)}{2}=w$$ است.

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 رابطهٔ (۴–۵۹) رفتار حدی زیر پیش‌بینی می‌شود:

$$\bar{\mu} = \mu_0 \left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) = \frac{\mu_0^2 B}{kT} \quad \text{به ازای } \mu_0 B \ll kT, \qquad (۴–۶۲)$$

$$\mu = \mu_0 \quad \text{به ازای } \mu_0 B \gg kT, \qquad (۴–۶۳)$$

وقتی که $\mu_0 B \ll kT$ است، مقدار $\bar{\mu}$ نسبتاً کوچك‌است. در این صورت بنابه رابطهٔ (۴–۶۲) ، $\bar{\mu}$ به نسبت ضریب $(\mu_0 B/kT)$ از مقدار بیشینهٔ ممکن خود μ_0 کوچکتر است. توجه‌کنیم که $\bar{\mu}$ در این حالت حدی مستقیماً با میدان مغناطیسی B و معکوساً بادمای مطلق T متناسب است. درنتیجه، بااستفاده از روابط (۴–۶۱) و (۴–۶۲) ، آهنربایش به صورت زیر درمی‌آید

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu} = \frac{N_0 \mu_0^2 B}{kT} \equiv \chi B \quad \text{به‌ازای } \mu_0 B \ll kT, \qquad (۴–۶۴)$$

که در آن χ ثابت تناسب مستقل از B است. پارامتر χ را خودگیری مغناطیسی جسم می‌نامند*. بنابراین ازمعادلهٔ (۴–۶۴) رابطهٔ صریح زیر برای χ برحسب کمیتهای ماکروسکوپیك به دست می‌آید

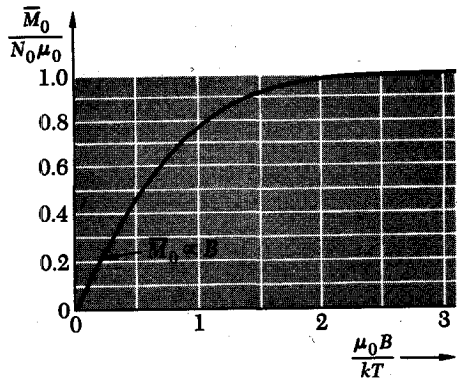
$$\boxed{\chi = \frac{N_0 \mu_0^2}{kT}} \qquad (۴–۶۵)$$

این نکته‌که χ معکوساً با دمای مطلق متناسب است به‌نام قانون کوری معروف است.

وقتی‌که $\mu_0 B \gg kT$ است گشتاور مغناطیسی میانگین $\bar{\mu}$ به مقدار بیشینهٔ خود μ_0 می‌رسد. در این صورت به ازای $\mu_0 B \gg kT$ آهنربایش مساوی است‌با

$$\bar{M}_0 = N_0 \mu_0 \qquad (۴–۶۶)$$

که مقدار بیشینهٔ ممکن (یا مقدار اشباع) آن و در نتیجه مستقل ازB یا T است. قانون بستگی‌کامل‌آهنربایش $\bar{M}_0$ با دمای‌مطلق T و میدان مغناطیسی B درشکل ۴–۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۴–۱۲. بستگی آهنربایش $\bar{M}_0$ با میدان مغناطیسی B و دمای T در مورد اتمهای مغناطیسی با اسپین ۱/۲ و گشتاور مغناطیسی μ_0 که به طور ضعیف برهم‌کنش‌دارند.

۴–۷ انرژی میانگین گاز کامل

گازی با N مولکول همسان، هریك به جرم m را محبوس در جعبه‌ای به‌اضلاع L_x ، L_y ، L_z درنظرمی‌گیریم. فرض‌می‌کنیم که‌گاز به‌قدرکافی رقیق است، یعنی N تعداد مولکولها درحجم $V = L_x L_y L_z$ آن قدرکوچك است‌که فاصلهٔ میانگین‌مولکولها نسبتاً زیاد باشد. دراین صورت دو شرط زیرصادق است:

(۱) انرژی پتانسیل‌میانگین برهم‌کنش‌متقابل‌بین‌مولکولها در مقایسه‌با انرژی جنبشی‌میانگین‌آنها بسیارکوچك است (در این صورت گاز را گاز کامل می‌نامند.)

* طبق قرارداد، خودگیری مغناطیسی برحسب میدان مغناطیسی H طبق رابطهٔ $\chi \equiv M_0/H$ تعریف می‌شود. ولی‌چون N_0 تراکم‌اتمهای مغناطیسی‌کوچك فرض شده است با تقریب بسیار خوبی $B = H$ است.

(۲) علی‌رغم غیرقابل تمیز بودن مولکولها، امکان‌پذیر است که تنها یك مولکول خاص را که می‌توان هویت آن‌را تعیین کرد به‌عنوان یك وجود مستقل مورد بررسی قرار داد [دراین صورت می‌گویند که گاز ناواگن است*.] گاز را آن‌قدر «رقیق» فرض می‌کنیم کـه این دو شرط صادق باشد**.

فرض می‌کنیم که گاز در دمای T به حـال تعادل باشد. طبق شرط (۲) می‌توانیم به‌یك مولکول خاص از گاز توجه کنیم و آن را به منزلهٔ یك دستگاه کوچك در نظر بگیریم که با چشمهٔ گرمایی (به دمای T) متشکل از سایر مولکولهای گاز درتماس حرارتی است. در این صورت احتمال یـافتن این مولکول در حالت r ازحالتهای کوانتومی‌اش، که انرژی آن‌دراین حالت ϵ_r است، از توزیع کانونیك (۴–۴۹) یا (۴–۵۱) به‌دست‌می‌آید؛ یعنی

$$P_r=\frac{e^{-\beta\epsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}} \qquad (۴–۶۷)$$

که در آن $\beta\equiv\frac{1}{kT}$ است.

در محاسبهٔ ϵ_r انرژی مولکول، شرط (۱) اجازه می‌دهد که هر گونه انرژی برهم‌کنش مولکول را با سایر مولکـولها نادیده بگیریم.

مثلا، مورد ویژهٔ سادهٔ یك گاز تك اتمی [مانند هلیـوم (He) یا آرگون (Ar)] را درنظر بگیریم، که در آن هر مولکول صرفاً عبارت از یك اتـم است. در این صورت انـرژی چنین مولکولی فقط انرژی جنبشی آن است. هرحالت کوانتومی ممکن r مولکول در اینجا با مقادیـر خاصی از سه عدد کـوانتومی $\{n_x\ ،\ n_y\ ،\ n_z\}$ نمادگذاری می‌شود و انرژی آن از معادلهٔ (۳–۱۵) به‌دست می‌آید. بدین طریق

$$\epsilon_r=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right) \qquad (۴–۶۸)$$

دراین‌صورت احتمال یافتن مولکول دریکی ازاین‌حالتها از رابطهٔ (۴–۶۷) به‌دست می‌آید.

از طرف دیگر، مورد یك گاز چند اتمی [مانند اکسیژن (O_2)، ازت (N_2) یا متان (CH_4)] راکه درآن هرمولکـول متشکل از دو یا چند اتم است درنظرمی‌گیریم. ϵ انـرژی هـر مولکول عبارت است از

$$\epsilon=\epsilon^{(k)}+\epsilon^{(i)} \qquad (۴–۶۹)$$

دراینجا $\epsilon^{(k)}$ انرژی جنبشی انتقالی حرکت مرکز جرم‌مولکول است، در حالی کـه $\epsilon^{(i)}$ انرژی وابسته به چرخش یـا ارتعاش اتمها نسبت به مرکز جرم می‌باشد. چون مرکـز جرم مثل ذرهٔ ساده‌ای که دارای جرم مولکـول است حرکت می‌کند، حالت انتقالی‌حرکت‌مولکول بازهم بامجموعه‌ای ازسه عدد کوانتومی $\{n_x\ ،\ n_y\ ،\ n_z\}$ مشخص می‌شود و $\epsilon^{(k)}$ انرژی جنبشی انتقالی آن بازهم از رابطهٔ (۴–۶۸) به دست می‌آید. حالت حرکت بین مولکولی با یك یا چند عدد کوانتومی دیگـر (که آنها را به طور جمعی با n_i نشان می‌دهیم) مشخص می‌شود کـه حالت چرخش و ارتعاش اتمها را درمولکول توصیف می‌کند؛ دراین صورت انرژی $\epsilon^{(i)}$ به n_i بستگی‌دارد. بنابراین‌یك حالت‌خاص r از مولکول با مقدار خاص اعداد کوانتومی $\{n_x\ ،\ n_y\ ،\ n_z\ ;\ n_i\}$ مشخص می‌شود و ϵ_r انرژی متناظر به آن از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\epsilon_r=\epsilon^{(k)}(n_x\ ،\ n_y\ ،\ n_z)+\epsilon^{(i)}(n_i) \qquad (۴–۷۰)$$

باید توجه کرد که حرکت انتقالی مولکول متأثر از وجوددیواره‌

---

* نتیجه اخیر، براین نکته استوار است که دراین صورت فاصلهٔ میانگین بین مولکولها درمقابل طول موج دوبروی de Broglie مشخص‌کنندهٔ یك مولکول بزرگ است. اگـر چنین نباشد، محدودیتهای مکانیك کـوانتومی مطالعهٔ یك مولکـول خاص را ناممکن می‌سازد و بررسی مکانیك کوانتومی دقیق‌دستگاهی از ذرات غیرقابل‌تمیز الزامی‌خواهد بود. (دراین صورت می‌گویندکه گاز واگن «degenerate» است و توصیف آن مبتنی برآمار بوز–اینشتین Bose-Einstein یافرمی–دیراك Fermi-Dirac خواهد بود.)

** شرط (۲) عملا در مورد اکثر گازهای معمولی صادق است؛ حدود اعتبار آن به‌صورت‌کمی‌تر در پایان بخش ۶–۳ بررسی خواهد شد. وقتی‌گازکمتر «رقیق» باشد قبل از اینکه شرط (۲) نقض شود شرط (۱) از اعتبار خواهد افتاد. مع‌ذالك، اگر برهم‌کنش بین مولکولها خیلی کوچك باشد شرط (۱) ممکن است برای‌گاز صدق‌کند یعنی گاز کامل باشد، ولی شرط (۲) نقض شود.

های‌ظرف‌است؛ درنتیجه همچنانکه رابطهٔ (۴–۶۸) بالصراحه نشان می‌دهد $\epsilon^{(k)}$ به ابعاد ظرف، L_z ، L_y ، L_x بستگی دارد. ازطرف دیگر، ابعاد ظرف در حرکت بین مولکولی اتمهانسبت به مرکز جرم مولکولی اثر ندارد؛ پس $\epsilon^{(i)}$ از ابعاد این ظرف مستقل است، یعنی

$\epsilon^{(i)}$ مستقل از L_x ، L_y و L_z است. (۴–۷۱)

محاسبهٔ انرژی میانگین

اگرمولکولی درحالت r به‌انرژی ϵ_r با احتمال P_r یافت شود، انرژی میانگین آن صرفاً از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$\bar{\epsilon}=\sum_r P_r\epsilon_r=\frac{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}\epsilon_r}{\sum_r e^{-B\epsilon_r}} \qquad (۴–۷۲)$$

که درآن از رابطهٔ (۴–۶۷) استفاده کرده‌ایم و در آن نیز،عمل جمع روی تمام حالتهای ممکن r مربوط به مولکول انجام می‌شود. با توجه به‌اینکه مجموع صورت را می‌توان برحسب مجموع مخرج بیان کرد ، رابطهٔ (۴–۷۲) را می‌توان بسیار ساده‌ترکرد. 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 درآن از این نکته استفاده کرده‌ایم که مشتق مجموع چند ـ جمله مساوی مجموع مشتقات آن جمله‌هاست. اگر برای مخرج رابطهٔ (۴–۷۲) قرارداد اختصاری زیر را به‌کاربریم

$$Z\equiv\sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \qquad (۴–۷۳)$$

رابطهٔ (۴–۷۲) به‌شکل زیر درمی‌آید

$$\bar{\epsilon}=\frac{-\dfrac{\partial Z}{\partial\beta}}{Z}=-\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}$$

یا

$$\boxed{\bar{\epsilon}=-\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}} \qquad (۴–۷۴)$$

پس‌محاسبهٔ انرژی میانگین فقط مستلزم‌برآورد مجموع Z است (مجموع Z روی تمام حالتهای مولکول ، تابع پارش مولکول نامیده می‌شود.)

درمورد گاز تك‌اتمی، ترازهای انرژی از رابطهٔ (۴–۶۸) به دست می‌آید و مطابق آن جمع Z در رابطهٔ (۴–۷۳) به صورت زیرتبدیل می‌شود*

$$Z=\sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z}\exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right)\right] \qquad (۴–۷۵)$$

که درآن جمع سه‌گانه شامل تمام مقادیر ممکن n_x ، n_y ، n_z [یعنی، طبق رابطهٔ (۳–۱۴) تمام اعداد صحیح مثبت از ۱ تا بینهایت] است. اما سازه‌های تابع نمایی بلافاصله ضرب‌توابع نمایی را به‌دست می‌دهد. یعنی،

$$\exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right)\right]$$
$$=\exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_x^2}{L_x^2}\right]\exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_y^2}{L_y^2}\right]$$
$$\exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_z^2}{L_z^2}\right]$$

در اینجا n_x فقط در جملهٔ اول، n_y فقط در جملهٔ دوم و n_z فقط درجملهٔ سوم ظاهرمی‌شود. در نتیجه جمع (۴–۷۵) به ضرب سادهٔ زیرتبدیل می‌شود

$$Z=Z_xZ_yZ_z \qquad (۴–۷۶)$$

که درآن

$$Z_x\equiv\sum_{n_x=1}^{\infty}\exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_x^2}{L_x^2}\right] \qquad (۴–۷۷\text{ الف})$$

* برای اینکه از گذاشتن عبارت نمایی طولانی و دشوار برروی حرف کوچك e احتراز شود برای تابع نمایی نماد $\exp u\equiv e^u$ رابه‌کار می‌بریم.

$$Z_y \equiv \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_y^2}{L_y^2}\right] \qquad (۴-۷۷\text{ ب})$$

$$Z_z \equiv \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_z^2}{L_z^2}\right] \qquad (۴-۷۷\text{ ج})$$

اینك باید یکی از این‌جمعها مثلا Z_x را حساب کنیم. با توجه به اینکه برای هرظرفی به ابعاد ماکروسکوپیك، اگر β فوق‌العاده‌بزرگ نباشد (یعنی اگر T فوق‌العاده کوچك نباشد) ضریب n_x^2 در رابطهٔ (۴-۷۷ الف) خیلی کوچك است، محاسبهٔ Z_x آسان است. چون تفاوت‌جمله‌های متوالی در مجموع‌بسیار اندك است، جایگزین‌کردن انتگرال به‌جای مجموع، تقریب بسیار خوبی خواهد بود. دراین صورت با در نظرگرفتن یك جمله از مجموع به عنوان تابعی از n_x (که برای تمام مقادیر غیرصحیح به عنوان یك متغیر پیوستهٔ معین تلقی می‌شود)مجموع Z_x به صورت زیردرمی‌آید

$$Z_x = \int_{1/2}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_x^2}{L_x^2}\right] dn_x$$

$$= \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{1/2}\left(\frac{L_x}{\pi\hbar}\right)\int_0^{\infty} \exp[-u^2]du \qquad (۴-۷۸)$$

که درآن قرارداده‌ایم

$$u \equiv \left(\frac{\beta}{2m}\right)^{1/2}\left(\frac{\pi\hbar}{L_x}\right)n_x \qquad (۴-۷۹)$$

یا

$$n_x = \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{1/2}\left(\frac{L_x}{\pi\hbar}\right)u$$

مرز پایین انتگرال (۴-۷۸) مساوی صفر گرفته شده است و این امر موجب خطای محسوسی نمی‌شود زیرا ضریب n_x در رابطهٔ (۴-۷۹) فوق‌العاده کوچك است. انتگرال معین اخیر در رابطهٔ (۴-۷۸) دارای‌مقدار ثابتی‌است، یعنی رابطهٔ (۴-۷۸) به‌شکل زیر است

$$Z_x = b\frac{L_x}{\beta^{1/2}} \qquad (۴-۸۰)$$

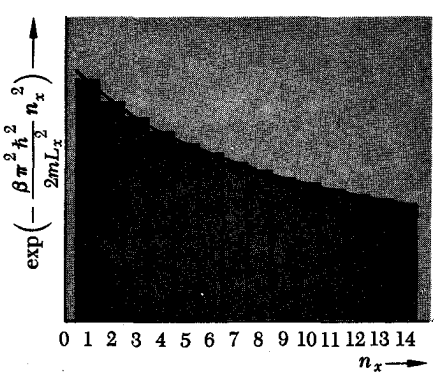
که درآن b ثابت معینی‌است‌که جرم مولکول‌را شامل می‌شود*. بدیهی‌است‌که روابط مربوط به Z_y و Z_z شبیه رابطهٔ (۴-۸۰) است. بدین طریق رابطهٔ (۴-۷۶) به نتیجهٔ زیرمنجر می‌شود

$$Z = \left(b\frac{L_x}{\beta^{1/2}}\right)\left(b\frac{L_y}{\beta^{1/2}}\right)\left(b\frac{L_z}{\beta^{1/2}}\right)$$

یا

$$Z = b^3\frac{V}{\beta^{3/2}} \qquad (۴-۸۱)$$

که $V \equiv L_xL_yL_z$ حجم جعبه است. بدین طریق رابطهٔ زیر به دست می‌آید



شکل ۴-۱۳. نمودار طرحواره‌ای که جایگزینی مجموعی‌ازمقادیرصحیح n_x (مجموع، مساوی‌مساحت مستطیل‌هاست) را به جای انتگرالی روی مقادیر پیوستهٔ n_x نشان می‌دهد (انتگرال، مساوی سطحی است‌که زیر منحنی واقع شده است.)

* اگرچه این موضوع برای ما اهمیت زیادی ندارد، توجه‌کنیم‌که بنابه (ر-۲۱) مقدار انتگرال رابطهٔ (۴-۷۸) مساوی $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ است. بدین طریق $b = (m/2\pi)^{1/2}\hbar^{-1}$ می‌شود.

$$\ln Z=\ln V-\frac{۳}{۲}\ln\beta+۳\ln b \qquad (۸۲-۴)$$

بدین طریق به نتیجه مهم زیر می‌رسیم

$$\bar{\epsilon}=-\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}=-\left(-\frac{۳}{۲}\frac{۱}{\beta}\right)=\frac{۳}{۲}\left(\frac{۱}{\beta}\right)$$

محاسبهٔ ما اینك‌عملا پایان یافته‌است. در واقع، ازرابطهٔ (۴-۷۴) برای $\bar{\epsilon}$ انرژی میانگین مولکول نتیجهٔ زیر به دست می‌آید

برای یك مولکول تك اتمی

$$\bar{\epsilon}=\frac{۳}{۲}kT \qquad (۸۳-۴)$$

بنابراین انرژی جنبشی میانگین یك مولکول از ابعاد ظرف مستقل است و فقط با T دمای مطلق گاز متناسب است.

اگرمولکول تك‌اتمی نباشد، فرمول جمع‌پذیر (۴-۶۹) برای انرژی میانگین یك مولکول به نتیجهٔ زیر منجر می‌شود

$$\epsilon=\epsilon^{(k)}+\epsilon^{(i)}=\frac{۳}{۲}kT+\epsilon^{(i)}(T) \qquad (۸۴-۴)$$

زیرا $\epsilon^{(k)}$ انرژی جنبشی انتقالی میانگین مرکز جرم باز هم از رابطهٔ (۴-۸۳) به دست می‌آید. انرژی بین مولکولی میانگین $\epsilon^{(i)}$ ، بنابه رابطهٔ (۴-۷۱) ، مستقل از ابعاد ظرف است و بنابراین فقط می‌تواند تابعی از دمای مطلق T باشد.

چون گازکامل 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

$$\bar{E}=N\bar{\epsilon} \qquad (۸۵-۴)$$

حتی درکلی‌ترین حالت، انرژی میانگین یك گازکامل از ابعاد ظرف مستقل و فقط تابع دماست. یعنی ،

برای گازکامل

$$\bar{E}=\bar{E}(T) \qquad (۸۶-۴)$$

انرژی مستقل ازابعاد ظرف‌است.

این نتیجه از لحاظ فیزیکی قابل قبول است. انرژی جنبشی انتقالی وانرژی‌بین‌مولکولی یك‌مولکول به‌فاصلهٔ بین‌مولکولها بستگی ندارند. در نتیجه تغییر درابعاد ظرف (دریك دمای معین T) در این انرژیها تغییر ایجاد نمی‌کند به طوری‌که $\bar{E}$ ثابت باقی می‌ماند. اگرگاز کامل نباشد این نتیجه درست نیست. در واقع، اگرگاز به قدر کافی چگال باشد، فاصلهٔ میانگین بین مولکولها آن قدر کوچك است که انرژی پتانسیل میانگین مربوط به برهم‌کنش‌آنها قابل توجه است. در این صورت‌تغییر در ابعاد ظرف (دریك دمای معین T) به تغییر در فاصلهٔ میانگین بین مولکولها منجر می‌شود؛ در این هنگام در انرژی پتانسیل مربوط به برهم‌کنش که قسمتی از $\bar{E}$ ، انرژی میانگین‌کل گاز است، تغییرحاصل می‌شود.

۴-۸ فشار میانگین گاز کامل

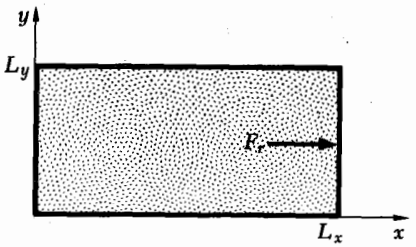
اندازه‌گیری فشار میانگین‌گاز (یعنی نیروی میانگین به ازای واحد سطح) وارد بردیواره‌های ظرفی که آن را دربرمی‌گیرد به طور تجربی بسیار آسان است. بنابراین بسیار سودمنداست که فشارمیانگین راکه یك‌گاز کامل وارد می‌کند محاسبه‌کنیم. نیرویی را که به وسیلهٔ تنها یك مولکول در راستای x روی دیواره راست ظرف محتوی‌گاز (یعنی روی دیواره‌ای که با $x=L_x$ مشخص می‌شود) وارد می‌شود با F نشان می‌دهیم . مقدار این نیرو را وقتی‌که این‌مولکول در یك حالت‌کوانتومی خاص r به‌انرژی ϵ_r قرار دارد با F_r نشان می‌دهیم. نیروی F_r را می‌توان بآسانی به‌انرژی ϵ_r مربوط ساخت. در واقع، فرض می‌کنیم‌که دیوار سمت راست ظرف بسیارآرام به مقدار dL_x به سمت راست جابه‌جا شود. در جریان این فرایند مولکول روی دیواره مقدار $F_r\,dL_x$ کار انجام می‌دهد که باید با $-d\epsilon_r$ کاهش انرژی مولکول مساوی باشد. بدین طریق

$$F_r dL_x=-d\epsilon_r$$

یا

$$F_r = -\frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x} \qquad (۸۷-۴)$$

دراینجا مشتق را به صورت مشتق جزئی نوشتیم برای اینکه نشان دهیم که در جریان استدلالی که به رابطهٔ (۴–۸۷) منجر می‌شود سایر ابعاد L_y و L_z ثابت نگهداشته شده‌اند.



شکل ۴–۱۴. جعبهٔ محتوی گاز کامل. یک مولکول در حالت معلوم r روی دیوار سمت راست جعبه در راستای x نیروی F_r را وارد می‌کند.

دراین صورت نیروی میانگین $\bar{F}$ که به وسیلهٔ یک مولکول روی دیواره وارد می‌شود ازمیانگین‌گیری نیروی F_r روی تمام حالتهای ممکن r مربوط به مولکول به‌دست می‌آید. بدین‌طریق

$$\bar{F} = \sum_r P_r F_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}\left(-\frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x}\right)}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \qquad (۸۸-۴)$$

که درآن برای P_r ، احتمال یافتن مولکول در حالت r ازرابطهٔ (۴–۶۷) استفاده کرده‌ایم. رابطهٔ (۴–۸۸) را می‌توان ساده کرد، زیرا جمع صورت کسر را می‌توان برحسب جمع مخرج کسر بیان کرد. بدین طریق صورت کسر را می‌توان نوشت

$$-\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}\frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x} = -\sum_r \left(-\frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial}{\partial L_x}(e^{-\beta \epsilon_r})$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial L_x}\left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}\right)$$

با استفادهٔ مجدد ازفرمول اختصاری Z رابطهٔ (۴–۷۳)، رابطهٔ (۴–۸۸) به‌صورت زیردرمی‌آید

$$\bar{F} = \frac{\frac{1}{\beta}\frac{\partial Z}{\partial L_x}}{Z} = \frac{1}{\beta}\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial L_x}$$

یا

$$\boxed{\bar{F} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial L_x}} \qquad (۸۹-۴)$$

این‌رابطهٔ عمومی را می‌توان اینک برای نتیجهٔ (۴–۸۲) که پیش از این برای $\ln Z$ به دست آمده است در مورد یک مولکول تک اتمی به‌کاربرد. باتوجه به اینکه $V = L_x L_y L_z$ است، از مشتق‌گیری جزئی بلافاصله به‌دست می‌آید

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln V}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta L_x}$$

یا

$$\boxed{\bar{F} = \frac{kT}{L_x}} \qquad (۹۰-۴)$$

اگر مولکول تک اتمی نباشد ، طبق رابطهٔ (۴–۷۰) ، رابطهٔ (۴–۸۷) مربوط به نیروی F_r به صورت زیر درمی‌آید

$$F_r = -\frac{\partial}{\partial L_x}[\epsilon_r^{(k)} + \epsilon_r^{(i)}] = -\frac{\partial \epsilon_r^{(k)}}{\partial L_x}$$

همچنانکه در رابطهٔ (۴–۷۱) 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، که‌فقط برپایهٔ انرژی‌انتقالی‌نهاده شده است، برای یک‌مولکول چند اتمی نیز معتبر می‌ماند. در نتیجه رابطهٔ (۴–۹۰) برای $\bar{F}$ یک نتیجهٔ‌کاملا عمومی است.

چون گاز کامل است، مولکولها بدون اینکه در همدیگر اثر بگذارند حرکت می‌کنند. درنتیجه نیروی قایم کل میانگین (یعنی، نیرو در راستای x) که به وسیلهٔ تمام مولکولهای گاز بردیوارهٔ سمت راست وارد می‌شود صرفاً ازضرب $\{\bar{F}$ نیروی میانگین که یک‌مولکول وارد می‌کند$\}$ در $\{N$ تعدادکل مولکول گاز$\}$ به دست می‌آید. در این صورت با تقسیم این نتیجه بر L_yL_z سطح دیواره، فشار میانگین $\bar{p}$ را که گاز روی دیواره وارد می‌کند به دست می‌آوریم. بدین طریق رابطهٔ (۴-۹۰) به نتیجه زیر منجر می‌شود

$$\bar{p}=\frac{N\bar{F}}{L_yL_z}=\frac{N}{L_yL_z}\frac{kT}{L_x}=\frac{N}{V}kT$$

پس

$$\boxed{\bar{p}V=NkT} \qquad (۴-۹۱)$$

یا

$$\boxed{\bar{p}=nkT} \qquad (۴-۹۲)$$

که در آن $V=L_xL_yL_z$ حجم ظرف و $n\equiv N/V$ تعداد مولکولها درواحدحجم است. باید توجه کرد که دررابطهٔ (۴-۹۲) ازیک دیوارهٔ خاص که برای محاسبه درنظر گرفتیم ذکری به‌عمل نمی‌آید. بدین‌طریق محاسبهٔ فشارمیانگین $\bar{p}$ وارد بر هردیواره‌ای به همین نتیجه منجرمی‌شود*. **

بحث

روابط مهم (۴-۹۱) و (۴-۹۲) را می‌توان به‌صورت هم‌ارز دیگری بیان کرد. بدین طریق N تعدادکل مولکولها معمولا از اندازه‌گیری‌ماکروسکوپیک ν تعداد مولهای گاز در داخل ظرف نتیجه‌گیری می‌شود. چون بنا به تعریف، تعداد مولکولها به‌ازای هر مول مساوی N_a عدد اووگادرو است نتیجه می‌شود که $N=\nu N_a$. درنتیجه رابطهٔ (۴-۹۱) را می‌توان به‌شکل زیر نیز نوشت

$$\bar{p}V=\nu RT \qquad (۴-۹۳)$$

که درآن ثابت‌جدید R، موسوم به‌ثابت‌گازهای‌کامل، راکه با رابطهٔ‌زیر تعریف می‌شود وارد کرده‌ایم

$$R\equiv N_ak \qquad (۴-۹۴)$$

معادله‌ای‌که فشار، حجم و دمای یک جسم در حال تعادل را به‌هم مربوط می‌کند معادلهٔ حالت این جسم نامیده می‌شود. بدین طریق معادلات (۴-۹۱) و (۴-۹۳) صور مختلف معادلهٔ حالت یک‌گاز کاملند. این معادله که‌آن‌را در قالب نظریه اثبات کرده‌ایم قادر به پیشگویی نتایج چندی است:

۱) اگر مقدار معلومی ازگاز، آن قدر رقیق که بتوان آن را کامل فرض کرد، در دمای ثابت نگه داشته شود، بنا به رابطهٔ (۴-۹۱) نتیجه می‌شود که

$$\bar{p}V=\text{constant}$$

یعنی، فشار با عکس حجم آن متناسب است. این نتیجه به‌وسیلهٔ بویل وماریوت در سال ۱۶۶۲/۱۰۴۱ (خیلی پیش ازظهور نظریهٔ اتمی ماده) کشف‌شدوبدین مناسبت‌به‌قانون بویل-ماریوت معروف است.

---

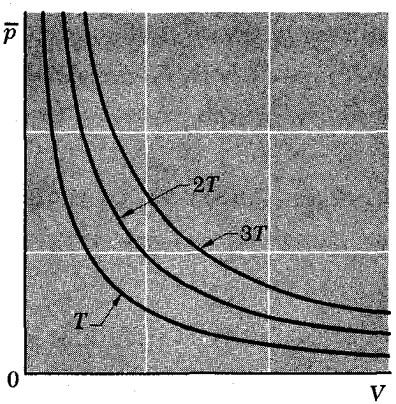
* در واقع، تحلیل مقدماتی (وکاملا ماکروسکوپیک) نیروها در یک شاره، درهیدروستاتیک نشان می‌دهدکه فشار وارد برعنصرسطح درهمه جای شاره باید یکسان (اگر از اثرگرانش صرف‌نظرکنیم) و مستقل از سمتگیری عنصرسطح درفضا باشد.

** یادداشت مربوط به بخشهای (۴-۷) و (۴-۸):

اگرچه محاسبات ما دربارهٔ انرژی میانگین وفشارمیانگین با استفاده ازگاز محتوی دریک ظرف ساده به‌شکل متوازی‌السطوح انجام شده‌اند، اما تمام نتایج در واقع، نتایج عمومی و مستقل از شکل ظرفند. دلیل فیزیکی آن بدین قراراست: در دمای معمولی اندازه‌حرکت مولکول آن قدر بزرگ است‌که طول موج دوبروی آن در مقایسه با ابعاد هرظرف ماکروسکوپیک قابل اغماض است. در این صورت هر ناحیهٔ داخل ظرف چندین طول موج از دیواره‌ها فاصله دارد. بنابراین شرایط مرزی که دیواره‌ها اقتضا می‌کنند، یا تفصیلاتی که موجب دخالت شکل دقیق این دیواره‌ها می‌شوند، برطبیعت توابع موجی‌که می‌توانند در این ناحیه وجود داشته باشندکاملا بی تأثیر است.

۲) اگر مقدار معینی از گاز، آن قدر رقیق که بتوان آن را کامل فرض کرد، در حجم ثابت نگه‌داشته شود، فشار میانگین آن باید با دمای 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. بنابراین معادلهٔ حالت باید برای هر نوع گازی (مانند He، H_2، N_2، O_2، CH_4 وغیره) 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 کاملا تأیید شده است.



شکل ۴–۱۵. تغییر $\bar{p}$ فشار میانگین گاز کامل برحسب حجم V آن در دماهای T، $2T$ و $3T$.

خلاصهٔ تعریفها

دمای مطلق T دمای مطلق یك دستگاه ماکروسکوپیك [یا پارامتر βی 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 فاصلهٔ کوچك انرژی بین E و $E+\delta E$ و k، ثابتی است که به‌طور قراردادی انتخاب شده است و ثابت بولتزمان نام دارد.

آنتروپی S آنتروپی یك دستگاه از روی Ω تعداد حالتهای قابل حصول به کمك رابطهٔ زیر تعریف می‌شود

$$S\equiv k\ln\Omega$$

بنابراین آنتروپی اندازه لگاریتمی درجهٔ کاتورگی دستگاه است.

دماسنج دستگاه ماکروسکوپیك نسبتاً کوچك، به نحوی طرح‌ریزی شده است که وقتی دستگاه در جریان یك برهم‌کنش گرمایی انرژی جذب می‌کند یا از دست می‌دهد فقط یکی از پارامترهای ماکروسکوپیك آن تغییر کند.

پارامتر دماسنجی پارامتر ماکروسکوپیك متغیر یك دماسنج.

دمای یك دستگاه، که با یك دماسنج معلوم اندازه‌گیری می‌شود مقدار پارامتر دماسنجی خاص این دماسنج وقتی که در تعادل حرارتی با دستگاه قرار می‌گیرد.

چشمهٔ گرما یك دستگاه ماکروسکوپیك که نسبت به مجموعه‌ای از سایر دستگاههای مورد نظر آن قدر بزرگ است که دمای آن در جریان هرگونه برهم‌کنش گرمایی با این دستگاهها عملا ثابت می‌ماند.

سازهٔ بولتزمان 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 کانونیك توزیع احتمالاتی که بنابر آن P_r احتمال یافتن یك دستگاه در حالت r به انرژی E_r از رابطهٔ زیر به‌دست 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 برهم‌کنش بین مولکولها در مقایسه با انرژی جنبشی آنها تقریباً قابل اغماض است.

گاز ناواگن گازی است آن قدر رقیق که فاصلهٔ میانگین بین مولکولها در مقایسه با طول موج میانگین دوبروی مربوط به یك مولکول بزرگ است.

معادلهٔ حالت رابطه‌ای که حجم، فشار میانگین و دمـای مطلق یك دستگاه ماکروسکوپیك معلوم را به‌هم مرتبط‌می‌کند.

رابطه‌های مهم

تعریف دمای مطلق:

$$\frac{1}{kT}\equiv\beta\equiv\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \qquad (۱)$$

تعریف آنتروپی:

$$S\equiv k\ln\Omega \qquad (۲)$$

افزایش آنتروپی یك دستگاه در دمای مطلق T وقتی که گرمای مقدار کوچك $đQ$ را جذب می‌کند:

$$dS=\frac{đQ}{T} \qquad (۳)$$

توزیع کانونیك برای یك دستگاه درحال تعادل حرارتی با یك چشمهٔ گرما به دمای مطلق T :

$$P_r\propto e^{-\beta E_r} \qquad (۴)$$

معادلهٔ حالت یك گاز کامل ناواگن:

$$\bar{P}=nkT \qquad (۵)$$

منابع برای مطالعات تکمیلی

در کتابهای زیر بعضی نتایج این فصل به‌شکل دیگـری اثبات می‌شوند:

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).

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).

به‌زبان آلمانی.

L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory*, (University of California Press, Berkeley, 1964).

این کتاب به‌وسیلهٔ S. G. Brush از آلمانی به‌انگلیسی ترجمه شده است. Brush درمقدمهٔ فشرده‌ای توصیف تاریخی ماده را برحسب مفاهیم اتمی بیان می‌کند.

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).

مسایل

۴–۱ نمونه‌ای از یك دماسنج خاص

وقتی کـه دمای مطلق زیاد مـی‌شود چگالـی الکل، مثل چگالی اکثر اجسام، کاهش می‌یابد. مع‌ذالك، خصوصیات آب کمی غیرعادی است. وقتی کـه دمای مطلق از دمـای ذوب آب بالاتر می‌رود (یعنی، از یخ به‌آب مایع تبدیل مـی‌شود) ابتدا چگالی آن‌زیاد می‌شود،وپس‌از گذر ازیك بیشینه کاهش‌می‌یابد. فرض‌کنیم یك دماسنج معمولی از نوع دماسنجهایی کـه

ازیک‌ستون‌مایع در داخل لولهٔ شیشه‌ای درست شده است‌به‌جای الکل رنگین، که معمولا استفاده می‌شود، از آب رنگی پرشده است. دمای θ که این نوع دماسنج نشان می‌دهد معمولا مطابق با طول ستون مایع است. فرض‌کنیم که وقتی این دماسنج با دو دستگاه A و B درتماس قرار گیرد دمای آنهارا بترتیب θ_A و θ_B نشان دهد.

الف) فرض کنیم که θ_A دمای دستگاه A بزرگتر (بالاتر) از θ_B دمای دستگاه B باشد. آیا الزاماً نتیجه می‌شود که وقتی که این دو دستگاه درتماس حرارتی با همدیگر قرار می‌گیرند گرما از دستگاه A به‌سمت دستگاه B جریان می‌یابد؟

ب) فرض کنیم θ_A و θ_B دماهای این دستگاهها یکسان به‌دست آمده است. آیا الزاماً نتیجه خواهد شد که وقتی آنها را درتماس حرارتی با همدیگر قرار دهند هیچ گرمایی از دستگاه A به‌سمت دستگاه B جریان نمی‌یابد؟

۴-۲ مقدار kT در دمای معمولی

یك مول از هر گازی در دمای معمولی و فشار جوی ($10^5 N/m^2$) به‌طور تجربی حجمی حدود ۲۴ لیتر (یعنی 24×10^3 سانتی‌متر مکعب) را اشغال می‌کند. به‌کمك این نتیجه مقدار kT را در دمای معمولی برآوردکنید. جواب را برحسب ژول و همچنین برحسب الکترون ولت ($1\ eV = 1/6 \times 10^{-19}$ ژول) بیان کنید.

۴-۳ تغییر تعداد حالتها با انرژی

یك دستگاه ماکروسکوپیك را در دمای معمولی درنظر می‌گیریم.

الف) به‌کمك تعریف دمای مطلق، افزایش نسبی تعداد حالتهای قابل‌حصول‌چنین دستگاهی را وقتی که انرژی آن 10^{-3} الکترون ولت اضافه می‌شود حساب کنید.

ب) فرض‌کنیم که چنین دستگاهی فقط یك فوتون ازنور مرئی (که طول موجش درحدود 5×10^{-5} سانتی‌متر است) جذب‌کند. پس‌از جذب فوتون سازهٔ افزایش تعداد حالتهای قابل‌حصول دستگاه چقدر است؟

۴-۴ ایجاد قطبش دراسپین‌های اتمی

جسمی راکه دارای اتمهای مغناطیسی با اسپین ۱/۲ و گشتاور مغناطیسی μ_0 است درنظر می‌گیریم. چون این گشتاور ناشی‌از الکترون جفت نشده است درحدود مگنتون بوهر یعنی گاؤس/ژول^{27} $\mu_0 \approx 10^{-27}$ است. برای انجام آزمایشهای پراکندگی، روی اتمهایی‌که اسپین‌های‌آنها در راستای معلومی بیشترقطبی‌شده‌اند، جسم‌رادرمیدان‌مغناطیسی‌قویB قرارمی‌دهندو آن‌را دریك دمای مطلق به‌قدرکافی پایین‌که قطبش قابل‌توجهی به‌دست‌آید سرد می‌کنند.

درآزمایشگاه براحتی میدانهای مغناطیسی قوی حدود ۵۰۰۰۰ گاؤس ($5 wbm^{-2}$) را ایجاد می‌کنند. دمای مطلق T را باید به‌چه‌مقدار برسانیم تا تعدادگشتاورهای اتمی موازی با میدان لااقل سه‌برابر تعدادگشتاورهای پادموازی با میدان باشد. جواب را برحسب نسبت T/T_R بیان‌کنیدکه T_R دمای آزمایشگاه است.

۴-۵ روش پیشنهادی‌جهت‌ایجاد هدفهایی از پروتونهای‌قطبی شده

درپژوهشهای فیزیك هسته‌ای یا در ذرات بنیادی بسیار سودمند است‌که آزمایشهای پراکندگی رابه‌کمك نشانه‌هایی انجام دهیم‌که از پروتونهایی درست شده‌اندکه اسپین آنها در راستای معلوم بیشتر قطبی شده‌اند. هرپروتون دارای یك اسپین ۱/۲ ویك‌گشتاورمغناطیسی گاؤس/ژول^{30} $\mu_0 = 1/4 \times 10^{-30}$ است. فرض‌کنیم‌که بکوشیم روش مسئلهٔ پیش را برای‌نمونه‌ای از پارافین به‌کار بریم (که محتوی تعداد زیادی پروتون است) که یك میدان مغناطیسی گاؤس ۵۰۰۰۰ را روی آن اعمال و آن‌را تا دمای مطلق بسیار پایین T سرد می‌کنیم. این دما چقدر باید باشد تا، پس‌از برقراری تعادل، تعدادگشتاورهای‌پروتون موازی با میدان سه‌برابر تعدادگشتاورهای پروتون پادموازی‌با میدان باشد؟ بازهم نتیجه را برحسب نسبت T/T_R بیان‌کنیدکه T_R دمای‌آزمایشگاه است.

۴-۶ جذب درحالت تشدید هسته‌ای مغناطیسی

مقداری آب درمیدان مغناطیسی خارجی B قرار دارد.

هرپروتون مولکول $H^{۲}O$ دارای یك اسپین هسته‌ای ۱/۲ و گشتاور مغناطیسی کوچك $\mu_{۰}$ است. چون هرپروتون می‌تواند یا «روبه بالا» ویا«روبه پایین» باشد، می‌تواند یکی‌از دوحالت ممکن به انرژیهای $\pm\mu_{۰}B$ را به‌خود بگیرد. آنگاه فرض می‌کنیم که یك میدان مغناطیسی به بسامد رادیویی ν روی آن اعمال‌کنیم که شرط تشدید $h\nu = ۲\mu_{۰}B$ برای آن صادق باشد که ، $۲\mu_{۰}B$ اختلاف انرژی بین این دوحالت پروتون و h ثابت پلانك است. میدان تابش، گذارهایی بین این دوحالت ایجاد می‌کند و پروتون از حالت «روبه بالا» به‌حالت «روبه پایین» یا بالعکس با احتمال مساوی گذر می‌کند. دراین‌صورت توان‌کلی جذب شده توسط پروتونها ازمیدان تابش با اختلاف بین تعداد پروتونهای این دوحالت متناسب است.

فرض می‌کنیم که‌پروتونها درآب به‌دمای مطلق T همواره خیلی نزدیك به‌حالت تعادل بمانند. توان جذب شده چگونه به دمای T بستگی دارد؟ از این تقریب بسیار خوب که $\mu_{۰}$ آنچنان‌کوچك است‌که $\mu_{۰}B \ll kT$ باشد استفاده‌کنید.

۴-۷ تعداد نسبی اتمها درتجربهٔ باریکهٔ اتمی

اندازه‌گیریهای دقیق گشتاور مغناطیسی الکترون درادراك جدید ما ازنظریهٔ کوانتومی میدان الکتریکی نقش بزرگی‌بازی کرده است. اولین آزمایش خیلی دقیق به‌وسیلهٔ کش و فولی انجام شد* و مبتنی برمقایسهٔ گشتاور مغناطیسی‌کل اندازه‌گیری شده اتم گالیوم (Ga) در دو دسته مختلف از حالتها بود که در قرارداد استاندارد بیناب‌نمایی بترتیب با $^{۲}P_{۱/۲}$ و $^{۲}P_{۳/۲}$ نشان داده می‌شود. حالتهای $^{۲}P_{۱/۲}$ حالتهایی با کمترین انرژی ممکن از اتمند. دوتا ازچنین حالتهایی وجود دارندکه انرژی آنها یکسان است و اساساً متناظر با دوسمتگیری فضایی ممکن گشتاور زاویه‌ای کل اتم دراین حالتها هستند. انرژی حالتهای $^{۲}P_{۳/۲}$ از انرژی حالتهای $^{۲}P_{۱/۲}$ بیشتر است و این تفاوت از روی اندازه‌گیریهای بیناب‌نمایی به‌دقت معلوم شده و برابر ۰٫۰۵۲ الکترون ولت است. چهارتا از این حالتها وجود دارندکه انرژی آنها یکی است. این حالتها متناظر با چهار سمتگیری فضایی‌ممکن اندازه حرکتهای زاویه‌ای کل اتم‌دراین دسته‌حالتهاست.

برای‌انجام‌مقایسهٔ‌موردنظر، تعداد اتمهای‌واقع‌درحالتهای $^{۲}P_{۳/۲}$ باید در حدود تعداد اتمهای واقع درحالتهای $^{۲}P_{۱/۲}$ باشد. اتمها ازگرم‌کردن‌گالیوم درکوره‌ای به دمای مطلق زیاد T به‌دست می‌آیند. روزنهٔ‌کوچکی در دیوارهٔ کوره به‌بعضی اتمها اجازه می‌دهدکه به‌داخل خلائی‌که آنها را احاطه‌کرده است بگریزند و درآنجا باریکهٔ اتمی راتشکیل می‌دهندکه‌روی آن اندازه‌گیری انجام می‌شود.

الف) فرض‌کنیدکه T ، دمای مطلق‌کوره $۳T_R$ باشدکه T_R دمای آزمایشگاه است. نسبت اتمهای‌گالیوم دراین باریکه که‌بترتیب درحالتهای $^{۲}P_{۱/۲}$ و $^{۲}P_{۳/۲}$ قرار دارند چقدر است؟

ب) بالاترین دمایی‌که درچنین‌کوره‌ای براحتی می‌توان به‌آن رسید تقریباً $۶T_R$ است. نسبت اتمهای گالیوم که بترتیب درحالتهای $^{۲}P_{۱/۲}$ و $^{۲}P_{۳/۲}$ قرار دارند چقدر است؟ برای‌اینکه آزمایش با موفقیت همراه باشد آیا این‌نسبت‌کافی است؟

۴-۸ انرژی میانگین دستگاهی با دوتراز انرژی‌گسسته

دستگاهی از N ذره تشکیل شده است‌که به‌طور خفیف باهم برهم‌کنش دارند و هرکدام ازآنها می‌تواند دریکی از دوحالت بترتیب با انرژیهای $\epsilon_۱$ و $\epsilon_۲$ قرارگیرد، که $\epsilon_۱ < \epsilon_۲$ است.

الف) بدون محاسبهٔ صریح، یك نمودارکیفی از انرژی میانگین $\bar{E}$ دستگاه را برحسب دمای مطلق آن T رسم کنید. مقدار $\bar{E}$ درحالتهای حدی دماهای خیلی پایین و دماهای خیلی بالا چقدر است؟ درحالت دماهای کم و درحالت دماهای بالا ، درنزدیکی چه‌دمایی $\bar{E}$ به‌مقدار حدی خود می‌رسد؟

ب) رابطهٔ صریحی برای انرژی میانگین این دستگاه به‌دست آورید. تحقیق‌کنیدکه این رابطه ارتباطی را با دما نمایش می‌دهدکه درقسمت (الف) به‌طور کیفی برقرار شد.

---

* Physical Review, 74, 250, 1948

۹-۴ خواص کشایندی (کشسانی) کائوچو

قطعه‌ای کائوچو که در دمای مطلق T ثابت نگهداشته شده است به‌انتهای یك میخ بسته شده است. به‌انتهای دیگر آن وزنهٔ w را می‌آویزند. برای نوار کائوچو مدل میکروسکوپیك سادهٔ زیر را می‌پذیریم: کائوچو عبارت‌از زنجیری از بسپار (پلیمر)-های به‌هم بافته از N قطعه است که‌از درازا به‌هم متصلند؛ طول هر قطعه a است و می‌توانند درسوی موازی یا پاد موازی با امتداد قایم باشد. رابطه‌ای برای L طول میانگین نوار کائوچو برحسب w به دست آورید. (از انرژی جنبشی و وزن خود قطعات وهمچنین از هرگونه برهم‌کنش بین قطعه‌ها صرف‌نظر می‌کنیم.)

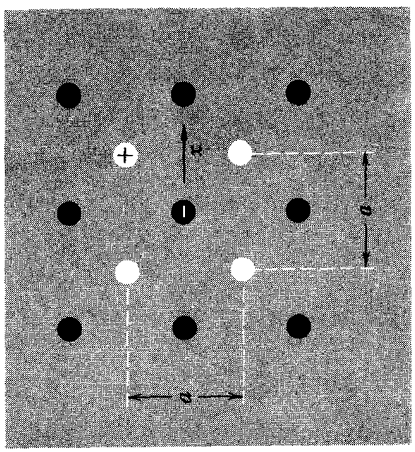
۱۰-۴ قطبش ناشی‌از اتمهای ناخالصی دریك جسم جامد

آنچه که به‌دنبال خواهد آمد مدل سادهٔ دوبعدی از یك وضع فیزیکی واقعی و جالب را نشان می‌دهد. جسم جامدی به دمای مطلق T محتوی N_0 یون ناخالص در واحد حجم است که بار منفی دارد، این یونها جای بعضی از اتمهای معمولی را گرفته‌اند. مسلماً جسم جامد به‌عنوان یك‌کل ازنظر الکتریکی خنثی‌است. در واقع، درمجاورت هریون منفی با بار $e-$ یون مثبت دیگری با بار $e+$ وجود دارد. یون مثبت کوچك است وبین جایگاههای شبکهٔ جسم جامد به آزادی حرکت می‌کند. بنابراین درغیاب میدان الکتریکی خارجی، این یون مثبت دریکی از چهار جایگاه متحدالفاصله‌ای که یون منفی ساکن را احاطه می‌کنند با احتمال مساوی قرار می‌گیرد (به‌شکل۴-۱۶ رجوع شود. گام شبکه a است.)

اگر میدان الکتریکی کوچك ε را در راستای x اعمال کنیم قطبش الکتریکی، یعنی گشتاور دوقطبی الکتریکی میانگین به‌ازای واحد حجم را در راستای x حساب کنید.

۱۱-۴ خاصیت کمینه شدن «انرژی آزاد» یك دستگاه درتماس با چشمهٔ گرما

وقتی که دو دستگاه A و A' درتماس حرارتی باهمدیگر قرار می‌گیرند آنتروپی کل آنها طبق رابطهٔ (۴-۲۰) گرایش به افزایش دارد، یعنی



شکل۴-۱۶. اتمهای ناخالصی درشبکهٔ بلورین یك جسم جامد.

$$\Delta S+\Delta S' \geqslant 0 \qquad (۱)$$

وضع تعادل هنگامی‌حاصل می‌شود که دستگاه A مقدار $Q=\Delta\bar{E}$ گرما جذب کرده‌باشد واین وضع تعادل منطبق بربیشینهٔ آنتروپی کل $S+S'$ دستگاه کل منزوی است.

اینك فرض کنیم که A درمقابل A' کوچك است به‌طوری که A' به‌منزلهٔ یك چشمهٔ گرما در دمای ثابت T' تلقی می‌شود. $\Delta S'$ تغییر آنتروپی A' را می‌توان فقط برحسب $\Delta\bar{E}$ و T' بیان کرد. نشان‌دهید که دراین مورد رابطهٔ (۱) تلویحاً بدین‌معنی است که کمیت $F\equiv\bar{E}-T'S$ گرایش به‌کاهش دارد ودر وضع تعادل کمینه می‌شود. تابع F را انرژی آزاد هلمهولتز دستگاه A در دمای ثابت T' می‌نامند.

۱۲-۴ تراکم ایستاوار یك‌گاز

گاز کاملی راکه ازنظر حرارتی منزوی و متشکل‌از ذرات محبوس درجعبه‌ای به‌حجم V است درنظر می‌گیریم. گاز درآغاز در دمای مطلق T قرار دارد. اینك فرض می‌کنیم که با جابه‌جاکردن پیستون از این موضع به موضع دیگر حجم این

جعبه خیلی آرام‌کاهش یابد. به‌سؤالهای زیر به‌طور کیفی جواب دهید:

الف) درتراز انرژی هرذره چه اتفاقی می‌افتد؟

ب) انرژی میانگین یك ذره کم می‌شود یا زیاد؟

ج) وقتی که حجم گاز را کاهش دهیم کار انجام شده مثبت است یا منفی؟

د) انرژی میانگین یك ذره دربالاتـراز تراز پایه زیـاد می‌شود یا کاهش می‌یابد؟

ه) آیا دمای مطلق گاز زیاد می‌شود یا کم می‌شود؟

۱۳-۴ آهنربایش ایستاوار یك مادهٔ مغناطیسی

دستگاهی راکـه ازنظر حـرارتی منزوی وعبارت‌از N اسپین ۱/۲ ، هـریك به‌گشتاور مغناطیسی μ_0 است و درمیدان مغناطیسی‌خارجی B قرار دارد درنظرمی‌گیریم. دستگاه درآغاز در دمای مطلق مثبت T است. فـرض‌کنیم کـه میدان مغناطیسی بسیار آرام تغییر کند و به‌مقدار دیگری برسد. به‌سؤالهای زیـر پاسخ کیفی بدهید:

الف) درتراز انرژی هراسپین چه رخ می‌دهد؟

ب) آیا انرژی میانگین هراسپین زیاد مـی‌شود یاکاهش می‌یابد؟

ج) کار انجام شده روی دستگاه بـرای افـزایش میدان مغناطیسی مثبت است یا منفی؟

د) انرژی میانگین اسپین، نسبت به‌تراز انرژی پایه زیاد می‌شود یا کم؟

ه) دمای مطلق دستگاه زیاد می‌شود یاکم؟

۱۴-۴ معادلهٔ حالت آمیزه‌ای (مخلوطی) ازگازکامل

ظرفی به‌حجم V محتوی N_1 مولکول ازیك‌نوع گاز و N_2 مـولکول ازنوع گاز دیگـر را درنظر مـی‌گیریم. (مثلا مولکولها ممکن است O_2 و N_2 باشند.) فرض کنیم کـه گاز آن‌قدر رقیق است که‌کامل تلقی می‌شود. دراین‌صورت اگردمای مطلق T باشد فشار میانگین این‌گاز، $\bar{P}$ چقدر است؟

۱۵-۴ فشار وچگالی انرژی یك‌گازکامل

به‌کمك رابطه‌هایی که دربخشهای ۴-۷ و ۴-۸ برای $\bar{P}$ فشار میانگین و $\bar{E}$ انرژی میانگین یك‌گاز حساب کردیم، نشان دهید که

$$\bar{P}=\frac{2}{3}\bar{u} \qquad (1)$$

کـه درآن $\bar{u}$ انرژی‌جنبشی میانگین گاز به‌ازای واحدحجم است. رابطهٔ (۱-۲۱) راکه درفصل اول با استدلالهای تقریبی مبتنی بر بـراهین کلاسیك کـه با منظور داشتن بـرخوردهای فردفرد مولکولهای‌گاز با دیواره‌های ظرف به‌دست‌آمده است با نتیجهٔ دقیق (۱) مقایسه کنید.

۱۶-۴ فشار وچگالی انرژی یك‌گازکامل غیرنسبیتی

برای درك عمومیت کامـل و دست یافتن بـه‌مبدأ سازهٔ ۲/۳ ، مجدداً نتیجهٔ مسئلهٔ پیش را اثبات کنید. بدین‌منظور گاز کاملی‌از N ذرهٔ تك‌اتمی رادرجعبه‌ای به‌اضلاع L_x ، L_y و L_z درنظرمی‌گیریم. اگر ذره غیرنسبیتی باشد انرژی‌آن ϵ و اندازه حرکت آن $\hbar\mathbf{k}$ با رابطهٔ زیر به‌هم‌مربوطند

$$\epsilon=\frac{(\hbar k)^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}(K_x^2+K_y^2+K_z^2) \qquad (1)$$

که درآن مقادیـر ممکـن K_x ، K_y و K_z از رابطهٔ (۳-۱۳) به‌دست می‌آیند.

الف) به‌کمك این رابطه نیروی F_r راکـه یك ذره روی دیوار سمت راست جعبه وارد مـی‌کند، وقتی کـه ذره درحالت معلوم r با مشخصات n_x ، n_y و n_z است حساب کنید.

ب) فقط با میانگین‌گیری، رابطه‌ای برای نیروی‌میانگین $\bar{F}$ برحسب $\bar{\epsilon}$ انرژی میانگین ذره به‌دست آورید. ازشرط تقارن که درهنگام تعادل‌گاز $K_x^2=K_y^2=K_z^2$ است استفاده کنید.

ج) درنتیجه نشان دهید که فشار میانگین $\bar{P}$ که گاز وارد می‌کند از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\bar{P}=\frac{۲}{۳}\bar{u} \qquad (۲)$$

که درآن $\bar{u}$ انرژی میانگین به‌ازای واحد حجم گاز است.

۴-۱۷ فشار وچگالی انرژی تابش الکترومغناطیسی

یك تابش الکترومغناطیسی (یعنی، گازی از فوتونها) را محبوس درجعبه‌ای به‌اضلاع L_x ، L_y و L_z درنظر می‌گیریم. چون‌فوتون‌با c سرعت نورجا به‌جا می‌شود یك ذرهٔ نسبیتی‌است. بنابراین انرژی آن ϵ با اندازه حرکت آن $\hbar\mathbf{K}$ با رابطهٔ زیر به‌هم مرتبطند

$$\epsilon=c\hbar\mathbf{K}=c\hbar(K_x^۲+K_y^۲+K_z^۲)^{۱/۲} \qquad (۱)$$

که درآن‌مقادیرممکن K_x ، K_y و K_z بازهم‌از رابطهٔ(۳-۱۳) به‌دست می‌آیند.

الف) برای محاسبهٔ نیروی F_r که یك فوتون روی‌دیوار راست جعبه وارد می‌کند، وقتی‌که فوتون درحالت معلوم r با n_x ، n_y و n_z قرار دارد از این رابطه استفاده‌کنید.

ب) فقط با میانگین‌گیری، رابطهٔ نیروی میانگین $\bar{F}$ را برحسب $\bar{\epsilon}$ انرژی میانگین یك فوتون معلوم‌کنید. وقتی‌که تابش با دیواره‌های جعبه درحال تعادل است ، از شرط تقارن $K_x^۲=K_y^۲=K_z^۲$ استفاده‌کنید.

ج) دراین‌صورت نشان‌دهیدکه فشار میانگین $\bar{P}$ وارد بر دیواره‌ها از طرف تابش از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\bar{p}=\frac{۱}{۳}\bar{u} \qquad (۲)$$

که درآن $\bar{u}$ چگالی انرژی الکترو مغناطیسی میانگین تابش است.

د) چرا ثابت تناسب در رابطهٔ (۲) ، به‌جای اینکه مثل مسئلهٔ پیش برای یك‌گاز غیرنسبیتی برابر ۲/۳ باشد، مساوی ۱/۳ است؟

۴-۱۸ رابطهٔ انرژی میانگین برحسب تابع پارش

دستگاهی با ترکیب دلخواه را درتعادل حرارتی بایك چشمهٔ گرما به‌دمای مطلق $T=(k\beta)^{-۱}$ درنظر می‌گیریم . احتمال یافتن این دستگاه درحالت r از حالتهای خود به انرژی معین E_r از توزیع کانونیك (۴-۴۹) به‌دست می‌آید. رابطهٔ $\bar{E}$ انرژی میانگین این دستگاه را معلوم‌کنید. بویژه، نشان‌دهید استدلالی‌که دربخش۴-۷ به‌کار رفت عموماً قابل کاربرداست وازآن نتیجهٔ کاملاکلی زیر را نتیجه بگیرید

$$\bar{E}=-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \qquad (۱)$$

دراینجا

$$Z\equiv-\sum_r e^{-\beta E_r} \qquad (۲)$$

معرف جمع روی تمام حالتهای ممکن دستگاه است و تابع پارش دستگاه نامیده می‌شود.

۴-۱۹ بیان فشار میانگین به‌کمك تابع پارش

مجدداً دستگاهی راکه درمسئلهٔ (۴-۱۸) توصیف شد درنظر می‌گیریم. این دستگاه بایك چشمهٔ‌گرما به‌دمای مطلق T به‌حال تعادل است ولی ترکیب آن ممکن است دلخواه باشد (مثلا ، ممکن است گاز، مایع یا یك جسم جامد باشد). برای ساده‌کردن‌فرض کنیم که دستگاه درجعبه‌ای به‌شکل‌مکعب مستطیل به‌اضلاع L_x ، L_y و L_z قرار داشته باشد. نشان‌دهیدکه دلایلی راکه دربخش ۴-۸ به‌کار بردیم عموماً می‌توان به‌کاربرد و ازآنجا نتایج کاملاکلی زیر را به‌دست آورید:

الف) نشان دهید که نیروی میانگین $\bar{F}$ راکه دستگاه روی دیوار سمت‌راست اعمال می‌کند همواره می‌توان به‌کمك تابع پارش دستگاه با رابطهٔ زیر بیان‌کرد

$$\bar{F}=\frac{۱}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} \qquad (۱)$$

دراینجا Z با رابطهٔ (۲) درمسئلهٔ پیش تعریف شده است.

ب) درمورد یک دستگاه همسانگرد تابع Z به تک‌تک 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 رابطهٔ (۱) تلویحاً بدین‌معنی است که $\bar{p}$ فشار میانگینی که دستگاه اعمال می‌کند به‌شکل زیر بیان می‌شود

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \qquad (۲)$$

۴-۲۰ تابع پارش گاز کامل

گاز کاملی از N مولکول تک‌اتمی را درنظر می‌گیریم.

الف) رابطه‌ای برای Z تابع پارش کل این گاز بنویسید. با استفاده از خواص تابع نمایی، نشان‌دهید که Z را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$Z = Z_0^N \qquad (۱)$$

که درآن Z_0 تابع پارش تنها یک مولکول است و در بخش ۴-۷ محاسبه شده است.

ب) به‌کمک رابطهٔ کلی که درمسئلهٔ ۴-۱۸ محاسبه شده است از رابطهٔ (۱) برای محاسبهٔ $\bar{E}$ انرژی میانگین گاز استفاده کنید. نشان دهید که شکل تابعی (۱) بلافاصله ایجاب می‌کند که $\bar{E}$ فقط باید مساوی N برابر انرژی میانگین یک مولکول باشد.

ج) استفاده از رابطهٔ کلی که درمسئلهٔ ۴-۱۹ محاسبه‌شده است و به‌کمک رابطهٔ (۱) ، $\bar{p}$ فشار میانگین گاز را حساب کنید. نشان‌دهید که شکل تابعی (۱) بازهم ایجاب می‌کند که $\bar{p}$ فقط مساوی N برابر فشار میانگینی باشد که تنها یک مولکول اعمال می‌کند.

۴-۲۱ انرژی میانگین یک گشتاور مغناطیسی

تنها یک اسپین ۱/۲ را درتماس با چشمهٔ گرمایی به دمای مطلق T درنظر می‌گیریم. اسپین دارای گشتاور مغناطیسی μ_0 است و درمیدان مغناطیسی خارجی B قرار گرفته است.

الف) Z تابع پارش این اسپین را حساب کنید.

ب) به‌کمک این نتیجه که Z را به‌دست می‌دهد، برای محاسبهٔ $\bar{E}$ انرژی میانگین این اسپین برحسب T و B ، رابطهٔ کلی (۱) مسئلهٔ ۴-۱۸ را به‌کار برید.

ج) تحقیق کنید که رابطهٔ حاصل برای $\bar{E}$ در رابطهٔ $\bar{E} = -\bar{\mu} B$ صدق می‌کند که درآن $\bar{\mu}$ مقدار میانگین مولفهٔ گشتاورمغناطیسی است که قبلا حساب شده است [معادلهٔ (۴-۵۹)].

۴-۲۲ انرژی میانگین یک نوسانگر هماهنگ

درنوسانگر هماهنگ جرم و ثابت فنر طوری هستند که بسامد زاویه‌ای نوسان کلاسیک آن مساوی ω است. درتوصیف مکانیک کوانتومی، چنین نوسانگری با مجموعه‌ای گسسته از حالتهایی به انرژیهای E_n مشخص می‌شود که E_n از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \qquad (۱)$$

عدد کوانتومی n که این حالتها را نشان می‌دهد می‌تواند همهٔ مقادیرصحیح زیر را به‌خود بگیرد

$$n = 0 , 1 , 2 , 3 , \ldots \qquad (۲)$$

یک مورد خاص از نوسانگر هماهنگ مثلا ممکن است یک اتم مرتعش دریک جسم جامد حول موقعیت تعادل خود باشد.

فرض کنیم که یک چنین نوسانگر هماهنگ با یک چشمهٔ گرما به دمای مطلق T به‌حال تعادل حرارتی باشد. برای یافتن $\bar{E}$ انرژی میانگین این نوسانگر به‌شکل زیر عمل کنید:

الف) ابتدا به‌کمک تعریف (۲) از مسئلهٔ ۴-۱۸، Z تابع پارش این نوسانگر را حساب کنید (برای برآورد حاصل جمع توجه خواهید کرد که فقط با یک سری هندسی سروکار داریم).

ب) رابطهٔ کلی (۱) مسئلهٔ ۴-۱۸ را برای محاسبهٔ انرژی میانگین نوسانگر به‌کار برید.

ج) تابعی که انرژی میانگین $\bar{E}$ را برحسب دمای مطلق T به‌دست می‌دهد به‌طور کیفی رسم کنید.

د) فرض کنیم که دمای T خیلی کوچک است، بدین‌معنی که $kT \ll \hbar\omega$. بدون هیچ گونه محاسبه‌ای و تنها به‌کمک ترازهای انرژی رابطهٔ (۱) دربارهٔ مقدار $\bar{E}$ دراین مورد چه

می‌توان گفت؟ آیا نتیجهٔ حاصل درقسمت (ب) به‌سمت این‌مورد حدی میل می‌کند؟

ه) فرض کنیم که دمای T خیلی بزرگ است به‌نحوی که $kT \gg \hbar\omega$. دراین صورت مقدار حدی انرژی میانگین $\bar{E}$ که درقسمت (ب) محاسبه شد چقدر است؟ این مقدار چگونه به T بستگی دارد؟ همچنین چگونه به ω بستگی دارد؟

+۴-۲۳ انرژی میانگین چرخشی یك مولکول دواتمی

انرژی جنبشی یك مولکول دواتمی که حول محوری عمود برخط واصل دواتم می‌چرخد از رابطهٔ کلاسیك زیر به‌دست می‌آید

$$E=\frac{\mathbf{J}^2}{2A}=\frac{J^2}{2A}$$

که $\mathbf{J}$ اندازه حرکت‌زاویه‌ای و A گشتاورلختی مولکول‌است. توصیف مکانیك کوانتومی این انرژی می‌تواند مقادیر گسستهٔ زیر را به‌خود بگیرد

$$E_j=\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A} \qquad (1)$$

که درآن عدد کوانتومی j، که‌بزرگی اندازه حرکت زاویه‌ای $\mathbf{J}$ را مشخص می‌کند، می‌تواند مقادیر ممکن زیر را به‌خود بگیرد

$$j=0,1,2,3,\ldots \qquad (2)$$

به‌ازای هرمقدار j ، $(2j+1)$ حالت کوانتومی متمایز ممکن وجود دارند که متناظرند با سمتگیری فضایی گسستهٔ ممکن بردار اندازه حرکت زاویه‌ای $\mathbf{J}$.

فرض‌می‌کنیم که مولکول دواتمی متعلق به گازی باشد که در دمای‌مطلق T به‌حال‌تعادل است. برای محاسبهٔ انرژی‌میانگین چرخشی این مولکول دواتمی به‌شیوهٔ زیرعمل کنید:

الف) ابتدا تابع پارش Z را به‌کمك تعریف (۲) از مسئلهٔ ۴ـ۱۸ محاسبه کنید.(به‌یاد داشته باشید که این جمع باید به‌ازای هرحالت یك جمله داشته‌باشد.) فرض کنیم که T آن‌قدر بزرگ است که $kT \gg \hbar^2/2A$ باشد ، شرطی که برای اکثر مولکولهای دواتمی در دمای‌آزمایشگاه صادق است. نشان‌دهید که با استفاده از $u=j(j+1)$ به‌عنوان یك متغیر پیوسته می‌توان جمع Z را تقریباً به انتگرال تبدیل کرد.

ب) اینك برای محاسبهٔ $\bar{E}$ انرژی میانگین مولکول دواتمی دراین گسترهٔ دما رابطهٔ کلی(۱) ازمسئلهٔ ۴ـ۱۸ را به‌کار ببرید.

۴-۲۴ تعداد اتمهای بین جایگاهی دریك جسم جامد (تحلیل تقریبی)

یك جسم جامد بلورین تك اتمی را متشکل‌از N اتم و محفوظ در دمای مطلق T درنظر می‌گیریم. معمولا اتمها در مواضع عادی شبکه قرارگرفته‌اندکه با دایره‌های سیاه درشکل (۴ـ۱۷ الف) نشان داده شده‌اند. معذالك، یك اتم می‌تواند دریکی‌از مواضع بین جایگاهی که دراین شکل با نقطه‌های سفید مشخص شده‌اند قرارگیرند. اگر یك اتم درچنین موضع بین جایگاهی قرار می‌گیرد، انرژی آن به‌اندازهٔ ϵ بیش‌از انرژی آن در موضع عادی است. بنابراین، وقتی دمای مطلق خیلی پایین است، همهٔ اتمها در موضع عادی قرار دارند. اما وقتی‌که دمای مطلق T نسبتاً بالاست، وضع دیگراینچنین‌نیست. فرض‌کنیم که N اتم وجود داشته باشد که بتوانند در N موضع عادی ممکن و N موضع بین جایگاهی ممکن قرار گیرند. اینك سؤال مورد توجه ما این است: در دمای مطلق T ، $\bar{n}$ تعداد میانگین اتمهای واقع در مواضع بین جایگاهی چقدر است؟ این مسئله را به‌طور تقریبی می‌توان به‌شکل زیرحل کرد:

الف) ابتدا توجه خود را به‌تنها یك اتم معطوف‌می‌کنیم و درنظرمی‌گیریم که این‌اتم ممکن‌است فقط دریکی‌از دوموضع خاص، یکی عادی و دیگری بین جایگاهی قرار داشته باشد. دراین‌صورت این دستگاه می‌تواند تنها دوپیکربندی ممکن‌راکه A و B می‌نامیم داشته باشد:

(A) : اتم درموضع عادی است، هیچ اتمی درموضع بین جایگاهی نیست.

(B) : اتم درموضع بین‌جایگاهی است، هیچ اتمی در موضع عادی نیست.

P_B/P_A، نسبت احتمالهای P_B و P_A مربوط به این دو پیکربندی چقدر است؟

ب) اینك تمام جسم جامد را مورد توجه قرار می‌دهیم، فرض می‌کنیم که $\bar{n}$ اتم درموضع بین جایگاهی قرار داشته باشند. بنابراین باید $\bar{n}$ اتم نیز درمواضع عادی نباشند. چون هریك از $\bar{n}$ موضع عادی خالی، ممکن است با هریك از $\bar{n}$ موضع بین جایگاهی اشغال شده ترکیب شود، بنابراین، یك پیکربندی B ممکن است با $\bar{n}^2$ طریق مختلف به‌دست‌آید. طبق این استدلال، اگر فرض شود که مواضع عادی خالی و بین جایگاهی اشغال شده به‌طور کاتوره‌ای توزیع شده‌اند، P_B احتمال یافتن یك اتم تنها از جسم جامد درپیکربندی B باید صرفاً با $\bar{n}^2$ متناسب باشد. بنابراین $P_B \propto \bar{n}^2$. با استدلال مشابهی، نشان‌دهید که $P_A \propto (N-\bar{n})^2$

ج) با ترکیب نتایج قسمتهای (الف) و (ب) وبافرض $\bar{n} \ll N$ که معمولا صادق است، نشان‌دهید که

$$\frac{\bar{n}}{N} = e^{-(1/2)\beta\epsilon} \qquad (1)$$

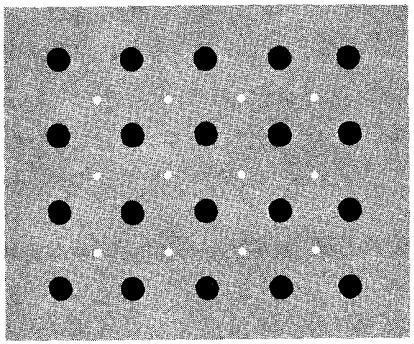
۴-۲۵ تعداد اتمهای بین جایگاهی درجسم‌جامد (تحلیل‌دقیق)

وضع فیزیکی توصیف شده درمسئلهٔ ۴-۲۴ را درنظر می‌گیریم. برای حل دقیق این مسئله، سعی کنید احتمال $P(n)$ را برای‌اینکه دقیقاً n موضع بین‌جایگاهی به‌وسیلهٔ اتمها اشغال شده باشد محاسبه کنید. دراین‌حالت مسلماً n موضع عادی نیز وجود دارد که خالی است.

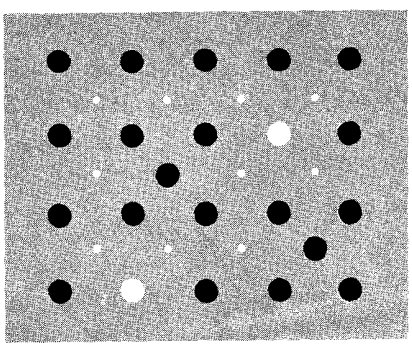
الف) احتمال پیدا شدن وضع‌معینی که درآن n اتم بین‌جایگاهی به‌نحو خاصی و n موضع عادی خالی نیز به‌نحو خاصی توزیع شده باشند چقدر است؟

ب) به‌چند طریق ممکن است n اتم را روی N موضع بین جایگاهی ممکن توزیع کرد؟ به‌چند طریق‌ممکن است کمبود n اتم را بین N موضع عادی توزیع کرد؟

ج) باترکیب‌نتایج قسمتهای (الف) و (ب) نشان‌دهید که



(الف)



(ب)

شکل ۴-۱۷. در (الف) تمام اتمهای جسم جامد (که با دوایر سیاه نشان داده شده‌اند) درموضع عادی خود قرار دارند، درحالی‌که تمام مواضع بین جایگاهی ممکن (که با دوایر سفید نشان داده شده‌اند) خالی هستند. در دماهای بالاتر بعضی از مواضع بین جایگاهی نیز، همچنانکه درشکل (ب) نشان داده شده است، اشغال می‌شوند.

$$P(n) \propto \left[\frac{N_!}{n_!(N-n)_!}\right]^2 e^{-\beta n \epsilon} \qquad (۱)$$

د) احتمال $P(n)$ به‌ازای مقدار $n=\tilde{n}$ بیشینهٔ تیزی نشان می‌دهد. برای محاسبهٔ مقدار $\tilde{n}$، $\ln P(n)$ را درنظر بگیرید و مقدار n را که درشرط $\partial \ln P(n)/\partial n = 0$ صدق می‌کند پیدا کنید. چون تمام فاکتوریل‌ها اعداد بزرگی هستند تقریب استرلینگ (ر-۱۰) را می‌توان به‌کاربرد. دراین‌صورت نشان‌دهید که به‌ازای $\tilde{n} \ll N$ نتیجهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\frac{\tilde{n}}{N} = e^{(-1/2)\beta\epsilon} \qquad (۲)$$

۴-۲۶ تفکیک (واهیختگی) حرارتی یك اتم

گاز کاملی از اتمها در داخل جعبه‌ای به‌اضلاع L_x، L_y و L_z محبوس و تمام دستگاه در دمای مطلق T به‌حال تعادل است. جرم یك اتم M است. یك اتم A می‌تواند طبق واکنش زیر به یون مثبت A^+ والکترون e^- تفکیک (واهیختگی) شود

$$A \rightleftarrows A^+ + e^-$$

چیره شدن برپیوند الکترونی و حصول یونش مستلزم صرف انرژی یونش u است.

توجه را روی یك اتم خاص متمرکز می‌کنیم. بنابراین، این اتم می‌تواند دریکی از دوپیکربندی ممکن به نامهای U و D قرارگیرد.

(U): اتم تفکیك نشده است. انرژی آن E از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$E = \epsilon$$

که ϵ انرژی جنبشی مرکز جرم آن است. حالت حرکت انتقالی اتم را می‌توان طبق معمول، با مجموعه‌ای از اعداد کوانتومی $\{n_x, n_y, n_z\}$ مشخص کرد.

(D): اتم به‌یك الکترون به‌جرم m و یك یون مثبت‌عملا به‌جرم M تفکیك‌شده است (زیرا $m \ll M$ است). برهم‌کنش بین یون و الکترون را پس‌از تفکیك می‌توان ناچیز فرض کرد. دراین‌صورت انرژی کل دستگاه تفکیك شده که از دو ذره تشکیل‌شده است مساوی است با

$$E = \epsilon^+ + \epsilon^- + u \qquad (۱)$$

که ϵ^+ انرژی جنبشی یون، ϵ^- انرژی جنبشی الکترون و u انرژی یونش است. دراین‌صورت حالت انتقالی این دستگاه تفکیك شده با شش‌عدد کوانتومی، مجموعهٔ اعداد کوانتومی $\{n_x^+, n_y^+, n_z^+\}$ برای یون و مجموعهٔ اعداد کوانتومی $\{n_x^-, n_y^-, n_z^-\}$ برای الکترون، مشخص می‌شود.

الف) به‌کمك توزیع کانونیك، گذشته ازضریب ثابت تناسب C، P_U احتمال یافتن اتم را دریکی ازاین حالتها که اتم درپیکربندی تفکیك نشده (U) قرار می‌گیرد بیابید.

ب) به‌کمك توزیع کانونیك، گذشته از ضریب ثابت تناسب C، P_D احتمال یافتن الکترون را دریکی ازاین حالتها بیابید که الکترون درشکل گزینی تفکیك شده (D) قرار داشته باشد. [توجه کنید که جمع لازم روی‌حالتهای موردنظر دراینجا همان‌است که، قبلا درمحاسبهٔ Z درمعادلهٔ (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 چه‌رابطه‌ای دارد؟

د) اینك تمام گاز را که محتوی N اتم است درنظر می‌گیریم. فرض کنیم که یك‌تعداد میانگین $\bar{n}$ از این اتمها تفکیك‌شده باشند. دراین‌صورت در داخل جعبه $\bar{n}$ یون و $\bar{n}$ الکترون وبدین‌طریق $(N-\bar{n})$ اتم تفکیك نشده وجود دارد. بنابراین یك پیکربندی تفکیك‌شده اتم ممکن است با $\bar{n} \times \bar{n} = \bar{n}^2$ طریق مختلف ویك پیکربندی تفکیك نشده با $(N-\bar{n})$ طریق مختلف تحقق‌پذیرد. وقتی که $\bar{n} \ll N$ است، بایك استدلال تقریبی شبیه‌مسئلهٔ ۴-۲۴

می‌توان نوشت

$$\frac{P_D}{P_U}=\frac{\bar{n}^2}{N-\bar{n}}\approx\frac{\bar{n}^2}{N}$$

دراین‌صورت رابطهٔ صریحی پیدا کنید که $\bar{n}/N$ را برحسب دمای مطلق T و N/V چگالی گاز به‌دست دهد.

ه) معمولاً $kT\ll u$ است. دراین 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. دراین‌صورت آیا بیشتر اتمها تفکیک می‌شوند یا خیر؟ از نتیجه‌ای که می گیرید توجیه فیزیکی ساده‌ای ارائه دهید.

ز) قسمت مرکزی خورشید از گاز چگال بسیار داغ تشکیل شده‌است درحالی که تاج خارجی آن سردتر و کمتر چگال است. مطالعهٔ خطوط طیفی نوری که از خورشید می‌آیند نشان می‌دهد که یك 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 می کنید؟

+۴-۲۷ پیدایش حرارتی پلاسما

وقتی که گازی از اتمها را گرم می کنیم تا دمای آن به‌قدر کافی زیاد شود امکان دارد پلاسمایی تولید شود که از تعداد قابل ملاحظه‌ای از بارهای منفی ومثبت تفکیک شده تشکیل شده باشد. برای مطالعهٔ امکان واقعی چنین عملی، نتایج مسئلهٔ ۴ـ۲۶ را درمورد بخار سزیوم به‌کار بندید. اتمهای سزیوم دارای انرژی یونش نسبتاً پایین $u=3.89$ الکترون ولت و جرم اتمی ۱۳۲٫۹ هستند.

الف) درجهٔ تفکیک $\bar{n}/N$ را درمسئلهٔ ۴ـ۲۶ برحسب T و $\bar{p}$ فشار میانگین گاز بیان کنید.

ب) فرض کنید که بخار سزیوم را تا دمای مطلقی که چهار برابر دمای آزمایشگاه است گرم کنیم و فشار آن را در $10^2\,\mathrm{Nm}^{-2}$ (یعنی، یك هزارم فشار جو) پایدار نگه داریم. مقدار درصد بخار یونیده را دراین شرایط محاسبه کنید.

۴-۲۸ رابطهٔ بین انرژی و دما دریك گاز کامل

$\Omega(E)$ تعداد حالتهای یك گاز کامل متشکل از N اتم تك اتمی، به‌طوری که درمسئلهٔ ۳ـ۸ محاسبه شد به E انرژی کل گاز بستگی دارد. به‌کمك این نتیجه وتعریف $\beta=\partial\ln\Omega/\partial E$ رابطه‌ای به‌دست آورید که انرژی E را برحسب دمای مطلق $T=(k\beta)^{-1}$ بیان کند. این نتیجه را با رابطهٔ $E(T)$ که دربخش ۴ـ۷ محاسبه شده است مقایسه کنید.

۴-۲۹ بستگی انرژی به‌دما در دستگاهی متشکل از اسپین‌ها

$\Omega(E)$ تعداد حالتهای دستگاهی از N اسپین ۱/۲، هریك به گشتاور مغناطیسی μ_0 و واقع درمیدان مغناطیسی B درمسئلهٔ ۳ـ۹ محاسبه شده است.

الف) به‌کمك این نتیجه و تعریف $\beta=\partial\ln\Omega/\partial E$، رابطه‌ای به‌دست آورید که E انرژی این دستگاه را برحسب 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 برحسب T و B پیدا کنید. این رابطه را با نتیجه‌ای که برای $\bar{M}$ در رابطه‌های (۴ـ۶۱) و (۴ـ۵۹) به‌دست آمده است مقایسه کنید.

+۴-۳۰ دمای مطلق منفی وشارگرما در دستگاه اسپین‌ها

دستگاهی متشکل از N اسپین ۱/۲ که هریك دارای گشتاور مغناطیسی μ_0 است درمیدان مغناطیسی خارجی B قرار دارد. $\Omega(E)$، تعداد حالتهای این دستگاه برحسب انرژی کل E، قبلا درمسئلهٔ ۳ـ۹ محاسبه شده است.

الف) یك نمودار تقریبی رسم کنید که رفتار $\ln\Omega$ را برحسب E نشان دهد. توجه کنید که پایین‌ترین انرژی دستگاه $E_0=-N\mu_0B$ وبالاترین انرژی آن $+N\mu_0B$ ومنحنی نسبت به‌مقدار $E=0$ متقارن است.

ب) از منحنی قسمت (الف) استفاده کنید وانرژی E را برحسب β به‌تقریب رسم کنید. توجه کنید که به‌ازای $E=0$، $\beta=0$ است.

ج) ازمنحنی قسمت (ب) استفاده کنید و نمودار دمای مطلق T را برحسب E رسم کنید. دمای T درمجاورت $E=0$ چه می‌شود؟ T به‌ازای $E<0$ و $E>0$ چه‌علامتی دارد؟

د) چون T درمجاورت $E=0$ گسسته است، آسانتر است که از β استفاده شود. نشان‌دهید که $\partial\beta/\partial E$ همواره‌منفی است. درنتیجه‌نشان‌دهید که‌وقتی‌دو دستگاه درتماس‌حرارتی قرار داده‌شوند همواره گرما به‌وسیلهٔ دستگاهی جذب می‌شود که‌مقدار β برای آن بیشتر است. توجه‌کنید که بیان اخیر عموماً برای هردستگاهی، چه‌دمای مطلق‌آن مثبت باشد یا منفی، معتبراست.

فصل ۵

نظریهٔ میکروسکوپیك و اندازه‌گیریهای ماکروسکوپیك

۵-۱ تعیین دمای مطلق

۵-۲ دماهای مطلق خیلی بالا وخیلی پایین

۵-۳ کار، انرژی داخلی وگرما

۵-۴ ظرفیت حرارتی

۵-۵ آنتروپی

۵-۶ پارامترهای فزونور ونافزونور

خلاصهٔ تعریفها

رابطه‌های مهم

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

فصل ۵

نظریهٔ میکروسکوپیك و اندازه‌گیریهای ماکروسکوپیك

اینك درفهم دستگاههای ماکروسکوپیك براساس ساختمان اتمی آنها پیشرفت اساسی کرده‌ایم. درجریان کار سودمند یافتیم که از چند پارامتر (مانند گرما ، دمای مطلق و آنتروپی) برای توصیف رفتار ماکروسکوپیك دستگاههای متشکل از تعداد زیادی از ذرات استفاده کنیم. اگرچه تمام این پارامترها برحسب مفاهیم میکروسکوپیك بدقت تعریف شده‌اند، عملا باید تحت اندازه‌گیریهای ماکروسکوپیك قرار گیرند. در واقع، هرگونه مقایسه بین نظریه و آزمایش مستلزم چنین اندازه‌گیریهایی است. این موضوع چه درمورد پیشگوییهای نظری مربوط به روابط بین کمیتهایی که منحصراً ماکروسکوپیکند وچه درمورد روابط بین کمیتهای ماکروسکوپیك و مشخصات اتمی آنها صادق است. طبق معمول، وظیفهٔ هرنظریهٔ فیزیکی است که باید کمیتهایی را که برای اندازه‌گیری قابل توجهند القا وعملیات لازم برای انجام چنین اندازه‌گیریهایی را مشخص کند. ما این فصل را به‌این زمینه از نظریه اختصاص می‌دهیم. به‌طور خلاصه، کوشش خواهیم کرد بین مفاهیم اتمی و مفاهیم آماری که بیشتر جنبه انتزاعی دارند ازیك‌سو و مشاهدات مستقیم ماکروسکوپیك از سوی دیگر پل محکمی احداث کنیم.

۵-۱ تعیین دمای مطلق

دمای مطلق پارامتر بسیارمهمی است زیرا دراغلب پیش‌بینی‌های نظری آشکارا ظاهر می‌شود. بنابراین، شیوهٔ عملیی را که می‌توان برای اندازه‌گیری دمای مطلق یك دستگاه مورد استفاده قرار داد بررسی می‌کنیم. اصولا ، دراین شیوه می‌توان هر رابطهٔ نظری را که درآن β یا T وجود دارد مورد استفاده قرار داد. مثلا ، معادلهٔ (۴-۶۵) یك رابطهٔ نظری است که نشان می‌دهد χ خودگیری یك مادهٔ پارامغناطیسی تابع T است. بنابراین اندازه‌گیری خودگیری یك مادهٔ پارامغناطیسی مناسب می‌تواند روشی برای اندازه‌گیری دمای مطلق فراهم کند. رابطهٔ نظری دیگری که درآن T وجود دارد، معادلهٔ حالت گازکامل (۴-۹۱) است. هرگازی که آن‌قدر رقیق باشد که بتوان آن‌را گاز کامل تلقی کرد، می‌تواند دراندازه‌گیری دمای مطلق مورد استفاده قرار گیرد. درعمل، دربسیاری از موارد این روش واقعاً خیلی ساده و قابل استفاده است.

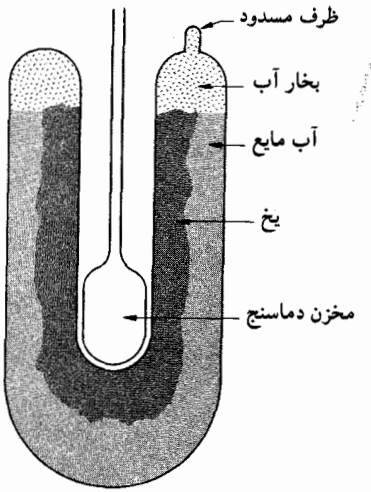
برای استفاده از معادلهٔ حالت (۴-۹۱) دراندازه‌گیری دمای T به‌روش زیر عمل می‌کنیم: مقدارکمی گاز درمخزنی قرار دارد و پیش‌بینی‌های لازم انجام گرفته است تا V حجم گاز درهر فشاری ثابت بماند*. دراین‌صورت این دستگاه نوعی دماسنج گازی باحجم ثابت را تشکیل می‌دهد، که درشکل ۴-۴ نشان داده‌شده است و پارامتر دماسنجی آن $\bar{p}$ فشار میانگین گاز است. فرض می‌کنیم که V حجم ثابت گاز و تعداد مولهای آن‌را درمخزن اندازه گرفته‌ایم (به‌طوری که N ، تعداد مولکولهای گاز رامی‌دانیم). دراین‌صورت، اندازه‌گیری $\bar{p}$ طبق رابطهٔ (۴-۹۱) به‌تعیین اندازهٔ kT یا β برای گاز (و درنتیجه برای هردستگاهی که با دماسنج گازی ممکن است به‌حال تعادل حرارتی باشد) منجر می‌شود.

ملاحظات پیشین بحث دربارهٔ اندازه‌گیری β یا پارامتر دمای مطلق راکه درفیزیك بسیار اهمیت دارد تکمیل می‌کند.

---

* مقدار گاز در داخل مخزن دماسنج باید به‌قدرکافی‌کم باشد تا گاز به‌قدر کافی رقیق و درنتیجه کامل بودن آن تضمین شود. این موضوع را به‌طور تجربی می‌توان با تعیین دمای مطلق توسط یك دماسنج محتوی‌گاز کمتر، که همان نتیجه را می‌دهد تحقیق‌کرد.

دنبالهٔ 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 به‌خود T یك مقدار عددی نسبت دهیم، باید مقدار خاصی برای ثابت k انتخاب کنیم. انتخاب مقدار



شکل ۵-۱. نمودار طرحواره، نشان دهندهٔ یك یاختهٔ نقطهٔ سه‌گانه برای مدرج کردن یك دماسنج در نقطهٔ سه‌گانهٔ آب. ابتدا آمیزهٔ سردکننده [مثلا، آمیزهٔ استون با یخ خشك (یعنی، CO_2 جامد)] را، برای اینکه مقداری آب به‌یخ تبدیل شود یخ را در ژرفای مرکزی قرار می‌دهند، سپس آمیزهٔ سردکننده را بیرون می‌آورند و به‌جای آن دماسنج را قرار می‌دهند تا به‌حال تعادل حرارتی درآید.

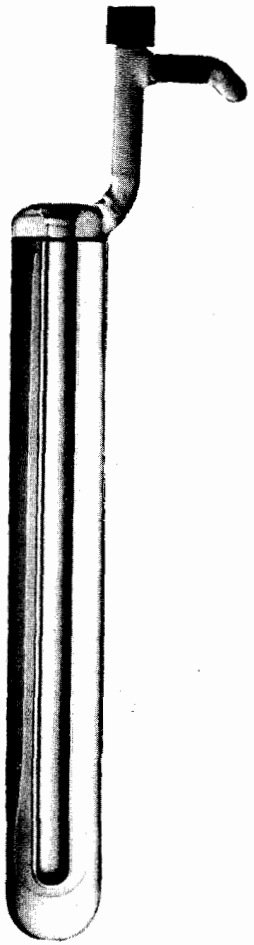
خاصی برای k که برطبق یك قرارداد بین‌المللی پذیرفته شده است بدین‌جهت است، که از لحاظ تجربی مقایسه دو دمای مطلق آسانتر ازاین است‌که مستقیماً مقدار β یا kT را اندازه‌گیری‌کنند. بنابراین بهتر است شیوهٔ عملی را برای به‌دست آوردن مقادیر عددی T از روی مقایسه دما مشخص وسپس‌مقدار عددی k را در ارتباط با آن تعیین‌کنیم.

برای‌رسیدن‌به‌مقایسهٔ دمای‌مطلوب، یك دستگاه استاندارد را درحالت ماکروسکوپیك استاندارد انتخاب می‌کنند و بنابه تعریف به‌آن دمای مطلق T را نسبت می‌دهند. بنابر قرارداد بین‌المللی آب خالص را به‌عنوان دستگاه استاندارد، وحالتی راکه درآن سه‌حالت جامد، مایع و گازی آب (یعنی، یخ، آب مایع و بخار آب) با همدیگر به‌حال تعادلند به‌عنوان حالت ماکروسکوپیك استاندارد اختیار می‌کنند (این حالت ماکروسکوپیك را نقطهٔ سه‌گانهٔ آب نامیده‌اند). دلیل این انتخاب به‌این شرح است‌که مقدار کاملا مشخصی برای فشار و دما وجود داردکه به‌ازای آن، این سه حالت آب می‌توانندباهم درحال تعادل باشند؛ همچنانکه به‌طور تجربی بسادگی می‌توان تحقیق‌کرد، با تغییر مقادیر نسبی جامد، مایع یا گاز موجود دراین شرایط، دمای این دستگاه تغییر نمی‌کند. بنابراین نقطهٔ سه‌گانه، یك سنجهٔ بسیار سهل‌الحصول دما را فراهم می‌سازد از این‌رو طبق قرارداد بین‌المللی، که درسال ۱۳۳۳/۱۹۵۴ پذیرفته شد، به T_t دمای مطلق آب در نقطهٔ سه‌گانه مقدار زیر را نسبت می‌دهند

$$T_t \equiv ۲۷۳\text{ر}۱۶ \quad \text{دقیقاً} \qquad (۵-۱)$$

علت این انتخاب خاص این است که می‌خواستند تا آنجا که ممکن است این مقیاس دمای مطلق جدید را با مقادیر T در قرارداد سابق‌که بادقت‌کمتر وبا زحمت زیاد به‌دست‌می‌آید وفق دهند.

بنابراین مقدار عددی دمای مطلق هردستگاهی‌را می‌توان از روی مقایسه با T_t دمای آب درنقطهٔ سه‌گانه به‌دست آورد. دراین‌صورت مقدار عددی دما که با انتخاب خاص (۵-۱) تعیین می‌شود برحسب درجهٔ کلوین یا صرفاً درجهٔ K و معمولا به اختصار با «°K» بیان می‌شود (در واقع، هرگاه اصطلاح درجه را بدون هیچ اشارهٔ دیگری به‌کار می‌بریم همیشه منظورما درجهٔ کلوین خواهد بود). بدین‌ترتیب انتخاب خاص رابطهٔ (۵-۱) که برای تعریف مقیاس دمای کلوین به‌کار می‌رود، مقدار k را نیز تعیین می‌کند. در واقع، اگر از وسیله‌ای (مثلا دماسنج گازی) برای اندازه‌گیری مقدار β یا kT درنقطهٔ سه‌گانهٔ آب که درآن $T=T_t$ است استفاده شود، مقدار k فوراً معین می‌شود. چون‌کمیت $\beta^{-1}=kT$ معرف انرژی است که مقدار آن‌را می‌توان برحسب ارگ اندازه‌گیری کرد، پس



شکل ۵-۲. تصویر یاختهٔ نقطهٔ سه‌گانهٔ نمونه که مؤسسهٔ ملی استاندارد آن‌را برای به‌دست آوردن نقطهٔ سه‌گانهٔ آب مورد استفاده قرار می‌دهد. «عکس با اجازهٔ مؤسسهٔ ملی استانداردها چاپ شده است.»

ثابت k را می‌توان برحسب ارگ بر درجه بیان کرد.

اکنون نشان می‌دهیم چگونه می‌توان از این قراردادها برای اندازه‌گیری دماهای مطلق با یك دماسنج گازکامل درحجم ثابت استفاده کرد. طبق معادلهٔ حالت (۴-۹۱)، $\bar{p}$ فشار گاز که با این دماسنج اندازه‌گیری می‌شود مستقیماً با دمای مطلق گاز متناسب است. بنابراین با دماسنج می‌توان بسرعت نسبتهای دما را برحسب نسبتهای فشار اندازه گرفت. در واقع، فرض می‌کنیم که دماسنج با دستگاه معلوم A درتماس حرارتی قرار گیرد؛ دراین‌صورت پس‌از حصول تعادل حرارتی با فشار میانگین آن دارای یك مقدار مشخص $\bar{p}_A$ خواهد شد. همچنین فرض کنیم که این‌دماسنج بادستگاه معلوم دیگری مانند B درتماس‌حرارتی قرار داده شود؛ وقتی که‌تعادل حرارتی حاصل شود فشارمیانگین آن دارای مقدار معین $\bar{p}_B$ خواهد شد*. دراین‌صورت بنابر معادلهٔ حالت (۴-۹۱) T_A و T_B دماهای مطلق A و B طوری هستند که داریم

$$\frac{T_A}{T_B}=\frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B} \qquad (۵-۲)$$

بویژه، فرض کنیم که دستگاه B عبارت ازآب درنقطهٔ سه‌گانه (یعنی $T_B=T_t$) باشد و دماسنج درحالت تعادل با این‌دستگاه فشار میانگین $\bar{p}_t$ را نشان دهد. دراین‌صورت طبق قرارداد (۵-۱)، دمای مطلق A دارای مقدار خاص زیر خواهدبود

$$T_A=۲۷۳٫۱۶\frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_t} \text{ درجه کلوین} \qquad (۵-۳)$$

بنابراین‌دمای مطلق هردستگاهی رامی‌توان با اندازه‌گیری‌فشار یك دماسنج گازی درحجم ثابت بآسانی تعیین کرد. این روش خاص اندازه‌گیری دمای مطلق بسیار آسان است، به‌شرط اینکه دما نه‌زیاد پایین ونه‌زیاد بالا باشد، تا دماسنج گازی بتواندقابل استفاده باقی بماند.

بنابراین با مقیاس دمای مطلق که به‌وسیلهٔ قرارداد خاص (۵-۱) تعریف شده است، می‌توان از معادلهٔ حالت گاز کامل برای تعیین مقدار عددی ثابت k (یا هم‌ارز آن، ثابت

* فرض می‌کنیم‌که دماسنج‌گازی درمقایسه با دستگاههای A و B خیلی‌کوچك باشد به‌طوریکه دمای مطلق دستگاههای A و B دراثر تماس حرارتی با دماسنج به‌طور محسوس تغییر نکند.

$R \equiv \mathcal{N}_a k$، که در آن $\mathcal{N}_a$ عدد اووگادرو است) استفاده کرد. اگر ν مول از گاز کاملی را در دمای نقطهٔ سه گانهٔ $T_t = ۲۷۳ر۱۶\,^\circ K$ در نظر بگیریم، کافی است حجم آن V (برحسب سانتی‌متر مکعب) و $\bar{p}$ فشار میانگین متناظر با آن (برحسب دین برسانتی‌متر مربع) را اندازه بگیریم. سپس این اطلاعات محاسبهٔ مقدار R را، به کمك رابطهٔ (۴–۹۳) امکان‌پذیر می‌سازد. با اندازه‌گیریهای خیلی دقیق ازاین نوع مقدار زیر برای R ثابت گازهای کامل* به‌دست آمده است

$$R = (۸ر۳۱۴۳۴ \pm ۰ر۰۰۰۰۳۵)\ ژول\ (درجه)^{-۱}\ (مول)^{-۱} \qquad (۴–۵)$$

(که در آن ارگ $\equiv ۱۰^{-۷}$ ژول است). ولی $\mathcal{N}_a$ عدد اووگادرو دارای مقدار زیر است**

$$\mathcal{N}_a = (۶ر۰۲۲۵۲ \pm ۰ر۰۰۰۰۹) \times ۱۰^{۲۳}\ (مول)^{-۱} \qquad (۵–۵)$$

همچنین از تعریف ثابت‌گازهای کامل $R \equiv \mathcal{N}_a k$، مقدار k به دست می‌آید

$$k = (۱ر۳۸۰۵۴ \pm ۰ر۰۰۰۰۰۶) \times ۱۰^{-۱۶}\ درجه\ ارگ^{-۱} \qquad (۶–۵)$$

همان‌طوری که قبلا اشاره کردیم، k ثابت بولتزمن*** نامیده می‌شود.

درمقیاس دمای کلوین، یك الکترون ولت متناظر با مقدار انرژی kT، با $T \approx ۱۱۶۰۰\,^\circ K$، است، همچنین، دمای معمولی حدود $۲۹۵\,^\circ K$ متناظر با انرژی $kT \approx ۱/۴۰\,eV$ است که تقریباً معرف انرژی جنبشی میانگین یك مولکول گاز در دمای معمولی است.

مقیاس دیگر دما که گاهی مورد استفاده قرار می‌گیرد، مقیاس سلسیوس (یا سانتی‌گراد) θ_C است که از روی T دمای مطلق کلوین با رابطهٔ زیر تعریف می‌شود

$$\theta_C \equiv (T - ۲۷۳ر۱۵)\ درجه\ سلسیوس \qquad (۷–۵)$$

(علامت اختصاری آن $^\circ C$ است). دراین مقیاس آب درفشار یك جو، تقریباً در $۰\,^\circ C$ یخ می‌بندد و در $۱۰۰\,^\circ C$ می‌جوشد****.

۵–۲ دماهای مطلق خیلی بالا و خیلی پایین

برای اینکه برآوردی از مقیاس دمای مطلق داشته باشیم، چند دمای نمونه درجدول ۵–۱ نقل شده است. نقطه ذوب یك‌جسم، دمایی است، که درآن دما حالت جامد وحالت مایع‌جسم باهم (درفشار یك‌جو) در وضع تعادل قرار دارند. دربالاتر از این دما جسم به‌صورت مایع است. نقطهٔ جوش‌جسم دمایی‌است که درآن‌حالتهای مایع و گاز باهم (درفشار یك‌جو) در وضع‌تعادل

---

* مقدار R برحسب «کالری» عبارت است‌از

$$R = (۱ر۹۸۷۱۷ \pm ۰ر۰۰۰۰۸)\ کالری\ (مول)^{-۱}\ (درجه)^{-۱}$$

خطای ذکر شده عبارت‌از انحراف معیار است.

** این مقدار با تعریف جدید جرمهای اتمی‌که درآن اتم‌کربن ^{۱۲}C دارای جرم اتمی دقیقاً برابر با ۱۲ است مطابقت دارد. بهترین طریقهٔ تعیین تجربی عدد اووگادرو، استفاده از اندازه‌گیریهای الکتریکی مقدار الکتریسیته لازم برای تجزیه تعداد معلومی ازمولکول گرم یك جسم مرکب (مثلا آب) به‌روش الکترولیز و اندازه‌گیریهای اتمی بار الکترون است.

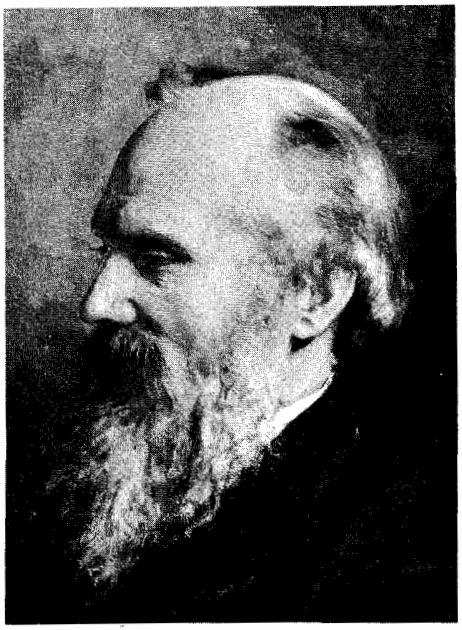
*** مقادیر عددی این ثابتهای فیزیکی مقادیری هستندکه به‌وسیلهٔ

E. R. Cohen and J. W. M. Du Mond, *Rev. Mod. Phys.* 37, 590, 1965

داده شده‌اند. به جدول ثابتهای عددی پایان این‌کتاب نیز مراجعه‌کنید.

**** θ_F دمای فارنهایت **(Fahrenheit)** که هنوز درایالات متحده آمریکا مورد استفاده قرار می‌گیرد، برحسب θ_C به‌طریق زیر تعریف می‌شود

$$\theta_F \equiv ۳۲ + ۱ر۸\theta_C\ درجه\ فارنهایت$$



۵-۳. لردکلوین (نام اصلی ویلیام تامسون) (۱۲۸۶-۱۲۰۳)/ (۱۹۰۷-۱۸۲۴). درایرلند متولد شده است. چون خیلی زود استعداد درخشانی از خود نشان داد، در سن ۲۲ سالگی کرسی استادی علوم طبیعی دانشگاه گلاسگو به وی اعطا شد و بیش‌از ۵۰ سال با این عنوان در آنجا باقی‌ماند. سهم عمده‌ای در تنظیم الکترو مغناطیس و هیدرودینامیك داشت. با استفاده از دلایل کاملا ماکروسکوپیك به اتفاق کلوزیوس فیزیکدان آلمانی (۱۲۶۷-۱۲۰۱)/(۱۸۸۸-۱۸۲۲) اصل دوم ترمودینامیك را تدوین کرد. که برای بیان وجود و خواص اساسی تابع آنتروپی به کار رفت. همچنین تحلیل وی او را به واردکردن مفهوم دمای مطلق هدایت کرد. به‌پاس حق‌شناسی از زحماتش به‌مقام نجبا ارتقا یافت و لردکلوین لقب‌گرفت. مقیاس دمای مطلق به افتخار وی‌نامگذاری شد. (عکس با اجازهٔ گالری‌ملی‌عکس لندن چاپ شده است، این تصویر درسال ۱۸۸۶/۱۲۶۵ به‌وسیله الیزابت تامسون‌کینگ از وی تهیه شده است.)

قرار می‌گیرند. جسم دراین فشار ودربالاتر ازاین دما به‌صورت گاز است. مثلا، درنقطهٔ ذوب، آب از شکل یخ به‌صورت آب مایع برمی‌گردد؛ درنقطهٔ جوش، آب مایع به‌صورت بخارآب، یعنی به‌شکل گاز درمی‌آید.

یك دستگاه ماکروسکوپیك معمولی را درنظر می‌گیریم. دراین حال دمای مطلق T مثبت* است و kT دارای مقداری درحدود انرژی میانگین دستگاه (دربالای حالت پایهٔ E_0) به‌ازای هر درجه‌آزادی دستگاه است؛ یعنی‌طبق رابطهٔ (۴-۳۰) داریم

$$kT \sim \frac{\bar{E} - E_0}{f} \qquad (۸-۵)$$

جدول ۵-۱. چند دمای نمونه

دمای رویهٔ خورشید	۵۵۰۰°K
نقطهٔ جوش تنگستن (W)	۵۸۰۰°K
نقطهٔ ذوب تنگستن	۳۶۵۰°K
نقطهٔ جوش طلا (Au)	۳۰۹۰°K
نقطهٔ ذوب طلا	۱۳۴۰°K
نقطهٔ جوش سرب (Pb)	۲۰۲۰°K
نقطهٔ ذوب سرب	۶۰۰°K
نقطهٔ جوش آب	۳۷۳°K
نقطهٔ ذوب آب	۲۷۳°K
دمای بدن انسان	۳۱۰°K
دمای معمولی (تقریبی)	۲۹۵°K
نقطهٔ جوش ازت (N_2)	۷۷°K
نقطهٔ ذوب ازت	۶۳°K
نقطهٔ جوش هیدروژن (H_2)	۲۰٫۳°K
نقطهٔ ذوب هیدروژن	۱۳٫۸°K
نقطهٔ جوش هلیوم (He)	۴٫۲°K

* مورد خاص دستگاهی از اسپین‌ها با انرژی به‌قدری بالاکه دمای مطلق آن منفی باشد درمسئلهٔ ۴-۲۹ به‌بحث گذاشته شد.

ازآنجاکه هر دستگاهی دارای یك حداقل انرژی ممکن، یعنی E_0 انرژی حالت پایهٔ آن است، دمای مطلق دارای کمترین مقدار ممکن $T=0$ است که دستگاه هنگامی بدان می‌رسد که انرژی آن به‌انرژی حالت پایه نزدیك شود. وقتی که انرژی دستگاه در بالای E_0 افزایش یابد، دمای مطلق نیز افزایش می‌یابد. برای دمای مطلق حد فوقانی وجود ندارد؛ در واقع، این بیان متناظر با این نکته است که برای مقادیر ممکن انرژی جنبشی ذرات یك دستگاه معمولی حد فوقانی وجود ندارد. مثلا، دماهایی از مرتبهٔ $10^{17}\,^\circ K$ می‌توانند در ستارگان یا درانفجارات هسته‌ای روی زمین وجود داشته باشد.

تذکارهای پیشین نتایج تعریف دمای مطلق،

$$\frac{1}{kT}\equiv\beta\equiv\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E} \qquad (۹-۵)$$

و رفتار $\ln\Omega$ به‌عنوان تابعی از E است که درشکل ۴-۵ تصویر شده است. اینك حالت حدی را که درآن $E\to E_0$، یعنی حالتی‌راکه درآن انرژی دستگاه به‌پایین‌ترین مقدارممکن حالت پایه نزدیك می‌شود بهتر بررسی می‌کنیم. دراین‌صورت $\Omega(E)$ تعداد حالتهایی که درفاصلهٔ کوچك انرژی واقع بین E و $E+\delta E$ برای دستگاه قابل‌حصول است به‌مقدار Ω_0 که‌خیلی کوچك است نزدیك می‌شود. در واقع، همانطوری که قبلا دربخش ۳-۱ اشاره کردیم، یك دستگاه فقط یك (یا حداکثر تعداد نسبتاً کم) حالت کوانتومی دارد که متناظر با کمترین انرژی ممکن آن است. حتی اگر تعداد حالتهای دستگاه درفاصلهٔ انرژی δE نزدیك E_0 به‌بزرگی f بود، $\ln\Omega_0$ بازهم از مرتبهٔ $\ln f$ می‌شد؛ دراین‌صورت مقدار آن درمقایسه با میزان‌آن درانرژیهای بالاتر که طبق رابطهٔ (۳-۴۱) از مرتبهٔ f است قابل چشم‌پوشی می‌بود. بنابراین $S=k\ln\Omega$ آنتروپی یك دستگاه درنزدیکی حالت پایهٔ آن به انرژی E_0 درمقایسه با آنتروپی مربوط به‌انرژیهای بالاتر تاحد قابل اغماض کوچك خواهد بود. بنابراین به‌نتیجه زیر می‌رسیم: هنگامی که انرژی یك دستگاه به سمت مقدار حداقل ممکن خود میل می‌کند، آنتروپی دستگاه به سمت مقادیر قابل چشم‌پوشی میل خواهد کرد؛ یا به‌طور نمادی، هنگامی که $E\to E_0$

$$S\to 0 \qquad (۱۰-۵)$$

وقتی که انرژی دستگاه دربالای‌حالت پایه افزایش یابد، تعداد حالتها خیلی سریع افزایش خواهند یافت؛ از رابطهٔ (۴-۲۹)، تقریباً به‌دست می‌آید

$$\beta\equiv\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}\sim\frac{f}{E-E_0}$$

هنگامی که انرژی E به E_0، کمترین مقدار ممکن انرژی‌خود، نزول کند، βفوق‌العاده بزرگ‌می‌شود و داریم $T\propto\beta^{-1}\to 0$ بنابراین‌رابطهٔ حد (۵-۱۰) راکه‌برای هردستگاهی معتبراست، می‌توان به‌صورت زیرنوشت

$$\boxed{S\to 0\text{ ، هنگامی‌که }T\to 0} \qquad (۱۱-۵)$$

حکم(۵-۱۱) را اصل سوم‌ترمودینامیك‌می‌نامند. باوجود این‌هنگامی‌که دما خیلی پایین، یعنی $T\approx 0$ است (یا به‌اصطلاح معمول، درمجاورت صفر مطلق)، باید دقیقاً توجه داشت که آیا دستگاه موردنظر درحال تعادل است یا خیر؛ این موضوع بسیارمهم است زیرا درچنین دماهای بسیار پایین، سرعت‌نزدیك شدن به‌تعادل ممکن است خیلی‌کوچك شود. بعلاوه، برای تفسیر صحیح حکم حدی رابطهٔ (۵-۱۱)، بایستی شناسایی کافی از دستگاه داشت، یعنی باید مطمئن‌بودکه‌دما آن‌قدر پایین است‌که استفاده از رابطهٔ (۵-۱۱)موجه است. تذکار زیر مثالی ازآن‌را بیان می‌کند.

تذکار دربارهٔ آنتروپی اسپین‌های هسته‌ای

گشتاورهای مغناطیسی هسته‌ای آن‌قدر کوچکند (درغیاب میدان مغناطیسی خارجی خیلی قوی) که باید به دماهای پایین‌تراز $10^{-6}\,^\circ K$ نزول کرد تا برهم‌کنش بین این هسته‌ها به سمتگیریهای ناکاتوره‌ای اسپین‌های آنها منجر شود*. حتی در دمای T_0 که‌به‌قدر $10^{-3}\,^\circ K$ پایین‌باشد،

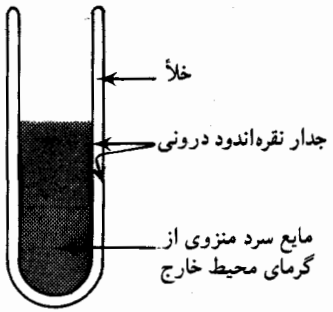
* به‌مسئلهٔ ۵-۲ رجوع کنید.

بازهم اسپین‌های هسته‌ای مثل دمای بالاتر به‌نحوکاتوره‌ای سمتگیری خواهند کرد. طبق رابطهٔ (۵–۱۱) آنتروپی S_0 وابسته به‌تمام درجات آزادی، غیراز اسپین‌های هسته‌ای قطعاً در دمای T_0 تاحد چشم‌پوشی کوچك‌است؛ با وجود این، آنتروپی کل بازهم مقدار بزرگ $S_0 = k \ln \Omega_0$ را، که وابسته به Ω_0 تعداد حالتهای کل متناظر با سمتگیریهای ممکن اسپین‌های هسته‌ای است خواهد داشت. بدین‌ترتیب به‌جای رابطهٔ (۵–۱۱)، نتیجه زیر به‌دست می‌آید

$$S \to S_0 \text{ ، وقتی‌که } T \to 0_+ \qquad (۵–۱۲)$$

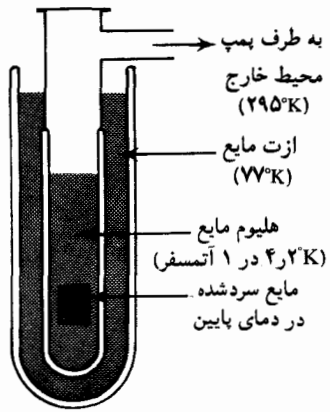
دراینجا $T \to 0_+$ یك‌دمای‌حدی(مانند $T_0 = 10^{-3}\,^\circ\mathrm{K}$) را نشان می‌دهدکه خیلی کوچك است، ولی بازهم آن‌قدر بزرگ است‌که اسپین‌ها درسمتگیری کاتوره‌ای باقی بمانند. دراین‌صورت‌حکم (۵–۱۲) بسیار سودمنداست، زیرا S_0 ثابت معینی‌است‌که فقط به‌طبیعت هسته‌های‌اتمی موجود در دستگاه بستگی دارد، ولی از سایر جزئیاتی که باعث دخالت ترازهای انرژی می‌شود کاملا مستقل است. به‌طور خلاصه، S_0 ثابتی است کاملا مستقل از ساخت دستگاه، یعنی به آرایش فضایی اتمهایش، یا به‌طبیعت ترکیب شیمیایی آنها ویا به‌برهم‌کنش بین آنها بستگی ندارد. مثلا، دستگاه A متشکل‌از یك مول سرب (Pb) ویك‌مول گوگرد (S) را درنظرمی‌گیریم؛ همچنین دستگاه دیگر A' را درنظرمی‌گیریم، که‌ازیك‌مول‌ترکیب شیمیایی سولفور سرب (PbS) تشکیل‌شده‌است. خواص این دو دستگاه بسیار متفاوتند، اما آنها از تعداد وانواع اتمهای یکسان تشکیل شده‌اند. بنابراین، درحالت حدی $T \to 0_+$، آنتروپی دو دستگاه باید یکسان‌باشد.

بررسی یك دستگاه در دمای خیلی پایین غالباً بسیار سودمند است، درست به‌دلیل اینکه آنتروپی آن دراین‌صورت خیلی کوچك است. دراین‌حالت دستگاه فقط تعداد نسبتاً کمی‌از حالتها را اشغال می‌کند. بنابراین، دستگاه خیلی بیشتراز دمای



شکل ۵–۴. نوعی ظرف دوئر که برای‌کار در دمای پایین مورد استفاده قرار می‌گیرد. چنین ظرف دوئر [این ظرف به‌نام‌سرجیمز دوئر (۱۳۰۲–۱۲۲۱)/ (۱۹۲۳–۱۸۴۲) که اولین کسی بود که درسال ۱۸۹۸/۱۲۷۷ موفق‌شد هیدروژن را به‌مایع تبدیل کند نامیده شده است] مانند یك «بطری ترموس» است. این‌ظرف ممکن است ازشیشه یا ازفلز (فولاد اکسید نشدنی) باشد و امکان می‌دهد یك مایع را از نظرحرارتی ازمحیط خارج‌منزوی‌کنیم. عایق‌بندی حرارتی‌توسط فضای خالی‌بین دوجدار تأمین‌می‌شود. درمورد یك دوئر شیشه‌ای لازم است این جدارها نقره‌اندود شوند تا دررفت گرما از طریق تابش کاهش یابد.

بالا از میزان نظم برخوردار است. به‌دلیل همین بالا بودن‌میزان نظم است، که تعداد زیادی از مواد در دمای پایین خواص بسیار قابل‌توجهی از خود نشان می‌دهند. چندمثال قابل توجه را ذیلا ذکر می‌کنیم: اسپین‌های الکترونی بعضی موادکم‌وبیش می‌توانند کاملا دریك راستا سمتگیری کنند، یعنی این مواد آهنربای دایمی می‌شوند. الکترونهای هدایتی دربسیاری از فلزات، مانند سرب یا قلع، وقتی‌که فلز به پایین‌تراز دمای‌معینی (درمورد سرب $7.2\,^\circ\mathrm{K}$) سرد شود، می‌توانند بدون کمترین مانش حرکت‌کنند. دراین‌صورت چنین فلزی‌کوچکترین‌مقاومت الکتریکی نشان نمی‌دهد و به‌آن ابر رسانا گفته می‌شود. همچنین،



شکل ۵-۵. دستگاه دوئر مضاعف که معمولا برای کار در نزدیکی دمای ۱°K به‌کار می‌رود. دوئر پر از هلیوم مایع در دوئر دیگری که از ازت مایع پر شده است غوطه‌ور است، تا دررفت گرما را به درون هلیوم مایع کاهش دهد.

هلیوم مایع (که درفشار جوی حتی‌وقتی که $T \to 0$ به‌شکل مایع باقی می‌ماند) درپایین‌تر از دمای ۲٫۱۸°K پدیدهٔ ریزش کاملا بدون مالش از خود نشان می‌دهد و خاصیت خارق‌العاده‌ای دارد که به‌آن امکان می‌دهد بآسانی ازسوراخهایی به‌قطر کوچکتر از 10^{-6} سانتی‌متر بگذرد، دراین‌صورت مایع را ابرشاره می‌گویند. بنابراین ناحیهٔ دماهای خیلی‌پایین ازنظر پدیده‌های جالب‌بسیار غنی است. چون هر دستگاه در مجاورت $T = 0$، حالتهای بسیار نزدیك به‌حالت پایه را اشغال می‌کند، برای درك خواص آن مکانیك‌کوانتومی ضروری است. در واقع، درجه کاتورگی دراین دماهای پایین آن‌قدر کوچك است که آثار کوانتومی گسسته رامی‌توان‌درمقیاس‌ماکروسکوپیك‌مشاهده کرد. تذکارهای پیشین به‌طور وسیع نشان می‌دهند چرا فیزیك دماهای پایین میدان بسیار فعال تحقیقات عصر حاضر است.

پرسشهای جالب زیر طبیعتاً مطرح می‌شود: درعمل، یك دستگاه ماکروسکوپیك تاچه‌میزانی‌می‌تواند به‌حالت پایه‌نزدیك شود، یعنی تا چه دمایی می‌توان آن‌را سرد کرد؟ با روشهای جدید، با غوطه‌ورکردن دستگاه مورد بررسی دریك حمام‌هلیوم مایع بآسانی می‌توان دمایی درحدود ۱°K به‌دست آورد. با کاهش فشار بخار دربالای مایع، به‌کمك یك تلمبه مناسب، می‌توان نقطهٔ جوش این‌مایع را تاحدود ۱°K پایین‌آورد*. اگر همین روش برای هلیوم مایع ^3He (منحصراً از ایزوتوپ کمیاب ^3He به‌جای ایزوتوپ فراوان ^4He) به‌کار رود می‌توان بدون مشکل فوق‌العاده‌ای به دمایی به‌حدود ۰٫۳°K رسید. با غلبه برمشکلاتی که محسوساً بزرگتر است، با استفاده از روشهایی که‌خواص یك دستگاه اسپین‌هاراکه ازنظر حرارتی منزوی است دخالت می‌دهد، ممکن است در دماهای پایین‌تر از ۰٫۰۰۱°K یا حتی ۰٫۰۰۰۱°K کارکرد. بدین‌طریق حتی توانسته‌اند به دماهای پایینی مثل 10^{-6}°K برسند.

۵-۳ کار، انرژی داخلی و گرما

مفاهیم گرما و کار را دربخش ۳-۷ وارد کردیم. درآنجا نتیجهٔ بحث در رابطهٔ بنیادی (۳-۵۳) خلاصه شده است

$$\Delta \bar{E} = W + Q \qquad (۵-۱۳)$$

که افزایش $\bar{E}$ انرژی میانگین هر دستگاهی را به W کار ماکروسکوپیك دریافت شده و Q گرمای جذب شده مرتبط می‌کند. این رابطه پایهٔ اندازه‌گیریهای ماکروسکوپیك این‌سه کمیت است. در واقع، این رابطه روش نگرش زیر را القا می‌کند: کار ماکروسکوپیك درمکانیك یك‌کمیت کاملا شناخته شده است. کار بآسانی قابل اندازه‌گیری است، زیرا اساساً مقدارآن حاصل‌ضرب یك‌نیروی ماکروسکوپیك دریك‌جابجایی ماکروسکوپیك است. اگر دستگاه را ازنظر حرارتی منزوی سازیم، می‌توان مطمئن بودکه در رابطهٔ (۵-۱۳)، $Q = 0$ است؛ بنابراین اندازه‌گیری $\bar{E}$ انرژی میانگین یك دستگاه می‌تواند به اندازه‌گیری کار تحویل شود. هنگامی‌که دستگاه ازنظر حرارتی منزوی نیست، گرمای جذب شدهٔ Q را می‌توان توسط رابطهٔ (۵-۱۳) با استفاده از اطلاعاتی که قبلا برای

* کوهنوردان باید با اساس این روش آشنا باشند. به‌علت کاهش فشار، نقطهٔ جوش آب درقله کوه پایین‌تراز مقدار آن درسطح دریاست.

شکل۵-۶. تصویریك دستگاه تهیه‌کننده هلیوم مایع تجارتی با استفاده ازگاز هلیوم در دماهای متعارف. این تبدیل‌کنندهٔگاز به‌مایع باوسایل یدکی لازم، یك دستگاه تراکم ویك مخزن گاز، می‌تواند ساعتی چندین لیتر هلیوم مایع تولیدکند. سردشدگی اولیه گاز به‌وسیلهٔ واتش بی‌دررو دریك‌دستگاه‌پیستون‌دار (دستکهای پیستون درقسمت فوقانی ماشین پیداست) به‌دست می‌آید؛ دراین فرایند انرژی میانگین و بنابراین دمای مطلق‌گاز متناظر باآن‌کاهش‌می‌یابد. هلیوم نخستین‌بار به‌وسیلهٔ فیزیکدان هلندی کامرلینگ اونس در ۱۹۰۸/۱۲۸۷ به‌مایع‌تبدیل‌شد (عکس با اجازهٔ شرکت آرتور. د. لیتل چاپ شده است).

انرژی میانگین $\bar{E}$ به‌دست آمده است وبا اندازه گرفتن‌کار W که می‌توان روی آن انجام داد تعیین کرد.

اینك‌که روش‌کلی طرح‌ریزی شد، اندازه‌گیری کمیتهای مختلف را به تفصیل بیشتری درنظر می‌گیریم وچندمثال مشخص را بررسی می‌کنیم.

کار

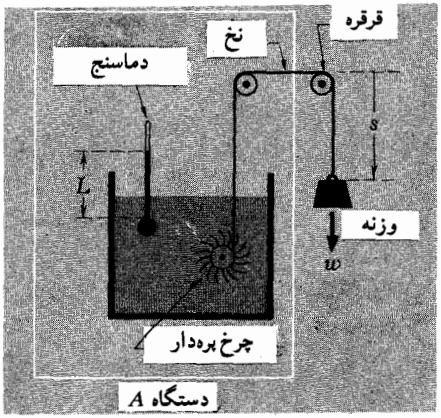
طبق تعریف آن (۳-۵۱)، کار ماکروسکوپیك دریافت شده توسط یك دستگاه از افزایش انرژی میانگین‌آن به‌دست‌می‌آید، وقتی که دستگاه ازنظر حرارتی منزوی باشد (تحول بی‌دررو) ویك پارامتر خارجی تغییر کند. افزایش انرژی میانگین را می‌توان به‌کمك مفاهیم مقدماتی مکانیك محاسبه کرد؛ یعنی همواره می‌توان آن‌را به‌حاصل‌ضرب یك نیرو درمسافتی که‌این نیروعمل‌می‌کند تحویل‌کرد. دقیقتر بگوییم، محاسبهٔ تغییرانرژی میانگین مستلزم محاسبهٔ مقدار میانگین این حاصل‌ضرب برای دستگاههای یك مجموعه آماری است. مع‌ذالك دربررسی یك دستگاه ماکروسکوپیك، نیرو و جابجایی از کمیتهای ماکروسکوپیکندکه تقریباً همواره با مقادیرمیانگین‌شان‌برابرند، زیرا افت وخیزهایی که درآنها ظاهر می‌شود قابل چشم‌پوشی است. بنابراین درعمل، برای تعیین تغییر انرژی میانگین وکار متناظر باآن، تنها یك اندازه‌گیری روی یك دستگاه تنها کفایت می‌کند.

مثالهای زیر کاربرد بعضی شیوه‌های متعارف را برای اندازه‌گیری‌کار روشن می‌کند.

مثال (۱) کار مکانیکی

شکل ۵-۷ دستگاه A راکه عبارت از یك ظرف پراز آب، یك دماسنج، ویك بهمزن است نشان می‌دهد. این دستگاه می‌تواند با دستگاه نسبتاً سادهٔ A' متشکل‌از یك وزنه، و زمین‌که نیروی گرانشی معلوم w را روی این وزنه اعمال می‌کند برهم‌کنش متقابل داشته باشد. دو دستگاه می‌توانند در برهم‌کنش باشند، زیرا وزنه‌بهمزن را می‌چرخاند و بهمزن به‌نوبهٔ خود آب را به‌هم می‌زند این برهم‌کنش بی‌دررو است زیرا تنها رابط بین دستگاهها طناب است که مقدار ناچیزی از گرما را انتقال می‌دهد. پارامتر خارجی توصیف کنندهٔ دستگاه A'، s فاصلهٔ وزنه تا قرقره است. اگر وزنه به‌اندازهٔ فاصلهٔ Δs بدون تغییر سرعت سقوط‌کند، انرژی میانگین دستگاه A' به‌اندازهٔ $w\,\Delta s$ کاهش می‌یابد، که کاهش انرژی پتانسیل وزنه است (ناشی از کار انجام شده

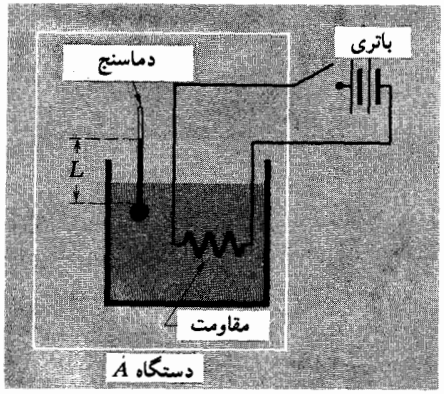
توسط گرانی زمین*). چون دستگاه کل متشکل‌از A و A' منزوی است، دراین‌صورت انرژی میانگین دستگاه A باید درجریان این تحول به‌اندازهٔ $w\,\Delta s$ افزایش یابد، یعنی مقدار کاری برابر با $w\,\Delta s$ به‌وسیلهٔ وزنهٔ A' روی دستگاه A که ازنظر حرارتی منزوی است انجام شود. بنابراین اندازه‌گیری‌کار انجام شده روی A به اندازه‌گیری فاصله تحویل می‌شود.



شکل ۵-۷. دستگاه A متشکل از یك ظرف پر از آب، یك‌دماسنج، و یك‌بهمزن. با سقوط‌وزنه می‌توان به‌این دستگاه کار داد.

مثال (۲) کار الکتریکی

کار به‌صورت الکتریکی را می‌توان به‌نحو آسانتری انجام داد و به‌نحو دقیقتری اندازه‌گیری کرد**. شکل۵-۸ چنین وسیله‌ای‌را نشان‌می‌دهد، که کاملا همانند دستگاه شکل۵-۷ است. دراینجا دستگاه A ازیك‌ظرف پرازآب، یك‌دماسنج، ویك مقاومت الکتریکی تشکیل شده است. یك باتری با نیروی محرکهٔ الکتریکی معلوم V را می‌توان به‌وسیلهٔ سیمهایی که برای احتراز از مبادلهٔ حرارتی به‌قدر کافی نازکند به‌مقاومت مزبور وصل کرد. پارامتر خارجی آن عبارت‌از بار q است‌که باتری آزاد می‌کند. زمانی‌که باتری بار Δq را آزاد می‌کندکه از مقاومت عبور می‌کند، کار انجام شده توسط باتری روی دستگاه A درجریان این‌تحول $V\,\Delta q$ است. این بار Δq رامی‌توان بآسانی بااندازه‌گیری زمان Δt که درآن مدت جریانی به‌شدت معلوم i از مدار می‌گذرد، اندازه‌گیری کرد؛ $\Delta q = i\Delta t$ است. دراینجا مقاومت نقش‌کاملا مشابه با نقش بهمزن را درمثال قبلی دارد، و این دستگاهها، دستگاههای ساده‌ای هستندکه می‌توانندکار دریافت کنند.



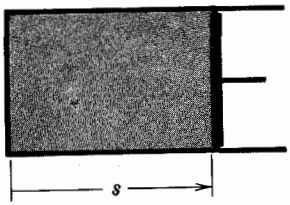
شکل۵-۸. دستگاه A متشکل‌ازیك ظرف پراز آب، یك دماسنج ویك مقاومت‌الکتریکی. به‌وسیلهٔ باتری می‌توان به‌این دستگاه کار داد.

همواره بسیار آسان است از یك فرایند ایستاوار، یعنی از تحولی که آن‌قدر کند انجام گیرد که دستگاه موردنظر درهر لحظه، بینهایت به‌حالت تعادل نزدیك باشد، سخن گفته شود. از این‌رو مورد مهم یك شاره را (یعنی جسمی که می‌تواند گاز یا مایع باشد) درنظر می‌گیریم و رابطهٔ کار دریافت شده

* معمولا، وزنه باسرعت ثابت سقوط می‌کند، چونکه خیلی سریع به‌سرعت حدی خود می‌رسد. اگر سرعت وزنه تغییرمی‌کرد، تغییر انرژی میانگین A' از تغییر مجموع انرژی پتانسیل وانرژی جنبشی به‌دست می‌آمد.

** بدیهی است‌که کار بازهم مکانیکی است، اما نیروهای الکتریکی دخالت دارند.

توسط شاره را دریك تحول ایستاوار جست‌وجو می‌کنیم. چون شاره دراین‌صورت عملا در وضع تعادل است، ناهمگنی‌چگالی یا سایر پیچیدگیهایی که دریك تحول سریع به‌وجود می‌آیند درآن یافت نمی‌شود؛ برعکس، همواره شاره با فشار میانگین کاملا معین p ، که درسراسر شاره یکسان است، مشخص‌می‌شود. برای سهولت، فرض می‌کنیم که شاره دراستوانه‌ای قرار دارد که مطابق شکل ۵ـ۹ توسط پیستونی به مساحت $\mathcal{A}$ مسدود است . پارامتر خارجی این دستگاه عبارت‌از s فاصلهٔ پیستون تا دیواره چپ، یا هم‌ارز آن، $V=\mathcal{A}s$ حجم شاره، است. چون فشار به‌عنوان‌نیروی واحد برواحد سطح تعریف می‌شود، نیروی



شکل ۵ـ۹. یك شارهٔ موجود در استوانه‌ای‌که توسط پیستون متحرکی به مساحت $\mathcal{A}$ مسدود است. فاصلهٔ پیستون تا انتهای استوانه با s نشان داده شده‌است.

میانگینی‌که توسط شاره روی پیستون اعمال می‌شود عبارت‌از $\bar{p}\mathcal{A}$ است‌که به‌طرف‌راست‌متوجه‌است؛ همچنین،نیروی‌میانگینی که به‌وسیلهٔ پیستون روی‌شاره اعمال می‌شود $p\mathcal{A}$ است که به طرف چپ متوجه است. اینك فرض‌کنیم‌که پیستون خیلی آهسته به‌اندازهٔ ds به‌سمت راست حرکت کند (دراین‌صورت حجم شاره به‌اندازهٔ $dV=\mathcal{A}ds$ تغییر می‌کند). دراین‌حال کار انجام شده روی شاره از رابطهٔ سادهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$đW=(-\bar{p}\mathcal{A})ds=-\bar{p}(\mathcal{A}ds)$$

یا

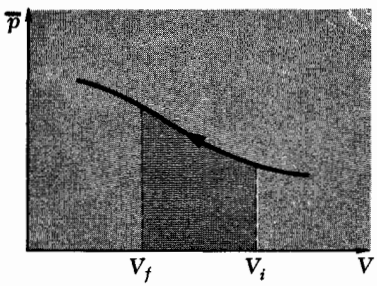
$$\boxed{đW=-\bar{p}dV} \qquad (۱۴-۵)$$

که درآن علامت منفی ناشی از این‌است که جابجایی ds و نیروی $\bar{p}\mathcal{A}$ وارد برگاز در دوجهت مخالف هستند*.

اگر ایستاوار حجم شاره از حجم اولیهٔ V_i تاحجم‌نهایی V_f تغییرکند، فشار آن $\bar{p}$ درهرمرحله‌ای از این تحول تابعی‌از حجم و دمای‌آن خواهد بود. دراین‌صورت کار کل W که درجریان این تحول روی شاره انجام می‌شود از جمع تمام کارهای بینهایت کوچك رابطهٔ (۵ـ۱۴) به‌دست می‌آید؛ یعنی

$$W=-\int_{V_i}^{V_f}\bar{p}dV=\int_{V_f}^{V_i}\bar{p}dV \qquad (۱۵-۵)$$

کار انجام شده روی شاره، اگر $V_f<V_i$ باشد مثبت و اگر $V_f>V_i$ باشد منفی است. طبق رابطهٔ (۵ـ۱۵) ، مقدار آن برابر باسطح‌خاکستری واقع در زیرمنحنی شکل ۵ـ۱۰ است.



شکل ۵ـ۱۰. بستگی فشار میانگین $\bar{P}$ به‌حجم V دستگاه‌مورد نظر. مساحت زیرشکل کار انجام شده روی دستگاه را وقتی‌که حجم از V_i تا V_f به‌طور ایستاوار تغییرکند نشان می‌دهد.

* بآسانی می‌توان نشان داد، که رابطهٔ (۵ـ۱۴) معمولا برای یك شارهٔ موجود درظرفی به‌حجم V و به‌شکل دلخواه معتبر باقی می‌ماند. به‌عنوان مثال رجوع‌کنید به صفحه ۷۷کتاب

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

انرژی داخلی

اکنون تعیین E انرژی داخلی یك دستگاه ماکروسکوپیك را (یعنی انرژی کل تمام ذرات آن درچارچوب مرجعی که درآن مرکز جرم دستگاه درحال سکون است) مورد بررسی قرار می‌دهیم*. درمکانیك آموختیم که انرژی یك دستگاه (بویژه، انرژی پتانسیل آن) همواره با تقریب یك مقدار ثابت اختیاری معین می‌شود. البته همین تذکار درمورد $\bar{E}$ انرژی میانگین داخلی یك دستگاه ماکروسکوپیك نیز به‌کار می‌رود. مقدار $\bar{E}$ دستگاه دریك حالت ماکروسکوپیك معلوم، فقط هنگامی معنا پیدا می‌کند که نسبت به حالت ماکروسکوپیك استاندارد این دستگاه اندازه‌گیری شده باشد. بنابراین فقط تفاوتهای انرژی میانگین معنای فیزیکی دارند، و این تفاوتهای انرژی را اگر دستگاه ازنظر حرارتی منزوی باشد همیشه می‌توان بوسیلهٔ کار اندازه‌گیری کرد. مثال زیر این‌شیوهٔ کار را روشن می‌کند.

مثال (۳) اندازه‌گیری انرژی داخلی به‌روش الکتریکی

دستگاه A را در شکل ۵–۸ درنظر می‌گیریم. حالت ماکروسکوپیك آن را می‌توان فقط به‌وسیلهٔ تنها پارامتر ماکروسکوپیك آن یعنی دما تعیین کرد، زیرا سایر پارامترهای ماکروسکوپیك (مانندفشار) ثابت نگه‌داشته شده‌اند. این دما لزوماً دمای مطلق دستگاه نیست؛ در واقع، فرض می‌کنیم که فقط L طول ستون مایع دماسنج درتماس حرارتی با مایع است. وقتی که دستگاه دریك حالت ماکروسکوپیك که با دمایی که با خواندن L مشخص می‌شود به‌حال تعادل است، انرژی میانگین داخلی آن‌را با $\bar{E}$ نشان می‌دهیم. وقتی که دستگاه درحالت ماکروسکوپیك استاندارد a که با خواندن دمای خاص L_a مشخص شده است به‌حال تعادل باشد، انرژی میانگین داخلی دستگاه را با $\bar{E}_a$ نشان می‌دهیم (مقدار $\bar{E}_a$ را می‌توان صفر اختیار کرد، بدون اینکه کلیت آن از دست برود). دراین‌صورت سؤال جالب زیر مطرح می‌شود: $\bar{E}-\bar{E}_a$ مقدار انرژی میانگین داخلی دستگاه که نسبت به‌حالت ماکروسکوپیك استاندارد a اندازه‌گیری می‌شود، وقتی که این دستگاه درحالت ماکروسکوپیك دلخواهی که با دمای L مشخص می‌شود قرار دارد، چقدر است؟

درپاسخ به‌این سؤال، دستگاه A را، همانند شکل ۵–۸، ازنظر حرارتی منزوی نگه می‌داریم. اکنون با آغاز از حالت ماکروسکوپیك a، با عبور دادن مقدار بار کل Δq از مقاومت، مقدار کار $W=V\Delta q$ را روی دستگاه انجام می‌دهیم. آنگاه صبر می‌کنیم تادستگاه به‌حالت تعادل برسد، و L پارامتر دمای آن را اندازه می‌گیریم. دراین‌صورت طبق‌رابطهٔ (۵–۱۳) با $Q=0$، انرژی‌میانگین $\bar{E}$ مربوط به‌دستگاه‌درحالت ماکروسکوپیك جدید آن از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\bar{E}-\bar{E}_a=W=V\Delta q$$

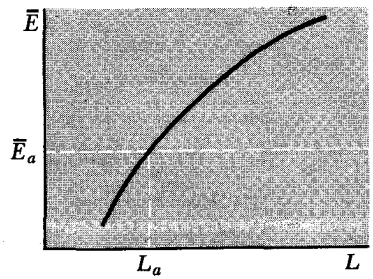
بنابراین‌مقدار $\bar{E}$ متناظر بادمای‌خاص L را به‌دست‌آورده‌ایم.

اکنون‌می‌توانیم این‌نوع تجربه‌را به‌دفعات‌زیادتکرار کنیم‌وهردفعه به‌اندازه‌های مختلف کارانجام‌دهیم. همچنین می‌توانیم اطلاعاتی در زمینه حالتهای ماکروسکوپیك باانرژی‌میانگین $\bar{E}$ پایین‌تراز $\bar{E}_a$ به‌دست‌آوریم؛ فقط باید ازیك حالت ماکروسکوپیك شروع کنیم که L دمای آن پایین‌تراز L_a باشدومقدار کار لازم برای‌رساندن‌دستگاه به‌حالت ماکروسکوپیك استاندارد خود به دمای L_a را اندازه‌گیری کنیم. پس‌ازاین‌رشته ازآزمایشها، مجموعه‌ای ازاندازه‌های $\bar{E}$ متناظر بامقادیرمختلف پارامتر دمای L رابه‌دست می‌آوریم. این اطلاعات را می‌توان به‌صورت نموداری به‌شکل ۵–۱۱ نشان داد. دراین‌صورت ما به هدف خود رسیده‌ایم. بدیهی است، اگر دستگاه دریك حالت ماکروسکوپیك که با دمای L مشخص می‌شود در وضع تعادل باشد، انرژی میانگین داخلی (نسبت‌به‌حالت ماکروسکوپیك استاندارد a) را می‌توان فوراً از روی

---

* البته انرژی داخلی، انرژی‌کل درحالت عمومی است، که دستگاه در داخل آزمایشگاه مجموعاً درحالت سکون باشد. اگر تمام دستگاه حرکت‌کند، انرژیش از انرژی داخلی‌آن به‌اندازه‌ای برابر باانرژی جنبشی وابسته به‌حرکت مرکز جرم تفاوت خواهد داشت.

نمودار تعیین کرد.



شکل ۵-۱۱. نمودار طرحواره‌ای‌که نشان می‌دهد، $\bar{E}$ انرژی میانگین داخلی دستگاه A درشکل۵-۸ چگونه به پارامتر دمای L بستگی دارد.

گرما

اندازه‌گیری مقدار گرما (که معمولا گرماسنجی نامیده می‌شود) طبق رابطهٔ (۵-۱۳) می‌تواند نهایتاً به‌اندازه‌گیری کار منجر شود. بنابراین مقدار گرمای Q را که به‌وسیله یك دستگاه جذب می‌شود می‌توان به‌دوطریق که مختصر تفاوتی باهم دارند، اندازه‌گیری کرد: یا با اندازه‌گیری مستقیم آن برحسب کار ویا با مقایسهٔ 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 برحسب کار

شکل ۵-۱۲ یك دستگاه B را درتماس حرارتی با دستگاه A ازشکل ۵-۸ نشان می‌دهد، دراینجا دستگاه B می‌تواند هر دستگاه ماکروسکوپیك، مثلا یك تکه مس یا یك ظرف پرازآب باشد. پارامترهای خارجی B ثابت فرض شده‌اند، به‌طوری که دستگاه نمی‌تواند هیچ گونه کاری انجام دهد. درنتیجه، دستگاه فقط با جذب مقدار معین گرمای Q_B با A وارد برهم کنش می‌شود. فرض می‌کنیم که از حالت ماکروسکوپیك اولیهٔ a که درآن دستگاه کل $A+B$ درحالت تعادل است و دماسنج، L_a را نشان می‌دهد شروع کنیم. پس‌از اینکه باتری مقدار کار W را انجام داد، دستگاه کل به‌حالت تعادل‌نهایی b می‌رسد، که درآن دماسنج L_b را نشان می‌دهد. مقدار گرمای Q_B که B درجریان این تحول جذب می‌کند چقدر است؟

دستگاه کل $A+B$ ازنظر حرارتی منزوی است. درنتیجه، طبق رابطهٔ (۵-۱۳)، W کار انجام‌شده‌روی این‌دستگاه فقط صرف‌افزایش انرژی میانگین‌آن‌می‌شود، یعنی

$$W=\Delta\bar{E}_A+\Delta\bar{E}_B \qquad (۱۶\text{-}۵)$$

که‌درآن $\Delta\bar{E}_A$ افزایش‌انرژی‌میانگین A و $\Delta\bar{E}_B$ افزایش انرژی میانگین B است. اما چون هیچ کاری توسط B انجام نمی‌شود، از به‌کار بستن رابطهٔ (۵-۱۳) درمورد B فقط داریم

$$\Delta\bar{E}_B=Q_B \qquad (۱۷\text{-}۵)$$

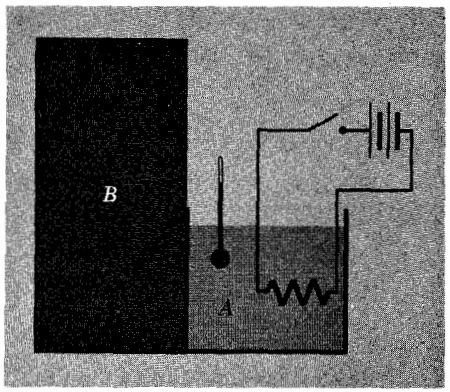
یعنی انرژی میانگین B فقط ازطریق جذب گرما از A افزایش‌می‌یابد. درنتیجه‌از روابط (۵-۱۶) و (۵-۱۷) به‌دست می‌آید

$$Q_B=W-\Delta\bar{E}_A \qquad (۱۸\text{-}۵)$$

دراینجا کاری راکه باتری انجام می‌دهد می‌توان‌مستقیماً اندازه‌گیری کرد. درعمل، دستگاه کمکی A که دارای مقاومت الکتریکی و دماسنج است معمولا درمقایسه با دستگاه موردنظر B کوچك است. دراین‌حالت‌تغییر انرژی میانگین A قابل چشم‌پوشی است (یعنی $\Delta\bar{E}_A \ll W$ یا $\Delta\bar{E}_A \ll Q_B$ است) و از رابطهٔ (۵-۱۸) عبارت سادهٔ $Q_B=W$ به‌دست می‌آید. درعمومی‌ترین حالت، می‌توان از اندازه‌گیریهای قبلی روی تنها دستگاه A برای به‌دست آوردن تغییر انرژی میانگین $\Delta\bar{E}_A$ متناظر باتغییر دما از L_a تا L_b از نمودار شکل ۵-۱۱ استفاده کرد. دراین‌صورت گرمای جذب شده توسط B از رابطهٔ (۵-۱۸) به‌دست می‌آید.

باید توجه کرد که یك رشته اندازه‌گیری از این

نوع ، تعیین $\bar{E}_B$ انرژی میانگین داخلی B را برحسب پارامترهای ماکروسکوپیك آن امکان‌پذیر می‌سازد.



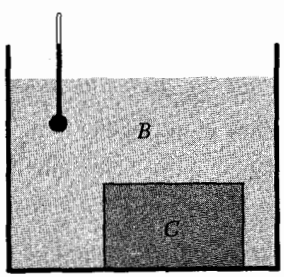
شکل ۵-۱۲. اندازه‌گیری مستقیم کار برحسب مقدار Q_B که به‌وسیلهٔ دستگاه B جذب می‌شود. درعمل، دستگاه‌کمکی A که شامل مقاومت الکتریکی و دماسنج است معمولا خیلی کوچکتر از دستگاه B است که اندازه‌گیری روی‌آن انجام می‌شود.

مثال (۵) اندازه‌گیری مقدارگرما ازطریق مقایسه

همچنین امکان دارد Q_C گرمایی راکه هردستگاهی مانند C جذب می‌کند صرفاً از طریق مقایسه گرمای Q_C با گرمای از دست دادهٔ دستگاه دیگری مانند B ، که‌انرژی داخلی آن قبلا برحسب دما معلوم است اندازه گرفت. مثلا ، دستگاه C می‌تواند یك‌تکه مس و دستگاه B (که درمثال قبلی بحث شده است) می‌تواند یك ظرف آب بایك دماسنج باشد. اینك فرض می‌کنیم که B و C مثلا فقط باانداختن تکهٔ مس در داخل‌آب درتماس قرار داده شوند. دستگاه‌مرکب $B+C$ ازنظر حرارتی‌منزوی‌فرض شده است و تمام پارامترهای خارجی آن به‌فرض، ثابت نگه داشته شده‌اند. دراین‌صورت کاربست بقای انرژی دربرهم‌کنش گرمایی بین B و C ایجاب می‌کندکه

$$Q_C+Q_B=0 \qquad (۱۹-۵)$$

که درآن Q_C مقدار گرمای جذب شده توسط C و Q_B مقدارگرمای جذب شده توسط B است. ولی می‌توانیم دماسنج را در وضع تعادل اولیهٔ B (قبل‌از آنکه B در تماس با C قرارگیرد)، وهمچنین در وضع تعادل نهایی، هنگامی که B و C باهمدیگر درحال‌تعادل‌هستندبخوانیم. بنابراین $\Delta\bar{E}_B$ تغییر انرژی میانگین B را درجریان این تحول و درنتیجه مقدارگرمای $Q_B=\Delta\bar{E}_B$ راکه جذب کرده است می‌شناسیم . دراین‌صورت مقدار گرمای Q_C که به‌وسیلهٔ C جذب می‌شود بلافاصله از رابطهٔ(۵-۱۹) به‌دست می‌آید.



شکل ۵-۱۳. گرمای جذب شده توسط یك تکه مس C ، که از قیاس باگرمای پس داده شده توسط یك دستگاه معلوم B که شامل یك ظرف آب ویك دماسنج است اندازه‌گیری می‌شود.

درنتیجه، بهتراست براین نکته تأکیدکنیم که تمام گفتار این بخش اساساً متکی بربقای انرژی، و معادلهٔ (۵-۱۳)است که‌مفهوم‌کار وگرما راتعریف می‌کند. روشهای تجربی‌مشخصی را به‌وسیلهٔ مثالهای مختلف روشن کردیم، شاید بتوان با قیاس سادهٔ زیرکه ازکالن* است بهتر جمع‌بندی‌کرد:

---

* H. B. Callen, *Thermodynamics*, pp. 19 and 20 (Jhon Wiley and Sons, Inc., New York, 1960).
نقل این جملات با اجازهٔ ناشر است.

مردی آبگیر کوچکی دارد، که توسط یك جویبار تغذیه و درجویبار دیگری سرازیر می‌شود. همچنین آبگیر وقتی که باران می‌بارد آب دریافت می‌کند و از طریق تبخیر آب از دست می‌دهد که می‌توان آن را به‌عنوان «باران منفی» تلقی کرد. درقیاسی که می‌خواهیم آن‌را دنبال کنیم، آبگیر به‌منزلهٔ دستگاه، آب داخل آن انرژی داخلی، آبی که به‌وسیلهٔ جویبارها نقل می‌شود کار و آبی که به‌وسیلهٔ باران منتقل می‌شود گرما است.

اولین نکتهٔ قابل ذکر این‌است که هیچ گونه‌مشاهده‌ای روی آبگیر در یك لحظهٔ معین نمی‌تواند مشخص کند چه‌مقدار آب توسط جویبار وارد وچه‌مقدارآب ازطریق باران افزوده شده است. دراینجا کلمهٔ باران فقط روش انتقال آب را نشان می‌دهد.

فرض‌می‌کنیم که مالك آبگیر بخواهد مقدارآب‌داخل آن را اندازه‌گیری کند. او می‌تواند کنتورهایی روی جویبار نصب‌کند و به‌کمك این‌کنتورها مقدارآب ورودی و خروجی آبگیر را اندازه‌گیری کند. اما نمی‌تواند کنتوری برای‌آب باران‌نصب‌کند. باوجود این،می‌تواند روکشی روی آبگیر بکشد تاآن زیر یك جدار ناتراوا (یك جدار بی‌دررو) ازباران درامان باشد. بنابراین‌مالك یك دکل عمودی داخل آبگیر قرار می‌دهد و آبگیر را بایك روکش کاملا می‌پوشاند، و درجویبارها کنتور می‌گذارد. با سدکردن یك جویبار وسپس جویبار دیگر، می‌تواند سطح آزادآب‌آبگیر را به‌اختیار تغییر دهد، و با خواندن شمارهٔ کنتورها قادر است سطح آزاد آبگیر را، که از روی شاخص قایم خوانده می‌شود، برحسب مقدار کل آب ($\bar{E}$) مدرج کند. بدین‌ترتیب به‌کمك تجاربی روی دستگاه که دریك جدار بی‌دررو محبوس است، قادر است محتوای کل‌آب آبگیر را درهرحالتی اندازه‌گیری کند.

اکنون مالك آبگیر روکش را برمی‌دارد تاباران بتواند مانند جویبار آب وارد آبگیر کند. دراین‌حال از او می‌خواهیم مقدار آبی‌راکه توسط باران درطول یك روز معین داخل آبگیر می‌شود تعیین‌کند. او فقط به‌نحو زیر عمل می‌کند: تغییر آب آبگیر را از روی شاخص قایم تعیین می‌کند ومقدارآب منتقل شده توسط‌جویبارها را از شمارهٔ کنتورها به‌دست‌می‌آورد. تفاضل این‌دومقدار اندازهٔ باران خواهد بود.

شکل۵-۱۴. جیمز پرسکات ژول (۱۲۶۸ـ۱۱۹۷)/ (۱۸۸۹ـ۱۸۱۸) پسر یك آبجوساز انگلیسی بودکه بعداً جای پدر راگرفت. ژول برای اندازه‌گیری مستقیم‌کار برحسب‌گرما به مطالعهٔ سیستماتیك پرداخت. در آزمایشهایش از چرخهای پره‌دار و مقاومتهای الکتریکی مانند مثالهای (۱) و (۲) استفاده‌کرد. اندازه‌گیریهای دقیق ودرست وی‌برای نخستین بار درسال ۱۸۴۳/۱۲۲۲ چاپ‌شد واجازه دادکه تقریباً پس‌از یك دورهٔ ۲۵ ساله به طور قطع بیان شود که گرما شکلی از انرژی است، و اصل بقای انرژی همواره معتبراست. ژول، واحد انرژی به نام او است*.

---

* نقل‌از

G. Holton and D. Roller, «Foundations of Modern Physical Science», Addison Wesley Publishing Co., Inc., Cambridge, Mass., 1958.

با اجازهٔ ناشر.

۵-۴ ظرفیت حرارتی

یك دستگاه ماکروسکوپیك درنظر می‌گیریم، که حالت ماکروسکوپیك آن را بتوان با دمای مطلق آن T و مجموعهٔ دیگری ازپارامترهای ماکروسکوپیك که کلا با y نشان‌می‌دهیم مشخص کرد. مثلا، y می‌تواند حجم یا فشار میانگین دستگاه باشد. فرض می‌کنیم که از هنگامی که دمای دستگاه T است شروع کنیم ومقدار بی‌نهایت کوچك گرمای $đQ$ به‌آن بدهیم درحالی‌که سایر پارامترها را ثابت نگهداریم. دراین‌صورت دمای دستگاه به‌قدر بی‌نهایت‌کوچك dT تغییرخواهد کرد که به‌طبیعت دستگاه موردنظر ونیز معمولا به پارامترهای T و y بستگی دارد که مشخص کنندهٔ حالت ماکروسکوپیك اولیهٔ دستگاهند. نسبت

$$C_y \equiv \left(\frac{đQ}{dT}\right)_y \qquad (۵-۲۰)$$

ظرفیت حرارتی دستگاه نامیده می‌شود*. دراینجا از شاخص زیر y استفاده کرده‌ایم، برای اینکه صریحاً نشان دهیم که این پارامترها درجریان انتقال گرما ثابت‌نگه داشته شده‌اند. ظرفیت حرارتی C_y خاصیتی از دستگاه است که بآسانی قابل اندازه‌گیری‌است. توجه کنیم که ظرفیت‌حرارتی معمولا نه‌تنها به‌طبیعت دستگاه بلکه به پارامترهای T و y که مشخص کنندهٔ حالت ماکروسکوپیك دستگاهند بستگی دارد، یعنی معمولا $C_y = C_y(T, y)$ است.

انتظار می‌رود که مقدار گرما $đQ$ که باید جهت ایجاد تغییر دمای معلوم dT به‌یك دستگاه‌همگن داده‌شود، با تعدادکل ذرات‌این‌دستگاه متناسب باشد. بنابراین بهتراست کمیتی وابسته به‌آن، ظرفیت حرارتی راکه فقط تابع طبیعت جسم موردنظر است نه‌مقدار آن تعریف کنیم. چنین کمیتی باتقسیم C_y ظرفیت حرارتی ν مول(یا m گرم)ازجسم برتعدادمولهای(یامقدار گرم) آن به‌دست می‌آید. بنابراین ظرفیت حرارتی به‌ازای مول یا ظرفیت حرارتی مولی با رابطهٔ زیر تعریف می‌شود

$$c_y \equiv \frac{1}{\nu} C_y = \frac{1}{\nu}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_y \qquad (۵-۲۱)$$

همچنین گرمای ویژه، (یا ظرفیت حرارتی یك گرم) چنین تعریف می‌شود

$$c'_y \equiv \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_y \qquad (۵-۲۲)$$

بنابراین واحد ظرفیت حرارتی مولی در دستگاه واحدهای cgs طبق رابطهٔ (۵-۲۱)، $^{-1}$مول . $^{-1}$درجه . ارگ است.

ساده‌ترین‌حالت، حالتی است که درآن تمام پارامترهای خارجی دستگاه (مانند حجم V) درفرایند انتقال گرما ثابت‌نگه داشته می‌شوند. دراین مورد کاری روی دستگاه انجام‌نمی‌شود و $đQ = d\bar{E}$؛ یعنی مقدار گرمای جذب شده دراین‌حال فقط صرف‌افزایش انرژی‌داخلی‌دستگاه می‌شود. پارامترهای‌خارجی راکلا با نماد x نشان می‌دهیم، ومی‌توانیم بنویسیم

$$C_x \equiv \left(\frac{đQ}{dT}\right)_x = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_x \qquad (۵-۲۳)$$

رابطهٔ اخیر یك مشتق است، چون $d\bar{E}$ یك دیفرانسیل واقعی است؛ برای اینکه نشان دهیم که تمام پارامترهای خارجی x ثابت فرض شده‌اند، آن‌را به‌صورت مشتق جزئی نوشته‌ایم.

باید توجه کرد که، طبق رابطهٔ (۴-۳۵)، ظرفیت حرارتی همیشه باید مثبت باشد، یعنی

$$\boxed{C_x > 0} \qquad (۵-۲۴)$$

برای نشان دادن یك نمونه از مرتبهٔ بزرگی یادآوری

---

* باید توجه‌کرد که سمت راست‌رابطهٔ(۵-۲۰) معمولا یك مشتق نیست، چون گرمای $đQ$ به‌طور کلی یك اختلاف بی‌نهایت کوچك بین دو مقدار نیست.

می‌کنیم که ظرفیت حرارتی آب* ، با آزمایش در دمای مولی ۱–گرم ۱–درجه ژول ۱۸ر۴ به‌دست آمده است.

مورد یك گاز به‌قدر کافی رقیق‌را که کاملو ناواگن باشد، دربخش ۴–۷ مورد بحث قرار داده‌ایم. اگر گاز تك اتمی باشد، نتایج (۴–۸۳) و (۴–۸۵) برای انرژی میانگین چنین گازی به‌ازای مول به‌رابطهٔ زیرمنجر می‌شود

$$\bar{E}=\frac{۳}{۲}N_akT=\frac{۳}{۲}RT \qquad (۵–۲۵)$$

که درآن N_a عدد اووگادرو و $R\equiv N_ak$ ثابت گازهاست.

بنابراین گرمای ویژه مولی c_V درحجم ثابت، طبق‌رابطهٔ (۵–۲۳) عبارت است‌از

$$\boxed{c_V=\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_V=\frac{۳}{۲}R} \qquad (۵–۲۶)$$

برای یك گاز کامل تك اتمی

توجه کنیم که این نتیجه مستقل‌از حجم، دما ، یا طبیعت گازاست. اگر برای R مقدار عددی (۵–۴) را اختیار کنیم از رابطهٔ (۵–۲۶) به‌دست می‌آید

$$c_V=۱۲ر۴۷ \text{ ژول درجه}^{-۱} \text{ مول}^{-۱} \qquad (۵–۲۷)$$

این نتیجه باگرمای ویژه‌هایی که برای گازهای تك اتمی مانند هلیوم و ارگن به‌طور تجربی اندازه گیری شده‌اند کاملا منطبق است.

۵–۵ آنتروپی

رابطهٔ (۴–۴۲) ،

$$dS=\frac{đQ}{T} \qquad (۵–۲۸)$$

القا می‌کندکه امکان دارد بتوان S آنتروپی یك دستگاه را با اندازه گیریهای مناسب گرما و دمای مطلق تعیین کنیم. در واقع، اگر ظرفیت حرارتی دستگاه برحسب دمای آن معلوم باشد ، محاسبهٔ آنتروپی باید خیلی سریع باشد. برای تأیید این گمان، فرض می‌کنیم که x تمام پارامترهای خارجی ثابت نگه‌داشته شده‌اند آن‌گاه فرض می‌کنیم که دستگاه در دمای مطلق T درحالت تعادل باشد، ومقدار گرمای بینهایت کوچك $đQ$ ازطریق تماس‌بایك چشمهٔ گرما به‌دمای بی‌نهایت‌نزدیك به T (به‌طوری که تعادل به اندازه ناچیز به‌هم بخورد و T دمای دستگاه کاملا ثابت باقی بماند) به‌این دستگاه داده شود. دراین‌صورت تغییر آنتروپی حاصل در دستگاه، طبق رابطهٔ (۵–۲۸) برابراست‌با

$$dS=\frac{đQ}{T}=\frac{C_x(T)dT}{T} \qquad (۵–۲۹)$$

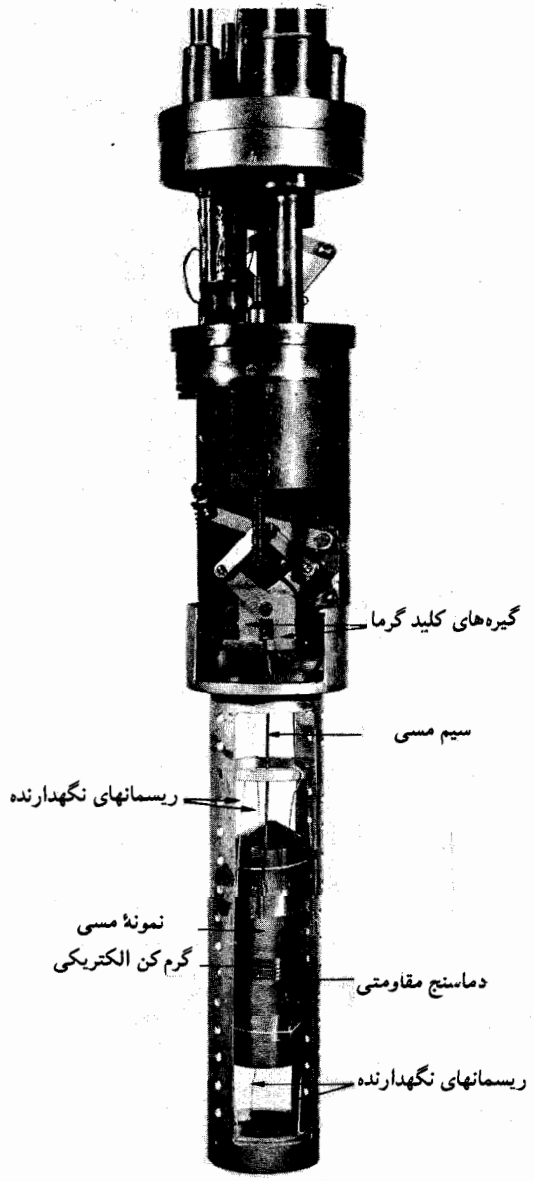
که درآن عبارت آخر صرفاً تعریف (۵–۲۳) ظرفیت حرارتی C_x را منعکس می‌کند.

اینك فرض‌کنیم که بخواهیم آنتروپی دستگاه را در دو حالت‌ماکروسکوپیك‌متفاوت‌که درآن مقادیرپارامترهای‌خارجی دستگاه یکسانند مقایسه‌کنیم. فرض می‌کنیم که دمای مطلق در یك حالت ماکروسکوپیك T_a و در حالت دیگر T_b باشد. در این‌صورت‌دستگاه درحالت ماکروسکوپیك اول دارای‌آنتروپی کاملا معین $S_a\equiv S(T_a)$ و درحالت ماکروسکوپیك دوم دارای آنتروپی کاملامعین $S_b\equiv S(T_b)$ است. لذا بااین‌تصور که‌دستگاه از دمای‌اولیهٔ T_aتادمای‌نهایی T_bازتعداد زیادی‌حالتهای‌متوالی بی‌نهایت نزدیك به‌هم می‌گذرد، باید بتوان اختلاف آنتروپی، S_b-S_a ، را محاسبه‌کرد. این‌کار را می‌توان با تماس متوالی دستگاه با یك رشته از چشمه‌های گرماکه اختلاف دمای آنها بی نهایت کوچك است انجام داد. در این صورت دستگاه در تمام این حالتها الزاماً به‌تعادل نزدیك است، واز این‌روهمواره دارای یك دمای کاملا معین T است. بنابراین نتیجهٔ (۵–۲۹) را می‌توان متوالیاً به‌کاربرد و به رابطهٔ زیررسید

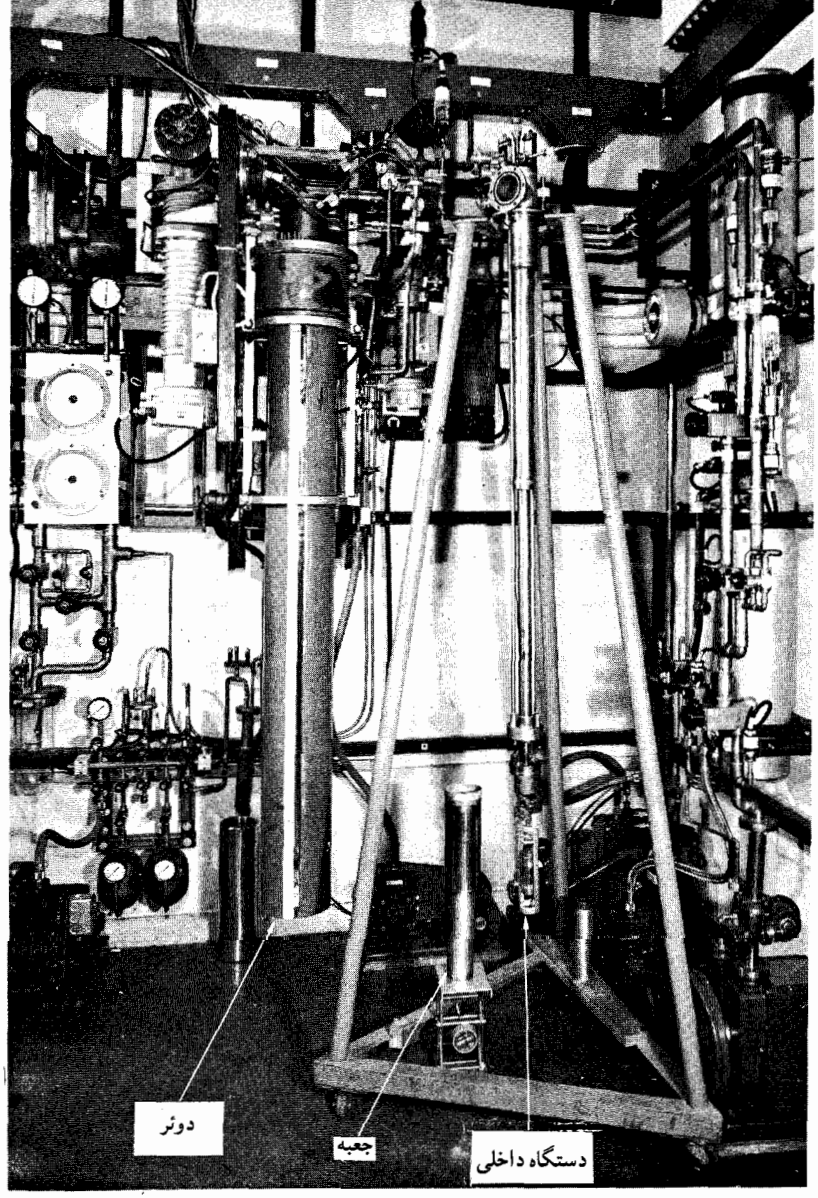
---

* از لحاظ تاریخی، این ظرفیت حرارتی، برطبق تعریف، برابربا یك‌کالری برگرم بر درجه قرارداد شد. به‌همین‌دلیل است‌که تعریف جدید کالری به‌عنوان واحدگرما عبارت است‌از

ژول ۱۸۴ر۴ ≡ کالری۱



شکل ۵-۱۵. قسمت اصلی داخلی یك دستگاه مورد استفاده در اندازه‌گیری گرمای ویژه تا دماهای حدود $1.5\,^{\circ}K$ (این دستگاه اساساً شبیه دستگاه شکل ۵-۱۲ است). در اینجا نمونهٔ مسی عبارت ازدستگاه B است که ظرفیت حرارتی آن‌را باید اندازه‌گیری کرد. دستگاه B بادستگاه‌کمکی A ،که ازیك‌مقاومت الکتریکی گرماده (ساخته شده از چند حلقه سیم منگانین) و یك دماسنج مقاومتی تشکیل می‌شود ، در تماس حرارتی است. با آویختن دستگاه کامل $A+B$ از یك نخ نازك در داخل جعبه‌ای که خلأ خوبی در آن برقرار است (شکل ۵-۱۶) آن‌را از لحاظ حرارتی منزوی می‌کنند. درابتدا 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 مبردی‌که در بالای اسباب قرار دارد فراهم می‌کند. (عکس با اجازهٔ نرمان فیلیپس استاد دانشگاه‌کالیفرنیا ، برکلی چاپ شده است.)



شکل ۵-۱۶. دستگاه کامل مورد استفاده برای اندازه‌گیری گرمای ویژه تا ۱°K ر۰. در اینجا قسمت داخلی اسباب (در شکل ۵ــ۱۵ 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. جعبهٔ تخلیه شده‌که معمولا قسمت داخلی اسباب‌را احاطه می‌کند ، در پهلوی‌آن‌گذاشته شده است. برای‌انجام اندازه‌گیریها ، مجموعه اسباب‌را در داخل دوئرکه درسمت چپ قرار دارد فرو می‌برند. (عکس با اجازهٔ نرمان فیلیپس استاد دانشگاه کالیفرنیا ، برکلی چاپ شده است.)

$$\boxed{S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} \frac{dQ}{T} = \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_x(T)}{T} dT} \qquad (۵-۳۰)$$

اگرظرفیت حرارتی C_x درگسترهٔ دمای بین T_a و T_b مستقل‌از دما باشد رابطهٔ (۵-۳۰) به شکل سادهٔ زیر درمی‌آید

$$S_b - S_a = C_x(\ln T_b - \ln T_a) = C_x \ln \frac{T_b}{T_a} \qquad (۵-۳۱)$$

از رابطهٔ (۵-۳۰) می‌توان اختلاف آنتروپیها را حساب کرد. برای به دست آوردن مقدار مطلق آنتروپی کافی است حالت حدی $T_a \to ۰$ رابررسی کنیم، زیرا می‌دانیم که دراین‌صورت طبق رابطهٔ (۵-۱۱) آنتروپی S_a به سمت صفر میل می‌کند [یا بنابه رابطهٔ (۵-۱۲)، بسته به‌سمتگیری اسپین‌های هسته‌ای به سمت $S_۰$ میل خواهدکرد].

رابطهٔ (۵-۳۰) به‌ما امکان‌می‌دهدکه خاصیت‌حدی‌جالبی از ظرفیت حرارتی را نتیجه بگیریم. یادآور می‌شویم که چون تعدادحالتهای قابل‌حصول‌همیشه‌کراندارا‌ست، اختلاف آنتروپی درسمت چپ رابطهٔ (۵-۳۰) نیز باید همواره یك‌عددکراندار باشد. بنابراین‌انتگرال سمت راست هنگامی‌که $T_a = ۰$ می‌شود نمی‌تواندبینهایت شود. ازاین‌رو برای‌تضمین تقارب انتگرال با وجودسازهٔ T در مخرج آن، لازم است که ظرفیت حرارتی به نحو زیر تابع دما باشد

$$\boxed{C_x(T) \to ۰ \text{ ، وقتی‌که } T \to ۰} \qquad (۵-۳۲)$$

این یك خاصیت عمومی است‌که باید در مورد ظرفیت حرارتی هرجسمی صادق باشد*.

رابطهٔ (۵-۳۰) فوق‌العاده جالب است زیرا دربارهٔ یك دستگاه بین دو نوع اطلاعات مختلف ارتباط صریحی برقرار می‌کند. از طرفی، رابطهٔ (۵-۳۰) ظرفیت حرارتی $C_x(T)$ را که می‌توان‌تنها به‌کمك اندازه‌گیریهای‌کاملا ماکروسکوپیك گرما و دما به‌دست آورد وارد عمل می‌کند. از طرف دیگر، این رابطه آنتروپی $S = k \ln \Omega$ را وارد عمل می‌کند که کمیتی‌است که از روی شناخت میکروسکوپیك حالتهای‌کوانتومی دستگاه به دست می‌آید. آنتروپی را می‌توان یا به‌کمك اصول اولیه و یا از روی ترازهای انرژی دستگاه‌که از داده‌های بیناب‌نمایی نتیجه می‌شود محاسبه‌کرد.

مثال

به عنوان مثال ساده، دستگاهی را با N اتم مغناطیسی هریك با اسپین ۱/۲ درنظرمی‌گیریم. فرض می‌کنیم که این دستگاه در دماهای به قدرکافی پایین فرومغناطیس باشد. این گفته بدین معنی‌است‌که برهم‌کنش بین‌اسپین‌ها چنان است‌که می‌کوشند بایك خط شدن موازی یکدیگر قرارگیرند، به نحوی که همگی به یك جهت متوجه شوند؛ دراین‌صورت جسم مانند یك مغناطیس دایمی‌عمل می‌کند. بنابراین هنگامی‌که $T \to ۰$، دستگاه در تنها حالتی است‌که در آن حالت تمام اسپین‌ها در یك راستا هستند؛ بنابراین $\Omega \to ۱$ یا $\ln \Omega \to ۰$. اما در دماهای به قدرکافی بالا، تمام اسپین‌ها باید به نحو کاملا کاتوره‌ای سمتگیری کنند. دراین صورت دو حالت‌ممکن برای هر اسپین (به طرف بالا یا به طرف پایین) و $\Omega = ۲^N$ حالت ممکن برای تمام دستگاه وجود دارد. بدین طریق $S = kN \ln ۲$. بنابراین به اسپین‌های این دستگاه یك‌ظرفیت حرارتی $C(T)$ وابسته است، که طبق رابطهٔ (۵-۳۰) در معادلهٔ زیر صدق می‌کند

$$\int_{۰}^{\infty} \frac{C(T)\,dT}{T} = kN \ln ۲$$

قطع‌نظرازجزئیات برهم‌کنشهایی که به‌رفتار فرومغناطیسی

---

* رابطهٔ(۵-۲۶) ظرفیت حرارتی گاز کامل با این خاصیت مغایرت ندارد، زیرا آن‌را برپایهٔ فرض ناواگن بودن‌گاز به‌دست آورده‌ایم. در دمای به‌قدرکافی‌پایین، این فرض از اعتبار می‌افتد، هرچند اگرگاز رقیق باشد این دما فوق‌العاده پایین است.

منتهی می‌شوند و قطع نظر از جزئیات بستگی $C(T)$ با دما، این رابطه باید همواره معتبر باشد.

۵-۶ پارامترهای فزونور و نافزونور

قبل‌از پایان دادن به این فصل، جالب است به اختصار توجه شود که پارامترهای مختلف ماکروسکوپیك که مورد بحث قرار داده‌ایم چگونه با اندازهٔ دستگاه موردنظر بستگی دارند. این‌پارامترها، به‌طورعمده دونوعند: (۱) پارامترهایی که‌مستقل از اندازهٔ دستگاهند (پارامترهای نافزونور) و (۲) پارامترهایی که با اندازهٔ دستگاه متناسبند (پارامترهای فزونور). به گفتهٔ دقیقتر، این دونوع پارامترها را می‌توان با در نظرگرفتن یك دستگاه ماکروسکوپیك همگن درحال تعادل و با این تصور که دستگاه به دو قسمت تقسیم شده است (مثلا توسط یك تیغه) مشخص کرد. فرض می‌کنیم پارامترماکروسکوپیك y که تمام دستگاه را مشخص می‌کند، بتواند مقادیر $y_۱$ و $y_۲$ را برای دو زیر دستگاه حاصل به خودگیرد. دراین صورت

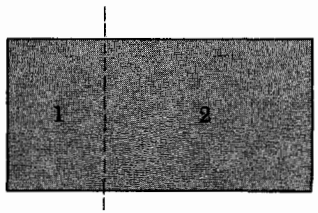
(۱) به پارامتر y نافزونور (شدتی) گفته می‌شود اگر داشته باشیم

$$y = y_۱ = y_۲$$

(۲) به پارامتر y فزونور (جمعپذیر) گفته می‌شود اگر داشته باشیم

$$y = y_۱ + y_۲$$

مثلا فشار میانگین یك دستگاه یك پارامتر نافزونور است، زیرا دو قسمت دستگاه بعداز تقسیم همان فشار میانگین



شکل ۵-۱۷. تقسیم‌یك‌دستگاه‌ماکروسکوپیك‌همگن به‌دوقسمت.

قبلی را خواهند داشت. همچنین، دمای یك دستگاه یك پارامتر نافزونور است.

اما، V حجم یك دستگاه و همچنین M جرم کل آن یك پارامتر فزونور است، در این صورت ρ چگالی دستگاه $\rho = M/V$ یك پارامتر نافزونور خواهد بود. در واقع، روشن است که نسبت دوپارامتر فزونور یك پارامتر نافزونور است.

$\bar{E}$ انرژی داخلی یك دستگاه یك کمیت فزونور است. درواقع، اگر ازکار لازم برای‌ایجاد دو سطح جدید چشم‌پوشی شود، هیچ‌کاری برای تقسیم دستگاه به دو قسمت لازم نیست. (این کار در دستگاههای‌بزرگ که درآنها نسبت تعدادمولکول‌های نزدیك مرز برتعدادکل مولکولهای دستگاه کوچك است قابل چشم‌پوشی است.) بنابراین مقدار انرژی کل دستگاه‌همان مقدار بعداز تقسیم است، یعنی $\bar{E} = \bar{E}_۱ + \bar{E}_۲$

همچنین ظرفیت حرارتی C، که خارج قسمت افزایش انرژی تقسیم برنمو کوچکی از دماست، یك‌کمیت فزونور است. اما مسلماً ظرفیت حرارتی مولی، بنابه تعریفش C/ν (که در آن ν تعداد مولهای دستگاه است) یك‌کمیت نافزونور است.

آنتروپی S نیزیك کمیت فزونور است. این موضوع از رابطهٔ $\Delta S = \int đQ/T$ نتیجه می‌شود، زیرا مقدار گرمای جذب شده $đQ = CdT$ یك کمیت‌فزونور است. همچنین این‌موضوع از تعریف آماری $S = k \ln \Omega$ نتیجه می‌شود، زیرا تعداد Ω حالت قابل‌حصول برای کل‌دستگاه اساساً مساوی $\Omega_۱\Omega_۲$حاصل‌ضرب تعداد حالتهای قابل حصول دوقسمت آن است.

هنگامی که‌یك کمیت‌فزونور موردنظر باشد، غالباًراحت‌تر است کمیت به ازای یك مول راکه یك پارامتر نافزونور مستقل از اندازهٔ دستگاه است، دخالت دهیم. مثلا، به همین دلیل‌است که مفهوم گرمای ویژهٔ مولی را به‌کار برده‌ایم.

خلاصهٔ تعریفها

نقطهٔ سه‌گانه حالت ماکروسکوپیك یك جسم خالص که درآن شکلهای جامد، مایع و گاز می‌توانند با هم به‌حال تعادل قرار گیرند.

دمای کلوین دمای مطلق T که در مقیاسی بیان شده‌است که در آن به دمای مطلق نقطهٔ سه‌گانهٔ آب ۲۷۳٫۱۶ درجه‌نسبت داده‌اند.

صفر مطلق صفر دمای مطلق.

دمای سلسیوس دمای سلسیوس θ_C از روی دمای مطلق کلوین T با رابطهٔ زیر تعریف می‌شود

$$\theta_C \equiv T - ۲۷۳٫۱۵$$

فرایند ایستاوار تحولی که آن قدر کند باشد که دستگاه موردنظر درهر لحظهٔ دلخواهی نزدیك به‌حال تعادل باقی بماند.

ظرفیت حرارتی اگر افزایش مقدار گرمای بینهایت کوچك $đQ$ در یك دستگاه موجب افزایش dT در دمای آن شود، در حالی که تمام پارامترهای ماکروسکوپیك دیگر y ثابت باقی بمانند، C_y ظرفیت حرارتی دستگاه (به ازای مقادیر ثابت y) به صورت زیر تعریف می‌شود

$$C_y \equiv \left(\frac{đQ}{dT}\right)_y$$

گرمای ویژهٔ مولی ظرفیت حرارتی هرمول از جسم مورد نظر.

پارامتر نافزونور پارامتر ماکروسکوپیك که یك دستگاه را درحال تعادل توصیف می‌کند و در تمام قسمتهای دستگاه مقدار یکسانی دارد.

پارامتر فزونور پارامتر ماکروسکوپیك که یك‌دستگاه را در حال تعادل توصیف می‌کند ومقدار آن برابر با مجموع مقادیر مربوط به تمام قسمتهای دستگاه است.

رابطه‌های مهم

خاصیت حدی آنتروپی

$$S \to S_0 \text{ ، وقتی که } T \to 0_+ \qquad (۱)$$

که در آن S_0 یك ثابت مستقل از ساختار دستگاه است.

خاصیت حدی ظرفیت حرارتی:

$$C \to 0 \text{ ، وقتی که } T \to 0 \qquad (۲)$$

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 کاملا مصوری از فیزیك دماهای پایین تا امروز.

N. Kurti, *Physics Today* 13, 26—29 (October 1960).
شرح توصیفی‌ساده‌ای از آزمایشهایی که امکان‌می‌دهد به‌دماهایی تاحدود $۱۰^{-۶}$ °K برسیم.

Scientific American, vol. 191(September 1954).
این شمارهٔ مجله کاملا به گرما اختصاص داده‌شده است، شامل چندین مقاله دربارهٔ دماهای بالاست.

M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 4 th ed., chaps. 3 and 4 (Mc Graw—Hill Book Company, New York, 1957).
بحث ماکروسکوپیك درمورد 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

Co.,Ltd., London 1948).
M. H. Shamos, *Great Expriments in Physics*, chap. 12 (Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1962).
شرح آزمایشهای ژول به‌قلم خودش.

مسایل

۵-۱ دماهای لازم برای ایجاد قطبش اسپین‌ها

مقادیر عددی آزمایشهای قطبش را که قبلا در مسایل (۴-۴) و (۴-۵) بررسی شده‌اند در نظر می‌گیریم. فرض می‌کنیم که در آزمایشگاه یك میدان مغناطیسی قوی به مقدار ۵۰۰۰۰ گاؤس ($5\ \mathrm{Wb\,m^{-2}}$) در دسترس است. می‌خواهیم از این میدان برای قطبی کردن نمونه‌ای که شامل ذراتی با اسپین‌های ۱/۲ است استفاده کنیم به نحوی که تعداد اسپین‌های متوجه در یك راستا حداقل مساوی با سه برابر تعداد اسپین‌های متوجه در راستای مخالف باشد.

الف) اگر این اسپین‌ها اسپین‌های الکترونی با گشتاور مغناطیسی گاؤس/ژول $\mu_0 \approx 10^{-27}$ باشند، نمونه را باید تا چه دمای مطلق سرد کرد؟

ب) اگر این ذرات پروتونهایی با گشتاور مغناطیسی هسته‌ای گاؤس/ژول $\mu_0 \approx 1{,}4 \times 10^{-30}$ باشند، نمونه را باید تا چه‌دمایی سرد کرد؟

ج) جنبهٔ عملی این دوآزمایش را تفسیر کنید.

۵-۲ دمای لازم برای برطرف کردن آنتروپی اسپین‌های هسته‌ای

یك جسم جامد، مثلا نقره را که هسته‌های آن دارای اسپین $\frac{1}{2}$ است در نظر می‌گیریم. μ_0 گشتاور مغناطیسی هر هسته در حدود 5×10^{-31} گاؤس/ژول و r فاصلهٔ بین هسته‌های مجاور 2×10^{-8} سانتی‌متر است. هیچگونه میدان مغناطیسی خارجی برجسم وارد نمی‌شود. با وجود این به علت میدان مغناطیسی داخلی B_i که یك گشتاور مغناطیسی روی گشتاور مغناطیسی مجاور ایجاد می‌کند هسته‌های مجاور می‌توانند برهم کنش داشته باشند.

الف) به‌کمك شناخت مقدماتی ازمیدان مغناطیسی حاصل از آهنربا مرتبهٔ 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 آن‌است با احتمالهای بسیار متفاوت درجهات مخالف قرار گیرد.

ج) مرتبهٔ بزرگی دمای مطلقی را ازلحاظ عددی برآورد کنید که در پایین‌تر از آن می‌توان امید به سمتگیری داشت که از سمتگیری ناکاتوره‌ای اسپین‌های هسته‌ای به طور محسوس متمایز باشد.

۵-۳ کار حاصل از تراکم یك گاز در دمای ثابت

ν مول ازگازکاملی را در داخل استوانه‌ای که توسط یك پیستون بسته شده است درنظر می‌گیریم. کاری را که باید روی گاز انجام داد، تا گاز خیلی آرام از حجم اولیهٔ 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 چشمهٔ گرمایی با این دما در تماس نگه‌می‌دارند).

۵-۴ کار انجام شده دریك فرایند بی‌دررو

یك گاز وقتی که حجم آن V وفشار میانگین آن $\bar{p}$ است دارای انرژی میانگین کاملا معین $\bar{E}$ است. اگرحجم گاز به‌نحو ایستاوار تغییر کند، فشار میانگین $\bar{p}$ (و انرژی میانگین $\bar{E}$) نیز تغییر خواهدکرد. فرض می‌کنیم که گاز در حالی که کاملا 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 رابطهٔ زیرتابع حجم V است.

$$\bar{p} \propto V^{-5/3}$$

در این فرایندکار انجام شده روی گاز چقدر است؟

۵-۵ کار انجام شده در فرایندهای متفاوتی که حالتهای ماکروسکوپیك یکسان را به‌هم مربوط می‌سازند

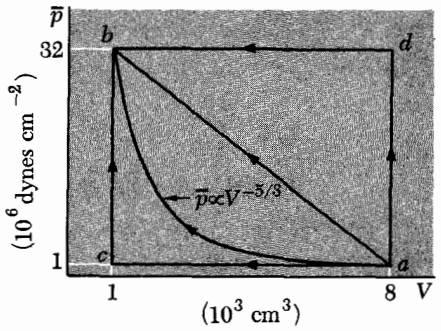
گازمسئلهٔ ۵-۴ را می‌توان به‌طرق بسیارمتفاوت ایستاوار، از a به b رسانید. مخصوصاً فرایندهای زیر را درنظر بگیرید و درهرفرایند، W کل کارانجام یافته روی دستگاه و Q کل گرمای

جذب‌شده توسط دستگاه را هنگامی که دستگاه ایستاوار از a به b می‌رسد (به شکل ۵–۱۸ رجوع کنید) محاسبه کنید.

فرایند $b \longrightarrow c \longrightarrow a$، دستگاه‌ازحجم اولیه تاحجم‌نهایی خود متراکم می‌شود، و برای ثابت نگه‌داشتن فشار از دستگاه گرمامی‌گیریم. آنگاه حجم را ثابت نگه‌می‌داریم و به‌آن‌گرما می‌دهیم تافشارمیانگین‌افزایش‌یابدو به $۳۲ \times ۱۰^{۶} \mathrm{dyn\ cm^{-۲}}$ برسد.

فرایند $b \longrightarrow d \longrightarrow a$، دو مرحلهٔ تحول قبلی معکوس انجام می‌شود.

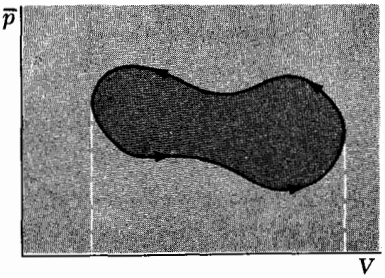
فرایند $b \longrightarrow a$، حجم راکاهش وبه دستگاه گرما می‌دهیم به‌طوری‌که فشار میانگین به طور خطی با حجم تغییر کند.



شکل ۵–۱۸. روی‌نموداری‌که فشار میانگین $\bar{p}$ را برحسب حجم V به دست می‌دهد، فرایندهای‌مختلف نشان داده‌اند.

۵–۶ کار انجام شده در یك فرایند چرخه‌ای (چرخهٔ بسته)

دستگاهی متشکل از یك شاره در معرض یك فرایند ایستاوار قراردارد‌که می‌توان آن را به‌کمك یك منحنی که V مقادیر متوالی حجم و $\bar{p}$ فشار میانگین شاره را نشان می‌دهد شرح داد. تحول طوری است که حالت نهایی همان حالت ماکروسکوپیك اولیه است. (این‌نوع فرایند را چرخه‌می‌نامند.) منحنی نمایش این فرایند همان طوری که شکل ۵–۱۹ نشان می‌دهد، یك منحنی بسته است. نشان دهید که کار انجام شده روی دستگاه دراین فرایند از مساحت داخل این منحنی بسته به دست می‌آید.



شکل ۵–۱۹. فرایند چرخه‌ای

۵–۷ گرمای جذب شده توسط یك دستگاه در فشار ثابت

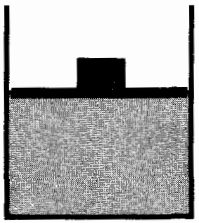
دستگاهی، مثلا یك‌گاز یا یك مایع را در نظرمی‌گیریم، که تنها پارامتر خارجی آن حجمش V است. اگر حجم را ثابت نگه‌داشته و مقدار گرمای Q به دستگاه داده شود، هیچ کاری انجام نمی‌شود و

$$Q = \Delta \bar{E} \qquad (۱)$$

که در آن $\Delta \bar{E}$ افزایش انرژی میانگین دستگاه است. معذالك فرض‌می‌کنیم، همچنانکه در شکل ۵–۲۰ نشان داده شده است، دستگاه با قرارگرفتن در یك استوانه همواره در فشار ثابت p_0 نگه‌داشته شود. دراینجا فشار p_0 همواره توسط وزن پیستون معین‌می‌شود، ولی V حجم‌گاز می‌تواند خود به خود تغییر کند. اکنون اگر مقدارگرمای Q را به دستگاه بدهیم، رابطهٔ (۱) دیگر معتبر نخواهد بود. نشان دهیدکه رابطهٔ زیر جای آن را می‌گیرد

$$Q=\Delta H \qquad (۲)$$

که در آن ΔH تغیر کمیت $H\equiv \bar{E}+p_{\circ}V$ مربوط به دستگاه‌را مشخص می کند. (کمیت H آنتالپی دستگاه نامیده می‌شود.)



شکل ۵-۲۰. یك‌دستگاه موجود در داخل استوانه‌ای که توسط یك پیستون متحرك بسته شده است.

۵-۸ فرایند مکانیکی در یك گاز کامل

استوانه قایمی محتوی ν مول از یك‌گاز کامل تك اتمی است و به وسیلهٔ پیستونی به جرم M و به سطح A مسدود شده است. تمام دستگاه از نظر حرارتی منـزوی است. شتاب رو به پایین ناشی ازگرانی g است. پیستون درآغاز طوری تعبیه شده است‌که‌گاز حجم $V_{\circ}$ را در دمای مطلق $T_{\circ}$ اشغال می کند. آن گاه پیستون را آزادمی کنیم‌که بعد ازچند نوسان در وضع‌تعادل نهایی خود متناظر با حجم‌کوچکتر V از حرکت بازمی‌ایستد، و در این حال دمای‌گاز T است. از هرگونه نیروی مالش که بتوانـد مـانع حرکت آزاد پیستون در داخل استوانه شود، همچنین از ظـرفیت حرارتی پیستون و استوانـه چشم‌پـوشی می‌شود.

الف) فشار میانگین نهایی‌گاز چقدر است؟

ب) با توجه به‌کاری‌که روی گاز انجام شده است و با استفاده ازآگاهیهای خود دربارهٔ خواص‌یك‌گاز کامل تك‌اتمی، T دمای نهایی و V حجم گاز را برحسب $T_{\circ}$، $V_{\circ}$ و R ثابت گازهای کامل، وکمیتهای ν، M، A و g محاسبه‌کنید.

۵-۹ آزمایشی درگرماسنجی

در داخل‌ظرفی که مقداری‌آب‌دارد یك مقاومت‌الکتریکی و یك دماسنج‌که عبارت از مقداری جیوه در داخل یك لولـه شیشه‌ای است، غوطه‌ورند. تمام دستگاه از نظر حرارتی منزوی است. در آغاز وقتی‌که دستگاه در دمـای معمولی درحال تعادل است، L طول ستون جیوه در دمـاسنج ۵cm است. یك کلید می‌تواند یك باتـری ۱۲ ولتی را به مقاومتی‌که ازآن جریانی به شدت ۵ آمپر عبور می کند وصل‌کند.

در نخستین رشته از آزمایشها، کلید را به‌مدت سه دقیقه می‌بندید و پس از آن بازمی‌کنید. پس از اینکـه تعادل حاصل شد، دماسنج ارتفاع $L=۹٫۰۰\,\text{cm}$ را نشان می‌دهـد. مجدداً کلید را به مـدت سه دقیقه می‌بندیـد، دوباره بـاز می‌کنید و دمـاسنج در وضع تعادل ارتفاع $L=۱۳٫۰۰\,\text{cm}$ را نشان می‌دهد.

در دومین مجموعهٔ‌آزمایشها ۱۰۰ گرم آب به‌ظرف‌اضافه می‌کنیم. دماسنج درآغاز آزمایش، ۵cm را نشان‌می‌دهد. کلید را به مدت سه دقیقه می‌بندیم، دوباره آن را بازمی‌کنیم. بعداز اینکه‌تعادل برقرارشد، دماسنج $L=۷٫۵۲\,\text{cm}$ را نشان‌می‌دهد. مجدداً کلید برای مدت سه‌دقیقه بسته می‌شود و دماسنج درحالت تعادل $L=۱۰٫۰۴\,\text{cm}$ را نشان می‌دهد.

الف) انرژی داخلی ۱۰۰ گـرم آب را بـرحسب L، درجهٔ دماسنج، رسم‌کنید.

ب) درگسترهٔ دمای‌مورد بررسی، وقتی‌که درجهٔ دماسنج یك سانتی‌متر تغییر می‌کند، انرژی داخلی یك‌گـرم آب چقدر تغییر می‌کند؟

۵-۱۰ آزمایشی درگرماسنجی مقایسه‌ای

ظرفی‌محتوی ۱۵۰ گرم آب ویك دماسنج از نوعی‌است که در مسئلهٔ ۵ـ۹ بیان شد. تمام دستگاه از نظرحرارتی منزوی است. در آغـاز، دستگاه در حالت تعادل است و ستون جیوهٔ دماسنج طول $L=۶٫۰۰\,\text{cm}$ را نشان می‌دهد. به این دستگاه ۲۰۰ گرم‌آب‌اضافه می کنیم که‌دمای‌اولیهٔ‌آن‌منطبق‌بر۱۳٫۰۰cm از طول ستون جیوهٔ دماسنج است. بعد از آنکه تعادل بـرقرار شد، دماسنج $L=۹٫۶۶\,\text{cm}$ را نشان می‌دهد.

بعد از این آزمایش مقدماتی ، آزمایش دیگری انجام می‌دهیم. یك تکه مس ۵۰۰ گرمی در ظرف فوق‌الذکر که محتوی ۱۵۰ گرم آب و دماسنج است وارد می‌کنیم . دماسنج درآغاز آزمایش بازهم $L=6{,}00\text{cm}$ را نشان می‌دهد . آن گاه به دستگاه ۲۰۰ گرم آب، که دمای اولیهٔ آن متناظر با $L=13{,}00\text{cm}$ از درجات دماسنج است می‌افزاییم . پس از اینکه تعادل برقرار شد دماسنج $L=8{,}92\text{cm}$ را نشان می‌دهد.

به‌کمك نتایج مسئلهٔ ۵ـ۹، به سؤالهای زیر پاسخ دهید:

الف) در آزمایش اول ، گرمای جذب شده را توسط دستگاه متشکل از ظرف، آب و دماسنج محاسبه‌کنید.

ب) درگسترهٔ دمای موردنظر، اگر دمای مس به مقداری متناظر با یك سانتی‌متر از مقیاس دماسنج‌تغییر کند، تغییر انرژی داخلی یك گرم مس چقدر است؟

۵-۱۱ بی‌هنجاری چوتکی درگرمای ویژه

دستگاهی را متشکل از N ذره در برهم‌کنش کم در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم که هریك از آنها بتوانند درهریك‌از دو حالت به انرژیهای ϵ_1 و ϵ_2 که در آن $\epsilon_1<\epsilon_2$ است قرار گیرند.

الف) بدون انجام محاسبه صریح یك نمودار کیفی از $\bar{E}$ انرژی میانگین دستگاه را برحسب دمای‌مطلق آن رسم کنید. به‌کمك این نمودار (که قبلا در مسئلهٔ ۴ـ۸ رسم شده است) ، بافرض اینکه تمام پارامترهای خارجی ثابت بمانند یك‌نمودار کیفی از C ظرفیت حرارتی این دستگاه‌را برحسب T رسم کنید. نشان دهیدکه منحنی دوم دارای یك بیشینه است ودمایی را که به ازای آن این بیشینه به وجود می‌آید بتقریب برآورد کنید.

ب) $\bar{E}(T)$ انرژی میانگین و $C(T)$ ظرفیت حرارتی این دستگاه را صریحاً حساب‌کنید . تحقیق کنید که نتایج شما دارای جنبه‌های کیفی مورد بحث در قسمت(الف) است.

درعمل، مواردی پیش می‌آیدکه در آنها دو تراز انرژی گسستهٔ یك دستگاه، درگسترهٔ معلومی از دما ، بزرگ باشند. رفتار ظرفیت حرارتی که در اینجا شرح داده‌شد بی‌هنجاری چوتکی نامیده‌می‌شود.

۵-۱۲ ظرفیت حرارتی دستگاهی ازاسپین‌ها

دستگاهی از N اتم ، هریك با اسپین ۱/۲ وگشتاور مغناطیسی μ_0 ، در میدان مغناطیسی خارجی $\mathbf{B}$ قراردارد و در دمای مطلق T در حالت تعادل است. تنها با توجه به دستگاه اسپین‌ها، به سؤالهای زیرپاسخ دهید:

الف) بدون انجام هیچ‌گونه محاسبه‌ای ، مقادیر حدی $\bar{E}(T)$ انرژی میانگین این دستگاه را وقتی که $T\to 0$ و $T\to\infty$ به دست آورید .

ب) بدون انجام هیچ‌گونه محاسبه‌ای ، مقادیر حدی ظرفیت حرارتی $C(T)$ را، در میدان مغناطیسی ثابت ، هنگامی که $T\to 0$ و $T\to\infty$ به دست آورید.

ج) $\bar{E}(T)$ انرژی میانگین دستگاه را برحسب دمای T محاسبه کنید. نمودار تقریبی $\bar{E}$ را برحسب T رسم کنید.

د) $C(T)$ ظرفیت حرارتی این دستگاه را حساب کنید . نمودار تقریبی C را برحسب T رسم کنید.

۵-۱۳ آثار حرارتی ناشی از هستهٔ غیرکروی

هستهٔ اتم در برخی جامدهای بلورین، اسپین ۱ دارند. بنابراین بنابر نظریهٔ‌کوانتومی، هرهسته می‌تواند در یکی از سه حالت‌کوانتومی‌که با عدد‌کوانتومی m نشان داده می‌شوند قرارگیرد، که درآن m مساوی ۰ ، ۱ یا ۱ — است. این عدد کوانتومی بیانگر اندازهٔ تصویر اسپین هسته در امتداد محوری از بلور جسم جامد است. چون توزیع بارهای الکتریکی در هسته تقارن‌کروی‌ندارند، بلکه تقارن‌آنها بیضوی است، انرژی هسته به سمتگیری اسپین آن نسبت به میدان الکتریکی داخلی غیریکنواخت موجود درمحل آن بستگی دارد. بنابراین یك‌هسته در مقایسه با انرژی $E=0$ در حالت $m=0$، در حالتهای $m=1$ و $m=-1$ انرژی یکسان $E=\epsilon$ را دارد.

الف) رابطهٔ سهم هسته را در انرژی میانگین داخلی یك مول از جسم جامد برحسب دمای مطلق T به‌دست آورید.

ب) نموداری به طور کیفی رسم کنید که نشان دهد چگونه گرمای ویژهٔ مولی مربوط به‌هسته 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 اندازه‌گیریهای ظرفیت حرارتی در دمای خیلی پایین در بعضی از اجسام اهمیت پیدا کنند (مثلا ، در فلز اندیوم، زیرا هسته $^{115}\mathrm{In}$ به نحو قابل ملاحظه‌ای از تقارن کروی منحرف است).

۱۴-۵ برهم‌کنش گرمایی بین دو دستگاه

دستگاه A ، (مثلا ، یك تکه مس) و دستگاه B ، (مثلا ، یك ظرف پر از آب) را که در آغاز بترتیب در دماهای T_A و T_B در حال تعادلند درنظر می‌گیریم. حجم دستگاهها در گسترهٔ دمای مورد نظر عملا بدون تغییر باقی می‌ماند و ظرفیت حرارتی آنها بترتیب C_A و C_B عملا مستقل از دما هستند. اکنون دستگاهها را با همدیگر در تماس حرارتی قرار می‌دهیم و صبر می‌کنیم تا در دمایی مانند T به وضع تعادل نهایی برسند.

الف) به‌کمك شرط بقای انرژی، این دمای نهایی T را حساب کنید. جواب را برحسب T_A ، T_B ، C_A و C_B بیان کنید.

ب) به‌کمك معادلهٔ (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 می‌گیرند حساب کنید.

ج) صریحاً نشان دهید که ΔS هرگز نمی‌تواند منفی باشد وفقط هنگامی صفر خواهد شد که $T_A=T_B$. [راهنمایی: بهتر است از نامساوی $\ln x\leqslant x-1$ که در (ر-۱۵) محاسبه شده است، یا از نامساوی $\ln(x^{-1})\geqslant -x+1$ استفاده کنید.]

۱۵-۵ تغییر آنتروپی هنگام مبادلهٔ گرما

گرمای ویژهٔ آب برابر ۱ درجه$^{-1}$ گرم ژول ۴٫۱۸ است.

الف) یك کیلوگرم آب $0^\circ C$ با یك چشمهٔ بزرگ گرما به دمای $100^\circ C$ در تماس گذاشته شده است. وقتی که دمای آب به $100^\circ C$ می‌رسد تغییر آنتروپی آب، چشمهٔ گرما و دستگاه کل متشکل از آب وچشمهٔ گرما چقدر است؟

ب) اگر آب از $0^\circ C$ تا $100^\circ C$ به‌این طریق گرم شود که ابتدا آن را با چشمه‌ای به دمای $50^\circ C$ ، سپس با چشمه‌ای به دمای $100^\circ C$ در تماس قرار دهند، تغییر آنتروپی دستگاه کل چقدر می‌شود؟

ج) نشان دهید چگونه باید آب را از $0^\circ C$ تا $100^\circ C$ گرم کرد بدون اینکه آنتروپی دستگاه کل تغییر کند؟

۱۶-۵ آنتروپی ذوب

آب‌ویخ در دمای $0^\circ C$ ($273^\circ K$) باهم‌درحال‌تعادل قرار دارند. مقدار ۶۰۰۰ ژول گرما برای ذوب‌کردن یك مول یخ در این دما لازم است.

الف) اختلاف آنتروپی بین یك مول‌آب و یك مول یخ را در این دما حساب کنید.

ب) نسبت بین تعداد حالتهای قابل حصول آب و تعداد حالتهای قابل حصول یخ را دراین دما حساب کنید.

۱۷-۵ یك‌مسئلهٔ عملی در گرماسنجی

یك گرماسنج (یعنی ، دستگاهی که برای اندازه‌گیری گرما ساخته شده است) درنظر می‌گیریم ،که اساساً متشکل از یك ظرف مسی به جرم ۷۵۰ گرم است. این ظرف ۲۰۰ گرم آب دارد و در دمای $20^\circ C$ در حال تعادل است. دراین موقع آزمایش‌کننده ۳۰ گرم یخ $0^\circ C$ در داخل گرماسنج می‌اندازد و آن را در محفظه‌ای که از نفوذ گرما جلوگیری می‌کند قرار می‌دهد. می‌دانیم که گرمای‌ویژهٔ آب$^{-1}$ درجه. $^{-1}$ گرم. ژول ۴٫۱۸ و گرمای‌ویژه مس$^{-1}$ درجه $^{-1}$ گرم ژول ۰٫۴۱۸ است. همچنین می‌دانیم که گرمای ذوب‌یخ (یعنی، گرمای‌لازم برای‌تغییرحالت‌یك گرم یخ به آب دردمای $0^\circ C$) مساوی $^{-1}$ گرم‌ژول ۳۳۳ است.

الف) بعد از اینکه تمام یخ ذوب و تعادل برقرار شد دمای آب چقدر خواهد شد؟

ب) تغییر کل آنتروپی حاصل از فرایند قسمت (الف) را حساب کنید

ج) پس‌از اینکه تمام یخ ذوب و تعادل برقرارشد چقدر کار باید برحسب ژول روی دستگاه انجام داد (مثلا ، به‌کمك یك میلهٔ بهمزن) تا تمام آب به دمای ۲۰°C برگردد؟

۵-۱۸ انبساط آزاد یك گاز

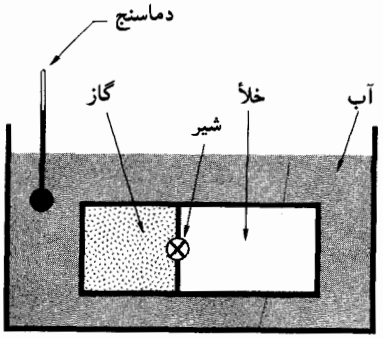
شکل ۵-۲۱ طرحوارهٔ یك‌وسیلهٔ تجربی را نشان‌می‌دهد که ژول در بررسی چگونگی بستگی $\bar{E}$ انرژی داخلی یك گاز با حجم آن به کار برد. دستگاه A راکه عبارت از یك ظرف مسدود است در نظر می‌گیریم که به وسیلهٔ تیغه‌ای به دو قسمت تقسیم شده‌است وفقط یك قسمت‌آن ازگاز پر شده است. تجربه صرفاً عبارت از این است که شیر را بازکنیم و به گاز امکان دهیم که با اشغال تمام ظرف به‌حال تعادل درآید. فرض‌می‌کنیم دماسنج نشان دهد که دمای آب دراین فرایند تغییر نمی‌کند.

الف) کار انجام‌یافته روی دستگاه A دراین فرایند چقدر است؟ (دیواره‌های ظرف محکم هستند و جا به جا نمی‌شوند.)

ب) گرمای جذب‌شده توسط A دراین فرایند چقدراست؟

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 نتیجه‌ای می‌توان گرفت؟



شکل ۵-۲۱. دستگاه بررسی انبساط آزاد یك گاز

۵-۱۹ پرسشهایی از آنتروپی به کاررفته در ظرفیت حرارتی یك فلز ابر رسانا

رابطهٔ C_n ظرفیت حرارتی یك فلز معمولی دریك دمای مطلق خیلی پایین به‌شکل $C_n = \gamma T$ است که در آن γ ثابت مشخصهٔ فلز است. اگر چنین فلزی در پایین‌تر از دمای بحرانی T_C ابررسانا باشد، ظرفیت‌حرارتی‌آن C_s درحالت‌ابررسانایی، در گسترهٔ دمای $0 \leqslant T \leqslant T_C$ ، تقریباً از رابطهٔ $C_s = \alpha T^3$ به دست می‌آیدکه در آن α یك ضریب ثابت است. هنگامی که یك فلز دردمای بحرانی T_C از حالت عادی خود به حالت‌ابر-رسانایی عبور می‌کند، تبادل‌گرما وجود ندارد. بنابراین دراین دما $S_n = S_s$ است ، که در آن S_n و S_s بترتیب نشان دهندهٔ آنتروپیهای فلز در حالتهای عادی وابررسانایی است.

الف) در حالت حدی که در آن $T \to 0$ ، درباره آنتروپیهای S_n و S_s چه می‌توان گفت؟

ب) ازجواب سؤال قسمت (الف) و رابطهٔ بین‌ظرفیتهای حرارتی وآنتروپی استفاده کنید و رابطهٔ بین C_n و C_s را در دمای بحرانی T_C به دست آورید.

۵-۲۰ ظرفیت حرارتی مجموعه‌ای از نوسانگرهای‌هماهنگ

مجموعه‌ای از N نوسانگر هماهنگ ساده را در نظر می‌گیریم که در دمای مطلق T با همدیگر برهم‌کنش‌کم دارند (چنین مجموعه‌ای از نوسانگرها یك مول تقریبی از اتمها در یك جسم‌جامد است). فرض می‌کنیم که بسامد زاویه‌ای‌کلاسیك نوسان نوسانگر ω است.

الف) برای محاسبهٔ C ظرفیت حرارتی این مجموعهٔ نوسانگرها ازنتیجه‌ای‌که برای محاسبهٔ انرژی میانگین درمسئلهٔ ۴-۲۲ 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 طوری‌که $kT \gg \hbar\omega$ باشد چقدر است؟

+۵-۲۱ گرمای ویژهٔ یك گاز دو اتمی

یك‌گاز کامل دو اتمی (مانند N_2) را در دمای مطلق T

که به دمای آزمایشگاه نزدیک است درنظرمی‌گیریم. 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 نتیجهٔ مسئله ۴–۲۳ رابطهٔ 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 محاسبهٔ C_V گرمای ویژهٔ 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 چشمهٔ گرما

دستگاه دلخواهی را در تماس با چشمهٔ گرمایی به‌دمای مطلق $T=(k\beta)^{-1}$ در نظرمی‌گیریم. به‌کمک توزیع کانونیک در مسئلهٔ ۴–۱۸ نشان دادیم که $\bar{E}=-(\partial \ln Z/\partial\beta)$ است، که در آن

$$Z\equiv\sum_r e^{-\beta E_r} \qquad (۱)$$

جمع روی تمام حالتهای دستگاه است.

الف) رابطهٔ $\overline{E^2}$ را برحسب Z ، یا بهتر برحسب $\ln Z$ به دست آورید.

ب) پراکندگی انرژی $\overline{(\Delta E)^2}\equiv\overline{(E-\bar{E})^2}$ را می‌توان به شکل $\overline{E^2}-\bar{E}^2$ نوشت (به‌مسئلهٔ ۲–۸ رجوع کنید). به‌کمک این رابطه و جوابی که در قسمت (الف) به دست آمده است ثابت کنید

$$\overline{(\Delta E)^2}=\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\beta^2}=-\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta} \qquad (۲)$$

ج) ثابت کنید که انحراف معیار انرژی $\underline{\Delta}E$ را می‌توان به شکل کاملا کلی برحسب C ظرفیت حرارتی دستگاه (پارامترهای خارجی ثابت فرض شده‌اند) توسط رابطه زیر بیان کرد

$$\underline{\Delta}E=T(kC)^{1/2} \qquad (۳)$$

د) فرض می‌کنیم که دستگاه مورد نظر یک گاز کامل تک اتمی عبارت از N مولکول باشد. با استفاده از نتیجهٔ عمومی (۳) یک رابطهٔ صریح برای $(\underline{\Delta}E/\bar{E})$ برحسب N به دست آورید.

فصل ۶

توزیع کانونیك در تقریب کلاسیك

۶-۱ تقریب کلاسیك
۶-۲ توزیع ماکسولی سرعتها
۶-۳ بحث در توزیع ماکسول
۶-۴ نشت و باریکه‌های مولکولی
۶-۵ قضیهٔ همپاری
۶-۶ کاربردهای قضیهٔ همپاری
۶-۷ گرمای ویژهٔ جامدات

خلاصهٔ تعریفها
رابطه‌های مهم
منابع برای مطالعات تکمیلی
مسایل

فصل ٦

توزیع کانونیك در تقریب کلاسیك

توزیع کانونیك (بنادادی) (۴–۴۹) معرف نتیجهٔ ساده‌ای است که واجد اهمیت بنیادی و فایده عملی فوق‌العاده زیادی است. همچنانکه درفصل چهارم دیدیم، می‌توان آن‌را مستقیماً درمحاسبهٔ خواص دستگاههای بسیار گوناگون درحالت تعادل به‌کار برد. بویژه روشن کردیم چگونه می‌توان ازآن برای به‌دست آوردن خواص مغناطیسی دستگاهی از اسپین‌ها یامحاسبهٔ فشار وگرمای ویژهٔ یك گازکامل استفاده کرد، همچنین چندین کاربرد جالب‌توجه آن را درمسایل آخر فصل چهارم امتحان کردیم. مقدور نیست دیگر کاربردهای گسترده و مهم را مورد بحث قرار دهیم؛ این بحث می‌تواند بآسانی چندین کتاب را پر کند. با وجود این، دراین‌فصل می‌خواهیم نشان دهیم‌وقتی که تقریب مکانیك کلاسیك معتبر باشد، چگونه می‌توان‌نتایجی فوق‌العاده ساده ومفید را از توزیع کانونیك (بنادادی) به‌دست آورد.

۶–۱ تقریب کلاسیك

می‌دانیم که توصیف کوانتومی دستگاهی از ذرات را، تحت بعضی شرایط خاص، می‌توان با یك توصیف تقریبی برحسب مکانیك کلاسیك جایگزین کرد. دراین بخش می‌خواهیم دوسؤال زیر را مورد بررسی قرار دهیم؛ (۱) درچه‌شرایطی یك نظریهٔ آماری که برروی مفاهیم کلاسیك پایه‌گذاری شده است‌می‌تواند تقریب قابل‌قبولی را تشکیل دهد؟ (۲) اگر این تقریب مجاز باشد، چگونه می‌توان نظریه آماری را به‌صورت کلاسیك تنظیم کرد؟

اعتبار تقریب کلاسیك

اگر دمای مطلق به‌قدر کافی پایین باشد، تقریب کلاسیك مسلماً نمی‌تواند معتبر باشد. در واقع، فرض کنیم که kT، انرژی حرارتی مشخص دستگاه پایین‌تر از (یا درحدود) ΔE فاصلهٔ میانگین بین ترازهای انرژی دستگاه باشد. دراین صورت کوانتش ترازهای انرژی ممکن دستگاه، پدیدهٔ بسیار بارزی است. مثلا، توزیع‌کانونیك (۴–۴۹) نشان می‌دهدکه احتمال قرار گرفتن دستگاه درحالتی به انرژی E با حالتی به انرژی $E+\Delta E$ بسیار متفاوت است. بعلاوه، اگر $kT \gg \Delta E$ باشد، تغییر احتمالها از یك حالت به‌حالت دیگر بسیار کم است. دراین‌صورت، این نکته‌که انرژیهای ممکن، بیشتر گسسته‌اند تا پیوسته، پدیدهٔ کم‌اهمیتی است و توصیف کلاسیك، امکان‌پذیر می‌شود. نتیجهٔ قطعی این تذکارها به‌قرار زیر است:

اگر $kT \lesssim \Delta E$ باشد
توصیف کلاسیك معتبر نیست

(۶–۱)

باوجوداین، اگر اثرات‌مکانیك‌کوانتومی‌قابل‌چشم‌پوشی باشند، تقریب کلاسیك باید معتبر باشد. محدودیت بنیادی مکانیك‌کوانتومی درمعنای مفاهیم کلاسیك به‌کمك اصل عدم قطعیت هایزنبرگ بیان می‌شود. این اصل بیان می‌کندکه تعیین همزمان مختصهٔ‌مکان q و اندازه حرکت متناظر باآن‌نمی‌تواند با دقت بینهایت صورت گیرد؛ بلکه این‌کمیتها درمعرض کمینهٔ عدم قطعیتهای Δq و Δp قرار دارند، به‌طوری‌که

$$\Delta q\, \Delta p \gtrsim \hbar \qquad (۶–۲)$$

که درآن $\hbar \equiv h/2\pi$ ثابت پلانك تقسیم بر 2π است. حال توصیف کلاسیك یك دستگاه رادریك دمای معین‌بررسی‌می‌کنیم. برای اینکه توصیف کلاسیك معنا داشته باشد، باید بتوانیم یك ذره از دستگاه را به‌عنوان ذره‌ای تلقی‌کنیم که در داخل یك

حداقل فاصلهٔ مشخصی که با s_0 نشان می‌دهیم متمرکز باشد. بعلاوه، اندازه حرکت‌مشخص ذره را با p_0 نشان‌می‌دهیم. اگر s_0 و p_0 به‌قدرکافی بزرگ باشند به‌طوری‌که

$$s_0 p_0 \gg \hbar$$

باشد، محدودیتهای ناشی از اصل عدم قطعیت هایزنبرگ قابل چشم‌پوشی می‌شوند و تقریب کلاسیك باید معتبر باشد. بدین طریق به‌نتیجهٔ زیر می‌رسیم

توصیف کلاسیك به‌شرطی معتبر است که داشته باشیم

$$s_0 p_0 \gg \hbar \qquad (۶-۳ \text{ الف})$$

$$s_0 \gg \lambda\!\!\!^{-}_0 \qquad (۶-۳ \text{ ب})$$

دراینجا طول مشخص $\lambda\!\!\!^{-}_0$ را دخالت داده‌ایم که به‌شکل زیر تعریف می‌شود

$$\lambda\!\!\!^{-}_0 \equiv \frac{\hbar}{p_0} = \frac{1}{2\pi}\,\frac{h}{p_0} \qquad (۶-۴)$$

این مقدار درست برابر طول موج دوبروی h/p_0 تقسیم بر 2π است. بنابر این نتیجهٔ (۶-۳ب) مؤید این است که اگر حداقل بعد بامعنی کلاسیك s_0 درمقایسه باطول موج دوبروی ذره بزرگ باشد، آثار کوانتومی باید قابل چشم‌پوشی باشند. دراین‌صورت خواص موجی ذره بوضوح اهمیت خود را از دست می‌دهند.

توصیف کلاسیك

فرض کنیم که بحث کلاسیك دربارهٔ دستگاهی از ذرات موجه باشد. سؤالهای بنیادی که باید بررسی کنیم، درست همانهایی هستند که نقطهٔ آغاز ملاحظات کوانتومی را درابتدای فصل سوم تشکیل می‌دادند. بویژه اولین پرسشی که مطرح می‌شود به‌قرار زیر است: چگونه حالت میکروسکوپیك یك دستگاه درمکانیك کلاسیك توصیف می‌شود؟

ابتدا از حالت خیلی ساده شروع می‌کنیم و دستگاه یك ذره تنها راکه فقط می‌تواند دریك بعد جابجا شود درنظر می‌گیریم. موضع این ذره را می‌توان با تنها یك مختصه به‌نام q نشان‌داد. درمکانیك کلاسیك تعریف کامل دستگاه مستلزم‌شناخت مختصهٔ q و اندازه حرکت متناظر آن p است*. (درنظریه کلاسیك تعیین‌همزمان p و q درهر لحظه امکانپذیر است. همچنین دریك توصیف کامل باید بتوان مقادیر q و p را درهر لحظهٔ‌دیگر تنها از روی قوانین مکانیك کلاسیك محاسبه کرد.) این وضع را می‌توان به‌کمك یك دستگاه مختصات دکارتی با محورهای q و p به‌طور هندسی نشان داد (شکل ۶-۱). دراین‌صورت معلوم کردن q و p معادل با تعیین نقطه‌ای دراین فضای دوبعدی (که عموماً فضای فاز خوانده می‌شود) است.

برای توصیف وضعی که درآن از متغیرهای پیوستهٔ p و q طوری‌استفاده می‌شود که حالتهای‌ممکن ذره قابل شمارش‌باشند، آسانتراست روش بخش۲-۶ را دنبال‌کنیم، یعنی گسترهٔ‌تغییرات q و p رابه‌طور اختیاری به‌فاصله‌های گسستهٔ‌کوچك تقسیم کنیم. مثلا، می‌توان فاصله‌های کوچکی به‌اندازهٔ ثابت δq را برای متغیر q و فاصله‌های کوچکی به‌اندازهٔ ثابت δp را برای متغیر p انتخاب کرد. بدین‌ترتیب فضای فاز به‌یاخته‌های‌کوچك هم‌اندازه با «حجم» دوبعدی (یعنی مساحت) تقسیم می‌شود

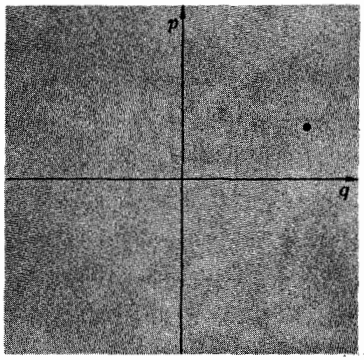
$$\delta q\, \delta p = h_0$$

که‌درآن h_0 ثابت‌کوچکی‌است (که دارای ابعاد اندازه‌حرکت زاویه‌ای‌است). دراین‌صورت توصیف کامل حالت‌ذره‌رامی‌توان با مشخص کردن این‌که مختصهٔ آن درفاصلهٔ خاص بین q و $q+\delta q$ و اندازه حرکت آن درفاصلهٔ خاص بین p و $p+\delta p$ قرار دارد، یعنی باتعیین این‌که یك‌جفت عدد $\{p$ و $q\}$ درگسترهٔ

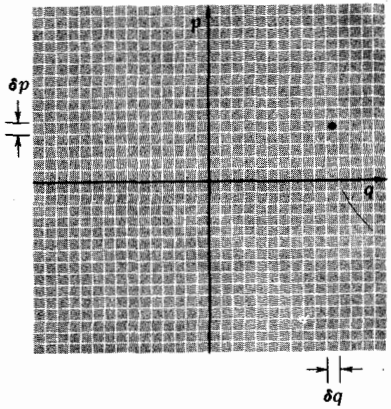
---

* اگر q یك مختصهٔ 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. معذالك توصیف از روی اندازه حرکت، عمومی‌تر از توصیف از روی سرعت v است و درنتیجه به‌طور رایج به‌کار می‌رود.

خاصی قرار دارد به‌دست آورد. از لحاظ هندسی این بیان تلویحاً بدین‌معنی است که نقطهٔ نمایش جفت $\{p$ و $q\}$ در داخل یاختهٔ خاصی از فضای فاز واقع شده است.



شکل ۶-۱. فضای فاز کلاسیك برای تنها یك ذره دریك بعد.



شکل ۶-۲. فضای فاز دوبعدی شکل پیش که به یاخته‌های مساوی به «حجم» $\delta q \delta p = h_0$ تقسیم شده است.

تذکار در بارهٔ اندازهٔ h_0

هرقدر بعد یاخته‌های فضای فاز کوچکتر انتخاب شود، یعنی هرقدر h_0 کوچکتر باشد، مسلماً حالت دستگاه دقیق‌تر معلوم می‌شود. ثابت h_0 را در توصیف کلاسیك می‌توان به‌طور اختیاری کوچك انتخاب کرد. مع‌ذالك توصیف کوانتومی صحیح حداکثر دقتی را که در اندازه‌گیری همزمان مختصهٔ 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 $\Delta q\, \Delta p > \hbar$ صدق می‌کند تعیین کرد. بنابراین تقسیم فضای فاز به‌یاخته‌هایی به‌حجم کمتر از $\hbar$ معنی فیزیکی ندارد؛ یعنی، انتخاب $h_0 < \hbar$ به‌تعریفی از دستگاه دقیقتر از تعریفی که در نظریه کوانتومی مجاز است منجر می‌شود.

تعمیم بحث پیش درمورد یك دستگاه که به‌طور دلخواه پیچیده باشد بلادرنگ عملی است. چنین دستگاهی را می‌توان مجموعه‌ای از f مختصات q_1، q_2، ...، q_f و تعداد f اندازه حرکت متناظر با آنها p_1، p_2، ...، 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، به‌نحوی که شمارش حالتهای ممکن دستگاه امکانپذیر شود، اینجا نیز بهتر است مقادیر ممکن i امین مختصهٔ q_i را به‌فاصله‌های کوچکی به‌اندازهٔ ثابت δq_i و مقادیر ممکن i امین اندازه حرکت p_i را به‌فاصله‌های کوچکی به‌اندازهٔ ثابت δp_i تقسیم کنیم. اندازهٔ ثابت فاصلهٔ تقسیم‌بندی را به‌ازای هر i می‌توان طوری انتخاب کرد که داشته باشیم

$$\delta q_i \, \delta p_i = h_0 \qquad (۵-۶)$$

که در آن h_0 ثابتی است به‌طور دلخواه کوچك و مقدار آن مستقل از i است. دراین‌صورت حالت دستگاه را می‌توان با تعیین مجموعه‌ای از مقادیر

$$\{q_1, q_2, \cdots, q_f \; ; \; p_1, p_2, \cdots, p_f\}$$

که درمجموعه‌ای از فاصله‌های خاص واقع شده است مشخص کرد. تفسیر هندسی این موضوع آسان است: این مجموعهٔ مقادیر را می‌توان مجدداً به‌عنوان «نقطه»‌ای دریك فضای فاز

f ۲ بعدی تلقی کـرد، که درآن هـر محور قایم مربوط به یك مختصه یا یك اندازه حـرکت است*. دراین‌صورت ، ایـن تقسیم بندی کوچك، فضا را به یاخته‌های کوچك یکسان به‌حجم $\{\delta q_1 \delta q_2 \dots \delta q_f \delta p_1 \delta p_2 \dots \delta p_f\} = h_0^f$ تقسیم می کند. آنگاه حالت دستگاه را می‌توان با مشخص کردن یاختهٔ خاصی که نقطهٔ نمایشی مجموعهٔ پارامترها به‌مختصات q_1 ، q_2 ، ... ، q_f واندازه حرکتهای p_1 ، p_2 ، ... ، p_f بایددرآن‌قرار گیرد توصیف کرد. برای سادگی، یاخته‌هـای فضای فاز را می‌تـوان با شاخص r شماره گذاری کـرد، که شمارش آسان آنها را دریـك شمارهٔ ردیف‌معین... ، ۳ ، ۲ ، ۱ $= r$ امکانپذیرمی‌سازد. دراین‌صورت تمام این بحث را می‌توان به‌شکل زیر خلاصه کرد

(۶ـ۶) حالت یك دستگاه را درمکانیك کلاسیك می‌توان با مشخص کردن یاختهٔ خاص r درفضای فاز کـه مختصات و انـدازه حـرکتهای دستگاه درآن قـرار دارد توصیف کرد.

بدین‌ترتیب چون یك یاخته از فضای فاز در تـوصیف کلاسیك مشابه یك حالت کوانتومی درتوصیف کوانتومی است، تعریف یك حالت دستگاه درمکانیك کلاسیك خیلی شبیه حالت کوانتومی درتوصیف کـوانتومی است. مع‌ذالك، بهتر است که به‌یك وجه‌تمایز توجه شود. درحالت کلاسیك کمی اختیار وجود دارد زیرا بعد یـك یاخته از فضای فاز (یعنی مقدار ثابت h_0) را می‌توان به دلخواه انتخاب کرد. ازطرف دیگر، درتوصیف کوانتومی، حالت کـوانتومی کاملا تعریف شده است (اساساً به‌این دلیل که نظریهٔ کوانتومی ثابت پلانك $\hbar$ وارد می‌شود که مقداری منحصر به‌فرد است).

مکانیك آماری کلاسیك

اینك توصیف آماری یك دستگاه با بیان مکانیك کلاسیك، کاملا مشابه توصیف کوانتومـی می‌شود. اختلاف تنها درتعبیر است: درحالی که درنظریهٔ کـوانتومی منظور از حالت میکروسکوپیك دستگاه اشاره به‌حالت کـوانتومی خاص آن است، درنظریـهٔ کلاسیك منظور از این حالت اشاره به‌یاختهٔ خاص درفضای فاز است. وقتی یك مجموعهٔ (هنگرد) آماری از دستگاهها را درنظر می گیریم، اصول مـوضوعهٔ بنیادی کـه درنظریهٔ کلاسیك وارد می‌شونـد بـا اصول متناظـر (۳ـ۱۷) و (۳ـ۱۸) درنظریـهٔ کوانتومی یکسانند. بویژه حکم(۳ـ۱۹) دربیان کلاسیك به‌این صورت است: اگـر یك دستگاه منزوی درحـال تعادل بـاشد ، می‌تواند هریك از حالتهای قابـل حصول خود، یعنی هـریك از یاخته‌های قابل حصول از فضای فاز را بااحتمال یکسان اشغال کند**.

مثال

برای‌اینکه مفهوم کلاسیك را درحالت ساده روشن کنیم، یك ذرهٔ تنها را درنظر می گیریم که درمعرض هیچ‌نیرویی نیست، ولی در جعبه‌ای به درازای L قـرار دارد و فقط دریك بعد حرکت می کند. اگر مختصهٔ مکان این ذره را بـا x نشان دهیم ، مکانهای ممکـن آن تـابع شـرط $0 < x < L$ است. E انـرژی ذره‌ای به جـرم m فقط انرژی جنبشی آن است، یعنی

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m}$$

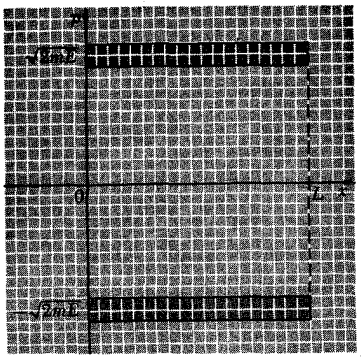
---

* برای ما ، که به‌سه‌بعد عادت داریم تجسم این فضا مشکل است، ولی این فضا کاملا مشابه فضای فاز دوبعدی شکل ۶ـ۲ است.

** به‌همان طریقی که رابطه‌های (۳ـ۱۷) و (۳ـ۱۸) از قوانین مکانیك‌کوانتومی نتیجه‌گیری شد، اصول آماری را نیز می‌توان با بعضی پیش‌فرضها از روی قوانین کلاسیك نتیجه گرفت. ضمناً نتیجه‌گیری کلاسیك نشان می‌دهدکه توصیف برحسب مختصات و اندازه حرکتها (که بهتر از مختصات و سرعتهاست) درمواردکاملا عمومی توصیف مناسبی است. تمایز این توصیف درتمام موارد ساده‌که دراین کتاب مورد بحث قرار گرفته‌اندکاملا برهمه روشن است. زیرا $\mathbf{p}$ اندازه حرکت و $\mathbf{v}$ سرعت ذره‌ای به‌جرم m همواره با تناسب سادهٔ $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ به‌هم‌مربطند.

که‌درآن v سرعت و $p=mv$ اندازه حرکت ذره است. فرض‌کنیم که ذره منزوی است و درنتیجه می‌دانیم که انرژی آن درگسترهٔ کوچك بین E و $E+dE$ باید ثابت باشد. دراین‌صورت اندازه حرکت آن باید در محدودهٔ مقادیر ممکن $p=\pm\sqrt{2mE}$ به‌گسترهٔ کوچك dp قرارگیرد. ناحیه‌ای از فضای فاز که برای این ذره قابل حصول است، درشکل ۶–۳ ، با رنگ خاکستری نشان‌داده شده‌است. اگر فضای فاز به‌یاخته‌های کوچکی با بعد یکسان $\delta x\,\delta p=h_0$ تقسیم شود، این ناحیه تعداد زیادی از یاخته‌ها را دربر می‌گیرد. این یاخته‌ها نمایش حالتهای قابل حصول این دستگاهند.

فرض می‌کنیم ذره درحال تعادل است. دراین صورت اصل موضوعهٔ آماری بیان می‌کند، که ذره با مختصهٔ x و اندازه حرکت p برای اشغال هریك از یاخته‌های واقع درقسمت خاکستری شانس یکسان دارد. این بیان تلویحاً بدین‌معنی است‌که ذره برای‌قرارگرفتن درگستره‌ای به‌اندازهٔ dp در حول $+\sqrt{2mE}$ و درگستره‌ای به‌اندازهٔ dp درحول $-\sqrt{2mE}$ شانس یکسان دارد. همچنین لازم می‌داردکه مختصهٔ مکان x درمیان L ، طول جعبه، هر مقدار دلخواهی را با شانس یکسان‌به‌خود بگیرد. مثلا، احتمال اینکه ذره درثلث چپ جعبه واقع شود، ۱/۳ است، زیرا تعداد یاخته‌های قابل حصول که برای آنها x درگسترهٔ $0<x<\frac{1}{3}L$ قرار می‌گیرد مساوی یك ثلث تعداد کل یاخته‌های قابل حصول است.



شکل ۶–۳. فضای فاز کلاسیك برای تنها یك ذره که آزاد است در داخل جعبه‌ای به‌طول L دریك‌بعد حرکت‌کند. این ذره که بامختصهٔ x واندازه‌حرکت p مشخص می‌شود ، انرژی آن درگسترهٔ بین E و $E+\delta E$ قرار دارد. حالتهای قابل حصول ذره با یاخته‌هایی‌که در داخل قسمتهای خاکستری واقعند نشان داده شده‌اند.

تذکارهای پیش نشان می‌دهند که هرگونه استدلال کلی منتج از اصول آماری وشمارش حالتها باید درتوصیف کلاسیك نیز معتبر بماند. بویژه، استواری توزیع کانونیك (بندادی) دربخش۴–۵ معتبر می‌ماند. اگر دستگاه A، که به‌طور کلاسیك توصیف می‌شود، باچشمه گرمایی به دمای مطلق $T=(k\beta)^{-1}$ درحال تعادل حرارتی قرارگیرد، P_r احتمال اینکه این دستگاه درحالت خاص r به انرژی E_r قرار گیرد، از رابطهٔ (۴–۴۹) به‌دست می‌آید، یعنی

$$P_r\propto e^{-\beta E_r} \qquad (۶–۷)$$

دراینجا حالت r اشاره به یك یاختهٔ خاص از فضای فاز است، که درآن مختصات و اندازه حرکتهای A مقادیر خاص $\{q_1,\dots,q_f;p_1,\dots,p_f\}$ 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

$$E_r=E(q_1,\dots,q_f;p_1,\dots,p_f) \qquad (۶–۸)$$

زیرا انرژی A تابعی ازمختصات و اندازه حرکتهای آن است.

بهتر است توزیع‌کانونیك (بندادی) (۶–۷) را به‌پیروی از شیوهٔ عمومی بخش۲–۶ برحسب چگالی احتمال بیان‌کنیم. بنابراین کوشش می‌کنیم احتمال زیر را به‌دست آوریم:

$$\mathcal{P}(q_1, \cdots, q_f; p_1, \cdots, p_f)dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f$$

(۶–۹) احتمال اینکه دستگاه A که در تماس با چشمهٔ گرماست طوری باشد که: اولین مختصهٔ آن در گسترهٔ بین q_1 و q_1+dq_1، ...، مختصه f ام آن در گسترهٔ بین q_f و q_f+dq_f، اولین اندازه حرکت آن در گسترهٔ بین p_1 و p_1+dp_1 ... و اندازه حرکت f ام آن در گسترهٔ بین p_f و p_f+dp_f واقع شود.

در اینجا گستره‌های dq_i و dp_i نسبت به تغییر انرژی E کوچك فرض شده‌اند؛ یعنی هنگامی که q_i به‌اندازهٔ dq_i یا p_i به‌اندازهٔ dp_i تغییر کند E انرژی A به‌طور محسوس تغییر نمی‌کند. باوجود این، این گستره‌ها درمقایسه با گستره‌هایی که در تقسیم‌بندی فضای فاز به‌کار رفته‌اند بزرگند، یعنی $dq_i \gg \delta q_i$ و $dp_i \gg \delta p_i$. بدین ترتیب عنصر حجم $(dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f)$ از فضای فاز تعداد زیادی از یاخته‌ها را دربر می‌گیرد، که هریك حجم $h_0^f = (\delta q_1 \cdots \delta q_f \delta p_1 \cdots \delta p_f)$ را دارند (به‌شکل ۶–۴ رجوع کنید). دراین‌صورت انرژی دستگاه A و درنتیجه احتمال آن یعنی رابطهٔ (۶–۷)، درهریك از این یاخته‌ها تقریباً یکسان است. از این‌رو احتمال مطلوب (۶–۹)، از ضرب احتمال (۶–۷) مربوط به یاختهٔ معلوم از فضای فاز، درتعداد کل $(dq_1 \cdots dp_f)/h_0^f$ از این یاخته‌ها به‌دست می‌آید، یعنی

$$\mathcal{P}(q_1, \cdots, p_f)dq_1 \cdots dp_f \propto e^{-\beta E_r} \frac{dq_1 \cdots dp_f}{h_0^f}$$

یا

$$\boxed{\begin{aligned}&\mathcal{P}(q_1, \cdots, p_f)dq_1 \cdots dp_f \\ &= Ce^{-\beta E(q_1, \cdots, p_f)}dq_1 \cdots dp_f\end{aligned}} \qquad (۶–۱۰)$$

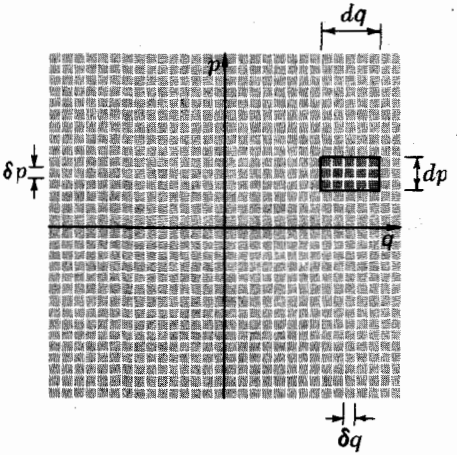
که درآن C فقط یك ثابت تناسب (که ثابت h_0^f را دربر می‌گیرد) است. البته مقدار این ثابت توسط شرط بهنجارش، یعنی

$$\int \mathcal{P}(q_1, \cdots, p_f)dq_1 \cdots dp_f = 1$$

معین می‌شود، که درآن انتگرال درتمام ناحیهٔ فضای فاز که برای دستگاه قابل دسترس است گسترده است. پس‌از آن بلافاصله نتیجه می‌گیریم

$$C^{-1} = \int e^{-\beta E(q_1, \cdots, p_f)}dq_1 \cdots dp_f . \qquad (۶–۱۱)$$

این ملاحظات کلی را با به‌کار بستن آنها درمورد بسیار ساده ولی بسیارمهم یك مولکول تنها که درسه‌بعد حرکت می‌کند دربخش بعد روشن خواهیم کرد.



شکل ۶–۴. یك مثال دوبعدی از فضای فاز که به یاخته‌های کوچکی با «حجم» یکسان $\delta q \delta p = h_0$ تقسیم شده است. ناحیهٔ خاکستری تیره، یك عنصر حجمی به‌اندازهٔ $dqdp$ را نشان می‌دهد که تعداد زیادی از یاخته‌ها را دربرمی‌گیرد.

۶–۲ توزیع ماکسولی سرعتها

گاز کاملی را درظرفی به‌حجم V درنظر می‌گیریم که در دمای مطلق T درحال تعادل‌است. این گاز ممکن است متشکل‌ازچندین نوع مولکولهای مختلف باشد. فرض می‌کنیم شرایط طوری باشدکه بررسی مولکولهای گاز به‌طور کلاسیك مجاز باشد. درپایان بحث حدود اعتبار این بررسیهای کلاسیك را امتحان

خواهیم کرد. بنابراین به‌صورت کلاسیك می‌اندیشیم و توجه خودرا به‌یکی ازمولکولهای گاز معطوف می‌کنیم. دراین‌صورت این مولکول یك دستگاه کوچك متمایز را تشکیل می‌دهد که با چشمهٔ گرمایی متشکل ازتمام مولکولهای دیگر به‌دمای T درتماس حرارتی است. بنابراین توزیع کانونیك (بنادی) را می‌توان بلافاصله به‌کار برد. فعلا فرض می‌کنیم مولکول تك‌اتمی‌است. اگر ازهرگونه میدان نیروی خارجی (مانندگرانی) چشم‌پوشی کنیم، دراین‌صورت ε انرژی این مولکول صرفاً انرژی جنبشی آن است

$$\varepsilon=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}\frac{\mathbf{p}^2}{m} \qquad (۶-۱۲)$$

که درآن $\mathbf{v}$ سرعت و $\mathbf{p}=m\mathbf{v}$ اندازه حرکت مولکول به‌جرم m است. دراینجا فرض کرده‌ایم که گاز آن‌قدر رقیق است که کامل باشد؛ بنابراین هرگونه انرژی پتانسیل برهم‌کنش باسایر مولکولها قابل اغماض فرض شده است. درنتیجه درهرنقطه در داخل ظرف انرژی مولکول مستقل از $\mathbf{r}$ بردار مکان این‌مولکول خواهد بود.

حالت مولکول ازنظرکلاسیك با x ، y ، z سه‌مختصات مکان مولکول وسه‌مؤلفهٔ اندازه حرکت متناظر باآن p_x، p_y، p_z توصیف‌می‌شود. دراین‌صورت می‌توانیم این احتمال رابجوییم که‌مکان‌مولکول‌درگسترهٔ بین $\mathbf{r}$ و $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ (یعنی،اینکه‌مختصهٔ 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 درگسترهٔ بین $\mathbf{p}$ و $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$ (یعنی، مولفهٔ x اندازه حرکت بین p_x و p_x+dp_x، مولفهٔ y آن بین p_y و p_y+dp_y و مؤلفهٔ z آن بین p_z و p_z+dp_z واقع شود) قرارگیرد. این گسترهٔ تغییرات برای متغیرهای مکان و اندازه حرکت متناظر با «حجمی» از فضای فاز به‌اندازهٔ $dxdydzdp_xdp_ydp_z\equiv d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ است. دراینجا علایم اختصاری زیر رابترتیب برای یك‌عنصر حجم‌از فضای‌واقعی‌ویك‌عنصرحجم ازفضای‌اندازه حرکت‌به‌کاربرده‌ایم

$$d^3\mathbf{r}\equiv dx\,dy\,dz$$

و

$$d^3\mathbf{p}\equiv dp_x\,dp_y\,dp_z \qquad (۶-۱۳)$$

دراین‌صورت بااستفاده از توزیع کانونیك (بنادی) رابطهٔ (۶-۱۰)، احتمال موردنظر $\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ را برای‌اینکه مولکول درمکانی بین $\mathbf{r}$ و $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ قرارگیرد و دارای اندازه حرکتی بین $\mathbf{p}$ و $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$ باشد فوراً به‌دست می‌آوریم

$$\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}\propto e^{-\beta(p^2/2m)}d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p} \qquad (۶-۱۴)$$

که درآن $\beta=(kT)^{-1}$ است. دراینجا رابطهٔ (۶-۱۲) را برای انرژی مولکول به‌کار بردیم ونوشتیم $p^2=\mathbf{p}^2$. همچنین به‌منظور تعیین احتمال $\mathcal{P}'(\mathbf{r},\mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ برای اینکه مولکول بین $\mathbf{r}$ و $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ قرار گیرد و دارای سرعتی واقع بین $\mathbf{v}$ و $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ بشود می‌توانیم این نتیجه را برحسب $\mathbf{v}=\mathbf{p}/m$ سرعت مولکول بیان‌کنیم. بدین‌طریق داریم

$$\boxed{\mathcal{P}'(\mathbf{r},\mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}\propto e^{-(1/2)\beta mv^2}d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}} \qquad (۶-۱۵)$$

که درآن $d^3\mathbf{v}\equiv dv_xdv_ydv_z$ و $v^2=\mathbf{v}^2$ است.

احتمال (۶-۱۵) یك نتیجهٔ بسیارکلی است که اطلاعات تفصیلی روی مکان و سرعت هرمولکول گاز را به‌دست می‌دهد. ازآن می‌توان سریعاً نتایج خاص زیادی به‌دست آورد. مثلا می‌توانیم تعداد مولکولهایی را که سرعتشان درگسترهٔ معینی است جستجوکنیم. یا به‌طورکلی‌تر، اگرگاز عبارت‌ازمخلوطی از مولکولهایی با جرمهای متفاوت (مثلا مولکولهای هلیوم و آرگن) باشد، می‌توانیم تعداد مولکولهای یك نوع معین راکه سرعت آنها درگسترهٔ معینی قرار دارند جستجوکنیم. بنابراین با عطف توجه به مولکولهایی از یك نوع خاص، می‌توانیم کمیت زیر را بجوییم

$$f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}\equiv \left\{\begin{array}{l}\text{تعداد میانگین از مولکولها (از}\\ \text{یك نوع معین)، در واحد حجم،}\\ \text{که سرعتی بین } \mathbf{v} \text{ و } \mathbf{v}+d\mathbf{v}\\ \text{دارند.}\end{array}\right\} \qquad (۶-۱۶)$$

چون N مولکول از گاز کامل به‌طور مستقل ازهم، بدون برهم‌کنش محسوس جابه‌جا می‌شوند، گاز یك مجموعه (هنگرد)

آماری از مولکولها را تشکیل می‌دهدکه بخشی ازآن کـه از احتمال (۶ـ۱۵) به‌دست می‌آید، مکانـی بین $\mathbf{r}$ و $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ و سرعتی بین $\mathbf{v}$ و $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ دارد. بنابـراین $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ تعـداد میانگین رابطهٔ (۶ـ۱۶) صرفاً بـا ضرب احتمال (۶ـ۱۵) در N ، تعدادکل این نوع مـولکولها و تقسیم آن برعنصر حجم $d^3\mathbf{r}$ به‌دست می‌آید. بدین‌طریق داریم

$$f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}=\frac{N\mathcal{P}'(\mathbf{r},\mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}}{d^3\mathbf{r}}$$

یا

$$\boxed{f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}=Ce^{-(1/2)\beta m v^2}d^3\mathbf{v}} \qquad (۶ـ۱۷)$$

که‌درآن C ثابت تناسب و $\beta\equiv(kT)^{-1}$ است. نتیجهٔ (۶ـ۱۷) توزیع ماکسولی سرعتها نامیده‌می‌شود زیرا ماکسول آن‌را برای اولین‌بار درسال ۱۸۵۹/۱۲۳۸ (بـه‌کمك استدلالهایی کـه عمومیت‌کمتری دارند) به‌دست آورد.

بایدتوجه کردکه احتمال $\mathcal{P}'$ رابطهٔ (۶ـ۱۵) [یا f تعداد میانگین رابطهٔ (۶ـ۱۷)] تابع مکان مولکول نیست. بـدیهی است، این‌نتیجه به‌دلیل تقارن باید درست‌باشد، زیرا یك مولکول درغیاب میدان نیروهای خارجی نمی‌توانـد یك مکان ترجیحی درفضا داشته باشد. همچنین باید توجه‌کردکـه $\mathcal{P}'$ (یا f) فقط به‌قدر مطلق $\mathbf{v}$ بستگی دارد نه به‌راستای آن؛ یعنی

$$f(\mathbf{v})=f(v) \qquad (۶ـ۱۸)$$

کـه درآن $v=|\mathbf{v}|$ است. ایـن نیز به‌دلیل تقارن روشن است، زیرا درموردی کـه ظرف (و درنتیجه مـرکز جرم تمام گاز) بی‌حرکت فرض می‌شود راستای ترجیحی وجود ندارد.

تعیین ثابت C

ثابت C را می‌توان به‌وسیلهٔ شرط بهنجارش تعیین کرد: جمع رابطهٔ (۶ـ۱۷) روی تمام مقادیر ممکن باید بـه تعدادکل میانگین n از مولکولها (از نوع‌موردنظر) در واحد حجم منجر شود

$$C\int e^{-(1/2)\beta m v^2}d^3\mathbf{v}=n \qquad (۶ـ۱۹)$$

یا

$$C\iiint e^{-(1/2)\beta m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}dv_xdv_ydv_z=n$$

بدین‌طریق

$$C\iiint e^{-(1/2)\beta m v_x^2}e^{-(1/2)\beta m v_y^2}e^{-(1/2)\beta m v_z^2}dv_xdv_ydv_z=n$$

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 هـریك از ایـن انتگرالها، طبق رابطهٔ (ر-۲۳) 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

$$C=n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} \qquad (۶ـ۲۰)$$

و

$$\boxed{f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}=n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2}e^{-(1/2)\beta m v^2}d^3\mathbf{v}} \qquad (۶ـ۲۱)$$

صحت این نتایج برای مولکولهای چنداتمی

فرض می‌کنیم که گاز موردنظر شامل مولکولهایی است که تك اتمی نیستند. درشرایط مطـرح شده دربخشهای پیش، هرچندکه حرکات‌چرخشی ونوسانی بین‌مولکولی درحول مرکز جرم باید معمولا با بیان مکانیك‌کوانتومی موردبحث قرارگیرد، حرکت مرکز جرم چنین‌مولکولی را می‌توان بازهم باتقریب کلاسیك توصیف کرد. دراین‌صورت حالت یك مولکول را می‌توان توسط $\mathbf{r}$ مکان و $\mathbf{p}$ اندازه حرکت مرکز جرم آن و با ذکـر s حـالت کوانتومی خاصی که حـرکت آن را نسبت به مرکـز جرم توصیف می‌کند تـوصیف کرد. از این‌رو انـرژی مولکول برابر است با

$$\epsilon=\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+\epsilon_s^{(i)} \qquad (۲۲-۶)$$

که درآن اولین جمله سمت راست انرژی جنبشی‌حرکت مرکز جرم‌آن و دومین‌جمله انرژی‌بین مولکولی‌چرخشی و نـوسانی آن درحـالت s است . تـوزیع کانـونیك (بنادادی) بلافاصله امکان مـی‌دهد کـه رابطه‌ای بـرای احتمال $\mathcal{P}_s(\mathbf{r},\mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ بنویسیم برای آنکه‌مولکول درحالتی باشد کـه درآن مکان مـرکز جرم آن بین $\mathbf{r}$ و $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ و انـدازه حرکت مـرکز جـرم آن بین $\mathbf{p}$ و $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$ باشند وحرکت بین مولکولی آن با s مشخص شود. بدین‌طریق خواهیم داشت

$$\mathcal{P}_s(\mathbf{r},\mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}\propto e^{-\beta[p^2/2m+\epsilon_s(i)]}$$

$$d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}\propto e^{-\beta p^2/2m}d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}e^{-\beta\epsilon_s^{(i)}}$$

$$(۲۳-۶)$$

بـه منظور یـافتن احتمال $\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ ، احتمال اینکه مرکزجرم، بدون توجه به‌حالت مولکول درحرکت بین مولکولی، مکانی بین $\mathbf{r}$ و $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ و اندازه‌حرکتی بین $\mathbf{p}$ و $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$ داشته بـاشد ، کافـی است رابطهٔ (۲۳-۶) را برای تمام حالتهای ممکن s جمع کنیم. اما ازآنجاکه رابطهٔ (۲۳-۶) صرفاً حـاصل‌ضرب دو سازه است، جمع تمام مقادیر ممکن سازهٔ دوم به‌مقدار ثابتی منجر می‌شودکه باید درسازهٔ اول ضرب شود. بنابرایـن نتیجهٔ(۲۳-۶) به‌صورت رابطه‌ای به‌شکل رابطهٔ(۱۴-۶) خلاصه‌می‌شودکه مرکزجرم مولکول را توصیف‌می‌کند. درنتیجه رابطهٔ (۱۵-۶) و تـوزیع ماکسولـی سرعتها (۱۷-۶) نتایج بسیار عمومی هستند کـه برای توصیف حرکت مـرکز جرم یك مـولکول ازگاز چند اتمی نیز معتبر باقی می‌مانند.

۳-۶ بحث درتوزیع ماکسول

توزیع ماکسولی سرعتها (۱۷-۶) امکان می‌دهد کـه بلافاصله بعضی توزیعهای سرعت، بویژه توزیع سرعتهای مولکولی را دریك‌گاز نتیجه بگیریم. همچنان‌که بعداً خواهیم دیـد، بعضی از این نتایج را می‌توان مستقیماً با آزمایش مورد تحقیق قرار داد. اینك تعدادی از نتایج تـوزیع مـاکسول و شرایطی راکه تحت آنها انتظار داریم این‌توزیع معتبر بماند بررسی‌می‌کنیم.

توزیع مولفهٔ سرعت

فرض می‌کنیم مولفه‌ای از سرعت یك مـولکول دریك راستای خاص مثلا x مورد توجه باشد. دراین صورت باید بـه کمیت زیر کـه نوع معینی از مـولکولها را توصیف می‌کند ، تـوجه کنیم

$g(v_x)dv_x\equiv$ تعداد میانگین مـولکولها در واحـد حجم کـه مؤلفهٔ سرعتی در راستای x واقع در گسترهٔ بین v_x و v_x+dv_x دارند (بدون توجه به سایر مقادیر مولفه‌ها).

این تعداد را می‌توان صرفاً با جمع‌کردن تمام مولکولهایی‌که مولفهٔ سرعتی در راستای x و دراین‌گستره دارند به‌دست‌آورد. بدین‌طریق

$$g(v_x)dv_x=\int_{(v_y)}\int_{(v_z)}f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$$

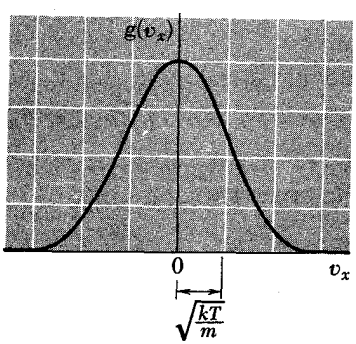
که در آن جمعها (یعنی انتگرالها) روی تمام مقادیر ممکن مؤلفه‌های سرعت در امتداد y و z انجام می‌شود. بنابراین از رابطهٔ (۶–۱۷) نتیجه می‌شود

$$g(v_x)dv_x = C\int_{(v_y)}\int_{(v_z)} e^{-(1/2)\beta m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$$= Ce^{-(1/2)\beta m v_x^2}dv_x \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m(v_y^2+v_z^2)}dv_y dv_z$$

یا

$$\boxed{g(v_x)dv_x = C'e^{-(1/2)\beta m v_x^2}dv_x} \qquad (۶–۲۴)$$



شکل ۶–۵. توزیع ماکسول که $g(v_x)dv_x$ تعداد میانگین مولکولهای واحد حجم را که مؤلفهٔ سرعتی در راستای x واقع بین v_x و v_x+dv_x دارند نشان می‌دهد.

زیرا عمل انتگرال گیری روی تمام مقادیر v_y و v_z صرفاً ضریب ثابتی به دست می‌دهد که در ضریب ثابت تناسبی جدید C' نهفته است*. ثابت C' را نیز می‌توان با این شرط تعیین کرد که تعداد میانگین کل مولکولها در واحد حجم مساوی n است، 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 می‌شود

$$C' = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{1/2} \qquad (۶–۲۵)$$

نتیجهٔ (۶–۲۴) نشان می‌دهد که مؤلفهٔ سرعت v_x حول مقدار $v_x = 0$ به‌طور متقارن توزیع شده است. بنابراین مقدار میانگین هر مؤلفهٔ سرعت یك مولکول باید همیشه صفر شود، یعنی

$$\overline{v_x} = 0 \qquad (۶–۲۶)$$

از نظر فیزیکی این موضوع به دلیل تقارن روشن است، زیرا مؤلفهٔ سرعت یك مولکول در راستای x شانس مثبت یا منفی بودنش یکسان است. ازنظر 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 زیر انتگرال، تابع فردی از v_x است (یعنی، هنگامی که v_x تغییر علامت دهد علامت آن عوض می‌شود). زیرا $g(v_x)$ تابع زوج از v_x است (یعنی، در جریان این عمل بدون تغییر باقی می‌ماند زیرا فقط تابع v_x^2 است). بنابراین سهم تابع زیر انتگرال بابت $+v_x$ و $-v_x$ همدیگر را خنثی می‌کنند.

باید توجه کرد هنگامی که $v_x = 0$ است مقدار $g(v_x)$ بیشینه است وزمانی که $|v_x|$ افزایش یابد بسرعت نزول می‌کند. هنگامی که $|\beta m v_x^2| \gg 1$ شود مقدار آن قابل اغماض می‌شود؛ یعنی

$$g(v_x) \to 0 \quad \text{اگر} \quad |v_x| \gg (kT/m)^{1/2} \quad \text{باشد} \qquad (۶–۲۷)$$

---

* باید توجه کرد که رابطهٔ (۶–۲۴) یك توزیع گاؤس ساده از نوعی است که در پیوست (پ–۱) بررسی شده است.

** در اینجا می‌توان مقدار میانگین را به شیوهٔ معادلهٔ (۲–۷۸) به شکل انتگرال نوشت.

بنابراین اگر دمای مطلق T را پایین بیاوریم توزیع $g(v_z)$ در حول $v_z = 0$ بیش از پیش «نوك تیز» می‌شود. این موضوع مبین این‌نکته است که وقتی $T \to 0$ انرژی‌جنبشی یك‌مولکول به نحو فزاینده‌ای کوچك می‌شود.

لزومی به‌تصریح نیست، که برای مؤلفه‌های v_y و v_z نیز نتایجی کاملا مشابه به‌دست می‌آید، زیرا تمام مؤلفه‌های سرعت، به دلیل تقارن کاملا هم‌ارزند.

توزیع تندیهای مولکولی

اینك نوع معینی از مولکول را درنظرمی‌گیریم وکمیت زیر را بررسی می‌کنیم.

تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم، $\equiv F(v)dv$ که تندی $v \equiv |\mathbf{v}|$ در گسترهٔ بین v و $v+dv$ دارند.

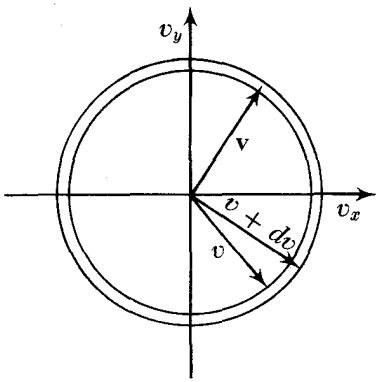
این تعداد را می‌توانیم با جمع‌کردن تمام مولکولهایی که، صرف‌نظرازامتداد سرعتها، تندیهایی‌دراین گستره دارند به‌دست آوریم. بدین طریق

$$F(v)dv = \int' f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} \qquad (۶-۲۸)$$

که درآن انتگرال پریم‌دار «′» نشان می‌دهد که انتگرال‌گیری روی تمام سرعتهایی صورت می‌گیرد که در شرط زیر صدق می‌کنند

$$v < |\mathbf{v}| < v+dv$$

یعنی‌روی تمام بردارهای سرعتی که انتهای آنها درفضای‌سرعتها در داخل یك پوسته‌کروی به شعاع داخلی v و به شعاع خارجی $v+dv$ قراردارند. چون dv بینهایت‌کوچك است و $f(\mathbf{v})$ فقط به قدر مطلق $\mathbf{v}$ بستگی دارد تابع $f(\mathbf{v})$ در تمام حوزه انتگرال‌گیری (۶-۲۸) دارای مقدار ثابت $f(v)$ است و در نتیجه می‌توان آن را از زیر علامت انتگرال خارج کرد. انتگرالی که باقی می‌ماند فقط معرف حجم یك پوسته‌کروی به شعاع v و به‌ضخامت dv درفضای سرعتهاست، حجمی که‌مساوی



شکل ۶-۶. نمایش فضای سرعتها در دو بعد، که در آن محور v_z عمود برصفحهٔ کاغذ است. پوسته‌کروی شامل‌تمام مولکولهایی با سرعت $\mathbf{v}$ است به‌طوری‌که $v < |\mathbf{v}| < v+dv$.

حاصل ضرب $4\pi v^2$ سطح این پوسته در dv ضخامت آن‌است. بنابر این رابطهٔ (۶-۲۸) به صورت زیرتبدیل می‌شود

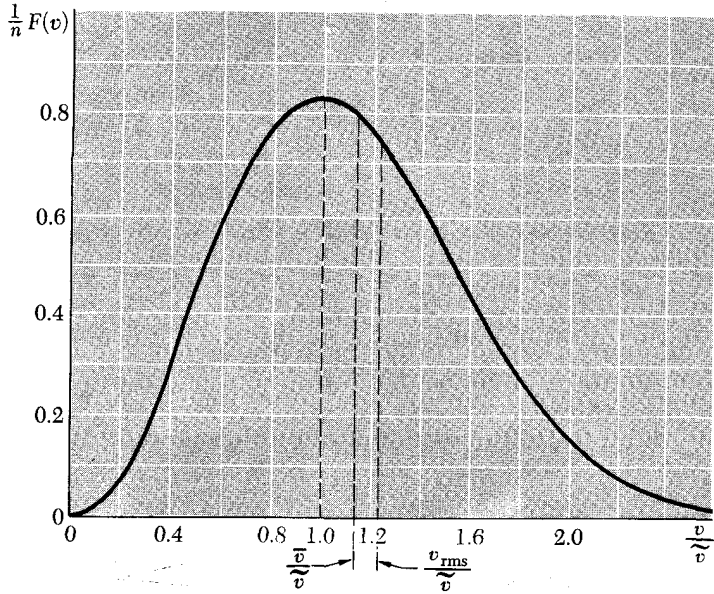
$$\boxed{F(v)dv = 4\pi f(v)v^2 dv} \qquad (۶-۲۹)$$

با استفاده از رابطهٔ (۶-۱۷) شکل روشن زیر به دست می‌آید

$$\boxed{F(v)dv = 4\pi C e^{-(1/2)\beta m v^2} v^2 dv} \qquad (۶-۳۰)$$

که درآن C از رابطهٔ (۶-۲۰) به‌دست‌می‌آید. رابطهٔ (۶-۳۰) توزیع ماکسولی تندیهاست. باید توجه‌کرد که این رابطه به همان دلیلی که دربحث عمومی خود در مکانیك‌آماری ازآن کمك گرفته‌ایم، دارای یك بیشینه است. هنگامی که v افزایش یابد سازه نمایی کاهش می‌یابد، ولی حجم فضای فاز قابل حصول برای مولکول متناسب با v^2 است که افزایش می‌یابد؛ نتیجه‌آن یك بیشینهٔ ملایم است.

بدیهی است که اگر $F(v)dv$ روی تمام مقادیر ممکن $v = |\mathbf{v}|$ جمع زده شود، باید بازهم n تعداد میانگین‌مولکولها در واحد حجم به دست آید، یعنی



شکل ۶-۷. توزیع ماکسولی که $F(v)dv$ تعداد میانگین مولکولها را در واحد حجم، که تندیی بین v و $v+dv$ دارند نشان می‌دهد. دراینجا تندی v برحسب محتملترین تندی $\tilde{v}=(2kT/m)^{1/2}$ بیان شده است. در این شکل تندی میانگین $\bar{v}$ و ریشهٔ میانگین مربعی تندی $v_{rms}\equiv(\overline{v^2})^{1/2}$ نشان داده شده‌اند.

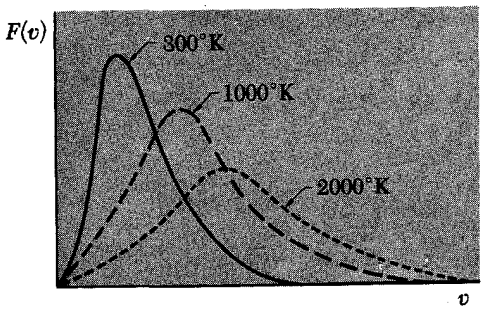
$$\int_0^\infty F(v)dv=n \qquad (۶-۳۱)$$

مرز پایین انتگرال این نکته را بیان می‌کند که تندی مولکول $v\equiv|v|$، بنابه تعریف، نمی‌تواند منفی باشد.

منحنی نمایش $F(v)$ برحسب تندی v درشکل ۶-۷ نشان داده شده است؛ تندی‌ویژهٔ $v=\tilde{v}$ که به‌ازای‌آن $F(v)$ به‌مقدار ماکزیمم خود می‌رسد محتملترین تندی نامیده می‌شود. آن را می‌توان با قراردادن $dF/dv=0$ محاسبه‌کرد. با استفاده از رابطهٔ (۶-۳۰)، این شرط به شکل زیردرمی‌آید

$$(-\beta mv\,e^{-(1/2)\beta mv^2})v^2+e^{-(1/2)\beta mv^2}(2v)=0$$

از آنجا نتیجه می‌شود



شکل ۶-۸. رفتار توزیع ماکسولی تندیهای مولکولی برحسب دما.

$$\tilde{v}=\sqrt{\frac{2}{\beta m}}=\sqrt{\frac{2kT}{m}} \qquad (۶-۳۲)$$

مثلا، ازت (N_2) را به شکل گاز در دمای معمولی یعنی $T\approx 300\,^\circ K$ درنظرمی گیریم. چون‌جرم‌مولکولی N_2 برابر با ۲۸ وعدداووگادرو مول/مولکول 6×10^{23} است، جرم یك‌مولکول N_2 برابر $m\approx 28/(6\times 10^{23})\approx 4.6\times 10^{-23}$ گرم است. بنابراین طبق رابطهٔ (۶-۳۲)، برای محتملترین تندی مولکول N_2 به دست می‌آید

$$\tilde{v}\approx 4.2\times 10^4 \text{cm/sec}=420\text{m/sec} \qquad (۶-۳۳)$$

که عددی درحدود تندی صوت درگاز است.

اعتبار بحث کلاسیك دربارهٔ یك گاز

اکنون بررسی کنیم تحت چه شرایطی بحث کلاسیك ما درمورد گازهای کامل ودرنتیجه توزیع ماکسولی سرعتها می‌تواند معتبر باشد. ملاك اعتبار، شرط (۶-۳) است که از اصل عدم قطعیت هایزنبرگ نتیجه‌می‌شود. اگرشرط (۶-۳) صادق‌باشد، توصیف کلاسیك نیز باید درست باشد زیرا توصیف کلاسیك در این حال احکامی ندارد که محدودیتهای مقرر از طرف اندیشه‌های کوانتومی را نقض کند.

چون توجه مامعطوف به مرتبه‌های‌بزرگی مشخص‌است،

می‌توانیم به برآوردهای تقریبی کمیتهایی که در رابطهٔ (۶ـ۳) منعکس‌اند اکتفا کنیم. p_0 مقدار مشخص اندازه‌حرکت یك مولکول به‌جرم m از گازی دردمای T را می‌توان به‌کمك $\bar{v}$ محتملترین تندی چنین مولکولی محاسبه کـرد. بدین طـریق، طبق رابطهٔ (۶ـ۳۲) داریم

$$p_0 \approx m\bar{v} \approx \sqrt{2mkT}$$

در این صورت $\lambda\!\!\!^{-}_0$ طول موج مشخص دوبروی مولکول برابر است با

$$\lambda\!\!\!^{-}_0 \equiv \frac{\hbar}{p_0} \approx \frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}} \qquad (۶-۳۴)$$

در توصیف کلاسیك، مولکول به عنوان ذرهٔ قابل تمیزی تلقی می‌شود که درمسیر کاملا مشخصی حرکت می‌کند. این نقطه‌نظر مسلماً به‌شرطی معتبر است که هیچگونه محدودیت کوانتومی وجود نداشته باشد که از تعیین موضع یك مولکول درفاصله‌ای کوچکتر از s_0 فاصلهٔ میانگین جدایی بین مولکـولها ممانعت کند. این موضوع طبق رابطهٔ (۶ـ۳)، ایجاب می‌کند که

$$\boxed{s_0 \gg \lambda\!\!\!^{-}_0} \qquad (۶-۳۵)$$

(بحث کوانتومی نشان می‌دهد که وقتی که دقیقاً به علت غیرقابل تمیز بودن مولکولها که اهمیت بنیادی‌دارد شرط (۶ـ۳۵)صادق نیست، آثار کوانتومی حقیقتاً اهمیت پیدا می کند). برای برآورد s_0 فاصلهٔ میانگین بین‌مولکولهای‌مجاور، هرمولکول را درمرکز مکعب کوچکی به ضلع s_0 تصور می‌کنیم ، این مکعبها حجم V را که گاز متشکل‌از N مولکول می‌تواند اشغال کند پرمی کنند. دراین صورت

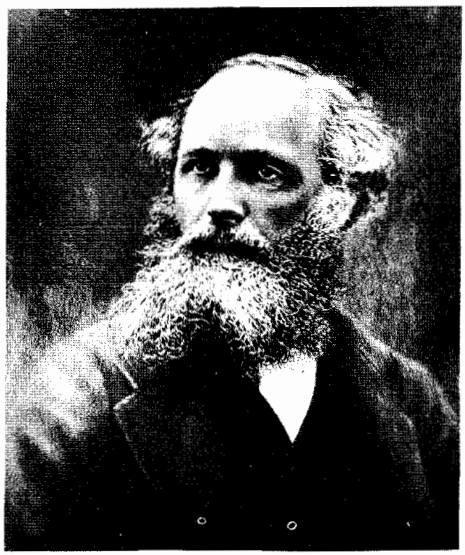
$$s_0^3 N = V$$

یا

$$s_0 = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = n^{-1/3} \qquad (۶-۳۶)$$

که درآن $n \equiv N/V$ تعداد مولکولهـا در واحـد حجم است. بنابراین شرط (۶ـ۳۵) برای اعتبار تقریب کلاسیك به‌شکل‌زیر درمی‌آید

$$\frac{\lambda\!\!\!^{-}_0}{s_0} \approx \hbar \frac{n^{1/3}}{\sqrt{2mkT}} \ll 1 \qquad (۶-۳۷)$$



شکل ۶ـ۹. جیمز کلارك ماکسول(۱۲۵۸ـ۱۲۱۰)/ (۱۸۷۹ـ۱۸۳۱). اگـر چه مـاکسول باکارهـای بنیادیش روی‌نظریهٔ الکترومغناطیس شهرت‌بیشتری دارد،مع‌ذالك‌درانسجام‌ترمودینامیك‌میکروسکوپیك و نظریهٔ جنبشی‌گازها نیز سهم بسزایی دارد . او در سال ۱۸۵۹/۱۲۳۸ توزیع سرعتهای مولکـولی را به دست آورد. ماکسول بعد ازاینکه اولین قسمت‌از خدمتش را در دانشکده ابردین در ایرلندگذراند، درسال ۱۸۷۱/۱۲۵۰ استاد دانشکدهٔ کامبریج شد*.

* G. Holton and D.Roller, «Foundations of Modern Physical Science», Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Cambridge, Mass., 1958.

بااجازهٔ ناشر.

این رابطه نشان می‌دهد که اگر گاز آن قدر رقیق باشد که n کوچك شود، اگر دمای T به‌اندازهٔ کافی بالا باشد و m جرم مولکول خیلی کوچك نباشد، تقریب کلاسیك باید معتبر بماند.

برآوردهای عددی

برای اینکه مرتبهٔ بزرگی مشخصه‌ها را برآورد کنیم، هلیوم (He) گازی را در دمای معمولی ودرفشار جوی (۷۶۰ میلیمترجیوه) درنظرمی‌گیریم. دراین‌صورت پارامترهای مهم عبارتند از:

$\overline{p}$ فشارمیانگین = ۷۶۰ میلیمترجیوه ≈ $۱۰^{۶}$ سانتیمترمربع/دین

T دمای ≈ ۳۰۰°K، بنابراین ارگ $kT \approx ۴٫۱ \times ۱۰^{-۱۴}$

m جرم یك مولکول = $\frac{۴}{۶ \times ۱۰^{۲۳}} \approx ۶٫۶ \times ۱۰^{-۲۴}$ گرم

از معادلهٔ حالت گاز کامل به دست می‌آید

$$n = \frac{\overline{p}}{kT} = ۲٫۵ \times ۱۰^{۱۹} \frac{\text{مولکول}}{\text{سانتی‌مترمکعب}}$$

در نتیجه از رابطه‌های (۶ـ۳۴) و (۶ـ۳۶) مقادیر زیر برآورد می‌شوند

$$\lambda_0 \approx ۰٫۱۴ \text{Å}$$

$$s_0 \approx ۳۳ \text{Å}$$

که‌درآن $۱ \text{Å} = ۱۰^{-۸} \text{cm}$ است. بنابراین‌شرط (۶ـ۳۵) کاملا صادق‌است وتقریب کلاسیك باید خیلی خوب باشد. بیشتر گازها جرمهای مولکولی بیشتر و در نتیجه طول‌موجهای دوبروی کوچکتری دارند؛ دراین صورت شرط (۶ـ۳۵) بازهم بهترصدق می‌کند.

ازطرف دیگر، الکترونهای هدایت را دریك فلز نمونه مانند مس در نظرمی‌گیریم. در تقریب اول، از برهم‌کنشهای بین‌الکترونهای‌آن می‌توان صرف‌نظر کرد، یعنی الکترونها را می‌توان مانند گاز کامل درنظر گرفت. اما در این حالت مقادیر عددی پارامترهای مهم خیلی‌متفاوتند. جرم‌یك‌الکترون‌خیلی کوچك‌وتقریباً $۱۰^{-۲۷}$ گرم یا ۷۳۰۰ دفعه کوچکتر ازجرم اتم He است. این امرطول موج دوبروی خیلی طویل‌تری را برای‌الکترون به دست می‌دهد،

$$\lambda_0 \approx (۰٫۱۴)\sqrt{۷۳۰۰} \approx ۱۲ \text{Å}$$

بعلاوه، چون به ازای هراتم این فلز تقریباً یك الکترون هدایت وجود دارد وچون فاصلهٔ بین اتمی نوعاً درحدود ۲Å است،

$$s_0 \approx ۲ \text{Å}$$

بنابراین فاصله بین ذرات خیلی کوچکتر ازحالت هلیوم گازی‌است، یعنی الکترونهای‌داخل یك فلز، گازی‌بسیار چگال را تشکیل می‌دهند. این برآوردها نشان می‌دهد که شرط (۶ـ۳۵) دربارهٔ الکترونهای داخل یك فلز صادق نیست. بنابراین هیچ توجیهی برای مورد بحث قراردادن این الکترونها در مکانیك آماری کلاسیك وجود ندارد. درواقع، ضرورت داردکه توصیف کامل کوانتومی انجام دادکه‌اصل‌طرد پائولی راکه الکترونها ازآن‌پیروی می‌کنند دربردارد.

۶ـ۴ نشت وباریکه‌های مولکولی

گازی را درحالت تعادل در داخل یك ظرف درنظرمی‌گیریم. فرض می‌کنیم سوراخ کوچکی به قطر D (یا یك شکاف باریکی به پهنای D) در یکی از دیواره‌های این ظرف وجود دارد. هنگامی‌که سوراخ به قدرکفایت کوچك باشد، تعادل گاز در داخل ظرف فقط به نحو قابل اغماض مختل می‌شود. در این صورت اندك مولکولهایی‌که از طریق سوراخ به خلأ حاکم براطراف ظرف فرار می‌کنند، نمونه‌ای را تشکیل می‌دهندکه معرف مولکولهای گاز در حالت تعادلشان است. در واقع، مولکولهایی راکه بدین طریق خارج شده‌اند می‌توان به کمك شکافهایی همخط‌کرد وباریکه‌ای کاملا معین به‌وجود آورد وچون تعدادآنها کم است برهم‌کنش‌آنها دراین‌باریکه قابل‌چشم‌پوشی

است. درچنین باریکه‌ای مولکولها را می‌توان به نحو بسیار مؤثری با دو هدف ممکن زیرمورد بررسی قرار داد: (۱) این نکته جالب است که خواص مولکولهای گاز را درحالت تعادل در داخل ظرف بررسی کنیم. مثلا، می‌توان وارسی کرد که آیا مولکولهای داخل ظرف توزیع سرعتهایشان 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 هسته‌ای آنها را بشناسیم. چندین جایزهٔ نوبل دلیل غنای این روش است. دراینجا کافی است آزمایشهای بنیادی اشترن و گرلاخ را که به کشف اسپین و گشتاور مغناطیسی وابسته به الکترون و آزمایشهای رابی و همکارانش را که به اندازه‌گیریهای دقیق گشتاور مغناطیسی هسته‌ای منجر شدند، و آزمایشهای کوش و لامب را که به برداشتهای جدید از نظریهٔ کوانتومی برهم کنشهای الکترومغناطیسی کمک کردند ذکر کنیم*.

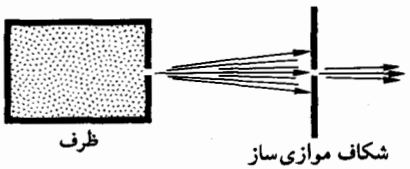
D بزرگی سوراخ چقدر باید باشد تا تعادل گاز درداخل ظرف عملا بهم نخورد؟ سوراخ باید آن قدر ریز باشد که عده کمی از مولکولها که در نزدیکی آن (آمادهٔ فرار) هستند در کثرت تعداد مولکولهای باقیماندهٔ گاز تغییر قابل توجهی ایجاد نکنند. این شرط هنگامی صادق است که در مدت زمانی که مولکول در نزدیکی سوراخ می‌گذراند عملا هیچ برخوردی با مولکولهای دیگر نداشته باشد. اما اگر تندی میانگین مولکول $\bar{v}$ باشد، زمانی که مولکول در نزدیکی سوراخ می‌گذراند 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**. بنابراین شرط قبلی معادل است با این بیان که

$$\frac{D}{\bar{v}} \ll \frac{l}{\bar{v}}$$

یا

$$D \ll l \qquad (۳۸-۶)$$

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 می‌یابد) وفرار مولکولها از سوراخ نشت نامیده می‌شود.



شکل ۶-۱۰. تشکیل باریکهٔ مولکولی به وسیلهٔ مولکولهایی که از سوراخ کوچک ظرف خارج می‌شوند.

تذکر

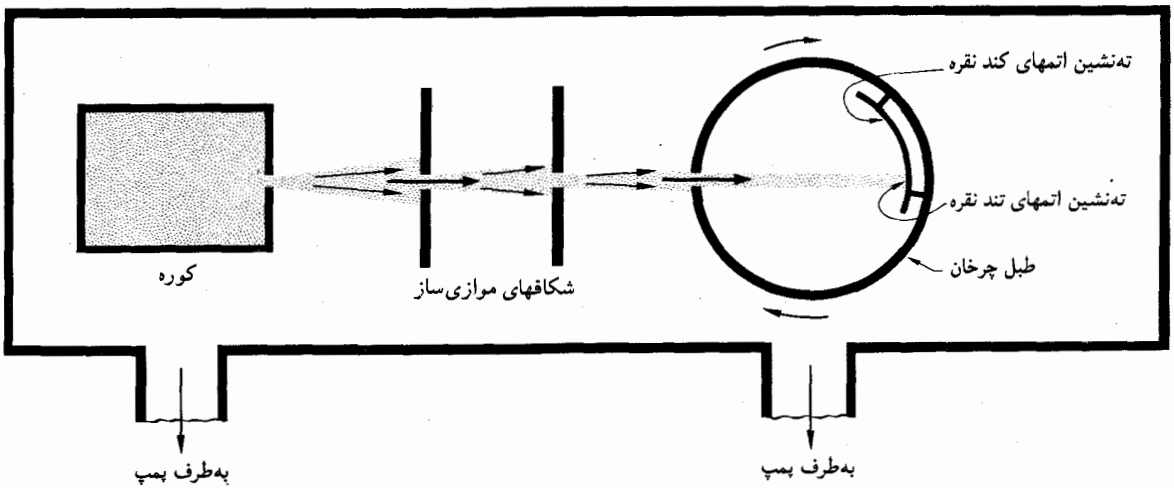
اگر $D \gg l$ باشد، یعنی مولکول در نزدیکی سوراخ برخوردهای زیادی با دیگر مولکولها داشته باشد، وضع به طور محسوس متفاوت خواهد بود. هنگامی که چند مولکول از سوراخ بیرون می‌آیند (شکل ۶-۱۰) دراین صورت مولکولهای عقبی به‌طور محسوس مختل می‌شوند. زیرا این مولکولها با مولکولهای طرف راست که تازه از سوراخ فرار کرده‌اند دیگر برخورد ندارند، ولی برخوردهای زیادی را که با مولکولهای واقع در طرف چپ داشتند بازهم تحمل می‌کنند. نتیجهٔ این برخوردها نیرویی

---

* مرور جالب و خواندنی از آزمایشهای باریکهٔ مولکولی را می‌توانید در مقاله‌ای 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 فاصلهٔ میانگینی است که مولکولی از گاز بین دو برخورد طی می‌کند.

به سمت راست است که برمولکولهای نزدیک سوراخ واردمی‌شود وبنابراین‌مولکولها به سمت سوراخ سرعت می‌گیرند. در این صورت برآیند حرکت تمام این مولکولها که با هم حرکت می‌کنند شبیه جریان آب از سوراخ یك مخزن است. دراین مورد نشت وجود ندارد بلکه یك جریان هیدرودینامیکی برقرار است.



شکل ۶-۱۱. دستگاه باریکهٔ مولکولی برای بررسی توزیع سرعت‌اتمهای نقره (Ag). اتمهای نقره بعد از برخورد به سطح طبل استوانه می‌چسبند.

اگر سوراخ‌آن قدر کوچك باشدکه شرط (۶ـ۳۸)صدق کند، وجود سوراخ روی تعادل گاز اثر محسوس نمی‌گذارد. بدین ترتیب $\mathcal{F}_0$ تعداد میانگین مولکولهایی که در واحد زمان از توی سوراخ درمی‌روند همان‌تعداد میانگین کل مولکولهایی هستندکه در واحد زمان درصورت نبودن سوراخ به سطح محل آن‌ضربه می‌زنند. درنتیجه $\mathcal{F}_0$ صرفاً از رابطهٔ تقریبی (۱ـ۱۸) که دربخش ۱ـ۶ به دست‌آمده است معلوم می‌شود. یعنی،

$$\mathcal{F}_0 \approx \frac{1}{6} n\bar{v} \qquad (۶-۳۹)$$

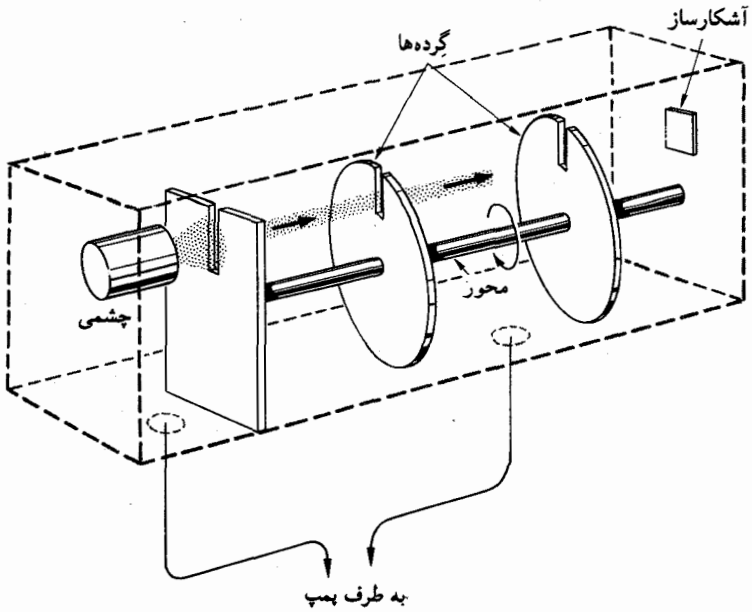
که درآن n تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم و $\bar{v}$ تندی میانگین آنها است*. اگر توجه خود را فقط به مولکولهایی معطوف‌کنیم که تندی آنها بین v و $v+dv$ واقعند، $\mathcal{F}(v)dv$ تعداد میانگین مولکولهایی‌که در واحد زمان از سوراخ عبور می‌کنند، مثل رابطهٔ (۶ـ۳۹) به تقریب از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$\mathcal{F}(v)dv \approx \frac{1}{6}[F(v)dv]v \qquad (۶-۴۰)$$

که درآن $F(v)dv$ تعداد میانگین مولکولهایی است که تندی آنها بین v و $v+dv$ واقع است. در این صورت با توزیع ماکسولی تندیهای‌رابطهٔ (۶ـ۳۰)، تناسب زیر به‌دست می‌آید

$$\mathcal{F}(v)dv \propto v^3 e^{-(1/2)\beta m v^2} \qquad (۶-۴۱)$$

* درمحاسبهٔ دقیق به‌جای (۶ـ۳۹)، نتیجهٔ $\mathcal{F}_0 = \frac{1}{4} n\bar{v}$ به دست می‌آید. برای بحث دراین محاسبهٔ دقیق به‌پیوست (پ‌ـ۴) رجوع کنید.

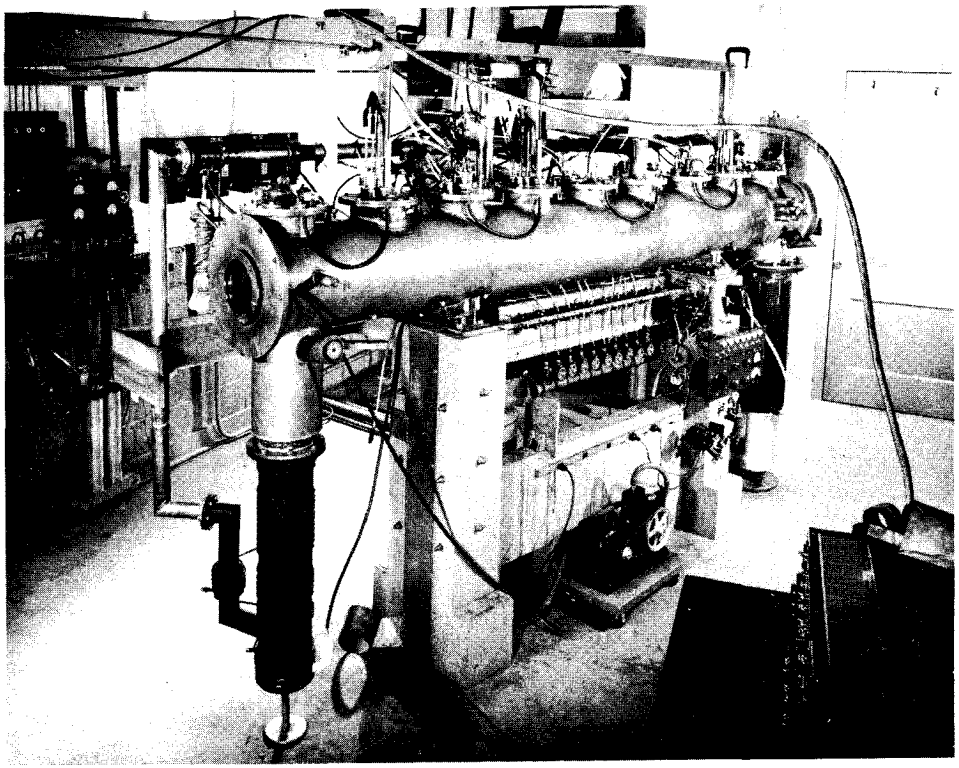


شکل ۶-۱۲. دستگاه باریکهٔ مولکولی برای بررسی توزیع سرعتهای مولکولی به‌کمك گزینشگر سرعت. در مدتی‌که طول می‌کشد تا مولکولها به قرص دوم برسند، معمولا شکاف این قرص آن قدر جا به‌جا می‌شودکه باریکه نمی‌تواند از آن بگذرد. مع‌ذالك هنگامی‌که در مدت‌لازم برای اینکه مولکولها فاصلهٔ بین دوقرص را طی‌کنند، این قرص یك دورکامل (یا تعداد صحیحی ازدورها) بچرخد، استثناء وجوددارد. (با سوار کردن بیش از دو قرص روی یك محور می‌توان گزینشگر سرعت کاراتری ساخت.)

آخرین سازهٔ v در رابطهٔ (۶-۴۰) صرفاً این نکته را بیان می‌کندکه یك مولکول سریع بیشتر ازمولکول کند شانس‌دارد که از سوراخ فرارکند.

بااندازه‌گیری تعدادنسبی‌مولکولهایی که‌دربارهٔ‌مولکولی خروجی از سوراخ ظرف سرعتهای متفاوتی دارند، می‌توان نتیجهٔ (۶-۴۱) و درنتیجه توزیع ماکسولی را که این رابطه برروی آن استوار است به محك آزمایش زد. یك وسیلهٔ‌تجربی که این بررسی را امکانپذیر می‌سازد درشکل ۶-۱۱ نشان داده شده است. دراین دستگاه نقره را درکوره‌ای گرم می‌کنند؛ در نتیجه‌گازی از اتمهای نقره (Ag) ایجاد می‌شودکه بعضی از آنها از شکاف باریکی می‌گذرند و باریکهٔ اتمی را تشکیل می‌دهند. یك طبل استوانه‌ای توخالی، که شکافی دارد وبسرعت حول محور خود می‌چرخد، درمقابل باریکه قراردارد. هنگامی که اتمهای نقره ازشکاف‌طبل عبورمی‌کنند، برای رسیدن به‌سطح مقابل طبل‌زمانهای متفاوتی صرف‌می‌کنند. زیرا اتم سریع‌کمتر از اتم کند زمان صرف‌می‌کند. بدین طریق چون طبل‌می‌چرخد اتمهای نقره باسرعتهای مختلف درنقاط متفاوت به سطح‌داخلی طبل برخورد می‌کنند و به‌آنجا می‌چسبند. بنابراین‌اندازه‌گیری ضخامت‌رسوب نقره برحسب‌فاصله، اندازه‌گیری توزیع‌سرعت‌های اتمی را فراهم می‌سازد.

در روش خیلی دقیقتر برای تعیین توزیع سرعتها، از اسبابی استفاده می‌شودکه مولکولهایی با سرعت ویژه را برمی‌گزینند. (به‌شکل ۶-۱۲ رجوع‌کنید. این‌روش مانندروش چرخهای دندانه‌دار فیزو برای اندازه‌گیری سرعت نور است.) دراین روش باریکهٔ اتمی از سوراخ وارد و در انتهای دیگر دستگاه آشکارسازی می‌شود. گزینشگر سرعت‌که بین چشمه و آشکارساز قراردارد، در ساده‌ترین حالت ازیك جفت قرص‌که روی محور مشترکی سوارند تشکیل شده است‌که می‌تواند با سرعت زاویه‌ای معینی بچرخد. هر دو قرص همسانند و روی پیرامون هرکدام از آنها شکافی قراردارد. این قرصهای گردان به عنوان دو دریچه عمل می‌کنندکه متناوباً باز یا بسته می‌شوند. هنگامی‌که قرصها کاملا دریك خط قراردارند و نمی‌چرخند، تمام مولکولها می‌توانند با عبور ازشکافهای دو قرص به‌آشکارساز برسند. اما زمانی‌که قرصها می‌چرخند، مولکولهایی که از اولین قرص عبور می‌کنند، نمی‌توانند به آشکارساز برسند مگر اینکه سرعت آنها طوری باشدکه زمان لازم برای رسیدن آنها

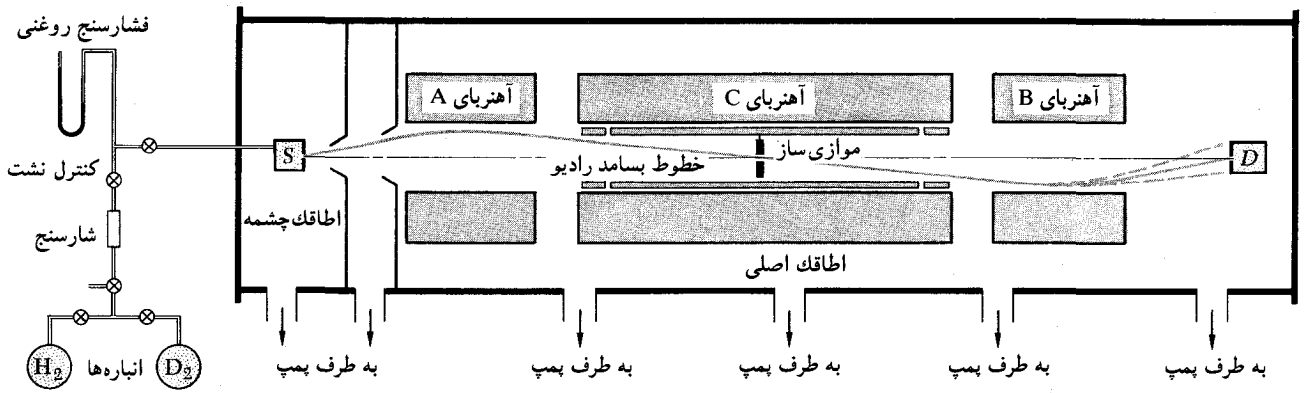


شکل ۶-۱۳. عکس یك دستگاه جدید باریکهٔ مولکولی که برای بررسی خواص مولکولها و اتمهای ئیدروژن استفاده می‌شود. (عکس با اجازهٔ پروفسور نرمان.اف رامسی استاد دانشگاه هاروارد چاپ شده است.)

به قرص دوم برابر با زمان یك دور این قرصها (یا تعداد صحیحی از دورها) باشد*. درسایر حالتها مولکولها به قسمت پرقرص دوم برخورد می‌کنند و متوقف می‌شوند. بنابراین سرعتهای‌زاویه‌ای‌متفاوت چرخش‌قرصها امکان‌می‌دهد مولکولها با تندیهای متفاوت به‌آشکارساز برسند. بدین‌ترتیب‌اندازه‌گیری تعداد نسبی مولکولهایی که در واحد زمان به‌آشکارساز می‌رسند وارسی‌مستقیم توزیع سرعتهای مولکولی را امکانپذیر می‌سازد. اعتبارتوزیع ماکسول باچنین آزمایشهایی بخوبی تأیید شده است.

پدیدهٔ نشت‌کاربردهای عملی‌دیگری نیز درخارج ازحوزهٔ باریکه‌های مولکولی دارد. به‌رابطهٔ (۶-۳۹) برگردیم وتوجه کنیم که با شناخت دمای مطلق T و $\bar{p}$ فشار گاز، می‌توان n و $\bar{v}$ را محاسبه کرد. از معادلهٔ حالت‌گاز کامل نتیجه می‌شود $n=\bar{p}/kT$. بعلاوه $\bar{v}$ تندی میانگین یك مولکول تقریباً برابر با محتملترین تندی‌آن، رابطهٔ (۶-۳۲) است؛ بدین‌طریق‌داریم $\bar{v}\propto(kT/m)^{1/2}$. و از رابطهٔ (۶-۳۹) به دست می‌آید

* به طور تجربی بآسانی می‌توان تفاوت بین دو عدد صحیح مختلف را تشخیص داد.



شکل ۶-۱۴. نمودارطرحواره‌ای‌که اجزای اصلی دستگاه باریکهٔ مولکولی عکس بالا را نشان می‌دهد. چشمهٔ مولکولها ظرف S است و D نوعی اسباب را نشان‌می‌دهدکه آشکارسازی‌مولکولهایی را که به‌انتهای دیگردستگاه می‌رسند امکانپذیر می‌سازد. میدان‌های مغناطیسی غیرهمگن حاصل از آهنرباهای A و B نیروهایی روی‌گشتاورهای مغناطیسی خیلی‌کوچك مولکولها اعمال‌می‌کنند و آنهارا درامتداد مسیرهای نشان داده شده منحرف می‌کنند. دراین آزمایشها اثر تابش رادیویی اعمال شده روی مولکولها درناحیهٔ آزمایش آهنربای C آشکارسازی می‌شود.

$$\mathcal{F}_0 \propto \frac{\bar{p}}{\sqrt{mT}} \qquad (۶-۴۲)$$

$\mathcal{F}_0$ بده نشت تابع جرم مولکول است ، زیـرا تندی میانگین مولکول سبك بزرگتر ازمولکول سنگین است ودر نتیجه‌سریعتر نشت می‌کند. از این خاصیت می‌توان بـرای ایجاد یك روش عملی جهت جداسازی ایزوتوپها استفاده‌کرد. فرض‌کنیم ظرفی را با غشایی‌کـه در آن تعداد بسیار زیادی سوراخ وجود دارد ببندندکه ازخلال‌آنها مولکولها بتوانند نشت‌کنند. اگراطراف این‌ظرف خلأ باشد و درآغاز بـا مخلوط گازی متشکل از دو ایزوتوپ پرشود، دراین صورت با گذشت زمان تـراکم نسبی ایـزوتوپ سنگینتر در ظرف D بتدریج افزایش خواهد یافت. همچنین‌گازی‌که درخارج جمع می‌شود، از لحاظ ایـزوتوپهای سبکتر غنی‌تر خواهد شد. این روش تفکیك ایزوتوپی عملا در به دست آوردن اورانیوم غنی شده از U^{235}، ایزوتـوپی‌که در حال حاضر درمعرض شکافت هسته‌ای قرارمی‌گیرد، حایز اهمیت عملی بوده است. بنابراین، درکار راکتورهـای هسته‌ای قدرت (یا ساخت سلاحهـای هسته‌ای) اهمیت عظیمی دارد . اورانیوم معمولی اساساً از ایـزوتوپ U^{238} تشکیل شده است، ولی با استفاده از ترکیب شیمیایی هگزا فلورید اورانیوم (UF_6)، که در دمای معمولی به‌صورت‌گاز است، می‌تـوان از طریق نشت، مولکولهای به‌جرمهای اندك سبکتر UF_6^{235} را از مولکولهای UF_6^{238} کـه خیلی فراوانتر واندکی سنگینترند جدا کـرد. اختلاف جرم بین این مولکولها آن قدرکوچك است‌که فرایند نشت‌باید به‌دفعات زیاد تکرار شود، تا به غلظت محسوساًخوبی از ایزوتوپ U^{235} برسیم.

۶-۵ قضیهٔ همپاری

توزیع‌کانونیك (بنادی) درشکل‌کلاسیك خود (۶-۱۰) تابعی از مختصات واندازه حرکتهاست که متغیرهـای پیوسته هستند. بنابراین هرگونـه محاسبهٔ مقدار میانگین را می‌تـوان به جای جمعهای گسسته به محاسبهٔ انتگرالها تبدیل‌کرد. دراین صورت،

انرژی میانگین دستگاه را می‌توان در بعضی شرایط به‌نحوی فوق‌العاده ساده محاسبه کرد.

برای اینکه دقیقتر سخن بگوییم، دستگاهی را در نظر می‌گیریم که در بیان کلاسیک با f مختصهٔ q_1 ، q_2 ، ... ، q_f و f اندازه حرکت متناظر p_1 ، p_2 ، ... ، p_f توصیف می‌شود. دراین‌صورت انرژی آن ، E تابعی از این متغیرهاست، یعنی $E=E(q_1, \ldots, p_f)$. غالباً این انرژی به شکل زیراست

$$E=\epsilon_i(p_i)+E'(q_1, \ldots, p_f) \qquad (۴۳-۶)$$

که درآن ϵ_i فقط تابعی از اندازه حرکت خاص p_i است و E' می‌تواند تابع تمام مختصات واندازه حرکتها به غیراز p_i باشد. (مثلا، شکل تابعی (۶-۴۳) در این حال می‌تواند به انرژی جنبشی یک‌ذره مربوط شود که فقط تابع مؤلفه‌های اندازه‌حرکت آن است درحالی که انرژی پتانسیل آن فقط به مکان آن بستگی دارد.) فرض کنید که دستگاه مورد نظر با چشمه گرمایی به‌دمای مطلق T در حال تعادل حرارتی باشد. در این صورت سهم ϵ_i مقدار میانگین انرژی در رابطهٔ (۶-۴۳) چقدر است؟

احتمال یافتن این دستگاه بامختصات واندازه حرکتهای آن‌در گستره‌ای حول $\{p_f, \ldots, p_1, q_f, \ldots, q_1\}$ ازتوزیع کانونیک (بنادی) رابطهٔ (۶-۱۰) به دست می‌آید که در آن ثابت C از رابطهٔ (۶-۱۱) تعیین می‌شود. طبق این تعریف ، مقدارمیانگین ϵ_i ، با انجام جمع (یا انتگرال‌گیری) روی تمام حالتهای ممکن دستگاه به‌دست می‌آید، یعنی

$$\bar{\epsilon}_i=\frac{\int e^{-\beta E(q_1,\ldots,p_f)}\epsilon_i dq_1 \cdots dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1,\ldots,p_f)} dq_1 \cdots dp_f} \qquad (۴۴-۶)$$

که در آن انتگرالها روی تمام مقادیر ممکن همه مختصات q_1 ، ... ، q_f وهمهٔ اندازه‌حرکتهای p_1 ، p_2 ، ... ، p_f انجام می‌شود. طبق رابطهٔ (۶-۴۳) رابطهٔ (۶-۴۴) به شکل زیر درمی‌آید

$$\epsilon_i=\frac{\int e^{-\beta(\epsilon_i+E')}\epsilon_i dq_1 \cdots dp_f}{\int e^{-\beta(\epsilon_i+E')} dq_1 \cdots dp_f}$$

$$=\frac{\int e^{-\beta\epsilon_i}\epsilon_i dp_i \int' e^{-\beta E'} dq_1 \cdots dp_f}{\int e^{-\beta\epsilon_i} dp_i \int' e^{-\beta E'} dq_1 \cdots dp_f}$$

که در آن از خاصیت ضرب در تابع نمایی استفاده کرده‌ایم. انتگرالهای «پریم‌دار» انتگرال‌گیری روی تمام مختصات q و اندازه حرکتهای p به استثنای p_i را نشان می‌دهد. اما نظر به اینکه انتگرال «پریم‌دار» صورت همان انتگرال «پریم‌دار» مخرج است، پس از ساده کردن بلافاصله نتیجهٔ زیر به دست می‌آید

$$\bar{\epsilon}_i=\frac{\int e^{-\beta\epsilon_i}\epsilon_i dp_i}{\int e^{-\beta\epsilon_i} dp_i} \qquad (۴۵-۶)$$

خلاصه، چون فقط متغیر p_i در ϵ_i دخالت دارد ، سایر متغیرها در محاسبهٔ مقدار میانگین ϵ_i وارد نمی‌شوند .

رابطهٔ (۶-۴۵) را نیزمی‌توان با نوشتن انتگرال‌صورت برحسب 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

$$\bar{\epsilon}_i=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i\right) \qquad (۴۶-۶)$$

که درآن حدود صریح انتگرال مبین این نکته است که اندازه حرکت p_i می‌تواند تمام مقادیر ممکن بین $-\infty$ تا $+\infty$ را به خود بگیرد.

اینك حالت خاصی را درنظرمی‌گیریم که درآن 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

$$\epsilon_i=bp_i^2 \qquad (۴۷-۶)$$

که درآن b مقدار ثابتی است. دراین‌صورت انتگرال(۶-۴۶) به شکل زیر درمی‌آید

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i=\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta bp_i^2} dp_i=$$

$$\beta^{-(1/2)}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy$$

که درآن متغیر $y\equiv\beta^{1/2}p_i$ رابه‌کار برده‌ایم. بنابراین

$$\ln\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\beta\epsilon_i}dp_i\right)=-\frac{1}{2}\ln\beta+\ln\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-by^2}dy\right)$$

ولی انتگرال طرف راست به‌هیچ‌وجه تابع β نیست. بنابراین از مشتق رابطهٔ (۶ـ۴۶) بسادگی به‌دست می‌دهد

$$\bar{\epsilon}_i=-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{1}{2}\ln\beta\right)=\frac{1}{2\beta}$$

یا

$$\boxed{\bar{\epsilon}_i=\frac{1}{2}kT} \qquad (۶ـ۴۸)$$

توجه کنید با اینکه درنقطهٔ شروع محاسبات (۶ـ۴۴) تعداد فوق‌العاده زیادی انتگرال دخالت داشتند، باوجود این‌توانستیم بدون محاسبهٔ یکی از آنها نتیجه نهایی (۶ـ۴۸) را به‌دست آوریم.

اگر شکلهای تابعی (۶ـ۴۳)و(۶ـ۴۷) یکسان‌می‌بودند جزاینکه‌به‌جای‌اندازه‌حرکت $\hat{p}_i$ مختصه‌مکان q_i قرارمی‌گرفت، تمام استدلالهای پیش معتبر باقی می‌ماندند و بازهم به نتیجهٔ (۶ـ۴۸) منجر می‌شدند. بنابراین نتیجهٔ کلی زیر را که به‌نام قضیهٔ همپاری مشهور است به‌دست می‌آوریم:

(۶ـ۴۸ الف) اگر یك دستگاه که درمکانیك آماری کلاسیك توصیف می‌شود در دمای‌مطلق T به‌حال تعادل باشد، مقدار میانگین هرجملهٔ مربعی مستقل انرژی آن برابر با $\frac{1}{2}kT$ است.

۶ـ۶ کاربردهای قضیهٔ همپاری

گرمای ویژهٔ یك‌گازکامل تك‌اتمی

انرژی یك مولکول درچنین‌گازی فقط انرژی جنبشی‌آن، رابطهٔ (۶ـ۱۲) است، یعنی

$$\epsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2) \qquad (۶ـ۴۹)$$

طبق قضیهٔ همپاری، مقدار میانگین هریك از سه‌جملهٔ آن برابر با $\frac{1}{2}kT$ است. ازآن بلافاصله نتیجه می‌شودکه

$$\bar{\epsilon}=\frac{3}{2}kT \qquad (۶ـ۵۰)$$

چون یك مول از گاز عبارت‌از N_a (عدد اووگادرو) مولکول است، بنابراین انرژی میانگین گاز برای هرمول عبارت است‌از

$$\bar{E}=N_a(\frac{3}{2}kT)=\frac{3}{2}RT \qquad (۶ـ۵۱)$$

که درآن $R\equiv N_ak$ ثابت گازهاست. دراین‌صورت‌طبق‌رابطهٔ (۵ـ۲۳) ، c_V گرمای ویژهٔ مولی درحجم ثابت برابر است‌با

$$c_V=\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}R \qquad (۶ـ۵۲)$$

این نتیجه مطابق است با نتیجهٔ (۵ـ۲۶) که قبلا برمبنای استدلال مکانیك کوانتومی روی‌گازی آن‌قدر رقیق که بتوان آن‌را کامل و ناواگن درنظر گرفت به‌دست‌آمده است*.

انرژی جنبشی یك مولکول دریك‌گاز

گازی راکه درنظر می‌گیریم، لازم نیست کامل باشد. دراین‌صورت انرژی یك مولکول به جرم m را می‌توان به‌شکل زیر نوشت

---

* طبق رابطهٔ (۶ـ۳۷)، اثرهای‌کوانتومی باید درمورد یك‌گاز به‌قدرکافی رقیق قابل چشم‌پوشی باشند. بنابراین می‌توان سازگاری بین نتایج کلاسیك وکوانتومی را پیش‌بینی‌کرد.

$$\epsilon=\epsilon^{(k)}+\epsilon'$$

که درآن

$$\epsilon^{(k)}=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$$

اولین جمله، $\epsilon^{(k)}$ انرژی جنبشی مولکول و فقط تابع مولفه‌های اندازه حرکت مرکز جرم آن p_x ، p_y و p_z است. درجملهٔ ϵ' ممکن است مکان مرکز جرم مولکول (چنانچه مولکول در میدان نیروهای خارجی واقع شود، یا چنانچه باسایرمولکولها برهم کنش قابل‌توجهی داشته باشد) دخیل باشد؛ همچنین‌ممکن است مختصات واندازه حرکتهایی‌که چرخش یانوسان اتمهای مولکول را نسبت به مرکز جرم آن توصیف می‌کنند (اگر مولکول تك‌اتمی نباشد) دخالت داشته باشند. ولی $\mathbf{p}$ اندازه حرکت مرکز جرم‌دخالت‌ندارد. بنابراین بازهم‌ازقضیهٔ همپاری می‌توان بلافاصله نتیجه گرفت‌که

$$\overline{\frac{1}{2m}p_x^2}=\overline{\frac{1}{2}mv_x^2}=\frac{1}{2}kT \qquad (۶-۵۳)$$

یا

$$\overline{v_x^2}=\frac{kT}{m} \qquad (۶-۵۴)$$

زیرا همچنانکه قبلا در رابطهٔ (۶-۲۶) متذکر شدیم، به‌علت تقارن، $\overline{v_x}=0$ است، نتیجهٔ (۶-۵۴)، $\overline{(\Delta v_x)^2}$ ، پراکندگی مولفهٔ سرعت v_x را نیز بیان می‌کند. دراین صورت برای‌مقدار میانگین سه‌جملهٔ مربعی‌انرژی‌جنبشی $\epsilon^{(k)}$ ، مثل رابطهٔ(۶-۵۰)، نتیجهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\overline{\epsilon^{(k)}}=\frac{3}{2}kT \qquad (۶-۵۵)$$

حرکت براونی

یك ذرهٔ ماکروسکوپیك به‌جرم m را (به اندازه‌حدودمیکرون) معلق درشاره‌ای به‌دمای مطلق T درنظر می‌گیریم. انرژی این ذره را می‌توان مجدداً به‌شکل زیر نوشت

$$\epsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+\epsilon'$$

دراینجا اولین جمله انرژی جنبشی است که $\mathbf{v}$ سرعت یا $\mathbf{p}=m\mathbf{v}$ اندازه حرکت مرکز جرم ذره را دربر می‌گیرد. درحالی‌که ϵ' انرژی وابسته به حرکت تمام اتمهای ذره نسبت به‌مرکزجرم‌آن است، دراین‌صورت قضیهٔ همپاری بازهم‌به‌نتایج (۶-۵۳) و (۶-۵۴) منجر می‌شود، یعنی

$$\overline{v_x^2}=\frac{kT}{m} \qquad (۶-۵۶)$$

نظر به‌اینکه به‌دلیل تقارن، مقدار میانگین $\overline{v_x}=0$ است، رابطهٔ (۶-۵۶)مستقیماً پراکندگی‌مولفهٔ سرعت v_x را به‌دست‌می‌دهد. بنا براین‌نتیجهٔ (۶-۵۶) بلافاصله نشان می‌دهدکه ذره‌بی‌حرکت نمی‌ماند ، بلکه همیشه سرعتی دارد که درافت‌وخیز است. بنا براین وجود حرکت‌براونی‌که دربخش۱-۴ ازآن بحث‌شد، نتیجهٔ فوری این نظریه است . همچنین نتیجه کمی (۶-۵۶) بروشنی نشان می‌دهدکه اگر m جرم ذره به‌قدرکافی بزرگ باشد، افت‌وخیزها آن‌قدر کوچك می‌شوند که قابل مشاهده نیستند.

نوسانگر هماهنگ

ذره‌ای به جرم m را که نوسانهای هماهنگ ساده دریك بعد انجام می‌دهد درنظر می‌گیریم. دراین صورت انرژی آن از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\epsilon=\frac{1}{2m}p_x^2+\frac{1}{2}\alpha x^2 \qquad (۶-۵۷)$$

دراینجا اولین جمله، انرژی جنبشی ذره است‌که اندازه‌حرکت آن با p_x نشان داده شده است. دومین جمله انرژی پتانسیل است‌که درآن x جابجایی ذرهٔ موجد نیروی بازگرداننده $-\alpha x$ و α یك ضریب ثابت (موسوم به ثابت فنر) است. فرض‌کنیدکه نوسانگر باچشمهٔ گرمایی به دمای T ، که به‌قدر

کافی بالاست، به‌حال تعادل باشد، به‌طوری‌که نوسانگر را بتوان در مکانیك کلاسیك توصیف کرد. دراین‌صورت قضیهٔ همپاری (۶–۴۸) را می‌توان بلافاصله درمورد هریك از جمله‌های درجه دوم (۶–۵۷) به‌کار بست و انرژی میانگین نوسانگر را به‌دست آورد

$$\bar{\epsilon}=\frac{1}{2}kT+\frac{1}{2}kT=kT \qquad (۶–۵۸)$$

۶–۷ گرمای ویژهٔ جامدات

اینك به‌عنوان آخرین کاربرد قضیهٔ همپاری، به‌بحث گرمای ویژهٔ جامدات در دماهایی به‌قدر کافی بالا می‌پردازیم به‌طوری که توصیف کلاسیك معتبر باشد. بنابراین جسم جامد ساده‌ای شامل N اتم را درنظر می‌گیریم؛ این جسم جامد می‌تواندمس، طلا، آلومینیوم، یا الماس باشد. به‌علت نیروهای متقابل بین اتمهای مجاور وضع تعادل مکانیکی پایدار جامد وضعی‌است که درآن اتمها درمکانهای منظمی درشبکهٔ بلورین جای‌گرفته‌اند. باوجود این، هراتم آزاد است درحول وضع تعادل خود کمی حرکت کند. طبیعتاً هنگامی‌که اتم درست در وضع تعادل خود جای‌گرفت نیرویی (ناشی‌از اتمهای مجاور) که اتم رامی‌کشد تا به‌وضع تعادل خود بازگرداند، صفر می‌شود. چون‌جابجایی اتم از وضع تعادلش همیشه خیلی کوچك است نیروی بازگرداننده باید، دراولین تقریب، صرفاً با مسافت جابجا شدهٔ اتم متناسب باشد. پس این تقریب، که معمولا عالی است، ایجاب می‌کندکه اتم درحول وضع تعادل خودحرکت‌هماهنگ ساده‌ای درسه بعد انجام دهد.

باانتخاب‌امتداد مناسب‌برای‌مختصات x ، y ، z حرکت یك اتم درامتداد یکی از این محورها، مثلا در راستای x، یك حرکت هماهنگ ساده با انرژی وابسته ϵ_x به شکل رابطهٔ (۶–۵۷) است، یعنی،

$$\epsilon_x=\frac{1}{2m}p_x^2+\frac{1}{2}\alpha x^2 \qquad (۶–۵۹)$$

دراینجا p_x مولفهٔ اندازه حرکت اتم درامتداد x و x مؤلفهٔ جابجایی اتم درامتداد x نسبت به‌وضع تعادل آن است. با نوشتن رابطهٔ (۶–۵۹)، فرض کرده‌ایم‌که اتم دارای جرم m است و درمعرض‌نیروی بازگرداننده‌ای به ضریب ثابت α قرار دارد. همچنین بسامد زاویه‌ای نوسان اتم در راستای x از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\omega=\sqrt{\frac{\alpha}{m}} \qquad (۶–۶۰)$$

رابطه‌هایی مشابه برای انرژیهای ϵ_y و ϵ_z وابسته به‌حرکت اتم در راستاهای y و z به‌دست می‌آیند. بنابراین انرژی کل اتم به‌شکل زیر است

$$\epsilon=\epsilon_x+\epsilon_y+\epsilon_z \qquad (۶–۶۱)$$

اگر جسم جامد در دمای مطلق T به‌حال تعادل باشد و دمای T آن‌قدر بالا باشدکه تقریب مکانیك‌آماری‌کلاسیك‌معتبر بماند، قضیهٔ همپاری را می‌توان فوراً برای هریك ازجمله‌های درجهٔ دوم (۶–۵۹) به‌کار برد. بنابراین مقدار میانگین ϵ_x فقط عبارت است از

$$\bar{\epsilon}_x=\frac{1}{2}kT+\frac{1}{2}kT=kT \qquad (۶–۶۲)$$

همچنین $\bar{\epsilon}_y=\bar{\epsilon}_z=kT$. دراین‌صورت طبق رابطهٔ (۶–۶۱)، انرژی میانگین یك اتم عبارت‌است‌از

$$\bar{\epsilon}=3kT$$

درنتیجه انرژی میانگین یك مول از جسم جامدکه محتوی N_a (عدد اووگادرو) اتم است صرفاً عبارت‌است‌از

$$\bar{E}=3N_akT=3RT \qquad (۶–۶۳)$$

که درآن $R=N_ak$ ثابت گازهای‌کامل است. پس طبق‌رابطهٔ (۵–۲۳) c_V گرمای ویژه مولی جسم جامد درحجم ثابت از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$c_V=\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

یا

$$c_V = 3R \qquad (۶-۶۴)$$

با استفاده از مقدار عددی R از رابطهٔ (۵-۴)، این مقدار برابر می‌شود با*

$$c_V \approx ۲۵ \text{ ژول} \cdot \text{مول}^{-1} \cdot \text{درجه}^{-1}$$

عمومیت نتیجهٔ (۶-۶۴) قابل توجه است. این نتیجه از جرم اتمی یا از مقدار α ثابت فنر کاملا مستقل است. بنابراین اگرجسم جامد محتوی اتمهایی باجرمهای متفاوت یا با ثابتهای فنر مختلف باشد، نتیجهٔ (۶-۶۴) باید بازهم معتبر بماند. اگر جسم‌جامد همسانگرد نباشد، نیروی بازگردانندهٔ وارد بریک‌اتم در راستاهای مختلف مقادیر مختلفی دارد. و دراین صورت ثابتهای بازگرداننده در راستاهای x ، y و z نیز متفاوت می‌شوند؛ ولی مقدار انرژی میانگین به‌ازای هراتم همیشه $3kT$ است و رابطهٔ (۶-۶۴) بازهم معتبر باقی می‌ماند. در واقع ، تحلیل دقیقی از ارتعاشات همزمان تمام اتمهای جسم جامدنشان می‌دهدکه توصیف براساس حرکتهای انفرادی تک‌تک اتمها نادرست است و حرکت هماهنگ ساده در واقع به‌وسیلهٔ اتمهایی

جدول ۶-۱. مقادیر c_p گرمای ویژهٔ مولی درفشار ثابت و c_V گرمای ویژهٔ مولی درحجم ثابت برای چند جسم جامد ساده در دمای $T = ۲۹۸^\circ\text{K}$. با انجام چند تصحیح‌کوچك، اندازه‌های c_V مستقیماً از مقادیر c_p که مستقیماً اندازه‌گیری‌شده‌اند به‌دست آمده‌اند. تمام مقادیر برحسب ژول $^{-1}$-درجه $^{-1}$-مول نوشته شده‌اند**.

جامد	c_p	c_V	جامد	c_p	c_V
آلومینیوم	۲۴٫۴	۲۳٫۴	بیسموت	۲۵٫۶	۲۵٫۳
کادمیوم	۲۶٫۰	۲۴٫۶	کربن (الماس)	۶٫۱	۶٫۱
مس	۲۴٫۵	۲۳٫۸	ژرمانیوم	۲۳٫۴	۲۳٫۳
طلا	۲۵٫۴	۲۴٫۵	سرب	۲۶٫۸	۲۴٫۸
پلاتین	۲۵٫۹	۲۵٫۴	سیلیسیوم	۱۹٫۸	۱۹٫۸
نقره	۲۵٫۵	۲۴٫۴	سدیم	۲۸٫۲	۲۵٫۶
قلع (فلزی)	۲۶٫۴	۲۵٫۴	تنگستن	۲۴٫۴	۲۴٫۴

* برحسب کالری $^{-1}$-درجه $^{-1}$-مول کالری $c_V \approx ۶$

** این‌داده‌های عددی از

Dwight E. Gray (ed.), *American Institute of Physics Handbook*, 2d ed, p. 4–48 (Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1963).

گرفته شده‌اند.

صورت‌می‌گیرد که همه باهم درگروههایی با اندازه‌های مختلف حرکت می‌کنند*. اما چون رابطهٔ (۶ـ۶۴) از جرمها و ثابتهای فنرمستقل است، بازهم معتبر باقی‌می‌ماند. بنابراین تنهامحدودیت رابطهٔ (۶ـ۶۴) این‌است که دما به‌قدرکافی بالا باشد تاتقریب کلاسیك بتواند معتبر بماند. بدین‌ترتیب رابطهٔ(۶ـ۶۴) گویای نتیجهٔ زیر است:

(۶ـ۶۶) در دمای به‌قدرکافی بالا، c_V گرمای ویژهٔ مولی تمام جامدات یکسان و مستقل از دما و برابر با $3R$ است.

بزودی خواهیم دید که درمورد اغلب جامدات (الماس استثنای واضحی‌است) دمای معمولی‌آن‌قدر بالاست که بررسی کلاسیك تقریباً معتبر است.

ازلحاظ تاریخی، اعتبار نتیجهٔ (۶ـ۶۶) نخست به‌طور تجربی کشف شد و به‌نام قانون دولون و پتی معروف شد. جدول ۶ـ۱ مقادیر اندازه‌گیری شدهٔ گرمای ویژه مولی c_p (در فشار ثابت) را برای چند جسم جامد در دمای معمولی نشان می‌دهد. مقادیر گرمای‌ویژه مولی c_V (در حجم ثابت)رامی‌توان از روی مقادیر متناظر با c_p و با انجام چند تصحیح کوچك محاسبه کرد**. می‌بینیم که مقادیر c_V فهرست شده درجدول، درمجموع، بامقدار رابطهٔ (۶ـ۶۵) که به‌وسیلهٔ نظریهٔ کلاسیك پیش‌بینی شده است نسبتاً خوب مطابقت دارند. باوجود این، درمورد سیلیسیوم و بویژه الماس این انطباق خوب نیست. دلیل آن این است که دراین جامدات آثارکوانتومی حتی در دمای بالایی درحدود ۳۰۰°K هنوز حایز اهمیتند.

اعتبار تقریب کلاسیك

ببینیم درچه شرایطی می‌توان انتظار داشت بحث کلاسیك معتبر بماند. این ضابطه بازهم از شرط (۶ـ۳) به‌دست می‌آید. بنابراین اتم‌مرتعشی را درنظر می‌گیریم، که ϵ_n انرژی وابسته به حرکت آن در راستای x است. دراین‌صورت طبق قضیهٔ همپاری در رابطهٔ (۶ـ۵۹)، 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 درحدود

$$p_0\approx\sqrt{\overline{p_x^2}}\approx\sqrt{mkT} \qquad (۶ـ۶۷)$$

است. برای تضمین اعتبار توصیف کلاسیك، آثار کوانتومی نباید مانع جاگیری اتم در داخل فاصلهٔ نمونهٔ s_0 درحدود دامنهٔ میانگین ارتعاش این اتم‌شود. ولی ازاعمال قضیهٔ‌همپاری در رابطهٔ (۶ـ۵۹) به‌دست می‌آید

$$\frac{1}{2}\alpha\overline{x^2}=\frac{1}{2}kT$$

درنتیجه بزرگی s_0 جابجایی اتم نوعاً درحدود

$$s_0\approx\sqrt{\overline{x^2}}\approx\sqrt{\frac{kT}{\alpha}} \qquad (۶ـ۶۸)$$

است. پس شرط (۶ـ۳) که مبین قابل چشم‌پوشی بودن اصل عدم قطعیت هایزنبرگ است به‌شکل سادهٔ زیر درمی‌آید

$$s_0p_0\approx kT\sqrt{\frac{m}{\alpha}}\gg\hbar$$

---

* این حرکات مدهای عادی جسم جامدند.

** اگر بگذاریم حجم جسم جامد اندکی تغییر کند، اندازه‌گیری‌گرمای ویژهٔ جامدات درفشار جوی خیلی آسان است. اما وقتی‌که دما افزایش می‌یابد تصور یك اسباب آزمایشگاهی‌که از انبساط حجم جلوگیری‌کند بسیار مشکل است. زیرا هنگامی‌که دما تغییرکند، چون حجم جامد فقطکمی تغییر می‌کند، اختلاف بین c_p و c_V خیلی‌کوچك است. این اختلاف را می‌توان به‌آسانی از روی اندازه‌گیری خواص ماکروسکوپیك جسم جامد موردنظر محاسبه‌کرد.

یا

$$\boxed{kT \gg \hbar\omega} \qquad (۶-۶۹)$$

که در آن ω، طبق رابطهٔ (۶-۶۰)، بسامد زاویه‌ای نوسان اتم درجسم جامد است. ضابطهٔ (۶-۶۹)، اعتبار تقریب کلاسیک را به‌صورت زیرهم می‌توان نوشت

$$T \gg \theta \qquad (۶-۷۰)$$

که در آن $\theta \equiv \hbar\omega/k$، پارامتر مشخص دمای جسم جامد مورد نظر است.

برآوردهای عددی

بزرگی ω بسامد نوسان اتمی را می‌توان از روی خواص کشسانی (کشایندی) جسم جامد موردنظر برآورد کرد. مثلا، فرض کنیم فشار کوچک Δp به‌جسم جامدی وارد شود*؛ کاهش حجم V به‌میزان ΔV از آن نتیجه می‌شود. کمیت κ که با رابطهٔ

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta p} \qquad (۶-۷۱)$$

تعریف می‌شود، تراکمپذیری جسم جامد نامیده می‌شود (علامت منفی به‌منظورمثبت گردانیدن κ واردشده است). تراکمپذیری بآسانی اندازه‌گیری می‌شود و درباره نیروهای مؤثر بین اتمهای جسم جامد اطلاعاتی به‌دست می‌دهد.

پس بکوشیم از روی تراکمپذیری κ، یك برآورد تقریبی از نیروی برآیند F که هنگام خارج شدن اتم از وضع تعادل خود برآن وارد می‌شود به‌دست آوریم. برای سهولت، فرض کنیدکه اتمهای جسم جامد درمرکز مکعبهایی به‌ضلع a قرارگرفته‌اند (بدینطریق فاصلهٔ بین اتمی نیز برابر a است). دراین‌صورت فشار اضافهٔ Δp وارد برسطح جامد متناظر با نیروی $F = a^2\Delta p$ است که برسطح a^2 که به‌وسیلهٔ یك اتم تنها اشغال شده است (به شکل ۶-۱۵ رجوع کنید) وارد می‌شود. بعلاوه، تغییر نسبی حجم جسم جامد دراثر افزایش فشار Δp برابر با تغییر نسبی حجمی است که به‌وسیلهٔ این اتم اشغال شده است، یعنی

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta(a^3)}{a^3} = \frac{3a^2\Delta a}{a^3} = \frac{3\Delta a}{a}$$

دراین‌صورت با استفاده ازتعریف تراکمپذیری (۶-۷۱)، F نیروی وارد براتم به‌وسیلهٔ 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 درآن α که نیروی F را به Δa جابجایی اتم از وضع تعادلش ربط می‌دهد از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\alpha = \frac{3a}{\kappa} \qquad (۶-۷۲)$$

بدین‌طریق با استفاده از تقریب سادهٔ شبکهٔ مکعبی اتمها درجسم جامد بسامد برآورد شده ارتعاش از رابطهٔ (۶-۶۰) باید تقریباً مساوی باشد با

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \approx \sqrt{\frac{3a}{\kappa m}} \qquad (۶-۷۳)$$

برای اینکه تصوری از مرتبهٔ بزرگیهای آن داشته‌باشیم،

* علامت p راکه برای فشار به‌کار می‌رود نباید باهمین علامت که برای نشان دادن اندازه حرکت به‌کار رفته است اشتباه‌کرد.

۵۳ر۱ درموردمس برآوردمی کنیم. پارامترهای اندازه گیری شده این فلز عبارتنداز*

جرم اتمی

$$\mu = ۶۳ر۵$$

چگالی

$$\rho = ۸ر۹۵ \text{ گرم (سانتی‌متر)}^{-۳}$$

تراکمپذیری

$$\kappa = ۷ر۳ \times ۱۰^{-۱۳} \text{ (سانتی‌متر)}^{۲} \text{(دین)}^{-۱}$$

طبق این اعداد برای جرم یك اتم بدست می‌آید

$$m = \frac{\mu}{N_a} = \frac{۶۳ر۵}{۶ر۰۲ \times ۱۰^{۲۳}} = ۱ر۰۵ \times ۱۰^{-۲۲} \text{ گرم}$$

چون $\rho = m/a^۳$ است، فاصلهٔ بین اتمی برابر می‌شود با

$$a = \left(\frac{m}{\rho}\right)^{۱/۳} = \left(\frac{۱ر۰۵ \times ۱۰^{-۲۲}}{۸ر۹۵}\right)^{۱/۳}$$

$$= ۲ر۳۴ \times ۱۰^{-۸} \text{ سانتی‌متر}$$

بدین‌طریق از رابطهٔ (۶ـ۷۳) برای بسامد زاویه‌ای ارتعاش بدست می‌آید

$$\omega \approx \left[\frac{۳(۲ر۳۴ \times ۱۰^{-۸})}{(۷ر۳ \times ۱۰^{-۱۳})(۱ر۰۵ \times ۱۰^{-۲۲})}\right]^{۱/۲}$$

$$= ۳ر۰۲ \times ۱۰^{۱۳} \frac{\text{رادیان}}{\text{ثانیه}}$$

یا بسامد متناظر آن

$$\nu = \frac{\omega}{۲\pi} \approx ۴ر۸ \times ۱۰^{۱۲} \frac{\text{سیکل}}{\text{ثانیه}} \qquad (۶ـ۷۴)$$

این بسامد درناحیهٔ زیر قرمز طیف الکترومغناطیسی واقع شده است.

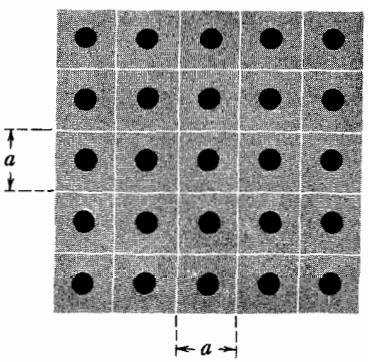
دراین‌صورت دمای مشخص θ که با رابطهٔ (۶ـ۷۰) تعریف‌شد برابر است با

$$\theta \equiv \frac{\hbar\omega}{k} = \frac{(۱ر۰۵۴ \times ۱۰^{-۲۷})(۳ر۰۲ \times ۱۰^{۱۳})}{۱ر۳۸ \times ۱۰^{-۱۶}}$$

$$\approx ۲۳۰^\circ\text{K} \qquad (۶ـ۷۵)$$

بنابراین هنگامی که $T \gg ۲۳۰^\circ\text{K}$ است، نتیجهٔ کلاسیك $c_v = ۳R$ باید برای مس معتبر باشد، یعنی دقت آن برای دماهایی در حدود دمای معمولی یا بالاتر درحد معقول است.

از سوی دیگر ، جسم جامدی مانند الماس را درنظر



شکل ۶ـ۱۵. برش سطحی ازجسم جامدی که درآن اتمها درشبکه مکعبی قرار دارند.

می‌گیریم، جرم اتمی هریك از اتمهای کربن مساوی ۱۲، یعنی ۵ مرتبه از جرم هراتم مس کوچکتر است.

---

* این داده‌های عددی از

Dwight E. Gray (ed), *American Institute of Physics Handbook*, 2d ed. (McGraw-Hill Book Company, New York, 1963).

گرفته شده است.

بعلاوه ، الماس جسم جامد بسیار سختی است ، یعنی تراکمپذیری آن خیلی کوچك و تقریباً سه‌مرتبه کوچکتر از تراکمپذیری مس است

$$\kappa = ۲٫۲۶ \times ۱۰^{-۱۳}\,(\text{دین})^{-۱}(\text{سانتی‌متر})^{۲}$$

بنابراین ω بسامد ارتعاش یك اتم کربن درالماس، طبق رابطهٔ (۶ـ۷۳) خیلی بزرگتر از بسامد اتم مس خواهد بود. به‌بیان دقیقتر برای الماس

$$(\rho = ۳٫۵۲\ \text{گرم}\,(\text{سانتی‌متر})^{-۳}\,(\text{چگالی})$$

پارامتر دمای برآورد شده برابر با $\theta \approx ۸۳۰^{\circ}\text{K}$ است. از این‌رو، تقریب کلاسیك برای الماس در دمای معمولی معتبر نیست و مقادیر کوچك c_V برای الماس درجدول ۶ـ۱ تعجب‌آور نیستند.

روشن است در دمای پایین، جایی که شرط (۶ـ۶۹) صادق نیست ، نتیجهٔ کلاسیك $c_V = ۳R$ باید از اعتبار بیفتد. در واقع، نتیجه بسیار کلی (۵ـ۳۲) نشان می‌دهد که اگر دما تا زیر گسترهٔ اعتبار (۶ـ۶۹) پایین بیاید گرمای ویژه c_V نهایتاً بایدنزول کند و درحد وقتی که $T \to ۰$، مقدار آن به‌سمت صفر میل می‌کند. هرگونه محاسبه درست درمکانیك کوانتومی باید به‌این‌نتیجهٔ حدی‌منجر شود. اگرفرض کنیم که تمام اتمهای جسم جامد با بسامد یکسان ω نوسان کنند، بآسانی می‌توان محاسبهٔ کوانتومی گرمای ویژهٔ c_V را انجام داد و رابطهٔ تقریبی برای c_V به‌دست‌آوردکه برای تمام دماها معتبر باشد. جزئیات این موضوع به‌عنوان تمرین درمسئلهٔ (۶ـ۲۱) بررسی خواهد شد.

خلاصهٔ تعریفها

فضای فاز فضای دکارتی چندبعدی که محورهای آن نمایشگر تمام مختصات و اندازه حرکتهای توصیف کنندهٔ یك دستگاه درمکانیك کلاسیك هستند. یك نقطه دراین فضا تمام مختصات و اندازه حرکتهای دستگاه را مشخص می‌کند.

توزیع ماکسولی سرعتها

رابطهٔ

$$f(\mathbf{v})d^{۳}\mathbf{v} \propto e^{-(۱/۲)\beta m v^{۲}} d^{۳}\mathbf{v}$$

تعداد میانگین مولکولهای یك گاز را در دمای مطلق T به‌دست می‌دهد که سرعتی بین $\mathbf{v}$ و $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ دارند. این مورد فقط مورد خاص از توابع کانونیك (بندادی) است.

نشت فرار مولکولهای داخل ظرف از خلال سوراخ کوچکی که بعد آن خیلی کوچکتر از مسافت آزاد میانگین است.

رابطه‌های مهم

اگر دستگاهی که به‌طور کلاسیك توصیف می‌شود در دمای مطلق T به‌حال تعادل باشد، هرجملهٔ درجهٔ دوم مستقل انرژی آن ε_i دارای مقدار میانگین زیر است

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{۱}{۲}kT \qquad (۱)$$

منابع برای مطالعات تکمیلی

O. R. Frisch, «Molecular Beams», Sci. American 212, 58 (May, 1965).

بحث جالبی است ازگسترهٔ فراخ تجارب فیزیك بنیادی که درآنها 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 دربارهٔ 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-Wesly Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1953).

D. K. C. MacDonald, *Faraday, Maxwell, and*

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

۶-۱ فضای فاز یك نوسانگر هماهنگ کلاسیك

انرژی یك نوسانگر هماهنگ دریك بعد، که مختصهٔ مکان آن x و اندازه حرکت آن p است، از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$E=\frac{1}{2m}p^2+\frac{1}{2}\alpha x^2$$

که درآن اولین جملهٔ طرف راست انرژی جنبشی آن، و جملهٔ دوم انرژی پتانسیل آن است. دراینجا m جرم ذرهٔ نوسانگر و α ثابت فنر مربوط به‌نیروی بازگرداننده است که روی ذره اثر می‌کند.

مجموعه‌ای ازچنین نوسانگرهایی را درنظر می‌گیریم که انرژی هر نوسانگر بین E و $E+\delta E$ قرار داشته باشد. باحل این مسئله به‌شکل کلاسیك ناحیهٔ حالتهای قابل‌حصول نوسانگر را درفضای فاز دوبعدی xp نشان دهید.

۶-۲ گازکامل درمیدان گرانشی

گازکاملی در دمای مطلق T دریك میدان گرانشی که با شتاب g روبه‌پایین (یا $z-$) نشان داده می‌شود به‌حال تعادل است. جرم هرمولکول m است.

الف) به‌کمك توزیع کانونیك (بنادی) درشکل کلاسیك آن، احتمال $\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ را پیدا کنید که یك مولکول مکانی بین $\mathbf{r}$ و $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ و اندازه حرکتی بین $\mathbf{p}$ و $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$ داشته باشد.

ب) احتمال $\mathcal{P}'(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ را برای اینکه مولکولی، صرف‌نظر از مکان آن درفضا، دارای سرعتی بین $\mathbf{v}$ و $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ باشد، باتقریب یك ضریب ثابت‌تناسب همگانی بیابید. این‌نتیجه را با احتمال متناظر آن درغیاب میدان گرانشی مقایسه کنید.

ج) احتمال $\mathcal{P}''(z)dz$ را برای اینکه مولکولی دریك لایه افقی به‌ضخامت بین z و $z+dz$ واقع شود، صرف‌نظر از سرعت مولکول یامکان آن درهرصفحه افقی، باتقریب‌یك‌ضریب تناسب همگانی به‌دست آورید.

۶-۳ بحث ماکروسکوپیك گاز کامل درمیدان گرانشی

گاز کامل مسئلهٔ قبل را از دیدگاه کاملا ماکروسکوپیك درنظر می‌گیریم. بانوشتن شرط تعادل مکانیکی برای لایه‌ای از گاز واقع بین ارتفاعهای z و $z+dz$، وبه‌کمك معادلهٔ حالت (۴-۹۲)، رابطهٔ $n(z)$ تعداد مولکولها در واحد حجم را در ارتفاع z، به‌دست آورید. این نتیجه را با نتیجه‌ای که برای $\mathcal{P}''(z)dz$ براساس مکانیك آماری درمسئلهٔ پیش به‌دست آمده است مقایسه کنید.

۶-۴ توزیع فضایی الکترونها در میدان الکتریکی استوانه‌ای

سیمی به‌شعاع r_0 با استوانهٔ فلزی به شعاع R و طول L هم‌محور است. سیم نسبت به‌استوانه درپتانسیل مثبت V قرار دارد. تمام‌دستگاه در دمای مطلق بالایی مانند T نگهداری می‌شود. بنابراین الکترونهای گسیلیده از فلزات گرم گاز رقیقی راتشکیل می‌دهندکه ظرف استوانه‌ای را پر می‌کنند وبا آن به‌حال تعادل درمی‌آیند. چگالی این الکترونها به‌قدری کم است که از برهم‌کنش الکتروستاتیك مشترك آنها می‌توان چشم‌پوشی کرد.

الف) به‌کمك قضیهٔ گاوس رابطهٔ میدان الکتروستاتیکی را درنقطه‌ای واقع درفاصلهٔ شعاعی r از سیم به‌دست آورید ($r_0<r<R$ است). فرض کنیدکه L طول استوانه بسیار دراز است به‌نحوی‌که بتوان از اثرهای لبهٔ آن چشم‌پوشی کرد.

ب) درتعادل حرارتی، الکترونها گازی با چگالی متغیر تشکیل می‌دهندکه تمام فضای بین سیم و استوانه را پرمی‌کنند. به‌کمك نتیجهٔ قسمت (الف) بستگی n تعداد الکترونها در واحد حجم را با r به‌دست آورید.

ج) ضابطهٔ تقریبی تعیین مقدار پایین‌ترین دمای T را معلوم کنید به‌طوری‌که چگالی الکترونی آنچنان ضعیف‌شودکه بتوانیم چشم‌پوشی از برهم‌کنش الکتروستاتیکی متقابل بین الکترونها را توجیه‌کنیم.

۶-۵ تعیین وزنهای مولکولی بزرگ ازطریق مرکز گریزی شدید

ماکرومولکولی (یعنی، یك مولکول بسیار بزرگ که وزن مولکولی آن چندین میلیون است) را درنظر می‌گیریم که در دمای مطلق T در شارهٔ تراکم‌ناپذیری به‌چگالی ρ غوطه‌ور است. حجم v را که چنین مولکولی اشغال می‌کند می‌توان معلوم فرض کرد. زیرا حجم مولی ماکرومولکولها را می‌توان با اندازه‌گیریهای حجم محلولی از این ماکرومولکولها تعیین کرد. دراین‌صورت محلول رقیقی از ماکرومولکولها را دریك دستگاه مرکزگریزقوی قرار می‌دهند که باسرعت زاویه‌ای‌زیاد ω می‌چرخد. درچارچوب مرجعی که با دستگاه مرکزگریز نیز می‌چرخد، به هر ذره به جرم m درحال سکون نسبت به‌این چارچوب نیروی مرکزگریزی وارد می‌شود که سوی آن روبه بیرون و مقدار آن $m\omega^2 r$ است، که درآن r فاصلهٔ ذره از محور چرخش است.

الف) نیروی‌برآیند وارد بریك ماکرومولکول به‌جرم m دراین چارچوب مرجع، وقتی که نیروی شناوری شارهٔ اطراف مولکول درنظر گرفته‌می‌شود، چقدر است؟

ب) فرض کنید که دراین چارچوب مرجع حالت تعادل حاصل شده باشد به‌طوری که $n(r)dr$ تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم، مستقر درفاصله‌ای از محور چرخش، بین r و $r+dr$ مستقل‌از زمان باشد. بااستفاده از توزیع کانونیك (بندادی)، تعداد $n(r)dr$ را (با منظورکردن یك ثابت تناسب) برحسب r به‌دست آورید.

ج) با اندازه‌گیری جذب نور درمحلول می‌توان تعداد نسبی مولکولهای $n(r)$ را برحسب r اندازه‌گیری کرد. نشان دهید چگونه ازچنین اندازه‌گیریهایی می‌توان برای به‌دست آوردن m جرم ماکرومولکول استفاده کرد.

+۶-۶ فاصله جدایی اتمهای مغناطیسی درمیدان مغناطیسی ناهمگن

یك محلول آبی در دمای آزمایشگاه T محتوی اتمهای مغناطیسی با غلظت کم است که هریك از آنها اسپین ۱/۲ و گشتاور مغناطیسی μ_0 دارد. این محلول دریك میدان مغناطیسی خارجی قرار دارد. شدت میدان در داخل حجم محلول ناهمگن است. به‌بیان دقیقتر، مولفهٔ z این میدان مغناطیسی B درامتداد z به‌طور یکنواخت برحسب z افزایش می‌یابد، درته محلول که درآن $z=z_1$ است مقدار B_1 را و دربالای محلول که درآن $z=z_2$ است مقدار بیشتر B_2 را به‌خود می‌گیرد.

الف) به‌فرض، $n_+(z)dz$ تعداد میانگین اتمهای مغناطیسی باشدکه گشتاور مغناطیسی آنها در راستای z بین z و $z+dz$ جای گرفته‌اند نسبت. $n_+(z_2)/n_+(z_1)$ چقدر است؟

ب) به‌فرض، $n(z)dz$ تعدادمیانگین کل اتمهای مغناطیسی (درهردوسوی سمتگیری اسپین) باشدکه بین z و $z+dz$ جای گرفته‌اند. نسبت $n(z_2)/n(z_1)$ چقدر است؟ آیا این نسبت کوچکتر، برابر، یا بزرگتر از واحد است؟

ج) با استفاده از رابطهٔ $\mu_0 B \ll kT$، جواب قسمتهای پیش را ساده‌کنید.

د) اگر مرتبهٔ بزرگی مگنتون بوهر، $B_1 = 0$ و گاؤس $B_2 = 5 \times 10^4$ باشند بزرگی‌نسبت $n(z_2)/n(z_1)$ را در دمای‌معمولی‌وقتی که $\mu_0 \approx 10^{-20}$ (کاؤس)ارگ$^{-1}$ است به‌طور عددی برآورد کنید.

۶-۷ محتملترین انرژی مولکول درگاز

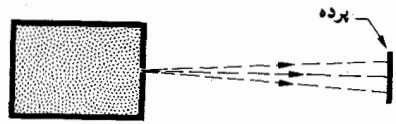
محتملترین انرژی جنبشی مولکولی $\tilde{\varepsilon}$ که با توزیع ماکسولی سرعتها توصیف می‌شود چقدر است؟ آیا این انرژی برابر $\frac{1}{2} m\bar{v}^2$ است، که درآن $\bar{v}$ محتملترین تندی مولکول است؟

۶-۸ بستگی نشت به دما

مولکولهای‌گاز محبوس دریك ظرف ازطریق سوراخ کوچکی درخلایی که ظرف را احاطه‌کرده است نشت می‌کنند. فرض کنید که فشارگاز داخل ظرف ثابت نگهداشته شده و دمای آن دوبرابر شود.

الف) تعداد مولکولهایی که در واحد زمان از سوراخ خارج می‌شوند باچه سازه‌ای تغییر می‌کنند؟

ب) نیروی‌وارد بر پرده‌ای که‌درفاصله‌ای درمقابل‌سوراخ آویخته است با چه‌سازه‌ای تغییر می‌کند؟



شکل ۶-۱۶. نشت باریکه و برخورد به‌یك پرده.

۶-۹ انرژی جنبشی میانگین یك مولکول

مولکولهای یك گاز کامل تك‌اتمی به‌طریق نشت از خلال سوراخ کوچکی در دیوارهٔ ظرفی که در دمای مطلق T نگهداری شده است خارج می‌شوند. بدون هیچ محاسبه‌ای وبا اکتفا به استدلال فیزیکی، آیامی‌توان انتظار داشت که $\bar{\epsilon}_0$ انرژی جنبشی میانگین یك مولکول درباریکه نشتی برابر، بیشتر یا کمتراز $\bar{\epsilon}_i$ انرژی‌جنبشی میانگین یك مولکول در داخل ظرف باشد؟

۶-۱۰ افت فشار درظرفی‌که نشت می‌کند

ظرفی به‌حجم V با دیواره‌های بسیار نازك، که در دمای ثابت T نگهداری شده است، محتوی گازی است که از طریق سوراخ کوچکی به‌سطح A بآهستگی به‌خارج نشت می‌کند. فشار خارجی آن‌قدر پایین است که می‌توان پذیرفت که ازخارج به‌داخل ظرف نشت وجود ندارد. زمان لازم برای اینکه فشار داخل ظرف به‌نصف کاهش یابد چقدر است؟ نتیجه را برحسب A و V و سرعت میانگین مولکولی $\bar{v}$ به‌دست آورید.

۶-۱۱ پمپاژ کریوژنیك (پمپاژ در دمای پایین)

گازهای ظرفی را می‌توان باکاهش دمای بعضی از دیواره‌هایش ازآن خارج کرد. این روشی است که غالباً برای به‌دست آوردن خلأ بسیار خوب که دربسیاری از آزمایشهای فیزیکی موردنیاز است به‌کار می‌رود. برای روشن کردن اساس این روش، یك‌حباب کروی به‌شعاع ۱۰ سانتی‌متر را درنظر می‌گیریم، که در دمای معمولی ($300^\circ K$) نگهداری‌شده‌است، جز $1\ cm^2$ از سطح آن که در دمای ازت مایع ($77^\circ K$) نگهداری شده است. درابتدا حباب محتوی بخار آب به‌فشار ۰٫۱ میلی‌متر جیوه است. با فرض‌اینکه هر مولکول آب که به‌قسمت‌سرد سطح برخورد می‌کند می‌چگالد و به‌آنجامی‌چسبد، زمان لازم را برای‌اینکه فشار داخل ظرف تا 10^{-6} میلی‌متر جیوه پایین آید برآورد کنید.

۶-۱۲ جداکردن ایزوتوپها ازطریق نشت

ظرفی دیواره‌های متخلخل دارد، که دارای تعداد زیادی سوراخهای کوچکند. مولکولهای گاز می‌توانند به‌طریق نشت از این سوراخها بگذرند و به‌داخل ظرف مناسبی تخلیه شوند. ظرف اول از یك گاز رقیق که از دونوع مولکول، به‌جرمهای متفاوت m_1 و m_2 تشکیل شده‌است پرشده است و این اختلاف جرم ناشی از دو ایزوتوپ مختلف از یك اتم است. غلظت مولکولهای‌نوع اول را در داخل‌ظرف c_1 و غلظت مولکولهای نوع دوم را c_2 می‌نامیم. (غلظت c_i نسبت تعداد مولکولهای نوع i به‌تعدادکل مولکولها است.) این غلظتهای داخل ظرف رامی‌توان به‌کمك تغذیه آن‌با شار یکنواختی ازگاز تازه به‌جای گازی که ازآن نشت‌کرده است ثابت نگهداشت.

الف) اگر c'_1 و c'_2 غلظتهای دونوع مولکول در داخل ظرف شمارهٔ ۲ باشد، نسبت c'_2/c'_1 چقدر است؟

ب) بدین‌ترتیب با استفاده از گاز UF_6، می‌توان برای تفکیك U^{235} از U^{238} اقدام کرد که از این دونوع ایزوتوپ اورانیوم، نخستین آن نوعی است که واکنش‌های‌شکافت‌هسته‌ای را آغاز می‌کند. دراین‌صورت مولکولهای موجود در داخل ظرف UF_6^{238} و UF_6^{235}هستند. (غلظتهایی از این مولکولها که مربوط به‌وفور طبیعی این دوایزوتوپ اورانیوم است عبارت است از $c_{238}=99.3\%$ و $c_{235}=0.7\%$). نسبت c'_{235}/c'_{238} مربوط به‌این مولکولها را بعداز نشت حساب کنید. نتیجه را برحسب نسبت غلظتهای اولیهٔ c_{235}/c_{238} بیان‌کنید.

۶-۱۳ تغییر غلظت دراثر نشت

یکی از دیواره‌های ظرفی از غشای متخلخل با تعداد زیادی سوراخ کوچك درست شده است. اگر ظرف ازگازی به‌فشار میانگین نسبتاً پایین $\bar{p}$ پرشود، این‌گاز درخلایی که

اطراف ظرف را احاطه کرده است نشت خواهد کرد. هنگامی که ظرف در دمای معمولی و درفشار $\bar{p}$ از هلیوم پرشود می‌بینیم که بعداز یك ساعت فشار آن به $\bar{p}$ (۱/۲) کاهش می‌یابد.

فرض کنید که ظرف در دمای معمولی و فشار کل $\bar{p}$ از مخلوطی ازهلیوم (He) ونئون(Ne) پرشده باشد، که‌غلظتهای اتمی هردوی آنها ۵۰٪ است (یعنی ۵۰٪ از اتمها هلیوم و۵۰٪ از اتمها نئون هستند) . نسبت غلظتهای اتمی نئون و هلیوم n_{Ne}/n_{He} پس‌از یك ساعت چقدر خواهد شد؟ نتیجه را برحسب وزن اتمی نئون μ_{Ne} و هلیوم μ_{He} بیان کنید.

۶-۱۴ محاسبهٔ مقادیر میانگین یك مولکول در داخل گاز

گازی از مولکولهای درحال سکون، هرکدام به‌جرم m و در دمای مطلق T به‌حال تعادل حرارتی است. اگر $\mathbf{v}$ سرعت یك 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) $\overline{v^2 v_x}$

د) $\overline{v_x^2 v_y}$

ه) $\overline{(v_x+bv_y)^2}$ که درآن b مقدار ثابتی است.

(راهنمایی: دلایل مربوط به تقارن وقضیهٔ همپاری، بدون هیچ محاسبه‌ای برای پاسخ به‌تمام این پرسشها کفایت می‌کنند.)

۶-۱۵ پهن‌شدگی دوپلر درخطوط بینابی

گازی از اتمها، هرکدام به‌جرم m ، در داخل ظرفی به دمای مطلق T نگهداری شده است. اتمها نوری گسیل می‌دارند که از میان دریچه‌ای روی دیوارهٔ ظرف (در راستای x) عبور می‌کند وازاین‌رو می‌توان آن‌را به‌صورت خط بینابی دریك بینابنما مشاهده کرد. یك اتم ایستور باید نوری با بسامدکاملا معین ν_0 گسیل دارد. درمقابل به‌علت اثر دوپلر، هنگامی که مولفهٔ سرعت نورگسیلی از اتم در راستای x مساوی v_x است بسامد نور رویت شده دیگر با بسامد ν_0 برابر نخواهد بود ، بلکه بتقریب از رابطه زیر به‌دست می‌آید

$$\nu = \nu_0\left(1+\frac{v_x}{c}\right)$$

که‌درآن c سرعت‌نوراست. درنتیجه تمام نور رسیده به‌بیناب‌نما دربسامد ν_0 نیست، بلکه‌باتوزیع‌شدت $I(\nu)d\nu$ مشخص‌می‌شود که بخشی ازتابش‌راکه درگسترهٔ بسامد ν و $\nu+d\nu$ قرار دارد به‌دست می‌دهد.

الف) $\bar{\nu}$ بسامد میانگین نور مشاهده شده دربیناب‌نما را محاسبه کنید.

ب) $\overline{(\nu-\bar{\nu})^2} = \overline{(\Delta\nu^2)}$ پراکندگی‌دربسامد نورمشاهده شده دربیناب نما را پیداکنید.

ج) نشان‌دهیدچگونه‌اندازه‌گیریهای $\Delta\nu = [\overline{(\Delta\nu)^2}]^{1/2}$ پهنای‌یك خط بیناب مشاهده شده درنوری‌که ازیك ستاره‌می‌آید امکان می‌دهد دمای این ستاره را معین کنند.

۶-۱۶ گرمای ویژه تك‌لایهٔ متحرك برآشامیده

اگر سطح جسم جامدی درخلأ کافی قرار گیرد ، تك لایه‌ای، با ضخامتی برابر با قطر مولکولی، روی سطح جسم تشکیل می‌شود. (دراین‌صورت می‌گویند که مولکولها روی این سطح‌برآشامیده شده‌اند.) مولکولهاتوسط نیروهایی که به‌وسیلهٔ اتمهای جامد روی آنها اعمال می‌شود روی سطح نگه‌داشته می‌شوند، اما می‌توانند روی سطح بآزادی در دوبعد جابجا شوند. بنابراین مولکولها با تقریب خوبی یك گاز دوبعدی کلاسیك را تشکیل می‌دهند. بدین‌ترتیب اگرمولکولها تك‌اتمی و در دمای مطلق T باشند، گرمای ویژهٔ مولی مولکولهایی که بدین‌طریق روی سطحی به‌اندازهٔ معلوم‌برآشامیده می‌شوندچقدر است؟

۶-۱۷ بستگی مقاومت ویژهٔ الکتریکی فلز با دما

ρ مقاومت ویژهٔ الکتریکی فلزی بااحتمال پراکنده شدن یك الکترون به‌وسیلهٔ اتمهای مرتعش شبکه متناسب است، واین احتمال نیز به‌نوبه‌خود متناسب با مجذور میانگین دامنهٔ ارتعاش

این اتمهاست. در گسترهٔ نزدیک به‌دمای محیط، یا بالاتر از آن که مکانیک آماری کلاسیک را می‌توان در بررسی ارتعاشات اتمها در فلز با اطمینان به‌کار برد، ρ مقاومت ویژهٔ الکتریکی فلز چگونه به‌دمای مطلق آن بستگی دارد؟

۶-۱۸ حدنظری دقت در اندازه‌گیری وزن

یک ترازوی فنری خیلی حساس عبارت از فنری از کوارتز است که از تکیه‌گاه ثابت آویزان است. ثابت فنر α است، یعنی وقتی که فنر به‌اندازهٔ x کشیده شود، نیروی بازگرداننده فنر برابر $-\alpha x$ است. این ترازو در محلی که شتاب گرانی g است در دمای مطلق T قرار دارد.

الف) اگر جسم فوق‌العاده کوچکی به‌جرم M به فنر آویزان شود، $\bar{x}$ افزایش طول میانگین که از آن نتیجه می‌شود چقدر است؟

ب) مقدار افت و خیزهای حرارتی این جسم، $\overline{(x-\bar{x})^2} \equiv \overline{(\Delta x)^2}$، حول وضع تعادل آن چقدر است؟

ج) وقتی که افت‌وخیزها خیلی بزرگ است، یعنی $\bar{x} \gg [\overline{(\Delta x)^2}]^{1/2}$، اندازه‌گیری جرم یک جسم غیرممکن می‌شود. کمترین جرم M که می‌توان آن‌را با این ترازو اندازه‌گیری کرد چقدر است؟

۶-۱۹ گرمای ویژه نوسانگرهای ناهماهنگ

یک نوسانگر یک‌بعدی (ولی نه نوسانگر سادهٔ هماهنگ) در نظر می‌گیریم که با مختصهٔ مکان x و اندازه حرکت p توصیف می‌شود و انرژی آن از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + bx^2 \qquad (1)$$

که در آن جمله اول سمت راست انرژی جنبشی و جملهٔ دوم انرژی پتانسیل آن است. در اینجا m جرم نوسانگر را نشان می‌دهد و b ضریب ثابتی است. فرض کنید که این نوسانگر با چشمهٔ گرمایی به‌دمای T در حال تعادل است و T آن‌قدر بالاست که بتوان تقریب مکانیک کلاسیک را به‌کار برد.

الف) انرژی جنبشی میانگین این نوسانگر چقدر است؟

ب) انرژی پتانسیل میانگین آن چقدر است؟

ج) انرژی کل میانگین آن چقدر است؟

د) مجموعه‌ای از ذرات را با برهم‌کنش کم در نظر می‌گیریم که هرذرهٔ آن در یک بعد در حال ارتعاش است یعنی انرژی میانگین آن از رابطهٔ (۱) به‌دست می‌آید. گرمای ویژه مولی این ذرات در حجم ثابت چقدر است؟

(راهنمایی: در اینجا برای پاسخ دادن به‌این سؤالها محاسبهٔ هیچ انتگرالی لازم نیست.)

۶-۲۰ گرمای ویژهٔ یک جسم جامد شدیداً ناهمسانگر

جسم جامدی را که ساختار لایه‌ای بلورین آن به‌شدت ناهمسانگر است در نظر می‌گیریم. هر اتم از این ساختار را می‌توان نوسانگری انگاشت که ارتعاشهای هماهنگ ساده در سه بعد انجام می‌دهد. نیروهای بازگرداننده در راستاهای موازی با یک لایه بسیار بزرگند. ازاین‌رو هردو بسامد طبیعی نوسانها، در راستاهای x و y واقع در صفحهٔ این لایه برابر با مقداری مانند $\omega_{\parallel}$ است، آن قدر بزرگ که $\hbar\omega_{\parallel}$ خیلی بزرگتر از kT انرژی حرارتی در دمای محیط است، یعنی $\hbar\omega_{\parallel} \gg 300k$. ازطرف دیگر نیروی بازگرداننده عمود بر این لایه کوچک است. پس $\omega_{\perp}$ بسامد نوسان یک اتم در راستای z عمود بر لایه آن‌قدر کوچک است که $\hbar\omega_{\perp} \ll 300k$. بر پایهٔ این مدل گرمای ویژهٔ مولی (در حجم ثابت) این جسم جامد در دمای $300^{\circ}K$ چقدر است؟

۶-۲۱ نظریهٔ کوانتومی گرمای ویژهٔ جامدات

برای بررسی ارتعاشهای اتمی یک جسم جامد در مکانیک کوانتومی، از تقریب ساده‌ای استفاده کنید که در آن برای اتم مدل زیر را فرض می‌کنند: هر اتم جسم جامد، مستقل از سایر اتمها، در هریک از سه راستای ممکن خود با بسامد زاویه‌ای یکسان ω ارتعاش می‌کند. بنابراین جسم جامد متشکل از N اتم، هم‌ارز با مجموعه‌ای از $3N$ نوسانگر یک‌بعدی مستقل است که با بسامد ω ارتعاش می‌کنند. حالتهای کوانتومی ممکن هریک از این نوسانگرها ترازهای انرژی گسسته‌ای دارند که از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آیند

$$\epsilon_x = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega \qquad (۱)$$

که در آن عدد کوانتومی n می‌تواند مقادیر ممکن $n = ۰,۱,۲,۳,\ldots$ را به‌خود بگیرد.

الف) فرض کنید جسم جامد در دمای مطلق T به‌حال تعادل است. برای محاسبهٔ $\bar{\epsilon}$ انرژی میانگین یك نوسانگر و همچنین $\bar{E} = N\bar{\epsilon}$ انرژی کل میانگین اتمهای مرتعش در جسم جامد به کمك ترازهای انرژی (۱) و توزیع کانونیك (بندادی) مانند مسئلهٔ ۴ـ۲۲ عمل کنید.

ب) برای محاسبهٔ c_V گرمای ویژهٔ مولی جسم جامد، به‌کمك نتیجه‌قسمت (الف) و مانند مسئلهٔ ۵ـ۲۰ عمل کنید.

ج) ثابت کنید که نتیجهٔ قسمت (ب) را می‌توان به‌شکل زیر نوشت

$$c_V = ۳R\frac{w^۲e^w}{(e^w-۱)^۲} \qquad (۲)$$

که در آن داریم

$$w \equiv \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{\theta}{T} \qquad (۳)$$

و در آن $\theta \equiv \hbar\omega/k$ عبارت از پارامتر دماست که قبلا با رابطهٔ (۶ـ۷۰) تعریف شده است.

د) ثابت کنید زمانی که $T \gg \theta$ است، نتیجهٔ (۲) همانطور که پیش‌بینی می‌شود به‌سمت مقدار کلاسیك $c_V = ۳R$ میل می‌کند.

ه) ثابت کنید رابطهٔ (۲)، که c_V را به‌دست می‌دهد، همان‌طور که انتظار می‌رود، هنگامی که $T \to ۰$، c_V به‌سمت صفر میل می‌کند.

و) در حالت حدی که در آن $T \ll \theta$ است، یك رابطهٔ تقریبی برای نتیجهٔ (۲) به‌دست آورید.

ز) منحنی نمایش تخمینی c_V را برحسب دمای مطلق T رسم کنید.

ح) به‌کمك ضابطهٔ (۶ـ۱) بررسی کنید در پایین‌تر از چه‌دمایی دیگر انتظار نمی‌رود که بتوان تقریب کلاسیك را بکار برد. نتیجهٔ خود را با شرط (۶ـ۶۹) که موارد کاربرد نظریهٔ کلاسیك گرماهای ویژه را معین می‌کند قیاس کنید.

[با استفاده از تقریبهایی که در این مسئله منظور شدند، اینشتین برای نخستین‌بار رابطهٔ (۲) را درسال ۱۹۰۷/۱۲۸۶ به‌دست آورد. سپس با استفاده از اندیشه‌های جدید کوانتومی، توانست رفتار گرمای ویژه‌را که به‌طور تجربه‌ای مشاهده می‌شوند و براساس نظریهٔ کلاسیك توجیه‌پذیر نبودند توجیه کند.]

فصل ۷

برهم‌کنش کلی ترمودینامیک

۷-۱ بستگی تعداد حالتها به پارامترهای خارجی

۷-۲ رابطه‌های کلی معتبر در تعادل

۷-۳ کاربرد در گاز کامل

۷-۴ نتایج بنیادی در ترمودینامیک آماری

۷-۵ شرایط تعادل

۷-۶ تعادل بین فازها

۷-۷ تبدیل کاتورگی به نظم

خلاصهٔ تعریفها

رابطه‌های مهم

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

فصل ۷

برهم‌کنش کلی ترمودینامیک

تا اینجا اساساً از برهم‌کنش حرارتی سخن گفتیم. برای دستیابی به نتایج کاملاکلی، باید بررسیهایمان را کمی بسط دهیم تا مورد برهم‌کنش دلخواه بین دستگاههای ماکروسکوپیك را در آن بگنجانیم. بنابراین، در دو بخش آینده کوشش خواهیم کرد با مطالعهٔ آنچه که با تغییر دادن پارامترهای خارجی دستگاه برهم‌کننده رخ می‌دهد، گفتار فصل ۴ را تعمیم دهیم. در این صورت برهم‌کنش می‌تواند انجام کار و هم مبادلهٔ گرما را شامل شود. با درك این مورد کلی، آخرین حلقهٔ مفقوده را در بسط سلسله نظراتمان تکمیل خواهیم کرد و آنگاه تمام نتایج بنیادی ترمودینامیك آماری را به دست خواهیم آورد. توانایی این نظریه باکاربردهای بسیار گوناگون آن در فیزیك، شیمی، بیوشیمی و مهندسی به اثبات رسیده است. اینك به ذکر تنها چند مثال روشن ومهم دراین مورد اکتفا می‌کنیم.

۷-۱ بستگی تعداد حالتها به پارامترهای خارجی

یك دستگاه ماکروسکوپیك را درنظرمی‌گیریم که با یك یا چند پارامترخارجی، مانند حجم آن V یا میدان مغناطیسی خارجی B که در آن جای دارد مشخص می‌شود. برای سهولت، موردی را درنظرمی‌گیریم که درآن‌تنها یکی‌ازاین پارامترهای خارجی، مثلا x، بتواند آزادانه تغییر کند؛ سپس تعمیم به موردی که در آن چندتا از این پارامترها وجود داشته باشند بلافاصله صورت می‌گیرد. دراین صورت Ω تعداد حالتهای کوانتومی این‌دستگاه درفاصلهٔ انرژی ثابت بین E و $E+\delta E$، نه تنها به انرژی E، بلکه به مقدار ویژه‌ای‌که پارامتر خارجی x به خود می‌گیرد، نیزبستگی‌دارد. بنابراین‌می‌توانیم رابطهٔ تابعی $\Omega=\Omega(E\,,\,x)$ را بنویسیم. بویژه، آنچه مورد نظرما خواهد بود بستگی Ω به x است.

E_r انرژی حالت کوانتومی r بستگی به مقداری داردکه پارامتر خارجی x به خود می‌گیرد، یعنی $E_r=E_r(x)$. وقتی که مقدار پارامترخارجی x به اندازهٔ بینهایت‌کوچك dx تغییر کند، E_r انرژی حالت r نیز متقابلا مقداری به اندازهٔ زیرتغییر خواهدکرد

$$dE_r=\frac{\partial E_r}{\partial x}dx=X_r dx \qquad (۱-۷)$$

که در آن علامت اختصاری سادهٔ زیر را واردکرده‌ایم

$$X_r\equiv\frac{\partial E_r}{\partial x} \qquad (۲-۷)$$

معمولا تغییرمعلوم dx درپارامترخارجی، انرژی‌حالتهای مختلف را به‌اندازه‌های متفاوت تغییرمی‌دهد. بنابراین مقدار $\partial E_r/\partial x$ به حالت ویژهٔ مورد نظر r بستگی دارد، و بدین طریق X_r می‌تواند درحالتهای مختلف مقادیر متفاوتی به‌خودگیرد.

برای سهولت فهم، مقادیرممکن X_r را به فواصل کوچك به اندازه‌های ثابت δX تقسیم می‌کنیم. دراین صورت‌هنگامی که پارامتر خارجی دارای مقدار x است، تعداد حالتهای کل $\Omega(E\,,\,x)$ را، که انرژیی بین E و $E+\delta E$ دارند، درنظر می‌گیریم. در بین این حالتها ابتدا نظر خود را به زیر مجموعهٔ ویژهٔ حالتهای i از حالتهایی معطوف خواهیم کردکه در آنها X_r دارای مقداری در فاصلهٔ خاص بین $X^{(i)}$ و $X^{(i)}+\delta X$ است. تعداد حالتهای این زیرمجموعه را با $\Omega^{(i)}(E\,,\,x)$ نشان می‌دهیم. این حالتها این خاصیت ساده را دارندکه وقتی انرژی هریك ازآنها تقریباً به‌اندازهٔ یکسان $X^{(i)}dx$ تغییر کند، پارامتر خارجی به اندازهٔ dx تغییر می‌کند. اگر $X^{(i)}$ مثبت باشد،

انرژی‌هر کدام ازاین‌حالتها که‌درگسترهٔ انرژی $X^{(i)}dx$ زیر E قراردارد، ازمقداری کوچکتراز E به‌مقداری‌بزرگتر از E تغییر خواهدکرد (به شکل ۷–۲ رجوع کنید). چون تعداد $\Omega^{(i)}/\delta E$ حالت از این نوع در واحدگسترهٔ انرژی یافت می‌شود، لـذا درگسترهٔ انرژی $X^{(i)}dx$ تعداد $(\Omega^{(i)}/\delta E)(X^{(i)}dx)$ حالت وجود دارد. بنابراین می‌توان گفت که کمیت

$\Gamma^{(i)}(E)\equiv$ تعدادحالتها، ازبین $\Omega^{(i)}(E\,,\,x)$ حالت‌از زیر-مجموعهٔ i ام، وقتی که پارامتـر خارجی مقدار بینهایت کـوچکی از x به $x+dx$ تغییر کند، انرژی‌آنها ازمقداری کوچکتر از E به مقداری بزرگتر از E تغییرمی‌کند.

(۷–۳)

به طور ساده برابر است با

$$\Gamma^{(i)}(E)=\frac{\Omega^{(i)}(E\,,\,x)}{\delta E}X^{(i)}dx \qquad (۷–۴)$$

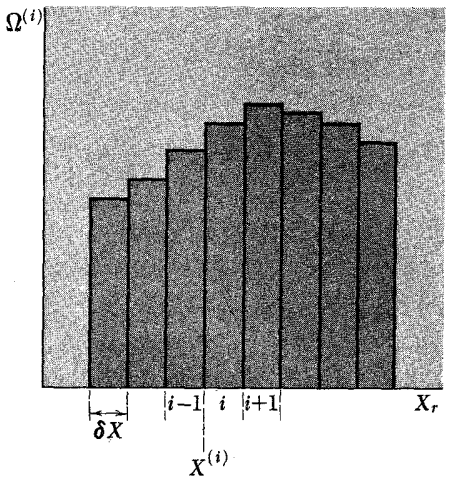
اگر $X^{(i)}$ منفی باشد، رابطه (۷–۴) بـازهم معتبر است، ولی $\Gamma^{(i)}$ منفی است؛ یعنی دراین مورد یك تعداد مثبت $-\Gamma^{(i)}$ از حالتها انرژیشان ازمقداری بزرگتـر از E به مقداری کوچکتر از E* تغییر می‌کند.

اینك تمام حالتهای $\Omega(E\,,\,x)$ راکه وقتی مقدارپارامتر خارجی x است، انرژیی بین E و $E+\delta E$ دارند، بـررسی می‌کنیم. برای به‌دست آوردن کمیت

$\Gamma(E)\equiv$ تعدادکل‌حالتها، ازمیان تمام حالتهای $\Omega(E\,,\,x)$ وقتی که پارامترخارجی‌ازx به $x+dx$ تغییر کند انرژی‌آنها از مقداری کوچکتر از E به مقداری بزرگتر از E تغییر می‌کند.

(۷–۵)

بنابراین‌کافی است رابطهٔ (۷–۴) را روی تمام زیرمجموعه‌های



شکل ۷–۱. $\Omega^{(i)}$ تعداد حالتهایی که در آنهـا $X_r\equiv\partial E_r/\partial x$ دارای‌مقداری واقع درگسترهٔ بین $X^{(i)}$ و $X^{(i)}+\delta X$ است دراینجا به‌صورت تابعی‌ازiنمایش داده شده‌است. باجمع $\Omega^{(i)}$ روی تمام این فواصل ممکن، $\Omega(E\,,\,x)$ تعداد کل حالتهای موردنظر به‌دست‌می‌آید، یعنی‌حالتهایی که وقتی پارامتر خارجی دارای مقدار براست، انرژی آنها بین E و $E+\delta E$ قرارمی‌گیرد.

حالتهای ممکن i (یعنی روی تمام حالتها با تمام مقادیـرممکن $\partial E_r/\partial x$) 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

$$\boxed{\Gamma(E)=\frac{\Omega(E\,,\,x)}{\delta E}\bar{X}\,dx} \qquad (۷–۶)$$

* باید توجه‌کنیدکه رابطهٔ (۷–۳) صرفاً تعداد ترازهای‌انرژی‌راکه درجریان این‌تغییر ازمقدار E تجاوز می‌کنند نشان‌می‌دهد. بنابراین، استدلالی که به رابطهٔ (۷–۴) منجرمی‌شود قابل قیاس با برهان به‌کار رفته بخش ۱–۶ برای یافتن تعداد مولکولهای برخوردکننده به یك سطح در داخل‌گاز است.

که درآن از تعریف زیر استفاده کرده‌ایم

$$\overline{X}\equiv\frac{1}{\Omega(E\,,\,x)}\sum_i\Omega^{(i)}(E\,,\,x)X^{(i)} \qquad (۷-۷)$$

شکل ۷-۲. نمودار ترازهای انرژی، نشان می‌دهد که وقتی تغییر dx در پارامتر خارجی رخ دهد، موجب می‌شود E_r انرژی هر حالت r به اندازهٔ $X^{(i)}dx$ از مقدار قدیم (نشان داده شده با خط پر) به مقدار جدید (نشان داده شده با خط چین) تغییر کند. درنتیجه تمام‌حالتهایی که انرژیهای اولیهٔ آنها درگسترهٔ $X^{(i)}dx$ زیر E قراردارند انرژی آنها از مقداری‌کوچکتر از E به مقداری بزرگتر از E تغییر می‌کند.

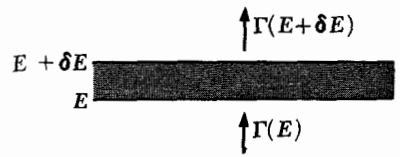
چون در وضع تعادل، تمام حالتها متساوی‌الاحتمالند این فرمول صرفاً مقدار میانگین X_r برای تمام حالتهای r است که در فاصلهٔ انرژی بین E و $E+\delta E$ قراردارند. بدیهی است که مقدار میانگین $\overline{X}$ که از رابطهٔ (۷-۷) تعریف می‌شود تابعی از E و x است. باید توجه کرد که طبق تعریف (۷-۲)

$$\overline{X}\,dx=\overline{\frac{\partial E_r}{\partial x}dx}=\overline{dW} \qquad (۷-۸)$$

صرفاً نمو میانگین انرژی دستگاه است هنگامی که تمام‌حالتهای قابل‌حصول متساوی‌الاحتمال باشند. به‌عبارت دیگر، $\overline{dW}$ صرفاً کار ماکروسکوپیکی است که وقتی دستگاه به‌حال تعادل باقی بماند، یعنی زمانی که پارامتر خارجی ایستاوار تغییر کند، روی دستگاه انجام می‌شود.

اینك که $\Gamma(E)$ را به دست آورده‌ایم، آسان است که E انرژی را ثابت درنظربگیریم وچگونگی تغییر $\Omega(E\,,\,x)$ را هنگامی که پارامتر خارجی x به مقدار بینهایت‌کوچکی تغییر می‌کند بررسی کنیم. بنابراین $\Omega(E\,,\,x)$ تعداد کل حالتهای واقع‌درگسترهٔ خاص‌انرژی‌بین E و $E+\delta E$ رادرنظرمی گیریم. وقتی پارامترخارجی به میزان بینهایت‌کوچك از x تا $x+dx$ تغییر کند، تعداد حالتها در این گسترهٔ انرژی به اندازهٔ $[\partial\Omega(E\,,\,x)/\partial x]dx$ تغییر می‌کندکه باید برابر باشد با {تعدادکل حالتهایی که با تغییر انرژیشان از مقداری‌کمتر از E به مقداری بزرگتر از E وارد این گستره می‌شوند} منهای {تعدادکل حالتهایی که با تغییر انرژی آنها ازمقداری‌کمتر از $E+\delta E$ به مقداری بزرگتر از $E+\delta E$ این‌گستره را ترك می‌کنند}. به صورت نمادی، این گفته را چنین می‌توان نوشت

$$\frac{\partial\Omega(E\,,\,x)}{\partial x}\,dx=\Gamma(E)-\Gamma(E+\delta E)=-\frac{\partial\Gamma}{\partial E}\delta E \qquad (۷-۹)$$



شکل ۷-۳. وقتی‌که پارامترخارجی‌تغییرکند، تعداد حالتهای نشان داده شده درگسترهٔ انرژی بین E و $E+\delta E$، به‌علت تغییر انرژی حالتهای مختلف که دراین‌گستره وارد وخارج می‌شوند، تغییرمی‌کند.

با قراردادن رابطهٔ (۷-۶) در رابطهٔ (۷-۹) مقادیرکوچك δE و dx از بین می‌روند وباقی عبارت است از

$$\frac{\partial\Omega}{\partial x}=-\frac{\partial}{\partial E}(\Omega\overline{X}) \qquad (۷-۱۰)$$

یا

$$\frac{\partial\Omega}{\partial x}=-\frac{\partial\Omega}{\partial E}\overline{X}-\Omega\frac{\partial\overline{X}}{\partial E}$$

اگر دو طرف این رابطه را بر Ω تقسیم کنیم آن را می‌توان به شکل زیردرآورد

$$\frac{\partial\ln\Omega}{\partial x}=-\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}\overline{X}-\frac{\partial\overline{X}}{\partial E} \qquad (۷-۱۱)$$

برای یك دستگاه ماکروسکوپیك، جملهٔ اول‌طرف راست،

طبق رابطهٔ (۴–۲۹) از مرتبهٔ $f\overline{X}/(E-E_0)$ است که در آن f تعداد درجه‌های آزادی دستگاه است که انرژی حالت پایهٔ آن E_0 است. جملهٔ دوم در طرف راست تقریباً از مرتبهٔ $\overline{X}/(E-E_0)$ است. چون خود f از مرتبهٔ عدد اووگادرو، یعنی $f\sim 10^{24}$ است، جملهٔ دوم طرف راست رابطهٔ (۷–۱۱) درمقایسه باجملهٔ اول کاملا قابل‌چشم‌پوشی است. درنتیجه رابطهٔ (۷–۱۱) به صورت سادهٔ زیر درمی‌آید

$$\frac{\partial \ln\Omega}{\partial x}=-\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}\overline{X} \qquad (۷–۱۲)$$

یا

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial x}\right)_E=-\beta\overline{X}} \qquad (۷–۱۳)$$

که درآن از تعریف (۴–۹) مربوط به پارامتر دمای مطلق β استفاده کرده‌ایم. در اینجا نماد مشتق جزئی را با شاخص زیر E به‌کار برده‌ایم تا به روشنی نشان دهیم که انرژی E در این مشتق‌گیری ثابت فرض شده است. بنا به تعریف (۷–۲) داریم

$$\overline{X}\equiv\overline{\frac{\partial E_r}{\partial x}} \qquad (۷–۱۴)$$

درحالت خاصی که درآن پارامترخارجی x نمایش فاصله باشد، کمیت $\overline{X}$ دیمانسیون نیرو را دارد. به طور کلی، $\overline{X}$ می‌تواند هر دیمانسیونی را داشته باشد ونیروی تعمیم یافتهٔ میانگین وارد بردستگاه، مزدوج پارامتر خارجی x، نامیده می‌شود.

به عنوان مثالی خاص، فرض کنیم $x=V$ حجم دستگاه باشد. هنگامی که حجم دستگاه ایستاوار به اندازهٔ dV افزایش می‌یابد، کار $đW$ که دستگاه دریافت می‌کند از رابطهٔ $đW=-\overline{p}dV$ به دست می‌آید که در آن $\overline{p}$ فشار میانگین وارد بردستگاه است. پس این کار به‌شکل رابطهٔ (۷–۸) است، یعنی

$$đW=\overline{X}\,đV=-\overline{p}\,dV$$

به طوری که

$$\overline{X}=-\overline{p}$$

درحالت نیروی تعمیم یافتهٔ میانگین $\overline{X}$ همان‌فشار میانگین $\overline{p}$ — است که بردستگاه وارد می‌شود. دراین صورت رابطهٔ (۷–۱۳) به شکل زیردرمی‌آید

$$\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial V}\right)_E=\beta\overline{p}=\frac{\overline{p}}{kT} \qquad (۷–۱۵)$$

یا

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E=\frac{\overline{p}}{T} \qquad (۷–۱۵\text{ الف})$$

که درآن $S=k\ln\Omega$ آنتروپی دستگاه است. باید توجه کرد که اگر آنتروپی دستگاه برحسب حجم آن معلوم باشد، به‌کمك این رابطه می‌توان فشار میانگینی که دستگاه واردمی‌کند حساب کرد.

برای به دست‌آوردن رابطهٔ (۷–۱۳) چنین درنظر گرفتیم که هنگام تغییرپارامترخارجی، ترازهای انرژی‌دستگاه به‌گسترهٔ معلومی از انرژی وارد یا ازآن خارج می‌شوند. اساس‌محتوای فیزیکی این برهان بسیار مهم است. وقتی عمق مطالبی را که بیان کرده‌ایم بررسی کنیم، این امرمشهودتر می‌شود. کافی‌است متذکر شویم که رابطهٔ (۷–۱۲) معادل است‌با

$$\frac{\partial \ln\Omega}{\partial x}dx+\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}đW=0 \qquad (۷–۱۶)$$

که درآن برای نوشتن $\overline{X}dx=đW$ جهت‌کار ایستاوار انجام شده روی دستگاه از رابطهٔ (۷–۸) استفاده کرده‌ایم. رابطهٔ (۷–۱۶) صرفاً نشانه تغییر بینهایت کوچك $\ln\Omega$ هنگام تغییر همزمان E انرژی و x پارامترخارجی دستگاه است. بدین‌طریق رابطهٔ (۷–۱۶) معادل رابطهٔ زیراست

$$\ln\Omega(E+đW,\,x+dx)-\ln\Omega(E,\,x)$$
$$=\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}đW+\frac{\partial \ln\Omega}{\partial x}dx=0$$

یا

$$\ln\Omega(E+đW\,,\,x+dx)=\ln\Omega(E\,,\,x) \qquad (۱۷-۷)$$

این نتیجه بدین معنی است: فرض کنیم که پارامتر خارجی دستگاهی که به‌طور بی‌دررو منزوی است مقدار کمی تغییر کند. در این صورت انرژی حالتهای مختلف کوانتومی دستگاه تغییر می‌کند؛ در ارتباط با آن، انرژی کل دستگاه به اندازهٔ $đW$ برابر با کار انجام شده روی دستگاه تغییر می‌کند. اگر پارامتر ایستاوار تغییر کند، دستگاه تمایل به‌حفظ توزیع در بین‌حالتهایی دارد که در آغاز اشغال کرده بود، وحال آنکه انرژی این حالتها تغییر کرده است. بنابراین در پایان فرایند (هنگامی که پارامتر خارجی $x+dx$ و انرژی $E+đW$ است)، دستگاه را در بین همان تعداد حالتهای توزیع‌شده می‌یابیم که دستگاه در آغاز فرایند (زمانی که پارامتر خارجی x و انرژی E بود) توزیع شده بود. این بیان محتوای اساسی رابطهٔ (۷–۱۷) است؛ تأکید دارد براینکه وقتی پارامترهای خارجی دستگاهی که به طور بی‌دررو منزوی است ایستاوار مقداری بینهایت کوچك تغییر کند، $S=k\ln\Omega$ آنتروپی آن ثابت می‌ماند. همچنین اگر به تغییر ایستاوار پارامترهای خارجی ادامه دهیم تا اینکه به میزان قابل ملاحظه‌ای تغییر کنند، این توالی فرایندهای بینهایت کوچك نیز باید تغییرشان در آنتروپی صفر باشد. بنابراین به نتیجهٔ مهم زیر می‌رسیم: اگر پارامترهای خارجی یك دستگاه، که به طور بی‌دررو منزوی است، ایستاوار به مقادیر دلخواهی تغییر کنند، آنتروپی تغییر نمی‌کند؛ خلاصه،

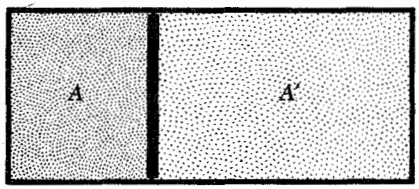
$$\boxed{\begin{array}{c}\text{در فرایند بی‌دررو ایستاوار}\\ \Delta S=0\end{array}} \qquad (۱۸-۷)$$

بدینسان، اگرچه انجام کار ایستاوار انرژی یك دستگاه را که به طور بی‌دررو منزوی است تغییر می‌دهد، ولی آنتروپی آن ثابت باقی می‌ماند.

باید براین نکته تأکید کنیم که نتیجهٔ (۷–۱۸) فقط در صورتی درست است که پارامترهای خارجی ایستاوار تغییر کنند. وگرنه، همچنانکه بحث بخش ۳–۶ نشان می‌دهد آنتروپی یك دستگاه که به طور بی‌دررو منزوی است میل به افزایش دارد. [برای نمونه به فرایندی که درمثال (۲) درپایان آن بخش شرح داده شده است رجوع کنید.]

۷–۲ رابطه‌های کلی معتبر در تعادل

اکنون آماده بررسی برهم‌کنش کاملا عمومی بین دستگاهها هستیم، یعنی موردی که درآن دو دستگاه ماکروسکوپیك A و A' می‌توانند با مبادلهٔ کار و گرما با یکدیگر برهم‌کنش داشته باشند. (شکل ۷–۴ نمونهٔ 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 مجموعهٔ A و A' ثابت است. دراین صورت Ω^* تعداد حالتهای قابل‌حصول برای A^*، یا معادل آن آنتروپی $S^*=k\ln\Omega^*$، تابعی از E انرژی دستگاه A و چند پارامتر خارجی x_1 ، x_2 ، ... و x_n است؛ یعنی $\Omega^*=\Omega^*(E\,;\,x_1\,,\,\ldots\,,\,x_n)$. این تعداد حالتهای Ω^* معمولا به ازای مقادیر خاصی از انرژی $E=\tilde{E}$ و هر یك از پارامترهای خارجی $x_\alpha=\tilde{x}_\alpha$ (که در آن $\alpha=1\,,\,2\,,\,\ldots\,,\,n$ است)



شکل ۷–۴. دو گاز A و A' توسط یك پیستون هادی گرما از هم جدا شده و آزادانه جابه‌جا می‌شود.

دارای بیشینهٔ بسیار تیزی خواهد بود. در وضع تعادل دستگاه مرکب A^* با احتمال فوق‌العاده زیاد در وضعی قرار می‌گیرد که انرژی دستگاه A دارای مقدار $\tilde{E}$ و پارامترهای خارجی دارای مقدار $\tilde{x}_\alpha$ است. بدین‌طریق انرژی میانگین E از رابطهٔ $\bar{E}=\tilde{E}$ ومقدار میانگین هرپارامر خارجی از رابطهٔ $\bar{x}_\alpha=\tilde{x}_\alpha$ به دست

می‌آید.

شرایط تعادل

برای اینکه به طور مشخص بحث کنیم، دو دستگاه اختیاری A و A' (مانند دو دستگاه شکل ۷–۴) را در نظر می‌گیریم، که هر یك از آنها تنها بایك پارامتر خارجی، مثلا حجم آن، مشخص شده است. اصل بقای انرژی در دستگاه مرکب منزوی ایجاب می‌کند

$$E+E'=E^*=\text{constant} \qquad (۱۹–۷)$$

وقتی که پیستون حرکت می‌کند، تغییر V حجم دستگاه A باید با تغییر V' حجم دستگاه A' همراه باشد به نحوی که حجم کل ثابت بماند. بدین طریق

$$V+V'=V^*=\text{constant} \qquad (۲۰–۷)$$

به فرض، هنگامی که حجم دستگاه A بین V و $V+\delta V$ است، $\Omega(E,V)$ تعداد حالتهای قابل حصول آن در فاصلهٔ انرژی بین E و $E+\delta E$ باشد. فرض کنیم که $\Omega'(E',V')$ نیز تعداد حالتهای قابل‌حصول دستگاه A' است. دراین صورت Ω^* تعداد کل حالتهای قابل حصول دستگاه مرکب A^* همچون رابطهٔ (۴–۴) از ضرب سادهٔ زیر به دست می‌آید

$$\Omega^*=\Omega(E,V)\Omega'(E',V') \qquad (۲۱–۷)$$

که در آن E' و V' توسط رابطه‌های (۱۹–۷) و (۲۰–۷) به E و V مربطند. در نتیجه Ω^* تابعی از دو متغیر مستقل E و V است. با گرفتن لگاریتم از رابطهٔ (۲۱–۷) به‌دست می‌آید

$$\ln\Omega^*=\ln\Omega+\ln\Omega' \qquad (۲۲–۷)$$

یا

$$S^*=S+S'$$

که در آن از تعریف $S\equiv k\ln\Omega$ برای هر دستگاه استفاده کرده‌ایم. دراین‌صورت اصل موضوعهٔ آماری (۳–۱۹) به نتیجهٔ زیر منجر می‌شود:

در تعادل، محتملترین وضع به آن مقادیری از پارامترهای E و V مربوط می‌شود که Ω^*، یا معادل آن S^*، را بیشینه کند

جای این بیشینه با شرط

$$d\ln\Omega^*=d\ln\Omega+d\ln\Omega'=0 \qquad (۲۳–۷)$$

به ازای dE و dV تغییرات اختیاری کوچك انرژی E یا حجم V تعیین می‌شود. ولی می‌توانیم معادلهٔ 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 رابطهٔ (۷–۱۵)، این معادله به‌صورت زیر درمی‌آید

$$d\ln\Omega=\beta\,dE+\beta\bar{p}dV \qquad (۲۴–۷)$$

که در آن $\bar{p}$ فشار میانگینی است که دستگاه A وارد می‌کند. همچنین اگر از شرایط (۱۹–۷) و (۲۰–۷) استفاده کنیم که ایجاب می‌کنند $dE'=-dE$ و $dV'=-dV$ باشند، برای دستگاه A' به دست می‌آید

$$d\ln\Omega'=\beta'\,dE'+\beta'\bar{p}'\,dV'$$

یا

$$d\ln\Omega'=-\beta'\,dE-\beta'\bar{p}'dV \qquad (۲۵–۷)$$

دراین‌صورت شرط (۲۳–۷) برای بیشینهٔ احتمال در وضع تعادل به شکل زیر درمی‌آید

$$(\beta-\beta')dE+(\beta\bar{p}-\beta'\bar{p}')dV=0 \qquad (۲۶–۷)$$

چون این رابطه باید در مورد هرمقدار بینهایت کوچك اختیاری dE و dV صادق باشد، لازم است که ضریبهای این‌دو دیفرانسیل جداگانه صفر شوند. بنابراین در حال تعادل به دست می‌آید

$$\beta-\beta'=0$$

و

$$\beta\bar{p}-\beta'\bar{p}'=0$$

یا

$$\boxed{\begin{aligned}\beta &= \beta' \\ \bar{p} &= \bar{p}'\end{aligned}} \qquad (۲۷-۷)$$

بنابراین در حال تعادل انرژی و حجم دستگاهها چنان خودشان با خودشان جور می‌شوند که شرایط (۷–۲۷) معتبر بمانند. این شرایط صرفاً حکم می‌کنند 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 می‌توانستیم آنها را حدس بزنیم، ولی جالب است که ببینیم آنها به عنوان پیامد خودبخودی از شرایط کلی بیشینه بودن آنتروپی کل S^* ظاهر می‌شوند.

فرایند ایستاوار بینهایت کوچك

یك فرایند ایستاوار بسیار عمومی را درنظر می‌گیریم، 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 $\bar{x}_\alpha (\alpha = ۱, ۲, \ldots, n)$ به مقادیر توصیف می‌شود، به یك وضع تعادل متفاوت دیگر ولی بینهایت نزدیك که با $\bar{E}+d\bar{E}$ و $\bar{x}_\alpha + d\bar{x}_\alpha$ توصیف می‌شود می‌گذرد. به طور کلی، در این فرایند بینهایت کوچك دستگاه A می‌تواند گرما جذب کند و کار انجام دهد. تغییر آنتروپی دستگاه A درجریان این فرایند چقدر است؟

چون $\Omega = \Omega(E; x_۱, \ldots, x_n)$ است، تغییر برآیند $\ln\Omega$ را می‌توان به شکل کاملا ریاضی زیر نوشت

$$d\ln\Omega = \frac{\partial \ln\Omega}{\partial E} d\bar{E} + \sum_{\alpha=۱}^{n} \frac{\partial \ln\Omega}{\partial x_\alpha} d\bar{x}_\alpha \qquad (۲۸-۷)$$

رابطهٔ (۷–۱۳) بادرنظرگرفتن تغییریکی از پارامترهای خارجی وثابت درنظرگرفتن دیگر پارامترها بدست آمده بود. بنابراین آن را می‌توان برای هریك از مشتقهای جزئی رابطهٔ (۷–۲۸) به‌کار بست که به دست می‌آید

$$\frac{\partial \ln\Omega}{\partial x_\alpha} = -\beta \overline{X_\alpha} \equiv -\beta \overline{\frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha}} \qquad (۲۹-۷)$$

و رابطهٔ (۷–۲۸) به شکل زیر درمی‌آید

$$d\ln\Omega = \beta\, d\bar{E} - \beta \sum_{\alpha=۱}^{n} \overline{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha \qquad (۳۰-۷)$$

اما جمع روی تمام تغییرات پارامتر خارجی صرفاً عبارت‌است از

$$\sum_{\alpha=۱}^{n} \overline{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha = \sum_{\alpha=۱}^{n} \overline{\frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha}} d\bar{x}_\alpha = đW$$

که افزایش انرژی میانگین دستگاه ناشی از تغییرات پارامتر خارجی، یعنی کار $đW$ است که در جریان این فرایند بینهایت کوچك روی دستگاه انجام می‌شود. بنابراین رابطهٔ (۷–۳۰) به صورت زیر درمی‌آید

$$d\ln\Omega = \beta(d\bar{E} - đW) = \beta\, đQ \qquad (۳۱-۷)$$

زیرا $(d\bar{E} - đW)$ صرفاً مقدار گرمای بینهایت کوچك $đQ$ است که دستگاه جذب می‌کند. دراین صورت، با استفاده از $\beta = (kT)^{-۱}$ و $S = k\ln\Omega$، معادلهٔ (۷–۳۱) به صورت‌زیر درمی‌آید

$$\boxed{\begin{aligned}&\text{در هرفرایند بینهایت کوچك ایستاوار داریم} \\ &dS = \frac{đQ}{T}\end{aligned}} \qquad (۳۲-۷)$$

همین رابطه را قبلا درمورد خاصی که در آن پارامترهای خارجی‌دستگاه ثابت‌می‌ماندند‌دررابطهٔ (۴–۴۲) به‌دست‌آوردیم. آنچه راکه اکنون انجام دادیم تعمیم این نتیجه است که نشان می‌دهیم این رابطه در هرفرایند ایستاوار حتی اگر کار انجام بگیرد، قابل استفاده است. همچنین باید توجه داشت هنگامی که گرما جذب نمی‌شود، یعنی $đQ = ۰$ است (یعنی هنگامی که افزایش انرژی میانگین فقط ناشی از کار انجام شده روی

دستگاه است) بنابر نتیجهٔ پیشین (۷–۱۸) تغییر آنتروپی صفر است (یعنی $dS = 0$).

رابطهٔ (۷–۳۲) را رابطهٔ بنیادی ترمودینامیک می‌نامیم. این نتیجهٔ بسیارمهم ومفید است که می‌توان آن را به‌چندین شکل هم‌ارز نوشت. مثلا مانند

$$Tds = đQ = d\bar{E} - đW \qquad (۷–۳۳)$$

هرگاه تنها پارامتر خارجی مورد نظر V حجم دستگاه باشد و چنانچه فشار میانگین را $\bar{p}$ بگیریم، کار انجام شده روی‌دستگاه $đW = -\bar{p}dV$ است. دراین مورد رابطهٔ (۷–۳۳) به‌شکل زیر درمی‌آید

$$\boxed{TdS = d\bar{E} + \bar{p}dV} \qquad (۷–۳۴)$$

رابطهٔ (۷–۳۲) امکان می‌دهد بحث بخش ۵–۵ راتعمیم دهیم، زیرا این رابطه محاسبهٔ تغییر آنتروپی بین هر دو حالت ماکروسکوپیك یك دستگاه را از روی اندازه‌گیریهای مقدار گرمای‌جذب‌شده میسرمی‌سازد*. بنابراین‌دوحالت‌ماکروسکوپیك a و b از دستگاه را در نظرمی‌گیریم. در این صورت آنتروپی دستگاه دارای مقدار کاملا معین S_a در حالت ماکروسکوپیك a و مقدار کاملا معین S_b در حالت ماکروسکوپیك b است. تغییر آنتروپی ممکن است به هر طریق ساده دلخواه محاسبه شود و همواره مقدار $S_b - S_a$ یکسان به دست می‌آید. بویژه، اگر دستگاه بایك‌فرایند دلخواه ولی‌ایستاوار ازحالت‌ماکروسکوپیك a به حالت ماکروسکوپیك b بگذرد، دستگاه الزاماً همواره نزدیك به حال تعادل باقی‌می‌ماند و رابطهٔ (۷–۳۲) درهرمرحله از این فرایند قابل کاربرد است. بنابراین تغییر کل آنتروپی مطلوب را می‌توانیم به صورت جمع (یا انتگرال) بنویسیم

$$S_b - S_a \equiv \int_a^b \frac{đQ}{T} \quad \text{(ایستاوار)} \qquad (۷–۳۵)$$

دراینجا شرط بین پرانتز بیان می‌کندکه انتگرال باید درجریان یك فرایند ایستاوار از a تا b محاسبه شود. چون در این‌صورت دمای مطلق T در تمام مراحل فرایند دارای مقدار کاملا معین قابل اندازه‌گیری است. وچون مقدارگرمای جذب شده $đQ$ را می‌توان اندازه‌گیری کرد، در نتیجه رابطهٔ (۷–۳۵) امکان می‌دهدکه تغییرات آنتروپی را ازطریق اندازه‌گیریهای مناسب گرما تعیین کنیم.

ازآنجاکه طرف چپ رابطهٔ (۷–۳۵) فقط تابع‌حالتهای ماکروسکوپیك ابتدایی و انتهایی است، مقدار انتگرال طرف راست رابطهٔ (۷–۳۵) باید مستقل از فرایند ایستاوار خاصی باشد که برای رفتن از حالت ماکروسکوپیك a به حالت ماکروسکوپیك b انتخاب شده‌است. در نتیجه

$$\int_a^b \frac{đQ}{T}$$

در هرفرایند ایستاوار از a تا b مقدار یکسان دارد. (۷–۳۶)

باید توجه‌کنیم که مقادیر سایر انتگرالهای مربوط به این‌فرایند معمولا به‌طبیعت فرایند بستگی‌دارد. مثلا، Q مقدارگرمای جذب شده به وسیلهٔ یك دستگاه در یك فرایند ایستاوار برای رفتن از حالت ماکروسکوپیك a به حالت ماکروسکوپیك b از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$Q = \int_a^b đQ$$

و معمولا اندازهٔ این مقدارگرما به فرایند خاصی که برای رفتن از a به b به‌کار رفته است بستگی دارد. این‌تعبیرها را دربخش آینده روشن‌خواهیم کرد.

۷–۳ کاربرد درگاز کامل

برای دستیابی به درك عمیق از نتایج بخش‌گذشته، آنها را در مورد سادهٔ گاز کامل به‌کار می‌بریم. از نظر ماکروسکوپیك‌چنین گازی، چه تك اتمی وچه غیر آن، با دو خاصیت زیر مشخص می‌شود:

---

* دربخش۵–۵ توانستیم ثابت‌کنیم، چگونه این‌موضوع درمورد خاصی‌که درآن حالتهای ماکروسکوپیك موردنظر به وسیله مقادیریکسانی از پارامترهای خارجی دستگاه مشخص می‌شوند ممکن است.

(۱) معادلهٔ حالتی که $\bar{p}$ فشار میانگین ν مول از گاز را به V حجم آن و T دمای مطلق آن مرتبط می‌کند از رابطهٔ (۴–۹۳) به دست می‌آید. یعنی

$$\bar{p}V=\nu RT \qquad (۳۷–۷)$$

(۲) در دمای ثابت، انرژی داخلی میانگین چنین گازی، طبق رابطهٔ (۴–۸۶)، مستقل از حجم آن است؛ یعنی

$$\bar{E}=\bar{E}(T), \quad \text{مستقل از } V \text{ است} \qquad (۳۸–۷)$$

انرژی داخلی میانگین $\bar{E}$ را می‌توان به سهولت به c_V گرمای ویژهٔ مولی گاز (در حجم ثابت) مرتبط کرد. در واقع، طبق رابطهٔ (۵–۲۳) داریم

$$c_V=\frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V \qquad (۳۹–۷)$$

که درآن 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 رابطهٔ (۷–۳۸) مستقل از V حجم گاز است. اگر V حجم ثابت نگه‌داشته شود، از رابطهٔ (۷–۳۹) می‌توانیم رابطهٔ زیررا برای $d\bar{E}$ تغییر انرژی داخلی میانگین ناشی از dT تغییر دمای مطلق بنویسیم

$$d\bar{E}=\nu c_V\,dT \qquad (۴۰–۷)$$

اما خاصیت (۷–۳۸) تلویحاً می‌فهماند که تغییر انرژی گاز فقط می‌تواند از تغییر دمای آن ناشی شود و به آنچه که ممکن‌است در حجم آن بگذرد بستگی ندارد. بنابراین، قطع نظراز، تغییر حجم dV که ممکن است با تغییر دمای dT همراه باشد، رابطهٔ (۷–۴۰) باید همواره معتبر باشد. رابطهٔ (۷–۴۰) به عنوان مورد خاص نشان می‌دهد که

(۴۱–۷) اگر c_V مستقل از T باشد $\bar{E}=\nu c_V T+\text{constant}$

تذکارهای پیش امکان می‌دهد که برای dQ مقدار گرمایی که در جریان یك فرایند ایستاوار بینهایت کوچك توسط گاز کامل جذب می‌شود یك رابطهٔ کلی بنویسیم که در آن دمای گاز به اندازهٔ dT و حجم آن به اندازهٔ dV تغییر کند. با استفاده از رابطهٔ (۵–۱۴) برای کار انجام شده روی گاز داریم

$$đQ=d\bar{E}-đW=d\bar{E}+\bar{p}\,dV \qquad (۴۲–۷)$$

در این صورت بنا به رابطه‌های (۷–۴۰) و (۷–۳۷) این‌رابطه به صورت زیر درمی‌آید

$$đQ=\nu c_V dT+\frac{\nu RT}{V}dV \qquad (۴۳–۷)$$

بنابراین تغییرآنتروپی گاز در این فرایند بینهایت‌کوچك، طبق رابطهٔ (۷–۳۲) از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$dS=\frac{đQ}{T}=\nu c_V\frac{dT}{T}+\nu R\frac{dV}{V} \qquad (۴۴–۷)$$

آنتروپی یك‌گاز کامل

$S(T,V)$ آنتروپی گاز دریك حالت ماکروسکوپیك که درآن دمای گاز T و حجم آن V است، در مقایسه با $S(T_0,V_0)$ آنتروپی آن درحالت ماکروسکوپیك دیگری با دمای T_0 و با حجم V_0، چقدراست؟ در جواب به این سؤال کافی است گاز از حالت ماکروسکوپیك اولیهٔ (T_0,V_0) ایستاوار به حالت ماکروسکوپیك‌نهایی (T,V) ازطریق‌حالتهای ماکروسکوپیك متوالی خیلی نزدیك به وضع تعادلی که در آن‌گاز دارای دمای T' و حجم V' است بگذرد. مثلا، می‌توانیم ابتدا حجم را در مقدار اولیهٔ V_0 ثابت نگه‌داریم و دما را ایستاوار با در تماس قراردادن گاز باچشمه‌های‌گرمای متوالی با دماهایی که بتدریج افزایش می‌یابند از T_0 تا T تغییردهیم. رابطهٔ (۷–۴۴) نشان می‌دهدکه درجریان این فرایند، آنتروپی‌گاز به مقدار زیرتغییر می‌کند

$$S(T,V_0)-S(T_0,V_0)=\nu\int_{T_0}^{T}\frac{c_V(T')}{T'}dT' \qquad (۴۵–۷)$$

آنگاه می‌توانیم دما را در مقدار T ثابت نگه‌داریم وحجم‌گاز را خیلی بآرامی (مثلا به‌کمك‌یك‌پیستون) از مقداراولیهٔ V_0 به

مقدار نهایی V تغییردهیم. رابطهٔ (۷–۴۴) نشان می‌دهدکه در این فرایند، آنتروپی گاز به مقدار زیر تغییر می‌کند

$$S(T,V)-S(T,V_\circ)=\nu R\int_{V_\circ}^{V}\frac{dV'}{V'}$$

$$=\nu R(\ln V-\ln V_\circ) \qquad (۷–۴۶)$$

در این صورت از جمع رابطه‌های (۷–۴۵) و (۷–۴۶) تغییر کل آنتروپی به‌دست می‌آید

$$\boxed{\begin{aligned}&S(T,V)-S(T_\circ,V_\circ)\\&=\nu\left[\int_{T_\circ}^{T}\frac{c_V(T')}{T'}dT'+R\ln\frac{V}{V_\circ}\right]\end{aligned}} \qquad (۷–۴۷)$$

حالت ماکروسکوپیک $(T_\circ, V_\circ)$ را می‌توان به عنوان حالت ماکروسکوپیک استاندارد گاز تلقی کرد. دراین صورت ازرابطهٔ (۷–۴۷) بستگی آنتروپی S با دمای T و حجم V در حالت ماکروسکوپیک دیگر گاز به‌دست می‌آید. این رابطه را می‌توان به‌صورت‌سادهٔ زیرنوشت

$$S(T,V)=\nu\left[\int\frac{c_V(T)}{T}dT+R\ln V+\text{constant}\right] \qquad (۷–۴۸)$$

که در آن مقدار ثابت، پارامترهای ثابت $T_\circ$ و $V_\circ$ حالت ماکروسکوپیک استاندارد را دربردارد وانتگرال نامعین تابعی از T است. البته، رابطهٔ (۷–۴۸) شکل انتگرال‌گیری شدهٔ معادلهٔ (۷–۴۴) است. نتایج رابطه‌های (۷–۴۷) و (۷–۴۸) بخوبی نشان‌می‌دهندکه تعداد حالتهای قابل حصول گاز هنگامی‌افزایش می‌یابدکه دمای مطلق آن (یا انرژی آن) وحجمی‌که در اختیار مولکولهای‌آن است زیاد شود.

حالت خاص ساده حالتی است‌که در آن‌گرمای ویژهٔ c_V درگسترهٔ دمای مورد نظرثابت (یعنی مستقل‌از دما) باشد. [مثلا، درموردگاز تک‌اتمی در رابطهٔ(۵–۲۶) دیدیم‌که $c_V=\frac{3}{2}R$ است.] دراین مورد می‌توان c_V را از انتگرال خارج کرد.چون $dT'/T'=d(\ln T')$ است، اگرc_Vمستقل‌از T باشدرابطه‌های (۷–۴۷) و (۷–۴۸) به شکل زیردرمی‌آیند

$$S(T,V)-S(T_\circ,V_\circ)=\nu\left[c_V\ln\frac{T}{T_\circ}+R\ln\frac{V}{V_\circ}\right] \qquad (۷–۴۹)$$

یا

$$S(T,V)=\nu\left[c_V\ln T+R\ln V+\text{constant}\right] \qquad (۷–۵۰)$$

تذکار

بایدتوجه‌کردکه رابطه‌های (۷–۴۷) و(۷–۴۸) مربوط به تغییرات آنتروپی، فقط به دماها و حجمهای حالت ماکروسکوپیک اولیهٔ a که توسط $(T_\circ, V_\circ)$ و حالت ماکروسکوپیک نهایی b که توسط (T, V) مشخص می‌شوند بستگی دارند. از طرف دیگر، گرمای کل‌جذب شدهٔ Q به فرایند خاصی بستگی داردکه برای رفتن از a به b به‌کار رفته است. مثلا، دو فرایند (۱) و (۲) را ذیلا در نظر می‌گیریم که هر دو دستگاه را از حالت ماکروسکوپیک a به حالت ماکروسکوپیک b می‌رسانند.

(۱) ابتدا در حالی که حجم را در مقدار اولیه‌اش $V_\circ$ ثابت نگه می‌داریم دستگاه را ایستاوار از حالت ماکروسکوپیک اولیهٔ a که به وسیلهٔ $(T_\circ, V_\circ)$ مشخص می‌شود، به‌حالت ماکروسکوپیک a' که به‌وسیلهٔ $(T, V_\circ)$ مشخص‌می‌شود می‌بریم. آنگاه دما را در مقدار T ثابت نگه می‌داریم و دستگاه را ایستاوار از این حالت ماکروسکوپیک a' به حالت ماکروسکوپیک نهایی b که با (T, V) مشخص‌می‌شود می‌بریم. با استفاده ازرابطهٔ (۷–۴۳) با گرمای ویژهٔ ثابت c_V، برای مقدار گرمای جذب شده $Q_{(۱)}$ در جریان این فرایند $a \to a' \to b$، نتیجهٔ زیر را به دست می‌آوریم

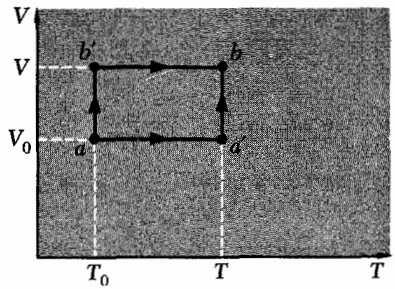
$$Q_{(۱)}=\nu c_V(T-T_\circ)+\nu RT\ln\frac{V}{V_\circ} \qquad (۷–۵۱)$$

که درآن جملهٔ اول طرف راست مقدار گرمای جذب‌شده برای رفتن از a تا a' و جملهٔ دوم مقدار گرمای جذب شده برای رفتن از a' تا b است.

(۲) ابتدا در حالی که دما را در مقدار اولیهٔ آن T_0 ثابت نگه می‌داریم، دستگاه را ایستاوار از حالت ماکروسکوپیك اولیهٔ a که با (T_0, V_0) مشخص می‌شود به‌حالت ماکروسکوپیك b' که با (T_0, V) مشخص می‌شود می‌بریم. آنگاه حجم را درمقدارش V ثابت نگه‌می‌داریم و دستگاه ایستاوار از حالت ماکروسکوپیك b' به‌حالت ماکروسکوپیك نهایی b که با (T, V) مشخص می‌شود می‌بریم. دراین صورت طبق رابطهٔ (۷–۴۳) برای‌مقدار گرمای کل جذب شدهٔ $Q_{(۲)}$ در جریان این فرایند $a \to b' \to b$ نتیجهٔ زیر به دست می‌آید

$$Q_{(۲)} = \nu RT_0 \ln \frac{V}{V_0} + \nu c_V (T - T_0) \qquad (۵۲–۷)$$

که درآن جملهٔ اول‌طرف راست مقدار گرمای جذب‌شده برای رفتن ازa تا b' وجملهٔ دوم مقدار گرمای جذب‌شده 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 دربردارد. ازطرف‌دیگر، تغییر آنتروپی‌رابطهٔ(۷–۴۹)طبق نتیجهٔ عمومی‌رابطهٔ(۷–۳۶) طبیعتاً برای دوفرایندیکسان است.



شکل ۷–۵. دوفرایندایستاوار که‌حالت‌ماکروسکوپیك اولیهٔ a راکه با دمای T_0 و حجم V_0 مشخص می‌شود به حالت ماکروسکوپیك نهایی b که بادمای T وحجم V مشخص می‌شود می‌برند.

تراکم یا انبساط بی‌دررو

گازکاملی راکه به طور بی‌دررو منزوی است، یعنی نمی‌تواند گرما جذب‌کند در نظرمی‌گیریم. اینك فرض‌کنیم که حجم این گاز ایستاوار تغییر کند؛ دراین صورت دما و فشارآن نیز باید متناظر باآن‌تغییر کنند. در واقع، اگرقراردهیم $đQ = 0$، زیرا گرمایی جذب نشده است، رابطهٔ (۷–۴۳) باید درتمام‌مراحل این فرایند ایستاوار معتبر باشد. بنابراین داریم

$$c_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

با تقسیم دو طرف این رابطه بر RT نتیجهٔ زیر به‌دست‌می‌آید

$$\frac{c_V}{R} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0 \qquad (۵۳–۷)$$

فرض‌کنیم گرمای ویژهٔ c_V، لااقل درگسترهٔ محدود تغییرات دما که درفرایند موردنظر وارد می‌شود مستقل از دما باشد؛ در این صورت‌می‌توان فوراً از رابطهٔ (۷–۵۳) انتگرال گرفت ورابطهٔ زیر را به‌دست‌آورد

$$\frac{c_V}{R} \ln T + \ln V = \text{constant}^* \qquad (۵۴–۷)$$

بدین ترتیب

---

* لذا باید توجه‌کنیم‌که اگر از نتیجهٔ عمومی (۷–۱۸) استفاده کنیم، رابطهٔ (۷–۵۴) نیز بلافاصله از رابطهٔ (۷–۵۰) به دست می‌آید، آنتروپی هردستگاه که به‌طور بی‌دررو منزوی است باید در جریان هرفرایند ایستاوار ثابت‌بماند.

$$\ln T^{(C_V/R)} + \ln V = \text{constant}$$

$$\ln [T^{(C_V/R)} V] = \text{constant}$$

یا

$$\boxed{T^{(C_V/R)} V = \text{constant}} \qquad (۵۵-۷)$$

این رابطه تغییر دمای یک گاز کامل را که از نظر حرارتی منزوی است برحسب حجم آن به دست می‌دهد.

اگر تغییر فشار گاز برحسب حجم آن مورد توجه باشد، کافی است از این نکته استفاده کنیم که بنابر معادلهٔ حالت (۳۷-۷)، $T \propto \bar{p}V$ است. بنابراین رابطهٔ (۵۵-۷) به شکل زیر درمی‌آید

$$(\bar{p}V)^{(C_V/R)} V = \text{constant}$$

دراین صورت اگردوطرف این‌رابطه را به‌توان R/c_V برسانیم، نتیجهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\boxed{\bar{p}V^{\gamma} = \text{constant}} \qquad (۵۶-۷)$$

که درآن

$$\gamma \equiv ۱ + \frac{R}{c_V} = \frac{c_V + R}{c_V} \qquad (۵۷-۷)$$

رابطهٔ(۵۶-۷) را باید با رابطهٔ قابل‌استفاده درفرایند ایستاواری مقایسه‌کردکه در آن گاز، از لحاظ حرارتی عایق نیست ولی از طریق تماس با یک چشمهٔ گرما، در دمای ثابت T نگه داشته می‌شود. دراین مورد از رابطهٔ (۳۷-۷) نتیجه می‌شود

$$\bar{p}V = \text{constant} \qquad (۵۸-۷)$$

مقایسهٔ رابطه‌های (۵۶-۷) و (۵۸-۷) نشان می‌دهد که وقتی حجم گازی افزایش می‌یابد، اگر گاز از نظرحرارتی منزوی باشد فشار آن سریعتر کاهش پیدا می‌کند تا اینکه گاز را در دمای ثابت نگه داریم.

یک کاربرد جالب از رابطهٔ (۵۶-۷)، انتشار صوت در گاز است. اگر بسامد ارتعاش یک موج صوتی ω باشد، زمان یک دوره مشتمل بریک تراکم و یک انبساط مقدارکمی ازگاز $\tau \sim ۱/\omega$ است. بسامد ω درصوت معمولی به‌قدرکافی بزرگ است یعنی τ خیلی کوتاه است و این زمان کوتاه τ مانع مبادلهٔ مقدار قابل ملاحظهٔ گرما بین چنین مقدارکم گاز باگاز اطراف آن می‌شود. بنابراین مقدارکمی ازگازتحت تراکمهای بی‌دررو قرار می‌گیرد؛ در این صورت خواص کشسانی آن با رابطهٔ (۵۶-۷) توصیف می‌شود. از اینجا نتیجه می‌شود که سرعت صوت دریک گاز ازطریق ثابت γ باگرمای ویژهٔ این گازارتباط می‌یابد. بالعکس اندازه‌گیریهای سرعت صوت روش مستقیمی را برای تعیین مقدار γ که بارابطهٔ (۵۷-۷) تعریف‌شد فراهم می‌سازد.

۷-۴ نتایج بنیادی در ترمودینامیک آماری

اینک با استفاده از اصول موضوعهٔ آماری بخش ۳-۳، عملا بررسی برهم‌کنش حرارتی ومکانیکی بین‌دستگاههای‌ماکروسکوپیک را به پایان رسانده‌ایم. بویژه، این گفتار ما را به تمام نتایج بنیادی نظریه‌ای هدایت کرد که معمولا ترمودینامیک آماری نامیده می‌شود. بنابراین، مفید به‌نظرمی‌رسدکه کمی درنگ کنیم و از نتایج بنیادی‌که به دست آورده‌ایم فهرستی تنظیم کنیم.

چهار نتیجهٔ اول را قوانین ترمودینامیک می‌نامند. آنها را طبق ردیف قراردادی فهرست می‌کنیم و برای اینکه آنها را با نامهای سنتی مشخص کنیم، آنها را با شروع از صفر شماره‌گذاری می‌کنیم*.

بیان صفر

نخستین از این بیانها نتیجهٔ ساده‌ای است‌که در بخش ۴-۳ به دست آمده است:

* معمولا نخستین قانون از این قوانین به «اصل صفر» موسوم است، زیرا اهمیت آن خیلی بعد از شماره‌گذاری اصلهای اول و دوم مورد توجه قرارگرفت.

اصل صفر ترمودینامیك
اگر دو دستگاه بادستگاه سومی درتعادل حرارتی باشند، خود باید با همدیگر در تعادل حرارتی باشند.

این نتیجه مهم است زیرا اجازه می‌دهد که تصور ذهنی از دماسنجها ومفهوم پارامتردما راکه حالت ماکروسکوپیك‌دستگاه را مشخص می‌کنند دخالت‌دهیم.

بیان ۱

گفتار بخش۳ـ۷مربوط به‌انواع‌مختلف برهم کنشها بین‌دستگاههای ماکروسکوپیك، ما را به‌بیان زیر دربارهٔ انرژی یك دستگاه هدایت می‌کند:

اصل اول ترمودینامیك
حالت‌تعادل ماکروسکوپیك‌یك دستگاه را می‌توان به‌کمك کمیت $\bar{E}$ (موسوم به انرژی داخلی) که دارای خاصیت زیر است مشخص کرد

$$\bar{E}=\text{constant} \quad \text{در یك دستگاه‌منزوی} \qquad (۵۹-۷)$$

اگر دستگاه بتواند برهم کنش داشته باشد و در نتیجه بتواند از یك حالت ماکروسکوپیك به حالت ماکروسکوپیك دیگر عبورکند، تغییرحاصل در $\bar{E}$ را می‌توان به شکل زیرنوشت

$$\Delta\bar{E}=W+Q \qquad (۶۰-۷)$$

که درآن W کار ماکروسکوپیك انجام شده‌روی دستگاه‌دراثر تغییرات پارامترهای خارجی دستگاه است. مقدار Q راکه به وسیلهٔ رابطهٔ (۶۰ـ۷) تعریف می‌شود، مقدار گرمای جذب شده به وسیلهٔ دستگاه می‌نامند.

نتیجهٔ (۶۰ـ۷) رابطهٔ بقای‌انرژی است‌که تأیید می‌کندکه‌گرما صورت خاصی از انتقال انرژی است که با هیچ تغییری در پارامترهای خارجی همراه نیست. رابطهٔ (۶۰ـ۷) مهم است زیرا مفهوم پارامتر دیگری به نام انرژی داخلی $\bar{E}$، را مطرح می‌کند، که حالت ماکروسکوپیك دستگاه را مشخص می‌کند. بعلاوه، این نتیجه روشی را برای تعیین این انرژی داخلی و مقادیر گرمای‌جذب‌شده‌ازروی‌اندازه‌گیریهای‌کارماکروسکوپیك فراهم می‌سازد (همچنانکه در بخش ۵ـ۳ بحث شد).

بیان ۲

دیدیم که تعداد حالتهای قابل حصول یك دستگاه (یا، معادل آن آنتروپی دستگاه) کمیتی است که برای توصیف حالت ماکروسکوپیك‌دستگاه اهمیت بنیادی دارد. در بخش۷ـ۲ نشان دادیم‌که تغییرآنتروپی‌یك‌دستگاه ممکن‌است‌طبق‌رابطهٔ (۳۲ـ۷) به مقدار گرمای جذب شده به وسیلهٔ این دستگاه مرتبط باشد. همچنین در بخش ۳ـ۶ نشان دادیم که یك دستگاه منزوی سعی دارد به وضعی بابزرگترین احتمال نزدیك شود، که درآن‌تعداد حالتهای قابل حصول (یا، آنتروپی آن) بیش از وضع اولیه است. (به عنوان یك مورد خاص، وقتی‌که دستگاه در آغاز در محتملترین وضع خویش‌است به حال تعادل باقی وآنتروپی آن ثابت می‌ماند.) بنابراین به بیان زیرمی‌رسیم:

اصل دوم ترمودینامیك
حالت‌تعادل ماکروسکوپیك یك دستگاه رامی‌توان باکمیت S (موسوم به آنتروپی) مشخص کرد که دارای خواص زیراست:

(۱) دریك‌فرایند ایستاوار بینهایت‌کوچك که درجریان‌آن‌دستگاه مقدار گرمای $đQ$ را جذب می‌کند، آنتروپی آن به مقدار زیر تغییر می‌کند

$$dS=\frac{đQ}{T} \qquad (۶۱-۷)$$

که درآن Tپارامتر مشخص‌حالت ماکروسکوپیك دستگاه موسوم به دمای مطلق است.

(۲) در هر فرایندی که در جریان آن یك دستگاه که از نظر حرارتی منزوی است از یك

حالت ماکروسکوپیک به حالت ماکروسکوپیک دیگر عبور کند، آنتروپی آن میل به‌افزایش دارد، یعنی

$$\Delta S \geqslant 0 \qquad (۷-۶۲)$$

رابطهٔ (۷-۶۱) مهم است زیرا امکان می‌دهد اختلاف آنتروپی را با اندازه‌گیری مقادیر گرمای جذب شده تعیین کنیم و نیز به‌دلیل اینکه برای تعیین T دمای مطلق دستگاه به‌کار می‌آید؛ رابطهٔ (۷-۶۲) نیز بامعنی‌است زیرا جهتی را مشخص می‌کند که یك دستگاه ناترازمند مایل است در آن جهت تحول یابد.

بیان ۳

دربخش ۵-۲ این موضوع را مدلل ساختیم که وقتی دمای مطلق دستگاهی به‌سمت صفر میل کند، آنتروپی آن به‌سمت مقدار حدی معینی میل می‌کند. حکمی که بامعادلهٔ (۵-۱۲) بیان شد به شکل زیر است:

اصل سوم ترمودینامیک

S آنتروپی دستگاه دارای خاصیت حدی زیر است

$$S \to S_0 \ ، \ T \to 0_+ \qquad \text{وقتی که} \qquad (۷-۶۳)$$

که در آن S_0 ثابتی مستقل ازساختار دستگاه است.

این نتیجه دارای اهمیت است زیرا تأیید می‌کند، که برای دستگاهی متشکل از تعداد معلومی از ذرات نوع خاص، در نزدیکی $T = 0$ حالت ماکروسکوپیک استانداردی وجود دارد، که مقدار آنتروپی منحصر به‌فردی دارد که سایر آنتروپیهای دستگاه را می‌توان نسبت به‌آن سنجید. بنابراین اختلافهای آنتروپی را که با رابطهٔ (۷-۶۱) تعریف می‌شوند می‌توان به اندازه‌های مطلق مقادیر واقعی آنتروپی دستگاه تبدیل کرد.

بیان ۴

Ω تعداد حالتهای قابل‌حصول یك‌دستگاه، یا آنتروپی آن $S = k \ln \Omega$ را می‌توان به‌منزلهٔ یك‌تابع از مجموعه‌ای پارامترهای ماکروسکوپیک (y_1 ، y_2 ، ... ، y_n) تلقی کرد. اگر دستگاه منزوی و درحالت‌تعادل باشد، اصل موضوعهٔ بنیادی آماری به‌ما امکان‌می‌دهد که احتمالها را با رابطهٔ (۳-۲۰) حساب کنیم. بنابراین احتمال P برای یافتن دستگاه‌درموضعی که بامقادیر خاصی ازپارامترهای آن مشخص می‌شود، فقط با Ω تعدادحالتهای قابل‌حصول‌دستگاه‌دراین‌شرایط‌متناسب‌است. چون $S = k \ln \Omega$، یا $\Omega = e^{S/K}$ است، نتیجهٔ زیر به‌دست‌می‌آید:

رابطهٔ آماری

اگر یك‌دستگاه منزوی درحال تعادل‌باشد، احتمال یافتن دستگاه دریك‌حالت ماکروسکوپیك که با آنتروپی S مشخص می‌شود از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$P \propto e^{S/K} \qquad (۷-۶۴)$$

این‌نتیجه دارای اهمیت است، زیرا به‌ما امکان می‌دهد احتمال بروز اوضاع گوناگون، بویژه افت‌وخیزهای آماری را که در هروضع تعادلی رخ‌می‌دهد محاسبه کنیم.

بیان ۵

تعریف آماری آنتروپی از اهمیت اساسی برخوردار است. آن را می‌توان به‌شکل‌زیر بیان‌کرد:

ارتباط بافیزیك میکروسکوپیك

S آنتروپی یك‌دستگاه با Ω تعداد حالتهای قابل حصول این‌دستگاه به‌وسیلهٔ رابطهٔ‌زیر به‌هم مرتبطند

$$S = k \ln \Omega \qquad (۷-۶۵)$$

این‌نتیجه دارای اهمیت است زیرا امکان می‌دهد آنتروپی را ازروی شناخت میکروسکوپیك از حالتهای کوانتومی دستگاه حساب کنیم.

بحث

باید توجه کرد که این‌پنج‌بیان، یعنی ۴ اصل ترمودینامیک و

رابطهٔ آماری، بیانهای بسیار عمومی و بکلی ماکروسکوپیکند. در این بیانها اشاراتی صریح دربارهٔ اتمهای تشکیل‌دهندهٔ دستگاههای موردنظر وجود ندارد. در نتیجه، این بیانها از هر-گونه مدل تفصیلی میکروسکوپیك که ممکن است برای اتمها یا مولکولها در دستگاهها تصور شود کاملا مستقلند. ازاین رو این نتایج عمومیت خیلی زیاد دارند و ممکن است حتی بدون کمترین شناخت از ترکیب اتمی دستگاههای موردنظر به‌کار برده شوند. ازلحاظ تاریخی، اصول ترمودینامیك، قبل‌از اینکه نظریهٔ اتمی ماده به‌طورقطعی بنا شود، به‌عنوان اصول موضوعهٔ ماکروسکوپیك محض در فیزیك وارد شدند. بحث کاملا ماکروسکوپیك از این اصول به‌نتایج زیادی منجر می‌شوند و موضوع ترمودینامیك را تشکیل می‌دهند. این دیدگاه آن‌قدر پربار است که منشأ نظام فکری مهمی می‌شود. این‌نظام فکری را، بدون‌تغییر درعمومیت‌آن یادرمحتوای کاملا ماکروسکوپیك آن، باافزودن رابطهٔ آماری (۷–۶۴) می‌توان گسترش داد، در این صورت به ترمودینامیك آماری خواهیم رسید.

بدیهی‌است، اگرمفاهیم آماری‌را باشناخت میکروسکوپیك ازاتمها یامولکولهای‌دستگاه‌درهم بیامیزیم، قدرت درك‌وپیشگویی نظری به‌میزان قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. دراین صورت نظام فکری دیگری به‌نام مکانیك آماری به‌دست می‌آید که رابطهٔ (۷–۶۵) را نیز دربرمی‌گیرد. دراین‌صورت امکان دارد آنتروپی یك‌دستگاه را از روی نخستین اصول‌حساب کنیم و نتایجی در احتمالات بگیریم که مبتنی بررابطهٔ (۷–۶۴) یا پیامدهای آن (مثلا مانند توزیع کانونی) است. بنابراین‌امکان دارد خواص دستگاههای ماکروسکوپیك را از روی اطلاعات میکروسکوپیك حساب کرد. در نتیجه موضوع مکانیك آماری، که تمام بحث این‌کتاب را روی‌آن پایه‌گذاری کرده‌ایم، یك نظام فکری فراگیر است. این نظام فکری، به‌عنوان یك مورد خاص، اصول ترمودینامیك را دربرمی‌گیرد که از مدلهایی که برای ساخت اتمی دستگاه فرض می‌شود مستقلند.

۷–۵ شرایط تعادل

اصول موضوعهٔ بنیادی آماری بخش۳–۳ مشخصاً مربوط به وضع تعادل یك‌دستگاه منزوی و گرایش‌آن به‌تعادل است. این اصول، که پایهٔ همه استدلالهای ما را تشکیل می‌دهند، برحسب تعدادحالتهای قابل‌حصول‌دستگاه، یامعادل‌آن برحسب آنتروپی دستگاه تنظیم شده‌اند. اینك می‌خواهیم ازنو به‌این اندیشه‌های بنیادی برگردیم تا آنها را به‌صور سودمند دیگر درتعداد زیادی ازکاربستهای عملی‌بیان کنیم.

دستگاه منزوی

ابتدا به بازبینی اعمال اصول موضوعه دربارهٔ دستگاه منزوی می‌پردازیم. دراین صورت انرژی‌کل دستگاه ثابت می-ماند. فرض‌می‌کنیم که دستگاه را بتوان ازلحاظ ماکروسکوپیك باپارامتر y ، یاباچندین‌پارامتر ازهمان‌نوع توصیف کرد.(مثلا، y ممکن است انرژی زیردستگاه A ، درشکل ۳–۹ یا موضع پیستون در شکل۳–۱۰ باشد.) بدین‌طریق تعداد حالتهای قابل-حصول دستگاه تابعی از y است. مقادیر ممکن y را به فواصل کوچکی به‌اندازه‌های ثابت δy تقسیم می‌کنیم. دراین صورت تعداد حالتهای قابل‌حصول دستگاه را وقتی که پارامتر مقداری درفاصلهٔ بین y و $y+\delta y$ به‌خود می‌گیرد با $\Omega(y)$ نشان می-دهیم. آنتروپی‌دستگاه، بنا به تعریف، برابراست با $S=K\ln\Omega$. اصل موضوعهٔ بنیادی‌ما (۳–۱۹) تأیید می‌کند که وقتی دستگاه درحالت‌تعادل‌است، تمام حالتهای قابل‌حصول‌متساوی‌الاحتمالند. بنابراین اگرپارامتر y بتواند آزادانه تغییرکند، احتمال $P(y)$ برای یافتن دستگاه دروضعی که پارامترش درآن‌وضع بین y و $y+\delta y$ قرار گیرد عبارت است از

درحالت تعادل

$$P(y)\propto\Omega(y)=e^{S(y)/k} \qquad (۷–۶۶)$$

اگر پارامتر y در حالت ماکروسکوپیك استاندارد دستگاه مقدار y_0 را به‌خودبگیرد، از رابطهٔ (۷–۶۶) تناسب‌زیر به‌دست می‌آید

$$\frac{P(y)}{P(y_0)}=\frac{e^{S(y)/k}}{e^{S(y_0)/k}}$$

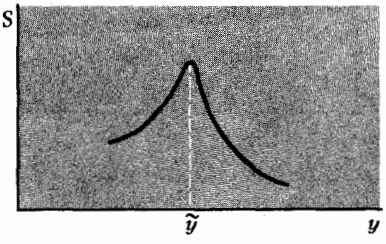
یا

$$P(y)=P_{\circ}e^{\Delta S/k} \qquad (۶۷-۷)$$

که در آن

$$\Delta S\equiv S(y)-S(y_{\circ})$$

و $P_{\circ}\equiv P(y_{\circ})$ است. بنابراین نسبتهای احتمالها را می‌توان بی‌درنگ به کمك تفاوتهای آنتروپی به دست‌آورد.



شکل ۷-۶. نمودار طرحواره‌ای‌که تغییر آنتروپی S را برحسب پارامتر ماکروسکوپیك y نشان می‌دهد.

طبق رابطهٔ (۷-۶۶) محتملتر است y پارامتردستگاه در حالت تعادل، مقادیری به خود بگیرد که در آن آنتروپی $S(y)$ بزرگترین‌است. حتی بیشینهٔملایمی‌از $S=k\ln\Omega$ با بیشینهٔ بسیار تیزی از خود Ω در نتیجه با بیشینهٔ احتمال P متناظر است. از اینجانتیجه می‌شودکه y معمولا با احتمال فوق‌العاده زیادمقادیر خیلی نزدیك به مقدار خاص $\tilde{y}$ را به خود می‌گیرد که در آن آنتروپی S بیشینه است. به‌طور خلاصه داریم

(۷-۶۸)

> وضع تعادل‌یك‌دستگاه منزوی‌بامقادیری ازپارامترهای آن مشخص می‌شود، که داشته باشیم
>
> بیشینه $=S$

بنابراین در تعادل، $P(y)$ احتمال مشاهدهٔ یك مقدار y بسیار متفاوت با $\tilde{y}$ در مجموعه‌ای از دستگاه بسیار کم است. از سوی دیگر ، دستگاه در نتیجهٔ مداخلهٔ خارجی‌پیشین یا تدارك خاص، ممکن است در زمان ویژه $t_{\circ}$ دارای احتمال زیادی برای قرارگرفتن در یك حالت ماکروسکوپیك باشدکه در آن مقدار y با $\tilde{y}$ بسیار متفاوت است. اینك اگربعد اززمان $t_{\circ}$ دستگاه به‌حال خود به صورت منزوی رها شود، چون‌پارامتر y آزادانه تغییر می‌کند ، دستگاه در حال تعادل نیست. در این صورت، طبق اصل‌موضوعهٔ (۳-۱۸)، وضع بامرور زمان‌تحول خواهد یافت تا توزیع احتمال تعادل رابطهٔ (۷-۶۶) حاصل شود. به عبارت دیگر، وضع به سویی تغییر می‌کندکه مقادیر y متناظر باآنتروپی بزرگترمحتملترشود، یعنی آنتروپی S گرایش به افزایش دارد وتغییرآنتروپی ΔS در نامساوی زیر صدق‌کند

$$\Delta S\geqslant 0 \qquad (۶۹-۷)$$

این تغییر تا تحقق شرط تعادل نهایی ادامه می‌یابد تا پارامتر y با احتمال خیلی عظیم مقدارمتناظر با بیشینهٔ آنتروپی S را دارا شود.

تذکار دربارهٔ تعادل فراپایدار

همچنانکه شکل ۷-۷ نشان می‌دهد، ممکن است‌آنتروپی S بیش از یك بیشینه داشته باشد. اگربیشینهٔ آنتروپی S در $\tilde{y}_b$ بالاتر از بیشینهٔ آن در $\tilde{y}_a$ باشد ، $P(y)$ احتمال رابطهٔ (۷-۶۶) متناظر با آن به علت بستگی نمایی با S، در $\tilde{y}_b$ خیلی بیشتراز مقدارآن در $\tilde{y}_a$ است. بنابراین دستگاه، در وضع‌تعادل‌واقعی، تقریباً همواره بامقداری از y مشخص می‌شودکه نزدیك به $\tilde{y}_b$ است.

اینك فرض می‌کنیم‌که دستگاه به نحوی تدارك شده که پارامترآن در آغاز دارای مقداری به قدرکافی نزدیك به $\tilde{y}_a$ است. دراین صورت دستگاه تحول‌خواهد یافت تا به وضع بسیارمحتملی برسدکه پارامترآن تقریباً مساوی با $\tilde{y}_a$ شود. هرچند وضعی که در آن y به $\tilde{y}_b$ نزدیك است، بسیار محتملتر است، دستگاه درصورتی به این‌وضع می‌رسدکه از اوضاع بسیار نامحتمل زیر بگذرد

$$\tilde{y}_a<y<\tilde{y}_b$$

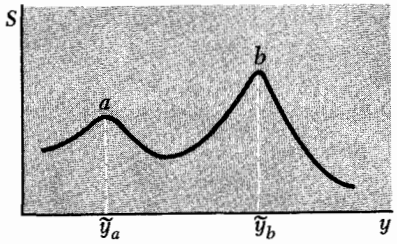
ولی، بدون کمك خارجی، احتمال گذشتن از این اوضاع بینابینی ممکن است آن قدر کم باشد که زمان خیلی طولانی لازم باشد تا دستگاه بتواند به وضع تعادل نهایی خود که در آن y نزدیك به $\bar{y}_b$ است برسد. بنابراین در طی مدتی که برای آزمایش منظور شده است، حالتهای نزدیك به $\bar{y}_b$ ممکن است برای دستگاه غیرقابل حصول باقی بمانند. باوجود این، دستگاه می‌تواند به وضع تعادلی برسد، که در آن وضع تمام حالتهای قابل حصول به ازای y نزدیك به $\bar{y}_b$ متساوی‌الاحتمالند. چنین وضعی، تعادل فراپایدار نامیده می‌شود. اگر وسیله‌ای پیدا شود که گذار دستگاه را از حالتی که پارامتر آن نزدیك $\bar{y}_a$ است به حالتی که پارامتر آن نزدیك $\bar{y}_b$ است تسهیل کند، در این صورت دستگاه بسرعت وضع تعادل فراپایدار خود را برای رسیدن به وضع تعادل واقعی خود که در آن y نزدیك به $\bar{y}_b$ است ترك می‌کند.

این گونه مثالها می‌توانند بسیار جالب باشند. مثلا، آب در تعادل واقعی در دمای پایین‌تر از $0^\circ C$ به یخ تبدیل می‌شود. باوجود این، اگر آب خیلی خالص را تا پایین‌تر از $0^\circ C$ بآرامی سرد کنیم ممکن است در دماهای پایین مثل $-20^\circ C$ یا پایین‌تر در حالت تعادل فراپایدار به حالت مایع باقی بماند. اما اگر دانهٔ گردی در آب بیندازند، که رشد بلورهای یخ را تسهیل کند، مایع ناگهان شکل یخ، یعنی حالت تعادل واقعی، را به خود می‌گیرد.

دستگاه در تماس با چشمهٔ گرما

فرض کنیم که دستگاه موردنظر (که آن را A می‌نامیم) منزوی نباشد بلکه آزادانه بتواند با یك یا چند دستگاه دیگر (که آنها را جمعاً با A' نشان می‌دهیم) برهم کنش داشته باشد. دستگاه مرکب A^* که متشکل از A و A' منزوی است. در این صورت شرایط تعادلی را که باید در A صادق باشد می‌توان به بحث کلاسیك دربارهٔ دستگاه منزوی A^* تحویل کرد.

اکثر تجارب آزمایشگاهی در دما و فشار ثابت انجام می‌شود. بنابراین دستگاه مورد نظر A معمولا با یك چشمهٔ گرما



شکل ۷-۷. طرحوارهٔ نموداری که تابعی از آنتروپی S را که نمایانگر بیشینه‌هایی برای دو مقدار متفاوت از یك پارامتر ماکروسکوپیك y است نشان می‌دهد.

که دمای آن اساساً ثابت نگه‌داشته می‌شود (این چشمه ممکن است جو اطراف یا یك حمام مایع تحت کنترل دقیق باشد) در تماس حرارتی قراردارد. بعلاوه، معمولا کوشش نمی‌کنند حجم دستگاه را ثابت نگه دارند. بلکه برعکس فشار دستگاه ثابت نگه‌داشته می‌شود (معمولا درفشار جوی). بنابراین شرایط تعادل دستگاه A را درتماس با چشمهٔ گرمای A' که دمای آن در T' وفشار آن در P' ثابت نگه‌داشته می‌شود بررسی می‌کنیم. دستگاه A می‌تواند با چشمهٔ A' گرما مبادله کند، ولی چشمهٔ A' آنقدر بزرگ است که دمای آن، T'، عملا ثابت می‌ماند. همچنین، V، حجم دستگاه A ممکن است در ارتباط با حجم چشمهٔ A'، با انجام کار روی چشمه در این فرایند تغییر کند؛ اما بازهم چشمهٔ A' آنچنان بزرگ است که P' فشار آن با چنین تغییر حجم کوچکی دست نخورده باقی می‌ماند*.

---

* دستگاه A' ممکن است یك چشمهٔ تنها باشد، که دستگاه A می‌تواند با آن هم‌کار و هم‌گرما مبادله کند. همچنین A' می‌تواند ترکیبی از دو چشمه باشد، یکی دارای دمای T' که A با برهم‌کنش با آن فقط گرما مبادله می‌کند و دیگری دارای فشار P' که A با برهم‌کنش با آن فقط به وسیلهٔ فشار، کار مبادله می‌کند.

فرض کنیم که دستگاه A توسط پارامتر ماکروسکوپیک y (یا چندین پارامتر) توصیف می‌شود. در این صورت وقتی که این پارامتر دارای مقدار خاص y است، دراین شرایط $\Omega^*(y)$ تعداد حالتهای قابل حصول دستگاه مرکب A^* از ضرب $\Omega(y)$ تعداد حالتهای قابل حصول A در $\Omega'(y)$ تعداد حالتهای قابل حصول چشمهٔ A' به دست می‌آید. بدین طریق داریم

$$\Omega^* = \Omega\Omega'$$

طبق تعریف $S \equiv k \ln \Omega$ است واز آن نتیجه می‌شود که

$$S^* = S + S' \qquad (۷۰-۷)$$

که در آن S^* آنتروپی دستگاه مرکب A^* است، حال آنکه S و S' بترتیب آنتروپی A و A' هستند. حالت ماکروسکوپیک استانداردی را در نظر می‌گیریم، که در آن پارامتر y دارای مقدار y_0 است. دراین‌صورت اگر رابطهٔ (۷-۶۷) را درمورد دستگاه مرکب A^* که منزوی است، بکاربندیم، برای $P(y)$، احتمال یافتن مقدار پارامتر بین y و $y+\delta y$، از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$P(y) = P_0 e^{\Delta S^*/k} \qquad (۷۱-۷)$$

که در آن داریم

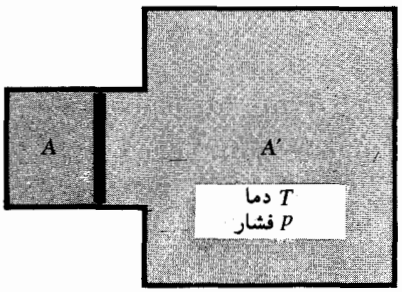
$$\Delta S^* = S^*(y) - S^*(y_0)$$

اما طبق رابطهٔ (۷-۷۰)

$$\Delta S^* = \Delta + \Delta S' \qquad (۷۲-۷)$$

که در آن ΔS تغییر آنتروپی A و $\Delta S'$ تغییر آنتروپی A' است وقتی که پارامتر از y_0 تا y تغییر کند. اینك سعی می‌کنیم رابطهٔ (۷-۷۲) را با نوشتن $\Delta S'$ تغییر آنتروپی چشمه، برحسب کمیتهای دستگاه موردنظر A ساده کنیم.

چون چشمه آنچنان بزرگ است که باجذب مقدار گرمای نسبتاً کوچك Q' از دستگاه A همواره در دمای ثابت T' و در فشار ثابت P' درحال تعادل می‌ماند، تغییر آنتروپی آن در این



شکل ۷-۸. دستگاه A در تماس با چشمهٔ گرمای A' با دمای ثابت T' و با فشار ثابت P'.

فرایند ایستاوار از رابطهٔ (۷-۳۲) به دست می‌آید، یعنی

$$\Delta S' = \frac{Q'}{T'} \qquad (۷۳-۷)$$

هنگامی که پارامتر از y_0 تا y تغییر کند Q' گرمای جذب شده توسط چشمه برابر است با

$$Q' = \Delta \bar{E}' - W' \qquad (۷۴-۷)$$

در اینجا $\Delta \bar{E}'$ تغییر انرژی میانگین A' است، اما W' کاری است که هنگامی که حجم A به اندازهٔ $\Delta V \equiv V(y) - V(y_0)$، در مقابل فشار ثابت چشمه، تغییر کند روی A' انجام می‌شود. چون دراین صورت حجم چشمه به مقدار $-\Delta V$ تغییر می‌کند، از رابطهٔ (۵-۱۴) نتیجه می‌گیریم $W' = p'\Delta V$. بعلاوه کاربرد بقای انرژی برای دستگاه منزوی مرکب A^* ایجاب می‌کند که $\Delta \bar{E}' = -\Delta \bar{E}$ باشد، که در آن $\Delta \bar{E} \equiv \bar{E}(y) - \bar{E}(y_0)$ تغییر انرژی میانگین A است. بنابراین رابطهٔ (۷-۷۴) به صورت زیر درمی‌آید

$$Q' = -\Delta \bar{E} - p'\Delta V$$

دراین صورت با استفاده از رابطه‌های (۷-۷۲) و (۷-۷۳) به دست می‌آید

$$\Delta S^* = \Delta S - \frac{\Delta \bar{E} + p' \Delta V}{T'}$$

$$= - \frac{-T' \Delta S + \Delta \bar{E} + p' \Delta V}{T'} \qquad (۷-۷۵)$$

برای اینکه عبارت طرف راست را ساده کنیم ، تابع جدید زیر را تعریف می کنیم

$$\boxed{G \equiv \bar{E} - T'S + p'V} \qquad (۷-۷۶)$$

که در آن، غیر از T' و p' دما و فشار ثابت و مشخص شدهٔ 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 رابطهٔ (۷-۷۵) را می‌توان به شکل سادهٔ زیر نوشت

$$\boxed{\Delta S^* = - \frac{\Delta G}{T'}} \qquad (۷-۷۷)$$

که در آن $\Delta G \equiv G(y) - G(y_0)$ است. تابع G که با رابطهٔ (۷-۷۶) تعریف شد، دارای ابعاد انرژی است که آنرا انرژی آزاد گیبس (یا آنتالپی آزاد) دستگاه A در دما وفشار ثابت و مشخص T' و p' می‌نامند.

نتیجهٔ (۷-۷۷) نشان می‌دهد که اگر انرژی آزاد گیبس زیر دستگاه A کاهش یابد S^* آنتروپی دستگاه کل A^* افزایش می‌یابد. بنابراین وضع احتمال بیشینهٔ (۷-۷۱) یا S^* آنتروپی بیشینهٔ دستگاه منزوی کل A^* متناظر با مقدار کمینهٔ G انرژی آزاد گیبس زیر دستگاه A است. بدین طریق طبق نتیجهٔ (۷-۶۸) دربارهٔ یك دستگاه منزوی، به نتیجهٔ زیر می‌رسیم:

(۷-۷۸) وضع تعادل یك دستگاه در تماس با چشمه‌ای به دما وفشار ثابت بامقادیری از پارامترهایش مشخص می‌شود به طوری که

$$\text{کمینه} = G$$

فرض کنیم شرط (۷-۷۸) صادق نیست یعنی دستگاه A در حال تعادل نمی‌باشد. در این صورت وضع درسویی تغییر خواهد کرد که S^* آنتروپی دستگاه کل A^* افزایش یابد تا به وضعی از تعادل نهایی برسد که درآن پارامترهای A، با احتمال فوق‌العاده زیاد، مقادیر متناظر با بیشینهٔ S^* را داشته باشند. همچنین، این نتیجه را می‌توان به نحو راحت‌تری به کمك انرژی آزاد گیبس دستگاه A بیان کرد . بنابراین وضع در جهتی تغییر خواهد کرد که G انرژی آزاد گیبس دستگاه A رو به کاهش می‌رود ، یعنی،

$$\Delta G \leqslant 0 \qquad (۷-۷۹)$$

تا وقتی که به‌وضعی ازتعادل نهایی برسد، که درآن پارامترهای A با احتمال فوق‌العاده زیاد دارای مقادیر مربوط به مقدار کمینهٔ G می‌شوند.

باجانشانی رابطهٔ (۷-۷۷) در رابطهٔ (۷-۷۱) احتمال صریح زیر را به دست می‌آوریم

$$P = P_0 e^{-\Delta G / kT} \qquad (۷-۸۰)$$

همچنین، چون $\Delta G = G(y) - G(y_0)$ است که در آن $G(y_0)$ فقط ثابت مربوط به حالت ماکروسکوپیك استاندارد است ، نتیجهٔ (۷-۸۰) را می‌توان با تناسب زیر بیان کرد:

درحال تعادل

$$\boxed{P(y) \propto e^{-G(y)/kT}} \qquad (۷-۸۱)$$

این نتیجه مشابه نتیجهٔ (۷-۶۶) دربارهٔ دستگاه منزوی است و صریحاً نشان می‌دهد که وقتی $G(y)$ کمینه است احتمال $P(y)$ بیشینه است.

چون بیشتر دستگاههای مورداستفاده درفیزیك یا درشیمی، تحت شرایط دما وفشار ثابت و مشخص بررسی می‌شوند، نتایج (۷-۷۸) و (۷-۸۱) فرمولبندیهای خیلی مناسب شرایط تعادل را نشان می‌دهند. درنتیجه ، این رابطه‌ها نقطهٔ آغاز عادی هر گونه بحثی را در فیزیك یا در شیمی تشکیل می‌دهند. در بخش آینده مثالهای روشنی در این مقوله ارائه خواهیم داد.

۷ـ۶ تعادل بین فازها

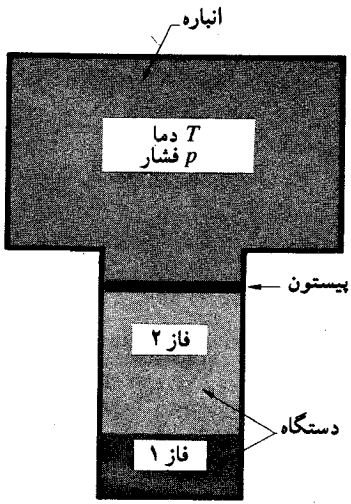
هرماده‌ای ممکن است در شکلهای متفاوت و متمایزی، موسوم به‌فاز وجود داشته باشد، که به‌انواع مختلف تجمع‌مولکولهای یکسان مربوط است. بدین‌طریق می‌بینیم که یك جسم می‌تواند به شکل جامد، مایع یا گاز وجود داشته باشد*. (شکل گازی‌را گاهی بخار می‌نامند.) مثلا، آب می‌تواند به‌شکل یخ، آب مایع، یا بخار آب وجود داشته باشد. فازهای مختلف در گستره‌ٔ مختلف دما و فشار یافت می‌شوند. بعلاوه، یك 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 یك‌مایع ممکن است تبخیر و به‌گاز تبدیل شود و همچنین یك جسم جامد ممکن است تصعید شود و به صورت گاز درآید. در این بخش سعی خواهیم کرد که نظریه‌کلی‌مان را جهت دستیابی به آگاهی بیشتری دربارهٔ این تبدیل فازها به‌کار بندیم.

دستگاهی متشکل از دو فاز متمایز و مجزا را درفضا در نظر می‌گیریم که تنها ازیك نوع مولکول تشکیل شده است. مثلا، این فازها ممکن است جامد ومایع یا مایع و گاز باشند. به طورکلی، آنها را بترتیب با فاز ۱ و فاز ۲ نشان می‌دهیم. این دستگاه را در دما وفشار ثابت ومشخص T و p که نتیجه تماس باچشمه‌ای با همان مقادیر دما وفشاراست بررسی‌می‌کنیم. به استثنای افت‌وخیزهای کوچك (که فعلا مورد توجه ما نیست)، دو فاز ماده همواره در دمای T وفشار p درحال تعادلند. تعداد مولکولهای ماده به‌صورت فاز ۱ را با N_1 وتعداد مولکولهای ماده به‌صورت فاز ۲ را با N_2 نشان‌می‌دهیم. بدیهی‌است، طبق اصل بقای ماده، مولکولها به هرشکلی که بین دو فاز توزیع شوند N، تعدادکل آنها باید ثابت بماند. بنابراین داریم

$$N_1+N_2=\text{constant} \qquad (۸۲-۷)$$

در این‌صورت پرسشهای موردنظر ازاین قرارند: در حال‌تعادل، در دما وفشار دادهٔ T و p، آیا تنها فاز ۱ وجود دارد یافاز ۲ و یا هردوی آنها با هم؟

چون دمای T وفشار p ثابت نگه داشته می‌شوند، تمام این‌پرسشها را می‌توان در بررسی G انرژی آزادگیبس دستگاه خلاصه‌کرد. این انرژی آزاد رامی‌توان به عنوان تابعی از N_1 و N_2 تلقی کرد.



شکل ۷ـ۹. دستگاهی متشکل از دو فازکه با تماس با چشمهٔ‌گرمای مناسب در T و p دما وفشار ثابت نگه داشته می‌شود.

دراین صورت فرمولبندی کلی برای شرایط تعادل (۷ـ۷۸) تأیید می‌کندکه پارامترهای N_1 و N_2 باید مقادیری را به‌خود بگیرندکه G کمینه باشد، که درآن G با (۷ـ۷۶) تعریف‌شده است. بنابراین داریم**

$$G=\bar{E}-TS+pV=\text{کمینه} \qquad (۸۳-۷)$$

در اینجا $\bar{E}$ انرژی میانگین کل دستگاه صرفاً برابر با مجموع انرژیهای میانگین‌دوفاز، S آنتروپی کل‌دستگاه برابر بامجموع

---

* همچنین ممکن است در تناظر با ساختارهای بلورین متفاوت، شکلهای مختلفی از جسم جامد وجود داشته باشد.

** علامت پریم‌که در رابطهٔ (۷ـ۷۶) وجود داشت در رابطهٔ (۷ـ۸۳) 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 کوچك دما و فشار دستگاه را نادیده گرفته‌ایم.

آنتروپیهای دوفاز* و V حجم کل دستگاه برابر با مجموع حجمهای دوفاز است. بنابراین نتیجه می‌گیریم که

$$G=G_1+G_2 \qquad (۸۴-۷)$$

که‌درآن G_1 انرژی آزادگیبس فاز ۱ و G_2 انرژی آزادگیبس فاز ۲ است. اما در دما و فشار داده انرژی میانگین، آنتروپی، وحجم یك فاز خاص هرکدام صرفاً با مقدار موجود در فاز متناسبند (یعنی متغیرها فزونورند، به بخش ۵–۶ رجوع کنید). بنابراین می‌توان‌نوشت $G_1=N_1g_1$ و $G_2=N_2g_2$ که درآن

$g_i(T\,,P)\equiv i$ انرژی آزاد گیبس یك مولکول فاز i در دما و فشار دادهٔ T و P (۸۵–۷)

خواص ذاتی فاز iام را قطع‌نظر از مقدار موجود آن مشخص می‌کند. بنابراین رابطهٔ (۸۴–۷) به‌شکل زیر درمی‌آید

$$G=N_1g_1+N_2g_2 \qquad (۸۶-۷)$$

که‌درآن g_1 و g_2 به T و P بستگی دارند نه به‌تعداد N_1 یا N_2.

اگر دوفاز باهم درحال تعادل باشند، N_1 و N_2 باید آنچنان باشندکه G طبق رابطهٔ (۸۳–۷) کمینه‌باشد. بنابراین G باید برای تغییرهای بینهایت‌کوچك N_1 و N_2 ثابت‌بماند یعنی

$$dG=g_1dN_1+g_2dN_2=0$$

یا

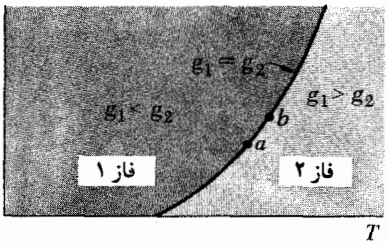
$$(g_1-g_2)dN_1=0$$

زیرا بقای ماده‌که بارابطهٔ (۸۲–۷) بیان شد ایجاب می‌کندکه $dN_1=-dN_2$. بنابراین برای اینکه دوفاز باهم درحال تعادل باشند شرط زیر را به‌عنوان‌شرط لازم به‌دست می‌آوریم:

درحال تعادل دوفاز

$$g_1=g_2 \qquad (۸۷-۷)$$

وقتی‌که این شرط صادق است، انتقال یك مولکول از یك فاز به فاز دیگر مقدار G را در رابطهٔ (۸۶–۷) تغییر نمی‌دهد و G کاملا مقدار فرینهٔ مطلوب را دارد**.



شکل ۷–۱۰. نمودار تغییرفشار P برحسب دمای T. این نمودار ناحیه‌هایی راکه درآن نواحی هریك‌از دوفاز به‌طور جداگانه به‌حال‌تعادلند ومنحنی تعادل فازها را که روی آن دوفاز می‌توانند باهم به‌حال تعادل باشند نشان می‌دهد.

اینك‌انرژی‌آزادگیبس، رابطهٔ (۸۶–۷)، را با تفصیل بیشتر بررسی‌می‌کنیم. چون $g_i(T\,,P)$ انرژی‌آزادگیبس یك‌مولکول از هرفاز، تابع کاملا معینی است که فاز i را در دما وفشار داده مشخص می‌کند، دراین‌صورت می‌توانیم نتایج زیررا بیان‌کنیم:

اگر T و P آنچنان باشند که $g_1<g_2$، دراین‌صورت مقدار کمینهٔ G در رابطهٔ (۸۶–۷) وقتی به‌دست می‌آیدکه‌تمام N مولکول ماده به‌فاز ۱ تبدیل شوند یعنی $G=Ng_1$. دراین صورت فقط فاز ۱ می‌تواند درحالت تعادل، پایدار باشد.

اگر T و P آنچنان باشندکه $g_1>g_2$، دراین‌صورت

---

* این موضوع فقط به‌رابطهٔ (۷–۷۰) مربوط می‌شود، یعنی تعداد حالتهای قابل‌حصول برای دستگاه‌کل برابر با حاصل‌ضرب تعداد حالتهای قابل‌حصول برای هریك از فازهاست.

** اگرچه شرط (۷–۸۷) تنها یك شرط لازم برای وجود یك‌کمینه است، ولی شرایط‌کافی برای تضمین‌کمینه بودن G و نه‌بیشینه بودن آن دربحث ما مورد بررسی قرار نمی‌گیرد.

مقدار کمینهٔ G وقتی حاصل می‌شود که تمام N مولکول ماده به‌فاز ۲ تبدیل شوند یعنی $G=Ng_2$. دراین‌صورت فقط‌فاز ۲ می‌تواند درحالت تعادل، پایدار باشد.

اگر T و P آنچنان باشند که $g_1=g_2$، دراین‌صورت شرط (۷–۸۷) صادق‌است و درحال تعادل به‌ازای هر تعداد N_1 از مولکولهای فاز ۱ به‌تعداد باقی مانده $N_2=N-N_1$ از مولکولهای فاز۲ می‌تواند وجود داشته باشد. دراین‌صورت وقتی‌که N_1 تغییر می‌کند، مقدار G ثابت می‌ماند. بدین‌ترتیب مکان نقاطی‌که درآن T و P آنچنانند که شرط (۷–۸۷) محقق است، منحنی تعادل فازها را نشان می‌دهدکه درطول آن دوفاز می‌توانند باهم به‌حال تعادل باشند. این منحنی، که روی آن $g_1=g_2$ است، صفحه PT را به دوناحیه تقسیم‌می‌کند: دریك منطقه $g_1<g_2$است که درآن‌تنها فاز۱ پایداراست و در دیگری $g_1>g_2$ است‌که درآن تنها فاز ۲ پایدار است.

منحنی‌تعادل فازها رامی‌توان با معادلهٔ دیفرانسیل‌مشخص کرد. درشکل ۷–۱۰ نقطه‌ای، مثلا a ، را درنظر می‌گیریم که روی منحنی تعادل فازها قرار دارد وناظر به دمای T و فشار P است. دراین‌صورت شرط (۷–۸۷) ایجاب می‌کندکه

$$g_1(T\,,\,p)=g_2(T\,,\,p) \qquad (۷–۸۸)$$

اینك نقطه‌ای درنزدیکی a ، مانند b ، روی منحنی تعادل فازها درنظر می‌گیریم‌که ناظر به دمای $T+dT$ و فشار $p+dp$ است. دراین‌صورت شرط (۷–۸۷) ایجاب می‌کندکه

$$g_1(T+dT\,,\,p+dp)=g_2(T+dT\,,\,p+dp) \qquad (۷–۸۹)$$

بنابراین اگر رابطهٔ (۷–۸۸) را از رابطهٔ (۷–۸۹) کم کنیم شرط زیر به‌دست می‌آید

$$dg_1=dg_2 \qquad (۷–۹۰)$$

که درآن dg_i تغییر انرژی آزاد یك مولکول فاز i است، وقتی که این فاز از نقطهٔ a به‌دمای T و فشار p ، به‌نقطهٔ b به‌دمای $T+dT$ و به‌فشار $p+dp$ بگذرد.

اما، بنابه‌تعریف(۷–۸۳) انرژی آزاد یك مولکول‌فاز i فقط عبارت است‌از

$$g_i=\frac{G_i}{N_i}=\frac{\bar{E}_i-TS_i+pV_i}{N_i}$$

یا

$$g_i=\bar{\epsilon}_i-Ts_i+pv_i$$

که درآن $\bar{\epsilon}_i=\bar{E}_i/N_i$ انرژی میانگین ، $s_i\equiv S_i/N_i$ آنتروپی و $v_i\equiv V/N_i$ حجم یك مولکول فاز i است. درنتیجه

$$dg_i=d\bar{\epsilon}_i-Tds_i-s_idT+pdv_i+v_idp$$

اما رابطهٔ بنیادی ترمودینامیك (۷–۳۴) امکان می‌دهد تغییر آنتروپی ds_i را با مقدار گرمایی‌که دراین تغییر به‌وسیلهٔ فاز جذب می‌شود به‌هم ربط دهیم، یعنی

$$Tds_i=d\bar{\epsilon}_i+pdv_i$$

بنابراین به‌طور ساده به‌دست می‌آید

$$dg_i=-s_idT+v_idp \qquad (۷–۹۱)$$

اگر این نتیجه را برای هرفاز به‌کار بریم، رابطهٔ (۷–۹۰) به‌شکل زیر درمی‌آید

$$-s_1dT+v_1dp=-s_2dT+v_2dp$$

$$(s_2-s_1)dT=(v_2-v_1)dp$$

یا

$$\boxed{\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta s}{\Delta v}} \qquad (۷–۹۲)$$

که درآن $\Delta s\equiv s_2-s_1$ و $\Delta v\equiv v_2-v_1$ است.

رابطهٔ (۷–۹۲) را معادلهٔ کلوزیوس ـ کلاپیرون می‌نامند. نقطه‌ای از منحنی تعادل فازها را در دمای T و درفشار متناظر p درنظر می‌گیریم. دراین‌صورت معادلهٔ (۷–۹۲) شیب‌منحنی

تعادل فازها، دراین نقطه، را بـه Δs تغییر آنتروپی و بـه Δv تغییر حجم یك مولکول، هنگامی‌که منحنی از ایـن نقطه عبور می‌کندیعنی وقتی‌که دراین دما و دراین فشاریك‌تغییر فاز انجام می‌گیرد،مرتبط می‌سازد. بایدتوجه‌کنیم‌که اگر مقدار دلخواهی از N مولکول جسم را درنظر بگیریم، تغییرات آنتروپی‌وحجم آن دراین تبدیل بـه‌طور ساده از روابـط $\Delta S = N\Delta s$ و $\Delta V = N\Delta v$ به‌دست مـی‌آید؛ بنابرایـن رابطهٔ (۷–۹۲) را می‌توان به‌شکل زیر نوشت

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}} \qquad (۷–۹۳)$$

چون همراه باتبدیل فاز ، تغییر آنتروپی نیز وجود دارد، باید مقداری گرما جذب شود. وقتی‌که فازها باهم درتعادلند، گرمایی راکه مقدار معلومی از فاز ۱ جذب می‌کند تا به‌فاز ۲ تبدیل شود $L_{۱۲}$ گرمای‌نهان تبدیل می‌نامند. چون ایـن فرایند در دمای ثابت T صورت می‌گیرد، تغییر مـربوط به آنتروپـی به‌وسیلهٔ رابطهٔ (۷–۳۲) با $L_{۱۲}$ ربط پیدا می‌کند، یعنی

$$\Delta S = S_۲ - S_۱ = \frac{L_{۱۲}}{T} \qquad (۷–۹۴)$$

که درآن $L_{۱۲}$ گرمای‌نهان دراین دماست. بدین‌ترتیب معادلـهٔ کلوزیوس–کلاپیرون (۷–۹۳) را می‌توان به‌شکل زیرنوشت

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L_{۱۲}}{T\Delta V}} \qquad (۷–۹۵)$$

اگر V حجم یك مول باشد، دراین‌صورت $L_{۱۲}$ گرمای‌نهان‌یك مول است. اگر V حجم یك گـرم باشد، در این صورت $L_{۱۲}$ گرمای‌نهان یك‌گرم است.

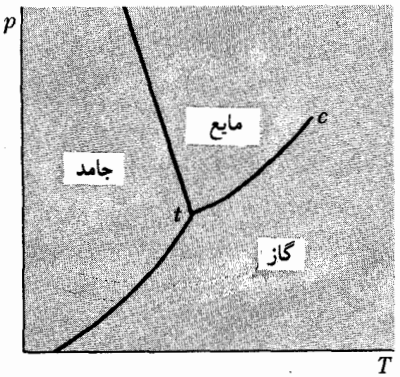
اینك چندکاربرد مهم از این‌نتایج را مورد بحث قـرار می‌دهیم.

تبدیل فاز جسم بسیط

قبلا دیدیم‌که اجسام بسیط می‌تـوانند درسه فاز متفاوت وجـود داشته باشند: جامد، مایـع و گاز. (همچنین ممکـن است جسم به‌صورت چندین فاز جامد با ساختارهای بلورین متفاوت یافت شود.) منحنیهای تعادل فاز بین این سه‌فاز را می‌توان به‌صورت کلی‌که درشکل ۷–۱۱ نشان داده شده است، روی‌نموداری از فشار–دما نمایش داد . این منحنیها روی نمودار ناحیهٔ جامدرا از ناحیهٔ مایع، ناحیهٔ جامد را از ناحیهٔ گاز و ناحیهٔ مایع را از ناحیهٔ گاز جدا می‌کنند. چون این سه منحنی می‌توانند صفحه را فقط به‌سه‌ناحیهٔ متمایز تقسیم کنند، ایـن منحنیها بایـد درنقطهٔ مشترك t که معروف به نقطهٔ سه‌گانه است‌همدیگر را قطع‌کنند. بنابراین‌دراین دما وفشار منحصربه‌فرد، مقادیر دلخواه ازسه‌فاز می‌توانند باهم به‌حال تعادل قرارگیرند. (بااین خاصیت‌می‌توان خیلی راحت از نقطهٔ سه‌گانهٔ آب به‌عنوان یك دمای استاندارد تکرارپذیر تعریف‌کـرد.) منحنی تعادل مایع–گاز به‌نقطهٔ C ، که نقطهٔ بحرانی نامیده مـی‌شود، ختم می‌شود. دراین‌صورت ΔV تغییر حجم بین مقدار معینی از مـایع وگاز به‌سمت صفر میل می‌کند. فراتر ازنقطهٔ C دیگر تغییر فاز وجود ندارد، زیرا ازاین‌پس تنها یك فاز «شاره» وجود دارد. (دراین‌صورت فشار آن‌قدر زیاد می‌شود که نمی‌توان گاز چگال را از مـایع تمیز داد.)

وقتی‌که ماده‌ای از شکل جامد خود (S) به‌شکل مایعش (l) بگذرد، آنتروپی (درجهٔ بی‌نظمی)آن تقریباً همواره‌افزایش می‌یابد*. درنتیجه، گرمای‌نهان L_{sl} مثبت است و دراین تبدیل مقداری گرماجذب‌می‌شود. دراغلب موارد، حجم‌جامد درجریان ذوب افزایش مـی‌یابد، یعنی $\Delta V > ۰$. دراین‌مورد معادلـهٔ کلوزیوس–کلاپیرون (۷–۹۳) نشان می‌دهد کـه شیب منحنی تعادل جامد–مایع (یعنی‌منحنی ذوب) مثبت است. بعضی‌اجسام، مانند آب، پیدا می‌شوندکـه درجریان ذوب منقبض می‌شوند ، یعنی $\Delta V < ۰$. بنابراین برای ایـن اجسام منحنی ذوب بـاید منفی باشد (چنانکه درشکل ۷–۱۱ رسم شده است).

* در دمای خیلی پایین برای ^۳He جامد یك مورد استثنایی پیش می‌آید. دراین‌صورت آثار مکانیك کـوانتومی موجب هم‌خطی پادموازی اسپین‌های هستهٔ مایع می‌شوند، درحالی‌که درجامد سمتگیری این اسپین‌ها کاتوره‌ای باقی می‌ماند.



شکل ۷-۱۱. نمودار فازها برای جسمی مانند آب. t نقطه سه‌گانه و C نقطهٔ بحرانی است.

محاسبهٔ تقریبی فشار بخار

از معادلهٔ کلوزیوس-کلاپیرون می‌توان برای به‌دست آوردن رابطهٔ تقریبی فشار بخار درحال تعادل با مایع (یا جسم‌جامد) در دمای T استفاده کرد. این فشار را فشار بخار مایع (یاجامد) دراین دما می‌نامند. از به‌کار بستن معادلهٔ (۷-۹۵) برای یك مول از جسم نتیجه می‌شود

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L}{T\Delta V} \qquad (۷-۹۶)$$

که درآن $L\equiv L_{۱۲}$ گرمای نهان تبخیر یك مول و V حجم مولی است. اگر ۱ نشانهٔ فاز مایع (یا جسم جامد) و ۲ نشانهٔ فاز بخار باشد، داریم

$$\Delta V=V_۲-V_۱\approx V_۲$$

زیرا بخار خیلی کم چگالتر از مایع (یا جامد) است ، یعنی $V_۲\gg V_۱$. همچنین فرض می‌کنیم که بخار را بتوان به منزلهٔ گازکامل تلقی کرد، یعنی معادلهٔ حالت آن برای یك مول به‌طور ساده عبارت است از

$$pV_۲=RT$$

پس

$$\Delta V\approx V_۲=\frac{RT}{p}$$

با این تقریبها رابطهٔ (۷-۹۶) به‌شکل زیر درمی‌آید

$$\frac{۱}{p}\frac{dp}{dT}\approx\frac{L}{RT^۲} \qquad (۷-۹۷)$$

معمولا ، L تقریباً مستقل از دماست. دراین‌صورت فوراً از رابطهٔ (۷-۹۷) می‌توان انتگرال گرفت و به‌دست می‌آید

$$\ln p\approx-\frac{L}{RT}+\text{constant}$$

یا

$$\boxed{p\approx p_۰e^{-L/RT}} \qquad (۷-۹۸)$$

که درآن $p_۰$ مقداری ثابت است. بدین‌ترتیب می‌بینیم که تغییر فشار بخار برحسب دما توسط مقدار گرمای‌نهان تعیین می‌شود. این گرمای نهان تقریباً همان انرژی لازم برای تفکیك یك مول از مایع (یا جامد) به‌صورت مولکولهای انفرادی خیلی جدا ازهم است. بنابراین اگر مایع (یا جامد) به‌صورت فاز تفکیك نشده باشد، گرمای‌نهان باید بزرگتراز RT انرژی حرارتی یك مول باشد. چون $L\gg RT$ ، بنابراین فشار بخاری که از رابطهٔ (۷-۹۸) به‌دست‌می‌آید، تابع صعودی‌خیلی‌سریع از دمای T است.

باید توجه کنیم که امکان داشت فشار بخار را به‌کمك اصول نخستین محاسبه کنیم. در واقع، آگاهی از ساختمان میکروسکوپیك‌هر فاز اجازه‌می‌دهدکه تعداد حالتهای‌قابل‌حصول آن فاز را محاسبه‌کنیم. بنابراین آنتروپی آن را می‌توان مانند انرژی میانگین برای محاسبهٔ انرژی‌آزادگیبس یك‌مول برحسب T و p تعیین‌کرد. دراین‌صورت ازشرط بنیادی تعادل،

$$g_۱(T\,,\,p)=g_۲(T\,,\,p)$$

معادله‌ای به‌دست می‌آید که می‌توان p را برحسب T از آن نتیجه گرفت. بنابراین می‌توان رابطه‌ای پیدا کرد که بدون‌دخالت ثابتهای ناشناختهٔ تناسب (مانند p_0) فشار بخار را به‌دما ربط دهد. محاسبات میکروسکوپیك از این نوع را درموارد ساده می‌توان انجام داد.

۷ـ۷ تبدیل کاتورگی به‌نظم

هردستگاه منزوی گرایش دارد به وضعی از کاتورگی بیشینه برسد، یعنی به‌وضعی که درآن آنتروپیش بیشینه است. این موضوع اصل کلیدی است که دراصول موضوعهٔ بنیادی آماری و درتاروپود گفتارهای ما گنجانده شده است. وضعهای نمایشگر این اصل فوق‌العاده رایجند. دومثال مشخص زیر را از آن‌میان برمی‌گزینیم.

(۱) دستگاهی متشکل‌از یك ظرف پراز آب، یك چرخ کوچك پره‌دار، و وزنه‌ای که به‌وسیلهٔ نخی به‌این چرخ متصل است درنظرمی‌گیریم (به‌شکل۵ـ۷ رجوع کنید). فرض می‌کنیم که این دستگاه منزوی به‌حال‌خود رها شده است. دراین‌صورت وزنه می‌تواند روبه‌بالا یا روبه پایین حرکت کند، چرخ را بچرخاند و درنتیجه با آب انرژی‌مبادله کند. اگر وزنه‌پایین بیاید، انرژی پتانسیل گرانشی وابسته به‌تنها درجه آزادی (یعنی‌ارتفاع از سطح زمین) به‌مقداری انرژی داخلی هم‌ارز آن تبدیل و دربین مولکولهای متعدد آب به‌طور کاتوره‌ای توزیع می‌شود. اگر وزنه بالابرود، انرژیی که به‌طورکاتوره‌ای‌دربین‌مولکولهای آب توزیع شده است، به‌شکل انرژی پتانسیل وابسته به‌حرکت روبه بالای ناکاتوره‌ای وزنه تبدیل می‌شود. چون آنتروپی گرایش به‌افزایش دارد، فرایندی که واقعاً بااحتمال خیلی زیاد رخ می‌دهد فرایند اولی است. بنابراین وزنه پایین می‌آید به‌طوری که دستگاه به‌وضعی بانظم کمتر یاکاتوره‌ای می‌رسد.

(۲) یك حیوان یا هر موجود زندهٔ دیگری را درنظر می‌گیریم. هرچندکه آن فقط از اتمهای ساده (مانند کربن، هیدروژن، اکسیژن یا ازت) تشکیل‌شده‌است، این اتمها بسادگی وبرحسب‌اتفاق درهم نیامیخته‌اند. در واقع، این اتمها باظرافت خاصی‌سازمان یافته‌اند تادستگاه بسیارمنظمی را به‌وجودآورند. بدین‌طریق، نخست اتمها برای تشکیل چند مولکول آلی ویژه (بیست اسید امینه مختلف) به‌کار رفته‌اند. آنگاه این‌مولکولهای آلی به‌عنوان سنگ‌بنای ساختمانی به‌کار می‌روند که به‌نحوی بسیار دقیق به‌دنبال‌هم‌قرارمی‌گیرند تاانواع مختلف‌مولکولهای درشت موسوم به ماکرو مولکول راکه دارای خواص ویژه‌ای هستند به‌وجود آورند. (مثلا اسیدهای امینه به‌عنوان سنگ‌بنا درساختن پروتئین‌های گوناگون به‌کار رفته‌اند.) اینك فرض می‌کنیم که حیوانی درجعبه‌ای محبوس است یعنی کاملا منزوی شده‌است. دراین‌صورت ساختار بسیار منظم آن نمی‌تواندمصون بماند. طبق اصل افزایش آنتروپی، حیوان نمی‌تواند زنده‌بماند و سازمان متشکل از ماکرومولکولهای پیچیدهٔ آن به‌تدریج به مخلوطی خیلی نامنظم‌تر از مولکولهای آلی ساده تجزیه می‌شود.

بنابراین اصل افزایش آنتروپی تصوری از دنیا به‌دست می‌دهد که به‌سوی وضعی بیش‌ازپیش کاتوره‌ای درتحول است. حتی بدون درنظر گرفتن تمام عالم (که شاید بااطمینان نتوان آن‌را به‌منزلهٔ یك‌دستگاه منزوی تلقی کرد)، یقیناً می‌توانیم بگوییم هرگونه فرایند خودبه‌خودی دریك دستگاه منزوی دریك سوی ممتاز، یعنی‌از وضعی بسیارمنظم به‌وضعی بسیارنامنظم(کاتوره‌ای) صورت‌می‌گیرد. دراین‌صورت سؤال جالب توجه زیر را مطرح کنیم: آیا ممکن است‌سوی چنین فرایندی را معکوس کنیم یعنی دستگاهی را از وضع‌بسیار کاتوره‌ای به‌سوی‌وضع ناکاتوره‌ای‌تری سوق دهیم؟ برای‌اینکه معنی‌این سؤال را روشن‌کنیم، بااستفاده از دومثال‌پیش آن‌را به‌شکل محسوس ازسر می‌گیریم.

(۱) تاچه‌میزان ممکن است انرژی داخلی راکه به‌طور کاتوره‌ای دربین مولکولهای جسم (مانند آب، روغن یاکربن) توزیع شده است، به‌شکل انرژی وابسته به‌تغییر سیستماتیك یك پارامتر خارجی (مانند حرکت یك پیستون یا چرخش محور) یعنی به‌صورت کار قابل استفاده برای بلندکردن وزنه یاکشیدن کامیونها تبدیل کرد؟ به‌عبارت دیگر، تاچه میزان ممکن است موتورها وماشینهای گوناگون را، که انقلاب صنعتی را بدوش می‌کشند توسعه داد؟

(۲) تاچه میزان ممکن است یك آمیزهٔ کاتوره‌ای از مولکولهای ساده رابه‌صورت ماکرومولکولهای پیچیده وبسیار سازمان‌یافته که یك حیوان یاگیاه را تشکیل می‌دهند تبدیل کرد؟

به‌عبارت دیگر ، امکان وجود سازوارهٔ (ارگانیسم) زنده تاچه حد است؟

پرسشی که دراینجا مطرح کرده‌ایم به‌هیچ روی پرسش پیش‌پاافتاده‌ای نیست؛ همانگونه‌که دیده‌ایم، این پرسش بسیار عمیق است و مستقیماً به‌مسایل برجسته‌ای مانند امکان حیات یا انقلاب صنعتی مربوط می‌شود . بنابراین سؤال را به‌صورت عمومی‌تر بیان می‌کنیم: تاچه میزانی ممکن است دستگاه A را از یك وضع خیلی کاتوره‌ای به‌یك وضع کمتر کاتوره‌ای سوق داد؟ یا به‌بیان کمی‌تر، تاچه میزان ممکن است دستگاه A را از یك حالت ماکروسکوپیك a که درآن آنتروپیش S_a است ، به‌حالت ماکروسکوپیك دیگر b باآنتروپی کمتر S_b سوق دهیم به‌نحوی که $\Delta S \equiv S_b - S_a < 0$ باشد؟

اینك سعی می‌کنیم به‌این‌پرسش باهمان عمومیت جواب بدهیم . اگر دستگاه A منزوی باشد، فوق‌العاده محتمل است که آنتروپی آن افزایش یابد (یا اینکه ثابت بماند) یعنی $\Delta S \geqslant 0$. دراین‌صورت پاسخ به‌سؤال ما فقط این است که به‌کاهش مطلوب کاتورگی نمی‌توان دست یافت. باوجود این فرض می‌کنیم که دستگاه A منزوی نیست، بلکه آزاد است با دستگاه دیگر A' برهم‌کنش کند. دراین‌صورت این نکته نیز درست‌است‌که S^* آنتروپی دستگاه منزوی‌مرکب A^* متشکل‌از A و A' باید به‌سمت افزایش میل‌کند، یعنی $\Delta S^* \geqslant 0$. ولی داریم

$$S^* = S + S'$$

که درآن S' آنتروپی دستگاه A' است. بنابراین قانون‌افزایش آنتروپی که برای دستگاه منزوی A^* به‌کار می‌رود نشان می‌دهد که

$$\boxed{\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geqslant 0} \qquad (۷-۹۹)$$

مع‌ذالك، این شرط لزوماً $\Delta S \geqslant 0$ را دربر ندارد . در واقع، کاملا امکان دارد که S آنتروپی A کاهش یابد، مشروط‌براینکه S' آنتروپی A' لااقل به‌همان اندازه افزایش یابد تا شرط (۷-۹۹) برای دستگاه کل صدق کند. دراین‌صورت کاتورگی دستگاه موردنظر A کاهش می‌یابد و دستگاه دیگر A' که باآن برهم کنش‌می‌کند این‌کاهش راجبران می‌کند. بنابراین‌به‌نتیجهٔ زیر می‌رسیم که می‌توانیم آنرا «اصل جبران آنتروپی» نام‌گذاری‌کنیم:

(۷-۱۰۰)

> آنتروپی یك دستگاه فقط هنگامی می‌تواند کاهش یابد که بایك دستگاه یا چند دستگاه‌کمکی برهم‌کنش داشته باشد و دستکم‌این دستگاهها بافرایندی کاهش آنتروپی را جبران‌کنند.

بیان (۷-۱۰۰) که صرفاً محتوای رابطهٔ (۷-۹۹) را به‌زبان متداول بیان می‌کند، به‌سؤال ما پاسخ کلی می‌دهد. فرض کنیم که با حل مسئلهٔ کاهش آنتروپی دستگاهی مواجهیم. این مسئله رامی‌توان با روشهای مختلف، بادخالت‌دادن دستگاههای گوناگون و فرایندهای متفاوت حل‌کرد. دراین صورت بیان (۷-۱۰۰) درمورد زیر سودمند است:

(۱) فوراً می‌توان بعضی ازشیوه‌های پیشنهادی رابانشان دادن اینکه شدنی نیستند (اگر این پیشنهادها طوری باشند که $\Delta S^* < 0$) ردکرد.

(۲) ممکن است ازمیان چندین پیشنهاد ممکن، آنهایی‌را که برای رسیدن به‌مقصود نهایی مؤثرند پذیرفت.

باوجوداین،بیان(۷-۱۰۰) هیچ اطلاعی در زمینهٔ‌تفصیل شیوه‌ها یا سازوکارهایی که واقعاً بتوانند برای‌کاهش‌آنتروپی دستگاه مفید باشند به‌دست نمی‌دهد. باوجود این نوابغی بودندکه ماشین بخار ، موتور انفجاری، و یا موتور دیزل را اختراع کردند که تبدیل انرژی داخلی را به‌کار امکان‌پذیر می‌سازد. همچنین‌تکامل‌زیستی‌درطول میلیاردها سال، واکنشهای بیوشیمیایی خوب جاافتادهٔ خاصی را برگزیده است‌که سنتز ماکرومولکولها را برای تحقق حیات امکان‌پذیر ساخته است.

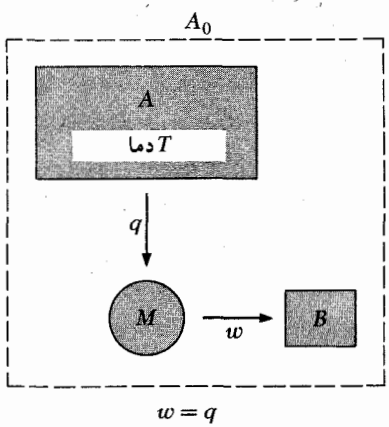
اینك کاربست‌پذیری وسیع بیان (۷-۱۰۰) را درچند مورد واقعی روشن می‌کنیم.

موتورهای حرارتی

موتور اسبابی است که برای تبدیل قسمتی از انرژی داخلی یك دستگاه به‌شکل کار مورد استفاده قرار می گیرد. M سازوکار موتور (که ممکن است از پیستونها، سیلندرهای مختلف و غیره تشکیل شود) نباید درجریان این‌فرایند تغییر کند. موضوع بدین‌طریق امکان‌پذیر است که سازوکار M را وادار کنیم چرخه‌ای از فرایند را طی کند ودرپایان به‌همان حالت ماکروسکوپیك برسد که کارش را شروع کرده بود. در این صورت موتور می‌تواند به طور پیوسته با پیمودن پی در پی چنین چرخه‌هایی کارانجام دهد. چون چرخه به حالت ماکروسکوپیك اولیهٔ‌خود برمی‌گردد، در این صورت آنتروپی سازوکار M پس از یك 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، دراین صورت تنها تغییر آنتروپی دستگاه A است که قسمتی از $\bar{E}$ انرژی داخلی آن به‌کار ماکروسکوپیك تبدیل می‌شود.

ساده‌ترین مورد، وقتی است که دستگاه A فقط یك چشمه گرما در دمای مطلق ثابت T است. غایت مطلوب، می‌خواهیم موتور، در یك چرخه، مقدار گرمای q ازچشمهٔ گرمای A بگیرد (بدین ترتیب انرژی داخلی چشمه به اندازهٔ q کاهش می‌یابد) و از این‌گرما برای انجام مقدار کار w روی دستگاه B استفاده کند*. در اینجا $w=q$ در شرط بقای انرژی صدق می کند. در این صورت می‌خواهیم موتور کاملی داشته باشیم که درطرحوارهٔ 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 چشمهٔ A دریك چرخه مقداری گرما ($-q$) جذب می کند، تغییر آنتروپی مربوط به آن عبارت‌است از

$$\Delta S=-\frac{q}{T} \qquad (۱۰۱-۷)$$



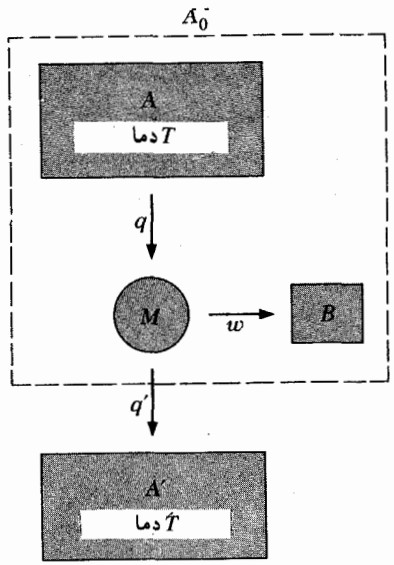
شکل ۷–۱۲. موتورکامل A_0 متشکل‌ازسازوکار M، دستگاه B که روی آن کار انجام می‌شود، و چشمهٔ گرمای A که ازآن گرما می‌گیرد.

در نتیجه مقدار آن منفی است. همچنین رابطهٔ (۷–۱۰۱) تغییر آنتروپی دستگاه کامل A_0 نشان داده شده در شکل ۷–۱۲ در یك‌چرخه است. بنابه‌گفتار کلی‌ما، چنین موتورکاملی رانمی‌توان ساخت، زیرا اثرآن‌کاهش کاتورگی چشمهٔ گرما با بیرون‌کشیدن انرژی از آن است.

با وجود این اگر بخواهیم قسمتی از انرژی داخلی چشمهٔ A را به‌کارتبدیل کنیم، باید به‌یاری اصل جبران‌آنتروپی (۷–۱۰۰)، آمادگی جبران کاهش آنتروپی مطابق رابطهٔ (۷–۱۰۱) را داشته باشیم. بنابراین باید دستگاه کمکی A' را که دستگاه A_0 شکل ۷–۱۲ می‌تواند باآن برهم‌کنش کندوارد کارکنیم. برای دستگاه A' چشمهٔ گرمای دیگری به‌دمای مطلق T' انتخاب می کنیم. دراین صورت این چشمه می‌تواند با جذب مقدار گرمای q' درجریان‌یك‌چرخه بادستگاه A_0 برهم‌کنش کند. همچنین، S' آنتروپی A' مقداری‌افزایش‌می‌یابدکه برابراست با

$$\Delta S'=\frac{q'}{T'} \qquad (۱۰۲-۷)$$

* از حروف کوچك q و w برای نشان دادن‌کمیتهای کار وگرما که ذاتاً مثبت هستند استفاده می‌کنیم.



شکل ۷–۱۳. موتور واقعی متشکل از دستگاه A_0 شکل ۷–۱۲ که با چشمهٔ گرمای کمکی A' که‌دمای مطلق‌آن پایین‌تراز دمای چشمهٔ گرمای A استدر ارتباط است.

برای دستیابی به جبران آنتروپی مطلوب، باید مطمئن شویم که آنتروپی S^* مربوط به دستگاه‌کل منزوی A^* متشکل از A_0 و A' در شرط زیر صدق می‌کند

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geqslant 0 \qquad (۱۰۳–۷)$$

برای تسهیل درتحقق این شرط، می‌خواهیم به‌ازای گرمای دادهٔ q که از A گرفته می‌شود، آنتروپی آن به قدر کمتـرین مقدار ممکن کاهش یابد، یعنی می‌خواهیم دمای مطلق A تا آنجا که ممکن است بالا باشد. همچنین، می‌خواهیم برای بیشترین‌جبران ممکن آنتروپی $\Delta S'$ انرژی تلف شده که به شکل گرمای q' به A' داده می‌شود تا حد ممکن کوچك باشد؛ یعنی میل داریم T' دمای مطلق چشمهٔ‌کمکی تاحد امکان پایین باشد.

اینك یك موتور واقعی از نـوع معمولی ، مطابق شکل ۷–۱۳ طرحریزی‌شده است، به‌منظور بررسی خواص آن، ابتدا توجه می‌کنیم که شرط (۷–۱۰۳) طبق رابطه‌های (۷–۱۰۱)و (۷–۱۰۲) به شکل زیر درمی‌آید

$$\Delta S^* = -\frac{q}{T} + \frac{q'}{T'} \geqslant 0 \qquad (۱۰۴–۸)$$

بعلاوه ، بقای انرژی ایجاب می‌کندکه‌کار w که این موتوردر جریان یك چرخه انجام می‌دهد برابر باشد با

$$w = q - q' \qquad (۱۰۵–۷)$$

برای اینکه کار w که ازاین موتور می‌کشیم بیشینه باشد، باید مقدار گرمای q' که به چشمهٔ کمکی A' داده می‌شود تاجایی‌که ممکن است کوچك باشد، تامنظور ما که جبران افزایش‌آنتروپی $\Delta S'$ است حاصل شود. بنابه رابطهٔ (۷–۱۰۵) ، $q' = q - w$، می‌توان رابطهٔ (۷–۱۰۴) را به صورت زیر نوشت

$$-\frac{q}{T} + \frac{q-w}{T'} \geqslant 0$$

$$\frac{w}{T'} \leqslant q\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)$$

یا

$$\boxed{\frac{w}{q} \leqslant 1 - \frac{T'}{T} = \frac{T - T'}{T}} \qquad (۱۰۶–۷)$$

به فرض اینکه موتور کامل است، باید تمام‌گرمایی که از چشمهٔ A گرفته می‌شود به کار تبدیل شود، یعنی $w = q$. در موتور واقعی‌که هم اکنون ازآن بحث می‌کردیم $w < q$ است، زیرا مقداری گرمای q' بایـد به چشمهٔ‌کمکی A' داده شود. در این صورت نسبت

$$\eta \equiv \frac{w}{q} = \frac{q - q'}{q} \qquad (۱۰۷–۷)$$

را بازده موتور می‌نامند. این بازده در موتورکامل برابربا یك و درهمهٔ موتورهای واقعی‌کوچکتر ازیك است. دراین صورت

معادلهٔ(۷ـ۱۰۶) رابطه‌ای را برای بیشینهٔ بازده ممکن یك موتور حرارتی که بین دو چشمهٔ گرما با دماهای مطلق داده کار می‌کند به دست می‌دهد، یعنی

$$\eta \leqslant \frac{T-T'}{T} \qquad (۷ـ۱۰۸)$$

شکل۷ـ۱۴. ن. ل. سادی‌کارنو (۱۲۱۱ـ۱۱۷۵)/ (۱۸۳۲ـ۱۷۹۶) درسال ۱۸۲۴/۱۲۰۳ قبل‌از آنکه گرما به‌عنوان شکلی از انرژی شناخته‌شود، سادی‌کارنو مهندس جوان فرانسوی تحلیلی نظری از ماشینهای حرارتی منتشر کرد. اندیشه‌های وی بعدها توسط کلوین و کلوزیوس گسترش یافت و به تدوین ماکروسکوپیك اصل دوم ترمودینامیك منجر شد.*

همچنانکه قبلا خاطرنشان کردیم، هرقدر اختلاف دمای بین دوچشمه بزرگتر باشد این بازده بزرگتر است.

بدیهی است، درجامعهٔما (امریکا) که بشدت صنعتی است، ازاین نوع موتورها فراوان است. اما هیچ‌یك از آنها کامل نیست، یعنی این موتورها مقداری گرما به‌چشمهٔ کمکی دردمای پایین، که معمولا فضای اطراف است، پس می‌دهند. مثلا، ماشینهای بخار چگالنده دارند و موتورهای انفجاری گاز- سوخته را به‌خارج می‌فرستند. رابطهٔ (۷ـ۱۰۸) حدفوقانی بازده نظری یك‌موتور را به‌دست می‌دهد. هرچندکه این بازده بیشینهٔ نظری، درعمل، به‌دست نمی‌آید، ولی راهنمای سودمندی درکاربردهای مهندسی است. مثلا، لزوم استفاده ازبخار گرمی- فزوده درماشینهای بخار، به‌جای بخار معمولی نزدیك ۱۰۰°C، از اینجا ناشی می‌شود که طبق رابطهٔ (۷ـ۱۰۸) اختلاف‌دمای بین دمای بخار گرمی‌فزوده و دمای محیط بازده موتور را بالاتر می‌برد.

ازدیدگاه نظری، بهتر است توجه شود که بازده بیشینهٔ یك‌موتورکه بین دوچشمه بادماهای ثابت کار می‌کند فقط با قراردادن علامت مساوی در معادلهٔ (۷ـ۱۰۸) به‌دست می‌آید. این موضوع فقط هنگامی‌درست است که در رابطهٔ (۷ـ۱۰۳) علامتهای مساوی به کار برده شوند، یعنی به‌شرطی که فرایند ایستاوار باشد وبه‌تغییر آنتروپی منجرنشود. در این صورت رابطهٔ (۷ـ۱۰۸) حاکی ازاین است که بازده هیچ‌موتوری‌که بین دوچشمهٔ گرما کار می‌کند نمی‌تواند بالاتر از بازده‌موتوری باشد که بین همین دوچشمه ایستاوار کارمی‌کند. بعلاوه، رابطهٔ (۷ـ۱۰۸) ایجاب می‌کند که برای هرموتوری که بین این دو چشمه ایستاوار کار کند بازده یکی خواهد بود؛ یعنی

$$\eta = \frac{T-T'}{T} \quad \text{برای هرموتور ایستاوار} \qquad (۷ـ۱۰۹)$$

سنتز بیوشیمیایی

کاربرد ساده‌ای را که معرف فرایندهای زیستی درگیر در سنتز ماکرومولکولهاست ذکر می‌کنیم. مولکول قند

* اثر سادی‌کارنو «اندیشه‌هایی دربارهٔ قدرت محرکهٔ آتش» که به‌وسیلهٔ E . Mendoza منتشر و به‌وسیلهٔ Dover Publicaions, Inc., New York, 1960. تجدید چاپ‌شده است.

گلوکز دارای ساختار حلقوی است که از ۶ اتم کربن درست شده‌است و درهر سوخت‌وساز بسیار مهم است. مولکول قند فروکتوز دارای ساختار حلقوی دیگری است که از ۶اتم کربن درست شده است. این دومولکول می‌توانند باهم ترکیب شوند و به‌صورت مولکول قند پیچیده‌تری به‌نام ساکارز درآیند که متشکل از اتصال حلقه‌های کربنی گلوکز و فروکتوز باهمدیگر است. واکنش‌شیمیایی مربوط را می‌توان به شکل زیر نوشت

ساکارز $\rightleftarrows$ فروکتوز + گلوکز $+H_2O$ (۷–۱۱۰)

چون تمام واکنشهای شیمیایی مورد نظر در دما و فشار ثابت انجام می‌شوند، تغییرات آنتروپی دستگاه منزوی کامل(شامل چشمه‌ای که دما و فشار را ثابت نگه می‌دارد) را می‌توان به‌کمك G انرژی آزاد گیبس دستگاه موردنظر بآسانی بیان‌کرد. اندازه‌گیریهایی که روی دستگاه متشکل از مولکولهای‌رابطهٔ (۷–۱۱۰)انجام‌شده است‌نشان می‌دهند که درشرایط متعارفی (غلظت یك‌مول درلیتر برای هریك ازواکنشگرها)،واکنش‌رابطهٔ (۷–۱۱۰)که ازسوی‌چپ‌به‌راست‌انجام‌می‌شود و با تغییر انرژی‌آزاد (الکترون‌ولت) $\Delta G = +0.24\,eV$ همراه است. اما طبق بحث‌ما دربخش۵–۷، انرژی آزاد گیبس یك دستگاه در دما و فشار ثابت گرایش به کاهش دارد. بدین ترتیب واکنش‌رابطهٔ (۷–۱۱۰) گرایش دارد از راست به طرف چپ انجام شود به‌نحوی که با مصرف مولکولهای پیچیدهٔساکارز،مولکولهای سادهٔ بیشتری از گلوکز و فروکتوز به وجود آورد. بدین ترتیب واکنش (۷–۱۱۰) نمی‌تواند خودش سنتز ساکارزرا انجام‌دهد. در واقع، در محلولی که در آن مولکولهای (۷–۱۱۰) به‌حال تعادلند، اکثر این مولکولها به‌جای اینکه مولکولهای‌پیچیده ساکارزباشندمولکولهای سادهٔ گلوکز وفروکتوز هستند.

برای دستیابی به‌سنتز ساکارز موردنظر، از اصل جبران‌آنتروپی(۷–۱۰۰) برمی‌آیدکه واکنش(۷–۱۱۰) را با واکنش دیگری جفت کنیم که $\Delta G'$ تغییر انرژی آزاد آن منفی و به‌قدر کافی بزرگ باشد تا تغییر انرژی آزاد کل دو واکنش مرکب درشرایط زیر صدق کند

$$\Delta G + \Delta G' \leqslant 0 \qquad (۷–۱۱۱)$$

واکنشی که به‌طور وسیع درسازواره‌های زیستی برای ایجادچنین‌تغییر منفی $\Delta G'$ به‌کار می‌رود،مولکول ATP (ادنوزین‌تری فسفات) است، که می‌تواند بآسانی یکی از گروههای فسفات سست‌پیوند خود را از دست بدهد تاطبق واکنش زیر به‌شکل مولکول ADP (ادنوزین دی‌فسفات) تبدیل‌شود

$$ATP + H_2O \rightarrow ADP + \text{فسفات} \qquad (۷–۱۱۲)$$

تغییر انرژی‌آزاد (درشرایط متعارفی) برای این واکنش خاص برابر است با

$$\Delta G' = -0.3\,eV$$

این‌مقدار برای جبران تغییر مثبت انرژی آزاد واکنش (۷–۱۱۰) کافی است، درواقع داریم

$$\Delta G + \Delta G' = 0.24 - 0.3 = -0.06\,eV \qquad (۷–۱۱۳)$$

بنابراین برای تحقیق سنتز ساکارز موردنظر امکان دارد که واکنشهای (۷–۱۱۰) و (۷–۱۱۲) را باهم انجام دهیم به شرطی که این دووا‌کنش بتوانند به‌نحو مناسب باهم جفت شوند. این امر را می‌توان به‌کمك واسطهٔ مشترکی چون مولکول گلوکز–۱–فسفات که متشکل از گروه فسفات‌متصل به‌یك مولکول گلوکزاست انجام‌داد. دراین‌صورت سازوکار واقعی که سنتز را در سازواره‌های زیستی ، در حضور کاتالیزورهای مناسب (آنزیمها) که آهنگ واکنش را تسریع می‌کنند، عبارت ازمجموعهٔ دو واکنش متوالی زیراست

$$ATP + \text{گلوکز} \rightarrow ADP + (\text{گلوکز–۱–فسفات})$$

فسفات+ساکارز ← فروکتوز+(گلوکز-۱-فسفات)

مجموع این‌دوواکنش، واکنش نهایی زیر است

$$\text{فروکتوز+گلوکز+ATP} \rightarrow$$

$$\text{فسفات+ADP+ساکارز}$$

اگر فقط به‌حالتهای ماکروسکوپیك اولیه و انتهایی توجه کنیم این‌واکنش باواکنشهای(۷-۱۱۰)و(۷-۱۱۲) که باهم انجام‌شوند هم‌ارز است. بدین‌طریق سنتز مولکول پیچیده‌تر ساکارز با شکستن مولکول ATP به مولکول ساده‌ترADP جبران می‌شود.

اصول بنیادی حاکم برسنتز پروتئین‌ها از اسیدهای امینه (یاازمولکولهای DNA که‌حاوی اطلاعات ژنتیك، ازروی اسید نوکلئیك‌ها، هستند) مشابه بااصولی هستند که دراین‌مثال‌ساده به‌طور خلاصه بیان کردیم، علاقمندان می‌توانند به‌کتاب A. L. Lehninger که در فهرست مراجع درپایان این‌فصل ذکرشده است مراجعه‌کنند.

خلاصهٔ تعریفها

نیروی تعمیم یافته نیروی‌تعمیم یافتهٔ X_r ، مزدوج‌پارامتر خارجی x دستگاهی در حالت r به انرژی E_r ، با رابطهٔ $X_r \equiv \partial E_r/\partial x$ تعریف می‌شود.

انرژی آزادگیبس اگر دستگاهی با چشمهٔ گرمایی به‌دمای ثابت T' وبه‌فشار ثابت P' در تماس باشد، Gانرژی‌آزادگیبس آن با رابطهٔ زیر تعریف می‌شود

$$G \equiv \bar{E} - T'S + p'V$$

که درآن $\bar{E}$ انرژی‌میانگین، S آنتروپی و V حجم دستگاه‌است.

فاز شکل خاصی از مجتمع مولکولهای یك ماده .

گرمای نهان مقدار گرمایی‌که باید مقداری معلوم ازیك فاز جذب‌کند تا به مقدار معادل آن از فاز دیگر تبدیل شود، وقتی‌که دوفاز با همدیگر درحال تعادلند.

فشار بخار فشار فازگازی درحال تعادل بامایع (یاجامد) دریك دمای مشخص.

منحنی‌تعادل فازها منحنی نمایش مقادیرمتناظر دما وفشار که در روی آن دو فاز می‌توانند با یکدیگر به حال تعادل به سر برند.

معادلهٔ کلوزیوس-کلاپیرون معادلهٔ $dp/dT = \Delta S/\Delta V$ که شیب منحنی‌تعادل فازها را به تغییرآنتروپی ΔS وتغییرحجم ΔV بین دو فاز در دما وفشار داده مرتبط می‌سازد.

موتور حرارتی اسبابی‌که انرژی داخلی یك‌دستگاه را به کار تبدیل می‌کند.

رابطه‌های مهم

در هرفرایند ایستاوار ،

$$ds = \frac{đQ}{T} \qquad (۱)$$

در دستگاه منزوی درحال تعادل،

$$S = \text{بیشینه} \qquad (۲)$$

$$P \propto e^{S/k} \qquad (۳)$$

در دستگاهی‌که با چشمهٔ گرمایی‌به دمای ثابت T' و فشار ثابت P' به حال تعادل است

$$G = \text{کمینه} \qquad (۴)$$

$$P \propto e^{-G/kT} \qquad (۵)$$

در تعادل بین دو فاز

$$g_۱ = g_۲ \qquad (۶)$$

در طول منحنی تعادل فازها،

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta V} \qquad (۷)$$

منابع برای مطالعات تکمیلی

F. Rief, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (Mc Graw-Hill Book Company New-

York, 1965).

فصل پنجم این کتاب مربوط به کاربرد اصول ترمودینامیك است؛ فصل هشتم آن، تعادل بین فازهای مختلف و تعادل شیمیایی انواع مختلف مولکولها را بررسی می‌کند.

بحث منحصراً ماکروسکوپیك دربارهٔ ترمودینامیك کلاسیك

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 درمورد آخرین موتورهای حرارتی

A. L. Lehninger *Bioenergetics* (W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965).

مخصوصاً به‌فصول اول تاچهارم این کتاب توجه کنید. این کتاب جالب توجه را که به‌کاربردهایی در زیست‌شناسی می‌پردازد می‌توان بدون آشنایی قبلی از زیست‌شناسی مطالعه کرد.

گزارش تاریخی و زندگینامه‌ها

S. Carnot, *Reflections on the Motive Power of Fire*, edited by E. Mendoza (Dover Pulications, Inc., New York, 1960).

ترجمه وتجدید چاپ از نوشته‌های اصلی کارنو است. تاریخچهٔ کوتاهی از زندگینامهٔ کارنو نیز توسط ناشر در این کتاب گنجانده شده است.

مسایل

۷-۱ روش دیگری از به دست آوردن معادلهٔ حالت گاز کامل

با توجه به نتیجهٔ مسئلهٔ ۳-۸، $\Omega(E)$ تعداد حالتهای قابل‌حصول برای N اتم از گاز کامل تك اتمی محبوس در حجم V، دارای انرژی بین E و $E+\delta E$، از رابطهٔ تناسبی زیر به‌دست می‌آید

$$\Omega \propto V^N E^{(3/2)N}$$

به‌کمك این رابطه و با استفاده از رابطهٔ (۷-۱۵)، p فشار میانگین این گاز را حساب کنید. سپس نشان دهید که معادلهٔ حالت معمولی گاز کامل از آن به دست می‌آید.

۷-۲ تراکم بی‌دررو یك گاز

یك گاز کامل تك اتمی را که از نظر حرارتی منزوی است درنظر می‌گیریم. فرض کنید که از دمای ۴۰۰°K وفشار یك جو این گاز را بآرامی تا ۱/۳ حجم اولیهٔ آن متراکم کنیم

الف) فشار نهایی گاز چقدر است؟

ب) دمای نهایی گاز چقدر است؟

۷-۳ کاری که در فرایند ایستاوار بی‌دررو روی گاز کامل انجام می‌شود

یك گاز کامل که از نظر حرارتی منزوی است دارای گرمای ویژهٔ مولی c_V (در حجم ثابت) مستقل از دما است. فرض کنیم که این گاز را ایستاوار از حالت ماکروسکوپیك اولیه‌ای که حجم آن V_i وفشار میانگین آن p_i است به حالت ماکروسکوپیك 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 می‌شود مستقیماً حساب کنید، جواب را برحسب فشار وحجم ابتدایی و نهایی بیان کنید.

ب) جواب قسمت (الف) را برحسب دمای مطلق اولیه و نهایی گاز T_i و T_f به دست آورید. نشان دهید این نتیجه را می‌توان از روی تغییرات انرژی داخلی گاز بلافاصله نتیجه گرفت.

۷-۴ اختلاف گرمای ویژهٔ یك گاز کامل $c_p - c_V$

گاز کامل محبوس در استوانهٔ قایمی را که به وسیلهٔ پیستونی مسدود شده است درنظر می‌گیریم. پیستون می‌تواند به آزادی

حرکت کند و روی آن وزنه‌ای قرار دارد. بنابراین گاز قطع‌نظر از حجم آن، همواره در فشار یکسان (برابر با وزن پیستون تقسیم برسطح آن) نگهداشته می‌شود.

الف) اگر فشار گاز ثابت نگهداشته شود، هنگامی که دمای آن به اندازهٔ dT افزایش می‌یابد به کمك معادلهٔ (۷–۴۳) گرمایی راکه به وسیلهٔ گاز جذب می‌شود حساب کنید. به‌کمك این نتیجه نشان دهید که c_p گرمای ویژهٔ مولی گاز در فشار ثابت، با c_V گرمای ویژهٔ مولی در حجم ثابت آن با رابطهٔ $c_p = c_V + R$ مرتبط است.

ب) مقدار c_p برای یك گاز تك اتمی مانند هلیوم چقدر است؟

ج) نشان دهیدکه نسبت c_p/c_V برابر با کمیت γ است که درمعادلهٔ (۷–۵۷) تعریف شده است. مقدار این نسبت درمورد یك‌گاز کامل تك اتمی چقدر است؟

۷–۵ فرایند ایستاوار درگاز کامل

انرژی داخلی مولی یك‌گاز کامل دو اتمی در دمای‌مطلق T برابر با $E = \frac{5}{2}RT$ است. یك مول از این‌گاز را در مسیرخط مستقیم شکل ۷–۱۵ ایستاوار ابتدا از حالت ماکرو-سکوپیك a به‌حالت ماکروسکوپیك b، سپس از حالت ماکرو-سکوپیك b به حالت ماکروسکوپیك c می‌رسانیم.

الف) ظرفیت حرارتی مولی این‌گاز در حجم ثابت چقدر است؟

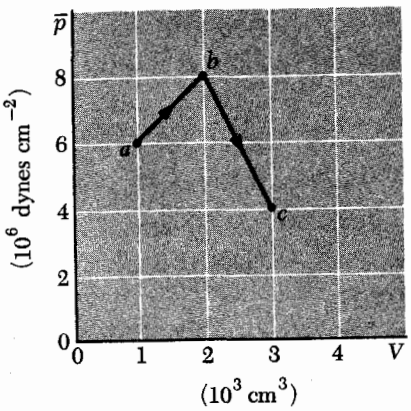
ب) کاری که این گاز در فرایند $a \longrightarrow b \longrightarrow c$ انجام می‌دهد چقدر است؟

ج) گرمایی که این‌گاز در این فرایند جذب می‌کند چقدر است؟

د) تغییرآنتروپی آن در این فرایند چقدر است؟

۷–۶ تغییرآنتروپی در فرایند برگشت‌ناپذیر

گاز مسئلهٔ ۵–۸ را درنظرمی‌گیریم. S آنتروپی نهایی گاز را برحسب S_0 آنتروپی اولیهٔ آن، قبل از اینکه پیستون‌را آزاد کنند، به دست آورید. نشان دهید که تغییرآنتروپی $\Delta S \equiv S - S_0$ مثبت است.



شکل ۷–۱۵. نمودار یك فرایند؛ فشار میانگین $\bar{p}$ برحسب حجم V.

۷–۷ شرایط تعادل دستگاه باحجم ثابت در تماس باچشمهٔ گرما

دستگاه A را در نظرمی‌گیریم که تنها پارامترخارجی آن حجمش V است که ثابت می‌ماند. این دستگاه با چشمهٔ گرمای A' به دمای ثابت T' در تماس است.

الف) بااستدلالهایی مشابه بااستدلالهای بخش ۷–۵، نشان دهیدکه تعادل A باکمینهٔ تابع زیرمشخص 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 دهیدکه انرژی آزاد گیبس (۷–۷۶) یك دستگاه در تماس با چشمه‌ای به دمای ثابت T' و فشار ثابت p' را، می‌توان برحسب انرژی آزاد هلمهولتز با رابطهٔ زیر بیان‌کرد

$$G = F + p'V$$

۷–۸ نقطهٔ سه‌گانه آمونیاك

p فشار بخار آمونیاك جامد (برحسب میلیمترجیوه) از رابطهٔ $\ln \bar{p} = ۲۳٫۰۳ - ۳۷۵۴/T$ و فشار بخار آمونیاك مایع از رابطهٔ $\ln \bar{p} = ۱۹٫۴۹ - ۳۰۶۳/T$ به‌دست‌می‌آید.

به‌کمك این داده‌ها به سؤالات زیر پاسخ دهید:
الف) دمای نقطهٔ سه‌گانه آمونیاك چقدر است؟
ب) گرمای نهان تصعید و گرمای نهان تبخیر آمونیاك در این نقطهٔ سه‌گانه چقدر است؟
ج) گرمای نهان ذوب آمونیاك در نقطهٔ سه‌گانه چقدر است؟

۷-۹ 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 ازچگالی مایع بیشتر است. منحنی تعادل فاز را بین جامد ومایع درنظرمی‌گیریم. در حالت حدی وقتی‌که $T \longrightarrow 0$، آیا dp/dT شیب این منحنی مثبت، صفر یا منفی است؟ (راهنمایی: از اطلاعات خود از رفتار حدی آنتروپی وقتی‌که $T \longrightarrow 0$ استفاده کنید.)

۷-۱۰ شدت باریکهٔ اتمی حاصل ازبخار

یك باریکهٔ اتمی از اتمهای سدیم (Na) با نگهداری سدیم مایع در ظرفی به دمای بالای T ایجاد می‌شود. اتمهای سدیم ناشی ازبخار واقع در بالای مایع، از طریق برون‌ریزی از خلال شکاف باریك دیوارهٔ ظرف به خارج نشت می‌کنند و یك باریکهٔ اتمی به‌شدت I به‌وجود می‌آورند. (شدت I، بنا به تعریف، تعداد اتمهای باریکهٔ اتمی است که در واحد زمان از واحد سطح عبورمی‌کند.) L گرمای نهان تبخیرمولی سدیم‌مایع به‌بخارسدیم‌است. برای برآوردحساسیت‌شدت باریکه درمقابل افت وخیزهای دمای ظرف، تغییر نسبی شدت $I^{-1}(dI/dT)$ را برحسب L ودمای مطلق T ظرف محاسبه‌کنید.

۷-۱۱ دستیابی به‌دماهای پایین باپمپ‌زدن روی مایع

هلیوم‌مایع، وقتی‌که‌فشاربخارآن‌برابر با $p_0 = 1$ جو یا ۷۶۰ میلیمترجیوه)است، دردمای $4.2^\circ K$ می‌جوشد. گرمای نهان تبخیریك‌مول مایع برابر با L وعملا مستقل از دماست (مول/ژول $L \approx 85$). مایع‌درظرف‌دوثرقرار دارد، این‌ظرف هلیوم را از محیط اطراف‌که دردمای آزمایشگاه قرار داردجدا می‌کند. چون‌این عایق‌بندی کامل نیست، درهرثانیه مقدار گرمای Q به‌داخل مایع نفوذ و به‌تبخیرآن کمك می‌کند. (دمای مایع چه‌برابر T_0 وچه پایین‌تر از آن باشد، گرمای نفوذی Q عملا ثابت است.) برای رسیدن به‌دماهای پایین‌تر می‌توان فشار بخار هلیوم در بالای مایع را، از راه‌پمپ‌زدن در دمای آزمایشگاه T_0، کاهش داد. وقتی که بخارهلیوم به‌پمپ می‌رسد، گرم شده، دمای آن به دمای آزمایشگاه می‌رسد. این پمپ‌سرعت تخلیه بیشینه‌ای داردکه می‌تواند، بدون‌توجه به‌فشار گاز، V حجمی ثابت از گاز را در هرثانیه خارج کند. (این صفت مشخصهٔ پمپهای مکانیکی دوار معمولی است‌که درهردور حجم ثابتی از گاز را خارج‌می‌کنند.)

الف) اگر گرمای نفوذی Q باشد، p_{min} فشارکمینه‌ای را که پمپ می‌تواند درسطح مایع برقرار کند حساب کنید.

ب) بنابراین‌اگرمایع با بخارآن‌درفشار p_{min} درحال‌تعادل باشد دمای تقریبی T_{min} آن‌را حساب‌کنید.

ج) برای محاسبهٔ‌کمترین فشار بخار p_{min} یا پایین‌ترین دمای T_{min} که درعمل می‌توان به‌آن رسید، فرض‌کنیدکه پمپ بزرگی دراختیار داریم‌که سرعت‌تخلیهٔ‌آن ثانیه/لیتر $V = 70$ است (یك لیتر ۱۰۰۰ سانتی‌متر مکعب است). نفوذ عادی گرما طوری است‌که درهرساعت‌حدود ۵۰ سانتی‌مترمکعب‌هلیوم مایع را می‌تواند بخارکند (چگالی مایع $0.145 gm/cm^3$ است). در این صورت T_{min} پایین‌ترین دمایی راکه می‌توان به‌دست آورد برآورد کنید.

۷-۱۲ بحث درکاربرد پتانسیل شیمیایی درتعادل فازها

دستگاهی متشکل از دوفاز ۱ و۲ را درنظر می‌گیریم‌که از طریق تماس باچشمه‌ای مناسب، در دمای ثابت T و فشار ثابت p نگه داشته شده است. در این صورت G انرژی آزاد کل‌گیبس‌این‌دستگاه‌دردما و فشار داده تابع N_1 تعدادمولکولها 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 تغییرانرژی آزاد ناشی ازتغییرات کوچك ΔN_1 و ΔN_2 مربوط به تعداد مولکولهای دو فاز را می‌توان به شکل زیر

نوشت

$$\Delta G=\mu_1\Delta N_1+\mu_2\Delta N_2 \qquad (۱)$$

که درآن اختصار سادهٔ زیر را به‌کار برده‌ایم

$$\mu_i\equiv\frac{\partial G}{\partial N_i} \qquad (۲)$$

کمیت μ_i را پتانسیل شیمیایی یك‌مولکول ازفاز i ام می‌نامند.

ب) چون وقتی‌که فازها درحال تعادلند، باید G کمینه باشد، اگر مولکولی از فاز ۱ به‌فاز۲ گذرکند ΔG باید صفر شود. بنابراین نشان دهید که رابطهٔ (۱) به‌شرط تعادل زیر منجر می‌شود

$$\mu_1=\mu_2 \qquad (۳)$$

ج) با استفاده از رابطهٔ (۸۶ـ۷) نشان دهید $\mu_i=g_i$ است، که درآن g_i انرژی آزادگیبس یك مولکول از فاز i است. بنابراین نتیجهٔ (۳) با رابطهٔ (۸۷ـ۷) مطابقت دارد.

۱۳ـ۷ شرط تعادل شیمیایی

واکنش شیمیایی زیر را درنظرمی‌گیریم

$$2CO_2\rightleftarrows 2CO+O_2$$

برای‌ساده نویسی، مولکول CO_2 را با A_1 و مولکول CO را با A_2 و مولکول O^2 را با A_3 نشان می‌دهیم. در این صورت واکنش شیمیایی بالا به شکل زیر در می‌آید

$$2A_1\rightleftarrows 2A_2+A_3 \qquad (۱)$$

فرض‌کنیم دستگاه متشکل از مولکولهای A_1 ، A_2 و A_3 در فشار و دمای ثابت قراردارد. اگرتعداد مولکولهای نوع i را N_i بنامیم انرژی‌آزادگیبس این‌دستگاه تابعی ازاین تعداداست، یعنی

$$G=G(N_1\,,\,N_2\,,\,N_3)$$

چون‌درحال تعادل G بایدکمینه باشد، طبق واکنش(۱)، اگر دو مولکول A_1 به دو مولکول A_2 و یك مولکول A_3 تبدیل شود، ΔG باید صفرشود. با استدلالی مشابه استدلال مسئلهٔ پیش‌نشان دهیدکه این شرط تعادل را می‌توان به‌شکل‌زیر نوشت

$$2\mu_1=2\mu_2+\mu_3 \qquad (۲)$$

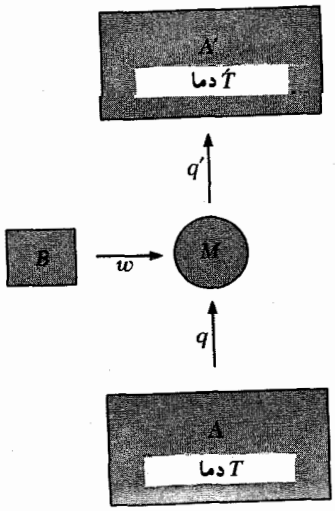
که درآن

$$\mu_i\equiv\frac{\partial G}{\partial N_i}$$

پتانسیل شیمیایی مولکول نوع i نامیده می‌شود.

۱۴ـ۷ یخچال

یخچال دستگاهی‌است‌که گرما را از دستگاه A می‌گیرد وآن را به دستگاه دیگر A' که دمای مطلق آن بالاتر است‌پس می‌دهد. فرض کنیم کـه A یك چشمهٔ گـرما به دمای T و A' چشمه‌ای دیگر به‌دمای T' است.



$q'=q+w$

شکل ۷ـ۱۶. نمودار طرحوارهٔ یخچال

الف) نشان دهید که اگر T' بالاتر از T باشد انتقال مقدار گرمای q از A به A' متضمن کاهشی 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 می‌توان به کمک دستگاهی مانند B که روی سازوکار سرمازای M در مدت یك چرخه کار w را تأمین می‌کند انجام داد. دراین صورت نمودار طرحوارهٔ شکل ۷ـ۱۶ به دست می‌آید و کمك می‌کند بفهمیم چرا یخچالهای آشپزخانه برای کارکردن به چشمهٔ انرژی خارجی نیاز دارند. باتوجه به مطالب مربوط به آنتروپی ثابت کنید که

$$\frac{q}{q'} \leqslant \frac{T}{T'}$$

۷ـ۱۵ پمپ گرما

چرخه‌های سرمازایی برای گرم کردن ساختمانها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. شیوهٔ کار طرح دستگاهی است که گرما را از زمین یا از هوای خارج منزل می‌گیرد و مقداری گرما در دمای بالاتر به داخل منزل پس می‌دهد. چنین دستگاهی را پمپ گرما می‌نامند.

الف) اگر دستگاهی به این طریق به‌کار رود که بین دمای مطلق خارجی T_0 و دمای مطلق داخلی T_i کار کند به ازای هر کیلو وات ساعت انرژی الکتریکی لازم برای به کار انداختن دستگاه، بیشینهٔ مقدار کیلو وات ساعت از گرمایی را که می‌توان به ساختمان داد چقدر است؟ (راهنمایی: از خواص آنتروپی استفاده کنید.)

ب) درحالتی که دمای خارجی $0^\circ C$ و دمای داخلی $25^\circ C$ است محاسبه عددی را انجام دهید.

ج) بهای توان لازم برای به‌کار انداختن این پمپ گرما را با بهای توانی که با استفاده از بخاری برقی همین مقدار گرما را به داخل ساختمان می‌دهد مقایسه کنید.

۷ـ۱۶ بیشینهٔ کار قابل برداشت از دو دستگاه همسان

دو جسم همسان A_1 و A_2 را در نظر می‌گیریم، هر دو با ظرفیت حرارتی C، مستقل از دما، مشخص می‌شوند. این اجسام در ابتدا بترتیب در دماهای T_1 و T_2 قراردارند که $T_1 > T_2$ است. می‌خواهیم موتوری را بین A_1 و A_2 به‌کار بیندازیم تا قسمتی از انرژی داخلی آنها را به کار تبدیل کند، سرانجام دو جسم به دمای نهایی یکسان T_f می‌رسند.

الف) W مقدار کل کاری که موتور انجام می‌دهد 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 رابطهٔ بین T_f و دماهای اولیهٔ T_1 و T_2 را به دست آورید.

ج) برای دمای اولیهٔ معلوم T_1 و T_2، بیشینهٔ مقدار کار قابل‌برداشت از موتور چقدر است؟

+۷ـ۱۷ موتور کارنو با گاز کامل

می‌خواهیم بروشنی نشان دهیم که ممکن است موتور ایده‌آلی ساخت که بتواند، در مدت یك چرخه، مقدار گرمای q را از چشمهٔ گرمای A به دمای مطلق T بگیرد، مقدار گرمای q' را به چشمهٔ گرمای A' به دمای مطلق پایین‌تر T' بدهد و در جریان این فرایند کاری مفید برابر با $w = q - q'$ انجام دهد. ساده‌ترین موتور ازاین نوع، موتوری است (توسط سادی کارنو در سال ۱۸۲۴/۱۲۰۳ بررسی شده است) که ایستاوار عمل می‌کند. این چرخه از ۴ مرحله تشکیل شده است که موتور را از حالت ماکروسکوپیك اولیهٔ a بترتیب به حالتهای ماکروسکوپیك میانی b، c و d می‌رساند و دوباره به حالت ماکروسکوپیك اولیهٔ a برمی‌گرداند. موتور* عبارت است از v مول گاز کامل در

---

* منظور ازموتور دراینجا همان عامل محرك یعنی دستگاه ترمومودینامیك است.ـم.

استوانه‌ای که با پیستونی بسته شده است قراردارد. حجم گاز را با V و فشار میانگین آن را با p نشان می‌دهند. بنابراین چهار مرحلهٔ چرخه که روی شکل ۷–۱۷ نشان داده شده است به صورت زیر است:

مرحلهٔ ۱، $a \longrightarrow b$: موتور که در آغاز در دمای T قرار دارد از نظرحرارتی منزوی است. حجم آن بآرامی ازمقدار اولیهٔ آن V_a به مقدار V_b که درآن دمای موتور T است کاهش می‌یابد.

مرحلهٔ ۲، $b \longrightarrow c$: موتور باچشمهٔ گرمای A به دمای T درتماس حرارتی قرار می‌گیرد. حجم آن بآرامی از V_b تا V_c تغییر می‌کند در حالی که موتور در دمای T باقی می‌ماند و مقدار گرمای q را از A جذب می‌کند.

مرحلهٔ ۳، $c \longrightarrow d$: موتور مجدداً ازنظرحرارتی‌منزوی است. حجم آن بآرامی ازمقدار V_c تامقدار V_d که درآن دمای موتور T' است افزایش می‌یابد.

مرحلهٔ ۴، $d \longrightarrow a$: موتورباچشمهٔ گرمای A' به‌دمای T' در تماس‌حرارتی قرار می‌گیرد. دمای موتور در T' ثابت می‌ماند وبادادن مقدارگرمای q' به A'، حجم آن بآرامی ازمقدار V_d به‌مقدار اولیهٔ V_a تغییر می‌کند.

به‌سؤالهای زیر پاسخ دهید:

الف) گرمای q که در مرحلهٔ ۲ جذب می‌شود چقدراست؟ نتیجه را برحسب V_b، V_c و T بیان کنید.

ب) گرمای q' که درمرحلهٔ ۴ پس‌داده می‌شود چقدراست؟ نتیجه را برحسب V_d، V_a و T' بدست آورید.

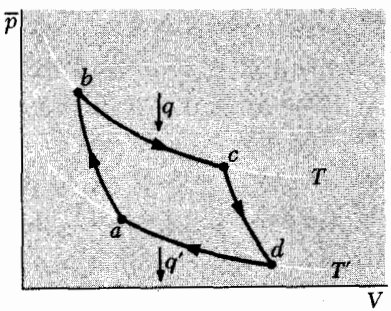
ج) نسبت V_b/V_a را در مرحلهٔ ۱، ونسبت V_d/V_c را در مرحلهٔ ۳ حساب کنید، ونشان دهیدکه V_b/V_a با V_d/V_c رابطه دارد.

د) به‌کمك جواب قسمت (ج)، نسبت q/q' را برحسب T و T' حساب کنید.

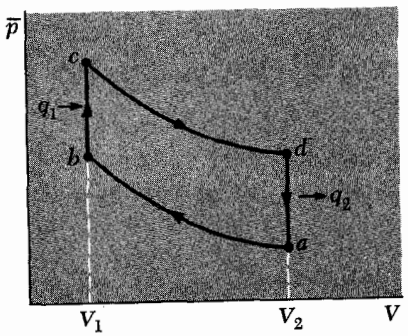
ه) η، بازده موتور را حساب کنید ونشان دهید که این بازده بانتیجهٔ کلی (۷–۱۰۹)، که برای هرموتوری که ایستاوار کار کند، معتبر است.

+ ۷–۱۸ بازده موتور بنزینی

درموتور انفجاری، گاز هوا که مقدار کمی بنزین با آن مخلوط شده است دراستوانه‌ای که باپیستون‌متحرکی مسدود شده است وارد می‌شود. آنگاه گاز درمعرض فرایند چرخه‌ای قرار می‌گیردکه می‌توان آن‌را تقریباً به‌صورت مراحلی که روی شکل ۷–۱۸ نشان داده شده است نمایش داد، که درآن V حجم و p فشارمیانگین گاز است. دراین‌نمودار ساده $a \longrightarrow b$ نشانگر تراکم بی‌دررویآمیزهٔ هوا وبنزین، $b \longrightarrow c$ افزایش فشارناشی از انفجارآمیزه درحجم ثابت (چون انفجار آن‌قدر سریع است



شکل ۷–۱۷. طرزعمل موتور کارنو روی نموداری ازفشار میانگین $\bar{P}$ برحسب V نشان داده شده است.



شکل ۷–۱۸. نمایش تقریبی چرخه موتور انفجاری روی نموداری از فشار میانگین $\bar{p}$ برحسب حجم V.

که پیستون وقت جابه‌جا شدن راندارد)، $c \longrightarrow d$ انبساط بی‌دررووی آمیزه که درآن مدت پیستون متحرك مقداری کار انجام می‌دهد و $d \longrightarrow a$ سردشدن نهایی گاز درحجم ثابت درهنگام خروج از چرخه است.

برای دستیابی به‌تحلیلهای تقریبی، فرض کنید که چرخه ایستاوار و مربوط به‌مقداری ثابت ازگاز کامل با گرمای ویژهٔ مولی ثابت c_v باشد. دراین صورت η ، بازده این موتور را (نسبت کار انجام‌شده توسط موتور بر q' گرمایی که جذب می‌کند) حساب کنید. جواب را برحسب V_1 و V_2 و کمیت $\gamma \equiv 1 + R/c_v$ به‌دست آورید.

فصل ۸

مبانی نظریهٔ 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 خودپخشی و انتقال مولکولها

۸-۵ رسانایی الکتریکی و انتقال بار

خلاصه و تعریفها

رابطه‌های مهم

منابع برای مطالعات تکمیلی

مسایل

فصل ۸

مبانی نظریهٔ جنبشی در فرایندهای انتقال

تا اینجا تقریباً فقط دستگاههای در حال تعادل مورد توجه ما بودند. در این صورت اصل موضوعهٔ پیشینی تساوی احتمالها، مبنای ساده‌ای را در بحث کمی کلی چنین دستگاههایی فراهم می‌سازد. بویژه، ضرورت ندارد برهم‌کنشهایی که دستگاهها را به تعادل می‌رسانند بتفصیل بررسی کنیم؛ فقط کافی است بدانیم که چنین برهم‌کنشهایی وجود دارند. هرچندکه وضعهای تعادل بسیار مهمند، اما بیشتر وضعهای خاصند. در واقع، بیشترین مسایل جالب توجه فیزیکی دستگاههای ماکروسکوپیکی را مطرح می‌کنندکه به‌حال تعادل نیستند. بدین طریق این آخرین فصل را به بحث کوتاهی از برخی مطالب اختصاص می‌دهیم که در وضعهای عدم تعادل خیلی ساده به‌کار می‌روند.

مطالعهٔ دستگاههای عدم تعادل معمولا مستلزم بررسی تفصیلی برهم‌کنشهای خاصی است که حالت تعادل نهایی دستگاه را موجب می‌شوند. ازاینجا نتیجه می‌شودکه بحث فرایندهای عدم‌تعادل به‌مراتب از بحث فرایندهای درحال تعادل مشکلترند. مع‌ذالك، این بحث در موردگازهای رقیق نسبتاً ساده است. بنابراین، توجه خودرا بیشتر روی گازهای رقیق متمرکز و آنها را باساده‌ترین روشهای تقریب بررسی می‌کنیم. اگرچه محاسبات ما از لحاظ کمی به هیچوجه دقیق نیستند، ولی این محاسبات به کمك استدلالهای سادهٔ تقریباً پیش پاافتاده نتایج سودمند و بینشهای ارزشمند زیادی به بار خواهند آورد. در واقع، چنین استدلالهایی در وضعهای گوناگون واقعاً بسیار مفیدند. نخست، می‌توان آنها را در سایر مقولات نیز، مثلا بحث فرایندهای عدم تعادل در جامدات، به کار برد. دوم، غالباً برآوردهای عددی نسبتاً خوبی به دست می‌دهند و بستگیهای تمام پارامترهای مهم (مانند دما و فشار) را، در حالتهای پیچیده‌ای که محاسبات دقیق بسیار مشکل است، کاملا پیشگویی می‌کنند.

مولکولهای یك گاز ازطریق برخوردهای متقابل باهمدیگر برهم‌کنش می‌کنند. اگرچنین گازی درابتدا به‌حال تعادل نباشد، این برخوردها سرانجام گاز را به سوی تعادل هدایت می‌کنند که در آن توزیع ماکسولی سرعتها حکم‌فرماست. اگرگاز آن‌قدر رقیق باشدکه شرطهای زیر در آن صدق کنند، بحث‌دربارهٔ آن بسیار ساده می‌شود:

۱) هرمولکول بخش نسبتاً بزرگی ازوقت خود را دور از سایر مولکولها صرف کند یعنی دراین مدت با آنها برهم‌کنش نکند. خلاصه، زمان بین برخوردها از طول زمان یك برخورد خیلی بزرگتر باشد.

۲) احتمال اینکه سه‌مولکول (یا بیشتر) برای برهم‌کنش بین خود همزمان به‌قدرکافی به‌هم نزدیك شوند درمقابل احتمال اینکه فقط دومولکول برای برهم‌کنش به قدرکافی به‌هم نزدیك شوند قابل چشم پوشی باشد، خلاصه، برخوردهای سه‌گانه نسبت به برخوردهای بین دو ذره، خیلی کمتر به وقوع پیوندد. بنابراین تحلیل برخوردها را می‌توان به صورت مسئلهٔ مکانیکی نسبتاً سادهٔ تنها دو ذرهٔ برهم‌کنش‌دار تحویل کرد.

۳) فاصلهٔ میانگین بین مولکولها در مقابل طول موج عادی دوبروی وابسته به یك مولکول، بسیار بزرگ باشد. در این‌صورت رفتار یك‌مولکول بین دو برخورد را می‌توان‌توسط حرکت بستهٔ موج یا از روی گذرگاه کلاسیك ذره به درستی توصیف کرد، حتی اگر برای توصیف برخورد واقعی بین دو مولکول محاسبات مکانیك‌کوانتومی لازم باشد.

۸-۱ مسافت آزاد میانگین

ابتدا برخورد بین مولکولها را درگاز رقیق در نظر می‌گیریم.

تذکارهای ما صرفاً به منظور مرور و دقیقتر کردن برخی نظراتی است که قبلا در بخش ۱ـ۶ دیده‌ایم. برخوردهای یك مولکول با مولکولهای دیگررا می‌توان به عنوان برخوردهای کاتوره‌ای در نظر گرفت. بنابراین احتمال اینکه در فاصلهٔ زمانی کوچك dt مولکولی در معرض برخورد با مولکول دیگر واقع شود مستقل ازتاریخ برخوردهای گذشته آن فرض می‌شود. مولکول ویژه‌ای را در لحظه‌ای از زمان بررسی می‌کنیم. دراین‌صورت احتمالی مانند $P(t)$ وجود داردکه این‌مولکول قبل‌از اینکه با مولکول دیگری برخورد کند مسیر خود را زمانی به مدت t دنبال کند. زمان‌میانگین τ راکه مولکول قبل‌از اینکه درمعرض برخورد بعدیش واقع شود، صرف حرکت می‌کند، زمان‌آزاد میانگین مولکول می‌نامند. (چون بین آینده و گذشته مولکول وجه تمایزی وجود ندارد، پس τ زمان میانگین حرکت‌مسیری می‌باشدکه‌مولکول بعدازبرخورد قبلیش پیموده‌است.) همچنین، فاصلهٔ میانگین l راکه مولکول قبل‌از برخورد بعدی‌می‌پیماید (یا به عبارت دیگر، فاصلهٔ میانگینی‌که مولکول بعداز برخورد قبلی طی می‌کند) مسافت آزاد میانگین مولکول‌می‌نامند. چون تمام‌استدلالهای این‌فصل تقریبی‌انداز جزئیات توزیع‌سرعتهای مولکولی چشم می‌پوشیم. ازاین‌رو فرض می‌کنیم‌که مولکولها به طورکاتوره‌ای در تمام جهات با سرعت یکسان‌که برابر با $\bar{v}$ سرعت میانگین آنهاست حرکت می‌کند. با این تقریبها، l مسافت آزاد میانگین و τ زمان آزاد میانگین به طور ساده با رابطهٔ زیر به هم مرتبطند

$$l=\bar{v}\tau \qquad (۱-۸)$$

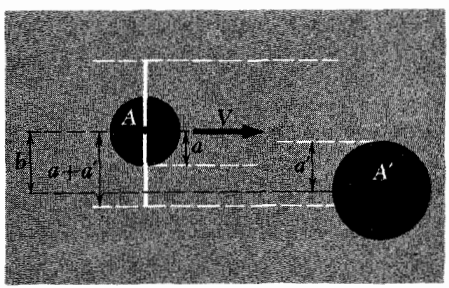
مقدارمسافت‌آزادمیانگین رامی‌توان همانند بخش ۱ـ۶ با بررسی تفصیلی برخوردهای مولکولی بآسانی برآورد کرد. بدین طریق مولکول ویژهٔ A را در نظر می‌گیریم‌که با سرعت نسبی $\mathbf{V}$ به مولکول دیگر A' نزدیك می‌شود، به‌طوری‌که اگر منحرف نشوند مراکز آنها تا فاصلهٔ b به هم نزدیك می‌شوند (به شکل ۸ـ۱ رجوع کنید). اگر نیروهای بین دو مولکول مشابه نیروهایی باشندکه دو کرهٔ سخت به شعاعهای بترتیب a و a' به‌هم وارد می‌کنند، وقتی‌که R فاصلهٔ مراکز آنهاطوری باشدکه $R>a+a'$ شود، مولکولها هیچ نیرویی به‌یکدیگر وارد نمی‌کنند، ولی اگر $R<a+a'$ باشد مولکولها نیروی فوق‌العاده بزرگی به یکدیگر وارد می‌کنند. دراین مورد بنا به شکل ۸ـ۱ روشن است‌که اگر $b>a+a'$ باشد هیچ نیرویی بین مولکولها درکار نیست، برعکس اگر $b<a+a'$ باشد نیروهای بسیار بزرگ بین آنها بروز می‌کند. در مورد اخیر سرعت مولکولها براثر تلاقی به طور محسوسی تغییرمی‌کند و می‌گویند که مولکولها پراکنده شده یا در معرض برخورد قرار گرفته‌اند. شرط لازم برای بروز برخوردرا بدین‌طریق می‌توان بآسانی مجسم کرد که تصورکنیم مولکول A قرصی به شعاع $a+a'$ عمود برسرعت نسبی $\mathbf{V}$ را رو در روی مولکول A' با خود حمل می‌کند. برخورد بین دو مولکول فقط هنگامی بروز می‌کندکه مرکز مولکول A' در داخل حجمی قرارگیرد که به وسیلهٔ σ سطح قرص مدور فرضی کـه A حمل می‌کند جاروب شود. در اینجا

$$\sigma=\pi(a+a')^2 \qquad (۲-۸)$$

یا، اگر مولکولها یکسان باشند، یعنی $a=a'$

$$\sigma=\pi d^2 \qquad (۳-۸)$$

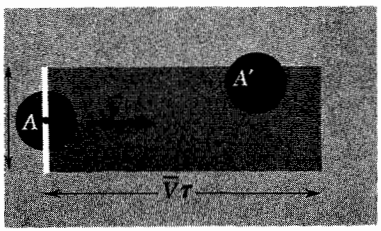
که در آن $d=2a$ قطر یك مولکول است. سطح σ را مقطع کل پراکندگی یا مقطع مؤثر می‌نامندکه برخورد بین دومولکول را مشخص می‌کند.



شکل ۸ـ۱. نمودار نشان دهندهٔ برخورد بین دو کرهٔ سخت به‌شعاعهای a و a'. خط‌سفیدقایم نمایش قرص مدور فرضی به شعاع $a+a'$ است‌که به‌وسیلهٔ کره‌ای به شعاع a حمل می‌شود.

نیروهای بین دومولکول واقعی، گرچه مشابه نیروهایی‌اند که دو کرهٔ 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 نزدیك می‌شوند بروزمی‌کند؛ اما افزون برآن، بین دومولکول واقعی جاذبهٔ ضعیفی نیز وجود دارد کـه از فواصل دورتر بریکدیگر وارد می‌کنند. برخورد بین دومولکول واقعی‌را همواره‌می‌توان به‌کمك‌سطح‌مؤثر σ، یعنی سطح‌مقطع برخورد، بدقت‌توصیف کرد، اگرنیروهای بین دومولکول‌معلوم باشند، σ را می‌توان با قوانین‌کوانتومی محاسبه کرد. ولی رابطه‌های ساده به صورت (۸–۲) یا (۸–۳) دیگرمعتبرنیستند ومعمولا σ مقطع‌مؤثر تابعی از V، سرعت‌نسبی مولکولهاست. مع‌ذالك برای برآوردهـای تقریبی، رابطه‌های (۸–۲) یا (۸–۳) بازهم (حتی اگرمفهوم شعاع مولکولی‌کاملا تعریف نشده باشد) قابل استفاده‌اند.

اینك τ زمان‌آزاد میانگین یك مولکول‌را درگازی رقیق متشکل از n مولکول همسان در واحـد حجم بتقریب حساب می‌کنیم. فرض می‌کنیم σ مقطع مؤثرکل معلوم باشد. توجه‌مان را یك لحظهٔ معین روی مولکول خاص A معطوف می‌کنیم. این مولکول بـا سرعت میانگین نسبی $\bar{V}$ نسبت به مولکول نمونهٔ دیگر A' که می‌تواند باآن برخوردکند، حرکت می‌کند. قرص تصوری به سطح σ، که به وسیلهٔ مولکول A حمل می‌شود به سمت‌مولکول دیگر A' حرکت می‌کند و درمدت زمان t حجم



شکل ۸–۲. نمودارنشان‌دهندهٔ برخوردهای‌مولکول خاص A در هنگام برخورد با مولکول دیگری که مرکز آن در داخل حجمی قرار دارد که به وسیلهٔ قرص تصوری به سطح σ که A آن را حمل می‌کند جاروب می‌شود.

$\sigma(\bar{V}t)$ را جاروب می‌کند. بنابراین اگر درحجم جاروب‌شده، به طور متوسط یك مولکول دیگر وجود داشته باشد، زمان t مساوی τ زمان آزاد میانگین خواهد بود. یعنی اگر

$$(\sigma\bar{V}\tau)n=1$$

خواهیم داشت

$$\boxed{\tau=\frac{1}{n\sigma\bar{V}}} \qquad (۸–۴)$$

این نتیجه‌کاملا موجه است و صرفاً بدین معنی است که τ زمان آزاد میانگین یك مولکول وقتی کوچك است (یا اینکه، τ^{-1} بسامد برخورد وقتی بزرگ است) که تعداد مولکولها درواحد حجم زیاد باشد تایك مولکول داده بتواند باخیلی ازمولکولها برخوردکند؛ همچنین اگر قطر مولکولی (σ یا) بزرگ باشد تا هر دو مولکول احتمال بیشتری برای برخورد داشته باشند؛ و بالاخره اگر سرعت‌میانگین نسبی مولکولها نسبت به‌همدیگر بزرگ باشد تا فراوان با همدیگر برخورد داشته باشند.

دراین صورت بنا به رابطهٔ (۸–۱) مسافت‌آزاد میانگین l از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$l=\bar{v}\tau=\frac{\bar{v}}{\bar{V}}\frac{1}{n\sigma} \qquad (۸–۵)$$

چون هردو مولکول برخوردکننده حرکت می‌کنند، $\bar{V}$ سرعت میانگین نسبی‌آنهاکمی با $\bar{v}$ سرعت میانگین یك مولکول‌منفرد اختلاف دارد؛ درنتیجه $\bar{v}/\bar{V}$ کمی با واحد تفاوت دارد. برای بررسی این‌اختلاف، دومولکول A و A' را بترتیب باسرعتهای $\mathbf{v}$ و $\mathbf{v}'$ در نظر می‌گیریم. در این صورت $\mathbf{V}$ سرعت نسبی A نسبت به A' برابر است با

$$\mathbf{V}=\mathbf{v}-\mathbf{v}'$$

$$\mathbf{V}^2=\mathbf{v}^2+\mathbf{v}'^2-2\mathbf{v}.\mathbf{v}' \qquad (۸–۶)$$

اگر مقدار میانگین دو طرف این معادله را به دست آوریم $\overline{\mathbf{v}.\mathbf{v}'}=0$ است، زیرا برای مولکولهایی که درتمام جهات به

طور کاتوره‌ای حرکت می کنند، شانس مثبت و منفی بودن کسینوس زاویهٔ بین v و v' یکسان است. بنابراین رابطهٔ (۸ـ۶) به‌شکل زیر در می‌آید

$$\overline{V^2} = \overline{v^2} + \overline{v'^2}$$

اگر از اختلاف بین میانگین مربع و مربع میانگین (یعنی بین مقدار ریشهٔ میانگین مربعی و مقدار میانگین) صرف نظر کنیم، این رابطه بتقریب به صورت زیر درمی‌آید

$$\overline{V^2} \approx \overline{v}^2 + \overline{v'}^2 \qquad (۸-۷)$$

وقتی که تمام مولکولها همسان باشند، $\overline{v} = \overline{v'}$ و رابطهٔ (۸ـ۷) به شکل سادهٔ زیر در می‌آید

$$\overline{V} \approx \sqrt{2}\,\overline{v} \qquad (۸-۸)$$

بنابراین رابطهٔ (۸ـ۵) به صورت زیر نوشته می‌شود*

$$\boxed{l \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}} \qquad (۸-۹)$$

معادلهٔ حالت گاز کامل اجازه می‌دهد که n را برحسب فشار میانگین $\overline{p}$ و دمای مطلق T گاز بیان کنیم. بدین طریق داریم $\overline{p} = nkT$ و رابطهٔ (۸ـ۹) به صورت زیر در می‌آید

$$l \approx \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma \overline{p}} \qquad (۸-۱۰)$$

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 ($T \approx ۳۰۰^\circ K$) و در فشار جوی ($\overline{p} \approx ۱۰^۶ \ dyn/cm^۲$) می‌توان بآسانی به‌کمک رابطهٔ (۸ـ۱۰) برآورد کرد. با به‌کار بردن $a \sim ۱۰^{-۸} cm$ برای شعاع مولکولی نمونه، مقدار $\sigma \sim ۱۲ \times ۱۰^{-۱۶} cm^۲$ برای مقطع مؤثر و برای مسافت آزاد میانگین مقدار زیر به دست می‌آید

$$l \sim ۲ \times ۱۰^{-۵} cm \qquad (۸-۱۱)$$

چون $\overline{v}$ سرعت میانگین مولکول بنا به رابطهٔ (۶ـ۳۳) یا (۱ـ۳۰) در حدود $۴ \times ۱۰^۴ cm/sec$ است، زمان آزاد میانگین مولکول عبارت است از

$$\tau = \frac{l}{\overline{v}} \sim ۵ \times ۱۰^{-۱۰} sec$$

در نتیجه مولکول در هر ثانیه تقریباً $\tau^{-۱} \sim ۱۰^۹$ بار با مولکولهای دیگر برخورد می‌کند. این بسامد متناظر با بسامد ناحیهٔ میکروموج بیناب الکترومغناطیسی است. بنا به رابطهٔ (۸ـ۱۱) نتیجهٔ زیر نیز از آن به دست می‌آید

$$l \gg d \qquad (۸-۱۲)$$

که در آن $d \sim ۱۰^{-۸} cm$ قطر مولکولی است. رابطهٔ (۸ـ۱۲) نشان می‌دهد که در شرایط آزمایشگاه، گازها واقعاً آن‌قدر رقیقند که یک مولکول قبل از اینکه در معرض برخورد با مولکول دیگر واقع شود فاصلهٔ نسبتاً زیادی را طی می‌کند.

۸ـ۲ چسبندگی و انتقال اندازه حرکت (تکانه)

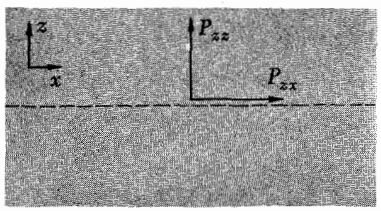
یک شیء ماکروسکوپیک را غوطه‌ور در شاره‌ای (مایع یا گاز) در حالت سکون در نظر می‌گیریم که به آن هیچ نیروی خارجی وارد نمی‌شود. اگر شیء در حال تعادل باشد در حال سکون نیز هست. از طرف دیگر، اگر شیء در میان شاره حرکت کند، به حال تعادل نیست. در این صورت برهم کنشهای مولکولی عهده‌دار برقراری وضع تعادل در مقیاس ماکروسکوپیک به صورت نیروی مالش خالص مؤثر بر جسم ظاهر می‌شوند به طوری که حرکت آن را کند می‌کنند. این نیرو، با تقریبی خوب، متناسب با سرعت شیء است؛ بنابراین وقتی که شیء ساکن است باید نیروی مالش صفر شود. مقدار این نیرو به خاصیتی از شاره بستگی دارد که چسبندگی نامیده می‌شود. بدین ترتیب نیروی مالش در شیرهٔ قند از داخل آب بزرگتر است؛ در این صورت

* این رابطه دقیقتر از برآورد (۱ـ۳۳) فصل ۱ است، در واقع، نتیجهٔ درستی برای تشبیه مولکولهای گاز به کره‌های سخت است که با توزیع ماکسولی سرعتها حرکت می‌کنند.

می‌گویند کـه شیرهٔ قند چسبنده‌تر از آب است. اینك مفهوم چسبندگی را دقیقتر تعریف می‌کنیم و سعی می‌کنیم تـا ریشهٔ میکروسکوپیك آن را در موردگاز رقیق درك کنیم.

تعریف ضریب چسبندگی

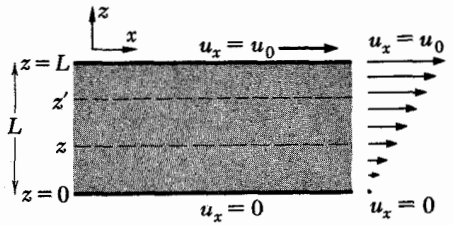
شاره‌ای (مایع یا گاز) را در نظر می‌گیریم. درداخل این شاره صفحه‌ای‌را فرض می‌کنیم که عمود وارد برآن درراستای محور z هاست. دراین صورت شارهٔ زیر این صفحه (یعنی مقادیرپایین صفحهٔ z) برشارهٔ واقع در بالای آن، نیروی میانگین برواحد سطح (یا تنش میانگین) $\mathbf{P}_z$ را وارد می‌کند. برعکس، ازقانون سوم نیوتون نتیجه‌می‌شودکه شارهٔ واقع دربالای این‌صفحه‌تنش میانگین $-\mathbf{P}_z$ را برشارهٔ پایین این صفحه وارد می‌کند. تنش میانگین عمود بـر صفحه، یعنی مؤلفهٔ $\mathbf{P}_z$ در راستای z، دقیقاً فشار میانگین $\bar{p}$ در داخل شاره است؛ دقیقتر بگوییم $P_{zz}=\bar{p}$



شکل ۸-۳. صفحهٔ $z=\text{constant}$ درداخل‌شاره. شارهٔ زیر صفحه نیروی $\mathbf{P}_z$ را روی‌شارهٔ بالای‌صفحه وارد می‌کند.

است. وقتی‌که شاره به حال تعادل است، یعنی در حال سکون یا درحرکت یکنواخت است، هیچ‌مؤلفهٔ میانگینی ازتنش موازی باصفحه نیست (به دلیل تقارن). از این رو $P_{zx}=0$. بایدتوجه کنیم کـه کمیت P_{zz} با دو شاخص علامت‌گذاری شده است، شاخص‌اول سمتگیری مربوط به‌صفحه وشاخص دوم مؤلفهٔ خاص نیروی وارد براین صفحه را مشخص می‌کند.*

اینك وضع عدم تعادل ساده‌ای را در نظر می‌گیریم که درآن $\mathbf{u}$سرعت‌میانگین‌شاره (یعنی‌سرعت‌جریان ماکروسکوپیك آن) در همه جـای شاره یـکسان نیست. برای بیان دقیقتر، حالتی را در نظر می‌گیریم‌که در آن، شاره در سوی x دارای سرعت‌میانگین u_x مستقل اززمان است،که مقدار u_x به z بستگی دارد، یعنی $u_x=u_x(z)$. این نوع وضع هنگامی ممکن است حاصل شودکه شاره بین دو ورقه‌که به‌فاصلهٔ L ازیکدیگر قرار دارندگنجانده شودکه ورقهٔ واقع در $z=0$ ساکن‌است وورقهٔ واقع در $z=L$ درامتداد x باسرعت ثابت u_0 حرکت‌می‌کند.



شکل ۸-۴. شارهٔ واقع بین دو ورقه. ورقهٔ پایینی بیحرکت است وورقهٔ بالایی با سرعت u_0 درسوی x حـرکت می‌کند، در این صورت گـرادیان سرعت $(\partial u_x/\partial z)$ در شاره وجود دارد.

لایه‌هایی از شاره‌که بلافاصله در مجاورت ورقه‌ها قراردارند، با تقریب خوبی، سرعتهـای مربوط به این ورقه‌ها را به خود می‌گیرند. در این صورت لایه‌هایی از شاره‌که بین‌ورقه‌ها قرار دارند سرعتهای میانگین u_x متفاوتی دارند، که بین صفر و u_0 تغییر می‌کنند. در این مورد شاره یك نیروی مماسی روی ورقهٔ متحرك وارد می‌کندکه می‌کوشد حرکت آن راکندکند وتعادل را بازگرداند.

به‌بیان‌کلی‌تر، هرلایهٔ شارهٔ زیرصفحهٔ $z=\text{constant}$ تنش مماسی P_{zx} را روی شارهٔ بالای آن وارد می‌کند؛ یعنی

نیروی میانگین، در راستای x وارد بر $\equiv P_{zx}$ (۸-۱۳) واحدسطح صفحه ازطرف‌شارهٔ زیرصفحه برشارهٔ بالای آن

قبلا دیدیم، در تعادلی کـه $u_x(z)$ به z بستگی نداشته باشد، $P_{zx}=0$ است. در حال حاضر که حالت عدم تعادل است،

* کمیت $P_{\alpha\gamma}$ را (که در آن α و γ ممکن است x، y یا z باشند) تانسور فشار می‌نامند.

$\partial u_x/\partial z \neq 0$ است، بنابراین P_{zx} بایدتابعی‌ازمشتق 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 کوچك فرض شود، جملهٔ اول بسط سری تیلور تابع P_{zx} باید تقریب خوبی محسوب شود، یعنی رابطهٔخطی به شکل زیر باشد

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \qquad (۸-۱۴)$$

ثابت تناسب η ضریب چسبندگی شاره نامیده می‌شود. اگر u_x با z افزایش یابد، در این صورت شارهٔ زیر صفحه می‌کوشد حرکت شارهٔ بالای‌صفحه را کندکند و درنتیجه نیرویی درسوی $-x$ بر آن وارد می‌کند، یعنی اگر $\partial u_x/\partial z > 0$ باشد، $P_{zx} < 0$ است. بنابراین‌علامت‌منفی دررابطهٔ (۸-۱۴) صریحاً بدین منظور وارد شده است که ضریب η مثبت باشد. بنابر رابطهٔ (۸-۱۴)، ضریب η در دستگاه یکاهای cgs برحسب $\mathrm{g\ cm^{-1}\ sec^{-1}}$ بیان‌می‌شود*. درآزمایش،رابطهٔ (۸-۱۴)، تناسب بین تنش P_{zx} و گرادیان سرعت $\partial u_x/\partial z$، وقتی که گرادیان سرعت خیلی بزرگ نیست برای‌اغلب مایعات و گازها به طور رضایت‌بخش صادق است.

تذکار

درآرایش هندسی سادهٔ شکل ۸-۴، به‌نیروهای مختلفی که درراستای x اثر می‌کنند توجه‌کنید. شارهٔ زیرصفحه به‌ارتفاع z نیروی P_{zx} را برواحد سطح شارهٔ بالای آن وارد می‌کند. چون شارهٔ موجود بین این صفحه و صفحهٔ دیگری به‌ارتفاع z'، بدون شتاب حرکت می‌کند، شارهٔ بالای صفحهٔ z' باید نیروی $-P_{zx}$ را برواحد سطح شارهٔ زیر z' واردکند. در این صورت بنا برقانون سوم نیوتون، شارهٔ زیر z' نیروی P_{zx} را برواحد سطح‌شارهٔ بالای صفحهٔ z' وارد می‌کند. در نتیجه، همان نیروی P_{zx} برواحد سطح‌شارهٔ‌بالای هر تراز ونیز بر ورقهٔ‌بالایی اثرمی‌کند. چون P_{zx} ثابتی مستقل از z است، ازرابطهٔ (۸-۱۴) نتیجه‌می‌شود که $\partial u_x/\partial z = \text{constant}$، یعنی

$$\frac{\partial u_x}{\partial z} = \frac{u_0}{L}$$

و

$$P_{zx} = -\eta \frac{u_0}{L}$$

محاسبهٔ ضریب چسبندگی گاز رقیق

در مورد سادهٔ گاز رقیق، ضریب چسبندگی را می‌توان از روی ملاحظات میکروسکوپیك بآسانی حساب‌کرد. فرض می‌کنیم که گاز دارای‌مؤلفهٔ سرعت‌میانگین u_x (به‌فرض درمقایسه باسرعت میانگین‌حرارتی‌مولکولهای‌کوچك) باشدکه تابع z است. اینك صفحهٔ $z = \text{constant}$ را درنظرمی‌گیریم. منشأمیکروسکوپیك P_{zx} تنش وارد براین‌صفحه چیست؟ این‌موضوع قابل درك‌است که مؤلفهٔ اندازه حرکت مولکولهای واقع در بالای صفحهٔ z، شکل (۸-۴)، درراستای x ازمؤلفهٔ اندازه حرکت‌مولکولهای زیر این صفحه کمی بزرگتر است. وقتی‌که مولکولها از دو سو ازاین‌صفحه عبورمی‌کنند، این‌مؤلفهٔ اندازه حرکت درراستای x را باخود حمل می‌کنند. درنتیجه‌گاز واقع در زیراین‌صفحه در راستای x اندازه‌حرکت دریافت‌می‌کند، زیرا مولکولهایی که‌از ناحیهٔ‌بالای‌این‌صفحه می‌آیند باخود در راستای x مؤلفهٔ اندازه حرکت بزرگتری به‌همراه دارند. برعکس، گاز واقع دربالای این صفحه درراستای x، اندازه حرکت از دست می‌دهد، زیرا مولکولهایی که ازناحیهٔ پایین این صفحه می‌آیند در راستای x مؤلفهٔ اندازه حرکت کوچکتری با خود دارند. بنا برقانون دوم نیوتون، نیروی وارد بریك دستگاه، برابر باآهنگ تغییراندازه حرکت این دستگاه است. در نتیجه {نیروی وارد برگاز بالای صفحه توسط‌گازی‌که در زیر صفحه قرار دارد} برابر است با {افزایش‌اندازه حرکت‌گاز واقع دربالای صفحه درواحدزمان، که ازگاز واقع درزیر صفحه تأمین می‌شود}. بنابراین نیروی P_{zx} مربوط به رابطهٔ (۸-۱۳) ازبیان زیر به دست می‌آید

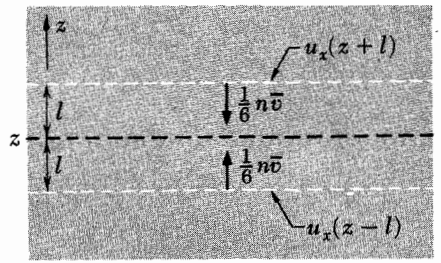
* این یکای مرکب راگاهی به افتخار ژ.ل.م.پوآزوی فیزیکدان فرانسوی پوآز می‌نامند.

افزایش میانگین ، مؤلفهٔ اندازه حرکت گاز $P_{xx}\equiv$ واقع دربالای صفحه ، در راستای x به ازای (۸–۱۵) واحد سطح صفحه در واحد زمان ، ناشی از انتقال اندازه حرکت مولکولهایی که ازاین صفحه می گذرند.

تذکار روشنگر

سازوکارچسبندگی براثرانتقال اندازه حرکت‌رامی‌توان به‌کمك قیاس زیر روشن کرد. فرض‌کنیم دو قطار روی ریلهای‌موازی پهلو به‌پهلوی‌هم حرکت می کنند وسرعت یکی بیشتر از دیگری است و در هرقطارکارگرانی‌باشند که‌کیسه‌های شن داخل قطار خودرا جمع می کنند وآنها را به‌داخل قطار دیگر می‌اندازند. در این صورت‌انتقال اندازه حرکت بین قطارها وجود دارد یعنی قطاری که کندتر حرکت‌می کند شتاب می گیرد وحرکت قطار تندتر کند می‌شود.

برای‌محاسبهٔ تقریبی سادهٔ ضریب‌چسبندگی فرض‌می کنیم کـه تمام مولکولهـا با سرعت یکسان ، که برابر با $\bar{v}$ سرعت میانگین آنهاست ، حرکت می کنند . اگر n مولکول در واحد حجم وجود داشته باشد ، به احتمال قوی یك‌سوم آنها دارای سرعتهایی درامتداد z خواهندبود. نصف این‌مولکولها یا ۱/۶ از n مولکول درواحد حجم دارای‌سرعت $\bar{v}$در سوی مثبت zها می‌باشند ، درصورتی‌که نیمهٔ دیگر دارای سرعت میانگین $\bar{v}$ در سوی منفی z هـا هستند. اینك صفحه‌ای در ارتفاع z در نظر می گیریم. در این صورت $\frac{1}{6}n\bar{v}$(۱/۶) مولکول‌وجود داردکه‌در واحد زمان ازواحد سطح این صفحه ازپایین به بالا می گذرند؛ همچنین $\frac{1}{6}n\bar{v}$(۱/۶) مولکول‌وجود داردکه درواحدزمان ازواحد سطح این صفحه ازبالا به پایین می گذرند. ولی تعریف مسافت آزادمیانگین l ایجاب می کندکه مولکولهایی‌که ازپایین به‌بالا ازصفحهٔ مزبور عبور می کنند ، به طور متوسط ، برخوردپیشین خـود را در فاصلـهٔ l در زیـر این صفحه انجـام دهند. چون



شکل ۸–۵. انتقال‌اندازه‌حرکت به‌وسیلهٔ‌مولکولهایی که از صفحه عبور می‌کنند.

سرعت میانگین $u_x=u_x(z)$ تـابع z است ، مولکـولهـای واقع در موضع $(z-l)$ ، بـه طور متوسط ، سرعت میانگینی در راستای x برابر با $u_x(z-l)$ دارند. بنابراین هرمولکول به جرم m که از این صفحه می گذرد مؤلفهٔ اندازه حرکتی در راستای x و مساوی با $mu_x(z-l)$ را باخود به‌همراه می برد. از این رو نتیجه می گیریم که*

$$\left[\begin{array}{l}\text{میانگین مؤلفهٔ انـدازه حرکت در راستای } x \text{ که درواحد زمان ازواحد سطح این صفحه ازپایین به‌طرف‌بالا می گذرد.}\end{array}\right]=\frac{1}{6}n\bar{v}[mu_x(z-l)] \qquad (۸–۱۶)$$

همچنین ، برای مولکولهایی کـه از بالا به طرف پایین از این صفحه می گذرند ، داریم

$$\left[\begin{array}{l}\text{میانگین مؤلفهٔ انـدازه حرکت در راستای } x \text{ که درواحد زمان ازواحد سطح از این صفحه ازبالا به طرف پایین می گذرد.}\end{array}\right]=\frac{1}{6}n\bar{v}[mu_x(z+l)] \qquad (۸–۱۷)$$

با کم کردن رابطهٔ (۸–۱۷) از رابطهٔ (۸–۱۶) ، نتیجه انتقال

* برای رفع بروز هرگونه شبهه بهتر است تصریح‌کنیم‌که نماد $u_x(z-l)$ نشانهٔ سرعت میانگین u_x در موضع $(z-l)$ است ونشان‌دهندهٔ ضرب نیست.

مولکولی میانگین مؤلفهٔ اندازه حرکت در راستای x در واحد زمان ازواحد سطح ازپایین به طرف بالای این صفحه‌می گذرد، یعنی‌تنش P_{zx} راکه دررابطه‌های (۸–۱۵) یا(۸–۱۳) توصیف شده است به دست می‌آوریم. در نتیجه

$$P_{zx}=\frac{1}{6}\bar{nv}[mu_x(z-l)]-\frac{1}{6}\bar{nv}[mu_x(z+l)]$$

یا

$$P_{zx}=\frac{1}{6}nm\bar{v}[u_x(z-l)-u_x(z+l)] \qquad (۸–۱۸)$$

اما چون مسافت آزاد میانگین l خیلی کوچك است (l درمقایسه با فاصله‌ای کـه در طول آن‌گرادیان سرعت $\partial u_x/\partial z$ به طور محسوس تغییرمی کند کوچك‌است) لذا باتقریب خوبی‌می‌توانیم 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

$$P_{zx}=\frac{1}{6}\bar{nv}m\left(-2\frac{\partial u_x}{\partial z}\right)\equiv-\eta\frac{\partial u_x}{\partial z} \qquad (۸–۱۹)$$

که در آن

$$\boxed{\eta=\frac{1}{3}\bar{nv}ml} \qquad (۸–۲۰)$$

رابطهٔ (۸–۱۹) نشان می‌دهد، همچنانکـه در رابطهٔ (۸–۱۴) پیش‌بینی کردیم، P_{zx} کاملا متناسب باگرادیان سرعت $\partial u_x/\partial z$ است؛ بعلاوه، رابطـهٔ (۸–۲۰) یك رابطهٔ صریح تقریبی را برای ضریب‌چسبندگی η برحسب پارامترهای میکروسکـوپیك مشخص کنندهٔ مولکولهای گاز به دست می‌دهد.

محاسبهٔ مـا تقریبی است و کوششی برای محاسبهٔ دقیق مقادیر میانگین کمیتهای مختلف به عمل نیامده است. بنابراین ضریب ۱/۳ دررابطهٔ (۸–۲۰) را نباید دقیق‌تلقی کرد؛ ضریب تناسبی که به کمك محاسبهٔ دقیقتر به دست می‌آید کمی با آن اختلاف دارد. اما برعکس، بستگی اصلی η به پارامترهای n، $\bar{v}$، m و l باید درست باشد.

بحث

از رابطهٔ (۸–۲۰) می‌توان بعضی نتایج جالب توجه را پیش‌بینی کرد. بنا بررابطهٔ (۸–۹) داریم

$$l=\frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \qquad (۸–۲۱)$$

بنابراین سازهٔ n را می‌توان ازرابطهٔ (۸–۲۰) حذف‌کرد و از آن رابطهٔ زیر را به دست آورد

$$\eta=\frac{1}{3\sqrt{2}}\frac{m\bar{v}}{\sigma} \qquad (۸–۲۲)$$

اندازهٔ به قدرکافی دقیق سرعت میانگین $\bar{v}$ را می‌توان از قضیهٔ همپاری به دست آوردکه چنین بیان می‌شود

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2}=\frac{1}{2}kT$$

یا

$$\overline{v_x^2}=\frac{kT}{m}$$

در نتیجه

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

زیرا بنا برتقارن $\overline{v_x^2}=\overline{v_y^2}=\overline{v_z^2}$ تمایز بین سرعت میانگین $\bar{v}$ و سرعت ریشهٔ مـربعی میانگین $(\overline{v^2})^{1/2}$، درمحاسبات تقـریبی این فصل غیر ضروری است. بنابراین می‌توانیم با دقت کافی بنویسیم

$$\bar{v} \approx \sqrt{\frac{3kT}{m}} \qquad (۸-۲۳)$$

مقداردقیق ضریب عددی که در رابطهٔ (۸-۲۳) دخالت می‌کند، هرچه باشد، سرعت میانگین مولکول فقط تابع دماست و به n تعداد مولکولها در واحد حجم بستگی ندارد. بنابراین ضریب چسبندگی دررابطهٔ (۸-۲۲) مستقل از n است. همچنین ضریب چسبندگی در دمای دادهٔ T به فشار میانگین $\bar{p}=nkT$ بستگی ندارد.

دراینجا نتیجه قابل‌توجه است. این نتیجه تأیید می‌کند که در وضع نشان داده شده در شکل ۸-۴، نیروی چسبندگی کندکننده که به‌وسیلهٔ گاز به ورقهٔ متحرك بالایی اعمال می‌شود، بدون اعتنا به فشار بین دو صفحه، مثلا، خواه ۱ میلیمتر جیوه باشد یا خواه به ۱۰۰۰ میلیمتر جیوه افزایش داده شود یکی است. درنظراول چنین‌نتیجه‌ای شگفت‌انگیز به‌نظرمی‌رسد، زیرا ساده‌نگری ما را برآن می‌دارد تااینکه بپذیریم که نیروی‌مماسی که به‌وسیلهٔ گاز اعمال می‌شود باید متناسب باتعداد مولکولهای موجود در گاز باشد. این باطل نمایی ظاهری را می‌توان با تفسیر زیر حل کرد: اگر تعداد مولکولهای گاز دو برابر شود قطعاً تعداد مولکولها برای انتقال اندازه حرکت از یك ورقه به ورقهٔ دیگر دوبرابر خواهد شد؛ ولی در این صورت‌مسافت آزاد میانگین هرمولکول نصف می‌شود یعنی مولکول‌می‌تواند اندازه حرکت داده‌ای را فقط تا نصف فاصلهٔ قبلی انتقال دهد. بنابراین، در آهنگ انتقال اندازه حرکت‌کل تغییری ایجاد نمی‌شود. اینکه η ضریب چسبندگی گاز دردمای داده‌ای مستقل ازچگالی آن است نخستین بار درسال ۱۸۶۰/۱۲۳۹ به‌وسیلهٔ ماکسول اثبات شد و به تأیید تجربی رسید.

مع‌ذالك، روشن است که درگستره‌ای که چگالی به دلخواه بزرگ است این‌نتیجه نمی‌تواند معتبر باشد. درواقع، برای به دست آوردن رابطهٔ (۸-۲۰) دو فرض زیر را در نظر می‌گیریم:

۱) گاز را آن‌قدر رقیق فرض کرده‌ایم که احتمال‌نزدیك شدن همزمان سه مولکول یا بیشتر به‌همدیگر که بتوانند برهم‌کنش چشم‌گیری به‌وجودآورند قابل چشم‌پوشی است، درنتیجه فقط برخوردهای دو ذره را موردتوجه قرار می‌دهیم. این‌فرض به شرطی صادق است که n چگالی گاز آن قدر کم باشدکه داشته باشیم

$$l \gg d \qquad (۸-۲۴)$$

که در آن $d \sim \sigma^{1/2}$ اندازهٔ قطر مولکولی است.

۲) از طرف دیگر، گاز را آن قدرچگال فرض کرده‌ایم که مولکولها بیشتر باخودشان برخورد می‌کنند تا بادیواره‌های ظرف. این فرض ایجاب می‌کندکه n آن قدر بزرگ باشد که داشته باشیم

$$l \ll L \qquad (۸-۲۵)$$

که در آن L کوچکترین بعد خطی ظرف است (مثلا، L فاصلهٔ بین دو ورقهٔ شکل ۸-۴ است).

در حالت حدی، برای خلأ کامل که در آن $n \to 0$، نیروی مماس برورقهٔ متحرك شکل ۸-۴ باید صفرشود، زیرا گازی‌وجود ندارد که نیرو را انتقال‌دهد. بنابراین‌اگر n کوچکتر از آن باشدکه شرط (۸-۲۵) نقض شود، در این صورت η ضریب چسبندگی باید نهایتاً کاهش یابد و به سمت صفر میل کند. در واقع، وقتی که مسافت‌آزادمیانگین دررابطهٔ (۸-۲۱)، ناشی از برخورد باملولکولهای دیگر، بزرگتر از L بعد ظرف باشد، مولکول بیشتر با دیوارهٔ ظرف برخورد می‌کند 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 رابطهٔ (۸-۲۲) با n متناسب است.

مع‌ذالك، باید توجه‌کنیم که‌گستره‌ای از چگالیها که‌در آنجا هردو شرط (۸-۲۴) و (۸-۲۵) همزمان صادقند بسیار وسیع است، زیرا در تجارب ماکروسکوپیك متداول $L \gg d$ است. بنابراین η ضریب چسبندگی گاز در گسترهٔ وسیعی از فشار، مستقل از فشارآن است.

اینك‌درمورد بستگی η با دما بحث‌می‌کنیم. اگرپراکندگی مولکولها مشابه پراکندگی کره‌های سخت‌باشد، مقطع مؤثر σ، همچنانکه از رابطهٔ (۸-۲) به دست می‌آید، عددی‌کاملا مستقل از T است. دراین‌صورت از رابطهٔ (۸-۲۲) نتیجه می‌شود که بستگی η بادما مانند بستگی $\bar{v}$ است؛ یعنی

$$\eta \propto T^{1/2} \qquad (۸-۲۶)$$

به طور کلی، σ به $\bar{v}$ سرعت نسبی مولکولها بستگی دارد. چون $\bar{v} \propto T^{1/2}$ است، σ نیز به دما بستگی پیدا می کند، بنابراین η سریعتر از رابطهٔ (۸-۲۶)، همانند $T^{0/7}$ ، با دما تغییر می کند. این موضوع به‌طور کیفی قابل درك است، زیرا علاوه بر برهم کنش دافعهٔ خیلی قوی بین دو مولکول، برهم کنش ربایشی با شعاع عمل زیاد نیز بین دومولکول وجود دارد. این برهم کنش آخری می کوشد، احتمال پراکندگی مولکول را افزایش دهد، ولی در دمای بالاکه سرعت مولکول زیاد است و در نتیجه مشکلتر منحرف می‌شود کمتر مؤثر واقع می‌شود. بنابراین مقطع مؤثر پراکندگی σ با افزایش دما کرایش به کاهش دارد. در نتیجه ، وقتی‌که T افزایش‌یابد، چسبندگی $\eta \propto T^{1/2}/\sigma$ بادما سریعتر از $T^{1/2}$ افزایش می‌یابد.

باید توجه‌کنیم که چسبندگی گاز با دما افزایش می‌یابد. این رفتار با رفتار مایعات‌که ضریب چسبندگی آنها بسرعت با دما کاهش می‌یابد بسیار متفاوت است. دلیل این اختلاف این است‌که مولکولهای مایع خیلی به همدیگر نزدیکند . درنتیجه، درانتقال اندازه حرکت ازیك صفحه در داخل مایع ، علاوه بر حرکت مولکولها از میان این صفحه، نیروهای بین مولکولهای مجاور نیز مستقیماً دخالت می کنند.

سرانجام، مرتبهٔ بزرگی η را برای گاز عادی در دمای اتاق حساب می کنیم. مطابق رابطهٔ (۸-۲۲)، η از مرتبهٔ $m\bar{v}$ اندازه حرکت‌میانگین یك‌مولکول‌تقسیم برسطح عادی‌مولکولی است. برای گاز ازت (N_2)

$$m = 28/(6 \times 10^{23}) = 4/7 \times 10^{-23} g$$

است؛یعنی اندازه حرکت میانگین‌یك مولکول در $T = 300^\circ K$ عبارت است از

$$m\bar{v} \approx \sqrt{3mkT} = 2/4 \times 10^{-18} g\,cm\,sec^{-1}$$

با فرض قطر مولکولی از مرتبهٔ $d \sim 2 \times 10^{-8} cm$، یا $\sigma \sim \pi d^2 \approx 1/2 \times 10^{-15}$. از رابطهٔ (۸-۲۲) برآورد زیر نتیجه می‌شود

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \times \frac{m\bar{v}}{\sigma} \sim 5 \times 10^{-4} g\,cm^{-1}\,sec^{-1}.$$

به عنوان مقایسه لازم است ذکر کنیم که مقدار ضریب چسبندگی برای ازت در دمای $300^\circ K$ برابر است با

$$1/78 \times 10^{-4} gcm^{-1}\,sec^{-1}$$

با ترکیب رابطه‌های (۸-۲۲) و (۸-۲۳) رابطهٔ تقریبی ضریب چسبندگی به صورت زیردرمی‌آید

$$\eta \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \times \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma} \qquad (۸-۲۷)$$

۸-۳ رسانایی حرارتی وانتقال انرژی

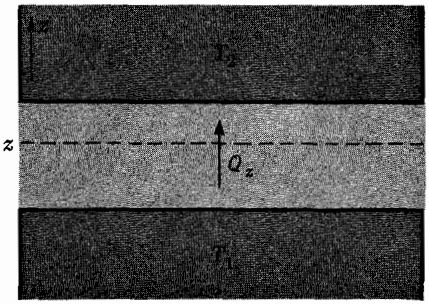
تعریف ضریب رسانایی حرارتی

جسمی را در نظرمی‌گیریم که دما در همه جای آن یکنواخت نیست. بویژه، فرض می کنیم که دمای T تابعی از مختصهٔ z، یعنی $T = T(z)$ است. بنابراین‌مسلماً جسم درحال تعادل‌نیست. گرایش به برقراری تعادل خودش، به صورت شارگرما از ناحیه‌ای به دمای بالا به سوی ناحیه‌ای به‌دمای پایین ظاهر می‌شود. صفحهٔ $z = \text{constant}$ را درنظر می‌گیریم . کمیت زیر مورد توجه ماست

مقدار گرمایی که در واحد زمان‌ازواحد $Q_z \equiv$
سطح صفحه درسوی $z+$ عبورمی کند. (۸-۲۸)

کمیت Q_z را چگالی شارگرما در راستای z می‌نامند. اگر دما یکنواخت باشد $Q_z = 0$ است. اگر دما یکنواخت نباشد با استدلالهای‌مشابه‌آنچه که دربحث چسبندگی به‌کاربردیم می‌توان پیش‌بینی کرد که Q_z (باتقریب‌خوبی) باگرادیان‌دمای $\partial T/\partial z$ متناسب است (اگر گرادیان زیاد بزرگ نباشد) . بنابراین می‌توان نوشت

$$\boxed{Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}} \qquad (۸-۲۹)$$



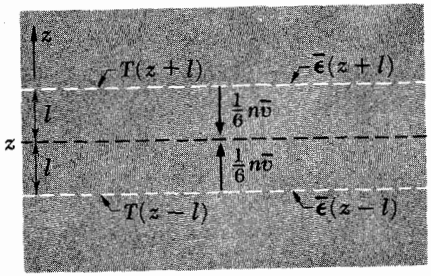
$T_2 > T_1, \quad Q_z < 0$

شکل ۸-۶. جسمی درتماس حرارتی با دو جسم به دماهای مطلق T_1 و T_2. اگر $T_2 > T_1$ باشد، گرما درسوی z — ازناحیهٔ گرم به‌طرف ناحیهٔ سرد «جریان می‌یابد»؛ در نتیجه Q_z باید منفی باشد.

κ ضریب ثابت تناسب را رسانایی حرارتی مادهٔ خاص موردنظر می‌نامند. چون گرما از ناحیهٔ گرم به طرف ناحیهٔ سرد «جریان پیدا می‌کند» اگر $\partial T/\partial z > 0$ باشد، $Q_z < 0$ است. علامت منفی در رابطهٔ (۸—۲۹) به‌این‌جهت صریحاً وارد شده است که از κ یک کمیت مثبت بسازد. عملا تمام گازها، مایعات وجامدات همسانگرد، کاملا از رابطهٔ (۸—۲۹) پیروی می‌کنند.

محاسبهٔ ضریب رسانایی حرارتی درگاز رقیق

در مورد سادهٔ گاز رقیق ضریب رسانایی حرارتی را می‌توان بآسانی به‌کمک استدلالهای میکروسکوپیک ساده، مشابه آنچه که در بحث چسبندگی به‌کار بردیم، محاسبه کرد. صفحهٔ $z = \text{constant}$ 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، مولکولی که از بالا می‌آید دارای انرژی میانگین $\bar{\varepsilon}(T)$ است که از انرژی مولکولی که از پایین می‌آید بزرگتر است؛ از آنجا نتیجه می‌شود که انتقال انرژی ازناحیهٔ بالا به طرف ناحیهٔ پایین صفحه است. از نظر کمی، تقریباً $\frac{1}{6}n\bar{v}$ 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*. دراینجا n تعداد میانگین مولکولها درواحد حجم درصفحه‌ای‌است که با z نشان داده شده است و $\bar{v}$ سرعت میانگین آنهاست. مولکولهایی که از پایین می‌آیند و از این



شکل ۸-۷. انتقال انرژی توسط مولکولهایی که از صفحه می‌گذرند.

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 $\bar{\varepsilon}$ انرژی میانگین یک مولکول به T بستگی دارد، نتیجه می‌گیریم که $\bar{\varepsilon}$ انرژی میانگین یک مولکول به موضع آخرین برخورد آن بستگی دارد یعنی، $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}(z)$. بنابراین مولکولهایی که ازطرف پایین می‌آیند واز این صفحه عبور می‌کنند، انرژی میانگین $\bar{\varepsilon}(z-l)$ خود را که درآخرین برخوردشان در موضع $(z-l)$ به همراه داشته‌اند با خودحمل

* چون رسانایی حرارتی یک گاز در شرایط حالت ما نا، که در آن حرکت همرفتی گاز وجود ندارد، اندازه‌گیری می‌شود، پس تعداد مولکولهایی که درواحدزمان ازواحدسطح هرصفحه‌ای ازسوی معینی عبورمی‌کنند همواره باید برابر با تعداد مولکولهایی باشند که درواحدزمان ازواحد سطح آن‌صفحه از سوی عکس‌می‌گذرند. بنابراین، دراین‌بحث ساده می‌توانیم حاصل‌ضرب $\frac{1}{6}n\bar{v}$ را ثابت‌فرض کنیم و به‌موجب گرادیان دما اختلاف جزئی مقادیر n و $\bar{v}$ را دربالا و پایین صفحه می‌توان نادیده گرفت.

می‌کنند. بنابراین نتیجه می‌گیریم

$$\left[\begin{array}{l}\text{انرژی میانگین انتقالی در واحد زمان}\\ \text{ازواحد سطح‌صفحه ازپایین به بالا}\end{array}\right]=\frac{1}{6}n\bar{v}\,\bar{\varepsilon}(z-l) \qquad (۳۰-۸)$$

همچنین، با توجه به اینکه مولکولهایی که از طرف بالا می‌آیند و از این صفحه عبور می‌کنند، در موضع $(z+l)$ آخرین برخوردشان را متحمل می‌شوند، نتیجه می‌شود که

$$\left[\begin{array}{l}\text{انرژی میانگین انتقالی درواحدزمان}\\ \text{از واحدسطح صفحه از بالا به‌پایین}\end{array}\right]=\frac{1}{6}n\bar{v}\,\bar{\varepsilon}(z+l) \qquad (۳۱-۸)$$

در این صورت با کم کردن رابطهٔ (۸-۳۱) از رابطهٔ (۸-۳۰) شار منتجهٔ Q_z که درسوی $+z$ از صفحه می‌گذرد به دست می‌آید. بدین طریق

$$Q_z=\frac{1}{6}n\bar{v}[\bar{\varepsilon}(z-l)-\bar{\varepsilon}(z+l)]$$

$$=\frac{1}{6}n\bar{v}\left[\left\{\bar{\varepsilon}(z)-l\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial z}\right\}-\left\{\bar{\varepsilon}(z)+l\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial z}\right\}\right]$$

یا

$$Q_z=\frac{1}{6}n\bar{v}\left[-2l\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial z}\right]=-\frac{1}{3}n\bar{v}l\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial z} \qquad (۳۲-۸)$$

زیرا $\bar{\varepsilon}$ بواسطهٔ دمای T تابع z است. اختصار

$$c\equiv\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial T} \qquad (۳۳-۸)$$

را واردمی‌کنیم که ظرفیت‌حرارتی مولی (درحجم ثابت) است. در این صورت رابطهٔ (۸-۳۲) به شکل زیردرمی‌آید

$$Q_z=-\kappa\frac{\partial T}{\partial z} \qquad (۳۴-۸)$$

که درآن

$$\boxed{\kappa=\frac{1}{3}n\bar{v}cl} \qquad (۳۵-۸)$$

رابطهٔ (۸-۳۴) نشان می‌دهد، همچنانکه در رابطهٔ (۸-۲۹) پیش‌بینی کردیم، Q_z واقعاً با گرادیان دما متناسب است؛ بعلاوه رابطهٔ (۸-۳۵) رابطهٔ صریحی از κ رسانایی حرارتی گازی را برحسب کمیتهای بنیادی مولکولی به دست می‌دهد.

بحث

سازهٔ عددی خاص $1/3$ که در رابطهٔ (۸-۳۵) از محاسبه به دست آمده است، بازهم چندان قابل اطمینان نیست. اما رابطهٔ (۸-۳۵) بستگی κ را باتمام پارامترهای مهم بدرستی پیش‌بینی می‌کند. چون $l\propto n^{-1}$ است، چگالی n مجدداً حذف می‌شود. بنابراین با استفاده از رابطهٔ (۸-۲۱)، رسانایی حرارتی‌رابطهٔ (۸-۳۵) به شکل زیردرمی‌آید

$$\kappa=\frac{1}{3\sqrt{2}}\frac{c}{\sigma}\bar{v} \qquad (۳۶-۸)$$

بنابراین دریك دمای داده، رسانایی حرارتی κ مستقل ازفشار گاز است. این نتیجه ناشی از دلایلی همسان با دلایلی است که برای‌ضریب چسبندگی η باهمین ویژگیها ذکر کردیم. این‌نتیجه بازهم درگستره‌ای اعتبار دارد که مسافت آزاد میانگین l در شرط $d\ll l\ll L$ (که درآن d قطر مولکولی و L کوچکترین بعد از ظرف است) صدق کند.

درمورد گازتك‌اتمی‌ازقضیهٔ‌همپاری‌رابطهٔ $\bar{\varepsilon}=(3/2)kT$ به دست می‌آید. 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 معادلهٔ (۸-۳۶) درمورد مولکولهایی که برهم‌کنش آنها همانند کره‌های سخت است بستگی κ به دما را به شکل زیر به دست می‌دهد

$$\kappa\propto T^{1/2} \qquad (۳۷-۸)$$

به طور کلی، σ نیز گرایش دارد تغییرش با دما به همان‌گونه‌ای باشدکه در بخش آخر در ارتباط با چسبندگی بحث کـردیم. بدین طریق، κ محسوساً سریعتر از آنچـه کـه رابطهٔ (۸ـ۳۷) نشان می‌دهد با دما افزایش می‌یابد.

برآوردی از مرتبهٔ بزرگی κ را برای یك گاز در دمـای معمولی می‌توان بآسانی باجای نشانی مقادیرعددی معمولی در رابطهٔ (۸ـ۳۶) به دست آورد. به عنوان مثال، مقدار رسانایی حرارتی اندازه گیری‌شده برای آرگون در دمای $273^{\circ}K$ برابر با $\kappa = 1{,}765 \times 10^{-4} W.cm^{-1}deg^{-1}$ است.

با استفاده ازنتیجهٔ (۸ـ۲۳) برای $\bar{v}$، از رابطهٔ(۸ـ۳۵) رابطهٔ تقریبی زیر برای رسانایی حرارتی به دست می‌آید

$$\kappa \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{c}{\sigma} \sqrt{\frac{kT}{m}} \qquad (۸ـ۳۸)$$

سرانجام، مقایسه بین رابطهٔ (۸ـ۳۵) مربوط به‌رسانایی حرارتی ورابطهٔ (۸ـ۲۰) مربوط به η ضریب‌چسبندگی‌شباهت زیادی را نشان می‌دهند. در واقع، از رابطهٔ زیـرنسبت آنها به دست می‌آید

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c}{m} \qquad (۸ـ۳۹)$$

اگرصورت ومخرج طرف دوم رابطهٔ (۸ـ۳۹) را در N_a عدد اووگادرو ضرب کنیم رابطهٔ مزبـور به شکل زیـر درمی‌آیـد

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c_V}{\mu}$$

که درآن $c_V = N_a c$ گرمای ویژهٔ مولـی گاز در حجم ثابت و $\mu = N_a m$ جرم مولکولـی گاز است. بنابـراین رابطهٔ بسیار ساده‌ای بین دو ضریب انتقال κ و η وجود دارد، رابطه‌ای کـه بآسانی می‌توان آن را به طور تجربی بررسی کرد. می‌بینیم که نسبت $(\kappa/\eta)(c/m)^{-1}$ بـه جای اینکه طبق پیش‌بینی رابطهٔ (۸ـ۳۹) مساوی واحد شود دارای مقداری درگسترهٔ بین ۱٫۳ تا ۲٫۵ است. با توجه به ماهیت خیلی سادهٔ استدلالهایی که به رابطه‌های η و κ منجر می‌شود، این انطباق بایـد دلگرم‌کننده باشد وتفاوتهای کوچك نباید مارا متعجب کند. در واقع، قسمتی از این تفاوتها را می‌توان بآسانی این طور توجیه کـرد که در محاسبات ما اثرهای ناشی از تـوزیع سرعتهای مولکولـی به حساب نیامده‌اند. بدینسان که مـولکولهای تندرو فراوانتر از مولکولهای کندرو ازصفحهٔ داده عبور می کنند. همچنین درمورد رسانایی‌حرارتی، همین مولکولهای‌تندرو انرژی‌جنبشی‌زیادتری با خود انتقال می‌دهند، اما در مورد چسبندگی، این مولکولهـا در راستای x حامل انـدازه حرکت میانگین بـزرگتری نیستند. بنابراین نسبت κ/η بایدکمی بزرگتر از مقداری باشدکـه از رابطهٔ (۸ـ۳۹) به دست می‌آید.

۸ـ۴ خودپخشی و انتقال مولکولها

تعریف ضریب خودپخشی

ماده‌ای متشکل از مولکولهای مشابـه را در نظرمی‌گیریم، ولی فرض می‌کنیم کـه تعدادی از مولکولهـای این ماده به نحوی نشاندار باشند. مثلا، بعضی از مولکولهـا، ممکن است چون هسته‌های آنها پرتوزای‌اند نشاندار باشند. به فرض n_1 تعداد مولکولهـای نشانـدار در واحد حجم بـاشد. در حالت تعادل، مولکولهـای نشاندار در سرتـاسر حجم قابل دسترس به طور یکنواخت توزیـع می‌شونـد، یعنی n_1 مستقل از موضع است. حال فرض می‌کنیم‌که توزیع مولکولها یکنواخت نباشد و n_1 بستگی به موضع داشته باشد؛ مثلا n_1 می‌تواند تابع z، یعنی $n_1 = n_1(z)$باشد. (باوجود این، n تعداد میانگین‌کل مولکولها در واحد حجم ثابت فرض شده است تا برای تمام مولکولهای ماده حرکت دسته جمعی وجود نداشته باشد.) این وضع وضعی پایدارنیست. مولکولهای نشاندارمی کوشند طوری‌حرکت‌کنند که سرانجام به‌حالت‌تعادل برسندکه درآن‌حالت‌توزیع‌مولکولها یکنواخت است. صفحهٔ $z = \text{constant}$ را درنظرمی‌گیریم، چگالی شار مولکولهای نشاندار را با J_z نشان می‌دهیم، یعنی

$$J_z \equiv \text{تعداد میانگین مولکولهای نشاندار که در واحد زمان از واحد سطح صفحه‌در سوی } z+ \text{ می گذرند.} \qquad (۸ـ۴۰)$$

اگر n_1 یکنواخت‌باشد $J_z = 0$ است. اگر n_1 یکنواخت‌نباشد، می‌توانیم پیش‌بینی کنیم‌کـه J_z بـا تقریب خوبی با $\partial n_1/\partial z$، یعنی گرادیان چگالی مولکولهای‌نشاندار متناسب است. بنابر- این می‌توانیم بنویسیم

$$\boxed{J_z = -D\frac{\partial n_1}{\partial z}} \qquad (۴۱-۸)$$

D ثـابت تناسب را ضریب خودپخشی مـاده می‌نـامند. اگـر $\partial n_1/\partial z > 0$ 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 رابطهٔ (۸-۴۱) وارد شده است کـه D کمیتی مثبت بـاشد. رابطهٔ (۸-۴۱) خودپخشی مولکولهای گاز، مایع یا جامد همسانگـرد را بخوبی توصیف می‌کند*.

معادلهٔ پخش

سودمند است نشان دهیم که، طبق رابطهٔ (۸-۴۱)، کمیت n_1 دریك معادلهٔ دیفرانسیل‌ساده صدق می‌کند. ابتدامسئلهٔ یك بعدی را درنظرمی‌گیریم کـه در آن $n_1(z,t)$ تعداد مولکولهای نشاندار در واحد حجم است که در لحظهٔ t در نزدیکی موضع z قراردارند. لایه‌ای از این ماده به سطح A و به‌ضخامت dz را درنظرمی‌گیریم. چون‌تعداد کل مولکولهای نشاندار ثابت می‌ماند، می‌تـوان قبول کرد که {افزایش‌تعداد مولکولهای‌نشاندار در واحدزمان در داخل لایه} باید برابر باشد بـا {تعداد مولکولهـای نشانداری‌که در واحد زمان از سطح z وارد لایه مزبور می‌شوند} منهای {تعداد مولکولهای‌نشانداری که درواحد زمان از سطح $z+dz$ از آن لایه خارج می‌شوند}. آن را می‌توان به صورت زیر نمایش داد

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_1 A\,dz) = AJ_z(z) - AJ_z(z+dz)$$

بنابراین

$$\frac{\partial n_1}{\partial t}dz = J_z(z) - \left[J_z(z) + \frac{\partial J_z}{\partial z}dz\right]$$

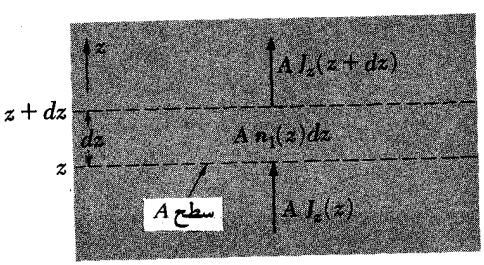
یا

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} \qquad (۴۲-۸)$$

این‌معادله صرفاً بقای‌مولکولهای‌نشاندار را بیان‌می‌کند. با استفاده از رابطهٔ (۸-۴۱) این معادله به صورت زیر درمی‌آید

$$\boxed{\frac{\partial n_1}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}} \qquad (۴۳-۸)$$

این معادلهٔ دیفرانسیل مورد نظرماست که به معادلهٔ پخش موسوم است و $n_1(z,t)$ در آن صدق می‌کند.



شکل ۸-۸. انتقال‌مولکولهای نشاندار ازیك‌صفحه.

محاسبهٔ ضریب خودپخشی درگاز رقیق

در مورد ساده، گاز رقیق، ضریب خودپخشی را می‌توان مانند دو بخش گـذشته با استفاده از مفهوم مسافت آزاد میانگین به سهولت محاسبه کرد. صفحهٔ $z = \text{constant}$ را در داخل این گاز درنظرمی‌گیریم. چون $n_1 = n_1(z)$ است، تعداد میانگین مولکولهای نشانداری‌که در واحد زمان از واحد سطح ازپایین به‌بالا ازاین صفحه عبورمی‌کنند برابر با $(1/6)\bar{v}n_1(z-l)$ و تعداد میانگین مولکولهای نشانداری‌که در واحد زمان از واحد سطح از بالا بـه پایین از این صفحه عبور می‌کنند مساوی بـا

* وقتی سخن از خودپخشی‌می‌شودکه مولکولهای پخشی، به‌استثنای‌آنهایی‌که نشانه‌گذاری شده‌اند، با بقیه مولکولهای ماده ازهرنظرهمسان باشند. وضع کلی‌تر و پیچیده‌تر، پخش متقابل است که در آن مولکولها مثل هم نیستند، مثل، پخش مولکولهای هلیوم درگاز ارگون.

$(\frac{1}{6})\bar{v}n_1(z+l)$ است. بنابراین، برای شار خالص مولکولهای نشانداری که از واحد سطح صفحه درسوی $z+$ عبور می‌کنند به دست می‌آید

$$J_z=\frac{1}{6}\bar{v}n_1(z-l)-\frac{1}{6}\bar{v}n_1(z+l)$$

$$=\frac{1}{6}\bar{v}[n_1(z-l)-n_1(z+l)]=\frac{1}{6}\bar{v}\left[-2\frac{\partial n_1}{\partial z}l\right]$$

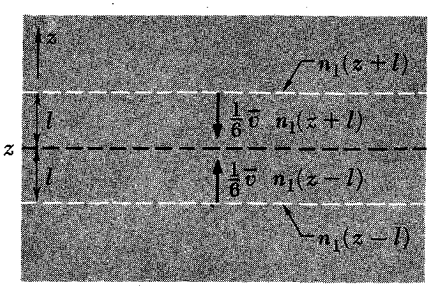
یا

$$J_z=-D\frac{\partial n_1}{\partial z} \qquad (۸-۴۴)$$

که درآن داریم

$$\boxed{D=\frac{1}{3}\bar{v}l} \qquad (۸-۴۵)$$

بدین طریق رابطهٔ (۸-۴۴) صریحاً نشان می‌دهد که J_z مطابق



شکل ۸-۹. شکل‌ساده‌ای که بقای تعداد مولکولهای نشاندار در جریان پخش نشان می‌دهد.

با رابطهٔ کلی (۸-۴۱)، با گرادیان غلظت متناسب است؛ بعلاوه، رابطهٔ (۸-۴۵) برای ضریب خودپخشی یک رابطهٔ تقریبی برحسب پارامترهای بنیادی مولکولی به دست می‌دهد.

برای بیان D به شکل روشن‌تری می‌توان از رابطهٔ (۸-۱۰) و (۸-۲۳) نیز استفاده کرد. بدین طریق

$$l=\frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}=\frac{1}{\sqrt{2}\sigma}\frac{kT}{\bar{p}}$$

و

$$\bar{v}\approx\sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

بنابراین

$$D\approx\frac{1}{\sqrt{6}}\frac{1}{\bar{p}\sigma}\sqrt{\frac{(kT)^3}{m}} \qquad (۸-۴۶)$$

در نتیجه ضریب خودپخشی D تابع فشار گاز است. در دمای ثابت T داریم

$$D\propto\frac{1}{n}\propto\frac{1}{\bar{p}} \qquad (۸-۴۷)$$

و همچنین در فشار ثابت

$$D\propto T^{3/2} \qquad (۸-۴۸)$$

به شرط اینکه مولکولها مانند کره‌های سخت پراکنده شوند، به طوری که، ثابتی مستقل از دما باشد.

بنابرابطهٔ (۸-۴۵)، مرتبهٔ بزرگی D در دمای معمولی و در فشار جوی عبارت است از

$$\frac{1}{3}\bar{v}l\sim\frac{1}{3}(5\times10^4)(3\times10^{-5})\sim0.5\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$$

مقداری که برای ازت در دمای 273°K وفشار یک‌جو به طور تجربی اندازه‌گیری شده است برابر $0.185\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$ است.

مقایسه بین رابطهٔ (۸-۴۵) وضریب چسبندگی η رابطهٔ (۸-۲۰) منجر به رابطهٔ زیر می‌شود

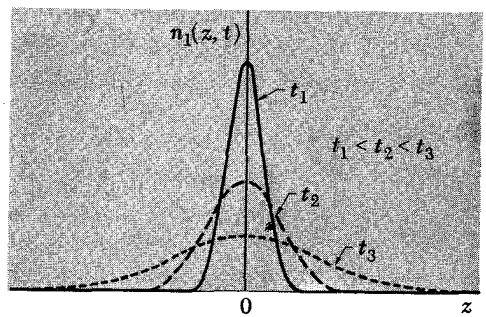
$$\frac{D}{\eta}=\frac{1}{nm}=\frac{1}{\rho} \qquad (۸-۴۹)$$

که درآن ρ چگالی جرمی گاز است. آزمایش نشان می‌دهد که نسبت $D\rho/\eta$ به جای واحد کـه در رابطهٔ (۸-۴۹) پیش‌بینی

می‌شود، درگسترهٔ بین ۱٫۳ و ۱٫۵ قراردارد. باتوجه به‌خصلت تقریبی محاسبات ما ، مطابقت بین نظریه و تجربه را می‌توان کاملا رضایت‌بخش تلقی کرد.

تلقی پخش به عنوان مسئلهٔ گردش کاتوره‌ای

فرض می‌کنیم که N_1 مولکول نشاندار درلحظهٔ $t=0$ نزدیک صفحهٔ $z=0$ واردشده‌اند. بنابراین با گذشت‌زمان، این‌مولکولها پخش ومانند شکل ۸–۱۰ در فضا پاشیده یا پراکنده می‌شوند. در این صورت $n_1(z,t)$ تعداد مولکولها در واحد حجم را ، درموضعی مانندz ودرلحظه‌ای مانندt، می‌توان باحل‌معادلهٔ‌پخش



شکل ۸–۱۰ $n_1(z,t)$ تعدادمولکولهای‌نشاندار در واحد حجم برحسب z درلحظات‌مختلف t پس‌از دخول‌مولکولهادرلحظهٔ $t=0$ نزدیک‌صفحهٔ $z=0$. سطوح واقع در زیر منحنیهای متفاوت یکسان و برابر با N_1 تعداد کل‌مولکولهای نشاندارند.

(۸–۴۳) پیش‌بینی کرد. ازنقطه نظر دیگر، می‌توان فرایند پخش را به‌منزلهٔ گردش‌کاتوره‌ای مولکولهای‌نشاندارتلقی کرد. دراین‌صورت‌ممکن‌است برای پیش‌بینی فوری مشخصات اساسی‌پدیدهٔ پخش،ازگفتارفصل‌دوم‌استفاده‌کنیم. فرض می‌کنیم که‌جابجاییهای متوالی یك مولکول نشاندار کـه بین بـرخوردهایش صورت می‌گیرد ، ازنظـر آماری مستقل بـاشند و جابجایی iام ایـن مولکول را در راستای z با s_i نشان مـی‌دهیم. بنابراین اگـر مولکول از $z=0$ حرکت‌کند، مولفهٔ بردار مکان در راستای z بعداز N جابجایی از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$z=\sum_{i=1}^{N} s_i \qquad (۸–۵۰)$$

به‌علت کاتوره‌ای بـودن راستای هـرجابجایی ، مقدار میانگین هرجابجایی برابر با صفر است ، یعنی $\bar{s_i}=0$. بنابراین‌مقدار میانگین مجموع نیز برابر با صفر می‌شود، یعنی $\bar{z}=0$. بدین‌ترتیب منحنیهای شکل ۸–۱۰ نسبت به‌محـور $z=0$ متقارنند. رابطهٔ (۸–۵۰) مانند رابطهٔ (۲–۴۹) برای پاشندگی z نتیجهٔ زیر را به‌دست می‌دهد

$$\overline{z^2}=\sum_i \overline{s_i^2}+\sum_{i\neq j}\sum_j \overline{s_i s_j} \qquad (۸–۵۱)$$

بنا به استقلال آماری جابجایی، داریم

$$\overline{s_i s_j}=\bar{s}_i\,\bar{s}_j=0$$

درنتیجه رابطهٔ (۸–۵۱) به‌شکل خلاصهٔ زیر درمی‌آید

$$\overline{z^2}=N\,\overline{s^2} \qquad (۸–۵۲)$$

اگر مولکولی دارای سرعت $\mathbf{v}$ باشد، مـولفهٔ جابجایی آن در راستای z درلحظهٔ t' برابر با $s=v_z t'$ است. دراین‌صورت مربع میانگین جابجایی درطول‌مدت زمان‌آزاد میانگین τ که مربوط به‌جابجایی منفرد است تقریباً به‌صورت زیراست

$$\overline{s^2}\approx\overline{v_z^2}\,\overline{\tau^2}=\frac{1}{3}\overline{v^2}\,\overline{\tau^2} \qquad (۸–۵۳)$$

که درآن قرارداد کرده‌ایم $3\overline{v_z^2}=\overline{v^2}=\overline{v_x^2}+\overline{v_y^2}+\overline{v_z^2}$ ، زیرا به‌علت‌تقارن $\overline{v_x^2}=\overline{v_y^2}=\overline{v_z^2}$ است. بعلاوه،N تعداد کل‌جابجایی مولکولی که درمدت زمان‌کل t صورت می‌گیرد بایـد تقریباً برابر با t/τ باشد. بدین‌طریق از رابطهٔ (۸–۵۲) برای مربع میانگین مؤلفهٔ جابجایی یـك مـولکول نشاندار در راستای z

درمدت زمان t رابطهٔ تقریبی زیر به‌دست می‌آید

$$\overline{z^2} \approx \frac{t}{\tau}(\frac{1}{3}\overline{v^2}\tau^2) = (\frac{1}{3}\overline{v^2}\tau)t \qquad (۸-۵۴)$$

پهنای منحنیهای شکل ۸ـ۱۰ از ریشهٔ دوم z^2 یعنی از روی انحراف معیار مشخص می‌شود

$$\Delta z \equiv (\overline{z^2})^{1/2} \propto t^{1/2}$$

میزان پاشیدگی مولکولهای نشاندار، که با پهنای منحنیهای شکل ۸ـ۱۰ مشخص می‌شود متناسب با $N^{1/2}$ یا با $t^{1/2}$ بازمان افزایش می‌یابد. این نتیجه صرفاً بازتاب خصلت آماری فرایند پخش است. می‌توان نشان داد که رابطهٔ (۸ـ۵۴) با نتایج حاصل از معادلهٔ (۸ـ۴۳) و بزرگی ثابت پخش که از رابطهٔ (۸ـ۴۵) به‌دست می‌آید سازگار است.

۸ـ۵ رسانایی الکتریکی و انتقال بار

دستگاهی (جامد، مایع، یا گاز) را که دارای ذرات باردار است و آزادانه حرکت می‌کنند درنظر می‌گیریم. اگر میدان الکتریکی یکنواخت و ضعیف ϵ در راستای z براین دستگاه اثر کند، دستگاه تعادل خود را از دست می‌دهد و جریان الکتریکی با چگالی j_z دراین راستا ظاهر می‌شود. با درنظر گرفتن صفحهٔ $z = \text{constant}$، چگالی جریان چنین تعریف می‌شود

بار الکتریکی میانگین که در واحد زمان از $j_z \equiv$ (۸ـ۵۵) واحد سطح این صفحه درسوی $z+$ عبور می‌کند.

بدیهی است، درحالت تعادل وقتی که $\epsilon = 0$ است، یعنی هیچ نیرویی روی ذرات باردار وارد نمی‌شود، چگالی جریان صفر می‌شود. اگر میدان الکتریکی ϵ به‌قدر کافی کوچك باشد، می‌توان یك رابطهٔ خطی به‌شکل زیر پیش‌بینی کرد

$$\boxed{j_z = \sigma_e \epsilon} \qquad (۸-۵۶)$$

که درآن ثابت تناسب σ_e رسانایی الکتریکی دستگاه نامیده می‌شود. رابطهٔ (۸ـ۵۶) به‌نام قانون اهم معروف است*.

اکنون گازی رقیق از ذراتی به‌جرم m و بار q را درنظر می‌گیریم، این ذرات می‌توانند با ذرات دستگاه دیگری برهم‌کنش کنند و موجب برخورد شوند. یك مورد بسیار ساده، عبارت‌از تعدادکمی ازیون (یا الکترون) در داخل گاز است که درآن این یونها اساساً برخوردهایی را با مولکولهای خنثای گاز تحمل می‌کنند. مورد دیگر، الکترونهای درون یك فلز است که با اتمهای مرتعش درون جسم جامد و یا با اتمهای ناخالصیهای موجود درآن وارد برخورد می‌شوند**. وقتی که میدان الکتریکی ϵ در راستای z برجسمی اثر کند، باعث بروزمیانگین مولفهٔ z سرعت $\overline{v_z}$ درذرات باردارمی‌شود. دراین صورت تعدادمیانگین چنین‌ذراتی که درواحد زمان ازواحد سطح (عمودبرراستای z) عبورمی‌کنندبرابر با $n\overline{v_z}$ است که n تعدادذرات باردار در واحد حجم است. چون هر ذره بار q را باخودحمل می‌کند، رابطهٔ زیر برای جریان به‌دست می‌آید

$$j_z = nq\overline{v_z} \qquad (۸-۵۷)$$

اینك تنها باقی است که $\overline{v_z}$ رامحاسبه‌کنیم. لحظهٔ $t = 0$ بلافاصله پس‌از آخرین برخورد ذره را به‌عنوان مبدأ زمان اختیار می‌کنیم. معادلهٔ حرکت این ذره بین این برخورد و برخورد بعد به‌صورت زیراست

$$m\frac{dv_z}{dt} = q\epsilon$$

---

* نماد رسانایی الکتریکی را نباید با σ مقطع موثر پراکندگی اشتباه‌کرد.

** باوجود این، درمورد الکترونهای درون فلزات بعضی نکات باریك دخالت دارند، که این الکترونها (همچنانکه درپایان بخش۶ـ۳ دیدیم) از توزیع کلاسیك ماکسولی سرعتها پیروی نمی‌کنند. درعوض آنها با توزیعی موسوم به فرمی ـ دیراك که خود نتیجه‌ای از بررسی دقیق مکانیك‌کوانتومی گازهای الکترونی است توصیف می‌شوند.

در نتیجه

$$v_x = \frac{q\epsilon}{m}t + v_x(0) \qquad (۸-۵۸)$$

برای محاسبهٔ مقدار میانگین $\bar{v}_x$، ابتدا باید از رابطهٔ (۸-۵۸) برحسب تمام مقادیر سرعتهای ممکن ذره $v_x(0)$ بلافاصله بعداز برخورد، و آنگاه باید از رابطهٔ (۸-۵۸) برحسب تمام لحظات ممکن t که ذره قبل‌از برخورد بعدی می‌پیماید، میانگین بگیریم. فرض می‌کنیم که هر برخورد آن‌قدر مؤثر باشد که بلافاصله پس‌از برخورد، ذره را به‌حال تعادل حرارتی برگرداند؛ بنابراین سرعت $v(0)$ بلافاصله پس‌از یك برخورد دارای راستای کاتوره‌ای می‌شود، یعنی بدون توجه به گذشتهٔ ذره قبل‌از این برخورد $\bar{v}_x(0) = 0$ است*. چون مقدار میانگین زمانی که قبل‌از برخورد گذشته است، بنا به‌تعریف، زمان آزاد میانگین است، ازمیانگین رابطهٔ (۸-۵۸) نتیجهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\bar{v}_x = \frac{q\epsilon}{m}\tau \qquad (۸-۵۹)$$

بنابراین رابطهٔ (۸-۵۷) برای چگالی جریان به‌شکل زیر درمی‌آید

$$j_x = \sigma_e \epsilon \qquad (۸-۶۰)$$

که درآن

$$\boxed{\sigma_e \equiv \frac{nq^2}{m}\tau} \qquad (۸-۶۱)$$

بدین‌ترتیب همان‌طوری که از رابطهٔ (۸-۵۶) می‌توان آن را پیش‌بینی کرد j_x قطعاً با ϵ متناسب‌است؛ بعلاوه رابطهٔ (۸-۶۱) رابطهٔ صریحی از رسانایی الکتریکی σ_e، برحسب پارامترهای میکروسکوپیك مشخص کنندهٔ گاز به‌دست می‌دهد. معمولا رابطهٔ (۸-۶۱) معتبر است، حتی برای الکترونهای داخل فلزات.

در موردی که رسانایی الکتریکی ناشی از تعداد کمی یون‌داخل گاز باشد، برخوردهای محدودکنندهٔ مسافت‌آزادمیانگین یك یون، اساساً برخوردهای آن با مولکولهای خنثای گازند**. مقطع مؤثر پراکندگی کل یك یون - مولکول را با σ نشان می‌دهیم و فرض کنیم که n_1 مولکول به‌جرم $m_1 \gg m$ درواحد حجم وجود دارد. دراین‌صورت سرعت حرارتی یونها خیلی بزرگتراز مولکولهاست، وسرعت میانگین نسبی برخورد یون-مولکول فقط $\bar{v}$ سرعت‌میانگین یون است. بنابراین τ زمان‌آزاد میانگین یون، بنابر رابطهٔ (۸-۴) برابر است با

$$\tau = \frac{1}{n_1 \sigma \bar{v}}$$

با استفاده از رابطهٔ (۸-۲۳) که برای تعیین $\bar{v}$ است، معادلهٔ (۸-۶۱) تقریباً به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\sigma_e = \frac{nq^2}{n_1 m \sigma \bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{nq^2}{n_1 \sigma \sqrt{mkT}} \qquad (۸-۶۲)$$

خلاصهٔ تعریفها

زمان آزاد میانگین زمان میانگینی که مولکول از یك برخورد تا برخورد بعدی صرف می‌کند.

---

* اگر ذرهٔ باردار با ذراتی به جرمهای خیلی بزرگتر برخوردکند، این تقریب مناسب خواهد بود. درغیراین‌صورت ذرهٔ باردار بعداز برخورد اثری از مولفهٔ z سرعت راکه قبل‌از این برخورد دارا بوده حفظ خواهدکرد. از تصحیحات ناشی‌از اثرهای چنین «پایداری‌سرعت» چشم‌پوشی می‌کنیم.

** برخورد بین‌یونهای مشابه، حتی اگر وقوع آن فراوان باشد، تأثیری در رسانایی‌الکتریکی‌نخواهد داشت. در واقع این به‌علت‌برقراری بقای اندازه حرکت‌کل یونها درچنین برخوردی است. می‌دانیم که یونهای مشابه دارای جرمهای برابرند و ازاین‌رو برآیند برداری سرعتهایشان دربرخورد بدون تغییر باقی می‌ماند. بنابراین چون بار یونها یکسان است، درانتقال جریان الکتریکی، تنها نقش آنها عوض می‌شود.

مسافت آزاد میانگین فاصلهٔ میانگینی که مولکول از یك برخورد تا برخورد بعدی می پیماید.

مقطع‌کل پراکندگی سطح‌مؤثری که احتمال پراکندگی یك مولکول را که روی‌مولکول دیگری فرود می‌آید تعیین می‌کند.

تنش نیرو برواحد سطح.

چسبندگی ضریب چسبندگی η با معادلهٔ زیر تعریف می‌شود

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}$$

که تنش P_{zx} را از این‌سوی به‌آن‌سوی یك سطح در داخل یك شاره با u_x گرادیان سرعت میانگین شاره ربط می‌دهد.

رسانایی حرارتی ضریب رسانایی حرارتی κ با معادلهٔ زیر تعریف می‌شود

$$Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}$$

که چگالی شار گرما را با گرادیان دما (T) ارتباط می‌دهد.

خودپخشی ضریب خودپخشی D با معادلهٔ 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_e با معادلهٔ زیر تعریف می‌شود

$$j_z = \sigma_e \epsilon$$

که چگالی جریان j_z را با میدان الکتریکی ϵ (یعنی گرادیان پتانسیل الکتریکی) ربط می‌دهد.

رابطه‌های مهم

مسافت آزاد میانگین

$$l \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}$$

منابع برای مطالعات تکمیلی

بحث فرایندهای انتقال دراین فصل فقط مقدمه‌ای بسیار کوتاه ازیك میدان بسیار وسیع ومهم فیزیك است. باگسترش‌روشهایی که هدف‌آن به‌دست‌آوردن نتایج کمی بسیار دقیق است‌می‌توان این نظریه را بهبود بخشید. بعلاوه، قلمرو کاربردها بسیار وسیع است، بویژه وقتی که ذرات بارداری مانند الکترونهای داخل فلزات یا پلاسماها موردتوجه باشد.(انواع مسایل موردتوجه عبارتند از ، مثلا ، بررسی رسانایی الکتریکی برحسب دما ، ثابت دی‌الکتریك و افت سازهٔ دی‌الکتریك برحسب بسامد ، «آثار ترمو ـ الکتریکی» متناظر با بروز میدان الکتریکی ناشی از اختلاف دما و غیره.) کتابهایی که ذیلا ذکر می‌شوند درنظریه پدیده‌های انتقال خیلی بیش‌از آنکه دراین 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).

فصل۱۲ این کتاب مقدماتی‌ترین نظریه رامطرح می‌کند؛ فصول ۱۳ و ۱۴ موضوع را به‌پیچیده‌ترین‌شکل‌آن عرضه می‌کند.

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 می‌کند.

مسایل

۸-۱ پرتاب سکه

پرتاب‌سکه‌ای را بررسی می‌کنیم که احتمال آمدن‌هریك از دو روی آن ۱/۲ است. سکه را پس‌از هر پرتاب مشاهده می‌کنیم.

الف) تعداد میانگین‌پرتابهای سکه قبل‌ازآمدن شیر بعدی چقدر است؟

ب) تعداد میانگین پرتابهای سکه پس‌از آمدن شیرماقبل چقدر است؟

ج) فرض کنیم شیری درپرتاب قبلی به‌دست‌آمده است. آیا این موضوع درجواب قسمت (الف) تغییری ایجاد می‌کند؟

۸-۲ شباهت بین استدلالهای زمان آزاد میانگین ومسئلهٔ قبل

گازی باآنچنان چگالیی درنظر می‌گیریم که زمان آزاد میانگین‌یك‌مولکول آن τ باشد. توجه خود را درلحظهٔ‌دلخواهی روی یك مولکول خاص متمرکز می‌کنیم.

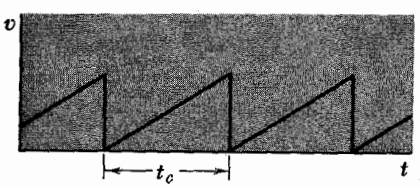
الف) زمان میانگین مسیر این مولکول قبل‌از برخورد بعدی آن چقدر است؟

ب) زمان‌میانگین مسیر این مولکول بعداز برخورد قبلی آن چقدر است؟

ج) فرض‌کنیم‌که مولکول تازه برخورد کرده باشد. آیا جواب قسمت (الف) بااین اطلاعات تغییر می‌کند؟

۸-۳ زمان آزاد میانگین و زمان بین برخوردها

یونی با بار q و جرم m را در داخل گازی درنظر می‌گیریم. به‌این یون میدان الکتریکی ϵ در راستای z وارد می‌شود. برای سادگی مدل زیر را فرض می‌کنیم: یون همیشه پس‌از برخورد، ازحالت سکون در راستای z شروع به‌حرکت می‌کند و درطول‌مدت زمان t_c باشتاب $a=q\epsilon/m$ در راستای zبه‌حرکت خود ادامه می‌دهد؛ آنگاه با برخورد بعدی به‌حالت سکون درمی‌آید و این فرایند ازنو تکرار می‌شود. نمودار v سرعت یون برحسب زمان به روالی است‌که درشکل ۸-۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۸-۱۱. نمودار سرعت v برحسب‌زمان t در مورد مدل ساده‌ای از یك یون در داخل گاز.

الف) مجموعه‌ای از این یونها را درلحظه‌ای اختیاری درنظر می‌گیریم. τزمان میانگینی که‌قبل‌از واردشدن دربرخورد بعدیش می‌گذرد چقدر است؟ این نتیجه را برحسب t_c زمان بین برخوردهای متوالی به‌دست آورید.

ب) زمان میانگینی که از برخورد قبلی یون گذشته‌چقدر است؟ نتیجه را برحسب t_c حساب‌کنید.

ج) سرعت بیشینه‌ای که یون می‌تواند بدان برسدچقدر است؟ $\bar{v}$ سرعت میانگین‌آن چقدر است؟ این نتیجه را برحسب t_c به‌دست‌آورید؛ همچنین‌آن‌را برحسب زمان میانگین τ قسمت (الف) بیان‌کنید. نتیجهٔ خود را بارابطهٔ (۸-۵۹) مقایسه‌کنید.

د) اگر یون از حالت سکون حرکت‌کند، فاصلهٔ s که این یون درطول زمان t_c طی می‌کند چقدر است؟ اگر$\bar{v}$سرعت میانگین یون را با $\bar{v}=s/t_c$ تعریف‌کنیم مقدار$\bar{v}$ که‌بدین‌طریق محاسبه می‌شود چقدر است؟ نتیجه را برحسب t_c و همچنین برحسب τ به‌دست آورید. این نتیجه را با نتیجهٔ قسمت (ج) مقایسه کنید.

۸-۴ آزمایش قطرهٔ روغن میلیکان

آزمایش قطرهٔ روغن میلیکان اولین آزمایشی است که به‌منظور اندازه‌گیری بار الکترون، ازمقایسهٔ نیروی الکتریکی وارد بریك قطره‌کوچك روغن باردار بانیروی‌گرانی که روی این قطره اثر می‌کند انجام شده است. درنتیجه، این آزمایش مستلزم‌آگاهی از وزن قطره است. این وزن را می‌توان باتعیین سرعت ثابت نهایی سقوط قطره به‌دست آورد، یعنی وقتی که نیروی‌گرانشی با نیروی مالش ناشی ازچسبندگی هوای‌احاطه‌کنندهٔ قطره به‌حال تعادل درمی‌آید. (هوا درفشار جوی قرار دارد، به‌طوری‌که مسافت آزاد میانگین مولکولهای هوا خیلی کوچکتر از قطرقطره است.)

سرعت نهایی سقوط قطرهٔ 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 فشارجوی زیاد شود چه‌اتفاق می‌افتد؟

۸-۵ چسبندگی‌سنج بااستوانهٔ چرخان

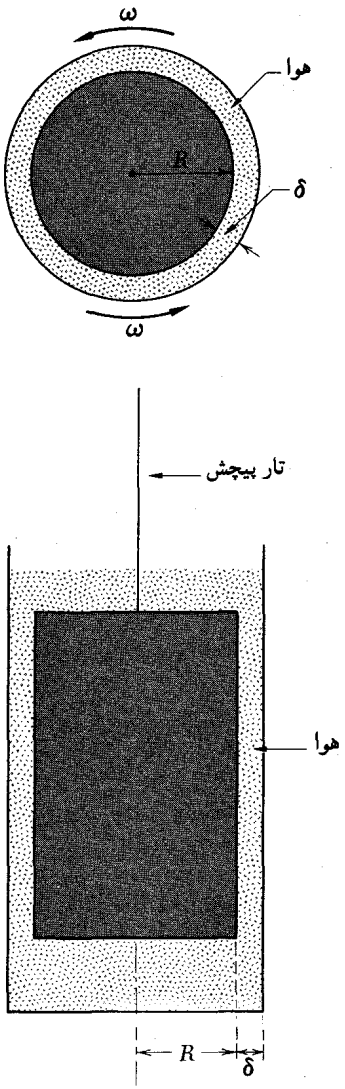
برای تعیین بار الکترون درآزمایش قطرهٔ روغن میلیکان باید η ضریب چسبندگی هوا را در دمای‌معمولی به‌دست‌آورد. برای‌انجام این اندازه‌گیری از چسبندگی‌سنج استفاده می کنند که از یك استوانهٔ داخلی ثابت (به‌شعاع R و ارتفاع L) که به‌یك تار پیچشی آویزان است، ویك استوانهٔ خارجی [به‌شعاع داخلی کمی بزرگتراز شعاع استوانهٔ داخلی، $(R+\delta)$] که با سرعت‌زاویه‌ای ω آرام می‌چرخد تشکیل شده است. ناحیهٔ‌تنگ حلقه‌گون به‌ضخامت δ (که درآن $\delta \ll R$ است.) از هوا پرشده است (به‌شکل۸–۱۲ رجوع کنید) و G گشتاور واردبراستوانهٔ داخلی را اندازه می گیرند.

الف) G گشتاور نیرو را برحسب η و پارامترهای این وسیلهٔ تجربی محاسبه‌کنید.

ب) برای اینکه تعیین‌کنیم چه تار کوارتزی برای این دستگاه لازم است ، از اصول نخستین، مرتبهٔ بزرگی چسبندگی هوا را به‌دست آورید و از این نتیجه برای برآورد گشتاور نیرویی‌که چنین دستگاهی باید اندازه‌بگیرد استفاده‌کنید. برای ابعاداستوانه مقادیر $R = ۲\ \text{cm}$، $\delta = ۰٫۱\ \text{cm}$، $L = ۱۵\ \text{cm}$ و ثانیه/رادیان $\omega = ۲\pi$ را انتخاب‌کنید.

۸-۶ برآورد ضریب چسبندگی آرگن

مرتبهٔ بزرگی η ضریب چسبندگی گاز آرگن (Ar) را در ۲۵°C و درفشار یك جو برآوردکنید. برای برآورد اندازهٔ اتم آرگن؛ اتمهای داخل ارگن جامد رابه‌منزلهٔ کره‌های‌سختی تلقی کنیدکه در دمای پایین باهم درتماس قرار می گیرند. مطالعه به‌کمك پراش پرتوهای X نشان می‌دهد که ساختمان بلورین ارگن جامد به‌صورت مکعبی مرکز رخ‌پر است ، یعنی اتمهای آرگن‌گوشه‌ها و نقاط مرکزی رخهای شبکهٔ (آرایه) مکعبها را به‌طورمنظم اشغال‌می‌کنند. چگالی‌آرگن جامد $۱٫۶۵\ \text{g cm}^{-۳}$ وجرم اتمی آن ۳۹٫۹ است. نتیجهٔ محاسبهٔ خود را با مقدار $\eta = ۲٫۲۷ \times ۱۰^{-۴}\ \text{g cm}^{-۱}\ \text{s}^{-۱}$ که از آزمایش‌به‌دست آمده است مقایسه‌کنید.



شکل ۸-۱۲. دید از بالا و دید جانبی از یك چسبندگی‌سنج با استوانهٔ چرخان.

۸-۷ اثر مقطع مؤثر پراکندگی تابع سرعت

فرض کنیم که مولکولهای گازی با نیروی شعاعی $F = CR^{-s}$ که تابع فاصلهٔ بین مولکولی R است باهم در برهم‌کنش باشند، که در آن s عددی صحیح مثبت و C مقداری ثابت است.

الف) با استدلالهای منحصراً ابعادی نشان دهید که σ مقطع مؤثر پراکندگی کل مولکولها تابع V سرعت نسبی آنهاست. محاسبهٔ کلاسیك را به‌نحوی انجام دهید که σ فقط می‌تواند تابع V، m جرم مولکولی، و C ثابت نیرو باشد.

ب) چگونه η چسبندگی این گاز به دمای مطلق T بستگی دارد؟

۸-۸ خلأ لازم برای ایجاد عایق‌بندی حرارتی

یك ظرف دوئر استوانه‌ای دوجداره را، همان‌طوری که در شکل ۵-۴ نشان داده شده است، در نظر می‌گیریم. قطر جدار داخلی ۱۰ cm وقطر داخلی جدار خارجی ۱۰٫۶ cm است. ظرف حاوی آمیزه‌ای از یخ و آب، و خارج آن در دمای آزمایشگاه، یعنی در ۲۵°C است.

الف) اگر فضای بین دوجدار ظرف دوئر حاوی گاز هلیوم (He)، در فشار جوی باشد، به‌طور تقریب شار گرمای (برحسب وات برسانتی‌متر 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) به‌طور کلی برآورد کنید که گاز موجود بین جدارها را به‌چه فشاری (برحسب میلیمتر جیوه) باید رسانید تا شار گرمای ناشی از رسانش درمقایسه بامقدار قسمت (الف) بر ۱۰ تقسیم شود.

۸-۹ مقایسه بین ضرایب انتقال

در دمای $T = 273°K$ و فشار یك جو، η_1 ضریب چسبندگی گازهلیوم (He) و η_2 ضریب‌چسبندگی آرگن (Ar) است. جرمهای اتمی این گازهای تك اتمی بترتیب μ_1 و μ_2 است.

الف) σ_2/σ_1، نسبت σ_2 مقطع مؤثر پراکندگی کل دربرخورد اتمهای Ar — Ar بر σ_1 مقطع‌مؤثر پراکندگی کل برخورد اتمهای He — He چقدر است؟

ب) κ_2/κ_1، نسبت κ_2 رسانایی حرارتی گاز آرگن بر κ_1 رسانایی حرارتی گاز هلیوم در دمای $T = 273°K$ چقدر است؟

ج) D_2/D_1، نسبت ضرایب پخش این گازها زمانی که $T = 273°K$ باشد چقدر است؟

د) وزنهای اتمی He و Ar بترتیب $\mu_1 = 4$ و $\mu_2 = 40$ است. چسبندگی اندازه‌گیری شده برای این گازها در دمای $273°K$ بترتیب $\eta_1 = 1{,}87 \times 10^{-4}$ g cm^{-1} s^{-1} و $\eta_2 = 2{,}105 \times 10^{-4}$ g cm^{-1} s^{-1} است. به کمك این مقادیر، مقادیر تقریبی مقاطع مؤثر σ_1 و σ_2 را محاسبه کنید.

ه) اگر اتمها درهنگام پراکندگی شبیه کره‌های سخت فرض شوند، d_1 قطر اتم هلیوم و d_2 قطر اتم آرگن را برآورد کنید.

۸-۱۰ آمیختن ایزوتوپها از راه پخش

می‌خواهیم روی آمیزه‌ای از ایزوتوپهای گاز N_2 آزمایشی انجام دهیم. یك ظرف کروی به‌قطر یك متر می‌گیریم که دارای گاز $^{14}N_2$ در دمای آزمایشگاه و فشار یك جو است و به‌وسیلهٔ شیر سر دیگر ظرف مقدار کمی گاز $^{15}N_2$ در آن واردمی‌کنیم. درغیاب هرگونه همرفت درگازها، بتقریب برآورد کنید چقدر باید صبر کرد تا مطمئن شویم که مولکولهای $^{14}N_2$ و $^{15}N_2$ در سراسر ظرف یکنواخت آمیخته شده‌اند.

۸-۱۱ اثرگاز بین سیاره‌ای روی سفینهٔ فضایی

یك سفینهٔ فضایی، به‌شکل مکعبی به‌یال L و با سرعت v موازی با یکی از یالهایش درفضای خارجی حرکت می‌کند. گازی که آن‌را احاطه کرده است از مولکولهایی به‌جرم m، به دمای T، و تعداد n مولکول در واحد حجم که خیلی کم است تشکیل شده است، به‌نحوی که مسافت آزاد میانگین مولکولها خیلی بزرگتراز L است. با فرض اینکه برخورد این مولکولها با سفینهٔ فضایی کشایند باشد، نیروی میانگین ترمزی راکه‌هنگام برخورد با گازهای بین سیاره‌ای برسفینهٔ فضایی وارد می‌شود

برآورد کنید. فرض کنید که سرعت v درمقابل سرعت میانگین مولکولهای گاز کوچك است و توزیع سرعت این مولکولها را نیزنادیده بگیرید. اگرجرم سفینه M باشد وهیچ نیروی‌خارجی دیگری برآن‌اثر نکند پس‌از چه‌مدتی سرعت آن به‌نصف‌مقدار اولیهٔ خود خواهد رسید.

۸-۱۲ احتمال‌اینکه مولکولی زمان t رابدون برخورد بگذراند

توجه‌خود را روی‌مولکولی مخصوص‌از گازی درلحظه‌ای معطوف می‌کنیم. به‌فرض

احتمال‌اینکه مولکول درفاصله زمانی dt درمعرض برخورد قرار گیرد. $\equiv wdt$

اینك احتمال بدون برخورد را درنظر می‌گیریم

احتمال اینکه مولکول مدت t را بدون برخورد بگذراند. $\equiv P(t)$

روشن‌است که $P(0)=1$ ، زیرا قطعی است مولکول‌در زمانی بینهایت کوتاه درمعرض برخورد قرار نمی‌گیرد. همچنین‌روشن است که $P(t)\to 0$ وقتی که $t\to\infty$، زیرا دیر یا زود مولکول برخورد می‌کند.

احتمال بدون برخورد $P(t)$ باید با احتمال برخورد wdt مرتبط باشد. بدیهی‌است، احتمال $P(t+dt)$ برای‌اینکه مولکول‌بتواند، مدت $(t+dt)$ رابدون برخورد بگذراند باید مساوی باشد با احتمال $P(t)$ که مدت t را بدون برخورد می‌گذراند ضرب در $(1-wdt)$ که احتمال نداشتن‌برخورد درفاصله زمان بعدی بین t و $t+dt$ است. بانوشتن این‌رابطه، معادلهٔ دیفرانسیلی برای $P(t)$ به‌دست می‌آید. این معادله را ، به‌کمك‌شرط $P(0)=1$،حل کنید ونشان‌دهید که $P(t)=e^{-wt}$.

۸-۱۳ محاسبهٔ زمان آزاد میانگین τ

احتمال $\mathcal{P}(t)dt$ برای‌اینکه، مولکولی که زمان t رابدون برخورد گذرانده است، درفاصله زمانی بین t و $t+dt$ در معرض برخورد قرارگیرد صرفاً برابر $P(t)wdt$ است.

الف) نشان دهید که این احتمال خیلی خوب با رابطهٔ زیر بهنجار می‌شود

$$\int_0^\infty \mathcal{P}(t)dt = 1$$

این رابطه صرفاً تاکید دارد براینکه مولکول دیر یا زود درمعرض برخوردی قرار می‌گیرد.

ب) به‌کمك احتمال $\mathcal{P}(t)dt$ نشان‌دهید که زمان میانگین $\bar{t}\equiv\tau$ که درطی آن مولکول می‌تواند بدون برخورد بماند از رابطهٔ $\tau = 1/w$ به‌دست می‌آید.

ج) مربع‌میانگین $\bar{t}^2$ را برحسب τ بیان کنید.

۸-۱۴ معادلهٔ دیفرانسیل رسانش گرما

یك مورد کلی را درنظر می‌گیریم که درآن T دمای‌جسم تابع زمان t و مختصهٔ فضایی z است. چگالی این جسم ρ ، گرمای ویژهٔ واحد جرم آن c ، و رسانایی‌حرارتی آن κ است. به‌کمك‌استدلال ماکروسکوپیك مشابه استدلالی که برای‌به‌دست آوردن‌معادلهٔ پخش (۸-۴۳) به‌کاربردیم، معادلهٔ کلی دیفرانسیلی راکه دمای $T(z,t)$ باید درآن صدق کند محاسبه کنید.

۸-۱۵+ وسیلهٔ اندازه‌گیری رسانایی حرارتی یك‌گاز

یك سیم استوانه‌ای دراز به‌شعاع a ، وبه‌مقاومت‌الکتریکی R به‌ازای واحد درازا ، در راستای محور ظرف استوانه‌ای به‌شعاع b قرار گرفته است. این ظرف در دمای ثابت T_0 نگه داشته می‌شود و از گازی به رسانایی حرارتی κ پرشده است. اختلاف دمای ΔT بین سیم و دیواره‌های ظرف را وقتی که جریان الکتریکی ضعیف وثابت I ازسیم می‌گذرد‌حساب کنید. دراین‌صورت‌نشان دهید که بااندازه‌گیری ΔT می‌توان‌رسانایی حرارتی گاز را حساب کرد. فرض کنید که گاز به‌شرایط حالت مانا رسیده است به‌طوری که دمای T درتمام نقاط آن مستقل‌از زمان است. (راهنمایی: شرطی‌راکه هرپوسته استوانه‌ای ازگاز واقع بین شعاعهای r و $r+dr$ باید درآن صدق کند بررسی کنید.)

+۸-۱۶ جریانهای چسبناك در داخل لوله‌ها

شاره‌ای به‌ضریب چسبندگی η در اثر اختلاف فشار در لوله‌ای به‌درازای L وبه‌شعاع a جریان دارد، فشار دریك‌انتهای لوله P_1 و درانتهای دیگر آن P_2 است. شرایطی راکه باید وجود داشته باشد بنویسید تا استوانه‌ای از شاره به‌شعاع r، تحت‌تاثیر اختلاف فشار ونیروی‌چینشی ناشی‌از چسبندگی‌مایع بدون شتاب، حرکت‌کند. دراین‌صورت رابطهٔ $\mathcal{M}$ جرم‌شاره‌ای راکه در واحد زمان در داخل لوله درهریك از دوحالت زیر جاری است حساب‌کنید:

الف) شاره، مایع تراکم‌ناپذیر به‌چگالی ρ است.

ب) شاره، گازکامل به‌جرم مولکولی μ در دمای مطلق T است. (این نتایج به‌نام فرمولهای پوآزوی معروف است.) فرض کنید لایهٔ شاره درتماس بادیواره‌های لوله درحال سکون‌است. همچنین توجه‌کنیدکه در واحد زمان ازهرمقطع لوله باید جرم یکسان از شاره عبورکند.

پیوست

پ-۱ توزیع گاؤس

پ-۲ توزیع پواسون

پ-۳ بزرگی افت‌وخیزهای انرژی

پ-۴ برخوردهای مولکولی وفشار داخل گاز

پیوست

پ-۱ توزیع گاؤس

توزیع دوجمله‌ای را که در رابطهٔ (۲-۱۴) به‌دست آمده است درنظر می‌گیریم

$$P(n)=\frac{N_!}{n!(N-n)_!}p^n q^{N-n} \qquad (پ-۱)$$

که درآن $p-۱=q$ است. وقتی‌که N بزرگ است، محاسبهٔ احتمال $P(n)$ مشکل می‌شود زیرا مستلزم محاسبهٔ فاکتوریلهای اعداد بزرگ است. دراین‌صورت ممکن است از تقریبهایی استفاده شود که تبدیل رابطهٔ (پ-۱) را به شکل بسیار ساده امکان‌پذیر می‌سازند.

خصلت ساده شدن‌این رابطه، که قبلا دربخش ۲-۳ به‌آن اشاره شد، از اینجا ناشی‌می‌شود که احتمال $P(n)$ بیشینه‌ای‌دارد که هرچه N بزرگتر باشد این بیشینه نمایانتر است. بنابراین وقتی‌که n با مقدار ویژهٔ $n=\tilde{n}$ که درآن P بیشینه است به‌طور محسوس متفاوت باشد، احتمال $P(n)$ قابل چشم‌پوشی می‌شود. بنابراین ناحیه‌ای‌که معمولا جالب‌توجه است ناحیه‌ای است که در آن احتمال $P(n)$ قابل چشم‌پوشی نیست، یعنی ناحیه‌ای که مشتمل برمقادیری از n است که با $\tilde{n}$ خیلی کم تفاوت دارند. ولی دراین‌ناحیهٔ نسبتاً کوچك به‌دست‌آوردن رابطهٔ تقریبی‌برای $P(n)$ آسان است. بنابراین از این رابطه می‌توان به‌ازای تمام مقادیر n که درآن احتمال P تاحدقابل چشم‌پوشی کوچك‌نیست، یعنی در حوزهٔ کاملی‌که معمولا شناخت P مورد توجه است، استفاده کرد.

بنابراین‌کافی‌است رفتار $P(n)$ را درمجاورت مکان $\tilde{n}$ که به‌ازای آن P بیشینه است بررسی‌کنیم. ابتدا باید توجه‌کرد‌که $\tilde{n}$ نه نزدیك به‌صفر است و نه نزدیك به N مگر اینکه $p\approx ۰$ یا $q\approx ۰$ باشد؛ بنابراین اگر N بزرگ باشد $\tilde{n}$ نیز عدد بزرگی است. در نتیجه تعداد n در ناحیهٔ مورد نظر نزدیك $\tilde{n}$ نیز زیاد خواهند بود. اما هنگامی‌که $\tilde{n}$ بزرگ است، وقتی‌که n به‌اندازهٔ یك واحد افزایش یابد $P(n)$ نسبتاً کم‌تغییر می‌کند؛ یعنی،

$$|P(n+۱)-P(n)|\ll P(n)$$

بدین‌طریق P تابعی‌است‌که با n به‌کندی‌تغییر می‌کند. هرچندکه تنها مقادیرصحیح n دارای معنی‌فیزیکی‌هستند، باوجود این، تلقی P به‌عنوان یك تابع پیوسته ازمتغیر n تقریب خوبی است. تذکر مفید دیگر مربوط به‌این نکته است‌که لگاریتم P تابعی‌است‌که تغییرش با n خیلی‌کندتر از تغییر خود تابع P است. بنابراین به‌جای آنکه مستقیماً P مورد بررسی قرارگیرد، آسانتر است که رفتار $\ln P$ را مورد توجه قرار دهیم و برای $\ln P$ تقریب خوبی‌که درحوزه‌ای وسیع ازمتغیر n معتبر باشد به‌دست‌آوریم.

بنابراین با لگاریتم گرفتن از رابطهٔ (پ-۱) نتیجهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\ln P=\ln N_!-\ln n!-\ln(N-n)_!+n\ln p$$
$$+(N-n)\ln q \qquad (پ-۲)$$

بنابراین مقدار ویژهٔ $n=\tilde{n}$ که درآن P بیشینه است باشرط زیر معین می‌شود

$$\frac{dP}{dn}=۰$$

به‌عبارت دیگر، ازشرط بیشینه بودن $\ln P$ داریم

$$\frac{d\ln P}{dn}=\frac{۱}{P}\frac{dP}{dn}=۰ \qquad (پ-۳)$$

در دیفرانسیل گرفتن از رابطهٔ (پ-۲) توجه کنید که تمام اعدادی که در فاکتوریلها ظاهر می‌شوند در مقایسه با واحد، بزرگند. بنابراین می‌توانیم برای هریك ازآنها تقریب (ر-۷) را به‌کار بندیم که به‌ازای هرعدد m به‌قدر کافی بزرگ، یعنی $m \gg ۱$، حاکی است که

$$\frac{d \ln m!}{dm} \approx \ln m \qquad (پ-۴)$$

دراین‌صورت از دیفرانسیل‌گیری از رابطهٔ (پ-۲) نسبت به n، تقریب خوب زیر به‌دست می‌آید

$$\frac{d \ln P}{dn} = -\ln n + \ln (N-n) + \ln p - \ln q \qquad (پ-۵)$$

برای پیدا کردن بیشینهٔ P، بنا به رابطهٔ (پ-۳)، معادلهٔ (پ-۵) را مساوی با صفر قرار می‌دهیم. بنابراین

$$\ln \left[\frac{(N-n)}{n} \frac{p}{q} \right] = ۰$$

یا

$$\frac{(N-n)}{n} \frac{p}{q} = ۱$$

درنتیجه

$$(N-n)p = nq$$

یا

$$Np = n(p+q)$$

بنابراین، چون $p+q = ۱$ است، مقدار $n = \tilde{n}$ که درآن P بیشینه است از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\boxed{\tilde{n} = Np} \qquad (پ-۶)$$

برای بررسی رفتار $\ln P$ دراطراف بیشینهٔ آن، کافی است آن‌را برحسب سری تیلور دراطراف $\tilde{n}$ بسط دهیم. درنتیجه می‌توانیم بنویسیم

$$\ln p(n) = \ln P(\tilde{n}) + \left[\frac{d \ln P}{dn} \right] y + \frac{۱}{۲!} \left[\frac{d^۲ \ln P}{dn^۲} \right] y^۲ + \frac{۱}{۳!} \left[\frac{d^۳ \ln P}{dn^۳} \right] y^۳ + \cdots \qquad (پ-۷)$$

که درآن

$$y \equiv n - \tilde{n} \qquad (پ-۸)$$

و کروشه‌ها برای یادآوری این نکته است که مشتقات باید به‌ازای $n = \tilde{n}$ محاسبه شوند. مشتق اول صفر است زیرا این رابطه را حول بیشینه‌ای که درآن شرط (پ-۳) صادق است بسط داده‌ایم. سایر مشتقات را می‌توان با مشتقگیریهای متوالی از رابطهٔ (پ-۵) محاسبه کرد. بویژه

$$\frac{d^۲ \ln P}{dn^۲} = -\frac{۱}{n} - \frac{۱}{N-n} = -\frac{N}{n(N-n)}$$

با محاسبهٔ این مشتق به‌ازای $n = \tilde{n}$، یعنی وقتی که

$$N - n = N(۱-p) = Nq \quad و \quad n = Np$$

است، به‌دست می‌آید

$$\left[\frac{d^۲ \ln P}{dn^۲} \right] = -\frac{۱}{Npq}$$

درنتیجه رابطهٔ (پ-۷) به‌شکل زیر درمی‌آید

$$\ln P(n) = \ln P(\tilde{n}) - \frac{y^۲}{۲Npq} + \cdots$$

یا

$$P(n) = \tilde{P} e^{-y^۲/۲Npq \cdots} = \tilde{P} e^{-(n-\tilde{n})^۲/۲Npq \cdots} \qquad (پ-۹)$$

که درآن نوشته‌ایم $\tilde{P} \equiv P(\tilde{n})$

توجه کنید که وقتی y آن‌قدر بزرگ باشد که داشته باشیم

$۱ \gg y^۲/(Npq) \gg ۱$ یا $|y| \gg (Npq)^{۱/۲}$ احتمال $P(n)$ در رابطهٔ (پ-۹) درمقابل مقدار بیشینهٔ آن $\tilde{P}$ ، قابل چشم‌پوشی است، زیرا دراین‌صورت سازهٔ‌نمایی خیلی کوچکتراز واحد است. بنابراین‌احتمال $P(n)$ فقط‌درحوزه‌ای که‌در آن $|y| \leqslant (Npq)^{۱/۲}$ است دارای مقادیر قابل ملاحظه است. ولی دراین‌صورت y معمولا آن‌قدر کوچك‌است که جمله‌های رابطهٔ (پ-۷) که‌در آنها $y^۳$ وارد می‌شود و توانهای بالاتر y درمقایسه با اولین‌جمله که درآن $y^۲$ وجود دارد و ما آن‌را نگه داشته‌ایم قابل اغماضند*. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که رابطهٔ (پ-۹) بیقین تقریب خوبی ازاحتمال $P(n)$ درسراسر ناحیه‌ای است که این احتمال قابل‌اغماض نیست.

مقدارثابت $\tilde{P}$ در رابطهٔ (پ-۹) رامی‌توان به‌کمك‌شرط بهنجارش مستقیماً برحسب p و q بیان‌کرد

$$\sum_n P(n) = ۱ \qquad (پ-۱۰)$$

دراینجا، جمع‌زنی مربوط به‌تمام مقادیرممکن n می‌شود. چون $P(n)$ بین دومقدار صحیح متوالی از n فقط کمی تغییرمی‌کند، به‌جای این جمع‌زنی می‌توان انتگرال نوشت. گستره‌ای از n به‌قدر dn (خیلی بزرگتراز واحد) شامل dn مقدار ممکن از $P(n)$ است. بنابراین شرط (پ-۱۰) به‌شکل زیر درمی‌آید

$$\int P(n)dn = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{P} e^{-(n-\tilde{n})^۲/۲Npq}\, dn$$

$$= P\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^۲/۲Npq}\, dy = ۱ \qquad (پ-۱۱)$$

دراینجا با توسعهٔ گسترهٔ انتگرال‌گیری از $-\infty$ تا $+\infty$ تسهیلاتی فراهم کرده‌ایم. این تقریب بسیار خوبی است، زیرا وقتی که $|(n-\tilde{n})|$ به‌قدرکافی بزرگ شود $P(n)$ تاحد قابل اغماضی کوچك می‌شود. با استفاده از رابطهٔ (ر-۲۳) انتگرال (پ-۱۱) به‌صورت سادهٔ زیر درمی‌آید

$$\tilde{P}\sqrt{۲\pi Npq} = ۱$$

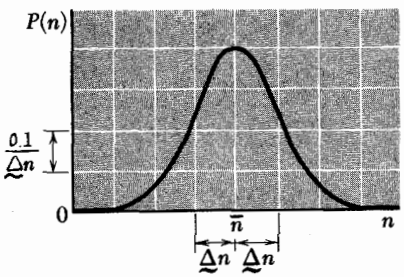
درنتیجه

$$\tilde{P} = \frac{۱}{\sqrt{۲\pi Npq}} \qquad (پ-۱۲)$$

دراین‌صورت با استفاده ازاین نتیجه به‌ازای $\tilde{n} = Np$ که از رابطهٔ (پ-۶) به‌دست‌می‌آید، احتمال $P(n)$ در رابطهٔ (پ-۹) به‌شکل زیر درمی‌آید

$$P(n) = \frac{۱}{\sqrt{۲\pi Npq}} e^{-(n-Np)^۲/۲Npq} \qquad (پ-۱۳)$$

توجه کنیدکه محاسبهٔ این رابطه خیلی ساده‌تراز محاسبهٔ رابطهٔ (پ-۱)است، زیرا دراین رابطه هیچ‌فاکتوریلی دخالت ندارد.



شکل پ-۱. توزیع گاؤس که‌مقادیرمربوط به‌احتمال $P(n)$ را به شکل منحنی پیوسته برحسب n نشان می‌دهد. احتمال $W(x)$ ، برای‌اینکه مقداری واقع بین x و $\tilde{n}-x$ و $\tilde{n}+x$ را به‌خود بگیرد، از سطح محصور زیرمنحنی دراین‌گستره به‌دست‌می‌آید. اگر $\underset{\sim}{\Delta}n$ انحراف معیار n باشد، محاسبه نشان می‌دهدکه

$$W(\underset{\sim}{\Delta}n) = ۰ر۶۸۳ \text{ ، } W(۲\underset{\sim}{\Delta}n) = ۰ر۹۵۴$$

و

$$W(۳\underset{\sim}{\Delta}n) = ۰ر۹۹۷$$

* این بیان به‌شرطی درست است‌که $۱ \gg (Npq)^{۱/۲}$ باشد. به‌مسئلهٔ پ-۳مراجعه شود.

احتمالی که ازاین تابع یاشکل تابعی سمت راست رابطهٔ (پ-۹) یا(پ-۱۳) به‌دست می‌آید توزیع‌گاؤس نامیده‌می‌شود. از استدلال اساسی که به‌این توزیع منجر می‌شود، یعنی بسط به‌صورت سری لگاریتمی، غالباً می‌توان استفاده کرد. بنابراین شگفت‌انگیز نیست که در استدلالهای آماری وقتی که تعداد حالتهای موردنظر بزرگند توزیعهای گاؤسی بوفور دیده می‌شوند.

یادآوری

از رابطهٔ (پ-۱۳) مربوط به $P(n)$ می‌توان برای محاسبهٔ مقادیر میانگین مختلف n بسهولت استفاده کرد. محاسبهٔ جمعها را می‌توان همان‌طور که برای بهنجارش رابطهٔ (پ-۱۰) عمل شد به‌محاسبهٔ انتگرالهای معادل تبدیل کرد. بنابراین به‌دست می‌آید

$$\tilde{n}\equiv\sum_n P(n)n$$

$$=(2\pi Npq)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-(n-Np)^2/2Npq}\,n\,dn$$

$$=(2\pi Npq)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-y^2/2Npq}\,(\tilde{n}+y)\,dy$$

$$=\tilde{n}(2\pi Npq)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-y^2/2Npq}\,dy$$

$$+(2\pi Npq)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-y^2/2Npq}\,y\,dy$$

دراینجا انتگرال اول همان انتگرالی است که در رابطهٔ (پ-۱۱) ظاهر شد، مقدار این انتگرال برابر با $(2\pi Npq)^{1/2}$ است. انتگرال دوم به‌علت تقارن صفر می‌شود، زیرا تابع زیر انتگرال آن فرد است (یعنی، به‌ازای $y+$ و $y-$ تغییر علامت می‌دهد) و بخشهای متناظر به $y+$ و $y-$ انتگرال همدیگر راصفرمی‌کنند، بنابراین فقط مقدار زیر باقی می‌ماند

$$\bar{n}=\tilde{n}=Np \qquad (پ-۱۴)$$

این امر نشان می‌دهد که مقدار میانگین n برابر با مقدار $\tilde{n}=Np$ است که درآن احتمال P بیشینه است.

همچنین برای پراکندگی n نتیجه زیر به‌دست می‌آید

$$\overline{(\Delta n)^2}=\overline{(n-\bar{n})^2}=\sum_n P(n)(n-Np)^2$$

$$=(2\pi Npq)^{-1/2}\int_{+\infty}^{-\infty}e^{-(n-Np)^2/2Npq}$$

$$\times(n-Np)^2dn$$

$$=(2\pi Npq)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-y^2/2Npq}\,y^2dy$$

با استفاده از رابطهٔ (ر-۲۶)، از این انتگرال به‌دست می‌آید

$$\overline{(\Delta n)^2}=Npq \qquad (پ-۱۵)$$

دراین‌صورت انحراف معیار n عبارت است از*

$$\underline{\Delta}n=\sqrt{Npq} \qquad (پ-۱۶)$$

بنابراین توزیع گاؤس رابطهٔ (پ-۱۳) را فقط می‌توان برحسب دو پارامتر n و $\underline{\Delta}n$ رابطه‌های (پ-۱۴) و (پ-۱۶) بیان کرد

$$P(n)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\underline{\Delta}n}\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{n-\bar{n}}{\underline{\Delta}n}\right)^2\right] \qquad (پ-۱۷)$$

همچنین با دخالت متغیر

* توجه کنید که رابطه‌های (پ-۱۴) و(پ-۱۵) بترتیب با نتایج (۲-۶۶) و (۲-۶۷) که درمتن کتاب درشرایط کلی‌تر مقدار دلخواه N به‌دست آمده‌اند کاملا هماهنگی دارند.

$$n=\bar{n}+(\underset{\sim}{\Delta}n)z \quad \text{یعنی} \quad z\equiv\frac{n-\bar{n}}{\underset{\sim}{\Delta}n}$$

معادلهٔ (پ–۱۷) را می‌توان به‌نحوی فشرده‌تر بیان کرد

$$P(n)\underset{\sim}{\Delta}n=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-(1/2)z^2}$$

توجه کنید که توزیع گاؤس در اطراف مقدار میانگین آن متقارن است، یعنی $P(\bar{n})$ به‌ازای $+z$ و $-z$ دارای مقدار یکسان است.

پ–۲ توزیع پواسون

توزیع دوجمله‌ای را که در رابطهٔ (۲–۱۴) به‌دست آمده است مجدداً درنظر می‌گیریم

$$P(n)=\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n(1-p)^{N-n} \qquad (\text{پ–۱۸})$$

در بخش قبلی نشان دادیم، که وقتی $N\gg 1$ است، رابطهٔ (پ–۱۸) را می‌توان بتقریب به‌صورت توزیع گاؤس نوشت که درسراسر حوزه‌ای که احتمال $P(n)$ قابل چشم‌پوشی نیست (یعنی ناحیه‌ای که زیاد از بیشینه دور نیست) معتبر باشد. اینك تقریبی از رابطهٔ (پ–۱۸) را که درحوزهٔ متفاوتی معتبر است بررسی می‌کنیم. این تقریب هنگامی معتبر است که احتمال p به‌قدرکافی کوچك باشد، یعنی

$$p\ll 1 \qquad (\text{پ–۱۹})$$

و تعداد موردنظر n آن‌قدر کم باشد که داشته باشیم

$$n\ll N \qquad (\text{پ–۲۰})$$

برخلاف وضعی که دربحث مربوط به‌توزیع گاؤس درنظر گرفته شد، دراینجا تعداد n می‌تواند هرچه‌قدر که بخواهیم کم باشد.

اینك تقریبهایی را که شرایط (پ–۱۹) و (پ–۲۰) ممکن ساخته‌اند بررسی می‌کنیم. ابتدا توجه کنید که

$$\frac{N!}{(N-n)!}=N(N-1)(N-2)\cdots(N-n+1)$$

چون $n\ll N$ است، هریك از n سازهٔ طرف راست محسوساً برابر با N است. بنابراین نتیجهٔ تقریبی زیر را به‌دست می‌آوریم

$$\frac{N!}{(N-n)!}\approx N^n \qquad (\text{پ–۲۱})$$

اینك سازهٔ بعدی،

$$y\equiv(1-p)^{N-n}$$

یا ، عیناً، لگاریتم آن را بررسی می‌کنیم

$$\ln y=(N-n)\ln(1-p)$$

چون $n\ll N$ است، می‌توانیم بنویسیم $N-n\approx N$. بعلاوه، شرط $p\ll 1$ اجازه‌می‌دهد که به‌جای لگاریتم، اولین جمله از بسط سری تیلور آن‌را قرار دهیم، یعنی بنویسیم $\ln(1-p)\approx -p$. بنابراین

$$\ln y\approx -Np$$

یا

$$y\equiv(1-p)^{N-n}\approx e^{-Np} \qquad (\text{پ–۲۲})$$

دراین صورت با استفاده از تقریبهای (پ–۲۱) و (پ–۲۲) ، در رابطهٔ (پ–۱۸)، نتیجهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$P(n)=\frac{N^n}{n!}p^ne^{-Np}$$

یا

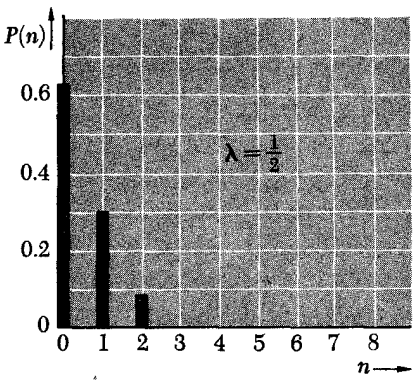
$$\boxed{P(n)=\frac{\lambda^n}{n!}e^{-\lambda}} \qquad (\text{پ–۲۳})$$

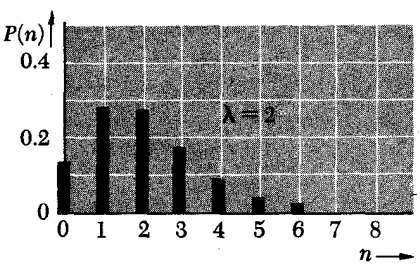
که درآن

$$\lambda\equiv Np \qquad (\text{پ–۲۴})$$

برحسب این تعریف λ ، (پ–۱۹) هم‌ارز است با

$$\lambda\ll N \qquad (\text{پ–۲۵})$$





شکل پ-۲. توزیع پواسون $P(n)$ برای رابطهٔ (پ-۲۳) برحسب n. دوحالت نشان داده شده مربوط به مقدار میانگین $\bar{n}=\lambda$ با $\lambda=1/2$ و $\lambda=2$ است.

رابطهٔ (پ-۲۳) توزیع پواسون نامیده می‌شود. توجه کنید که سازهٔ $n!$ درمخرج موجب می‌شود که وقتی n به‌قدرکافی بزرگ می‌شود، $P(n)$ با سرعت زیاد کاهش یابد. در واقع، وقتی که $\lambda<1$ است، λ^n خود یك تابع نزولی از n است و درنتیجه $P(n)$ به‌عنوان‌تابعی از n مدام درکاهش است. هنگامی که $\lambda>1$ باشد، λ^n تابع صعودی از n است واز این‌رو سازهٔ $\lambda^n/n!$، و همچنین $P(n)$، قبل‌از آنکه به‌ازای مقادیر بالای n نزول کند، بیشینه‌ای درنزدیکی $n\approx\lambda$ نشان می‌دهد*. درتمام موارد، وقتی که $n\gg\lambda$ است، احتمال $P(n)$ تاحد قابل‌اغماض کوچك می‌شود. درهرناحیه‌ای که درآن $n\leqslant\lambda$ باشد به‌نحوی که $P(n)$ قابل‌اغماض نباشد، شرط (پ-۲۵) ایجاب می‌کند که $n\leqslant\lambda\ll N$ باشد. بنابراین وقتی‌که احتمال $P(n)$ قابل چشم‌پوشی نباشد، شرط (پ-۲۰) که برای دستیابی به توزیع پواسون مورد استفاده قرارگرفت، خودبه‌خود صادق است.

پارامتر λ که با رابطهٔ (پ-۲۴) تعریف شده است، طبق رابطهٔ (۲-۶۶)، با $\bar{n}$ مقدار میانگین n برابر است. بدین‌طریق

$$\lambda=\bar{n} \qquad \text{(پ-۲۶)}$$

ضمناً توجه کنید که به‌ازای یك مقدار معلوم λ یا n، شرط (پ-۲۵) یا (پ-۲۰) که مستلزم $P\ll 1$ اند، با $N\to\infty$ بیش‌ازپیش برآورده می‌شود.

تحقیق صریح $\lambda=\bar{n}$

نتیجهٔ (پ-۲۶) ازتوزیع پواسون (پ-۲۳) نیزمستقیماً به‌دست می‌آید. بااستفاده از تعریف مقدارمیانگین داریم

$$\bar{n}\equiv\sum_{n=0}^{N}P(n)n=e^{-\lambda}\sum_{n=0}^{N}\frac{\lambda^n}{n!}n$$

اگراین‌جمع تابینهایت‌گسترش‌یابد اشتباه قابل‌ملاحظه‌ای پیش نمی‌آید، زیرا وقتی که n بزرگ باشد $p(n)$ تاحدقابل اغماض کوچك است. دراین‌صورت باتوجه به‌اینکه جملهٔ مربوط به $n=0$ مساوی صفراست، باقرار دادن $k=n-1$ به‌دست می‌آید

$$\bar{n}=e^{-\lambda}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda^n}{(n-1)!}=e^{-\lambda}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\lambda^{k+1}}{k!}$$

$$=e^{-\lambda}\lambda\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\lambda^k}{k!}=e^{-\lambda}\lambda e^{\lambda}$$

* وقتی‌که N بزرگ و $\lambda\gg 1$ است، توزیع پواسون، رابطهٔ (پ-۲۳) به‌ازای مقادیر n نزدیك به λ، دقیقاً به‌توزیع‌گاوس‌تحویل‌می‌شود.

زیرا جمع اخیر صرفاً بسط تابع‌نمایی به‌صورت سری است. درنتیجه

$$\bar{n}=\lambda \qquad (پ-۲۷)$$

پ-۳ بزرگی افت‌وخیزهای انرژی

دو دستگاه ماکروسکوپیك A و A' درحال برهم‌کنش حرارتی با یکدیگر را درنظر می‌گیریم. از نمادگذاری بخش ۴-۱ استفاده می‌کنیم واحتمال $P(E)$ را برای‌اینکه A دارای انرژی بین E و $E+\delta E$ باشد دقیقاً مطالعه می‌کنیم. بویژه،می‌خواهیم رفتار$P(E)$ را درحول انرژی $E=\widetilde{E}$ که درآنجا بیشینه است بررسی کنیم.

بدین‌منظور تابع لگاریتم $P(E)$ راکه از رابطهٔ(۴-۶) به‌دست می‌آید وبه‌کندی تغییر می‌کند مطالعه می‌کنیم

$$\ln P(E)=\ln C+\ln\Omega(E)+\ln\Omega'(E') \qquad (پ-۲۸)$$

و آن‌را درحول مقدار $\widetilde{E}$ به‌صورت سری تیلور بسط می‌دهیم. با واردکردن اختلاف انرژی

$$\epsilon\equiv E-\widetilde{E} \qquad (پ-۲۹)$$

بسط تیلور برای $\ln(\Omega)$ به‌صورت زیر است

$$\ln\Omega(E)=\ln\Omega(\widetilde{E})+\left[\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}\right]\epsilon+\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2\ln\Omega}{\partial E^2}\right]\epsilon^2 \qquad (پ-۳۰)$$

دراینجا کروشه‌ها نشان می‌دهند که مشتقات به‌ازای $E=\widetilde{E}$ محاسبه شده‌اند. از جمله‌هایی که درآنها توانهایی از ϵ وارد می‌شوندکه بالاتراز ϵ^2 هستند صرف‌نظر شده است. با دخالت دادن اختصارات

$$\beta\equiv\left[\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}\right] \qquad (پ-۳۱)$$

و

$$\gamma\equiv-\left[\frac{\partial^2\ln\Omega}{\partial E^2}\right]=-\left[\frac{\partial\beta}{\partial E}\right] \qquad (پ-۳۲)$$

معادلهٔ (پ-۳۰) را می‌توان به‌شکل سادهٔ زیر نوشت

$$\ln\Omega(E)=\ln\Omega(\widetilde{E})+\beta\epsilon-\frac{1}{2}\gamma\epsilon^2 \qquad (پ-۳۳)$$

علامت منفی بدین‌جهت درتعریف (پ-۳۲) وارد شده است‌که پارامتر γ مثبت باشد [طبق رابطهٔ (۴-۳۲)].

برای $\ln\Omega'(E')$ نیز می‌توان بسهولت سریهای مشابه نوشت ، که درآن $E'=E^*-E$. با بسط درحول مقدار $E'=E^*-E$، داریم

$$E'-\widetilde{E}'=-(E-\widetilde{E})=-\epsilon$$

بنابراین، به‌نحو مشابه با رابطهٔ (پ-۳۰)، به‌دست می‌آید

$$\ln\Omega'(E')=\ln\Omega'(\widetilde{E}')+\beta'(-\epsilon)-(1/2)\gamma'(-\epsilon)^2 \qquad (پ-۳۴)$$

که درآن

$$\beta'\equiv\left[\frac{\partial\ln\Omega'}{\partial E'}\right]$$

و

$$\gamma'\equiv-\left[\frac{\partial^2\ln\Omega'}{\partial E'^2}\right]=-\left[\frac{\partial\beta'}{\partial E'}\right]$$

مشابه رابطه‌های (پ-۳۱) و (پ-۳۲) به‌کمك مشتقات‌محاسبه شده به‌ازای $E'=\widetilde{E}'$ تعریف شده‌اند. دراین صورت با جمع کردن رابطه‌های (پ-۳۳) و (پ-۳۴) نتیجه می‌گیریم

$$\ln\{\Omega(E)\Omega'(E')\}=\ln\{\Omega(\widetilde{E})\Omega'(\widetilde{E}')\}+(\beta-\beta')\epsilon-\frac{1}{2}(\gamma+\gamma')\epsilon^2 \qquad (پ-۳۵)$$

به‌ازای مقدار $E=\widetilde{E}$ ، که درآن $P(E)=C\Omega(E)\Omega'(E')$ بیشینه‌است، از رابطهٔ (۴-۸)نتیجه‌می‌شودکه $\beta=\beta'$؛ بنابراین همان‌طوری که انتظار می‌رفت جملهٔ خطی برحسب ϵ صفر

می‌شود. بدین‌طریق رابطهٔ (پ–۲۸) را می‌توان به‌شکل زیر نوشت

$$\ln P(E) = \ln P(\tilde{E}) - (1/2)\gamma_0 \epsilon^2$$

یا

$$\boxed{P(E) = P(\tilde{E}) e^{-(1/2)\gamma_0 (E-\tilde{E})^2}} \qquad (\text{پ–۳۶})$$

که در آن*

$$\gamma_0 \equiv \gamma + \gamma' \qquad (\text{پ–۳۷})$$

نتیجهٔ (پ–۳۶) نشان می‌دهد که برای اینکه احتمال $P(E)$ بیشینه‌ای (به‌جای کمینه) در $E = \tilde{E}$ داشته باشد، مقدار γ_0 باید مثبت باشد. در واقع، این نتیجه صریحاً نشان می‌دهد، وقتی که $|E-\tilde{E}| \gg \gamma_0^{-1/2}$، یعنی وقتی که $(1/2)\gamma_0 (E-\tilde{E})^2 \gg 1$، احتمال $P(E)$ درمقایسه با مقدار بیشینهٔ آن تاحد قابل اغماض کوچك است. به‌عبارت دیگر، بسیار کم محتمل است که انرژی A خیلی دور از گسترهٔ $\tilde{E} \pm \Delta E$ قرار گیرد، که در آنجا داریم**

$$\Delta E = \gamma_0^{-1/2} \qquad (\text{پ–۳۸})$$

مرتبهٔ بزرگی ΔE را می‌توان بآسانی، با استفاده از تعریف (پ–۳۲) مربوط به γ و رابطهٔ تقریب (۳–۳۸) مربوط به $\Omega(E)$، برآورد کرد. بنابراین برای هردستگاه عادی به‌انرژی حالت پایهٔ E_0 می‌توانیم بنویسیم

$$\ln \Omega \sim f(E - E_0 + \text{constant}$$

در نتیجه طبق تعریفهای (پ–۳۱) و (پ–۳۲) که به‌ازای $E = \tilde{E} = \bar{E}$ محاسبه شده‌اند، به‌دست می‌آوریم

$$\beta = \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right] \sim \frac{f}{\bar{E} - E_0}$$

و

$$\gamma = -\left[\frac{\partial \beta}{\partial E}\right] \sim \frac{f}{(\bar{E} - E_0)^2} \sim \frac{\beta^2}{f} \qquad (\text{پ–۳۹})$$

این آخرین رابطه صریحاً نشان می‌دهد که γ مثبت است. همچنین این رابطه نشان می‌دهد، به‌ازای مقداری داده از β که به‌ازای آن دستگاهها با همدیگر به‌حال تعادلند، کوچکترین دستگاه (یعنی دستگاهی که دارای کوچکترین درجهٔ آزادی است) بزرگترین مقدار γ را دارد. درنتیجه در رابطهٔ (پ–۳۷) مقدار γ_0 مرجحاً به‌وسیلهٔ کوچکترین دو دستگاه تعیین می‌شود. مثلا فرض کنید A خیلی کوچکتر از A' باشد، یعنی $\gamma' \gg \gamma$ و $\gamma_0 \approx \gamma$. در این‌صورت از رابطه‌های (پ–۳۸) و (پ–۳۹) نتیجه می‌شود که

$$\Delta E \sim \frac{\bar{E} - E_0}{\sqrt{f}} \qquad (\text{پ–۴۰})$$

چون درمورد یك دستگاه ماکروسکوپیك، عدد f خیلی بزرگ است، معادلهٔ (پ–۴۰) نشان می‌دهد که مقدار نسبی افت‌وخیزهای انرژی $\Delta E/(\bar{E} - E_0)$ خیلی کوچك است. این نتیجه در بخش (۴–۱) با تفصیل بیشتری بحث شده، درآنجا معادلهٔ (۴–۱۰) برمبنای رابطهٔ (پ–۴۰) نوشته شده است.

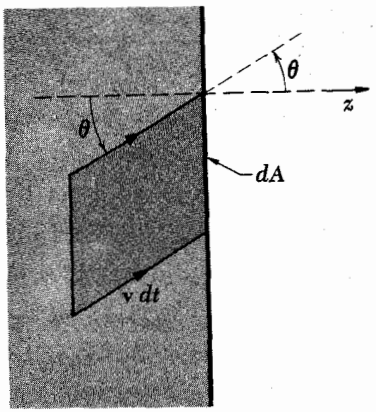
پ–۴ برخوردهای مولکولی و فشار داخل گاز

گازی رقیق را درحالت تعادل درنظر می‌گیریم. در این صورت تعداد مولکولهایی را که به سطح کوچك dA از دیواره ظرف برمی‌خورند می‌توان بسهولت دقیقاً محاسبه کرد. محور z را، همچنانکه شکل پ–۳ نشان می‌دهد، در امتداد قایم در خارج از این سطح dA اختیار می‌کنیم. ابتدا مولکولهایی را که در مجاورت بلافصل دیواره قرار وسرعتی بین $\mathbf{v}$ و $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ دارند درنظر می‌گیریم. این مولکولها در مدت زمان بی‌نهایت کوچك

---

* توجه کنید که تمامی استدلال ما همانند استدلال به‌کارگرفته شده در (پ–۱) است و رابطهٔ (پ–۳۶) مسلماً یك توزیع گاؤس است.

** چون رابطهٔ (پ–۳۶) فقط تابع قدرمطلق $|E - \tilde{E}|$ است، درنتیجه این رابطه دراطراف مقدار $\tilde{E}$ متقارن است، و مقدار میانگین انرژی باید برابر با $\tilde{E}$ باشد، یعنی $\bar{E} = \tilde{E}$. این نتیجه همان است که قبلا درمعادلهٔ (پ–۱۷) برای توزیع گاؤس به‌دست آوردیم. همچنین، از رابطهٔ (پ–۱۷) نتیجه می‌شود که ΔE در رابطهٔ (پ–۳۸) برابر با انحراف معیار انرژی E است.



شکل پ-۳. مولکولهایی، باسرعت بین $\mathbf{v}$ و $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$، که به عنصر سطح dA از دیواره برمی‌خورند. توجه کنید که وقتی $dt \to 0$ ارتفاع استوانه نیز به‌سمت صفر میل می‌کند.

dt فاصلهٔ $\mathbf{v}dt$ را طی می‌کنند. بنابر این تمام مولکولهایی که در داخل استوانه‌ای بی نهایت کـوچك به سطح مقطع dA و ارتفاع $\mathbf{v}dt$ قراردارند در فاصلهٔ زمان dt به‌دیواره برمی‌خورند؛ مولکولهای خارج ازاین استوانه در طول این‌مدت به‌این سطح برنمی‌خورند*. اگر θ زاویه بین $\mathbf{v}$ وراستای z باشد حجم این استوانه دقیقاً برابر است با

$$dA\,v\,dt\cos\theta = dA\,v_z\,dt$$

که درآن $v_z \equiv v\cos\theta$ مؤلفهٔ z سرعت $\mathbf{v}$ است. بنابراین تعداد میانگین مولکولهایی کـه سرعتی بین $\mathbf{v}$ و $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ و در داخل این استوانه قراردارند عبارت است از

$$[f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}]\,[dA\,v_z\,dt] \qquad (پ-۴۱)$$

که درآن $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ تعداد میانگین مولکولهـا 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 رابطهٔ (پ-۴۱) به دست می‌آید، درنتیجه

تعداد میانگین مولکولها، با سرعت $\equiv \mathcal{F}(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ بین $\mathbf{v}$ و $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$، که درواحدزمان به واحد سطح دیواره می‌خورند. (پ-۴۲)

بصرف تقسیم رابطهٔ (پ-۴۱) برسطح dA و زمان dt به‌دست می‌آید. بنابر این

$$\boxed{\mathcal{F}(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = f(\mathbf{v})v_z d^3\mathbf{v}} \qquad (پ-۴۳)$$

در اینجا $f(\mathbf{v})$ از رابطهٔ تـوزیع ماکسول (۶-۲۱) به دست می‌آید.

بنابراین $\mathcal{F}_0$ تعداد میانگین‌کل مولکولهایی راکه درواحد زمان‌برواحد سطح دیواره می‌خورند می‌توان باجمع‌زنی (یعنی انتگرال‌گیری) رابطهٔ (پ-۴۲) روی تمام مقادیر ممکن سرعت مولکولهایی که به‌دیواره می‌خورند، یعنی‌روی‌تمام سرعتهایی که برای آنها v_z مثبت است، مولکولهایی کـه به‌سمت دیـواره حرکت می‌کنند، به دست می‌آید. درنتیجه**

$$\mathcal{F}_0 = \int_{v_z>0} f(\mathbf{v})v_z d^3\mathbf{v} \qquad (پ-۴۴)$$

همچنین نتیجهٔ (پ-۴۳) امکان می‌دهدکه **نیروی** میانگین برواحد سطح (یا فشار) راکه مولکولهـای گاز وارد می‌کنند محاسبه کنیم. این استدلال صرفاً برگردان دقیق استدلالی است که در بخش ۱-۶ بیان‌کردیم. یك مولکول به سرعت $\mathbf{v}$ مؤلفهٔ اندازه حرکتی در راستای z داردکه برابـر با mv_z است. در

---

* چون $v_z dt$ ارتفاع استوانه را می‌توان به طور اختیاری‌کوچك درنظرگرفت، تنها مولکولهایی که در مجاورت بلافصل دیواره قراردارند در این بحث وارد می‌شوند. در نتیجه $v_z dt$ می‌تواند خیلی‌کوچکتر ازمسافت‌آزاد میانگین‌مولکولها باشد، به‌نحوی‌که بتوان برخورد بین مولکولها را نادیده‌گرفت؛ یعنی هرمولکول موجود در استوانه‌که به سوی دیواره روی می‌آورد پیش‌ازآنکه برخوردی آن‌را منحرف سازد دقیقاً به‌دیواره می‌رسد.

** با انتگرال‌گیری‌روی‌تمام زوایا، رابطهٔ (پ-۴۴) را می‌توان به‌شکل $\mathcal{F}_0 = (1/4)n\bar{v}$ نوشت، که درآن n تعداد میانگین مولکولها در واحدحجم و $\bar{v}$ سرعت میانگین آنهاست.

نتیجه مؤلفهٔ z اندازه حرکت‌میانگین که در واحد زمان برواحد سطح دیواره به وسیلهٔ تمام مولکولهایی که رو به دیواره‌حرکت می‌کنند وارد می‌شود با ضرب mv_z در تعداد میانگین‌مولکولها $\mathcal{F}(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ از رابطهٔ (پ–۴۲) و با جمع زنی روی تمام مولکولهایی که به طرف دیواره می‌آیند به دست می‌آید؛ در نتیجه اندازه حرکت میانگین از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\int_{v_z>0} \mathcal{F}(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}(mv_z) = m\int_{v_z>0} f(\mathbf{v})v_z^2 d^3\mathbf{v} \qquad (\text{پ–۴۵})$$

چون در داخل گاز در حال تعادل جهت ممتازی وجود ندارد، پس مؤلفهٔ z اندازه حرکت میانگین مولکولهایی که به وسیلهٔ دیواره بازتابیده می‌شوند باید برابر و مخالف میانگین مؤلفهٔ z اندازه حرکت میانگین مولکولهایی باشد که‌مطابق‌رابطهٔ (پ–۴۵) به‌دیواره می‌خورند. بنابراین برآیند مؤلفهٔ z اندازه حرکت میانگین که در واحد زمان برواحد سطح دیواره منتقل می‌شود به طور ساده مساوی دو برابر نتیجهٔ رابطهٔ (پ–۴۵) است؛ یعنی بنابر قانون دوم نیوتون، نیروی میانگین برواحد سطح (یا فشار) از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$\bar{p} = 2m\int_{v_z>0} f(\mathbf{v})v_z^2 d^3\mathbf{v} \qquad (\text{پ–۴۶})$$

اما $f(\mathbf{v})$ فقط به $|\mathbf{v}|$ بستگی دارد، یعنی تابع زیر انتگرال به ازای $+v_z$ و $-v_z$ دارای مقدار یکسان است. بنابراین، انتگرال درست‌برابر بانصف انتگرالی است که بدون‌محدودیت به ازای تمام مقادیر $\mathbf{v}$ محاسبه می‌شود. بنابراین می‌توانیم بنویسیم

$$\bar{p} = m\int f(\mathbf{v})v_z^2 d^3\mathbf{v} = mn\overline{v_z^2} \qquad (\text{پ–۴۷})$$

که درآن

$$\overline{v_z^2} = \frac{1}{n}\int f(v)v_z^2 d^3\mathbf{v}$$

بنا به تعریف، مقدار میانگین $\overline{v_z^2}$ است. ولی، به دلیل تقارن، داریم

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

یعنی

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_z^2}$$

بدین طریق رابطهٔ (پ–۴۷) به صورت زیردرمی‌آید

$$\boxed{\bar{p} = \frac{1}{3}nm\overline{v^2} = \frac{2}{3}n\overline{\epsilon^{(k)}}} \qquad (\text{پ–۴۸})$$

که درآن $\overline{\epsilon^{(k)}} = (1/2)m\overline{v^2}$ انرژی جنبشی‌میانگین‌یك‌مولکول است. رابطهٔ (پ–۴۸) با نتیجهٔ (۱–۱۹) که هنگام محاسبهٔ‌غیر دقیق پیشین با استفاده ازجملهٔ $\overline{v^2}$ به جای $\bar{v}^2$ به‌دست‌آمده‌است، فرق دارد. چون‌بنا به قضیهٔ همپاری $\epsilon^{(k)} = (3/2)kT$ است، از رابطهٔ (پ–۴۸) به دست می‌آید

$$\bar{p} = nkT \qquad (\text{پ–۴۹})$$

که به معادلهٔ حالت گازکامل معروف است.

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 $\ln x \leqslant x - ۱$

ر-۶ محاسبهٔ انتگرال $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^۲} dx$

ر-۷ محاسبهٔ انتگرالهایی به شکل $\int_{۰}^{\infty} e^{-\alpha x^۲} x^n dx$

یادداشتهای ریاضی

ر-۱ نمادهای جمع‌زنی

به‌فرض x متغیری باشد که بتواند مقادیر ناپیوستهٔ x_1 ، x_2 ، ... x_m را به خود بگیرد. مجموع زیر

$$x_1+x_2+\cdots+x_m\equiv\sum_{i=1}^{m}x_m \qquad (ر-۱)$$

را می‌توان باختصار با نماد جمع که درطرف راست نشان داده شده است نوشت. توجه کنید که نماد i که ازآن به عنوان شاخص استفاده‌شده است کاملا اختیاری است. مثلامی توان از نماد دیگری، مانند k ، استفاده کرد و تعریف (ر-۱) را به‌شکل زیر نوشت

$$\sum_{i=1}^{m}x_i=\sum_{k=1}^{m}x_k$$

به کمك این نماد جمعهای دوگانه را بآسانی عمل می کنند. مثلا، فرض کنید y متغیری است ناپیوسته که مقادیر y_1 ، y_2 ، ... y_n را به‌خود می گیرد. دراین صورت مجموع حاصلضربهای x_iy_j روی تمام مقادیر ممکن x و y از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}x_ix_j&=x_1(y_1+y_2+\cdots+y_n)\\&\quad+x_2(y_1+y_2+\cdots+y_n)\\&\quad+\cdots\\&\quad+x_m(y_1+y_2+\cdots+y_n)\\&=(x_1+x_2+\cdots+x_m)\\&\qquad(y_1+y_2+\cdots+y_n)\end{aligned}$$

یا

$$\boxed{\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}x_iy_j=\left(\sum_{i=1}^{m}x_i\right)\left(\sum_{j=1}^{n}y_j\right)} \qquad (ر-۲)$$

ر-۲ جمع سری هندسی

جمع زیررا درنظرمی گیریم

$$S_n\equiv a+af+af^2+\cdots+af^n \qquad (ر-۳)$$

عبارت سمت راست یك سری هندسی است که در آن هرجمله باضرب کردن جملهٔ قبلی‌در f به دست‌می‌آید. سازهٔ f می‌تواند حقیقی یامختلط باشد. برای محاسبهٔ مجموع رابطهٔ (ر-۳)، دو طرف آن را در f ضرب می کنیم

$$fS_n=af+af^2+\cdots+af^n+af^{n+1} \qquad (ر-۴)$$

در این‌صورت باکم کردن رابطهٔ (ر-۴) از رابطهٔ (ر-۳) به دست می‌آید

$$(1-f)S_n=a-af^{n+1}$$

یا

$$\boxed{S_n=a\frac{1-f^{n+1}}{1-f}} \qquad (ر-۵)$$

اگر $|f|<1$ و سری هندسی (ر-۳) نامحدود باشد ، یعنی $n\to\infty$، سری‌همگراست. در واقع، دراین‌حالت $f^{n+1}\to 0$ و به ازای $n\to\infty$ رابطهٔ (ر-۳) به صورت زیر درمی‌آید

$$\boxed{S_\infty=\frac{a}{1-f}} \qquad (ر-۶)$$

ر-۳ مشتق $\ln n!$ به ازای n بزرگ

$\ln n!$ را هنگامی که n عددصحیح بزرگ‌است‌درنظرمی‌گیریم. چون وقتی که n چند عدد صحیح کوچك تغییر کند $\ln n!$ به میزان کسر کوچکی تغییر می‌کند، می‌توان آن را به منزلهٔ یك‌تابع تقریباً پیوسته از n درنظر گرفت. با افزایش n به‌اندازهٔ نمو یك واحدی، 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 رو نتیجهٔ کلی زیر را، وقتی که $n\gg 1$ است، به دست می‌آوریم

$$\boxed{\frac{d\ln n!}{dn}\approx\ln n} \qquad (ر-۷)$$

یادآوری

درحالت کلی‌تر، مشتق $\ln n!$ را می‌توان به‌کمك هر نمو عدد صحیح کوچك m توسط رابطهٔ زیر محاسبه کرد

$$\frac{d\ln n!}{dn}=\frac{\ln(n+m)!-\ln n!}{m}$$

در نتیجه

$$\frac{d\ln n!}{dn}=\frac{1}{m}\ln\left[\frac{(n+m)!}{n!}\right]$$

$$=\frac{1}{m}\ln[(n+m)(n+m-1)\cdots(n+1)]$$

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 رابطهٔ (ر-۷) مطابقت دارد.

ر-۴ مقدار $\ln n!$ به ازای n بزرگ

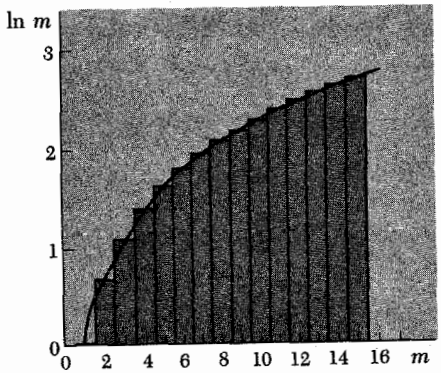
چون وقتی که n بزرگ است محاسبهٔ $n!$ بسیار دشوار می‌شود، می‌خواهیم رابطهٔ تقریبی ساده‌ای به‌دست آوریم که دراین‌حالت محاسبهٔ $n!$ را امکان‌پذیر سازد. بنابه تعریف داریم

$$n!=1\times 2\times 3\cdots\times(n-1)n$$

در نتیجه

$$\ln n!=\ln 1+\ln 2+\cdots+\ln n=\sum_{m=1}^{n}\ln m \qquad (ر-۸)$$

اگر n بزرگ باشد، تمام جملات در جمع رابطهٔ (ر-۸) (به‌استثنای چندجملهٔ اول که‌آنها نیز خیلی کوچکند) به مقادیری از m مربوط می‌شود، که آن قدر بزرگند که وقتی m به‌اندازهٔ یك‌واحدافزایش‌می‌یابد $\ln m$ فقط به‌میزان‌خیلی کم تغییر می‌کند. در این صورت رابطهٔ جمع (ر-۸) (که از مساحت مستطیلهای شکل ر-۱ به‌دست می‌آید) را می‌توان با خطای کوچکی تقریباً مساوی یك‌انتگرال (که سطح زیرمنحنی شکل ر-۱ را به‌دست می‌دهد) قرار داد.



شکل ر-۱. رفتار $\ln m$ برحسب m.

با این تقریب رابطهٔ (ر-۸) به شکل زیر درمی‌آید

$$\ln n!\approx\int_1^n\ln x\,dx=\Big[x\ln x-x\Big]_1^n \qquad (ر-۹)$$

بنابراین، اگر $n\gg 1$ باشد، داریم

$$\boxed{\ln n!\approx n\ln n-n} \qquad (ر-۱۰)$$

زیرا در این صورت سهم حد پایینی در رابطهٔ (ر-۹) قابل

اغماض است.

بهترین تقریب که خطا روی $n!$ را، حتی اگر n به کوچکی رابطهٔ (ر-۱۰) باشد، با کمتر از یک درصد به دست می‌دهد، از فرمول استرلینگ به دست می‌آید

$$\ln n! = n\ln n - n + \frac{1}{2}\ln(2\pi n) \qquad (ر-۱۱)$$

وقتی که n خیلی بزرگ است، $n \gg \ln n$ است یعنی فرمول استرلینگ به صورت سادهٔ رابطهٔ (ر-۱۰) درمی‌آید.

همچنین توجه کنید که رابطهٔ (ر-۱۰) نتیجهٔ زیر را به همراه دارد

$$\frac{d\ln n!}{dn} = \ln n + n\left(\frac{1}{n}\right) - 1 = \ln n$$

که با رابطهٔ (ر-۷) مطابقت دارد.

ر-۵ نامساوی $\ln x \leqslant x - 1$

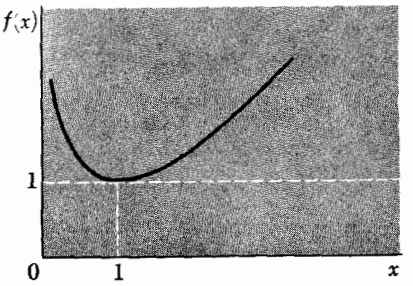
می‌خواهیم به ازای مقادیر مثبت x، $\ln x$ را با x مقایسه کنیم. تابع تفاضل زیر را در نظر می‌گیریم

$$f(x) \equiv x - \ln x \qquad (ر-۱۲)$$

وقتی که $x \to 0$، $\ln x \to -\infty$ ؛ در نتیجه $f(x) \to \infty$

وقتی که $x \to \infty$، $\ln x \ll x$ است ؛ در نتیجه $f(x) \to \infty$ (ر-۱۳)

برای بررسی رفتار $f(x)$ بین این دو حدود آگاهی داریم که



شکل ر-۲. تابع $f(x) \equiv x - \ln x$ برحسب x.

به ازای $x = 1$

$$\frac{df}{dx} = 1 - \frac{1}{x} = 0 \qquad (ر-۱۴)$$

چون $f(x)$ تابعی پیوسته از x است که در رابطهٔ (ر-۱۳) صدق می‌کند و در $x = 1$ دارای یک فرینه تک است ؛ نتیجه می‌شود که $f(x)$ باید نمود نشان‌داده‌شده در شکل ر-۲ را با کمینه‌ای در $x = 1$ دارا باشد. پس

$$f(x) \geqslant f(1)$$

(علامت مساوی برای وقتی است که $x = 1$ باشد)

یا بنا به رابطهٔ (ر-۱۲)

$$x - \ln x \geqslant 1$$

بنابراین

$$\ln x \leqslant x - 1 \qquad (ر-۱۵)$$

(علامت مساوی برای وقتی است که $x = 1$)

ر-۶ محاسبهٔ انتگرال $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\,dx$

انتگرال نامعین $\int e^{-x^2}\,dx$ را نمی‌توان از روی توابع اولیه محاسبه کرد. به فرض I انتگرال معین مورد نظر باشد

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\,dx \qquad (ر-۱۶)$$

این انتگرال را می‌توان با استفاده از خواص تابع نمایی محاسبه کرد. بدین طریق می‌توانیم رابطهٔ (ر-۱۶) را برحسب متغیر انتگرال‌گیری دیگری بنویسیم، یعنی

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2}\,dy \qquad (ر-۱۷)$$

در این صورت با ضرب رابطهٔ (ر-۱۶) در رابطهٔ (ر-۱۷) به دست می‌آید

$$I^2=\int_{-\infty}^{\infty}e^{-x^2}dx\int_{-\infty}^{\infty}e^{-y^2}dy$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-x^2}e^{-y^2}dx\,dy$$

یا

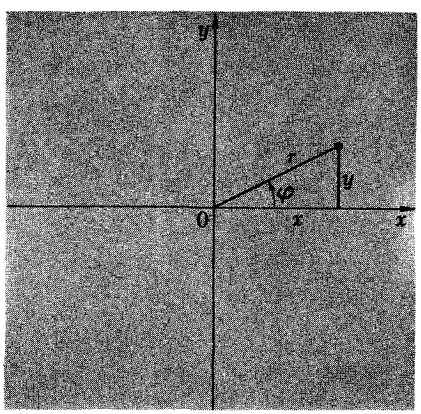
$$I^2=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-(x^2+y^2)}dx\,dy \quad (ر-۱۸)$$

ناحیهٔ گسترش این انتگرال دوگانه، سراسر صفحهٔ xy است.

انتگرال‌گیری روی سراسر این صفحه‌را برحسب مختصات قطبی r و φ بیان می‌کنیم. دراین‌صورت داریم $r^2=x^2+y^2$، وعنصر سطح دراین‌مختصات با $(r\,dr\,d\varphi)$ داده می‌شود. برای پوشاندن سراسر صفحه، متغیرهای φ و r باید درگستره‌های $0<\varphi<2\pi$ و $0<r<\infty$ تغییر کنند. بدین طریق رابطهٔ (ر-۱۸) به صورت زیر در می‌آید

$$I^2=\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}e^{-r^2}r\,dr\,d\varphi=2\pi\int_0^{\infty}e^{-r^2}r\,dr \quad (ر-۱۹)$$

زیرا انتگرال روی φ فوری به‌دست می‌آید. ولی سازهٔ r دراین تابع زیر انتگرال، محاسبهٔ آخرین انتگرال را ساده می‌کند. در نتیجه



شکل ر-۳. مختصات قطبی r و φ که برای محاسبهٔ انتگرال (ر-۱۸) مورد استفاده قرارگرفته‌اند.

$$I^2=2\pi\int_0^{\infty}\left(-\frac{1}{2}\right)d(e^{-r^2})=-\pi\left[e^{-r^2}\right]_0^{\infty}$$

$$=-\pi(0-1)=\pi$$

یا

$$I=\sqrt{\pi}$$

در نتیجه

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-x^2}dx=\sqrt{\pi}} \quad (ر-۲۰)$$

چون e^{-x^2} به‌ازای x و $-x$ مقدار یکسانی‌را به‌خود می‌گیرد، از آن نتیجه می‌شود که

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-x^2}dx=2\int_0^{\infty}e^{-x^2}dx$$

بنابراین

$$\int_0^{\infty}e^{-x^2}dx=\frac{1}{2}\sqrt{\pi} \quad (ر-۲۱)$$

ر-۷ محاسبهٔ انتگرالهایی به‌شکل $\int_0^{\infty}e^{-\alpha x^2}x^n\,dx$

انتگرال مورد نظر را به صورت زیر نشان می‌دهیم

$$I_n\equiv\int_0^{\infty}e^{-\alpha x^2}x^n\,dx \quad (ر-۲۲)$$

با جانشانی $x=\alpha^{-1/2}y$، انتگرال به ازای $x=0$ به شکل زیر در می‌آید

$$I_0=\alpha^{-1/2}\int_0^{\infty}e^{-y^2}dy=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\alpha^{-1/2} \quad (ر-۲۳)$$

که درآن از رابطهٔ (ر-۲۱) استفاده کرده‌ایم. همچنین داریم،

$$I_1=\alpha^{-1}\int_0^{\infty}e^{-y^2}y\,dy=\alpha^{-1}\left[-\frac{1}{2}e^{-y^2}\right]_0^{\infty}=\frac{1}{2}\alpha^{-1}$$

(ر-۲۴)

سایر انتگرالها را که در آنها n عددی صحیح مانند $n \geqslant ۲$ است، می‌توان از روی $I_۰$ یا $I_۱$ با انتگرال‌گیری جزء به جزء متوالی محاسبه کرد. بدیهی است که

$$\int_۰^\infty e^{-\alpha x^۲} x^n dx = -\frac{۱}{۲\alpha}\int_۰^\infty d(e^{-\alpha x^۲}) x^{n-۱}$$

$$= -\frac{۱}{۲\alpha}\left[e^{-\alpha x^۲} x^{n-۱}\right]_۰^\infty + \frac{n-۱}{۲\alpha}\int_۰^\infty e^{-\alpha x^۲} x^{n-۲} dx$$

چون جملهٔ مورد انتگرال‌گیری در دو حد مرزی صفرمی‌شود از این رابطه به دست می‌آید

$$\boxed{I_n = \left(\frac{n-۱}{۲\alpha}\right) I_{n-۲}} \qquad (ر-۲۵)$$

مثلا

$$I_۲ = \frac{I_۰}{۲\alpha} = \frac{\sqrt{\pi}}{۴}\alpha^{-۳/۲} \qquad (ر-۲۶)$$

مسایل تکمیلی

ت-۱ کاربرد تقریب گاؤس در مورد ساده

سکه‌ای را ۴۰۰ دفعه پرتاب‌می‌کنیم. احتمال افتادن ۲۱۵ مرتبه «شیر» را به دست آورید.

ت-۲ چگالی احتمالی گاؤس

دستگاه ایده‌آلی متشکل از اسپین‌هـای ۱/۲ را درنظر-می‌گیریم، که درآن هراسپین دارای گشتاور مغناطیسی μ_0 است که بترتیب با احتمالهای p و q رو به بالا یا رو به پایین قرار می‌گیرد. از رابطهٔ (۲-۷۴) وتقریب گاؤس (پ-۱۳) که‌برای تعداد بزرگ N معتبراست استفاده کنید و تقریب گاؤسی‌احتمال $\mathcal{P}(M)dM$ را برای اینکه گشتاور مغناطیسی کل دستگاه دارای مقداری بین M و $M+dM$ باشد، بنویسید.

ت-۳ دقت تقریب گاؤس

برای تحقیق در محدودهٔ اعتبار تقریب گاؤس (پ-۱۳)، رابطهٔ (پ-۷) را تا جملهٔ شامل y^3 حساب کنید.

الف) نشان دهیدکه رابطهٔ (پ-۹) را می‌توان به شکل‌زیر نوشت

$$\tilde{P}(n)=\tilde{P}e^{-(1/2)z^2}\exp\left[-\frac{p-q}{6(Npq)^{1/2}}z^3\right] \qquad (ت-۱)$$

که درآن

$$z\equiv\frac{y}{\sqrt{Npq}}\equiv\frac{n-Np}{\sqrt{Npq}} \qquad (ت-۲)$$

ب) به‌محض اینکه $|z|\gg 1$ باشد اولین سازهٔ نمایی‌احتمال P را تا حد قابل چشم‌پوشی کوچك می‌کند. بنابـراین از آن نتیجه می‌شودکه P فقط در فاصلـهٔ $|z|\leqslant 1$ دارای مقدار قابل ملاحظه است و دراین‌فاصله اگر $\sqrt{Npq}\gg 1$ باشد، در رابطهٔ (ت-۱) شناسهٔ جملهٔ دوم‌نمایی درمقابل‌واحد خیلی کوچك‌است. درنتیجه این تابع نمایی را می‌توان‌به‌صورت سری نمایی بسط داد. بنابراین، نشان دهیدکه P را می‌توان به شکل زیرنوشت

$$P(n)=\frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}e^{-(1/2)z^2}\left[1-\frac{p-q}{6(Npq)^{1/2}}z^3+\dots\right] \qquad (ت-۳)$$

ج) نشان دهید که به محض اینکه N آن قدر بزرگ شود که $Npq\gg 1$ باشد، خطای نسبی ناشی از استفاده از تقریب سادهٔ گاؤس فقط ازمرتبهٔ $(Npq)^{-1/2}$ است یعنی به محض‌اینکه N آن قدر بزرگ شودکه $Npq\gg 1$ شود تا حد قابل‌اغماض کوچك می‌شود. بعلاوه نشان دهیدکه در حالت تقارن‌که در آن $p=q$ است، جملهٔ تصحیحی در رابطهٔ (ت-۳) صفرمی‌شود و خطای نسبی فقط از مرتبهٔ $(Npq)^{-1}$ است.

ت-۴ خواص توزیع پواسون

توزیع پواسون (پ-۲۳) را درنظرمی‌گیریم.

الف) شرط بهنجارش $\sum_n P(n)=1$ را تحقیق‌کنید.

ب) پراکندگی n را محاسبه‌کنید ونشان دهیدکه آن مساوی با λ است.

ت-۵ اشتباهات حروف‌چینی

فرض کنیدکه اشتباهاتی کـه حروف‌چین مرتکب می‌شود کاملا کاتوره‌ای است. فرض کنید کـه یك‌کتاب ۶۰۰ صفحه‌ای ۶۰۰ تا ازاین اشتباهها داشته باشد. از توزیع پواسون استفاده کنید، احتمال این راکه در صفحه‌ای:

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 یك چشمهٔ پرتوزا را درفاصلهٔ زمانی t درنظرمی‌گیریم. می‌توان تصورکرد، که این فاصلهٔ زمانی به‌تعداد زیادی از فاصله‌های زمانی کوچك Δt تقسیم‌شده است. چون ذرات آلفاکه در زمانهای‌کاتوره‌ای گسیل می‌شوند، احتمال فروپاشی‌درطول چنین‌فاصلهٔ Δt کاملا مستقل ازفروپاشی‌هایی است‌که در زمانهای دیگر رخ می‌دهد. بعلاوه، Δt را می‌توان آن قدر کوچك اختیارکردکه احتمال بروز بیش از یك فروپاشی در مدت Δt مطلقاً قابل چشم پوشی باشد. این گفته بدین معنی است‌که احتمال p وجود دارد که یك فروپاشی در مدت زمان Δt بروزکند (با $p \ll 1$، زیرا Δt خیلی کوچك انتخاب شده است) واحتمال $1-p$ برای اینکه هیچ فروپاشی ایجاد نشود. پس هر فاصلهٔ زمانی Δt را می‌توان به عنوان یك تجربهٔ مستقل درنظر گرفت، دراین صورت تعدادکل‌آزمایشهادر مدت زمان t برابر با $N=(t/\Delta t)$ است.

الف) نشان‌دهیدکه احتمال $P(n)$ برای مشاهدهٔ n فروپاشی در مدت زمان t از توزیع پواسون به دست می‌آید.

ب) فرض کنیدکه قدرت چشمهٔ پرتوزا طوری است‌که تعداد میانگین فروپاشیها در هردقیقه ۲۴ است. احتمال مشاهده n فروپاشی در ۱۰ ثانیه چقدر است؟ مقادیرعددی تقریبی رابرای تمام مقادیر درست n که بین صفر و ۸ قرار دارند حساب کنید.

ت-۷ برخورد مولکولی در داخل گاز

تصورکنیدکه زمان به فاصله‌های خیلی کوچك به مدت Δs تقسیم شده است. دراین صورت احتمال بسیار کوچك p وجود دارد، برای اینکه مولکولی از گاز در طول چنین فاصلهٔ زمانی درمعرض برخورد قرارگیرد.

الف) از توزیع پواسون استفاده کنید ونشان دهیدکه P_N، احتمال اینکه مولکولی در مدت N تا از این فاصله‌های زمانی متوالی بدون هیچ برخوردی به سربرد، از رابطهٔ $P_N=e^{-Np}$ به دست می‌آید.

ب) باقراردادن $p=w\Delta t$ (که درآن w احتمال داشتن یك برخورد در واحد زمان است) و با بیان N برحسب زمان طی شدهٔ t، نشان دهید که احتمال $P(t)$، برای اینکه مولکولی در طی زمان t بدون‌هیچ برخوردی‌به‌سر برد، ازرابطهٔ $P(t)=e^{-wt}$ به دست می‌آید. این نتیجه را با نتیجهٔ مسئلهٔ ۸-۱۲ که با استدلال دیگری به دست آمده است مقایسه کنید.

ت-۸ افت وخیزهای ضخامت در لایهٔ نازك

یك رشته‌فلزی گرم در خلأ بخار می‌شود. اتمهای فلز روی یك ورقهٔ‌کوارتزکه در فاصله‌ای قراردارد می‌نشینند و یك لایهٔ نازك فلزی‌را تشکیل می‌دهند. این ورقهٔ‌کوارتز را در دمای پایین نگه می‌دارند به طوری‌که هراتم تابشی بدون جابجایی بعدی به نقطهٔ برخورد خود بچسبد. احتمال برخورد اتمهای فلز به هرنقطهٔ ورقه یکسان است.

یك عنصر سطح ازاین ورقهٔ کوارتز به مساحت b^2 را درنظرمی‌گیریم (که در آن b درحدود قطر اتم است). نشان دهیدکه تعداد اتمهای فلزی‌که روی‌این سطح می‌نشینند بتقریب از توزیع پواسون پیروی می‌کنند. فرض کنیدکه فلز را آن‌قدر تبخیر می‌کنیم‌که لایه‌ای به ضخامت میانگین ۶ برابر قطراتم تشکیل شود. کسری‌ازاین سطح‌کوارتزکه هیچ اتم فلزی‌دریافت 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 گسترهٔ اعتبار توزیع پواسون تقریبهایی راکه در بخش پ-۲ انجام شده است تا مرتبه‌های‌بالاتربعدی ادامه دهید.

الف) با استفاده‌از رابطهٔ $N!/(N-n)!$ وبا بسط لگاریتم آن نشان دهیدکه

$$\frac{N}{(N-n)!} \approx N^n \exp\left[-\frac{n(n-1)}{2N}\right]$$

ب) با بسط $\ln(1-p)$ تا مرتبهٔ دوم، تقریب بهتری را برای $(1-p)^{N-n}$ به دست آورید.

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 مرتبهٔ $(\lambda^2+n^2)/N$ یا کوچکتر از آن است.

ت-۱۰ افت وخیزهای انرژی دستگاههای در تماس حرارتی

دو دستگاه ماکروسکوپیك A و A' را که در دمای مطلق T به‌حال تعادلند درنظرمی‌گیریم. فرض کنید که C و C' بترتیب ظرفیت گرمایی آنها (وقتی که پارامترهای‌خارجی ثابت نگه‌داشته شده‌اند) است.

الف) از نتایج (پ-۳۲) و (پ-۳۷) استفاده‌کنید و نشان دهید که انحراف معیار E، انرژی دستگاه A برابراست با

$$\underline{\Delta}E=kT\left[\frac{CC'}{k(C+C')}\right]^{1/2}$$

ب) وقتی‌که $C'\gg C$ است، مقدار $\underline{\Delta}E$ چقدر است؟

ج) فرض کنید A و A' هردوگاز کامل و تك اتمی و بترتیب شامل N و N' مولکولند. مقدار نسبی $\underline{\Delta}E/\bar{E}$ افت وخیزهای انرژی را، که درآن $\bar{E}$ انرژی میانگین‌دستگاه A است، حساب کنید.

د) رابطهٔ به دست آمده در قسمت (ج) را در موارد حدی که در آن $N'\gg N$ و $N'\ll N$ است بررسی کنید. آیا نتیجهٔ حاصل با آنچه‌که برای به دست آوردن $\underline{\Delta}E$ در حالت حدی $N'\to 0$ انتظار می‌رفت مطابقت دارد؟

نمادهای ریاضی

$=$	مساوی با
$\equiv$	متحد با (بنابه تعریف)
$\approx$	تقریباً برابر با
$\sim$	از مرتبه
$\propto$	متناسب با
$\neq$	متفاوت با
$\not\approx$	نه تقریباً برابر با
$>$	بزرگتر از
$\gg$	خیلی بزرگتر از
$\ggg$	خیلی خیلی بزرگتر از
$\geqslant$	بزرگتر از یا برابر با
$\gtrapprox$	بزرگتر از یا تقریباً برابر با
$<$	کوچکتر از
$\ll$	خیلی کوچکتر از
$\lll$	خیلی‌خیلی کوچکتر از
$\lessapprox$	کوچکتر از یا تقریباً برابر با
$\leqslant$	کوچکتر از یا برابر با
$\exp u$	e^u
$\ln u$	لگاریتم‌نپری u (درپایه e)
پ*	پیوست
ر*	ریاضی
ت*	مسایل تکمیلی
م*	مترجمین
+*	این علامت برای مسایلی به‌کار رفته‌است‌که از سطح برنامهٔ پیش‌بینی شده برای این‌کتاب بالاترند.

* نمادهایی‌که مترجمین به ضرورت استفاده کرده‌اند.

الفبای یونانی

A	α	alpha	آلفا
B	β	beta	بتا
Γ	γ	gamma	گاما
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 , x	kappa	کاپا
Λ	λ	lambda	لاندا
M	μ	mu	مو
N	ν	nu	نو
Ξ	ξ	xi	کسی
O	o	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

کمیت	اندازه	خطا
بارالکتریکی بنیادی	$e = ۴٫۸۰۲۹۸ \times ۱۰^{-۱۰}$ esu	±۷
	$= ۱٫۶۰۲۱۰ \times ۱۰^{-۱۹}$ coulomb	±۲
سرعت نور درخلأ	$c = ۲٫۹۹۷۹۲۵ \times ۱۰^{۱۰}$ cm $sec^{-۱}$	±۱
ثابت پلانك	$h = ۶٫۶۲۵۵۹ \times ۱۰^{-۲۷}$ erg sec	±۱۶
$\hbar \equiv h/۲\pi$	$\hbar = ۱٫۰۵۴۴۹۴ \times ۱۰^{-۲۷}$ erg sec	±۲۵
جرم الکترون (در حالت سکون)	$m_e = ۹٫۱۰۹۰۸ \times ۱۰^{-۲۸}$ g	±۱۳
جرم پروتون (درحالت سکون)	$m_p = ۱٫۶۷۲۵۲ \times ۱۰^{-۲۴}$ g	±۳
ماگنتون بوهر $e\hbar/۲m_ec$	$\mu_B = ۹٫۲۷۳۲ \times ۱۰^{-۲۱}$ erg $gauss^{-۱}$	±۲
ماگنتون هسته $e\hbar/۲m_pc$	$\mu_N = ۵٫۰۵۰۵۰ \times ۱۰^{-۲۴}$ erg $gauss^{-۱}$	±۱۳
عدد اووگادرو	$N_o = ۶٫۰۲۲۵۲ \times ۱۰^{۲۳}$ $mole^{-۱}$	±۹
ثابت بولتزمان	$k = ۱٫۳۸۰۵۴ \times ۱۰^{-۱۶}$ erg $deg^{-۱}$	±۶
ثابت گازکامل	$R = ۸٫۳۱۴۳۴ \times ۱۰^{۷}$ ergs $deg^{-۱} mole^{-۱}$	±۳۵
	$= ۱٫۹۸۷۱۷$ calories $deg^{-۱} mole^{-۱}$	±۸

سازه‌های تبدیل

کمیت	اندازه	خطا
نقطهٔ سه‌گانهٔ آب	$\equiv ۲۷۳ر۱۶\,^{\circ}K$	بنا به تعریف
دمای سلسیوس	$X\,^{\circ}C \equiv (۲۷۳ر۱۵ + X)\,^{\circ}K$	بنا به تعریف
۱ جو $\equiv$ ۷۶۰ میلیمتر جیوه	$\equiv ۱ر۰۱۳۲۵ \times ۱۰^{۶}$ dynes $cm^{-۲}$	بنا به تعریف
۱ ژول	$\equiv ۱۰^{۷}$ ergs	بنا به تعریف
۱ کالری	$\equiv ۴ر۱۸۴$ ژول	بنا به تعریف
۱ الکترون ولت (ev)	$= ۱ر۶۰۲۱۰ \times ۱۰^{-۱۲}$ erg	± ۲
۱ الکترون‌ولت به ازای یک ذره	$= ۲۳ر۰۶۱$ kilocalories/mole	± ۱
	$= ۱۱۶۰۴ر۹\,^{\circ}K$	± ۵

منابع : این مقادیر از منابع زیر استخراج شده است

E. R. Cohen and J. W. M. DuMond, *Rev. Mod. hys.*37, 589–591 (October 1965).

اشتباهی که در جدول آمده است عبارت از انحراف معیار آخرین رقم ستون قبل است.

مول برحسب قرارداد جدید تعریف می‌شود که جرم اتمی کربن ^{۱۲}C را ۱۲ گرفته‌اند.

«deg» علامت اختصاری «درجه کلوین» است (که با $^{\circ}K$ نیز نشان داده می‌شود).

پاسخ مسایل

فصل ۱

۱-۱ $\frac{۱}{۳۲}$ ، $\frac{۵}{۳۲}$ ، $\frac{۱۰}{۳۲}$ ، $\frac{۱۰}{۳۲}$ ، $\frac{۵}{۳۲}$ ، $\frac{۱}{۳۲}$

۱-۲ برگشت‌ناپذیر

۱-۵ الف) انرژی ثابت ؛ ب) $p_f/p_i = V_i/V_f$

۱-۶ ۲-سانتی‌متر ۱-ثانیه مولکول $۲٫۱ \times ۱۰^{۲۳}$

۱-۷ تقریباً ۴۵ روز

۱-۸ ثانیه ۶×۱۰^{-۱۰}

۱-۱۰ الف) $\bar{v}_۱/\bar{v}_۲ = (m_۲/m_۱)^{۱/۲}$

۱-۱۱ $\bar{p} = (۲/۳)(n_۱ + n_۲)\bar{\epsilon}$

۱-۱۲ ج) فشار $\bar{p}_۱ = \bar{p}_۲$

۱-۱۳ ج) ۲ جو

۱-۱۴ الف) ۱-ثانیه سانتی‌متر $۳٫۴ \times ۱۰^{۴}$ ؛ ب) سانتی‌متر $۲٫۳ \times ۱۰^{-۸}$ ؛
ج) ۲-سانتی‌متر دین $x(۲٫۹ \times ۱۰^{۴})$ ؛ د) سانتی‌متر ۲×۱۰^{-۹}

فصل ۲

۲-۱ ۵/۵۴≈۰٫۰۹۲

۲-۲ ۶۳/۲۵۶≈۰٫۲۵

۲-۳ الف) ۰٫۲۴≈(۵/۶)^{۵} ؛ ب) ۰٫۶≈(۵/۶)^{۵} − ۱ ؛ ج) ۰٫۱۶≈(۵/۶)^{۴}(۱/۳)

۲-۴ ج) $(۵/۶)^{N}$ ؛ د) $(۱/۶)(۵/۶)^{N-۱}$

۲-۵ الف) $N_{۱}[n_{۱}n'_{۱}]^{-۱}p^{n}q^{n'}$

۲-۶ الف) $(۱/۲)^{N}[(۱/۲)N_{۱}]^{-۲}N_{۱}$ ؛ ب) ۰

۲-۷ ب) ۰ ؛ ج) $l(t/\tau)^{۱/۲}$

۲-۹ الف) $\bar{\mu}=(۲p-۱)\mu_{۰}$ ، $\overline{\mu^{۲}}=\mu_{۰}^{۲}$

۲-۱۲ الف) $\overline{(۱/c)}$ ؛ ب) $۱/\bar{c}$

۲-۱۳ ج) $\bar{M}=۰$ ، $\overline{(\Delta M)^{۲}}=۲Np\mu_{۰}^{۲}$

۲-۱۵ الف) $N(V/V_{۰})$ ؛ ب) $N^{-(۱/۲)}[(V_{۰}/V)-۱]^{۱/۲}$

۲-۱۶ الف) $(t/\Delta t)pe$ ؛ ب) $(t/\Delta t)pe^{۲}$ ؛ د) آمپر ۴×۱۰^{-۱۲}

۲-۱۷ $(N^{۲}v^{۲}/R)p^{۲}[۱+(۱-p)/Np]$

۲-۱۸ سانتی‌متر ۰٫۸۲

۲-۱۹ الف) ۰ ؛ ب) $lN^{۱/۲}$

۲-۲۰ به ازای $-A\leqslant x\leqslant A$ ، $(A^{۲}-x^{۲})^{-۱/۲}dx/\pi$ ؛ غیر ازآن ۰

فصل ۳

۱-۳ الف) $P(-3\mu_0)=1/7$ ، $P(\mu_0)=6/7$ ، به ازای سایر مقادیر M ، $P(M)=0$ ؛ ب) $(3/7)\mu_0$ ؛ ج) همان مقادیری که در الف و ب به دست آمده است.

۲-۳ $1/3$

۳-۳ الف) $N![n_1!(N-n)_1!]^{-1}$ ؛ ج) n'/n

۴-۳ $(n'/n)^2$

۵-۳ الف) $N_1[n_1!(N-n)_1!]^{-1}$ ؛ ب) $(E_r-E_0)/2\mu_0 B$ ؛ د) $(n'/n)^{\Delta n}$ ؛ ه) $\beta=\ln(n/n')/2\mu_0 B$

۶-۳ الف) $(2/L_x)(\pi^2\hbar^2/2m)(n_x^2/L_x^2)$ ؛ ب) $\bar{F}=(\frac{2}{3})(\bar{E}/L)$

۷-۳ الف) 1.9×10^{29} ؛ ب) 4.5×10^{18}

۹-۳ الف) $N_1[n_1!(N-n)_1!]^{-1}(\delta E/2\mu_0 B)$

فصل ۴

۱-۴ الف) نه ؛ ب) نه

۲-۴ ۰٫۰۲۵ ev

۳-۴ الف) ۴٪ ؛ ب) ۵×۱۰^{۴۳}

۴-۴ $۱٫۱\times ۱۰^{-۲}$

۵-۴ $۱٫۵\times ۱۰^{-۵}$

۶-۴ $\propto$ توان $T^{-۱}$

۷-۴ الف) $N_{۳/۲}/N_{۱/۲}\approx ۰٫۵$ ؛ ب) $N_{۳/۲}/N_{۱/۲}\approx ۱$

۸-۴ الف) برای $T\to ۰$ ، $\bar{E}\to N\epsilon_۱$ ؛ برای $T\to\infty$ ، $\bar{E}\to(۱/۲)N(\epsilon_۱+\epsilon_۲)$ ؛ وقتی که $kT\sim(\epsilon_۲-\epsilon_۱)$ است تغییرمی‌کند؛ ب) $N[\epsilon_۱+\epsilon_۲e^{-\beta(\epsilon_۲-\epsilon_۱)}][۱+e^{-\beta(\epsilon_۲-\epsilon_۱)}]^{-۱}$

۹-۴ $Na\ \mathrm{th}\ (Wa/kT)$

۱۰-۴ $(۱/۲)Nea\ \mathrm{th}\ (ea\epsilon/۲kT)$

۱۲-۴ الف) فاصلهٔ بین ترازها افـزایش می‌یابد ؛ ب) افزایش می‌یابد ؛ ج) مثبت ؛ د) افـزایش می‌یابد؛ ه) افزایش می‌یابد.

۱۳-۴ الف) فاصلهٔ بین ترازها افزایش می‌یابد؛ ب) کاهش می‌یابد ؛ ج) منفی؛ د) افزایش می‌یابد؛ ه) افزایش می‌یابد.

۱۴-۴ $(N_۱+N_۲)kT/V$

۲۱-۴ الف) $-\mu_۰B\ \mathrm{th}\ (\beta\mu_۰B)$ ؛ ب) $e^{\beta\mu_۰B}+e^{-\beta\mu_۰B}$

۲۲-۴ الف) $[۱-e^{-\beta\hbar\omega}]^{-۱}$ ؛ ب) $e^{-\beta\hbar\omega/۲}[۱-e^{-\beta\hbar\omega}]^{-۱}$ ؛ د) $\hbar\omega[(۱/۲)+(e^{\beta\hbar\omega}-۱)^{-۱}]$ ؛ ه) $(۱/۲)\hbar\omega$

۲۳-۴ الف) $۲A/\beta\hbar^۲$ ؛ ب) kT

۲۵-۴ الف) $e^{-\beta n\epsilon}$ ؛ ب) درهر مورد $N_!/[n!(N-n)!]$

۲۶-۴ الف) $C(M/۲\pi\beta)^{۳/۲}(V/\hbar^۳)$ ؛
ب) $C[(M/۲\pi\beta)^{۳/۲}(V/\hbar^۳)][(m/۲\pi\beta)^{۳/۲}(V/\hbar^۳)]e^{-\beta\mu}$ ؛
ج) $(mkT/۲\pi\hbar^۲)^{۳/۲}Ve^{-\mu/kT}$ ؛ د) $(mkT/۲\pi\hbar^۲)^{۳/۴}(V/N)^{۱/۲}e^{-\mu/۲kT}$ ؛
ه) تفکیك نشده ؛ و) تفکیك شده

۲۷-۴ الف) $(\bar{n}/N)^۲=(m/۲\pi)^{۳/۲}\hbar^{-۳}(kT)^{۵/۲}(\bar{p})^{-۱}e^{-\mu/kT}$ ؛ ب) ۴٫۰٪

۲۸-۴ $(۳/۲)NkT$

۲۹-۴ الف) $N\mu_۰\ \mathrm{th}\ (\mu_۰B/kT)$ ؛ ب) $-N\mu_۰B\ \mathrm{th}\ (\mu_۰B/kT)$

فصل ۵

۵-۱ الف) $3^{\circ}K$ ؛ ب) $4\times10^{-3}\,^{\circ}K$

۵-۲ الف) گاؤس ۲۶۲ر۵ ؛ ب) $2\times10^{-8}\,^{\circ}K$

۵-۳ $\nu RT\ln(V_2/V_1)$

۵-۴ ارگ $3\text{ر}6\times10^{10}$

۵-۵ $b\leftarrow c\leftarrow a$: ارگ $W=7\times10^{9}$ ، ارگ $Q=-2\text{ر}9\times10^{10}$

$b\leftarrow d\leftarrow a$: ارگ $W=2\text{ر}1\times10^{11}$ ، ارگ $Q=1\text{ر}8\times10^{11}$

$b\leftarrow a$: ارگ $W=1\text{ر}4\times10^{11}$ ، ارگ $Q=1\text{ر}1\times10^{11}$

۵-۸ الف) Mg/A ؛ ب) $T=(3/5)T_0+(2MgV_0/5\nu RA)$ ،

$V=(2/5)V_0+(3\nu RAT_0/5Mg)$

۵-۹ ب) 1^{-}سانتی‌متر ژول ۱۴ر۸

۵-۱۰ الف) ژول $1\text{ر}35\times10^{3}$ ؛ ب) ژول $9\text{ر}92\times10^{3}$

۵-۱۱ ب) $E=N[\epsilon_1+\epsilon_2e^{-(\epsilon_2-\epsilon_1)/kT}][1+e^{-(\epsilon_2-\epsilon_1)/kT}]^{-1}$ ،

$C=(N/kT^2)(\epsilon_2-\epsilon_1)^2e^{-(\epsilon_2-\epsilon_1)/kT}[1+e^{-(\epsilon_2-\epsilon_1)/kT}]^{-2}$

۵-۱۲ الف) $-N\mu_0B$ ، ۰ ؛ ب) ۰ ، ۰ ؛ ج) $-N\mu_0B\,\mathrm{th}\,(\mu_0B/kT)$ ؛

د) $Nk(\mu_0B/kT)^2[\mathrm{ch}\,(\mu_0B/kT)]^{-2}$

۵-۱۳ الف) $2N\epsilon(e^{\epsilon/kT}+2)^{-1}$ ؛ ب) $(2N\epsilon^2/kT^2)e^{\epsilon/kT}(e^{\epsilon/kT}+2)^{-2}$ ،
برای T بزرگ $2N\epsilon^2/9kT^2$

۵-۱۴ الف) $(C_AT_A+C_BT_B)/(C_A+C_B)$ ؛ ب) $\Delta S=C_A\ln(T/T_A)+C_B\ln(T/T_B)$

۵-۱۵ الف) 1^{-}درجه ژول $1\text{ر}27\times10^{3}$ ، 1^{-}درجه ژول $1\text{ر}12\times10^{3}-$ ،
1^{-}درجه‌ژول $1\text{ر}5\times10^{2}$ ؛ ب) 1^{-}درجه ژول $1\text{ر}1\times10^{2}$

۵-۱۶ الف) 1^{-}درجه ژول ۲۱ر۸ ؛ ب) $10^{6/18\times10^{24}}$

۵-۱۷ الف) $12\text{ر}6\,^{\circ}C$ ؛ ب) 1^{-}درجه ژول ۱۲ر۸ ؛ ج) ژول $9\text{ر}4\times10^{3}$

۵-۱۸ الف) ۰ ؛ ب) ۰ ؛ ج) ۰ ؛ د) ناوابسته

۵-۱۹ الف) $S_n=S_s$ ؛ ب) $C_n=(1/3)C_s$

۶-۲۰ الف) $Nk(\hbar\omega/kT)^2e^{\hbar\omega/kT}(e^{\hbar\omega/kT}-1)^{-2}$ ؛ ج) Nk

۵-۲۱ الف) $(5/2)kT$ ؛ ب) 1^{-}مول 1^{-}درجه ژول ۲۰ر۸ $R=(5/2)$

۵-۲۲ الف) $(\partial\ln Z/\partial\beta)^2+(\partial^2\ln Z/\partial\beta^2)$ ؛ د) $\left(\frac{3}{2}N\right)^{-1/2}$

فصل ۶

۲-۶ الف) $e^{-\beta mgz}dz$ ؛ ج) $e^{-(1/2)\beta m v^2}d^3\mathbf{v}$ ؛ ب) $e^{-\beta[p^2/2m+mgz]}d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$

۳-۶ $n \propto e^{-\beta mgz}$

۴-۶ الف) $V[\ln(R/r_0)]^{-1}r^{-1}$ ؛ ب) $n \propto (r/R)^{-\beta eV/\ln(R/r_0)}$ ؛ ج) $kT \gg e^2 n^{1/3}$

۵-۶ الف) $\omega^2 r(m-\rho v)$ ؛ ب) $e^{-(1/2)\beta\omega^2 r^2(m-\rho v)}dr$

۶-۶ الف) $e^{\beta\mu_0(B_2-B_1)}$ ؛ ب) $\mathrm{ch}(\beta\mu_0 B_2)/\mathrm{ch}(\beta\mu_0 B_1)$ ؛
ج) $1+(\mu_0/kT)^2(B_2^2-B_1^2)$ ؛ د) ۱٫۰۰۰۱۵

۷-۶ $(1/2)kT$ ، نه

۸-۶ الف) $2^{-1/2}$ ؛ ب) ثابت

۹-۶ بزرگتر

۱۰-۶ $4V(\ln 2)/A\bar{v}$

۱۱-۶ تقریباً ۴ ثانیه

۱۲-۶ الف) $(c_2/c_1)(m_1/m_2)^{1/2}$

۱۳-۶ $2^{(1-\sqrt{\mu_{He}/\mu_{Ne}})}$

۱۴-۶ الف) ۰ ؛ ب) kT/m ؛ ج) ۰ ؛ د) ۰ ؛ ه) $(kT/m)(1+b^2)$

۱۵-۶ الف) v_0 ؛ ب) $v_0^2(kT/mc^2)$

۱۶-۶ R

۱۷-۶ $\rho \propto T$

۱۸-۶ الف) Mg/α ؛ ب) kT/α ؛ ج) $(\alpha kT)^{1/2}/g$

۱۹-۶ الف) $(1/2)kT$ ؛ ب) $(1/4)kT$ ؛ ج) $(3/4)kT$ ؛ د) $(3/4)R$

۲۰-۶ R

۲۱-۶ الف) $\bar{E} = 3N\hbar\omega[1/2+(e^{\hbar\omega/kT}-1)^{-1}]$ ؛
ب) $(e^{\hbar\omega/kT}-1)^{-2}$ ؛ و) $3R(\hbar\omega/kT)^2 e^{\hbar\omega/kT}$ ؛ ز) $3R(\Theta/T)^2 e^{-\Theta/T}$ ؛ ح) $\hbar\omega/k$

فصل ۷

۲-۷ الف) جو ۲۱٫۶ ؛ ب) $832^\circ K$

۳-۷ الف) $(c_p/R)(\bar{p}_f V_f - \bar{p}_i V_i)$ ؛ ب) $\nu c_p (T_f - T_i)$

۴-۷ ب) $^{-1}$مول $^{-1}$درجه ژول $R = 20{,}8 (5/2)$ ؛ ج) $(5/3)$

۵-۷ الف) $R(5/2)$ ؛ ب) ژول ۱۳۰۰ ؛ ج) ژول ۱۵۰۰ ؛ د) $^{-1}$درجه ژول ۲۳٫۶

۶-۷ $[(T/T_0)(V/V^\circ)^{2/3}]R \ln (3/2)$ درآن T و V پاسخهای مسئلهٔ ۵–۸ هستند.

۸-۷ الف) $195^\circ K$ ؛ ب) برای تصعید $^{-1}$مول‌ژول $\times 10^4 \times 12{,}3$ ،

برای تبخیر $^{-1}$مول ژول $\times 10^4 \times 55{,}2$ ؛ ج) $^{-1}$مول ژول $\times 10^3 \times 5{,}7$

۹-۷ صفر

۱۰-۷ $[(L/RT) - 1/2]T^{-1}$

۱۱-۷ الف) $(RT_r/L)(Q/V)$ ؛

ب) $\left[\frac{1}{T_0} - \frac{R}{L} \ln \left(\frac{RT_r}{Lp_0}\frac{Q}{V}\right)\right]^{-1}$

ج) $1{,}4^\circ K$

۱۵-۷ الف) $T_i/(T_i - T_0)$ ؛ ب) ۱۱٫۹

۱۶-۷ الف) $C(T_1 + T_2 - 2T_f)$ ؛ ب) $T_f \geqslant (T_1 T_2)^{1/2}$ ؛ ج) $C(T_1^{1/2} - T_2^{1/2})^2$

۱۷-۷ الف) $\nu RT \ln (V_c/V_b)$ ؛ ب) $\nu RT \ln (V_a/V_d)$ ؛ 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) ۲ ؛ ج) ثابت‌می‌ماند

۲-۸ الف) τ ؛ ب) τ : ج) ثابت می‌ماند

۳-۸ الف) t_c (۱/۲)؛ ب) t_c (۱/۲)؛ ج) $at_c = a\tau$ ، د) at_c^2 (۱/۲)، $\alpha t_c = a\tau$ (۱/۲)، $at_c = a\tau$ (۱/۲)

۴-۸ کاهش می‌یابد، ثابت

۵-۸ الف) $2\pi\eta R^3 L\omega/\delta$ ؛ ب) تقریباً ، سانتی‌متر دین ۲۵

۶-۸ $^{-1}$-ثانیه $^{-1}$-سانتی‌متر گرم 1.4×10^{-4}

۷-۸ الف) $\sigma \propto V^{-4/(s-1)}$ ؛ ب) $\eta \propto T^{(s+3)/2(s-1)}$

۸-۸ الف) $^{-1}$-سانتی‌متر وات ۱٫۴ ؛ ب) میلیمتر جیوه 4×10^{-3}

۹-۸ الف) $(\mu_2/\mu_1)^{1/2}$ ؛ ب) $(\eta_1/\eta_2)(\mu_2/\mu_1)$ ؛ ج $(\eta_2/\eta_1)(\mu_1/\mu_2)$ ؛ د) $(\eta_2/\eta_1)(\mu_1/\mu_2)$ ؛ ه) سانتی‌متر $d_1 \approx 1.9 \times 10^{-8}$ ، سانتی‌متر $d_2 \approx 3.1 \times 10^{-8}$

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 $$\Delta T = (I^2 R/2\pi b\kappa)\ln(b/a)$$

۱۶-۸ الف) $(\pi/16)(\mu a^4/\eta RTL)(p_1^2 - p_2^2)$ ؛ ب) $(\pi/8)(\rho a^4/\eta L)(p_1 - p_2)$

مسایل تکمیلی

ت ـ ۱ ۰٫۱۳

ت ـ ۲ $(2\mu_0)^{-1}(2\pi Npq)^{-1/2}\exp\{-[M-N(p-q)\mu_0]^2/8Npq\mu_0^2\}$

ت ـ ۵ الف) ۰٫۳۷ ؛ ب) ۰٫۰۸

ت ـ ۸ ۰٫۰۰۲۵ ، ۰٫۰۹۰ ، ۰٫۱۶۲

ت ـ 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 $N \gg N'$

واژه‌نامهٔ انگلیسی به فارسی

absolute temperature	دمای مطلق
absolute zero	صفر مطلق
accessible state	حالت قابل حصول
adiabatic	بی‌دررو
adiabatic isolation	منزوی سازی بی‌دررو
anomaly	بی‌هنجاری
aqueous	محلول آبی
argument	شناسه
beam	باریکه
Boltzman factor	سازهٔ بولتزمن
canonical	بندادی
canonical distribution	توزیع بندادی
canonical ensemble	هنگرد بندادی
coefficient of self diffusion	ضریب خودپخشی
coefficient of viscosity	ضریب چسبندگی
configuration	پیکربندی
continuous probability distribution	توزیع پیوستهٔ احتمال
critical point	نقطهٔ بحرانی
cyclic process	فرایند چرخه‌ای
decay	فرو افت
degenerate	واگن
degree of freedom	درجهٔ آزادی
density of states	چگالی حالتها
diffusion	پخش
digital	رقمی
dispersion	پراکندگی (در نور پاشندگی)
dissociation	تفکیك (واهیختگی)
emission	گسیل
energy level	تراز انرژی
ensemble	هنگرد
equipartion theorem	قضیهٔ همپاری
event	رویداد
excited state	حالت برانگیخته
extensive	فزونور
extreme	فرین
extremum	فرینه
fluctuation	افت‌وخیز
free expansion	انبساط آزاد
Gibbs free energy	انرژی آزادگیبس
gravitational	گرانشی
ground state	حالت پایه
harmonic oscillator	نوسانگر هماهنگ
heat capacity	ظرفیت گرمایی
heat flux density	چگالی شارگرما
index	شاخص

intensive	نافزونور
interstitial position	موضع بین جایگاه
isolated system	دستگاه منزوی
joint probability	احتمال توأم
leak rate	آهنگ نشت
magnatization	آهنربایش
Maxwell velocity distribution	توزیع‌ماکسولی‌سرعت
mean free path	مسافت آزاد میانگین
mean free time	زمان آزاد میانگین
metabolism	سوخت‌وساز
metastable	فراپایدار
mixture	آمیزه (مخلوط)
noise	نوفه
non random	غیرکاتوره‌ای
non relativistic	غیرنسبیتی
normalization condition	شرط بهنجارش
orientation	سمتگیری
partition function	تابع پارش
permutation	جایگشت
perturbation	اختلال
phase equilibrium	تعادل فاز
phase space	فضای فاز
polarization	قطبش
polyatomic	چند اتمی
polymer	بسپار
quasi-static	ایستاوار
random	کاتوره‌ای
relaxation time	زمان واهلش
root mean square	ریشهٔ میانگین مربعی
scattering cross section	مقطع پراکندگی
semipermeable	نیمه تراوا
shot effect	اثر شلیک
site	جایگاه
standard deviation	انحراف معیار
statistical postulate	اصل موضوعهٔ آماری
superconductor	ابر رسانا
superfluid	ابرشاره
susceptibility	خودگیری
thermal insulation	عایق‌سازی گرمایی
thermal interaction	برهم‌کنش گرمایی
variance	وردایی

واژه‌نامهٔ فارسی به‌انگلیسی

ابرشاره	superfluid
ابررسانا	superconductor
اثر شلیك	shot effect
احتمال توأم	joint probability
اختلال	perturbation
اصل موضوعهٔ آماری	statistical postulate
افت و خیز	fluctuation
آمیزه (مخلوط)	mixture
انبساط آزاد	free expansion
انحراف معیار	standard deviation
انرژی آزادگیبس	Gibbs free energy
آهنربایش	magnatization
آهنگ نشت	leak rate
ایستاوار	quasi - static
باریکه	beam
برهم کنش گرمایی	thermal interaction
بسپار	polymer
بنادی	canonical
بی‌دررو	adiabatic
بی‌هنجاری	anomaly
پخش	diffusion
پراکندگی (در نور پاشندگی)	dispersion
پیکربندی	configuration
تابع پارش	partition function

تراز انرژی	energy level
تعادل فاز	phase equilibrium
تفکیك (واهیختگی)	dissociation
توزیع بنادی	canonical distribution
توزیع پیوستهٔ احتمال	continuous probability distribution
توزیع ماکسولی سرعت	Maxwell velocity distribution
جایگاه	site
جایگشت	permutation
چگالی حالتها	density of states
چگالی شارگرما	heat flux density
چند اتمی	polyatomic
حالت برانگیخته	excited state
حالت پایه	ground state
حالت قابل حصول	accessible state
خودگیری	susceptibility
درجهٔ آزادی	degree of freedom
دستگاه منزوی	isolated system
دمای مطلق	absolute temperature
رقمی	digital
رویداد	event

extensive	فزونور
phase space	فضای فاز
equipartion theorem	قضیهٔ همپاری
polarization	قطبش
random	کاتوره‌ای
gravitational	گرانشی
emission	گسیل
aqueous	محلول آبی
mean free path	مسافت آزاد میانگین
scattering cross section	مقطع پراکندگی
adiabatic isolation	منزوی سازی بی‌دررو
interstitial position	موضع بین جایگاه
intensive	نافزونور
critical point	نقطهٔ بحرانی
harmonic oscillator	نوسانگر هماهنگ
noise	نوفه
semipermeable	نیمه تراوا
degenerate	واگن
variance	وردایی
ensemble	هنگرد
canonical ensemble	هنگرد بندادی

root mean square	ریشهٔ میانگین مربعی
mean free time	زمان آزاد میانگین
relaxation time	زمان واهلش
Boltzman factor	سازهٔ بولتزمن
orientation	سمتگیری
metabolism	سوخت و ساز
index	شاخص
normalization condition	شرط بهنجارش
argument	شناسه
absolute zero	صفر مطلق
coefficient of viscosity	ضریب چسبندگی
coefficient of self diffusion	ضریب خودپخشی
heat capacity	ظرفیت گرمایی
thermal insulation	عایق سازی گرمایی
non random	غیرکاتوره‌ای
non relativistic	غیرنسبیتی
cyclic process	فرایند چرخه‌ای
metastable	فراپایدار
decay	فروافت
extreme	فرین
extremum	فرینه

واژه‌یاب

نمادهای به‌کار رفته

پ: نشانگر مطالبی است که در پانوشت آمده است.

ت: نشانگر مطالبی است که در خلاصهٔ تعریفها آمده است.

ـ : بین دو شماره قرارمی‌گیرد. نشانگر ادامه مطلب از ... تا ... است.

ابررسانایی ۱۷۸
ابر شاره‌ای هلیوم مایع ۱۷۹
اثرشلیك ۸۵
احتمال ۵۱ ، ۶۰ ، ت ۸۱
~ بروز رویدادها ۵۸
~ رویدادهای مستقل ۵۹
~ مرکب ۵۸
اسمز ۴۷
اصل جبران انتروپی ۲۶۳
اصل عدم قطعیت هایزنبرگ ۲۰۵
اصول
~ از پیش پذیرفته شده تساوی احتمالات ۱۰۲
~ مکانیك آماری ۱۰۱–۱۰۳
~ موضوع ۹۹–۱۰۳
اعتبار
~ بحث کلاسیك درگاز ۲۱۳–۲۱۵
~ تقریب کلاسیك درجامد ۲۲۶–۲۲۹
~ تقریب کلاسیك درگاز ۲۱۳–۲۱۴
افت وخیز ۳–۱۲ ، ۲۵۲–۲۵۶
~ انرژی ۳۱۰–۳۱۱
~ آونگ پیچشی ۲۹
~ چگالی درگاز کامل ۷۵–۷۷ ، ۸۵
~ در تعادل ۳–۱۳
~ ولتاژ ۳۰–۳۱
~ های بزرگ دامنه ۱۲–۱۳
~ های مصور توسط ... ۷–۹ ، ۱۹–۲۴
الکترون ولت ۱۷۵ ، ۳۳۰
انبساط بی‌دررروی گاز کامل ۲۴۸–۲۴۹
انتالپی ۱۹۶
انتخاب مقدار عددی ثابت بولتزمن ۱۷۳–۱۷۵
انتروپی ۱۳۵ ، ت ۱۵۷
~ گاز کامل ۲۴۶–۲۴۷
~ ناشی از اسپین هسته ۱۷۷–۱۷۸ ، ۱۹۴
~ وگرمای جذب شده ۱۴۱–۱۴۲ ، ۱۹۱ ، ۲۴۴
انحراف معیار ۷۰–۷۱ ، ت ۸۱
اندازه‌گیری
~ انتروپی ۱۹۱
~ انرژی داخلی ۱۸۳
~ دما ۱۳۷–۱۳۸
~ کار ۱۷۹–۱۸۰
~ گرما ۱۸۴–۱۸۵
انرژی
~ آزاد گیبس ۲۵۶ ، ت ۲۶۸
~ آزاد هلمهولتز ۱۶۱ ، ۲۷۰
~ داخلی ت ۱۲۳ ، ۱۸۳
~ ذره در داخل جعبه ۹۲–۹۴

~ کل ت ۱۲۳
~ یك اسپین ۹۲–۹۵
آهنربایش ۱۴۹

بار بنیادی ۳۲۹
باریکهٔ مولکولی ۲۱۵
بازده موتور (ماشین) ۲۶۵
بحث در مورد برهم‌کنش گرمایی ۱۳۰–۱۳۵
بخار ۲۵۷
برآورد عددی تعداد حالتها ۱۲۶
برگشت ناپذیری ۱۶–۱۷
برهم‌کنش ۱۱۶–۱۲۲
~ بی‌دررو ۱۱۸ ، ت ۱۲۳
~ عمومی ۱۲۰
~ ~ بینهایت‌کوچك ۱۲۰–۱۲۲
~ گرمایی ت ۴۴ ، ۱۱۷ ، ت ۱۲۳ ، ۱۳۰–۱۳۵
بستگی تعداد حالتها به پارامترهای خارجی ۲۳۸–۲۴۲
بستگی دما به‌چسبندگی گاز رقیق ۲۸۶–۲۸۷
بی‌دررو ۱۱۸ ، ت ۱۲۳
بینهایت‌کوچك ماکروسکوپیك ۷۷–۷۸
بی‌هنجاری‌چوتکی 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 ۲۹۵ ، ت ۳۹۶
~ در گاز رقیق ۲۹۱–۲۹۲
پراکندگی ۷۰–۷۱ ، ت ۸۱
پمپ گرما ۲۷۳
پوآز پ ۲۸۳
پهن‌شدگی دوپلر ۲۳۳
پیستون ۱۴
پیکربندی ۶

تابع‌پارش ۱۵۲ ، ۱۶۳
تأیید تجربی توزیع ماکسولی ۲۱۶–۲۲۰
تبخیر ۲۵۷
تبدیل فاز ۴۲
ترازهای انرژی ۹۱
ترازهای واگن انرژی ۲۰۲–۲۰۳
تراکم بی‌دررو گاز کامل ۲۴۸–۲۴۹
تراکمپذیری ۲۲۷
ترمودینامیك پ ۱۱۶ ، ۲۵۲
~ آماری ۲۵۲
تصعید ۲۵۷
تعادل ۱۲ ، ت ۴۴ ، ۱۰۱ ، ت ۱۲۳
~ بین فازها ۲۵۷–۲۶۰
~ شیمیایی ۴۲
~ نیمه پایدار ۲۵۴
~ هنگرد (مجتمع) 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 انتروپی در فرایند
~ ایستاوار ۲۴۵
~ بی‌دررو ایستاوار ۲۴۲
تقریب فاکتوریل در مشتق ۳۱۷
تقریب کلاسیك ۲۰۲–۲۰۹
تلقی پخش به‌عنوان مسئلهٔ گردش کاتوره‌ای ۲۹۳
تنش ۲۸۲ ، ت ۲۹۶
توزیع

~ پوآسون ۳۰۸–۳۰۹ ، ۳۲۳
~ پیوستهٔ احتمال ۷۷–۸۰
~ تندی مولکولی ۲۱۲–۲۱۳
~ دو جمله‌ای ۶۳–۶۷
~ کانونیك (بندادی) ۱۴۴ ، ت ۱۵۷
~ ~ در تقریب کلاسیك ۲۰۶–۲۰۷
~ ماکسولی ۲۰۷–۲۱۵
~ ~ تندی ۲۱۲–۲۱۳
~ ~ سرعت ۲۰۷–۲۰۹
~ ~ مؤلفهٔ سرعت ۲۱۰–۲۱۲
توصیف آماری ۵۰–۵۷
~ دستگاه ۵۰–۵۱ ، ۱۱۲

ثابت
~ بولتزمن ۱۳۴ ، ۳۲۹
~ پلانك ۳۲۹
~ فنر ۲۲۳
~ گاز ۱۵۶

جامد ۴۲
جرم اتمی ۳۸
جرم درحالت سکون الکترون وپروتون ۳۲۹
جرم مولکول ۳۸
جولیوس رابرت مایر ۱۲۲
جیمز پرسکات ژول ۱۸۶
جیمز کلارك ماکسول ۲۱۴ ، ۲۲۹

چسبندگی ۲۸۱–۲۸۳ ، ت ۲۹۶
~ سنج ۲۹۸
~ گاز رقیق ۲۸۳–۲۸۷
چشمهٔ گرما ۱۴۱ ، ت ۱۵۷
چگالی
~ احتمال ۷۸ ، ت ۸۱
~ حالتها ۱۰۷
~ شار ۲۹۰
~ ~ گرما ۲۸۷

حالت
~ برانگیخته ۹۱
~ پایه ۹۱
حالتهای قابل حصول ۹۸ ، ت ۱۲۲
حالتهای کوانتومی ۹۱
~ یك اسپین ۹۱–۹۲
~ ذره در داخل جعبه ۹۲–۹۶
حرکت براونی ۳۰ ، ۲۲۳

خواص عمومی تعادل ۲۷–۲۸
خواص عمومی حالتها ۱۰۶ ، ۱۱۱
خودپخشی ۲۹۰
خودگیری مغناطیسی ۱۳۷ ، ۱۵۰

درجات آزادی ۹۶ ، ت ۱۲۲ ، ۲۰۴
درجهٔ کلوین ۱۷۳–۱۷۴ ، ۳۳۰
دستگاه
~ اسپین ۲۳–۲۵
~ باریکهٔ مولکولی ۲۱۷–۲۲۰
~ معمولی پ ۱۰۹ ، پ ۱۱۰
~ منزوی ت ۴۴ ، ۹۷ ، 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 ترمودینامیك ۲۴۵
~ های آماری ترمودینامیك ۲۵۱

رسانایی
~ الکتریکی 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 مربعی‌تندی ۲۱۳

زمان آزاد ۲۷۸ ، ت ۲۹۵
زمان واهلش ۱۳ ، ت ۴۴ ، ۱۰۳

ژول (واحد) ۳۳۰

سادی‌کارنو ۲۶۶ ، ۲۶۹
سازهٔ بولتزمن ۱۴۴ ، ت ۱۵۷
سازه‌های تبدیل ۳۳۰
سرد ۳۳ ، ۱۱۷ ، ت ۱۲۳
سرعت
~ صوت در گاز کامل ۲۴۹
~ نور در خلأ ۳۲۹
سری هندسی ۳۱۶
سنتز بیوشیمی ۲۶۶–۲۶۸

شاره ۱۸۱
شرایط تعادل
~ بین فازها ۲۵۷–۲۶۲
~ در برهم‌کنش حرارتی ۱۳۰–۱۳۴
~ در برهم‌کنش کلی ۲۴۳–۲۴۴
~ در دستگاه منزوی ۲۵۲–۲۵۴
~ یك دستگاه درتماس با چشمهٔ گرما ۲۵۴–۲۵۶
شرط بهنجارش احتمالات ۵۸

صفر مطلق ۱۷۷ ، ت ۱۹۳

طول موج دوبری ۹۳

ظرف دوئر ۱۷۸
ظرفیت حرارتی ۱۸۷ ، ۱۹۳

عایق سازی‌گرمایی ۱۱۸ ، پ ۱۱۸
عدد
~ اووگادرو ۳۸ ، ۱۷۵
~ کوانتومی ۹۱
~ موج ۹۳
عمرعالم پ ۱۰

فاز ۴۲ ، ۲۵۷ ، ت ۲۶۸
فاکتوریل اعداد پ ۶۲
فرایند
~ ایستاوار ۱۸۱ ، ت ۱۹۳
~ ~ بینهایت‌کوچك ۲۴۴–۲۴۵
~ برگشت‌پذیر ت ۱۲۳
~ بی‌دررو ۱۱۸ ، ۲۴۲
~ ~ ی‌ایستاوار ۲۴۲
~ جمعی ۴۳
~ چرخه‌ای ۱۹۵
~ در سوی وارونه‌زمان ۱۶
~ های برگشت‌ناپذیر ت ۴۴ ، ۱۱۴ ، ت ۱۲۳
~ های بینهایت‌کوچك 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
فیزیك دماهای پایین ۱۷۷–۱۷۹

قانون
~ اول ترمودینامیك ۱۲۰ ، ۲۵۰
~ بویل ۱۵۶
~ دولون‌وپتی ۲۲۶
~ دوم ترمودینامیك ۲۵۰
~ سوم ترمودینامیك ۱۷۷ ، ۲۵۱
~ صفرترمودینامیك ۱۳۶ ، ۲۵۰
~ کودی ۱۵۰
قدمهای کاتوره‌ای ۸۲
قضیهٔ لیوویل پ ۱۰۰
قضیهٔ همپاری ۲۲۰–۲۲۴
قطبی‌شدن اسپین‌ها ۱۵۹ ، ۱۹۴
قوانین اهم ۲۹۴
قوانین ترمودینامیك 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
~ تك اتمی ۱۵۱
~ چند اتمی ۱۵۱
~ رقیق ۳ ، ۲۸۸
~ 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 مکانیك کوانتومی ۲۳۴–۲۳۵
~ ~ گاز کامل ۱۸۸–۱۸۸
~ ~ در فشار ثابت ۲۶۹–۲۷۰
~ ~ مولی ت ۱۹۳
گز ینشگر سرعت ۲۱۸–۲۲۰
گیبس ۱۴۷ ، ۱۵۸

لردکلوین ۱۷۶ ، ۱۹۳
لودویك بولتزمن ۱۴۶ ، ۱۵۸

ماکرو حالت ۱۱ ، ت ۴۴ ، ۹۷ ، ت ۱۲۳
ماکرو مولکول ۲۳۱ ، ۲۶۲
مایع ۴۲

مثالهایی از افت وخیز فیزیکی ۲۸–۳۱
مثالهایی از دماسنج ۱۳۷
مجموع مقادیر میانگین ۶۸
مجموعهٔ مصور توسط ... ۵۴–۵۶
محاسبهٔ
~ آهنربایش دستگاه اسپین ۱۴۷–۱۵۰
~ پراکندگی ۸۳
~ مقدار میانگین ۷۱–۷۳
محتملترین تندی ۲۱۳
مرکزگریز ۲۳۱
مسافت آزاد ۳۹ ، ت ۴۵ ، ۲۷۸–۲۸۱ ، ت ۲۹۶
معادلهٔ
~ پخش ۲۹۱

~ حالت ۱۵۶ ، ت ۱۵۸
~ ~ گاز کامل ۱۵۶ ، ۳۱۳
~ کلاپیرون ۲۵۹
~ کلوزیوس - کلاپیرون ۲۵۹
مقدار
~ عددی ثابتهای فیزیکی ۳۲۹–۳۳۰
~ عددی، عدد اووگادرو ۱۷۵ ، ۳۲۹
~ میانگین ت ۸۱
~ ~ حاصلضرب ۷۰
~ ~ در هنگرد (مجتمع) ۶۸
مقطع کل پراکندگی (مقطع مؤثر) ۴۰ ، ۲۷۹ ، ت ۲۹۶
مقیاس دمای
~ سلسیوس ۱۷۵ ، ۳۳۰
~ فارنهایت پ ۱۷۵
~ کلوین 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
میکروحالت ۱۱ ، ت ۴۴ ، ت ۱۲۲
میکروسکوپیك ت ۴۴

ناوابسته بودن (استقلال) آماری ۵۹ ، ت ۸۱
نزدیك شدن به‌تعادل ۱۴–۱۶
نشت ۲۱۶ ، ت ۲۲۹
نقطهٔ
~ بحرانی ۲۶۰
~ جوش ۱۷۶
~ ذوب ۱۷۶
~ سه‌گانه ۱۷۳ ، ت ۱۹۲ ، ۲۶۰
~ ~ آب ۱۷۳ ، ۳۳۰
نمادهای جمع‌زنی ۳۱۶
نوسانگر هماهنگ ۱۶۴
~ در مکانیك‌کوانتومی ۱۶۴ ، ۲۳۴
~ کلاسیك ۲۲۳
نوفه ۳۱
نیروی تعمیم‌یافته ت ۲۶۸
نیمه پایدار ۲۵۴

وابستگی
~ انتروپی به انرژی ۱۳۹ ، ۱۷۷
~ انتروپی به‌دما ۱۷۷–۱۷۸
~ فشار بخار به‌دما ۲۶۱
~ گرمای ویژه به‌دما ۱۹۱

همانندنگاری به‌کمك‌حسابگر ۵–۶ ، ۸ ، ۱۹–۲۲ ، ۵۴–۵۶
هنگرد (مجتمع) ۵۰ ، ت ۸۱
~ بنادی (کانونیك) ۱۴۵

یخچال ۲۷۲–۲۷۳