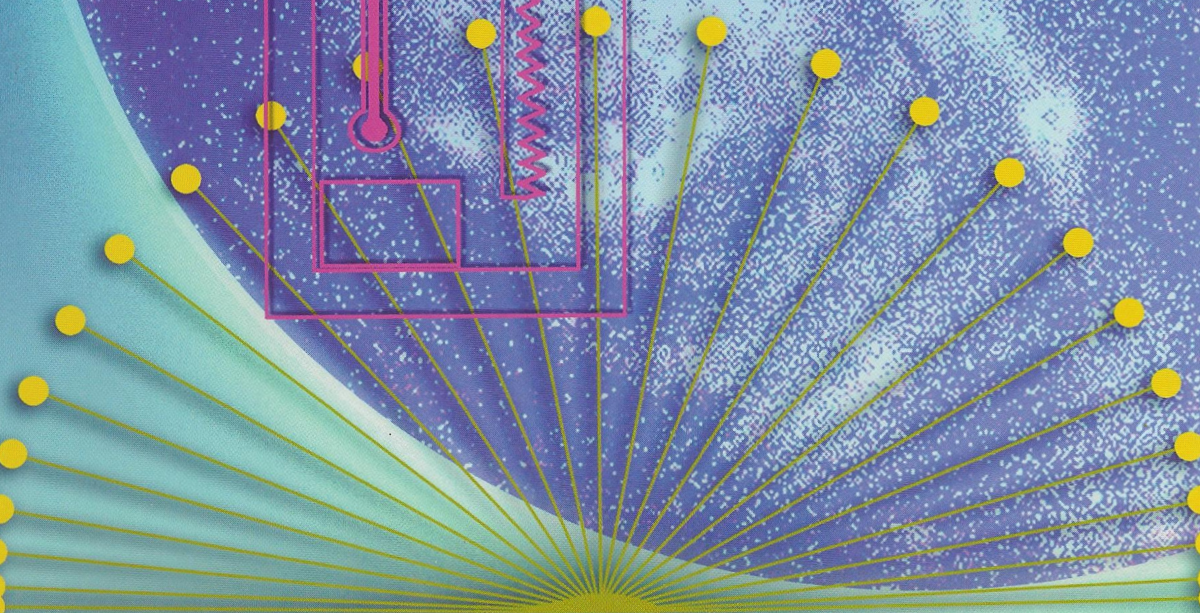
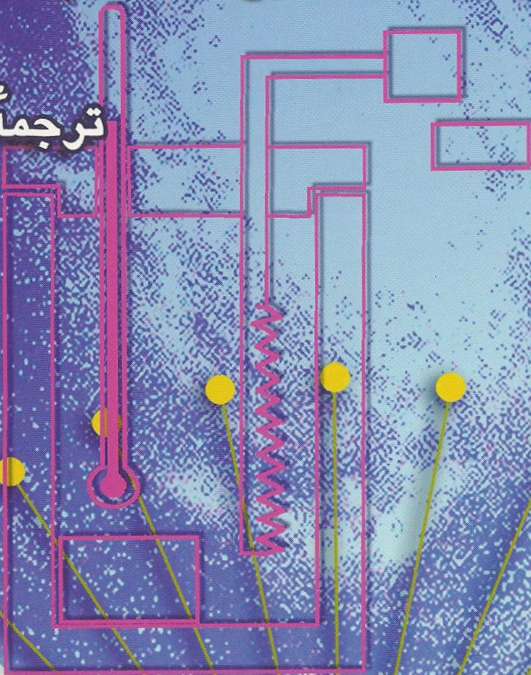




ترمودینامیک و عالم

مارتین گلدشتاین، اینگه گلدشتاین

ترجمهٔ اختر رجبی





ترمودینامیک و عالم

مارتین گلدشتاین، اینگه گلدشتاین

ترجمهٔ اختورجی

مرکز نشر دانشگاهی، تهران

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست

صفحه	عنوان
۱	۱ انرژی و آنتروپی در زبان روزمره
۱۰	۲ کار و نیرو
۲۹	۳ گرمای حاصل از کار: قانون اول
۶۵	۴ دیدگاه میکروسکوپی انرژی
۱۰۲	۵ موتورها و یخچالها: قانون دوم
۱۳۶	۶ پیامدهای قانون دوم
۱۴۵	۷ دیدگاه مولکولی آنتروپی
۱۸۶	۸ چرا آنتروپی همیشه افزایش می‌یابد؟
۲۰۵	۹ آنتروپی و/یا اطلاعات
۲۲۲	۱۰ انرژی تابشی، اجسام سیاه، و اثر گلخانه‌ای
۲۴۸	۱۱ شیمی: الماس، خون، آهن
۲۶۷	۱۲ زیست‌شناسی: ماهیچه‌ها، کلیه، تکامل
۲۹۴	۱۳ زمین‌شناسی: سن زمین چقدر است؟
۳۰۸	۱۴ مکانیک کوانتومی و قانون سوم
۳۳۸	۱۵ نسبیت و سرانجام عالم
۳۷۷	سخن آخر
۳۸۰	پیوست ابزارهای ریاضیاتی
۳۹۵	توضیحی در مورد یکاهای انرژی
۳۹۶	نمادها
۳۹۹	مرجعها
۴۱۱	نمایه



انرژی و آنتروپی در زبان روزمره

برخی افراد می‌خواهند بدانند که یخچال چگونه کار می‌کند. برخی دیگر می‌خواهند سرانجام دنیا را بدانند. هدف این کتاب آن است که نشان دهد پاسخهای این دو پرسش به هم ربط دارند. علمی که آنها را به هم ربط می‌دهد ترمودینامیک است، و ما می‌توانیم قوانین آن را با وسیله‌ای حتی ساده‌تر از یخچال، یعنی یک ساعت مچی فنی، تشریح کنیم.

ساعت را برمی‌داریم و کوک می‌کنیم. عقربه‌ها به حرکت در می‌آیند و تیک‌تیکی شنیده می‌شود، که کمی بیش از یک روز ادامه می‌یابد، و سپس ساعت از کار می‌افتد. فنر کوک ندارد و عقربه‌ها دیگر حرکت نمی‌کنند. به استثنای استهلاک یک روزه، ساعت در همان وضع قبل از کوک کردن آن است. بر سر کار هر چند کوچکی که برای کوک کردن فنر انجام داده‌ایم چه آمده است؟ آیا با صدای تیک‌تیک ناپدید شده است یا به صورت دیگری هنوز وجود دارد؟

ترمودینامیک علمی است که با انرژی و انتقال آن از یک جسم به جسم دیگر و تبدیلهای آن از یک شکل به شکل دیگر، سروکار دارد. همهٔ اجسام، مانند ساعت، یخچال، میکروب، زمین، و ستاره‌ها، که این علم را در مورد آنها به‌کار خواهیم برد، می‌توانند انرژی را از اجسام دیگر بگیرند یا به آنها بدهند. انرژی شکلهای گوناگونی دارد — انرژی آب جمع شده در پشت یک سد، انرژی سوختهای شیمیایی یا هسته‌ای، انرژی جریانهای الکتریکی، انرژی آن امواج الکترومغناطیسی که

آنها را "نور" یا "ریزموجها" می‌نامیم، و انرژی ذخیره شده در اتمهای متحرک تشکیل‌دهنده ماده می‌تواند از یک شکل به دیگری تبدیل شود.

قانون اول ترمودینامیک می‌گوید که در طی همه این انتقالها و تبدیلهای، مقدار خالص انرژی تغییر نمی‌کند. قانون دوم می‌گوید که با آنکه انرژی هرگز از بین نمی‌رود، ممکن است تلف شود، به این معنی که دیگر قابل تبدیل نباشد و در نتیجه مورد استفاده انسان قرار نگیرد.

ساعت فزنی علاوه بر تشریح قوانین انرژی به عنوان استعاره‌ای برای آنها نیز به‌کار می‌رود. این ساعت که در قرن پانزدهم اختراع شد تا قرن نوزدهم به دقت زیادی رسانده شد. اما در قرن بیستم متروک شد: ساعت‌های کوارتزی و الکتریکی جدید از هر ساعت فزنی ارزانتر و دقیقترند (اگرچه بعضی از ما، از روی عادت یا حسرت گذشته، هنوز از ساعت فزنی استفاده می‌کنیم). قوانین ترمودینامیک از جمله بزرگترین دستاوردهای علمی قرن نوزدهم به‌شمار می‌روند. کشفیات علمی جدید صورت گرفته در قرن بیستم ایجاب کرده که این قوانین اصلاح شوند و حدودی برای کاربردپذیری آنها مشخص کرد، اما آنها در داخل این محدوده قدرت، عمومیت، و دقت فوق‌العاده‌ای دارند. ما این قوانین را نخست به‌شکل قرن نوزدهم آنها توصیف خواهیم کرد. خواننده ممکن است منطقیاً بپرسد که چرا این روش را برگزیده‌ایم. ما سه دلیل داریم:

اول، قوانین ترمودینامیک به این طریق آسانتر درک می‌شوند، زیرا آنها با تجربه‌ها و شم معمول حتی انسانهای قرن بیستم، که با یخچال، باتری، و موتور خودرو آشنا ترند تا با درون ستاره‌ها، سازگارند. دوم، همانند ساعت‌های فزنی، این قوانین در شکل اولیه‌شان در بیشتر موارد به اندازه کافی قابل اعتماد و دقیق‌اند.

سوم، می‌توان با مقایسه آنچه اکنون می‌دانیم و آنچه آنوقت می‌دانستیم درکی از مفهوم کشفیات انقلابی قرن بیستم — مکانیک کوانتومی و نظریه نسبیت — به‌دست آورد. در قسمت آخر این کتاب تشریح خواهیم کرد که چگونه قوانین ترمودینامیک و درک ما از مفهوم آنها بر اثر این کشفیات تغییر کرده است. همچنین شرح خواهیم داد که چگونه این قوانین برای انفجارهای هسته‌ای و انبساط دنیا به‌کار می‌روند.

قانون اول

قانون اول، که به‌عنوان قانون بقای انرژی شناخته می‌شود، می‌گوید که انرژی از بین نرفتنی و ایجاد ناشدنی است. درک این فکر که "چیزی" وجود دارد که نمی‌تواند ایجاد شود و نمی‌تواند از بین رود به‌خودی خود مشکل نیست، ولی لازم است درباره مفهوم‌ی که دانشمندان به‌واژه انرژی نسبت می‌دهند بیشتر بدانیم که چگونه آنها امکان‌ناپذیری ایجاد مقداری از آن را از هیچ ثابت کردند. دانشمندان در برابر چنین موضوعهایی انعطاف‌پذیرند. انرژی برای آنها آن مفهوم مبهم و تغییرپذیری که در گفتگوی

عادی است، نیست — “قدرت یا توان عمل، نشاط یا شورا، توانایی فعالیت یا پیشرفت”، آن طور که فرهنگ امریکایی هریتیج (۱۹۶۹) آن را تعریف می‌کند. آنها تعاریف دقیق و اندازه‌گیربهای کمتی می‌خواهند. نوعی حسابداری خشک به میان می‌آید: عبارت انرژی بقا دارد به این معنی است که انرژی تا آخرین ریال، یا هر واحدی که انرژی برحسب آن اندازه‌گیری می‌شود، حفظ می‌شود. چون مفهوم انرژی دشوار است، باید به معنی آن آهسته نزدیک شویم. یک مسئله این است که انرژی به شکلهای گوناگون بسیاری در می‌آید، و در بخش اعظم تاریخ این شکلهای متفاوت به روشهای گوناگون تعریف و به واحدهای متفاوت اندازه‌گیری شده‌اند. حال فهرست کوتاهی از مثالهای آشنای انرژی می‌دهیم. اول، انرژی به ماده متحرک، مثلاً سببی که از یک درخت می‌افتد یا گلوله تخریب که به سوی هدفش می‌رود، مربوط می‌شود. این نوع انرژی آسانتر از همه تجسم می‌یابد و به مفهوم معمول این اصطلاح نزدیکتر است. اما ممکن است انرژی در جایی که حرکت وجود ندارد بلکه فقط امکان ایجاد آن وجود داشته باشد، موجود باشد — انرژی آب ذخیره شده در پشت سد یک نیروگاه هیدروالکتریکی، انرژی شیمیایی بنزین، و انرژی هسته‌ای پلوتونیم یا هیدروژن از آن جمله‌اند. از هر یک از اینها می‌توان در صورت نیاز انرژی حرکت — خودرو، اره زنجیری، یا مخلوطکن — را ایجاد کرد. گاه انرژی ذخیره شده را به جای ایجاد حرکت برای گرم کردن محیط اطرافمان به کار می‌بریم، که به این ترتیب “گرما”، با هر مفهومی که به این اصطلاح بدهیم، نیز به یک معنی شکلی از انرژی است. همین‌طور انرژی الکتریکی وجود دارد؛ به این ترتیب که اغلب رسانه‌ای است که انرژی پتانسیل سوخت یا آب را به محیط دیگری منتقل می‌کند تا در آنجا به شکل دیگری از انرژی تبدیل شود و در نتیجه مثلاً یک بادبز (پنکه) به کار افتد یا یک اجاق گرم شود. انرژی الکتریکی را به کیلووات-ساعت اندازه می‌گیریم و هزینه آن را پرداخت می‌کنیم (در ۱۹۹۲ در نیوجرسی این هزینه ۱۰ سنت برای هر کیلووات-ساعت بود). اگر انرژی هم تبدیل‌پذیر و هم از بین نرفتنی باشد، باید بتوان همه شکلهای آن را به کیلووات-ساعت اندازه گرفت و نشان داد که هر تغییری در شکل انرژی رخ دهد، کل مقدار کیلووات-ساعت نباید تغییر کند. چنانکه نشان داده‌ایم واحدهای دیگری نیز برای اندازه‌گیری انرژی به کار می‌روند، و متداولترین آنها عبارت‌اند از: کالری، برای مقدار انرژی غذا و واحد گرمایی انگلیسی (BTU)، برای مشخص کردن توان دستگاههای تهویه مطبوع و یخچالها. واحدهای فوت-پوند مهندسی و ژول و الکترون-ولت آزمایشگاهی کمتر متداول‌اند. ضرایب ثابتی برای تبدیل کمیت‌های انرژی از یک سیستم اندازه‌گیری به دیگری وجود دارد که، برخلاف نرخهای تبدیل ارزها، روز به روز نوسان نمی‌کنند. در یک جزوه ارزش غذایی محتوای انرژی یک دسر موز-بستنی ۱۱۶۵ کالری است که به ۱۳۵۰kwh تبدیل می‌شود.

در اینجا اصل بقای انرژی را برای سوختن یک کنده درخت به کار می‌بریم. مقداری انرژی شیمیایی در چوب و اکسیژن هوای محیط ذخیره شده است، و این انرژی هنگامی که کنده می‌سوزد

آزاد می‌شود. از لحاظ شیمیایی، چوب و اکسیژن به کربن دیوکسید، آب، و خاکستر تبدیل می‌شوند. انرژی شیمیایی آزاد، و محیط اطراف گرم می‌شود. به زبان علمیترا، "انرژی گرمایی" محیط افزایش می‌یابد، که یک داماسنج آن را به‌ما نشان می‌دهد. کیلووات-ساعت به کیلووات-ساعت انرژی شیمیایی آزاد شده را می‌توان با افزایش انرژی محیط توجیه کرد.

منشأ انرژی شیمیایی ذخیره شده در چوب را می‌توان از طریق شکلهای پیشین پیدا کرد. درخت زنده کربن دیوکسید، آب، و کانیها را به کمک انرژی نور خورشید به سلولهای زنده تبدیل می‌کند. خورشید چون داغ است نور می‌فرستد؛ دمای سطح آن تقریباً 6000°C (تقریباً 10000°F) است. چشمه انرژی خورشید واکنش گداخت (همجوشی) هسته‌ای است که در آن اتمهای هیدروژن در هسته خورشید به هلیوم تبدیل می‌شوند.

حال که منشأ انرژی شیمیایی چوب را تا این مرحله دنبال کردیم، تغییر جهت می‌دهیم و انرژی خورشید را به مقاصد دیگری دنبال می‌کنیم. همه گیاهان به‌عنوان سوخت به‌کار نمی‌روند. بعضی را انسانها به منظور غذا و علوفه می‌روانند؛ بعضی به‌صورت وحشی می‌رویند، می‌میرند، و به وسیله کپک و باکتری دوباره به کربن دیوکسید و آب تبدیل می‌شوند. غذا و علوفه انرژی شیمیایی لازم برای کار کردن ماهیچه‌ها و سیستمهای تنظیم دمای درونی انسان و حیوان را به آنها می‌دهد. در نتیجه مقداری از انرژی غذا برای حرکت کردن و مقداری برای نگهداری گرمای بدن مصرف می‌شود. اما همه انرژی خورشید که به زمین می‌رسد برای رشد گیاهان مصرف نمی‌شود، بلکه تقریباً ۱۰ درصد آن به این مصرف می‌رسد. از باقیمانده، تقریباً ۳۵ درصد به فضا بازتاب می‌یابد. مقداری از آن عمدتاً نور فرابنفش، در جو جذب می‌شود، که دما و در نتیجه انرژی آن را افزایش می‌دهد و البته چند واکنش شیمیایی نیز ایجاد می‌کند. بقیه سطح زمین را گرم، آب را بخار، و هوای نزدیک سطح را گرم می‌کند. هوای گرم شده بالا می‌رود، باد به‌دنبال می‌آید، باران و برف می‌بارد، بادهای گرمسیری استوایی و گاه توفان می‌وزد. همه اینها از انرژی تابشی خورشید نیرو می‌گیرند.

در سراسر همه تبدیلهایی که صورت می‌گیرد، حسابداری انجام می‌گیرد: کیلووات-ساعت به کیلووات-ساعت همه این انرژی را می‌توان توجیه کرد. مقدار کل انرژی صرف نظر از گوناگونی شکل ثابت می‌ماند. برطبق قانون اول، انرژی کل دنیا در همه زمانها یکسان می‌ماند، یعنی به همان صورتی که امروز است، و به همان صورتی که در گذشته دور بوده است. آینده یا گذشته برای آن تفاوتی ندارد.

قانون دوم

اما آینده یا گذشته باید به‌گونه‌ای تفاوت داشته باشد. سوختن کنده درخت را در نظر بگیرید: شعله ظاهر و پخش می‌شود؛ چوب به آرامی سیاه، گداخته، و سپس به خاکستر تبدیل می‌شود. گازهای

گرم حاصل از اشتعال بالا می‌روند و درحالی‌که با هوای محیط مخلوط می‌شوند آن‌را گرم می‌کنند. به تدریج در حالی‌که گازها و انرژی گرمایی هر چه بیشتر در جو پخش می‌شوند، کُنده خاموش می‌شود. سرانجام نیز چیزی بجز تلی از خاکستر بر جای نمی‌ماند.

ولی آیا ساعت می‌تواند به عقب برود و این فرایند را وارون کند؟ اشاره کردیم که گیاهان کربن دیوکسید، آب، و کانیها را به چوب تبدیل می‌کنند. آیا باز هم در نقطه آغاز نیستیم؟ نه کاملاً. تشکیل دوباره کُنده درخت از خاکستر و محصولات دیگر اشتعال — یا، به بیان دیگر، رشد یک درخت جدید — به انرژی خورشید نیاز دارد. با قطع تابش خورشید خاکستر، خاکستر باقی می‌ماند. خوب، پس، آیا نمی‌توانیم چوب را با وسایل دیگر، مثلاً، لامپهای قوی به جای خورشید، دوباره بسازیم؟ چرا، ولی به منبعی از انرژی برای لامپها نیاز داریم. برای وارونسازی سوختن، باید بهایی به صورت انرژی بپردازیم. توجه دارید که برای سوختن چوب هیچ هزینه انرژی خارجی وجود نداشت. درست است که برای آغاز شدن آتش به کبریت نیاز داشتیم، ولی یک کبریت می‌تواند یک جنگل را به آتش بکشد، می‌توان آن‌را به حساب نیاورد. برای فرایندهای دنیا یک جهت طبیعی وجود دارد، و برای روی دادن آنها در این جهت هیچ هزینه انرژی لازم نیست. برای واداشتن آنها در جهت عکس باید بهایی بپردازیم.

مجسم کنید که از سوختن کُنده فیلمی گرفته و سپس آن‌را در جهت عکس نشان داده‌ایم. نخست تلی از خاکستر سرد می‌بینیم. به تدریج هوای گرم حاوی کربن دیوکسید و رطوبت به طرف خاکستر، که شروع به گرم شدن می‌کند، پایین می‌آید. آهنگ پایین آمدن هوای گرم، که اکنون با دود مخلوط می‌شود، افزایش می‌یابد: خاکستر کم‌کم گداخته می‌شود، و سپس شعله ظاهر می‌شود. هنگامی که شعله بالا می‌رود، چوب تشکیل می‌شود. به زودی شعله دوباره از بین می‌رود و کُنده دوباره ایجاد می‌شود.

هر کس که این فیلم را می‌بیند برای یک لحظه باور نمی‌کند که فیلم یک رویداد ممکن در دنیای واقعی را نمایش می‌دهد. ولی هیچ رخدادی قانون اول را نقض نمی‌کند: فیلم در هر جهتی نمایش داده شود، انرژی را می‌توان، کیلووات-ساعت به کیلووات-ساعت، حساب کرد. ما به قانون جدیدی از طبیعت نیاز داریم که به ما بگوید که کدام جهت طبیعی و کدام جهت برای رویدادها غیرممکن است. این، قانون دوم ترمودینامیک است.

قانون دوم را می‌توان به چند راه متفاوت بیان کرد که جنبه‌های گوناگونی از معنی، مفاهیم ضمنی، و نتایج را بازتاب می‌دهند. ما در ادامه مطلب روشهای بیان گوناگونی به کار خواهیم برد. در اینجا روشی را ارائه می‌دهیم که به این پرسش مربوط می‌شود که فیلم در کدام جهت به نمایش درآید.

در قرن نوزدهم، رودلف کلاؤسیوس، یک فیزیکدان آلمانی و یکی از کاشفان قانون دوم، این

قانون را در عبارتی که تقریباً بی‌ضرر به نظر می‌رسد فرمولبندی کرد که گرما خودبه‌خود از جسم گرم به جسم سرد می‌رود، و هرگز عکس آن صورت نمی‌گیرد (به‌هنگام کار کردن یخچال گرما از اجسام سرد به اجسام گرم می‌رود ولی نه خودبه‌خود: برای رخ دادن این حالت به صرف انرژی الکتریکی نیاز است). از این نقطه آغاز، او توانست با تحلیل منطقی ثابت کند که ماده باید خاصیت تاکنون ناشناخته‌ای به نام آنتروپی، داشته باشد، که می‌توان آن را به آسانی در آزمایشگاه تعیین کرد. او همچنین نشان داد که در همه فرایندهای طبیعی آنتروپی کل همه چیزهای درگیر در فرایند هرگز نمی‌تواند کاهش یابد: در فرایندهای ایده‌آل معینی بدون تغییر می‌ماند، ولی در همه تغییرات واقعی، آنتروپی همیشه افزایش خواهد یافت. به تفاوت آن با انرژی کل در هر تغییر واقعی توجه کنید، که نه افزایش می‌یابد نه کاهش. این مطلب کلاسیوس را به فرمولبندی قانون دوم به شکل جدیدی کشاند: آنتروپی دنیا به یک مقدار ماکزیمم میل می‌کند.

کیهان قرن بیستم — که اکنون در حال گسترش است، شاید ابعاد آن بینهایت باشد، و از نظریه نسبیت پیروی می‌کند — پرسشهایی درباره فرمولبندی کلاسیوس پیش می‌کشد. ما در اینجا فقط به اختصار درباره آنها بحث خواهیم کرد، ولی در فصل دیگری مفصلتر به آنها خواهیم پرداخت. پرداختن یکباره به همه کیهان در هر حال طرحی حیرت‌آور است، و ما بیشتر به فرایندهایی می‌پردازیم که در یک زمان در قطعات کوچکی از آن، قطعاتی به اندازه یک آزمایشگاه، رخ می‌دهند. تا حدی که بتوان تصور کرد که هر فرایند جدا از دیگران صورت می‌گیرد، آنتروپی کل در چنین نواحی کوچک مجزایی باید لزوماً افزایش یابد. اینک چند مثال را در نظر می‌گیریم:

۱. جریان گرما (انرژی گرمایی) از اجسام گرم به اجسام سرد، که به تعادل دما می‌انجامد.
۲. هر فرایند درگیر با اصطکاک، که در آن انرژی حرکت تبدیل به گرم شدن جسم متحرک و محیط آن می‌شود.
۳. پخش شدن یک گاز فشرده در هوای معمولی، مثلاً هنگامی که یک حلقه لاستیک سوراخ شده است.
۴. ذوب شدن یک قطعه یخ در لیوانی از آب گرم.
۵. حل شدن یک قاشق چایخوری شکر در یک فنجان قهوه گرم.
۶. سوختن بنزین در موتور یک خودرو.

ما بلافاصله فیلمی از هر یک از این فرایندها را در جهت عقب تشخیص می‌دهیم که یک رویداد غیرممکن را نمایش می‌دهد. در همه آنها می‌توان نشان داد که کل آنتروپی همه چیز درگیر در فرایند افزایش یافته است. در نتیجه آنتروپی کل به‌طور عینی به‌ما می‌گوید که فیلم در جهت جلو می‌رود یا عقب. آنتروپی را “پیکان زمان” نامیده‌اند.

دیدگاه مولکولی آنتروپی

اصلاً آنتروپی چیست، و اینکه می‌گویند یک ویژگی ماده است چه معنی می‌دهد؟ آنتروپی با تحلیل تبدیل انرژی شیمیایی سوخت به انرژی حرکت به وسیلهٔ موتورهای بخار کشف شد. اما این مفهوم از دید نظریهٔ مولکولی ماده آسانتر درک می‌شود، پس ما کنده‌های در حال سوختن و قطعه‌های یخ در حال ذوب خود را فعلاً کنار می‌گذاریم.

ماده از اتمهای گوناگون ساخته می‌شود، که معمولاً به صورت مجموعه‌های پایداری به نام مولکول با هم ترکیب می‌شوند (برای مثال، H_2O یک مولکول است). اتمها و مولکولها بسیار کوچک‌اند، و حتی مقدار کمی از ماده — یک اونس یا یک گرم — تعداد بسیار زیادی از آنها را در بر دارد. به علاوه، آنها دائم در حرکت‌اند، بارها به یکدیگر می‌خورند و در نتیجه سرعت و جهت آنها به‌کرات تغییر می‌کند. می‌توان آنها را چیزی شبیه توپهای بیلیارد تصور کرد که به صورت کشتان روی میز بیلیارد به هم برخورد می‌کنند. پیش‌بینی مسیر یک توپ هنگامی که فقط ده‌تای دیگر برای برخورد کردن آن در روی میز وجود دارد مشکل است، ولی با وجود این می‌توانیم میلیونها مولکول را، مثلاً، در یک شیشهٔ گاز، یا یک قطرهٔ مایع بررسی کنیم و به پرسشهای گوناگونی پاسخ دهیم: ما نمی‌توانیم مسیر مولکول خاصی را بدانیم ولی می‌توانیم رفتار میانگین تعداد بی‌شماری از آنها را توصیف کنیم. این درست همان مسئله‌ای است که نظریهٔ احتمال برایش طرح شده بود، و با آنکه ممکن است کاربرد آن برای انداختن سکه یا بُر زدن یک دسته ورق آسانتر به نظر آید تا برای حرکت اتمها، این نظریه ما را قادر می‌سازد حرکت مولکولی را به نحو موفقیت‌آمیز پیش‌بینی کنیم. با وجود این بگذارید اول دربارهٔ ورق صحبت کنیم.

یک دستهٔ پنجاه و دوتایی ورق را می‌توان برحسب نوع خال و ارزش مرتب کرد. این دسته ورق هنگامی که بُر می‌خورد به یک آرایش نامنظمتر میل می‌کند. دستهٔ نامنظم ورقها را نیز می‌توان بُر زد، و اینکه بتوان آن‌را به یک آرایش کاملاً منظم بُر زد، غیرممکن نیست. اما این بسیار نامحتمل است؛ خیلی بیشتر احتمال دارد از یک آرایش نامنظم به آرایش نامنظم دیگری برود. تمایل سیستمها به نزدیک شدن به حالت بیشترین بی‌نظمی و ماندن در آن بعد از رسیدن به آن، نمونه‌ای از کارکرد چیزی است که اغلب قانون متوسطها نامیده می‌شود. لازم نیست درک عمیقی از نظریهٔ احتمال داشته باشیم تا ببینیم که اگر آزمایش را با میلیونها ورق تکرار کنیم، تمایل برای رفتن از یک آرایش منظم به یک آرایش نامنظم حتی قطعیت‌راست، و احتمال آنکه هر دستهٔ بزرگ ورق پس از بُر خوردن سرانجام ترتیب منظمی بیابد به نحو غیرقابل تصویری کوچک است.

درست مانند دسته‌های ورق، مجموعه‌های بزرگ اتمها یا مولکولها را می‌توان به صورت آرایشهای

منظم یا نامنظم دسته‌بندی کرد، و تعداد بی‌شمار آرایشهای نامنظم به‌طور قطع به بی‌نظمی آنها منجر خواهد شد.

حال به مثال کُندهٔ درخت در حال سوختن برمی‌گردیم: می‌توان نشان داد که در آرایش مولکولهای چوب و هوا نسبت به بعد از سوختن، یعنی آرایش مولکولهای خاکستر، محصولات اشتعال، و محیط گرم شده، نظم بیشتری وجود دارد. آنتروپی به طریق بسیار ساده‌ای به درجهٔ بی‌نظمی مربوط می‌شود. بنابراین قانون افزایش آنتروپی معادل این عبارت است که سیستمهای منظم به بی‌نظمی تمایل دارند، در حالی که سیستمهای نامنظم تمایل دارند به همان صورت بمانند. نتیجهٔ حتمی نیست، فقط بسیار بسیار محتمل است، ولی احتمال می‌تواند قطعی باشد. مطمئنتر است که بگوییم تمایل به بی‌نظمی غالب خواهد شد.

مکانیک کوانتومی و نسبیت

محاسبهٔ کمی میزان بی‌نظمی موجود در مجموعهٔ خاصی از مولکولها، و در نتیجه آنتروپی مجموعه، مستلزم دانستن چگونگی حرکت مولکولها تحت تأثیر نیروهایی است که به یکدیگر وارد می‌کنند. در قرن نوزدهم فرض شده بود که مولکولها برطبق همان قوانین نیوتونی حاکم بر سقوط سیب حرکت می‌کنند، ولی نتایج چنین محاسباتی اغلب با اندازه‌گیریهای تجربی کاملاً تفاوت داشت. در قرن بیستم، مکانیک کوانتومی جدید ظهور کرد که ویژگیهای مولکولها، و از جمله آنتروپی آنها، را که به‌طور تجربی مشاهده شده‌اند، تا آنجا که می‌توان گفت، با دقت کامل توصیف می‌کند.

نظریهٔ نسبیت، که آن نیز حاصل علم قرن بیستم است، چارچوبی برای مطالعهٔ تاریخ عالم، از آغاز تا انتهای آن، فراهم کرد. یکی از بارزترین نتیجه‌گیریهای آن این است که عالم ایستا نیست: باید یا منبسط شود یا منقبض. مشاهدات نجومی در واقع نشان می‌دهند که عالم اکنون در حال انبساط است. نظریهٔ نسبیت نشان می‌دهد که عالم یا برای همیشه به انبساط ادامه می‌دهد یا در نقطه‌ای برمی‌گردد و شروع به فروریزش می‌کند.

مهمترین نتیجه‌گیری نسبیت در مورد ترمودینامیک آن است که انرژی همیشه بقا ندارد. هنگامی که دنیا منبسط می‌شود، مقدار کل انرژی که می‌توان حساب کرد کاهش می‌یابد، و اگر دنیا روزی منقبض شود، مقدار کل افزایش می‌یابد. این امر انرژی را از داشتن نقش مهمی در عالم ناپایدار ما محروم نمی‌کند؛ مقدار انرژی عالم تعیین‌کنندهٔ آهنگ انبساط آن و این مطلب است که آیا سرانجام دنیا منقبض خواهد شد یا نه.

قانون دوم نیز باید برای کاربرد در مورد عالم ناپایدار و احتمالاً لایتناهی نظریهٔ نسبیت اصلاح شود، ولی هنوز دلیل خوبی برای باور نکردن افزایش بی‌چون و چرای آنتروپی وجود ندارد. تا جایی

که می‌دانیم، آنتروپی باز هم پیکان زمان است.

در آنچه در پی می‌آید ما سه هدف داریم: بگوییم چگونه مفاهیم انرژی و آنتروپی کشف شدند؛ شرح دهیم چگونه آنها در حوزه‌های گوناگون — مثلاً در مطالعه تابش (از جمله "اثر گلخانه‌ای")، شیمی (ساخت مصنوعی الماسها)، زیست‌شناسی (چگونه ماهیچه‌ها کار می‌کنند)، و زمین‌شناسی (سن زمین) — به‌کار می‌روند؛ و شرح دهیم که چگونه مفاهیم انرژی و آنتروپی را مکانیک کوانتومی و نظریه نسبیت اصلاح کردند، و چگونه آنها در مورد عالم در حال انبساط به‌کار می‌روند.

کار و نیرو

کشفهای علمی بزرگ تعداد زیادی از کشفهای ”کوچک“ و نامربوط را، که بعضی سالها یا قرن‌ها قبل صورت گرفته‌اند، به حالت‌های خاصی از یک عبارت عمومی تبدیل می‌کنند. قوانین ترمودینامیک یک نمونه‌اند: قانون اول کشفهای چند هزارساله مکانیک را با مطالعات چند صدساله گرما درهم آمیخت. در این فصل یک نمونه دیگر را مرور خواهیم کرد. این نمونه قوانین نیوتون و علم مکانیک کلاسیک است، که در آن مفهوم انرژی برای نخستین بار مطرح شد.

قوانین حرکت نیوتون ما را قادر می‌سازد چگونگی تغییرات حرکت اجسام بر اثر نیروهای وارد بر آنها را پیش‌بینی کنیم. لازم است شدت نیروی وارد بر جسم و جهت وارد شدن آن را بدانیم، ولی اهمیتی ندارد که نیرو از جاذبه، کشسانی، اصطکاک، مغناطیس، یا هر منشأ دیگری ناشی شده باشد. در مطالعه مکانیک گاه سودمند است یک دنیای آرمانی تصور کنیم که نیروهای اصطکاکی از آن حذف شده باشند. بسیاری از فرایندهایی که در دنیای واقعی رخ می‌دهند فقط کمی تحت تأثیر اصطکاک قرار می‌گیرند، و برای این فرایندها دنیای آرمانی تقریب نزدیکی است. در این دنیای بی‌اصطکاک، انرژی مکانیکی — مجموع انرژی حرکت و انرژی ذخیره شده به صورت حرکت بالقوه — همیشه یکسان می‌ماند. در اینجا توضیح خواهیم داد که منظور از انرژی حرکت، یا انرژی جنبشی، و انرژی ذخیره شده به صورت حرکت بالقوه، یا انرژی پتانسیل چیست؛ چرا دانستن اینکه این کل

تغییر نمی‌کند سودمند است؛ و هنگامی که اصطکاک تلفات خود را می‌گیرد چه رخ می‌دهد. برای رساندن مفاهیم انرژی جنبشی و پتانسیل نیاز خواهیم داشت نخست به مفاهیم اساسیتر مراجعه کنیم، که بعضی از آنها را یونانیان باستان و بعضی را پیشینیان بلافصل یا همعصران نیوتون کشف کردند و همه آنها در قوانین نیوتون ادغام شده‌اند. مشکلتترین آنها مفهوم جرم نیوتون، و چگونگی متمایز کردن آن از وزن است.

کار

در علم واژه‌های آشنا اغلب معنای ناآشنایی می‌دهند: یکی از این واژه‌ها کار است. کار به‌عنوان حاصلضرب هر نیروی وارد بر یک جسم در مسافتی است که طی آن جسم بر اثر آن نیرو حرکت کرده است. معنای معمول واژه نیرو به‌اندازه کافی به معنای علمی آن نزدیک است لذا از تعریف قراردادی برای آن چشمپوشی می‌کنیم؛ در عوض بر درک شهودی خواننده و چند مثال تکیه می‌کنیم. یکی از آشناترین نیروها وزن است، نیرویی که در جهت پایین به هر جسم واقع در سطح زمین و بر اثر جاذبه گرانشی میان جسم و زمین وارد می‌شود. نمونه دیگر نیروی اصطکاک است، که برای لغزاندن یک جسم بر روی زمین باید بر آن غلبه کنیم. مقدار کار انجام شده به هنگام بالا بردن یک جسم با حاصلضرب وزن آن جسم در ارتفاعی که جسم بالا برده شده برابر است؛ هنگامی که یک جسم را روی زمین می‌لغزانیم مقدار کار انجام شده برابر است با حاصلضرب نیروی افقی وارد شده به وسیله ماهیچه‌های ما در برابر اصطکاک در مسافتی که جسم حرکت کرده است. این تعریف کار روشن می‌سازد که هنگامی که جسمی در هوا نگه‌داشته شود ولی بالا برده نشود، مانند وقتی که چمدانی را در دست بگیریم، کار انجام نمی‌شود. در این هنگام باز هم خسته می‌شویم؛ اینکه چرا با وجود آنکه (به معنای علمی) کار انجام نمی‌دهیم خسته می‌شویم پرسشی است که در فصل ۱۲ به آن خواهیم پرداخت.

مفهوم کار را می‌توان با تحلیل "ماشینهای ساده"، مانند اهرم، گوه، یا قرقره، روشنتر کرد. اهرم، که دیلم، در بطری بازکن، و الاکلنگ، نمونه‌های آن‌اند، آشناترین ماشین ساده است. قانون اهرم برای یونانیان قرن پنجم پیش از میلاد شناخته شده بود. این قانون در کتابی که نخستین نسخه موجود آن به زبان لاتین است، و نویسنده‌اش "ارسطو" بوده است، به‌وضوح فرمولبندی شده است. دانشمندان معتقدند که اسلوب و رهیافت آن متعلق به استاد نیست و این کار را احتمالاً یکی از مریدان او انجام داده است، که نامش نامعلوم است، و از این رو به او نام جالب "شبه‌ارسطو" را نسبت داده‌اند. اهرم، اگرچه ساده و آشناست، ویژگی سحرآمیزی دارد: توانایی ایجاد نیروی بزرگی در یک انتها با اعمال نیروی کوچکی در انتهای دیگر، بدون محدودیت در مقداری که نیروی کوچک بزرگ می‌شود. این امر سبب شد ارشمیدس بگوید: "به من یک اهرم، یک تکیه‌گاه، و جایی برای

ایستادن بدهید، و من زمین را حرکت خواهم داد.“ برای مثال، به کمک یک الاکلنگ یک دختر بچه ۶۰ پوندی می تواند پدر ۱۵۰ پوندی خود را در برابر کشش جاذبه زمین بلند کند. اگر فاصله های نسبی دختر و پدر از میله ای که الاکلنگ روی آن حرکت می کند (تکیه گاه این اهرم خاص) درست تنظیم شوند، این دو را می توان در موازنه کامل نگه داشت، و با کمی دور شدن بچه می تواند پدر را بلند کند.

برای دستیابی به حالت موازنه، فاصله آنها از تکیه گاه باید در تناسب درست با وزنها باشد: آنکه سبکتر است باید دورتر باشد. به بیان دقیقتر، حاصلضرب نیرو (وزن) در فاصله d از تکیه گاه برای هر دو باید یکسان باشد. اگر پدر در فاصله ۴ فوت از تکیه گاه باشد، دختر باید 10° فوت از آن فاصله داشته باشد ($60 \times 10 = 4 \times 150$). اگر چه کمیتهای هر طرف این معادله حاصلضربهای نیرو در فاصله اند، آنها مقداری از ”کار“ نیستند زیرا فاصله ها، فاصله هایی که اجسام در جهت نیرو حرکت کرده باشند نیستند. (البته جهت نیروی جاذبه به طرف پایین است، پس حرکت مورد نظر ما در جهت قائم است.)

این حالت موازنه، حرکت بالا و پایین که بازی الاکلنگ را مفرح می سازد وقتی می تواند ایجاد شود که هر سوار هر بار پایین می آید به زمین ”فشار“ وارد کند. (نیروی اضافی ”فشار برای بالا بردن“ لازم است فقط کمی از مقدار کافی برای غلبه بر اصطکاک بیشتر باشد، و ما آن را در بحث زیر وارد نمی کنیم.) اگر فاصله های عمودی طی شده به وسیله دختر و پدر را (که با h مشخص می کنیم) وارد کنیم می توانیم قانون اهرم را برحسب کار بیان کنیم. توجه کنید که پدر، که نزدیکتر به تکیه گاه است، نسبت به مقداری که دختر پایین می رود، مسافت کمتری بالا می رود. شم هندسی می گوید که فاصله های عمودی طی شده با فاصله ها از تکیه گاه متناسب اند. فرض کنید که پدر هنگامی که بالا یا پایین می رود ۲ فوت حرکت کند؛ آنگاه دختر باید ۵ فوت حرکت کند. باز هم حاصلضرب نیرو در مسافت باید برای هر دو یکسان باشد، اما این بار معادله ما به جای $F \times d$ متضمن $F \times h$ است: $60 \times 5 = 2 \times 150$.

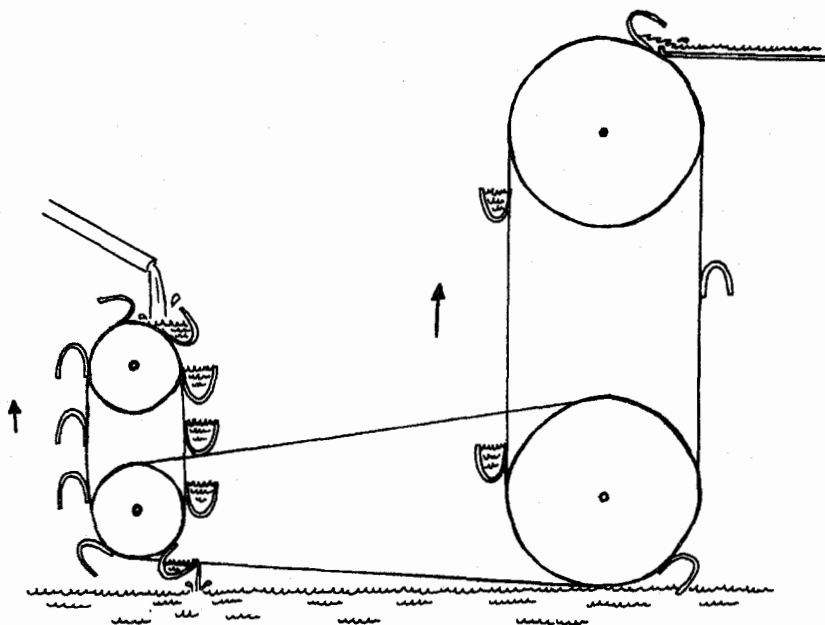
به بیان دیگر، کار انجام شده روی پدر برای بالا بردن او با کار انجام شده توسط دختر به هنگام پایین رفتن او برابر است. در عبارت قبل دو حرف اضافه ظاهراً بی ضرر روی و توسط وارد کرده ایم: هنگامی که جسم در جهت مخالف نیروی اعمال شده به آن (مثلاً اگر نیرو جاذبه است، به طرف بالا) حرکت کند، کار روی آن انجام می شود، و هنگامی که جسم در همان جهت اعمال نیرو بر آن (در مورد جاذبه، به طرف پایین) حرکت کند، کار توسط جسم انجام می شود.

با آنکه دو سوار الاکلنگ روی کمانهای یک دایره حرکت می کنند، نه روی خطهای عمودی راست، جهت نیروی جاذبه کاملاً عمودی است، و ”مسافتی“ که در تعریف کار وارد می کنیم آن قسمت از مسافت طی شده است که دقیقاً با جهت نیرو موازی است.

روشن است که تفاوتی میان تعریف دانشمندان از کار و کاربرد عادی این واژه به معنی هر فعلیتی که به تلاش نیاز دارد و خسته‌کننده است، وجود دارد.

نیروی آب

در سراسر تاریخ بشر ما برای تأمین نیروی لازم برای انجام دادن کار مورد نظر عمدتاً بر ماهیچه‌های خود و ماهیچه‌های حیوانات متکی بوده‌ایم. پیش از انقلاب صنعتی دو چشمه مهم دیگر نیرو وجود داشت: باد و آب. نیروی آب برای ما تا حدی جالب توجه خواهد بود. در طرف چپ شکل ۱-۲ اصل اساسی چرخ آبی را روشن می‌سازیم. کاسه‌های چرخ با آب پر می‌شوند و نیرویی به طرف پایین (وزن) را به یک طرف چرخ وارد می‌کنند. هنگامی که کاسه‌های پر شده به پایین می‌رسند خالی می‌شوند طوری که هنگامی که بالا می‌روند با کاسه‌های پر شده تعادل برقرار نکنند. در نتیجه چرخ



شکل ۱-۲ چرخ آبی.

در اینجا یک چرخ آبی کار لازم را برای به حرکت درآوردن چرخ دیگری و فرستادن آب به طرف بالا انجام می‌دهد. آب را می‌توان به ارتفاعی بالاتر از ارتفاع آب در حال ریزش محرک چرخ انجام‌دهنده کار فرستاد، ولی وزن آب فرستاده شده به بالا باید نسبتاً کمتر باشد.

محور را می‌گرداند، و محور به دستگاهی متصل است که برای ما کار انجام می‌دهد. ما می‌توانیم ترتیبی دهیم که محور سنگهای آسیا را به حرکت درآورد و ذرت را آسیا کند، یا بتواند یک دستگاه خراطی را برای نجاری به‌کار اندازد. یا ما ممکن است بخواهیم آب را از یک معدن زغال‌سنگ تخلیه کنیم.

فرض کنید چرخ آبی ما با آبشاری به ارتفاع ۲۰ فوت به‌کار می‌افتد. آیا به‌کمک نیروی آن می‌توانیم آب را از معدنی به عمق ۱۰۰ فوت تخلیه کنیم؟ پاسخ این است که بله می‌توانیم: مسئله در اصل با کاربرد اهرمی که سبب می‌شود نیروی کوچکی بر نیروی بزرگی غلبه کند، تفاوت ندارد. یک طرح ممکن را شکل ۱-۲ نشان می‌دهد. یک چرخ آبی با شعاع ۱۰ فوت، که با یک آبشار ۲۰ فوتی به‌کار می‌افتد، با تسمه‌ای به چرخ به شعاع ۵۰ فوت، که می‌تواند آب را ۱۰۰ فوت بالا ببرد، بسته شده است. قانون اهرم فقط ايجاب می‌کند که وزن آبی که ۱۰۰ فوت بالا می‌رود از وزن آبی که از آبشار ۲۰ فوتی ما فرو می‌ریزد خیلی کمتر باشد، که این مطلب با قاعده‌ای که پیش از این در مورد اهرم گفته شد مطابقت می‌کند: وزن آب در حال ریزش \times ارتفاع فروریزش = وزن آب پمپ‌شده \times ارتفاع بالا رفتن آب. این مطلب را می‌توان طور دیگری گفت: بیشینه کاری که چرخ آبی ما می‌تواند انجام دهد با کار انجام شده به‌وسیله آب در حال ریزشی که آن را به کار می‌اندازد برابر است.

قید بیشینه مهم است. چرخها و تسمه‌های محرک تحت تأثیر اصطکاک و عوامل دیگر کارکرد را کم‌بازده می‌کنند: کار واقعی که یک چرخ انجام خواهد داد در واقع از مقدار آرمانی ممکن کمتر خواهد بود. ولی حالت آرمانی حالت خاص مهمی است، و هر کس که سازوکاری برای انجام دادن کاری عملی تحت شرایط واقعی طراحی می‌کند نمی‌تواند کران بالایی را که آن تعیین می‌کند، نادیده بگیرد.

اصطکاک

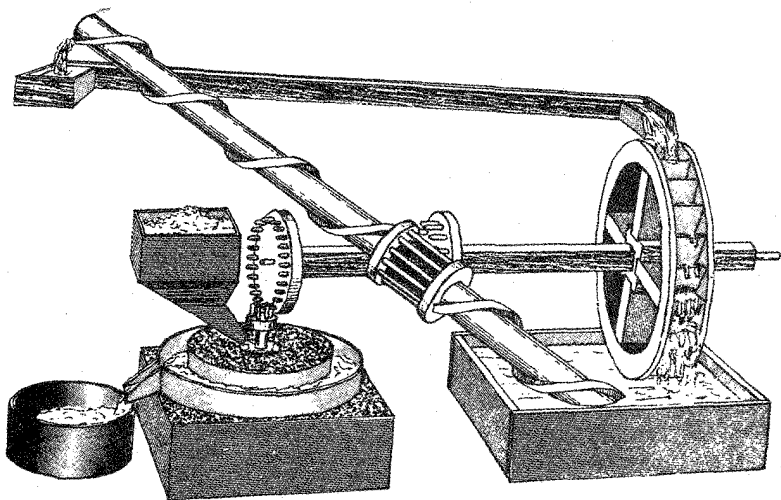
حال با روی آوردن به این پرسش که با یک مقدار معین کار چقدر حرکت می‌توان ایجاد کرد، خود را در آغاز عصر نوین علم، یعنی زمان گالیله، نیوتون، و همعصران آنها می‌یابیم. قبل از پیش رفتن می‌خواهیم پیشنهاد کنیم که خواننده آزمایش ساده‌ای انجام دهد که وسایل آن به آسانی در خانه یافت می‌شود: ساختن و مشاهده حرکت آونگ ساده، که تقریباً همه نکات مورد نیاز درباره مکانیک کلاسیک در اینجا را به زیبایی روشن می‌سازد.

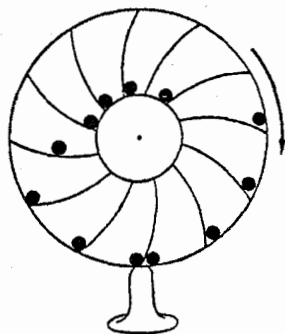
برای ساختن یک آونگ ساده، جسمی به وزن چند اونس را به یک نخ یا یک تکه ریسمان سبک به طول تقریباً یک متر ببندید، و انتهای دیگر نخ را به یک قلاب یا میخ به‌گونه‌ای ببندید که جسم بتواند مسافت ۳۰ تا ۴۰ سانتیمتر را آزادانه نوسان کند. حال جسم را به یک طرف ببرید، ریسمان را صاف نگاه‌دارید، و جسم را رها کنید. حرکت آن را تماشا کنید.

ماشینهای حرکت دائم

رابطه‌ای که برای بیشینه مقدار کاری که یک ماشین می‌تواند انجام دهد بیان شد، امروزه به‌اندازه کافی منطقی به‌نظر می‌رسد، ولی مدت زیادی طول کشید تا پذیرفته شود. تلاشهای مکرری، که تا قرن نوزدهم ادامه یافت، صورت گرفته بود تا نوعی سیستمهای نیروی آبی طراحی شود که در آنها ریزش آب را بتوان به‌گونه‌ای به‌کار برد که آب کافی را با پمپ به بالای آبشار برگرداند تا چرخش چرخ آبی برای همیشه حفظ شود، و هنوز توانایی انجام دادن کار دیگری را نیز داشته باشد. آنها نمونه‌های خاصی از وسیله‌ای به‌نام ماشین حرکت دائم هستند، که بنا به تعریف هر وسیله‌ای است که قادر به انجام دادن کاری بیشتر از کار لازم برای در حال حرکت نگه‌داشتن آن باشد. وسیله نشان داده شده در اینجا یک چرخ آبی است که هم چرخ را برای آسیا کردن غلات به کار می‌اندازد و هم آبی را پمپ می‌کند که خود چرخ را به‌کار می‌اندازد، و چرخ که به وسیله گلوله‌های متحرکی در یک حالت عدم توازن دائمی نگه‌داشته می‌شود، طوری که چرخش را برای همیشه حفظ می‌کند.

ماشین حرکت دائم، هنگامی که به کار می‌افتاد، می‌توانست کار لازم برای فعالیت خود و هم‌زمان مقدار نامحدودی کار خارجی را انجام دهد، و در نتیجه به ما چیزی در برابر هیچ چیز بدهد. مخترعان چنین ماشینهایی تلاشهای خود را به آب در حال ریزش محدود نکرده‌اند. اخیراً یک دستگاه الکتریکی را که مخترعش ادعا می‌کرد توانی بیش از توان ورودی لازم برای





به کار انداختنش می دهد، اداره ثبت اختراعات ایالات متحده رد کرد، به این دلیل که یک ماشین حرکت دائم بود و از این رو نمی توانست به صورت ادعا شده کار کند. قضیه به دادگاه ایالات متحده کشیده شد، که از اداره ثبت اختراعات پشتیبانی کرد.

بیشتر مخترعان ماشینهای حرکت دائم دانشمندان یا مهندسان کارآزموده نبوده اند، که هم به دلایل فلسفی و هم به دلایل تجربی، از قرون وسطی به یقین می دانستند که هیچگاه چنین دستگاهی نمی تواند ساخته شود. گالیله امکان ناپذیری آن را فرض کرد تا پیشگوییهای راجع به رفتار آونگها انجام دهد و بعداً با آزمایش آن را تأیید کرد. یک دانشمند گمنامتر اهل فلاندر^۱، سیمون استوین^۲، چند سال قبل از گالیله به این نوع استدلال رسید، و لئوناردو داوینچی یک صد سال زودتر بر هر دو پیشدستی کرده بود. داوینچی در یادداشتهایش، پس از توصیف چند طرح ماشین حرکت دائم، نوشت: "ای خیال پردازان حرکت دائم، چقدر خیالهای بیهوده در این تلاش پرداخته اید؟ بروید و جای خود را در کنار جویندگان طلا [کیمیگران] بگیرید."

جسم از یک طرف به طرف دیگر نوسان خواهد کرد. دامنه نوسان آن به تدریج کاهش خواهد یافت، و پس از یک دوره زمانی طولانی و نوسانهای زیاد به عقب و جلو در وضعیت قائم متوقف می شود. چون طول نخ ثابت است، می دانیم که جسم روی کمانی از یک دایره حرکت می کند، و بنابراین هنگامی که جسم به جلو و عقب نوسان می کند پی در پی بالا و پایین می رود: در دو انتهای نوسانش نسبت به حالت وسطی در ارتفاع بالاتری از زمین است. این امر چندان آشکار نیست ولی به آسانی نشان داده می شود که سرعت حرکت جسم در طی نوسان تغییر می کند: در وسط نوسان (هنگامی که در پایینترین جای خود است) بیشترین سرعت را دارد و در واقع برای یک لحظه در هر انتها به حالت سکون در می آید. در اینجا چشم ممکن است فریب بخورد بعضی

ارسطو، با چنین تجربه‌های فیزیکی معمولی، به بیان این رفتار به صورت یک قانون بنیادی طبیعت هدایت شده بود: حالت طبیعی هر جسم یک حالت سکون است. برای به حرکت در آوردن جسم به یک محرک — یگ نیروی خارجی — نیاز بود. گالیله فقط با یک عمل تخیلی توانست فراتر از ارسطو برود: او یک دنیای آرمانی اختراع کرد که در آن اصطکاک حذف شده بود. جسم متحرک در این دنیا در حرکت یکنواخت می ماند مگر اینکه نیرویی برای تغییر حالت حرکتش به آن اعمال شود. از این دید، اصطکاک فقط یکی از چند نیروی قادر به تغییر حرکت جسم است.

توجه کنید که هم ارسطو و هم گالیله توافق داشتند که در دنیای واقعی اجسام متوقف می شوند مگر اینکه چیزی یا کسی آنها را به حرکت وادارد. از دید ارسطو این وضع به این دلیل پیش می آید که سکون حالت طبیعی اجسام است. از دید گالیله این وضع به این دلیل پیش می آید که نیروهای اصطکاکی ناشی از حرکت آنها، آنها را کند می کنند.

سنتر نیوتون

در قرن هفدهم ایزاک نیوتون قوانین خود را، با تلفیق و گسترش درک گالیله به شکلی که برای مسائل گوناگون بسیاری قابل استفاده باشد، فرمولبندی کرد. این قوانین تغییرات سرعت و جهت حرکت اجسام را به شدت و جهت نیروهای وارد بر آنها ربط می دهند. برای محاسبه مدارهای سیاره‌ها — نخستین آزمون تجربی مهم آنها — لازم بود نیوتون به ویژه بداند که نیروی جاذبه چگونه به فاصله میان خورشید و هر سیاره بستگی دارد، و قدرت آن چقدر است. او چند فرض معقول را در قانون مشهور جاذبه گرانشی خود ترکیب کرد و سپس این قانون را همراه با قوانین حرکت خود به کار برد و توانست هر چیزی را که در آن زمان درباره چگونگی حرکت اجسام تحت تأثیر جاذبه شناخته شده بود، توجیه کند. این چند قانون، علاوه بر سیاره‌ها در مدارهایشان و مسیر ماه حول زمین، افتادن سیب، پرواز گلوله توپ، و نوسان آونگ را نیز توصیف می کنند.

کار نیوتون به عنوان بزرگترین پیشرفتی که تاکنون در دانش بشر رخ داده توصیف می شود. بررسی نتایج قوانین او و کاربردهایشان برای مسائلی که هرگز فکرش را نکرده بود به عنوان یکی از فعالیت‌های مهم فیزیکدانان در دو بیست سال آینده باقی ماند.

فرق بین جرم و وزن

در اینجا لازم نیست قوانین نیوتون را به طور کامل بیان کنیم، اما لازم است بعضی از مفاهیمی را که او در بیان آنها به کار برد درک کنیم. به ویژه، لازم است بدانیم جرم چیست، و لازم است آن را از وزن تمیز دهیم.

وزن به اندازه کافی آشناست: ما هر روز با آن سروکار داریم. هنگامی که یک جسم را بلند می‌کنیم وزن آن را حس می‌کنیم، و تجربه‌های ما به ما می‌گویند که هرگاه بلند کردن چیزی سخت باشد هل دادن آن نیز سخت است. ولی تفاوتی بین بلند کردن و هل دادن وجود دارد که به تفاوت بین وزن و جرم یک جسم مربوط می‌شود، تفاوتی که نیوتون هم هنگام فرمولبندی قانون جاذبه و هم قوانین حرکت خود بر آن واقف بود. می‌دانیم که وزن نیرویی ناشی از جاذبه گرانشی زمین است، و در فاصله‌های به اندازه کافی دور از زمین وزن دیگر وجود ندارد. ولی در فضا چیزی از آنچه ما روی زمین "وزن" نامیده‌ایم به جا می‌ماند. اگر جسمی در فضای عاری از جاذبه در حال سکون باشد و ما بخواهیم آن را حرکت دهیم باز هم لازم است به آن نیرو وارد کنیم. این مطلب را می‌توان، حتی در حضور جاذبه، با یک گاری کوچک که باری از آجر را حمل می‌کند و چرخهایش برای کاهش اصطکاک به خوبی روغنکاری شده‌اند، نیز آزمود. پی‌می‌بریم که به حرکت درآوردن گاری با سرعت نسبتاً بالا، حتی روی یک سطح افقی، به نیروی قابل ملاحظه‌ای نیاز دارد؛ و هنگامی که در حال حرکت است برای متوقف کردن آن به نیرویی به همان بزرگی نیاز است. اگر کسی وسوسه شود نیروهای لازم را به وزن آجرها نسبت دهد، باید به یاد بیاورد که حرکت افقی مستلزم انجام دادن کاری بر ضد جاذبه نیست. اگر می‌شد گاری و بار را درون یک سفینه فضایی ببریم و سعی کنیم این آزمایش را در فضای عاری از جاذبه انجام دهیم، نیروهای لازم برای به حرکت درآوردن یا کند کردن آن به همان مقدار می‌شد که برای حرکت افقی در روی زمین است.

این شیخ وزن، که در غیاب وزن حاضر است، چیست؟ نیوتون آن را جرم جسم نامید. او آزار، تا حدودی دوره‌ای، به عنوان "مقدار ماده" در یک جسم تعریف کرد؛ این کمیت خاصیتی است که اگر جاذبه روی آن اثر کند یا نکند یکسان می‌ماند و آن را می‌توان با نیروی لازم برای ایجاد تغییر معینی در سرعت جسم اندازه گرفت. جرم با آنچه لختی جسم نامیده می‌شود معادل است: دشواری به حرکت درآوردن جسم هنگامی که ساکن است و دشواری متوقف کردن آن به هنگامی که در حرکت است.

در نتیجه جرم جسم خاصیتی است که در غیاب جاذبه می‌توان آن را مشاهده کرد و اندازه گرفت. اندازه‌گیری مستلزم آن است که نخست یک استاندارد اختیاری از جرم برگزینیم، درست همان طور که استانداردهای اختیاری طول (متر، فوت) و زمان (ثانیه) را برگزیده‌ایم. استاندارد جرم که به طور بین‌المللی در آزمایشگاههای علمی به کار می‌رود، یعنی کیلوگرم، به عنوان جرم قطعه خاصی از آلیاژ پلاتین-ایریدیم تعریف می‌شود که در سور، نزدیک پاریس، نگهداری می‌شود، و نسخه‌هایی از آن در آزمایشگاههای استانداردها در سراسر دنیا وجود دارد.

جرم هر جسم دیگری را می‌توان علی‌الاصول با مقایسه با این استاندارد یا هر یک از نسخه‌های آن تعیین کرد. جرم را می‌توان با آنچه نیروی مرکزگیز نامیده می‌شود اندازه گرفت: ریسمانی را به

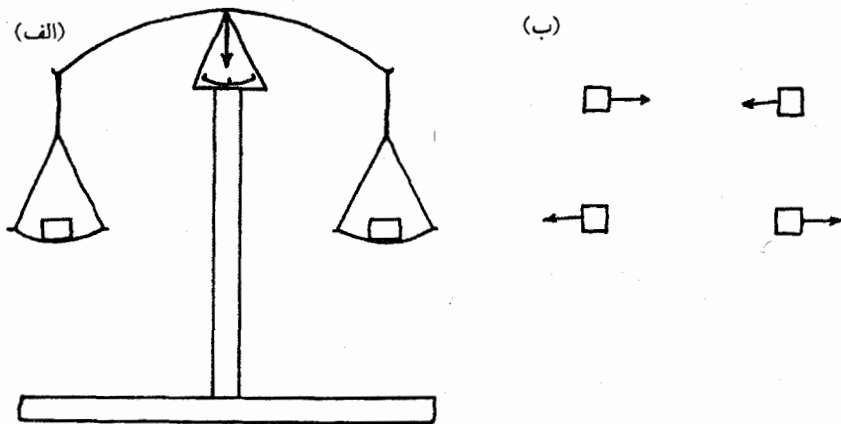
جسمی که بناست جرمش تعیین شود بندید و آن را با سرعت ثابتی در یک دایره بچرخانید. نیروی اعمال شده در امتداد ریمان توسط سرعت چرخش، طول ریمان، و جرم جسم تعیین می‌شود. اگر سرعت چرخش و طول ریمان یکسان نگه داشته شوند، جرمهای نسبی هر دو جسم با دو نیروی مرکزگیز متناسب‌اند.

این روش مبتنی بر یک نتیجه‌گیری، با استفاده از چند استدلال ریاضی، از قوانین نیوتون است. لازم است در اینجا دو تا از آنها را بیان کنیم: (۱) اگر نیروی بر جسم وارد نشود، سرعت و جهت حرکت آن یکسان می‌ماند. (۲) برای تغییر سرعت جسم یا جهت حرکت آن، نیرویی باید به جسم اعمال شود. هر چه نیرو بزرگتر باشد، تغییر بیشتر است؛ ولی هر چه جرم جسم بیشتر باشد، تغییر کمتر است — این فقط به این معنی است که به حرکت درآوردن اجسام سنگینتر یا تغییر سرعت یا جهت حرکت آنها اگر در حرکت باشند، سخت‌تر است.

قانون گرانی نیوتون

برای استفاده از این قوانین برای پیشگویی چگونگی حرکت سیاره‌ها یا سیبها تحت تأثیر نیروی جاذبه، لازم بود نیوتون شدت نیروی گرانشی را روی جسمی واقع در سطح زمین بداند. او و گالیله می‌دانستند که، هنگامی که مقاومت هوا نادیده گرفته شود، اجسام سنگین و اجسام سبک با سرعتهای شتابدار یکسانی می‌افتند. شتاب بنا به تعریف آهنگ تغییر حرکت است: این مفهوم تغییر در سرعت یا جهت را در بر می‌گیرد. شتاب را در خودروی در حال حرکت هنگامی که ناگهان گاز داده می‌شود (تغییر سرعت) یا هنگامی که خودرو ناگهان منحرف شود (تغییر جهت)، حس می‌کنیم. اگر نیروی جاذبه روی همه اجسام یکسان بود، اجسام کم‌جرم‌تر بیشتر شتاب می‌گرفتند و سریعتر می‌افتادند، ولی چنین نیست. چون شتاب رو به پایین برای همه اجسام، با هر جرمی، یکسان بود، نتیجه شد که نیروی گرانشی روی یک جسم، هر چه جرمش بیشتر باشد، بیشتر است. پس این نیروی گرانشی بیشتر، فقط می‌تواند بر مقاومت بیشتر جسمی با جرم بیشتر که بناست شتاب داده شود، غلبه کند. خلاصه اینکه جرم هر جسم، خاصیتی که مستقل از گرانش تعریف می‌شود، شدت نیروی گرانشی وارد بر این جسم را تعیین می‌کند.

بنابراین نیوتون در این قانون جاذبه گرانشی فرض کرد که شدت نیروی گرانی میان دو جسم با حاصلضرب جرمهای آنها متناسب است. اگر چه او دلایل خوبی برای این فرض داشت، نکته شگفت‌آوری درباره آن وجود دارد: چرا باید بین دو جسم نیروی جاذبه‌ای متناسب با دشواری به حرکت درآوردن هر یک از آنها وجود داشته باشد؟ با وجود این ابهام، این فرض به قدری خوب عمل کرد که به مدت بیش از دو بیست سال هیچ کس به فکر زیر سؤال بردن آن نیفتاد، و در آن وقت هم اینشتینی را لازم داشت (فصل ۱۵ را ببینید).



شکل ۲-۳ جرم و وزن.

جرم هر جسم را می‌توان با یک جرم استاندارد انتخابی دلخواه مقایسه کرد. (الف) اگر یک میدان گرانشی وجود داشته باشد، وزنه‌های دو جسم را در ترازویی با بازوهای مساوی مقایسه کنید؛ (ب) اگر وجود نداشته باشد، دو جسم را با سرعت‌های مساوی در مسیر یک برخورد مستقیم قرار دهید. اگر جرم‌هایشان مساوی باشند، سرعت‌هایشان پس از برخورد نیز مساوی خواهند بود.

نیروی جاذبه که بر اثر گرانی زمین بر اجسام واقع در سطح آن وارد می‌شود با زیاد شدن جرم بیشتر می‌شود، و چون این نیروی جاذبه چیزی است که ما به عنوان "وزن" می‌شناسیم، می‌توان رابطه میان وزن w یک جسم و جرم m آن را با معادله $w = g \times m$ بیان کرد، که در آن g شدت میدان گرانشی زمین در سطح آن است. شدت میدان گرانشی یک سیاره یا یک ستاره، طبق فرض نیوتون، به دو چیز بستگی دارد: جرم سیاره یا ستاره و فاصله‌ای که ناظر از مرکز آن دارد. وزن هر جسم در ماه از وزن آن در زمین کمتر، و در مشتری بیشتر است، که از اختلاف‌های جرم و اندازه سیاره‌ها و ماه نتیجه می‌شود. مقدار عددی g را می‌توان بدون دانستن جرم یا اندازه زمین به آسانی از وزن کیلوگرم استاندارد تعیین کرد. معادله بالا روش سریع و آسانی برای اندازه‌گیری جرم هر جسم ارائه می‌دهد: مقایسه وزن آن با وزن آن استاندارد انتخابی دلخواه، آزمایشی که در روی ماه یا مشتری (دست‌کم، علی‌الاصول) به همان سهولت انجامش در روی زمین انجام‌شدنی است. اگرچه می‌توان جرم هر جسم را بدون استفاده از نیروی گرانی تعیین کرد، وزن کردن آن معمولاً آسانتر است (شکل ۲-۳). یکی از ویژگی‌های بسیار مهم جرم (تا آنجا که به فیزیک پیش از اینشتین مربوط می‌شود) تغییرناپذیری آن است. مانند انرژی، جرم نمی‌تواند ایجاد شود یا از بین برود؛ مقدار کل آن باید همیشه یکسان بماند.

انرژی جنبشی و پتانسیل

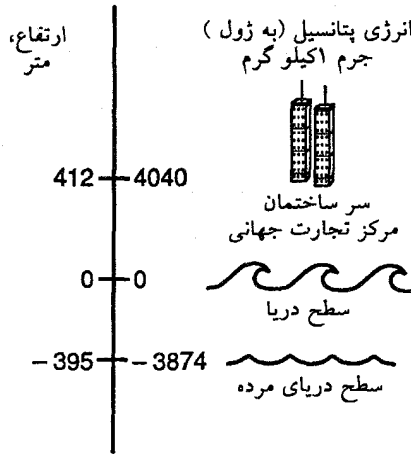
نیوتون همه قوانین مکانیک را به‌تهایی وضع نکرد. او پیشینیان—از جمله گالیله که در سال تولد او مرد— و همعصران بزرگی نیز داشت: دکارت در فرانسه، هویگنس در هلند، و رقیب بزرگ او در ابداع حساب دیفرانسیل و انتگرال، گوتفرید لایب‌نیتس آلمانی. این مردان تعدادی از اصول مکانیک و حرکت را مستقل از نیوتون کشف کردند، ولی پس از مدتی دیگران نشان دادند که هر چه آنها کشف کردند از قوانین نیوتون نتیجه می‌شد.

گوتفرید و بلهلم فون لایب‌نیتس مردی با علایق و دستاوردهای گوناگون چشمگیری بود. او در زمینه‌های ریاضیات، علوم، مهندسی، الهیات، و متافیزیک فعال بود و در همان حال حرفه پرمشغله‌ای را در زمینه فعالیت‌های اجتماعی و سیاسی نیز داشت. نگرش فلسفی عموماً خوش‌بینانه او سبب شد که ولتر در کانديد او را به‌عنوان پانگولوس فیلسوف، که در نظر او در این بهترین دنیاهای ممکن همه چیز بهترین حالت را دارد، به تمسخر بگیرد.

در حوزه مکانیک، لایب‌نیتس به اهمیت خاص ویژگی همراه یک جسم متحرک که او آن را *vis viva* یا “نیروی حیات” نامید، پی برد، و آن را به‌عنوان حاصلضرب جرم جسم در مربع سرعتش تعریف کرد:

$$mv^2 = \text{نیروی حیات}$$

اصطلاح جدید برای مفهوم نیروی حیات انرژی جنبشی است، یعنی انرژی که جسم به واسطه حرکت بودن دارد. اما، امروزه انرژی جنبشی به‌صورت نیمی از حاصلضرب m و v^2 تعریف می‌شود. این تعریف به‌سبب رابطه انرژی حرکت با نوع دیگر انرژی، انرژی پتانسیل، انتخاب شده است. ما در بحث خود دربارهٔ اهرم نشان دادیم که هر جسم که وزنی دارد و در ارتفاع معینی در میدان جاذبه زمین قرار دارد می‌تواند از طریق اهرم روی جسم دیگری کار انجام دهد، تا این جسم دوم را به ارتفاع بالاتری ببرد و خودش طی این فرایند پایین بیاید. می‌توان گفت جسم اول “پتانسیلی برای انجام‌دادن کار” دارد که با جرم آن، شدت جاذبه زمین (g)، و ارتفاع آن تعیین می‌شود. هنگامی که جسم دیگری را بالا می‌برد روی آن کار انجام می‌دهد، و با پایین رفتن خود مقداری از پتانسیل انجام دادن کار خود را از دست می‌دهد در حالی که جسم دوم، به هنگام بالا رفتن، مقدار یکسانی پتانسیل انجام دادن کار به‌دست می‌آورد. “پتانسیل انجام دادن کار” (ما به‌اختصار، و عجالتاً، از واژه پتانسیل استفاده خواهیم کرد) هر جسم را می‌توان با یک مقدار عددی مشخص کرد به شرط اینکه یک سطح مبنای اختیاری انتخاب کنیم تا ارتفاع آن را نسبت به آن اندازه بگیریم؛ برای این منظور معمولاً از میانگین سطح دریا استفاده می‌شود. در نتیجه پتانسیل



شکل ۲-۴ انرژی پتانسیل.

برای سهولت، انرژی پتانسیل گرانشی را می‌توان نسبت به سطح دریا اندازه گرفت. اگر سطح دریا را به عنوان نقطه مبنا برگزینیم، جسم واقع در بالای یک ساختمان بلند در بالای سطح دریا انرژی پتانسیل مثبت، و جسم واقع در زیر سطح دریا انرژی پتانسیل منفی دارد.

برابر است با حاصلضرب وزن در ارتفاع نسبت به سطح دریا. روشن است که هر جسم در سطح دریا پتانسیل صفر دارد، زیرا ارتفاعش نسبت به سطح دریا صفر است. این مطلب به این معنی نیست که نمی‌تواند هیچ کاری انجام دهد: می‌توانستیم این جسم را برای بالا کشیدن جسم دیگر واقع در دره مرگ یا نزدیک بحرالمتیت، خیلی پایینتر از سطح دریا ولی باز هم در میدان جاذبه زمین، به‌کار ببریم. طبق تعریف ما، پتانسیل اکنون منفی است، اما با کاهش بیشتر پتانسیل منفی فعلی این جسم می‌توان آن را وادار کرد کار بیشتری انجام دهد. این مانند داشتن یک حساب بانکی با حق بی‌اندازه اضافه برداشت است (شکل ۲-۴). به‌عنوان جانشینی برای سطح دریا، می‌توانستیم از کف دره مرگ به‌عنوان سطح مبنا خود استفاده کنیم، ولی ما به‌ندرت این کار را می‌کنیم.

سرعت سقوط

حال هر جسم واقع در ارتفاع معینی در بالای سطح زمین می‌تواند پتانسیل خود را بدون اینکه واقعاً هیچ کاری انجام دهد از دست بدهد. ساده است: فقط آن را به زمین بیندازید. هنگامی که می‌افتد هیچ وزنی بالا کشیده نمی‌شود. ولی هنگام سقوط سرعت افتادن آن افزایش می‌یابد، و هر چه بیشتر سقوط کند سرعتش بیشتر می‌شود. آیا می‌توان سرعتی را که جسم به‌دست می‌آورد

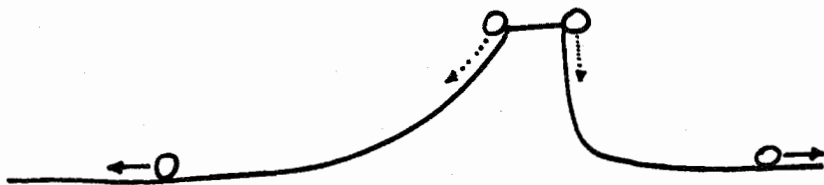
از افت پتانسیل آن (کاهش در حاصلضرب وزن در ارتفاع) محاسبه کرد؟ آیا انتظار داریم سرعت v متناسب با ارتفاعی که جسم سقوط کرده است افزایش یابد، یا رابطه پیچیده‌تر است؟ این پرسشی است که لایب‌نیتس، با مطرح کردن مفهوم نیروی حیات پاسخ داد. به بیان کوتاه، او توانست ثابت کند که هنگامی که حاصلضرب وزن در ارتفاع کاهش می‌یابد، این نیروی حیات، نه سرعت، است که متناسب با مسافت سقوط افزایش می‌یابد. به‌طور مشخص، کاهش پتانسیل با نصف افزایش نیروی حیات برابر است. برای تکرار این مطلب به‌صورت نماد، اگر v سرعت جسمی با وزن w پس از سقوط از ارتفاع h باشد، داریم

$$w \times h = \frac{1}{2}mv^2$$

این معادله به‌ما می‌گوید که هر جسم سقوط‌کننده باید چهار برابر سقوط کند تا سرعتش دو برابر شود. در واژگان جدید، آنچه ما ناشیانه "پتانسیل انجام دادن کار" نامیدیم اکنون انرژی پتانسیل است، و این معادله صرفاً می‌گوید که جسم آنچه را که به‌صورت انرژی پتانسیل از دست می‌دهد به‌صورت انرژی جنبشی به‌دست می‌آورد. البته، لایب‌نیتس از اصطلاح انرژی پتانسیل استفاده نکرد؛ نامی که او برای پتانسیل از دست رفته به کار برد *vis mortuum* یا "نیروی مرده" بود. جسم ساکن هیچ انرژی حرکت ندارد، ولی توانایی ایجاد حرکت را دارد. چنانکه خواهیم دید رابطه بین انرژی پتانسیل و جنبشی هنگامی که جسم سقوط می‌کند حالت خاصی از قانون اول، و کاربردی برای دنیای بدون اصطکاک، است.

گالیله نیز مشاهده کرده بود که این مربع سرعت سقوط است که با مسافت سقوط تغییر می‌کند، نه خود سرعت. او این مطلب را با مطالعه سرعت‌های سقوط اجسام، که بدون ابزارهای جدید، مانند دوربینهای سریع و نوردی استروبوسکوپیکی، دارای دقت قابل اندازه‌گیری نیست، کشف نکرد. در عوض، او با ابتکار زیرکانهٔ غرزاندن اجسام روی سطوحی با شیب ملایم که خیلی آهسته‌تر از اجسام در سقوط آزاد شتاب می‌گرفتند این کار را انجام داد. او فرض کرد سرعت جسمی که به‌طور قائم 1 سانتیمتر پایین می‌آید همان سرعت است خواه در اثر سقوط آزاد باشد یا لغزیدن روی سطحی با شیب ملایم (با شیبی آن قدر ملایم که جسم برای آنکه 1 سانتیمتر به‌طور قائم پایین بیاید ممکن است یک متر روی سطح حرکت کند). جسم بر روی سطح بسیار دیرتر از جسم در سقوط آزاد مسافت قائم یکسانی را طی می‌کند، که این امر مشاهده و اندازه‌گیری را آسانتر می‌کند (شکل ۲-۵).

آونگ ساده که در آغاز این فصل توصیف شد چیزی شبیه اجسام واقع بر روی سطح شیبدار گالیله است. هنگامی که نخ نگهدارنده در حالت کشیده نگه‌داشته شود و جسم از حالت سکونش دور شود، به طرف بالا و همین‌طور به پهلو حرکت می‌کند. البته مسافت قائم که جسم بالا می‌رود



شکل ۲-۵ سقوط اجسام در امتداد سطحهای شیبدار.

گالیله توانست سرعتهای به دست آمده بر اثر سقوط اجسام را با ”رها کردن“ آنها روی سطحهای شیبدار مشاهده کند. سرعت جسم هنگامی که به بخش مسطح مسیرش می‌رسد بستگی دارد به ارتفاعی که از آن رها شده است اما به شیب مسیر بستگی ندارد. از این رو، دو گلوله نشان داده شده هنگامی که به زمین مسطح می‌رسند هر دو با سرعت یکسانی حرکت خواهند کرد، زیرا از یک ارتفاع رها شده‌اند. در این آزمایش دنیا را بدون اصطکاک فرض می‌کنیم؛ در دنیای واقعی اصطکاک را می‌توان به حداقل رساند، ولی نمی‌توان آن را حذف کرد.

بسیار کوتاه‌تر از مسافتی است که در امتداد کمان مسیر حرکت، از یک انتهای نوسان به انتهای دیگر، طی می‌کند. نتیجه می‌شود که هنگامی که آن را با دست به یک طرف جابه‌جا می‌کنیم، مقدار کار $w \times h$ روی آن انجام می‌دهیم، که در آن h تغییر وضعیت قائم است که ما ایجاد کرده‌ایم، و این کار انرژی پتانسیل آن را افزایش می‌دهد. هنگامی که جسم را رها می‌کنیم، جسم ”سقوط می‌کند“—در واقع در امتداد یک کمان حرکت می‌کند، ولی نیروی محرک برای حرکت از جابه‌جایی به طرف بالا که ما به آن دادیم ناشی می‌شود. هنگامی که پایین می‌رود انرژی پتانسیلی که ما با جابه‌جا کردنش به آن دادیم کاهش می‌یابد و انرژی جنبشی به نوبه خود افزایش می‌یابد تا آنکه جسم به پایینترین وضعیت (که نخ نگهدارنده در آن قائم است) برسد. اما جسم بی حرکت نمی‌ماند. جسم در حرکت است و با گذشتن از وضعیت پایین به حرکت ادامه می‌دهد؛ حال به خرج انرژی جنبشی انرژی پتانسیل به دست می‌آورد. هنگامی که به (تقریباً) همان ارتفاعی در بالای زمین می‌رسد که در آغاز از آن رها شده بود، دیگر انرژی جنبشی ندارد—انرژی از جنبشی به پتانسیل تبدیل شده است—و دوباره سقوط را آغاز می‌کند. از اینجا همین فرایند تکرار می‌شود، تا آنکه اصطکاک، که طی هر بار نوسان در جهت کاهش حرکت آونگ عمل می‌کند، سرانجام آن را متوقف می‌کند.

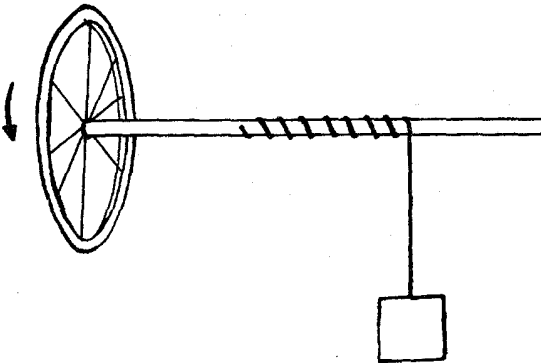
چرخهای لنگر

انرژی پتانسیل—جاذبه‌ای، شیمیایی، یا هسته‌ای—را می‌توان قبل از استفاده به طور تقریباً نامحدود ذخیره کرد. ولی انرژی جنبشی نمی‌تواند مدت طولانی به آن شکل بماند—اصطکاک

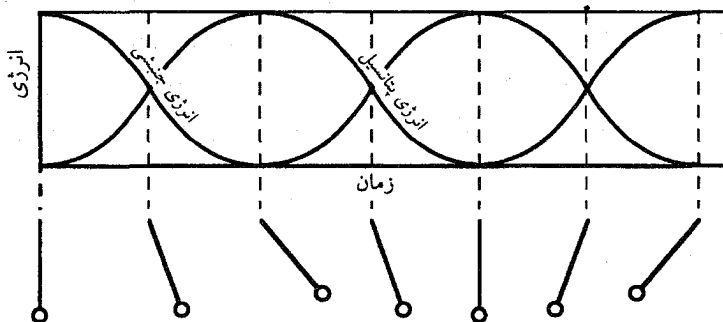
دائماً آن را کاهش می‌دهد. اما، در بسیاری از کاربردها ذخیره انرژی به صورت حرکت برای دوره‌های کوتاه از زمان سودمند است— از آن می‌توان در صورت نیاز به سرعت استفاده کرد. موتور خودرو نمی‌تواند چرخها را مستقیماً بچرخاند. در عوض، سرعت چرخش یک چرخ لنگر سنگین را افزایش می‌دهد، و هنگامی که می‌خواهیم خودرو را حرکت دهیم چرخ لنگر را از طریق دستگاه انتقال به چرخها وصل می‌کنیم.

انرژی جنبشی یک چرخ در حال چرخش چیست؟ فرمول $\frac{1}{2}mv^2$ باز هم به کار می‌رود، ولی قسمت‌های متفاوت چرخ با سرعت‌های متفاوت حرکت می‌کند (همان‌طور که هرکس که به دقت به صفحه گرامافون روی یک صفحه گردان نگاه کرده باشد می‌داند). اگر تصور کنیم که چرخ به تکه‌های بسیار کوچک، هر کدام با جرم کوچک یکسان m ، تقسیم شده باشد، هر تکه دارای انرژی جنبشی $\frac{1}{2}mv^2$ است. با در نظر گرفتن این مطلب که سرعت v برای هر تکه متفاوت است، باید همه انرژی‌های جنبشی تکه‌ها را با هم جمع کنیم تا انرژی کل برای چرخ را به دست آوریم. انجام دادن این کار به کمک حساب دیفرانسیل و انتگرال آسان است. خلاصه کلام اینکه انرژی جنبشی چرخ لنگر به جرم، ابعاد، و مربع آهنگ چرخش آن (که، مثلاً، بر حسب rpm بیان می‌شود) بستگی دارد.

در چرخ لنگر نشان داده شده در اینجا، وزنه‌ای از طنابی پیچیده شده به دور میله‌ای که چرخ لنگر روی آن می‌چرخد آویزان است. این مجموعه، درست مانند آونگ، قابلیت تبدیل انرژی‌های پتانسیل و جنبشی را روشن می‌سازد. اگر چرخ لنگر در حالت سکون باشد، هنگامی که وزنه پایین می‌رود به حرکت در می‌آید (یعنی بدین وسیله انرژی جنبشی کسب می‌کند). اگر چرخ لنگر به سرعت بچرخد می‌تواند وزنه را بالا ببرد، و به وزنه به خرج انرژی جنبشی خودش انرژی پتانسیل بدهد.



انرژی کل
آونگ



شکل ۲-۶ انرژی و آونگ.

انرژیهای جنبشی و پتانسیل یک آونگ بی‌اصطکاک ایده‌آل حین نوسانات آونگ با گذشت زمان تغییر می‌کند، ولی انرژی کل ثابت می‌ماند. انرژیهای جنبشی و پتانسیل کاملاً "ناهمفازند"، هر کدام هنگامی به بیشینه می‌رسد که دیگری به کمینه رسیده باشد، ولی مجموع آنها همیشه همان انرژی کل را می‌دهد.

نتیجه را برای سقوط اجسام به طور عام، و آونگ به طور خاص، به صورت

$$\text{افزایش انرژی جنبشی } (KE) = \text{کاهش انرژی پتانسیل } (PE)$$

بیان کرده‌ایم. این معادله را می‌توان با معرفی این فکر ساده کرد که کل سیستم را می‌توان طوری تصور کرد که در هر لحظه هم انرژی پتانسیل و هم انرژی جنبشی داشته باشد، و می‌توان آنها را جمع کرد و انرژی کل E را به دست آورد.

$$E = PE + KE$$

$$E = (w \times h) + \left(\frac{1}{2}mv^2\right)$$

حال معنی عبارت ما این است که با حرکت دادن سیستم انرژی کل تغییر نمی‌کند. شکل ۲-۶ این مطلب را برای آونگ روشن می‌سازد. بدیهی است که افزایش انرژی جنبشی باید با کاهش در پتانسیل جبران شود، یا برعکس. انرژی کل E که به آونگ داده می‌شود به این بستگی دارد که جسم آویزان را در آغاز چقدر جابه‌جا کنیم: می‌توانیم به آن مقدار زیاد یا کمی انرژی بدهیم. ولی زمانی که آن را رها می‌کنیم و می‌گذاریم نوسان کند، این انرژی باید ثابت بماند.

ولی البته چنین نمی‌ماند. دامنه به تدریج به سبب اصطکاک کاهش می‌یابد، جسم در پایینترین نقطه نوسان به حال سکون در می‌آید، و انرژی داده شده به آن "ناپدید" می‌شود. این ناپدید شدن انرژی مکانیکی چندان به عنوان یک مسئله یا تناقض در مکانیک تلقی نشده بود. اصطکاک به عنوان یک نیرو با نیروهای دیگر صرفاً از نظر آثارش تفاوت داشت. با وجود این، اقلیت کوچکی از دانشمندان، با توجه به اینکه اصطکاک یک اثر گرمایشی ایجاد می‌کرد، اظهار کردند که انرژی مکانیکی هنوز هم به شکل دیگری وجود دارد. معلوم شد اثبات این مطلب از اظهار آن مشکلتر است.

گرمای حاصل از کار: قانون اول

مطالعهٔ پدیدهٔ گرما، همانند مکانیک، از یونان باستان آغاز شد. در انتهای قرن هجدهم، پس از اختراع ماشین بخار، یک نظریهٔ واحد و جامع گرما — به نام نظریهٔ کالریک — حمایت بیشتر دانشمندان را کسب کرد. پس گرما به عنوان یک جسم مادی (“کالریک”) در نظر گرفته شد که حضورش همان چیزی بود که جسم گرم را گرم می‌کرد. این نظریه، که مستقل از قوانین مکانیک ظهور کرد، پاسخهای منطقی به پرسشهایی مانند اینکه چرا اجسام گرم منبسط می‌شوند، چرا آب هنگام گرم شدن می‌جوشد، بخار منبسط شونده چه مقدار کار می‌تواند انجام دهد، و مانند آن، داد. به کمک آن روشهای تجربی دقیقی برای اندازه‌گیری مقادیر گرما، شبیه روشهایی که امروز به کار می‌بریم، ابداع شد. هم نام و هم مفهوم کالری، که یک واحد مقدار گرماست، یادگارهای نظریهٔ کالریک‌اند.

اما پشتیبانی از این نظریه همگانی نبود. این مشاهدهٔ قدیمی که اصطکاک گرما ایجاد می‌کند، سبب شد برخی فلاسفه و دانشمندان نتیجه بگیرند که گرما ماده نیست بلکه شکلی از حرکت است. افلاطون در گفتمان تیمائوس اظهار داشت: “گرما و آتش... خود بر اثر برخورد و اصطکاک ایجاد می‌شوند؛ ولی این حرکت است. آیا اینها منشأ آتش نیستند؟” فرانسویس بیکن، با آگاهی از ایجاد گرما بر اثر اصطکاک و حرکت پرجنبش مایعات در حال جوش، نتیجه گرفت که جوهر اصلی گرما... حرکت است، و نه چیز دیگر. “گالیله و نیوتون، و همچنین جان لاک فیلسوف، نیز به این نظر

معتقد بودند: "محورهای چوبی ارابه و کالسکه اغلب داغ می‌شوند، و گاه به درجه‌ای که بر اثر مالش [لولای] چرخها روی آنها، مشتعل می‌شوند... گرما جنب‌وجوش بسیار شدید اجزای نامحسوس جسم است، که در ما احساسی ایجاد می‌کند که از آنجا ما جسم را گرم می‌نامیم." لایب‌نیتس ناپدید شدن نیروی حیات را در فرایندهای اصطکاکی چنین توضیح داد: "این افت فقط در ظاهر صورت می‌گیرد. نیروها [ی حیات] از بین نمی‌روند بلکه در میان قسمتهای کوچک پخش می‌شوند."

در ۱۷۳۸ دانیل برنولی، ریاضیدان و فیزیکدانی در دانشگاه بازل، رساله مهم هیدرودینامیک را درباره جریان شاره‌ها به چاپ رساند. در فصل "درباره خواص و حرکت‌های شاره‌های کشسان [گازها]، به‌ویژه هوا"، او این فرضیه را مطرح کرد که گاز مجموعه‌ای از ذرات متحرک پرسرعت است و فشار آن از برخوردهای ذرات متحرک به دیواره‌های ظرف ناشی می‌شود. برنولی نشان داد که فشار گاز با تعداد ذرات درون ظرف و متوسط نیروی حیات آنها متناسب است؛ او اظهار داشت، هنگامی که گاز گرم می‌شود متوسط نیروی حیات، و در نتیجه فشار، افزایش می‌یابد. ولی نظریه "ذره متحرک" برنولی هیچ چیزی را که نظریه با مقبولیت گسترده کالریک قبلاً توضیح نداده بود، توضیح نداد، و با وجود آنکه هیدرودینامیک اثر مهمی بود، که در سرتاسر قرن هجدهم چاپ می‌شد و به‌کار می‌رفت، نظریات او تأثیر مشخصی نداشت.

تضاد بین دو نظریه، کالریک و جنبشی، به‌عنوان مطالعه یک پرونده در کشفیات علمی جالب است، و ما در این فصل آن را به‌اختصار بیان خواهیم کرد. این موضوع در دهه ۱۸۴۰-۱۸۵۰، عمدتاً با کار دانشمند غیرحرفه‌ای انگلیسی جیمز ژول، به‌طور قطعی حل‌وفصل شد. ژول روشهای اندازه‌گیری مقادیر گرما را که طی سلطه نظریه کالریک ظهور یافت، به‌کار برد تا نشان دهد که یک برابری کمی بین انرژی مکانیکی (خواه جنبشی خواه پتانسیل) و گرما وجود دارد. تازه کشف شده بود که جریان الکتریکی را می‌شد با حرکت مکانیکی، مثلاً از ریزش آب، ایجاد کرد. ژول نشان داد که جریان الکتریکی در سیم گرما ایجاد می‌کند، و مقدار گرمای ایجاد شده دقیقاً از روی مقدار انرژی مکانیکی لازم برای ایجاد این جریان قابل پیش‌بینی است. در آزمایشهای دیگری او نشان داد که هنگامی که انرژی مکانیکی توسط اصطکاک ناپدید می‌شود، مقدار گرمای ایجاد شده توسط اصطکاک با انرژی مکانیکی همان رابطه‌ای را دارد که گرمای ایجاد شده به‌وسیله جریان الکتریکی در آزمایشهای الکتریکی او داشت.

کار ژول به دو نتیجه انجامید: اول اینکه گرما ماده نیست؛ پدیده گرما را می‌توان به‌وسیله انرژی مکانیکی توضیح داد: انرژی ذرات نامرئی — اتم‌ها و مولکولها — در ماده. دوم اینکه انرژی به‌عنوان کمیتی شناخته شد که به شکلهای بسیار گوناگون و قابل تبدیل — از جمله مکانیکی، شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی، کنشسانی، و گرمایی (گرما) — یافت می‌شود، ولی در همه تبدیلهایش مقدار کل آن هرگز تغییر نمی‌کند: انرژی بقا دارد. این، قانون اول ترمودینامیک است.

پیدایش نظریه کالریک

امپدوکلس از اهالی آگریجنوم در سیسیل در قرن پنجم قبل از میلاد ادعا کرد که چهار عنصر — خاک، هوا، آتش، و آب — دو نیروی محرکه — عشق و نفرت — وجود دارد. این مطلب زیاد علمی به نظر نمی‌آید، ولی امپدوکلس یک حقیقت مهم را با یک آزمایش علمی اثبات کرد: هوا، خواه در واقع یک عنصر باشد یا نباشد، دست‌کم، یک ماده است. آزمایش شامل یک ظرف بسته با سوراخهایی در بالا و پایین به نام پنگان بود (پنگان، یا «ساعت آبی»، گذشت زمان را با ریزش آهسته آب از سوراخ کوچکی در پایین اندازه می‌گرفت)؛ امپدوکلس انگشتش را روی سوراخ بالایی گذاشت و ظرف را در آب فرو برد. تا زمانی که او انگشتش را برداشت هیچ آبی از سوراخ پایینی وارد نشد. پس نتیجه گرفت که هوا ماده است. از دید جرج سارتون تاریخ‌نویس، این آزمایش جایگاهی ممتاز و دائمی برای او در تاریخ علم کسب کرد. طبق نظریه امپدوکلس، فرض می‌شد که همه مواد از ترکیباتی از چهار عنصر، با نسبت‌های مختلف، ساخته می‌شوند، و هر چه «آتش» موجود در یک جسم بیشتر باشد، آن جسم گرمتر خواهد بود.

در قرن هفدهم و اوایل قرن هجدهم، نظریه چهار عنصر منسوخ شده بود، ولی هنگامی که کیمیاگری به شیمی تبدیل می‌شد این نظر که یک «اصل» آتش یا اشتعال‌پذیری در دام بعضی انواع ماده افتاده است، پیشنهاد شد. این «اصل» را جی. ای. استال شیمیدان حوالی ۱۷۰۰ فلوژیستون نامید. فرایند اشتعال — سوختن زغال یا چوب، بیرون دادن شعله و گرما و برجا گذاردن خاکستر — به عنوان آزادسازی فلوژیستون شناخته شد. نقشی که هوا در فرایند اشتعال بازی می‌کرد به روشنی شناخته نشده بود.

تشریح قانونمند واکنشهای شیمیایی براساس فلوژیستون که توسط استال انجام شد به مدت یک قرن بر شیمی حاکم بود، تا اینکه در دهه ۱۷۹۰-۱۷۸۰ به وسیله آنتوان لاولوایه سرنگون شد. لاولوایه نشان داد که اشتعال آزادسازی فلوژیستون نیست بلکه ترکیبی از ماده مشتعل‌شونده با اکسیژن هواست، و نشان داد که هوا ترکیبی از دو عنصر اکسیژن و نیتروژن است. لاولوایه نخستین فهرست عناصری را که امروز به عنوان عنصر می‌شناسیم ارائه داد: علاوه بر اکسیژن و نیتروژن، هیدروژن، کربن، گوگرد، فسفر، و تعدادی از فلزات — طلا، نقره، مس، آهن و روی. در این فهرست دو «ماده» از نوعی کاملاً متفاوت نیز وجود داشت — نور، و ماده گرما، که او آن را کالریک نامید. برای تشخیص اینکه کدام یک عنصر بود و کدام یک نبود او از فرضیه «جرم نمی‌تواند ایجاد شود یا از بین برود» (بقا دارد)، همراه با یک ابزار علمی که قادر به اثبات آن بود استفاده کرد: ترازوی شیمیایی، که حتی در آن زمان دقت بالایی داشت.

در نظر لاولوایه کالریک، مانند دیگر مواد بنیادی، از اتمهای فناپذیر تشکیل شده بود. او نخستین کسی نبود که عقیده داشت گرما و نور هر دو ماده‌اند. دانشمندان قدیمتر نور و گرما را

”شاره‌های ظریف“، ماده‌هایی بدون ساختار مشخص، می‌دانستند؛ آنها را ”ظریف“ می‌نامیدند زیرا می‌توانستند به آسانی از لابه‌لای مادهٔ سخت نیز بگذرند، مثلاً نور از شیشه، و گرما از هر ماده‌ای می‌گذرد. این نظریه که نور از ذرات مادی تشکیل می‌شود در آن زمان از پشتوانهٔ اعتبار نیوتون برخوردار بود. الکتریسیته، که به آسانی در فلزات حرکت می‌کند، نیز به‌عنوان یک شارهٔ ظریف شناخته می‌شد.

یک خاصیت مهم کالریک را لاوازیه و همکارش لاپلاس ریاضی-فیزیکدان به‌طور قطع ثابت کردند: کالریک جرم قابل تشخیصی نداشت. آنها این مطلب را با سوزاندن موادی مانند کربن یا فسفر در ظرفهای بسته نشان دادند. این واکنشهای شیمیایی مقدار زیادی گرما دادند که از ظرفها خارج می‌شدند در حالی که محصولات شیمیایی واکنش نمی‌توانستند خارج شوند. جرم ظرفهای بسته در طی مدت احتراق با وجود از دست دادن ”کالریک“ به اطراف تغییر نمی‌کرد.

با وجود اینکه کالریک جرم نداشت، هنگامی که به آن به‌عنوان ترکیبی از اتمهای فناناپذیر می‌نگریستند، نتیجه می‌شد که کالریک نیز، مانند هر یک از عناصر دیگر، باید بقا داشته باشد. درست همان‌طور که لاوازیه توانست با ترازوی شیمیایی دقیق خود نشان دهد که عناصری مانند کربن یا اکسیژن را می‌توان از یک سری کامل تغییرات شیمیایی گذراند بدون اینکه هیچ تغییری در مقادیر عناصر ایجاد شود، این مطلب در مورد مقدار کالریک نیز باید درست باشد. اینکه کالریک جرم نداشت فقط به این معنی بود که راه دیگری برای اندازه‌گیری مقادیر آن لازم بود، و چنانکه خواهیم دید، لاوازیه خیلی زود راهی پیدا کرد.

نظریهٔ کالریک چه چیز را توضیح می‌دهد؟

در پایان قرن هجدهم جامعهٔ علمی عمدتاً نظریهٔ کالریک را پذیرفته بود و آن را برای تشریح و پیش‌بینی پدیده‌های دربرگیرندهٔ گرما به‌کار می‌برد. فرض می‌شد اتمهای کالریک یکدیگر را دفع می‌کنند ولی به اتمهای انواع عادی ماده جذب می‌شوند. اتمهای مادهٔ عادی یکدیگر را جذب می‌کنند، همان‌طور که این حقیقت نشان می‌دهد که گازها، که اتمهایشان پراکنده‌اند، در هنگام سرد شدن چگالیده می‌شوند و نخست به‌صورت مایع و سپس به شکل مواد جامد، که اتمهایشان نزدیک هم قرار می‌گیرند، در می‌آیند. دانشمندان عقیده داشتند که هنگامی که اجسام جامد سرد گرم می‌شوند اتمهای اضافی کالریک وارد ماده می‌شوند، خود را به اتمهای عادی می‌چسبانند، و نیروهای جاذبهٔ آنها را کاهش می‌دهند. نتیجه آن انبساط بر اثر گرما، و سرانجام ذوب و تبدیل شدن به یک مایع است. با جذب کالریک کافی، خوددافعهٔ کالریک بر همهٔ جاذبهٔ بین ذرات ماده غلبه می‌کند؛ در نتیجه مایعات می‌جوشند و به گاز تبدیل می‌شوند، که در آن اتمهای کالریک چسبیده

به مولکولها یکدیگر را با چنان شدتی دفع می‌کنند که اگر به وسیلهٔ ظرفی محبوس نشوند گازها به طور نامحدود منبسط می‌شوند. هر چه دمای گاز بیشتر باشد، مقدار کالریک دوروبر هر اتم بیشتر است، که به دافعهٔ متقابل بیشتر و در نتیجه فشار بیشتر به دیواره‌های ظرف می‌انجامد. در حقیقت گازها هر چه گرمتر باشند فشار بیشتری اعمال می‌کنند. همه چیز جور در می‌آید. نظریهٔ جنبشی، برعکس، به نظر نمی‌رسید که توضیحی دربارهٔ انبساط بر اثر گرم شدن یا تغییرات از جامد به مایع به گاز ارائه دهد.

مفهوم اصلی نظریهٔ کالریک این بود که گرما، به عنوان یک مادهٔ بنیادی، بقا دارد: مقدار کل آن باید بدون تغییر می‌ماند. گرما نمی‌توانست ایجاد شود یا از بین برود؛ آنچه یک جسم به دست می‌آورد جسم دیگری باید از دست می‌داد. این یک پیشگویی بود که به نظر می‌رسید به اندازهٔ کافی مورد تأیید اکثر آزمایشهایی که برای آزمودن آن طراحی شده بودند قرار گرفته بود.

دما، گرما، و تعادل گرما

همهٔ ما با دماسنج به عنوان یک وسیلهٔ تعیین میزان کمی احساس ”گرمی“ و ”سردی“، یعنی میزانی که ما دما می‌نامیم، آشنا هستیم. همچنین می‌دانیم که مقادیر عددی داده شده به وسیلهٔ دماسنجه تا حدی اختیاری است — ما می‌توانیم از مقیاسهای فارهائیت یا سلسیوس (سانتیگراد) با سهولت یکسان استفاده کنیم: نقطهٔ ذوب یخ 0°C یا 32°F ، و نقطهٔ جوش آب 100°C یا 212°F است، که هر دو در فشار جو عادی‌اند. دماسنج را گالیله، با استفاده از انبساط هوا به عنوان میزان دما اختراع کرد. ابزار او از یک حباب شیشه‌ای با یک لولهٔ بلند متصل به آن تشکیل شده بود، که انتهای باز آن زیر سطح آب درون یک ظرف گذارده شده بود. هنگامی که حباب سرد می‌شد، آب در لوله بالا می‌رفت؛ با گرم شدن حباب آب پایین می‌رفت. یک دوست پزشک گالیله از این وسیله برای تشخیص تب در بیمارانش استفاده می‌کرد. به زودی پی‌بردند که انبساط یک مایع امکان ساخت ابزار مطمئن‌تر و آسانتری را فراهم می‌کند. دماسنجهایی که در قرن هفدهم در فلورانس ایتالیا ساخته می‌شدند بسیار شبیه دماسنجهای امروزی بودند.

این یک مشاهدهٔ عادی است که اجسامی که از اطرافشان گرم‌ترند سرد می‌شوند، و اجسامی که سردترند گرم می‌شوند. حال وضعیتی را تجسم کنید که با دقت بیشتری کنترل می‌شود: یک یخدان که عایق بسیار خوبی فراهم می‌کند، و برای خنک نگه داشتن غذا به مدت دست‌کم چند ساعت حتی در یک روز گرم مناسب است. اگر یک شیء گرم (یک شیشه نوشابه ولرم) و یک شیء سرد (یک قطعه یخ) را با هم درون یخدان بگذاریم، انتظار داریم تمام اشیاء درون یخدان در مدت زمان نسبتاً کوتاهی به دمای کم‌وبیش یکنواختی برسند. اگر یخدان به جای یک عایق نسبتاً خوب یک عایق کامل بود، انتظار داشتیم هیچ تغییر دیگری در دما رخ ندهد. امروزه این اوضاع شگفت‌انگیزی

برای ما نیست، ولی یک مورد بدیهی نیست. "دماسنج" در واقع چه چیز را می‌خواند؟ چرا گذاردن اجسام متفاوت در تماس با یکدیگر سرانجام به دادن خواندهٔ یکسانی روی این ابزار می‌انجامد؟ هنگامی که تمایل به این برابر شدن دما، که پس از آن هیچ تغییری نمی‌توانست رخ دهد، نخستین بار در اواخر قرن هجدهم مشاهده شد، به درستی مشخص شد که به ما چیز مهمی—دقیقاً روشن نبود چه چیز—در بارهٔ ماهیت گرما و مفهوم دما می‌گوید. این حالت نهایی دمای یکنواخت را پزشک و شیمیدان اسکاتلندی جوزف بلک تعادل گرما نامید. چرا یک حالت تعادل باید وجود داشته باشد که در آن باید خواندهٔ دماسنج در همهٔ بخشهای سیستم یکسان باشد؟

مانسته‌های دما

بخشی از مسئلهٔ ارائهٔ یک توضیح آن است که واژه‌های دما و گرما در گفتگوی عادی دقیقاً متمایز نیستند. وجه تمایز لازم نخست به کمک نظریهٔ کالریک تبیین شد؛ اگرچه نظریهٔ کالریک منسوخ شده است، این وجه تمایز اهمیت خود را حفظ کرده است. آن را می‌توان از روی تشابه با چند پدیدهٔ آشنای دیگر روشن ساخت. یک وجه تشابه با دما در این گفته خلاصه می‌شود که "آب سطح خود را می‌جوید." قهوه جوشهای بزرگی که در رستورانها می‌بینیم از فلز ساخته می‌شوند و در نتیجه کدرند، ما نمی‌توانیم بگوییم که قهوه جوش پر است یا خالی مگر اینکه یک لولهٔ شیشه‌ای قائم به پهلوئی آن چسبیده باشد، در حالی که لوله‌های افقی کوتاهی از بالا و پایین آن وارد ظرف شوند. می‌دانیم که سطح قهوهٔ درون ظرف باید همان سطح درون لولهٔ شیشه‌ای باشد، و اگر سطح درون (با ریختن مقداری از قهوه) تغییر کند، آن وقت سطح قهوه در لوله خیلی سریع با سطح جدید درون تنظیم می‌شود. این اصل که سطوح مایع به هنگام رسیدن به تعادل باید یکسان باشند مشابه این اصل است که دماها در حالت تعادل یکسان خواهند شد. لولهٔ شیشه‌ای قائم مانستهٔ دماسنج است.

اصل مشابهی در مورد فشار گاز به کار می‌رود. اگر دو مخزن یک گاز مانند اکسیژن یا کربن‌دیوکسید به هم وصل شوند، گاز از مخزنی که در آن فشار بیشتر است جریان می‌یابد تا آنکه فشارها یکسان شوند، و پس از آن دیگر جریان برقرار نخواهد بود. هوای اطراف ما در فشار تقریباً ۱۵ پوند بر اینچ مربع است. در حلقهٔ لاستیک خودرو، فشار بیشتر از فشار هوای محیط است معمولاً ۳۵-۲۵ پوند بر اینچ مربع بیشتر. همه می‌دانیم که هنگامی که لاستیک سوراخ می‌شود برای هوای درون لاستیک چه پیش می‌آید. فشارسنج مانستهٔ دیگر دماسنج است.

بنابراین اختلافهای دما مشابه اختلافهای سطح آب یا فشار گاز هستند. آنها به ما می‌گویند که جریان در کدام جهت برقرار، و چه وقت متوقف خواهد شد، اما چیزی دربارهٔ کمیتی که جریان می‌یابد نمی‌گویند. آب به‌طور یکسان سطح خود را در یک قهوه جوش و در یک اقیانوس می‌جوید:

اصل سطوح یکسان به ما نمی‌گوید که آیا رسیدن به تعادل به انتقال یک میلیون گالن نیاز خواهد داشت یا یک فنجان.

هنگامی که اختلاف دما وجود دارد چه چیز جریان می‌یابد؟ برای کسانی که به نظریهٔ کالریک عقیده داشتند، پاسخ روشنی وجود داشت: جریان "کالریک" به تعادل دما و پایان جریان می‌انجامد. ما می‌دانیم که گالنه‌ای آب چگونه اندازه‌گیری می‌شوند، حال مقادیر "کالریک" چگونه اندازه‌گیری می‌شوند؟

اندازه‌گیری مقادیر گرما

اصل تعادل گرمای بلک به ما می‌گوید که محتوای یخ‌دان ما سرانجام به یک دمای تعادل خواهد رسید، ولی آن دما چقدر خواهد بود؟ احساس و تجربهٔ عمومی ما سبب می‌شود انتظار داشته باشیم این دما به مقدار مواد متفاوت موجود در یخ‌دان سبک یخ یا یک ظرف پر از یخ، یک بطری نوشابه یا چند بطری آن— و به دماهای اولیهٔ آنها بستگی داشته باشد، اما دقیقاً چطور؟

بباید سعی کنیم نتیجهٔ چند آزمایش ساده را حدس بزنیم. فرض کنید ۱ کیلوگرم آب در دمای 80°C و ۱ کیلوگرم آب در 20°C پهلوی پهلوی هم در یک یخ‌دان عایق قرار داده شده باشند. حدس بدیهی ما برای دمای نهایی 50°C است، و اندازه‌گیری حدس ما را تأیید می‌کند. حال فرض کنید ۲ کیلوگرم آب 80°C و فقط ۱ کیلوگرم آب 20°C داریم. ما دیگر انتظار 50°C را نداریم بلکه دمای بیشتری را انتظار داریم، و یک حدس ساده ولی معقول دمای دوسوم فاصله از 20°C تا 80°C ، یعنی 60°C ، خواهد بود. باز هم این دمایی است که پیدا می‌کنیم. تا اینجا هیچ شگفتی بزرگی وجود ندارد، ولی ما در واقع یک مفهوم جدید در این بحث وارد کرده‌ایم: داریم فرض می‌کنیم که از "چیزی" ۲ کیلوگرم آب 80°C بیش از ۱ کیلوگرم آب 80°C دارد، اگرچه آنها در یک دما هستند. اگر مانند لائوازیه و بیشتر همعصرانش، گرما را به صورت یک ماده تصور می‌کردیم، می‌گفتم ۲ کیلوگرم آب 80°C دو برابر ۱ کیلوگرم آب 80°C از آن خواهد داشت، و اینکه ۱ کیلوگرم آب 80°C نسبت به ۱ کیلوگرم آب 20°C مقدار بیشتری از آن خواهد داشت. اما چقدر بیشتر؟ چگونه مقادیر ماده‌ای را که ماهیتش اسرارآمیز است اندازه بگیریم، ماده‌ای که به طور جداگانه از انواع عادی ماده مانند جیوه یا آب قابل بررسی نیست؟

دانشمندان، که در ارتباط با چنین مسائلی عملگرا هستند، همیشه حاضرند آنچه را هنوز نمی‌فهمند اندازه بگیرند. روند تعیین مقدار واحد هر چیز همیشه با انتخاب دلخواه یک واحد اندازه‌گیری آغاز می‌شود: این قطعهٔ فلز ۱ کیلوگرم خواهد بود؛ فاصلهٔ میان این دو علامت ۱ متر است. نخستین معیار کمی به کار رفته برای گرما نه BTU بود نه کالری، بلکه گرمای لازم برای ذوب یک پوند یخ بود. اینکه چرا این نمایندهٔ یک مقدار معین گرماست، داستان جالبی دارد.

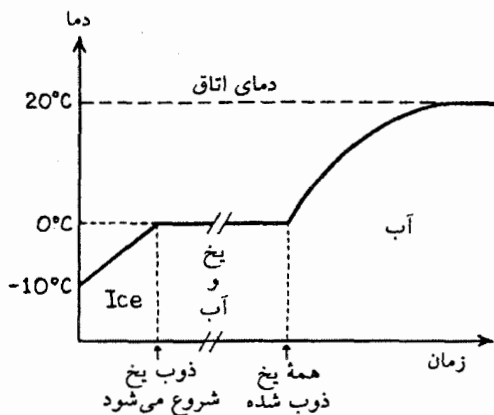
ذوب یخ و گرمای نهان

چگونه و چرا قطعه‌های یخ یک نوشیدنی را خنک می‌کنند؟ پاسخ واضح این است که یخ سرد است: اگر آن را در آب ولرم (یا نوشابه ولرم) بگذارید، اصل تعادل دمایی یک دمای میانی و سردتر را برای این ترکیب تضمین می‌کند. ولی مطلب بیشتری در این باره وجود دارد. یخ نوشیدنی را فقط خنک نمی‌کند، آن را، حتی در یک اتاق گرم یا هنگامی که در دستان گرم بگیریم، خنک نگه می‌دارد. برای سهولت بگذارید آب خالص را در لیوانی در یک اتاق گرم در نظر بگیریم — شکر موجود در آب یا در چای داستان را اندکی پیچیده می‌کند. در آن یخ و یک دماسنج می‌گذاریم. اگر مقدار کمی یخ به کار ببریم، یخ به سرعت آب می‌شود و آب را کمی خنک می‌کند، ولی آب دوباره نسبتاً سریع گرم خواهد شد. اگر یخ کافی اضافه شود، دمای مخلوط تا 0°C افت می‌کند و در آنجا می‌ماند. مادام که کمی یخ وجود دارد و مخلوط هم زده می‌شود، دما به نسبت یخ به آب بستگی ندارد. حال فرض کنید لیوان با مخلوط آب و یخ در یک اتاق گرم، یا در تماس با یک دست گرم است. گرما از محیط گرم به درون مخلوط سرد جریان می‌یابد: به آسانی می‌توان ثابت کرد که هوای اطراف لیوان، یا بدنی که آن را لمس می‌کند، به وسیله مخلوط سرد خنک می‌شود. با این حال دمای مخلوط یخ و آب افزایش نمی‌یابد. این امر متناقض به نظر می‌رسد: گرما به درون جریان می‌یابد ولی دما ثابت می‌ماند.

آیا اتفاقی در درون رخ نمی‌دهد که جریان گرما به درون را نشان دهد؟ البته، یخ ذوب می‌شود. هنگامی که تمام آن ذوب شد، دما دیگر در 0°C گیر نمی‌کند؛ شروع به افزایش می‌کند و در مدت کوتاهی به دمای اتاق گرم خواهد رسید. بر سر گرمایی که از محیط به درون مخلوط سرد جریان می‌یابد چه پیش می‌آید، گرمایی که به نظر می‌رسد بدون افزایش دمای یخ و آب در درون آنها ناپدید می‌شود؟ آیا گرما در این آزمایش از بین می‌رود؟

جوزف پلک این تناقض را با معرفی مفهومی که آن را گرمای نهان نامید، با گرمای "محسوس" فرق دارد، حل کرد. او اظهار داشت هنگامی که ماده تحت تأثیر تغییرات شکلی که ما ذوب یا جوش می‌نامیم قرار می‌گیرد — اولی تغییر از جامد به مایع، و دومی از مایع به گاز — مقدار معینی گرما به وسیله هر پوند یخ که ذوب می‌شود یا آبی که می‌جوشد جذب می‌شود، تا صرفاً تغییر شکل را ایجاد کند. هیچ افزایش دمایی (که با لمس کردن بتوانیم تشخیص دهیم — که از آن اصطلاح گرمای محسوس نتیجه می‌شود — یا به وسیله دماسنج مشخص شود) طی این فرایند رخ نمی‌دهد. فقط هنگامی که همه یخ ذوب می‌شود است که دمای آب می‌تواند، در صورت جذب بیشتر گرما، افزایش یابد (شکل ۳-۱).

نظریه کالریک توصیف رضایتبخشی برای پدیده گرمای نهان فراهم کرد: به هر مولکول یک مایع تعداد به مراتب بیشتری اتم کالریک می‌چسبد تا به همان مولکول در یک جامد، و تعداد به مراتب



شکل ۳-۱ یخ به آهستگی ذوب می شود.

در محیطی گرمتر از 0°C سلسیوس (32°F فارنهایت)، یخ که ابتدا در دمای زیر نقطه ذوبش است به سرعت گرم می شود تا آنکه به نقطه ذوب می رسد و ذوب آغاز می شود. سپس، علی رغم محیط گرمتر، دما (به شرط آنکه مخلوط یخ و آب با هم زدن سریع در تعادل نگه داشته شود) تغییر نخواهد کرد تا آنکه تمام یخ ذوب شود. به سبب مقدار زیاد گرما که باید برای ذوب یخ جذب شود، فرایند ذوب بسیار طولانیتر از آوردن یخ سرد به نقطه ذوب یا گرم کردن آب، پس از ذوب تمام یخ، تا دمای محیط است.

بیشتری نیز به یک مولکول در حالت گاز می چسبند. جامد تا این تعداد اضافی را کسب نکند ذوب نمی شود، و مولکولهای مایع نیز تبخیر نمی شوند. جو اضافی کالریک حول مولکولهای مایع افزایش عادی حجم به هنگام ذوب، و اینکه چرا مایعات به آسانی جریان می یابند، را توضیح می دهد. جو اضافی باز هم بیشتر حول مولکولهای گاز دافعه متقابل را که به گازها تمایل انبساط و افزایش فشار به هنگام گرم شدن را می دهد، توصیف می کند.

توصیف جوزف بلک از ذوب برف

یکی از نتایج عملی مهم گرمای نهان این است که یخ و برف هنگامی که دمای هوا از نقطه ذوب بالاتر می رود خیلی زود ذوب نمی شوند. این کار خیلی بیشتر طول می کشد، زیرا مقدار گرمای لازم خیلی زیاد است. توصیف جوزف بلک از این پدیده چنین است:

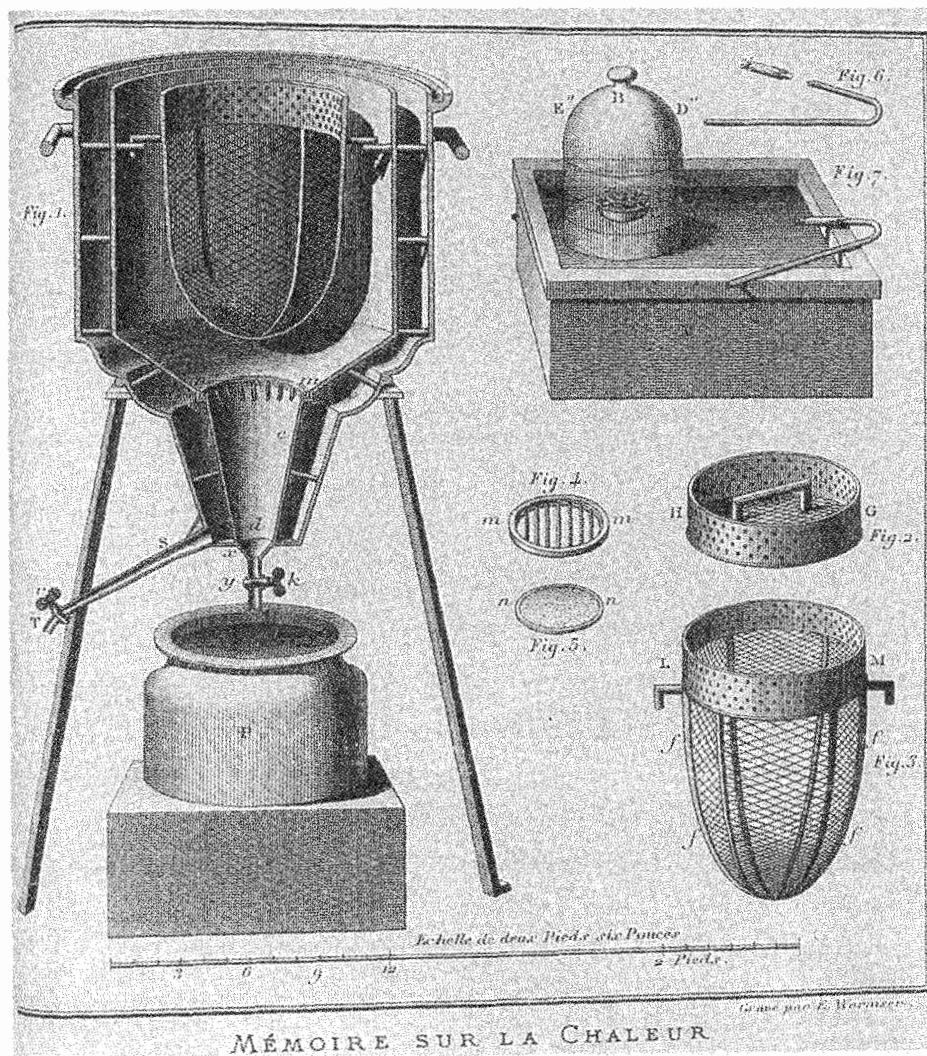
اگر به طرز ذوب شدن یخ و برف، هنگامی که در معرض هوای یک اتاق گرم قرار می گیرند، یا هنگامی که آب جای یخ را می گیرد، توجه کنیم، به آسانی می توانیم پی ببریم، که هر چه هم نخست سرد باشند، به زودی تا نقطه ذوبشان گرم می شوند، یا به زودی در سطحشان به آب

تبدیل می‌شوند. و اگر عقیده عمومی درست بود که تبدیل کامل آنها به آب فقط به افزودن مقدار بسیار کمی گرما نیاز دارد، همه توده، با وجود اندازه قابل ملاحظه، باید طی دقیقه‌ها یا ثانیه‌های خیلی کمی، در حالی که گرما پیوسته از هوای اطراف به آن می‌رسد، ذوب شود. اگر واقعاً این طور بود، پیامدهای آن در موارد زیادی ناگوار بود؛ زیرا، حتی در شرایط حاضر، ذوب مقادیر زیاد برف و یخ سیلابهای شدید، و آبگرفتگیهای وسیع در کشورهای سردسیر، یا در رودخانه‌هایی که از آنها می‌آیند، را سبب می‌شد.

اما، اگر قرار بود یخ و برف با چنان سرعتی ذوب شوند که الزاماً باید بشوند اگر عقیده قبلی درباره عمل گرما در ذوب آنها اساس درستی داشت، سیلابها و آبگرفتگیها به مراتب مقاومت‌ناپذیرتر و ناگوارتر بودند. آنها همه چیز را از جا می‌کنند و با خود می‌برند، و آن قدر ناگهانی این کار را می‌کنند که انسان با سختی زیادی از ویرانه‌های آنها در امان می‌ماند. این آب‌شدن ناگهانی واقعاً رخ نمی‌دهد؛ توده‌های یخ یا برف با پیشروی خیلی آهسته ذوب می‌شوند و نیاز به زمان درازی دارند، به ویژه اگر مانند توده‌های یخ و برف، که در زمستان در بعضی جاها شکل می‌گیرند، اندازه بزرگی داشته باشند. این توده‌ها، پس از آغاز ذوبشان، اغلب به هفته‌های زیادی هوای گرم نیاز دارند تا کاملاً به آب تبدیل شوند. ... به همین ترتیب برف روی کوه‌های زیادی در طول تمام تابستان باقی می‌ماند، تا زمان کافی برای آب‌شدن کامل خود پیدا کند.

لاوازیه شیمیدان این مفهوم گرمای نهان ذوب یخ را برای اندازه‌گیری گرمای حاصل به هنگام سوختن مواد گوناگون در اکسیژن به کار برد. او و لاپلاس فیزیکدان، به عنوان یک استنادار کمی، مقدار واحد کالریک را به عنوان مقداری که یک پوند (فرانسوی) یخ را ذوب کند، تعریف کردند. (پوند فرانسوی - که در زمان شارلمین^۱ تعیین شد - کمی از پوند انگلیسی سنگینتر بود. سیستم متریک همراه با انقلاب فرانسه وضع شد: رساله لاوازیه که در ۱۷۸۹ منتشر شد کار انجام شده در دهه قبل را گزارش می‌کرد.)

لاپلاس برای آزمایشها یک گرماسنج طراحی کرد (شکل ۳-۲). با این ابزار آنها مقادیر یخ ذوب شده به وسیله گرمای حاصل از احتراق چند ماده را اندازه گرفتند. رساله لاوازیه نتایج مربوط به سه ماده عنصری، فسفر، کربن، و هیدروژن را برحسب پوند یخ ذوب شده به ازای هر پوند عنصر سوخته شده ارائه می‌دهد. ما اعداد آنها را به واحدهای جدید انرژی (کیلوژول به ازای هر مول ماده؛ مول واحد شیمیدان برای مقدار معینی ماده است) تبدیل، و آنها را با مقادیر به دست آمده با ابزارهای بسیار دقیق جدید مقایسه کرده‌ایم (جدول ۳-۱). دقت نتایج لاوازیه زیاد مطلوب نیست، ولی هر



شکل ۲-۳ گرماسنج لاپلاس.

این شکل تصویر طرح اصلی گرماسنج یخ در رساله لاوازیه است. محفظه واکنش داخلی (f)، محفظه یخ احاطه کننده (b) با شیر آن (T) برای خارج ساختن آب ایجاد شده بر اثر ذوب (که بعداً وزن می شد)، و خارجیتترین محفظه (a) به عنوان حفاظ یخ به وضوح دیده می شوند.

شیمیدان جدیدی، با توجه به اینکه این نتایج نخستین اندازه گیریهای گرماهای واکنشهای شیمیایی هستند، با احترام به آنها نگاه خواهد کرد.

جدول ۱-۳ نتایج لاوازیه در مقایسه با اندازه‌گیریهای جدید گرمای احتراق.

گرمای احتراق (کیلوژول به ازای هر مول الف محصول)		پوند یخ ذوب شده		
ماده	ماده سوخته شده	لاوازیه و لاپلاس		به ازای پوند
		جدید	لاوازیه	
خطا %				
+۳۵٪	۱۵۳۰٫۵	۲۰۷۷	۱۰۰	فسفر
-۱٪	۳۹۳٫۵	۳۸۸	۹۶٫۵	کربن
-۳۱٪	۲۸۵٫۸	۱۹۸	۲۹۵٫۸	هیدروژن

الف) مول یک واحد مقدار ماده در محاسبات شیمیایی است. این واحد، به جای جرم معین ماده، به تعداد معینی از مولکولهای آن مربوط می‌شود. (فصل ۴ را ببینید).

کالری به عنوان واحد گرما: یا، آیا آب داغ چاق‌کننده است؟

اما مقدار یکای گرمای پیشنهادی لاوازیه زیاد پذیرفته نشد. در مقابل، یکای قراردادی گرما مبتنی بر مقدار لازم برای بالا بردن دمای آب بود. یکایی که بیش از همه (تا این اواخر) مورد استفاده دانشمندان بود کالری است، که توسط فرانسویها پس از انقلاب و پذیرفتن سیستم متریک تعریف شد. کالری مقدار گرمای لازم برای بالا بردن دمای ۱ گرم آب به اندازه ۱ درجهٔ سلسیوس است. (برای کامل بودن، بهتر است مشخص کنیم که دما باید از 14.5°C به 15.5°C افزایش یابد، چون مقدار گرمای لازم برای هر درجه افزایش کمی به دمای اولیهٔ آب بستگی دارد.) طبق اصل بقای کالریک، این گرمای داده شده توسط ۱ گرم آب به‌هنگامی که ۱ درجهٔ سانتیگراد سرد می‌شود نیز هست. این گرما برای بسیاری از منظورها مقدار گرمای خیلی کوچکی است، و اغلب بهتر است از یکایی، 1000 برابر بزرگتر، که در ابتدا کالری (با C بزرگ) نامیده شد، استفاده کنیم. دانشمندان امروز آن را کیلوکالری می‌نامند، اصطلاحی که کمتر به اشتباه می‌انجامد. هنگامی که دربارهٔ محتوای کالری غذاها صحبت می‌کنیم از این یکای بزرگتر استفاده می‌کنیم. کراکر "حاوی 60 کالری" هنگامی که در اکسیژن بسوزد 60 کیلوکالری گرما می‌دهد، در حالی که همهٔ کربوهیدراتها و چربی موجود در کراکر به کربن دی‌اکسید و آب تبدیل می‌شود. گرمای حاصل از احتراق برای بالا بردن دمای 60 کیلوگرم آب 1°C یا، به‌طور معادل، بالا بردن دمای ۱ کیلوگرم آب 60°C یا ۵ کیلوگرم آب 12°C ، کافی است. (بیشتر خوانندگان یکای گرمای انگلیسی، یا BTU، را نیز احتمالاً شنیده‌اند، یکایی که مقدار گرمای لازم برای افزایش یک پوند انگلیسی آب 1° فارنهایت است. یک کالری برابر است با 3.97 BTU).

همان اصل برای سوزاندن کراکر و برای ذوب یخ به کار می‌رود. هنگامی که ۱ گرم یخ ذوب می‌شود، معلوم شده است که 80°C کالری جذب می‌کند. در نتیجه ۱ گرم یخ می‌تواند ۴ گرم آب را که در ابتدا در 20°C است تا 0°C سرد کند زیرا (80°C کالری) گرمای آب را جذب می‌کند، تا اینکه هم یخ و هم آب به یک دما می‌رسند. در این مثال، 80°C کالری ۱ گرم یخ را ذوب می‌کند، پس برای نگه داشتن آب 0°C (که در اینجا از آن ۵ گرم وجود دارد)، باید یخ بیشتری اضافه کرد.

در عوض، اگر این آب یخ را بنوشیم، بدن گرمای لازم برای گرم کردن آن تا دمای بدن را فراهم می‌کند. هنگامی که آب (یا چای یا قهوه) داغ می‌نوشیم گرمای حاصل از نوشابه گرما به بدن می‌دهد تا آنکه مایع تا دمای بدن سرد شود. چند کالری از گرمای نوشیدنی می‌گیریم؟ آیا برای خنثی کردن رژیم (لاغری) ما کافی است؟ در یک فنجان تقریباً 200°C گرم آب جا می‌گیرد. اگر دمای نوشیدنی داغ 95°C و بدن تقریباً 37°C باشد، آب 60° درجه سرد می‌شود، لذا هر گرم آب 60°C کالری و تمام فنجان 1200°C کالری فراهم می‌کند. پس از دمای آب ۱٫۲ کیلوکالری گرما می‌گیریم، که از مقدار حاصل از یک قاشق چایخوری شکر (۱۸ کیلوکالری) یا یک قاشق غذاخوری شیر (۳۰ کیلوکالری) در این فنجان خیلی کمتر است.

گرمای ویژه: یک ویژگی جدید ماده

انتخاب یخ یا آب به عنوان ماده‌ای برای تعیین واحد گرما اختیاری است؛ باید انتظار داشت که مواد دیگر برای بالا رفتن دمایشان به مقادیر دیگری از گرما نیاز داشته باشند و گرماهای نهان ذوب و جوش آنها متفاوت باشد. ما در اینجا به وجود یک ویژگی جدید ماده اشاره کرده‌ایم: مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای جرم واحد یک ماده خاص به اندازه چند درجه معین. جوزف پلنک، که اولین بار این کمیت را تعریف کرد، آن را "ظرفیت برای گرما" نامید، ولی اصطلاح جدید آن ظرفیت گرمایی ویژه است. اگر یک‌های کالری برای گرما، گرم برای جرم و درجه سلسیوس برای دما را به کار ببریم، ظرفیت گرمایی ویژه به عنوان مقدار کالری لازم برای بالا بردن دمای ۱ گرم آن ماده به اندازه 1° سلسیوس تعریف می‌شود.

گرمای ویژه آب (مایع) لزوماً ۱ کالری بر گرم بر درجه C است، زیرا کالری به آن طریق تعریف شده بود (به بیان دقیقتر، فقط در 15°C چنین است، ولی در دماهای دیگر نزدیک ۱ کالری بر گرم است). ما چند مقدار نمونه گرماهای نهان و ویژه را برای مواد گوناگون در دماهای گوناگون در جدولهای ۳-۲ تا ۳-۴ ارائه می‌کنیم. شایان توجه است که گرماهای نهان گرمایی که باید برای تبخیر یک گرم مایع فراهم شود، یا، با توجه به اصل بقای کالریک، گرمایی که به هنگام چگالش یک گاز به یک مایع ایجاد می‌شود— از گرماهای نهان ذوب خیلی بزرگترند. برای مثال، 540° کالری بر گرم برای تبدیل آب به بخار در نقطه جوش عادی، در مقایسه با 80° کالری برای ذوب ۱ گرم یخ،

جدول ۲-۳ گرمای ویژه مواد گوناگون در 20°C .

گرمای ویژه (cal/g/°C)	ماده
	فلزات جامد
۰.۰۵۶	نقره
۰.۰۹۲	مس
۰.۱۳۶	آلومینیم
	جامدات دیگر
۰.۲	سنگ
۰.۲	شیشه
۰.۳-۰.۴	چوب
۰.۲	یخ (در 0°C)
	مایعات
۱.۰	آب
۰.۳۴	جیوه
۰.۴۱	بنزن
۰.۵۴	گلیسرین
	گازها
۰.۲۵	هوا
۰.۱۲	آرگون
۰.۲۰	کربن دیوکسید
۰.۲۰	هیدروژن

لازم است. ما ممکن است بر اثر آب در دمای جوش یا دمای نزدیک آن دچار سوختگی شویم، ولی بخار در آن دما خیلی خطرناکتر است. ۱ گرم بخار، طی چگالش روی پوست شخص، 54°C کالری گرما می‌دهد، که تقریباً ۱۰ برابر مقدار گرمایی است که همان مقدار آب جوش با سرد شدن (به‌هنگام تماس یافتن با پوست) تا دمای بدن می‌دهد.

نکته جالب دیگر مطرح شده در جدول ۲-۳ مقدار فوق‌العاده کم گرمای ویژه فلزات "سنگین" است: برای مثال، در مورد جیوه 0.3°C کالری بر گرم در درجه $^{\circ}\text{C}$ است. هنگامی که بین آب 80°C مقدار جرم یکسانی از جیوه 20°C تعادل برقرار می‌شود، دمای نهایی هر دو 78°C است: مقدار

جدول ۳-۳ گرمای ویژه مس در دماهای گوناگون.

گرمای ویژه (cal/g/°C)	دما (°C)
۰٫۰۲۳	-۲۲۳
۰٫۰۶۱	-۱۷۳
۰٫۰۷۷	-۱۲۳
۰٫۰۸۶	-۷۳
۰٫۰۹۰	-۲۳
۰٫۰۹۲	۲۷
۰٫۰۹۷	۲۲۷

جدول ۴-۳ گرمای نهان مواد گوناگون.

گرمای نهان جوش (cal/g)	نقطه جوش (°C)	ماده	گرمای نهان ذوب (cal/g)	نقطه ذوب (°C)	ماده
۶	-۲۶۹	هلیوم	۲۵	-۱۱۴	اتیل الکل
۴۸	-۱۹۶	نیتروژن	۸۰	۰	آب
۲۰۴	۷۸٫۳	اتیل الکل	۳۰	۵٫۴	بنزن
۹۴	۸۰٫۲	بنزن	۱۳	۱۱۹	گوگرد
۵۴۰	۱۰۰	آب	۵٫۹	۳۲۷	سرب
۶۵	۳۵۷	جیوه	۱۲۴	۸۰۴	سدیم کلرید
			۴۲	۱۰۸۳	مس

گرمای لازم برای گرم کردن جیوه فقط یک‌سوم گرمایی است که همان مقدار جرم آب در اثر همان تعداد درجه سرد شدن می‌دهد.

نظریه کالریک این اختلاف فوق‌العاده در گرماهای ویژه و گرماهای نهان مواد گوناگون را توضیح نمی‌داد، اما به‌هر تقدیر نظریه جنشی گرما، که در زمان بلک اندیشه بسیار مهمتر و با توان پیشگویی اندکی بود، نیز از عهده این کار بر نمی‌آمد. بلک استدلال می‌کرد که اتمهای جیوه سنگینتر از اتمهای آب‌اند (که درست است)، پس اگر گرما حرکت است، چرا به حرکت درآوردن اتمهای سنگین جیوه به‌جای آنکه سخت‌تر باشد آسانتر است؟ او احساس می‌کرد که این مشاهده

از مقبولیت نظریه حرکت می‌کاهد. نظریه کالریک، اگرچه نمی‌توانست گرمای ویژه بسیار کم جیوه را توضیح دهد، دست‌کم خلاف آنچه مشاهده می‌شد را پیش‌بینی نمی‌کرد. بلکه این حقیقت را نباید نادیده می‌گرفت که اگر اتمهای جیوه سنگین‌ترند، تعداد کمتری از آنها باید در یک گرم وجود داشته باشند.

اختلاف آغاز می‌شود

اندازه‌گیری‌های مورد استفاده برای به اثبات رساندن مفهوم گرما، و تعیین گرماهای ویژه و نهان، همه با استفاده از آن اصل مهم نظریه کالریک انجام شد؛ کالریک، که یک ماده بنیادی است، نه می‌تواند ایجاد شود و نه از بین برود. در اندازه‌گیری گرمای ویژه یک فلز، مثلاً آلومینیم، مقداری از آلومینیم با جرم معین که تا دمای بالایی گرم شده در آب با جرم معینی در 20°C انداخته می‌شود. دمای آلومینیم کاهش، و دمای آب افزایش می‌یابد تا آنکه آن دو با هم برابر شوند. مقدار کالری که آب به هنگام گرم شدن به دست می‌آورد از جرم و افزایش دمای آن محاسبه می‌شود. بنابه اصل بقای کالریک، این مقدار دقیقاً با مقدار کالری که آلومینیم از دست داده برابر است. سپس گرمای ویژه آلومینیم از جرم و کاهش دمای آن محاسبه می‌شود.

در همه فرایندهای شامل انتقال گرما از یک جسم به دیگری، موازنه اکید هم فرض شده بود، و هم بارها به اثبات رسیده بود: آنچه یک جسم از دست می‌دهد، جسم دیگر، تا آخرین کسریک کالری، باید بگیرد.

ممکن بود تصور شود که بی‌وزنی ظاهری کالریک با نظریه ماده مغایرت کند، ولی فرض شده بود کالریک، مانند نور و الکتروسیته، ماده‌ای از نوع متفاوت با ماده معمولی است، و هنوز هیچ کس آماده نبود این احتمال را که نیروی جاذبه ممکن است بر آن اثر نکند، رد کند.

پدیده‌های بسیار زیادی وجود داشت که نظریه کالریک می‌توانست آنها را به نحو معقولی توضیح دهد در حالی که نظریه "گرما به صورت حرکت" که در آن وقت فقط یک ایده مبهم بود، نمی‌توانست. این واقعیت که آثار گرمایشی با اصطکاک ارتباط دارند، مشاهده‌ای که به یک نظریه جنبشی اشاره می‌کرد، فراموش نشده بود، ولی توجه کمی به آن می‌شد. شگفت‌آور نیست که در پایان قرن هجدهم بیشتر دانشمندان، ولی نه همه، به نظریه کالریک عقیده داشتند.

یکی از کسانی که این نظریه را قبول نداشت کنت رامفورد باواریا بود. رامفورد در ۱۷۵۳ به نام بنیامین تامسون در ووبرن، ماساچوست، به دنیا آمد. در دوره درست قبل از انقلاب آمریکا که کشمکش بین مهاجرنشینان و انگلیسیها بالا می‌گرفت، رامفورد طرفداری خود از وفاداران به حکومت وقت را پنهان کرد تا برای ارتش انگلیس اطلاعات فراهم کند. او یک مرکب نامرئی برای این ارتباطات اختراع کرد که، به عقیده زندگی نامه‌نویس او، سانفورد براون، کیفیتی داشت که تا جنگ

جهانی اول بی نظیر بود. در ۱۷۷۵ رامفورد، از ترس فاش شدن رازش، برای پناه بردن به ارتش انگلیس فرار کرد و کمی بعد از آن به قصد انگلستان عزیمت کرد. مرکب نامرئی او تنها سهم علمی او در ترفندهای جنگ نبود؛ او روشهایی برای اندازه‌گیری نیروی باروت از طریق انتقال حرکت به یک آونگ سنگین توسط یک گلولهٔ تئنگ ابداع کرد (این روش هنوز در درسهای فیزیک مقدماتی به‌کار می‌رود). در ۱۷۸۴ او مشاور حاکم باواریا شد و سرانجام عنوان افتخاری کنت امپراتوری مقدس روم را دریافت کرد. رامفورد، به‌عنوان بخشی از کارش در سازماندهی و تجهیزات ارتش باواریا، بررسیهای علمی و فنی خود را ادامه داد.

او، در جوانی، رساله‌ای را دربارهٔ شیمی اثر پزشک و شیمیدان هلندی هرمان بوئرهایو خوانده بود، که به عقیدهٔ وی گرما نوعی حرکت ارتعاشی ماده بود. تعداد زیادی از آزمایشهای رامفورد برای پشتیبانی از این فرضیه و از میان بردن نظریهٔ کالریک بود. مشهورترین این آزمایشها زمانی آغاز شد که او به مقدار زیاد گرمایی که هنگام سوراخ کردن لولهٔ توپها تولید می‌شد توجه کرد. چنانکه قبلاً اشاره شد، اینکه اصطکاک گرما ایجاد می‌کند یک مشاهدهٔ قدیمی بود، و سبب شد بعضی از ناظران گرما را به حرکت ربط دهند. کسانی که نظریهٔ کالریک را قبول داشتند از این پدیده مطلع بودند، ولی توضیحات دیگری برای آن داشتند. بعضی از این توضیحات را رامفورد پیش‌بینی، و با آزمایشهایش امتحان کرده بود. او پی برد مادام که اصطکاک وجود داشت، ایجاد گرما بدون هیچ کاهشی در آهنگ تولیدش ادامه می‌یافت. او نتیجه گرفت که اگر گرما بتواند به مقدار نامحدود از اصطکاک ایجاد شود نمی‌تواند ماده باشد، چون بقا ندارد.

رامفورد آن را چنین بیان کرد:

با اندیشیدن دربارهٔ نتایج همهٔ آزمایشها، طبیعتاً به پرسش مهمی می‌رسیم که اغلب موضوع تفکر در میان فلاسفه است؛ یعنی

گرما چیست؟ آیا چیزی به‌عنوان شارهٔ آذین وجود دارد؟ آیا چیزی وجود دارد که آن را به‌درستی بتوان کالریک نامید؟

ما دیده‌ایم که مقدار بسیار زیادی گرما می‌تواند در اثر اصطکاک دو سطح فلزی ایجاد شود، با یک جریان یا شار ثابت در همهٔ جهتها بدون وقفه یا فاصله، و بدون هیچ علامت کاهش یا اتمام، بیرون داده شود...

لازم نیست اضافه کنیم که هر چیزی که هر جسم، یا مجموعه‌ای از اجسام منزوی شده بتواند پیوسته و بدون محدودیت تولید کند، نمی‌تواند یک جسم مادی باشد، و به نظر من ساختن تصویری روشن از چیزی که بتواند به همان صورتی که گرما در این آزمایشها ایجاد و منتقل می‌شود، ایجاد و منتقل شود، اگر کاملاً غیرممکن نباشد، بی‌اندازه مشکل است، مگر اینکه آن چیز حرکت باشد.

چرا رامفورد شکست خورد

کار رامفورد را همعصرانش نادیده نگرفتند، و او نوگروندگان با نفوذی هم داشت، ولی در متقاعد کردن اکثریت همعصران علمی خود شکست خورد. برای این شکست او دلایل خوبی وجود داشت.

اولین و مهمترین دلیل این بود که او هیچ رابطه کمی میان "حرکت" که باعث گرمایش اصطکاکی می‌شد و مقدار گرمای ایجاد شده به وسیله آن ارائه نداد. نظریه‌ها تا حدی قانع‌کننده هستند که بتوانند نتایج یک آزمایش را پیش‌بینی کنند، و اگر پیش‌بینیها کمی باشند مؤثرترند. نتایج رامفورد چشمگیر، ولی کیفی بود: او نشان داد که اصطکاک به مقادیر ظاهراً نامحدود گرما ایجاد می‌کند، ولی توانست بگوید چه مقدار گرما، به کالری یا BTU، از "حرکت" ایجاد می‌شود، و توانست مقدار حرکت ایجادکننده گرما را تعیین کند. دانشمندان معتقد به نظریه کالریک، که عادت کرده بودند مقادیر گرما را با دقت قابل قبولی اندازه بگیرند، تحت تأثیر قرار نگرفتند.

دوم، اصل بقای کالریک در پیش‌بینی کمی دما به هنگامی که گرما از جسمی به جسم دیگر جریان می‌یافت، خیلی خوب کار می‌کرد. این اصل، اگر گرما یک جسم مادی و بنیادی بود به شکلی کاملاً طبیعی نتیجه گرفته می‌شد، ولی اگر گرما شکلی از حرکت بود چندان طبیعی نبود. البته کل مطلب رامفورد این بود که گرما بقا نداشت، بلکه می‌توانست به مقادیر نامحدود از حرکت ایجاد شود، اما او هیچ توضیحی درباره اینکه چرا در بعضی انواع آزمایشها بقا داشت و در بقیه نداشت، ارائه نداد. کسانی که نظریه کالریک را قبول داشتند می‌توانستند از اصل بقا با اظهار این مطلب دفاع کنند که مته مورد استفاده در سوراخ کردن لوله توپ می‌تواند خواص لایه‌های فلز سوراخ شده را به گونه‌ای تغییر دهد که هنگامی که سطح فلزی جدیدی در معرض آن قرار می‌گیرد، مقدار معینی کالریک ایجاد کند. این فرضیه سبب شد که آنها ادعای رامفورد را که حدی برای مقدار گرمای ایجاد شده وجود ندارد، رد کنند، ولی بعضی آزمایشهایی را که رامفورد برای جلوگیری از این ایراد انجام داده بود، نادیده می‌گرفت.

سوم، رامفورد هیچ توضیح قابل قبولی برای این مطلب که گرما می‌تواند در خلأ انتشار یابد (همان‌طور که خورشید با گرم کردن زمین نشان می‌دهد) نداشت. برای کسانی که به نظریه کالریک عقیده داشتند این مطلب ساده بود: اجسام گرم اتمهای کالریک گسیل می‌کنند که می‌توانند از فضای خالی بگذرند و به اجسام سرد برخورد کنند و آنها را گرم کنند. اما اگر گرما، چنانکه رامفورد عقیده داشت، ارتعاش یک جسم مادی باشد، چگونه می‌تواند از طریق فضای خالی از ماده منتقل شود؟ او مجبور شده بود یک فرضیه خیالی ابداع کند: ماده ارتعاش‌کننده می‌تواند "موجهایی در اتر" ایجاد کند و این موجها می‌توانند ماده دیگری را به ارتعاش درآورند. این فکر را که حتی فضای خالی از همه انواع ماده با یک ماده رقیق (ایتر) پر شده، ایراک نیوتون پیشنهاد کرده بود، تا نشان دهد چگونه نیروی جاذبه می‌تواند از طریق خلأ میان اجسام آسمانی منتشر شود. این، فکری تخیلی بود، و دانشمندان

زمان رامفورد آن را جدی نمی‌گرفتند. (فصل ۱۰ را برای بحث مفصل خواص تابش "گرما" ببینید.) کمی پس از مرگ رامفورد در ۱۸۱۴، نشان داده شد که، اولاً، تابش گرما شکلی از نور است، و ثانیاً، نور به جای جسم مادی بودن ("شارهٔ ظریف" یا "ذره‌های" نیوتون)، یک حرکت موجی بود. چون، طبق نظر دانشمندان آن زمان، برای انتقال حرکت موجی به نوعی رسانه نیاز بود، اثر دوباره متولد شد و فرضیهٔ خیالی رامفورد به یک بینش پیشگویانه تبدیل شد. به علاوه، اگر گرمای تابشی حرکتی موجی در اِتر بود، و نه پرواز آزادانهٔ ذرات کالریک در فضای خالی، آن وقت این، نظریهٔ کالریک بود که خیالی به نظر می‌رسید. چگونه ماده‌ای می‌تواند هنگامی که جسم گرم گرمای خود را تابش می‌کند، به حرکتی موجی تبدیل شود، و حرکت موجی چگونه می‌تواند هنگام برخورد به اجسام سرد این ماده را تولید کند و اجسام سرد را گرم کند؟ چند ایده برای توصیف گرما به عنوان حرکت موجی در ماده در این زمان مطرح شده بود، ولی آنها با روشنی کافی فرمولبندی نشده بودند تا آزمونهای تجربی مشخص برای تأیید اعتبارشان را ممکن سازند. بسیاری از دانشمندان، با وجود این مشکلات، همچنان عقیده داشتند که گرما در هر حال یک ماده است.

وحدت یافتن فیزیک

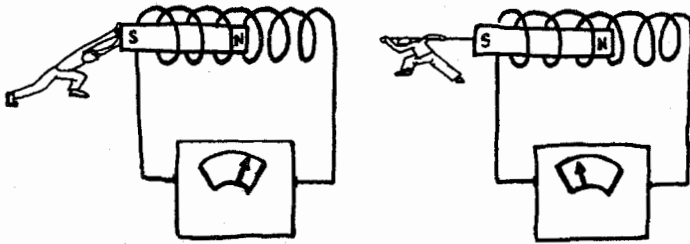
تا قرن نوزدهم هیچ رابطهٔ روشنی میان پدیده‌های فیزیکی گوناگون مورد مطالعه یعنی مکانیک (علم حرکت و نیروها)، گرما، نور، الکتریسیته، مغناطیس، و واکنشهای فیزیکی، شناخته نشده بود. این وضع در نتیجهٔ کشفهای جدید علمی در اواخر قرن هجدهم آغاز به تغییر کرد. تا حدی در پاسخ به آن کشفها، یک نظریهٔ فلسفی به نام فلسفهٔ طبیعت در این زمان در آلمان مطرح شد که در میان دیگر موضوعها بر این باور تأکید می‌کرد که در طبیعت یک اصل وحدت‌بخش شالودهٔ اصلی پدیده‌های ظاهراً متفاوت را تشکیل می‌دهد. یکی از طرفداران آن، فریدریش شلینگ، در ۱۷۹۹ نوشت که "پدیده‌های مغناطیسی، الکتریکی، شیمیایی، و سرانجام آلی به صورت یک مجموعهٔ بزرگ به هم بافته خواهند شد ... [که] در سرتاسر کل طبیعت گسترش می‌یابد." به علاوه، چنانکه قبلاً اشاره کرده‌ایم، در اوایل دههٔ ۱۸۰۰ کشف شد که نور یک حرکت موجی است، نه یک ماده. در تقریباً همان زمان نشان داده شد که تابش گرما شکلی از نور است، که با همان سرعت حرکت می‌کند و می‌تواند درست مانند نور، توسط ماده بازتاب یابد یا شکست پیدا کند. اما قویترین گواه برای یک اصل فیزیکی وحدت‌بخش از مطالعات الکتریسیته و مغناطیس نتیجه شد.

در ۱۸۰۰ آلیساندرو ولتا کشف خود "پیل ولتایی" را — که ما امروز آن را باتری الکتریکی می‌نامیم — به انجمن سلطنتی بریتانیای کبیر گزارش کرد. این پیل شامل صفحات یک در میان از جنس روی و مس بود، که بین آنها ورقهایی از مقوا یا چرم خیس شده با آب نمک (محلولی از سدیم کلرید در آب)، قرار گرفته بود. هنگامی که یک سیم فلزی به صفحهٔ رویین در بالا و صفحهٔ

مسی در پایین وصل می‌شد یک جریان الکتریکی در سیم برقرار می‌شد. اندکی پس از این کشف، هامفری دیوی و دستیارش مایکل فاراده دریافتند که این جریان الکتریکی تغییرات شیمیایی ایجاد می‌کند: نخست تجزیه آب به هیدروژن و اکسیژن، و سپس تولید عناصری مانند سدیم و کلر از ترکیباتشان. چشمه این جریان الکتریکی ناشی از پیل ابتدا به درستی مشخص نبود، ولی به زودی روشن شد که بر اثر واکنش شیمیایی بین آب‌نمک و فلز روی ایجاد می‌شد، و اینکه هنگامی که روی مصرف می‌شد، قطع می‌شد. به طور خلاصه، واکنش شیمیایی می‌تواند یک جریان الکتریکی ایجاد کند، و جریان الکتریکی می‌تواند یک واکنش شیمیایی ایجاد کند.

در ۱۸۲۰ دانشمند دانمارکی اچ. سی. اورستد، تحت تأثیر نظریه فلسفه طبیعت، به یافتن ارتباطی میان الکتریسیته و مغناطیس اقدام کرد. او پس از ناکامی‌های اولیه، پی برد که عقربه یک قطب‌نما که به نحو مناسبی نزدیک یک سیم فلزی قرار گرفته هنگامی که جریان الکتریکی در سیم برقرار شود تغییر جهت می‌دهد. این مطلب سبب شد آ. ام. آمپر نتیجه بگیرد که اگر یک سیم حامل جریان الکتریکی بتواند بر یک عقربه مغناطیسی اثر کند. خودش باید به یک معنی آهنربا باشد: نتیجه می‌شود که دو سیم حامل جریانهای الکتریکی باید، همانند دو آهنربا، یکدیگر را دفع یا جذب کنند. آمپر، که پی برد اثر مغناطیسی قویتری را می‌توان با پیچیدن سیم الکتریکی به صورت مارپیچ (پیچه) ایجاد کرد، به این ترتیب آهنربای الکتریکی را اختراع کرد.

پی بردن به این مطلب که جریان الکتریکی میدان مغناطیسی ایجاد می‌کند به پژوهش درباره عکس این اثر انجامید: آیا آهنربا (یا میدان مغناطیسی جریان الکتریکی) می‌تواند در یک حلقه سیمی واقع در نزدیکی خود جریان الکتریکی ایجاد کند؟ آزمایشها برای نشان دادن چنین جریان الکتریکی به شکست انجامید تا آنکه فاراده در ۱۸۳۱ تقریباً به طور اتفاقی کشف کرد که جریان نه به وسیله میدان مغناطیسی بلکه بر اثر تغییر در میدان مغناطیسی ایجاد می‌شود. ساده‌ترین راه تجسم این امر با تصور سیمی به شکل یک پیچه است که به یک وسیله اندازه‌گیری حساس جریان متصل شده است. آهنربایی که در نزدیکی یا درون پیچه ساکن نگه داشته شده جریانی ایجاد نمی‌کند، ولی هنگامی که آهنربا به طرف داخل یا خارج پیچه حرکت داده می‌شود، مادامی که در حرکت است یک جریان گذرا وجود دارد (شکل ۳-۳ را ببینید). میدان مغناطیسی متغیر را نه تنها با حرکت فیزیکی یک آهنربا بلکه با راه‌انداختن یا متوقف ساختن جریان در یک آهنربای الکتریکی ساکن نیز می‌توان ایجاد کرد، کاری که با بازکردن یا بستن یک کلید یا با استفاده از جریانی که به طور متناوب در پیچه آهنربای الکتریکی تغییر جهت می‌دهد (جریان متناوب) می‌توان انجام داد. از کشف فاراده ما مولد الکتریکی را داریم، که از حرکت جریان الکتریکی تولید می‌کند؛ و نیز ترانسفورماتور را، که در آن جریان متناوبی در یک مدار جریان متناوب دیگری در یک مدار دوم، معمولاً با ولتاژی متفاوت از ولتاژ اولیه، ایجاد می‌کند. بیاید برای یک لحظه جریان القا شده در پیچه را هنگامی که یک آهنربای دائمی به درون



شکل ۳-۳ کار لازم برای یزقرارسازی جریان.

برای القای یک جریان الکتریکی با حرکت دادن یک آهنربا به داخل (طرف چپ) یا خارج از (طرف راست) پیچکی از سیم، باید نیرویی اعمال شود و کار روی آهنربا انجام داده شود. اگر مدار باز شود، به گونه‌ای که هیچ جریانی عبور نکند، حرکت دادن آهنربا به نیرو نیاز ندارد.

پیچه فرو برده می‌شود در نظر بگیریم. جریان درون پیچه، آن را نیز موقتاً آهنربا می‌کند: این آهنربا بر آهنربای دائمی القاکننده جریان چه اثری دارد؟ معلوم شده بود که نیروی مغناطیسی وارد بر یک آهنربای متحرک توسط جریان القا شده به وسیله آن آهنربا در پیچه، همیشه در جهتی است که با حرکت آهنربا مخالفت می‌کند؛ متحرک نگه داشتن آهنربا به اعمال نیرو و بنابراین انجام کار توسط یک عامل خارجی نیاز داشت. به بیان کوتاه، ایجاد الکتریسیته به انجام دادن کار نیاز دارد (شکل ۳-۳). به عنوان مثالهایی مدرن، یک دوچرخه سوار می‌تواند نیروی اضافی لازم برای به کار انداختن چراغی که از مولد متصل به چرخ دوچرخه نیرو می‌گیرد را به هنگام روشن بودن چراغ حس کند، و نیروگاههای هیدروالکتریکی از ریزش آب برای انجام دادن کار لازم برای ایجاد جریان الکتریکی استفاده می‌کنند. در این فهرست پیشرفتهای علمی، اختراع ماشین بخار، که نه آخرین و نه کمترین محسوب می‌شود، نشان داده بود که گرما می‌توانست حرکت تولید کند. و نیز معلوم شده بود که حرکت، به وسیله سازوکار اصطکاک، گرما ایجاد می‌کند، نکته‌ای که کنت رامفورد با تأکید مطرح کرد ولی به طور عمومی در ذهن جامعه علمی جای نداشت.

چه چیز بقا دارد؟

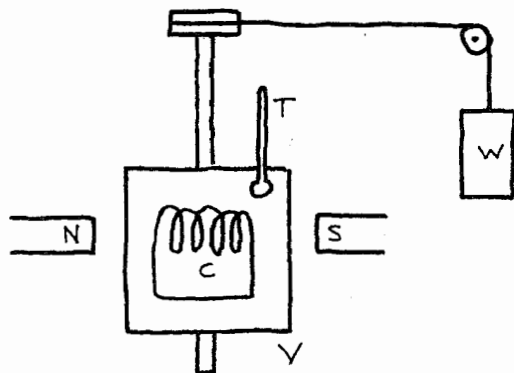
بباید خلاصه کنیم: دانشمندان قبلاً چند پدیده طبیعی — مکانیک، الکتریسیته، مغناطیس، نور، واکنشهای شیمیایی، و گرما — را که بی‌ربط به یکدیگر به نظر می‌رسیدند، بررسی کرده بودند. در اوایل قرن نوزدهم آشکار شد که این پدیده‌ها به تعبیری قابل تبدیل به یکدیگرند: یکی از آنها را می‌توان برای ایجاد دیگری به کار برد. این خیلی طبیعی به این سؤال انجامید: در میان همه این تبدیلهای، آیا چیزی وجود دارد که تغییر نکند؟ اگر الکتریسیته را بتوان در یک موتور برای ایجاد حرکت به کار

برد، و این حرکت برای نیرو دادن به یک مولد به کار رود، به طوری که حرکت دوباره به الکتروسیسته تبدیل شود، چه روابطی میان پارامترهای اولیه و نهایی جریان الکتریکی وجود دارد؟ آیا جریانها یکسان اند؟ آیا ولتاژها یکسان اند؟ یک واکنش شیمیایی را می توان (در یک پیل ولتایی) برای ایجاد جریان الکتریکی به کار برد، و جریان به نوبه خود می تواند یک واکنش شیمیایی ایجاد کند. برای مثال، پیللی که در آن روی در آب نمک حل می شود تا یک نمک روی تشکیل دهد، جریانی ایجاد می کند که آن را می توان برای نشان دادن روی حل شده به شکل فلزی بر روی سطح یک الکتروود فلزی به کار برد. چه رابطه ای میان مقدار روی به کار رفته برای ایجاد جریان، مقدار جریان ایجاد شده، و مقدار روی نشانده شده وجود دارد؟ جنبه های اقتصادی این نوع تبدیلیا چیست؟

تعدادی از دانشمندان نتیجه گرفتند که کمیتی به نام نیرو وجود دارد که باید علی رغم تغییرات شکل یکسان بماند؛ به این ترتیب آنها پیشاپیش قانون بقای انرژی را بیان می کردند. بعضی از آنها، مانند فاراده و جاستوس فون لیبیگ شیمیدان، به خاطر کشفهای دیگر مشهور بودند؛ دیگران، مانند ویلیام گروو سی. اف. موهر، عمدتاً نزد تاریخدانان علم شناخته شده اند. هیچ کس مفهوم بقای "نیرو" را به صورت کمی بیان نکرد؛ هنوز نمی شد اندازه عددی "نیروی" ذخیره شده در مواد شیمیایی یک باتری را با "نیروی" جریان الکتریکی ناشی از باتری یا با "نیروی" حرکت ایجاد شده به وسیله یک موتور الکتریکی متصل به آن جریان الکتریکی مقایسه کرد.

پیدایش انرژی

جیمز ژول، که در ۱۸۱۸ به دنیا آمد و به طور خصوصی تحصیل کرد، در ۱۸۳۷ یک مطالعه جدی درباره آهنرباهای الکتریکی و موتورهای الکترومغناطیسی را، ابتدا با هدف یافتن یک چشمه ارزان نیرو برای آبجوسازی خانواده خود، آغاز کرد. او آگاه بود که برای ایجاد یک جریان الکتریکی باید کار انجام داده شود، و از قوانین مکانیک، نیز می دانست که برای به حرکت درآوردن یک جسم باید کار انجام داده شود و انرژی جنبشی به دست آمده توسط جسم دقیقاً با کار انجام داده شده برای به حرکت درآوردن آن برابر است. ژول با پذیرفتن این دیدگاه نظریه جنبشی که آنچه جسم گرم را گرم می کند ماده نیست بلکه انرژی جنبشی مولکولهای نامرئی است، در جستجوی رابطه بین کار انجام داده شده برای ایجاد حرکت و مقدار گرمای حاصل از حرکت بود، خواه هنگامی که حرکت مستقیماً بر اثر اصطکاک کند می شود، خواه هنگامی که این حرکت برای ایجاد یک جریان الکتریکی به کار می رود که به هنگام گذشتن از یک سیم گرم می دهد. او، با مطالعه تولید گرما توسط جریانهای الکتریکی ثابت کرد که اثر گرمایی با حاصلضرب مقاومت و مربع جریان متناسب است، که همان قانون مشهور $I^2 R$ است. این واقعیت که جریان در سیم سبب ایجاد گرما می شود به ظاهر امر نظریه کالریک را نقض نمی کند: جریان الکتریکی ممکن است صرفاً کالریک را از یک نقطه در مدار به نقطه دیگری،

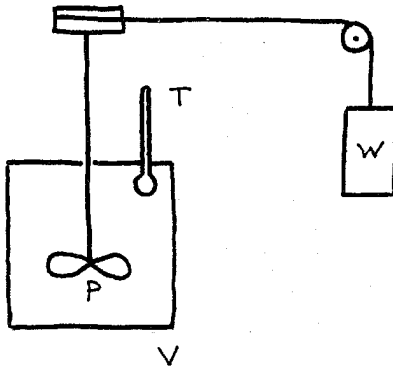


شکل ۳-۴ آزمایش اول ژول.

در این آزمایش با چرخاندن گرماسنج V بین قطبهای N و S یک آهنربا یک جریان الکتریکی در سیم C غوطه‌ور در آب درون گرماسنج القا می‌شود. نیروی لازم برای القای جریان با پایین آوردن وزنه W اعمال می‌شود. حاصلضرب ارتفاع پایین آمدن و وزن کار را می‌دهد. گرمای ایجاد شده توسط جریان در درون گرماسنج، از افزایش دمای آب که دماسنج T آن را اندازه می‌گیرد تعیین می‌شود. این افزایش گرما (که به BTU اندازه‌گیری می‌شود) با کار انجام داده شده برای ایجاد جریان مقایسه می‌شود تا "معادل مکانیکی گرما" به دست آید.

مثلاً از باتری به سیم، منتقل کند. ژول به فکر افتاد آزمایشی ترتیب دهد که در آن گرمایی که به هنگام عبور جریان ایجاد می‌شود نتواند از نقطه دیگری در مدار منتقل شود.

چنانکه فاراده نشان داده بود، جریانی را در یک حلقه بسته از سیم می‌شد با حرکت دادن حلقه بین قطبهای یک آهنربا جاری ساخت، و برای متحرک نگه داشتن حلقه مادامی که جریان ایجاد می‌شود باید نیرو اعمال شود، و در نتیجه کار انجام داده شود. ژول چنین حلقه‌ای را درون یک محفظه بسته قرار داد به طوری که با آبی که در آن یک دماسنج حساس غوطه‌ور بود احاطه می‌شد (شکل ۳-۴). محفظه سپس بین قطبهای یک آهنربای الکتریکی به چرخش در می‌آمد، که این کار سبب می‌شد یک جریان الکتریکی در حلقه جاری شود. نیروی لازم برای چرخش محفظه و ایجاد جریان توسط یک جفت وزنه آویزان وارد می‌شد که توسط ریسمانهای نازک عبور داده شده از روی دو قرقره یک محور عمودی متصل به محفظه چرخان را به گردش در می‌آوردند. مقدار کار، طبق معمول، حاصلضرب وزنه‌ها و مسافتی بود که پایین می‌آمدند. در نتیجه ژول توانست کار انجام داده شده را حساب کند و با دماسنج افزایش بسیار کم دمای آب احاطه‌کننده حلقه سیمی را اندازه بگیرد: با دانستن مقدار آب، او توانست در نهایت مقدار گرمای حاصل را، که در BTU اندازه می‌گرفت، محاسبه کند. این گرما، به خاطر ماهیت



شکل ۵-۳ آزمایش دوم ژول.

درک این آزمایش آسانتر است: آب درون گرماسنج V با یک چرخ پره‌دار P هم‌زده می‌شود و افزایش دما با دماسنج T اندازه‌گیری می‌شود. نیروی چرخاندن چرخ پره‌دار باز هم به‌وسیله یک وزنه پایین‌رونده W فراهم می‌شود.

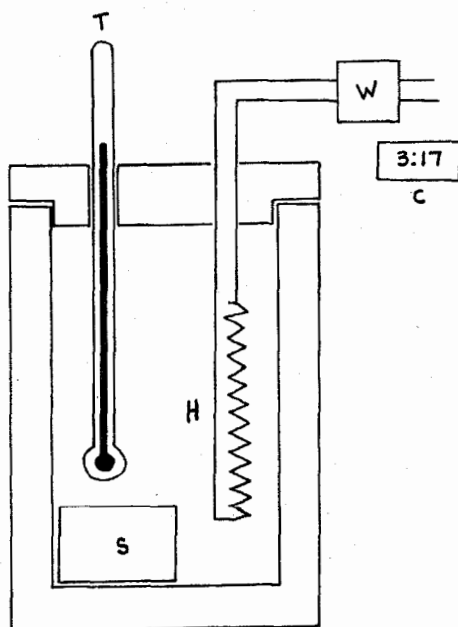
دستگاهش، نمی‌توانست از جای دیگری انتقال یافته باشد. این آزمایش از جهتی شبیه آزمایش رامفورد بود، با این تفاوت که رامفورد گرما را مستقیماً از کار به‌دست می‌آورد، در حالی که ژول کار را برای ایجاد جریان الکتریکی انجام می‌داد و بعداً از آن گرما ایجاد می‌کرد. تفاوت مهم در این بود که رامفورد نتوانست هیچ‌گونه پیش‌بینی کمی از مقدار گرمای تولید شده ارائه دهد. ژول کار را برحسب واحدهای "فوت-پوند" اندازه می‌گرفت: او نتیجه‌اش را برحسب عدده فوت-پوندهای کاری که یک BTU گرما ایجاد می‌کرد، بیان کرد. نتیجه اول او ۸۲۳ فوت-پوند بر BTU بود، که او آن را معادل مکانیکی گرما نامید. ژول به آزمایشهای دیگری روی آورد که به آزمایشهای رامفورد شباهت بیشتری داشتند. هنگامی که به اصطکاک می‌اندیشیم، جامدهایی را تصور می‌کنیم که به یکدیگر مالیده می‌شوند، ولی اگر مایعات را با هم زدن به حرکت درآوریم، آنها به‌زودی به حالت سکون در می‌آیند. در نتیجه در درون مایعات اصطکاک وجود دارد: شدت آن به‌وسیله ویژگی به‌نام چسبندگی اندازه‌گیری می‌شود. روغن موتور از آب، و شیره قند (ملاس) سرد از گرم چسبنده‌تر است. در یکی از آزمایشهای ژول، یک چرخ پره‌دار به‌وسیله یک وزنه پایین‌رونده می‌چرخید، و آبی را که در آن یک دماسنج حساس غوطه‌ور بود، هم می‌زد. دما خیلی کم بر اثر هم زدن بالا رفت. در نتیجه یک تبدیل مستقیم حرکت به گرما از طریق اصطکاک، وجود داشت (شکل ۵-۳).

آزمایشهای دیگر نیز کار لازم برای فشرده کردن یک گاز را با افزایش متعاقب دما مقایسه می‌کردند. گرم شدن گازها با فشرده کردن در اثر اصطکاک نیست بلکه تبدیل مستقیم انرژی جنبشی پیستون متحرک به انرژی جنبشی مولکولهای گاز است. هنگامی که گازها با فشار آوردن

به پیستون آن را به حرکت در می‌آورند، انرژی جنبشی مولکولها به پیستون منتقل می‌شود و گاز سرد می‌شود.

گرماسنج جدید

کشف بقای انرژی تعیین گرمای ویژه یک جسم و در نتیجه انرژی گرمایی آن را بسیار آسان کرد. به جای مقایسه تغییر دمای جسم با تغییر دمای یک مقدار آب گرم که جسم در تماس با آن قرار می‌گیرد، اکنون می‌توانیم مقدار انرژی را که به طریق الکتریکی داده می‌شود، اندازه بگیریم. گرماسنج جدید شامل یک محفظه عایق‌بندی شده حاوی جسم مورد مطالعه (S)، یک دماسنج (T)، و یک پیچه گرم‌کن الکتریکی (H) است. یک وات‌سنج (W) توان داده شده به گرم‌کن را (به ژول بر ثانیه) اندازه می‌گیرد، و یک ساعت دقیق (C) زمان طی شده (به ثانیه) را که طی آن افزایش دما مشاهده می‌شود، اندازه می‌گیرد. حاصلضرب زمان و توان مقدار کل ژولهای داده شده به S است که باعث افزایش دمای مشاهده شده پس از تصحیح جهت گرمای لازم برای گرم کردن خود گرماسنج، است.



نتیجه‌گیری ژول

مقداری که ژول برای معادل مکانیکی گرما اندازه گرفت از یک آزمایش به آزمایش دیگر کمی تغییر می‌کرد، اما پس از یک رشته طولانی مطالعه او با عدد ۷۷۲ فوت-پوند کار انجام داده شده برای هر یک BTU گرمای ایجاد شده، با خطای یک درصد نسبت به مقدار جدید آن (۷۷۸ فوت-پوند بر BTU)، راضی شد. در عصر مغناطیس‌سنج‌های گرادیان متناوب و طیف‌سنج‌های تشدید اسپینی الکترون، روش‌های آزمایشی ژول ممکن است شگفت‌انگیز به نظر نرسند، اما به کمک آنها او یکی از اساسیترین احکام کلی علم را کشف کرد.

اینکه انرژی را برحسب فوت-پوند اندازه بگیریم یا برحسب کیلووات-ساعت، امری حیاتی نیست. آنچه مهم است این است که گرما را می‌توان برحسب همان یکاهای کار اندازه گرفت: به ازای هر یک BTU گرمای ایجاد شده، ۷۷۸ فوت-پوند کار باید انجام داده شود. گرما و کار دو نمونه از یک چیزند. یک تشابه سودمند گوناگونی پولهای رایج است: فرق نمی‌کند که یک بانک داراییهای خود را به دلار آمریکا بیان کند یا به فرانک سوئیس — هر کدام برای واریسی موازنه دفترها کفایت می‌کند. اما، برخلاف پول رایج، نرخ تبدیل بین فوت-پوند و BTU روزانه نوسان نمی‌کند. این نرخ، صرف‌نظر از ماده مورد اندازه‌گیری، نوع اندازه‌گیری مورد استفاده، یا شکل‌های خاص انرژی درگیر در تبدیل، مقدار یکسانی دارد. این همان چیزی است که ثابت طبیعت نامیده می‌شود، و از میان چند مورد که به آنها برخورد خواهیم کرد، اولین مورد است.

چون معلوم شده است که گرما و کار نمونه‌های یک چیزند، به واژه‌ای نیاز است که هر دو را در بر بگیرد: بدیهی است که این واژه انرژی است. کار ژول نشان داد که مفهوم "گرمای موجود در جسم" که هنگامی که گرما به عنوان ماده تصور می‌شد معنی می‌داد، گمراه‌کننده است؛ دمای هر جسم یا با قرار دادن آن در تماس با یک جسم گرم‌تر یا با انجام دادن کار روی آن بالا می‌رود: نتایج برای این جسم یکسان‌اند. آنچه "گرمای موجود در جسم" نامیده می‌شد اکنون انرژی گرمایی نامیده می‌شود. (اما واژه گرما از واژگان علم حذف نشد. از این واژه اکنون فقط برای انرژی گرمایی منتقل شده به هنگامی که دو جسم با دماهای مختلف در تماس با هم قرار گیرند، استفاده می‌شود.)

قبلاً به چند دانشمند قرن نوزدهم اشاره کردیم که، با آگاهی از اینکه چگونه می‌توان یک پدیده طبیعت را برای ایجاد پدیده دیگر به کار برد این احساس شهودی را داشتند که طی تبدیلهای چیزی باید ثابت بماند. اینک ما پاسخی داریم: آنچه ثابت می‌ماند انرژی کل است. انرژی جنبشی یک جسم متحرک، انرژی پتانسیل همان جسم در میدان گرانشی، انرژی شیمیایی سوختها، انرژی الکتریکی یک جریان، انرژی گرمایی که به کمک دماسنج می‌توان تعیین کرد، همه را می‌توان از یک شکل به شکل دیگر تبدیل کرد، اما ظرفیت کل برای انجام دادن کار تغییر نمی‌کند.

تبدیل‌های انرژی

هنگامی که پی‌می‌بریم که بسیاری از شکلهای انرژی قابل تبدیل به یکدیگرند، می‌آموزیم که تعداد حیرت‌انگیز تبدیلهای انرژی را که در اطرافمان رخ می‌دهند، شناسایی کنیم. مثالهای فرایندهای آشنا (و چند فرایند ناآشنا) که در آنها شکلی از انرژی به شکل دیگر تبدیل می‌شود در اینجا فهرست شده است. بعضی فرایندها صنعتی، و بقیه زیست‌شناختی یا فیزیکی‌اند. ما انرژی هسته‌ای را، که بجز به انرژی گرمایی و تابشی، و چند شکل دیگر، به آسانی به شکلهای دیگر تبدیل نمی‌شود، حذف کردیم. این فهرست را می‌توان به‌طور تقریباً نامحدود گسترش داد.

مثال:

تخلیهٔ یک باتری
ماهیچه‌های جانوری (فصل ۱۲ را ببینید)
کرم شب‌تاب
سوختن زغال

از شیمیایی به:

الکترومغناطیسی
مکانیکی
تابشی
گرمایی

مثال:

پیزوالکتریسته (مثلاً در بلور کوارتز)
اسباب‌بازی کوکی یا ساعت فزنی
پاره‌شدن نوار کشی

از کشسانی به:

الکترومغناطیسی
مکانیکی
گرمایی

مثال:

پر کردن یک باتری؛ آبرکاری الکتریکی
بلندگو
موتور الکتریکی؛ پنکه
چراغ برق
گرمکن برقی؛ ماهی‌تابهٔ برقی

از الکترومغناطیسی به:

شیمیایی
کشسانی
مکانیکی
تابشی
گرمایی

مثال:

فتوسنتز در گیاهان
سلول ولتایی خورشیدی
دافعهٔ تابش خورشید روی دم ستاره‌های دنباله‌دار
گرمادهی خورشید به زمین

از تابشی به:

شیمیایی
الکترومغناطیسی
مکانیکی
گرمایی

مثال:

کوک کردن ساعت

از مکانیکی به:

کشسانی

الکترومغناطیسی	مولد الکتریکی
تابشی	لیانی مالشی (نور حاصل از اصطکاک)
گرمایی	اصطکاک
از گرمایی به:	مثال:
شیمیایی	تثبیت نیتروژن با فرایند هابر (فصل ۱۱ را ببینید)
کشسانی	نوار دوفلزه مورد استفاده در ترموستات
الکترومغناطیسی	ترموکوپل
مکانیکی	موتور گرمایی
تابشی	زغال گل انداخته

انجام دادن کار را می‌توان جهت اندازه‌گیری یا به‌عنوان معیار، انرژی به‌کار برد، و انرژی اغلب به‌عنوان ظرفیت انجام دادن کار تعریف می‌شود، ولی متأسفانه این تعریفی است که باید خیلی دقیقتر بیان شود.

اصل بقای کالریک در نظریهٔ کالریک و بقای انرژی مکانیکی کل در دنیای بی‌اصطکاک به‌این ترتیب در یک اصل واحد، یعنی اصل بقای انرژی، یا قانون اول ترمودینامیک، ادغام شدند. این قانون، در طول یکصد و پنجاه سالی که از زمان کشف آن می‌گذرد، با موفقیت برای شکل‌هایی از انرژی، که برای ژول ناشناخته بود، به‌کار رفته است. هنگامی که تورتونها هسته‌های اتمی را بمباران می‌کنند، هنگامی که گلبولهای قرمز خون اکسیژن جذب می‌کنند، هنگامی که یخچال نوشابه را خنک می‌کند، هنگامی که آشفشانه‌ها فوران می‌کنند، و هنگامی که ستاره‌ها می‌رمبند، این قانون صدق می‌کند.

پیوست ۱: چم‌وخمهای انرژی

هر جسم ماکروسکوپی — یک کرهٔ ۵۰ کیلوگرمی لاستیکی، یک مخزن فولادی پر شده از گاز اکسیژن، یا یک یخچال — می‌تواند به‌طور همزمان به چند شکل مختلف انرژی داشته باشد. اگر در حرکت باشد، انرژی جنبشی دارد. اگر در ارتفاع ۱۰۰ متری از سطح دریا باشد، انرژی پتانسیل (گرانشی) دارد. اگر در یک میدان مغناطیسی قرار داشته باشد (و هر چیزی روی سطح زمین در یک میدان مغناطیسی است)، انرژی مغناطیسی دارد. اجسام جامد معمولاً کشسان اند — اگر آنها را بیچانیم یا بکشیم، نیروی مخالفی اعمال می‌کنند که می‌خواهد آنها را به شکل اولیه‌شان برگرداند — لذا اجسام در حالت بیچ خورده یا کشیده شده انرژی کشسانی دارند. آنچه ما سوخته‌های شیمیایی می‌نامیم انرژی شیمیایی را تا زمانی که ما آنها را بسوزانیم ذخیره می‌کنند. انرژی هسته‌ای در هسته‌های اتمی ذخیره می‌شود و هنگامی که آن هسته‌ها دچار شکافت یا همجوشی می‌شوند، آزاد می‌شود.

آنچه زمانی "گرما" نامیده می‌شود و ما از این به بعد انرژی گرمایی می‌نامیم، از حرکت‌های نامرتبی مولکول‌های تشکیل‌دهنده ماده ناشی می‌شود.

چون انرژی بقا دارد، یک جسم نمی‌تواند آن را به دست آورد مگر اینکه جسم دیگری به اندازه کافی نزدیک جسم اول با آن برهم‌کنش داشته باشد و آن را از دست بدهد. انتقال‌های انرژی می‌توانند از راه‌های معدودی صورت بگیرند. گرما می‌تواند از اجسام گرم به اجسام سرد جریان یابد، و انرژی گرمایی دومی به قیمت کاستن از اولی افزایش یابد. کار را یک جسم می‌تواند روی دیگری انجام دهد: برای مثال، یک چرخ لنگر (جسم ۱) می‌تواند توسط یک وزنه (جسم ۲) به حرکت درآید، که انرژی پتانسیل گرانشی از دست می‌دهد در حالی که چرخ لنگر انرژی جنبشی به دست می‌آورد. چنانکه ژول نشان داد، کار انجام داده شده روی یک جسم می‌تواند انرژی گرمایی آن را نیز افزایش دهد.

ما می‌توانیم قانون اول را چنین بیان کنیم:

$$\text{جریان ورودی خالص گرما به جسم} = \text{تغییر خالص انرژی جسم} \\ + \text{مقدار خالص کار انجام داده شده روی جسم}$$

مرسوم است که انرژی منتقل شده به وسیله جریان‌های گرما را با Q ، کار انجام داده شده را با W ، انرژی را با E ، و "تغییر در" را با حرف یونانی دلتای بزرگ (Δ) مشخص کنند، به طوری که معادله بالا را می‌توان چنین نوشت

$$\Delta E = Q + W$$

نمادهای Q و W را باید جبری تلقی کرد: برای مثال، هنگامی که Q منفی است، گرما از جسم به طرف جسم سردتری خارج شده است، و هنگامی که W منفی است، جسم دیگری روی جسمی که این معادله در موردش به کار می‌رود، کار انجام داده است.

این رابطه به ما می‌گوید که چگونه هر تغییری را در انرژی یک جسم اندازه بگیریم، ولی اصولاً نمی‌گوید که چه مقدار انرژی در جسم وجود دارد. از دید علم قرن نوزدهم، این مقدار نمی‌توانست مشخص باشد. فقط نظریه نسبیت اینشتین، با معادله $E = mc^2$ خود، پاسخی برای آن پیدا کرد. تا آن وقت دانشمندان محدود بودند به گفتن اینکه جسم، نسبت به قبل از آنکه کاری روی آن انجام داده شود، چه مقدار انرژی کمتر یا بیشتر دارد.

در فصل ۲ گفتیم که اندازه‌گیری انرژی پتانسیل جسم به انتخاب اختیاری یک سطح مبنا نیاز دارد — برای جاذبه زمین سطح دریا را انتخاب کردیم — و سپس انرژی پتانسیل در هر مکان دیگر با

اندازه‌گیری کار انجام داده شده برای بردن جسم از سطح مبنا به سطح فعلی آن تعیین می‌شود. در مورد انرژی گرمایی نیز باید یک انتخاب اختیاری از یک حالت مبنا انجام دهیم. این حالت با یک دمای خاص، یک فشار خاص، و متناسب با مسئله، میدانهای الکتریکی، مغناطیسی، و گرانشی مؤثر بر جسم مشخص می‌شود. یک انتخاب متداول عبارت است از دمای 25°C (یا 67°F)، فشار یک اتمسفر (1 atm)، و نبود میدان الکتریکی با سایر میدانها که شرایط یک آزمایشگاه نوعی است. این انتخاب مقدس نیست، و انتخابهای دیگر نیز اغلب به کار می‌روند.

پس از آنکه حالت مبنا را انتخاب کردیم، مجموع کل ورودیها و خروجیهای انرژی لازم برای آوردن جسم از این حالت مبنا به هر حالت دیگر را مثلاً 100°C و فشار 1000 atm — اندازه می‌گیریم. کل انرژی ورودی آنچه "انرژی جسم در 100°C و فشار 1000 atm " می‌خوانیم را به ما می‌دهد، که البته در واقع اختلاف انرژی از حالت مبنا است.

حال جزییات یک محاسبه واقعی انرژی را بررسی می‌کنیم. فرض کنید 1 kg اکسیژن را که در ابتدا در دمای 25°C و فشار 1 atm است گرم کنیم تا اینکه دمای آن تا 150°C افزایش یابد (فشار را در 1 atm ، در حالت توازن با جو زمین خارج از ظرف حاوی گاز، نگاه خواهیم داشت). گاز اکسیژن را می‌توان با یک گرمکن الکتریکی با توان معلوم گرم کرد. حاصلضرب توان در زمان (به ثانیه) که برای بالا بردن دما به مقدار مطلوب لازم است کل انرژی داده شده به وسیله گرمکن را به ژول می‌دهد، که برای 1 kg اکسیژن در این شرایط 1270 ژول به دست می‌آید. اما یک مشکل وجود دارد: هنگامی که گاز گرم می‌شود، منبسط می‌شود، جو زمین را پس می‌زند و در نتیجه روی آن کار انجام می‌دهد. کار انجام داده شده 295 ژول است و باید در نظر گرفته شود. تغییر خالص انرژی در گاز (ΔE) برابر مقدار انرژی ورودی (1270 ژول گرما) منهای مقدار انرژی خروجی (295 ژول کار که گاز روی جو انجام داده است)، یعنی، $975 = 1270 - 295$ است. راه دیگر بیان این مطلب استفاده از معادله $\Delta E = Q + W$ است. البته، Q گرمای افزوده شده به گاز، یعنی 1270 ژول، است. چون گاز منبسط می‌شود و روی جو کار انجام می‌دهد، W به صورت یک عدد منفی، -295 ژول، بیان می‌شود. بنابراین

$$\begin{aligned}\Delta E &= Q + W \\ &= (975 \text{ ژول}) + (-295 \text{ ژول}) = 680 \text{ ژول}\end{aligned}$$

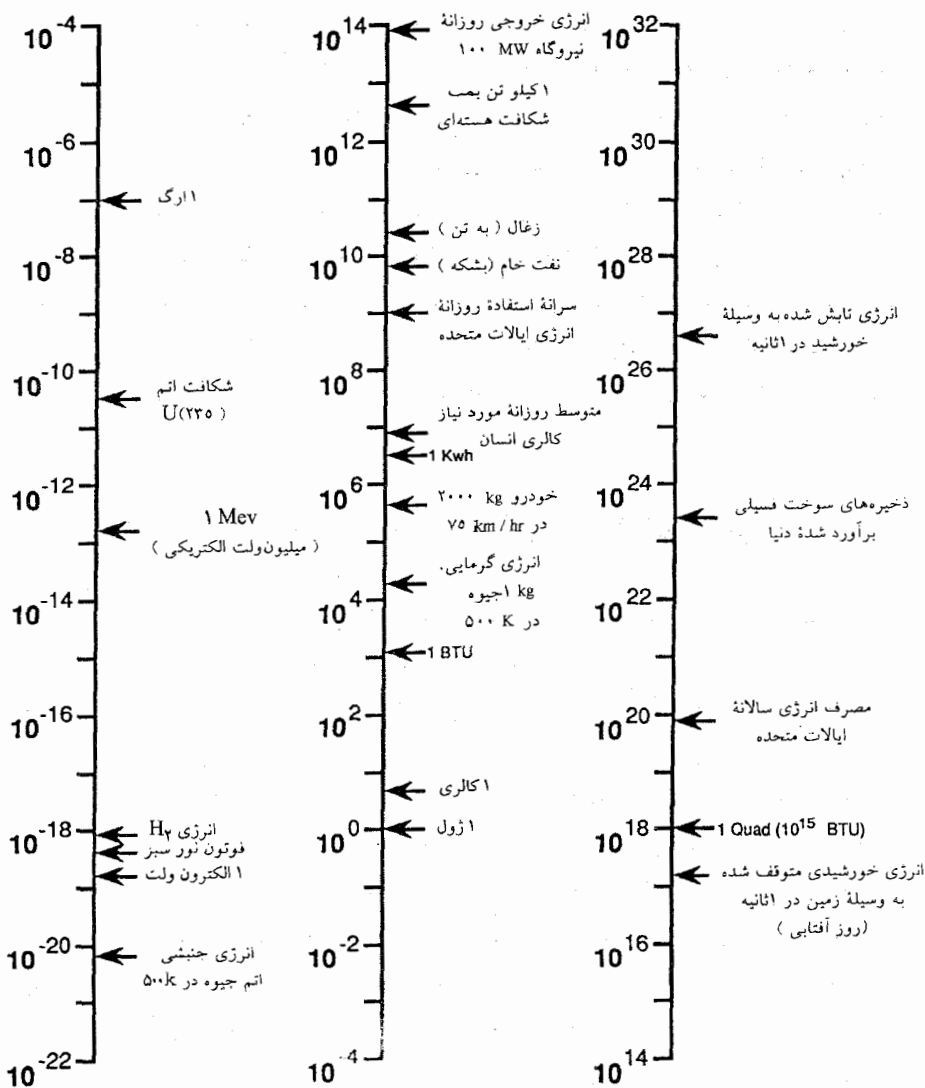
حال انرژی گرمایی گاز را در 150°C و 1 atm برابر 975 ژول در نظر می‌گیریم، و به خاطر می‌سپاریم که آنچه در واقع می‌خواهیم بگوئیم این است که گاز اکنون 975 ژول بیش از مقداری که در حالت مبنا داشت انرژی دارد.

به‌منظور برقراری موازنه، همهٔ شکلهای انرژی مورد استفاده در محاسبه باید با یکاهای یکسانی اندازه‌گیری شوند. اینکه کدام واحد در هر مسئله به‌کار رود به انتخاب شخص بستگی دارد، و با توجه به مخاطبان مورد نظر صورت می‌گیرد. خود ما یکای بین‌المللی استاندارد علمی، ژول، را ترجیح می‌دهیم، یکایی که هرگز توسط مردی که این واحد به افتخارش چنین نامیده شده، به‌کار نرفت، اما ما در اینجا کالری، کیلوکالری، BTU، کیلووات-ساعت، و فوت پوند را نیز به‌کار می‌بریم. در شکل ۳-۶ مقادیر واحدهای مختلف انرژی را نسبت به ژول روی نمودار نشان می‌دهیم. چون گسترهٔ مقادیر بسیار وسیع است (الکترون ولت تقریباً 10^{-19} - ژول، و کواد 10^{18} ژول است)، از مقیاس لگاریتمی استفاده می‌کنیم. وات و اسب بخار آورده نشده است، زیرا آنها یکای انرژی نیستند بلکه به توان، آهنگ تأمین انرژی، مربوط‌اند: ۱ کیلووات 10^3 ژول بر ثانیه است. ما روی این مقیاس مقادیر گوناگون انرژی با اهمیت عملی، مانند مصرف انرژی سالانه ایالات متحده، انرژی بمب هسته‌ای، و انرژی لازم برای تجزیهٔ یک مولکول آب به اتمهای سازنده‌اش، را مشخص کرده‌ایم.

پیوست ۲: غیرخودیهها، خودیهها، و پذیرش مقاله‌های علمی

ژول نتایج اندازه‌گیریهای به‌تدریج دقیقتر خود از معادل مکانیکی گرما را هم در مجله‌های علمی و هم در گردهماییهای علمی گزارش کرد. نه گزارشهای منتشر شده و نه سخنان او در انگلستان مورد توجه قرار نگرفتند، اما شروع به جلب توجه در بقیهٔ اروپا کردند. در مه ۱۸۴۷ او یک سخنرانی عمومی، با عنوان ”دربارهٔ ماده، نیروی حیات، و گرما“، در منچستر ایراد کرد، و متن آن را در منچستر کوریر به‌چاپ رساند. در ژوئن ۱۸۴۷ در گردهمایی انجمن بریتانیا در آکسفورد سخنرانی کرد: این بار واکنشی وجود داشت. سرپرست گردهمایی از او خواسته بود که سخنانش را موجز بیان کند، زیرا سخنان قبلی او توجه زیادی برنینگیخته بود. بعدها ژول اظهار کرد که ”او سعی کرد این کار را بکند، و چون در دستور کار بحث قرار نداشت، اگر مرد جوانی در جلسه برنخاسته بود، و با مشاهدات هوشمندانه‌اش در نظریهٔ جدید ایجاد علاقه‌ای زنده نمی‌کرد، این سخنرانی بدون اظهار نظری تمام می‌شد. این مرد جوان ویلیام تامسون بود، که دو سال قبل دانشگاه کمبریج را با بالاترین امتیاز گذرانده بود، و اکنون احتمالاً بالاترین مقام علمی معاصر است.“

ویلیام تامسون (بعدها لرد کلین)، که در آن وقت بیست‌ودو ساله بود، در آغاز دوره‌ای طولانی و برجسته به‌عنوان یک فیزیکدان بود. آنچه دربارهٔ واکنش اولیهٔ او نسبت به ”نظریهٔ جدید“ ژول تحسین‌برانگیز بود این نبود که او فوراً آن را پذیرفت — به دلایلی که در یکی از فصلهای بعد مطرح می‌شود در این زمان او یک پشتیبان وفادار نظریهٔ کالریک بود — بلکه این بود که او مفاهیم ضمنی آن را درک کرد و به چالش آن برای نظریه‌ای که ترجیح می‌داد پی‌برد.



شکل ۶-۳ مقیاسی از انرژی‌های مهم.

مقادیر مختلف انرژی مهم برای انسان در این مقیاس نشان داده شده است. چون لازم بوده است گستره وسیعی از انرژیها نمایش داده شود از مقیاس لگاریتمی استفاده شده است. (در این مقیاس ۱ ژول متناظر با 10^0 است.)

در همان سال فیزیکدان و پزشک آلمانی هِرمان فون هلمهولتز، با بهره‌گیری از نتایج منتشر شده ژول و دیگران، یک بیان قطعی و کاملاً عمومی از قانون بقای انرژی به جامعه فیزیکی برلین ارائه داد: عنوان رساله او "Über die Erhaltung [بقای] der Kraft" بود (*Kraft* به معنی "نیرو" است؛ واژه انرژی کمی پس از آن به‌طور عمومی پذیرفته شد). تلاش ژول برای به رسمیت شناخته شدن به نتیجه رسیده بود.

داستان ژول، داستان خوشی بود، به رسمیت شناختن و پذیرفتن او تنها پس از کمی تأخیر و برای همین با حلاوت هر چه بیشتر صورت گرفت. چنانکه قبلاً اشاره کرده‌ایم، دانشمندان دیگر قبلاً افکاری مشابه فکر ژول مطرح کرده بودند ولی به آن روشنی و به‌طور کمی بیان نشده بود. برخی اهمیت تبدیلهای گوناگون ممکن بین پدیده‌هایی را که معمولاً مجزا در نظر گرفته می‌شدند، تشخیص داده بودند. دیگران تحت تأثیر اصول فلسفه طبیعت، که در آن وقت در کشورهای آلمانی زبان نفوذ داشت، قرار گرفته بودند. یکی از طرفداران این فلسفه جولیس رُبرت میِر، یک پزشک آلمانی بود که کارش روی گرما و انرژی معادل کار ژول بود ولی تلاشش برای به رسمیت شناخته شدن کمتر موفقیت‌آمیز بود. میِر در حالی که به‌عنوان یک پزشک در یک کشتی بازرگانی هلندی در یک سفر دریایی به‌هند شرقی خدمت می‌کرد، متوجه شد که رنگ سرخ خون وریدی در منطقه استوایی نسبت به اروپا روشنتر است. او این اختلاف را به نیاز کمتر بدن به اکسیژن در آب‌وهوای گرم نسبت داد، زیرا بدن برای حفظ دماهای طبیعی به سوزاندن سوخت کمتری نیاز دارد، و نتیجه گرفت که بازده کار به‌وسیله انسان و تولید گرما برای حفظ دمای بدن، که هر دو به‌وسیله غذای مصرف شده میسر می‌شدند، به نوعی معادل بودند. در ۱۸۴۱ او افکارش را فراتر از فیزیولوژی به بقیه طبیعت گسترش داد و اصل موضوع فناپذیری "نیرو" را پیشنهاد کرد. اما، یک مجله علمی معتبر در آلمان از چاپ کردن کار او خودداری کرد. دلایل خوبی وجود داشت: میِر خیلی کم فیزیک می‌دانست، و افکارش را به‌صورت مبهم و درهم برهم ارائه می‌کرد، که سبب می‌شد بیشتر شبیه متافیزیک به‌نظر آیند تا شبیه فیزیک. او با آگاهی از محدودیت‌هایش، مطالعه فیزیک و متافیزیک را آغاز کرد، و به‌زودی پی برد که انرژی جنبشی بهترین معیار اندازه‌گیری حرکت در تبدیل اصطکاکی حرکت به گرماست. او موفق شد افکار اصلاح شده‌اش را در ۱۸۴۲ در مجله لیپیگ، آنالن در کمی^۱، به‌چاپ برساند. فیزیک آن بهتر است، ولی متافیزیک هنوز در آن وجود داشت:

[انرژیها] علت‌اند: از این‌رو، می‌توان در ارتباط با آنها از اصل — علت برابر معلول است — کاملاً استفاده کرد. اگر علت c دارای معلول e باشد، آن وقت $e = c$... در یک رشته علت و معلول، یک جمله یا بخشی از یک جمله، چنانکه به‌روشنی از ماهیت یک معادله آشکار است، هرگز نمی‌تواند برابر با هیچ بشود. این اولین ویژگی همه علتها را ما فناپذیری آنها می‌نامیم ... اگر

پس از ایجاد [معلول] e ، [علت] c هنوز کلاً یا جزئاً باقی مانده باشد، باید هنوز معلولهای دیگری $[f, g, \dots]$ متناظر با علت باقیمانده وجود داشته باشد. بنابراین، چون e تبدیل به e و e تبدیل به f ، ... می‌شود، باید این مقادیر گوناگون را به عنوان شکلهای مختلفی در نظر بگیریم که پشت آنها تنها و تنها یک موجود ظاهر می‌شود. این قابلیت درآمدن به شکلهای گوناگون دومین ویژگی اساسی همه علتهاست. با در نظر گرفتن هر دو ویژگی با هم، می‌توان گفت که علتها از نظر کمی موجوداتی فناپذیر و از نظر کیفی تبدیل‌پذیرند. بنابراین [انرژیها] موجوداتی فناپذیر و تبدیل‌پذیرند.

افکار فیزیکی با قدرت کافی بیان شده‌اند و عجیبتر از همه اینکه، میر برای معادل مکانیکی گرما عددی می‌دهد که دقت کمتری داشت ولی از مقداری که ژول با دقت و کوشش بعد از او به‌دست آورد، دور نبود. او هیچ آزمایشی انجام نداد — امروز ما او را دانشمند نظری می‌نامیم نه تجربی. او چگونه این کار را انجام داد؟

به‌طور خلاصه، میر این درک فیزیکی را داشت تا تشخیص دهد که مشاهده معروفی درباره گازها را می‌شد به‌سادگی با مفهوم هم‌ارزی گرما و کار او توضیح داد. معلوم شده بود که هنگامی که گازها در برابر یک فشار خارجی — برای مثال فشار جو زمین — منبسط می‌شوند، سرد می‌شوند، و برای جلوگیری از افت دمای آنها باید گرما تأمین شود، میر پی‌برد که گاز منبسط شونده در برابر فشار خارجی کار انجام می‌دهد، و مقدار گرمای ورودی لازم برای جلوگیری از سرد شدن گاز باید متناسب با کار انجام داده شده باشد. او داده‌های مربوط به گرمای ورودی و کار خروجی گاز منبسط شونده را از اطلاعاتی که در نوشتارهای علمی موجود بود، مقایسه کرد: به آزمایشگاه نیازی نبود.

در ۱۸۴۵ میر رسالهٔ جامعتری از افکارش را به‌چاپ رساند و آنها را برای مسائل زیست‌شناختی که سالها قبل با آنها شروع کرده بود، به‌کار برد. در این زمان ژول انتشار نتایج مطالعات قطعیتر و دقیقتر خود را دربارهٔ معادل مکانیکی گرما آغاز می‌کرد. کار میر نادیده گرفته شد — او ناگزیر بود مقالهٔ ۱۸۴۵ خود را به خرج خودش منتشر کند و او می‌دید که ژول به‌خاطر افکاری که نخست او مطرح کرده بود اعتبار کسب می‌کرد. در ۱۸۴۹، میر دچار ناراحتی روانی شد، سعی کرد خودکشی کند، و به دوره‌هایی از مراقبت در یک بیمارستان روانی تن در داد. در ده سال بعد او کار علمی دیگری انجام نداد. ولی سرانجام جبران مافات شد. در ۱۸۵۲ هلمهولتز، که هنگامی که گزارش علمی ۱۸۴۷ خود را می‌نوشت از کار میر بی‌خبر بود، به مقاله‌های او برخورد. فیزیکدان آلمانی دیگری، رودلف کلاوسئوس، که بعداً دربارهٔ او بیشتر خواهیم خواند، نیز از آنها خبر یافت و مکاتبه با میر را آغاز کرد. مدتی این سؤال که امتیاز این کشف متعلق به چه کسی است رنگ ملی به‌خود گرفت: انگلستان در مقابل آلمان قرار گرفت. ویلیام تامس و همکارش پی. جی. تیت از ژول با شور و شوق میهن‌پرستانه‌ای بیش از آنچه امروز در میان دانشمندان شایسته فرض می‌شود، حمایت کردند، و از میر به‌سبب آنکه هرگز آزمایشی انجام نداد (که صحت داشت ولی واقعاً

مربوط نبود)، انتقاد کردند. این کار سبب شد جان تیندال، که از بعضی از دیگر دانشمندان انگلیسی منصف‌تر بود، دخالت کند و برای میر وجهه‌ای را که سزاوارش بود، در انگلستان کسب کند. در دهه ۱۸۶۰ مقاله‌های او به زبان انگلیسی ترجمه شد، و در ۱۸۷۱ میر مدال کاپلی انجمن سلطنتی را دریافت کرد. قبلاً در ۱۸۷۰ جایزه پونسله از آکادمی علوم پاریس به او اهدا شده بود. او در ۱۸۷۸ فوت کرد.

به این ترتیب میر وجهه مناسب را در آخر عمر کسب کرد، ولی با خواندن داستان او انسان به یاد این مثل حقوقی می‌افتد: "تاخیر در اجرای عدالت بی‌عدالتی است." البته تفاوت‌های زیادی میان ژول و میر وجود داشت - تفاوت‌هایی در پیشینه تحصیلی، مهارت تجربی، و موفقیت‌های علمی. ولی آنها، با یکدیگر و با سایر شخصیت‌های مهم آغاز تاریخ مفهوم انرژی، دست‌کم یک چیز مشترک داشتند. هر دو غیرخودی بودند.

با کشف قانون بقای انرژی، مطالعه گرما شاخه‌ای از مکانیک شد. آن علم تقریباً دو بیست سال قدمت داشت. گزاره‌های ساده نخستین نیوتون فرمولبندی ریاضی پیچیده‌ای پیدا کرده بودند که کاربرد آنها را برای گستره فوق‌العاده وسیعی از مسائل میسر می‌کرد، و آنها بارها در آزمایشگاه اثبات شده بودند. قانون بقای انرژی و تشخیص اینکه گرما نمود خاصی از انرژی است در بازنگری به آسانی دیده می‌شود که تعمیم‌های منطقی مکانیک‌اند. اما این کشفها نه به وسیله دانشمندان برجسته این رشته، بلکه به وسیله غیرخودپیدا صورت گرفتند.

اعتقادی درباره کشفهای علمی بزرگ در میان مردم رواج دارد که آنها را افراد خارج از تشکیلات علمی انجام داده‌اند، که حتی، اگر کلاً از طرف تشکیلات نادیده گرفته نشده بودند، در ابتدا با بی‌احترامی و تحقیر مواجه شدند. مانند این گفته که می‌گوید "آنها فکر می‌کردند اینشتین دیوانه است." خوب، آنها فکر نمی‌کردند که اینشتین دیوانه است. او، اگرچه فقط یک کارمند دولت-کارشناس فنی (درجه سه) - در اداره ثبت اختراعات سوئیس بود، مشکلی در پذیرفته شدن سه مقاله انقلابی ۱۹۰۵ خود توسط سردبیر یک مجله معتبر فیزیک نداشت. این مقاله‌ها شور و هیجان یک‌شبه ایجاد نکردند، ولی ارزش آنها در مدت کوتاهی شناخته شد. در ۱۹۰۸ دانشگاه ژنو به اینشتین درجه دکتری افتخاری اعطا کرد و او به‌عنوان دانشیار فیزیک نظری در زوریخ به‌کارگمارده شد. بعداً او منصب‌های کرسی فیزیک در پراگ (۱۹۱۱) و انستیتوی قیصر ویلهلم در برلین در ۱۹۱۳ را دریافت کرد.

کشفهای علمی مهم دیگر یا در درون تشکیلات انجام شدند یا فوراً از طرف آن به رسمیت شناخته شدند: نظریه الکترومغناطیس ماکسول، مکانیک کوانتومی، پرتوزایی و اتم هسته‌ای، تکامل توسط گزینش طبیعی.

در ارتباط با کشف بقای انرژی و نظریه "مکانیکی" گرما دو ویژگی بارز وجود دارد. اول تعداد

فوق‌العاده زیاد اشخاصی که آن را به شکل مقدماتی و ناقص طی بیست سال منتهی به پذیرش آن بعد از کار ژول، مطرح کردند: سعدی کارنو^۱، کولدینگ، هولتسمان، آمپر، گروو، میر علاوه بر دیگران. اگر هرگز بتوان گفت که زمان بارو، و فضای فکری برای یک نظریه جدید وجود داشته در اینجا بوده است. دوم شرایط غیرخودی و نبود آموزش رسمی در حوزه بسیار ریاضیاتی مکانیک، برای بیشتر این افراد است. در یک مقاله کلاسیک درباره این کشف، توماس کوهن اشاره می‌کند که شخصیت‌های مهم این داستان به سه گروه تقسیم می‌شوند. یکی از آنها بی‌تشکیل می‌شود که به‌طور فعال با تبدیلهای گوناگون در میان پدیده‌هایی مانند الکتروسیسته، مغناطیس، حرکت، گرما، و نور سروکار دارند. گروه دوم، که عمدتاً آلمانی یا ساکن کشورهای آلمانی زبان بودند، تحت تأثیر افکار فلسفه طبیعت بودند. سومی از مهندسانی تشکیل می‌شد که با موتورهای گرمایی کار می‌کردند، و برای آنها مفهوم کار—حاصلضرب نیرو در فاصله—اهمیت حیاتی داشت. فیزیکدانان دانشگاهی که در زمینه علم مکانیک آموزش دیده بودند، مانند کلون و کلاؤسیوس، پس از آنکه اندیشه بقای انرژی توجهشان را جلب کرد، حداکثر آن را به رسمیت شناختند و به شکل کلی‌تر و ریاضیاتی‌تر بیان کردند.

با خواندن رساله کوهن، شخص به آسانی می‌فهمد که چرا این کشف خاص، توسط این گروه‌های خاص افراد، و در این زمان خاص صورت گرفت. اما این داستان یک پرسش آزردهنده را پیش می‌کشد: آیا این اتفاق می‌تواند دوباره رخ دهد، و اگر می‌تواند، چگونه؟ هرکس که کمترین آشنایی را با تحقیقات در مرزهای دانش مثلاً در زمینه فیزیک ذرات یا زیست‌شناسی مولکولی داشته باشد، انتظار نخواهد داشت که افراد بدون آموزش دانشگاهی جدی ابداً چیزی به این حوزه‌ها بیفزایند، تا چه رسد به اینکه کشف‌هایی کنند که تأثیری قابل مقایسه با تأثیر بقای انرژی در فیزیک قرن نوزدهم داشته باشد.

این اعتقاد رایج که کشف‌های علمی مهم اغلب توسط غیرخودپها صورت گرفته‌اند، یک نیاز روانشناختی را برآورده می‌کند. علم، با ریاضیاتش، ابزارهای گرانقیمت و پیچیده‌اش، و زبان نامفهومش، ترسناک است. این مطلب دلگرم‌کننده است که گمان کنیم که یک انسان عادی با استفاده از عقل سلیم عادی گاه می‌تواند دانشمندان را در بازی خودشان شکست دهد. با آنکه ژول و میر هیچ‌یک اشخاص “عادی” نبودند، و بینش آنها را به سختی می‌توان به‌عنوان اعمال “عقل سلیم” توصیف کرد، آنها آن قدر با توصیف غیرخودی جور در می‌آیند که برای زنده نگه داشتن این اعتقاد به‌عنوان یک احتمال کفایت می‌کنند.

دیدگاه میکروسکوپی انرژی

تفاوت میان رهیافتهای ماکروسکوپی و میکروسکوپی در علم فیزیک شبیه تفاوت میان آنهایی است که نمی‌توانند درختها را به جای جنگل ببینند و آنهایی که نمی‌توانند جنگل را به جای درختها ببینند. ویژگیهای ماکروسکوپی ماده آنهایی هستند که به آسانی می‌توان در پاره‌هایی از ماده که به اندازه کافی برای مرئی بودن بزرگ‌اند، مشاهده و اندازه‌گیری کرد؛ احتیاجی نیست که دربارهٔ اتمهای نامرئی سازندهٔ ماده هیچ‌گونه فرضیه‌ای بسازیم. نمونه‌های چنین ویژگیهایی عبارت‌اند از جرم، نیرو، چگالی، دما، فشار، رنگ، سختی، مقاومت الکتریکی، و مانند آن. علاوه بر اندازه‌گیری ویژگیهای ماکروسکوپی ماده، می‌توان در آزمایشگاه مشاهده کرد که روابطی میان آنها وجود دارد، روابطی که اگر کاربرد گسترده داشته باشند، "قانون" می‌شوند. قوانین نیوتون، که حرکت‌های نمونه‌های مرئی ماده را برحسب جرمهای آنها و نیروهای میان آنها توصیف می‌کنند، قوانین ماکروسکوپی‌اند؛ قانون اهم، که رابطهٔ میان جریان الکتریکی در یک سیم و ولتاژ اعمالی را (گاه غیردقیق) توصیف می‌کند، نیز چنین است؛ و قانون گاز کامل، که رابطهٔ سادهٔ خاصی میان دما، فشار، و چگالی گازها (در حالتی که نه زیاد سرد و نه زیاد فشرده باشند)، به‌همین صورت است. در بسیاری موارد می‌توان این رابطه‌های ماکروسکوپی را بدون مراجعه به نظریهٔ اتمی به‌کار برد سگاه می‌خواهیم جنگل را ببینیم و درختان را از تصویر حذف کنیم.

در مواقع دیگر، اما، لازم است که درختها را ببینیم. ماده از اتمها و ترکیبات نسبتاً پایدار اتمها به نام مولکول ساخته شده است، و ویژگیهای ماده در نهایت به وسیله ویژگیهای تک تک اتمها، نیروهایی که آنها به یکدیگر اعمال می کنند، و طرز حرکت آنها، تعیین می شود. رفتار ماده باید در نهایت برحسب اتمها و مولکولها درک شود. این، رهیافت میکروسکوپی به فیزیک ماده است (البته منظور ما این نیست که از میکروسکوپیهای معمولی استفاده می شود— ما نمی توانیم مولکولها را با آنها "ببینیم"). آن را نظریه جنبشی-مولکولی ماده می نامند و صورت پیشرفته نظریه جنبشی گرما است که در فصل ۳ بررسی شد.

قبلاً آزمایشی را بررسی کرده ایم—مطالعات ژول درباره معادل مکانیکی گرما— که رهیافتهای ماکروسکوپی و میکروسکوپی را روشن می سازد. ژول را یک دید میکروسکوپی هدایت کرد: او عقیده داشت که اتمهایی وجود دارند که حرکت می کنند، و اینکه اتمهای متحرک انرژی جنبشی دارند؛ او تصویر مولکولهای در حال حرکت را در دفتر یادداشتش می کشید. این افکار او را به این نتیجه گیری رساند که افزایش دمای حاصل از اصطکاک نشانه افزایش انرژی جنبشی مولکولهاست. اما آزمونهای تجربی این نظریه جدید ماکروسکوپی بودند، نه میکروسکوپی. تعیین مقادیر انرژی گرمایی حاصل از اصطکاک یا گرمایش الکتریکی به ترازو برای اندازه گیری جرمهای آب یا مواد دیگر مورد استفاده و دماسنج برای اندازه گیری افزایش دما نیاز داشت. اندازه گیری کار انجام داده شده برای چرخاندن چرخ پره دار که آب را هم می زند یا برای ایجاد یک جریان الکتریکی به تعیین وزن و فاصله—باز هم، به وسیله یک ترازو، و یک متر— نیاز داشت. همه این ابزارها به فیزیک ماکروسکوپی تعلق دارند: برای به کار بردن آنها لازم نیست یک نظریه مولکولی بدانیم یا به آن اعتقاد داشته باشیم. البته این درست است که نتیجه گیری ژول، یعنی اینکه رابطه معینی بین کار انجام داده شده و مقدار گرمای تولید شده به وسیله آن وجود دارد، دلیلی بر تأیید تصویر جنبشی-مولکولی است. زمانی که اهمیت کشف ژول معلوم شد، از خاطر بعضی از دانشمندان گذشت که بپرسند آیا دلیل دیگری می شد پیدا کرد. اگر مولکولها می توانند حرکت کنند، آیا آنها مطابق قوانین نیوتون حرکت نمی کنند؟ اگر چنین است، آیا ممکن نیست از این قوانین برای گرفتن نتایج دیگر قابل آزمایش در آزمایشگاه استفاده کرد؟

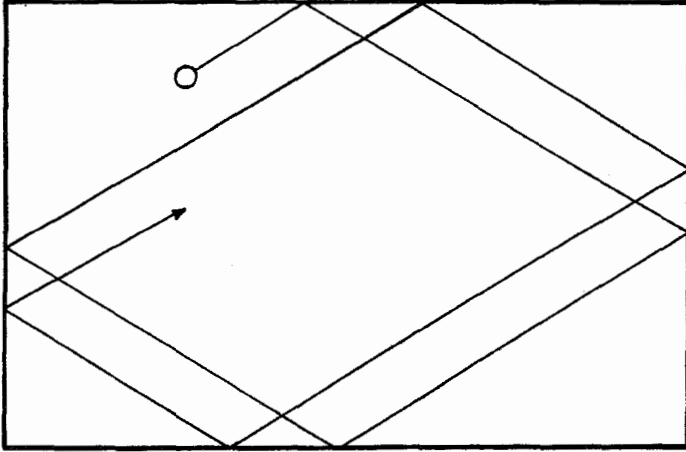
دانشمندان قرن نوزدهم در تلاشهایشان به چند مشکل برخوردند. مشکلات ریاضیاتی به کنار، صرف وجود مولکولها حدسی بود. آنها دیده نمی شدند، و نیروهایی که به یکدیگر اعمال می کردند، و یا جرمهایشان مشخص نبودند. هنگامی که تا این حد ناآگاهیم، چگونه می توان قوانین نیوتون را اعمال کرد؟ چگونه می توان هیچ یک از ویژگیهای ماده را با دقت کافی برای مقایسه با اندازه گیری آزمایشگاهی محاسبه کرد؟

با وجود این مشکلات، بعضی دانشمندان به اندازه کافی شجاع، یا به اندازه کافی خودسر،

بودند که ادامه دهند. اولین قدم آنها طرح ساده‌ترین فرضیه ممکن از چگونگی عمل نیروهای بین مولکولها بود تا ببینند ویژگیهای ماکروسکوپی را چقدر خوب می‌شود با آن توضیح داد. اگر این فرضیه کار می‌کرد، که خوب بود. اگر نه، آنها فرضیه کمی پیچیده‌تری با هم ساده‌ای را امتحان می‌کردند. آنها مطابقت دقیقی را انتظار نداشتند، و به آن دست نیافتند. چند موفقیت چشمگیر با این رهیافت نظری به دست آمد، ولی چند شکست چشمگیر نیز رخ داد، که تنها با این کشف قرن بیستم قابل توضیح بود که مولکولها از قوانین مکانیک کوانتومی پیروی می‌کنند و تنها به طور تقریبی از قوانین نیوتون پیروی می‌کنند، تقریبی که در بعضی موارد بهتر از دیگر موارد کار می‌کند. در این فصل ما سه هدف داریم. یکی دادن تصویر ساده‌ای از این مطلب است که مولکولها چگونه حرکت می‌کنند و چگونه می‌توانند انرژی به دست آورند یا از دست بدهند. دوم، با استفاده از این تصویر، می‌خواهیم هنگامی که، در دنیای ماکروسکوپی، اصطکاک انرژی اجسام متحرک را به انرژی گرمایی تبدیل می‌کند، که با افزایش دمای اجسام و اطراف آنها آشکار می‌شود، به خواننده کمک کنیم آنچه در سطح مولکولی رخ می‌دهد را مجسم کند. آخرین هدف ما دادن مثالهایی از پیش‌بینیهای کمی ویژگیهای ماکروسکوپی ماده به وسیله نظریه جنبشی-مولکولی قرن نوزدهم و توصیف چگونگی بیرون آمدن آنها از آزمونهای آزمایشگاهی است. نظریه‌های علمی، اگر بخواهند اطمینان ما را کسب کنند، باید کاری بیش از فراهم کردن تصویرهای قابل قبول ولی کیفی از پدیده‌ها انجام دهند؛ آنها باید آنچه را ما به هنگام اندازه‌گیری کمی چیزها خواهیم یافت با دقت معقولی پیش‌بینی کنند.

مدلی از حرکت مولکولی

ما مدل مولکولی خود را براساس تشابهی ساده با مولکولها خواهیم ساخت: توپهای سخت کُشسان در حال حرکت. چنین مدلی را می‌توان به طور کمی برای محاسبه خواص گازهای گرم و نه چیز دیگر به کار برد، ولی این مدل یک تصویر کیفی از حرکت مولکولی مناسب برای مولکولهای واقعی فراهم می‌کند. بازی بلیارد، برای کسانی که ممکن است با آن آشنا نباشند، بازی با تعدادی توپ سخت کُشسان روی یک میز تخت پوشیده با ماهوت سبز صاف است، در حالی که دیواره‌های دور تا دور کناره‌های میز از بیرون افتادن توپها جلوگیری می‌کنند. از یک چوب برای به حرکت درآوردن یکی از توپها، توپ نشانه، استفاده می‌شود، که این توپ با توپهای دیگر برخورد می‌کند و حرکت خود را به آنها منتقل می‌کند. هدف بازی "انداختن" توپها به درون گودالهای موجود در کناره‌های میز است. نوع بلیارد ما ایده‌آل خواهد بود. اول، ما گودالها را حذف می‌کنیم، به طوری که توپها روی میز بمانند. دوم، فرض می‌کنیم هیچ اتلاف اصطکاک و وجود ندارد، لذا توپهای به حرکت درآمده تا ابد در حرکت می‌مانند. نتیجه مدل اولیه نسبتاً خوبی از مولکولهایی است که در یک ظرف محبوس شده و از قوانین حرکت نیوتون پیروی می‌کنند. این مدل تنها حرکت در دو بعد (روی میز تخت) را



شکل ۴-۱ مسیر یک توپ بلیارد.

توپ بلیارد در یک مسیر مستقیم حرکت می‌کند تا آنکه در اثر برخورد به دیوارهٔ میز منعکس شود. توجه کنید که زاویهٔ بین مسیر توپ نزدیک شونده و دیواره همان زاویهٔ بین مسیر توپ دورشونده و دیواره است.

ممکن می‌سازد، ولی اگر از میدان گرانشی زمین خارج می‌شدیم می‌توانستیم یک مدل سه‌بعدی هم با استفاده از جعبه‌ای با پوشش ماهوتی بسازیم. مولکولها نیروی جاذبه را درست مانند توپهای بلیارد حس می‌کنند، ولی سرعتهای آنها به قدری بیشتر از سرعتهای معمولی توپهای بلیارد است که برای هدفهای کنونی ما می‌توانیم از جاذبه صرف‌نظر کنیم. سرانجام، ما انواع حرکتی را که توپها می‌توانند، دست‌کم در آغاز، داشته باشند، ساده خواهیم کرد، لذا این مطلب را نادیده خواهیم گرفت که توپهای بلیارد علاوه بر حرکت در جهت‌های مختلف روی میز (حرکتی به نام انتقال) حول مراکزشان نیز می‌چرخند (حرکت دورانی). این نوع دوم حرکت را بعداً بررسی خواهیم کرد.

لازم است در آغاز مقدار معینی انرژی جنبشی به سیستم وارد کنیم، ولی از آن پس آن‌را به حال خود بگذاریم، به طوری که انرژی جنبشی کل دیگر تغییر نکند. راه‌های مختلفی برای تجسم انجام این کار وجود دارد، ولی ساده‌ترین راه دادن تمام انرژی در ابتدا به یک توپ و آزاد گذاردن آن برای انتقال آن به دیگر توپهاست. این کار کمی مصنوعی است — انجام دادن آن با مولکولهای واقعی چندان آسان نیست. (گرچه اصلاً غیرممکن نیست) — ولی کفایت می‌کند.

حال بیایید بازیمان را شروع کنیم. ما فقط یک توپ را روی میز می‌گذاریم و آن‌را با یک ضربهٔ چوب بلیارد به حرکت درمی‌آوریم. توپ در خط مستقیم حرکت می‌کند تا آنکه به یک دیواره می‌خورد و سپس در جهت دیگری به حرکت ادامه می‌دهد (شکل ۴-۱ را ببینید). چون فرض



شکل ۲-۴. بقای انرژی در برخورد.

قبل از برخورد فقط یک توپ حرکت می‌کند، و این توپ همه انرژی جنبشی را داراست. پس از برخورد هر دو حرکت می‌کنند، و مجموع دو انرژی جنبشی با انرژی جنبشی توپ اول در قبل از برخورد برابر است.

کرده‌ایم که اصطکاک وجود ندارد، باید، در تمام مدت، همان انرژی جنبشی، $\frac{1}{2}mv^2$ و در نتیجه همان سرعت v را حفظ کند، زیرا جرم توپ تغییر نمی‌کند. تنها چیزی که تغییر می‌کند جهت حرکت در هر برخورد با یک دیواره است.

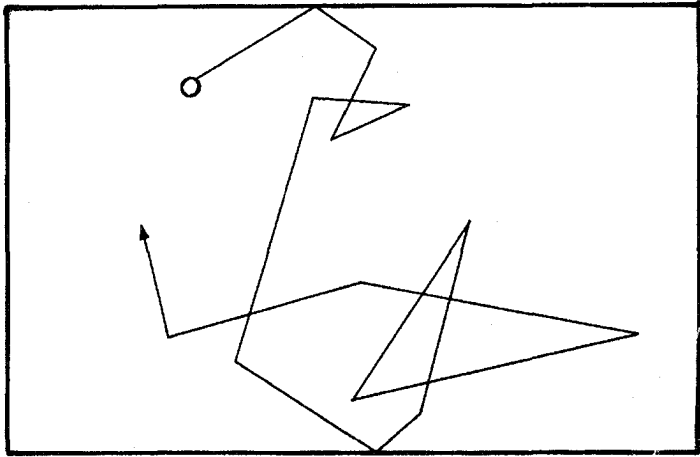
سپس ما از دو توپ استفاده می‌کنیم، ولی فقط به یکی ضربه می‌زنیم، به گونه‌ای که سرعت v_1 داشته باشد. توپ دیگر، که در ابتدا ساکن است، سرعت $v_2 = 0$ دارد. در ابتدا مسیر توپ اول به همان صورت مثال اول است. ولی در نقطه‌ای با توپ شماره ۲ برخورد می‌کند. بلافاصله توپ ۲ با سرعت v_2 که دیگر صفر نیست به حرکت درمی‌آید، و سرعت v_1 توپ اول اکنون کمتر از مقدار آن قبل از برخورد است. براساس اطلاعات محدود داده شده نمی‌توانیم دقیقاً بگوییم سرعت‌های جدید چقدر هستند؛ آنها به جزئیات برخورد مانند اینکه آیا برخورد رودرو یا مایل است، بستگی خواهند داشت. ولی از یک چیز می‌توان مطمئن بود: مجموع انرژی‌های جنبشی دو توپ پس از اولین برخورد همان انرژی جنبشی توپ اول قبل از برخورد است (شکل ۲-۴). یعنی،

$$\frac{1}{2}m(v_1)^2 = \frac{1}{2}m(v_1)^2 + \frac{1}{2}m(v_2)^2$$

با هر برخورد بعدی تغییراتی در سرعتها و جهت‌های هر دو توپ ایجاد خواهد شد. تغییرات دقیق توسط عواملی تعیین می‌شود که در اینجا آنها را مشخص نکرده‌ایم: زاویه‌های برخورد، سرعت‌های اولیه، و ماهیت برخورد، ولی باز هم سرعت‌های جدید هر چقدر باشند، انرژی جنبشی کل تغییر نمی‌کند.

نظم از بی‌نظمی

مثال بعدی به بازی واقعی بیلیارد نزدیکتر می‌شود. در این بازی از ۱۵ توپ استفاده می‌شود، که در آغاز در یک آرایه مثلثی در یک طرف میز قرار داده شده‌اند، و یک توپ نشانه در طرف مخالف میز قرار گرفته است. توپ نشانه سپس به طرف آرایه رانده می‌شود و پس از برخورد توپ‌های دیگر پراکنده



شکل ۴-۳ مسیر یک توپ در میان توپهای بسیار.

فقط مسیر یک توپ نشان داده شده است؛ این توپ پس از برخورد با توپهای دیگر (که نشان داده نشده) و با کناره‌های میز تغییر جهت می‌دهد.

می‌شوند. در بازی واقعی، بازی بعدی هنگامی آغاز می‌شود که توپها از غلتیدن باز مانند، ولی روی میز بدون اصطکاک ما آنها هرگز نمی‌ایستند. در بازی ما، برخورد اولیه توپ نشانه با آرایه، که بخشی از انرژی جنبشی را به توپهای دیگر منتقل می‌کند، برخوردهای بیشتری — توپها با دیواره‌ها، توپها با یکدیگر — به دنبال دارد، که بی‌پایان ادامه می‌یابد. هر یک از توپها مسیر پیچیده‌ای را، با طی پاره‌خطهای کوتاه مستقیم، دنبال می‌کند، و با هر بار برخورد با توپهای دیگر یا دیواره‌ها تغییرات ناگهانی در سرعت و جهت آن رخ می‌دهد (شکل ۴-۳). این، حالت کاملاً بی‌نظمی است.

اگر تعداد توپها را به تعداد مولکولهای موجود در یک لیتر گاز افزایش دهیم و میز خود را با یک جعبه عوض کنیم، وضع باز هم بی‌نظمتر می‌شود، ولی از میان این بی‌نظمی نظمی پدید می‌آید. بگذارید از حالا به بعد به جای توپهای بیلیارد از واژه مولکولها استفاده کنیم. در ابتدا، در مدل ما یک مولکول با سرعت زیادی حرکت می‌کند و همه انرژی جنبشی را داراست؛ مولکولهای دیگر در این مجموعه بزرگ ساکن‌اند — آنها انرژی جنبشی ندارند. با برخورد اولیه مولکول اول با این دسته، توزیع مجدد انرژی آغاز می‌شود، و پس از تعداد کافی برخوردهای اضافی، مجموعه تا آنجا که می‌تواند بی‌نظم می‌شود. هر یک از مولکولها مسیر کج‌ومعوج خود را دنبال می‌کند. سرعت (و در نتیجه انرژی جنبشی) و جهت حرکت آن در هر برخورد با مولکول دیگر ناگهان تغییر می‌کند، و مولکول در طول زمان، در یک مسیر خط شکسته، سرتاسر ظرف را می‌پیماید، که این مسیر قدری شبیه مسیر توپهای بیلیارد (شکل ۴-۳) ولی در سه بعد است. هیچ دو مولکولی سرگذشت جزئی

یکسانی ندارد: سرعت، جهت و مکان هر کدام از مسیری غیر از هر کدام دیگر پیروی می‌کند. ولی با وجود بی‌نظمی، کل مجموعه ویژگیهای یکنواخت معینی دارد، که به میانگین رفتار همهٔ مولکولها بستگی دارند و پس از یک دورهٔ اولیه در مقادیر ثابتی مستقر می‌شود و دیگر تغییر نمی‌کنند. توزیع فضایی مولکولها یک مثال است. در ابتدا، مولکولها در یک ناحیه جمع شده بودند، ولی با گذشت زمان حرکت می‌کنند، و به‌طور یکنواخت در فضای موجود پخش می‌شوند، به‌گونه‌ای که به‌طور متوسط نیمی در طرف چپ، و نیمی در طرف راست ظرف قرار می‌گیرد.

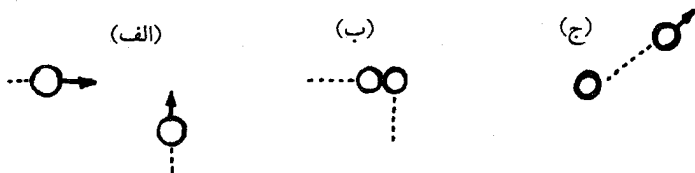
نیروی کل ناشی از برخوردهای مولکولی با دیواره‌های ظرف مثال دیگری است. در ابتدا، هنگامی که فقط یک مولکول حرکت می‌کرد، هیچ برخورد و هیچ نیرویی روی دیواره‌ها وجود نداشت. پس از اولین برخورد، بعضی از مولکولها به طرف دیواره‌ها رانده می‌شوند، و پس از آنکه برخوردهای زیادی رخ می‌دهد، همهٔ دیواره‌ها با آهنگ تقریباً یکسان و نیروی متوسط تقریباً یکسان بمباران می‌شوند.

تبادل

به این ترتیب به مرور زمان حالت پایداری از رویدادها — آن را حالت تعادل می‌نامند — فرامی‌رسد، که پس از آن ویژگیهای معینی (ویژگیهای ماکروسکوپی که به همهٔ مولکولها با هم بستگی دارد) دیگر تغییر نمی‌کنند.

ممکن بود انتظار رود که در این حالت یکنواخت تعادل همهٔ مولکولها بخواهند سرعت تقریباً یکسان و در نتیجه انرژی تقریباً یکسان داشته باشند. این چیزی نیست که رخ می‌دهد. برعکس، در حالت تعادل تک‌تک سرعتهای مولکولی به مقدار قابل ملاحظه‌ای با هم فرق دارند. همیشه بعضی خیلی سریعتر از متوسط، و بعضی خیلی کندتر حرکت می‌کنند. هر مولکول دستخوش تغییرات ناگهانی سرعت در هر برخورد می‌شود، لذا هویت مولکولهایی که در، مثلاً، دو برابر سرعت متوسط حرکت می‌کنند پیوسته تغییر می‌کند، ولی تعدادی که در آن سرعت حرکت می‌کنند هنگامی که حالت تعادل فرامی‌رسد تقریباً یکسان می‌مانند. می‌گویند مولکولها توزیعی از سرعتها دارند.

ممکن است انسان منطقاً سؤال کند که چرا توزیع نایک‌نواخت سرعتها مشخصه‌ای از این حالت تعادل بی‌نظم است: چرا همهٔ مولکولها نمی‌خواهند به سرعت یکسانی برسند؟ مگر، هنگامی که یک مولکول سریع با یک مولکول آهسته برخورد کند، تمایل به یکسان‌سازی سرعتها وجود نخواهد داشت؟ در اینجا شش‌مان ما را گمراه می‌کند. با آنکه خیلی وقتها برخورد بین مولکولهای سریع و آهسته به سرعتهایی می‌انجامد که نسبت به قبل از برخورد به یکدیگر نزدیک‌ترند، این وضع حتمی نیست. انتقال انرژی جنبشی که در هر برخورد صورت می‌گیرد نه تنها به سرعت بلکه به نوع برخورد نیز بستگی دارد. در شکل ۴-۴ برخورد بین یک مولکول سریع و یک مولکول آهسته را نشان می‌دهیم که در آن مولکول سریع همهٔ انرژی جنبشی را از آن خود می‌کند و برای مولکول آهسته



شکل ۴-۴ برخوردی که به انرژیهای نامساوی می‌انجامد.

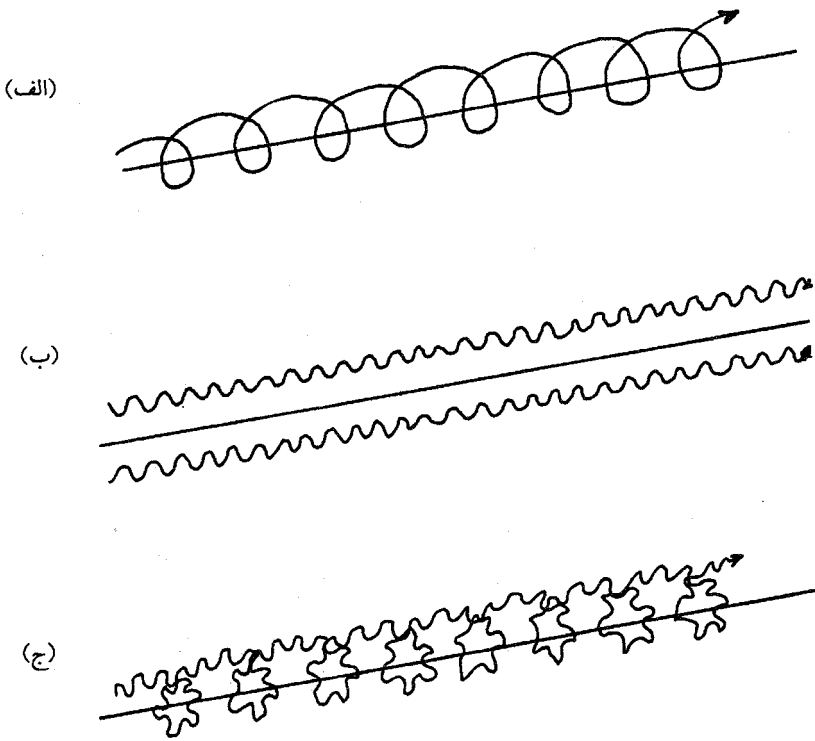
ابتدا دو توپ با سرعتهای مساوی و تحت زاویه قائمه حرکت می‌کنند (الف)، سپس یک توپ به طور رودرو در وسط به دیگری می‌خورد (ب). پس از برخورد، یک توپ می‌ایستد، و دیگری اکنون تحت زاویه ۴۵ درجه با مسیر قبلیش، با تمام انرژی جنبشی حرکت می‌کند (ج). این برخورد معادل برخورد شکل ۴-۲ در نمایش در جهت عقب است. در مجموعه تویهای زیادی که در حال تعادل حرکت می‌کنند، هر دو نوع برخورد با تواتر یکسان رخ می‌دهند.

چیزی نمی‌ماند. به محض اینکه بپذیریم که برخوردهایی که به اختلاف سرعتهایی، بیشتر می‌انجامند به جای کمتر، نیز می‌توانند رخ دهند، باید بپذیریم که همه مولکولها در حالت تعادل سرعت یکسانی نخواهند داشت.

می‌توانیم دلیل حتی قویتری ارائه دهیم، ولی دلیلی که کمی انتزاعیتر است. فرض کنید که یک مولکول سریع و یک مولکول آهسته با هم برخورد کنند و آن دو پس از آن با سرعت تقریباً یکسانی حرکت کنند. باز هم فرض کنید فیلم متحرکی از این برخورد تهیه کنیم و سپس آن را در جهت عقب نمایش دهیم. این فیلم برخورد دو مولکول را که با سرعتهای تقریباً یکسان نشان خواهد داد، که پس از آن یکی خیلی سریعتر از دیگری حرکت می‌کند. اگر اعتراض کنیم که نمایش فیلم در جهت عقب یک رویداد ممکن در دنیای واقعی را نشان نمی‌دهد، فیزیکدان پاسخ می‌دهد که واقعاً نشان می‌دهد: نمایش فیلم در جهت عقب رویدادهایی را نشان می‌دهد که به همان اندازه آنچه به هنگام نمایش فیلم در جهت جلو می‌بینیم، با قوانین حرکت نیوتون مطابقت دارند. در بخش بعد توضیح خواهیم داد که چگونه توزیع سرعتهای مولکولی به طور نظری محاسبه شد، و چگونه با آزمایش مطابقت کرد.

انواع حرکت

در توصیف حرکت مولکولها تا اینجا، فقط یک نوع حرکت را در نظر گرفته‌ایم که در آن مولکول در خطهای مستقیم بین برخوردها با سرعت v حرکت می‌کند و در نتیجه تا برخورد بعدی انرژی جنبشی $\frac{1}{2}mv^2$ را دارد. این نوع حرکت انتقال، و انرژی جنبشی آن انرژی جنبشی انتقالی نامیده می‌شود.



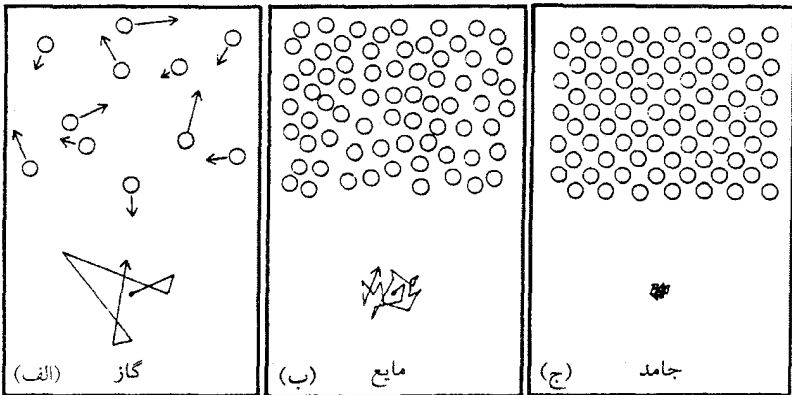
شکل ۴-۵. حرکت‌های یک مولکول اکسیژن.

یک مولکول دو اتمی، مانند O_2 ، می‌تواند به‌طور همزمان به حرکت‌های انتقالی، دورانی، و ارتعاشی بپردازد. در (الف) مسیر یکی از دو اتم یک مولکول را که ارتعاش نمی‌کند نشان می‌دهیم؛ هر اتم در مسیری متشکل از حرکت در یک خط مستقیم همراه با یک حرکت دایره‌ای حول مرکز مولکول (نیمه راه بین دو اتم اکسیژن) حرکت می‌کند. در (ب) مسیرهای دو اتم یک مولکول را مجسم می‌کنیم که حرکت‌های ارتعاشی و انتقالی دارند ولی حرکت دورانی ندارند. هر اتم یک حرکت رفت و برگشتی همراه با حرکت انتقالی خط مستقیم انجام می‌دهد. در (ج) مسیر یکی از اتم‌های اکسیژن را هنگامی که هر سه حرکت رخ می‌دهد، نشان می‌دهیم.

قبلاً تذکر دادیم که تویهای بیلیارد به دور خود چرخش نیز می‌کنند، حرکتی که دورانی نیز نامیده می‌شود. مولکولها، نیز، ممکن است در حالی که حرکت می‌کنند حول مرکز گرانی خود بچرخند؛ این فقط مرکز گرانی است که در خط مستقیم حرکت می‌کند. حال مولکول اکسیژن را در نظر می‌گیریم، که شامل دو اتم اکسیژن مشابه است. اگر یک مولکول O_2 هنگامی که حرکت می‌کند بچرخد، مسیری طی شده توسط یکی از اتم‌های اکسیژن مانند مسیر نشان داده شده در شکل ۴-۵ (الف) خواهد بود. انرژی جنبشی این حرکت دورانی باید به انرژی انتقالی افزوده شود تا انرژی کل مولکول اکسیژن به دست آید.

حالت‌های ماده: گاز، مایع، و جامد

مدلی که در اینجا توصیف کرده‌ایم مربوط می‌شود به ماده در حالت گازی در دماهایی آن قدر بالا که نیروهای جاذبه بین مولکولها نادیده گرفته شوند و یا آن قدر فضای تهی در سیستم که مسافت‌هایی که مولکولها بین برخوردها حرکت می‌کنند بسیار بزرگتر از قطرهای خود آنها باشند. اینکه نیروهای جاذبه وجود دارند با این واقعیت نشان داده می‌شود که همه گازها در صورت سرمایش کافی به مایعات چگالیده می‌شوند و اینکه با سرمایش بیشتر، مایعات منجمد می‌شوند و جامدات را تشکیل می‌دهند. اختلاف بین این سه حالت ماده - گاز، مایع، و جامد - در آرایش مولکولها و نحوه حرکت آنهاست.



در گاز، مولکولها تقریباً اتفاقی در فضا آرایش می‌یابند و مسافت‌های طولانی (نسبت به اندازه‌هایشان) در مسیرهای خط مستقیم حرکت می‌کنند. در مایع، مولکولها به یکدیگر خیلی نزدیک‌ترند؛ چگالی مایع تقریباً هزار بار بیشتر از چگالی گاز است. اگرچه مولکولها به شکل منظم جمع نشده‌اند، به شکل اتفاقی نیز قرار نگرفته‌اند، بلکه بیشتر شبیه افراد یک جمعیت بزرگ هستند که منتهای سعی خود را برای قرار گرفتن در فاصله معینی از یکدیگر می‌کنند. مسیر مولکولهای هر مایع از قطعه خطهای مستقیم تشکیل نشده است، زیرا مولکولها به قدری به همسایگان‌شان نزدیک‌اند که به یک معنی همیشه در حال برخوردند. با گذشت زمان، هر مولکول مایع در سرتاسر ظرف گردش خواهد کرد، ولی این کار را در مقایسه با مولکول گاز در زمان طولانیتری انجام خواهد داد. در جامد آرایش مولکولها در فضا، مانند یک کف کاشی شده، منظم و دوره‌ای است. هر مولکول به وسیله همسایگان‌ش محدود شده و فقط می‌تواند

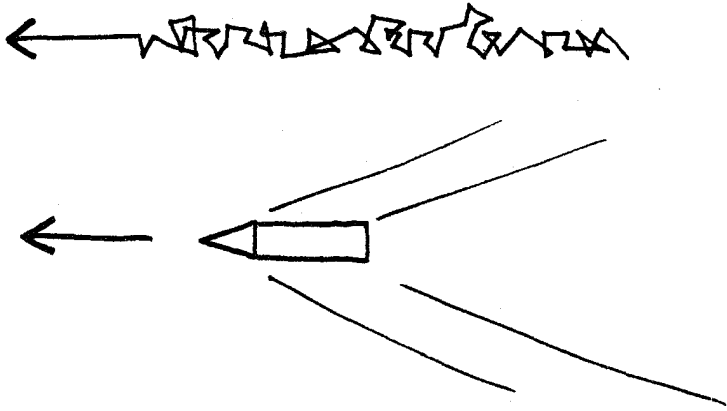
حول یک مکان ثابت پس و پیش برود (دست‌کم در یک جامد آرمانی؛ در جامدات واقعی، با نواقص اتفاقی، مولکولها می‌توانند گردش کنند، ولی به آهستگی).

در صورتی که فاصلهٔ میان دو اتم اکسیژن بتواند تغییر کند، یک نوع دیگر پیچیده‌تر حرکت رخ می‌دهد. حال نوع جدیدی از انرژی وارد بحث می‌شود: اگر نیروهایی وجود داشته باشند که دو اتم را در مولکول در جایشان نگه‌دارد — و باید وجود داشته باشند، چون در غیر این صورت مولکول هنگام چرخیدن، از هم جدا می‌شود — آن وقت تغییر فاصلهٔ میان دو اتم به انجام دادن کار نیاز دارد و در نتیجه انرژی پتانسیل مولکول افزایش می‌یابد. می‌توان یک فنر کشسان را مجسم کرد که اتمها را به یکدیگر می‌پیوندد؛ اتمها، هنگامی که مولکول در مسیرش حرکت می‌کند، ”فنر“ را به طور متناوب کشیده و فشرده می‌کنند. این حرکت نوسانی را ارتعاش می‌نامند؛ این حرکت با حرکت نوسانی آونگ، که در فصل ۲ مطرح کردیم، یک ویژگی مشترک دارد: تغییر متناوب انرژی از جنبشی به پتانسیل و برعکس، در مولکول وجود دارد.

کسی که تجربهٔ اسفبار مشاهدهٔ برخورد دو خودرو در بزرگراه را داشته باشد می‌داند که خودروها پس از برخورد، هنگامی که از برخورد خود را پس می‌کشند، اغلب به دور خود می‌چرخند. آنچه قبل از برخورد صرفاً انرژی انتقالی بود اکنون ترکیبی از هر دو انرژی دورانی و انتقالی است. در برخوردهای مولکولی مولکولهای برخوردکننده نه تنها انرژی انتقالی بلکه انرژیهای دورانی و ارتعاشی را نیز مبادله می‌کنند، به‌گونه‌ای که در حالت بی‌نظم تعادل هر سه نوع انرژی حضور دارند. هنگامی که انرژی یک مقدار گاز اکسیژن (برای مثال، با برقراری جریان گرما از یک جسم گرم‌تر به داخل آن) افزایش یابد، انرژی ورودی در میان حرکت‌های انتقالی، دورانی، و ارتعاشی مولکولها توزیع می‌شود. برای بالا بردن دمای گاز اکسیژن، در مقایسه با موقعی که فقط حرکت انتقالی ممکن بود، باید انرژی بیشتری داده شود، که در نتیجه گرمای ویژهٔ اکسیژن بیشتر از آنچه در غیر این صورت می‌بود، می‌شود. به دلایلی که توضیح آنها بسیار پیچیده است اتمهای هلیوم و آرگون برای تشکیل مولکول ترکیب نمی‌شوند؛ آنها در شرایط عادی فقط انرژی انتقالی دارند و هیچ انرژی دورانی یا ارتعاشی ندارند.

اصطکاک از دید میکروسکوپی

برای درک اینکه نیروی اصطکاک چه اثری بر یک جسم دارد، باید بین دو نوع حرکت انتقالی که مولکولها در ماده دارند، فرق بگذاریم. حرکت بی‌نظمی که پیش از این بررسی کردیم هیچ جهت متمایزی ندارد. به‌طور متوسط، مولکولها به همان تعداد که به طرف چپ حرکت می‌کنند، به طرف راست، و به همان تعداد که به بالا به پایین حرکت می‌کنند. ولی مولکولها معمولاً به‌صورت به هم

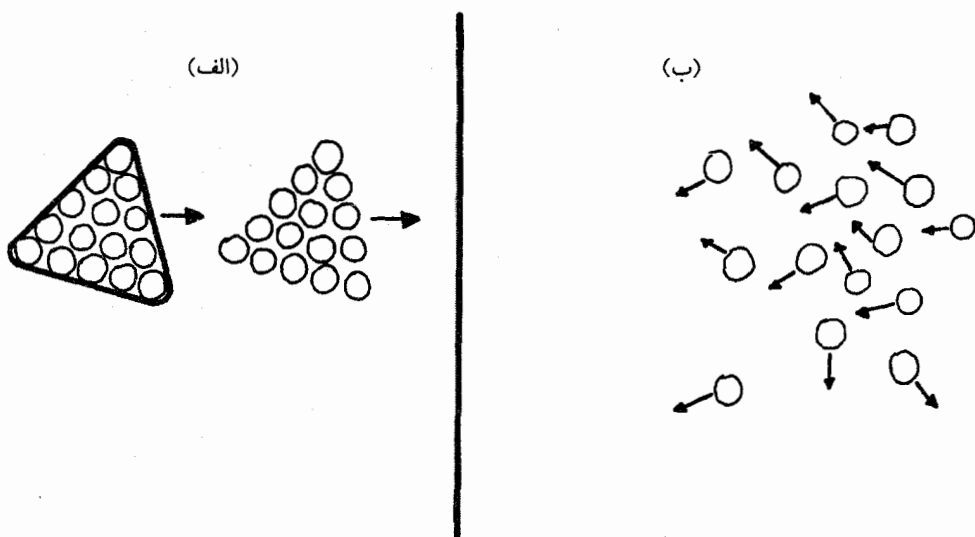


شکل ۴-۶ مسیر هر اتم در یک گلولهٔ پر سرعت.

اگرچه این شکل طرحوار است، تقریبی از واقعیت است به این معنی که سرعت تک تک آنها یا مولکولها در دماهای عادی با سرعت گلوله‌ای که از یک تفنگ شلیک می‌شود قابل مقایسه است. اتم حرکت بی‌نظمی دارد که به حرکت خالصی که با همهٔ اتمهای دیگر گلوله در آن سهیم است و حرکت ماکروسکوپی گلوله را تشکیل می‌دهد، افزوده شده است.

چسبیده در اجسام مادی مانند قطعه‌های آهن، جریانهای آب، یا جریانهای هوا مورد توجه ما قرار می‌گیرند. این اجسام ماکروسکوپی ممکن است خودشان در حرکت باشند، به این معنی که علاوه بر حرکت بی‌نظم مربوط به انرژی گرمایی آنها، ممکن است حرکت خالصی از همهٔ مولکولها، در مثلاً جهت شمال غربی با سرعت ۱۵ مایل در ساعت وجود داشته باشد. این مطلب که به همان تعداد مولکول که در یک جهت حرکت می‌کنند در جهت مخالف نیز حرکت می‌کنند، دیگر درست نخواهد بود (شکل ۴-۶ را ببینید). می‌توان تصور کرد که جسم متحرک دو نوع انرژی دارد: اول انرژی جنبشی حرکت کلی آن (با سرعت V) برابر با $\frac{1}{2}MV^2$ ، که در آن M جرم کل و V ، در این مثال، ۱۵mph است؛ و دوم انرژی گرمایی حرکت بی‌نظم مولکولهای آن، یعنی مجموع انرژیهای جنبشی و پتانسیل آنها.

ما اصطلاح حرکت منظم را برای آن مؤلفه از حرکت مولکولی به‌کار خواهیم برد که به صورت حرکت ماکروسکوپی جسم نمایان می‌شود. اما، به‌خاطر بسیاری که حرکت منظم یک جسم ماکروسکوپی می‌تواند به آسانی به حرکت مولکولی بی‌نظم تبدیل شود. این، کاری است که اصطکاک انجام می‌دهد، اگر چه تصویری که با این واژه معمولاً به ذهن می‌رسد مورد خاص اصطکاک میان دو جسم ماکروسکوپی است. بگذارید نخست مثال ساده‌تری از این تبدیل را توصیف کنیم.



شکل ۴-۷ تبدیل حرکت منظم به بی‌نظم.

حرکت منظم یک دسته توپ بلیارد با آرایهٔ مثلثی پس از آنکه آرایه به دیوار می‌خورد، بی‌نظم می‌شود. انرژی این حرکت بی‌نظم را انرژی گرمایی می‌نامند.

بیاید به میز بلیارد برگردیم، که در آن ۱۵ توپ را در قابی که برای چیدن توپها به صورت یک آرایهٔ مثلثی به‌کار می‌رود، قرار می‌دهیم. سپس قاب را با ۱۵ توپ به سرعت حرکت می‌دهیم و درست قبل از آنکه قاب به یکی از دیواره‌ها بخورد، ماهرانه قاب را برمی‌داریم و می‌گذاریم توپها در یک خط مستقیم به حرکت ادامه دهند. به این ترتیب به توپها یک مؤلفهٔ منظم از حرکت داده شده است: آنها را می‌توان به‌عنوان یک "جسم" مثلث‌شکل در نظر گرفت که در جهت معینی حرکت می‌کند، در این آزمایش آرمانی آنها هنوز هیچ حرکت بی‌نظمی ندارند.

هنگامی که "جسم" به دیواره می‌خورد چه رخ می‌دهد؟ اگر دقت کافی می‌کردیم تا لبهٔ جلوی قاب با دیواره‌ای که قاب و توپها به طرف آن حرکت می‌کنند، به صورت موازی میزان شود، ممکن بود مجموعهٔ توپها از دیواره برگردد و باز هم آرایش مثلثی خود را حفظ کند. ولی این وضع نامحتمل است. خیلی محتملتر است که بی‌نظمی‌هایی در حرکت وارد شده باشند و همبستگی حرکت مجموعهٔ توپها از بین برود (شکل ۴-۷ را ببینید). ابتدا تک‌تک توپها ممکن است بخوانند پس از تماس با دیواره در جهت مخالف با مسیر اولیهٔ خود حرکت کنند، ولی آنها تمایل به پخش شدن روی میز خواهند داشت. پس از آنکه تک‌تک توپها با دیواره‌ها و با یکدیگر چندین بار برخورد کردند، حرکت از نوع بی‌نظمی خواهد شد که توصیف کردیم و به یک حالت تعادل نزدیک خواهد شد.

آنچه زمانی حرکت منظم یک جسم ماکروسکوپی (مجموعه توبهای درون قاب) بود حرکت بی‌نظم مولکولهای (تک تک توبهای روی میز) شده است که در جهت مشخصی حرکت نمی‌کنند.

کشسانی و اصطکاک

این مثال افراطی‌ترین رفتار را نشان می‌دهد به این معنی که ناپدید شدن حرکت منظم سریعتر از آنچه از تجربه عادی مورد انتظار ماست، رخ می‌دهد. توبهای لاستیکی قبل از آنکه به حال سکون درآیند چندین بار بالا و پایین می‌جهند؛ آونگ در حال نوسان حتی مدت بیشتری نوسان می‌کند، و نسبت به توپ لاستیکی دوره‌های بیشتری را طی می‌کند تا حرکت منظم آن ناپدید شود.

نیروهای جاذبه بین مولکولها، که ما از مدل توپ بلیارد خود به منظور ساده‌سازی حذف کردیم، حرکت منظم را منظم نگه می‌دارند، به گونه‌ای که اغلب فقط مقدار کمی در هر بار تضعیف می‌شود. ماهیت دقیق این نیروها و اینکه برای جلوگیری از تضعیف چگونه عمل می‌کنند ما را درگیر پرسشهای پیچیده‌ای می‌کند؛ در اینجا ساده‌تر است توجه خود را از جنبه میکروسکوپی به ماکروسکوپی معطوف کنیم.

بعضی مواد، مانند لاستیک یا فولاد، کشسان‌اند، و بعضی، مانند سرب، بتونه، و روغن چنین نیستند. اجسام کشسان حرکت منظم را ذخیره می‌کنند: هنگامی که شکل آنها به سبب یک نیروی خارجی تغییر می‌کند، بیشتر انرژی جنبشی آنها موقتاً به انرژی پتانسیل تبدیل می‌شود (برای مثال یک فنر پیچیده شده یا نوار لاستیکی کشیده شده)؛ و هنگامی که نیرو برداشته می‌شود، بیشتر آن دوباره به انرژی جنبشی تبدیل می‌شود. به این طریق است که توپ می‌جهد. مواد غیرکشسان انرژی جنبشی را با سرعت نسبتاً زیاد به حرکت بی‌نظم تبدیل می‌کنند که از دید ماکروسکوپی با افزایش دما نمایان می‌شود. برای مثال، اگر یک گلوله بتونه را به زمین بیندازید بر نمی‌گردد؛ بلکه شکل آن کمی پهن می‌شود و در روی زمین می‌ماند، و انرژی جنبشی که بر اثر سقوط به دست آورده در برخورد به انرژی گرمایی تبدیل می‌شود، که به صورت افزایش دما ظاهر می‌شود.

اصطکاک بین اجسام

هنگامی که دو جسم به هم مالیده می‌شوند در سطح مولکولی چه می‌گذرد؟ بگذارید تصویر را با این فرض ساده کنیم که مولکولهای دو جسم (با نام A و B) در ابتدا ساکن‌اند؛ به بیان دیگر، آنها اصلاً حرکت بی‌نظم ندارند. حال دو جسم را نسبت به یکدیگر به حرکت درمی‌آوریم، به گونه‌ای که یکی با سرعت V به چپ، و دیگری با همان سرعت به راست حرکت کند. نتیجه می‌شود که هر مولکول جسم A نیز با سرعت V به چپ، و هر مولکول جسم B با همان سرعت به راست حرکت می‌کند. هر مولکول هر یک از دو جسم انرژی جنبشی $\frac{1}{2}mV^2$ ، و هر جسم انرژی جنبشی

کل $\frac{1}{2}MV^2$ دارد، که در آن M ، جرم جسم مورد نظر، مجموع جرمهای تک تک مولکولهای آن است. هنگامی که دو مولکول روی سطوحی دو جسم به هنگام مالیده شدن این اجسام به یکدیگر، از نزدیک یکدیگر می‌گذرند، نیروهایی به یکدیگر اعمال می‌کنند که حرکت هر کدام را تغییر می‌دهد: به بیان کوتاه آنها با هم برخورد می‌کنند. هر مولکول از جهت اولیه حرکتش، به طرف سطح جسم منحرف می‌شود، و دیگر در همان جهت همسایگان نزدیکش حرکت نمی‌کند. حال، با اینکه واقعی نیست، فرض کنید که اندازه سرعتهای آنها تغییر نکنند: همه آنچه رخ می‌دهد تغییر جهت سرعتهای دو مولکول مورد نظر است، که هر کدام را در یک مسیر برخورد با مولکولهای دیگر جسمی که این مولکول جزئی از آن است، قرار می‌دهد. انرژیهای جنبشی دو مولکول همان مقادیر قبلی‌اند، ولی حرکتشان به طرف لایه دوم مولکولهای هر جسم منحرف شده است. به محض اینکه آنها با مولکولهای لایه دوم برخورد می‌کنند، بخشی از انرژی جنبشی اولیه خود را از دست می‌دهند و مولکولهایی که آن را به دست آورده‌اند، آن را به مولکولهای دیگر می‌رسانند. نتیجه منحرف شدن مقدار کمی از انرژی جنبشی در جهت حرکت بی‌نظم است. این فرایند، که در مورد همه مولکولها در لایه‌های سطحی و با هر مولکول سطحی بارها تکرار می‌شود، به کند شدن و توقف نهایی حرکت نسبی دو جسم می‌انجامد، ناپدید شدن ظاهری انرژی جنبشی حرکت منظم آنها، و گرم شدن دو جسم که با دماسنج قابل تشخیص است.

به بیان ماکروسکوپی برخلاف میکروسکوپی، حرکت بر اثر اصطکاک به گرما تبدیل می‌شود.

آیا مولکولها با اصطکاک مواجه می‌شوند؟

در فصل ۲ فکر یک دنیای بی‌اصطکاک آرمانی را مطرح کردیم که در آن حرکت برای همیشه بدون اتلاف ادامه می‌یابد. درباره آن به‌گونه‌ای صحبت کردیم که گویی اختراعی سودمند است، ولی اکنون می‌بینیم که واقعاً همان دنیای حرکت مولکولی است.

هنگامی که مولکولها حرکت می‌کنند با مولکولهای دیگر مواجه می‌شوند، و ممکن است انتظار داشته باشیم که این برخوردها آنها را کند کنند. این انتظار نادرست است. در هر برخورد، سرعت یک مولکول همان قدر که ممکن است زیاد شود کم می‌شود. در یک برخورد هیچ انرژی از بین نمی‌رود: آنچه یک مولکول از دست می‌دهد دیگری باید به دست آورد.

طرح و آزمون یک نظریه جنبشی

پس از اینکه اصل بقای انرژی پذیرفته شد و حرکت مولکولی به عنوان شکلی از انرژی مکانیکی شناخته شد، عده‌ای از دانشمندان (رودلف کلاؤسیوس، جیمز کلرک ماکسول، و لودویگ بولتزمن

پیشگامان آن بودند) بررسی این پرسش را آغاز کردند: نظریه مولکولی چگونه می‌تواند ویژگیهای ماده را توضیح دهد؟

آنها با یک فرضیه ساده و معقول آغاز کردند: سیاره‌ها، توپهای بیلیارد، و ذرات گردو خاک همه براساس مجموعه‌ای از قوانین، قوانین حرکت نیوتون، حرکت می‌کنند. چرا مولکولها نیز چنین نکنند؟ درباره نیروهای مؤثر بین مولکولها برای تعیین حرکت آنها بسیار کم می‌دانستند، ولی حدسهایی معقولی می‌شد درباره آنها زد. اشکال واقعی از تعداد زیاد مولکولها ناشی می‌شد که هر نمونه واقعی ماده از آنها تشکیل می‌شود. فیزیکدانان قبلاً در تلاش برای توصیف حرکت خورشید و هفت یا هشت سیاره گرفتار مشکلات ریاضیاتی شده بودند. با یک میلیون مولکول در آن واحد چگونه می‌توان کار کرد؟ با 10^{20} مولکول چگونه؟

یک راه حل پیدا شد: ترکیب قوانین نیوتون با نظریه احتمال. این یک پیوند ناچور بود: این دو رهیافت کاملاً ناسازگار به نظر می‌رسیدند، و از آن پس همیشه بین آنها اصطکاک بوده است، ولی پیوند آنها تداوم یافته است.

احتمال، که نخست برای قمار هوشمندانه قماربازان ایجاد شد، درجه‌ای از بی‌اطلاعی را فرض می‌کند: روی ورق بعدی، و عدد تاس بعدی را نمی‌توان از قبل پیش‌بینی کرد. از طرف دیگر، قوانین نیوتون چیزی را به شانس وانمی‌گذارد. حرکت 10^{20} توپ بیلیارد را می‌توان با حل 10^{20} معادله دقیقاً پیش‌بینی کرد. البته (هنوز) کامپیوترهای به‌اندازه کافی بزرگ برای این کار نداریم. اگر استفاده از نظریه احتمال به بی‌اطلاعی نیاز دارد ما می‌توانیم با اطمینان ادعای بی‌اطلاعی بکنیم، ولی برخی استدلال می‌کنند که مسئله ما نوع درست بی‌اطلاعی نیست، بلکه بیشتر شبیه تنبلی است. در یکی از فصلهای بعد به این پرسش باز می‌گردیم. در اینجا بعضی نتایج اولیه ترکیب مکانیک کلاسیک و احتمال، و چگونگی توافق آنها را با آنچه می‌توان در آزمایشگاه اندازه گرفت، توصیف خواهیم کرد.

در قرن نوزدهم نظریه جنبشی-مولکولی از بعضی ویژگیهای گازها، تنها نوع ماده که روشهای ریاضی آن زمان می‌توانست در مورد آن به کار رود، چند پیش‌بینی به‌شدت موفقیت‌آمیز انجام داد. مولکولهای گازها در فشار کم، به‌طور متوسط، از هم بسیار دورند. برخوردها رخ می‌دهند، ولی مدت آنها بسیار کوتاهتر از زمانی است که هر مولکول طی حرکت در خطوط مستقیم بین برخوردها صرف می‌کند. نیروهای جاذبه، نیروهایی که سبب می‌شوند مولکولها به یکدیگر بچسبند و مایعات و جامدات را تشکیل دهند، اثر بسیار کمتری روی ویژگیهای گازها در دمای بالا و سرعتهای مولکولی زیاد دارند، گرچه آنچه دمای "بالا" محسوب می‌شود به اینکۀ کدام مولکول مورد بررسی است، بستگی دارد: در فشار جو عادی هلیوم در 296°C ، و جیوه در 357°C به مایع تبدیل می‌شود. مدل نسبتاً خوب گاز در دمای بالا مدلی است که در آن مولکولها را این‌طور تصور کنیم که ویژگیهایی مانند توپهای بیلیارد دارند؛ یعنی بدون جاذبه، و دافعه فقط در موقع تماس. پیش‌بینیهای

کمی ویژگیهایی مانند دما، فشار، و انرژی کل بر مبنای این مدل در همان ابتدا به آسانی انجام شد، و توافق امیدبخشی با ویژگیهای گازهای رقیق گرم نشان داد.

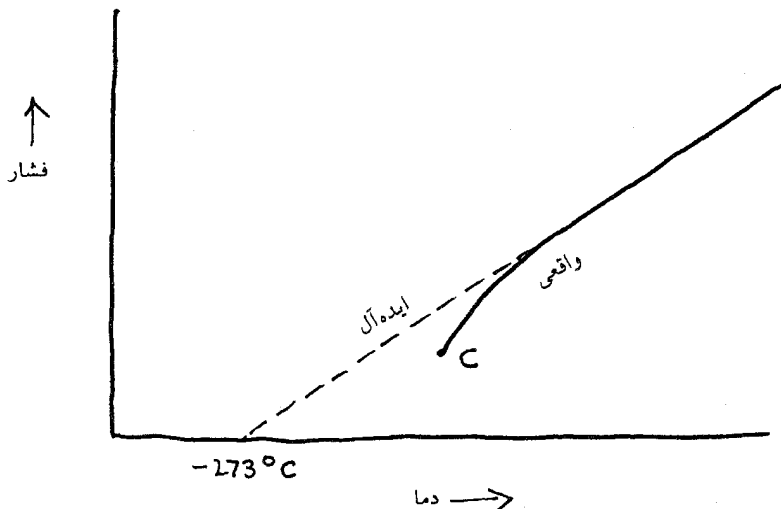
چنانکه خواهیم دید، نظریه جنبشی-مولکولی تقریباً همه پاسنهای درست را داد، ولی در مورد بعضی پرسشها به شکل بدی شکست خورد، و شکستهای آن پیامدهای مهمی برای علم قرن نوزدهم داشت.

فشار گاز "کامل" و صفر مطلق

فشار هر گاز، یعنی نیرویی که به سطح واحد دیواره ظرف خود وارد می‌کند، را می‌توان بر حسب یکاهای گوناگون اندازه گرفت. مشهورترین یکا در کشورهای انگلیسی‌زبان پوند بر اینچ مربع (psi) است. در اینجا "پوند" نیروی گرانشی است که زمین به جرم یک پوند در گرانش سطح دریا وارد می‌کند؛ این کمیت وزن و در نتیجه یک نیروست، نه یک جرم. "اینچ مربع" یکای سطح در این سیستم یکاهاست. متوسط فشار جو در سطح دریا 14.7 psi است. یکای علمی، یعنی یکایی که اگر انرژی را به ژول و سطح را به مترمربع اندازه بگیریم، به دست می‌آوریم، پاسکال (Pa) است. فشار جو در سطح دریا به طور اتفاقی خیلی نزدیک 100000 Pa است.

فشار گاز در ظرفی با حجم ثابت هنگامی که دمایش پایین آورده شود کاهش می‌یابد. در گازهایی که در ابتدا در دماهای به اندازه کافی بالا و فشارهای پایین‌اند، این کاهش آهسته و دائمی است، و از این رو می‌توان انتظار داشت که در دمای به اندازه کافی پایین فشار به صفر برسد. اما، از همه مهمتر، این دما، بدون توجه به نوع گازها، در همه آنها یکسان، -273°C ، است. هلیوم، اکسیژن، کربن دیوکسید، و بخار همه یکسان رفتار می‌کنند، اگرچه گستره دمایی که در آن بخار این رفتار را نشان می‌دهد در مقایسه با گازهای دیگر بسیار وسیعتر است. حال در واقع فشار گازها در سرمایش مفرط صفر نمی‌شود، زیرا بر اثر سرمایش نیروهای بین مولکولها مهم می‌شوند، و چیزهای دیگری پیش می‌آید: نخست افت حتی سریعتر فشار، و سرانجام چگالش به یک مایع. شکل ۴-۸ به طور طرحوار نشان می‌دهد که چگونه فشار یک گاز نمونه به دما بستگی دارد. به ویژه، می‌بینیم که صفر شدن فشار در -273°C فقط یک امکان فرضی است، نه یک رویداد واقعی. می‌توان حدس زد که اگر گاز دارای مولکولهای فاقد جاذبه واقعاً وجود داشته باشد، فشارش به این ترتیب صفر می‌شود، ولی چنین گازی وجود ندارد. این گاز فرضی را از این رو گاز "کامل" می‌نامند؛ چنانکه اشاره شد، گازهای واقعی فقط هنگامی مانند گاز کامل رفتار می‌کنند که دماهایشان "به اندازه کافی" بالا و فشارهایشان "به اندازه کافی" پایین باشند.

رفتار گازهای واقعی در چنین شرایطی، قبل از آغاز توسعه نظریه جنبشی-مولکولی، شناخته شده بود. توصیف آن بر حسب این نظریه سادگی فریبنده‌ای دارد: -273°C دمایی است که



شکل ۸-۴ رفتار گاز واقعی در مقابل گاز کامل.

این نمایش رابطه فشار-دما برای گاز واقعی به منظور تأکید بسیار مبالغه آمیز کشیده شده است. در یک نمودار دقیق برای فشارهای نزدیک یک اتمسفر، انحراف از رفتار ایده آل هنگامی که گاز تا نقطه C (که در آن گاز چگالش به مایع را آغاز می‌کند) سرد می‌شود، محسوس نیست.

در آن همه حرکت مولکولی متوقف می‌شود. اگر حرکت وجود نداشته باشد، برخورد با دیواره‌ها وجود ندارد، و اگر برخورد وجود نداشته باشد، فشار وجود ندارد. این مطلب این پرسش را بی‌پاسخ می‌گذارد که اصلاً چه رابطه‌ای میان انرژی جنبشی انتقال یک مولکول گاز، یک ویژگی میکروسکوپی، و دمای خوانده شده توسط دماسنج غوطه‌ور در گاز، یک ویژگی ماکروسکوپی، وجود دارد؟

قبل از آنکه جلوتر برویم، به توصیف ریاضیاتی رابطه میان فشار گاز P و دمای سلسیوس t برای گازهایی که به طور "کامل" رفتار می‌کنند، نیاز داریم، رابطه‌ای که نشان دهد فشار در دمای $t = -273^\circ\text{C}$ صفر می‌شود. معادله‌ای که چنین جوابی بدهد به این صورت است.

$$P = A(t + 273) \quad (\text{فقط در دماهای بالا معتبر است})$$

که در آن A یک ضریب عددی است که مقدارش به نوع گاز، جرم آن در ظرف، و حجم ظرف بستگی دارد، ولی به دما بستگی ندارد. فشار یک گاز رقیق گرم برطبق این معادله با تغییر دما

جدول ۱-۴ مقایسه مقیاسهای دما.

فارنهایت	کلوین	سلسیوس	
-۴۵۹	۰	-۲۷۳	صفر مطلق
۳۲	۲۷۳	۰	ذوب یخ
۶۸	۲۹۳	۲۰	محیط عادی
۲۱۲	۳۷۳	۱۰۰	جوش آب
۶۷۵	۶۳۰	۳۵۷	جوش جیوه
۱۹۴۵	۱۳۳۶	۱۰۶۳	ذوب طلا

یادآوری: همه نقاط ذوب و جوش در فشار جو داده شده‌اند.

تغییر می‌کند، ولی سرد شدن سرانجام، حتی قبل از روی دادن چگالش، این توافق را بر هم می‌زند. (شکل ۱-۸ را ببینید).

عبارت $(t + ۲۷۳)$ هنگامی که $t = -۲۷۳^{\circ}\text{C}$ ، برابر با صفر می‌شود، ولی هنگامی که $t = ۰^{\circ}\text{C}$ ، صفر نیست. این معقول است؛ فشار گاز در دمای صفر سلسیوس، دمای یک روز زمستانی نسبتاً سرد در عرضهای شمالی، به صفر افت نمی‌کند. ولی این مطلب اختیاری بودن نقاط درجه‌بندی مقیاس سلسیوس را به ما یادآوری می‌کند: دمای مبنای ۰°C ، که در آن یخ جامد ذوب شده به شکل آب مایع در می‌آید، برای سهولت انتخاب شده بود؛ این انتخاب بر مبنای هیچ نظریه حرکت مولکولی نبود. این انتخابی بودن که یک مقیاس بنیادینتر را پیشنهاد می‌کند می‌توانست با "صفر" نامیدن دمایی که انتظار می‌رود حرکت مولکولی در آن متوقف شود، صورت گیرد. هر چه باشد، تصور چیزی سردتر از آن دشوار است.

برای سهولت و سازگاری با مقیاس سلسیوس، می‌توان درجه را همان اندازه نگه‌داشت، به گونه‌ای که باز هم ۱۰۰ درجه بین نقطه ذوب یخ و نقطه جوش آب وجود داشته باشد. جدول ۱-۴ رابطه میان این دو مقیاس و مقیاس فارنهایت را نشان می‌دهد. مقیاس جدید، که مقیاس کلوین نامیده می‌شود، با افزودن ۲۷۳ به دمای سلسیوس به دست می‌آید. درجه‌های مقیاس جدید را کلوین (با علامت اختصاری K) می‌نامند. در نتیجه یخ در ۲۷۳K ذوب می‌شود، و آب در ۳۷۳K می‌جوشد.

بلافاصله می‌بینیم که معادله‌ای که برای فشار گاز نوشته‌ایم به صورت ساده زیر در می‌آید

$$P = AT$$

که در آن T دمای کلین است. این معادله را، که طبق آن فشار با دمای مطلق (کلین) متناسب است، می‌توان در مورد گازهای با دماهای بالا و فشارهای پایین آزمود و اثبات کرد: این یک ویژگی عمومی چنین گازهایی است.

احتمالات حالت‌های مختلف

قبلاً گفتیم که در حالت تعادل که مجموعه‌ای از مولکولهای برخوردکننده سرانجام به آن خواهند رسید، مولکولها نه با یک سرعت بلکه با سرعت‌های متفاوت بسیاری حرکت خواهند کرد. یکی از اولین قدم‌های مهم در توسعه نظریهٔ مولکولی-جنبشی محاسبهٔ تعداد مولکولهایی که در هر سرعت ممکن حرکت می‌کنند، بود. به بیان دیگر، توزیع سرعت در میان مولکولها چگونه است؟ جیمز کلرک ماکسول دریافت که مسئله را می‌شد با استفاده از نظریهٔ احتمال ساده کرد. این به معنی نادیده گرفتن این حقیقت است که قوانین نیوتون پیش‌بینی‌های دقیق عددی می‌کند و در عوض تظاهر کردن به این ادعاست که حرکت مولکولها مانند یک بازی احتمال است. هر چه باشد، حرکت گلولهٔ فولادی کوچک روی چرخ رولت از قوانین نیوتون پیروی می‌کند، ولی ما هرگز اطلاعات کافی دربارهٔ سرعت چرخ، سرعت اولیه و چرخش گلوله، و جای دقیق روی چرخ گردان سریع که گرداننده آن را می‌اندازد- نداریم تا آن قوانین را به‌کار ببریم و جواب را پیش‌بینی کنیم. از روی بی‌اطلاعی فرض می‌کنیم هر جواب به اندازهٔ هر جواب دیگر محتمل است و می‌گذاریم قوانین احتمال حکم کنند. این قوانین به ما نمی‌گویند که در چرخش بعدی چرخ چه روی خواهد داد، فقط می‌گویند که متوسط جواب تعداد زیادی بازی چه خواهد بود.

ما معمولاً دربارهٔ جزئیات حرکت مولکولی واقعی حتی ناآگاه‌تریم. ما نمی‌دانیم، در هر لحظه، کدام مولکولهای خاص در یک لیتر گاز با چه سرعت و در چه جهت حرکت می‌کنند؛ به علاوه، برای بسیاری از منظورها، به‌ویژه در محاسبهٔ ویژگیهای ماکروسکوپی، به دانستن تاریخچهٔ مفصل هر یک از تقریباً 10^{23} مولکول در لیتر نیاز نداریم، بلکه فقط به متوسط ویژگیهای مجموعه نیاز است. اینها دقیقاً ویژگیهایی هستند که قوانین احتمال می‌توانند چیزی دربارهٔ آنها به ما بگویند.

چنانکه گفتیم، برای به‌کار بردن نظریهٔ احتمال برای رولت باید یک فرض معقول ولی غیرقابل اثبات بکنیم: هر یک از ۳۸ جواب ممکن به یک اندازه محتمل است. با انداختن سکه، هنگامی که فرض می‌کنیم در هر بار انداختن آمدن شیر یا خط احتمال یکسانی دارد، نیز همین کار را می‌کنیم. در مورد مولکولها چه فرض باید کرد؟ قانون بقای انرژی به ما می‌گوید که اگر دستگاه مورد مطالعهٔ ما منزوی باشد، به‌گونه‌ای که هیچ گرمایی به آن وارد یا از آن خارج نشود و هیچ نیرویی بین آن و دستگاههای دیگر وارد نشود (یعنی، هیچ کاری انجام داده نشود)، انرژی کل ثابت می‌ماند. مولکولها می‌توانند به صورتهای بی‌شماری در ظرف (دستگاه منزوی ما) توزیع شوند و انرژی کل

مفروض می‌تواند در میان آنها تقسیم، یا توزیع، شود. ساده‌ترین فرضی که می‌توان کرد این است که هر توزیع نه بیشتر و نه کمتر از هر توزیع دیگری محتمل است. هنوز نشان داده نشده است که قوانین نیوتون می‌توانند این فرض را توجیه کنند، اما از طرف دیگر پیشنهادهای بهتری نیز نشده است. کافی است در اینجا توجه کنیم که استفاده از نظریه احتمال همراه با این فرض که همه آرایشهای با انرژی کل یکسان به طور یکسان محتمل‌اند، همان جوابی را می‌دهد که بیش از نیم قرن پس از محاسبه ماکسول به طور تجربی به دست آمد.

توزیع سرعت ماکسول

ماکسول نخست فرض احتمال برابر همه حالت‌های دارای انرژی کل یکسان را برای توزیع انرژی جنبشی انتقالی مولکولهای گاز به کار برد، و بعداً او و بولتزمن آن را برای انواع دیگر انرژی و حالت‌های ماده به غیر از گاز کامل تعمیم دادند. از آنجا که انرژی جنبشی انتقالی هر مولکول، $\frac{1}{2}mv^2$ ، سرعت v را تعیین می‌کند (با برعکس)، اگر بدانیم چند مولکول انرژی انتقالی معینی دارند می‌دانیم چند تا با سرعت متناظر حرکت می‌کنند. شکل ۴-۹ توزیع سرعت محاسبه شده توسط ماکسول را نشان می‌دهد.

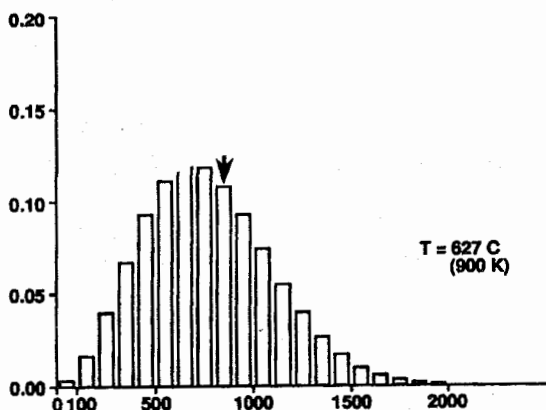
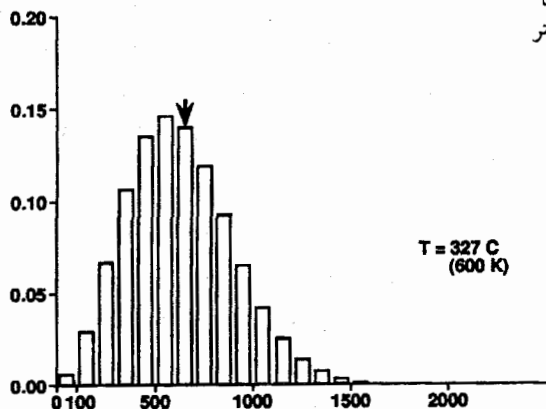
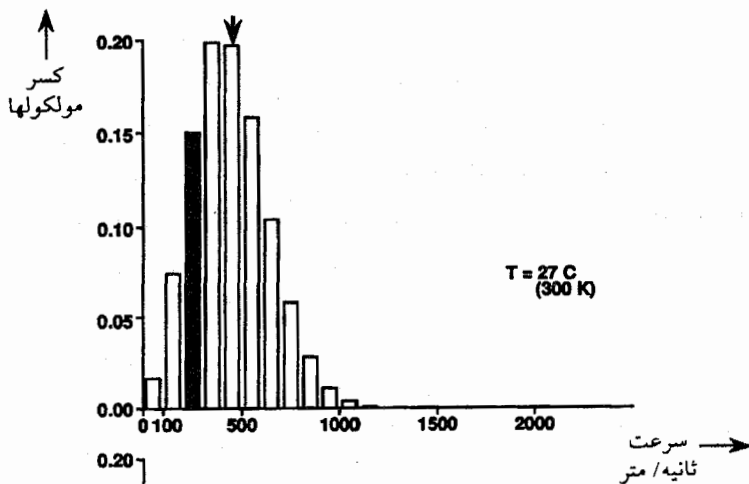
تأیید تجربی مستقیم جواب ماکسول تا قرن بیستم صورت نگرفت، ولی ماکسول و دیگران توانستند از این محاسبه نظری توزیع برای پیشگویی متوسط‌های گوناگون مجموعه مولکولها استفاده کنند. این مقادیر متوسط محاسبه و ویژگیهای ماکروسکوپی گازها را که با مقادیر تجربی قابل مقایسه بودند، ممکن ساختند. ملاحظات محدودیت جا، ارتباط، موضوع، و سهولت توضیح بحث ما را به فقط چند ویژگی محدود می‌کند، ویژگیهایی که به رابطه میان انرژی انتقالی کل گاز، دمای آن، و تعداد مولکولها مربوط می‌شوند.

انرژی متوسط و قضیه همپاری

یکی از مهمترین نتایج ماکسول این نکته بود که هنگامی که دو ماده گازی متفاوت در دمای یکسان مقایسه می‌شوند، انرژی انتقالی متوسط هر نوع مولکول یکسان است. این انرژی انتقالی متوسط، که آن را با ϵ مشخص می‌کنیم، فقط به دما بستگی دارد، نه به جرم یا تعداد اتمهای مولکول:

$$\epsilon = KT$$

این معادله فقط هنگامی اعتبار دارد که مجموعه مولکولها در تعادل باشد و بنابراین توزیع سرعت تعادل را داشته باشد. کمیت K یک ثابت عمومی، یعنی برای همه انواع مولکولها یکسان است (و در این متن نماد کلونین نیست)، و T دمای مطلق (کلوین) است.

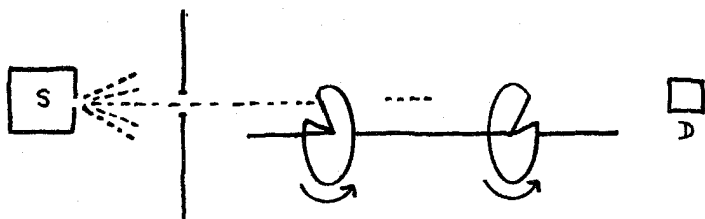


شکل ۹-۴ توزیع ماکسول-بولتزمان سرعتهای مولکولی.

جوابهای مربوط به مولکولهای اکسیژن در 300K ، 600K و 900K نشان داده شده‌اند، در حالی که سرعتها به متر در ثانیه (m/s) روی محورهای افقی مشخص شده‌اند. ارتفاع مستطیلهای کسری از مولکولها را که در گستره سرعت معینی حرکت می‌کنند می‌دهد؛ برای مثال، مستطیل سایه‌دار در بالا که ارتفاع تقریباً 15° واحد دارد کسر مولکولها (۱۵ درصد) را نشان می‌دهد که با سرعتهای بین 200 و 300 متر در ثانیه در 300K حرکت می‌کنند. پیکانها به متوسط سرعت در مجموعه در هر دما اشاره می‌کنند. محاسبه ماکسول نشان می‌دهد که وقتی که دمای مطلق به دو برابر، از 300K به 600K ، می‌رسد؛ (الف) سرعت متوسط مولکولها تقریباً 40% درصد، از 482m/s به 682m/s ، افزایش می‌یابد؛ (ب) متوسط انرژی انتقالی دو برابر می‌شود؛ و (ج) کسری از مولکولها که سرعتهای بیش از 1000m/s دارد 200 برابر افزایش می‌یابد. (این افزایش شدید در تعداد مولکولهای سریع بر اثر افزایش دما، چنانکه در فصل ۱۱ بررسی شده، به آهنگ واکنشهای شیمیایی مربوط می‌شود.)

تأیید تجربی توزیع سرعت ماکسول

توزیع سرعتهای مولکولی به‌طور تجربی فقط در قرن بیستم، یعنی هنگامی تعیین شد که پمپهای خلأ قادر به ایجاد خلأهای بسیار "بالا" ساخته شد، تعداد کمی از مولکولهای یک ماده K را از محفظه‌ای به درون یک خلأ بالا با لحظه‌ای باز کردن یک درپوش می‌گذارند فرار کنند. مولکولهای کمی که از محفظه فرار می‌کنند در جهت‌های مختلف به طرف دیواره‌ای می‌روند که دارای یک سوراخ کوچک است. مولکولهای بسیار کمی از سوراخ عبور می‌کنند؛ آنهایی که عبور می‌کنند با مولکولهای سریعتر موجود در جلوی آن یک قطار تشکیل می‌دهند. قطار، یا باریکه، سپس از یک سرعت‌گیرین می‌گذرد. (این وسیله بسیار شبیه چراغهای راهنمایی در خیابانهای یکطرفه شهر نیویورک کار می‌کند، که اجازه می‌دهد خودروها، به شرط اینکه با سرعت 25 مایل در ساعت حرکت کنند، مسافت زیادی را بدون متوقف شدن پشت چراغ



فرم زطی کنند.) محوری حامل دو صفحه دایره‌ای که از هر کدام قطاعی بریده شده، با سرعت زیادی در مسیر باریکه می‌چرخد. فقط بخشی از باریکه از شکاف به شکل قطاع در صفحه اول می‌گذرد، و در این باریکه بریده شده مولکولها باز هم با همان توزیع سرعت حرکت می‌کنند. اما، فقط آنهایی که با سرعت معینی حرکت می‌کنند از شکاف دو صفحه دوم خواهند گذشت؛ این سرعت با تنظیم مکان نسبی دو شکاف، سرعت چرخش محور، و فاصله دو صفحه از هم، تعیین می‌شود. تعداد مولکولهایی که از شکاف دوم می‌گذرند به وسیله یک آشکارساز D واقع در پشت صفحه دوم شمرده می‌شود. پس از اینکه تعداد مولکولهای دارای سرعت معین تعیین شد، سرعت چرخش محور را تغییر می‌دهند و شمارش دیگری انجام می‌شود، و این کار را ادامه می‌دهند تا آنکه نمودار کاملی از سرعتهای ممکن گوناگون به دست آید.

“آزمایش” دیگری در واقع یک محاسبه است. قوانین حرکت نیوتون را می‌توان با کامپیوترهای پر قدرتی نه تنها برای ۱۶ توپ روی یک میز تخت بلکه برای چندین هزار مولکول در یک جعبه سه بعدی، حل کرد. برای این کار لازم نیست از نظریه احتمال استفاده شود. فرض می‌شود مولکولها مقدار معینی انرژی جنبشی برای شروع دارند، و کامپیوتر معادلات حرکت را که چگونگی حرکت و برخورد مولکولها را توصیف می‌کنند حل می‌کند، تا آنکه تغییرات دیگری در متوسط ویژگیها رخ ندهد. کامپیوتر برای شمارش تعداد مولکولهایی که پس از اینکه این حالت تعادل فرامی‌رسد با سرعتهای مختلف حرکت می‌کنند برنامه‌ریزی می‌شود.

در حالی که چند هزار مولکول در مقایسه با آنچه ممکن است بخواهیم مطالعه کنیم نمونه کوچکتري از ماده است، دلیل واضحی وجود ندارد که چرا توزیع سرعت این تعداد نسبتاً کم باید با توزیع 10^{20} مولکول تفاوت داشته باشد، و در واقع نتایج آزمایشها روی مولکولهای واقعی و شبیه‌سازهای کامپیوتری در محدوده خطای محاسباتی با هم، و هر دو محاسبه نظری ماکسول توافق دارند.

ثابت K مثال دیگر ثابت طبیعت است. مانند ضریبی که ژول برای تبدیل گرما به کار پیدا کرد، مقدارش برای همه مواد و همه انواع اندازه‌گیری یکسان است. یک چنین ثابت دیگری سرعت نور در خلأ، با نماد c ، است که در فصل ۱۵ بررسی می‌شود. ثابتهای طبیعت با ثابتهای ریاضی، مانند π ، از این نظر توافق دارند که مقادیر عددی آنها به یک‌گانه بستگی دارد که ما برای بیان آنها برمی‌گزینیم. اما این اختلاف به کنار، آنها همان ویژگیهای ریاضیاتی عادی را دارند که واژه ثابت به آنها اشاره می‌کند. به‌ویژه، از نظر قواعد حساب واضح است که اگر ثابتی در ۲ ضرب، یا بر ۳ تقسیم شود، جواب صرفاً ثابت دیگری است. به دلایلی که به‌زودی آشکار خواهند شد، بهتر است از شیوه‌ای که

مرسوم شده پیروی کنیم و به جای K ثابت دیگری به نام k را، که درست دوسوم K است، بگذاریم:

$$k = \frac{2}{3}K \quad \text{یا} \quad K = \frac{3}{2}k$$

به این ترتیب نتیجه‌گیری ماکسول چنین می‌شود:

$$\varepsilon = \frac{3}{2}kT$$

متأسفانه، مقدار عددی k را نمی‌شد تعیین کرد، مگر اینکه نخست تعداد N مولکولها را تعیین کنیم؛ چنانکه اشاره کردیم، این کار پنجاه سال بعد انجام شد.

ممکن است به نظر برسد که به بن‌بست رسیده بودند. هدف مقایسه نظریه و آزمایش برای متوسط انرژی انتقالی مولکولها بود، ولی این هدف چه با نظریه چه با آزمایش دست‌یافتنی نبود، زیرا N و بنابراین k معلوم نبودند. خوشبختانه، نظریه و آزمایش را برای دست‌کم بعضی ویژگیهای گازها می‌شد بدون دانستن هیچ‌کدام مقایسه کرد. قبل از اینکه توضیح دهیم که این مقایسه‌ها چگونه انجام شدند، سودمند خواهند بود به سراغ جزئیات بیشتر درباره نتیجه‌گیری ماکسول برویم.

محاسبه متوسط انرژی انتقالی به وسیله ماکسول یک کاربرد نتیجه عمومیتر نظریه جنبشی-مولکولی، قضیه همپاری، است. این قضیه رابطه میان متوسط انرژی مولکولی و دمای مطلق را بیان می‌کند، و این کار را در مورد هر یک از انواع حرکت مولکولی که اشاره کرده‌ایم، انجام می‌دهد. (این نتایج را در مورد انرژیهای چرخشی و ارتعاشی بعداً ارائه خواهیم کرد.) در بحث خود درباره این قضیه، بگذارید زیرنویسهایی به نماد اضافه کنیم تا نوع خاص مولکول را مشخص کند. به این ترتیب $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ متوسط انرژی مولکولهای آب در مجموعه مورد مطالعه ماست. قضیه همپاری را می‌توان حاوی دو گزاره جداگانه تصور کرد:

۱. مولکولهای مواد مختلف، هنگامی که در یک دما مقایسه می‌شوند، انرژی انتقالی متوسط یکسان دارند. حال انواع مختلف مولکولها معمولاً جرمهای متفاوتی خواهند داشت. گاز هیدروژن از مولکولهای با دو اتم هیدروژن متصل به یکدیگر — با نماد شیمیایی H_2 — تشکیل می‌شود، و سبکترین مولکول معمولی است. مولکول آب (H_2O) نه برابر سنگینتر از مولکول هیدروژن است، مولکول اکسیژن (O_2) شانزده برابر، و مولکول هگزاfluorید اورانیم (UF_6) بیش از ۱۵۰ برابر سنگینتر است. با این حال هنگامی که مجموعه‌های این مولکولهای متفاوت در دمای یکسان باشند، انرژیهای انتقالی متوسط آنها، برطبق قضیه همپاری، یکسان است:

$$\varepsilon_{H_2} = \varepsilon_{H_2O} = \varepsilon_{O_2} = \varepsilon_{UF_6}$$

این امر ایجاب می‌کند که مولکولهای سنگینتر، نسبت به مولکولهای سبک، سرعت متوسط کمتری داشته باشند.

۲. انرژی انتقالی متوسط که برای همه انواع مولکولها در هر دمای معین یکسان است— مستقیماً با دمای مطلق T متناسب است. این یعنی که، برای مثال، هنگامی که دما دو برابر شود، آن هم دو برابر می‌شود (پیوست انتهای کتاب را برای یادآوری بعضی مفاهیم ریاضی، مانند تناسب، ببینید).

معادله زیر هر دو گزاره را خلاصه می‌کند:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{H_2} = \varepsilon_{H_2O} = \varepsilon_{O_2} = \varepsilon_{UF_6} &= \frac{3}{2}kT \\ &= \text{متوسط انرژی انتقالی مولکولی} \end{aligned}$$

که در آن ثابت k برای همه انواع مولکولها یکسان است.

اگرچه، چنانکه اشاره کردیم، متوسط انرژی انتقالی را در زمان ماکسول نمی‌توانستند محاسبه کنند (زیرا N و در نتیجه k معلوم نبودند)، این معادله بدون تردید بی‌فایده نبود. اگر انرژی کل E (که یک کمیت ماکروسکوپی است) و تعداد مولکولهای N (که یک کمیت میکروسکوپی است، و ممکن است آن را بدانیم یا ندانیم) را بدانیم، آن وقت انرژی متوسط یک مولکول (یک کمیت میکروسکوپی) با تقسیم E بر N به دست می‌آید:

$$\varepsilon = \frac{E}{N} \quad \text{یا} \quad E = \varepsilon N$$

اگرچه در آن وقت نه N معلوم بود نه ε ، حاصلضرب آنها، کل انرژی گرمایی (ماکروسکوپی) E ، معلوم بود. در نتیجه حتی هنگامی که k نامعلوم بود، بعضی از پیامدهای این معادله را در قرن نوزدهم توانستند به طور تجربی آزمایش کنند. علاوه بر این، این معادله حتی بدون جوابی برای ε ، مفاهیم ضمنی مهمی برای درک رایج دما داشت.

تلقی جدید از دما

در قرن هجدهم، جوزف بلک مفهومی را که "تعادل گرما" نامیدش، کشف کرد: هنگامی که دو جسم در دماهای مختلف در تماس با یکدیگر قرار داده شوند، دماها می‌خواهند برابر شوند؛ پس از

آنکه برابر شدند دیگر تغییری صورت نمی‌گیرد. طبق قانون اول آنچه به برابری دما می‌انجامد انتقال انرژی—یک جریان گرما—از جسم گرم به جسم سرد است. سهم نظریه مولکولی توصیف چگونگی انجام یافتن این کار بود: انرژی بر اثر برخوردهای میان مولکولها منتقل می‌شود، و دماها به این دلیل تغییر می‌کنند که انرژی گرمایی هر جسم مجموع انرژیهای جنبشی و پتانسیل مولکولهای آن است.

مقایسه تجربی جرمها و سرعتهای مولکولی

اگر دو نوع متفاوت مولکول، با جرمهای متفاوت، انرژیهای جنبشی انتقالی متوسط یکسان داشته باشند، مولکول سنگینتر باید، به‌طور متوسط، آهسته‌تر حرکت کند. اگر $\frac{1}{2}mv^2$ برای هر دو یکسان باشد، و m_A بزرگتر از m_B باشد، آن وقت v_A باید کمتر از v_B باشد. بیایید مثال خاصی را در نظر بگیریم. جرم یک مولکول اکسیژن، O_2 ، تقریباً شانزده برابر جرم مولکول هیدروژن، H_2 ، است. برابری انرژیهای انتقالی متوسط ایجاب می‌کند که

$$\frac{1}{2}m_{H_2}(v_{H_2})^2 = \frac{1}{2}m_{O_2}(v_{O_2})^2$$

که در آن v_{O_2} و v_{H_2} سرعتهای متوسط‌اند. حال این معادله را به‌شکل دیگری می‌نویسیم:

$$\frac{m_{O_2}}{m_{H_2}} = \frac{(v_{H_2})^2}{(v_{O_2})^2}$$

اگر m_{O_2} شانزده برابر m_{H_2} باشد بلافاصله پی می‌بریم که

$$\frac{m_{O_2}}{m_{H_2}} = \frac{(v_{H_2})^2}{(v_{O_2})^2} = ۱۶ \quad \text{یا} \quad \frac{v_{H_2}}{v_{O_2}} = ۴$$

به عبارت دیگر، سرعت مولکول H_2 چهار برابر سرعت مولکول O_2 است.

چگونه آن را آزمایش کنیم؟ اگر یک ظرف گاز روزه کوچکی به یک فضای تخلیه شده داشته باشد، مولکولهای گاز به آهستگی به آن نشت خواهند کرد. این پدیده را برون‌پخشی می‌نامند. آهنگ نشت که، مثلاً، به سانتیمترمکعب گاز در ساعت اندازه‌گیری می‌شود—به اندازه روزه، تعداد مولکولها در هر سانتیمترمکعب ظرف، و سرانجام، به سرعت متوسط آنها بستگی دارد. اگر آهنگ برون‌پخشی دو ماده مختلف از یک روزه را با هم مقایسه کنیم، و اگر تعداد هر نوع مولکول در ظرف یکسان باشند، آهنگها با سرعتهای متوسط هر کدام متناسب خواهند بود.

به عبارت دیگر، اگر عوامل دیگر یکسان باشند، هیدروژن ۴ بار سریعتر از اکسیژن نشت می‌کند. آزمایشهایی که آزمون پیش‌بینی نظریه جنبشی را ممکن ساختند توسط یک دانشمند انگلیسی، توماس گراهام، در دهه ۱۸۴۰، قبل از پیدایش این نظریه انجام داده شده بودند. نتایج او، که چندین دهه بعد از اینکه او آنها را به دست آورد بررسی شدند، با نظریه کاملاً مطابقت می‌کردند. بستگی آهنگ برون‌پخشی به جرم مولکولی برای کاربرد مهمی در جنگ جهانی دوم، یعنی برای جدا کردن ایزوتوپ شکافت‌پذیر اورانیم (با جرم نسبی ۲۳۵) از ایزوتوپ فراوانتر با جرم نسبی ۲۳۸ به کار رفت. یک ترکیب گازی اورانیم و فلوئور (UF_۶) از اورانیم طبیعی، که ترکیبی از دو ایزوتوپ است، تهیه شد، که در آن دو نوع مولکول UF_۶ فقط تقریباً ۵ درصد اختلاف جرم داشتند. عبور مکرر از یک دستگاه برون‌پخشی مولکول سبکتر را به قدر کافی جدا می‌کرد تا مقدار لازم برای سوخت یک واکنش زنجیری فراهم شود.

بیاید دو ظرف جداگانه را در نظر بگیریم، که هر کدام دارای یک گاز متفاوت، و هر کدام در حالت تعادل است. دماهای دو ظرف لازم نیست یکسان باشند. برای سهولت هیدروژن و آب (گازی) را در نظر می‌گیریم: مولکولهای H_۲O نه برابر از مولکولهای H_۲ سنگینترند. در هر گاز ابتدا مولکولها در گستره‌ای از سرعتها که با توزیع سرعت ماکسول به دست می‌آید، حرکت می‌کنند. اگر ظرفها را در تماس با یکدیگر آوریم و دیواره‌های مجاور را برداریم طوری که گازها مخلوط شوند، برخوردهایی بین مولکولهای هیدروژن و آب رخ می‌دهند. به سبب توزیعهای سرعت، سرعتهای نسبی مولکولهای برخوردکننده، و همچنین زاویه‌هایی که تحت آنها برخوردها صورت می‌گیرند، از گستره وسیعی برخوردارند. در بعضی برخوردها یک مولکول هیدروژن از مولکول آب انرژی به دست می‌آورد، در بقیه آن را از دست خواهد داد. برای تشخیص اینکه آیا گرما از هیدروژن به آب گازی جریان می‌یابد یا برعکس، باید بی‌سریم به‌طور متوسط بر سر انرژی در یک تعداد بی‌شمار برخورد چه می‌آید.

ماکسول، که مدل حرکت مولکولی او شبیه مثال ما از توپهای بیلیارد بدون چرخش بود، توانست، با تحلیل همه برخوردهای ممکن، ثابت کند که هنگامی که انرژی جنبشی انتقالی متوسط مولکولهای سبکتر همان انرژی جنبشی انتقالی متوسط مولکولهای سنگینتر است، هیچ انتقال خالص انرژی، یا، به عبارت دیگر، هیچ جریان گرما از هر طرف، وجود ندارد. چون دما در دنیای ماکروسکوپی جهت جریان گرما را تعیین می‌کند، او نتیجه گرفت که دمای گاز معیاری از متوسط انرژی جنبشی انتقالی مولکولهای آن است. این همان نتیجه‌ای است که از معادله $\epsilon_{H_2} = \epsilon_{H_2O} = 3/2kT$ گرفته می‌شود: اگر دماها برابر باشند، انرژیهای جنبشی انتقالی متوسط برابرند، و اگر دمای یک ماده بیش از دمای دیگری باشد، انرژی انتقالی مولکولی متوسط آن به همان نسبت بیشتر است.

این نتیجه‌گیری به نظر می‌رسد که یک معنی ساده مولکولی برای مفهوم "دما" را در بر دارد. متأسفانه، این نتیجه از نظر کاربردپذیری به گازها و در شرایطی که قضیه همپاری اعتبار دارد، محدود می‌شود. چنانکه خواهیم دید، این قضیه اغلب شکست می‌خورد، و ما باید توصیف عمومیتری از معنای مولکولی دما بیابیم.

رفتار گاز کامل

نظریه جنبشی-مولکولی فشار گاز کامل را به ترکیب آثار همه برخوردهای مولکولی با دیواره‌های ظرف نسبت می‌دهد. می‌توان یک برآورد سرانگشتی از نیروی اعمال شده به 1 مترمربع دیواره‌ها بر اثر این برخوردها، و در نتیجه فشار، به دست آورد. یک ظرف مکعبی، که هر ضلعش 1 متر و در نتیجه حجمش 1 مترمکعب است، در نظر بگیرید، که N مولکول را که جرم هر کدام m است، در خود دارد. بیایید، با فرض اینکه همه مولکولها با سرعت یکسان v حرکت می‌کنند مسئله را باز هم ساده کنیم. برای محاسبه فشار باید سه عامل را در نظر گرفت.

۱. قوانین نیوتون نشان می‌دهند که نیروی متوسط ناشی از یک برخورد روی دیواره به جرم m و سرعت v به طرف دیواره بستگی دارد؛ به طور مشخص، با حاصلضرب mv متناسب است.

۲. هر یک مولکول برخوردهای مکرری با دیواره دارد، و هر چه سریعتر حرکت کند برخوردها بیشتر می‌شوند، لذا بسامد برخوردها با سرعت v متناسب است.

۳. نیروی کل باید با تعداد مولکولهای درون ظرف متناسب باشد.

فشار با هر یک از این کمیتها، و در نتیجه با حاصلضرب آنها متناسب (α) است. یعنی، P با نیروی میانگین یک برخورد \times بسامد برخوردها \times تعداد مولکولها متناسب است، یا

$$P \propto mv \times v \times N$$

پس P با Nmv^2 متناسب است.

از آنجا که انرژی جنبشی انتقالی متوسط $\epsilon = 1/2 mv^2$ است، می‌توان به جای mv^2 از 2ϵ استفاده کرد، و، چون (طبق تعریف فوق) $N\epsilon = E$ است،

$$P \propto 2N\epsilon = 2E$$

که در آن E کل انرژی انتقالی همه مولکولهاست. ما این برآورد را برای حجم 1 مترمکعب به دست آوردیم. اگر همین تعداد N مولکول را در حجم بزرگتر V داشته باشیم، بسامد برخوردها به همین

نسبت کاهش می‌یابد، و در نتیجه فشار برآورد شدهٔ ما چنین است:

$$P \propto \frac{2E}{V}$$

توجه کنید که تعداد (نامعلوم) مولکولها، N ، از این فرمول حذف شده است. فقط ویژگی میکروسکوپی E ، انرژی انتقالی کل، و حجم میکروسکوپی V فشار را تعیین می‌کنند. علاوه بر عوامل دیگر، یک تحلیل کاملتر باید این حقیقت را در نظر بگیرد که مولکولها در همهٔ جهتها با احتمال برابر حرکت می‌کنند، به طوری که بیشتر آنها به صورت عمودی به دیواره برخورد نمی‌کنند بلکه تحت زاویه‌های کوچکتر برخورد می‌کنند، و در نتیجه نیروی برخورد را به کمتر از برآورد بالا کاهش می‌دهند، و دیگر اینکه آنها همه با سرعت یکسان حرکت نمی‌کنند. نتیجهٔ دقیق تحلیل ریاضی کامل چنین است

$$P = \frac{2E}{3V}$$

این نتیجه را دانیل برنولی در اوایل قرن هجدهم به دست آورد، ولی به مدت یکصد سال آن را نادیده گرفتند.

آزمونهای تجربی

فشار گاز و انرژی گاز. رابطهٔ $P = 2E/3V$ ، اگرچه از نظریهٔ مولکولی به دست آمد، رابطه‌ای میان فقط کمیت‌های میکروسکوپی است: فشار گاز، حجم ظرف حاوی آن، و کل انرژی انتقالی. تنها گام مشکل تعیین انرژی است. انرژی کل گاز را می‌توان، چنانکه در فصل ۳ توضیح داده شد، به سادگی از اندازه‌گیرهای گرمای ویژه، ولی با توجه به این مشکل، نتیجه‌گیری کرد: بیشتر مولکولها می‌توانند همچنین بچرخند و ارتعاش کنند، حرکت‌هایی که در انرژی کل گاز سهیم‌اند، و در آن زمان، تشخیص اینکه کدام بخش از انرژی کل، انرژی جنبشی انتقالی است، مطلب ساده‌ای نبود.

این مسئله با کمک یک فرض حل شد: گازهایی که در آنها مولکولها، به جای دو یا چند اتم، مثلاً در O_2 و H_2O ، از تک‌اتما تشکیل شده‌اند، در آن زمان تصور می‌شد که قادر به چرخش و ارتعاش نیستند. امروز می‌دانیم که، به دلایل فنی‌تر از آنکه در اینجا ارائه دهیم، این مطلب کاملاً درست نیست، ولی تقریبی به اندازهٔ کافی خوب است. تنها گاز تک‌اتمی که در قرن نوزدهم شناخته شده بود بخار جیوه بود (گازهای هلیوم، نئون، و آرگون بعداً کشف شدند). آشکار شد که رابطهٔ میان انرژی جنبشی انتقالی جیوه، که از گرمای ویژهٔ آن تعیین شد، و فشار با مقدار پیش‌بینی شده مطابقت می‌کند.

فشار و دمای گاز. محاسبه زیر را در نظر بگیرید

$$P = \frac{2E}{3V}$$

$$(E = N\varepsilon \text{ چون}) P = \frac{2N\varepsilon}{3V}$$

$$(\varepsilon = \frac{3}{2}kT \text{ و چون}) P = \frac{2N\left(\frac{3}{2}kT\right)}{3V} = Nk\frac{T}{V}$$

این معادله شامل آن دو کمیتی است که مقادیرش را در قرن نوزدهم توانستند تعیین کنند، یعنی تعداد مولکولهای N و ثابت k که رابطه میان انرژی انتقالی متوسط مولکولهای گاز و دمای مطلق را به ما می‌گوید. اما، این رابطه امکان انجام آزمون تجربی معادله را رد نمی‌کند.

اگر هم حجم V و هم تعداد مولکولهای N را با محدود کردن گاز در یک محفظه بسته ثابت نگه داریم، این معادله تناسب مشاهده شده میان فشار و دمای مطلق را درست پیش‌بینی می‌کند، و هنگامی که $T = 0$ است، فشار طبق پیش‌بینی آن به صفر افت می‌کند. اگر این معادله را طور دیگری مرتب کنیم، این موضوع را می‌توانیم روشنتر بیان کنیم

$$P = Nk\frac{T}{V} = \left(N\frac{k}{V}\right)T$$

این رابطه درست رابطه‌ای است که قبلاً با معادله زیر بیان شد

$$P = AT$$

توجه کنید که بدون اطلاع مستقیم از N یا k نمی‌توانیم بگوییم که آیا مقدار عددی ثابت A را نظریه درست به دست می‌دهد یا نه، ولی حتی بدون این اطلاع تناسب فشار، با دما پیش‌بینی می‌شود.

فرضیه فراموش شده آوگادرو. نتیجه دیگر نظریه ماکسول این است که هنگامی که حجمهای مساوی گازهای متفاوت در فشار و دمای یکسان با هم مقایسه شوند، تعداد (در آن وقت نامعلوم) مولکولها باید در هر کدام یکسان باشد. اگر معادله

$$P = Nk\frac{T}{V}$$

را به صورت معادل

$$P \frac{V}{T} = Nk$$

بازنویسی کنیم می‌توانیم دلیل آن را نشان دهیم. حال دو نوع مولکول، A و B را در نظر می‌گیریم. برای گازی از هر نوع، داریم

$$\frac{P_A V_A}{T_A} = N_A k \quad \frac{P_B V_B}{T_B} = N_B k$$

حال فرض کنید حجمهای مساوی گازها را مقایسه کنیم، آنچنان‌که $V_A = V_B$ باشد، و در فشار و دمای یکسان، به‌گونه‌ای که $T_A = T_B$ و $P_A = P_B$ باشند. پس نتیجه می‌شود که

$$\frac{P_A V_A}{T_A} = \frac{P_B V_B}{T_B}$$

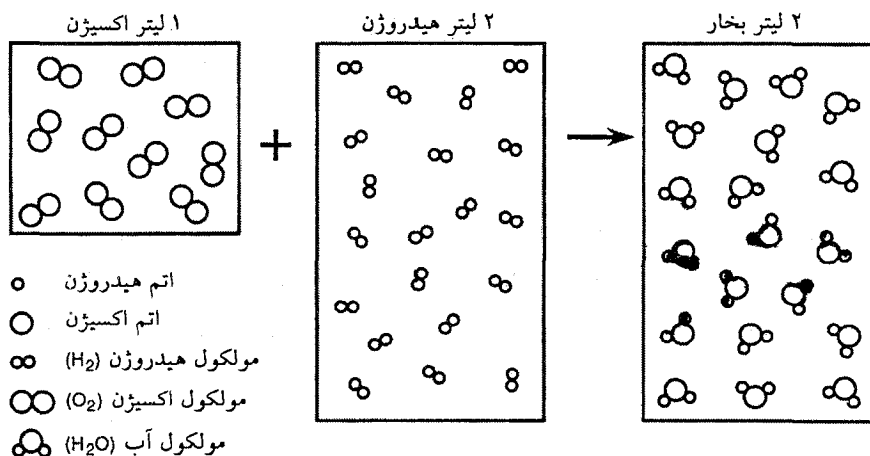
در نتیجه می‌توان نتیجه گرفت که

$$N_A k = N_B k$$

و از این رو

$$N_A = N_B$$

که نشان می‌دهد در شرایط این مقایسه، تعداد مولکولهای دو نوع باید یکسان باشند. این نتیجه جالبی است، ولی آیا در زمانی که مولکولها را نمی‌توانستند بشمارند، هیچ دلیل تجربی هم برای آن وجود نداشت؟ پاسخ را یک شیمیدان ایتالیایی، استانیسلاو کانیزارو، داد، که یک فرضیه نادیده گرفته شده را که نیم قرن پیش یک هموطن او ارائه داده بود، به‌خاطر آورد. در اواخر قرن هجدهم یک شیمیدان فرانسوی، ژوزف لوئی-گی-لووساک، نظم عجیبی را در ارتباط با حجمها هنگامی که دو ماده‌گازی واکنش می‌کنند، کشف کرد. برای مثال، هنگامی که بخار از هیدروژن و اکسیژن تشکیل می‌شود، دقیقاً دو لیتر هیدروژن برای هر لیتر اکسیژن لازم است، و آنها دقیقاً دو لیتر بخار تشکیل می‌دهند. وزنهای هیدروژن و اکسیژن هنگامی که برای تشکیل بخار واکنش می‌کنند چنین رابطه ساده‌ای را ندارند.



شکل ۴-۱۰ فرضیه آووگادرو.

این فرضیه که حجمهای مساوی همه گازها (هنگامی که در فشارها و دماهای یکسان مقایسه می‌شوند) حاوی تعداد یکسانی مولکول هستند، بر اثر مشاهدات تجربی تغییرات حجم به هنگام واکنش گازها، توسط آووگادرو پیشنهاد شد. برای مثال، در واکنش تشکیل آب گازی (بخار) از هیدروژن و اکسیژن، به ازای هر لیتر اکسیژن، دقیقاً ۲ لیتر هیدروژن مورد نیاز است. اگر هیدروژن بیشتری وجود داشته باشد، مقداری از آن باقی می‌ماند. اگر هیدروژن کمتری وجود داشته باشد، همه اکسیژن مصرف نمی‌شود. با مصرف ۱ لیتر اکسیژن و ۲ لیتر هیدروژن، دقیقاً ۲ لیتر بخار تشکیل می‌شود. به‌طور کلی حجمهای گازهای واکنش‌کننده و حاصل در نسبتهای اعداد کوچکی، مانند ۱ به ۱، ۲ به ۱، ۳ به ۲، و مانند آن وجود دارند.

در ۱۸۱۱، آمادئو آووگادرو، یک فیزیکدان ایتالیایی، براساس این نظرها، حدس زده بود که تعداد مولکولهای موجود در حجمهای مساوی گازهای متفاوت (هنگامی که فشارها و دماهای دو گاز برابر باشند) باید یکسان باشند (شکل ۴-۱۰). آووگادرو نظریه جنبشی-مولکولی را در نظر نداشت. او فرض کرد که حجم اشغال شده توسط یک مولکول گاز با مقدار "کالریک" متصل به آن تعیین می‌شود، و اینکه این مقدار برای همه مولکولها صرف نظر از ماهیت شیمیایی آنها باید یکسان باشد. فرضیه او، هنگامی که نخستین بار پیشنهاد شد، ایراد داشت. نخست، مطالبی درباره ساختار مولکولهای مواد بنیادی بیان می‌کرد که با نظریه‌های شیمیایی آن زمان (ولی نه امروز) تناقض داشت. به‌خصوص، او مطرح کرد که بعضی عناصر، مانند هیدروژن و اکسیژن به‌صورت مولکولهای دو اتمی، H₂ و O₂، وجود دارند. دوم، این یک فرضیه منزوی بود، که از جانب هیچ گواه تجربی یا نظری حمایت نمی‌شد، مگر از جانب نظریات تغییرات حجمی در واکنشهای شیمیایی که آووگادرو را در نخستین وهله به پیشنهاد آن واداشتند. به این ترتیب اگر چه فرضیه آووگادرو نظریات عجیب

گی-لوساک را توضیح داد، و ساختارهای جدیدی نیز برای مولکولهای عناصر گازی پیشنهاد کرد، زمانی که ماکسول نتیجه‌گیریهای خود را به چاپ رساند، تقریباً فراموش شده بود.

شمارش مولکولها

کانیزارو علاوه بر زنده کردن فرضیهٔ آوگادرو خاطر نشان نیز کرد که این فرضیه یک نوع روش شمارش برای مولکولها فراهم می‌کند. دانشمندان آن وقت تعداد مولکولهای موجود در ۱ سانتیمترمکعب هیدروژن یا اکسیژن را نمی‌دانستند، ولی کانیزارو پی برد که، اگر آوگادرو درست می‌گفت، این تعداد باید در هر دو یکسان باشد. برای مثال، در ۱ سانتیمترمکعب گاز هیدروژن در فشار ۱ اتمسفر و دمای 0°C تعداد معینی مولکول وجود دارد. این تعداد در آن زمان نامعلوم بود؛ بگذارید آن را L بنامیم. پس نتیجه می‌شد که در ۱ سانتیمترمکعب گاز اکسیژن تحت همان شرایط نیز تعداد مولکولها باید L باشد.

تعیین جرمهای نسبی مولکولها به سادگی انجام می‌شود. در آن زمان مشکل برای وزن کردن دقیق ۱ سانتیمترمکعب گاز، و در نتیجه تعیین چگالی آن، که بنابه تعریف جرم ۱ سانتیمترمکعب (g/cc) است، وجود نداشت. با استفاده از نماد L برای تعداد (نامعلوم) مولکولها در ۱ سانتیمترمکعب، می‌توان جرم کل هیدروژن در ۱ سانتیمترمکعب هیدروژن را به صورت حاصلضرب L و جرم m_{H_2} یک مولکول هیدروژن بیان کرد، و جرم اکسیژن در ۱ سانتیمترمکعب اکسیژن نیز حاصلضرب L و جرم m_{O_2} است. بنابراین نسبت چگالیهای گازها چنین است:

$$\frac{\text{چگالی اکسیژن}}{\text{چگالی هیدروژن}} = \frac{\text{جرم } 1 \text{ cc اکسیژن}}{\text{جرم } 1 \text{ cc هیدروژن}} = \frac{L \times m_{\text{O}_2}}{L \times m_{\text{H}_2}} = \frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{H}_2}}$$

این معادله نسبت جرمهای مولکولی را با دقت بالایی به دست می‌دهد، اگرچه ما جرم مولکولی جداگانهٔ هیچ‌کدام را ابدأ نمی‌دانیم.

با این نسبت، جرمهای همهٔ مولکولها را نسبت به یک مولکول مبنای اختیاری می‌توان به دست آورد. انتخاب اولیه برای مولکول مبنای اتم هیدروژن، سبکترین عنصر بود، که جرمش 1000 اختیار شد. جرم انتخابی جدید، که به صورت کسری از جرم یک ایزوتوپ عنصر کربن محاسبه شده است، با جرم انتخابی قدیم به اندازهٔ کمتر از ۱ درصد تفاوت دارد.

کانیزارو از فرضیهٔ آوگادرو برای تعیین جرمهای اتمی و مولکولی نسبی استفاده کرد، که گامی لازم به طرف پیشنهاد دمتری مندلیف دربارهٔ جدول تناوبی عناصر در تقریباً یک دههٔ بعد بود. مندلیف نشان داد که اگر عناصر شناخته شده به ترتیب جرمهای اتمیشان، با شروع از هیدروژن، مرتب شوند، تناوب قابل‌ملاحظه‌ای در ویژگیهای خود آشکار می‌کنند. جدول تناوبی مندلیف

مستقیماً به کشف عناصر قبلاً ناشناخته انجامید و سازماندهی علم شیمی را به صورت سیستمی که هنوز مورد استفاده است، ممکن ساخت.

این کشف همچنین اولین ترک عمده در دیواری بود که تا آن زمان شیمی را از فیزیک جدا می‌کرد. پیدایش مکانیک کوانتومی در این قرن آنچه را که هنوز از آن دیوار مانده بود، خراب کرد، و اکنون دیگر هیچ مرز واقعی میان این دو علم وجود ندارد، مگر مرزهای اداری که برای سهولت کار دانشگاهها و دیگر مؤسسات علمی تعیین می‌کنند.

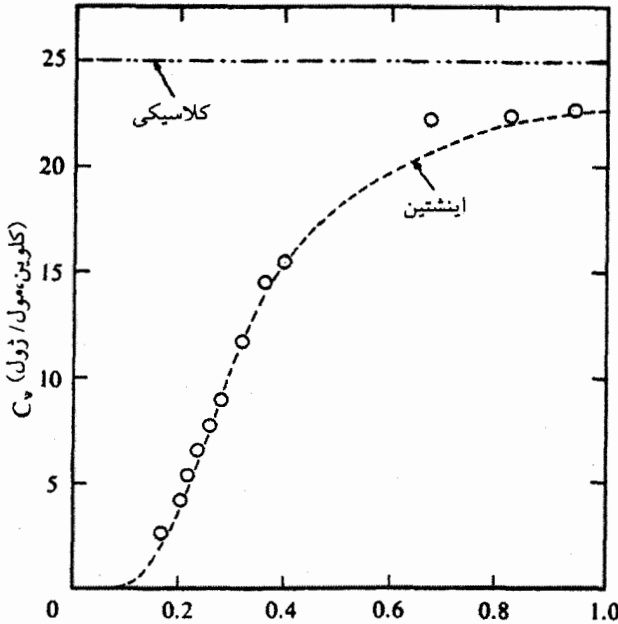
پیروزی و شکست

نمایش ارتباط میان فشار، دما، انرژی انتقالی، و تعداد مولکولهای یک گاز یکی از بزرگترین پیروزیهای نظریه جنبشی-مولکولی بود. ولی این نظریه ضعفهایی را نیز داشت. روش ماکسول در پیش‌بینی انرژی جنبشی انتقالی متوسط توسط او برای انرژیهای متوسط انواع دیگر حرکت نیز تعمیم داده شده بود. نتایج، که در همه موارد انرژی را متناسب با دمای مطلق پیش‌بینی می‌کنند، در مجموع به عنوان قضیه همپاری شناخته می‌شوند، و پیامد مستقیم کاربرد نظریه احتمال در مکانیک نیوتون هستند. پیش‌بینی نظری انرژیهای چرخشی و ارتعاشی متوسط نسبت به انرژی انتقالی کمی پیچیده‌ترند، زیرا به تعداد اتمهای یک مولکول و چگونگی آرایش اتمها در فضا ("ساختار" مولکول) بستگی دارند. ولی برای مولکولهای دواتمی، مانند O_2 یا HCl ، پیش‌بینیها بسیار ساده‌اند: هر دو انرژی چرخشی و ارتعاشی باید kT باشند. در بررسی داده‌های گرمای ویژه، فوراً آشکار شد که انرژیهای مشاهده شده همیشه کمتر از مقادیر پیش‌بینی شده بودند.

بررسی دقیق داده‌ها در مورد مولکولهای گوناگون با تعداد اتمها و ساختارهای متفاوت نشان داد که انرژیهای چرخشی متوسط معمولاً از نظریه جنبشی درست به دست می‌آید، ولی بخش ارتعاشی تقریباً همیشه خیلی کمتر از مقدار پیش‌بینی شده بود. در بعضی مولکولها به نظر می‌آمد که کلاً حضور ندارد.

ممکن بود این نتیجه‌گیری ما را وسوسه کند که بعضی مولکولها ارتعاش نمی‌کنند، ولی روشهای مستقیمی وجود داشت که، با کمک جذب نور فرسرخ، آزمایش کنند که آیا مولکولها واقعاً قادر به ارتعاش بودند؛ و با این محک، مولکولها واقعاً ارتعاش می‌کردند، پس انرژی گمشده کجا بود؟

این تضاد نخست در مورد مولکولها در حالت گازی مشاهده شده بود، ولی مطالعه مواد جامد موضوع را وسوسه‌انگیزتر کرد. اتمهای جامدات نیز باید حول مکانهای سکون خود در بلور ارتعاش کنند و قضیه همپاری انرژی $3kT$ به‌ازای هر اتم را پیش‌بینی می‌کرد. در واقع در بیشتر جامدات، هنگامی که در حول وحوش دماهای محیط آزمایشگاه ($25^\circ C - 20^\circ C$) مطالعه می‌شدند، گرماهای



شکل ۴-۱۱ شکست قضیه همپاری برای مواد بلوری.

قضیه همپاری پیش‌بینی می‌کند که انرژی گرمایی جامد بلوری باید با دمای مطلق متناسب باشد، و از این رو گرمای ویژه جامد (که در اینجا با C_p مشخص می‌شود) باید در همه دماها یکسان باشد. این منحنی گرمای ویژه اندازه‌گیری شده الماس را، که با دایره‌های باز نشان داده شده، با گرمای ویژه پیش‌بینی شده به وسیله قضیه همپاری، که با خط افقی با برچسب "کلاسیک" نشان داده شده، مقایسه می‌کند. منحنی خط چین با برچسب "اینشتین" یک پیش‌بینی نظری است که در فصل ۱۴ بررسی خواهد شد. مقیاس افقی با دمای مطلق (کلوین) متناسب است؛ 1° نظیر 132° کلوین، و 0° نظیر صفر مطلق است.

ویژه نزدیک به مقادیر پیش‌بینی شده ولی معمولاً کمی کمتر داشتند، که اطمینان بخش بود. اما گرمای ویژه، هنگامی که جامد سرد می‌شد، باید بدون تغییر می‌ماند، و در مقابل معلوم شده بود که گرمای ویژه جامدات بر اثر سرد شدن به سرعت تا مقادیر اندکی کاهش می‌یابند. به نظر می‌رسید که آنها، هنگام نزدیک شدن به صفر مطلق، به صفر نزدیک می‌شدند، مشاهده‌ای که کلاً با قضیه همپاری تناقض داشت (شکل ۴-۱۱).

این یکی از چند تناقض جدی بین نظریه قدیمی جنبشی-مولکولی و واقعیت تجربی بود که، در اواخر قرن نوزدهم، سبب شد تعدادی از دانشمندان از این فرضیه که ماده از اتمها و مولکولهایی که قادر به حرکت اند و انرژی جنبشی و پتانسیل دارند، تشکیل شده است، روی برگردانند. برای

آنها، فرض کردن وجود ذرات کوچک غیرقابل مشاهدهٔ ماده با ویژگیهای اسرارآمیز و متناقض بیشتر حدس و گمان بود تا علم.

قانون بقای انرژی بدون چالش ماند: توان و گسترهٔ کاربرد آن معیاری شد برای آنچه علم باید باشد. کمیتهای مربوط به آن-گرمای ورودی و خروجی، کار انجام داده شده روی یا به وسیلهٔ سیستم مورد مطالعه-کمیتهای ماکروسکوپی بودند که به آسانی در آزمایشگاه اندازه‌گیری می‌شدند. نیازی نداشت که به وسیلهٔ یک نظریهٔ اتمی خیالی توجیه شود. بهتر از همه اینکه هرگز خطا نداشت.



موتورها و یخچالها: قانون دوم

موتور گرمایی وسیله‌ای برای تبدیل انرژی گرمایی به انرژی مکانیکی است. متداولترین چشمه انرژی گرمایی احتراق یک سوخت است، گرچه انرژیهای هسته‌ای، خورشیدی، و زمین گرمایی نیز به‌کار می‌روند. موتورهای گرمایی برای کار کردن دست‌کم به دو دما نیاز دارند؛ برای مثال، ماشین بخار به یک دیگ گرم و یک چگالنده سرد نیاز دارد. بخش قابل ملاحظه انرژی گرمایی تولید شده به وسیله سوخت، به چگالنده تخلیه می‌شود و سرانجام با گرم کردن محیط اطراف تلف می‌شود. این مطلب در آغاز انقلاب صنعتی درست بود، و امروز، در مورد همه موتورهای گرمایی، از جمله موتور احتراق داخلی خودرو، درست است. اگر می‌شد موتوری طراحی کرد که بدون این اتلاف انرژی گرمایی کار کند، پیامدهای بسیار مطلوبی داشت: دیگر برای کار کردن موتورهایمان به سوخت نیاز نداشتیم، و هرگز "کمبود انرژی" — به بیان دقیقتر، کمبود سوختهای فسیلی ارزان — وجود نداشت.

در قرن نوزدهم سعدی کارنو اندیشه قدیمی غیرممکن بودن ماشینهای حرکت دائم (صورت قدیمی و ناکامل قانون اول) را با نظریه کالریک (ماده بودن گرما) ترکیب کرد تا ثابت کند که در موتور گرمایی تخلیه گرما به محیط سرد گریزناپذیر بود. از این نقطه آغاز، او و دیگران چند نتیجه قابل توجه درباره بازده موتورهای گرمایی و درباره ویژگیهای ماده گرفتند، نتایجی که بارها در آزمایشگاه اثبات شد. زمانی که قانون اول کشف شد و نظریه کالریک کنار گذاشته شد، دانشمندان با یک تناقض

مواجه شدند: نتایج کارنو دربارهٔ ویژگیهای ماده تقریباً بدون تردید درست بودند، ولی نظریهٔ کالریک که او آنها را از آن به دست آورد بدون تردید نادرست بود.

این تناقض با این حدس حل شد که باید یک قانون تا آن زمان ناشناختهٔ طبیعت، که اکنون به عنوان قانون دوم ترمودینامیک شناخته می‌شود، وجود داشته باشد. که به عنوان یک اصل موضوع می‌گوید که موتور گرمایی با کارکرد چرخه‌ای نمی‌تواند انرژی گرمایی را به انرژی مکانیکی تبدیل کند مگر اینکه دست‌کم از دو دما استفاده کند و بخشی از انرژی گرمایی را در دمای پایینتر تلف کند. مفهوم عبارت کارکرد چرخه‌ای، و دلیل این محدودیت، را بعداً ارائه خواهیم کرد. از این نقطه آغاز جدید نتایج کارنو دربارهٔ بازده موتورهای گرمایی و خواص ماده باز هم به دست می‌آید. در واقع هیچ تناقضی وجود نداشت: منطقاً ممکن است یک نتیجهٔ درست از فرضیات غلط به دست آید. در این فصل کارکرد موتورهای گرمایی را به کمک قوانین اول و دوم تحلیل خواهیم کرد، و نتایج کارنو را به دست خواهیم آورد. این تحلیل، گرچه زیرکانه است، بیشتر بر استدلال کلامی متکی است تا بر ریاضیات، و به خاطر اهمیت علمی آن ارزش بازگو کردن را دارد.

قبلاً نشان دادیم که چگونه قانون اول بر وجود یک ویژگی ماده به نام انرژی گرمایی که در آزمایشگاه قابل تعیین بود، دلالت داشت. می‌توان نشان داد که قانون دوم بر وجود ویژگی دیگری از ماده، به نام آنتروپی، دلالت دارد، که آن را نیز می‌توان در آزمایشگاه تعیین کرد. قانون اول می‌گوید که انرژی عالم بقا دارد: مقدار کل آن همیشه ثابت می‌ماند. قانون دوم می‌گوید که آنتروپی عالم بقا ندارد بلکه مقدار کل آن هرگز نمی‌تواند کاهش یابد.

قانون دوم معیاری از امکان وقوع را به دست می‌دهد: فقط فرایندهایی که سبب افزایش خالص در آنتروپی می‌شوند امکان‌پذیرند، اگرچه هر چیزی که امکان‌پذیر است لازم نیست اتفاق بیفتد. نتیجه می‌شود که اگر حد بالایی برای آنتروپی عالم وجود داشته باشد، هنگامی که آنتروپی به آن حد برسد دیگر هیچ چیز نمی‌تواند رخ دهد. عالم، وقتی ظرفیتش را برای تغییر تمام کند، مانند یک ساعت از کار خواهد افتاد.

موتورهای گرمایی، ممکن و غیرممکن

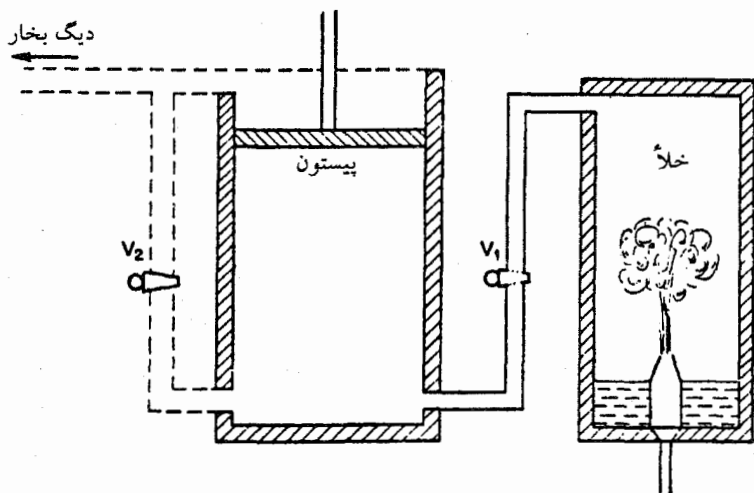
در فصل ۳ توضیح دادیم که چگونه شکلهای گوناگون انرژی مکانیکی یا الکتریکی را می‌توان از طریق اصطکاک یا مقاومت الکتریکی یک سیم رسانا به انرژی گرمایی تبدیل کرد. حال می‌خواهیم کمی به تفصیل به عمل عکس نظر بيفکنیم—یعنی تبدیل انرژی گرمایی به انرژی مکانیکی، تبدیلی که در موتورهای خودروها و در نیروگاههایی که از سوختهای فسیلی یا هسته‌ای الکتریسیته تولید می‌کنند، رخ می‌دهد. محدودیتهای تبدیل انرژی گرمایی به شکلهای دیگر، در صورت وجود چه هستند؟ قبل از اینکه به این پرسش پردازیم، بگذارید ببینیم که چند نمونهٔ خاص از ماشینهای گرمایی

در عمل چگونه کار می‌کنند. نخستین موتور بخار چرخه‌ای موفقیت‌آمیز به‌وسیلهٔ توماس نیوکومن در انگلستان در ۱۷۱۲، برای تخلیهٔ آب از معدنهای زغال‌سنگ، به‌کار انداخته شد. در آن یک سیلندر با یک پیستون متحرک، شبیه سیلندر و پیستون موتورهای یک خودرو جدید، وجود داشت. حرکت رفت‌وبرگشتی پیستون یک اهرم، "اهرم بلند" را به‌کار می‌انداخت، که آن نیز به‌نوبهٔ خود پمپ را به‌کار می‌انداخت. در یک چرخهٔ کارکرد، سیلندر نخست با بخار حاصل از دیگ بخار پر می‌شد، که پیستون را به بیرون می‌راند. سپس آب سرد به درون سیلندر پاشیده می‌شد، که بخار را به مایع تبدیل، و یک خلأ جزئی ایجاد می‌کرد. فشار جؤ سپس پیستون را با فشار تا نقطهٔ آغازش به پایین می‌راند. این، ضربهٔ مفید بود. آب تازه چگالیده که هنوز گرم بود برای استفادهٔ مجدد به دیگ بخار برگردانده می‌شد. کارکرد چرخه‌ای به‌معنای بازگشت مکرر همهٔ اجزای موتور، از جمله مادهٔ عامل، به همان حالتی است که از آن آغاز کرده بودند.

اگرچه موتور نیوکومن از انرژی سوخت با بازده بسیار کم استفاده می‌کرد، در یک ویژگی بسیار مهم با همهٔ موتورهای گرمایی دیگر که تا به امروز اختراع شده‌اند، شریک بود: این موتور در یک دمای یکتا کار نمی‌کرد. در عوض، انرژی گرمایی را که به‌وسیلهٔ دیگ بخار فراهم می‌شد، در دمای بالا دریافت می‌کرد، و بخشی از آن را در دمای پایین، که معمولاً دمای محیط یا نزدیک به آن است، به بیرون می‌داد، به طوری که بخشی از انرژی گرمایی فراهم شده به‌وسیلهٔ دیگ بخار در گرم کردن محیط تلف می‌شد. سیلندر موتور نیوکومن تغییرات بزرگی از دما طی یک چرخهٔ کار را تحمل می‌کند: بر اثر بخار ورودی تا 100°C گرم می‌شود، سپس، هنگامی که آب سرد برای چگالش بخار پاشیده می‌شود، سرد می‌شود. جیمز وات پی‌برد که سرد شدن و گرم شدن مکرر دیواره‌های فلزی الزاماً ضخیم سیلندر یک منشأ بازدهی کم بود، و در ۱۷۶۹ اختراع موتور بهبودیافته‌ای را به‌ثبت رساند، که در آن بخار در محفظه‌ای متفاوت از سیلندری که در آن پیستون حرکت می‌کرد، چگالیده می‌شد. در موتور او سیلندر می‌توانست تمام مدت گرم، و محفظه چگالنده همیشه سرد بماند (شکل ۵-۱ را ببینید). این نوآوری به یک بهبود چشمگیر در کاری انجامید که موتور می‌توانست به‌ازای هر کیلو زغال‌سنگ که به‌عنوان سوخت سوزانده می‌شد انجام دهد، و در نتیجه موفقیت کاری وات، و پیشرفتهای دیگر، آغاز شد. یک ویژگی مشترک در موتور وات و موتور نیوکومن بازگشت آب حاصل از چگالش بخار به دیگ بخار بود: بنابراین آب بازیابی می‌شود. (در بعضی لوکوموتیوهای بخار، بخار کم دما در هر چرخه خارج می‌شد، به‌همین دلیل چنین لوکوموتیوهایی می‌بایست برای دریافت آب بیشتر مرتب توقف می‌کردند).

موتور احتراق داخلی

می‌توان موتور وات را با موتور احتراق داخلی خودرو مقایسه و مقابله کرد. در سیلندرهای موتور خودرو توان از احتراق انفجاری مخلوط بنزین و هوا ناشی می‌شود، که پیستون را با قدرت برای



شکل ۱-۵ موتور بخار وات.

در مرحله اول عملکرد موتور وات، بخار از دیگ وارد سیلندر می‌شود، و پیستون به بیرون رانده می‌شود. در مرحله دوم سوپاپ دیگ (V_2) بسته و سوپاپ چگالنده (V_1) باز می‌شود. با پاشیدن مقداری آب سرد به داخل چگالنده بخار چگالیده می‌شود، و در نتیجه یک خلأ نسبی در چگالنده و در سیلندر ایجاد می‌شود. فشار جو با شدت پیستون را به پایین می‌راند؛ این ضربه مفید است.

افزایش سرعت چرخش، و در نتیجه انرژی جنبشی، یک چرخ لنگر سنگین به بیرون می‌راند. شیرهایی که به وسیله چرخ لنگر به‌کار می‌افتند سپس باز می‌شوند تا محصولات گازی احتراق را هنگام حرکت بازگشتی پیستون از سیلندر خارج، و از طریق سیستم آگروز تخلیه کند؛ سپس شیرها بسته می‌شوند و سیلندر برای دریافت سوخت جدید و هوا آماده است.

موتور احتراق داخلی از چند جنبه مهم با موتور بخار تفاوت دارد. یکی این است که محصولات احتراق سوخت ماده عامل موتور نیز هست، در حالی که در موتور بخار سوخت (معمولاً زغال سنگ) فقط گرما برای ماده عامل (آب) فراهم می‌کند، و محصولات احتراق مستقیماً به محیط تخلیه می‌شوند. اختلاف دوم این است که در خودرو ماده عامل بازبایی نمی‌شود، در حالی که در موتور وات آب به بخار تبدیل شده، سپس چگالیده می‌شود، و به‌کرات از آن استفاده مجدد می‌شود. این عملکرد چرخه‌ای اثر جنبی سودمندی دارد: با موازنه انرژیهای ورودی و خروجی موتور را ساده می‌کند. از آنجا که ماده عامل بارها به حالت اولیه‌اش برگردانده می‌شود، همه ویژگیهای آن، از جمله انرژی گرمایی آن، باید بارها به همان مقادیر برگردند.

این دو موتور یک ویژگی مشترک مهم دارند: در هر دو، فقط یک قسمت از انرژی گرمایی

ایجاد شده از احتراق سوخت به انرژی مکانیکی حرکت تبدیل شده، بقیه به محیط سرد تخلیه می‌شود. حال این اتلاف در عملکرد موتور گرمایی یک عیب به نظر می‌آید. آیا راهی برای طراحی یک موتور گرمایی که انرژی گرمایی را بدون اتلاف به انرژی مکانیکی تبدیل کند، وجود ندارد؟

راه‌حلی برای کمبود انرژی

فرض کنید می‌شد انرژی گرمایی ماده را استخراج و به کار مفید تبدیل کرد بدون اینکه مقداری از آن انرژی گرمایی به یک دمای دوم و پایینتر تخلیه شود. دیگر هرگز مجبور نمی‌شدیم به "کمبودهای انرژی" فکر کنیم. مقدار بسیار زیادی انرژی، به شکل حرکت اتمی و مولکولی، در اطراف ما وجود دارد. هر اتم، که با سرعت v حرکت می‌کند، انرژی جنبشی $\frac{1}{2}mv^2$ دارد. البته جرم m هر یک اتم بسیار کوچک است، ولی تعداد بسیار زیادی از آنها در هر مقدار قابل ملاحظه ماده وجود دارد، و سرعت‌های آنها زیاد و در حدود سرعت صوت‌اند. برای مثال، در دمای 20°C — تقریباً دمای اتاق — هوا تقریباً 122000000 ژول انرژی در هر تن متری (1000 کیلوگرم) به صورت حرکت انتقالی مولکول‌های آن و تقریباً به همین مقدار انرژی اضافی به صورت حرکت دورانی و ارتعاشی دارد. حال اگر می‌توانستیم این انرژی را از هوا استخراج کنیم، لزوماً آن را سرد می‌کردیم. قانون اول این را ایجاب می‌کند. با آنکه ممکن بود انتظار استخراج همه انرژی حرکت و سرد کردن هوا تا صفر مطلق (که آن را جامد می‌کند) نامعقول باشد، اگر می‌توانستیم به اندازه‌ای انرژی استخراج کنیم که آن را فقط 10°C سرد می‌کرد، خیلی خوب عمل می‌کردیم. با این مقدار سرمایه‌ش یک تن متری یک هوا تقریباً 10000000 ژول، معادل با تقریباً 3 کیلووات-ساعت، را ایجاد می‌کند. پس ما فقط نیاز داریم موتوری اختراع کنیم که هوا را به سرعت به داخل بکشد، این مقدار انرژی را از هر تن متری استخراج کند، هوای سرد شده را بیرون بدهد، و انرژی استخراج شده را برای نیرو دادن به یک وسیله نقلیه به کار ببرد. آن وقت می‌توانستیم از نیویورک تا سانفرانسیسکو را به این ترتیب بدون نیاز به بنزین، یا پرداخت هزینه برای آن، با خودرو طی کنیم.

بر سر انرژی‌یی که از هوا برای راندن این وسیله استخراج کرده‌ایم چه می‌آید؟ این انرژی نخست به حرکت خودرو ما و سپس، بر اثر عمل اصطکاک (در قسمت‌های متحرک موتور، در لاستیک‌ها با حرکشان روی جاده، در مقاومت هوا، در ترمزهای خودرو هنگام توقف) به گرمای محیط اطراف تبدیل می‌شود. سرانجام هنگامی که اجسام گرم شده در هوای محیط سرد می‌شوند، همه انرژی به هوایی برمی‌گردد که از آن استخراج شده بود و در نتیجه برای استفاده مجدد در سفر بازگشت آماده است. پس چشمه انرژی علاوه بر رایگان بودن بی‌پایان است. تنها کاری که باید بکنیم اختراع موتور استخراج انرژی است، و دیگر لازم نیست درباره کمبود انرژی نگران باشیم.

اینک کمی احساس نگرانی در ما شروع می‌شود. روشن نیست که چرا نمی‌توانیم یک موتور

گرمایی بسازیم که انرژی گرمایی را از محیط اطراف بگیرد و از همه آن برای انجام دادن کار استفاده کند. قانون اول قطعاً مانع آن نمی‌شود: انرژی را از هیچ ایجاد نمی‌کنیم، فقط آن را بازیابی می‌کنیم — آن را از یک شکل (انرژی گرمایی) به دیگری (انرژی جنبشی خودرو متحرک) و برعکس تبدیل می‌کنیم. ولی هنوز به‌طور غریزی احساس می‌کنیم که این کار باید غیرممکن باشد. اگر غیرممکن نیست، چرا اختراع نشده است؟

یک قانون جدید طبیعت

این گزاره، “چنین موتوری غیرممکن است”، مانند یک قانون علم به‌نظر نمی‌آید: قوانین علمی باید از نظر تجربی آزمونپذیر باشند، و چگونه این یکی را آزمایش کنیم؟ یقیناً اگر کسی در ساخت چنین موتوری موفق می‌شد، فوراً پی‌می‌بردیم که این گزاره غلط است. ولی فرض کنید که یکصد سال بگذرد، و با وجود تلاش‌های بسیار، کسی موفق نشود. آن وقت آیا اطمینان کافی داریم که آن را یک قانون علمی اعلام کنیم، یا باید صد سال دیگر صبر کنیم؟

خوشبختانه، آزمون این گزاره به‌اندازه‌ای که ممکن است به‌نظر برسد مشکل نیست. تحلیل منطقی اغلب اجازه می‌دهد تعداد چشمگیری نتیجه از یک عبارت ظاهراً ساده گرفته شود: اگر این نتایج را بتوان به‌طور تجربی آزمود، اگر به مقدار کافی از آنها وجود داشته باشد، اگر دست‌کم بعضی از آنها شگفت‌انگیز باشند، و اگر همه آنها در آزمایشگاه اثبات شوند، ما در مورد درستی آن عبارت بسیار مطمئن می‌شویم. خواننده‌ای که به‌خاطر می‌آورد که چند قضیه، نتیجه منطقی، و مسئله از اصل موضوعها و تعاریف ساده هندسه مسطحه منتج می‌شود، تجربه روشنی از توان تحلیل منطقی داشته بوده است. خود قانون اول را می‌توان در چند کلمه بیان کرد: انرژی بقا دارد. اما پیامدهایش گسترده‌اند. نظریه‌های علمی مهم دیگر را نیز می‌توان به سادگی — گاه با کلمات، و گاه با چند معادله ریاضی — بیان کرد، و با این حال توسط استدلال منطقی و ریاضی موجد گستره وسیعی از پیامدهای آزمونپذیر می‌شوند.

این گزاره که در وسیله‌ای با کارکرد چرخه‌ای تبدیل انرژی گرمایی به انرژی مکانیکی بدون اتلاف مقداری انرژی گرمایی در محیط سرد غیرممکن است، فقط یک مثال است. آن را قانون دوم ترمودینامیک می‌نامند. ما به‌اندازه هر قانون علمی که تا کنون کشف شده به آن اطمینان داریم، نه به این دلیل که از زمانی که کلون نخستین بار این قانون را در ۱۸۴۸ اساساً با این عبارت بیان کرد (“به‌دست آوردن اثر مکانیکی از هر قسمت ماده با سرد کردن آن تا پایینتر از دمای سردترین اجسام اطراف غیرممکن است”) هیچ کس در ساخت این موتور موفق نشده است، بلکه برعکس به دلیل تعداد فوق‌العاده زیاد پیامدهای منطقی منتج از آن است که بارها در آزمایشگاه به اثبات رسیده است. دامنه قانون دوم وسیع است — این قانون پیش‌بینیهایی می‌کند که می‌توان درباره

سوخت و ساز سلول زنده آزمایش کرد، اینکه گردش سنگ مذاب در زیر سطح زمین چگونه قاره‌ها را حرکت می‌دهد، و هنگامی که ستاره‌ها زمبش می‌کنند چه رخ می‌دهد— ولی ریشه‌های آن، چنانکه در زیر بحث می‌کنیم، در مسئله بسیار خاصی از یک صنعت بسیار خاص نهفته است: مسئله موتور گرمایی.

در این فصل شرح خواهیم داد که چرا دانشمندان دست‌اندرکار این گزاره را به‌عنوان یک قانون طبیعت بیان کردند؛ چگونه توانستند از آن نتایجی برای بازدههای موتورهای گرمایی و همین‌طور ویژگی‌های ماده بگیرند؛ و چه نوع شواهد تأییدکننده‌ای به پذیرش آن به‌عنوان یکی از بزرگترین احکام کلی علمی انجامید.

نظریه‌های غلط و پاسخهای درست: دستاورد کارنو

از جایی آغاز خواهیم کرد که به دوره کمی قبل از کشف قانون اول برمی‌گردد. این دوره دهه ۱۸۲۰ است، دوره‌ای که انقلاب صنعتی در اوج خود بود، و به معنی واقعی و نمادین توسط موتور بخار به پیش می‌رفت. در آن زمان (و امروز) پرسشی که دارای اهمیت اقتصادی فراوان بود این بود که چگونه به بیشینه کار خروجی برای یک مقدار معین سوخت دست یابیم. موتور بخار صنعت روز بود: یک رقابت همیشگی برای بهبود بخشیدن به آن وجود داشت، و آزمایشهایی با استفاده از موادی غیر از آب به‌عنوان ماده عامل انجام داده می‌شد.

مهندس فرانسوی سعدی کارنو این پرسش را در رساله چاپ ۱۸۲۴ خود مطرح کرد. کارنو پسر پدری نامدار، به‌نام لازار کارنو، بود که خود یک دانشمند و یک چهره سرشناس در انقلاب فرانسه بود. کار علمی کارنوی پدر تأثیر مستقیمی بر تفکر پسرش درباره موتورهای گرمایی داشت. هدف او کشف اصول کلی کارکرد ماشینها به‌طور کلی بود، نه اینکه توجهش را فقط بر انواع خاصی مانند پمپهای آبی یا آسیاهای بادی متمرکز کند. او از تعریف ماشین به‌عنوان یک جسم واسطه انتقال‌دهنده حرکت بین دو یا چند جسم دیگر که بجز این به یکدیگر متصل نیستند، شروع کرد، و اصل بقای نیروی حیات و هم‌ارزی آن با کار انجام داده شده را فرض کرد. در عمل، او از قوانین مکانیک در غیاب اصطکاک برای تعیین بیشینه بازده ممکن برای هر ماشین استفاده کرد و پی‌برد که اصطکاک بازده را به کمتر از آن مقدار کاهش می‌دهد. غیرممکن بودن حرکت دائمی اصل راهنمای او بود.

غیرممکن بودن ماشینهای حرکت دائم، چنانکه قبلاً اشاره کردیم، یک اندیشه قدیمی است. امروز آن را به‌عنوان راه دیگر بیان قانون اول تلقی می‌کنند، اگرچه در اصل آن را فقط برای وسایل صرفاً مکانیکی به‌کار می‌بردند، یعنی همان کاری که لازار کارنو می‌کرد. دستاورد سعدی کارنو تعمیم این اندیشه، به اشتباه، به موتورهای گرمایی بود.

سعدی کارنو (که به نام یک شاعر ایرانی قرون وسطی که ترجمه آثارش به فرانسه در آن زمان محبوبیت داشت چنین نامیده شده بود) در ۱۷۹۶ به دنیا آمد. او تا شانزده سالگی، یعنی هنگامی که وارد دانشگاه پلی تکنیک شد، نزد پدرش تحصیل کرد. در ۱۸۱۴ او و همشاگردیهایش در دفاع ناموفق از پاریس بعد از جنگ واترلو شرکت کردند. در دهه ۱۸۲۰، هنگامی که دیگر به عنوان فرمانده در خدمت ارتش نبود، در سوربن و مدارس دیگر فیزیک و اقتصاد خواند، ولی کاربردهای عملی علایق خود را نادیده نگرفت، و به بازدید از کارخانه‌ها و مطالعه ساماندهی صنایع و تجارت در فرانسه و جاهای دیگر پرداخت. در ۱۸۲۴ تنها کار چاپ شده او، تفکراتی در باره نیروی محرک آتش، و درباره ماشینهایی که برای بهره‌گیری از این نیرو طراحی شده‌اند، منتشر شد. این اثر یک نقد مثبت دریافت کرد ولی نسخه‌های بسیار کمی از آن به فروش رفت و تأثیر فوری بسیار کمی در جنبه‌های عملی طراحی موتور گرمایی داشت. در ۱۸۲۸، او که از سیاستهای ارتجاعی حکومت پادشاهی فرانسه ناراضی بود (او در سیاست نیز مانند علم پیرو پدرش بود)، از ارتش کناره‌گیری کرد تا تمام وقتش را صرف مطالعاتش در فیزیک و اقتصاد کند. در ۱۸۳۲ مخملم گرفت و به دنبال آن به چیزی که در آن زمان "تب مغزی" (احتمالاً، مننژیت) خوانده می‌شد، مبتلا شد. او، در حالی که خیلی ضعیف شده بود، دوران نقاهت خود را در حومه شهر می‌گذراند ولی هنگامی که بیماری وبا شایع شد به آن مبتلا شد و یک‌روزه درگذشت. او به هنگام مرگ سی‌وشش ساله بود. رساله کارنو برای مخاطب عام و نه متخصص نوشته شده بود. او چنین آغاز کرده بود:

هر کس می‌داند که گرما می‌تواند حرکت ایجاد کند. در این باره که گرما نیروی محرک بزرگی دارد، هیچ کس، در این روزها که موتور بخار در همه جا پرآوازه شده، نمی‌تواند تردید کند. حرکتهای بزرگی که در روی زمین رخ می‌دهند نیز به گرما مربوط می‌شوند. تلاطمهای جو، بالا رفتن ابرها، ریزش باران و شهابها، جریانهای آب که در سطح زمین راه باز می‌کنند، و از آنها انسان تا کنون تنها به مقدار کمی استفاده کرده است، همه را گرما سبب می‌شود. حتی زمین‌لرزه‌ها و فورانهای آشفشان نتیجه گرما هستند [کارنو در اینجا حدس می‌زد، ولی درست حدس می‌زد].

از این چشمه بسیار بزرگ می‌توانیم نیروی محرک لازم برای مقاصدمان را به دست آوریم. طبیعت، با در اختیار گذاردن مواد قابل اشتعال در همه طرف برای ما، به ما توان تولید گرما، در همه وقت و همه جا، و نیروی محرک را که حاصل آن است، داده است. ایجاد این توان و بهره‌گیری از آن برای کاربردهای ما، هدف موتورهای گرمایی است.

مطالعه این موتورها مورد توجه فراوان است، اهمیت آنها بسیار زیاد است، کاربردهای پیوسته افزایش می‌یابد، و به نظر می‌رسد برای ایجاد یک انقلاب صنعتی بزرگ در دنیای متمدن مقدر شده‌اند.

موتورهای گرمایی و چرخهای آبی

کارنو در تحلیلش از این باور عمومی زمان خود که گرما درست مانند آب، یک ماده است، استفاده کرد. او فرض کرد که موتور گرمایی شبیه یک چرخ آبی است. همان طور که "نیروی محرک"، کار قابل حصول، از آب در حال ریزش حاصلضرب وزن آب در ارتفاعی است که آب سقوط می‌کند، نیروی محرک گرما نیز باید به مقدار گرما، که کارنو آن را به کالری بیان می‌کرد، و "ارتفاعی" (اختلاف دما) که گرما سقوط می‌کند بستگی داشته باشد. درست همان طور که از آب موجود در یک سطح هیچ کاری ساخته نیست — باید سطح پایینتری وجود داشته باشد تا آب بتواند به آن بریزد — تنها وقتی که گرما بتواند از یک دمای بالا به یک دمای پایین جریان یابد، کار می‌تواند انجام شود. البته، آب می‌تواند از یک سطح بالا به یک سطح پایین بریزد و هیچ کاری در این فرایند انجام نشود؛ این وضع خودبه‌خود در نبود یک چرخ آبی برای استفاده از ظرفیت انجام کار، پیش می‌آید. کارنو فرض کرد که گرما نیز چنین رفتار می‌کند: خودبه‌خود از یک جسم گرم به یک جسم سرد جریان می‌یابد. اگر یک موتور مناسب را در سر راه بگذاریم کار انجام خواهد داد. اگر این کار را نکنیم، گرما به هر حال جریان می‌یابد. چون کارنو گرما را به‌عنوان ماده‌ای تصور کرد که نمی‌توانست ایجاد شود یا از بین برود، مسلم دانست که همهٔ گرمای حاصل از سوخت سرانجام به محیط اطراف داده می‌شود، درست همان طور که همهٔ آب ریخته شده روی چرخ یک آسیای آبی در پایین به بیرون جریان می‌یابد.

کارنو تحلیل خود را فراتر برد. او می‌دانست که بیشینهٔ کاری که با آب در حال ریزش می‌توان انجام داد فقط به حاصلضرب وزن آب و ارتفاع ریزش بستگی دارد، نه به طراحی چرخ آبی، و این مطلب، نه فقط در مورد آب، بلکه در مورد همهٔ مایعات درست است. اگر الکل یا روغن زیتون از آسمانها می‌بارید و رودخانه‌هایی را تشکیل می‌داد که از جریانشان می‌خواستیم برای ایجاد توان استفاده کنیم، بیشینه کار قابل حصول باز هم حاصلضرب وزن مایع و ارتفاعی می‌شد که مایع سقوط می‌کرد. به عبارت دیگر، تعیین بیشینه کار مستقل از مادهٔ عامل خاص به‌کار رفته است. کارنو به کمک قیاس استدلال کرد که بیشینه کاری که یک موتور گرمایی می‌تواند انجام دهد نیز باید به صورت مستقل از مادهٔ عامل بیان شود، و اینکه این کار باید فقط به مقدار گرمای به‌کار رفته و اختلاف دو دمای عملکرد بستگی داشته باشد. همان طور که کارنو اشاره کرد، موتورهایی با استفاده از مواد عامل غیر از آب پیشنهاد و ساخته شده بود، ولی بهبود چشمگیری در بازده ایجاد نشده بود:

هر جا که اختلاف دما وجود داشته باشد، هر جا که برقراری دوبارهٔ تعادل کالریک ممکن باشد [منظور کارنو از این مطلب تمایل "کالریک" به جریان یافتن از اجسام گرم به سرد برای ایجاد یک دمای یکنواخت است]، تولید نیروی محرک نیز ممکن است. بخار وسیله‌ای برای تحقق این نیرو است، ولی تنها وسیله نیست. همهٔ مواد موجود در طبیعت را می‌توان برای این منظور به‌کار برد، همه دارای قابلیت تغییر حجم، انقباضها و انبساطهای پی‌درپی، بر اثر گرما و سرما

دادن متناوب هستند. همه قادرند در تغییرات حجمشان بر مقاومتهای معینی غلبه، و در نتیجه نیروی محرک را ایجاد کنند. یک جسم جامد برای مثال یک میله فلزی— به‌تناوب افزایش و کاهش طول پیدا می‌کند، و می‌تواند اجسام بسته شده به انتهایش را حرکت دهد. مایعی که به‌تناوب گرم و سرد شود افزایش و کاهش حجم پیدا می‌کند، و می‌تواند بر موانع بر اندازه بزرگتر یا کوچکتر و مخالف انبساطش غلبه کند. شاره هوا مانند (گاز) دارای قابلیت تغییر قابل‌ملاحظه حجم بر اثر تغییرات دماست. اگر در یک فضای انبساط‌پذیر، مانند یک سیلندر مجهز به یک پیستون، محبوس شود، حرکتهایی با دامنه وسیع ایجاد خواهد کرد. بخار همه موادی که قادرند به وضعیت گازی بروند، مثلاً الکل، جیوه، گوگرد، و مانند آن، می‌توانند همان کار بخار آب را انجام دهند. آخری، وقتی به‌تناوب گرم و سرد می‌شود، می‌تواند، به شکل گازهای دائمی، یعنی بدون بازگشت به حالت مایع، نیروی محرک ایجاد کند. بیشتر این مواد مطرح شده‌اند، بسیاری حتی آزمایش شده‌اند، اگرچه تا این زمان شاید موفقیت قابل‌ملاحظه دیده نشده است.

همه مواد بازده یکسان می‌دهند

توانایی هر ماده، خواه هوا، یا آهن جامد، که قرار است برای ایجاد کار در یک موتور گرمایی به‌کار رود به توانایی آن برای تغییر شکل یا حجم به هنگام تغییر دما و اعمال نیروهایی به پیستونها یا دیگر اجسام بازدارنده بستگی دارد. می‌دانیم که مواد مختلف بر اثر گرما به مقادیر مختلف منبسط می‌شوند و نیروهای مختلف اعمال می‌کنند، و از این رو انتظار داریم که بعضی در موتورهای گرمایی بهتر از بقیه کار کنند. استدلال کارنو می‌گوید که چنین نیست: تا آنجا که حذف اتلافهای اصطکاکی و دیگر منابع کاهش بازده امکان‌پذیر است، همه مواد، به‌ازای گرمای ورودی یکسان و دماهای عملکرد یکسان، کار یکسان انجام خواهند داد. اهمیت نتیجه‌گیری او به‌خاطر این نیست که به‌ما چیزی را که درباره موتورهای گرمایی نمی‌دانستیم می‌گوید، بلکه به‌خاطر این است که به‌ما چیزی را که درباره مواد نمی‌دانستیم می‌گوید. به‌ما می‌گوید که آن ویژگیهای هر ماده که عملکرد آن را به‌عنوان ماده‌عامل در یک موتور گرمایی تعیین می‌کنند، باید به‌گونه‌ای به‌هم مربوط شوند که بازدهی یکسان برای همه مواد بدهند. کارنو تحلیل خود را با نظریه پذیرفته شده آن زمان، نظریه کالریک، مطابقت داد. او به غلط عقیده داشت که گرما یک ماده فناپذیر است: گرمای خارج شده از چشمه پردها (دیگ بخار) باید سرانجام همه به چگالنده کم‌دما تحویل داده شود؛ چگالنده معمولاً در تماس با یک چشمه خارجی آب سرد، مانند یک رودخانه، یا با هوای محیط، سرد نگه‌داشته می‌شود، لذا همه گرمای داده شده به‌وسیله سوخت سرانجام به این سردکننده نهایی راه می‌یابد، که در آن دیگر نمی‌تواند برای انجام دادن کار به کار رود. بعدها، هنگامی که قانون اول کشف شد، پی‌بردند که ”گرما“ بقا ندارد، و اینکه در کارکرد موتور گرمایی مقداری از ”گرما“ به‌کار تبدیل می‌شود. پس از مرگ کارنو یادداشتهایی از او درباره افکاری که قصد داشت دنبال کند، پیدا شد: اهمیت

آنها، مانند اهمیت اثر چاپ‌شدهٔ او، خیلی دیر معلوم شد. او، با آگاهی از چالش به نظریهٔ کالریک در کار رامفورد، نسبت به نظریهٔ کالریک تردید پیدا کرده بود و به‌طور جدی دربارهٔ نظریهٔ جنشی فکر می‌کرد و آزمایشهایی شبیه آنهایی که ژول یک دهه بعد انجام داد، طرح می‌کرد. مرگ زودهنگام کارنو بر ما اثری مانند مرگهای نابهنگام موتسارت، شوبرت، و کیتز نداشت، چرا که در مورد آنها چیزی را از دست داده‌ایم که هرگز نخواهیم داشت و نخواهیم توانست حتی تصور کنیم. حداکثر او ممکن بود هر دو قانون اول و دوم را شاید ده سال زودتر از آنکه واقعاً کشف شدند، کشف کند، و به‌جای اینکه صرفاً یکی از تعداد کثیر نوابغ علمی قرن نوزدهم باشد یکی از چند شخصیت برجستهٔ آن، همراه با جیمز کلرک ماکسول و داروین، می‌بود. داستان او در ما نه احساس از دست دادن چیزی بی‌نظیر برای همیشه را، بلکه این احساس را برجا گذاشت که استعداد یک انسان استثنایی تحقق نیافته است.

قانون دوم و پیامدهای آن

آزمایشهای ژول نشان داد که انرژی، و نه گرما، همیشه بقا دارد. لازم است تفاوت میان این دو را، به‌ویژه هنگامی که حتی امروز با مسامحه دربارهٔ "گرما" در یک جسم صحبت می‌کنیم، در نظر داشته باشیم. استفاده از اصطلاح انرژی گرمایی به‌جای گرما همیشه درست است، ولی گرما را می‌توان همواره برای انرژی گرمایی منتقل شده از یک جسم به جسم دیگر به‌سبب اختلاف دماهایشان، به‌کار برد. انرژی گرمایی منتقل شده بین مواد عامل موتورهای گرمایی و دیگهای بخار یا چگالنده‌ها به همین طریق منتقل می‌شود، لذا اغلب اصطلاح گرما را برای آن به‌کار می‌بریم. موتورهای گرمایی را می‌توان صرفاً به‌عنوان وسایلی که گرما را به کار تبدیل می‌کنند توصیف کرد، اگرچه به بیان دقیقتر آنها انرژی گرمایی را به مکانیکی تبدیل می‌کنند.

پس از اینکه ژول نشان داد که این انرژی است که بقا دارد، لازم بود نتیجه‌گیری کارنو، براساس نظریهٔ منسوخ‌شدهٔ کالریک، کاربیشینه که موتور گرمایی می‌توانست انجام دهد به مادهٔ عامل بستگی ندارد، مجدداً بررسی شود. معلوم شد که شباهتی که استدلال کارنو بر آن متکی بود، غلط است. موتور گرمایی و چرخ آبی مثالهایی از یک نوع چیز نیستند. مقدار آب با عبور آن از چرخ آبی تغییر نمی‌کند: به‌همان تعداد گالن که وارد می‌شود خارج می‌شود. اما، در کارکرد موتور گرمایی قانون اول به‌ما می‌گوید که مقدار گرمای خروجی به محیط سرد کمتر از گرمای ورودی به آن از سوخت مشتعل است. اختلاف با کار انجام داده شده به‌وسیلهٔ موتور برابر است: انرژی باید بقا داشته باشد. اگر موتور گرمایی می‌توانست واقعاً بدون از دست دادن گرما به محیط سرد کار کند، صرفاً به این معنی بود که همهٔ انرژی گرمایی فراهم شده به‌وسیلهٔ سوخت به‌کار تبدیل می‌شود: انرژی از هیچ چیز ایجاد نمی‌شود. پس یک ماشین حرکت دائم نخواهد بود.

اینکه شباهت بین موتور گرمایی و چرخ آبی بی‌مورد بود به این معنی نیست که نتیجه‌گیری کارنو که پیشینه کاری که یک موتور گرمایی می‌تواند انجام دهد به ماده عامل بستگی ندارد. باید غلط باشد. در واقع بسیاری از پیامدهای منطقی این نتیجه‌گیری، اگرچه شگفت‌آورند، با آزمایشها اثبات شده‌اند. کلونین، با پذیرفتن اینکه این تأیید تجربی قانع‌کننده همچنین تأیید قانع‌کننده‌ای برای نظریه کالریک بود که کارنو از آن استفاده کرد، حاضر نبود نتایج ژول را باور کند، اگرچه باید اذعان کرد که او تشخیص داد که این نتایج در صورت صحیح بودن چقدر انقلابی خواهند بود.

این فیزیکدان آلمانی رودولف کلاؤسیوس بود که پی‌برد چگونه استدلال کارنو را با قانون اول آشتی دهد. برای این کار او یک قانون جدید، مستقل از قانون اول پیشنهاد کرد. بیان آن از نظر منطقی معادل بیان پیشگفته کلونین است، که می‌توان آن را چنین بیان کرد: یک موتور گرمایی که به‌طور چرخه‌ای کار می‌کند، و گرما را از یک جسم خارجی در یک دما می‌گیرد، غیرممکن است که هیچ کار خالصی انجام دهد. چنانکه قبلاً اشاره شد، کارکرد چرخه‌ای به این معنی است که موتور، که ماده عامل را هم شامل می‌شود، هنگامی که کار می‌کند بارها به حالت اولیه‌اش برمی‌گردد.

چرا کارکرد چرخه‌ای در یک دما کار انجام نمی‌دهد؟

بگذارید سیستمی را تصور کنیم که شامل یک چرخ لنگر است، که آزادانه می‌چرخد، و در مجاورت یک مخزن آب مجهز به یک دماسنج حساس قرار دارد، به‌گونه‌ای که هر تغییر دما، و در نتیجه تغییر انرژی گرمایی آب، را می‌توان متوجه شد و اندازه گرفت. ما تعجب نخواهیم کرد که ببینیم اگر چرخ لنگر به حرکت درآید به تدریج کند شود و دمای آب، همان‌طور که قانون اول ایجاب می‌کند، متناسب با آن افزایش یابد، ولی ما از مشاهده عکس این ترتیب — چرخ به تدریج سرعت پیدا کند در حالی که دما افت می‌کند — تعجب خواهیم کرد ولو اینکه این رویدادها قانون اول را نقض نکنند. حتی اگر از گزاره کلونین بی‌اطلاع بودیم، باور کردن این مطلب را سخت می‌یافتیم که انرژی گرمایی، حرکت کاتوره‌ای نامنظم مولکولها، بتواند خودبه‌خود به حرکت منظم چرخ تبدیل شود.

حال بیایید فرض کنیم که مهندس زیرکی وسیله‌ای را که او از آشکار کردن ماهیتش امتناع می‌کند، محصور در جعبه سیاه معروف، پهلوی چرخ و مخزن قرار دهد، و بپرسد که آیا با دیدن به حرکت افتادن چرخ با بهره‌گیری از انرژی گرمایی آب باز هم متعجب خواهیم شد. البته ما از پاسخ دادن خودداری خواهیم کرد مگر آنکه بدانیم درون جعبه چیست. مهندس ما باز هم از گفتن آن امتناع می‌کند، ولی در عوض سعی می‌کند تضمین کند که در انتهای آزمایش، محتویات آن در دقیقاً همان حالت آغازین خواهد بود. وضعیتهای هر پیستون، حالت بار هر باتری، دما، فشار، و حجم هر ماده، و انرژیهای همه اجزا همانند قبل خواهد بود. با دادن این اطلاعات، حال می‌توانیم بگوییم که چرخ با بهره‌گیری از انرژی گرمایی آب انرژی جنبشی کسب خواهد کرد؟

ممکن است پافشاری کردن بر اینکه در این شرایط چرخ نمی‌تواند شروع به حرکت کند دور از احتیاط به نظر برسد، ولی کارنو، کلونین، و کلاؤسیوس بی‌احتیاط بودند. آنها نمی‌توانستند تبدیل کامل انرژی گرمایی به انرژی مکانیکی یک جسم ماکروسکوپی را باور کنند مگر اینکه تغییر چیزی در جای دیگر انتقال انرژی از جسمی به جسم دیگر را، توجیه کند: برای مثال مقداری جریان گرما به محیطی با دمای پایینتر از دمای آب درون مخزن منتقل شود، یا یک باتری موتوری را برای به حرکت درآوردن یک چرخ به کار اندازد و در نتیجه خودش تخلیه شود. اگر هیچ چیز دیگری در عالم پیدا نمی‌شد که تغییر کند، چرخ نمی‌توانست به حرکت درآید.

بدیهی است که اگر وسیله درون جعبه سیاه به‌طور چرخه‌ای کار می‌کرد، و از این رو به حالت اولیه‌اش برمی‌گشت، نمی‌توانست جایگاه آن جابه‌جایی انرژی لازم جای دیگر باشد که حرکت چرخ را ممکن می‌سازد. چیزی باید تغییر کند، و وقتی موتوری با کارکرد چرخه‌ای تنها چیز دیگر در عالم این آزمایش است، هیچ چیز تغییر نکرده است.

چرا دو دما انجام یافتن کار را ممکن می‌سازد

کارنو، و بعداً کلاؤسیوس، از ویژگیهای گاز کامل، به‌جای بخار، برای محاسبه بازده موتور گرمایی استفاده کرد زیرا در آن زمان ویژگیهای آن‌را بهتر می‌شناختند. ما آنها را در بحث خود درباره نظریه جنبشی-مولکولی در فصل ۴ بیان کرده‌ایم. برخلاف بخار، گاز کامل چگالیده نمی‌شود، ولی فشار آن با تغییر دما تغییر می‌کند. طریقه‌ای که گاز کامل در عمل در یک موتور گرمایی کار می‌کند به آسانی نشان می‌دهد که چرا موتورهای گرمایی برای کار کردن به بیش از یک دما نیاز دارند.

از آنجا که موتور، مانند همه آنهايي که گزاره کلونین شامل حالشان می‌شود، در یک چرخه کار می‌کند، گاز، پس از انبساط و انجام دادن کار، باید تا حالت منبسط‌نشده اولیه‌اش فشرده شود. این امر مستلزم آن است که روی گاز کار انجام شود، و از این رو کار خالص انجام شده در چرخه کاهش می‌یابد. اگر گاز در همان دمایی که منبسط می‌شود فشرده شود، کار انجام شده روی آن در فشرده شدن باید دست‌کم برابر با، و در کارکرد واقعی بیشتر از، کاری باشد که گاز به هنگام انبساط انجام داده است.

راهی برای دستیابی به بازده خالص کار به وسیله گاز در چرخه وجود دارد: سرد کردن گاز قبل از فشرده کردن آن، فشار آن و در نتیجه کار لازم برای فشرده کردن آن را کاهش می‌دهد. پس کار خالص انجام شده به وسیله گاز در یک چرخه کار برابر است با اختلاف میان کاری که به هنگام انبساط طی گرم شدن انجام می‌دهد و کاری که ما باید برای بازفشرده کردن آن به هنگامی که سرد است، انجام دهیم. روشن است که این اختلاف هر چه گاز برای مرحله فشرددگی بیشتر سرد شود، و از این رو هر چه اختلاف دمای میان مراحل انبساط و فشرددگی بیشتر باشد، بیشتر است.

بازده و آرمان برگشت‌پذیری

بازده یکی دیگر از آن واژه‌هایی است که در گفتار عامیانه و سخن علمی با معانی متفاوت به‌کار می‌رود. در علم موتورهای گرمایی این مفهوم با دقت زیادی به‌صورت کمی تعریف می‌شود. اولاً، این حقیقت را به‌حساب می‌آورد که هم انرژی گرمایی و هم افزایش انرژی پتانسیل یا جنبشی به‌هنگام استفاده از کار مکانیکی، مثلاً، بالا بردن یک وزنه یا شتاب دادن یک چرخ لنگر، هر دو شکلهایی از انرژی‌اند و می‌توان آنها را برحسب واحدهای یکسان اندازه گرفت. افزون بر آن، مقدار خالص کار انجام شده به‌وسیلهٔ یک موتور گرمایی نمی‌تواند از مقدار گرمایی که سوخت داده است بیشتر باشد؛ در واقع، همیشه کمتر خواهد بود. بازده (که برای آن نماد $Eff.$ را به‌کار می‌بریم) به‌صورت نسبت کار انجام شده، W ، به‌گرمای Q_H داده شده در دمای بالاتر عملکرد تعریف می‌شود:

$$Eff. = \frac{W}{Q_H}$$

و لزوماً باید مقداری بین 0° و 1 داشته باشد.

چنانکه اشاره کردیم قانون اول ایجاب می‌کند که کار انجام شده به‌وسیله هر موتور گرمایی اختلاف میان گرمای (Q_H) ورودی در دمای بالا (T_H) و گرمای (Q_L) تلف شده در دمای پایین (T_L) باشد:

$$W = Q_H - Q_L$$

که در نتیجه می‌توان فرمول بازده را چنین نوشت:

$$Eff. = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H}$$

ما بعداً در این فصل به‌این فرمول نیاز خواهیم داشت.

بدیهی است که موتورها، در اثر نقصهای طراحی و فرسودگی عادی، می‌توانند بازدههای گوناگون داشته باشند. آنها ممکن است سوپاپهای نشست‌دار و سیلندره‌های زنگ‌زده داشته باشند؛ اتصالهای مکانیکی با سوپاپها ممکن است بد زمانبندی شده باشند، شمعهای موتور ممکن است به‌موقع جرقه نزنند؛ دیگ بخار ممکن است به دلیل عایق‌بندی بد گرما از دست دهد. انواع چیزها بازده را کاهش خواهند داد، ولی حتی با بهترین طراحی ممکن، بازده بر اثر اتلافهای اصطکاکی که ناگزیر حین حرکت رخ می‌دهند و بر اثر کندی جریان گرما محدود می‌شود. گرچه این اتلافها را نمی‌توان از بین

برد، آنها را می‌توان، با آهسته کار کردن موتور، و نگه داشتن نیروهای مخالف گوناگون تا حد امکان در نزدیکی یک حالت توازن، کاهش داد. این کار تضمین خواهد کرد که کار انجام شده نزدیک مقدار بیشینه ممکن است. در عمل نمی‌توان هرگز اتلافهای اصطکاکی را کاملاً از بین برد، ولی اغلب می‌توان اثر آنها بر کار و گرماهای ورودی و خروجی را برآورد کرد و بازده یک ماشین ایده‌آل بی‌اصطکاک را به دست آورد.

تجسم کارکرد ایده‌آل یک وسیله ساده‌تر از موتور گرمایی آسانتر است. فرض کنید الاکلنگ مورد بحث در فصل ۲ با دو سوار کاملاً در حالت توازن است. برای بالا بردن هر نفر و افزایش انرژی پتانسیل او، می‌توان یک وزنه اضافی کوچک بر طرف دیگر الاکلنگ افزود. اگر اصطکاک وجود نداشته باشد، یک دانه شن کاملاً کافی است — به شرط آنکه اهمیت ندهیم که این بالا بردن چه مدت طول می‌کشد. در این مورد بدون اصطکاک و با زمان نامحدود، افزایش انرژی پتانسیل یک نفر درست با کاهش انرژی پتانسیل دیگری مطابقت می‌کند (البته اگر کاهش انرژی پتانسیل دانه شن را نادیده بگیریم). فرایندی که به این نحوه ایده‌آل رخ می‌دهد برگشت‌پذیر نامیده می‌شود.

می‌توان یک موتور گرمایی را مجسم کرد که به شکل برگشت‌پذیر کار کند، و اگر موتوری به این شکل به کار افتاده باشد، کار انجام شده برای یک گرمای ورودی معین، و در نتیجه بازده، بیشینه مقدار ممکن خواهد بود. در عمل ما موتورهای گرمایی را به این طریق به کار نمی‌اندازیم زیرا نیاز داریم کارها در زمان معقولی انجام شوند و آماده‌ایم بهای کاهش بازده را بپردازیم. فرایند برگشت‌پذیر، به سبب توازن نزدیکی که پیوسته میان نیروهای محرک آن حفظ می‌شود، ممکن است جهش در هر لحظه با ناچیزترین عملی برعکس شود: فقط دانه شن را از یک طرف به طرف دیگر جابه‌جا کنید. هنگامی که فرایند به جای جهت مستقیم در جهت معکوس رخ دهد، آنچه قبلاً افزایش بود کاهش می‌شود و برعکس: کسی که به هنگام بودن دانه شن در یک طرف انرژی پتانسیل به دست می‌آورد، هنگامی که دانه در طرف دیگر است همان مقدار را از دست می‌دهد.

کارنو اشاره کرد که موتور گرمایی اگر در جهت معکوس کار کند یک یخچال است: در ازای کار ورودی برای کارکرد آن، گرما را از یک ناحیه سرد خارج می‌کند، و آن را به محیط گرم می‌دهد. ورودیها خروجی شده‌اند. اگر یک موتور به صورت برگشت‌پذیر در جهت معکوس کار کند، هر جریان گرما تغییر جهت می‌دهد، ولی مقادیر گرمای جاری یکسان‌اند. به جای کار انجام شده به وسیله موتور، ما باید همان مقدار کار روی موتور انجام دهیم تا آن را به طور برگشت‌پذیر در جهت معکوس به کار اندازیم. این مطلب در مورد موتورها و یخچالهای واقعی درست نیست: موتورها کمتر از مقدار بیشینه ممکن کار انجام می‌دهند، یخچالها به کار بیشتر از مقدار کمینه ممکن نیاز دارند تا کار کنند.

فرایند برگشت‌پذیر یک مثال دیگر از سودمندی ایده‌آل‌سازی در علم است که در عمل هرگز

به دست نمی آید ولی معیاری فراهم می کند که فرایندهای واقعی را می توان به نحو سودمندی با آن مقایسه کرد. ما قبلاً با مثالهای دیگری مواجه شده ایم: دنیای بی اصطکاک ایده آل فرضی گالیله، که در آن اجسام متحرک هرگز از حرکت باز نمی ایستند، و گاز کامل، که هیچ گاز واقعی مانند آن رفتار نمی کند. به این موجودات ایده آل اغلب می توان توسط نوع واقعی آنها خیلی نزدیک شد، و اینکه این ایده آل اگر واقعاً وجود داشت چگونه رفتار می کرد را می توان با قیاس از نوع واقعی نتیجه گرفت. فرایند ایده آل محدودیتهایی تعیین می کند که فرایند واقعی نمی تواند بر آنها غلبه کند.

در قرن نوزدهم، محاسبه بازده برگشت پذیر بیشتر مواد در صورت به کارگیری به عنوان ماده عامل یک موتور گرمایی، دشوار بود، زیرا به دانش مفصل درباره تعدادی از خواص فیزیکی نیاز داشت که در آن وقت معمولاً در دسترس نبود. اما گازهای کامل از قواعد رفتاری ساده معینی پیروی می کنند، لذا کلاوسئوس قادر بود بازده برگشت پذیر موتور گرمایی را در حالی که به طور چرخه ای با یک گاز کامل به عنوان ماده عامل کار می کند، محاسبه کند. جواب او با این معادله بیان شده است:

$$Eff. = \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad (\text{برگشت پذیر، گاز کامل})$$

T_L و T_H دماهای بالایی و پایینی کارکرد هستند. معادله نشان می دهد که اگر دماهای بالایی و پایینی برابر باشند ($T_H = T_L$)، بازده صفر است: ابتدأ کاری انجام نمی شود.

حال به ظریفترین قسمت بحث می رسیم. به عنوان فرضیه اساسی خود گفتیم که برای یک موتور گرمایی که کارکرد چرخه ای دارد و با یک جسم خارجی در یک دما گرما مبادله می کند، انجام دادن کار خالص غیرممکن است. می توان دید که موتور گاز کامل این فرضیه را برآورده می کند، زیرا هنگامی که $T_H = T_L$ کار خالص انجام نمی دهد. هر ماده ای بجز گاز کامل ویژگیهایی متفاوت از گاز کامل خواهد داشت: فشار آن ممکن است با دما و حجم به طور دیگری تغییر کند، و گرمایی که هنگام انبساط جذب می کند ممکن است متفاوت باشد. بنابراین انتظار خواهیم داشت که بازده برگشت پذیر متفاوتی نیز داشته باشد. همه آنچه به نظر می رسد فرضیه اساسی ما ایجاب می کند آن است که بازده آن نیز هنگامی که $T_H = T_L$ باشد صفر شود. در نتیجه به نظر نمی رسد که ماده ای که بازده آن یکونیم برابر یا دو سوم بازده گاز کامل است این فرضیه را نقض کند.

استدلال کارنو، که به وسیله کلاوسئوس اصلاح شد، چنین پیش می رود. فرض کنید یک ماده X وجود داشته باشد که بازده برگشت پذیر آن با گاز کامل متفاوت باشد. اگر چنین باشد، ایجاد یک موتور گرمایی جدید ممکن خواهد شد، موتوری که اثر خالص آن، در حالی که در یک چرخه کار می کند، تبدیل گرمای به دست آمده در یک دما به کار است. این کار با ترکیب یک موتور گرمایی برگشت پذیر که از گاز کامل استفاده می کند با موتوری که از ماده X استفاده می کند، میسر می شود. اما، این

مطلب با فرضیهٔ اساسی ما که ایجاد چنین موتوری غیرممکن است تناقض دارد. بنابراین نتیجه می‌گیریم که اگر فرضیهٔ اساسی درست باشد، همهٔ مواد عامل باید موتورهایی با بازده برگشت‌پذیر یکسان به دست دهند. از آنجا که بازده داده شده به وسیلهٔ گاز کامل را می‌دانیم (زیرا محاسبهٔ آن آسان است)، آن را برای همهٔ مواد دیگر نیز می‌دانیم.

پارادوکس یخچال

موتور گرمایی و چرخ آبی هر دو وسایلی برای انجام دادن کارند، و هر دو می‌توانند در جهت عکس کار کنند. تلمبهٔ آب به یک معنی یک چرخ آبی است که در جهت عکس کار می‌کند. این وسیله برای ما کار انجام نمی‌دهد؛ برعکس، باید روی آن کار انجام داده شود تا بتواند آب را رو به بالا بفرستد. موتور گرمایی که در جهت معکوس کار کند نیز به کار ورودی نیاز دارد، که در ازای آن گرما را از یک چشمه سرد خارج کند و به یک چشمه گرم دهد؛ به بیان دیگر کار یخچال یا دستگاه تهویهٔ مطبوع را انجام می‌دهد. تعجب ندارد که اسم عام همهٔ این وسایل تلمبهٔ گرماست. گرمای خروجی یخچال را می‌توان با گذاردن دست روی پهلو یا پشت دستگاه تشخیص داد؛ گرمای خروجی دستگاه تهویهٔ مطبوع در بیرون از اتاق خنک شده شاید آشنا تر باشد.

گرما از آنچه اغلب چشمهٔ گرما نامیده می‌شود، که به نوبهٔ خود معمولاً با سوختن یک سوخت گرم می‌شود، به موتور گرمایی جریان می‌یابد، و مقدار کمتری از گرما به محیط سرد اطراف، که چاهک گرما نامیده می‌شود، می‌رود. هنگامی که هم موتور و هم تلمبهٔ گرما را که با هم کار می‌کنند در نظر بگیریم، "چشمه" و "چاهک" می‌توانند هم گرما بدهند و هم بگیرند. به عنوان یک اسم خنثی تر برای چشمه و چاهک، ما از چشمه گرما استفاده خواهیم کرد.

هنگامی که بازده برگشت‌پذیر موتور گرمایی گاز کامل را با کارایی آن هنگامی که در جهت معکوس به عنوان تلمبهٔ گرما کار می‌کند، مقایسه کنیم، به نظر می‌رسد یک تناقض ظاهری وجود دارد. از موتور گرمایی ما بیشینه کار خروجی را به ازای یک گرمای ورودی معین می‌خواهیم، گرمایی که به وسیلهٔ منبعی در دمای بالای کارکرد داده می‌شود. فرمول کلاؤسیوس برای موتور گاز کامل به ما می‌گوید که بازده، که طبق تعریف به صورت W/Q_H است، هر چه اختلاف دماها بیشتر باشد بیشتر است. برای کارکرد یک تلمبهٔ گرما می‌خواهیم از کمینه کار ورودی برای بیرون راندن یک مقدار معین گرما از جسمی که سعی می‌کنیم خنک نگه داریم (درون یک یخچال یا یک اتاق دارای تهویهٔ مطبوع) استفاده کنیم، که در دمای پایین کارکرد است. برای مشخص کردن اینکه یخچال کار خود را چقدر خوب انجام می‌دهد، از یک "ضریب کارایی" ($C.O.P.$) استفاده می‌کنیم، که طبق تعریف نسبت گرمای بیرون رانده شده از چشمه سردتر، Q_L ، به کار W است که باید برای بیرون راندن آن انجام دهیم. برای یک تلمبهٔ گرمای گاز کامل که به صورت برگشت‌پذیر کار می‌کند می‌توان

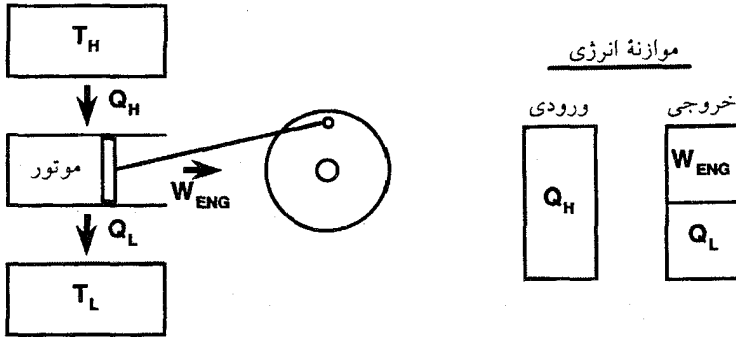
$$C.O.P. = \frac{Q_L}{W} = \frac{T_L}{T_H - T_L} \quad (\text{برگشت‌پذیر، گاز کامل})$$

مقایسه این فرمول برای ضریب کارایی تلمبه گرما با فرمول بازده موتور گرمایی نشان می‌دهد که هر دو به اختلاف میان دو دمای T_H و T_L ولی به دو طریق مخالف بستگی دارند: هر چه اختلاف دماهای کارکرد بیشتر باشد، بازده موتور گرمایی برگشت‌پذیر بیشتر، و ضریب کارایی تلمبه گرمای برگشت‌پذیر کمتر است. به بیان ساده‌تر، هنگامی که اختلاف دما میان منابع گرما بیشتر باشد، موتور گرمایی بهتر و تلمبه گرما بدتر کار می‌کند. این مطلب متناقض به نظر می‌رسد، ولی پس از تأمل بیشتری معلوم می‌شود که چنین نیست: برای "کار انداختن یک دستگاه تهویه مطبوع یا یخچال در یک روز خیلی گرم در مقایسه با یک روز مطبوع" از انرژی الکتریکی بیشتری استفاده می‌کنیم. اهمیت این مطلب در استدلال کارنو-کلاؤسیوس در این است که اگر مواد عامل در بازدههای برگشت‌پذیرشان تفاوت داشته باشند، مواد با بازده کمتر، با آنکه موتورهای گرمایی برگشت‌پذیر بدتری می‌سازند، تلمبه‌های گرمای برگشت‌پذیر بهتری خواهند ساخت.

یک موتور غیرممکن

هر دو شکل ۲-۵ و ۳-۵ ماشینهای برگشت‌پذیر با کارکرد چرخه‌ای - به ترتیب یک موتور گرمایی و یک تلمبه گرما- را نشان می‌دهند. در موتور، گرمای حاصل از چشمه پردها گاز را برای راندن پیستون موتور منبسط می‌کند؛ خروجیها عبارت‌اند از کار انجام شده روی چرخ لنگر که پیستون آن‌را به حرکت در می‌آورد، و گرمای منتقل شده به چشمه کم‌دما. چون کارکرد چرخه‌ای است یک موازنه انرژی دقیق وجود دارد: ورودی برابر با خروجی است ($Q_H = W_{ENG} + Q_L$). تلمبه گرما عکس موتور گرمایی است. کار به وسیله چرخ لنگر برای به حرکت درآوردن پیستون تلمبه انجام می‌شود، که گرما را از چشمه کم‌دما تلمبه می‌زند؛ اینها انرژی ورودی را تشکیل می‌دهند. تلمبه سپس یک مقدار گرمای خروجی به چشمه پردها تحویل می‌دهد. باز هم انرژی ورودی دقیقاً با خروجی برابر است ($W_{تلمبه} + Q_L = Q_H$) از آنجا که موتور گرمایی می‌تواند برای به حرکت درآوردن یک چرخ لنگر کار انجام دهد، و چرخ لنگر متحرک می‌تواند برای کار انداختن تلمبه گرما کار انجام دهد، می‌توان آنها را به صورت یک موتور مرکب ترکیب کرد. خواهیم دید که اگر مواد عامل موتور و تلمبه در بازدههای برگشت‌پذیرشان تفاوت داشته باشند، قانون دوم نقض می‌شود.

در شکل ۴-۵ یک "موتور مرکب" فرضی را نشان می‌دهیم. فرض آغازین ما این است که یک ماده X با بازده برگشت‌پذیر کمتر از گاز کامل وجود دارد. فرض می‌کنیم یک موتور گرمایی

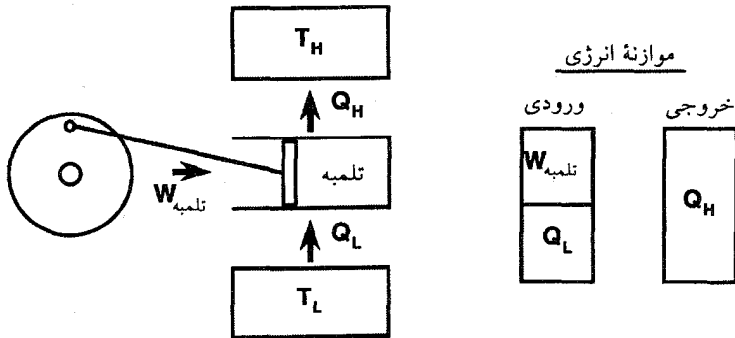


شکل ۲-۵. موازنه انرژی موتور گرمایی برگشت پذیر.

این نمایش کاملاً طرحوار، یک موتور گرمایی را به صورت سیلندری همراه با یک پیستون متحرک که حرکت را به چرخ لنگری در طرف راست منتقل می‌کند، نشان می‌دهد؛ این موتور به صورت چرخه‌ای و برگشت پذیر کار می‌کند. چشمه پردها (در دمای T_H) به وسیله یک مستطیل در بالای موتور، و چشمه کم‌دها (در دمای T_L) به وسیله یک مستطیل در پایین نشان داده شده است. مقادیر گرمای جاری بین دو چشمه و موتور با پیکانهای مشخص شده با Q_H و Q_L ، که جهت جریان را نشان می‌دهند، نمادگذاری شده‌اند؛ از چشمه T_H به طرف موتور (ورودی موتور)، و از موتور به طرف چشمه T_L (خروجی موتور). به علاوه، پیکان مشخص شده با W_{ENG} (برای کار خالص انجام شده به وسیله موتور) که از موتور به طرف چرخ لنگر است، نشان می‌دهد که موتور روی چرخ لنگر کار انجام می‌دهد. (یک خروجی از موتور).

موازنه انرژی موتور طی یک چرخه کار به وسیله دو مستطیل مشخص شده با ورودی و خروجی نشان داده شده است. بهتر است نمودار کارهای ورودی و خروجی را به گونه‌ای متفاوت با گرماهای ورودی و خروجی رسم کنیم، هنگامی که یک موتور گرمایی یک چرخه کامل را طی می‌کند، دمای ماده عامل در فازهای مختلف چرخه تغییر می‌کند، گرما را با منابع خارجی مبادله می‌کند، و مواقعی (طی انبساط ماده عامل) روی اجسام خارجی کار انجام می‌دهد و در بقیه مواقع (طی فشرده شدن) روی آن کار انجام داده می‌شود. ما کار انجام شده به وسیله موتور در قسمتهایی از چرخه آن و کار انجام شده روی موتور در قسمتهای دیگر چرخه را یک کاسه می‌کنیم تا یک کار خالص، که در موتور به صورت خروجی ظاهر می‌شود، به دست آید. از طرف دیگر، گرماهای ورودی و خروجی بر طبق دمای ماده عامل حین ورود یا خروج مجزا نگه داشته خواهد شد. در این موتور، Q_H گرمای ورودی در دمای بالای کارکرد، و Q_L خروجی در دمای پایین را نشان می‌دهد. نمودار موازنه انرژی از این روی یک گرمای ورودی در دمای بالاتر، یک گرمای خروجی در دمای پایینتر، و یک کار خروجی خالص را نشان می‌دهد.

از آنجا که ما در اینجا فقط کارکرد چرخه‌ای را در نظر می‌گیریم، و انرژی یک بار در هر چرخه به مقدار اولیه‌اش برمی‌گردد، انرژیهای ورودی خالص باید با انرژیهای خروجی خالص برابر باشند. به بیان دیگر، کار خالص و گرماهای خروجی باید ترکیب شوند و انرژی خروجی کل را، که باید با گرمای ورودی برابر باشد، به دست دهند.



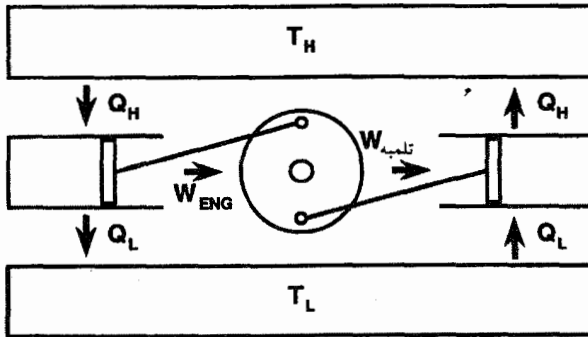
شکل ۳-۵. موازنه انرژی یک تلمبه گرمای برگشت‌پذیر.

در این نمودار مشابه برای تلمبه گرما، منابع پردها و کم‌دها به همان صورت نمودار موتور نشان داده شده‌اند. چرخ لنگر، که باید برای کار انداختن تلمبه کار انجام دهد، و ضمن این کار کند می‌شود، در طرف چپ تلمبه نشان داده شده است. پیکان‌ها که گرماهای جاری Q_H و Q_L و کار انجام شده روی تلمبه، $W_{\text{تلمبه}}$ ، را نشان می‌دهند، در جهت‌های مخالف جهت پیکان‌های نمودار قبلی‌اند: Q_H به طرف چشمه T_H ، Q_L و $W_{\text{تلمبه}}$ به طرف تلمبه است.

نمودار موازنه انرژی کار ورودی خالص $W_{\text{تلمبه}}$ و گرمای ورودی Q_L را نشان می‌دهد، که ترکیبشان انرژی ورودی کل را، که برابر گرمای خروجی Q_H است، به دست می‌دهد.

گاز کامل وجود دارد که کار لازم برای کارکرد یک تلمبه گرمای ماده X را فراهم می‌کند. یک چشمه پردها در T_H وجود دارد، که موتور از آن گرما می‌گیرد و تلمبه به آن گرما می‌دهد، و یک چشمه کم‌دها در T_L ، که موتور به آن گرما می‌دهد و تلمبه از آن گرما می‌گیرد. فرض می‌کنیم موتور و تلمبه به گونه‌ای کار کنند که در هر چرخه تلمبه همان مقدار گرما به چشمه پردها بدهد که موتور از آن می‌گیرد، و به این ترتیب چشمه پردها در هر چرخه کار به شرایط اولیه‌اش برگردانده می‌شود. چون به صورت چرخه‌ای کار می‌کند می‌توان آن را بخشی از موتور با کارکرد چرخه‌ای در نظر گرفت. می‌توان آن را همراه با موتور و تلمبه درون یک جعبه سیاه فرض کرد، که در کل موتور گرمایی مرکب را تشکیل می‌دهند. تحلیل مشروح نشان می‌دهد که موتور مرکب کار غیرممکن را انجام می‌دهد. با کارکرد چرخه‌ای گرما را از منبعی با دمای T_L بیرون می‌کشد و همه آن را به کار تبدیل می‌کند. هیچ گرمایی به محیط با دمای کمتر از T_L تخلیه نمی‌شود.

در جدول ۱-۵ از یک مثال عددی برای نمایش همین نتیجه‌گیری استفاده می‌کنیم. برای به دست آوردن اعداد ساده، دماهای بالایی و پایینی را 60°C (327°C) و 30°C (303°C) فرض می‌کنیم،



شکل ۴-۵ موازنه انرژی موتور مرکب: آیا گرما را می‌توان کاملاً به‌کار تبدیل کرد؟

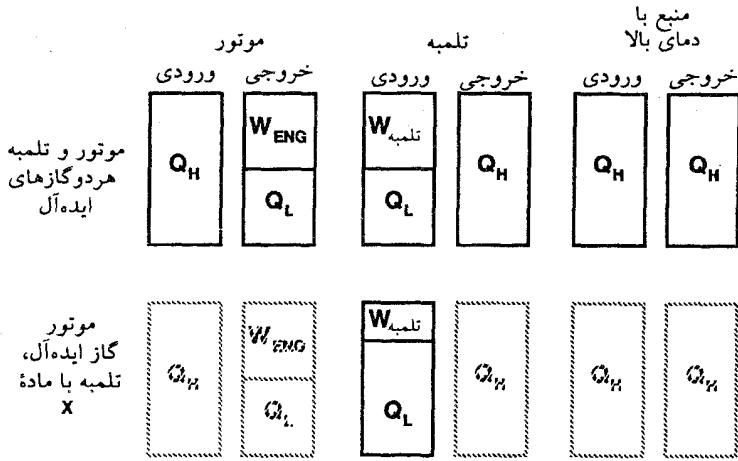
موتور مرکب از ترکیب یک موتور گرمایی برگشت‌پذیر و یک تلمبه گرمای برگشت‌پذیر تشکیل می‌شود. انرژیهای ورودی و خروجی به‌گونه‌ای مشخص شده‌اند که بتوانیم آنها را برای دو حالت متفاوت به‌کار ببریم: نخست کارکرد موتور و تلمبه را هنگامی در نظر می‌گیریم که هر دو از گاز کامل به‌عنوان ماده عامل استفاده می‌کنند؛ و سپس، حالتی را در نظر می‌گیریم که تلمبه از ماده با بازده کمتر X استفاده می‌کند. شرایط کارکرد به‌گونه‌ای انتخاب شده‌اند که در هر دو حالت گرمای خارج شده از چشمه پردها، با گرمایی که به‌وسیله تلمبه به آن داده شده، دقیقاً برابر است.

در حالت اول، همه کار خروجی موتور برای کارکرد تلمبه لازم است. گرمای ورودی حاصل از چشمه کم‌دما برای تلمبه با گرمای خروجی موتور به چشمه T_L دقیقاً برابر است. اثر خالص کار موتور مرکب اول هیچ چیزی نیست: (۱) همه گرمای بیرون داده شده به‌وسیله هر یک از منبعها به آن برگردانده می‌شود؛ (۲) هیچ کار خالصی روی اجسام دیگر انجام داده نمی‌شود. این امر دقیقاً چنان است که گویی ۱۰۰ لیتر آب ریخته شده از ارتفاع ۲۰ متر برای کارکرد یک تلمبه برگشت‌پذیر به‌کار رفته باشد که همان ۱۰۰ لیتر آب را تا ارتفاع ۲۰ متری که از آن فرو ریخته برگرداند. (بدیهی است که فقط کارکرد برگشت‌پذیر ایده‌آل می‌تواند این جبران خالص همه آثار را انجام دهد.)

در حالت دوم به بحث اصلی استدلال می‌رسیم. مانند حالت قبل، تلمبه گرما، که این بار از ماده X استفاده می‌کند، به‌گونه‌ای کار می‌کند که طی یک چرخه کارکرد، همان مقدار گرمای Q_H را به منبع پردها

←

که بازده برگشت‌پذیر گاز کامل را ۵ در ۱۰۰ به دست می‌دهد. همچنین فرض می‌کنیم که بازده برگشت‌پذیر ماده X در این دماها ۲۵ در ۱۰۰ باشد. سرانجام، فرض می‌کنیم که در یک چرخه کار Q_H همیشه ۱۰۰ ژول خواهد بود. اثر خالص این است که ۲۵ ژول انرژی گرمایی از چشمه $۳۰^\circ K$ استخراج شده و به کار تبدیل شده است، در حالی که هیچ تغییر دیگری در هیچ جای دیگر رخ نداده است. آیا ماده X می‌تواند بازده برگشت‌پذیر بالاتری داشته باشد؟ اگر چنین بود، ما آن را در موتور



شکل ۴-۵ ادامه

تحويل می دهد که موتور گاز کامل در همان چرخه از آن دریافت کرده است. این امر کارکرد چرخه ای چشمه پردما را تضمین می کند. به سبب بازده برگشت پذیر کمتر ماده X ، برای تحويل مقدار یکسان گرما به چشمه پردما، در مقایسه با کار لازم در تلمبه گرمای گاز کامل، به کار ورودی کمتری نیاز است. (چنانکه در متن اشاره کردیم، اگر ماده ای با بازده کمتر از بازده گاز کامل وجود می داشت، موتور برگشت پذیر بدتر ولی تلمبه گرمای برگشت پذیر بهتری می ساخت.)

موازنه های انرژی برای این موتور مرکب (متشکل از یک موتور گرمایی گاز کامل، یک تلمبه گرمای ماده X ، و چشمه پردما، که همه در یک چرخه کار می کنند) با حالت اول مشابه است مگر در مورد ورودی تلمبه گرما. موتور گاز کامل اکنون کار خروجی کافی برای کارکرد تلمبه گرمای ماده X را دارد و کار اضافی نیز می تواند انجام دهد. بقای انرژی برآورده می شود زیرا گرمای خالص معادل با این کار اضافی از چشمه کم دما گرفته می شود. بنابراین موتور مرکب کار انجام داده و انرژی گرمایی را از منبعی در یک دما، T_H گرفته است. هیچ گونه منبعی با دمای پایینتر وجود ندارد تا گرما به آن داده شود. این آرایش به روشنی فرضیه کلونین را نقض می کند.

گرمایی خود و گاز کامل را در تلمبه گرما به کار می بردیم. منطق همان است، و نتیجه همان قدر غیرممکن است.

از این تحلیل در می یابیم که نتیجه گیری کارنو درست بود، اگرچه استدلال او به سبب استفاده از نظریه کالریک اشتباه بود. همه مواد باید در موتور گرمایی با کارکرد چرخه ای بازده برگشت پذیر یکسان داشته باشند، بازدهی که فقط به دمای مبادله گرما بستگی دارد.

جدول ۱-۵ محاسبات انرژی در موتور مرکب.

خروجی	ورودی	تلمبه گرما که با گاز کامل کار می‌کند
		موتور
۵۰ (به T_L)	۱۰۰ (از T_H)	گرما
۵۰	۰	کار خالص
		تلمبه
۱۰۰ (به T_H)	۵۰ (از T_L)	گرما
۰	۵۰	کار خالص
		موتور مرکب
۰	۰	گرمای خالص
۰	۰	کار خالص
		تلمبه گرما که با ماده X کار می‌کند
		موتور
۵۰ (به T_L)	۱۰۰ (از T_H)	گرما
۵۰	۰	کار خالص
		تلمبه
۱۰۰ (به T_H)	۷۵ (از T_L)	گرما
۰	۲۵	کار خالص
		موتور مرکب
۰	۲۵ (از T_L)	گرمای خالص
۲۵	۰	کار خالص

یادآوری: موتور مرکب از یک موتور گرمایی گاز کامل، یک تلمبه گرما، و یک چشمه گرمای T_H تشکیل می‌شود. محاسبات انرژی نخست در مورد تلمبه گرمایی که با ماده عامل گاز کامل کار می‌کند داده شده‌اند، و سپس در مورد تلمبه که با ماده X ، با بازده برگشت پذیر نصف بازده گاز کامل، کار می‌کند. دماهای $T_H = 600\text{K}$ و $T_L = 300\text{K}$ فرض شده‌اند. گرما و کار به ژول اندازه‌گیری شده‌اند.

بازده عمومی

چون این بازده را در مورد گاز کامل می‌دانیم، آن را برای هر ماده‌ی دیگر نیز می‌دانیم یعنی:

$$Eff. = \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad (\text{برگشت‌پذیر، هر ماده دلخواه})$$

این، نتیجه‌ی بسیار مهم استدلال، و گام ضروری برای پرداختن به همه‌ی نتیجه‌گیریهای قانون دوم است. با دنبال کردن استدلال کارنو-کلاؤسیوس که اگر ماده‌ای دارای بازده برگشت‌پذیر متفاوت با گاز کامل باشد، آنگاه فرضیه‌ی کلین نقض می‌شود، تحلیل با دقتی از انرژیهای ورودی و خروجی یک دستگاه پیچیده انجام داده‌ایم. آسان است که در جزئیات غرق شویم و از نتیجه‌ی کلی بحث غافل بمانیم. بگذارید مثالی از چیزی مشابه و آسانتر دهیم: قیمت‌های کالای اعلام شده در بازارهای مختلف. برای مثال، ممکن است در روزنامه بخوانیم که قیمت هر اونس طلا در لندن امروز صبح ۴۶۵ دلار، ولی در نیویورک ۴۶۷ دلار است. ممکن است به فکرمان خطور کند که اگر می‌توانستیم مقدار زیادی طلا در لندن بخریم و در همان روز آن را در نیویورک بفروشیم می‌توانستیم پولدار شویم. در حالی که این فکر کارمزد واسطه‌ها و تأخیرهای زمانی را که طی آن تغییرات قیمت سودهای بالقوه را منتفی می‌کند، نادیده می‌گیرد، مردم زیرک گاه در چنین معامله‌هایی پولدار می‌شوند. در کار کارنو و کلاؤسیوس، بازدههای برگشت‌پذیر مواد عامل گوناگون در موتورهای گرمایی کمی شبیه قیمت طلاست، ولی هیچ راه سریعی برای پولدار شدن وجود ندارد: قیمت در همه‌ی بازارها یکسان است.

بهبود بخشیدن بازده

تحلیل ما بر بازده موتورهای برگشت‌پذیر ایده‌آل متمرکز شده است. ولی بازده در کارکرد موتورهای گرمایی واقعی نیز، هم به دلایل اقتصادی و هم از نظر حفاظت محیط‌زیست، یک هدف است. فرمول بازده برگشت‌پذیر موتور بخار که بین نقطه‌ی جوش آب و دمای محیط تقریباً 25°C کار می‌کند، جواب تقریباً 2° را می‌دهد. ($Eff. = (373 - 298\text{K})/373\text{K} = 2^\circ$) این بازده نسبتاً کم است. آیا واقعاً لازم است 8° درصد از گرمایی را که به وسیله‌ی سوخت خود برای کارکرد موتور بخار فراهم کرده‌ایم، از دست بدهیم؟ پاسخ بر طبق اصل کارنو این است که خیر، لازم نیست. اگر بتوانیم دمای بالایی کارکرد را افزایش دهیم می‌توانیم بازده بالاتری به دست آوریم، و برای انجام دادن این کار راه‌های زیادی وجود دارد.

اول از همه، آب تحت فشار در دمای بالاتری می‌جوشد و بخار پرفشار تولید می‌کند. موتورهای بخار پرفشار قبل از کشف قانون دوم ترمودینامیک ساخته شدند و در واقع بازدههای موتور گرمایی

طی زمان با کمک ناچیز از نتایج آزمایشگاهی بهبود چشمگیری یافتند. (این حقیقت سبب شد یک تاریخ‌نویس علم اظهار کند که علم بیشتر به موتور بخار مدیون است تا موتور بخار به علم.) بیشتر کارخانه‌های مولد الکتریسیته که با سوخته‌های فسیلی کار می‌کنند از بخار پرفشار در 500°C (773K) استفاده می‌کنند و، به یک بازده واقعی، نه برگشت‌پذیر، تقریباً 40% درصد می‌رسند (بازده ایده‌آل در این دماها 61% درصد می‌شود). با آنکه مواد عامل دیگر ممکن است دماهایی بالاتر از دماهای ممکن به وسیله آب ارزان و راحت را امکان‌پذیر سازند، با محدودیت‌هایی در توانایی مواد موجود مواجه می‌شویم که بتوانند در بخش‌های متحرک موتورهای گرمایی — مانند پیستونها، سیلندرها، یا توربینها — به‌کار روند تا دماهای بالاتر را تحمل کنند. در مورد فرایند تبدیل مستقیم انرژی گرمایی به الکتریسیته از طریق گازهای گرم دارای بار الکتریکی و جاری در میدانهای مغناطیسی، طرح‌هایی پیشنهاد شده است (این مطلب نخست در جو ستارگان مطالعه شده است؛ حوزه مربوطه را مغناطویدرودینامیک می‌نامند). برآورد شده است که گازها را در دماهای $2500^{\circ}\text{C} - 2000^{\circ}\text{C}$ می‌توان به‌کار برد و بازده‌های حقیقی (نه برگشت‌پذیر) 50% تا 60% درصد را می‌توان به‌دست آورد.

این نتیجه‌گیری که همه مواد عامل بازده برگشت‌پذیر یکسان دارند، می‌تواند رهنمود گمراه‌کننده‌ای برای جزئیات عملی طراحی موتور گرمایی باشد. هیچ موتور گرمایی واقعی یا تلمبه گرما به‌صورت برگشت‌پذیر کار نمی‌کند؛ ما نمی‌توانیم دوره‌های بی‌اندازه طولانی از زمان برای انجام کارها منتظر شویم. بازده‌های حقیقی پایینتر از حد برگشت‌پذیر می‌افتند و به ویژگی‌هایی از ماده عامل مانند زمانی که طول می‌کشد که گرما درون آن جریان یابد (“رسانندگی گرمایی” آن)، نقطه جوش و نقطه ذوب آن در ارتباط با دماهای کارکرد، و ویژگی‌های گوناگون موادی که خود موتور از آن ساخته شده است، بستگی دارند. تصادفی نیست که ما آب را در موتورهای بخار به‌کار می‌بریم، ولی نه در یخچالها، چرا که در آنها آمونیاک و مواد دیگر با نقطه جوش پایین که سریعتر تبخیر می‌شوند و در شرایط کارکرد منجمد نمی‌شوند، بهتر عمل می‌کنند.

همچنین باید به‌خاطر سپرد که حد کارنو فقط برای تبدیل انرژی گرمایی به شکلهای دیگر به‌کار می‌رود. هیچ محدودیت مشابهی در تبدیل انرژی مکانیکی به الکتریکی، مثلاً در یک کارخانه هیدروالکتریکی، یا الکتریکی به شیمیایی، مانند هنگامی که باتری را پر می‌کنیم، یا شیمیایی به الکتریکی به مکانیکی، مانند هنگامی که از باتری پر برای کار کردن استارت یک خودرو استفاده می‌کنیم، وجود ندارد. در یکی از فصلهای آینده بررسی می‌کنیم که چگونه موجودات زنده با تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی خوراکیها به حرکت کار می‌کنند. در اینجا هیچ موتور گرمایی، و هیچ حد کارنو وجود ندارد. اما، هیچ‌یک از این فرایندها کارکرد چرخه‌ای ندارند؛ اگر داشتند، قانون دوم ما را مطمئن می‌ساخت که هیچ کار خالصی انجام نمی‌دادند.

آنتروپی: یک ویژگی جدید ماده

اهمیت قانون دوم در آنچه دربارهٔ موتور گرمایی به ما می‌گوید نیست، بلکه در آن چیزی است که دربارهٔ ویژگیهای ماده به ما می‌گوید. هر جسمی، خواه تک‌مادهٔ خالصی باشد خواه ترکیب پیچیده‌ای از مواد، می‌تواند به‌عنوان مادهٔ عامل موتور گرمایی در نظر گرفته شود. هنگامی که این جسم در معرض یک رشته تغییرات در دما و نیروهای بین آن و سیستمهای دیگر قرار داده شود، گرما و کار ورودی و خروجی قابل پیش‌بینی از ویژگیهای جسم وجود خواهند داشت. سپس می‌توانیم بازده برگشت‌پذیر آن را در یک فرایند چرخه‌ای به‌کمک ورودیها و خروجیهای محاسبه‌شده حساب کنیم. این بازده از یک طرف به ویژگیهای خاص جسم بستگی دارد، ولی از طرف دیگر باید همیشه از فرمول کلی زیر به‌دست آید

$$Eff. = \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

این امر به‌نوبهٔ خود ایجاب می‌کند که خواص فیزیکی که به‌کمک آنها بازده محاسبه می‌شود باید درست به‌گونه‌ای بهم مربوط شوند که همیشه آن فرمول کلی را به ما بدهند. در نتیجه ما توانسته‌ایم مطلب مفید و مهمی دربارهٔ آن خواص فیزیکی بیاموزیم، گو اینکه ممکن است موتور گرمایی بهتری کشف نکرده باشیم. این رهیافت را، چنانکه در فصل ۶ خواهیم دید، کلوین و برادرش در آغاز تاریخچهٔ ترمودینامیک برای توضیح دادن بعضی خواص غامض آب و یخ به‌کار بردند. اما راه دیگر و قدرتمندتری برای بررسی پیامدهای قانون دوم وجود دارد. قبلاً نشان داده‌ایم که قانون اول دلالت دارد بر اینکه ماده یک ویژگی از نظرهای مخفی مانده به‌نام انرژی گرمایی دارد، و روشهایی برای تعیین این ویژگی پیشنهاد می‌کند. عبارتهای قانون دوم را که قبلاً داده شد می‌توان با تحلیل منطقی و ریاضیاتی نشان داد که دلالت دارند بر اینکه ماده ویژگی پنهان دیگری دارد، که کاشف آن رودلف کلاؤسیوس آن را آنتروپی نامید، و روشهایی برای تعیین این ویژگی جدید پیشنهاد می‌کنند. قانون اول ایجاب می‌کند هنگامی که هر فرایندی رخ می‌دهد، تغییر انرژی کل برای همهٔ اجسام درگیر باید صفر باشد: آنچه یک جسم از دست می‌دهد دیگری باید به‌دست آورد. قانون دوم ایجاب می‌کند هنگامی که هر فرایندی رخ می‌دهد، تغییر آنتروپی کل برای همهٔ اجسام درگیر نمی‌تواند منفی باشد. یعنی آنتروپی کل هرگز نمی‌تواند کاهش یابد، اما ممکن است افزایش یابد، و در فرایندهای واقعی (برخلاف برگشت‌پذیر)، که در آنها اصطکاک و شکلهای دیگر اتلافی همیشه عمل می‌کنند، آنتروپی کل همیشه افزایش خواهد یافت. برخلاف انرژی، آنتروپی بقا ندارد. مقدار آن در عالم همواره بیشتر می‌شود.

استدلالی که کلاؤسیوس را به مفهوم آنتروپی به‌عنوان یک ویژگی ماده رهنمون ساخت چند

مرحله منطقی و ریاضیاتی دشوار دارد و به استفاده از حساب انتگرال و دیفرانسیل نیازمند است. در خلاصه زیر چند تا از این مراحل ریاضیاتی حذف شده‌اند؛ امیدواریم که حتی بدون آنها خواننده بتواند این استدلال را درک کند.

اول، هنگام سخن گفتن از "ویژگی ماده" منظورمان چیست؟ نمونه‌های معینی از ماده — مثلاً یک کیلوگرم آب، ۲۰۰۰ کیلوگرم از مخلوط ۲۰٪ اکسیژن و ۸۰٪ نیتروژن، و ۱ گرم پلاتین — را در نظر مجسم کنید و در نظر بگیرید که چه ویژگیهایی این نمونه‌ها ممکن است داشته باشند: چگالی، مقاومت الکتریکی، سرعت انتشار صوت، سختی، رنگ، و مانند آن. نوعی ابزار یا ترکیبی از ابزارها هر یک از این ویژگیها را در نمونه ماده ما اندازه خواهد گرفت. با آزمایشهای ساده‌ای می‌توان ثابت کرد که تغییرات "حالت" ماده — تغییر دما یا فشار آن یا هر دو میدان الکتریکی وارد بر آن — تغییراتی در هر یک از ویژگیهای آن پدید خواهند آورد، اگرچه این تغییرات لازم نیست همیشه زیاد باشند. و همچنین ما انتظار داریم که اگر، پس از تغییر حالت، به حالت اولیه (یعنی، دما، فشار، و میدان الکتریکی اولیه)، برگردیم، به‌گونه‌ای که فرایند چرخه‌ای باشد، ویژگیها به مقادیر اولیه‌شان برخواهند گشت. اگر چنین نشد، ما تردید خواهیم کرد که آنها را "ویژگیها" بنامیم.

برای مثال، اندازه‌گیریهایی انجام شده روی هر نمونه ماده تحت تأثیر واکنش شیمیایی سریع و شدید — محتویات یک کوره بلند، یا نمونه‌ای از لاستیک در حال تجزیه شدن در 1000°C — مقادیر غیرقابل اطمینان و به‌سرعت متغیری را برای هر چیزی که سعی می‌کنیم اندازه بگیریم خواهند داد. بنابراین مفهوم ما از "ویژگی" به‌نظر می‌رسد به دو چیز احتیاج داشته باشد: اول، اینکه ما باید بتوانیم ویژگی را به‌طور مستقیم اندازه بگیریم، و دوم، اینکه این مقدار باید پایدار باشد: در طی هر فرایند چرخه‌ای تغییر خالصی وجود نداشته باشد. این پایداری ایجاب می‌کند که ویژگی در ارتباط با هر حالت معین نمونه ماده مقدار معینی داشته باشد. اگر حالت را تغییر دهیم، ویژگی مقدار جدیدی می‌گیرد، و ما می‌توانیم آن را دوباره در حالت جدید اندازه بگیریم.

ویژگیهایی که نمی‌توان مستقیماً اندازه گرفت

حال، با آنکه گفتیم انرژی و آنتروپی نیز ویژگیهای ماده‌اند، آنها یکی از خصوصیات بسیار مهم مشخص‌کننده را ندارند: هیچ ابزاری برای اندازه‌گیری آنها وجود ندارد، یعنی هیچ وسیلهٔ سنجش انرژی یا آنتروپی نداریم که بتوانیم برای یک کیلوگرم آب یا یک گرم پلاتین خود به‌کار ببریم تا به ما مقادیر عددی برای این ویژگیها بدهد. پس چرا ما ادعا می‌کنیم که آنها ویژگی‌اند؟ با آنکه نمی‌توانیم، هنگامی که نمونه ماده ما در یک حالت معین است، هیچ‌یک از آنها را مستقیماً اندازه بگیریم، می‌توانیم هنگامی که نمونه از یک حالت به دیگری تغییر می‌کند تغییرات انرژی یا آنتروپی را اندازه بگیریم. چون می‌توانیم این تغییرات را اندازه بگیریم، می‌توانیم در آزمایشگاه نشان دهیم که مجموع

تغییرات خالص انرژی یا آنتروپی در فرایندهای چرخه‌ای همیشه صفر می‌شود. پس با آنکه نمی‌توانیم مقدار انرژی یا آنتروپی یک کیلوگرم آب را در، مثلاً، 20°C ، فشار 10° اتمسفر، و میدان الکتریکی 5° ولت بر متر اندازه بگیریم، تغییرات خالص آنها را هنگامی که آب از 0°C ، فشار 1 اتمسفر، و میدان الکتریکی صفر به آن حالت آورده می‌شود، می‌توانیم اندازه بگیریم. بنابراین می‌توانیم این ویژگیهای خاص را نسبت به یک حالت مبنای اختیاری اندازه بگیریم، ولی از هر نظر دیگر آنها به اندازه مقاومت الکتریکی، سختی و همه ویژگیهای دیگر معین و پایدارند.

این اندیشه که وجود یک ویژگی را می‌توان با نشان دادن اینکه تغییرات در همه فرایندهای چرخه‌ای صفرند ثابت کرد، می‌تواند با قیاسی که آسانتر تجسم می‌یابد روشنتر شود. ما ویژگی "ارتفاع از سطح دریا" یا به طور ساده‌تر، "بلندی" را در نظر خواهیم گرفت. مقدار معینی برای بلندی در هر نقطه روی سطح زمین وجود دارد. فرض کنیم کوهی را بررسی می‌کنیم که از همه مسیرهای روی آن یک علامت در سطح دریا قابل رؤیت است، و ما به ابزارهای نقشه برداری، از جمله دوربین نقشه برداری، مجهزیم. در هر نقطه روی هر مسیر می‌توانیم بلندی آن را اندازه بگیریم. برای مثال، نخست می‌توانیم با ابزارهایمان تعیین کنیم که بلندی یک پناهگاه اصلی 250 متر است و، پس از صعود به اوج، تعیین کنیم که بلندی آن 4000 متر است. البته انتظار داریم که اگر پس از رفتن به هر جای دیگر روی کوه به هر نقطه برگردیم، تکرار اندازه‌گیری بلندی همان جواب قبلی را خواهد داد. این امر ثابت می‌کند که بلندی (البته، بدون در نظر گرفتن زمین لرزه‌ها) یک ویژگی است. حال، با وجود این، فرض کنید که کوه مورد نظر ما همیشه در یک مه نفوذناپذیر پنهان شده که مانع می‌شود ما از دوربین نقشه برداری خود استفاده کنیم. آیا راهی وجود دارد که بتوانیم امتحان کنیم که ارتفاع با مکان ما روی کوه تعیین می‌شود؟ فرض کنید ما از یک متر و یک ترازنجاری استفاده کنیم تا تغییر بلندی را برای هر قدمی که طی آزمایش برمی‌داریم به دقت برحسب سانتیمتر اندازه بگیریم. در نتیجه، برای مثال می‌توانیم با جمع زدن خسته کننده همه تغییرات هر قدم تعیین کنیم که اوج 3750 متر از پناهگاه اصلی بلندتر است. بدیهی است که می‌توانیم همه تغییرات بلندی را برای هر کوهیمایی که ما را به نقطه خاصی روی کوه برگرداند جمع بزنیم — بنابراین کوهیمایی چرخه‌ای است. پی‌می‌بریم که تغییر خالص در بازگشت به هر نقطه آغاز صفر است. نتیجه می‌گیریم که بلندی واقعاً یک ویژگی است. بنابراین می‌توانیم بلندی هر نقطه روی کوه را نسبت به یک نقطه مبنای اختیاری، مانند پناهگاه اصلی، تعیین کنیم، حتی اگر بلندی از سطح دریا را برای پناهگاه اصلی یا اوج ندانیم.

آنتروپی چگونه تعریف می‌شود

کلاسیوس می‌دانست که مجموع گرماهای ورودی و خروجی خالص در موتور گرمایی صفر نمی‌شود. قانون اول مانع از این مطلب می‌شود، زیرا اگر موتور کار انجام می‌دهد، باید گرمایی که می‌گیرد

بیشتر از آنچه بیرون می‌دهد باشد. ولی او پی‌برد که کمیتی وابسته به گرماهای ورودی و خروجی وجود دارد که مجموعش در هر چرخه برگشت پذیر صفر می‌شود. بیایید استدلال او را دنبال کنیم: قانون اول ایجاب می‌کند که کار، W ، باید با اختلاف میان گرمای گرفته شده به وسیله موتور از چشمه گرم، Q_H ، و گرمای تخلیه شده به چشمه سرد، Q_L ، برابر باشد:

$$W = Q_H - Q_L$$

این مطلب اجازه می‌دهد معادله بازده برگشت پذیر یک موتور گرمایی را که میان دو دما کار می‌کند بنویسیم:

$$Eff. = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

با کمی عملیات جبری این معادله چنین نتیجه می‌دهد:

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L}$$

به بیان کلمات، نسبت گرمای گرفته شده از چشمه گرم به گرمای داده شده به چشمه سرد با نسبت دماهای مطلق دو چشمه برابر است. کمی عملیات جبری دیگر نتیجه می‌دهد:

$$\frac{Q_L}{T_L} = \frac{Q_H}{T_H}$$

Q_L مقدار گرمایی است که موتور به چشمه سرد می‌دهد و Q_H مقدار گرمایی است که موتور از چشمه گرم می‌گیرد. ما معادله بالا را با گرفتن اینکه Q_L/T_L اتلاف Q_L/T_L با بهره Q_H/T_H برابر است تفسیر می‌کنیم. این مطلب به خودی خود Q/T را یک ویژگی نمی‌سازد، زیرا موتور گرمایی که به صورت برگشت پذیر یا فقط دو دما کار می‌کند یک نوع بسیار محدود چرخه است. ولی کلاؤسیوس، به کمک حساب انتگرال و دیفرانسیل، توانست ثابت کند که هر چرخه برگشت پذیر کاملاً اختیاری، بدون توجه به اینکه در چند دمای متفاوت گرما به دست می‌آورد یا از دست می‌دهد، می‌تواند به تعداد زیادی چرخه برگشت پذیر با دو دما تقسیم شود. در هر یک از آنها بهره Q/T در دمای بالاتر با اتلاف Q/T که آن را در دمای پایینتر کاملاً جبران می‌کند، موازنه برقرار می‌کند، نتیجه می‌شود که در هر چرخه برگشت پذیر اختیاری مجموع تغییرات خالص Q/T صفر می‌شود. نتیجه‌گیری: چون تغییر

خالص روی هر چرخه برگشت پذیر اختیاری صفر است، باید یک ویژگی ماده وابسته به این تغییرات وجود داشته باشد. او نام آنترپوی [به آلمانی *Entropie*] را از ریشه یونانی به معنی "تبدیل" یا "تغییر" انتخاب کرد؛ همین ریشه در کلمات انگلیسی دیگر مانند *tropism* و *troposphere* وجود دارد.

تغییرات آنترپوی در فرایندهای واقعی

در باره موتورهای گرمایی که در شرایط واقعی، یعنی برگشت پذیر، و با بازدههای کمتر کار می کنند چه می توان گفت؟ اول از همه، زمانی که متقاعد شدیم که آنترپوی، که با اندازه گیریهای انجام شده طی تغییرات برگشت پذیر تعیین می شود، یک ویژگی ماده است، آنگاه باید ببینیم که تغییر در آنترپوی ماده عامل موتور گرمایی که در یک چرخه کار می کند باید صفر باشد، حتی اگر چرخه به صورت برگشت پذیر انجام نگرفته باشد. این مطلب ممکن است متناقض به نظر برسد، ولی چنین نیست (ما تصدیق می کنیم که این نکته یکی از مشکلترین نکات برای خواننده ای است که در علم یا ریاضیات آموزش ندیده است). آنترپوی یک ویژگی است که مقدار عددی آن باید با یک فرایند برگشت پذیر تعیین شود، ولی زمانی که تعیین می شود یک ویژگی است و فقط به حالت سیستم بستگی دارد. از این رو اگر ماده عامل در موتور گرمایی به همان حالت برگشته باشد، باید باز هم همان آنترپوی قبل را داشته باشد.

حال بیایید در عوض به دو چشمه توجه کنیم، که آنها نیز نمونه هایی از ماده اند و بنابراین ویژگی آنترپوی را نیز دارند. منبعها به صورت چرخه ای کار نمی کنند: در کارکرد برگشت پذیر چشمه گرم گرمای Q_H را بیرون می دهد، و در نتیجه مقدار آنترپوی Q_H/T_H را از دست می دهد، در حالی که چشمه سرد مقدار Q_L/T_L را به دست می آورد. پس، مانند موتور، هیچ تغییر خالص آنترپوی در منبعها وجود نداشته است. حال بگذارید قطب مخالف کارکرد برگشت پذیر را در نظر بگیریم: موتوری که به قدری کم بازده است که اصلاً هیچ کاری انجام داده نمی شود. در چنین شرایطی می توان موتور گرمایی را کلاً نادیده گرفت و تصور کرد که مقدار گرمای Q_H مستقیماً از چشمه گرم به چشمه سرد جریان می یابد، به گونه ای که $Q_L = Q_H$. کاهش آنترپوی چشمه گرم باز هم Q_H/T_H است، ولی اکنون افزایش آنترپوی چشمه سرد Q_H/T_L است. از آنجا که دمای T_L از T_H کوچکتر است، افزایش آنترپوی چشمه سرد اکنون بیشتر از کاهش آنترپوی چشمه گرم است. بنابراین یک افزایش خالص آنترپوی در دو چشمه وجود دارد.

اگر موتور واقعی، هر چند به طور برگشت پذیر کار نمی کند، به این نحو مضحک کم بازده نباشد و کمی کار انجام دهد، نشان دادن اینکه یک افزایش خالص آنترپوی وجود دارد آسان است، هر چند نسبت به حالتی که گرما بدون مانع از چشمه گرم به سرد جریان یابد این افزایش کمتر است.

همین که این افزایش خالص آنترپی در کارکرد واقعی موتور گرمایی دو دمایی به اثبات رسید، تحلیل منطقی مفصل دیگری نشان می‌دهد که این مطلب در مورد همه فرایندهای طبیعت نیز درست است، نه فقط فرایندهای مربوط به موتورها گرمایی معمولی، و نه فقط فرایندهای شامل منبعهای گرمایی در فقط دو دما. نتیجه‌گیری: هیچ کاهش خالص آنترپی در یک فرایند طبیعی نمی‌تواند وجود داشته باشد. در فرایندهای برگشت‌پذیر، که یک آرمان دست‌نیافتنی است، هیچ تغییر خالص آنترپی وجود ندارد. در همه فرایندهای واقعی باید یک افزایش وجود داشته باشد.

حالا آنترپی چیست؟

کوشش برای یافتن یک مفهوم شهودی ساده برای آنترپی بدون مراجعه به تصویر مولکولی چندان موفقیت‌آمیز نبوده است. حد کارنو روی بازده حتی موتورها گرمایی برگشت‌پذیر دلالت دارد بر اینکه همه انرژی گرمایی یک چشمه گرما برای تبدیل به انرژی مکانیکی دسترس‌پذیر نیست، و رابطه‌ای میان آنترپی چشمه گرما و بخش دسترس‌ناپذیر انرژی گرمایی وجود دارد. متأسفانه، مقدار انرژی گرمایی دسترس‌ناپذیر به دمای محیط اطراف که به‌عنوان چشمه سردمان به‌کار می‌بریم نیز بستگی دارد، و آن نیز به‌نوبه خود به اینکه کجا را برای جایگاه موتور انتخاب کنیم، بستگی دارد. پس آنترپی به مفهوم انرژی گرمایی دسترس‌ناپذیر، البته نه به طریقی ساده، بستگی دارد.

ما به انتهای یک داستان طولانی رسیده‌ایم. بگذارید قبل از آنکه برای توصیف یکی از نخستین آزمونهای تجربی قانون دوم و بحث درباره بعضی پیامدهای آن به فصل بعد برویم، آن را خلاصه کنیم.

کارنو و کلاؤسیوس، با شروع با این عقیده که هر موتور گرمایی که به‌صورت چرخه‌ای در یک دما کار می‌کند قادر به انجام دادن هیچ کاری نیست، توانستند نتیجه مهمی به‌دست آورند: بازده بیشینه (یا ایده‌آل) موتور گرمایی فقط به دماهای کار بستگی دارد، نه به ویژگیهای خاص ماده عامل مورد استفاده. پس از اینکه این مطلب ثابت شد، نتیجه حتی مهمتری، گرفته شد که از کارکرد موتورها گرمایی فراتر رفت تا ویژگیهای همه مواد و روند همه فرایندهای طبیعی را توصیف کند. این نتیجه‌گیری کشف آنترپی بود. آنترپی یک ویژگی ماده است، که به آسانی در آزمایشگاه اندازه‌گیری می‌شود. مقدار کل آنترپی، برخلاف انرژی، بقا ندارد، بلکه برعکس در همه فرایندهای واقعی باید افزایش یابد.

پیوست: تغییرات آنترپی و چگونگی تعیین آنها

هنگامی که گفتیم چگونه انرژی گرمایی در ماده در آزمایشگاه تعیین می‌شود، اشاره کردیم که به‌سبب ماهیت انرژی لازم بود آن را نسبت به یک حالت مبنای اختیاری تعیین کنیم. انرژی نسبت به این

حالت با احتساب گرمای کل جاری شده به ماده و کار کل انجام شده روی آن طی زمانی که فرایند از حالت مینا به حالت مورد مطالعه ما می‌رود، اندازه‌گیری شد. مهم نیست از چه نوع فرایندی استفاده می‌شود یا اینکه آیا به صورت برگشت‌پذیر انجام می‌شود یا نه.

آنتروپی نیز نسبت به یک حالت مینا تعیین می‌شود، و تعیین آن نیز مستلزم داشتن اطلاعاتی دربارهٔ هم گرمای جذب شده و هم کار انجام داده شده است. فرایند تغییر حالت مینا به حالت جدید مورد مطالعه ما، برخلاف تغییرات انرژی، باید برگشت‌پذیر باشد: در فرایند باید اتلاف اصطکاک یا هر چیز معادل با اصطکاک که کار انجام داده شده را به کمتر از بیشینه مقدار ممکن آن در مسیر تغییر، کاهش دهد، ناچیز باشد. چنین فرایندی در عمل حقیقتاً انجام نمی‌شود، ولی به آن می‌توان در آزمایشگاه تا حدود زیادی نزدیک شد، و هر یک از اتلاف‌های اصطکاک را تصحیح کرد. در شرایط برگشت‌پذیر، و اگر فرایند در یک دما صورت گیرد، تغییر آنتروپی فرایند، ΔS ، با تقسیم گرمای جذب شده بر دمای مطلق انجام فرایند به دست می‌آید:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

به عنوان یک مثال، آزمایش زیر را، که یک فرایند برگشت‌پذیر را تقریب می‌زند، در نظر بگیرید. هنگامی که آب به‌کندی در 100°C زیر فشار جو متعارف به آهستگی می‌جوشد و در نتیجه باز هم در فشار جو متعارف به بخار تبدیل می‌شود، گرمای جذب شده در هر کیلوگرم آب تبخیر شده (گرمای نهان) 2254000 ژول است. دمای مطلق نظیر 100°C برابر با 373K است. با تقسیم گرمای نهان بر این دما، تغییر آنتروپی بر اثر تبخیر را 6043 ژول بر کلون بر کیلوگرم به دست می‌آوریم. به بیان دیگر، آنتروپی 1 کیلوگرم بخار در این دما و فشار 6043 ژول بر کلون از مقدار مربوط به 1 کیلوگرم آب مایع بیشتر است.

به بیان کلی‌تر، لازم است تغییرات آنتروپی را برای فرایندهایی که در آنها دما تغییر می‌کند تعیین کنیم. فرمول این موارد را باید به زبان حساب انتگرال و دیفرانسیل بیان کرد، ولی محاسبه تغییر آنتروپی باز هم کاملاً ساده است. در جدول ۵-۲ انرژی و آنتروپی 1 کیلوگرم آب که در آزمایشگاه در دماهای گوناگون اندازه‌گیری شده ارائه شده است. دمای 0°C را به عنوان حالت مینا برگزیده‌ایم، لذا انرژی و آنتروپی را در آن حالت به دلخواه صفر می‌نامیم.

حال بگذارید تغییرات انرژی و آنتروپی را هنگامی که 1 کیلوگرم آب سرد در 0°C در تماس با 1 کیلوگرم آب گرم در 100°C قرار داده شده است، حساب کنیم. نخست، می‌دانیم که انرژی نمی‌تواند تغییر کند. یادآوری می‌کنیم که انرژی 2 کیلوگرم آب 50°C درست برابر با مجموع انرژیهای 1 کیلوگرم آب 0°C و 1 کیلوگرم آب 100°C (4184000 ژول) است. نتیجه می‌شود که دمای نهایی

جدول ۲-۵ انرژی و آنتروپی ۱ کیلوگرم آب.

S (ژول بر کلوین)	E (ژول)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
۰	۰	۰
۱۵۱	۴۱۸۴۰	۱۰
۲۹۷	۸۳۶۸۰	۲۰
۴۳۵	۱۲۵۵۰۰	۳۰
۵۷۳	۱۶۷۴۰۰	۴۰
۷۰۳	۲۰۹۲۰۰	۵۰
۸۳۳	۲۵۱۰۰۰	۶۰
۹۵۴	۲۹۲۹۰۰	۷۰
۱۰۷۵	۳۳۴۷۰۰	۸۰
۱۱۹۲	۳۷۶۶۰۰	۹۰
۱۳۰۵	۴۱۸۴۰۰	۱۰۰

50°C است. (این نتیجه فوق‌العاده شگفت‌انگیز نیست، ولی اندازه‌گیریهای دقیق نشان می‌دهند که کاملاً درست نیست زیرا گرمای ویژه آب کمی به دمای میان 0°C و 100°C بستگی دارد.) آنتروپی در آغاز مجموع آنتروپیهای دو کیلوگرم آب، یکی در 0°C و یکی در 100°C ، است. در نتیجه $S = 0 + 1305 = 1305 \text{ J/K}$ است. در پایان آنتروپی دو برابر آنتروپی یک کیلوگرم آب در 50°C است، یعنی $S = 2 \times 703 = 1406 \text{ J/K}$.

بنابراین یک افزایش خالص آنتروپی 101 ژول بر کلوین وجود داشته است. آنتروپی در آب گرم طی فرایند کاهش، ولی در آب سرد به مقدار بیشتری افزایش یافته است، به‌گونه‌ای که تغییر خالص افزایش است. ضرورت افزایش خالص البته به این معنی نیست که بعضی از شرکت‌کنندگان در فرایند نمی‌توانند (همانند آب گرم) در معرض کاهش آنتروپی قرار گیرند. این مثال عددی نمونه فرایندی است که قبلاً در نظر گرفتیم: جریان مقدار گرمای Q_H از یک جسم در دمای بالاتر T_H به جسم دیگری در دمای پایینتر T_L ، به افزایش خالص آنتروپی کل می‌انجامد.

آنتروپی آب مایع، چنانکه در جدول می‌توان دید، با افزایش دما، افزایش می‌یابد. آنتروپی هر چیز دیگر، به شرط آنکه فشار و دیگر متغیرهای مربوط یکسان بمانند، نیز چنین می‌شود؛ این یکی از عمومیترین قواعد درباره آنتروپی است.

راههای دیگری برای افزایش آنژیوپاتی وجود دارد: انبساط گاز به یک حجم بزرگتر در حالی که دمای آن ثابت نگه داشته شود همیشه آنژیوپاتی آنرا افزایش می دهد. فشرده کردن مایعات و جامدات به حجمهای کوچکتر در دمای ثابت معمولاً کاهش آنژیوپاتی آنها را نتیجه می دهد؛ ولی استثنائاتی برای این قاعده وجود دارد: آب خیلی سرد (با دمای بین 0°C و 4°C) یک استثناست. هنگامی که مواد حل شدنی مانند شکر در آب حل می شوند افزایش خالص آنژیوپاتی وجود دارد. فرایند حل شدن چیزی در یک حجم بزرگتر حلال مایع به نوعی شبیه انبساط یک گاز است. هنگامی که مواد در معرض "تغییر فاز" قرار می گیرند - مثلاً جامدی ذوب، یا مایعی بخار می شود - فاز تشکیل شده بر اثر گرمایش آنژیوپاتی بیشتری دارد، لذا مایعات همیشه نسبت به جامداتی که از آنها تشکیل می شوند، آنژیوپاتی بیشتری دارند، و گازها نسبت به مایعات آنژیوپاتی بیشتری دارند. از آنجا که آب همیشه نسبت به یخ در دمای یکسان آنژیوپاتی بیشتری دارد، ممکن است تصور کرد که یخ زدن آب در یک روز سرد به کاهش آنژیوپاتی و نقض قانون دوم می انجامد. هنگامی که آب در هوای آزاد یخ می زند، گرما را به محیط اطراف سرد می دهد، که آنژیوپاتی آن محیط را به اندازهٔ بیش از مقدار کافی برای ایجاد افزایش خالص آنژیوپاتی افزایش می دهد.

پیامدهای قانون دوم

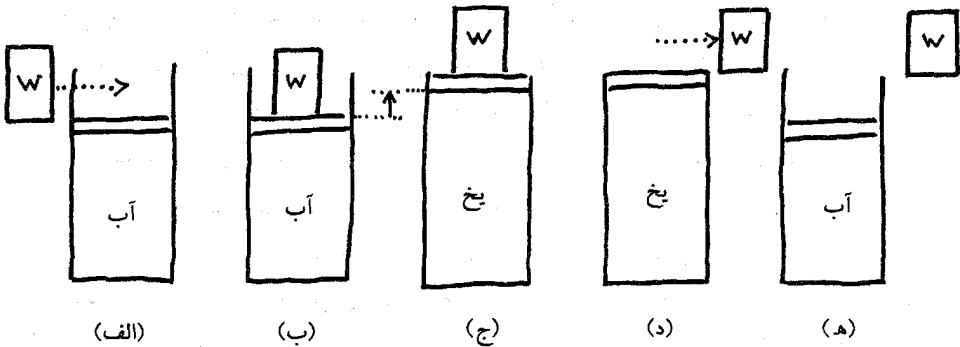
گفتیم که اهمیت اساسی قانون دوم در آنچه دربارهٔ موتورهای گرمایی به ما می‌گوید نیست بلکه در مطالبی است که دربارهٔ ویژگیهای ماده به ما می‌گوید. این مطلب را با مثالی که دارای اهمیت تاریخی است روشن خواهیم کرد: یک کاربرد قانون دوم که قبل از آنکه به عنوان یک قانون جدید طبیعت شناخته شود، صورت گرفته بود. سپس توضیح خواهیم داد که چگونه قانون دوم در مورد ماشینهای حرکت دائم به کار می‌رود، سرانجام اینکه دربارهٔ جهت زمان به ما چه می‌گوید.

موتور گرمایی انجمادی

ما از نیروهای عظیمی که در طبیعت بر اثر یخ زدن آب ایجاد می‌شوند آگاهی داریم. طی زمان کافی، صخره‌ها شکافته می‌شوند و در نهایت کوهها از بین می‌روند. در مقیاس کوچکتر چاله‌هایی در خیابانهای شهرها ایجاد می‌شود، و در خانه‌های بدون گرما آب در لوله‌ها یخ می‌زند و آنها را می‌ترکاند. آیا می‌توانیم فرایند یخ‌زدن و ذوب‌شدن را به‌عنوان یک چشمه انرژی مفید به کار ببریم؟ انبساط آب به‌هنگام یخ‌زدن (یخ حجم تقریباً ۹ درصد بیشتر از حجم آبی که از آن تشکیل شده را اشغال می‌کند) خاصیت عادی مایعات به‌هنگام یخ‌زدن آنها نیست. به‌این دلیل است که یخ روی آب شناور می‌ماند، در حالی‌که بیشتر جامدات در مایعی که از انجماد آن تشکیل می‌شوند

فرو می‌روند. اگر آب در استوانه‌ای با یک پیستون متحرک محبوس شده باشد هنگامی که یخ بزند پیستون به طرف بیرون هل داده می‌شود. پیستون خیلی حرکت نمی‌کند، ولی نیروهای ایجاد شده بر اثر انجماد، چنانکه می‌دانیم، به‌اندازه کافی بزرگ‌اند که صخره‌ها را بشکنند. از آنجا که کار حاصلضرب مسافت و نیروست، ممکن است پیستون بتواند مقدار قابل ملاحظه‌ای کار انجام دهد. پس می‌توان تصور کرد که موتور گرمایی انجمادی به‌صورت زیر کار کند. آب سرد شده تا نقطه انجماد 0°C خود، در یک استوانه بسته محبوس می‌شود. دمای بیرون استوانه را کمی کاهش می‌دهند تا آب یخ بزند، و یخ نیروی زیادی به پیستون وارد می‌کند، که سپس کار مفیدی، مانند بالا بردن یک وزنه یا به حرکت درآوردن یک چرخ لنگر، انجام می‌دهد. پس از آنکه یخ زدن کامل شد استوانه را در محیطی با دمای کمی بالاتر از نقطه انجماد قرار می‌دهند، یخ ذوب می‌شود، و ما برای تکرار فرایند به منظور بیشتر بالا بردن وزنه یا افزایش سرعت چرخ لنگر آماده‌ایم (شکل ۱-۶). اختلاف میان دمایی که به‌اندازه کافی برای یخ زدن آب سرد است و دمایی که به‌اندازه کافی برای ذوب یخ گرم است، به شرط آنکه بخواهیم موتور خیلی آهسته کار کند، می‌تواند ناچیز باشد. سرانجام یخ در 1°C ذوب، و آب در 10°C منجمد می‌شود. برای همه هدفها و مقاصد، این موتور می‌تواند در یک دما کار کند. حال این امکان، چنانکه امروز می‌دانیم نه تنها قانون دوم، بلکه نتیجه‌گیری کارنو (از نظریه نادرست کالریک و امکان‌پذیری بی‌ارتباط حرکت دائم) را نیز نقض می‌کند که موتور گرمایی برای کار کردن به دست‌کم دو دما نیاز دارد و اگر اختلاف دما وجود نداشته باشد کار انجام نمی‌دهد. کار انجام داده شده است: انتقال خالص انرژی گرمایی از محیط 0°C وجود داشته است، ولی هیچ انتقال جبرانی مقدار کمتری انرژی گرمایی به یک محیط سردتر وجود ندارد. موتور ما به‌روشنی قانون دوم را نقض می‌کند. بنابراین نباید کار کند، ولی در کجا با شکست مواجه می‌شود؟

یک پاسخ را برادر کلونین، جیمز تامسون، استاد مهندسی مکانیک در دانشگاه گلاسکو (جایی که کلونین استاد فیزیک بود) داد، که پی‌برد که اگر بنا باشد آب حین یخ زدن وزنه‌ای را بالا ببرد. با یک پس‌فشاری ناشی از وزنه وجود داشته باشد، که به‌آسانی با تقسیم مقدار وزنه (یک نیرو) بر سطح پیستون محاسبه می‌شود. او سپس این حدس هوشمندانه را زد که اگر دمای ذوب آب بر اثر فشار کمتر شده باشد، تناقض برطرف شود. وجود ضروری دو دما در یک چرخه کار برآورده خواهد شد: آب تحت فشار اضافی در، مثلاً 10°C یخ می‌زند، و یخ در فشار جو عادی در 0°C ذوب می‌شود. آب به‌هنگام یخ زدن مقدار گرما به محیط در دمای 10°C می‌دهد و هم‌زمان وزنه را بالا می‌برد؛ بعداً هنگامی که یخ را تحت هیچ فشار اضافی در 0°C ذوب می‌کنیم گرما از محیط جذب می‌شود. حال موبر ما با دو دما کار می‌کند، یعنی همان‌طور که به گفته کارنو باید باشد. هنگامی که قانون اول کشف شد (پس از آنکه برادران تامسون کارشان روی یخ را انجام دادند)



شکل ۶-۱ موتور گرمایی انجمادی.

(الف) حالت اولیه: آب در استوانه‌ای مجهز به یک پیستون محبوس شده و در فشار جوّ است. (ب) وزنه‌ای روی پیستون قرار داده شده است. حال آب زیر فشاری بیشتر از جوّ است. (ج) دستگاه سرد می‌شود و آب یخ می‌زند. انبساط ناشی از یخ‌زدن وزنه را بالا می‌برد، یعنی کار انجام می‌دهد. (د) وزنه کنار برده می‌شود، تا محتویات استوانه به فشار جوّ برمی‌گردد. طی کنار بردن وزنه هیچ کاری انجام نمی‌شود. (ه) دما به مقدار اولیه برمی‌گردد و یخ ذوب می‌شود. حالت دستگاه اکنون مانند حالت اولیه است.

حساب انرژی چنین است: یک گرمای ورودی Q_H وجود دارد، که گرمای لازم برای ذوب یخ در مرحله (ه) است. یک گرمای خروجی Q_L وجود دارد، که گرمای بیرون داده شده به وسیله آب به هنگام یخ‌زدن آن در مرحله (ج) است، و یک کار خروجی W ، که کار انجام داده شده و به هنگام بالا رفتن وزنه طی انجماد در مرحله (ج) است. قانون اول ایجاب می‌کند که کل انرژی ورودی (Q_H) با کل انرژی خروجی (Q_L) به علاوه W برابر باشد. اگر مراحل انجماد و ذوب هر دو در یک دما صورت بگیرند، قانون دوم نقض می‌شود: یک جذب خالص گرما از محیط، برابر با $Q_H - Q_L$ وجود دارد، که کاملاً به کار تبدیل می‌شود. فقط اگر دمای انجماد تحت فشار اضافی نسبت به حالت فشار جو، و به مقدار صحیح، کمتر باشد، می‌توان از این نقض جلوگیری کرد.

نگه داشتن حساب انرژی‌های ورودی و خروجی و نشان دادن اینکه انرژی در چرخه بقا دارد ممکن شد: گرمای داده شده به محیط هنگامی که آب در فشار اضافی یخ می‌زند، به مقدار برابر با کار انجام داده شده، از گرمایی که به هنگام ذوب یخ در فشار جوّ متعارف در 0°C جذب می‌شود، کمتر است. در نتیجه مراحل کار موتور انجمادی چنین است:

۱. آب در 0°C تحت فشار ناشی از یک وزنه قرار داده شده، تا 10°C - سرد می‌شود.

۲. آب تحت فشار در 10°C - یخ می‌زند، و مقدار گرمای Q_L را در دمای 10°C -

(۲۶۳K؛ که T_L است) به محیط می‌دهد.

۳. وزنه به سبب آنکه آب به هنگام یخ زدن منبسط می شود بالا می رود، پس کار انجام داده می شود.

۴. وزنه از روی یخ برداشته می شود، و یخ به فشار جو برمی گردد.

۵. آب تا 0°C گرم می شود.

۶. یخ در نبود فشار اضافی در 0°C ذوب می شود، که مقدار گرمای Q_H (بیشتر از Q_L) را در 0°C (273K ؛ که T_H است) از محیط جذب می کند.

حال آب و پیستون به همان حالت آغازین خود برگشته اند. موتور انجمادی اکنون به روشنی یک موتور گرمایی چرخه ای است، و هنگامی که کار ترکاندن لوله ها یا ایجاد گودالها را در شبهای سرد (در 10°C) پس از روزهای معتدل (در کمی بالاتر از 0°C) انجام می دهد، هیچ یک از قوانین ترمودینامیک را نقض نمی کند.

مطالعه اثر فشار روی نقطه ذوب یخ در مورد درستی استدلال کارنو به کلون آن قدر اطمینان داد که او به پذیرش نتایج تجربی ژول تمایل نداشت تا آنکه تناقض آشکار میان اندیشه های ژول و کارنو توانست حل شود.

بازده موتور انجمادی و دیگر موتورهای خورشیدی

می توان معادله های به دست آمده در فصل ۵ را برای محاسبه بازده برگشت پذیر موتور انجمادی به کار برد. اگر فرض کنیم که گرما در روز در تقریباً 0°C (273K) داده می شود و در شب در 10°C (-263K) به محیط سردتر داده می شود، به دست می آوریم:

$$\text{Eff.} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = \frac{10}{273} \\ = 3.7\%$$

بازده ۴ درصد خیلی خوب نیست، ولی این سوخت، همجوشی هیدروژن در خورشید، رایگان است. انرژی خورشیدی را می توان در وسیله ای به نام "استخر خورشیدی" با هزینه کم در زیر آب گردآوری کرد، که آب را تا تقریباً نقطه جوش آن 100°C یا 373K گرم می کند. اگر هوای محیط با دمای 20°C (293K)، برای چگالش بخار به کار رود، بازده برگشت پذیر خیلی بیشتر (تقریباً ۲۱ درصد) است:

$$\text{Eff.} = \frac{373 - 293}{373} = 21\%$$

متمركز ساختن اپتیکی پرتوهای خورشید با عدسیها یا آینه‌ها دستیابی به دماهای خیلی بالاتر و در نتیجه بازدههای بیشتر را ممكن می‌سازد، ولی آن وقت ما با یک پرسش اقتصادی مواجه می‌شویم: عدسیها یا آینه‌ها چقدر قیمت دارند، و چه مدت طول می‌کشد تا این سوخت رایگان این سرمایه‌گذاری اولیه را جبران کند؟

انرژی خورشیدی ممكن است در سلولهای خورشیدی مستقیماً به انرژی الکتریکی، و به وسیله گیاهان در حال رشد به انرژی شیمیایی تبدیل شود. هیچ‌یک از این روشها هنوز توسعه نیافته‌اند تا از نظر اقتصادی با سوخته‌های فسیلی در بیشتر نیازهای انرژی رقابت کنند، اگرچه این در محاسبات اقتصادی آسیب نسبی ناشی از منابع انرژی گوناگون به محیط‌زیست را در نظر نمی‌گیرد. یک نوع از آسیبه‌های زیست‌محیطی، "اثر گلخانه‌ای"، را در فصل ۱۰ بررسی خواهیم کرد.

یک پیشگویی کمی

بازده برگشت‌پذیر موتور گرمایی انجمادی به‌کمک فرمول کلاؤسیوس محاسبه شد، که از ویژگیهای یخ، آب، یا هر ماده دیگری مستقل است. ولی گرما و کار ورودی و خروجی در یک چرخه کار، و در نتیجه بازده برگشت‌پذیر، را می‌توان بدون استفاده از این فرمول از چهار ویژگی فیزیکی یخ و آب (با هر ماده خالص دیگر) که به آسانی اندازه‌گیری می‌شوند، نیز محاسبه کرد: دمای ذوب عادی، گرمای نهان ذوب، انبساط بر اثر ذوب، و فشار ایجاد شده به وسیله آب هنگام یخ‌زدن در استوانه‌ای که در آن پیستون از حرکت باز نگه‌داشته می‌شود. از آنجا که این دو راه محاسبه بازده باید یک جواب بدهند، می‌توان معادله‌ای به‌دست آورد که تغییر دمای ذوب ناشی از افزایش معین فشار را به آن چهار ویژگی حالتهای جامد و مایع ماده مربوط کند. این معادله ما را قادر می‌سازد، برای مثال، پیشگویی کنیم که فشار 1000 atm نقطه ذوب یخ را تا تقریباً 7.5°C - پایین می‌آورد. ما معادله را در اینجا ارائه نمی‌کنیم: شکل دقیق آن از این واقعیت کم اهمیت‌تر است که اولاً این رابطه وجود دارد و اینکه ما هرگز بدون قانون دوم رابطه‌ای میان این ویژگیها نمی‌توانستیم حدس بزنیم.

این رویداد یک رساله کامل را درباره اینک نظریه‌های علمی چگونه آزمایش می‌شوند و چرا پذیرفته می‌شوند، در خود گنجانده است. آنها به‌لحاظ توانایشان برای پیشگویی یک چیز نامعلوم آزمایش می‌شوند—یخ زیر فشار ذوب می‌شود—یا چیزی معلوم که هنوز توضیح داده نشده است—مانند قوانین حرکت نیوتون و قانون گرانی او که قوانین کلپر درباره حرکت سیارات را توضیح داد. نظریه‌ها تا جایی قابل اعتمادند که پیشگوییهایشان شگفت‌انگیز و دقیق باشد. یکی از عواملی که یک پیشگویی را شگفت‌انگیز و دقیق می‌سازد دقت کمی است. معادله مربوط به نقاط ذوب تحت فشار علاوه بر این مطلب که یخ زیر فشار ذوب خواهد شد، دمای دقیق ذوب در یک فشار معین

را نیز پیشگویی می‌کند. هر پیشگویی که این‌گونه جواب درست را بدهد ما را شگفت‌زده می‌کند و نظریهٔ منجر به آن را قابل قبول‌تر می‌سازد.

همین نوع تحلیل که این معادله به ما می‌دهد ما را همچنین قادر می‌سازد تا اثر فشار روی نقاط جوش مایعات، اثر میدان مغناطیسی روی دمای ابررسانا شدن یک فلز عادی، رابطهٔ میان سرد شدن گاز به هنگام انبساط از طریق یک شیپوره و مقدار انحراف آن از رفتار "ایده‌آل"، و خیلی چیزهای دیگر را پیشگویی کنیم.

قانون دوم چه شگفتیهای دیگری برای ما در بر دارد؟ چه چیز دیگری دربارهٔ ویژگیهای ماده، دربارهٔ آنچه ممکن است و آنچه ممکن نیست، بیان می‌کند؟ پیامدهای بسیار دیگری وجود دارد: مدام نتایج جدیدی کشف می‌شوند و هر ساله به تعداد زیادی در مجله‌های علمی گزارش می‌شوند.

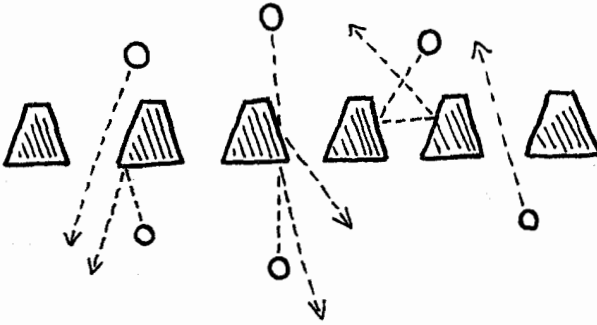
غشاهای یکطرفه

موتور غیرمجاز کلونین، چنانکه اشاره کرده‌ایم، قانون اول را نقض نمی‌کند و در نتیجه یک ماشین حرکت دائم نیست؛ انرژی را از هیچ چیز ایجاد نمی‌کند. ولی، امکان ایجاد کار به مقادیر نامحدود را از انرژی گرمایی که همیشه در محیط موجود خواهد بود، فراهم می‌کند. چنین موتوری، با بی‌سلیقگی، "ماشین حرکت دائم نوع دوم" نامیده شده است، که ایجاد می‌کند ماشینی را که انرژی را از هیچ چیز ایجاد می‌کند "ماشین حرکت دائم نوع اول" بنامیم. این اصطلاحات اجازه می‌دهند قوانین اول و دوم به شکلهای موازی بیان شوند:

قانون اول: ساخت ماشین حرکت دائم نوع اول غیرممکن است.

قانون دوم: ساخت ماشین حرکت دائم نوع دوم غیرممکن است.

فرض کنید نوعی وسیله یا غشا می‌توانستیم بسازیم که بدون هیچ انرژی ورودی، مولکولها، مثلاً مولکولهای یک گاز، را در یک جهت، و نه در جهت دیگر، از خود عبور می‌داد. چنین وسیله‌ای را می‌توان میان دو مخزن گاز قرار داد که در آن غلظتهای مولکولها در ابتدا یکسان‌اند، که در نتیجه در یک مخزن انباشت مولکولی و در دیگری نقصان ایجاد می‌شود. شکل ۶-۲ یک طرح سادهٔ ممکن را برای غشایی که ممکن است چنین انتقال یکطرفه‌ای را انجام دهد، نشان می‌دهد: مانعی با حفره‌های مخروطی، که در یک طرف بهتر از طرف دیگرند. فشار اضافی ایجاد شده به وسیلهٔ چنین وسیله‌ای می‌تواند برای به‌کار انداختن یک موتور هوای فشرده به‌کار رود. کار انجام داده شده با بهره‌گیری از انرژی گرمایی مولکولهای گاز خواهد بود، به طوری که گاز به‌هنگام منبسط شدن سرد می‌شود، ولی دمای آن می‌تواند بر اثر تماس آن با محیط اطراف به حال اول برگردانده شود و در نتیجه انرژی می‌تواند به‌گونهٔ نامحدودی از انرژی گرمایی محیط فراهم شود.



شکل ۲-۶ یک ماشین حرکت دائم نوع دوم.

به طور شهودی ممکن بود انتظار داشته باشیم که اگر غشایی با حفره‌های مخروطی، که همه در یک طرف کوچکترند، در یک مخزن مولکولهای گاز قرار داده شوند، مولکولها تمایل بیشتری داشته باشند، از طرفی که حفره‌ها بزرگترند، از غشا بگذرند (بالا). اگر این طور بود، فشار در طرف دیگر زیاد می‌شد (پایین) و کار به وسیله گاز پرفشار انجام می‌شد. هنگامی که گاز پرفشار کار انجام می‌دهد سرد می‌شود، ولی اگر در تماس گرمایی خوبی با محیط بیرون باشد گرما از آن محیط به داخل آن جریان می‌یابد و دما افت نمی‌کند. در نتیجه، مقدار نامحدودی کار می‌تواند با گرفتن انرژی گرمایی محیط انجام داده شود.

این یک ماشین حرکت دائم نوع دوم است، و ما می‌توانیم با اطمینان پیشگویی کنیم که کار نخواهد کرد: هیچ انتقال یکطرفه وجود نخواهد داشت و هیچ فشاری ایجاد نخواهد شد. با وجود شکل ابتکاری حفره‌ها، آهنگ جریان مولکولی در هر دو طرف، هنگامی که غلظت‌های مولکولی در دو طرف یکسان‌اند، باید یکسان باشد.

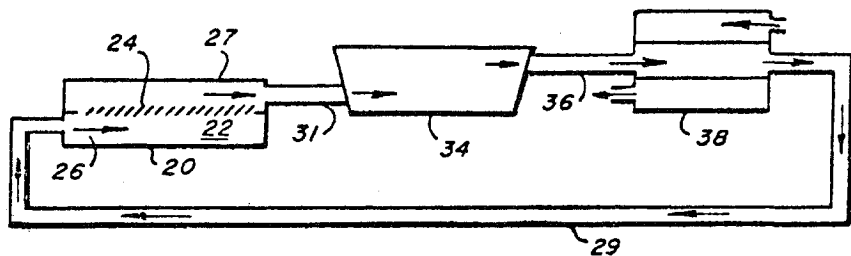
آنتروپی و زمان

وسایلی که برای آگاهی از گذشت زمان به کار می‌بریم گاه، مانند ساعت، به طور چرخه‌ای کار می‌کنند، و گاه به جلو می‌روند بدون اینکه هرگز خود را تکرار کنند، مانند اعدادی که به سالهای تقویم نسبت می‌دهیم. همین تضاد در خود مفهوم زمان وجود دارد: آیا چرخه‌ای است یا خیر؟ زمین گردش حول خورشید را تکرار می‌کند، فصلها یکی پس از دیگری به ترتیب می‌گذرند. جزرومد دریاها منظم است، غلات بارها کشت و برداشت می‌شوند. "یک نسل می‌رود، و نسل دیگر می‌آید، ولی زمین برای همیشه می‌ماند." آیا دلیلی وجود دارد که فکر کنیم زمان نمی‌تواند برای "همیشه" خود را تکرار کند؟ قانون دوم می‌گوید که نمی‌تواند: چیزی وجود دارد که نشان می‌دهد زمان فقط در یک جهت جریان می‌یابد، افزایش آنتروپی کل همه چیز، چیزی چرخه‌ای درباره آنتروپی وجود ندارد، فقط یک افزایش بی‌چون و چرما.

اینکه آنتروپی کل هرگز نمی‌تواند کاهش یابد برای ما ابزار قدرتمندی، اگرچه محدود، برای پیشگویی آینده فراهم می‌کند. به‌کمک آن می‌توان گفت چه چیزی رخ خواهد داد. می‌توان امکان وقوع همه رویدادهای قابل تصور را که این قاعده را نقض می‌کنند رد کرد، و کافی است فقط رویدادهای قابل تصور را که ناقض آن نیستند در نظر گرفت. ولی هنگامی که می‌پرسیم کدام‌یک از این رویدادهای قابل تصور—رویدادهایی که آنتروپی کل آنها بزرگتر از مقدار کنونی است—و با

یک ماشین حرکت دائم با حق ثبت ایالات متحده آمریکا

اداره ثبت اختراعات ایالات متحده آمریکا به‌عنوان خط‌مشی، درخواستهای حق ثبت ماشینهای حرکت دائم از هر نوع را بلافاصله رد می‌کند (این درست نیست که آنها ارائه مدل‌های قادر به کار را همراه با چنین درخواستهایی تقاضا می‌کنند). اما، اداره با بی‌دقتی امتیازی را در ۱۹۷۲ به آقای آرتور شولتز از اوهایو برای یک "سیستم توان ترمودینامیکی" واگذار کرد که در آن برای ایجاد هوای فشرده از یک غشای یک‌طرفه استفاده می‌شد (شماره ثبت آن ۳۶۷۰۵۰۰ بود). غشای آقای شولتز شبیه غشای نشان داده شده در شکل ۶-۲ ولی کمی پیچیده‌تر از آن است. این وسیله شامل یک "غشای از یک طرف نفوذپذیر" (۲۴)، یک موتور هوای فشرده (۳۴)، و یک مبادله‌کن گرما (۳۸)، که تماس خوب با محیط را تضمین می‌کند، است.



چه سرعتی، رخ خواهند داد، به حدود قانون دوم پی‌می‌بریم. این قانون پاسخی برای پرسشهای "آیا" یا "چه‌وقت" ندارد. ما باید در جاهای دیگر جستجو کنیم.

پیشگویی خاصی از آینده وجود دارد که به‌نظر می‌رسد قانون دوم بر آن دلالت دارد، و یک پیشگویی ناامیدکننده است. ما به اندازه کافی درباره ماهیت آنتروپی به‌عنوان یک ویژگی ماده می‌دانیم که بتوانیم بگوییم که برای هر دستگاه متناهی، منزوی از همه دستگاه‌های دیگر و در نتیجه ناتوان در به‌دست آوردن یا از دست دادن انرژی، یک بیشینه آنتروپی ممکن وجود دارد که دستگاه

می‌تواند داشته باشد. زمانی که این بیشینه می‌رسد، هیچ چیزی دیگر نمی‌تواند رخ دهد. ظرفیت تغییر تمام خواهد شد، و دستگاه، مانند ساعتی که کوک فنرش تسم شده است، از کار خواهد افتاد. هنگامی که کلاژیوس نخست مفهوم آنتروپی را کشف کرد، استدلال کرد که چون خود عالم یک دستگاه منزوی است، که نمی‌تواند انرژی به دست آورد یا به دیگران بدهد (دیگرانی وجود ندارد)، سرنوشت آن نیز چنین بود. کلاژیوس نمی‌توانست داستان آینده عالم را به تفصیل برای ما بگوید، یا اینکه چه مدت طول می‌کشد تا به حالت نهایی خود برسد، فقط اینکه طبق قانون دوم چنین حالت نهایی گریزناپذیر خواهد بود. این پایان غم‌انگیز را «گرما مرگی عالم» می‌نامند.

برداشت جدید از عالم، که با نظریه نسبیت و فرضیه «مهبانگ» به عنوان منشأ آن فراهم شده است، چنانکه بعداً بحث خواهیم کرد، شانس بسیار کمی برای اجتناب از این چشم‌انداز ناگوار به دست می‌دهد. اما، نخست لازم است بیشتر درباره آنتروپی بدانیم، تا نوعی درک شهودی از اینکه چیست و چرا به ما چنین خبرهای بدی می‌دهد، داشته باشیم. برای این منظور باید به سراغ تصویر مولکولی برویم.



دیدگاه مولکولی آنروپی

هدف ما در این فصل رساندن خواننده به مفهومی از آنروپی است که از نظر شهودی ارضاکنده است و می‌توان فقط با داشتن درکی از مفهوم احتمال به‌دست آورد. بنابراین با کاربرد نظریهٔ احتمال برای چند مسئله بنیادی — انداختن سکه یا ریختن ناس — شروع خواهیم کرد و سپس به یک مسئله کمی پیچیده‌تر — بُر زدن یک دسته ورق — خواهیم پرداخت. به تجربه دیده‌ایم که هنگامی که یک دسته ورق که از نظر شماره و خال مرتب شده‌اند بُر بخورند، نامرتب می‌شوند، ولی هنگامی که یک دسته نامرتب بر بخورند، معمولاً مرتب نمی‌شوند. با آنکه این تجربه آشناست، دلیل آن را کمتر می‌دانند: دلیل آن این است که آرایشهای نامرتب ورقها از آرایشهای مرتب بسیار بیشترند. برای اینکه جلوتر برویم، به مفهوم دقیقتری برای واژه‌های مرتب و نامرتب نیاز خواهیم داشت. همین استدلال در مورد مجموعهٔ تعداد زیادی از مولکولها به‌کار می‌رود، که، مانند دسته‌های ورق، می‌توانند آرایشهای بسیاری، بعضی به‌صورت مرتب، ولی بیشتر به‌صورت نامرتب، داشته باشند. مانند ورقها، در مورد آنها نیز این تمایل وجود دارد که آرایشهای مرتب (و کمتر محتمل) با گذشت زمان نامرتب شوند، و تمایل بسیار کمی وجود دارد که آرایشهای نامرتب مرتب شوند. این رفتار مجموعه‌های بزرگ مولکولها، که نتیجهٔ احتمال به‌مراتب بیشتر آرایشهای نامرتب است، به‌نظر می‌رسد با این اصل صرفاً ماکروسکوپی که آنروپی مجموعه‌های بزرگ مولکولها همیشه افزایش می‌یابد، ویژگیهای

مشترک دارد. به‌ویژه این مطلب حاکی از آن است که آنتروپی و احتمال ارتباط نزدیکی باهم دارند. اما، میان منع مطلق کاهش آنتروپی به‌وسیلهٔ قانون دوم و این نظر ملایم‌تر که افزایشهای خودبه‌خود در نظم مولکولی فقط به‌شدت نامحتمل است، نه غیرممکن، اختلاف مهمی وجود دارد. آیا کاهش خودبه‌خود آنتروپی غیرممکن است یا فقط بی‌اندازه نادر؟ برای گرفتن پاسخ باید به آزمایشگاه برویم. در آزمایشگاه پدیده‌ای به‌نام حرکت براونی را مشاهده می‌کنیم، که یک حرکت بی‌نظم خودبه‌خود ذرات کوچک ولی از نظر میکروسکوپی مرئی معلق در یک مایع یا یک گاز است. حرکت براونی، که نخست در اوایل قرن نوزدهم کشف شد، یک قرن بعد دلیلی تجربی برای این مطلب فراهم آورد که در واقع، اگر سیستم مورد مطالعه به‌اندازهٔ کافی کوچک باشد، کاهشهای خودبه‌خود در آنتروپی را می‌توان مشاهده کرد. این نتیجه‌گیری دو فایده داشت: دلیلی قوی برای وجود واقعی آنها و مولکولها فراهم کرد، و مبنای مولکولی قانون دوم را روشن کرد.

سرانجام، ما اصول مورد بحث در این فصل را برای برقراری یک رابطهٔ دقیق میان آنتروپی و احتمال به‌کار خواهیم برد و یک تعبیر مولکولی برای دما ارائه خواهیم داد. اما، قبل از اینکه آغاز کنیم می‌خواهیم به یک مشکل مفهومی در این برنامه اقرار کنیم: ما چه حقی داریم قوانین احتمال را برای مولکولهای واقعی، در مقایسه با بازیها، به‌کار بریم؟ پاسخ کوتاه این است که در طول بیش از یک قرن تحقیق، تفکر، و مباحثه، انجام دادن چنین کاری پاسخهای درست را داده است، اگرچه ما مطمئن نیستیم چرا. بحث دقیقتر را در فصل آینده ارائه خواهیم کرد.

کاربرد احتمال برای سکه، تاس، و ورق

برای نتیجه‌گیری ویزگیهای ماکروسکوپی ماده از دیدگاه میکروسکوپی نظریهٔ جنبشی-مولکولی، باید حرکت‌های تعداد بی‌شماری مولکول را در نظر بگیریم. چنانچه در فصل ۴ اشاره شد، این مسئله ظاهراً مهارشدنی، به‌کمک نظریهٔ احتمال، نه تنها مهار بلکه تقریباً آسان شد. اکنون می‌خواهیم معنای مولکولی مفهوم مهم ولی تاکنون مبهم آنتروپی را بفهمیم، و به این منظور، نیز، نظریهٔ احتمال را هنماست.

برای تحلیل خود به فقط چند نتیجهٔ ابتدایی از این نظریه نیاز خواهیم داشت، که آنها را به‌اختصار در این فصل مرور خواهیم کرد. بگذارید این کار را با چند مثال ساده — انداختن یک سکه، یا شش سکه با هم، یا ریختن دو، یا پنجاه تاس — شروع کنیم. برای مثال، در آزمایش انداختن شش سکه، یا شش بار انداختن یک سکه، ممکن است نتیجه $THTTTH$ باشد (که T نشاندهندهٔ خط، و H نشاندهندهٔ شیر است). این نتیجهٔ کاملاً مشخص "نتیجهٔ ساده‌ای" است، نتیجه‌ای که در فقط یک حالت رخ می‌دهد. ۷ در ریختن دو تاس یک نتیجهٔ ساده نیست؛ برعکس، به چند نتیجهٔ ساده ممکن مربوط می‌شود: ۱ و ۱ یا ۶؛ ۲ و ۵ یا ۵ و ۲؛ ۳ و ۴ و ۴ یا ۳ و ۴ و ۳.

این نظریه، احتمال هر پیشامد را با یکی از دو عدد 0 و 1 تعیین می‌کند، که 0 نشاندهنده پیشامدی است که شانسی برای رخ دادن ندارد و 1 نشاندهنده پیشامدی است که قطعاً رخ می‌دهد. احتمال وقوع هر نتیجه یک آزمایش با کسری از دفعاتی که در یک رشته بسیار طولانی از آزمایشها این نتیجه رخ می‌دهد، تعیین می‌شود. نتیجه "شیر" به‌هنگام انداختن یک سکه نیمی از اوقات رخ می‌دهد، و بنابراین احتمال 0.5 را دارد؛ در ریختن دو تاس نتیجه 7 به دفعات کمتری رخ می‌دهد، یعنی 0.167 اوقات، و احتمال 0.167 را دارد. مثال پیشامدی با احتمال 1 نتیجه "یا شیر یا خط" در انداختن یک سکه است. (فرض می‌کنیم که اگر سکه روی لبه‌اش قرار گیرد یا طوری بغلتد که گم شود، نتیجه به حساب نمی‌آید.)

دو نتیجه یک آزمایش را، اگر فقط یکی از آنها بتواند رخ دهد ولی هرگز هر دو نتوانند رخ دهند، متقابلاً ناسازگار می‌نامند. در نتیجه "شیر" و "خط" نتایج متقابلاً ناسازگار انداختن یک سکه‌اند. 7 و 11 نیز در ریختن دو تاس متقابلاً ناسازگارند. مثالهای نتایج ریختن دو تاس که متقابلاً ناسازگار نیستند حالتی‌اند که "دست‌کم یک تاس 3 را نشان می‌دهد" و "مجموع 6 یا بیشتر است". در اینجا یک همپوشی جزئی بین این دو نتیجه وجود دارد. گاه نتایج ساده به‌طور یکسان محتمل‌اند، مانند "شیر" و "خط" در یک بار انداختن یک سکه؛ گاه چنین نیستند، مانند وقتی که یک تپله را از کیسه‌ای که در آن دوسوم تپله‌ها سفید، و یک‌سوم سیاه‌اند، بیرون آوریم.

چنانکه قبلاً با چند مثال ارائه شده نشان داده شد، راههایی برای تعریف نتایج کلی‌تر وجود دارد، نتایجی که می‌توان با چند نتیجه ساده متقابلاً ناسازگار به‌دست آورد. برای مثال، آمدن 7 با دو تاس به شش نتیجه ساده مربوط می‌شود. نتیجه "بیشتر از 7 " با دو تاس را با چند نتیجه ساده متناظر با مجموعه‌های 8 ، 9 ، 10 ، 11 ، یا 12 می‌توان به‌دست آورد. این نتایج را نتایج مرکب می‌نامند.

ما قادر خواهیم بود بخش اعظم نظریه احتمال را که در اینجا نیاز خواهیم داشت، با در نظر گرفتن فقط آزمایشهایی که در آنها نتایج ساده ممکن هم متقابلاً ناسازگار و هم به‌طور یکسان محتمل‌اند، به‌دست بیاوریم، اگرچه باید گوشزد کرد که این، یک صورت ناکامل آن نظریه است.

یک مثال ساده

هنگامی که یک سکه را شش بار پشت سر هم بیندازیم، یا هنگامی که شش سکه را یکباره بیندازیم و در یک ردیف روی میزی بگذاریم، نظریه احتمال نشان می‌دهد که 64 نتیجه ممکن ساده به‌طور یکسان محتمل و متقابلاً ناسازگار وجود دارد، تعدادی به‌اندازه کافی کم که می‌شود آنها را فهرست کرد. جدول $7-1$ ، 32 تا از آنها را نشان می‌دهد؛ 32 تایی دیگر را می‌توان به‌سادگی با تغییر هر شیر (H) به خط (T) و هر خط به شیر در این فهرست 32 تایی به‌دست آورد. این نتایج را با شمردن

جدول ۷-۱ نتایج ممکن انداختن شش سکه.

تعداد (W) نتایج ساده	نتایج مرکب	نتایج ساده	نتایج مرکب
۱ نتیجه (۱ نتیجه نیز با ۶ خط وجود دارد.)		HHHHHH	۶ شیر
۶ نتیجه (۶ نتیجه نیز با ۵ خط وجود دارد.)		HHHHHT HHHHTH	۵ شیر
۱۵ نتیجه (۱۵ نتیجه نیز با ۴ خط وجود دارد.)		HHHTHH HHTHHH HTHHHH THHHHH HHHHTT HHHTHT HHTHHT HTHHHT THHHHT HHHTTH HHTHTH HTHHHT THHHHT HHTTTH HTHTHH THHTHH HTTTHH THTHHH TTHHHH	۴ شیر
۲۰ نتیجه (۱۰ نتیجه با دستکم ۲ خط در ۳ بار اول انداختن سکه وجود دارد، در ۱۰ تای دیگر، که در اینجا نشان داده نشده، دستکم ۲ شیر در ۳ بار اول انداختن سکه وجود دارد.)		HTTTHH HTTHTH HTTHTT THTTTH THTHTH THTHHT TTHTHH TTHTHT TTHTHT TTTTHH	۳ شیر

جدول ۲-۷ احتمال نتایج انداختن شش سکه.

نتیجه مرکب	احتمال
۶ شیر	$1/64 = 0.016$
۵ شیر	$6/64 = 0.094$
۴ شیر	$15/64 = 0.234$
۳ شیر	$20/64 = 0.312$
۲ شیر	$15/64 = 0.234$
۱ شیر	$6/64 = 0.094$
۰ شیر	$1/64 = 0.016$
کل	۶۴

دقیق و جامع همهٔ حالت‌های ممکن به دست آورده‌ایم. هنگامی که تعداد بیشتر باشد مجبوریم از فرمول‌های جبری استفاده کنیم.

مثال‌های نتایج مرکب عبارت‌اند از ۳ "شیر و ۳ خط با هر ترتیب" یا "۵ شیر و ۱ خط با هر ترتیب". بیشتر ما از روی حدس انتظار داریم که "۳ شیر و ۳ خط" محتمل‌تر از هر یک از حالت‌های دیگر از این نوع باشد، ولی ممکن است نتوانیم انتظار خود را توجیه کنیم. بررسی جدول ۱-۷ دلیل را نشان می‌دهد. نظریهٔ احتمال نشان می‌دهد که اگر نتایج ساده متقابلاً ناسازگار و به‌طور یکسان محتمل باشند، احتمالات نتایج مرکب با حاصل تقسیم تعداد نتایج سادهٔ مربوط به نتیجهٔ مرکب بر کل تعداد همهٔ نتایج سادهٔ ممکن برابرند.

ما نماد W را برای تعداد نتایج سادهٔ مربوط به یک نتیجهٔ مرکب مورد نظر به کار خواهیم برد. هنگامی که یک سکه را ۶ بار بیندازیم، هر یک از ۶۴ نتیجهٔ سادهٔ ارائه شده در جدول ۱-۷ به‌طور یکسان محتمل‌اند. ولی اگر نتایج را تحت رده‌بندی‌های وسیع‌تری مانند "۳ شیر در هر ترتیب" یا "۴ شیر یا بیشتر" جمع کنیم — به‌گونه‌ای که نتایج مرکب باشند — چنانکه خلاصهٔ نتایج در جدول ۲-۷ نشان می‌دهد، لازم نیست به‌طور یکسان محتمل باشند.

اگر شش سکه را درون یک فنجان بریزیم، آن‌را خوب نکان دهیم، سکه‌ها را روی یک میز بریزیم، تعداد شیرها (یک خروجی مرکب) را یادداشت کنیم، و این کار را به دفعات به‌اندازهٔ کافی زیاد تکرار کنیم، پی خواهیم برد که بسامدهای هر یک از نتایج مرکب ممکن در رشته آزمایش‌های ما با احتمالات مندرج در جدول ۲-۷ برابر خواهد بود. به بیان دیگر، بسامدها با اعداد W متناسب

جدول ۷-۳ نتایج ممکن انداختن ده سکه.

نتیجه مرکب	احتمال	نتیجه مرکب
۰۰۰۱۰	۱	۱۰ شیر
۰۰۰۹۸	۱۰	۹ شیر
۰۰۴۳۹	۴۵	۸ شیر
۰۱۱۷۲	۱۲۰	۷ شیر
۰۲۰۵۱	۲۱۰	۶ شیر
۰۲۴۶۱	۲۵۲	۵ شیر
۰۲۰۵۱	۲۱۰	۴ شیر
۰۱۱۷۲	۱۲۰	۳ شیر
۰۰۴۳۹	۴۵	۲ شیر
۰۰۰۹۸	۱۰	۱ شیر
۰۰۰۱۰	۱	۰ شیر
	۱۰۲۴	کل

خواهند بود. آمدن ۳ شیر، در یک رشته طولانی آزمایش، ۲۰ بار بیشتر از ۶ شیر رخ می‌دهد؛ در واقع، پیشامد ۳ شیر از هر یک از نتایج دیگر بیشتر رخ می‌دهد ولی باز هم کمتر از نیمی از اوقات؛ و در واقع ۲۰/۶۴ اوقات است. شانس آمدن ۳ شیر برابر با نسبت W برای ۳ شیر (۲۰) به مجموع همه W های نتایج دیگر (۴۴) است — این شانس برابر است با ۵ به ۱۱.

در مورد ۱۰ بار انداختن یک سکه ۱۰۲۴ نتیجه ساده همسان وجود دارد. فهرست این تعداد زیاد بسیار طولانی می‌شود، ولی می‌توان از فرمولهای جبری برای ایجاد جدولی از احتمالات استفاده کرد (جدول ۷-۳). توجه کنید که احتمال آمدن ۳ شیر هنگامی که ۶ سکه انداخته شود ۲۰/۶۴ (۰٫۳۱۲) است، ولی احتمال ۵ شیر در ۱۰ بار انداختن ۲۵۲/۱۰۲۴ (۰٫۲۴۶) است. هنگامی که یک سکه به دفعات بسیار زیادی انداخته شود، انتظار داریم نتیجه تعداد برابر، یا تقریباً برابر، از شیرها و خطها باشد. جالب توجه است که احتمال آمدن ۵ شیر در ۱۰ بار انداختن (۰٫۲۴۶) از احتمال آمدن ۳ شیر در ۶ بار انداختن (۰٫۳۱۲) کمتر است، و نه بیشتر. عبارت تقریباً برابر فوق مهم است: این عبارت نشانگر یک نتیجه مرکب وسیعتر، فراگیرتر، از رده "دقیقاً نصف پرتابها شیر باشد" است.

برای مثال، احتمال آمدن دقیقاً ۵۰۰۰۰ شیر در ۱۰۰۰۰۰ بار انداختن سکه بسیار کم، تقریباً ۰۰۰۲۵٪ است. ولی اگر به جای "نصف" به بازه ۱ درصدی حول نصف شیرها راضی می‌شدیم، با توجه به اینکه ۱ درصد ۵۰۰۰۰ برابر با ۵۰۰ است، آن وقت باید احتمال آمدن ۴۹۵۰۰ شیر، ۴۹۵۰۱ شیر، ۴۹۵۰۲ شیر... را تا ۵۰۵۰۰ شیر با هم جمع کنیم. هنگامی که همه این احتمالات را با هم جمع می‌کنیم عدد ۹۹۹۹۹۹۹۹۹۳٪ به دست می‌آید، یعنی عملاً حتمی است.

اختلاف اساسی میان مسائل نظریه احتمال که تا اینجا در نظر گرفته‌ایم و مسائلی که در ارتباط با مولکولها مطرح می‌شوند، در اعداد مربوطه است. ممکن است مجبور شویم آزمایشهایی معادل با انداختن ۱۰^{۲۳} سکه در یک زمان را تصور کنیم، ولی این یک مزیت است چون پیشگوییهای نظریه احتمال در چنین شرایطی دقیقترند. تصور اعدادی به بزرگی ۱۰^{۲۳} سخت است (بدهی دولتی آمریکا در ۱۹۹۲ تقریباً یک تریلیون دلار، یا ۱۰^{۱۲} پنی است؛ این مقدار دقیقاً یک بیلیونیم ۱۰^{۲۳} است)، ولی تعداد نتایج ساده ممکن هنگامی که ۱۰^{۲۳} سکه در یک زمان انداخته شوند به‌طور غیرقابل تصویری بیشتر از ۱۰^{۲۳} است. برای آشنایی با اینکه تعداد نتایج ساده ممکن حتی در مجموعه‌های کوچک تا چه اندازه بزرگ‌اند، قبل از آنکه به سراغ مولکولها برویم چند ورق را بر خواهیم زد.

پارادوکس بُر زدن

فرض کنید شاهد اجرای یک تردستی با ورق باشیم. شعبده‌باز دسته ورق را با خودنمایی بُر می‌زند، سپس آن را برای بُر زدن بیشتر به دست یکی از افراد حاضر می‌دهد. سپس دسته ورق را برمی‌دارد و ورقها را یکی بعد از دیگری از بالای دسته رو می‌کند.

چون ما در حال تماشای چیزی هستیم که وانمود می‌شود یک نمایش شعبده‌بازی است انتظار داریم که ورقها به شکل غیرمنتظره‌ای رو شوند: ورقهای پیک اول به ترتیب شماره، و به دنبال آنها خالهای دیگر باز هم به ترتیب شماره. همین ما را قانع می‌کند که یک ترفند "شعبده‌بازی" را دیده‌ایم، و ما فقط باید تعجب کنیم که او چگونه این کار را کرد.

ولی این بار ما واقعاً شگفت‌زده می‌شویم: شعبده‌باز ورقها را به این ترتیب مرتب می‌کند:

چهار خاج

نه خشت

سر باز خشت

هفت دل

(آس) خاج...

و مانند آن، بدون هیچ ترتیب مشخص، درست آنچه از یک دسته کاملاً برخوردی انتظار داریم. ما اعتراض می‌کنیم که این تردستی نیست؛ ما می‌توانستیم خودمان دسته ورق را بر بزیم و همین نتیجه را بگیریم.

ولی شعبده‌باز می‌پرسد، "آیا شما می‌توانید؟ آیا می‌توانید دقیقاً همین ترتیب را که من به دست آوردم، یعنی اول چهار خاج، بعد نه خشت، سپس سرباز خشت و همین‌طور تا آخر را به دست آورید؟ آیا این کار آسانتر از به دست آوردن ورقها با ترتیب کامل، از نظر شماره و خال، است؟ اگر چنین فکر می‌کنید دسته ورق را بردارید و امتحان کنید!"

شعبده‌باز البته حق دارد، ولی اشکالی وجود دارد. هیچ ترتیب دقیقاً مشخص شده‌ای از ورقها نسبت به هر ترتیب دیگری کمتر یا بیشتر محتمل نیست، پس چرا باید یک نتیجه کاملاً مرتب از نتیجه‌ای که شعبده‌باز به دست آورد، عجیبتر باشد؟

بگذارید آن را طور دیگری بگوییم. تقریباً 10^{68} آرایش ممکن برای یک دسته ورق 52 تایی وجود دارد. (برای محاسبه این عدد بخش "اعداد فاکتوریل" را در پیوست ببینید.) احتمال آمدن هر نتیجه مشخص 1 در 10^{68} ، متناظر با احتمال 10^{-68} ، و یک عدد بی‌اندازه کوچک است. اگر بنا بود "معجزه" را به عنوان چیزی تعریف کنیم که احتمال وقوع آن کمتر از یک در تریلیون (10^{12}) است، ولی به هر حال رخ می‌دهد، آن وقت هر نتیجه بر خوردن یک دسته ورق یک معجزه است، و این حرف اصلی شعبده‌باز است.

ولی به‌طور شهودی می‌دانیم که شعبده‌باز معجزه‌ای صورت نداده است. هنگامی که یک دسته ورق را بر می‌زند، باید یک نتیجه بر خوردن وجود داشته باشد. البته این یکی از 10^{68} نتیجه ساده ممکن به‌طور یکسان محتمل (یا به‌طور یکسان نامحتمل) خواهد بود. روشن است که آرایش با ترتیب کامل که با تک‌خال پیک آغاز می‌شود فقط احتمال رخداد 10^{-68} پس از بر خوردن دارد. در حالی که درست است که نتیجه شعبده‌باز همان قدر نامحتمل است، شعبده‌باز از پیش به ما نمی‌گوید که بر زدن ورقها به چه ترتیبی می‌انجامد. او می‌تواند هر نتیجه‌ای را که به دست می‌آورد "معجزه" بنامد.

اکثریت بزرگ 10^{68} نتیجه ساده را تحت عنوان "نامرتب" یکجا جمع می‌کنیم. احتمال آمدن یکی از این تعداد بی‌شمار نتیجه به قدری به 1 نزدیک است که تقریباً قطعی است. تعداد نتایج ساده متناظر با نتیجه "داشتن ترتیب کافی در آرایش تا عجیب باشد" خیلی کم است. آنها حالتیایی مانند آمدن خالها با ترتیبهای گوناگون، یا آمدن چهار تک‌خال اول، به دنبال آن چهار دو، تا چهار شاه، را شامل می‌شوند. ممکن است تقریباً یکصد نتیجه تماشاگر را شگفت زده کند. حتی هزار (10^3) یا ده هزار (10^4) در مقایسه با 10^{68} نتیجه ممکن ناچیز است. در نتیجه رده اول، "نامرتب"، به مراتب محتملتر است.

رده‌های "مرتب" و "نامرتب" به روشنی نتایج مرکب‌اند. بگذارید تعداد نتایج ساده مربوط به رده "نامرتب" را با W_D و تعداد مربوط به رده "مرتب" را با W_O نمایش دهیم. نتیجه‌گیری خود را می‌توان چنین خلاصه کرد

$$W_D \gg W_O$$

به بیان دیگر یافتن دسته ورق در یکی از نتایج نامرتب پرشمار نسبت به یکی از نتایج مرتب بسیار معدودتر خیلی محتملتر است، اگرچه هر نتیجه ساده از دیگری نه بیشتر و نه کمتر محتمل است.

مرتب و نامرتب

ما تا اینجا مرتب و نامرتب را بدون تعریف آنها با تکیه بر درک خواننده از کاربرد عادی آنها، به کار برده‌ایم. ولی آنها در اینجا به قدری مهم‌اند که تحلیل دقیقتری را می‌طلبند. به‌ویژه نامرتب می‌تواند گمراه‌کننده باشد. فرهنگ لغات ما مرتب را به‌عنوان "وضعیتی از آرایش منطقی یا قابل فهم در میان عناصر مجزای یک گروه" تعریف می‌کنند. واژه قابل فهم حائز اهمیت است: قابل فهم برای چه کسی؟ بعضی شکل‌های مرتب در یک نگاه قابل فهم‌اند، بقیه نامرتب به نظر می‌رسند مگر اینکه ساختار زیربنایی آنها مشخص باشد: برای مثال، یک پیام رمزدار. حرف‌های RIAPS EDDNA ERUTP ARFOIE VAHS EVOLO WT کاملاً نامرتب به نظر می‌رسند، ولی آنها در واقع یک خط از شکسپیرند که برعکس نوشته شده است، در حالی که فاصله‌ها نیز به‌منظور ابهام بیشتر به‌صورت نامرتب گذاشته شده‌اند.

معیاری برای تشخیص آرایش‌های مرتب از نامرتب پیشنهاد شده است که از علم کامپیوتر به ما رسیده است ولی بدون توجه به آن نیز قابل درک است. آرایش یک دسته ورق یا هر گروه دیگر اجسام را می‌توان با فهرستی از اجسام در ترتیبی که ظاهر می‌شوند، مشخص کرد. چنین فهرستی برای یک دسته ورق ۵۲ تایی به طول ۵۲ نماد، برای ۱۰۰۰ جسم به طول ۱۰۰۰ نماد، و مانند آن، است. آیا می‌توان مجموعه‌ای از دستورها برای تعیین آرایش مورد نظر، داد که نسبت به فهرست کامل خود، کوتاهتر است، و به نمادهای کمتری نیاز دارد؟ اگر چنین است آرایش مرتب است.

بگذارید دلها و تک‌خالها را فراموش کنیم و یک گروه شیء N تایی را تصور کنیم. سپس هر فهرستی که این N تا را با هر ترتیبی ارائه دهد به آرایشی از این اشیاء مربوط می‌شود. ولی، اگر قواعدی برای مرتب کردن این فهرست می‌دادیم، چگونه بود؟ می‌توانستیم بگوییم، "اشیاء را به ترتیب عددی معکوس مرتب کن"، یا "اول اشیای با عدد زوج را، به ترتیب صعودی، و سپس اشیای با عدد فرد را به ترتیب نزولی قرار بده." هر قاعده ما را قادر می‌سازد مکان هر شیء را با

نمادهای بسیار کمتر از آنچه برای فهرست کردن همه آنها لازم بود، تعیین کنیم.

اگر این تعریف ترتیب پذیرفته شود، آن وقت با استدلالهای ریاضیاتی می توان نشان داد که تعداد آرایشهای مرتب هر گروه بزرگ کسر کوچکی از همه آرایشهای ممکن خواهد بود؛ بنابراین، هر چه گروه بزرگتر باشد، کسر کوچکتر است.

خلاصه اینکه همیشه برای ایجاد چیز بی معنی نسبت به چیز معنی دار راههای بیشتری وجود دارد. آنچه دسته ورقها، چنانکه خواهیم دید، خیلی چیزهای دیگر را نامرتب می کند نیروی جاذبه ای موافق با نامرتبی نیست، بلکه صرفاً این حقیقت است که راههای بسیار بیشتری برای ایجاد آن وجود دارد.

بُر زدن دسته ورقهای ساده تر

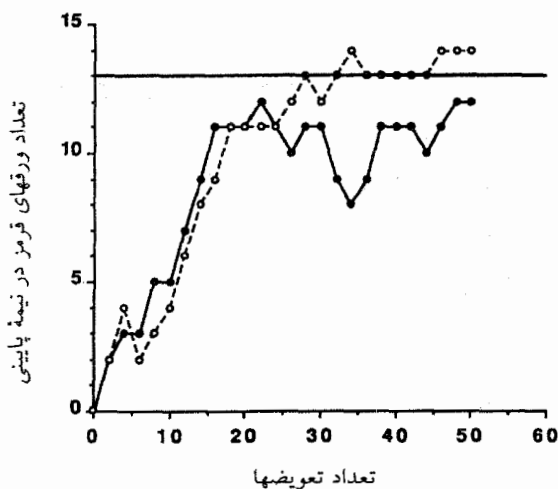
حال به سراغ دسته ورقهایمان برمی گردیم، ولی این بار یک دسته ورق بسیار ساده را به کار خواهیم برد، که در آن خال شماره ورقها پاک شده، و فقط نوع قرمز یا سیاه در نظر گرفته شده اند. کار را با مرتب کردن دسته ورق آغاز می کنیم به گونه ای که ۲۶ ورق قرمز در بالا و ۲۶ ورق سیاه در پایین قرار گیرند. هنگامی که ورقها را بر می زنیم چه پیش می آید؟ این دیگر یک ترفند شعبده بازی نیست: ورقها به تدریج به صورت اتفاقی توزیع می شوند، در حالی که تقریباً نیمی از ورقهای قرمز در نیمه بالایی، و بقیه در نیمه پایینی قرار می گیرند.

خوب بر زدن ورقها کار ساده ای نیست. افراد متفاوت آن را به طور متفاوت انجام می دهند، و بعضی برای ایجاد یک دسته ورق به خوبی بر خورده از دیگران بیشتر وقت صرف می کنند. بیایید فرآیندی معادل بر زدن ابداع کنیم که همان نتیجه نهایی را ایجاد خواهد کرد ولی انجام دادن و نظارت بر آن، به ویژه اگر یک ریز کامپیوتر یا ماشین حساب برنامه پذیر داشته باشیم، آسانتر باشد.

طرح "بر زنی" ما چنین پیش خواهد رفت. ما ورقی را به طور کاتوره ای از نیمه بالایی دسته (به کمک کامپیوتر برای عددی کاتوره ای از ۱ تا ۲۶)، و ورقی به طور کاتوره ای از نیمه پایینی دسته (با انتخاب عددی کاتوره ای از ۲۷ تا ۵۲) برمی گزینیم. کامپیوترها برای انتخاب آنچه ما اعداد "شبه کاتوره ای" می نامیم، برنامه هایی دارند. آنها را در اینجا به کار خواهیم برد: در فصل دیگری درباره نحوه کارکرد این برنامه ها بحث خواهیم کرد. حال ورقهای انتخاب شده را با هم عوض می کنیم. این کار را به دفعات به اندازه کافی زیاد تکرار می کنیم و به این ترتیب دسته ورق را بر می زنیم.

توجه کنید که در تعویضهای دوم و بعدی به انتخاب دو ورق به طور کاتوره ای ادامه می دهیم، به گونه ای که ورق در جای عدد ۱۷ ممکن است دوبار انتخاب شود، اگرچه ورق جای عدد ۴ هنوز انتخاب نشده باشد.

دسته ورق ۵۲ تایی



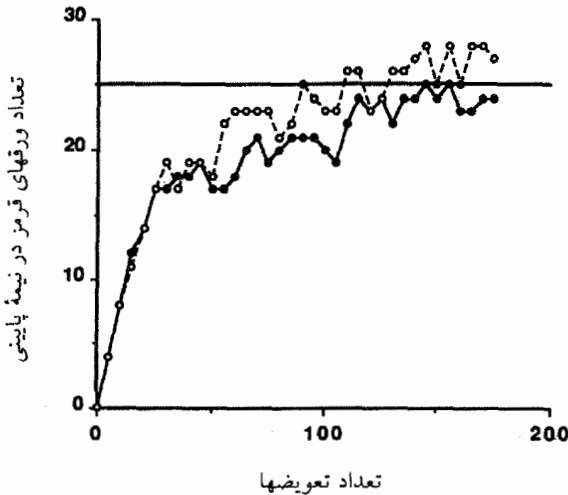
شکل ۷-۱ بر زدن ورق.

این نمودار نتایج دو بر زدن شبیه‌سازی شدهٔ یک دسته ورق ۵۲ تایی را، که از آن یک نیمه سیاه و یک نیمه قرمز است، نشان می‌دهد. در ابتدا همهٔ ورقهای قرمز در نیمهٔ بالایی دسته‌اند. ورقها از نیمه‌های بالایی و پایینی در هر زمان یک جفت با یک فرایند "کاتوره‌ای" تعویض می‌شوند، تا آنکه ۵۲ تعویض انجام شود.

بگذارید روند رویدادها را با ثابت تعداد ورقهای قرمز در نیمهٔ پایینی (در ابتدا کاملاً سیاه)، پس از هر تعویض، یا حتی پس از هر گروه پنج یا ده تعویض، مشاهده کنیم. هنگامی که آغاز می‌کنیم صفر است. پس از اولین تعویض باید ۱ باشد. پس از آن روند آن دقیقاً معین نیست. در تعویض دوم انتخاب یک ورق قرمز از نیمهٔ بالایی محتملتر است زیرا اکنون ۲۵ تا از ۲۶ ورق قرمزند، ولی شانس کمی برای انتخاب ۱ ورق سیاه در آنجا وجود دارد. پس در حالی که ۲ ورق قرمز در پایین پس از تعویض دوم محتملترین است، ممکن است به ۱ یا، حتی احتمال کمتر، ۰ برسیم. همچنانکه تعداد تعویضها افزایش می‌یابد، تعداد ورقهای قرمز در نیمهٔ پایینی، تا تعداد مورد انتظار ۱۳ در دستهٔ به‌خوبی بر خورده، افزایش می‌یابد.

در شکل ۷-۱ ما نتایج دو آزمایش جداگانهٔ روند بر زدن خود را رسم کرده‌ایم. نخست توجه کنید که این دو آزمایش جزء به جزء یکدیگر را تکرار نمی‌کنند. ولی هر دو به نتیجهٔ به‌خوبی بر خورده نزدیک می‌شوند. باز هم توجه کنید که هیچ‌کدام پس از نزدیک شدن به نتیجهٔ ۱۳ در آنجا توقف نمی‌کنند، بلکه برعکس حول این مقدار نوسان می‌کنند، گاه از آن بیشتر، و گاه از آن کمتر می‌شوند.

دسته ورق ۱۰۰ تایی



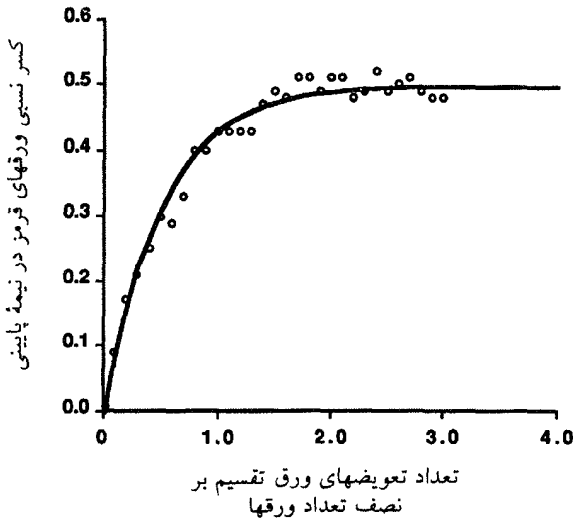
شکل ۷-۲. بر زدن شبیه‌سازی شده در دسته ورق ۱۰۰ تایی.

می‌توان نتیجه گرفت که اگر این بازی را به مدت طولانی به اندازه کافی انجام دهیم، این تعداد می‌تواند تصادفاً به مقدار اولیه $^{\circ}$ برگردد، یا به ۲۶ برسد، ولی حتی اگر به این مقدار برسد، تعویضهای مداوم ما را به نزدیکی ۱۳ برخواهد گرداند.

همین روند را می‌توان در مورد یک دسته ورق، مثلاً $^{\circ}$ ۱۰۰ تایی اجرا کرد، که از آن $^{\circ}$ ۵ تا قرمز و $^{\circ}$ ۵ تا سیاه‌اند. انتظار داریم که رفتار آن کلاً مشابه باشد. برای رسیدن به مقدار به‌خوبی بر خورده ۲۵ ورق قرمز در هر نیمه به تعویضهای بیشتری نیاز خواهد بود. باز هم دور شدن از این مقدار وجود خواهد داشت، ولی تمایل به بازگشت به آن باقی می‌ماند (شکل ۷-۲).

هنگامی که تعداد ورقها را افزایش می‌دهیم انجام آزمایش وقتگیرتر، و رسم منحنی مشکلتر می‌شود: به ورق کاغذ بسیار بزرگی نیاز خواهیم داشت. اگر توجه خود را به جای تعداد ورقهای قرمز در نیمه پایینی دسته بر کسر نسبی آنها، که قطع نظر از اندازه دسته بین $^{\circ}$ و ۱ تغییر و حول $^{\circ}$ ۵ نوسان می‌کند، متمرکز کنیم، کشیدن منحنی آسانتر خواهد شد. شکل ۷-۳ نتایج مربوط به یک دسته ورق $^{\circ}$ ۲۰ تایی را نشان می‌دهد. برای عموماً کردن نتایج مقیاس افقی را (که قبلاً با تعداد تعویضهای انجام شده مشخص کرده بودیم) تغییر داده‌ایم تا تعداد تعویضها تقسیم بر تعداد نیمه از ورقهای دسته را نشان دهد. پس نقطه مشخص شده با $^{\circ}$ ۱ در مقیاس افقی $^{\circ}$ ۱۰ تعویض را برای این دسته نشان می‌دهد.

دسته ورق ۲۰۰ تایی



شکل ۳-۷ بر زدن شبیه‌سازی شدهٔ یک دسته ورق ۲۰۰ تایی.

مقیاس عمودی اکنون کسر نسبی ورقهای قرمز در نیمهٔ پایینی دسته ورق را به جای تعداد ورقهای قرمز، و مقیاس افقی تعداد تعویضهای ورق تقسیم بر نصف تعداد ورقها (در این حالت ۱۰۰) را به جای تعداد تعویضها نشان می‌دهد. نقاط داده‌ها، که با دایره‌های کوچک نشان داده شده‌اند، فقط برای پنجمین تعویض داده شده‌اند.

خط پر در منحنی نتایج محاسبه‌شدهٔ نظری را برای یک دسته ورق با اندازهٔ "بینهایت" نشان می‌دهد. هر چه دسته بزرگتر باشد، رفتار هموارتری ظاهر می‌شود، و نوسانات حول مقدار متوسط مورد انتظار ۵۰٪ را دیگر نمی‌توان دید.

با مقایسهٔ این نتیجه با نتایج مربوط به دسته‌های کوچکتر می‌توان دید که هر چه دسته بزرگتر باشد رفتار هموارتر است. هر چه دسته بزرگتر باشد، نوسانات، بر مبنای نسبی یا درصد، کوچکترند، و می‌توان تصور کرد که در یک دستهٔ به اندازهٔ کافی بزرگ نوسانات دیگر مشاهده نمی‌شوند. در واقع می‌توان نظریهٔ احتمال را برای محاسبهٔ آنچه در مورد یک دسته ورق با اندازهٔ بینهایت رخ می‌دهد، به کار برد. نتایج به صورت یک منحنی هموار در شکل ۳-۷ نشان داده شده‌اند.

نتیجه‌گیری ما: نظریهٔ احتمال گرایشی را به مقدار نهایی یا "تعال" پیش‌بینی می‌کند، که حول آن نوسانهایی وجود دارد که بر مبنای درصد یا بزرگتر شدن دستگاه مورد مطالعهٔ کمتر و کمتر قابل ملاحظه می‌شوند.

اهمیت W

تاکنون باید روشن شده باشد که تمایل روندهای بر زدن ما به رسیدن به یک "حالت تعادل" تنها نتیجه مقدار فوق‌العاده بزرگ W — تعداد نتایج ساده هم احتمال مربوط به حالت تعادل — در مقایسه با مقادیر بسیار کوچکتر W مربوط به حالت‌هایی است که به مقدار محسوسی با حالت تعادل تفاوت دارد.

در دسته‌ای با C ورق، تعداد W آرایشهای نزدیک تعادل (که تعداد ورقهای قرمز در هر نیمه دسته تقریباً برابرند) تقریباً 2^C ، یا 2^{52} در یک دسته 52 تایی، است. این مقدار تقریباً 10^{15} است. ماشین حساب دستی ما با اعداد بزرگتر از 10^{11} ، تعداد آرایشهای دسته‌ای با فقط 330 ورق، کار نمی‌کند. هنگام کاربرد نظریه احتمال برای مجموعه‌های بزرگ مولکولها، که به زودی انجام خواهیم داد، پی خواهیم برد که آنها بسیار مانند دسته‌های ورق عمل می‌کنند، با این تفاوت که تعداد مولکولها در هر دستگاه ماکروسکوپی فوق‌العاده بیشتر از ورقهای مورد نظر ماست: 10^{20} یا بیشتر. ولی این منفعت است، نه ضرر: این امر اطمینان بیشتری در نتایج به ما می‌دهد، نه کمتر.

در تشریح مفاهیم علمی برای غیر دانشمند اغلب لازم است از استعاره‌ها استفاده شود: مقایسه چیزی جدید و غریب با چیزی آشنا. لذا آمینواسیدها به‌عنوان "خشتهای ساختمان" پروتئینها توصیف می‌شوند، و عالم خمیده و در حال انبساط ولی متناهی نظریه نسبیت با بادکنکی که پیوسته باد می‌شود، مقایسه می‌شود. در قانون دوم ترمودینامیک، ما به استعاره‌ها نیاز نخواهیم داشت. رفتار یک دسته ورق به هنگام بر خوردن نوعی قیاس برای قانون دوم نیست: خواهیم دید که خود قانون دوم پیامد کاربرد نظریه احتمال برای مولکولهاست، درست همان‌طور که آن را برای ورقها به‌کار می‌بریم.

احتمال مولکولی

در کاربرد احتمال برای مولکولها مشکلات عملی داریم که در مورد ورقها نداشتیم. در مثال ما، هر ورق فقط دو ویژگی، قرمز یا سیاه، داشت در حالی‌که هر اتم یا مولکول ویژگیهای بسیار بیشتری دارد: با چه سرعتی حرکت می‌کند، در چه جهت، در کجای ظرف محفظه است، به مولکولهای دیگر چقدر نزدیک است، و مانند آن. ما به یک بازی ورق پیچیده‌تر از آنچه تاکنون بازی کرده‌ایم، ولی باز هم به یک بازی ورق، نیاز داریم.

قبل از اینکه جلوتر برویم تغییری در واژگان خود می‌دهیم. در مسائل ساده‌تر احتمال از اصطلاح نتایج ساده برای نتایج کاملاً مشخص و متقابلاً ناسازگار یک آزمایش استفاده کردیم. هنگامی که مسائل احتمال مولکولی را در نظر می‌گیریم، در عوض از اصطلاح حالت میکروسکوپی یا، به

اختصار، میکروحالت استفاده خواهیم کرد. این اصطلاح بر همه چیزهایی دلالت دارد که نتیجه ساده دارند: به عبارت دیگر توصیف کاملی از مکان (و انرژی) هر مولکول در دستگاه است؛ و اطلاعات بسیار مفصلتری نسبت به آنچه واقعاً درصددیم بدانیم، درباره دستگاه ارائه می‌دهد. میانگین‌گیری روی میکروحالتها که به ما ویژگیهای ماکروسکوپی را می‌دهد، به همه آن جزئیات نیاز ندارد. بگذارید با دادن تعریف مولکولی W مطلب را خلاصه کنیم: W تعداد میکروحالتها هم احتمال مجموعه بزرگی از مولکولها سازگار با حالت ماکروسکوپی خاص مجموعه است. حالت ماکروسکوپی فقط با تعداد مولکولهای N ، انرژی کل E ، و حجم V مشخص می‌شود؛ هیچ اطلاعات دیگری لازم نیست داده شود.

فرایند مولکولی قابل مقایسه با بر زدن ورقها فرایندی است که به صورت خودبه‌خودی رخ می‌دهد. مکانیزم تغییر و تحول همان حرکتهایی است که همه مولکولها در آن شرکت دارند: آنها از یک جا به جای دیگر در ظرف حرکت می‌کنند؛ و هنگامی که برخورد می‌کنند، انرژی از یکی به دیگری منتقل می‌شود. مولکولها با تقریباً سرعت صوت حرکت می‌کنند و هر کدام با آهنگهای تقریباً 10^8 تا 10^9 بار در ثانیه در شرایط عادی دما و فشار با دیگران برخورد می‌کنند. بنابراین دستگاه به سرعت از یک میکروحالت به دیگری تغییر می‌کند، اگرچه ممکن است زمان فوق‌العاده طولانی برای رفتن به همه میکروحالتها ممکن طول بکشد.

حال بیایید کار را با یک مثال مولکولی ساده آغاز کنیم که در مورد آن نظریه احتمال را به آسانی می‌توان به کار برد. نخست مثال را از دیدگاه ماکروسکوپی توصیف می‌کنیم. ظرفی به وسیله یک تیغه به دو قسمت مساوی تقسیم شده است، در حالی که گازی در یک طرف تیغه وجود دارد و طرف دیگر خالی است. سوراخی در تیغه ایجاد می‌کنیم به طوری که گاز بتواند به طرف قبلاً خالی جریان یابد و ببینیم که فشار در هر طرف چگونه تغییر می‌کند. روشن است که دو فشار به سمت برابر شدن میل می‌کنند، و فشار هر طرف به نیمی از مقدار اولیه در طرفی که ابتدا همه گاز را داشت، خواهد رسید. چون هنگامی که گاز به حجم بزرگتری منبسط می‌شود آنتروپی گاز افزایش می‌یابد، آنتروپی اکنون بیش از مقدار آن در هنگامی است که تمام گاز در یک طرف ظرف بود.

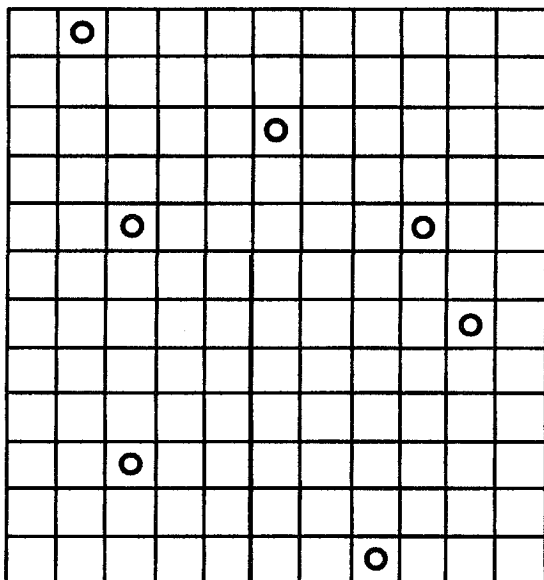
حال گاز را از دید میکروسکوپی، به عنوان مجموعه‌ای از تعداد زیادی مولکولهای متحرک درون یک ظرف بررسی می‌کنیم. مولکولها ممکن است به صورت تعداد بسیار زیادی از آرایشهای فضایی ظاهر شوند. در میان این آرایشهای بسیار بعضی به صورتی‌اند که در آنها همه مولکولها در یک طرف تیغه سوراخدارند، و بقیه به صورتی که در آنها مولکولها به طور مساوی بین دو طرف تقسیم شده‌اند. حال تعداد آرایشهای هم‌احتمال W_1 ، به هنگامی که همه مولکولها در یک طرف تیغه‌اند، را با تعداد W_2 ، به هنگامی که آنها به طور یکسان بین دو نیمه راست و چپ ظرف تقسیم شده‌اند، مقایسه می‌کنیم.

چند فرض ساده‌کننده زیر را خواهیم کرد:

۱. سهمی را که مولکولها ممکن است برای هر W به‌خاطر انرژیهای جنبشی متفاوت و جهت‌های متفاوت حرکت مولکولها داشته باشند نادیده خواهیم گرفت. این نادیده انگاشتن برنسبت W ها، که ما در اینجا نیاز داریم، اثر نمی‌گذارد؛
۲. فرض خواهیم کرد که متوسط فاصله‌های بین مولکولها، در مقایسه با قطر آنها، زیاد است، به‌گونه‌ای که بیشتر فضای درون ظرف خالی است. این بدان معناست که یک گاز رقیق را در نظر می‌گیریم (مثلاً در مدل ما از گاز "کامل" با فصل ۴ را ببینید)؛
۳. نیروهای جاذبه بین مولکولها را نادیده خواهیم گرفت، اگرچه می‌دانیم که چنین نیروهایی وجود دارند: آنها سبب می‌شوند گازها بر اثر سرد شدن به مایع تبدیل شوند. (نبود نیروهای جاذبه معیار دیگر رفتار گاز "کامل" است)؛
۴. نیروهای دافعه‌ای نیز میان مولکولها وجود دارد که از زیاد نزدیک شدن آنها به یکدیگر جلوگیری می‌کنند. به بیان دقیقتر، "گازهای کامل" نیروهای دافعه ندارند ولی حضور آنها در اینجا محاسبه را کمی آسان می‌کند. برای تجسم نیروهای دافعه می‌توان فرض کرد که مولکولها، مانند تپله یا ساچمه، سخت‌اند، که بدیهی است که نمی‌توانند یک فضا را در یک زمان اشغال کنند و اگر به یکدیگر برخورد کنند، یکدیگر را "دفع" می‌کنند؛
۵. سرانجام، فرض خواهیم کرد که فضای درون ظرف به جعبه‌های مکعبی کوچکی تقسیم شده است، هر کدام به اندازه‌ای که ظرفیت فقط یک مولکول در هر لحظه را داشته باشد. از آنجا که فرض کردیم بیشتر فضا خالی است، باید نتیجه بگیریم که بیشتر جعبه‌ها یا "سلولها" خالی‌اند و اینکه فقط تعداد معدودی حاوی یک مولکول هستند. (شکل ۷-۴).

یک انتخاب معقول برای اندازه سلول اندازه مولکول است. اگر هر نیمه ظرف حجم ۱ لیتر داشته باشد، و گاز ابتدا (قبل از باز کردن سوراخ در تیغه) در فشار 1 atm (فشار متوسط در سطح دریا) و دمای 20°C باشد، تقریباً $10^{22} \times 2.5$ مولکول در لیتر وجود دارد. این تعداد تقریباً مستقل از نوع گاز به‌کار رفته است. اما، حجمی که باید به این سلولهای کوچک اختصاص داده شود، به‌گاز بستگی دارد: در اکسیژن عدد معقول برای حجم یک مولکول (که آن را می‌توان به چند طریق برآورد کرد) $10^{-26} \times 1$ لیتر است. این مقدار 10^{26} سلول در هر لیتر به ما می‌دهد، و ۱ لیتر فضا در هر طرف تیغه وجود دارد. در ابتدا، مولکولهای اکسیژن $10^{22} \times 2.5$ تا از 10^{26} سلول را در طرف چپ اشغال می‌کند. این بدان معناست که هر یک سلول از 4000 سلول مولکولی در بر دارد: بقیه خالی‌اند.

حالت‌های ماکروسکوپی قبل و بعد از باز کردن سوراخ در تیغه، به ترتیب، چنین‌اند:



شکل ۴-۷ یک آرایش مولکولها در فضا.

در اینجا یکی از تقریباً ۱۲ میلیون راه قرار گرفتن ۷ مولکول روی یک "صفحه شطرنج" ۱۳۲ خانه‌ای را نشان می‌دهیم.

۱. مولکولها همه در یک طرف تیغه‌اند، نیمی از حجم ظرف را اشغال می‌کنند، و انرژی کل E دارند؛

۲. مولکولها به‌طور مساوی بین دو طرف تیغه تقسیم شده‌اند، تمام حجم ظرف را اشغال می‌کنند، و همان انرژی کل E را دارند. (هنگامی که یک گاز واقعی در خلأ منبسط می‌شود، انرژی‌اش معمولاً تغییر می‌کند، ولی انرژی گاز کامل تغییر نمی‌کند).

حال چند نماد را معرفی می‌کنیم، که فرمولهای ما را برای مسائل دیگر نیز سودمند خواهند کرد. فرض کنید $C =$ تعداد سلولها در هر لیتر (= 1×10^{26} در این مسئله)
 پس $2C =$ تعداد سلولها در تمام ظرف، که حجم ۲ لیتر دارد (= 2×10^{26})
 فرض کنید $N =$ تعداد مولکولها = 2.5×10^{22} .

فرض کنید $W_1 =$ تعداد آرایشهای هم‌احتمال مولکولها به‌هنگامی که آنها به طرف چپ ظرف محدودند؛ این تعداد آرایشهای متفاوت یک دسته ورق C تایی است، که از آن N تا قرمز و بقیه $(C - N)$ سیاه‌اند.

فرض کنید $W_2 =$ تعداد آرایشهای هم احتمال به هنگامی که سوراخ در تیغه باز شده و مولکولها آزادند در سرتاسر ظرف حرکت کنند؛ این تعداد آرایشهای متفاوت یک دسته ورق $2C$ تایی است، که از آن N تا قرمز و بقیه $(2C - N)$ سیاه‌اند.

ادعای ما این است که $W_2 \gg W_1$. اگر چنین باشد، این امر احتمال یافتن مولکولهای پخش شده در سرتاسر هر دو نیمه ظرف را بسیار بیشتر از یافتن همه آنها در یک طرف می‌سازد؛ می‌توانیم نتیجه بگیریم که اگر سوراخ باز شود، گاز جریان می‌یابد تا تعداد تقریباً مساوی مولکولها را در هر دو طرف ایجاد کند.

برای محاسبه تک تک مقادیر W_1 و W_2 و سپس نسبت آنها، لازم است فرمولهای جبری را برای آنچه "ترکیبها" نامیده می‌شود و همچنین روشهای تقریب زنی نتایج را برای ساده سازی محاسبات به کار ببریم (در باره اینها در پیوست ابزارهای ریاضیاتی بحث شده است). ما درباره جزئیات محاسبه بحث نخواهیم کرد، ولی فقط نتایج نسبت لازم W_2 به W_1 ، یعنی نسبت احتمال یافتن مولکولهای پخش شده در سرتاسر ظرف به احتمال یافتن همه آنها در طرف چپ، را ارائه می‌دهیم. نتیجه، با تقریب بسیار خوبی چنین است.

$$\frac{W_2}{W_1} \cong 2^N = 2.5 \times 10^{22}$$

توجه کنید که این نتیجه به تعداد مولکولهای N و این مطلب که حجم دو برابر شده بود (که "۲" در 2^N از آنجا می‌آید) بستگی دارد ولی به C ، تعداد کل سلولها یا، به بیان فیزیکی‌تر، به حجم واقعی برحسب لیتر که به وسیله گاز قبل از انبساط آن اشغال می‌شود، بستگی ندارد.

اعداد نجومی و ماورای آنها

عدد 2^N ، که N برابر است با 2.5×10^{22} ، به گونه خارج از فهم و تصور زیاد است. ما به طور سنتی این اعداد بسیار بزرگ را "نجومی" می‌نامیم. یک عدد حقیقتاً نجومی فاصله تا دورترین ستاره‌های مرئی، ده بیلیون (10^{10}) سال نوری، است. با تبدیل این فاصله به سانتیمتر عدد به 10^{28} می‌رسد، و اندازه این فاصله برحسب اتمهای هیدروژن که یکی بعد از دیگری قرار گیرد تا 10^{36} می‌رسد. این عدد به طور رقت‌آوری در مقایسه با تعداد W برای یک لیتر ماده گازی ناچیز است. مقادیر W بزرگترین اعدادی‌اند که در هر حوزه علمی پیش می‌آیند، و اعداد نجومی را به شدت بی‌اهمیت می‌کنند. تمایل گاز فشرده به جریان یافتن به درون خلأ، همچنین چیزهای بسیار دیگری که در دنیا رخ می‌دهند، بازتاب افزایش به طرز باورنکردنی زیاد W است که هنگامی که این افزایش رخ می‌دهد، صورت می‌گیرد.

اعداد بسیار بزرگ نه تنها درکشان مشکل است، بلکه نوشتن و انجام دادن محاسبات با آنها نیز کمی اسباب دردسر است. برای سهولت ترجیح می‌دهیم با لگاریتمهای این اعداد بسیار بزرگ کار کنیم. در نتیجه، به جای نوشتن چنین اعدادی به طور کامل، که بسیار بیشتر از جایی که در یک تریلیون کتاب به این اندازه وجود دارد، جا می‌گیرد، از توانهای 10^30 برای بیان عدد W استفاده می‌کنیم. لگاریتمها با تفصیل بیشتر در پیوست ریاضیاتی تشریح می‌شوند. برای بحشان در اینجا لازم است این ویژگیها را درباره لگاریتمها بدانیم: اول، لگاریتم هر عدد بزرگ عدد کوچکتری است؛ دوم، هنگامی که اعداد افزایش می‌یابند لگاریتمهای آنها نیز بزرگتر می‌شوند؛ و سوم، لگاریتم حاصلضرب دو عدد مجموع لگاریتمهای تک تک اعداد است، نه حاصلضرب آنها، و لگاریتم نسبت دو عدد تفاضل لگاریتمهاست، نه نسبت آنها.

برای لگاریتم نسبت مورد نظر چنین به دست می‌آوریم

$$\log \frac{W_2}{W_1} \cong \log 2^N = N \log 2 = 0.3010 N$$

لگاریتم نسبت خودش، به معنی عادی "بزرگ"، بسیار بزرگ است، که (بدون ضریب 10^30) برابر با تعداد مولکولها، N ، می‌شود، ولی به اندازه خود نسبت غیر قابل فهم نیست. این فقط تقریباً یکصد میلیون بار بیشتر از بدهی دولتی آمریکا به سنت است — یک عدد صرفاً نجومی.

توزیع انرژی

در مثال پیشگفته، تعداد کل آرایشهای فضایی در یک ظرف را هنگامی که سرعت (انرژی انتقالی) و جهت حرکت هر مولکول نادیده گرفته شود، در نظر گرفتیم. ما قادر بودیم این عدد را — که، به نشانه تعداد آرایشهای ممکن در حجم موجود، W_V می‌نامیم — محاسبه کنیم، زیرا می‌توانستیم آن را به صورت مسئله بر زدن ورق بررسی کنیم، که در آن یک دسته ورق قرمز (سلولهای دارای مولکول) و ورق سیاه (سلولهای خالی) وجود دارد.

حال به محاسبه W کلی برای چنین مجموعه‌ای روی می‌آوریم، که در آن دیگر انرژیها و جهت‌های حرکت را نادیده نمی‌گیریم؛ می‌خواهیم تعداد کل میکروحالاتهای مختلف W_T ممکن را برای یک تعداد N از مولکولهای درون ظرفی به حجم V و با یک انرژی جنبشی انتقالی کل معین E ، محاسبه کنیم. برای سهولت امکان حرکت چرخشی و ارتعاشی را نادیده می‌گیریم (فصل ۴ را ببینید).

به هر یک از مولکولها باید اکنون هم جایی در ظرف (به هر کدام یکی از آن سلولهای کوچک) و یک انرژی جنبشی اختصاص داد. این کار را می‌توان در دو مرحله انجام داد، نخست گذاردن

مولکولها در سلولهایشان و سپس تقسیم انرژی جنبشی انتقالی در میان آنها. ما قبلاً مرحله اول را انجام داده‌ایم و تعداد آرایشهای به دست آمده را با W_V مشخص کرده‌ایم. حال تعداد راههای توزیع انرژی جنبشی کلی را W_E می‌نامیم. سپس از نظریه احتمال می‌توان این نتیجه را گرفت که W حاصلضرب W_E و W_V است:

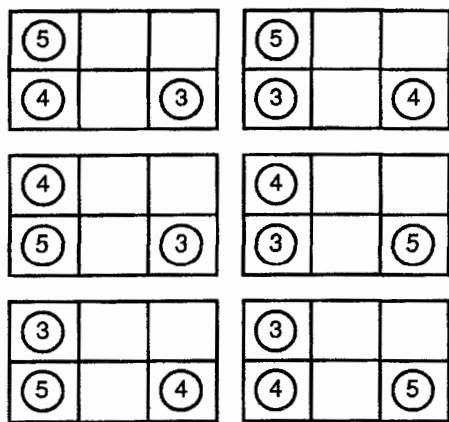
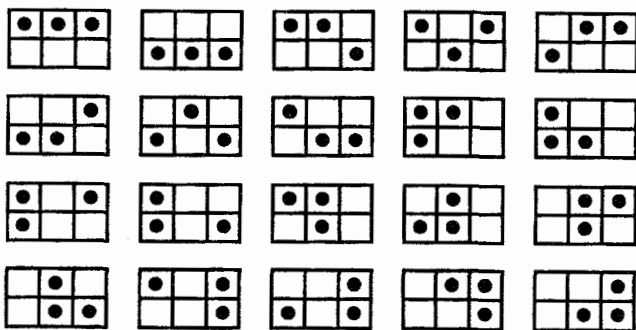
$$W_T = W_V \times W_E$$

هرگاه محاسبه W_T برای یک دستگاه را بتوان به دو یا چند محاسبه مستقل تقسیم کرد، W_T همیشه حاصلضرب W های جداگانه محاسبه شده است. حالت خاص مهمی از این قاعده هنگامی که می‌خواهیم W_T را برای دو دستگاه از نظر فیزیکی مجزا محاسبه کنیم، به کار می‌رود: ۴ کیلوگرم گاز هیدروژن در یک ظرف و ۲۰ کیلوگرم اتیل الکل مایع در ظرف دیگری. اگر بخواهیم دو دستگاه را به عنوان بخشهای تشکیل دهنده یک دستگاه مرکب در نظر بگیریم، آن وقت تعداد آرایشهای دستگاه مرکب (W_T) حاصلضرب W_T مربوط به دستگاه هیدروژن (W_{T1}) و W_T مربوط به دستگاه اتیل الکل (W_{T2}) است. شکل ۷-۵ برای یک مثال ساده روشن می‌کند که چرا این مطلب منطقی است.

در اینجا آیا می‌توان W_E را با روشهایی که برای مسئله بر زدن ورق به کار بردیم پیدا کنیم؟ چه نوع دسته ورق به کار ببریم؟ نتیجه خواهیم گرفت که یافتن W_E مانند مسئله بر زدن ورق است، ولی مسئله‌ای که در آن از دسته ورق پیچیده‌تری از قبل استفاده می‌شود. دو دلیل برای پیچیدگی اضافی وجود دارد. یکی نیاز به مشخص کردن جهت‌های حرکت علاوه بر انرژیهاست. دوم این است که انرژی کل مقدار معینی دارد و باید ثابت بماند. اولی چیزی نیست که کار کردن با آن خیلی مشکل باشد، و ما عجلتاً آن را کنار می‌گذاریم.

در این محاسبه فرض می‌کنیم که دستگاه منزوی است، به‌گونه‌ای که هیچ انرژی نتواند از آن خارج یا به آن داخل شود، شرطی که مشکلاتی ایجاد می‌کند که در محاسبه W_V با آنها مواجه نشدیم. در آن مسئله، جا دادن هر یک مولکول اصولاً تحت تأثیر جا دادن بقیه قرار نمی‌گرفت، به استثنای این قاعده که می‌توانستیم فقط یک مولکول را در هر سلول بگذاریم. اما، تخصیص انرژی خاصی به یک مولکول مستقل از انرژیهای تخصیص یافته به بقیه نیست: جمع کل باید E شود، و اگر به بعضی بیشتر برسد، به بقیه کمتر می‌رسد. به‌عنوان یک مثال حدی، اگر به یک مولکول همه انرژی E تخصیص داده شود، چیزی برای بقیه باقی نمی‌ماند؛ آنها همه ساکن می‌مانند.

تخصیص انرژی به‌غایت ناپیکنواخت مانند این فقط تعداد نسبتاً کمی از آرایشها را به W_E عرضه می‌کند. می‌توانیم از دادن انرژی بسیار زیاد به تعداد مولکولهای بسیار کم و محروم کردن بقیه



شکل ۵-۷. دلیل اینکه W_T برابر است با حاصلضرب W_V در W_E .

مستطیلهای بالای شکل همه بیست آرایش W_V سه مولکول را در فضای شامل شش جعبه مکعبی نشان می‌دهد. در زیر آنها شش توزیع ممکن، برای یکی از آرایشهای فضایی داده شده در بالا، است، که طبق آن (به عنوان مثال) دوازده واحد انرژی ممکن است در بسته‌های ۳، ۴، و ۵ واحد در میان این سه مولکول تقسیم شود. چون برای هر یک از بیست آرایش فضایی شش راه برای توزیع این بسته‌های خاص انرژی وجود دارد، تعداد کل آرایشها هم در فضا و هم در انرژی برابر حاصلضرب، 120 ، است. همه راههای دیگر تقسیم انرژی (مانند ۲، ۴، ۶ و واحد، ۳، ۳، ۶ و واحد) باید محاسبه و جمع شوند تا W_E به دست آید. برای دوازده واحد انرژی تقسیم شده در میان سه مولکول، W_E با شمارش مستقیم برابر ۹۱ به دست می‌آید، که از آن ۷۲ تا مربوط می‌شود به اینکه سه بسته مقادیر متفاوت انرژی داشته باشند (مانند ۲، ۴، ۶ به جای ۳، ۳، ۶). W_T در نتیجه برابر 91×6 ، یعنی ۵۴۶ است. این گرایش که بزرگترین سهم به W_E از جانب آن توزیعهای انرژی است که سبب تنوع ممکن را در انرژیهای تخصیص یافته به هر مولکول ایجاد می‌کند، برای تعداد زیادی از مولکولها، به توزیع ماکسول-بولتزمن می‌انجامد.

با دادن دقیقاً همان مقدار به هر کدام اجتناب کنیم. بنابراین در دسته ورقههایی که نمایانگر این توزیع انرژی هستند همه ورقها از یک رنگ تشکیل می‌شود؛ این فقط یکی از تعداد بسیار زیاد آرایشهای داده شده به وسیله W_E است.

ماکسول پی برد که بیشترین سهم برای تعداد W_E توسط توزیعی از انرژی در میان مولکولها داده می‌شود که شکل ریاضی موسوم به "تابع نمایی منفی" را دارد؛ این مطلب حاکی از آن است که اگر در جستجوی مولکولی با انرژی خاص باشیم، قطع نظر از اینکه این انرژی چقدر زیاد یا چقدر کم باشد، همیشه قادر خواهیم بود که یکی پیدا کنیم، ولی هر چه انرژی بیشتر باشد تعداد چنین مولکولهایی کمتر خواهد بود (بخشی درباره نماها در پیوست ابزارهای ریاضیاتی وجود دارد، و منحنی نمایی منفی در شکل ۱۴-۵ نشان داده شده است).

تعداد W_E میکروحالت‌های مربوط به این توزیع به حدی بر بقیه غلبه دارد که پس از گذشت زمان لازم برای رسیدن به تعادل در یک مجموعه بزرگ مولکولها، احتمال یافتن هر توزیع دیگر انرژی اندک است. بنابراین، این تنها توزیعی است که همیشه در حالت تعادل مشاهده می‌کنیم.

حال برمی‌گردیم به دخالت دادن جهت حرکت هر یک از مولکولها. می‌توان هم انرژی مولکول و هم جهت حرکت آن را با تخصیص دادن یک پیکان به مولکول مجسم کرد، که طول آن با سرعت v متناسب است و جهتش جهت حرکت است. چنین نمایشگری را بردار می‌نامند، مفهومی که بعداً باز هم به هنگام بحث درباره نظریه نسبیت با آن مواجه خواهیم شد. تخصیص سرعت تخصیص انرژی نیز هست، زیرا $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$. قسمت ه از شکل صفحه ۱۸۵ مولکولها را با بردارهای سرعت متصل به آنها نشان می‌دهد. در بخش سمت راست، سرعتها تفاوت دارند، در حالی که در بخش سمت چپ سرعتهای مولکولها یکسان‌اند. می‌توان پیکانهای بخش سمت چپ را به عنوان نمایشگر جهت‌های حرکت تعبیر کرد، ولی نه سرعتها، چرا که ممکن است تفاوت داشته باشند. آن‌گاه تجسم اینکه چرا به حساب آوردن جهت‌های حرکت تعداد میکروحالت‌های W_E را افزایش می‌دهد، آسان می‌شود: فقط همه راه‌های متفاوتی را که پیکانها ممکن است در میان مولکولها تعویض شوند در نظر بگیرید.

چنانکه قبلاً اشاره شد، تعداد کل آرایشها هنگامی که هم انرژیهای جنبشی انتقالی و هم توزیع مولکولها به حساب آورده می‌شوند، چنین به دست می‌آید:

$$W_T = W_V \times W_E$$

محاسبه کامل، شامل سرعتها و جهت‌ها را می‌توان با یک آزمایش تجربی ارزیابی کرد. چون انرژی جنبشی انتقالی ε و سرعت v با $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$ به هم مربوط‌اند، می‌توان نسبت مولکولهایی

را که با سرعت‌های گوناگون حرکت می‌کنند محاسبه کرد. منحنیهای این نتایج، که در شکل ۹-۴ نشان داده شده‌اند، به نظر نمی‌رسد شبیه منحنی نمایی منفی باشند، ولی اختلاف فقط یک اختلاف ظاهری است. این اختلاف ناشی از دو عامل است: به حساب آوردن جهتهای حرکت و در نظر گرفتن سرعتها به جای انرژیها.

جمع‌بندی: احتمال و آنتروپی

حال مطلب را خلاصه می‌کنیم.

نظریهٔ احتمال را برای چند مسئلهٔ ساده مربوط به بُر زدن یک دسته ورق به‌کار بردیم. نشان دادیم که هر یک از حالت‌های گوناگون دسته ورق — همهٔ ورق‌های قرمز در نیمهٔ بالایی (دستهٔ مرتب)، یا تعداد مساوی از ورق‌های قرمز در هر نیمه (دستهٔ نامرتب) — را می‌توان با یک عدد W ، یعنی تعداد نتایج سادهٔ هم احتمال بُر زدن دسته ورق سازگار با حالت انتخاب شده، مشخص کرد. اگر دسته ورق در حالتی توصیف شده با مقدار نسبتاً کوچکی از W باشد (همهٔ ورق‌های قرمز در پایین باشند)، و آن را بُر بزیم، شانس اینکه به حالتی با مقدار بزرگتر W برود زیاد است، و هر چه نسبت W بزرگتر به کوچکتر بیشتر باشد این شانس بیشتر است. هر چه ورق‌های دسته بیشتر باشند، احتمال آرایش نامرتب قطعتر است.

همچنین نشان داده‌ایم که اگر نظریهٔ احتمال را برای مجموعه‌هایی از مولکولها به‌کار ببریم، مقادیر W ، تعداد میکروحالتها، در واقع خیلی زیادند، و چنین مجموعه‌هایی، مانند دسته‌ورق‌های بُر خورده، به شدت تمایل دارند به حالت‌های با احتمال ماکزیم W بروند. چون حتی در مقادیر کوچک ماده مولکولهای موجود بسیار بیشتر از ورق‌های موجود در دسته ورق‌های معمولی‌اند، مقادیر W به همین نسبت بیشترند و تمایل به نامرتب شدن نیز به همین نسبت بیشتر است.

حال این عبارات شبیه قانون دوم به نظر می‌رسند. برطبق آن قانون، فقط تغییراتی که به افزایش آنتروپی کل می‌انجامند، می‌توانند رخ دهند. هنگامی که سیستمی به حالت آنتروپی بیشینه می‌رسد، به‌گونه‌ای که دیگر افزایش میسر نیست، دیگر چیزی نمی‌تواند رخ دهد.

دو راه را برای پیشگویی اینکه مجموعه‌های بزرگ از مولکولها چه رفتاری دارند، توصیف کردیم. اول، راه ماکروسکوپی، مبتنی است بر آنتروپی S ، ویژگی که در آزمایشگاه با اندازه‌گیری گرماهای ورودی و دماها تعیین می‌شود، و تمایل به افزایش برای آنتروپی را مقرر می‌دارد. راه دوم، میکروسکوپی، تعداد میکروحالت‌های W را از نظریهٔ جنبشی-مولکولی محاسبه می‌کند و تمایل به مقادیر بیشتر W را مقرر می‌دارد. هنگامی که بیشترین مقدار ممکن W فرامی‌رسد، تغییر بیشتر بسیار نامحتمل است.

این به رابطهٔ نزدیکی بین کمیت میکروسکوپی W و کمیت ماکروسکوپی S اشاره می‌کند.

حال S و W را برای پی بردن به اینکه آیا چنین رابطه‌ای می‌تواند برقرار شود، با هم مقایسه می‌کنیم.

رهیافت میکروسکوپی	رهیافت ماکروسکوپی
۱. W تقریباً همیشه افزایش خواهد یافت؛	۱. S همیشه افزایش خواهد یافت؛
۲. W کل دو دستگاه مستقل حاصلضرب W های جداگانه است؛	۲. آنتروپی کل دو دستگاه مستقل مجموع آنتروپیهای جداگانه است؛
۳. W یک عدد محض است. مقدار آن به انتخاب واحدهای انرژی یا دما بستگی ندارد.	۳. آنتروپی برحسب واحدهای انرژی تقسیم بر دما اندازه‌گیری می‌شود، لذا مقدار عددی آن به انتخابهای اختیاری صورت گرفته برای واحدهایی که انرژی و دما برحسب آنها اندازه‌گیری می‌شود، بستگی دارد.

یک اختلاف حل نشدنی؟

اختلافهای میان دیدگاههای ماکروسکوپی و میکروسکوپی را به نظر می‌رسد به سختی بتوان رفع کرد. تلاش ما برای توجیه قانون دوم با به کار بردن ملاحظات نظریه احتمال برای انرژیهای مولکولی ما را به گزاره‌ای رساند که چیزی شبیه قانون دوم به نظر می‌آید، ولی اختلاف اساسی است. هنگامی که گازی در یک طرف یک ظرف تقسیم شده قرار داده و حفره‌ای در تیغه ایجاد می‌شود، گاز جریان خواهد یافت تا آنکه فشار متعادل، و سپس جریان قطع شود. برطبق قانون دوم، دیگر چیزی نمی‌تواند رخ دهد؛ هنگامی که فشارها برابر می‌شوند، آنتروپی افزایش می‌یابد، و هنگامی که فشار یکنواخت است به بیشترین مقدار خود رسیده است. هر تمایل گاز برای متمرکز شدن در یک طرف تیغه به کاهش آنتروپی، که غیر ممکن است، خواهد انجامید. از دید میکروسکوپی، حالت فشار یکنواخت بسیار محتمل است، ولی یک قطعیت مطلق نیست. احتمال کمی وجود دارد که حتی پس از رسیدن به حالت تعادل گاز بتواند یک بار دیگر در یک طرف تیغه متمرکز شود، و به هر حال، اختلافهای کوچک میان تعداد مولکولهای هر طرف، و از این رو اختلافهای کوچک در فشار میان دو طرف، می‌آیند و می‌روند.

هر دو این پیشگوییها نمی‌توانند درست باشند، و ما برای حل این تضاد باید به آزمایشگاه برویم.

آیا آنتروپی می‌تواند کاهش یابد؟

این آزمایش چگونه باید انجام شود؟ اگر آمیدوار با شیم که مشاهده کنیم همه مولکولهای داخل یک ظرف خودبه‌خود در یک طرف تیغه جمع شوند، روی رویدادی با احتمال نومیادانه کوچک شرط بسته‌ایم.

این مشکل نیست که در مورد یک دسته ورق $۱۰^{۲۰}$ تایی با توزیع اتفاقی ورقهای قرمز، محاسبه کنیم که به چند بار بزدن نیاز است تا احتمال قابل ملاحظه‌ای از یافتن همه ورقهای قرمز را در فقط یک نیمه دسته‌مورق به‌ما بدهد. با آگاهی از اینکه مولکولها با چه سرعتی می‌توانند جاهایشان را عوض کنند می‌توانیم حساب کنیم که $۱۰^{۲۰}$ مولکول در هر ثانیه چند بار "بر زده" می‌شوند، و در نتیجه چه مدت لازم است صبر کنیم تا چنین رویدادی را مشاهده کنیم. این مدت به طرز باور نکردنی زیاد، یعنی چند برابر عمر برآوردی عالم (۱۰ تا ۲۰ بیلیون سال) است.

از یک جهت نامحتمل بودن محض مشاهده جمع شدن همه مولکولها در یک طرف، کمی به‌سوی حل تضاد پیش می‌رود. اگر احتمال مشاهده نقض قانون دوم به‌طرز بسیار نومیدانه‌ای کم باشد، ممکن است بتوانیم نتیجه بگیریم که این دو رهیافت در واقع یک جواب می‌دهند. ولی این کافی نیست. به‌نظر می‌رسد این نظریه جنشی-مولکولی، که فرض می‌کند که ماده از ذراتی آن‌قدر کوچک تشکیل می‌شود که دیده نمی‌شوند ولی پیوسته در حرکت‌اند، پدیده‌های خاصی از طبیعت را توضیح دهد، ولی باید درباره کنار گذاشتن همه تردیدها احتیاط کرد. نظریه کالریک نیز، در زمان خود، به‌نظر می‌رسید که پدیده‌های خاصی از طبیعت را نسبتاً خوب توضیح می‌دهد. اثری از خیالپردازی در تصویر مولکولی وجود دارد، و در واقع، با وجود پذیرش عمومی دو قانون ترمودینامیک در نیمه قرن نوزدهم، تعدادی از دانشمندان درباره واقعت آنها و مولکولها مشکوک بودند.

سخنگوی اصلی این نگرش شکاکانه ارنست ماخ فیزیکی‌دان و فیلسوف علم بود (عدد ماخ در پرواز فراصوتی به افتخار او چنین نامیده شده است). او و پیروانش برای بی‌اعتمادی به نظریه جنشی-مولکولی دو دلیل داشتند.

اول، اگرچه این نظریه را می‌شد برای پیشگویی درست بعضی ویژگیهای ماده به‌کار برد، این کار در مورد سایر ویژگیها به شکست انجامید. بعضی از موارد اختلاف را می‌شد فقط با وارد کردن فرضهای اضافی درباره ویژگیهای مولکولها حل کرد، که هیچ توجیهی نداشتند مگر اینکه نظریه بدون آنها پاسخ غلط می‌داد. شکاکان، با متوسل شدن به اصل تیغ آکام^۱، اینها را به‌عنوان حدسیات لگام گسیخته درباره موجودات مشاهده‌ناپذیر رد کردند.

دوم، تردیدهای جدی درباره کاربرد قوانین احتمال برای مولکولها، که فرض می‌شد به‌عنوان اجسام مادی دقیقاً از قوانین حرکت نیوتون پیروی می‌کنند، وجود داشت. نظریه احتمال درجه‌ای از ناآگاهی را درباره دستگاههایی که آن‌را در موردشان به‌کار می‌بریم، فرض می‌کند، و روشن نیست که چگونه استفاده از احتمال را برای مطالعه دستگاههایی که از قوانین کاملاً قطعی پیروی می‌کنند، توجیه می‌کنیم. این تردیدها، که دانشمندان را تا امروز نگران کرده‌اند، به تفصیل در فصل ۸ بررسی خواهند شد.

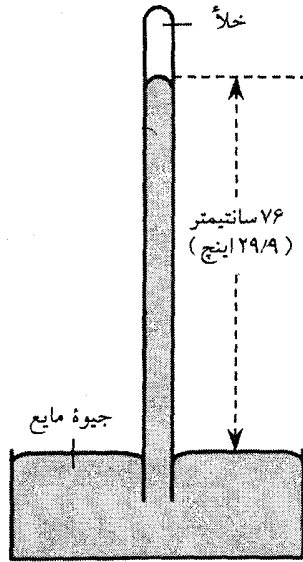
برای کسانی که به نظریه جنبشی-مولکولی عقیده داشتند مهم بود که وسیله‌ای تجربی برای نمایش اینکه مولکولها واقعی بودند، ابداع کنند. آیا دلیل مستقیمی می‌شد پیدا کرد که آنتروپی گاه کاهش پیدا می‌کند، و آیا می‌شد این کاهشها را با اعمال استدلال احتمالاتی به مولکولهای متحرک توضیح داد؟

در آزمایشهای بر زدن ورق خود، دیدیم که نوسانات از محتملترین حالت رخ می‌دهد ولی این نوسانات، بر مبنای درصد، در دستگاههای بزرگتر کوچکترند. این مطلب حاکی از آن است که ممکن است اگر با ابزارهای حساستر به دستگاههای کوچکتر نگاه کنیم نوسانها را آسانتر مشاهده کنیم. نظریه جنبشی-مولکولی فشار گاز را به صورت حاصل ضربه‌های مرکب مولکولها به دیواره‌های ظرف توضیح می‌دهد. ما فشارها را با یک فشارسنج اندازه می‌گیریم، که از یک لوله شیشه‌ای قائم خالی از هوا با بلندی بیشتر از ۷۶cm، و در حالی که انتهای باز آن در ظرفی از جیوه مایع فرو رفته است، تشکیل می‌شود (شکل ۷-۶). تحت فشار جو زمین جیوه تا سطح نزدیک ۷۶cm بالا می‌رود. اگر فشار از مباران مولکولهای گاز به سطح جیوه مایع ایجاد شود، منطقی است انتظار داشته باشیم که گاهی اوقات تعداد مولکولهای برخوردکننده به سطح جیوه یا میانگین انرژی جنبشی آنها از مقادیر مورد انتظار دور شوند. بنابراین فشار و در نتیجه ارتفاع ستون تغییر خواهند کرد. پس ممکن است نتیجه بگیریم که، اگر نظریه جنبشی-مولکولی درست باشد، سطح جیوه در لوله به طور نامنظم حول مقدار متوسط خود، به طریقی شبیه دسته ورقهای بر خورده در شکلهای ۷-۱ تا ۷-۳، تغییر خواهد کرد. اگر قانون دوم اکیداً درست باشد، فشار اکیداً ثابت خواهد بود. ولی فشارسنج چقدر حساس است؟ نوسانات چقدر باید باشند تا آنها را ثبت کند، و این وسیله، که در آن چند صد گرم جیوه باید اندکی جابه‌جا شود تا تغییر فشار را نشان دهد، آیا به قدر کافی سریع به نوساناتی که ممکن است فقط به اندازه کسر کوچکی از ثانیه دوام داشته باشند پاسخ خواهد داد؟ چشم‌انداز امیدبخش نیست مگر اینکه بتوانیم فشارسنجی بسیار حساستر از نوع معمولی آن اختراع کنیم.

حرکت براونی

اختراع عدسیهای نافام در اوایل قرن نوزدهم به پیشرفت بزرگی در توانایی میکروسکوپیهای نوری انجامید. در ۱۸۲۸، یک گیاه‌شناس انگلیسی، رابرت براون، مطالعات میکروسکوپی خود درباره تعلیق دانه‌های گرده به قطر $10^{-4} \times 5$ cm در آب را تشریح کرد. یک همکار فرانسوی گزارش کرده بود که دانه‌های گرده پیوسته به طور نامنظم به این طرف و آن طرف حرکت می‌کنند، و هر چه دمای آب بیشتر باشد بیشتر این کار را می‌کنند. این یک مظهر آشکار فعالیت زیست‌شناختی در دانه‌ها به نظر می‌رسید؛ افزایش با دما به عنوان یک افزایش در آهنگ سوخت‌وساز تعبیر شد. براون این مشاهدات را، نه تنها در مورد دانه‌های گرده که به تازگی از گیاهان زنده جمع شده بودند بلکه

فشارسنج



شکل ۶-۷ فشارسنج.

تریچلی فشارسنج خود را به این ترتیب ساخت که یک لوله شیشه‌ای بلند را، که در یک انتها بسته است، با جیوه مایع (که چگالی آن ۱۳٫۶ برابر چگالی آب است) پر کرد، و در حالی که انگشت خود را روی انتهای باز قرار داد آن را به درون ظرفی از جیوه وارونه کرد. سطح جیوه مایع بالاتر از تقریباً ۷۶ میلی‌متر (۲٫۹ اینچ) نرفت، لذا در فضای بالاتر از ۷۶ میلی‌متر خلأ وجود داشت. قبلاً تمایل مایعات و گازها برای پر کردن ظرفهای وارونه با اصل "طبیعت از خلأ نفرت دارد" توصیف می‌شد، ولی خلأ تریچلی نشان داد که "نفرت" طبیعت محدودی دارد. اینکه بالا رفتن جیوه ناشی از وزن جو بود را پاسکال به‌طور قانع‌کننده‌ای ثابت کرد. او برای این منظور برادر زنش را راضی کرد فشارسنجی را به بالای کوهی در فرانسه ببرد و پیش‌بینی کرد سطح جیوه باید در نتیجه فشار جو کمتر در اوج افت کند.

همچنین، در کمال تعجب، در مورد دانه‌هایی که در شرایط خشک به مدت تا بیست سال ذخیره شده بوده‌اند، تأیید کرد. او سپس گرده‌های غیر آلی معلق در آب: ذرات حاصل از ساییدن صخره‌ها، خاک، شیشه، و حتی یک قطعه از مجسمه ابوالهول، را بررسی کرد. همه مواد، زنده یا مرده، به حرکتی به‌طور یکسان سرزنده می‌پرداختند. برای براون روشن بود که این حرکت به زیست‌شناسی ربطی نداشت. پس منشأ آن چه بود؟

در یک آزمایش هوشمندانه او توانست دو توضیح ممکن را که به نظرش می‌رسید، رد کند. او یک محلول آبی حاوی ذرات ریز معلق را همراه با روغن تکان داد، که بدون وسیله محلول به

قطره‌های ریزی تبدیل شد. در بعضی از قطره‌های آب معلق در روغن فقط یک ذره وجود داشت. هر یک از اینها به همان شدت قبل حرکت می‌کردند، که این احتمال را که ذرات به سبب نیروهایی که به یکدیگر اعمال می‌کنند حرکت می‌کردند، رد کرد. به علاوه، چون آهنک تبخیر آب به وسیله روغن به شدت کاهش می‌یافت، جریانهای ایجاد شده بر اثر تبخیر در آب را می‌شد نادیده گرفت. این نتیجه‌گیری دوم را دیگران در آزمایشهایی با استفاده از شیشه‌های پوشیده که از آنها تبخیر ناممکن بود، اثبات کردند.

حرکت براونی، آن‌طور که امروز نامیده می‌شود، به صورت یک پدیده غریب علمی برای پنجاه سال بعد باقی ماند. این پدیده قطعاً توجه دانشمندانی را که نظریه جنبشی-مولکولی را کشف کردند، یعنی کلونین، ماکسول، کلاؤسیوس، یا بولتزمن، جلب نکرد. تلاشهای گوناگونی برای توضیح دادن آن انجام شد، ولی اغلب با آزمایشهای ساده‌ای رد شدند. بعضی آن‌را به جذب نور شدید به کار رفته برای روشنایی صفحه میکروسکوپ به وسیله ذرات، همراه با افزایشهای بعدی دما و جریانهای همرفتی، نسبت دادند. ولی معلوم شد که نه رنگ نه شدت نور به کار رفته اثری بر حرکت نداشت. عده‌ای از دانشمندان با وجود مشاهدات براون که در آن ذرات مجزاشده به صورت قطره‌ها، به حرکت ادامه می‌دادند، به نیروهای الکتریکی میان ذرات متوسل شدند؛ ولی دیگر دانشمندان نشان دادند که این پدیده در مایعاتی که ویژگیهای الکتریکیشان در مقایسه با آب کاملاً متفاوت بودند نیز به همین اندازه رخ می‌داد. در ربع آخر قرن نوزدهم، کسانی که به حرکت براونی توجه داشتند به یک اتفاق نظر رسیدند که بهترین توضیح این پدیده را می‌توان نتیجه بمباران پیوسته ذرات کوچک ولی هنوز مرئی توسط مولکولهای متحرک مایع تعلیق دانست، که حرکت مولکولی، یا دست‌کم آثار آن، را قابل رؤیت می‌سازد. این یک نتیجه‌گیری منطقی بود، و هیچ توضیح قابل قبول دیگری ارائه نشده بود، ولی در زمانی که نظریه جنبشی-مولکولی را بسیاری بیش از آن فرضی تلقی می‌کردند که جدی گرفته شود، بهای زیادی به آن داده نشد. به عنوان یک توضیح، کاملاً کیفی بود. آیا نمی‌شد یک پیشگویی کمی درباره حرکت براونی ارائه داد که استدلال قانع‌کننده‌تری برای آن توضیح به دست دهد؟ در این زمان، چشم‌انداز ارائه چنین پیشگویی امیدبخش نبود. اگرچه حرکت براونی در ذرات گردو خاک شناور در هوا قابل مشاهده بود، مطالعه آن در مورد مایعات بسیار آسانتر بود، و پیچیدگیهای ریاضی یک نظریه مناسب در مورد مایعات نسبت به گازها بسیار بیشتر بودند. ولی یک راه‌حل پیدا شد. نخست در نظر بگیرید که چرا حرکت مولکولهای آب باید دانه‌های گرده را به حرکت درآورد. باید بدانیم که ذراتی که با یک میکروسکوپ خوب می‌توانیم ببینیم، حتی آنهایی که در مرز قابل رؤیت بودن هستند، بسیار بزرگتر از مولکولهای آب‌اند. دانشمندان قرن نوزدهم برآوردهای اولیه‌ای از اندازه‌های مولکولهای عادی زده بودند و می‌شد نشان داد که دانه‌های گرده براون، به قطر $10^{-4} \times 5$ cm، حجم 10^6 بیلیون مولکول آب را دارند. هنگامی که دانه‌ای در آب شناور می‌شود،

در معرض بمباران شدید و سریع مولکولهای آب قرار می‌گیرد. یک برآورد اولیه آهنگ تقریباً 10^{22} برخورد در هر ثانیه را پیش‌بینی می‌کند، که در سطحی به مساحت تقریباً 10^{-6} سانتیمتر مربع دانه توزیع می‌شود. می‌توان انتظار داشت که در فاصله زمانی کوتاهی تعداد، یا میانگین انرژی جنبشی، مولکولهای برخوردکننده که به یک طرف دانه برخورد می‌کنند ممکن است کمی با تعداد یا میانگین انرژی آنهايي که به طرف دیگر برخورد می‌کنند فرق داشته باشد. در مدت این فاصله زمانی کوتاه دانه در معرض یک نیروی خالص است که می‌خواهد آن را در جهت مخالف با طرفی که برخوردهای بیشتر یا قویتری دریافت می‌کند، حرکت دهد. ولی کمی بعد، نوسان دیگری در برخوردها آن را در جهت دیگری حرکت می‌دهد.

جمع‌بندی: دانه گرده ما یک فشارسنج بسیار کوچک حساس است، که با حرکتش، فشار متغیر وارد بر سطحش را آشکار می‌سازد. اگرچه بسیار بزرگتر از یک مولکول است، به اندازه کافی کوچکتر از فشارسنج جیوه‌ای است که دلیل مستقیمی برای نوسانات پیش‌بینی شده به وسیله نظریه جنبشی-مولکولی ارائه می‌دهد. چون آنتروپی یک مایع به هنگام تغییر فشارش تغییر می‌کند، نوسان فشار دلالت بر نوسان آنتروپی می‌کند؛ آنتروپی که گرچه به اندازه مقادیر بسیار کوچک، هم کاهش و هم افزایش پیدا می‌کند.

بررسی کمی حرکت براونی: شکست

حرکت دانه‌های گرده در آب دلیلی کیفی ارائه می‌دهد که آنتروپی ممکن است گاه کاهش یابد، و در نتیجه قانون دوم را به نظریه احتمال مربوط می‌کند و آن را از مطلق بودنش که زمانی به نظر می‌رسید داشته باشد، بی‌نصیب می‌کند. اما با توجه به تردید بسیاری از دانشمندان لازم بود دلیل قانع‌کننده‌تری ارائه شود. چون نوسانات را می‌شد اکنون مستقیماً اندازه گرفت، آیا ممکن نبود اندازه آنها را به طور کمی از نظریه جنبشی-مولکولی پیشگویی، و نظریه و مشاهده را با هم مقایسه کرد؟ به روشنی اندازه نوسانات به این بستگی دارد که چه تعداد مولکولهای منفرد در نمونه ماده مورد مشاهده وجود دارد. بنابراین لازم خواهد بود که تعیین کنیم چه تعداد مولکول در یک مقدار کوچک معین ماده — یک میلی‌متر مکعب، یا یک میلی‌گرم — وجود دارد و سپس از نظریه جنبشی-مولکولی برای پیشگویی اندازه نوسانات فشاری یا آنتروپی استفاده کنیم.

در واقع، عکس این روند دنبال شد. تعداد مولکولهای درون یک میلی‌متر مکعب به چند طریق مختلف از نوسانات مشاهده شد (بر مبنای این فرض که نظریه جنبشی-مولکولی درست بود) محاسبه شد. سپس عددهای محاسبه شده هم با یکدیگر و هم با تعداد مولکولهای حاصل از اندازه‌گیری مستقل با روشهای دیگر که تازه در اواخر قرن نوزدهم در دسترس قرار گرفته بود، مقایسه شد. این روشهای دیگر به ترکیب خاص نظریه احتمال و قوانین نیوتون که نظریه جنبشی-مولکولی

را تشکیل می‌دادند، بستگی نداشتند. نتایج به‌نحو شگفت‌آوری با هم تطبیق کردند، تردید از میان رفت، و عصر جدیدی در علم آغاز شد.

فرض اصلی در آزمون اینکه حرکت براونی پیامد حرکت مولکولی بود یا نه، این بود که ذره براونی -دانه‌گرده یا تکه‌ساییده شده‌ی مجسمه‌ابوالهول- از دید نظریه‌ی جنبشی-مولکولی، دقیقاً مولکول دیگری است. این ذره یقیناً مولکول بی‌اندازه بزرگی، با جرم 10° تا 10^{10} بیلیون برابر جرم مولکول آب، است، ولی به استثنای اندازه‌اش مانند هر مولکول دیگری عمل می‌کند. حرکت می‌کند، برخورد می‌کند، انرژی جنبشی و پتانسیل دارد، و از قضیه‌ی همپاری پیروی می‌کند، به این معنی که، مانند همه‌ی مولکولهای دیگر، بزرگ یا کوچک، انرژی جنبشی انتقالی برابر با $3/2 kT$ دارد (فصل ۴ را ببینید). اگرچه ثابت k با هیچ دقتی در قرن نوزدهم معلوم نبود، برآورد اولیه‌ای زده شده بود. چون جرم ذره‌ی براونی را می‌شد به آسانی تعیین کرد، فقط لازم بود سرعت متوسط حرکت v ذرات را اندازه‌گرفت، $1/2 mv^2$ را محاسبه کرد، و آن را با برآوردهای اولیه‌ی kT که در آن وقت در دسترس بود، مقایسه کرد. به‌نظر می‌رسید که اندازه‌گیری سرعتها با میکروسکوپ، با مشاهده‌ی اینکه ذرات در یک فاصله‌ی زمانی معین چه مسافتی طی می‌کنند، کار ساده‌ای است.

نتایج چنین آزمایشهایی با مقدار مورد انتظار اختلاف زیادی داشت: سرعتهای میانگین بسیار کمتر از مقادیر پیشگویی شده بودند، و با بستگی بی‌دلیل به فاصله‌ی زمانی به‌کار رفته برای اندازه‌گیری آنها، به‌طور نامنظم تغییر می‌کردند. این نتایج یک شرمساری برای پشتیبانان نظریه‌ی جنبشی-مولکولی بودند: آنها تا ۱۹۰۵، در یکی از سه مقاله‌ی انقلابی که اینشتین در آن سال به چاپ رساند، توضیح داده نشدند. او دریافت که ذرات براونی در یک مایع، برخلاف مولکولهای گاز، هرگز فرصتی بین برخوردها ندارند که در آن بتوانند در یک خط مستقیم با یک سرعت معین و ثابت حرکت کنند. ترکیب اندازه‌ی آنها و تعداد زیاد مولکولهای مایع در حجم واحد تضمین می‌کند که آنها زیر بمباران ثابت مولکولها هستند، که آنها را وامی‌دارد مسیر پرپیچ و خمی طی کنند که پیچ و خمهایش از دید مشاهده‌ی میکروسکوپی نامرئی‌اند. آنها در واقع با سرعت متوسط به‌دست آمده با نظریه‌ی جنبشی-مولکولی حرکت می‌کنند، ولی محو شدن جزئیات ریز مسیرهای آنها تعیین آن سرعت با میکروسکوپ را ناممکن می‌سازد. با وجود تحرک شتاب‌آلود، آنها خیلی سریع جابه‌جا نمی‌شوند، و سرعتهای ظاهری آنها خیلی کمتر از سرعتهای واقعی آنهاست.

بررسی کمی حرکت براونی: پیروزی

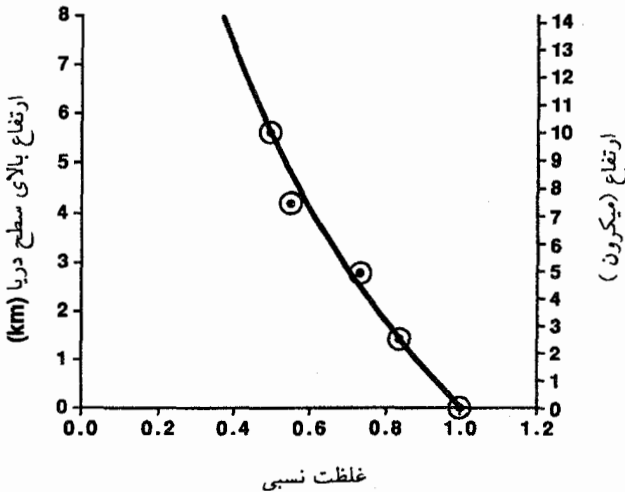
مسئله به‌دست آوردن شمار دقیق مولکولها از حرکت براونی را دو نفر، اینشتین و شیمی-فیزیکدان فرانسوی ژان پرن، حل کرده بودند. در ابتدا این دو از کار یکدیگر ناآگاه بودند، ولی هنگامی که پرن از تحلیل اینشتین از مسئله خبردار شد، توانست آن را به‌خوبی به‌کار ببرد.

پرن یک معتقد راسخ به واقعیت مولکولها، و علاقه‌مند به متقاعد کردن شکاکان در جامعه علمی بود. او از شکست عده‌ای از دانشمندان برای به‌دست آوردن اندازه‌گیریهایی قابل اعتماد از سرعتهای ذره برآونی از طریق مشاهده مستقیم آگاه بود. او همچنین می‌دانست که مواد گوناگون بررسی شده چگالیهایی داشتند که کمابیش، با چگالی مایع تعلیق تفاوت داشتند. اکثراً به‌ویژه مواد غیرآلی، چگالتر بودند. از قوانین مکانیک، ذرات باید سرانجام، با آهنگی متناسب با چگالی اضافیشان و مقاومت اصطکاکی مایع، در مایع ته‌نشین می‌شدند. ولی در واقع چنین نمی‌شدند: آنچه سبب حرکت نامنظم آنها شده بود مانع از ته‌نشین شدن آنها نیز می‌شد. در واقع، اگر ذرات در ته یک ظرف خالی گذاشته شوند، و آب با احتیاط بدون هم‌زدن به روی آنها ریخته شود، به تدریج از ته به طرف بالا می‌خزند و در سرتاسر آب پخش می‌شوند. ولی اگرچه ذرات برآونی با وجود چگالی بیشترشان در یک مایع "شناور" می‌شدند، بی‌توجهی ظاهری آنها به قانون جاذبه کامل نبود: دانشمند فرانسوی دیگر، جی دوکلو، نشان داده بود که غلظت ذرات برآونی در یک مایع در جهت عمودی یکنواخت نبود؛ تعادلی برقرار می‌شد که در آن غلظت در کف ظرف نسبت به بالا بیشتر بود.

پرن پی‌برد که بین ذرات برآونی و مولکولهای گاز عادی در معرض نیروی جاذبه زمین یک وجه تشابه وجود دارد. فشار جو زمین با افزایش ارتفاع کاهش می‌یابد. فشار اکسیژن در اوج کوه اورست یک سوم مقدار آن در سطح دریاست، و هواپیماهای جت، که در ارتفاع چند مایل پرواز می‌کنند، برای فراهم کردن اکسیژن کافی برای تنفس مسافران باید فشارکابین را افزایش دهند. افت فشار با ارتفاع به دلیل توازنی است که بین انرژی جنبشی مولکولها، که می‌خواهد آنها را در فضا پخش کند، و جاذبه، که می‌خواهد آنها را به طرف سطح زمین پایین بکشد، رخ می‌دهد. آهنگ کاهش فشار با ارتفاع با نسبت انرژی پتانسیل جاذبه‌ای مولکول (mgh)؛ فصل ۲ را ببینید) به متوسط انرژی جنبشی انتقالی آن، $\frac{3}{2}kT$ ، تعیین می‌شود. در واقع، نسبتهای گازهای بسیار سبک هلیوم و هیدروژن در جو در ارتفاعهای بیشتر، بیشترند.

با اندازه‌گیری مقداری که فشار هر گاز با ارتفاع افت می‌کند، می‌توان مقدار نسبت mgh/kT را برای آن گاز به‌دست آورد. دانستن این نسبت متأسفانه به‌ما مقادیر عددی هر پنج کمیت آن را نمی‌دهد. سه تا از آنها، g ، h ، و T ، را مستقلاً می‌دانیم، که یعنی نسبت m/k را می‌توان پیدا کرد، ولی مسئله، یافتن m یا k به‌طور جداگانه است. با دانستن هر کدام، می‌توانستیم تعداد مولکولهای داخل یک کیلوگرم یا یک لیتر گاز را تعیین کنیم، ولی وقتی که فقط نسبت را می‌دانیم، این کار ممکن نیست.

پرن پی‌برد که تغییرات غلظت ذرات برآونی معلق با ارتفاع باید از همین رابطه پیروی کند، ولی اکنون جرم ذرات برآونی را می‌شد مستقیماً، از اندازه و چگالی معلوم آن، اندازه گرفت. جرمهای



شکل ۷-۷. مولکولهای گاز و ذرات گردو خاک از قوانین یکسان پیروی می‌کنند.

این شکل فشار نزولی گاز اکسیژن در ارتفاعهای بالاتر از سطح دریا را، که با خط پر نشان داده شده، با داده‌های پرن برای غلظت نزولی ذرات عصاره ریوند معلق در آب در ارتفاعهای بیشتر در حجم آب، که با دایره‌هایی نشان داده شده، مقایسه می‌کند. روشن است که با وجود اختلاف بسیار زیاد میان جرم ذره عصاره ریوند و مولکول اکسیژن، آنها هر دو از رابطه یکسان افت غلظت در ارتفاعهای بالاتر به نیروی گرانشی وارد بر آنها و دمای مطلق پیروی می‌کند. وابستگی به ارتفاع یک رابطه نمایی منفی است. (یادداشت: یکاهای اندازه‌گیری ارتفاع، کیلومترها، در مقیاس عمودی چپ نشان داده شده‌اند؛ یکاهای ارتفاع آب نسبت به یک سطح مبنا برحسب میکرون، میلیونیم متر، در مقیاس عمودی راست نشان داده شده‌اند).

ذرات براونی، حتی با تصحیح به خاطر نیروهای شناوری آنها، به اندازه کافی بزرگ‌اند که کاهشهای قابل ملاحظه غلظت را در چند میلیمتر ایجاد کنند، برخلاف مولکولهای هوا، که جرم آنها به قدری کم است که کاهش فقط در طی مایلهای صورت می‌گیرد (شکل ۷-۷). آزمایشگر مجبور نیست با یک فشارسنج از کوه بالا برود (همان کاری که برادر زن پاسکال در قرن هفدهم کرد)، بلکه می‌تواند اندازه‌گیری را برای تعیین نسبت m به k در آسایش و امنیت آزمایشگاه انجام دهد. چون جرم ذره براونی را می‌شد مستقلاً اندازه گرفت، k را می‌شد با دقت معقولی تعیین کرد. پس از تعیین k ، جرم نامعلوم مولکول اکسیژن را می‌شد از کاهش فشار اکسیژن با ارتفاع، که نسبت m/k را برای مولکولهای اکسیژن به ما می‌دهد، تعیین کرد. سپس با دانستن جرم یک مولکول و جرم یک سانتیمتر مکعب گاز اکسیژن که به آسانی اندازه‌گیری می‌شود، تعداد مولکولها در یک سانتیمتر مکعب را می‌توان تعیین کرد.

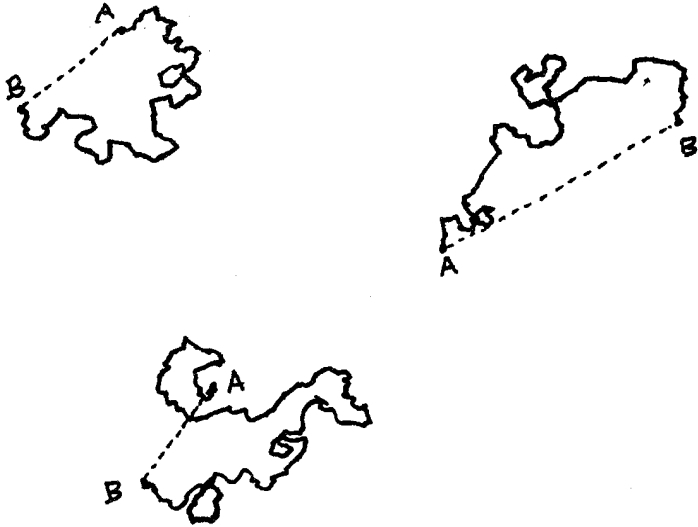
اما استفاده از این فکر ساده در آزمایشگاه چندان ساده نبود. نخست لازم بود محلول معلق از ذرات براونی تولید کرد که همه آنها جرم یکسان، یا تا حد امکان جرم تقریباً یکسان، داشته باشند. زیرا در یک مخلوط هر اندازه ذره تغییرات غلظت با ارتفاع خاص خود را خواهد داشت، و اگر چگونگی بستگی به ارتفاع غلظت ذرات را بدون متمایز ساختن آنها از نظر جرم، مشاهده کنیم، نتایج اشتباه خواهند بود. پرن از رنگدانه پودر شده‌ای به نام عصاره ریوند (رنگ زرد تند) که با آسیا کردن یک صمغ (رزین گیاهی) تهیه می‌شد، استفاده کرد. با مرکزگیز کردن محلول تعلیق عصاره ریوند او توانست ذراتی با اندازه به قدر کافی یکنواخت به دست آورد. او توانست از اختراع اولترامیکروسکوپ جدید سود بجوید، که بیننده را قادر می‌ساخت ذرات کوچکتر (با قطر به کوچکی $10^{-7} \text{cm} \times 5$) را زیر نظر بگیرد، اگرچه تصویرهای معیوبی از آنها ایجاد می‌کرد.

شیمیدانها از مدتی قبل به عنوان معیاری از مقداری مولکول از چیزی به نام مول استفاده می‌کردند. یک مول در ابتدا به عنوان تعداد اتمهای هیدروژن در ۱ گرم هیدروژن تعریف شد (فصل ۴ را ببینید). این عدد، که امروز عدد آووگادرو خوانده می‌شود، و با N مشخص می‌شود، هنوز با هیچ دقتی معلوم نبود. هدف پرن تعیین N_A بود و جواب نخست او با این روش، که در ۱۹۰۸ به چاپ رسید، $N_A = 6.7 \times 10^{23}$ بود. از این مقدار، k برابر 1.4×10^{-23} ژول بر کلوین، و جرم m مولکول اکسیژن 4.8×10^{-26} کیلوگرم به دست آمد.

رهیافت اینشتین

در ۱۹۰۵ اینشتین سه مقاله در مجله معتبر *Annalen der Physik* به چاپ رساند. یکی نظریه نسبیت خاص را مطرح کرد؛ دیگری اثر فوتوالکتریک را با طرح یک نظریه جدید انقلابی درباره ماهیت نور توضیح داد، که در پیدایش مکانیک کوانتومی نقش اساسی داشت؛ و سومی خاطر نشان کرد که در نتیجه حرکت مولکولی، ذرات قابل رؤیت با میکروسکوپ و معلق در یک مایع باید در حرکت نامنظم قابل مشاهده‌ای شرکت کنند و اینکه این حرکت می‌توانست وسیله‌ای برای شمارش مولکولها فراهم کند. معلوم نیست که آیا این مطلب با آگاهی از حرکت براونی به فکر اینشتین رسیده بود، یا اینکه آیا او مستقلاً به آن فکر کرده بود. در مقاله او این مطلب بیان شده، "ممکن است که حرکت‌های مورد بحث در اینجا با به اصطلاح حرکت مولکولی براونی یکی باشند؛ اما، اطلاعات من درباره مطلب اخیر به قدری فاقد دقت است که من نمی‌توانم درباره این موضوع قضاوت کنم."

در زمانی که اینشتین این مقاله را نوشت، نظریه جنبشی-مولکولی فقط به گازها در فشار پایین به تفصیل پرداخته بود، و کاربردهای مربوط به گازها در شرایطی که آنها دیگر به صورت "ایده‌آل"



شکل ۷-۸ مسیر یک ذره براونی.

چون دنبال کردن مسیر دقیق یک ذره براونی ناممکن است، میانگین سرعت ذره را نمی‌توان به‌طور تجربی تعیین کرد. اما اینشتین توانست نشان دهد که کل مسافت مستقیم پیموده شده به‌وسیله ذره (از A تا B) در یک فاصله زمانی معین را می‌توان برای تعیین عدد آوگادرو به‌کار برد.

رفتار نمی‌کردند — دماهای پایینتر و فشارهای بالاتر — تازه آغاز شده بود. نظریه جنبشی-مولکولی در مورد مایعات وجود نداشت: پیچیدگیهای ریاضی آن حتی برای اینشتین خیلی زیاد بود، ولی او توانست این مشکلات را با یک ترکیب قابل تحسین از استدلال ماکروسکوپی و میکروسکوپی دور بزند. از یک طرف، یک دانه گرده را می‌توان به‌صورت یک مولکول، البته بزرگ، ولی دارای ویژگیهای آماری مورد انتظار هر مولکول دیگری، از جمله $\varepsilon = 3/2 kT$ تصور کرد؛ از طرف دیگر، دانه به اندازه کافی بزرگ است که از همان قوانین ماکروسکوپی حاکم بر حرکت یک جسم جامد در مایع مانند زبرداریبها پیروی کند.

نتیجه‌گیری اینشتین این بود که با آنکه تعیین تجربی میانگین سرعت و در نتیجه انرژی جنبشی ذره براون ناممکن بود، اندازه‌گیری میانگین مسافتهایی که ذرات طی یک فاصله زمانی معین می‌پیمایند تعیین N_A و در نتیجه k را ممکن می‌سازد. توجه کنید که به مسافت کل طی مسیر پریچ‌وخم اشاره نشده است — این مسافت را نمی‌شود دنبال کرد — بلکه فقط مسافت را مستقیم میان نقطه آغاز هر ذره و مکان آن پس از یک فاصله زمانی معلوم مورد نظر است (شکل ۷-۸).

پیروزی نظریهٔ جنبشی

پرن از مقالهٔ اینشتین در همان سال (۱۹۰۸) با خبر شد که نتایج اولین برآورد خود از N_A را به چاپ رساند. وقتی دریافت که رهیافت اینشتین روش مستقل دیگری برای تعیین N_A فراهم می‌کرد، یکی از دانشجویان کارشناسی ارشد خود را به کار آزمودن آن روی ذره‌های کانوجو (لاستیک طبیعی) گمارد. N_A برابر با $۱۰^{۲۳} \times ۶۴$ به دست آمد، که سازگاری خوبی با مقدار قبلی خود داشت. بررسی دیگری به کمک معادلهٔ اینشتین برای حرکت براونی دورانی (تغییرات جهت ذره، به جای تغییرات مکان، که مشابه تمایزی است که در یک فصل قبلی بین دوران و انتقال یک تک‌مولکول قائل شدیم) مقدار $۱۰^{۲۳} \times ۶۵ = N_A$ را به دست داد. برآوردهای دیگر پرن و همکارانش مقادیری به بزرگی $۱۰^{۲۳} \times ۷۱۵$ را داد، ولی همهٔ اینها، در مقایسه با تلاشهای قبلی برای برآورد N_A از راههای دیگر، به‌طور رضایتبخشی به یکدیگر نزدیک‌اند.

در همان زمانی که پرن مشغول این پژوهشها بود، دانشمندان فیزیکدان دیگر، توسط انواع کاملاً متفاوتی از آزمایشها، برآوردهایی برای N_A به دست می‌آوردند. دست‌کم بعضی از این روشها اندازه‌گیریهای مستقیم رویدادهای مربوط به یک تک‌اتم یا تک‌الکترون را در بر داشتند و بر نظریهٔ جنبشی-مولکولی متکی نبودند ولی، البته، فرض می‌کردند که واقعاً چیزهایی به‌عنوان اتم وجود داشتند. برای مثال، فروپاشی یک اتم رادیواکتیو یک جرعهٔ نور مرئی روی صفحهٔ فلورئوسان، یا یک شمارش در شمارشگر گایگر ایجاد می‌کند؛ مقایسهٔ کسری از جرم یک نمونه در رادیم که طی یک ثانیه فرو می‌باشد یک اندازه‌گیری ماکروسکوپی— با تعداد جرعه‌های مشاهده شده روی صفحه، که تعداد اتمهای رادیم را که طی آن ثانیه فرو می‌باشند را می‌شمارد، کار ساده‌ای بود و با استفاده از چنین مشاهداتی ارنست رادرفورد و همکارانش مقادیر N_A را در گسترهٔ $۱۰^{۲۳} \times ۶۰$ تا $۱۰^{۲۳} \times ۷۱$ به دست آوردند. بار الکتریکی یک تک‌الکترون را رابرت میلیکان اندازه گرفت: مقدار N_A محاسبه شده از جواب او برابر با $۱۰^{۲۳} \times ۶۸$ بود.

پرن کار خود و کار دیگران را در کتاب خود آنها (*les Atomes*) که در ۱۹۱۳ به چاپ رسید، خلاصه کرد. او نتایج اندازه‌گیری N_A را با ۱۳ روش متفاوت می‌دهد؛ آنها در گسترهٔ از $۱۰^{۲۳} \times ۶$ تا $۱۰^{۲۳} \times ۷۵$ تغییر می‌کنند. مقدار جدید N_A برابر با $۱۰^{۲۳} \times ۶۰۲۲۰۵$ است؛ گفته شده است که ما اکنون تعداد مولکولهای درون یک لیتر گاز را خیلی دقیقتر از جمعیت یک شهر بزرگ (که، برطبق استدلالهای مربوط به دقت آمار سرشماری ۱۹۹۰ آمریکا برای شهرهای بزرگ، تا چند درصد خطا دارند) می‌دانیم.

پرن علاوه بر یک متخصص تجربی ماهر، مبلغ خیلی خوبی برای نظریهٔ جنبشی-مولکولی بود. ولی، با نگاه کردن به کشفیات فراوان اواخر قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم، ممکن است سؤال کرد که اصلاً آیا به تبلیغ نیاز بوده است. در این زمان سیل شواهد به نفع نظریهٔ جنبشی-مولکولی و

موسیقی کرات

علم با افسانه‌ها نامهربان است. پیروان فیثاغورس رابطه‌ای میان هماهنگیهای موسیقی و ریاضیات کشف کردند. افلاطون، با دیدن رابطه‌ای میان نظم ریاضیات و نظم کیهان، این نگرش فیثاغورسی را گزارش کرد که سیاره‌ها به کره‌های شفاف از بلور وصل می‌شوند که حول محورهای الماس‌گونه‌ای که روی آنها سیرنهایی^۱ نشسته‌اند، می‌گردند، که هر سیرن تک‌نوبی می‌خواند که همه با هم یک هارمونی تشکیل می‌دهند: موسیقی کرات. این صدایی است که با گوش انسان، و شاید به دلیل ویژگی پست دنیوی ما شنیده نمی‌شود. موسیقی افلاطون، در گوش جان، دست‌کم، فیلسوفان، شاعران، و حتی دانشمندان، تا رنسانس و بعد از آن، شنیده می‌شد. کپلر، در پژوهشهای ستاره‌شناسی خود، سعی کرد مدارهای سیارات را به هارمونهای موسیقی ربط دهد. هیچ نشانه‌ای از اینکه موسیقی به وسیلهٔ سیاره‌ها در مدارهایشان ساخته می‌شود، پیدا نشده است، ولی رادیو هنگامی که بین ایستگاهها تنظیم شده باشد و صدای آن را زیاد کنیم، صدایی خش‌خش مانند می‌دهد. این صدا نوبهٔ حرکت مولکولی است، که در این مورد مربوط به الکترونهاست که در سیمهای فلزی رادیو حرکت می‌کنند و به هم می‌خورند، و نوسانهایی در ولتاژ ایجاد می‌کنند که به وسیلهٔ مدارهای رادیو تقویت می‌شوند.

این نوبه‌ای است که معمولاً در عبارت "نسبت سیگنال به نوبه" به آن اشاره می‌شود. بلندی آن توسط دمای رادیو و مدارهای آن تعیین می‌شود؛ آن را می‌توان با سرد کردن رادیو ساکت کرد، ولی این روشی غیرواقعی برای رادیوهاست (البته نه برای ابزارهای علمی حساس). بدیهی است که نمی‌توانیم از رادیو برای گرفتن ایستگاهی که سیگنالش از سطح نوبهٔ ضعیفتر است استفاده کنیم: تقویت هر دو را تقویت می‌کند، و سیگنال مطلوب ما به وسیلهٔ نوبه خفه می‌شود. هارمونی در موسیقی به نتهایی که بسامدهایشان در نسبتهایی از اعداد صحیح ساده‌اند مربوط می‌شود: نوبهٔ مولکولی همهٔ بسامدها را جورواجور در بر دارد و هارمونی ندارد. گوش دادن به آن ناخوشایند است، و چیزی بجز صدای خش‌خش به‌گوش نمی‌رسد. هیچ توالی یا ساختاری وجود ندارد. ولی این تنها موسیقی است که عالم ایجاد می‌کند.

نتیجه‌گیری آنکه نوسانات آنتروپی واقعی‌اند تردیدهای حتی نقادترین دانشمندان را زدود بجز ارنست ماخ، که آخرین کتابش را در ۱۹۱۳، کمی پیش از مرگش، به چاپ رساند، و در آن ناباوری خود را بیان کرد. جایزهٔ نوبل فیزیک در ۱۹۲۶ به پرن اهدا شد؛ او در ۱۹۲۴ در نیویورک، در تبعید از فرانسه در اشغال نازیها، جان سپرد.

۱. در اساطیر یونان، سیرن یکی از فرشتگان دریایی بوده است که با آواز دلفریب خود در بانوردان را به سوی مرگ می‌کشاند.

آشنی

قبلاً نشان دادیم که در بحث احتمالاتی رفتار مولکولی عدد W ، تعداد میکروحالت‌های سازگار با یک توصیف ماکروسکوپی خاص دستگاه، ویژگی‌هایی شبیه آنتروپی ترمودینامیکی S دارد. درست همان‌طور که یک دستگاه تمایل یکنواختی به آنتروپی افزایشده دارد، تمایل (تقریباً) یکنواختی نیز به رفتن به حالت‌های با W^2 بزرگتر دارد. هنگامی که به بیشترین مقدار ممکن S فرامی‌رسد، تغییر بیشتری نمی‌تواند رخ دهد؛ هنگامی که به بیشترین مقدار ممکن W نیز می‌رسیم، تغییر بیشتر نامحتمل است. تفاوت‌هایی نیز بین S و W وجود دارد. تفاوت اصلی، که در بند قبل به آن اشاره شد، این است که در حالی که اصل آنتروپی مطلق است، استدلال احتمالاتی، نوسانات از محتمل‌ترین وضعیت را جایز می‌شمارد. اما، ما نشان داده‌ایم که در دنیای واقعی این نوسانات رخ می‌دهند، و تصدیق می‌کنیم که نامحتمل بودن مشاهده نوسانات بزرگ سبب می‌شود اصل آنتروپی مطلق به نظر برسد اگر فقط ویژگی‌های ماکروسکوپی، یعنی آنهایی که رفتار متوسط تعداد زیاد مولکول‌ها را نشان می‌دهد، را اندازه بگیریم.

تفاوت دوم که به آن اشاره کردیم بین S کل و W کل بود. S_T دو دستگاه مستقل با آنتروپیهای

$$S_1 \text{ و } S_2 \text{ مجموع}$$

$$S_T = S_1 + S_2$$

است، در حالی که W کل دو دستگاه مستقل حاصلضرب W_1 و W_2 است:

$$W_T = W_1 \times W_2$$

سرانجام، گفتیم که W عدد خالصی است، که مقدارش به انتخاب اختیاری یکاهای اندازه‌گیری انرژی و دما بستگی ندارد — چنین عددی را “بی‌بعد” می‌نامیم — ولی آنتروپی S با تقسیم گرمای جذب شده به وسیله جسم، که معمولاً برحسب ژول اندازه‌گیری می‌شود، بر دمای مطلق آن T ، که برحسب کلونین اندازه‌گیری می‌شود، به دست می‌آید. اینکه کدام یکاهای انرژی و دما را به کار ببریم، به عادت و سهولت بستگی دارد، و مقدار عددی آنتروپی به این انتخاب بستگی دارد. در نتیجه آنتروپی “دارای بعد” است.

آشتی دادن اختلاف اول آسانتر است. چنانکه در پیوست اشاره کرده‌ایم لگاریتم‌های حاصلضرب مجموع لگاریتم‌های جمله‌های ضرب شده است. در نتیجه لگاریتم W مجموع لگاریتم‌های W ‌های دستگاه‌های مستقل است:

$$\log W_T = \log W_1 + \log W_2$$

این مطلب حاکی از آن است که S باید به جای W با لگاریتم W متناسب باشد، رابطه‌ای که به صورت معادله

$$S = C \log W$$

بیان می‌شود که در آن C ثابتی است که مقدار عددیش را باید تعیین کنیم؛ باید انتظار داشت که این عدد به انتخاب یکاهای انرژی و دما بستگی داشته باشد. ولی دست‌کم از این معادله می‌توان پی برد که چرا هنگامی که W و از این رو $\log W$ افزایش می‌یابد آنتروپی افزایش می‌یابد و چرا هنگامی که آنتروپی بیشترین مقدار ممکن خود را دارد، W نیز بیشترین مقدار ممکن خود را دارد.

باز هم گاز کامل

یک دستگاه که برای آن می‌توانیم تعداد میکروحالت‌های W را با محاسبه تعیین کنیم گاز کامل است. W ، تعداد آرایش‌های جزء به جزء مولکولها در فضا و انرژی، به تعداد مولکولهای N ، انرژی کل E داده شده به گاز، و اینکه چه مقدار حجم V را اشغال می‌کند، بستگی دارد. حال می‌توان در آزمایشگاه نیز تعیین کرد که ویژگیهای یک گاز کامل چگونه به مقدار، انرژی کل، و حجم گاز بستگی دارد. بنابراین می‌توان نخست ثابت کرد که آنتروپی گاز کامل در واقع با لگاریتم W متناسب است و، سپس، ثابت C را که برابر با $۲,۳۰۳k$ می‌شود تعیین کرد. در نتیجه برای گاز کامل داریم:

$$S = C \log W_T = ۲,۳۰۳k \log W_T$$

توجه کنید که مقدار عددی ثابت k به واحدهای به‌کار رفته برای اندازه‌گیری انرژی و دما بستگی دارد. انتخاب معمول ژول برای انرژی و کلوین برای دماست، لذا واحدهای k ژول بر کلوین، همان واحد آنتروپی؛ است. مقدار عددی k را پرن برابر با $۱۰^{-۲۳} \times ۱,۴$ ژول بر کلوین به دست آورده بود. در مواد غیر از گاز کامل محاسبه W ، و در نتیجه C ، چندان آسان نیست. در عوض می‌توان به عمومیت قانون دوم متوسل شد: هیچ چیز نمی‌تواند رخ دهد که به کاهش خالص آنتروپی بینجامد. این اصل حاکم است خواه بتوان W را از یک نظریه مولکولی محاسبه کرد یا نه. یک تحلیل منطقی دقیق این عبارت نشان می‌دهد که ثابت C باید در همه دستگاهها، ایده‌آل یا غیرایده‌آل، یکسان باشد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که آنچه در مورد گازهای کامل یافتیم باید برای هر چیز دیگر نیز به‌کار رود، لذا برای همه مواد و دستگاهها باید داشته باشیم

$$S = ۲,۳۰۳k \log W$$

عدد $۲,۳۰۳$ به این دلیل ظاهر می‌شود که از لگاریتم در مبنای ۱۰ استفاده کرده‌ایم؛ استفاده از

لگاریتم در میناهای دیگر اعداد متفاوتی ایجاد خواهد کرد. انتخاب معمول مینا برای لگاریتمها در ریاضیات پیشرفته و علم (عدد e ، در بیوست ریاضی توضیح داده شده است) به این ثابت مقدار ۱ را می‌دهد. فرمول حاصل روی سنگ قبر بولتزمن در وین حک شده است:

$$S = k \log W$$

باز هم دما چیست

هنگامی که مفهوم دما با اختراع دماسنج مطرح شد، مهمترین ویژگی آن، که نخست به وسیله جوزف بلک کشف شد (فصل ۳ را ببینید)، این بود که دما تعیین می‌کند که هنگامی که دو جسم در تماس با یکدیگرند گرما در چه جهتی جریان می‌یابد. در جستجوی تعبیر مولکولی دما، این نتیجه‌گیری قضیه همپاری را، که دما با انرژی جنبشی متوسط مولکولی انتقالی متناسب است، در نظر گرفتیم، و سپس مجبور شدیم آن را رد کنیم.

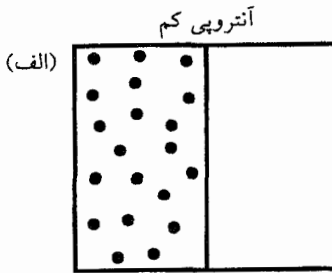
یک مفهوم کاملاً کلی با ترکیب دو گزاره درباره جریان گرما می‌توان استنباط کرد:

۱. دما آن ویژگی ماده است که تعیین می‌کند گرما در چه جهتی جریان می‌یابد.
۲. جریان گرما، مانند هر فرایند خودبه‌خود دیگر در طبیعت، باید در جهتی جریان یابد که سبب افزایش خالص آنتروپی شود.

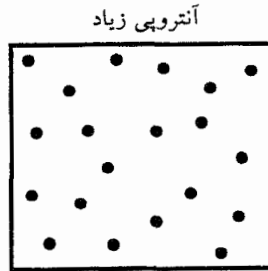
دو جسم جامد را در نظر بگیرید که در ابتدا جدا از هم‌اند و سپس در تماس نزدیک با یکدیگر قرار داده می‌شوند، به گونه‌ای که گرما می‌تواند از یکی به دیگری جریان یابد. در ابتدا هر جسم انرژی معین خاص خود را دارد، و با فرض اینکه هر کدام جداگانه در تعادل‌اند، آنتروپی هر جسم بیشترین مقدار ممکن خود را سازگار با انرژی معین آن دارد. حال اگر هنگامی که دو جسم در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند یک مبادله انرژی صورت گیرد، یعنی یکی از دو جسم لزوماً آنچه را دیگری از دست می‌دهد به دست آورد، هر جسم دستخوش تغییراتی در آنتروپی نیز خواهد شد. از آنجا که این یک ویژگی تقریباً همیشگی ماده است که آنتروپی با افزایش انرژی افزایش می‌یابد (استثناهای این قاعده حالت بسیار خاصی را تشکیل می‌دهند و ارزش بررسی در اینجا را ندارند)، نتیجه می‌شود که جسمی که انرژی از دست می‌دهد باید کاهش آنتروپی نیز داشته باشد و دیگری، که انرژی به دست می‌آورد، باید افزایش آنتروپی داشته باشد. تغییر واقعی آنتروپی بر هر واحد انرژی افزوده یک ویژگی مواد خاص مورد نظر است. این ویژگی را "تتا" می‌نامیم. تعریف آن شبیه تعریف یک ویژگی آشنانر، یعنی انبساط گرمایی، یا تغییر حجم به ازای هر درجه افزایش دماست. معلوم شده است که هر چه انرژی بیشتر به جسم افزوده شود تتا همیشه کمتر و کمتر می‌شود، چنانکه گویی نوعی قانون بازده نزولی در کار است.

آنتروپی کم و زیاد

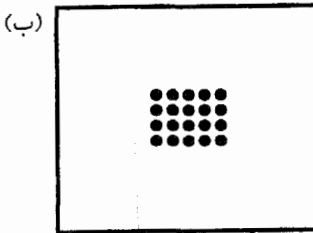
در اینجا یک مقایسهٔ اجمالی حالت‌های گوناگون آنتروپی کم و زیاد دستگانه‌های متفاوت ممکن است سودمند باشد. آثار افزایش آنتروپی انبساط (الف)، تبخیر یک جامد (ب)، ترکیب دو مادهٔ متفاوت (ج)، مولکولهای متحرک در جهت‌های گوناگون (د) و با سرعت‌های گوناگون (ه) نشان داده شده‌اند. یک نمونهٔ مهم نشان داده نشده است: دمای یکنواخت در سرتاسر یک جسم، نسبت به حالتی که یک قسمت جسم سرد و قسمت دیگر گرم است، حالت آنتروپی بیشتری را نشان می‌دهد. نشان دادن این مطلب مشکل است زیرا در هر دو جسم گرم و سرد مولکولها با سرعت‌های متفاوت بسیاری حرکت می‌کنند (توزیع ماکسول-بولتزمن) و دست‌کم



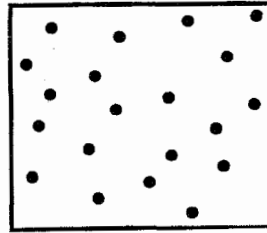
گاز منقبض شده



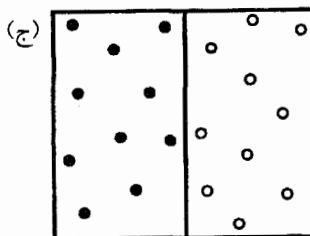
گاز منبسط شده



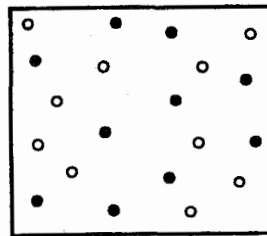
جامد



گاز

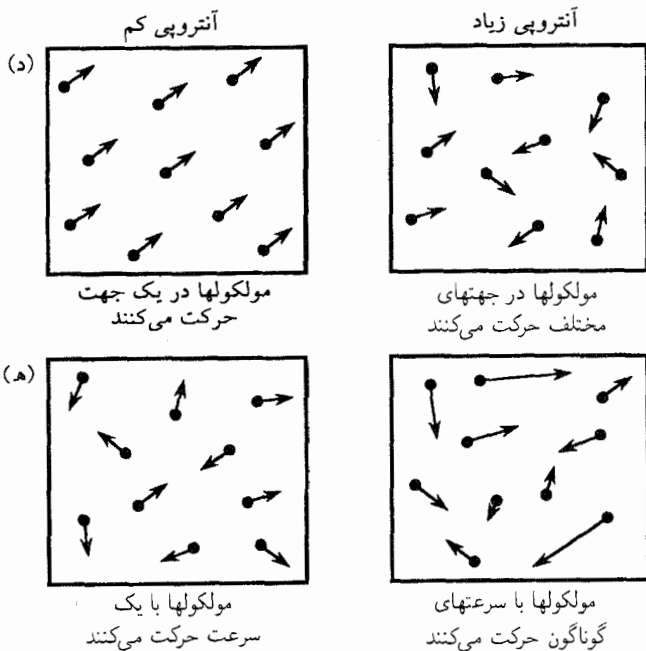


دو مادهٔ مختلف جدا شده



دو مادهٔ مختلف مخلوط شده

بعضی مولکولها در جسم سرد با سرعتی بیشتر از سرعت متوسط مولکولهای جسم گرمتر حرکت می‌کنند.



بدون استفاده از مفهوم دما، می‌توان از مطلب ۲ نتیجه گرفت که گرما باید از آن جسمی جریان یابد که کاهش آنتروپی در آن بر اثر از دست دادن یک مقدار انرژی از افزایش آنتروپی ایجاد شده در جسم دیگر بر اثر به دست آوردن همان مقدار انرژی کمتر است. به بیان دیگر، ویژگی "تتا" و دمای یک جسم رابطه نزدیکی با یکدیگر دارند. ملاحظه می‌کنیم که جسمی با مقدار زیاد تتا تمایل خواهد داشت از جسمی با تتای کم انرژی بگیرد، زیرا این چیزی است که یک افزایش خالص آنتروپی خواهد داد. این امر بیانگر آن است که جسم با تتای بیشتر دمای کمتری دارد. یک تحلیل مفصل نشان می‌دهد که تتا با دما نسبت عکس دارد:

$$تتا \propto \frac{1}{T}$$

این، درک مفهوم دما را از نظر شهودی دشوارتر می‌سازد تا اینکه اگر همیشه با انرژی انتقالی متوسط مولکولها متناسب باشد. ولی این تعریف ترمودینامیکی صحیح دماست، که حتی هنگامی که قوانین نیوتون، و همراه با آنها قضیه همپاری، شکست بخورند، نیز معتبر است.



چرا آنتروپی همیشه افزایش می‌یابد؟

برای توضیح دادن معنی مولکولی آنتروپی، و اینکه چرا تقریباً همیشه افزایش می‌یابد، از فرایند بُر زدن یک دسته ورق به‌عنوان تمثیلی برای بازآرایی یک مجموعهٔ مولکولهای متحرک استفاده کرده‌ایم. استدلال شده است که فرایند بُر زدن فرایندی کاتوره‌ای است، ولی حرکت‌های مولکولها از قوانین فیزیکی پیروی می‌کنند که رفتار آنها را قابل پیش‌بینی می‌کنند: می‌گویند قوانین "قطعی" اند. واژه‌های کاتوره‌ای و قطعی ممکن است مخالف هم به‌نظر آیند، ولی در این فصل ما با دقت بیشتری به مفهوم هر کدام توجه خواهیم کرد و پی خواهیم برد که آنها آن‌طور که به‌نظر می‌رسند لازم نیست در تضاد با یکدیگر باشند.

پیکان زمان

این تناقض ظاهری هنگامی بیشتر آشکار می‌شود که تمایل تقریباً همیشگی آنتروپی به افزایش را در نظر می‌گیریم: برگشت‌ناپذیری همهٔ فرایندهای ماکروسکوپی. اصل آنتروپی همیشه افزایشنده به زمان جهت می‌دهد. زمان از حالت کمتر محتمل به حالت بیشتر محتمل رویدادها جریان می‌یابد، همان‌طور که مشاهدهٔ سادهٔ جریان گرما از اجسام گرم به سرد، یا سوختن چوب و تشکیل خاکستر، یا رمبش ستاره‌ها هنگامی که انرژی‌شان را به بیرون تابش می‌کنند، نشان می‌دهند. چنانکه در

فصل ۱ اشاره شد، یک تناقض ظاهری میان این مثالها و ویژگی مهم قوانین نیوتون، برگشت‌پذیری زمانی آنها وجود دارد. به‌طور خلاصه، اگر یک فیلم متحرک از یک دستگاه با هر میزان پیچیدگی بسازیم، که مطابق با قوانین نیوتون رفتار می‌کند، و سپس فیلم را به عقب برگردانیم، رفتاری که می‌بینیم نیز مطابق قوانین خواهد بود. برای مثال، قوانین نیوتون قواعد حرکت سیاره‌ای کشف شده به وسیله کپلر را توضیح می‌دهد. اگر فیلمی از حرکت سیاره‌ها در جهت عکس به‌نمایش درآید، حرکت در جهت مخالف چیزی که اکنون می‌بینیم خواهد بود، ولی قواعد کپلر، و بنابراین قوانین نیوتون، مانند قبل حاکم‌اند.

حال، نتیجه گرفته‌ایم که قانون دوم نتیجه رفتار میانگین مجموعه‌های بزرگ مولکولهاست. اگر رفتار مولکولها، برطبق قوانین نیوتون، خواه زمان به جلو برود خواه به عقب، یکسان باشد، چرا متوسط‌گیری روی مجموعه‌های بزرگی از آنها جیتی برای زمان ایجاد می‌کند؟ این سؤال نخستین بار توسط جوزف لوشمیت، فیزیکدان اتریشی و از اولین پژوهشگران نظریه جنبشی، مطرح شد. لوشمیت یکی از نخستین برآوردهای اندازه مولکول را از داده‌های مربوط به پخش درگازها به‌دست آورد، ولی امروز او را بیشتر به‌خاطر اشاره کردن به تناقض ظاهری میان برگشت‌ناپذیری زمان و افزایش همیشگی آنتروپی می‌شناسند.

ما امروز چیزی را می‌دانیم که لوشمیت نمی‌دانست: مولکولها، نه از قوانین نیوتون، بلکه از قوانین مکانیک کوانتومی پیروی می‌کنند. مکانیک کوانتومی در فصل ۱۵ بررسی خواهد شد، ولی لازم است دو چیز درباره آن در اینجا گفته شود: این علم هر آزمون تجربی را که تاکنون انجام شده برآورده می‌سازد، و مانند قوانین نیوتون، برگشت‌پذیر زمانی است. بنابراین نتیجه می‌شود که حضور مسئله برگشت‌ناپذیری در مکانیک کوانتومی به هیچ‌وجه کمتر از حضور آن در قوانین نیوتون نیست. چون پرداختن به قوانین نیوتون هم به‌طور شهودی و هم به‌طور ریاضیاتی آسانتر است، و چون آنها اغلب تقریب به اندازه کافی خوبی برای حرکت مولکولی‌اند، ما در این فصل درباره مکانیک کوانتومی بیشتر بحث نخواهیم کرد. در عوض به شکل کلی‌تر "قوانین معین حرکت مولکولی" در ادامه، اشاره خواهیم کرد.

اصل مطلب لوشمیت را می‌توان چنین مجسم کرد. فرض کنید فیلم متحرک سوختن کُنده‌های هیزم را در جهت درست (جلو) نمایش دهیم، ولی حین انجام کار به‌تدریج بزرگنمایی فیلم را افزایش دهیم. سرانجام کُنده‌ها و شعله‌ها به مولکولهای سازنده‌شان تبدیل می‌شوند، که با هم برخورد می‌کنند، واکنش شیمیایی می‌کنند، جابه‌جا می‌شوند، و دوباره برخورد می‌کنند، و در تمام این مدت از قوانین معین حرکت مولکولی پیروی می‌کنند. حال جهت فیلم را برعکس می‌کنیم. هر مولکول فوراً جهت حرکت خود را برعکس می‌کند. حرکت نامنظم ادامه می‌یابد: مولکولها باز هم حرکت، برخورد، و واکنش می‌کنند، و باز هم درست مانند قبل از همان قوانین حرکت پیروی می‌کنند. هیچ

چیز غلط به نظر نمی‌رسد، تا آنکه بزرگنمایی را کم کنیم و پی ببریم که داریم دود و شعله‌ها را می‌بینیم که از دودکش پایین می‌آیند و کُنده‌ها را دوباره از خاکستر تشکیل می‌دهند.

در این مثال ما شاهد پیشروی یک دستگاه از حالت اولیه کم-آنتروپی (چوب، اکسیژن) به حالت نهایی پر-آنتروپی (گازهای احتراق، خاکستر، محیط گرم شده) هستیم. برعکس کردن جهت فیلم در نیمه راه فرایند بلافاصله جهت حرکت هر مولکول را بدون تغییر سرعت آن یا فاصله‌هایش از همسایگان‌ش تغییر می‌دهد: این مطلب حاکی از آن است که انرژی کل بر اثر معکوس کردن تغییر نمی‌کند. نتیجه می‌شود که، بنابه این فرضیه که انرژی یکسان دلالت بر احتمال یکسان دارد (فصل ۴ را ببینید)، حالت درست بعد از لحظه برعکس شدن دقیقاً به همان اندازه حالت درست قبل از آن محتمل است. ولی حالت قبل، اگر ادامه می‌یافت، به سوختن بقیه چوب می‌انجامید، در حالی که حالت هم احتمال معکوس تا آنجا ادامه می‌یابد که همه خاکسترها و گازها دوباره چوب را تشکیل دهند. اگر این دو حالت احتمال یکسان دارند، چرا فقط یک رویداد را می‌بینیم، و دیگری را هرگز نمی‌بینیم؟

ممکن بود سعی کنیم سلامت عقل خود را با این استدلال حفظ کنیم که حتی اگر قوانین حرکت با معکوس کردن فیلم نقض نشوند، باید چیزی ناممکن یا دست‌کم بسیار نامحتمل درباره وجود داشته باشد. ولی چگونه این استدلال را ثابت کنیم؟

این تناقض تا امروز حل نشده است، اگرچه تلاشهایی برای حل آن همچنان صورت می‌گیرند. هیچ کس تردید ندارد که تمایل تقریباً خلل‌ناپذیر آنتروپی به افزایش به‌گونه‌ای نتیجه عمل تعداد زیادی از مولکول‌هاست، ولی هنوز هیچ توافق علمی درباره امکان ارائه یک رشته استدلال از حرکت مولکولی قطعی و برگشت‌پذیر زمانی به رفتار برگشت‌ناپذیر زمانی دنیای ماکروسکوپی وجود ندارد.

بازنگری بر زدن ورق

از طرف دیگر، تناقضی در "برگشت‌ناپذیری" یک فرایند کاتوره‌ای وجود ندارد. روش "بر زدن ورق" مورد بحث در فصل ۷ مبتنی بر انتخاب اعداد شبه‌کاتوره‌ای بود زیرا کامپیوتر نمی‌تواند اعداد واقعاً کاتوره‌ای ایجاد کند، ولی بیایید فرض کنیم می‌توانستیم به‌نحوی چنین اعدادی را به دست آوریم. کار را با یک دسته ورق ۵۲ تایی در یک حالت مرتب، که در آن همه ورقهای قرمز در نیمه بالایی‌اند، آغاز می‌کنیم. دو عدد را بین ۱ و ۲۶ به‌طور کاتوره‌ای انتخاب می‌کنیم، اولی برای انتخاب یک ورق در نیمه بالایی، و دومی برای انتخاب یک ورق در نیمه پایینی. سپس ورقها را با هم عوض می‌کنیم. پس از ۵۰ تعویض یا بیشتر انتظار داریم تقریباً نیمی از ورقهای قرمز را در نیمه بالایی و تقریباً نیمی را در نیمه پایینی بیابیم. زمانی که دسته ورق خوب بر خورده باشد، انتظار داریم که بیشتر وقتها در بر خوردنهای مکرر نامنظم باقی بماند. گاه حالت کاملاً منظم دسته ورق ۵۲ تایی

باز می‌گردد، ولی فقط خیلی به‌ندرت: به‌طور متوسط یک بار در هر $۱۰^{۱۵}$ بار بر خوردن. اگر تعداد ورقها را به $۱۰^{۲۰}$ افزایش دهیم، انتظار داریم که تمایل به رسیدن به یک حالت "تعال" با تعداد تقریباً مساوی از ورقهای قرمز در هر نیمهٔ دسته ورق حتی شدیدتر، و گذار به حالت منظم حتی نادرتر باشد. با این حال در هر رشتهٔ بی‌اندازه طولانی از تعویضهای ورق، چنین گذارهایی ناگزیر رخ خواهند داد. این ویژگیهای رفتار یک فرایند کاتوره‌ای — تمایل به رفتن به یک حالت تعادل، و پس از رسیدن به آن تمایل به ماندن در آن، و به‌ندرت انحراف یافتن از آن — درست همان چیزهایی است که ما با واژهٔ برگشت‌ناپذیری بیان می‌کنیم. شاید این واژه بیش از حد قوی باشد. ورقهای بر خورده و مجموعه‌های مولکولها به حالتیایی برمی‌گردند که قبلاً از آنها گذشته‌اند، ولی فقط به‌ندرت چنین می‌کنند، و هر چه دستگاه بزرگتر باشد این رویداد نادرتر است. اما، اگر به‌اندازهٔ کافی وقت داده شود، آنها این کار را دوباره و دوباره خواهند کرد.

هیچ کس ادعا نکرده است که تناقضی در نتایج بر زدن ورقها وجود دارد: فقط مولکولها، به‌علت برگشت‌پذیری زمانی معادله‌های حرکتشان، به‌نظر می‌رسد به‌طور متناقض رفتار می‌کنند.

جوابهای پیشنهادی

چند جواب برای این تناقض به‌وسیلهٔ دانشمندان متفاوت پیشنهاد شده است. یک گروه می‌گوید که همهٔ قوانین بنیادی طبیعت برگشت‌پذیر زمانی نیستند. قوانین حرکت مولکولی فقط تقریبی از یک ترکیب تاکنون کشف نشده از مکانیک کوانتومی، نظریهٔ نسبیت عام (فصل ۱۵ را ببینید)، و نظریهٔ ذرات بنیادی است. در حالی که هم مکانیک کوانتومی و هم نسبیت عام در شکل کنونی‌شان، مانند قوانین نیوتون، برگشت‌پذیر زمانی‌اند، نظریهٔ کامل لازم نیست چنین باشد. همین حالا هم گواهی برای نقض برگشت‌پذیری زمانی در واپاشی یک ذرهٔ زیارتی به‌نام مزون K^0 وجود دارد. دیدگاهی افراطی که هنوز پذیرفته نشده است مربوط به راجر پنروز^۱ فیزیکدان نظری انگلیسی است، و می‌گوید که انبساط عالم به بازنگری نظریهٔ نسبیت عام که برگشت‌ناپذیری زمانی را وارد خواهد کرد، نیازمند است. حتی درجهٔ کوچکی از برگشت‌ناپذیری در قوانین طبیعت ممکن است برای سوق دادن دستگاههای مولکولی در آن جهت کافی باشد.

گروه دومی اشاره می‌کنند که در آزمایشهایی که ما در آزمایشگاه برای اثبات ترمودینامیک انجام می‌دهیم، دستگاههای ما هرگز واقعاً از آثار خارجی مجزا نیستند. یک مولکول اکسیژن به‌فاصلهٔ بیست فوت از دستگاه ما اثری، ولو خیلی ضعیف، بر حرکت مولکولهای درون آن دارد. محاسبات نشان می‌دهند که حتی آثار فوق‌العاده ضعیف در زمانی شگفت‌آور کوتاه به اثر افزایشی قابل‌ملاحظه‌ای تبدیل خواهند شد.

گروه دیگری از دانشمندان استدلال می‌کنند که حتی دستگاهی که از قوانین قطعی برگشت‌پذیر زمانی نیوتون پیروی می‌کند باز هم برگشت‌ناپذیری ماکروسکوپی نشان خواهد داد. نظر آنها به طور شهودی قابل قبول است، که به‌هیچ‌وجه دلیلی قوی برای باور کردن آن نیست. مثال آشنای ظرفی را در نظر بگیرید که به‌وسیلهٔ تیغه‌ای به دو قسمت شده، و در یک طرف مولکولها و در طرف دیگر خلأ وجود دارد. اگر سوراخی در تیغه ایجاد شود، مولکولها جریان می‌یابند تا آنکه فشارها برابر شوند، و سپس، در بیشتر اوقات، هیچ چیز محسوسی رخ نمی‌دهد. این انتظاری است که تجربه در دنیای واقعی به ما می‌دهد، اگرچه هنوز مطمئن نیستیم که آیا به‌سبب نوعی برگشت‌ناپذیری زمانی در قوانین بنیادی طبیعت، انبساط عالم، یا اختلالهای کوچک ناشی از خارج ظرف است، یا به‌سبب هیچ‌کدام از آنها نیست. آیا این رویداد در دنیای ایده‌آلی که در آن مولکولها به‌شدت از معادله‌های برگشت‌پذیر زمانی نیوتون پیروی می‌کنند، نیز رخ می‌دهد؟ توپهای بلیارد مثالی از قوانین نیوتون هستند، و خطاهای ناشی از هر یک از عوامل بالا برای تشخیص توسط حواس ما بسیار کوچک‌اند؛ اثر اصطکاک روی حرکت آنها بسیار مهمتر است. انتظار شهودی ما برای مولکولهای درون ظرف، که از تجربه ما با توپهای بلیارد واقعی شکل می‌گیرد، قویاً اظهار می‌دارد که مولکولهای نیوتونی ایده‌آل نیز باید در سرتاسر ظرف پخش شوند تا آنکه، درست مانند مولکولهای واقعی، آن‌را به‌طور یکنواخت پر کنند.

قوانین قطعی نیوتون

دانشمندانی که می‌کوشند فراتر از استدلال شهودی بروند و واقعاً ثابت کنند که قوانین نیوتون به‌تنهایی به برگشت‌ناپذیری می‌انجامند چند رهیافت را دنبال کرده‌اند، که برای بررسی بیش از حد پیچیده‌اند. لودویک بولتزمن نخستین کسی بود که در این راه کوشش کرد، و بخش عمدهٔ زندگیش را صرف این مسئله کرد. او چند بار فکر کرد که موفق شده است، ولی اظهارنظرهای انتقادآمیز همکارانش مانند جوزف لوشمیت و دیگران او را وادار کرد دوباره مطالعه و تلاش کند. در یکی از "استدلالت‌هایش" او فرضی دربارهٔ چگونگی رخداد برخوردهای مولکولی کرد که اکیداً درست نیست، فرضی که اثر وارد کردن برگشت‌ناپذیری را داشت در حالی که در غیر این صورت ظاهر نمی‌شد. او خود سؤال را به‌عنوان فرض در نظر گرفته بود: به‌عنوان فرضیهٔ آغازین همان چیزی را معرفی کرده بود که باید اثبات می‌کرد. او هرگز کاملاً موفق نشد: بهترین کاری که توانست بکند این استدلال بود که رفتار سیستم‌هایی که از قوانین نیوتون پیروی می‌کنند باید چیزی مانند فرایند کاتوره‌ای بر زدن ورق باشد، و زمانی که ملاحظات احتمال بدین‌وسیله وارد شد، او قادر بود نشان دهد که برگشت‌ناپذیری نتیجه می‌شود. بایید به اختصار مرور کنیم که چگونه معادله‌های نیوتون را برای تعیین مسیرهای مولکولها به‌کار می‌بریم، که همان موضوع مورد بحث در فصل ۴ است. در مورد دو جسم — دو مولکول

یا دو ستاره— راه حل آسان است، و آن را می‌توانیم با هر دقتی که می‌خواهیم یا نیاز داریم حل کنیم. در مورد بیش از دو جسم به سراغ کامپیوترها می‌رویم، و هر چه مولکول‌هایی که می‌خواهیم مسیرشان را محاسبه کنیم و دقتی که می‌خواهیم مسیرها را دنبال کنیم بیشتر باشند، وقت کامپیوتر بیشتر گرفته می‌شود. چون نمی‌توانیم زمان بینهایت طولانی برای یک پاسخ منتظر بمانیم، باید در سطحی از دقت مصالحه کنیم: می‌خواهیم مکانها و سرعتهای N مولکول را پیش‌بینی کنیم، اما فقط تا تعداد محدودی از رقمهای اعشاری و فقط برای چند میکروثانیه در آینده. اینکه خطاهای گرد کردن چقدر در نتایج اثر می‌گذارند نیاز به بررسی دارد؛ ولی ما بعداً به سراغ آن خواهیم آمد.

کامپیوترهای جدید می‌توانند مسیره‌های چند هزار مولکول را که در مدت‌های معقول زمان در درون ظرفی با یکدیگر برخورد می‌کنند، دنبال کنند. شکل ۳-۴ به‌طور کلی نشان می‌دهد که مسیر یک مولکول در مجموعه چگونه می‌تواند باشد. اگر 10000 مولکول در ظرف وجود داشته باشد، 10000 مسیر برای توصیف وجود دارد. ما از مسیر بزرگ به‌عنوان اصطلاح مناسب برای 10000 مسیر انفرادی استفاده خواهیم کرد.

پس می‌توانیم 10000 مولکول را دنبال کنیم، اما نه 10^{23} تا را، و ما این کار را با دقت محدود و برای زمان محدودی انجام می‌دهیم. این کار با همه این هشدارها امیدبخش به‌نظر نمی‌رسد، ولی چیزی وجود دارد که کمک می‌کند. برای مقاصد ترمودینامیکی ما عمدتاً به ویژگیهای ماکروسکوپی توجه می‌کنیم، مانند فشار، که اثر افزایشی همه برخوردهای مولکولی با دیواره‌های ظرف است که در فاصله زمانی کوتاهی که برای اندازه‌گیری فشار صرف می‌شود، متوسط‌گیری می‌شود. می‌توان انتظار داشت که مقادیر اندازه‌گیری شده نسبت به جزئیات مسیر بزرگ نسبتاً بی‌تفاوت، و خطاهای گرد کردن نیز باید تمایل به حذف شدن داشته باشند.

معلوم شده است که فشارها و دماهای محاسبه‌شده با شبیه‌سازی کامپیوترهای مسیره‌های بزرگ توافق خوبی هم با اندازه‌گیریهای آزمایشگاهی در مورد مولکولهای واقعی و هم با پیش‌بینیهای نظریه جنبشی-مولکولی دارند. مهمتر از همه، هنگامی که با مجموعه‌ای از مولکولها در یک حالت کم-آنتروپی نامتعادل—همه مولکولها در ابتدا سرعت یکسانی دارند، یا همه در یک طرف ظرف‌اند—آغاز می‌کنیم، مولکولها جاهایشان یا سرعت‌هایشان را برای رسیدن به بیشترین آنتروپی ممکن دوباره توزیع می‌کنند، و پس از این کار، تقریباً هرگز به‌مقدار زیاد از آن دور نمی‌شوند. آنها به‌طور یکنواخت در سرتاسر ظرف پخش می‌شوند، و سرعت‌هایشان از توزیع ماکسول-بولتزمن پیروی می‌کنند (فصل ۴). در اصل، آنها از این نظر مانند بز زدن ورقها رفتار می‌کنند.

این مطلب اطمینان‌بخش است، ولی اطمینان استدلال ریاضیاتی را همراه خود ندارد. اختلاف میان قطعی و کاتوره‌ای به‌عنوان یک چالش باقی می‌ماند، و لازم است این واژه‌ها را با دقت بیشتر بررسی کنیم.

کاتورگی

واژه کاتورگی در اینجا برای فرایندهایی مانند انداختن یک سکه یا بر زدن یک دسته ورق به کار می‌رود: این واژه همچنین می‌تواند با مثالهای انداختن تاس یا چرخاندن چرخ رولت نشان داده شود. آنچه به طور ضمنی بیان می‌شود یک پیش‌بینی ناپذیری قابل ملاحظه ولی نه کامل است. اگرچه ما هرگز نمی‌دانیم که نتیجه بعدی چه خواهد بود، می‌توانیم مطمئن باشیم که در دراز مدت شیر به همان دفعات خط، یا شش در تاس به همان دفعات دو خواهد آمد. از این دانش بسیار محدود، درجه مهمی از پیش‌بینی کتی می‌توان به دست آورد، به شرط آنکه پیش‌بینیهای خود را به جای نتایج جداگانه خاص به رفتار متوسط در رشته‌های طولانی آزمایشها محدود کنیم.

اینکه آیا هر رشته خاصی از رویدادهای واقعی که برای آن اصطلاح کاتوره‌ای را به کار می‌بریم واقعاً کاتوره‌ای هست سؤال مشکلی است. می‌دانیم که، تاسهای نقلی، چرخهای رولت نامتوازن، و علامتهای ورق وجود دارند. ما در عمل دسته‌های ورق را با دست بر زده‌ایم تا مفهوم آنتروپی را روشن سازیم — بلکه، دسته ورق ما با کمک رشته‌های "اعداد کاتوره‌ای" بین ۱ و ۲۶ "بر خورده" بود. از کجا ما آنها را آوردیم؟ ما می‌توانستیم یک چرخ رولت را بچرخانیم، و خروجیهای ۲۷ تا ۳۶ (همین طور ° و °) را دور بیندازیم. ولی قبلاً تردیدهای مربوط به قابلیت اطمینان چرخهای رولت را بیان کرده‌ایم، و به علاوه آنها واقعاً کاتوره‌ای نیستند. گویهای چرخان بر طبق قوانین نیوتون حرکت می‌کنند، اگرچه در عمل هرگز اطلاعات کافی درباره مکان اولیه و حرکت گوی نداریم تا تلاش کنیم مسیر و محل توقف آن را محاسبه کنیم.

در مثالمان از بر زدن ورق از یک ماشین حساب برنامه‌پذیر با کلید "عدد کاتوره‌ای" استفاده کردیم. هر بار که کلید فشرده می‌شود یک عدد اعشاری بین ° و ۱ در صفحه نمایش ظاهر می‌شود. استفاده مکرر از کلید یک رشته عدد بدون هیچ ترتیب آشکاری به دست می‌دهد: در دراز مدت، به همان تعداد اعداد بین ° و ۵° و بین ۵° و ۱ نیز عدد وجود دارد، و هیچ تمایلی برای تجمع اعداد کوچکتر نزدیک یکدیگر وجود ندارد. ماشین حساب چگونه این کار را انجام می‌دهد؟ خوب اگر با "انجام دادن" منظورمان "ایجاد یک رشته کاتوره‌ای" باشد، این کار را نمی‌کند: اعداد واقعاً کاتوره‌ای نیستند. کتاب راهنمای همراه ماشین حساب آنها را "شبه کاتوره‌ای" می‌نامد. این اعداد چگونه ایجاد می‌شوند، و چرا آنها به اندازه کافی شبیه اعداد واقعاً کاتوره‌ای‌اند که از آنها می‌توان استفاده کرد؟

چهار عدد صحیح در یک زیرروال ذخیره شده‌اند، یک "بذر" که آن را با x مشخص می‌کنیم و سه‌تای دیگر، a ، b ، و c . در یک زیرروال که ما از آن استفاده کرده‌ایم اعداد عبارت‌اند از $r = 21$ ، $a = 24298$ ، $b = 99991$ ، و $c = 199017$. بار اول که کلید "عدد کاتوره‌ای" فشار داده می‌شود، برنامه عدد (بسیار بزرگ) $a \cdot x + b$ را حساب می‌کند. سپس $a \cdot x + b$ را بر c تقسیم می‌کند،

جدول ۱-۸ زیرروال ایجاد اعداد شبه کاتوره‌ای با $a = 2, b = 7, c = 11$ و عدد اولیه $x = 3$.

x	$ax + b$	تقسیم بر c نتیجه می‌دهد:		عدد شبه کاتوره‌ای (r/c)
		عدد صحیح	باقیمانده (r)	
۳	۱۳	۱	۲	۰٫۱۸۲
۲	۱۱	۱	۰	۰٫۰۰۰
۰	۷	۰	۷	۰٫۶۳۶
۷	۲۱	۱	۱۰	۰٫۹۰۹
۱۰	۲۷	۲	۵	۰٫۴۵۴
۵	۱۷	۱	۶	۰٫۵۴۶
۶	۱۹	۱	۸	۰٫۷۲۷
۸	۲۳	۲	۱	۰٫۰۹۱
۱	۹	۰	۹	۰٫۸۱۸
۹	۲۵	۲	۳	۰٫۲۷۳
۳	۱۳	۱	۲	۰٫۱۸۲
۲	۱۱	۱	۰	۰٫۰۰۰
۰	۷	۰	۷	۰٫۶۳۶

که یک عدد صحیح به علاوه باقیمانده r_1 ، که آن نیز عدد صحیح است، به دست می‌آید. باقیمانده، طبق تعریف، باید کوچکتر از c باشد. حاصل تقسیم عدد صحیح r_1 بر c در نتیجه عددی بین 0 و 1 است؛ این، نخستین "عدد کاتوره‌ای" رشته‌ای است که داریم ایجاد می‌کنیم. زیرروال سپس باقیمانده r_1 را ننگه می‌دارد تا، در فشار دادن بعدی کلید، به عنوان بذر جدید x به کار برود، و $ax + b$ جدید را حساب کند، که در تقسیم بر c باقیمانده جدید r_2 و "عدد کاتوره‌ای" دوم r_2/c را می‌دهد. برای مثال جدول ۱-۸ نتایج زیرروالی را می‌دهد که از اعدادی استفاده می‌کند که به قدری کوچک‌اند که مفید واقع نمی‌شوند. ما اعداد $x = 3, a = 2, b = 7, c = 11$ را انتخاب می‌کنیم. اعدادی که این زیرروال ایجاد می‌کند روشن است که اصلاً کاتوره‌ای نیستند. زمانی که بدانیم زیرروال چگونه کار می‌کند و چهار عدد x, a, b, c چه هستند، کل دنباله به آسانی تعیین می‌شود. انسان دوست دارد یک چرخ رولت در لاس‌وگاس پیدا کند که همین قدر قابل پیش‌بینی باشد. ولی اگر کسی از سر کار بی‌خبر باشد، حداقل برای مدتی، پی‌بردن به اینکه اشکالی وجود دارد مشکل است. می‌توان ظاهر کاتورگی دنباله را با تبدیل اعداد به نتایج انداختن سکه روشن

کرد: به‌ازای هر عدد کمتر از ۵ خط، و در غیر این صورت شیر. نتایج 10^6 بار اول انداختن چنین است: T, H, T, H, H, T, H, H, T, T. ۵ شیر و ۵ خط، بدون هیچ ترتیب مشخصی. البته، واقعاً نبود کاتورگی سرانجام خود را نشان می‌دهد. در محاسبهٔ یازدهم مثال ما همان باقیماندهٔ محاسبهٔ اول، $n = 2$ ، به‌دست می‌آید، زمانی که چنین شود کل رشته خودش را تکرار می‌کند، و به‌طور بی‌پایان چنین خواهد کرد. با $c = 17 \cdot 10^{199}$ ، لازم نیست رشته خود را تکرار کند تا آنکه $17 \cdot 10^{199}$ عدد ایجاد شود، که برای بیشتر مقاصد به‌اندازهٔ کافی طولانی است.

نکتهٔ عجیب این است که منظور ما از قطعی درست همان خاصیتی است که این برنامه برای محاسبهٔ اعداد کاتوره‌ای از آن برخوردار است. همین که برنامه و اعداد a, b, c و معلوم باشند، نتیجهٔ هر یک مرحلهٔ محاسبهٔ قطعی است. آغاز کردن برنامه از اول دقیقاً همان دنبالهٔ اعداد را دوباره خواهد داد. هیچ چیزی را غیر از "کاتوره‌ای" تر از این نمی‌شود تصور کرد، ولی ما اعداد ایجاد شده را چنانکه گویی کاتوره‌ای‌اند به‌کار می‌بریم.

آیا راه‌هایی برای آزمودن اینکه دنباله‌ای کاتوره‌ای است یا نه، وجود ندارد؟ برای مثال، متوسط یک دنبالهٔ طولانی از اعداد واقعاً کاتوره‌ای بین 0 و 1 باید 0.5 باشد. تعداد یکسانی عدد در بالا و پایین 0.5 باید وجود داشته باشد، و این اعداد باید به‌طور یکنواخت در گستره‌های خود پخش شوند. قطعاً اگر متوسط 0.5 نبود نتیجه می‌گرفتیم که این دنباله کاتوره‌ای نیست. ولی دنباله‌های شبه‌کاتوره‌ای ما متوسط درست را خواهد داد. یک آزمون سخت‌تر شمارش اعداد در گستره‌های 0 تا 0.1 ، 0.1 تا 0.2 ، 0.2 تا 0.3 ، و مانند آن، است. دنبالهٔ شبه‌کاتوره‌ای ما این آزمون را نیز خواهد گذراند. البته، قبلاً اشاره کرده‌ایم که دنبالهٔ شبه‌کاتوره‌ای ما در آزمون مردود خواهد شد: پس از تعداد بسیار زیادی از مراحل، شروع به تکرار خود می‌کند. ولی دنباله‌های شبه‌کاتوره‌ای دیگری وجود دارند که هرگز خود را تکرار نمی‌کنند.

عدد π ، نسبت محیط دایره به قطر آن، عددی با یک دنبالهٔ بی‌انتهای از رقم‌های پس از اعشاری است، و دنبالهٔ این رقم‌ها هرگز تکرار نمی‌شوند. آن‌را با کامپیوترهای جدید تا بیلیونها رقم اعشاری محاسبه کرده‌اند. سی رقم اول چنین‌اند:

$$\pi = 3.141\ 592\ 653\ 589\ 793\ 238\ 462\ 643\ 383\ 279\ \dots$$

اگر کسی رقم‌های بعد از ممیز را به گروه‌های سه‌تایی تقسیم کند (چنانکه ما کردیم)، آنها دنباله‌ای از اعداد شبه‌کاتوره‌ای سه‌رقمی تشکیل می‌دهند که به همان اندازهٔ دنبالهٔ ایجاد شده به‌وسیلهٔ ماشین حساب دستی ما برای بُر زدن دسته‌های ورق سودمند است. ریاضیدان ناآگاه از منشأ این اعداد احتمالاً قادر نخواهد بود هیچ چیز غیرکاتوره‌ای دربارهٔ آنها بیابد.

حقیقت تأسف‌آور این است که هیچ آزمون تکی یا تعداد معینی آزمون وجود ندارد که بتواند

تضمین کند که یک دنباله معین از اعداد واقعاً کاتوره‌ای است. این یک ویژگی است که اگر بتوانید قاعده‌ای را که براساس آن دنباله ایجاد شده است کشف کنید، آن را می‌توانید رد کنید، ولی نمی‌توانید آن را ثابت کنید. هر دنباله باید تعداد نامحدودی آزمون متفاوت را بگذرانند، و ما هرگز نتیجه آزمونهایی را که هنوز انجام نداده‌ایم نمی‌دانیم. همه آنچه می‌توانیم بررسییم این است: آیا اعداد یک دنباله خاص به اندازه کافی شبیه اعداد کاتوره‌ای واقعی هستند تا کاری را که اعداد کاتوره‌ای را برای آن لازم داشتیم انجام دهند؟

خطاها و پیامدهای آنها

گفتیم که قوانین نیوتون قطعی‌اند. آنها به صورت معادلات ریاضی بیان می‌شوند که با هر درجه مطلوب دقت عددی قابل حل‌اند. حل یک مسئله با درجه بالایی از دقت عددی به صرف وقت و هزینه نیاز دارد، لذا ما دقت را به آنچه برای مقاصد عملی نیاز داریم، محدود می‌کنیم. ما اغلب مسئله‌ای را که می‌خواهیم حل کنیم با کنار گذاشتن عواملی که برای کوچک تصور کردن آثارشان دلیل داریم، ساده می‌کنیم: اگر جسم سنگینی از فاصله کوتاهی بیفتد، هم نیروی جاذبه زمین و هم مقاومت هوا بر حرکت آن تأثیر می‌گذارند. اما نیروی دوم فقط اثر کوچکی دارد، و برای مقاصد بسیاری می‌توانیم از آن چشمپوشی کنیم. هیچ دلیلی وجود ندارد که محاسبات را با درجه‌ای از دقت انجام دهیم که بیشتر از سهم خطاهای کوچک ناشی از عواملی که ترجیح داده‌ایم از آنها چشمپوشی کنیم، باشد.

یکی از نخستین مسائلی که نیوتون قوانینش را برای آنها به‌کار برد، محاسبه مدارهای سیاره‌ها به دور خورشید بود. او برای آنکه مسئله را، با توجه به ابزارهای ریاضیاتی موجود در آن وقت، مهارشده‌نی نگه‌دارد، ترجیح داد از نیروهای جاذبه میان سیاره‌ای صرف‌نظر کند، و تنها نیروی بسیار قویتر میان هر سیاره و خورشید را به حساب آورد. کیپلر اخترشناس سه قاعده کمی در حرکت سیارات یافته بود ولی نتوانسته بود هیچ دلیلی برای آنها ارائه دهد. نیوتون نشان داد که آنها، پس از حذف نیروهای کوچک میان سیاره‌ای، مستقیماً از معادله‌های او پیروی می‌کردند. محاسبات دقیقتر، با به حساب آوردن این نیروها، انحرافهای اندکی از طرح ساده پیش‌بینی می‌کنند، ولی مشاهداتی دقیقتر از مشاهداتی که کیپلر در آن زمان می‌توانست انجام دهد، لازم است تا بتوان آنها را تشخیص داد. چنین محاسباتی با کامپیوترهای جدید مشکل نیستند، ولی برای چند صد سال پس از نیوتون آنها را با زحمت زیاد با کاغذ و قلم و مهارت انسان حل کرده بودند. بدین‌گونه بود که نپتون و اورانوس کشف شدند.

قوانین نیوتون این پیروزیها را به ما دادند زیرا تقریبهای فیزیکی و ریاضیاتی نتیجه‌بخش بودند: آنها خطاهای کوچکی در معادلات اساسی یا در محاسبات بودند، و چنین خطاهای کوچکی باید به

فقط پیامدهای کوچکی در نتایج پیشگویی شده منجر می‌شدند و شدند. ما از علم توقع نداریم که به‌ما پاسخهای کامل بدهد، بلکه فقط می‌خواهیم پاسخهای به‌اندازهٔ کافی خوب به‌ما بدهد. در واقع، اگر خطاهای کوچک پیامدهای بزرگ داشته باشند، به‌سختی می‌توانیم کار علمی انجام دهیم: پیش‌بینی هیچ چیز، و در نتیجه آزمون تجربی هیچ نظریه‌ای، امکان‌پذیر نخواهد بود. پرداختن به دنیای واقعی با جزئیات کامل بسیار مشکل است، و ما به‌سبب آنچه می‌توانیم نادیده بگیریم قادریم پیشرفت کنیم.

جریان شارها

از مسائل موجود که از قوانین نیوتون پیروی می‌کنند برخی به‌قدری پیچیده‌اند — آنها برای توصیفشان به متغیرهای بسیار زیادی و برای یافتن مقادیر متغیرها به معادلات بسیاری نیاز دارند — که قبل از اختراع کامپیوتر در بررسی جامع آنها پیشرفت ناچیزی صورت گرفته بود. یک مثال آن جریان شارها مانند هجوم آب یک سیلاب در بستر سنگی یک رودخانه، یا باز هم مشکلتتر، حرکت جو زمین و تأثیر آن بر وضع هوا، است. حتی با استفاده از کامپیوترهای قوی پیچیدگی این مسائل به تقریبهایی نیاز دارد تا ریاضیات آن ساده شود.

یک مدل بسیار سادهٔ جو را ادوارد لورنز، که یک هواشناس در ام. آی. تی در دههٔ ۱۹۶۰ بود، ایجاد کرد، که در آن به‌جای تعداد بی‌شمار متغیرهایی که جو واقعی نیاز داشت، فقط از سه متغیر استفاده کرده بود. معادلات این مدل را می‌شد روی کامپیوتر ساده‌ای که خود لورنز ساخته بود حل کرد، و چگونگی تغییر متغیرها با زمان روی یک منحنی چاپ می‌شد. یک وقت لورنز تصمیم گرفت محاسبه‌ای را که قبلاً انجام داده بود، با شروع از وسط، تکرار کند، پس او مقادیر عددی را که کامپیوتر در محاسبهٔ قبلی در یک نقطه به‌دست آورده بود، از روی منحنی خواند، آنها را دوباره به‌عنوان نقطهٔ آغاز وارد دستگاه کرد، و سپس محاسبه را دوباره آغاز کرد. منحنی در ابتدا نتایج محاسبهٔ اول را دوباره دنبال کرد، ولی پس از مدت کوتاهی به‌طور بی‌قاعده‌ای از منحنی قبلی منحرف شد. نخست لورنز خیال کرد کامپیوترش بد کار می‌کند، ولی پس از قابل قبول ندانستن آن بی‌برد که اعداد خوانده شده از منحنی تا سه رقم اعشاری گرد شده بوده‌اند، در حالی که در حافظهٔ کامپیوتر با شش رقم اعشاری ذخیره شده بودند (برای مثال، عدد ذخیره شده در حافظه مانند ۶۹۱۵۷۳٫۰۶۹۲٫۰۶۹۲ گرد شده بوده است). این اختلاف در رقم چهارم اعشاری سرانجام یک اختلاف فاحش در مقادیر محاسبه‌شده ایجاد می‌کرد.

این از بخت خوب لورنرز بود که دلیل را به درستی شناسایی کرد و بینش فیزیکی عمیق او اهمیت اساسی آن را تشخیص داد. برای پیش‌بینی هوا، به‌عنوان ورودی معادله‌های حرکت جو داده‌هایی مانند طرح اولیهٔ باد، تغییرات زمانی و مکانی انرژی دریافتی از خورشید، محتوای رطوبت جو، و خیلی داده‌های دیگر را به‌کار می‌بریم. هیچ‌یک از این متغیرها هرگز با سه رقم اعشاری

مشخص نشده‌اند، تا چه رسد به شش رقم. اگر اختلافهایی در رقم اعشاری چهارم یا هفتم در ورودیها، خروجیهای بسیار متفاوتی ایجاد کنند، چگونه می‌توان هرگز هوا را پیش‌بینی کرد؟ اگر یک پروانه امروز با به هم زدن بالهایش در برزیل بتواند یک ماه دیگر گردبادی در تگزاس ایجاد کند، چگونه می‌توان گردبادها را پیش‌بینی کرد؟ به بیان دیگر، خطاهای کوچک گاه پیامدهای بزرگی دارند.

آشوب

معادلاتی که در علم پدید می‌آیند را می‌توان به انواع خطی یا غیرخطی رده‌بندی کرد: برای مقاصد ما لازم نیست معنای فنی واژه‌ها، یا حتی چگونگی تشخیص اینکه یک معادله خاص از کدام نوع است را توضیح دهیم. حل معادله‌های خطی خیلی آسانتر است و اغلب به استفاده از کامپیوتر نیازی ندارد. قوانین نیوتون گاه به معادله‌های خطی، ولی بیشتر اوقات به معادله‌های غیرخطی می‌انجامند. مسئله زمین-خورشید غیرخطی است، ولی معادله اتفاقاً به شکلی است که به آسانی حل می‌شود. به سبب مشکل بودن حل بیشتر معادله‌های غیرخطی بدون کامپیوتر، بیشتر کاربردهای قوانین نیوتون در چند صد سال اول کاربرد آنها برای مسائل خطی و ساده‌ترین مسائل غیرخطی بود، و شهود فیزیکدانان، برداشت آنها از چگونگی رفتار طبیعت، توسط جوابهای چنین مسائلی و تطبیق عالی آنها با آزمایش شکل گرفت.

هنگامی که حسابگرهای جدید و کامپیوترهای رقمی عرضه شدند، حل مسائل غیرخطی بسیار بیشتری و درگستره وسیعتری از شرایط میسر شد، که یکی از آنها مدل لورنتز از جو بود. آنچه اغلب دیده می‌شد، که لورنتز نخستین شاهد آن بود، نوعی رفتار شگفت‌انگیز بود، با ویژگیهایی به شدت متفاوت از آنچه در مسائل خطی دیده می‌شد و جامعه علمی از لحاظ روانی برای آنها آماده نبود. این رفتار آشوب نامیده می‌شود، و بررسی آن حوزه جدیدی از علم به نام آشوب جبری یا، به بیان رسمیت، دینامیک غیرخطی است.

دانشمندان از دیرباز به رفتار اجسام متحرک در مسیرهای منحنی هموار، بدون تغییرات ناگهانی و نامنظم در سرعت یا جهت عادت داشتند: مدارهای بیضوی سیارات، نوسانات منظم آونگ، و قوس سهموی پرتابه‌ای که از سطح زمین پرتاب می‌شود. به قوانین نیوتون نیازی نیست تا بتوان برای آنچه بعد از چیزی که مشاهده شده است رخ خواهد داد، حدس نسبتاً خوبی زد. اخترشناسان، از عصر بابلها، هزارها سال، بدون کمک نیوتون، از عهده پیشگویی حرکت‌های سیاره‌ها از روی نظمهای گذشته نزدیک آنها برآمده بودند.

اما در رفتار آشوبناک، انسان به ندرت می‌داند بعداً چه پیش خواهد آمد. متغیری که ما بررسی می‌کنیم به طور نامنظم از یک مقدار به مقدار دیگر می‌جهد، که از بعضی جنبه‌ها شبیه یک دنباله

اعداد کاتوره‌ای است. همچنین، این رفتار حساسیت فوق‌العاده‌ای به دقت عددی محاسبات و مقدار عددی اولیهٔ متغیرها در آغاز محاسبه نشان می‌دهد. ما دیگر جرأت نمی‌کنیم خطاهای گرد کردن را نادیده بگیریم.

همهٔ معادله‌های غیرخطی رفتار آشوبناک نشان نمی‌دهند، و آنهایی که نشان می‌دهند، آن را در همهٔ شرایط نشان نمی‌دهند. افزون بر آن، رفتار بی‌نظم، اگرچه اغلب برای اجسامی که برطبق قوانین نیوتون حرکت می‌کنند رخ می‌دهد، به چنین اجسامی محدود نمی‌شود. پدیده‌هایی که حاکی از آشوب‌اند از جمله عبارت‌اند از بی‌نظمی ضربان قلب، سرایت کردن بعضی بیماریهای همه‌گیر، نوسانات در بورس اوراق بهادار، و رشد و زوال جمعیت‌های حیوانات. به عنوان مثالی از رفتار آشوبناک یک مسئلهٔ غیرمکانیکی را از حوزهٔ بوم‌شناسی انتخاب خواهیم کرد: کاربرد یک معادلهٔ غیرخطی برای توصیف تغییرات سالانه در جمعیت گونه‌ها در یک کنام (کنج) بوم‌شناختی خاص — برای مثال، خرگوشها در یک جزیرهٔ کوچک.

تعداد حیوانات یک گونهٔ خاص موجود در هر سال معین بازتابی است از عوامل بسیار، مانند جمعیت در سال گذشته، آهنگ جفتگیری و تعداد زادوولد، تعداد حیوانات شکارگر، چشمه غذا، هوا، و غیره. حال بیشتر این عوامل را نادیده می‌گیریم — یا آنها را ثابت فرض می‌کنیم — و فقط برهم‌کنش میان سه تا را در نظر می‌گیریم: (۱) تعداد افراد در سال گذشته؛ (۲) آهنگ زادوولد؛ و (۳) اثر منفی ازدیاد جمعیت و رقابت بر سر غذا.

انتظار داریم که تعداد بسیار کم یا بسیار زیاد افراد برای بقای اجتماع زیانبار باشد، و ممکن است حدس بزیم که عدد بهینه‌ای برای جمعیت وجود دارد که بقا را تضمین می‌کند، به گونه‌ای که جمعیت از یک‌سال تا سال بعد پایدار می‌ماند. این استدلال را که تا اینجا صرفاً لفظی و کیفی بود، می‌توان به صورت معادله‌ای بیان کرد، که جمعیت سال بعد را از مقدار امسال آن پیش‌بینی می‌کند و به نحو شگفت‌انگیزی ساده ولی غیرخطی است. این معادله پارامتری دارد که مقدار عددیش به موازنه میان آهنگ زادوولد و اثر منفی ازدیاد جمعیت بستگی دارد. انواع متفاوت رفتار برای مقادیر متفاوت این پارامتر دیده شده‌اند، که در شکل‌های ۱-۸ و ۲-۸ نشان داده شده‌اند.

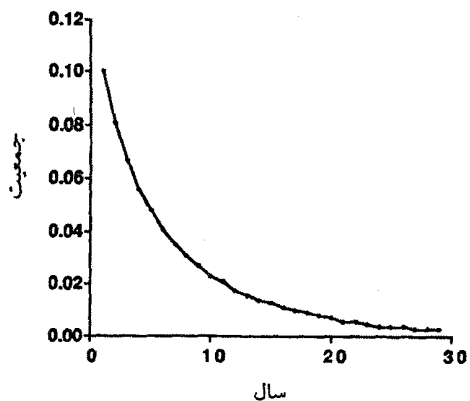
اگر آهنگ زادوولد، برای مثال، خیلی کم باشد، جمعیت سال به سال کم می‌شود و این گونهٔ جانوری به زودی نابود می‌شود (شکل ۱-۸ الف). هنگامی که آهنگ زادوولد به اندازهٔ کافی زیاد باشد به صورتی که این گونه نابود نشود، ولی نه آن قدر زیاد که به سرعت منابع تهی شوند، جمعیت، چنانکه حدس می‌زدیم، به تدریج به یک مقدار پایدار نزدیک می‌شود، که پس از آن از سالی به سال دیگر در همان مقدار می‌ماند (شکل ۱-۸ ب). (نباید فراموش کرد که این مدل بسیار ساده‌ای است که فرض می‌کند وضع هوا، نوسانات تعداد حیوانات شکارگر، بیماریهای همه‌گیر، و مانند آن هیچ اثری ندارند.) با آهنگ زادوولد باز هم بیشتر و تمایل بیشتر به آسیب رساندن به چشمه غذا (نوعی

پس‌خورد منفی) چیزی رخ می‌دهد که ممکن است انتظار نداشته باشیم. جمعیت در یک مقدار پایدار باقی نمی‌ماند بلکه از یک سال به سال بعد بین مقادیر بالا و پایین نوسان می‌کند. هر دو سال شمار جمعیت تکرار می‌شود، ولی دیگر یک تک‌شمار پایدار جمعیت وجود ندارد (شکل ۸-۱ ج). تا اینجا این انواع متفاوت رفتار نسبتاً منظم‌اند. طرح‌های متفاوتی از مقادیر متفاوت پارامتر سنجش موازنه میان زادوولد و ازدیاد جمعیت ناشی می‌شوند، ولی طرح‌ها را می‌توان به‌عنوان پیامدهای مدل ساده‌شده درک کرد. با بررسی شکلها می‌توان آنچه را که بعداً رخ خواهد داد خیلی خوب حدس زد.

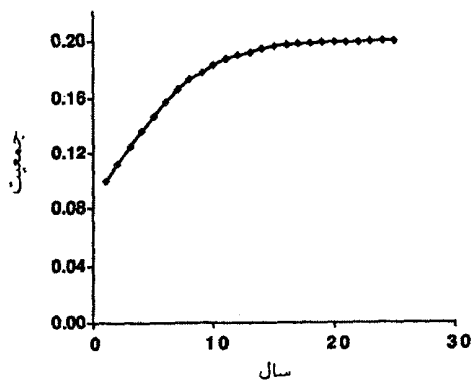
ولی هنگامی که آهنگ زادوولد به قدری زیاد باشد که ازدیاد جمعیت محتمل شود، یک طرح جدید و عجیب شکل می‌گیرد (شکل ۲-۸). نوسانات وسیع در جمعیت پیش‌بینی شده از یک سال تا سال بعد رخ می‌دهد، ولی تمایلی برای نوسان کردن جمعیت بین دو مقدار برطبق یک طرح منظم (چنانکه در شکل ۸-۱ ج وجود دارد) وجود ندارد. مقادیر سالانه متوالی از بعضی جنبه‌ها کم کم شبیه یک دنباله اعداد کاتوره‌ای می‌شود. بدتر اینکه سیستم حساسیت غیرمنتظره و فوق‌العاده‌ای هم به مقدار عددی پارامتر آهنگ زادوولد ازدیاد جمعیت و هم به شمار فرض شده برای جمعیت اولیه نشان می‌دهد. هنگامی که پارامتر کوچک است، به طوری که سیستم تمایل به استقرار در یک شمار پایدار دارد، تغییر تقریباً یک درصد در جمعیت اولیه شماره‌های جمعیت در سالهای متوالی را به مقدار قابل مقایسه با آن تغییر می‌دهد. ولی هنگامی که پارامتر به اندازه کافی بزرگ باشد که این نوسانات شدید و شبه‌کاتوره‌ای رخ دهند، تغییر کوچکی در جمعیت اولیه با گذشت زمان مسیری ایجاد می‌کند که به شدت با مسیر اولیه فرق می‌کند؛ بالا و پایین رفتنهای بی‌قاعده دیگر هیچ شباهتی در دو مسیر با هم ندارند (خطهای نقطه‌چین و پر را در شکل ۲-۸ با هم مقایسه کنید).

این مثال رفتار آشوبناک ممکن است انسان را درباره توانایی ما برای دستیابی به درکی علمی از دستگاههای پیچیده بدبین سازد. چگونه می‌توان همه متغیرهایی را که ممکن است بر دستگاهی به بزرگی جو زمین اثر بگذارند تعیین، یا حتی اندازه‌گیری کرد؟ از زمانی که آشوب کشف شده است، روشن شده است که به همه هدفهای علم به صورتی که ما از انقلاب نیوتونی در قرن هفدهم تاکنون درک کرده‌ایم نمی‌توان دست یافت. دانشمندان مسلم می‌دانند که اگر بتوانند مسئله‌ای را به وسیله معادله‌ای بیان کنند، می‌توانند آن را حل کنند. حل بعضی از معادله‌ها مشکل است: محاسبات عددی حتی با کامپیوتر هزینه دارد. پژوهشگران ممکن است نخواهند یک معادله را در حالتی خاص حل کنند، ولی این احساس که آنها اگر می‌خواستند می‌توانستند، به این تلاش علمی ایمان و شور آن را بخشیده است. وجود آشوب نشان می‌دهد که مسائل علمی مهمی وجود دارند که معادلاتی بر آنها حاکم‌اند که به آسانی نوشته می‌شوند و اغلب ظاهراً ساده هستند، و به معنای آکید ریاضی قابل "حل" اند ولی جوابهایشان برای پیشگویی آنچه بعداً روی خواهد داد، تقریباً بی‌فایده‌اند.

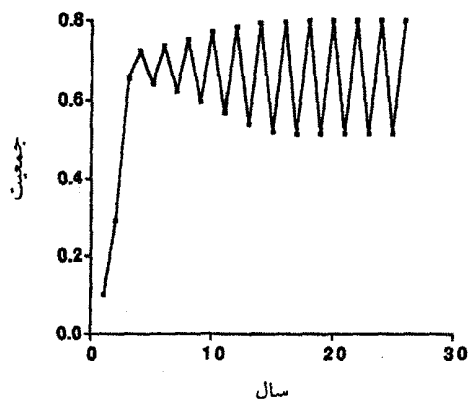
(الف)



(ب)

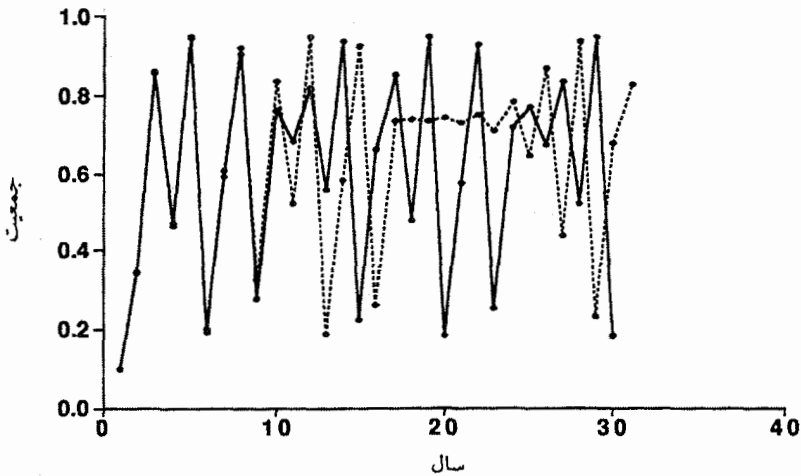


(ج)



شکل ۸-۱ تغییرات در جمعیت خرگوش.

تعداد خرگوشها (برحسب هزار) در یک جزیره سال به سال در نتیجه آهنگ تولید مثل و آثار زیانبار ازدیاد جمعیت تغییر می‌کند (در اینجا آثار هوا، حیوان شکارگر، و مانند آن را نادیده می‌گیریم). (الف) آهنگ زادوولد بسیار کم جمعیت را حفظ نخواهد کرد. (ب) موازنه میان تولید مثل و مرگ به یک شمار جمعیت پایدار می‌انجامد. (ج) اگر ازدیاد جمعیت اثری زیانبارتر از اثری که در (ب) دارد، داشته باشد، جمعیت سال به سال بین یک مقدار بالایی و پایینی نوسان می‌کند.



شکل ۸-۲ تغییرات آشوبناک در رشد خرگوش.

اگر فرض شود ازدیاد جمعیت حتی بیش از آنچه در شکل ۸-۱ (ج) نشان داده شده زیانبار باشد، جمعیت به صورت آشوبناک تغییر می‌کند. به گونه‌ای که کاتوره‌ای به نظر می‌رسد افزایش و کاهش می‌یابد، و هیچ طرح روشنی وجود ندارد تا انسان را قادر سازد آنچه را بعداً رخ خواهد داد، پیش‌بینی کند. افزون بر آن، تغییر بسیار اندکی در شرایط فرض شده — برای مثال، در یک جمعیت اولیه 10° تایی یک خرگوش بیشتر — مسیری ایجاد می‌کند که سرانجام کاملاً بی‌شابهت به مسیر قبلی می‌شود. منحنی نقطه‌چین نتایج را برای یک چنین تغییر جزئی نشان می‌دهد.

این امر سبب مأیوس شدن دانشمندانی نشده است که، در مواجهه با آشوب، توجه خود را از پیش‌بینی دقیق رویداد بعدی به مطالعه ساختار آشوب معطوف کرده‌اند: اینکه چه وقت ظاهر می‌شود، به چه چیزی شباهت دارد، و در کاتورگی ظاهری آن چه طرح‌هایی می‌توان یافت. این تلاش، مانند بقیه علم، هم به لحاظ نظری هیجان‌انگیز است و هم سودمند است.

احتمال و مولکولها

به‌طور خلاصه، معادله‌های نیوتون برای حرکت‌های حتی چند مولکول غیرخطی‌اند، و حرکت اغلب آشوبناک است. مسیرهای پیش‌بینی شده نسبت به شرایط اولیه فوق‌العاده حساس‌اند؛ اختلاف کوچکی در سرعت یک مولکول در آغاز به‌سرعت به مسیر کاملاً متفاوتی می‌انجامد، نه تنها برای آن مولکول بلکه برای همهٔ مولکولهای دیگری که با آن برخورد کرده‌اند. برای همهٔ مولکولهای دیگری که با آنها می‌کند، و به همین ترتیب. رفتار مولکولها از این روی یک خصلت شبه‌کاتوره‌ای به خود می‌گیرد. این امر به‌نوبهٔ خود حاکی از آن است که برخلاف آنچه در ابتدا تصور می‌شد تناقض چندانی در فرض کاتورگی و استفاده از نظریهٔ احتمال برای حرکت مولکولی وجود ندارد. اثبات صوری این موضوع هنوز وجود ندارد. رفتار آشوبناک کاملاً کاتوره‌ای نیست؛ هنوز طرح و نظمی در پشت ظاهر آشفتگی وجود دارد. ولی بسیاری از آنها که مسئلهٔ برگشت‌ناپذیری را بررسی کرده‌اند احساس می‌کنند که شناخت آشوب سرانجام ما را به یک راه‌حل نزدیک می‌کند.

چنانکه قبلاً اشاره کردیم، زمانی که متقاعد شویم که رفتار مجموعه‌های مولکولها را می‌توان با قوانین احتمال توصیف کرد، آن وقت می‌توانیم نتیجه بگیریم که رفتار یک دسته ورق به‌هنگام بر زدن فقط یک استعاره برای مجموعه‌های مولکولها نیست بلکه در عوض مثالی از همان نوع چیز است. و درست همان‌طور که انتظار داریم یک دسته ورق مرتب به‌هنگام بر خوردن نامرتب شود، و همان‌طور نیز باید انتظار داشته باشیم گرما از اجسام گرم به اجسام سرد جریان یابد، گازها به‌خلاف هجوم آورند، شکر در قهوهٔ داغ حل شود، و چوب بسوزد تا خاکستر شود.

آشوب در میان خرگوشها

معادلهٔ توصیف‌کنندهٔ تغییرات در سطوح جمعیت خرگوشهای ساکن در یک جزیرهٔ کوچک، معادلهٔ لجیستیک نامیده می‌شود. این معادله جمعیت در سال بعد را از مقدارش در امسال و پارامتری که مقدارش توسط موازنه میان مزیت آهنگ زادوولد زیاد و اثر منفی ازدیاد جمعیت تعیین می‌شود، پیش‌بینی می‌کند. این پارامتر با A مشخص می‌شود، و هر چه مقدار عددی آن بیشتر باشد، آثار زیانبار ازدیاد جمعیت بیشتر است. جمعیت با x مشخص می‌شود، و اندیسی به آن اضافه می‌شود تا مشخص کند جمعیت در چه سالی است، لذا x_1 جمعیت در اولین سال و x_n در یک‌سال عام است. جمعیت در سال بعد از سال n برابر با x_{n+1} است. برای سهولت محاسبه فرض می‌شود x بین ۰ و ۱ قرار دارد؛ در مثال ما حاصلضرب x در، مثلاً ۱۰۰۰، تعداد واقعی خرگوشها را می‌دهد.

معادله چنین است:

$$x_{n+1} = A[x_n - (x_n)^2]$$

نخست یک جمعیت اولیه (یعنی، یک مقدار اولیه برای x_1) فرض می‌کنیم و جمعیت در سال ۲ را از این معادله حساب می‌کنیم:

$$x_2 = A[x_1 - (x_1)^2]$$

سپس جمعیت در سال ۳ را حساب می‌کنیم:

$$x_3 = A[x_2 - (x_2)^2]$$

به همین ترتیب. یک ماشین حساب علمی برنامه‌پذیر می‌تواند به سرعت یک دنباله طولانی از جمعیت‌های سالانه را برای انتخاب‌های گوناگون x_1 و A تولید کند. آشوب هنگامی آغاز می‌شود که A از تقریباً ۳٫۶ بیشتر شود. محاسبات نشان داده شده در شکل‌های ۱-۸ و ۲-۸ مقادیر زیر را برای جمعیت‌های اولیه و پارامتر A فرض کرده‌اند:

A	x_1	شکل
۰٫۹	۰٫۱	۱-۸ (الف)
۱٫۲۵	۰٫۱	۱-۸ (ب)
۳٫۲	۰٫۱	۱-۸ (ج)
۳٫۸	۰٫۱۰۰	۲-۸ (خط پر)
۳٫۸	۰٫۱۰۱	۲-۸ (خط چین)

آزمایش با مقادیر گوناگون A نشان خواهد داد که نتایج چقدر حساس می‌توانند باشند. ما یک مدل ریاضی ساده انتخاب کرده‌ایم؛ بیشتر مثال‌های دنیای واقعی خیلی پیچیده‌ترند. اما، مثال‌های ما از رفتار آشوبناک در برابر رفتار غیرآشوبناک بسیار شبیه طرح‌های دنیای واقعی است، خواه آنها تغییرات هوا، نوسانات بورس اوراق بهادار، یا تغییرات تعداد بیماران سرخک از یک سال تا سال بعد باشند. این مثالها شبیه رفتار آشوبناک‌اند، ولی اغلب اثبات اینکه آنها آشوبناک‌اند، هیچ توضیح قابل قبول دیگری وجود ندارد، آسان نیست.

جهت زمان

حال بگذارید این بحث را با این پرسش ببندیم که اگر بولترمن درست می‌گفت و مولکولها از نظریه احتمال پیروی می‌کنند، جهت زمان از کجا پیدا می‌شود؟ اگر یک دسته ورق مرتب را مشاهده کنیم که به تدریج با بز زدن نامرتب می‌شود، معمولاً نمی‌پرسیم که "این دسته ورق در وهله اول چگونه مرتب شده بود؟" فرض می‌کنیم که کسی در ابتدا تصمیم به مرتب کردن ورقها گرفته است و ما دیگر درباره آن فکر نمی‌کنیم. ولی نظم در عالم موضوع دیگری است.

آنتروپی عالم هنوز در بیشینه مقدار ممکن خود نیست و به نظر می‌رسد که پیوسته در حال افزایش است. کلاؤسیوس و کلونین، در نگاه به آینده، زمانی را پیش‌بینی کردند که بیشینه آنتروپی ممکن فرا برسد و عالم پس از آن برای همیشه در حال تعادل باشد؛ در این نقطه، که وضعیتی به نام "گرما مرگی" عالم است، هیچ چیز پس از آن هرگز رخ نخواهد داد. با نگاه به گذشته، هر چه عقبتر برویم به درجه بزرگتر و بزرگتری از نظم می‌رسیم، و نتیجه می‌گیریم که یک وضعیت بیشینه نظم، یک نوع آغاز، باید وجود می‌داشته است. چرا در گذشته چنین نظم زیادی وجود داشته است؟ این پرسشی است که کیهان‌شناسی باید به آن پاسخ دهد، و ما بعداً به آن خواهیم پرداخت. ما فقط می‌دانیم که چون عالم منظم اولیه ما در راه بی‌نظم شدن است، ما وجود داریم، و با وجود داشتن، گذشت زمان را حس می‌کنیم.

آنتروپی و/یا اطلاعات

در اوایل تاریخچهٔ تلگراف، مردمی که تلگرام می‌فرستادند، با آگاهی از اینکه هزینه با طول پیام افزایش می‌یابد، به این فکر افتادند که به رمز درآوردن در هزینه صرفه‌جویی می‌کند. برای مثال یک کتاب رمز ممکن است به ما بگوید که پیام "Please send invoice for merchandise received" را می‌توان به صورت رمز PXUYQ نوشت؛ این رمز را هر کس با استفاده از همان کتاب رمز می‌فهمید. به رمز درآوردن علاوه بر مشتری برای ادارهٔ تلگراف نیز مزیت است. چرا که اداره می‌تواند از دست دادن بخشی از سود بالقوه در هر پیام را با فرستادن پیامهای بیشتر در هر روز جبران کند. تعجب‌آور نیست که پژوهش دربارهٔ بازده ارسال پیامها باید به وسیلهٔ بخش پژوهشی یک شرکت مخابراتی (آزمایشگاههای تلفن بل، و امروز آزمایشگاههای بل AT&T) هدایت می‌شد یا اینکه این پژوهش به معیاری کمی برای اطلاعاتی که پیام می‌تواند حمل کند، می‌انجامید. اما، شگفت این که این معیار کمی، که به وسیلهٔ کلود شانون در ۱۹۴۹ پیشنهاد شد، شبیه فرمول آنتروپی، $S = k \log W$ ، است. این شباهت، چنانکه نشان خواهیم داد، کاتوره‌ای نیست؛ این امر رابطهٔ نزدیک میان مفاهیم آنتروپی و اطلاعات را بازگو می‌کند. پیدا شدن این رابطه برای عده‌ای این پرسش را مطرح کرد که آیا آنتروپی یک دستگاه فیزیکی معین که در آزمایشگاه مطالعه می‌شود یک ویژگی عینی آن دستگاه است، یا اینکه مقدار آن به مقدار اطلاعاتی که انسان ناظر دربارهٔ آن دستگاه دارد، بستگی دارد؟

ما سعی خواهیم کرد که در اینجا به این پرسش پاسخ دهیم، و طی این کار با چالشی به قانون دوم ترمودینامیک نیز سروکار خواهیم داشت که در تاریخ ترمودینامیک توسط شخصیتی مطرح شد که شاید از آفریننده آن مشهورتر باشد: شیطانک ماکسول.

معیار اطلاعات شانون

قبل از آنکه اطلاعات را تعریف کنیم باید این هشدار همیشگی را بدهیم: معانی علمی و عادی این اصطلاح تا حدی همپوشی دارند ولی یکسان نیستند. در صحبت عادی اهمیت و سودمندی اطلاعات مورد توجه ماست. ما دو جمله زیر را به یکسان حاوی اطلاعات نمی‌دانیم:

۱. امروز صبح ۳۷ خودرو در محوطه پارکینگ وجود دارد.

۲. شکسپیر ۳۷ نمایشنامه نوشت.

اما آنها به تعداد تقریباً یکسانی نماد برای انتقال نیاز دارند، و معیار کتی اطلاعات پیشنهادی شانون عمدتاً به این جنبه از پیام مربوط می‌شود. این مطلب حاکی از آن نیست که علم با اهمیت یا سودمندی عبارات سروکار ندارد، بلکه فقط حاکی از آن است که این توجه دقیق به تعداد نمادهای لازم روش خوبی برای شروع بود.

شانون در جستجوی تعریفی برای مقدار اطلاعات در یک پیام بود که به ویژگیهای انتخابی، مانند زبان (یا الفبای) نگارش پیام یا به رمز درآوردن آن (در صورت وجود)، بستگی نداشت. در عوض، شانون این دیدگاه گیرنده را در نظر گرفت که، قبل از دریافت پیام، نه تنها در انتظار آن به سر می‌برد بلکه تا حدودی انتظار نوع پیامی که ممکن است ارسال بشود را نیز دارد. به عنوان مثالی ساده، پیام مورد انتظار ممکن بود پاسخ به یک پرسش قبلی گیرنده باشد: "آیا سه‌شنبه برای شام می‌آیید؟" دو پیام ممکن، "بله" یا "نه" وجود دارد، و دریافت پیام یکی از آنها را قطعی می‌کند. در موارد پیچیده‌تر، مانند مواردی که در آنها PXUYQ ممکن بود پیام یا بخشی از آن باشد، تعداد پیامهای ممکن پیش از رسیدن آن خیلی بیشتر است. حال بگذارید تعداد پیامهای ممکن را با W نشان دهیم. شانون فرض کرد که هر چه مقدار W بیشتر باشد، محتوای اطلاعاتی پیام در زمان دریافت بیشتر است. اینکه چرا چنین باید باشد بلافاصله روشن نیست ولی آن را می‌توان توجیه کرد.

چرا W ؟

ما باید نخست میان طول پیام و اطلاعاتی که حمل می‌کند فرق بگذاریم. این نکته‌ای است که هر کس که به یک سخنرانی طولانی و خسته‌کننده گوش داده باشد که محتوای آن به سادگی در

مثلاً "درستکاری بهترین خط مشی است" یا شعار مشابه دیگری خلاصه می‌شود، به آسانی درک می‌کند. همچنین باید از اشتباه گرفتن محتوای اطلاعاتی پیام با اهمیت آن پرهیز کنیم. انتخاب میان "بله" و "نه" ممکن است انتخاب میان زندگی یا مرگ نیز باشد، ولی رهیافت شانون به چنین پیامی فقط مقدار اطلاعات کمی نسبت می‌دهد.

اگر نخست به جای اطلاع درباره بی‌اطلاعی بیندیشیم ممکن است این مفهوم را بهتر بفهمیم. حال ببینیم که آیا می‌توانیم: بی‌اطلاعی را بسنجیم. اگر ما ایداً چیزی ندانیم، بی‌اطلاعی ما نامتناهی است. اما، اگر ما از W "واقعیت" یا "حقیقت" یا پیام ممکن (یا هم احتمال) آگاه باشیم، ولی ندانیم که کدام درست است، به هر حال چیزی می‌دانیم. بدیهی است که هر چه W بیشتر باشد بی‌اطلاعی ما بیشتر است. اگر می‌توانستیم نصف موارد را حذف کنیم، بی‌اطلاعی ما کمتر بود، و زمانی که به مورد درست پی‌بریم بی‌اطلاعی ما تا صفر کاهش می‌یابد. کاهش بی‌اطلاعی با افزایش اطلاع است، و هر چه W در ابتدا بیشتر باشد، این افزایش بیشتر است.

راه دیگر فکر کردن درباره کمیّت اطلاعات از طریق ملاحظات اقتصادی پیامهای ارسالی است. شرکت مخابرات باید مایل باشد هر پیامی را برای مشتریانش ارسال کند، ولی این کار مطابق با طول پیام هزینه برمی‌دارد. از نظر مشتری که هزینه ارسال را می‌پردازد، هر چه پیام کوتاهتر باشد بهتر است، لذا هدف مشتری آن است که پیام را در کوتاهترین طول لازم برای ارسال اطلاعات مورد نظر بیان کند. این کوتاهترین طول چیست؟

اگر بدانیم که W پیام ممکن در انتظار گیرنده است، فرستنده و گیرنده کاری بهتر از این نمی‌توانند بکنند که فهرستی از پیامها را از پیش با هم تهیه کنند و آنها را از ۱ تا W شماره‌گذاری کنند. هر چه فهرست طولانیتر باشد، عدد خاصی که فرستنده ممکن است برای ارسال داشته باشد بزرگتر است، و از این رو پیامی که باید هزینه‌اش را تقبل کند طولانیتر است.

ممکن است اعتراض شود که همیشه حتی برای یک پرسش ساده تعداد نامتناهی پاسخ وجود دارد: "نه، من برای شام نمی‌آیم." "بله، خواهم آمد مگر اینکه سرماخوردگی‌ام بدتر شود." "سه‌شنبه خوب نیست، می‌توانیم آن‌را به جمعه تغییر دهیم؟" همه احتمال یکسان ندارند، ولی آیا واقعاً فقط تعداد متناهی وجود دارد؟ اگر فقط پیامهای با طول متناهی را در نظر بگیریم، می‌توانیم نشان دهیم که تعداد پیامها در واقع متناهی است.

بگذارید از به‌رمز درآوردن خودداری کنیم و فقط پیامها را به زبان انگلیسی در نظر بگیریم. اگر حدی برای طول پیام وجود نداشته باشد، آن‌وقت البته تعداد نامتناهی امکان وجود دارد، ولی فرض کنید طول پیام بیش از یک کتاب ۱۰۰۰ صفحه‌ای نباشد: بنابراین، به‌عنوان یک پیام ممکن، هر چیزی از یک تک‌نماد تا هر کتاب ۱۰۰۰ صفحه‌ای یا کمتر را که به انگلیسی نوشته شده است یا می‌تواند نوشته شود، جایز می‌دانیم. آیا تعداد نامتناهی امکان وجود ندارد؟

به آسانی نشان داده می‌شود که پاسخ این است که نه، وجود ندارد. یک خط نمونه از یک متن انگلیسی تقریباً ۱۵-۱۰ کلمه، با طول متوسط ۸-۵ حرف دارد که توسط فاصله و دیگر علائم نقطه‌گذاری از هم جدا شده‌اند. این به معنای تقریباً ۱۰۰ نشانه در هر خط متن است. در هر صفحه ۴۰-۵۰ خط وجود دارد، و در ۱۰۰۰ صفحه به این ترتیب می‌توان نشان داد که کمتر از ۵ میلیون نشانه (حرف، فاصله، و نمادهای دیگر) وجود دارد. اگر به فرض تقریباً ۵۰ نشانه داشته باشیم - ۲۶ حرف الفبا، ۱۰ عدد، و بقیه فاصله و علائم نقطه‌گذاری - 5×10^{10} (یا $10^{10.7}$) آرایش ممکن از آنها وجود دارد. همه کتابهایی که تا حالا به الفبای رومی، و بنابراین به زبان انگلیسی، نوشته شده یا نوشته می‌شود، در این تعداد موجودند، که اکثریت قاطع آنها را چیزهای بی‌معنی، شامل خطوطی مانند "Asplf. gasme! -wlfgl plsmo., qglzf." پر می‌کنند. بدیهی است که تعداد کتابهایی که به انگلیسی معنی می‌دهند بسیار کمتر از $10^{10.7}$ است. نکته این است که این مقدار نامتناهی نیست. ایجاد کتابهای بسیار پایانی دارد. W یک عدد متناهی است.

دستگاه دودویی

ما مفهوم اطلاعات و دنیای کامپیوتر را با استفاده از الفبای دودویی برای پیامان به یکدیگر نزدیکتر خواهیم کرد، الفبایی با فقط دو حرف، که می‌توان آنها را به صورت نقطه و خط، شیر و خط، یا 0 و 1 (یعنی دستگاه اعداد دودویی) تصور کرد. در تبدیل ۲۶ حرف الفبای انگلیسی و رقمهای 0 تا 9 که قبلاً به‌کار بردیم به دستگاه دودویی از عمومیت موضوع کاسته نمی‌شود. اعداد دودویی همانند اعداد آشنای دستگاه مبنی بر عدد 10 برای شمارش مناسب‌اند، که این مطلب در جدول ۹-۱، که در آن اعداد تا 32 با نمادگذاری دودویی ارائه شده، نشان داده شده است. 64 عدد دودویی اول را می‌توان برای نمایش ۲۶ حرف الفبای انگلیسی، 10 رقم 0 تا 9 ، و 29 نماد دیگر، مانند علائم نقطه‌گذاری، که ممکن است نیاز داشته باشیم، به‌کار برد.

کامپیوترها از تعداد بسیار زیادی اجزای کوچک ساخته می‌شوند که هر یک از آنها می‌تواند در یکی از دو حالت باشد. می‌توان این حالتها را به صورت حالت‌های یک کلید الکتریکی که ممکن است یا "قطع" یا "وصل" باشد، یا حالت‌های یک آهنربای کوچک که ممکن است در جهت "شمال" یا "جنوب" باشد، تصور کرد. این اجزا هنگامی که کامپیوتر کار می‌کند بتوانند از یک حالت به حالت دیگر بروند. اگر هر آهنربای در جهت شمال را به عنوان 1 و هر آهنربای در جهت جنوب را به عنوان 0 بشناسیم، حالت کامپیوتر را به صورت عدد دودویی کدگذاری کرده‌ایم. جدول ۹-۲ تعداد پیامهایی (W) را که می‌توان از تعداد متفاوتی از نمادهای دودویی ساخت، نشان می‌دهد.

روشن است که اگر N نماد در پیام وجود داشته باشد، تعداد پیامها $W = 2^N$ است. اگر

جدول ۹-۱ اولین سی و دو عدد دودویی.

نمادگذاری دودویی	نمادگذاری دهدهی	نمادگذاری دودویی	نمادگذاری دهدهی
۰	۰	۱۰۰۰۱	۱۷
۱	۱	۱۰۰۱۰	۱۸
۱۰	۲	۱۰۰۱۱	۱۹
۱۱	۳	۱۰۱۰۰	۲۰
۱۰۰	۴	۱۰۱۰۱	۲۱
۱۰۱	۵	۱۰۱۱۰	۲۲
۱۱۰	۶	۱۰۱۱۱	۲۳
۱۱۱	۷	۱۱۰۰۰	۲۴
۱۰۰۰	۸	۱۱۰۰۱	۲۵
۱۰۰۱	۹	۱۱۰۱۰	۲۶
۱۰۱۰	۱۰	۱۱۰۱۱	۲۷
۱۰۱۱	۱۱	۱۱۱۰۰	۲۸
۱۱۰۰	۱۲	۱۱۱۰۱	۲۹
۱۱۰۱	۱۳	۱۱۱۱۰	۳۰
۱۱۱۰	۱۴	۱۱۱۱۱	۳۱
۱۱۱۱	۱۵	۱۰۰۰۰۰	۳۲
۱۰۰۰۰	۱۶		

در این مثال عددی را از یک نماد به دیگری تبدیل می‌کنیم. در نمادگذاری آشنای دهدهی (دستگاهی مبتنی بر توان ده)، ۳۱ با ۳ برابر ده به علاوه ۱ برابر است، یعنی $(1 \times 10^0) + (3 \times 10^1)$. (هر عددی که به توان صفر برسد برابر با ۱ است.) نمادگذاری دودویی بر مبنای توانهای دو است.

$$\begin{aligned}
 11111 &= (1 \times 2^0) + (1 \times 2^1) + (1 \times 2^2) + (1 \times 2^3) + (1 \times 2^4) \\
 &= 1 + 2 + 4 + 8 + 16 \\
 &= 31
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 11010 &= (0 \times 2^0) + (1 \times 2^1) + (0 \times 2^2) + (1 \times 2^3) + (1 \times 2^4) \\
 &= 0 + 2 + 0 + 8 + 16 \\
 &= 26
 \end{aligned}$$

جدول ۹-۲ تعداد (W) پیامهایی که با N نماد می‌توان فرستاد.

محتوای اطلاعاتی ($I = \log_2 W$)	W	پیامهای ممکن				N
۱	۲	۱	۰			۱
۲	۴	۱۰	۰۰			۲
		۱۱	۰۱			
۳	۸	۰۰۱	۰۰۰			۳
		۰۱۱	۰۱۰			
		۱۰۱	۱۰۰			
		۱۱۱	۱۱۰			
۴	۱۶	۰۰۱۱	۰۰۱۰	۰۰۰۱	۰۰۰۰	۴
		۰۱۱۱	۰۱۱۰	۰۱۰۱	۰۱۰۰	
		۱۰۱۱	۱۰۱۰	۱۰۰۱	۱۰۰۰	
		۱۱۱۱	۱۱۱۰	۱۱۰۱	۱۱۰۰	

W را به‌عنوان مقدار اطلاعات در پیام در نظر بگیریم، آنگاه یک پیام ۴ نمادی، که می‌توان آن را به‌صورت دو پیام ۲ نمادی در نظر گرفت، ۴ برابر اطلاعاتی را که یک تک‌پیام ۲ نمادی حمل می‌کند، حمل خواهد کرد (۱۶ در برابر ۴). این مطلب از نظر شهودی درست به‌نظر نمی‌رسد. ما احساس می‌کنیم که دو پیام ۲ نمادی باید فقط بتواند دو برابر محتوای اطلاعاتی یک پیام ۲ نمادی را حمل کند. احساس ما که این غلط است با پیامی با یک میلیون رقم دودویی حتی قویتر می‌شود. W خیلی بزرگ (تقریباً 10^{300000}) است. اگر طول پیام را تا یک میلیون و یک رقم افزایش دهیم، W دقیقاً دو برابر می‌شود. "اطلاعات" هر چه باشد، ما با این فکر که پیامی با 10^{300000} نماد قادر خواهد بود اطلاعاتی دو برابر اطلاعات پیامی با 10^{300000} نماد را حمل کند، راحت نخواهیم بود. شانون، به‌کمک این مطلب و ملاحظات دیگر، استدلال کرد که رابطه درست میان محتوای اطلاعاتی (مشخص شده با I) و عدد W به‌جای رابطه مستقیم لگاریتمی است. او فرمول

$$I = \log_2 W$$

را پیشنهاد کرد. اگر $W = 2^N$ باشد، آنگاه $I = N$ (پیوست "ابزارهای ریاضیاتی" را ببینید).

محتوای اطلاعاتی یک پیام در نتیجه با لگاریتم (در مبنای ۲) تعداد نمادهای دودویی لازم برای بیان آن برابر است. چنانکه قبلاً اشاره شد، این امر فرض می‌کند که همه پیامهای دودویی هم احتمال‌اند، که فرضی غیرواقعی است ولی در اینجا می‌توان این فرض را کرد.

اطلاعات و آنتروپی

شباهت زیاد فرمول شانون به $S = k \log_e W$ واضح است، ولی دو اختلاف نیز وجود دارد. اول، حضور ضریب k است، که دما را به انرژی جنبشی متوسط یک مولکول مربوط می‌کند، و مقدار عددی آنتروپی را به واحدهایی که ما برای اندازه‌گیری انرژی و دما انتخاب کرده‌ایم، وابسته می‌سازد. اما، محتوای اطلاعاتی I ، عدد خالصی است، که مقدارش به هیچ واحد فیزیکی بستگی ندارد. دوم، ما ۲ را به‌عنوان مبنای تعیین لگاریتم I ، ولی $e = ۲.۷۱۸ \dots$ را به‌عنوان مبنای S ، به‌کار می‌بریم. $\log_e W$ کمی کوچکتر از $\log_2 W$ است، ولی همیشه، صرف‌نظر از مقدار W ، به‌نسبت یکسانی کوچکتر است:

$$\log_e W = ۰.۶۹۳۱۵ \log_2 W$$

اختلاف مهم مفهومی است. در فرمول آنتروپی ما فقط می‌دانیم که دستگاه ما می‌تواند در W حالت ممکن باشد ولی نمی‌دانیم که واقعاً در کدام یک از آنهاست؛ در فرمول اطلاعات دقیقاً می‌دانیم که در میان W امکان، کدام یک پیام ماست. آنتروپی بی‌اطلاعی، و اطلاعات اطلاع را اندازه می‌گیرد.

ما می‌توانیم دربارهٔ بورس سهام، اشعار انگلیسی، یا شماره‌های تلفن در شیکاگو اطلاعات داشته باشیم، ولی مفهوم آنتروپی را برای چنین چیزهایی به‌کار نمی‌بریم، چون مفاهیم انرژی و دما را نمی‌توان برای آنها به‌کار برد. ما می‌توانیم دربارهٔ توزیع انرژی در میان مولکولهای درون مخزنی از گاز فشرده یا در یک ظرف مایع اطلاع داشته باشیم. در اینجا اطلاعات و آنتروپی کاملاً به هم مربوط می‌شوند. هر چه تعداد W ی میکروحالاتها بتواند بیشتر باشد آنتروپی دستگاه بیشتر است، و ما اطلاعات کمتری دربارهٔ آن داریم. هنگامی که چیزی رخ دهد که آنتروپی افزایش یابد، بی‌اطلاعی ما افزایش می‌یابد. این مطلب را می‌توان به طور تقریبی در یک معادله بیان کرد:

$$\text{تغییر در آنتروپی} = - \frac{\text{تغییر در اطلاعات}}{k}$$

که در آن k ثابت بولتزمن است (فصل ۷ را ببینید).

رابطهٔ نزدیک ولی معکوس میان آنتروپی یک دستگاه و اطلاعاتی که می‌توانیم دربارهٔ حالت مولکولی آن بدانیم یک پرسش جالب پیش می‌کشد. توضیح دادیم که آنتروپی یک دستگاه را چگونه در آزمایشگاه، با اندازه‌گیری گرماهای ورودی و خروجی و دمای دستگاه در حالی که دستگاه دستخوش تغییر از یک حالت به حالت دیگری می‌شود، اندازه می‌گیرند. توانایی ما برای اندازه‌گیری آن حاکی از آن است که آنتروپی مانند هر خاصیت فیزیکی دیگری است که می‌توان در آزمایشگاه تعیین کرد: هنگامی که دستگاه در حالت معینی است مقدار معینی دارد، و زمانی که تعیین می‌شود انتظار داریم مادام که دستگاه دستخوش تغییراتی نشود همان مقدار را حفظ کند. ناگهان به نظر می‌رسد که اطلاعی که ما دربارهٔ دستگاه داریم یا ممکن است به دست آوریم می‌تواند آنتروپی آن را تغییر دهد. آیا آنتروپی عینی است یا ذهنی؟ آیا مقدارش را فقط در نظر بیننده دارد؟ این پرسشی است که دانشمندان تقریباً از زمانی که آنتروپی کشف شد با تعصب دربارهٔ آن بحث کرده‌اند. ماکسول این مجادلات را با مطرح کردن شیطانک خود، که به زودی توضیح داده می‌شود، آغاز کرد، و آنها هنوز حل نشده‌اند.

هنگامی که آنتروپی را در آزمایشگاه تعیین می‌کنیم، این کار را با این فرض انجام می‌دهیم که تنها اطلاعی که ما دربارهٔ دستگاه داریم ماکروسکوپی است. می‌دانیم که چه مقدار از هر نوع ماده موجود است، و دما و فشار و شدتهای هر میدان الکتریکی، مغناطیسی، یا گرانشی وارد بر دستگاه را (در صورت وجود هر کدام) می‌دانیم. از طرف دیگر، دربارهٔ اینکه هر کدام از تک‌تک مولکولها در کجاست، یا چقدر انرژی دارد، یا مکان و انرژی آن از یک لحظه تا لحظهٔ بعد به چه سرعتی تغییر می‌کند، چیزی نمی‌دانیم. اگر موافقت کنیم که از اصطلاح آنتروپی فقط هنگامی استفاده کنیم که این شرایط بی‌اطلاعی برآورده می‌شوند، آنگاه اشکالی وجود ندارد. آنتروپی عینی است: هر بار که آن را اندازه بگیرید، همان جواب را خواهید گرفت.

اما، فرض کنید که آنتروپی یک دستگاه را برطبق روشهای فوق اندازه گرفته‌ایم، و با یک اندازه‌گیری اضافی اطلاع دقیقتری دربارهٔ دستگاه در سطح مولکولی به دست آوریم: برای مثال، اطلاع دربارهٔ سرعتها و جهت‌های حرکت گروه کوچکی از مولکولها. آیا این اطلاع حاکی از آن است که آنتروپی کاهش یافته؟ آیا چنین کاهش قانون دوم را نقض می‌کند؟ اگر می‌توانستیم از این آگاهی جدید برای وادار کردن دستگاه به انجام دادن کار برای خود استفاده کنیم، این امر گواهی بر چنین نقضی بود. برای مثال، فرض کنید که اطلاعات مفصلی که دربارهٔ حرکت مولکولی به دست آورده‌ایم ما را قادر می‌ساخت پیش‌بینی کنیم که در هر لحظه معین در آیندهٔ نزدیک به‌طور موقت در طرف راست ظرف یک مقدار اضافی از مولکولها، و در نتیجه فشار کمی بیشتر در آنجا وجود خواهد داشت. آن وقت می‌توانستیم به‌سرعت تیغه‌ای را که مانع از انتقال مولکولها می‌شود، وارد کنیم و دستگاه را در این حالت نگه‌داریم. در این حالت آنتروپی دستگاه کمی کمتر از مقدار اولیهٔ

آن می‌شد. اختلاف فشار را می‌توان برای انجام دادن (مقدار کمی) کار به‌کار برد. به‌نظر می‌رسد که قانون دوم نقض شده است، مگر اینکه بتوان نشان داد که خود فرایند اندازه‌گیری، که اطلاعات لازم برای ایجاد این کاهش آنتروپی را می‌داد، با افزایش آنتروپی به‌اندازه‌ی کافی این کاهش را جبران می‌کند و قانون دوم را نجات می‌دهد.

شیطانک ماکسول

حل مشکل قانون دوم به این ترتیب درست آن چیزی است که ماکسول به‌خاطرش شیطانک خود را ابداع کرد. هنگامی که قانون دوم کشف شد، فرض شد که، بدون هیچ استثنا، در همه جا اعتبار دارد. ماکسول از آغاز مبنای آن‌را در تعداد بسیار زیاد مولکولها در هر دستگاه فیزیکی عادی، امکان‌ناپذیری پیشگویی حرکت آنها، و ضرورت استفاده از رهیافت احتمالاتی شناسایی کرد. او همچنین پی‌برد که هر چه تعداد مولکولهای مورد نظر کمتر باشد، رفتار لحظه‌ای آنها احتمالاً با رفتار متوسط مورد انتظار آنها تفاوت دارد. او امکان بهره‌گیری از این انحرافها از رفتار متوسط را برای نقض قانون دوم مطرح کرد، مشروط بر اینکه قدرت سنجش انسان به‌اندازه‌ی کافی دقیق باشد.

برای اینکه مطلب خود را به‌صورت تصویر بیان کند، "موجود کوچکی را که مسیرها و سرعتهای همه‌ی مولکولها را از روی مشاهده می‌داند" در نظر مجسم کرد که این اطلاعات را برای باز کردن یا بستن یک دری اصطکاک بین دو حجم یک‌گاز به‌کار می‌برد که به مولکولهای گزیده‌ی معینی اجازه عبور می‌دهد. ماکسول چند روش را که با آن این "موجود" می‌توانست آنتروپی را کاهش دهد شرح داد. در نخستین نوشته‌اش درباره‌ی این موضوع نشان داد که چگونه می‌توان گازی را که در ابتدا در دمای یکنواختی بود به یک قسمت گرم‌تر و یک قسمت سردتر تقسیم کرد. برای مقاصد ما وجه ساده‌تری از عملکرد که فقط یک اختلاف فشار ایجاد می‌کند، و این نیز از طرف ماکسول پیشنهاد شد، به‌کار خواهد رفت: ماکسول فرض کرد که این موجود در را فقط هنگامی باز می‌کند که یک مولکول در طرف چپ به آن نزدیک می‌شود. هنگامی که یکی از طرف راست نزدیک شود، در را بسته نگه می‌دارد. حاصل کار این است که گاز، که در ابتدا به‌صورت یکسان بین دو طرف راست و چپ تقسیم شده بود، در طرف راست متمرکز می‌شود. آنتروپی کاهش می‌یابد، که قانون دوم را نقض می‌کند، و اختلاف فشاری ایجاد می‌شود که می‌توان از آن برای انجام دادن کار بهره‌برداری کرد.

می‌توان سعی کرد، با گفتن اینکه هیچ "شیطانک" یا "موجود متناهی" دیگری از این نوع وجود ندارد، قانون دوم را نجات داد. در زمان ماکسول به‌اندازه‌ی کافی درباره‌ی موجودات زنده نمی‌دانستند تا این امکان را که آنها با انرژی که از طریق چنین فرایندهایی از محیط گرفته می‌شود کار می‌کنند، رد کنند. امروز می‌دانیم که آنها به‌این صورت کار نمی‌کنند (فصل ۱۲ را ببینید). ولی یک موجود هوشمند ضروری نیست: یک وسیله‌ی صرفاً مکانیکی را نیز می‌توان به‌کار گرفت.

”یک موجود بسیار تیزبین و زبردست“

ماکسول موجود خود را ”شیطانک“ نامید: این نام را بعداً کلوین به آن داد، و روی آن ماند. اولین ظهور آن در نامه‌ای بود که ماکسول در ۱۸۶۷ به همکارش پی. جی. تیت نوشت. (در نقل قول زیر برای کوتاه شدن متن معنی را کمی تغییر داده‌ایم.)

حال فرض کنید A و B دو ظرف باشند که با دیواره‌ای $[CD]$ از هم جدا شده و شامل... مولکولهایی در حالت جنب‌وجوش هستند که به یکدیگر و به اطراف می‌خورند.

فرض کنید تعداد ذرات در A و B برابر باشد... آنگاه حتی اگر همهٔ مولکولها در A سرعتهای مساوی داشته باشند، اگر... برخورد بین آنها رخ دهد سرعتهایشان نابرابر خواهند شد، و نشان داده‌ام که همهٔ مقادیر سرعتها در A ، و همین‌طور در B وجود خواهد داشت...

هنگامی که یک مولکول از دیوارهٔ ثابت CD بازمی‌تابد هیچ کاری از دست نمی‌رود یا به‌دست نمی‌آید.

اگر مولکولی به‌جای بازتاب بتواند از سوراخی در CD عبور کند هیچ کاری از دست نمی‌رود یا به‌دست نمی‌آید، فقط انرژی آن از یک ظرف به ظرف دیگر منتقل می‌شود.

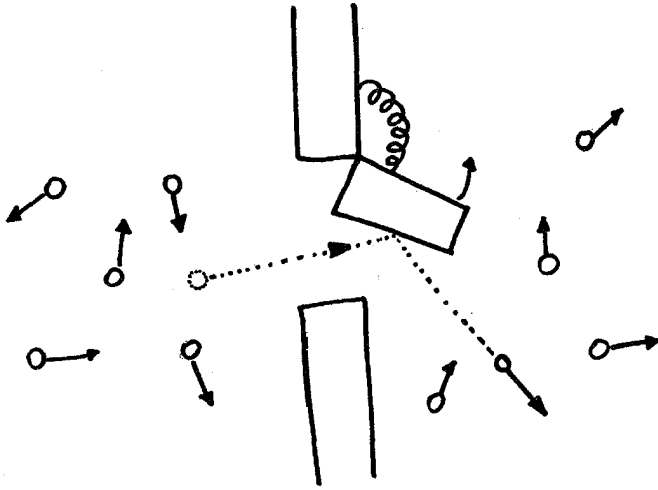
حال یک موجود متناهی را در نظر مجسم کنید که مسیرها و سرعتهای همهٔ مولکولها را از مشاهدهٔ ساده می‌داند ولی نمی‌تواند کاری بجز باز کردن و بستن سوراخی در دیواره به‌وسیلهٔ یک کشو، انجام دهد...

حال بگذارید نخست مولکولها را در A مشاهده کند و هنگامی که می‌بیند که یک مولکول می‌آید... که سرعتش کمتر از میانگین... سرعت است... سوراخ را باز کند و بگذارد وارد A شود. سپس بگذارید یک مولکول B را نگاه کند... که سرعتش بیشتر از میانگین است... و هنگامی که به‌طرف سوراخ می‌آید کشو را بکشد و بگذارد وارد A شود، و کشو را برای همهٔ مولکولهای دیگر بسته نگه‌دارد.

سپس... انرژی در A افزایش و در B کاهش می‌یابد، یعنی، [یک دستگاه گرمتر و دیگری سردتر می‌شود]، باز هم هیچ کاری انجام داده نشده است، فقط هوش یک موجود بسیار تیزبین و زبردست به‌کار گرفته شده است.

یا به‌طور خلاصه اگر گرما حرکت بخشهای متناهی ماده باشد و اگر ما بتوانیم ابزارهایی به‌کار ببریم که بتوانیم با چنین بخشهایی به‌طور جداگانه کار کنیم، آنگاه می‌توانیم از حرکت متفاوت قسمتهای مختلف برای ایجاد دماهای نامساوی در دستگاهی بنا‌دمای یکنواخت بهره بگیریم...

فقط نمی‌توانیم، زیرا به‌اندازهٔ کافی زیرک نیستیم.



شکل ۹-۱ یک "شیطانک" مکانیکی.

وسيله‌ای کاملاً مکانیکی را می‌توان فرض کرد که کار شیطانک ماکسول را انجام دهد و فشار اضافی مناسب برای کار کردن یک موتور هوای فشرده را ایجاد کند. این دستگاه شامل دو قسمت جدا شده به وسیله یک دیواره است که یک دریچه مجهز به فنر دارد. مولکولی که از طرف چپ می‌آید و با نیروی کافی به دریچه می‌خورد دریچه را هل می‌دهد و باز می‌کند و از طریق آن به قسمت دست راست می‌رود. مولکولی که از طرف راست می‌آید و به دریچه می‌خورد فقط می‌تواند آن را ببندد، و نمی‌تواند از طریق آن به قسمت دست چپ برود. اثر خالص بالا رفتن فشار در طرف راست به ازای کاهش آن در طرف چپ است. اما این وسیله هوشمند هرگز تحقق نیافته است. هیچ مانعی که مولکولها را از یک طرف بگذرانند و از طرف دیگر نگذرانند، و به کاهش خالص آنتروپی بینجامد، هرگز در طبیعت یافت نشده، یا به ابتکار بشر ابداع نشده است.

حال یک دریچه کوچک را در نظر می‌گیریم (شکل ۹-۱) که فقط به طرف راست باز می‌شود، و فیزی دارد که آن را در حالت بسته نگه می‌دارد. یک مولکول پرانرژی که از طرف چپ به دریچه برخورد می‌کند آن را باز خواهد کرد و به طرف راست خواهد رفت، در حالی که مولکولی که از طرف راست به آن برخورد فقط برمی‌گردد. به شیطانک نیاز نیست. عبور هر بار یک مولکول با آهنگ نسبتاً کندی فشار را بالا می‌برد، و فردی با فکر اقتصادی ممکن است بپرسد کاری که می‌توان از چنین وسیله‌ای گرفت آیا هزینه نصب آن را خواهد پرداخت. ولی این وسیله، صرف نظر از هزینه، قانون دوم را تهدید می‌کند. آیا چیزی می‌تواند آن را نجات دهد؟

حال کار کردن وسیله را با دقت بیشتر بررسی می‌کنیم. یک مولکول به دریچه می‌خورد و با گذشتن از آن مقداری از انرژی جنبشی خود را به دریچه می‌دهد. این انرژی جنبشی به انرژی

پتانسیل کشسانی در فنر به هنگام باز شدن دریاچه تبدیل می‌شود، و هنگامی که همه انرژی جنبشی دریاچه به فنر منتقل می‌شود، فنر شروع به بستن دوباره آن می‌کند، انرژی پتانسیل را باز پس می‌دهد و انرژی جنبشی دریاچه در حال بسته شدن را افزایش می‌دهد. هنگامی که دریاچه به دیواره می‌خورد هیچ راهی برای رهایی از انرژی جنبشی خود ندارد، چون دیواره حرکت نمی‌کند. اگر اصطکاک را نادیده بگیریم، دریاچه به نوسان به جلو و عقب ادامه می‌دهد، که به تناوب فنر را می‌کشد و به دیواره می‌خورد. این یک نوع آونگ است.

این خوب نیست. بازده وسیله به این بستگی دارد که دریاچه بسته باشد مگر اینکه مولکولی از طرف چپ آن را باز کند. اگر بیشتر وقتها باز باشد مولکولها از طرف راست به چپ می‌روند و ما بیشتر آنچه را می‌خواستیم به دست آوریم از دست می‌دهیم. می‌توان افزودن اصطکاک به وسیله را در نظر گرفت، به گونه‌ای که دریاچه پس از اینکه با هل باز شد دیگر به جلو و عقب نوسان نکند. اما در دستگاههای میکروسکوپی مانند این، بهتر است از به کار بردن مفهوم اصطکاک — که یک مفهوم ماکروسکوپی است — خودداری کرد و فقط مقیاس مولکولی را در نظر گرفت.

باز هم حرکت براونی

علاوه بر برخوردهای مولکولهای سریع از طرف چپ که دریاچه را با فشار کاملاً باز می‌کنند، برخوردهای مولکولی کم‌قدرت‌تر دیگری از هر دو طرف با دریاچه وجود دارند که ممکن است آن را به اندازه کافی برای گذشتن یک مولکول باز نکنند. بیشتر مولکولها انرژی کافی برای باز کردن کامل دریاچه را ندارند، یا آنکه از جهت غلط به آن می‌خورند. ولی این برخوردها دریاچه را پیوسته در حال نوسان به جلو و عقب نگه می‌دارند. اگر دریاچه و فنر ابداً انرژی نداشته باشند، این برخوردها آنها را به حرکت در می‌آورند. از طرف دیگر، اگر توسط یک مولکول پرسرعت مقدار فوق‌العاده زیادی انرژی به دریاچه داده شود، برخوردها احتمالاً انرژی اضافی را کاهش می‌دهند: به جای ترکیب فنر-دریاچه مولکولهای برخوردکننده انرژی به دست می‌آورند. می‌توان نشان داد که دریاچه، که روی قوسی به جلو و عقب نوسان می‌کند، انرژی جنبشی متوسط $\frac{1}{2}kT$ را دارد. در فصل ۷ توضیح داده شد که چگونه ژان پرن عدد آووگادرو — تعداد اتمهای هیدروژن در یک گرم هیدروژن — را توسط مطالعه حرکت براونی تعیین کرد. او توانست این کار را بکند چون پی برد که ذرات شناور، اگرچه از تعداد بسیار زیادی از اتمها تشکیل می‌شوند، به یک معنی مانند تک مولکولها عمل می‌کنند، و در نتیجه بمباران ثابت مولکولهای آب انرژی انتقالی متوسط $\frac{3}{2}kT$ را دارند. دریاچه به همان طریق رفتار می‌کند. پس از برخورد با یک مولکول بسیار پرانرژی، انرژی آن بیشتر از $\frac{1}{2}kT$ است، ولی برخوردهای مولکولی بعدی آن را به مقدار متوسط برمی‌گردانند. بمباران مولکولی اساساً آن چیزی است که ما در زبان ماکروسکوپی "اصطکاک" می‌نامیم؛ فرق آن با اصطکاک ماکروسکوپی در

آن است که اجسام متحرک بر اثر آن به حالت سکون در نمی‌آیند: فقط این طور به نظر می‌آید. یک گلوله فولادی یک کیلوگرمی (۲۲ پوند)، درست مانند یک مولکول گاز، انرژی جنبشی متوسط $3/2kT$ را دارد، و بنابراین در $300^\circ K$ (دمای محیط عادی) سرعت میانگین $10^{-11} \times 6.4$ متر در ثانیه را دارد. این سرعت در یک گلوله بزرگ قابل مشاهده نیست، لذا پرن ذرات بسیار کوچک را، که فقط با میکروسکوپ قابل تشخیص‌اند، برای مشاهده این حرکت به کار برد.

به نظر می‌رسد این کمک می‌کند. ما می‌خواستیم اصطکاک را برای بسته نگه داشتن دریچه برای بیشتر وقتها وارد کنیم، و بمباران مولکولی ثابت این کار را می‌کند. اما اگر دریچه به یک معنی نوعی دیگر از مولکول باشد، تابع همه قوانین دیگر حرکت مولکولی نیز هست. یکی از آنها اصل برگشت‌پذیری زمانی است. هر فیلمی که از کار دریچه بگیریم، اگر آن را به عقب نمایش دهیم توصیفی به همان خوبی از کار آن به دست می‌آید. یا، به بیان دیگر، یک فیلم به اندازه کافی طولانی، هر رویداد معکوس کامل آن — یعنی همان رویداد که ظاهراً از نظر زمانی به عقب برمی‌گردد — را با همان وفور نشان خواهد داد.

این برای شیطانک مکانیکی مهلک است. نواری از فیلم را در نظر بگیرید که در آن یک مولکول پراثری از طرف چپ به دریچه تقریباً بسته می‌خورد، آن را باز می‌کند، و از آن می‌گذرد، و در ضمن این کار بیشتر انرژی را به دریچه می‌دهد. دریچه چند بار به جلو و عقب نوسان می‌کند، تا آنکه برخورد با چند مولکول دیگر انرژی اضافی آن را می‌گیرد، و دریچه به وضعیت تقریباً بسته خود برمی‌گردد، در حالی که با انرژی جنبشی $1/2kT$ خود اندکی تکان تکان می‌خورد.

حال فیلم را در جهت عقب نمایش می‌دهیم. دریچه با تقریباً $1/2kT$ انرژی جنبشی کمی تکان تکان می‌خورد، ولی تقریباً بسته است. تعدادی برخورد مولکولی به گونه‌ای رخ می‌دهند که انرژی جنبشی از مولکولها به دریچه منتقل، و سبب می‌شود دریچه بین وضعیتهای کاملاً باز و بسته به جلو و عقب نوسان کند. در این لحظه، یک مولکول از طرف راست ظرف در جلوی دریچه نوسان‌کننده قرار می‌گیرد و با ضربه محکمی از طرف دریچه به طرف چپ رانده می‌شود. در این برخورد بیشتر انرژی جنبشی دریچه به مولکول رانده شده که اکنون در طرف چپ است و با سرعتی بیشتر از مقدار متوسط حرکت می‌کند، منتقل می‌شود. دریچه به وضعیت تقریباً بسته خود برمی‌گردد و کمی تکان تکان می‌خورد. به این ترتیب رویداد مطلوب پاراگراف قبل باطل شده است.

چون هر دو رویداد به یک اندازه محتمل‌اند، شیطانک دریچه هیچ کاری انجام نمی‌دهد. هیچ راهی برای فرار از این تقارن قدمهای مساوی به جلو و به عقب وجود ندارد. اگر سعی کنیم دامنه حرکت براونی دریچه را با استفاده از یک فنر قویتر کم کنیم، تعداد رویدادهای مطلوب (رفتن مولکول از طرف چپ به طرف راست) و تعداد مساوی رویدادهای مخالف (رفتن مولکول از طرف راست به چپ) را به همان نسبت کم می‌کنیم.

فیزیکدان لهستانی ماریان فون اسمولوخوفسکی^۱، در ۱۹۱۲، به این طریق توضیح داد که چرا چنین وسایلی قانون دوم را نقض نخواهند کرد. به نظر می‌رسد تحلیل او، نه تنها دریچه فزردار، بلکه هر وسیله بی‌جان دیگر را در برگیرد. در مقاله‌ای که چند سال بعد به چاپ رسید، او نتیجه‌گیری خود را چنین بیان کرد: «تا جایی که امروز می‌دانیم، هیچ ماشین حرکت دائم خودکار که مدام کار کند [از نوع دوم]، وجود ندارد... ولی چنین وسیله‌ای، احتمالاً ممکن است، به شرط آنکه به نحو مناسبی به وسیله موجودات هوشمند به کار آفتد، به طور منظم کار کند» [ایرانیکها اضافه شده].

موجود هوشمندی که ماکسول در نظر مجسم کرد می‌توانست مولکولها را ببیند، سرعت‌هایشان را برآورد کند، و مطابق با آن انتخاب هوشمندانه‌ای دربارهٔ زمان باز کردن دریچه بکند. این امکان اختلاف میان موجودات هوشمند و سازوکارهای بی‌جان تا دههٔ ۱۹۲۰، هنگامی که درک جدید از تابش الکترومغناطیسی توسط مکانیک کوانتومی راه‌حلی پیشنهاد کرد، مفتوح ماند. به طور خلاصه، مکانیک کوانتومی نشان داد که «دیدن» فرایند خنثایی نیست که روی جسم دیده شده تأثیری نگذارد، بلکه فرایندی برهم‌کنشی است. نور انرژی دارد، و هر چه یک جسم — مثلاً یک مولکول متحرک — باید دقیقتر دیده شود، به انرژی بیشتری نیاز است که، سرانجام، به صورت انرژی گرمایی در محیط تلف می‌شود، و آنترپوی آن را افزایش می‌دهد. مشاهدهٔ یک مولکول، به‌گونه‌ای که بشود تصمیم گرفت چه وقت دریچه‌ای باز شود، نیاز به پرداخت بهایی به شکل افزایش آنترپوی دارد که بیشتر از کاهش آنترپوی است که دانش ما می‌تواند ایجاد کند. اگر اطلاعات رایگان نباشد، حتی یک موجود هوشمند نیز نمی‌تواند برخلاف قانون دوم عمل کند.

آیا اطلاعات رایگان است؟

در اینجا به نظر می‌رسد که مطلب مسکوت ماند، تا آنکه کامپیوتر پیدا شد و علم مطالعهٔ نه تنها چگونگی کارکرد آنها بلکه همچنین چگونگی کارکرد ایده‌آل آنها آغاز شد. این سؤال یادآور بررسی کارنو دربارهٔ این مطلب بود که هر موتور گرمایی قابل طرح چگونه می‌توانست به صورت ایده‌آل کار کند.

کامپیوترها هم به هر حال، اجسام مادی هستند، که اجزای آنها از مواد گوناگون با ویژگیهای شیمیایی و فیزیکی خاص تشکیل می‌شوند. هنگام کارکرد آنها تحت تأثیر انواع گوناگون نیروهای الکتریکی، مغناطیسی، کشسانی و مانند آن هستند. آنها بنابراین باید از قوانین فیزیک، از جمله قوانین ترمودینامیک پیروی کنند.

کامپیوترها برای کار کردن از انرژی استفاده می‌کنند. باید آنها را به برق یا باتری وصل کرد (اگرچه اولین کامپیوترها وسایلی کاملاً مکانیکی مجهز به دنده، چرخ و تسمه بودند: انرژی کار کردن

آنها از ماهیچه‌های انسان که دسته‌محور را می‌چرخاند تأمین می‌شد). کمینه انرژی مورد نیاز یک کامپیوتر ایده‌آل برای اجرای یک برنامه خاص چقدر است؟ این پرسش شبیه پرسشی اقتصادی به نظر می‌رسد، ولی چنین نیست. در مقابل آنچه کامپیوترها به ما می‌دهند، هزینه انرژی الکتریکی برای به‌کار انداختن آنها به‌صورتی که آنها امروز ساخته شده‌اند، ناچیز است. بلکه مسئله، خلاص شدن از گرمایی است که بیشتر انرژی الکتریکی سرانجام به آن تبدیل می‌شود، و برای جلوگیری از آسیب رسیدن به اجزاء ضروری است. پاسخ به این پرسش جالب است ولی بیشتر از جنبه نظری تا عملی: در اصل ممکن است کامپیوترها را بدون هیچ هزینه انرژی به‌کار انداخت. به دلایل عملی هیچ کس کامپیوتری طراحی نمی‌کند که به این صورت کار کند: یک دلیل، ولی نه تنها دلیل، این است که هر چه زمان اجرای برنامه طولانیتر باشد انرژی لازم برای راندن آن کمتر است، و لذا کامپیوتری که از انرژی صرف استفاده می‌کند برای اجرای یک برنامه به مدت بینهایت طولانی وقت صرف می‌کند. این نتیجه به این حقیقت مربوط می‌شود که برای انجام دادن فرایندهای فیزیکی یا شیمیایی در جهت عکس، بدون افزایش آنتروپی خالص، باید آنها را بینهایت آهسته اجرا کرد. در دنیای واقعی حاضریم افزایشهای آنتروپی را برای صرفه‌جویی در زمان تحمل کنیم.

سی. اچ. بنت و آر. لنداور، که روی مسئله نیازهای انرژی محاسبات کامپیوتری کار می‌کردند به بررسی دقیقتر بهای آنتروپی یک اندازه‌گیری هدایت شدند. آنها نتیجه گرفتند که اگرچه استفاده از تابش الکترومغناطیسی برای مشاهده مولکولها به افزایش آنتروپی می‌انجامد، "مشاهده" آنها با وسایل دیگری که چنین نمی‌کنند ممکن است. به‌طور مشخص، مشاهده مکان یک مولکول با اندازه‌گیری فشاری که اعمال می‌کند هیچ هزینه آنتروپی ندارد. پیشنهاد آنها به نظر می‌رسید شیطانک را به زندگی برمی‌گرداند، ولی بنت و لنداور قانون دوم را با استدلال زیر نجات دادند. فرایند اندازه‌گیری و استفاده از اطلاعات برای قادر ساختن دستگاه به انجام دادن کار را می‌توان به یک رشته مراجل مجزا تقسیم کرد:

۱. مشاهده مکان، سرعت، جهت حرکت یک مولکول (یا هر چه مورد نیاز است)؛
۲. ثبت کردن نتایج مشاهده شده به نوعی: ذخیره کردن آن در یک "حافظه"؛
۳. استفاده از اطلاعات ذخیره شده برای کنترل نوعی وسیله که کار انجام می‌دهد؛
۴. پاک کردن حافظه به‌گونه‌ای که برای ثبت نتایج اندازه‌گیری بعدی آماده باشد.

کل فرایند انرژی مولکولی (گرمایی) را مستقیماً به‌کار مفید تبدیل می‌کند و به‌صورت چرخه‌ای کار می‌کند: وسیله در انتهای چرخه خود به حالت اولیه‌اش برمی‌گردد. قانون اول نشان می‌دهد که اگر کار خالص انجام شده باشد، باید انرژی گرمایی جبرانی از محیط جذب شده بوده باشد. این حاکی از کاهش آنتروپی در محیط است. در صورتی که یک افزایش جبرانی در جایی وجود

نداشته باشد، قانون دوم نقض شده است. بنت و لنداؤر نشان دادند که افزایش جبرانی در مرحله مشاهده وجود ندارد بلکه در مرحله آخر، هنگامی که حافظه اندازه‌گیری قبلی پاک می‌شود، وجود دارد. پاک کردن حافظه کامپیوتر کار می‌برد، که به صورت انرژی گرمایی در محیط تلف می‌شود، و حداقل کار لازم کاری است که وسیله می‌توانست با استفاده از اطلاعات انجام دهد.

نمایش اینکه پاک کردن حافظه به کار نیاز دارد و به یک افزایش آنتروپی می‌انجامد فیزیک بیشتری از آنچه در اینجا می‌توانیم ارائه دهیم، را می‌طلبد، ولی مانند کل رهیافت بنت و لنداؤر به کامپیوترها، مبتنی بر پیامدهای این اندیشه است که یک "حافظه" الزاماً یک جسم مادی است که از مولکولهای تابع و قوانین مولکولی ساخته شده است.

موجودات هوشمند، وسایل بی جان

این راه حل پارادوکس شیطانک ممکن است به ما این برداشت را بدهد که دو نوع شیطانک و دو راه متفاوت برای رهایی از آنها لازم است: شیطانکهای بی جان به سبب حرکت براونی و اصل برگشت پذیری زمانی از پا در می‌آیند، و شیطانکهای هوشمند — یعنی موجوداتی که اندازه‌گیری انجام می‌دهند، آنها را ثبت می‌کنند، و بر مبنای اطلاعات ثبت شده برای انجام دادن کار انتخابهای آگاهانه می‌کنند — از پا در می‌آیند زیرا پاک کردن اطلاعات ثبت شده به منظور آماده شدن برای تکرار چرخه نیازمند انجام دادن کار است.

این تقسیم بندی به نظر ما مصنوعی می‌رسد. مگر، موجودات هوشمند هنگامی که می‌خواهند کار انجام دهند چه می‌کنند؟ پاسخ این است که آنها دستگاهی، مانند دریچه فتردار، اختراع می‌کنند تا آن را به طور خودکار انجام دهد. آن وسیله هر کاری را که موجود هوشمند می‌کند، انجام می‌دهد.

۱. این وسیله "مشاهده" را انجام می‌دهد تا تعیین کند که آیا یک مولکول از طرف چپ با انرژی کافی به دریچه نزدیک می‌شود تا آن را با فشار باز کند و از آن بگذرد. مشاهده برخورد با دریچه است؛

۲. اطلاعات را به شکل انرژی جنبشی منتقل شده به دریچه ذخیره می‌کند؛

۳. اطلاعات ذخیره شده را به کار می‌برد تا هنگامی که انرژی جنبشی دریچه به انرژی پتانسیل فتر تبدیل می‌شود، دریچه را باز کند، که در این زمان مولکول می‌تواند به طرف راست برود؛

۴. برخوردهای بعدی با مولکولهای دیگر انرژی اضافی را از ترکیب دریچه فتر می‌گیرد، حافظه را از رویداد پاک می‌کند و وسیله را به حالت اولیه اش برمی‌گرداند، و برای چرخه بعدی عملیات آماده می‌کند.

بنابراین وسیله بی جان کاری را می‌کند که موجود هوشمند (یعنی، ماکسول) که آن را طرح کرد می‌خواهد انجام دهد، که درست کاری است که "یک موجود متناهی که مسیرها و سرعت‌های همه مولکولها را می‌داند" انجام خواهد داد. ولی نمی‌تواند خللی در قانون دوم ایجاد کند. به جای دو نوع شیطانک، دو زبان وجود دارد که با آنها می‌توان شکست شیطانک را توضیح داد. اولی یک زبان میکروسکوپی است که برحسب مولکولها، حرکت براونی، و برگشت‌پذیری زمانی در سطح مولکولی صحبت می‌کند؛ دومی ماکروسکوپی است، که برحسب مشاهده، محاسبه، و حافظه صحبت می‌کند. این دو در واقع معادل‌اند، و استفاده از هر کدام به حکم سلیقه یا سهولت است. این نقض غرض بوده است که فون اسمولوخوفسکی پارادوکس شیطانک را در ۱۹۱۲ کاملاً حل کرد و سپس نیروی استدلال خود را با بیان اینکه استدلال وی ممکن است برای موجودات هوشمند معتبر نباشد، تضعیف کرد. ما سه ربع قرن با این فکر که یک پارادوکس وجود دارد تقلا کرده‌ایم، در حالی که در واقع چنین چیزی وجود ندارد.

انرژی تابشی، اجسام سیاه، و اثر گلخانه‌ای

قوانین ترمودینامیک نه تنها در مورد ماده بلکه در مورد نور نیز به کار می‌روند، که واژه نور را ما به طور وسیع برای دربرگرفتن همه شکل‌های امواج الکترومغناطیسی به کار خواهیم برد. از آنجا که گسیل نور به وسیله اجسام داغ یک وسیله انتقال انرژی و متعادل کردن دماهاست، ما انتظار داریم ترمودینامیک چیزی برای گفتن درباره این فرایند داشته باشد.

ما بیشتر اجسام را با نوری که باز می‌تابانند، نوری که از اجسام بسیار داغتر مانند خورشید می‌آید، می‌بینیم. ما یک شیء را از دیگری به این دلیل تشخیص می‌دهیم که هر کدام اثر مشخصه خودش را بر نوری که بر سطحش می‌تابد دارد: بعضی عمدتاً نور سبز را می‌تابانند، مانند برگ‌های گیاهان، بعضی دیگر همه را باز می‌تابانند، مانند کاغذ سفید؛ چیزهای دیگری نیز، مانند زغال، همه چیز را جذب می‌کنند. هنگامی که اجسام تا دماهای بالا گرم می‌شوند شروع به گسیل نور می‌کنند. این نور، نیز، اجسام را از یکدیگر متمایز می‌کند؛ هر ماده یک طرح مشخصه از رنگ‌ها را گسیل می‌کند. به طور خلاصه، هر یک از مواد گوناگونی که اجسام آشنای اطراف ما را تشکیل می‌دهند ویژگی‌های جداگانه خاص خود را از نظر جذب، بازتاب، و گسیل نور دارد.

قبلاً گفته‌ایم که اهمیت نتیجه‌گیری کارنو درباره بازده موتورهای گرمایی در چیزی نیست که درباره موتورهای گرمایی به ما می‌گوید بلکه در چیزی است که درباره ویژگی‌های ماده به ما می‌گوید.

در اینجا نشان خواهیم داد که قانون دوم محدودیتهای فوق‌العاده‌ای روی چگونگی جذب و گسیل انرژی تابشی به‌وسیله ماده می‌گذارد.

این مطلب را که چنین محدودیتهایی وجود دارد، می‌توان با یک آزمایش ساده به‌کمک یک کوره نشان داد، که آن را می‌توان به‌صورت یک جعبه عایق‌بندی شده بسته مجسم کرد که دیواره‌هایش به‌وسیله جریانهای الکتریکی گذرنده از سیمهای تعبیه شده در دیواره‌ها گرم می‌شوند. حال کوره‌ای مجهز به یک روزنه کوچک را در نظر مجسم می‌کنیم به‌گونه‌ای که بتوان به درون آن نگاه کرد، جایی که چند جسم متفاوت وجود دارد: یک قطعه پلاتین، یک تکه زغال، یک بلور کوارتز، چند کاشی سرامیکی با رنگهای متفاوت، سفید، آبی، سبز، و غیره. نخست، قبل از اینکه جریان را برای گرم کردن دیواره‌ها برقرار کنیم، کوره تاریک است و چیزی نمی‌بینیم. جریان را برقرار می‌کنیم به‌گونه‌ای که دیواره‌ها شروع به گرم شدن می‌کنند، نخست با گرمای قرمز تیره روشن می‌شوند و سرانجام به گرمای تقریباً سفید نزدیک می‌شوند (دمای آن تقریباً 1200°C است؛ این دما کمترین دمایی است که در آن کوره نوری گسیل می‌کند که به چشم انسان سفید دیده می‌شود). ما این اجسام را هنگامی که دیواره‌ها شروع به گداختن می‌کنند می‌بینیم و می‌توانیم آنها را از روی رنگهایشان تشخیص دهیم. در ابتدا آنها هنوز سردند و ما آنها را فقط با نور دیواره‌ها می‌بینیم. هنگامی که گرم می‌شوند خود شروع به گسیل نور می‌کنند، ولی ما می‌توانیم همچنان آنها را ببینیم و تشخیص دهیم، زیرا هر کدام نور مشخصه خود را گسیل می‌کند.

حال انتظار داریم هنگامی که دیواره‌ها به یک دمای معین تعیین شده به‌وسیله جریان الکتریکی که برای گرم کردن آنها به‌کار می‌بریم برسند، اجسام موجود در کوره نیز سرانجام همین دما را داشته باشند یعنی "تبادل گرمایی" در فصل ۳ برقرار شود. هنگامی که به اجسامی که به این حالت دمای یکنواخت نزدیک می‌شوند نگاه می‌کنیم، پی می‌بریم که اگرچه مقدار کافی نور درون کوره وجود دارد، تشخیص آنها رفته‌رفته سخت‌تر می‌شود: رنگهای نور برآمده از هر یک از آنها هر چه بیشتر شبیه به هم، و بیشتر شبیه به نور برآمده از دیواره‌ها می‌شود. سرانجام هنگامی که حالت تعادل دمایی می‌رسد، اجسام درخشان در زمینه درخشان محو می‌شوند. همه این مشخصه‌های فردی، آبی، رنگ مسی، سفید، سیاه، یا شفاف ناپدید می‌شوند، و فقط یک درخشش یکنواخت وجود دارد.

چنانکه خواهیم دید، قانون دوم ایجاب می‌کند که این حالت تشخیص‌ناپذیری مشخصه‌ای از تابش الکترومغناطیسی باشد که هنگامی که اجسام در تعادل دمایی واقعی‌اند به‌وجود می‌آید. به همین دلیل، ویژگیهای جذب و گسیل هر نوع ماده باید به‌گونه‌ای به هم مربوط باشند که رخ دادن چنین حالتی را تضمین کنند.

هنگامی که دما افزایش می‌یابد، این "رنگ" عمومی اجسام در تعادل دمایی تغییر می‌کند،

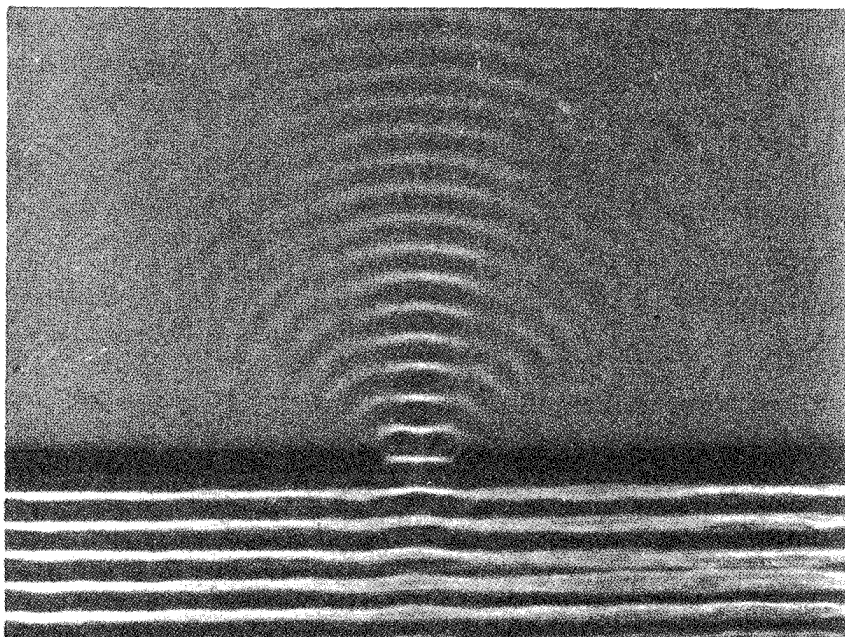
همان‌طور که ما از آن در فرق قائل شدن میان "داغ قرمز" و "داغ سفید" آگاهی داریم. رنگ مشخصه‌ای که ما به هنگام نگاه کردن به اجسام داغ در تعادل دمایی می‌بینیم، و به دما بستگی دارد ولی به ویژگیهای جسمی که از آن می‌آید بستگی ندارد، تابش جسم سیاه نامیده می‌شود.

خورشید، که سطحش در تقریباً 6000K است، در تعادل نیست، و زمین هم در تعادل نیست. هر دو تابش خود را به فضایی در دمای خیلی کمتر از دمای سطح خود گسیل می‌کنند، ولی بیشتر انرژی در مورد خورشید به صورت نور مرئی، و در مورد زمین به صورت فروسرخ تابش می‌شود. گازهای جو نسبت به نور مرئی شفاف‌اند، ولی کربن دیوکسید، متان، و آب تابش فروسرخ را جذب، و فرار آن از زمین را کند می‌کنند. محتوای کربن دیوکسید جو زمین به سبب سوختن سوختهای فسیلی افزایش می‌یابد و محتوای متان همچنانکه سطح زمین بیشتر صرف کشاورزی می‌شود، افزایش می‌یابد. در نتیجه، دمای متوسط زمین می‌تواند افزایش یابد؛ این وضعیت "اثر گلخانه‌ای" است و تغییرات آب‌وهوایی که می‌تواند ایجاد کند دلیلی برای نگرانی جدی است.

نور چیست؟

تاکنون ما چیزهایی را که دو قانون ترمودینامیک دربارهٔ ماده می‌توانند بگویند در نظر گرفته‌ایم؛ حال ببینیم که آنها دربارهٔ فضای خالی از ماده، ولی نه خالی از انرژی، چه چیزی می‌توانند بگویند. اجسام داغ انرژی گرمایی خود را به اجسام سرد منتقل می‌کنند که این کار به یک تعادل دما و افزایش آنتروپی می‌انجامد. انرژی گرمایی می‌تواند با برخوردای مولکولی به‌هنگام در تماس بودن اجسام با هم منتقل شود. ولی اگر بین آنها خلأ وجود داشته باشد می‌تواند با "تابش گرمایی" منتقل شود. این پرسش که چه چیزی تابش می‌شود نقشی در جدال میان نظریه‌های کالریک و جنبشی گرما بازی کرد (فصل ۳). هنگامی که تصور می‌شد نور ماده است — نیوتون عقیده داشت نور از "ذره‌های" سریع مادی تشکیل می‌شود — در نظر گرفتن تابش گرما به صورت یک ماده نیز معنی می‌داد؛ هنگامی که شواهد تجربی جدید در اوایل قرن نوزدهم نشان دادند که نور ماده نیست بلکه حرکتی موجی است، تصور گرما به‌عنوان حرکت، حرکت مولکولها، قابل قبول تر شد.

قبل از این کشف، امواج به شکلهای دیگری مطالعه می‌شدند. قوانین نیوتون حرکت امواج روی آب، خواه چین‌وشکنهای کوچک یا امواج عظیم اقیانوس، را با موفقیت توضیح می‌دادند، و صوت را حرکتی موجی در هوا می‌شناختند. امواج دو پدیده را بروز می‌دهند که آنها را از ذراتی که در فضا حرکت می‌کنند کاملاً متمایز می‌سازد: پراش قابلیت خم شدن در گوشه‌ها به جای آنکه همیشه در خطوط مستقیم حرکت کنند و تداخل دو موج که در یک نقطه در فضا به هم می‌رسند با هم ترکیب می‌شوند و باعث تقویت یا تضعیف حرکت می‌شوند (شکلهای ۱۰-۱ و ۱۰-۲ را ببینید).



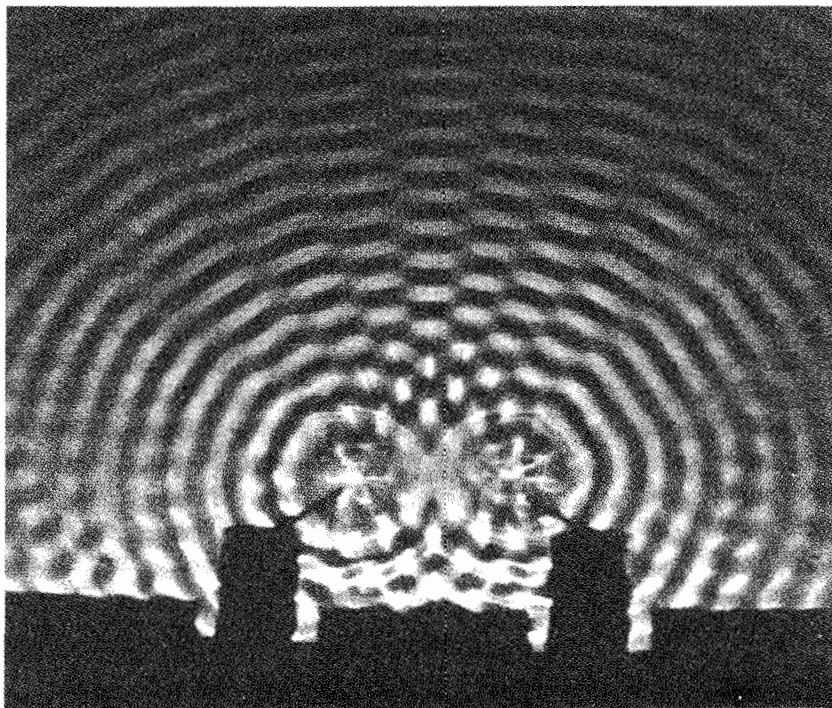
شکل ۱۰-۱ پراش امواج.

امواج روی آب، که از روزنه‌ای در یک سد، مانند روزنه‌ای در موج شکن یک بندرگاه، می‌گذرند، به جای اینکه مستقیماً از روزنه بگذرند حول لبه‌های روزنه خم می‌شوند. هر چه طول موج موج بیشتر باشد خمش بیشتر است. این عکس‌العکس است که از بالای سطح یک مخزن آب گرفته شده است.

علاوه بر سرعت معین انتشار، امواج یک طول موج، یک بسامد، و یک دامنه دارند (شکل ۱۰-۳)، که آخری انرژی را که آنها حمل می‌کنند تعیین می‌کند. طول موجهای نور مرئی خیلی کوچک‌اند (تقریباً 10^{-7} متر). این امر نمایش پراش با نور را نسبت به صوت یا امواج آب مشکلتر کرد، و نیوتون قادر نبود آن را با روشهای تجربی ابتدایی زمان خود ایجاد کند. نظریه ذره‌ای نور او پدیده‌هایی را که او می‌توانست ببیند خیلی خوب توضیح داد.

او به کمک منشورش کشف کرده بود که نور سفید، به ویژه نور خورشید، ترکیبی از نور با رنگهای متفاوت است. پس از اینکه بعداً نتیجه‌گیری شد که نور یک موج است، رنگهای متفاوت طیف را توانستند به طول موجهای متفاوت نسبت دهند و طول موجها را اندازه‌گیری کنند. برای مثال طول موج نور سبز $10^{-7} \times 5$ متر است.

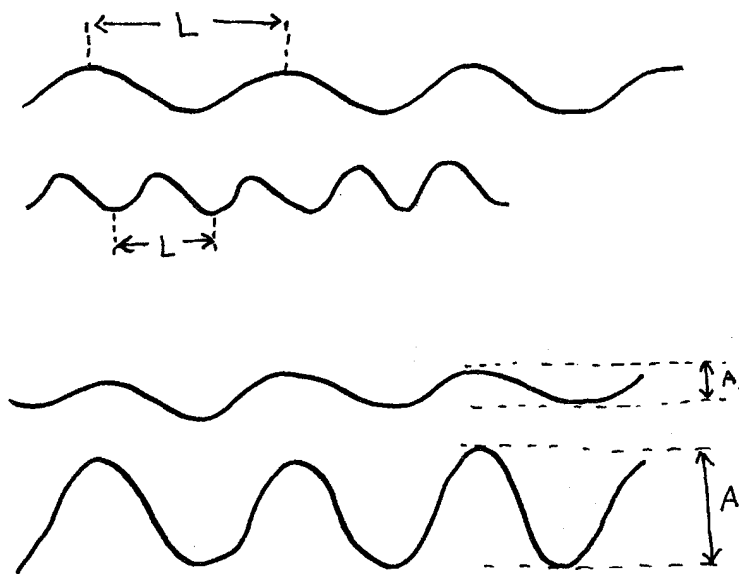
در اواسط قرن نوزدهم، به دنبال کشف القای الکترومغناطیسی به وسیله فاراده (فصل ۳)، ماکسول



شکل ۱۰-۲ تداخل میان امواج از دو چشمه جداگانه.

از این امواج در یک مخزن آب از بالا عکس گرفته شده است. نواحی روشن عکس ناحیه‌هایی از سطح آب را نشان می‌دهد که در آنها حرکت موجی وجود دارد، نواحی تیره‌تر ناحیه‌هایی هستند که در آنها سطح موقتاً ساکن است. هنگامی که امواج از دو چشمه به هم می‌رسند، اگر اوجهای دو موج با هم تلاقی کنند یک دامنه بزرگ، و اگر اوج یکی همزمان با حوضیض دیگری برسد سکون وجود خواهد داشت. طرح‌های پیچیده حاصل "طرح تداخل" نامیده می‌شوند.

مجموعه‌ای از معادلات به دست آورد که همه پدیده‌های الکتریکی و مغناطیسی شناخته شده را وحدت بخشید. به کمک نظریه‌ای و یک پدیده جدید شگفت‌انگیز را می‌شد پیش‌بینی کرد: میدانهای الکتریکی و مغناطیسی وقتی به سرعت تغییر می‌کنند، حتی در فضای خالی، امواجی باید ایجاد کنند که، صرف‌نظر از طول موجهایشان، با سرعت یکسانی از منبعشان حرکت می‌کنند. تا آن وقت هیچ نمایش آزمایشگاهی از چنین موجهایی وجود نداشت، ولی سرعت حرکت آنها را می‌شد از شدت‌های معلوم نیروهای مغناطیسی و الکتریکی محاسبه کرد. ماکسول سرعت مورد انتظار را حساب کرد؛ این مقدار دقیقاً سرعت معلوم حرکت نور بود. نتیجه‌گیری گریزناپذیر این بود که نور

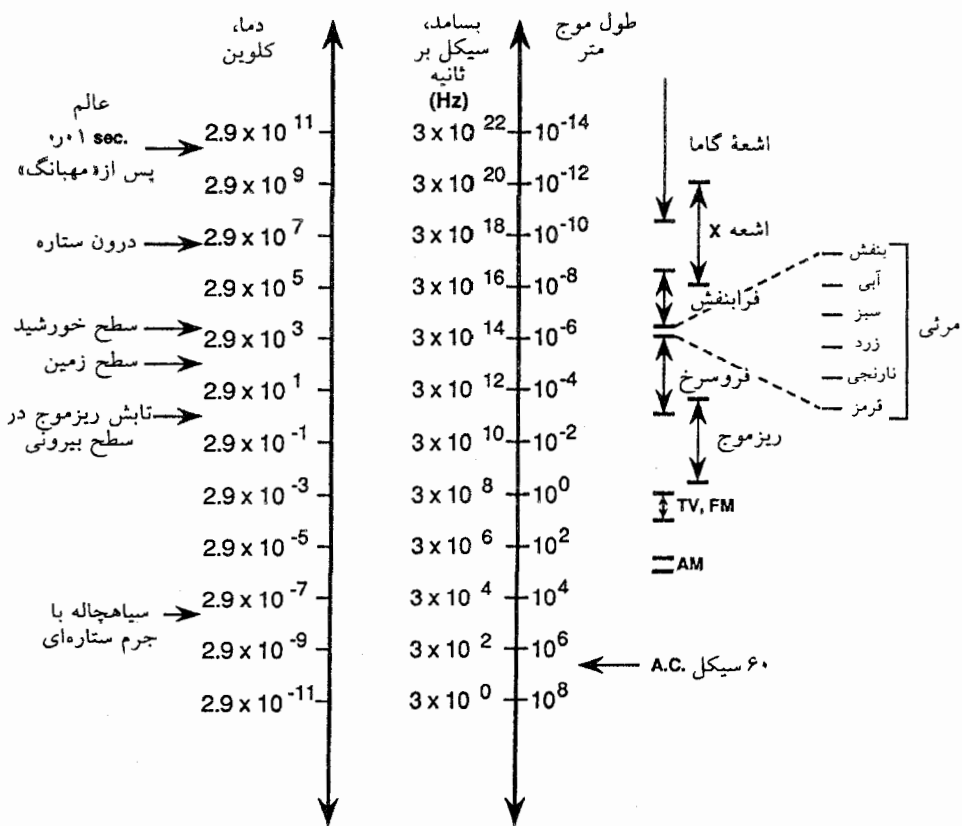


شکل ۱۰-۳ طول موج، بسامد، سرعت، و دامنه.

یک موج با طول موج خود L (فاصله بین اوجهای پی در پی)، بسامد f (تعداد اوجهایی که در هر ثانیه از یک نقطه در فضا می‌گذرد)، سرعت v (حاصلضرب L و f)، و دامنه A (فاصله عمودی بین اوج و حوضه) مشخص می‌شود. سرعت نور، با نماد c ، سرعت امواج نور در خلأ و تقریباً 3×10^8 متر در هر ثانیه است؛ اما سرعت نور در شیشه یا هوا قدری کمتر است. گزارشهای وضع هوا که خبر از "امواج با ارتفاع چهار تا شش فوت" می‌دهند به دامنه امواج اشاره می‌کنند. انرژی که یک موج حمل می‌کند با مربع دامنه متناسب است.

نمونه‌ای از امواج الکترومغناطیسی پیش‌بینی شده به‌وسیله معادلات اوست. قبل از نظریه ماکسول هیچ دلیلی برای ربط دادن نور به الکتریسیته و مغناطیس وجود نداشت. بیشتر فیزیکدانان نظریه الکترومغناطیسی ماکسول را نه تنها به‌عنوان مهمترین کشف علمی قرن نوزدهم بلکه به‌عنوان یکی از مهمترین کشفها در تاریخ علم می‌شناسند.

گستره طول موجهای الکترومغناطیسی شناخته شده وسیع است. شکل ۱۰-۴ امواجی را نشان می‌دهد که معمولاً با آنها سروکار داریم و از پرتوهای گامای ایجاد شده به‌وسیله فروپاشی هسته‌ای (10^{-10} متر)، تا طول موجهای بلند مورد استفاده در پخش AM (10^4 متر) گسترش می‌یابد. گستره خیلی کوچکی که به‌وسیله نور مرئی اشغال می‌شود تعجب‌آور است. در آنچه در پی می‌آید، واژه نور به همه شکل‌های تابش الکترومغناطیسی، و نور مرئی به آنهایی که چشم انسان نسبت به آنها عکس‌العمل نشان می‌دهد، اطلاق می‌شود.



شکل ۱۰-۴ طیف الکترومغناطیسی.

هیچ حد بالا یا پایین برای طول‌موجهای ممکن برای تابش الکترومغناطیسی وجود ندارد، ولی این شکل فقط آنهایی را که بین طول‌موجهای مربوط به جریان متناوب ۶۰-سیکل (امواج میلیون-متر) و پرتوهای گاما (۱۰^{-۱۴} متر) وجود دارند، نشان می‌دهد. مرزهای میان انواع متفاوت تابش تا حدودی اختیاری‌اند که، برای مثال، با همپوشی پرتوهای گاما و پرتوهای X نشان داده می‌شود. هنگامی که طول موج L کاهش می‌یابد، بسامد f برطبق رابطه $f \times L = c$ افزایش می‌یابد، که در آن c سرعت ثابت نور در خلأ است. با افزایش بسامد انرژی فوتون افزایش می‌یابد (فصل ۱۴ را ببینید).

مقیاس دما در طرف چپ که برای "تابش جسم سیاه" به کار می‌رود بعداً در این فصل تشریح می‌شود. جسمی که تا هر دمای خاصی نشان داده شده در مقیاس دست چپ گرم شده در بسامد متناظر با آن دما نسبت به هر بسامد دیگری انرژی بیشتری تابش خواهد کرد (قانون وین).

اندازه‌گیری انرژی نور

نور حامل انرژی است، که وقتی در آفتاب می‌ایستیم به آن پی‌می‌بریم. انرژی نور (هر تابش الکترومغناطیسی) را می‌توان با گرمای ایجاد شده در اجسامی که آن را جذب می‌کنند اندازه‌گیری کرد، درست همان‌طور که ژول آثار گرمایی جریانهای الکتریکی یا اصطکاک را اندازه‌گیری کرد (فصل ۳). این تنها راه اندازه‌گیری انرژی نور نیست، و همیشه مناسب‌ترین راه نیز نیست. نورسنج فوتوالکتریکی در دوربین این کار را به روش دیگری انجام می‌دهد. نور فروسرخ به‌آسانی به‌آسانی پوست جذب می‌شود، و اثر گرمای آن — برای مثال گرمای حاصل از یک آهن داغ — به‌آسانی احساس می‌شود. این “تابش گرمایی” نخستین بار هنگامی معلوم شد شکلی از نور است که دماسنجی با حباب سیاه شده برای اندازه‌گیری اثر گرم‌کننده رنگهای گوناگون طیف نور خورشید به‌کار رفت. دما نه تنها هنگامی که دماسنج در معرض نور مرئی قرار می‌گرفت بلکه هنگامی که بیرون ولی در مجاورت انتهای قرمز طیف رنگها، که هیچ نوری دیده نمی‌شد، گذارده می‌شد، نیز بالا می‌رفت. در مقابل، نور فرابنفش نخست از طریق عکسبرداری کشف شد. تابش فروسرخ به اشتباه “پرتوهای گرما” نامیده شده است؛ اما، هر طول‌موج تابش الکترومغناطیسی حامل انرژی است، که در هنگام جذب، انرژی ماده جذب‌کننده را افزایش می‌دهد.

رؤیت اشیاء

ما اشیاء را بر اثر تضاد بین نور مرئی ناشی از آنها و نوری که از محیط نزدیک آنها به طرف ما می‌آید می‌بینیم. اشیاء “قابل رؤیت” لازم نیست نور به چشمان ما بفرستند، کافی است اشیاء محیط این کار را بکنند، این چگونگی رؤیت یک مگس سیاه روی یک رومیزی سفید است.

گاه اجسامی که در معرض دید ما هستند نوری را که باعث مشاهده آنها می‌شود، خود گسیل می‌کنند؛ خورشید، چراغ برق، و شعله شمع از آن جمله‌اند. بیشتر وقتها آنها نورگسیل نمی‌کنند بلکه آن را از منابع اولیه مانند خورشید بازمی‌تابانند، مانند ماه یا این کتاب.

حتی اشیاء شفاف مانند یک شیشه تخت را می‌توان “دید”؛ مقداری از نور ممکن است از سطح بازتابد، ما ممکن است اعوجاجی، ناشی از شکست، در تصویر شیء پشت آن ببینیم. اشیائی که نسبت به بعضی طول‌موجهای مرئی شفاف‌اند، ولی نسبت به بقیه نیستند، بر اثر اختلاف میان رنگ نور عبور کرده از آنها و رنگ نور محیط دیده می‌شوند؛ سلوفان قرمز و عدسیهای عینکهای آفتابی نمونه‌های آن‌اند.

نور و ماده

در این بخش چند نوع متفاوت برهم‌کنش میان نور و ماده را مشخص کرده‌ایم.

۱. گسیل. اجسام اگر گرم شوند، یا اگر یک جریان الکتریکی از آنها بگذرد (لامپهای نئون، سدیم، و جیوه)، یا اگر یک واکنش شیمیایی مناسب در آنها صورت گیرد (حشرات شب‌تاب)، می‌توانند نور گسیل کنند. همچنین، نور با یک طول موج که به ماده خاصی می‌تابد سبب گسیل نور با طول موج دیگری (معمولاً بلندتر) می‌شود (فلوئورسانتی تحت نور فرابنفش). گسیل از اجسام داغ شده به ویژه توجه ما را به خود جلب خواهد کرد. در این نوع گسیل، انرژی گرمایی در جسم گسیل‌کننده به انرژی الکترومغناطیسی گسیل شده از آن تبدیل می‌شود. انرژی توسط جسم از دست داده می‌شود و معمولاً دمای آن افت می‌کند؛

۲. جذب. در اینجا فرایند عکس صورت می‌گیرد: انرژی الکترومغناطیسی تابیده به یک جسم در درون آن به انرژی گرمایی تبدیل می‌شود که معمولاً دمای آن را افزایش می‌دهد؛
۳. بازتاب. نور تابیده به سطح بدون هیچ افزایش یا کاهش انرژی از سطح دور می‌شود؛
۴. عبور. نور از جسم می‌گذرد و از طرف دیگر خارج می‌شود. باز هم هیچ افزایش یا کاهش انرژی برای آن وجود ندارد.

هر یک از این پدیده‌ها به طول موج وابسته‌اند. بعضی اجسام نور آبی و بقیه نور قرمز را جذب می‌کنند. سرب پرتوهای x را جذب می‌کند، ولی پارچه آن را جذب نمی‌کند. فلزات بازتابنده خوبی برای همه طول موجهای نور مرئی‌اند، ولی مس قرمز را کمی بهتر از بقیه طول موجها باز می‌تاباند، که رنگ قرمز را به آن می‌دهد. لامپهای جیوه عمدتاً نور سبز-آبی، و لامپهای نئون نور نارنجی گسیل می‌کنند.

تابش از اجسام داغ

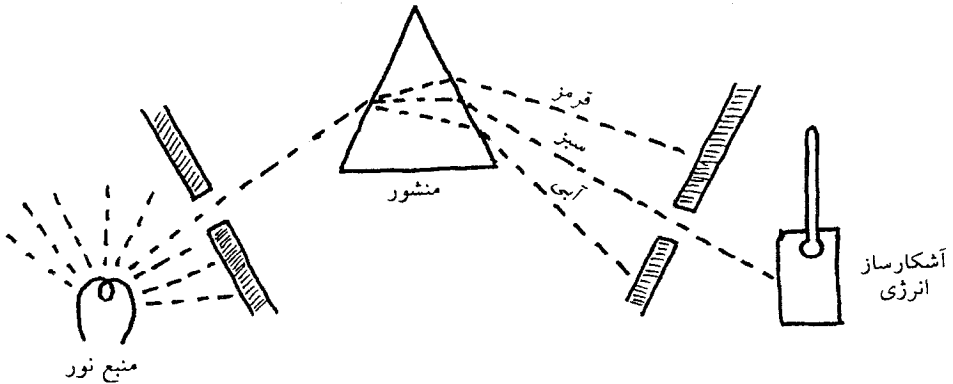
گرم کردن به‌تنهایی سبب می‌شود مواد تابش گسیل کنند. نور زرد یک شمع را هم گازهای داغ و هم ذرات کوچک کربن جامد (دوده) گسیل می‌کنند. نور حاصل از یک شعله گاز، بسته به مخلوط هوا و گاز که هم دما و هم ترکیب شیمیایی شعله را تعیین می‌کند، می‌تواند آبی یا زرد باشد. سطح خورشید ماده‌ای گازی است که (توسط تابش ناشی از درون داغتر) تقریباً گرم شده است، و به‌نوبه خود به فضای اطراف گرما تابش می‌کند. اجسام داغ نیز تابش گسیل می‌کنند، که مشخصات طول موجی آنها به ماده بستگی دارد. برای همه مواد مشخصات طول موجی تابش گسیل شده به دمای جسم تابشگر نیز بستگی دارد، همان تمایزی که بین عبارتهای داغ قرمز و داغ سفید قائل می‌شویم.

چشم و پوست راهماهای بسیار حساسی برای تفکیک طول موجهای تابش نیستند: بیشتر

طول موجها را ما نه می بینیم نه حس می کنیم. در عوض، برای مشخص کردن تابش، از طیف سنج استفاده می کنیم، وسیله ای که نخست تابش را به طول موجهای سازنده آن تجزیه می کند و سپس اندازه می گیرد که چه مقدار انرژی توسط هر طول موج حمل می شود (“شدت” نور با انرژی آن معادل است). تجزیه را، برای مثال، می توان با یک منشور انجام داد، که یک رنگین کمان رنگها از نور سفید ایجاد می کند، و نور قرمز در یک جا روی پرده نمایش می افتد، بعد از آن نارنجی، و همین طور زرد، سبز، آبی، و بنفش. هر تکه شیشه با وجوه غیر موازی یک طیف مرئی ایجاد خواهد کرد. برای تجزیه بخشهای نامرئی نور بر حسب طول موج یا به منشورهایی از جنس موادی غیر از شیشه که به وسیله نیوتون استفاده شد نیاز داریم یا به وسایلی کاملاً متفاوت. یک نمونه “توری پراش” است، که با حک کردن یک دسته خطوط موازی روی یک سطح شفاف یا بازتاب کننده ساخته می شود: فاصله خطوط باید با طول موجهای تابشی که تجزیه می شود قابل مقایسه باشد. یک قرص فشرده شیاری ماریچی با فضایی بین دوره های متوالی دارد که فاصله آنها برای عمل کردن به عنوان یک توری پراش مناسب است، و هنگامی که در نور سفید مشاهده شود رنگهای زیبای طیف را می دهد. همین که یک رنگ از رنگهای دیگر جدا شد، می توان فقط این نور را جمع کرد، به گونه ای که به جای مخلوط وسیعی از طول موجهای بسیار در نور سفید اولیه، فقط نوار باریکی از طول موجها را داشته باشیم، که همه آنها، مثلاً، پاسخ “red” را در مردم انگلیسی زبان ایجاد می کنند. در شکل ۱۰-۵ نشان می دهیم که چگونه شکافی در یک پرده می تواند چنین نوار باریکی را انتخاب کند. انرژی در این نوار طول موجها را می توان، در اصل، با افزایش دما در جسمی که آن را جذب می کند اندازه گیری کرد. (در عمل، این روش به اندازه کافی حساس نیست؛ روشهای دیگر اندازه گیری انرژی به کار می روند.) با ادامه این اندازه گیری، می توان شکاف یا منشور را حرکت داد تا نوارهای دیگر رنگ را انتخاب و مقادیر انرژی را که حمل می کنند، تعیین کرد. پس از اینکه همه انرژیهای حاصل را بر طبق طول موج متوسط (در عمل، رنگ) هر نوار باریک در جدولی وارد کنیم، طیف انرژی نور را داریم.

طیفهای انرژی

شکل ۱۰-۶ مثالی از تعیین طیف سنجی گسیل انرژی تابشی، که مربوط به خورشید است، را ارائه می دهد. این رابطه کتی بین انرژی و طول موج را “طیف انرژی” تابش می نامند. طیف سنجها برای اندازه گیری طیفهای تابش جذب شده نیز به کار می روند. هم طیفهای گسیلی و هم طیفهای جذبی را می توان برای تشخیص هویت یک ماده مجهول، یا تعیین اینکه چقدر از آن به عنوان ناخالصی وجود دارد به کار برد، زیرا هر ماده تابش را با طرحی مشخص جذب و گسیل می کند. تقریباً همه تجزیه شیمیایی جدید مبتنی بر طیف سنجی است. این روش برای تعیین ترکیب ستاره ها، مقدار جیوه در کنسرو تن ماهی، و محتوای هموگلوبین خون به کار می رود.

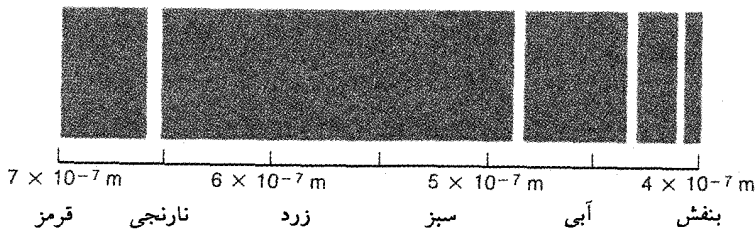
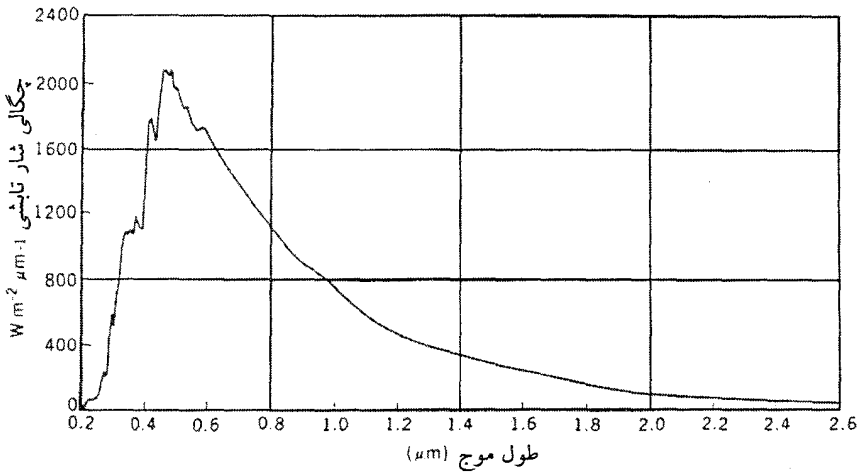


شکل ۱۰-۵ اندازه‌گیری طیف انرژی نور.

انرژی موجود در نور را می‌توان در اصل توسط جذب نور به وسیله یک مایع سیاه و اندازه‌گیری افزایش دمای مایع اندازه‌گیری کرد. در این شکل یک چشمه نور سفید (مخلوطی از طول موجها) نشان داده شده است. باریکه‌ای از این نور که از یک منشور می‌گذرد به طول موجهای سازنده‌اش تجزیه می‌شود، که روی نواحی مختلف یک پرده می‌افتند. شکافی در پرده اجازه می‌دهد فقط گستره باریکی از طول موجها به آشکارساز اندازه‌گیری انرژی، که به صورت طحورار با جعبه‌ای همراه با یک دماسنج نشان داده شده است، برسد. در روش آزمایشگاهی، افزایش دمای حاصل از تابش جهت اندازه‌گیری معمولاً خیلی کوچک است، و از این رو روشهای دیگر به کار می‌رود.

طیفهای انرژی ممکن است گسسته یا پیوسته یا ترکیبی از هر دو باشد. یک مثال آشنای طیف گسسته تابش گستره طول موجی است که در آن سیگنالهای ایستگاههای رادیویی ارسال می‌شوند. هنگامی که با تنظیم رادیو به دنبال ایستگاهی می‌گردیم، سیگنالهای ایستگاههای گوناگون را، بعضی بلندتر از بقیه، بین فاصله‌های سکوت تقریبی دریافت می‌کنیم. دستگاه رادیو نوعی طیف‌سنج است، که انرژی سیگنال متناسب با بلندی آن است. طیف یک جسم جامد داغ، مانند رشته نازک لامپ برق عادی، به صورت پیوسته ظاهر می‌شود؛ به هر طول موج (هر رنگ) که نگاه کنیم، مقداری انرژی می‌یابیم، و مقدار انرژی با تغییر طول موج فقط به تدریج تغییر می‌کند.

طیف انرژی تابش را می‌توان به عنوان "توزیعی" در نظر گرفت که چیزی مشترک با توزیع ماکسول سرعتهای مولکولی که قبلاً توصیف شد (فصل ۴)، دارد. انرژی جنبشی، $\frac{1}{2}mv^2$ یک مولکول را می‌توان از سرعت v آن حساب کرد، به طوری که دانستن توزیع سرعت مجموعه‌ای از مولکولها همانند دانستن توزیع انرژیهای جنبشی مولکولی است. توزیع ماکسول یک نوع طیف انرژی نیز هست — توزیعی از مولکولهای متحرک به جای تابش.



شکل ۱۰-۶ طیفهای انرژی.

همه مواد نورگسیل می‌کنند، که هر چه گرمتر باشند نور بیشتری است، و همه دست‌کم مقداری از نور بازتابیده به آنها را جذب می‌کنند. آنها بعضی "رنگها" — طول‌موجها — را بیش از بقیه گسیل و جذب می‌کنند. در اینجا دو نمونه از توزیع انرژی برحسب طول‌موج نورگسیل شده توسط مواد گرم شده یا به‌صورت الکتریکی برانگیخته شده را نشان می‌دهیم. در بالا منحنی انرژی گسیل شده از خورشید وجود دارد؛ این منحنی یک طیف پیوسته است — همه طول‌موجها گسیل می‌شوند، ولی بعضی بیش از بقیه انرژی حمل می‌کنند. (مقیاس عمودی در طرف چپ وات بر مترمربع بر گستره طول‌موج واحد را نشان می‌دهد.) زیر آن نمودار قسمتی از طیف گسیلی اتم هیدروژن که برای چشم انسان مرئی است، قرار دارد. این نمودار شبیه آن چیزی است که روی فیلم عکاسی که در شکل ۱۰-۵ جانشین برده شده است، در حالی که چشمه نورگاز هیدروژن بسیار داغ باشد، ظاهر می‌شود. انرژی در هر طول‌موج مجزا را می‌توان از تاریکی خط روی عکس و حساسیت معلوم فیلم به نور آن طول‌موج برآورد کرد. فقط چهار طول‌موج مجزا وجود دارد که به رنگهای نارنجی، سبز-آبی، آبی-بنفش، و بنفش مربوط می‌شوند. هیچ نور مرئی دیگری گسیل نمی‌شود، ولی در نواحی دیگر طیف الکترومغناطیسی طول‌موجهای مجزای بسیار دیگری مشاهده می‌شوند. یک مثال آشناتر طیف گستره تابش گستره طول‌موج سیگنالهای رادیویی است.

حال آنچه را دربارهٔ طیف‌های انرژی نورگسیل شده به وسیلهٔ اجسام گرم گفته‌ایم خلاصه می‌کنیم:

۱. موادم گوناگون که تا یک دما گرم شده‌اند طیف‌های انرژی متفاوتی دارند. هر ماده هنگامی که گرم شود طیف انرژی خاص خود را گسیل می‌کند، درست همان‌طور که هر ماده طرح جذب خاص خود را دارد (شکل ۱۰-۶)؛
۲. طیف انرژی نورگسیل شده به وسیلهٔ هر ماده به دما بستگی دارد، و هر چه دما بیشتر باشد انرژی بیشتری تابش می‌شود.

قانون دوم به ما چه می‌گوید

معمولاً هنگامی از وجود اجسامی که نورگسیل می‌کنند آگاه می‌شویم که، آنها نور را به محیط سردتر گسیل کنند. خورشید، چراغ برق، و زغال آفروخته، همه در فضایی نور می‌تابند که در غیر این صورت تاریک است. دستگاه در تعادل نیست: جسم دائماً انرژی تابش می‌کند و انرژی خیلی کمتر از محیط سردتر دریافت می‌کند. در نتیجه دمای آن باید افت کند مگر اینکه به شکل دیگری، مثلاً با پیچهای گرم‌کنندهٔ درون جسم، برای جبران این اتلاف دائمی انرژی تأمین شود.

اما، می‌توان وضعیتی تجربی را به وجود آورد که در آن یک جسم گسیلنده با تابش در تعادل باشد، یعنی به همان اندازه انرژی تابشی از بیرون به جسم بتابد که از سطح آن خارج می‌شود. در این حالت انرژی تابشی با آهنگ یکسان در هر دو جهت جریان دارد. یک مثال جسمی در یک ظرف بسته است که در آن گرما دائماً به بیرون ظرف داده می‌شود به گونه‌ای که دیواره‌های درونی در دمای ثابتی باقی می‌مانند؛ به طور خلاصه، یک کوره. درون کوره باید به حالتی از تعادل دمایی برسد، یعنی هر جسمی که درون کوره است به دیواره‌ها انرژی تابش می‌کند و دیواره‌ها نیز به نوبهٔ خود همان مقدار تابش را به جسم برمی‌گردانند.

چون نگفته‌ایم که دیواره‌های کوره از چه ماده‌ای ساخته شده‌اند، ممکن است انتظار داشته باشیم که طیف انرژی نور برآمده از دیواره‌ها الزاماً نباید با طیف نور برآمده از جسم درون کوره مطابقت کند. ممکن است حدس بزنیم که همهٔ آنچه برای حفظ تعادل دمایی لازم است این است که انرژی کل تابیده در هر جهت باید با هر جهت دیگری یکسان باشد، ولی هنگامی که قانون دوم را به کار می‌بریم پی‌می‌بریم که واقعیت پیچیده‌تر از این است.

آنچه در تعادل دمایی دیده می‌شود

فرض کنید که دیواره‌های کوره از یک مادهٔ سرامیکی سفید ساخته شده‌اند و جسم یک تکه کربن سیاه است، "سیاه" به این معنی که بیشتر نور مرئی تابیده به آن را جذب می‌کند. به علاوه فرض کنید

که کوره در حالت "داغ سفید" نگه‌داشته می‌شود، به‌گونه‌ای که بیشتر انرژی تابیده از دیواره‌هایش به‌شکل نور مرئی است و کربن نیز برافروخته خواهد شد.

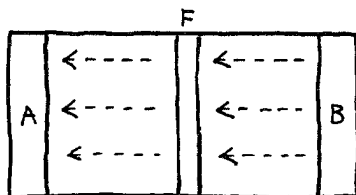
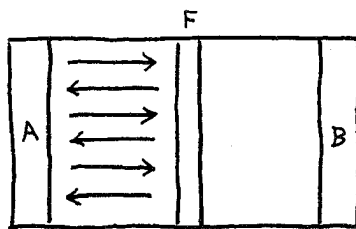
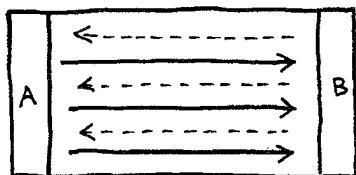
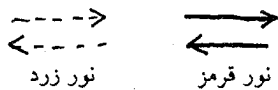
حال فرض کنید یک ناظر (خیالی) مجهز به طیف‌سنج را وارد کوره کنیم. او نخست ابزارش را به‌طرف کربن افروخته می‌گیرد و طیف انرژی آن را ثبت می‌کند، سپس آن را به‌طرف دیواره کوره می‌گیرد. ممکن است انتظار داشته باشیم که چون این دو ماده، کربن و سرامیک، متفاوت‌اند، دو طیف متفاوت داشته باشیم. اما در واقع اگر کوره و محتویات آن واقعاً در تعادل دمایی باشند، طیفها یکسان خواهند بود. به‌نظر می‌رسد که خواص گسیلی متفاوت دو ماده کاملاً ناپدید شده باشند. ناظر درون نمی‌تواند دیواره‌های سرامیکی سفید را از کربن سیاه تشخیص دهد. چه می‌گذرد؟

ما یک بار دیگر "تعادل گرمایی" را به خواننده یادآوری می‌کنیم: اجسام در دماهای متفاوت تمایل دارند گرما را انتقال دهند به‌گونه‌ای که اختلافهای دما را کم و سرانجام حذف کنند. اجسام به دمایی یکنواخت می‌رسند، و پس از اینکه به آن رسیدند در آن باقی می‌مانند. پس از رسیدن به تعادل دمایی، اختلافهای دما نمی‌توانند به‌طور خودبه‌خود ایجاد شوند. گرما نمی‌تواند بین اجسام در دمای یکسان جریان یابد تا دمای یکی به‌ازای کاهش در دیگری افزایش یابد: این امر سبب کاهش خودبه‌خود آنتروپی کل می‌شود. آنتروپی هر جسم با یک دمای سرتاسر یکنواخت بیشتر از آنتروپی آن در حالتی است که دما از یک نقطه تا نقطه دیگر تغییر می‌کند، در حالی که چیزهای دیگر، از جمله انرژی کل، یکسان باشند.

حال دو ماده متفاوت، A و B ، را در نظر می‌گیریم که هر دو در دمای یکسان، در یک کوره نزدیک یکدیگر گذاشته شده‌اند. انرژی تابشی بین آنها در هر دو جهت، از A به B و از B به A ، جریان خواهد یافت. به‌طور قطع برای حفظ تعادل دمایی، انرژی تابشی کل جاری در هر جهت باید یکسان باشد. این امر لازم است، ولی آیا کافی است؟

فرض کنید نوری که در یک جهت حرکت می‌کند همان انرژی کل را حمل کند ولی طیف انرژی آن نسبت به آنکه در جهت دیگر حرکت می‌کند متفاوت باشد: به‌عبارت ساده، فرض کنید که رنگ نور متفاوت باشد، در یک جهت (A به B) قرمز، و در جهت دیگر (B به A) زرد. چرا باید رنگ اهمیت داشته باشد در حالی که جریانهای انرژی کل در هر جهت یکسان‌اند؟

اما، اگر طیف انرژی نور جاری در دو جهت یکسان نباشند، وارد کردن وسیله‌ای بین اجسام برای تنظیم جریانهای انرژی و ایجاد یک کاهش خودبه‌خود آنتروپی امکان‌پذیر است. برای مثال، یک نوع پالایه نور وجود دارد که نور فقط یک رنگ را منتقل می‌کند، و همه نورهای دیگر گستره مرئی را بازتاب می‌کند. اگر رنگهایی که در جهت‌های مخالف می‌روند تفاوت داشته باشند، یک پالایه مناسب می‌تواند تابش قرمز را که در جهت A به B می‌رود به A برگرداند، ولی بر تابش زرد در حال رفتن از B به A تأثیری نگذارد (شکل ۱۰-۷). نتیجه: دمای A افزایش می‌یابد، B



شکل ۱۰-۷ گسیلنده‌های خوب باید جذب‌کننده‌های خوب نیز باشند.

دلیل واضحی وجود ندارد که چرا رنگ نورهای گسیل شده توسط مواد متفاوت باید رابطه خاصی با رنگ نورهایی که آنها جذب می‌کنند داشته باشند. برای مثال، چرا ماده‌ای که نور قرمز را گسیل می‌کند و زرد را گسیل نمی‌کند نباید قادر به جذب نور زرد تابیده به آن باشد. اما، قانون دوم نشان می‌دهد که این ممکن نیست: یک ماده فقط طول موجهایی را که گسیل می‌کند جذب می‌کند. در اینجا اثبات این مطلب را با یک تناقض نشان می‌دهیم. دو ماده متفاوت دیواره‌های مقابل یک کوره را می‌پوشانند، و دستگاه تا دمای بالایی گرم می‌شود. ماده طرف چپ (A) فقط نور قرمز گسیل می‌کند ولی زرد را جذب می‌کند (آن را ماده قرمز می‌نامیم)، ماده طرف راست (B) زرد را گسیل می‌کند ولی قرمز را نه (این ماده زرد است). هنگامی که دستگاه کوره به اضافه دو ماده در دمای تعادل است، بین دو دیواره یک پالایه (F) قرار می‌دهیم که نور قرمز را باز می‌تاباند ولی زرد را می‌گذراند. نور قرمز به ماده قرمز در طرف چپ برمی‌گردد، ولی نور زرد گسیل شده به وسیله ماده زرد می‌گذرد و به ماده قرمز می‌تابد. ماده قرمز در نتیجه انرژی ناشی از ماده زرد را دریافت می‌کند ولی چیزی به آن نمی‌دهد: در نتیجه ماده زرد سرد، و ماده قرمز گرم می‌شود. اگر ماده قرمز نور زرد را جذب نکند از نقض قانون دوم جلوگیری می‌شود. نتیجه‌گیری: برای برقراری قانون دوم کافی نیست که در حالت تعادل آهنگ جذب انرژی کل با آهنگ گسیل آن برابر باشد، بلکه این رابطه در هر طول موج جداگانه نیز باید درست باشد.

سرد می‌شود، و آنتروپی کاهش می‌یابد. پالایه‌ای از این نوع یک شیطانک ماکسول نیست: به‌طور متقارن عمل می‌کند، تابش قرمز که از هر جهت بیاید را بازمی‌تاباند، و چنین پالایه‌هایی واقعاً وجود دارند.

چون کاهش خودبه‌خود آنتروپی ناممکن است، نتیجه می‌گیریم که برای تعادل دما انرژی در هر طول‌موج باید در توازن باشد: طیفهای انرژی تابشی که در هر جهت حرکت می‌کنند باید یکسان باشند. تحت این شرایط پالایه شدت‌های مساوی نور قرمز را از A و B دریافت و بازتاب می‌کند، لذا هیچ اختلاف دما به‌وجود نمی‌آید.

این نتیجه‌گیری که در تعادل دمایی طیف انرژی تابش که از همه اجسام می‌آید باید یکسان باشد، به‌نظر می‌رسد با این مشاهده عادی (نشان داده شده در شکل ۱۰-۶) که اجسام متفاوت هنگامی که گرم می‌شوند رنگهای متفاوت گسیل می‌کنند، در تناقض است. چگونه می‌توان این تناقض را از میان برداشت؟

موازنه اتلاف و دریافت انرژی

این مسئله را هنگامی حل می‌کنیم که بین نور "گسیل‌شده" توسط یک جسم و نور "برآمده از" آن جسم فرق بگذاریم. نور گسیل‌شده در درون جسم ایجاد می‌شود، و انرژی ناشی از انرژی گرمایی جسم است. نور برآمده از جسم هم نور گسیل‌شده به‌وسیله آن و هم هر نور عبور داده شده از آن را که از جای دیگر ناشی شده باشد، در بر می‌گیرد. دو جسم را در کوره تصور کنید: یک تکه کربن و یک بلور کوارتز. کربن تقریباً تمام نور مرئی تابیده به آن را جذب می‌کند. کوارتز شفاف، یا تقریباً شفاف است.

اگر کوره "داغ سفید" باشد، کربن بیشتر انرژی تابیده به آن را جذب می‌کند و دمایش به‌سرعت بالا می‌رود. کوارتز تقریباً شفاف فقط بخش کوچکی از انرژی تابیده به آن را جذب می‌کند و دمایش نسبتاً کند بالا می‌رود؛ بیشتر انرژی بدون جذب شدن از آن عبور می‌کند، و انرژی گرمایی آن را افزایش نمی‌دهد. از آنجا که کوارتز انرژی بسیار کمی را جذب می‌کند، آیا هرگز به دمای کربن خواهد رسید؟ آیا نباید همیشه سردتر بماند؟

اگرچه کربن به جذب کردن بخش اعظم تابش تابیده به آن ادامه می‌دهد، دمای آن، به دلیل ساده‌ای، به‌طور نامحدود افزایش نمی‌یابد: هر چه گرمتر می‌شود، انرژی تابشی را سریعتر گسیل می‌کند. سرانجام یک حالت توازن بین گسیل و جذب برقرار می‌شود. آزمایش نشان می‌دهد که هنگامی که دمای کربن به دمای کوره می‌رسد این توازن برقرار می‌شود.

کوارتز همین‌طور عمل می‌کند. در مقایسه با کربن در هر طول‌موج انرژی کمتری در هر ثانیه جذب می‌کند، و تنها راه رسیدن به توازن میان انرژی ورودی و خروجی در همان دمای کربن، با

گسیل انرژی کمتر بر ثانیه در هر طول موج از کربن است. اگر قرار باشد قانون دوم برقرار باشد، باید رابطه‌ای میان توان جذب و گسیل مواد در هر طول موج وجود داشته باشد: اگر آنها نور را در هر طول موج شدیداً جذب کنند، نور را در آن طول موج شدیداً گسیل خواهند کرد، و اگر در هر طول موج جذب‌کننده‌های ضعیفی باشند، گسیلنده‌های ضعیفی در همان طول موج خواهند بود. نتیجه‌گیری مهم است. این منطق را خلاصه می‌کنیم:

۱. اگر کوارتز در هر ثانیه و در هر طول موج خاص نسبت به کربن انرژی کمتری جذب کند، و
۲. اگر قرار باشد کربن و کوارتز به دمای نهایی یکسان برسند؛
۳. آن وقت نتیجه می‌شود که کوارتز باید در هر ثانیه در آن طول موج نسبت به کربن انرژی کمتری گسیل کند.

به بیان دیگر، قانون دوم ایجاب می‌کند که همهٔ مواد برای طول موجهایی که آنها را به آسانی جذب می‌کنند گسیلنده‌های خوبی باشند، و برای طول موجهایی که به آسانی جذب نمی‌کنند، گسیلنده‌های ضعیفی باشند.

هیچ ماده‌ای برای همهٔ طول موجهای نور جذب‌کنندهٔ خوبی نیست. مواد "سیاه" مانند کربن به‌ویژه برای نور مرئی جذب‌کننده‌های خوبی هستند، ولی ممکن است برای نور فروسرخ یا میکروموجها جذب‌کننده‌های ضعیفی باشند. کوارتز برای نورهای مرئی، فروسرخ، و فرابنفش جذب‌کنندهٔ ضعیفی است. شیشه، که به چشم بسیار شبیه کوارتز به نظر می‌رسد، نیز در گسترهٔ مرئی جذب‌کنندهٔ ضعیفی است ولی هم نور فروسرخ و هم نور فرابنفش را جذب می‌کند. پس کربن گسیلندهٔ خوبی برای نور مرئی، و کوارتز گسیلندهٔ ضعیفی برای آن است. ولی نشان داده‌ایم که در تعادل دمایی، انرژی منتقل شده از کربن به کوارتز، طول موج به طول موج، به همان اندازهٔ انرژی منتقل شده از کوارتز به کربن است. اگر کوارتز نور مرئی گسیل نمی‌کند، نور مرئی ساطع شده از کوارتز از کجا می‌آید؟ پاسخ این است که کوارتز شفاف است، لذا نور مرئی که از دیواره‌های کوره واقع در پشت آن می‌آید از آن می‌گذرد و به طرف کربن حرکت می‌کند. نتیجهٔ آن است که انرژی نور "برآمده از" کوارتز، مجموع نوری که گسیل می‌کند و نوری که عبور می‌دهد، رنگ به رنگ، همان است که از کربن می‌آید. این قاعده که فقط جذب‌کننده‌های قوی گسیلنده‌های قوی هستند این جبران را تضمین می‌کند. به‌ویژه، اگر کوارتز نور سبز را جذب یا گسیل نکند، نور سبز که از دیواره‌ها به آن می‌تابد، از آن می‌گذرد و از طرف دیگر خارج می‌شود، و به طرف ناظری که طیف انرژی تابش آن را اندازه می‌گیرد می‌رود. از طرف دیگر، شیشه جذب‌کنندهٔ خوبی برای نور فروسرخ است، بنابراین نور فروسرخ تابیده به آن جذب شده، و عبور نمی‌کند؛ اما، چون جذب‌کنندهٔ خوبی برای نور فروسرخ است باید گسیلندهٔ خوبی نیز باشد، لذا تابش برآمده از شیشهٔ داغ مخلوط "مناسب" هر دو نور سبز و فروسرخ را در خود دارد.

این بحث این پرسش را بدون پاسخ می‌گذارد: اینکه اگر فقط کوارتز درون کوره وجود داشته باشد و حتی دیواره‌ها نیز از کوارتز ساخته شده باشند، نور مرئی در حالت تعادل در یک دمای بالا از کجا می‌آید؟ ما کوارتز را به‌گونه‌ای توصیف کرده‌ایم که گویی در بعضی طول‌موجها کاملاً شفاف است، به‌گونه‌ای که در آن طول‌موجها هیچ نوری گسیل نمی‌کند. اما، در واقع هیچ ماده‌ای در هیچ طول‌موجی کاملاً شفاف نیست. همیشه مقداری جذب و بنابراین مقداری گسیل وجود دارد. مواد "شفاف" نسبت به مواد جذب‌کننده دیرتر به تعادل تابشی می‌رسند، ولی دیر یا زود به آن می‌رسند.

همهٔ گر به‌ها مانند هم به‌نظر می‌رسند

اگر تابشی که از همهٔ مواد در تعادل دمایی می‌آید یکسان باشد، همهٔ مواد باید در تعادل دمایی مانند هم به‌نظر برسند. اگرچه کورهٔ ما ممکن است قطعاتی از مس، شیشه، نقره، یا کوارتز بنفش (آمتیست) را در بر داشته باشد، در تعادل دمایی نه می‌توانیم آنها را از هم تمیز دهیم، نه می‌توانیم آنها را از دیواره‌های ظرف، که آنها نیز در تعادل دمایی‌اند، تشخیص دهیم. ضرب‌المثلی می‌گوید که همهٔ گر به‌ها در تاریکی مانند هم به‌نظر می‌رسند. قضیه بدتر از این است: اگر بخواهیم گر به‌ها را با انرژی تابشی گسیل‌شده توسط آنها که به چشمانمان می‌رسد ببینیم، همهٔ آنها در روشنایی نیز مانند هم به‌نظر می‌رسند، و مانند سگها یا موشها یا قطعه‌های شیشه به‌نظر می‌رسند. در تعادل دمایی، هیچ چیز را نمی‌توان از زمینه تشخیص داد.

ولی اتاقی که اکنون در آن شخصی نشسته و این کتاب را می‌خواند، چه‌طور؟ تقریباً در تعادل دمایی است، این‌طور نیست؟ دماسنجها در جاهای مختلف اتاق تقریباً دمای یکسانی می‌خوانند، این‌طور نیست؟ با این حال چاپ سیاه را می‌توان از کاغذ سفید، و هر دو را از گیاه سبز گل‌دان و فالیچهٔ قرمز کف اتاق تشخیص داد. پاسخ این است که اتاق در تعادل دمایی نیست. نور خورشید که از پنجره وارد می‌شود توسط لایه‌های خارجی جو خورشید، در دمای تقریباً 6000 K گسیل می‌شود. این تابش با هر ماده‌ای در دمای 6000 K در تعادل خواهد بود، ولی با مادهٔ سرد درون اتاق در تعادل نیست، و این تابش است که اشیاء را قابل تشخیص می‌کند. از آنجا که چشم چنان ابزار حساسی است، مقدار انرژی تابشی که جهت دیدن مورد نیاز است بسیار کم است، و آن قدر نیست که توزیع دما در اتاق را خیلی تغییر دهد، لذا برای بعضی مقاصد می‌توان آن را نادیده گرفت و تعادل دمایی را فرض کرد. اما، همان انحراف کوچک از تعادل دقیق برای تشخیص یک جسم از جسم دیگر کافی است.

تابش جسم سیاه

تابش در تعادل دمایی را تابش جسم سیاه می‌خوانند. منشأ این نام چنین است: هر جسم جذب‌کننده گسیلندهٔ خوبی فقط برای طول‌موجهایی از نور است که آنها را به خوبی جذب می‌کند. اگر جسمی

در همه طول موجها "سیاه" باشد، گسیلنده خوبی در همه طول موجها نیز خواهد بود. و انرژی که حتی در محیطهای سرد تاریک تابش می‌کند همان انرژی تابشی درون یک کوره در همان دما خواهد بود. چنین اجسامی در واقع وجود ندارند. در جامعه علمی انگلیسی زبان این اجسام فرضی را "black bodys" (با معادل فارسی "اجسام سیاه") و این تابش را "black body radiation" (با معادل فارسی "تابش جسم سیاه") می‌نامند. اصطلاح به کار رفته در زبان آلمانی برای تابش جسم سیاه به "تابش فضای خالی" ترجمه می‌شود، که به نظر منطقی تر از نسبت دادن تابش به ماده‌ای غیر واقعی می‌رسد.

تا اینجا به دو نتیجه‌گیری درباره انرژی تابشی در درون کوره‌ای در تعادل دمایی، تابش جسم سیاه، رسیده‌ایم:

۱. طیف انرژی نور برآمده از همه مواد در تعادل دمایی در هر دمای معین یکسان است.

۲. طیف انرژی با تغییر دما تغییر می‌کند.

بیاید طیف انرژی تابش در درون کوره‌ای در تعادل دمایی و چگونگی تغییر آن با دما را در نظر مجسم کنیم. با انجام این کار خواهیم آموخت که چرا "داغ سفید" داغتر از "داغ قرمز" است و چرا نوری که از آهن داغ می‌آید را می‌توان حس کرد ولی نمی‌توان دید. نخست، چگونه طیف انرژی را مشاهده می‌کنیم؟ ناظر درون کوره نیز در حالت تعادل داغ سفید خواهد شد، که به این دلیل است که ما او را فرضی در نظر گرفتیم. اما، اگر روزه کوچکی در کوره ایجاد کنیم و نور گسیل شده از آن را با یک طیف‌سنج مشاهده کنیم، به هم خوردن تعادل دمایی کم است و می‌توان آن را نادیده گرفت.

در شکل ۱۰-۸ نمونه‌هایی از طیفهای انرژی تابش گسیل شده از کوره‌های در تعادل را در چند دمای متفاوت نشان می‌دهیم. از این منحنیها واضح است که:

۱. در دماهای بالاتر انرژی بیشتری در تابش وجود دارد؛

۲. مقدار انرژی در هر طول موج هر چه دما بیشتر باشد بیشتر است؛

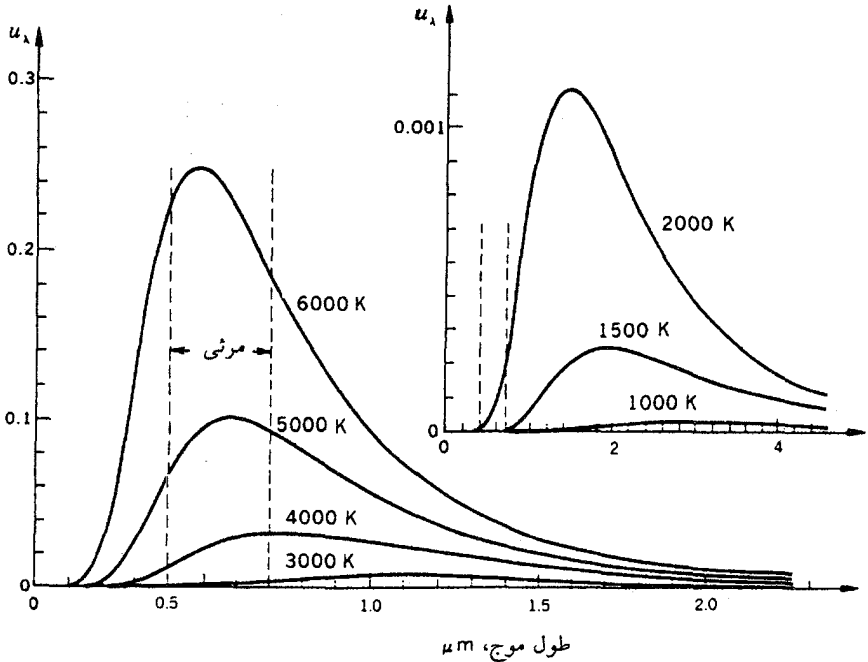
۳. مقدار نسبی انرژی در طول موجهای کوتاهتر هر چه دما بیشتر باشد بیشتر است؛

۴. همیشه یک بیشینه — یک اوج — در منحنی وجود دارد: یک طول موج وجود دارد که

نسبت به هر طول موج دیگری انرژی بیشتری حمل می‌کند. با مقایسه منحنیها در دماهای

متفاوت، می‌توان دید که هر چه دما بیشتر باشد این طول موج کوتاهتر است.

این نتیجه‌گیریهایی کیفی را می‌توان به کمک معادله‌ها به صورت کمیتری بیان کرد. انرژی کل E که در هر ثانیه در هر مترمربع سطح از هر جسم درون کوره یا از دیواره‌ها تابش می‌شود به صورت



شکل ۱۰-۸ طیف انرژی جسم سیاه.

این منحنیها مقدار انرژی مربوط به هر طول موج را در تابش گسیل شده از اجسام در تعادل تابش جسم سیاه برای دماهای از 6000°K (تقریباً دمای سطح خورشید) تا 1000°K (دمای اجسام داغ قرمز) نشان می‌دهند. چون انرژی کل تابش به سرعت با دما افت می‌کند (در 6000°K یک میلیون بار بیشتر از 1000°K است)، همه این منحنیها را نمی‌توان روی همان مجموعه محورها کشید. این منحنیها از نظریه‌ای که در فصل ۱۴ تشریح خواهد شد محاسبه شده‌اند، ولی با اندازه‌گیری تجربی مطابقت بسیار خوبی دارند. منحنیها همچنین به‌طور کیفی نشان می‌دهند که بیشینه هر منحنی هر چه دما بالاتر باشد در طول موج کوتاهتری رخ می‌دهد.

توان چهارم دمای مطلق افزایش می‌یابد:

$$E = sT^4$$

که در آن s نماد ما برای یک ثابت دیگر طبیعت است، که برای همه مواد و همه دماها یکسان است. مقدار آن به صورت تجربی برابر با 5.7×10^{-8} وات بر مترمربع بر درجه کلوین به توان چهار تعیین شده است. (وات، برابر با یک ژول بر ثانیه، یک واحد توان، آهنگ تأمین انرژی، است، نه

واحد انرژی. می‌توان با این فرمول محاسبه کرد که شخصی با دو متر مربع مساحت سطح جسم و دمای پوست 30°C (303K) با آهنگ ۱ کیلووات (1000 ژول بر ثانیه) انرژی تابش می‌کند. در یک اتاق گرم شخص تقریباً به همان اندازه‌ای که تابش می‌کند از دیواره‌ها تابش دریافت می‌کند، بنابراین یخ نمی‌زند. در این محاسبه فرض شده است که شخص، سفید یا سیاه، "تابش جسم سیاه" گسیل می‌کند؛ این فرض تقریباً باید درست باشد، زیرا تابش از پوست انسان در 303K در گسترهٔ فروسرخ است، و همهٔ ما، سفید یا سیاه، پوستهایی داریم که جذب‌کننده‌های خوب، و در نتیجه گسیلنده‌های خوبی برای تابش فروسرخ‌اند.

طول موج بالاترین نقطهٔ منحنی جسم سیاه که به ما می‌گوید که کدام طول موج به بیشترین مقدار انرژی تابشی در هر دما مربوط می‌شود، با دمای مطلق T رابطهٔ عکس دارد:

$$l_{max} = \frac{w}{T}$$

که در آن w ، باز هم برای همهٔ مواد و همهٔ دماها، ثابت است، و مقدارش به روش تجربی برابر با 2.9×10^{-3} متر-کلوین به‌دست آمده است. حرف w به‌احترام ویلهلم وین^۱، که این رابطه را نخستین بار کشف کرد، انتخاب شده است. به‌عنوان مثالی از کاربرد آن، می‌توان طول موج انرژی بیشینه را در تابش از بدن انسان تقریباً 11°C (میلیمتر (بنابراین در گسترهٔ فروسرخ))، و از سطح خورشید در 6000K برابر با تقریباً 5×10^{-7} متر (نور سبز)، محاسبه کرد. نور خورشید "سفید" است زیرا انرژی قابل‌ملاحظه‌ای در رنگهای دیگر نیز وجود دارد.

این دو معادله نخست نشان می‌دهند که انرژی تابشی با چه شدتی با دما افزایش می‌یابد: بستگی توان چهارمی افزایش شانزده برابری انرژی تابش شدهٔ کل را، در اثر دو برابر شدن دمای مطلق، نتیجه می‌دهد ($2^4 = 16$). طول موج مربوط به بیشترین مقدار انرژی را می‌توان به‌عنوان برآوردی برای طول موج متوسط در یک دمای خاص به‌کار برد، که برای مشخص کردن کل پهنهٔ توزیع مفید است، شکل 10^4 نشان می‌دهد که این طول موج چگونه با دما جابه‌جا می‌شود. چشم انسان نیز متوسط‌گیری می‌کند، اما فقط روی طول‌موجهای "مرئی". اجسام "داغ قرمز" در واقع بیشتر انرژی تابشی را در ناحیهٔ فروسرخ نامرئی گسیل می‌کنند؛ فقط انتهای توزیع در ناحیهٔ طول موجی است که ما آن را "قرمز" می‌نامیم.

ویژگیهای فضا

فضای خالی از ماده ممکن است به‌این ترتیب با انرژی تابشی پر شود. اگر این تابش، تابش جسم سیاه باشد، فضای خالی نیز دمایی دارد. هنگامی که دما افزایش می‌یابد، مقدار انرژی در

1. Wilhelm Wien

حالت تعادل در یک حجم معین افزایش می‌یابد. افزایش انرژی به‌ازای هر کلون افزایش دمای یک گرم ماده چیزی است که ما به آن گرمای ویژه می‌گوییم. نتیجه می‌شود که فضای خالی از ماده را می‌توان به‌گونه‌ای تصور کرد که گرمای ویژه دارد، گرچه به‌جای استوار کردن تعریف گرمای ویژه روی یک کیلوگرم از فضا باید یک مترمکعب را در نظر گرفت. به‌علاوه این پیامدی از نظریهٔ الکترومغناطیسی ماکسول است که تابش فشار اعمال می‌کند. این فشار را می‌توان همانند فشار یک گاز درک کرد: درست همان‌طور که مولکولی که به دیوار می‌خورد و به‌عقب می‌جهد نیرویی به دیوار وارد می‌کند، موج نیز به دیوار می‌خورد و با بازتاب از آن نیرویی وارد می‌کند. نیروی امواج دریا به‌اندازهٔ کافی آشناست. دنباله‌های ستاره‌های دنباله‌دار شاهدهی برای فشار نور ارائه می‌دهند، چرا که آنها همیشه، بدون توجه به اینکه در کجای مدارهایشان هستند، در جهت دور شدن از خورشید قرار دارند. سرانجام، معادله‌ای از ترمودینامیک ما را قادر می‌سازد که، از رابطه‌ای که به‌طور تجربی بین انرژی تابشی کل و دما مشاهده شده، یک آنتروپی برای تابش محاسبه کنیم.

همهٔ این ویژگیها با هم — انرژی، آنتروپی، دما، گرمای ویژه، و فشار — ویژگیهای ماده نیز هستند. ما مثال گاز کامل را تشریح کرده‌ایم، که در آن مولکولها، مستقلاً بدون اعمال نیرو به یکدیگر، حرکت می‌کنند؛ امواج الکترومغناطیسی نیز مستقل از یکدیگر حرکت می‌کنند. درست همان‌طور که ماکسول قادر بود توزیع انرژی مولکولهای گاز را به‌کمک نظریهٔ احتمال محاسبه کند، محاسبهٔ توزیع انرژی امواج الکترومغناطیسی نیز باید امکان‌پذیر باشد. پس از اینکه طیف انرژی تابش به‌طور تجربی در نیمهٔ دوم قرن نوزدهم تعیین شد، تلاشی برای یک محاسبهٔ نظری نیز انجام گرفت. ماکسول قبلاً نشان داده بود که انرژی جنبشی انتقالی متوسط هر نوع مولکول در یک گاز باید $\frac{3}{2}kT$ باشد. همین نوع استدلال به‌این انتظار انجامید که متوسط انرژی هر طول‌موج نور موجود در یک کورهٔ در تعادل باید متناسب با kT باشد.

پیشگوییهای نظریه مبتنی بر این انتظار اختلاف چشمگیری با نتایج تجربی داشت. آنها صرفاً غلط نبودند، بلکه بی‌معنی بودند: نتیجه‌گیری نظری این بود که همهٔ اجسام در حالت تعادل باید در هر ثانیه مقدار نامتناهی انرژی تابش کنند. هر چیزی در دنیا، گرم یا سرد، کوچک یا بزرگ، باید با تابندگی بینهایت بدرخشد. این یکی از بدترین شکستهای علم قرن نوزدهم بود. چگونگی حل این تناقض را در فصل ۱۴ تشریح خواهیم کرد.

پیامدهای عملی

اثر گلخانه‌ای

خورشید و زمین در تعادل دمایی نیستند. انرژی تابشی از سطح خورشید نزدیک انرژی تابشی یک جسم سیاه در 6000K است. سطح زمین تا اندازه‌ای به‌وسیلهٔ خورشید و تا اندازه‌ای به‌وسیلهٔ

گرمای درون خودش گرم می‌شود (فصل ۱۳ را ببینید). دماهای سطح زمین روزانه، فصلی، و با عرض جغرافیایی تغییر می‌کنند، ولی به‌طور متوسط، تقریباً 30°K ، به میزان ناچیزی طی صدها و حتی هزارها سال تغییر می‌کند. از آنجا که زمین مقادیر زیادی انرژی از خورشید دریافت می‌کند، اگر تقریباً به همان اندازه‌ای که انرژی دریافت می‌کند بر اثر تابش انرژی از دست ندهد، متوسط دمای آن تا این حد تقریباً ثابت نمی‌ماند. طیف تابش زمین را می‌توان اندازه‌گیری کرد؛ این طیف زیاد با طیف جسم سیاه در دمای سطح آن تفاوت ندارد.

انرژی تابشی دریافت شده از خورشید عمدتاً نور مرئی است (بیشینه انرژی در طول موج نور سبز است)، که جو ما نسبت به آن شفاف است. اما، نور فرسرخ تابیده از سطح زمین به همان آسانی از جو نمی‌گذرد. کربن دیوکسید و بخار آب طول موجهای فرسرخ معینی را به شدت جذب می‌کنند، که البته چون جذب‌کننده‌های خوبی هستند گسیلنده‌های خوبی نیز هستند. لذا تابش فرسرخ باید بارها جذب و بازگسیل شود تا آنکه سرانجام از بالای جو به فضای خارج فرار کند و برای همیشه از دست زمین برود.

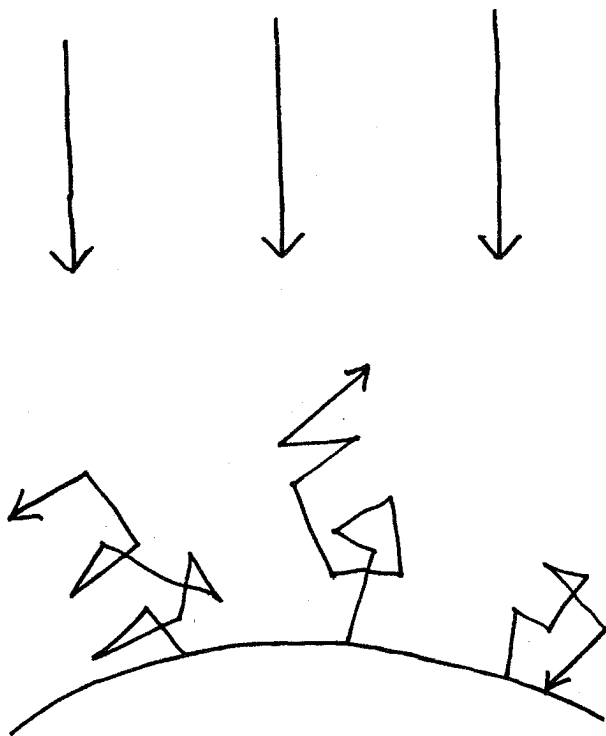
بنابراین جو، با آب و کربن دیوکسید خود، به‌عنوان یک عایق یک‌طرفه عمل می‌کند، که اجازه می‌دهد انرژی خورشید به آسانی وارد شود ولی فرار از زمین را کند می‌کند. دمای متوسط تقریباً ثابت سطح زمین با موازنه میان آهنکهای انرژی ورودی و خروجی تعیین می‌شود.

در سالهای اخیر مشاهده شده است که محتوای کربن دیوکسید جو، عمدتاً در نتیجه احتراق سوختهای فسیلی، افزایش یافته است. این تجمع ناگزیر آهنک فرار تابش فرسرخ از سطح زمین را کند می‌کند (شکل ۱۰-۹). از آنجا که انرژی تابش شده به وسیله خورشید یکسان می‌ماند، دمای متوسط سطح زمین رو به افزایش می‌گذارد، تا آنکه آهنک افزایش یافته تابش انرژی (که به‌صورت توان چهارم دمای مطلق افزایش می‌یابد) اثر عایق مؤثرتر ایجاد شده به وسیله کربن دیوکسید افزوده شده را جبران می‌کند. اگر محتوای کربن دیوکسید جو به افزایش ادامه دهد، دمای زمین نیز باید به‌طور روزافزون افزایش یابد. این فرضیه افزایش دما را "اثر گلخانه‌ای" می‌نامند. این امر می‌تواند آثار شدیدی روی آب‌وهوا، ریزش باران، و سطح دریا داشته باشد.

اینکه یک اثر گلخانه‌ای به‌قدر کافی بزرگ وجود دارد تا زمین را به‌طور قابل ملاحظه‌ای گرم کند، و یک نگرانی بین‌المللی است، هنوز به‌طور تجربی کاملاً تأیید نشده است. امکان این پدیده و اخطار علیه آن قبل از آغاز گردآوری داده‌های تجربی آغاز شده بود.

تا اینجا ترمودینامیک تابش را برای دستگامی متشکل از خورشید، زمین، جو زمین، و فضای خارج به‌کار برده‌ایم. به‌طور معمول، ترمودینامیک به‌تنهایی به‌همه پرسشهای ایجاد شده پاسخ نمی‌دهد، و از حوزه‌های دیگر علم باید کمک گرفت.

به‌ازای افزایش معین کربن دیوکسید جو دما چقدر افزایش خواهد یافت؟ آیا این افزایش را



شکل ۹-۱۰ اثر گلخانه‌ای.

کربن دیوکسید و دیگر گازهایی که به روش صنعتی یا کشاورزی در جو ایجاد شده‌اند از فرار نهایی تابش فرسوخ زمین کاملاً جلوگیری نمی‌کنند؛ این تابش به دام نمی‌افتد بلکه پیوسته جذب و بازگسیل می‌شود، به این معنی که فرار نهایی آن بسیار طولانی‌تر از زمانی است که چنین گازی در جو برای جذب آن وجود ندارد. تابش مرئی ناشی از خورشید داغ (پیکانهای مستقیم) بدون تداخل (بجز در روزهای ابری) به سطح زمین می‌رسد، ولی تابش فرسوخ گسیل شده از زمین سردتر (پیکانهای زیگزاگ)، بارها قبل از آنکه بتواند بگریزد، به وسیله کربن دیوکسید جذب و بازگسیل می‌شود.

هم‌اکنون می‌بینیم؟ آیا دما اصلاً افزایش می‌یابد؟ بعضی اظهار می‌دارند که یک نتیجه افزایش کربن دیوکسید می‌تواند افزایش پوشش ابر و در نتیجه افت دمای سطح باشد. آیا همه کربن دیوکسید تشکیل شده به وسیله احتراق سوخت فسیلی به جو می‌رود؟ آیا اقیانوسها بخش قابل ملاحظه‌ای را جذب می‌کنند؟ متان گازی در نتیجه افزایش فعالیت کشاورزی به جو اضافه می‌شود. این گاز اگرچه با غلظت خیلی کمتر از کربن دیوکسید وجود دارد، تابش فرسوخ زمین را با شدت بیشتری جذب می‌کند. نقش آن در اثر گلخانه‌ای چیست؟

تغییرات آب‌وهوا و دیگر پیامدهای ناشی از افزایش معینی در دمای متوسط سطح چه خواهد بود؟ چه کشورهایی آسیب خواهند دید و برای چه کشورهایی بهتر خواهد شد؟ سطح دریا، بر اثر ذوب یخ و برف در نواحی سرد و بر اثر انبساط آب با افزایش دما، چقدر بالا خواهد رفت؟ علاوه بر این پرسشهای علمی بحث‌انگیز و هنوز حل نشده پرسشهای سیاسی و اقتصادی نیز وجود دارد. آیا جانشینهای عملی برای سوختهای فسیلی وجود دارد و به چه قیمتی؟ با این دو معادله، $E = \sigma T^4$ و $l_{max} = w/T$ ، در واقع یک جعبه پاندورا^۱ برای ما باز شده است.

دمای کوره‌ها چگونه اندازه‌گیری می‌شوند؟

دمای درون کوره‌هایی را که به اندازه کافی گرم شده‌اند تا نور مرئی تابش کنند، می‌توان به آسانی با ابزاری که از اصول تابش جسم سیاه استفاده می‌کند، اندازه‌گیری کرد. ابزار به کار رفته را تفسنج نوری می‌نامند. این ابزار از یک رشته فلزی محصور در یک پوشش شفاف (چیزی شبیه حباب چراغ برق) تشکیل می‌شود، که تا حد التهاب به وسیله یک جریان الکتریکی که شدتش را ناظر می‌تواند تنظیم کند، گرم می‌شود. کوره یک دهانه دیده‌بانی دارد که می‌گذارد بخش کوچکی از تابش آن فرار کند، و رشته طوری قرار داده می‌شود که ناظر آن را در برابر زمینه‌ای از تابش کوره خارج شده از دهانه دیده‌بانی می‌بیند. هنگامی که جریان الکتریکی افزایش می‌یابد، رشته شروع به افروختن می‌کند. در جریانهای پایین دمای آن کمتر از دمای کوره است و در برابر زمینه روشن تاریک به نظر می‌رسد. هنگامی که جریان افزایش می‌یابد و دمای رشته بالا می‌رود تا با دمای کوره برابر شود، رشته دیگر در برابر زمینه قابل رؤیت نیست. اگر جریان بیشتر افزایش یابد و دمای رشته از دمای کوره تجاوز کند، رشته دوباره، و این بار روشنتر از زمینه، ظاهر می‌شود. پس از اینکه رابطه میان دمای کوره و آن جریان الکتریکی که رشته را ناپدید می‌کند تعیین شود، می‌گوییم تفسنج نوری “درجه‌بندی شده” و سپس آن را به عنوان یک دماسنج سریع و مطمئن به کار می‌بریم.

جذب‌کننده‌های گزینشی انرژی خورشیدی

یک نمونه دیگر کاربردهای عملی این اصول در جذب‌کننده‌های انرژی خورشیدی است. اگر بخواهیم انرژی نور خورشید را به صورت گرما به دام بیاوریم، بدیهی است که از ماده‌ای استفاده خواهیم کرد که جذب‌کننده خوبی برای انرژی خورشیدی باشد. چون بیشتر آن انرژی در ناحیه مرئی طیف است، جذب‌کننده باید، دست‌کم از دید چشم انسان، سیاه باشد. اما، این نتیجه‌گیری

که جذب‌کننده‌های خوب گسیلنده‌های خوبی نیز هستند ممکن است ظاهراً مشکلاتی را ایجاد کند. ما می‌خواهیم انرژی به دام افتاده را هر چه بیشتر نگه‌داریم، ولی اگر ماده جذب‌کننده ما گسیلنده خوبی باشد شروع به بازتابش انرژی خواهد کرد و ما زیاد ذخیره نخواهیم کرد. ممکن است به نظر برسد گرفتار محدودیت مهمی در گردآورهای خورشیدی شده‌ایم، ولی با در نظر گرفتن طیفهای جسم سیاه همراه با آنچه دربارهٔ ویژگیهای مواد گوناگون گفته‌ایم، پی‌می‌بریم که لازم نیست چنین باشد. این قاعده که جذب‌کننده‌های خوب گسیلنده‌های خوبی هستند در هر طول‌موج نور درست است. هنگامی که انرژی خورشیدی را گردآوری می‌کنیم، انتظار نداریم گردآورهای ما به دمای 6000K سطح خورشید برسند. در کاربردهای بسیاری — برای مثال گرم کردن خانه و آب، و حتی در موتورهای گرمایی — دماهای 1000C تا 4000C کافی‌اند. در این دماها بزرگترین بخش انرژی تابش گسیل شده در ناحیهٔ فروسرخ است، در حالی که طول‌موج آن بسیار طولانیتر از طول‌موج تابش خورشیدی ورودی است. اگر ماده‌ای در ناحیهٔ مرئی جذب‌کننده (و گسیلنده) خوبی باشد و در ناحیهٔ فروسرخ جذب‌کننده (و گسیلنده) ضعیفی باشد، قانون دوم نقض نمی‌شود. لذا ممکن است گردآورهایی داشته باشیم که انرژی خورشیدی را به آسانی جذب کنند و آن را به آسانی دوباره گسیل نکنند.

این فکر را دکتر اچ. تابور از آزمایشگاه فیزیک ملی اسرائیل مطرح کرد، و پوششهایی که این ویژگیها را داشته باشند (پودرهای ریزی از بعضی اکسیدهای فلزات، مانند مس) پس از اینکه معلوم شد در جستجوی چه هستند، به آسانی کشف شد. در گردآورهای خورشیدی سراسر دنیا از آنها استفاده می‌شود.

شیمی: الماس، خون، آهن

قانون دوم می‌گوید که فقط فرایندهایی که به افزایش آنتروپی خالص می‌انجامند امکان‌پذیرند، و پس از اینکه حالتی فرامی‌رسد که از آنجا دیگر افزایش نمی‌تواند رخ دهد، هیچ چیز دیگری نمی‌تواند رخ دهد. (فرایندهایی که نه افزایش و نه کاهش آنتروپی دارند — فرایندهای برگشت‌پذیر — نیز “ممکن” هستند، ولی آنها به زمان بینهایتی نیاز خواهند داشت.) مثالهایی از دستگاہهایی ارائه کرده‌ایم که در حالت‌های کم-آنتروپی آغاز می‌شوند و به حالت تعادل ختم می‌شوند: گازی که توسط تیغه‌ای با یک سوراخ کوچک به یک طرف یک ظرف محدود شده است از سوراخ به طرف دیگر نشت می‌کند تا آنکه فشار آن در هر دو طرف یکسان می‌شود؛ در یک میله آهنی که یک انتهایش داغ است، گرما جریان می‌یابد تا آنکه دما در سرتاسر آن یکنواخت شود. حالت‌های تعادل گاز و میله آهنی، هنگامی که فشار و دما یکنواخت‌اند، حالت‌های بیشینه آنتروپی‌اند. افزایش بیشتر آنتروپی ممکن نیست، مگر اینکه کاری کنیم که دستگاہ تغییر کند: برای مثال، میله آهنی را دوباره گرم کنیم، یا گاز را دوباره در یک طرف ظرف فشرده کنیم.

در این فصل نشان خواهیم داد که چگونه همین اصل برای واکنش‌های شیمیایی، که در بیشتر آنها مولکولها شکسته می‌شوند و دوباره به صورت مولکولهای متفاوتی تشکیل می‌شوند، به کار می‌رود. مانند قبل، هیچ چیز نمی‌تواند رخ دهد مگر اینکه به یک افزایش آنتروپی خالص

بینجامد. برای مثال، فرض کنید که امکان‌پذیری واکنش شیمیایی خاصی مورد توجه ماست: آیا آهن فلزی می‌تواند در هوا آتش بگیرد؟ آیا می‌توان کاتالیزوری برای تجزیهٔ آب به گازهای هیدروژن و اکسیژن یافت؟ در خواهیم یافت که پیشگویی تغییر آنتروپی خالص که اگر واکنش مورد نظر رخ دهد به‌وقوع خواهد پیوست، از تعیین آزمایشگاهی انرژیها و آنتروپیهای تک‌تک گونه‌های شیمیایی حاضر، امکان‌پذیر است. از این اصل که آنتروپی خالص می‌تواند فقط افزایش یابد و هرگز کاهش نمی‌یابد، می‌توان تعیین کرد که آیا آن واکنش خاص اصلاً می‌تواند رخ دهد، و اگر می‌تواند، هنگامی که تعادل فرامی‌رسد چه گونه‌های شیمیایی و با چه مقادیری وجود خواهند داشت. واکنشهایی که این معیار سبب افزایش آنتروپی خالص شدن را برآورده می‌سازند "از نظر ترمودینامیکی مجاز" نامیده می‌شوند.

ترمودینامیک قدرت خود را دارد، ولی محدودیتهایی نیز دارد. قوانین آن بعضی رویدادها را ممنوع و بعضی دیگر را مجاز می‌کنند، ولی به‌ما نمی‌گویند که آیا رویدادهای مجاز رخ خواهند داد یا اینکه با چه سرعتی رخ خواهند داد. برای تجزیهٔ یک مولکول لازم است از جایی انرژی تأمین شود؛ اینکه چقدر انرژی لازم است، آیا آن‌قدر انرژی در مولکولهای مجاور موجود است، و اینکه با چه سرعتی تأمین می‌شود، همه تعیین می‌کنند که واکنش با چه سرعتی پیش خواهد رفت، ولی اینها پرسشهایی نیستند که ترمودینامیک بتواند پاسخ دهد.

در اینجا ما دو مثال از واکنشهای شیمیایی را تشریح خواهیم کرد که از نظر ترمودینامیک مجازند ولی بسیار کند رخ می‌دهند یا ابدأً رخ نمی‌دهند: تولید الماس، و امکان آتش گرفتن جو. توضیح خواهیم داد که چرا این قدر کند هستند، و (با فرض اینکه می‌خواهیم سرعت بگیرند) برای سرعت گرفتن آنها چه‌کار می‌توان کرد. سپس دربارهٔ مفهوم تعادل شیمیایی بحث خواهیم کرد: این حقیقت که برای واکنشهای شیمیایی شامل گازها یا مواد محلول، هنگامی که تعادل فرامی‌رسد واکنش هرگز کامل نیست. مواد واکنشگر هرگز تماماً برای تشکیل محصولات مورد نیاز مصرف نمی‌شوند، بلکه مواد واکنشگر و محصولات هر دو همزمان وجود دارند. مثالهای تعادل شیمیایی که ما در نظر خواهیم گرفت جوشش نوشابه‌های گازدار، انتقال اکسیژن به‌وسیلهٔ خون، و عملکرد کورهٔ بلند را در بر دارند.

تغییر فیزیکی و شیمیایی

هنگامی که دمای یک میلهٔ آهنی را افزایش می‌دهیم، ویژگیهای آن کمی تغییر می‌کند: کمی منبسط می‌شود، مقاومت الکتریکی آن کمی تغییر می‌کند، و همین‌طور مقاومت کشسانی آن در مقابل خم شدن کمی تغییر می‌کند. این تغییرات شدید نیستند، و میله پس از آنکه گرم شده‌است به همان صورت به‌نظر می‌رسد. چنین تغییرات تدریجی در ویژگیها را تغییرات "فیزیکی" می‌نامند. افزایش

دما یک راه برای ایجاد تغییر فیزیکی است؛ راههای دیگر شامل افزایش فشار روی جسم، کشیدن یا پیچاندن آن، و قرار دادن آن در معرض نیروهای الکتریکی یا مکانیکی است.

در مقابل، تغییر شیمیایی شدید است. ویژگیها و ظاهر موادی که واکنش شیمیایی پیدا کرده‌اند غالباً کاملاً متفاوت از موادی است که ما با آنها شروع کردیم. آهن هنگامی که زنگ می‌زند ظاهر و ویژگیهای فلزی خود را از دست می‌دهد و به پودر قرمز-قهوه‌ای تبدیل می‌شود. چوب هنگامی که می‌سوزد، فقط مقدار کمی خاکستر باقی می‌گذارد. بقیه آن به گازها تبدیل می‌شود. اسید هیدروکلریک تند و خورنده با سود، ماده‌ای که با احتیاط برای پاک کردن لوله‌های فاضلاب گرفته به کار می‌بریم، واکنش می‌کند تا نمک طعام معمولی تشکیل دهد.

فرایندهایی مانند ذوب شدن جامدات، جوشیدن مایعات و تشکیل محلولهای یک ماده در ماده دیگر را مشکلتر می‌توان به عنوان شیمیایی یا فیزیکی رده‌بندی کرد؛ گاه آنها شکسته شدن مولکولها را در بر دارند و گاه ندارند. ما آنها را بدون توجه خاصی به عنوان تغییرات شیمیایی در نظر خواهیم گرفت، زیرا این کار راحت‌تر است.

تغییرات شیمیایی، چنانکه قبلاً گفتیم، معمولاً شامل شکسته شدن مولکولها و تشکیل مولکولهای جدید از میان این تکه‌هاست. مولکول چیست، و چه چیزی اجزای آن را با یکدیگر نگه می‌دارد؟ حتی کسانی که هرگز درسی در شیمی نگذرانده‌اند با بعضی نامهای شیمیایی، مانند گوگرد دی‌اکسید و کربن مونوکسید، و حتی بعضی فرمولهای شیمیایی، مانند SO_2 و CO ، آشنا هستند. هم این نامها و هم فرمولها ساختار اتمی مواد را نشان می‌دهند: یک اتم گوگرد و دو اتم اکسیژن در اولی، و یک اتم کربن و یک اتم اکسیژن در دومی. تقریباً یک‌صد نوع متفاوت اتم وجود دارد، و با ترکیب آنها مولکولها تشکیل می‌شوند، که موجودات کمابیش پایداری هستند که اجزای آنها با نیروهای نسبتاً قوی با منشأ الکتریکی به نام پیوندهای شیمیایی کنار هم نگه داشته می‌شوند. در مواد به لحاظ شیمیایی خالص، همه مولکولها یکسان‌اند — آنها از تعداد دقیقاً یکسانی اتم از هر نوع تشکیل می‌شوند، که به طریقی به یکدیگر وصل شده‌اند. ما اینها را با نامها یا فرمولهای شیمیایی، مانند آنهايي که قبلاً ذکر شد، یا با نامهای متداول، الکل، بنزن، شکر، و آب می‌شناسیم.

بعضی مولکولها، مانند پروتئینها یا نوکلئیک اسیدها، دهها یا صدها هزار اتم دارند. برای مقاصد این فصل لازم است عمده‌تاً مولکولهای ساده را در نظر بگیریم، که از چند اتم تشکیل شده‌اند، مانند CO_2 ، H_2O (کربن دی‌اکسید)، یا CO (کربن مونوکسید). بیشتر موادی که معمولاً با آنها مواجه می‌شویم، مانند این مثالها، از دو یا چند نوع متفاوت از اتمها تشکیل شده‌اند، ولی بعضی مواد از فقط یک نوع اتم تشکیل می‌شوند. اینها را به‌عنوان عناصر می‌شناسیم، مانند فلزات آهن، مس، و طلا، گازهای هیدروژن، هلیوم، اکسیژن، و نیتروژن، و جامدات کربن و گوگرد. در بعضی عناصر گازی اتمها با پیوند شیمیایی به یکدیگر متصل نمی‌شوند؛ هلیوم (He) یکی از آنهاست. در مورد اینها

تمایزی میان اتم و مولکول وجود ندارد. بیشتر عناصر گازی، اما، به صورت مولکولهای متشکل از دو اتم یکسان با پیوند شیمیایی وجود دارند، همانطور که نمادهای شیمیایی آنها، مثلاً H_2 ، O_2 ، و N_2 ، نشان می‌دهند.

آیا واکنشهای "از نظر ترمودینامیکی مجاز" باید رخ دهند؟

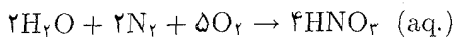
ما میان واکنشهایی که از نظر ترمودینامیکی مجازند (آنهايي که اگر رخ دهند به افزایش آنتروپی خالص می‌انجامند) و آنهايي که واقعاً رخ می‌دهند، فرق قائل شده‌ایم. نشان داده شده است که همه واکنشهای شیمیایی که واقعاً رخ می‌دهند و از نظر ترمودینامیکی بررسی شده‌اند، به یک افزایش آنتروپی خالص می‌انجامند، که یکی از انواع بسیار شواهد تجربی است که قانون دوم را تأیید می‌کنند. اما، مثالهای بسیاری از واکنشها وجود دارد که مجازند ولی رخ نمی‌دهند، یا دست‌کم به آسانی رخ نمی‌دهند.

جزء سازنده فعال در دینامیت نیتروگلیسرین، یک ترکیب شیمیایی از هیدروژن، اکسیژن، کربن، و نیتروژن، است. انفجار واکنشی بسیار سریع است که تشکیل مقادیر نسبتاً زیادی از محصولات گازی به همراه دارد: در مورد دینامیت، بخار آب، کربن دی‌اکسید، و اکسیدهای نیتروژن ایجاد می‌شوند. ترمودینامیک به ما می‌گوید که چگونه انرژیها و آنتروپیهای هم نیتروگلیسرین و هم محصولات تجزیه آن را اندازه بگیریم، و در نتیجه بتوانیم، حتی بدون منفجر کردن نیتروگلیسرین، حساب کنیم که آنتروپی کل، هم آنتروپی مواد شیمیایی درگیر و هم آنتروپی محیطی که در آن انفجار صورت می‌گیرد، به سبب واکنش چقدر افزایش می‌یابد. از این رو واکنش از نظر ترمودینامیکی مجاز است. اما دانستن اینکه واکنش مجاز است به این پرسش پاسخ نمی‌دهد، که "آیا واکنش به آهستگی رخ می‌دهد، یا به صورت انفجاری، یا اینکه اصلاً رخ نمی‌دهد؟"

به هیچ وجه عجیب نیست که ترمودینامیک تجزیه نیتروگلیسرین را "مجاز می‌داند" هر چه باشد، ما قبل از آنکه هر تغییر آنتروپی را اندازه بگیریم می‌دانستیم که دینامیت "انفجاری" است. ما به مثال قانع‌کننده‌تری نیاز داریم.

آیا جو می‌تواند آتش بگیرد؟

حال امکان واکنشی بین نیتروژن و اکسیژن هوا و آبهای اقیانوسها را برای ایجاد یک محلول رقیق نیتریک اسید در نظر می‌گیریم. معادله شیمیایی این واکنش چنین است:



HNO_3 نماد نیتریک اسید است با علامت اختصاری $aq.$ برای "آبی" است، که نشان می‌دهد که در این واکنش نیتریک اسید را به صورت حل شده در آب، آب اقیانوسها، در نظر می‌گیریم. تقریباً ۲۰ درصد از مولکولهای هوا اکسیژن (O_2)، و بیشتر باقیمانده نیتروژن (N_2) است. بیش از مقدار کافی نیتروژن و آب اقیانوس برای مصرف همهٔ اکسیژن جو در این واکنش وجود دارد. این واکنش، اگر رخ دهد، به معنی، اگر نه پایان همهٔ زندگی روی زمین، پایان بیشتر آن خواهد بود، لذا مطرح کردن امکان ترمودینامیکی آن چیزی بیش از یک علاقهٔ زودگذر است. این حقیقت که این حادثه طی ۵ بلیون سال تاریخ زمین رخ نداده است ممکن است حاکی از آن باشد که این امر غیرممکن است، ولی متأسفانه تعیین مستقیم آنروپها و انرژیهای گونه‌های شیمیایی متفاوت درگیر نشان می‌دهد که این واکنش به افزایش آنروپی خالص زیادی می‌انجامد. در نتیجه از نظر ترمودینامیکی مجاز است. پس چرا رخ نداده است؟ چه چیزی می‌تواند سبب رخ دادن آن شود؟ اینها پرسشهایی هستند که ترمودینامیک به آنها پاسخ نمی‌دهد. پاسخ باید در جای دیگری جستجو شود.

شواهد شیمیایی و طیفی نشان می‌دهند که نیرویی که دو اتم نیتروژن را در مولکول N_2 کنار هم نگه می‌دارد بسیار قوی است. جدا کردن آنها برای اینکه بتوانند با اتمهای دیگر واکنش کنند نیاز به انرژی ورودی تقریباً دو برابر انرژی لازم برای جدا کردن اتمهای اکسیژن در مولکول O_2 دارد. "ثبیت" شیمیایی نیتروژن از هوا - ترکیب آن با عناصر دیگر به طوری که بتوان آن را برای بعضی نیازهای انسان مانند کود (شیمیایی) و مواد منفجره به کار برد - با مشکل توأم بوده است. شیمی-فیزیکدان آلمانی فریتس هابر^۱ جایزهٔ نوبل ۱۹۱۸ را به خاطر ابداع یک روش صنعتی ترکیب نیتروژن و هیدروژن برای تشکیل آمونیاک (NH_3) دریافت کرد. این واکنش اگر قرار باشد اصلاً صورت بگیرد به دماها و فشارهای بالا نیاز دارد، اگرچه بدون آنها نیز از نظر ترمودینامیکی مجاز است.

جرقه‌های الکتریکی (و از این رو آذرخش) و انفجارهای هسته‌ای مقادیر کمی از اکسیدهای نیتروژن ایجاد می‌کنند، ولی هیچ‌کدام از اینها تا کنون جو را آتش نزده‌اند. قبل از آنکه از این تضمین اطمینان بخش که ما در امانیم احساس آرامش کنیم، باید بدانیم که باکتریایی که به صورت غده روی ریشه‌های بعضی گیاهان نشنی (نخود، لوبیا، عدس، یونجه) همزیستی دارند نیتروژن را بدون کمک دما و فشارهای بالا تثبیت می‌کنند. باکتریها آنزیمهایی ایجاد می‌کنند که واکنش را سرعت می‌بخشند: باید امیدوار باشیم که هیچ کاتالیزوری سهواً ایجاد نشود که سبب شود واکنش به صورت کنترل نشده‌ای پیشروی کند.

واکنش هیدروژن و اکسیژن برای تشکیل آب از نظر ترمودینامیکی مجاز است، که تعجب‌آور نیست. این دو گاز می‌توانند در یک ظرف مخلوط شوند و مدت زیادی بدون هیچ واکنش آشکاری

سینتیک شیمیایی

تقریباً همه واکنشهای شیمیایی در دماهای بالاتر سریعتر صورت می‌گیرند. معمولاً، آهنگ واکنشها به ازای هر 10°C افزایش دما دو برابر یا بیش از آن می‌شود. چرا چنین باید باشد؟ برای شکستن یک مولکول، که نخستین قدم در بیشتر واکنشهای شیمیایی است، باید بر نیروهای قوی که آنها را در مولکول به یکدیگر پیوند می‌دهد، غلبه کرد. این بدین معناست که باید کار انجام داد، و انرژی پتانسیل آنها بدین وسیله افزایش می‌یابد. ما نمی‌توانیم چنگکهای را به درون مولکولها برده و آنها را از هم جدا کنیم. به جای این کار، باید به انرژی جنبشی ناشی از برخورد مولکولها اتکا کنیم که آنها را با ضربه جدا سازد. برخوردهای مولکولی زیادند، ولی انرژی لازم برای به انجام رساندن این کار اغلب بسیار بالاست، و فقط بخش کوچکی از مولکولهای متحرک انرژی کافی را دارند. هر چه دما بالاتر باشد، نسبت مولکولهای متحرک سریع بیشتر است، و برخورد با مولکول دارای انرژی جنبشی کافی برای قطع کردن پیوند شیمیایی تعیین‌کننده محتملتر می‌شود. به این دلیل است که واکنشهای شیمیایی در دماهای بالاتر سریعتر صورت می‌گیرند.

تقریباً همه واکنشهای شیمیایی با یک انرژی ورودی به مولکول آغاز می‌شوند، ولی فرایند به آنجا ختم نمی‌شود: هنگامی که تکه‌های مولکولی بازترکیب می‌شوند تا مولکول جدید را تشکیل دهند، معمولاً یک انرژی خروجی وجود دارد که بر اثر برخورد به مولکولهای مجاور منتقل می‌شود، و این انرژی خروجی ممکن است از ورودی لازم برای ایجاد واکنش در مولکولها در ابتدای کار، تجاوز کند. در این شرایط، انرژی لازم برای آنکه مولکولهای مجاور نیز واکنش کنند می‌تواند از انرژی خروجی خالص مولکولهایی که تازه واکنش کرده‌اند، تأمین شود. اگر انرژی خروجی کافی برای واکنش کردن یک مولکول مجاور وجود داشته باشد، شرایط رخدادن یک "واکنش زنجیره‌ای" شیمیایی را داریم. اگر انرژی خروجی برای واکنش کردن بیش از یک مولکول مجاور کافی باشد، ممکن است به یک انفجار، همانند انفجار نیتروگلیسرین، برسیم. این مطلب که واکنشها در دماهای بالاتر سریعتر می‌شوند راه ساده‌ای برای رخداد سریع آنها در صورت نیاز ارائه می‌دهد: گرم کردن آنها هنگامی که این امر ممکن و عملی است، بسیار مؤثر است، ولی مواقعی هست که دماهای بالا آثار نامطلوبی دارند. بسیاری از واکنشهای شیمیایی که در موجودات زنده رخ می‌دهند و آنهایی که برای بقا و عملکرد آنها لازم‌اند در دماهای عادی بدن با سرعت کافی برای حفظ زندگی رخ نمی‌دهند. ولی ما امکان افزایش دماهای بدن به اندازه 50° یا 100° درجه را برای سریع کردن آنها نداریم.

ولی، موادی به نام کاتالیزور وجود دارند که سبب می‌شوند واکنشهای شیمیایی سریعتر صورت گیرند. "پس سوز کاتالیزوری" که در خودروها برای کاهش آلودگی هوا به کار می‌رود شامل یک کاتالیزور جامد است که واکنش اکسیژن با محصولات گازی احتراق ناقص بنزین از موتور را جهت ایجاد کربن دیوکسید و آب تسهیل می‌کند. واکنشهایی که زندگی را ممکن می‌سازند تحت تأثیر کاتالیزوری مولکولهای پروتئینی خاصی به نام آنزیم‌اند که کارشان را در دماهای عادی بدن انجام می‌دهند. یک مثال پپسین است، که آنزیمی گوارشی است که شکسته شدن مولکولهای پروتئینی بزرگ به آمینواسیدهای سازنده آنها را سرعت می‌بخشد. یک ویژگی مهم کاتالیزورها این است که با آنکه آنها زمان رسیدن به حالت تعادل را کوتاه می‌کنند، اثر دیگری بر آن نمی‌گذارند. ویژگیهای هر دستگاه در حالت تعادل، خواه به کمک یک کاتالیزور به آن برسد خواه نرسد، یکسان است. و اینکه کاتالیزورها در واکنش مصرف نمی‌شوند، لذا می‌توان آنها را بازیابی کرد و بارها به کار برد.

مطالعه اینکه واکنشها با چه سرعتی صورت می‌گیرند، و آنها را چقدر می‌توان سریع یا کند کرد، سینتیک شیمیایی نامیده می‌شود.

بمانند، درست همان کاری که نیتروژن و اکسیژن می‌کنند. ولی مخلوط هیدروژن-اکسیژن از جو زمین حساستر است. یک جرقه، یک شعله، یا کاتالیزوری، مانند یک تکه پلاتین می‌تواند یک واکنش انفجاری به وقوع برساند که آب (H_2O) ایجاد کند.

ساخت الماسها

الماس و گرافیت (که آن را به عنوان "مغز مداد" در مذاکرات می‌شناسیم) هر دو شکلهایی از عنصر کربن‌اند. می‌توان با اندازه‌گیری ویژگیهای ترمودینامیکی هر کدام نشان داد که هنگامی که همه کربن به شکل گرافیت است، آنتروپی کل در دماها و فشارهای عادی بیشتر است. می‌گویند گرافیت شکل "پایدار ترمودینامیکی" در شرایط عادی است.

برطبق قانون دوم، الماسها به این ترتیب می‌توانند خودبه‌خود به گرافیت تبدیل شوند؛ خوشبختانه آنها بجز در دماهای بسیار بالا چنین نمی‌کنند. همان عاملی که نیتروژن را غیرفعال می‌کند در اینجا نیز عمل می‌کند: نیروهای بسیار قوی اتمهای کربن را در الماس کنار هم نگه می‌دارند، همان نیروهای قوی که الماسها را معیار سختی می‌کنند. یک تحلیل ترمودینامیکی بسیار شبیه تحلیلی که کلورین برای اثر فشار روی ذوب یخ به کار برد. نشان می‌دهد که فشار بالا بر ویژگیهای ترمودینامیکی گرافیت و الماس به گونه‌ای اثر می‌گذارد که هنگامی که کربن به شکل الماس است آنتروپی کل را بیشتر می‌کند، یعنی فشار بالا قادر است گرافیت را به الماس تبدیل کند. به طور مشخص، فشار تقریباً

۱۵۰۰۰ atm باید این کار را در دماهای عادی بکند. این فشار بالاست، ولی کاملاً در حدود توانایی آزمایشگاههای جدید است: متأسفانه، این روش به نتیجه نمی‌رسد. مشکل این است که نیروهایی که اتمهای کربن را حتی در ماده‌ی نرمتر گرافیت کنار هم نگه می‌دارند آن قدر قوی‌اند که نمی‌گذارند آنها با آهنک قابل ملاحظه‌ای در دمای اتاق به صورت الماس بازآرایی شوند (نرمی گرافیت، به دلایلی که در اینجا ارائه نخواهیم کرد، یک معیار گمراه‌کننده برای شدت نیروهای بین اتمهای کربن است). دماهای بالاتر سبب می‌شوند انرژی جنبشی بیشتر آنها بر این نیروها غلبه کنند، ولی یک تحلیل ترمودینامیکی نشان می‌دهد که هر چه دما بالاتر باشد، فشار لازم برای وارونسازی پایداری بالاتر است. با وجود این، به کمک یک فناوری جدید که فشار بالا و دمای بالا را ترکیب می‌کند به این کار دست زدند. در آزمایشگاه شرکت جنرال الکتریک در ۱۹۶۰، در فشارهای ۶۰۰۰۰ atm - ۵۰ و دماهای تقریباً 1500°C موفقیت حاصل شد. دماهای بالا به اتمهای کربن گرافیت انرژی جنبشی کافی برای غلبه بر نیروهای قوی نگهدارنده آنها در کنار هم را می‌داد. وقتی که الماسها شکل گرفتند، سرد کردن سریع مانع از بازگشت آنها به گرافیت به هنگام برداشته شدن فشار شد. الماسهایی که در ابتدا ساخته شدند کیفیت جواهر را نداشتند، اما برای مقاصد صنعتی، مانند ساییدن و جلا دادن، مفید بودند، و همانند الماسهای طبیعی "ابدی"‌اند. اصلاح این روند ساخت الماسهای با کیفیت جواهر را میسر ساخته است. در زیر زمین، طی تاریخچه‌های زمین‌شناختی لایه‌هایی که در آنها الماسهای طبیعی یافت شده‌اند، شرایط حتی حادثتری از دما و فشار باید ایجاد شده باشد.

تعداد

جامدات و مایعات

واکنش گرافیت به الماس و واکنش یخ به آب ویژگیهای مشترکی دارند. در هر دو یک ماده خالص در یک شکل (گرافیت یا یخ) به شکل دیگری از ماده به همان خالصی (الماس یا آب) تبدیل می‌شود. در هر دو واکنش، اینکه کدام یک از دو شکل از نظر ترمودینامیکی پایدار است به دما و فشار خارجی بستگی دارد. در فشار جو و زیر نقطه ذوب 0°C ، هنگامی که همه آب یخ می‌زند، آنتروپی کل بیشتر است؛ بنابراین یخ در زیر 0°C شکل پایدار است، و در حالت تعادل فقط یخ وجود دارد. با آنکه می‌توان آب مایع را تا زیر 0°C سرد کرد و آن را برای مدت‌های طولانی از زمان در این حالت غیرتعادل ابرسرد نگه داشت، ناپایداری آن به هنگامی که یک بلور کوچک یخ (یا ماده معین دیگری، مانند نقره دیدید، که به عنوان مرکز تبلور عمل می‌کند) در آن می‌اندازیم، آشکار می‌شود؛ تبلور سریع یخ در پی می‌آید. در بالای نقطه ذوب آنتروپی کل با آب مایع بالاتر است؛ از این رو در حالت تعادل فقط آب مایع موجود است. فقط دقیقاً در دمای ذوب است که هر دو شکل می‌توانند همزمان در تعادل وجود داشته باشند.

ترمودینامیک الماسها

واکنش گرافیت-الماس به طور کلی نشان می‌دهد که چگونه به کمک ترمودینامیک می‌توان گفت که در حالت تعادل باید چه انتظاری داشته باشیم. آنتروپیهای الماس و گرافیت در آزمایشگاه با اندازه‌گیری گرمای ویژه (نسبت گرمای ورودی به افزایش دمای ایجاد شده؛ فصلهای ۳ و ۵ را ببینید) هر ماده تعیین می‌شود. از اطلاعات دربارهٔ چگونگی تغییر گرمای ویژه از صفر مطلق تا دمای اتاق، می‌توان آنتروپی مواد را حساب کرد. نتیجه می‌شود که آنتروپی الماس در کیلوگرم (۲۵۳٫۲۵ ژول بر کلوین در ۲۹۸K و ۱atm) به نحو چشمگیری نسبت به گرافیت (۴۷۴٫۵۰ ژول بر کلوین) کمتر است. این مطلب به خودی خود ممکن است این انتظار را به وجود آورد که الماس در این دما و فشار از نظر ترمودینامیکی کمتر پایدار باشد، که اتفاقاً درست است، ولی محاسبه تا اینجا ناقص است.

بخش دیگری نیز در تغییر آنتروپی خالص سهم دارد: تغییر در آنتروپی محیط که از گرمای بیرون داده شده یا جذب شده در تبدیل از یک شکل به شکل دیگر ناشی می‌شود. اگر گرما به بیرون داده شود، آنتروپی محیط افزایش می‌یابد؛ و اگر گرما جذب شود، کاهش می‌یابد. از قانون اول می‌توان نشان داد که هنگامی که گرافیت به الماس تبدیل می‌شود مقدار گرمای جذب شده را می‌توان دقیقاً با یک روش غیرمستقیم اندازه گرفت، روشی که عملاً نیاز به تبدیل گرافیت به الماس ندارد. به طور خلاصه، هم گرافیت و هم الماس می‌توانند در اکسیژن بسوزند و کربن دیوکسید تشکیل دهند، و گذار میان الماس و گرانیت نسبت به گرافیت در هر کیلوگرم گرمای خروجی بیشتری دارد، که نشان می‌دهد انرژی آن کمی بیشتر است. لازم نیست مقادیر زیادی الماس بسوزانیم تا این اختلاف انرژی را دقیقاً اندازه‌گیری کنیم.

از چنین اندازه‌گیریهای انرژی معلوم شده است که برای تبدیل هر کیلوگرم گرافیت به الماس ۱۵۸۰۰۰ ژول انرژی از محیط جذب می‌شود. بنابراین کاهش آنتروپی محیط چنین است

$$\text{کلوین/ژول} = \frac{۱۵۸۰۰۰ \text{ ژول}}{۲۹۸ \text{ کلوین}} = ۵۳۰٫۲۰$$

از آنجا که آنتروپی کربن در شکل گرافیت از آنتروپی کربن در شکل الماس بیشتر است، کاهش آنتروپی در کربن نیز وجود دارد. به طور دقیق، کاهش $۲۷۱٫۲۵ \text{ J/K} = ۲۵۳٫۲۵ - ۴۷۴٫۵۰$ وجود دارد. کاهش کل آنتروپی به این ترتیب $۸۰۱٫۴۵ \text{ J/K} = ۲۷۱٫۲۵ + ۵۳۰٫۲۰$ به ازای هر یک کیلوگرم گرافیت تبدیل شده است. این مطلب بیانگر آن است که واکنش گرافیت برای

تشکیل الماس در این دما (۲۹۸K) و فشار (۱atm) غیرممکن است. نتیجه می شود که واکنش الماس برای تشکیل گرافیت از نظر ترمودینامیکی مجاز است. محاسبه تغییرات آنتروپی و انرژی در فشارها و دماهای بالا تعمیم سراسر است، گرچه کمی پیچیده تر، این روند است.

اگر کربن همیشه به سرعت پس از تغییرات دما یا فشار به تعادل می رسد، گذار بین گرافیت و الماس نیز همین طور رفتار می کرد. فقط یکی از این دو شکل وجود خواهد داشت، مگر اینکه دقیقاً در دما و فشار گذار باشیم. چون کربن به سرعت به تعادل نمی رسد، یک مداد گرافیتی و یک حلقه الماسی همزمان در یک اتاق معمولی می توانند وجود داشته باشند. این امر نقض قانون دوم نیست، فقط نمونه ای از محدودیتهای آن است.

تحلیل ترمودینامیکی نوشابه گازدار

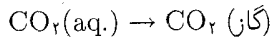
حال توجه خود را از این مطلب که چرا تعادل شیمیایی گاه به آهستگی فرامی رسد یا اصلاً به وجود نمی آید، به بررسی شرایطی که با رسیدن تعادل شیمیایی حاکم می شود معطوف می کنیم.

تیزی گذارهای بالا از ۱۰۰ درصد یخ به ۱۰۰ درصد آب به هنگام بالا رفتن دما به اندازه کسر کوچکی از یک درجه در بیشتر واکنشهای شیمیایی معمول نیست. یک بطری نوشابه گازدار را در دمای اتاق در نظر بگیرید. ما دو "حالت" در بطری می بینیم، حالت مایع، عمدتاً آب، و حالت گاز در فضای بالای مایع. حالت گاز عمدتاً گاز کربنیک، با کمی هوا و کمی بخار آب، است. یک آزمایش ساده - باز کردن تشک - فوراً به انبساط کوچک انفجاری گاز (با صدای "پاق") می انجامد، که جوشش حبابهای گاز از درون مایع را به دنبال دارد. می توان نتیجه گرفت که، اولاً، فشار گاز بیش از فشار جو بیرون است و، ثانیاً، گازی که می جوشد باید در مایع حل شده بوده باشد. قبل از برداشتن تشک، محتویات بطری در تعادل بود. گاز کربنیک بین حالتهای گازی و محلول به گونه ای توزیع شده بود که آنتروپی کل (شامل هم محتویات بطری و هم محیط بیرون) بزرگترین مقدار ممکن را دارا بود. باز کردن تشک دارای اثر اولیه کاهش فشار گاز کربنیک است تا تقریباً ۱ اتمسفر است: فشار نوعی در بطریهای باز نشده نوشابه گازدار در دمای اتاق (۲۵°C) تقریباً ۳ تا ۴ اتمسفر است. زمانی که فشار کاهش می یابد، گاز کربنیک حل شده در مایع دیگر در تعادل با حالت گازی نیست و به تشکیل حبابهای گاز تمایل پیدا می کند. تعادل فوراً فرامی رسد. ما از نوشیدن نوشابه گازدار به این دلیل لذت می بریم که با هر جرعه بیشتر گاز کربنیک حل شده، با ساختن حبابهای غلغلک دهنده، می جوشد و سرانجام نوشابه باز شده بدون گاز می شود؛ هنگامی که تعادل جدیدی بین گاز کربنیک حل شده و فشار کم گاز کربنیک در هوای محیط فرامی رسد، دیگر هیچ حبابی در دهانهای ما تشکیل نمی شود.

تعادل با گازها یا مواد حل شده

خواه کربن دیوکسید در حالت گازی باشد یا در حالت حل شده، غلظت آن — تعداد مولکولهای CO_2 در یک حجم معین، مانند یک لیتر — هنگامی که واکنش صورت می‌گیرد می‌تواند تغییر کند، و آنتروپی ماده حل شده یا گاز تحت تأثیر غلظت آن قرار می‌گیرد. این امر متغیر جدیدی در مسئله وارد می‌کند. آنتروپیهای هر گرم ماده خالص مانند یخ یا گرافیت تحت تأثیر دما و فشار قرار می‌گیرند؛ آنتروپیهای هر گرم گاز و ماده حل شده افزون بر آن با تغییر غلظتهایشان تغییر می‌کنند. تحلیل کامل ترمودینامیکی نشان می‌دهد که تغییرات دما یا فشار خارج وارد بر دستگاهی که در آن غلظتها می‌توانند تغییر کنند فقط تغییراتی در حالت آن ایجاد می‌کنند، که برخلاف تغییرات شدید ذوب، تبخیر، یا تبدیل گرافیت به الماس، تدریجی است.

جوشش گاز کربنیک درست یک چنین تغییر تدریجی است. هنگامی که واکنش رخ می‌دهد:

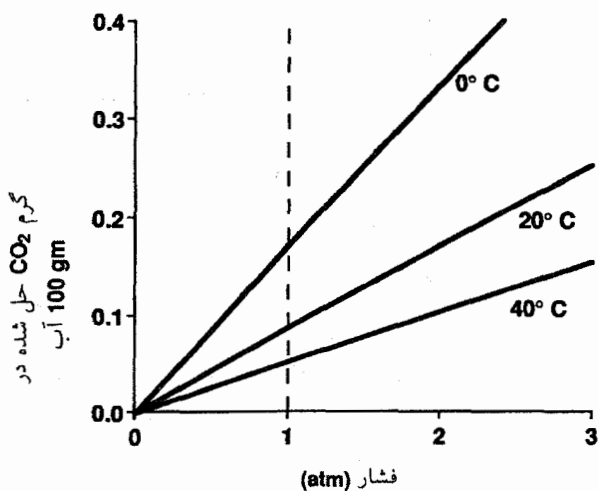


غلظت CO_2 در حالت مایع کاهش، و فشار آن در حالت گاز افزایش می‌یابد. چه وقت آنتروپی کل بیشترین مقدار ممکن خود را دارد؟ این هم به غلظت CO_2 در مایع و هم به فشار گاز بالای مایع بستگی دارد. به‌طور کلی آنتروپی هر ماده در شکل گازی (در همان دما) از آنتروپی آن به‌هنگامی که در مایعی حل شده است، بیشتر است، ولی هنگامی که گاز کربنیک حل شده برای تشکیل گاز می‌جوشد، از محیط اطراف گرما جذب می‌شود، که آنتروپی محیط را کاهش می‌دهد. در نتیجه یک نوع کشمکش بین این دو اثر برای تغییر آنتروپی خالص وجود دارد، و تحلیل ترمودینامیکی فرایند نوشابه‌گازدار ساختن نشان می‌دهد که در تعادل غلظت گاز کربنیک حل شده در فشارهای بالاتر گاز بالای مایع، بیشتر است. رابطه یک تناسب ساده است:

$$\frac{\text{غلظت } \text{CO}_2(\text{aq.})}{\text{فشار } \text{CO}_2(\text{گاز})} = \text{یک "ثابت"}$$

چون این رابطه به دما بستگی دارد، "ثابت" فقط وقتی ثابت است که دما ثابت بماند. در شکل ۱۱-۱ نشان می‌دهیم که چگونه غلظت CO_2 تعادل، برحسب گرم در لیتر آب، با فشار گاز، برحسب اتمسفر، در چند دمای متفاوت تغییر می‌کند. می‌توان تعادل را در هر فشار CO_2 داشت به شرط آنکه غلظت در آب مقداری باشد که در شکل برای فشار مورد نظر داده شده است.

بالا بردن دما مقدار CO_2 حل شده را برای هر فشار گاز CO_2 معین کاهش می‌دهد — به بیان دیگر، مقدار عددی "ثابت" هنگامی که دما افزایش می‌یابد، کم می‌شود. بنابراین گرم کردن CO_2

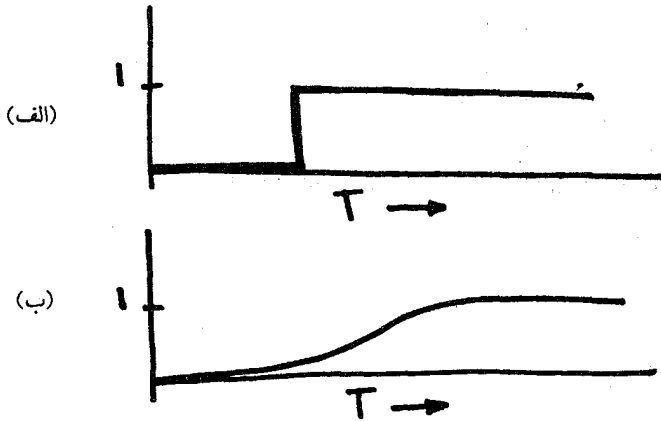


شکل ۱۱-۱ انحلالپذیری گاز کربنیک در آب.

انحلالپذیری گاز کربنیک در آب با فشار گاز بالای آب تغییر می‌کند. تغییرات در سه دمای متفاوت نشان داده شده است؛ هر چه دما پایینتر باشد، گاز کربنیک بیشتری در هر فشار معین حل می‌شود. منحنی همچنین نشان می‌دهد که چرا نوشابه‌های گازدار هنگامی که یک بطری گرم باز می‌شود کف می‌کند یا می‌باشد. در دماهای بالاتر، CO₂ در هر فشار معین کمتر در آب حل می‌شود. بنابراین، در بطریهای بسته گرم کردن سبب می‌شود مقداری از گاز حل شده به حالت گازی درآید، که فشار را افزایش می‌دهد، ولی مقدار حل شده باز هم بیشتر از مقدارش در حالت تعادل با نوشابه سرد خواهد بود. هنگامی که در بطری برداشته می‌شود، مقداری که می‌جوشد به همین نسبت بیشتر است.

را کمتر قابل حل در آب می‌کند و در نتیجه فشار گاز را افزایش می‌دهد. این ویژگی مجموعه CO₂-آب را می‌توان، همان‌طور که جیمز جویس در داستان کوتاهش "Ivy Day in the Committee Room" نوشت، به‌کار برد. در این داستان گروهی از مردان با بطریهای آبجوی دارای در چوب‌پنبه‌ای و بدون چوب‌پنبه‌کش چوب‌پنبه‌ها را با گذاشتن بطریها نزدیک آتش بیرون می‌آورند. ترمودینامیک نه تنها نشان می‌دهد که این کاهش انحلالپذیری بر اثر افزایش دما نتیجه این واقعیت است که هنگامی که گاز می‌جوشد از محیط گرما جذب می‌شود، بلکه معادله‌ای نیز به‌دست می‌دهد که کاهش انحلالپذیری را از مقدار گرمای جذب‌شده به‌صورت کمی پیش‌بینی می‌کند، معادله‌ای که همان‌قدر سودمند و همان‌قدر برای انواع زیادی از مسائل کاربردی است که معادله پیش‌بینی اثر فشار روی نقطه ذوب جامدات (فصل ۶ را ببینید).

برخلاف تعادل یخ-آب، بالا بردن دما، سبب نمی‌شود در یک دمای خاص، همه CO₂ حل



شکل ۱۱-۲ جابه‌جایی تدریجی تعادل شیمیایی.

یخ در گستره‌ای از دماها به تدریج ذوب نمی‌شود؛ در عوض، مطابق شکل (الف)، در یک دما کاملاً آب می‌شود. بر خلاف آن، کربن دی‌اکسید در یک بطری بسته به صورت هم‌گاز و هم ماده‌ی حل شده وجود دارد، و انحلال‌پذیری آن در آب هنگامی که دما افزایش می‌یابد به تدریج کم می‌شود. این ماده در دمای معین به‌طور ناگهانی و انفجاری نمی‌جوشد. نتیجه، مطابق شکل (ب)، این است که با افزایش دما فشار گاز در بطری به تدریج افزایش می‌یابد. (در هر دو منحنی، محور قائم کسری از واکنش را که رخ داده است، نشان می‌دهد.)

شده ناگهان به شکل گاز درآید. چنین حادثه‌ای در این سیستم یک کاهش آنتروپی خالص را در بر خواهد داشت. بیشترین آنتروپی ممکن، در هر دمای معین و با هر مقدار معین CO_2 در بطری، همیشه هنگامی به دست می‌آید که مقداری از CO_2 در آب حل شده، و مقداری به شکل گازی باشد. تغییر دما فقط مقادیر نسبی در هر شکل را تغییر می‌دهد، و این کار را تدریجی می‌کند. شکل ۱۱-۲ این واکنش تدریجی را با واکنش ناگهانی به هنگام ذوب یخ مقایسه می‌کند.

خلاصه اینکه، این تغییرات تدریجی با دما در غلظت CO_2 حل شده و فشار CO_2 گازی در بطری در تعادلهای شیمیایی شامل همه‌ی مواد گازی یا حل شده می‌شود.

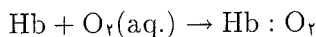
خون و آنتروپی

گازهای دیگر غیر از CO_2 نیز در مایعات حل می‌شوند، و غلظتهای آنها نیز هنگامی که فشار گاز در بالای مایع افزایش می‌یابد بیشتر می‌شوند. اکسیژن به وسیله‌ی خون در ششها جذب، و سپس به بافتهایی که در آنها به مصرف می‌رسد، منتقل می‌شود. چون خون عمدتاً آب است، ممکن است حدس بزنیم که هنگامی که فشار گاز (در ششها) بالا باشد اکسیژن در این آب حل می‌شود. خون

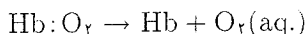
سیاهرگی که به ششها برمی‌گردد، از اکسیژن تهی شده است و حامل کربن دیوکسید است که آمادگی حل شدن بیشتری را دارد. ولی ترتیب کار چنین نیست: گاز اکسیژن نسبت به کربن دیوکسید کمتر در آب حل می‌شود—کمتر از ۱° گرم O_۲ در یک لیتر آب در فشار اکسیژن هوای محیط حل خواهد شد. بنابراین حجم خون پمپ شده به وسیله قلب باید خیلی بیشتر از آنچه واقعاً هست باشد تا O_۲ مورد نیاز بافتها را برساند.

خون به چند دلیل از آب غلیظتر است، یکی حضور گلبولهای قرمز، که به خون رنگ خاص آن را می‌دهد. گلبولها قرمزند زیرا دارای هموگلوبین‌اند، که یک پروتئین حاوی آهن است که (هنگامی که در ششها در معرض اکسیژن قرار می‌گیرند) یک ترکیب شیمیایی قرمز با اکسیژن تشکیل می‌دهند؛ این ترکیب در جایی که لازم باشد (در بافتها) تجزیه می‌شود و اکسیژن آزاد می‌کند. وجود هموگلوبین خون را قادر می‌سازد اکسیژن بسیار بیشتری از آنچه می‌تواند در یک حجم معادل آب حل شود، حمل کند. در ششها، گاز اکسیژن (در فشار تقریباً ۲atm) نخست در آب خون حل می‌شود. وقتی که حل شد، با هموگلوبین واکنش می‌کند تا ترکیب اکسیژن-هموگلوبین را تشکیل دهد. هر دو فرایند در ششها تقریباً در تعادل‌اند (شکل ۱۱-۳ را ببینید). در بافتها هیچ فاز گاز وجود ندارد: اکسیژن یا به صورت ترکیب اکسیژن-هموگلوبین است یا به صورت اکسیژن حل شده در فاز آب (خونابه). هنگامی که اکسیژن حل شده به وسیله سلولهای سوخت‌وساز بافتها مصرف می‌شود، ترکیب اکسیژن-هموگلوبین برای آزادسازی بیشتر تجزیه می‌شود. این دستگاه، اگرچه کمی پیچیده‌تر از بطری نوشابه است، مشمول تحلیل مشابهی می‌شود.

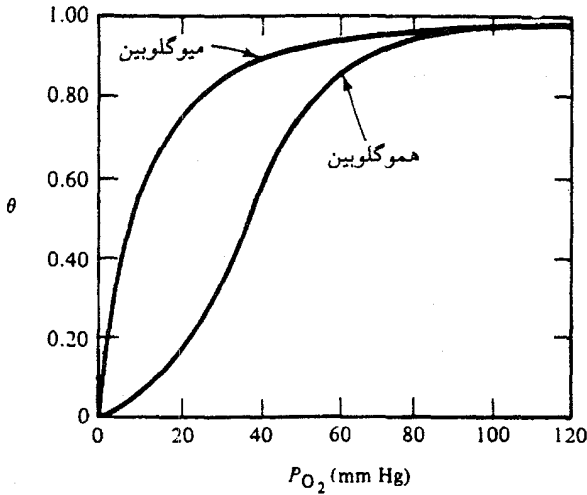
استفاده از نمادهای Hb برای مولکول هموگلوبین و O_۲: Hb برای ترکیبی که با اکسیژن می‌سازد، اجازه می‌دهد واکنش تشکیل این ترکیب را چنین بنویسیم:



O_۲(aq.) اکسیژن حل شده در آب خون است. در ترکیب اکسیژن-هموگلوبین مولکول اکسیژن به یک اتم آهن مولکول هموگلوبین پیوند می‌خورد، فرایندی که از نظر شیمیایی مانند زنگ‌زدن، و در نتیجه نوعی سوختن است. پیوند خوردن اکسیژن به هموگلوبین به آزادسازی گرما و افزایش آنتروپی در محیط اطراف می‌انجامد. در نزدیکی سلولهای سوخت‌وسازکننده، این ترکیب برای آزادسازی اکسیژن تجزیه می‌شود:



این عکس واکنش اول است. هنگامی که صورت می‌گیرد سوختن اتم آهن در هموگلوبین در نتیجه



شکل ۱۱-۳ پیوند گاز اکسیژن با پروتئینهای خون.

دو منحنی مشاهده شده تجربی برای پیوند اکسیژن به یک پروتئین خون هنگامی که فشار گاز اکسیژن تغییر می‌کند: میوگلوبین پروتئین پیوند دهنده اکسیژن در نهنگهاست، مانند هموگلوبین در انسانها. منحنی میوگلوبین از نظریه ساده‌ای برای این پیوند پیروی می‌کند، که در آن فرض می‌شود یک مولکول اکسیژن به طور کاتوره‌ای به هر مولکول میوگلوبین پیوند می‌خورد. منحنی هموگلوبین با این نظریه ساده جور در نمی‌آید. به نظر می‌رسد که در انسانها هر مولکول هموگلوبین چند جایگاه ممکن برای پیوند اکسیژن دارد؛ پیوند در یک جایگاه پیوند اکسیژن دومی را در یک جای مجاور محتملتر می‌کند. رفتار پیچیده‌تر هموگلوبین در حقیقت نیازهای زیست‌شناختی سازواره انسان را بهتر از رفتار ساده‌تر برآورده می‌سازد. θ = کسر پروتئین واکنش یافته. فشار O_2 برحسب میلیمتر جیوه اندازه‌گیری می‌شود؛ صفحه‌های ۱۷۱-۱۷۰ را ببینید).

برعکس می‌شود، و برای رخ دادن آن باید گرما از محیط اطراف گرفته شود، که در نتیجه آنتروپی در آنجا کاهش می‌یابد.

تحلیل کمی تغییرات گوناگون آنتروپی در این فرایند پیوند اکسیژن به هموگلوبین را با توافق خوبی با تجربه پیش‌بینی می‌کند. توافق بهتر وقتی به دست می‌آید که متوجه شویم که چند مولکول اکسیژن توسط یک مولکول هموگلوبین جذب می‌شود و جذب اولی جذب مولکولهای دیگر را آسانتر می‌کند.

به عبارات کیفی‌تر، خون کارش را به این صورت انجام می‌دهد:

۱. اکسیژن گازی در هوا به درون ششها تنفس می‌شود. این در فشار 2 atm است؛

۲. این اکسیژن در آب (سرم) خون حل می‌شود. هنگامی که خون در دمای طبیعی بدن انسان، 37°C ، در تعادل با هواست، غلظت اکسیژن حل شده فقط در حدود $0.5^{\circ}\text{r}^{\circ}$ گرم در لیتر است؛

۳. اکسیژن، پس از آنکه در سرم حل شد، در گلبولهای قرمز با هموگلوبین پیوند می‌خورد. به‌طور نوعی خون انسان هموگلوبین کافی برای پیوند خوردن به $3^{\circ}\text{r}^{\circ}$ گرم اکسیژن در هر لیتر را دارد؛

۴. در سلولهای سوخت‌وسازکننده، O_2 به‌صورت شیمیایی با کربن حاصل از گلوکز ترکیب می‌شود تا کربن دی‌اکسید تشکیل دهد، که در آن شکل از سلولها خارج، و در سرم حل شده، به‌وسیله خون برای بازدم برگردانده می‌شود.

آنتروپی هر گرم اکسیژن گازی بسیار بالاست، آنتروپی اکسیژن حل شده در آب بسیار کمتر، و آنتروپی اکسیژن پیوندخورده به هموگلوبین باز هم کمتر است. اگر این تغییرات آنتروپی تنها تغییرات مورد نظر بودند، هیچ اکسیژن گازی ابداً در خون حل نمی‌شد. این گرمایی است که به محیط داده می‌شود، مقدار کمی به هنگامی که اکسیژن در آب حل می‌شود و مقدار بیشتری هنگامی که به هموگلوبین پیوند می‌خورد، که آنتروپی محیط را افزایش می‌دهد و به افزایش آنتروپی کل می‌انجامد، که در نتیجه فرایند را ممکن می‌سازد.

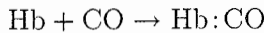
مسمومیت کربن مونوکسید

خطر قرار گرفتن در معرض حتی مقادیر کم کربن مونوکسید (CO) کاملاً شناخته شده است. هنگامی که سوخته‌های کربن‌دار—چوب، زغال، زغال‌سنگ، بنزین، نفت—می‌سوزند مقداری کربن مونوکسید تشکیل می‌شود، به‌مقدار بیشتر هنگامی که اکسیژن برای احتراق کامل کافی نیست. موتور اتومبیلی که در یک گاراژ بسته کار می‌کند به‌زودی غلظت کشته‌ای از CO ایجاد می‌کند.

بعضی گازها—کربن دی‌اکسید، هلیوم، نیتروژن—سمی نیستند ولی اگر جانشین اکسیژن مورد نیاز برای تنفس ما شوند، می‌توانند ما را خفه کنند. هوا تقریباً 8° درصد نیتروژن و 2° درصد اکسیژن است. مخلوط 8° درصد هلیوم با 2° درصد اکسیژن به‌خوبی زندگی را تداوم می‌بخشد. در مقابل، کربن مونوکسید در کمتر از یک ساعت با مقدار $35^{\circ}\text{r}^{\circ}$ درصد در هوا، حتی اگر اکسیژن در 2° درصد باقی بماند، می‌تواند کشنده باشد. زیرا هموگلوبین با کربن مونوکسید، پیوند قویتری را در مقایسه با اکسیژن برقرار می‌کند. در شرایط یکسان، احتمال پیوند مولکول هموگلوبین با CO نسبت به پیوند با O_2 ، 200° بار بیشتر است. در نتیجه، اگر هوا را با 2° درصد اکسیژن معمول و 1° درصد کربن مونوکسید تنفس کنیم، نیمی از مولکولهای هموگلوبین که در حالت عادی حامل

اکسیژن هستند به جای آن CO حمل می‌کنند. خون ما به نوبه خود فقط نیمی از اکسیژن موجود را به بافت‌های ما می‌برد.

افزایش آنتروپی خالص برای پیونددهی CO به هموگلوبین



از افزایش آن برای پیونددهی O_2 بیشتر است. گرمای خروجی برای تشکیل $\text{Hb}:\text{CO}$ نسبت به $\text{Hb}:\text{O}_2$ بیشتر است. در نتیجه افزایش آنتروپی در محیط اطراف نیز بیشتر است. دیگر تغییرات آنتروپی نسبت به تغییرات مربوط به پیونددهی O_2 چندان متفاوت نیستند.

انعطاف‌پذیری تعادل

برخلاف تعادلهایی که در دستگاه‌های یخ‌آب یا گرافیت-الماس حاصل می‌شوند، و مانند نوشابه گازدار، تعادل اکسیژن-هموگلوبین به تغییرات جزئی در دما یا فشار پاسخ مختصری می‌دهد. افزایش مختصر دما آنتروپی‌های هر یک از مواد موجود را کمی تغییر می‌دهد، ولی تغییرات مختصر یکسان در غلظت‌های اکسیژن حل شده و اکسیژن پیوندیافته با مولکول‌های هموگلوبین تغییرات آنتروپی جبران‌کننده‌ای ایجاد می‌کنند به گونه‌ای که به سرعت تعادل جدیدی حاصل می‌شود، در حالی که $\text{Hb}:\text{O}_2$ کمی بیشتر و $\text{Hb}:\text{CO}$ کمی کمتر از قبل است. تغییر زیاد — تجزیه همه مولکول‌های $\text{Hb}:\text{O}_2$ — که از افزایش مختصر، مثلاً دما ناشی شود، فاجعه‌آمیز خواهد بود: کمی تب ما را خواهد کشت. همچنین، کاهش مختصر در فشار هوا — برای مثال، اختلاف میان نیویورک (در سطح دریا) تا دنور (در ارتفاع یک مایل) — انحلال‌پذیری گاز اکسیژن در خون را فقط اندکی کاهش می‌دهد. تعداد کمی از ترکیب‌های $\text{Hb}:\text{O}_2$ برای آزادسازی مولکول‌های اکسیژن‌نشان تجزیه می‌شوند و حالت تعادل جدیدی حاصل می‌شود، که در آن غلظت‌ها فقط کمی نسبت به قبل تغییر کرده‌اند. اگر کاهش کم در فشار هوا تغییر زیادی در انحلال‌پذیری گاز اکسیژن در سرم ایجاد می‌کرد، حرکت از یک ارتفاع به ارتفاع دیگر کشنده می‌بود.

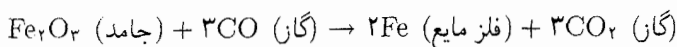
واکنشی شامل گازها یا مواد حل شده معمولاً تکمیل نمی‌شود: هم واکنش‌دهنده و هم محصولات در حالت تعادل وجود دارند. می‌توان پیشرفت محدود واکنش را با یک درصد توصیف کرد: درصد کل کربن دیوکسید که در فاز گاز موجود است، درصد مولکول‌های هموگلوبین که با یک مولکول اکسیژن پیوند یافته‌اند. ترمودینامیک نشان می‌دهد که به طور کلی، هنگامی که دست‌کم دو گاز یا ماده حل شده وجود دارند که در یک واکنش شرکت می‌کنند، این پیشرفت هرگز نه ° درصد است و نه ° ۱۰ درصد. در مثال نوشابه گازدار که ارائه کردیم، کربن دیوکسید نقشی دوگانه — به عنوان گاز و به عنوان ماده حل شده — بازی می‌کند. در بعضی واکنش‌ها، این درصد ممکن است یا به ° درصد

یا به ۱۰۰ درصد به قدری نزدیک باشد که فکر کنیم واکنش تکمیل شده است. هنگامی که یک سوخت گازی مانند پروپان را در اکسیژن کافی بسوزانیم، به نظر می‌رسد که همه پروپان می‌سوزد. این کاملاً درست نیست؛ مقداری پروپان نسوخته در حالت تعادل وجود دارد ولی این مقدار بسیار کم و غیرقابل آشکارسازی است، و در بسیاری از موارد می‌توان آن را نادیده گرفت.

برای بسیاری از واکنشهای دیگر، که واکنشهای محدود نامیده می‌شوند، ناکاملی در تعادل قابل توجه است، برای مثال در استخراج آهن از کانه‌های آن. آهن احتمالاً هنگامی کشف شد که سنگهای دارای Fe_2O_3 (با نام شیمیایی فریک اکسید) در معرض گرما و گازهای احتراقی آتش چوب قرار گرفتند. هماتیت (سنگ سرخ آهن)، که یکی از متداولترین کانه‌های آهن است، یک کانی قرمز تیره تا آجری، و اساساً Fe_2O_3 است. این نام از یک ریشه یونانی به معنی "خون" می‌آید: هموگلوبین رنگ‌مایه پروتئینی خون است، و آهن نقش اصلی را در ساختار، عملکرد، و رنگ آن، بازی می‌کند.

در کوره‌های بلند جدید، مخلوطی از کانه آهن، سنگ آهک (برای واکنش کردن با سیلیکات‌هایی که در غیر این صورت با واکنش مطلوب تداخل می‌کنند)، و کک (که با گرم کردن زغال سنگ در پایین نبود هوا ایجاد می‌شود) از بالا به آن خورانده می‌شود و سپس جریانی از هوای بسیار داغ در پایین به آن دمیده می‌شود. نخست کک با کربن واکنش می‌کند تا کربن مونوکسید تشکیل دهد و سپس کربن مونوکسید با اکسید آهن واکنش می‌کند تا اکسیژن را جدا کند. محصولات این واکنش آهن فلزی و کربن دیوکسید هستند.

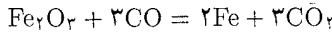
واکنش خالص بین کربن مونوکسید تشکیل شده از کک و کانه آهن را می‌توان چنین نوشت:



در قرن نوزدهم مشاهده شده بود که گازهای خروجی از کوره هنوز حاوی مقادیر زیادی از CO واکنش نکرده، در واقع بیش از CO_2 بودند. این امر اسراف‌گرایانه به نظر می‌رسید: در این فرایند کک مصرف‌شده بیش از مقدار واقعاً لازم برای تبدیل کانه به فلز بود. پاسخ صنعت آهن و فولاد در فرانسه و انگلستان به این مسئله را ترمودینامیک دان فرانسوی هنری لوشاتلیه^۱ در ۱۸۸۷ بیان کرد:

این بررسیهای تقریباً نظری [در باره تعادلهای شیمیایی با استفاده از ترمودینامیک] کاربردهای عملی بسیار فوریتری را از آنچه باورکردنی باشد، در بردارند. در واقع پدیده‌های تعادل شیمیایی در همه عملیات شیمی صنعتی نقش مهمی را بازی می‌کنند... معلوم شده است که در کوره

بلند، برطبق واکنش



کاهش اکسید آهن با کربن مونوکسید ایجاد می‌شود ولی گازی که از دودکش خارج می‌شود شامل نسبت قابل ملاحظه‌ای از کربن مونوکسید است، که در نتیجه مقدار زیادی از گرمای مصرف‌نشده را بیرون می‌برد. از آنجا که تصور می‌شد این واکنش ناکامل ناشی از تماس نه به اندازه کافی طولانی بین کربن مونوکسید و کانه آهن است، ابعاد کوره‌ها افزایش یافته است. در انگلستان آنها را به بلندی سی متر ساخته‌اند. ولی نسبت کربن مونوکسید خروجی کاهش نیافته است، در نتیجه، آزمایشی با هزینه چند صد هزار فرانک، نشان داده است که کاهش اکسید آهن با کربن مونوکسید یک واکنش محدود است. آشنایی با قوانین تعادل شیمیایی اجازه می‌داد که سریعتر و خیلی با صرفه‌تر به همین نتیجه‌گیری برسیم.

آنچه تازه‌ترین یافته‌های پژوهش علمی در ۱۸۸۷ بود، "بررسی‌های از نوع تقریباً نظری" که صاحبان صنایع از آن کاملاً بی‌اطلاع بودند، اکنون به‌طور کامل در درس‌های شیمی سال اول تدریس می‌شوند. از دانشجویان سال اول، خواسته می‌شود به‌عنوان تمرینی در زمینه کاربرد مفهوم آنتروپی، نشان دهند که در حالت تعادل، در دمای کوره بلند، کربن مونوکسید در فاز گازی تقریباً سه برابر بیشتر از کربن دیوکسید وجود خواهد داشت. این واکنش، یک واکنش محدود است، و کوره‌های بزرگتر نمی‌توانند غلظتها را در تعادل تغییر دهند.

شیمی در همه اطراف ما، و همین‌طور در درون ما، ادامه دارد. مواد در بدنهای ما، در جو در اقیانوسها، در کارخانه‌ها و در موتورهای خودروها، برای تشکیل مواد جدید واکنش می‌کنند. همه واکنشها یک جهت طبیعی دارند که باید در آن پیش روند: جهت افزایش آنتروپی خالص. ترمودینامیک ما را قادر می‌سازد آن جهت طبیعی را پیش‌بینی کنیم، و مطمئن باشیم که واکنشها نمی‌توانند در جهت عکس انجام گیرند: خاکستر، دود، و کربن دیوکسید نمی‌توانند خودبه‌خود دوباره چوب و اکسیژن تشکیل دهند.

ترمودینامیک کار بیشتری می‌کند: ما را همچنین قادر می‌سازد تا پیش‌بینی کنیم که اگر تعادل شیمیایی حاصل شده باشد، چه موادی و با چه مقادیری وجود دارند. ولی این "اگر"، "اگر" بزرگی است — چرا که پرسشهایی پیش می‌آورد که ما نمی‌توانیم تنها به‌کمک ترمودینامیک به آنها پاسخ دهیم.

زیست‌شناسی: ماهیچه‌ها، کلیه، تکامل

آیا قانون دوم ترمودینامیک، همان‌طور که در مورد ماده بی‌جان به‌کار می‌رود، در مورد موجودات زنده نیز کاربرد دارد؟ برای پاسخ دادن به این پرسش نخست ورودیها و خروجیهای انرژی را برای یک موجود زنده که با استفاده از ماهیچه‌ها کار انجام می‌دهد، بررسی می‌کنیم — نشان می‌دهیم که، درست مانند هنگامی که یک موتور خودرو کار می‌کند یا یک باتری برای راه‌اندازی آن به‌کار می‌رود، آنتروپی خالص افزایش می‌یابد. سپس فراتر از رهیافت محاسبات ماکروسکوپی خواهیم رفت و وقایع را در سطح مولکولی، هنگامی که موجودات زنده انرژی غذایی را که می‌خورند به‌کار می‌کنند، بررسی خواهیم کرد. اگرچه موجودات زنده غذا را در اکسیژن برای به‌دست آوردن انرژی مورد نیازشان "می‌سوزانند"، اما موتورهای گرمایی نیستند بلکه موتورهایی هستند که انرژی شیمیایی را مستقیماً به انرژی حرکتی تبدیل می‌کنند. سه نوع کار عمده زیست‌شناختی وجود دارد: کار انجام داده شده به‌وسیله ماهیچه‌ها برای ایجاد حرکت؛ کار اسمزی، مانند کار انجام داده شده به‌وسیله کلیه‌ها به‌هنگامی که اوره را از جریان خون به ادرار منتقل می‌کنند؛ و کار سنتزی، که برای ساختن مولکولهای بزرگتر از مولکولهای کوچکتر انجام داده می‌شود. در همه این انواع کار، یک مولکول خاص، آدنوزین تری‌فسفات، انرژی شیمیایی، به‌دست آمده از واکنش گلوکز شکر با اکسیژن، را به مولکولهایی که کار انجام می‌دهند، حمل می‌کند.

سرانجام، ادعای کسانی را بررسی خواهیم کرد که با ایمان به حقیقت محض تفسیر کتاب مقدس از آفرینش عقیده دارند که تکامل گونه‌ها و منشأ زندگی از ماده بی‌جان قانون دوم را نقض می‌کند. نشان خواهیم داد که کاربرد درست آن قانون — هنگامی که همه تغییرات آنتروپی، از جمله تغییرات در محیط اطراف، محاسبه می‌شوند — هیچ دلیلی در اختیار ما نمی‌گذارد که تصور کنیم تکامل یا اندیشه‌های علمی امروز درباره منشأ حیات باید آن را نقض کنند.

کار ماهیچه‌ای

اولین فرایند زیست‌شناختی که برای آن قوانین ترمودینامیک را به‌کار خواهیم برد کار انجام داده شده به‌وسیله ماهیچه‌های یک جانور است. مطابق مثالمان از موتور گرمایی، باید کار را با اندازه‌گیریهایی معینی آغاز کنیم:

چه مقدار کار انجام داده شده است؟

چه مقدار سوخت برای انجام دادن کار مصرف‌شده و تغییرات انرژی و آنتروپی ناشی از مصرف

سوخت چیست؟

چه مقدار گرما به محیط داده می‌شود؟

البته، راه اندازه‌گیری کار و انرژی برای یک موجود زنده با راه مطالعه موتور گرمایی فرق دارد، ولی با وجود این می‌توانیم تغییر آنتروپی خالص را به هنگامی که یک جانور مقدار معینی کار می‌کند محاسبه، و ثابت کنیم که افزایش نشان می‌دهد. افزون بر آن، قانون دوم به‌ما اجازه می‌دهد که بازده مصرف سوخت، نسبت کار واقعی انجام داده شده به بیشینه کار ممکن، را محاسبه کنیم.

کار انجام داده شده

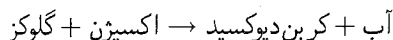
مقدار کار انجام داده شده به‌وسیله ماهیچه‌های یک موجود زنده را چگونه تعیین می‌کنیم؟ یک راه مجرب کردن یک دوچرخه آزمون ورزشی به یک "کارسنج" است، که وسیله‌ای است که کار انجام داده شده را، با ضرب نیروی وارد شده به پدالها در مسافتی که پدالها در مسیر دایره‌ای خود طی می‌کنند، برای شخص تحت آزمون ورزش معمولاً به کالری، محاسبه می‌کند. شخصی که از یک پلکان یا کوه بالا می‌رود مطمئناً دست‌کم مقداری کار انجام می‌دهد که با حاصلضرب وزنش در ارتفاعی که بالا رفته به‌دست می‌آید. همین محاسبه در مورد شخصی که وزنه‌هایی را بالا می‌برد، به‌کار می‌رود. چنانکه خواهیم دید، اندازه‌گیری مصرف سوخت هم‌زمان با ورزش مشکل نیست، به شرط آنکه شخص ورزش را در حالی که در یک جا می‌ماند انجام دهد. این امر به دوچرخه‌های ورزشی ثابت و دستگاههای دو ثابت جای خاصی در آزمایشگاههایی می‌دهد که در آنها کار

خروجی و سوخت ورودی مقایسه می‌شوند. اندازه‌گیریهای کمی کار انجام داده شده که ما شرح می‌دهیم عمدتاً با چنین دستگاههایی اندازه‌گیری شده‌اند.

مصرف سوخت

سوختهایی که بدن مصرف می‌کند شامل کربوهیدراتها (برای مثال، قند گلوکز، $C_6H_{12}O_6$)، که بدن کربوهیدراتهای دیگر را به آن تبدیل می‌کند، چربیها، و در شرایط گرسنگی و ورزش طولانی، پروتئینهاست. چربیها و گلوکز مقادیر یکسانی از انرژی به‌ازای هر گرم فراهم نمی‌کنند: چربیها انرژی بیشتری می‌دهند، ولی برای سوختن به اکسیژن بیشتری به‌ازای هر گرم نیاز دارند. در ورزش سخت این آهنگ تنفس اکسیژن است که کارایی ما را محدود می‌کند، لذا تمایل به سوزاندن گلوکز داریم، اگرچه در ورزش آهسته‌تر، مداومت، و طولانی‌تر چربی نیز می‌سوزانیم. خوشبختانه، مقدار هر کدام را که حین ورزش مصرف می‌کنیم می‌توانیم با اندازه‌گیری اکسیژن ورودی و کربن دیوکسید خروجی تعیین کنیم.

مطلب را با در نظر گرفتن فقط یک واکنش شیمیایی حین ورزش، سوختن گلوکز، کمی ساده‌تر خواهیم کرد:



برای سوختن هر مولکول گلوکز، شش مولکول اکسیژن مصرف می‌شود و شش مولکول کربن دیوکسید و شش مولکول آب ایجاد می‌شود:

آیا کار همیشه قابل اندازه‌گیری است؟

همه راههای انجام دادن کار به همان اندازه دوچرخه‌های ثابت برای اندازه‌گیریهای کمی آسان نیستند. بعضی مشکل‌ترند، و برای بعضی اصلاً روش اندازه‌گیری خوبی نداریم.

بیاید برای مثال، به روند گذاردن یک پا در جلو پای دیگر در روی زمین مسطح دقیقتر نگاه کنیم. نتیجه متوسط طی قدمهای زیاد نشانگر تغییر ارتفاع نیست، ولی اگر این روند را لحظه به لحظه بررسی کنیم پی می‌بریم که با این همه کار انجام داده می‌شود. اول از همه، در فاصله‌های منظم یک پا بالا برده می‌شود و انرژی پتانسیل آن افزایش می‌یابد. سپس بدن، که ابتدا ساکن است، به حرکت در می‌آید، و انرژی جنبشی به دست می‌آورد. هنگامی که حرکت وجود دارد، اصطکاک نیز وجود خواهد داشت، که در این مورد اصطکاک در مفاصلها و ماهیچه‌ها، با هوا، و در برابر زمین است.

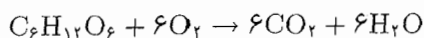
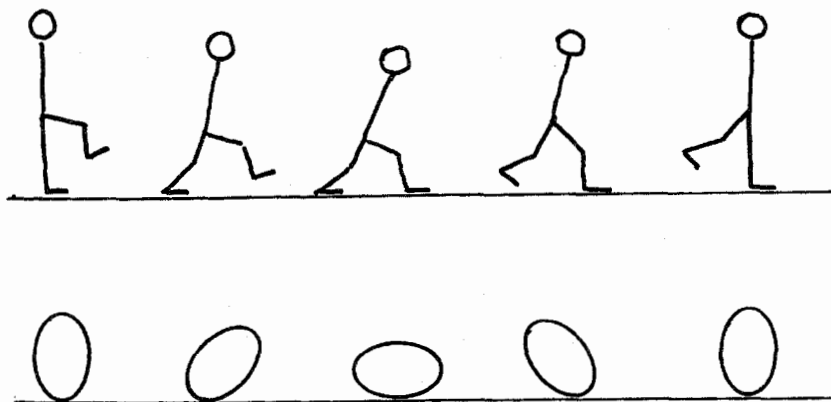
هم انرژی جنبشی و هم انرژی پتانسیل را می‌توان مستقیماً با روشهای فیلمبرداری اندازه گرفت: چقدر پا بالا رفته است، سرعت حرکت بدن به جلو در هر لحظه چقدر است؟ اطلاعات بیشتر دربارهٔ بهره‌ها و اتلافهای هر دو شکل انرژی به هنگامی به دست می‌آید که راهپیمای یا دوندۀ روی "سکوهای نیرو"، وسایلی که هر دو نیروی روبه پایین و جانبی اعمال شده به وسیلهٔ پا را اندازه می‌گیرند، قدم می‌گذارد.

هنگامی که شخص راه می‌رود، انرژیهای جنبشی و پتانسیل با هر قدم کامل مخالف یکدیگر افت و خیز می‌کنند. اصطلاح فیزیکی‌دان ناهم‌فاز است: یکی هنگامی که دیگری در کمینه است در بیشینه است. هنگامی که پا پایین آورده می‌شود، بخش بیشتری از انرژی پتانسیل به جنبشی تبدیل می‌شود؛ راه رفتن به‌عنوان یک رشته افتادن توصیف شده است که درست به موقع جلوی آنها گرفته می‌شود. کار ماهیچه‌ای هم برای افزایش انرژی پتانسیل پا به‌هنگام بالا رفتن و هم برای تأمین انرژی جنبشی از دست رفته در اثر شکلهای گوناگون اصطکاک انجام داده می‌شود.

راه رفتن روی دو پا، با تغییرات متناوب انرژی جنبشی و پتانسیل آن، با غلتیدن یک تخم‌مرغ حول یک محور عمود بر محور طولی آن مقایسه شده است. مرکز گرانی تخم‌مرغ هنگامی که می‌غلتد بالا و پایین می‌رود. اگر تخم‌مرغ را ابتدا کمی هل دهیم، و در نتیجه به آن انرژی جنبشی اولیه بدهیم، هنگامی که مرکز گرانی آن (و از این‌رو انرژی پتانسیل آن) بالا می‌رود، انرژی جنبشی آن کاهش می‌یابد، به‌گونه‌ای که در لحظه‌ای که روی انتهایش می‌ایستد آهسته‌تر می‌غلتد. هنگامی که مرکز گرانی پایین می‌آید، انرژی پتانسیل به انرژی جنبشی تبدیل می‌شود و سرعت غلتیدن دوباره افزایش می‌یابد. تبادل انرژی جنبشی و پتانسیل شبیه چیزی است که به هنگام نوسان آونگ رخ می‌دهد.

حین انواع دیگر فعالیت، از ماهیچه‌ها قطعاً استفاده می‌شود ولی بدیهی نیست که آیا اصلاً کار انجام داده شده است یا نه. بدیهی است که هنگامی که کار انجام داده شده راه می‌توان مستقیماً اندازه گرفت نه دقیقاً محاسبه کرد، نمی‌توان به کاربرد ترمودینامیک دست زد، ولی این پرسشها به هر حال ارزش فکر کردن را دارند. ممکن است تصور کنیم که پایین آمدن از کوه ابداً به‌کار نیاز ندارد، ولی ما به هنگام پایین آمدن خسته می‌شویم، که فقط کمی عجیب‌تر از این مطلب است که با فقط نگه داشتن یک وزنه در هوا نیز خسته می‌شویم. در این فعاليتها حاصلضرب وزن و ارتفاعی که بالا برده شده است یا صفر است یا در مورد پایین آمدن از کوه، منفی است (این مطلب با این واقعیت نشان داده می‌شود که می‌توان با یک دوچرخه یا سورتمه از سراسیبهی پایین آمد و نه تنها خسته نبود بلکه با ذخیره‌ای از انرژی جنبشی به پایین رسید). با وجود این آیا کار انجام داده شده است؟

به‌عنوان مثال گام برداشتن در سرازیری را در نظر می‌گیریم. پا نخست به‌صورت افقی، به‌گونه‌ای که بالای زمین سراشیب است، حرکت داده شده، سپس پایین برده می‌شود. هنگامی که پا پایین برده می‌شود باید در برابر کشش گرانی برای تحت کنترل ماندن کوهنورد مقاومت کند؛ هیچ کس نمی‌خواهد با سقوط آزاد پایین برود. انرژی سوخت، چنانکه می‌توان از مصرف اکسیژن نشان داد، برای کنترل پا مصرف می‌شود، ولی برخلاف هزینه انرژی بالا رفتن، محاسبه آن از قوانین فیزیک ماکروسکوپی سخت است. کار ماهیچه‌ای کنترل پا، یا نگه‌داشتن یک جسم در بالای زمین، در سطح مولکولی، در ماهیچه‌های منقبض شده، انجام داده می‌شود. پرداختن به این موضوع برای اینجا خیلی پیچیده است، ولی می‌توان کار انجام داده شده را از مصرف اکسیژن به‌طور کمی اندازه‌گیری کرد.



با روشهای آزمایشگاهی توصیف شده در فصلهای ۵ و ۱۱ می‌توان انرژیها و آنتروپیهای هر یک از مواد را در معادلات بالا تعیین کرد، و از این رو تغییرات انرژی و آنتروپی را تنها از واکنش شیمیایی محاسبه کرد. از این اطلاعات می‌توان تغییرات حاصل در انرژی و آنتروپی محیط را نیز محاسبه کرد.

با آنکه مشکل خواهد بود که مستقیماً اندازه بگیریم چه مقدار گلوکز یا کربوهیدرات در بدن شخص آزمایش‌شونده در حین ورزش مصرف می‌شود، می‌دانیم که شش مولکول کربن‌دیوکسید به ازای سوخت‌وساز هر مولکول گلوکز ایجاد می‌شود. لذا می‌توان با سنجش کربن‌دیوکسید خروجی

شخص به مصرف گلوکز پی‌برد. این کار را می‌توان یا با انجام دادن آزمایش در یک اتاق بسته مجهز به وسایل سنجش مناسب — یک به اصطلاح کالری‌سنج انسان، که در زیر توصیف می‌شود — انجام داد یا با پوشاندن صورت شخص با ماسکی همراه با لوله‌های ورودی و خروجی. چربیها و کربوهیدراتها به‌ازای هر لیتر اکسیژن مصرف شده برای سوزاندن آنها مقادیر متفاوتی کربن‌دیوکسید می‌دهند: یک لیتر کربن‌دیوکسید برای کربوهیدرات و ۷ لیتر برای چربیها. در نتیجه مخلوط این دو سوخت را که در عمل مصرف می‌شود می‌توان، اگر مصرف اکسیژن همزمان با کربن‌دیوکسید خروجی اندازه‌گیری شود، تعیین کرد.

گرمای خروجی

در فصل ۳ گرماسنج لاووازیه و لاپلاس را توصیف کردیم. در یکی از آزمایشهای آنها، گرمای داده شده به‌وسیله یک موش آزمایشگاهی اندازه‌گیری شد، و با CO_2 خروجی آن مقایسه شد. نتیجه‌گیری لاووازیه این بود که گرمای خروجی تقریباً به‌همان اندازه‌ای بود که با سوختن مقدار کربن کافی برای ایجاد همان مقدار CO_2 بیرون داده می‌شد. این نتیجه‌گیری تقریبی است زیرا جانوران کربن را نمی‌سوزانند بلکه کربوهیدراتها را می‌سوزانند، و گرمای خروجی از سوختن کربن اتفاقاً با گرمای خروجی از سوختن کربوهیدراتها، به‌ازای هر لیتر CO_2 ایجاد شده، زیاد فرق ندارد. گرمای خروجی انسان در حال استراحت را نیز می‌توان در یک ”گرماسنج انسان“، که دستگاهی مشابه ولی بزرگتر و راحت‌تر از دستگاه لاووازیه است، اندازه گرفت، و با گرمای خروجی غذا که مستقیماً در اکسیژن سوخته شده باشد، مقایسه کرد. معلوم شده است که این دو در محدوده خطای اندازه‌گیریها توافق دارند که این امر صحت قانون اول را در اینجا تأیید می‌کند. دلیل اینکه گرماسنج انسان فقط برای شخصی که در حال استراحت است به‌کار می‌رود این است که هنگامی که شخص ورزش می‌کند خطا وارد می‌شود؛ برای مثال، با عرق ریختن، شخص، آبی بیش از آنچه بر اثر سوختن غذا ایجاد می‌شود بیرون می‌دهد و سبب افت گرما بر اثر تبخیر می‌شود.

در گرماسنج انسان، گرمای خروجی توسط یک مقدار یخ ذوب‌شده سنجیده نمی‌شود، بلکه توسط افزایش کوچک دمای آب در گردش در لوله‌هایی که از میان اتاقک عایق‌بندی شده‌ای که شخص در آن می‌نشیند می‌گذرند، اندازه‌گیری می‌شود. نتایجی که با استفاده از گرماسنج انسان به‌دست می‌آید همان‌طور که در بالا اشاره شد فقط برای اشخاص در حال استراحت است نه در حال ورزش، ولی آنها به‌عنوان پایه مورد نیازند: هر چه باشد، حتی جانور در حال استراحت غذا می‌سوزاند، اکسیژن تنفس می‌کند، و کربن‌دیوکسید و آب بیرون می‌دهد، لذا اینها را باید از ورودیها و خروجیها در حین ورزش کم کرد تا مقادیر مربوط به ورزش به تنهایی تعیین شود.

برای شخصی که در حال ورزش است، از روشی به‌نام ”گرماسنجی غیرمستقیم“ استفاده

می‌شود. به اتاقک نیاز نیست، فقط شخص باید از یک ماسک تنفسی استفاده کند. نخست روابط میان مصرف سوخت، گرمای خروجی، O_2 ورودی، و CO_2 خروجی در گرماسنج انسان را مشخص می‌کنیم. سپس با اندازه‌گیری O_2 ورودی و CO_2 خروجی از طریق ماسک تنفسی، می‌توان پی برد که چه مقدار گلوکز و چربی سوزانده شده، و چه مقدار آب تولید شده است. محاسبه گرمای خروجی شخص در حال ورزش دشوارتر است، و به کاربرد قانون اول نیاز دارد. شخص در حال استراحت در گرماسنج انسان، که کار انجام نمی‌دهد، همان مقدار گرما به ازای گرم گلوکز سوزانده شده را آزاد می‌سازد که به هنگام سوزاندن یک گرم گلوکز در اکسیژن در آزمایشگاه داده می‌شود. به ازای هر گرم اضافی گلوکز سوزانده شده به وسیله شخص در حال ورزش، گرمای خروجی کمتر است زیرا مقداری از انرژی برای انجام دادن کار مصرف می‌شود. از آنجا که کار انجام داده شده آن‌طور که قبلاً توضیح داده شد اندازه‌گیری می‌شود، تصحیح گرمای خروجی را می‌توان محاسبه کرد.

ترمودینامیک ورزش

راه بدیهی آزمودن اینکه آیا قوانین ترمودینامیک برای فرد ورزش‌کننده صحت دارد این است که، از مقادیر گوناگون اندازه‌گیری شده بالا تغییر انرژی خالص، که باید صفر باشد، و تغییر آنتروپی خالص، که باید مثبت باشد، را محاسبه کرد. اما یک آزمون جایگزین و معادل از قوانین وجود دارد. این آزمون در اینجا مفیدتر است زیرا، به جای آنتروپی میهم، به کار، متکی است که به آسانی مجسم می‌شود، ولی فقط برای فرایندهایی صحت دارد که در یک دستگاه، زنده یا بی‌جان، در تماس با محیطی که دما و فشارش ثابت می‌مانند رخ می‌دهند. می‌توان فرض کرد که موجودات زنده که با محیط اطرافشان برهم‌کنش دارند، دست‌کم برای دوره‌های کوتاهی از زمان، این شرایط را برآورده می‌سازند. تجربه معمولی و عقل سلیم نشان می‌دهد که مقدار نامحدودی کار با یک پوند غذا یا سوخت نمی‌توان انجام داد. با هر دقتی تبدیل را انجام دهیم، و هر قدر از اصطکاک و انواع دیگر اتلافها جلوگیری کنیم، باید حد بالایی وجود داشته باشد. این حد بالا را کار بیشینه، W_{max} ، می‌نامیم. چگونه می‌توان گفت، که برای هر مقدار معین غذا، آن کار بیشینه چیست؟

می‌توان پذیرفت که کار بیشینه‌ای که هر فرایند می‌تواند انجام دهد به هنگامی انجام می‌شود که فرایند به صورت "برگشت‌پذیر" صورت گیرد. در حالت نزدیک به موازنه کامل میان نیروهای مخالف، به طوری که جهت فرایند را می‌توان با کار ناچیزی معکوس کرد و همه حرکت بینهایت آهسته صورت می‌گیرد، و اثر اصطکاک به حداقل می‌رسد (فصل ۵ را ببینید). اگر می‌شد به آسانی واکنش شیمیایی را به طور برگشت‌پذیر به انجام رساند تعیین کار بیشینه آسان بود. این برای بعضی واکنشهای شیمیایی ممکن است، ولی نه برای اکثریت آنها مانند سوختن گلوکز در اکسیژن. خوشبختانه، این دو قانون (در شرایط دما و فشار محیط ثابت) نشان می‌دهند که کار برگشت‌پذیر

را می‌توان بدون واقعاً به انجام رساندن واکنش به صورت برگشت‌پذیر از انرژی‌ها و آنتروپی‌های مواد درگیر، که در آزمایشگاه تعیین شده‌اند، محاسبه کرد. دو قانون علاوه بر اینکه محاسبه‌کار برگشت‌پذیر را ممکن می‌سازند، همچنین پیش‌بینی می‌کنند که کار واقعی انجام شده در هر فرایند تحت دمای ثابت و فشار ثابت نمی‌تواند از کار برگشت‌پذیر محاسبه شده از این راه بیشتر شود. این اثبات آن چیزی است که حدس زدیم معقول باشد: کار برگشت‌پذیر کار بیشینه است. اگر بازده را برای این فرایند دمای ثابت به عنوان نسبت کار واقعی به کار برگشت‌پذیر محاسبه شده تعریف کنیم، از این دو قانون نتیجه می‌شود که بازده نمی‌تواند از 100° درصد بیشتر شود. این مطلب ممکن است که عبارتی بدیهی به نظر برسد ولی چنین نیست. فرض کنید که با آزمایش پی‌بردیم که بازده 150° درصد است — چه نتیجه‌ای باید بگیریم؟ اینکه یا قانون اول، یا دوم، یا هر دو در یک آزمون تجربی با شکست مواجه شده‌اند. حال کار انجام داده شده، و بازدهی که با آن کار انجام گرفته، را توسط موجود زنده‌ای که از گلوکز به عنوان سوخت اصلی استفاده می‌کند، در نظر می‌گیریم.

یکای شمیمیدان برای مقدار ماده مول است. این یکای تعداد ثابتی مولکول ($10^{23} \times 6.02 \times 10^{23}$)؛ فصل ۴ را ببینید) را به جای یک وزن ثابت نشان می‌دهد. در مورد گلوکز، یک مول 180° گرم، کمی کمتر از نیم پوند، است. کار بیشینه‌ای که این مقدار گلوکز می‌تواند با سوختن در اکسیژن برای تشکیل کربن‌دیوکسید و آب انجام دهد از تغییرات انرژی و آنتروپی خالص برابر با 2870° کیلوژول، تقریباً 8° کیلووات-ساعت، به دست می‌آید.

در تجربیات گوناگون که کار واقعی انجام شده را با مقدار گلوکز مصرف شده برای انجام یافتن آن مقایسه می‌کنند، پی‌می‌بریم که بازده کار ماهیچه‌ای همواره $30-25^\circ$ درصد است. اینکه بازده کمتر از 100° درصد است نه بیشتر از آن، نشان می‌دهد که دو قانون ترمودینامیک هنگام کار کردن یک جانور نقض نمی‌شوند. اما این مطلب سؤال دیگری مطرح می‌کند. از 8° کیلووات-ساعت کار که یک مول گلوکزی که در اکسیژن می‌سوزد می‌تواند به طور ایده‌آل انجام دهد، بیشترش تلف می‌شود. چرا؟

چرا کار تلف می‌شود؟

دلیل آن این است که برای انجام دادن بیشینه کار ممکن، بدن باید گلوکز را به طور برگشت‌پذیر مصرف کند، که بدین معناست که باید بینهایت آهسته کار کند. هدف موجود زنده آن است که مقدار کار انجام داده شده در مدت زمانی معین، مثلاً یک روز، را به حداکثر برساند، و پرسش این است که بازده بهینه مصرف سوخت برای رسیدن به این هدف چقدر است؟ بلافاصله می‌توان دید که اگر بازده 100° درصد باشد ما هیچ کاری در یک روز انجام نمی‌دهیم زیرا بسیار آهسته‌ایم؛ اگر بازده 0° درصد باشد نیز هیچ کاری را به انجام نمی‌رسانیم. وضعیت بهینه جایی بین آنهاست.

این به این معنی نیست که اگر خیلی خیلی آهسته کار کنیم می‌توانیم با بازده 100° درصد کار کنیم. در طول تکامل سلولهای ما یک ترتیب خاص واکنشهای شیمیایی و یک مجموعه خاص آنزیمها برای اکسایش گلوکز را برگزیده‌اند. کاری که در واقع به‌ازای هر مولکول گلوکز انجام می‌دهیم عمدتاً به این ترتیب بستگی دارد و فقط به میزان کمتری به این وابسته است که با چه سرعتی حرکت می‌کنیم. احتمالاً تکامل تحت شرایط دیگری می‌توانست ترتیب متفاوتی از واکنشهای شیمیایی ایجاد کند، که بازده مثلاً $40-35$ درصد را به‌جای $30-25$ درصد، به‌ما بدهد. اما، به احتمال زیاد بازدهی که ما داریم بهترین مصالحه میان دسترس‌پذیری سوخت، زمان لازم برای آماده‌سازی و جابه‌جایی آن در بدن، و نیاز به اینکه کارها به‌سرعت انجام شوند، است.

انرژی آزاد

بیاید فرایندهایی را در نظر بگیریم که در تماس با یک محیط احاطه‌کننده که دما و فشارش تغییر نمی‌کند، خودبه‌خود رخ می‌دهند. می‌توان یک فرایند شیمیایی یا فیزیکی را تصور کرد که به یکی از این دو طریق حدی صورت می‌گیرد: کاملاً برگشت‌پذیر، که بیشینه کار ممکن (W_{max}) را انجام می‌دهد، یا کاملاً برگشت‌ناپذیر، که هیچ نوع کار مفید انجام نمی‌دهد. برای فرایند اول، تغییر آنترپی خالص صفر است؛ برای دومی باید مثبت باشد، در غیر این صورت به‌طور خودبه‌خود صورت نمی‌گیرد. یک نمونه فرایند نوع دوم سوختن بنزین در هوای آزاد به‌جای درون یک موتور خودرو است، یا ضعیف شدن یک باتری انبارشی است در حالی که در قفسه کنار گذاشته شده است. بگذارید تغییر آنترپی را هنگامی که فرایند با این کمترین بازده صورت می‌گیرد ΔS_{max} بنامیم. آن وقت از قوانین اول و دوم می‌توان نشان داد که

$$W_{max} = T\Delta S_{max}$$

ΔS_{max} ، مطابق معمول، هر دو تغییرات آنترپی مواد شیمیایی که در واکنش شرکت می‌کنند، و تغییرات آنترپی محیط ناشی از گرمای داده شده به آن یا جذب شده از آن، می‌شود. آن را می‌توان از آنترپیها و انرژیهای مواد آغازگر و محصولات به‌طور دقیق محاسبه کرد. برای اینکه واکنش خودبه‌خود باشد ΔS_{max} باید افزایش نشان دهد؛ یعنی باید از نظر علامت مثبت باشد. در نتیجه کار بیشینه نیز مثبت است، که به‌ما می‌گوید که واکنش می‌تواند برای ما کار انجام دهد.

اگر از طرف دیگر ΔS_{max} منفی باشد، کار بیشینه نیز منفی خواهد بود. این بدان

معناست که واکنش به‌طور خودبه‌خود صورت نخواهد گرفت اما اگر روی دستگاه برای صورت گرفتن واکنش کار انجام شود آن را می‌توان به‌وقوع رساند.

یک مثال: واکنش میان سرب، اکسید سرب و سولفوریک‌اسید برای تشکیل سولفات سرب و آب، که نیروی باتری خودرو از آن است، هنگامی که به‌طور خودبه‌خود صورت می‌گیرد (هنگامی که مواد شیمیایی مخلوط می‌شوند) دارای تغییر آنتروپی خالص مثبت است. هنگامی که واکنش‌دهنده به ترتیب مناسبی در یک باتری قرار داده شوند (سرب فلزی باید برای الکترودها به‌کار رود)، واکنش می‌تواند برای ما کار انجام دهد (موتور را به‌کار اندازد). واکنش معکوس، تبدیل سولفات سرب و آب به سرب فلزی، اکسید سرب و سولفوریک‌اسید کاهش آنتروپی خالص را در بر دارد. این واکنش رخ نمی‌دهد مگر اینکه برای پر شدن دوباره باتری روی آن کار انجام دهیم. در فرایند پر کردن، تغییر آنتروپی خالص شامل تغییر در محیط، که اگر باتری خودش به‌طور خودبه‌خود پر شود، منفی است. مثبت خواهد بود (مگر اینکه فرایند پر شدن به‌طور برگشت‌پذیر و بنابراین بینهایت آهسته صورت گیرد، که در این مورد صفر خواهد بود).

معادله پیشگفته برای W_{max} نشان می‌دهد که معیار امکان‌پذیری که قانون دوم به‌ما می‌دهد — هیچ چیزی که به‌کاهش آنتروپی بینجامد ممکن نیست — (هنگامی که دما و فشار محیط اطراف ثابت نگه‌داشته شوند) به‌وضوح معادل است با این عبارت که هیچ چیز ممکن نیست مگر اینکه بتواند برای ما کار انجام دهد. به این دلیل است که یک باتری خودرو خالی که در قفسه رها شده است هرگز دیده نشده که به‌طور خودبه‌خود دوباره پر شود، در حالی که باتری پر شده‌ای که به‌مدت کافی به‌حال خود رها شده است اغلب دیده شده که به‌طور خودبه‌خود خالی می‌شود، و هیچ کاری از پیشینه ممکن را نیز انجام نمی‌دهد.

مواد شیمیایی‌ای را که می‌توانند واکنش کنند می‌توان به‌عنوان ذخیره‌کننده ظرفیت انجام دادن مقدار معینی کار تصور کرد، که چنانکه گفته شد از تغییر آنتروپی خالص به‌هنگامی که واکنش به‌صورت خودبه‌خود رخ می‌دهد، این کار محاسبه می‌شود. هنگامی که مواد واکنش می‌کنند، ظرفیت انجام دادن کار کاهش می‌یابد، خواه کار در واقع انجام داده شود یا نشود. "ظرفیت انجام دادن کار" درست منفی کار پیشینه‌ای است که واکنش می‌تواند انجام دهد. آن را انرژی آزاد گیبس می‌نامند، و معمولاً (به‌احترام کاشف آن، دانشمند آمریکایی جی. دبلیو. گیبس) با حروف بزرگ G نمایش می‌دهند.

به‌شکل معادله، داریم

$$\Delta G = -T \Delta S_{\text{خالص}}$$

برای هر واکنشی که به صورت خودبه خود در محیطی با دما و فشار ثابت رخ می دهد سه عبارت زیر اساساً معادل اند:

۱. آنتروپی خالص باید افزایش یابد؛
۲. واکنش باید قادر باشد برای ما کار انجام دهد؛
۳. انرژی آزاد کل موادی که در واکنش شرکت دارند باید کاهش یابد.

موتور شیمیایی

راههای گوناگونی وجود دارد که انرژی ذخیره شده به یک شکل یا شکل دیگر را می توان وادار به انجام دادن کار کرد. کارکرد موتورهای گرمایی را تا اندازه ای تشریح کرده ایم، که کار انجام نمی دهند مگر اینکه در یک دمای بالا گرما دریافت کنند و مقداری از آن را نیز به یک محیط سردتر تخلیه کنند. انواع دیگر موتور — آنتهایی که از انرژی پتانسیل آب پشت یک سد، انرژی الکتریکی فراهم آمده به وسیله یک نیروگاه، انرژی کشسانی یک فنر پیچیده شده، یا هوای فشرده استفاده می کنند — در یک دما کار انجام می دهند. از آنجا که این موتورها از شکلهای انرژی به غیر از گرما استفاده می کنند، ممکن است تصور شود که ترمودینامیک چیزی ندارد که درباره آنها بگوید، ولی خواهیم دید که خیلی چیزها را می گوید. انرژی شیمیایی، اگرچه می تواند برای نیرو دادن به یک موتور گرمایی به انرژی گرمایی تبدیل شود، قابل تبدیل مستقیم به شکلهای دیگر انرژی نیز هست. انرژی تولید شده به وسیله یک باتری با یک واکنش شیمیایی ایجاد می شود و نخست به انرژی الکتریکی و سپس به مکانیکی تبدیل می شود. اما ممکن است که انرژی شیمیایی مستقیماً به انرژی مکانیکی تبدیل شود. اما، باتری این کار را نمی کند — این تقریباً منحصراً سازوکار مورد استفاده موجودات زنده است. کار انجام داده شده به وسیله و در موجودات زنده در سه دسته بزرگ قرار می گیرد.

۱. ماهیچه ای. ماهیچه های جانوران به هر دو معنی علمی و عمومی این واژه کار انجام می دهند، مانند هنگامی که پاها را در برابر نیروی گرانش برای پیش راندن بدن در برابر اصطکاک زمین بالا می برند یا خون را در برابر مقاومت رگهای خون به جریان می اندازند.
۲. اسمزی. نوع دیگر کار با مثال کار کلیه ها نشان داده می شود: انتقال اوره و آب از خون به ادرار و جلوگیری از اتلاف نمک و قند خون. در مورد هم اوزه و هم نمک، بیشترین آنتروپی ممکن هنگامی رخ می دهد که غلظتهای هر کدام هم در خون و هم در ادرار برابر باشند. تمرکز هر یک از مواد در یکی از دو مایع به ازای نقصان در مایع دیگر کمی شبیه آن است که گازی را که ابتدا در سراسر یک ظرف پخش شده است در یک نیمه آن فشرده

کنیم، و در نتیجه آنژیوپاتی آنرا با انجام دادن کار روی آن کاهش دهیم. کار استخراج یک ماده حل شده از یک مایع و متمرکز کردن آن در یک مایع دیگر را کار اسمزی می‌نامند، و ترمودینامیک ما را قادر می‌سازد کمینه مقدار کار لازم، و بهای آنژیوپاتی را، که باید پرداخت شود، محاسبه کنیم.

۳. سنتزی. نوع سوم کار که موجودات زنده انجام می‌دهند سنتزی است، که کار شیمیایی نیز نامیده می‌شود. مولکولهای بزرگ و از نظر زیست‌شناختی مهم از مولکولهای کوچکتر تشکیل می‌شوند، و آنژیوپاتی مولکولهای بزرگ از آنژیوپاتی کوچک، کمتر است.

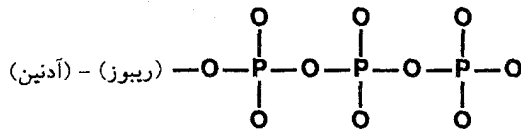
برای مثال، پروتئینها با پیوند دادن آمینواسیدها به یکدیگر ساخته می‌شوند. هنگامی که گوشت، یا پنیر، یا غلات را می‌خوریم، پروتئینهای حیوانی یا گیاهی به وسیله آنزیمهای گوارشی به آمینواسیدهای سازنده خود تجزیه می‌شوند. این فرایندی آنژیوپاتی افزا و بنا بر این خود به خود است؛ آنزیمهای گوارشی کاتالیزورها— صرفاً رخ دادن آنرا نسبت به حالت نبود آنها سریعتر می‌کند. افزایش آنژیوپاتی در اثر شکسته شدن یک مولکول بزرگ به تعداد زیادی مولکولهای کوچک را می‌توان ناشی از آزادی بیشتر آرایشهای فضایی و حرکتی دانست که مولکولهای کوچک و اکنون مستقل به دست می‌آورند. بدن انسان سپس با استفاده از هم آمینواسیدهای غذا و هم آمینواسیدهای سنتز شده در بدن، با ترکیب کردن آنها در مقادیر صحیح و ترتیب صحیح برای ساختن پروتئین انسانی، بازسازی پروتئین می‌کند. این فرایندی آنژیوپاتی کاهش است، و رخ نمی‌دهد مگر اینکه احتراق همزمان جبران‌کننده آنژیوپاتی افزای یک سوخت وجود داشته باشد.

می‌توانستیم برای مطالعه موجودات زنده یک رهیافت "جعبه سیاه" را— با نادیده گرفتن همه جزئیات مولکولی و زیست‌شناختی و تمرکز روی کمیتهای از نظر ماکروسکوپی مشاهده‌پذیر گرما، کار، و تغییر شیمیایی— در پیش بگیریم، ولی می‌خواهیم بیشتر بدانیم— می‌خواهیم فرایندهای شیمیایی را که در درون "جعبه سیاه" روی می‌دهند ببینیم. سوختن گلوکز چگونه یک وزنه را بالا می‌برد یا آب و اوهره را از جریان خون خارج می‌کند؟ اکنون به بسیاری از فرایندهای پی‌برده شده است، ولی بیشتر آنچه در بدن روی می‌دهد ناشناخته مانده است. در آنچه در پی می‌آید ما آن فرایندهای زیست‌شناختی که "موتور شیمیایی" یک موجود زنده را به کار می‌اندازند و انواع کارهایی که می‌توانند بکنند را بررسی می‌کنیم.

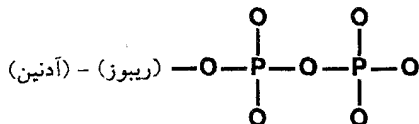
ATP، سوخت واسطه

انرژی که از سوخت‌وساز غذاهایی مانند قندها در دسترس قرار می‌گیرد مستقیماً برای انجام دادن کار به کار نمی‌رود. در عوض، برای تولید یک نوع سوخت واسطه به کار می‌رود، که حاملی برای انرژی از جایی است که در آن غذا سوخت‌وساز می‌شود تا جایی که در آن به کار می‌رود؛ این

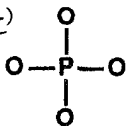
(الف)



(ب)



(ج)



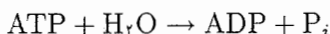
شکل ۱۲-۱ مولکول ATP.

نمایش طرحوار مولکولهای ATP (آدنوزین تری فسفات) و ADP (آدنوزین دی فسفات). آدنین، ترکیبی از کربن، اکسیژن، هیدروژن، و نیتروژن است که ویژگیهای بازی (خنثی‌کنندگی اسید) دارد، "باز آلی" است. ریبوز یک قند (یک مولکول کربوهیدرات ساده) است. آدنین با ریبوز ترکیب می‌شود و مولکولی به نام آدنوزین تشکیل می‌دهد. گروههای فسفات (یک اتم فسفر با اتمهای اکسیژن همراه) می‌توانند به قسمت ریبوز یک مولکول آدنوزین بچسبند. برای ATP، سه گروه فسفات چسبیده‌اند (الف)، و برای ADP (ب) یکی از گروههای فسفات جدا شده است و در محلول آبی به صورت مولکول مستقلی همراه با دو اتم هیدروژن گرفته شده از یک مولکول آب یافت می‌شود. گروههای فسفات (ج) ممکن است بارهای الکتریکی منفی، که در شکل نشان داده نشده‌اند، داشته باشند.

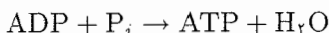
سوخت واسطه را می‌توان با انرژی الکتریکی ایجاد شده در نیروگاه مقایسه کرد، که حامل انرژی ایجاد شده توسط احتراق زغال‌سنگ یا نفت به خانه‌ها و کارخانه‌هاست.

نام شیمیایی این ماده حامل آدنوزین تری فسفات، با علامت اختصاری ATP، است (شکل ۱۲-۱). آنچه درباره ATP قابل توجه است این است که نه تنها عامل اولیه‌ای است که از طریق آن همه نوع کار زیست‌شناختی انجام داده می‌شود، بلکه در همه شکل‌های زندگی نیز مشترک است: باکتریها و گیاهان و همین‌طور انسانها. این ماده باید خیلی زود در تاریخ حیات توسط موجودات زنده "اختراع" شده باشد.

هنگامی که ATP توسط بدن برای انجام دادن کار به‌کار می‌رود، با یک مولکول آب واکنش می‌کند و یکی از گروه‌های فسفات خود را از دست می‌دهد. محصولات این واکنشها سپس به قسمتی از سلول که در آن سوخت، معمولاً قندها، سوخت‌وساز می‌شوند برمی‌گردند و ATP می‌شود، تا دوباره به‌کار رود. واکنش اول را، که فرایندی توأم با افزایش آنتروپی خالص است، چنین خواهیم نوشت



باز تولید، که فرایندی توأم با کاهش آنتروپی خالص است، چنین نوشته می‌شود



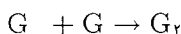
ADP آدنوزین دی‌فسفات، یعنی مولکول ATP با یک گروه فسفات کمتر، است. گروه فسفات شامل یک اتم فسفر احاطه شده با چهار اتم اکسیژن می‌شود (شکل ۱۲-۱). این گروه معمولاً یک بار الکتریکی منفی نیز دارد. هنگامی که گروه فسفات از شکسته شدن ATP ایجاد می‌شود، با اتمهای هیدروژن آب ترکیب می‌شود و مولکول آزاد H_2PO_4 را تشکیل می‌دهد، که با نماد P_i مشخص می‌شود و یک بار الکتریکی منفی دارد.

واکنش اول یک واکنش خودبه‌خود است، که در آن آنتروپی خالص افزایش می‌یابد. نتیجه می‌شود که واکنش معکوس خودبه‌خود نیست: فقط هنگامی می‌تواند رخ دهد که واکنش خودبه‌خود دیگری با افزایش آنتروپی جبران‌کننده برای "راندن" آن رخ دهد. واکنش بازتولید در اندامکی از سلول به‌نام میتوکوندرین رخ می‌دهد، که در آن گلوکز یا سوختهای دیگر برای تأمین انرژی فرایند با اکسیژن واکنش می‌کنند.

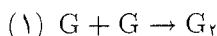
کار سنتزی

جانوران موجودیهای کربوهیدرات خود را به شکل یک مولکول بزرگ، گلیکوژن، ذخیره می‌کنند، که اساساً یک زنجیره طولانی از مولکولهای گلوکز متصل به یکدیگر است. با استفاده از علامت اختصاری G برای مولکول گلوکز، می‌توان گلیکوژن را به صورت $\text{G} - \text{G} - \text{G} - \text{G} - \dots$ یا معادل آن G_n نشان داد، که در آن n تعداد واحدهای گلوکز در زنجیره گلیکوژن است.

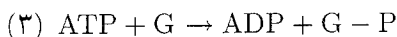
حال فرض کنید که در مولکولهای زنده گلیکوژن مرحله به مرحله از مولکولهای گلوکز ساخته



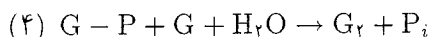
و مانند آن. ولی هر یک از این مراحل کاهش آنتروپی خالص کوچکی را در بر می‌گیرد، لذا آنها به صورت خودبه‌خود رخ نخواهند داد. اما، مطالعات شیمیایی نشان می‌دهند که مولکولهای گلوکز در بدن برای تشکیل گلیکوژن با وجود این کاهش آنتروپی واکنش می‌کنند و، به علاوه، به ازای هر گلوکز افزوده شده به گلیکوژن یک مولکول ATP همزمان به ADP تبدیل می‌شود. واکنش ATP افزایش آنتروپی خالص به اندازه کافی بزرگی دارد تا کاهش آنتروپی به هنگام تشکیل مولکولهای گلوکز گلیکوژن را جبران کند، لذا اثر روی هم خالص هر دو واکنش یک افزایش آنتروپی است. ولی مولکولهای گلوکز چگونه آن را "می‌دانند"؟
دو واکنش زیر را در نظر بگیرید:



اثر خالص آنها این است که دو مولکول گلوکز یک مولکول دوتایی تشکیل می‌دهند و یک مولکول ATP به ADP و فسفات تجزیه می‌شود. واکنش دوم افزایش آنتروپی در بر دارد و به طور خودبه‌خود رخ خواهد داد، ولی اولی کاهش آنتروپی دارد و خودبه‌خود رخ نخواهد داد. آنچه در عمل در سلول رخ می‌دهد توالی در واکنش خودبه‌خود است: واکنشی بین ATP و گلوکز که گروه فسفات را به یک گلوکز تبدیل می‌کند



که به دنبال آن واکنش دیگری بین گلوکز فسفات‌دار و یک گلوکز دیگر رخ می‌دهد



این واکنشها به وسیله آنزیمها سرعت می‌یابند. هر دو آنها افزایش آنتروپی کوچکی دارند، لذا هر دو خودبه‌خودی‌اند. با این حال تغییر شیمیایی خالص جفت واکنشهای خودبه‌خود—(۳) و (۴)— دقیقاً

همان تغییر شیمیایی خالص جفت اولیه — (۱) و (۲) — است که فقط یکی از آنها به صورت خودبه‌خود رخ می‌دهد. در هر دو جفت با ATP و دو گلوکز آغاز می‌کنیم و به ADP، فسفات، و G_P می‌رسیم.

واکنش	تغییر آنتروپی خالص (کلوین/ژول)
(۱) $G + G \rightarrow G_P$	-۵۲
(۲) $ATP + H_2O \rightarrow ADP + P_i$	+۹۱
خالص: $G + G + ATP + H_2O \rightarrow G_P + ADP + P_i$	+۳۹
(۳) $ATP + G \rightarrow ADP + G - P$	+۲۶
(۴) $G - P + G + H_2O \rightarrow G_P + P_i$	+۱۳
خالص: $G + G + ATP + H_2O \rightarrow G_P + ADP + P_i$	+۳۹

از آنجا که تغییر شیمیایی خالص (۱) و (۲) همانند (۳) و (۴) است، افزایش آنتروپی خالص در آنها نیز یکسان است، ولی واکنش (۱) به دلیل کاهش آنتروپی خودبه‌خود نیست در حالی که (۳) و (۴) هر دو خودبه‌خودند.

به این ترتیب است که ATP "کار شیمیایی" ساخت مولکولهای بزرگ کر بوهدرات از مولکولهای کوچک را انجام می‌دهد: یک دسته واکنش شیمیایی را، که همه آنها نمی‌توانند خودبه‌خود رخ دهند، با دسته دیگری که هر کدام می‌تواند خودبه‌خود رخ دهد و دقیقاً یک اثر خالص را داشته باشند، جایگزین می‌کند. سنتز پروتئینها و چربیها به روش مشابهی صورت می‌گیرد.

وزنه‌ها و قرقره‌ها

برای تجسم روشنتر اینکه چگونه یک واکنش خودبه‌خود می‌تواند باعث رخ دادن یک واکنش غیر خودبه‌خود شود، یک مشابه مکانیکی را در نظر بگیرید.

وزنه به‌طور خودبه‌خود بالا نخواهد رفت، ولی به‌طور خودبه‌خود خواهد افتاد. ولی اگر وزنه سنگینتری به‌وسیله یک قرقره و طناب به آن وصل شده باشد، می‌تواند بالا رود. اگر دو وزنه دقیقاً یکسان باشند، هیچ‌کدام حرکت نخواهند کرد، ولی اگر یکی کمی — به اندازه کافی برای غلبه بر اصطکاک طناب و قرقره — سنگینتر باشد، پایین خواهد آمد و وزنه سبکتر را بالا خواهد برد. هر چه وزنه دوم سنگینتر باشد، اولی سریعتر بالا می‌رود، ولی انرژی بیشتری در اصطکاک تلف می‌شود. تغییرات انرژی پتانسیل دو وزنه، اگرچه از نظر علامت مخالف با تغییرات آنتروپی دو واکنش شیمیایی هستند، مشابه تغییرات آنتروپی هستند. اگر یک وزنه سنگین برای بالا بردن یک

وزنهٔ سبکتر به‌کار رود، مقداری انرژی پتانسیل تلف می‌شود. برای آنکه واکنشی با کاهش آنتروپی با سرعت کافی رخ دهد، یک واکنش محرک که افزایش آنتروپی آن بیشتر از کاهش آنتروپی واکنش تحریک شونده است، و نه درست برابر با آن، نیاز داریم.

البته، برای اینکه یک وزنه و وزنهٔ دیگری را بالا ببرد به یک طناب و یک قرقره نیاز داریم. "طناب و قرقره" در سنتز گلیکوزن واکنش سرعت‌یافته با آنزیم ATP و گلوکز برای تشکیل گلوکز-فسفات است، که با واکنش آن با مولکول "دیگری از گلوکز برای پیوند دادن دو گلوکز به یکدیگر و ایجاد یک مولکول فسفات آزاد، دنبال می‌شود.

کار اسمزی

کار اسمزی — کار استخراج مواد حل شده از یک مایع و انتقال آن به مایع دیگری با غلظت بیشتر — کمتر از کار ماهیچه‌ای برای ما آشناست، ولی بخش زیادی از انرژی فراهم شده به‌وسیلهٔ غذا را مصرف می‌کند. قبلاً از کار کلیه به‌عنوان یک مثال استفاده کردیم؛ حال مثال دیگری ارائه می‌دهیم. هر چیزی که در مایع درون یک سلول زنده حل شده تمایل دارد از طریق دیوارهٔ سلول به مایع اطراف نشت کند؛ هر چیزی که در مایع بیرون سلول حل شده تمایل دارد به درون سلول نشت کند. در حالت تعادل، غلظت‌های همهٔ مواد حل شده در درون و بیرون یکسان خواهد بود. قانون دوم چنین حکم می‌کند.

با وجود قانون دوم، سلولهای قرمز شناور در سرم خون معمولاً غلظت‌های پتاسیم بسیار بیشتر و غلظت‌های سدیم بسیار کمتر از سرم دارند. این اختلاف‌های غلظت برای اینکه سلولها وظایف زیست‌شناختی خود را انجام دهند لازم‌اند. سلولها را می‌توان با ذخیره کردن خون در دماهای پایین تقریباً به‌حالت تعادل رساند، حالتی که در آن غلظت‌های پتاسیم و سدیم در درون سلول و در بیرون یعنی در سرم یکسان‌اند. ولی با گرم شدن خون و ورود گلوکز و اکسیژن، سلولها به‌سرعت سدیم را به خارج و پتاسیم را به داخل پمپ می‌کنند تا غلظت‌های نابرابر اولیه را دوباره برقرار کنند. در این حالت غیرتعادلی، آنتروپی سدیم و پتاسیم نسبت به حالتی که غلظت‌های درون و بیرون برابر باشند کمتر است، ولی اندازه‌گیرهای دقیق نشان می‌دهند که برای پرداخت هزینهٔ آن بیش از مقدار کافی گلوکز اکسیده می‌شود. باز هم می‌خواهیم چیزی بیش از صرفاً موازنه شدن عددها، بدانیم. مولکولها چگونه این کار را می‌کنند؟

حرکت یک مولکول بزرگ

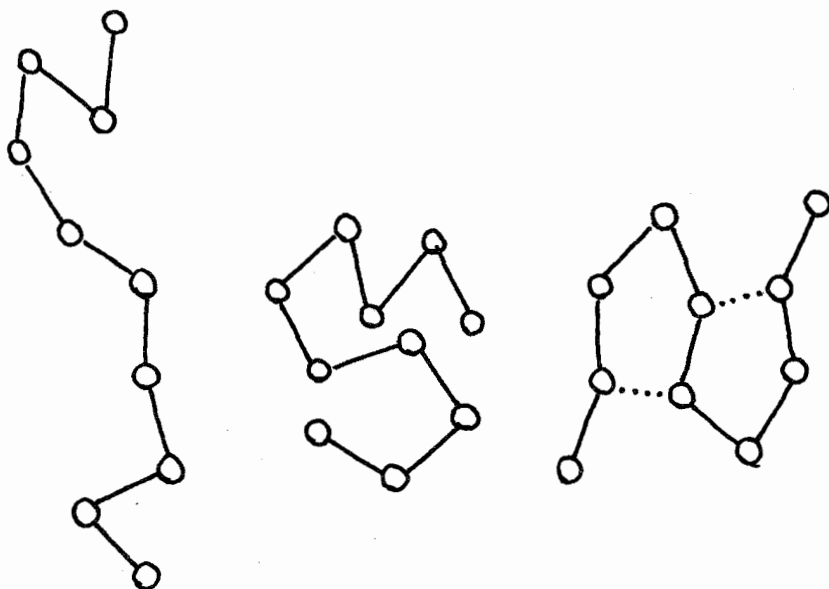
بافت ماهیچه‌ای از تارهای پروتئینی که به‌طور موازی با جهت انقباض یا انبساط مرتب شده‌اند، تشکیل می‌شود. دو نوع از نظر شیمیایی متفاوت تار پروتئینی وجود دارد، که پهلوی یکدیگر در بافت قرار می‌گیرند. در انقباض تارهای از یک نوع نسبت به دیگری حرکت می‌کنند.

دیواره سلول عمدتاً از مواد چربی غیرقابل حل در آب تشکیل می‌شود. مولکولهای پروتئین در این دیواره نسبتاً نازک جا می‌گیرند، در حالی که هر مولکول از هر دو طرف دیواره بیرون می‌زند. هم در کار ماهیچه‌ای و هم در کار اسمزی حرکت وجود دارد. ماهیچه‌ها در انتهای خود به مفصلها متصل می‌شوند، به‌گونه‌ای که هنگامی که منقبض می‌شوند عضوها به حرکت در می‌آیند. در کار اسمزی مولکولهای کوچک با حرکت یک مولکول پروتئین از یک طرف دیواره سلول به طرف دیگر منتقل می‌شوند. ATP در این فرایندها نیز حامل انرژی است. در اینجا هیچ موتور گرمایی، پیستون، یا چرخ لنگر در کار نیست، فقط مولکولها در معرض واکنشهای شیمیایی قرار می‌گیرند. واکنش شیمیایی مولکول ATP چگونه سبب حرکت می‌شود؟

پروتئینها مولکولهای بزرگی هستند که با اتصال مولکولهای کوچکتر به صورت یک زنجیره، ساخته می‌شوند. واحدهای جداگانه آمینواسیدها نامیده می‌شوند، و تقریباً بیست نوع متفاوت از آنها در پروتئینها یافت می‌شوند. به‌علاوه، بعضی پروتئینها ممکن است انواع دیگری واحد مولکولی بجز آمینواسید داشته باشند: ماده پروتئینی خون، هموگلوبین، شامل چنین واحدهایی، به نام هم، است، که اتمهای آهن گیرنده اکسیژن دارد. مولکول پروتئین و همین‌طور مولکولهای بزرگ دیگری مانند پلی‌استرین، به اندازه کافی بلند و انعطاف‌پذیر است، که خم شود و در یک یا چند جا با خودش تماس یابد. گاه پیوندهای شیمیایی دیگری، به نام پیوند عرضی، نقاط تماس این زنجیره‌ها را به یکدیگر متصل نگه می‌دارند (شکل ۱۲-۲ را ببینید).

زنجیره استعاره سودمندی برای این مولکولهاست. زنجیره‌ای از دو حلقه قدری آزادی حرکت دارد ولی نمی‌توان آن را "انعطاف‌پذیر" دانست. اما، هنگامی که از صدها حلقه زنجیره‌ای بسازیم، آزادی محدود بین حلقه‌های مجاور این زنجیره طولانی را در واقع بسیار انعطاف‌پذیر می‌کند. انعطاف‌پذیری حاکی از آن است که پیکربندیهای متفاوت (آرایشهای فضایی) بسیار متعدد برای حلقه‌ها میسر است: این ویژگی، آن چیزی است که به لاستیک کشش‌پذیری آن را می‌دهد. مولکولهای بزرگ با مولکولهای ساده‌تر این وجه مشترک را دارند که در حرکت دائم‌اند و انرژی جنبشی دارند. آنها از یک جا به جای دیگر حرکت می‌کنند، می‌چرخند و ارتعاش می‌کنند، ولی مولکولهای انعطاف‌پذیر بزرگ در معرض حرکت درونی در هر حلقه نیز قرار می‌گیرند، به‌گونه‌ای که پیوسته دستخوش تغییر از یک پیکربندی فضایی زنجیره به دیگری می‌شوند. آنها را با رشته‌های اسپاگتی در آبی که به سرعت می‌جوشد، مقایسه کرده‌اند.

مولکولهای پروتئین هم در بافت ماهیچه‌ها و هم در غشاهای سلول آن قدر پیوندهای عرضی دارند که بیشتر انعطاف‌پذیری آنها از بین رفته است. اما، آنهايي که می‌توانند کار ماهیچه‌ای یا اسمزی انجام دهند می‌توانند دست‌کم دو پیکر متفاوت بگیرند، و با گذشت زمان حرکت بی‌نظم پیوسته آنها سبب می‌شود آنها از یک پیکربندی به دیگری و برعکس بجهند. فرمول ماکسول-بولتزمن برای



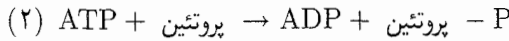
شکل ۲-۱۲. بسپارها.

بسپارها مولکولهای بزرگی هستند که از تعداد زیادی مولکولهای کوچکتر متصل به یکدیگر ساخته شده‌اند. هم محصولات سنتزی، مانند پلاستیکها، و هم مولکولهایی که به‌طور طبیعی ایجاد می‌شوند، مانند پروتئینها، کربوهیدراتها، و نوکلئیک اسیدها (DNA)، مثالهای آن‌اند. چنین مولکولهایی، هنگامی که به‌صورت یک زنجیره به یکدیگر متصل می‌شوند، انعطاف‌پذیری قابل ملاحظه‌ای دارند. در اینجا مولکول پروتئینی را نشان می‌دهیم که از آمینواسیدهای مجزا که با دایره مشخص شده‌اند، ساخته شده‌اند. زنجیره‌ها می‌توانند به دلیل انعطاف‌پذیریشان پیکربندیهای فضایی متفاوت بسیاری بگیرند: شکل دو تا را نشان می‌دهد، یکی باز و یکی بسته. هنگامی که پیوندهای عرضی اضافی (که در طرف راست نشان داده شده) وارد شوند، بیشتر انعطاف‌پذیری از دست می‌رود.

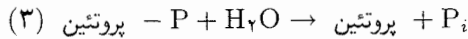
احتمالات مولکولی نشان می‌دهد که اگر این دو پیکربندی انرژی یکسان داشته باشند، هر مولکول تقریباً نیمی از وقت خود را در هر یک خواهد گذراند. اما، اگر دو پیکربندی که آنها را A و B می‌نامیم — انرژیهای متفاوت داشته باشند، و B بالاتر باشد، مولکولها به‌طور متوسط زمان بیشتری در A صرف خواهند کرد. انرژیهای نسبی در پیکربندی را می‌توان با واکنشی میان مولکول پروتئین و ATP تغییر داد. واکنش ATP اساسی چنین است



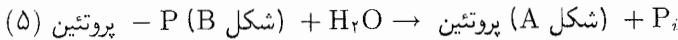
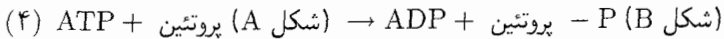
و افزایش آنژیوتروپی خالص را نتیجه می‌دهد. اما، ATP می‌تواند با پروتئین درون یک دیواره سلول واکنش کند و یک گروه فسفات به پروتئین اضافه کند:



این واکنش با واکنش پروتئین-فسفات با آب دنبال می‌شود:



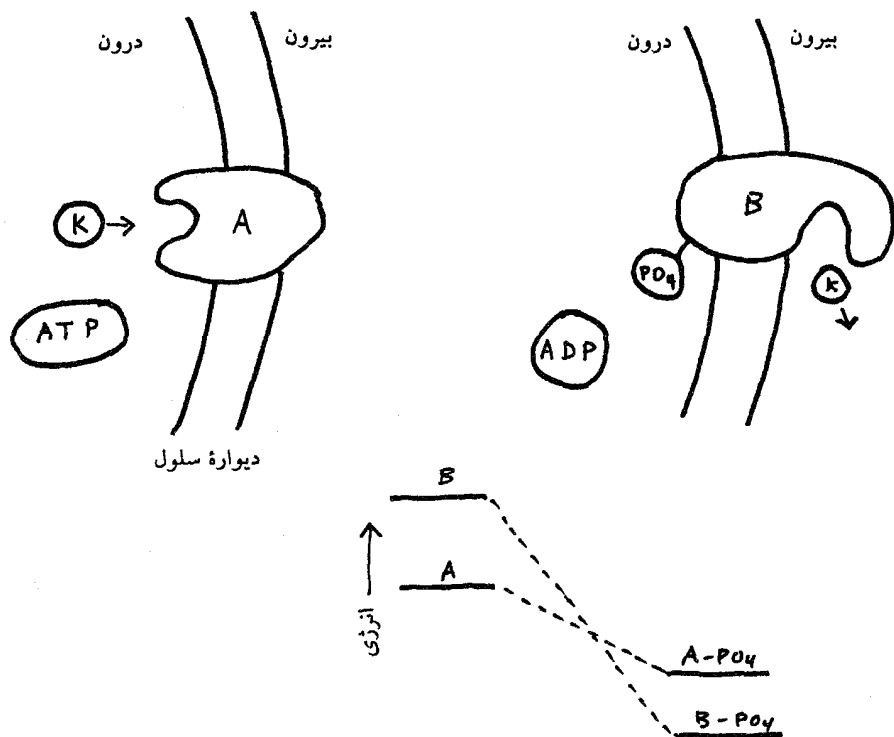
اثر شیمیایی خالص واکنشهای (۲) و (۳) با (۱) به‌تنهایی مشابه است؛ پروتئین به حالت اولیه‌اش برگردانده شده، و ATP به ADP و P_i تبدیل شده است. نتیجه می‌شود که تغییر آنژیوتروپی خالص در (۲) و (۳) با هم و در (۱) به‌تنهایی یکسان است. حال فرض کنیم که دو آرایش فضایی A و B پروتئین اولیه در مولکول پروتئین-فسفات نیز موجودند. همچنین فرض می‌کنیم که هنگامی که گروه فسفات به پروتئین می‌چسبند، انرژیهای نسبی آرایشهای A و B را تغییر می‌دهد به‌گونه‌ای که اکنون B به لحاظ انرژی ترجیح داده می‌شود. البته هنگامی که پروتئین گروه فسفات خود را از دست می‌دهد، A دوباره به لحاظ انرژی ترجیح داده می‌شود (شکل ۱۲-۳). می‌توان واکنشهای پیش را چنین نوشت



اثر خالص همانند اثر واکنشهای (۲) و (۳) است، ولی اکنون می‌توان دید که پروتئین ضمن واکنش ATP در معرض گذارهای رفت و برگشتی بین دو آرایش است، مانند پیستونی که در درون یک سیلندر جلو و عقب می‌رود. این، گام اساسی در فرایند انجام یافتن کار ماهیچه یا کلیه است. در ماهیچه، واکنش (۴) مرحله‌ای است که به انقباض ماهیچه می‌انجامد. در کلیه تغییر ساختاری واکنش (۴) یک مولکول کوچک یا یک اتم سدیم یا پتاسیم را از یک طرف غشای سلول به طرف دیگر انتقال می‌دهد.

ترمودینامیک و خلقت‌گرایان

آیا تکامل گونه‌ها با قانون دوم ترمودینامیک سازگار است؟ هنگامی که داروین نظریه تکامل توسط انتخاب طبیعی خود را در قرن نوزدهم پیشنهاد کرد، مشاهده شد که با اعتقادات مذهبی ناسازگار



شکل ۱۲-۳ پمپهای سلولی.

نمایش به شدت طرحوار فرایندی که خیلی خوب درک نمی‌شود: مولکول پروتئین نشسته در دیواره سلول می‌تواند در دو آرایش فضایی متفاوت وجود داشته باشد، که ما آنها را با A و B مشخص می‌کنیم. در پروتئین معمولی یک آرایش (A) ترجیح داده می‌شود، ولی هنگامی که گروه فسفات به پروتئین می‌چسبند، دیگری (B) ترجیح داده می‌شود. افزودن به پروتئین فسفات حاصل از یک مولکول ATP، که با جداسازی گروه فسفات برای تشکیل یک مولکول فسفات آزاد در محلول دنبال می‌شود، سبب گذارهای رفت و برگشتی مولکول پروتئین بین آرایشهای A و B می‌شود. این گذار پروتئین را قادر می‌سازد که یک یون پتاسیم (K) را از یک طرف غشای سلول به طرف دیگر پمپ کند.

است. این نظریه قطعاً با قرائت صریح سرگذشت خلقت در کتاب مقدس ناسازگار بود. اگرچه بسیاری از افراد و مؤسسات مذهبی خود را بعداً با این ناسازگاری ظاهری وفق دادند، بعضی چنین نکردند. «خلقت‌گرایان» کسانی هستند که به نص صریح کتاب مقدس معتقدند و بنابراین همچنین عقیده دارند که حیات در گذشته نه چندان دور به وسیله یک خدا آفریده شده است.

خلقت‌گرایان فقط بر دلایل کتاب مقدس متکی نبوده‌اند بلکه همچنین سعی کرده‌اند نقاط ضعفی در شواهد علمی تکامل بیابند. آنها سازمانهایی برای پیشبرد اهداف خود تشکیل داده‌اند، که انجمن پژوهش در خلقت^۱ و مؤسسه پژوهش در خلقت^۲ از آن جمله‌اند. یکی از اولین ادعاهای آنها، که در دهه ۱۹۴۰ صورت گرفت و از آن زمان بارها تکرار شد، این است که تکامل نقض قانون دوم می‌باشد.

ما از زاویه محدودی به بحث خلقت-تکامل خواهیم پرداخت: ما توجه خود را فقط روی نقضهای ممکن قانون دوم متمرکز خواهیم کرد و همه موضوعات غیرترمودینامیکی مربوط، مانند سازوکار انتخاب طبیعی، کفایت آثار سنگواره‌ای، شواهد مربوط به سن زمین و عالم، شباهتهای زیست‌شیمیایی بین انسانها و میمونها، و مانند آن‌را نادیده خواهیم گرفت.

انتقاد خلقت‌گرایان از تکامل را دکتر رابرت ئی. کوفال، در کتابی^۳، که با پشتیبانی سازمانی به نام پژوهشهای علم خلقت به چاپ رسیده است به‌وضوح بیان کرده است. حوزه علم دکتر کوفال مشخص نشده است. در اوایل کتاب شرح مختصر ولی واضح و دقیقی از قانون دوم را برای خواننده غیرمتخصص می‌دهد (صص ۴۰-۳۹). به دنبال آن در (صص ۴۱-۴۰) می‌گوید که تکامل "یک فرایند طبیعی در نظر گرفته شده است که برطبق قوانین فیزیک رخ می‌دهد، و با این حال ماده کاملاً بی‌نظم را به‌صورت کاملاً منظم، موجودات زنده پراترزی، تبدیل کرده است. و ظاهراً نظم و پیچیدگی این موجودات زنده بر اثر تکامل پیوسته افزایش یافته است. مطمئناً در این جا معمایی وجود دارد: دانشمندانی که اعتبار قانون دوم ترمودینامیک را می‌پذیرند با این حال معتقدند که یک فرایند طبیعی به نام تکامل، که آن قانون فیزیک را به سبب کاهش دادن آنتروپی نقض می‌کند، به مدت بیلیونها سال ادامه یافته است."

کوفال دو نکته مجزا را مطرح می‌کند: یکی به منشأ ممکن زندگی از ماده بی‌جان مربوط می‌شود؛ دومی تکامل مخلوقات پیچیده پرسلولی با اندامهای بسیار-میمونها، درختها- از موجودات زنده تک‌سلولی است. او درست می‌گوید که اگر بتوان نشان داد که هر کدام قانون دوم را نقض می‌کند، مورد برله خلقت مخصوص به‌دست خدا قویتر خواهد شد.

آنتروپی یک موش

برای به‌کار بردن ترمودینامیک برای مسئله چگونگی آغاز زندگی، باید بی‌رسیم که اگر مواد شیمیایی ساده موجود به‌هنگامی که زمین جوان بود، به ماده زنده تبدیل می‌شدند، تغییرات انرژی و آنتروپی کل چقدر می‌بود.

1. Creation Research Society 2. Institute for Creation Research

3. Handy-Dandy Evolution Refuter (San Diego, 1977)

برای هر یک از این فرایندها، می‌توان یک حالت اولیه و یک حالت نهایی، یک "قبل" و یک "بعد"، مشخص کرد. آزمون ترمودینامیکی ما می‌پرسد: در فرایندی که رخ داده است، آیا اصلاً هیچ تغییری در انرژی کل همه چیز درگیر وجود دارد؟ آیا انرژی کل در حالت "بعد" همان مقدار حالت "قبل" را دارد؟ آیا افزایش خالصی در آنتروپی وجود داشته است؟ آیا آنتروپی کل در حالت بعد بیش از مقدار حالت قبل است؟

برای پاسخ به سؤاها باید قادر باشیم انرژیها و آنتروپیهای همه چیز حاضر را در ابتدا و همه چیز حاضر را در حالت نهایی تعیین کنیم. تعیین انرژی — دست‌کم علی‌الاصول، و معمولاً در عمل — ساده است: تغییر انرژی دستگاهی که در هر فرایند شرکت دارد توسط مجموع ورودیها و خروجیهای گرما و کار داده می‌شود؛ چگونه فرایند انجام می‌گیرد اهمیتی ندارد. تعیین آنتروپی دشوارتر است. این کار تنها هنگامی توسط اندازه‌گیریهای آزمایشگاهی میسر است که فرایندها دو شرط را برآورده کنند:

۱. مقادیر ویژگیهای ماکروسکوپی مانند دما، ترکیب شیمیایی، و فشار در هر دو حالت اولیه و نهایی باید در سرتاسر دستگاه یکنواخت باشد و با گذشت زمان تغییر نکند. در موجودات زنده، که در آنها واکنشهای شیمیایی لازم برای حفظ زندگی باید همیشه در حال روی دادن باشند، این شرط معمولاً برآورده نمی‌شود.

۲. تغییرات آنتروپی که در طی یک فرایند در یک "دستگاه" — در اینجا یک اندام عامل — رخ می‌دهد، برابر با مجموع تغییرات در خود دستگاه و در محیط است. برای تعیین تغییرات آنتروپی در دستگاه، باید فرایند دیگر برگشت‌پذیری را برای رفتن از حالت اولیه به نهایی بیابیم — فرایندی که در آن ضایعات اصطکاکی و اتلافی دیگر حذف شده‌اند و کار انجام داده شده بیشینه ممکن است — و گرماهای ورودی و خروجی و دماها را طی این فرایند اندازه‌گیری کنیم. فرایند واقعی مورد توجه ما لازم نیست برگشت‌پذیر باشد، و ممکن است با اتلاف رخ دهد، و کمتر از بیشینه ممکن کار انجام دهد، یا حتی ابداً هیچ کار انجام ندهد. اما، پس از اینکه تغییر آنتروپی دستگاه را در طول مسیر برگشت‌پذیر ایده‌آل تعیین کردیم، آن وقت آن تغییر آنتروپی طی فرایند واقعی باید با آن یکسان باشد، اگرچه تغییرات آنتروپی در محیط لازم نیست یکسان باشد، و معمولاً یکسان نخواهد بود.

تاکنون هیچ فرایند برگشت‌پذیر شناخته‌شده‌ای برای تبدیل موجودات زنده به مواد شیمیایی ساده‌ای که موجودات به هنگام مرگ به آنها باز می‌گردند — کربن دیوکسید، آب، نمکها — و فرایندی برای تبدیل برگشت‌پذیر دوباره مواد ساده به ماده زنده وجود ندارد. پس چگونه می‌توان قانون دوم را برای تکامل، یا منشأ زندگی، به‌کار برد؟

تقریب‌زدن آنتروپی

چند فرض یا تقریب می‌توان در نظر گرفت که برآورد تغییرات آنتروپی را در تشکیل سلول زنده از اجزای سازنده شیمیایی آن ممکن می‌سازد.

ترکیب شیمیایی حتی تک‌سلولها فوق‌العاده پیچیده‌اند، و هر چه آنها را بیشتر مطالعه می‌کند مواد جدید بیشتری کشف می‌شوند. اما، به‌منظور برآورد آنتروپی برای تشکیل یک سلول زنده لازم نیست همه آنها را بدانیم. تعداد مواد ساده که ۹۵ درصد از جرم یک سلول را تشکیل می‌دهند به تقریباً ۲۰ آمینواسید، کمی قند، اسیدهای چرب، بازهای آلی نیتروژن‌دار، نمکها، و مقدار زیادی آب محدود می‌شود. در سلول، بیشتر این مواد با یکدیگر ترکیب می‌شوند تا پروتئینها، نشاسته یا کربوهیدراتهای دیگر، و نوکلئیک اسیدهای محلول در محیط آبی سلول، و غشاهای چرب و انحلال‌ناپذیر را تشکیل دهند. انرژیها و آنتروپیهای مواد ساده، و همچنین تغییرات آنها هنگامی که در آب حل می‌شوند تا با اتصال به یکدیگر مولکولهای بزرگ تشکیل دهند، از اندازه‌گیریهایی آزمایشگاهی شناخته شده‌اند. آنچه دقیقاً معلوم نیست و فعلاً می‌توان فقط به‌طور تقریبی برآورد کرد تغییرات آنتروپی در مراحل آخر است: تجمع این مولکولهای بزرگ به‌صورت اندامکهای کاری سلول زنده و تجمع سلولهای زنده به‌صورت سازواره کامل، مراحلی که جوجه را از سوپ جوجه غلیظ متمایز می‌کند. این امر یک محاسبه دقیق را منتفی می‌سازد، ولی تصور نمی‌شود خطا در آنتروپی برآورد شده خیلی بزرگ باشد.

نتایج تحلیل نشان می‌دهند که فرایند ساخت موجودات زنده از مولکولهای ساده به کاهش خالص آنتروپی نیاز دارد. همین‌طور، فرایند تبدیل ماده زنده به کربن‌دیوکسید، آب، نیتروژن، و چند نوع نمک به افزایش آنتروپی خالص می‌انجامد و می‌تواند به‌طور خودبه‌خود رخ دهد، یک پیشگویی ترمودینامیکی که متأسفانه با تجربه عادی مطابقت دارد. این امر حاکی از آن است که زندگی به‌طور خودبه‌خود نمی‌توانسته در شرایط تعادل به‌وجود آمده باشد، نکته‌ای که هم تکامل‌گرایان و هم خلقت‌گرایان روی آن توافق دارند.

زندگی چگونه آغاز شد؟

اما زمین هرگز در حالت تعادل ترمودینامیکی نبوده است. چهار و نیم بیلیون سال پیش، هنگامی که زمین شکل گرفت و قبل از آنکه حیات روی آن به‌وجود آید، همانند امروز، در درون گرم‌تر از بیرون، و غرق در انرژی تابشی خورشید بود. در آن زمان، همانند امروز، باد، برق (آذرخش)، آتشفشان، و زلزله وجود داشت. انرژی تابشی خورشید به تابش جسم سیاه در دمای 6000°C سطح خورشید مربوط می‌شود، و جذب آن در سطح زمین نمایانگر یک شار انرژی گرمایی از 6000°C به تقریباً 20°C (میانگین دمای سطح زمین) است. در نتیجه هر روز که خورشید می‌تابد افزایش زیادی

در آنروپی وجود دارد؛ می‌توان آن‌را به صورت بیست برابر افزایش آنترپیی تابش ورودی برآورد کرد. هنگامی که زندگی آغاز شد لازم نبود هیچ کاهش خالصی صورت بگیرد: یک نمایشنامه قابل قبول که قانون دوم را نقض نمی‌کند آن است که اگر زندگی هرگز به وجود نمی‌آمد صرفاً آهنگ افزایش آنترپیی کمتر می‌بود.

اما استدلال ما را این واقعیت تضعیف می‌کند که تاکنون فرضیه قابل قبولی نداریم که بگوید چگونه تابش خورشید، آذرخش، یا فوران آتشفشان توانسته است زندگی را آغاز کند. همه فرایندهایی که ما به عنوان ویژگیهای زندگی می‌شناسیم — که خود هم‌تاسازی شگفت‌انگیزترین آنهاست — به برهم‌کنشی جمعی مولکولهای بزرگ و پیچیده نیاز دارد. اینها به نوبه خود به نظر می‌رسد به موجودات زنده برای ساختن آنها نیاز دارند. آزمایشهایی که در آنها مواد شیمیایی ساده از نوعی که امکان دارد در جو زمین و در سالهای اولیه آن موجود بوده‌اند در معرض تابش یا تخلیه‌های الکتریکی قرار گرفته‌اند، چند ماده را که در موجود زنده یافت می‌شوند ایجاد کرده‌اند، اما نه با گوناگونی و پیچیدگی لازم برای ارائه یک مدرک موجه برای سازوکار تبدیل ماده غیرآلی به آلی. به طور مشخص، تنها دو آمینو اسید — گلیسین و آلانین — از تقریباً پانزده تایی موجود در پروتئینها به مقادیر قابل ملاحظه‌ای تولید شدند، و هیچ قند یا چربی تولید نشد. فرضیه‌های دیگری مطرح شده‌اند، که یکی از جالبترین آنها این است که لایه‌های سطحی ذرات خاک رس، که آرایشهای اتمی آنها به نحوی شگفت‌انگیز پیچیده است، می‌توانستند به عنوان طرح‌هایی برای سنتز مولکولهای زیست‌شناختی بزرگ به کار رفته باشند، و یکی از باورنکردنی‌ترین آنها این است که مولکولهای آغازکننده زندگی در فضای بیرون شکل گرفته، و روی ستاره‌های دنباله‌دار به زمین آورده شده‌اند. هیچ‌یک از این فرضیه‌ها تاکنون تعداد زیادی از دانشمندان را متقاعد نکرده است. خلقت‌گرایان این‌را دلیلی در نظر می‌گیرند که هرگز فرضیه قابل قبولی پیدا نخواهد شد، اکثر دانشمندان خیلی خوش‌بین‌ترند.

تغییرات آنترپیی طی تکامل

مخلوقات پیچیده، که بدنهای آنها دارای اندامهای متفاوت بسیاری با وظایف خاص‌اند، به یک معنی از موجودات تک‌سلولی "منظمتر"ند. اما روشن نیست که نظم بیشتری که دارند حاکی از آنترپیی به مراتب کمتری باشد. ما در برابر مسئله‌ای که پیشتر به آن اشاره شد، هستیم: نمی‌توانیم بگوییم که آیا آنترپیی واقعاً کمتر یا به چه مقدار کمتر است زیرا هنوز از فرایند برگشت‌پذیری برای "ساختن" موجودات زنده از تک‌سلولها اطلاع نداریم. برآورد تقریبی که قبلاً گفته شد نشان می‌دهد که اختلاف آنترپیی زیاد نیست، ولی این مطلب به طور تجربی تاکنون تأیید نشده است. اما پیچیدگی موجودات زنده فقط یک منشأ تغییرات آنترپیی است که به هنگام تکامل گونه‌ها رخ می‌دهند. قسمت مهمتر

افزایشهای آنزیمی است که موجودات زنده پیوسته ایجاد می‌کنند، خواه هنگامی که آنها از انرژی تابشی خورشید توسط فتوسنتز استفاده می‌کنند یا هنگامی که غذا (که چشمه نهایی آن انرژی تابشی خورشید است) و اکسیژن را فرو می‌دهند و فضولات را بیرون می‌دهند. این افزایشهای آنزیمی در زندگی روزمره فرد صورت می‌گیرند، و در سراسر کل تاریخ زندگی در روی زمین صورت گرفته‌اند.

کوفال، مانند دیگر خلقت‌گرایان، (در صص ۴۶-۴۷) تصدیق می‌کند که در فرایندهای عادی زندگی یک جانور از تولد تا مرگ هیچ‌گونه نقض قانون دوم وجود ندارد: افزایشهای آنزیمی هنگامی که سوخت‌وساز غذا صورت می‌گیرد با کاهشهای آنزیمی فرایندهای زیست‌شناختی خاصی متعادل می‌شوند. حتی به وجود آوردن بچه موازنه را تغییر نمی‌دهد: خلقت‌گرایان ادعا نکرده‌اند که تولد بچهٔ انسان چندسلولی کاملاً شکل‌یافته فقط نه ماه بعد از بارورسازی یک تخمک تک‌سلولی با یک اسپرماتوزوئید تک‌سلولی نقض قانون دوم است. و اگر به وجود آوردن بچه این قانون را نقض نکند، مشکل بتوان استدلال کرد که به وجود آوردن موجودی که ساختار ژنتیکی آن به آن امتیاز بقا می‌دهد نیز آن را نقض می‌کند.

خلاصه اینکه ظاهراً می‌توان قبول کرد که موجودات زنده افزایشهای کافی آنزیمی تولید می‌کنند که هم ادامهٔ حیات و هم تکامل آنها از گونه‌های تک‌سلولی را توجیه کند. تا کنون خواننده ممکن است از شنیدن اینکه برای ارزیابی قانون دوم باید همهٔ افزایشهای آنزیمی در فرایند را در نظر گرفت، خسته شده باشد: کاهشهای آنزیمی در یک قسمت دستگاه مورد مطالعهٔ ما، اگر افزایشهای جبران‌کننده در جای دیگر رخ دهند، ممکن‌اند. با آنکه معتقدان به نظریهٔ تکامل در موضعی نیستند که با محاسبهٔ دقیق ثابت کنند یا با آزمایش نشان دهند که تکامل موجودات پیچیده قانون دوم را نقض نمی‌کند، خلقت‌گرایان نیز نمی‌توانند ثابت کنند که نقض می‌کند یا حتی نشان دهند که نقض محتمل است.

تکامل و شیطانک ماکسول

حال این فصل را با تغییر دادن کانون توجه به پایان می‌رسانیم. به جای استفاده از قانون دوم برای ارزیابی نظریهٔ تکامل، فرض می‌کنیم تکامل یک واقعیت است، و این واقعیت را به عنوان یک آزمون تجربی دیگر از قانون دوم به کار می‌بریم.

در فصل ۸ چالش مطرح شده به وسیلهٔ ماکسول به قانون دوم را، در یاری گرفتن او از یک "شیطانک"، بررسی کردیم: موجودی هوشمند با قوهٔ درک بسیار قوی که می‌تواند تک‌تک مولکولها را به گونه‌ای جدا کند که سرانجام آنها بتوانند به هزینهٔ انرژی گرمایی محیط کار انجام دهند. در آنجا استدلال کردیم که هرکاری که یک موجود هوشمند می‌تواند با قوهٔ درک و اعمال انتخاب انجام دهد

می‌تواند به همان خوبی با وسیله‌ای که موجود هوشمند می‌تواند اختراع کند، انجام داده شود. این استدلال توجه را به جای موجودات بی‌وسایل معطوف می‌کند و پرسش چنین می‌شود: آیا می‌توان وسیله‌ای با طرح بسیار هوشمندانه مجسم کرد که بتواند آنچه را که شیطانک ماکسول در خیال می‌توانست انجام دهد در واقعیت انجام دهد؟ آیا می‌توان یک ماشین حرکت دائمی از نوع دوم ساخت؟ از وقتی که قانون دوم کشف شد، تلاشهایی برای اختراع چنین وسیله‌ای صورت گرفته است. اکثراً، طرح اختراعات مجسم شده ولی ساخته نشده‌اند: درجه‌های بسیار کوچک با فزاینده‌ای با قدرت درست برای تمیز دادن مولکولهای سریع از مولکولهای کند؛ ورقه‌ای فلزی با حفره‌های مخروطی به ابعادی قابل مقایسه با مسافتی که یک مولکول معمولاً بین دو برخورد طی می‌کند، و به همین ترتیب. همهٔ وسایلی که تاکنون پیشنهاد شده‌اند دیر یا زود نشان داده شده است که نوعی اشتباه در خود دارند؛ بیشتر وقتها اشتباه همان نادیده گرفتن حرکت اجتناب‌ناپذیر براونی خود وسیله است.

به‌هنگام مواجهه با طرحی جدید برای چنین وسیله‌ای، بیشتر دانشمندانی که با قانون دوم آشنا هستند با اطمینان پیش‌بینی خواهند کرد که این وسیله شکست خواهد خورد، حتی اگر نتوانند بلافاصله به اشتباه خاصی که در بر دارد اشاره کنند، و ترجیح خواهند داد، قبل از نتیجه‌گیری اینکه قانون دوم در خطر است، منتظر مدلی بمانند که واقعاً کار کند.

یکی از چیزهایی که موجودات زنده را جالب می‌کند سازش‌پذیری خارق‌العادهٔ آنهاست. طی بیلیونها سال تکامل، به‌وسیلهٔ انتخاب طبیعی، مسائلی را حل کرده‌اند، از جمله اینکه چگونه از مکانی به مکان دیگر جابه‌جا شوند، چگونه برای تأمین انرژی لازم برای این کار سوخت‌وساز قند را به‌انجام برسانند، چگونه صید خود را و صیاد خود را و همین‌طور مسیر پیش روی خود را ببینند، چگونه تولیدمثل کنند، چگونه تابش خورشید را به قند تبدیل کنند، و بسیاری چیزهای دیگر. با وجود این سازش‌پذیری، این نکته مهم است که با همهٔ آن انرژی‌گرمایی موجود در محیط، هیچ شکل زندگی شناخته‌شده‌ای هرگز به‌گونه‌ای تکامل نیافته است که آن را برای انجام دادن کار به کار گیرد. تصور کنید که اگر برای زنده ماندن نیاز به غذا نبود چه امتیاز رقابتی بزرگی محسوب می‌شد! به‌قدری تلاش موجودات زنده صرف به‌دست آوردن غذا می‌شود که هر موجود زنده‌ای که بتواند از خوردن صرف‌نظر کند وقت بیشتری خواهد داشت تا صرف فعالیت تولیدمثلی کند و بر زمین غلبه خواهد کرد. اگر تکامل بتواند یک مولکول هموگلوبین، یک چشم، یا یک اجتماع مورچگان ایجاد کند، و اگر مفری از قانون دوم — یک فرایند مولکولی یا سلول که کار شیطانک ماکسول را انجام دهد — ممکن بود، آنگاه تکامل باید تاکنون آن را نیز ایجاد کرده باشد. چون چنین نکرده است، پس اطمینان ما به قانون دوم باز هم تقویت می‌شود.

زمین‌شناسی: سن زمین چقدر است؟

مطابق قرانت صریح کتاب مقدس سن زمین چیزی در حدود شش هزار سال است. تحلیل دقیق روایت کتاب مقدس توسط جیمز آشر^۱، یک اسقف پروتستان قرن هفدهم از میت^۲، در ایرلند، و سراسقف آرماگ^۳، شال خلقت را ۴۰۰۴ قبل از میلاد تعیین کرد. آثار طوفان نوح در صدفهای سنگواره‌ای حیوانات دریایی در لایه‌های سنگی در ارتفاعات زیاد کشف شده است. برخی از اولین متخصصان علم زمین‌شناسی، برای توضیح نحوه تشکیل سنگها و کانیهای گوناگون که آن وقت در حال شناسایی و مطالعه بودند، فرض کردند که زمانی سیلاب عظیمی کل سطح زمین را پوشانیده بوده است. اولین کسی که ادعا کرد سن زمین ممکن است از آنچه روایت کتاب مقدس تعیین می‌کند بیشتر باشد طبیعی‌دان فرانسوی کومت دو بوئن^۴ بود، که در قرن هجدهم چند ایده نظری درباره پیدایش زمین و تکامل گونه‌ها مطرح کرد، که تأثیر فوری بر زمین‌شناسی یا زیست‌شناسی نداشتند. بوئن فرض کرد که زمین در ابتدا به صورت یک گلوله مذاب از سنگ تشکیل، و سپس تا وضعیت کنونی سرد شده است، و عدد تقریباً ۸۰۰۰۰ سال را، بر مبنای برآورد خود از مدتی که برای سرد شدن آن لازم بوده است، برای سن آن داد. در ۱۷۸۸، یک محقق آماتور اسکاتلندی زمین‌شناسی، جیمز هونتن، کتابی با عنوان طولانی "نظریه زمین؛ یا بررسی قوانین قابل مشاهده در ترکیب، تجزیه، و بازسازی خشکی بر روی کره"

زمین^۱، به چاپ رساند. هوتن شیمی و پزشکی را در ادینبرا و سوربن فراگرفت و دکترای پزشکی را در لایدن گرفت، ولی هیچ‌گاه طبابت نکرد. نخست در انگلستان به کشاورزی پرداخت، و سپس در یک شرکت تولیدات شیمیایی موفق شریک شد، که به او استقلال مالی داد. در ۱۷۶۸ به ادینبرا بازگشت تا باقی عمرش را صرف فعالیت‌های علمی کند. کتاب ۱۷۸۸ او و کتاب بعدی او، نظریه زمین، با اثباتها و تصاویر (۱۷۹۵)،^۲ نه تنها در زمین‌شناسی بلکه در تصور انسان از عالم و جایگاه او در آن انقلابی را آغاز کرد. درست مانند انقلاب کوبرنیک که فضا را فوق‌العاده بزرگ، و زمین را تا حد یک ناحیه میکروسکوپی آن کوچک کرد، زمین‌شناسی هوتن زمان را فوق‌العاده طولانی، و بخشی از آن را که به تاریخچه انسان تعلق دارد، بسیار کوتاه کرد. قبل از هوتن، زمین‌شناسی بر مبنای دیدگاه فاجعه‌گرایی قرار داشت. سطح زمین با ویژگی‌های شگفت‌انگیزی پوشش یافته بود: اوج کوهها، شکافها، رودخانه‌های خروشان، و اقیانوسهای بی‌انتهای عقیده بر این بود که اینها آثار دوران گذشته‌ای بود که طی آن رویدادهای فاجعه‌آمیزی چون سیلها، زلزله‌ها، و آتشفشانهای وسیع فراوان بوده‌اند. هوتن به روشنی پی برد که این مطلب به احتمال زیاد از عمل‌کننده ساده نیروهای معمولی ناشی می‌شود؛ مثلاً آب جاری به تدریج ولی بی‌وقفه کوهها را از سنگهای سخت شکل می‌دهد و خرده‌سنگها را در دهانه‌های رودخانه‌ها برای تشکیل سنگهای رسوبی برجای می‌گذارد، که به نوبه خود مرتفع می‌شوند و یک بار دیگر در معرض سیکل تراشیده شدن و رسوبگذاری قرار می‌گیرند. به مفاهیم هوتن نام یکنواخت‌گرایی داده‌اند. آنها زمینی را توصیف می‌کنند که در آن تغییرات آهسته و آرامی که امروز رخ می‌دهند همانهایی هستند که در گذشته دور رخ داده‌اند: هیچ دوران قبلی رویدادهای فاجعه‌آمیز که زمین را به صورتی که اکنون هست شکل داده باشد، وجود ندارد؛ فرایندهای آرام، در صورتی که وقت داشته باشند، کاملاً کافی‌اند.

ولی این زمان لازم تقریباً فراتر از توان تصور انسان بود. چنانکه جان پلیفیر^۳ اظهار می‌داشت (صفحه ۳۰۱-۳۰۰ را ببینید):

با نگاه کردن به اعماق زمان ذهن دچار سرگیجه می‌شد، و در حالی که با جدیت و تحسین به این فیلسوف [هوتن] که ترتیب و تسلسل این رویدادهای شگفت‌انگیز را بر ما آشکار می‌کرد، گوش می‌دادیم، متوجه شدیم که استدلال گاه می‌تواند چقدر فراتر از آنچه قدرت تخیل جرئت پیش‌روی دارد جلو برود.

هوتن مقاله ۱۷۸۸ خود را چنین به پایان رساند: "بنابراین، نتایج تحقیق کنونی ما این است که ما

1. "Theory of the Earth; or an Investigation of the Laws Observable in the Composition, Dissolution, and Restoration of Land upon the Globe"

2. *Theory of the Earth, with Proofs and Illustrations* 3. John Playfair

نه نشانی از یک آغاز و نه دورنمایی از یک پایان پیدا می‌کنیم.“
 هنگامی که نظریات هوٲن برای نخستین بار ارائه شدند، نه فقط، چنانکه انتظار می‌رفت، به دلایل مذهبی، بلکه به‌وسیلهٴ همکاران علمی او نیز به آنها حمله شد. ولی هر چه شواهد زمین‌شناختی بیشتری گردآوری می‌شد، آنها قابل قبول‌تر می‌شدند. زمانی که چارلز لایل^۱ کتاب بسیار مؤثر خود اصول زمین‌شناسی را در ۱۸۳۳-۱۸۳۰ (در سه جلد) چاپ کرد، که کار هوٲن را حمایت می‌کرد و تعمیم می‌داد، این مخالفت، خواه به دلیل مذهبی خواه علمی، ضعیف شده بود، و مباحثات میان زمین‌شناسان دربارهٴ این موضوع با یک روح احترام متقابل و دوستی انجام می‌شد. در زمانی کوتاه دیدگاه‌های یکنواخت‌گرایی اساساً بر دیدگاه‌های فاجعه‌گرایی غالب شد، اگرچه دربارهٴ بعضی جزئیات هنوز بحث می‌شد. زمین‌شناسی به‌مدت نامعلوم ولی زیادی وجود داشته است و در آینده نیز وجود خواهد داشت.

چارلز داروین به‌شدت تحت تأثیر کتاب لایل قرار گرفت و یک نسخه از آن را در سفر اکتشافی بیگل^۲، همراه با خود برد. او در این سفر، همراه با مشاهدات زیست‌شناختی خود، تعدادی مشاهدات زمین‌شناختی نیز انجام داد؛ از همه مهمتر، او شرحی بر تشکیل آبنسنگ‌های مرجانی، که شامل برهم‌کنش عوامل زیست‌شناختی و زمین‌شناختی است، ارائه داد که امروز نیز درست محسوب می‌شود. هنگامی که داروین به نظریهٴ تکامل خود می‌اندیشید، قادر بود از مطالعهٴ کتاب لایل نتیجه بگیرد که زمین در دوره‌های طولانی از زمان که برای وقوع تکامل با انتخاب طبیعی لازم بود وجود داشته است، و این فرایند، به نظر داروین، با انباشته شدن تدریجی تغییرات بسیار کوچکی صورت می‌گیرد. نخستین ویرایش (۱۸۵۹) و هر ویرایش بعدی کتاب منشأ گونه‌ها این جمله را در بر دارد: ”هر که بتواند کار بزرگ سر چارلز لایل را دربارهٴ اصول زمین‌شناسی بخواند و باز هم نپذیرد که دوره‌های گذشتهٴ زمان چگونه به‌نحو غیرقابل‌درکی طولانی بوده‌اند، می‌تواند فوراً این کتاب را ببندد.“

در کتاب منشأ داروین سن زمین را برآورد کرده است. درهٴ فرسایش‌یافتهٴ بزرگی به‌نام ویلد در ساحل جنوبی انگلستان وجود دارد. حجم ماده‌ای را که باید با فرسایش دریایی جابه‌جا شده باشد، می‌توان به‌آسانی از ابعاد دره محاسبه کرد. از یک محاسبهٴ تقریبی آهنگ فرسایش، داروین نتیجه گرفت که ۳۰۰ میلیون سال برای تشکیل این دره لازم بوده است. متأسفانه، عده‌ای از زمین‌شناسان نشان دادند که محاسبات او بسیار خام و غیرقابل اطمینان بود و احتمالاً برآورد زمان لازم بیش از اندازه زیاد بود. توجه بسیاری از منتقدان علمی منشأ گونه‌ها بر بحث داروین دربارهٴ فرسایش و بلد متمرکز بود، و او در ویرایش سوم آن‌را حذف کرد. در نامه‌ای به لایل، او خاطر نشان کرد که ”ویلد خیلی برای من گران تمام شد.“

جریان گرما در زمین

هنگامی که کتاب منشأ چاپ شد، ویلیام تامسون، که بعداً لرد کلین لقب گرفت و امروز معمولاً "کلین" نامیده می‌شود، سی و پنج ساله، و یک دانشمند ورزیده بود. او که همراه برادر بزرگترش جیمز به‌وسیله پدر خود آموخته‌اش که استاد ریاضیات در دانشگاه گلاسکو بود، آموزش یافته بود، در سن ده سالگی وارد دانشگاه شد. او همان سال بردن جوایز را (با جایزه‌ای برای ترجمه از لاتین) آغاز کرد، و در شانزده سالگی مدال دانشگاه را به‌خاطر یک مقاله، "دربارۀ شکل زمین"، به‌دست آورد.

یکی از استادان کلین در دانشگاه او را با نظریۀ ریاضیاتی فوریه دربارهٔ جریان گرما آشنا کرد، و او آن را با اشتیاق مطالعه کرد: این مطلب تأثیر مهمی در کار او به‌عنوان یک دانشمند گذارد. نخستین مقالهٔ علمی او شرحی بر نظریۀ فوریه بود، که آن را با نام مستعار چاپ کرد. او در حالی که کمبریج را می‌گذراند چند مقالهٔ مهم دیگر نیز دربارهٔ فیزیک به‌چاپ رساند ولی تا وقتی که فارغ‌التحصیل شد، احتمالاً برای جلوگیری از ناراحت شدن استادانش، از نام خودش در آنها استفاده نکرد.

یکی از نتیجه‌گیرهای او از نظریۀ فوریه در تصورش دربارهٔ مسئلهٔ سن زمین مهم بود: این نتیجه‌گیری شبیه قانون دوم، ولی نه همان قانون، است که چند سال بعد مستقل از کلاوئیوس به‌وسیلهٔ او کشف شد. توصیف ریاضیاتی فوریه از جریان گرما ما را قادر به پیشگویی این مطلب می‌سازد

آثار "عملی که مدنهما تداوم یافته است"

جیمز هوتن کتاب نظریۀ زمین خود را در ۱۷۹۵ چاپ کرد، ولی افکارش هنگامی بیشتر مورد توجه قرار گرفت که دوست و همکارش، جان پلیفیر آنها را، در کتابی که پس از مرگ هوتن به‌چاپ رسید توصیف کرد. در اینجا پلیفیر، در کتاب شواهدی از نظریۀ هوتنی زمین (۱۸۰۲)، اختلاف میان نظریۀ تغییر زمین‌شناختی "فاجعه‌گرا" یا "مصیبت‌گرا" و دیدگاه یکنواخت‌گرایی مربوط به هوتن را تشریح می‌کند.

اما، جایی که رودها از تنگه‌های باریک میان کوهها بیرون می‌آیند است که هویت چینه‌ها در هر دو طرف تنگه‌ها خیلی آسان قابل تشخیص، و در عین حال با شگفتی زیاد آشکار است... کسی نیست که هر چند شیفتهٔ بحثهای زمین‌شناختی نباشد، بلافاصله تصدیق نکند که کوه زمانی در جایی که اکنون در آن رود جریان دارد وجود داشته است؛ و اگر جرئت کند دربارهٔ چنین تغییر شگفت‌انگیزی استدلال کند، آن را به تغییرات شدید طبیعت نسبت می‌دهد، که کوه را متلاشی کرده است و مجرای برای آنها باز کرده است. فقط فیلسوف [دانشمند] است، که

عمیقاً به آثاری که عملکرد طولانی مداوم می‌تواند ایجاد کند، و سادگی روشهایی که طبیعت در همه عملیاتش به‌کار می‌برد اندیشیده است، که در این هیچ چیز نمی‌بیند مگر کار تدریجی نه‌ری که زمانی در بلندای اوج رشته‌کوهی جریان داشته است و اکنون آن‌را عمیقاً قطع کرده است، و مسیر خود را، به‌همان طریق، و تقریباً با همان وسیله‌ای که سنگتراش یک قطعه سنگ مرمر یا سنگ خارا (گرانیت) را می‌شکافتد، در سنگ کنده است.

پلیفیر شکلهای دره‌های رودخانه‌ای را به‌عنوان گواهی بر افکار هوشن ذکر می‌کند:

به‌نظر می‌رسد که هر رودخانه از یک بدنه اصلی تشکیل می‌شود که از شاخه‌های گوناگونی، که هر کدام متناسب با اندازه‌اش در یک دره جریان دارد، تغذیه می‌شود، و همه آنها با هم دستگاه دره‌ها را تشکیل می‌دهند، که با یکدیگر ارتباط دارند، و شیبهایشان به‌قدری خوب تنظیم شده‌اند که هیچ‌یک از آنها در یک سطح بسیار بالا یا بسیار پایین به دره اصلی نمی‌پیوندند، شرایطی که اگر هر کدام از این دره‌ها کار نه‌ری که در آن جریان دارد نبود، بسیار نامحتمل است.

اگر، در واقع، رودخانه‌ای از یک تک جریان بدون شاخه‌ها تشکیل شده باشد، که در یک دره مستقیم جریان دارد، ممکن است فرض شود که یک تکان شدید یا یک سیلاب قوی به یکباره مجرای را که آبهای آن را به اقیانوس هدایت می‌کند، ایجاد کرده است؛ ولی هنگامی که شکل معمولی رودخانه در نظر گرفته شود، بدنه به شاخه‌های بسیاری تقسیم شده است که در فاصله زیادی از یکدیگر تشکیل می‌شوند، و اینها دوباره به بینهایت انشعاب کوچکتر تقسیم می‌شوند، این مطلب به‌شدت این فکر را ایجاد می‌کند که همه این مجراها به‌وسیله خود آبها کنده شده‌اند؛ که آنها به آهستگی با شسته شدن و فرسایش زمین ایجاد شده‌اند؛ و اینکه این بر اثر تماسهای مکرر همان ابزاری است که این مجموعه شگفت‌انگیز خطوط را این چنین عمیق در سطح زمین کنده است.

که دما در قسمتهای گوناگون جسمی که در آن جریان گرما برقرار شده است، چگونه با گذشت زمان تغییر می‌کند تا اینکه حالت تعادل نهایی دمای یکنواخت فرا برسد. به‌عنوان مثال، کره‌ای را در نظر بگیرید که در آن دما در ابتدا بالا و یکنواخت است و ناگهان در معرض یک محیط سرد قرار گیرد. نخست سطح، و سپس درون آن سرد می‌شود؛ حالت نهایی هنگامی فرامی‌رسد که مرکز تا دمای محیط سرد شده باشد. ریاضیات ما را قادر می‌سازد که در زمان همانند جلو به عقب نیز نگاه کنیم. فرض کنید که کره در حال سرد شدن را در یک زمان بینابینی در نظر بگیریم: دما در کره یکنواخت نیست؛ سطح سرد و درون هنوز گرم است. باز هم فرض کنید ما سابقه کره را نمی‌دانیم ولی فقط حالت آن را در این لحظه خاص می‌دانیم؛ فقط می‌دانیم که دما چگونه از مرکز

تا سطح و دمای محیط تغییر می‌کند. ریاضیات فوریه ما را قادر می‌سازد نه تنها روند آینده توزیع دما تا حالت تعادل نهایی آن را پیش‌بینی کنیم، بلکه به روند گذشته توزیع دما به عقب تا لحظه آغازین هنگامی که کره گرم و دما در آن یکنواخت بود نیز پی ببریم. به بیان کوتاه، نظریه فوریه برای هر وضعیت در برگیرنده جریان گرما یک زمان آغاز قائل می‌شود. گذشته بی‌انتهای ناممکن است. این استدلال کلونین را به این فکر رهنمون شد که سن زمین باید محدود باشد و نظریه فوریه باید سرنخی از اینکه چقدر می‌تواند باشد بدهد. در ۱۸۴۶ کلونین بیست و دو ساله به مقام استادی فلسفه طبیعی دانشگاه گلاسکو برگزیده شد، مقامی که او تا آخر عمر آن را حفظ کرد. مرسوم بود که کسی که جدیداً به مقام استادی برگزیده شده یک سخنرانی افتتاحی درباره موضوع انتخاب شده به وسیله دانشکده ایراد کند. موضوع انتخابی (به عقیده زندگی نامه نویس او، پیشنهاد او یا پدرش به دانشکده) "سن زمین و محدودیتهای آنکه از توزیع و حرکت گرما در درون آن تعیین می‌شود" بود. متأسفانه، هیچ نسخه‌ای از آن باقی نمانده است.

قانون دوم: "دوره متناهی زمان گذشته"

برای چند سال بعد کلونین به کاری اشتغال داشت که شهرت علمی امروز او به خاطر آن است: کشف مستقل قانون دوم. یکی از مقاله‌هایی که در این زمان نوشت و ترمودینامیک را برای دستگاههای فیزیکی گوناگونی به کار می‌برد، "تمایل عمومی طبیعت برای اتلاف انرژی مکانیکی" نام داشت. او در آن به تمایل انرژی مکانیکی به تلف شدن بر اثر اصطکاک یا فرایندهای مشابه اشاره کرد، و نتیجه گرفت که زمانی که اتلاف رخ می‌دهد، حالت اولیه انرژی مکانیکی یک جسم — که در آن پتانسیل انجام دادن کار وجود داشته و بخشی یا همه آن تلف شده — نمی‌تواند بدون کاری که از طریق یک چشمه انرژی خارجی روی دستگاه انجام داده می‌شود، بازگردانده شود. او نوشت:

هر بازگشت انرژی مکانیکی، بدون بیش از مقدار معادل اتلاف، در فرایندهای ماده بی‌جان ناممکن است، و احتمالاً هرگز تحت تأثیر یک ماده سازمان‌یافته، که یا زندگی گیاهی دارد یا تابع اراده یک مخلوق جاندار است، رخ نمی‌دهد... در دوره معینی از زمان گذشته زمین برای زندگی نامناسب بوده است. و زمانی فرامی‌رسد که زمین باید دوباره برای سکونت انسان به صورت فعلی نامناسب شود، مگر اینکه کارهایی انجام داده شده باشد یا انجام داده شود که تحت قوانینی که بر فرایندهای شناخته شده فعلی در دنیای مادی صورت می‌گیرند حاکم هستند ناممکن‌اند. به بیان کوتاه، کاهش آنتروپی کل ناممکن است.

اصطلاح پیکان زمان بعداً پیدا شد، ولی اندیشه‌ای که دربرداشت و به وسیله کلونین (و کلاوسیوس) کشف شد، اساس همه افکار بعدی او درباره سن زمین را شکل داد. وجود گذشته نامحدود برای زمین ناممکن است. در گذشته در هر حالتی بوده باشد، فرایندهایی که روی آن صورت می‌گیرند و

تاریخچه زمین‌شناختی آن را تشکیل می‌دهند باید شامل اتلاف باشند - جریان گرما از ناحیه‌های گرم به سرد، جریان هوا و آب روی سطح، جزر و مد، خرد شدن سنگها به وسیله یخچالهای طبیعی، و فوران آتشفشانها از جمله این فرایندهاست. هنگامی که این فرایندها صورت می‌گیرند، آنتروپی کل افزایش می‌یابد.

زمین مقدار ثابتی انرژی ندارد: از خورشید انرژی می‌گیرد و به نوبه خود به فضا انرژی تابش می‌کند. اگر این فرایندهای زمین‌شناختی که روی زمین صورت می‌گیرند از انرژی دریافتی از خورشید نیرو می‌گرفتند، مسئله فقط از اینجا به آنجا منتقل می‌شد: چشمه انرژی خورشید چیست؟ باز هم، این دو قانون به ما می‌گویند که انرژی خورشید محدود نیست. چون خورشید مقادیر بسیار زیادی انرژی به فضا تابش می‌کند، یا باید از چشمه دیگری انرژی بگیرد، یا از چشمه خود مصرف می‌کند و باید سرانجام بسوزد و از بین برود. در هر مورد، نه گذشته نه آینده منظومه شمسی نمی‌تواند مانند حالت فعلی آن باشد.

برآوردهای کلون از سن زمین

ولی کلون از گشتن این مطلب که گذشته زمین نمی‌تواند نامحدود باشد فراتر رفت. او قوانین فیزیک را برای گذاشتن حدهای کمی بر روی سن ممکن زمین به کار برد. او سه ارزیابی متفاوت کرد؛ یکی که به آن بیشترین اطمینان را داشت بر مبنای آهنک سرد شدن زمین بود. او به کمک داده‌های موجود درباره توزیع دمای کنونی زمین، توانست از نظریه فوریه برای پی بردن به این مطلب که در چه تاریخی در گذشته به اندازه کافی برای در حالت مذاب بودن داغ بوده است، استفاده کند. ارزیابی دوم از طریق سن خورشید بود، زیرا زمین احتمالاً سن بیشتری نداشت. روشن بود که عامل انرژی تابشی خورشید احتراق شیمیایی عادی نمی‌توانست باشد: کلون هیچ سوختی را نمی‌شناخت که بتواند انرژی به این زیادی را برای بیش از چند هزار سال تأمین کند. تنها فرضیه‌ای که او می‌توانست مطرح کند این بود که خورشید با ابر بزرگی از شهابها احاطه شده است که به روی آن فرو می‌ریزند و طی این فرایند انرژی گرمایی ایجاد می‌کنند. این فرضیه مسائلی در برداشت، زیرا مقدار ماده شهابی موجود را فقط می‌شد حدس زد و هیچ راه مستقلی برای اثبات اینکه اصلاً وجود دارد وجود نداشت. کلون بعداً این محاسبه را با افزودن انرژی گرمایی دیگری که با انقباض گرانشی خورشید ایجاد می‌شود، کاملتر کرد.

برآورد سوم با این فرض آغاز می‌شد که زمین و ماه زمانی یک جسم بودند و یک وقتی در گذشته ماه از زمین جدا شده است. حال درست همان‌طور که زمین به دور خورشید می‌گردد، ماه به دور زمین می‌گردد، زیرا موازنه‌ای میان انرژی جنبشی آنکه می‌خواهد آن را دور کند و انرژی پتانسیل گرانشی که آن را بر می‌گرداند، وجود دارد. در نبود هر نوع اصطکاک این وضعیت امور به‌طور

نامحدود ادامه می‌یابد، ولی اصطکاک وجود دارد. جاذبه گرانشی ماه سبب جزر و مد می‌شود، و در این پدیده‌ها اتلاف انرژی جنبشی حرکت آب بر اثر اصطکاک وجود دارد. تحلیل ریاضیاتی اثر این اصطکاک روی حرکت ماه به این نتیجه‌گیری می‌انجامد که ماه به آهستگی از زمین دور می‌شود. کلوین به‌کمک فرضیهایی که دربارهٔ آهنگ اتلاف جزرومدی انرژی جفت زمین-ماه کرد، با به عقب برگرداندن تحلیل از نظر زمان توانست حساب کند در کدام گذشتهٔ دور ماه باید از زمین جدا شده باشد.

این سه روش سن دقیقاً یکسانی ندادند، و سن داده شده با هر کدام به فرضیه‌های خاصی که در نبود اطلاعات قطعی در نظر گرفته شده بود، بستگی داشت. این عدم قطعیت نه عجیب است، نه الزاماً بازتاب ضعف تلاش کلوین. خیلی وقتها در علم در وضعی قرار می‌گیریم که باید نظریه‌ای را که به آن اعتماد زیادی داریم در مورد داده‌هایی با دقت نامطمئن اعمال کنیم. پیشگوییهای نظریه به دلیل داده‌های متزلزل گستره وسیعی از عدم قطعیت را خواهد داشت. نظریهٔ خوب نمی‌تواند ضعف آن را جبران کند.

روش اول را، که بر مبنای سرد شدن زمین است، هم کلوین و هم همعصرانش بیشتر قابل اعتماد دانستند، ولی در به‌کار بردن آن مسائلی پیش می‌آمد.

درون زمین گرمتر از سطح آن است. از این مطلب هنگامی که آتشفشانها فوران می‌کنند به خوبی آگاه می‌شویم، ولی این مطلب از اندازه‌گیری دما در معدنهای عمیق، داده‌هایی که کلوین خود را با آنها آشنا ساخته بود، نیز معلوم شده بود. دمای زمین برحسب فاصله از سطح زمین با آهنگ 1°F در هر 5° فوت افزایش می‌یابد. حال اگر درون زمین گرم و سطح سرد باشد، نتیجه می‌شود که گرما باید از درون به طرف سطح جریان یابد. سطح سرد است زیرا فضای بیرون سرد است، و گرمای از دست رفته بر اثر تابش به فضای بیرون به اندازهٔ کافی به وسیلهٔ گرمای دریافتی از خورشید برای ثابت نگه‌داشتن دمای زمین جبران نمی‌شود.

پس زمین یک گلولهٔ در حال سرد شدن از ماده است. از نظریهٔ فوریه و نوع ریاضیاتی که تخصص کلوین بود، او توانست پی‌برد که هم زمین در مرکزش چقدر گرم بود و هم اینکه در گذشته باید چقدر گرمتر بوده باشد. و در یک زمان قابل محاسبه در گذشته زمین باید مذاب بوده باشد. تاریخ زمین استنتاج شده از زمین‌شناسی با زمین جامدی آغاز می‌شود که دمای سطح آن زیر نقطهٔ جوش آب است، لذا گذشت زمان از وقتی که زمین مذاب بود حد بالایی برای این سن زمین‌شناختی می‌دهد.

حال دلیلی برای شک کردن به نظریهٔ فوریه وجود ندارد: این نظریه در آزمایشگاه به خوبی تأیید شده است. ولی برای به‌کار بردن آن لازم است رسانندگیهای گرمایی را برای همهٔ موادی که زمین را تشکیل می‌دهند، نقاط ذوب آنها، و گرماهای نهان ذوب آنها را بدانیم. رسانندگیهای گرمایی

سنگهایی که در سطح یافت می‌شوند، همین‌طور نقاط ذوب آنها، به آسانی اندازه‌گیری می‌شوند، و استفاده از این مقادیر در محاسبات منطقی بود. ولی نه می‌شد با اطمینان ادعا کرد که درون زمین از سنگهایی مانند سنگهای روی سطح تشکیل شده، نه می‌شد ادعا کرد که در فشارهای بی‌اندازه بالا و دماهای زیاد در هسته و ویژگیهای سنگها باید به همان صورتی باشند که در شرایط ملایم در آزمایشگاه هستند.

کلوین، که از این مسائل آگاه بود و همواره برآوردهای خود در مورد سن زمین را اصلاح می‌کرد، همیشه انحراف قابل‌ملاحظه‌ای را از نتیجه‌گیریهای خود مجاز می‌دانست. در یکی از نخستین برآوردهایش سن زمین را بین ۲۰ میلیون و ۴۰۰ میلیون سال، با ۱۰۰ میلیون سال به‌عنوان محتملترین مقدار، قرار داد. با گذشت زمان، به محاسباتش باز می‌گشت، از داده‌های جدیدی درباره ویژگیهای ماده استفاده می‌کرد یا فرضها را اصلاح می‌کرد، و برآوردهایش از ۱۰۴ میلیون کمتر می‌شد. او برحساسیت برآوردهایش به فرضهای صورت گرفته واقف بود، ولی احساس می‌کرد که آنها نکته اصلی را که او می‌خواست به آن برسد به‌خطر نمی‌انداختند: اینکه سن زمین محدود بود، و با کاربرد درست قوانین فیزیک می‌شد آن را تعیین کرد؛ به بیان دیگر، فاصله زمانی نامحدودی که هوش و لایل مطرح می‌کردند ناممکن بود. کلوین نه تنها درباره میزان بستگی نتایجش به فرضهای آغازین واقع‌بین بود، بلکه حاضر بود به‌عنوان یک امکان در نظر بگیرد که آن قوانین فیزیک که با تلاش او وضع شده بودند و او به آنها چنان اطمینانی داشت ممکن بود خودشان حرف آخر نباشند. در یکی از مقاله‌هایش درباره سن خورشید او نوشت:

بنابراین، روی هم رفته محتمل به‌نظر می‌رسد که خورشید به مدت ۱۰۰۰۰۰۰۰۰ سال زمین را روشن نکرده باشد، و تقریباً مطمئن هستیم به مدت ۵۰۰۰۰۰۰۰۰ سال چنین نکرده است. در مورد آینده نیز، با همان اطمینان، می‌توان گفت که ساکنان زمین نمی‌توانند از نور و گرمای لازم برای زندگی‌شان، برای میلیونها سال دیگر، برخوردار باشند، مگر اینکه منابعی که اکنون برای ما ناشناخته‌اند در گنجینه بزرگ خلقت مهیا شوند.

پاسخ زمین‌شناسان

نخستین مقاله‌های کلوین که این افکار را مطرح می‌کرد، و در دهه ۱۸۵۰ و دهه ۱۸۶۰ به چاپ رسید، در ابتدا تأثیر زیادی بر زمین‌شناسان نداشت. اما او در تلاشهایش برای آگاه کردن آنها از پیامدهای قوانین فیزیک در حوزه زمین‌شناسی پافشاری کرد. در ۱۸۶۸ او یک سخنرانی با عنوان "در باب زمان زمین‌شناختی" در انجمن زمین‌شناسی گلاسکو ایراد کرد، که در آن نظرات و برآوردهایش را خلاصه کرده بود، و سرانجام افکارش مورد توجه قرار گرفتند. او در باقیمانده عمر حرفه‌ای طولانی‌ش به‌کار درباره این مسئله و چاپ نتایجش ادامه داد.

همان‌طور که اعتبار علمیش، که از هنگامی که این کار را آغاز کرد بالا بود، در سراسر زندگیش بالا می‌رفت، نفوذش نیز افزایش می‌یافت. نخستین پیرو او در دنیای زمین‌شناسی یک دوست و هموطن اسکاتلندی، آرچیبالد گایکی رئیس اداره نقشه‌برداری زمین‌شناختی اسکاتلند بود. به‌زودی دیگران نیز پیروی کردند. واکنش اولیه آنها پذیرفتن ۱۰۰ میلیون سال کلوین به‌عنوان پاسخی موثق بود، که به‌نظر می‌رسید مبتنی بر یک قانون اساسی فیزیک باشد که به‌وسیله یکی از فیزیکدانان برتر دنیا برای این مسئله به‌کار رفته است. این عددی بود که در واقع با هر داده زمین‌شناختی موجود در آن وقت تناقض نداشت، و آنها حس می‌کردند می‌توانند آن را بپذیرند.

ولی افکار کلوین توجه زمین‌شناسان را به‌طرف این پرسش جلب کرد که آیا شواهد صرفاً زمین‌شناختی را نمی‌شد برای برآورد مستقل سن زمین به‌کار برد. چند روش ابداع شد، که مبتنی بودند بر لایه‌بندی سنگها، آهنگ رسوب کردن رسوبات آبی برای تشکیل سنگهای جدید، آهنگ برهنه‌سازی (فرسایش): چنانکه قبلاً اشاره شد، داروین این روش را امتحان کرده بود، اما زمین‌شناسان را راضی نکرده بود، و آهنگی که رودخانه‌ها نمک را به اقیانوسها می‌برند همراه با میزان شوری معلوم اقیانوسها. جالب است که همه نتایج تقریباً خیلی خوب با عدد ۱۰۰ میلیون سال کلوین توافق دارند. متأسفانه، این مطلب حاکی از آن است که چون در هر یک از این روشهای ارزیابی، مانند برآورد کلوین، لازم است درباره اندازه کمیتهای بسیاری که مستقیماً قابل اندازه‌گیری نیستند فرضهایی شود، مؤلفان تمایل داشتند آن مقادیری را انتخاب کنند که با آنچه به‌عنوان پاسخ "درست" پذیرفته شده بود سازگار باشند.

ولی این تسلیم زمین‌شناسان در برابر آنچه فیزیک به ارث گذاشته بود ادامه نیافت. کلوین، چنانکه قبلاً اشاره شد، به تجدیدنظر درباره تحلیل‌هایش بر مبنای داده‌های جدید و فرضهای جدید ادامه داد. هنگامی که چنین می‌کرد، سن زمین را کمتر به‌دست می‌آورد. در ۱۸۶۲ حد بالای ۴۰۰ میلیون سال را در نظر گرفت. در ۱۸۶۸ آن را به ۱۰۰ میلیون سال، در ۱۸۷۶ به ۵۰ میلیون سال کاهش داد، و در ۱۸۹۷ نتیجه گرفت که ۴۰ میلیون سال خیلی زیاد بود و تقریباً ۲۰ میلیون سال محتملترین سن زمین بود. اطمینان زمین‌شناسان به روشهای کمی‌تری که پیدا کرده بودند افزایش می‌یافت، و آنها احساس می‌کردند که هر چیزی خیلی کمتر از ۱۰۰ میلیون سال با جوابهای آنها ناسازگار بود. آنها در قانون دوم یا نظریه فوریه تردید نداشتند، ولی پی می‌بردند که روش کلوین، به‌همان اندازه روش خودشان، به فرضهایی بی‌پایه و اساس که ممکن بود منطقی‌مورد تردید باشند، وابسته است. آنها به‌این نتیجه‌گیری رسیدند که همان‌طور که تاریخ زمین نمی‌توانست قوانین فیزیک را نقض کند، شواهد زمین‌شناسی را نیز نمی‌توانست نقض کند. اگر تناقضی وجود داشت، لزوماً نباید به نفع دیدگاه فیزیکدان حل می‌شد.

”یک شیخ نفرت‌انگیز“

اگرچه زمین‌شناسان می‌توانستند اختلاف ظاهری میان رشته خود و فیزیک کلون را به راحتی بپذیرند، داروین نمی‌توانست. در ۱۸۶۹ به آلفرد راسل والاس، همکارش در کشف نظریه تکامل، نوشت که ”نظرات کلون درباره سن جدید جهان یکی از دردناکترین گرفتاریهای من است“. والاس فرضیه آهنگ شتابدار تکامل در نتیجه شرایط پرتنش عصر یخبندان را مطرح کرده بود، ولی داروین متقاعد نشده بود. در ویرایش ششم کتاب منشأگونه‌ها او نظرات مشابهی را بیان کرد، ولی در همین ویرایش او به شدت بر ناگواری سن کمتر زمین (برای خودش) تأکید کرد:

در ارتباط با اینکه زمان سپری شده برای تغییرات آلی مفروض، از زمان جامد شدن سیاره زمین، کافی نیست. و اینکه این ایراد، که آن را سر ویلیام تامسون عنوان کرد، احتمالاً بزرگترین ایرادی است که تاکنون وارد شده است، من فقط می‌توانم بگویم که اولاً ما نمی‌دانیم گونه‌ها با چه آهنگی برحسب سال تغییر می‌کنند، و ثانیاً اینکه بسیاری از دانشمندان هنوز حاضر نیستند بپذیرند که ما به اندازه کافی درباره تشکیل عالم و درون سیاره خود می‌دانیم تا با اطمینان درباره دوران گذشته آن بحث کنیم.

دوست داروین توماس هنری هاکسلی، که برای ترویج نظریه تکامل بسیار تلاش کرد برای پاسخ به انتقادات، در ۱۸۶۹ یک سخنرانی در انجمن زمین‌شناسی لندن ایراد کرد و از زمین‌شناسی به‌طور ضمنی و تکامل در برابر انتقادات کلون دفاع کرد. اما، استدلال او ضعیف بود: جدیترین نکته‌ای که ثابت کرد تأکید بر این مطلب بود که چگونه نتایج کاربرد قوانین مسلم فیزیک توسط کلون وابسته به فرضهای اولیه کاملاً تردیدپذیر بود:

ریاضیات را می‌توان با آسیایی با کارکرد عالی مقایسه کرد که برای شما مواد را با هر قدر ریز که بخواهید آسیا می‌کند؛ ولی، با این همه، آنچه می‌گیرید به آنچه به آن می‌دهید بستگی دارد؛ و همان‌طور که بهترین آسیا در دنیا از نخود آرد گندم بیرون نخواهد داد، صفحه‌های فرمول نیز از داده‌های نادقیق جوابهای مطمئن نخواهند داد.

چنانکه تاریخ‌نویس آ. هالام اشاره کرده است، عبارت جدید بی‌پرده‌تر این اصل ”ورودی آشغال، خروجی آشغال می‌دهد“ است.

داروین در ۱۸۸۲ در حالی که این ابرهمچنان بر نظریه‌اش سایه افکنده بود، از دنیا رفت. اینکه درباره آن چه احساسی داشت در نامه ۱۸۷۱ او به والاس، که در آن او درباره تلاشهایش برای تطبیق دادن مقیاسهای زمان زمین‌شناختی و زیست‌شناختی توضیح می‌دهد، کاملاً آشکار است: ”من نمی‌توانم درباره حلقه‌های گمشده چیزی بیش از آنچه گفته‌ام بگویم. من باید بیشتر بر زمانهای ماقبل

دوران سیلورین تکیه کنم؛ ولی آن وقت سیر دلبیو. تامسون همچون شبحی نفرت‌انگیز سر می‌رسد.

پرتوزایی و سن زمین

در ۱۸۹۵ ویلهلم رونتگن پرتوهای X را کشف کرد. یک سال بعد هانری بکرل، در اِکول پلی تکنیک در پاریس، دربارهٔ این امکان تحقیق می‌کرد که آیا نمکهای اورانیم، که فسفرسان (قادر به درخشش در تاریکی پس از قرار گرفتن در معرض نور) بودند، می‌توانستند پس از قرار گرفتن در معرض نور خورشید پرتوهای X گسیل کنند. روش او پیچیدن یک فیلم عکاسی نور ندیده در کاغذ سیاه، گذاشتن یک نمک اورانیم نزدیک فیلم پیچیده شده، و قرار دادن نمک در معرض نور خورشید بود. با ظاهر کردن فیلم، او پی‌برد که در جایی که نمک اورانیم گذاشته شده بود فیلم تاریک شده است. چون کاغذ سیاه نسبت به همهٔ تابشهای شناخته‌شدهٔ آن وقت بجز پرتوهای X کدر بود، ظاهراً نتیجه می‌شد که نور خورشید سبب شده بود اورانیم پرتوهای X را گسیل کند. ولی اتفاقاً بکرل، در حالی که این آزمایش را تکرار می‌کرد، گرفتار روزهای ابری (برطبق گزارش خودش، دقیقاً روزهای بیست و ششم و بیست و هفتم فوریهٔ ۱۸۹۶) شد. در هر حال او فیلم را ظاهر کرد، و در حالی که انتظار داشت تاریکی خیلی کمتری ببیند، با تعجب دید که شدت تاریکی دقیقاً به‌همان زیادی است. او نتیجه گرفت که اورانیم بدون تحریک نور خورشید پرتوهای X را گسیل می‌کند که قادر است در کاغذ سیاه نفوذ کند. پرتوزایی کشف شده بود.

پیر و ماری کوری، به پیشنهاد بکرل، جستجوی مواد دیگری را که "پرتو بکرل" گسیل می‌کنند، آغاز کردند. آنها، نخست، توریم را کشف کردند و سپس، با توجه به این نکته که بعضی کانیهای حاوی اورانیم یا توریم پرتو بکرلی گسیل می‌کنند که شدت آن بیش از مقداری است که محتوای اورانیم یا توریم آنها می‌تواند سبب شود، عناصر فعالتر پولونیم و رادیم را کشف کردند. در ۱۹۰۳، پیر کوری و همکارش، آلبرت لابورد، این کشف را که نمکهای رادیم دائماً گرما گسیل می‌کنند، اعلام کردند: آنها همیشه گرمتر از محیط اطرافشان هستند. به محض آنکه این کشف اعلام شد، هم فیزیکدانان و هم زمین‌شناسان آن را به‌عنوان یک راه ممکن برای حل اختلاف میان برآورد کوتاه شدهٔ بعدی کلونین از سن زمین و آنچه با شواهد زمین‌شناختی به‌دست آمده بود، شناختند. به بیان کوتاه، اگر زمین شامل کانیهای پرتوزایی باشد که پیوسته گرما ایجاد می‌کنند، فرض کلونین که زمین صرفاً جسمی است که منفعلانه سرد می‌شود، یعنی هیچ گرما در درون خودش ایجاد نمی‌کند بلکه فقط آن را در سطح از دست می‌دهد، باید غلط باشد. همین استدلال در مورد خورشید به‌کار می‌رود.

ارنست رادرفورد، که در آن زمان استاد فیزیک در دانشگاه مک‌گیل در مونترئال بود، یکی از پیشگامان بهره‌برداری علمی از پرتوزایی بود. او دربارهٔ یک سخنرانی که در ۱۹۰۴ در انستیتوی سلطنتی در لندن، در حالی که کلونین در میان حضار بود، ارائه داد، چنین توضیح می‌دهد:

من وارد اتاقی شدم که نیمه تاریک بود، و فوراً لرد کلونین را در میان حضار دیدم و پی‌بردم که در قسمت آخر سخنرانی که به سن زمین مربوط می‌شود، که در آن نظرات من مغایر نظرات اوست، دچار دردسر می‌شوم. خیالم راحت شد چون کلونین به سرعت به خواب رفت، ولی هنگامی که به نقطه مهم رسیدم، دیدم که پیرمرد راست نشست، یک چشم را باز کرد و نگاه تهدیدآمیزی به من انداخت! سپس ناگهان فکر بکری به ذهنم رسید، و گفتم لرد کلونین سن زمین را، با این شرط که هیچ چشمه جدید گرما کشف نشود، محدود کرده بود. آن سخن پیشگویانه به آنچه امشب ما می‌خواهیم در نظر بگیریم، رادیم، مربوط می‌شود! عجب! پیرمرد به من لبخند زد.

کلونین، در آن زمان در دهه هشتاد عمرش، به ارتباط کشف پرتوزایی با فرضهایش پی‌برده بود ولی متقاعد نشده بود که این مطلب رهیافت او را بی‌اعتبار می‌سازد. هنوز روشن نبود که فرایند پرتوزایی یک واپاشی است، و انرژیهای بسیار زیادی که به دست می‌آیند حاصل فرایندی هستند که در آن یک اتم دارای انرژی زیاد به اتم دیگری که انرژی بسیار کمتری دارد تبدیل می‌شود. کلونین، که نتوانست این انرژی خروجی را با معلوماتش از انرژی اتمها تطبیق دهد، حدس زد که اتمهای پرتوزا در واقع انرژی را که قبلاً بر اثر تابش گرمایی از محیط اطراف دریافت کرده‌اند، بازگسیل می‌کنند. این توصیف حاکی از آن بود که مواد پرتوزا خودشان منابع اولیه گرما نیستند بلکه فقط انرژی گرمایی را، که قبلاً در محیط موجود است، جمع و سپس گسیل می‌کنند. اگر چنین بود، کانیهای پرتوزا در زمین انرژی گرمایی ایجاد نمی‌کردند، فقط آن را باز یافت می‌کردند، و برآورد او از سن زمین بی‌اعتبار نمی‌شد. عجیب است که این توصیف پرتوزایی، که او آن را برای نجات قانون اول ترمودینامیک مطرح کرد، تقریباً به طور قطع قانون دوم را نقض می‌کند. در گفتگوی خصوصی با جی. جی. تامسون فیزیکدان، کلونین تصدیق کرد که موضعش درباره سن زمین تضعیف شده بود، ولی هرگز آن را تکذیب نکرد. این پایان غم‌انگیزی برای یک زندگی علمی بسیار ممتاز بود. دیدگاه خود او، که در گفتگوش با جی. جی. تامسون بیان شده بود، این بود که کارش روی سن زمین مهمترین بخش پژوهش علمی انجام شده به وسیله او بود، تا آنکه کشف پرتوزایی آن را به خطر انداخت.

از دید همعصرانش کلونین یکی از بلندمرتبه‌ترین دانشمندان همه اعصار بود. او، علاوه بر کارش در ترمودینامیک، سهم زیادی در نظریه‌های مکانیک، دینامیک شاره‌ها، الکتریسیته و مغناطیس داشت. اگرچه عمدتاً یک فیزیکدان نظری بود، که از تحلیل ریاضیاتی برای به دست آوردن نتایج جدید از قوانین وضع شده فیزیک استفاده می‌کرد، در چندین کاربرد عملی مهم قوانین علمی نیز دست داشت. او در طراحی اولین کابل تلگراف در اقیانوس اطلس سخت مشغول بود و به عنوان سرپرست فنی طرح همراه با کشتیهایی که کابل را می‌گذاشتند سفر کرد. پس از چند ناکامی، گذاشتن. کابل با موفقیت به وسیله کشتی بخاری معروف گریت ایسترن^۱ در ۱۸۶۶ کامل شد، و او

کمی بعد عنوان سیر را گرفت. او تعداد زیادی اختراع از نظر تجاری موفق، عمدتاً از دستگاههای الکتریکی، را به ثبت رساند، و به هنگام مرگش مرد ثروتمندی بود. مقام علمی او را، دست کم از دید یک فیزیکدان سرشناس عصرش، می توان فقط با مقام نیوتون مقایسه کرد.

شهرت کلوین اکنون به آن اندازه نیست. او بیش از آنکه کاشف دیدگاهها و قوانین جدید باشد، استعمارگر دانسته ها بود. او دیر به مفاهیم ضمنی کار ژول پی برد، و هرگز کاملاً تلفیق بزرگ نظریه الکترومغناطیسی به دست آمده به وسیله ماکسول را نپذیرفت، اگرچه بخشی از کار خودش بر افکار ماکسول تأثیر گذاشته بود. او خواننده دقیق کار دانشمندان دیگر یا حساس به نظرات متفاوت از نظرات خودش نبود. او نه در خاطر نشان کردن پیامدهای قانون دوم و نظریه فوریه به زمین شناسان اشتباه می کرد، نه در انتخاب فرضهای اولیه اش برای برآورد از سن زمین و خورشید غیرمنطقی بود. ولی در خودداریش حتی برای بررسی دقیق شواهد زمین شناسان و درک اینکه این تناقض با پافشاری بر برتری فیزیک به زمین شناسی حل نمی شود، سماجت به خرج می داد. از دید برخی (ولی نه همه) تاریخ نویسان علم که تأثیر او بر رشد زمین شناسی را بررسی کرده اند، اثر نهایی فعالیت های او زیان بخش بود، ولی از دید ما این نظر قابل قبول نیست مگر اینکه عقیده داشته باشیم کلوین باید پرتوزایی را پیش بینی می کرد. خلاصه اینکه، او یک شخصیت بزرگ، ولی دارای نقطه ضعف بود.

تعیین سن به کمک واپاشی پرتوزا

کشف پرتوزایی نه تنها فرضیه کلوین از زمین منفعل در حال سرد شدن را برهم زد، بلکه روش کمی تعیین سن آن را نیز فراهم آورد. به بیان کوتاه همین که ثابت شد، برای مثال، اورانیم طی یک زنجیره طولانی تراجهش (تبدیل هسته ای) (برطبق یک منحنی نمایی منفی) با چنان آهنگی وامی باشد و به سرب تبدیل می شود که ۵ بیلیون سال طول می کشد تا نیمی از اورانیم اولیه تبدیل شود، سن یک سنگ را می توان با اندازه گیری نسبت محتوای اورانیم به محتوای سرب آن تعیین کرد. فرایندهای شیمیایی تشکیل دهنده کانیها اورانیم را از سرب جدا می کنند، به گونه ای که هنگامی که یک کانی حاوی اورانیم تازه تشکیل شده است، هیچ یک از ایزوتوپهای سرب (سرب با جرم اتمی ۲۰۶؛ شکل عادی عمدتاً جرم اتمی ۲۰۷ دارد) که با واپاشی اورانیم تشکیل می شود موجود نیست، و ساعت زمان شروع می شود. قدیمی ترین سنگهایی که در سطح زمین (در گرینلند) یافت می شوند ۳٫۷ بیلیون سال قدمت دارند. برآوردهای صورت گرفته به کمک شهاب سنگها حاکی از آن اند که خود زمین تقریباً ۱ بیلیون سال بیشتر سن دارد؛ هیچ سنگی از این دوره پیشین باقی نمانده است. بهترین برآورد سن زمین ۴٫۶ بیلیون (به علاوه یا منهای ۰٫۵ بیلیون) سال است. این موضوع سبب خشنودی داروین می شد.

مکانیک کوانتومی و قانون سوم

نیوتون قوانین حرکت خود را در ۱۶۶۶ کشف کرد و آنها را بیست سال بعد در پربینکیپیا ممتیکا^۱ به چاپ رساند. طی دو بیست سال بعد این قوانین با موفقیت برای انواع بسیار گوناگونی از مسائل به کار رفت به گونه‌ای که در اواسط قرن نوزدهم بیشتر دانشمندان نمی‌توانستند تصور کنند که ممکن است آنها با شکست مواجه شوند. نظریه نیوتون درباره نور که بنابه آن نور از ذرات کوچک نوعی ماده که با سرعتهای زیاد حرکت می‌کنند، تشکیل می‌شود—آن قدر موفق از آب در نیامد. ذرات نور، بر طبق مکانیک نیوتون، باید در خط مستقیم حرکت کنند، که با این نظر او که اجسام کدر سایه مشخصی می‌اندازند سازگار است، در حالی که امواج موانع را دور می‌زنند. در آغاز قرن نوزدهم آزمایشهایی دقیقتر از آنچه نیوتون می‌توانست انجام دهد نشان دادند که در واقع سایه‌ها به آن مشخصی نیستند، و نتیجه گرفته شد که نور باید موج باشد. بینش عمیقتر درباره ماهیت نور را ماکسول در حدود ۱۸۶۰، با نظریه الکتریسیته و مغناطیس خود ارائه کرد، که نشان داد که هر میدان الکتریکی یا مغناطیسی متغیر امواجی ایجاد می‌کند که سرعت حرکت آنها، که از اندازه‌گیریهای الکتریکی و مغناطیسی خاصی محاسبه می‌شود، دقیقاً با سرعت معلوم نور برابر است. پس نتیجه می‌شود که خود نور باید یک موج الکترومغناطیسی باشد.

نظریهٔ ماکسول در دنیا به‌عنوان یکی از بزرگترین کشفهای علمی شناخته می‌شود، ولی ظرف تقریباً سی سال به‌نظر می‌رسید در خطر باشد. بعضی مشاهدات تجربی جدید دربارهٔ نور—اندازه‌گیرهای دقیق سرعت حرکت آن، مطالعات طیف‌سنجی اینکه چگونه گسیل، و به‌وسیلهٔ گاز و مایعات جذب می‌شود—پرسشهایی را پیش آورده بود که نظریهٔ الکترومغناطیسی ماکسول و نظریهٔ ذره‌ای نیوتون نمی‌توانستند پاسخگوی آنها باشند.

در سالهای اولیهٔ قرن بیستم تعدادی از دانشمندان، که اینشتین در میان آنها بارز بود، قوانین حرکت نیوتون را با نظریه‌های جدیدی جایگزین کردند: نسبت خاص، برای اجسام متحرک بسیار سریع؛ نسبت عام، نظریه‌ای در باب گرانش؛ و مکانیک کوانتومی، برای اجسام بسیار کوچک. نظریهٔ الکترومغناطیسی ماکسول برای جذب مفاهیم مکانیک کوانتومی به تغییراتی نیاز داشت، ولی با نظریهٔ نسبت خاص به‌خوبی جور در می‌آمد. قوانین نیوتون به تقریب مفیدی تقلیل یافتند، که فقط برای اجسامی معتبر بود که از نظر اندازه حد وسط بین مولکولها و ستاره‌ها هستند، سرعتهای بسیار زیادی ندارند، و در میدانهای گرانشی ضعیف قرار دارند. با وجود این محدودیتها این قوانین کاربرد گسترده‌ای دارند: در بیشتر مسائل حرکت ما هنوز آنها را به‌کار می‌بریم. فقط هنگامی که سرعتها به‌سرعت نور نزدیک می‌شوند، یا هنگامی که میدانهای گرانشی قوی وجود دارند، یا هنگامی که اجسام متحرک، مولکول، اتم، و اجزای آنها پروتون، الکترون و ذرات دیگرند، قوانین نیوتون دیگر معتبر نیستند.

تاکنون مکانیک کوانتومی و نظریهٔ نسبیت عام به‌صورت یک نظریهٔ جامع واحد در نیامده‌اند: وحدت آنها یکی از اهداف پژوهشهای جاری است. یکی از مسائل این است که دو نظریه ناسازگار به‌نظر می‌رسند: آنها هر دو نمی‌توانند درست باشند، هر چند هر دو می‌توانند غلط باشند. هر دو نظریه در آزمونهای تجربی که تاکنون انجام داده شده‌اند، تأیید شده‌اند، ولی شواهد تجربی برای مکانیک کوانتومی بسیار همه‌جانبه‌تر و چشمگیرتر است.

پیش از این، میان ترمودینامیک، علمی ماکروسکوپی مربوط به کمیتهای قابل اندازه‌گیری گرما و کار، و توجیه میکروسکوپی آن از طریق نظریهٔ جنبشی—مولکولی فرق قائل شدیم. نظریه‌های جدید قرن بیستم روی هر دو تأثیر داشته‌اند. مکانیک کوانتومی دو قانون ترمودینامیک را بدون تغییر باقی گذارده است ولی نظریهٔ جنبشی—مولکولی را برشالودهٔ صحیحتری استوار کرده است. نظریهٔ نسبیت عام به اصلاحات اساسی در مفهوم انرژی و قانون بقای آن انجامیده است. این کشفهای قرن بیستمی، نسبت به نظریه‌هایی که جایشان را گرفتند، توصیف دقیقتری از دنیای مادی به‌دست می‌دهند، علاوه بر اینکه پدیده‌های قبلاً ناشناخته و نامأنوس را پیش‌بینی و تشریح می‌کنند، ولی این کار بهایی دارد که ضربهٔ دردناکی به عقل سلیم ماست.

کشفهای علمی و مهم همیشه شگفت‌انگیزند، ولی لزوماً با عقل سلیم تضاد ندارند. زمانی که

می فهمیم انرژی چگونه تعریف و اندازه گیری می شود، از آموختن اینکه بقا دارد نکان نمی خوریم، و از آموختن اینکه قانون عکس مجذور نیروی گرانشی به مدارهای بیضوی برای سیاره ها می انجامد نیز یکه نمی خوریم. اگرچه، هنگامی که کشفها عقل سلیم را به مبارزه می طلبند، این عقل سلیم است که معمولاً باید تسلیم شود.

افکاری که زمانی انقلابی بودند — زمین گرد است؛ خورشید روزی یک بار به دور زمین نمی گردد، بلکه این گردش زمین است که باعث می شود این طور به نظر برسد — اکنون به قدری پیش پا افتاده اند که معمولاً فکر نمی کنیم که پذیرش آنها هنگامی که جدید بوده اند، چقدر سخت باید بوده باشد. چرا مردم روی سطح زیرین زمین نمی افتند؟ چرا گردش زمین بادی با سرعت یک هزار مایل در ساعت از مشرق ایجاد نمی کند؟

هم نسبیت و هم مکانیک کوانتومی با عقل سلیم ما از اینکه فضا، زمان، و ماده چه ماهیتی دارند، تناقض دارند. در این باره کاری نمی توان انجام داد، بجز اینکه بپذیریم که عقل سلیم مبتنی بر تجربه عادی است، و هنگامی که خود را در معرض تجربه های غیرعادی قرار می دهیم باید انتظار شگفت زدگی را داشته باشیم.

مکانیک کوانتومی: یک نظریه مولکولی جدید

قوانین ترمودینامیک ماکروسکوپی اند که، بدون اینکه به مولکولهای سازنده اجسام صریحاً اشاره کنند، نشان می دهند که اجسام در معرض ورودیهای گرما و کار چگونه رفتار می کنند. با این حال، کاشفان آنها از یک تصویر مولکولی ماده الهام گرفته بودند، و تلاشهایی برای نشان دادن اینکه چرا قوانین ترمودینامیک از یک فرضیه مولکولی نتیجه می شوند بلافاصله آغاز شد.

اگرچه نظریه جنبشی-مولکولی قرن نوزدهم، که نظریه احتمال را برای مولکولهایی که طبق قوانین نیوتون حرکت می کنند به کار گرفت، تعدادی پیشگویی بسیار موفقیت آمیز انجام داد، پیشگویی های بسیار غلط نیز داشت. بزرگترین خطا، شکست قضیه همپاری در تعیین انرژیهای متوسط درست برای مولکولهای مرتعش و پیشگویی نامعقول آن که اجسام گرم باید با آهنگ نامتناهی تابش گسیل کنند، بود. این شکستها همراه با بیزاری فلسفی رایج آن وقت نسبت به نظریه های تخیلی، بسیاری از دانشمندان را به ناباوری فزاینده درباره وجود مولکولها رهنمون شد. این امر بر اطمینان آنها به ترمودینامیک ماکروسکوپی، که در آن وقت به نظر می رسید جامع، قابل اطمینان، و استوار بر پایه محکم واقعیت مشاهده پذیر بود، اثر نکرد (فصل ۴ را ببینید).

خوشبختانه، کسان دیگری بودند که در باور اینکه مولکولها واقعی بودند پافشاری می کردند. از کوششهای آنها برای درک شکستهای نظریه مولکولی پیدایش نظریه مولکولی جدید، یعنی مکانیک کوانتومی، که جانشین قوانین نیوتون در حوزه اتمی شد، آغاز شد.

مکانیک کوانتومی (که در بقیه این فصل با QM مشخص می‌شود) یکی از موفق‌ترین نظریه‌های علمی است. پیشگوییهای کمی آن بارها با دقت چشمگیری تأیید شده است. به علاوه، این نظریه بعضی از مسائل فلسفی جالب: اختیار در برابر جبر، ناممکن بودن مشاهده بی‌اثر، و سرشت واقعیت را روشن کرده است. اخیراً مقاله‌ای در یک مجله بعضی از این مسائل را تحت این عنوان بررسی کرده است: "آیا هنگامی که کسی نگاه نمی‌کند ماده وجود دارد؟" — پاسخ نویسنده به نظر می‌رسد "احتمالاً نه" باشد.

در اینجا باید خود را به دقت به آن نتیجه‌گیریهای QM که تأثیر اساسی بر توجیه مولکولی ترمودینامیک دارد، محدود کنیم. ما نخست درباره قضیه همپاری و ناتوانیهای آن بحث خواهیم کرد و نشان خواهیم داد که چگونه کوشش در جهت فهمیدن این ناکامیها مستقیماً به کشف دو فرضیه اصلی تشکیل‌دهنده اساس مکانیک کوانتومی انجامید:

۱. انرژی نور به صورت بسته‌های "گسسته" یا "کوانتومها"ی با انرژیهای معین است. انرژی هر بسته فقط به بسامد نور بستگی دارد.

۲. هنگامی که انرژی اتمها و مولکولها را اندازه می‌گیریم، معمولاً درمی‌یابیم که فقط مقادیر گسسته را اختیار می‌کنند؛ به بیان دیگر، انرژیها معمولاً به صورت پیوسته، مانند مکانیک نیوتونی است، تغییر نمی‌کنند.

ما معنای مقادیر "گسسته" را توضیح خواهیم داد و بعضی از شواهد تجربی را برای تغییرات گسسته انرژیهای ماده و نور بیان خواهیم کرد. سپس نشان خواهیم داد که با توجه به گسستگی انرژی نتایج درستی برای انرژیهای مولکولی متوسط به دست می‌آید، که قوانین نیوتون و فرضیه همپاری در انجام دادن آن ناموفق بودند.

سرانجام نشان خواهیم داد که چگونه QM به چند پرسش دیگر که علم قرن نوزدهم به آنها پاسخ غلط داده بود، پاسخهای درست می‌دهد، مثلاً: چرا آنتروپیهای به‌طور تجربی اندازه‌گیری شده مواد خالص در تعادل هنگامی که دمای مطلق صفر می‌شود به صفر میل می‌کند، رفتار عمومی که اکنون به عنوان قانون سوم ترمودینامیک شناخته می‌شود؟ و آیا همه حرکت‌های اتمی در صفر مطلق متوقف می‌شوند؟

قضیه همپاری و شکستهای آن: ماده

نظریه جنبشی-مولکولی قرن نوزدهم، که از آن فرضیه همپاری به دست آمده است، مبتنی بر سه فرض بود:

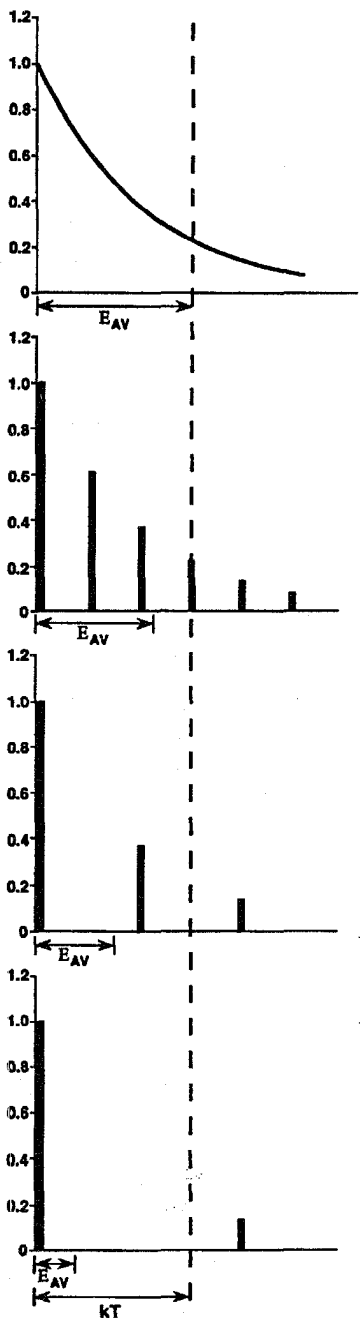
۱. مولکولها برطبق قوانین نیوتون حرکت می‌کنند.
۲. نظریه احتمال را می‌توان برای مجموعه‌های بزرگی از مولکولها به‌کار برد.
۳. در چنین مجموعه‌های بزرگی، همه توزیعهای مکان و انرژی مولکولی که انرژی کل یکسان دارند احتمالی برابر دارند.

هر نمونه از ماده که به‌اندازه کافی برای مرئی بودن یا وزن داشتن بزرگ باشد لزوماً مجموعه بزرگی از مولکولهاست. حتی در تعادل، مولکولهای مشابه از نظر انرژی تفاوت دارند (فصل ۴ را ببینید): مولکولهای اکسیژن هوا همه با سرعت یکسان حرکت نمی‌کنند؛ بعضی به سرعت حرکت می‌کنند و در نتیجه انرژیهای جنبشی زیادی دارند، بقیه آهسته‌تر و با انرژیهای کمتر حرکت می‌کنند. بنابراین، اینکه بتوانیم متوسط انرژی مولکولها را، به‌عنوان وسیله مشخص کردن مجموعه و پیشگویی ویژگیهای ماکروسکوپی، محاسبه کنیم، مفید است.

برای محاسبه انرژی مولکولی متوسط در مجموعه‌ای از مولکولها، باید انرژی هر مولکول را بدانیم، سپس همه انرژیها را جمع بزنیم و حاصل را بر تعداد مولکولها تقسیم کنیم. چون انرژیهای مولکولها تفاوت دارند، باید بدانیم که چه تعداد هر انرژی، از صفر به بالا، را دارند. پاسخ را به‌طور نظری فرمول "نمایی منفی" ماکسول-بولتزمن داده است (فصل ۴ را ببینید). این فرمول با استفاده از نظریه احتمال و این فرض که همه راههای توزیع مقدار ثابت انرژی کل در میان مولکولها احتمال یکسان دارند، به‌دست آمده است، ولی قوانین نیوتون را در نظر نمی‌گیرد. بنابراین، خواهیم دید که اگر مولکولها از قوانین مکانیک کوانتومی پیروی کنند نیز این فرمول معتبر است.

فرمول ماکسول-بولتزمن یکی از اصلترین فرمولهای نظریه مولکولی است (و به تفصیل در پیوست "ابزارهای ریاضیاتی" بررسی شده است). در اینجا آنچه را که پیشگویی می‌کند به‌صورت کیفی بیان خواهیم کرد. در یک مجموعه این فرمول تعداد مولکولهایی را که هر انرژی ممکن را دارند نسبت به تعدادی که انرژی صفر (یا پایینترین مقدار ممکن) دارند، به‌دست می‌دهند، و نشان می‌دهد که اولاً تعداد مولکولهایی که انرژیهای بیشتر دارند از تعدادی که انرژیهای کمتر دارند، همیشه کوچکتر است و، ثانیاً، هنگامی که دما افزایش می‌یابد، تعداد مولکولهایی که انرژیهای بیشتر دارند افزایش می‌یابد (شکل ۱۴-۱، بالا). اگر به این فرمول این فرض را اضافه کنیم که مولکولها از قوانین نیوتون پیروی می‌کنند — ماکسول و بولتزمن دلیلی برای در نظر گرفتن فرض غیر از این نداشتند — انرژیهای متوسط را می‌توان محاسبه کرد. جدول ۱۴-۱ نتایج محاسبات انرژی برای چند نوع حرکت مولکولی و همین‌طور امواج الکترومغناطیسی را در کوره (تابش جسم سیاه؛ فصل ۱۰ را ببینید) نشان می‌دهد. پیشگوییهای حرکت چرخشی و ارتعاشی به‌تعداد اتمهای مولکول و آرایش فضایی آنها بستگی دارد. برای سادگی، این پیشگوییها را برای انرژیهای چرخشی و ارتعاشی فقط برای مولکولهای دو اتمی مانند O_2 می‌دهیم.

شکل ۱۴-۱ چرا و چه وقت فرضیه همپاری شکست می خورد. فرمول توزیع ماکسول-بولتزمن، که به تعداد نسبی مولکولهای دارای هر انرژی مجاز در مجموعه ای از مولکولها را در حالت تعادل می دهد، ما را قادر به محاسبه انرژی متوسط مولکولها می سازد. این محاسبه، مانند هر محاسبه متوسط دیگری، یک مسئله جمع زدن همه انرژیها و تقسیم آن بر تعداد مولکولهاست، که البته برای انجام دادن جمع به ریاضیات پیشرفته ای نیاز است. توزیع انرژیهای ممکن را برای یک مولکول ارتعاشگر ایده آل در نظر می گیریم. شکل بالا نشان می دهد که اگر مولکولها از قوانین نیوتون پیروی می کردند توزیع انرژی به چه صورت بود: هر مقدار انرژی امکان پذیر است، لذا توزیع پیوسته است، و انرژی متوسط برابر با kT است. شکلهای دیگر توزیع را برای مولکولهای ارتعاشگر به صورتی که با مکانیک کوانتومی توصیف می شوند، نشان می دهند. انرژیهای ممکن گسسته و با فاصله مساوی از هم اند: در شکل دوم فرض شده بود فاصله تقریباً $1/3 kT$ باشد، و انرژی متوسط کمی کمتر از kT به دست آمده است. در شکل سوم فاصله بیشتر، تقریباً $2/3 kT$ است و انرژی متوسط به مقدار قابل ملاحظه ای کمتر از kT است. در شکل پایین فاصله اکنون بیشتر از kT است، و انرژی متوسط خیلی خیلی کمتر است. می توان نتیجه گرفت که هنگامی که نسبت فاصله میان انرژیهای مجاز بسیار کم است از همپاری پیروی می شود و انرژی متوسط kT است. هنگامی که نسبت بسیار بزرگ است، انرژی متوسط خیلی کمتر از kT می شود، و حتی ممکن است نزدیک صفر باشد. این نتیجه حاکی از دو چیز است: (۱) اگر دو نوع متفاوت از مولکولها، مثلاً مولکولهای H_2 و N_2 ، در دمای یکسان مقایسه شوند، انرژی متوسط مولکول با فاصله انرژی بیشتر میان انرژیهای مجاز آن از مقدار همپاری kT خیلی کمتر خواهد شد؛ (۲) اگر یک نوع مولکول در دماهای متفاوت بررسی شود، هر چه دما کمتر باشد انرژی متوسط آن از kT خیلی کمتر خواهد شد. (برای بحث بیشتر درباره این مطلب به صفحه های ۳۲۹ تا ۳۳۰ مراجعه کنید.)



جدول ۱-۱۴ پیشگوییهای قضیه همپاری.

انرژیهای متوسط	نوع حرکت
$\frac{3}{2}kT$	انتقالی
kT	چرخشی (فقط مولکولهای دواتمی)
kT	ارتعاشی (فقط مولکولهای دواتمی)
$3kT$	ارتعاشی در یک بلور، در هر اتم
kT	تابشی، به ازای هر طول موج مجاز

این نتایج مثالهای خاصی از قضیه همپاری هستند. پیشگوییهای همپاری برای انرژیهای متوسط مولکولها یا بلورها با اندازه‌گیریهایی گرمای ویژه (انرژی لازم برای بالا رفتن دمای ۱ گرم از ماده به اندازه 1°C) آزموده شده‌اند. مقایسه میان مقادیر پیشگویی شده و تجربی به دانستن جرهمای نسبی مولکولها نیز نیاز دارد (فصل ۴ را ببینید).

معلوم شد که نتایج تجربی روی مولکولهای گاز با نتایج نظری ناسازگارند، و به سرعت آشکار شد که حرکت ارتعاشی منشأ این اختلاف است. تحلیل بلورها برطبق قوانین نیوتون نشان می‌دهد که گرمای ویژه بلور صرفاً ناشی از ارتعاشهای اتمهای سازنده است. قضیه همپاری (جدول ۱-۱۴ را ببینید) انرژی متوسط هر اتم بلور را $3kT$ پیش‌بینی می‌کند. اندازه‌گیریهایی صورت گرفته در اوایل قرن نوزدهم درباره گرماهای ویژه بلورها در دماهای محیط عادی با این پیشگویی نظری مقایسه شده بود، و توافق نسبتاً خوبی به دست آمده بود، بجز چند استثناً، مانند الماس (یک شکل کربن بلوری) که گرمای ویژه کمتر از مقدار پیشگویی شده داشت. اما، هنگامی که روشهای تجربی سرد کردن تا دماهای بسیار پایین بعداً ابداع شد، معلوم شد که هر چه بلور بیشتر سرد شود. گرمای ویژه آن به مقدار بیشتری از مقدار همپاری افت می‌کند (شکل ۴-۱۱ را ببینید).

همپاری و شکستهای آن: تابش

همپاری نه تنها در مورد حرکت ارتعاشی اتمها و مولکولها شکست خورد، بلکه شکست آن در محاسبه انرژی تابش در تعادل دمایی با ماده جدیدتر بود.

انرژی تابشی (نور) در قرن نوزدهم به صورت ترکیبی از امواج الکترومغناطیسی با طول موجهای متفاوت و بسامدهای متناظر متفاوت، در نظر گرفته می‌شد. کوره در حالت تعادل دمایی با تابشی پر شده است، که طیف انرژی آن (اینکه چقدر انرژی در هر بسامد موجود است) به دما بستگی دارد

ولی به ماده‌ای که دیواره‌های کوره از آن ساخته می‌شوند بستگی ندارد. این تابش تعادل را تابش "جسم سیاه" می‌نامند (فصل ۱۰). طیف انرژی به‌طور تجربی شناخته شده بود - چالش محاسبه آن به روش نظری بود. دو مسئله باید حل می‌شد: نخست، پی‌بردن به اینکه با استفاده از نظریه الکترومغناطیسی ماکسول چه طول‌موجهای تابش در کوره موجودند و دوم، محاسبه اینکه انرژی الکترومغناطیسی در هر طول‌موج چه رابطه‌ای با دما دارد. پاسخ مسئله اول را می‌توان نخست با در نظر گرفتن یک مسئله ساده‌تر مجسم کرد.

تارهای ویولن

تارهای سازها فقط در بسامدهایی که مضارب یک بسامد پایه‌اند ارتعاش می‌کنند. تار A در یک ویولن بسامد پایه خود را 440 Hz (هنگامی که درست کوک شده باشد) دارد، و این بسامد نت غالب است که هنگامی که آن را به صدا در می‌آوریم می‌شنویم. ولی تحلیل صوتی که می‌سازند نشان می‌دهد که تار در 880 Hz (یک اکتاو بالاتر)، 1760 (دو اکتاو بالاتر)، و مانند آن نیز، بدون هیچ حد بالایی، (اگرچه با شدت کمتر) ارتعاش می‌کند (شکل ۱۴-۲): این تار در بسامدهای بینابینی مانند 479 ، 1013 ، یا 1591 هرتز ارتعاش نمی‌کند. بسامد پایه تار به جرم واحد طول تار (تارهای مختلف را در ویولن یا گیتار مقایسه کنید)، کشش در تار (که چگونگی کوک کردن آن است)، و طول (چیزی که ما با قرار دادن انگشت روی تار تغییر می‌دهیم) بستگی دارد. یافتن طول‌موجها یا بسامدهای ممکن برای امواج الکترومغناطیسی در یک کوره کمی پیچیده‌تر است، ولی نتایج از نظر کیفی شبیه به نتایج مربوط به تار ویولن است.

۱. بسامدهای ممکن به ابعاد کوره بستگی دارند؛ همه بسامدها مجاز نیستند.

۲. هیچ حد بالایی وجود ندارد: بسامدهای بسیار بالا، نظیر نور فروسرخ، مرئی، و فرابنفش، پرتوهای x ، و حتی پرتوهای گاما مجازند.

این نوع توزیع بسامدها، که در آنها فقط مقادیر خاصی ممکن‌اند، نخستین مثالی است که از تغییرات "گسسته" داریم. در تار ویولن و کوره، گسستگی را می‌توان، به ترتیب، از قوانین نیوتون و نظریه ماکسول نتیجه گرفت. وجه مشترک این دو حالت در این است که هر دو حرکت موج در دستگاههایی با مرزهای محدود صورت می‌گیرد که دو انتهای ثابت تار، و دیواره‌های کوره هستند. باید توجه داشت که اگرچه فقط بسامدهای گسسته در کوره مجازند، طیف تابش جسم سیاه به صورت پیوسته ظاهر می‌شود؛ هیچ فاصله‌ای بین بسامدهای متفاوت (شکل ۱۰-۸) دیده نمی‌شود، ولی دلیلش این است که بسامدهای مجاز بسیار به قدری به یکدیگر نزدیک‌اند که طیف‌سنجی‌های



شکل ۱۴-۲ بسامدهای ارتعاش گسسته یک سیم پیانو.

یک سیم را می‌توان به حرکت‌های موجی با امواج دارای طول‌موجهای مختلف، ولی نه هر طول‌موجی واداشت. برای مثال، در پیانو، سیم برای A بالای C میانی برای ارتعاش با بسامد پایه 440 Hz کوک می‌شود. ولی هنگامی که سیم با چکشکی که به وسیله کلید به‌کار می‌افتد به‌صدا در می‌آید، به‌طور هم‌زمان در بسامدهای بالاتر نیز ارتعاش می‌کند. راه‌هایی برای به ارتعاش درآوردن سیم در فقط یکی از این بسامدها وجود دارد، و شکل سیم برای هر بسامد ارتعاش به‌صورت طرح‌وار در شکل نشان داده شده است. طول موج برای 880 Hz نصف طول موج مربوط به 440 Hz ، برای 1320 یک‌سوم و برای 1760 یک‌چهارم است. فقط مضارب عدد صحیح بسامد پایه برای سیم ممکن است. بسامدهای بی‌دریبی یک اکتاو بالاتر از بسامدهای قبلی‌اند، پس بسامد مجاز دوم سیم A به بسامد پایه یک اکتاو بالاتر A مربوط می‌شود. طنین پیانو، که صدای آن را از صدای ویولن یا چنگ متمایز می‌کند، ناشی از بسامدهای مجاز گوناگون ایجاد شده به هنگامی است که سیمها به‌صدا در می‌آیند.

مورد استفاده برای اندازه‌گیری انرژیها نمی‌توانند بسامدهای منفرد را جدا کنند و تعداد زیادی از آنها را با هم در یک جا جمع می‌کنند.

حال به مسئله دوم برمی‌گردیم: هر بسامد در یک دمای خاص چه مقدار انرژی باید داشته باشد؟ یک موج الکترومغناطیسی که در بسامد خاصی نوسان می‌کند نوعی ارتعاش است، و در نظریه ماکسول انرژی چنین موجی می‌توانست به‌طور پیوسته تغییر کند، یعنی درست همان‌طور که انرژی مولکول ارتعاشگر kT را داشته باشد. این مطلب حاکی از آن است که در تابش جسم سیاه، همه بسامدهای مجاز باید انرژی یکسان داشته باشند. از آنجا که بسامدهای مربوط به نور فرابنفش، پرتوهای x ، و مانند آن مجازند، تابش باید در این بسامدها همان‌قدر انرژی داشته باشد که در، مثلاً، هر بسامد فروسرخ دارد. اما، در واقع هیچ پرتو x یا پرتوگامای قابل تشخیص به‌وسیله اجسام داغ قرمز (دماهای حدود 1000°C - 600°C) گسیل نمی‌شود. حتی خورشید، با دمای سطح تقریباً 6000K ، کمی نور فرابنفش با مقدار بسیار کمتر از آنچه قضیه همپاری پیش‌بینی می‌کند و مقداری پرتو x ناکافی برای تشخیص آسان آن، گسیل می‌کند.

اختلاف فاحش میان نظریه و تجربه را می‌توان به نحو چشمگیرتری نیز بیان کرد. چون حد بالایی برای بسامدهای ممکن وجود ندارد، تعداد بینهایتی از آنها وجود دارد. اگر هر کدام انرژی یکسان kT را داشته باشد، آنگاه انرژی کل در کوره بینهایت خواهد بود. این مطلب برای هر کوره در هر دما کاربرد دارد.

خلاصه اینکه اندازه‌گیرهای تجربی طیف انرژی تابش جسم سیاه (شکل ۱۴-۳) نشان داد که بسامدهای کم انرژیهای پیشگویی شده توسط قضیه همپاری را داشتند، ولی بسامدهای زیاد انرژی کمتر از مقادیر پیشگویی شده داشتند؛ هر چه بسامد بیشتر بود، این اختلاف بیشتر می‌شد. تقریباً هیچ تابش بسامد بالا در حالت تعادل وجود نداشت.

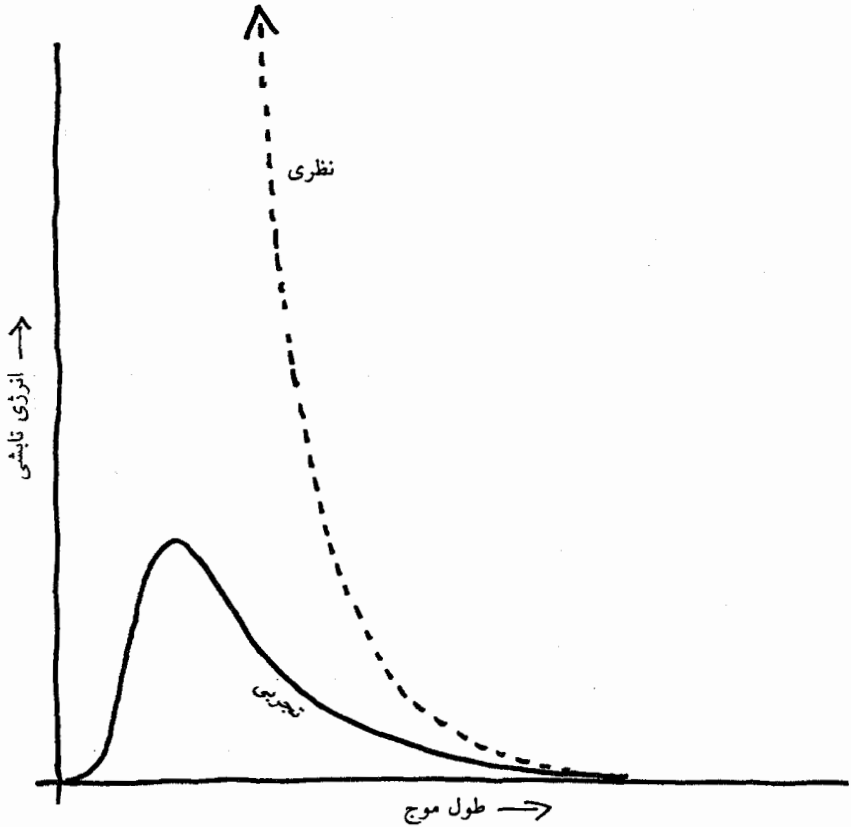
خلاصه واضحتر مطلب اینکه طبق قضیه همپاری بدنهای گرم خود ما باید در تاریکی تابان باشد. اختلاف میان محاسبات همپاری و واقعیت مشاهده شده به‌قدری زیاد بود که به آن نام اغراق‌آمیز "فاجعه فرابنفش" داده شده بود.

فرض پلانک

ماکس پلانک، فیزیکدان آلمانی، برای حل این اختلاف، چیزی را مطرح کرد که از نظر هر کس، از جمله خودش، فرضی عجیب و غریب بود که هیچ توجیه فیزیکی نداشت. فقط یک مزیت داشت: پاسخ درست را می‌داد. طبق این فرض هنگامی که ماده گرم انرژی تابشی گسیل می‌کند، این کار را به‌صورت بسته‌های گسسته انجام می‌دهد نه به‌صورت پیوسته. در حالت خاص، انرژی

نور گسیل شده در هر بسامد باید مضربی از یک واحد پایه باشد که با این بسامد متناسب است. به صورت معادله، مقدار انرژی به صورت واحد پایه (که آن را با e مشخص می‌کنیم) با:

$$e = h \times f$$



شکل ۱۴-۳ فاجعه فرابنفش.

این نمودار طیف انرژی مشاهده شده تجربی تابش و منحنی نظری محاسبه شده از قضیه همپاری را با هم مقایسه می‌کند. تجربه و نظریه در طول موجهای بلند با هم توافق دارند، ولی منحنی تجربی یک بیشینه دارد و سپس در طول موجهای کوتاهتر کاهش می‌یابد، در حالی که نظریه در طول موجهای کوتاه انرژی هر چه بیشتری را پیش بینی می‌کند. در واقع، نظریه مقدار نامحدودی تابش از جسم سیاه را در هر ثانیه پیشگویی می‌کند. این اختلاف وحشتناک نخست هنگامی مشاهده شد که کوتاهترین نوع شناخته شده تابش الکترومغناطیسی تابش فرابنفش بود، که نام "فاجعه فرابنفش" از آن گرفته شده است.

داده می‌شود که در آن h یک ثابت دیگر طبیعت است. این ثابت در همهٔ بسامدها و همهٔ مواد تابشگر مقدار یکسان $10^{-34} \times 6.63$ ژول بر هرتز را دارد. ضرب بسامد تابش اندازه‌گیری شده برحسب هرتز (سیکل بر ثانیه) در ثابت h انرژی هر بسته را برحسب ژول می‌دهد. پلانک مقدار h را از طیف انرژی مشاهده شدهٔ جسم سیاه تعیین کرد. این ثابت، طبعاً ثابت پلانک نامیده می‌شود. در اینجا ممکن است سردرگم شویم. بسامدهای مجاز درون کوره گسسته‌اند، ولی این مطلب طبق نظریهٔ ماکسول است، نه QM. فرض پلانک، فرضیهٔ بنیادی QM، این بود که انرژی تابیده در هر بسامد مجزا می‌تواند فقط به صورت گسسته، با مضاربی از انرژی پایه که از $h \times f$ به دست می‌آید، تغییر کند. این نوع گسستگی با نظریهٔ ماکسول، که در آن انرژی در هر بسامد می‌توانست هر مقدار از صفر به بالا را داشته باشد، سازگار نیست. وقتی این فرض (در آن روزها) عجیب و غریب صورت گرفت، همهٔ چیزهای دیگر با هم جور درآمدند. منحنی تجربی تابش جسم سیاه در محدودهٔ خطای تجربی بر منحنی حاصل از این نظریهٔ جدید منطبق شد.

خود پلانک فکر نمی‌کرد که ناپیوستگی انرژی یک ویژگی نور باشد بلکه آن را فقط یک ویژگی خاص فرایندی می‌دانست که طی آن ماده تابش گسیل می‌کند. تلاش زیادی کرد تا آن را با فیزیک قرن نوزدهم وفق دهد. اینشتین، از طرف دیگر، موضوع را، عمیقتر دید: او حدس زد که گسستگی یک ویژگی عمومی، هم برای نحوه‌ای که ماده انرژی را ذخیره می‌کند و هم برای انرژی حمل شده به وسیلهٔ تابش الکترومغناطیسی است. او پی برد که اگر این مفهوم برای محاسبهٔ انرژیهای متوسط جامدات و مولکولهای ارتعاشگر به کار برده شود، به دلایلی که بعداً شرح خواهیم داد، فوراً معلوم می‌شود که هر چه آنها سردتر شوند انرژیهایشان کمتر از مقدار همپاری $3kT$ می‌شود، که باز هم نظریه و تجربه را با هم سازگار می‌کند (شکل ۴-۱۱ را ببینید). تحلیل اینشتین معرف آغاز انقلاب فکری بود که به شکل‌گیری کامل QM در دههٔ ۱۹۲۰ انجامید.

مفاهیم بنیادی مکانیک کوانتومی

گسسته در برابر پیوسته

منظور ما از اینکه می‌گوییم انرژیهای آنها و مولکولها به جای پیوسته به صورت گسسته تغییر می‌کنند چیست؟

ما مثالی از تغییرات گسسته را به صورت، مقدار بسامدهای مجاز ارتعاش یک تار ویولن، ارائه دادیم. تمایز میان تغییرات پیوسته و گسسته را می‌توان با مقایسهٔ یک ساعت رقمی با نوع "قیاسی" قدیمی، که دو عقربه دارد که روی صفحهٔ ساعت حرکت می‌کنند، در نظر مجسم کرد. بسیاری از ساعت‌های رقمی زمان را تا نزدیکترین دقیقه نشان می‌دهند، لذا شخص ممکن است یا ۱:۱۷ یا ۱:۱۸ را بخواند ولی هرگز عددی در بین آنها را نمی‌خواند. زمان، برطبق چنین ساعتی، به صورت

گسسته تغییر می‌کند. بر عکس، عقربه‌های ساعت قیاسی به صورت پیوسته حرکت می‌کنند. در یک لحظه خاص عقربه دقیقه ۱۷:۱، و در لحظه بعد ۱۸:۱، را نشان می‌دهد، ولی در زمان بین آنها هر یک از زمانهای موجود بین این دو زمان را نشان می‌دهد.

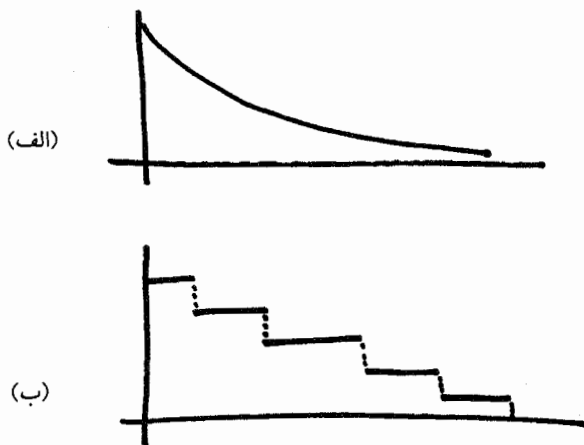
مثال دیگری از کمیت دارای تغییر گسسته جمعیت یک خانواده خاص است، که ممکن است در ۱۹۵۴ با دو عضو شروع شده باشد، که ناگهان در ۱۹۵۶ به سه، در ۱۹۵۹ به چهار، و در ۱۹۶۱ به پنج عضو افزایش می‌یابد، که با کاهش ناگهانی یکسانی که طی آن اعضا خانواده‌های خودشان را تشکیل می‌دهند، دنبال می‌شود.

تغییرات پیوسته، که برای ما آشنا تر است، به نوعی "طبیعی" تر به نظر می‌رسد. اجسام در حال حرکت، نه تنها عقربه‌های ساعت بلکه توپهای بیلارد و سیاره‌ها، به طور پیوسته حرکت می‌کنند نه گسسته. سیاه دست‌کم ظاهراً چنین می‌کنند. قوانین نیوتون هم برای حرکت و هم برای انرژی پیوستگی را فرض می‌کنند. با درک مفهوم تغییرات گسسته مثالهای بسیاری به ذهن خواهد آمد، ولی نوعی ساختگی بودن در آن وجود دارد.

شاید به نظر برسد که این دو نوع تغییر تضادی را به وجود می‌آورند: اگر چیزی پیوسته است نمی‌تواند گسسته باشد، و برعکس، ولی طبق معمول مرزها آن قدر واضح نیست. ماده در فضا پیوسته به نظر می‌رسد مگر اینکه آن را با دقت بسیار بررسی کنیم: معمولاً نمی‌بینیم که ماده از اتمهای مجزا تشکیل شده است. هنگامی که آب را از یک سطل می‌ریزیم، فرض می‌کنیم که می‌توانیم هر مقداری را بریزیم، بدون اینکه فکر کنیم که فقط می‌توانیم تعداد صحیحی از مولکولهای H_2O را بریزیم. از طرف دیگر، کمیتهایی با تغییرات پیوسته وجود دارد که می‌توان آنها را گسسته در نظر گرفت. قد انسان به طور پیوسته با زمان تغییر می‌کند، نه تنها در طی یک عمر، بلکه حتی، در یک دوره کوتاه، یک روزه: هنگامی که صبح از خواب برمی‌خیزیم نسبت به هنگامی که در شب، خسته، به رختخواب می‌رویم، کمی بلندتر هستیم. ولی ما معمولاً قد را با دقت سانتیمتر که در بیشتر موارد به اندازه کافی خوب است، اندازه می‌گیریم.

روشهای ریاضی برای پرداختن به تغییرات پیوسته و گسسته وجود دارد. بعضی وضعیتها را باید به صورت پیوسته، و تعدادی دیگر را به صورت گسسته در نظر گرفت، و تعدادی دیگر هم می‌تواند به صورت هر دو باشند، و راه بررسی آنها صرفاً به نظر بررسی‌کننده بستگی دارد.

برای توصیف روشنتر اختلاف میان انتظارات شهودی ما و واقعیت مکانیک کوانتومی، میرا شدن ارتعاش یک چنگال کوک (دیپازون) و مولکولی را که با دامنه بزرگی ارتعاش می‌کند، با هم مقایسه می‌کنیم. هر دو دامنه با گذشت زمان کاهش می‌یابند، در چنگال بر اثر اتلاف انرژی برای امواج صوتی و بر اثر اصطکاک ماکروسکوپی، و در مولکول ارتعاش‌کننده بر اثر برخورد با مولکولهای دیگر یا بر اثر تابش نور. در شکل ۱۴-۴ نشان می‌دهیم که چگونه دامنه ارتعاش چنگال به طور



شکل ۱۴-۴ اتلاف انرژی گسسته در برابر پیوسته.

انرژی یک چنگال کوک (دیپازون)، هنگامی که انرژی به وسیلهٔ امواج صوتی منتقل می‌شود و بر اثر اتلافهای اصطکاکی گوناگون، به تدریج کاهش می‌یابد (الف)، لذا می‌شنویم که صوت به تدریج محو می‌شود. در مقابل، انرژی ارتعاشی مولکولی که با دامنهٔ بزرگی به ارتعاش درآمده است و انرژی خود را بر اثر برخوردهایش با مولکولهای دیگر از دست می‌دهد به صورت پُرشهای گسسته کاهش می‌یابد (ب).

پیوسته با زمان و چگونه معادل مولکولی آن، انرژی ارتعاشی مولکول، به صورت پُرشهای گسسته تغییر می‌کنند. معقول است که بپرسند که انرژی ارتعاشی مولکول طی برخورد چگونه تغییر می‌کند؟ آیا به صورت پیوسته، ولو بسیار سریع، از مقدار قبلی به مقدار جدید تغییر نمی‌کند؟ بعداً در این فصل، هنگامی که دربارهٔ اصل عدم قطعیت بحث می‌کنیم، به این پرسش پاسخ خواهیم داد.

کوانتومهای انرژی

شواهد تجربی- برای تغییرات گسستهٔ انرژی با بررسیهای تغییرات انرژی به هنگامی که اتمها نور جذب یا گسیل می‌کنند، یعنی با روشی به نام طیف‌سنجی، به دست می‌آیند (فصل ۱۰ را نیز ببینید). شکل ۱۰-۶ بخشهایی از طیف انرژی نورگسیل شده به وسیلهٔ اتمهای هیدروژن برانگیخته به وسیلهٔ یک تخلیه الکتریکی را نشان می‌دهد؛ این شکل به روشنی نشان می‌دهد که اتم هیدروژن تابش را فقط در بسامدهای گسستهٔ معین گسیل می‌کند. QM ما را قادر می‌سازد که انرژیهای گسستهٔ مجاز برای اتم هیدروژن، و بسامد نوری را که گسیل می‌کند، از معادلهٔ ارائه شده به وسیلهٔ اروین شرودینگر، که جای قوانین نیوتون را می‌گیرد، به دست آوریم. برای حل این معادله، درست همان طور که در مورد قوانین نیوتون لازم بود، باید جرمهای مربوطه — در اینجا جرمهای پروتون و الکترون سازندهٔ اتم

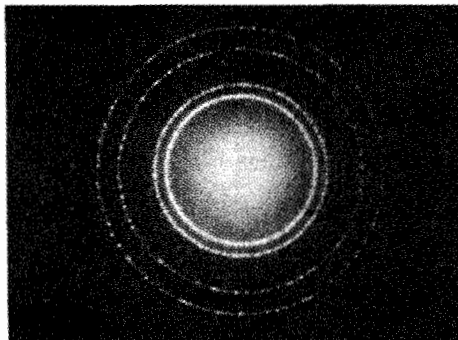
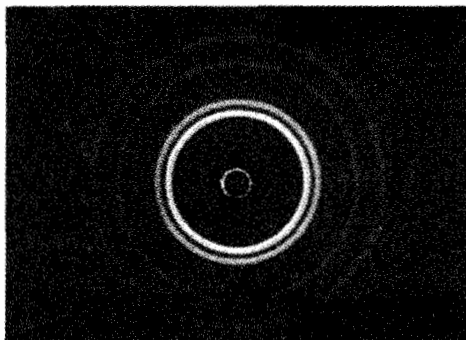
هیدروژن— و شدت نیروهای بین آنها— در اینجا نیروهای جاذبه الکتریکی— را بدانیم. بسامدهای محاسبه شده در مورد اتم هیدروژن با مقادیر تجربی شکل ۱-۶ با تقریب 5×10^{-5} درصد مطابقت دارند. اختلاف اندک میان مقادیر نظری و تجربی را می توان با نظریه نسبت خاص توجیه کرد.

مثال دیگری از کوانتشن انرژی را انرژیهای ارتعاشی، چرخشی، و انتقالی مولکول اکسیژن، O_2 ، به دست می دهد. چنانکه در فصل ۴ بحث شد، هر مولکول اکسیژن در حالت گازی همزمان به سه طریق حرکت می کند: انتقال (حرکت از یک جا به جای دیگر)، چرخش، و ارتعاش (شکل ۴-۵ را ببینید). چگونه می توان این سه نوع متفاوت حرکت را با طیفسنجی به شکل خیلی واضح جدا کرد به گونه ای که بتوان تمام حرکت چرخشی را به تنهایی مطالعه کرد؟ پاسخ این است که فاصله انرژیهای مجاز در مورد چرخش و در مورد ارتعاش با هم فرق بسیار دارند. در نتیجه، بسامد نور گسیل شده یا جذب شده هنگامی که انرژی چرخشی مولکولی تغییر می کند، بسامدهای تعیین شده از فاصله میان انرژیهای چرخشی مجاز، بسیار کوچکتر از بسامدهای تعیین شده توسط تغییرات انرژی ارتعاشی هستند. اولی در ناحیه ریزموج طیف، و دومی در "نزدیکی" فروسرخ (بسامدهای کمتر از بسامدهای نور مرئی ولی نزدیک به آنها) ظاهر می شود. فاصله انرژیهای انتقالی حتی از فاصله انرژی چرخشی خیلی کوچکتر است. خواهیم دید که این اختلافهای فاصله دلیل آن است که چرا انرژی انتقالی مولکولهای گاز در دمای محیط همواره، انرژی چرخشی تقریباً همیشه، و انرژی ارتعاشی به ندرت، با قضیه همپاری سازگارند.

معادله شرودینگر، مانند معادله نیوتون، معادله ای برای اجسام مادی است. بنابراین ممکن است انتظار داشته باشیم که کمی شبیه معادله های نیوتون به نظر برسد، اگرچه فرم اصلاح شده آنهاست. عجیب است که این معادله بیشتر شبیه معادله ماکسول در امواج الکترومغناطیسی است ولی عین آن هم نیست. نتیجه اینکه رفتار آنها یا مولکولها که با معادله شرودینگر توصیف می شوند چیزی مشترک با رفتار امواج دارد، حقیقتی که در تجربیات آزمایشگاهی گوناگون به طور بارزی به اثبات رسیده است (شکل ۱۴-۵). QM را گاه مکانیک موجی می نامند زیرا ویژگیهای موجی بودن ماده را پیشگویی می کند. اصل عدم قطعیت، که به زودی توصیف خواهد شد، یک پیامد این ویژگیها است.

بسته های نور

ساده ترین آزمایشها گواه بر آن اند که انرژی نور در بسته های کوچکی ظاهر می شود. تصویر تشکیل شده روی فیلم عکاسی سیاه و سفید پس از نوردهی و ظهور از دانه های سیاه ریز نقره فلزی تشکیل می شود. هر دانه از یک اتم نقره فلزی در ترکیبی از نقره در لایه حساس به هنگامی که نور به فیلم می خورد، به وجود می آید. اگر فیلم به صورت یکنواخت روشن شود، و فرض کنیم که نور بسیار شبیه موج دریا عمل کند، انرژی موج که به هر نقطه روی فیلم می رسد همان انرژی خواهد



شکل ۵-۱۴ ماهیت موجی ماده: پراش الکترون.

باریکه‌ای از الکترونها که به یک جسم جامد برخورد می‌کند و منحرف می‌شود نه آن‌طور که قوانین نیوتون ایجاب می‌کند بلکه دقیقاً گویی باریکه‌ای از نور است؛ به بیان دیگر، این باریکه هم پراش و هم تداخل از خود نشان می‌دهد. این عکسها با هدایت باریکه‌هایی به سوی یک جسم (یک تکه از کاغذ آلومینیمی) گرفته شده‌اند، یکی با باریکه پرتوهای x (طرف راست) و دیگری با باریکه‌ای از الکترونها (طرف چپ).

بود که به هر نقطه دیگری می‌رسد، درست همان‌طور که امواج دریا که به ساحل می‌خورند انرژی تقریباً یکسانی را به هر نقطه ساحل می‌آورند. بنابراین، انتظار خواهیم داشت که اگر فیلم به مدت کوتاهی نور ببیند تاریکی خفیف ولی یکنواختی در فیلم به وجود بیاید.

اما بررسی فیلم به وسیله میکروسکوپ تصویر متفاوتی به ما نشان می‌دهد. ما تعداد کمی از آن دانه‌های سیاه ریز را می‌بینیم که به صورت کاتوره‌ای روی فیلم توزیع شده‌اند، تنها اختلاف میان تصویر فیلم از یک نور قوی و یک نور ضعیف، یا میان نوردهی کوتاه مدت و طولانی مدت، در تعداد دانه‌هاست، ولی در اندازه یا سیاهی آنها نیست. هر یک از دانه‌ها مانند هر کدام دیگر است. وجود دانه‌ها نشان می‌دهد که انرژی نور در فضا بسیار جایگزیده است، یعنی بیشتر مانند یک گلوله است تا موج دریا. نظریه "ذره‌ای" نیوتون درباره نور کاملاً غلط نبود. اصطلاح جدیدی که اینشتین برای کوانتوم انرژی حمل شده به وسیله نور وضع کرد، فوتون است.

به این ترتیب تکلیف نظریه موجی ماکسول چه می‌شود؟ این نظریه، اگر آن را متفاوت از آن‌طور که ماکسول در ابتدا انجام داد تفسیر کنیم، باز هم درست است. نخست این نظریه را برای محاسبه اینکه شدت انرژی موج در هر نقطه روی فیلم چقدر باید باشد به کار می‌بریم، و سپس این شدت محاسبه شده به روش نظری را به عنوان احتمال یافتن دانه‌ای از نقره در آن نقطه پس از ظهور فیلم تعبیر می‌کنیم، که این دانه نشانه آن است که یک کوانتوم انرژی نور به آن نقطه خاص روی فیلم

انرژیهای مجاز برای انواع خاصی از حرکت

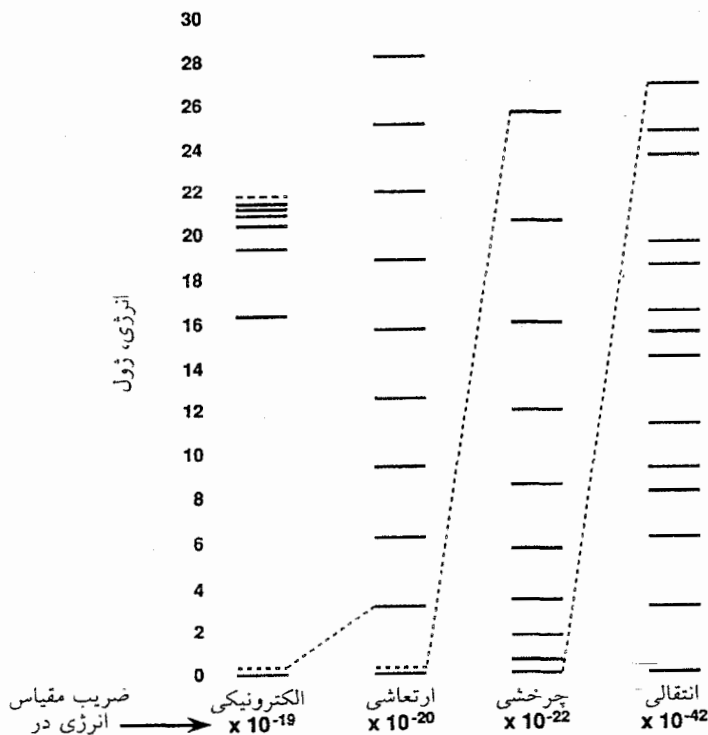
هنگامی که انرژیهای اتمها و مولکولها اندازهگیری شوند، معلوم می شود که به صورت گسسته تغییر می کنند نه پیوسته؛ می گویند که آنها "کوانتیده" اند. این شکل، برای مثال، انرژیهای مجاز الکترونی را که به وسیله نیروهای الکتریکی در اتم هیدروژن جذب پروتون شده است، و انرژیهای ارتعاشی، چرخشی، و انتقالی ممکن در مولکول اکسیژن را نشان می دهد.

نخستین چیزی که باید خاطر نشان کرد اختلاف زیاد میان فاصله بندیهای انرژی برای انواع گوناگون حرکت است. فاصله میان کمترین انرژی الکترون مجاز و انرژی بالاتر بعدی تقریباً 10^{-18} ژول، میان دو انرژی ارتعاشی اول تقریباً 10^{-20} ژول، میان دو انرژی چرخشی اول تقریباً 10^{-22} ژول، و میان دو انرژی انتقالی اول تقریباً 10^{-24} ژول است. در نتیجه فاصله های انرژی الکترونیکی تقریباً 10^6 برابر فاصله های ارتعاشی، که به نوبه خود تقریباً 10^6 برابر فاصله های چرخشی اند، و در نهایت به نحو غیر قابل تصویری 10^{20} برابر فاصله های انتقالی اند. به سبب این اختلافهای فاحش در فاصله های انرژی، هر نوع حرکت به مقیاس انرژی متفاوتی نیاز دارد. بنابراین مقیاس انرژی در طرف چپ باید در توانهای متفاوت 10^6 ضرب شود تا انرژیهای واقعی به دست آیند. برای مثال، انرژی نظیر 10^6 ژول در این مقیاس در واقع $10^{-22} \times 10^6$ ژول برای انرژی انتقالی، $10^{-24} \times 10^6$ ژول برای چرخش، $10^{-20} \times 10^6$ ژول برای ارتعاش، و $10^{-18} \times 10^6$ ژول برای انرژی الکترون در اتم هیدروژن است. برای روشن شدن اختلافهای زیاد در مقیاس، با خط چینها نشان داده ایم که این فاصله ها اگر روی همان مقیاس نوع حرکت با فاصله های بیشتر بعدی رسم می شدند، چگونه به نظر می آمدند. انرژی فاصله ارتعاشی اول درست روی مقیاس انرژیهای الکترون، و انرژی حالت چرخشی مجاز نهم تقریباً روی مقیاس انرژیهای ارتعاشی مرئی است. اما انرژی سیزدهمین حالت انتقالی روی مقیاس چرخشی قابل مشاهده نیست؛ این انرژی به بزرگنمایی 10^{18} برابر نیاز دارد تا مشاهده شود.

همچنین باید توجه کرد که فاصله بندیهای انواع متفاوت حرکت طرح های کاملاً متفاوتی تشکیل می دهند. فاصله میان انرژیهای تراز اول و دوم الکترون خیلی بیشتر از فاصله میان تراز دوم و سوم است، و در واقع این فاصله ها به قدری سریع کاهش می یابند که بیشینه انرژی ممکن یک الکترون در اتم هیدروژن از حد معینی تجاوز نمی کند. اگر به الکترون بیش از این انرژی داده شود در خلاف جهت نیروی جاذبه پروتون، از اتم بیرون می پرد. از طرف دیگر، فاصله های ارتعاشی بین هر جفت انرژی مجاور یکسان اند (طرح نشان داده شده در اینجا).

در واقع ایده‌آل‌سازی حرکت ارتعاشی است، ولی در مورد انرژیهای کمتر خوب کار می‌کند). فاصله‌های چرخشی، برخلاف فاصله‌های الکترونی و ارتعاشی، در انرژیهای بالاتر همواره بیشتر می‌شوند. نوع چهارم از رفتارها نیز با انرژیهای انتقالی نشان داده شده است، که به نظر می‌رسد به طور نامنظم تغییر می‌کند. عجیب اینکه، همه اینها نتایج مستقیم معادله شرودینگرند که برای دستگاه مورد سؤال حل شده است، و همه با مشاهدات تجربی سازگارند.

انرژیهای مجاز اتمی و مولکولی



خورده است. در هر ناحیه کوچک فیلم که در آن شدت محاسبه شده ماکسول کم است، تعداد دانه‌ها کم خواهد بود، ولی آنها به صورت کاتوره‌ای در آن ناحیه توزیع شده‌اند. در هر ناحیه که شدت محاسبه شده در آن زیاد است، تعداد ذرات زیاد خواهد بود، و آنها نیز به صورت کاتوره‌ای توزیع خواهند شد. این برداشت با تعبیر عادی نور به صورت توزیع پیوسته از کم نور یا پر نور جور در

نمی‌آید، و ما فقط با بررسی میکروسکوپی فیلم به آن پی می‌بریم. برای پیش‌بینی جایی که الکترون یا پروتونی که برطبق معادله شرودینگر حرکت می‌کند قرار است دیده شود، از روش مشابهی پیروی می‌کنیم.

اثر ادیسون

اینشتین نخستین دلیل مستقیم را که انرژی نور کوانتیده است با تحلیل خود از مشاهدات تجربی تا آن موقع اسرارآمیز توماس ادیسون به دست داد. نور می‌تواند باعث پرتاب که الکترون از سطح یک فلز به بیرون شود (اثر فوتوالکتریک). ادیسون پی برده بود که رنگ نور به کار رفته تعیین می‌کند که آیا الکترونها به بیرون پرتاب می‌شوند یا نه. نور قرمز، حتی با شدت بسیار زیاد (مقدار زیادی انرژی که در هر ثانیه به هر سانتیمتر مربع سطح فلز تابیده می‌شود)، هیچ الکترونی را به بیرون پرتاب نمی‌کند. نور بنفش، حتی با شدت بسیار کم، تعداد بسیاری الکترون به بیرون پرتاب می‌کند. استدلال اینشتین، بر مبنای کار پلانک و به کار بردن اصل بقای انرژی برای برهم‌کنش میان نور و الکترونها، از این سه فرض نتیجه شد:

۱. هر الکترون با گرفتن انرژی از یک فوتون به بیرون پرتاب می‌شود.

۲. انرژی کسب شده به وسیله الکترون هنگامی که فوتون آن را پرتاب می‌کند با بسامد فوتون

$$\text{متناسب خواهد بود: } e = h \times f.$$

۳. برای پرتاب یک الکترون از هر فلز خاص به انرژی کمینه معینی نیاز است.

از این فرضها نتیجه می‌شود که هر فوتونی که انرژی کمتری از این انرژی کمینه باشد هیچ الکترونی به بیرون پرتاب نخواهد کرد، که قطع نظر از اینکه انرژی کل در باریکه نور به کار رفته چقدر است، انرژی کل حاصلضرب انرژی یک فوتون در تعداد فوتونهای باریکه است.

از معادله پلانک می‌توان نشان داد که انرژی یک فوتون نور قرمز به طول موج 7×10^{-7} متر و بسامد 4×10^{14} Hz برابر با 2.8×10^{-19} ژول است؛ و در فوتون نور بنفش به طول موج 4×10^{-7} متر و بسامد 7.5×10^{14} Hz برابر با 5×10^{-19} ژول، تقریباً دو برابر، است. انرژی لازم برای پرتاب الکترونها از فلز بارییم 4×10^{-19} ژول است، به این معنی که فوتونهای بنفش پراانرژی، انرژی بیش از مقدار کافی برای بیرون راندن الکترون از فلز، دارند. فوتونهای قرمز انرژی کمتری دارند، و لذا قطع نظر از تعداد فوتونهایی که به سطح فلز می‌خورند هیچ الکترونی به بیرون پرتاب نمی‌شود.

به خصوصیت متناقض این استدلال توجه کنید: "بسته" انرژی مفهومی ذره‌ای، و "بسامد" مفهومی موجی است. با این تناقض چه باید بکنیم؟ پاسخ این است که باید بیاموزیم با آن کنار

بیاییم. این فکر که "ذره" و "موج" مفاهیمی ناسازگارند، که اگر یکی باشد دیگری نمی‌تواند باشد، با مطرح شدن QM، رد شد.

جالب توجه است که اینشتین جایزه نوبل خود را عمدتاً برای این کار که در سال ۱۹۰۵ به چاپ رسید، دریافت کرد، نه برای نظریه نسبیت خاصش که در آن وقت فاقد پشتیبانی تجربی قوی بود.

بسامدهای نور و انرژیهای مولکولی

قبلاً گفتیم که بسامدهای گسسته نور گسیل شده به وسیله آنها و مولکولها به ما دو نوع اطلاعات می‌دهند:

۱. نشان می‌دهند که انرژیهای ممکن آنها و مولکولها گسسته‌اند.
۲. تعیین این انرژیهای گسسته را از بسامدهای نور جذب شده یا گسیل شده برای ما ممکن می‌سازند.

هنگامی که یک اتم یا مولکول نور گسیل می‌کند، از قانون بقای انرژی پیروی می‌شود: انرژی از دست رفته اتم یا مولکول با انرژی نور گسیل شده دقیقاً برابر است. اگر برای اتم یا مولکول فقط انرژیهای گسسته مجاز باشد، آن وقت هنگامی که انرژی از دست می‌دهد، انرژی از دست رفته باید برابر با اختلاف میان دو انرژی مجاز باشد. در نتیجه انرژیهای ممکن که هر اتم می‌تواند از دست بدهد نیز باید گسسته باشند

$$\Delta e = e_{\text{نهایی}} - e_{\text{اولیه}} = \text{انرژی از دست داده شده}$$

نور گسیل شده از یک اتم یا یک مولکول، که حامل انرژی است، آن را به صورت یک فوتون حمل می‌کند، انرژی این فوتون (فوتون e) برطبق معادله پلانک به بسامدش مربوط می‌شود

$$e_{\text{فوتون}} = h \times f$$

ولی این انرژی دقیقاً با انرژی از دست داده شده اتم برابر است:

$$e_{\text{فوتون}} = \Delta e = e_{\text{نهایی}} - e_{\text{اولیه}} = h \times f$$

بنابراین انرژیهای فوتونهای گسیل شده مستقیماً اختلافهای میان انرژیهای اتمی یا مولکولی مجاز را می‌دهد. هنگامی که این اختلافها را می‌دانیم، محاسبه خود انرژیها آسان است.

قوانین نیوتون هنوز — بعضی اوقات — کاربرد دارند

این بخش را با اشاره به اینکه از استفاده از قوانین نیوتون ممکن است به خطاهای بزرگی بینجامد آغاز کردیم. پس چرا به نظر می‌رسد که اغلب خوب جواب می‌دهند؟ حتی چرخهای گردان بزرگ از QM پیروی می‌کنند، نه از قوانین نیوتون، ولی قوانین نیوتون هنگامی که جرم جسم زیاد یا انرژی آن بالاست، تقریبهای خوبی هستند. چنگال کوک (دیاپازون) در واقع فقط انرژیهای گسسته را مجاز می‌دارد، ولی به سبب جرم زیادش انرژیهای کوانتیده به قدری به هم نزدیک‌اند که نمی‌توان پرشهای کوچک را آن‌طور که در مورد مولکول ارتعاشگر شکل ۱۴-۴ آن قدر واضح هستند تشخیص داد.

به طور کلی، یک دستگاه ماکروسکوپی نمونه، با 10^{23} مولکول، درست همانند تک تک مولکولهایش، ترازهای انرژی کوانتیده دارد، ولی خطای تجربی که با آن انرژی چنین دستگاه بزرگی را می‌توان اندازه گرفت — حتی اگر به کوچکی 10^{-1} درصد یا حتی 10^{-10} درصد باشد — از اختلافهای میان انرژیهای مجاز گسسته دستگاه به اندازه‌ای بیشتر است که ما انرژی کل را به صورت متغیر پیوسته می‌بینیم. قبلاً به پیوستگی ظاهری طیف تابش جسم سیاه اشاره کرده‌ایم؛ دلایل مشابه‌اند.

QM و ترمودینامیک: چه چیز تغییر می‌کند، چه چیز تغییر نمی‌کند

کشف QM چیزهای زیادی را تغییر داد، اما نه همه چیز را.

۱. مکانیک کلاسیک هنوز ساده‌ترین راه برای توصیف و پیشگویی حرکت‌های اجسام ماکروسکوپی در نبود میدانهای گرانشی بسیار قوی است. قوانین نیوتون حتی در مورد بسیاری از مسائل مولکولی، به ویژه هنگامی که مولکولها پرچم‌اند و دما و در نتیجه انرژیهای متوسط بالا هستند، نسبتاً خوب کار می‌کنند.
۲. قوانین اول و دوم ترمودینامیک بی‌تغییر می‌مانند.
۳. اصل بقای انرژی به همان صورتی که در مکانیک نیوتونی حاکم بود در QM نیز هست.

اما مکانیک کوانتومی، توصیف متفاوت و از نظر تجربی دقیقتری از رفتار مولکولی می‌دهد، و لذا انتظار داریم، و پی‌می‌بریم، که هنگامی که ویژگیهای ترمودینامیکی ماکروسکوپی را از ویژگیهای مولکولها محاسبه می‌کنیم پاسخهای متفاوت و، در واقع، بهتری، نسبت به هنگام استفاده از قوانین نیوتون، به دست خواهیم آورد.

برای مثال، در نظر بگیرید که QM درباره قضیه همپاری چه می‌گوید. این قضیه متوسط انرژیهای مولکولی را با فرض اینکه مولکولها می‌توانند به طور پیوسته انرژی بگیرند، محاسبه می‌کند.

مکانیک کوانتومی به ما می‌گوید که مولکولها نمی‌توانند چنین کنند. چگونه می‌توان توضیح داد که چرا یک رهیافت غلط، که پیوستگی را فرض می‌کند، گاه جواب درست می‌دهد و گاه نمی‌دهد؟

همپاری هنوز - بعضی اوقات - جواب می‌دهد

قبلاً گفتیم که مسائل گسسته را می‌توان گاه با تقریب کافی چنان در نظر گرفت که گویی پیوسته هستند، و برعکس. در حالی که انرژیهای مولکولی همیشه گسسته‌اند، شرایطی وجود دارد که در آنها ادعای اینکه مولکولها می‌توانند به‌طور پیوسته انرژی بگیرند تقریباً پاسخ درست را خواهد داد. حرکت ارتعاشی اتفاقاً موردی است که آسان توصیف می‌شود، زیرا انرژیهای گسسته مجاز یک مولکول ارتعاشگر (و تا حدی ایده‌آل) نظم ساده‌ای دارند. انرژیهای ممکن به‌صورت پله‌ای افزایش می‌یابد: اگر کمترین انرژی را e بنامیم و اولین انرژی مجاز بالای آن e باشد، آن وقت انرژی مجاز بعدی آن $2e$ ، بعدی $3e$ ، و به همین ترتیب خواهد بود، همه انرژیهای متوالی به مقدار یکسان e با هم فرق دارند. حال همه مولکولهای یک مجموعه بسیار بزرگ، بجز در صفر مطلق، هنگامی که همه آنها در پایینترین تراز انرژی مجاز خود هستند، انرژی یکسانی نخواهند داشت. در هر دمایی غیر از صفر، بعضی انرژی e ، بعضی e ، بعضی $2e$ ، و به همین ترتیب را خواهند داشت.

برای محاسبه انرژی متوسط مولکولی در یک مجموعه، مانند قبل، باید بدانیم چند مولکول هر انرژی را دارند، و مانند قبل، فرمول ماکسول-بولتزمن پاسخ را می‌دهد. چنانکه قبلاً خاطر نشان کردیم، این فرمول صرفاً مبتنی بر قوانین نیوتون نیست، بلکه به همان خوبی برای مولکولهای پیرو QM نیز به‌کار می‌رود. اما، ما دیگر پاسخ همپاری را برای متوسط انرژیها به‌دست نمی‌آوریم مگر اینکه دما نسبتاً بالا باشد. شکل ۱۴-۱ نشان می‌دهد که این فرمول برای حرکت ارتعاشی در چند حالت چه پیشگویی می‌کند: نخست، اگر انرژی ارتعاشی می‌توانست به‌طور پیوسته تغییر کند، و سپس در چند مثال با تغییر واقعی گسسته. در صورت ایده‌آل ما از مولکول O_2 (صفحه‌های ۳۲۷-۳۲۸ را ببینید)، انرژیهای مجاز فاصله‌بندی یکسان دارند. ایده‌آل‌سازی دو چیز درباره مولکول اکسیژن فرض می‌کند که اکیداً درست نیست: اول، اینکه نیرویی که دو اتم اکسیژن را کنار هم نگه می‌دارد با فاصله میان آنها به‌طور بسیار ساده‌ای تغییر می‌کند و، دوم، اینکه حرکت‌های چرخشی و ارتعاشی مستقلاً رخ می‌دهند.

حال فرض کنید دما از یک مقدار بسیار کم تا یک دمایی بسیار زیاد تغییر کند. هنگامی که دما افزایش می‌یابد، مولکولها، که در ابتدا در حالت کمترین انرژی ممکن هستند، رفته‌رفته در میان حالت‌های انرژی بالاتر توزیع می‌شوند، و انرژی متوسط از کسر بسیار کوچکی از مقدار همپاری kT تا مقداری تقریباً برابر با آن افزایش می‌یابد.

فاصله ترازهای انرژی ارتعاشی در بلورها از مولکولهای دو اتمی نوعاً کمتر است، که به این دلیل

است که بلورها اغلب در حوالی دمای اتاق تقریباً دارای انرژی همپاری هستند و فقط به هنگام سرد شدن تا دماهای پایین از آن انحراف پیدا می‌کنند.

فاصله‌های انرژی انتقالی در گازها در همه دماهای به اندازه کافی زیاد برای آنکه ماده به صورت گاز باشد، کوچکتر از $3/2 kT$ هستند، لذا همپاری همیشه در مورد انرژی انتقالی در گازها صحیح است. فاصله‌های انرژی چرخشی، هر چه مولکولی که می‌چرخد سبکتر باشد بیشترند. فقط فاصله در مولکول بسیار سبک هیدروژن (H_2)، و آن هم فقط در دماهای پایتتر از دمای محیط عادی، به اندازه کافی زیاد است تا متوسط انرژی چرخشی به نحو قابل توجهی کمتر از kT باشد.

قضیه همپاری هرگز طیف انرژی جسم سیاه را، حتی در دماهای بسیار بالا، درست برآورد نمی‌کند. شکل ۱۴-۱ دلیل آن را به ما نشان می‌دهد. در هر دمای T ، قطع نظر از آنکه چقدر بالاست، تابش همیشه بسامدهای به اندازه کافی بالا دارد تا انرژی فوتونهای آن بسامد به مقدار زیادی از kT بیشتر شود. در مورد آنها همپاری همیشه به شکل بدی شکست می‌خورد، و سهم آنها در انرژی تابش ناچیز است.

مانند ارتعاش مولکول اکسیژن ایده‌آل پیشگفته، هر بسامد ارتعاش ممکن برای امواج الکترومغناطیسی در کوره فقط انرژیهای ممکن گسسته با فاصله یکسان را دارد؛ فوتونی که از کوره فرار می‌کند باید انرژی متناسب با چنین فاصله‌ای داشته باشد. شکل ۱۰-۴ نسبت میان دمای یک جسم سیاه و بسامدی را که در آن بیشترین انرژی (داده شده به وسیله قانون وین) را گسیل می‌کند نشان می‌دهد. می‌توان نشان داد که فوتونها با این بسامد گسیل بیشینه، با انرژیهای $(e = h \times f)$ تقریباً kT متناظرند. فوتونهای با انرژیهای بالاتر از همپاری پیروی نمی‌کنند و در تابش تقریباً غایب‌اند.

عدم قطعیت

در دنیای اجسام آشنا، که قوانین نیوتون در موردشان به کار می‌رود، می‌توانیم بدون مشکل تعیین کنیم که هر چیز کجاست، با چه سرعت، و در چه جهت، حرکت می‌کند. البته این ویژگیها را — به رغم آنچه برای هدف مورد نظر لازم داریم یا می‌توانیم ترتیب دهیم — با دقت محدودی اندازه می‌گیریم، ولی فرض می‌کنیم که حدی برای دقت ممکن وجود ندارد: هر دقت مورد نیاز بیشتر را مادام که مایل به پرداخت بهای آن باشیم، می‌توانیم به دست آوریم. با معلوم بودن جوابهای اندازه‌گیری، آن وقت می‌توان از قوانین نیوتون برای پیشگویی آنچه در آینده رخ خواهد داد: اجسام مورد مطالعه ما کجا خواهند بود و در هر لحظه با چه سرعتی حرکت خواهند کرد، استفاده کرد.

در QM مسائل متفاوت‌اند: نمی‌توانیم همه ویژگیهایی را که فکر می‌کردیم می‌توانیم، اندازه بگیریم، زیرا اندازه‌گیری یکی بر توانایی ما برای اندازه‌گیری دیگران اثر می‌گذارد. به ویژه، اندازه‌گیری

دقیق محل یک الکترون در یک لحظه معین مانع اندازه‌گیری دقیق جهت و سرعتی که دارد می‌شود، و برعکس. در نتیجه پرسشهایی وجود دارد که تجربه نمی‌تواند پاسخی برای آنها بیابد، و بنابراین ضرورتی ندارد که آنها را بپرسیم. قبلاً مثالی را ارائه دادیم: انرژی یک مولکول ارتعاشگر در حالی که در گذار از یک حالت انرژی به حالت دیگری است، چقدر است؟

این اصل که ویژگیهای معینی را، به این دلیل که اندازه‌گیری، دستگاه مورد اندازه‌گیری را مختل می‌کند، نمی‌توان به‌طور همزمان با دقت بالا تعیین کرد، اصل عدم قطعیت نامیده می‌شود. این اصل ریشه در یک ویژگی اصلی QM دارد: ویژگی موجی بودن ماده که در معادله شرودینگر گنجانده شده است. ولی دلیل اینکه عدم قطعیت از "موجی بودن" ناشی می‌شود مفصل است و نمی‌توان در اینجا به آن پرداخت.

به‌عنوان مثالی از کاربرد اصل عدم قطعیت، باز هم انرژیهای مجاز مولکول اکسیژن ایده‌آل را در نظر می‌گیریم. این مولکول از دو اتم اکسیژن تشکیل شده که معلوم شده، به‌طور متوسط، $10^{-10} \times 1.207$ متر از هم فاصله دارند. در مدت ارتعاش، این فاصله حول این متوسط تغییر می‌کند. هنگامی که مولکول در حالت پایبندترین انرژی ممکن ارتعاش خود است، می‌توان به‌لحاظ شهودی فرض کرد که هیچ انرژی ندارد و بنابراین ابداً ارتعاش نمی‌کند. این مطلب حاکی از آن است که ما دو چیز دربارهٔ این مولکول می‌دانیم:

۱. دو اتم، که در حرکت نیستند، سرعت دقیقاً صفر دارند؛
۲. دو اتم در تمام مدت دقیقاً $10^{-10} \times 1.207$ متر از هم فاصله دارند.

عجیب به‌نظر نمی‌رسد که بتوانیم اینها را بدانیم، ولی اگر می‌دانستیم اصل عدم قطعیت را، که دانستن هم سرعت و هم مکان را منع می‌کند، نقض می‌کردیم. اما، اگر پایبندترین انرژی مجاز انرژی صفر نباشد، این اصل برقرار می‌شود. در واقع، معادله شرودینگر نشان می‌دهد که مولکول در دمای صفر مطلق، مقداری انرژی برابر با نصف اختلاف انرژی e میان انرژیهای ارتعاشی متوالی دارد، و هنوز ارتعاش می‌کند. این به‌نوبه خود تضمین می‌کند که دو اتم در مکانی با فاصله دقیقاً $10^{-10} \times 1.207$ از هم ثابت نمی‌مانند بلکه به حرکت رفت و آمد مختصر حول این فاصله ادامه می‌دهند.

انرژی اضافی که مولکولهای مرتعش در گازها نمی‌توانند حتی در صفر مطلق از آن خلاص شوند، انرژی نقطه صفر نامیده می‌شود. بلورها، که در آنها اتمها یا مولکولها حول مکانهای ثابتی ارتعاش می‌کنند، نیز این نوع انرژی را دارند. در هر دو مورد، وجود آن را در آزمایشگاه می‌توان ثابت کرد. مولکولهای گاز موجود در ظرفها انرژیهای نقطه صفر را برای حرکت انتقالیشان نیز دارند، که هر چه ظرف کوچکتر باشد (هر چه مولکول در فضا بیشتر محدود شده باشد) بیشترند. اما، در

ظرفهای با اندازه معمولی (۱ متر مکعب، یا حتی ۱ سانتیمتر مکعب) این انرژی نقطه صفر آن قدر کوچک است که تشخیص داده نمی شود.

محاسبه W

هنگامی که W را برای گاز کامل محاسبه کردیم، بعضی مشکلات شمارش را نادیده گرفتیم (فصل ۷ را ببینید). برای W_V ، تعداد آرایشهای فضایی متفاوت مولکولهای گاز، ظرف را به جعبه های مکعبی کوچک مجزای فرضی تقسیم کردیم، که هر کدام درست برای نگه داشتن یک مولکول بزرگ کافی است (شکل ۷-۴ را ببینید). در این آرایش اندکی اختیار وجود داشت. مولکولهای گاز در جعبه های کوچک واقعاً محبوس نیستند: آنها می توانستند در دیواره های فرضی میان دو جعبه فرضی و همین طور در مرکز هر کدام باشند. هنگامی که ماکسول و بولتزمن W_E ، یعنی تعداد راههای ممکن برای تقسیم انرژی جنبشی کل را محاسبه کردند، تقسیم اختیاری مشابهی در مورد انرژیهای که هر مولکول می توانست داشته باشد انجام دادند: به جای انرژی با تغییر پیوسته، انرژیهای ممکن نیز به جعبه های کوچک مجزا تقسیم شده بودند، ولی اندازه این جعبه های کوچک به صورت حتی اختیاری تر تعیین شده بود. عجیب است که آنها ترجیح داده بودند ویژگی را که معتقد بودند پیوسته است با تقریب زنی به عنوان گسسته در نظر بگیرند در حالی که در واقع گسسته است. گرچه، آنها را نمی توان به خاطر ندانستن آن سرزنش کرد. معلوم شده بود که محاسبه W_T ، به شرط آنکه جعبه ها به اندازه کافی کوچک باشند، به این تقسیمات کوچک فضا حساس نیست، و نتایج اغلب با تجربه سازگارند، ولی اختیاری بودن آزاردهنده است.

QM همه این مسائل را منتفی می سازد. اول، جداسازی محاسبه به بخش فضایی و بخش انرژی نه لازم است نه واقع بینانه. همین که می دانیم مولکولها، در کدام یک از حالت های ممکن انرژی معین و گسسته خود هستند، لازم نیست مکانهای مستقلاً مشخص خود را داشته باشند. اصل عدم قطعیت نشان می دهد که دانستن انرژی هر مولکول شامل اطلاع کافی از مکان آن برای محاسبه W است. به علاوه، گسستگی انرژیهای ممکن به این معنی است که ما تصور نمی کنیم که مولکول جایی درون یک "جعبه انرژی" کوچک با تعریف مبهم قرار دارد: بلکه فقط یکی از چند انرژی کاملاً معین را دارد. در نتیجه می توان W را بدون هیچ یک از اختیارهای قبلی محاسبه کرد.

قانون سوم

محاسبه W در نزدیکی صفر مطلق

در دماهای به اندازه کافی پایین، فاصله میان انرژیهای مجاز مولکولها همیشه آن قدر زیاد است که فقط QM رفتار را توصیف می کند. در دماهای خیلی پایین، فرمول ماکسول-بولتزمن نشان می دهد

که همه دستگاهها تمایل دارند پایینترین انرژی ممکن خود را داشته باشند، و در صفر مطلق، درست آن پایینترین انرژی را خواهند داشت. این حالت پایینترین انرژی را حالت پایه می‌نامند. هنگامی که دستگاه در حالت پایه خود است، تعداد W ، تعداد آرایشهای ممکن گوناگون دستگاه، چقدر است؟ می‌خواهیم این را بدانیم تا آنتروپی در صفر مطلق را از فرمول $S = k \log W$ محاسبه کنیم.

هنگامی که دستگاه در حالت پایه انرژی خود نیست ولی اضافی برابر با چند کوانتوم دارد، به آسانی می‌توان مجسم کرد که آرایشهای بسیاری از حتی این چند کوانتوم در میان مولکولها وجود دارد. به لحاظ شهودی انتظار داریم که در خود حالت پایه، که در آن هیچ کوانتومی برای توزیع شدن وجود ندارد، فقط یک آرایش برای دستگاه وجود داشته باشد. این بار درک شهودی ما تقریباً درست است. تحلیل فیزیک دستگاههای گوناگون از دید QM نشان می‌دهد که بیشتر آنها که می‌توان W را برایشان محاسبه کرد همه $W = 1$ را به دست می‌دهند. پس، در صفر مطلق، همه مواد آنتروپی صفر دارند (زیرا $\log 1 = 0$). چند حالت خاص وجود دارد که در آنها W بزرگتر از ۱ ولی باز هم کوچک، ۲ یا ۴ یا حتی ۱۰۰۰، است. حتی در اینجا آنتروپی محاسبه شده $k \log W$ به قدری کوچک است که آن را نمی‌توان به طور تجربی از صفر تمیز داد (زیرا k بسیار کوچک، $10^{-23} \times 1.38$ ژول بر کلوین، است). به زودی یک مثال ارائه خواهیم داد.

این استدلال به یکی از آزمونهای تجربی سرنوشت ساز نظریه جنبشی-مولکولی که به وسیله QM بهبود یافته، می‌انجامد. آنتروپی S هر دستگاه یکی از ویژگیهای ماکروسکوپی آن است. تغییرات آنتروپی هنگامی که دستگاهی در معرض هر تغییر دما، فشار، یا هر متغیر دیگری قرار می‌گیرد، با اندازه‌گیریهایی ورودیهایی گرما و دماها طی فرایند تغییر، تعیین می‌شوند. هیچ نظریه مولکولی درگیر نمی‌شود. از طرف دیگر، نظریه جنبشی-مولکولی به ما رابطه‌ای میان S و W ، تعداد ریزحالت‌های دستگاه به هنگامی که در حالت ماکروسکوپی خاصی است، می‌دهد، که آن را می‌توان از اطلاعات مفصل اینکه مولکولهای دستگاه چگونه می‌توانند انرژی بگیرند، محاسبه کرد. آیا فرمول $S = k \log W$ با جوابی که ما در آزمایشگاه به دست می‌آوریم مطابقت می‌کند؟

عدد W را برای ماده در حالت "گاز کامل" به آسانترین نحو می‌توان محاسبه کرد؛ یعنی در حالتی که گازها تحت فشار پایین و دمای بالا (قابل مقایسه با نقطه جوش ماده مورد مطالعه) قرار دارند. اطلاعات لازم برای محاسبه عبارت‌اند از تعداد مولکولها، حجم ظرف، جرم مولکول (که همه برای محاسبه انرژیهای انتقالی مجاز لازم‌اند)؛ انرژیهای ارتعاشی و چرخشی مجاز، که از مطالعات طیف‌سنجی به دست می‌آیند؛ و انرژیهای مجاز برای هر نوع دیگر حرکت، در صورت مطرح بودن آن. در صفر مطلق، دستگاه دیگر گاز کامل نیست بلکه یک جسم جامد بلوری است. در این

بحث لازم نیست که بدانیم جامد بلوری چگونه انرژی می‌گیرد، زیرا چنانکه قبلاً اشاره شد QM به‌ما امکان می‌دهد که حتی بدون چنین اطلاعاتی نتیجه بگیریم که آنتروپی S باید صفر باشد. در نتیجه تغییر آنتروپی محاسبه‌شده به روش نظری (ΔS) هنگامی که دمای جامد از صفر مطلق افزایش می‌یابد تا آنکه یک گاز "کامل" بشود به‌سادگی برابر با آنتروپی S محاسبه‌شده برای این حالت دما-بالاست. از طرف دیگر، تغییر آنتروپی تجربی ΔS به‌روش معمول از دانستن چگونگی بستگی گرماهای ویژه در جامد، مایع، و گاز به دما و دانستن گرماهای نهان و دماهای ذوب و جوش تعیین می‌شود.

نظریه در برابر تجربه

آیا تغییر آنتروپی محاسبه‌شده از نظریه جنبشی-مولکولی که با QM تصحیح شده است با آنتروپی اندازه‌گیری شده سازگار است؟ همیشه نه. در بسیاری از مواد چنین است، ولی در بسیاری دیگر چنین نیست. تغییر آنتروپی که مستقیماً در آزمایشگاه تعیین شده از تغییر آنتروپی محاسبه‌شده کمتر است، که اختلاف معمولاً نه خیلی زیاد، ولی ناچیز هم نیست. جدول ۲-۱۴ چند مثال از هر دو را می‌دهد. چه چیز اشتباه است؟

تحلیل دقیق دستگاه‌های مختلف نشان می‌دهد که به‌هنگام سرد شدن اغلب چیزی رخ می‌دهد که ترمودینامیک نمی‌تواند آن را توضیح دهد: آهنگ رخداد انواع معینی از بازآراییها

جدول ۲-۱۴ مقایسه آنتروپیهای اندازه‌گیری شده به روشهای نظری و تجربی.

اختلاف	آنتروپی		ماده
	تجربی	نظری	
۰٫۵*	۱۹۲٫۰	۱۹۱٫۵	نیتروژن (N_2)
۰٫۳*	۲۰۵٫۴	۲۰۵٫۱	اکسیژن (O_2)
۰٫۶*	۱۸۶٫۲	۱۸۶٫۸	هیدروژن کلرید (HCl)
۵٫	۱۹۳	۱۹۷٫۹	کربن مونوکسید (CO)
۳٫۴	۱۸۵٫۳	۱۸۸٫۷	آب (H_2O)
۴٫۸	۲۱۵٫۲	۲۲۰٫۰	نیتروژن مونوکسید (N_2O)

یادآوری: آنتروپیهای نظری از $S = k \log W$ محاسبه می‌شوند؛ آنتروپیهای تجربی با گرماسنجها اندازه‌گیری می‌شوند. آنتروپیها برحسب ژول بر کلوین در $25^\circ C$ و فشار اتمسفر برای ۱ مول ماده داده شده‌اند (فصل ۴ را ببینید).

* این اختلافها در حدود خطای تجربی هستند.

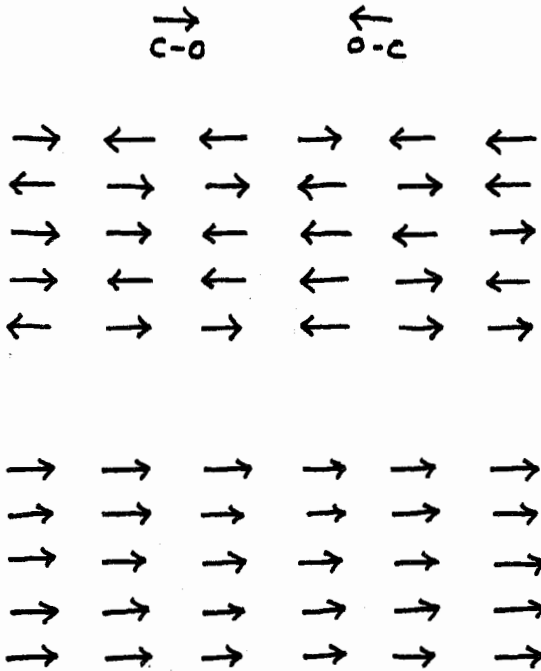
مولکولی در دماهای هر چه پایینتر پیوسته کندتر می شود. بعضی دستگاههای مولکولی برای رسیدن به تعادل به چنین بازآراییهایی نیاز دارند، و بنابراین اغلب هنگامی که سرد می شوند در حالتی از انرژی بالاتر به دام می افتند؛ به بیان دیگر، آنها دیگر نمی توانند به حالت تعادل برسند. از آنجا که دستگاهها با انرژیهای بالاتر همیشه می توانند انرژی توزیع شده به روشهای متفاوتی را داشته باشند، در نتیجه، حتی در صفر مطلق، آنتروپی مخالف صفر خواهند داشت.

کربن مونوکسید، CO، را در نظر بگیرید. شکل مایع کربن مونوکسید در تقریباً 190°C - می جوشد و در تقریباً 210°C - جامد می شود. در شکل بلوری جامد در 210°C -، مولکولهای CO، مطابق شکل ۱۴-۶ الف، به صورت دوره‌ای در فضا قرار می گیرند. اما به صورت کاتوره‌ای متوجه یکی از دو جهت هستند. بلور در این را "بی نظم" می نامند. اگر N مولکول وجود داشته باشد، و هر کدام دو راه برای سمتگیری خود در فضا داشته باشند، تعداد آرایشها که $W = 2^N$ است، $S = k \log W = k N \log 2$ را برای آنتروپی می دهد. برای یک مول از کربن مونوکسید، این مقدار برابر با 8.5 ژول در کلون است. اما حالت بی نظم بلور، نسبت به حالت منظم، که در آن هر یک از مولکولها باید، مطابق شکل ۱۴-۶ ب، در یک جهت باشد، انرژی بیشتری دارد. شکل بلوری اگر همیشه هنگامی که سرد می شود در حالت تعادل بماند، لزوماً در صفر مطلق به این حالت پایتترین انرژی می رسد. اما توانایی مولکولها برای چرخیدن در جاهایشان بر اثر سرد شدن از دست رفته است، و درجه قابل ملاحظه‌ای از بی نظمی "انجمادی" در صفر مطلق باقی می ماند، به گونه‌ای که آنتروپی صفر نمی شود.

بلور کربن مونوکسید مثالی از دستگاهی است که حتی در تعادل و در پایتترین حالت انرژی دارای $W = 1$ نیست. هر مولکول در حالت تعادل باید در یک جهت باشد، ولی این جهت می تواند به چپ یا به راست باشد، پس W به جای ۱ برابر با ۲ است. آنتروپی مربوط به دو آرایش ممکن کل بلور را نمی توان به طور تجربی از صفر تشخیص داد.

یخ، یک جامد بلوری، در صفر مطلق به حالت آنتروپی صفر تعادل نمی رسد زیرا اتمهای هیدروژن مکانهای یکتای پایتترین انرژی ممکن به هنگام سرد شدن را نمی یابند. شیشه‌ها مایعاتی هستند که به خاطر کندی بازآراییهای مولکولی در حالتی غیرتعادلی با انرژی بالا به دام افتاده‌اند، و آنتروپیهای آنها نیز هرگز به صفر نمی رسد.

خلاصه اینکه دستگاههای مولکولی که اختلافهایی بین آنتروپیهای نظری و تجربی نشان می دهند همیشه مشاهده می شود که بازآراییهای مولکولی یا اتمی خاصی نشان می دهند که در دماهای پایین بسیار آهسته صورت می گیرند تا حالت تعادل در صفر مطلق حاصل شود. در این حالتها بروز اختلاف را می توان از دانستن ساختارها و ویژگیهای مولکولها پیش بینی، و مقدار آن را نیز می توان به طور کمی برآورد کرد. این اختلافها، به جای ایجاد شک درباره درستی رهیافت مولکولی، حتی تأیید قویتری از آن ارائه می دهند.



شکل ۱۴-۶ نظم و بی‌نظمی در یک بلور.

در کربن مونوکسید بلوری، مولکولهای CO (که در شکل با پیکان نشان داده شده‌اند) در یک آرایش دوره‌ای (شکل پایینی) ظاهر می‌شوند. در دماهای بالاتر مولکولها به‌طور کاتوره‌ای در یکی از دو جهت ممکن و (بالایی) قرار می‌گیرند. در دماهای پایینتر، اگر دستگاه در تعادل باشد مولکولها همه در یک جهت‌اند، ولی هنگامی که بلور سرد می‌شود آنها در سمت‌گیریهایی تقریباً کاتوره‌ای منجمد می‌شوند و به تعادل نمی‌رسند.

دانستن اینکه آنتروپی همهٔ مواد در صفر مطلق، به شرط آنکه آنها در آن دما در تعادل باشند، صفر می‌شود، سودمند است زیرا سبب می‌شود تغییرات آنتروپی در واکنشهای شیمیایی را از اندازه‌گیریهایی روی مواد واکنش‌کننده و مواد تشکیل‌شده محاسبه کنیم، یعنی به‌همان صورتی که در بحث خود از واکنش گرافیت-الماس در فصل ۱۱ انجام دادیم.

ممکن است پرسیده شود که صفر شدن آنتروپی به‌هنگام سرد شدن نتیجه‌ای است که برای آن QM لازم بود. حتی اگر از قوانین نیوتون استفاده می‌شد، انتظار داشتیم که در صفر مطلق دیگر هیچ انرژی گرمایی در مجموعه‌ای از مولکولها، و بنابراین هیچ انرژی برای توزیع شدن در میان آنها، وجود نداشته باشد. آیا در اینجا نیز W نباید ۱ باشد؟ ممکن است به‌نظر برسد که باید چنین

باشد، ولی اگر قوانین نیوتون به کار روند، قضیه همپاری همواره تا صفر مطلق معتبر خواهد بود. اگر چنین باشد، متوسط انرژی مولکولی، که با kT متناسب است، چنانکه انتظار داشتیم صفر خواهد شد، ولی پی می‌بریم که آنتروپی در صفر مطلق را ابداً نمی‌شد محاسبه کرد! این پیامدی صرفاً ریاضیاتی از قضیه همپاری است، ولی از نظر فیزیکی معقول نیست. ما خوش‌شانس بوده‌ایم که QM این مشکل را از سر راهمان برداشته است.

گرایش آنتروپی برای صفر شدن در تعادل هنگامی که دما کم می‌شود قانون سوم ترمودینامیک نامیده می‌شود. این مطلب قبل از اینکه نشان داده شود که پیامد مکانیک کوانتومی است، از اندازه‌گیریهای تجربی نتیجه گرفته شده بود.

نسبیت و سرانجام عالم

اینک به کاربرد ترمودینامیک برای عالم در حال انبساط روی می آوریم — انبساطی که با مشاهده تجربی مستقیم کشف شد ولی فقط با نظریه نسبیت عام قابل تفسیر است. در این عالم در حال انبساط قانون اول، قانون بقای انرژی، نقض می شود. قانون دوم، قانون افزایش آنتروپی، ممکن است هنوز صدق کند، ولی در توصیف روند تغییر آنتروپی در چنین عالمی مشکلاتی وجود دارد. کار را با بحث نظریه نسبیت خاص آغاز خواهیم کرد، که مفهوم انرژی را تغییر داد ولی اصل بقای آن را بدون تغییر باقی گذاشت. سپس نظریه عام را توصیف می کنیم، تا ببینیم که چگونه برای عالم در حال انبساط (و احتمالاً روزی در حال انقباض) به کار می رود، تحت چه شرایطی بقا نقض می شود، و مشکلات کاربرد قانون دوم برای چنین عالمی چیست.

نسبیت خاص

سرعت نور

نور خیلی سریع حرکت می کند. تا جایی که به نخستین دانشمندانی که به مطالعه آن پرداختند مربوط می شد، به نظر می رسید با سرعت بینهایت حرکت می کند. اینکه سرعت آن متناهی است

در قرن هفدهم با مشاهدات اخترشناختی نشان داده شد. نخستین اندازه‌گیری زمینی موفقیت‌آمیز به‌وسیله فیزیکدان فرانسوی آرماند فیزو^۱ در ۱۸۴۹ انجام شد. اندازه‌گیریهایی هر چه دقیقتر از آن زمان به بعد انجام داده شده است و هنوز نیز انجام داده می‌شود.

سرعت نور در خلأ تقریباً ۱۸۶۰۰۰ مایل بر ثانیه، خیلی نزدیک به $۱۰^۸ \times ۳$ متر بر ثانیه است. هنگامی که نور در ماده — مثلاً، در هوا، آب، یا شیشه — حرکت می‌کند، سرعتش مطابق با نظریه موجی الکترومغناطیس ماکسول، کمتر است (نظریه ذره‌ای نیوتون ایجاب می‌کند که بیشتر باشد). عقل سلیم می‌گوید که سرعت نوری که ناظر اندازه می‌گیرد باید به حرکت ناظر بستگی داشته باشد. برای مثال، بیایید دو ناظر را در نظر مجسم کنیم که هر دو سرعت نوری را که از یک چشمه دور دست (خورشید) می‌آید، اندازه می‌گیرند. یکی نسبت به خورشید ساکن است و دیگری با سرعت زیادی — مثلاً دوسوم سرعت نور، یعنی $۱۰^۸ \times ۲$ متر بر ثانیه — از خورشید دور می‌شود. ناظر ساکن در می‌یابد که نور با سرعت $۱۰^۸ \times ۳$ متر در ثانیه از کنار او می‌گذرد و همچنین متوجه می‌شود که ناظر متحرک با سرعت $۱۰^۸ \times ۲$ متر در ثانیه از خورشید دور می‌شود. او نتیجه می‌گیرد که نور باید با سرعت نسبی فقط $۱۰^۸ \times ۱$ متر در ثانیه از کنار او بگذرد. سپس او با ناظر متحرک تماس می‌گیرد و از او می‌پرسد که او چه مقداری برای سرعت نور گذرنده پیدا کرده است. پاسخ چنین برمی‌گردد: $۱۰^۸ \times ۳$ متر بر ثانیه، که همان جواب ناظر ساکن است. این نه با نظریه موجی ماکسول جور در می‌آید نه با نظریه ذره‌ای، و نه با احساس شهودی ما.

ناظر ساکن می‌تواند استدلالی کند که سلامت عقل او را حفظ کند. برای اندازه‌گیری سرعت نور شخص به دو ابزار اصلی نیاز دارد یکی برای اندازه‌گیری فاصله زمانی (یک ساعت) و یکی برای اندازه‌گیری فاصله (یک متر). او می‌تواند جواب باور نکردنی ناظر متحرک را با نتیجه‌گیری اینکه یا ساعت او یا مترش یا هر دو اشتباه اندازه می‌گیرند توجیه کند. ولی چرا آنها باید چنین باشند؟ به‌ویژه، چرا خطاهای آنها باید درست یکدیگر را خنثی کنند تا همان جواب به‌دست آمده به‌وسیله او را بدهند؟

آنچه ما توصیف کرده‌ایم فقط یک آزمایش ذهنی است؛ فضاییهایی که با دو سوم سرعت نور حرکت کنند هنوز ساخته نشده‌اند. اما آزمایشهای واقعی که با سرعتهای بسیار کمتری صورت گرفته‌اند همین جواب را می‌دهند: سرعت نور که ناظر اندازه می‌گیرد نه به‌سرعت ناظر بستگی دارد نه به سرعت چشمه نور نسبت به ناظر.

نخستین آزمایشهای از این نوع را فیزیکدان آمریکایی، آ. آ. مایکلسون انجام داد، که امیدوار بود سرعت حرکت زمین در فضا را از اختلافهای سرعت نور اندازه‌گیری شده در جهت‌های متفاوت نسبت به حرکت فرضی زمین تعیین کند. چون سرعت زمین در مدارش یک ده‌هزارم سرعت نور

است، به تعیین فوق‌العاده دقیق سرعت نور نیاز بود. مایکلسون در ۱۸۸۰ وسیله‌ای با چنین دقتی اختراع کرده بود. او در هر حال هیچ اختلافی پیدا نکرد، چه هنگامی که سرعت را در جهت حرکت زمین اندازه گرفت، چه هنگام اندازه‌گیری تحت زاویه قائمه نسبت به آن. بعداً، او و ادوارد مورلی، که یک شیمیدان آمریکایی بود، دقت وسیله را بهبود بخشیدند. باز هم، هیچ اثری از حرکت زمین بر سرعت نور مشاهده نشده بود.

نظریه نسبیت خاص

کوپرنیک اگر پی نبرده بود که حرکت می‌تواند یک خطای بصری باشد، و اینکه گردش زمین می‌تواند ما را بفریبد تا فکر کنیم که خورشید طلوع و غروب می‌کند، خورشید را در مرکز عالم قرار نمی‌داد، در قوانین نیوتون این پیش‌ستر است زیرا آنها در آزمایشگاههایی که با سرعت ثابت در یک خط مستقیم حرکت می‌کنند همان قدر صحت دارند که در آزمایشگاههای ساکن: آونگها با همان دوره تناوب نوسان می‌کنند، توپها همان‌طور می‌جهند، و مایعات به همان طریق جریان می‌یابند. اگرچه نیوتون عقیده داشت که اختلافی میان آزمایشگاه ساکن در نوعی فضای مطلق و آزمایشگاه در حال حرکت یکنواخت وجود دارد، هیچ آزمایشی را با استفاده از قوانین او نمی‌توان طراحی کرد تا آنها را متمایز سازد. ولی نور، به‌عنوان یک موج الکترومغناطیسی، به‌جای قوانین نیوتون از قوانین ماکسول پیروی می‌کند، و برطبق این معادلات باید یافتن حرکت مطلق — حرکت نسبت به خود فضا — به‌وسیله آزمایش مایکلسون — مورلی ممکن باشد.

راه‌حل اینشتین برای این پارادوکس ارتقای آن به‌صورت قانونی از طبیعت بود. نظریه نسبیت خاص او (SR) شامل دو فرض است. فرض اول، و معقولتر، چنین بود:

۱. همه قوانین طبیعت باید برای همه ناظرانی که نسبت به یکدیگر در مسیرهای مستقیم‌الخط با سرعت‌های یکنواخت حرکت می‌کنند یکسان باشند.

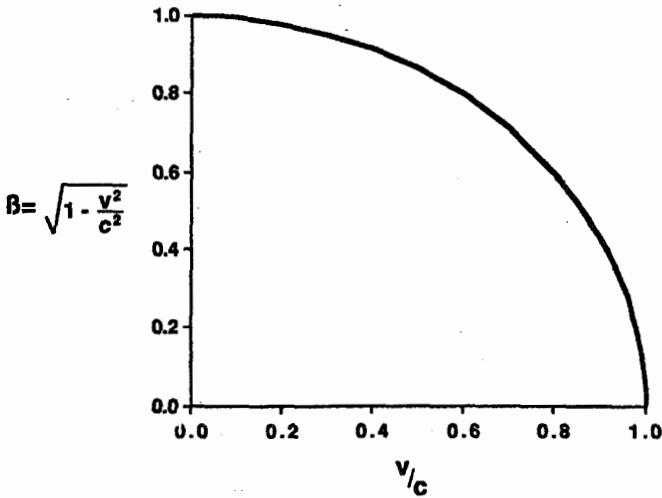
این فرض قبلاً در مورد خاص قوانین نیوتون وجود داشت؛ اینشتین آن را تعمیم داد تا نه تنها پدیده‌های مربوط به نور بلکه همه پدیده‌های دیگر طبیعت را نیز در بر بگیرد. این فرض اطمینان می‌دهد که راهی برای یافتن حرکت مطلق وجود ندارد — فقط حرکت نسبت به اجسام دیگر معنی دارد. اما، حتی اگر فقط حرکت نسبی معنی داشته باشد، فرض اول این امکان را که سرعت نور می‌توانست وابسته به حرکت چشمه نور نسبت به ناظر به‌نظر آید، رد نمی‌کند. به این دلیل، اینشتین فرض بعدی را اضافه کرد:

۲. هر اندازه‌گیری سرعت نور (در خلأ) باید، بدون توجه به هر حرکت یکنواخت خواه چشمه و خواه ناظر، جواب یکسان بدهد.

این دو فرض SR را تشکیل می‌دهند. وقتی آنها را بپذیریم، منطق و ریاضیات بقیه کار را، با پیامدهای شگرف و دور از عقل برای تصورات ما از فضا و زمان، انجام می‌دهند. ساعت‌های ناظرانی که نسبت به ما حرکت می‌کنند کند کار می‌کنند، مترهایشان در جهت حرکتشان کوتاه می‌شوند، رویدادهایی که برای آنها همزمان‌اند برای ما لازم نیست چنین باشند. هنگامی که جرم جسمی را که همراه با آنها در حرکت است اندازه می‌گیریم، جرمی بیشتر از آنچه دارند، به دست می‌آوریم. به علاوه، آثار حرکت به طور متقارن عمل می‌کند. زیرا، از نظر آنها، ما در حال حرکت هستیم، از نظر آنها ساعت‌های ما کند کار می‌کنند، مترهای ما کوتاه می‌شوند، و مانند آن. فضا و زمان، که بیشتر مردم امروزند، مانند برای آیزاک نیوتون موجوداتی متفاوت‌اند، به صورت‌های عجیبی ترکیب می‌شوند. این حقیقت تجربی که سرعت نور اندازه‌گیری شده در خلأ بدون توجه به حرکت چشمه یا ناظر، یکسان است، نمی‌تواند به عنوان دلیل تجربی برای SR در نظر گرفته شود. اگر این نظریه هیچ چیز دیگری را توجیه نکند، این برداشت که این نظریه گرفتار دور تسلسل می‌شود منطقی است: سرعت نور برای همه ناظرها ثابت است زیرا این یک قانون طبیعت است که سرعت نور برای همه ناظرها ثابت باشد. دستاورد اینشتین مشاهده روشن همه پیامدهای عجیبی بود که چنین قانونی در بر داشت. دلیل تجربی این نظریه صرفاً این است که همه این چیزهای عجیب، یکی پس از دیگری، در آزمایشگاه ثابت شده‌اند. حال بعضی از آنها را بررسی می‌کنیم.

اگرچه ما از پرداختن به بیشتر ریاضیات نظریه اجتناب می‌کنیم، چند فرمول هست که به آنها نیاز خواهیم داشت. آنها کمیتی را در بردارند که با حرف یونانی β مشخص می‌شود، و به ما می‌گوید که برای جسمی که نسبت به ما حرکت می‌کند چگونه زمان کند می‌گذرد، طول کوتاه می‌شود، و جرم افزایش می‌یابد. کمیت β به نسبت سرعت نسبی v آن جسم متحرک (نسبت به ما) به سرعت نور c بستگی دارد. چگونگی تغییر آن در شکل ۱۵-۱ نشان داده شده است. هنگامی که v بسیار کوچکتر از c است، β نزدیک ۱ است، و هنگامی که β نزدیک ۱ است، به نظریه نسبیت خاص نیاز نیست. هنگامی که v افزایش می‌یابد، β کاهش می‌یابد و سرانجام هنگامی که $v = c$ می‌شود، صفر می‌شود، ولی به طور قابل ملاحظه با ۱ اختلاف پیدا نمی‌کند مگر اینکه v (طبق استانداردهای انسان) خیلی بزرگ شود. مقدار آن به ۹۹٪ نمی‌رسد مگر اینکه سرعت $10^7 \times 1.2$ متر در ثانیه (تقریباً ۷۵۰۰ مایل در ثانیه) شود. موشک‌هایی که از جاذبه زمین می‌گریزند برای این کار به سرعت تقریباً ۷ مایل در ثانیه نیاز دارند. این تقریباً بالاترین سرعتی است که با اجسام بزرگ به دست آورده‌ایم، ولی می‌توانیم الکترون‌ها و پروتون‌ها را در شتابدهنده‌های ذرات به سرعت بسیار نزدیک به c ببریم و ثابت کنیم که آنها همان‌طور که SR می‌گوید رفتار می‌کنند.

اگر ساعت متحرکی را تحت نظر بگیریم، و فاصله زمانی را که ثبت می‌کند، با t مشخص می‌کنیم، این زمان طبق رابطه زیر، کوتاهتر از فاصله زمانی t_0 است که ساعت خود ما نشان می‌دهد:



شکل ۱۵-۱ چقدر طول کوتاه می‌شود و ساعتها کند می‌شوند.

ضریب β ، که کوتاه شدن طولها و کند شدن ساعتها را برای اجسامی که نسبت به ما با سرعت v حرکت می‌کنند به دست می‌دهد، به v بستگی دارد. در سرعتهای کم $\beta = 1$ ، ولی هنگامی که سرعت به سرعت نور نزدیک می‌شود به سرعت فرو می‌افتد و برای $v = c$ صفر می‌شود.

$$t = \beta t_0$$

در جسمی که با نصف سرعت نور حرکت می‌کند، $\beta = 0.87$ ، که از نظر ما، باعث کندی قابل ملاحظه‌ای ساعتی می‌شود که حمل می‌کند.

متری را در نظر بگیرید که طولش در آزمایشگاه L_0 است و در آزمایشگاهی قرار دارد که نسبت به ما در حرکت است و هم جهت با حرکت نسبی آن آزمایشگاه است. حال اگر هنگامی که از کنار ما می‌گذرد طولش را اندازه بگیریم، پی می‌بریم که به مقداری که از رابطه زیر به دست می‌آید، کوتاه‌تر شده است:

$$L = \beta L_0$$

جرم و انرژی

یکی از جالبترین نتایج SR این است که هیچ جسم مادی نمی‌تواند سریعتر از نور حرکت کند. قوانین نیوتون بیانگر این حد بالای سرعت نیستند: شتاب — افزایش سرعت در یک ثانیه — که یک

نیروی معین ایجاد می‌کند، خواه جسم کند حرکت کند خواه سریع، یکسان است. هر چه جسم پرجرم‌تر باشد، شتاب کمتر است، ولی از آنجا که جرم (از دید نیوتون) تغییر نمی‌کند، نیروی ثابت شتاب ثابتی ایجاد می‌کند، و در زمان کافی به هر سرعتی می‌توان رسید. در SR، جرم جسم متحرک دیگر ثابت و بدون تغییر به نظر نمی‌رسد، بلکه ظاهراً با افزایش سرعت افزایش می‌یابد، به گونه‌ای که نیروی ثابت دیگر شتاب ثابتی ایجاد نمی‌کند. هر چه جسم سریعتر حرکت کند، افزایش سرعت به اندازه، مثلاً، ۱ مایل در ثانیه، پیوسته سخت‌تر می‌شود. فرمول جرم ظاهری m جسمی که جرمش در حال سکون نسبت به ما m_0 است، چنین است:

$$m = \frac{m_0}{\beta}$$

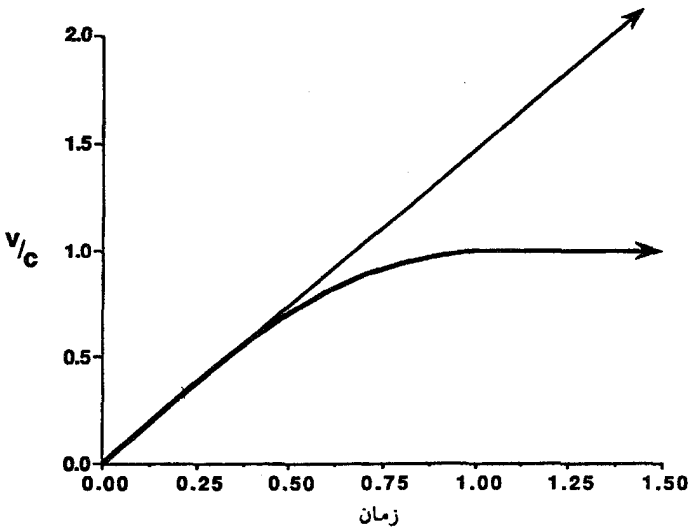
توجه کنید که β ، m_0 را تقسیم می‌کند، در حالی که در t_0 و L_0 ضرب می‌شود. هنگامی که β خیلی کوچک شود (هنگامی که v به c نزدیک می‌شود)، m خیلی بزرگ می‌شود، و هنگامی که $v = c$ به مقدار بینهایت بزرگی می‌رسد. نیرو هر چه باشد، شتاب گرفتن دیگر ممکن نیست، لذا از سرعت نور نمی‌توان تجاوز کرد. کمیت m_0 را جرم سکون جسم می‌نامند. شکل ۱۵-۲ سرعت جسمی را که تحت تأثیر نیرویی نامتغیر برطبق نظریه نیوتون و نظریه اینشتین شتاب می‌گیرد مقایسه می‌کند.

در مکانیک نیوتون کار انجام داده شده برای شتاب دادن به جسم از حالت سکون تا سرعت v دقیقاً با انرژی جنبشی آن (در غیاب اصطکاک) برابر است. SR نیز ما را قادر می‌سازد کار انجام داده شده برای رسیدن به سرعت v را محاسبه کنیم، ولی فرمول آن ابداً شبیه $\frac{1}{2}mv^2$ به نظر نمی‌رسد. بیا باید این کار لازم برای شتاب دادن به جسم را انرژی جنبشی نسبیتی (RKE) بنامیم. محاسبه به دست می‌دهد:

$$RKE = mc^2 - m_0c^2 = \frac{m_0c^2}{\beta} - m_0c^2$$

که در آن m ، مانند قبل، از m_0/β به دست می‌آید. اما، توجه کنید که mc^2 با افزایش سرعت v افزایش می‌یابد (زیرا کمیت β به v بستگی دارد). چنانکه انتظار داریم، هنگامی که v/c خیلی کوچک شود، باید همان نتیجه‌ای را که مکانیک نیوتون به ما می‌دهد به دست آوریم، و در واقع می‌توان به روش ریاضی نشان داد که به عنوان یک تقریب عالی

$$mc^2 - m_0c^2 = \frac{1}{2}m_0v^2 \quad , v \ll c \text{ هنگامی که}$$



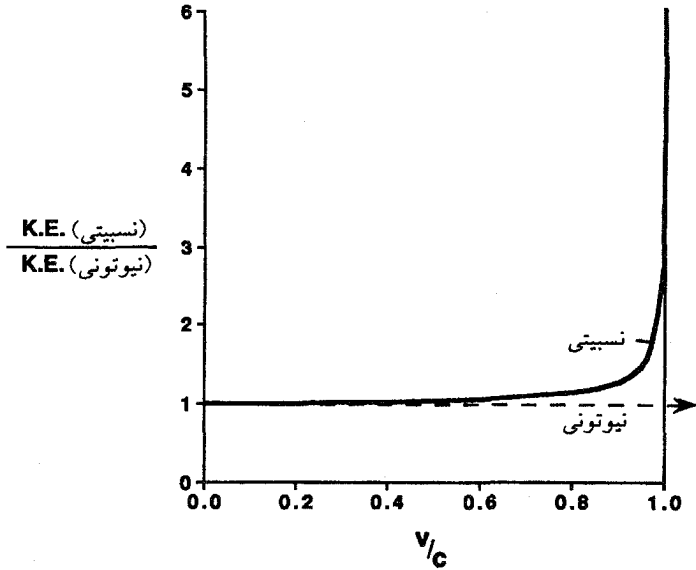
شکل ۱۵-۲ شتاب در نسبیت خاص.

برطبق قوانین نیوتون، نیروی ثابت اعمال شده به یک جسم، بدون توجه به سرعتی که گرفته است، مادام که نیرو اعمال می‌شود، شتاب ثابتی ایجاد می‌کند. این رفتار پیش‌بینی شده با خط مستقیمی که با محورها زاویه ۴۵ درجه می‌سازد، نشان داده شده است. در نسبیت خاص، شتاب ناشی از نیرو به سرعت قبلی آن بستگی دارد. این رفتار به‌گونه‌ای است که گویی جرم با v طبق معادله داده شده در متن افزایش می‌یابد. نتیجه این است که، حتی اگر اعمال نیرو به جسم ادامه یابد، سرعت در سرعت نور c ثابت می‌ماند (یعنی، $v/c = 1$).

هنگامی که v بزرگتر می‌شود، نتایج نسبیتی و نیوتونی دیگر مطابقت نمی‌کنند (شکل ۱۵-۳). انرژی، در SR، از هیچ‌یک از فرمولهای قرن نوزدهم به‌دست نمی‌آید، ولی می‌توان نشان داد که هنوز پایسته است.

چرا $E = mc^2$ است

وقتی این فکر را می‌پذیریم که سرعت جرم جسم را افزایش می‌دهد، باید این را هم معقول بباییم که افزایش دما نیز جرم جسم را زیاد کند. حتی در جسم در حال سکون مولکولها حرکت می‌کنند، و هر چه دما بیشتر شود آنها سریعتر حرکت می‌کنند. هم اکنون می‌دانیم که افزایش دمای جسم انرژی آن را افزایش می‌دهد، حال می‌بینیم که جرم آن نیز باید افزایش یابد. این حاکی از آن است که اجسام گرم سنگین‌ترند، گو اینکه این مطلب با تجربه عادی تناقض دارد، ولی هنوز نگفته‌ایم که SR در واقع چقدر تغییر را پیش‌بینی می‌کند.



شکل ۱۵-۳ انرژی جنبشی در نسبیت خاص.

در این مقایسه انرژی جنبشی جسمی که با سرعت v نسبت به ما حرکت می‌کند در مکانیک نیوتونی، و در نظریه نسبیت خاص، به صورت نسبت انرژی نسبیتی به مقدار کلاسیک برحسب نسبت v/c رسم شده است. اگر دو نظریه جواب یکسان می‌دادند، نسبت باید در همه سرعتها 100% باشد. اما، انرژی جنبشی نسبیتی سریعتر از انرژی کلاسیک افزایش می‌یابد و هنگامی که v با سرعت نور برابر شود بینهایت می‌شود.

استدلال بالا نشان می‌دهد که جرم جسم باید تغییر کند تا دست‌کم بخشی از هر تغییر انرژی آن را توجیه کند. اینشتین توانست این استدلال را به یک نتیجه‌گیری شگفت‌انگیز برساند: جرم هر جسم با هر افزایش در انرژی، بدون توجه به اینکه انرژی به چه شکلی باشد — انرژی جنبشی حرکت جسم، انرژی جنبشی مولکولهایش، یا انرژی ذخیره شده در هسته‌اش — افزایش می‌یابد. هنگامی که جسمی اصولاً هر نوع انرژی از دست بدهد، طبق رابطه زیر، کاهش متناظری در جرم آن رخ می‌دهد:

$$\text{تغییر در انرژی } (E) = \frac{\text{تغییر در جرم } (m)}{c^2}$$

یا

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}$$

اینشتین تصمیم گرفت این فرمول را برحسب جرم کل بیان کند:

$$E = mc^2$$

این مطلب لزوماً ایجاب نمی‌کند که همهٔ جرم جسم بتواند به انرژی در محیط اطراف تبدیل شود، فقط اینکه اگر می‌توانست، انرژی تبدیل شده بدین صورت برابر با mc^2 می‌شد. به آسانی می‌توان از معادلهٔ $E = mc^2$ محاسبه کرد که هنگام گرم شدن جسم چه مقدار افزایش جرم باید وجود داشته باشد: این دمای عادی برای تشخیص با ابزار توزین قابل تصور بسیار کوچک است. البته دماهای ایجاد شده در انفجارهای هسته‌ای موضوع دیگری است.

فنا ناپذیری جرم

اینکه جرم بقا دارد — می‌تواند از بین برود و نه ایجاد شود — از زمان نیوتون فرض شده بود. لاوازیه شیمی نوین را بر مبنای این مشاهده بنا کرد که در واکنشهای شیمیایی، حتی واکنشهای با انرژیهای خروجی زیاد، هیچ تغییر جرمی که بتوان آن را تشخیص داد وجود ندارد. نیم قرن بعد اصل بقای انرژی کشف شد. دو اصل بقا به عنوان قوانین مستقل طبیعت در نظر گرفته شده بودند. از زمان اینشتین تا به حال، می‌دانیم که این دو در واقع یکی هستند: از آنجا که جرم جسم متناسب با انرژی آن افزایش می‌یابد، بقای انرژی بقای جرم را ایجاب می‌کند و برعکس. تشخیص تغییرات جرم در واکنشهای شیمیایی لاوازیه، به دلیل بسیار کم بودن آنها، برای او یا ما ممکن نیست. ما معادلهٔ $E = mc^2$ را در آزمایشگاه در فرایندهایی که بسیار بیشتر از هر واکنش شیمیایی انرژی تولید می‌کند، آزمایش می‌کنیم.

هنگامی که یک اتم اورانیم ($U - 235$) نوترونی را جذب می‌کند، تجزیه می‌شود تا محصولات شکافت (مانند اتمهای فلزات غیر معمول روییدیم و سزیم) و چند نوترون اضافی تشکیل دهد. اگر اتمهای دیگر $U - 235$ در آن حوالی وجود داشته باشند، می‌توانند با نوترونهای آزاد شده به وسیلهٔ اولی تجزیه شوند، یعنی تکثیر نوترونها و امکان واکنش زنجیره‌ای به وجود می‌آید. این چگونگی کار بمب هسته‌ای است که در هیروشیما انداخته شد. حال تغییرات انرژی و جرم را بررسی می‌کنیم.

نخست، اورانیم تجزیه می‌شود تا اتمها و نوترونهای پراثری پرسرعت شکافت را تشکیل دهند. انرژی پتانسیل هسته‌ای اولیه به انرژی جنبشی محصولات شکافت تبدیل می‌شود. هنوز هیچ اتلاف انرژی، و هیچ تغییر جرم وجود ندارد.

سپس، اتمهای حاصل از شکافت شروع به از دست دادن انرژی جنبشی خود از طریق

برخوردهایشان با اتمهای مجاور دیگر: اتمهای اکسیژن و نیتروژن در هوا یا در سیلیسیم یا آهن یا آلومینیم زمین، می‌کنند. محصولات شکافت، کُند می‌شوند، هم انرژی و هم جرم آنها کاهش می‌یابد، و اتمهای زمین و هوا هر دو را به دست می‌آورند.

سرانجام، انرژی جنبشی عظیم محصولات واکنش در محیط تلف می‌شود، آن را گرم می‌کند، و انرژی و جرم آن را افزایش می‌دهد. اگر محصولات سردشده شکافت اولیه را گردآوری کنیم و جرم کل آنها را اندازه بگیریم، کاهش کم ولی به آسانی قابل اندازه‌گیری جرم را نسبت به اورانیم اولیه، تقریباً ۱ درصد، به دست می‌آوریم. اما، اگر در اندازه‌گیری جرم کل محیط تأثیر پذیرفته از انفجار و همین‌طور اجزای بمب اولیه را به حساب آوریم، نه جرم از دست رفته است نه انرژی.

منحنی انرژی بستگی

اتمها از سه نوع ذره، الکترون، پروتون، و نوترون، ساخته می‌شوند. جرمها و بارهای الکتریکی آنها در جدول ۱۵-۱ فهرست شده‌اند. پروتونها و نوتونها در هسته تنگاتنگ هم جای گرفته‌اند، که بنابراین بیشتر جرم اتم را در بر می‌گیرند، در حالی‌که الکترونها نوعی ابر را دور هسته تشکیل می‌دهند، که بیشتر فضای اتم را اشغال می‌کند. در همه اتمها و تحت شرایط عادی تعداد الکترونها با تعداد پروتونها برابر است، لذا بارهای مثبت و منفی درست یکدیگر را خنثی می‌کنند. در همه اتمهای هر یک عنصر — برای مثال، مس یا اکسیژن — تعداد پروتونها در هسته همیشه یکسان است، ولی تعداد نوتونها الزاماً چنین نیست. اتمهای کربن همیشه شش پروتون دارند، ولی تعداد نوتونها ممکن است (در بیشتر موارد) ۶، (در تقریباً ۱ درصد اتمهای کربن) ۷، یا (خیلی به ندرت) ۸ باشد (که این شکل یا "ایزوتوپ" کربن پرتوزاست).

جدول ۱۵-۱ جرم و بار ذرات زیراتمی.

ذره	بار	جرم (amu)
الکترون	$-e$	0.000549
پروتون	$+e$	1.007277
نوترون	0	1.008665

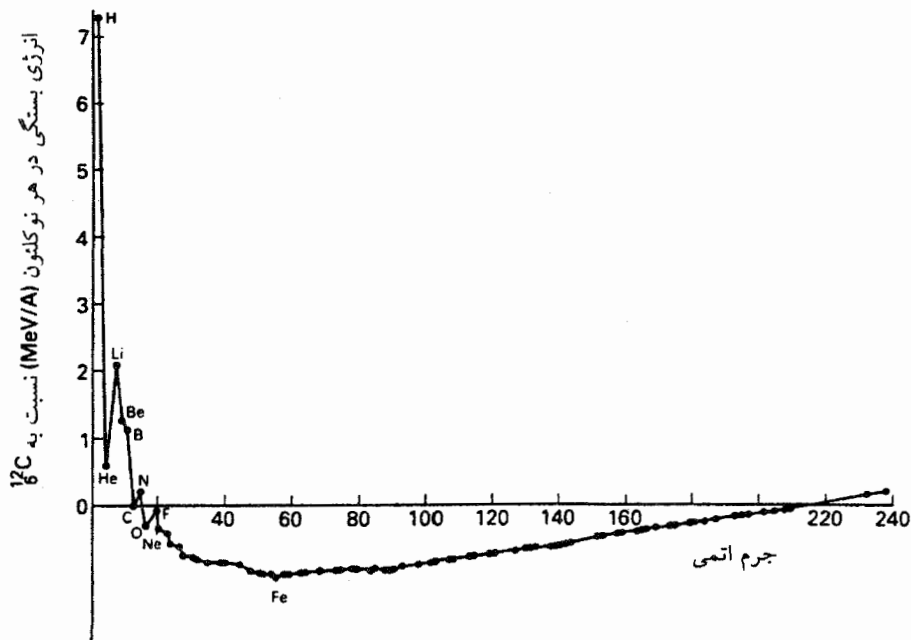
بادآوری: مقدار e بار روی الکترون $10^{-19} \times 1.60$ کولن است، که یک کولن مقدار بار الکتریکی است که در هر ثانیه از هر نقطه سیمی حامل یک آمپر جریان می‌گذرد. amu یا "واحد جرم اتمی"، برابر است با $10^{-27} \times 1.66$ کیلوگرم.

شاید فکر کنیم که جرم هر هسته برابر با مجموع جرمهای پروتونها و نوترونهای آن است، ولی تقریباً هرگز چنین نیست؛ تقریباً همیشه کمتر است. به عنوان مثال، آهن معمولی را، که ۲۶ پروتون و ۳۰ نوترون در هسته دارد، در نظر بگیرید. از جدول ۱-۱۵ می توان جرم ۲۶ پروتون و ۳۰ نوترون را، که برابر با ۵۶٫۴۴۹۲ واحد جرم اتمی است، محاسبه کرد، ولی جرم هسته آهن فقط ۵۵٫۹۲۰۷ واحد جرم اتمی است. اختلاف ۰٫۵۲۸۵ واحد جرم اتمی، مقدار قابل ملاحظه ۱ درصد کل است. این اختلاف را کسری جرم این هسته خاص می نامند.

این کسری نشان می دهد که اگر ۲۶ پروتون آزاد و ۳۰ نوترون آزاد می توانستند با هم ترکیب شوند و یک هسته آهن تشکیل دهند، مقدار بسیار زیادی انرژی، که می توانستیم از معادله $\Delta E = \Delta mc^2$ حساب کنیم، به محیط داده می شد. برای نشان دادن حیرت آور بودن این مقدار، می توان آن را نه بر حسب ژول بلکه بر حسب انرژی خروجی در انفجار یک تن تی ان تی اندازه گیری کرد. تشکیل یک کیلوگرم آهن همان مقدار انرژی ۲۰۰۰۰۰۰ تن تی ان تی را تولید می کند. برای تجسم ۲۰۰۰۰۰ تن، یادآور می شویم که ساختمان وول وُرت در شهر نیویورک، که یک آسمانخراش ۶۰ طبقه است، کمی بیش از آن وزن دارد. ضمناً ادعا نمی کنیم که تشکیل آهن از ترکیب مستقیم پروتونها و نوترونهای لازم آسان یا حتی ممکن است. تشکیل آهن در عالم از یک مسیر مرحله ای پیروی می کند، که در آن هسته هر بار با یک یا چند پروتون یا نوترون رشد می کند.

این خروجی بزرگ نشان می دهد که هسته آهن فوق العاده پایدار است: شکستن آن به ذرات تشکیل دهنده آن به انرژی ورودی برابر با همان انرژی که به هنگام ترکیب آنها آزاد می شود، نیاز دارد. در نتیجه، کسری جرم هر هسته معیاری از پایداری آن در برابر فروپاشی کامل (به پروتونها و نوترونهای آزاد) است. با وجود این، در واکنشهای هسته ای که برای ما — خواه با شکافت (تجزیه هسته های بسیار سنگین به چند هسته سبکتر) خواه با همجوشی (ترکیب هسته های سبکتر برای تشکیل یک هسته سنگینتر) — انرژی تولید می کند، فروپاشی کامل صورت نمی گیرد. هسته های عناصری که در طبیعت وجود دارند همه پایداری به این معنی که اگر آنها را بتوان از پروتونها و نوترونهای آزاد تشکیل داد انرژی آزاد می کنند، ولی بعضی از بقیه پایداری دارند، که واکنشهای شکافت یا همجوشی انرژی را می سازد. پرسش مطرح شده صرفاً این است: آیا مجموع جرمهای محصولات هر واکنش هسته ای ممکن کمتر از مجموع جرمهای گونه های آغازکننده است؟ اگر چنین باشد، هنگامی که واکنش صورت می گیرد انرژی آزاد خواهد شد.

به عنوان کمکی در محاسبه تغییرات جرم در هر واکنش ممکن جدول بندی کسری جرم، درست به صورتی که در مورد آهن انجام دادیم، برای هر نوع اتم سودمند است. راه بسیار مناسب برای بیان کسری جرم تقسیم آن بر تعداد کل پروتونها و نوترونها در هسته است، به گونه ای که آنچه جدول بندی می شود میانگین کسری جرم به ازای ذره (با اسم عام نوکلئون) در هسته است. در مورد هسته آهن



شکل ۱۵-۴ منحنی انرژی بستگی.

انرژی بستگی به ازای هر ذره هسته‌ای هسته‌های عناصر گوناگون. انرژی بستگی ذرات هسته‌ای در هسته کربن به عنوان مینا در این شکل به کار رفته است، لذا هلیوم و لیتیم انرژیهای "مثبت" و بیشتر عناصر دیگر انرژیهای "منفی" دارند. اگرچه این شکل راه مرسوم نمایش انرژیهای بستگی است، اما می‌تواند گمراه‌کننده باشد. همه هسته‌های پایدار انرژیهای بستگی "منفی" دارند به این معنی که هنگامی که از پروتونها و نوترونها تشکیل می‌شوند، انرژی آزاد می‌شود. این منحنی نشان می‌دهد که هم هنگامی که اتمهایی مانند هیدروژن یا هلیوم از هسته‌های سنگینتر تشکیل می‌شوند (همجوشی) و هم هنگامی که اتمهای سنگین مانند اورانیم برای تشکیل آهن و عناصر دیگر با جرم بینابینی تجزیه می‌شوند (شکافت)، انرژی آزاد می‌شود.

که قبلاً در نظر گرفته شد، 5285 eV را بر 56 (۲۶ پروتون و ۳۰ نوترون) تقسیم می‌کنیم تا 944 eV واحد جرم اتمی در هر نوکلئون به دست آید. نتایج این روند در شکل ۱۵-۴ نشان داده شده‌اند.

از $E = mc^2$ به آسانی می‌توان انرژی هسته‌ای ذخیره شده در هر نوکلئون را برای انواع گوناگون اتمها، که به ترتیب جرمهای اتمها مرتب شده‌اند، محاسبه و رسم کرد. این منحنی را منحنی انرژی بستگی می‌نامند. به کمک آن می‌توان در یک نگاه به وجود انرژیهای زیادی پی برد که در هنگام همجوشی اتمهای هیدروژن برای تشکیل هلیوم آزاد می‌شود، فرایندی که انرژی خورشیدی محصول

آن است، همین‌طور انرژیهای کمتر ولی باز هم زیاد در هنگام شکافت اتمهای اورانیم برای تشکیل اتمهایی مانند روییدیم و سزیم ایجاد می‌شوند. همچنین پایداری بیشتر اتمهایی مانند آهن و کلسیم نشانگر، خاکستر آتشفشای هسته‌ای است، که از آن دیگر آتشی شعله‌ور نمی‌شود.

باید تأکید کرد که در چنین فرایندهایی جرم به انرژی "تبدیل" نمی‌شود. بلکه، انرژی و جرم گونه‌های آغازگر واکنش هنگامی که به این محصولات تبدیل می‌شوند کاهش می‌یابد، و انرژی و جرم محیط اطراف درست به همان مقدار افزایش می‌یابد.

زمان نسبی

در حالی که تأیید مستقیم $E = mc^2$ به وسیلهٔ واکنشهای هسته‌ای، آشناترین و قطعاً از نظر عملی مهم‌ترین تأیید SR است، کند شدن زمان که این نظریه پیشگویی می‌کند تأثیر خاصی بر تخیل ما می‌گذارد. آیا ساعتها هنگامی که با سرعتهای بالا حرکت می‌کنند کندتر کار می‌کنند؟ چون بدنهای ما گذشت زمان را نشان می‌دهند و در نتیجه ساعت‌اند، آیا هنگامی که به سرعت حرکت می‌کنیم عمرمان کندتر می‌گذرد؟ در آزمایشهای مربوط به آزمودن این امکان ساعتهای اتمی فوق‌العاده دقیق در هواپیمای جت در سفرهای دور دنیا با ساعتهایی با همان دقت که در محل شروع پرواز باقی مانده‌اند، مقایسه شده‌اند. سرعت کم هواپیماهای جت (نسبت به c) بر اختلاف زمانی به اندازهٔ فقط تقریباً 10^{-15} ثانیه دلالت می‌کند، ولی دقت این ساعتها برای تأیید آن کافی است. دلیل عینی‌تر از رفتار موثونها ناشی می‌شود، که ذرات ناپایداری هستند که اغلب در تقریباً ۱۵ کیلومتر بالای سطح زمین بر اثر برخوردهای پرتوهای کیهانی با اتمها تشکیل می‌شوند. موثونها تشکیل شده توسط این فرایندها با سرعتهای تقریباً برابر با سرعت نور حرکت می‌کنند. به کمک تجربیات آزمایشگاهی روی موثونهایی که کندتر حرکت می‌کنند، معلوم شده است که متوسط طول عمر آنها تقریباً دو میلیونیم ثانیه است. در این فاصلهٔ زمانی، با حرکت در سرعت نور c ، آنها قبل از واپاشی باید تقریباً یک کیلومتر را طی کنند؛ تقریباً هیچ‌یک از آنها نباید به سطح زمین که ۱۵ کیلومتر پایینتر است برسد. اما، در واقع تعداد زیادی از آنها می‌رسند. ساعتهای داخلی آنها قبل از واپاشی آنها دو میلیونیم ثانیه را نشان می‌دهند، ولی می‌بینیم که ساعتهای آنها 20° برابر کندتر از ساعتهای ما کار می‌کنند، به گونه‌ای که از نظر ما واپاشی آنها در چهل میلیونیم ثانیه صورت می‌گیرد، و آنها تمام راه را تا پایین طی می‌کنند.

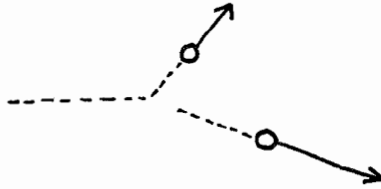
بقای انرژی

انرژی در نظریهٔ نسبیت خاص هم بقا دارد، اما در شکل متفاوتی که برای بیانش به معرفی مفهومی ریاضیاتی به نام بردار نیاز است.

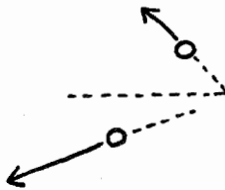
(الف)



(ب)



(ج)

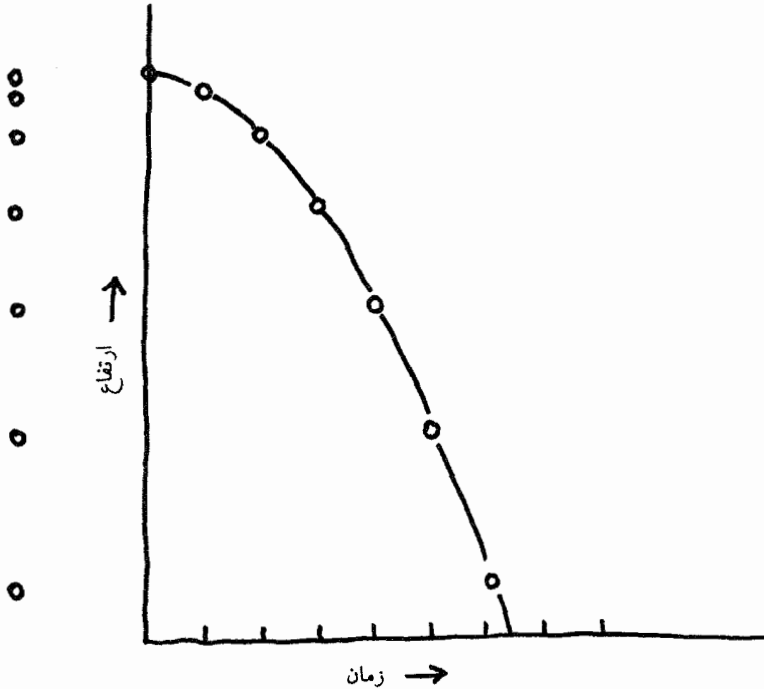


شکل ۱۵-۵ بقای تکانه.

حتی یک نمودار طرحوار نیاز به اصل بقای تکانه را نشان می‌دهد. ما دو مثال از برخورد میان دو توپ را نشان می‌دهیم، که در هر برخورد بقای انرژی برقرار است. برخورد دوم، که در آن، با آنکه توپ نزدیک‌شونده قبل از برخورد به طرف راست حرکت می‌کند، هر دو توپ پس از برخورد به طرف چپ حرکت می‌کنند، به روشنی غیرممکن است.

در صحبت کردن دربارهٔ مولکولهای متحرک تاکنون، با قدری بی‌دقتی به "اندازهٔ سرعت و جهت‌های حرکت" آنها اشاره کرده‌ایم. در علم فیزیک بهتر است که این دو چیز را در موجودی، به نام "بردار سرعت"، که هم اندازهٔ سرعت و هم جهت را دربر می‌گیرد، ادغام کنیم. یک جسم ۴ کیلوگرمی که با سرعت ۲۰ متر بر ثانیه به سمت شمال حرکت می‌کند سرعتی متفاوت ولی اندازهٔ سرعت یکسان با جسمی دارد که با سرعت ۲۰ متر بر ثانیه به سمت جنوب شرقی حرکت می‌کند. با آنکه حرکت جسم جهت دارد، انرژی جنبشی آن جهت ندارد. دو جسم بالا انرژی جنبشی یکسان، ۸۰۰ ژول ($\frac{1}{2}mv^2$)، دارند. بردار را می‌توان به صورت یک پیکان مجسم کرد، و در چند شکل (۴-۴ و ۴-۷) بردار سرعت را درست به این طریق نمایش داده‌ایم. طول پیکان اندازهٔ سرعت v ، و جهت پیکان جهت حرکت را نشان می‌دهد.

سرعت فقط یک مثال از بردار است. ویژگی تکانه مثال دیگری است. این ویژگی با ضرب کردن بردار سرعت جسم در جرم آن به دست می‌آید. در مکانیک نیوتونی این ویژگی نیز کمیتی پایسته



شکل ۱۵-۶ نمودار فضا-زمان.

جسمی واقع در میدان گرانشی زمین با سرعت شتابداری سقوط می‌کند، به این معنی که مسافتی که در فاصله‌های زمانی برابر، مثلاً فاصله‌های یک ثانیه‌ای، طی می‌کند هر چه بیشتر سقوط کرده باشد، بیشتر است. مسیر سقوط آن یک خط قائم مستقیم است، و در طرف چپ جسم سقوط کننده را به گونه‌ای نشان می‌دهیم که گویی به روش استروبوسکوپی، در فاصله‌های زمانی مساوی، عکسبرداری شده است. راه دیگر نشان دادن سرعت فزاینده آن با رسم ارتفاع آن از سطح زمین روی محور قائم و زمان طی شده روی محور افقی است. منحنی حاصل یک سهمی است، و این نمودار را نمودار فضا-زمان می‌نامند.

است. در برخورد دو جسم سخت و در نبود اصطکاک، هم انرژی (که جهتی در فضا ندارد) و هم تکانه (که جهت دارد) بقا دارند. شکل ۱۵-۵ نشان می‌دهد که چرا به این اصل بقای تکانه نیاز داریم. SR مفهوم جدید فضا-زمان را، که به شکل ابتدایی در مکانیک نیوتونی وجود دارد، به ما ارائه می‌دهد. در شکل ۱۵-۶ حرکت یک جسم در حال سقوط را با یک منحنی نمایش داده‌ایم که چگونگی تغییرات مکان آن را نسبت به زمان نشان می‌دهد، در این منحنی از دو خط عمود بر هم استفاده می‌شود، که یکی برای مقدار عددی زمان، و دیگری برای مقدار عددی مکان است. در نتیجه

فضا و زمان را که با دو خط راست قابل نمایش‌اند، از نظر هندسی معادل می‌گیریم، و با این کار می‌توانیم بگویم که یک "فضازمان" ساخته‌ایم. در دنیای نیوتونی انجام دادن این کار صرفاً برای سهل کردن انجام کارهای ترسیمی است؛ فضا و زمان در غیر این صورت چیزهایی کاملاً متفاوت‌اند. در دنیای SR این دو دیگر تفاوت چندانی ندارند، و معادل گرفتن هندسی صرفاً برای سهولت نیست. در فضازمان این نظریه، انرژی و تکانه اکنون با یکدیگر به صورت یک تک‌بردار ترکیب می‌شوند. چنانکه قبلاً اشاره شد، بردارها طول و جهت دارند: طول بردار سرعت همان اندازه سرعت است. آنچه جای بقای انرژی را می‌گیرد بقای طول بردار انرژی-تکانه است. هنگامی که اجسام آهسته حرکت می‌کنند، دو مکانیک نیوتونی و اینشتین به یک نتیجه می‌رسند، و بقای انرژی و بقای تکانه اصول جداگانه به نظر می‌رسند. SR آنها را وحدت می‌بخشد، درست همان‌طور که بقای انرژی و بقای جرم را وحدت بخشید. هر سه به صورت یک اصل عام ترکیب می‌شوند.

نسبیت عام

نظریه نسبیت خاص بر ناممکن بودن تشخیص حرکت یکنواخت مطلق بنا نهاده شد. نظریه نسبیت عام (GR) با این پرسش آغاز شد: اگر حرکت یکنواخت فقط نسبت به جسم دیگری معنی داشته باشد، آیا حرکت غیریکنواخت نیز نباید چنین باشد؟ حرکت "غیریکنواخت" همه انواع را غیر از حرکت با اندازه سرعت ثابت در یک خط مستقیم، مانند حرکت شتابدار یا حرکت در یک دایره، را شامل می‌شود. در این گزاره که حرکت با سرعت ثابت فقط نسبت به اجسام دیگر معنی دارد ولی حرکت شتابدار نسبی نیست بلکه مطلق است، تناقضی می‌تواند بروز کند. اما، دلیلی محکم برای قائل شدن به این تمایز وجود دارد. انسان حرکت غیریکنواخت مانند رانندگی در جاده پردست‌انداز را با تمام وجود حس می‌کند. ما همه، هنگامی که سوار آسانسور می‌شویم، از نیروی اضافی افزوده شده به جاذبه به هنگام آغاز شتاب گرفتن آسانسور به طرف بالا آگاه می‌شویم؛ هنگامی که آسانسور به سرعت ثابت می‌رسد، این احساس از میان می‌رود، ولی آن وقت هنگامی که آسانسور بالارونده کند می‌شود و می‌ایستد ما متوجه یک حس سبکی می‌شویم. نیروهایی که در حرکت غیریکنواخت حس می‌کنیم به همان اندازه نیروی جاذبه واقعی به نظر می‌رسند.

در واقع، در هر آسانسور کاملاً بسته بدون هیچ پنجره یا وسیله مشاهده هر چیزی در بیرون، هیچ راهی برای تشخیص نیروی ناشی از گرانی از نیروهای ناشی از شتاب مثبت یا شتاب منفی وجود ندارد مگر اطلاع ما از اینکه در یک آسانسور در ساختمانی روی زمین هستیم و اینکه نیروی گرانی در تمام مدت وارد می‌شود در حالی که نیروهای ناشی از شتاب مثبت یا شتاب منفی معمولاً گذرا هستند. اگر ناگهانه در آسانسور بسته‌ای در فضای بیرون جو قرار گرفته باشیم و به آسانسور در هر ثانیه به وسیله یک عامل خارجی - احتمالاً، موتور یک موشک - شتاب ۹٫۸ متر در ثانیه

داده شده باشد، ما دقیقاً همان احساسی را خواهیم داشت که در همان آسانسور در حال سکون در سطح زمین داریم. به‌ویژه، اگر اتفاقاً یک دستگاه ترازو در آسانسور وجود داشته باشد می‌توانیم روی آن برویم، و وزن معمولی خود را بخوانیم.

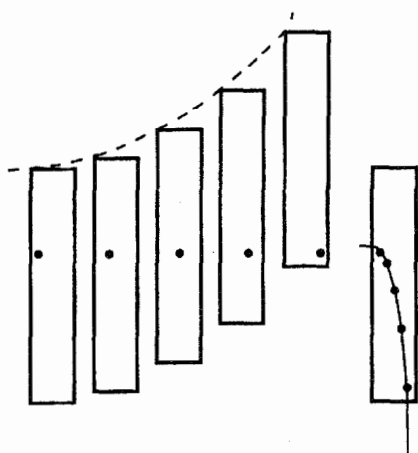
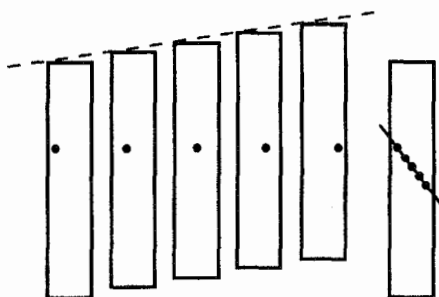
یک نمایش جالبتر و عملی غیرقابل تشخیص بودن نیروهای گرانشی و ناشی از شتاب، سقوط در یک آسانسور بسته از بالای یک آسمانخراش خواهد بود. هنگامی که آسانسور به طرف پایین شتاب می‌گیرد، ناگهان احساس بی‌وزنی خواهیم کرد. اشیایی که از دست رها می‌شوند نخواهند افتاد بلکه بی‌حرکت در میان هوا می‌مانند. اگر روی ترازو برویم، وزن خود را صفر خواهیم یافت. هیچ‌یک از اینها نیوتون را شگفت‌زده نمی‌کردند. او بی‌وزنی ما در آسانسور در حال سقوط را این‌طور توضیح می‌داد که اگرچه هنوز نیروی گرانشی بر ما وارد می‌شود، در سقوط آزاد، همه اجسام — از جمله خود ما، اشیای نگه‌داشته شده در دست، و ترازو — تحت تأثیر آن نیرو با همان سرعت شتاب‌یابنده سقوط می‌کنند. در این شرایط ممکن است این تصور غلط را داشته باشیم که گرانی از میان رفته است (تا آنکه به زمین بخوریم).

همان‌طور که همه می‌دانیم، می‌توان حالتی از بی‌وزنی را برای زمانی طولانی‌تر و با پیامدی کمتر فاجعه‌آمیز در ماهواره‌ای که زمین را دور می‌زند، حفظ کرد. ماهواره هنوز در میدان گرانشی زمین است — که به این دلیل است که گردش به دور زمین را ادامه می‌دهد — ولی در حالتی از سقوط آزاد نیز هست، لذا گرانی دقیقاً خنثی می‌شود.

فرض اینشتین

حال به آسانسور بی‌پنجره برمی‌گردیم، که در آن مردی که روی ترازو ایستاده وزن معمولی ۷۰ کیلوگرم خود را می‌خواند. اگر او قوانین نیوتون را بداند، می‌داند که یا، طبق معمول، روی زمین ساکن است یا در فضای بیرون جو قرار دارد و آسانسور شتاب دارد به‌گونه‌ای که سرعت در هر ثانیه به اندازه ۹٫۸ متر بر ثانیه افزایش می‌یابد. با دانستن قوانین نیوتون، او همچنین می‌داند هر آزمایش مکانیکی — مانند انداختن توپهای تنیس، اندازه‌گیری زمان نوسان آونگ، شلیک یک پرتابه به‌طور افقی و ردگیری مسیر منحنی آن به طرف پایین — که بتواند انجام دهد، نمی‌تواند این دو شق را از یکدیگر تمیز دهد.

با وجود این، ممکن است از خاطر او بگذرد که نور ممکن است وسیله‌ای برای یافتن این تفاوت باشد. از نظر او، نور حرکتی موجی در فضای خالی است. اگر آسانسور در روی زمین ساکن باشد و او یک باریکه نور را در جهت افقی بفرستد، نور به صورت افقی حرکت خواهد کرد. به علاوه، او استدلال خواهد کرد که نور از ذرات کوچک یک جسم مادی که بر اثر گرانی جذب شود تشکیل شده است: موج در فضای خالی جرم ندارد و نباید بر اثر گرانی منحرف شود. از طرف دیگر، اگر



شکل ۱۵-۷ چرا نور بر اثر میدان گرانشی منحرف می‌شود.

گلوله‌ای به طور افقی در آسانسوری که با سرعت ثابت بالا می‌رود (بالایی) شلیک شده است. تصور می‌شود که این گلوله از دید ناظر درون آسانسور در یک خط راست حرکت کند، گو اینکه بنا به گفته ناظر مسیر افقی نیست. با وجود این، اگر آسانسور با سرعت شتابدار بالا رود، به نظر می‌رسد که گلوله یک مسیر منحنی را طی می‌کند، که ناظر آن را به نیروی وارد بر گلوله نسبت می‌دهد. او نتیجه می‌گیرد که چنین نیرویی وجود دارد زیرا در آسانسور شتابدار او نیرویی بر بدن خود حس می‌کند که دقیقاً گویی در معرض نیروی گرانی در سطح زمین بوده است.

آسانسور به طرف بالا شتاب بگیرد، باریکه‌ای از نور که به صورت افقی حرکت می‌کند برای او، که در آسانسور سوار است، در مسیری منحنی، ظاهر می‌شود (شکل ۱۵-۷). پس او نتیجه می‌گیرد که می‌تواند، بدون نگاه کردن به بیرون آسانسور، نیروی گرانی -مانندی را که حس می‌کند، توضیح

فرض اینشتین و بیان ناقص نظریه نسبیت عام به این صورت است که هیچ آزمایشی که به هر صورت در داخل آسانسور انجام شده باشد نمی‌تواند بود میان حالتی از سکون در حضور یک میدان گرانشی و شتاب آسانسور در غیاب آن فرق بگذارد. این عبارت را "اصل هم‌ارزی" می‌نامند.

دلیل اینشتین برای بیان این فرض بیش از هر چیز زیبایی‌شناختی بود. او نظریه عام خود را به دلیل اینکه آزمایشی که او از آن اطلاع داشت، آن را ایجاب می‌کرد، پیشنهاد نکرد. نخستین آزمون تجربی GR محاسبهٔ او دربارهٔ انحراف مدار سیارهٔ عطارد از مسیر پیش‌بینی شده به وسیلهٔ قوانین نیوتون بود، ولی این انحراف کوچک بود و هیچ کس حدس نمی‌زد که برای توضیح دادن آن به نظریهٔ جدید مهمی نیاز باشد. در واقع، اینشتین احساس می‌کرد اینکه یک نیروی "واقعی"، گرانی، و یا یک نیروی "کاذب" (ایجاد شده در یک آزمایشگاه شتابدار) وجود داشته باشد و فیزیکدان در آزمایشگاه، با هر آزمایش مکانیکی ممکن، نتواند بگوید این نیرو کدام است، به لحاظ علمی وضعیتی نامطلوب است. مطمئناً قوانین فیزیک باید به شکلی بیان شوند که به چنین احتمالاتی بستگی نداشته باشند. اگر مسئله صرفاً یافتن زبانی مناسبتر برای صحبت دربارهٔ همان چیزهای قدیمی بود، ما این تلاش را با واژهٔ نظریه ارج نمی‌نهادیم، اما پیامدهای تجربی شگفت‌آوری برای فرض اینشتین وجود داشت. اگر هیچ آزمایشی در هر حال نمی‌توانست این دو توصیف ممکن نیروی مشاهده‌شده را از هم تشخیص دهد، و اگر یک باریکهٔ نور ارسالی در جهت افقی در آزمایشگاه شتابدار مسیری منحنی را طی می‌کرد، آن وقت چنین باریکه‌ای در یک میدان گرانشی باید مسیر منحنی پکسانی را طی کند (شکل ۱۵-۷). بنابراین نور به‌گونه‌ای عمل خواهد کرد که گویی، درست مانند سیاره‌ها، از سوی اجسام پرجرمی مانند خورشید جذب می‌شود.

آزمایشی برای نمایش خم شدن نور به وسیلهٔ میدان گرانشی قوی خورشید در ۱۹۱۹ طی یک خورشیدگرفتگی انجام شد، و به نظر رسید پیشگویی اینشتین را تأیید می‌کند. این اولین تأیید تجربی این نظریه نبود - تصحیح مدار عطارد اولی بود - ولی این اولین آزمایشی بود که در صدر اخبار قرار گرفت. دقت این آزمایش چندان مطلوب نبود، ولی از آن وقت به بعد آزمایشهای دقیقتری انجام شدند که اثر و اندازهٔ آن را تأیید کردند.

پیشگویی دیگر GR را که می‌توان در آزمایشگاه آزمود، آن است که به نظر می‌رسد ساعتها در یک میدان گرانشی قوی، هنگامی که از بیرون میدان مشاهده می‌شوند، کندتر کار می‌کنند. این اثر با ساعت‌های اتمی دقیق، که زمان را با بسامد نوری که گسیل می‌کنند اندازه می‌گیرند، تأیید شد. "کندشدن" چنین ساعتی به این معنی است که بسامد نور گسیل‌شدهٔ آن کمتر از مقداری است که در نبود میدان گرانشی خواهد بود. از رابطهٔ میان بسامد و طول موج نور در فصل ۱۰، نتیجه می‌شود که نور مرئی گسیل‌شده به وسیلهٔ یک اتم در سطح خورشید، هنگامی که از زمین مشاهده

می‌شود، از نظر رنگ نسبت به نورگسیل شده به‌وسیله همان اتم در سطح زمین سرختر است. این اثر را انتقال به سرخ‌گرانشی می‌نامند.

فضازمان خمیده

چنانکه گفتیم، برای به‌دست آوردن همهٔ پیامدهای این نظریه از آنچه به‌صورت ساده در بالا بیان شد، باید تعدادی مفاهیم دشوار و ریاضیات دشوار را به‌کار ببریم. این ریاضیات هندسهٔ معمولی اقلیدسی را — هندسه‌ای که در دبیرستان تدریس می‌شود، و بیشتر ما درک شهودی از آن داریم — با هندسه‌ای عام‌تر جایگزین می‌کند. در هندسهٔ “معمولی”، هندسهٔ سطح مسطح تخت، مجموع سه زاویهٔ هر مثلث برابر با 180° درجه (دو زاویهٔ قائمه) است. ما معنی این مطلب را، حتی اگر چگونگی اثبات آن را فراموش کرده باشیم، می‌دانیم. اثبات تجربی آن به‌کمک نقاله (وسیله‌ای برای اندازه‌گیری زاویه‌ها) برای هر مثلی که به‌دقت با یک خط‌کش خوب در یک ورق کاغذ رسم شده باشد، آسان است. اما مثلی وجود دارد که در مورد آن این کار با شکست مواجه می‌شود: در مثلث بزرگی که در روی سطح زمین رسم شده باشد و در حالت خاص مثلی که قاعده‌اش روی خط استوا و رأسش در قطب شمال باشد. دو زاویهٔ مجاور قاعده، که هر دو زاویهٔ قائمه‌اند، جمعاً 180° درجه می‌شود، ولی زاویهٔ واقع در قطب صفر نیست، پس مجموع بیشتر از دو زاویهٔ قائمه است. این مطلب، هنگامی که به آن فکر کنیم، زیاد عجیب نیست: سطح زمین خمیده است، و هندسه‌ای که ما به‌عنوان، “معمولی” می‌شناسیم فقط در مورد سطوح تخت به‌کار می‌رود. برای سطوح خمیده ما به هندسهٔ دیگری نیاز داریم.

دلیل تجربی گرد بودن زمین بسیار قاطع است، و هیچ‌کس زحمت اندازه‌گیری زاویه‌های مثلث خط استوا-قطب شمال را به‌خود نمی‌دهد تا بگوید “آهان!”. اما، نباید فراموش کرد که گردی زمین هنگامی که برای اولین بار مطرح شد عجیب بود، و اینکه آیا سطح زمین یا فضایی که در آن زندگی می‌کنیم ممکن است به‌جای تخت خمیده باشد، پرسشی است که تجربه باید پاسخ دهد نه درک شهودی. این مثال تا ساختن یک فضای خمیده که به‌طور شهودی قابل‌پذیرش باشد پیش نمی‌رود، و هنگامی که زمان را همراه با سه بعد فضا به حساب آوریم چنانکه گویی بعد چهارم فضا است، مسئله پیچیده‌تر می‌شود.

در نتیجه GR ایجاب می‌کند که با فضازمان چهاربعدهای با یک هندسهٔ خمیده کار کنیم. چه چیز سبب خمیدگی می‌شود؟

انرژی در نظریهٔ نسبیت عام

در نظریهٔ نسبیت خاص انرژی جسم متحرک با تکانهٔ آن ترکیب می‌شود و موجودی ریاضیاتی به‌نام بردار را تشکیل می‌داد. مفهوم بردار به‌عنوان چیزی که هم اندازه و هم جهت دارد، مانند پیکانی

رسم شده روی کاغذ، حتی برای کسانی که زمینهٔ ریاضیاتی زیادی ندارند، دور از فهم نیست. هم در SR و هم در GR، اغلب نیاز داریم با انواع حرکت پیچیده‌تر از حرکت یک جسم سروکار داشته باشیم. برای مثال، می‌خواهیم جریانهای مایع یا گاز را در درون جسمی بزرگ و پیوسته در نظر بگیریم که در آن ناحیه‌های متفاوت با سرعتهای مختلف در جهتهای مختلف حرکت می‌کنند، مثلاً اقیانوسی با جریانهای متمایز، و خطوط ساحل که امواج در آنها می‌شکنند. در چنین شرایطی، بردار که ویژگیهای انرژی-تکانهٔ یک جسم متحرک را توصیف می‌کرد باید با ساختار ریاضی انتزاعیتری به نام تانسور جایگزین شود. این تانسور را می‌توان به صورتی در نظر گرفت که، برای هر نقطه در فضا، چگالیهای انرژی، جرم، تکانه، و فشار را بدهد. ما آن را، با کمی بی‌دقتی، تانسور "چگالی انرژی" می‌نامیم.

GR نشان می‌دهد که خمیدگی هر ناحیهٔ محلی فضا-زمان را می‌توان از این تانسور، یا به بیان دیگر از جرم، انرژی، تکانه، و فشار در حول و حوش آن، حساب کرد. سپس، حرکتهای اجسام یا رفتار پرتوهای نور در این ناحیه را می‌توان از این خمیدگی محلی پیشگویی کرد. روابط ریاضی میان تراکمهای انرژی محلی و خمیدگی فضا جای "نیروهای" مکانیک نیوتونی را می‌گیرند.

تغییر مفهومی مهمی در اینجا وجود دارد. در مکانیک نیوتونی، و در SR، هندسهٔ مسطحهٔ فضا، یا فضا-زمان، به صورتی از قبل داده شده در نظر گرفته شده بود. این قسمتی از قوانین طبیعت نبود که ما انسانها باید کشف کنیم. در GR هندسه دیگر یک داده نیست بلکه در عوض، مانند مدار یک سیاره در مکانیک نیوتونی، نتیجهٔ عملکرد قوانین طبیعت می‌شود. پرسش اساسی این نیست که آیا ما انسانها، با شم ناشی از تجربیات محدودمان با فضا و زمان، می‌توانیم یک فضا-زمان خمیده را مجسم کنیم، بلکه این است که آیا رفتار پیش‌بینی شده توسط آزمایش تأیید می‌شود یا نه.

قبل از همه، GR همان چیزهایی را پیش‌بینی می‌کند که در مکانیک نیوتونی هنگامی که نیروهای گرانشی فوق‌العاده بزرگ نیستند پیش‌بینی می‌شود؛ این نظریه همان مدارهای بیضوی را برای همهٔ سیاره‌ها بجز عطارد پیش‌بینی می‌کند، ولی همچنین مدار اصلاح‌شده‌ای را برای عطارد در میدان گرانشی قوی نزدیک به خورشید (که در آن مکانیک نیوتونی با شکست مواجه می‌شود)، خم شدن نور و کند شدن ساعتها بر اثر میدانهای گرانشی، و مانند آن را پیش‌بینی می‌کند، که در زیر توضیح داده می‌شوند.

حال اگر بپذیریم که فضا می‌تواند در مجاورت ماده خمیده باشد و سپس تصدیق کنیم که ماده در سراسر فضا توزیع شده است — همهٔ دلایل لازم برای این فکر وجود دارد — پس فضا به طور کلی می‌تواند خمیده باشد. هنگامی که سرانجام عالم را در نظر می‌گیریم به این پرسش باز خواهیم گشت.

نسبیت عام چگونه قوانین اول و دوم را تغییر می‌دهد؟

انرژی در GR نقش مهم خود را حفظ می‌کند. همراه با کمیت‌های دیگر تانسور "چگالی انرژی"، خمیدگی محلی فضا و از این رو آنچه را که ما در زبان نیوتونی "نیروی گرانی" می‌نامیم، تعیین می‌کند. اما، انرژی که با این تانسور توصیف می‌شود انرژی میدان گرانشی را، که خودش پیامدی از خمیدگی فضاست، در بر نمی‌گیرد. در واقع، تعریف "انرژی میدان گرانشی" تاکنون مسئله حل‌نشده‌ای در نظریه نسبیت عام است — دلایلی برای تردید وجود دارد که اصلاً راه‌حلی وجود داشته باشد. نتیجه این است که قانون اول برای مواردی که در آنها باید تغییرات در خمیدگی فضا در نظر گرفته شوند، اعتبار ندارد. مثالی از نقض بقای انرژی تغییر طول موج تابش جسم سیاه است که با گسترش عالم فضا را پر می‌کند، نکته‌ای که به زودی به آن برخورد خواهیم گشت. با وجود این، قانون اول هنوز در ناحیه‌های "محلی"، که در دوره‌های زمانی "کوتاه" مطالعه شدند، اعتبار دارد. محلی چیست، و کوتاه چیست؟ کهکشان ما، به طول ۱۰۰۰۰۰ سال نوری، که متشکل از 10^{11} ستاره است، یک ناحیه محلی است، و زمان تا وقتی که خورشید بسوزد و خاموش شود، $10^9 \times 5$ سال، کوتاه است.

قانون دوم هنگامی که نظریه نسبیت عام به حساب آورده می‌شود "شکست نمی‌خورد"، ولی به بررسی دوباره نیاز دارد. این قوانین را به‌گونه‌ای که رودلف کلاؤسیوس پس از کشف قانون دوم بیان کرد در نظر بگیرید:

۱. انرژی عالم ثابت است.

۲. آنتروپی عالم به یک مقدار بیشینه میل می‌کند. (این مطلب در زبان اصلی قطعیت

محکمتری دارد. : Die Entropie das Welt Strebt einem maximum zu.)

هیچ‌کس با این گفته‌ها درباره یک دستگاه منزوی کوچک شامل مقدار معینی ماده مخالف نیست، ولی آیا دنیا چنین دستگاهی است؟

تا آنجا که به نظر دانشمندان قرن نوزدهم مربوط می‌شود، عالم از نظر وسعت نامتناهی بود و به‌طور یکنواخت با ستاره‌ها پر شده بود. بسیاری نیز فرض می‌کردند که مدت زمان نامحدودی وجود داشته و در بیشتر آن به‌صورت فعلی بوده است، ولی با کشف قانون دوم معلوم شد که چنین نیست. اگر آنتروپی در تمام مدت افزایش یابد، آن وقت ما باید حالت‌های آنتروپی هر چه کمتر را در نقاط هر چه اولیه‌تر زمان، و در جایی خیلی دور در گذشته، یک آغاز، مجسم کنیم. این نظر کلوین بود، و او آن را نه تنها در مورد تاریخ زمین (فصل ۱۳) بلکه در مورد تاریخ خورشید نیز به‌کار برد. هنگامی که کلاؤسیوس این بیان قانون دوم را فرمولبندی کرد، باید عالمی نامتناهی را در نظر می‌داشته است، ولی به این واقعیت توجهی نکرد که اگر عالم نامتناهی و به‌طور یکنواخت با ستاره

پرسیده باشد، آن وقت تعداد ستاره‌ها و از این رو آنژی نیز لزوماً نامتناهی خواهد بود. اگر آنژی نامتناهی باشد، چندان روشن نیست که منظور از گفتن آنژی “افزایش” می‌یابد، چیست. شاید کلاسیوس به عالمی یکنواخت، با چگالیهای متوسط آنژی و آنژی — مقدار هر کدام به ازای واحد حجم — فکر می‌کرد که مقادیر متناهی دارند (مشروط بر اینکه حجمی به اندازه کافی بزرگ، حاوی تعداد زیادی ستاره، برای محاسبه چگالی به کار رفته باشد).

اگر چنین باشد، می‌شد این دو قانون را چنین بیان کرد: آنژی به ازای واحد حجم یکسان می‌ماند، و آنژی به ازای واحد حجم به یک مقدار بیشینه میل می‌کند. اما، حتی از دید قرن نوزدهم، روشن نیست که این همان چیزی است که دو قانون واقعاً بیان می‌کنند، و از دید قرن بیستم حتی مبهمتر است.

حال می‌دانیم که عالم در حال انبساط است. این امر به تنهایی کافی است تا سبب شود چگالیهای آنژی و آنژی کاهش یابند: این انبساط، ماده، و همراه با آن آنژی و آنژی را رقیقتر می‌کند. تنها راه از نظر فیزیکی قابل قبول برای تعریف “چگالی” این است که اجازه دهیم حجم مبنا یا واحد مورد استفاده برای محاسبه چگالی متناسب با انبساط عالم انبساط یابد، به گونه‌ای که اگر چیزی غیر از انبساط رخ ندهد، ماده درون این حجم یکسان بماند. چنین حجمی، با مرزهای متغیر با زمان، را “حجم همراه” می‌نامند، و در آنچه در پی می‌آید، هنگامی که از اصطلاح چگالی آنژی یا چگالی آنژی استفاده می‌کنیم منظورمان چگالیهای محاسبه شده به این طریق است. اما، مشکل جدیدتری در ارتباط با قانون دوم وجود دارد. گزاره کلاسیوس تعمیم مفهوم دستگاه “منزوی” به عالم عصر اوست. “منزوی” به این معنی به دستگاهی اطلاق می‌شود که هیچ کاری روی هیچ دستگاه دیگری انجام نمی‌دهد، و هیچ گرمایی نمی‌گیرد و نمی‌دهد: بنابراین آنژی ثابت است. در دستگاه غیر منزوی هم آنژی و هم آنژی می‌تواند کاهش یابد، همان چیزی که هنگام سرد شدن یک جسم گرم در محیط سرد رخ می‌دهد. با اینکه دنیای GR منزوی است به این معنی که به چیزی خارج از خودش آنژی نمی‌دهد، آنژی در درون آن بقا ندارد. با توجه به این مطلب، کاهش چگالی آنژی دستگاه را نمی‌توان رد کرد.

تا جایی که می‌توانیم تغییرات آنژی کل را در فرایندهای گوناگونی که در حال وقوع هستند یا در گذشته وقوع یافته‌اند برآورد کنیم، هیچ شاهی برای چنین کاهش می‌یابیم. ما بعداً چند مثال در این زمینه خواهیم زد. به علاوه، در فرایندهایی که در نواحی محلی و در دوره‌های زمانی کوتاه صورت می‌گیرند (که ما محلی و کوتاه را قبلاً تعریف کردیم) ممکن است با اطمینان انتظار داشته باشیم آنژی یا چگالی آنژی افزایش یابد. قبل از اینکه به تاریخ و سرانجام عالم بر طبق GR بپردازیم، می‌خواهیم یک فرایند محلی و کوتاه خاص را بررسی کنیم، که نخست به طور نظری به عنوان نتیجه‌ای از GR فرض شد و اکنون پذیرفته شده است که واقعاً رخ می‌دهد: تشکیل “سیاهچاله‌ها”

سیاهچاله‌ها

نظریه نیوتون درباره نور که نور سرشت مادی دارد و متشکل از "ذرات" است به طور قطع با این فرض که نور به وسیله میدان گرانشی جذب می شود سازگار است. جان میچل، از دانشگاه کمبریج، در ۱۷۸۳ مقاله‌ای به چاپ رساند که بیانگر آن بود که ستاره می تواند به قدری پرجرم باشد که میدان گرانشی آن بتواند مانع از دور شدن نور از سطحش شود. بنابراین چنین ستاره‌ای نامرئی خواهد بود، ولی آن را می توان با اثر نیروی گرانشی آن بر اجسام دیگر کشف کرد. هنگامی که نظریه موجی نور با نظریه ذره‌ای جایگزین شد، این فکر به فراموشی سپرده شد.

زمانی که نسبیت عام و مکانیک کوانتومی نظریه‌های غالب فیزیک شدند، معلوم شد که اجسامی با چنین میدانهای گرانشی قوی، که نام مناسب سیاهچاله به آنها داده شده، نه تنها به لحاظ نظری ممکن بودند بلکه با معلوم بودن تاریخها و ویژگیهای مشخص ستاره‌ها، به احتمال زیاد وجود نیز داشتند. تعدادی از اجسام در فضا به واسطه میدانهای گرانشی شدیدشان و آشکارسازی تابش پرنرژی در حوالی آنها به عنوان سیاهچاله‌های احتمالی شناخته شده‌اند، که این تابش را احتمالاً می توان به گیراندازی ماده ستاره‌های دیگر در مجاورت سیاهچاله توسط آن نسبت داد.

میدانهای گرانشی در سطح بزرگترین ستاره‌های شناخته شده برای جلوگیری از فرار نور به اندازه کافی بزرگ نیست. شدت این میدان گرانشی به دو چیز بستگی دارد؛ جرم ستاره و شعاع آن. نیروی گرانشی نزدیک هر جسم کروی متناسب با مربع فاصله از مرکز کاهش می یابد. برای ایجاد نیرویی که برای سیاهچاله ساختن جسم به اندازه کافی قوی باشد، نه تنها به یک ستاره بسیار پرجرم، بلکه به ستاره‌ای فشرده شده تا اندازه‌ای بسیار کوچک نیاز است. این امر به نوبه خود حاکی از چگالی فوق العاده زیاد 10^{16} برابر چگالی آب است. جسمی با اندازه یک آمیب که از چنین ماده‌ای ساخته شده باشد جرم 10^5 تن را خواهد داشت. آیا چنین چگالی ممکن است؟

پاسخ مثبت است. گرانی به تنهایی فشاری در درون هر ستاره یا سیاره ایجاد می کند، و این فشار در مرکز آن در بیشترین مقدار است. ستاره‌ها معمولاً تحت خودجذبی گرانشی خودشان رمبش نمی کنند زیرا در آنها فشار مخالفی ناشی از دماهای بالای واکنشهای همجوشی هسته‌ای صورت گرفته در درون آنها وجود دارد (همان واکنشهایی که هیدروژن را به هلیم تبدیل می کنند و نوری را که تابش می کنند به وجود می آورند). با وجود این، سرانجام بیشتر هیدروژن مصرف می شود. هنگامی که این فرایند رخ دهد ستاره رمبش خود را آغاز می کند، که به افزایش دما می انجامد. این افزایش یک واکنش هسته‌ای جدید تبدیل هلیم به عناصر سبکتر مانند کربن و اکسیژن را به راه می اندازد. این واکنش جدید انبساط زیاد ستاره به "غول سرخ" را ایجاد می کند. آنچه بعداً رخ می دهد به جرم ستاره بستگی دارد. اگر این یک ستاره کوچک باشد (خورشید ما کوچک است)، برای تشکیل یک ستاره "کوتوله" — تاریک، سرد، و بسیار چگال، ولی نه سیاهچاله — رمبش خواهد کرد. ولی

اگر جرم ۲٫۵ برابر جرم خورشید یا بیشتر داشته باشد — چنین ستاره‌هایی فراوان‌اند — چگالی متفاوتی خواهد داشت. واکنش هسته‌ای که در آن هلیوم عناصر سنگینتر را تشکیل می‌دهد سریعتر و شدیدتر می‌شود، تا آنکه آهن، پایداترین عنصر (شکل ۱۵-۴ را ببینید)، تشکیل شود. با وجود این، باز هم گرایش به رمبش گرانشی به‌هنگامی که واکنش تقریباً از سوخت تهی شده باشد به دماهای باز هم بالاتر و انفجاری برای تشکیل یک ابرنواختر می‌انجامد. در این انفجار، هسته‌هایی که قبلاً تشکیل شده‌اند بر اثر دمای بالا از هم گسسته می‌شوند، و عناصر سنگینتر و با پایداری کمتر نسبت به آهن، مانند اورانیم، تشکیل می‌شوند.

هنگامی که این انفجار کار خود را انجام می‌دهد، بخشی از ستاره به‌صورت گاز سریعاً منبسط‌شونده در فضا پخش می‌شود، و بقیه جسم به‌شدت فشرده‌ای را تشکیل می‌دهد. فشار فوق‌العاده‌گرانی خود ستاره بر مقاومت اتمها غلبه می‌کند تا به یکدیگر فشار آورند، و الکترونها و پروتونها ترکیب می‌شوند و نوترون تشکیل می‌دهند. این فشار، که به جرم ستاره بستگی دارد، ممکن است برای غلبه بر مقاومت حتی بزرگتر هسته‌ها به‌اندازه‌کافی بزرگ باشد یا نباشد تا آنها را بسیار نزدیک به یکدیگر فشرده کند. اگر به‌اندازه‌کافی زیاد نباشد، ستاره یک ستاره «نوترونی» می‌شود، که در اینجا به ویژگیهایش نخواهیم پرداخت. اما اگر ستاره به‌اندازه‌کافی پرجرم باشد، بر مقاومت هسته‌ای غلبه می‌کند، و سیاهچاله تشکیل می‌شود.

سیاهچاله‌ها اندازه و همین‌طور جرم دارند. شعاع آنها به‌صورت فاصله از مرکز سیاهچاله تا نقطه‌ای که در آن نیروی گرانشی درست به‌اندازه‌کافی برای جلوگیری از فرار نور زیاد است، تعریف می‌شود. هیچ چیز، از درون این شعاع، نور یا اتمها، نمی‌تواند خارج شود.

در حالی‌که نه نور نه اتمها نمی‌توانند فرار کنند، جاذبه‌گرانشی باقی می‌ماند و می‌تواند هر ماده‌ای در آن نزدیکی مانند ابرهای گاز حاصل از ستاره‌های مجاور، خود ستاره‌های مجاور، و حتی سیاهچاله‌های دیگر، را به‌دام اندازه‌دارد. ماده‌به‌دام افتاده که به شکل ماریچ داخل می‌شود قبل از آنکه به سطح بی‌بازگشت برسد تابش مشخصی گسیل می‌کند. چشمه‌های تابش در فضا وجود دارند که ویژگیهای بیانگر حضور سیاهچاله‌ها را دارند، که یکی از آنها نزدیک مرکز کهکشان خود ماست.

سیاهچاله‌ها برای ما به دو لحاظ مهم‌اند: ترمودینامیک جالبی دارند، و ارتباطی با سرنوشت عالم دارند.

ترمودینامیک سیاهچاله

سیاهچاله می‌تواند، تابش را مانند اتمها به‌دام اندازه‌دارد. انرژی نور به‌دام افتاده انرژی و در نتیجه جرم سیاهچاله را افزایش می‌دهد. این مطلب پیرشسی را مطرح می‌کند که آیا سیاهچاله‌ها می‌توانند قانون

دوم را نقض کنند. از ویژگیهای اجسام در تعادل دمایی با تابش می‌دانیم (مبحث تابش جسم سیاه در فصل ۱۰ را ببینید) که حتی سردترین اجسام، مادام که در صفر مطلق نباشند، اندکی انرژی تابش می‌کنند. اگر همه اجسامی که در صفر مطلق نیستند به سیاهچاله انرژی بدهند، و اگر سیاهچاله ویژگی جذب همه مواد و انرژی که به آن می‌خورد را داشته باشد و هیچ چیز را گسیل نکند، آن وقت آن را باید در صفر مطلق در نظر بگیریم. ولی اگر در صفر مطلق باشد، باید، طبق قانون سوم (فصل ۱۴)، آنتروپی صفر نیز داشته باشد. حال هر ماده و تابشی که به دام می‌اندازد باید در ابتدا کمی آنتروپی داشته باشد. اگر سیاهچاله آنها را ببلعد، آنتروپی آنها از بین می‌رود، که به کاهش کلی آنتروپی می‌انجامد، و این نقض، قانون دوم است.

ما نمی‌گوییم که سیاهچاله‌ها نمی‌توانند واقعاً به این طریق رفتار کنند؛ ممکن است قانون دوم بتواند در چنین شرایط حدی نقض شود. ما قبلاً شکست قانون اول در GR را دیده‌ایم؛ قانون دوم در ابتدا به‌عنوان یک نتیجه مکانیک نیوتونی، و بعداً نیز به‌عنوان نتیجه مکانیک کوانتومی توجیه شده بود، ولی هنوز روشن نیست که با GR سازگار باشد.

ولی به نظر می‌رسد در واقع قانون دوم که حتی در مورد سیاهچاله‌ها نیز کاربرد دارد کارهای نظری یاکوب بکنشتین^۱ و استیون هاکنینگ^۲ که مکانیک کوانتومی و نظریه نسبیت عام را با هم ادغام می‌کند، به نتایج زیر رسیده است:

۱. سیاهچاله‌ها آنتروپی صفر ندارند؛ در واقع آنتروپیهای بسیار زیادی، بسیار بزرگتر از آنتروپی ماده گازی یا ستاره‌ای تشکیل‌دهنده خود، دارند. آنتروپی آنها 10^{20} برابر آنتروپی مقداری گاز کامل با همان جرم پرکننده کل دنیای مرئی، به قطر 10^{10} سال نوری، است. (این مقدار بسیار بزرگ آنتروپی سیاهچاله از ملاحظات ماکروسکوپی، و نه میکروسکوپی، محاسبه شده است. تاکنون درک روشنی از چگونگی محاسبه W ، تعداد ریزحالت‌های ممکن، در یک سیاهچاله وجود ندارد، و در حالی که مقادیر آنتروپی ممکن است کاملاً درست باشند، هنوز ارائه یک توجیه میکروسکوپی برای آنها میسر نشده است.) لذا تشکیل و رشد سیاهچاله، به جای طرح مسئله‌ای برای قانون دوم، برای تأیید آن به‌کار می‌رود.
۲. سیاهچاله‌ها انرژی دارند که از رابطه معمول $E = Mc^2$ به‌دست می‌آید، که در آن M جرم سیاهچاله است. حال می‌توان نشان داد که اجسامی که هم انرژی و هم آنتروپی دارند دما نیز دارند، که یک نتیجه‌گیری ریاضی دو قانون است. این دما به‌نحو شگفت‌آوری کم است: تقریباً 10^{-7} کلوین برای کوچکترین سیاهچاله ممکن که می‌توان با رمبش ستاره‌ای تشکیل داد، و در سیاهچاله‌های پرجرم‌تر از این هم کمتر.

۳. سیاهچاله، با داشتن دما، درست مانند هر جسم دیگر گرمتر از صفر مطلق، باید انرژی تابش کند، ولی اگر گرانی آن برای گریز تابش بسیار زیاد باشد، چگونه می‌تواند تابش کند؟ پاسخ شایان توجه هاکینگ این است که به‌هر حال این کار را می‌کند. انرژی تابشی از درون سیاهچاله گسیل نمی‌شود بلکه درست از بیرون سطح، به‌وسیلهٔ میدان گرانش شدید در فضای خالی ایجاد می‌شود، و کاهش جرم (انرژی) سیاهچاله آن را جبران می‌کند. طیف این انرژی تابشی را می‌توان از ترکیب نسبیّت عام و مکانیک کوانتومی محاسبه کرد، این دقیقاً طیف جسم سیاه در دمای سیاهچاله است که از دو قانون ترمودینامیک محاسبه شد.

دمای فضا در حدود ۳ کلوین است. این را از آنجا می‌دانیم که می‌توانیم تابش جسم سیاه مربوط به آن دما را در آسمان آشکارسازی کنیم. پس، فضا خیلی گرمتر از هر سیاهچاله‌ای است (10^{-7} کلوین) که می‌تواند در آن باشد. این امر حاکی از آن است که سیاهچاله‌ها، اگر وجود داشته باشند، بیشتر انرژی دریافت می‌کنند تا گسیل. آنها نمی‌توانند انرژی دادن را آغاز کنند تا آنکه خود عالم تا کمتر از 10^{-7} کلوین سرد شود. دربارهٔ اینکه چه مدت ممکن است طول بکشد، بعداً بحث خواهد شد، ولی به آن پاسخ داده نخواهد شد.

با فرض اینکه سیاهچاله‌ها می‌توانند تابش کنند، انرژی و همین‌طور جرم از دست می‌دهند، و سرانجام باید ناپدید شوند، اگر عالم بتواند برای امکان‌پذیر ساختن آن به‌اندازهٔ کافی سرد شود، این کار چه مدت طول خواهد کشید؟ فرمول انرژی گسیل‌شده از یک جسم سیاه در فصل ۱۰ به‌ما پاسخ می‌دهد. جسمی با کمترین جرم سیاهچاله (۲٫۵ برابر جرم خورشید) طی 10^{66} سال ناپدید خواهد شد. عالم (از مهبانگ تاکنون —مطلب زیر را ببینید) 10^{10} سال دوام آورده است. لذا هر سیاهچاله‌ای با این جرم که اکنون وجود دارد، تا وقتی که عالم دست‌کم 10^{56} برابر عمر فعلیش دوام نیاورده باشد، ناپدید نخواهد شد. این چه مدتی است؟ حتی تصور این مدت زمان را نمی‌توان کرد؛ به قدری زیاد است که فقط ما را مات و مبهوت می‌کند.

سرانجام عالم

چند عالم ممکن هم با GR و هم با حقیقت‌های تجربی سازگارند، و ما نمی‌دانیم که کدام‌یک از آنها، در صورت وجود، عالمی است که ما واقعاً داریم. اختریف‌یک‌دندان معمولاً فرض می‌کنند که عالم ما (پس از متوسط‌گیری روی حجم‌های به‌اندازهٔ کافی بزرگ) به‌طور یکنواخت با انرژی (شامل ماده، ولی نه محدود به آن) پر شده است. دو دلیل برای استفاده از این فرض وجود دارد: یکی این است که هیچ دلیلی برخلاف آن وجود ندارد و دلایل موافق آن قابل ملاحظه است، و دوم اینکه

معادلات GR را می‌توان برای این نوع مدل آسانتر حل کرد.

حتی اگر چگالی یکنواخت فرض شود، عالمهای ممکن، بسته به اینکه خمیدگی فضا مثبت، منفی، یا صفر باشد، اساساً متفاوت‌اند. اما، در نظر گرفتن این امکانات لازم نیست؛ پرسش اصلی در حوزه اهداف ما این است که آیا عالم از نظر اندازه متناهی است یا نامتناهی.

۱. اگر چگالی جرم نسبت به انرژی از مقدار بحرانی که با استفاده از نظریه قابل محاسبه است، بیشتر باشد، عالم از نظر اندازه متناهی است و خمیدگی مثبت دارد، درست مانند سطح زمین که از نظر اندازه متناهی است و خمیدگی مثبت دارد.
۲. اگر چگالی جرم نسبت به انرژی کمتر از این مقدار بحرانی باشد، عالم از نظر اندازه نامتناهی است و بنابراین دارای انرژی بینهایت است. چنین عالمی خمیدگی منفی دارد.
۳. حالت بینابینی وجود دارد، که در آن چگالی انرژی دقیقاً با مقدار بحرانی برابر است. چنین عالمی از نظر اندازه نامتناهی و شامل مقدار نامتناهی انرژی است، ولی تخت است، نه خمیده. هندسه اقلیدسی این نوع عالم را توصیف خواهد کرد. بسیار نامحتمل به نظر می‌رسد که چگالی انرژی برای تخت ساختن عالم دقیقاً درست باشد، ولی شواهدی وجود دارد که ممکن است عالم ما واقعاً چنین باشد، و ممکن است برای توجیه آنچه در غیر این صورت یک اتفاق خارق‌العاده خواهد بود، به یک نظریه نیاز داشته باشیم.

هر سه این عالمهای ممکن این ویژگی مشترک را دارند که ایستا نیستند. با گذشت زمان به همان صورت باقی نمی‌مانند. عالم با اندازه متناهی (با خمیدگی مثبت) باید نخست منبسط شود، به یک اندازه بیشینه برسد، و سپس در نتیجه جاذبه گرانشی ماده درونش منقبض شود. در دو عالم نامتناهی، چگالی ماده به اندازه کافی برای تأمین جاذبه گرانشی کافی برای محدود کردن انبساط کافی نیست، که بنابراین انبساط برای همیشه ادامه می‌یابد. فاصله میان هر دو ستاره یا کهکشان به افزایش ادامه خواهد داد، که هر چه فاصله آنها از هم بیشتر باشد این افزایش بیشتر خواهد بود. عالم ما کدام است؟

هر سه این عالمها از نظر زمان آغاز معینی دارند، ولی عالم بسته انتهایی دارد (که به نوعی ممکن است آغاز جدیدی نیز باشد). هر سه انبساط نشان می‌دهند، عالم بسته فقط در فاز اول وجودش، بقیه در سراسر همه زمان.

شاهد رصدی که اکنون داریم فقط نشان می‌دهد که (۱) یک آغاز وجود داشته است و (۲) عالم اکنون در حال انبساط است.

سه دلیل اصلی برای وجود آغازی برای عالم و حالت فعلی انبساط وجود دارد:

۱. ستاره‌ها و کهکشانها از ما که روی زمین هستیم دور می‌شوند و آنها که دورترند سریعتر دور می‌شوند. سرعت عقب‌نشینی آنها را اخترشناس آمریکایی ادوین پی. هابل، که "انتقال به سرخ" نوری را که آنها تابش می‌کنند آشکار کرد، اندازه گرفت. این عقب‌نشینی می‌تواند به این معنی باشد که زمین مرکز عالم است، ولی این فرض که ستاره‌ها و کهکشانها در سراسر فضا به صورت یکنواخت پخش شده‌اند، و فاصله میان هر دو ستاره یا هر دو کهکشان هر چه دورتر هستند سریعتر افزایش می‌یابد، متواضعانه‌تر و صرفه‌جویانه‌تر است. مرکزی برای عالم وجود ندارد، ولی از هر نقطه مشاهده، نه فقط سیاره ما، به نظر می‌رسد همه ستاره‌ها دارند دور می‌شوند.

۲. فضا با تابشی پر شده است که انرژی برطبق منحنی جسم سیاه مربوط به دمای تقریباً ۲٫۷ کلوین، که در واقع خیلی سرد است، توزیع شده است. یا عالم همیشه سرد بوده است، یا زمانی خیلی گرمتر از حالا بوده است، و طول‌موجهای تابش جسم سیاه با انبساط عالم به صورتی که امروز می‌بینیم، بلند شده‌اند. این کش آمدن با نظریه نسبیت عام سازگار است.

۳. فراوانی هیدروژن و هلیوم در عالم، که به روش طیف‌نمایی برآورد شده است با مقادیر مربوط به شرایطی که عالم زمانی به قدری گرم بوده که هیچ هسته هلیوم وجود نداشته است بلکه فقط نوترون‌ها و پروتون‌ها (هسته‌های هیدروژن)، که آنها را تشکیل می‌دهند، وجود داشته‌اند، خیلی خوب جور در می‌آید. سپس سرد شدن تدریجی بعدی سبب شده است که این ذرات به صورت مقادیر نسبی از هلیوم و هیدروژن که ما در عمل می‌یابیم در آیند.

قبل از این مشاهدات تجربی، تعدادی از دانشمندان (الکساندر فریدمان روس و کشیش بلژیکی ژرژ لومتر^۱)، با بررسی نتیجه‌گیرهای GR، پی‌برده بودند که عالم باید تاریخچه‌ای داشته باشد؛ GR عالم ایستا را مجاز نمی‌دانست. شایان توجه است که اینشتین یکی از پیشگامان این کار پژوهش نظری نبود. هنگامی که او برای اولین بار GR را فرمولبندی کرد، مانند بیشتر دانشمندان آن زمان، عقیده داشت که عالم باید ایستا باشد، و برای توجیه آن اصلاح نظریه خود را مطرح کرد، مرحله‌ای که بعداً به خاطرش ابراز پشیمانی کرد.

ما قبلاً گفتیم که حضور جرم فضا-زمان را در حوالی خود خمیده می‌سازد. مدل‌های عالم ناشی از نسبیت با این فرض معقول که ماده به طور نسبتاً یکنواخت در سرتاسر فضا پخش شده است، آغاز می‌شود؛ فرضی که تاکنون هیچ مشاهده‌ای آن را نقض نکرده است. "یکنواخت" در اینجا به معنی یکنواخت در مقیاس به اندازه کافی بزرگ است. میان خورشید و ستاره‌های نزدیک فضای

خالی، و میان کهکشان ما و کهکشانها فضای خالتری وجود دارد. می‌توان گفت که ماده فقط در صورتی به‌طور یکنواخت پخش می‌شود که ما روی ناحیه‌هایی از فضا که برای دربرگرفتن تعداد زیادی از کهکشانها به اندازه کافی بزرگ‌اند، متوسط‌گیری کنیم. البته در حال حاضر اختلاف نظرهایی دربارهٔ اینکه این تعداد چقدر زیاد باشد، وجود دارد.

اگر ماده فضا را در نزدیکی خودش خمیده سازد، و ماده به‌طور یکنواخت در سراسر فضا پخش شده باشد، آن وقت همهٔ فضا خمیده است. نظریهٔ نسبیت عام فراتر می‌رود: نه تنها خمیده بودن فضا، بلکه چگونگی تغییرات خمیدگی با زمان را نیز پیش‌بینی می‌کند. به‌ویژه پیش‌بینی می‌کند که عالم می‌تواند زمانی از فضای بسیار خمیده با چگالی انرژی بسیار بالا تشکیل شده باشد، که ناگهان در لحظهٔ زمانی معینی شروع به انبساط کرده باشد. اگر چنین بوده باشد، ما باید سه مشاهدهٔ تجربی اصلی پیشگفته را انتظار داشته باشیم. عقب‌نشینی کهکشانها، حضور تابش جسم سیاه در دمای پایین (تابش گسترش‌یافته و سرد شده از یک دمای اولیهٔ بالا)، و فراوانی مشاهده‌شدهٔ هیدروژن و هلیوم. این تصویر عالم را نظریهٔ "مهبانگ" می‌نامند.

آنتروپی در گذشته

آنتروپی عالم در گذشته چگونه تغییر کرده است؟ هنگامی که از "آنتروپی عالم" سخن می‌گوییم باید میان آنتروپی محدود یک عالم متناهی (با خمیدگی مثبت) که اکنون در حال انبساط است و سرانجام خواهد رمبید و آنتروپی عالم نامتناهی که برای همیشه انبساط می‌یابد، فرق بگذاریم. چنانکه قبلاً اشاره شد، آنتروپی عالم نامتناهی نامحدود است، لذا ما به جای آن چگالی آنتروپی را در نظر می‌گیریم؛ یعنی آنتروپی متوسط حجمهای بسیار بزرگ ولی مشخص فضا، که حجم مشخص با انبساط (یا انقباض) عالم انبساط (یا انقباض) می‌یابد. ما دربارهٔ "آنتروپی" هر نوع عالم کمی با مسامحه صحبت می‌کنیم، ولی مهم است که همیشه این تمایز را مدنظر داشته باشیم.

در همهٔ فرایندهایی که در گذشته رخ داده است، آنتروپی یا افزایش یافته یا یکسان مانده است. در اینجا فهرست تعدادی از فرایندهایی را که افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته‌اند، ذکر می‌کنیم:

۱. پایدارسازی ماده. در دماهای فوق‌العاده بالای عالم اولیه ($T = 10^{11} K$)؛ ذرات ماده می‌توانستند از فوتونهای پرانرژی (تابش الکترومغناطیسی) تشکیل شوند، و این ذرات ماده می‌توانستند با هم برخورد کنند و با تشکیل فوتونهای پرانرژی ناپدید شوند. ماده و تابش متقابلاً در چنین دماهایی متوازن‌اند. آهنگ نابودی هر کدام با آهنگ تشکیل آن برابر است. فقط لازم است که انرژی فوتونها (که برابر با hf است؛ فصل ۱۴ را ببینید) با

انرژی ذرات (mc^2) برابر باشد. در این شرایط توازن، ماده را می‌توان شکلی از تابش فرض کرد، و چگالی آنروپی چنین عالمی با انبساط بی‌تغییر می‌ماند. افت دما، که آنروپی تابش در یک حجم ثابت را کاهش خواهد داد، با افزایش حجم جبران می‌شود. انرژی کل در اصل به صورت مساوی میان ماده و تابش تقسیم می‌شود.

با ادامه انبساط عالم و سرد شدن تابش و ماده، سرانجام به دمایی می‌رسیم که در آن فوتونها دیگر انرژی برای تشکیل ذرات ندارند، اگرچه ذرات موجود همچنان در معرض برخورد و نابودی برای تشکیل فوتونها قرار دارند. در این فرایند آنروپی افزایش می‌یابد. بیشتر ذرات ماده موجود در این دوره برای تشکیل تابش نابود می‌شوند. با کم شدن تعداد ذرات، و سرد شدن بیشتر، ذرات کمی که می‌مانند دیگر یکدیگر را نابود نمی‌کنند، و ماده موجود در این مرحله آن چیزی است که ما اکنون داریم.

۲. رمبش گرانشی. هنگامی که دما برای پیوند الکترونها و پروتونها و تشکیل اتمهای هیدروژن به اندازه کافی افت کرد، هیدروژن به صورت گازی در فضا پخش می‌شود. چنین ابر گسترده‌گاز ناپایدار است زیرا جاذبه گرانشی میان بخشهای متفاوت ابر گسترده آنها را به یکدیگر نزدیکتر می‌کند. انرژی جنبشی تک‌تک اتمها در برابر این گرایش مقاومت می‌کند. اما اگر زمانی جمع به اندازه کافی بزرگی تشکیل شود، گرانی آن را برای تشکیل یکی از آن کره‌های بزرگ بسیار جایگزیده هیدروژن که ما آن را ستاره می‌نامیم، کنار هم نگه می‌دارد. این فرایند "رمبش گرانشی" نامیده می‌شود.

شاید تصور شود که رمبش گرانشی سبب کاهش آنروپی می‌شود، نه افزایش. با این همه، گازی که به طور یکنواخت در فضا پخش شده بیشترین آنروپی ممکن را دارد، و هنگامی که همه گاز در یک گوشه طرفش جمع شده باشد آنروپی کمتر است. گرانی در مقایسه با نیروهای الکتریکی که ذرات ماده را به هم می‌پیوندند نیرویی بسیار ضعیف است، ولی هر چه جرم موجود بیشتر باشد رفته‌رفته قویتر می‌شود و چنانکه از مثال سیاهچاله‌ها می‌توان حدس زد، می‌تواند بر همه نیروهای دیگر غلبه کند. ابر یکنواختی از گاز با جرم به اندازه کافی بزرگ انرژی پتانسیل گرانشی زیادی دارد، و هنگامی که روی خودش "سقوط می‌کند"، آن انرژی پتانسیل نخست به انرژی جنبشی تبدیل می‌شود، و از طریق آثار اصطکاکی سبب گرم شدن گاز می‌شود. اثر افزایش دما بر آنروپی بیشتر از اثر فشردگی گاز است، و آنروپی کل طی رمبش افزایش می‌یابد.

۳. ساخت هسته‌ای در ستاره‌ها. زمانی که ستاره‌های با دمای بالا بر اثر رمبش گرانشی تشکیل می‌شوند، ساخت هسته‌ای آغاز می‌شود. ماده‌ای که برای تشکیل ستاره‌ها می‌رمبد عمدتاً هیدروژن (یک الکترون و یک پروتون) و هیدروژن "سنگین"، یا دوتریم (یک الکترون و

هسته‌ای متشکل از یک پروتون و یک نوترون) است. هیدروژن، چنانکه می‌توان از منحنی انرژی بستگی دید (شکل ۱۵-۴ را ببینید)، در مقابل تشکیل عناصر سنگینتر پایدار نیست. در دماهای بالای ستاره‌ها، واکنش هیدروژن و دوتریم برای تشکیل هلیوم آغاز می‌شود و دما باز هم بیشتر می‌شود. این واکنش چشمه اولیه انرژی است که ستاره‌ها (از جمله خورشید) تابش می‌کنند، و هنگامی که رخ می‌دهد افزایش آنتروپی زیادی وجود دارد. پایدارترین هسته‌ها به آهن و چند عنصر دیگر با جرمهای هسته‌ای مشابه تعلق دارند. این هسته‌ها کندتر شکل می‌گیرند، و در صورتی که چیزهای دیگر دخالت نکنند سرانجام غایی همه واکنشهای هسته‌ای هستند.

۴. تشکیل سیاهچاله‌ها. ستاره‌ها سرانجام می‌سوزند و خاموش می‌شوند. آنهایی که کوچک‌اند به صورت ستاره‌های "کوتوله" در می‌آیند. ستاره‌های بزرگتر با انفجار به صورت اُپنواختران در می‌آیند و سپس ممکن است با رمبش به صورت ستاره‌های نوترونی یا سیاهچاله‌ها در آیند. طی این انفجار نهایی اُپنواختری است که عناصر سنگینتر از آهن تشکیل، و در سراسر فضا پخش می‌شوند. رمبش ستاره به سیاهچاله افزایش آنتروپی بسیار زیادی دخیل است.

سیاهچاله‌ها ظرفیت کشیدن مواد اطراف، از جمله ستاره‌های اطراف و همین‌طور سیاهچاله‌های دیگر، را دارند. ستاره‌ها به صورت کاتوره‌ای در فضا قرار نگرفته‌اند بلکه به صورت کهکشانهای با تقریباً 10^{11} ستاره، و با فضای تقریباً خالی میان کهکشانها، سازمان یافته‌اند. ممکن است کهکشانها سرانجام بتوانند به یک تک‌سیاهچاله بریند. شواهدی وجود دارد که یک سیاهچاله با جرم 10^6 ستاره در نزدیکی مرکز کهکشان ما (راه‌شیری) وجود دارد و به قیمت ستاره‌های اطراف رشد می‌کند.

این همه تاریخ گذشته است، که نسبت عام و مشاهدات اخترشناختی درباره آن توافق دارند. اما بعداً چه اتفاقی می‌افتد؟

یک عالم ایده‌آل

انبساط عالم با چیزی مانند انفجار آغاز شد، ولی نیروی جاذبه گرانشی که می‌خواست مواد ناشی از انفجار را در کنار یکدیگر نگه‌دارد در برابر پخش شدن این مواد در فضایی هر چه بزرگتر مقاومت می‌کرد. ما سه سناریوی اصلی را برای آینده توصیف کرده‌ایم. اینکه کدام یک رخ خواهد داد بستگی به این دارد که در واقع چقدر ماده در عالم وجود دارد، که هنوز نامعلوم است.

۱. اگر ماده موجود بسیار کم باشد (و اگر آنچه را می‌توانیم ببینیم منظور کنیم در واقع بسیار کم است)، نیروی جاذبه آن برای دگرگون ساختن روند کارها بسیار ضعیف است، انبساط همچنان ادامه می‌دهد، و فضا خمیدگی منفی دارد، که مستلزم اندازه نامتناهی است.
۲. اگر ماده موجود بسیار زیاد باشد (و دلایلی وجود دارد که نشان می‌دهد نمی‌توانیم همه آنچه را که وجود دارد ببینیم)، نیروی جاذبه برای اینکه روند انبساط دگرگون و رمبش تا اندازه کوچک به وجود آید کافی است. این سناریو با خمیدگی مثبت فضا متناظر است، که فضای سه‌بعدی ما را، تا اندازه‌ای مانند سطح دوبعدی زمین، متناهی می‌سازد.
۳. همچنین ممکن است که چگالی ماده درست در مرز میان این دو شق باشد، اگرچه که اگر چنین باشد کاتوره‌ای مبارک است. در این حالت عالم برای همیشه منبسط می‌شود، ولی با آهنگی که دائماً کاهش می‌یابد و در زمان کافی به صفر نزدیک می‌شود. فضا تخت خواهد بود، که اقلیدس و هر کس دیگر تا عصر جدید آن را مسلم می‌دانستند، و اندازه نامتناهی خواهد داشت.

رفتار آنتروپی در این سناریوها چگونه است؟ به این پرسش نخست به‌گونه‌ای می‌پردازیم که گویی فقط دو حالت وجود دارد: عالم نامتناهی که به شکل نامحدود منبسط می‌شود، و عالم متناهی که می‌ریمد. قبل از این کار می‌خواهیم مثالی از عالم منبسط‌شونده "ایده‌آل" بدهیم که در آن چگالی آنتروپی در تمام مدت یکسان می‌ماند، تا به‌عنوان نوعی مبنای برای عالم واقعی به‌کار رود. عالم ایده‌آل ما عالمی خواهد بود که شامل تابش است و در اصل هیچ ماده‌ای ندارد، و چون آنتروپی و انرژی تابش برای عالمهای واقعی و همین‌طور مجازی مهم است، ابتدا بعضی از اصول ترمودینامیک تابش را مرور خواهیم کرد.

در فصل ۱۰ تابش جسم سیاه، تابش در تعادل دمایی با ماده را بررسی کردیم. چنین تابشی یک طیف انرژی مشخصه دارد، که به دما بستگی دارد ولی به ویژگیهای خاص نوع ماده‌ای که آن را گسیل و دوباره جذب می‌کند، بستگی ندارد. در فصل ۱۴ دیدگاه کوانتوم مکانیکی تابش الکترومغناطیسی را توصیف کردیم: اگرچه چنین تابشی طول‌موجها و بسامدهای گوناگون دارد، ویژگیهایش با ویژگیهای امواج "عادی" یکسان نیست. در عوض ویژگیهای موج را با ویژگیهای شبیه ویژگیهای ذرات ماده که در سرعتهای بالا حرکت می‌کنند، ترکیب می‌کند. موجودات ذره‌مانند تابش الکترومغناطیسی، که هر کدام حامل مقدار معینی انرژی هستند، "فوتون" نامیده می‌شوند و ویژگیهایی مشترک با مولکولهای گاز دارند. بنابراین می‌توانیم مجموعه‌های فوتونها را با مجموعه‌های مولکولهای گاز، هم به هنگامی که در تعادل اند و هم به هنگامی که در تعادل نیستند، به‌نحوی سودمند مقایسه کنیم و آنها را با هم بسنجیم.

مولکولها در مقابل فوتونها

۱. مولکولهای همونوع می‌توانند انرژیهای جنبشی متفاوت داشته باشند زیرا می‌توانند در سرعت‌های متفاوت حرکت کنند. در مقابل، فوتونها همه با یک سرعت (c، سرعت نور) حرکت می‌کنند، ولی می‌توانند انرژیهای متفاوت داشته باشند زیرا می‌توانند بسامدهای متفاوت (یا، از طرف دیگر، طول‌موجهای متفاوت) داشته باشند.
۲. در مجموعه‌ای از مولکولها در یک دمای معین، توزیع خاصی از سرعت، توزیع ماکسول-بولتزمان، وجود دارد، که بیشترین آنتروپی را دارد و بنابراین به‌طور قطع محتملتر از هر توزیع دیگر است. این توزیع مربوط به زمانی است که تعادل فرارسیده باشد. همه توزیعهای دیگر آنتروپی کمتری دارند. همچنین، در مجموعه‌ای از فوتونها موجود در کوره‌ای با دمای معین توزیع خاصی از بسامدهای فوتون، توزیع جسم سیاه، وجود دارد، که بیشترین آنتروپی را دارد و بنابراین به‌طور قطع محتملتر از هر کدام دیگر است. این توزیع مربوط به زمانی است که تعادل فرارسیده باشد. باز هم، همه توزیعهای دیگر آنتروپی کمتری دارند.
۳. اگر دو ظرف مجزا از مولکولها داشته باشیم، که هر کدام در تعادل ولی در دو دمای متفاوت باشند، هر کدام توزیع ماکسول-بولتزمان را در دمای خود خواهند داشت. اگر این دو ظرف را در کنار هم بگذاریم، دیواره‌های میان آنها را برداریم، و بگذاریم گازها مخلوط شوند، در ابتدا در مخلوط یک توزیع ماکسول-بولتزمان نخواهیم داشت: مجموع دو توزیع ماکسول-بولتزمان متناظر با دماهای متفاوت مانند توزیع ماکسول-بولتزمان در یک دمای معین نیست. ولی با گذشت زمان، برخوردهای میان مولکولها انرژی را منتقل و باز توزیع خواهند کرد تا افزایشی در آنتروپی رخ دهد و یک توزیع ماکسول-بولتزمان با دمای متوسط فراهم آید. اگر دو کوره جداگانه داشته باشیم، که هر کدام در تعادل ولی در دمای متفاوت باشند، هر کدام یک توزیع جسم سیاه از فوتونها در دمای خودش خواهد داشت. اگر این دو کوره را در کنار هم بگذاریم، دیواره‌های میان آنها را برداریم، و بگذاریم فوتونها مخلوط شوند، یک توزیع جسم سیاه در مخلوط خواهیم داشت. با گذشت زمان، جذب و بازگسیل تابش به‌وسیله دیواره‌ها انرژی تابشی را بازتوزیع خواهد کرد و یک افزایش آنتروپی و یک توزیع جسم سیاه با یک دمای متوسط فراهم خواهد آورد.
۴. انرژی انتقالی متوسط یک مولکول در توزیع تعادلی (ماکسول-بولتزمان) $\frac{3}{2}kT$ است. زیرا قضیه همپاری تقریب بسیار خوبی برای انرژی انتقالی مولکولهای گاز است. انرژی متوسط فوتونها در یک توزیع تعادلی (جسم سیاه) kT است. این مطلب با وجود شکست قضیه همپاری در مورد فوتونهای با بسامد زیاد صادق است.

۵. انرژی کل مجموعه‌ای از مولکولهای گاز هم به دما و هم به تعداد مولکولهای مجموعه بستگی دارد، ولی انرژی کل تابش در یک کوره فقط به دما بستگی دارد. می‌توان تعداد مولکولهای درون یک ظرف را با افزودن بیشتر مولکول تغییر داد. تعداد فوتونهای درون یک کوره را فقط با تغییر دما می‌توان تغییر داد.

آنتروپی در عالم "ایده‌آل"

حال به مثال خود از عالم در حال انبساط "ایده‌آل" برمی‌گردیم و این بحث را که چگالی آنتروپی آن همیشه یکسان خواهد ماند، کامل می‌کنیم. تابش ریزموج را، که می‌توان آن را در فضا آشکارسازی کرد و دارای طیف انرژی جسم سیاه در دمای 2.7K است، توصیف کرده‌ایم. این تابش که زمانی گرم بوده است، و در یک مرحله اولیه گرمتر عالم در تعادل گرمایی با ماده بوده است، طول موجی داشته که از آن مرحله اولیه تاکنون متناسب با انبساط افزایش یافته است، و در نتیجه از 3000K تا 2.7K سرد شده است. این تنها تابش موجود در فضا نیست: تابش از ستاره‌ها، که دماهای سطحی آنها در حدود 5000K تا 10000K هستند، و تابش فروسرخ از ستاره‌های "کوتوله" و سیاره‌های مانند سیاره ما نیز وجود دارد.

اما، فرض کنید که تنها انرژی در عالم فقط این تابش جسم سیاه 2.7K باشد: هیچ تابش دیگر و هیچ ماده‌ای (بجز یک جفت ستاره کوچکی که ما وارد می‌کنیم تا به‌عنوان نشانگرهای انبساط به‌کار روند) وجود ندارد. هنگامی که این عالم فرضی منبسط می‌شود، دما به تناسب افت می‌کند: نظریه نسبیت عام نشان می‌دهد که هنگامی که فاصله میان این دو ستاره مینا با انبساط دو برابر می‌شود، هر طول موج در تابش جسم سیاه دو برابر می‌شود. این تابش شکل تابش جسم سیاه را حفظ می‌کند، ولی دمایش به نصف کاهش می‌یابد. آنتروپی تابش با انبساط چگونه تغییر می‌کند؟ اگر آنتروپی را در حجم ثابتی، مثلاً حجم 10^6 سال نوری مکعب، محاسبه می‌کردیم، در نتیجه سرد شدن، کاهش می‌یافت. ولی اگر انبساط حجم مینا را که باید برای محاسبه چگالی به‌کار ببریم، به حساب آوریم — و اگر فاصله میان دو ستاره مینا دو برابر شود، آن حجم باید هشت (۲۳) برابر منبسط شود — آنتروپی در آن حجم منبسط شده بدون تغییر می‌ماند.

چنین عالمی، که همیشه در حال انبساط است، هرگز به‌نوع حالت تعادل مورد نظر کلاؤسیوس نمی‌رسد. دما هرگز از کاهش باز نمی‌ماند، هر دو برابر شدن فاصله میان دو ستاره مینا آن را نصف می‌کند، ولی در هر مرحله چگالی آنتروپی بیشترین مقدار ممکن را در آن لحظه دارد، و هیچ کاری نمی‌توان برای افزایش آن انجام داد. این یک "گرما مرگی" است، اگرچه دقیقاً همان نیست که کلاؤسیوس پیش‌بینی کرده بود.

از ترمودینامیک تابش جسم سیاه می‌توان نشان داد که در حالی که چگالی آنتروپی چنین عالمی

طی انبساط یکسان می ماند، چگالی انرژی تابش جسم سیاه در آن افت می کند. این انرژی از دست رفته در جای دیگری جلوه گر نمی شود؛ این مثالی از نقض، بقای انرژی در نظریه نسبیت عام را نشان می دهد.

انبساط یا انقباض

اکنون باید آنچه را که در صورت رمبش عالم در آینده می تواند رخ دهد از آنچه که در صورت ادامه انبساط به طور نامجدود می تواند رخ دهد، تمیز دهیم.

اگر چگالی جرم نسبت به انرژی به اندازه کافی زیاد باشد تا عالم را از نظر اندازه متناهی (با خمیدگی مثبت) سازد، در نقطه ای در آینده عالم شروع به انقباض خواهد کرد. هنگامی که چنین شود، طول موجهای تابش کوتاه خواهند شد و دمای تابش افزایش خواهد یافت. عالم هر چه کوچکتر شود، گرمتر خواهد شد. این توصیف شبیه بازگشت به حالت اولیه مهبانگ، و بنابراین بازگشت به عالم کم انرژی اولیه است. بنابراین اگر قرار باشد این وضع پیش بیاید، آنتروپی باید کاهش یابد، که به معنی شکست قانون دوم است. اگر جهت زمان را افزایش آنتروپی تعیین کند، به نظر می رسد که زمان، به یک معنی، به عقب بر خواهد گشت. در واقع، بعضی از فیزیکدانها این را یک امکان در نظر گرفته اند، ولی نظر اکثریت این است که کاهش آنتروپی رخ نخواهد داد، و آنتروپی حتی طی رمبش به افزایش ادامه خواهد داد. این موضوع بیانگر آن است که عالم دقیقاً از رفته باز نمی گردد، اگرچه هر چه کوچکتر شود گرمتر می شود، و بنابراین حالت نهایی که در رمبش فرامی رسد نامنظمتز از حالت اولیه و آغاز انبساط خواهد بود.

ما درباره آنتروپی فوق العاده زیاد سیاهچاله بحث کردیم. یک فرضیه نظری درباره رمبش عالم، که اخیراً پیشنهاد شده، این است که اندازه سیاهچاله های تشکیل شده در دوران انبساط، طی رمبش رشد می کند، که در نتیجه آنتروپی کل هر چیز افزایش می یابد. این رشد از چند عامل، مانند جذب ماده و انرژی تابشی از بیرون و ادغام سیاهچاله ها برای تشکیل سیاهچاله های بزرگتر، ناشی می شود. سرانجام، بر طبق این فرضیه، یک سیاهچاله غول آسا با آنتروپی بسیار زیاد باقی خواهد ماند، که بعد از آن انبساط جدیدی از عالم می تواند آغاز شود.

اگر قرار باشد عالم به یک رشته انبساط، رمبش، و بازانبساط، و در حالی که آنتروپی هرگز کاهش نیابد، بپردازد، به گونه ای عمل خواهد کرد که گویی یک گلوله پلاستیکی بالا و پایین می جهد، در حالی که ارتفاع هر جهش پی در پی کاهش می یابد ولی آنتروپی هرگز کاهش نمی یابد در حالی که انرژی جنبشی توپ جهنده بر اثر اصطکاک به افزایش دما تبدیل می شود.

در عالم در حال انبساط متناهی، فرایندی نمی شناسیم که بتواند سبب کاهش آنتروپی شود.

اما ممکن است پرسشهایی درباره اجتناب ناپذیری گرما مرگی پیش بیاید.

مفهوم کلاسیوس از گرما مرگی بر مبنای تشابه میان عالم و یک دستگاه متناهی، با مقدار

معینی ماده و انرژی، بود. در چنین دستگاهی، بدون شک هنگامی که تعادل فرامی‌رسد یک آنتروپی بیشینه محدود وجود دارد، و هنگامی که این آنتروپی فرامی‌رسد ظرفیت تغییر بیشتر از بین می‌رود. هیچ تغییر دما، یا فشار، یا هر ویژگی دیگری ممکن نیست.

اما عالمی نامتناهی با انبساط بی‌پایان با یک دستگاه متناهی بسته از جنبه‌های مهمی فرق دارد. نخست، هیچ حالت نهایی، هیچ دمای نهایی، هیچ فشار نهایی، و هیچ حالت تعادل نهایی اصلاً وجود ندارد. تغییر به صورت نامحدود ادامه می‌یابد. دوم، نقض بقای انرژی کاربردپذیری قانون دوم را زیر سؤال می‌برد.

عالم واقعی در حال انبساط

عالم واقعی مانند عالم "ایده‌آل" فقط حاوی تابش جسم سیاه تمیز و مرتب نیست. ماده و همین‌طور تابش وجود دارد، و تابش، تابش جسم سیاه مربوط به یک دما نیست بلکه مخلوطی از تابشهای مختلف است. تابش ریز موج $2.7K$ باقیمانده از مهبانگ وجود دارد، و سپس تابش ناشی از همه ستاره‌ها، که دماهای سطحی گوناگون در حدود 5000 تا $10000K$ دارند، و همین‌طور ستاره‌های کوتوله و سیاره‌ها با دماهای کمتر که در گسترهٔ فروسرخ تابش می‌کنند، وجود دارد.

البته این راه دیگر گفتن این مطلب است که عالم در تعادل دمایی نیست. مقداری از ماده درون آن گرم است، و مقداری سرد، و تابشی که آشکار می‌سازیم این توزیع دمای عدم تعادل را نشان می‌دهد. در حالی که انتظار داریم هر دستگاه متناهی سرانجام به تعادل برسد، عالم در حال انبساط احتمالاً به آن نمی‌رسد. با رقیق شدن هر چه بیشتر ماده و انرژی، برخوردهای ناگهانی میان مولکولهای مختلف، یا میان مولکولها و فوتونها، که در یک دستگاه متناهی رسیدن به تعادل را ممکن می‌سازد، به ندرت رخ می‌دهد.

تابش جسم سیاه $2.7K$ این نکته را نشان می‌دهد. این تابش سردتر از ماده با دمای متوسط است، ولی در طول عمر عالم به تعادل دمایی با ماده نرسیده است. مادهٔ بسیار کم، و با توان جذب بسیار کم، برای برخورد با فوتونها وجود دارد. هر فوتون تابشی که ما با ابزارهایمان در اینجا روی زمین آشکار می‌سازیم، از زمانی که دمای عالم $3000K$ بود، تقریباً 700000 سال بعد از آغاز آن، تاکنون بی‌وقفه در فضا حرکت کرده است.

سرانجام ماده

دلایل قوی برای وجود سیاهچاله‌ها در عالم وجود دارد. پس فرض می‌کنیم که اکنون در دورانی هستیم که در آن سیاهچاله‌ها، با افزایشهای آنتروپی شدید ناشی از آن شکل می‌گیرند.

قبلاً گفتیم که امکان دارد سیاهچاله‌هایی وجود داشته باشند که سرانجام به اندازه یک کهکشان بشوند. گفتیم که ستاره‌ها به صورت کاتوره‌ای در فضا پخش نشده‌اند بلکه به صورت کهکشانهایی با 10^{11} ستاره سازمان یافته‌اند. اکنون روشن است که خود کهکشانها نیز به صورت کاتوره‌ای پخش نشده‌اند بلکه به صورت ابرکهکشانها سازمان یافته‌اند، و دست کم ممکن است که حتی اینها بخشهایی از یک کل بزرگتر باشند. این مطلب بیانگر آن است که ممکن است منطقاً میان تاریخچه‌های دیگر سیاهچاله‌های کهکشانی فرق بگذاریم.

سیاهچاله‌ها انرژیهای خود را سرانجام، اگرچه با آهنگهایی به صورت باور نکردنی کم، به بیرون تابش می‌کنند. سیاهچاله‌ای با جرم ستاره‌ای، با دمای $10^{-7}K$ ، توان تابشی 10^{-24} وات و طول عمر 10^{66} سال دارد. سیاهچاله‌های با اندازه کهکشانی، با جرمهای 10^{11} برابر بیشتر، 10^{33} برابر بیشتر عمر خواهند کرد. اما در مقیاس زمانی بزرگ، سیاهچاله‌های کهکشانی ممکن است به سبب جاذبه گرانشی خود با هم جمع شوند و قبل از آنکه فرصتی برای ناپدید شدن داشته باشند برای تشکیل سیاهچاله‌های ابرکهکشانی در هم ادغام شوند، و فرایند ادغام ممکن است تا فراتر از آن مرحله ادامه یابد، و سیاهچاله‌هایی با جرمهای دائماً فزاینده تشکیل شوند. در عالمی با اندازه بینهایت و چگالی یکنواخت، مقدار نامتناهی ماده وجود دارد، و اگر اصلاً سیاهچاله‌ها وجود داشته باشند، تعداد نامتناهی آنها بینهایت است. عالم دارای خمیدگی منفی برای همیشه انبساط می‌یابد. در چنین عالمی اجسام به اندازه کافی دور از هم هرگز نمی‌توانند به یکدیگر برسند، پس حتی اگر تابش سیاهچاله‌ها آنها را از میان نبرد، ادغام سیاهچاله‌ها زمانی پایان خواهد یافت. در حالی که عالم بینابینی، با خمیدگی صفر، نیز همواره منبسط می‌شود، آهنگ انبساط با گذشت زمان کند می‌شود، و سرانجام اجسام درون آن دیگر از یکدیگر دور نمی‌شوند. در چنین شرایطی، تداوم ادغام نامحدود سیاهچاله‌ها را نمی‌توان رد کرد.

پس ما دو امکان دیگر داریم:

۱. سیاهچاله‌ها، سریعتر از آنکه به صورت انرژی تابشی ناپدید شوند، در هم ادغام شوند.
۲. سیاهچاله‌ها، سریعتر از آنکه بتوانند ادغام شوند، به صورت انرژی تابشی ناپدید شوند.

شق اول ابدأ بیانگر هیچ گرما مرگی نیست. بکنشتین^۱ نشان داده است که آنتروپی سیاهچاله متناسب با مجذور جرم است: هنگامی که دو سیاهچاله ادغام می‌شوند، آنتروپی کل، به جای دو برابر، چهار برابر آنتروپی هر تک سیاهچاله است. یک تحلیل ریاضی مشروح نشان می‌دهد که چگالی آنتروپی در عالمی با سیاهچاله‌هایی که به طور نامحدود ادغام می‌شود بدون هیچ حدی افزایش می‌یابد. هیچ مقدار بیشینه نهایی برای آنتروپی وجود نخواهد داشت.

اگر شق دوم را داشته باشیم، و سیاهچاله‌ها به صورت تابش درآیند، عالمی کمی شبیه مدلی که قبلاً در نظر گرفتیم، ولی با یک اختلاف، داریم. چون دمای سیاهچاله با تغییر جرم تغییر می‌کند، تابش کل ایجاد شده به وسیله سیاهچاله‌ها و در طی عمر آنها، تابش جسم سیاه نیست؛ این تابش به یک دما مربوط نمی‌شود. عالم در بیشینه چگالی آنتروپی خود نخواهد بود، بلکه در روند عادی رویدادها راهی برای رسیدن به آنجا ندارد.

دخالت انسان

زندگی نمی‌تواند تداوم یابد مگر اینکه بتواند فرایندهای افزایشدهنده آنتروپی را، که شرط لازم، و نه کافی، برای ادامه زندگی‌اند، تقویت کند. سناریوهای بسیار زیادی — جنگها، بلاهای طبیعی، فاجعه‌های زیست‌محیطی از جمله افتادن زمین در دام یک سیاهچاله ولی نه محدود به آن — وجود دارند که می‌توانند زندگی را قبل از آنکه یک گرما مرگی به آن خاتمه دهد، محو کنند. ولی فرض کنید می‌توانیم از همه این فاجعه‌ها با انتخاب آگاهانه و فناوری هوشمندانه جلوگیری کنیم: اگر نسل انسان تا مرحله دیرین انبساط عالم باقی بماند چه امکاناتی در مقابل او قرار خواهد گرفت؟ آیا می‌توانیم فرایندهای افزایشدهنده آنتروپی را برای تداوم نامحدود خودمان بیابیم؟ آیا می‌توانیم، برای مثال، سیاهچاله‌ها را جمع، و آنها را به اندازه کافی نزدیک یکدیگر کنیم به گونه‌ای که بتوانیم به هنگام ادغام از افزایش آنتروپی آنها استفاده کنند؟

اکنون داریم وارد قلمرو داستانهای علمی تخیلی می‌شویم، ولی فراموش نکنید که گاهی افسانه علمی به حقیقت علمی تبدیل می‌شود. فیزیکدانان درباره راه‌حلهای ممکن برای گرما مرگی فکر کرده‌اند. یک بازنگری جدید به وسیله استیون فراوتشی^۱ اخترفیزیکدان به این نتیجه می‌رسد که سایر رویدادهای مخربتر افزایشدهنده آنتروپی احتمالاً ماده را به یک حالت نهایی تغییرناپذیر خواهند برد، و در نتیجه زندگی، بدون توجه به میزان هوشمندی فناوری ما، سرانجام به پایان خواهد رسید.

پس به نظر می‌رسد که با وجود نگرشهای جدید مکانیک کوانتومی و نسبیت، نتیجه‌گیری ناخوشایند قانون دوم درباره آینده در قرن نوزدهم خیلی غلط نیست. اینکه آیا این مطلب مایه ناامیدی است یا بی‌اعتنایی، پرسشی است که پاسخ دادن به آن را به دیگران واگذار می‌کنیم.

سخن آخر

در این کتاب سعی کردیم چهار کار انجام دهیم. اول آنچه را که قوانین ترمودینامیک می‌گویند توضیح دادیم. اشاره کردیم که این قوانین چند چیز—یعنی هر چیزی را که شامل نابودی یا تولید انرژی یا کاهش آنتروپی باشد—ممنوع می‌کنند و بقیه را مجاز می‌دارند. همچنین به آنچه محدودیت اصلی ترمودینامیک است، اشاره کردیم: این علم نمی‌تواند در مورد چگونگی و زمان وقوع چیزهایی که مجاز می‌دارد چیزی بگوید.

دوم، نشان دادیم که چرا این قوانین از ویژگیهای مولکولی ماده پیروی می‌کنند. کشف بقای انرژی مستقیماً از این فکر که ماده از مولکولهای در حال حرکت ساخته می‌شود، نتیجه شد. آنتروپی، که در ابتدا به عنوان یک ویژگی ماکروسکوپی ماده و بدون هیچ معنای شهودی روشن کشف شد، از طریق یک دیدگاه مولکولی که مستقیماً به احتمالات نسبی حالت‌های گوناگون مجموعه مولکولها مربوط شود، آسانتر درک می‌شود. قانون افزایش آنتروپی یک عبارت تقریباً بدیهی است: اگر فرصت داده شود، مجموعه‌های مولکولها، مانند دسته‌های بر خورده ورق، در حالت‌های محتملتر خواهند بود تا در حالت‌های کم‌احتمال‌تر. همچنین نشان دادیم که اثبات کامل قوانین ترمودینامیک از طریق نظریه جنبشی-مولکولی چقدر سخت بوده است. در قرن نوزدهم، هنگامی که این قوانین تبیین شدند، هیچ نظریه دقیقی برای چگونگی حرکت مولکولها وجود نداشت، و حتی حالا، با وجود آن چیزی که ما به شدت معتقدیم نظریه درستی برای مولکولهاست—یعنی مکانیک کوانتومی—هنوز مسائل حل نشده و حتی پارادوکسهایی در راه توجیه رضایتبخش این قوانین وجود دارد.

سوم، گستره شگفت‌انگیزی از کاربردهای این قوانین را نشان دادیم: کاربردهایی در فیزیک، شیمی، زیست‌شناسی، و زمین‌شناسی؛ در کارکرد یخچالها و موتورهای خودرو؛ در استخراج آهن از

کانه‌هایش و در ساخت الماسها؛ در فرایندهای عملکرد ماهیچه‌ها و کلیه‌ها؛ در موازنه انرژی زمین و چیزهایی که ممکن است آن‌را به هم بزنند؛ و در خیلی چیزهای دیگر.

چهارم، بحث کردیم که چگونه علم قرن بیستم هر دو قانون ترمودینامیک را تغییر داده است، اثبات آنها را بر مبانی مولکولی آسانتر کرده است، و کاربردپذیری آنها را تا اخترشناسی و کیهانشناسی گسترش داده است. مکانیک کوانتومی علاوه بر آنکه یک نظریه مولکولی بهتر از قوانین نیوتون به وجود می‌آورد، بعضی ابهامهای مفهوم مولکولی آنتروپی را برطرف و ناپدید شدن آن در دماهای بسیار پایین را توجیه می‌کند. کمی پس از آنکه مفهوم انرژی و بقای آن به‌عنوان یکی از اساسیترین اصول علم حفظ شد، نظریه نسبیت خاص مفهوم آن‌را تغییر داد. در نظریه جدید انرژی با کمیت‌های فیزیکی دیگری که قبلاً مستقل از انرژی در نظر گرفته می‌شدند، مانند جرم و تکانه، به‌عنوان یک جزء یک موجود ریاضیاتی به نام تانسور ترکیب می‌شود. تانسوریک راه توصیف تراکم‌های موضعی این کمیت‌های فیزیکی است، و در نظریه نسبیت عام مسئول آن چیزی است که ما زمانی آن‌را نیروهای گرانشی می‌نامیدیم ولی اکنون خمیدگی فضا می‌نامیم. پس انرژی، در تجسم جدیدش، اهمیت اساسیش را حفظ می‌کند، ولی بر مهمترین ویژگی آن، فناپذیری، ابری سایه افکنده است. در مسائلی که انبساط عالم باید به حساب آورده شود، انرژی لازم نیست بقا داشته باشد.

می‌توان با گفتن این مطلب سخن را کوتاه کرد که ترمودینامیک چیزی برای گفتن درباره هر چیز دارد ولی به‌ما همه چیز را درباره هر چیز نمی‌گوید.

تاریخچه ترمودینامیک داستان نظریه‌هایی است که زمانی به‌عنوان اوج پیشرفت علمی در نظر گرفته می‌شدند و دیگر نظریه‌ها آنها را از دور خارج کردند و جانشین آنها شدند. ممکن است پرسیده شود که هر چیزی که علم کشف کرده است آیا در معرض آزمون زمان دوام خواهد آورد. نمی‌توانیم عکس آن‌را تضمین کنیم، ولی می‌توانیم میان آن مفاهیم علمی مانند نظریه فلورزیستون یا نظریه کالریک (که هر دو در فصل ۳ بررسی شدند) که ناپود شده، و فقط یک یا دو نشان در واژگان این حوزه باقی‌گذارده‌اند، و آنهایی که جانشین پیدا کرده‌اند ولی از دور خارج نشده‌اند، فرق بگذاریم. از میان دسته دوم مکانیک نیوتونی را برمی‌شماریم. که اکنون به‌عنوان تقریبی برای اجسام با حرکت کند و اندازه متوسط شناخته می‌شود ولی هنوز رهیافت برگزیده است، و همین‌طور قانون اول در شکل قرن نوزدهمی آن، که هنوز اکثریت بزرگ کاربردهای مفهوم انرژی را در بر می‌گیرد. و هنگامی که مکانیک کوانتومی، نظریه نسبیت عام، و نظریه ذرات بنیادی به‌صورت یک نظریه واحد بزرگ با هم ترکیب شوند قوانین نیوتون و ترمودینامیک قرن نوزدهم به‌طور قطع تقریباً به‌همان سودمندی همیشه در قلمروشان باقی خواهند ماند.

فیلسوفان علم سعی کرده‌اند اختلاف میان علوم طبیعی و حوزه‌های دیگر مطالعه عقلانی را با این ویژگی نظریه‌هایی که توصیف کرده‌ایم مشخص کنند: کشفهای جدید جایگزین آنها نمی‌شوند

بلکه به آنها ملحق می‌شوند. می‌گویند چنین علومی "انباشتی" اند. بعضی معتقدند که این ویژگی مرز میان "علم" و هر چیز دیگر را مشخص می‌کند.

نمی‌توانیم تضمین کنیم که ترمودینامیک هرگز دچار سرنوشت نظریه کالریک نخواهد شد، ولی می‌گذاریم اینشتین حرف آخر را بزند:

نظریه‌ای تأثیرگذارتر است که فرضهای آسانتر باشند، به انواع بیشتری از چیزها مربوط شود، و گستره کاربرد آن وسیعتر باشد. بنابراین ترمودینامیک کلاسیک تأثیر عمیقی بر من گذاشت. این تنها نظریه فیزیکی با مضمون عام است که معتقدم در چارچوب کاربرد مفاهیم بنیادی خود، هرگز سرنگون نخواهد شد.

پیوست

ابزارهای ریاضیاتی

استیون هاکنینگ، که تاریخچه مختصر زمان او برای غیرمتخصصان نوشته شده بود، می‌گوید به‌هنگام نوشتن آن به او هشدار دادند که هر معادله‌ای که او وارد می‌کند خوانندگانش را به نصف خواهد رساند. ده معادله، برطبق این هشدار، خوانندگان را به $1/10^{24}$ کاهش خواهد داد. بنابراین او خود را به $E = mc^2$ محدود کرد، که احساس می‌کرد به قدری معروف که به سختی معادله به‌شمار می‌رفت.

راجر پنروز، دانشمند دیگری که برای غیرمتخصصان می‌نویسد، این داستان را در لباسهای نوی امپراتور تکرار می‌کند، ولی با شهامت معادله‌های بسیاری را در آن می‌گنجاند. او به خواننده‌ای که به روش غیرریاضیاتی آموزش دیده چنین توصیه می‌کند: "اگر خواننده‌ای هستی که هر فرمولی شما را مرعوب می‌کند (و بیشتر مردم چنین‌اند)، من روشی را به شما پیشنهاد می‌کنم که خودم معمولاً هنگامی که سطر آزردهنده‌ای ظاهر می‌شود، اتخاذ می‌کنم. این روش، کم یا بیش، چنین است: نادیده گرفتن کامل آن سطر و پریدن به سطر واقعی بعدی متن!"

ما، در گنجاندن تعداد زیادی فرمول، همانند پنروز، با شهامت، یا بی‌باک، هستیم، ولی بیشتر احتیاط می‌کنیم که آنها فقط معادله‌های جبری باشند. بیشتر خوانندگان ما جبر را در دبیرستان خوانده‌اند، اگرچه بسیاری از آنها آن را به یاد ندارند. ما احساس می‌کنیم که چاره‌ای نداریم جز اینکه هدف‌هایمان را معین کنیم. ما این پیوست را به‌عنوان بازنگری و یادآوری آنچه زمانی جزو دانسته‌ها بوده، ارائه می‌کنیم.

اما، پیشنهاد ما به خوانندگان ناآشنا با ریاضی با پیشنهاد پنزور متفاوت خواهد بود. از معادله‌ها نبرید، یا به‌صورت گنگ به آنها خیره نشوید؛ آنها را به انگلیسی برگردانید.

برگردان ریاضیات

آنهايي که تازه با ریاضیدانها آشنا می‌شوند اغلب اظهار می‌کنند که ”من نمی‌توانم حتی حساب بانکی‌ام را نگه دارم.“ این مطلب به‌طور قطع ریاضیدانان را که در نگه‌داشتن حسابهایشان از دیگران بهتر نیستند، می‌آزارد. ریاضیات حساب یا محاسبه نیست بلکه چیز دیگری، یعنی جستجوی عمومترین و باصرفه‌ترین راه برای گفتن چیزهاست. این جستجو متأسفانه به روش صوری و مجرد گفتن چیزها به‌گونه‌ای می‌انجامد که بسیاری آنها را وحشتناک می‌یابند.

داستان مشهوری دربارهٔ جی. ویلارد گیس، فیزیکدان، شیمی-فیزیکدان، و یکی از چند دانشمند امریکایی معدود با مرتبهٔ بین‌المللی قبل از قرن بیستم وجود دارد. گیس به‌مدت سی سال یک عضو آرام و فروتن هیئت علمی دانشگاه ییل بود؛ می‌گویند که او در تمام آن مدت فقط یک سخنرانی در یک گردهمایی همکارانش ایراد کرد. در یک بحث داغ دربارهٔ اینکه کدام رشته — زبانهای کلاسیک، زبانهای جدید، یا علوم — ذهن را به بهترین وجه می‌پرورد، او بلند شد، گفت، ”آقایان، ریاضیات یک زبان است؛“ و نشست.

ما از رهنمود گیس پیروی خواهیم کرد: نه تنها ریاضیات یک زبان است، بلکه عبارتهای آن جملات کامل، با اسم، صفت، و فعل، و اجزای دیگر گفتارند. معادله مثالی از یک جمله است: فعل همان علامت تساوی است. اعداد اسمهای معادله هستند، که بعضی از آنها معلوماند، مانند ۷ یا ریشهٔ دوم ۲ ، و بعضی هنوز معلوم نیستند (مانند x و y)، ولی می‌توان امیدوار بود، که به‌زودی معلوم شوند. درست همان‌طور که یک حرف ربط، مانند ”و“، دو اسم، مانند ”جک“ و ”جیل“ را به هم ربط می‌دهد و نام جدید ”جک و جیل“ را می‌سازد، نمادهای محاسباتی $+$ ، $-$ ، \times ، و $/$ (برای تقسیم) اعداد جدیدی را از چند عدد دیگر می‌سازند. ما معمولاً از این قرارداد جبری پیروی خواهیم کرد، که از علامت \times برای ضرب بجز در جایی که کاربرد آن از سوءتعبیر جلوگیری کند، استفاده نکنیم. هنگامی که دو عدد کنار هم نوشته می‌شوند، مثلاً در xy یا $۹z$ ، ضرب فرض شده است. تقسیم، با استفاده از $/$ ، به‌صورت یک کسر نوشته خواهد شد، مثلاً در $۱۰/۲ = ۵$. جزء دیگر گفتار که به‌کار خواهیم برد دقیقاً یک صفت نیست، که کیفیتی متعلق به یک اسم را (مثلاً در ”گرهٔ سیاه“) مشخص کند، بلکه عاملی است که یک عدد را به دیگری تبدیل می‌کند. چنین جزء گفتار را عملگر می‌نامیم. مثالها عبارت‌اند از ”گرفتن ریشهٔ دوم“، با نماد $\sqrt{\quad}$ ، ”ضرب عدد y در خودش“، با نماد 2y ، و مانند آن. یک مثال کاملاً کلامی عملگر میشوند نا است که یک صفت مانند متمایز یا سخاوتمند را به‌عکس آن تبدیل می‌کند.

زمانی که هم‌ارزیهای میان “زبان” و “ریاضیات” درک می‌شود، برگردان یک معادله با نمادهایش به یک عبارت کلامی کار ساده‌ای است. هر بار که به یک معادله برمی‌خوریم خواننده باید سعی کند آن را “برگرداند”. این روش را با چند معادله که در این کتاب به‌کار می‌بریم روشن می‌سازیم

$$\frac{1}{3}mv^2 = \text{انرژی جنبشی}$$

این معادله با استفاده از واژه‌ها به‌جای نمادها در طرف چپ کمتر ترسناک به‌نظر می‌رسد. این معادله به‌ما می‌گوید که برای محاسبه “انرژی جنبشی”، هر چه که هست باید سرعت را مجذور کنیم، حاصل را در جرم ضرب کنیم، و نصف حاصلضرب را به‌دست آوریم. برای سرعت ۳ متر در ثانیه و جرم ۸ کیلوگرم، انرژی جنبشی ۳۶ ژول به‌دست می‌آید. یک‌گانه‌ای که در اینجا به‌کار بردیم، متر، ثانیه، و ژول، در این معادله نیستند ولی باید به‌وسیله کار بر آورده شوند. معادله

$$P = \frac{NkT}{V}$$

به پیچیدگی هر یک از معادلاتی است که به‌دست آورده‌ایم. این معادله فشار P گاز “کامل” را به چهار کمیت دیگر ربط می‌دهد که عبارت‌اند از: تعداد مولکولهای N گاز، دمای T (آنچه دمای مطلق نامیده می‌شود)، حجم V که گاز را در بردارد، و سرانجام یک ثابت k ، عددی که در همه گازها یکسان است ولی مقدار عددی آن به یک‌گانه‌های اندازه‌گیری P ، V ، و T بستگی دارد. در یک‌گانه علمی بین‌المللی، P برحسب پاسکال اندازه‌گیری می‌شود (فصل ۴ را ببینید)، V به مترمکعب، و T به کلوین، و k برابر با 1.38×10^{-23} ژول بر کلوین است. با دانستن مقدار k ، اگر N ، T ، و V معلوم باشند، می‌توان P را محاسبه کرد. به‌همین ترتیب، ممکن است P ، N ، و T را بدانیم و V را محاسبه کنیم. برای نشان دادن اینکه اکنون V کمیتی “نامعلوم” است می‌توان این معادله را برطبق قواعد جبر دوباره نوشت:

$$V = \frac{NkT}{P}$$

در هر مسئله‌ای که به محاسبه یک مقدار عددی نیاز است، کاربر باید بداند که از چه یک‌گانه‌هایی استفاده کند تا یک پاسخ مناسب به‌دست آورد. نباید فاصله به مایل را همراه با سرعت به متر بر ثانیه به‌کار برد. انتخاب یک‌گانه به دقت نیاز دارد: برای مثال، فشار ممکن است به اتمسفر، پوند بر اینچ مربع، میلیمتر جیوه، یا پاسکال باشد.

علاوه بر اینکه می‌توان از ریاضی به کلام برگردان کرد، از کلام به ریاضی نیز می‌توان برگردان کرد. مسئله کلامی زیر را در نظر بگیرید. خودرویی با سرعت ۴۰ مایل بر ساعت حرکت می‌کند.

در ۱ ساعت، یا ۲٫۵ ساعت، یا ۷ ساعت چه مقدار حرکت خواهد کرد؟ پاسخها آسانند: ۴۰ مایل، ۱۰۰ مایل، و ۲۸۰ مایل. معادله چنین است:

$$d = 40t$$

که در آن d فاصله طی شده، و t زمان سپری شده است.
شکل کلی‌تر این معادله چنین است

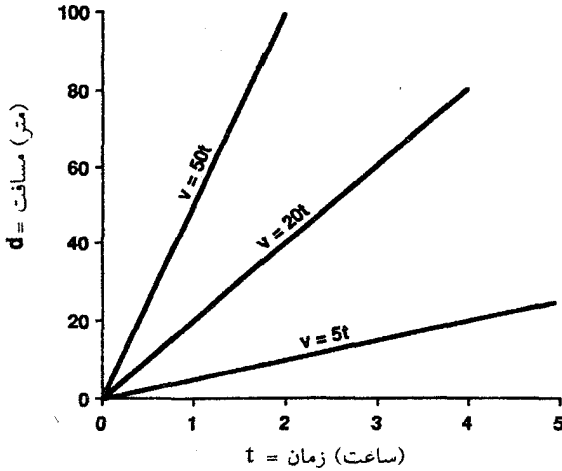
$$d = vt$$

که در آن v سرعت خودروست. (اینکه نماد جبری هر کمیت باید حرف اول واژه آن باشد، یک حکم صددرصد قطعی نیست. نماد v بنابر عادت برای *velocity* (سرعت) به‌کار می‌رود، در بارهٔ فرق بین اندازهٔ سرعت و سرعت در فصل ۱۵ بحث شده است.) جمله‌های این معادله، d ، v ، و t ، بسته به مسئله و متن، مقادیر عددی متفاوتی می‌گیرند. همان‌طور که مسئله در ابتدا در قالب کلمات بیان شد، هنگامی که مقادیر گوناگون t در نظر گرفته می‌شوند، v یکسان می‌ماند، و مقادیر متفاوت d برطبق آن تعیین می‌شود. سرعت v را پارامتر می‌نامند: v می‌تواند در مسائل مختلف مقادیر مختلف داشته باشد ولی در یک مسئلهٔ خاص معمولاً یکسان خواهد ماند. مسافت d و زمان t را متغیر می‌نامند؛ هنگامی که خودرو حرکت می‌کند زمان می‌گذرد، و لذا هم d و هم t دائماً از صفر تا مقادیر هر چه بیشتری تغییر می‌کنند. پس این معادله رابطه‌ای میان دو متغیر d و t بیان می‌کند، که می‌توان آن را به‌صورت یک نمودار رسم کرد (شکل پ-۱)

تناسب

رابطهٔ میان d و t برای خودرویی با سرعت ثابت v مثالی از تناسب است. مسافت طی شده با زمان سپری شده متناسب است، به این معنی که هنگامی که زمان دو برابر شود مسافت دو برابر می‌شود و اگر زمان پنج برابر افزایش یابد، مسافت هم پنج برابر افزایش می‌یابد. این مطلب، صرف‌نظر از مقدار سرعت v ، که ثابت تناسب نامیده می‌شود، درست است. مواقعی هست که ما از اندازه‌گیری یا به‌طور نظری می‌دانیم که حتی هنگامی که ثابت تناسب را ندانیم، یک متغیر y با متغیر دیگر x متناسب است. این رابطه را می‌توان به یکی از دو صورت زیر بیان کرد:

$$y = cx \quad \text{یا} \quad y \propto x$$



شکل پ-۱ مسافت برحسب زمان.

نمایش ترسیمی مسافتی که خودرویی با سرعت حرکت معین در طول زمان طی خواهد کرد. سه سرعت، ۵۰ مایل در ساعت، ۲۰ مایل در ساعت، و ۵ مایل در ساعت نشان داده شده‌اند. سرعت v در اینجا "پارامتر" نامیده می‌شود زیرا در هر حالت خاص ثابت می‌ماند ولی در حالت‌های دیگر مقادیر مختلفی دارد. مسافت d و زمان t را "متغیر" می‌نامند زیرا مقادیر آنها طی بحث از یک حالت خاص تغییر می‌کنند.

که ممکن است مقدار c هنوز معلوم نباشد، گرچه ممکن است امیدوار باشیم که سرانجام آن را تعیین کنیم.

اگر y با x و z با y متناسب باشد داریم:

$$z = by = b(cx) = dx \quad \text{و} \quad y = cx$$

که در آن d یک ثابت جدید، و برابر است با حاصلضرب ثابت‌های b و c .

عملگرها

عملگرهایی که "ریشه دوم می‌گیرند" و "مجذور می‌کنند" برای ما آشنا هستند. مجذور کردن یک عدد فقط به ضرب نیاز دارد، ولی "گرفتن ریشه دوم" سخت‌تر است. هر دو به کمک یک ماشین حساب علمی دستی به آسانی یکدیگرند.

عملگرها، برطبق یک دستور محاسباتی خاص، یک عدد را به دیگری تبدیل می‌کنند. معمولاً

جدول پ-۱ مقایسه x^2 و 2^x .

x	x^2	2^x
۰	۰	۱
۱	۱	۲
۲	۴	۴
۳	۹	۸
۴	۱۶	۱۶
۵	۲۵	۳۲
۶	۳۶	۶۴
۶	۴۹	۱۲۸
۸	۶۴	۲۵۶
۹	۸۱	۵۱۲
۱۰	۱۰۰	۱۰۲۴

می‌توان اثر هر عملگر را با عملگر دیگری خنثی کرد. اگر ریشه دوم یک عدد را مجذور کنیم خود را در جایی که آغاز کردیم می‌یابیم: مجذور ریشه دوم x درست همان x است. ریشه دوم مجذور x کمی مشکلتر است؛ اعداد دو ریشه دوم با مقدار عددی یکسان دارند، یکی مثبت و دیگری منفی، لذا ریشه دوم x^2 ممکن است x یا $-x$ باشد یا x . اگر ما این پیچیدگی را نادیده بگیریم و فقط ریشه دوم مثبت را در نظر بگیریم داریم:

$$\text{مجذور (ریشه دوم } x) = \text{ریشه دوم (مجذور شده } x)$$

این دو عملگر که هر کدام اثر دیگری را خنثی می‌کند، وارون نامیده می‌شوند. ما در این کتاب فقط از تعداد محدودی از عملگرهای ریاضیاتی استفاده خواهیم کرد، که عبارت‌اند از عملگر مجذور و چند عملگر "به‌توان رساندن" دیگر اعداد، عملگر ریشه دوم، عملگرهای نمایی، لگاریتم، و فاکتوریل. عملگرهای نمایی و لگاریتم وارون‌اند، و ما نخست آنها را توصیف خواهیم کرد.

رابطه $y = 2^x$ را در نظر بگیرید. این رابطه با $y = x^2$ زیاد متفاوت به نظر نمی‌رسد، ولی مراقب باشید. ما نتایج جدول پ-۱ را مقایسه می‌کنیم. 2^x نخست آهسته افزایش می‌یابد، تقریباً با x^2 پیش می‌رود، ولی به‌زودی اوج می‌گیرد و به‌سرعت بر مقدار دیگری پیشی می‌گیرد. بسیاری با این رفتار در بهره مرکب، ولی نه با نام نمایی، آشنا هستند. یک سپرده بانکی که

منظوری داریم؟ به "تجربه" با تقسیم توانهای کوچک $۱۰^۰$ در توانهای بزرگتر می توان پی برد که اگر $۱۰^{-۱}$ را به صورت $۱/۱۰^۱$ یا $۱۰^{-۴}$ را به صورت $۱/۱۰۰۰۰$ تغییر یا تعریف کنیم، تفریق نماها پاسخ درست را در این مسائل نیز می دهد. پس این کاری است که ما انجام خواهیم داد.

چون ۱۰^x با افزایش x به سرعت افزایش می یابد (رشد نمایی می یابد)، نتیجه می شود که $۱/۱۰^x = ۱۰^{-x}$ با افزایش x به همان سرعت بسیار کوچک می شود (افت نمایی می یابد). افت نمایی کاهش متناسب با زمان را در مقدار مواد پرتوزا مانند رادیوم یا دادن توصیف می کند، ولی مثال نمای منفی که ما با آن بیشتر سروکار خواهیم داشت توزیع ماکسول-بولتزمن است، که تعداد نسبی مولکولهای دارای مقادیر مختلف انرژی را به ما می دهد. این تعداد به طور نمایی به منفی نسبت انرژی مولکولی به kT بستگی دارد:

$$\epsilon \propto ۱۰^{-۰.۲۳۴۳\epsilon/kT}$$

ثابت ۰.۲۳۴۳ از استفاده از مبنای ۱۰ برای نمایش نمایی ما ناشی می شود؛ انتخاب دیگر مبنای e در زیر تشریح می شود، این ثابت را حذف می کند. نکته مهم این است که تعداد مولکولهای دارای انرژی خاص ϵ متناسب با افزایش مقدار انرژی با سرعت زیادی کاهش می یابد. بنابراین مولکولهای پراثری هر چه انرژی بیشتر باشد کمیابترند، ولی افزایش دما تعداد آنها را افزایش می دهد.

چنانکه معادله پیشگفته نشان می دهد، نماها لازم نیست همیشه اعداد صحیح باشند. منظور از نماهای کسری، مثلاً در $۱۰^{\frac{۱}{۲}}$ چیست؟ تجربه ما از دادن معنی به نماهای منفی یادآور آن است که اگر بتوانیم معنایی به چنین نماهایی اختصاص بدهیم که آنها را سودمند سازد، این کار را باید بکنیم.

مطلب را با این شرط آغاز می کنیم که این نماها هر معنایی داشته باشند، ضرب دو عدد با جمع نماها و تقسیم با تفریق نمای مخرج از نمای صورت انجام خواهد شد. این کار را با $۱۰^{\frac{۱}{۲}} \times ۱۰^{\frac{۱}{۲}} = ۱۰^۱$ امتحان می کنیم. با قاعده جمع، حاصل ضرب $۱۰^۱$ ، یا درست خود ۱۰ ، خواهد بود. ولی این درست تعریف ریشه دوم ۱۰ است. پس ما اکنون معنایی برای $۱۰^{\frac{۱}{۲}}$ ، و در واقع مقداری عددی نیز برای $۱۰^{\frac{۱}{۲}}$ داریم: ریشه دوم ۱۰ را می توان از یک ماشین حساب دستی برابر با ۳.۱۶۲۲۷۷۰۰۰ به دست آورد. با تعمیم این عمل، به هر توان ۱۰^x ، مثبت یا منفی، عدد صحیح یا عدد کسری، می توان یک معنای عددی تخصیص داد. در جدول ب-۲ مقادیر $۱۰^x = y$ را برای مقادیر گوناگون x بین -۴ و ۴ فهرست می کنیم. افزایش "نمایی" فوق العاده سریع y با افزایش x ، و کاهش فوق العاده سریع y را وقتی که x منفی می شود، می توان دید: این رفتار اخیر "منحنی نمایی منفی" مورد بحث از توزیع انرژی ماکسول-بولتزمن در فصلهای ۴، ۷، و ۱۴، را نشان می دهد.

جدول ب-۲ تابع نمایی.

$y = 10^x$		
x	نمادگذاری علمی	نمادگذاری دهدهی
-۴	10^{-4}	۰٫۰۰۰۱
-۳	10^{-3}	۰٫۰۰۱
-۲	10^{-2}	۰٫۰۱
-۱	10^{-1}	۰٫۱
۰	10^0	۱
۰٫۲	$10^{0.2}$	۱٫۵۸۵
۰٫۴	$10^{0.4}$	۲٫۵۱۲
۰٫۶	$10^{0.6}$	۳٫۹۸۱
۰٫۸	$10^{0.8}$	۶٫۳۱
۱	10^1	۱۰
۲	10^2	۱۰۰
۳	10^3	۱۰۰۰
۴	10^4	۱۰۰۰۰

لگاریتمها

تا اینجا ما y را به عنوان مجهولی در نظر گرفته‌ایم که باید هنگامی که x ، نما یا توان 10 ، که باید برای به دست آمدن y به آن توان برسد، یک عدد معلوم است، تعیین شود. اگر نظر خود را تغییر دهیم و y را به عنوان عدد معلوم در نظر بگیریم، نما یا توان 10 ، یا توانی که 10 باید به آن توان برسد چقدر باشد تا y به دست آید؟ هنگامی که پرسش به این ترتیب مطرح می‌شود معمولاً زبان را نیز تغییر می‌دهیم؛ x را لگاریتم y در مبنای 10 می‌نامیم. نمادی که به کار می‌بریم "log" یا، به بیان دقیقتر، " \log_{10} " است. استفاده از 10 اختیاری است؛ در دنیای جدید ما بیشتر از یک سیستم عددی بر مبنای 10 استفاده می‌کنیم، ولی سیستمهای عددی دیگر و بنابراین مبنایهای دیگر برای لگاریتمها هنگامی که در متهای دیگر بیشتر معنی می‌دهند، به کار می‌روند.

پس می‌توان آنچه را که دربارهٔ توابع نمایی و لگاریتمها گفته‌ایم با گفتن اینکه دو معادلهٔ زیر

یک معنی می‌دهند، خلاصه کرد:

$$x = \log_{10} y \quad \text{و} \quad y = 10^x$$

جدول پ-۳ تابع لگاریتمی.

y	$x = \log_{10} y$
۱	۰٫۰۰۰
۱٫۵۸۵	۰٫۲۰۰
۲	۰٫۳۰۱
۲٫۵۱۲	۰٫۴۰۰
۳	۰٫۴۷۷
۴	۰٫۶۰۲
۵	۰٫۶۹۹
۶	۰٫۷۷۸
۷	۰٫۸۴۵
۸	۰٫۹۰۳
۹	۰٫۹۵۴
۱۰	۱٫۰۰۰
۲۰	۱٫۳۰۱
۳۰	۱٫۴۷۷
۴۰	۱٫۶۰۲
۱۰۰	۲٫۰۰۰
۲۰۰	۲٫۳۰۱
۳۰۰	۲٫۴۷۷
۴۰۰	۲٫۶۰۲

می‌توان دید که عملگرهای نمایی و لگاریتم وارون‌اند:

$$\log 10^x = x$$

در جدول پ-۳ ما مقادیر $x = \log_{10} y$ را برای مقادیر گوناگون y بین ۱ و ۴۰۰ فهرست کرده‌ایم. رابطه وارون بین توابع نمایی و لگاریتمی با مقایسه مقادیر y در این جدول و در جدول پ-۲، هنگامی که x مقادیر ۰٫۰، ۰٫۲، ۰٫۴، ۰٫۶، ۰٫۸، ۱٫۰ را دارد، نشان داده شده است. توجه کنید که برعکس افزایش سریع $y = 10^x$ هنگامی که x افزایش می‌یابد، $x = \log_{10} y$ با افزایش y فقط خیلی آهسته افزایش می‌یابد: هنگامی که y ، ۱۰ برابر می‌شود، x فقط به اندازه یک واحد افزایش می‌یابد.

فرض کنید می‌خواهیم دو عدد، a و b ، را برای به‌دست آوردن حاصلضرب، c ، در هم ضرب کنیم. باز هم فرض کنید که ماشینهای حساب دستی هنوز اختراع نشده‌اند. سرانجام فرض کنید که جدولی در دست داریم که در آن لگاریتمهای (در مبنای 10) اعداد فهرست شده‌اند. ما لگاریتمهای u و v را برای a و b و $u = \log_{10} a$ و $v = \log_{10} b$ ، یا کاملاً معادل، $a = 10^u$ و $b = 10^v$ را جستجو می‌کنیم. در این مسئله، c مجهول مطلوب است و لذا لگاریتم آن z نیز مجهول است: $z = \log_{10} c$ و $c = 10^z$.

روشن است که $c = a \times b = 10^u \times 10^v = 10^{u+v} = 10^z$ از این رو، z ، لگاریتم مقدار مطلوب c ، مجموع لگاریتمهای اعداد a و b است که حاصلضرب آنها خواسته شده است. لذا u و v را برای یافتن z جمع می‌کنیم، و سپس دوباره از جدول لگاریتمها برای یافتن عدد c استفاده می‌کنیم.

با همین استدلال، عدد d ، حاصل تقسیم a بر b ، چنین به‌دست می‌آید

$$d = 10^w = a/b = 10^{x-y} \quad \text{یا} \quad \log d = w = \log a - \log b$$

در اینجا چند مثال وجود دارد:

$$\log (2 \times 10^6) = \log 2 + \log 10^6 = 0.301 + 6 = 6.301$$

$$\log (7 \times 10^{-4}) = \log 7 + \log 10^{-4} = 0.845 + (-4) = -3.155$$

$$\log (6 \times 7) = \log 6 + \log 7 = 0.778 + 0.845 = 1.623$$

لگاریتم (6×7) ، البته، لگاریتم ۴۲ است. اگر این را بدانیم، می‌توانیم لگاریتم هر عددی را که حاصلضرب ۴۲ و توانی از 10 است، محاسبه کنیم. برای مثال، 4.2 برابر است با 42×10^{-1} ، و 42000 برابر است با 42×10^3 . لذا:

$$\begin{aligned} \log 4.2 &= \log (42 \times 10^{-1}) = \log 42 + \log 10^{-1} \\ &= 1.623 + (-1) = 0.623 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log 42000 &= \log (42 \times 10^3) = \log 42 + \log 10^3 \\ &= 1.623 + 3 = 4.623 \end{aligned}$$

خلاصه اینکه استفاده از لگاریتمها ضرب یا تقسیم را با جمع یا تفریق جایگزین می‌کند. این یکی از کاربردهای اصلی آنها در روزگار قبل از ماشینهای حساب و کامپیوترهاست. ممکن است

استفاده از لگاریتمها برای ضرب دو عدد در هم بی‌جهت پیچیده به نظر برسد، زیرا همیشه می‌توان آن را "با دست" انجام داد، ولی هنگامی که می‌خواهیم هفت عدد را در هم ضرب کنیم، یا دو عدد را در هم ضرب و حاصل را بر سه عدد دیگر تقسیم کنیم، صرفه‌جویی در وقت و کار بدیهی است. جدولهای چابی لگاریتمها انسان را قادر می‌ساخت لگاریتمهای هر دو یا هفت عدد را جستجو کنند، و زمانی که این لگاریتمها پیدا می‌شدند، لگاریتم عدد مورد جستجو با جمع (تفریق) لگاریتمهای اعدادی که باید ضرب (تقسیم) شوند به دست می‌آمد. آنگاه برای تبدیل لگاریتم عدد مورد جستجو به خود عدد دوباره به جدول مراجعه می‌شد. چنانکه دیدیم، جمع یا تفریق لگاریتمها دقیقاً همان نقش جمع نماها به هنگام ضرب و تفریق آنها به هنگام تقسیم را دارد. خط‌کش محاسبه قدیمی همین کار را، البته با دقت کمتر، انجام می‌دهد.

یک کاربرد لگاریتمها که ممکن است حتی برای آنهایی که آموزش ریاضیاتی زیادی ندارند آشنا باشد، نمودار لگاریتمی است. مقیاس لگاریتمی برای نشان دادن تغییرات کمیتی که به مقدار زیاد افزایش یا کاهش می‌یابد به کار می‌رود. — برای مثال، جمعیت دنیا یا بدهی دولتی ایالات متحده آمریکا در دوپست سال اخیر. اغلب به جای رسم این کمیت تحت تأثیر تغییرات بسیار بزرگ-مقیاس، لگاریتم آن را رسم می‌کنیم. نتیجه این کار قادر ساختن ما در نمایش تغییرات بسیار بزرگ-مقیاس بدون استفاده از ورقهای بسیار بزرگ کاغذ است. علامت مشخصه منحنی لگاریتمی این است که فاصله‌های مساوی روی نمودار به ضرب در توانهای یکسانی از 10^0 مربوط می‌شود (شکل پ-۲ را ببینید).

مبناهای دیگر

در نظریه اطلاعات، مورد بحث در فصل ۹، محتوای اطلاعات (I) پیام نوشته شده به ارقام دودویی به عنوان لگاریتم در مبنا ۲ تعداد رقمها (N) تعریف می‌شود. از این رو

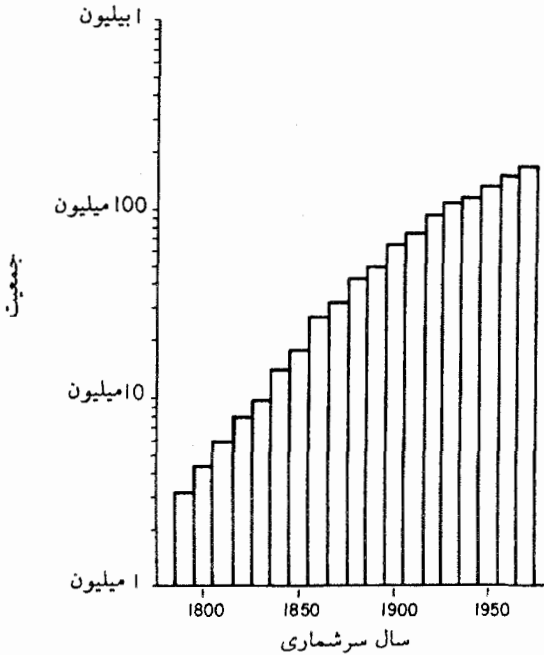
$$I = \log_2 N$$

مبنا ۲ را دقیقاً به این دلیل به کار می‌بریم که به جای دستگاه دهدهی (مبنا ۱۰) از دستگاه اعداد دودویی استفاده می‌کنیم. همان قواعد کاربرد دارد:

$$N = 2^I \quad \text{آنگاه} \quad I = \log_2 N \quad \text{اگر}$$

$$\log_2(M \times N) = \log_2 M + \log_2 N$$

$$\log_2 2^{101} = 101$$



شکل پ-۲ مثال منحنی لگاریتمی.

در اینجا جمعیت آمریکا از ۱۷۹۰ با استفاده از مقیاس لگاریتمی برای محور قائم (جمعیت) رسم شده است. اگر شخص مقیاس را نادیده می‌گرفت و فقط بر اساس اندازه نوارهای نشان‌دهنده اندازه جمعیت قضاوت می‌کرد، تصور می‌کرد که جمعیت فقط چهار برابر شده است. در واقع، اگرچه، جمعیت طی دوره زمانی نشان داده شده از تقریباً ۲ میلیون تا تقریباً ۲۰۰ میلیون افزایش یافته است. رسم گستره‌ای به این بزرگی به کمک مقیاس خطی (که در آن فاصله‌های با اندازه یکسان روی منحنی نمودار برابر متغیر را نشان می‌دهند) مشکل خواهد بود: یا دو میلیون اولیه به سختی قابل رؤیت خواهد بود، یا منحنی تقریباً یک متر ارتفاع خواهد داشت.

در ریاضیات پیشرفته و در علم فیزیک استفاده از عدد e به عنوان مبنا مناسب‌تر و راحت‌تر است، که این عدد مانند π یک عدد دهدهی بی‌انتهاست: $e = ۲٫۷۱۸۲۸۱۸۰۰۰$.

عدد e از کجا می‌آید؟ ما همه ارزش مزایای بهره مرکب روی یک سپرده بانکی را درک می‌کنیم، و بانکها این نوع بهره را با محاسبه سه ماه یک بار و سپس، با کمک کامپیوتر، و با محاسبه روزانه خوشایندتر می‌کنند. با وجود کامپیوترها، دلیلی وجود ندارد که چرا آنها نتوانند در هر ثانیه، یا هر هزارم ثانیه، محاسبه کنند. آنها اگر این کار را می‌کردند، چه نتیجه‌ای می‌داد؟ پرداخت بهره بانکی با نرخ ۱۰۰ درصد در سال را در نظر بگیرید. آنگاه اگر سال به فصل

یا ثانیه قابل تقسیم نبود، شخص به‌ازای هر دلار سپرده اولیه، در سال اول یک دلار دیگر کسب می‌کرد. اگر محاسبه با بهره مرکب به‌صورت فصلی انجام شود، بانک ۲۵ درصد را چهار بار در سال روی سپرده واقعی، شامل سپرده اصلی و بهره قبلاً اضافه شده، می‌پردازد. نتیجه آن است که در پایان سال شخص به‌ازای هر دلار سپرده اولیه $\$1.4414$ دریافت می‌کند، که با چهار بار ضرب سپرده اولیه در ۱.۲۵ محاسبه می‌شود. محاسبه با بهره مرکب روزانه $(1.00/365)$ یا 2740% درصد در هر روز، در پایان سال بهره 27146% را به‌ازای هر دلار سپرده به‌دست می‌دهد. با محاسبه با بهره مرکب 10000 بار در سال کار چقدر بهتر انجام می‌شود؟ بهبود خیلی زیاد نیست، "چرا که برابر با $\$2718146$ در هر دلار است. بدیهی است که اصل بازده نزولی عمل می‌کند.

عدد $e = 2.7182818 \dots$ ، که یک عدد دهمی بی‌انتهاست، حدی است که هنگامی که فاصله‌های محاسبه با بهره مرکب را به‌طور نامحدود تقسیم کنیم فرامی‌رسد. اینکه چرا e در ریاضیات پیشرفته سودمند است، کتاب دیگری لازم دارد.

چون می‌توان e را چهار بار در خودش ضرب کرد، بر مجذور e تقسیم کرد، یا ریشه دوم آن را درست مانند 10 یا 2 گرفت، همه قواعدی که در مورد لگاریتمها در آن مبنای داده شده در مبنای e نیز کاربرد دارد.

تغییر یک مبنای لگاریتمها به‌دیگری آسان است: تبدیل با ضرب هر لگاریتم در یک مبنای در ثابت مناسبی که، مطابق معادلات زیر، با هر دو مبنای تعیین می‌شود صورت می‌گیرد:

$$\log_{10} x = 0.3010 \log_e x$$

$$\log_2 x = 3.322 \log_{10} x = 1.4343 \log_e x$$

$$\log_e x = 2.303 \log_{10} x = 0.6931 \log_2 x$$

در فرمولهای بالا x هر عدد مثبت بزرگتر یا کوچکتر از ۱ است.

ماشینهای حساب دستی علمی کلیدهایی برای محاسبه لگاریتمها هم بر مبنای 10 و هم بر مبنای e دارند، که به‌ترتیب معمولاً با نماد "log" و "ln" مشخص می‌شوند. هنگامی که مبنای e را برای لگاریتمها به‌کار می‌بریم، فرمول ماکسول-بولتزمن ساده می‌شود:

$$\epsilon \propto e^{-\epsilon/kT}$$

این ساده‌سازی یکی از دلایل سودمندی عدد e است. مثال دیگر چنین ساده‌سازی در بخش بعد ارائه شده است.

اعداد فاکتوریل

چند آرایش برای یک دسته ورق ۵۲ تایی وجود دارد؟ نوشتن جواب آسان ولی محاسبه آن سخت است. ۵۲ ورق متفاوت وجود دارد که می‌توانند در وضعیت روی دسته ورق باشند. زمانی که یک ورق برای آن وضعیت انتخاب می‌شود، فقط ۵۱ ورق باقی می‌ماند. بنابراین ۵۱×۵۲ راه برای انتخاب دوتای اول وجود دارد. به همین ترتیب، $۵۰ \times ۵۱ \times ۵۲$ راه برای انتخاب سه ورق اول وجود دارد، که کاملاً واضح است که هنگامی که ۵۱ ورق اول را مشخص کرده‌ایم، در آخر فقط یک ورق، و بدون هیچ انتخابی، باقی مانده است.

تعداد آرایشهای دسته ورق بنابراین حاصلضرب همه اعداد صحیح از ۵۲ تا ۱ است. این در واقع عدد بسیار بزرگی است؛ ماشین حساب دستی علمی ما کلیدی برای آن دارد که با "x!" مشخص می‌شود، و مقدار $۱۰^{۶۷} \times ۸۰۰۶۶$ را می‌دهد. عدد $x!$ ، که آن را "x فاکتوریل" می‌خوانند، اغلب در مسائلی که در آنها تعداد آرایشهای هر چیز مورد نیاز است، مطرح می‌شود. این عددی است که با افزایش x با سرعت زیادی، حتی سریعتر از ۱۰^x ، افزایش می‌یابد. هنگامی که $x = ۱۰^{۲۲}$ ، که عددی است که در مسائل آرایش مولکولی مطرح می‌شود، مقدار $x!$ عددی فوق‌تصور است. گرفتن لگاریتم از $x!$ این مقدار را تا مقادیر معقولتری کاهش می‌دهد.

از تعریف $x!$ به عنوان حاصلضرب همه اعداد صحیح تا x ، می‌توان پی برد که لگاریتم آن مجموع لگاریتمهای همه اعداد صحیح تا x خواهد بود، که هنگامی که x برابر با $۱۰^{۲۲}$ است، محاسبه آن بیش از حد خسته‌کننده خواهد بود. خوشبختانه، یک تقریب محاسبه لگاریتم را با سهولت زیاد و دقت کافی برای تعیین آن‌تروپها ممکن می‌سازد:

$$\log_e x! \approx x \log_e x - x$$

با استفاده از \log در مبنای ۱۰ ، این فرمول چنین خواهد بود:

$$\log_{10} x! = x \log_{10} x - 0.۴۳۴۳x$$

توضیحی در مورد یکاهای انرژی

سه یکای مشهورتر مورد استفاده در اندازه‌گیری انرژی عبارت‌اند از کیلووات-ساعت، کالری (یا کیلوکالری)، و یکای انگلیسی گرما (BTU). یکای علمی، ژول، کمتر متداول است. یک گلوله فولادی به جرم ۱ کیلوگرم (۲٫۲ پوند) که با سرعت ۱٫۴۱ متر بر ثانیه (۲٫۷۵ مایل بر ساعت) حرکت می‌کند انرژی جنبشی ۱ ژول دارد.

$$1 \text{ کیلووات-ساعت} = 3600000 \text{ ژول}$$

$$1 \text{ کالری} = 4184 \text{ ژول}$$

$$1 \text{ BTU} = 1054 \text{ ژول}$$

بنابراین به‌عنوان یک تقریب اولیه یک هزار کالری در یک کیلووات-ساعت، و چهار هزار BTU در یک کیلووات-ساعت وجود دارد.

توان آهنگ مصرف انرژی است. یک وات برابر با یک ژول بر هر ثانیه است.

نمادها

کمیت‌های موجود در علم که لازم است با نمادها مشخص شوند بیش از حروف موجود در الفبای لاتین، یونانی، و عبری‌اند. به‌علاوه، ما اغلب از نمادهای علمی مرسوم برای کمیت‌های مورد بحث در این کتاب استفاده کرده‌ایم. بنابراین تکرار نمادهای به‌کار رفته اجتناب‌ناپذیر است. معمولاً متن مفهوم را روشن خواهد کرد.

اندیسه‌ها اغلب به نمادها اضافه می‌شوند به‌گونه‌ای که تفاوت‌های دیگر مفهوم را ممکن می‌سازند—برای مثال، v_1 و v_2 برای سرعت‌های (v) دو جسم مجزا، یا $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ برای انرژی مولکول آب. در فهرست زیر صفحه‌ای را که در آن نماد برای اولین بار تعریف شده می‌دهیم تا خواننده به توضیح مفصل‌تر اصطلاح رهنمون شود

صفحه	نماد	تعریف
۱۲	F	نیرو
۱۲	d	مسافت
۲۱	w	وزن
۲۱	g	نیروی گرانی بر کیلوگرم، در سطح زمین
۲۱	m	جرم
۲۲	v	سرعت
۲۷	E	انرژی
۲۷	PE	انرژی پتانسیل
۲۷	KE	انرژی جنبشی
۵۰	I	جریان الکتریکی (آمپر)

تعریف	نماد	صفحه
مقاومت الکتریکی (اهم)	R	۵۰
مقدار گرما	Q	۵۷
مقدار کار	W	۵۷
"دلتا": تغییر...	Δ	۵۷
سرعت نور در خلأ ($۱۰^8 \times ۳$ متر بر ثانیه)	c	۵۷
جرم جسم ماکروسکوپی	M	۷۶
سرعت جسم ماکروسکوپی	V	۷۶
فشار گاز	P	۸۲
ثابت تناسب در رابطه فشار گاز با دما	A	۸۲
دما (درجه سلسیوس)	t	۸۲
دمای مطلق (کلوین)	T	۸۳
انرژی متوسط یک مولکول	ϵ	۸۵
ثابت تناسب در رابطه انرژی متوسط با دمای مطلق	K	۸۵
ثابت بولتزمن ($۱۰^{-۲۳} \times ۱٫۴$ ژول بر کلوین)	k	۸۹
تعداد مولکولها در یک مجموعه	N	۹۰
جرم مولکول	m	۹۱
حجمی که در آن یک گاز محبوس می شود	V	۹۵
تعداد مولکولها در یک سانتیمتر مکعب گاز	L	۹۸
بازده موتور گرمایی	$Eff.$	۱۱۵
گرمای گرفته شده به وسیله موتور گرمایی در دمای بالایی کار	Q_H	۱۱۵
گرمای داده شده به وسیله موتور گرمایی در دمای پایینی کار	Q_L	۱۱۵
دمای بالایی کار موتور گرمایی	T_H	۱۱۷
دمای پایینی کار موتور گرمایی	T_L	۱۱۷
ضریب عملکرد یخچال یا پمپ گرما	$C. O. P.$	۱۱۹
آنتروپی	S	۱۳۳
تعداد خروجیهای ساده؛ ریزحالتها، یا پیامها	W	۱۴۹
خیلی بزرگتر از	\gg	۱۵۳
تعداد "سلولها" با اندازه مولکولی که یک حجم بزرگ به آنها تقسیم شده است	C	۱۶۱
تقریباً برابر است با	\cong	۱۶۲
لگاریتم (بیوست ابزارهای ریاضیاتی را ببینید)	\log	۱۶۳
عدد آووگادرو، تعداد اتمهای هیدروژن (تقریباً) در یک گرم هیدروژن ($۱۰^{۲۳} \times ۶٫۰۲ =$)	N_A	۱۷۷
اعداد به کار رفته در برنامه ایجادکننده اعداد "کاتوره‌ای"	x, c, b, a	۱۹۳
نسبت محیط یک دایره به قطر آن ($۳٫۱۴۱۵۹\dots =$)	π	۱۹۴
تعداد خرگوشها در سال m	x_n	۲۰۳
ثابت تناسب در معادله "لجیستیک"	A	۲۰۳

تعریف	نماد	صفحه
محتوای اطلاعاتی یک پیام	I	۲۱۰
لگاریتم در مبنای ۲	\log_2	۲۱۰
لگاریتم در مبنای e	\log_e	۲۱۱
طول موج یک موج	L	۲۲۷
بسامد یک موج	f	۲۲۷
سرعت یک موج	v	۲۲۷
دامنه یک موج	A	۲۲۷
ثابت استفان-بولتزمن، ثابت تناسب در رابطه میان انرژی تابش شده بر هر ثانیه	s	۲۴۱
بر هر مترمربع یک جسم سیاه و توان چهارم دمای مطلق ($= 5.7 \times 10^{-8}$)		
ژول بر ثانیه بر مترمربع بر کلونین به توان چهارم طول موجی که در آن مقدار بیشینه انرژی به وسیله جسم سیاه تابش می شود	l_{max}	۲۴۲
ثابت وین، ثابت تناسب در رابطه میان طول موج انرژی بیشینه در $1/T$ ($= 2.9 \times 10^{-3}$ متر-کلونین)	w	۲۴۲
کار بیشینه‌ای که می توان با احتراق مقدار معینی سوخت (یا با هر واکنش شیمیایی دیگر) انجام داد	W_{max}	۲۷۵
تغییر در آنتروپی خالص طی احتراق یک سوخت (یا بر اثر هر واکنش شیمیایی دیگر) که به گونه‌ای انجام شود که هیچ کار مفیدی انجام نشود	$\Delta S_{خالص}$	۲۷۶
تغییر در انرژی آزاد گیبس به هنگامی که واکنش شیمیایی صورت می‌گیرد	ΔG	۲۷۶
انرژی یک فوتون نور	e	۳۱۸
ثابت پلانک، ثابت تناسب در رابطه میان انرژی یک فوتون و بسامد نور ($= 6.63 \times 10^{-34}$ ژول-ثانیه)	h	۳۱۸
فاصله زمانی خوانده شده در یک ساعت	t	۳۴۲
ضریب نسبیّت خاص که کوتاه‌شدن خط‌کشها، کند شدن ساعت، و افزایش جرم مشاهده شده در یک جسم متحرک را به دست می‌دهد	β	۳۴۲
جرم ظاهری یک جسم متحرک	m	۳۴۳
جرم جسم ساکن	m_0	۳۴۳
انرژی جنبشی نسبیّت	RKE	۳۴۳
جرم سیاهچاله	M	۳۶۳

مرجعها

عمومی

عنوانهایی که در اینجا فهرست می‌کنیم تاریخچهٔ ترمودینامیک، زمینهٔ پایهٔ علمی در فیزیک و ریاضیات، و زمینهٔ فناوری را دربرمی‌گیرند. بسیاری از این آثار دوباره به بخشهای زیر دربارهٔ موضوعات خاص اشاره خواهند کرد. میزان سختی آنها تغییر می‌کند.

در مورد تاریخچهٔ اثر جالب دی. اس. ال کاردول از وات تا کلاؤسیوس را پیشنهاد می‌کنیم:

The Rise of Thermodynamics in the Early Industrial Age (Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, 1971; rpt., Iowa City: University of Iowa Press, 1989) and *The Kind of Motion We Call Heat: A History of the Kinetic Theory in the Nineteenth Century*, by Stephen G. Brush (Amsterdam: North Holland, 1976).

که هر دو عالی‌اند، ولی دومی به زمینهٔ علمی بیشتر نیاز دارد.

Dictionary of Scientific Biography,

که به‌وسیلهٔ

(Scribner's, 1970 New York): Charles C. Gillispie

ویرایش شده تنها منبعی از مطالب و زندگینامه‌ای نیست بلکه خلاصه‌های خوبی نیز در باب کار علمی دارد، و در قفسه‌های بسیاری از کتابخانه‌های عمومی موجود است. عیب آن این است که دانشمندان زنده را نادیده گرفته است. ما در آنچه در پی می‌آید با عنوان *DSB* به آن اشاره خواهیم کرد.

در مورد قوانین فیزیک، شاید بهتر باشد به متون فیزیک دبیرستان خود، اگر هنوز در دسترس‌اند، تکیه کنید. در غیر این صورت، کتاب

James S. Trefil, *Physics as Liberal Art* (New York): Pergamon Press, 1978

را به‌عنوان مرجع خوبی درباره فیزیک پایه برای غیر دانشمند پیشنهاد می‌کنیم.

Richard P. Feynman, *The Character of Physical Law* (London: Penguin, 1992)

نیز خوب است. در سطح پیشرفته‌تر، که از حساب دیفرانسیل و انتگرال استفاده می‌شود ولی اغلب بدون آن قابل درک نیست، به این اثر می‌توان اشاره کرد:

Feynman Lectures on Physics: Mainly Mechanics, Radiation, and Heat, by Richard B. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands (Reading, Mass: Addison Wesley, 1963)

یک چشمه کاملاً معتبر، که به حساب دیفرانسیل و انتگرال نیاز دارد عبارت است از

Heat and Thermodynamics, 6th ed., by M. W. Zemansky and R. H. Dittman (New York: McGraw-Hill, 1981)

شرحی بر مکانیک نیوتون، انرژی، آنتروپی، نسبیت، و مکانیک کوانتومی برای غیردانشمند به‌وسیله نیتان اسپیلبرگ و برایون دی. آندرسون در کتاب زیر داده شده است:

Seven Ideas That Shook the Universe (New York: Wiley; 1985).

به‌عنوان زمینه ریاضی، از کتاب قدیمی جبر دبیرستان:

Mathematics for the Million, by Lancelot Hogben (New York: Norton, 1983).

یا هر متن قدیمی دیگر استفاده کنید. این کتاب یکی از بهترین درآمدها بر بسیاری از انواع ریاضیات است.

در خصوص جنبه عملی انرژی آثار زیر را پیشنهاد می‌کنیم:

McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology (New York: McGraw Hill, 1987).

کتاب جذاب و آموزنده دی. جی. رز:

Learning about Energy (New York: Plenum, 1986)

و نشریه سپتامبر

Scientific American

که کاملاً دربارهٔ انرژی است.

نتایج اجتماعی، فکری، و فرهنگی پیشرفت ترمودینامیک را استفان جی. براش در این اثر توصیف کرده است:

The Temperature of History: Phases of Science and Culture in the Nineteenth Century (New York: Burt Franklin, 1979)

کار، نیرو، و حرکت دائمی

از مرجعهای عمومی اثر ترفیل، *Physics as a Liberal Art*، هر یک از کتابهای فاینمن، و *DSB* دربارهٔ گالیله، نیوتون، و لایب‌نیتس را پیشنهاد می‌کنیم. تاریخچهٔ اولیهٔ مکانیک در این کتاب داده شده است:

A History of Science: Ancient Science through the Golden Age of Greece, by George Sarton (Cambridge, Mass.: Harvard University Press, 1952).

ماشینهای حرکت دائم گوناگون را. ا. دلبو. ج. جی ارد-هیوم در

Perpetual Motion: The History of an Obsession (New York: St. Martin's, 1977)

تشریح کرده است. مقاله‌هایی دربارهٔ منازعه میان یک مخترع و اداره ثبت اختراعات آمریکا عبارت‌اند از:

R. Jeffrey Smith, "An Endless Siege of Implausible Inventions," *Science*, November 16, 1984, p. 817, Malcolm S. Browne, "Perpetual Motion", *New York Times*, June 4, 1985; and Boyce Rensberger, "Is it Perpetual Motion?" *Washington Post*, July 23, 1986.

انرژی و قانون اول

بیشتر مرجعهای مطرح شده در بخش "عمومی" پیشگفته به مفهوم انرژی، تاریخچهٔ آن، و قانون پایستگی آن می‌پردازد. به‌ویژه مقالات زیر را ببینید

DSB articles on Lavoisier, Rumford, Kelvin, and Mayer, and Sanford C. Brown's biography, *Count Rumford, Physicist Extraordinary* (Garden City, N. Y.: Doubleday, 1962).

ورق زدن این کتاب نیز خوب است

The Collected Works of Count Rumford, 2 vols., edited by Sanford C. Brown (Cambridge, Mass.: Harvard University Press, 1968).

بسیاری از مقاله‌های اصلی مربوط به کشف قانون اول در این کتاب به چاپ رسیده‌اند:

Energy: Historical Development of the Concept, edited by R. Bruce Lindsay (Stroudsburg, Pa.: Dowden, Hutchinson and Ross, 1975)

مقاله‌های تاریخی دیگر عبارت‌اند از:

T. S. Kuhn, "Energy Conservation as an Example of Simultaneous Discovery," in *Critical Problems in the History of Science* (Madison: University of Wisconsin Press, 1955); J. B. Conant, "The Overthrow of the Phlogiston Theory: The Chemical Revolution of 1775-1789," and D. Roller, "The Early Development of the Concepts of Temperature and Heat: The Rise and Decline of the Caloric Theory," both in *Harvard Case Histories in Experimental Science*, volume 1, edited by J. B. Conant (Cambridge, Mass.: Harvard University Press, 1957); and Stephan G. Brush, "Should the History of Science Be Rated X?" *Science*, vol. 183 (1974), pp 1164- 1172.

انرژی از دید مولکولی ترفیل و در کتاب برایش، *The Kind of Motion We Call Heat*,

بررسی شده است. مقاله‌های *DSB* دربارهٔ ماکسول و بولتزمن ارزش خواندن را دارند.

آنتروپی و قانون دوم

تاریخ به وسیلهٔ کاردول، در *Fron Watt to Clausius*، و در مقاله‌های *DSB* دربارهٔ سعدی کارنو، لازار کارنو، کلاؤسیوس، کلوین، و جیمز تامپسون نقل شده است؛ مبانی این علم به وسیلهٔ مقاله‌های فاینمن و زیمانسکی و دیتمان، در *Heat and Thermodynamics*، مفاهیم ضمنی عملی قانون دوم به وسیلهٔ رز، در *Learning about Energy*، بیان شد. چاپ دور رسالهٔ سعدی کارنو، *Reflections on the Motive Power of Fire*، نایاب است، ولی ترجمهٔ جدیدی به وسیلهٔ رابرت فاکس موجود است:

(New York: Lilian Barber Press, 1986; Manchester: Manchester University Press, 1986).

McGraw – Hill Encyclopedia مقاله‌هایی دربارهٔ جنبه‌های عملی پمپ گرما (vol.8,

P.360)، موتور بخار (vol.17, P.351)، و یخ زدن (vol.15, P.257) دارد. مارتین اچ. پی بوت

در کتاب زیرزمین را به عنوان یک موتور گرمایی مورد بحث قرار می دهد:

The Interior of the Earth: Its Structure, Constitution, and Evolution, 2d edition (New York: Elsevier, 1982), pp. 354-358.

برای تفسیر مولکولی آنتروپی کتاب برایش، *The kind of Motion We call Heat*، کتاب هاگین درباره نظریه احتمال، و مقاله های *DSB* درباره ژان پرن و اینشتین را ببینید. زندگینامه مفصلتر پرن در این کتاب آمده است:

Mary Jo Nye's *Molecular Reality: A Perspective on the Scientific Work of Jean Perrin* (London: McDonald, 1972).

آشوب و پارادوکس برگشت ناپذیری

کتاب به حق محبوب جیمز گلایک بهترین نقطه آغاز است:

Chaos: Making a New Science (New York: Viking, 1987) *Chance and Chaos* (Princeton: Princeton University Press, 1991).

کتاب داوید روفل: تصویر یکی از کاشفان این پدیده را به دست می دهد. کتاب

Does God Play Dice? the Mathematics of Chaos (New York: Basil Blackwell, 1989).

نوشته ایان استوارت با وجود زیرعنوانش در سطح عمومی نگاشته شده است. مقاله کلاسیک ادوارد لورنتس این عنوان را دارد:

“Deterministic Non-periodic Flow,” *Journal of Atmospheric Science*, vol. 20 (1963), pp. 130-141

مقاله های دیگر عبارت اند از:

Robert Pool, “Is It Chaos, or Is It Just Noise?” *Science*, January 6, 1989, pp. 25-28; and Roderick V. Jensen, “Classical Chaos,” *American Scientist* vol. 75 (1987), pp. 168-181

راجر پنروز این فرض افراطی خود را که نظریه کامل فیزیک، مرکب از مکانیک کوانتومی و

نسبیت عام، برگشت پذیر با زمان نخواهد بود در این کتاب مطرح می کند:

The Emperor's New Mind: Concerning computers, Minds, and the Laws of Physics (Oxford: Oxford University Press, 1989)

کتاب زیر تلاشهای گوناگون برای حل تناقض برگشت ناپذیری را توصیف می کند:

The Arrow of Time: A Voyage through Science to Solve Time's Greatest Mystery, by Peter Covency and Roger Highfield (New York: Ballantine Books, 1990).

اطلاعات، کاتوره‌ای بودن، شیطانک ماکسول

تاریخچهٔ جامع و بحث شیطانک ماکسول در کتاب زیر آمده است:

Maxwell's Demon: Entropy, Information, and Computing, by H. S. Leff and A. F. Rex (Princeton: Princeton University Press, 1990).

مقالهٔ کوتاه مارتین جی. کلاین:

"Maxwell, His Demon, and the Second Law of Thermodynamics," *American Scientist*, vol. 58 (1970), pp. 84-97.

نیز، مانند مقالهٔ *DSB* دربارهٔ اسمولوخوفسکی، آموزنده است. هزینهٔ آنتروپی در انجام مشاهده، و ربط آن به پارادوکس شیطانک در این مقاله‌ها بررسی شده است:

Charles H. Bennet: "Demons, Engines, and the Second Law," *Scientific American*, vol. 244 (November, 1987), pp. 108-116, and, with Rolf Landauer, "The Fundamental Physical Limits of computation," *Scientific American*, vol. 242 (July 1985), pp. 48-56.

تمایز دقیق میان واژه‌های کاتوره‌ای و بانظم را گرگوری جی جیتین در این کتاب تشریح کرده است:

"Randomness and Mathematical Proof," *Scientific American*, vol. 232 (1975), pp. 47-52.

برایان هیز در مقالهٔ زیر محاسبه‌ای را نقل می‌کند که در آن به‌گونه‌ای شگفت‌انگیز ثابت شده است که اعداد شبه‌کاتوره‌ای به‌قدر کافی کاتوره‌ای نیستند:

"The wheel of Fortune," *American Scientist*, vol. 81 (1993), pp. 114-118.

توصیف ماکسول از "شیطانکش" از نامه‌ای به یک دولت و همکار علمی، پی. جی تیت،

است، و از زندگینامهٔ تیت نوشتهٔ سی. جی نات نقل شده است:

Life and Scientific Work of Peter Guthrie Tait (Cambridge: Cambridge University Press, 1911)

آنتروپی و/یا اطلاعات

کار کلاسیک روی اطلاعات را کلود اچ. شانون و وارن ویور در این اثر انجام داده‌اند:

Mathematical Theory of Communication (Urbana: University of Illinois Press, 1963).

کی. جی. دنی و جی. اس. دنی عینیت و ذهنیت آنتروپی را در کتاب زیر بررسی می‌کنند:

Entropy in Relation to Incomplete knowledge (Cambridge: Cambridge University Press, 1985).

ریچارد پی فاینمن، در یکی از سخنرانیهایش (فصل ۴۶، با عنوان “Ratchet and Pawl”)، به زیبایی نشان می‌دهد که چگونه حرکت براونی به رابطهٔ ماکروسکوپی کلاؤسیوس برای بازده برگشت‌پذیر ماشین کارنو می‌انجامد.

تابش

تابش الکترومغناطیسی به‌طور عام، و تابش جسم سیاه به‌طور خاص، در سخنرانیهای فاینمن-ترفیل، و زیمانسکی و دتیمان بررسی شده است، نور، نوشتهٔ میچل آی سوبل (Chicago University of Chicago Press, 1987) بسیار خوب است. *DSB* مقاله‌هایی دربارهٔ گوستاو کیرشهف، کاشف تابش جسم سیاه، و دربارهٔ ویلهلم وین دارد. *McGraw-Hill Encyclopedia* مقاله‌ای دربارهٔ تابش گرما (vol ۸, P. ۳۶۳) دارد.

در خصوص اثر گلخانه‌ای، این کتابها را پیشنهاد می‌کنیم:

John Gribbin's *Hothouse Earth: The Greenhouse Effect and Gaia* (New York: Grove, Weidenfeld, 1990); Stephan H. Schneider's *Global Warning: Are We Entering the Greenhouse Century?* (San Francisco: Sierra club Books, 1989); and, from “The U. S. Environmental Protection Agency, The Greenhouse Effect: How It Can Change our Lives,” *EPA Journal*, vol. 16, no. 1 (January/February 1989).

اما، تا زمانی که این کتاب منتشر خواهد شد، مطالب خیلی بیشتری دربارهٔ این اثر دانسته شده است؛ برای دستیابی به جدیدترین پیشرفته‌ها، نشریه‌های روز *Science*, *Scientific American*, و *American Scientist*، و همین‌طور روزنامه‌ها را ببینید.

شیمی

درآمد روزآمدتر بر شیمی کتاب جان دبلیو. هیل است:

Chemistry for Changing Times, 4th ed. (Minneapolis, 1984).

ولی، چون ما شیمی را در ارتباط با موضوعات دیگر ملاحظه کردیم، متن دبیرستانی درباره شیمی زمینه لازم را فراهم خواهد کرد. *McGraw - Hill Encyclopedia* مقاله‌هایی درباره الماسها (vol. ۷، pp. ۲۸۷ - ۲۸۶)، متالورژی آهن (vol. ۹، pp. ۴۰۹ - ۴۰۶)، و هموگلوبین (vol. ۸، pp. ۴۰۳ - ۴۰۶) دارد. مباحث پیشرفته‌تر واکنش هموگلوبین-اکسیژن در کتابهای زیر یافت می‌شوند:

I. Tinoco, K. Sauer, and J. C. Wang, *Physical Chemistry: Principles and Applications in Biological Sciences* (Englewood Cliffs, N. J. Prentice-Hall, 1978), and Lubert Stryer, *Biochemistry*, 3d ed. (San Francisco: W. H. Freeman, 1988)

زیست‌شناسی

مباحث اصلی انرژی در زیست‌شناسی در کتابهای زیر یافت می‌شوند:

Lubert Stryer, *Biochemistry*, 3d ed. (San Francisco: W. H. Freeman, 1988); Isaac Asimov, *Life and Energy* (New York: Doubleday, 1962; out of print, but worth hunting for); Franklin M. Harold, *The Vital Force: A Study of Bioenergetics* (San Francisco: W. H. Freeman, 1986); and two works by Harold J. Morowitz, *Foundations of Bioenergetics* (New York: Academic, 1978) and *Energy Flow in Biology: Biological Organization as a Problem in Thermal Physics* (Woodridge, Conn. Ox Box Press, 1979).

درباره استفاده از انرژی حین ورزش در کتابهای زیر بحث شده است:

R. J. Shephard, *Physiology and Biochemistry of Exercise* (New York: Praeger, 1982); G. A. Brooks and T. D. Fahey, *Exercise Physiology: Human Bioenergetics and Its Applications* (New York: Wiley, 1984); and Rodolfo Margaria, *Biomechanics and Energetics of Muscular Exercise* (Oxford: Clarendon, 1976)

انتقال از طریق غشاهای سلولی در آثار استرایبر (Stryer) و هارولد (Harold)، که قبلاً به

آنها اشاره شد، و این اثر ویلفرد دی‌استاین بررسی شده است:

Channels, Carriers, and Pumps: An Introduction to Membrane Trans-

port (New York: Academic Press, 1990).

کتاب زیر برای بحث ما از زیست‌شناسی مناسب نیست، ولی کاربرد جالبی از قانون اول برای شیوه گردآوری انرژی زنبورهای عسل است:

Bernd Heinrich's *Bumblebee Economics* (Cambridge, Mass.: Harvard University Press, 1979).

آثار زیر دیدگاه خلقت‌گرایان را تبیین می‌کنند:

Robert E. Kofahl, *The Handy-Dandy Evolution Refuter* (San Diego: Beta Books, 1977); Duane T. Gish, "The Origin of Biological Order and the Second Law" (pp. 67-90), and Emmet L. Williams, "Resistance of living Organisms to the Second Law" (pp. 91-110), both in *Thermodynamics and the Development of order*, edited by Emmet L. Williams (Kansas City, Mo.: Creations Research Society Books, 1981).

مرجعهای منتقد دیدگاه خلقت‌گرایان عبارت‌اند از:

Robert Shapiro, *Origins: A Sceptic's Guide to the Creation of Life on Earth* (New York: Summit Books, 1986); Robert W. Hanson, ed., *Science and Creation: Geological, Theological, and Educational Perspectives* (Washington, D. C.: AAAS/Macmillan, 1986); Laurie R. Godfrey, ed., *Scientists Confront Creationism* (New York: Norton, 1983), especially the essay by John W. Patterson. "Thermodynamics and Evolution" (pp. 99-116); and Ernán W. McMullin, ed., *Evolution and creation* (Notre Dame, Ind.: University of Notre Dame Press, 1985).

بحث تا اندازه‌ای عمیق‌تر و نظری‌تر رابطه میان ترمودینامیک و تکامل در کتاب زیر مطرح شده است:

B. H. Weber, D. J. Depew, and J. D. Smith, *Entropy, Information, and Evolution: New Perspectives on Physical and Biological Evolution* (Cambridge, Mass.: MIT Press, 1988).

سن زمین

دو بررسی دقیق برای این اختلاف نظر صورت گرفته است:

(1) Joe D. Burchfield, *Lord Kelvin and the Age of the Earth* (New York: Science History Publication, 1975), and (2) A. Hallam, *Great Geological controversies* Oxford: Oxford University Press, 1983).

مقاله کلونین که در آن به نظر می‌رسد حاضر است قانون دوم را قربانی کند به‌عنوان مقاله شماره ۲۶۵ در جلد ۶ آثار گردآوری شده او تجدید چاپ شده است:
Mathematical and Physical Papers, edited by Sir Joseph Larmor (Cambridge: Cambridge University Press, 1911).

عنوان آن

“An Attempt to Explain the Radioactivity of Radium”

است و در ابتدا در مجله زیر چاپ شده بود:

Philosophical Magazine, vol. 13 (March 1907), pp. 313-316.

مکانیک کوانتومی

کار را با هر کتابی از فاینمن، یا ترفیل یا اسپیلبرگ آغاز کنید. زندگینامه‌های *DSB* درباره بور، هایزنبرگ، پلانک، و شرودینگر نیز جالب‌اند. بحثهای جامع‌تر در سطح عمومی در کتابهای زیر مطرح شده‌اند:

Fred Alan Wolf, *Taking the Quantum Leap: The New Physics for Non-scientists* (San Francisco: Harper and Row, 1981), and Heinz R. Pagels, *The Cosmic Code: Quantum Physics as the Language of Nature* (New York: Simon and Schuster, 1982).

معمای کوانتومی ماهیت واقعیت به شکل سرگرم‌کننده‌ای در این مقاله مطرح شده است:

David Mermin's article, “Is the Moon There When Nobody Looks? Reality and the Quantum Theory,” *Physics Today*, vol. 38 (1985), pp. 38-47.

نسبیت

علاوه بر کتاب اسپیلبرگ و مقاله *DSB* درباره اینشتین کتاب هرمان را نیز پیشنهاد می‌کنیم که به‌نظر ما یکی از مشهورترین کتابهایی است که درباره این موضوع دیده‌ایم:

Banesh Hoffmann's *Relativity and Its Roots* (San Francisco: W. H. Freeman, Scientific American Books, 1983).

این کتابها نیز خوب‌اند:

Robert Geroch's *General Relativity from A to B* (Chicago; University of Chicago press, 1978), and Delo E. Mook and Thomas Vargash's *Inside Relativity* (Princeton, N. J. Princeton University press, 1987).

کیهان‌شناسی

کتاب زیر از بسیاری جنبه‌ها کهنه است، ولی هنوز بهترین درآمد بر این موضوع است:

The First Three Minutes: A Modern View of the Origin of the Universe, by Steven Weinberg (New York: Basic Books, 1977).

کتاب زیر یک چشمه روزآمدتر است:

Robert M. Wald, *Space, Time, and Gravity: The Theory of the Big Bang and Black Holes*, 2d ed. (Chicago: University of Chicago press, 1992).

خود ما درک کتاب هاکنینگ را مشکل یافته‌ایم، ولی ما چه کسی هستیم که با قضاوت میلیون‌ها نفر مخالفت کنیم؟ عنوان این کتاب چنین است:

Stephen Hawking's *A Brief History of Time: From the Big Bang to Black Holes* (New York, Bantam, 1988).

کتاب زیر کمی نامتعارف است، ولی تقریباً همه چیز در فیزیک را در بر می‌گیرد:

Roger Penrose's *The Emperor's New Clothes: Concerning Computers, Minds, and the Laws of physics* (Oxford: Oxford University press, 1989).

این دو مقاله به‌ویژه به آینده آنتروپی در سناریوهای گوناگون می‌پردازند:

Steven Frautschi, "Entropy in an Expanding Universe," *Science*, vol. 217 (1982), pp. 593-599, and Martin Rees, "The Collapse of the Universe: An Eschatological Study," *The Observatory*, vol. 89 (1969), p. 193.

سیاهچاله‌ها

شواهد وجود سیاهچاله‌ها در مقاله‌های زیر مورد بحث قرار گرفته‌اند:

Charles H. Townes and Reinhard Genzel in "What Is Happening at the Center of our Galaxy?" *Scientific American*, vol. 247 (April 1990),

pp. 46-55, and by Martin Rees in "Black Holes in Galactic Centers," *Scientific American*, vol. 263 (November 1990), pp. 56-66.

حدسیات دربارهٔ نقشی که آنها ممکن است در یک عالم منقبض‌شونده بازی کنند در مقالهٔ زیر ارائه شده است:

Frederic Golden in "Theory and Whimsy Take Physicists on Tour through a Black Hole," *New York Times*, June 9, 1992, pp. C-1 and C-9.

کیهانشناسی حوزه‌ای است که در آن کشفیات شگفت‌انگیز تقریباً هر هفته رخ می‌دهند، و در روزنامه‌ها نیز کمابیش مانند مجله‌های *Science*, *Scientific American* و *American Scientist* گزارش می‌شوند.

مطلب اینشتین که در فصل آخرین این کتاب نقل شده از مرجع زیر است:

"Autobiographical Notes," in *Albert Einstein: Philosopher-Scientist*, edited by P. A. Schilpp, (Evanston, Ill. : Library of Living Philosophers, 1949).

این مطلب در مقالهٔ خواندنی زیر نیز بیان شده بود

M. J. Klein's "Thermodynamics in Einstein's Thought," *Science*, vol. 157 (August 4, 1967), pp. 509-516.

نمایه

- مشکل تعیین ~ ۲۸۸-۲۸۹
- ~ و تکامل زندگی ۲۹۱-۲۹۰
- اثر ۴۶
- اتنها ۶۵، ۲۵۰
- اثر گلخانه‌ای ۹، ۱۴۰، ۲۲۴، ۲۴۴-۲۴۳
- احتمال مولکولی ۱۶۷-۱۵۸
- آرایشهای فضایی ~ ۱۶۲-۱۵۹
- احتمال و آنژیوبی ۱۶۹-۱۶۷
- آنژیوبی و احتمال ۱۸۸
- حالت ماکروسکوپی ۱۵۹
- محتملترین توزیع آنژیوبی ۱۶۷-۱۶۴
- میکروحالاتها ۱۵۹
- اصطکاک ۶۷-۶۶
- ~ از دید میکروسکوپی ۷۹-۷۴
- دنیای بدون ~ ۱۸، ۲۵، ۶۷، ۷۰، ۷۹، ۱۱۷
- اطلاعات:
- اندازه‌گیری ~ ۲۱۱-۲۰۶
- ~ و آنژیوبی ۲۱۳-۲۱۱، ۲۰۵
- ~ و شیطانک ماکسول ۲۱۸-۲۱۳، ۲۲۱-۲۲۰
- هزینه ~ ۲۲۰-۲۱۸
- افزایش (خالص) آنژیوبی ۱۳۵
- ~ در پاک کردن حافظه ۲۲۰-۲۱۹
- ~ در تیخیر ۱۸۴
- آدنوزین تری فسفات (ATP)
- افزایش آنژیوبی با از دست رفتن گروه فسفات
- در ~ ۲۸۰-۲۷۹
- ~ به عنوان حامل انرژی ۲۶۷، ۲۷۸
- ترکیب ~ ۲۷۹
- ~ در کار اسمزی ۲۸۶-۲۸۳
- آدنوزین دی فسفات (ADP) ۲۸۰-۲۷۹
- آشوب ۱۹۸-۱۹۷
- روشن کردن ~ با مثال جمعیت خرگوش
- ۱۹۷-۲۰۳
- شباهت ~ با فرایندهای کاتوره‌ای ۱۹۸، ۱۹۹،
- ۲۰۲
- آنژیوبی ۹-۸، ۱۰۳
- تبیین ~ ۱۳۵-۱۳۲، ۶
- ~ در صفر مطلق ۳۱۱
- عینیت ~ ۲۰۵، ۲۱۲
- فرمول احتمال مولکولی برای ۱۸۲-۱۸۱
- ~ ماده ۶، ۱۳۲-۱۲۶، ۲۱۲
- آنژیوبی و اطلاعات ۲۱۳-۲۰۵
- شباهتها و اختلافات ~ ۲۱۱
- رابطه بین ~ ۲۱۱
- آنژیوبیهای موجودات زنده ۲۸۹-۲۸۸
- تقریبهای مربوط به ~ ۲۹۹

انرژی زمین گرمایی ۱۰۲	~ در دنیا ۸
انرژی شیمیایی ۱، ۳، ۴، ۲۵، ۵۵-۵۶، ۲۵۳-۲۵۴	~ در رمبش گرانشی ۳۶۸
۲۵۷-۲۵۶، ۲۶۱، ۲۶۳	~ در ساخت هسته‌ای ۳۶۸
انرژی غذا ۴۱-۴۰	~ در سنتز پروتئین با استفاده از ATP
بازده مصرف ~ ۲۷۴-۲۷۶	۲۸۰-۲۸۲
کار و مصرف گلوکز ~ ۲۷۴	~ در فرایندهای زیست‌شناختی ۲۹۱-۲۹۲
~ بی پروتئینها ۲۶۹	~ در کار ماهیچه‌ای ۲۷۳-۲۷۴
~ بی چربی ۲۶۹، ۲۷۲	~ در گوارش پروتئین ۲۷۸
~ بی گلوکز ۲۶۷، ۲۶۹، ۲۷۲-۲۷۱	~ در واکنشهای شیمیایی ۱۸۷، ۲۰۲، ۲۵۰
انرژی کسسانی ۳۰، ۵۶	~ در همه فرایندهای واقعی ۱۳۲-۱۳۱
انرژی مغناطیسی ۳۰، ۴۷	مثالهای ~ ۶
انرژی مولکولی ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۱۶۰، ۱۶۴	~ مشاهده ۲۱۸، ۲۱۹
~ انتها ۱۶۳-۱۶۲	~ و برابر شدن فشار ۱۵۹
~ ارتفاعی ۷۳، ۷۵	~ و برقراری تعادل مولکولی ۱۸۵-۱۸۴
~ انتقالی ۷۳، ۷۵، ۸۹، ۹۰	~ و پایدارسازی ماده در عالم ۳۶۷
~ دورانی ۷۳، ۷۵	~ و تشکیل سیاهچاله‌ها ۳۶۹
انرژی نور ۲، ۸، ۲۲۳	~ و جریان گرما ۱۸۳، ۱۸۵، ۲۰۲
اثر فوتوالکتریک در ~ ۳۲۶	~ و معادل‌سازی دما
اندازه‌گیری ~ ۲۳۱-۲۳۲	ایمیدوکلس ۳۱
جذب و گسیل ~ ۲۴۰-۲۳۷	انبساط گاز ۲۹
طیف ~ اتم هیدروژن ۲۳۳	اندازه مولکول ۱۶۰
طیف ~ خورشید ۲۳۳-۲۳۲	انرژی ۱-۴، ۸، ۱۰، ۵۰، ۵۴-۵۹
طیفهای پیوسته و گسسته ~ ۲۳۲	~ به‌عنوان ظرفیت انجام دادن کار ۵۴
فوتونهای ~ ۳۲۶-۳۲۲	جدول مقادیر و واحدهای ~ ۶۰
قانون دوم و ~ ۲۲۳	انرژی آزاد ۲۷۶-۲۷۵
~ و تابش گرما ۴۷-۴۶، ۲۳۰-۲۲۹	انرژی آزاد گیبس ۲۷۶-۲۷۵
~ و تحلیل شیمیایی طیف‌سنجی ۳۳۱	انرژی الکتریکی ۱، ۳، ۴۹-۴۷، ۶۶
گسستگی ~ ۳۱۱	انرژی پتانسیل ۱، ۳، ۱۰، ۲۸-۲۲
انرژی و آنتروپی، کاربرد حالت‌های مینا برای، ۱۲۹-۱۲۸	~ در راه رفتن ۲۷۰
انرژی هسته‌ای ۱، ۲، ۳، ۴، ۲۵، ۵۶، ۵۹، ۶۰	سطح مینا برای ~ ۲۴-۲۳، ۵۷، ۵۸
بقای جرم انرژی در ~ ۳۴۶، ۳۴۸	انرژی جنبشی ۳، ۱۰، ۲۸-۲۵
پایداری هسته در ~ ۳۵۰-۳۴۷	تعریف ~ ۲۵-۲۲
~ در جدا کردن ایزوتوپ اورانیم ۹۲	~ چرخ لنگر ۱۰۵
~ در ستاره‌ها ۳۶۲-۳۶۱	~ در راه رفتن ۲۷۰

منحنی انرژی بستگی در $\sim 350-347$
 انقلاب صنعتی ۱۰۸
 اهرمها ۱۲-۱۱، ۱۴
 اینشتین، آلبرت ۶۳
 اعتقاد \sim به عالم ایستا ۳۶۶
 \sim و ترمودینامیک کلاسیک ۳۷۹
 \sim و حرکت براونی ۱۷۴، ۱۷۹-۱۷۷
 \sim و مکانیک کوانتومی ۳۲۰-۳۱۹
 \sim و نسبیت خاص ۳۴۰، ۳۴۶-۳۴۳
 \sim و نسبیت عام ۲۱-۲۰، ۳۵۶-۳۵۴
 $E = mc^2$ ، ۵۷

\sim تکانه ۳۵۲
 \sim جرم و انرژی ۳۴۶
 بولتزمن، لودویگ ۷۹، ۸۵، ۱۷۲، ۱۸۳، ۱۹۳،
 ۱۹۰، ۲۰۴
 \sim و تلاش برای ریشه‌یابی برگشت‌ناپذیری ۱۹۰
 پِرَن، ژان ۱۷۷-۱۷۴
 کاربرد نظریهٔ اینشتین به‌وسیلهٔ \sim ۱۷۹
 \sim و مقادیری برای عدد آووگادرو ۱۷۹
 پلانک، ثابت (h) ۳۱۹
 پلانک، ماکس، و کوانتومهای انرژی ۳۱۷، ۳۱۹

بازده

\sim کار ماهیچه‌ای ۲۷۴-۲۷۳
 \sim موتورهای مکانیکی ۱۰۹-۱۰۸
 بازده موتور گرمایی ۱۰۲، ۱۲۶-۱۲۵
 \sim برگشت‌پذیر ۱۱۵، ۱۱۷، ۱۲۶-۱۲۵
 تعریف \sim ۱۱۵
 \sim مستقل از مادهٔ عامل ۱۱۱، ۱۱۸-۱۱۷،
 ۱۲۳-۱۲۲
 \sim موتور گاز کامل ۱۱۷
 \sim موتورهای واقعی ۱۱۵، ۱۲۶-۱۲۵
 وابستگی \sim به اختلاف دما ۱۲۶-۱۲۵
 \sim و قانون دوم ۱۲۴-۱۲۲
 بازده موتور مکانیکی ۱۰۹-۱۰۸
 اثر اصطکاک در \sim ۱۰۹-۱۰۸
 برخوردهای مولکولی ۶۹، ۷۱، ۷۳، ۷۴-۷۵،
 ۸۱-۷۸، ۹۲، ۱۷۳
 بُر زدن ورق به عنوان مشابه \sim ۱۵۹
 توزیع مجدد انرژی به‌وسیلهٔ \sim ۷۰، ۹۳-۹۲
 برون‌پخشی گاز ۹۲-۹۱
 بقای)

تابش جسم سیاه ۲۲۴، ۲۳۰، ۲۳۴، ۲۴۳-۲۳۹
 تابش ریزموج در فضا \sim ۳۶۶
 \sim در عالم در حال انبساط و رمیش ۳۷۰
 شباهت \sim به گاز ۳۷۲-۳۷۱
 شکست قضیهٔ همپاری در \sim ۲۴۳، ۳۱۰، ۳۱۷
 ظهور بیوستهٔ \sim ۲۳۲، ۳۱۵
 نظریهٔ کلاسیک \sim ۳۱۸-۳۱۴
 وابستگی \sim به دما ۲۴۲-۲۳۹
 ویژگیهای ترمودینامیکی \sim ۲۴۲
 تبدیلیهای انرژی ۱، ۴، ۳۰، ۵۶-۴۸، ۶۴، ۶۶،
 ۱۰۳-۱۰۲، ۱۲۵
 \sim بین جنبشی و پتانسیل ۲۲
 جدول \sim ۵۶-۵۵
 \sim شیمیایی به گرمایی در موجودات زنده ۲۶۹،
 ۲۷۱
 \sim شیمیایی به مکانیکی ۲۶۷، ۲۸۶-۲۸۳
 \sim شیمیایی به مکانیکی در موجودات زنده ۱۲۶،
 ۲۷۸-۲۷۷
 \sim گرانشی به گرمایی ۳۶۸
 \sim گرمایی به تابشی ۲۳۰ (تابش جسم سیاه را
 ببینید)

\sim انرژی در برخوردهای مولکولی ۶۹، ۷۹
 \sim انرژی مکانیکی ۱۰، ۶۳، ۲۷۰-۲۶۸

- ضرب کاری ~ ۱۱۹
 کارکرد برگشت پذیر ~ ۱۲۱
 تناقض برگشت ناپذیری ۱۸۸-۱۸۹
 توان
 تعریف ~ ۵۸
 واحدهای ~ (وات) ۵۸
 توزیع انرژی مولکولی ۱۶۷-۱۶۳، ۳۹۳
 ~ در دماهای پایین ۳۳۳
 ~ در مکانیک کوانتومی ۳۱۲، ۳۲۹
 ~ و بیکرندهای پروتین ۲۸۴
 ~ و همپاری ۳۱۳
 توزیع سرعت مولکولی ۷۱-۷۲، ۸۵-۸۷، ۱۹۱،
 ۲۳۲
 تأیید تجربی ~ ۸۷، ۹۲
 ثابت بولتزمن (k) ۸۹-۹۰، ۹۵-۹۶، ۱۸۲-۱۸۳
 ثابتهای طبیعت ۸۸-۸۹
 ثابت استفان-بولتزمن (σ) ۲۴۱
 ثابت بولتزمن ۸۹-۹۰، ۹۵-۹۶، ۱۸۲-۱۸۳
 ثابت پلانک (h) ۳۱۹
 ثابت وین (w) ۲۴۲
 سرعت نور (c) ۲۲۸-۲۲۷، ۳۳۸-۳۴۰
 معادل مکانیکی گرما ۵۴
 جرم ۱۱، ۲۰-۱۸
 ~ و وزن ۲۱
 جرمهای مولکولی ۶۶، ۹۲-۹۱
 ~ تعیین شده به وسیله حرکت براونی
 ۱۷۷-۱۷۵
 جریان گرما ۳۶-۳۵، ۴۴، ۵۴، ۵۷، ۹۱-۹۰
 ۱۱۲، ۱۸۳، ۱۸۵
 ~ به وسیله تابش ۲۲۴
 نظریه فوری ~ ۲۹۹-۲۹۷، ۳۰۲-۳۰۱، ۳۰۷
- ~ گرمایی به مکانیکی ۱۰۴-۱۰۳، ۱۱۰، ۱۱۳،
 ۱۳۸
 ~ مکانیکی به گرمایی ۱۱۴-۱۱۳
 تعادل ۷۱، ۷۷، ۸۵
 ~ در انرژی تابشی ۲۳۴
 ~ در بر زدن ورقها ۱۵۷، ۱۸۹
 نوسان از ~ ۱۷۰
 تعادل در نوسان ۲
 ~ و طیف انرژی تابشی
 تعادل شیمیایی
 بیشترین آنتروپی در ~ ۲۵۸، ۲۶۶
 جابه جایی تدریجی ~ با تغییر دما ۲۶۰-۲۵۹
 کامل نبودن واکنش در ~ ۲۴۹، ۲۶۵-۲۶۴
 وابستگی آنتروپی به غلظت در ~ ۲۵۸-۲۵۷
 تعداد پیامها (W) ۲۰۸-۲۰۶، ۲۱۰
 تعداد میکروحالاتها (W)
 افزایش ~ در انبساط ۱۶۴-۱۶۳
 ~ در آرایشهای فضایی ۱۶۱-۱۵۹
 ~ در توزیع انرژی ۱۶۷-۱۶۳
 ~ در دماهای پایین ۳۳۳-۳۳۲
 ~ در سیستمهای مستقل ۱۶۵
 کل ~ برای فضا و انرژی ۱۶۶
 مکانیک کوانتومی و ~ ۳۳۲
 تعداد نتایج (W) ۱۶۳
 تغییرات آنتروپی
 تعیین ~ ۱۳۵-۱۳۲
 ~ در انبساط و انقباض گاز ۱۳۴
 ~ در تبخیر ۱۳۴
 ~ در تشکیل الماس ۲۵۶، ۲۵۷
 ~ در سنتز مولکولهای بزرگ ۲۷۸، ۲۸۲-۲۸۰
 ~ در محیط ۱۳۵-۱۳۴، ۲۵۷-۲۵۶، ۲۶۱
 ~ و تغییرات غلظت ۲۵۹-۲۵۸
 ~ و تغییرات فاز ۱۳۵-۱۳۴
 تلمبه گرما ۱۱۸

- حالت ماکروسکوپی ۱۵۹، ۱۶۰
 حرکت براونی ۱۸۰-۱۷۰
 حرکت مولکولی ۱۱۳
 ~ ارتفاعی ۷۴
 ~ انتقالی ۷۵، ۷۲-۷۳، ۶۸
 جهت‌های ~ ۱۶۴
 ~ در حالت‌های گوناگون ماده ۷۴، ۷۶-۷۵، ۹۵
 ~ در صفر مطلق ۸۲-۸۱، ۳۱۱
 ~ دورانی ۷۵، ۶۸
 مسیرهای مولکولی ~ ۷۵، ۷۰
 نظم در برابر بی‌نظمی در ~ ۷۵-۷۸
 ویژگی آشوبناک ~ ۲۰۲
- خلفت‌گرایی ۲۹۲-۲۸۶
 ~ و قانون دوم ۲۸۸-۲۸۶
- داروین، چارلز ۱۱۲
 ~ و سن زمین ۲۹۶
- ریاضیات
 اعداد دودویی ۲۱۰-۲۰۸
 اعداد فاکتوریل ۳۸۵، ۳۹۴
 بردار ۱۶۶، ۳۵۳-۳۵۰
 بهره مرکب ۳۸۶
 ~ به‌عنوان یک زبان ۳۸۲-۳۸۰
 تانسور ۳۵۸
 تناسب ۳۸۴-۳۸۳، ۹۰
 حساب دیفرانسیل و انتگرال ۲۶، ۱۲۶، ۱۳۰،
 ۱۳۳
 لگاریتمها ۱۶۳، ۱۸۳-۱۸۱، ۳۸۵، ۳۹۳-۳۸۸
 معادله‌های جبری ۳۸۳-۳۸۲
 نمادگذاری نمای ۳۸۸-۳۸۶
- زمین ۱
 آب و هوا و دمای ~ ۲۲۴
 تابش فرسوخ به‌وسیله ~ ۳۲۴، ۲۴۴-۲۴۳
 چو ~ ۴
 زول، جیمز ۱۱۲، ۱۳۹، ۲۲۹
 ~ به‌عنوان "غیرخودی" ۶۴
 کشف قانون اول به‌وسیله ~ ۳۰، ۵۷-۵۶،
 ۱۱۳-۱۱۲
 ~ و انرژی به عنوان ظرفیت انجام دادن کار
 ۵۷-۵۶
 ~ و تلاش برای به رسمیت شناخته شدن ۶۲-۵۹،
 ۳۰۷
 ~ و معادل بودن گرما و کار ۵۱-۵۰، ۵۴-۵۳
 ~ و نگرش مولکولی گرما ۶۶
- سرعت‌های مولکولی ۶۸، ۹۱، ۱۶۶
 دما و متوسط سرعت ~ ۸۶
 مقایسه تجربی ~ ۹۲-۹۱
 ~ و جدا کردن ایزوتوپ اورانیم ۹۲
 سن زمین ۳۰۷-۲۹۴
 تخمین‌های ~ با استفاده از سرد شدن ۲۹۴،
 ۳۰۷-۲۹۷
 تخمین‌های ~ با استفاده از واپاشی پرتوزا
 ۳۰۷-۳۰۶
 تخمین‌های زمین‌شناختی ~ ۲۹۶-۲۹۴
 ~ و قانون دوم ۲۹۹
 ~ و نظریه تکامل ۲۹۶، ۳۰۵-۳۰۴
 سیاره‌ها ۱۹-۱۸، ۱۹۵، ۱۹۷
 سیاهچاله‌ها
 بقای انسان و ~ ۳۷۶
 تابش جسم سیاه از ~ ۳۶۴

- تشکیل ~ ۳۶۱-۳۶۲
 تعداد نامحدود احتمالی ~ ۳۷۵
 چگالی فوق‌العاده زیاد ~ ۳۶۱
 دلیل وجود ~ ۳۶۲-۳۶۱، ۳۶۹، ۳۷۴-۳۷۵
 رشد ~ طی رمبش عالم ۳۷۳
 سرانجام عالم و ~ ۳۶۲، ۳۷۳-۳۷۴
 طول عمر ~ ۳۶۴، ۳۷۵
 ویژگیهای ~ ۳۶۴-۳۶۲
 سینتیک شیمیایی ۲۵۴-۲۵۳
- شبه‌ارسطو ۱۱، ۱۸
 شتاب ۱۸، ۲۲-۲۰، ۳۵۴-۳۵۳
 شیطانک ماکسول ۲۱۳
- ~ به عنوان نقض احتمالی قانون دوم ۲۱۶-۲۱۳
 راه‌حل پارادوکس ~ ۲۲۱-۲۱۶
 موجودات زنده به عنوان ~ ۲۱۳
- عالم ۳۶۰-۳۵۹، ۳۷۰، ۳۷۳، ۳۷۸
 عدد آووگادرو ۱۷۹-۱۷۷، ۲۱۶
 عقل سلیم: در تعارض با نظریه‌های علمی ۳۱۰-۳۰۹
 عناصر: جدول تناوبی ۹۸
 عناصر شیمیایی ۳۱-۳۰، ۲۵۰
- غیرخودبها در علم ۶۴-۶۳
- فرایند قطعی در مقابل کاتوره‌ای ۱۸۶، ۱۹۱
 فرایندهای زیست‌شناختی
- افزایش خالص آنتروپی طی ~ ۲۹۲-۲۹۱
 تکامل ~ ۶۳، ۲۶۸، ۲۸۸-۲۸۶، ۲۹۳-۲۹۱
 ۳۰۴
- جذب اکسیژن به وسیله هموگلوبین در ~ ۵۶، ۲۶۳-۲۶۰
- خروج گرمای موجود زنده در ~ ۲۷۳-۲۷۲
- سنتر گلیکوژن در ~ ۲۸۲-۲۸۰
- فستوز در ~ ۴۰-۴۵
 کار اسمزی ۲۶۷
 کار سنتزی ۲۶۷، ۲۷۸، ۲۸۲-۲۸۰
 مسمومیت کربن مونوکسید ۳۶۴-۳۶۳
 مصرف انرژی غذا ۲۶۷
 منشأ زندگی ۲۶۸، ۲۸۸، ۲۹۱-۲۹۰
 فرضیه آووگادرو ۹۹-۹۵
 ~ و تعیین جرمهای مولکولی نسبی ۹۹-۹۸
 فرضیه "مهبانگ" ۱۴۴
 فشار گاز ۸۱
 واحدهای ~ ۸۲-۸۱
 فلسفه طبیعت ۴۷، ۶۱، ۶۴
 فلوریتون ۳۱
- قانون اول ۴-۱، ۳۱-۳۰
 اطمینان به ~ ۱۰۱-۱۰۰
 ~ بدون تغییر در مکانیک کوانتومی ۳۲۸
 ~ دلالت دارد بر ویژگی بودن انرژی ۱۲۷
 کشف ~ به وسیله ژول ۵۷-۵۱
 کشف همزمان ~ به وسیله میر ۶۲-۶۱
 ~ نظریه جنبشی-مولکولی مطرح می‌کند ۸۰
 نقض ~ در عالم در حال انبساط ۳۶۰-۳۵۹، ۳۷۳، ۳۷۸
- قانون اهرم ۱۲-۱۱، ۱۴
 ~ برحسب کار ۱۲
 قانون اهم ۶۵
 قضیه همپاری ۸۵
- ~ در انرژی انتقالی ۹۰-۸۹
 شکستهای ~ ۹۳، ۱۰۱-۹۹، ۲۴۳، ۳۱۰، ۳۱۴-۳۱۸
 شکستهای ~ که به وسیله مکانیک کوانتومی برطرف شد ۳۱۲-۳۱۱، ۳۱۹
 فرضیهایی در به دست آوردن ~ ۳۱۲-۳۱۰
 قوانین ترمودینامیک ۱، ۱۰

- امکان جانشین پیدا کردن ~ ۳۷۸
 ~ به عنوان علم ماکروسکوپی ۳۰۹
 ~ به عنوان نظریه عمومی ۱۰
 ~ در ارتباط با کار بیشینه ۲۷۳-۲۷۴
 رابطه ~ با نظریه جنبشی-مولکولی ۳۰۹
 کاربردهای ~ ۲۸۰
 محدودیتهای ~ ۳۷۷، ۲۵۷، ۲۴۹
 هزینه نادیده گرفتن ~ ۲۶۵-۲۶۶
 قوانین حرکت نیوتون ۸، ۱۱-۱۰، ۲۲-۱۸
 ~ برای حرکت موج ۲۲۴
 ~ در بسامدهای تار مرتعش ۳۱۶-۳۱۵
 ~ در بقای تکانه ۳۵۲
 ~ به عنوان اساس نظریه جنبشی-مولکولی
 ۶۷-۶۵، ۸۱-۷۹، ۸۴، ۹۳، ۱۶۹، ۱۷۳،
 ۱۸۷، ۱۹۱
 تأیید و تعمیم ~ ۶۴-۶۲
 خطاهای محاسبات تقریبی در ~ ۱۹۷-۱۹۵
 محاسبات کامپیوتری برای ~ ۸۸
 ~ و مکانیک کوانتومی ۳۰۸، ۳۱۰، ۳۲۸
 ~ و نسبیت خاص ۳۱۰-۳۰۹، ۳۴۶-۳۴۰
 ~ و نسبیت عام ۳۰۹، ۳۴۱، ۳۵۴
 ویژگی برگشت پذیری زمانی ~ ۱۹۰-۱۸۹
 ویژگی قطعی ~ ۱۹۵
 قوانین کپلر ۱۴۰، ۱۸۷-۱۸۶، ۱۹۵
 کار اسمزی ۲۸۶-۲۸۳
 کار بیشینه ۲۷۳
 کار ماهیچه‌ای
 اندازه‌گیری ~ ۲۶۹-۲۶۸
 بازده ~ ۲۶۸، ۲۷۴-۲۷۳
 تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به ~ ۲۷۷
 ~ در فعالیتهای گوناگون ۲۷۱-۲۶۸
 قوانین ترمودینامیک در ارتباط با ~ ۲۶۸،
 ۲۷۳-۲۷۴
- گرمای خروجی ~ ۲۶۸
 مصرف گلکز در ~ ۲۶۸، ۲۷۱، ۲۷۳-۲۷۲
 کارنو، سعدی
 استدلال ~ که به وسیله کلاسیوس اصلاح شد
 ۱۲۵-۱۱۲
 شرح حال ~ ۱۰۹-۱۰۸، ۱۱۲-۱۱۱
 ~ و بازده موتور گرمایی ۱۰۲، ۱۱۱-۱۱۰
 کاهش (خالص) آنتروپی
 امکان ~ در عالم در حال انقباض ۳۷۳
 امکان ~ در موتور گرمایی انجمادی ۱۳۸
 ~ به وسیله شیطانک ماکسول ۲۱۳
 حرکت براونی به عنوان دلیلی برای ~ ۱۷۰،
 ۱۷۴-۱۷۲
 ~ در تشکیل ATP از ADP ۲۸۰
 ~ در تشکیل موجودات زنده ۲۹۱-۲۹۰
 مشابه مکانیکی ~ ۲۸۲
 کامپیوترها
 ~ به عنوان اجسام مادی که از قوانین فیزیکی
 پیروی می‌کنند ۲۱۹-۲۱۸
 هزینه کمینه انرژی در ~ ۲۱۹
 کلاسیوس، رودلف ~ ۶۲، ۶۴، ۱۷۲، ۲۹۷
 ~ در ارتباط با قانون اول و استدلال کارنو ۱۱۳،
 ۱۱۷، ۱۲۵، ۱۳۲
 کشف آنتروپی به وسیله ~ ۶، ۱۲۷
 گزاره‌های قانون دوم به وسیله ~ ۱۱۴، ۱۴۳،
 ۲۰۴، ۳۰۰-۲۹۹، ۳۶۰-۳۵۹
 ~ و بازده موتور گرمایی برگشت پذیر ۱۱۷، ۱۱۸،
 ۱۴۰
 ~ و "گرمایی" ۱۴۴، ۲۰۴، ۳۷۲
 ~ و نظریه جنبشی-مولکولی ۸۰-۷۹
 کلونین، لرد (ویلیام تامسون) ۵۹، ۱۲۵
 بیان قانون دوم به وسیله ~ ۱۱۳
 شهرت فعلی ~ ۳۰۷-۳۰۶
 ~ و سن زمین و خورشید ۳۰۷-۲۹۷، ۳۵۹

- ~ از نوع اول ۱۵، ۱۰۲، ۱۰۸، ۱۱۲، ۱۴۱
 ~ از نوع دوم ۱۴۳-۱۴۱
 ماکسول، جیمز کِلِرک
 توزیع انرژی ~ ۲۴۳
 ~ و اساس احتمالاتی قانون دوم ۲۱۳
 ~ و توزیع سرعت مولکولی ۸۵-۸۸
 ~ و قضیه همپاری ۸۵، ۹۰-۸۹، ۹۲-۹۹
 ~ و کاربرد نظریه احتمال ۸۴-۸۵
 ~ و نظریه جنبشی-مولکولی ۷۹
 مایعات ۷۶-۷۵، ۸۰
 مدل‌های مولکولی
 تویهای بیلیارد به عنوان ~ ۷، ۷۲-۶۷، ۹۲
 دسته ورقها به عنوان ~
 مرتب ۱۴۵
 تعریف ~ ۱۵۴-۱۵۳
 معادله انرژی ۵۷
 ~ به کار رفته برای گاز اکسیژن ۵۷
 مکانیک کلاسیک ۱۰، ۱۶، ۴۷
 مکانیک کوانتومی ۳۰۸، ۳۱۰، ۳۲۰-۳۱۹، ۳۲۸
 ۳۳۲
 موتور گرمایی ۱۰۲، ۱۲۵
 اتلاف گرما در ~ ۱۰۲، ۱۰۶-۱۰۵
 چرخ آبی به عنوان مشابه ~ ۱۱۰، ۱۱۳
 زمین و جَو زمین به عنوان ~ ۱۱۰
 کارکرد برگشت پذیر ~ ۱۱۹-۱۱۷
 کارکرد چرخه‌ای ~ ۱۰۳، ۱۰۵
 ماشین بخار به عنوان ~ ۲۹، ۴۹
 مواد عامل ~ ۱۱۰
 موازنه انرژی ~ ۱۲۰-۱۱۹
 موتور گاز کامل به عنوان ~ ۱۱۴
 موتور مرکب به عنوان ~ ۱۱۹، ۱۲۴-۱۲۱
 موتورهای واقعی به عنوان ~ ۱۱۶، ۱۲۶-۱۲۵
 منطق دو دما در ~ ۱۱۴
- گازها ۷۵-۷۴، ۸۱
 گازهای کامل
 آزمونهای نظریه مولکولی ~ ۹۹-۹۴
 ~ در موتور گرمایی ۱۱۴، ۱۱۷
 رابطه فشار-انرژی ~ ۹۴-۹۳
 رابطه فشار-دمای ~ ۸۴-۸۲
 رابطه میان آنژی و W و ۱۸۲
 شباهت ~ به گاز فوتون ۲۴۳، ۳۷۲-۳۷۱
 فشار ~ ۸۱
 قانون ~ ۶۵
- گرما
 اندازه‌گیری مقادیر ~ ۲۹، ۳۵
 ~ به عنوان "حرکت" ۴۵-۴۳
 ~ به عنوان شاخه‌ای از مکانیک ۶۳
 ~ به عنوان شکلی از انرژی ۳
 ~ در معادله انرژی ۵۸
 زول در معادل مکانیکی ~ ۵۱-۵۰، ۵۴-۵۲
 ماهیت ~ ۳۰-۲۹
 نظریه ارتعاشی ~ ۴۶
 نظریه جنبشی ~ ۳۰-۲۹، ۴۵-۴۳، ۱۱۲
 ~های نهان ۴۱-۳۵، ۴۳
 ~ی تابشی ۴۷-۴۶
 ~ی محسوس ۳۶
 ~ی ناشی از اصطکاک ۲۹، ۳۰، ۴۴، ۴۷، ۵۲
 ~ی ناشی از جریان الکتریکی ۵۱
 ~ی واکنش شیمیایی ۴۱-۴۰
 گرم‌مهرگی ۱۴۴، ۲۰۴
- لختی ۱۹
 ماشینهای حرکت دائم

~ و سرعت نور ۳۳۹-۳۴۰
 نظریه جنبشی-مولکولی ۶۶-۶۷
 انرژی متوسط و ~ ۸۵-۹۰
 پیروزیهای ~ ۱۷۹، ۹۴-۹۹
 تردید درباره ~ ۱۰۱-۱۰۰، ۱۶۹-۱۷۰
 حرکت براونی به عنوان آزمایش ~ ۱۷۱-۱۸۰
 شکستهای ~ ۹۹-۱۰۱
 ~ و توزیع سرعت ماکسول ۸۹-۸۵
 نظریه کالریک
 اعتقاد کلونین به ~ ۵۹
 بقای "کالریک" در ~ ۳۳-۳۲، ۴۵-۴۴، ۱۱۰،
 ۱۱۱
 تاریخچه ~ ۲۹-۳۲
 توان توضیحی ~ ۳۳-۳۲، ۴۰-۳۶، ۴۳-۴۴،
 ۹۷
 حمله رامفورد به ~ ۴۶-۴۴
 کاربرد ~ به وسیله کارنو ۱۰۲، ۱۱۱-۱۱۰
 نظریه‌های نور و قابل قبول بودن ~ ۴۷-۴۶
 ~ و جریان "کالریک" ۳۶-۳۵
 نظریه کوپرنیک و خورشید مرکزی ۳۴۰
 نور
 پراش و تداخل امواج ~ ۲۲۶-۲۲۴، ۳۰۸،
 ۳۲۲-۳۲۳
 دیدن ~ ۲۲۲، ۲۲۹، ۲۳۹
 رنگ و طول موج ~ ۲۲۷
 سرعت ~ ۲۲۵، ۳۲۹، ۳۳۸-۳۴۰
 طول موج، بسامد، سرعت، و دامنه ~ ۲۲۸-۲۲۷
 طیفهای گسسته و پیوسته ~ ۲۳۲
 فوتونها ~ ۳۲۶-۳۲۲
 گسیل ~ ۲۲۲، ۲۳۰
 ماهیت ~ و اختلاف کالریک-جنبشی ۴۶-۲۲۴
 نظریه ذره‌ای ~ ۳۲، ۴۷، ۲۲۴، ۲۲۵، ۳۰۸،
 ۳۲۳
 نظریه موجی ~ ۴۷، ۳۰۸

مونور گرمایی انجمادی به عنوان ~
 ۱۴۰-۱۳۶
 موسیقی کرات ۱۸۰
 مول (واحد شیمیایی کمیت) ۲۷۴، ۱۷۷، ۴۰
 مولکولها و اتمها ۶۶-۶۵، ۷
 تعداد بی‌شمار ~ ۱۴۶، ۱۷۰-۱۶۹
 واقعیت ~ ۱۷۰-۱۶۹
 مولکولهای بسیار ۲۸۵-۲۸۴
 نامرتب ۱۶۷، ۱۴۵
 احتمال زیاد ~ ۱۵۳-۱۵۲
 تعریف ~ ۱۵۴-۱۵۳
 نسبیت خاص ۳۰۹-۳۰۹، ۳۴۶-۳۴۰
 نسبیت عام ۲، ۱۴۴، ۱۸۹، ۳۶۴-۳۵۳، ۳۷۸
 آزمایشهای تجربی ~ ۳۵۶
 قوانین نیوتون و ~ ۳۰۹، ۳۵۸
 نقض بقای انرژی در ~ ۸، ۳۰۹، ۳۳۸، ۳۵۹،
 ۳۷۸
 ~ و تانسور انرژی-چگالی ۳۰۹، ۳۵۸-۳۵۹
 ~ و عالم در حال انقباض و انبساط ۳۳۸
 نظریه احتمال ۸-۷، ۸۰-۷۹، ۸۵-۸۴،
 ۱۵۸-۱۴۵، ۱۶۹
 ~ و انداختن سکه ۱۵۱-۱۴۵
 ~ و برزدن ورقها ۱۴۵، ۱۵۳-۱۵۲، ۱۵۱-۱۵۰، ۱۵۴-
 ۱۸۸، ۱۹۱، ۲۰۴
 ~ و نتایج به‌طور یکسان محتمل ۱۴۷، ۱۴۹
 ~ و نتایج ساده ۱۴۷، ۱۵۸
 ~ و نتایج متقابلاً ناسازگار ۱۴۷، ۱۴۹
 نظریه الکترومغناطیسی ماکسول ۲۲۷-۲۲۵،
 ۲۴۳، ۳۰۷، ۳۰۹
 تفسیر احتمالاتی فوتونها با ~ ۳۲۳
 حرکت مستقل امواج و ~ ۲۴۳
 شباهت ~ با معادله شرودینگر ۳۲۲
 ~ و تابش جسم سیاه ۳۱۷-۳۱۵

~ و تحلیل شیمیایی طیفسنجی ۲۳۱
 ~ و ویژگیهای نوری ماده ۲۲۲، ۲۳۰
 نیروهای مولکولی ۶۷-۶۵، ۷۱، ۸۰، ۱۶۰
 نیوتون، ایزاک

اعتقاد ~ به "اتر" ۴۶

قانون جاذبه ~ ۱۹، ۲۱

~ و بقای جرم ۳۴۶

~ و نظریه جنبشی گرما ۲۹

~ و نظریه ذره‌ای نور ۳۲، ۴۷، ۲۲۴، ۳۰۸

۳۲۳

دوچرخه ۴۹، ۲۶۸

ساعت ۱، ۲

ماشینها به طور کلی ۱۰۸-۱۰۹

موتور خودرو ۳، ۲۶، ۱۰۲، ۱۰۵-۱۰۳، ۱۰۳، ۱۲۶

واکنشهای شیمیایی ۴۷

~ در احتراق ۱۰۲، ۱۰۴، ۱۰۶، ۱۸۸، ۲۴۵

۲۶۵-۲۶۶

~ استخراج آهن ۲۶۶-۲۶۵

~ در اشتعال ۴، ۵، ۳۱، ۲۵۴-۲۴۹

~ اکسیدن و هموگلوبین ۲۶۳-۲۶۰

~ در انفجار نیتروگلیسرین ۲۵۱

~ در تبلور آب آبسرد ۲۵۵

~ در تثبیت نیتروژن ۲۵۲

~ در ساخت الماسها ۹، ۲۴۹، ۲۵۵-۲۵۴

~ کاتالیزوری ۲۴۹، ۲۸۰

~ کربن مونوکسید و هموگلوبین ۲۶۴-۲۶۳

~ گاز کربنیک و آب ۲۶۰-۲۵۷

گرمای ~ ۳۲

نظم حجم در واکنشهای گاز ~ ۹۸-۹۶

وسایل

آونگ ۱۸-۱۴، ۲۴-۲۸، ۲۷۰

الاکتنگ ۱۲-۱۱

~ الکتریکی ۴۸، ۵۱

اهرم ۱۱

باتری ۲، ۴۷، ۵۱، ۱۱۳، ۲۷۶-۲۷۵

تلمبه گرما ۱۱۹-۱۱۸

چرخ آبی ۱۳، ۱۵، ۱۱۰

چرخ لنگر ۲۶-۲۵، ۵۷، ۱۱۳، ۱۳۷

دستگاههای تهویه مطبوع ۳

یخچالها ۱۰۲، ۱۱۶، ۱۱۸