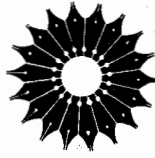


فيزيڪ گرما

فيلپ ام. مورس

ترجمہ يوسف ثبوتی، محمدرضا خواجہ پور



فیزیک گرما

فیلیپ ام. مورس

ترجمه یوسف ثبوتی، محمدرضا خواجه پور

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست

صفحه	عنوان
۱	پیشگفتار ویرایش دوم
۲	پیشگفتار ویرایش اول
۵	بخش اول: ترمودینامیک
۵	۱ مقدمه
۶	تاریخچه
۷	ترمودینامیک و مکانیک آماری
	حالاتهای تعادل
۱۰	۲ گرما، دما، و فشار
۱۰	دما
۱۲	گرما و انرژی
۱۴	فشار و حرکات اتمی
۱۸	۳ متغیرهای حالت و معادلات حالت
۱۸	متغیرهای افزایشی و ناافزایشی
۲۰	انتخاب مرزها
۲۱	جفت متغیرهای مکانیکی
۲۳	معادله حالت گاز
۲۷	معادلات حالت دیگر
۳۰	مشتقهای جزئی
۳۴	۴ قانون اول ترمودینامیک
۳۵	پیامدهای قانون اول

۳۶	کار انرژی داخلی
۳۷	گرما و انرژی داخلی
۳۹	تحولهای شبه ایستا
۴۰	ظرفیتهای گرمایی
۴۲	تحولات تکدما و بی دررو
۴۶	۵ قانون دوم ترمودینامیک
۴۶	پیامدهای قانون دوم
۴۸	ماشینهای گرمایی
۴۹	چرخه‌های کارنو
۵۰	بیینهای متفاوت قانون دوم
۵۲	مقیاس ترمودینامیکی دما
۵۸	۶ آنتروپی
۵۸	یک متغیر حالت گرمایی
۶۰	تحولات برگشت پذیر
۶۱	تحولات برگشت ناپذیر
۶۳	پتانسیل شیمیایی
۶۵	معادلهٔ اولر
۶۷	آنتروپی و انرژی داخلی
۶۹	آنتروپی، تابعی از X و T
۷۰	آنتروپی گاز تک اتمی
۷۱	گازوان دروالس
۷۳	آنتروپی اختلاط
۷۴	قانون سوم ترمودینامیک
۷۷	۷ دستگاههای ترمودینامیکی ساده
۷۷	آزمایش ژول
۷۹	آزمایش ژول-تامسون
۸۲	تابش جسم سیاه
۸۴	گاز پارامغناطیسی
۸۶	خواص هلیوم II
۸۸	مدل دوشاره‌ای هلیوم II

انتشار فشار و دما به صورت موج

۹۱

۸ پتانسیلهای ترمودینامیکی

۹۳

انرژی داخلی

۹۵

انتالیپی

۹۶

توابع هلمهولتز و گیبس

۹۸

راههای محاسبه

۱۰۰

مثالها و فرمولهای مفید

۱۰۳

تعادل ترمودینامیکی

۱۰۶

آنتروپی و جریان خود به خود

۱۱۱

ترمودینامیک عدم تعادل

۱۱۳

ترمواسمز

۱۱۶

آثار ترموالکتریکی

۱۱۹

۹ تغییر فاز

۱۲۳

حالت جامد

۱۲۳

ذوب

۱۲۵

معادله کلاؤسیوس - کلاپرون

۱۲۶

تبخیر

۱۲۸

نقطه سه گانه و نقطه بحرانی

۱۳۰

قاعده فازها

۱۳۳

انواع دیگر تغییر فاز

۱۳۷

ایرسانایی

۱۴۰

۱۰ واکنشهای شیمیایی

۱۴۴

معادلات شیمیایی

۱۴۵

گرمای حاصل از واکنش

۱۴۷

مخلوط چندگاز

۱۴۸

واکنشهای شیمیایی

۱۵۰

فرایندهای الکتروشیمیایی

۱۵۳

بخش دوم: نظریه جنبشی

۱۱ احتمالات و توابع توزیع

۱۵۵

احتمالات

۱۵۵

۱۵۷	توابع توزیع
۱۵۸	توزیعهای دو جمله‌ای و چند جمله‌ای
۱۶۱	گشت تصادفی
۱۶۲	توزیع نمایی
۱۶۴	توزیع پواسون
۱۶۵	توزیع نرمال
۱۶۷	گشتاورها
۱۷۲	۱۲ توزیع سرعتها
۱۷۲	توزیع اندازه حرکتها در گاز
۱۷۴	توزیع ماکسول
۱۷۷	مقادیر میانگین
۱۸۲	برخورد مولکولهای گاز
۱۸۴	موازنه جزء به جزء
۱۸۶	۱۳ توزیع در فضای فاز
۱۸۷	فضای فاز
۱۸۹	مسیرها و چگالیها در فضای فاز
۱۹۳	معادله بولتزمن
۱۹۵	توزیع ماکسول - بولتزمن
۱۹۶	یک مثال ساده
۱۹۷	یک تابع توزیع کلیتر
۲۰۱	میانگین انرژی به ازای هر درجه آزادی
۲۰۲	مدل ساده بلور
۲۰۴	مغناطش و قانون کوری
۲۰۸	نظریه کوانتومی پارامغناطیس
۲۱۱	۱۴ پدیدههای انتقال
۲۱۱	اثر برخوردها
۲۱۶	معادله بولتزمن
۲۱۸	انتقال اندازه حرکت؛ چسبندگی
۲۲۲	رسانایی الکتریکی در گازها
۲۲۳	سرعت سوق

صفحه	عنوان
۲۲۴	بخش
۲۲۶	پتانسیل شیمیایی
۲۳۰	رسانایی گرمایی
۲۳۴	۱۵ افت و خیز
۲۳۴	همپاری انرژی
۲۳۵	میانگین مربع سرعت
۲۳۸	افت و خیزهای دستگاههای ساده
۲۴۰	افت و خیز چگالی گاز
۲۴۱	حرکت براونی
۲۴۲	حرکت تصادفی
۲۴۲	معادله لانژون
۲۴۶	میانگین و میانگین مربع تغییرات سرعت
۲۴۸	معادلات فوکر-پلانک
	بخش سوم: مکانیک آماری
۲۵۲	۱۶ آنسامبلها و توابع توزیع
۲۵۵	توابع توزیع در فضای فاز
۲۵۸	قضیه لیوویل
۲۶۰	حالتهای کوانتومی و فضای فاز
۲۶۲	۱۷ آنتروپی و آنسامبلها
۲۶۲	آنتروپی و اطلاع
۲۶۵	نظریه اطلاعات
۲۶۷	آنتروپی حالتی تعادل
۲۶۹	کاربرد در مورد گاز کامل
۲۷۲	۱۸ آنسامبلهای میکروکاننی
۲۷۳	مدل ساده بلور
۲۷۸	آنسامبل میکروکاننی برای یک گاز کامل
۲۸۲	توزیع ماکسول
۲۸۴	بلورهای پارامغناطیس
۲۸۷	۱۹ آنسامبل کاننی
۲۸۸	به دست آوردن تابع توزیع

۲۹۰	خواص کلی آنسامبلهای کاننی
۲۹۳	اثرات کوانتش
۲۹۴	حد دماهای بالا
۲۹۶	۲۰ مکانیک آماری يك بلور
۲۹۷	وجوه طبیعی ارتعاش بلوری
۲۹۸	حالات کوانتومی وجوه طبیعی
۳۰۰	جمع روی وجوه طبیعی
۳۰۲	فرمولهای دبای
۳۰۵	مقایسه با آزمایش
۳۰۶	آنسامبل مناسب برای پارامغناطیس
۳۰۸	پیوند بین آهنرباها و شبکه
۳۱۳	آنتروپی مغناطیسی در دماهای خیلی پایین
۳۱۷	۲۱ مکانیک آماری گازها
۳۱۷	تجزیه تابع پارش به عوامل
۳۱۹	عامل انتقالی
۳۲۱	تمايز ناپذیری مولکولها
۳۲۳	شمارش حالت‌های دستگاه
۳۲۵	ضریب تصحیح کلاسیک
۳۲۷	اثرکنشهای متقابل مولکولی
۳۳۰	معادله حالت وان دروالس
۳۳۲	۲۲ گاز مولکولهای دو اتمی
۳۳۲	عامل دورانی
۳۳۵	گاز در دماهای متوسط
۳۳۶	عامل ارتعاشی
۳۴۰	۲۳ آنسامبل ماکروکاننی
۳۴۱	آنسامبل با N متغیر
۳۴۲	تابع پارش بزرگ
۳۴۳	باردیگر گاز کامل
۳۴۵	افت و خیز چگالی در يك گاز

صفحه	عنوان
۳۴۷	۲۴ آمار کوانتومی
۳۴۷	عددهای اشغال
۳۴۹	ذرات ماکسول-بولتزمن
۳۵۱	بوزونها و فرمیونها
۳۵۳	مقایسه بین سه آمار
۳۵۸	تابعهای توزیع و افت و خیزها
۳۶۱	۲۵ آمار بوز-اینشتین
۳۶۲	خواص عمومی يك گاز بوزونی
۳۶۳	آمار کلاسیك تابش جسم سیاه
۳۶۵	فرمول توزیع پلانك
۳۶۷	خواص آماری گاز فوتونی
۳۶۸	مکانیک آماری گاز بوزونی
۳۶۹	خواص گرمایی گاز بوزونی
۳۷۲	گاز بوزونی واگن
۳۷۶	۲۶ آمار فرمی-دیراک
۳۷۶	خواص عمومی گاز فرمیون
۳۸۰	گاز فرمیون كاملا واگن
۳۸۲	دماهای پایین
۳۸۴	الکترونها در فلزات
۳۸۶	الکترونهاي رسانش در رساناهای خوب
۳۸۹	الکترونها به مثابه گاز فرمیون
۳۹۲	ابرسانایی
۳۹۴	۲۷ نیروهای بین ذره‌ای
۳۹۵	ذرات تابع موجها
۳۹۷	تابع موجهای قرینه
۳۹۸	تابع موجهای پاد قرینه
۴۰۰	حالاتهای مقید و حالاتهای آزاد
۴۰۵	اثر اسپین ذره
۴۰۸	تعداد زیادتر ذرات
۴۱۰	هسته‌های دوتریوم و هلیوم

۲۱۲

هلیوم مایع II، تعادل شبه پایدار

۲۱۳

مولکولهای دو اتمی هم هسته

۲۱۵

پارا و اورتو هیدروژن

۲۱۸

اورتو و پارادوتریوم

۲۶۶

مقادیر ثابت

۲۶۸

فرهنگ نمادها

۲۷۰

فهرست راهنما

پیشگفتار ویرایش دوم

در مطالب بخش عمده کتاب تغییری داده نشده و فقط غلطهای ویرایش قبلی تصحیح شده است. به پیشنهاد خوانندگان چند قسمت به ویرایش قبلی افزوده شده، قسمتهایی نیز تعدیل پیدا کرده یا توسعه یافته است. در بخش نخست کتاب، مطالب مربوط به پتانسیل شیمیایی مفصل تر شده و نظم مطالب تغییر پیدا کرده است. بحث تعادل ترمودینامیکی نیز بسط یافته و روشهای استفاده از ترمودینامیک در بررسی حالت‌های عدم تعادل در آن گنجانده شده است. تغییراتی هم در قسمت مربوط به گذار دره‌لیم مایع داده شده است تا با تحولات اخیر هماهنگ شود. زیر فصلی هم در مورد قاعده فازهای گیبس به فصل ۹ افزوده شده است. در بخش دوم کتاب، مطالبی درباره گشتاورها و توزیع احتمال به فصل ۱۱ و مطالبی در باره اصل توازن جزء به جزء به فصل ۱۲ اضافه شده است. فصل مربوط به افت و خیزها و معادله فوکر-پلانک (فصل ۱۵) تا حد زیادی بازنویسی شده است.

بخش سوم، که به مکانیک آماری مربوط می‌شود، به اندازه بخش نخست دستخوش تغییر نشده است؛ با وجود این انسامبل‌های میکروکانونی و کانونی به تفصیل بیشتر با یکدیگر مقایسه شده‌اند و در فصل ۲۶ هم قسمتی اضافه شده که حاوی اصول نظریه BCS ابررسانایی است. مسائل جدیدی اضافه شده و تغییراتی در صورت چند مسئله داده شده است.

عمده‌ی زیادی از طریق مکاتبه اغلاط و نارسائیهای کتاب را متذکر شده‌اند که از کمکهایشان سپاسگزار می‌کنم.

این کتاب بیشتر به قصد استفاده دانشجویان فیزیک و مهندسی نوشته شده است. به عقیده مؤلف، ارائه یک تصویر صرفاً ترمودینامیکی از موضوع، نیاز این دانشجویان را بر نمی‌آورد. آنها باید از ماهیت آماری پدیده‌ها - حتی در نخستین درسی که در این موضوع می‌خوانند - اطلاع پیدا کنند. بنا بر این اگر درسی که قرار است ارائه شود نتواند تمام فصول کتاب را شامل شود، تأکید آن نباید صرفاً بر بخش اول باشد و از بقیه کتاب چشم‌پوشی شود، بلکه بهتر است فصولی از بخش اول، مثلاً فصل‌های ۹ و ۱۰ حذف شوند و در عوض قسمتهایی از فصل‌های ۱۱، ۱۲، ۱۶، ۱۷ و در صورت امکان قسمتهایی از فصل‌های ۱۸ و ۱۹ تدریس شوند. اگر در نخستین درس این موضوع، تصویر کلی به وضوح رسم شود، جزئیات و دقایق ترمودینامیک و مکانیک آماری را می‌توان بعداً (در صورت لزوم) به آسانی فراگرفت.

پیشگفتار ویرایش اول

این کتاب، در هیأت اولیه‌اش، به صورت متنی درسی در موضوع «مکانیک آماری و ترمودینامیک» مورد استفاده قرار گرفته است. درس، یک درس الزامی یک ترمی برای دانشجویان سال آخر لیسانس فیزیک در انستیتوی تکنولوژی ماساچوست (MIT) بوده است. دانشجویان رشته ریاضی و مهندسی برق هم این درس را گرفته‌اند. پیشنیازهای این موضوع عبارت‌اند از حساب دیفرانسیل و انتگرال مقدماتی، مکانیک مقدماتی، و درسی در فیزیک اتمی که شامل مفاهیم کوانتس و ساختار اتمی باشد. مطالب این درس و دو درس دیگر سالهای آخر لیسانس، یعنی مکانیک کلاسیک و نظریه الکترومغناطیس را باید دانشجویانی که وارد مراحل عالیتر می‌شوند بدانند تا بتوانند توفیقی در درسهای دوره عالیتر (کارشناسی ارشد و دکتری) فیزیک داشته باشند.

مطالبی که در این ویرایش تجدیدنظر شده آمده است، دانشجو را آماده می‌سازد تا به شاخه‌های مکانیک آماری جدید نظیر فیزیک دماهای کم، فیزیک حالت جامد و فیزیک پلازما پردازد. بنابراین موادی که برای توضیح مطلب آورده شده است شامل مباحثی در خواص هلیوم مایع، ابررسانایی و مواد پارانمناطیسی می‌شود. برای تأکید بر این نکته که ترمودینامیک صرفاً مطالعه روابط میان فشار، حجم و دما نیست، به جای مثالهای متداول که معمولاً از شیمی فیزیک اخذ می‌شود، خواص ترمومغناطیسی موادی که از قانون کوری تبعیت می‌کنند به تفصیل شرح داده شده است. در متن کتاب، به هر کدام از این مطالب، چند بار پرداخته شده است تا مفاهیم یا تکنیکهای جدیدی که مطرح می‌شوند، کاملاً روشن شوند.

کتاب، کم و بیش تحول تاریخی موضوع را دنبال می‌کند. شروع کار از ترمودینامیک است؛ سپس به نظریه جنبشی می‌پردازد و بالاخره نوبت به مکانیک آماری کلاسیک و کوانتومی می‌رسد. نکته‌ای که بر آن تأکید شده این است که موضوع کتاب موضوعی است در حال رشد و هنوز شکل جامدنهایی خود را نیافته است. به تغییرات اساسی که باید در نظریه داده شود تا از عهده توضیح داده‌های تجربی جدید برآید اشاره شده و تذکر داده شده است که تغییرات دیگری احتمالاً در آینده ضرورت خواهد یافت. بنابراین در ارائه مطلب

دیدگاهی که در مقدمه گزارش کمیته مطالعه علوم فیزیکی عرضه شده، مورد توجه بوده است: «فیزیک موضوعی است در حال رشد و این رشد هم کار خلاق افرادی نظیر خود دانشجو است.»

مطالبی که در کتاب حاضر آمده، بیش از آن است که بتوان در یک ترم به دانشجوی متوسط فیزیک درس داد. برای کاهش مطلب درس می‌توان قسمتهای آخر فصلهای ۷، ۸، ۱۳، ۱۴، ۱۵، ۲۱، ۲۲، ۲۵ و ۲۶ و فصلهای ۱۰ یا ۲۷ یا هر دو را حذف کرد، در درس یک ترمی‌ای که در MIT ارائه می‌شود، مطالب توضیحی مربوط به چهار یا پنج تا از موضوعهای تخصصی، در کلاس درس ارائه می‌شود (که سه ساعت در هفته است) و یک یا دو موضوع تخصصی دیگر در ساعت‌های حل تمرین (که یک ساعت در هفته است) حل و فصل می‌شود. دانشجویان پیشرفته‌تر معمولاً تمام مطالب کتاب را می‌خوانند و فرا می‌گیرند. مسائل آخر هر فصل به نحوی انتخاب شده‌اند که مفاهیم اصلی را روشن کنند، و قصد از آنها ممارست در تکنیک نیست. معمولاً در هر هفته حل یک یا دو مسئله از دانشجو خواسته می‌شود، سپس این مسائل در کلاس تمرین به تفصیل حل و فصل می‌شود. گهگاه مدرسین مسائل فنی اضافی برای دانشجو تعیین و سپس حل کرده‌اند تا توانایی دانشجو را از لحاظ تکنیکی بهبود ببخشند.

موضوع فیزیک گرما با شاخه‌های گوناگون فیزیک تلاقی پیدا می‌کند، بنا بر این اگر سعی شود که نشانه‌گذاری متداول هر شاخه رعایت شود استفاده متعدد از نشانگان اجتناب‌ناپذیر خواهد شد. با استفاده از قلم‌های مختلف حروف گشایشی نسبی حاصل شده است. مثلاً برای مغناطش، شدت میدان مغناطیسی و الکترونیک حروف تحریری به کار رفته است و جز اینها، امید است که آشنفنگی حاصل را فرهنگ نمادها آخر کتاب به‌میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش دهد. در این واژگان صفحه‌ای (یا صفحه‌هایی) از کتاب که نشانه در آن تعریف شده مشخص شده است.

چون کتاب حاضر یک کتاب درسی است نه یک رساله جامع، در آن به مقاله‌های اصلی موضوعات مختلف ارجاع داده نشده است. کتابشناسی حاوی کتابهای درسی دیگر است که با جنبه‌های خاصی را به تفصیل بیشتر شرح می‌دهند یا آن را از دیدگاه متفاوتی بررسی می‌کنند.

مؤلف در نوشتن این کتاب از کمک با ارزش بسیاری از همکاران خاصه استادان ل. تیشا، ف. ویلارز و ل. ک. برادلی بهره‌مند شده است. از اینان به‌خاطر اصلاحات و تصحیحات گوناگون سپاسگزارم؛ ولی بار ملامت نارساییهای به‌جا مانده را بر عهده آنها نباید گذاشت.

فیلیپ مورس

کمبریج، ماساچوست

سپتامبر ۱۹۶۳

بخش اول: ترمودینامیک

مقدمه

موضوع این کتاب - ترمودینامیک، نظریه جنبشی و مکانیک آماری - بخشی از فیزیک را تشکیل می‌دهد که با گرما سروکار دارد. از این رو می‌توان آن را فیزیک گرما نامید. چون گرما و سایر خواص مربوط به آن نظیر فشار و دما از مشخصات ماده به صورت انباشته است، این موضوع بخشی از فیزیک ماده انباشته را تشکیل می‌دهد. مدل‌های نظری فیزیک گرما، که متناسب با رفتار مشاهده شده ماده انباشته (و پیش‌بینی رفتارهای مشاهده نشده آن) ساخته شده، متکی به ریاضیات احتمالات و آمار است، بنابراین موضوع کتاب را فیزیک آمادی هم می‌توان نامید.

تاریخچه

آن بخش از موضوع این کتاب که ترمودینامیک نامیده می‌شود، تاریخی طولانی و آکنده از مجادله داشته است. پیدایش این علم با شروع انقلاب صنعتی، یعنی زمانی که فهم رابطه میان گرما و دگرگونی‌های شیمیایی و تبدیل گرما به انرژی مکانیکی اهمیت می‌یافت، همراه بود. در آن زمان هنوز ماهیت اتمی ماده دانسته نبود و مدل ریاضی که برای بیان رابطه میان گرما و انرژی مکانیکی ساخته شد، به ناچار بر پایه آزمایش‌های خام و کم‌دقتی قرار داشت که در آن زمان امکان‌پذیر بود. در آغاز اشتباهات زیادی روی داد و لازم آمد که چندین بار تجدید نظرهای اساسی در نظریه به عمل آید. نظریه‌ای که اکنون ترمودینامیک نامیده می‌شود صرفاً به خواص میکروسکوپی ماده انباشته، چون دما و فشار، و روابط میان

آنها می بردارد بی آنکه به ساختمان اتمی، که اساس آنهاست اشاره ای کند. طرح کلی این روابط در قوانین ترمودینامیک خلاصه شده است. از روی این قوانین و به کمک روابط تجربی نسبتاً معدودی که از طریق اندازه گیریهای ماکروسکوپی اجسام بدست می آید، می توان رفتار گرمایی هر جسم را به طور کامل پیش بینی کرد.

در نیمه دوم قرن نوزدهم، که ماهیت اتمی ماده شناخته شد، کوششهایی به عمل آمد تا چگونگی بستگی خواص ماکروسکوپی ماده، که موضوع ترمودینامیک بود، به رفتار اتمهای تشکیل دهنده آن، فهمیده شود. توفیقای نخستین در این کار به حوزه گازها، که برهم کنشهای (کنشهای متقابل) میان اتمهایشان ناچیز است، مربوط می شد. از این نتایج روشی برای بیان فشار و دما و خواص ماکروسکوپی دیگر گاز بر حسب مقادیر متوسط خواص مولکولها نظیر انرژی جنبشی حاصل شده است. این بخش از موضوع مورد نظر ما، نظریه جنبشی نامیده شد.

در همین ایام، تلاش بلندپروازانه تری از سوی گئیس در آمریکا، و بولتزمن و دیگران در اروپا آغاز شد تا رابطه ای آماری میان ساختمان اتمی ماده و رفتار ماکروسکوپی آن بدست آید. گئیس این نظریه را مکانیک آماری نامید. مکانیک آماری، علی رغم دانش جزئی و پراکنده آن زمان از فیزیک اتمی، از همان آغاز توفیقی شگفت آور داشت. البته، از آن زمان به بعد، با افزایش دانشمان نسبت به اتم توانسته ایم اصول بنیادی این علم را روشن سازیم و روشهای محاسبه ای آن را توسعه دهیم. در حال حاضر، مکانیک آماری وسیله ای است برای فهم قوانین ترمودینامیک و پیش بینی روابط متعددی که میان متغیرهای ترمودینامیکی وجود دارند و قبلاً از راه تجربه بدست می آمدند.

ترمودینامیک و مکانیک آماری

به این ترتیب ترمودینامیک و مکانیک آماری، مکمل یکدیگرند. مثلاً، اگر رابطه تابعی میان فشار گاز، دمای آن و حجمی که اشغال می کند معلوم باشد و اگر بستگی گرمای ویژه گاز را به دما و فشار آن بدانیم، آنگاه ترمودینامیک می تواند رابطه دما و فشار را (وقتی که گاز از نظر گرمایی مجزا است) و نیز مقدار گرمایی را که گاز، بر اثر تراکم در دمای ثابت آزاد می کند پیش بینی کند. از سوی دیگر مکانیک آماری می گوید تا رابطه تابعی میان فشار و حجم، دما را بدست آورد و به رفتار گرمای ویژه گاز، بر حسب خواص مولکولهای تشکیل دهنده آن، پی برد.

در این کتاب، نخست به ترمودینامیک می پردازیم، زیرا ارتباط آن با خواص فیزیکی آشکاری که مورد مطالعه ماست واضحتر است. ولی به ساختمان میکروسکوپی ماده نیز، که امروزه کاملاً شناخته شده است، پیوسته اشاره خواهیم کرد تا یادآور شویم که متغیرهای ترمودینامیکی صرفاً جلوه های دیگری از رفتار اتمی ماده اند. ترمودینامیک، درست به دلیل آنکه مفاهیم اتمی را بکار نمی برد، موضوعی است نسبتاً انتزاعی که در آن از مفاهیم پیچیده ای که میان نشان ارتباطهای منطقی بسیار وجود دارد، استفاده می شود. فهم

بخشی از آن بدون فهم کل آن، آسان نیست. در این صورت، شیوه آموزشی برتر آن است که از ارائه کاملاً منطقی مطلب چشم پوشیم. بنا بر این تعریفها و راههای استنتاج، در چند مرحله، نخست به صورتی ساده و سپس، بعد از آنکه مفاهیم دیگر ارائه شدند، در قالب دقیق نهایی بیان خواهد شد.

بخشی از دشواری کار ناشی از این واقعیت است که کمیت‌های ترمودینامیکی نظیر دما و فشار، آثار جمعی خواص اتمی اند؛ واقعیتی که اکنون نسبت به گذشته آشکارتر است. در ترمودینامیک، با حقانیت تجربی قابل ملاحظه‌ای، فرض می‌شود که هرگاه مقدار معینی گاز در ظرفی با حجم معین به‌دمای معین رسانده شود فشار و خواص ترمودینامیکی دیگر آن، مقادیر مشخصی را اتخاذ می‌کنند که ربطی به آنچه قبلاً بر گاز رفته است ندارد. مراد از این گفته آن نیست که هر بار که گاز به دمای معینی رسانده می‌شود، هر مولکول همان مکان و سرعت قبلی را باز می‌یابد. منظور ما فقط این است که میانگین آثار همه آنها همان مقادیر قبلی را اختیار می‌کنند، و حتی اگر مولکول خاصی مکان و سرعت قبلی خود را باز نیابد، مولکولی دیگر جای آن را خواهد گرفت به طوری که اثر جمعی به همان صورت پیشین خواهد بود.

این فرض که حالت مجموعه‌ای از اتمها را می‌توان، با تعیین مقادیر چند متغیر ماکروسکوپی، به قدر کافی مشخص کرد، در بادی امر گویی یک ساده‌سازی غیر عملی و بی‌حاصل است. به عنوان مثال، حتی اگر تعداد زیادی آرایش متفاوت مواضع و حرکات اتمی، به اندازه گیری واحدی از دما منجر شود، دلیلی از پیش وجود ندارد که این آرایشها فشار واحدی را نیز بوجود آورند. آنچه باید روی دهد (و تجربه‌های بیشمار نشان داده است که روی می‌دهد) این است که تعداد زیادی از این آرایشها، موجد فشار واحدی باشند؛ ترمودینامیک برای تشخیص و تمیز این زیرمجموعه از آرایشهای دیگری که همان فشار را بسوجود نمی‌آورند، روشی ارائه می‌کند. وجه تمایز زیرمجموعه موردنظر، در مفهوم حالت تعادل نهفته است.

حالت‌های تعادل

حالتی که در آن مکان و سرعت، و حالت کوانتومی یکسایک اتمهای یک دستگاه معین، جزء به جزء مشخص شده باشد میکروحالت آن دستگاه نامیده می‌شود. این تعریف از نظر مفهومی مفید است، نه تجربی؛ زیرا از راه مشاهده نمی‌توان تعیین کرد که یک دستگاه در فلان لحظه در کدام میکروحالت است؛ بعلاوه اگر هم می‌توانستیم، نیازی به این کار نبود. چنانکه پیشتر گفته شد بسیاری از میکروحالت‌های متفاوت، آثار ماکروسکوپی واحدی را پدید می‌آورند؛ آنچه لازم است یافتن روشی است که توجه ما را فقط به مجموعه میکروحالت‌هایی محدود کند که روابط ساده میان متغیرهای ماکروسکوپی ترمودینامیکی را آشکار می‌سازند.

برای مثال همه میکروحالت‌های گاز خاصی را در نظر بگیرید که در آنها انرژی

جنبشی کل مولکولها برابر با مقدار U باشد. برخی از میکروحالتها با بودن گاز در یک حالت تلاطم متناظرند؛ اندازه حرکت کل قسمتهایی از گاز، در یک امتداد و از آن قسمتهای دیگر، در امتدادی دیگر است. اما تعداد زیادی از میکروحالتها با یک توزیع نسبتاً یکنواخت انرژیهای جنبشی و امتدادهای حرکت مولکولی در ناحیههایی که گاز اشغال کرده است متناظرند. خواهیم دید که در این حالتها، که آنها را میکروحالتهای تعادل می نامیم، دما و فشار در سراسر گاز تقریباً یکسان است. نکته ای که آزمایشهای بسیار آن را ثابت کرده این است که اگر گازی از میکروحالتی آغاز کند که با تلاطم متناظر است، دیر یا زود به یکی از میکروحالتهای تعادل خواهد رسید، که در آن دما و فشار یکنواخت است. از آن پس دستگاه، گرچه در نتیجه حرکت و برخورد مولکولها از یک میکروحالت به میکروحالت دیگر می رود، خود را به میکروحالتهای تعادل محدود خواهد کرد. به عبارت دیگر، با آنکه گاز ممکن است بدو در یک حالت تلاطم باشد، ولی اگر فرصت کافی پیدا کند اصطکاک داخلی آن را به حالت آرامش ترمودینامیکی که حالت تعادل نام دارد خواهد کشاند و عملاً دستگاه برای همیشه در آن حالت خواهد ماند. مکانیک آماری نشان می دهد که زمان لازم برای برگشت به حالت غیر تعادلی تلاطم در حدود 10^{10} سال است که در آن $n \approx 10^{20}$.

مکانیک کلاسیک، که به دست نیوتون و لاگرانژ و هامیلتون بنا شد، می تواند رفتار دستگاههایی را که از یک یا چند جزء متشکلند و با دستگاههایی را که از تعداد زیادی جزء تشکیل شده ولی در قابلهایی بسیار مقارن نظم یافته اند، پیش بینی کند. حل تفصیلی مسئله دو جسم در مکانیک سماوی دشوار نیست. اما مسئله سه جسم هنوز، در حالت کلی، حل نشده است. مسئله حرکت تعداد زیادی مولکول راتنها در صورتی می توان حل کرد که مولکولها به واسطه نیروهای الاستیکی (کشسانی) در الگوی منظمی، مثلاً در یک بلور، جای گرفته باشند؛ والا حل آن از عهده بزرگترین کامپیوترهای الکترونیکی هم بر نمی آید. ولی ترمودینامیک، به عکس این مسئله، یعنی به مسئله انبوهی از مولکولها می پردازد که در آن توزیع مکان و سرعت مولکولها کاملاً تصادفی است. ترمودینامیک فقط رفتار حالتی را بررسی می کند که حداکثر بی نظمی را دارند. ما آنها را حالتهای تعادل ترمودینامیکی می نامیم.

برای ارائه سنجهای کمی از بی نظمی یک دستگاه باید تا زمان پرداختن به مکانیک آماری صبر کرد (فصل ۱۷). ولی حتی خامترین مشاهدات نیز نشان می دهند که از خواص عام دستگاههای بس - ذره ای یکی این است که این دستگاهها با گذشت زمان، پیوسته بی نظمتر می شوند تا سرانجام به تعادل می رسند. می توان با یک دسته ورق نو، که در آن همه ورقها به ترتیب معمول قرار گرفته اند، بازی را شروع کرد؛ اما بعد از چند بار بر زدن، در هر دستی که داده می شود تقریباً به تعداد مساوی از خالهای مختلف وجود خواهد داشت. دستی که در آن ورقها همه از یک خال و در ضمن از بالا مرتب باشند، بندرت و آن هم پس از چند سال بازی کردن خواهد آمد. همین طور اگر 10^{20} اتم هلیوم را در ظرف بسته ای وارد کنیم دیری نخواهد گذشت که در سراسر ظرف، تعداد اتمهای موجود در هر

واحد حجم کم و بیش یکسان و فشار و دما در همهٔ این آحاد تقریباً یکی خواهد شد. احتمال اینکه این 10^{20} اتم بخودی خود فرضاً در یک نیمهٔ ظرف جمع شوند، به قدری کم است که از آن می توان صرف نظر کرد. همهٔ دستگاههای پیچیده ای که می بینیم از این گرایش به جانب افزایش بی نظمی تا بیشترین حد ممکن، و از این میل به جانب تعادل ترمودینامیکی برخوردارند.

ترمودینامیک کلاسیک فقط به حالت های تعادل یک دستگاه می پردازد، حالت هایی که هر یک از آنها با مجموعه ای از میکرو حالت های تمیز ناپذیر متناظرند؛ تمیز ناپذیر از آن رو که اندازهٔ دما، فشار و متغیرهای ترمودینامیکی دیگر برای همهٔ میکرو حالت های این مجموعه یکی است. دستگاه زمانی به این حالت های تعادل می رسد که مجال کافی پیدا کرده باشد و کمیاتی چون دما و فشار در سراسر آن یکنواخت شده باشد، و به اصطلاح دستگاه فرصت فراموش کردن تاریخ گذشتهٔ خود را یافته باشد.

کمیاتی چون فشار و دما، که وقتی دستگاه به حالت تعادل معینی بازگردد همان مقادیر قبلی خود را اتخاذ می کنند، متغیرهای حالت نامیده می شوند. بنا بر این حالت ترمودینامیکی یک دستگاه معین، با مشخص کردن مقدار چند متغیر حالت (که از آن پس متغیرهای مستقل بشمار می روند) کاملاً معین می شود. مقادیر متغیرهای حالت دیگر (متغیرهای وابسته) به نحو منحصر بفردی از روی متغیرهای مستقل تعیین می شود. بنا بر این متغیر حالت وابسته U به صورت تابع $U(x, y, \dots, z)$ از متغیرهای مستقل x, \dots, z مشخص می شود و به طور ضمنی فرض می شود که این رابطهٔ تابعی فقط برای حالت های تعادل برقرار است.

این واقعیت که حالت های تعادلی وجود دارد که مادهٔ انباشته، در صورتی که به حال خود رها شود، به آنها میل می کند، و نیز این واقعیت که متغیرهایی ترمودینامیکی وجود دارند که به طور منحصر بفردی حالت تعادل را (مستقل از تاریخ گذشته دستگاه) مشخص می کنند، نتایجی نیست که به طور منطقی از چند اصل اولیهٔ فلسفی به دست آمده باشد. این واقعیتها نتایج اجتناب ناپذیر بیش از دو قرن آزمایش اند.

گرما، دما، و فشار

در اشارات مقدماتی خود، کلمات دما و فشار را بدون تعریف به کار بردیم، زیرا مطمئن بودیم که خواننده با این مفاهیم آشنایی دارد. مع هذا لازم است که این کمیات را، هر چه زودتر، تعریف کنیم، یعنی روش اندازه گیری آنها را شرح دهیم و نیز رابطه آنها را با یکدیگر و با مفاهیم دیگری که در بنای نظری ترمودینامیک وارد می شوند مشخص کنیم. به طوری که بیشتر اشاره شد این بنای نظری دارای بافت چنان درهم تنیده ای است که تعریف درست دما، مستلزم مفاهیم و کمیات دیگری است که خود بر حسب دما تعریف شده اند. بنا بر این روشی گام به گام لازم است.

دما

برای تعریف دما ابتدا به برداشت طبیعی خود از گرما و سرما رجوع می کنیم. می بینیم که دما خاصیتی یک بعدی است، به این معنی که می توان اشیاء را در دنباله ای یک بعدی قرار داد که از سردترین جسم شروع و به گرمترین جسم ختم می شود. سپس ملاحظه می کنیم که بسیاری از اجسام، خاصه گازها و مایعات، بر اثر گرم شدن به نحو محسوس منبسط می شوند. پس می توان دماسنجی ساخت و آن را به دلخواه مدرج کرد. در درجه بندی متداول که همان مقیاس سلسیوس است، ۰ دمای ذوب یخ و ۱۰۰° نقطه جوش آب است و درجات میانی به تناسب انبساط جیوه در این محدوده دمای معین می شود. از چنین دماسنجی

برای تعریف مقدماتی دما، T ، استفاده می‌کنیم، تا پس از آن‌کس به قدر کافی ترمودینامیک آموختیم، تعریف بهتری بیاوریم.

برای اندازه‌گیری دمای يك جسم، دماسنج را در «تماس گرمایی» با جسم قرار می‌دهیم، و به آن مجال می‌دهیم که تا «به‌دمای جسم برسد». توضیح معنی دو عبارتی که در داخل گیومه آمده است، خالی از فایده نیست. دو جسم هنگامی در تماس گرمایی اند که دمای یکی در دمای دیگری تأثیر نکند. از تجارب فراوان آموخته‌ایم که دمای دو جسمی که در تماس گرمایی با یکدیگرند، به سمت مقدار واحدی میل می‌کند؛ جسم سرد، گرمتر و جسم گرم، سردتر می‌شود. این مثال، البته مثال ساده‌ای از تحول خود بخودی به سوی تعادل گرمایی است. وقتی که تعادل (بین جسم و دماسنج) برقرار شود، دمای دماسنج چیزی بین دماهای اولیهٔ جسم و دماسنج خواهد بود.

آزمایشهای متعدد با اجسامی به ابعاد مختلف (آزمایشهایی که همهٔ ما در نوجوانی خود آنها را به روشهای غیرعلمی انجام داده‌ایم) نشان می‌دهد که وقتی جسمی بزرگ در تماس گرمایی با جسمی کوچک قرار گیرد دمای تعادل به‌دمای اولیهٔ جسم بزرگ نزدیکتر است تا دمای اولیهٔ جسم کوچک. هیچ‌وقت يك آجر داغ را با ریختن قاشقی آب روی آن، سرد نمی‌کنیم بلکه آن را در يك سطل آب فرومی‌بریم. به عبارت دیگر، اجسام علاوه بر دما دارای خاصیتی به نام ظرفیت گرمایی، برای چیزی که گرما نامیده می‌شود، هستند. يك سطل آب ظرفیتی بیش از يك قاشق آب دارد. مقدار زیادی گرما لازم است تا سطل آب به‌دمای معینی رسانده شود، همان‌طور که مقدار زیادی گاز باید به‌محفظهٔ بزرگی تلمبه شود تا فشار معینی به‌دست آید.

وقتی که يك جسم بزرگ و گرم در تماس گرمایی با جسمی کوچک و سرد قرار می‌گیرد، فقط مقدار کمی از گرمای جسم بزرگ صرف رساندن جسم کوچک به‌دمای تعادل می‌شود. بنا بر این وقتی برای اندازه‌گیری دمای يك جسم، دماسنجی به‌کار می‌رود که ظرفیت گرمایی اش خیلی کمتر از ظرفیت گرمایی جسم است، دمای تعادل جسم و دماسنج خیلی نزدیک به‌دمای اولیهٔ جسم خواهد بود. این روشکافی، کاری را که به‌هنگام استفاده از دماسنج، به‌طور غریزی انجام می‌دهیم روشن می‌کند.

طبیعی بود که محققان اولیهٔ پدیده‌های گرمایی، گرما را شاره‌ای فرض کنند، چیزی مثل گاز و یا «شارهٔ الکتریکی» (که در آن ایام مورد مطالعه بود). بنا بر این، دما چیزی نظیر فشار این شاره شمرده می‌شد و تصور می‌شد که متناسب با مقدار شارهٔ گرمایی موجود در جسم و نیز متناسب با معکوس ظرفیت گرمایی جسم است. بیان کمی مطلب این است: افزودن گرمای dQ به جسمی با ظرفیت گرمایی C ، دمای جسم را به اندازهٔ $dT = dQ/C$ بالا می‌برد (C ممکن است خود تابعی از T باشد). به این ترتیب میل اجسام به جانب تعادل گرمایی معادل است با جریان گرما از ناحیهٔ گرم به ناحیهٔ سرد.

واقعیتی که نشان می‌داد تصویر شارهٔ گرمایی، تصویری کم و بیش خودسازگار است این بود که گرما را می‌شد به راههای گوناگون «تولید» کرد: عبور جریان الکتریکی از اجسام فلزی یا وقوع واکنشهای شیمیایی نظیر احتراق مخلوطی از هوا و سوخت، تولید

گرما می‌کند. يك جریان الكتريكي معين، يا احتراق مقدار معينی سوخت، افزایش اندکی را در دمای اجسام بزرگ و افزایش زیادی را در دمای اجسام كوچك سبب می‌شود. بنا براین منطقی است تصور كنیم كه احتراق مقدار معينی سوخت، مقدار معينی گرما تولید می‌كند. در گسترهٔ حدودی كه بعداً شرح داده خواهد شد، تصویر گرما به صورت شارهای كه در واكنشهای شیمیایی تولید می‌شود و از طریق معادلهٔ $dQ = C dT$ به دما مربوط است، در چارچوب حدودی كه بعداً شرح داده خواهد شد، مدل قابل قبولی برای نمایش رفتار گرمایی بشمار می‌رود. می‌توان به دلخواه يكای گرما، كيلو گرم-كالری، را چنین تعریف كرد: مقدار گرمایی كه دمای يك كيلو گرم آب را، در مقیاس دماسنج جیوه‌ای از ۴ به ۵ درجهٔ سلسیوس می‌رساند.

موقیتهای اولیه سبب شده كه خواص دیگر شارها، از قبیل سرعت حرکت و لختی، نیز به گرما نسبت داده شود. آهنگ جریان گرما (از طریق رسانش) \mathbf{J} از مقطعی به مساحت واحد در هر ثانیه متناسب است با گرادیان دما در آن مقطع، یعنی $\mathbf{J} = -K \text{ grad } T$ ، كه در آن K رسانندگی گرمایی ماده است. می‌توان \mathbf{J} را حاصلضرب چگالی شارهٔ گرمایی در سرعت جریان آن تصور كرد. و اگر شاره دارای لختی باشد، ممكن است انتظار رود كه جریان گرما گهگاه از حد تعادل «فاتر رود» و به نوسانهای گرمایی حول وضع تعادل بینجامد، مانند ارتعاشهای صوتی كه با وارد شدن ناگهانی گاز در ظرفی خالی، ایجاد می‌شود.

طبیعی بود كه محققان اولیه این مفهوم را بسط دهند كه گرما يك شاره است و دما فشار آن، و طبیعی بود كه تا آنجا پیش روند كه مقدار گرمای موجود در يك دستگاه را، متغیر حالت دستگاه بشمار آورند. به این ترتیب فرض می‌كردند كه Q گرمای موجود در يك گاز در حال تعادل، تابع معينی از متغیرهای حالت دیگر نظیر دمای T و مقدار گاز موجود در ظرف، یا فشار گاز است. وقتی Q يك متغیر حالت بشمار رود، پس از استخراج گرما از گاز تنها راه برگشت به تعادل اولیه آن است كه گرمای اولیهٔ گاز، فرضاً از طریق يك واكنش شیمیایی مناسب و یا هدایت گرما از سطوح خارجی به داخل، بدان پس داده شود.

گرما و انرژی

متأسفانه (البته برای این نظریهٔ ساده) گرما واجد خواص يك شاره، نظیر سرعت و لختی (مانند) نیست. علاوه بر این گرما را نمی‌توان متغیر حالت شمرد. كنت رامفورد نشان داد كه می‌توان از يك دستگاه مقدار نامحدودی گرما استخراج كرد، مشروط به اینكه به تناسب گرمای استخراج شده، انرژی مكانيكي به دستگاه داده شود. آزمایشهای وی نشان داد كه می‌توان حالت يك دستگاه را با استخراج گرما از آن تغییر داد و فرضاً جسم سردی را گرم كرد، سپس با دادن انرژی مكانيكي، و نه گرما، دستگاه را به حالت اولیه برگرداند. این كار را می‌توان به طرق مختلف انجام داد؛ از انرژی مكانيكي می‌توان برای مالش دو جزء از دستگاه به يكديگر استفاده كرد و یا به كمك آن وسیلهٔ مالشی دیگری را بكار انداخت كه با اتلاف

انرژی مکانیکی، گرما تولید کند. عبور جریان الکتریکی I از مقاومت R ، روش مناسبی برای تولید گرما از انرژی الکترومغناطیسی است. انرژی الکتریکی از دست رفته برابر I^2R است و این مقدار با گرمای تولید شده متناسب است. اندازه گیر بهای دقیق نشان می‌دهد که برای تولید یک کیلو-گرم-کالری باید ۴۱۸۲ ژول انرژی مصرف شود. بنا بر این، می‌توان گرما را، به جای یکای اختصاصی کالری، با یکای انرژی یعنی ژول سنجید. ما در این کتاب چنین خواهیم کرد.

بنا بر این، گرما نمی‌تواند متغیر حالت باشد زیرا می‌توان انرژی را، به صورت گرما، به جسمی داد و به صورت انرژی مکانیکی از آن پس گرفت و در پایان دور عملیات، جسم را به حالت تعادل اولیه‌اش برگرداند. اگر گرما متغیر حالت باشد باید بهمان میزانی در دور عملیات دفع شود که جذب می‌شود تا Q در پایان کار، مقدار اولیه‌اش را باز یابد. ولی اگر گرما قابل تبدیل به کار باشد، مقدار خالص گرمای داده شده به جسم در یک دور عملیات، ممکن است مثبت، صفر، و یا منفی باشد، بسته به اینکه کار انجام یافته روی جسم، یا به توسط جسم، در یک دور چه باشد. کمیتی که بقا دارد و بنا بر این متغیر حالت است U ، یعنی انرژی جسم است که بسته به شرایط می‌تواند به صورت گرما یا کار مکانیکی از جسم گرفته شود. گرما، چنانکه بعداً با روشنی بیشتری خواهیم دید، آن بخش از انرژی جسم است که به صورتی بی‌نظم به آن داده یا از آن گرفته می‌شود و کار آن بخش از انرژی است که به صورتی نظم یافته داده یا گرفته می‌شود. بی‌نظمی، در چارچوب حدود معینی، قابل تبدیل به نظم است و برعکس.

می‌توان با بلند کردن جسمی از زمین و انجام دادن کار در مقابل نیروی گرانش، بر انرژی آن افزود. این افزایش، افزایش انرژی پتانسیل است که بلافاصله به صورت کار در دسترس خواهد بود. دمای جسم با بلند کردن آن تغییر نمی‌کند و بنا بر این محتوای گرمایی آن هم تغییر نمی‌کند. می‌توان با رها کردن جسم، انرژی پتانسیل را به انرژی جنبشی منظم تبدیل کرد. این کار هم محتوای گرمایی جسم را تغییر نمی‌دهد. ولی اگر جسم در حین سقوط، به زمین برخورد حرکت منظم آن به ارتعاشات بی‌نظم درونی تبدیل می‌شود. دمای آن بالا می‌رود، پس گرما تولید شده است. از یک نظر، دلیل اینکه ترمودینامیک کلاسیک به مطالعه حالت‌های تعادل محدود می‌شود این است که در حالت تعادل، انرژی گرمایی دستگاه را، به آسانی و بدون ابهام، می‌توان از انرژی مکانیکی تمیز داد. قبل از رسیدن به تعادل، ممکن است امواج صوتی و تلاطم وجود داشته باشد و به دشواری می‌توان گفت که از چه موقع به بعد این حرکات دیگر «مکانیکی» نیستند بلکه «گرمایی» اند.

اما، مطالعه بی‌نظمی و حرکات مولکولی از حوصله ترمودینامیک خارج است. ترمودینامیک با جزئیات اتمی دستگاه‌های کاری ندارد، بلکه به حقایق تجربی تعادل گرمایی و روابط میان متغیرهای حالت می‌پردازد بی‌آنکه از چون و چرا ی آنها بپرسد.

شاید به همین دلیل، ترمودینامیک در نظریه یکدان جدید تا اندازه‌ای غیر واقع بینانه و بیش از اندازه انتزاعی است. از دیدگاه نظریه اتمی، کمیت‌های قابل سنجشی که فشار و دما نامیده می‌شوند، تجلیات بزرگ مقیاس حرکات اتمی هستند که در آنها تغییرات حرکات

انفرادی آنها حول مقادیر متوسط، یکدیگر را خنثی کرده‌اند. این مقادیر متوسط، وقتی دستگاه در حد اکثر بی‌نظمی است، رابطه‌های ساده‌ای با هم دارند. از دیدگاه ترمودینامیک، فشار و دما کمیت‌های بشمار می‌روند که باید به شیوه‌های مشخصی اندازه‌گیری شوند. تجربه نشان می‌دهد که این اندازه‌گیری‌ها، وقتی که در شرایط تعادل انجام شوند، روابطی تابعی با هم دارند.

به بیان دقیقتر، می‌توان از ترمودینامیک بحث کرد بی‌آنکه حتی یک بار هم از اتم یا مولکول سخن به میان آورد. ولی فیزیک مجموعه نامرتبلی از مدل‌های ریاضی نیست که هر کدام دسته‌ای مجزا از حقایق تجربی را به هم مربوط کند. امید ما آن است که نظریه فیزیکی از انسجامی درونی برخوردار باشد؛ اندیشه‌های نظریه اتمی، مفاهیم ترمودینامیک را روشن سازد و به فهم بهتر آنها کمک کند. بنا بر این، در نخستین ثلث این کتاب، گهگاه از ترمودینامیک رو برمی‌گردانیم و نگاهی به نظریه اتمی می‌افکنیم، تا ارتباط میان رفتار اتم‌ها در ماده انباشته و معادلات تجربی و قوانین انتزاعی ترمودینامیک به دست فراموشی سپرده نشود. بررسی جزئیات این ارتباط متقابل بر عهده مکانیک آماری است که موضوع آخرین قسمت کتاب خواهد بود؛ ولی خالی از فایده نیست که پیش از وقت به بعضی از مفاهیم مهم اشاره شود و ذکر آنها تا ایجاد ضرورت منطقیشان به تعویق نیفتد.

پیشتر اشاره شده که ترمودینامیک چگونه دما را، بر اساس دماسنج و نحوه رسیدن به تعادل گرمایی، تعریف می‌کند. تعریف مشابهی از فشار نیز همین قدر ساده است. می‌توان خمیدگی یک دیافراگم و یا توازن ستونی از یک مایع را به عنوان معرف اختلاف فشار میان دو نقطه به کار برد. البته باید فرصت کافی داد تا تعادل فشار میان وسیله اندازه‌گیری و ماده مورد اندازه‌گیری برقرار شود. فشار کمیتی مکانیکی است و نمونه‌ای است از تنش‌های بیشمار داخلی، مانند نیروهای کششی و گشتاورها و نیروهای برشی، که ممکن است بر جسم وارد آید و تغییر هر کدام از آنها به معنی افزودن بر انرژی مکانیکی جسم یا کاستن از آن است. در مسائل ترمودینامیک، فشار بیش از تنش‌های دیگر مطرح می‌شود؛ زیرا تنها تنشی است که گاز می‌تواند در حالت تعادل داشته باشد. یکای متداول فشار، نیوتون بر مترمربع است. اگرچه اتمسفر (تقریباً برابر ۱۰۵ نیوتون بر مترمربع) نیز به کار می‌رود.

فشار و حرکات اتمی

فشاری که گاز بر دیواره ظرف وارد می‌آورد مثال بسیار خوبی است از کمیتی مکانیکی که از حرکات تصادفی مولکول‌های گاز ناشی می‌شود و در ضمن تابعی با ثبات از تعداد نسبتاً کمی متغیر حالت است. برای روشن کردن موضوع چند صفحه‌ای را به بررسی نظریه جنبشی گازها اختصاص خواهیم داد. فشار P بر دیواره ظرف برابر است با نیروی قائمی که گاز بر سطح dA دیواره وارد می‌آورد تقسیم بر مساحت dA . این نیرو معلول برخورد مولکول‌های گاز با سطح dA است. در هر برخورد مقدار کمی اندازه حرکت به dA منتقل می‌شود و اندازه حرکت منتقل شده در ثانیه برابر است با نیروی $P dA$.

مدل بسیار ساده‌ای را برای گاز در نظر می‌گیریم. آن را متشکل از N اتم مشابه فرض می‌کنیم، هر یک به جرم m و با ابعاد «ناچیز» و با برهم‌کنش ناچیز، به طوری که انرژی اتم i ام صرفاً انرژی جنبشی حرکت انتقالی آن،

$$\frac{1}{2} m(v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2)$$

باشد. گاز در ظرفی به حجم V محصور است و دیواره‌های ظرف در برابر اتمهای گاز منعکس-کننده‌هایی کامل بشمار می‌روند. منظور از «ابعاد ناچیز» این است که اندازه اتمها در مقایسه با فاصله متوسط آنها از یکدیگر خیلی کوچک است در نتیجه برخورد میان اتمها به ندرت اتفاق می‌افتد و هر اتم بیشتر اوقات در حرکت آزاد است. علاوه بر این، از دوران اتمها نیز صرف نظر می‌شود. این مدل ساده را، گاز کلاسیک اتمهای نقطه‌ای می‌نامیم.

سپس باید پرسید چه توزیعی از سرعتها و مکانهای N اتم در حجم V با حالت تعادل متناظر است. اتمها وقتی از دیواره‌ها منعکس می‌شوند و با یکدیگر برخورد می‌کنند انرژی از دست نمی‌دهند، زیرا فرض می‌کنیم که برخوردها الاستیک (کشسان) اند. در برخورد اتمها هم، هر مقدار انرژی که یکی از دست می‌دهد دیگری آن را به دست می‌آورد. انرژی کل حرکت انتقالی اتمها

$$U = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) = \frac{1}{2} m \sum_i v_i^2 = N \langle \text{K.E.} \rangle_{\text{انتقالی}} \quad (1.2)$$

ثابت است. قسمت آخر این معادلات، انرژی جنبشی متوسط حرکت انتقالی يك اتم گاز انتقالی $\langle \text{K.E.} \rangle$ ، را به صورت خارج قسمت U بر N ، تعداد کل اتمها، تعریف می‌کند (هالاین گوشه‌دار، $\langle \quad \rangle$ ، مقدار متوسط کمیات را نشان می‌دهد).

درحالی که گاز به تعادل میل می‌کند، U ثابت می‌ماند ولی تصادفی بودن حرکات اتمی افزایش می‌یابد. درحالت تعادل، اتمها به‌طور یکنواخت با چگالی (N/V) اتم در واحد حجم در سرتاسر ظرف توزیع خواهد شد؛ سرعت اتمها نیز توزیعی تصادفی خواهد داشت، یعنی عده اتمهایی که در این یا آن امتداد حرکت خواهند کرد، یکی خواهد بود. البته، بعضی از اتمها تند و بعضی کند حرکت می‌کنند، ولی درحالت تعادل مؤلفه x اندازه حرکت کل اتمها، $\sum mv_{ix}$ ، و نیز مؤلفه‌های y و z اندازه حرکت کل، صفر خواهد بود. انرژی جنبشی کل حرکت در امتداد x ، $\sum mv_{ix}^2$ ، صفر نیست. ولی این کمیت در حالت تعادل با انرژی جنبشی کل در امتداد y و z برابر و هر یک به نوبه خود مساوی يك سوم انرژی جنبشی کل، معادله (۱.۲)، است

$$\sum_i \frac{1}{2} m v_{ix}^2 = \frac{1}{3} N \langle \text{K.E.} \rangle_{\text{انتقالی}} \quad (2.2)$$

درحالت تعادل، تمام امتدادهای حرکت به يك اندازه محتمل اند.

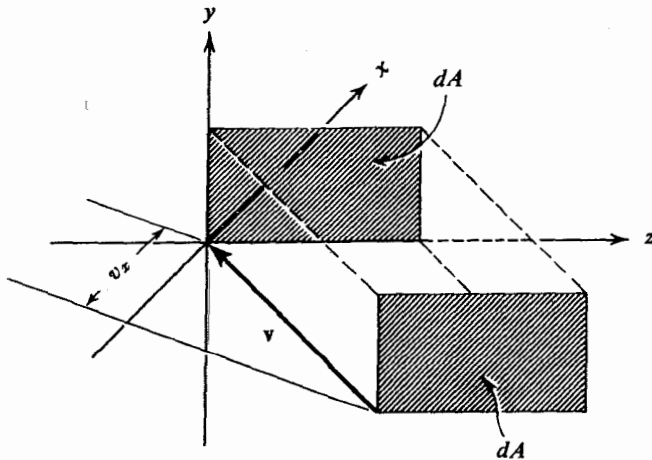
فشار گاز کامل

تعداد اتمهایی که در هر ثانیه با مساحت dA برخورد می کنند چقدر است؟ برای آسانی کار دستگاه مختصات را طوری انتخاب می کنیم که محور x عمود بر dA باشد (شکل ۱۰۲). اتمهایی را که مؤلفه x سرعت آنها، v_{ix} ، برابر با مقدار معین v_x است در نظر می گیریم (برای اینکه اتم با dA برخورد کند، v_x باید مثبت باشد). تمام این اتمها، که به فاصله $v_x t$ ، یا کمتر، از دیوار قرار گرفته اند در ثانیه بعدی به دیوار خواهند رسید و کسری از آنها که با dA برخورد خواهند کرد، با dA متناسب خواهد بود. در واقع از تمام اتمهای موجود در حجم V که مؤلفه x سرعتشان v_x است، در هر ثانیه کسری متناسب با $(v_x/V)dA$ با سطح dA برخورد خواهد کرد. هر یک از این اتمها، وقتی با dA برخورد می کند با مؤلفه سرعت v_x ، در امتداد x ، منعکس می شود، به طوری که هر یک از آنها اندازه حرکتی برابر $2mv_x$ به dA منتقل می کند. به این ترتیب کل اندازه حرکتی که در هر ثانیه توسط اتمهایی که مؤلفه x سرعتشان v_x است به dA منتقل می شود برابر است با حاصلضرب dA در تعداد کل اتمهایی که در حجم V دارای مؤلفه سرعت v_x اند. بنابراین اندازه حرکت کل منتقل شده به dA در ثانیه برابر می شود با مجموع dA های اتمهایی که در V مقدار v_{ix} شان مثبت است.

چون فقط نیمی از اتمها دارای v_{ix} مثبت اند، اندازه حرکت کل منتقل شده به dA در یک ثانیه برابر می شود با

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (2mv_{ix}^2/V) dA = \frac{1}{3} (N/V) \langle K. E. \rangle dA = \frac{1}{3} (U/V) dA \quad (3.2)$$

که در آن از معادله (۳.۲) استفاده شده است تا نتیجه بر حسب انرژی جنبشی متوسط اتمی



شکل ۱۰۲ برخورد اتمهایی که سرعتشان v است با جزء مساحت dA واقع در صفحه yz .

[که با معادله (۱.۲) تعریف شده] نوشته شود. بالاخره، چون این اندازه حرکت برابر با نیروی $P da$ وارد بر da است، معادله‌ای به دست می‌آید که فشار گاز کامل اتمهای نقطه‌ای را در حجم V به ما می‌دهد

$$P = \frac{2}{3}(U/V) \quad \text{یا} \quad PV = \frac{2}{3} U = \frac{2}{3} N \langle K. E. \rangle \quad \text{انتقالی} \quad (۴.۲)$$

این فشار بر حسب انرژی جنبشی انتقالی متوسط هر اتم، $\langle K. E. \rangle$ ، یا بر حسب انرژی کل واحد حجم گاز (البته تا زمانی که تنها انرژی، انرژی جنبشی انتقالی باشد) بیان شده است.

این نتیجه بسیار جالب توجه است زیرا ثابت روابط بین کمیات انباشتی، U و P ، را آشکار می‌سازد. رابطه (۴.۲) قطع نظر از توزیعی که سرعت اتمها دارد صادق است، مشروط بر اینکه انرژی کل ذرات U باشد و ذرات خود به طور یکنواخت در فضا توزیع شده باشند، و تمام امتدادهای حرکت نیز به یک اندازه محتمل باشند (یعنی مشروط بر اینکه گاز در حال تعادل باشد). مثلاً، در شرایط یاد شده، انرژی جنبشی تک تک اتمها می‌تواند برابر انتقالی $\langle K. E. \rangle$ باشد، یا انرژی نیمی از اتمها هر کدام برابر انتقالی $1/2 \langle K. E. \rangle$ و از آن نیم دیگر هر کدام برابر انتقالی $3/2 \langle K. E. \rangle$ باشد؛ و یا آنکه اتمها می‌توانند هر توزیع دیگری را اختیار کنند که به انرژی متوسط انتقالی $\langle K. E. \rangle$ بینجامد. مادام که توزیع فضایی یکنواخت و توزیع سرعتها ایزوتروپ باشد رابطه میان P ، V و انتقالی $N \langle K. E. \rangle$ ، معادله (۴.۲) خواهد بود. حتی ضریب تناسب نیز مشخص است؛ PV صرفاً با انتقالی $N \langle K. E. \rangle$ متناسب نیست، بلکه ضریب تناسب، قطع نظر از توزیع سرعتها، همیشه برابر $2/3$ است. در حقیقت، با مراجعه به نحوه به دست آوردن معادله (۲.۲) معلوم می‌شود که مخرج کسر چیزی جز عده ابعاد فضا نیست.

از بحثهایی که شد می‌توان انتظار داشت که انتقالی $\langle K. E. \rangle$ تابعی از دمای T گاز باشد. اگر T افزایش یابد انرژی جنبشی اتمهای گاز باید زیاد شود. در فصل بعد به این رابطه دست خواهیم یافت.

متغیرهای حالت و معادلات حالت

رئوس مطالب را تکرار می‌کنیم؛ وقتی که دستگاهی ترمودینامیکی در حالت تعادل باشد، پاره‌ای از خواص تجمعی دستگاه، نظیر فشار و دما، که متغیرهای حالت نامیده می‌شوند، مقادیر مشخصی را اتخاذ می‌کنند که فقط به حالت دستگاه بستگی دارند و تابع تاریخ گذشته آن نیستند. به عبارت دیگر، حالت دستگاه بسا مشخص کردن مقادیر چند متغیر حالت، معین می‌شود. شماره متغیرهایی که لازم است تا يك حالت به طور منحصر بفرد مشخص شود، به دستگاه و قیدهای آن بستگی دارد. مثلاً، اگر دستگاه متشکل از تعدادی مولکول مانند هم باشد که به صورت گاز در ظرفی محصورند، دو متغیر فشار گاز و حجم ظرف یا فشار و دمای گاز برای مشخص کردن حالت آن لازم است. اگر دستگاه مخلوطی از دو گاز (مانند هیدروژن و اکسیژن) باشد که با یکدیگر به واکنش شیمیایی می‌پردازند و محصول سومی (چون بخار آب) را به وجود می‌آورند، علاوه بر فشار و حجم کل (یا T و P یا T و V)، فراوانی نسبی دو گونه از سه گونه مولکول موجود را نیز باید معین کرد تا حالت دستگاه مشخص شود. اگر گاز، ماده پارامغناطیسی باشد و بخواهیم خواص گرمایی-مغناطیسی آن را تحقیق کنیم، شدت میدان مغناطیسی اعمال شده \mathcal{H} (یا قطبش مغناطیسی گاز) هم باید مشخص شود.

متغیرهای افزایشی و ناافزایشی

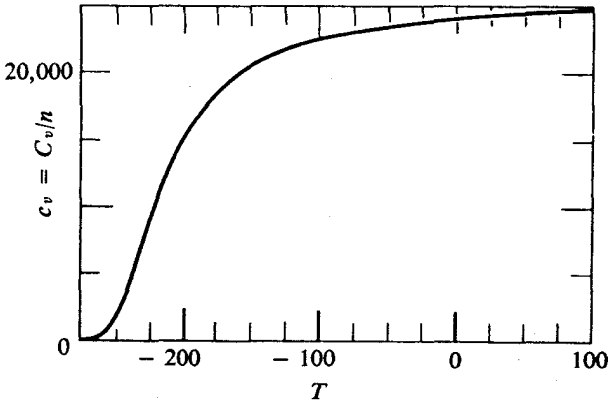
از جمله متغیرهای حالت یکی هم مقدار هر يك از اجسام شیمیایی موجود در دستگاه است. یکای مناسب برای این متغیر، مول است. يك مول از جسمی بسا وزن مولکولی M ، M

کیلوگرم از آن جسم است (یک مول گاز هیدروژن، دو کیلوگرم H_2 و یک مول اکسیژن O_2 است). هر مول، مطابق تعریف، مشتمل است بر تعداد $N_0 = 6 \times 10^{26}$ مولکول و این عدد را عدد آووگادرو می‌نامند. یک مول گاز، بدون توجه به ترکیب آن، از جنبه‌های متعدد رفتار واحدی دارد. وقتی که دستگاه ترمودینامیکی از یک جسم تشکیل شده باشد تعداد مولهای موجود در آن (که با حرف n مشخص می‌شود) ثابت است. ولی اگر دستگاه مخلوطی باشد که در آن واکنش شیمیایی صورت می‌پذیرد، n های اجسام مختلف ممکن است تغییر کند.

متغیرهای حالت از دو نوع اند، یک نوع آن با n نسبت مستقیم دارد و نوع دیگر چنین نیست. مثلاً دو مقدار متساوی از یک نوع گاز را تصور کنید که هر یک دارای n مول و بسا دمای T در ظرفهایی به حجم متساوی V ، در حال تعادل باشند. سپس ظرفها را به هم مربوط می‌کنیم تا دو گاز با هم مخلوط شوند. آنگاه دستگاه حاصل دارای $2n$ مول گاز در حجم $2V$ است و انرژی داخلی کل دستگاه دو برابر U ، انرژی داخلی هر یک از بخشهای اولیه، است. اما دمای مشترک T و فشار مشترک P گاز مخلوط، همان مقادیری را دارد که در حالتی مجزای اولیه داشت. متغیرهای نوع اول را، که با n متناسب اند (چون U و V)، متغیرهای افزایشی نامند. متغیرهای نوع دوم (چون T و P) متغیرهای نافزایشی نامیده می‌شوند. در تعادل ترمودینامیکی، مقادیر متغیرهای نافزایشی در سراسر دستگاه یکسان است، مگر آنکه نیروهای خارجی، نظیر گرانش، دخالت کنند.

یکی از متغیرهای بنیادی حالت در تمام دستگاههای ترمودینامیکی (تقریباً بنا به تعریف) دمای T است که متغیری است نافزایشی. تا کنون توافق کرده‌ایم که مقدار T با دامناج اندازه گرفته شود. بعداً تعریف بهتری از دما داده خواهد شد. کمیت دیگری که وابسته به دماست ظرفیت گرمایی یک دستگاه است و آن گرمایی است که دمای دستگاه را یک درجه بالا می‌برد. چون گرمای متغیر حالت نیست، مقدار گرمای لازم بستگی به طریقه افزودن گرما به دستگاه دارد. مثلاً، مقدار گرمایی که لازم است تا T را، در حجم ثابت، به اندازه یک درجه بالا برد، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت نام دارد و با C_p نشان داده می‌شود. گرمای لازم برای آنکه T ، در فشار ثابت، به اندازه یک درجه بالا رود ظرفیت گرمایی در فشار ثابت است و به C_p نشان داده می‌شود. در فصل ۴ خواهیم دید که C_p همیشه بزرگتر از C_v است.

این ظرفیتهای گرمایی، متغیرهای حالت و در واقع متغیرهایی افزایشی اند؛ یکای آنها ژول بر درجه است. ظرفیتهای گرمایی هر مول از ماده، $c_p = C_p/n$ و $c_v = C_v/n$ ، را به ترتیب گرمای ویژه در حجم و فشار ثابت می‌نامند. گرمای ویژه بسیاری از مواد اندازه گرفته شده اند و نظمهای جالب توجهی میان آنها مشاهده شده است. مثلاً در هر گاز تک-اتمی، گرمای ویژه در حجم ثابت تقریباً برابر $12.5 \text{ J/C}^\circ \cdot \text{mol}$ است، و در گستره وسیعی از حالات به T و P بستگی ندارد؛ مقدار این کمیت برای گازهای دو اتمی، بجز چند استثناء، تقریباً برابر $20.0 \text{ J/C}^\circ \cdot \text{mol}$ است. نمودار c_p یک جسم جامد، که در شکل ۱.۳ رسم شده است، نشان می‌دهد که c_p در جامدات فقط در مقادیر بزرگ T مستقل از T است.



شکل ۱۰۳ گرمای ویژه (ذول بر درجه بر مول) یک جامد به صورت تابعی از دما (درجه سلسیوس).

انتخاب مرزها

کمیات فیزیکی را معمولاً به کمک آزمایشهایی انگاری (ایده آل) تعریف می کنند. مثلاً وقتی برای نخستین بار صحبت از جرم، شتاب، و نیرو در مکانیک کلاسیک به میان می آید، از اصطکاک صرف نظر می شود؛ یا اصل عدم قطعیت را در مکانیک کوانتومی در قالب آزمایشهایی انگاری با الکترونها و کوانتومهای نور، توضیح می دهند. کمیات ترمودینامیکی نیز غالباً بر حسب اندازه گیریهایی تعریف می شوند که روی ماده محصور در سطوح مرزی انگاری، انجام شده است. مثلاً گهگاه فرض می شود که انرژی گرمایی به هیچوجه نمی تواند از سطح مرزی بگذرد و از داخل به خارج یا به عکس عبور کند. در موارد دیگر فرض می شود که انرژی گرمایی می تواند آزادانه از جدار عبور کند، ولی ماده نمی تواند. در موارد دیگر ممکن است فرض شود که گرما و ماده هیچکدام نمی توانند داخل یا خارج شوند، ولی می توان حجم محصور در سطوح مرزی را تغییر داد. به هنگام بحث در مخلوط چند جسم، از سطوحی مرزی صحبت خواهد شد که به یکی از اجسام اجازه عبور آزادانه می دهد، اما مانع عبور بقیه مخلوط می شود؛ والی آخر.

این قبیل انگاره سازها (ایده آلیزاسیون) نهایتاً کار برد نظریه فیزیکی حاصل را محدود نمی کنند؛ به عکس، تعاریف و معادلات را روشن و مشخص می سازد. پس از آنکه کمیات به این ترتیب انگاری تعریف شدند، می توان کاربرد نظریه را به آزمایشهای واقعیت برسط داد. مثلاً در دینامیک کلاسیک می توان پس از تعریف نیرو، صحبت از نیروی اصطکاک به میان آورد؛ در ترمودینامیک نیز به همین نحو عمل می شود. در چند فصل بعد فرض خواهد شد که سطح مرزی مانع عبور ماده می شود به طوری که عده مولهای جسم مورد آزمایش، n ثابت می ماند. ولسی این فرض به معنی آن نیست که اگر n تغییر کند، نظریه ما قادر به محاسبه تحولات نخواهد بود. معنی فرض ما فقط این است که پیش از بررسی منظم تغییرات n لازم است که با چند مفهوم دیگر آشنا شد.

جفت متغیرهای مکانیکی

سایر متغیرهای حالت، از نوع مکانیکی هستند نه گرمایی. مثلاً، فشار (برحسب نیوتون بر متر مربع) متغیری است نسا افزایشی و مناسب شاره‌ها، ولی در مورد جامداتی هم که به‌طور یکنواخت فشرده شوند، می‌توان آن را بکار برد. (در حالت کلی برای توصیف تنش در جامدات به یک تانسور نیاز است.) متغیر افزایشی که به P مربوط است، V حجم دستگاه (برحسب متر مکعب) است. این دو متغیر، نوعی انرژی مکانیکی را تعریف می‌کنند. اگر حجم دستگاه به اندازه dV افزایش یابد و در عین حال دستگاه در فشار P به حال تعادل باشد، دستگاه کاری برابر $P dV$ (برحسب ژول) بر جدارهای ظرف انجام می‌دهد. جفت P و V مانوسترین متغیرهای مکانیکی حالت بشمار می‌روند. در یک میلهٔ مادی، تغییر بعد ممکن است فقط افزایش طول L باشد که در این صورت طول میله، متغیر افزایشی و کشش J ، متغیر نافزایشی است؛ کاری که با افزایش طول dL بر میله انجام می‌شود برابر $J dL$ خواهد بود.

ممکن است که جسم به وسیلهٔ یک میدان مغناطیسی، قطبیده شود. در این مورد متغیر نافزایشی، شدت میدان مغناطیسی اعمال شده \mathcal{H} (برحسب آمپر دور بر متر) و متغیر افزایشی مغناطش کل جسم، \mathcal{M} ، خواهد بود. با مراجعه به هر کتاب الکترومغناطیس خواهید دید که میدان القای مغناطیسی، \mathcal{B} ، (برحسب وبر بر متر مربع) به \mathcal{H} مربوط است. در جسمی به پذیرفتاری مغناطیسی χ ، میدان مغناطیسی، قطبش \mathcal{P} را در جسم بوجود می‌آورد که از طریق معادلهٔ $\mu_0 \mathcal{H} + \mathcal{P} = \mu_0 \mathcal{H} (1 + \chi) = \mu_0 \mathcal{B}$ به \mathcal{H} و \mathcal{B} مربوط است. در این رابطه μ_0 تراوایی مغناطیسی خلاء و برابر $4\pi \times 10^{-7}$ هنری بر متر است. مولکولهای مواد دیامغناطیسی، دارای مغناطیس دائمی نیستند، قطبش آنها ناشی از جریانه‌های الکترونیکی است که بر اثر میدان مغناطیسی، القا می‌شوند. پذیرفتاری آنها منفی و بسیار کوچک است. مواد پارامغناطیسی، مغناطیسهای مولکولی دائمی دارند که بر اثر میدان به موازات هم قرار می‌گیرند. بنابراین پذیرفتاری آنها مثبت است و می‌تواند بسیار بزرگ شود. چون پذیرفتاری مواد پارامغناطیسی به شدت تابع دماست می‌توان از آنها در تبدیل انرژی مغناطیسی به گرما و به عکس، خاصه در دماهای بسیار کم، استفاده کرد.

با توجه به تصویر اتمی، قطبش یک مادهٔ پارامغناطیسی اثر متوسط همسو شدن مغناطیسهای اتمی با امتداد میدان اعمال شدهٔ \mathcal{H} است. در حالت تعادل گرمایی و در غیاب میدان، این مغناطیسها امتدادهایی تصادفی اختیار می‌کنند به طوری که اثر کسل آنها صفر می‌شود. میدان \mathcal{H} می‌کوشد که برخی از آنها را با امتداد میدان همسو کند و گشتاور مغناطیسی کل \mathcal{P} در واحد حجم جسم را به وجود آورد. اندازه‌گیری نشان داده است [نگاه کنید به معادلهٔ (۲۱.۱۳)] که دست کم وقتی شدت میدان کم باشد، \mathcal{P} با \mathcal{H} متناسب است. نسبت \mathcal{P} به \mathcal{H} ، که پذیرفتاری χ نام دارد، برای مقادیر کوچک \mathcal{H} مستقل از \mathcal{H} است. از طرف دیگر اگر \mathcal{H} به قدری بزرگ باشد که، به رغم تحریک گرمایی، همهٔ مغناطیسهای اتمی را مجبور به همسویی کند قطبش \mathcal{P} حداکثر مقدار خود را خواهد داشت که برابر با اندازهٔ گشتاور

اتمی ضرب در تعداد گشتاورها در واحد حجم است و این مقدار به \mathcal{H} بستگی نخواهد داشت به طوری که وقتی \mathcal{H} بزرگ باشد χ متناسب با عکس \mathcal{H} خواهد بود. چگالی انرژی میدان مغناطیسی عبارت است از

$$\frac{1}{2} \mathcal{H} \mathcal{B} = \frac{1}{2} \mu_0 \mathcal{H} (\mathcal{H} + \mathcal{P}).$$

جمله اول، $\mathcal{H}^2 \mu_0 (1/2)$ ، چگالی انرژی میدان اعمال شده در خلا^۱ است و به وجود جسم پارامغناطیسی بستگی ندارد. جمله دوم، $\mathcal{H} \mathcal{P} \mu_0 (1/2)$ ، چگالی انرژی است که میدان مغناطیسی صرف همسو کردن گشتاورهای اتمی می کند. بنا بر این اگر حجم جسم V باشد، میدان مغناطیسی اعمال شده مقداری برابر با $V \mathcal{H} \mathcal{P} \mu_0 (1/2)$ بر انرژی داخلی جسم می افزاید. می توان مغناطش کل جسم را به صورت $\mathcal{M} = \mu_0 V \mathcal{P}$ (بر حسب وبر - متر) تعریف کرد. در اجسام پارامغناطیسی، \mathcal{M} برابر با $V \chi \mathcal{H} \mu_0$ است. وقتی که مغناطش به اندازه $d\mathcal{M}$ افزایش یابد، کار مغناطیسی که در میدان \mathcal{H} بر روی جسم انجام می شود برابر با $\mathcal{H} d\mathcal{M}$ خواهد بود که انتگرال آن (وقتی $\mathcal{M} = \mu_0 V \chi \mathcal{H}$) چنانکه باید، برابر $V \mathcal{H} \mathcal{P} \mu_0 (1/2)$ است. بنا بر این مغناطش \mathcal{M} ، متغیر افزایشی متناظر با \mathcal{H} است. یک جفت متغیر حالت مشابه نیز می توان برای اجسام عایق و میدان الکتریکی تعریف کرد.

چنانکه قبلاً اشاره شد n ، تعداد مولهای هر جسم شیمیایی، خود متغیری افزایشی است. متغیر نسا افزایشی مربوط به آن، که معمولاً μ نامیده می شود، نوعی انرژی به ازای هر مول جسم است. مفهوم μ زمانی روشنتر می شود که مخلوطی از ۲ مول هیدروژن و یک مول اکسیژن را با دو مول بخار آب مقایسه کنیم. مخلوط H_2 و O_2 می تواند به H_2O تبدیل شود بدون آنکه ماده بیشتری اضافه شود. اما مقدار زیادی گرما تولید می شود به عبارت دیگر هر مول هیدروژن و اکسیژن یا خود مقداری انرژی پتانسیل ترکیب شیمیایی دارند که ضمن واکنش آزاد می شود و حساب آن باید در دفتر انبار انرژی داخلی نگهداشته شود. گرما، بخشی از انرژی آزاد شده است. اما گفتیم که فعلاً بحث در آثار ناشی از تغییر n را به تعویق می اندازیم. در فصل ۶ مجال آن را خواهیم یافت که به توضیح μ پردازیم. μ متغیر نسا افزایشی است مربوط به n ، تعداد مولهای ماده، و به درستی پتانسیل شیمیایی جسم نامیده شده است.

به این ترتیب ترمودینامیک با مجموعه کاملی از جفت متغیرهای حالت سر و کار دارد که هر جفت آنها به تغییر و تبدیل خاصی در ساخت کلی دستگاه مورد مطالعه مربوط می شود. از متغیرهای جفت Z ، یکی نسا افزایشی است (که با Y_i نشان داده می شود) و دیگری افزایشی است (که با X_i نمایش داده می شود). واحدهای این متغیرها چنان اختیار می شود که اگر X_i به اندازه dX_i تغییر کند، و دستگاه در تعادل نگهداشته شود، افزایش یا کاهش انرژی دستگاه برابر $Y_i dX_i$ ژول باشد. تعداد این قبیل جفت متغیرها، بالقوه زیاد است. اما در هر زمان فقط به معدودی از آنها که در آزمایش مورد نظر دخالت دارند، نیاز است. بنا بر این، وقتی میدان مغناطیسی وجود ندارد می توان جمله های مغناطیسی را حذف کرد و

وقتی گاز مورد مطالعه است، نیازی به در نظر گرفتن تنش طولی و تغییر طول نسبی نیست. اما فشار و متغیر افزایشی نظیر آن، V ، حجمی که جسم اشغال می کند، تقریباً همیشه لازم است. هر وقت که ماده بر دستگاه افزوده می شود یا از آن برداشته می شود، n و متغیر نسا افزایشی مربوط به آن، یعنی پتانسیل شیمیایی μ را باید در نظر گرفت. متغیر نسا افزایشی T ، دما، تقریباً همیشه لازم است، فعلاً نمی توانیم همتای افزایشی این متغیر را مورد بحث قرار دهیم. در فصل ۶ به آن خواهیم پرداخت.

چنانکه پیشتر اشاره شد لازم است کمترین تعداد روابط میان متغیرهای حالت يك دستگاه، از راه آزمایش تعیین شود تا سازواره نظری ترمودینامیک بتواند «به اتکاء» آنها سایر خواص گرمایی دستگاه را پیش بینی کند. یکی از این روابط، بستگی یکی از ظرفیتهای گرمایی C_p یا C_m یا C_L یا C_r ، $C_{\mathcal{H}}$ یا $C_{\mathcal{M}}$ ، بسته به متغیرهای مکانیکی یا الکترومغناطیسی (مورد نظر) به T و P یا به T و V (یا به L یا J ، یا به \mathcal{H} یا \mathcal{M}) است. بعدها نشان خواهیم داد که اگر C_p اندازه گرفته شود، C_m را می توان حساب کرد (و همین طور در مورد هر جفت از ظرفیتهای گرمایی دیگر)؛ بنا بر این کافی است که فقط يك ظرفیت گرمایی به صورت تابعی از متغیرهای مستقل دستگاه اندازه گیری شود.

معادله حالت گاز

رابطه تجربی دیگری که لازم است، رابطه میان جفت متغیر مکانیکی P و V (یا J و L یا \mathcal{H} و \mathcal{M}) و دمای T در دستگاه مورد مطالعه است. چنین رابطه ای، چون به صورت معادله ای ریاضی بیان شود، معادله حالت نامیده می شود. برای هر جفت متغیر مکانیکی مورد نظر، باید يك معادله حالت وجود داشته باشد. برخی از این معادلات را، که بیشتر مورد توجه اند و کراً به کار خواهند رفت، خواهیم نوشت.

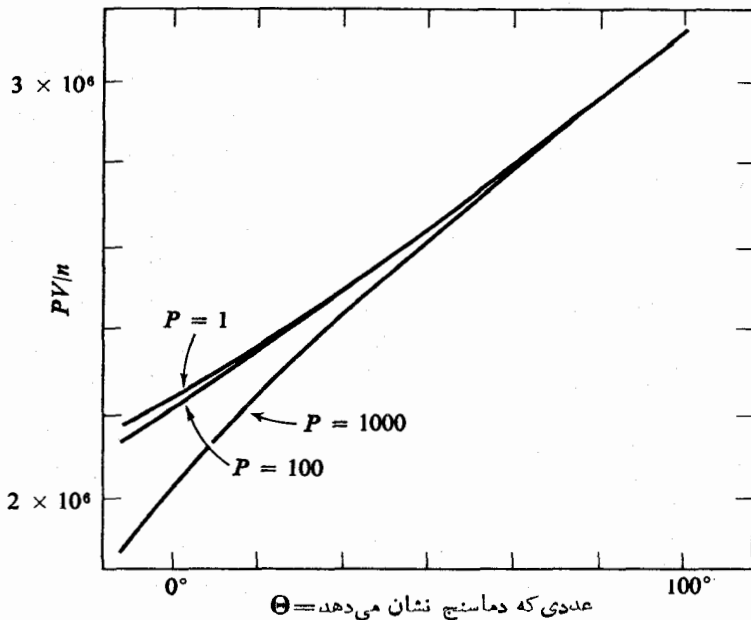
البته برای نوشتن رابطه ای کمی، فرضاً رابطه ای میان P ، V ، و T ، باید ویژگیهای مقیاس دمای انتخاب شده را در رابطه دخالت داد. بنا بر این بحث در معادلات حالت، ما را بخودی خود يك قدم به جانب تعیین نهایی مقیاس دما نزدیکتر می کند.

معادله حالتی که نخستین بار از راه آزمایش تعیین شد، رابطه میان P ، V ، و T در یک گاز بود. این معادله مدتها به عنوان پایه ای برای مقیاس دما بکار می رفت. بویل ابتدا نشان داد که چون گازی را متراکم و حجمش را کسم کنیم فشار P آن زیاد می شود و در گستره وسیعی از مقادیر فشار، فشار P با V حجم اشغال شده توسط گاز، نسبت عکس دارد. به عبارت دیگر حاصلضرب PV با تقریب خوب، مقداری ثابت است و این مقدار ثابت با n ، تعداد مولهای گاز متناسب است ولی به P و V بستگی ندارد. سپس شارل نشان داد که این ثابت تابع دمای T است. او نشان داد که در گستره نسبتاً وسیعی از مقادیر T نمودار (PV/n) بر حسب دما (که آنرا با دماسنج خود اندازه می گرفت) تقریباً خطی مستقیم بود.

برای تمیز مقیاسهای دما از یکدیگر، دمایی را که با دماسنج جیوه ای اندازه گیری

می‌شود، به جای T ، Θ می‌نامیم. اگر این دماسنج به صورتی که در صفحه ۱۱ بیان شد، درجه بندی شود، Θ در نقطه ذوب یخ برابر صفر و در نقطه جوش برابر با 100° است. حال اگر P را ثابت نگاه داریم و V را به ازای مقادیر مختلف Θ ، برای n مول گاز، اندازه بگیریم تعدادی منحنی، از نوعی که در شکل ۲.۳ نشان داده شده، به دست می‌آید که منحنیهای (PV/n) بر حسب Θ به ازای مقادیر مختلف P هستند. باید توجه کرد که منحنیهای مربوط به مقادیر کوچک P ، تقریباً خطوط مستقیم اند و مستقل از P . از اندازه گیریهای مشابه با گازهای دیگر منحنیهایی به دست می‌آید که به ازای مقادیر کوچک P تقریباً مانند منحنیهای رسم شده هستند؛ اختلاف، تنها در مقادیر بزرگ P ظاهر می‌شود. به عبارت دیگر، منحنیهای (PV/n) بر حسب Θ ، به ازای مقادیر کوچک P برای همه گازهایی که در دمایی بسیار کمتر از 0°C مایع می‌شوند، عملاً یکی هستند و تقریباً به صورت خطی مستقیم اند که در $\Theta = 0^\circ$ از 2.271×10^6 و در $\Theta = 100^\circ$ از 3.102×10^6 می‌گذرند.

بنابراین کمیت (PV/n) در فشارهای کم، که تقریباً مستقل از نوع گاز است، و ما آن را به $(PV/n)_0$ نشان می‌دهیم، شاخص عامتری برای دما بشمار می‌رود تا دماسنج



شکل ۲.۳ معادله حالت یک گاز، P بر حسب نیوتون بر متر مربع، V بر حسب متر مکعب، و بنابراین (PV/n) بر حسب ژول بر مول است. Θ دمایی است که بر دماسنج جیوه‌ای خوانده شده است.

جیوه‌ای که تاکنون از استعمال آن سخن گفته‌ایم. به جای آنکه (PV/n) تابعی از Θ فرض شود، برعکس عمل می‌کنیم و دماسنج جیوه‌ای را بر حسب مقیاس دماسنج گازی، درجه بندی می‌کنیم. کمیت

$$\tau = (1/8314)[(PV/n)_0 - 27271 \times 10^6]$$

در $\Theta = 0^\circ$ برابر صفر و در $\Theta = 100^\circ$ برابر ۱۰۰ است و خود بخود (PV/n) را به صورت خط مستقیمی از این نقاط می‌گذرانند. بنابراین، انبساط یک گاز بسیار رقیق (که گاز ایده‌آل نامیده می‌شود) مبنای مقیاس دما در گام بعدی است، که همان مقیاس متداول سلسیوس است. بر حسب این مقیاس دما، معادله حالت یک گاز رقیق عبارت خواهد بود از

$$PV \simeq nR(\tau + \tau_0) \quad (P \rightarrow 0)$$

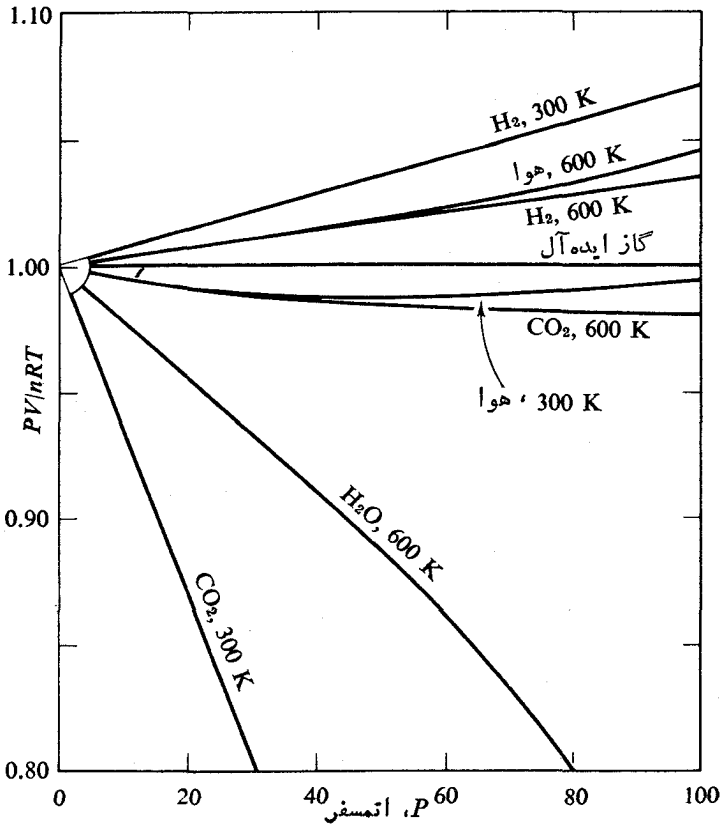
که در آن $R = 8314$ و $\tau_0 = (27271 \times 10^6 / 8314) = 2732$ به این ترتیب مقیاس دما را چنان تعبیه کرده‌ایم که PV برای گازهای رقیق دقیقاً تابعی خطی از دما باشد. حال می‌توان قدمی پیشتر نهاد و مبدأ دما را چنان تغییر داد که ثابت اضافی τ_0 حذف شود. دمای مطلق را به صورت $(\tau + \tau_0) = [(PV/n)_0 / 8314] = T$ تعریف می‌کنیم، به طوری که یخ در $T = 2732^\circ$ آب شود و آب در $T = 3732^\circ$ بجوشد و (PV/n) بنا به تعریف، متناسب با T باشد. بدین طریق گام بعدی ما در تعریف دما کامل می‌شود. در چند فصل بعد، مقیاس T را که با دماسنجی گازی (که به شرح بالا مدرج شده است) و بر حسب کلوین سنجیده می‌شود (و بنا به آن دمای ذوب یخ $273K$ است) بکار خواهیم برد.

وقتی T بر حسب کلوین باشد معادله حالت یک گاز رقیق چنین است

$$PV = nRT \quad (1.3)$$

که در آن R ، برابر 8314 ژول بر کلوین، به ثابت گازها موسوم است. این معادله قانون گازهای ایده‌آل نام دارد، و فقط تقریبی است از معادله حالت یک گاز واقعی. شکل ۳.۳ نمایش منحنیهایی است که در آنها انحراف معادلات حالت چند گاز از قانون گازهای ایده‌آل نشان داده شده است. دیده می‌شود که قانون گازهای ایده‌آل جز در نزدیکی دمای چگالش گازها (مثلاً در مورد CO_2 در 300° و در مورد H_2O در 600°) در گستره وسیعی از مقادیر فشار و دما با تقریبی در حد و چند درصد، صحیح است. حال که معادله حالت یک گاز رقیق را برای تعیین مقیاس دمای T بکار برده‌ایم، این مقیاس را در معادلات حالت دیگر نیز مورد استفاده قرار می‌دهیم.

اینک می‌توان نشان داد که چگونه نظریه جنبشی می‌تواند یک فرمول تجربی ترمودینامیک را با مدلی فیزیکی تکمیل کند. در فصل پیش فشار گاز را حساب کردیم که از N ذره نقطه‌ای تشکیل شده و در حالت تعادل در ظرفی به حجم V محصور بود. این گاز باید مدل خوبی برای یک گاز ایده‌آل باشد. در واقع معادله (۴.۲)، شباهت



شکل ۳.۳ معادله‌های حالت چند گاز حقیقی.

قابل ملاحظه‌ای با معادله (۱.۳) دارد. کاری که باید کرد تا این معادلات یکی شوند، این است

$$nRT = \frac{2}{3}U = \frac{2}{3}N\langle K. E. \rangle \text{ انتقالی}$$

این برابرهم قرار دادن، بسیار راهگشاست. قبلاً اشاره شد که N ، تعداد مولکولها، برابر است با nn_0 که در آن N_0 عدد آووگادرو و مقدار آن برای همه اجسام برابر 6×10^{26} است. به این ترتیب نتیجه بسیار ساده‌ای به دست می‌آید و آن این است که برای هر گاز کامل انتقالی $RT = (2/3)N_0\langle K. E. \rangle$. بنابراین، در این مدل، انرژی جنبشی متوسط هر مولکول متناسب با دماست و ضریب تناسب، (R/N_0) ، به جرم مولکولی بستگی

ندارد. نسبت R/N را که مساوی $۱۰^{-۲۲} \times ۱۳۴$ ژول بر کلوین است، k ، ثابت بولتزمن می‌نامند.

مطابق این مدل، در گازهایی که با دقت خوب از قانون گازهای ایده‌آل تبعیت می‌کنند، انرژی جنبشی متوسط حرکت انتقالی مولکولها مستقیماً با دمای مطلق متناسب است

$$(۲.۳) \quad \langle K. E. \rangle_{\text{انتقالی}} = \frac{3}{2} kT \quad \text{گاز کامل}$$

و به جرم مولکولی بستگی ندارد. فقط انرژی جنبشی حرکت انتقالی در این فرمول وارد می‌شود؛ در مدل اتمهای نقطه‌ای، فرض بر آن است که انرژی جنبشی دورانی صرف نظر کردنی است. انتظار می‌رود که این فرض برای گازهای تک اتمی نظیر هلیوم و آرگون صادق باشد. در مورد این گازها، انرژی داخلی کل عبارت است از

$$(۳.۳) \quad U = N \langle K. E. \rangle_{\text{انتقالی}} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

اندازه‌گیریها صحت تقریبی این رابطه را نشان می‌دهند [نگاه کنید به توضیحات معادله‌های (۱۱.۶) و (۵.۲۲)]. در گازهای چند اتمی، U بزرگتر از این مقدار است و ایسن فزونی به انرژی جنبشی اضافی دوران مربوط می‌شود (ولی ایسن جمله اضافی در معادله مربوط به P وارد نمی‌شود). بعدها که بیشتر با مطلب آشنا شدیم، به این نکته بازمی‌گردیم و آن را بسط می‌دهیم و تعدیل می‌کنیم. مطابق تعریف رایج گاز ایده‌آل گازی است که از معادله حالت (۱.۳) تبعیت می‌کند و گاز کامل گازی است که علاوه بر این، انرژی داخلی، U ، مانند معادله (۳.۳)، فقط تابعی از T است. در فصل ۶ خواهیم دید برای آنکه گازی کامل باشد باید ایده‌آل باشد و به عکس. بنابراین این دو صفت را می‌توان به جای هم بکار برد.

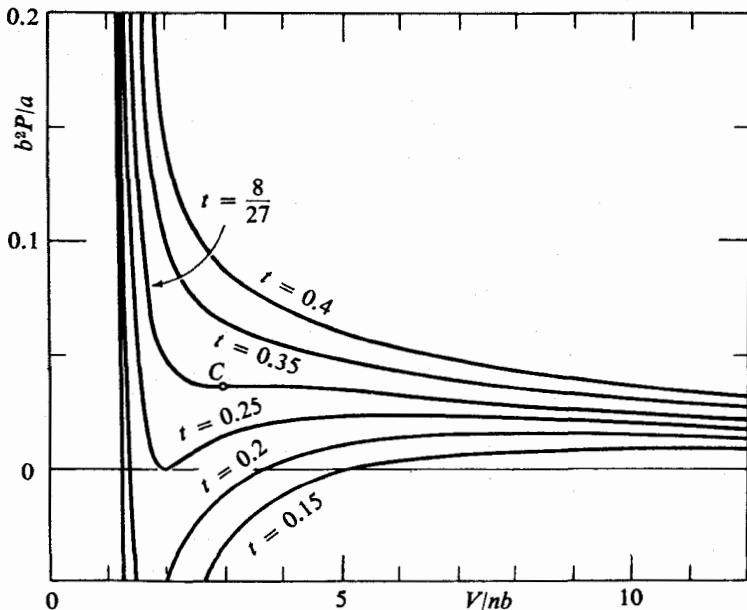
معادلات حالت دیگر

البته، معادله حالت یک گاز واقعی، به سادگی معادله (۱.۳) نیست. می‌توانیم به جای آنکه اندازه‌گیریها را به معادله‌ای تبدیل کنیم، رابطه میان P ، V ، و T را به صورت یک جدول اعداد یا دسته‌ای منحنی مانند شکل ۳.۳، نشان دهیم. اما چنانکه خواهیم دید، رفتار گرمایی اجسام معمولاً بر حسب مشتقات اول و دوم معادله حالت بیان می‌شود و مشتق‌گیری از یک جدول اعداد کاری است خسته‌کننده و در معرض خطا. بیشتر اوقات بهتر است که داده‌ها را با فرمولی تحلیلی وفق داد تا بتوان به آسانی از آن مشتق گرفت.

فرمولی که نسبت به معادله (۱.۳)، در گستره وسیع‌تری از مقادیر T و P ، با رفتار تجربی بسیاری از گازها سازگار است، معادله وان در والس است

$$(۴.۳) \quad (V - nb) \left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) = nRT$$

این معادله، به ازای مقادیر بزرگ V ، به قانون گازهای کامل نزدیک می‌شود. منحنی P نسبت به V ، به ازای مقادیر مختلف V ، در شکل ۴.۳ رسم شده است. وقتی دما از $(\lambda a / 2\gamma b R)$ کمتر است، گستره‌ای از مقادیر P و V وجود دارد که در آن مقدار معین فشار با سه مقدار مختلف V متناظر است. این مطلب (چنانکه بعداً خواهیم دید) نشان‌دهنده تغییر حالت از گاز به مایع است. به این ترتیب فرمول وان دروالس، تقریباً هر دو حالت گاز و مایع را شامل می‌شود، هر چند که دقت آن برای حالت مایع، خیلی خوب نیست. مدل اتمی گاز نشان می‌دهد که چرا معادله حالت یک گاز واقعی باید در تقریب اول شکل وان دروالسی داشته باشد. نخست آنکه مولکولها هر یک حجمی را اشغال می‌کنند. بنابراین فضای آزادی که مولکولها می‌توانند در آن حرکت کنند عبارت است از V منهای حجمی که خود مولکولها اشغال کرده‌اند که همان جمله nb است. دوم آنکه مولکولهای گاز همدیگر را کمی جذب می‌کنند. این جاذبه به اندازه‌ای نیست که گاز را در دمای اتاق به صورت مایع یا جامد درآورد، اما آنقدر هست که از اندازه حرکت مولکولهایی که از یکدیگر دور می‌شوند و با دیواره ظرف برخورد می‌کنند، بکاهد. بنابراین فشار P باید اندکی از $[nRT/(V-nb)]$ ، که مقدار آن درغیاب جاذبه بین مولکولی است، کمتر باشد. و این معنای جمله (an^2/V^2) است که هر چه V کمتر شود،



شکل ۴.۳ معادله حالت وان دروالس. منحنی b^2P/a بر حسب V/nb به ازای مقادیر مختلف $t = RbT/a$. نقطه C نقطه بحرانی است (شکل ۳.۹ را ببینید).

یعنی هرچه مولکولها بهم نزدیکتر شوند، بزرگتر می شود. می توان معادله حالت را به صورت يك سری توانی از n/V ، نوشت

$$P = (nRT/V) \left[1 + \frac{n}{V} B(T) + \left(\frac{n}{V} \right)^2 C(T) + \dots \right] \quad (۵.۳)$$

این شکل معادله حالت را معادله ویریدال و توابع $B(T)$ و $C(T)$ و غیره را ضرایب ویریدال نامند. مقادیر این ضرایب و مشتقات آنها را می توان برای جسم مورد بررسی یا در جدولی فهرست و یا به صورت منحنی رسم کرد.

برای جامدات نیز می توان معادله های حالتی نوشت. معادله ساده ای که در دماها و فشارهای نه چندان زیاد (T کمتر از نقطه گداز و P تا چند صد اتمسفر) مناسب است، عبارت است از

$$V = V_0 (1 + \beta T - \kappa P) \quad (۶.۳)$$

هم β ، که ضریب انبساط گرمایی نامیده می شود، و هم κ ، که تراکم پذیری نام دارد، مقادیری کوچکند، مثلاً برای فلزات هر دو از مرتبه بزرگی 10^{-6} هستند. این ضرایب کاملاً ثابت نیستند بلکه به تبع T و P تغییر می کنند. ولی تغییراتشان در بیشتر اجسام جامد، در گستره مقادیر معمولی T و P ، زیاد نیست.

جفت متغیرهای مکانیکی دیگر نیز معادلات حالت خود را دارند. مثلاً برای میله ای که تحت کشش قرار دارد، رابطه میان کشش J و طول L و دمای T ، تا وقتی که کشیدگی از حد الاستیک (کشسانی) فراتر نرفته باشد، چنین است

$$J = (A + BT)(L - L_0) \quad (۷.۳)$$

که در آن A ، B ، و L_0 (تقریباً) ثابت اند؛ B برای بسیاری از اجسام منفی ولی برای معدودی نیز، چون لاستیک، مثبت است.

مواد پارامغناطیسی نیز يك معادله حالت مغناطیسی دارند که در فصل پیش از آن بحث شد. این معادله، میدان مغناطیسی \mathcal{H} ، مغناطش $\mathcal{M} = \mu_0 V \mathcal{P}$ و دمای مطلق T را بهم مربوط می کند. در میدانهای ضعیف، که جسم از وضعیت اشباع دور است، قانون کوردی تقریب نسبتاً خوبی بشمار می رود

$$\mathcal{M} = (nD\mathcal{H}/T) \quad (۸.۳)$$

ثابت D ، که ثابت کوردی نامیده می شود، بنا پذیرفتاری مغناطیسی جسم متناسب است. بعداً در این کتاب [معادلات (۲۲.۱۳) و (۲۴.۱۸)] نشان خواهیم داد که چگونه این معادله حالت را می توان از خواص اتمی جسم پارامغناطیسی به دست آورد.

لازم است به یکی از مشخصات مفید اکثر معادلات حالت اشاره شود. معمولاً این معادلات فقط متضمن يك جفت متغیر حالت اند. رابطه میان P ، V ، و T در يك گاز پارامغناطیس به \mathcal{H} و \mathcal{M} بستگی ندارد و متقابلاً ثابت D در قانون کوردی، معادله (۸.۳)،

از P و T مستقل است. ایسن تفکیک متغیرهای حالت، بسیار مغتنم است، زیرا در غیر این صورت، به هنگام محاسبات یا اندازه گیریهای ترمودینامیکی، نمی شد از بیشتر آنها چشمپوشی کرد. اما پتانسیل شیمیایی، μ ، را نمی توان چنین تمام و کمال جدا کرد؛ μ تابعی است از P (یا V) و T . بنابراین می بینیم که حالت ترمودینامیکی یک دستگاه را می توان با تعیین مقدار دمای مطلق و فقط یکی از هر جفت متغیری که در مسئله وارد می شود، کاملاً مشخص کرد. به این ترتیب حالت یک گاز ساده با مشخص کردن T و P یا V تعریف می شود، به طوری که می توان T و P ، یا T و V (یا حتی P و V) را به عنوان متغیرهای مستقل برگزید. در یک گاز پارامغناطیسی سه متغیر مستقل برای مشخص کردن دستگاه لازم است: T و P ، و \mathcal{M} ، یا T ، V ، و \mathcal{M} ، و یا هر یک از هشت ترکیب سه تایی دیگر پنج متغیر T ، P ، V ، \mathcal{M} ، و \mathcal{M} .

البته در همه موارد باید n (اگر دستگاه فقط شامل یک جسم باشد) یا n_i (اگر دستگاه متشکل از چند جسم باشد)، تعداد مولهای هر یک از اجسام را مشخص کرد.

مشتهای جزئی

در همه این معادلات، رابطه ای میان دست کم سه متغیر وجود دارد. می توان هر جفت از آنها را به عنوان متغیرهای مستقل برگزید و دیگری را متغیر وابسته شمرد. اغلب اوقات لازم است که آهنگ تغییرات یک متغیر وابسته نسبت به تغییرات یکی از متغیرهای مستقل حساب شود در حالی که متغیر مستقل دیگر ثابت نگهداشته می شود. این آهنگ تغییرات، که مشتق جزئی نامیده می شود، به تفصیل در درسهای آنالیز مسورد بحث قرار می گیرد. در ترمودینامیک، چون همیشه تبدیل از یک جفت متغیر مستقل به یک جفت دیگر مطرح است، بهتر است هر مشتق جزئی با دو متغیر مستقل مشخص شود که یکی از آنها تغییر می کند و دیگری ثابت می ماند. مثلاً مشتق جزئی $(\partial P / \partial V)_T$ آهنگ تغییرات P است نسبت به V ، وقتی T ثابت نگهداشته شده است. در این مورد V و T متغیرهای مستقل اند و P باید قبل از مشتق گیری به صورت تابع صریحی از V و T بیان شده باشد. میان مشتهای جزئی روابطی وجود دارد که از نظر ما مفید خواهند بود. اگر z و u متغیرهای وابسته و تابعی از x و y باشند، با دستکاری در معادلات

$$dz = (\partial z / \partial x)_y dx + (\partial z / \partial y)_x dy$$

و

$$(\partial z / \partial x)_y = (\partial z / \partial u)_y (\partial u / \partial x)_y,$$

می توان روابط زیر را به دست آورد

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{(\partial u / \partial x)_y}{(\partial u / \partial z)_y} = \frac{1}{(\partial x / \partial z)_y} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{(\partial z / \partial y)_x}{(\partial z / \partial x)_y} \quad (9.3)$$

معادلهٔ اخیر را می‌توان به صورت زیر تعبیر کرد: قبل از مشتق‌گیری، در طرف چپ، x به صورت تابعی از y و z ، و در طرف راست، z به صورت تابعی از x و y بیان شده است. بعد از مشتق‌گیری، خارج قسمت باید به صورت تابعی از y و z درآید. هر مشتق جزئی، خود تابعی از متغیرهای مستقل است و بنابراین می‌توان از آن مشتق گرفت. چون ترتیب مشتق‌گیری اهمیت ندارد، رابطهٔ مفید زیر به دست می‌آید

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x \quad (۱۰.۳)$$

البته در این معادله فرض شده است که z تابعی تک‌مقداری از متغیرهای x و y است، همان‌طور که یک متغیر حالت تابعی تک‌مقداری از متغیرهای مستقل ترمودینامیکی است. کمیاتی ترمودینامیکی، چون گرما، وجود دارند که توابع تک‌مقداری نیستند و آنها را نمی‌توان به صورت تابعی صریحی بیان کرد اگرچه می‌توان برای دیفرانسیل آنها عبارتی نوشت که فقط در شرایط کاملاً معینی معتبر باشد. البته معادلهٔ (۱۰.۳) برای چنین کمیاتی صادق نخواهد بود.

به عنوان مثالی از کاربرد این فرمولها، مشتق جزئی $(\partial V / \partial T)_P$ را به صورت تابعی از P و V یا T و V ، برای معادلهٔ وان‌دروالس (۴.۳)، به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= - \frac{(\partial P / \partial T)_V}{(\partial P / \partial V)_T} = \frac{nR / (V - nb)}{[nRT / (V - nb)^2] - (2an^2 / V^3)} \\ &= \frac{R(V - nb)V^3}{RTV^3 - 2an(V - nb)^2} \end{aligned}$$

معمولاً مشتقات جزئی مربوط به یک تابع حالت به ما داده می‌شود و محاسبهٔ خود تابع از طریق انتگرال‌گیری خواسته می‌شود. اگر $(\partial z / \partial x)_y = f(x)$ و $(\partial z / \partial y)_x = g(y)$ این کار راحت و سراسر است؛ از هر مشتق جزئی جداگانه انتگرال می‌گیریم و سپس باهم جمع می‌کنیم

$$z = \int f(x) dx + \int g(y) dy$$

اما اگر یکی از این مشتقات جزئی، تابع متغیر مستقل دیگری باشد مسئله به این سادگی نخواهد بود. مثلاً اگر $(\partial z / \partial x)_y = f(x) + ay$ و $(\partial z / \partial y)_x = ax$ ، انتگرال عبارت است از

$$z = \int f(x) dx + axy \quad \text{و نه} \quad \int f(x) dx + \int g(y) dy$$

که درستی آن را می‌توان با مشتق گرفتن از z تحقیق کرد. جملهٔ ضربی xy در هر دو مشتق جزئی ظاهر می‌شود و فقط یک بار در انتگرال منظور می‌شود. بنابراین در این جمله، در هر دو انتگرال باید یکی باشد. با این کار به نظر می‌رسد که میان $(\partial z / \partial x)_y$ و $(\partial z / \partial y)_x$

رابطه‌ای بیش از آنچه باید، فرض کرده‌ایم، مگر آنکه به‌خاطر آوریم که این دو مشتق جزئی، مطابق معادله (۱۰.۳) به‌صورتی به‌هم مربوط اند که جملات خوبی باهم یکی می‌شوند. وقتی معادله (۱۰.۳) برقرار باشد، دیفرانسیل $dz = (\partial z / \partial x)_y dx + (\partial z / \partial y)_x dy$ ، یک دیفرانسیل کامل است و می‌توان به‌طریقی که گفته شد از آن انتگرال گرفت و z را به‌صورت تابعی از x و y به‌دست آورد و مقدار انتگرال، به‌شرط آنکه نقاط شروع و پایان مسیر تغییر نکند، به‌مسیری که در صفحه x و y برای انتگرالگیری انتخاب شده است، بستگی ندارد (شکل ۵.۳).

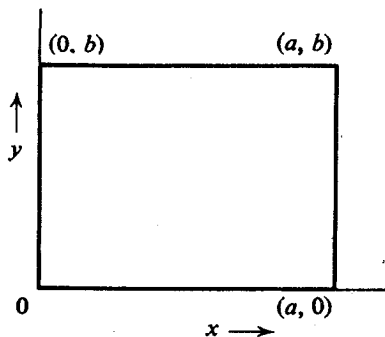
دیفرانسیل $dz = f(x, y)dx + g(x, y)dy$ که در آن $(\partial f / \partial y)_x = (\partial g / \partial x)_y$ برابر نیست، به انتگرالی منتهی خواهد شد که نه تنها به‌نقاط شروع و پایان مسیر، بلکه به مسیر انتگرالگیری هم بستگی دارد. چنین دیفرانسیلی را دیفرانسیل ناقص می‌نامند و آن را با گذاردن خطی روی d مشخص می‌کنند. در شکل ۵.۳، انتگرال دیفرانسیل کامل $dz = y dx + (x+c)dy$ (که در آن $z = xy + cy$) از $(0, 0)$ تا (a, b) در مسیر $(0, 0)$ به $(0, b)$ و سپس به (a, b) عبارت است از

$$c \cdot \int_0^b dy + b \cdot \int_0^a dx = cb + ab,$$

که برابر است با انتگرال در مسیر $(0, 0)$ به $(a, 0)$ و سپس به (a, b)

$$0 \cdot \int_0^a dx + (a+c) \int_0^b dy = ab + cb$$

از سوی دیگر، انتگرال دیفرانسیل ناقص $dz = y dx - x dy$ از $(0, 0)$ تا (a, b) ، در مسیر اول، ab و در مسیر دوم، $-ab$ است. از چنین دیفرانسیلی نمی‌توان انتگرال گرفت و تابع حالت $z(x, y)$ را به‌دست آورد. اما می‌توان دیفرانسیل ناقص dz را در تابع مناسبی از x و y (که در اینجا $1/y^2$ است) که آن‌را به دیفرانسیل کامل du تبدیل



شکل ۵.۳ انتگرالگیری در صفحه xy .

می‌کند، ضرب کرد. در این مورد

$$dz/y^2 = du = (1/y)dx - (x/y^2)dy \quad \text{و} \quad u = (x/y)$$

عاملی که يك ديفرانسيل ناقص را به يك ديفرانسيل كامل تبديل مي‌کند، عامل انتگرالگيري ناميده مي‌شود. براي ديفرانسيلهاي که دو متغير مستقل دارند، هميشه يك عامل انتگرالگيري وجود دارد (گرچه ممکن است يافتن آن دشوار باشد). وقتي بيش از دو متغير مستقل موجود باشد، ديفرانسيلهاي ناقصي وجود دارد که هيچ عامل انتگرالگيري براي شان موجود نيست.

قانون اول ترمودینامیک

قوانین ترمودینامیک احکامی هستند به ظاهر بسیار ساده و هر یک بر خواص متعدد رفتار گرمایی ماده دلالت دارد؛ خواصی که نه تنها بدیهی نیستند، بلکه پس از مباحثات طولانی و آزمایشهای دقیق مورد قبول واقع شده‌اند. این قوانین مانند هر نظریهٔ دیگر فیزیک مفاهیم زیادی را با چند کلمه یا با معادله‌ای به ظاهر ساده، بیان می‌کنند. برای فهم هر قانون نخست باید به دقت تمام یکایک اصطلاحاتی را که در بیان آن بکار رفته، تعریف کرد، سپس باید اجزاء آن را از هم جدا کرد تا درک مفاهیم مختلف آن، میسر شود.

بسیاری از مؤلفان، قوانین ترمودینامیک را مجموعه‌ای کامل و منطقی کافی از اصول موضوعه می‌شمارند که بقیهٔ ترمودینامیک را می‌توان، مانند قضایای ریاضی، از آن استنتاج کرد. ولی شاید بهتر آن باشد که ضمن سیر و سیاحتی در خصوصیات گرمایی مادهٔ انباشته، پیامدهای هر قانون را مورد بحث قرار دهیم؛ این خصوصیات هر کدام نمونه و مثالی خواهد بود، که از تعمیمشان، قانون حاصل می‌شود.

بعضی از مؤلفان برای اینکه مجموعه اصولشان کامل باشد، قانون صفرمی هم برای ترمودینامیک وضع می‌کنند. بنا بر قانون صفرم ترمودینامیک، هر دو دستگاه که در تعادل گرمایی با دستگاه سوم باشند، با هم در تعادل گرمایی خواهند بود. مؤلفین دیگر ترجیح می‌دهند که واقعیات «آشکار» را ناگفته گذارند.

پیامدهای قانون اول

قانون اول ترمودینامیک چیزی نیست مگر بیان بقای انرژی، همراه با این نکته اضافی که گرما نیز صورتی از انرژی است. گاهی اوقات آدمی احساس می‌کند که قانون بقای انرژی صرفاً مجموعه تعاریف و معانی متعدد انرژی است. نخست، انرژی را صرفاً مکانیکی می‌دانستند، یعنی حاصلضرب نیرو و درفاصله و این دو کمیت‌هایی بودند ملموس و قابل اندازه‌گیری. قوانین نیوتون ایجاب می‌کرد که این کمیت پایسته باشد. ولی به زودی مواردی پیدا شد که در آنها انرژی مکانیکی پایسته نبود. مثلاً وقتی که با انجام کار مکانیکی، میل گردان یک مولد الکتریکی را می‌چرخانیم. در این مورد می‌گوییم که انرژی مکانیکی ناپدید نشده است بلکه به انرژی الکترومغناطیسی تبدیل شده است. همچنین در فصل پیش گفته شد که وقتی کاری در برابر نیروی اصطکاک انجام می‌گیرد، انرژی مکانیکی از بین می‌رود؛ در این مورد هم می‌گوییم که انرژی به گرما تبدیل شده است و گرما خود صورتی از انرژی است. ممکن است تصور شود که هر وقت موردی پیش می‌آید که در آن انرژی پایسته نیست، صورت جدیدی از انرژی را اختراع می‌کنیم تا قانون بقای انرژی را حفظ کنیم.

ولی قانون اول ترمودینامیک، فقط تعریف انرژی نیست. این گفته که گرما صورتی از انرژی است، خواصی را برای گرما ایجاب می‌کند که آشکار نیستند و برای روشن شدن نشان چندین فصل بحث و بررسی لازم است.

ساده‌ترین صورت بیان قوانین اول و دوم ترمودینامیک، صورت دیفرانسیلی است. در اغلب موارد، انرژی کل یک جسم، ولو قابل تعریف و اندازه‌گیری باشد، مورد توجه نیست. آنچه مهم است رابطه میان مقادیر انرژیهای مختلفی است که به آن جسم داده شده یا از آن گرفته شده است. قانون اول ترمودینامیک می‌گوید که هر دستگاه ترمودینامیکی دارای یک مخزن انرژی، به معنای عام آن، است که انرژی داخلی U نامیده می‌شود و می‌توان آن را، با افزودن یا کاستن انرژی به هر یک از صورت‌های آن، تغییر داد. جمع جبری این مقادیر مختلف انرژی، که به دستگاه افزوده شده یا از آن کاسته شده، برابر است با dU ، تغییر کل انرژی داخلی. به عبارت دیگر، قانون اول ترمودینامیک حکم می‌کند که U هتئیر حالت است، که dU دیفرانسیل کامل است، که وقتی دستگاه در حالت تعادل بخصوصی است انرژی داخلی آن همیشه مقدار معینی دارد که مستقل از نحوه رسیدن به آن حالت تعادل است. به سهولت می‌شود دید که U متغیری افزایشی است. اگر دستگاه متعادلی را به دو قسمت مساوی تقسیم کنیم، انرژی داخلی هر قسمت نصف انرژی داخلی اولیه خواهد بود.

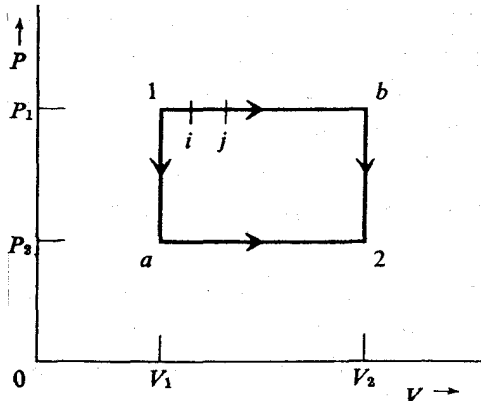
چون بررسی مفهوم پتانسیل شیمیایی μ ، کمیت مزدوج مقدار ماده موجود n ، بعد از آشنایی با قانون دوم آسانتر خواهد بود، موضوع تغییرات U با n را چند فصل به تعویق می‌اندازیم. بنابراین همواره فرض خواهیم کرد (مگر خلافتش ذکر شود) که n مول از جسم مورد نظر ما با سطحی مرزی که مانع جریان ماده می‌شود، محصور شده است. ممکن است V ، حجم محصور در سطح مرزی، با انجام کار روی جسم کم شود، یا ممکن است که

مرز، صلب باشد ولی گرما را از خود عبور دهد، و جز اینها. اما تا زمانی که تصریح نکرده‌ایم، عبور ماده از مرز مجاز نخواهد بود.

کار و انرژی داخلی

انرژی داخلی n مول از جسمی که در داخل سطوح مرزی است، می‌توان با منسبط کردن ناحیهٔ محصور و انجام دادن کار dW در مقابل نیرویی خسارچی تغییر داد. مثلاً قسمتی از این سطح مرزی می‌تواند پیستونی باشد که به بیرون حرکت می‌کند و علیه یک نیروی خارجی کار dW را انجام می‌دهد، یا آنکه نیرویی آن را به داخل می‌راند و کار $-dW$ روی جسم محصور در سطوح مرزی انجام می‌گیرد. اگر دستگاه در فشار یکنواخت P به حال تعادل باشد افزایش حجم، dV ، به معنای آن است که دستگاه کار $dW = P dV$ را انجام داده است. اگر دستگاه ما نوارکشی باشد که تحت کشش J است، باید کار $-dW = J dL$ را روی آن انجام داد تا طولش به اندازه dL زیاد شود. به همین قیاس، افزایش قطبش dM در میدان مغناطیسی \mathcal{H} ، انرژی داخلی U را به اندازه $\mathcal{H} dM$ زیاد می‌کند. در تمام این موارد dW کاری است که به طرزی نظم یافته به وسیلهٔ دستگاه محصور در مرز بر روی دنیای خارج انجام می‌گیرد و در نتیجه U به اندازه $-dW$ افزایش می‌یابد. تغییر dU ، از نظر علامت مخالف dW است.

باید توجه داشت که معنی علامت دیفرانسیل ناقص برای dW این است که کار انجام شده، به مسیر (یعنی به نحوهٔ انجام کار) بستگی دارد. مثلاً کاری که به وسیلهٔ یک گاز کامل، از حالت ۱ به حالت ۲ در شکل ۱۰۴، انجام می‌گیرد، بسته به آنکه a یا b طی شده است، فرق می‌کند. در مسیر $1a$ ، حجم V تغییر نمی‌کند و بنابراین کاری روی گاز انجام نمی‌گیرد هر چند که دما از $T_1 = (P_1 V_1 / nR)$ به $T_a = (P_2 V_1 / nR)$ تغییر می‌کند. در مسیر $1b$ ، کار گاز در مسیر $1a$ برابر با $\Delta W_a = P_2(V_2 - V_1)$ است. به همین ترتیب، کار گاز در مسیر $1b$ برابر با $\Delta W_b = P_1(V_2 - V_1)$ است که یک ضرب



شکل ۱۰۴. تحولات شبه ایستا در صفحه PV .

P_1 با ΔW_a تفاوت دارد. با استدلال مشابهی می‌توان نشان داد کاری که به وسیلهٔ دستگاه بر اثر تغییر هر یک از متغیرهای مکانیکی انجام شود، نمی‌تواند یک متغیر حالت باشد. در مورد نمودار شکل ۱۰۴ نکتهٔ دیگری در خور تذکر است. در محاسبات بالا تلویحاً فرض شد که دستگاه در همهٔ نقاط هر دو مسیر، در حالت تعادل است و در هر نقطه، معادلهٔ حالت $PV = nRT$ صدق می‌کند. اما برای اینکه دستگاه در تعادل باشد (تا P و T دارای معنی شوند) لازم است به دستگاه مجال کافی داده شود تا P و V (و بنا بر این T) به مقادیر ثابتی برسند. ممکن است سؤال شود که چگونه می‌توان از پیمودن یک مسیر و نیز از تغییرات P و V سخن گفت، و در عین حال فرض کرد که دستگاه در پی این تغییرات بتوالی از حالت‌های تعادل می‌گذرد. محققاً اگر تغییرات، به سرعت صورت گیرد، امواج صوتی و تلاطم به وجود خواهد آمد و معادلهٔ حالت دیگر صادق نخواهد بود. چاره آن است که تغییرات به آرامی و با گام‌هایی کوتاه انجام گیرند؛ یعنی نخست باید از 1 به z رفت تأمل کرد تا دستگاه به تعادل برسد و سپس به آرامی به z رفت و همین‌طور الی آخر. فقط وقتی که گام‌ها زیاد و تغییرات کند باشد می‌توان اطمینان یافت که دستگاه در هیچ لحظه‌ای از حالت تعادل دور نبوده است و کار انجام‌شدهٔ واقعی به مقداری که از روی معادلهٔ حالت حساب شده نزدیک است. در ترمودینامیک باید محاسبات را به تغییرات کند و گام به گام (تحولات شبه‌ایستا) محدود کرد تا فرمول‌ها در حین تغییر هم صادق باشند. با توجه به تحولاتی که ترمودینامیک با آنها سروکار دارد، چنین محدودیتی ممکن است تحمل‌ناپذیر به نظر رسد؛ ولی چنانکه بعداً دیده خواهد شد آنقدر که تصور می‌شود، دست و پاگیر نخواهد بود.

گرما و انرژی داخلی

اگر تنها راه تغییر دادن انرژی یک دستگاه، انجام دادن کار روی دستگاه و یا وا داشتن دستگاه به انجام کار بود، مسئله ساده بود. زیرا نه فقط dU بلکه dW نیز دینامیک کامل می‌شد؛ هر کاری را که روی دستگاه انجام می‌دادیم می‌توانستیم مآلاً به صورت انرژی مکانیکی (یا الکتریکی یا مغناطیسی) پس بگیریم. این نظریهٔ اولیهٔ دستگاه‌های ترمودینامیکی بود که کار را کار و گرما را گرما می‌شمرد. دادن گرمای dQ به دستگاه سبب بالا رفتن دمای دستگاه می‌شد (در واقع، چنانکه در آغاز فصل ۲ اشاره شد، اندازه‌گیری افزایش دما راه متداول اندازه‌گیری گرمای داده شده بود) و چون جسم به دمای اولیه‌اش برگردانده می‌شد گرمایی را که قبلاً گرفته بود عیناً پس می‌داد. به این ترتیب می‌شد از نوعی انرژی داخلی دستگاه سخن گفت که عبارت بود از موازنهٔ نهایی (جمع جبری) کار انجام یافته به وسیلهٔ دستگاه یا روی دستگاه؛ همچنین می‌شد از محتوای گرمایی دستگاه سخن گفت که موازنهٔ نهایی گرمای داده شده به دستگاه یا گرفته شده از دستگاه بود و با اندازه‌گیری دمای جسم سنجیده می‌شد.

پی بردن به ناسازگاری این مدل مادهٔ انباشته با مشاهدات، تکان دهنده بود. دمای یک جسم را می‌شد با انجام دادن کار روی آن تغییر داد؛ یک جسم می‌توانست گرما بگیرد

(مثلاً از یک کوره) و کار مکانیکی انجام دهد. به این ترتیب معلوم شد که نمی توان از گرمایی که در مقدار معینی ماده «وجود دارد» و یا از انرژی مکانیکی آن سخن گفت. جسم فقط دارای یک مخزن انرژی است، که آن را انرژی داخلی می نامیم؛ هم کار مکانیکی و هم گرما در این مخزن سهیم اند؛ برداشت انرژی از این مخزن می تواند به صورت کار مکانیکی و یا گرما باشد. هر تغییر dU در U برابر است با تفاضل dQ ، گرمای داده شده به دستگاه، و dW کار انجام یافته توسط دستگاه

$$\begin{aligned} dU &= dQ - dW \\ &= dQ - P dV + J dL + \mathcal{H} dM + \dots \end{aligned} \quad (1.4)$$

در این معادله dU دیفرانسیل کامل است و لسی dQ و dW دیفرانسیلهای ناقص اند. به قراردادی که در اینجا به کار رفته است توجه شود: dQ گرمایی است که به دستگاه داده شده و dW کاری است که دستگاه انجام داده است.

این دستگاه معادلات قانون اول ترمودینامیک است. قانون اول ترمودینامیک حکم می کند که کار مکانیکی و گرما دو صورت انرژیند و در محاسبه تغییرات انرژی داخلی دستگاه باید یک کاسه شوند. این نکته بر فیزیکدانان اوایل قرن نوزدهم روشن نبود. وجود آزمایشهایی که نشان می داد کار، آزادانه به گرما تبدیل می شود و هیچیک از دیفرانسیلهای dQ و dW کامل نیستند، ظاهراً در نظریه ساده و متقارن قبلی موجب آشفتگی می شد.

نظریه جدید بی حاصل نبود. یک مسئله پر در درسی منتفی می شد و آن چگونگی اندازه گیری محتوای گرمایی دستگاه بود؛ مسئله ای که دیگر بی معناست. متغیر حالتی به نام Q وجود ندارد، فقط انرژی داخلی U است که باید اندازه گیری شود. در مواردی می توان dQ ، گرمای داده شده به دستگاه را به آسانی سنجید؛ برای این کار dW و dU را اندازه می گیریم و dQ را از رابطه $dQ = dU + dW$ به دست می آوریم. حتی امروز هم اندازه گیری دقیق گرمای داده شده، در بسیاری از موارد، مشکل است (اندازه گیری گرمایی که با عبور جریان الکتریکی از یک مقاومت به وجود می آید نسبتاً آسان است، ولی اندازه گیری مستقیم گرمایی که در یک واکنش شیمیایی تولید می شود چندان آسان نیست). به هر حال، خوب یا بد، معادله (۱.۴) با آزمایش می خواند و بنا بر این معادله ای بود که بساید به کار می رفت؛ مردم هم بساید خود را قانع می کردند که نظریه جدید به راستی «ساده» تر و «بدیهی» تر از نظریه قدیم است. حالا دیگر، این تجدید نظر در مفهوم سادگی، حاصل شده است. در نظر ما، مفهوم گرما به عنوان یک جوهر مادی مستقل، «غیر منطقی» است. مقدار کل گرمایی که به یک دستگاه داده شده و یا از آن گرفته شده است نیز، مانند کار، بستگی به تحول طی شده، مسیری که دستگاه در صفحه PV ، شکل ۱.۴، پیموده، دارد. البته تحول باید شبه ایستا، یعنی آرام و گام به گام، باشد تا بتوان از روابط ترمودینامیک برای محاسبه تغییرات آن استفاده کرد. در شکل ۱.۴، برای رفتن از ۱ به a باید در حجم ثابت آنقدر گرما از گاز گرفت که دما از $T_1 = (P_1 V_1 / nR)$ به $T_a = (P_a V_a / nR)$ کاهش یابد. این عمل را می توان نسبتاً سریع (اما نه به طور شبه ایستا) انجام داد،

به این ترتیب که گاز را با یک منبع گرما به دمای ثابت T_0 در تماس گرمایی قرار داد. فرض بر آن است که ظرفیت گرمایی این منبع، که انبساط گرما نامیده می شود، آنقدر زیاد است که مقدار گرمایی که گاز به آن می دهد تغییری در دمایش بوجود نمی آورد. در این صورت، گاز تا زمانی که مجدداً در دمای T_0 به تعادل رسد، در تعادل گرمایی نخواهد بود. اگر بخواهیم تحول شبه ایستا باشد تا بتوانیم از روابط ترمودینامیک برای محاسبه گرما استفاده کنیم، نخست باید گاز را با انبار گرمایی که دمایش $T_1 - dT$ است در تماس قرار دهیم و بگذاریم تا به تعادل رسد، سپس آن را با انباری در دمای $T_1 - 2dT$ در تماس قرار دهیم و الی آخر.

اگر گاز، گازی کامل و متشکل از اتمهای نقطه ای باشد، می دانیم که $U = (\frac{3}{2})PV$ تا زمانی که حالت های ۱ و a حالت های تعادل اند، $U_0 - U_1 = -(\frac{3}{2})V_1(P_1 - P_0)$ ، اعم از آنکه دستگاه از حالات تعادل میانی بگذرد یا نگذرد. چون در این تحول $dW = 0$ ، بلافاصله می توان dQ را به دست آورد. ولی اگر فرمول U را ندانیم، بلکه فقط ظرفیت گرمایی گاز در حجم ثابت، C_v ، را داشته باشیم، برای محاسبه گرما به کمک C_v ، باید خود را (دست کم از نظر مفهومی) به تحولات شبه ایستا محدود کنیم. برای یک گاز کامل متشکل از اتمهای نقطه ای که در آن $C_v = (\frac{3}{2})nR$ ، گرمایی که در یک تحول شبه ایستا به گاز داده می شود تا از ۱ به a برود عبارت است از

$$Q_{1a} = \int C_v dT = \left(\frac{3}{2}nR\right) \int (V_1 dP / nR) = -\frac{3}{2}V_1(P_1 - P_0)$$

که همان مقداری است که از تغییر U به دست آمد.

تحولهای شبه ایستا

در گذر از a به ۲ نیز همان مسئله مطرح است. می توان تصور کرد که ظرف حاوی گاز دارای پیستونی است که با حرکت آن می توان حجم گاز را تغییر داد. گاز را در تماس گرمایی با انبار گرمایی به دمای $T_1 = (P_1 V_1 / nR)$ قرار می دهیم و پیستون را چنان حرکت می دهیم که حجم گاز به سرعت از V_1 به V_2 تغییر کند و سپس مجال می دهیم که گاز به تعادل برسد. در این صورت می توان مطمئن بود که مقدار نهایی انرژی داخلی U برابر با $(\frac{3}{2})P_2 V_2 = (\frac{3}{2})nRT_2$ است. ولی نمی توان با استفاده از ترمودینامیک کاری را که در این تحول انجام گرفته یا گرمایی را که انبار گرما جذب شده است، محاسبه کرد. مثلاً اگر به جای حرکت دادن پیستون شیری را باز کنیم و بگذاریم گاز آزادانه در حجم خالی $(V_2 - V_1)$ انبساط یابد، گاز در حین انبساط کاری انجام نخواهد داد. در صورتی که اگر پیستون به آرامی حرکت داده می شد کار مفید انجام می گرفت و گرمای بیشتری از انبار گرما اخذ می شد و سرانجام در حالت ۲، U به همان مقدار قبلی می رسید. در انبساط آزاد، انرژی که به صورت کار مفید آزاد نمی شود به صورت انرژی حرکات تلاطمی و صوتی درمی آید و بالاخره به گرما تبدیل می شود؛ در نتیجه وقتی دستگاه به حالت ۲ می رسد، گرمای

کمتری از انبار جذب شده است.

اگر U بر حسب P و T معلوم نباشد و فقط ظرفیت گرمایی در فشار ثابت معلوم باشد [بعداً دیده خواهد شد که این کمیت برای گاز کامل متشکل از اتمهای نقطه‌ای عبارت است از $C_p = (\frac{5}{2})nR$]. برای محاسبه $\Delta Q_{a\gamma}$ و $\Delta W_{a\gamma}$ باید تحولی شبه‌ایستا از a به γ اختیار شود و سپس از معادله (۱.۴) مقدار ΔU به دست آید. مثلاً می‌توان وسیله‌ای به پیستون وصل کرد (مانند فنر) که بدون توجه به موضع پیستون، فشار گاز را در مقدار ثابت P_γ نگه دارد (چنین وسیله‌ای را ممکن است منبع کار با فشار ثابت یا انبار کاد نامید). آنگاه گاز با انبار گرمایی به دمای $T_a + dT$ ، در تماس گذاشته می‌شود و مجال داده می‌شود که گاز در حجمی به تعادل برسد که اندکی بیشتر است، سپس با انبار گرمای دیگری به دمای $T_a + \gamma dT$ تماس داده می‌شود، الی آخر. کاری که در این تحول شبه‌ایستا، انجام می‌گیرد، چنانکه قبلاً هم گفته شد، برابر است با

$$\Delta W_{a\gamma} = P_\gamma(V_\gamma - V_a)$$

گرمایی که انبار گرما داده است [در صورتی که $C_p = (\frac{5}{2})nR$ برابر است با

$$\Delta Q_{a\gamma} = \frac{5}{\gamma} nR \int dT = \frac{5}{\gamma} P_\gamma(V_\gamma - V_a)$$

و تفاضل این دو، چنانکه باید، برابر است با

$$\Delta U = \Delta Q_{a\gamma} - \Delta W_{a\gamma} = \frac{3}{\gamma} P_\gamma(V_\gamma - V_a)$$

به این ترتیب محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از یک تحول شبه‌ایستای مناسب می‌تواند تغییرات انرژی داخلی U (و یا تغییرات هر متغیر حالت دیگر) را در هر تحولی، اعم از سریع یا آرام، پیش‌بینی کند مشروط بر اینکه شروع و پایان تحول حالات تعادل باشند. ولی پیش‌بینی گرمایی که ضمن تحول جذب شده یا کاری که انجام گرفته است از روی این محاسبات میسر نیست، مگر اینکه تفاوت میان تحول واقعی و تحول شبه‌ایستایی که در محاسبات بکار رفته، ناچیز باشد. پس بهتر است که از بکار بردن ديفرانسیلهای ناقص dQ و dW پرهیز شود و تغییرات ترمودینامیکی یک دستگاه در یک تحول، بر حسب متغیرهای حالت بیان شود که برای هر حالت تعادل قابل محاسبه‌اند و مهم نیست که دستگاه از چه راه به آن حالت رسیده است.

ظرفیتهای گرمایی

برای محاسبه U در دستگاههای ساده، که در آنها

$$dU = dQ - P dV \quad (2.4)$$

باید به روابطی میان ظرفیتهای گرمایی و مشتقات جزئی U دست یابیم. مثلاً اگر T و V

به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شده باشند، گرمایی که در يك تحول شبه ایستا جذب می شود برابر است با

$$dQ = dU + P dV = (\partial U / \partial T)_V dT + [(\partial U / \partial V)_T + P] dV \quad (۳.۴)$$

چون بنا به تعریف C_v گرمایی است که به ازای يك درجه افزایش دما در $dV = 0$ جذب می شود، پس

$$C_v = (\partial U / \partial T)_V \quad (۴.۴)$$

به طوری که معادله (۳.۴) به صورت زیر در می آید

$$dQ = C_v dT + [(\partial U / \partial V)_T + P] dV \quad (۵.۴)$$

اگر T و V چنان تغییر کنند که P ثابت بماند، V به اندازه $dV = (\partial V / \partial T)_P dT$ تغییر خواهد کرد و گرمای جذب شده برابر خواهد بود با

$$dQ = C_p dT = C_v dT + [(\partial U / \partial V)_T + P] (\partial V / \partial T)_P dT$$

و یا

$$C_p = C_v + (\partial V / \partial T)_P [(\partial U / \partial V)_T + P] \quad (۶.۴)$$

در بحثهای پیش گفته شد که برای گاز کامل اتمهای نقطه‌ای $C_v = (۳/۲)nR$ و $C_p = (۵/۲)nR$ اکنون می توان این گفته را توجیه کرد. مطابق معادله (۳.۳) در چنین گازی $U = (۳/۲)nRT$ است. بنا براین C_v مستقیماً از معادله (۴.۴) به دست می آید. همچنین دیده می شود که برای این گاز $(\partial U / \partial V)_T = 0$ ، پس برای يك گاز کامل متشکل از اتمهای نقطه‌ای روابط زیر از معادله (۶.۴) به دست می آید

$$C_v = \frac{۳}{۲}nR \quad C_p = C_v + \left(\frac{nRT}{V}\right) \frac{V}{T} = \frac{۵}{۲}nR \quad (۷.۴)$$

برای هر جفت متغیر مکانیکی دیگر نیز می توان روابط مشابهی به دست آورد. مثلاً برای اجسام پارامغناطیسی، گرماهای ویژه در \mathcal{M} ثابت و \mathcal{H} ثابت از معادله (۱.۴) با فرض ثابت بودن V ، L ، n ، به دست می آید

$$dQ = (\partial U / \partial T)_{\mathcal{M}} dT + [(\partial U / \partial \mathcal{M})_T - \mathcal{H}] d\mathcal{M}$$

که از آن رابطه زیر نتیجه می شود

$$C_{\mathcal{M}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} C_{\mathcal{H}} = C_{\mathcal{M}} - \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \left[\mathcal{H} - \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right)_T \right] \quad (۸.۴)$$

برای اجسامی که از قانون کوری، $\mathcal{M} = (nD\mathcal{H}/T)$ ، پیروی می کنند نیز مانند گاز کامل، $(\partial U / \partial \mathcal{M})_T = 0$ و در نتیجه

$$C_{\mathcal{M}} = C_{\mathcal{M}} + (nD\mathcal{H}^2/T^2) = C_{\mathcal{M}} + (1/nD)\mathcal{M}^2 \quad (9.4)$$

برای بیان دقیق مطلب باید به جای $C_{\mathcal{M}}$ نوشت $C_{V\mathcal{M}L\dots}$. ولی چون معمولاً در هر زمان فقط با يك جفت متغیر سروکار داریم، از حذف متغیرهای دیگر ابهامی پیش نمی آید.

تحوالات تکدما و بی دررو

علاوه بر تحولات شبه ایستا در حجم ثابت یا در فشار ثابت، می توان تحولات شبه ایستای دیگری نیز ترتیب داد. مثلاً ممکن است دستگاه را در تماس گرمایی با يك انبار گرما گذاشت و متغیرهای مکانیکی را چنان بکنند تغییر داد که دمای دستگاه در ضمن تحول ثابت بماند. این تحول تکدما نامیده می شود. چنین تحوولی، ظرفیت گرمایی ندارد (به بیان صوری، C_T بینهایت است). مع هذا محاسبه رابطه میان dQ گرمایی که از انبار گرما جذب شده و کار dW که توسط دستگاه انجام گرفته، حائز اهمیت است.

در تحولات تکدمای يك گاز کامل، که در آن $(\partial U/\partial V)_T = 0$ ، و اجسام پارامغناطیسی، که در آنها $(\partial U/\partial \mathcal{M})_T = 0$ ، و به طور کلی دستگاههایی که در آنها U فقط تابعی از T است، گرمای جذب شده از انبار دقیقاً برابر با کار انجام شده به وسیله دستگاه است. چنین دستگاههایی مبدلهای کامل انرژی در دمای ثابت اند به این معنی که کار را به گرما (و گرما را به کار) تبدیل می کنند بی آنکه چیزی از آن را نگاه دارند. ولی این قبیل تبدیلهای نمی تواند الی الاابد ادامه یابد. زیرا محدودیتهای فیزیکی حجم، گسیختن الاستیکی، اشباع مغناطیسی و نظایر آن دخالت خواهند کرد. در دستگاههایی که چندان ساده نیستند، گرمایی که n مول از ماده جذب می کند، در جزئی از يك تحول تکدما برابر است با

$$dQ = dU + dW = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T\mathcal{M}\dots} + P \right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_{TV\dots} - \mathcal{H} \right] d\mathcal{M} \quad (10.4)$$

که تفاوتش با کار انجام شده، به اندازه افزایشی است که انرژی داخلی U ، بر اثر تغییر تکدمای V یا \mathcal{M} پیدا کرده است.

تحول شبه ایستای دیگری می توان ترتیب داد که در ضمن آن دستگاه از نظر گرمایی مجزا باشد، به طوری که $dQ = 0$. این تحول را تحول بی دررو (آدیا باتیک) گویند. ظرفیت گرمایی در چنین تحوولی برابر صفر است. رابطه میان متغیرها را می توان از معادله (۱۰۴)، با قراردادن $dQ = 0$ ، به دست آورد. مثلاً در دستگاهی که V و T متغیرهای مستقل اند تغییر T با V در يك تحول بی دررو، مطابق معادلات (۵.۴) و (۶.۴) برابر است با

$$C_v dT = - \frac{C_p - C_v}{(\partial V/\partial T)_p} dV \quad \text{یا} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s = -(\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \quad (11.4)$$

که در آن $\gamma = (C_p/C_v)$ يك متغیر حالت است. دلیل استفاده از شاخص پایین s به عنوان

شاخص تحول بی‌دررو در فصل ۶ روشن خواهد شد. ملاحظه می‌شود که وقتی γ ثابت باشد (در گازهای کامل چنین است) تغییرات بی‌دررو T بر حسب V متناسب با تغییرات T بر حسب V در فشار ثابت است.

در یک گاز کامل $(\partial T / \partial V)_P = (P/nR) = (T/V)$. اگر علاوه بر این، γ نیز ثابت باشد، رابطه بین T و V در یک انبساط بی‌دررو چنین می‌شود

$$(dT/T) + (\gamma - 1)(dV/V) = 0$$

و یا

$$TV^{\gamma-1} = (PV^\gamma/nR) = \text{ثابت} \quad (12.4)$$

در گاز کامل اتمهای نقطه‌ای، $C_p = (\frac{5}{2})nR$ ، $C_v = (\frac{3}{2})nR$ ، و $\gamma = \frac{5}{3}$. در گازهای دو اتمی $C_p = (\frac{7}{2})nR$ ، $C_v = (\frac{5}{2})nR$ ، و $\gamma = \frac{7}{5}$. در گازهای چند اتمی $\gamma = \frac{4}{3}$ [بمعادله (۵.۲۲) رجوع شود]. تراکم بی‌درروی یک گاز، دمای آن را افزایش می‌دهد، چون $\gamma > 1$. افزایش فشار با تغییر حجم، در تراکم بی‌دررو سریعتر است تا در تراکم تکدما که در آن (PV/nR) ثابت می‌ماند.

امواج صوتی در گاز با تغییرات فشار همراه است، و این تغییرات چنان سریع صورت می‌گیرد که مجالی برای انتقال گرما از یک نقطه به نقطه دیگر باقی نمی‌ماند. بنابراین، این انبساطها و تراکمها، بی‌دررواند. مطابق معادله حرکت گاز، برای حرکات معمولاً کم دامنه امواج صوتی، آهنگ تغییرات اندازه حرکت واحد حجم گاز، $\rho \mathbf{u}$ ، بر حسب زمان برابر است با منهای گرادیان فشار

$$\rho(\partial \mathbf{u} / \partial t) = -\text{grad } P \quad (13.4)$$

اگر دیورژانس سرعت حرکت \mathbf{u} در نقطه‌ای از گاز صفر باشد، در آن نقطه یک جریان خروجی کل وجود خواهد داشت. آهنگ تغییرات چگالی در این نقطه، $(\partial \rho / \partial t)$ ، برابر با $-\text{div}(\rho \mathbf{u})$ خواهد بود. در امواج صوتی، تغییرات چگالی چندان زیاد نیست و می‌توان $\text{div}(\rho \mathbf{u})$ را تقریباً برابر با $\rho \text{div } \mathbf{u}$ اختیار کرد و معادله زیر را به دست آورد

$$\text{div } \mathbf{u} = -(\frac{1}{\rho})(\partial \rho / \partial t) = -(\frac{1}{\rho})(\partial \rho / \partial P)(\partial P / \partial t) \quad (14.4)$$

عبارت آخر، به جای تغییرات چگالی، بر حسب تغییرات فشار نوشته شده است.

چگالی، بنا به تعریف، عبارت است از معکوس V_u ، حجم اشغال توسط جسم واحد گاز. بنا بر این عاملی که در $(\partial P / \partial t)$ ضرب شده برابر است با κ ، تراکم پذیری گاز، که قبلاً در مسئله (۱.۳) تعریف شد

$$(\frac{1}{\rho})(\partial \rho / \partial P) = V_u \left(\frac{\partial \frac{1}{V_u}}{\partial P} \right) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) = \kappa$$

در امواج صوتی، این مشتق جزئی به یک تحول بی‌دررو مربوط است نه به یک تحول تکدما. بنا بر این شاخصهای پایین باید T باشد نه S .

چون از معادله برداری (۱۳.۴) دیورژانس گرفته شود و مقدار $\text{div } \mathbf{u}$ از (۱۴.۴) در معادله حاصل گذاشته شود، معادله موج امواج صوتی به دست می آید

$$\nabla^2 P = (\partial \rho / \partial P)_s (\partial^2 P / \partial t^2) = \rho \kappa_s (\partial^2 P / \partial t^2) \quad (15.4)$$

سرعت موج برابر است با $\sqrt{1/(\rho \kappa_s)} = \sqrt{[(\partial P / \partial \rho)_s]}$. اگر انبساطها در امواج صوتی تکدما بود، با استفاده از قانون گازهای کامل داشتیم $P = (nRT/V) = (RT\rho/M)$ که در آن $(1/M)$ ، عکس جرم مولکولی گاز، برابر تعداد مولهای موجود در واحد جرم و ρ جرم واحد حجم است. در این حالت سرعت صوت برابر $\sqrt{RT/M} = \sqrt{P/\rho}$ می شد که با سرعتهای اندازه گیری شده مطابقت ندارد. در انبساط بی دررو، مطابق معادله (۱۲.۴)

$$P = P_0 (V_0/V)^\gamma = P_0 (\rho/\rho_0)^\gamma \quad (16.4)$$

که در آن P_0 و ρ_0 به ترتیب فشار و چگالی در غیاب صوت اند، بنابراین اگر ρ تفاوت چندانی با ρ_0 پیدا نکنند سرعت صوت باید برابر

$$[(\gamma P_0 / \rho_0) (\rho / \rho_0)^{\gamma-1}]^{1/2} \simeq \sqrt{\gamma (P_0 / \rho_0)}$$

باشد. این سرعت، که $\sqrt{\gamma}$ برابر سرعت تکدماست، همان مقداری که عملاً اندازه گرفته شده است.

لازم به تذکر است که همیشه با امواج صوتی فشار در یک گاز، امواج تغییرات دما نیز همراه است. چون فشار به طور بی دررو افزایش یابد، دما نیز مطابق معادله $P^{\gamma-1} \times \text{ثابت} = T^\gamma$ (که از معادله (۱۲.۴) به دست می آید) زیاد می شود.

در تحولات بی دررو بجز P و V ، جفت متغیرهای دیگر هم می توانند دخالت داشته باشند. مثلاً برای جسمی پارامغناطیسی که از قانون کوری پیروی می کند C_M آن به T و \mathcal{M} بستگی ندارد، رابطه میان T و \mathcal{M} در جریان مغناطیده شدن بی دررو چنین است [معادلات (۸.۴) و (۹.۴)]

$$C_M dT = \mathcal{H} d\mathcal{M} \quad \text{یا} \quad C_M dT = \frac{\mathcal{M}T}{nD} d\mathcal{M}$$

یا

$$T = T_0 \exp[\mathcal{M}^2 / 2nDC_M] \quad (17.4)$$

وقتی که $\mathcal{M} = 0$ ، آهنرباهای اتمی، که موجد خواص پارامغناطیسی ماده اند، دارای حرکات دورانی اتفاقی گرمایی اند. چون میدان مغناطیسی اعمال شود، آهنرباهای اتمی به موازات هم قرار می گیرند، از این قبیل حرکات گرمایی خود می کاهند و انرژی گرمایی خود را به طریقی «پس می دهند»، و چون در تحول بی دررو گرمایی از جسم گرفته نمی شود، این

انرژی به صورت انرژی انتقالی ذرات درآمده، دما افزایش می یابد. برعکس اگر ماده پارامغناطیسی مغناطیده و دمایش تا حد امکان پایین آورده شود و سپس آن را نامغناطیده کنیم، دمای جسم بازهم کمتر خواهد شد. از طریق این فرایند مغناطش زدایی بی دررو می توان دمای اجسام پارامغناطیسی را از 1 K به 0.001 K رساند. چون در این کار از گشتاورهای مغناطیسی هسته ای استفاده شود می توان به دمایسی کمتر از 0.001 K دست یافت که نزدیکترین دما به صفر مطلق است. مغناطش زدایی بی دررو نمونه ای از آن خصوصیات گرمایی «ماده انباشته» است که مصداق حکم کلی زیرند: گرما صورتی از انرژی است. به اشاراتی که بعد از معادله (۲۸.۸) آمده است نیز مراجعه کنید.

قانون دوم ترمودینامیک

قوانین ترمودینامیک کیفیتی سلبی دارند که آنها را از قوانین دیگر فیزیک متمایز می‌کند، و اثبات تجربی مستقیم آنها را بسیار دشوار می‌سازد. قانون اول را می‌توان چنین نوشت: انرژی را نمی‌توان از بین برد. اثبات این قبیل احکام سلبی بسیار دشوارتر از اثبات این حکم ایجابی است که نیروی گرانش به نسبت معکوس مجذور فاصلهٔ دو جسم و متناسب با حاصلضرب جرمهای آنها تغییر می‌کنند. به یک معنی، برای اثبات قانون اول باید تجربهٔ حاصل از تمامی فیزیک را در مد نظر داشت؛ هرگز با موردی روبرو نشده‌ایم که این قانون را نقض کند، بعلاوه با استفاده از آن می‌توانیم داده‌های تجربی هر چه بیشتری را بفهمیم و آنها را به هم ارتباط دهیم.

پیامدهای قانون دوم

قانون دوم ترمودینامیک از این کیفیت سلبی برخوردار است و فقدان اثبات مستقیم در مورد آن، حتی مشخصتر از قانون اول است (که برای آن، دست کم می‌توان آزمایشهای رامفورد را به عنوان اثبات مستقیم هم‌ارزی گرما و انرژی ارائه کرد). یک راه بیان قانون دوم این است: گرانش خودانگیختهٔ یک دستگاه به تعادل ترمودینامیکی را نمی‌توان وارونه کرد مگر آنکه در این کار مقداری انرژی نظم یافته یا کار، به انرژی بی‌نظم یا گرما تبدیل شود. هیچ تجربه‌ای به تنهایی نمی‌تواند آدمی را به اعتبار چنین گزارهٔ سالیه‌ای متقاعد کند. تنها چیزی که می‌توان گفت این است که نظریهٔ مبتنی بر این قانون، یعنی ترمودینامیک، تا کنون در تفسیر

و پیش بینی همه پدیده‌های گرمایی موفق بوده و هنوز هم هست.

بنابراین بررسی قانون دوم را نمی‌توان به صورتی برنامه‌ریزی کرد که در نظریه‌های دیگر فیزیک انجام می‌شود، یعنی از چند آزمایش قاطع و اساسی شروع کرد و به شیوه استقرایی آشکاری نظریه را بر پایه حقایق تجربی بنا نهاد. در اینجا بلافاصله بعد از تعریف اصطلاحات، قانون دوم را بیان می‌کنیم، اما نه تنها به یک صورت بلکه به چند طریق ظاهراً متفاوت (هم اکنون این کار را شروع کرده‌ایم)؛ تنها بعد از این کار است که می‌توان پیامدهای گوناگون آن را که به تجربه قابل اثبات‌اند، به دست آورد. در اینجا ارائه مطلب به روند قیاسی ریاضیات، از اصول متعارفی تا قضایای حاصل از آنها، شباهت دارد ولی جریان واقعی توجیه، وارونه است و از تعداد بیشماری آزمایش به جانب قانون وحدت بخش سیر می‌کند.

برای خواننده فصل پیش باید پرسشهایی چند مطرح شده باشد. نشان دادیم که هر جمله، در حاصل جمع دیفرانسیلهایی که کار مکانیکی دستگاه، dW ، را تشکیل می‌داند، حاصلضرب یک متغیر ناافزایشی (مانند P) و دیفرانسیل متغیر افزایشی مربوط به آن (مانند V) بود. دیفرانسیل گرما، dQ را به صورت چنین حاصلضربی بیان نکردیم. چرا؟ اگر T متغیر نساافزایشی ما باشد، متغیر افزایشی که حاصلضرب دیفرانسیلش در T برابر dQ شود کدام است؟ در اینجا سؤال بمرود این است: dQ یک دیفرانسیل ناقص است؟ آیا می‌توان عامل انتگرالگیری‌ای چون Φ (رک به صفحه ۳۳) پیدا کرد به طوری که ΦdQ دیفرانسیلی کامل باشد؟ سؤال دیگر این است که آیا معیاری کمی وجود دارد که با آن بتوان تفاوت تحول از حالت تعادل ۱ به حالت تعادل a (شکل ۱.۴) از طریق مرحله‌های شبه‌ایستا را با تحول از ۱ به a از طریق مراحل غیرتعادلی (که در صفحه ۳۵ بحث شد) سنجید؟

بالاخره، چون قبلاً گفته شد که می‌توان انرژی داخلی یک جسم را یا به صورت گرما یا به صورت انرژی مکانیکی، از آن استخراج کرد، می‌توان پرسید که آیا تبدیل همه انرژی داخلی یک جسم به انرژی مکانیکی امکان پذیر است؟ آیا می‌توان با تبدیل کامل گرما به انرژی مکانیکی در یک روند بی‌وسه، عکس آزمایشهای رامفورد را انجام داد؟ خواهیم دید که تحقیق در این مسئله، هم پاسخ همه سؤالاتی را خواهد داد که در بند پیش مطرح شد و هم مقدمه‌ای خواهد بود بر صورت‌های گوناگون قانون دوم. بقیه بخش اول کتاب، به یک معنی، بررسی بیشتر این صورتهای گوناگون است.

قانون دوم، به صورتی که پیشتر بیان شد، منکر امکان تعبیه وسیله‌ای است که در آن گرما خودبخود از جسم سردتر به جسم گرمتر جریان یابد؛ اثبات این گفته دشوار نیست. البته می‌توان با صرف کار، چنین جریانی را بوجود آورد؛ به زودی خواهیم دید که چگونه می‌توان این کار را طی مراحل شبه‌ایستا انجام داد. اما ایجاد چنین جریانی، بی آنکه در حین آن مقداری کار به گرما تبدیل شود، مترادف است با کشف یک استثناء بر قاعده کلی حرکت خودانگیخته به جانب تعادل ترمودینامیکی که قبلاً از آن صحبت شد. چنین چیزی را قانون دوم، غیرممکن می‌داند.

قانون اول چنین جریانی را، در جسم سردتر به جسم گرمتر، قدغن نمی کند، زیرا مقدار گرما در دمای کمتر، از لحاظ میزان انرژی برابر با همان مقدار گرما در دمای بیشتر است. در جریان گرما از جسم سردتر به جسم گرمتر، هیچ انرژی از میان نمی رود و بوجود نمی آید، اما قانون دوم حکم می کند که وقوع چنین چیزی ممکن نیست. از این رو قانون دوم از قانون اول محدودکننده تر است.

ماشینهای گرمایی

این مطالب چه ربطی به این سؤال دارد که آیا می توان از يك انبار گرما، گرما بیرون کشید و همه آن را به کار تبدیل کرد؟ با احتراق شیمیایی یا هسته ای می توان انبار گرمایی با دمای تقریباً ثابت تهیه کرد؛ گرمایی که از آن استخراج می شود با احتراق سوخت بیشتر تأمین می شود. آیا می توان ترتیبی داد که این برونداد پیوسته گرما، به نحوی چرخه ای یا پیوسته به کار مکانیکی تبدیل شود؟ خواهیم دید که پاسخ قانون دوم ترمودینامیک به این سؤال منفی است و این قانون، روش محاسبه بیشترین درصد برونداد گرما را که در شرایط گوناگون قابل تبدیل به کار است، در اختیار ما می گذارد.

در وهله نخست این گفته ظاهراً ناقص نتیجه ای است که در فصل ۴ به دست آمده. در آنجا اشاره شد که دستگاهی که انرژی داخلی آن فقط تابعی از دماست (نظیر يك گاز کامل یا يك جسم پارامغناطیسی کامل) چون در تماس با يك منبع گرما به دمای ثابت قرار گیرد، می تواند تمام گرمایی را که از انبار استخراج می کند به طور تکدما به کار مفید، اعم از مکانیکی یا الکترومغناطیسی، تبدیل می کند. اشکال چنین تحولی آن است که نمی تواند این کار را الی الابد انجام دهد. دیر یا زود فشار بسیار کم می شود یا تنش از حد کشسانی (الاستیک) فراتر می رود یا ماده مغناطیسی اشباع می شود و بازده مبدل به صفر می رسد. آنچه مورد نیاز است، يك ماشین گرمایی است، دستگاهی ترمودینامیکی که قادر باشد به طور چرخه ای عمل کند و خواصش را به طور متناوب تجدید کند تا بتواند الی الابد تبدیل گرما به کار را ادامه دهد.

چنین ماشینی را نمی توان طوری ساخت که فقط در يك دما، دمای منبع گرما، کار کند. اگر چنین کند تحول کاملاً تکدما خواهد بود و اگر بکوشیم که تحول تکدمایی را با معکوس کردن حرکتش، چرخه ای کنیم (مثلاً گاز را مجدداً متراکم کنیم) می بینیم که همه کار انجام شده را باز پس گرفته ایم و به گرما تبدیل کرده ایم. چون به نقطه شروع بازگردیم، در مجموع کاری انجام نگرفته و تمام گرما به انبار پس داده شده است. برای آنکه در يك چرخه، مقداری کار انجام گیرد و مقداری گرما استخراج شود باید قسمتی از چرخه در دمای پایینتر از دمای منبع عمل کند. به این ترتیب به دسته ای از اعمال چرخه ای می رسیم که چرخه ها (سیکلها)ی کار نو نام دارد.

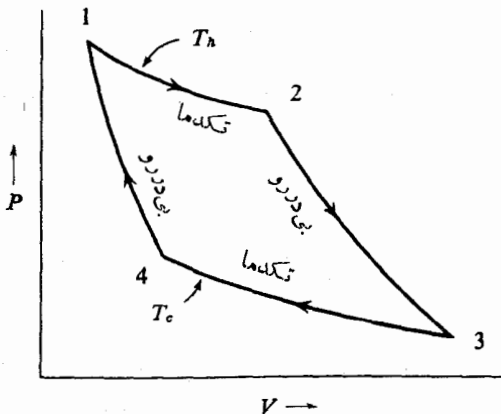
چرخه‌های کارنو

یک چرخه کارنو، بین دو دما، یکی دمای گرمتر منبع گرما، T_h ، و دیگری دمای سردتر گود گرما، T_c ، کار می‌کند. در آن از هر ماده‌ای را می‌توان استفاده کرد، لزومی ندارد که U این ماده، فقط تابعی از T باشد. هر جفت متغیر مکانیکی P و V یا J و L یا M و I نیز می‌توانند مطرح باشند (برای وضوح بحث P و V را به کار می‌بریم). چرخه از چهار عمل شبه‌ایستا تشکیل می‌شود: یک انبساط تکدما از ۱ به ۲ (شکل ۱.۵) در دمای T_h که ضمن آن گرمای ΔQ_{12} از منبع گرفته می‌شود و کار ΔW_{12} انجام می‌گیرد (که لازم نیست با ΔQ_{12} برابر باشد)؛ یک انبساط بی‌دررو از ۲ به ۳ که کار ΔW_{23} را انجام می‌دهد اما با تغییر گرما همراه نیست و در دمای T_c پایان می‌یابد؛ یک تراکم تکدما در دمای T_c از ۳ به ۴ که در آن کاری برابر $\Delta W_{34} = -\Delta W_{23}$ بر روی دستگاه انجام می‌گیرد و گرمایی برابر $\Delta Q_{34} = \Delta Q_{23}$ در دمای T_c به گود گرما داده می‌شود و به حالت ۴ می‌انجامد. حالت ۴ خود چنان است که تحول ۴ به ۱ می‌تواند تراکمی بی‌دررو باشد و ضمن آن کار

$$-\Delta W_{41} = \Delta W_{14} \quad (\Delta Q_{41} = 0)$$

بر روی دستگاه انجام گیرد و دستگاه را به حالت ۱، آماده برای چرخه بعدی، بازگرداند (شکل ۱.۵). این چرخه، چرخه‌ای بخصوص است، ولی برای مطالعه چرخه‌ای است طبیعی و علی‌الاصول، بازده آن باید نسبتاً خوب باشد. چون دمای منبع گرمای مفروض ثابت است، بخشی از این چرخه باید تکدما باشد و اگر لازم باشد که مقداری گرما در دمای کمتر «به‌دور ریخته شود» بهتر است که این گرما به انباری داده شود که پایینترین دما را دارد. از این رو تغییرات دما باید به‌طور بی‌دررو صورت پذیرد.

البته این چرخه، تمام گرمای استخراج شده از انبار گرمای T_h را به کار تبدیل نمی‌کند؛ بخشی از آن به‌صورت گرمای مصرف نشده در دمای T_c به گود گرما داده می‌شود. کل کاری که ماشین در هر چرخه انجام می‌دهد برابر است با مساحت شکل ۱۲۳۴ در شکل



شکل ۱.۵ چرخه کارنو که در صفحه P و V رسم شده است.

۱.۵، که برابر است با

$$\Delta W_{۱۲} + \Delta W_{۲۳} + \Delta W_{۳۴} + \Delta W_{۴۱} = \Delta W_{۱۲} + \Delta W_{۲۳} - \Delta W_{۴۳} - \Delta W_{۱۴}$$

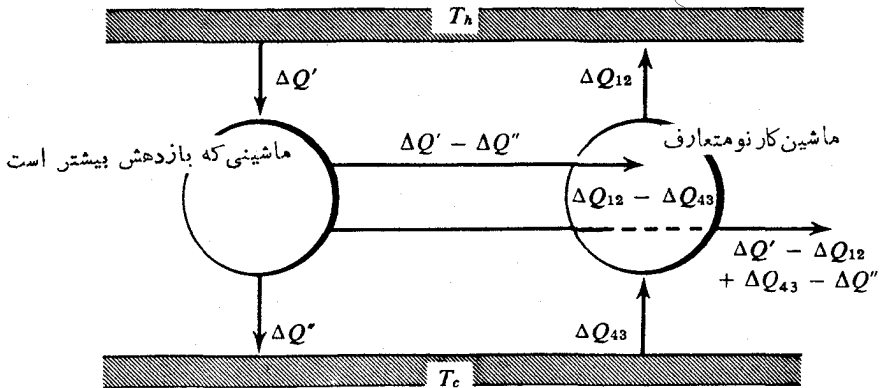
که بنا بر قانون اول برابر است با $\Delta Q_{۱۲} + \Delta Q_{۳۴} = \Delta Q_{۱۲} - \Delta Q_{۴۳}$. گرمایی که از منبع در دمای T_h گرفته می‌شود، با بازده η به کار تبدیل می‌شود. η برابر است با نسبت کار تولیدشده به گرمای گرفته شده

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\Delta W_{۱۲} + \Delta W_{۲۳} - \Delta W_{۴۳} - \Delta W_{۱۴}}{\Delta Q_{۱۲}} \\ &= \frac{\Delta Q_{۱۲} - \Delta Q_{۴۳}}{\Delta Q_{۱۲}} = 1 - \frac{\Delta Q_{۴۳}}{\Delta Q_{۱۲}} \end{aligned} \quad (۱.۵)$$

لازم به یاد آوری است که چون همهٔ عملیات شبه ایستایند، چرخه برگشت پذیر است؛ می‌توان آن را وارونه راند به نحوی که گرمای $\Delta Q_{۴۳}$ را از انبار T_c بگیرد و گرمای $\Delta Q_{۱۲}$ را به انبار T_h بدهد. این عمل مستلزم صرف کاری برابر با $\Delta Q_{۱۲} - \Delta Q_{۴۳}$ خواهد بود. چرخه‌های کارنوی متعددی وجود دارند که همگی می‌توانند میان دماهای T_c و T_h کار کنند؛ چرخه‌هایی که از P و V برای تولید کار استفاده می‌کنند و مواد مختلف، بسا معادله‌های حالت متفاوت، را به کار می‌گیرند؛ چرخه‌هایی که با استفاده از مواد پارامغناطیسی مختلف، \mathcal{M} و \mathcal{H} را برای ایجاد انرژی مغناطیسی به کار می‌برند و جز اینها. يك صورت بیان قانون دوم آن است که بگوییم همهٔ چرخه‌های کارنویی که بین T_c و T_h کار می‌کنند، بازدهشان یکی است. صورت دیگر آن است که گفته شود بازدهٔ هیچ ماشینی (یا هیچ ترکیبی از چند ماشین) که بین دمای ماکزیمم T_h و دمای مینیمم T_c کار کند، نمی‌تواند بیش از بازده چرخهٔ کارنو، بین همین دماها، باشد.

بیانهای متفاوت قانون دوم

تاکنون چهار نحوهٔ بیان متفاوت از قانون دوم را نقل کرده‌ایم؛ وقت آن رسیده است که هم‌ارز بودن آنها را با یکدیگر نشان دهیم. هم‌ارزی دو بیان آخر را، که در بند پیشین آمد، می‌توان به کمک منطق مقدماتی نشان داد، استدلالی که یقیناً خواننده هم از عهده‌اش برمی‌آید. رابطهٔ میان این دو و صورتهای قبلی را می‌توان به این طریق نشان داد: دو ماشین کارنو را به‌طور مکانیکی، مانند شکل ۲.۵، چنان به هم وصل می‌کنیم که یکی از آنها از T_h گرما بگیرد و کار تولید کند و دیگری وارونه عمل کند با مصرف تمام یا بخشی از این کار از T_c گرما بگیرد و به T_h بدهد. نخست فرض کنید که بتوان دو چرخهٔ کارنو یافت که بین T_c و T_h کار کنند و بازده‌های متفاوت داشته باشند. ماشینی را که بازده آن کمتر است، ماشین «متعارف» می‌نامیم و آن را وارونه می‌رانیم تا کار ΔW را به مصرف رساند و گرمای $\Delta Q_{۴۳}$ را از T_c استخراج کند و گرمای $\Delta Q_{۱۲} = \Delta Q_{۴۳} + \Delta W$ را به انبار T_h



شکل ۲.۵ ماشین (معکوس) کارنو که به وسیله ماشینی فرضی با بازدهی بیشتر رانده می‌شود. این ترکیب، ماشین کاملی را می‌سازد که غیرممکن است.

بدهد. ماشینی را که بازده آن بیشتر است چنان به کار می‌گیریم که گرمای $\Delta Q'$ را در T_h مصرف کند، گرمای $\Delta Q''$ را در T_c پس بدهد و کار $\Delta Q' - \Delta Q''$ را انجام بدهد. حال $\Delta Q''$ را چنان تنظیم می‌کنیم که با گرمای ΔQ_{43} که ماشین متعارف گرفته است برابر باشد، به طوری که این مجموعه همان گرمایی را که دریافت کرده به انبار T_c پس دهد. چون فرض شده است که بازده $(\Delta Q_{43}/\Delta Q'') = 1 - (\Delta Q_{43}/\Delta Q')$ است، پس ΔQ_{12} بزرگتر است و ماشینی که دارای بازده بیشتری است، مقدار بیشتری گرما را به کار تبدیل می‌کند. بنابراین، ترکیب دو ماشین در مجموع مقدار گرمای $\Delta Q' - \Delta Q_{12}$ را از انبار T_h می‌گیرد و هیچ گرمایی در T_c دفع نمی‌کند، و همه گرمایی را که استخراج کرده است به کار تبدیل می‌کند؛ پس ماشینی است با بازده ۱۰۰ درصد. شکل ۲.۵ مفروض را نشان می‌دهد.

به این ترتیب اگر بازده چرخه‌های کارنویی که بین T_h و T_c کار می‌کنند، متفاوت باشد، می‌توان ماشینی با بازدهی کامل ساخت که همه گرمایی را که از انبار گرمتر می‌گیرد به کار تبدیل کند و به انبار سردتر نیازی نباشد. به عکس، اگر یکی از این حکمها محال باشد، دیگری نیز محال است.

حال می‌پرسیم: اگر ترکیب مفروض در شکل ۲.۵ چنان کار کند که ماشینی که بازدهش بنا به فرض بیشتر است درست به میزانی کار کند که فقط ماشین متعارف را (مانند حالت پیش، وارونه) به کار اندازد و هیچ انرژی مکانیکی هم اضافه نیاید، چه روی خواهد داد؟ به عبارت دیگر فرض کنید

$$\Delta Q' - \Delta Q'' = \epsilon = \Delta Q_{12} - \Delta Q_{43}$$

(به جای آنکه $\Delta Q''$ مساوی ΔQ_{43} باشد). چون $(\Delta Q'/\Delta Q'') = \alpha$ بنا به فرض بزرگتر از

$$(\Delta Q_{۱۲}/\Delta Q_{۴۳}) = \beta \text{ است، از رابطه}$$

$$(\alpha - 1)\Delta Q'' = \epsilon = (\beta - 1)\Delta Q_{۴۳}$$

نتیجه می‌شود که $\Delta Q_{۴۳} - \Delta Q''$ (که با $\Delta Q' - \Delta Q_{۱۲}$ برابر است) مثبت است. بنابراین اگر $\alpha > \beta$ باشد مقداری گرما از انبار سردتر استخراج و به انبار گرمتر داده شده است. در این صورت آنچه داریم ماشینی است که گرمای $\Delta Q_{۴۳} - \Delta Q''$ را از انبار سردتر می‌گیرد و آنرا، بی آنکه به کاری نیاز باشد، به انبار گرمتر پس می‌دهد. چون مطابق بیان قبلی ما از قانون دوم (صفحه ۴۷) این کار محال است، پس امکان ساختن یک ماشین مرکب، از نوعی که تصور کرده‌ایم، نفی می‌شود و لازم می‌آید که بازده همه ماشینهای کارنویی که میان دو دمای معین کار می‌کنند، یکی باشد. در اینجا فقط خطوط اصلی استدلال منطقی را ترسیم کردیم. خواننده خود می‌تواند جزئیات را بر آن بیفزاید و تا جایی که می‌خواهد ایرادهای آن را رفع کند.

بنابراین با ترکیب ماشینهای ایده‌آل کارنو به طرق مختلف، می‌توان هم‌ارزی صورتهای مختلف قانون دوم را ثابت کرد. صورتی از این قانون که اصل کلاسیوس نامیده می‌شود چنین است: انتقال دائم گرما از انباری با دمای کمتر به انباری با دمای بیشتر محال است مگر آنکه در این انتقال کار انجام شود. این بیان با عبارت پیشین ما در صفحه ۴۶ یکی است. هم‌اکنون نشان داده شد که این بیان با بیان ظاهراً متفاوت دیگری که اصل کلونین نامیده می‌شود معادل است. بنا بر اصل کلونین، نمی‌توان به‌طور دائم از انباری در دمای T_h گرما گرفت و آن را به‌کار تبدیل کرد مگر آنکه در این جریان مقداری گرمای اضافی نیز از T_h به انباری در دمای کمتر T_c منتقل شود. یادآور می‌شویم که در تعیین رفتار چرخه کارنو از قانون اول استفاده شد؛ پس این قانون، برای اثبات هم‌ارزی این دو اصل بالا لازم بود.

مقیاس ترمودینامیکی دما

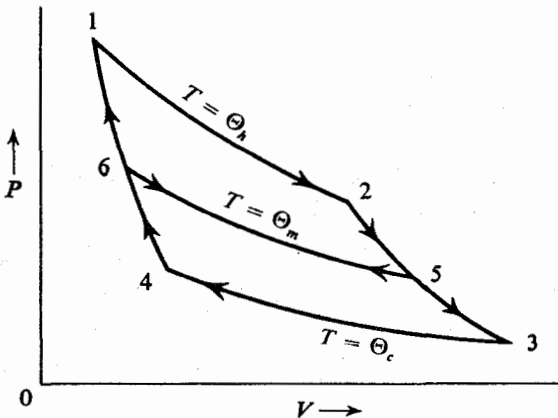
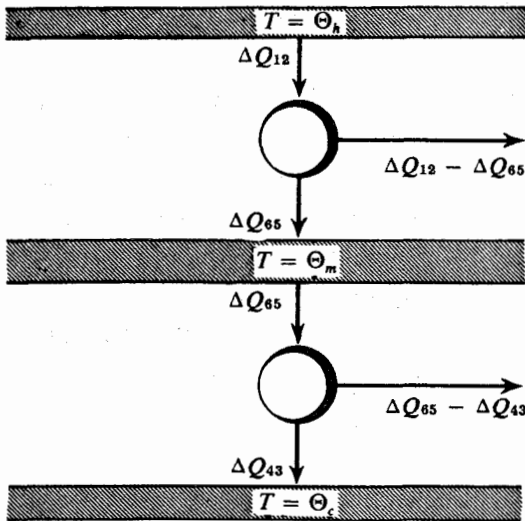
اگر بازده همه چرخه‌های کارنویی که بین دو دمای T_h و T_c کار می‌کنند یکی باشد، این بازده باید به‌ماده به‌کار رفته در چرخه کارنو بستگی نداشته و صرفاً تابعی از T_h و T_c باشد

$$\eta = 1 - \Psi(T_h, T_c) \quad \Psi(T_h, T_c) = (\Delta Q_{۴۳}/\Delta Q_{۱۲}) \quad (۲.۵)$$

نسبت گرمای دفع شده به گرمای گرفته شده باید برای همه این چرخه‌ها یکی باشد. تعیین چگونگی این بستگی تابعی مقیاس دمای دیگری در اختیار ما خواهد گذاشت که این بار نهایی خواهد بود.

برای آنکه تفاوت مقیاسهای متفاوت دما برایمان روشن باشد به‌دماسنج جیوه‌ای و دمای Θ آن، که در فصل ۲ مورد بحث قرار گرفت باز می‌گردیم. دمایی که با این دماسنج برای انبار گرم می‌خوانیم، Θ_h و آنچه برای انبار سرد قرائت می‌کنیم، Θ_c خواهد بود. چنانکه دیده شد Ψ فقط تابعی از Θ_h و Θ_c است، $\Psi = \Psi(\Theta_h, \Theta_c)$. برای تعیین این بستگی تابعی،

چرخه کارنو را مطابق شکل ۳.۵ به دو چرخه، که هر دو ماده واحدی را به کار می‌برند، تقسیم می‌کنیم. چرخه بالایی گرمای ΔQ_{12} را در دمای Θ_h (بر اساس مقیاس دماسنجی که به کار برده می‌شود) از انبار بالایی می‌گیرد، کار $\Delta Q_{65} - \Delta Q_{12}$ را انجام می‌دهد و گرمای ΔQ_{65} را به انبار واسطی که در دمای Θ_m است، می‌دهد. این انبار، بی‌درنگ گرمای ΔQ_{65} را به ماشین دوم رد می‌کند که کار $\Delta Q_{43} - \Delta Q_{65}$ را انجام می‌دهد و گرمای ΔQ_{43} را به انباری می‌دهد که دمای Θ_c است. بنابراین، این مجموعه که کار کل $\Delta Q_{12} - \Delta Q_{43}$ انجام می‌دهد کاملاً معادل چرخه کارنوبی است که با استفاده از همان



شکل ۳.۵ ترکیب دو چرخه کارنوبه نحوی که اثر کلی آنها معادل با چرخه‌ای بین دماهای اولیه و نهایی باشد.

ماده میان دماهای Θ_h و Θ_c (در مقیاس ما) کار می کند و $\Delta Q_{۱۲}$ را از انبار بالایی می گیرد، $\Delta Q_{۴۳}$ را به انبار پایینی رد می کند و کار $\Delta Q_{۴۳} - \Delta Q_{۱۲}$ را انجام می دهد. بنا بر این، مطابق معادله (۲.۵)، η_u بازده چرخه بالایی و η_l بازده چرخه پایینی و η_c بازده مجموعه به عنوان یک ماشین واحد، با روابط زیر بهم مربوط اند

$$\eta_u = 1 - \Psi(\Theta_h, \Theta_m) \quad \Psi(\Theta_h, \Theta_m) = \frac{\Delta Q_{۶۵}}{\Delta Q_{۱۲}}$$

$$1 - \eta_l = \Psi(\Theta_m, \Theta_c) = \frac{\Delta Q_{۴۳}}{\Delta Q_{۶۵}}$$

$$1 - \eta_c = \Psi(\Theta_h, \Theta_c) = \frac{\Delta Q_{۴۳}}{\Delta Q_{۱۲}} = \Psi(\Theta_h, \Theta_m) \Psi(\Theta_m, \Theta_c) \quad (۳.۵)$$

پس، این حاصلضرب آخری باید مستقل از Θ_m باشد. برای آنکه این رابطه میان سه مقدار تابع Ψ ، به ازای سه جفت دمای اندازه گیری شده، برقرار باشد، شکل تابعی Ψ باید به صورت $\Psi(x, y) = [T(y)/T(x)]$ باشد که در آن $T(\Theta)$ تابعی است تک مقداری و یکنوای صعودی از دمایی که با دماسنج قرائت می شود، زیرا در این صورت $\Psi(\Theta_m, \Theta_c) \Psi(\Theta_h, \Theta_m)$ برابر خواهد بود با

$$[T(\Theta_c)/T(\Theta_m)][T(\Theta_m)/T(\Theta_h)] = [T(\Theta_c)/T(\Theta_h)] = \Psi(\Theta_h, \Theta_c)$$

بنا بر این

$$\Psi(\Theta_h, \Theta_c) = \frac{\Delta Q_{۴۳}}{\Delta Q_{۱۲}} = \frac{T(\Theta_c)}{T(\Theta_h)}$$

یا

$$\frac{\Delta Q_{۴۳}}{T(\Theta_c)} = \frac{\Delta Q_{۱۲}}{T(\Theta_h)} \quad (۴.۵)$$

تابع $T(\Theta)$ اساس مقیاس دمایی است که مقیاس ترمودینامیکی نامیده می شود. در این مقیاس خارج قسمت دمای انبار سرد به دمای انبار گرم برابر است با نسبت گرمای دفع شده $\Delta Q_{۴۳}$ ، به گرمای گرفته شده $\Delta Q_{۱۲}$ برای چرخه کارنویی که بین دو انبار کار می کند. این نسبت از روی بازده چرخه اندازه گیری می شود. مثلاً هر گاه $\eta = ۹۰\%$ باشد T_c دمای ترمودینامیکی انبار سرد باید یک دهم T_h دمای انبار گرم باشد و الی آخر. این روش، نسبت واحدها را در قسمتهای گوناگون مقیاس معین می کند، اما اندازه مطلق واحد را مشخص نمی سازد. برای سهولت کار می توان این اندازه مطلق را چنان اختیار کرد که با مقیاسهای پیشین مطابقت داشته باشد؛ بدین قرار که اختلاف دمای میان آب جوش و یخ در حال ذوب، مانند مقیاسهای سلسیوس و گاز کامل، ۱۰۰° باشد.

بنا بر این سه مقیاس دما در اختیار داریم: یکی مقیاس دماسنج جیوه‌ای، دیگری مقیاس دماسنج گاز کامل، و سومی مقیاس چرخه کارنو یا مقیاس ترمودینامیکی. این سه مقیاس در اینکه اختلاف میان دمای آب جوشان و دمای یخ در حال ذوب در آنها 100° است با هم سازگارند، ولی احتمالاً رابطه آنها با یکدیگر، خطی نیست. امتیاز دماسنج جیوه‌ای تنها در سهولت استفاده از آن است. می‌دانیم که رابطه آن با مقیاس گاز کامل رابطه‌ای خطی نیست (شکل ۲.۳) اما دو مقیاس دیگر از این امتیاز برخوردارند که به پدیده‌های عام فیزیکی بستگی دارند و از این رو هر وقت که بخواهیم می‌توانیم آنها را به دست آوریم. کدامیک را باید انتخاب کرد؟

خوشبختانه نیازی به این تصمیم‌گیری نیست، زیرا هر دو مقیاس یکی است؛ به عبارت دیگر هر گاه مقدار (PV/nR) در گاز کاملی که با انبار سرد یک چرخه کارنو در تعادل است، نصف مقدار آن به هنگام تعادل با انبار گرم باشد، گرمای $\Delta Q_{۳۲}$ که از چرخه دفع شده نصف گرمای $\Delta Q_{۱۲}$ خواهد بود که چرخه گرفته است. برابری این دو مقیاس را در فصل ۶ ثابت خواهیم کرد.

بنا بر این، از این پس لازم نیست که میان دمایی که با دماسنج گاز کامل سنجیده شده است و دمایی که با چرخه کارنو یا معادل آن اندازه‌گیری شده، فرقی گذاشت. مقیاس یکی است و آن همان مقیاس مطلق یا ترمودینامیکی برحسب کلوین است، که در آن دمای یخ در حال ذوب شدن 273.15° و دمای آب جوش 373.15° است. البته دماسنجهای گاز کامل و چرخه کارنو ابزارواره‌هایی ایده‌آلی‌اند و هر یک از آنها را باید با استفاده از تحولاتی حدی متفاوت، به‌طور تجربی تعیین کرد. در دماهای معمولی و زیاد، یافتن گازی که چون به قدر کافی رقیق شود تقریب خوبی برای تعیین مقیاس مطلق به‌شمار رود، دشوار نیست. از 300° به پایین، هر چه به‌صفر مطلق نزدیکتر شویم، مسئله تصحیح اختلاف میان گاز واقعی و گاز کامل، پیوسته دشوارتر می‌شود. از 4 K به پایین، حتی هلیوم نیز در فشارهای معمولی به‌صورت مایع درمی‌آید و برای بسط مقیاس دما باید دست به دامن چرخه‌های کارنو شد (دشواری کار، به‌طور لگاریتمی زیاد می‌شود؛ رسیدن از 4° به 0.01° به‌سختی رسیدن از 4° به 0.01° است).

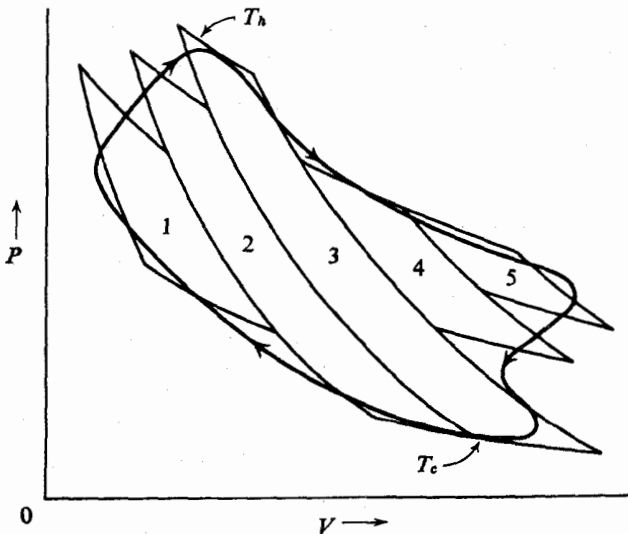
پیوند میان مغناطش و گرما در یک جسم پارامغناطیس، به‌صورتی که در معادله (۱۷.۴) آمده، تحول و فرآیندی را در دسترس ما قرار می‌دهد که کارکردن با آن در حوزه دماهای خیلی کم از همه تحولات دیگر سهلتر است. البته رابطه‌های واقعی، از فرمولهای تقریبی معادله (۱۷.۴) پیچیده‌ترند، اما انجام تصحیحات لازم در آنها آسانتر از بسط و برونیابی مقیاس گاز کامل است. بنا بر این دماهای کمتر از 4 K ، به کمک چرخه‌های کارنو مغناطش، درجه‌بندی شده است.

به این ترتیب رشته تعریفهای مختلف دما، که در فصل ۱ آغاز شد، کامل می‌شود. از این پس دمای T همیشه برحسب کلوین سنجیده خواهد شد. برحسب این دما، بازده چرخه کارنویی که بین دماهای T_c و T_h (که هر دو برحسب کلوین اندازه‌گیری شده‌اند) کار می‌کند عبارت است از

$$\eta = 1 - \Psi(T_h, T_c) \quad \Psi(T_h, T_c) = \frac{\Delta Q_{۴۳}}{\Delta Q_{۱۲}} = \frac{T_c}{T_h} \quad (۵.۵)$$

این حداکثر بازدهی است که می توان از ماشینی که بین T_c و T_h کار می کند به دست آورد. بدین ترتیب، قانون دوم نوعی اصل نسبیتی است. کمترین دمایی را که در آن دفع گرما میسر است دمای محیط تعیین می کند و این دما بازده تبدیل گرما به کار را محدود می سازد. گرما، در دماهایی که نسبت به دمای محیط زیاد است، گرمایی «مرغوب» است. بخش بزرگی از آن را می توان به کار مفید تبدیل کرد. گرما در دمایی دو برابر دمای محیط (در مقیاس کلوین) نیمه «نامرغوب» شده است، فقط از نصف آن می شود استفاده کرد. گرمایی که دمایش برابر دمای محیط باشد برای انجام کار، بی فایده است. حتی گرما در یک میلیون درجه کلوین، اگر تمام جهان در این دما باشد، بی فایده خواهد بود. برای تولید انرژی مکانیکی نسبت دماها مهم است نه مقدار مطلق دمای متوسط.

علی الاصول می توان ترکیبی از چرخه های کارنو ساخت که هر چرخه بر گشت پذیری را (نظیر چرخه ای که در شکل ۴.۵ با خط ضخیم نشان داده شده است) تقلید کند. در چنین چرخه ای، گرما در دماهای مختلف گرفته و داده می شود و هیچیک از تحولات جزئی آن تکدما یا بی دررو نیست. T_h ، دمای حداکثر، مربوط به منحنی تکدمایی است که بر رأس چرخه مماس است و T_c ، دمای حداقل، مربوط به تکدمای مماس پایینی چرخه است. کار تولید شده برابر با مساحت محصور در خط ضخیم است. چرخه شکل ۴.۵، به تقریب معادل با پنج چرخه کارنو گرفته شده است. تکدماها و بی درروهای این پنج چرخه با خطوط نازک



شکل ۴.۵ چرخه برگشت پذیر (خط ضخیم) که با چند چرخه کارنو شبیه سازی شده است.

مشخص شده‌اند. برای تقریب بهتر می‌توان از تعداد بیشتری چرخه کارنو استفاده کرد. بازده چرخه فرعی ۳ از همه بیشتر است زیرا بین دماهایی کار می‌کند که بیشترین تفاوت را دارند. بازده چرخه‌های دیگر کمتر است. بنابراین بازده هیچ چرخه‌ای که همراه با تغییر دما، به گرفتن و دادن گرما می‌پردازد به اندازه چرخه کارنوی نیست که بین همان دماهای حداکثر و حداقل کار می‌کند، یعنی تمام گرمایی که می‌گیرد در T_h می‌گیرد و آنچه دفع می‌کند در T_c از دست می‌دهد.

آنتروپی

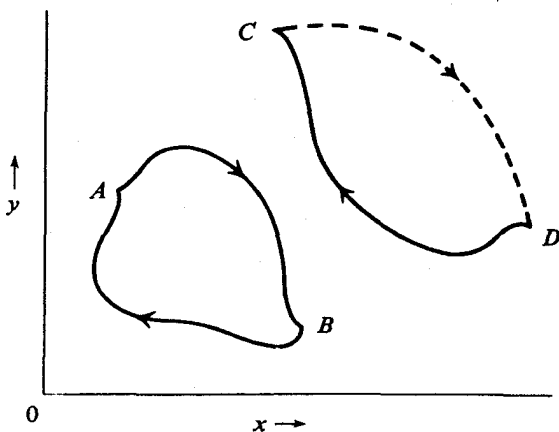
در چرخه کارنو دیده می‌شود که رابطه میان dQ ، جزء گرمای گرفته (یا داده) شده، و دمای ترمودینامیکی T که در آن مبادله گرما صورت گرفته طوری است که انتگرال dQ/T روی سیکل بسته صفر می‌شود. گرمایی که در دمای T_h گرفته شده برابر $\Delta Q_{۱۲}$ است و گرمایی که در دمای T_c «گرفته شده» برابر $\Delta Q_{۳۴} = -\Delta Q_{۲۳}$ است. بنا بر معادله (۵.۵)،

$$(\Delta Q_{۱۲}/T_h) - (\Delta Q_{۳۴}/T_c) = 0$$

یک متغیر حالت گرمایی

چون هر چرخه شبه ایستای برگشت پذیر، نظیر شکل ۴.۵، را می‌توان مجموعی از چرخه‌های کارنو دانست، انتگرال dQ/T روی چنین چرخه‌هایی صفر خواهد بود. از سوی دیگر برای هر تابع حالت ترمودینامیکی $Z(x, y)$ ، انتگرال دیفرانسیل کامل dZ روی هر مسیر بسته (مثلاً مسیر ABA در شکل ۱.۶) صفر است، مشروط بر اینکه همه قسمت‌های مختلف مسیر، تحولات برگشت پذیر باشند. به گفته دیگر، دیفرانسیلی که انتگرالش در هر مسیر بسته صفر باشد دیفرانسیل کامل است و انتگرال آن، تابع حالتی از متغیرهای x و y خواهد بود.

بنا بر این برای مقدار معینی ماده در حالت تعادل کمیت $dS = dQ/T$ دیفرانسیل کامل است. که dQ گرمای داده شده به دستگاه در یک تحول جزئی برگشت پذیر و T دمای ترمودینامیکی سیستم در حین این تحول است. انتگرال این دیفرانسیل کامل،



شکل ۱۰۶ مسیرهای يك تحول برگشت پذیر در صفحه xy (منحنی پر). منحنی خط چین نشانه يك تحول خودبخودی (برگشت ناپذیر) است که نمی تواند مسیری در صفحه xy داشته باشد.

$S(x, y)$ ، يك متغیر حالت است و آذترپوی دستگاه نامیده می شود. آنترپوی متغیری است جمع پذیر و متناسب با n .

این نتیجه را، که صورت دیگری از قانون دوم ترمودینامیک است، می توان طوری بیان کرد که سومین پرسش قسمت اول فصل ۵ را پاسخ گوید: برای گرمای dQ در صورتی يك عامل انتگرالگیری وجود دارد که dQ در يك تحول برگشت پذیر جذب شده باشد. این عامل، عکس دمای ترمودینامیکی است که در معادله (۵.۵) تعریف شد. دیفرانسیل کامل حاصل، dQ/T ، معرف تغییر dS در متغیر حسالت S ، یعنی آنترپوی، است. $S_2 - S_1$ تفاضل آنترپوی دو حالت تعادل ۱ و ۲، از محاسبه انتگرال dQ/T در طول مسیری برگشت پذیر بین ۱ و ۲ به دست می آید. از سوی دیگر در تحولات برگشت ناپذیر، برای dQ عامل انتگرالگیری وجود ندارد.

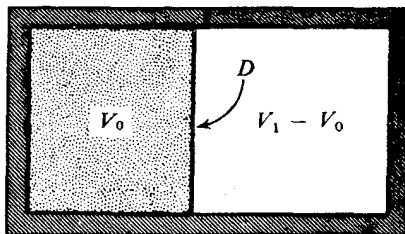
آنترپوی S متغیری افزایشی است که با متغیر ناافزایشی T متناظر است، همان طور که V با P و M با H . گرمای داده شده به دستگاه در يك تحول برگشت پذیر برابر است با $dQ = Tds$ ، همان طور که کار انجام یافته به وسیله دستگاه برابر $PdV - HdM$ است. و این پاسخ سؤال اولی است که در صفحه ۲۷ پرسیده شد: آنترپوی همتهای افزایشی متغیر ناافزایشی T است. حاصلضرب Tds دارای ابعاد انرژی است و برابر با گرمایی است که در دمای ترمودینامیکی T ، در يك تحول شبه ایستا (برگشت پذیر) به دستگاه داده شده است. در این تحول، آنترپوی دستگاه به اندازه ds تغییر می کند. هر گاه گرما به طور شبه ایستا به دستگاه داده شود آنترپوی آن افزایش می یابد. این افزایش

اگر دمای دستگاه زیاد باشد کم، و اگر دمای دستگاه کم باشد زیاد خواهد بود. برعکس اگر به طور شبه ایستا از دستگاه گرما گرفته شود آنتروپی دستگاه کاهش می یابد. ولی اگر در حین گرفتن گرما دستگاه به طور قابل ملاحظه ای از حالت تعادل دور شود آنتروپی دستگاه به جای کاهش ممکن است افزایش بیابد، زیرا معادله $ds = dQ/T$ فقط برای تحولات برگشت پذیر صادق است.

تحولات برگشت پذیر

وقت آن رسیده است که تعریف مشخصتری از صفت برگشت پذیر ارائه دهیم. این کلمه را نخست در مورد چرخه (مثلاً چرخه کارنو) به کار بردیم ولی اخیراً به تحولات نیز اطلاق کردیم. برای فهم معنی آن نخست به چند تحول برگشت ناپذیر توجه می کنیم. فرض کنید گازی در فشار P_1 و حجم V_1 در ظرفی که از نظر گرمایی مجزاست، مطابق شکل ۲.۶، قرار گرفته باشد. پرده این گاز را به حجم V_0 محدود می کند. بقیه حجم، $V_1 - V_0$ ، خالی است. حال پرده را می دریم و به گاز اجازه می دهیم که آزادانه منبسط شود و به تعادل جدیدی در حجم V_1 برسد. این تحول خودبخودی است و فقط در یک جهت صورت می پذیرد، و بدیهی است که برگشت ناپذیر است. گاز هیچوقت بخودی خود از حجم V_1 به حجم V_0 برنخواهد گشت.

مثال دیگر: فرض کنید جسمی با دمای اولیه T_0 در تماس گرمایی با انبار گرمای $T_0 < T_1$ ، قرار گرفته است. در اینجا نیز تحولی خودبخودی انجام می گیرد و گرما از جسم به انبار جاری می شود تا جسم در دمای T_0 به تعادل برسد. این تحول برگشت ناپذیر است. برای گرم کردن مجدد جسم مقداری کار (و یا گرما از منبعی به دمای T_1) لازم است. بنا بر این صفت «برگشت پذیر» را می توان به صورتی سلیبی تعریف کرد: تحول برگشت پذیر تحولی است که هیچ جزء آن برگشت ناپذیر نباشد. برای اینکه گاز به طور برگشت پذیر از حجم V_0 به V_1 انبساط یابد، می توان به جای پرده پیستونی گذاشت و آن را به آرامی به طرف راست حرکت داد. در ضمن حرکت، وقتی که حجم به اندازه dV افزایش می یابد، گاز چندان از تعادل دور نمی شود؛ و چون حرکت پیستون را وارونه کنیم (به طوری که حجم به اندازه dV کاهش یابد) گاز به حالت اولیه خود برمی گردد. در این



شکل ۲.۶ آزمایش زول.

موردمی توان تحول را جزء به جزء در جهت عکس بیمود. هر تحول برگشت پذیر، شبه ایستاست ولی هر تحول شبه ایستا الزاماً برگشت پذیر نیست (مثال صفحه ۶۲).

در معادله (۱.۶) متذکر می شویم که انتگرال dQ/T در هر چرخه برگشت پذیر، صفر است. اگر چرخه برگشت ناپذیر باشد این انتگرال صفر نیست و قانون دوم ترمودینامیک ایجاب می کند که کوچکتر از صفر باشد. به عنوان مثال فرض کنید که یک چرخه برگشت ناپذیر، تمام گرمای گرفته شده، $\Delta Q'$ ، را در دمای T_h جذب کند و تمام گرمای دفع شده، $\Delta Q''$ ، را در دمای T_c پس دهد. بازده چنین چرخه ای باید کمتر از $(\Delta Q_{۳۳}/\Delta Q_{۱۲}) = 1 - (T_c/T_h)$ باشد که بازده چرخه کارنو بین همین دماهاست. بنابراین یا $\Delta Q'$ باید کوچکتر از $\Delta Q_{۱۲}$ باشد و یا $\Delta Q''$ بزرگتر از $\Delta Q_{۳۳}$ و یا هر دو تا انتگرال dQ/T در این چرخه برگشت ناپذیر کوچکتر از انتگرال نظیر برای چرخه کارنو، یعنی کوچکتر از صفر، شود. این استدلال را می توان به هر چرخه بسته تعمیم داد. به این ترتیب بیان دیگر قانون دوم ایسن است: در تمام چرخه های بسته انتگرال روی چرخه

$$\oint (dQ/T) \leq 0 \quad (1.6)$$

که در آن علامت مساوی برای چرخه های برگشت پذیر و علامت نامساوی مربوط به چرخه های برگشت ناپذیر است. چون در تحولات برگشت پذیر dS با مقدار dQ/T سنجیده می شود، می توان نوشت

$$dS \geq dQ/T \quad (2.6)$$

که در آن هم علامت مساوی برای تحولات برگشت پذیر و علامت نامساوی برای تحولات برگشت ناپذیر است.

تحولات برگشت ناپذیر

به عنوان مثال فرض کنید که منحنی خط چین CD در شکل ۱.۶ معرف تحولی خودبخودی است که در آن گرمایی جذب یا دفع نشده است (مانند انبساط آزاد گاز در شکل ۲.۶) و در طول منحنی خط چین $\int (dQ/T) = 0$ چون تحول برگشت ناپذیر است $S_D - S_C = \int ds$ باید بزرگتر از $\int (dQ/T) = 0$ باشد. به عبارت دیگر در یک تحول خودبخودی، در دستگاهی که از نظر گرمایی مجزاست، آنتروپی همیشه زیاد می شود.

وقتی تحول خودبخودی همراه با انتقال گرما صورت می پذیرد، چنانکه در کاهش برگشت ناپذیر دمای جسم از T_h به T_c چنین است، رسیدن به این حکم احتیاج به دقت بیشتری دارد (به بحثی که در صفحه ۳۹ آمده مراجعه شود). در این حالت آنتروپی جسم کم می شود، در حالی که آنتروپی انبار افزایش می یابد. اگر ظرفیت گرمایی جسم، مقدار ثابت C_v باشد انبار گرما به اندازه $C_v(T_h - T_c)$ گرما می گیرد. چون دمای انبار همیشه T_c است، افزایش آنتروپی آن برای $[C_v(T_h - T_c)/T_c]$ خواهد بود. محاسبه

کاهش آنتروپی جسم نیز مشکلتر از این نیست. جسم در جریان دفع خودبخودی گرما به انبار و پیش از رسیدن به دمای یکنواخت T_c ، در حال تعادل نیست. بنا بر این dS برابر با dQ/T نخواهد بود. ولی می توان با قرار دادن یک هادی بد گرما میان جسم و انبار، تحول شبه ایستایی را سبب شد که در آن جریان گرما از جسم به انبار کند باشد؛ در این صورت جسم همواره دمای تقریباً یکنواخت T را خواهد داشت. T در ابتدا برابر T_h خواهد بود و به تدریج به T_c خواهد رسید. به این ترتیب کاهش آنتروپی جسم برابر با انتگرال $C_v(dT/T)$ است که اگر C_v ثابت باشد مساوی $C_v \ln(T_c/T_h)$ می شود. این مقدار همیشه کسوچکنر از $C_v[(T_h - T_c)/T_c]$ ، افزایش آنتروپی انبار است و فقط در صورتی که T_h به T_c میل کند دو کمیت به هم نزدیک می شوند. بنا بر این، گرچه آنتروپی جسم در حین سرد شدن خودبخودی کم می شود، ولی آنتروپی کل جسم و انبار (که آن را می توان آنتروپی عالم نامید) به اندازه

$$S = C_v x - C_v \ln(1+x) = C_v \left(\frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{3} x^3 + \frac{1}{4} x^4 - \dots \right)$$

افزایش می یابد که در آن $x = [(T_h - T_c)/T_c]$ است. مقدار S به ازای جمیع مقادیر $x > 0$ مثبت است.

به این ترتیب می توان حکمی را که در پایان بند قبل آمده تعمیم داد و گفت که در هر نوع تحول خودبخودی، حتی در صورتی که آنتروپی جسم کاهش یابد، افزایش آنتروپی دستگاه دیگر به گونه ای خواهد بود که آنتروپی عالم در یک تحول برگشت ناپذیر همواره زیاد می شود. و این پاسخ سؤال دومی است که در اول فصل ۵ مطرح شد؛ میزان تفاوت یک تحول برگشت پذیر و یک تحول برگشت ناپذیر را باید در تغییر آنتروپی عالم سراغ کرد. آنتروپی، معیار دسترس ناپذیری انرژی گرمایی است. به بیان غیر دقیق، آنتروپی مقدار معینی گرما در دماهای کم، بیشتر از آنتروپی آن در دماهای زیاد است. به عبارت دیگر آنتروپی میزان بی نظمی دستگاه را می سنجد (فصل ۱۷ را ببینید). تحولات برگشت ناپذیر بی نظمی را زیاد می کنند و بر مقدار گرمایی که دمايش کم است می افزایند و در نتیجه آنتروپی عالم را افزایش می دهند. در مقابل، تحولات برگشت پذیر فقط آنتروپی را از یک دستگاه به دستگاه دیگر منتقل می کنند و آنتروپی عالم را ثابت نگاه می دارند. توضیحات این فصل و فصل بعدی این نکات را روشن خواهد کرد.

با مراجعه به بررسی تاریخی فصل ۲، بحث کنونی ما صرفاً تکرار برخی از دلایلی است که جامعه علمی قرن گذشته را قانع کرد که گرما و کار نمی توانند متغیرهای حالت باشند. این دلایل موجب شد که کلاؤسیوس و کلون متغیر حالتی به نام آنتروپی معرفی کنند. با ورود آنتروپی، ساختار ترمودینامیک کلاسیک کامل می شود. آنچه به جا می ماند استنتاج پیامدهای آن است.

اکنون می توان در اهمیت متغیرهای حالت در ترمودینامیک، بیش از آنچه در فصل ۱ آمد، سخن گفت. تغییرات کمیات ترمودینامیکی، بر حسب تحولات برگشت پذیری تعریف

می‌شود که درخین آنها دستگاه از طریق گام‌های «انگاری» کوچک از يك حالت تعادل به حالت تعادل مجاور دیگر می‌رود. ولی تحولات حقیقی معمولاً برگشت‌ناپذیرند و سؤال این است که این تغییرات را چگونه باید محاسبه کرد؟ اگر از کمیانی مانند گرما و کار استفاده شود لازم است که تمام مراحل جزئی تحول برگشت‌ناپذیر مد نظر قرار گیرند. ولی اگر در تحلیل مسئله از متغیرهای حالت استفاده شود، آنگاه می‌توان از این جزئیات چشم پوشید و مقادیر متغیرهای حالت را مستقیماً برای حالات تعادل اولیه و نهایی محاسبه کرد. به این ترتیب تغییر مقدار هر متغیر حالت، بدون توجه به نحوه رسیدن دستگاه از حالت نخست به حالت آخر، به دست می‌آید. اگر چه ممکن است عملاً تحول از حالت تعادل اولیه به حالت تعادل نهایی از مسیری برگشت‌ناپذیر روی داده باشد، ولی تغییر مقدار يك متغیر حالت، از حالت اول به حالت آخر، را می‌توان از طریق هر مسیر بازگشت‌ناپذیر مناسبی محاسبه کرد و مطمئن بود که این مقدار با تغییری که در مسیر برگشت‌ناپذیر واقعی روی داده، برابر است. حال که ما به متغیر حالت گرمایی، یعنی آنتروپی، دست یافته‌ایم می‌توانیم محاسبات خود را از قید جزئیات تحول‌های برگشت‌ناپذیر، رها کنیم.

پتانسیل شیمیایی

اکنون به مرحله‌ای رسیده‌ایم که می‌توانیم گام بعدی را برداریم و به بررسی پتانسیل شیمیایی μ که در فصل ۳ به آن اشاره شد، پردازیم. این متغیر حالت، مزدوج n عدده مولهای ماده موجود در دستگاه است. فرض کنید می‌خواهیم معادلات (۱.۴) را تممیم دهیم تا تغییری را که افزودن dn مول از همان ماده، در انرژی داخلی دستگاه به وجود می‌آورد، شامل شود. با استفاده از آزمایش انگاری زیر می‌توان به نتیجه رسید. فرض کنید که دستگاه اولیه ما در توده بزرگتری از همان ماده جای گرفته باشد و کل مجموعه در دمای T و فشار P باشد و سطح بسته‌ای به حجم داخلی V دستگاه اولیه را از بقیه مجموعه جدا کند. حال dn مول ماده را از بیرون سطح مرزی به درون آن منتقل می‌کنیم.

هرمول از ماده دارای انرژی داخلی u (تسابعی از متغیرهای مستقل P و T) است و افزودن dn مول، انرژی داخلی U را به اندازه $u dn$ افزایش می‌دهد. ولی علاوه بر انرژی، حجم محصور در سطح مرزی نیز زیاد می‌شود. اگر قرار باشد که فشار تغییر نکند باید سطح مرزی را گسترده‌تر کنیم تا ماده افزوده را شامل شود. در دما و فشار تعادل، هرمول جسم، حجم v (تابعی از P و T) را اشغال می‌کند و افزایش حجم مورد نظر برابر $dV = v dn$ است. معادله (۱.۴) حاکی از آن است که اگر حجم، بدون افزودن ماده، به اندازه dV زیاد شود، dU به اندازه $P dV$ کم می‌شود. اما افزایش همزمان حجم $dV = v dn$ و ماده dn ، بی آنکه تغییری در P و T پدید آید، U را، مطابق تعریف u ، به اندازه $u dn$ افزایش می‌دهد. به این ترتیب تعمیم معادله (۱.۴)، که افزایش ماده را هم شامل می‌شود، چنین خواهد بود (جملات مربوط به dL و dM و غیره را فعلاً با سه نقطه

در پایان سطر نشان می‌دهیم)

$$dU = dQ - P dV + (u + Pv) dn + \dots \quad (۳.۶)$$

که در آن جمله Pv در داخل پرانتز اضافه شده است تا جمله $P dV$ را، وقتی که dn مول ماده جدید اضافه شده است و $dV = v dn$ را خنثی کند. اگر تنها تغییر V همین باشد، تغییر U فقط برابر $u dn$ خواهد بود.

هر گاه n را تغییر دهیم ولی متغیرهای مستقل دیگر را تغییر ندهیم، معادله (۳.۶) با زهم به جواب صحیح می‌انجامد. زیرا اگر بخواهیم که مالا dn مول ماده اضافی در همان حجم اولیه V داشته باشیم و dQ و dL و غیره همه صفر باشند باید سطح مرزی را، که برای جادادن ماده اضافی متسبع شده و حجم $V + v dn$ را شامل شده بود، منقبض کنیم تا به حجم V برسد. با این عمل کار $Pv dn$ در فشار موجود بر روی دستگاه انجام خواهد گرفت (در صورتی که dn نسبت به n کوچک باشد تغییر P نیز چندان قابل ملاحظه نخواهد بود). بنا بر این U با افزودن ماده جدید به اندازه $u dn$ و با برگرداندن حجم به V به میزان $Pv dn$ ، افزایش خواهد یافت؛ وقتی که فقط dn مساوی صفر نیست، $dU = (u + Pv) dn$. در فصل ۸ خواهیم دید که $h = u + Pv$ انتالپی یک مول از ماده افزوده شده است.

بالاخره متذکر می‌شویم که اگر چند جسم، هر کدام با انرژی داخلی u_i و حجم v_i در همومل (که هر دو توابعی از متغیرهای مستقلند) به دستگاه افزوده شود، تغییر انرژی داخلی دستگاه عبارت خواهد بود از

$$dU = dQ - P dV + \sum_i h_i dn_i + \dots \quad (۴.۶)$$

که در آن $h_i = u_i + Pv_i$ است.

و بالاخره می‌توان به جای دیفرانسیل ناقص dQ عبارت $T dS$ را، که در تحولات برگشت پذیر مجاز است، گذاشت و معادله را تماماً بر حسب دیفرانسیلهای کامل نوشت. اما اگر ماده جدید به دستگاه می‌افزاییم (تحولی که به معنای دقیق برگشت پذیر نیست) این ماده جدید آنتروپی خود را به همراه می‌آورد. اگر s_i آنتروپی یک مول از ماده i ام (در P و T موجود) باشد، افزایش کل آنتروپی بر اثر افزودن ماده جدید $\sum_i s_i dn_i$ خواهد بود، و این تغییر سوای تغییر dQ/T است که از افزایش برگشت پذیر گرما به ماده موجود در دستگاه ناشی می‌شود. بنا بر این افزایش گرما تنها برابر $T dS$ نخواهد بود، بلکه برابر خواهد بود با

$$dQ = T dS - T \sum_i s_i dn_i \quad \text{برای تحولات برگشت پذیر}$$

$$\leq T dS - T \sum_i s_i dn_i \quad \text{برای تحولات برگشت ناپذیر}$$

وقتی که این عبارت را به جای dQ در معادله (۴.۶) قرار دهیم، تغییر انرژی داخلی در یک تحول برگشت پذیر، برابر

$$dU = T dS - P dV + \mathcal{H} d\mathcal{M} + \sum_i \mu_i dn_i + \dots \quad (۵.۶)$$

خواهد شد. در این رابطه سه نقطه معرف جمله‌های دیگری (از قبیل $J dL$) است که راه‌های دیگر افزودن انرژی به دستگاه‌اند. کمیتی که در dn_i ضرب می‌شود، یعنی

$$\mu_i = h_i - Ts_i = u_i + Pv_i - Ts_i \quad (۶.۶)$$

پتانسیل شیمیایی بر مول ماده i نام دارد. این همان کمیتی است که در فصل ۳، بدون بحث در دقایق آن، ذکر شد و حالا توانستیم آن را به‌دقت بیشتر تعریف کنیم. پتانسیل شیمیایی μ ، مانند متغیرهای نوافزایشی دیگر، تابعی از V و T و متغیرهای مستقل دیگر دستگاه است.

معادله اویلر

معادله (۵.۶)، قوانین اول و دوم را برای تحولات برگشت‌پذیر با هم تلفیق می‌کند. نقطه شروع ما برای محاسبه تفاوت مقدار متغیرهای حالت، بین دو حالت تعادل، این معادله خواهد بود. همه کمیات این معادله، متغیرهای حالت‌اند. اگرچه جملات طرف راست به تنهایی دیفرانسیلهایی ناقص‌اند (نظیر $T dS$ یا $P dV$)، ولی مجموع آنها دیفرانسیل کامل dU است.

چنانکه بعداً با چند مثال نشان داده خواهد شد، آنترپسی S تابع T و متغیرهای افزایشی دیگر است. متقابلاً می‌توان T را به‌صورت تابعی از S و متغیرهای افزایشی دیگری که در مسئله مورد نظر مطرح‌اند، بیان کرد. بنابراین مجموعه متغیرهای افزایشی، از جمله S ، مجموعه کاملی از متغیرهای مستقل است که می‌تواند حالت دستگاه را به‌طور کامل مشخص کند. با داشتن معادلات حالت همه متغیرهای نوافزایشی، از جمله U ، را می‌توان به‌صورت تابعی از متغیرهای مستقل نوشت. به این ترتیب همه متغیرهای نوافزایشی، از جمله U ، متغیرهای حالت وابسته خواهند بود.

شکل معادله (۵.۶)، به‌همراه این واقعیت که dU دیفرانسیل کامل است، نشان می‌دهد که U را می‌توان به‌صورت تابع صریحی از متغیرهای افزایشی مناسب، $U(S, V, \mathcal{M}, n_i, \dots)$ ، نوشت. در این صورت U بسیاری از خواص یک تابع پتانسیل را خواهد داشت. مقایسه دیفرانسیل کامل زیر (بر حسب مشتقات جزئی)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \mathcal{M}, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \mathcal{M}, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right)_{S, V, n_i} d\mathcal{M} + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, \mathcal{M}, n_j} dn_i + \dots \quad (j \neq i)$$

معادله (۵.۶) نشان می‌دهد که مشتق جزئی U نسبت به یک متغیر افزایشی برابر است با متغیر نوافزایشی نظیر و از این بابت به‌مؤلفه نوعی نیرو و شباهت دارد

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \mathcal{M}, n_i, \dots} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \mathcal{M}, n_i, \dots}$$

$$\mathcal{H} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_{S, V, n_i, \dots} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \mathcal{M}, n_j, \dots} \quad (7.6)$$

و جز اینها. به این ترتیب، اگر انرژی داخلی U را صرفاً بر حسب مجموعه کامل متغیرهای افزایشی مستقل بنویسیم مشتقهای جزئی آن، متغیرهای نوافزایشی (از جمله T) خواهند بود که بر حسب متغیرهای افزایشی بیان شده‌اند. برای استفاده از معادله (۷.۶) باید از معادله (۵.۶) انتگرال گرفت. چون U نیز خود متغیری افزایشی است، برای انتگرالگیری می‌توان شگردی را به کار برد که اوپلر ابداع کرده است.

فرض کنید که مقدار همه مواد تشکیل‌دهنده دستگاه، دو برابر یا نصف و یا به‌طور کلی λ برابر شود بدون آنکه مقدار متغیرهای نوافزایشی تغییر یابد. بنا به تعریف، متغیر افزایشی U و نیز متغیرهای افزایشی مستقل دیگر، λ برابر خواهند شد. برای سهولت کار متغیرهای افزایشی مستقل را به X_1, X_2, \dots ، و متغیرهای نوافزایشی وابسته به آنها را به $Y_1, Y_2, \dots = (\partial U / \partial X_j)$ ، $Y_j = \dots$ نشان می‌دهیم. اگر U بر حسب متغیرهای X نوشته شده باشد، خواهیم داشت

$$\lambda U(X_1, X_2, \dots) = U(\lambda X_1, \lambda X_2, \dots)$$

به‌طوری‌که

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} U(\lambda X_1, \lambda X_2, \dots) = U(X_1, X_2, \dots)$$

در این صورت

$$U(X_1, X_2, \dots) = \frac{d}{d\lambda} U(\lambda X_1, \lambda X_2, \dots)$$

$$= \sum_j X_j \frac{\partial}{\partial \lambda X_j} U(\lambda X_1, \lambda X_2, \dots) = \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right) X_j = \sum_j Y_j X_j$$

چون این رابطه را بر حسب علایم آشنا بنویسیم، خواهیم داشت

$$U(S, V, \mathcal{M}, n_i, \dots) = TS - PV + \mathcal{H}\mathcal{M} + \sum_i \mu_i n_i + \dots \quad (8.6)$$

که در آن متغیرهای نوافزایشی T و P و غیره بر حسب مجموعه متغیرهای افزایشی بیان شده‌اند. جای تعجب نیست که این معادله، معادله اوپلر نامیده شده است. چنانچه متغیرهای نوافزایشی یک دستگاه صریحاً بر حسب متغیرهای افزایشی آن داده شده باشد تمام خواص گرمایی دستگاه را می‌توان با تبدیل و مشتق‌گیری، از تابع U به دست آورد.

اینکه هم يك معادلهٔ دیفرانسیل و هم يك معادلهٔ انتگرال گرفته شده برای U وجود دارد، به معنی آن است که رابطهٔ دیفرانسیلی دیگری نیز میان متغیرهای افزایشی و نوافزایشی می‌توان نوشت. چون از معادلهٔ اولسر دیفرانسیل بگیریم،

$$dU = \sum Y_j dX_j + \sum X_j dY_j$$
 و معادلهٔ (۵.۶)، $dU = \sum Y_j dX_j$ ، را از آن کم کنیم،

$$\sum X_j dY_j = 0$$
 داریم و

$$S dT - V dP + \mathcal{M} d\mathcal{H} + \sum n_i d\mu_i + \dots = 0$$

در مورد خاص يك مول از يك مادهٔ تك مؤلفه‌ای ($n = 1$)

$$d\mu = -s dT + v dP - m d\mathcal{H} - \dots \quad (9.6)$$

که در آن s ، v ، و m و غیره مقادیر آنتروپی، حجم، مغناطش، و غیرهٔ يك مول ماده است (مثلاً v برابر M/ρ است که در آن M وزن مولکولی ماده و ρ چگالی آن است). معادلهٔ دیفرانسیل (۹.۶)، برای پتانسیل شیمیایی يك جسم، معادلهٔ گیبس - دوهم نامیده می‌شود. بر طبق این معادله، مجموع دیفرانسیلهای ناقص طرف راست برابر با دیفرانسیل کامل متغیر حالتی می‌شود که پتانسیل شیمیایی نام دارد. معادلهٔ گیبس - دوهم کاربرد زیادی دارد زیرا، چنانکه بعداً دیده خواهد شد، اگر معادلات حالت و عبارت آنتروپی بر حسب متغیرهای نوافزایشی، معلوم باشد می‌توان از این معادله انتگرال گرفت و μ را به دست آورد. به‌طور کلی دیده می‌شود که μ با افزایش فشار زیاد می‌شود و با افزایش دما کاهش می‌یابد، و الی آخر.

در عمل، همیشه مناسب نیست که منحصرأ از متغیرهای افزایشی به‌عنوان متغیرهای مستقل استفاده کرد. دما، T ، متغیری است که مستقیماً قابل اندازه‌گیری است ولی S چنین نیست. انجام دادن يك آزمایش در فشار ثابت معمولاً آسانتر از اجرای آن در حجم ثابت است و الی آخر. خیلی از عملیات جبری این فصل و فصول آینده برای آن است که مجموعهٔ متغیرهای مستقلى اختیار شود که از مجموعهٔ متغیرهای افزایشی مناسبتر باشد. به‌رحال برای يك تحول برگشت پذیر، معادلهٔ دیفرانسیل (۵.۶) نقطهٔ شروع کار خواهد بود.

آنتروپی و انرژی داخلی

بدو روابط میان آنتروپی و انرژی داخلی را برای دستگاهی که تنها متغیرهای مکانیکی آن P و V هستند به دست می‌آوریم. از معادلهٔ (۵.۶)، $T dS = dU + P dV$ ، شروع می‌کنیم، T ، و V را متغیرهای مستقل به حساب می‌آوریم. نخست dS و dU را بر حسب مشتقهای جزئی S و U و دیفرانسیل متغیرهای مستقل T و V می‌نویسیم

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

سپس ضرایب دیفرانسیلها را در طرفین معادله مساوی هم قرار می‌دهیم

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right]$$

حال رابطه بسیار مفید (۱۰.۳) را در مورد این مشتقهای جزئی S به کار می‌بریم

$$\frac{1}{T} \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right]_T = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]_V + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right]$$

یا

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (10.6)$$

همچنین دیده می‌شود که رابطه زیر برای هر جسمی که T و V تنها متغیرهایش باشند، برقرار است

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right]_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (11.6)$$

از این دو معادله نتایج جالب توجه زیادی به دست می‌آید. نخست می‌توان بحثی را که به دنبال معادله (۴.۵) آمد، کامل کرد. بحث این بود که دمایی که دماسنج گاز کامل می‌سنجد با دمای ترمودینامیکی T ، که بر اساس چرخه کارنو تعریف می‌شود (و در این فصل به کار برده شده) یکی است. انرژی داخلی یک گاز کامل، مطابق آنچه در پیامد معادله (۳.۳) گفته شد، فقط به T بستگی دارد نه به V ، و تابع قانون گازهای ایده‌آل، $PV = nRT$ است، که در آن τ دما در مقیاس گاز کامل است. باید ثابت کرد که τ صرفاً یک تابع یکنوا صعدی از T ، دمای ترمودینامیکی نیست بلکه متناسب با آن است. اگر τ متناسب با T باشد، با انتخاب واحد مناسب می‌توان ضریب تناسب را برابر واحد کرد که در این صورت (چنانکه ادعا شد) τ تحقیقاً برابر T خواهد بود.

برای اثبات مطلب، نیمه اول معادله (۱۰.۶) را که بر حسب دمای ترمودینامیکی نوشته شده است در نظر می‌گیریم. برای گاز کامل، چنانکه گفته شد، $(\partial U/\partial V)_T = 0$. بنابراین بستگی فشار گاز به T باید از معادله $(\partial P/\partial T)_V = P/T$ تبعیت کند. چون $P = nR\tau(T)/V$ ، رابطه بالا برای P به صورت معادله‌ای برای $\tau(T)$ درمی‌آید، $(d\tau/\tau) = (dT/T)$ و یا اگر واحدها را یکی بگیریم $T = T \times$ (ضریب ثابت) τ . به عبارت دیگر گاز کامل، که در آن U و PV فقط تابع T است، ترمومتری را در اختیار ما قرار می‌دهد که مستقیماً می‌تواند دمای ترمودینامیکی T را بگیرد، و چون PV متناسب با T است با انتخاب درست R کمیت (PV/nR) به تحقیق برابر T خواهد شد.

متقابلاً، دیده می‌شود که گاز ایده‌آل (گازی که در آن PV متناسب با T است)، گاز کامل است یعنی گازی است که برای آن $(\partial U/\partial V)_T = 0$. بنابراین صفت‌های ایده‌آل و کامل را، می‌توان به جای هم به کار برد.

آنتروپی، تابعی از T و X

روابط (۱۰.۶) و (۱۱.۶) را می‌توان به هر جفت متغیر مکانیکی X (افزایشی) و Y (ناافزایشی)، که به صورت يك جمله حاصلضرب در معادله (۸.۶) وارد می‌شوند، تعمیم داد. چون در نظر داشته باشیم که P ، برابر است با منهای Y نظیر، روابط تعمیم یافته عبارت خواهند بود از

$$(\partial U / \partial X)_T = Y - T(\partial Y / \partial T)_X$$

$$(\partial S / \partial X)_T = -(\partial Y / \partial T)_X \quad (\partial S / \partial T)_X = (C_x / T) \quad (12.6)$$

$$(\partial C_x / \partial X)_T = -T(\partial^2 Y / \partial T^2)_X$$

از معادله اول نتیجه می‌شود که اگر متغیر ناافزایشی Y از معادله حالتی به صورت $Y = f(X) \cdot T$ تبعیت کند، انرژی داخلی مستقل از متغیر افزایشی X و فقط تابعی از T (و متغیرهای دیگر در صورتی که مطرح باشند) خواهد بود. مثلاً جسم پارامغناطیس کامل (که از قانون کوری تبعیت می‌کند) چنین است. چون $\mathcal{H} = (\mathcal{M} / nD)T$ ، انرژی داخلی U آن بستگی به مغناطش \mathcal{M} ندارد.

سطر دوم معادلات (۱۲.۶) حاکی از آن است که در مورد دستگاهی که X و T متغیرهای مستقل آنند، با تعیین تجربی ظرفیت گرمایی $C_x(T, X)$ و معادله حالت $Y = F(T, X)$ می‌توان، مشتقات جزئی S نسبت به T و X را به دست آورد و سپس با انتگرالگیری خود S را (سوی يك مقدار ثابت انتگرالگیری) تعیین کرد. چون ظرفیت گرمایی C_x همیشه مثبت است، S همیشه با افزایش دما زیاد خواهد شد. اگر معادله حالت ایجاب کند که متغیر ناافزایشی با افزایش دما کم شود (مانند P — در گازها که چنین رفتاری دارد)، S با افزایش متغیر افزایشی نظیر (V در گازها) افزایش خواهد یافت.

شاید مناسبتر آن باشد که نتایج فوق به صورت دیگری گفته شود. چنانکه پیشتر اشاره کردیم و بعداً نیز اثبات خواهیم کرد آنتروپی معرف میزان بی‌نظمی يك دستگاه است (فصل ۱۷ را ببینید). دومین معادله (۱۲.۶) نشان می‌دهد که اگر بی‌نظمی دستگاه با افزایش يك متغیر افزایشی X (مثلاً V) زیاد شود، متغیر ناافزایشی نظیر آن Y ، با افزایش T در X ثابت کم می‌شود (چنانکه رفتار P — چنین است). برعکس، اگر بی‌نظمی، در T ثابت، با افزایش X ، کم شود (چنانکه در مورد مغناطش اجسام پارامغناطیس چنین است؛ زیرا با افزایش \mathcal{M} ، مغناطیسه‌های اتمی می‌کوشند هرچه بیشتر همسو شوند)، متغیر ناافزایشی نظیر Y ، با افزایش T در X ثابت زیاد خواهد شد (چنانکه $\mathcal{H} = T\mathcal{M}/nD$ در اجسام پارامغناطیس کامل چنین رفتاری دارد). این ارتباط جالب توجه (و نه چندان واضح) میان تغییر آنتروپی و معادله حالت برای يك جفت متغیر X و Y نتیجه مستقیم معادله (۵.۶) است.

آخرین معادله (۱۲.۶) نشان می‌دهد که اگر بستگی متغیر ناافزایشی Y (به عنوان

تابعی از T و X به T خطی باشد (چنانکه $P - \mathcal{H}$ و \mathcal{H} چنین اند)، ظرفیت گرمایی تابع X نخواهد بود. اگر بستگی Y به T خطی نباشد، منهای انحناى نمودار Y بر حسب T ، در X ثابت، متناسب با آهنگ تغییرات C_x نسبت به X ، در T ثابت، خواهد بود. علاوه بر این ظرفیت گرمایی C_x ، صرف نظر از اینکه معادله حالت چه باشد، در صفر مطلق مستقل از X است، مگر اینکه مشتق دوم $(\partial^2 Y / \partial T^2)_X$ ، وقتی $T \rightarrow 0$ ، به بینهایت میل کند (که هرگز چنین نمی کند).

آنتروپی گاز تک اتمی

آنتروپی n مول از یک گاز کامل متشکل از اتمهای نقطه‌ای را، که برای آن $U = (\frac{3}{2})nRT$ و $PV = nRT$ ، می توان با انتگرالگیری از معادله (۵.۶) به دست آورد. در این مورد

$$T dS = dU + P dV \quad \text{یا} \quad dS = \frac{3}{2} (nR/T) dT + (nR/V) dV$$

پس

$$S = nR \ln [(T/T_0)^{3/2} (V/V_0)] + S_0 \quad (13.6)$$

وقتی $T = T_0$ و $V = V_0$ باشد، $S = S_0$. با افزایش هر کدام از کمیات T و V آنتروپی زیاد می شود. به جای T و V (n) می توان S و V (n) را به عنوان متغیرهای مستقل اختیار کرد. در این صورت

$$T = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} e^{\gamma(S-S_0)/3nR}$$

$$P = \frac{nRT_0}{V_0} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} e^{\gamma(S-S_0)/3nR}$$

از این روابط، بی درنگ بستگی T و P به V در یک تحول بی دررو به دست می آید. در یک تحول بی دررو برگشت پذیر $dS = dQ/T = 0$ ، در نتیجه S ثابت می ماند. چون S را مساوی مقدار ثابتی قرار دهیم معادلات (۱۲.۴) به دست می آید. به همین خاطر است که مشتقات جزئی در یک تحول بی دررو، مثلاً روابط (۱۱.۴)، بسا شاخص پایین S نوشته می شود.

می توان با استفاده از معادله اوپلر (۸.۶) پتانسیل شیمیایی یک مول گاز اتمهای نقطه‌ای را محاسبه کرد. برای این دستگاه که فقط یک نوع اتم دارد $U = TS - PV + \mu n$ ، چون عبارتهای U ، PV ، و TS را بر حسب T ، V ، و n بنویسیم و سپس بر n تقسیم کنیم، خواهیم داشت

$$\mu = -Ts_0 + RT \ln [e^{\delta/2} (V_0/V) (T_0/T)^{3/2}] \quad (14.6)$$

که در آن e پایه لگاریتم طبیعی ($\ln e = 1$) و $s_0 = (S_0/n_0)$ آنتروپی یک مول در T_0 ،

V_0 و n_0 است. حال می توان μ را متغیری مستقل شمرد و فرضاً نوشت

$$V = V_0 (T_0/T)^{\gamma/\gamma} \exp\left(-\frac{\Delta}{\gamma} - \frac{S_0}{R} - \frac{\mu}{RT}\right)$$

معادلات اخیر را می شد با انتگرال گرفتن از معادله گیبس - دوهم (۹.۶) نیز به دست آورد. بالاخره انرژی داخلی را هم مطابق معادله اولیر (۸.۶) می توان بر حسب متغیرهای افزایشی نوشت

$$U(S, V, n) = TS - PV + \mu n \\ = n(b_0/V^{\gamma/\gamma}) e^{\gamma S/\gamma n R} \quad (15.6)$$

که در آن ثابت b_0 برابر است با $(\gamma/\gamma)RT_0 V_0^{\gamma/\gamma} e^{-\gamma S_0/\gamma R}$ ، و به S ، V ، و n بستگی ندارد. اگر گاز، گاز کامل باشد ولی انرژی داخلی آن، $U = \beta nRT$ ، بیش از $(\gamma/\gamma)nRT$ باشد، در روابط بالا به جای γ/γ ضریب β را قرار می دهیم.

لازم به تذکر است که معادله (۱۵.۶) بیان بی کم و کاست خواص دستگاه را شامل است. زیرا اگر U به صورت تابعی از متغیرهای افزایشی در دست باشد می توان با استفاده از معادلات (۷.۶) همه متغیرهای نوافزایشی را به دست آورد. مثلاً با مشتق گیری از معادله (۱۵.۶) نتیجه می شود

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\gamma b_0}{\gamma R V^{\gamma/\gamma}} e^{\gamma S/\gamma n R} \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\gamma n b_0}{\gamma V^{\gamma/\gamma}} e^{\gamma S/\gamma n R}$$

که چون عبارت مربوط به b_0 را در آنجا قرار دهیم همان معادلات قبلی T و P ، به صورت تابعی از S و V ، به دست می آید. بعلاوه، از مقایسه این معادلات با معادله (۱۵.۶) دیده می شود که $U = (\gamma/\gamma)nRT$ و $PV = nRT$ ، که همان دو معادله ای است که نقطه شروع کار ما بودند. به طور کلی، هر دستگاه ترمودینامیکی را می توان به دو طریق مشخص کرد. یکی آنکه انرژی داخلی دستگاه، به صورت تابعی از T و متغیرهای نوافزایشی دیگر (همراه با یک دستگاه معادله حالت که متغیرهای افزایشی و نوافزایشی را بهم مربوط می کنند) داده شود. راه دیگر آن است که تنها U را به صورت تابعی از S و متغیرهای افزایشی دیگر مشخص کرد، در این صورت متغیرهای نوافزایشی با روابط (۷.۶) تعریف می شود. روش دوم پیراسته تر است. زیرا همه چیز در یک معادله برای U خلاصه می شود و معادلات حالت با مشتق گیری جزئی از آن به دست می آید.

گاز وان دروالس

اگر گاز، کامل نباشد می توان آنترپی را با استفاده از روابط (۱۵.۶) و معادلات پیش از آن و به کمک روابط تجربی ظرفیت گرمایی C_v و معادله حالت (P تابعی از T و V) به دست آورد. اگر تقریب گاز وان دروالس، معادله (۴.۳)، کفایت کند

$$(\partial S / \partial V)_T = [nR / (V - nb)]$$

اگر این تقریب کافی نباشد، می‌توان معادلهٔ ویریا (۵.۳) را به کار برد. در این صورت

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V} \left\{ 1 + \frac{n}{V} \frac{d}{dT} [TB(T)] + \left(\frac{n}{V}\right)^2 \frac{d}{dT} [TC(T)] + \dots \right\}$$

برای آنکه نحوهٔ بستگی S به T را به دست آوریم به یک فرمول تجربی برای C_v (یعنی ظرفیت گاز برای ذخیره کردن انرژی به صورت حرکات گرمایی) احتیاج داریم. در گازها مقدار قابل ملاحظه‌ای انرژی گرمایی به صورت انرژی جنبشی انتقالی مولکولهاست. این انرژی در یک گاز کامل ذرات نقطه‌ای جملهٔ $(3/2)nR$ (۷.۴)، را به وجود می‌آورد. در یک گاز حقیقی، انرژی می‌تواند به صورت‌های دیگر ذخیره شود، مثلاً در حرکات دورانی و ارتعاشی مولکولها و حتی در برانگیختگی الکترونی آنها. مجموع این انرژیها جمله‌ای به ظرفیت گرمایی اضافه می‌کند که آن را به $C_i(T)$ نشان می‌دهیم و ظرفیت گرمایی داخلی می‌نامیم. آزمایش نشان می‌دهد که $C_i(T)$ تابعی صعودی و یکنواخت از T است. بنابراین

$$(\partial S / \partial T)_v = (3nR / 2T) + (1/T)C_i(T)$$

با انتگرالگیری از دو مشتق جزئی فوق و سپس تلفیق آنها، آنتروپی گاز حقیقی بر حسب T و V به دست می‌آید. برای گاز وان دروالس

$$S = nR \ln \left(\frac{V - nb}{V_0 - nb} \right) + \frac{3}{2} nR \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \int_{T_0}^T [C_i(T)/T] dT + S_0 \quad (16.6)$$

که می‌توان آن را با معادلهٔ (۱۳.۶) گاز کامل مقایسه کرد. افزایش لگاریتمی S با V و T با زهم حاکی از این است که S عمدتاً به این متغیرها بستگی دارد. ولی ظرفیت گرمایی داخلی جمله‌ای بر آنتروپی افزوده است که در دماهای زیاد ممکن است بزرگ باشد، زیرا C_i معمولاً سریعتر از T بزرگ می‌شود.

در بیشتر موارد، اندازه‌گیری تجربی مقادیر ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، C_p ، را در اختیار ما قرار می‌دهند، نه C_v را. در این موارد می‌توان معادلات (۶.۴) و (۱۲.۶) را به کار برد و تفاضل میان C_p و C_v را بر حسب مشتق‌های جزئی، که از معادلهٔ حالت به دست می‌آیند، بیان کرد

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -T \frac{(\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T} \\ &= -T \frac{(\partial V / \partial T)_P^2}{(\partial V / \partial P)_T} \end{aligned} \quad (17.6)$$

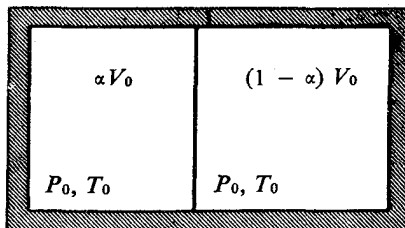
برای به دست آوردن صورت‌های دوم و سوم طرف راست معادله از روابط (۹.۳) استفاده شده است. از روابط بالا C_p بر حسب C_v به دست می‌آید.

آنتروپی اختلاط

به عنوان آخرین مثال، و به منظور نشان دادن ارتباط میان آنتروپی و بی‌نظمی، ثابت می‌کنیم که مخلوط کردن دو گاز، آنتروپی مجموع را زیاد می‌کند. بدو، مطابق شکل (۳.۶)، αn مول گاز نوع ۱ (مثلاً هلیوم) در حجم αV ، دمای T_0 ، و فشار $P_0 = \alpha nRT_0 / \alpha V$ در یک طرف دیواره جداکننده، $(1 - \alpha)n$ مول گاز نوع ۲ (مثلاً نیتروژن) در حجم $(1 - \alpha)V$ در طرف دیگر دیواره، با همان دما و فشار وجود دارد. تمام دستگاه در ظرفی صلب و غیر قابل نفوذ محصور است. دیواره را بر می‌داریم تا دو گاز خود بخود مخلوط شوند. آنتروپی، بنا بر گفته‌های قبلی، باید افزایش یابد؛ زیرا آمیختن یک تحول برگشت‌ناپذیر است. انرژی داخلی دستگاه مرکب، U ، برابر مجموع انرژی‌های داخلی دو قسمت اول خواهد بود. آنچه اتفاق افتاده این است که گاز نوع ۱ از حجم αV به V و گاز نوع ۲ از حجم $(1 - \alpha)V$ به V منبسط شده است.

وقتی می‌گوییم که فلان گاز، گاز کامل است معنیش این است که هر مولکول گاز به‌طور متوسط چنان رفتار می‌کند که انگار مولکول دیگری حضور ندارد. البته بین مولکولها برخورد صورت می‌پذیرد، ولی برخورد نسبتاً نادر است و تنها انرژی که یک مولکول، در فاصله دو برخورد دارد انرژی جنبشی انتقالی و انرژی دورانی و ارتعاشی مولکولی و غیره است. (بدون اینکه مولکول به‌خاطر حضور مولکولهای دیگر دارای انرژی پتانسیل باشد.) در این صورت، در مخلوط نیز هر گاز چنان رفتار خواهد کرد که گویی گاز دیگر حضور ندارد. هر کدام از گازها انرژی خود، فشار جزئی خود، و آنتروپی خود را خواهد داشت بی‌آنکه از حضور گاز دیگر متأثر شود. البته در گازهای حقیقی هر یک از کمیات فوق، به‌خاطر وجود گاز دیگر، کمی تغییر خواهد کرد. ولی در گازهایی نظیر هلیوم و نیتروژن، این تغییرات در دماهای متعارف کوچک است.

در مخلوط دو گاز کامل، آنتروپی مخلوط باید مجموع آنتروپیهای جداگانه دو گاز باشد. انرژیهای داخلی بر اثر آمیختن تغییر نمی‌کند، بنابراین می‌توان از $(\partial S / \partial V)_U$ انتگرال گرفت و تغییرات هر یک از آنتروپیها را بر اثر انبساط حجم پیدا کرد. چون $dU = TdS - PdV$ پس $(\partial S / \partial V)_U = P/T$ که برای گاز کامل برابر (nR/V)



شکل ۳.۶ دستگاه نشان‌دهنده آمیختن خود بخود دو گاز مختلف.

است. بنا بر این افزایش آنتروپی گاز اول برابر است با

$$\alpha nR \int_{\alpha V_0}^{V_0} dV/V = \alpha nR \ln(V_0/\alpha V_0) = \alpha nR \ln(1/\alpha)$$

و افزایش آنتروپی کل دو گاز بر اثر آمیختن که آنتروپی اختلاط نامیده می شود برابر است با

$$\Delta S = nR \{ \alpha \ln(1/\alpha) + (1-\alpha) \ln[1/(1-\alpha)] \} \quad (18.6)$$

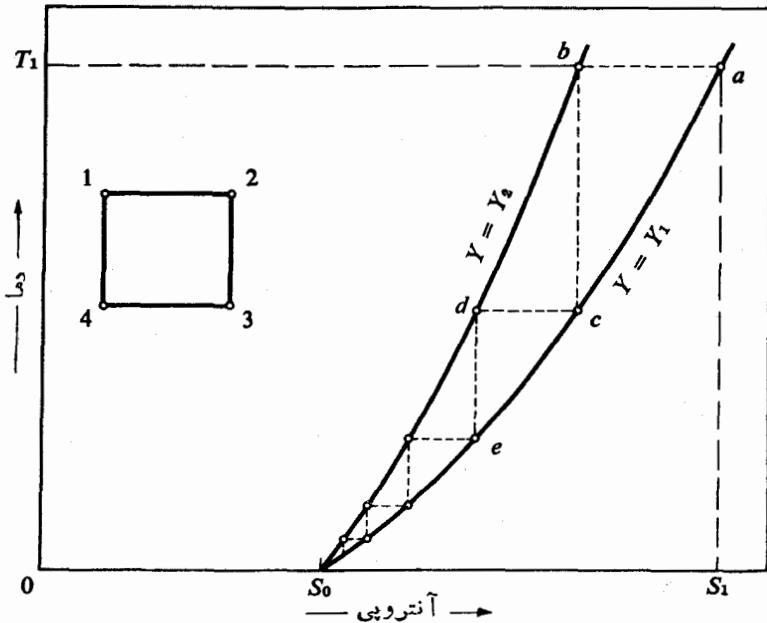
که وقتی $0 < \alpha < 1$ باشد، مثبت است. این کمیت به ازای $\alpha = 1/2$ ، یعنی وقتی که مولهای برابری از دو گاز مخلوط شده باشند، بیشترین مقدار را دارد. یادآوری می شود که برای گازهای کامل، P و T حالت نهایی همان P و T حالت اولیه است. در اختلاط گازهای غیر کامل، P و T تا اندازه ای تغییر می کنند (چرا؟).

وقتی که دو گاز متفاوت با هم مخلوط شوند، انتظار می رود که آنتروپی زیاد شود. اگر گازها یکی باشند، چطور؟ آیا برداشتن دیواره ای که حجم را به دو قسمت می کند و هر قسمت آن حاوی یک نوع گاز است، آنتروپی را تغییر می دهد؟ قدر مسلم با بودن دیواره، حرکت یک مولکول در یک طرف محدودتر از وقتی است که دیواره نباشد، اما تفاوت حاصل، از نظر ماکروسکوپی، محسوس نیست. آیا گذاشتن مجدد دیواره، از آنتروپی می کاهد؟ حل این معما را (که باطلنمای گیبس نامیده می شود) باید تا بررسی مکانیک آماری (صفحه ۳۲۷) به تعویق افکند.

قانون سوم ترمودینامیک

برای تجسم تحولاتی که در چرخه کارنو روی می دهد رسم نموداری بر صفحه TS ، روش مفیدی است. اگر متغیرهای افزایشی X و نسا افزایشی Y و نیز S و T در چرخه دخالت داشته باشند، می توان T و S را متغیرهای مستقل شمرد و X و Y را تابع آنها دانست. منحنی چرخه کارنو در صفحه TS ، یک مربع مستطیل است که در آن اضلاع افقی، مانند معرف تحولات بی درروی برگشت پذیرند. گرمايي که در يك چرخه به کار تبدیل می شود برابر با مساحت مربع مستطیل است. اما، چنانکه در فصل ۴ تعریف شد، تحولی که در آن dQ صفر باشد، بی دررو است. تحولی که در آن dS صفر باشد به معنای دقیق کلمه تک-آنتروپی است. چون فقط در تحولات برگشت پذیر $(dS = dQ/T)$ ، پس تحولات بی دررو وقتی تک-آنتروپی خواهند بود که برگشت پذیر باشند.

صفحه TS برای تجسم وقایع زیرهم مفید است: سرد کردن يك جسم تا صفر مطلق، از طریق کم و زیاد کردن یکی از متغیرهای مکانیکی (مثلاً Y) و ایجاد تحولات بی دررو و تکدام به تناوب. از نقطه a در شکل (۴.۶) شروع می کنیم که در آن مقدار متغیر نسا افزایشی، Y_1 و مقدار دما T_1 است. جسم را در تماس گرمایی با انبار گرمایی به دمای T_1 می گذاریم و Y را به طور شبه ایستا از Y_1 به Y_2 تغییر می دهیم. جهت تغییرات به نحوی است که



شکل ۴.۶ تحولات تکدما و تک-آنترپوی در صفحه TS .

انبار گرما جذب می کند و آنترپوی جسم کم می شود تا دستگاه به نقطه b در نمودار برسد. سپس جسم را از نظر گرمایی از محیط مجزا می کنیم و Y را به طور برگشت پذیر چنان تغییر می دهیم که دوباره از Y_2 به Y_1 برسد. این تحول بی دررو که با خط چین $b-c$ نموده شده است از دمای جسم می کاهد مشروط بر اینکه تحول تکدمای $a-b$ آنترپوی را کم کرده باشد. برای اثبات مطلب از معادله (۹.۳) استفاده می کنیم و نشان می دهیم که

$$(\partial S / \partial T)_Y = (C_Y / T) = -[(\partial Y / \partial T)_S / (\partial Y / \partial S)_T]$$

و

$$(\partial T / \partial Y)_S = -(T / C_Y)(\partial S / \partial Y)_T$$

کمیت (C_Y / T) مثبت است. بنا بر این اگر کاهش Y سبب کاهش S شود افزایش Y به کاهش T خواهد انجامید (یا برعکس) (به صفحه ۹۶ نیز مراجعه شود).

سپس از راه تحول تکدمای دیگری از c به d می رویم. مقدار Y از Y_1 به Y_2 تغییر می کند و سبب کاهش بیشتر آنترپوی می شود. بار دیگر از راه یک تحول بی درروی دیگر $d-e$ و تغییر Y از Y_2 به Y_1 ، و برعکس، دما را کاهش می دهیم والی آخر. در هر دو گام متوالی دما و آنترپوی کم می شود. سؤالی که پیش می آید این است که آیا می توان با تعدادی متناهی از این گامها به صفر مطلق رسید؟ جواب باز یکی از آن جوابهای منفی عامی است که با آزمایشی ساده و قاطع نمی توان آن را محقق ساخت. عملاً در تمام

مواردی که تاکنون آزمایش شده، دیده شده است که هر چه به صفر مطلق نزدیکتر شویم، پیشروی مشکندر می شود. به طوری که پیشتر هم گفته شد به نظر می رسد که رسیدن از $1K$ به $10K$ به همان اندازه مشکل است که رسیدن از $10K$ به $1K$ و یا از $100K$ به $10K$. ظرفیتهای گرمایی، با نزدیک شدن T به صفر، به سمت صفر میل می کنند. از این گفته ممکن است چنین استنباط شود که کاستن دما در دماهای کم باید آسانتر باشد. زیرا گرمای کمتری باید از جسم گرفته شود تا دمایش به اندازه معینی کم شود. ولی مشکلات فزاینده گرمای گرفتن در دماهای کم، به مراتب بیشتر از آن است که کوچک بودن ظرفیت گرمایی جبران کند. چنین به نظر می رسد که تمام متغیرهای فیزیکی که در دماهای کم در اختیار ما هستند با میل T به سمت صفر، کارایی خود را از دست می دهند.

بنابراین ملاحظات بود که نرنست^۱ و سپس فاولر^۲ چاره را در این دیدند که قانون سوم ترمودینامیک را به صراحت بیان کنند. یکی از صورتهای بیان قانون سوم این است که نمی توان با گامهایی به تعداد متناهی، خواه برگشت پذیر خواه برگشت ناپذیر، به دمای صفر کلون رسید. با نگاهی به شکل ۴.۶ دیده می شود که معنی گفته بالا این است که منحنیهای $T(S)$ مربوط به $Y=Y_1$ و $Y=Y_2$ (که گامهای کاهش دهنده دما بین آنها برداشته شده است)، با نزدیک شدن به محور S به هم نزدیکتر می شوند و در $T=0$ به هم می رسند. به این ترتیب در حوالی $T=0$ گامها متوالیاً کوتاهتر و در حد، بینهایت کوچک می شوند، به طوری که برای رسیدن به $T=0$ ، بینهایت گام لازم می آید. منحنیهای حالت کلی شکل ۴.۶ را با منحنیهای شکل ۳.۲۵ برای آنتروپی مغناطش مقایسه کنید.

به این ترتیب می بینیم که صورت دیگر بیان قانون سوم ترمودینامیک چنین است: تغییر آنتروپی ناشی از یک تحول برگشت پذیر تکدما، وقتی دمای ترمودینامیکی به صفر، نزدیک شود به سمت صفر میل می کند. در صفر مطلق، آنتروپی مستقل از اکثر متغیرهای ترمودینامیکی است. بنابراین ظرفیت گرمایی، $T(\partial S/\partial T)$ ، در $T=0$ به سمت صفر میل می کند. صورت مؤکدتر قانون سوم را نخستین بار پلانک بیان کرد، گرچه معمولاً فرضیه نرنست نامیده می شود: آنتروپی هر دستگاه متعادل در صفر مطلق برابر صفر است (یعنی S_0 در شکل ۴.۶ مساوی صفر است) صورتهای دیگر این قانون، پیامدهای لازم حکم فوقاند ولی عکس این گفته، صحیح نیست.

وقتی به بررسی مکانیک آماری پردازیم، به شواهدی دست خواهیم یافت که منشأشان ساختمان اتمی و نظریه کوانتومی است و این رفتار را توضیح می دهند. آنتروپی اندازه و معیار بی نظمی است (فصل ۱۷ را ببینید) و بی نظمی در صفر مطلق، کمترین است؛ در حقیقت بلورهای کامل، در صفر مطلق از نظم کامل برخوردارند، پس آنتروپی باید صفر باشد. فهم قانون سوم از این دیدگاه دشوار نیست.



دستگاههای ترمودینامیکی ساده

سازواره نظری ترمودینامیک را بنا نهاده‌ایم. حال باید نخست با روشهای کاد آن آشنا شد و سپس بعضی از موقیتهای آن را در پیش‌بینی خواص گرمایی ماده و ارتباط دادن آنها به یکدیگر، بررسی کرد. در این فصل خواص چند دستگاه ساده را به دست خواهیم آورد تا در استفاده از مفاهیم و معادلات ترمودینامیک، وقتی که شرایط چندان پیچیده نیست، مهاوتی حاصل شود. در فصل بعد به نظریه عمومی بازمی‌گردیم و آن را به صورت کلیتری می‌نویسیم که قابل اطلاق به دستگاههای پیچیده تر هم باشد.

آزمایش ژول

نخست به رفتار آشنای يك گاز همگن می‌پردازیم. در فصل گذشته نشان دادیم که انرژی داخلی يك گاز کامل، تابع V نیست. اگر این انرژی، صرفاً انرژی جنبشی حرکت مولکولها باشد، نزدیک یا دور بودن مولکولها از هم اهمیتی ندارد، و انرژی کل آنها در هر حال یکی خواهد بود: تنها در صورتی که نیروی قابل ملاحظه‌ای میان مولکولها در کار باشد، انرژی داخلی به فاصله متوسط بین مولکولها، یعنی به V ، بستگی خواهد داشت.

گازهای واقعی چقدر به این حد مستقل بودن U از V ، نزدیک می‌شوند؟ ژول، برای پاسخ دادن به این سؤال آزمایشی پیشنهاد کرد که در آن مقدار $(\partial U / \partial V)_T$ برای يك گاز حقیقی اندازه گرفته می‌شد بنا بر معادلات (۹.۰۳)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{(\partial U/\partial V)_T}{(\partial U/\partial T)_V}$$

پس

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \quad (۱۰.۷)$$

بنابراین تغییر دمای یک گاز نسبت به حجم را در U ثابت، می‌توان اندازه گرفت و تغییر U نسبت به حجم را در دمای ثابت به دست آورد که معیار کامل بودن گاز است. برای آنکه U در ضمن یک تحول ثابت بماند می‌توان دستگاه را کاملاً مجزا کرد و dQ و dW را در این تحول برابر صفر نگه داشت. روش ژول برای انجام این کار در شکل ۲.۶ نشان داده شده است. گازی به دمای T_0 ، در حجم V_0 محصور است؛ به آن فرصت می‌دهیم که در حجم خالی $V_1 - V_0$ آزادانه انبساط یابد به طوری که وقتی دوباره تعادل برقرار می‌شود گاز حجم V_1 را اشغال کرده باشد. اگر دستگاه از نظر گرمایی عایق بندی شده باشد، هیچ گرمایی از آن خارج و یا به آن داخل نمی‌شود. کاری هم بردستگاه، یا به وسیله دستگاه، انجام نمی‌گیرد. بنابراین دستگاه نه انرژی از دست می‌دهد و نه به دست می‌آورد. وقتی که دستگاه مجدداً به تعادل می‌رسد، انرژی داخلش باید همان مقدار اولیه U باشد.

البته انبساط خودبخودی یک گاز تحولی برگشت‌ناپذیر است و جزئیات آن را نمی‌توان از طریق محاسبات ترمودینامیکی دنبال کرد. با این حال دمای T ، یک متغیر حالت است و تغییر آن، از حالت تعادل اولیه به حالت تعادل نهایی، را می‌توان با گرفتن انتگرال از مشتق T نسبت به V در U ثابت محاسبه کرد. معادله (۱۰.۷) نشان می‌دهد که اگر U تابع V نباشد (که در گازهای کامل چنین است) انبساط آزاد موجب تغییر دمای گاز نخواهد شد. اندازه گیری دقیق نشان می‌دهد که دمای گازهای واقعی در یک انبساط آزاد، اندکی کاهش می‌یابد. در گازهای تک اتمی، کمیت $n(\partial T/\partial V)_U$ (که ضریب ژول نامیده می‌شود) کمتر از 1000 kmol/m^3 است.

در مورد گازهایی که ظرفیت حرارتی و معادله حالتشان معلوم است، ضریب ژول را می‌توان محاسبه کرد؛ برای محاسبه $(\partial U/\partial V)_T$ از معادله (۱۰.۶) استفاده می‌کنیم و به کمک معادله (۱۰.۷) $(\partial T/\partial V)_U$ را به دست می‌آوریم.

برای گازی که از معادله وان در والس (۴.۳)، تبعیت می‌کند و ظرفیت گرماییش، C_v ، مستقل از V است داریم

$$P - \left(T \frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = -\frac{an^2}{V^2}$$

پس

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{-an^2}{V^2 C_v(T)}$$

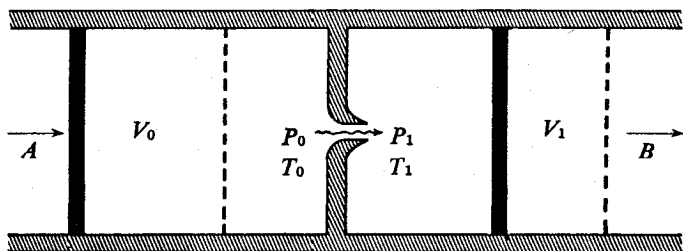
این کمیت کوچک است، زیرا a در بیشتر گازها، کوچک است. بنا بر این تغییر دما اندک خواهد بود و C_p را می توان در دامنه محدود دماهای مورد نظر ثابت شمرد؛ در این حالت، تغییر دمای کلی که از انبساط آزاد حاصل شده، عبارت است از

$$T_1 - T_0 \approx -\frac{an^2}{C_p} \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V_1} \right)$$

از این رابطه تغییر اندک دمای یک گاز وان در والس، وقتی در U ثابت منبسط می شود، به دست می آید. چون $V_1 > V_0$ دما در این تحول کم می شود ولی مقدار این کاهش، اندک است. در ضمن انبساط، مقدار کمی از انرژی جنبشی مولکولی بایستی صرف انجام کار علیه نیروهای کوچک جاذبه میان مولکولها شود. با استفاده از معادله ویرال (۵.۳)، می توان $(\partial U/\partial V)_T$ را با تقریب بهتری به دست آورد.

آزمایش ژول-تامسون

تعیین مقدار دقیق $(\partial U/\partial V)_T$ برای یک گاز از طریق آزمایش ژول، دشوار است. کاهش دما خیلی کم است و تأمین انرژی گرمایی لازم در حین انبساط آزاد، کاری است دشوار. ظرفیت گرمایی دیواره های ظرف معمولاً بزرگتر از ظرفیت گرمایی خود گاز است. بنا بر این ژول و تامسون، تحول پیوسته ای را تدبیر کردند که نسبت به از دست دادن مقدار کمی گرما حساسیت کمتری داشت و در عین حال اندازه گیری دقیق را میسر می ساخت. شکل (۱۰۷) طرح اساسی این آزمایش را نشان می دهد. پیستونهای متحرک A و B گاز را از منفذ N عبور می دهند تا اختلاف فشار ثابتی بین دو طرف منفذ برقرار شود (می توان از تلمبه هایی با سرعت کار مناسب هم استفاده کرد). فشار و دمای گاز، در طرفی که فشار بیشتر است، برابر P_0 و T_0 است؛ گاز پس از عبور از منفذ در فشار P_1 و دمای T_1 به تعادل می رسد. n مول گاز را که از منفذ عبور می کند دنبال می کنیم. نخست در حالت تعادل



شکل ۱۰۷ آزمایش ژول-تامسون.

۵، با P_0 و T_0 ، است و سرانجام به حالت تعادل ۱ با P_1 و T_1 می‌رسد. جزئیات تغییر را نمی‌توان دنبال کرد زیرا تحول برگشت‌ناپذیر است، اما می‌توان مسیری برگشت‌پذیر بین ۵ و ۱ تعبیه کرد [یا به معادله (۵.۶) فرصت داد تا مسیری برگشت‌پذیر برایمان پیدا کند] که محاسبه تفاوت میان حالت‌های ۵ و ۱ را ممکن سازد (رک صفحه ۶۳). مخصوصاً می‌توان تفاضل دمای $T_1 - T_0$ را حساب کرد و با تفاضل اندازه‌گیری شده سنجید.

این تحول با انبساط آزاد فرق دارد، زیرا انرژی U در آن ثابت نمی‌ماند. بیستون A ، کار $P_0 V_0$ را انجام داده و گاز را از منفذ‌گذرانده است؛ و با عبور کامل n مول گاز از منفذ، کاری برابر $P_1 V_1$ بر بیستون B انجام گرفته است. پس تفاوت میان انرژی‌های داخلی n مول در حالت‌های ۵ و ۱ برابر است با $P_0 V_0 - P_1 V_1 = U_1 - U_0$. در این تحول به جای آنکه U ثابت مانده باشد کمیت

$$H = U + PV \quad (2.7)$$

در حالت‌های ۵ و ۱ یکی بوده است. این کمیت که انتالپی نامیده می‌شود، یک متغیر حالت افزایشی است.

آزمایشی که تفاضل $T_1 - T_0$ را اندازه می‌گیرد، اگر همه اجزاء دستگاه شکل (۱.۷) از نظر گرمایی عایق‌بندی شده باشند، آزمایش اندازه‌گیری تفاضل $T_1 - T_0$ به آزمایش ژول-تامسون موسوم است. تغییرات دما با فشار در H ثابت، $(\partial T / \partial P)_H$ ، ضریب ژول-تامسون گاز نامیده می‌شود. آزمایش نشان می‌دهد که دمای گازهای حقیقی، در دماهای زیاد، اندکی افزایش می‌یابد؛ در دماهای کم، T_1 اندکی کمتر از T_0 است. دمایی که در آن $(\partial T / \partial P)_H = 0$ است نقطه وارونی ژول-تامسون نامیده می‌شود. در عمل برای رسیدن به دمای کم از تحولات پیوسته‌ای استفاده می‌شود که در آنها گازی که دمای کمتری از نقطه وارونی است از منفذ عبور داده می‌شود تا دمای کاهش یابد. برای سرد کردن n مول گاز کاری برابر $P_0 V_0 - P_1 V_1$ مصرف می‌شود، بنا بر این اصل کلاؤسیوس نقض نمی‌شود.

برای محاسبه ضریب ژول-تامسون، عملیاتی روی معادله H یا دیفرانسیل آن

$$dH = dU + P dV + V dP = T dS + V dP \quad (3.7)$$

انجام می‌دهیم. این عملیات شبیه کارهایی است که با معادله (۵.۶) کردیم و معادله (۱۰.۶) را به دست آوردیم. نخست متذکر می‌شویم که برای دستگاهی در فشار ثابت، تغییر گرمای $T dS$ مساوی dH است، در نتیجه C_p ، ظرفیت گرمایی دستگاه در فشار ثابت، برخلاف معادله (۴.۴)، برابر $(\partial H / \partial T)_P$ است. همان‌طور که انرژی داخلی U ، را می‌توان محتوای گرمایی یک دستگاه در حجم ثابت نامید، انتالپی H را نیز می‌توان محتوای گرمایی در فشار ثابت خواند.

اینک با معادله (۳.۷) همان کارهایی را می‌کنیم که با $dU = T dS - P dV$ کردیم.

نتیجه چنین است

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right] = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (۴۰۷)$$

که نظیر فرمولهای مقدم بر معادلات (۱۰.۶) است؛ و نیز

$$(\partial C_P / \partial P)_T = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_P$$

از این رابطه می توان ضریب ژول-تامسون و تغییر آنتروپی در این تحول را محاسبه کرد

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = - \frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P} = - \frac{1}{C_P} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = - \frac{V}{T} \quad (۵۰۷)$$

برای يك گاز كامل، $V = T(\partial V / \partial T)_P$ ؛ پس، $(\partial H / \partial P)_T = 0$ و ضریب ژول-تامسون $(\partial T / \partial P)_H$ هم مساوی صفر است. راندن گاز از منفذ، هیچ تغییری در دما پدید نمی آورد. تغییر آنتروپی يك گاز كامل در این تحول برابر است با انتگرال $-V/T = nR/P$ نسبت به P

$$\Delta S = nR \ln(P_0 / P_1) \quad (۶۰۷)$$

چون $P_0 > P_1$ ، این رابطه، چنانکه باید، حاکی از افزایش آنتروپی است. برای گازی که از معادله وان دروالس تبعیت می کند می توان $(\partial V / \partial T)_P$ را با گرفتن مشتق از معادله حالت و انجام عملیاتی چند به دست آورد

$$(V - nb) dP + \left[\frac{nRT}{V - nb} - \frac{\gamma an^2}{V^2} (V - nb) \right] dV = nR dT$$

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = (V - nb) \left[1 - \frac{\gamma an}{V^2} \frac{(V - nb)^2}{RT} \right]^{-1}$$

$$\simeq (V - nb) \left(1 + \frac{\gamma an}{RTV} \right)$$

چون a و b کمیات کوچکی هستند نتیجه می شود

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \simeq \frac{1}{C_P} \left(\frac{\gamma an}{RT} - nb \right)$$

به همین دلیل، T و در نتیجه C_p ، در این تحول چندان تغییر نمی کند و می توان نوشت

$$T_1 - T_0 \approx \frac{nb}{C_p} \left(1 - \frac{\gamma a}{RT_0 b}\right) (P_0 - P_1)$$

$P_0 > P_1$ ، پس رابطه بالا وقتی $\gamma a/Rb > T_0$ ، افزایش دما و اگر $\gamma a/Rb < T_0$ کاهش آن را در آزمایش ژول-تامسون پیش بینی می کند؛ دمای وارونی به تقریب برابر با $\gamma a/Rb$ است. این تقریب، تقریب چندان خوبی بشمار نمی رود زیرا فرمول وان دروالس معادله حالت خیلی دقیقی برای گازهای حقیقی نیست.

افزایش آنتروپی را در این تحول می توان با همان تقریب بالا محاسبه کرد

$$\Delta S \approx nR \ln \left(\frac{P_0}{P_1}\right) - \frac{nb}{T_0} (P_0 - P_1) \left(1 - \frac{a}{RT_0 b}\right) \quad (۷.۷)$$

بدینست که این مقدار با افزایش آنتروپی گاز کامل، معادله (۶.۷)، مقایسه شود.

تابش جسم سیاه

اینک به دستگاهی می پردازیم که از نوعی کاملاً متفاوت است و اشعه جسم سیاه نام دارد، و آن اشعه الکترومغناطیسی در تعادل با دیواره های محفظه ای به دمای T است. این اشعه را در کوره ای که دمای دیواره های ثابت است، می توان یافت. اشعه جسم سیاه، تابشی است شامل همه بسامدها که در همه جهات انتشار می یابد. بخشی از آن پیوسته به وسیله دیواره های کوره جذب می شود ولی ارتعاشات اتمهای دیواره آن را متقابلاً جبران می کند. اشعه جسم سیاه، دستگاهی است از نوع به خصوص با ویژگیهای به خصوص.

نخست آنکه چگالی انرژی آن، e ، یعنی مقدار متوسط $(1/2) \mathcal{E} \cdot \mathcal{D} + (1/2) \mathcal{H} \cdot \mathcal{B}$ به دما بستگی دارد ولی مستقل از حجم محفظه است. اگر حجم داخل کوره زیاد شود، دیواره ها اشعه بیشتری تولید می کنند به نحوی که چگالی انرژی e ثابت می ماند. بنابراین انرژی الکترومغناطیسی کل داخل محفظه، $V e(T)$ ، متناسب با حجم است؛ و این کاملاً برخلاف گاز کامل است که در آن U در دمای معین، ثابت و مستقل از حجم است. اگر حجم محفظه گاز افزایش یابد چگالی اتمها و در نتیجه چگالی انرژی، کاهش پیدا می کند. در مورد اشعه جسم سیاه، اگر حجم زیاد شود، اشعه بیشتری ایجاد می شود و چگالی ثابت می ماند. البته اشعه را می توان گازی متشکل از فوتونها دانست که هر کدام انرژی خود را دارند، ولی میان فوتونها و اتمها تفاوتی وجود دارد. ایجاد فوتونهای بیشتری که فضای افزوده شده را پر کنند امکانپذیر است. ایجاد اتمها خیلی دشوارتر است.

دوم آنکه فشار تابش، یعنی نیرویی که بر واحد مساحت دیواره های ظرف وارد می آید، متناسب با چگالی انرژی است. از این لحاظ، اشعه جسم سیاه به گاز کامل اتمهای نقطه ای شباهت دارد، اما ضریب تناسبش فرق می کند. در مورد گاز [رک معادله (۴.۲)] $e = (2/3) [N \langle K \cdot E \rangle] / V$ انتقالی، که در آن e انرژی موجود در واحد حجم

است. در مورد اشعه، فشار برابر است با $e(1/3)$. اختلاف از آنجا ناشی می‌شود که انرژی جنبشی يك اتم، $(1/2)mv^2$ ، نصف اندازه حرکت اتم در سرعت آن است. اندازه حرکت فوتونی به انرژی $h\omega$ برابر $h\omega/c$ است که در آن c سرعت فوتون و $\omega/2\pi$ فرکانس آن و $h = 2\pi\hbar$ ثابت پلانک است. بنابراین انرژی فوتون برابر است با حاصلضرب سرعت در اندازه حرکت و نه نصف این حاصلضرب. فشار با اندازه حرکت متناسب است، پس در مورد گاز فوتونی $e = 3P$ و برای گاز اتمی $e = (3/2)P$.

برای محاسبه U ، S ، و P به صورت توابعی از T و V ، بار دیگر از رابطه اساسی $dU = TdS - PdV$ شروع می‌کنیم و عبارتهای مناسب $U = Ve(T)$ و $P = (1/3)e(T)$ را در آن می‌گذاریم

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = dU + PdV$$

$$= V\left(\frac{de}{dT}\right)dT + e dV + \frac{1}{3}e dV$$

یا

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{T}\left(\frac{de}{dT}\right) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3}\frac{e}{T}$$

با استفاده از معادله (۱۰.۳)، معادله دیفرانسیل $e(T)$ به دست می‌آید

$$\frac{1}{T}\left(\frac{de}{dT}\right) = \frac{4}{3}\frac{1}{T}\left(\frac{de}{dT}\right) - \frac{4}{3}\frac{e}{T^2}$$

یا

$$\frac{de}{dT} = \frac{4}{3}\frac{e}{T}$$

که جوابی به صورت $e(T) = aT^4$ دارد. بنا بر این

$$U = aVT^4 \quad P = \frac{1}{3}aT^4 \quad S = \frac{4}{3}aT^3V \quad (10.7)$$

معادله چگالی انرژی اشعه جسم سیاه را قانون استفان و ثابت a را ثابت استفان نامند. در مکانیک آماری [رک فصل ۲۵ را ببینید] مقدار این ثابت برحسب ثابتهای اتمی تعیین می‌شود.

انرژی اشعه جسم سیاه با افزایش دما، به سرعت زیاد می‌شود. دمای متعارفی (70°F) در حدود 300 K است. چگالی انرژی اشعه جسم سیاه در دمای آب جوش (373 K)، $(1/2)$ برابر و در دمای سرخ تیره (920 K)، یکمصد برابر مقدار آن در دمای متعارفی

است. در دماهای موجود در سطح زمین، فشار تابش نسبت به فشارهای معمولی گازها، ناچیز است. ولی این فشار در دمای مرکز خورشید، ($10^7 K$) وزن بیش از نیمی از جرم آن را تاب می آورد.

نگاهی به معادله (۵.۶)، $U = ST - PV + \mu n$ ، نشان می دهد که پتانسیل شیمیایی اشعه جسم سیاه صفر است:

$$\mu = (1/n)(U - ST + PV) = (1/n)(aVT^4 - \frac{4}{3}aVT^4 + \frac{1}{3}aVT^4) = 0$$

که مربوط است به اینکه گاز فوتونی تعداد ذرات خود را آزادانه به نحوی تنظیم می کند که چگالی انرژی ثابت می ماند (رک صفحه ۸۲). از این نظر نیز گاز فوتونی گاز مخصوصی است.

گاز پارامغناطیسی

برای نشان دادن پیچیدگیهای بیشتری که در تحلیل دستگاههایی با سه متغیر مستقل بروز می کنند، رفتار یک گاز کامل پارامغناطیسی را بررسی می کنیم. در اینجا دو معادله حالت داریم که عبارت اند از $P = nRT/V$ و $\mathcal{H} = T\mathcal{M}/nD$. ظرفیت گرمایی در V و \mathcal{M} ثابت، ثابت است. برای یک گاز تک اتمی $C_{V,\mathcal{M}} = (3/2)nR$. معادله بنیادی عبارت است از

$$dU = TdS - PdV + \mathcal{H}d\mathcal{M}$$

باید از سه متغیر مستقل استفاده کرد؛ نخست T ، V ، و \mathcal{M} را به کار می بریم. به کمک روشهایی که با آنها آشنا مییم، روابط زیر را به دست می آوریم

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mathcal{M}} = \frac{3}{2}nR = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\mathcal{M}}$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mathcal{M}} = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\mathcal{M}} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (9.7)$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}}\right)_{TV} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right)_{TV} - \mathcal{H} = -T\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}}$$

از محاسباتی دیگر نتیجه می شود

$$(\partial U / \partial V)_{T,\mathcal{M}} = (\partial U / \partial \mathcal{M})_{TV} = 0$$

$$C_{P,\mathcal{M}} = C_{V,\mathcal{M}} + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \mathcal{H}\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} = \frac{5}{2}nR + (\mathcal{M}^2/nD)$$

چون از مشتقات جزئی U و S انتگرال بگیریم، رابطه زیر به دست می آید

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad S = nR \ln \left[\frac{V}{V_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] - \frac{\mathcal{M}^2}{2nD} + S_0 \quad (10.7)$$

«متغیرهای طبیعی» که U برحسب آنها بیان می‌شود S ، V ، و \mathcal{M} اند نه T ، V ، و \mathcal{M} . به این منظور T را برحسب S ، V ، و \mathcal{M} می‌نویسیم و رابطه

$$U = nRT_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S - S_0}{nR} + \frac{\mathcal{M}^2}{2n^2RD} \right) \quad (11.7)$$

به دست می‌آید [رک معادله (۱۵۰۱۶)].

اندازه‌گیری متغیرهای افزایشی S ، V ، و \mathcal{M} دشوارتر از متغیرهای ناافزایشی

$$P = -(\partial U / \partial V)_{S, \mathcal{M}} \quad T = (\partial U / \partial S)_{V, \mathcal{M}} \quad \mathcal{H} = (\partial U / \partial \mathcal{M})_{S, V}$$

است؛ اینها را می‌توان «متغیرهای تجربی» نامید. اگر معادله بنیادی برحسب این متغیرها بیان شود [مثلاً با استفاده از $PdV = -(nRT/P)dP + nRdT$] خواهیم داشت

$$T dS = \left(\frac{5}{2}nR + nD \frac{\mathcal{H}^2}{T^2} \right) dT - \frac{nRT}{P} dP - \frac{nD\mathcal{H}}{T} d\mathcal{H} \quad (12.7)$$

در تحولات تکدما dT صفر است. وقتی که فشار گاز از P_0 به P_1 و شدت میدان مغناطیسی از \mathcal{H}_0 به \mathcal{H}_1 تغییر کند، گرمایی که انبار در دمای T به‌گاز می‌دهد عبارت است از

$$\Delta Q_{0,1} = nRT \ln(P_0/P_1) + (nD/2T)(\mathcal{H}_0^2 - \mathcal{H}_1^2) \quad (13.7)$$

افزایش فشار، همانند افزایش مغناطش، سبب دفع گرما ($\Delta Q < 0$) می‌شود. در دماهای کم تغییر میدان مغناطیسی حرارت بیشتری تولید می‌کند تا تغییر فشار.

رفتار دستگاه را در يك تحول بی‌دررو می‌توان با قرار دادن $TdS = 0$ محاسبه

کرد. عامل انتگرال‌گیری، $1/T$ است و انتگرال

$$n \left(\frac{5}{2} \frac{R}{T} + D \frac{\mathcal{H}^2}{T^2} \right) dT - \frac{nD\mathcal{H}}{T^2} d\mathcal{H} - \frac{nR}{P} dP = 0$$

عبارت است از

$$\left(\frac{P_0}{P_1} \right) \left(\frac{T_1}{T_0} \right)^{5/2} \exp \left[\frac{D}{2R} \left(\frac{\mathcal{H}_0^2}{T_0^2} - \frac{\mathcal{H}_1^2}{T_1^2} \right) \right] = 1 \quad (14.7)$$

اگر میدان مغناطیسی صفر باشد ($\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_0 = 0$) گاز دستخوش تراکم بی‌درروی معمولی می‌شود و T_1 با توان دو پنجم فشار P_1 متناسب خواهد بود. اگر فشار ثابت نگه‌داشته شود، رابطه دما و میدان مغناطیسی با فرمول زیر بیان می‌شود

$$\mathcal{H}_1^2 = T_1^2 \left[(\mathcal{H}_0^2/T_0^2) + (\Delta R/D) \ln(T_1/T_0) \right] \quad (15.7)$$

هر گاه دمای اولیه به اندازه کافی کم یا میدان اولیه به قدر کفایت شدید باشد، به طوری که $(\mathcal{H}_0/T_0)^2 \gg 5R/D$ ، دمای نهایی T_1 تقریباً با شدت میدان مغناطیسی \mathcal{H}_1 متناسب خواهد بود. کاهش بی درروی \mathcal{H} ، دما را به همان نسبت کم می کند.

بالاخره می توان تحولی داشت که هم بی دررو باشد و هم تکدما، و این در صورتی است که فشار پیوسته به نحوی تنظیم شود که میدان مغناطیسی به طور بی دررو تغییر کند و دما در مقدار T_0 ثابت نگاه داشته شود (در این صورت، حجم به تناسب عکس P تغییر خواهد کرد). رابطه میان \mathcal{H}_1 و P_1 ، که T را ثابت نگاه می دارد، عبارت است از

$$P_1 = P_0 \exp \left[\frac{D}{2RT_0^2} (\mathcal{H}_0^2 - \mathcal{H}_1^2) \right] \quad (16.7)$$

با کاهش \mathcal{H}_1 ، P_1 باید به طور نمایی افزایش یابد تا T ثابت بماند. در این تحول کار مکانیکی صرف مغناطش زدایی ماده می شود.

گازهای پارامغناطیسی حقیقی، گازهای کامل نیستند و معادله حالت مغناطیسی آنها نیز دقیقاً به صورت ساده قانون کوری نیست. در این موارد سعی می شود معادلات حالتی به دست آید که در داده های تجربی صدق کند و سپس از معادله (۱۲.۷) انتگرال گرفته شود. در غیر این صورت، خواص گرمایی ماده را باید با انتگرال گیری عددی پیش بینی کرد. معادلات (۲۶.۸) و (۲۸.۸)، فرمولهای دقیقتری را برای دماهای کم، به دست می دهند.

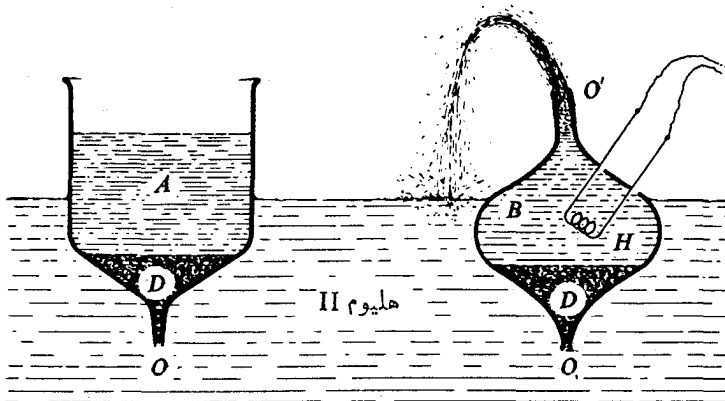
خواص هلیوم II

و بالاخره نشان می دهیم که چگونه ترمودینامیک می تواند خواص عجیب یسک جسم کاملاً غیر کلاسیک را، در صورتی که مدل گرمایی بنیادی آن معلوم باشد، بهم مربوط کند. زیرا اگر نحوه کار بست قوانین ترمودینامیک را بدانیم می توانیم آنها را هم در مورد خاصی چون هلیوم مایع به کار بریم و هم در مورد مایعات معمولی. هلیوم تنها جسمی است که در فشار جو، جامد نمی شود. این گاز در فشار یک اتمسفر، در دمای حدود 4° مطلق، به حالت مایع درمی آید. اما اگر دما با زهم کاهش یابد به جای آنکه جامد شود در دمایی کمتر از $2K$ ، به مایعی دیگر به نام هلیوم II تبدیل می شود که خواص بسیار غریبی دارد. هلیوم را می توان در فشاری در حدود 25 اتمسفر جامد کرد، اما ظاهراً در 1 اتمسفر تا صفر مطلق نیز مایع می ماند. این رفتار در شکل ۸.۹ نشان داده شده است.

برخی از خواص هلیوم II، که به تجربه مشاهده شده اند، به شرح زیر است. گرما را به قدری خوب هدایت می کند که در آن «نقاط داغ» موضعی، که در مایعات معمولی با جوشیدن همراهند، تشکیل نمی شود. هلیوم II هرگز غل نمی زند و حباب نمی سازد حتی موقعی که به سرعت تبخیر می شود. گرما چنان به سرعت در آن منتقل می شود که گویی دارای خاصیت لختی (مانند) است و خود به راحتی نوعی شاره است؛ گرما در هلیوم II می تواند حرکتی موجی پیدا کند. چسبندگی هلیوم II بسیار کم است، بخشی از شاره ظاهراً هیچ

چسبندگی ندارد. قسمتی از مایع می تواند بدون اتسلاف انرژی قابل سنجشی در اثر اصطکاک، از لوله های موئین ظریف بگذرد. ایسن بخش ناچسبیده می تواند به صورت لایه نازکی از سطح داخلی دیواره ظرف سر بازی که در آن است، به بالا خزد و سپس از سطح بیرونی ظرف به پایین چکد. وقتی ایسن بخش بسیار لغزنده از بقیه شاره جدا می شود، گرمای خود را در آن بجا می گذارد، زیرا مایع باقیمانده، درحالی که از حجمش کاسته می شود گرمتر می شود. فقط بخشی از شاره ایسن چنین لغزنده است. چسبندگی شاره در مجموع، صفر نیست ولی بسیار کم است.

شکل ۲۰۷ نشان می دهد که چگونه می توان برخی از این اثرات عجیب را به نمایش گذاشت. ظرف A با منفذ بسیار ریزی در پایین، ساخته شده است. هرگاه لایه ای پودر بسیار نرم D در آن قرار دهیم، نفوذ مایع به داخل ظرف دشوارتر می شود. ظرف را در لگنی پراز هلیوم II فرومی برند تا آنکه سطح مایع در داخل و خارج یکی شود و کل دستگاه به حال تعادل گرمایی برسد. سپس ظرف A ، مطابق شکل بالا برده می شود تا سطح مایع در داخل ظرف بالاتر از سطح آن در خارج باشد. اگر ظرف سوراخی نمی داشت، لایه نازکی از شاره از دیواره A به پایین می خزید و کم کم شاره های داخل و خارج هم سطح می شدند. اما وقتی که منفذ موئین باز باشد، سطح A به سرعت به سطح مایع بیرونی سقوط می کند و در ضمن دمای مایع داخل ظرف A به طور محسوس زیاد می شود. از طرف دیگر اگر ظرف پایتتر برده شود تا سطح داخلی پایتتر از سطح بیرونی شود، بخش «ابر شاره» مایع از بیرون به داخل می لغزد و در ضمن مایع داخل A سردتر می شود. با جریان ابر شاره به خارج ظرف A ، دمای مایع باقیمانده بالا می رود؛ افزودن مقدار بیشتری ابر شاره،



شکل ۲۰۷ وسیله ای که به کمک آن می توان اثر مکانوم-گرمایی و اثر گرما مکانیکی یا اثر فواره را نشان داد.

دمای کل را کاهش می‌دهد. این بستگی مقادیر نسبی شاره معمولی و ابرشاره به‌دمای مخلوط اثر هکانو-گرمایی نامیده می‌شود.

ظرف B در شکل ۲.۷ منفذی موئین در زیر دارد، که فقط ابرشاره را از خود عبور می‌دهد، و لوله‌ای گشادتر در بالا که هردو شاره می‌توانند از آن عبور کنند. بازهم به‌دستگاه مجال داده می‌شود که به تعادل رسد. این بار یا از راه سیم پیچ مقاومت H به مایع داخل B گرما می‌دهیم و یا با تاباندن نور بر پودر D ، که اندکی آن را گرم می‌کند. مایع از O به داخل مکیده می‌شود، ظرف به سرعت پر می‌شود و اگر ابعادش مناسب باشد به قدری مایع داخل می‌شود که از منفذ بالایی به بیرون می‌جهد و فواره‌ای از هلیوم II به وجود می‌آید. این اثر، اثر فواده نام دارد. عنوان موقرانه‌تر آن اثر گرما-هکانیکی است. اثر گرما-مکانیکی عکس اثر مکانو-گرمایی است.

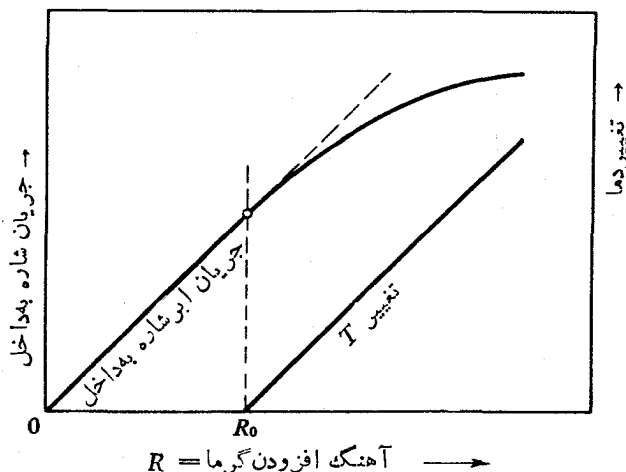
مدل دو شاره‌ای هلیوم II

این اثرها و آثار دیگری که تقریباً بحث خواهد شد، همه را می‌توان به کمک این فرض که هلیوم II مخلوطی از دو شاره است، به‌طور کمی به هم ربط داد. یکی از این دو شاره که شاره معمولی نامیده می‌شود مایعی است عادی دارای چسبندگی و ظرفیت گرمایی و خواص معمولی دیگر. شاره دیگر که ابرشاره نامیده می‌شود، چسبندگی و آنتروپی ندارد. هلیومند و هر نمونه انباشته‌ای از هلیوم II، مخلوطی است از این دو شاره. در واقع، نسبت شاره معمولی به ابرشاره را دمای مخلوط تعیین می‌کند. با زیاد شدن دما، مقدار ابرشاره از ۱۰۰ درصد (در صفر مطلق) به صفر درصد (در دمایی نزدیک به 2 K) کاهش می‌یابد؛ در این دما مایع به هلیوم I تبدیل می‌شود که هیچ خاصیت نامتعارفی ندارد. پس با افزودن گرما، ابرشاره به شاره معمولی تبدیل می‌شود. هرگاه s_n آنتروپی واحد جرم شاره معمولی باشد، برای تبدیل یک گرم ابرشاره به یک گرم شاره معمولی در دمای T ، گرمایی برابر Ts_n لازم است. پس اگر ρ_n چگالی شاره معمولی و ρ_s چگالی ابرشاره باشد به طوری که چگالی کل شاره $\rho = \rho_n + \rho_s$ ، گرمای dQ حجمی برابر dV از ابرشاره را به حجمی برابر dV از شاره معمولی تبدیل می‌کند، که

$$dQ = \rho_n Ts_n dV \quad (17.7)$$

از طرف دیگر اگر مقداری ابرشاره به حجم dV به ظرف بیفزاییم، دما به اندازه $dT = (\rho_n Ts_n / C) dV$ کم می‌شود، C ظرفیت گرمایی کل شاره است.

فرض کنید که سطح مایع را در داخل و خارج ظرف A یکی کرده‌ایم؛ سپس جریانی الکتریکی از سیم پیچی که در A قرار داده‌ایم می‌گذرانیم تا مقداری گرما، با آهنگ کنترل شده، وارد ظرف کنیم. شکل ۳.۷ نشان می‌دهد که چه اتفاقی می‌افتد. اگر آهنگ افزودن گرما از R_0 کمتر باشد، جریان ابرشاره‌ای که داخل ظرف می‌شود تا بر اثر گرمای افزوده شده به شاره معمولی تبدیل گردد، فقط به اندازه‌ای خواهد بود که مانع بالادفدن دما شود. آهنگ

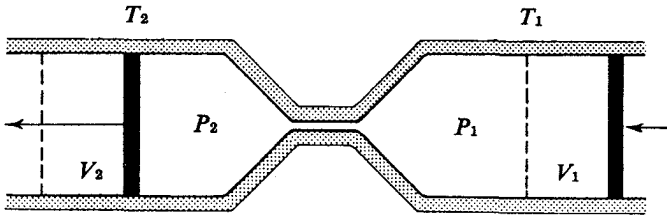


شکل ۳.۷ آهنکگ جریان ابرشاره ودما بر حسب افزایش گرما.

جریان درست به اندازه‌ای است که گرمای ایجاد شده را جذب می‌کند و چیزی برای گرم کردن مخلوط باقی نمی‌گذارد؛ نسبت شارء معمولی به ابرشاره ثابت می‌ماند. اما بدیهی است که جریان آزاد ابرشاره، حدی دارد. وقتی آهنکگ گسرها دادن از R_0 بیشتر شود، جریانی که از منفذ می‌گذرد به حدی می‌رسد که تلاطم (یا چیزی دیگر) مزاحم آن می‌شود. دما افزایش می‌یابد و آهنکگ جریان شاره، دیگر با آهنکگ گرما دادن متناسب نیست.

اگر گرمای ایجاد شده و آهنکگ جریان ابرشاره به داخل (که از روی آهنکگ افزایش سطح مایع در A اندازه‌گیری می‌شود) معلوم باشد می‌توان s_n ، تفاوت آنتروپی شارء معمولی و ابرشاره، را از روی معادله (۱۷.۷) حساب کرد. برای آنکه نشان دهیم آنتروپی ابرشاره واقعاً صفر است، C_p ، ظرفیت گرمایی هلیوم II، را به سه طریق متداول (به کمک دماسنجهایی که بر پایه اثرهای مغناطیسی مدرج شده‌اند) اندازه می‌گیریم و آنتروپی کل شاره، را با انتگرال گرفتن از $(\partial S / \partial T)_p = (C_p / T)$ به دست می‌آوریم. معلوم می‌شود که مقدار S به ازای واحد حجم، با خطای تجربی چند درصد، برابر است با $\rho_n s_n$ ، که با استفاده از معادله (۱۷.۷) سنجیده می‌شود. بنابراین ابرشاره، آنتروپی قابل سنجش ندارد.

از طرف دیگر، به طوری که اثر فواره‌ای نشان می‌دهد، ورود گرما به ظرف B سبب می‌شود که ابرشاره به داخل جریان یابد و فشار را در آنجا بالا ببرد. رابطه میان اختلاف دما و اختلاف فشار در دو سوی لوله موئین را می‌توان از راه بررسی آزمایشی نظیر آزمایش ژول-تامسون، به صورتی که در شکل ۴.۷ نشان داده شده، به دست آورد. پس از آنکه تعادل در هر دو طرف لوله موئین برقرار گردد، فشار ودما در یک طرف P_1 و T_1 و



شکل ۴۰۷ جریان برگشت پذیر ابرشاره از ناحیه‌های با دماها و شارهای متفاوت.

در طرف دیگر P_1 و T_1 است؛ آنگاه هر دو پیستون را به‌طور شبه‌ایستا حرکت می‌دهیم تا مقداری ابرشاره از یک سو به سوی دیگر برود. توجه کنید که اگر آنتروپی ابرشاره صفر نباشد این تحول برگشت پذیر نخواهد بود.

تفاضل انرژی داخلی شاره قبل و بعد از عبور، $U_2 - U_1$ ، باید برابر باشد با $P_1 V_1 - P_2 V_2$ ، تفاضل کاری که پیستونها انجام داده‌اند و کاری که بر آنها انجام شده است، به‌اضافه $T_2 S_2 - T_1 S_1$ ، تفاضل مقدار گرمایی که دیواره‌ها جذب کرده و گرمایی که پس داده‌اند تا دمای شاره از T_1 به T_2 برسد. بنابراین

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 + T_2 S_2 - T_1 S_1$$

یا به عبارت دیگر در این حرکت برگشت پذیر ابرشاره، کمیت

$$G = U + PV - TS \quad (18.7)$$

ثابت مانده است. متغیر حالت G را تابع گیبس نامند. ما خواص این تابع و کاربردهای آن را در دو فصل بعدی توضیح خواهیم داد.

اگر اختلاف فشار و دمای دو طرف لوله موئین خیلی کم باشد، شرط تغییر نکردن تابع گیبس در حین انتقال شاره معادل است با

$$dG = dU + PdV + VdP - T dS - S dT = V dP - S dT = 0$$

هرگاه S را بر حسب s_n ، آنتروپی واحد جرم شاره معمولی، و ρ_n ، چگالی شاره معمولی که ابرشاره با افزایش دما به آن تبدیل شده است به صورت $S = \rho_n s_n V$ ، بنویسیم به معادله‌ای می‌رسیم که اختلاف فشار و اختلاف دمای دو طرف لوله را به هم مربوط می‌کند:

$$dP = \rho_n s_n dT \quad \text{یا} \quad (dP/dT) = \rho_n s_n \quad (19.7)$$

این معادله ناظر بر اثر فواره است. بنابراین اندازه‌گیری فشار بر حسب دما، روش دیگری را برای اندازه‌گیری اختلاف آنتروپی میان شاره معمولی و ابرشاره در اختیار ما می‌گذارد. این دو دسته اندازه‌گیری، در حوزه دماهای قابل حصول، با یکدیگر مطابقت دارند و این خود دلیل دیگری است بر درستی مدل دوشاره‌ای.

انتشار فشار و دما به صورت موج

برای اینکه ببینیم مکانیک آماری کوانتومی چگونه ممکن است هلیوم مایع را در دماهای کم مخلوطی دوشاره‌ای بداند، باید تافصلهای ۲۵ و ۲۷ صبر کنیم. این مدل را نخستین بار تیشا^۱ پیشنهاد کرد. آزمایشهایی که بیشتر مورد بحث قرار گرفت و نیز بسیاری آزمایشهای دیگر، نشان داده‌اند که رفتار هلیوم چنان است که گویی مخلوطی است از یک شاره معمولی و یک ابرشاره به ترتیب با چگالیهای ρ_n و ρ_s و چگالی کل آن، $\rho = \rho_n + \rho_s$ ، حاصل جمع این دو چگالی است و نسبت (ρ_s/ρ_n) را دما مشخص می‌کند (یا اینکه دما را مشخص می‌کنند). ابرشاره می‌تواند بدون اصطکاک در شاره معمولی جریان یابد به طوری که دوشاره سرعتهای متفاوت داشته باشند. به هنگام بررسی حرکت موج در هلیوم II باید این نکته در نظر گرفته شود.

اگر بیستونی را که با هلیوم II در تماس است پس و پیش ببریم، حرکتهای دوشاره، همفاز خواهند بود و یک موج صوتی معمولی ایجاد خواهد شد که با افت و خیزهای فشار همراه است. اما اگر از پرده نازکی که از نظر الکتریکی هادی است یک رشته تب (پالس) جریان الکتریکی بگذرانیم و از این راه دمای آن را به طور نوسانی تغییر دهیم، دوشاره هلیوم II که با آن در تماس اند حرکاتی ناهمفاز با یکدیگر خواهند داشت. وقتی که پرده گرمتر است، ابرشاره به سمت آن می‌رود، و وقتی که سردتر است از آن دور می‌شود؛ حرکت شاره معمولی در جهت خلاف است. چگالی کل تغییر نمی‌کند، فقط نسبت دوشاره تغییر می‌کند. حرکت موجی حاصل، مربوط به دماست نه فشار. در چنین موجی هر دو شاره حرکت می‌کنند و این برخلاف اثر فواره است که در آن شاره معمولی نمی‌تواند از لوله موین تحنانی بگذرد.

با توجه به معادله (۱۳.۴)، که معادله حرکت یک شاره معمولی است، پیداست که \mathbf{u}_n و \mathbf{u}_s سرعتهای دوشاره از طریق معادلات زیر با گرادیانهای فشار و دما مرتبط اند (این معادلات برای حرکات خرد صوتی معتبرند که در آنها از آثار مرتبه دوم صرف نظر می‌شود)

$$\rho_n(\partial \mathbf{u}_n / \partial t) = -(\rho_n / \rho) \text{grad } P - (\rho_n \rho_s s_n / \rho) \text{grad } T$$

$$\rho_s(\partial \mathbf{u}_s / \partial t) = -(\rho_s / \rho) \text{grad } P + (\rho_n \rho_s s_n / \rho) \text{grad } T \quad (20.7)$$

که در آن رابطه میان گرادیانهای فشار و دما در معادله دوم از معادله (۱۹.۷) به دست آمده است و علامت منفی جمله $\text{grad } T$ در معادله اول نشان دهنده میل شاره معمولی به دور شدن از گرماست.

معادله حرکت صوت معمولی از جمع این دو معادله به دست می‌آید؛ که ضمن آن جمله گرمایی حذف می‌شود. در این مورد $\mathbf{u} = \mathbf{u}_s = \mathbf{u}_n$ و رابطه $\rho(\partial \mathbf{u} / \partial t) = -\text{grad } P$ به دست می‌آید که همان معادله (۱۳.۴) برای موج صوتی معمولی است. از ترکیب این رابطه با معادله تراکم پذیری، $\text{div } \mathbf{u} = -\kappa(\partial P / \partial t)$ ، معادله موج معمولی، (۱۵.۴)

برای امواج فشاری که فرضاً بر اثر حرکت يك پیستون یا پرده، ایجاد می‌شوند. به‌دست می‌آید.

در مورد امواج گرمایی، معادله اول (۲۰.۷) را به ρ_n و معادله دوم را به ρ_s تقسیم می‌کنیم و سپس از هم کم می‌کنیم

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_s) = -s_n \text{ grad } T$$

دیورژانس $(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_s)$ عبارت است از آهنگ کل جریان ابرشاره به‌داخل و جریان شاره معمولی به‌خارج از حجم واحد مایع. در بحثی که متعاقب معادله (۱۷.۷) آمد دیدیم که تغییر مقدار نسبی دوشاره، دما را تغییر می‌دهد. بنابراین در برابر معادله دیورژانس تراکم‌پذیری، (۱۴.۴)، معادله دیورژانس-گرمایی زیر را خواهیم داشت

$$\text{div}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_s) = -(\rho^{\vee}c / \rho_n \rho_s s_n T)(\partial T / \partial t)$$

که در آن c ظرفیت گرمایی واحد جرم هلیوم II است. از ترکیب دو معادله بالا، معادله موج زیر برای دما، نتیجه می‌شود

$$\nabla^2 T = (\rho^{\vee}c / \rho_n \rho_s s_n T)(\partial^2 T / \partial t^2) + (1/s_n)(\partial T / \partial t) \frac{\partial}{\partial t} (\rho^{\vee}c / \rho_n \rho_s s_n T) \quad (21.7)$$

جمله دوم سمت راست که مبین تضعیف موج است، کوچک است و در تقریب اول از آن صرف‌نظر می‌شود. جمله اول نشان می‌دهد که سرعت موج این حرکت موجی برابر با $[\rho_n \rho_s s_n^2 T / \rho^{\vee}c]^{1/2}$ است.

این امواج را معمولاً صوت دوم می‌نامند، گرچه هیچ صوتی یعنی افت و خیز فشار یا چگالی در میان نه نیست. دماست که «توج» می‌کند، چنانکه گویی گرما شاره‌ای است کشسان (الاستیک) نه چیزی که صرفاً پخش می‌شود. البته علت این رفتار، پیوند نامأنوس دما و غلظت نسبی ابرشاره است که از فقدان آنتروپی آن نتیجه می‌شود.

باید اشاره کرد که این قبیل آثار ناشی از دوشاره‌ای بودن را فقط در هلیوم می‌بینیم و آن‌هم فقط در هلیومی با هسته He^4 که از دو پروتون و دو نوترون تشکیل شده است. مواد دیگر غیر از هلیوم، بیش از آنکه دما به‌حدی کاهش یابد که این آثار بروز کنند، منجمد می‌شوند. ایزوتوپ He^3 ، با دو پروتون و یک نوترون، ظاهراً تا صفر مطلق مایع می‌ماند و این مایع تا پایینترین دمایی که اندازه‌گیری شده (بسیار کمتر از ۱ K) رفتاری معمولی دارد. دلایل همه این ویژگیها را در فصل ۲۵ بررسی خواهیم کرد. در فصل ۲۷ خواهیم گفت که چرا این آثار خاص He^4 است. چنانکه دیدیم توضیح بستگی متقابل این آثار از نظر ترمودینامیک، وقتی استفاده از مدل دو شاره‌ای را جایز بشماریم، کار نسبتاً آسانی است. بعداً خواهیم دید که برای توجیه این مدل به‌تمامی کارافزار آمار کوانتومی نیازمندیم. در واقع، تمام دقایق نظری این مدل هنوز به‌وجه رضایتبخشی به‌دست نیامده است.



پتانسیل‌های ترمودینامیکی

در بررسی معادلات (۵.۶) و (۷.۶) متذکر شدیم که انرژی داخلی U دارای بسیاری از خواص يك تابع پتانسیل است. به این معنی که اگر آن را بر حسب متغیرهای افزایشی S, V, M, n ، و غیره بیان کنیم مشتق‌های جزئیش متغیرهای نساافزایشی T, P, \mathcal{H}, μ ، و غیره خواهند بود که نقشی نظیر مؤلفه‌های نیرو دارند. ولسی استعمال همه متغیرهای افزایشی به عنوان متغیرهای مستقل، معمولاً کارگشا نیست. مثلاً در بسیاری موارد نتایج آزمایش به جای S بر حسب T و به جای V بر حسب P به دست می‌آید. اگر U را بر حسب این متغیرها بنویسیم، مشتق‌های جزئی آن دیگر مساوی متغیرهای نساافزایشی نخواهند بود. بنا بر این، یافتن توابع دیگری که هم با U مرتبط باشند و هم وقتی که بر حسب مجموعه‌های دیگری از متغیرهای مستقل بیان شوند، مانند يك تابع پتانسیل رفتار کنند، مطلوب است. روش به دست آوردن این توابع بسیار آسان است. برای يك دستگاه دو متغیری، مثلاً $U(S, V)$ ، داریم $T = (\partial U / \partial S)_V$ و $P = -(\partial U / \partial V)_S$. تابع $F = U - TS$ را در نظر بگیریم. دیفرانسیل آن

$$dF = dU - T dS - S dT = -P dV - S dT$$

است. پس اگر F به صورت تابعی از T و V نوشته شود مشتق‌های جزئی آن $(\partial F / \partial T)_V = -S$ و $(\partial F / \partial V)_T = -P$ خواهند بود که متغیرهای وابسته مورد نظرند. بنا بر این تابع F ، وقتی که T و V متغیرهای مستقل باشند، يك تابع پتانسیل است.

مثال مشخص می‌زنیم: برای آنکه F را به صورت تابعی از V, T ، و n بیان کنیم طرف راست دو معادله $T = (\partial U / \partial S)_{V,n}$ و $F = U - TS$ را بر حسب S, V و n می‌نویسیم سپس S را بین این دو معادله حذف می‌کنیم. مثلاً برای گاز کامل، معادله (۱۵.۶) داریم

$$U = \frac{3}{2} nRT_0 (V_0/V)^{\gamma/r} \exp \left[\frac{\gamma}{3nR} (S - ns_0) \right]$$

$$T = (\partial U / \partial S)_{V,n} = T_0 (V_0/V)^{\gamma/r} \exp \left[\frac{\gamma}{3nR} (S - ns_0) \right]$$

$$F = U - TS = \left[\frac{3}{2} nR - S \right] T_0 (V_0/V)^{\gamma/r} \exp \left[\frac{\gamma}{3nR} (S - ns_0) \right]$$

از حذف S بین دو معادله اخیر به دست می‌آید

$$\exp \left[\frac{\gamma}{3nR} (S - ns_0) \right] = \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma/r}$$

یا

$$S = ns_0 + \frac{3}{2} nR \ln \left[\frac{T}{T_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma/r} \right]$$

بنابراین

$$F = \frac{3}{2} nRT \left[1 - \ln(T/T_0) - \frac{\gamma}{3} \ln(V/V_0) \right] - ns_0 T$$

که تابع مورد نظر ما بر حسب T و V است. چون از F مشتق جزئی گرفته شود، توابع S و P بر حسب T و V به دست می‌آید

$$S = -(\partial F / \partial T)_{V,n} = ns_0 + \frac{3}{2} nR \left[\ln(T/T_0) + \frac{\gamma}{3} \ln(V/V_0) \right]$$

$$P = -(\partial F / \partial V)_{T,n} = (nRT/V)$$

که درست همان طور که با مشتق گرفتن از U ، می‌توانستیم T و P را بر حسب S و V به دست آوریم [رک معادله (۱۵.۶)].

برای هر دسته متغیر مستقل، مجموعه‌ای از این توابع پتانسیل وجود دارد. معمولاً سروکار ما، علاوه بر جفت‌های S, T, n, μ ، با یک جفت متغیر مکانیکی است (که X و Y نامیده خواهند شد). بنابراین، برای هر جفت متغیر مکانیکی مستقل، یک دسته پنج تایی پتانسیل وجود دارد که بیش از همه مورد استفاده‌اند. مثلاً انرژی داخلی

$U = TS + YX + \mu n$ [رک معادله (۸.۶)] پتانسیل مربوط به متغیرهای S ، X ، و n است، زیرا $dU = T dS + Y dX + \mu dn$ است. برای متغیرهای n ، Y ، و S پتانسیل مربوط به $H = U - YX = TS + \mu n$ است که انتالپی نامیده می‌شود. برای متغیرهای T ، X ، و n پتانسیل مناسب $F = U - TS = YX + \mu n$ است که تابع هلمهولتز نام دارد. پتانسیل متناظر با T ، Y ، و n ، $G = U - TS - YX = \mu n$ است که تابع گیبس نامیده می‌شود. بالاخره اگر T ، X ، و μ متغیرهای مستقل باشند باید تابع $\Omega = U - TS - \mu n = YX$ به کار رود که به پتانسیل بزرگ موسوم است زیرا $d\Omega = -S dT + Y dX - n d\mu$ است. برای سه متغیر مستقل، ترکیبهای دیگری هم وجود دارد و برای چهار متغیر مستقل به ترکیبهای بازمم بیشتری نیاز است. ولی این پتانسیل‌های دیگر چندان مورد استعمالی ندارند که اسم خاصی برایشان وضع شود.

اگر متغیرهای مکانیکی X و Y همان V و P باشند، چنانکه در گازها و مایعات چنین است، پتانسیلها نامهای بالا را دارند. اگر به جای V و P ، متغیرهای \mathcal{H} و \mathcal{M} لازم باشد، نام پتانسیلها را با صفت همناطیسی همراه می‌کنند. مثلاً تابع گیبس مغناطیسی $G_m = U - TS - \mathcal{H}\mathcal{M}$ است، به طوری که $dG_m = -S dT - \mathcal{M} d\mathcal{H} + \mu dn$ والی آخر. وقتی متغیرهای مکانیکی بیش از یک جفت باشد، برای پتانسیلها نامگذاری یکدستی وجود ندارد.

همه این پتانسیلها خواص جالب توجهی دارند و به چندین طریق می‌توان از آنها استفاده کرد؛ بررسی این مطلب، موضوع این فصل است.

انرژی داخلی

از پتانسیلی شروع می‌کنیم که قبلاً با آن آشنا شده‌ایم: انرژی داخلی. معادلات (۱.۴)، (۲.۶)، و (۵.۶) نشان می‌دهند که در تحولات برگشت پذیر

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i + J dL + \mathcal{H} d\mathcal{M} + \dots \quad (1.8)$$

پس U زمانی پتانسیل مناسب است که همه متغیرهای افزایشی، متغیرهای مستقل باشند. مشتقهای جزئی U نسبت به متغیرهای افزایشی، متغیرهای غیرافزایشی اند؛ این متغیرها را در معادله (۷.۶) آورده‌ایم. هر گاه متغیر مستقل S را با T عوض کنیم و U را به صورت تابعی از T و متغیرهای افزایشی دیگر بنویسیم، می‌بینیم که چون همه کمیات T ، ثابت نگه داریم، افزودن گرما به دستگاه به طور برگشت پذیر، سبب افزایش U خواهد شد. بنابراین U را می‌توان محتوای گرمایی دستگاه در V ، n ، L ، و... ثابت نامید. ظرفیت گرمایی در حجم ثابت و غیره را می‌توان چنین نوشت

$$C_{V, n, \dots} = (\partial U / \partial T)_{V, n, \dots} \quad (2.8)$$

که اندیسها حاکی از آنند که تمام متغیرهای افزایشی، بجز S ، ثابت نگاهداشته شده‌است.

حال می توان معادله (۱۰.۳) را به کار برد که مطابق آن مقدار مشتق جزئی دوم بستگی به ترتیب مشتق گیری ندارد. چون هر مشتق اول U نسبت به یک متغیر افزایشی، متغیر نوافزایشی است، از معادله (۱۰.۳) روابط بسیار مفیدی میان مشتقهای جزئی متغیرهای نوافزایشی به دست می آید:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n, \dots} &= \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n, \dots} \right]_{S, n, \dots} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n, \dots} \right]_{V, n, \dots} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, n, \dots} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S, V, \dots} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V, n, \dots} \quad - \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_{S, V, \dots} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S, n, \dots} \quad (3.8) \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{M}}\right)_{S, V, \dots} &= \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S} \right)_{V, \mathcal{M}, \dots} \quad - \left(\frac{\partial P}{\partial \mathcal{M}} \right)_{S, V, \dots} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right)_{S, \mathcal{M}, \dots} \end{aligned}$$

این روابط میان مشتقها رابطه های ماکسول نامیده می شوند. چون هر کدام از مشتقهای جزئی یک متغیر حالت است، می توان از آنها در طول مسیر برگشت پذیر مناسبی انتگرال گرفت و تفاضل بین مقادیر متغیرهای نوافزایشی را در حالت های تعادل مختلف به دست آورده

انتالی

گرچه متغیرهای افزایشی، متغیرهای «طبیعی» U هستند، ولی عملاً در بسیاری موارد مفیدترین متغیرهای مستقل نیستند. معمولاً آنترپی را مستقیماً اندازه نمی گیریم، بلکه T را اندازه می گیریم؛ معمولاً ثابت نگاه داشتن فشار در یک فرایند آسانتر از ثابت نگاه داشتن حجم V است. پس لازم است به جستجوی توابعی بر آییم که متغیرهای «طبیعی» آنها، کلاً یا بعضاً متغیرهای نوافزایشی اند. می توان به صورت زیر عمل کرد. فرض کنیم که تغییر متغیر مستقل V به P مورد نظر است. حاصلضرب PV را به U می افزاییم و تابع $H = U + PV$ را، که انتالی نامیده می شود [رک معادله (۲.۷)]، می سازیم. دیفرانسیل آن چنین است

$$dH = T dS + V dP + \mu dn + \mathcal{H} d\mathcal{M} + \dots \quad (4.8)$$

که، کمافی السابق، برای تحولات برگشت پذیر صادق است. اگر H بر حسب متغیرهای «طبیعی اش»، S, P, n ، و... بیان شود مشتقهای جزئی آن، کمیات

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n, \dots} = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n, \dots} = V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S, P, \dots} = \mu \quad (5.8)$$

و غیره، خواهند بود. رابطه‌های ما کسول عبارت خواهند بود از

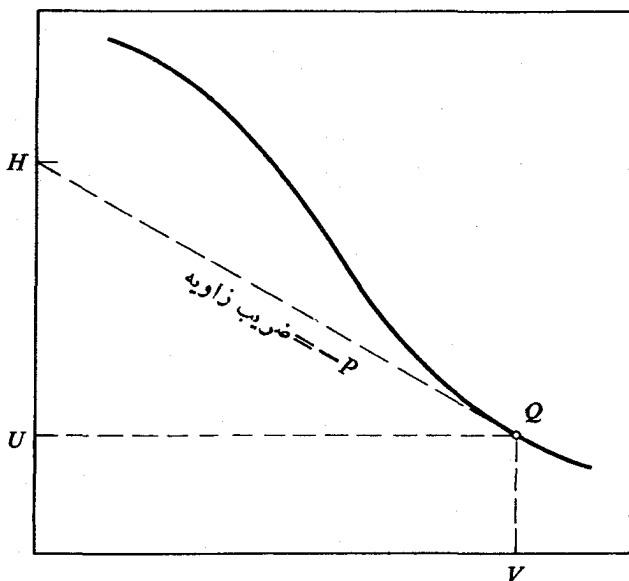
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, n, \dots} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, n, \dots} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{M}}\right)_{S, P, \dots} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P}\right)_{S, \mathcal{M}, \dots} \quad (۶.۸)$$

و جز اینها. علاوه بر این اگر P ، n و ... را ثابت نگاه داریم تغییر محتوای گرمایی دستگاه در يك تحول برگشت پذیر برابر $T dS$ خواهد بود که بنا به معادله (۴.۸) برابر dH است. بنا بر این

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, n, \mathcal{M}, \dots} \quad (۷.۸)$$

پس انتالپی را می توان ظرفیت گرمایی دستگاه در فشار ثابت نامید [رك به بحث پیش از معادله (۴.۷)].

از لحاظ هندسی، تبدیل U به H ، نمونه‌ای است از تبدیل لژاندر که در آن جفت متغیر P و V دخالت دارند. تابع $U(V)$ در يك V معین (نقطه Q در شکل ۱۰۸) دارای ضریب زاویه $dU/dV = -P(V)$ است که مماس HQ را در شکل ۱۰۸ مشخص می کند؛ عرض از مبدأ این خط روی محور U ، $H = U + PV$ است. (در اینجا جز P و V متغیر دیگری در نظر گرفته نشده است، پس می توان از مشتقهای معمولی استفاده کرد). از حل معادله $dU/dV = -P$ می توان V را بر حسب P به دست آورد و سپس H را به صورت تابعی از $-P$ ، ضریب زاویه خط مماس، بیان کرد. چون $dU = -P dV$



شکل ۱۰۸ تبدیل لژاندر از U ، تابع V ، به H ، تابع P .

و $dH = dU + P dV + V dP = V dP$ پس $dH(P)/dP = V(P)$ در نتیجه انتالپی H پتانسیلی است که متغیر اصلی آن، P است نه V .

توابع هلمهولتز و گیبس

تغییر متغیر S به T ، دستکم به اندازه تغییر V به P با اهمیت است. البته تحولاتی بی‌دررو (S ثابت) وجود دارند، ولی بسیاری از اندازه‌گیریهایی که در دینامیک در دمای ثابت انجام می‌شود، تبدیل لژاندر مناسب این مورد به تابع هلمهولتز $F = U - TS$ می‌انجامد. در تحولاتی برگشت‌پذیر

$$dF = -S dT - P dV + J dL + \mu dn + \mathcal{H} d\mathcal{M} + \dots \quad (۸.۰۸)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{Vn\dots} = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{Tn\dots} = -P$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{M}}\right)_{TV\dots} = \mathcal{H} \quad \text{و غیره}$$

رابطه‌های ماکسول مربوط عبارتند از

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{Tn\dots} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{Vn\dots}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}}\right)_{TV\dots} = -\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_{V\mathcal{M}\dots} \quad \text{والی آخر} \quad (۹.۰۸)$$

چون ظرفیت گرمایی $C_{V\mathcal{M}\dots}$ مساوی $T(\partial S/\partial T)_{V\mathcal{M}\dots}$ [معادله (۱۱.۶)] است، بامشتق گرفتن از معادلات اخیر نسبت به T دستگاه معادلات زیر به دست می‌آید

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} C_{V\mathcal{M}\dots}\right)_{T\mathcal{M}\dots} = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathcal{M}} C_{V\mathcal{M}\dots}\right)_{TV\dots} = -T \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial T^2}\right)_{\mathcal{M}} \quad (۱۰.۰۸)$$

این روابط نشان می‌دهند که ظرفیت گرمایی کاملاً مستقل از معادلات حالت نیست. بستگی آن $C_{V\mathcal{M}\dots}$ به T چیزی است که باید مستقیماً از راه اندازه‌گیری به دست آید. بستگی آن به متغیرهای دیگر V ، \mathcal{M} ، و غیره را می‌توان از معادله‌های حالت به دست آورد.

از معادله (۸.۰۸) آشکار است که در T ثابت، هر گونه تغییر برگشت‌پذیر F ، کاملاً قابل تبدیل به کار $-P dV$ یا $\mathcal{H} d\mathcal{M}$ و غیره است. به این مناسبت F را گاهی انرژی آزاد دستگاه در دمای ثابت می‌نامند. رابطه‌های ماکسول (۹.۰۸) بسیار مفیدند. مثلاً معادله دوم

نشان می‌دهد، چون افزایش قطبش مغناطیسی بر نظم سم‌نگیری مغناطیسی‌های اتمی می‌افزاید و در نتیجه از آنتروپی (معیار بی‌نظمی) می‌کاهد شدت میدان مغناطیسی \mathcal{H} لازم برای ایجاد مغناطش معین \mathcal{M} ، با افزایش دمای T زیاد می‌شود. همچنین می‌توان پیش‌بینی کرد که چون لاستیک بر اثر کشیده شدن از حالت بسی‌شکل به حالت بلسوری نزدیک می‌شود (یعنی منظم‌تر می‌شود)، بنابراین کشش نوار لاستیکی در طول ثابت با افزایش دما زیاد می‌شود.

پتانسیل دیگری که با اهمیت است تابع گیبس، $G = U + PV - TS = F + PV$ است که متغیرهای طبیعی آن به جای S و V ، T و P است. در تحولات برگشت پذیر

$$dG = -S dT + V dP + \mu dn + J dL + \mathcal{H} d\mathcal{M} + \dots \quad (11.8)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{Pn\dots} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{Tn\dots} = V \quad \text{و غیره}$$

با توجه به معادله (۹.۶)، متذکر می‌شویم که تابع گیبس یک مول هر جسم، همان پتانسیل شیمیایی، μ ، آن است. روابط زیر از جمله روابط ما کسولی است که از G به دست می‌آیند

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{Tn\dots} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{Pn\dots} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{TP\dots} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{Tn\dots} \quad \text{و غیره} \quad (12.8)$$

از این معادلات می‌توان به نحوه بستگی ظرفیت گرمایی $C_{P\mathcal{M}\dots}$ به متغیرهای مکانیکی دست یافت

$$\left(\frac{\partial}{\partial P} C_{P\mathcal{M}\dots}\right)_{T\mathcal{M}\dots} = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad \text{و غیره} \quad (13.8)$$

بعضی مواقع تابع گیبس را به دلایل زیر، انرژی آزاد دستگاه در فشار و دمای ثابت می‌نامند: اگر دستگاهی را به یک انبار گرما وصل کنیم تا دمایش ثابت بماند و نیز آن را به یک انبار کار با فشار ثابت وصل کنیم تا فشارش را ثابت نگه دارد، آنگاه (صفحه ۴۵) کاری که از این مجموعه گرفته می‌شود باید برابر باشد با مجموع تغییرات انرژی داخلی دستگاه، $-dU$ ، و انرژی داخلی انبار گرما، $-dU_h = -T dS_h$ ، و انرژی داخلی انبار کار، $-dU_p = P dV_p$. اگر انرژی به طور شبه‌ایستا از دستگاه گرفته شود دستگاه در حین تحول، بخشی از انرژی از دست داده را به طور شبه‌ایستا از دو انبار جبران خواهد کرد. مجموع تغییرات آنتروپی دستگاه و انبار گرما، $dS + dS_h$ ، صفر خواهد بود به طوری که $dS = -dS_h$. همچنین هر تغییری در حجم انبار کار، به تغییر حجم مساوی و مختلف علامه‌ای در دستگاه خواهد انجامید، به طوری که $dV = -dV_p$. بنابراین کار گرفته شده برابر است با

$$-dU - dU_h - dU_p = -dU + T dS - P dV = -d(U - TS + PV) = -dG$$

زیرا T و P ثابت اند. پس می توان گفت که G شاخص کاری است که می توان در فشار و دمای ثابت از دستگاه گرفت، یعنی انرژی آزاد دستگاه در فشار و دمای ثابت است. روش بالا را می توان به همه متغیرهای مکانیکی بسط داد و هر بار پتانسیل جدید و رابطه های ماکسول جدیدی به دست آورد. مثلاً، تابع گیبس مغناطیسی هم داریم $G_m = U - TS - \mathcal{H}\mathcal{M}$. از این تابع روابط زیر نتیجه می شود

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{TV\dots} = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}V\dots} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \mathcal{H}}\right)_{TV\dots} = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial V}\right)_{T\mathcal{H}\dots} \quad \text{و غیره} \quad (14.8)$$

و نیز

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} C_{\mathcal{H}V\dots}\right)_{TV\dots} = T \left(\frac{\partial^2 \mathcal{M}}{\partial T^2}\right)_{\mathcal{H}V\dots}$$

بالاخره تابعی که پتانسیل بزرگ، Ω ، نام دارد با يك تبدیل لژاندر و تحویل متغیر مستقل n به μ ، به دست می آید. این پتانسیل برای مطالعه دستگاههایی مفید است که تعداد ذراتشان متغیر است؛ بعضی دستگاههای کوانتومی چنین اند. از عبارت $\Omega = U - TS - \mu n$ ، برای يك تحول برگشت پذیر، داریم

$$d\Omega = -S dT - P dV - n d\mu + J dL + \dots \quad (15.8)$$

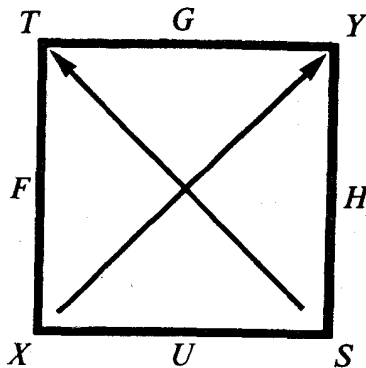
از این معادله، رابطه های ماکسول زیرین به دست می آید

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{TV\dots} = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{V\mu\dots} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{TV\dots} = \left(\frac{\partial n}{\partial V}\right)_{T\mu\dots} \quad (16.8)$$

راههای محاسبه

بیشتر تکنیکهایی را که برای به دست آوردن روابط بین يك تابع ترمودینامیکی و تابعی دیگر لازم است ارائه کرده ایم به طوری که می توان خواص گرمایی يك دستگاه را به طور صریح بر حسب گرمای ویژه، که از راه آزمایش تعیین می شود، و مشتقهای جزئی گوناگونی که از معادلات حالت به دست می آید، نوشت. شاید بد نباشد که این تکنیکها را، به صورت دستورالعملهایی که قابل اطلاق بر مسائل مختلف اند، جمع کنیم. برای سهولت کار این دستورالعملها را برای دستگاهی می نویسیم که متغیرهایش (T, S) و يك جفت متغیر مکانیکی (X, Y) است. متغیرهای مکانیکی، ممکن است $(-P, V)$ یا $(\mathcal{H}, \mathcal{M})$ و غیره باشند، Y متغیری ناافزایشی و X متغیری افزایشی است. برای مواردی که بیش از يك جفت متغیر مکانیکی دارند می توان معادلات این فصل را تعمیم داد.

معمولاً وسیله ای که حافظه را کمک کند مفید است. برای دستگاه مورد بحث مسا، شکل ۲۰۸ وسیله ای از این نوع است. چهار متغیر S, T, Y, X بر رئوس يك مربع و چهار پتانسیل مربوط به آنها بر اضلاع مربع نوشته شده اند. متغیرهای مجاور هر پتانسیل،



شکل ۲۰۸ نموداری که در آن پتانسیلهای ترمودینامیکی و مشتقهای جزئی آنها نسبت به متغیرهای طبیعی نموده شده است؛ همچنین رابطه‌های ماکسول که مشتقهای این متغیرها را بهم مربوط می‌کند، از این نمودار به دست می‌آید. این نمودار برای دستگاههای دو متغیری است.

متغیرهای طبیعی آن پتانسیل اند. بیکانها، متغیرهای دیگر را به مشتقات جزئی آن پتانسیل مربوط می‌سازند؛ جهت بیکانها شاخص علامت اند. مثلاً $(\partial U/\partial S)_X = T$ و $(\partial F/\partial T)_X = -S$ ، والی آخر. بعلاوه نوع رابطه‌های مختلف ماکسول نیز با این بیکانها مشخص می‌شود. مثلاً $(\partial S/\partial Y)_T = (\partial X/\partial T)_Y$ یا $(\partial X/\partial T)_Y = -(\partial S/\partial Y)_T$. در این مورد هر بیکان صورت مشتق را به اندیس آن مربوط می‌کند و جهت آن علامت را نشان می‌دهد. این دیاگرام را می‌توان برای هر جفت متغیر مکانیکی X و Y مانند \mathcal{M} و \mathcal{J} یا L و J یا V و P — به کاربرد (یادآوری می‌شود که برخلاف متغیرهای دیگر فشار P برابر با جنبای Y است).

مطابق معادله (۸.۶) اولر، چهار پتانسیل دستگاه عبارتند از

$$\begin{aligned}
 U &= ST + YX + \mu n & H &= U - YX = TS + \mu n \\
 F &= U - ST = YX + \mu n & G &= F - YX = \mu n
 \end{aligned}
 \tag{17.8}$$

حال با استفاده از نمودار بالا می‌توان استراتژی تنظیم کرد و آهنگ تغییرات هر متغیر ترمودینامیکی را بر حسب کمیات قابل اندازه‌گیری، مانند گرمای ویژه و مشتقات جزئی $(\partial X/\partial T)_Y$ یا $(\partial X/\partial Y)_T$ و غیره، نوشت. این مشتقها از معادله حالت، که Y, X, T را بهم مربوط می‌سازد، به دست می‌آیند. C_X یا C_Y را می‌توان اساس کار قرار داد. (معمولاً $C_P = C_Y$ را اندازه می‌گیرند.)

$$C_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X \quad C_Y = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_Y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_Y \quad (18.8)$$

رابطه بین این دو بر حسب مشتقهای نوشته می شود که از معادله حالت به دست می آید.
[به معادله (۱۷.۶) توجه کنید.]

$$\begin{aligned} C_Y &= C_X - T \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y = C_X + T \frac{(\partial X / \partial T)_Y^2}{(\partial X / \partial Y)_T} \\ &= C_X + T [(\partial Y / \partial T)_X^2 / (\partial Y / \partial X)_T] \end{aligned} \quad (19.8)$$

تا کتیکهای مختلفی که به کار می رود تا یک مشتق نامأنوس بر حسب کمیتی نوشته شود که مستقیماً قابل اندازه گیری اند عبارتند از

(الف) قراردادن متغیرهای نظیر به جای مشتقهای جزئی پتانسیلها نسبت به متغیرهای مجاور در شکل ۲.۸، مانند $(\partial F / \partial T)_X = -S$ یا $(\partial U / \partial S)_X = T$ و غیره.

(ب) قراردادن چیزی به جای مشتق جزئی یک پتانسیل نسبت به یک متغیر غیر مجاور، که از معادله اصلی آن پتانسیل به دست می آید، مثلاً از $dF = -S dT + Y dX$ رابطه های

$$(\partial F / \partial X)_S = -S(\partial T / \partial X)_S + Y$$

و

$$(\partial F / \partial S)_Y = -S(\partial T / \partial S)_Y + Y(\partial X / \partial S)_Y$$

و غیره حاصل می شود.

(ج) استفاده از یک یا چند رابطه ماکسول که از شکل ۲.۸ به دست می آید.

(د) استفاده از خواص اصلی مشتقهای جزئی که به صورت معادلات (۹.۳) و (۱۰.۳)

بیان شده اند.

در چارچوب این تاکتیکها، استراتژیهای مناسب عبارتند از

۱. اگر پتانسیلی، در یک مشتق جزئی حکم متغیر مستقل را دارد، با استفاده از (د)

آن را به متغیری وابسته تبدیل کنید (این عمل را بردن پتانسیل به صورت می نامند)، سپس با استفاده از (الف) یا (ب) پتانسیل را حذف کنید. مثالها:

$$\begin{aligned} (\partial T / \partial U)_X &= (\partial U / \partial T)_X^{-1} = (1/C_X) - \left(\frac{\partial T}{\partial X} \right)_U \\ &= \frac{(\partial U / \partial X)_T}{(\partial U / \partial T)_X} = \frac{T}{C_X} \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T + \frac{Y}{C_X} \end{aligned}$$

۲. اگر در یک مشتق جزئی، یا در نتیجه ای که از گام ۱ حاصل می شود، آن تروپی

متغیر مستقلی باشد، S را به صورت ببرد و به کمک (ج) یا معادله (۱۸.۸) آن را حذف کنید. مثالها:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial S}\right)_X = \frac{(\partial Y/\partial T)_X}{(\partial S/\partial T)_X} = \frac{T}{C_X} \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_X$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial X)_T}{(\partial S/\partial T)_X} = \frac{T}{C_X} \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_X = \left(\frac{\partial Y}{\partial S}\right)_X$$

۳. اگر X در صورت مشتقهای اندازه گیری شده ما معادله حالت باشد، با استفاده از (د) آن را (در نتیجه حاصل از گامهای ۱ و ۲) به صورت ببرید. اگر معادله حالت به صورت $Y = f(X, T)$ باشد، Y را به صورت ببرید.

نتیجه‌ای که از اجرای مراحل متوالی بالا حاصل می‌شود این است که مشتق جزئی مورد نظر به صورت رابطه‌ای بر حسب کمیات اندازه گیری شده یا قابل اندازه گیری به دست می‌آید.

مثالها و فرمولهای مفید

اکنون دو مثال می‌آوریم تا چگونگی استفاده از این روشها روشن شود. در این مثالها پتانسیلهای ترمودینامیکی یک گاز کامل را در دمای زیاد و یک جسم پارامغناطیس کامل را در دمای خیلی کم به دست می‌آوریم.

بنا به تعریف، گاز کامل گازی است که از معادله حالت گازهای ایده آل، $PV = nRT$ ، پیروی می‌کند و ظرفیت گرمایی آن، C_V ، فقط بستگی به T دارد. البته هیچ یک از گازهای واقعی در دماهای کم و فشارهای زیاد، «ایده آل» نیست. بنا بر این فرمولهایی که به دست خواهند آمد فقط وقتی T بزرگتر از مقدار مناسب T_0 و V بزرگتر از V_0 باشد، تقریبهای خوبی خواهند بود. فرض بر آن است که مقادیر S و U در T_0 و V_0 می‌توان با انتگرالگیری از حد $T = 0$ ، به روشهایی که در فصل بعد توضیح داده خواهد شد، محاسبه کرد.

ظرفیت گرمایی اکثر گازها، در دماهایی که خیلی بیشتر از دمای میعان و خیلی کمتر از دمای است که در آن تجزیه و یونیدن مولکولها شروع می‌شود، کم و بیش بستگی به T ندارد. مثلاً ظرفیت گرمایی یک گاز تک اتمی نظیر هلیوم، که چون گازی متشکل از اتمهای نقطه‌ای رفتار می‌کند، در دمای بیش از $100 \text{ K} = T_0$ تقریباً برابر $(3/2)nR$ است [چنانکه از معادله (۳.۳) برمی‌آید]. مولکولهای چند اتمی، علاوه بر انرژی جنبشی انتقالی می‌توانند انرژی جنبشی دورانی هم داشته باشند. بعداً (در فصل ۲۲) خواهیم دید که C_p گازهای مولکولی دو اتمی در حدود $(5/2)nR$ است؛ حال آنکه در گازهای چند اتمی مقدار C_p در گستره $T_0 < T < T_d$ نزدیک به $3nR$ است (T_d دمایی است که در آن آثار تجزیه مولکولی ظاهر می‌شود). بنا بر این فرض می‌کنیم که در گستره دمایی $T_0 < T < T_d$ ، ظرفیت گرمایی گازها در حجم ثابت، C_p ، برابر است با $n\beta R$ که در آن β برای گازهای تک اتمی نزدیک به $3/2$ ، برای گازهای دو اتمی در حدود $5/2$ و برای گازهای چند اتمی در حدود ۳ است [رک معادله (۵.۲۲)].

مشتقهای جزئی اصلی که توابع ترمودینامیکی را به کمک آنها می‌سازیم عبارتند از

$$(\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V = C_v = n\beta R \quad (\partial U/\partial V)_T = 0$$

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V = (nR/V) \quad (\partial V/\partial T)_P = (V/T) \quad (20.8)$$

از معادله (۱۹.۸) دیده می شود که $C_p = C_v + nR = n(1 + \beta)R$ انرژی داخلی و آنتروپی گاز، در گستره دماهای مورد نظر، با انتگرال گرفتن از مشتقات جزئی بالا به دست می آید

$$U = n\beta R(T - T_0) + nu_0 \quad (21.8)$$

$$S = n\beta R \ln(T/T_0) + nR \ln(V/V_0) + ns_0 \quad (22.8)$$

که در آن u_0 و s_0 انرژی داخلی و آنتروپی یک مول گاز در دمای T_0 است. در بیشتر گازها s_0 خیلی بزرگتر از $R(\beta + 1)$ است. هر دو تابع با افزایش دما زیاد می شوند، انرژی داخلی به طور خطی و آنتروپی به طور لگاریتمی. باید این معادلات را وارونه کرد و T و U را بر حسب متغیرهای افزایشی S و V به دست آورد.

$$T = T_0 (V_0/V)^{1/\beta} e^{(S - S_0)/\beta R}$$

$$U = n\beta RT_0 (V_0/V)^{1/\beta} e^{(S - S_0)/\beta R} + n(u_0 - \beta RT_0) \quad (23.8)$$

که در آن $s = (S/n)$ آنتروپی یک مول گاز در دمای T است. حالا می توان پتانسیلهای مستقل ترمودینامیکی دیگر را با افزودن PV یا کاستن ST و با تغییر متغیرهای مستقل به متغیرهای مناسب هر پتانسیل به دست آورد

$$F = U - ST = -n(s_0 - \beta R)(T - T_0)$$

$$+ n(u_0 - s_0 T_0) - nRT \ln [(T/T_0)^\beta (V/V_0)] \quad (24.8)$$

$$G = F + PV = -n[s_0 - (\beta + 1)R](T - T_0)$$

$$+ n(u_0 - s_0 T_0 + RT_0) - nRT \ln [(T/T_0)^{\beta+1} (P_0/P)]$$

به طوری که قبلاً اشاره شد (و در فصل ۹ نیز توضیح خواهیم داد) S ، در گستره ای که این فرمولها معتبرند یعنی گستره دماهای T_0 تا T_d ، بزرگتر از $R(\beta + 1)$ است. بنابراین هم F و هم G با زیاد شدن دما کاهش می یابند. البته باید این طور باشد، زیرا آنتروپی S ، که مساوی $(\partial F/\partial T)_V = -(\partial G/\partial T)_P$ است، برای گازها کمیتی بزرگ و مثبت است. علاوه، مطابق معادله (۸.۶) اولر، در این دستگاه $G = n\mu$. پتانسیل شیمیایی گاز را بر حسب T و P می توان به این صورت نوشت

$$\mu = g_0 - [s_0 - (\beta + 1)R](T - T_0) - RT \ln [(T/T_0)^{\beta+1} (P_0/P)] \quad (25.8)$$

که در آن $g_0 = u_0 - s_0 T_0 + RT_0$. این کمیت هم با افزایش T ، کاهش می یابد. حال به ماده پارامغناطیسی کامل در دماهای کم می پردازیم. بنا به تعریف معادله حالت آن، قانون کوری است، $\mathcal{M} = (nD\mathcal{H}/T)$. این معادله تا زمانی که \mathcal{M} به حد اشباع نزدیک

نشده است صحیح است. در حد اشباع همه آهنرباهای اتمی همسو می‌شوند [رک معادله (۲۱۰۱۳)]. همچنین فرض می‌کنیم که در دماهای کم، V کم و بیش مستقل از P است به طوری که می‌توان از آثار متغیرهای P و V چشمپوشی کرد. ظرفیت گرمایی یک بلور غیرمغناطیسی، چنانکه در فصل ۲۰ نشان خواهیم داد (به شکل ۱۰۳ نیز نگاه کنید)، به صورت T^3 به صفر میل می‌کند؛ بنابراین ظرفیت گرمایی یک بلور پارامغناطیسی در دماهای کم اساساً همان ظرفیت گرمایی آهنرباهای اتمی است که هنوز در جای خود «منجمد» نشده‌اند (رک بخشهای پایانی فصول ۱۸ و ۲۰). آزمایش نشان می‌دهد که در $T > T_0$ ، $C_{\mathcal{M}P} \simeq C_{\mathcal{M}V} \simeq n(B/T^2)$ البته C در $T = 0$ باید صفر شود (رک پایان فصل ۶)، بنابراین فرمول فوق وقتی T خیلی کوچک شود صادق نخواهد بود. معهذاً برای بعضی از مواد پارامغناطیسی $0.5 \text{ K} < T_0$ است. بنابراین معادلات اصلی ما عبارتند از

$$C_{\mathcal{M}} = T(\partial S/\partial T)_{\mathcal{M}} = (\partial U/\partial T)_{\mathcal{M}} = n(B/T^2) \quad (\partial U/\partial \mathcal{M})_T = 0$$

$$(\partial S/\partial \mathcal{M})_T = -(\partial \mathcal{H}/\partial T)_{\mathcal{M}} = -(\mathcal{M}/nD) \quad (26.8)$$

$$(\partial \mathcal{M}/\partial T)_{\mathcal{M}} = -(nD\mathcal{H}/T^2) = -(\mathcal{M}/T)$$

به طوری که از معادله (۱۹۰۸) نتیجه می‌شود

$$C_{\mathcal{M}} = C_{\mathcal{M}} + (\mathcal{M}^2/nD) = (n/T^2)(B + D\mathcal{H}^2).$$

در این صورت آنتروپسی و انرژی داخلی ساده (به فرض اینکه P و V تغییرات قابل ملاحظه‌ای نداشته باشند) برابر است با

$$\begin{aligned} S &= \frac{nB}{2} \left(\frac{1}{T_0^2} - \frac{1}{T^2} \right) - \frac{\mathcal{M}^2}{2nD} + ns. \\ &= \frac{nB}{2} \left(\frac{1}{T_0^2} - \frac{1}{T^2} \right) - \frac{1}{2} nD \left(\frac{\mathcal{H}}{T} \right)^2 + ns. \end{aligned} \quad (27.8)$$

$$\begin{aligned} U &= nB \left[(1/T_0) - (1/T) \right] + nu. \\ &= nu_0 + \frac{nB}{T_0} \left\{ 1 - \sqrt{1 - (1/B) [2(s - s_0) + D\mathcal{M}^2]} \right\} \end{aligned}$$

که در آن $s = (S/n)$ و s_0 آنتروپی یک مول آهنربای بی‌نظم در $T = T_0$ و $\mathcal{M} = 0$ است. به طوری که قبلاً اشاره شد (به فصل ۲۰ نیز مراجعه شود) این فرمول در نزدیکی $T = 0$ ، که در آن S به سمت صفر میل می‌کند، معتبر نیست. وقتی T از T_0 کمتر باشد نه قانون کوری درست است و نه معادله (۲۶۰۸) $C_{\mathcal{M}}$ ، هر چند که T_0 در مقیاس خطی معمولی کلین خیلی کوچک است. چون مقیاس «حقیقی» T ، با توجه به میزان دشواری انجام آزمایش، لگاریتمی است رسیدن از 0.5 K به $T = 0$ به همان اندازه دشوار است که رسیدن از 100 K به $T = 0$.

توابع هلمهولتز و گیبس مغناطیسی عبارتند از

$$F_m = ns_0(T_0 - T) + \frac{nB}{\gamma T_0} \left[1 - \left(\frac{T_0}{T} \right) \right] + \frac{1}{\gamma} nD \frac{\mathcal{H}^\gamma}{T} + n(u_0 - s_0 T_0) \quad (28.8)$$

$$G_m = ns_0(T_0 - T) + \frac{nB}{\gamma T_0} \left[1 - \left(\frac{T_0}{T} \right) \right] - \frac{1}{\gamma} nD \frac{\mathcal{H}^\gamma}{T} + n(u_0 - s_0 T_0)$$

گرمایی که در يك تحول تکدمای برگشت پذیر ایجاد می شود برابر $T(S - S_0)$ است بنا بر این گرمایی که در $T > T_0$ با تغییر تکدمای میدان از صفر به \mathcal{H} تولید می شود برابر $\frac{1}{2} nD (\mathcal{H}/T)^\gamma$ است. در مغناطش زدایی بی دررو برگشت پذیر، S ثابت می ماند، پس اگر حالت اولیه ماده T_i و \mathcal{H}_i باشد و میدان خارجی به طور بی دررو کم شود تا به \mathcal{H} برسد، دما به T کاهش خواهد یافت

$$\left(\frac{T}{T_i} \right)^\gamma = \frac{B + D\mathcal{H}^\gamma}{B + D\mathcal{H}_i^\gamma}$$

مشروط بر اینکه $T > T_0$ بماند. با کاهش میدان دما کم می شود. اگر \mathcal{H}_i به قدر کافی بزرگ باشد به طوری که $D\mathcal{H}_i^\gamma \gg B$ و اگر میدان نهایی $\mathcal{H} = 0$ باشد، دمای نهایی، تا وقتی که $T > T_0$ بماند، عبارت خواهد بود از

$$T \simeq (B/D)^{1/\gamma} (T_i / \mathcal{H}_i) = T_i \sqrt[\gamma]{(B/D\mathcal{H}_i^\gamma)}$$

به تفاوت میان این نتایج و نتایج معادله (۱۷.۴) توجه کنید. منشأ این تفاوت در فرضی است که به $C_{\mathcal{H}}$ مربوط می شود. در آنجا برای گاز $C_{\mathcal{H}}$ را ثابت شمردیم، در اینجا برای بلور، آن را متناسب با عکس T^γ فرض می کنیم.

تعادل ترمودینامیکی

حال به حالت نامساوی معادله (۲.۶) به بحثی که در باره تحولات برگشت ناپذیر داشتیم برمی گردیم. مطلبی را که می خواهیم ثابت کنیم، نخست به روال بحث صفحه ۱۱ به تقریب بیان می کنیم. در فصلهای پیشین به طور مبهم گفته شد که وقتی دستگاهی به حالت تعادل ترمودینامیکی می رسد، به حالتی رسیده است که آنتروپیش به ازاء يك انرژی داخلی معین، ماکزیموم است، یا به عکس انرژی داخلی به ازای آنتروپی معین، می نیموم است. مانند اغلب احکام کلی ترمودینامیک این حکم را نیز باید با تعاریف جنبی و احتیاطهای لازم مقید کنیم، تا مطمئن شویم که منظور آن چیست و چه معنایی از آن مستفاد نمی شود. حالا به مرحله ای رسیده ایم که این قیدهای احتیاطی را تدوین و تنظیم کنیم.

این حکم و محدودیتهای آن را می توان به کمک شکل ۳.۸ تجسم کرد. در این شکل انرژی داخلی یک دستگاه، $U(S, x)$ ، به صورت سطحی در بالا و پایین صفحه $S-x$ رسم شده است (توجه کنید که U با دور شدن از ناظر افزایش می یابد). مختصه S ، آنتروپی

کسه مثبت است. بنا بر این منحنی $E-E$ در جهت مثبت محور U ها (یعنی از داخل کاغذ)، مقرر است.

ولی در وضعی که آنتروپی خود، به دلیل آنکه دستگاه در حالت عدم تعادل است، قابل تعریف نیست، پارامتر x را (که قرار است شاخص انحراف دستگاه از حالت تعادل باشد)، چگونه باید تعریف کرد؟ مکانیک آماری، چنانکه در فصل ۱۷ خواهیم دید، به این سؤال جوابی کمی می‌دهد. ولی فعلاً برای فهم نسبی، نه نهایی مطلب، می‌توان از سطوح مرزی ایده‌آلی که در فصل ۳ بررسی شد مدد گرفت. فرض کنید که دستگاه ما با یک سطح صلب بسته که مانع نفوذ گرما و ماده است از بقیه عالم جدا شده باشد. در غیاب میدانهای خارجی، وقتی دستگاه در تعادل گرمایی است دما و فشار آن یکنواخت خواهد بود. حال فرض کنید که سطح دیگری وارد می‌کنیم، دستگاه به دو قسمت تقسیم می‌شود؛ هر دو قسمت دما و فشار واحدی دارند. این کار انرژی داخلی کل و آنتروپی کل را تغییر نخواهد داد. حال کاری می‌کنیم که دمای دو نیمه با هم فرق کنند؛ دمای یکی، $(T + \epsilon)$ ، اندکی بیش از دمای تعادل T و دمای دیگری، $(T - \epsilon)$ ، به همان اندازه کمتر از T شود. تا موقعی که سطح جداکننده داخلی (که آن را قید می‌نامیم) عایق گرما باشد دستگاه مجموعاً در تعادل خواهد بود. ولی وقتی که قید برداشته شود، دستگاه به‌طور برگشت‌ناپذیر به وضع تعادل اولیه دستگاه تقسیم نشده، بر خواهد گشت. مسئله ۲.۶ نشان می‌دهد که با برداشتن قید، انرژی داخلی U تغییر نمی‌کند ولی آنتروپی زیاد می‌شود. با این تمهید قید وسیله‌ای است برای آنکه بتوان دستگاههای ناهمگن را در نظر گرفت و در عین حال از حالات تعادل سخن گفت. می‌توان دستگاهی را تجسم کرد که توزیع دما در آن، به کمک یک دسته سطح داخلی عایق گرما (یعنی قیود)، الی‌الابد به‌صورتی ناهمگن باقی بماند. چون آنتروپی هر بخش دستگاه، که بین سطوحی چند قرار دارد، مربوط به حالت تعادل است، می‌توان آنتروپی و انرژی داخلی کل دستگاه مقید را به‌دست آورد.

با تعمیم نتایج مسئله ۲.۶ دیده می‌شود، که هر گاه قیود را برداریم ولی دستگاه را به کمک سطوح خارجی، مجزا نگه داریم، انرژی داخلی تغییر نمی‌کند ولی آنتروپی افزایش می‌یابد. به این ترتیب می‌توان قانع شد که آنتروپی دستگاه بی‌قید، با دما و فشاری یکنواخت، بیشتر از آنتروپی هر یک از وضعیتهای مقید دستگاه است.

همین استدلال را می‌توان در موردی هم که قیود، به‌جای اختلاف دما، نشان‌دهنده اختلاف فشار قسمتهای مختلف دستگاه باشد، تکرار کرد. دستگاه بی‌قید، مادام که U ثابت است دارای آنتروپی بیشتری خواهد بود.

به‌حالتی برمی‌گردیم که یک سطح جداکننده وجود دارد. فرض می‌کنیم که دمای یک طرف $T(1 + \delta)$ و دمای طرف دیگر $T/(1 + \delta)$ و فشار در دو قسمت یکی باشد. بعلاوه فرض کنید که برداشتن قید تنها با حذف سطح جداکننده صورت نمی‌پذیرد، بلکه ماشین گرمایی برگشت‌پذیری تعبیه می‌کنیم که در نتیجه اختلاف دمای بین دو قسمت کار می‌کند و می‌گذاریم که ماشین آفتقدار کار کند تا اختلاف دمای دو طرف از میان برود؛ آنگاه قید را برمی‌داریم. در این صورت آنتروپی دستگاه ثابت می‌ماند ولی ماشین گرمایی مقداری

از انرژی داخلی دستگاه کاسته است. بنابراین با استفاده از قیود گوناگون می توان به خود قبولاند که اگر آنتروپی دستگاهی ثابت نگهداشته شود، حالتی که در آن همه محدودیتها رفع شده باشد، دارای کمترین انرژی داخلی است.

بنابراین، x را در شکل ۳.۸ می توان پارامتری دانست که درجه مقید بودن دستگاه را می سنجد. چون سطوح خارجی دستگاه ما صلب و نسبت به گرما و ماده غیر قابل نفوذ فرض شده اند، قیدهایی که تا کنون مطرح بوده اند متغیرهای افزایشی مکانیکی V و n را ثابت نگاه می دارند. بنابراین، بیان دقیقتر حالت تعادل چنین است: اگر قیدها به گونه ای باشند که U و متغیرهای افزایشی مکانیکی ثابت بمانند، آنگاه S وقتی ماکزیموم است که تمام قیدها برداشته شده باشند، یعنی وقتی که دستگاه به حال تعادل باشد. برعکس، اگر قیدها طوری باشند که S و متغیرهای افزایشی مکانیکی ثابت بمانند، آنگاه U با برداشتن همه قیدها، می نیموم می شود. چون به بحث صفحه ۶۲ مراجعه کنیم می بینیم که برای رسیدن به بیان دقیقتر اصل آنتروپی ماکزیموم-انرژی می نیموم مجبور بوده ایم که یک شکل رسم کنیم، جوابهای یک مسئله را در نظر بگیریم و چهار صفحه توضیح بیاوریم. در کتا بهای دیگر بخشهای زیادی به این مسئله اختصاص یافته تا دقت بازم بیشتر حاصل آید.

حال فرض کنید که سطح خارجی و در برگیرنده دستگاه، صلب و نسبت به جریان ماده غیر قابل نفوذ باشد ولی نفوذ گرما را مانع نشود؛ بعلاوه فرض کنید که دستگاه در انبار گرمایی غوطه ور است به طوری که دمای تمام نقاطش برابر مقدار ثابت T است. قیدها می توانند مکانیکی باشند؛ مثلاً می توان دستگاه را با یک سطح صلب و غیر قابل نفوذ به دو حجم برابر به جرمهای نابرابر، و یا بالعکس به دو جرم برابر به حجمهای نابرابر تقسیم کرد. در هر دو صورت وقتی که قید برداشته شود دستگاه به فشار و چگسالی یکنواخت برمی گردد (دما از اول یکنواخت بوده است). انرژی داخلی ممکن است تغییر کند یا گرما ممکن است از طریق سطح خارجی وارد و خارج شود، ولی می توان ثابت کرد که تابع هلمهولتز، $F = U - TS$ ، در دستگاه بی قید، کمترین مقدار خود را اختیار می کند.

مثلاً اگر قید چنان باشد که $n = (1/2)n$ از ماده در حجم $V_1 = (1/2)V$ و $(1/2)n$ دیگر در حجم $V_2 = (1/2)V + v$ باشد، فشار P_1 از فشار P_2 بیشتر خواهد بود. هنگامی که سطح مقیدکننده به طور شبه ایستا برداشته می شود تا فشار دو طرف (در دمای ثابت) برابر گردد، تغییر $U - TS$ برابر انتگرال $dU - T dS$ خواهد بود که مساوی انتگرال $-P_1 dV_1 - P_2 dV_2$ است. ولی چون حجم کل تغییر نمی کند $dV_1 = -dV_2$ انتگرال بالا برابر انتگرال $(P_1 - P_2)dV_1$ می شود که در آن dV_1 مثبت است. چون $P_1 - P_2$ نیرویی است که بر سطح جداکننده وارد می شود و سعی دارد که V_1 را افزایش دهد و به $(1/2)V$ برساند، انتگرال $(P_1 - P_2)dV_1$ مساوی خواهد بود با کاهش انرژی پتانسیل مکانیکی دستگاه در جریان رسیدن به تعادل در حالی که دما یکنواخت نگهداشته می شود. بنابراین در تعادل مکانیکی، انرژی پتانسیل مکانیکی می نیموم است؛ پس وقتی T ، V ، و غیره ثابت است تابع هلمهولتز $U - TS$ می نیموم است. می توان قیدهای نوع دیگری هم به کار برد و نشان داد که به طور کلی در T ، V ، و n ثابت، وقتی دستگاه به سمت تعادل

می‌رود، تابع هلمهولتز به‌می‌نیموم خود میل می‌کند.

می‌توان تصور کرد که مرز خارجی نسبت به جریان گرما و ماده غیر قابل نفوذ است ولی خود الاستیک است و فشار داخلی را ثابت نگه می‌دارد. در این صورت می‌توان شرط تعادل را برای آنتالپی $U + PV$ بررسی کرد. به‌روشهایی مشابه می‌توان نشان داد که اگر قيود دستگاهی با n ثابت چنان باشند که P و S را یکنواخت و ثابت نگاه دارند، آنتالپی دستگاه $H = U + PV$ ، با برداشتن قیودها می‌نیموم می‌شود و دستگاه در حال تعادل کامل خواهد بود.

بالاخره می‌توان نشان داد که تابع گیبس، $G = U - TS + PV$ ، برای دستگاهی با n ثابت که دما و فشارش یکنواخت و ثابت نگاهداشته شده‌است، در حالت تعادل می‌نیموم است. به این ترتیب دیده می‌شود که انتخاب پتانسیل مناسب، بستگی دارد به اینکه کدام یک از متغیرهای ترمودینامیکی را برای کنترل، مثلاً برای ثابت نگهداشتن، انتخاب می‌کنیم. کمیات مغناطیسی مربوط به حالت عدم تعادل را مورد بحث قرار نداده‌ایم زیرا مشکلاتی است که با یکنواخت نبودن میدان خارجی \mathcal{H} بروز می‌کند و از حوصله این کتاب بیرون است. حتی در مورد میدانهای یکنواخت نیز تصور قیدهایی که مغناطیسی ناهمگن \mathcal{M} ایجاد کند آسان نیست. بنابراین نه فقط به حالت‌های عدم تعادل مغناطیسی کمتر توجه خواهیم کرد، بلکه از حالت‌های تعادل هم فقط به آنهایی خواهیم پرداخت که \mathcal{H} در سراسر دستگاه یکنواخت است.

از این راهها می‌توان کارافزار ریاضی ترمودینامیک را به دستگاههایی هم که در تعادل کامل نیستند تعمیم داد. اگرچه فرمولهایی که به‌دست آورده‌ایم بر حالت‌های تعادل قابل اطلاق است، ولی می‌توان با تقسیم دستگاه به اجزایی که هر کدام در حال تعادلند، حالاتی را چندان از تعادل دور نیستند شبیه‌سازی کرد. بسا استفاده از فرمولهای تعادل، تسایح پتانسیل مورد نظر را برای هر جزء حساب کرد و سپس با ترکیب آنها مقدار مؤثری برای کل دستگاه مقید به دست آورد و آن را با مقدار مربوط به حالت تعادل دستگاه، وقتی که همه قیودها برداشته شده‌اند، مقایسه کرد.

حال که چارچوب کار مشخص شده است، یافته‌هایمان را به شرح زیر خلاصه می‌کنیم

وقتی U, V, n ، و... ثابت باشد، S در حالت تعادل ماکزیموم است. در تحولات برگشت پذیر

$$dS = (1/T)dU + (P/T)dV - (\mu/T)dn + \dots$$

وقتی S, V, n ، و... ثابت باشد، U در حالت تعادل می‌نیموم است. در تحولات برگشت پذیر

$$dU = T dS - P dV + \mu dn + \mathcal{H} d\mathcal{M} + \dots$$

(۲۹-۸) وقتی S, P, n ، و... ثابت باشد، $H = U + PV$ در حالت تعادل می‌نیموم است. در تحولات برگشت پذیر

$$dH = T dS + V dP + \mu dn + \mathcal{H} d\mathcal{M} + \dots$$

وقتی T, V, n و ... ثابت باشد، $F = U - TS$ در حالت تعادل می نیموم است. در تحولات برگشت پذیر

$$dF = -S dT - P dV + \mu dn + \dots$$

وقتی T, P, n و ... ثابت باشد، $G = U - TS + PV$ در حالت تعادل می نیموم است. در تحولات برگشت پذیر

$$dG = -S dT + V dP + \mu dn + \dots$$

اگرچه حالت عدم تعادل را از نظر تغییرات دما و فشار و غیره شبیه سازی کرده ایم، ولی این شبیه سازی هنوز کامل نیست زیرا دینامیک وضعیت عدم تعادل را شامل نمی شود. چون يك حالت عدم تعادل واقعی، ایستا نیست بلکه به طرف تعادل میل می کند، پس باید بتوان به ترتیبی آهنگک تغییرات را به دست آورد. تصویر کامل مسئله باید به حرکات مولکولی بستگی داشته باشد و برای بررسی جامع آن باید تا تشریح نظریه جنبشی ضبر کرد. معهذنا بسا دستکاری بیشتری در قیدها، می توان نوعی ترمودینامیک عدم تعادل برای حالت هایی که چندان از تعادل دور نیستند، ساخت. بقیه این فصل به ذکر چند مثال از محاسبات انجام شدنی اختصاص دارد.

آنتروپی و جریان خود بخود

البته آنتروپی نیز يك پتانسیل است. به جای اینکه U تابع S و متغیرهای افزایشی دیگر X_n شمرده شود، می توان S را تابعی از $U = X_0$ و متغیرهای دیگر، X_1, \dots, X_N دانست. پس چون

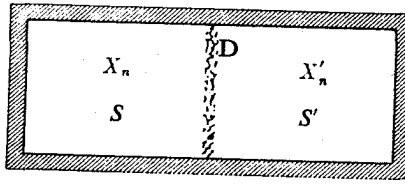
$$dS = (1/T)dU - \sum_{n=1}^N (Y_n/T)dX_n$$

است، مشتقهای جزئی S نسبت به متغیرهای افزایشی برابرند با

$$(\partial S / \partial U)_{X_i} = (1/T) = F_0. \quad (\partial S / \partial X_n)_{U, X_j} = -(Y_n/T) = F_n \quad (30.8)$$

که در آن $n \neq j$ است. کمیات F_n که پارامترهای آنتروپی نیز نامیده می شوند، متغیرهای حالت اند و هر کدام با یکی از متغیرهای افزایشی دستگاه متناظر است. مثلاً پارامتر آنتروپی برای انرژی داخلی عکس دماست و برای حجم، (P/T) و برای مغناطش، (\mathcal{H}/T) و برای تعداد مولهای مساده، (μ/T) است، السی آخر. این پارامترها، متغیرهایی ناافزایشی اند.

پارامترهای آنتروپی، در بررسی تحولات خود بخودی و برگشت ناپذیری که با جریان انرژی، ماده، یا الکتریسیته سروکار دارند، بسیار مهم اند. آزمایش انگاری شکل ۲۰۸ این



شکل ۴۰۸ جریان خودبخودی کمیت افزایشی X_n از پرده نیمه تراوی D.

معنی را آشکار می‌سازد. دستگاهی کاملاً مجزا، به کمک پرده نیمه تراوی D به دو قسمت شده است و متغیر افزایشی X_n می‌تواند از پرده بگذرد. پرده هادی ضعیفی است، بنابراین جریان X_n از پرده به قدری کند است که در هر طرف آن، ماده در تعادل می‌ماند گرچه جریان گذرنده از D خود تحولی برگشت‌ناپذیر است.

حال می‌پرسیم «چه تابعی از متغیرهای حالت، اولاً متعادل بودن کسل دستگاه را می‌سنجد، و ثانیاً اگر کل دستگاه در حال تعادل نباشد جهت جریان از D را، برای رسیدن به تعادل، مشخص می‌کند؟»

از مطالب این فصل و فصل ۶ معلوم است که آنتروپی یک دستگاه منفرد خودبخود افزایش می‌یابد تا به مقدار حالت تعادل برسد. در دستگاه بالا، اگر آنتروپی قسمت چپ و S' آنتروپی قسمت راست باشد و X_n کمیتی باشد که از پرده می‌گذرد آنتروپی کل دستگاه پیوسته افزایش خواهد یافت و وقتی تعادل حاصل شود، به بیشترین مقدار خود خواهد رسید و از آن پس ثابت خواهد ماند. اما عبور dX_n از D، آنتروپی $(S+S')$ را به اندازه

$$dS + dS' = (\partial S / \partial X_n) dX_n + (\partial S' / \partial X'_n) dX'_n = F_n dX_n + F'_n dX'_n$$

زیاد می‌کند؛ F_n پارامتر آنتروپی متناظر با X_n برای قسمت چپ و F'_n همین پارامتر برای قسمت راست دستگاه است. ولی X_n متغیری افزایشی است؛ مقدار کل $(X_n + X'_n)$ در یک دستگاه منفرد نمی‌تواند تغییر کند، پس dX_n باید برابر $-dX'_n$ باشد. بنابراین معادلهٔ افزایش آنتروپی، (۲۰۶)، به صورت زیر درمی‌آید

$$dS = (F_n - F'_n) dX_n \geq 0 \quad (۳۱۰۸)$$

اگر دستگاه در حالت تعادل باشد، $dX_n = 0$ و جریانی وجود نخواهد داشت. اگر دستگاه در حالت تعادل نباشد dX_n (افزایش X_n در طرف چپ) باید با $(F_n - F'_n)$ هم‌علامت باشد. به عبارت دیگر، اگر $F_n = (\partial S / \partial X_n)$ بزرگتر از F'_n باشد، X_n از راست به چپ جریان خواهد یافت؛ اگر $F_n < F'_n$ ، X_n به‌طور خودبخود D را از چپ به راست خواهد پیمود. در یک حالت عدم تعادل کمیت X_n در جهتی جریان پیدا می‌کند که F_n زیاد می‌شود. به عنوان مثال، اگر انرژی داخلی U متغیر افزایشی ما و D هادی

گرما باشد، جریان گرما از راست به چپ خواهد بود به شرط آنکه $F_0 = (1/T)$ بزرگتر از $F'_0 = (1/T')$ باشد، یعنی T' ، دمای طرف راست از T دمای طرف چپ بیشتر باشد. اگر حجم متغیر افزایشی ما و D پیستونی باشد که مانع نفوذ گرما و ماده است ولی تغییر حجم را مجاز می شمارد، حرکت پیستون در جهتی خواهد بود که حجم طرف چپ زیاد شود (یعنی به طرف راست) به شرط آنکه (P/T) بزرگتر از (P'/T') باشد. هر گاه خود ماده، η ، متغیر افزایشی باشد و پرده نسبت به ماده، متخلخل و نسبت به گرما عایق باشد، در صورتی که $(-\mu'/T') > (-\mu/T)$ ماده از راست به چپ جریان خواهد یافت.

بنا بر این $F_n - F'_n$ مانند نوعی گرادیان فشار عمل می کند که موجب جریان خودبخودی X_n به طرف وضعیت تعادل، و در نتیجه موجب افزایش آنتروپی می شود. اگر جریانی که سعی در برقراری تعادل در دو طرف دارد کوچک باشد، انتظار می رود که آهنگ جریان، یعنی آهنگ افزایش X_n ، به طور خطی با «افت فشار» $F_n - F'_n$ متناسب باشد. اگر پرده D به چند جریان اجازه عبور دهد یعنی که چند X_n به طور همزمان تغییر کند، باید انتظار داشت که این جریاناتها متقابلاً بر یکدیگر اثر کنند جریاناتها بر همدیگر اثر متقابل داشته باشند، مثلاً، پخش (دیفوزیون) گرمایی ممکن است، پخش ماده را متأثر سازد و بالعکس. ولی برای جریاناتهای کوچک، جریاناتهای مختلف باید به طور خطی به «افت های فشار» بستگی داشته باشد، به طوری که در تقریب اول

$$(dX_n/dt) = \sum_{m=0}^N L_{nm}(F_m - F'_m) = -(dX'_n/dt)$$

که در آن L_{nm} را مشخصات پرده D تعیین می کند. مطابق معادله (۳۱.۸)، آهنگ افزایش آنتروپی برابر است با مجموع حاصلضربهای $(F_n - F'_n)$ در آهنگ جریان (dX_n/dt) .

ترمودینامیک عدم تعادل

حال نگاهی به داخل پرده D می اندازیم. متغیر افزایشی X_n با چگالی شار \mathbf{J}_n واحد X_n از واحد سطح در هر ثانیه، از D عبور می کند. اگر $\mathbf{J}_n \neq 0$ باشد در ضخامت پرده، تعادل وجود ندارد. ولی اگر جریان به قدر کافی کند باشد می توان پرده را متشکل از تعداد زیادی لایه شمرده و هر لایه به ضخامت dx ، را به نوبه خود پرده ای دانست که دو طرف دستگاه را از هم جدا می کند و X_n با چگالی شار \mathbf{J}_n از آن می گذرد، تا آنتروپی ماکزیموم شود و تعادل برقرار گردد.

هم اکنون یک مجموعه جریان آنتروپی و جریان X در داخل پرده D تعریف کردیم. هر بردار جریان باید در قانون پیوستگی بردارهای جریان صدق کند. هنگامی که یکی از «شاره ها» S یا U یا n از D می گذرد چگالی آن n یا u یا s ($\rho = s$) ممکن است از نقطه ای به نقطه دیگر فرق کند و یا ممکن است با گذشت زمان تغییر کند، ولی این تغییرات با یکدیگر مرتبط اند. به عنوان مثال، چگالی ρ در یک نقطه ثابت فضا، به دو دلیل با گذشت زمان دستخوش تغییر می شود: یا واقعاً چگالی شاره در حین حرکت با زمان تغییر می کند

و یا اینکه شار \mathbf{J} در نقاط مختلف D متفاوت است.

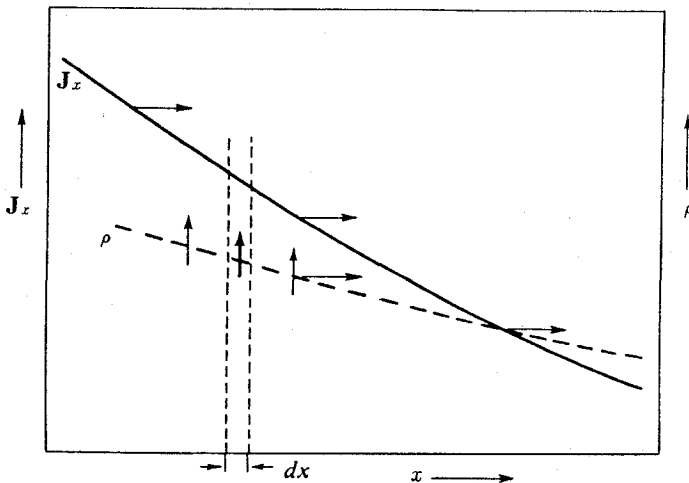
شکل ۵.۸ این بستگی را نشان می‌دهد. شار \mathbf{J} در امتداد x با افزایش x کم می‌شود. بنابراین وقتی شار به طرف راست حرکت می‌کند مقدار شارهای که به همسایگی x می‌رسد بیشتر از مقداری است که این همسایگی را ترک می‌کند. همچنین ممکن است که در حین حرکت شار، مقدار شار به وجود آید، که در شکل با پیکان عمودی در dx مشخص شده است. تغییرات چگالی را، در نقطه‌ای که همراه سیال حرکت می‌کند با $(d\rho/dt)$ نشان می‌دهیم که با عبارت $(\partial\rho/\partial t)$ فرق می‌کند؛ این مقدار اخیر معرف تغییرات ρ در یک نقطه ثابت فضا است. شکل ۵.۸ حاکی از آن است که برای هر شار \mathbf{J}_n و چگالی (متغیر افزایشی) نظیر x_n (مقدار X_n در واحد حجم) که از پرده D می‌گذرد

$$(\partial\rho/\partial t) = (d\rho/dt) - \text{div } \mathbf{J}$$

اما آنتروپی تنها «شار»ی است که در حین جریان، زیاد می‌شود و برایش جمله $(d\rho/dt)$ مخالف صفر است. در حقیقت، وقتی که «شار»ها به طور خودانگیخته به سمت تعادل می‌روند، آهنگ ایجاد آنتروپی، بنا بر معادله (۳۱.۸) برابر است با

$$(ds/dt) = \sum_n \mathbf{J}_n \cdot \text{grad } F_n \quad (32.8)$$

ولی مطابق تعریف F ، معادله (۳۰.۸)، آهنگ تغییر چگالی آنتروپی در نقطه ثابت x (در فضا) برابر است با $(\partial s/\partial t) = \sum F_n (\partial x_n/\partial t)$. بنا بر این دیورژانس شار آنتروپی از D برابر می‌شود با



شکل ۵.۸ حرکت یک شار تراکم‌پذیر در جهت محور x ها. منحنی تغییرات چگالی شار و منحنی تغییرات اندازه بردار جریان رسم شده‌اند. حرکت به طرف راست است.

$$\frac{\partial s}{\partial t} - \frac{\partial s}{\partial t} = \sum \left[\mathbf{J}_n \cdot \text{grad } F_n - F_n \left(\frac{\partial x_n}{\partial t} \right) \right] = \text{div } \mathbf{J}_s$$

ولی «شاره»های دیگری که در این جریان شرکت دارند همگی متغیرهای افزایشی هستند مانند U یا n که نه ایجاد می شود و نه از بین می روند. بنابراین $(dx_n/dt) = 0$ و یا $(\partial x_n/\partial t) = -\text{div } \mathbf{J}_n$. پس معادله $\text{div } \mathbf{J}_s$ چنین می شود

$$\text{div } \mathbf{J}_s = \sum_n [\mathbf{J}_n \cdot \text{grad } F_n + F_n \text{div } \mathbf{J}_n] = \sum_n \text{div} (\mathbf{J}_n F_n)$$

به طوری که رابطه

$$\mathbf{J}_s = \sum_n F_n \mathbf{J}_n \quad (۳۳.۸)$$

جریان آنتروپی از D را به جریان متغیرهای افزایشی دیگر مربوط می کند. چنانکه قبلاً ذکر شد، پارامترهای آنتروپی، معادله (۳۰.۸)، به فشارهایی می مانند که شارهای مختلف را به سمتی که آنتروپی زیاد شود می رانند. هر کدام از شارهای \mathbf{J}_n ممکن است به وسیله گرادین هریک از شارها، $\text{grad } F_n$ ، رانده شود. اگر دستگاه فقط کمی با تعادل فاصله داشته باشد، به طوری که روابط خطی تقریبهای مناسبی بشمار روند، می توان نوشت

$$\mathbf{J}_n = \sum_m L_{mn} \text{grad } F_m \quad (۳۴.۸)$$

اینها مجموعه معادلاتی هستند که سیلان خود بخودی دستگاه را به سمت تعادل و در جهت ماکزیموم شدن آنتروپی مشخص می کنند. ضرایب L را نمی توان از ترمودینامیک به دست آورد. این ضرایب یا از اندازه گیری به دست می آید و یا، چنانکه در فصل ۱۴ خواهیم دید، از نظریه جنبشی.

معادلات (۳۳.۸) و (۳۴.۸) اساس ترمودینامیک عدم تعادل اند. اگر اصل تقادرن

آنراگر

$$L_{mn} = L_{nm} \quad (۳۵.۸)$$

نیز به این معادلات افزوده شود، کارافزار توانایی برای تجزیه و تحلیل جریانها به دست می آید. آزمایش، درستی اصل آنراگر را در موارد متعدد به ثبوت رسانده است. باید توجه داشت که معادله (۳۵.۸) فقط وقتی درست است که واحد شارها و پارامترهای آنتروپی همان واحدهایی باشد که در معادلات (۳۰.۸)، (۳۲.۸)، و (۳۴.۸) تعریف شده اند؛ در غیر این صورت L_{mn} فقط متناسب با L_{nm} است و ضریب تناسب معلوم نخواهد بود. روش کار چنین است: X ها و J های مناسب هر مسئله را انتخاب می کنیم و معادلات (۳۰.۸) و (۳۲.۸) را به کار می بریم و F های نظیر را تعریف می کنیم؛ سپس داده های تجربی را در معادله (۳۴.۸) برده L_{mn} ها را تعیین می کنیم.

ترمواسمز

به عنوان اولین مثال کاربرد معادلات بالا، تراوش يك شاره از يك پرده متخلخل را بر اثر گرادیان فشار و گرادیان دما بررسی می کنیم. آزمایش نشان داده است که اگر اختلاف دمای dT در دو طرف چنین پرده ای وجود داشته باشد، شاره از پرده آنقدر می گذرد تا دیفرانسیل فشار dP بین دو طرف برقرار شود. نسبت (dP/dT) در حالت تعادل از خواص سیال تراونده است. معادله جریان (۳۴.۸) را به کار بریم و (dP/dT) را به سایر خواص اندازه پذیر شاره به دست می آوریم.

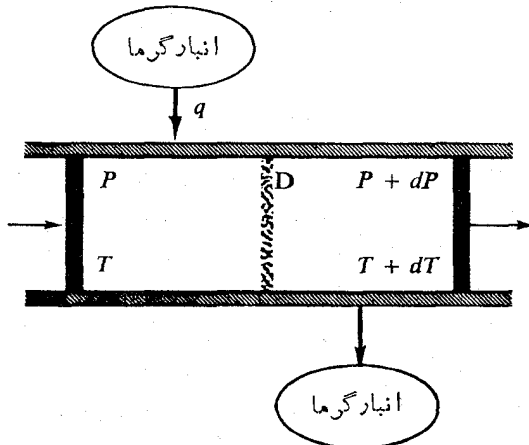
در مثال مورد بحث، انرژی داخلی U و مقدار شاره n ، جریان دارند؛ بنا بر این معادلات شار U و شار n عبارت اند از

$$\mathbf{J}_u = L_{uu} \text{grad} (1/T) - L_{un} \text{grad} (\mu/T) \quad (34.8)$$

$$\mathbf{J}_n = L_{nu} \text{grad} (1/T) - L_{nn} \text{grad} (\mu/T)$$

که از ترکیب معادله (۳۴.۸) و فرمولهای F_u و F_n ، معادلات (۳۵.۸)، به دست می آیند. اگر دو انبار گرمای شکل ۶.۸، به دماهای T و $T + dT$ ، اختلاف دمای dT را برقرار کنند، آزمایش نشان می دهد که، آنقدر شاره از D خواهد گذشت تا حالتی پایا به وجود آید که در آن اختلاف فشار dP دو طرف D ، متناسب با dT است. در این وضعیت پایا، دو پیستون شکل ۶.۸ بی حرکت می مانند ولی تعادل برقرار نمی شود زیرا گرما از پرده D عبور می کند و \mathbf{J}_u مخالف صفر است، هر چند که $\mathbf{J}_n = 0$. در این شرایط می توان از رابطه دوم معادلات ۳۶.۸ نسبت dP به dT را بر حسب L_{nn} و L_{nu} به دست آورد، چون $\mathbf{J}_n = 0$ است نتیجه می شود

$$L_{nn} \text{grad} (\mu/T) = L_{nu} \text{grad} (1/T) = -L_{nu} (1/T^2) \text{grad} (T)$$



شکل ۶.۸ تراوش سیال و گرما از پرده متخلخل.

یا

$$\frac{L_{nu}}{L_{nn}} = -T^2 \frac{\text{grad}(\mu/T)}{\text{grad}(T)} = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu}{T} \right) = \mu - T \frac{d\mu}{dT} \quad (37.8)$$

برای آنکه این کمیات را به کمیت‌های قابل اندازه‌گیری دیگر مربوط کنیم، تحول دیگری را تصور می‌کنیم که در آن دماها مساوی شده باشند ($dT = 0$) و اختلاف فشار، شماره را از طرف چپ پرده D به طرف راست آن براند. در حین عبور یک مول شماره از یک طرف به طرف دیگر، گرمای q را کسه طرف چپ از انبار گرما می‌گیرد تا دمایش در ضمن تحول ثابت بماند، اندازه می‌گیریم. در این حالت \mathbf{J}_u و \mathbf{J}_n هر دو مخالف صفر خواهند بود ولی $\text{grad} T = 0$. بنا بر معادله (36.8) جریان انرژی به‌ازای عبور یک مول شماره، در این شرایط تکدما، عبارت خواهد بود از

$$(\mathbf{J}_u/\mathbf{J}_n) = (L_{un}/L_{nn}) = (L_{nu}/L_{nn}) = \mu - T(d\mu/dT)$$

که از معادلات (36.8) و اصل تقارن، معادله (35.8)، به‌دست می‌آید. اما انرژی که به‌ازای هر مول شماره، از D عبور می‌کند برابر است با u ، انرژی داخلی بر مول در P و T ، به‌اضافه کار $Pv = (MP/\rho)$ که پیستون طرف چپ با راندن شماره از D انجام می‌دهد ($v = M/\rho$) حجم یک مول شماره، M وزن مولکولی، و ρ چگالی شماره است)، به‌اضافه گرمای q که انبار در جریان تحول به‌دستگاه می‌دهد (q ممکن است منفی باشد). بنا بر این

$$(\mathbf{J}_u/\mathbf{J}_n) = u + Pv + q = \mu - T(d\mu/dT)$$

ولسی معادله گیبس - دوهم (9.6) نشان می‌دهد که برای این قبیل دستگاهها $s dT - v dP + d\mu = 0$ یا $s = v(dP/dT) - (d\mu/dT)$. بنا بر این

$$u = Tv(dP/dT) - T(d\mu/dT) - Pv + \mu$$

اگر این عبارت را در معادله $(\mathbf{J}_u/\mathbf{J}_n)$ قرار دهیم خواهیم داشت

$$u + Pv + q = Tv \left(\frac{dP}{dT} \right) - T \left(\frac{d\mu}{dT} \right) + \mu + q = \mu - T \left(\frac{d\mu}{dT} \right)$$

یا

$$(dP/dT) = -(q/Tv) = -(q/M)(\rho/T) \quad (38.8)$$

که نسبت تفاضل فشار و طرف پرده متخلخل را به تفاضل دما در حالت، پایای ترمواسمزی به‌دست می‌دهد؛ این نسبت بر حسب گرمایی که به‌ازای واحد جرم شماره (q/M) به‌طور تکدما از پرده می‌تراود، چگالی شماره ρ ، و دمای T داده شده است. این رابطه همان معادله (19.7) است که ناظر بر اثر فواره‌ای در هلیوم II است.

نسبت ضرایب L_{nn} و L_{un} را می توان از معادلات (۳۷.۸) و (۳۸.۸) به دست آورد. کمیت $u + Pv = h = Ts + \mu$ انتالپی هر مول اشاره است و به طوری که در فصل ۱۰ نشان داده خواهد شد، به روشهای شیمیایی تعیین می شود. بنا براین

$$(L_{un}/L_{nn}) = h + q$$

همچنین، در یک جریان تکدما، می توان نسبت \mathbf{J}_n (ماده ای که از واحد سطح پرده در هر ثانیه می گذرد) به افت فشار یعنی $(\mathbf{J}_n/\text{grad } P)$ را اندازه گرفت. این کمیت را می توان رسانایی مولی، Q ، پسرده نامید. اما وقتی $\text{grad } T = 0$ ، معادله گیبس - دوهم، $s dT - v dP + d\mu = 0$ ، به صورت $s dT - v dP + d\mu = 0$ ، به صورت زیر درمی آید

$$L_{nn} = -T(\mathbf{J}_n/\text{grad } \mu) = (TQ/v) = (T\rho Q/M)$$

و

$$L_{un} = (h + q)(T\rho Q/M) \quad (۳۹.۸)$$

بالاخره می توان رسانایی گرمایی پرده را به این طریق اندازه گرفت که گرادیان دمایی در دو طرف آن برقرار کرد شار گرما را وقتی که شارهای جریان ندارد، اندازه گیری کرد. معادله (۳۳.۸) را به صورت $\mathbf{J}_q = (1/T)\mathbf{J}_u - (\mu/T)\mathbf{J}_n$ می نویسیم، و به تشابه تحولات برگشت پذیری که در آنها مقدار ماده تغییر نمی کند، $dQ = Tds$ ، شاری گرمایی به صورت $\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_u - \mu\mathbf{J}_n$ تعریف می کنیم. آنگاه معادلات (۳۶.۸) را می توان به صورت زیر نوشت

$$\mathbf{J}_q = - \frac{L_{uu} - 2\mu L_{un} + \mu^2 L_{nn}}{T^2} \text{grad } T - \frac{L_{un} - \mu L_{nn}}{T} \text{grad } \mu \quad (۴۰.۸)$$

$$\mathbf{J}_n = - \frac{L_{un} - \mu L_{nn}}{T^2} \text{grad } T - \frac{L_{nn}}{T} \text{grad } \mu$$

وقتی که فقط گرما جریان داشته باشد، $\mathbf{J}_n = 0$ ، می توان $\text{grad } \mu$ را از معادله دوم به دست آورد و در معادله اول گذاشت

$$\mathbf{J}_q = - \left[\frac{L_{uu}L_{nn} - L_{un}^2}{T^2 L_{nn}} \right] \text{grad } T$$

نسبت $(\mathbf{J}_q/\text{grad } T)$ - رسانایی گرمایی، κ ، ماده تشکیل دهنده پرده است. حال می توان مقدار سومین ضریب، L_{uu} ، را بر حسب کمیات قابل اندازه گیری به دست آورد

$$L_{uu} = (h + q)^2 (\rho TQ/M) + T^2 \kappa \quad (۴۱.۸)$$

این مقادیر را می توان در معادلات (۴۰.۸) و (۳۶.۸) برد و جریان گرما و شار را برای هر ترکیب دلخواه گرادیان دما و فشار به دست آورد. از رابطه گیبس - دوهم،

و می‌نویسیم $s dT = v dP - d\mu$ را به صورت $\text{grad } \mu = v \text{ grad } P - s \text{ grad } T$ استفاده می‌کنیم

$$\mathbf{J}_q = - \left[q(Ts + q) \left(\frac{\rho Q}{TM} \right) + \kappa \right] \text{grad } T - Q(Ts + q) \text{grad } P \quad (42.8)$$

$$\mathbf{J}_n = -q \left(\frac{\rho Q}{TM} \right) \text{grad } T - Q \text{grad } P$$

که در آن s آنتروپی یک مول شاره است و مطابق رابطه $h = \mu + Ts$ به انتالپی قابل اندازه‌گیری مربوط است. این معادلات که برحسب کمیات قابل اندازه‌گیری بیان شده‌اند، تقارن معادلات (۳۶.۸) را که برحسب پارامترهای آنتروپی نوشته شده بود ندارند. و بالاخره تذکر نهایی. از حذف $\text{grad } P$ در دو معادلهٔ اخیر نتیجه می‌شود

$$\mathbf{J}_q = -\kappa \text{grad } T + (Ts + q)\mathbf{J}_n$$

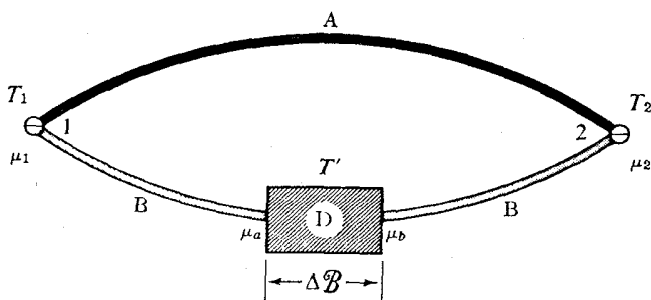
یا

$$\mathbf{J}_s = (\mathbf{J}_q/T) = \kappa T \text{grad } (1/T) + [s + (q/T)]\mathbf{J}_n \quad (43.8)$$

بنابراین شار آنتروپی، $\mathbf{J}_s = (1/T)\mathbf{J}_n - (\mu/T)\mathbf{J}_n$ ، برابر است با جریان آنتروپی رسانش گرمایی که با $\text{grad } (1/T)$ متناسب است، علاوهٔ آنتروپی $s + (q/T)$ که هر مول شاره با خود از پرده می‌گذراند.

آثار ترموالکتریکی

جریان الکترونها در یک فلز را نیز می‌توان به همین روش تجزیه و تحلیل کرد، البته تاجایی که ترمودینامیک، بدون مطرح کردن سرشت اتمی جریان الکتریکی، قادر به بررسی چنین مسائلی است. در شکل ۷۰۸ دوسر سیم A در دودمای متفاوت است. سیمهای B که از



شکل ۷۰۸ مدار آثار ترموالکتریکی. دمای اتصالهای ۱ و ۲ متفاوت است. سیمهای B از دو فلز مختلف‌اند. D عایق الکتریسته ولی هادی خوب گرماست. ΔB ولتاژ بین دو طرف D است.

جنس فلزی دیگرند از يك طرف به دوسر A وصل شده اند و از طرف دیگر به جسم D که عایق الکتریسیته ولی هادی گرماست متصل اند، به طوری که در این دوسر، دما یشان یکسان، T' است، ولی اختلاف پتانسیل الکتریکی برابر $\Delta\mathcal{B}$ دارند. شدت جریان الکتریکی $e\mathbf{J}_n$ است که در آن \mathbf{J}_n جریان الکترونها بر حسب مول و e بار يك مول الکترون است. پتانسیل شیمیایی الکترونها، μ_e ، برابر است با مجموع جملات معمولی ترمودینامیکی، $\mu_e = u + Pv - TS$ به اضافه انرژی پتانسیل الکتریکی $e\mathcal{B}$ که در آن \mathcal{B} پتانسیل الکتریکی است.

معادلات جریان را مستقیماً بر حسب \mathbf{J}_q ، جریان گرما در طول سیم، و $\mathbf{J}_e = e\mathbf{J}_n$ ، جریان الکتریکی، می نویسیم. قبلاً اشاره شد که $\mathbf{J}_u = \mathbf{J}_q + \mu\mathbf{J}_n$ ؛ به طوری که

$$\begin{aligned} dS/dt &= \mathbf{J}_u \cdot \text{grad} (\mathcal{B}/T) - \mathbf{J}_n \cdot \text{grad} (\mu/T) \\ &= \mathbf{J}_q \cdot \text{grad} (\mathcal{B}/T) - (\mathcal{B}/eT)\mathbf{J}_e \cdot \text{grad} \mu \end{aligned}$$

مقایسه معادلات (۳۲.۸) و (۳۴.۸) نشان می دهد که معادلات جریان را برای هر سیم می توان به صورت زیر نوشت

$$\begin{aligned} -\mathbf{J}_e &= (L_{ee}/eT) \text{grad} \mu + L_{eq} \text{grad} (\mathcal{B}/T) \\ \mathbf{J}_q &= (L_{eq}/eT) \text{grad} \mu + L_{qq} \text{grad} (\mathcal{B}/T) \end{aligned} \quad (44.8)$$

بنا بر تعریف رسانایی الکتریکی σ هر کدام از سیمها عبارتست از جریان الکتریکی \mathbf{J}_e به ازای واحد گرادیان پتانسیل الکتریکی در دمای یکنواخت. چون در T ثابت تنها تغییر μ در جمله الکتریکی، $\mu_e = e\mathcal{B}$ ، است، پس $-\mathbf{J}_e = (\sigma/e) \text{grad} \mu$ ؛ بنا بر این

$$L_{ee} = \sigma T \quad (45.8)$$

رسانایی گرمایی سیم، κ ، عبارتست از نسبت \mathbf{J}_q به $-\text{grad} T$ در $\mathbf{J}_e = 0$. در این صورت می توان $\text{grad} \mu$ را از معادلات (۴۴.۸) حذف کرد و نتیجه گرفت

$$\mathbf{J}_q = \frac{L_{eq}^2 - L_{qq}L_{ee}}{L_{ee}T^2} \text{grad} T$$

به طوری که

$$\kappa = \frac{L_{qq}L_{ee} - L_{eq}^2}{L_{ee}T^2}$$

وقتی که جریانی موجود نباشد، تغییرات μ در طول سیم متناسب با افت دماست، زیرا به ازای $\mathbf{J}_e = 0$ از معادله (۴۴.۸) نتیجه می شود

$$\text{grad} \mu = (eL_{eq}/TL_{ee}) \text{grad} T$$

از يك طرف تا طرف دیگر عایق D انتگرال بگیریم اختلاف پتانسیل به دست می آید

$$\Delta \mathcal{B} = \frac{1}{e} (\mu_b - \mu_a) = \int_{\backslash}^{\backslash} (L_{qe}^A / T L_{ee}^A) dT - \int_{\backslash}^{\backslash} (L_{qe}^B / T L_{ee}^B) dT \quad (۴۶.۸)$$

که در آن شاخصهای بالای A و B نمایندهٔ سیمهای مورد نظر اند. چون اختلاف پتانسیل را بر حسب اختلاف دما، برای فلزات مختلف اندازه بگیریم می توانیم کسر $(-L_{qe}/TL_{ee})$ را (در حد یک افزایشی دلخواه) به دست آورد این کسر توان ترموالکتریکی ماده، ϵ ، نامیده می شود. بنا بر این همه ضرایب

$$\begin{aligned} L_{ee} &= \sigma T & L_{qe} &= L_{eq} = -\epsilon \sigma T^2 \\ L_{qq} &= \kappa T^2 + \epsilon^2 \sigma T^3 \end{aligned} \quad (۴۷.۸)$$

بر حسب کمیات قابل اندازه گیری محاسبه شده اند. آنگاه معادلات (۴۴.۸) به صورت زیر درمی آیند

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_e &= -(\sigma/e) \text{grad } \mu - \epsilon \sigma \text{grad } T \\ \mathbf{J}_q &= -(\epsilon \sigma T/e) \text{grad } \mu - (\kappa + \epsilon^2 \sigma T) \text{grad } T \end{aligned} \quad (۴۸.۸)$$

و بالاخره

$$\mathbf{J}_s = (\mathbf{J}_q/T) = \kappa T \text{grad} (\ln T) + \epsilon \mathbf{J}_e$$

این صورت آخری معادله نشان می دهد که هر قسمت از جریان الکتریکی حامل مقداری آنتروپی است برابر با حاصلضرب ϵ در بار الکتریکی آن است.

پیوند میان جریان گرمایی و جریان الکتریکی به این معنی است که یک جریان الکتریکی در حضور گرادیان دما گرمای بیشتر یا کمتری تولید می کند تا در نبود چنین گرادیانی. برای اثبات مطلب نخست گرادیان دمایی در طول سیمی برقرار می کنیم ولی مانع جریان الکتریکی می شویم. برای آنکه فهم قسمت بعدی آزمایش آسان باشد فرض می کنیم که سیم در یک سلسله انبارگرما غوطه ور است که دمایشان در هر نقطه همان دمای سیم است؛ بنا بر این تا وقتی که $\mathbf{J}_e = 0$ تبادل گرمایی بین سیم و انبارهای گرما صورت نمی پذیرد. حال، علاوه بر جریان گرمای موجود، جریان الکتریکی \mathbf{J}_e را از سیم عبور می دهیم، اما انبارها را به همان صورت پیشین نگه می داریم تا سیم گرادیان دمای قلبی را همچنان حفظ کند. ولی در این حالت گرما از سیم به انبار (یا برعکس) جریان می یابد تا این توزیع دما تغییر نکند.

برای آنکه جریان گرمایی که از سیم به خارج می رود به دست آوریم، منهای دیورژانس جریان انرژی، $\mathbf{J}_e = \mathbf{J}_q + (M/e)\mathbf{J}_e$ را از معادله (۳۳.۸) حساب می کنیم. چون $\text{div } \mathbf{J}_e = 0$ نتیجه می شود

$$\begin{aligned} -\text{div } \mathbf{J}_u &= -\text{div } \mathbf{J}_q - (\ln/e) \mathbf{J}_e \cdot \text{grad } \mu \\ &= \text{div} (\kappa \text{grad } T) - \mathbf{J}_e \cdot \text{grad} (\epsilon T) + \mathbf{J}_e \cdot [(\mathbf{J}_e/\sigma) + \epsilon \text{grad } T] \end{aligned}$$

که در آن کمیت داخل کروشه بنا بر معادله (۴۸.۸) برابر $(1/e) \text{ grad } \mu$ است. جمله اول به \mathbf{J}_e بستگی ندارد و باید برابر صفر باشد، چون وقتی $\mathbf{J}_e = 0$ گرمایی تولید نمی شود. بنا بر این گرمای تولید شده برابر است

$$-T \mathbf{J}_e \cdot \text{grad } \epsilon + (\mathbf{J}_e^2 / \sigma) = -T(d\epsilon/dT) \mathbf{J}_e \cdot \text{grad } T + (\mathbf{J}_e^2 / \sigma) \quad (49.8)$$

جمله دوم گرمای ژول است که از عبور جریان از سیم به وجود می آید و مستقل از گرادیان دماست. جمله اول گرمایی است که در نتیجه برهم کنش گرادیان دما و جریان الکتریکی ایجاد یا جذب شده است و گرمای تامسن نامیده می شود. ضریب تامسن، \mathcal{Z} ، عبارت است از گرمای تامسنی که به ازای واحد جریان الکتریکی و واحد گرادیان دما جذب شده است

$$\mathcal{Z} = \frac{-\text{گرمای}}{\mathbf{J}_e \cdot \text{grad } T} = T(d\epsilon/dT) \quad (50.8)$$

چنانکه از آخرین معادله (۴۸.۸) پیداست، جریان الکتریکی حامل آنتروپی ϵ به ازای هر کولن است. اگر جریان الکتریکی در جهتی باشد که دما زیاد می شود گرمایی برابر $T dS = T(d\epsilon/dT) dT$ بر اثر افزایش دما «ایجاد» می شود. ضریب تامسن برای بعضی فلزات مثبت و برای بعضی منفی است.

به کمک معادلات (۳۵.۸) و (۳۲.۸) می توان ترکیبهای گوناگون جریانهای مختلف را بررسی کرد. کاربرد این فرمولها حوزه عمل ترمودینامیک را از مسائل صرفاً ایستا به مسائل جریان حالت پایا بسط داده است. در فصل ۱۴ به این مسائل باز خواهیم گشت.

تغییر فاز

هر جسمی که می‌شناسیم می‌تواند به چندین صورت مختلف وجود داشته باشد؛ هر کدام از این صورتها را يك فاز (یا حالت) می‌نامیم. آب می‌تواند به صورتهای بخار، مایع، یا جامد باشد و حقیقت امر این است که آب جامد، در فشارهای زیاد، می‌تواند چندین حالت بلوری متفاوت داشته باشد. می‌دانیم که تغییر فاز یا حالت، ناگهانی روی می‌دهد؛ آب کمی پایین‌تر از 0°C جامد است و اندکی بالاتر از 0°C مایع. قصد ما در این فصل آن است که پیامدهای آشکارتر ترمودینامیکی این واقیعت را به دست آوریم.

حالت جامد

برای آنکه بینیم آنتروپی و پتانسیلهای ترمودینامیکی يك جسم جامد چگونه با زیاد شدن دما تغییر می‌کنند، از معادله حالت ساده‌شده (۶.۳) استفاده می‌کنیم

$$V = V_0(1 + \beta T - \kappa P), \quad P = \left(\frac{\beta}{\kappa}\right)T - \left[\frac{(V - V_0)}{\kappa V_0}\right] \quad (1.9)$$

در دمای صفر، ظرفیتهای گرمایی جسم جامد به سمت صفر میل می‌کند (شکل ۱۰.۳)؛ C_v در دمای زیاد به $3nR$ نزدیک می‌شود. ظرفیت گرمایی C_p از طریق معادله (۱۷.۶) به C_v مربوط است. فرمول ساده‌ای که با همه این شرایط وفق می‌دهد عبارت است از

$$C_v = \left[\frac{3nRT^2}{(\theta^2 + T^2)}\right], \quad C_p = C_v + \left(\frac{\beta^2 V_0}{\kappa}\right)T \quad (2.9)$$

این فرمولها در نزدیکی $T = 0$ چندان خوب نیستند؛ اما شکل عمومی آنها درست است و محاسبه انتگرال آنها آسان است. مقدار ثابت θ معمولاً کمتر از 100K است، در نتیجه C_p در دمای متعارفی عملاً برابر $3nR$ است.

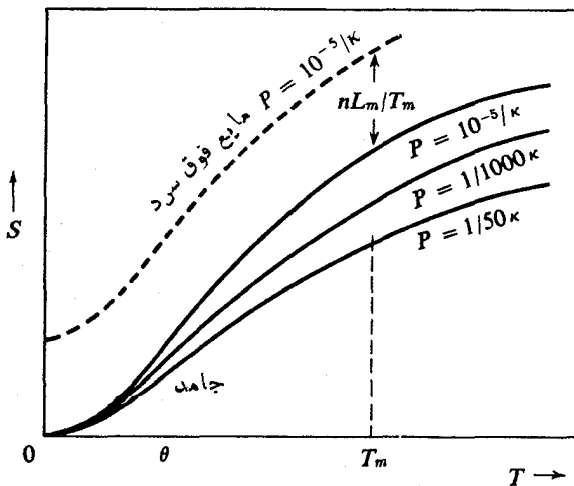
از روی معادلات (۴.۷) و با توجه به اینکه در $T = 0$ ، $P = 0$ ، $S = 0$ ، آنتروپی را به صورت تابعی از T و P حساب می‌کنیم

$$S = \frac{3}{2} nR \ln \left[1 + \left(\frac{T^2}{\theta^2} \right) \right] + \left(\frac{\beta^2 V_0}{\kappa} \right) T - \beta V_0 P \quad (3.9)$$

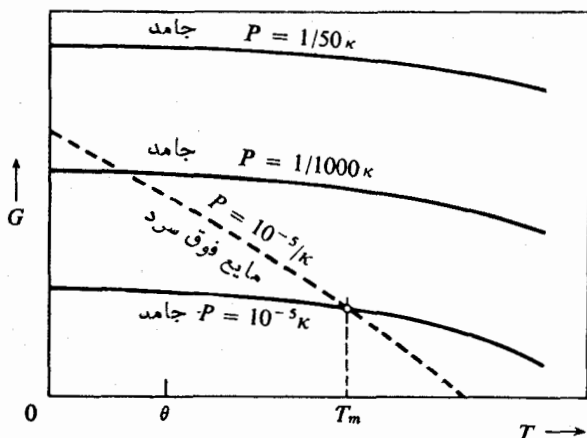
از این فرمول چنین برمی‌آید که در دمای خیلی کم، اگر P خیلی زیاد باشد، S منفی می‌شود. در عمل، وقتی $T = 0$ است، β صفر می‌شود به طوری که S در دماهای خیلی کم به فشار بستگی ندارد. معادله (۳.۹)، در دماها و فشارهای معتدل، معتبر است؛ منحنیهای S بر حسب T ، به ازای مقادیر مختلف P در شکل ۱.۹ رسم شده‌اند.

حال معادلات (۱.۸) را به کار می‌بریم و تابع گیبس، G ، را به صورت تابعی از T و P حساب می‌کنیم

$$G = -\frac{3}{2} nRT \ln \left(1 + \frac{T^2}{\theta^2} \right) + 3nRT - 3nR\theta \tan^{-1} \left(\frac{T}{\theta} \right) - \left(\frac{V_0 \beta^2}{2\kappa} \right) T^2 + V_0 P \left(1 + \beta T - \frac{1}{2} \kappa P \right) + U_0. \quad (4.9)$$



شکل ۱.۹ خطهای پر نمودار آنتروپی به صورت تابعی از T و P است.



شکل ۲.۹ خطهای پر نمودار تابع گیبس به صورت تابعی از T و P است.

که در آن U ثابت انتگرالگیری است. منحنیهای این تابع، به ازای مقادیر مختلف P در شکل ۲.۹ رسم شده است. باید توجه داشت که G در دماهای کم تقریباً ثابت است و در دماهای زیاد، به صورتی که معادله (۲۴.۸) نشان می‌دهد اندکی نزول می‌کند.

ذوب

اگر به یک جسم بلورین به تدریج (به طور شبه ایستا) گرما دهیم و در عین حال فشار را در مقدار معتدلی ثابت نگاه داریم، دمای آن بالا می‌رود تا بالاخره ذوب می‌شود، و به مایع تبدیل می‌گردد که هیچیک از نظمهای بلوری را ندارد. افزودن گرما در حین ذوب شدن فقط بلورهای بیشتری را ذوب می‌کند. تا زمانی که تمام بلور ذوب نشود، دما بالا نمی‌رود. دمای T_m که جسم در آن ذوب می‌شود، بستگی به فشار دارد و مقدار گرمایی که برای ذوب کردن یک مول بلور لازم است، L_m ، گرمای نهان ذوب نامیده می‌شود (که آن هم تابع فشار است).

سؤالی که مطرح می‌شود این است که ترمودینامیک چگونه این حقایق را توضیح می‌دهد؛ و آیا می‌تواند بستگی دمای ذوب T_m را به P و بستگی گرمای نهان ذوب L_m را به کمیتهای ترمودینامیکی، پیش بینی کند؟

بحثی که پیش از معادله (۲۹.۸) در مورد تابع گیبس مطرح شد جواب سؤال اول را می‌دهد. در تحول شبه ایستای فوق (افزودن گرما در حین ذوب شدن)، دما و فشار ثابت می‌مانند؛ بنابراین ماده آرایشی را اختیار می‌کند که در آن تابع G ، به ازای این T و P ، کمترین مقدار را دارد. وقتی دما کمتر از T_m باشد، G جامد از G مایع کمتر است و وقتی دما بیش از T_m باشد G حالت مایع کمتر است. هر گاه تحول به طور برگشت پذیر

انجام گیرد تمام جسم باید در دمای $T_m(P)$ ذوب شود و این دمای است که (در فشار P) دو G (جامد و مایع) با هم برابرند.

اگر می‌شد انجماد مایع را تا $T = 0$ به تأخیر افکند، دیده می‌شد که آنتروپی آن بزرگتر از صفر است زیرا مایع ساختمانی نامنظم دارد. به علاوه در یک فشار معین، آنتروپی حالت مایع با زیاد شدن دما سریعتر افزایش می‌یابد تا آنتروپی حالت جامد. چون $S = -(\partial G / \partial T)_P$ است G حالت مایع، با آنکه در $T = 0$ بزرگتر از G حالت جامد است، با افزایش T سریعتر نزول می‌کند (منحنی خط چین در شکل ۲.۹) تا آنکه در $T = T_m$ دو G مساوی هم می‌شوند. در $T > T_m$ تابع G حالت مایع کوچکتر است؛ در نتیجه فاز مایع فاز پایدار است. بدین طریق ترمودینامیک، تغییر ناگهانی و کامل فاز را در T_m توضیح می‌دهد.

قسمتی از پاسخ سؤال دوم بالا در این نکته است که برای ذوب یک جسم باید به آن گرما داد و افزودن گرمای dQ در دمای ثابت T متناظر است با افزایشی به میزان dQ/T در آنتروپی. بنابراین آنتروپی n مول مایع در نقطه ذوب T_m به اندازه nL_m/T_m بیشتر از آنتروپی n مول جامد در نقطه ذوب است. nL_m ، گرمای لازم برای ذوب n مول جامد (در فشار داده شده) است. بنابراین اندازه گیری گرمای نهان L_m ، محاسبه آنتروپی مایع را در T_m برحسب آنتروپی حالت جامد میسر می‌سازد (آنتروپی حالت جامد با انتگرالگیری از حد $T = 0$ محاسبه می‌شود). اگر ظرفیت گرمایی و معادله حالت مایع را بدانیم می‌توانیم با انتگرالگیری دیگری S را برای مایع در دمای T بزرگتر از T_m حساب کنیم.

معادله کلاؤسیوس-کلاپرون

برای آنکه بقیه سؤال دوم را جواب دهیم از این واقعیت استفاده می‌کنیم که در نقطه ذوب، مقدار فشار هر چه باشد تابع گیبس فاز جامد، $G_s(T_m, P)$ ، با تابع گیبس فاز مایع، $G_l(T_m, P)$ ، برابر است. به عبارت دیگر با تغییر فشار، دمای نقطه ذوب $T_m(P)$ ، تابع گیبس فاز جامد G_s و تابع گیبس فاز مایع G_l همگی تغییر می‌کنند، اما تغییر G_s باید برابر با تغییر G_l باشد تا در فشار جدید نیز دو G برابر بمانند. معنی این گفته با توجه به معادله (۱.۸) این است

$$dG_s = -S_s dT + V_s dP = dG_l = -S_l dT + V_l dP$$

یا چون تفاوت آنتروپی یک مول مایع و یک مول جامد برابر با گرمای نهان تقسیم بر دمای ذوب است

$$(V_l - V_s)dP = (S_l - S_s)dT_m = \left(\frac{nL_m}{T_m}\right)dT_m$$

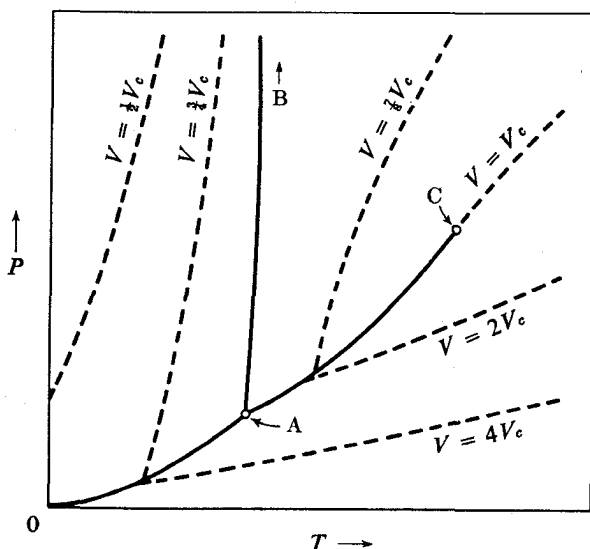
بنابراین معادله‌ای که T_m را به P مربوط می‌سازد عبارت است از

$$\left(\frac{dT_m}{dP}\right) = \frac{T_m(V_l - V_s)}{nL_m} = \frac{MT_m}{L_m} \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s}\right) \quad (5.9)$$

که معادله کلاسیوس-کلاپرون است. در اینجا از رابطه $(V/n) = (M/\rho)$ استفاده کرده‌ایم.

هرگاه حجم مایع بیش از حجم جامد باشد، افزایش فشار دمای ذوب را بالا می‌برد؛ به طوری که اگر دمای این مایع اندکی بیش از نقطه ذوب باشد، افزایش فشار موجب انجماد آن می‌شود. برعکس اگر چگالی جامد کمتر از چگالی مایع باشد (مثل یخ) افزایش فشار، نقطه ذوب را پایین می‌آورد و موجب ذوب جامد در دمای کمتر می‌شود. به این ترتیب شناور بودن یخ در آب به امکان پذیر بودن سرسره بازی روی یخ مربوط می‌شود. کفش سرسره بازی روی یخ بر لایه‌ای از آب حرکت می‌کند که بر اثر فشار تیغه آن ذوب شده است. به طور کلی، چون تفاوت V_l و V_s اندک است، تغییر فشاری به میزان چندین اتمسفر لازم است تا T_m به اندازه ۱۰ درصد تغییر کند.

با تعمیم معادله (۵.۹) می‌توان تغییرات گرمای نهان ذوب را با فشار، در امتداد منحنی تغییر فاز AB در نمودار فاز شکل ۳.۹، حساب کرد. در امتداد منحنی $T, T_m(P)$ و فشار P هر دو تغییر می‌کنند، به طوری که آهنگ تغییر گرمای نهان $L_m = T_m(S_l - S_s)/n$



شکل ۳.۹ نمودار فاز ماده‌ای که چون ذوب شود منبسط می‌شود. خطوط پر منحنیهای تغییر فازند و خط چینها منحنیهای حجم ثابت‌اند.

با فشار در امتداد منحنی، شامل تغییرات فشار و دما هر دو است

$$\begin{aligned} \left(\frac{DL_m}{DP}\right) &= \left(\frac{\partial L_m}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial L_m}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT_m}{dP}\right) = \frac{T_m}{n} \left[\left(\frac{\partial S_l}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S_s}{\partial P}\right)_T \right] \\ &+ [(s_l - s_s) + (c_{pl} - c_{ps})] \frac{T_m (V_l - V_s)}{nL_m} \\ &= \left[1 + \frac{T_m}{L_m} (c_{pl} - c_{ps}) \right] (v_l - v_s) - T_m (\beta_l v_l - \beta_s v_s) \quad (6.9) \end{aligned}$$

که در آن از معادلات (۵.۹) و (۱۲.۸) استفاده شده است. کمیت $c_p = (T/n) \times (\partial S / \partial T)_P$ گرمای ویژه در فشار ثابت است؛ $\beta = (1/V) \times (\partial V / \partial T)_P$ ضریب انبساط گرمایی و $v = (V/n) = (M/\rho)$ حجمی است که یک مول (مایع یا جامد) اشغال می کند. اگر نحوه بستگی L_m به P معلوم باشد، می توان از این معادله برای محاسبه تفاوت گرمای ویژه مایع و جامد، استفاده کرد.

تبخیر

اگر به مایعی گرما داده شود، دمایش زیاد می شود تا آنکه تغییر فاز دیگری روی دهد، یعنی مایع تبخیر شود. در حین تغییر فاز هم دما، در دمای تبخیر T_v ، ثابت می ماند تا تمام مایع به بخار تبدیل شود. برای اینکه درست بفهمیم چه روی می دهد، این تحول را به تفصیل بررسی می کنیم. ضمناً فرض می شود که جسم، نخست در حالت جامد و سپس به صورت مایع، در ظرفی محصور است که با تنظیم حجم خود که فشاری برابر P بر همه نقاط سطح خارجی جسم وارد آورد. به عبارت دیگر فرض می کنیم که حجم V تماماً از جسم پر شده است.

انجام چنین کاری برای جسم جامد شاید دشوار باشد اما برای مایع مشکل نیست. در ظرف پیستونی تعبیه می کنیم که نیروی ثابتی به مایع وارد می آورد و در عین حال خود می تواند حرکت کند و به مایع امکان می دهد که در فشار ثابت P انبساط یابد؛ به علاوه دقت می کنیم که ظرف کاملاً از مایع پر باشد. با این مقدمات، وقتی به مایع گرما می دهیم، همچنان مایع باقی می ماند تا آنکه دمایش به $T_v(P)$ برسد که در آن باید تماماً (در همان فشار اما در حجمی بسیار بیشتر) به گاز تبدیل شود. از آن پس افزودن گرما، دما را افزایش می دهد. میان دمای تبخیر $T_v(P)$ و فشار، معادله کلاؤسیوس-کلاپرون دیگری برقرار است

$$\frac{dT_v}{dP} = \frac{T_v}{nL_v} (V_g - V_l)$$

که در آن L_v گرمای نهان تبخیر برای هر مول از جسم (در فشار ثابت)، V_l حجم ماده در حالت مایع قبل از بخار شدن و V_g حجم آن، به حالت گاز پس از تبخیر، در دمای T_v

و فشار P است. چون V_g به مراتب بزرگتر از V_l است، آهنگ تغییر T_v با P خیلی سریعتر از T_m است.

اما در تجربه متداول سروکار ما با مایعاتی نیست که کاملاً ظرفشان را پر کرده باشند، بلکه با تبخیر از سطح مایع مواجهیم. وقتی که مایعی (یا جامدی) ظرفش را کاملاً پر نکنند، قسمتی از آن جسم به داخل فضای خالی بخار می‌شود تا هنگامی که تعادل میان تبخیر و چگالش برقرار گردد. این تعادل، تنها موقعی حاصل می‌شود که بستگی دمای مایع و بخار به فشار بخار موجود در فضای آزاد بالای مایع مطابق همان رابطه تابعی قبلی، $T_v(P)$ باشد. در حالت مورد بحث بهتر است که این رابطه تسابعی را معکوس کرد و فشار بخار P_v را به صورت تابعی از دمای T نوشت. معادله‌ای که این رابطه را مشخص می‌کند، معکوس معادله بالاست

$$\frac{dP_v}{dT} = \left[\frac{nL_v}{T(V_g - V_l)} \right] \quad (7.9)$$

این صورت آشناتر معادله کلاؤسیوس-کلاپرون است.

وجود گاز دیگری در فضای بالای سطح آزاد مایع (یا جامد) تنها به طور غیر مستقیم بر مقدار بخار موجود تأثیر می‌گذارد. در این حال فشار کل P وارد بر مایع حاصل جمع فشار جزئی گاز خارجی P_f و فشار بخار P_v است. افزودن مقداری گاز خارجی که این فشار کل را به اندازه dP زیاد کند (در T ثابت) تابع گیس مایع را به اندازه $dG_l = V_l dP$ [معادله (۱۱.۸)، $dT = 0$] افزایش می‌دهد؛ اما تابع گیس همان مقدار از جسم به صورت گاز، بر اثر گاز خارجی تغییری نمی‌کند (تا رتبه اول نسبت به dP)، بنابراین $dG_g = V_g dP_v$. برای آنکه مایع و گاز در تعادل باشند dG_l باید برابر dG_g باشد. در نتیجه بستگی فشار بخار در حضور گاز خارجی $P_v(P, T)$ به فشار کل از

$$\frac{dP_v}{dP} = \frac{V_l}{V_g}$$

تبعیت می‌کند. انتگرال رابطه را می‌توان از حالت اولیه، که در آن هیچ گاز خارجی وجود ندارد [$P = P_v$ و جواب معادله (۷.۹) است]، تا حالت نهایی $P = P_f + P_v$ حساب کرد. چون V_g خیلی بزرگتر از V_l است، افزودن گاز خارجی تغییر بسیار کمی در P_v ایجاد می‌کند، اما هر تغییری که روی دهد، مثبت خواهد بود. افزودن یک گاز خارجی به جای آنکه مقداری بخار را به مایع تبدیل کند، اندک بخار بیشتری را از مایع بیرون می‌کشد. آبی که در یک ظرف سرباز در هوا قرار دارد در حال تعادل نیست، مگر آنکه فشار جزئی بخار آب موجود در هوا دقیقاً با فشار بخار $P_v(T)$ در دمای مشترک هوا و آب، T ، برابر باشد (این شرط وجود رطوبت صددرصد است). اگر دمای مشترک بیش از دمای تعادل باشد، آب به تبخیر ادامه می‌دهد تا تمام شود. هر چه دما بیشتر باشد تبخیر سریعتر انجام می‌گیرد؛ تا آنکه دما به نقطه جوش می‌رسد که در آن $P_v(T)$ با فشار جو برابر

است. گازی که بلافاصله بالای آب است تماماً بخار آب است و آب می جوشد و به سرعت تبخیر می شود.

گرمای نهان تبخیر معمولاً ۱۰ تا ۵۰ مرتبه بزرگتر از گرمای نهان ذوب است زیرا کار بسیار بیشتری لازم است که ماده از حالت جامد به صورت گاز رقیق در آید تا آنکه از جامد به مایع تبدیل شود. در جریان ذوب شدن فقط ساختمان بلورین به هم می ریزد ولی آنها چندان از یکدیگر دور نمی شوند.

بهتر است که تغییرات گرمای نهان L_v را، در طول منحنی تغییر فاز AC شکل ۳.۹، بر حسب T نوشت تا بر حسب P . بنا بر این به جای معادله (۶.۹) داریم

$$\left(\frac{DL_v}{DT}\right) = \frac{L_v}{T} + (c_{pg} - c_{pl}) - L_v \left(\frac{\beta_g v_g - \beta_l v_l}{v_g - v_l} \right)$$

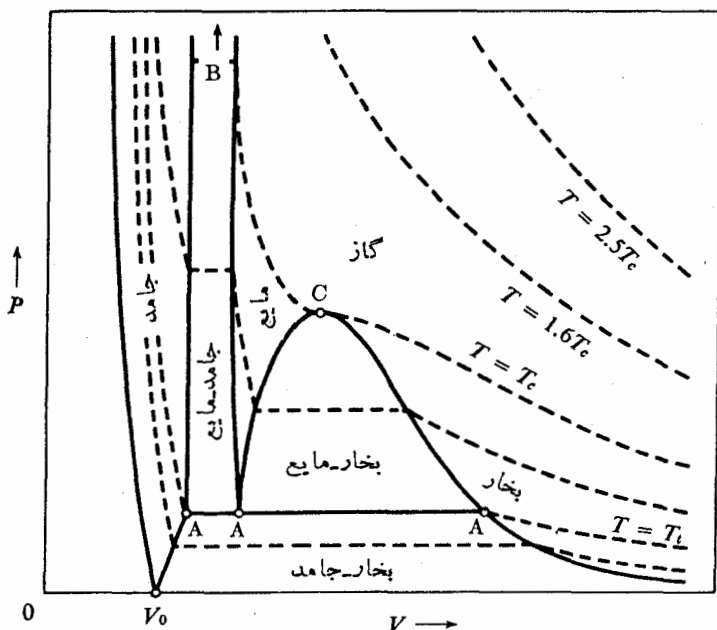
این معادله را، معادله کلاؤسیوس نامند.

درفشارهای خیلی زیاد هم تغییر فازهایی در حالت جامد صورت می پذیرد؛ ساختمان بلوری جسم جامد تغییر می کند؛ این تغییر نیز با گرمای نهان و تغییر حجم و رابطه ای میان P و T همراه است که با معادله ای نظیر (۵.۹) داده می شود.

نقطه سه گانه و نقطه بحرانی

کمی بیشتر دیدیم که دمای ذوب تقریباً به فشار بستگی ندارد در حالی که دمای تبخیر به شدت تابع P است. بنا بر این کم شدن P دو منحنی، یکی برای T_v و دیگری مربوط به T_m ، به یکدیگر می رسند. این مطلب در شکل ۳.۹ نشان داده شده است. در این شکل منحنی AB منحنی نقطه ذوب و AC منحنی مربوط به تبخیر است. این دو در نقطه سه گانه A به یکدیگر می رسند که تنها نقطه ای است که در آن حالت های جامد، مایع و بخار می توانند با یکدیگر در حال تعادل باشند. در فشارهای کمتر، مایع فاز پایدار نیست. در طول منحنی A حالت جامد مستقیماً به بخار تبدیل می شود (تصعید). شکل منحنی A را معادله ای شبیه معادله (۷.۹) تعیین می کند؛ L_g گرمای نهان تصعید است (در نقطه سه گانه L_g برابر است با $L_m + L_v$). منحنیهای خط چین شکل ۳.۹، خطوط P بر حسب T ، به ازای مقادیر مختلف V اند، یعنی مقطعی سطح PVT با صفحاتی موازی با PT .

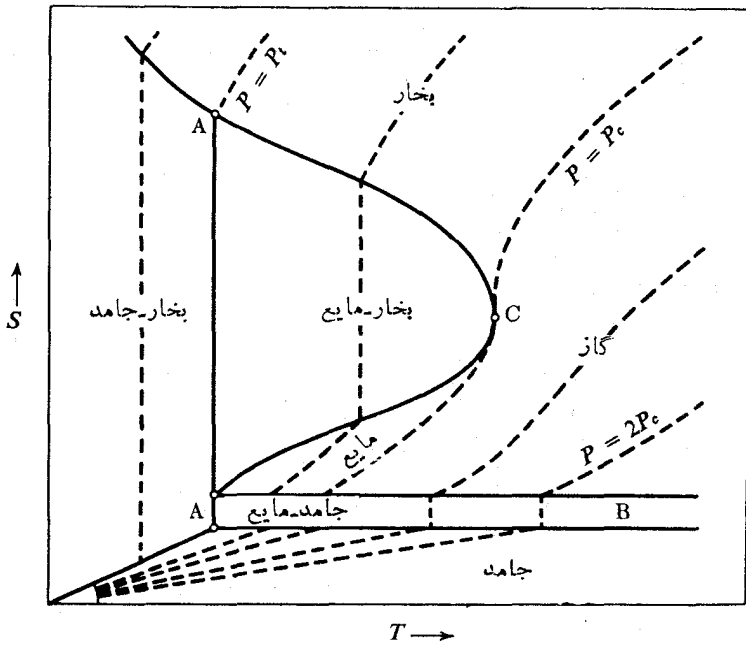
چون فشار را زیاد کنیم ولی $T = T_g(P)$ را مراعات کنیم، یعنی منحنی AC را پیما بیم تفاوت های $(V_g - V_l)$ و $(S_g - S_l) = (L_v/T_v)$ میان گاز و مایع کم می شوند تا بالاخره در نقطه بحرانی C دیگر تمایزی میان مایع و گاز نیست، و منحنی AC پایان می یابد. ظاهراً چنین نقطه پایانی برای منحنی ذوب AB وجود ندارد. تفاوت میان جامد منظم و مایع بی نظم تا بیشترین فشارهای قابل حصول همچنان باقی مانده است و شاید منحنی AB تا بینهایت ادامه یابد.



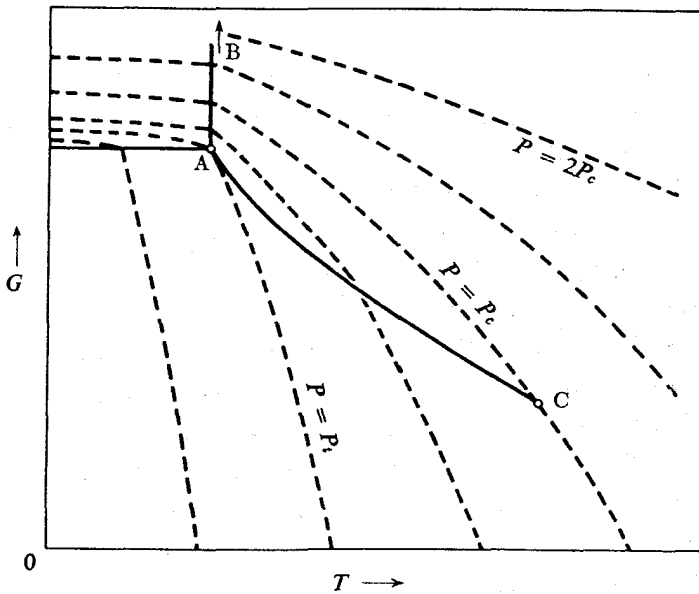
شکل ۴۰۹ منحنیهای PV (خط چین) برای جسم شکل ۳۰۹. خطوط پر تصاویر خطوط پر شکل ۳۰۹ بر صفحه PV اند.

صفحه PT ، تنها يك راه مشاهده بررسی سطح PVT است؛ این سطح نمایش معادله حالت است. تصویر دیگری که در بعضی مواقع مفید واقع می‌شود، تصویر این سطح است بر صفحه PV . در شکل ۴۰۹ منحنیهای P بر حسب V به ازای مقادیر مختلف T ، به صورت خط چین رسم شده‌اند. این منحنیها مقاطع سطح PVT با صفحات دمای ثابت اند که صفحاتی هستند موازی صفحه PV . قسمتهایی که در منحنیهای PV افقی است، مربوط به تغییر فازند. اگر حدود این قسمتها، ABA و ACA ، را بر صفحه PT تصویر کنیم، منحنیهای AB و AC شکل ۳۰۹، به دست خواهد آمد. شکل ۴۰۹ به وضوح بیشتری نشان می‌دهد که چرا C نقطه بحرانی است. خط AAA متناظر با نقطه سه گانه A در شکل ۳۰۹ است.

سطح SPT نیز به نواحی مختلف فاز تقسیم شده است. شکل ۵۰۹ بخشی از این سطح را که بر صفحه ST تصویر شده است نشان می‌دهد. این سطح با منحنیهای خط چین فشار ثابت، مشخص شده است. دیده می‌شود که چون فشار را ثابت نگه داریم و T را افزایش دهیم، S پیوسته زیاد می‌شود تا آنکه تغییر فازی روی دهد؛ آنگاه S جهشی ناگهانی به میزان L/T می‌کند و سپس افزایش مداوم خود را نسبت به دما در فاز جدید ادامه می‌دهد. تغییر آنتروپی وقتی جامد به بخار تبدیل می‌شود از همه بیشتر است، البته نه به خاطر آنکه گرمای نهان این تغییر فاز خیلی زیادتر است، بلکه چون این تغییر فاز در دماهای کم روی می‌دهد و $S_g - S_s = L_s/T_s$ ، که در آن T_s کوچک است. شکل ۶۰۹



شکل ۵.۹ تابع آنترپوی بر حسب T (خطچین) به ازای مقادیر مختلف P و برای جسم شکل ۳.۹



شکل ۶.۹ تابع گیبس بر حسب دما (خطچین) به ازای مقادیر مختلف P برای جسم شکل ۳.۹

تصویر سطح GPT تابع گیبس بر صفحه GT است. منحنیهای خط چین مقاطع این سطح با صفحات فشار ثابت اند، که صفحاتی موازی صفحه GT هستند. خطوط پر با تغییرهای فاز متناظرند به طوری که قبلاً هم در این فصل اشاره شد، G برخلاف V و S ، در یک تغییر فاز به طور ناگهانی تغییر نمی کند؛ تنها $(\partial G/\partial P)_T = V$ و $(\partial G/\partial T)_P = -S$ (ضرایب زاویه منحنیهای خط چین در شکل ۶.۹) هنگام تغییر فاز، به طور ناپیوسته تغییر می کنند. منحنیهای ۴.۹ و ۵.۹ را می توان با گرفتن گرادیان از شکل ۶.۹ به دست آورد و یا به عکس با انتگرالگیری از داده های مربوط به شکلهای ۴.۹ و ۵.۹ می توان به منحنیهای شکل ۹.۶ دست یافت. بنابراین تابع $G(P, T)$ حاوی همه اطلاعاتی است که در هر دو تابع $S(T, P)$ و $V(T, P)$ موجود است، درست همان طور که $U(S, V)$ معادلات (۸.۶) و (۱۵.۶)، شامل معادلات $T(S, V)$ و $P(S, V)$ می شد.

قاعده فازها

به شکل ۳.۹ برمی گردیم و می بینیم که وقتی فقط یک فاز موجود است، به ازای هر جفت مقدار P و T یک حالت تعادل (در ناحیه ای از صفحه $P-T$ که خاص این فاز است) وجود دارد. به عبارت دیگر یک فاز تنها در حال تعادل، از مجموعه متغیرهای S, T, P, V ، فقط دو درجه آزادی دارد (فعلاً L, \mathcal{M}, n)، و غیره را در نظر نمی گیریم). ولی تنها در طول خطوط تغییر فاز در صفحه $P-T$ است که وجود دو فاز در حال تعادل با هم میسر است. نمی توان P و T را مستقل از هم تغییر داد و در عین حال دو فاز را، هم به تنهایی و هم با یکدیگر، در حال تعادل نگاه داشت. می توان T را تغییر داد اما در این صورت P بر حسب T (یا به عکس) مشخص می شود. تعادل دو گانه فقط در طول یک خط و با یک درجه آزادی، میسر است. و بالاخره سه فاز، تنها در یک نقطه سه گانه (A در شکل ۳.۹) با صفر درجه آزادی می توانند در حال تعادل باشند.

این مطالب، موارد خاص قاعده فازهای گیبس است که برای دستگاهی متشکل از یک نوع ماده قاعده ای نسبتاً آشکار است. هر فاز جسم دارای یک پتانسیل شیمیایی μ (یا تابع گیبس بر مول) مخصوص به خود است. بنا بر معادله گیبس-دوهم (۹.۶)، پتانسیل شیمیایی یک فاز در حال تعادل، در غیاب میدان مغناطیسی و میدانهای خارجی دیگر، به دو متغیر مستقل از هم بستگی دارد که می توانند متغیرهای افزایشی S و V باشند. در یک جسم همگن، در حالت تعادل و در غیاب هر میدان خارجی، متغیرهای ناافزایشی P و T باید بکنواخت باشند. پس مناسبتر است که P و T به جای S و V متغیرهای مستقل به شمار آیند. وقتی که فقط یک فاز موجود باشد، P و T را می توان مستقلاً تغییر داد، از این رو دستگاه دارای دو درجه آزادی است.

اما اگر قرار باشد که دو فاز یک جسم، مثلاً مایع و جامد، در T و P ثابت با هم در تعادل باشند، پتانسیلهای شیمیایی دو فاز (یعنی تابع گیبس بر مول آنها) باید برابر باشند.

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

این تساوی، رابطه‌ای میان P و T اعمال می‌کند و در نتیجه دستگاه دو فازی فقط یک درجه آزادی خواهد داشت. اگر سه فاز در حال تعادل متقابل باشند سه پتانسیل شیمیایی باید باهم برابر باشند و این امر، برای یک جسم فقط به ازای یک P و T معین، یعنی در نقطه‌ای سه گانه میسر است؛ هیچ درجه آزادی برای دستگاه باقی نمی‌ماند.

برای فازهای مختلف یک جسم، اینها مطالبی ساده و آشکار است، اما فرض کنید که دستگاه ما مخلوطی است از دو جسم (که هر کدام یک مؤلفه نامیده می‌شود) که باهم ترکیب (شیمیایی) نمی‌شوند بلکه (مانند نمک و آب) به نسبت‌های مختلف باهم مخلوط می‌شوند. در اینجا ممکن است چندین نوع فاز مختلف وجود داشته باشد: مایع یا گاز یا هر نسبتی از دو مؤلفه، و احتمالاً چندین فاز جامد هر کدام با ساختمان بلوری خاص خود؛ و شاید هم محلول جامدی با ساختمان بلوری دیگر. هر کدام از فازها، بسته به نسبت مؤلفه‌ها دارای حوزه تغییراتی خواهد بود. چگونه می‌توان چنین نمودار فازی را مشخص کرد؟ چگونه می‌توان درجات آزادی را وقتی که چند فاز در حال تعادل اند، معین کرد؟ قاعده فازهای گیبس جواب این سؤالات را می‌دهد. این قاعده وجوه گوناگونی دارد که فقط بعضی از آنها در اینجا بررسی می‌شود.

استدلالی که برای تعمیم قاعده فازها به چندین مؤلفه، ارائه می‌شود تعمیم استدلال بالاست. برای دو مؤلفه، سه متغیر مستقل، مثلاً P و T و مقدار نسبی دو مؤلفه، وجود دارد. این مقدار نسبی را می‌توان با غلظت $\chi_1 = n_1/n$ مشخص کرد (که در آن $n = n_1 + n_2$ تعداد کل مولهای دو مؤلفه‌ای است که در فاز مورد نظر موجودند و $n_1 M_1 + n_2 M_2$ جرم کل است، M_i وزن مولکولی مؤلفه i ام است). در این صورت غلظت مؤلفه دیگر برابر است با $\chi_2 = 1 - \chi_1$. برای اینکه یک فاز دستگاه به تنهایی در حال تعادل باشد، مقادیر P ، T ، و χ_1 باید در سرتاسر آن فاز یکنواخت باشند؛ اما این سه متغیر می‌توانند هر مقداری (که خارج از حدود آن فاز نباشد) اختیار کنند. بنا بر این یک فاز، سه درجه آزادی دارد.

استدلال مربوط به تعادل چند فاز را می‌توان به این صورت خلاصه کرد: برای آنکه دو فاز باهم در حال تعادل باشند لازم است که متغیرهای نوافز ایشی P و T در تمام دستگاه یکنواخت باشند و μ_1 پتانسیل‌های شیمیایی هر مؤلفه فاز با پتانسیل‌های شیمیایی نظیر در فاز دیگر برابر باشند. نحوه اندازه گیری پتانسیل‌های شیمیایی هر مؤلفه را در هر فاز، فعلاً تا فصل ۱۰ به عقب می‌اندازیم؛ فقط اشاره می‌کنیم که اگر توابع گیبس $G(P, T, n_1, n_2)$ برای هر فاز معلوم باشد پتانسیل‌های شیمیایی را می‌توان با گرفتن مشتق جزئی به دست آورد، $\mu_1 = \partial G / \partial n_1$ ، الخ. معمولاً پتانسیل شیمیایی هر مؤلفه به وجود مؤلفه دیگر بستگی دارد، یعنی μ_1 تابعی است از P ، T ، و χ_1 .

به این ترتیب چهار متغیر مستقل وجود دارد: P و T و χ_{11} غلظت مؤلفه ۱ در فاز ۱ (χ_{12}) غلظت مؤلفه ۲ در فاز ۱ برابر است با $(1 - \chi_{11})$ و χ_{21} غلظت ۱ در فاز ۲

$(\chi_{22} = 1 - \chi_{21})$. پس برای برقراری تعادل باید داشته باشیم

$$\mu_{11}(P, T, \chi_{11}) = \mu_{21}(P, T, \chi_{21})$$

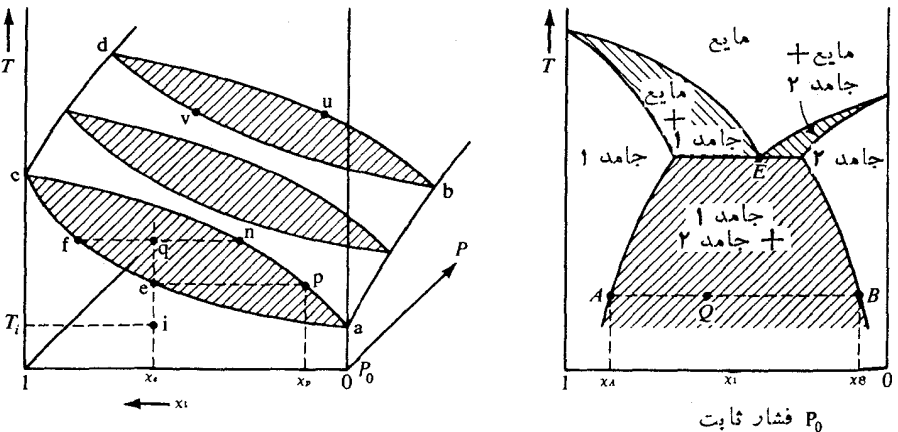
که پتانسیل شیمیایی مؤلفه ۱ را در دو فاز برابر هم می‌سازد و

$$\mu_{12}(P, T, 1 - \chi_{11}) = \mu_{22}(P, T, 1 - \chi_{21})$$

که این توازن را برای مؤلفه دوم برقرار می‌کند. این دو معادله عده درجات آزادی را از چهار به دو تقلیل می‌دهند و این دو می‌توانند P و T یا P و χ_1 غلظت مؤلفه اول یا هر جفت متغیر مستقل مناسب دیگر باشند.

بنابراین برای دو مؤلفه نمودار فاز را می‌توان فرضاً با سطوحی در فضای سه بعدی P, T, χ_1 و مقاطع آنها نشان داد. برای مثال بخش سمت چپ شکل ۷.۹ تغییر حالت از یک مخلوط مایع را به یک مخلوط گاز نشان می‌دهد. منحنی cd مرز فاز مایع-گاز برای مؤلفه خالص ۱ (مثلاً بخشی از منحنی AC در شکل ۳.۹) و ab همین مرز فاز برای مؤلفه خالص ۲ است. در ناحیه سه بعدی بالای سطح $abcdenpa$ دستگاه مخلوطی از دو گاز است که نسبتشان با غلظت χ_1 تعیین می‌شود، و در ناحیه پایین سطح $abvdcfea$ دستگاه به صورت مخلوط دو مایع است که نسبت آنها نیز به همان ترتیب تعیین می‌شود. در فضای

سایه خورده بین دو سطح دستگاه به دو فاز تفکیک می‌شود. برای اینکه ببینیم چدروی می‌دهد، از نقطه T_i, P_0 و χ_e در سمت چپ شکل ۷.۹ شروع می‌کنیم که با علامت i مشخص شده است. در این حالت، تابع گیبس مخلوط مایع به غلظت $\chi_e = \chi_1$ (برای مؤلفه ۱) کمتر از تابع گیبس مخلوط گاز به ازای هر مقدار χ_1 در همان T و P است. بنا بر این دستگاه در فاز مایع است. اگر P و χ_1 را ثابت نگاه داریم و T را افزایش دهیم، دستگاه همچنان در فاز مایع خواهد بود تا به نقطه $e(T_e, P_0, \chi_e)$



شکل ۷.۹ نمودار فاز دستگاه‌های دو مؤلفه‌ای.

برسیم. در این نقطه برای نخستین بار غلظتی برابر χ_p (نقطه p) می‌توان یافت که در آن معادلات

$$\mu_{11}(T_e, P_o, \chi_e) = \mu_{g1}(T_e, P_o, \chi_p)$$

$$\mu_{12}(T_e, P_o, 1 - \chi_e) = \mu_{g2}(T_e, P_o, 1 - \chi_p)$$

با هم برقرارند. در این نقطه هنوز گازی وجود ندارد زیرا که غلظت مخلوط χ_e است نه χ_p . اما در دمای T_q که اندکی بیشتر است دو مقدار برای غلظت مؤلفه ۱، χ_f و χ_n وجود دارد، به طوری که $\chi_f > \chi_e > \chi_n$ و

$$\mu_{11}(T_q, P_o, \chi_f) = \mu_{g1}(T_q, P_o, \chi_n)$$

$$\mu_{12}(T_q, P_o, 1 - \chi_f) = \mu_{g2}(T_q, P_o, 1 - \chi_n)$$

در اینجا دستگاه می‌تواند به مقداری مایع به جرم $\alpha(n_1 M_1 + n_2 M_2)$ که با مقداری گاز به جرم $(1 - \alpha)(n_1 M_1 + n_2 M_2)$ در تعادل است، تفکیک شود و در آن

$$\alpha \chi_f + (1 - \alpha) \chi_p = \chi_e$$

کسر مولی یا غلظت مؤلفه ۱ در دستگاه مرکب است. به علاوه تابع گیبس

$$\alpha G_1(T_q, P_o, \chi_f) + (1 - \alpha) G_2(T_q, P_o, \chi_n)$$

کمتر از تابع گیبس $G_1(T_q, P_o, \chi_e)$ است که اگر مخلوط هنوز تماماً مایع مانده بود، تابع گیبس می‌بود.

بنا بر این دستگاه در T_q, P_o, χ_e ، دارای ماده‌ای در آن نقطه از فضای (T, P, χ_1) نیست، بلکه در حالتی دوفازی است، بخشی از آن به غلظت χ_f در حالت مایع (یعنی در نقطه f) است و قسمتی از آن در حالت گاز در نقطه n . دستگاه به جای آنکه در نقطه q باشد، در T و P ، واحد دارای دوفاز است، یک فاز آن در نقطه n بر سطح بالایی حجم هاشورخورده قرار دارد و فاز دیگر آن در نقطه f بر سطح پایینی است. چون T, P ، و χ_1 را تغییر دهیم این نقاط مرتبط به هم بر سطحهای خودجا به جا می‌شوند، و هیچ جزء ماده بر نقطه q ، داخل حجم هاشورخورده، نخواهد بود. به این ترتیب وقتی گاز و مایع در تعادل با یکدیگرند، هر فاز، بنا بر قاعده فازها، دو درجه آزادی دارد.

در سمت راست شکل ۷.۹، مقطع قسمت دیگری از نمودار فاز یک دستگاه دو مؤلفه‌ای رسم شده است. این مقطع، یک مقطع فشار ثابت است. در اینجا دو حالت جامد وجود دارد، جامد ۱ که فقط وجود مقدار کمی از مؤلفه ۲ را مجاز می‌شمارد و جامد ۲ که ساختمان بلوری متفاوتی دارد و با مقدار کمی از مؤلفه ۱ سازگار است. استدلالها به‌روال پیشین است. داخل ناحیه‌ای که با عبارت جامد ۱ مشخص شده است در T و P و غلظت معین χ_1 برای مؤلفه ۱ فقط یک فاز وجود دارد، پس سه درجه آزادی (که شامل P هم می‌شود)

موجود است. از طرف دیگر، دستگاه در حالتی که با يك نقطه داخل قسمت هاشورخورده متناظر است نمی تواند شامل يك فاز باشد بلکه باید، به ازای دو نقطه مرتبطی که بر سطح منطقه هاشورخورده واقع اند، مخلوطی از دو فاز باشد. مثلا دستگاه در نقطه Q به جای آنکه يك فاز داشته باشد مخلوطی است از جامد ۱، به غلظت χ_A (یعنی در A) برای مؤلفه ۱ (و غلظت $1 - \chi_A$ برای مؤلفه ۲)، و جامد ۲ به غلظت χ_B برای مؤلفه ۱. به این ترتیب در این ناحیه دو فاز در حال تعادل اند. اگر P و T ثابت باشد، χ_A و χ_B مشخص اند. پس دو درجه آزادی وجود دارد.

نقطه E را که در آن فاز مایع و دو فاز جامد در کنار هم وجود دارند، او تکتیک نامند. اگر P را تغییر دهیم از این نقطه خطی پدید می آید که با يك درجه آزادی متناظر است. در حالت کلی، اگر c مؤلفه موجود باشد، متغیرهای مستقل عبارت خواهند بود از T و P و $1 - c$ غلظت برای هر يك از فازهای ممکن، یعنی χ_c برابر است با

$$1 - \chi_1 - \chi_2 - \chi_3 \dots - \chi_{c-1}$$

بنا بر این χ_c مستقل از غلظتهای دیگر نیست. پس تعداد کل متغیرهای مستقل برای r فاز $2 + r(c - 1)$ است. اما وقتی که این r فاز با هم در تعادل باشند، باید يك دستگاهی $c(r - 1)$ معادله ای از نوع

$$\mu_{ij}(P, T, \chi_{i1}, \chi_{i2}, \dots, \chi_{ic-1}) = \mu_{ij}(P, T, \chi_{11}, \chi_{12}, \dots, \chi_{1,c-1})$$

وجود داشته باشد که در آن i مقادیر ۲ تا r و j مقادیر ۱ تا c را اختیار می کنند. این معادلات، پتانسیلهای شیمیایی هر کدام از c مؤلفه را در هر يك از r فاز، مساوی هم قرار می دهد. به این ترتیب تعداد درجات آزادی باقیمانده عبارت است از

$$f = 2 + r(c - 1) - c(r - 1) = 2 + c - r \quad (8.9)$$

که صورت متداول قاعده فازهای گیبس است. مثالهایی که زدیم همگی حالتی خاص این قاعده کلی است. مثلا وقتی که دو مؤلفه داریم ($c = 2$)، برای آنکه دو فاز در حال تعادل باشند، دو درجه آزادی ($2 + 2 - 2$) وجود دارد و قس علیهذا.

انواع دیگر تغییر فاز

در يك تغییر فاز از نوعی که هم اکنون مورد بحث قرار گرفت، دگرگونی عملی در ساختمان جسم صورت می پذیرد که به تغییراتی در حجم، چسبندگی، یسا مقاومت کششی، و غیره منجر می شود. چون ایجاد چنین تغییراتی مستلزم آن است که انرژی داده یا گرفته شود، برای آنکه دمای جسم از اندکسی کمتر از دمای تغییر حالت T_c به اندکسی بیش از آن افزایش یابد مقداری گرما که گرمای نهان L نامیده می شود لازم است. این گرمای نهان حاکی از ناپیوستگی آنتروپی جسم، $(S_2 - S_1) = L/T_c$ ، در نقطه تغییر حالت است که در شکل ۵.۹ با خط چین

نموده شده است. چون $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ است، ظرفیت گرمایی جسم در نقطه تغییر حالت بینهایت می شود. این نوع تغییر حالتها تغییر فازهای نوع اول نامیده می شوند. تغییر فازهای دیگری هم وجود دارد که با ایجاد نظم دیگری در شبکه بلوری یا ظهور ابرشاره در هلیوم II ملازم اند. در بعضی از آنها مقدار S در نقطه تغییر حالت تغییر نمی کند، بلکه فقط ضریب زاویه آن نسبت به T عوض می شود. در این موارد ظرفیت گرمایی در T_c به طور ناپیوسته تغییر می کند اما بینهایت نمی شود. این قبیل تغییر حالتها را تغییر فازهای نوع دوم نامند. در این موارد، دیگر معادله $(S_2 - S_1)dT = (C_p - C_v)dP_c$ که حاکی از ثابت ماندن تابع گیبس در حین تغییر حالت بود و در تغییر فازهای نوع اول به معادله کلاؤسیوس-کلاپرون (۵.۹) می انجامید، قابل اطلاق نیست، زیرا حجم $(V_2 = V_1)$ و آنتروپی $(S_2 = S_1)$ ناپیوستگی ندارند.

امادراین نوع تغییر فازنه فقط مقدار تابع گیبس پیوسته است، بلکه آهنگ تغییر G در طول منحنی تغییر حالت نیز باید در دو طرف منحنی یکی باشد. به این ترتیب می توان از معادله $V_2 dP_c - S_2 dT = V_1 dP_c - S_1 dT$ نسبت به P یا T مشتق جزئی گرفت

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP_c - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dT \right]_2 = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP_c - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dT \right]_1$$

یا

$$\left(\frac{dP_c}{dT} \right) = \left[\frac{(\beta_2 - \beta_1)}{(\kappa_2 - \kappa_1)} \right] \quad (9.9)$$

و

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP_c - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT \right]_2 = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP_c - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT \right]_1$$

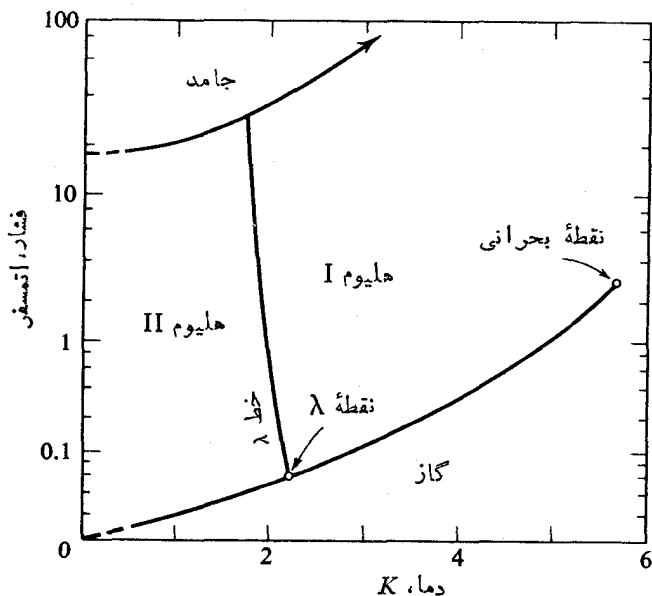
یا

$$\left(\frac{dP_c}{dT} \right) = \left[\frac{(C_{p2} - C_{p1})}{VT(\beta_2 - \beta_1)} \right]$$

که در آنها $\beta = (1/V)(\partial V/\partial T)_P = -(1/V)(\partial S/\partial P)_T$ ضریب انبساط گرمایی، $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$ تراکم پذیری تکدم (نگاه کنید به مسئله ۲.۹) و $C_p = T(\partial S/\partial T)_P$ ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، برای هر یک از دو فاز ۱ یا ۲ هستند اینها معادلات اهرنفتست برای ضریب زاویه منحنیهای P_c بر حسب T در یک تغییر حالت نوع دوم اند.

نوع دیگری تغییر فاز وجود دارد که در طبقه بندی بالا نمی گنجد. نمونه آن تبدیل دونوع هلیوم مایع به یکدیگر است، که در فصل ۷ مورد بحث قرار گرفت و به تغییر فاز λ (لاندا) معروف است. این قسمت از نمودار فزاز هلیوم در شکل ۸.۹ نشان داده شده است. مقیاس فشار را دستکاری کرده ایم تا بتوانیم منحنیهای تغییر حالت مایع-گاز و جامد-مایع هر دو را نشان دهیم. این دومتحنی، تغییر فازهای نوع اول را نشان می دهند، که در آنها S و V ناپیوسته اند، و از معادلاتی نظیر (۷.۹) پیروی می کنند. البته وقتی T به سمت صفر میل می کند، بنا بر قانون سوم ترمودینامیک تفاوت آن تروپی جامد و مایع هم به سمت صفر میل می کند، به طوری که ضریب زاویه منحنی $(\Delta S/\Delta V) = (dP_c/dT)$ ، هم صفر می شود و این مطلب در شکل ۸.۹ با برونیایی منحنی بالایی به $T=0$ نشان داده شده است. منحنی مایع-گاز هم از طریق برونیایی با شیبی برابر صفر به مبدأ می رسد؛ انتهای دیگر این منحنی در نقطه بحرانی هلیوم، ۲۷۶ اتمسفر و ۵۲۱ K است.

منحنی ای که خط λ نامیده شده، هلیوم معمولی I را از مخلوط شاره معمولی و ابرشاره، یعنی هلیوم II، جدا می کند. در این تغییر فاز، با نزدیک شدن به نقطه گذار (تغییر فاز)، ظرفیت گرمایی به صورت لگاریتمی به سمت بینهایت میل می کند. مثلاً در یک تحول در فشار ثابت، بستگی ظرفیت گرمایی به دما، در نزدیکی دمای گذار $T_\lambda(P)$ (که با خط λ مشخص می شود) مطابق فرمول زیر است



شکل ۸.۹ نمودار فاز He^4 در دماهای کم.

$$C_p \rightarrow \begin{cases} A \ln\left(\frac{T_\lambda}{T - T_\lambda}\right) + B & (T > T_\lambda) \\ D \ln\left(\frac{T_\lambda}{T_\lambda - T}\right) + E & (T < T_\lambda) \end{cases}$$

که در آن ثابتهای A ، B ، D ، و E تابع P اند. علی‌رغم بینهایت بودن C_p در $T = T_\lambda$ ، آنتروپی یعنی انتگرال C_p/T در این نقطهٔ منتهای باقی می‌ماند. بنا بر این به‌جای آنکه مانند شکل ۵.۹ برای تغییر فاز نوع اول، یک جهش عمودی داشته باشیم، صعود آنتروپی هموار است $(\partial S/\partial T)_p$ فقط در یک نقطه، یعنی درست در $T = T_\lambda$ ، بینهایت می‌شود. درحقیقت منحنیهای $S(T)$ یک تغییر فاز λ ، در گسترهٔ مقادیر P ، همگی شبیه منحنی $S(T)$ بخصوصی هستند که در شکل ۵.۹ از نقطهٔ بحرانی C می‌گذرد (و با $P = P_c$ مشخص شده‌است). به این ترتیب تغییر حالت λ حدفاصلی است بین تغییر حالت نوع اول، که در آن مقدار S ناپیوسته است، و تغییر حالت نوع دوم که فقط ضریب زاویهٔ S ناپیوسته‌است.

به‌عبارت دیگر سطح $S(P, T)$ هلیوم در امتداد خط جامد-مایع بالایی و خط مایع-گاز پایینی شکل ۸.۹ به‌صورت پله‌ای لب-تیز و عمودی است، اما در امتداد خط λ به‌شکل پله‌ای لب-پنج‌است. چون خط λ بر محور T عمود نیست، S به‌عنوان تابع P در دمای ثابت هم در تغییر فاز λ شکل پله‌ای لب-پنج را دارد. بنا بر این، در تغییر فاز λ ، تغییر حجم، مطابق معادلهٔ (۴.۷) ناپیوسته نیست بلکه به‌صورت پلهٔ لب-پنج است. معادلات (۵.۹) و (۹.۹) هیچکدام به این تغییر فاز قابل اطلاق نیستند. نقطه‌ای که در آن دو مایع (عادی و ابرشاره) و گازی توانند در کنار هم وجود داشته باشند، به‌قیاس نقطهٔ سه‌گانه، نقطهٔ λ نامیده می‌شود.

ابرسانایی

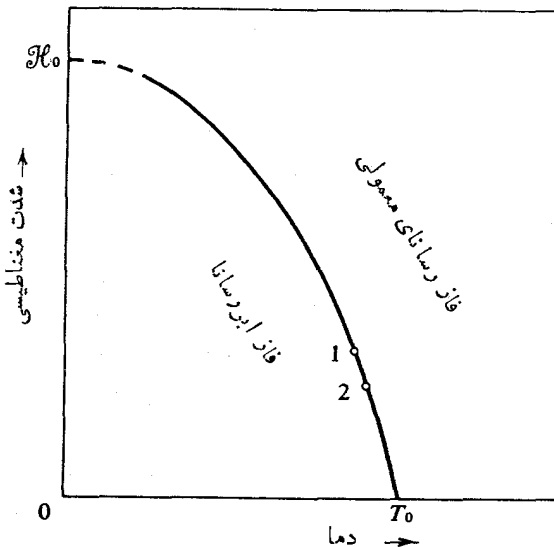
بسیاری از فلزها و بعضی از آلیاژها پدیدهٔ ابرسانایی را از خود بروز می‌دهند. موارد استثنا، فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و خانوادهٔ فلزات مغناطیسی‌اند. این پدیده در دماهای کم ظاهر می‌شود. با کم شدن دما مقاومت الکتریکی، کم و بیش به‌صورت تابع خطی دمای مطلق کاهش پیدا می‌کند تا آنکه در دمای T_0 عملاً صفر می‌شود و با کمتر شدن دما، همچنان صفر می‌ماند. در حوزة ابرسانایی، مقاومت به‌قدری کم است که اگر جریانی بر اثر القای مغناطیسی در مداری بسته آغاز شود، ماهها دوام می‌آورد. در اینجا هم تغییر فازی داریم که با انواع دیگر فرق می‌کند.

این تغییر فاز در رفتار مغناطیسی فلز متجلی می‌شود. در جسمی به‌مقاومت صفر، تغییر میدان مغناطیسی امکان‌پذیر نیست، زیرا بنا بر معادلات الکترومغناطیسی ماکسول تغییر B میدانی الکتریکی را القا می‌کند و این میدان الکتریکی جریانی را به‌وجود می‌آورد که دقیقاً تغییر اولیه را خنثی می‌کند. آزمایشگران در ابتدا فکر می‌کردند که بتوانند یک میدان مغناطیسی را در جسم ابرسانا «منجمد سازند»، بدین طریق که نخست در دمای بیش

از دمای گذار (تغییر فاز) T_0 فلز را مغناطیسی کنند، سپس دما را از T_0 پایینتر ببرند؛ آنگاه ابررسانایی میدان را در داخل فلز حفظ می‌کند ولو اگر در خارج صفر باشد. اما با حیرت مشاهده کردند که چون فلز ابررسانا شود، هر میدان مغناطیسی را که احاطه کرده باشد، کلاً دفع می‌کند! در فلز ابررسانا قطبش مغناطیسی $\mathcal{H} = \chi \mathcal{P}$ (نگاه کنید به صفحه ۲۱) دقیقاً برابر \mathcal{H} است (به عبارت دیگر پذیرفتاری مغناطیسی χ دقیقاً برابر ۱- است). به طوری که القای مغناطیسی $\mathcal{B} = \mu_0(\mathcal{H} + \mathcal{P})$ در داخل فلز برابر صفر می‌شود و مغناطش عبارت است از

$$\mathcal{M} \equiv \mu_0 V \mathcal{P} = -\mu_0 V \mathcal{H} \quad (10.9)$$

حذف میدان مغناطیسی به وسیله یک فلز ابررسانا، به نام کشف آن، اثر هایسنر نامیده می‌شود. به این ترتیب، در ضمن تغییر فاز، مقاومت الکتریکی صفر می‌شود و در همان حال مغناطش از مقداری در حدود صفر (برای فلز عادی) به $-\mu_0 V \mathcal{H}$ تغییر پیدا می‌کند. بعلاوه معلوم شده است که وجود یک میدان مغناطیسی \mathcal{H} ، در صورتی که به قدر کافی بزرگ باشد، ابررسانایی را از بین می‌برد. اما این را می‌شد پیش بینی کرد، زیرا اگر تغییر فاز با تغییر ناپیوسته \mathcal{M} همراه باشد، میان دمای گذار و میدان مغناطیسی رابطه‌ای نظیر معادله کلاؤسیوس-کلاپرون خواهد بود. به عبارت دیگر مرز میان فاز ابررسانا و فاز رسانای معمولی، خطی خواهد بود خمیده، در صفحه $\mathcal{H}T$ ، به صورتی که در شکل ۹.۹ نشان



شکل ۹.۹ بستگی ابررسانایی به میدان مغناطیسی.

داده شده است. وقتی که میدان صفر است، دمای گذار $T_c(\mathcal{H})$ بیشترین مقدار خود T_0 را دارد و وقتی $T = 0$ میدان مغناطیسی بحرانی $\mathcal{H}_c(T)$ (که چون میدان از آن بیشتر شود فلز به حالت معمولی باز می‌گردد) در بیشترین حد خود \mathcal{H}_0 است. فرمول زیر، برای بعضی فلزات، تقریب خوبی برای منحنی $\mathcal{H}_c(T)$ است

$$\mathcal{H}_c(T) = \mathcal{H}_0 \left[1 - (1 - \alpha) \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 - \alpha \left(\frac{T}{T_0} \right)^4 \right] \quad (11.9)$$

متذکر می‌شویم که وقتی $T \rightarrow 0$ ، $(d\mathcal{H}_c/dT) \rightarrow 0$. ذیلاً خواهیم دید که هم این شرط ضروری است و هم شرط آنکه ضریب زاویه $(d\mathcal{H}_c/dT)$ هرگز مثبت نباشد. در این تغییر فاز، به جای متغیرهای فشار و حجم، میدان مغناطیسی و مغناطش وارد می‌شوند. کمیتی که در تغییر فاز ثابت می‌ماند تابع گیبس مغناطیسی

$$G_m = U - TS - \mathcal{H}\mathcal{M} = -PV + \mu n$$

است (نگاه کنید به صفحه ۱۰۵). بلافاصله بیرون منحنی گذار (تغییر فاز) در صفحه $\mathcal{H}T$ ، تغییر G_m فرضاً از نقطه ۱ به نقطه ۲ عبارت است از $dG_m = -S_n dT - \mathcal{M}_n d\mathcal{H}$ که در آن اندیس n معرف مقادیر فلز معمولی بلافاصله بیرون منحنی تغییر فاز است. اگر قرار است که G_m برای هر نقطه روی منحنی، در دو طرف مقدار واحدی داشته باشد، این تغییر G_m نیز باید با تغییر $dG_m = -S_s dT - \mathcal{M}_s d\mathcal{H}$ بلافاصله داخل منحنی و مربوط به حالت ابررسانا برابر باشد.

بنابراین معادله دیفرانسیل نمودار فاز در صفحه $\mathcal{H}T$ که معادل است با رابطه کلاؤسیوس-کلاپرون برای این تغییر حالت، عبارت است از

$$(S_n - S_s) = (\mathcal{M}_s - \mathcal{M}_n) \left(\frac{d\mathcal{H}_c}{dT} \right)$$

یا

$$T(S_n - S_s) = nL_c = -\mu_0 TV \mathcal{H}_c \left(\frac{d\mathcal{H}_c}{dT} \right) \quad (12.9)$$

که در آن از معادله (۱۰.۹) استفاده شده و حاصلضرب T در تفاوت آنتروپیهای دو فاز مساوی گرمای نهان تغییر فاز اختیار شده است. مقایسه این معادله و شکل ۹.۹ چند نکته جالب توجه را مطرح می‌سازد. نخست آنکه در نتیجه قانون سوم ترمودینامیک (صفحه ۷۶) $(S_n - S_s)$ باید در $T = 0$ صفر شود. بنا بر این ضریب زاویه منحنی تغییر حالت، $(d\mathcal{H}_c/dT)$ ، باید در $T = 0$ صفر باشد. علاوه بر این چون $(d\mathcal{H}_c/dT)$ در $T > 0$ منفی است، S_n آنتروپی فاز عادی باید بیشتر از S_s آنتروپی فاز ابررسانا باشد یعنی فاز ابررسانا باید فاز منظمتر به شمار آید (وخواص دیگر فاز ابررسانا نیز این مطلب را تأیید

می‌کند). سوم آنکه دیده می‌شود که L_c وقتی \mathcal{H}_c به سمت صفر میل می‌کند صفر می‌شود؛ بنا بر این تغییر فاز در میدان مغناطیسی صفر باید تغییر حالتی از نوع دوم باشد. و بالاخره تفاضل ظرفیتهای گرمایی فاز عادی و فاز ابررسانا در نقطه گذار حالت برابر است با

$$\begin{aligned} C_s - C_n &= T \left(\frac{\partial S_s}{\partial T} \right) - T \left(\frac{\partial S_n}{\partial T} \right) \\ &= \mu_0 T V \left[\left(\frac{d\mathcal{H}_c}{dT} \right)^2 + \mathcal{H}_c \left(\frac{d^2\mathcal{H}_c}{dT^2} \right) \right] \\ &\rightarrow \mu_0 T V \left(\frac{d\mathcal{H}_c}{dT} \right)^2, \quad (\mathcal{H}_c \rightarrow 0) \end{aligned} \quad (13.9)$$

این فرمول که تفاضل ظرفیتهای گرمایی را بر حسب خواص منحنی تغییر فاز به دست می‌دهد، به خوبی با مقادیر مستقیماً اندازه‌گیری شده تفاضل ظرفیتهای گرمایی موافقت دارد. ظرفیت گرمایی فاز ابررسانا، بلافاصله زیر نقطه تغییر فاز، بزرگتر از مقدار نظیر در فاز عادی است، اما البته C_s وقتی $T \rightarrow 0$ ، به سمت صفر میل می‌کند. معادله (۱۳.۹) نظیر مغناطیسی معادله دوم اهرنفتس برای $P - V$ ، است.

خواننده دقیق احتمالاً متوجه شده‌است که ما در اینجا آن‌طور که برای به دست آوردن معادله (۶.۹) به دقت نسبت به P مشتق گرفتیم، نسبت به T مشتق‌گیری نکردیم. علت آن است که در این دماها، هم برای فلز عادی و هم برای فلز ابررسانا

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} = 0$$

است. بنا بر این لزومی ندارد که

$$\frac{DS}{DT} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_T \left(\frac{\partial \mathcal{H}_c}{dT} \right)$$

نوشته شود زیرا جمله دوم آن صفر است. و نیز چون $C_{\mathcal{H}} = T(\partial S / \partial T)_{\mathcal{H}}$

$$C_{\mathcal{H}} = C_{\mathcal{H}} - T \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}$$

برای فلز معمولی و فلز ابررسانا با هم برابرند، نیازی به نوشتن اندیسههای \mathcal{M} و \mathcal{H} برای C نیست.

واکنشهای شیمیایی

در يك واکنش شیمیایی ساختمان مولکولهای یکی (یا چندتا) از مواد تشکیل دهنده دستگاه تغییر می کند و این تغییر همراه با آزاد کردن یا جذب انرژی است. قبل از واکنش انرژی به صورت انرژی پتانسیل است. در ضمن واکنش، انرژی به صورت گرما آزاد می شود (یا، اگر انرژی آزاد شده منفی باشد، جذب می شود) که بخشی از آن می تواند به کار تبدیل شود. این تبدیل انرژی پتانسیل به گرما یا به کار در معادلات ترمودینامیک به صورت تغییر n_i ، عدد مولهای ماده i ظاهر می شود؛ در نتیجه انرژی داخلی یکی از موادی که در واکنش شرکت دارد به اندازه $dn_i \mu_i$ تغییر می کند. پتانسیل شیمیایی μ_i ، به طوری که از نامش پیداست، میزان انرژی شیمیایی است که ماده i می تواند در ضمن واکنش به ازای هر مول ایجاد کند. اگر چند ماده در واکنش شرکت کنند، مثلا dn_1 مول ماده ۱ و dn_2 مول ماده ۲ از بین بروند و dn_3 مول ماده ۳ و dn_4 مول ماده ۴ ایجاد شوند، dn_1 و dn_2 منفی و dn_3 و dn_4 مثبت خواهند بود. اگر بتوان واکنش را به طور برگشت پذیر در S و V ثابت انجام داد میزان افزایش انرژی دستگاه در این واکنش برابر مجموع $dn_1 \mu_1 + dn_2 \mu_2 + dn_3 \mu_3 + dn_4 \mu_4$ خواهد بود. با بررسی بیشتر باید بتوان میزان پیشرفت واکنش را قبل از رسیدن به تعادل، محاسبه کرد.

بنابراین بخش مهمی از کاربرد ترمودینامیک در شیمی، شامل بررسی روابط حاکم بر پتانسیلهای شیمیایی مواد مختلف و رفتار این مواد در واکنشهای شیمیایی است. از بحثهای

پیشین باید انتظار داشت که جهت واکنش و همچنین مقدار گرمای تولیدشده در ضمن واکنش به پتانسیلهای شیمیایی موادی که در واکنش شرکت می کنند بستگی داشته باشد. ولی مطابق معمول ترمودینامیک نخست باید به بحث و بررسی مفاهیم پرداخت تا بتوان این قبیل برداشتهای شهودی مبهم را به صورت احکام دقیق بیان کرد؛ احکامی که به کمک آنها بتوان نتایج واکنش را بر حسب پتانسیلهای شیمیایی مواد شرکت کننده پیش بینی، و یا برعکس، پتانسیلهای شیمیایی را بر اساس نتایج کمی واکنش تعیین کرد.

از جمله دشواریها یکی این است که پتانسیل شیمیایی یک جسم مقدار ثابتی نیست که مستقل از حالت ترمودینامیکی آن جسم باشد. چنانکه از معادله (۹.۶) پیداست پتانسیل شیمیایی تابعی از دو متغیر مستقل است $[P \text{ و } T \text{ در معادله (۹.۶)}]$ ولی ممکن است دو متغیر دیگر، مثلاً V و S ، باشد. همچنین به طوری که بعداً معلوم خواهد شد [معادله (۸.۱۵)] پتانسیل شیمیایی یک مؤلفه یک مخلوط، از وجود مؤلفه های دیگر متأثر است. درست است که اگر μ برای یک ماده خالص در یک T و P معین، معلوم باشد می توان آن را برای شرایط دیگر محاسبه کرد. ولی این مطلب نحوه اندازه گیری مقدار اولیه μ را مشخص نمی کند. مثلاً، آیا می توان تفاوت بین پتانسیل شیمیایی یک ماده مرکب (مانند H_2O) و مجموع پتانسیلهای شیمیایی عناصر تشکیل دهنده آن (مانند O و H) را با اندازه گیری مقدار گرمای آزادشده (یا جذب شده) در حین تشکیل مولکول، تعیین کرد؟ مطلب به این سادگیها نیست.

در درجه اول گرمای تولیدشده از طریق آنتالپی، $H = TS + \sum \mu_i n_i$ ، سنجیده می شود نه تابع گیبس $\sum \mu_i n_i$. بنا بر این گرمای تشکیل، بیشتر با آنتالپی برمول، h_i [معادله (۴.۶)]، ارتباط دارد تا مستقیماً با μ_i . از این مهمتر اینکه در ضمن واکنش، هم n_i ها تغییر می کنند و هم آنتروپی دستگاه. برای به دست آوردن μ_i ها باید جمله $T\Delta S$ را از ΔH کم کرد؛ ΔH خود از طریق اندازه گیریهای حرارتی در فشار ثابت به دست می آید. این کار در بیشتر موارد ممکن است ولسی معمولاً از نظر عملی کاری است مشکل. آنچه معمولاً انجام می شود این است که مقدار μ_i برای ترکیب i ، به کمک معادلات ترمودینامیکی این فصل، مستقیماً اندازه گرفته می شود. فرض کنید که پتانسیل شیمیایی ترکیب i ، برابر μ_i است و این μ_i در معادلات مربوط به آن [مثلاً معادله گیبس-دوهم (۹.۶)] صدق می کند و در تغییر $\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i$ که از واکنشی در T و P ثابت ناشی شده است، سهمی دارد. آنگاه خواهیم دید که برای اندازه گیری dG روشهای دقیقتری از اندازه گیری گرمای ΔH و تغییر آنتروپی ΔS وجود دارد. بنا بر این هدف ترمودینامیک شیمیایی بعضاً دست یافتن به معادلاتی است که اندازه گیری پتانسیلهای شیمیایی ترکیبها را به روشهایی دقیقتر از کالریمتری مستقیم، میسر می کند.

معادلات شیمیایی

یک واکنش شیمیایی را معمولاً به صورت معادله ای، مانند $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ نشان

می‌دهند که صورت عامتر آن چنین است

$$-\sum_i v_i M_i \rightarrow \sum_j v_j M_j$$

و معنی این است که $v_j -$ مولکول از ماده واکنش دهنده اولیه M_i ترکیب شده‌اند و v_j مولکول از محصول نهایی M_j را به وجود آورده‌اند. واکنشهای شیمیایی، بسته به شرایط، می‌توانند در هر یک از دو جهت انجام گیرند؛ لازم است جهتی را به عنوان جهت مثبت اختیار کرده معمولاً جهتی را مثبت می‌شمرند که در آن واکنش ایجاد گرما کند. همچنین می‌توان به دلخواه تمام جملات معادله را به طرف راست برد و چنین نوشت

$$0 = \sum_{i=1}^N v_i M_i \quad (1.10)$$

در این شکل معادله، v های منفی معرف مواد ترکیب شونده اولیه و v های مثبت معرف مواد تولیدشده نهایی‌اند (در مثال بالا، v برای H_2 برابر ۲-، برای O_2 برابر ۱- و برای H_2O برابر ۲+ است). عدد v_i را ضریب استوکیومتری (ضریب عنصرسنجی) در M_i در واکنش می‌نامند.

برای تحقق یک واکنش شیمیایی لازم است که یا در آغاز و یا در پایان واکنش بیش از یک نوع ماده وجود داشته باشد. تعداد مولهای مواد واکنش دهنده، n_i ، در جریان واکنش تغییر می‌کند. با توجه به معادلات (۱.۸) و (۱.۷.۸) می‌بینیم که تابع گیبس و تغییرات آن در ضمن واکنش عبارت‌اند از

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.10)$$

که در آن μ_i پتانسیل شیمیایی مؤلفه i ام واکنش است و برابر است با تابع گیبس یک مول ماده M_i .

در واکنشی از نوع معادله (۱.۱۰)، تغییرات n ها با همدیگر مرتبط‌اند. اگر در مدت معینی که واکنش صورت می‌پذیرد، به اندازه dx $dn_1 = v_1 dx$ مول ماده M_1 ایجاد شود آنوقت در همان مدت به اندازه $dn_i = v_i dx$ مول ماده M_i ، به وجود خواهد آمد (یا اگر v_i منفی باشد از بین خواهد رفت). مثلاً، اگر $2dx$ مول H_2O ظاهر شود، همراه آن $2dx$ مول H_2 و dx مول O_2 ناپدید خواهد شد (یعنی $dn_H = -2dx$ و $dn_O = -dx$). به عبارت دیگر تغییر تابع گیبس در ضمن یک واکنش شیمیایی در T و P ثابت برابر است با

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i v_i dx$$

بیشتر واکنشهای شیمیایی گرمازا پس از شروع، خود به خود ادامه می‌یابند تا یکی از

مواد واکنش دهنده اولیه تمام شود و یا اینکه واکنش به تعادل برسد. اگر واکنش در دما و فشار ثابت صورت پذیرد، تعادل وقتی برقرار می شود که G به کمترین مقدار خود برسد. در حالت تعادل، واکنش باید برگشت پذیر باشد؛ یک تغییر کوچک شیمیایی، که با dx نموده می شود، باید شاخص تغییری برابر با صفر در G باشد. به عبارت دیگر پتانسیل‌های شیمیایی مواد ترکیب شونده و تولید شده باید طوری باشند که در حالت تعادل

$$\sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i = 0 \quad (۳.۱۰)$$

البته، اگر یکی از مواد ترکیب شونده قبل از رسیدن به تعادل تمام شود، واکنش به اجبار متوقف می شود. به عنوان مثال، برای تولید H_2O می توان با یک مول H_2 و یک مول O_2 شروع کرد. تعداد مولهای اجزای تشکیل دهنده مدتی بعد عبارت خواهند بود از

$$n_{H_2} = 1 - 2x \quad \text{و} \quad n_{O_2} = 1 - x, \quad n_{H_2O} = 2x$$

سه پتانسیل μ را می توان بر حسب P ، T ، و x نوشت، و معادله (۳.۱۰) را حل کرد، و x حالت تعادل را به ازای P و T داده شده به دست آورد. اگر این مقدار x کمتر از $1/2$ باشد، می توان به تعادل رسید و مقدار هیچکدام از سه ماده در حالت تعادل صفر نخواهد بود. ولی اگر x ی که در معادله (۳.۱۰) صدق می کند بیشتر از $1/2$ باشد، واکنش به سبب تمام شدن هیدروژن، قبل از حصول تعادل متوقف خواهد شد. واکنش پایان خواهد پذیرفت ولی تعادل برقرار نخواهد شد (این وضع تنها هنگامی پیش می آید که مؤلفه‌های مایع و جامد در واکنش دخالت داشته باشد. ولی قریباً خواهیم دید که تمام واکنشهای گازی به تعادل می انجامند، ولو غلظت نهایی بعضی از مواد واکنش دهنده بسیار کوچک باشد).

اگر هدف از واکنش دست یافتن به محصولی نهایی باشد، پایان یافتن واکنش مطلوب است. ولی اگر هدف از انجام واکنش این باشد که پتانسیل‌های شیمیایی اجزا را به کمک آن تعیین کنیم لازم است که تعادل حاصل شود تا بتوان با استفاده از ویژگیهای حالت تعادل، خواص ترمودینامیکی اجزای واکنش را به طور غیر مستقیم اندازه گرفت. بنابراین در بقیه این فصل فرض خواهد شد که از مواد شرکت کننده در واکنشها بقدر کافی موجود است که تعادل برقرار شود.

گرمای حاصل از واکنش

در جریان واکنشی که در T و P ثابت صورت می گیرد، هر گرمایی که ایجاد شود به صورت تغییری در آنتالپی سنجیده می شود، زیرا قبلاً متذکر شدیم که آنتالپی محتوای گرمایی دستگاه در فشار ثابت است. ولی چون مطابق معادله (۱.۱۰.۸)

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} \quad (۲.۱۰)$$

وقتی پارامتر x در T و P ثابت تغییر کند، تغییر H برابر است با

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{dG}{dx}\right) dx - T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dG}{dx}\right) \right]_{P,n} dx \\ &= \left[\sum \mu_i \nu_i - T \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum \mu_i \nu_i\right)_{P,n} \right] dx \end{aligned}$$

در حال تعادل $\sum \mu_i \nu_i = 0$ است، و واکنش متوقف می‌شود. اگر گرمایی را که به ازای تغییر dx در حول و حرش حالت تعادل ایجاد شده است اندازه بگیریم آهنگ تغییراتش عبارت خواهد بود از

$$\frac{dH}{dx} = -T \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum \mu_i \nu_i\right)_{P,n} \quad (5.10)$$

به این ترتیب با اندازه گیری آهنگ تغییرات پتانسیلهای شیمیایی مواد شرکت کننده بادما، می‌توان مقدار گرمایی را که در جریان واکنش ایجاد می‌شود، تعیین کرد. برعکس، اگر بتوان گرمایی را اندازه گرفت (یا به کمک مکانیک کوانتومی محاسبه کرد) که با ایجاد یا از بین رفتن ν_i مول ماده M_i (از تجزیه به اتمهای سازنده و یا با ترکیب اتمهای سازنده و تشکیل مولکولهای محصول) تولید می‌شود می‌توان آهنگ تغییرات μ ها را بر حسب دما پیش بینی کرد.

مخلوط چندگاز

قبلاً گفته شد که اگر چند گاز کامل را با هم مخلوط کنیم آنتروپی و انرژی داخلی کل برابر با مجموع آنتروپیها و انرژیهای اجزای مخلوط خواهد بود، انگار که این اجزا از حضور یکدیگر خبر ندارند. اگر مرجع مقایسه ما برای هر گاز، دمای استاندارد T_0 ، حجم استاندارد V_0 ، و عدد مولی استاندارد n_0 باشد، مطابق معادلات (۲۱.۸) و (۲۲.۸) انرژی و آنتروپی گاز i ام در دمای T ، حجم V ، و عدد مولی n_i برابر است با

$$U_i = \left(\frac{n_i}{n_0}\right) U_{0,i} + n_i \beta_i R (T - T_0)$$

$$S_i = \left(\frac{n_i}{n_0}\right) S_{0,i} + n_i \beta_i R \ln \left(\frac{T}{T_0}\right) + n_i R \ln \left(\frac{n_0 V_0}{n_i V}\right)$$

انرژی و آنتروپی کل مخلوط چند گاز کامل عبارت است از

$$U = \sum_{i=1}^N U_i = \sum_i n_i \left(\frac{U_{oi}}{n_{oi}} \right) + R(T - T_0) \sum_i n_i \beta_i$$

$$S = \sum_i n_i \left(\frac{S_{oi}}{n_{oi}} \right) + R \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \sum_i n_i \beta_i + \sum_i n_i R \ln \left(\frac{n_{oi} V}{n_i V_0} \right) \quad (6.10)$$

که در آن T ، V ، و n_i متغیرهای مستقل اند. برای حصول اطمینان از اینکه روابط بالا به دمای خود-سازگاری منجر می‌شود معادلات (۷.۶) را به کار می‌بریم

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, n_i}} = \frac{R \sum_i n_i \beta_i}{\left(\frac{R}{T} \right) \sum_i n_i \beta_i}$$

برای به دست آوردن فشار از معادلات (۷.۶) و (۹.۳) استفاده می‌کنیم

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n_i}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n_i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i} \times \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V, n_i} \times \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n_i}$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i} \times \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, n_i}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, n_i}} = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^N n_i = \frac{nRT}{V} \quad (7.10)$$

که در آن برای به دست آوردن سطر دوم از سطر اول از این نکته که ثابت $U =$ مترادف با ثابت $T =$ (برای این گازها) است استفاده شده و n ، عدد مولی کل، بنا به تعریف برابر $\sum n_i$ حاصل جمع اعداد مولی اجزاست. به این ترتیب رابطه میان فشار کل P ، دما، و حجم طوری است که گویی این مخلوط، یک گاز کامل تک مؤلفه‌ای است. فشار کل برابر است با مجموع فشارهای جزئی هر کدام از مؤلفه‌ها، $P_i = (n_i RT/V)$ ، انگار که هر گاز از حضور گازهای دیگری خبر است. به این ترتیب می‌توان مقدار نسبی گاز i ام را در مخلوط با مشخص کردن غلظت آن، $\chi_i = (n_i/n)$ و یا فشار جزئی آن، $P_i = \chi_i P$ ، بیان کرد. باید توجه داشت که آنتروپی کل، اگرچه به صورت تابعی از T ، V ، و n_i ها برابر مجموع آنتروپیهای اجزاست، ولی به صورت تابعی از T ، P ، و n_i ها چنین نیست. در مورد اخیر

$$S = \sum \left(\frac{S_{oi}}{n_o} \right) n_i + R \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) \sum n_i (\beta_i + 1) + R \ln \left(\frac{P_o}{P} \right) \sum n_i + R \sum n_i \ln \left(\frac{n}{n_i} \right)$$

که در آن $P_o = (n_o RT_o / V_o)$ است. سه جمله اول مجموع آنتروپیه‌های گازهای تشکیل‌دهنده، در دما و فشار مخلوط است. جمله آخر، مطابق معادله (۱۸.۶)، آنتروپی اختلاط است.

واکنشهای شیمیایی در گازها

حال اگر در مخلوط گازهای کامل واکنشی شیمیایی انجام گیرد، مخلوط وقتی به تعادل (در صورت امکان) خواهد رسید که غلظتها (یا فشارهای جزئی) در معادله (۳۰.۱۵) صدق کنند. برای به دست آوردن جواب باید پتانسیلهای شیمیایی μ_i را بر حسب T و P و n_i ها بیان کرد. از معادله متعارف انرژی داخلی $dU = T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i$ (در $dV = 0$) رابطه زیر به دست می‌آید

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (j \neq i) \\ &= \left(\frac{U_{oi}}{n_o} \right) + \beta_i R (T - T_o) - T \left(\frac{S_{oi}}{n_o} \right) - \beta_i RT \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) \\ &\quad + RT \ln \left(\frac{n_o V}{n_i V_o} \right) - RT \end{aligned}$$

یا

$$\mu_i = g_i(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_o} \right) = g_i(T) + RT \left[\ln \left(\frac{P}{P_o} \right) + \ln (\chi_i) \right] \quad (۸.۱۵)$$

که در آن

$$g_i(T) = \frac{U_{oi} - n_o \beta_i RT_o}{n_o} + RT \left[\beta_i + 1 - \frac{S_{oi}}{n_o R} - (\beta_i + 1) \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) \right]$$

معادله (۸.۱۵) پتانسیل شیمیایی را بر حسب تابع g_i ، که فقط به دما بستگی دارد، و جمله‌ای که تابع فشار جزئی P_i یا فشار کل P و غلظت χ_i است، بیان می‌کند. مقدار g_i در دمای استاندارد T_o ، عبارت است از «انرژی

آزاد تشکیل» ماده i که در محاسبات شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. معادله تعادل شیمیایی، (۳۰۱۰)، به صورت زیر درمی‌آید

$$RT \sum_{i=1}^N \nu_i \left[\ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) + \left(\frac{g_i}{RT} \right) \right] = 0$$

یا

$$\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\nu_1} \left(\frac{P_2}{P_0} \right)^{\nu_2} \dots \left(\frac{P_N}{P_0} \right)^{\nu_N} = \exp \left\{ - \sum_{i=1}^N \left[\frac{\nu_i g_i(T)}{RT} \right] \right\} \equiv K(T)$$

(۹۰۱۰)

که معادله‌ای است برای فشارهای جزئی اجزای مخلوط در حالت تعادل بر حسب تابع $K(T)$ که فقط تابع دماست. این معادله را می‌توان به صورت زیر بر حسب غلظت‌های جزئی هم نوشت

$$\chi_i = \left(\frac{P_i}{P} \right) = \left(\frac{n_i}{n} \right)$$

$$RT \sum_{i=1}^N \nu_i \left[\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \ln \chi_i + \left(\frac{g_i}{RT} \right) \right] = 0$$

یا

$$\chi_1^{\nu_1} \chi_2^{\nu_2} \dots \chi_N^{\nu_N} = \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\sum \nu_i} \cdot K(T) \quad (10.10)$$

که در آن هم

$$K(T) = \exp \left\{ - \sum_{i=1}^N \left[\frac{\nu_i g_i(T)}{RT} \right] \right\}$$

است.

کمیت $K(T)$ ثابت تعادل نام دارد و معادله‌ای که χ ها را در حالت تعادل تعیین می‌کند قانون اثر جوم نامیده می‌شود. برای روشن شدن مطلب به واکنش H_2 و O_2 بر می‌گردیم. فرض کنید که در شروع کار n_1 مول H_2 و n_2 مول O_2 موجود باشد و در ضمن واکنش x مول O_2 و $2x$ مول H_2 با هم ترکیب می‌شوند و $2x$ مول H_2O تشکیل می‌دهند. تعداد کل مولها برابر $n_1 + n_2 - x$ است. بنابراین غلظت‌های تعادل وضرایب استوکیومتری برابرند با

$$\chi_1 = \left[\frac{(n_1 - 2x)}{(n_1 + n_2 - x)} \right] \quad v_1 = -2 \quad \text{برای } H_2$$

$$\chi_2 = \left[\frac{(n_2 - x)}{(n_1 + n_2 - x)} \right] \quad v_2 = -1 \quad \text{برای } O_2$$

$$\chi_r = \left[\frac{2x}{(n_1 + n_2 - x)} \right] \quad v_r = 2 \quad \text{برای } H_2O$$

و قانون اثر جرم به صورت زیر است

$$\frac{2x^2(n_1 + n_2 - x)}{(n_1 - 2x)^2(n_2 - x)} = \left(\frac{P}{P_0} \right) \exp \left[\frac{2g_1 + g_2 - 2g_r}{RT} \right] = \left(\frac{P}{P_0} \right) K(T)$$

که از حل آن x به دست می آید. چون این واکنش بخصوص شدیداً گرمازا است، $2g_1 + g_2$ خیلی بیشتر از $2g_r$ است و تابع نمایی $K(T)$ خیلی بزرگ خواهد بود، مگر اینکه T خیلی زیاد باشد. در نتیجه برای $P \approx P_0$ و در دمای معتدل، x خیلی نزدیک به $(1/2)n_1$ یا n_2 (هر کدام که کوچکتر است) خواهد بود. به عبارت دیگر واکنش تقریباً تا آخر پیش خواهد رفت و از مواد اولیه، آنکه کمبود دارد تقریباً تمام خواهد شد. مثلاً اگر هیدروژن کمبود داشته باشد، یعنی $n_1 < 2n_2$ ، می نویسیم $x = (1/2)n_1 - \delta$ که در آن δ کوچک است؛ آنگاه

$$(2\delta)^2 \approx \frac{n_2^2 \left[n_2 + \frac{1}{2}n_1 \right]}{\left[n_2 - \frac{1}{2}n_1 \right]} \left(\frac{P_0}{P} \right) \exp \left(\frac{2g_r - 2g_1 - g_2}{RT} \right)$$

$$\chi_1 \approx \frac{2\delta}{n_2 + \frac{1}{2}n_1}; \quad \chi_2 \approx \frac{n_2 - \frac{1}{2}n_1}{n_2 + \frac{1}{2}n_1}; \quad \chi_r \approx \frac{n_1}{n_2 + \frac{1}{2}n_1}$$

وقتی دستگاه به تعادل می رسد، مقدار خیلی کمی هیدروژن، به اندازه 2δ مول، باقی مانده است. این مقدار با کاهش فشار، P ، و افزایش دما، T ، زیاد می شود.

نحوه بستگی نسبت $K(T)$ به دما را می توان از معادلات (3.10) ، (5.10) ، و (8.10) دریافت

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \ln K &= \frac{1}{RT^2} \left[\sum \nu_i g_i - T \sum \nu_i g'_i \right] \\ &= \frac{1}{RT^2} \left[\sum \nu_i \mu_i - T \sum \nu_i \left(R \ln \frac{P_i}{P_0} + g'_i \right) \right] \\ &= \frac{1}{RT^2} \left[-T \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum \nu_i \mu_i \right)_{P,n} \right] = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial x} \right)_{TP} \quad (11.10) \end{aligned}$$

که در آن $g'_i = (dg_i/dT)$ است. بنا بر این آهنگک تغییر ثابت تعادل $K(T)$ با دما (برای واکنشهای گازی) متناسب است با $(\partial H/\partial x)_{TP}$ ، مقدار گرمایی که در حالت تعادل و در T و P ثابت به ازای واحد واکنش ایجاد می‌شود. این رابطه مفید، معادله واتوف نامیده می‌شود.

فرایندهای الکتروشیمیایی

بعضی از واکنشهای شیمیایی به حالت محلول، خود به خود صورت می‌گیرند و تولید گرما می‌کنند؛ می‌توان ترتیبی داد که به جای گرما، انرژی الکتریکی تولید کنند. مثلاً، محلول سولفات مس حاوی یونهای آزاد مس است. افزودن مقدار کمی، Δn مول، روی فلزی به صورت پودر سبب می‌شود که Δn مول مس فلزی آزاد شود؛ روی به صورت محلول درمی‌آید و جانشین یونهای Cu می‌شود و گرمای $W \Delta n$ آزاد می‌شود. اگر واکنش در فشار و دمای ثابت انجام گیرد، بنا بر معادله (۴-۸)، $W \Delta n$ باید برابر تفاضل آنتالپیهای حالت اولیه، که در آن Cu محلول است، و حالت نهایی، که در آن Zn محلول است، باشد

$$H_1 - H_2 = W \Delta n \quad (12.10)$$

همین واکنش می‌تواند در یک باتری صورت پذیرد که دارای یک الکتروود مسی در محلول $CuSO_4$ و یک الکتروود روئین (قطب منفی باتری) در محلول $ZnSO_4$ است، و دو محلول در تماس گرمایی و الکتریکی با همدیگرند. اگر باتری بار ΔC کولن را از یک مقاومت یا از یک موتور بگذرانند و کاری انجام دهد، مقدار بیشتری Cu روی الکتروود Cu رسوب خواهد کرد و به همان تعداد مول، Δn ، روی از الکتروود روی جدا می‌شود و به صورت محلول درمی‌آید. در این مورد، انرژی واکنش صرف کار الکترومکانیکی می‌شود؛ به ازای بار ΔC که از باتری تخلیه می‌شود، کار $\mathcal{B} \Delta C$ ژول انجام می‌گیرد، که در آن \mathcal{B} اختلاف پتانسیل تعادل بین الکتروودهای باتری است.

اگر باتری ضمن تولید شبه‌ایستای کار الکتریکی، در دما و فشار ثابت نگه داشته شود، معادله (۱۱.۸) (که در این مورد به صورت $dG = -S dT + V dP + \mathcal{B} dC$ نوشته می‌شود) نشان می‌دهد که کار انجام شده برابر است با تغییری که واکنش در تابع گیبس

به وجود آورده است. معادله (۴.۱۰) رابطه میان آنتالپی و تابع گیبس را نشان می‌دهد که در این مورد آن را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\Delta G = H_1 - H_2 + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (۱۳.۱۰)$$

این معادله همراه با معادله (۱۲.۱۰) رابطه‌ای میان خواص الکتریکی باتری و خواص گرمایی واکنش شیمیایی برقرار می‌کند.

اگر ظرفیت یونها z باشد (برای Zn و Cu ، $z = 2$ است)، یک مول یون باری برابر $z\mathcal{F}$ دارد، که \mathcal{F} ثابت فارادی، $10^7 \times 965$ کولان بر مول، است. بنا بر این بار ΔC برابر $z\mathcal{F}\Delta n$ است که در آن Δn عدد مولهای Zn است که به صورت محلول درمی‌آید (یا عدد مولهای Cu است که رسوب می‌کند). از تلفیق معادلات (۱۲.۱۰) و (۱۳.۱۰) (و استفاده از $\Delta G = z\mathcal{F}\mathcal{B}\Delta n$ و تقسیم به $z\mathcal{F}\Delta n$) رابطه زیر به دست می‌آید

$$\mathcal{B} = \left(\frac{W}{z\mathcal{F}} \right) + T \left(\frac{\partial \mathcal{B}}{\partial T} \right)_P \quad (۱۴.۱۰)$$

که نیروی محرکه (emf) باتری و تغییرات آن بر حسب دما را به گرمای حاصل از واکنش شیمیایی مربوط می‌سازد. به این ترتیب با استفاده از معادله (۵.۱۰)، وسیله دیگری برای تعیین تجربی مقادیر پتانسیل‌های شیمیایی μ به دست می‌آید. می‌توان به جای اندازه‌گیریهای گرمایی از اندازه‌گیریهای الکتریکی، که دقتشان زیاد است، استفاده کرد و گرمای واکنش را سنجید. معادله (۱۴.۱۰) معادله گیبس-هلمهولتز نامیده می‌شود.

بخش دوم: نظریه جنبشی

احتمالات و توابع توزیع

تاکنون وجوه منطقی اصلی ترمودینامیک را ترسیم و بعضی از کاربردهای آن را بررسی کرده ایم. اختصاص دادن بقیه کتاب به کاربردهای دیگری که شامل همه شاخه های علوم و مهندسی می شود، کارسختی است. ولی از نظر ما که فیزیکدانیم مناسبتر این است که به بررسی ارتباط خواص گرمایی ماده انباشته و تفصیل خواص اتمهای تشکیل دهنده آن پردازیم. چنانکه در فصل ۲ دیدیم این ارتباط باید ارتباطی آماری باشد؛ و بنابراین بر حسب احتمالات بیان خواهد شد.

احتمالات

تعریف يك مفهوم بنیادی، مشکل و تنها با دور تسلسل ممکن است. مفهوم احتمال، تا اندازه ای ذهنی است، و انتظاری را که از حاصل يك پیشامد (با آزمایش) داریم به صورت کمی بیان می کند و تنها در صورتی قابل اندازه گیری است که آن پیشامد یا آزمایش را بتوان چندین بار تکرار کرد. فرض کنید که یکی از نتایج ممکن آزمایش، A باشد، می گوییم احتمال اینکه نتیجه آزمایش A باشد $P(A)$ است هرگاه در N آزمایش مانند هم تقریباً $NP(A)$ آزمایش به A بینجامد. انتظار داریم که با زیاد شدن تعداد آزمایشها، کسری از آنها که به A می انجامند به $P(A)$ نزدیک شود. مثال متعارف تاس شش وجهی تخته نرد است. وقتی شش بار متوالی تاس بریزیم، هر دفعه عدد ۵ ظاهر نمی شود. ولی اگر در ۶۰ بار تاس ریختن ۲۳ بار ۵ بیاید و در ۲۴۰ بار تاس ریختن بعدی ۸۵ مرتبه ۵ ظاهر شود، باید یا

جدا در تقارن ناس شك كرد و يا در صداقت بازيكن.

اگر نتیجه هر آزمایش A باشد، در آن صورت $P(A) = 1$ است. اگر گهگاه پیشامد دیگری مانند B روی دهد، آنوقت احتمال آنکه A روی ندهد، $1 - P(A)$ ، صفر نیست. ممکن است A و B هر دو بتوانند در یک آزمایش واحد روی دهند؛ احتمال این رویداد را به صورت $P(AB)$ می نویسیم. استدلال منطقی ساده ای نشان می دهد که احتمال وقوع A یا B یا هر دو در یک آزمایش عبارت است از

$$P(A+B) = P(A) + P(B) - P(AB) \quad (10.11)$$

روابط میان احتمالات غالباً بر حسب احتمالهای مشروط $P(B|A)$ و $P(A|B)$ بیان می شوند. $P(A|B)$ احتمال وقوع A در یک آزمایش است مشروط بر آنکه B نیز روی دهد و $P(B|A)$ احتمال وقوع B مشروط به وقوع A است. روشن است که

$$P(AB) = P(A|B)P(B) = P(B|A)P(A) = P(BA) \quad (20.11)$$

یک مثال ساده، تقسیم یک دسته ورق کاملاً بر خورده است. احتمال آنکه خال دل (H) بیاید، برابر $P(H) = 1/4$ است و احتمال اینکه ورق دل، هفت باشد $1/13$ است. بنابراین احتمال اینکه ورق هفت دل باشد عبارت است از

$$P(\gamma H) = P(\gamma|H)P(H) = \left(\frac{1}{13}\right)\left(\frac{1}{4}\right) = \frac{1}{52}$$

اگر احتمال وقوع A در یک آزمایش از وقوع یا عدم وقوع همزمان B متأثر نشود، یعنی اگر $P(A|B) = P(A)$ باشد، آنوقت A و B را مستقل از هم گویند. در این صورت

$$P(A|B) = P(A); \quad P(B|A) = P(B); \quad P(AB) = P(A)P(B);$$

$$[1 - P(A+B)] = [1 - P(A)][1 - P(B)] \quad (30.11)$$

معنی این روابط در قالب کلمات این است که اگر A و B مستقل باشند، احتمال اینکه در یک آزمایش A و B هر دو روی دهند برابر است با حاصلضرب احتمالهای جداگانه آنها، $P(A)P(B)$ ؛ و احتمال اینکه A و B هیچیک روی ندهند، $1 - P(A+B)$ ، برابر با حاصلضرب احتمالهای جداگانه عدم وقوع آنهاست. در مثال بازی ورق چون $P(\gamma)$ ، احتمال اینکه ورق داده شده هفت باشد، برابر است با $P(\gamma|H)$ ، احتمال مشروط اینکه ورق دل داده شده هفت هم باشد، احتمال وقوع هفت مستقل از احتمال وقوع دل است. بنا بر این احتمال اینکه ورق داده شده هفت دل باشد عبارت است از

$$P(\gamma)P(H) = \left(\frac{1}{13}\right)\left(\frac{1}{4}\right) = \frac{1}{52}$$

و احتمال آنکه ورق نه هفت باشد و نه دل عبارت است از $\frac{9}{13} = \left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{12}{13}\right)$. اگر A, B, \dots, M همگی پیشامدهای مستقل از هم باشند، احتمال وقوع همه آنها با هم، برابر است یا حاصلضرب $P(A)P(B)\dots P(M)$. اگر آزمایش چنان باشد که وقتی A روی می‌دهد، B نتواند روی دهد، و بالعکس آنوقت A و B را مانعاً‌الجمع گویند و

$$P(AB) = P(A|B) = P(B|A) = 0$$

به‌طوری که

$$P(A+B) = P(A) + P(B) \quad (4.11)$$

به این ترتیب احتمال وقوع A یا B ، وقتی که A و B مانعاً‌الجمع اند، برابر است با مجموع احتمالهای جداگانه وقوع هر یک. مثلاً اینکه تاس ریخته شده ۵ باشد یا اینکه ۱ باشد، مانعاً‌الجمع است. بنابراین احتمال آمدن ۱ یا ۵ برابر است با $\frac{1}{3} = \left(\frac{1}{6}\right) + \left(\frac{1}{6}\right)$. اگر A, B, \dots, M پیشامدهای مانعاً‌الجمع باشند، احتمال وقوع یکی از آنها $P(A) + P(B) + \dots + P(M)$ است.

احتمالات در بحث پیشامدهای تصادفی مفید است. تعریف تصادفی بودن هم به اندازه تعریف احتمال، دوری است. توزیع نتایج آزمایشهای متوالی هنگامی تصادفی است که هیچ الگویی در نتایج متوالی دیده نشود، یا اینکه تنها پیش بینی‌ای که می‌توان از نتیجه آزمایش بعدی کرد بیان احتمال نتایج گوناگون آن باشد.

توابع توزیع

شمارش احتمالهای نتایج ممکن یک پیشامد، تابع توزیع و یا توزیع احتمال نامیده می‌شود. تابع توزیع وسیله‌ای است برای مشخص کردن خواص آماری وضعیتی که در آن پیشامدهای تصادفی دخالت دارند. یک مثال ساده عبارت است از تعداد مسافری که با یک خط هوایی تجارتي در یک برنامه پرواز معین مسافرت می‌کنند. فهرستی از مقادیر احتمال P_n (احتمال اینکه تعداد مسافرین n باشد) که در آن n عددی است بین صفر و M ، مشخصات یک پرواز معین را از نظر تعداد مسافر، تاحدی که ماهیت تصادفی این وضعیت اجازه می‌دهد، به دست می‌دهد.

در بعضی از برنامه‌های پرواز، هواپیما تقریباً همیشه پر است. احتمال P_M از P_n های دیگر بیشتر است. در یک برنامه پرواز دیگر، هواپیما تقریباً همیشه نیمه پر است. و در یک برنامه پرواز دیگر تغییرات زیادی در تعداد مسافرین دیده می‌شود و الی آخر. تابع توزیع، یعنی مجموعه همه مقادیر $1 + M$ احتمال P_n ، این مشخصات را به‌طور کمی نشان می‌دهد. چون تعداد مسافرین باید عدد صحیحی بین ۰ و M باشد، معادله (۴.۱۱) نشان می‌دهد که مجموع همه احتمالها

$$\sum_{n=0}^M P_n = 1 \quad (5.11)$$

شامل همه صورت‌های ممکن است و بنا بر این باید یقین ($= 1$) باشد. البته می‌توان این وضعیت را به صورت‌های دیگری هم شرح داد. مثلاً می‌توان از $\langle n \rangle$ تعداد مودانتظار یا عده متوسط مسافرین يك برنامه پرواز بخصوص استفاده کرد و آن را برای يك توصیف نسبی به کار برد. این کمیت از طریق رابطه زیر به تابع توزیع مربوط می‌شود

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^M n P_n \quad (6.11)$$

ولی ممکن است که ذکر تعداد مورد انتظار $\langle n \rangle$ در يك برنامه پرواز بخصوص کفایت نکند. مثلاً میزان تغییر تعداد مسافرین، لازم باشد تا مشخص شود که آیا عده مسافرین به احتمال قوی تقریباً برابر با $\langle n \rangle$ است یا اینکه اعداد مختلف همه متساوی الاحتمال اند. از معیارهای میزان تغییر یکی σ_n^2 ، واریانس n مسافر، است که میانگین مربع انحراف عده مسافرین هر برنامه از عدد مورد انتظار است

$$\begin{aligned} \sigma_n^2 &= \sum_{n=0}^M (n - \langle n \rangle)^2 P_n = \sum_{n=0}^M [n^2 - 2n\langle n \rangle + \langle n \rangle^2] P_n \\ &= \sum_{n=0}^M n^2 P_n - \langle n \rangle^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 \end{aligned} \quad (7.11)$$

کمیت σ_n ، جذر واریانس، انحراف معیار (استاندارد) متغیر n نامیده می‌شود. کوچک بودن واریانس σ_n^2 به این معنی است که P_n به ازای n نزدیک به $\langle n \rangle$ دارای قله تیزی است و به ازای n هایی که خیلی با $\langle n \rangle$ تفاوت دارند، کوچک است. اگر واریانس بزرگ باشد، مقادیر بزرگ $|n - \langle n \rangle|$ به همان اندازه (شاید هم بیشتر) محتمل است که مقادیر کوچک آن.

البته مشخص کردن مقادیر $\langle n \rangle$ و σ_n^2 رفتار آماری عده مسافران هواپیما را کاملاً به اندازه فهرست مقادیر تمام P_n ها، توصیف نمی‌کند، ولی ممکن است برای منظور ما کافی باشد. چنان که دیدیم اگر تابع توزیع معلوم باشد می‌توان $\langle n \rangle$ و σ_n^2 را حساب کرد ولی عکس این کار ممکن نیست.

توزیعهای دوجمله‌ای و چندجمله‌ای

در اینجا چند توزیع احتمال را که کاربرد عمومی دارند به تفصیل مطالعه می‌کنیم. یکی از این توزیعها موقعی پیش می‌آید که چندین پيشامد تصادفی با هم ترکیب شوند. مثلاً فرض کنید که N «آزمایش» پشت سر هم انجام می‌دهیم؛ این آزمایشها از نظر آماری معادل اند.

احتمال «موفقیت» هر کدام از آنها p و احتمال «عدم موفقیتشان» $1 - p = q$ است. مثلاً «آزمایش ما» ممکن است بازی شیر یا خط باشد و «موفقیت» آمدن شیر باشد. یا اینکه آزمایش، نفوذ یک ذره هسته‌ای پرانرژی به یک هدف باشد و «موفقیت» ایجاد یک واکنش هسته‌ای بخصوص در اثر برخورد ذره با هسته‌های هدف باشد. چیزی که دنبالش هستیم، احتمال n موفقیت در N آزمایش است.

این توزیع احتمال، یک توزیع گسسته است؛ n می‌تواند هر مقدار صحیحی را بین صفر و N داشته باشد. احتمال اینکه هر N آزمایش به موفقیت بینجامد، مطابق معادله (۳۰۱۱)، p^N است که در آن p احتمال موفقیت در یک آزمایش است. احتمال اینکه اولین آزمایش به عدم موفقیت و بقیه به موفقیت انجامند، برابر $p^{N-1}q$ می‌شود که در آن $q = 1 - p$ است. این احتمال همچنین برابر است با احتمال اینکه نتیجه آزمایش دوم عدم موفقیت و نتیجه آزمایش اول و بقیه آزمایشها موفقیت باشند و الخ. معمولاً ترتیب نسبی موفقیتها مطرح نیست، فقط احتمال n موفقیت و $N - n$ عدم موفقیت در N آزمایش، صرفنظر از ترتیب آنها، مورد نظر است.

تعداد راههای مختلفی که N چیز مختلف را می‌توان مرتب کرد برابر $N!$ است. ولی در N آزمایش همه نتایج، متفاوت نیستند؛ n تای آنها مانند یکدیگرند (موفقیتها) و $(N - n)$ تای بقیه (عدم موفقیتها) نیز مانند هم اند. بنا بر این باید $N!$ را بر تعداد راههایی که n چیز و $N - n$ چیز را می‌توان مرتب کرد، تقسیم نمود و $[N! / n!(N - n)!]$ را به دست آورد که تعداد راههای مختلفی است که می‌توان به n موفقیت و $N - n$ عدم موفقیت دست یافت. بالاخره با ضرب این عدد در احتمال وقوع هر ترتیب، $p^n q^{N-n}$ ، توزیع زیر به دست می‌آید

$$P_n(N) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (q = 1 - p) \quad (۸۰۱۱)$$

$P_n(N)$ احتمال آن است که N آزمایش به n موفقیت و $N - n$ عدم موفقیت منجر شود. این توزیع را توزیع دو جمله‌ای می‌نامند، زیرا می‌توان با استفاده از بسط دو جمله‌ای، معادله (۵۰۱۱) را در مورد آن اثبات کرد

$$\sum_{n=0}^N P_n(N) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1^N = 1$$

در واقع ضرایب بسط دو جمله‌ای همان عددهای مختلفی است که می‌توان n عامل p و $N - n$ عامل q در بسط دو جمله‌ای مرتب کرد. به دست آوردن مقدار مورد انتظار n دشوار نیست

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_n(N) = N p \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)! p^{n-1} q^{N-1-n+1}}{(n-1)!(N-1-n+1)!} = N p \quad (۹۰۱۱)$$

که بیان کمی مطلبی است که در بند دوم این فصل گفته شد. تعداد موفقیت‌هایی که در N آزمایش انتظار می‌رود برابر است با تعداد آزمایشها ضربدر احتمال موفقیت در هر آزمایش. حال می‌توان فراتر رفت و تحقیق کرد که عده موفقیتها در N آزمایش تا چه حد با نتیجه مورد انتظار فرق خواهد داشت. لازم به تذکر است که گرچه $P_n(N)$ ، وقتی n نزدیک Np است بیشترین مقدار خود را دارد، ولی احتمال آنکه n تفاوت فاحشی با Np داشته باشد صفر نیست.

شاخصی که میل n به دور شدن از مقدار انتظار Np را نشان می‌دهد واریانس n در این توزیع است

$$\begin{aligned}\sigma_n^2 &= \sum_{n=0}^N n^2 P_n(N) - \langle n \rangle^2 = \langle n(n-1) \rangle + \langle n \rangle - p^2 N^2 \\ &= p^2 N(N-1) + pN - p^2 N^2 = Np(1-p) = Npq \quad (10.11)\end{aligned}$$

جذر این مقدار، $\sigma_n = \sqrt{Npq}$ ، انحراف معیار (استاندارد) n از مقدار مورد انتظار در يك دنباله N آزمایشی است. این کمیت در صورتی صفر است که $p = 0$ یا $p = 1$ ؛ در هر دو مورد نتیجه، یقین است و هیچ واریانسی در نتایج نمی‌تواند وجود داشته باشد. واریانس به‌ازای $p = 1/2$ بیشینه است. انحراف نسبی

$$\left(\frac{\sigma_n}{N}\right) = \sqrt{\frac{pq}{N}} \quad (11.11)$$

میزان انحراف کسر (n/N) است (نسبت موفقیتها در N آزمایش) از مقدار مورد انتظار p . اگر این انحراف بزرگ باشد، از يك دنباله N آزمایشی برآورد تجربی بسیار خوبی از p به دست نمی‌آید؛ اگر کوچک باشد دنباله آزمایشها احتمالاً به مقدار n/N می‌انجامد که نزدیک p است. دیده می‌شود که انحراف نسبی با افزایش N ، کم می‌شود ولی این کاهش بسیار کند است. برای آنکه خطای اندازه‌گیری p ده مرتبه کاهش یابد باید تعداد آزمایشها را صد برابر کرد.

حال فرض کنید که پیامد هر آزمایش فقط موفقیت یا عدم موفقیت نباشد، بلکه مشتمل بر v نتیجه مختلف باشد. احتمال آنکه در يك آزمایش نتیجه i ام به دست آید p_i است (که البته در آن $\sum_{i=1}^v p_i = 1$). احتمال آنکه در N آزمایش، n_1 مرتبه نتیجه ۱، n_2 مرتبه نتیجه ۲، n_i مرتبه نتیجه i والی آخر تا $n_v = i$ ، حاصل شود (به شرط آنکه $\sum_{i=1}^v n_i = N$ تا همه آزمایشها به حساب آمده باشند) برابر تعمیم بدیهی زیر است

$$P_{n_1, \dots, n_v}(N) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_v!} p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots p_v^{n_v} \quad (12.11)$$

که در آن

$$\sum_{i=1}^p p_i = 1 \quad \text{و} \quad \sum_{i=1}^p n_i = N$$

بعلاوه داریم

$$\sum P_{n_1, \dots, n_p}(N) = \left(\sum p_i \right)^N = 1$$

این توزیع، توزیع چندجمله‌ای نامیده می‌شود. وقتی به بررسی آمار کوانتومی می‌پردازیم از آن استفاده خواهیم کرد.

گشت تصادفی

برای آنکه این کلیات، جالبتر و صریحتر شود فرایندی را بررسی می‌کنیم که گشت تصادفی نامیده می‌شود. ذره‌ای را در نظر می‌گیریم که حرکتی نامنظم در طول يك خط دارد؛ این ذره در پایان هر فاصله زمانی τ مسافت δ را به راست یا به چپ نقطه شروع حرکتش می‌پیماید. فرض کنید که جهت گامهای متوالی، يك متغیر تصادفی است و جهت هر گام مستقل از جهت گام قبلی است؛ و احتمال اینکه يك گام در جهت مثبت باشد p و احتمال اینکه در جهت منفی باشد $1-p$ است. در این صورت احتمال اینکه در N فاصله زمانی، ذره n گام مثبت، و در نتیجه $N-n$ گام منفی، برداشته باشد برابر با احتمال دوجمله‌ای $P_n(N)$ ، معادله (۸.۱۱)، است.

تغییر مکان کل ذره پس از N فاصله زمانی، $x(n) = (2n - N)\delta$ ، را ممکن است «مقدار» N گام تصادفی ذره نامید. مقدار مورد انتظار این تغییر مکان بعد از N گام را می‌توان از معادله (۹.۱۱) بر حسب $\langle n \rangle$ ، مقدار مورد انتظار n ، به دست آورد، به طوری که

$$\langle x(n) \rangle = \langle (2n - N)\delta \rangle = (2p - 1)N\delta \quad (13.11)$$

وقتی که $p = 1$ است (یعنی ذره همیشه به راست حرکت می‌کند) مقدار مورد انتظار تغییر مکان بعد از N گام برابر $N\delta$ است. وقتی که $p = 0$ است (یعنی ذره همیشه به طرف چپ حرکت می‌کند) مقدار مورد انتظار برابر $-N\delta$ است. وقتی که $p = 1/2$ است (یعنی ذره با احتمال مساوی به راست یا به چپ می‌رود) تغییر مکان مورد انتظار صفر است. میزان تغییر نتیجه هر مجموعه بخصوص N گام را می‌توان از $\langle n^2 \rangle$ و $\langle n \rangle$ به دست آورد

$$\begin{aligned} (\sigma_x^2) &= \langle [x(n) - N(2p - 1)\delta]^2 \rangle = \langle (2n - 2pN)^2 \delta^2 \rangle \\ &= 4Np(1-p)\delta^2 \end{aligned} \quad (14.11)$$

وقتی $p = 1$ (همه گامها به راست) یا $p = 0$ (همه گامها به چپ) باشد واریانس تغییر مکان، (σ_x^2) ، صفر است. وقتی $p = 1/2$ باشد، واریانس بیشترین مقدار دارد و برابر $N\delta^2$ است

(در این صورت انحراف معیار $\sigma_x = \delta\sqrt{N}$). این نتایج در فصل ۱۵ که به بحث در حرکت براونی می‌پردازیم، به کار خواهند آمد.

توزیع نمایی

گاهی اوقات متغیر مورد نظر متغیری پیوسته است نه گسسته. مثلاً ممکن است بخواهیم فاصله زمانی بین دو واپاشی هسته‌ای متوالی در یک نمونه مادهٔ رادیواکتیو را از طریق تیکهای متوالی یک شمارگر گایگر، اندازه بگیریم. بعضی اوقات این فاصلهٔ زمانی خیلی کوتاه است و دو واپاشی عملاً همزمان اند. گهگاه هم سکوتی طولانی بین دو تیک وجود دارد. فاصلهٔ زمانی بین تیکها، t ، می‌تواند هر مقداری بین صفر و بینهایت را اتخاذ کند. باید احتمال اینکه این فاصلهٔ زمانی، بین t و $t + dt$ باشد تعیین کنیم. این احتمال با dt متناسب خواهد بود، پس می‌توان آن را به صورت $f(t)dt$ نوشت که در آن $f(t)$ چگالی احتمال این توزیع نامیده می‌شود. به این ترتیب $f(t)$ چگالی احتمال متغیر پیوسته t جای توزیع گسسته P_n را می‌گیرد. مانند پیش اگر دامنهٔ تغییرات t شامل تمام فواصل زمانی ممکن، $0 \leq t < \infty$ ، باشد، خواهیم داشت

$$\int_0^{\infty} f(t) dt = 1 \quad (15.11)$$

که نظیر معادلهٔ (۵.۱۱) است. معادلات مربوط به مقدار مورد انتظار و واریانس فاصلهٔ زمانی عبارت‌اند از

$$\langle t \rangle = \int_0^{\infty} t f(t) dt$$

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} (t - \langle t \rangle)^2 f(t) dt = \langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2 \quad (16.11)$$

ساده‌ترین مثال توزیع پیوسته، توزیع فواصل بین نقاطی است که به طور تصادفی روی یک خط اختیار می‌شوند. خط ممکن است شاخص مسافتی باشد که یک مولکول گاز می‌پیماید و نقاط معرف برخورد آن مولکول با مولکولهای دیگر باشد. یا آنکه خط ممکن است محور زمان باشد و نقاط، لحظات گسیل یک پرتو گاما از یک مادهٔ رادیواکتیو. در هر کدام از این موارد احتمال آنکه نقطه در هر جزء طول dx خط باشد، یکسان است. اگر چگالی متوسط نقاط بر واحد طول $(1/\lambda)$ باشد (که آنوقت λ فاصلهٔ میانگین بین نقاط است)، احتمال اینکه یک جزء dx ، که به تصادف انتخاب شده، نقطه‌ای را شامل شود برابر است با dx/λ و به‌مکان dx بستگی ندارد.

حال می‌توان احتمال اینکه هیچ نقطه‌ای در فاصلهٔ x یافت نشود، را پیدا کرد؛ این احتمال را به $P_0(x/\lambda)$ نشان می‌دهیم و معادلهٔ دیفرانسیل P_0 را می‌نویسیم. احتمال

$P_0[(x+dx)/\lambda]$ که در طول $x+dx$ نقطه‌ای یافت نشود، برابر است با حاصلضرب $P_0(x/\lambda)$ ، احتمال اینکه در طول x نقطه‌ای یافت نشود، در $(dx/\lambda) - 1$ ، احتمال اینکه در طول dx بعدی نقطه‌ای نباشد [معادله (۳.۱۱)]. قضیه تیلور را به کار می‌بریم

$$P_0\left(\frac{x+dx}{\lambda}\right) = P_0\left(\frac{x}{\lambda}\right) + \frac{d}{dx} P_0\left(\frac{x}{\lambda}\right) dx = P_0\left(\frac{x}{\lambda}\right) \left[1 - \left(\frac{dx}{\lambda}\right) \right]$$

یا

$$\frac{d}{dx} P_0\left(\frac{x}{\lambda}\right) = -\left(\frac{1}{\lambda}\right) P_0\left(\frac{x}{\lambda}\right)$$

پس

$$P_0\left(\frac{x}{\lambda}\right) = e^{-x/\lambda} \quad (17.11)$$

بنابراین، احتمال اینکه هیچ نقطه‌ای در طول x یافت نشود به‌طور نمایی با افزایش x ، کم می‌شود. مقدار آن وقتی $x = 0$ ، برابر یک است (وقتی که فاصله x به سمت صفر میل می‌کند، احتمال اینکه نقطه‌ای در آن فاصله یافت نشود به یقین نزدیک می‌شود) و به ازای $x = \lambda$ (فاصله میانگین بین نقاط) برابر 0.368 است (به عبارت دیگر کمی بیشتر از یک سوم فواصل بین نقاط، از λ بزرگترند)؛ این احتمال به ازای مقادیر x بزرگتر از λ به سرعت نزول می‌کند. به دلیل آشکار، این توزیع توزیع نمایی نامیده می‌شود.

چگالی احتمال در این توزیع، مشتق P_0 است. این چگالی جوابگوی سؤال زیر است. از نقطه‌ای به اختیار شروع می‌کنیم و در طول خط حرکت می‌کنیم. احتمال اینکه اولین نقطه‌ای که به آن برمی‌خوریم به فاصله بین x و $x+dx$ از نقطه شروع باشد چیست؟ مطابق معادله (۳.۱۱) این احتمال، $f(x)dx$ ، برابر است با حاصلضرب $e^{-x/\lambda}$ ، احتمال اینکه در طول x با نقطه‌ای مواجه نشویم، در dx/λ ، احتمال اینکه در فاصله بعدی dx به نقطه‌ای برخوردیم. بنابراین

$$f(x) = \left(\frac{1}{\lambda}\right) e^{-x/\lambda} \quad (18.11)$$

عبارت است از چگالی احتمال برخورد با اولین نقطه در x (یعنی $f dx$ احتمال آن است که اولین نقطه بین x و $x+dx$ باشد).

از معادله (۱۶.۱۱) نتیجه می‌شود که هرگاه نقاط به‌طور تصادفی توزیع شده باشند، فاصله مورد انتظار که از یک مبدأ دلخواه باید پیمود تا به نقطه‌ای برخورد عبارت است از

$$\langle x \rangle = \int_0^{\infty} x f(x) dx = \lambda \int_0^{\infty} u e^{-u} du = \lambda \quad (19.11)$$

واریانس این فاصله برابر است با

$$(\sigma_x)^2 = \int_0^{\infty} (x-\lambda)^2 f(x) dx = \lambda^2 \quad (20.11)$$

بنابراین انحراف معیار x ، $\sigma_x = \lambda$ ، به اندازه مقدار میانگین x ، λ است و این نشانه متغیر بودن اندازه فواصل نقاطی است که به طور تصادفی توزیع شده‌اند.

توزیع پواسون

در ادامه مطالب پیش می‌توان پرسید که احتمال یافتن تنها یک نقطه $P_1(x/\lambda)$ در طول x خط چیست. برای به دست آوردن این احتمال، مجدداً معادله (۳.۱۱) را به کار می‌بریم و نشان می‌دهیم که احتمال یافتن نقطه اول بین y و $y+dy$ از مبدأ و نیافتن نقطه دیگری تا انتهای طول x برابر است با حاصلضرب $P_0[(x-y)/\lambda] f(y) dy$. سپس با استفاده از معادله (۴.۱۱) نشان می‌دهیم که $P_1(x/\lambda)$ ، احتمال آنکه یک نقطه در طول x وجود داشته باشد، عبارت است از انتگرال

$$P_1\left(\frac{x}{\lambda}\right) = \int_0^x \left(\frac{1}{\lambda}\right) e^{-y/\lambda} dy e^{-(x-y)/\lambda} = \frac{x}{\lambda} e^{-x/\lambda}$$

تعمیم این نحوه استدلال بلافاصله نشان می‌دهد که احتمال وجود فقط n نقطه در طول x برابر است با

$$P_n\left(\frac{x}{\lambda}\right) = \int_0^x f(y) dy P_{n-1}\left(\frac{x-y}{\lambda}\right) = \frac{\left(\frac{x}{\lambda}\right)^n}{n!} e^{-x/\lambda}$$

به این ترتیب تابع توزیع گسسته دیگری که توزیع پواسون نامیده می‌شود به دست آورده‌ایم؛ و آن مجموعه احتمالات $P_n(x/\lambda)$ است برای آنکه n نقطه که به تصادف بر یک خط اختیار می‌شوند در فاصله‌ای به طول x از این خط باشند. به طور کلی، توزیع دنباله‌ای از رویدادها در صورتی توزیع پواسون است که نتیجه یک رویداد یک عدد صحیح مثبت باشد و احتمال اینکه این نتیجه عدد صحیح n باشد عبارت است از

$$P_n(E) = \left(\frac{E^n}{n!}\right) e^{-E} \quad \sum_{n=0}^{\infty} P_n(E) = 1 \quad (21.11)$$

اگر $E < 1$ ، $P_0(E)$ از هر P_n دیگر بزرگتر است. اگر $E > 1$ ، به ازای P_n به ازای $n \approx E$ بیشینه است و به ازای مقادیر بزرگتر یا کوچکتر n به سمت صفر میل می‌کند. کمیت E مقدار مورد انتظار n است، زیرا

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(E) = E$$

$$(\sigma_n)^2 = \sum_{n=0}^{\infty} (n-E)^2 P_n(E) = E \quad (22.11)$$

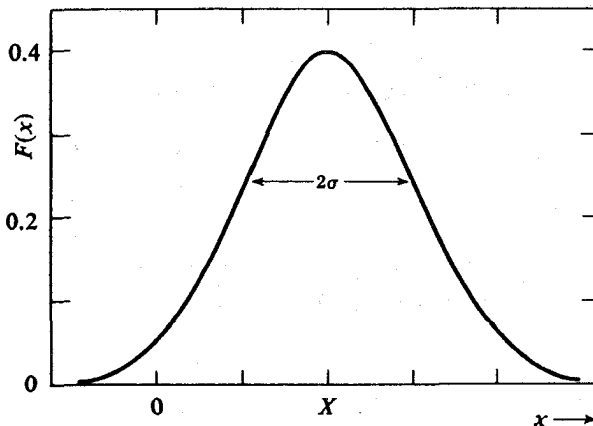
ورود مشتریان به يك مغازه در مدت زمان T ، یا گسیل ذرات از يك چشمهٔ رادیواکتیو در مدت زمان معین، هر دو توزیعهای پواسون اند. بعداً با چنین توزیعهایی مواجه خواهیم شد.

توزیع نرمال

در حد مقادیر بزرگ N در توزیع دو جمله‌ای یا مقادیر بزرگ E در توزیع پواسون، می‌توان متغیر n را متناسب با يك متغیر پیوسته x در نظر گرفت. در این صورت احتمال P_n در هر دو مورد به يك چگالی احتمالی واحد $F(x)$ میل می‌کند. این تابع $F(x)$ تنها يك بیشینه در مقدار مورد انتظار $\langle x \rangle = x$ دارد (که فعلاً برای اختصار آن را به صورت X می‌نویسیم). تابع $F(x)$ در هر دو سوی این بیشینه به‌طور متقارن نزول می‌کند و عرض قلهٔ آن، چنان که در شکل ۱.۱۱ نشان داده شده، با انحراف معیار σ متناسب است. تابع F ساده‌ترین صورت سازگار با این شرایط را دارد، به‌لاوه متضمن این شرط اضافی نیز هست که انتگرالهای مقادیر مورد انتظار همگرا هستند

$$F(x-X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-X)^2/2\sigma^2} \quad \int_{-\infty}^{\infty} F(x-X) dx = 1$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x F(x-X) dx = X \quad \langle (x-X)^2 \rangle = \sigma^2 \quad (23.11)$$



شکل ۱.۱۱ توزیع بهنجار.

این توزیع به توزیع پهنجاده یا گاوسی معروف است و مبین رفتار دستگاهی است که از تعداد بسیار زیادی عوامل تصادفی کوچک و مستقل از هم متأثر می‌شود. به عنوان مثال می‌توان حالت حدی یک گشت تصادفی متقارن ($p = 1/2$) را در نظر گرفت که در آن N ، تعداد گامها، بزرگ و ولی اندازه هر گام کوچک، فرضاً برابر $\delta = \sigma/\sqrt{N}$ ، اختیار شده باشد. اگر دنبالهٔ بخصوصی از گامها مشتمل بر n گام مثبت و $N - n$ گام منفی باشد، تغییر مکان کل برابر $x = \sigma(2n - N)/\sqrt{N}$ و احتمال چنین تغییر مکانی برابر

$$P_n(N) = \frac{N! \frac{1}{2^N}}{\left[\frac{1}{2}N + \left(\frac{x}{2\sigma}\right)\sqrt{N} \right]! \left[\frac{1}{2}N - \left(\frac{x}{2\sigma}\right)\sqrt{N} \right]!}$$

خواهد بود زیرا $n = (1/2)N + (x/2\sigma)\sqrt{N}$ و وقتی N خیلی بزرگ باشد، x عملاً به صورت یک متغیر پیوسته درمی‌آید، و در حد، $P_n(N) dn \rightarrow F dx$ که در آن F چگالی احتمال است

$$F = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{\sqrt{N}}{2\sigma} \right) P_n(N) \right]$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{\left(\frac{\sqrt{N}}{2\sigma} \right) N! \frac{1}{2^N}}{\left[\frac{1}{2}N + \left(\frac{x}{2\sigma}\right)\sqrt{N} \right]! \left[\frac{1}{2}N - \left(\frac{x}{2\sigma}\right)\sqrt{N} \right]!} \right]$$

برای تعیین مقدار این تابع به ازای مقادیر بزرگ N فرمول مجانبی تابع فاکتوریل را به کار می‌بریم

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad n > 10 \quad (24.11)$$

که فرمول استرلینگ نام دارد. چون این فرمول را برای هر سه فاکتوریل به کار بریم و ترتیب عوامل را تغییر دهیم، به دست می‌آوریم

$$F = \lim \left[\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{x^2}{\sigma^2 N}\right)}} \left(1 + \frac{x}{\sigma\sqrt{N}}\right)^{-(1/2)N - (x/2\sigma)\sqrt{N}} \right.$$

$$\left. \times \left(1 - \frac{x}{\sigma\sqrt{N}}\right)^{-(1/2)N + (x/2\sigma)\sqrt{N}} \right]$$

$$= \lim \left[\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left(1 - \frac{x^2}{\sigma^2 N}\right)^{-(1/2)N - 1/2} \left(1 - \frac{x}{\sigma\sqrt{N}}\right)^{x\sqrt{N}/\sigma} \times \left(1 + \frac{x}{\sigma\sqrt{N}}\right)^{-x\sqrt{N}/\sigma} \right]$$

با استفاده از تعریف حدی تابع نمایی

$$e^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n}\right)^n \quad (25.11)$$

رابطه بالا به معادله (۲۳.۱۱)، با $X = 0$ تبدیل می‌شود. توزیع نقطه پایان یک گشت تصادفی با تعداد زیادی گام کوچک، مانند هر اثر دیگری که ناشی از تعداد زیادی اجزای تصادفی مستقل از هم باشد، یک توزیع بهنجار است. اثبات اینکه صورت حدی توزیع بواسون نیز نرمال است، در یکی از مسائل کتاب خواسته شده است. توزیع خطاهای تصادفی در یک رشته اندازه‌گیری و توزیع برخورد گلوله با هدف معمولاً نرمال است. در واقع توزیع بهنجار تقریباً مترادف با مفهوم تصادفی بودن است.

گشاورها

در بسیاری موارد لازم نیست که شکل دقیق تابع توزیع معلوم باشد. خواص کلی آن را می‌توان به کمک مجموعه‌ای از مقادیر متوسط که گشاددهای توزیع نامیده می‌شوند تعریف کرد. مثلاً اگر بتوان کمیت Q_n یا $Q(x)$ را که مقدار متوسط آن مورد نظر است به صورت رشته تیلور حول مقدار میانگین N یا X بسط داد

$$Q(x) = Q(X) + (x - X)Q'(X) + \frac{1}{2}(x - X)^2 Q''(X) + \dots$$

می‌توان مقدار متوسط Q را بر حسب مقادیر متوسط توانهای $(x - X)$ که گشاددهای توزیع حول مقدار میانگین X هستند، بیان کرد.

اگر P_n توزیع احتمال گسسته‌ای، با تعریف معادله (۵.۱۱)، یا $f(x)$ چگالی احتمال مطابق معادله (۱۵.۱۱) باشد، آنوقت M_m ، گشاور m ام توزیع حول N یا X ، به وسیله معادلات زیر تعریف می‌شود

$$M_m = \begin{cases} \sum_n (n - N)^m P_n \\ \int (x - X)^m f(x) dx \end{cases} \quad (26.11)$$

که در آنها، بسته به آنکه متغیر گسسته یا پیوسته است

$$N = \langle n \rangle = \sum n P_n \quad \text{یا} \quad X = \langle x \rangle = \int x f(x) dx$$

اگر تغییرات Q در ناحیه‌ای که P_n یا $f(x)$ بزرگ است چندان شدید نباشد رشته $\langle Q \rangle$ به سرعت همگرا خواهد بود و برای محاسبه $\langle Q \rangle$ چند گشتاور اول کفایت خواهند کرد. برطبق تعریف احتمال، گشتاور صفرم M_0 باید برابر واحد باشد [معادلات (۵.۱۱) و (۱۵.۱۱)]. بعلاوه چون این گشتاورها حول مقدار میانگین n یا x گرفته می‌شوند (یعنی به جای توانهای n توانهای $n - \langle n \rangle$ هستند) گشتاور اول M_1 صفر است (مگر آنکه $\langle n \rangle$ یا $\langle x \rangle$ بینهایت باشد که در این صورت، یا وضعیت فیزیکی و یا تابع احتمال مربوط به آن به درستی انتخاب نشده‌اند). به این ترتیب گشتاور دوم $M_2 = M_2' = 0$ اولین جمله دنباله گشتاورهاست که تفاوت میان توزیعهای مختلف را آشکار می‌سازد. این گشتاور، چنانکه از معادله (۷.۱۱) پیداست، واریانس توزیع یا مربع انحراف معیار است و «پراکندگی» توزیع را حول مقدار میانگین آن می‌سنجد. در بعضی مواقع (فصل ۱۵) مناسبتر است که Q را حول X' ، نقطه‌ای نزدیک $\langle x \rangle$ و نه منطبق بر آن بسط داد. در این صورت M_2' کوچک است ولی صفر نیست.

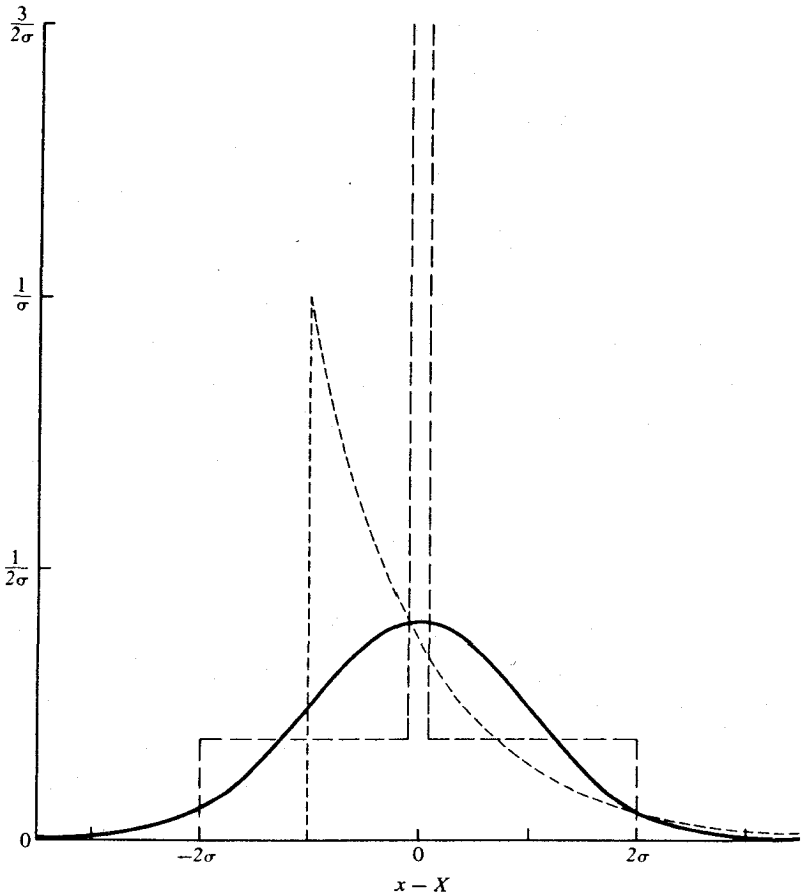
سه مثال چگالی احتمال که در شکل ۲.۱۱ نشان داده شده این مطالب را روشن می‌سازد. گشتاورهای صفرم، اول، و دوم برای هر سه توزیع یکی است اما گشتاورهای بالاترشان با هم فرق می‌کند. خط پر مربوط به توزیع بهنجار، معادله (۲۳.۱۱) است. نقطه چین مربوط به توزیع نمایی زیر است

$$f(x) = \begin{cases} \left(\frac{1}{\sigma}\right) \exp \left[-\frac{(x + \sigma - X)}{\sigma} \right] & (x > X - \sigma) \\ 0 & (x < X - \sigma) \end{cases}$$

توزیع سوم که با خط چین نشان داده شده، ترکیب تابع زیرین است با یک قله بلند و باریک حول $x = X$ که مساحتی برابر $1/4$ را در برمی‌گیرد

$$f_w(x) = \begin{cases} 0 & (x < X - 2\sigma) \\ \left(\frac{3}{16\sigma}\right) & (X - 2\sigma < x < X + 2\sigma) \\ 0 & (X + 2\sigma < x) \end{cases}$$

مساحت زیر هر کدام از این منحنیها، برابر واحد ($M_0 = 1$) است که از شرایط هر چگالی احتمال است. مقدار میانگین $\langle x \rangle = X$ برای هر سه، یکی است. بنا بر این گشتاور M_2 برای هر سه توزیع، صفر است. در مورد توزیع بهنجار و منحنی خط چین تقارن حول



شکل ۲۰۱۱ سه تابع توزیع مختلف $f(x-X)$ که واریانس σ^2 یکسان دارند.

$x - X = 0$ سبب می‌شود که M_1 صفر باشد. در مورد منحنی نقطه چین داریم

$$M_1 = \int_{-\infty}^{\infty} (x-X)f(x) dx = \sigma \int_0^{\infty} (y-1)e^{-y} dy = 0$$

که در آن $y = (x + \sigma - X)/\sigma$.

بالاخره این سه توزیع چنان انتخاب شده‌اند که گشتاورهای دوم، M_2 ، هر سه آنها برابر σ^2 باشد. مقیاس σ روی شکل نشان داده شده است. برابر بودن M_2 ها را می‌توان با گرفتن انتگرال $(x-X)^2 f(x)$ برای هر یک از توابع $f(x)$ تحقیق کرد [سهیم قله خط چین، اگر به قدر کافی باریک باشد برابر صفر است به طوری که M_2 برای منحنی خط چین عبارت

است از انتگرال $(3/16\sigma)(x-X)^2$ از $X-2\sigma$ تا $X+2\sigma$ ، که برابر σ^2 است. ولی گشتاورهای بالاتر با هم فرق می کنند

برای منحنی پر $M_1 = 0; M_2 = 2\sigma^2; M_3 = 0; M_4 = 16\sigma^4; \dots$

برای منحنی خط چین $M_1 = 0; M_2 = (12\sigma^2/5); M_3 = 0; \dots$

برای منحنی نقطه چین $M_1 = 2\sigma^3; M_2 = 9\sigma^4; M_3 = 42\sigma^5; \dots$

به این ترتیب می توان بینهایت تابع توزیع داشت که مقادیر $\langle x \rangle$ و σ^2 همه آنها یکی باشد. برای اینکه يك تابع توزیع به طور منحصر به فرد مشخص شود باید همه گشتاورهای M_m آن حول میانگین معلوم باشد. برای اثبات این مطلب کافی است نشان دهیم که چگونه می توان از روی گشتاورها، تابع توزیع را محاسبه کرد. نخست قابع مولد زیر را، برای متغیرهای پیوسته، می نویسیم

$$G(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{z^m}{m!} M_m = \int \sum_{m=0}^{\infty} \frac{z^m}{m!} (x-X)^m f(x) dx$$

$$= \int \exp [z(x-X)] f(x) dx \quad (27.11)$$

اگر همه M ها معلوم باشند، می توان G را به صورت تابعی از z حساب کرد. سطر دوم معادله انتگرالی است برای تابع مجهول $f(x)$ بر حسب تابع معلوم $G(z)$. نظریه معادلات انتگرال یکتا بودن جواب را اثبات می کند و راه به دست آوردن جواب را هم نشان می دهد. در مورد متغیرهای گسسته

$$G(z) = \sum_m \frac{z^m}{m!} M_m = \sum_n P_n \exp [z(n-N)] \quad (28.11)$$

که به ازای مجموعه ای از مقادیر مختلف z ، يك دستگاه معادله خطی را تشکیل می دهد. این دستگاه را می توان حل کرد و احتمالات P_n را به دست آورد. از طرف دیگر، اگر شکل تابع توزیع معلوم باشد، می توان گشتاورها را محاسبه کرد. معمولاً ساده ترین راه محاسبه $G(z)$ ، بسط آن و به دست آوردن گشتاورها از روی ضرایب بسط است. مثلاً در مورد منحنی پر شکل ۲۰.۱۱ و معادله (۲۳.۱۱) داریم

$$G(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(\sigma z y - \frac{1}{2} y^2 \right) dy = \exp \left(\frac{1}{2} \sigma^2 z^2 \right)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sigma^{2n} z^{2n}}{2^n n!}$$

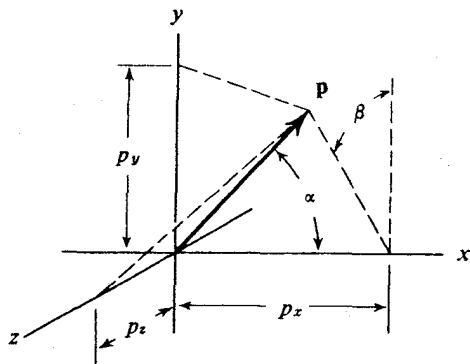
که در آن $y = (x - X) / \sigma$ ، M_m ، گشتاور m ام، $m!$ برابر ضریب z^m در بسط $G(z)$ است. در بسط این همه M هایی که نشان فرداست صفر است و گشتاورهایی که در آنها $m = 2n$ عبارت اند از $[(2n)! \sigma^{2n} / 2^n n!]$ که با مقادیری که قبلا داده شد، مطابقت دارد. در اینجا متذکر می شویم که گشتاورهای مرتبه بالاتر سه توزیع شکل ۲۰۱۱ با توانهای بالاتر σ (انحراف معیار هر توزیع)، متناسب است. بنابراین هر چه σ کوچکتر باشد M_m با افزایش m سریعتر به طرف صفر میل می کند. به عبارت دیگر، اگر σ ، مثلا در مقایسه با X ، کوچک باشد عملا تفاوتی بین مقادیر میانگین تابع Q برای توزیعهای مختلف شکل ۲۰۱۱ وجود ندارد. هر یک از این منحنیها با افزایش $|x - X|$ به سرعت به سمت صفر نزول می کنند. عرض هر کدام، مقدار کوچک σ است. جزئیات دیگر شکل، فاقد اهمیت می شود. در مکانیک آماری اغلب با توابع توزیعی سروکار داریم که انحراف معیار آنها نسبت به مقدار میانگین بسیار کوچک است. در این قبیل موارد جزئیات شکل دقیق تابع توزیع نباید موجب نگرانی باشد. کمیت‌های مهم، مقدار میانگین و واریانس یا گشتاور دوم اند. بنابراین در بسیاری موارد می توان به جای تابع توزیع واقعی، توزیع بهنجاری را به کار برد که همان مقادیر X و σ^2 را دارد. در واقع، چنانکه در معادلات (۲۴.۱۱) و (۲۵.۱۱) نشان داده شد، این همان کاری است که در توزیع گشت تصادفی برای مقادیر بزرگ N انجام دادیم و توزیع بهنجار را به دست آوردیم.

توزیع سرعتها

توزیعهای احتمال، حلقه اتصال خواص اتمی و تحولات ترمودینامیکی اند. در فصل اول اشاره کردیم که هر حالت ترمودینامیکی يك دستگاه با تعداد زیادی میکرو حالت، متناظر است؛ این میکرو حالتها از لحاظ ماکروسکوپی غیر قابل تمیز از یکدیگرند ولی از نظر میکروسکوپی آرایشهای متفاوت اتمهای دستگاه به شمار می آیند. اگر گروهی دستگاه معادل هم (از نظر ترمودینامیکی)، داشته باشیم، هر کدام از آنها ممکن است در یکی از حالات این مجموعه بزرگ میکرو حالتها، باشد. حقیقت امر این است که هر دستگاه، پیوسته از يك میکرو حالت به میکرو حالت دیگری از این مجموعه می رود. تنها کاری که ما می توانیم بکنیم این است که f_i احتمال وجود دستگاه (هر يك از دستگاهها) را در میکرو حالت i مشخص کنیم. در واقع با تعیین تابع توزیع f_i (یعنی مشخص کردن مقدار f_i برای همه میکرو حالتها) قابل حصول دستگاهی که در يك ماکرو حالت معین است) حالت ترمودینامیکی دستگاههای این گروه مشخص خواهد شد.

توزیع اندازه حرکتها در گاز

در يك گاز کامل متشکل از N اتم نقطه ای، هر اتم به احتمال متساوی می تواند در هر نقطه از حجم V که گاز اشغال کرده است، باشد؛ ولی توزیع سرعت اتمها به این یکنواختی نیست. چیزی که لازم است، تابع چگالی احتمالی است؛ این تابع، برای اتمی که به تصادف انتخاب



شکل ۱.۱۲ مختصات در فضای اندازه حرکت.

شود، احتمال آنکه دارای اندازه حرکت معینی (از نظر مقدار و امتداد) باشد مشخص می‌کند. برای تجسم مطلب می‌توان یک فضای اندازه حرکت سه بعدی، مطابق شکل ۱.۱۲، تصور کرد. در این فضا، اندازه حرکت \mathbf{p} هر اتم را می‌توان یا بر حسب مؤلفه‌های دکارتی p_x ، p_y ، و p_z ، و یا بر حسب مقدار p و زوایای α و β نوشت. در این صورت چگالی احتمالی f ، تابعی است از p_x ، p_y ، p_z یا از p ، α ، و β (یا بردار \mathbf{p})، به طوری که $f(\mathbf{p}) dV_p$ احتمال آن است که رأس \mathbf{p} ، بردار اندازه حرکت یک اتم گاز، در جزء حجم dV_p فضای اندازه حرکت باشد (یعنی مؤلفه x آن بین p_x و $p_x + dp_x$ ، مؤلفه y آن بین p_y و $p_y + dp_y$ و مؤلفه z آن بین p_z و $p_z + dp_z$ ،

$$dV_p = dp_x dp_y dp_z = p^2 dp \sin \alpha d\alpha d\beta$$

(باشد).

فرض بر این نیست که اندازه حرکت هر اتم همواره ثابت می‌ماند. در واقع هر اتم گهگاه با اتمهای دیگر یا باديواره‌های ظرف برخورد می‌کند و اندازه حرکت آن به طوری ناگهانی تغییر می‌کند. ولی فعلاً فرض می‌کنیم که این برخوردها نسبتاً نادرند و اگر اتم بخصوصی را تحت مذاقه قرار دهیم بیشتر اوقات آنرا در فاصله بین برخوردها می‌بینیم که با اندازه حرکت ثابتی در حرکت است و احتمال اینکه اندازه حرکت \mathbf{p} باشد با تابع توزیع $f(\mathbf{p})$ (که هم اکنون تعریف شد) داده می‌شود.

اگر گاز در حالت تعادل باشد، انتظار می‌رود که f مستقل از زمان باشد. ولی اگر حالت دستگاه حالت تعادل نباشد، f ممکن است علاوه بر \mathbf{p} به زمان هم بستگی داشته باشد. مطابق تعریف اساسی چگالی احتمالی، باید داشت

$$\begin{aligned} \iiint f(\mathbf{p}) dV_p &= \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z f(\mathbf{p}) \\ &= \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \int_0^\infty f(\mathbf{p}) p^2 dp = 1 \quad (1.12) \end{aligned}$$

زیرا هراتمی یقیناً اندازه حرکتی دارد. تابع توزیع، محاسبهٔ مقادیر متوسط گوناگونی را امکان پذیر می‌سازد که شاخص حالت ترمودینامیکی بخصوصی هستند که با انتخاب $f(\mathbf{p})$ مشخص شده‌است. مثلاً میانگین انرژی جنبشی یک مولکول گساز (البته در فاصلهٔ بین برخوردها) عبارت است از

$$\langle K \cdot E \rangle_{\text{tran}} = \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \int_0^\infty f(\mathbf{p}) \left(\frac{p^2}{2m} \right) p^2 dp \quad (2.12)$$

و انرژی کل گازی که متشکل از اتمهای نقطه‌ای است برابر $N \langle K \cdot E \rangle$ است. N تعداد کل اتمهای دستگاه است [معادلهٔ (۱.۲)].

اگر گاز کلا حرکتی داشته باشد یک سرعت سوق متوسط \mathbf{V} هم به حرکت تصادفی افزوده خواهد شد، به طوری که مقدار $f(\mathbf{p})$ در یک جهت \mathbf{p} بیش از مقدار آن در جهت مخالف است. مثلاً اتمهای بیشتری به سمت مثبت x ها حرکت می‌کنند تا به سمت منفی. در این مورد مؤلفه‌های سرعت سوق عبارت اند از

$$\begin{aligned} V_x = \frac{p_x}{m} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{p_x}{m} \right) dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z f(\mathbf{p}) \\ &= \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \int_0^\infty \left(\frac{p}{m} \right) \cos \alpha f(\mathbf{p}) p^2 dp \quad (3.12) \end{aligned}$$

و روابط مشابهی هم برای V_y و V_z وجود دارند.

البته، اگر گساز در حال تعادل و ظرف آن در حال سکون باشد، سرعت سوق صفر است. روشن است که در حالت تعادل، احتمال آنکه حرکت یک اتم در جهتی باشد دقیقاً برابر است با احتمال آنکه حرکتش در هر جهت دیگری باشد. به عبارت دیگر برای گازی که در ظرف ساکنی در حال تعادل است، باید انتظار داشت که تابع توزیع مستقل از زوایای α و β و تنها تابع p ، مقدار اندازه حرکت باشد. در این حالت $\mathbf{V} = 0$ و

$$4\pi \int_0^\infty f(\mathbf{p}) p^2 dp = 1$$

$$\langle K \cdot E \rangle = \frac{3}{2} \int_0^\infty f(\mathbf{p}) p^2 dp \quad (4.12)$$

توزیع ماکسول

حال سعی می‌کنیم که با یک بحث افقاعی، توزیع اندازه حرکت را در گازی متشکل از اتمهای نقطه‌ای که در دمای T در حالت تعادل است، به دست آوریم. استنتاج «اصولی» تر آن بعداً ارائه خواهد شد. فعلاً فهم مطلب مهمتر از دقت استدلال است. قبلاً دیده‌ایم که

تابع توزیع در حالت تعادل، باید تابعی از مقدار اندازه حرکت p و مستقل از زوایای α و β باشد. نکته دیگری را هم می توان در نظر گرفت. مطابق معادله (۳.۱۱)، اگر توزیع مقادیر سه مؤلفه اندازه حرکت مستقل از یکدیگر باشد، $f(\mathbf{p})$ باید برابر حاصلضرب چگالیهای احتمال هر مؤلفه به تنهایی باشد، $f(\mathbf{p}) = F(p_x) \cdot F(p_y) \cdot F(p_z)$ ، سه عامل حاصلضرب، توابع مشابهی از سه مؤلفه اند.

بعلاوه، چون حرکات اتمی کاملاً تصادفی اند، منطقی است که تابع F به شکل یک توزیع بهنجار، معادله (۲۳.۱۱)، باشد که خود مبین تصادفی بودن (کاتورگی) است. به این ترتیب انتظار می رود که توزیع تعادلی اندازه حرکت به صورت

$$f_0(\mathbf{p}) = F(p_x)F(p_y)F(p_z) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \exp\left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\sigma^2}\right] \quad (5.12)$$

باشد که در آن σ انحراف معیار هر یک از مؤلفه های اندازه حرکت نسبت به مقدار میانگین (صفر) است. این نتیجه درستی راه انتخاب شده را تأیید می کند، زیرا حاصلجمع $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p^2$ به زوایای α و β بستگی ندارد و f تابعی است از مقدار p و مستقل از α و β . برای اینکه $f(\mathbf{p})$ هم حاصلضرب توابع F تک تک مؤلفه ها باشد و هم فقط تابع p ، لازم است که شکل نمایی معادله (۵.۱۲) را داشته باشد (دست کم، تابع نمایی ساده ترین تابعی است که دارای این خاصیت است).

برای تعیین مقدار واریانس σ^2 بر حسب دمای گاز، می توان نتایج فصلهای ۲ و ۳ بخصوص معادله (۲.۳) را به کار برد که میانگین انرژی جنبشی حرکت انتقالی اتمهای یک گاز کامل را به دمای T مربوط می سازد. برای محاسبه مقادیر میانگین در توزیع بهنجار فرمولهای انتگرالی زیر را می نویسیم

$$\int_0^{\infty} e^{-u^2/a} du = \frac{1}{2} \sqrt{\pi a}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-u^2/a} u^{2n} du = \frac{1}{2} \sqrt{\pi a} \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdots \frac{2n-1}{2} a^n \quad (6.12)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-u^2/a} u^{2n+1} du = \frac{1}{2} n! a^{n+1}$$

بنابراین مقدار میانگین انرژی جنبشی یک اتم برابر است با

$$\langle K.E \rangle = \pi \int_0^{\infty} \left(\frac{p^2}{2m}\right) f(\mathbf{p}) p^2 dp = \frac{1}{m\sigma^3 \sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} p^4 e^{-p^2/2\sigma^2} dp$$

$$= \frac{3}{2} \left(\frac{\sigma^2}{m}\right)$$

که بنا بر معادله (۲.۳) باید برابر با kT ($3/2$) باشد. بنابراین واریانس σ^2 برابر است با mkT که در آن m جرم اتم، k ثابت بولتزمن، و T دمای ترمودینامیکی گاز است. به این ترتیب از یک بحث کم و بیش اقلناعی، به توزیع اندازه حرکت انتقالی اتمهای گاز کامل در دمای T دست یافتیم

$$f(\mathbf{p}) = (\pi mkT)^{-3/2} e^{-p^2/2mkT} \quad (7.12)$$

که توزیع ماکسول نام دارد. معمولاً این توزیع را به جای اندازه حرکت، بر حسب سرعت $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ می‌نویسند. تجربه نشان می‌دهد که این توزیع به دقت تمام با توزیع سرعتهای مولکولی در گازهای واقعی تطبیق می‌کند. این توزیع توزیعی ساده و همسانگرد و به ازای $p = 0$ بیشینه است و وقتی که $p \rightarrow \infty$ ، به سمت صفر میل می‌کند.

عبارت (7.12) چگالی احتمالی مولکولها در فضای اندازه حرکت است. به عبارت دیگر $f(\mathbf{p})dV_p$ احتمال آن است که بردار اندازه حرکت یک مولکول \mathbf{p} باشد و رأس این بردار در جزء حجم $dV_p = dp_x dp_y dp_z = p^2 \sin \alpha d\beta d\alpha dp$ واقع در نقطه

$$\mathbf{p} = \{p_x, p_y, p_z\} = \{p \cos \alpha, p \sin \alpha \cos \beta, p \sin \alpha \sin \beta\}$$

باشد. می‌توان این چگالی را به چگالیهای احتمال دیگر تبدیل کرد و بر حسب مختصات دیگری نوشت. مثلاً ممکن است بخواهیم که چگالی احتمال اندازه سرعت مولکولی $v = p/m$ ، مستقل از امتداد آن، محاسبه کنیم. به این منظور نسبت به زوایای α و β انتگرال می‌گیریم و مقیاس را از p به v تغییر می‌دهیم

$$\begin{aligned} \iint f dV_p &= \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha [f(mv) \cdot m^3 v^2 dv] \\ &= \frac{4\pi m^3}{(\pi mkT)^{3/2}} [e^{-mv^2/2kT} v^2 dv] = f_v(v) dv \end{aligned}$$

که در آن

$$f_v(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (8.12)$$

چون از معادله (6.12) استفاده کنیم می‌بینیم که f_v در معادله (8.12) صدق می‌کند. منحنی نمایش $f_v(v)$ در شکل ۲.۱۲ (الف) رسم شده است. این منحنی در $v = 0$ از مقدار صفر شروع می‌شود، برخلاف $f(\mathbf{p})$ که در $p = 0$ بیشینه است. البته این تفاوت ناشی از آن است که در $f_v(v)$ همه امتدادها منظور شده‌اند و در فضای اندازه حرکت، مساحت یک پوسته کروی به شعاع $p = mv$ متناسب با مربع v است. تابع $f_v(v)$ در $v^2 = (2kT/m)$ بیشینه است و به ازای مقادیر بزرگتر v به سرعت به سمت صفر میل می‌کند.

کسری از مولکولها که سرعتشان بیش از v_0 است برابر است با

$$\int_{v_0}^{\infty} f_0(v) dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-mv_0^2/2kT} \int_0^{\infty} \left[\left(\frac{mv_0^2}{2kT} \right) + u \right]^{1/2} e^{-u} du$$

در این انتگرال تغییر متغیر $v^2 = v_0^2 + (2kTu/m)$ داده شده است. وقتی که $mv_0^2 \gg kT$ باشد، داریم

$$\rightarrow 1.13 \sqrt{\frac{mv_0^2}{2kT}} e^{-mv_0^2/2kT}$$

به این ترتیب در حدود نیمی از مولکولها، سرعتهایی بیش از $\sqrt{2kT/m}$ و در حدود $1/25$ آنها سرعتهایی بیش از $2\sqrt{2kT/m}$ دارند، و از هر ۲۴۰۰ مولکول فقط یکی دارای سرعتی بیش از $3\sqrt{2kT/m}$ است.

گهگاه ممکن است که محاسبهٔ چگالی احتمالی بر حسب انرژی جنبشی

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

لازم آید. این احتمال را می توان از معادلهٔ (۸.۱۲) به دست آورد. احتمال اینکه انرژی جنبشی يك مولکول بین ε و $\varepsilon + d\varepsilon$ باشد برابر است با

$$\begin{aligned} f_0\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\right) d\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\right) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} \frac{2\varepsilon}{m} e^{-\varepsilon/kT} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}} \\ &= f_\varepsilon(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned}$$

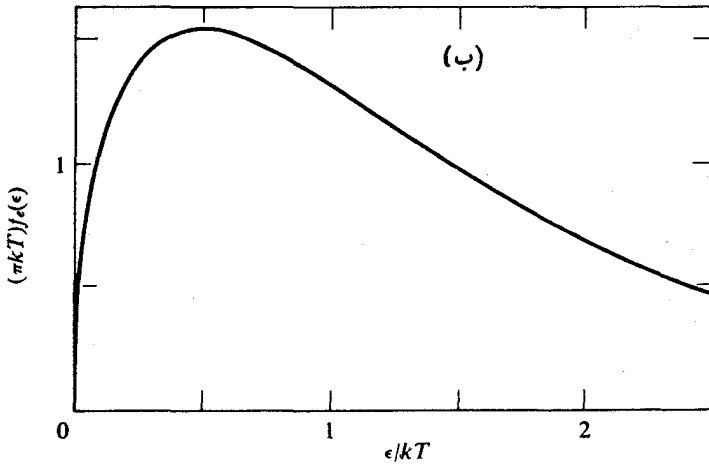
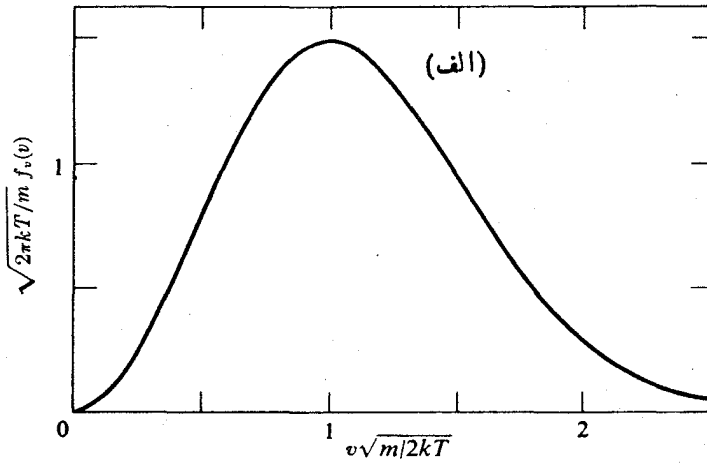
که در آن

$$f_\varepsilon(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-(3/2)} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/kT} \quad (9.12)$$

منحنی نمایش این تابع در شکل ۲.۱۲ (ب) رسم شده است. در فصل ۲۲ آن را با توزیعهایی که از آمار کوانتومی به دست می آیند مقایسه می کنیم.

مقادیر میانگین

میانگین بردار سرعت آنها صفر است، چون توزیع اندازه حرکت متقارن است. میانگین مقدار سرعت و میانگین مجذور آن عبارت است از



شکل ۲۰۱۲ توزیع ماکسول، (الف) بر حسب سرعت و (ب) بر حسب انرژی.

$$\langle v \rangle = \left\langle \frac{p}{m} \right\rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{m} \int_0^{\infty} p^3 e^{-p^2/\sqrt{\pi}mkT} \frac{dp}{(\sqrt{\pi}mkT)^{3/2}} = \sqrt{\frac{\lambda kT}{\pi m}}$$

$$\langle v^2 \rangle = \left\langle \frac{p^2}{m^2} \right\rangle = \frac{3}{2} \left(\frac{kT}{m} \right) \quad (10.12)$$

توجه کنید که میانگین مجذور سرعت دقیقاً برابر با مجذور میانگین سرعت نیست (λ/π) درست مساوی ۳ نیست، اگرچه زیاد هم با آن اختلاف ندارد). میانگین انرژی جنبشی انتقالی مولکولها با T متناسب است و میانگین سرعت مولکولی با \sqrt{T} .

اگر يك گاز، مخلوطی از دو نوع مولکول، یکی به جرم m_1 و دیگری با جرم m_2 باشد، هر کدام از این دو نوع مولکول توزیع سرعت خاص خود را خواهد داشت. در معادله (۷.۱۲) به جای m ، برای یکی m_1 و برای دیگری m_2 خواهیم داشت. معنی معادل این حرف این است که مقدار میانگین انرژی جنبشی انتقالی هر کدام از مولکولها، تاموقعی که در دمای T در حالت تعادل اند، قطع نظر از جرمهای اتمی متفاوتشان برابر $(3/2)kT$ است. اگر يك ذره غبار به جرم M هم در این گاز معلق باشد، چون با مولکولهای گاز در تعادل است دارای حرکت دائمی و بی نظمی (که حرکت برادنی نام دارد) است معادل بسا حرکت گرمایی مولکولها؛ در نتیجه میانگین انرژی جنبشی انتقالی آن نیز همان $(3/2)kT$ خواهد بود. البته میانگین مجذور سرعت آن، به نسبت جرم ذره غبار به جرم مولکول گاز، کمتر از میانگین مجذور سرعت مولکول گاز است.

بالاخره باید دید که آیا گازی که اندازه حرکت مولکولهایش دارای توزیعی ماکسولی است، دارای فشاری خواهد بود که از قانون گازهای کامل، معادله (۱.۳)، پیروی کند. از میان مولکولهای که مؤلفه x اندازه حرکت آنها، p_x است، تعداد

$$\left(\frac{N}{V}\right) dt dA \left(\frac{p_x}{m}\right)$$

مولکول در فاصله زمانی dt به مساحت dA که عمود بر محور x هاست برخورد می کند. N/V تعداد مولکولهای موجود در واحد حجم و $(p_x/m) dt dA$ حجم منشوری به قاعده dA است. این منشور محتوی همه مولکولهایی است که در زمان dt با dA برخورد خواهند کرد. حال اگر dA را جزئی از دیواره ظرف حاوی گاز فرض کنیم، هر مولکولی که به آن برخورد کند اندازه حرکتی برابر p_x به آن منتقل خواهد کرد. بنا بر این مقدار متوسط اندازه حرکتی که در زمان dt به dA داده می شود که برابر است با حاصلضرب فشار در $dA dt$ عبارت است از

$$P dt dA = \left(\frac{N}{V}\right) dA \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_0^{\infty} \left(\frac{p_x}{m}\right) f(\mathbf{p}) dp_x dt$$

یا

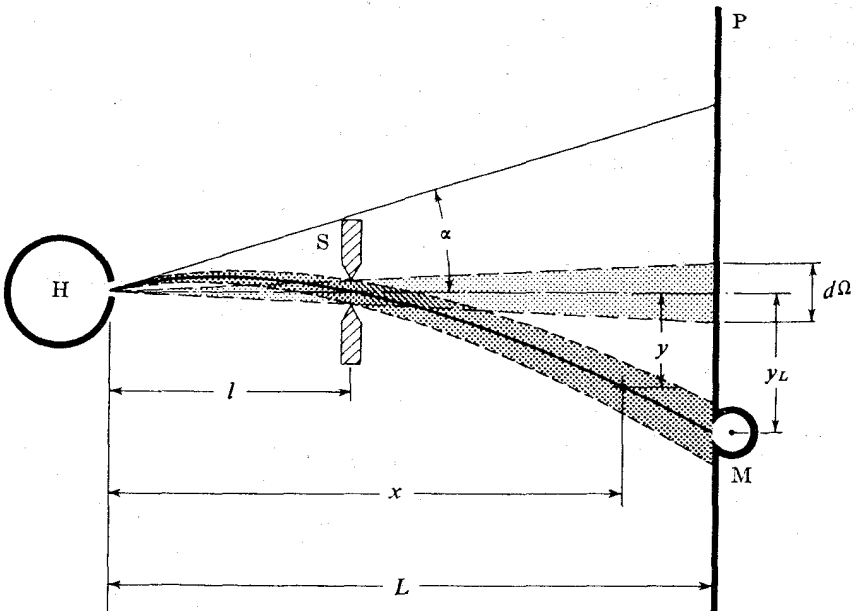
$$P = \frac{N}{V} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{p_x^2}{2mkT}\right] \left(\frac{p_x}{m}\right) dp_x \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(p_y^2 + p_z^2)}{2mkT}\right] dp_y dp_z = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{2}{\pi m^2 kT}} \int_0^{\infty} p_x^2 \exp\left[-\frac{p_x^2}{2mkT}\right] dp_x = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}$$

که در آن انتگرالگیری فقط بر روی مقادیر مثبت p_x انجام می‌شود، زیرا فقط مولکولهایی که p_x شان مثبت است در ثانیه بعدی به سطح dA برمی‌خورند. به این ترتیب گازی که توزیع اندازه حرکتش ماکسولی باشد، از قانون گازهای کامل پیروی می‌کند.

اثبات تجربی

سراسر ترین آزمایش برای تحقیق درستی توزیع ماکسول این است: یک باریکهٔ اتمی را که از کورهٔ H به دمای T وارد خلأ می‌شود (مطابق شکل ۳۰۱۲) از شکاف S عبور دهیم و سپس در محل صفحهٔ P با دستگاهی مورد بازبینی قرار دهیم که عددهٔ اتمهایی را که در هر ثانیه بر مساحت واحد صفحهٔ P فرود می‌آید می‌شمارد. فرض کنید که امتداد این باریکه تقریباً افقی باشد؛ اتمهای آن در میدان گرانش سقوط خواهند کرد. میزان سقوط اتمهای سریعتر، در فاصلهٔ L ، کمتر از اتمهای کندتر است. پس شار اتمی $F(y_L)$ در نقطهٔ M به صورت تابعی از y_L ، به توزیع سرعت اتمها در باریکه بستگی خواهد داشت. برای اتمهایی که با سرعت v و با زاویهٔ α نسبت به افق از کوره خارج می‌شوند، رابطهٔ میان تغییر مکان قائم y و مسافت پیموده شدهٔ x عبارت است از

$$y = \frac{gx^2}{2v^2 \cos^2 \alpha} - \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} x$$



شکل ۳۰۱۲ آزمایش باریکهٔ مولکولی برای تحقیق درستی توزیع ماکسول.

که در آن g شتاب گرانش (9.8 m/s^2) است. شکاف S به اتمهایی اجازه عبور می‌دهد که مقدار y آنها در $x=l$ ، تقریباً صفر است و به ترتیب میان زاویه α و سرعت v مولکولهایی که در P اندازه گیری می‌شوند، رابطه‌ای برقرار می‌سازد. اگر در $x=l$ ، y را مساوی صفر قرار دهیم، رابطه $(gl/v^2) = 2 \sin \alpha \cos \alpha = \sin 2\alpha$ را به دست می‌آوریم. اما f توزیع سرعت ماکسول در $(2kT/m)$ v^2 بیشینه است. بنابراین زاویه α برای سرعت مولکولی غالب در رابطه $(mgl/2kT) = \sin 2\alpha$ صدق می‌کند. برای اتمهای سزیوم (به وزن مولکولی ۱۳۲) در کوره‌ای به دمای 1600 K ، کسر $(mgl/2kT)$ تقریباً مساوی 10^{-4} است که در آن l بر حسب متر است. بنا بر این، اگر l خیلی بزرگ نباشد، زاویه α برای اکثر مولکولهایی که از S می‌گذرند و به P می‌رسند زاویه کوچکی است، به طوری که $\sin \alpha \approx \alpha$ ؛ در نتیجه $(gl/2v^2) \approx \alpha$. بنا بر این تغییر مکان قائم به سرعت v ، در هنگام برخورد با صفحه P ، برابر است با

$$y_L = (L-l) \left(\frac{gL}{2v^2} \right)$$

شکاف S به اتمهایی اجازه عبور می‌دهد که امتداد سرعتشان در داخل زاویه فضایی $d\Omega$ حول زاویه α باشد. حال اگر توزیع سرعتهای مولکولی ماکسولی باشد، تعداد مولکولهایی که در واحد حجم H ، سرعتی بین v و $v+dv$ در داخل زاویه فضایی $d\Omega$ دارند برابر است با

$$N_0 d\Omega \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$$

N_0 چگالی عددی مولکولها در کوره است. بنا بر این، تعداد مولکولهایی که در واحد زمان بر واحد سطح (در P) فرود می‌آیند، عبارت است از

$$KN_0 d\Omega \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$$

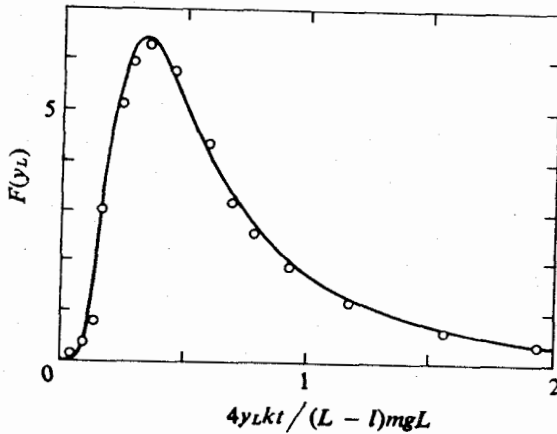
که در آن K به مشخصات هندسی شکاف بستگی دارد.

اگر این رابطه را بر حسب تغییر مکان y بنویسیم، شاری که بین y_L و y_L+dy_L بر صفحه P فرود می‌آید و در M اندازه گیری می‌شود برابر خواهد بود با

$$A \left[\frac{(L-l)mgL}{2y_L kT} \right]^2 \exp \left[-\frac{(L-l)mgL}{2y_L kT} \right] dy_L = F(y_L) dy_L \quad (11.12)$$

که در آن

$$A = KN_0 \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{\lambda}{(L-l)gL}$$



شکل ۴۰۱۲ شار مولکولی F در M برای آزمایش شکل ۳۰۱۲. خط پرتوزیع ماکسول است. دایره‌ها، اندازه‌گیریهای آسترمن، سیمپسون، و اشترن است.

منحنی چگالی شار $F(y_L)$ ، در شکل ۴۰۱۲ رسم شده است. دیده می‌شود که این منحنی در $y_L = [(L-l)mgL/12kT]$ بیشینه نسبتاً تیزی دارد. دایره‌ها مقادیر تجربی مربوط به سه روز است که توسط اشترن و شاگردانش اندازه‌گیری شده‌اند. ملاحظه می‌شود که فرض توزیع ماکسول هم از نظر محل بیشینه و هم از لحاظ شکل کلی تابع F با نتایج تجربی به خوبی مطابقت دارد.

برخورد مولکولهای گاز

برای توصیف مسیر یک مولکول گاز که بی‌درپی با مولکولهای دیگر برخورد می‌کند، باید از تکنیکهای نظریه احتمالات کمک گرفت. البته این مولکول، بیشتر اوقات آزادانه حرکت می‌کند و از وجود مولکولهای دیگر گازی خبر است. اما، گهگاه میان مولکولها برخوردی روی می‌دهد و سرعتشان تغییر می‌کند. می‌توان گفت که هرگاه فاصله دو مولکول از هم از مقدار R کمتر شود، حرکت نسبیشان تغییر می‌کند؛ در این صورت گوئیم که بهم برخورد کرده‌اند. اگر فاصله بین مراکز دو مولکول بیشتر از R باشد برهم تأثیری نمی‌کنند. برای هر مولکول، مولکولهای دیگر به‌مناسبت هدفهایی هستند هر کدام به مساحت $\sigma_e = \pi R^2$ و عمود بر مسیر مولکول مورد بحث. اگر مسیر حرکت مرکز جرم این مولکول تصادفاً یکی از این هدفها را قطع کند، برخورد روی می‌دهد و مسیر مولکول عوض می‌شود. چون هر واحد حجم، حاوی N/V مولکول است، در یک ناحیه قرص‌مانند به مساحت واحد و ضخامت dx ، $(N/V) dx$ مولکول موجود خواهد بود.

بنابراین کسری از قرص که به وسیله هدفها پوشاننده شده، برابر است با

$(N\sigma_e/V) dx$. پس احتمال آنکه مولکول مورد بحث در حین پیمودن فاصله dx دچار برخوردی شود، $(N\sigma_e/V) dx$ است. مساحت هدف، σ_e ، را سطح مقطع برخورد مولکولها نامند. به این ترتیب، يك مولکول در حین حرکت به تصادف با مولکولی دیگر برخورد می کند. چگالی چنین رویدادی، $(1/\lambda)$ ، در مسیر حرکت مولکول برابر با $(N\sigma_e/V)$ است. نگاهی به بحث پیش و پس از معادلات (۱۷-۱۱) و (۱۸-۱۱) نشان می دهد که اگر احتمال مواجه شدن با يك «نقطه» (یعنی يك برخورد) dx/λ باشد، λ فاصله متوسط بین برخوردها (یا نقاط) است و احتمال آنکه مولکول فاصله x را بدون برخورد طی کند و برخورد بعدیش در dx بعدی روی دهد عبارت است از

$$f(x) dx = \left(\frac{dx}{\lambda}\right) e^{-x/\lambda} \quad (12.12)$$

که در آن $\lambda = (V/\sigma_e N)$. فاصله متوسط بین برخوردها، λ ، را مسافت آزاد میانگین مولکول نامند. ملاحظه می شود که مسافت آزاد میانگین با چگالی مولکولی، (N/V) ، و سطح مقطع مولکولی نسبت معکوس دارد. مسافت آزاد میانگین معمولاً خیلی بزرگتر از فاصله متوسط بین مولکولهای گاز است. مثلاً σ_e برای مولکولهای O_2 تقریباً برابر 10^{-19} m^2 و N/V در فشار و دمای متعارفی (صفر درجه سلسیوس و يك اتمسفر)، تقریباً برابر 25×10^{25} مولکول در متر مکعب است. پس فاصله متوسط بین مولکولها عکس ریشه سوم این مقدار یا تقریباً $35 \times 10^{-9} \text{ m}$ است. در حالی که مسافت آزاد میانگین برابر است با $\lambda = (V/N\sigma_e) \approx 10^{-7} \text{ m}$ ، یعنی تقریباً ۳۰ برابر فاصله بین مولکولها. علت آن است که برای مولکول O_2 شعاع برخورد، R ، در حدود 10^{-10} m و تقریباً يك دهم فاصله متوسط بین مولکولهاست؛ یعنی در شرایط متعارفی، چیزی در حدود $1/1000$ حجم را مولکولها اشغال کرده اند. این تفاوت در فشارهای کم، از این مقدار هم بیشتر است. در 10^{-7} اتمسفر، λ يك متر است. ولی هنوز تعداد 25×10^{18} مولکول در متر مکعب وجود دارد و در نتیجه فاصله متوسط بین مولکولها تقریباً $5 \times 10^{-6} \text{ m}$ است. هیچیک از کمیات λ و σ_e بستگی شدیدی به توزیع سرعتهای مولکولی ندارند.

زمان میانگین بین برخوردها، τ ، را هم می توان مطرح کرد، ولی این کمیت به توزیع سرعتهای مولکولی بستگی دارد. برای مولکولی که سرعت آن p/m است، به طور متوسط مدت $m\lambda/p$ ثانیه طول می کشد تا فاصله بین دو برخورد را طی کند. بنا بر این زمان آزاد میانگین τ برای گازی که توزیع اندازه حرکتهای مولکولی در آن ماکسولی است عبارت است از

$$\tau = \left\langle \frac{m\lambda}{p} \right\rangle = 4\pi m\lambda \int_0^\infty p e^{-p^2/2mkT} \frac{dp}{(2\pi mkT)^{3/2}} = \lambda \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} \quad (13.12)$$

و این مقدار دقیقاً با $\lambda / \langle v \rangle$ یا با $\lambda / \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ یکی نیست ولی بسا هیچکدام هم اختلاف زیادی ندارد. زمان آزاد میانگین با افزایش دما کم می شود زیرا افزایش دما بر سرعت میانگین مولکولی می افزاید ولی λ را تغییر نمی دهد. چون سرعت میانگین يك مولکول اکسیژن، در شرایط متعارفی، تقریباً 400 m/s است، زمان آزاد میانگین در این شرایط در حدود $3 \times 10^{-10} \text{ s}$ ، و در 0°C و 10^{-7} atm در حدود $(1/300)$ ثانیه است.

از روی توزیع پواسون، معادله (۲۱.۱۱)، می توان احتمال این را که مولکولی در حین پیمودن فاصله x (در امتداد مسیرش) n بار برخورد کند، به دست آورد. تعداد مورد انتظار برخوردها در این فاصله، (x/λ) است، پس احتمال وقوع n برخورد برابر است با

$$P_n \left(\frac{x}{\lambda} \right) = \left[\frac{\left(\frac{x}{\lambda} \right)^n}{n!} \right] e^{-x/\lambda}$$

به همین نحو احتمال اینکه مولکولی در مدت زمان t دستخوش n برخورد شود برابر است با $e^{-t/\tau} [(t/\tau)^n / n!]$ ، که در آن τ زمان آزاد میانگین است.

موازنه جزء به جزء

تاکنون همواره تأکید کرده ایم که برخورد مولکولها به یکدیگر در يك گاز رویدادی نسبتاً نادر است. مفهوم این گفته این نیست که برخوردها بی اهمیت اند؛ برعکس برخوردها، وسیله رسیدن گاز به حالت تعادل و تداوم این حالت اند. اگر تعداد مولکولهای سریع، بیشتر و عدده مولکولهای کند، کمتر از آن باشد که توزیع ماکسول ایجاب می کند، بر اثر برخورد بعضی از مولکولهای سریع، کند می شوند و برخی از مولکولهای کند سریعتر حرکت می کنند و توزیع سرعتها به سمت توزیع ماکسولی می گراید. بعداً، همراه معادله (۸.۱۴) این معنی خواهد آمد که برای گازی که تقریباً، ولی نه تحقیقاً، در تعادل سرعت (مولکولی) است، زمان لازم برای رسیدن به تعادل ماکسولی از مرتبه بزرگی زمان آزاد میانگین میان برخوردهاست، که در مورد گازی به چگالی معمولی زمانی کوتاه است.

وقتی که توزیع ماکسولی برقرار می شود تغییرات ناشی از برخوردهای مولکولی، به طور متوسط یکدیگر را خنثی می کنند. به ازای هر مولکولی که بر اثر برخورد از گستره سرعت معینی خارج می شود، مولکول دیگری در همان حول و حوش به این گستره سرعت وارد می شود. اگر چنین نباشد، جمعیت مولکولهای موجود در گستره سرعت مورد بحث تغییر می کند و توزیع سرعت مستقل از زمان نخواهد بود، در حالی که توزیع ماکسول، وقتی که شرایط بیرونی تغییر نکند، مستقل از زمان است.

این مفهوم، که در يك گاز متعادل میان ورود و خروج مولکولها از هر گستره سرعت، موازنه ای موجود است، اصل موازنه جزء به جزء نامیده می شود. شاید این اصل را بتوان ناشی از این واقعیت دانست که معادلات مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتومی با وارونه کردن

زمان تغییر نمی کنند. در يك حالت تعادل، وقتی که زمان وارونه شود رفتار متوسط نباید تغییر کند. یعنی خروج مولکول از يك گستره سرعت معین به همان اندازه محتمل است که ورودش به آن گستره، بر اثر برخوردی که وارونه زمانی برخورد قبلی است.

اصل موازنه جزء به جزء در بحث نظریه جنبشی کمک زیادی به ما خواهد کرد. مثلاً در معادله (۳.۲) و در صفحه ۱۷۹ به طور ضمنی فرض کردیم که بازجست مولکول از دیواره ظرف، کشسان است و در نتیجه اندازه حرکتی به اندازه $2p_x$ به دیواره منتقل می شود. این نکته ممکن است چنین تعبیر شود که فرمول فشار به دست آمده فقط در مورد ظرفهایی که دیواره هایشان کاملاً صلب است، معتبر است. اصل موازنه جزء به جزء به ما اجازه می دهد که استدلالمان را به هر ظرفی، که در حرکت کلی نیست و مولکولها را جذب نمی کند، تعمیم دهیم. در حالت تعادل، حتی موقعی هم که مولکولی با مؤلفه سرعت v_x بر دیواره ای عمود بر محور x ها فرود آید و با مؤلفه سرعت متفاوت v'_x — از آن بازجهد، اصل موازنه جزء به جزء ایجاب می کند که مولکول دیگری در همان حول و حوش باشد که بسا مؤلفه سرعت v_x — از دیوار منعکس شود و مولکول سومی هم باشد که با مؤلفه سرعت v'_x بر دیوار برخورد کند. به این ترتیب می توان مؤلفه فرودی v_x را بسا مؤلفه بازتابنده v'_x — جفت کرد. اگر هم این دو متعلق به مولکول واحدی نباشند می توان یقین داشت که به ازای هر v_x ای، يك v'_x — وجود دارد. حتی در صورتی هم که دیواره کاملاً صلب نباشد ولی در تعادل با گاز باشد، هنوز می توان تعداد مولکولهایی را که در زمان dt ، با مؤلفه اندازه حرکت p_x بر مساحت dA فرود می آیند در $2p_x$ ضرب کرد و مقدار صحیح اندازه حرکت متوسط منتقل شده به dA را در زمان dt به دست آورد و فشار متوسط را که با معادله (۳.۲) و در صفحه ۱۷۹ داده شده است، نتیجه گرفت. البته فشار واقعی وارد بر dA حول این مقدار متوسط با دوره تناوب میانگینی از مرتبه بزرگی زمان آزاد میانگین مولکولی، افت و خیز می کند. این افت و خیزها را در فصل ۱۵ بررسی خواهیم کرد.

توزیع در فضای فاز

در فصل پیش چگالی احتمالی اندازه حرکت را برای مولکولهای نقطه‌ای يك گاز بررسی کردیم؛ برای مولکولها عموماً نیرویی وارد نمی‌شد؛ فقط معدودی از آنها دستخوش برخوردهای بین مولکولی می‌شدند. سؤال آشکاری که مطرح می‌شود این است که اثر میدان نیرویی، نظیر گرانش، که بر يك يك مولکولها وارد آید، چیست. اگر نیرو پایستار (کنسرواتیو) باشد، هر مولکول در فاصلهٔ بین برخوردها علاوه بر انرژی جنبشی دارای انرژی پتانسیل $\phi(\mathbf{r})$ هم خواهد بود؛ آنوقت انتظار می‌رود که چگالی احتمالی، علاوه بر انرژی جنبشی، تابع ϕ هم باشد و احتمال وجود يك مولکول در جاهایی که انرژی پتانسیل زیاد است کمتر باشد تا در نقاطی که انرژی پتانسیل کم است.

به این ترتیب لازم است که چگالی احتمالی f ، نه تنها تابعی از اندازه حرکت انتقالی مولکول نقطه‌ای $\mathbf{p} = \{p_x, p_y, p_z\}$ ، بلکه تابعی از مکان آن $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ هم باشد. بنا بر این $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dV_r dV_p$ احتمال آن است که يك مولکول دارای اندازه حرکتی در جزء حجم $dV_p = dp_x dp_y dp_z$ در \mathbf{p} و مکانی در جزء حجم $dV_r = dx dy dz$ در نقطهٔ \mathbf{r} (در فضای مکان) باشد. اگر وقتی که $\phi(\mathbf{r})$ ثابت است توزیع ماکسولی

$$N \exp\{-E_k/kT\}$$

چگالی احتمالی مناسب در فضای اندازه حرکت باشد، می‌توان حدس زد که وقتی ϕ با \mathbf{r} تغییر می‌کند، $N \exp\{-[(p^2/2m) + \phi(\mathbf{r})]/kT\}$ چگالی احتمالی $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ در هر دو فضای اندازه حرکت و مکان باشد (که در آن E_k انرژی جنبشی است). به فرض درستی این حدس، هرگاه انرژی مولکول، خواه پتانسیل و خواه جنبشی، افزایش یابد f

کاهش خواهد یافت و هر اندازه دما کمتر باشد این کاهش سریعتر خواهد بود. برای مولکولی، که به تصادف انتخاب شود، نه تنها نامحتمل است که انرژی جنبشی بیش از kT داشته باشد بلکه احتمال یافتن آن در نقاطی هم که انرژی پتانسیل از مقدار کمیته آن به اندازه kT بیشتر است، بسیار اندک است.

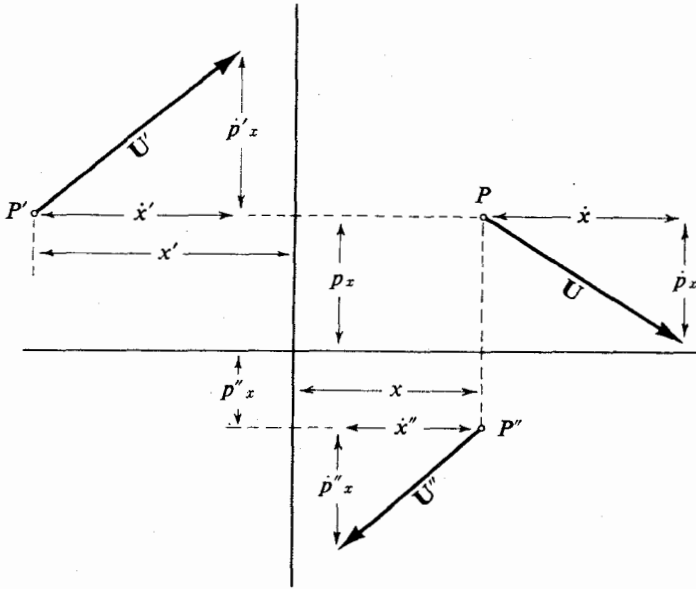
بعداً معلوم خواهد شد که شکل این تابع توزیع برای مولکولهای گاز کامل درست است. تعیین حوزه شرایط فیزیکی که این تابع در آن معتبر است بعداً انجام خواهد شد. در این فصل فقط به مطالب مقدماتی، از قبیل بررسی خواص کلی تابع چگالی احتمالی که هم به اندازه حرکت و هم به مکان بستگی دارد، می پردازیم.

فضای فاز

پس چگالی احتمال f تابع مکان \mathbf{r} و اندازه حرکت \mathbf{p} مولکول (و شاید هم تابع زمان t)، چنانچه توزیع با گذشت زمان تغییر نکند) است. علی الاصول، اگر حضور مولکولهای دیگر مانع نباشد، با مشخص کردن اندازه حرکت و مکان یک مولکول، حرکت آینده آن به طور کامل معین می شود. اگر چه برخوردها در سرگذشت یک مولکول گاز رویدادهایی نادرند ولی تعدادشان آنقدر هست که محاسبه جزئیات مسیر یک مولکول منفرد را کاری کاملاً غیر عملی سازند. به جای این کار قصد ما این است که توزیع حرکتیهای مولکولی را در فاصله بین برخوردها، بر حسب اندازه حرکت و مکان، تعیین کنیم؛ فرضی که می کنیم این است که برخورد مولکولها فقط موجب تصادفی شدن اندازه حرکت و مکان آنها، به همان مفهوم توزیع نرمال، معادله (۲۳.۱۱)، می شود.

پس قرار می گذاریم که وضعیت یک مولکول در هر لحظه بر حسب شش مختصه x, y, z, p_x, p_y, p_z (شاید هم زمان به عنوان مختصه هفتم) تعریف شود. این فضای شش بعدی فضای فاز نامیده شده است. حرکت هر مولکول، تحت اثر میدان نیروی عامی که با انرژی پتانسیل $\phi(\mathbf{r})$ نموده می شود، در فاصله برخوردها به صورت مسیری در فضای فاز تجسم می شود. به دلیل تنوع معادلات حرکت، این مسیرها در فضای فضا از خواص برخوردارند که در تحلیل خود آنها را مفید خواهیم یافت. برای آنکه برخی از این خواص را نشان دهیم ساده ترین حالت در نظر می گیریم: ذره ای به جرم m که مقید به حرکت در امتداد یک خط است. فضای فاز این ذره دو بعدی است و مختصات آن، مطابق شکل (۱۰.۱۳)، مکان x و اندازه حرکت $p_x = m\dot{x}$ است (نقطه روی x نشان دهنده مشتق نسبت به زمان است).

اگر ذره در نقطه P (شکل ۱۰.۱۳) باشد، در آنجا نخواهد ماند؛ ولی سرعت آن در فضای فاز دارای دو مؤلفه \dot{x} و \dot{p}_x است. ولی چون $p_x = m\dot{x}$ است رابطه صریحی بین مؤلفه \dot{x} سرعت مولکول در فضای فاز و مؤلفه \dot{p}_x مکان آن در فضای فاز وجود خواهد داشت: $\dot{p}_x = (p_x/m)$. بعضی از خواص مفید مسیرهای مولکولی در فضای فاز عبارتند از:



شکل ۱۰۱۳ نمایش وضعیت (x, p_x) یک مولکول یک بعدی و سرعت آن $U = \{\dot{x}, \dot{p}\}$ در سه نقطه فضای فاز. توجه شود که $\dot{x}' = \dot{x}$ و $\dot{p}'_x = \dot{p}_x$ ولی $\dot{x}'' = \dot{x}$ و $\dot{p}''_x = \dot{p}_x$

(۱) سرعتهای تمام نقاطی که در فضای فاز بالای محور x ها قرار دارند به سمت راست متوجهند (یعنی مؤلفه‌های افقی سرعتها، \dot{x} ، مثبت اند) و سرعتهای تمام نقاطی که پایین محور x ها قرار دارند به سمت چپ متوجهند. (۲) مؤلفه افقی سرعت فضای فاز U برای تمام نقاطی که در فضای فاز بزرگ خط افقی واقع اند (مانند نقاط p و p')، یکی است. (۳) بردارهای سرعت U برای نقاط واقع بر محور x ، قائم اند، یعنی تمام مسیرهای فضای فاز، محور x را به طور عمودی قطع می‌کنند.

مطلب پیش از اینهاست. مؤلفه p_x سرعت در فضای فاز یعنی \dot{p}_x ، آهنگ تغییرات اندازه حرکت مولکول است که مطابق معادله نیوتون باید برابر مؤلفه x نیروی وارد بر مولکول، یعنی $F_x(x)$ باشد. این نیرو معمولاً پسا‌یستار است و آن را می‌توان از یک تابع انرژی پتانسیل $\phi(x)$ به دست آورد، $F_x = -(\partial\phi/\partial x)$ ، که فقط تابع x است نه p_x

$$\dot{p}_x = F_x = -\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) \quad (10.13)$$

بنا بر این، علاوه بر مطالب فوق، داریم: (۱) \dot{p}_x ، مؤلفه‌های عمودی سرعت \mathbf{U} در فضای فاز برای همه نقاط واقع بر یک خط قائم در فضای فاز (مانند نقاط P و P'') یکی است. (۲) بردارهای سرعت دو نقطه (x, p_x) و $(x_0, -p_x)$ دارای مؤلفه‌های قائم برابر هم‌اند و مؤلفه‌های افقی آنها برابر و مختلف‌العلامه‌اند (که نتیجه‌اش این است که مسیرهای فضای فاز نسبت به محور x ها متقارن‌اند). (۳) اگر $\phi(x)$ کمینه‌ای در $x = x_0$ داشته باشد، همه بردارهای \mathbf{U} نقاط خط $x = x_0$ افقی‌اند (بنا بر این تمام مسیرها این خط را به‌طور افقی قطع می‌کنند).

مسیرها و چکالیها در فضای فاز

به‌طوری که قبلاً گفتیم اگر بدانیم که یک مولکول یک بعدی در نقطه (x, p_x) فضای فاز است، می‌توانیم جای آن را در هر زمان بعدی t ، به تحقیق پیش‌بینی کنیم. به عبارت دیگر، به ازای یک مولکول یک بعدی و یک میدان نیروی معین، از هر نقطه فضای فاز یک مسیر و فقط یک مسیر می‌گذرد که نشان‌دهنده مکان و اندازه حرکت ذره در زمانهای آتی (تا وقوع برخورد بعدی) است. در واقع، می‌توان معادله مسیر را با استفاده از قانون بقای انرژی مکانیکی نوشت

$$E = \left(\frac{p_x^2}{2m} \right) + \phi(x) = \text{ثابت} \quad (2.13)$$

معادله را حل می‌کنیم و p_x را بر حسب x به دست می‌آوریم

$$p_x = \sqrt{2m[E - \phi(x)]}$$

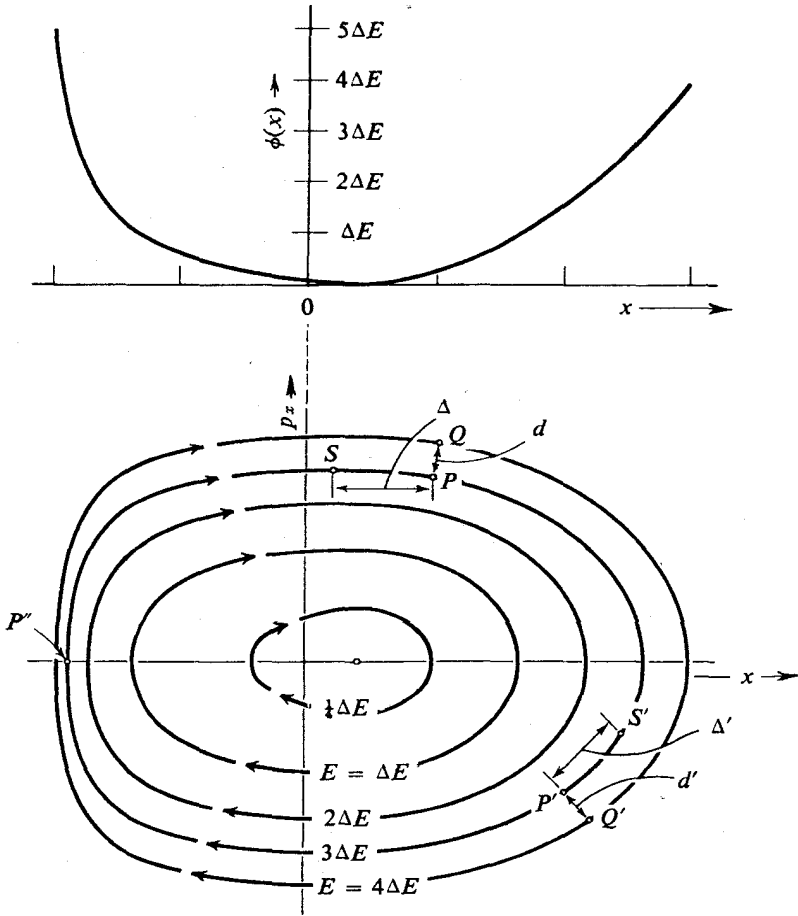
که معادله مسیر، به ازای انرژی کل E است.

بنا بر این، هر مسیری با یک مقدار بخصوص E ، انرژی کل آن، مشخص می‌شود. هر گاه مولکولی در $t = 0$ از نقطه P در شکل ۲.۱۳ شروع به حرکت کند، در زمان بعدی t' اجباراً از نقطه P' و در زمان بعدتر t'' از نقطه P'' خواهد گذشت. اگر این مولکول در زمان t در نقطه P باشد حرکت آن مشابه حرکت قبلی منتها با مقداری تأخیر صورت خواهد گرفت. در زمان $t' + t$ از نقطه P' و در زمان $t'' + t$ از نقطه P'' عبور خواهد کرد. بدیهی است که هیچ دو مسیری همدیگر را قطع نخواهند کرد.

فاصله بین دو مسیر در فضای فاز، مثلاً فاصله d بین نقاط P و Q ، از طریق محاسبه مشتقات جزئی E نسبت به x و p_x به دست می‌آید. از معادله (۲.۱۳)، داریم

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{p_x} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = -\dot{p}_x, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial p_x} \right)_x = \left(\frac{p_x}{m} \right) = \dot{x} \quad (3.13)$$

این معادلات، معادلات هامیلتون نامیده می‌شوند. از این معادلات نتیجه می‌شود که طول d ،



شکل ۲۰۱۳ تابع پتانسیل $\phi(x)$ برای یک مولکول یک بعدی و مسیرهای نظیر در فضای فاز به ازای مقادیر مختلف انرژی کل E .

فاصله بین دو مسیر در فضای فاز، که انرژیهایشان به اندازه ΔE با هم اختلاف دارد، در نقطه P برابر است با

$$d = \frac{\Delta E}{(\text{grad } E)} = \frac{\Delta E}{\sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial p_x}\right)^2}} = \frac{\Delta E}{U} \quad (\Delta E \rightarrow 0)$$

که در آن $U = \sqrt{(\dot{p}_x^2 + \dot{x}^2)}$ اندازه سرعت نقطه معرف مولکول در فضای فاز است.

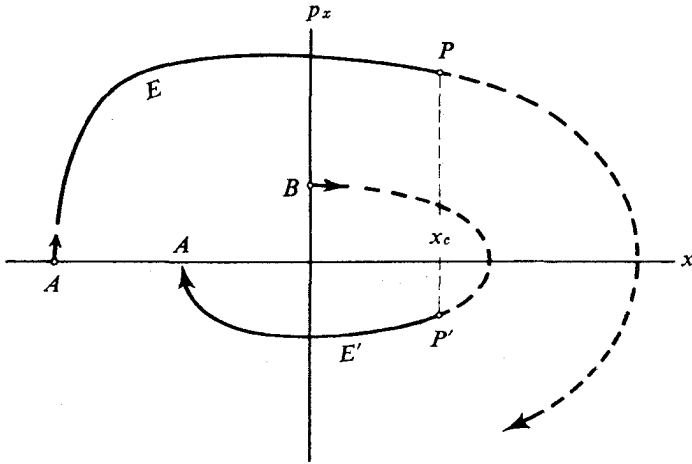
بنابر این اگر در زمان $t = 0$ دو مولکول در نقاط P و Q و به فاصله $(\Delta E/U)$ از یکدیگر باشند در زمان t' ، به فاصله $(\Delta E/U')$ از هم خواهند بود که در آن U' سرعت فضای فاز مولکول در نقطه P' است (مگر اینکه یک یا هر دو مولکول در این فاصله زمانی دچار برخورد شده باشند). هر چه سرعت مولکول در فضای فاز بیشتر باشد، مسیرهای مربوط به مقادیر مختلف E نزدیکتر به هم خواهند بود. توجه کنید که سرعت U در فضای فاز مساوی با سرعت \dot{x} مولکول در فضای معمولی نیست. U ، حتی در مواقعی که \dot{x} صفر است، می تواند خیلی بزرگ باشد، مثلاً در ناحیه هایی که \dot{p} بزرگ است (مانند نقطه p'').

از سوی دیگر اگر دو مولکول بر مسیر واحدی شروع به «حرکت» کنند، منتها یکی به اندازه زمان Δt نسبت به دیگری تأخیر داشته باشد (مثلاً نقاط S و P) فاصله Δ بین آنها (تا زمانی که یکی یا هر دو آنها متحمل برخوردی شوند) در نقطه P برابر $\Delta = U \Delta t$ و در نقطه P' برابر $\Delta' = U' \Delta t$ خواهد بود که در آن U همچنان سرعت فضای فاز است که در معادله بالا آمده شد.

به این ترتیب به خاصیت مهم و جالب توجهی از حرکات جمعی مولکولها در فضای فاز می رسیم. مولکولی را که در $t = 0$ در نقطه P است مولکولهای دیگری احاطه کرده اند که بر مسیر E به فواصل $\Delta = U \Delta t$ و بر مسیرهای موازی، به فواصل $d = \Delta E/U$ از آن قرار دارند؛ پس چگالی این مولکولها در واحد مساحت فضای فاز، $(1/d\Delta) = (1/\Delta E \Delta t)$ است. وقتی که این مجموعه به نقطه P' برود (به فرض آنکه در این مدت برخوردی صورت نگرفته باشد) فاصله مولکولها در امتداد مسیر $U' \Delta t$ ، کاهش می یابد ولی فاصله قائم بر مسیر $(\Delta E/U')$ به همان میزان طولانیتر می شود؛ بنا بر این چگالی مولکولها بر واحد مساحت فضای فاز، $(1/\Delta E \Delta t)$ ثابت می ماند.

اشکال مدل یک بعدی این است که اگر قرار باشد بیش از یک مولکول در امتداد محور x ها حرکت کند، وقوع برخوردها اجتناب ناپذیر و تعدادشان زیاد خواهد بود. در هر برخورد انرژی و اندازه حرکت هر دو مولکول تغییر می کند؛ بنا بر این مولکولها از یک نقطه فضای فاز ناپدید و در نقطه ای دیگر پدیدار می شوند (ولی هر دو نقطه بر یک خط قائم واقع خواهند بود). در یک حرکت اکیداً یک بعدی، قوانین بقای انرژی و اندازه حرکت در برخورد کُشان ایجاب می کند که مولکولها جای خود را در فضای فاز با هم عوض کنند. این مطلب در شکل ۳.۱۳ نموده شده است. مولکول A بر مسیر E و مولکول B بر مسیر E' شروع به حرکت می کنند. در $x = x_0$ به هم برمی خوردند که در این نقطه A در P است و B در P' . دو مولکول اندازه حرکتهای خود و به تبع آن مسیرهای خود را با هم عوض می کنند.

مسئله مشابه در فضای شش بعدی مولکولهای سه بعدی، از یک نظر ساده تر و از جهات دیگر پیچیده تر است. مولکولها برای گریختن از برابر یکدیگر جای زیادتری در اختیار دارند و بنا بر این به ازای تعداد معینی مولکول، تعداد برخوردها خیلی کمتر است. به طوری که در بحث پیش از معادله (۱۳.۱۲) اشاره شد، فاصله متوسط بین دو برخورد مولکولی



شکل ۳۰۱۳ نمایش برخورد کشسان یک بعدی در فضای فاز.

در یک گاز سه بعدی معمولاً خیلی طولانیتر از فاصله متوسط بین مولکولهاست. در فضای فاز، هر یک از مسیرها روی هیپر سطحهای («سطوح» پنج بعدی) انرژی ثابت واقع اند. مسیرهایی که یک هیپر سطح را می پوشانند بسیاری از خواص مسیرهای دو بعدی شکل ۲۰۱۳ را دارند: هیچکدام یکسدیگر را قطع نمی کنند؛ از هر نقطه یک مسیر و فقط یک مسیر می گذرد، الی آخر. اگر حرکت مولکولها محدود به ظرفی باشد، هیپر سطحهای انرژی ثابت E ، سطوحی بسته اند، زیرا حجم محدودی را در فضای فضا شش بعدی شامل می شوند. بسته به ماهیت انرژی پتانسیل $\Phi(\mathbf{r})$ ، مسیرهای واقع بر این سطوح ممکن است بسته (حرکت متناوب) و یا باز (حرکت غیر متناوب) باشند.

محدودیت برخوردها در این موارد به شدت حرکت یک بعدی نیست. بقای انرژی و اندازه حرکت در برخوردهای کشسان هنوز رعایت می شود. ولی دو مولکول که بدواً بر روی هیپر سطحهای E_0 و E_0' بودند پس از برخورد از هیپر سطحهای E_0' و E_0 سر درمی آورند، به طوری که $E_0 + E_0' = E_0' + E_0$. به طوری که بعداً اثبات خواهد شد، مقادیر دقیق E_0' و E_0 را شروط بقای اندازه حرکت معین می کند. به طور کلی، یک جفت مولکول در اثر برخورد از مسیرهای اولیه خود ناپدید می شوند و سر از مسیرهای دیگری در فضای فاز درمی آورند، نه اینکه صرفاً مانند حرکت یک بعدی، جایشان را با هم عوض کنند. بنابراین تصویری که در فضای فاز داریم، انبوههای است از N نقطه که هر کدام به یکی از N مولکول گاز مربوط می شود. هر نقطه، در فاصله بین دو برخورد، مسیری را در فضای فاز می پیماید. سپس این نقاط جفت جفت ناپدید می شوند و از دو نقطه دیگر سردمی آورند و دو مسیر جدید را اختیار کنند. هر ناحیه فضای فاز به حجم dV_r, dV_p

$$Nf(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) dV_r dV_p$$

نقطه است؛ $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ چگالی احتمال حضور مولکولها در نقطه \mathbf{r} و \mathbf{p} فضای فاز، در زمان t است و $Nf = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ چگالی مورد انتظار نفاط در فضای فاز است. مطابق معمول، انتگرال f روی همه نواحی دسترس فضای فاز، برابر يك است به طوری که انتگرال ρ برابر N است.

در يك ناحیه کوچک فضای فاز، نقاط فاز تقریباً با يك سرعت واحد

$$\mathbf{U} = \{\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, \dot{p}_x, \dot{p}_y, \dot{p}_z\}$$

حرکت می کنند؛ نقاط مجاور کم و بیش با هم حرکت می کنند؛ به تدریج که مسیرها از هم دور می شوند و با تفاوت های ناچیز سرعت های U بارز می شود، وضعیت نسبی آنها هم کم کم تغییر می کند. گهگاه یکی از نقاط، بر اثر برخورد یکی از مولکولهای مجموعه اولیه، ناپدید می شود یا يك نقطه جدید، با ورود مولکولی که قبلاً \mathbf{p} دیگری داشته به این ناحیه، ظاهر می شود. در حالات تعادل ترمودینامیکی، تعداد ناپدیدشدن ها در هر نقطه فضای فاز دقیقاً با تعداد پدیدارشدن ها برابر است، به طوری که گویی همان مولکولها مسیرهایشان را برای همیشه، می پیمایند. معهداً اثر برخوردها اثری است محسوس، زیرا اینکه f چه شکلی باید داشته باشد تا حصول تعادل ممکن شود امری است که برخوردها تعیینش می کنند.

در هر حال لازم است که معادلات حاکم بر رفتار چگالی احتمال f و بستگی آن به برخوردها را بررسی کرد تا بتوان f را برای وضعیت های مختلف، اعم از تعادل و عدم تعادل، به دست آورد.

معادله بولتزمن

وضعیتی که در بندهای پیشین ترسیم شد از برخی جهات شبیه جریان يك شارده قابل تراکم است. تغییرات چگالی ρ و سرعت \mathbf{v} چنین شارده ای از چند معادله پیروی می کند که دوتایشان به کار ما می آید. نخست، معادله پیوستگی است که بنا بر آن آهنگ ایجاد $q(\mathbf{r}, t)$ يك شارده در نقطه \mathbf{r} برابر است با آهنگ تغییرات چگالی در آن نقطه، $\partial\rho/\partial t$ ، به اضافه جریان کل شارده به خارج از آن منطقه

$$\begin{aligned} q(\mathbf{r}, t) &= \left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right) + \text{div}(\rho\mathbf{v}) \\ &= \left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right) + \rho \text{div}(\mathbf{v}) + \mathbf{v} \cdot \text{grad}(\rho) \end{aligned} \quad (۲۰۱۳)$$

معادله دیگر حاکی از این است که آهنگ تغییر چگالی قسمتی از شارده در حین حرکت، یعنی $(d\rho/dt)$ ، برابر است با آهنگ تغییر ρ در ناحیه ای از فضا که شارده بدو در آنجا بوده،

یعنی $(\partial\rho/\partial t)$ ، به اضافه تغییرات ناشی از تفاوت چگالی در ناحیه‌های مختلف فضا (بحث مربوط به شکل ۴.۸ را نگاه کنید)

$$\frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right) + \mathbf{v} \cdot \text{grad}(\rho)$$

میان $(d\rho/dt)$ و q رابطه‌ای وجود دارد. از ترکیب این دو معادله نتیجه می‌شود

$$\frac{d\rho}{dt} = q(\mathbf{r}, t) - \rho \text{div}(\mathbf{v})$$

مطابق این معادله، تغییرات چگالی در قسمتی از شاره، در حین حرکت، برابر است با آهنگ تولید شاره در آن قسمت منهای میزان کاهش چگالی بر اثر حرکت تفاضلی (دیفرانسیل) شاره.

در مورد سیلان نقاط در فضای فاز شش بعدی، سرعت در فضای فاز، \mathbf{U} ، دارای شش مؤلفه $(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, \dot{p}_x, \dot{p}_y, \dot{p}_z)$ است و عملگر گرادیان هم شش مؤلفه $(\partial\rho/\partial p_x, \partial\rho/\partial p_y, \partial\rho/\partial p_z, \partial\rho/\partial x, \partial\rho/\partial y, \partial\rho/\partial z)$ دارد. چگالی $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = Nf(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ هم از نظیر شش بعدی معادلات فوق تبعیت می‌کند. ولی یکی از خواص مهم فضای فاز که بخش در شروع این فصل پیش آمد، موجب می‌شود که این دو معادله به یک معادله تبدیل شوند. این خاصیت را می‌توان به این صورت هم بیان کرد که دیورژانس شش بعدی سرعت \mathbf{U} در همه نقاط فضای فاز صفر است

$$\begin{aligned} \text{div} \mathbf{U} &= \frac{\partial \dot{x}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{y}}{\partial y} + \frac{\partial \dot{z}}{\partial z} + \frac{\partial \dot{p}_x}{\partial p_x} + \frac{\partial \dot{p}_y}{\partial p_y} + \frac{\partial \dot{p}_z}{\partial p_z} \\ &= \frac{1}{m} \left[\frac{\partial p_x}{\partial x} + \frac{\partial p_y}{\partial y} + \frac{\partial p_z}{\partial z} \right] - \frac{\partial}{\partial p_x} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial p_y} \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial p_z} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) = 0 \end{aligned}$$

(۵.۱۳)

زیرا مؤلفه‌های p_x, p_y, p_z مستقل از مؤلفه‌های x, y, z خواند و انرژی پتانسیل ϕ بستگی به p_x, p_y, p_z ندارد. بنابراین میزان تغییر چگالی شاره، در حین حرکت در فضای فاز، تحقیقاً برابر است با $q = NQ$ ، آهنگ کل ایجاد نقاط در فضای فاز بر اثر برخورد. اگر برخوردی روی ندهد چگالی یک دسته نقطه فاز، که با هم در امتداد مسیرهایشان شروع به حرکت کرده‌اند، هیچوقت تغییر نمی‌کند. چنانکه در مورد فضای فاز دو بعدی، معادله (۵.۱۳)، متذکر شدیم، اگر مسیرها پخش و پراکنده شوند، فاصله نقاط واقع بر مسیرها متناظرآ کم می‌شود به طوری که چگالی تغییر نمی‌کند.

به این ترتیب دو معادله سیلان شاره، در فضای فاز به یک معادله تبدیل می‌شوند (منظور از grad ، گرادیان شش بعدی است)

$$\begin{aligned} \left(\frac{df}{dt}\right) &= Q(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) + \mathbf{U} \cdot \text{grad}_r(f) \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial f}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial f}{\partial y} + \dot{z} \frac{\partial f}{\partial z} + \dot{p}_x \frac{\partial f}{\partial p_x} + \dot{p}_y \frac{\partial f}{\partial p_y} + \dot{p}_z \frac{\partial f}{\partial p_z} \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) + \left(\frac{\mathbf{p}}{m}\right) \cdot \text{grad}_r f - \text{grad}_r \phi \cdot \text{grad}_p f \quad (۶.۱۳) \end{aligned}$$

که در آن grad_r ، گرادیان در فضای مکان x, y, z و grad_p گرادیان در فضای اندازه-حرکت p_x, p_y, p_z و $\phi(\mathbf{r})$ انرژی پتانسیل هر مولکول است ($\dot{\mathbf{p}} = -\text{grad}_r \phi$). معادله (۶.۱۳) معادله بولتزمن است. در فصول بعد نشان خواهیم داد که معادله بولتزمن در محاسبه رفتارهای گرمایی و مکانیکی گازها اهمیتی به سزا دارد. جملات طرف راست میزان تغییرات f ، چگالی احتمال مولکولها در فضای فاز، را نسبت به زمان و مکان و اندازه-حرکت در اختیار دارند. جمله طرف چپ، $Q(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ ، نشان دهنده افزایش کل عده نقاط مولکولی در هر ناحیه فضای فاز است. یعنی عده مورد انتظار نقاطی است که بر اثر برخورد وارد این ناحیه می شوند منهای نقاطی که آن را ترک می گویند. این کمیت، انتگرال پیچیده‌ای است که هم به سطح مقطع برخورد σ معادله (۱۲.۱۲) بستگی دارد و هم به مقادیر f نواحی دیگر فضای اندازه-حرکت که از طریق برخورد به \mathbf{p} مربوط می شوند. چنانکه قبلاً اشاره شد، این کمیت برای گازهایی که در حالت تعادل اند صفر است. خواص کلی آن را در فصل بعدی بررسی خواهیم کرد.

توزیع ماکسول-بولتزمن

حال پیامدهای معادله (۶.۱۳) را برای حالت‌های تعادل، که در آنها Q و $(\partial f / \partial t)$ صفرند بررسی می کنیم. معادله بولتزمن به صورت زیر درمی آید

$$\left(\frac{\mathbf{p}}{m}\right) \cdot \text{grad}_r f = \text{grad}_r \phi \cdot \text{grad}_p f \quad (۷.۱۳)$$

دلایل اقناعی قبلی ما در مورد بستگی چگالی احتمال f به اندازه-حرکت \mathbf{p} ، در حالت تعادل، همچنان معتبر است. به عبارت دیگر باید انتظار داشت که $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = f_r(\mathbf{r}) f_p(\mathbf{p})$ ؛ و $f_p(\mathbf{p})$ توزیع ماکسول، معادله (۷.۱۲) است. بنا بر این در معادله (۷.۱۳)، $\text{grad}_p f$ باید برابر $f_r f_p (\mathbf{p}/mkT)$ باشد؛ آنگاه معادله به صورت زیر درمی آید

$$\left(\frac{\mathbf{p}}{m}\right) \cdot \left[\text{grad}_r f_r + \left(\frac{f_r}{kT}\right) \text{grad}_r \phi \right] f_p = 0$$

یا

$$\text{grad}, f_r = -\left(\frac{f_r}{kT}\right) \text{grad}, \phi \quad \text{یا} \quad f_r(\mathbf{p}) = B e^{-\phi/kT} \quad (۸.۱۳)$$

پس در این مورد تابع توزیع عبارت است از

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{B}{(\sqrt{\pi m k T})^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{kT} \left(\frac{p^2}{2m} + \phi\right)\right] \quad (۹.۱۳)$$

این توزیع، معروف به توزیع ماکسول-بولتزمن است. مطابق این فرمول احتمال وجود یک مولکول در نقطه \mathbf{r}, \mathbf{p} در فضای فاز را انرژی کل آن، $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \phi(\mathbf{r}) + p^2/2m$ ، معین می‌کند. هر اندازه H بزرگتر باشد، احتمال کمتر است. هر چه T کوچکتر باشد، تفاوت احتمالات برای نقاطی که H هایشان متفاوت است، چشمگیرتر است. البته ثابت B باید طوری تنظیم شود که انتگرال $f_r = B e^{-\phi/kT}$ روی حجمی که گاز در فضای مکان اشغال کرده است برابر واحد باشد. عامل f_r از پیش طوری تنظیم شده که انتگرالش در تمام فضای اندازه حرکت برابر واحد است. با چنین عواملی، گوییم که تابع $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ بهنجار (یا نرمال) شده است. و ثابت B ، ثابت بهنجاری (یا نرمالسازی) f_r نامیده می‌شود.

این همان تابع توزیعی است که در ابتدای این فصل از آن سخن گفته شد. ادعا نمی‌کنیم که بحثی که به معادله (۹.۱۳) منجر شده، استنتاجی منطقی و قانع کننده است و حقیقت اینکه به هیچ روی از «استنتاج» توزیع ماکسول، که بر آن متکی است، بهتر نیست. عذر کوتاهی ما دوگانه است. یکی آنکه «استنتاج» منطقی یک قانون فیزیکی، کم اهمیت تر از انطباق آن بر طبیعت است و چنانکه دیدیم و خواهیم دید توزیعهای ماکسول و ماکسول-بولتزمن با طبیعت سازگارند. دیگر اینکه بعداً پیوند بنیادتری را بین این توزیعها و توابع توزیع عام مکانیک آماری نشان خواهیم داد که در صورت تمایل می‌توان آن را «استنتاج» منطقیتر این توزیعها شمرد. ولی فعلاً به تحقیق پیامدهای معادله (۹.۱۳) خواهیم پرداخت.

یک مثال ساده

گازی را در حالت تعادل، در دمای T فرض کنید که در دو ظرف متصل بهم، محصور است. حجم یکی از ظرفها V_1 است و در انرژی پتانسیل صفر قرار دارد و دیگری به حجم V_2 در انرژی پتانسیل $-\gamma$ است. لوله اتصال، که حجمش نسبت به V_1 و V_2 ناچیز است اجازه می‌دهد که مولکولهای گاز آزادانه بین دو ظرف در رفت و آمد باشند. اختلاف پتانسیل دو ظرف را می‌توان گرانشی فرض کرد که در این صورت دو ظرف باید در دوار تفاع متفاوت از سطح دریا قرار گرفته باشند. اگر مولکولها دارای بار الکتریکی باشند ممکن

است آن را ناشی از يك اختلاف پتانسیل الکتريکی اختيار کرد.

در این مثال ساده، عامل $f_r = Be^{-\phi/kT}$ توزیع ماکسول-بولتزمن، در حجم V_1 برابر B و در حجم V_2 برابر $Be^{\gamma/kT}$ است. چون انتگرال f_r در تمام حجم باید برابر واحد شود، ضریب B باید برابر $B = [V_1 + V_2 e^{\gamma/kT}]^{-1}$ باشد. تعداد مولکولهای موجود در واحد حجم ظرف بالایی B برابر N ، تعداد کل مولکولهای دستگاه، است. چگالی مولکولها در ظرف پایینی V_2 ، برابر $NBe^{\gamma/kT}$ است. چون توزیع اندازه حرکت در هر دو ظرف، ماکسولوی است فشار در هر ظرف kT برابر چگالی مولکولها در آن ظرف است

$$P_1 = \frac{NkT}{V_1 + V_2 e^{\gamma/kT}} \quad \text{برای } V_1$$

$$P_2 = \frac{NkT}{V_1 e^{-\gamma/kT} + V_2} \quad \text{برای } V_2 \quad (10.13)$$

در دمای زیاد، که $kT \gg \gamma$ ، توابع نهایی درمخرج این عبارات تقریباً مساوی واحدند و فشار در هر دو ظرف تقریباً برابر است با حاصلضرب kT در چگالی میانگین مولکولهای دستگاه، $N/(V_1 + V_2)$. ولی اگر دما کوچکتر از (γ/k) باشد، فشارهای دو ظرف تفاوت زیاد با هم خواهند داشت و در ظرف V_2 که پتانسیلش کمتر است بیشتر خواهد بود. اگر $\gamma \ll kT$ باشد گاز عملاً در ظرف پایینی جمع خواهد شد.

انرژی میانگین يك اتم نقطه‌ای در ظرف بالایی، تماماً جنبشی است؛ بنابراین برابر $(3/2)kT$ است. انرژی میانگین يك اتم نقطه‌ای در ظرف پایینی برابر است با $(3/2)kT$ به اضافه انرژی پتانسیل اتم در آنجا یعنی γ . - در نتیجه اگر مولکولها را اتمهایی نقطه‌ای فرض کنیم که فقط دارای انرژی جنبشی انتقالی اند، برای به دست آوردن انرژی کل دستگاه، تعداد مولکولهای هر ظرف را در انرژی میانگین مربوطه ضرب می‌کنیم، و سپس نتایج را با هم جمع می‌کنیم

$$U = NBV_1 \left(\frac{3}{2} kT \right) + NBV_2 e^{\gamma/kT} \left(\frac{3}{2} kT - \gamma \right)$$

یا

$$U = \frac{3}{2} NkT - \frac{N\gamma V_2}{V_1 e^{-\gamma/kT} + V_2} \quad (11.13)$$

این انرژی کل بین مقادیر $N(3/2 kT - \gamma)$ (وقتی که $kT \ll \gamma$ و تمام گاز در ظرف V_2 است) و $N\{(3/2)kT - [V_2 \gamma / (V_1 + V_2)]\}$ (وقتی که $kT \gg \gamma$ و چگالی عملاً در دو ظرف یکسان است) تغییر می‌کند.

برای محاسبه آنرویی و سایر پتانسیلهای ترمودینامیکی، قبل از هر کار باید توجه داشت که سه متغیر مستقل T ، V_1 و V_2 وجود دارد. مشتقات جزئی S را می توان به روش فصل ۸ به دست آورد

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V_1, V_2} = \frac{C_V}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V_1, V_2}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V_1}\right)_{T, V_2} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial T}\right)_{V_1, V_2}$$

و غیره. بنا بر این

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{3}{2} Nk + S_0 + Nk \ln \left(\frac{V_1 + V_2 e^{\gamma/kT}}{V_0} \right) - \frac{(N\gamma V_2 / T)}{V_1 e^{-\gamma/kT} + V_2} \quad (12.13)$$

$$F = U - TS = -TS_0 - \frac{3}{2} NkT \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - NkT \ln \left(\frac{V_1 + V_2 e^{\gamma/kT}}{V_0} \right)$$

که در آن S_0 و V_0 ثابتهای انتگرالگیری اند.

ظرفیت گرمایی گاز در V_1 و V_2 ثابت، عبارت است از

$$C_{V_1, V_2} = \frac{3}{2} Nk + \frac{(N\gamma^2 V_1 V_2 / kT^2) e^{-\gamma/kT}}{(V_1 e^{-\gamma/kT} + V_2)^2}$$

که در هر دو حالت $kT \ll \gamma$ و $kT \gg \gamma$ برابر $(3/2)kN$ است، ولسی در دماهای حد وسط بیش از این مقدار است. در دماهای کم تقریباً همه مولکولها در ظرف پایینی هستند و افزودن گرما صرفاً سرعت مولکولها را زیاد می کند. در دماهای نزدیک به γ/k ، افزودن گرما به دستگاه علاوه بر افزایش سرعت مولکولها باید تعداد بیشتری از آنها را به ظرف بالایی برود. وقتی دما خیلی زیاد شود چگالی گاز در دو ظرف تقریباً برابر هم می شود و افزودن گرما صرفاً صرف افزایش انرژی جنبشی می شود. همچنین به موجب معادلات (۸.۸)، $P_2 = -(\partial F / \partial V_2)$ و $P_1 = -(\partial F / \partial V_1)$

يك تابع توزیع کليتر

شکل توزیع ماکسول-بولتزمن حاکی از آن است که می توان آن را تعمیم داد. در معادله (۹.۱۳) عبارت نسا، مجموع انرژی مکان و حرکت مرکز جرم مولکول است و f به نوبه خود چگالی احتمال مکان و اندازه حرکت مرکز جرم. يك تعمیم آشکار این است که انرژی کل

مولکول را در نما قرار دهیم و امیدوار باشیم که f حاصل، چگالی احتمالی آن باشد که هر يك از مختصات و اندازه‌هر کتهای مولکولی مقادیر مشخصی را اختیار کنند. ازومی ندارد که مختصات مکانی q ، مختصات مستقیم‌الخط متعامد باشند؛ این مختصات ممکن است زوایا، شعاعها و یا هر مختصات منحنی‌الخط متعامد دیگری باشد. ماهیت این مختصات را با ضرایب مقیاس h آنها مشخص می‌کنیم، به طوری که $h_i dq_i$ معرف تغییر مکانی حقیقی در امتداد q_i باشد (مثلاً $r d\theta$ تغییر مکان در امتداد θ است). در مختصات مستقیم‌الخط متعامد، h برابر يك است؛ در مختصات منحنی‌الخط، h ممکن است تابعی از q ها باشد.

فرض کنید که هر مولکول دارای v درجه آزادی است. در این صورت $2v$ مختصه لازم است تا آرایش و مکان مولکول را در فضا مشخص کند. اگر مختصات دو به دو متعامد باشند و h_i ضریب مقیاس مختصه q_i باشد، جزء حجم بر حسب q ها عبارت است از

$$dV_q = h_1 dq_1 \dots h_v dq_v \quad \text{و انرژی جنبشی مولکول}$$

$$\text{K.E.} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^v m_i h_i^2 \dot{q}_i^2 \quad \dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} \quad (13.13)$$

است که در آن m_i جرم مؤثر مربوط به مختصه i ام است (جرم مؤثر، بسته به مورد، ممکن است جرم کل، جرم کاهش یافته، یا گشتاورماند باشد).

از روشهای مکانیک کلاسیک دنباله روی می‌کنیم و اندازه حرکت p_i را که مزدوج مختصه q_i است به صورت زیر تعریف می‌کنیم

$$p_i = \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} (\text{K.E.}) = m_i h_i^2 \dot{q}_i$$

حال تابع هامیلتونی مولکول، یعنی انرژی کل مولکول را بر حسب p ها و q ها می‌نویسیم

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^v \frac{1}{2m_i} \left(\frac{p_i}{h_i} \right)^2 + \phi(q) \quad (14.13)$$

که در آن ϕ انرژی پتانسیل مولکول است و بر حسب q ها بیان شده است. h ها نیز ممکن است تابع q ها باشند ولی بستگی H به p ها صرفاً به صورت مربع هر کدام از p_i هاست که مشخصاً در حاصلجمع بالا نوشته شده است. می‌توان نشان داد که ضرایب مقیاس مربوط به مختصات اندازه حرکت (که نیمه دیگر فضای $2v$ بعدی مولکول را تشکیل می‌دهند) معکوس h_i ها هستند، به طوری که جزء حجم اندازه حرکت برابر

$$\left(\frac{dp_1}{h_1} \right) \left(\frac{dp_2}{h_2} \right) \dots \left(\frac{dp_v}{h_v} \right) = dV_p$$

است، زیرا انرژی جنبشی متناسب با p^2 است و سهم اندازه حرکت i ام برابر $(p_i/h_i)^2$ است.

برای مثال یک مولکول دو اتمی را در نظر بگیرید. یکی از مولکولها به جرم m_1 در مکان x_1, y_1, z_1 و دیگری به جرم m_2 در مکان x_2, y_2, z_2 است. به جای این مختصات می توان سه مختصه مرکز جرم زیر را در نظر گرفت

$$\left(x = \left[\frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \right] \quad z \text{ و } y \text{ برای } y \text{ و } z \right)$$

و r فاصله بین دو اتم و زوایای کروی θ و φ که امتداد r را مشخص می کنند. در این صورت انرژی جنبشی کل مولکول، بر حسب سرعتها، عبارت خواهد بود از

$$\frac{1}{2}(m_1 + m_2)(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \times (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2)$$

جزء حجم $dV_q = dx dy dz dr r d\theta r \sin \theta d\varphi$ است. اندازه حرکتهای عبارت اند از

$$p_x = (m_1 + m_2)\dot{x}, \dots p_r = m_r \dot{r}, \quad p_\theta = m_r r \dot{\theta}$$

$$p_\varphi = m_r r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}$$

که در آن $m_r = [m_1 m_2 / (m_1 + m_2)]$ جرم کاهش یافته است. انرژی جنبشی بر حسب p ها عبارت است از

$$\frac{1}{2(m_1 + m_2)} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2m_r} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right)$$

و جزء حجم، $dV_p = dp_x dp_y dp_z dp_r (dp_\theta / r) (dp_\varphi / r \sin \theta)$ است. تابع توزیع برای مولکولی با v درجه آزادی، چنین است

$$f(q, p) = \frac{1}{Z_q Z_p} e^{-H(p, q)/kT} \quad (15.13)$$

که در آن

$$Z_q = \int \dots \int e^{-\phi(q)/kT} dV_q$$

$$Z_p = \int \dots \int \exp \left(- \sum_{i=1}^v \frac{p_i^2 / h_i^2}{2m_i kT} \right) dV_p = (2\pi kT)^{(v/2)} \sqrt{m_1 m_2 \dots m_v}$$

و $dV_q dV_p$ احتمال آن است که مختصه اول مولکول بین q_1 و $q_1 + dq_1$ ، مختصه

دوم مولکول بین $q_v + dq_v$ والی آخر و همچنین مختصات اندازه حرکت بین مقادیر $p_1 + dp_1$ و غیره باشد. چون ضریبهای مقیاس h_i به p ها بستگی ندارند در انتگرالگیری روی p ها به مثابه مقادیر ثابت ساده‌ای هستند. بنابراین ضریب بهنجارش (نرمالسازی) Z_p را می‌توان صریحاً نوشت. همچنین می‌توان میانگین انرژی جنبشی کل مولکول را به‌طور صریح، قطع نظر از مکان و سمت قرار گرفتن آن، نوشت

$$\begin{aligned} \langle K \cdot E \rangle_{\text{کل}} &= \frac{1}{Z_q} \int \dots \int e^{-\phi/kT} dV_q \\ &\times \frac{1}{Z_p} \int \dots \int \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_i h_i^2} \right) \exp \left(- \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i kT} \right) dV_p \\ &= \left(\frac{kT}{\pi^{(1/2)^p}} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int \sum_i u_i^2 \exp \left(- \sum_i u_i^2 \right) du_1 du_2 \dots du_p = \frac{p}{2} kT \end{aligned} \quad (16.13)$$

میانگین انرژی به‌ازای هر درجه آزادی

بنابراین انرژی جنبشی میانگین هر درجه آزادی مولکول $(1/2)kT$ است، اعم از اینکه مختصه نظیر آن زاویه باشد یا فاصله و یا اینکه مقدار جرم m_i چه باشد. انرژی گرمایی مولکول، به‌تساوی میان درجات آزادی آن تقسیم شده است. البته مقدار میانگین انرژی پتانسیل آن بستگی به نوع تابع پتانسیل $\phi(q)$ دارد؛ هرچند که مقایسه‌ای با عبارات انرژی جنبشی نشان می‌دهد که اگر بستگی ϕ به‌مختصه q_i به‌صورت جمله درجه دوم

$$\frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2$$

باشد، میانگین انرژی پتانسیل این مختصه نیز $(1/2)kT$ خواهد بود (بخش بعدی را ببینید). این مطلب ما را با مشکلی روبرو می‌سازد که برای حل آن باید تا بررسی مکانیک آماری صبر کرد. یک مولکول دو اتمی اگر الکترونیهایش به‌عنوان ذراتی جداگانه به‌حساب نیایند، شش درجه آزادی دارد (سه درجه برای مرکز جرم، یکی برای فاصله اتمها و دو زاویه دیگر برای امتداد r که در بالا آمد). بنابراین انتظار می‌رود که انرژی جنبشی کل یک گاز دو اتمی برابر با حاصلضرب N ، تعداد کل مولکولها، در شش برابر $(1/2)kT$ باشد. در این صورت انرژی داخلی گاز، U ، اقلابرا بر $3NkT$ است (در حالی که قاعده‌تاً باید بیش از این باشد زیرا انرژی پتانسیلی هم لازم است که به 3 بستگی دارد و اتمهای مولکول را به‌هم می‌پیوندد. این انرژی هم باید چیزی بر U بیفزاید). ولی اندازه‌گیرهای ظرفیت گرمایی $C_p = (\partial U / \partial T)_p$ نشان می‌دهد که انرژی داخلی H_2 بلافاصله بالای نقطه‌جوش آن (تقریباً 300 K)، خیلی نزدیک به $(3/2)NkT$ است، و در

فاصله دماهای 100 K و 500 K ، انرژی داخلی برای O_2 ، H_2 و بسیاری گازهای دو اتمی دیگر تقریباً $(5/2)NkT$ است و فقط در دماهای بیش از 1000 K است که U برای اغلب گازهای دو اتمی مساوی مقدار موردانتظار $3NkT$ می شود (البته در صورتی که مولکول در دمایی کمتر تجزیه نشده باشد). دلیل این نابهنجاری را چنانکه در فصل ۲۲ معلوم خواهد شد، فقط در چارچوب نظریه کوانتومی می توان توضیح داد.

مدل ساده بلور

تاکنون به طور ضمنی فرض کرده ایم که مختصات q مولکولها، در معادله (۱۴.۱۳)، مختصاتی عام اند و برای همه مولکولها نسبت به مبدأ واحدی سنجیده می شوند. به چنین فرضی، احتیاج نیست. می توان مختصات هر مولکول را نسبت به مبدأ خاص آن مولکول در نظر گرفت مشروط بر اینکه هامیلتونی همه مولکولها، وقتی که بر حسب این مختصات نوشته شوند، به یک شکل باشند. مثلاً در یک شبکه بلوری هر اتم به طور کشسان مقید به وضعیت تعادل خود است و حول این وضعیت نوسان می کند. حرکت هر اتم، در حرکت اتمهای مجاور تأثیر می کند، ولی اگر از این اثر متقابل صرف نظر شود هر اتم را در یک شبکه می توان یک نوسانگر هارمونیک سه بعدی با سه فرکانس نوسان برابر هم به حساب آورد (در فصل ۲۰ آثار ناشی از پیوند اتمها را، که در اینجا صرف نظر می شود، در نظر خواهیم گرفت). در یک شبکه مکعبی، سه امتداد معادل هم اند به طوری که (در غیاب پیوند هامیلتونی اتم زام عبارت است از

$$H_j = \frac{1}{2m}(p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(x_j^2 + y_j^2 + z_j^2) \quad (17.13)$$

که در آن x_j مؤلفه x تغییر مکان اتم زام از وضع تعادل خود و p_{xj} برابر mx_j است. هامیلتونی H ، وقتی به این صورت بیان شود، برای همه اتمهای شبکه یک شکل خواهد داشت.

در این مورد چگالی احتمالی ماکسول-بولتزمن را می توان به صورت زیر تعریف کرد: $(1/Z_q Z_p) \exp(-H_j/kT)$ عبارت است از چگالی احتمالی اینکه اتم زام نسبت به وضعیت تعادل خود به اندازه z_j ، y_j ، x_j جا به جا شود و مؤلفه های اندازه حرکتش p_{xj} ، p_{yj} ، p_{zj} باشد. ثابتهای بهنجارش (با استفاده از معادلات ۶.۱۲) عبارت اند از

$$Z_q = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega^2 x^2 / 2kT} dx \right)^3 = \left(\frac{\sqrt{2\pi kT}}{m\omega} \right)^3$$

$$Z_p = (2\pi mkT)^{3/2}$$

بنابراین در مدل ساده ای که برای شبکه بلوری فرض کرده ایم، چگالی احتمالی اینکه هر اتمی

که به تصادف انتخاب شود، دارای اندازه حرکت \mathbf{p} باشد و از وضعیت تعادلش در شبکه به اندازه \mathbf{r} جا به جا شده باشد عبارت است از

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \left(\frac{\omega}{\sqrt[3]{2\pi kT}} \right)^3 \exp \left(-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{m\omega^2 r^2}{2kT} \right) \quad (18.13)$$

حال می توان این نتیجه را به کار برد و انرژی کل U ، انرژی جنبشی و پتانسیل بلوری را که از N اتم تشکیل شده است و حجم V را در دمای T اشغال می کنند، محاسبه کرد. بدو توجه کنید که بلور، حتی در $T = 0$ ، دارای یک انرژی پتانسیل تراکم کلی و همه جانبه است زیرا بلور به حجمی کمتر از مقدار تعادل V_0 ، تراکم شده است: اگر ضریب تراکم در صفر مطلق κ باشد، این انرژی پتانسیل اضافی برابر $(V - V_0)^2 / 2\kappa V_0$ است. اعم از اینکه بلور تراکم شود یا متسع، انرژی پتانسیل زیاد می شود. همچنین باید توجه داشت که فرکانسهای طبیعی نوسان اتمها از این تراکم بلور متأثر می شوند؛ ω تابع V است. انرژی گرمایی ارتعاش یک اتم نوعی در این بلور برابر است با انتگرال Hf روی جمیع مقادیر \mathbf{r} و \mathbf{p} . با استفاده مجدد از معادلات (۶.۱۲) به دست می آید

$$\begin{aligned} \int \dots \int Hf dV_p dV_q &= \frac{3/2}{mV \sqrt[3]{2\pi mkT}} \int_{-\infty}^{\infty} p^2 e^{-p^2/2mkT} dp \\ &+ \frac{3}{2} m\omega^2 \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-m\omega^2 x^2/2kT} dx \\ &= \frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT = 3kT = 3 \left(\frac{R}{N_0} \right) T \end{aligned} \quad (19.13)$$

که نشان می دهد میانگین انرژی جنبشی گرمایی به ازای هر ذره نقطه ای $(3/2)kT$ است، خواه ذره مقید باشد خواه آزاد؛ همچنین میانگین انرژی پتانسیل گرمایی یک نوسانگر هارمونیک سه بعدی، $(3/2)kT$ است و به مقدار ω بستگی ندارد. بنابراین برای این مدل ساده بلور، که در آن $N = nN_0$ است، داریم

$$U = 3nRT + \left[\frac{(V - V_0)^2}{2\kappa V_0} \right]$$

$$C_v = 3nR = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (20.13)$$

اشکال این مدل ساده این است که برای محاسبه آنتروپی معلومات کافی در اختیار ما قرار نمی دهد. می توانیم $(\partial S / \partial T)_v$ را از معادله (۲۰.۱۳) به دست آوریم ولی مقدار

$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_p$ را نداریم [معادله (۱۲.۸)]، مگر اینکه معادله حالت (۱۰.۹) را مفروض بشماریم و از روی آن بنویسیم $\beta / \kappa = (\partial P / \partial T)_p$. اما نقیصه اساسیتری که در این مدل وجود دارد این است که ظرفیت گرمایی را به ازای تمام مقادیر T برابر $C_p = 3nR$ پیش بینی می کند. به طوری که از شکل ۱۰.۳ پیداست و پیش از معادله (۲.۹) بحث شد، C_p يك بلور واقعی فقط در دماهای زیاد برابر $3nR$ است. وقتی که T به طرف صفر میل می کند، C_p نیز صفر می شود. در فصول ۱۸ و ۲۰ نشان خواهیم داد که این کیفیت، اثری کوانتومی است و به ناهنجاری ظرفیتهای گرمایی مولکولهای دو اتمی، که در صفحه ۲۰۲ بدان اشاره شد، مربوط است.

مغناطش و قانون کوری

مثال دیگر کاربرد تابع توزیع تعمیم یافتهٔ ماکسول-بولتزمن، به معادلهٔ حالت مغناطیسی يك مادهٔ پارامغناطیسی مربوط می شود (صفحه ۲۱). در مادهٔ پارامغناطیسی، اتمها یا مولکولهای تشکیل دهنده دارای گشتاور دوقطبی مغناطیسی دائمی m هستند. اگر يك میدان مغناطیسی یکنواخت $\mathcal{H} = \mu_0 \mathcal{B}$ (تراویسی مغناطیسی خالص است) بر چنین ماده ای اعمال شود، هر مولکول يك جملهٔ اضافی انرژی پتانسیل $-m\mathcal{B} \cos \theta$ در هاملتونیش خواهد داشت. θ زاویهٔ بین دوقطبی و امتداد میدان است (و m گشتاور دوقطبی است). باید توجه کرد که \mathcal{H} و \mathcal{B} میدانهایی هستند که بر هر يك از مولکولها اثر می کنند و با میدانهای بیرون از ماده، تفاوت دارند.

تابع توزیعی که چگالی احتمال مربوط به يك اندازه حرکت، مکان و جهت معین مولکول را به دست می دهد، عبارت است از

$$f = f_p f_q f_\theta \quad f_\theta = \left(\frac{1}{Z_\theta} \right) \exp \left(- \frac{m\mathcal{B} \cos \theta}{kT} \right)$$

که در آن f_p توزیع اندازه حرکت است و طوری بهنجار شده است که انتگرال f_p روی تمام اندازه حرکتهای برابر يك باشد. f_q تابع توزیع مکان، برای همهٔ مختصات مکانی جز θ ، زاویهٔ جهت دوقطبی مغناطیسی، است (f_q هم به واحد بهنجار شده است). به این ترتیب عامل f_θ احتمال توزیع جهت دوقطبی مغناطیسی را به دست می دهد. محتملترین جهتی که هر دوقطبی می تواند اختیار کند، جهت میدان است ($\theta = 0$) و نامحتملترین وضعیت آن است که برخلاف جهت میدان باشد ($\theta = \pi$). وقتی $kT \gg m\mathcal{B}$ ، تفاوت این دو چندان زیاد نیست. حرکت گرمایی بقدری شدید است که توزیع جهت دوقطبیها تقریباً تصادفی است. وقتی که $kT \ll m\mathcal{B}$ ، اختلاف این دو جهت گیری قابل ملاحظه است. تقریباً تمام دوقطبیها موازی میدان مغناطیسی قرار می گیرند و حرکت گرمایی به اندازه ای نیست که تعداد زیادی از آنها را کج و واژگونه کند.

عامل f_θ را می توان جداگانه بهنجار کرد

$$Z_{\theta} = \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{m\mathcal{B} \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta = \left(\frac{2kT}{m\mathcal{B}}\right) \sinh\left(\frac{m\mathcal{B}}{kT}\right)$$

و آن را جداگانه به کار برد تا مقدار میانگین $m \cos \theta$ ، مؤلفه گشتاور دو قطبی در امتداد میدان مغناطیسی به دست آید. البته حاصلضرب این مقدار میانگین در تعداد دو قطبیهای واحد حجم، برابر است با قطبش مغناطیسی ماده است، که در فصل ۳ تعریف شد. چون مغناطش برابر است با $\mathcal{M} = \mu_0 V \mathcal{P} = V \chi \mathcal{B}$ ، معادله حالت لانژون به دست می آید

$$\mathcal{M} = \frac{\mu_0 N}{Z_{\theta}} \int_0^{\pi} (m \cos \theta) \exp\left(\frac{m\mathcal{B} \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta$$

$$= N m \mu_0 \frac{\left(\frac{2}{x}\right) \cosh x - \left(\frac{2}{x^2}\right) \sinh x}{\left(\frac{2}{x}\right) \sinh x} \quad x = \frac{m\mathcal{B}}{kT}$$

$$= N m \mu_0 \left[\coth\left(\frac{m\mathcal{B}}{kT}\right) - \left(\frac{kT}{m\mathcal{B}}\right) \right]$$

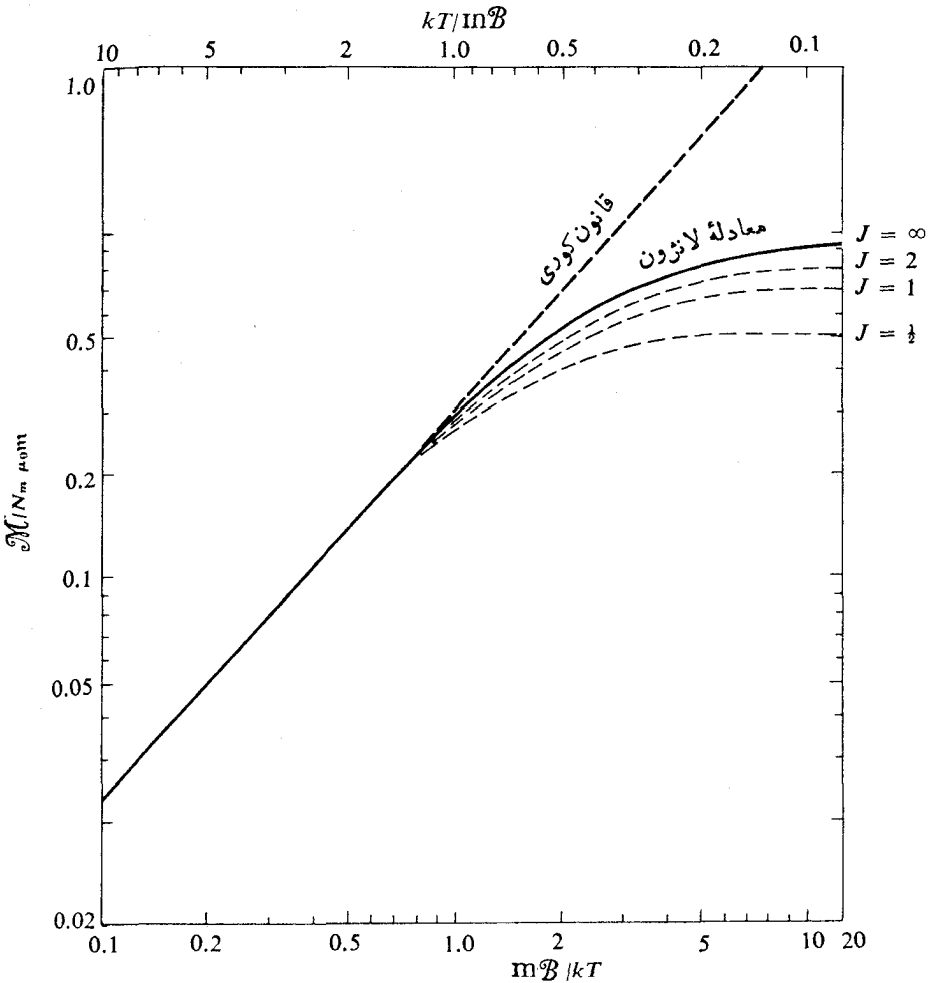
$$\rightarrow \begin{cases} \left(\frac{N \mu_0 m^2 \mathcal{B}}{2kT}\right) & kT \gg m\mathcal{B} \\ N \mu_0 m & kT \ll m\mathcal{B} \end{cases} \quad (21.13)$$

به این ترتیب دیده می شود که در میدانهای ضعیف (یا دماهای زیاد) دو قطبیهای اندکی با میدان همسومی شوند و مغناطش \mathcal{M} متناسب با $\mathcal{H} = \mathcal{B} / \mu_0$ است؛ ولی در میدانهای مغناطیسی قوی (یا در دماهای کم) همه دو قطبیهای با میدان همسو می شوند و مغناطش، به طوری که در شکل ۴.۱۳ نشان داده شده است به مقدار مجانبی خود $N \mu_0 m$ می رسد (یعنی اشباع می شود). گشتاور مغناطیسی یک مولکول اکسیژن تقریباً 3×10^{-23} واحد mks است، پس $m\mathcal{B}$ به ازای $\mathcal{B} = 1 \text{ Wb/m}$ (یا 10000 گائس که میدان نسبتاً شدیدی است) بیش از $[3 \times 10^{-23}]$ نخواهد بود. چون در $T \simeq 2 \text{ K}$ ، $kT = [3 \times 10^{-23}]$ است، پارامتر $x = m\mathcal{B}/kT$ برای \mathcal{O}_2 (به عنوان مثال) در دماهای بیشتر از 30 K و یا \mathcal{B} های کمتر از 1 Wb/m^2 خیلی کوچکتر از واحد خواهد بود. در این قبیل موارد که $x \ll 1$ است، قطبش \mathcal{P} خیلی کمتر از \mathcal{H} است به طوری که \mathcal{H} وارد بر مولکول با \mathcal{H} خارج از ماده تفاوت چندانی ندارد.

بنابراین در بسیاری از دماها و شدتهای میدان، در اجسام پارامغناطیسی مثل O_2 ، x خیلی کوچک است و قانون کوری

$$\mathcal{M} = \frac{nD\mathcal{H}}{T} \quad D = \frac{N_0 \mu_0^2 m^2}{3k} \quad (۲۲.۱۳)$$

تقریب خوبی برای معادله حالت مغناطیسی است. به این ترتیب، نظریه جنبشی نه تنها به قانون کوری [معادله (۸.۳)] و رابطه بین ثابت کوری D و مشخصات مولکولی ماده



شکل ۴۰۱۳ منحنی مغناطش اجسام پارامغناطیسی. منحنی پر معادله لانژون برای دو قطبیه‌های مغناطیسی کلاسیک است و منحنیهای خط چین مربوط به دو قطبیه‌های کوانتیده، به‌ازای مقادیر مختلف عدد کوانتومی اندازه حرکت زاویه‌ای J است.

(مانند m و ثابتهای بنیادی N_0 ، μ_0 ، و k) را به دست داده است بلکه حدودی را هم که فراتر از آن قانون کوری صادق نیست تعیین کرده و معادله حالت را در آن حدود به دست داده است.

به عنوان مثال، در مورد گاز کامل پارامغناطیسی فصل ۷، رابطه دقیقتر برای $T dS$ و فرمول بی درروی (۱۴.۷) عبارت است از

$$T dS = \left[\frac{5}{2} nR - \frac{\chi n D}{\alpha^2} (x^2 \operatorname{csch}^2 x - 1) \right] dT - \frac{nRT}{P} dP + \frac{\chi n D T}{\alpha^2 \mathcal{H}} (x^2 \operatorname{csch}^2 x - 1) d\mathcal{H}$$

و

$$\frac{T^{5/2}}{P} \left[\frac{T}{\alpha \mathcal{H}} \sinh \left(\frac{\alpha \mathcal{H}}{T} \right) \right]^{2D/R\alpha^2} \exp \left[- \frac{\chi D \mathcal{H}}{R\alpha T} \coth \left(\frac{\alpha \mathcal{H}}{T} \right) \right] = \text{const.} \quad (23.13)$$

که در آن $x = \alpha \mathcal{H} / T$ و $\alpha = m \mu_0 / k$. این معادله، به ازای x کوچک به معادله (۱۴.۷) تبدیل می شود.

مدل نظری بالا هنوز تقریبی است. اولاً از کنش متقابل بین آهنربای اتمی و ذرات مجاورش صرف نظر شده است. فرض کردیم که تنها میدان مغناطیسی وارد بر هر آهنربای اتمی، میدان خارجی \mathcal{H}_{ap} است. این فرض در مورد یک گاز پارامغناطیسی، تقریب بدی نیست زیرا فاصله آهنرباهای اتمی در آن به اندازه ای زیاد است که کنش متقابلشان بر یکدیگر اندک است. ولی در مورد جامدهای پارامغناطیس تقریب خوبی نیست. در این مواد، میدان \mathcal{H} ای که بر آهنربای اتمی وارد می آید به سبب قطبش \mathcal{P} بقیه ماده، با میدان خارجی \mathcal{H}_{ap} فرق می کند. در مورد جامداتی که ساختمان بلوری ساده ای دارند جمله تصحیحی $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ap} + (\chi/3)\pi\mathcal{P}$ است. ولی قطبش $\mathcal{P} = (M/\mu_0 V)$ خود متناسب با میدان خارجی \mathcal{H}_{ap} است و ضریب تناسب برابر با پذیرفتاری χ ساده است. بنابراین رابطه میدان وارد بر آهنرباهای اتمی و میدان خارجی به صورت

$$\mathcal{P} = \chi \mathcal{H} = \frac{\chi}{1 - \frac{\chi}{3}\pi\chi} \mathcal{H}_{ap}$$

یا $\mathcal{H} [1 - (\chi/3)\pi\chi] = \mathcal{H}_{ap}$ است. به این ترتیب، پذیرفتاری مغناطیسی اندازه گیری شده χ_{meas} ، که نسبت بین قطبش \mathcal{P} و میدان خارجی \mathcal{H}_{ap} است، برابر می شود با

$$\chi_{\text{meas}} = \left(\frac{\mathcal{P}}{\mathcal{H}_{\text{ap}}} \right) = \frac{\chi}{1 - \frac{4}{3}\pi\chi}$$

که در آن χ برابر با خارج قسمت \mathcal{M} معادله (۲۱.۱۳) بر $V\mu_0\mathcal{H}$ است. این تصحیح برای موادی که چگالی آهنرباهای اتمی در آنها کم است رضایتبخش است، مانند مورد زاج آمونیوم آهن که تا دمای کمتر از یک درجه کلوین پارامغناطیس است. در این مورد $(4/3)\pi\chi$ هیچگاه بزرگتر از واحد نیست. ولی در اجسامی مانند آهن، کنش متقابلی که می‌خواهد آهنرباهای را به موازات همدیگر در آورد، به سبب اثرات کوانتومی افزایش می‌یابد و در نتیجه ضریب χ در مخرج خیلی بیشتر از $(4/3)\pi$ می‌شود. در این صورت χ_{meas} در دماهای کمتر از یک مقدار T_c که به دمای کوری موسوم است، بینهایت می‌شود. در دماهای کمتر از T_c کنش متقابل بین آهنرباهای آنقدر قوی است که همه آنها به موازات هم قرار می‌گیرند، خواه میدان خارجی وجود داشته باشد خواه نه. این اجسام که به حق مواد فرومغناطیسی نامیده می‌شوند، موادی هستند که در دماهای کمتر از دمای کوری می‌توانند به صورت آهنربای دائم درآیند. در بعضی اجسام دیگر، کنش متقابل طوری است که در دماهای کمتر از دمای کوری آهنرباهای دو به دو در خلاف جهت هم قرار می‌گیرند و در نتیجه ماده از نظر مغناطیسی خنثی است. این اجسام را پساد فرومغناطیس می‌نامند. در هر دو حالت، وقتی که دما بالاتر از دمای کوری باشد، ماده پارامغناطیس است. ولی معادله حالت، به جای قانون ساده کوری $\mathcal{M} = (nD\mathcal{H}/T)$ ، باید به صورت $\mathcal{M} = [nD\mathcal{H}/(T - T_c)]$ باشد. معادله (۲۱.۱۳) وقتی که در آن T با $(T - T_c)$ جایگزین شده باشد، تقریب نسبتاً خوبی برای رفتار این مواد در دماهای $T > T_c$ است.

در بعضی موارد دیگر، کنش متقابل مستقیماً بین آهنرباهای اتمی نیست بلکه بین اتم و شبکه بلوری است. این نیروها بسیار کوچکتر از نیروهایی هستند که موجب فرومغناطیس یا پساد فرومغناطیس می‌شوند، و معادله حالت (۲۱.۱۳) یا مشابه کوانتومی آن (۲۶.۱۳) تا دماهای کمتر از ۱ کلوین نیز صادق می‌مانند. نمونه این مواد، تمکهای پارامغناطیسی مانند زاج آمونیوم آهن هستند که برای رسیدن به دماهای خیلی کم، به روش مغناطیس زدایی بی در رو، مورد استفاده قرار می‌گیرند [معادله (۲۹.۸)]. بحث مفصلترین پدیده‌ها را به فصل ۲۵ موكول می‌کنیم تا بتوانیم با استفاده از سازوکاره مكانيك آماری جزئیات مسئله را بررسی کنیم.

نظریه کوانتومی پارامغناطیس

نقص سوم معادلات (۲۱.۱۳)، صرف نظر کردن از اثرات کوانتومی است. الکترونها و نوکلئونها که آهنرباهای اتمی اجسام پارامغناطیس هستند، دارای اندازه‌هرکهای زاویه‌ای

اسپین و مداری اند. این کمیات از نظر اندازه و جهت نسبت به میدان مغناطیسی کوانتیده اند. بزرگی گشتاور مغناطیسی آنها می تواند برابر $m = \sqrt{J(J+1)}m_B$ باشد، که در آن J عدد صحیح و یا نیم صحیح است و m_B برای الکترون که مگنتون بور نامیده می شود برابر است با

$$m_B = \left(\frac{eh}{4\pi m} \right) = 0.927 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$$

در اینجا، مقادیر مجاز مؤلفه m در امتداد میدان مغناطیسی عبارت اند از $m_z = mm_B$ که در آن m ، عدد کوانتومی مغناطیسی، می تواند دارای $2J+1$ مقدار به صورت زیر باشد

$$-J, -J+1, \dots, J-1$$

مانند موارد کلاسیک، انرژی کنش متقابل بین میدان آهنربا برابر است با

$$E_m = -m_z \mathcal{B} = -mm_B \mathcal{B} \quad (24.13)$$

توزیع ماکسول-بولتزمن برای دستگاههای کوانتومی نیز مانند دستگاههای کلاسیک صادق است. بنا بر این ضریب f_θ که احتمال توزیع جهت آهنرباهای اتمی را به دست می داد، اکنون این احتمال را نشان می دهد که مؤلفه m در امتداد \mathcal{H} برابر mm_B باشد

$$f_\theta(m) = \left(\frac{1}{Z_\theta} \right) e^{mm_B \mathcal{B} / kT}$$

که ضریب بهنجارش در آن عبارت است از

$$Z_\theta = \sum_{m=-J}^J e^{mm_B \mathcal{B} / kT} = \sinh \left[\frac{(J + \frac{1}{2}) m_B \mathcal{B}}{kT} \right] / \sinh \left(\frac{m_B \mathcal{B}}{2kT} \right) \quad (25.13)$$

در این صورت، مغناطش برابر است با

$$\mathcal{M} = \mu_0 N \sum_{m=-J}^J mm_B f_\theta(m) = \mu_0 N kT \frac{\partial}{\partial \mathcal{B}} \ln Z_\theta$$

$$= \mu_0 N m_B \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left[\frac{(J + \frac{1}{2}) m_B \mathcal{B}}{kT} \right] - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{m_B \mathcal{B}}{2kT} \right) \right\}$$

$$\rightarrow \left[\frac{\mu_0 N m_B^2 J(J+1) \mathcal{B}}{2kT} \right] \quad (kT \gg J m_B \mathcal{B})$$

$$\rightarrow (\mu_0 J N m_B) \quad (kT \ll \frac{1}{2} m_B \mathcal{B}) \quad (26.13)$$

که باید آن را با معادله (۲۱.۱۳) مقایسه کرد. چنانکه می بینیم، وقتی $J = 1/2$ باشد سطر دوم برابر $(\mu_B N m_B \tanh(m_B \mathcal{B} / 2kT))$ می شود. فرمولهای تقریبی در حالتی که $kT \gg J m_B \mathcal{B}$ باشد (معادله حالت کوری)، در هر دو مورد کلاسیک و کوانتومی یکی اند مشروط بر اینکه گشتاور مغناطیسی $\sqrt{J(J+1)} m_B$ حالت کوانتومی به جای m آهنربای کلاسیک، که می توانند در هر امتدادی قرار گیرند، در نظر گرفته شود. ولی فرمولهای دقیق، به طوری که در شکل ۴.۱۳ دیده می شود، کاملاً یکسان نیستند. منحنیهای خط چین مربوط به مقادیر مختلف عدد کوانتومی اندازه حرکت زاویه ای J هستند. ملاحظه می شود که به ازای مقادیر کوچک J ، مقدار اشباع \mathcal{M} کوچکتر از

$$\mu_0 \sqrt{J(J+1)} m_B = \mu_0 m$$

است. به طوری که در شکل پیدا است، فرمولهای کلاسیک (لانزون) و کوانتومی در گستره وسیعی از مقادیر مغناطش تقریباً با هم برابرند. بحث آنتروپی و خواص ترمودینامیکی دیگر اجسام پارامغناطیسی را تا فصلهای ۱۸ و ۲۵ به تعویق می اندازیم. در این فصول بحثی را که در فصل ۸ شروع شد به پایان خواهیم برد.

پدیده‌های انتقال

در يك گاز نزدیک به تعادل وضع به‌قراری است که در نیمه‌دوم فصل ۸ بحث شد. همه یا بعضی از متغیرهای افزایشی (مانند انرژی داخلی، اندازه حرکت کل، چگالی ذره‌ای کل و غیره) از يك ناحیه به ناحیه دیگر، درجهتی جریان می‌یابند که آن‌روپی را افزایش دهند و دستگاه را به تعادل نزدیکتر سازند. تابع توزیع $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ با گذشت زمان به مقدار تعادل خود $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ نزدیکتر می‌شود و انواع شارهای کل که از تابع f به دست می‌آیند با شارهای \mathbf{J} حاصل از معادلات (۳۲.۸) تا (۳۴.۸) متناظر می‌شوند. به این ترتیب، صورت تقریبی معادله (۶.۱۳) بولتزمن، در نظریه جنبشی همسنگ ترمودینامیک عدم تعادل فصل ۸ است. قاعدتاً باید بتوان ضرایب رسانندگی L_{mn} در معادله (۳۴.۸) را برحسب خواص مولکولی مانند سرعت میانگین، زمان آزاد میانگین و غیره محاسبه کرد. ولی قبلاً از پرداختن به این مطلب، ماهیت جمله برخورد Q در معادله بولتزمن را با جزئیات بیشتری بررسی می‌کنیم.

اثر برخوردها

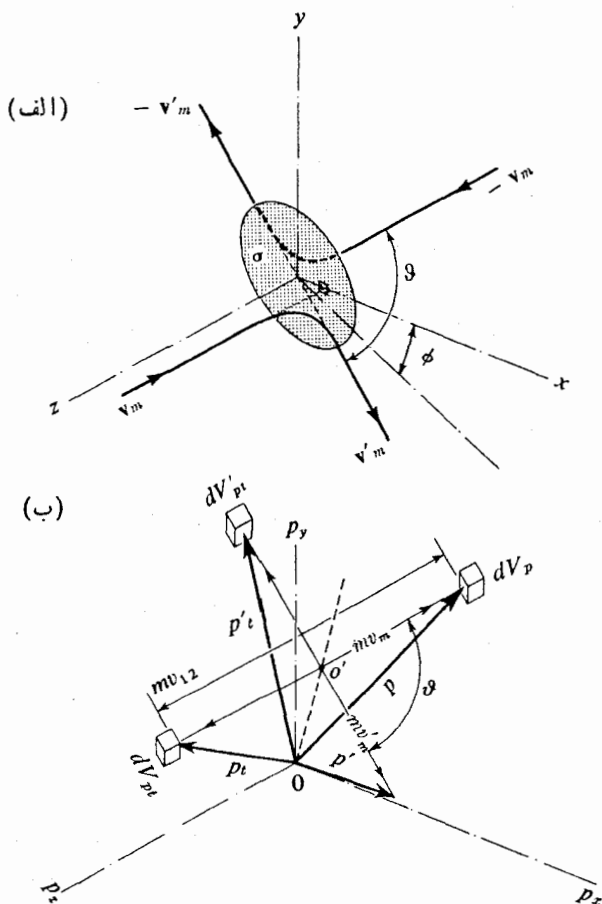
پس از بررسی حالات تعادل که در آنها جمله برخورد Q برابر صفر بود، دوباره به این جمله برمی‌گردیم. در حالات نزدیک به تعادل، مانند مواردی که در نیمه‌دوم فصل ۸ بحث شد، این جمله نقش مهمی دارد. به طوری که قبلاً گفته شد، تابع $Q(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ معادله (۶.۱۳)

افزایش کل چگالی احتمال f را در نقطه \mathbf{p} و \mathbf{r} از فضای فاز در اثر برخورد نشان می‌دهد. بنا براین، مقدار آن باید با تفاضل دو جمله، $Q_+ - Q_-$ ، برابر شود که در آن Q_- آهنگ خروج ذرات از حجم dV_r, dV_p و Q_+ آهنگ ورود آنها به این حجم در اثر برخورد هاست.

چون هر برخوردی بین دو مولکول انجام می‌گیرد، تابع Q باید چگالی دو منطبقه از فضای فاز را به هم مربوط سازد، یکی وضعیت \mathbf{p} و \mathbf{r} مولکول تابنده که جزء حجم dV_r, dV_p را ترک می‌کند یا بدان داخل می‌شود، و دیگری وضعیت \mathbf{p}' و \mathbf{r}' مولکول هدف که مورد اصابت قرار می‌گیرد (البته مکان \mathbf{r} برای هر دو مولکول باید یکی باشد). پس از برخورد، اگر مولکول تابنده حجم dV_r, dV_p را ترک کند، دو مولکول تابنده و هدف با اندازه حرکت‌های \mathbf{p}' و \mathbf{p}'_i در جایی دیگر از فضای اندازه حرکت قرار خواهند گرفت. اگر مولکول تابنده به حجم dV_r, dV_p وارد شود، در این صورت بردارهای \mathbf{p} و \mathbf{p}'_i در جمله Q_+ اندازه حرکت‌های نهایی و \mathbf{p}' و \mathbf{p}'_i اندازه حرکت‌های اولیه قبل از برخورد خواهند بود.

برای مشاهده چگونگی رابطه بین اندازه حرکت‌های $(\mathbf{p}, \mathbf{p}'_i)$ و $(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_i)$ به تعریف سطح مقطع برخورد که در بند پیش از معادله (۱۲.۱۲) داده شد برمی‌گردیم. در آنجا برخورد را به تصادم یک گلوله با هدفی به مساحت σ ، سطح مقطع برخورد، تشبیه کردیم و نتیجه گرفتیم که در یک فاصله dx مولکول تابنده به تعداد $(N/V)\sigma dx$ هدف اصابت می‌کند، که در آن (N/V) تعداد مولکول‌های هدف در واحد حجم است. این مطلب در شکل ۱۰.۱۴ (الف) نمونه شده است که در آن دایره سایه‌دار σ روی مرکز جرم دو مولکول برخوردکننده، در نقطه O ، قرار دارد. در دستگاه مختصاتی که مرکز جرم در آن ساکن باشد، دو مولکول با سرعت‌های مساوی و مختلف‌الجهت \mathbf{v}_m و $-\mathbf{v}_m$ به σ نزدیک می‌شوند. مساحت σ برای سرعت‌ها عمود است و مرکز آن روی امتداد مسیر اولیه مولکول هدف (مولکول شماره ۲) قرار دارد. در این حالت، اگر امتداد مسیر اولیه مولکول تابنده (مولکول شماره ۱)، مساحت هدف را قطع کند، برخورد به وقوع خواهد پیوست و مطابق شکل هر دو مولکول منحرف خواهند شد. اگر برخورد کشان باشد، پس از برخورد اندازه سرعت‌های نهایی \mathbf{v}'_m و $-\mathbf{v}'_m$ (در مختصاتی که نسبت به مرکز جرم ساکن باشد) با اندازه سرعت‌های اولیه \mathbf{v}_m و $-\mathbf{v}_m$ برابر خواهند بود. ولی امتدادهای حرکت در صفحه‌ای که با زاویه φ مشخص شده است به اندازه زاویه θ از امتدادهای اولیه منحرف خواهند شد.

مقادیر دقیق زوایای θ و φ از جزئیات برخورد به دست می‌آیند. اگر برخورد دو مولکول رو در رو باشد، این دو در همان مسیرهای اولیه منعکس می‌شوند و زاویه θ برابر π می‌شود. اگر مسیرها خیلی از هم دور باشند، انحرافی به وجود نمی‌آید. احتمال اینکه این برخورد سرعت \mathbf{v}_m را به بردار \mathbf{v}'_m که جهت آن در داخل زاویه فضایی $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ است تغییر دهد، بستگی به ماهیت نیروی بین دو مولکول و به اینکه امتداد مسیر اولیه مولکول تابنده، هدف را در چه نقطه‌ای ملاقات کند دارد. بررسی شکل نشان



شکل ۱۰۱۴ (الف) مسیر مولکولها در ضمن برخورد در دستگاه مختصاتی که نسبت به مرکز جرم ساکن است. **(ب)** اندازه حرکتهای \mathbf{p} و \mathbf{p}' پیش از برخورد و \mathbf{p}'_t و \mathbf{p}_t پس از برخورد در دستگاه مختصاتی که نسبت به آزمایشگاه ساکن است.

می‌دهد که این احتمال را می‌توان متناسب با جزء سطح $d\sigma$ هدف که در آن امتداد مسیر اولیه مولکول تابنده بسا σ برخورد می‌کند، گرفت. در این صورت، تعداد برخوردها در طول dx از مسیر که به انحراف ϑ و φ می‌انجامند برابر است با

$$\left(\frac{N_t}{V}\right) d\sigma dx = \left(\frac{N_t}{V}\right) dx g(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (10.14)$$

که در آن $g(\vartheta, \varphi)$ به ماهیت نیروی بین مولکولسی بستگی دارد و (N_i/V) تعداد مولکولهای هدف در واحد حجم با اندازه حرکت مورد نظر است. پس از انتگرال گرفتن روی تمام زوایای ممکن انحراف، تعداد برخوردها در مسیر dx با مولکولهای هدف متعلق به گروه مورد نظر، $(N_i \sigma/V) dx$ ، به دست می آید که در بحث پیش از معادله (۱۲.۱۲) نیز به آن اشاره شد.

برای بیان این نتایج در یک دستگاه مختصات ساکن (نسبت به آزمایشگاه)، نخست تعداد برخوردها در طول مسیر dx را به تعداد برخوردها در فاصله زمانی dt تبدیل می کنیم (به این منظور، تعداد برخوردهای واحد طول را در سرعت نسبی مولکولهای برخورد کننده، $v_{\text{rel}} = v_m$ ضرب می کنیم). تبدیل به مختصات p_x, p_y, p_z (که نسبت به آزمایشگاه ساکن است) در شکل ۱۰.۱۴ (ب) نشان داده ایم. مبدأ O نسبت به آزمایشگاه و مبدأ O' نسبت به مرکز جرم ساکن اند. به طوری که در شکل نشان داده شده است، اندازه حرکت اولیه مولکول تابنده در داخل جزء اندازه حرکت dV_p برابر p است، اندازه حرکت نهایی آن p' به ϑ بستگی دارد، و $p'_m = mv'_m$ است. اندازه حرکت اولیه مولکول هدف در جزء اندازه حرکت $dV_{p'}$ برابر p' است. تعداد مولکولهای هدف در واحد حجم، مطابق تعریف چگالی احتمالی f ، برابر $(N_i/V) = N f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) dV_{p'}$ می شود که در آن N تعداد کل مولکولهای دستگاه است. بنا بر این تعداد برخوردها در زمان dt بین مولکول تابنده و مولکولهای هدفی که در جزء $dV_{p'}$ هستند و به انحراف ϑ و φ می انجامند برابر است با

$$d\sigma \left(\frac{N_i}{V} \right) v_{\text{rel}} dt = N v_{\text{rel}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) dV_{p'} d\sigma dt$$

حاصل ضرب این عبارت در $dV_r dV_p$ که احتمال یافتن مولکول تابنده در جزء فضای $dV_r dV_p$ است، تعداد میانگین برخوردها در ثانیه در جزء فضای $dV_r dV_p$ را بین مولکولهای با اندازه حرکت \mathbf{p} و مولکولهای با اندازه حرکت \mathbf{p}' به دست می دهد. پس از انتگرال گرفتن روی $d\sigma$ و روی اندازه حرکتهای مولکولهای هدف خواهیم داشت

$$N dV_r dV_p dt \int d\sigma \int dV_{p'} v_{\text{rel}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) \\ = dV_r dV_p dt Q_-(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad (20.14)$$

که احتمال خروج مولکولها را از جزء $dV_r dV_p$ در زمان dt در اثر برخورد با مولکولهای هدف (صرف نظر از سرعت آنها) نشان می دهد.

عبارت $d\sigma v_{\text{rel}} (N_i/V)$ ، برابر با معکوس زمان آزاد میانگین و یا فراوانی مورد انتظار برخوردهای بین مولکولهای با اندازه حرکت \mathbf{p} و مولکولهای با اندازه حرکت \mathbf{p}' است. بنا بر این عبارت

$$N \int d\sigma \int v_{\sqrt{2}} dV_{p_i} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_i, t)$$

را می‌توان فراوانی انتظاری هر گونه برخوردی دانست که مولکولهای با اندازه حرکت \mathbf{p} تحمل می‌کنند. این کمیت میانگین معکوس زمان آزاد است که می‌توان آنرا به صورت $1/t_c$ نوشت. البته کمیت اخیر تابعی از بزرگی اندازه حرکت مولکولهای تابنده p در جزء dV_r, dV_p است. بنابراین چون چگالی احتمالی مولکولهای تابنده، $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ ، مستقل از ϑ, φ ، و \mathbf{p}_i است و می‌توان آنرا از زیر انتگرال بیرون آورد، خواهیم داشت

$$Q_-(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = N \int d\sigma \int dV_{p_i} v_{\sqrt{2}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_i, t)$$

$$= \left[\frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{t_c(p)} \right] \quad (3.14)$$

به این ترتیب، $Q_-(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ آهنگ خروج ناشی از برخورد مولکولها از جزء dV_r, dV_p را به دست می‌دهد.

در باره $Q_+(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ که فرایند معکوس را می‌سنجد، چه می‌توان گفت؟ در این فرایند، مولکولهایی که ابتدا اندازه حرکتشان برابر \mathbf{p}' است بر حسب تصادف و در اثر برخورد به جزء dV_r, dV_p وارد می‌شوند. در این مورد باید جای \mathbf{p} و \mathbf{p}' در شکل‌های ۱۰۱۴ (الف) و (ب) عوض شوند. مولکول تابنده که نخست اندازه حرکت \mathbf{p}' دارد، پس از برخورد از جزء dV_r, dV_p سرد می‌آورد. مولکول هدف که در ابتدا اندازه حرکت \mathbf{p}_i دارد، در پایان اندازه حرکت \mathbf{p}_i پیدایمی‌کند. چون برخوردهای کشان نسبت به زمان متقارن‌اند، مسیر مولکولهای برخوردکننده در شکل ۱۰۱۴ (الف) همان خواهد بود که هست جز آنکه جهت بردارها معکوس می‌شود. بنابراین معادله (۱۰۱۴) تغییر نمی‌کند و هندسه شکل ۱۰۱۴ (ب) محفوظ می‌ماند. ولی اندازه حرکت‌های اولیه در دستگاه مختصات آزمایشگاه به جای \mathbf{p} و \mathbf{p}_i به صورت \mathbf{p}' و \mathbf{p}'_i هستند. بنا بر این تعداد مولکولها در واحد حجم که باید در فرمول فراوانی برخورد وارد شود، چگالیهای احتمال مربوط به اندازه حرکت‌های پریم‌دار هستند

$$Q_+(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = N \int d\sigma \int dV_{p_i} v_{\sqrt{2}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_i, t) \quad (4.14)$$

که در آن \mathbf{p}' و \mathbf{p}'_i از طریق هندسه شکل ۱۰۱۴ (ب) با \mathbf{p} و ϑ در رابطه زیر

$$d\sigma = g(\vartheta, \varphi) \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta d\varphi$$

ارتباط دارند.

معادله بولتزمن

معادله بولتزمن را به منظور تمرین مجدداً به دست می آوریم. برای این کار تفاضل بین تعداد مولکولهای موجود در جزء dV_r, dV_p در زمانهای t و $t+dt$ (به فرض آنکه جزء حجم همراه ابرمولکولی در فضای فاز حرکت کند) را با تفاضل بین تعداد مولکولهایی که در مدت dt در اثر برخورد به جزء dV_r, dV_p وارد و از آن خارج شده اند، برابر قرار می دهیم

$$N dV_r, dV_p \left[f\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}}{m} dt, \mathbf{p} - dt \text{ grad } \phi, t + dt \right) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \right] \\ = N dV_r, dV_p [Q_+(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) - Q_-(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)] dt$$

یا

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \text{grad}_r f - \text{grad } \phi \cdot \text{grad}_p f \\ = Q_+(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) - Q_-(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

$$= N \int d\sigma \int v_{12} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'', t) dV_{p'} - \frac{1}{t_c(p)} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad (5.14)$$

که در آن معادله (5.13) تضمین می کند که $N dV_r, dV_p$ در زمانهای t و $t+dt$ یکی است. معادله (5.14) صورت متداول معادله بولتزمن برای تابع توزیع $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ برای گازهای تک مؤلفه ای است که برخوردها در آن فقط از نوع کشسان هستند. برای ساده کردن جمله Q_- از معادله (3.14) استفاده شده است. عبارت Q_+ را نمی توان به طریق مشابه ساده کرد. جمله Q_- متناسب با $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ است زیرا مولکولهایی که به بیرون از dV_r, dV_p پراکنده می شوند همگی اندازه حرکت اولیه ی یکسان دارند. انتگرال Q_+ چنین وضعی ندارد. مولکولهایی که به داخل dV_r, dV_p پراکنده می شوند، اندازه حرکتهای اولیه متفاوتی دارند و فراوانی نسبی آنها به تابع پخش $g(\vartheta, \varphi)$ (معادله (1.14)) و سرعتی نسبی v_{12} بستگی دارد. جمله Q_+ ، در واقع، چگالی احتمالی يك اندازه حرکت را با چگالی احتمال اندازه حرکت دیگر مربوط می سازد و به این ترتیب شکل تابع $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ را کنترل می کند.

در حالات تعادل ترمودینامیکی، موازنه «جزء به جزء» گذر از يك اندازه حرکت به اندازه حرکت دیگر در اثر برخورد (بحث آخر فصل ۱۲) برابری $Q_- = Q_+$ را تضمین می کند. بنا بر این توزیع حالات تعادل که به صورت $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ نوشته می شود، در معادله زیر صدق می کند

$$\left(\frac{\mathbf{p}}{m}\right) \cdot \text{grad}_r f_0 = \text{grad}_r \phi \cdot \text{grad}_p f_0$$

که همان معادله (۷.۱۳) برای توزیع ماکسول-بولتزمن است. برای حالات نزدیک به تعادل که دستگاه به کندی و به خودی خود به تعادل میل می‌کند، جمله Q_+ نمی‌تواند تفاوت زیادی با $Q_- = [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)/t_c(p)]$ داشته باشد. چون این جمله تضمین می‌کند که فرس انجام به توزیع تعادل $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ بازمی‌گردد، می‌توان انتظار داشت که در مورد وضعیتهایی که در نیمه آخر فصل ۸ بحث شد، Q_+ تقریباً برابر با $[f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})/t_c]$ شود. به عبارت دیگر، فرض می‌شود که برای وضعیتهای نزدیک به تعادل، معادله بولتزمن صورت تقریبی زیر را دارد

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \text{grad}_r f - \text{grad}_r \phi \cdot \text{grad}_p f$$

$$\simeq \frac{1}{t_c} [f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)] \quad (6.14)$$

که در آن f توزیع تعادل خیلی نزدیک به توزیع عدم تعادل $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ است. این صورتی از معادله بولتزمن است که در فصل بعد مورد استفاده قرار خواهد گرفت. تمام اثرات برخورد، در یک جمله $t_c(p)$ که همان زمان آزاد میانگین مولکولهای با سرعت p/m است ادغام شده‌اند. این محاسبه با استفاده از توزیع تعادل $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ مطابق معادله (۳.۱۴) انجام شده است.

در نزدیکی تعادل، جملات طرف راست معادله (۶.۱۴) نسبت به جملات طرف چپ بزرگ‌اند. آهنگ پراکندگی مولکولها به بیرون از dV_r, dV_p ، $Q_- \simeq (f/t_c)$ ، تقریباً برابر با آهنگ پراکندگی به داخل dV_r, dV_p ، $Q_+ \simeq (f_0/t_c)$ است و در نتیجه تفاوت بین آنها بسیار کوچکتر از هر یک از این جمله‌ها به تنهایی است. در این صورت، تقریب خوبی از معادله (۶.۱۴) در شرایط نزدیک به تعادل عبارت است از

$$f + t_c \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) \simeq f_0 - t_c \left[\left(\frac{\mathbf{p}}{m} \right) \cdot \text{grad}_r f_0 - \text{grad}_r \phi \cdot \text{grad}_p f_0 \right]$$

$$= f_0 - t_c(p) \left[\left(\frac{\mathbf{p}}{m} \right) \cdot \text{grad}_r f_0 + \mathbf{F} \cdot \text{grad}_p f_0 \right] \quad (7.14)$$

جمله داخل کرشه را می‌توان یا بر حسب گرادیان انرژی پتانسیل ϕ و یا مستقیماً بر حسب نیروی \mathbf{F} که بر هر مولکول وارد می‌شود نوشت. در حالت کلی t_c تابعی از مقدار اندازه حرکت p است، اما اغلب آن را ثابت و تقریباً برابر با زمان آزاد میانگین $\tau = \langle m\lambda/p \rangle$ فرض می‌کنیم که از معادله (۱۳.۱۲) به دست می‌آید.

برای نشان دادن نحوه کار با این معادله، گازی را با چگالی یکنواخت، در نظر می‌گیریم که در ابتدا، توزیع اندازه حرکت مولکولهای آن، $f_0(\mathbf{p})$ ، با توزیع ماکسول

(۷.۱۲) متفاوت باشد. ممکن است تعداد ذرات تند در مقایسه با ذرات کند بیش از پیش بینی معادله (۷.۱۲) باشد، یا آنکه ذرات بیشتری در امتداد پرها حرکت کنند تا در امتداد y ها، و یا در عین حال که یکنواختی چگالی حفظ می شود عدم تقارن دیگری در اندازه حرکت وجود داشته باشد. این توزیع f_i ، چون ماکسولی نیست، یک توزیع تعادل شمرده نمی شود. ولی چون فقدان تعادل صرفاً در بخش «مختصات اندازه حرکت» فضای فضا است، توزیع در مدتی برابر با یک زمان بر خورد می تواند به تعادل برسد. به عبارت دیگر، انتظار خواهیم داشت که در زمان بر خورد دوم، هر مولکول جای خود را در یک توزیع ماکسولی باز یابد. مولکولها همگی در یک زمان با هم بر خورد نمی کنند. احتمال اینکه مولکولی بعد از زمان t متحمل بر خورد بعدی شود برابر است با $e^{-t/\tau}$ ، که در آن τ زمان آزاد میانگین بین برخوردهاست [معادلات (۱۷.۱۱) و (۱۳.۱۲)]. به این ترتیب انتظار می رود که توزیع ناهمسانگرد اولیه به صورت تابع نمایی $e^{-t/\tau}$ از f_i به f_0 بگراید (توجه شود که τ با مسافت آزاد میانگین مولکولی λ متناسب است).

ولی اگر f مستقل از \mathbf{r} باشد و هیچ نیروی \mathbf{F} هم وجود نداشته باشد، یک جواب معادله (۷.۱۴) وارد می شود تقریباً برابر زمان $(m\lambda/p)$ باشد. محاسبات تفصیلی معادله (۷.۱۴) که در $t=0$ با مقدار $f_i = f_0$ شروع می شود عبارت است از

$$f = f_0 + (f_i - f_0)e^{-t/\tau} \quad (۸.۱۴)$$

که درست به همان صورتی است که انتظار آن را داشتیم، ولی با این تفاوت که به جای زمان آزاد میانگین $\tau = (m\lambda/p)$ زمان واهلش t_0 در نما قرار گرفته است. در این صورت باید انتظار داشته باشیم که زمان واهلش t_0 که در موارد معدودی که انجام شدنی است، به علاوه آزمونهای غیر مستقیم تجربی (که بعداً شرح داده خواهند شد) نشان می دهند که قرارداد $\tau = (m\lambda/p) = t_0$ تقریب بدی نیست.

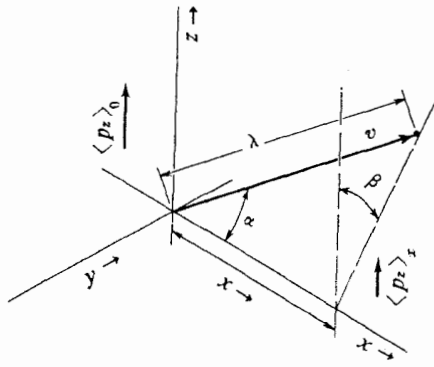
انتقال اندازه حرکت؛ چسبندگی

نتایج کلی بررسیهایمان از اثرات بر خورد را می توان به صورت زیر بیان کرد. در مجموع، هر مولکولی که متحمل بر خوردی می شود تاریخ گذشته خود را فراموش می کند. بعد از هر بر خورد، مجدداً از هر گونه شرایط عدم تعادلی که وجود داشته باشد متأثر می شود تا دوباره در بر خورد بعدی این اثرات را از دست بدهد. به این ترتیب، هر مولکول را می توان منتقل کننده کمیات مختلفی (مانند اندازه حرکت، انرژی، و البته خودش) از یک بر خورد به بر خورد دیگر تصور کرد. به طور متوسط، مولکول در هر بر خورد به وضعیت میانگین مولکولهای موجود در حوالی نقطه بر خورد می رسد. به این ترتیب، مساکول در مسافت آزاد میانگین بعدی، نمونه ای از خواص گاز موجود در حوالی آخرین بر خورد را با خود حمل می کند. اگر گاز در حالت تعادل نباشد، خواص گاز در حوالی

برخورد بعدی ممکن است با نمونه‌ای که مولکول با خود حمل کرده است یکسان نباشد. در برخورد بعدی، مولکول به‌طور متوسط این تفاوت را به‌گاز موجود در همسایگی جدید منتقل می‌کند. به این ترتیب مولکول‌ها در حرکت از برخوردی به برخورد دیگر، خواص گاز موجود در دو نقطه را به هم پیوند می‌زنند و سعی در یکسان‌سازی آنها دارند. هر اندازه که مسافت آزاد میانگین λ بیشتر باشد، این پیوند بلندتر خواهد بود.

برای مثال، فرض شود که گاز دارای یک جریان کلی [سرعت سوق معادله (۳.۱۲)] در امتداد z ($\langle p_z \rangle \neq 0$) است و فرض شود که این جریان از نقطه‌ای به نقطه دیگری تغییر می‌کند (مثلاً $\langle p_z \rangle$ تا بعضی از x است) بدین ترتیب همچنان که در شکل ۲.۱۴ نشان داده شده است، برشی در این گاز به وجود می‌آید. در این صورت همه مولکول‌هایی که بین دو برخورد به سمت راست می‌روند می‌کوشند یک p_z اضافی را انتقال دهند و همه آنها می‌کوشند که به سمت چپ می‌روند منتقل کنند. p_z نقصانی هستند؛ به طوری که هر دو گروه می‌کوشند که p_z متناظر به دو مقدار x را با هم برابر سازند. آهنگ انتقال اندازه حرکت z توسط همه مولکول‌هایی که به طرف راست می‌روند نیرویی را تشکیل می‌دهد که نیروی چسبندگی نامیده می‌شود. این نیرو می‌کوشد تا آهنگ برش گاز را کم کند.

از نقطه نظر ماکروسکوپی، بر هر سطح از هر جزء حجم $dx dy dz$ شاره، نیروی تنشی وارد می‌شود که از بقیه شاره به آن منتقل شده است. مؤلفه‌های عمودی این نیروها با فشار P متناسب اند. مثلاً F_{xx} یا مؤلفه x نیروی F_x که بوجه سمت راست $dy dz$ عمود بر محور x ها وارد می‌شود، مادام که شاره در حال سکون است برابر است با $-P dy dz$ (علامت منها نشان می‌دهد که جهت نیرو به سمت داخل جزء حجم است). ولی اگر قسمتی از شاره نسبت به بقیه آن در حرکت باشد، نیروهای تنشی F_x ، F_y ، F_z ممکن است بر سطوح جزئی متناظر خود عمود نباشند. در حالت کلی نه مؤلفه تنش از طریق معادلات زیر با سه مؤلفه سرعت میانگین شاره مربوط می‌شوند



شکل ۲.۱۴ انتقال اندازه حرکت $\langle p_z \rangle$ از یک نقطه به نقطه دیگر.

$$F_{xx} = -P + \left(\lambda - \frac{2}{3}\eta\right) \operatorname{div} \mathbf{u} + 2\eta \left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right) \quad \text{و غیره}$$

$$F_{xy} = F_{yx} = \eta \left[\left(\frac{\partial u_x}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial u_y}{\partial x}\right) \right] \quad \text{و غیره}$$

که در آن λ ضریب اصطکاک تراکمی و η ضریب چسبندگی است که مقدار آن را برای یک گاز بزودی برحسب ساختار ریز گاز محاسبه خواهیم کرد.

بخصوص اگر قسمتی از شاره بر روی قسمت مجاورش بلغزد، همان طور که اگر سرعت میانگین شاره $\mathbf{u} = \langle \mathbf{v} \rangle$ تماماً در امتداد z و u_x تابعی از x باشد چنین است، تنش برشی F_{xz} برابر $\eta(\partial u_x / \partial x)$ خواهد شد که در آن ضریب چسبندگی است. جریان برشی در معرض مقابله است، زیرا سرگردانیهای مولکولسی می کوشند تا حرکت را یکنواخت سازند، قسمتهای تند را کندتر و قسمتهای کند را تندتر کنند.

برای بر آورد این اثر لازم است که تعداد میانگین مولکولهایی که در هر ثانیه صفحه yz را در امتداد مثبت x ها قطع می کنند محاسبه کنیم و سپس فاصله میانگینی را که قبل از برخورد بعدی در امتداد x ها می پیمایند به دست آوریم. تعداد مولکولهایی که در واحد حجم فضای مکان دارای بردار اندازه حرکتی در جزء $dV_p = p^x dp d\beta \sin \alpha d\alpha$ (شکل ۲۰۱۴) هستند برابر است با $(N/V)f(\mathbf{p}) dV_p$ ، که در آن چگالی (N/V) مولکولها در فضای مکان یکنواخت فرض شده است و در نتیجه f فقط به \mathbf{p} بستگی دارد. تعداد مولکولهایی که از مساحت واحد سطح yz عمود بر محور x ها در هر ثانیه عبور می کنند عبارت است از

(جریان عبوری از صفحه yz به طرف راست)

$$\begin{aligned} &= \frac{N}{V} \int_0^\infty p^x dp \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^{\pi/2} \sin \alpha d\alpha f(\mathbf{p}) \frac{p}{m} \cos \alpha \\ &= \frac{N}{V} \left\langle \frac{p}{m} \right\rangle \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^{\pi/2} \cos \alpha \sin \alpha d\alpha = \frac{N}{4V} \langle v \rangle \quad (9.14) \end{aligned}$$

که در آن نسبت به α فقط در امتدادهای مثبت $[\alpha < (\pi/2)]$ انتگرال گرفته شده است. اگر f تفاوت چندانی بسا توزیع ماکسول نداشته باشد، سرعت میانگین $\langle v \rangle$ از معادله (۱۰۰۱۲) به دست می آید. به این ترتیب جریان میانگین از صفحه yz به سمت راست برابر یک چهارم سرعت میانگین $\langle v \rangle$ می شود. همین تعداد از مولکولها هم از صفحه yz به سمت چپ حرکت می کنند. بنابراین سرعت سوق در امتداد x برابر صفر است. مولکولهایی که به طرف راست حرکت می کنند بین دو برخورد متوالی به طور متوسط فاصله λ را می پیمایند. در نتیجه، تغییر میانگین مختصه x از یک برخورد تا برخورد بعدی عبارت است از

$$\frac{N}{V} \int_0^\infty p^x dp \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^{\pi/2} \sin \alpha d\alpha f(\mathbf{p}) \frac{p}{m} \cos \alpha \left[\frac{(\lambda \cos \alpha)}{\left(\frac{N}{4V}\right)\langle v \rangle} \right]$$

$$= \frac{4\lambda}{\langle v \rangle} \frac{\langle p/m \rangle}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^{\pi/2} \cos^x \alpha \sin \alpha d\alpha = \frac{2}{3} \lambda$$

که برابر دوسوم مسافت آزاد میانگین λ است. بنابراین هر یک از مولکولها اندازه حرکت متوسط z را از ناحیه $x=0$ تا ناحیه $x=(2\lambda/3)$ منتقل می کنند، و اگر $\langle p_z \rangle$ تابعی از x باشد، آهنگ کلی انتقال این اختلاف در امتداد مثبت x ها برابر است با

$$\left(\frac{N}{4V}\right)\langle v \rangle \frac{2}{3} \lambda \frac{\partial}{\partial x} \langle p_z \rangle = \left(\frac{mN\lambda\langle v \rangle}{6V}\right) \frac{\partial}{\partial x} \langle v_z \rangle$$

اختلاف مشابهی نیز توسط مولکولهایی که به چپ می روند به طرف چپ منتقل می شود، با این تفاوت که علامت مخالف دارد. بنابراین، دو اثر با هم جمع می شوند.

این آهنگ انتقال اندازه حرکت همان نیروی چسبندگی است که می کوشد از آهنگ برش بکاهد و خود متناسب با آهنگ برش گاز $[\partial \langle v_z \rangle / \partial x]$ است. ثابت تناسب

$$\eta = \frac{mN\lambda}{4V} \langle v \rangle = \frac{\langle p \rangle}{3\sigma_0} \simeq \frac{N}{V} \tau kT \quad (10.14)$$

ضریب چسبندگی گاز است. به طوری که قبلا تذکر داده شد، این ضریب با حاصلضرب مسافت آزاد میانگین λ ، چگالی مولکولی (N/V) و سرعت میانگین مولکولی

$$\langle v \rangle = \sqrt{\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)}$$

متناسب است. چون مسافت آزاد میانگین با چگالی مولکولی تناسب معکوس دارد، ملاحظه می شود که ضریب چسبندگی (دستکم در حد تقریب این محاسبات) مستقل از چگالی مولکولی، و فقط با مقدار اندازه حرکت میانگین، $\langle p \rangle$ ، و عکس سطح مقطع برخورد مولکولها σ_0 متناسب خواهد بود. با کاهش چگالی گاز تعداد برخوردها کم می شود. ولی فاصله متوسط $(2\lambda/3)$ که در طول آن مولکول اضافه (یا نقصان) اندازه حرکت را بین برخوردها منتقل می کند افزایش می یابد، و این دو اثر یکدیگر را کاملا خنثی می کنند.

معادله بولتزمن راه دقیقتری برای به دست آوردن این ضریب می دهد. عبارت η که از معادله (۷.۱۴) به دست آمد، با آنچه از معادله (۱۰.۱۴) نتیجه می شود به اندازه ضریب (τ/t_e) اختلاف دارد، و این اختلاف ناشی از تفاوت در عمل میانگین گرفتن است. اگر جزئیات تغییر t_e بر حسب p در نظر گرفته شود، استنتاج از معادله بولتزمن بسیار دقیقتر از

استنتاج کم و بیش اقناعی بالاست. ولی به جای آنکه مجدداً محاسبات چسبندگی را تکرار کنیم (که به صورت مسئله‌ای خواسته شده است)، قدرت معادله بولتزمن را در دیگر مسائل مربوط به انتقال نمایش خواهیم داد.

رسانایی الکتریکی در گازها

فرض می‌کنیم که تعداد N مولکول از یک نوع گاز در اختیار داریم که N_i مولکول آن یونیده است (N_i نسبت به N یا تعداد کل مولکولها، کوچک است) و نیز فرض می‌کنیم که گاز در ابتدا در دمای T در تعادل است. در زمان $t = 0$ میدان الکتریکی یکنواخت \mathcal{E} را در جهت مثبت x ها برای این گاز اعمال می‌کنیم. در این صورت، بر هر یک از یونها در جهت x ها نیروی $e\mathcal{E}$ وارد می‌شود، که در آن e بار هر یک از یونهاست. بر حرکت تصادفی یونها در فاصله بین برخوردها اکنون «حرکت سوقی» نیز در امتداد x ها افزوده می‌شود. چنین وضعیتی یک حالت تعادل نیست، زیرا سرعت سوقی یونها گاز را گرم خواهد کرد. ولی اگر N_i/N کوچک باشد و نیز اگر \mathcal{E} به اندازه کافی ضعیف باشد، این گرم شدن به کندی انجام خواهد گرفت و در معادله (۷.۱۴) می‌توان از جمله $\partial f / \partial t$ در مقایسه با جملات دیگر صرف نظر کرد.

چون توزیع یونها در فضا در ابتدا یکنواخت است و چون حرکت سوقی یونها نیز کند است، می‌توان فرض کرد که f کم و بیش مستقل از \mathbf{r} است. بنا بر این معادله (۷.۱۴) برای یونها به صورت زیر درمی‌آید

$$\begin{aligned} f &\simeq f_0 - t_e \mathbf{F} \cdot \text{grad}_p f_0 = f_0 - et_e \mathcal{E} \left(\frac{\partial f_0}{\partial p_x} \right) \\ &\simeq \left[1 + et_e \left(\frac{\mathcal{E}}{mkT} \right) p_x \right] f_0 \end{aligned} \quad (11.14)$$

که در آن f_0 توزیع ماکسول برای مولکولهای خنثی است

$$f_0 = \left[\frac{1}{(\sqrt{\pi} mkT)^{3/2}} \right] \exp \left(\frac{-p_x^2 - p_y^2 - p_z^2}{2mkT} \right)$$

اگر جمله دوم داخل قلاب در معادله (۱۱.۱۴) نسبت به جمله اول (که یک است) در گستره‌ای از مقادیر p_x که در آنها f_0 مقدار قابل ملاحظه‌ای دارد کوچک باشد، تابع f تقریب خوبی برای توزیع صحیح اندازه حرکت یونها خواهد بود. اگر فرض کنیم که $t_e \tau = \langle m\lambda / p \rangle$ و λ همان مسافت آزاد میانگین مولکول [معادله (۱۱.۱۴)] باشد، جمله $(et_e \mathcal{E} p_x / mkT)$ را می‌توان به صورت $(e\lambda \mathcal{E} / kT) (p_x \langle 1/p \rangle)$ نوشت. عبارت $e\lambda \mathcal{E}$ انرژی است که یون در سقوطی برابر با یک مسافت آزاد میانگین در جهت \mathcal{E} به دست می‌آورد (در صورتی که یون یک بار یونیده باشد، مقدار عددی این انرژی بر حسب

الکترون ولت برابر $\lambda \mathcal{E}$ است). عبارت kT بر حسب الکترون ولت برابر $T/7500$ است. بنا بر این، برای گازی مانند O_2 در شرایط متعارفی که در آن $\lambda \approx 10^{-7} \text{ m}$ [بحث بعد از معادله (۱۰.۱۲)] و $T \approx 3000$ است، داریم $e\lambda \mathcal{E}/kT \approx \mathcal{E}/40000$ که در آن \mathcal{E} بر حسب ولت بر متر است. بنا بر این اگر \mathcal{E} در حدود 40000 ولت بر متر باشد، جمله دوم در معادله (۱۱.۱۴) با جمله اول برابر نخواهد شد، مگر آنکه p_x ده برابر اندازه حرکت میانگین $\langle p \rangle$ شود که در این صورت عامل نمایی f در حدود e^{-5} خواهد بود. بنا بر این، در گستره وسیعی از مقادیر T و \mathcal{E} ، یا f بسیار ناچیز است و یا آنکه جمله دوم داخل کروشه معادله (۱۱.۱۴) در مقایسه با جمله اول کوچک می‌شود.

آنچه معادله (۱۱.۱۴) نشان می‌دهد این است که توزیع اندازه حرکت یونها در حضور میدان الکتریکی کمی ناهمسانگرد است، تعداد یونهایی که در جهت میدان (p_x مثبت) حرکت می‌کنند اندکی بیش از آنهایی است که در جهت مخالف (p_x منفی) حرکت می‌کنند. بر ایند سرعت سوق یونها در جهت x عبارات است از

$$V_x = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{p_x}{m}\right) f dV_p \approx \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{p_x}{m} + \frac{et_c \mathcal{E}}{mkT} \frac{p_x}{2m}\right) f_0(\mathbf{p}) dV_p$$

$$\approx \frac{et_c \mathcal{E}}{m} \approx \frac{e\tau \mathcal{E}}{m} = \lambda e \mathcal{E} \left(\frac{2}{\pi mkT}\right)^{1/2} \approx \frac{\lambda e \mathcal{E}}{m \langle v \rangle} = \Omega \mathcal{E} \quad (12.14)$$

که در آن از این خصوصیات توزیع ماکسول f که $\langle p_x \rangle = 0$ و $\langle p_x^2/2m \rangle = (1/2)kT$ است استفاده شده است، و همچنین برای زمان آزاد میانگین τ معادله (۱۳.۱۲) به کار رفته است.

همان‌طور که می‌بینیم، سرعت سوق یونها \mathbf{V} با شدت میدان الکتریکی متناسب است، چنان‌که گویی یونها در شاره‌ای چسبنده حرکت می‌کنند. ضریب تناسب

$$\Omega \approx \frac{et_c}{m} \approx \frac{\lambda e}{m} \langle v \rangle$$

قابلیت تحرك یون نامیده می‌شود. چگالی جریانی $\mathbf{I} = (N_i e \mathbf{V}/V)$ (بر حسب آمپر بر متر مربع) عبارت است از

$$\mathbf{I} \approx \left(\frac{N_i \lambda e^2}{V}\right) \left(\frac{2}{\pi mkT}\right)^{1/2} \mathcal{E} \quad (13.14)$$

که با ضریب رسانایی $N_i e \Omega / V = N_i e^2 t_c / m V$ از قانون اهم پیروی می‌کند.

سرعت سوق

جالب توجه است که سرعت سوق، و در نتیجه چگالی جریانی، با زمان آزاد میانگین بین

برخوردها متناسب است و بنابراین با ریشهٔ دوم دمای T نسبت عکس دارد. با افزایش T ، سرعت تصادفی $\langle v \rangle$ یونها (و مولکولهای خنثی) افزایش می‌یابد ولی سرعت سوق یونها کم می‌شود. این فرایند را می‌توان با تجسم پرواز یک یون از یک برخورد به برخورد دیگر فهمید. پس از هر برخورد، جهت حرکت تصادفی است و در آغاز جهت \mathcal{J} ارجحیتی برایش ندارد. ولی در مدت پرواز آزاد میدان الکتریکی بر آن اثر می‌کند و حرکت آن را هر چه بیشتر به طرف جهت مثبت x ها منحرف می‌کند (که مسیر آن بخشی از یک سهمی است)، و به این ترتیب بر مؤلفهٔ سرعت آن در جهت مثبت x هر چه بیشتر افزوده می‌شود. این فزونی حرکت در جهت x مثبت، در برخورد بعدی کاملاً از بین می‌رود (به طور متوسط) و مولکول در یک مسیر سهمی دیگر شروع به حرکت می‌کند. اگر زمان آزاد میانگین طولانی باشد، مولکول فرصت آن را دارد که به مقدار قابل ملاحظه‌ای بر v_x بیفزاید. در صورتی که τ کوتاه باشد، مولکول پیش از برخورد بعدی مجال کافی برای متأثر شدن از میدان پیدا نمی‌کند. به این ترتیب هر اندازه دما بیشتر باشد، سرعت تصادفی $\langle v \rangle$ بیشتر، زمان آزاد میانگین τ کوتاه‌تر، و سرعت سوق و چگالی جریان کوچکتر است. البته این امر با اندازه‌گیریهای رسانایی گازها مطابقت دارد.

در اغلب گازهای یونیده، علاوه بر یونهای مثبت، الکترونهای آزاد نیز وجود دارند. این الکترونها نیز دارای سرعت سوق، قابلیت تحرک، و چگالی جریان هستند که از معادلات (۱۲.۱۴) و (۱۳.۱۴) به دست می‌آیند، جز آنکه برای آنها علامت بار e منفی، مقدار λ متفاوت، و مقدار جرم m بسیار کوچکتر است. به این ترتیب سرعت سوق الکترونها در خلاف جهت سرعت سوق یونهاست، ولی چون بار e منفی است چگالی جریان همان جهت چگالی جریان یونها را دارد. چون مسافت آزاد میانگین الکترونها تقریباً دو تا چهار برابر یونهاست و جرم الکترون هم چندین هزار مرتبه کوچکتر است، قابلیت تحرک الکترونها ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ مرتبه بیش از قابلیت تحرک یونهای مثبت است و بنا بر این قسمت اعظم جریان را در یک گاز یونیده الکترونها منتقل می‌کنند.

پخش

یکی دیگر از وضعیتهای عدم تعادل حالتی است که انواع گوناگون مولکولها از طریق پخش با هم مخلوط می‌شوند. برای ساده کردن مسئله، فرض کنیم که تعداد معدودی N_p مولکول «نشاندار» رادیواکتیو در گازی که متشکل از N مولکول غیر رادیواکتیو از همان نوع است موجود باشد. فرض کنیم که در لحظه $t = 0$ توزیع مولکولهای نشاندار در فضا یکنواخت نیست (هر چند که چگالی مخلوط یکنواخت است). به این ترتیب توزیع مولکولهای نشاندار تابع \mathcal{F} است و باید «تقریب صفرم» را چنین نوشت

$$f_0 = f_r(\mathbf{r}) \cdot f_p(\mathbf{p}) \quad f_p = \frac{e^{-p^2/2mkT}}{(2\pi mkT)^{3/2}} \iiint f_r dV_r = 1 \quad (14.14)$$

تابع توزیع f برای مولکولهای پخش شونده بر حسب زمان تغییر خواهد کرد. ولی چنانکه

خواهیم دید، آهنگ پخش به قدری کند است که جمله $\partial f / \partial t$ در معادله (۱۰۱۴) نسبت به جمله‌های دیگر صرف نظر کردنی است.

در فرایند پخش، نیروی \mathbf{F} وجود ندارد، ولی f_0 به \mathbf{r} بستگی دارد به طوری که جواب تقریبی معادله (۷۰۱۴) عبارت است از

$$f \simeq f_0 - t_c \left(\frac{\mathbf{p}}{m} \right) \cdot \text{grad}_r f_0 = \left[f_r - \left(\frac{t_c}{m} \right) \mathbf{p} \cdot \text{grad}_r f_r \right] f_p \quad (۱۵۰۱۴)$$

که در آن بردار $\text{grad}_r f_r$ در جهت افزایش چگالی مولکولهای نشاندار است. این بار نیز در توزیع اندازه حرکت ناهمسانگردی دیده می‌شود. ولی در این مورد فزونی در خلاف جهت $\text{grad}_r f_r$ است. گرایش مولکولهای نشاندار این است که از چگالترین ناحیه دور شوند. چگالی احتمال مشروط اینکه مولکولی اگر در نقطه \mathbf{r} است دارای اندازه حرکت \mathbf{p} باشد، برابر است با [معادله (۲۰۱۱)]

$$\left(\frac{f}{f_r} \right) \simeq \left[1 - \left(\frac{t_c}{m} \right) \mathbf{p} \cdot \mathbf{g} \right] f_p \quad \mathbf{g} = \left(\frac{1}{f_r} \right) \text{grad}_r f_r$$

از این رابطه می‌توان میانگین سرعت سوق مولکولهای نشاندار را که در نقطه \mathbf{r} هستند حساب کرد (برای سهولت، محور x در جهت \mathbf{g} اختیار می‌شود):

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &\simeq \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\mathbf{p}}{m} \right) \left[1 - \left(\frac{t_c}{m} \right) p_x g \right] f_p dV_p \\ &= - \frac{1}{2} \left(\frac{t_c}{m} \right) \mathbf{g} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{p_x^2}{2m} \right) f_p dV_p \simeq - \left(\frac{t_c kT}{m} \right) \mathbf{g} \\ &\simeq - \lambda \left(\frac{\gamma kT}{\pi m} \right)^{1/2} \mathbf{g} \simeq - \frac{1}{\gamma} \lambda \langle v \rangle \left(\frac{1}{f_r} \right) \text{grad}_r f_r \end{aligned}$$

چنانکه می‌بینیم، در این مورد با افزایش T سرعت سوق هم زیاد می‌شود. چگالی ρ_i مولکولهای نشاندار در \mathbf{r} برابر $N_i f_r$ مولکول در واحد حجم است. بنا بر این شار \mathbf{J} مولکولهای نشاندار در \mathbf{r} ، یعنی جریان کسل پخش در نتیجه توزیع نایکناخت این ذرات، عبارت است از

$$\mathbf{J} = N_i f_r \mathbf{V} \simeq - D \text{grad}_r \rho_i \quad D = \frac{t_c kT}{m} \simeq \lambda \left(\frac{\gamma kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (۱۶۰۱۴)$$

که در آن D ثابت پخش مولکولهای نشاندار است. گرادبان چگالی مولکولهای نشاندار موجب جریان کلی ذرات از ناحیه با چگالی زیاد به نواحی دیگر می‌شود و اندازه این

جریان با ثابت پخش D متناسب است. به طوری که از معادله (۱۲.۱۴) دیده می شود، میان D و قابلیت تحرك Ω همان مولکول وقتی که یونیده است و در میدان الکتریکی قرار دارد، رابطه ساده ای وجود دارد

$$D = \left(\frac{kT}{e} \right) \Omega \quad (17.14)$$

که دقیقتر از تقریب ما برای γ است. مشاهدات تجربی این رابطه ساده بین ثابت پخش، قابلیت تحرك، و دما را تأیید می کند.

به این ترتیب، با اندازه گیری خصوصیات پخش در یک گاز می توانیم رسانایی الکتریکی را پیش بینی کنیم و بالعکس. معادله (۱۶.۱۴) معادله بنیادی ناظر بر پخش است. چون معادله پیوستگی را به آن بیفزاییم، معادله زیر که معادله پخش نامیده می شود به دست می آید

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J} \simeq D \nabla^2 \rho_i \quad (18.14)$$

چندین مسئله دیگر مربوط به انتقال: مانند جریان گرما و چسبندگی، وجود دارند که آنها را می توان با استفاده از معادله بولتزمن حل کرد. این مطالب به صورت مسائلی در پایان کتاب داده شده اند.

پتانسیل شیمیایی

هنوز بین پارامترهای آنتروپی F_{ii} و شار \mathbf{J}_{ii} کمیات افزایشی X_{ii} ، که در نیمه دوم فصل ۸ بحث شد، و معادله بولتزمن این فصل، رابطه ای برقرار نشده است. این ارتباط از طریق پتانسیل شیمیایی μ معادلات (۵.۶)، (۹.۶)، و (۸.۱۵) برقرار می شود که نقش بسیار مهمی در بحث بعدی ما ایفا می کنند. برای نشان دادن رابطه میان پتانسیل شیمیایی و توزیع ماکسول-بولتزمن، این توزیع را بر حسب تابع چگالی ذره ای $\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ می نویسیم

$$\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{NB}{(\gamma \pi m k T)^{3/2}} \exp \left[-\frac{(p^2 / \gamma m) + \phi(\mathbf{r})}{kT} \right] \quad (19.14)$$

که در آن

$$\int \dots \int \rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dV_r dV_p = N$$

است. در شرایط تعادل کامل، چگالی ذرات در فضای مکان به صورت $\rho(\mathbf{r}) = NBe^{-\phi/kT}$ است. وقتی $\phi = 0$ باشد، داریم $\rho(\mathbf{r}) = (N/V)$ که در آن V حجم اشغال شده توسط N مولکول است. در این صورت، انتگرال حاصلضرب ρ_0 و انرژی مولکول در \mathbf{r} و \mathbf{p} ، روی تمام فضای فازی که توسط مولکولها اشغال شده، انرژی کسَل گاز، U ، است. انتگرال حاصلضرب $\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ و $\mathbf{v} = (\mathbf{p}/m)$ با شار ذرات $\mathbf{J}_n = \rho(\mathbf{r})\langle \mathbf{v} \rangle$ برابر می‌شود که در آن $\langle \mathbf{v} \rangle$ سرعت سوق است.

عبارت ρ_0 را به‌طور کاملاً صوری به‌شرح زیر ساده می‌کنیم

$$\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \exp \left[\frac{\mu - (p^2/2m)}{kT} \right]$$

که در آن

$$\mu + \phi = kT \ln \left[\frac{NB}{(\sqrt{\pi}mkT)^{3/2}} \right] \quad (20.14)$$

است. برای پی‌بردن به‌سبب این کار و بخصوص به‌اینکه چرا علامت μ را به‌کار می‌بریم، انتگرال U را، با استفاده از اینکه $kT \ln \rho_0 = [\mu - (p^2/2m)]$ ، دستکاری می‌کنیم

$$\begin{aligned} U &= \int \dots \int \left(\frac{p^2}{2m} + \phi \right) \rho_0 dV_r dV_p \\ &= \int \dots \int \rho_0 \left[-kT \ln \left(\frac{\rho_0}{e} \right) - kT + (\mu + \phi) \right] dV_r dV_p \\ &= \left\{ -kT \int \dots \int \rho_0 \ln \left(\frac{\rho_0}{e} \right) dV_r dV_p - NkT + N(\mu + \phi) \right\} \end{aligned}$$

که در آن e پایهٔ لگاریتم طبیعی ($\ln e = 1$) است. این معادله کم و بیش شبیه معادلهٔ اوپلر (۸.۶) است، زیرا داریم $NkT = PV$. اگر رابطهٔ

$$s(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = -k\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \ln \left[\frac{\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{e} \right] \quad (21.14)$$

را به‌عنوان چگالی آنتروپی در فضای فاز در نقطهٔ \mathbf{r}, \mathbf{p} تعریف کنیم، می‌توانیم بنویسیم

$$U = ST - PV + N\langle \mu + \phi \rangle \quad (22.14)$$

که در آن S انتگرال $s(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ روی تمام نواحی اشغال شدهٔ فضای فاز است. به‌این ترتیب

علامت μ که در عبارت $\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ معادله (۲۰.۱۴) به کار برده شد برابر پتانسیل شیمیایی به ازای هر مولکول می شود که باید انرژی پتانسیل مکانیکی ϕ را به آن افزود تا پتانسیل ترمودینامیکی مولکول، $(\mu + \phi)$ ، در \mathbf{r} و \mathbf{p} به دست آید.

اگر دستگاه کاملا در تعادل نباشد، می توان $\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ را به صورت معادله (۲۰.۱۴) نگاه داشت، و فقط در این صورت ممکن است که μ و T توابعی از مکان باشد. بنا بر این، پتانسیل شیمیایی $\mu(\mathbf{r})$ برای یک مولکول در نقطه \mathbf{r} از فضای مکان با چگالی ذرات $\rho(\mathbf{r}) = NBe^{-\phi/kT}$ در فضای مکان از طریق معادله زیر مربوط است

$$\mu(\mathbf{r}) = kT \ln \left[\frac{\rho(\mathbf{r})}{(\frac{2\pi mkT}{h^2})^{3/2}} \right] \quad (23.14)$$

به این ترتیب، پارامتر μ را می توان به عنوان بخشی از انرژی پتانسیل مولکول در نتیجه حرکت گرمایی مولکولهای مجاورش شمرد. اگر $\rho(\mathbf{r})$ زیاد شود، μ هم افزایش می یابد. تابع μ با افزایش T نیز زیاد می شود.

در بازگشت به معادله بولتزمن (۷.۱۴)، آن را در N ضرب می کنیم تا تقریب اول $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ که همان چگالی ذرات در فضای فاز در حالت عدم تعادل است، به دست آید (فرض می شود که $\partial \rho_0 / \partial t$ صفر است)

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &\simeq \rho_0 - t_c \left\{ \left(\frac{\mathbf{p}}{m} \right) \cdot \text{grad}_r \rho_0 - \text{grad}_r \phi \cdot \text{grad}_p \rho_0 \right\} \\ &= \rho_0 + t_c \frac{\mathbf{p}}{mk} \cdot \left\{ \frac{p^x}{m} \text{grad}_r \left(\frac{1}{T} \right) - \text{grad}_r \left(\frac{\mu}{T} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{T} \text{grad}_r \phi \right\} \rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \\ &= \rho_0 + t_c \frac{\mathbf{p}}{mk} \cdot \left\{ \left(\frac{p^x}{m} + \phi \right) \text{grad}_r \left(\frac{1}{T} \right) - \text{grad}_r \left(\frac{\mu + \phi}{T} \right) \right\} \rho_0 \end{aligned} \quad (24.14)$$

شار انرژی و شار ذره ای را در \mathbf{r} به صورت زیر تعریف می کنیم [معادله (۱۲.۱۴)]

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_u &= \int \dots \int \left(\frac{p^x}{m} + \phi \right) \left(\frac{\mathbf{p}}{m} \right) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dV_p \\ \mathbf{J}_n &= \int \dots \int \left(\frac{\mathbf{p}}{m} \right) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dV_p \end{aligned} \quad (25.14)$$

که در آن مولکولهای گاز، ذرات نقطه ای فرض شده اند، زیرا فقط انرژی پتانسیل و انرژی

جنبشی انتقالی در جمله $[(p^2/2m) + \phi]$ در انتگرال \mathbf{J}_u وارد شده‌اند. با ضرب کردن معادله (۲۴.۱۴) در $(\mathbf{p}/m)[(p^2/2m) + \phi]$ و انتگرال گیری آن، \mathbf{J}_u به دست می آید. با ضرب همین معادله در (\mathbf{p}/m) و انتگرال گیری آن، \mathbf{J}_n حاصل می شود

$$\mathbf{J}_u = L_{uu} \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{un} \text{grad} \left(\frac{\mu + \phi}{T} \right) \quad (26.14)$$

$$\mathbf{J}_n = L_{nu} \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{nn} \text{grad} \left(\frac{\mu + \phi}{T} \right)$$

که در آن

$$L_{uu} = \int \dots \int \left(\frac{t_c}{k} \right) \left(\frac{p_x}{m} \right)^2 \left(\frac{p^2}{2m} + \phi \right)^2 \rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dV_p$$

$$\rightarrow L_{uu}^0 = \frac{3}{2} \frac{\Delta t_c}{mk} (kT)^2 \rho(\mathbf{r})$$

$$L_{un} = L_{nu} = \int \dots \int \left(\frac{t_c}{k} \right) \left(\frac{p_x}{m} \right)^2 \left(\frac{p^2}{2m} + \phi \right) \rho_0(r, p) dV_p$$

$$\rightarrow L_{un}^0 = \frac{\Delta t_c}{4} (kT)^2 \rho(\mathbf{r})$$

$$L_{nn} = \int \dots \int \left(\frac{t_c}{k} \right) \left(\frac{p_x}{m} \right)^2 \rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dV_p = L_{nn}^0$$

$$= \frac{t_c}{mk} kT \rho(\mathbf{r})$$

ضرایب $L_{un}^0 = L_{nu}^0, L_{uu}^0, L_{nn}^0$ به ازای $\phi = 0$ هستند که با استفاده از معادله (۲۵.۱۴) به دست آمده‌اند، مشروط بر آنکه فرض شود تغییرات $t_c(p)$ نسبت به مقدار اندازه حرکت p به حدی کند است که بتوان به جای آن مقدار متوسط ثابت t_c را به کار برد و از زیر انتگرال بیرون آورد. به آسانی دیده می شود

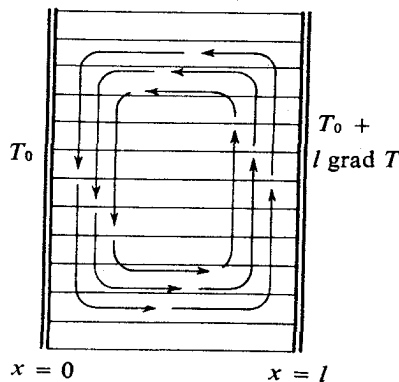
$$L_{un} = L_{un}^0 + \phi L_{nn}^0 \quad \text{و} \quad L_{uu} = L_{uu}^0 + 2\phi L_{un}^0 - \phi^2 L_{nn}^0$$

ولی معادلات (۲۶.۱۴) همان معادلات جریان (۳۶.۸) هستند که بر اساس استدلالهای ترمودینامیکی برای جریان انرژی و ماده در حالت عدم تعادل بر اساس استدلالهای ترمودینامیکی داده شدند. فرضی که در معادلات (۲۵.۱۴) و (۲۳.۱۴) به کار رفته است و تابع توزیع

مساکسول-بولتزمن را به پتانسیل شیمیایی μ مربوط می‌سازد، به شباهت صوری میان نتایج معادله بولتزمن بر حسب ثابت‌های اتمی و معادلاتی که توسط آنرا گر از ترمودینامیک به دست آمده‌اند منجر می‌شود. مثلاً شرایط تقارن معادله (۳۵.۸) که بنا بر آن $L_{nn} = L_{nn}$ است، مستقیماً از معادله (۲۴.۱۴) و مآلاً از شکل توزیع ماکسول-بولتزمن نتیجه می‌شود. به این ترتیب می‌توان به جای تعیین تجربی ضرایب L ، مقادیر آنها را با استفاده از شناختی که از رفتار اتمی داریم محاسبه کنیم، و با آنکه می‌توانیم از مقادیر تجربی L در تعیین خواص گوناگون اتمی، مانند مقدار μ ، کمک بگیریم.

رسانایی گرمایی

این نتایج را برای حل مسئله رسانایی گرمایی در گازی که بین دو صفحه موازی مطابق شکل ۳۰۱۴ قرار دارند و اختلاف دمایی بین آنها برقرار است، به کار می‌بریم. اگر گاز بتواند به آزادی بین دو صفحه حرکت کند، با میدان گرانشی کنش متقابل خواهد داشت و قسمت عمده گرما را از طریق جریانهای همرفت از یک صفحه به صفحه دیگر خواهد برد. گاز مجاور با صفحه گرمتر منبسط و چگالی اش از بقیه گاز کمتر می‌شود و در نتیجه توسط گاز سرد که از صفحه سرد می‌آید جابه‌جا می‌شود و جریان همرفت گاز به صورتی که با حلقه‌های خط چین نشان داده شده است به وجود می‌آید و بخش عمده گرما را منتقل می‌سازد. اما اگر فضای بین دو صفحه را به تعداد زیادی قسمتهای منشوری شکل از یک صفحه به صفحه دیگر تقسیم کنیم (خطوط پر در شکل ۳۰۱۴)، از جریان همرفت جلوگیری می‌شود و گرما از طریق حرکت نامنظمتری که رسانایی گرمایی نامیده می‌شود منتقل می‌گردد. دیوارهای قسمتهای منشوری شکل باید مانع حرکت شوند ولی نباید خود به عنوان رسانای گرما عمل کنند.



شکل ۳۰۱۴ رسانایی و همرفت گرما توسط گاز موجود بین دو صفحه در دمای متفاوت.

در چنین حالتی دمای گاز یکنواخت نخواهد بود، بلکه با تغییر x از صفر به l ، به‌طور خطی از T_0 به $T_0 + l \text{ grad } T$ تغییر خواهد کرد. به این ترتیب، وضع به‌صورتی است که می‌توان آن را با معادلات (۲۴.۱۴) و (۲۶.۱۴) توصیف کرد. ضریب رسانایی گاز با اندازه‌گیری آهنگ جریان گرما از گاز، وقتی که گاز در حال سکون نگاه داشته شده باشد، اندازه‌گیری می‌شود. به‌عبارت دیگر، نسبت بین J_q [معادله (۴۰.۸)] و $-\text{grad } T$ ، وقتی که J_n صفر باشد، اندازه‌گیری می‌شود. بنا بر معادلات (۲۶.۱۴) این وضع وقتی پیش می‌آید که داشته باشیم

$$(L_{un}^{\circ} + \phi L_{nn}^{\circ}) \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{nn}^{\circ} \text{grad} \left[\frac{(\mu + \phi)}{T} \right] = 0$$

یا

$$(L_{un}^{\circ} - \mu L_{nn}^{\circ}) \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) = \left(\frac{L_{nn}^{\circ}}{T} \right) \text{grad} (\mu + \phi)$$

یا

$$\begin{aligned} \text{grad} (\mu + \phi) &= - \left(\frac{1}{T} \right) \left[\left(\frac{L_{un}^{\circ}}{L_{nn}^{\circ}} \right) - \mu \right] \text{grad } T & (27.14) \\ &= \left(\frac{\Delta}{\gamma} kT - \mu \right) \left(\frac{1}{T} \right) \text{grad } T \end{aligned}$$

و یا

$$\text{grad} \left[\frac{(\mu + \phi)}{T} \right] = - \left[\frac{\Delta}{\gamma} k + \left(\frac{\phi}{T} \right) \right] \text{grad} (\ln T)$$

معنی این عبارت این است که اگر میدان نیرویی وجود نداشته و $\phi = 0$ باشد، برای آنکه J_n صفر شود، μ باید خود را چنان تنظیم کند که $\text{grad} (\mu/T)$ با

$$- \frac{\Delta}{\gamma} kT \text{grad} (\ln T)$$

برابر شود. بنا بر این، مطابق معادله (۲۳.۱۴) چگالی گاز، $\rho(\mathbf{r})$ ، خود را چنان تنظیم می‌کند که داریم

$$\text{grad} \left\{ \ln \left[\frac{\rho(\mathbf{r})}{(\gamma \pi m k T)^{\gamma/\gamma}} \right] \right\} = - \frac{\Delta}{\gamma} \text{grad} (\ln T)$$

و یا

$$\text{grad} [\ln \rho(\mathbf{r})] = -\text{grad} (\ln T) \quad \text{یا} \quad \rho(\mathbf{r}) = \left[\frac{C}{T(\mathbf{r})} \right] \quad (28.14)$$

چگالی گاز بین دو صفحه $\rho(\mathbf{r})$ باید به نسبت عکس دمای مطلق گاز تغییر کند، در غیر این صورت فشار گاز $P = \rho(\mathbf{r})kT(\mathbf{r})$ از نقطه‌ای به نقطه‌ای دیگر تغییر خواهد کرد و گاز نمی‌تواند در وضع سکون بماند. البته می‌توان همین نتایج را با اعمال میدان نیرویی برابر با

$$\left[\frac{\Delta}{2} k - \left(\frac{\mu}{T} \right) \right] \text{grad} T = - \left\{ \ln \left[\frac{\rho(\mathbf{r})}{(\sqrt{2\pi m k T})^{3/2}} \right] - \frac{\Delta}{2} \right\} \text{grad} T$$

که گاز را در برابر گرادیان فشار ناشی از گرادیان دما ساکن نگاه دارد، به دست آورد. برای پیدا کردن جریان گرما وقتی که $\mathbf{J}_n = 0$ است، باید رابطه

$$\mathbf{J}_s = \left(\frac{1}{T} \right) \mathbf{J}_u - \left(\frac{\mu}{T} \right) \mathbf{J}_n$$

از معادله (۲۳.۸) را به کار ببریم. با استفاده از اشار \mathbf{J}_q ، که در معادله (۴۰.۸) تعریف شد، می‌توان نوشت $\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_u - \mu \mathbf{J}_n$ بنا بر این، از معادلات (۲۶.۱۴) نتیجه می‌شود

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q &= [L_{uu}^{\circ} - 2\mu L_{un}^{\circ} + \mu^2 L_{nn}^{\circ}] \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) \\ &\quad - \left(\frac{1}{T} \right) (L_{un}^{\circ} - \mu L_{nn}^{\circ}) \text{grad} (\mu + \phi) \end{aligned} \quad (29.14)$$

وقتی که برای برقراری معادله (۲۷.۱۴) \mathbf{J}_n را صفر نگه داریم، می‌توانیم $\text{grad} (\mu + \phi)$ را بین این دو معادله حذف کنیم و به دست آوریم

$$\mathbf{J}_q = \frac{L_{uu}^{\circ} L_{nn}^{\circ} - (L_{un}^{\circ})^2}{L_{nn}^{\circ}} \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{\Delta}{2} \frac{k}{m} t_c \rho(\mathbf{r}) \text{grad} T$$

وقتی که \mathbf{J}_n صفر است، شار گرما برابر $\mathbf{J}_q = T \mathbf{J}_s$ می‌شود. بنا بر این، رسانندگی گرمایی $\kappa = -[\mathbf{J}_q / \text{grad} T]$ گاز متشکل از ذرات نقطه‌ای به جرم m و چگالی $\rho(\mathbf{r})$ ذره در واحد حجم، عبارت است از

$$\kappa = \frac{\Delta}{2} t_c \frac{k}{m} k T \rho(\mathbf{r}) \simeq \frac{\Delta}{2} k \lambda \frac{k T}{\langle p \rangle} \rho(\mathbf{r}) \simeq \frac{\Delta}{6} \frac{k}{\sigma_c} \langle v \rangle \quad (30.14)$$

ولی مطابق معادله (۲۰.۳)، داریم

$$\frac{3}{2} \left(\frac{k}{m} \right) = \frac{3}{2} \left(\frac{N_0 k}{N_0 m} \right) = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{M} \right)$$

که در آن N_0 عدد آووگادرو یا تعداد مولکولها در هر مول، و M جرم يك مول یا وزن مولکولی گاز است. همچنین R ($3/2$) گرمای ویژه c_v گاز متشکل از اتمهای نقطه‌ای، یعنی ظرفیت گرمایی يك مول گاز، است. بنا براین ضریب رسانندگی گرمایی گاز متشکل از اتمهای نقطه‌ای برابر است با $(5/3)(N/V)t_c(kT)(c_v/M)$ که در آن به‌جای چگالی ρ از (N/V) استفاده شده است. این معادله برای گازهای دیگری که c_v های دیگر دارند نیز صادق است.

با توجه به معادله (۱۵.۱۴) (یا به مسئله ۲.۱۴) در مورد ضریب چسبندگی η می‌بینیم با تقریبی که در محاسبات خود به‌کار برده‌ایم، رابطه نزدیکی بین ضریب چسبندگی گاز η ، گرمای ویژه c_v ، و رسانندگی گرمایی κ برقرار است

$$\kappa = \frac{5}{3} \frac{N}{V} t_c k T \left(\frac{c_v}{M} \right) = \frac{5}{3} \eta \left(\frac{c_v}{M} \right) \quad (31.14)$$

این رابطه برای گازهای چند اتمی که در آنها κ و c_v هر دو افزایش می‌یابند نیز برقرار است. این افزایش بدان سبب است که درجات آزادی بیشتر مولکولها انتقال انرژی گرمایی بیشتری را امکان‌پذیر می‌کند. این معادله، در گستره وسیعی از مقادیر دما و چگالی، به‌خوبی و حتی بهتر از معادله (۱۷.۱۴) با اندازه‌گیریهای تجربی پخش و قابلیت تحرك مطابقت دارد. استنتاج و تأیید تجربی آن، یکی از نخستین پیروزیهای نظریه جنبشی بود.

افت و خیز

هر دستگاهی که در تعادل گرمایی با محیط خود باشد، افت و خیزهایی را در مکان و سرعت متحمل می‌شود که ناشی از حرکات گرمایی مولکولهای آن و مولکولهای اطراف است. نظریه جنبشی که امکان محاسبه میانگین انرژی جنبشی گرمایی و انرژی پتانسیل موجود در هر درجه آزادی دستگاه را فراهم می‌آورد، محاسبه واریانس (میانگین مربع دامنه افت و خیزهای هر مختصه و اندازه حرکت دستگاه را نیز امکان‌پذیر می‌سازد. در اغلب موارد دانستن اندازه این واریانسها مفید است، زیرا این مقادیر حد پایین دقت يك اسباب اندازه‌گیری را مشخص می‌کنند و در بعضی موارد نیز اندازه‌گیری غیر مستقیم بعضی از ثابتهای اتمی، مانند عدد N_0 آووگادرو را ممکن می‌سازند.

همپاری انرژی

از معادلات (۱۴.۱۳) و (۱۵.۱۳) دیده می‌شود که اگر تابع هامیلتونی يك دستگاه به صورت مجموع جملات $[(1/2m_i)(p_i/h_i)^2 + \phi_i(q_i)]$ باشد که هر کدام فقط تابعی از يك جفت متغیر p_i و q_i هستند، در آن صورت چگالی احتمالی ماکسول-بولتزمن را می‌توان به صورت حاصلضرب عوامل

$$\left(\frac{1}{Z_i}\right) \exp \left[- \left(\frac{1}{2m_i kT} \right) \left(\frac{p_i}{h_i} \right)^2 - \left(\frac{1}{kT} \right) \phi_i(q_i) \right]$$

نوشت که هر کدام از این عوامل توزیع اندازه حرکت و مکان مربوط به يك درجه آزادی جداگانه را به دست می دهد. حتی اگر انرژی پتانسیل یا ضرایب مقیاس h_j برای تمام درجات آزادی کاملاً قابل تفکیک نباشند، ولی انرژی پتانسیل به یکی از مختصات q_j بستگی نداشته باشد (مانند مختصه x مرکز جرم يك ذره غبار که آزادانه در هوا شناور است)، تمام مقادیر آن مختصه مساوی الاحتمال خواهند بود (ذره غبار می تواند در هر نقطه ای از گاز قرار داشته باشد) و اندازه حرکت آن مطابق چگالی احتمال زیر توزیع خواهد شد

$$f_{p_j}(p_j) = \left(\frac{1}{Z_j}\right) \exp\left[-\frac{1}{2m_j kT} \left(\frac{p_j}{h_j}\right)^2\right], \quad Z_j = (2\pi m_j kT)^{1/2} \quad (1.15)$$

به این ترتیب، میانگین انرژی گرمایی درجه آزادی Z عبارت است از

$$\langle K.E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{p_j^2}{2m_j h_j^2}\right) f_{p_j} \left(\frac{dp_j}{h_j}\right) = \frac{1}{2} kT \quad (2.15)$$

این نتیجه برای هر نوع مختصه ای اعم از زاویه یا فاصله یا يك مختصه منحنی الخط دیگر صادق است. بنابراین انرژی جنبشی حرکت گرمایی به طور متوسط به یکسان میان تمام درجات آزادی تفکیک پذیر دستگاه تقسیم می شود، و هر کدام از آنها سهمی برابر $(1/2)kT$ دارند. در صورتی که انرژی پتانسیل مستقل از q_j باشد، $(1/2)kT$ کل انرژی میانگینی است که درجه آزادی Z می تواند داشته باشد. متوسط انرژی دورانی يك مولکول دواتمی (که با دو زاویه توصیف می شود) برابر kT ، و متوسط انرژی انتقالی مرکز جرم آن برابر $(3/2)kT$ است. يك اتم سبک (مثل هلیوم) نسبت به يك اتم سنگین (مانند گزنون) در همان دما باید سرعت متوسط بیشتری داشته باشد تا انرژی جنبشی میانگین آنها برابر بمانند. همچنین وقتی q_j يك مختصه قائم الزاویه باشد (یعنی وقتی که $h_j = 1$ است)، میانگین مربع سرعت Z برابر است با

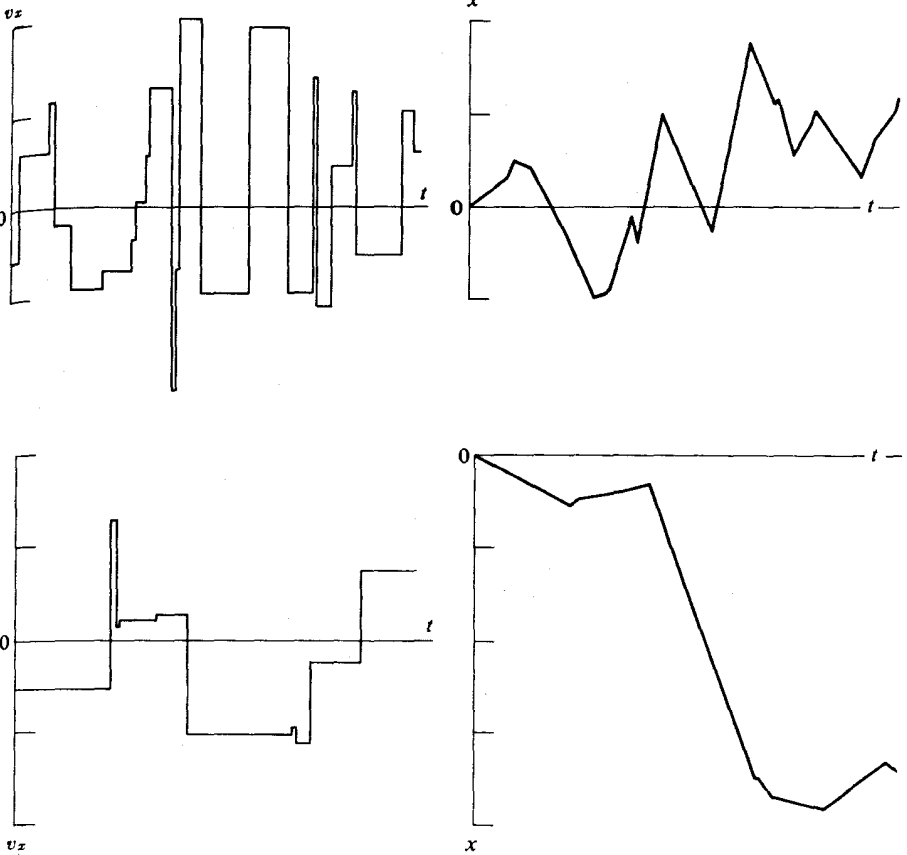
$$\langle \dot{q}_j^2 \rangle = \left\langle \frac{p_j^2}{m_j^2} \right\rangle = \frac{kT}{m_j} \quad (3.15)$$

میانگین مربع سرعت

به عنوان مثال، مؤلفه x سرعت يك ذره غبار بر اثر ضرب بهای مولکولهای هوا به طور بی نظم به افت و خیز در می آید. مقدار متوسط \dot{x} (اگر هوا حرکت ماکروسکوپی نداشته باشد) برابر صفر است، ولی میانگین مربع مقدار \dot{x} دقیقاً برابر با حاصل تقسیم kT بر جرم ذره است. ملاحظه می شود که این مقدار میانگین مربع، مستقل از فشار و چگالی هوایی است که ذره در آن شناور است و به این ترتیب مستقل از تعداد مولکولهایی است که در هر ثانیه

با آن برخورد می کنند. اگر گاز رقیق باشد، در هر ثانیه فقط چند مولکول با ذره برخورد می کنند و مقدار بزدلرثانیه فقط چند مرتبه تغییر می کند. اگر گاز چگال باشد، برخوردها به فراوانی اتفاق می افتند و (به طوری که در شکل ۱۰۱۵ نشان داده شده است) دفعات تغییر سرعت در هر ثانیه خیلی زیاد است. ولی اگر دما در هر دو حالت یکسان باشد، مقدار میانگین مربع سرعت یکسان باقی می ماند.

حتی اگر انرژی پتانسیل به مختصه q_j بستگی داشته باشد، انرژی جنبشی میانگین درجه آزادی λ هم برابر $kT(1/2)$ است. اگر انرژی پتانسیل به یک جمله



شکل ۱۰۱۵ تغییرات زمانی مؤلفه v_x سرعت و تغییر مکان در حرکت پراونی. در هنجیهای پایین زمان میانگین بین برخوردها سه برابر مقدار نظیر برای هنجیهای بالاست.

$\phi_j(q_j)$ و جمله دیگری که مستقل از q_j است قابل تفکیک باشد، چگالی احتمال اینکه مختصه زام دارای مقدار q_j شود برابر است با

$$f_{q_j}(q_j) = \left(\frac{1}{Z_{q_j}}\right) e^{-\phi_j/kT} \quad Z_{q_j} = \int e^{-\phi_j/kT} h_j dq_j \quad (۴.۱۵)$$

که در آن انتگرال روی مقادیر مجاز q_j گرفته می‌شود. مقدار میانگین انرژی پتانسیل به صورت تابعی از kT درمی‌آید، ولی ماهیت این تابع به چگونگی تغییرات ϕ_j بر حسب q_j بستگی دارد.

حالت متداول این است که ضریب مقیاس برابر واحد و انرژی پتانسیل به صورت $\phi_j = (1/2) m_j \omega_j^2 q_j^2$ باشد، به طوری که درغیاب حرکات گرمایی، مکان q_j یک حرکت هماهنگ ساده با بسامد $\omega_j/2\pi$ انجام دهد. در این مورد داریم $Z_{q_j} = (2\pi kT/m_j \omega_j^2)^{1/2}$ برابر است با

$$\langle \phi_j \rangle = \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 \int_{-\infty}^{\infty} q_j^2 f_{q_j} dq_j = \frac{1}{2} kT \quad (۵.۱۵)$$

به این ترتیب هنگامی که انرژی پتانسیل برای هر درجه آزادی تابع درجه دومی از q باشد، انرژی پتانسیل میانگین برای آن q مستقل از ω و برابر با انرژی جنبشی میانگین $(1/2)kT$ است. بنابراین، انرژی کسلی این درجه آزادی برابر kT می‌شود. همچنین میانگین مربع انحراف مختصه از وضع تعادل، برای مختصاتی که به صورت درجه دوم در پتانسیل وارد می‌شود، برابر است با

$$\langle q_j^2 \rangle = \frac{kT}{m_j \omega_j^2}$$

به عنوان یک مثال از موردی که در آن ϕ_j تابع درجه دوم نیست، دو قطبیهی مغناطیسی را در نظر می‌گیریم که در آنها $\phi_j = -m\mathcal{B} \cos \theta$ است. بنابراین داریم

$$Z_{q_j} = \left(\frac{2kT}{m\mathcal{B}}\right) \sinh\left(\frac{m\mathcal{B}}{kT}\right)$$

مطابق معادله (۲۱.۱۳) انرژی پتانسیل میانگین عبارت است از

$$\langle -m\mathcal{B} \cos \theta \rangle = kT - m\mathcal{B} \coth\left(\frac{m\mathcal{B}}{kT}\right)$$

$$\rightarrow \begin{cases} -\frac{1}{3} \left(\frac{m^3 \mathcal{B}^3}{kT}\right) & kT \gg m\mathcal{B} \\ -m\mathcal{B} + kT & kT \ll m\mathcal{B} \end{cases}$$

که برابر با $(1/2)kT$ نیست.

افت و خیزهای دستگاههای ساده

يك جرم M که به انتهای فنری با ضریب سختی K آویخته شده باشد، همیشه در حرکت نوسانی واداشته کوچکی است که از افت و خیزهای گرمایی فشار گاز اطراف آن و همچنین از افت و خیزهای گرمایی خود فنر حاصل می شود. در غیاب این افت و خیزها، جرم M يك حرکت هماهنگ ساده با دامنه A و بسامد $(K/M)^{1/2}$ انجام می دهد. به طوری که تغییر مکان و میانگین انرژیهای جنبشی و پتانسیل آن عبارت اند از

$$x = A \cos \left[\tau \left(\frac{K}{M} \right)^{1/2} t + \alpha \right] \quad \langle K \cdot E \rangle = \frac{1}{4} K A^2 = \langle P \cdot E \rangle$$

که در آن K و α از شرایط اولیه جرم M به دست می آیند. در حضور افت و خیزهای گرمایی، يك حرکت نامنظم به این نوسانات پایا افزوده می شود. حتی اگر نوسانات پایا وجود نداشته باشند، جرم M هیچ گاه کاملاً در حال سکون نخواهد بود. بلکه حرکت باقیمانده ای خواهد داشت که انرژی کل (پتانسیل به اضافه جنبشی) آن برابر kT می شود، و میانگین مربع دامنه آن بنا بر $(1/2) K A_T^2 = kT$ برابر است با

$$A_T^2 = \frac{2kT}{K}$$

برای يك جرم چند گرمی با بسامد طبیعی چند دور در ثانیه ($K \approx 1$)، این میانگین مربع دامنه خیلی کوچک و از مرتبه 10^{-20} m است که جذرمیانگین مربع دامنه در حدود 10^{-8} cm می شود. این حرکت معمولاً صرف نظر کردنی است، ولی در مواردی نیز از اهمیت عملی برخوردار است. پرده گوش انسان به علاوه ساختمان استخوانی که آن را به گوش داخلی پیوند می دهد، مانند دستگاه فنر و جرم آویخته عمل می کند. حتی اگر نوفه ای وجود نداشته باشد، دستگاه دارای افت و خیزهای گرمایی با دامنه 10^{-8} cm خواهد بود. صوتی که پرده گوش را با دامنه ای کمتر از این تحریک کنند، در این نوفه گرمایی گم خواهند شد. در عمل این نوفه حرکات گرمایی پرده گوش، حد پایین شنوایی اصوات را در گستره بسامدهایی که گوش نسبت به آنها بیشترین حساسیت را دارد (۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ دور بر ثانیه) تعیین می کند. اگر سطح نوفه ای که وارد گوش می شود پایبتر از این آستانه شنوایی باشد، گوش افت و خیزهای گرمایی خود پرده را می شنود نه نوفه خارجی را.

ملاحظه می شود که جذرمیانگین مربع دامنه حرکات گرمایی يك جرم آویخته به انتهای فنر، $(2kT/K)^{1/2}$ ، مستقل از چگالی هوای محیط و بنا بر این مستقل از تعداد برخوردهای مولکولی با جرم در هر ثانیه است. اگر چگالی زیاد باشد، حرکات به سبب تعداد زیاد برخوردها در هر ثانیه کاملاً بی نظم خواهند بود. اگر چگالی کم باشد، حرکت

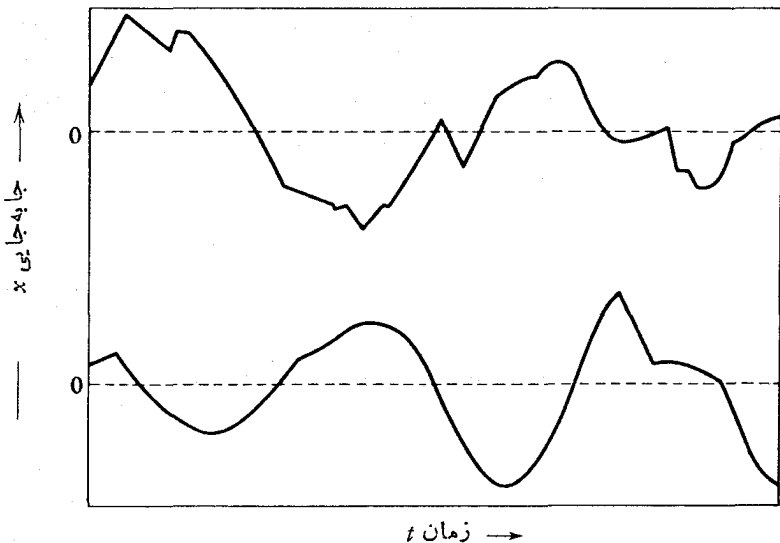
هموارتر خواهد بود، ولی به طوری که در شکل ۲۰۱۵ نشان داده شده است میانگین مربع دامنه در دمای یکسان، یکسان خواهد بود. حتی اگر دستگاه جرم و فنر در خلا باشد، حرکت ناشی از افت و خیز اتمهای فنر هنوز هم وجود خواهد داشت.

این اثر در دستگاههای پیچیده تر نیز وجود دارد. هر درجه آزادی دارای انرژی جنبشی میانگین $(1/2)kT$ است و در صورتی که انرژی پتانسیل، مانند حالت نوسانگر ساده، تابع درجه دومی از تغییر مکان باشد، مقدار میانگین آن نیز برابر $(1/2)kT$ خواهد بود. تاری با جرم واحد طول ρ و طول L کشش Q ، می تواند در هر یک از وجوه امواج ساکن خود نوسان کند. تغییر مکان از وضع تعادل و انرژی کل ارتعاش موج n ام آن عبارت اند از

$$y_n = A_n \sin\left(\frac{\pi nx}{L}\right) \cos\left[\left(\frac{\pi nt}{L}\right)\left(\frac{Q}{\rho}\right)^{1/2} + \alpha_n\right]$$

$$\begin{aligned} \langle K.E \rangle + \langle P.E \rangle &= \frac{1}{4} Q A_n^2 \left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi nx}{L}\right) dx \\ &= \frac{1}{4} \left(\frac{\pi^2 n^2 Q}{L}\right) A_n^2 \end{aligned}$$

وقتی که تار صرفنظر از ارتعاشات گرمایی در حال سکون است، انرژی میانگین



شکل ۲۰۱۵ حرکت براونی یک نوسانگر ساده به ازای دو زمان میانگین متفاوت بین پرخوردها.

هر کدام از امواج ساکن برابر kT خواهد بود. بنا بر این، میانگین مربع دامنه حرکت برای موج n برابر $(\frac{1}{2}LkT/\pi^2 n^2 Q)$ ، و میانگین مربع دامنه انحراف قسمتی از بخش مرکزی تار برابر مجموع این جملات برای تمام امواج ساکن خواهد شد (به سبب ناهمدوس بودن حرکت، مربعات با هم جمع می شوند)

$$\langle y^2 \rangle \approx \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{2N} \langle A_n^2 \rangle = \left(\frac{LkT}{Q} \right) \sum_{n=1}^{2N} \left(\frac{1}{\pi^2 n^2} \right) \approx \frac{LkT}{6Q}$$

که با جواب مربوط به نوسانگر هماهنگ ساده یکی است، مشروط بر اینکه $12Q/L$ معادل ضریب سختی K فنر ساده در نظر گرفته شود. اگر تار جزئی از یک گالوانومتر سیمی باشد، افت و خیز گرمایی مشاهده جریانی را که انحراف ناشی از آن در سیم کمتر از $(LkT/6Q)^{1/2}$ باشد، پنهان خواهد کرد.

افت و خیز چگالی گاز

حرکات گرمایی مولکولهای تشکیل دهنده یک گاز باعث افت و خیز چگالی و در نتیجه افت و خیز فشار آن می شود. این افت و خیزها را می توان بر حسب امواج فشار در گاز تجزیه و تحلیل کرد، همان گونه که حرکات یک سیم تحت کشش بر حسب امواج ساکن آن تحلیل شد. مع هذا به جای این کار مسئله را بر حسب انرژی پتانسیل تراکم گاز حل خواهیم کرد. قسمتی از گاز را در نظر می گیریم که در حالت تعادل حجمی برابر V_s را اشغال می کند و محتوی N_s مولکول است. فشار گاز در حال تعادل در دمای T در همه جا برابر $P = N_s kT/V_s$ خواهد بود. اگر آن قسمت از گاز که در ابتدا حجم V_s را اشغال می کند در حجم کمتر ΔV - V_s ($\Delta V \ll V_s$) متراکم شود، به فشار اضافی

$$\Delta P = \left[\frac{N_s kT}{(V_s - \Delta V)} \right] - P \approx P \left(\frac{\Delta V}{V_s} \right)$$

احتیاج خواهد بود، و به این منظور مقداری کار باید انجام شود که عبارت است از

$$\int_0^{\Delta V} \Delta P d(\Delta V) = \frac{1}{4} \left(\frac{P}{V_s} \right) (\Delta V)^2 = \frac{1}{4} N_s kT \left(\frac{\Delta V}{V_s} \right)^2$$

چگالی این قسمت از گاز، وقتی که به این ترتیب متراکم شود، به اندازه $\Delta \rho = \rho(\Delta V/V_s)$ از چگالی تعادل ρ بیشتر و فشار آن به اندازه $\Delta P = P(\Delta V/V_s)$ از فشار P زیادتر خواهد شد.

بنابراین انرژی پتانسیل مربوط به افزایش چگالی گازی که در ابتدا در حجم V_s بود از چگالی تعادل ρ به چگالی عدم تعادل $\rho + \Delta \rho$ برابر $(1/2)N_s kT \times (\Delta \rho/\rho)^2$

است. در افت و خیزهای گرمایی، در صورتی که انرژی پتانسیل تابع درجه دومی از متغیر $\Delta\rho$ باشد (که در اینجا چنین است)، انرژی پتانسیل میانگین برابر $(1/2)kT$ می شود. در نتیجه میانگین مربع افت و خیزهای نسبی چگالی قسمتی از گاز که دارای N_s مولکول است (و در حالت تعادل حجم V_s را اشغال می کند) برابر است با

$$\left\langle \left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{N_s} \quad (6.15)$$

که در عین حال برابر با میانگین مربع افت و خیزهای نسبی فشار، $\langle (\Delta P/P)^2 \rangle$ ، است. روش دیگر به دست آوردن این فرمول در فصل ۲۳ داده شده است.

دیده می شود که هر قدر بخشی از گاز که مورد بررسی است کوچکتر باشد (یعنی N_s کوچکتر باشد)، افت و خیزهای نسبی چگالی و فشار آن که ناشی از حرکات گرمایی است بیشتر خواهد شد. اگر گروه نسبتاً کوچکی از مولکولها مورد مشاهده قرار گیرد، حرکات گرمایی آنها تغییرات نسبتاً بزرگی در چگالی آنها خواهد داد. از طرف دیگر اگر تعداد مولکولها در نمونه مورد مطالعه زیاد باشد، افت و خیزهای بزرگ در هر قسمت کوچک از نمونه تا اندازه زیادی از بین خواهند رفت و میانگین مربع افت و خیزهای نسبی تمام نمونه کوچک می شود. جذر میانگین مربع افت و خیزهای نسبی چگالی یا فشار يك قسمت از گاز تناسب معکوس با جذر تعداد مولکولهای آن قسمت دارد.

این افت و خیزهای چگالی می کوشند که امواج صوتی و الکترومغناطیسی را که در گاز منتشر می شوند پراکنده کنند. در حقیقت، این همان پراکندگی نور به وسیله افت و خیزهای گرمایی جو است که رنگ آبی آسمان را به وجود می آورد. افت و خیزها مستقل از دما هستند، اما در دماهای پایین N_s مولکول حجم کمتری اشغال می کنند، و به این ترتیب افت و خیزها در دماهای پایین «ریزدانه» تر می شوند.

در ضمن می توان مسئله افت و خیزهای چگالی را با طرح این سؤال مطرح کرد که در يك لحظه معین چند مولکول در حجم داده شده V_s ممکن است وجود داشته باشد، تسا اینکه پرسیده شود که در يك لحظه معین، N_s مولکول چه حجمی را اشغال می کنند (به صورتی که در اینجا مطرح شد). البته، به طوری که در فصل ۲۳ نشان داده خواهد شد، نتیجه بحث همان است که در اینجا به دست آورده ایم.

حرکت براونی

حرکت افت و خیز دار يك ذره كوچك در يك سیال که از افت و خیز گرمایی فشار وارد بر ذره ناشی می شود، حرکت براونی نامیده می شود. قبلاً در معادله (۳:۱۵) دیدیم که میانگین مربع هر يك از مؤلفه های سرعت برای چنین حرکتي متناسب با T و به طور معکوس متناسب با جرم ذره است. تعیین میانگین مربع مختصات مکانی ذره آزاد به آسانی

یافتن تغییر مکان جرم متصل به فنر، که در بخش پیشین بحث شد، نیست.

در مورد جرم متصل به فنر، تغییر مکان x از وضع تعادل را نیروی بازگرداننده تعیین می‌کند. تغییر مکان بیشینه، توسط انرژی کل نوسانگر تعیین می‌شود و می‌توان میانگین مربع تغییر مکان از وضع تعادل، $\langle x^2 \rangle$ ، را با متوسط گرفتن از مقدار x در یک فاصله زمانی نسبتاً طولانی به دست آورد (البته، هر اندازه فاصله زمانی طولانیتر باشد نتیجه دقیقتر خواهد بود). ولی مؤلفه x تغییر مکان یک ذره آزاد در یک سیال چنین محدودیتی ندارد. تنها نیروهای وارد بر ذره (اگر از نیروی گرانش صرفنظر شود) عبارت‌اند از افت و خیز فشار سیال که به حرکت براونی منجر می‌شود، و نیروی چسبندگی سیال که می‌کوشد ذره را از حرکت بازدارد. اگر مؤلفه x مکان ذره (از وضع اولیه ذره که به عنوان مبدأ انتخاب می‌شود) اندازه گیری شود، معلوم می‌شود که اگر چه جهت حرکت به کرات عوض می‌شود ولی ذره تمایل دارد که به مرور زمان از مبدأ دور شود، و مآلاً تمام حجم سیال را مانند هر مولکول دیگر شاره خواهد پیمود. اگر فرصت کافی داده شود، احتمال آن وجود خواهد داشت که سرانجام ذره در هر نقطه از حجم شاره قرار گیرد. این امر بسا توزیع ماکسول-بولتزمن توافق دارد، انرژی پتانسیل (در صورتی که از گرانش صرفنظر شود) به x بستگی ندارد و بنابراین چگالی احتمال f مستقل از x است، و مآلاً جمیع مقادیر x متساوی الاحتمال‌اند. ولی در حال حاضر مسئله ما این نیست. فرض کردیم که ذره مورد نظر از $x = 0$ شروع به حرکت می‌کند. محققاً محتمل نیست که ذره بلافاصله از مبدأ دور شود. البته مقدار متوسط x صفر است، زیرا حرکت ذره به طرف چپ به همان اندازه محتمل است که به طرف راست. ولی مقدار انتظاری x باید به نحوی با زمان افزایش یابد. در $x = 0$ ذره محققاً در مبدأ است. به مرور زمان ممکن است ذره در هر یک از دو جهت از $x = 0$ هر چه بیشتر دور شود. می‌خواهیم مقدار انتظاری x را به صورت تابعی از زمان محاسبه کنیم، بسا به عبارت دیگر چگالی احتمال یافتن ذره در x را پس از زمان t به دست آوریم. باید توجه داشت که این احتمال یک چگالی احتمال مشروط است و عبارت است از احتمال یافتن مؤلفه x مکان ذره در نقطه x پس از زمان t مشروط بر اینکه در $x = 0$ در مبدأ بوده باشد.

حرکت تصادفی

این مسئله را با در نظر گرفتن حرکت تصادفی معادلات (۱۳.۱۱) و (۱۴.۱۱) بهتر می‌توان درک کرد. یک مدل تقریبی حرکت براونی یک بعدی را می‌توان به شرح زیر ساخت. فرض کنیم که ذره‌ای در امتداد یک خط با سرعت ثابت v حرکت می‌کند. در پایان فواصل زمانی τ ذره ممکن است جهت حرکت خود را تغییر دهد و بسا ندهد و هر دو صورت با احتمال یکسان ($p = 1/2$) رخ می‌دهند و به طور تصادفی توزیع شده‌اند. بعد از N فاصله زمانی (یعنی بعد از زمان $N\tau$) احتمال اینکه ذره به اندازه $x = (2n - N)v\tau$ از مکان اولیه خود جا به جا شده باشد، برابر است با احتمال اینکه ذره در n فاصله زمانی به طرف راست

و در $(N-n)$ فاصله به طرف چپ رفته باشد و در هر فاصله زمانی مسافت $v\tau$ را پیموده باشد. بنا به معادله (۸.۱۱)، چون در این مورد $p = 1/2$ است، این احتمال برابر است با

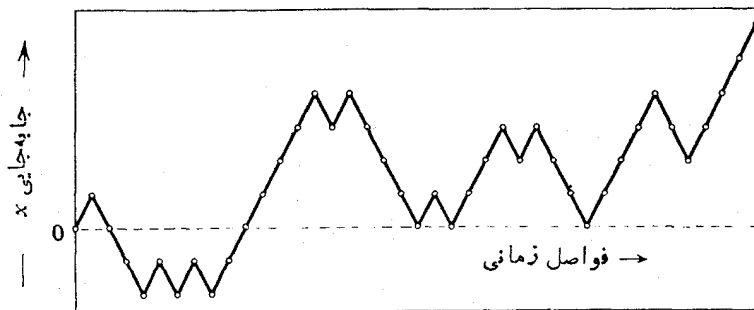
$$P_n(N) = \frac{N! \left(\frac{1}{2}\right)^N}{n!(N-n)!} \quad (7.15)$$

مقدار انتظاری x_n و واریانس آن از معادلات (۱۳.۱۱) و (۱۴.۱۱) (به ازای $p = 1/2$) به دست می آیند

$$\langle x \rangle = \sum_{n=0}^N (\gamma n - N) v\tau P_n(N) = 0$$

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{n=0}^N (\gamma n - N)^2 (v\tau)^2 P_n(N) = N(v\tau)^2 \quad (8.15)$$

مقدار انتظاری تغییر مکان برابر صفر است، زیرا حرکت ذره به این یا آن سو به یک اندازه محتمل است. تمایل ذره به دور شدن از مبدأ با $\langle x^2 \rangle$ سنجیده می شود که به طور خطی با تعداد فواصل زمانی N افزایش می یابد، و بنابراین با زمان نیز به طور خطی افزایش می یابد. اگر ذره پس از شروع همیشه در یک جهت حرکت کند ($p = 0$ یا 1)، مقدار $\langle x^2 \rangle$ برابر $(Nv\tau)^2$ می شود که متناسب با توان دوم t زیاد می شود. ولی با حرکت نامنظم و پس و پیش رفتن اتفاقی، $\langle x^2 \rangle$ فقط به طور خطی با زمان افزایش می یابد. شکل ۳.۱۵ تغییرات x بر حسب زمان را برای حرکت تصادفی ای که توصیف شد به دست می دهد. طبیعت بی نظم حرکت و تمایل آن به دور شدن از $x = 0$ قابل توجه است. آن را با منحنیهای شکل ۱.۱۵ و همچنین شکل ۲.۱۵ برای جرمی که تحت تأثیر یک نیروی بازگرداننده است مقایسه کنید.



شکل ۳.۱۵ تغییر مکان در حرکت تصادفی. در هر نقطه متحرک شیر یا خط می کند که گام را به جلو یا به عقب بردارد.

حالت حدی N خیلی بزرگ و τ خیلی کوچک بیش از همه با حرکت براونی تطبیق می‌کند. این صورت حدی را در پایان فصل ۱۱ محاسبه کردیم. در آنجا دیدیم که توزیع احتمال برای تغییر مکان ذره بعد از n گام، در حد n های بزرگ، به توزیع نرمال معادله (۷.۱۱) تبدیل می‌شود. واریانس در این مورد، به طوری که در بالا دیده شد، برابر $(v\tau)^2 N = \sigma^2$ (برای $p = 1/2$) و مقدار میانگین x برابر $x = 0$ است. چون زمان لازم برای N گام برابر $t = \tau N$ است، می‌توان چگالی احتمالی مشروط را (برای اینکه ذره‌ای که در لحظه $t = 0$ در $x = 0$ است در زمان t در نقطه x باشد) به صورت زیر به دست آورد

$$F(x) = \left[\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \right] e^{-x^2/4Dt} \quad D = \frac{1}{2} v^2 \tau \quad (9.15)$$

به طوری که احتمال بودن ذره در زمان t در فاصله x و $x + dx$ برابر $F(x)dx$ است. چنان که می‌بینیم «پراکندگی» توزیع با افزایش زمان، که در طی آن ذره از مکان اولیه خود دور می‌شود، افزایش می‌یابد و میانگین مربع x برابر است با

$$\langle x^2 \rangle = \sigma^2 = (v\tau)^2 N = 2Dt$$

که به طور خطی با زمان زیاد می‌شود. بنا بر این مسئله، بستگی $\langle x^2 \rangle$ به زمان که قبلاً مطرح شد به این ترتیب جواب داده می‌شود که $\langle x^2 \rangle$ با زمان متناسب است. حال باید ثابت تناسب $2D$ را برای حرکت براونی واقعی یک ذره در یک سیال تعیین کرد.

در دو منحنی شکل ۹.۱۵، جذر میانگین مربع سرعت [معادله با v در معادله (۹.۱۵)] برای منحنیهای بالا و پایین یکی است. چون زمان آزاد میانگین τ برای منحنیهای پایین بیشتر است، هر اندازه زمان آزاد میانگین طولانیتر باشد دور شدن ذره از مبدأ سریعتر خواهد بود.

معادله لانژون

برای اینکه ثابت D را برای یک ذره شناور در یک سیال تعیین کنیم، حرکت آن را باید مورد مطالعه قرار دهیم. مانند نمونه قبلی، مسئله را در یک بعد بررسی می‌کنیم. مؤلفه x نیروی وارد بر ذره را می‌توان به دو قسمت تقسیم کرد: اثر متوسط سیالی که ذره را احاطه کرده است علاوه بر قسمت افت و خیزدار ناشی از افت و خیز فشار حرکت گرمایی سیال. اثر متوسط سیال بر ذره یک نیروی اصطکاک است که از چسبندگی سیال به وجود می‌آید. اگر \dot{x} سرعت ذره در امتداد x باشد، مؤلفه x این نیروی اصطکاک متوسط برابر $M\beta\dot{x}$ می‌شود که با حرکت ذره مخالفت می‌کند. مقاومت مکانیکی سیالی که چسبندگی آن η است در مقابل حرکت یک ذره کروی به شعاع a برابر $M\beta = 6\pi a\eta$ است (قانون استوکس). مؤلفه افت و خیزدار نیروی وارد بر ذره را می‌توان خیلی ساده به صورت $MA(t)$ نوشت

این توابع با ضریب M که همان جرم ذره است نوشته می‌شوند تا بتوان معادله حرکت را به آن تقسیم کرد.

به این ترتیب مؤلفه x معادله حرکت ذره چنین نوشته می‌شود

$$M\ddot{x} = -M\beta\dot{x} + MA(t) \quad (10.15)$$

که معادله لاژون نامیده می‌شود. ملاحظه می‌شود که بعد β عکس زمان است. پس از ضرب این معادله در x/M و استفاده از اتحادهای

$$x\dot{x} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt}(x^2) \quad \text{و} \quad x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2}(x^2) - (\dot{x})^2$$

به دست می‌آید

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2}(x^2) = -\frac{1}{2} \beta \frac{d}{dt}(x^2) + (\dot{x})^2 + xA(t)$$

این معادله برای يك ذره خاص نوشته شده است. اگر تعداد زیادی ذره درسیال در حرکت باشند (یا اینکه يك ذره را به دفعات زیاد مورد مشاهده قرار دهیم)، ذرات در پایان يك زمان معین t و بر اثر نیروی تصادفی $A(t)$ دارای مقادیر متفاوت x می‌شوند.

فرض کنیم که اثر متوسط افت و خیزها را با متوسط گرفتن از جملات معادله (۱۰.۱۵) روی تمام ذرات مشابه به دست آوریم. جمله $xA(t)$ به طور متوسط برابر صفر می‌شود، زیرا هم $\langle x \rangle$ صفر است و هم $\langle A \rangle$ ، و افت و خیزهای x و A مستقل از یکدیگرند. ولی، مقدار متوسط \dot{x}^2 اثر متوسط نیروی افت و خیزدار $A(t)$ را در خود نگاه می‌دارد. در معادله (۳.۱۵) نشان داده شد که برای ذره‌ای که در دمای T در تعادل گرمایی باشد، میانگین مربع مؤلفه سرعت $\langle \dot{x}^2 \rangle$ برابر kT/M است.

اگر میانگین مربع تغییر مکان $\langle x^2 \rangle$ را با $s(t)$ نشان دهیم، متوسط معادله حرکت فوق به صورت زیر درمی‌آید

$$\frac{1}{2} \dot{s} = \left(\frac{kT}{M} \right) - \frac{1}{2} \beta \dot{s}$$

جواب این معادله عبارت است از $\dot{s} = (2kT/M\beta) - Ce^{-\beta t}$. جمله گذرای نمایی بزودی از بین می‌رود و جواب حالت پایا به صورت $\dot{s} = (2kT/M\beta)$ به دست می‌آید که در نتیجه خواهیم داشت

$$s = \langle x^2 \rangle = \left(\frac{2kT}{M\beta} \right) t \quad (11.15)$$

این نتیجه، پاسخ همان سؤالی است که در پایان بخش پیش مطرح شد: ثابت $D = 1/2(v^2\tau)$

که در آنجا به کار رفت برابر $kT/M\beta$ است، و برای ذره کروی به شعاع a در سیالی با چسبندگی η با استفاده از قانون استوکس ثابت D برابر $kT/6\pi a\eta$ می شود. نتیجه ظاهر آبی ضرر معادله (۱۱.۱۵) به پرن و دیگران امکان داد که برای اولین بار عدد آووگادرو N_0 را به دست آورند، و در واقع برای نخستین بار با ابعاد اتمی تماس پیدا کنند. اینان توانستند N_0 را بر حسب ثابتهای کاملاً میکروسکوپی و همراه با مشاهدات حرکت براونی به دست آورند. يك ذره کروی با شعاع معلوم a به کار برده شد تا قانون استوکس قابل استفاده باشد. چسبندگی سیالی که ذره در آن غوطه ور بود و همچنین دمای T آن اندازه گیری شد. مقدار ثابت گازها R در دست بود، ولی ثابت بولتزمن k و مقدار $N_0 = R/k$ هیچ کدام معلوم نبودند. مختصه x ذره در سیال در پایان فواصل زمانی متوالی t اندازه گیری شد: x_0 در $t=0$ ، x_1 در t ، x_2 در $2t$ و همین طور تا آخر. متوسط مقادیر $(x_{n+1} - x_n)^2$ محاسبه شد که معادل $\langle x^2 \rangle$ معادله (۱۱.۱۵) است. با انجام اندازه گیریها برای چند مقدار مختلف فاصله زمانی t ، تحقیق شد که $\langle x^2 \rangle$ به راستی برابر با $2Dt$ است و مقدار D به دست آمد. به این ترتیب، مقدار عدد آووگادرو به صورت زیر قابل محاسبه شد

$$N_0 = \frac{R}{k} = \frac{RT}{6\pi a\eta D}$$

مقدار N_0 حاصل از این روش با تقریب ۵ در هزار با مقداری که بعدها از روشهای مستقیم تر به دست آمد تطبیق می کند. البته لازم بود که کره های بسیار کوچکی به کار روند تا $\langle x^2 \rangle$ حتی المقدور بزرگ باشد و مشاهدات دقیقی برای تعیین x_n ها با میکروسکوپ انجام می گرفت. در مشاهدات پرن، کره هایی به شعاع 2×10^{-5} cm به کار می رفت و فواصل زمانی از چند ثانیه تا دقیقه و بیشتر بود.

میانگین و میانگین مربع تغییرات سرعت

از معادله لانژون دو نتیجه دیگر هم که بعداً مورد استفاده قرار خواهند گرفت حاصل می شود. نخست، از معادله (۱۰.۱۵) برای تعداد زیادی از ذرات مشابه معلق در يك سیال متوسط می گیریم. اگر $\langle v_x \rangle = \langle \dot{x} \rangle$ میانگین مؤلفه x سرعت ذره هنگامی که دارای سرعت سوق غیر صفر است باشد، خواهیم داشت

$$\frac{d}{dt} \langle v_x \rangle = -\beta \langle v_x \rangle \quad \text{یا} \quad \langle v_x \rangle = V_0 e^{-\beta t}$$

میانگین جمله افت و خیز دار $A(t)$ در معادله بالا صفر شده است. این معادله، معادله معمولی کند شدن حرکت يك ذره متوسط بر اثر نیروهای اصطکاک است. در این معادله، افت و خیزهای حرکت که از ساختار مولکولی گاز و عدم پیوستگی سیال ناشی می شود،

صاف شده است. هر حرکت اولیه‌ای که این ذره متوسط داشته باشد، در فاصله زمانی حدود $1/\beta$ مستهک خواهد شد. $1/\beta$ را می‌توان زمان و اهلیش اصطکاکی ذرات در سیال نامید. این زمان به‌طور قابل ملاحظه‌ای طولانیتر از میانگین دوره افت و خیز $A(t)$ است که در حدود میانگین زمان آزاد مولکولی معادله (۱۳.۱۲) خواهد بود. معادله حاکم بر $\langle v_x \rangle$ حاکی از آن است که تغییرات مؤلفه سرعت میانگین در یک فاصله زمانی Δt ، که نسبت به میانگین زمان آزاد مولکولی τ طولانی و نسبت به $1/\beta$ کوتاه باشد، برابر است با

$$\langle \Delta v_x \rangle = -\beta \langle v_x \rangle \Delta t \quad (12.15)$$

این کندشدن نشانگر انتقال اندازه حرکت از ذره متحرک به سیال است. عامل β بزرگی اثر متوسط مولکولها را در حرکت تصادفی شان نشان می‌دهد. به طوری که در معادله (۱۱.۱۵) دیدیم، عامل β با ضریب چسبندگی η ارتباط دارد و در معادله (۱۰.۱۴) هم نشان دادیم که η معیاری از میانگین آهنگ انتقال اندازه حرکت بین مولکولهاست. به این ترتیب، هر دو جمله معادله (۱۰.۱۵) اثر برخورد مولکولها را با ذره نشان می‌دهند. جمله اول مقدار متوسط، و جمله $A(t)$ افت و خیز این مقدار متوسط است.

متوسط جمله افت و خیز دار $MA(t)$ برابر صفر، ولی مقدار میانگین مربعی آن غیر صفر است برای یافتن این مقدار به معادله (۱۰.۱۵) بر می‌گردیم و تغییر مؤلفه x سرعت ذره را در فاصله زمانی $t = \Delta t$ و $t = 0$ که نسبت به زمان و اهلیش اصطکاکی کوتاه و نسبت به زمان آزاد میانگین مولکولی طولانی است، حساب می‌کنیم. در اینجا جمله افت و خیز دار را نگاه می‌داریم و فعلا از کمیتهای متوسط نمی‌گیریم. داریم

$$v_1 - v_0 = -\beta v_0 \Delta t + g_1(\Delta t) \quad g_1(\Delta t) = \int_0^{\Delta t} A(t) dt$$

محاسبه این تغییرات v_x را برای یک رشته فواصل زمانی Δt تا $N\Delta t$ ادامه می‌دهیم

$$v_2 - v_1 = -\beta v_1 \Delta t + g_2(\Delta t) \quad g_2(\Delta t) = \int_{\Delta t}^{2\Delta t} A(t) dt$$

...

$$v_{N-1} - v_{N-2} = -\beta v_{N-2} \Delta t + g_{N-1}(\Delta t)$$

$$v_N - v_{N-1} = -\beta v_{N-1} \Delta t + g_N(\Delta t)$$

از معادله آخری شروع می‌کنیم. معادله ماقبل آخر را در آن قرار می‌دهیم و ادامه می‌دهیم تا بالاخره به دست می‌آید

$$v_N = (1 - \beta \Delta t)^N v_0 + [g_N(\Delta t) + (1 - \beta \Delta t)g_{N-1}(\Delta t) + (1 - \beta \Delta t)^2 g_{N-2}(\Delta t) + \dots + (1 - \beta \Delta t)^{N-1} g_1(\Delta t)]$$

حال این معادله را مجذور می‌کنیم و مانند موارد قبلی روی تعداد زیادی ذرات مشابه متوسط می‌گیریم. در عمل متوسط گیری، میانگین حاصلضربهای $v_i g_i$ و $v_i g_j (i \neq j)$ صفر

می‌شود و فقط میانگین مربع مقادیر باقی می‌ماند. بعلاوه، میانگین مربع مؤلفه x سرعت ذره، به طوری که قبلاهم اشاره شد، همیشه ثابت و برابر $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_N^2 \rangle \equiv \langle v_x^2 \rangle = kT/M$ است. همچنین میانگین مربع مقادیر g ها هم یکی است $\langle g^2 \rangle \equiv \langle g_i^2 \rangle$. به این ترتیب، داریم

$$\langle v_x^2 \rangle [1 - (1 - \beta \Delta t)^N] = \langle g^2 \rangle [1 + (1 - \beta \Delta t)^2 + \dots + (1 - \beta \Delta t)^{N-2}]$$

$$= \langle g^2 \rangle \frac{1 - (1 - \beta \Delta t)^N}{1 - (1 - \beta \Delta t)^2}$$

که از آن به دست می‌آید

$$\langle g^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle [1 - (1 - \beta \Delta t)^2] = \frac{2kT}{M} \beta \Delta t \quad (13.15)$$

که در آن مقدار $\langle v_x^2 \rangle$ را قرارداده‌ایم و برای ساده کردن عبارت درون کروشه از اینکه $\beta \Delta t \ll 1$ استفاده کرده‌ایم.

به معادله $v_1 - v_0$ که تغییر سرعت را در فاصله زمانی اول به دست می‌دهد برمی‌گردیم، و آن را مجدور می‌کنیم و مقدار متوسط را برای تمام ذرات به دست می‌آوریم. مربع مقدار کوچک $\beta \Delta t$ ، در مقایسه با $\langle g^2 \rangle$ ناچیز است و به این ترتیب در تقریب اول $\beta \Delta t$ ، میانگین مربع تغییرات مؤلفه x سرعت ذرات در زمان Δt به دست می‌آید

$$\langle (\Delta v_x)^2 \rangle = \langle g^2 \rangle = \left(\frac{kT}{M} \right) 2\beta \Delta t \quad (14.15)$$

تغییر سرعت حول مقدار متوسط معادله (۱۲.۱۵) افت و خیز خواهد داشت که میانگین مربع آن با معادله (۱۴.۱۵) داده می‌شود. توجه شود که این میانگین مقدار مربع متناسب با توان اول فاصله زمانی Δt افزایش می‌یابد و نه با توان دوم آن.

به این ترتیب، تغییر میانگین مؤلفه سرعت در زمان Δt ، یعنی $\langle v_x \rangle \beta \Delta t$ ، خیلی کوچکتر از جذر میانگین مربع تغییرات مؤلفه سرعت $\sqrt{2kT/M} \cdot \sqrt{\beta \Delta t}$ است، مگر اینکه سرعت سوق میانگین $\langle v_x \rangle$ خیلی بیشتر از جذر میانگین مربع سرعت ذرات $\sqrt{8kT/\pi M}$ باشد، زیرا $\beta \Delta t \ll 1$ است [معادله (۱۰.۱۲)]. حرکت ذره به صورت جهشهای تند به جلو و عقب است که به سرعت سوق کم دامنه و میرای آن افزوده می‌شود.

معادلات فوک-پلانک

حرکت براونی همان جزئیات ظریف فرایند پخش است. اگر در ابتدا ذرات در یک ناحیه از سیال تمرکز داشته باشند، به مرور زمان از طریق حرکت براونی در تمام قسمتهای سیال

پخش می شوند. ثابت پخش برای يك ذره در سیال برابر $D = kT/M\beta$ است که با D معادله (۱۶.۱۴) برای مولکولها قابل مقایسه است. ظاهراً در مولکولها β برابر $1/\tau_0$ است، در صورتی که برای ذرات کروی بزرگتر داریم $\beta = 6\pi\eta r_0/M$. غلظت میانگین ذرات پخش شونده باید در يك معادله پخش از نوع معادله (۱۸.۱۴) صدق کند.

این گفته به آن معنی است که رابطه نزدیکی بین نتایج این فصل و یافته‌های بخش (فصل ۱۴) وجود دارد. برای جسم پخش شونده‌ای که حرکت براونی انجام می دهند، چه این جسم يك مولکول گاز و چه ذره غباری در گاز باشد، چگالی احتمالی حضور در نقطه \mathbf{r} در زمان t مشروط بر اینکه در لحظه $t = 0$ از \mathbf{r}_0 شروع کرده باشد، از معادله زیر که شکل تعمیم یافته معادله (۹.۱۵) در سه بعد است به دست می آید

$$f_r(\mathbf{r}, t) = (\psi\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|^2}{\psi Dt}\right)$$

$$D = \frac{kT}{M\beta} \quad (15.15)$$

که جوابی از معادله پخش (۱۸.۱۴) است. البته، مقدار β را باید متناسب با ذره مورد بررسی در آن قرار داد.

ولی برای فهم دقیق پدیده باید بتوانیم تابع توزیع ذرات پخش شونده را هم بر حسب مکان و هم بر حسب سرعت حساب کنیم. معادله‌ای شبیه به معادله (۵.۱۴) بولتزمن برای مولکولها لازم است که تغییرات تابع توزیع ذرات را، در طی رسیدن به تعادل بسا سیال، بر حسب زمان و مکان و سرعت به دست دهد. احتمالاً جملات مختلف چنین معادله‌ای، که مشابه با نیرو و جملات برخورد معادله بولتزمن هستند، با مقادیر میانگینی که در اینجا مورد بحث بوده‌اند بستگی خواهند داشت.

به عنوان يك مثال ساده، فرض می کنیم که ابری از ذرات مشابه به طور یکنواخت در حجمی که محتوی سیال در حال تعادل گرمایی است، توزیع شده باشد. در اینجا مسئله مکان مطرح نیست و مهم توزیع سرعتها (یا اندازه حرکتها) است. احتمال مشروط اینکه اگر ذره در $t = 0$ دارای سرعت v_0 بوده در زمان t دارای سرعت v باشد مورد نظر است، به همان گونه که معادله (۱۵.۱۵) احتمال مشروط در فضا بود. برای پرهیز از پیچیدگیها، نخست حالت يك بعدی در نظر گرفته می شود. کمیت $P(v_0|v, t) dt$ را برابر با این احتمال مشروط تعریف می کنیم که اگر ذره در $t = 0$ دارای سرعت v_0 بوده در زمان t دارای سرعتی بین v و $v + dv$ باشد. مطابق معمول داریم $\int P(v_0|v, t) dv = 1$.

حال از اصول مکانیک یاری می گیریم تا پیشنهاد کنیم که در تحت شرایط فرض شده، اگر سرعت اولیه v_0 معین باشد توزیع سرعت در زمانهای بعدی، و نه خود سرعت، به طور منحصر به فردی تعیین خواهد شد، و این علی رغم این واقعیت است که برای ذرات مختلف مجموعه اتفاقهای متفاوتی رخ خواهد داد. بعلاوه می توانیم انتظار داشته باشیم که توالی

زمانی تغییرات حفظ شود. به این معنی که اگر سرعت اولیه همه ذرات v_0 باشد، احتمال اینکه ذره‌ای در زمان $t_1 + t_2$ دارای سرعت v_2 باشد برابر است با حاصلضرب احتمال اینکه در زمان t_1 دارای سرعت v_1 باشد در احتمال اینکه اگر در زمان t_1 با سرعت v_1 شروع به حرکت کرده در زمان $t_1 + t_2$ دارای سرعت v_2 باشد. پس از جمع زدن روی تمام مقادیر واسطه‌ای v_1 خواهیم داشت

$$P(v_0 | v_2, t_1 + t_2) = \int_{-\infty}^{\infty} P(v_0 | v_1, t_1) P(v_1 | v_2, t_2) dv_1 \quad (16.15)$$

از این معادله بنیادی معادله‌ای مشابه معادله بولتزمن به دست می‌آوریم. نخست قرار می‌دهیم $t_1 = t$ و $t_2 = \Delta t$ که در آن فاصله زمانی Δt خیلی کوچکتر از زمان واهلش اصطکاکی و در عین حال خیلی بزرگتر از زمان آزاد میانگین مولکولی است. همچنین قرار می‌دهیم $v_2 = v$ و $v_1 = v - \mu$ ؛ بنابراین، معادله (16.15) به صورت زیر درمی‌آید

$$P(v_0 | v, t + \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(v_0 | v - \mu, t) P(v - \mu | v, \Delta t) d\mu$$

انتظار داریم که در مدت Δt توزیع سرعت زیاد تغییر نکند که بنا بر این $P(v_0 | v, t + \Delta t)$ تفاوت زیادی با $P(v_0 | v, t)$ نخواهد داشت. همچنین سرعت ذره در مدت زمان Δt تغییر زیادی نخواهد کرد، که در این صورت $P(v - \mu | v, \Delta t)$ توزیع بسیار متمرکزی را در حوالی $\mu = 0$ نشان می‌دهد. به این ترتیب، می‌توانیم طرف چپ معادله بالا را با دو جمله اول سری تایلور، $P(v_0 | v, t) + (\partial P / \partial t) \Delta t$ ، مساوی بگیریم.

در طرف راست معادله، چون مقدار زیرانتگرال به جز در حوالی $\mu = 0$ کوچک است، می‌توانیم بستگی آنرا نسبت به v (و نه نسبت به μ) حول $v - \mu = v$ بسط دهیم و سپس روی مقادیر μ در حوالی $\mu = 0$ انتگرال بگیریم

$$P(v_0 | v - \mu, t) P(v - \mu | v, \Delta t) = P(v_0 | v, t) P(v | v + \mu, \Delta t) - \mu \frac{\partial}{\partial v} P(v_0 | v, t) P(v | v + \mu, \Delta t) + \frac{1}{2} \mu^2 \frac{\partial^2}{\partial v^2} P(v_0 | v, t) P(v | v + \mu, \Delta t) - \dots$$

طرف راست معادله چنین می‌شود

$$M_0(v) P(v_0 | v, t) - \frac{\partial}{\partial v} M_1(v) P(v_0 | v, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} M_2(v) P(v_0 | v, t) - \dots$$

که در آن داریم

$$M_m(v) = \int_{-\infty}^{\infty} (w - v)^m P(v | w, \Delta t) dw \quad w = v + \mu$$

بنابا تعریف $P(v|w, \Delta t)$ احتمال مشروط این است که ذره‌ای با سرعت اولیه v پس از زمان Δt دارای سرعت w شود. بنا بر این $M_m(v)$ برابر میانگین توان m تغییر سرعت در زمان Δt است. این همان کمیتی است که در بخش قبلی آن را به صورت $\langle (\Delta v)^m \rangle$ نشان دادیم. این کمیت همچنین گشتاور m تابع توزیع $P(v|w, \Delta t)$ است که در معادله (۲۶.۱۱) تعریف شد. چون سرعت میانگین ذره نمی‌تواند در زمان کوتاه Δt تغییر قابل ملاحظه‌ای داشته باشد، $P(v|w, \Delta t)$ به عنوان تابعی از w باید در حوالی $w = v$ شدیداً متمرکز شود، و مطابق با بحث پایانی فصل ۱۱ تنها سه گشتاور اول آن، $m = 0, 1, 2$ ، حائز اهمیت خواهند بود (توجه شود که میانگین w ممکن است دقیقاً برابر v نباشد و M_1 دقیقاً صفر نشود). معادله (۱۶.۱۵) را می‌توانیم به صورت معادله دیفرانسیل جزئی $P(v_0|v, t)$ بنویسیم

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{1}{\Delta t} \frac{\partial}{\partial v} (M_1 P) + \frac{1}{2 \Delta t} \frac{\partial^2}{\partial v^2} (M_2 P) - \dots \quad (17.15)$$

که معادله فوکر-پلانک برای توزیع P است.

با قراردادن $\langle (\Delta v_x)^m \rangle = M_m$ از معادلات (۱۲.۱۵) و (۱۴.۱۵)، خواهیم داشت

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \beta \frac{\partial}{\partial v_x} (v_x P) + \left(\frac{kT}{M} \right) \frac{\partial^2}{\partial v_x^2} P$$

مادام که Δt در مقایسه با $1/\beta$ کوچک باشد، می‌توانیم از جملات مراتب بالاتر صرفنظر کنیم، زیرا M_2 و M_4 متناسب با $(\Delta t)^2$ هستند و گشتاورهای بالاتر هنوز با توانهای بالاتر Δt بستگی دارند. توجه شود که در حالت تعادل، وقتی که $\partial P / \partial t = 0$ است، جواب معادله زیر است

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v_x} \right) = - \left(\frac{M v_x}{kT} \right) P$$

که توزیع یک بعدی ماکسول برای ذرات با جرم M است.

تعمیم این مطالب به حرکت سه بعدی مشکل نیست. بنا به تعریف $f_p(\mathbf{p}_0 | \mathbf{p}, t)$ احتمال آن باشد که اگر اندازه حرکت اولیه ذره \mathbf{p}_0 بوده در زمان بعدی t برابر \mathbf{p} بشود. همچنین عملگرهای برداری زیر را در فضای اندازه حرکت ($\mathbf{p} = M\mathbf{v}$) تعریف می‌کنیم

$$\text{div}_p \mathbf{F} = \frac{\partial F_x}{\partial p_x} + \frac{\partial F_y}{\partial p_y} + \frac{\partial F_z}{\partial p_z} \quad (\text{grad}_p W)_x = \frac{\partial W}{\partial p_x}, \dots$$

معادله فوکر-پلانک در فضای اندازه حرکت چنین می‌شود

$$\frac{\partial f_p}{\partial t} = \beta \text{div}_p (MkT \text{grad}_p f_p + f_p \mathbf{p}) \quad (18.15)$$

برای ذره‌ای که در $t = 0$ با $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0$ شروع به حرکت کرده است، جواب این معادله که همان چگالی احتمالی ذره در فضای اندازه حرکت است، به صورت زیر به دست می‌آید

$$f_p(\mathbf{p}, t) = [2\pi M k T (1 - e^{-2\beta t})]^{-3/2} \times \exp \left[\frac{-|\mathbf{p} - \mathbf{p}_0 e^{-\beta t}|^2}{2 M k T (1 - e^{-2\beta t})} \right] \quad (19.15)$$

این جواب جالب توجه نشان می‌دهد که اندازه حرکت انتظاری ذره پس از زمان t برابر $\mathbf{p}_0 e^{-\beta t}$ است (با بحث صفحه ۲۴۶ مقایسه شود) که برابر می‌شود با اندازه حرکت ذره‌ای که با اندازه حرکت \mathbf{p}_0 شروع به حرکت کند و بر آن نیروی اصطکاک بازننده $-\beta \mathbf{p}$ وارد شود. توزیع اندازه حرکت به مرور زمان بر اثر افت و خیزها پراکنده می‌شود. واریانس اندازه حرکت (یعنی میانگین مربع انحراف آن از $\mathbf{p}_0 e^{-\beta t}$) برابر

$$kT(1 - e^{-2\beta t})$$

می‌شود. مقدار این واریانس در $t = 0$ ، وقتی که اندازه حرکت ذره محققاً برابر \mathbf{p}_0 است، از صفر شروع و به طور مجانبی به مقدار kT که از مشخصات توزیع ماکسول است نزدیک می‌شود. به این ترتیب، معادله (۱۹.۱۵) نشان می‌دهد که یک توزیع عدم تعادل اولیه یک ذره (یا یک مولکول) در یک سیال چگونگی بر حسب زمان تغییر می‌کند و به توزیع ماکسول که از خصوصیات حالت تعادل است می‌رسد. بنابراین ثابت β که برای ذرات کروی برابر $6\pi a \eta / M$ و برای مولکولهای گاز برابر $1/t_0$ است، با عکس زمان واهلش توزیع که مستقیماً با بحث معادله (۸.۱۴) ارتباط دارد برابر می‌شود.

در فضای مکان، برای پخش ذرات به خارج از یک نقطه تمرکز اولیه، می‌توان معادله مشابهی به دست آورد. بنا به تعریف $f_r(\mathbf{r}_0 | \mathbf{r}, t)$ احتمال آن باشد که اگر ذره در شروع حرکت در \mathbf{r}_0 بوده، در زمان بعدی t در \mathbf{r} باشد. معادله این تابع توزیع عبارت است از

$$\frac{\partial f_r}{\partial t} = \text{div} \left[D \text{grad} f_r - \left(\frac{\mathbf{F}}{M\beta} \right) f_r \right] \quad (20.15)$$

که در آن \mathbf{F} نیروی خارجی وارد بر ذرات، مانند گرانش، است. در حالتی که $\mathbf{F} = 0$ باشد، معادله پخش (۱۸.۱۴) به دست می‌آید.

البته کلیترین شکل تابع توزیع به صورت $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ است که توزیع ذره را هم بر حسب مکان و هم بر حسب اندازه حرکت، در زمان t پس از مشاهده اولیه، به دست می‌دهد. جای شگفتی نیست که معادله این f با معادله (۶.۱۳) بولتزمن رابطه نزدیک داشته باشد. می‌توان نشان داد که

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{M} \cdot \text{grad}_r f + \mathbf{F} \cdot \text{grad}_p f = \beta \text{div}_p [MkT \text{grad}_p f + \mathbf{p}f]$$

(۲۱۰۱۵)

در به دست آوردن این معادله و بخصوص طرف راست آن، باید استدلالهایی را که در به دست آوردن معادله (۱۱۰۱۵) به کار رفت، تعمیم دهیم. عبارت طرف راست، تقریب دیگری برای جمله برخورد Q در معادله (۶۰۱۳) است.

بخش سوم: مکانیک آماری

۱۶

آناسمبلیها و توابع توزیع

وقت آن رسیده است که آخرین تعمیم را به عمل آوریم و مدل نظری جامعی وضع کنیم که شامل تمام موارد خاصی که تا کنون بحث شده اند بشود. اگر موضوع را با منطق ریاضی بررسی می کردیم، سزاوار بود که در ابتدا کلیترین صورت فرضها و تعاریف را به صورت اصول موضوعه ارائه دهیم، موارد خاص را به صورت قضایا از این اصول استنتاج کنیم، و در پایان نشان دهیم که پیش بینیهای منتج از قضایا به راستی با «دنیای واقعی» که از اندازه گیریها حاصل می شوند مطابقت دارند. ولی به دلایلی چند از این روش پیروی نکرده ایم.

نخست آنکه درك يك موضوع جدید برای اکثر خوانندگان با گذر از حالت خاص به حالت عام و از مفاهیم مسألتوس به مفاهیم مجرد آسانتر است به خصوص اگر موضوع پیچیده ای مانند مکانیک آماری در میان باشد.

ولی سبب مهمتر این بوده است که خود فیزیک به روال منطقی گسترش نیافته است. آزمایشها نخست داده های موارد خاص متعددی را فراهم می آورند که در نگاه اول رابطه منطقی با همدیگر ندارند و باید هر کدام به عنوان مجموعه ای از حقایق جدا از هم شناخته شوند. سپس معلوم می شود که گروهی از این حقایق را می توان حالات خاصی از يك «نظریه» دانست که خود رابطه مفروضی بین کمیتهای تعریف شده (مانند انرژی، آنتروپی، و غیره) است، و اگر به طور مناسب تخصیص شود حقایق آزمایشی را نمایان خواهد کرد. این نظریه آزمایشهای دیگری پیشنهاد می کند، که ممکن است تغییراتی را به خود نظریه تحمیل

کنند و تعمیم بیشتر آن را خواستار بشوند، و بالاخره کسی نشان می‌دهد که تمام موضوع را می‌توان به صورت نتایج منطقی از چند اصل اولیه «درک» کرد.

در این مرحله، مطلب به‌مبشی از ریاضیات می‌ماند که اصول موضوعه خود را دارد و قضایای آن به صورت منطقی از اصول نتیجه می‌شوند. مع‌هذا این مشابهت ظاهری است، چه در فیزیک حقایق آزمایشی مینا هستند، و ساختار نظری برای سهولت «درک» حقایق و ارائه راه برای به دست آوردن حقایق تازه تعبیه می‌شود. به خاطر سپردن یک نظریه منطقی منسجم آسانتر از یاد گرفتن انبوه وسیعی از داده‌های گسسته از هم است. ولی این آسانی نباید موجب شود که نظریه از اعتباری بیش از یک وسیله به خاطر سپاری برخوردار باشد. مثلاً نباید انتظار داشت که اصول و تعاریف باید «معقولترین» و یا «از نظر منطقی اجتناب‌ناپذیر» باشند. سبب انتخاب آنها سادگی و کارایی آنهاست، و ساختار منطقی مبتنی بر اصول را می‌توان با حقایق تجربی مطابقت داد. به این ترتیب، ارائه شاخه‌ای از فیزیک به صورت «منطقی» موجب می‌شود که در اهمیت و ناگزیری فرضهای نظری اغراق شود، و این نکته که داده‌های تجربی تنها اجزای واقعاً استوار هستند به فراموشی سپرده شود.

احساس نادرست گریز ناپذیر بودن نظریه، در فیزیک آماری خطرناکتر از شاخه‌های دیگر فیزیک کلاسیک است. زیرا در این مورد ارتباط میان آزمایش و مبانی نظری غیر مستقیم‌تر است. در مکانیک کلاسیک اثبات تجربی قوانین نیوتون می‌تواند کم و بیش مستقیم باشد، و رابطه آزمایشهای فاراده و آمپر با معادلات نظریه الکترومغناطیسی ماکسول روشن است. در ترمودینامیک آزمایشهای دامفورده که کار و گرما را بهم مربوط می‌سازند با قانون اول رابطه مستقیم دارند. ولی تأیید تجربی قانون دوم غیر مستقیم و منفی است. بعلاوه، از نظر تجربی، راههای دقیق «اثبات» اعتبار توزیع ماکسول-بولتزمن برای مولکولهای گاز پرپیچ و خم است. و بالاخره، چنان که بعداً دیده خواهد شد، آزمایشی نظیر آزمایشهای فاراده و آمپر وجود ندارد که مستقیماً فرضهای بنیادی مکانیک آماری را اثبات کند. اعتبار آنها باید از اعتبار اجزا و نتایج استنتاج شود. البته در پایان کار، تعداد و وسعت کاربردها این اثباتها را قانع کننده می‌سازند.

در هر حال، در ارائه مطلب به مرحله‌ای رسیده‌ایم که باید نظریه بنیادی را مطرح سازیم، و لازم است که تا مدتی الگوی منطق ریاضی را دنبال کنیم. تعاریف و اصول موضوعه ما به ناچار اختیاری به نظر خواهند رسید تا نشان داده شود که نظریه به راستی با تعداد زیادی از حقایق مشهود مطابقت دارند. ولی باید به خاطر داشت که انتخاب آنها تنها به خاطر مطابقت با مشاهدات است و نه به سبب اینکه «معقول می‌نمایند» و یا آنکه با برخی «اصول اولیه» فلسفی سازگارند.

توابع توزیع در فضای فاز

در فصلهای ۱۳ و ۱۵ توابع توزیع برای مولکولها و نیز برای ذرات چند مولکولی در

يك گاز مورد بحث قرار گرفت. در مکانیک آماری این تعمیم را تا نتیجه منطقی آن دنبال می‌کنیم و به توابع توزیع دستگاه‌های ترمودینامیکی کامل می‌پردازیم. میکرو حالت خاصی از چنین دستگاهی (مثلاً گاز متشکل از N ذره) را می‌توان با انتخاب مقادیری برای N مختصه مکان و اندازه حرکت مشخص کرد. تابع توزیع عبارت است از چگالی احتمال آنکه دستگاه این مقادیر مختصات را داشته باشد. به تعبیر هندسی هر جزء از این فضای فاز $6N$ بعدی نماینده میکرو حالتی از دستگاه است. نقطه‌ای که نماینده دستگاه است از همه میکرو حالت‌هایی که حالت ترمودینامیکی دستگاه مجاز می‌شمارد، می‌گذرد. کسری از زمان که نقطه نماینده دستگاه در ناحیه خاصی از فضای فاز در رنگ می‌کند با تابع توزیع متناظر با حالت ترمودینامیکی متناسب است. به عبارت دیگر انتخاب يك حالت ترمودینامیکی خاص (يك ماکرو حالت) با انتخاب يك تابع توزیع خاص معادل است و بالعکس. وظیفه مکانیک آماری فراهم آوردن روش‌های یافتن توابع توزیعی است که با ماکرو حالت‌های مشخصی متناظرند.

بنابر مکانیک کلاسیک تابع توزیع دستگاهی با $\phi = 3N$ درجه آزادی عبارت است از

$$f(q, p) = f(q_1, q_2, q_3, \dots, q_\phi, p_1, p_2, \dots, p_\phi)$$

که در آن q ها مختصات و p ها اندازه حرکت‌های مزدوج نظیر (صفحه ۲۵۵) هستند که آرایش دستگاه را در مجموع مشخص می‌کنند. در این صورت $f(q, p) dV_q dV_p$ [که در آن $dV_q = h_1 dq_1 h_2 dq_2 \dots h_\phi dq_\phi$ و

$$dV_p = (dp_1/h_1)(dp_2/h_2) \dots (dp_\phi/h_\phi)$$

است] احتمال آن است که نقطه دستگاه، در هر لحظه زمانی اختیاری، در داخل جزء فضای فاز $dV_q dV_p$ در موضع q_1, \dots, p_ϕ باشد.

به بیان عام‌تر تابع توزیع، نماینده چگالی احتمال مجموعه‌ای از دستگاه‌های مشابه هم است و نه يك دستگاه تنها. تعداد زیادی دستگاه‌های یکسان تصور شود که همه در يك حالت ترمودینامیکی ولی هر يك از آنها در میکرو حالت ممکن متفاوتی باشند. این مجموعه از دستگاه‌های نمونه يك آنسامبل از دستگاه‌ها نامیده می‌شود، آنسامبلی که با ماکرو حالت مورد نظر متناظر است. آنسامبل‌های متفاوتی که نماینده حالت‌های ترمودینامیکی متفاوت اند، دارای جمعیت‌های متفاوتی از میکرو حالت‌ها هستند. تابع توزیع ماکرو حالت تعداد نسبی دستگاه‌های آنسامبل را که در هر لحظه در میکرو حالت معینی هستند نشان می‌دهد. به این ترتیب تعمیمی است از تابع توزیع معادله (۱۵.۱۳) که به آنسامبلی از مولکول‌ها مربوط بود. هر دستگاه در آنسامبل دارای ϕ مختصه q_i و ϕ اندازه حرکت p_i است. تابع هایملتون دستگاه $H(q, p)$ با مجموع هایملتون‌های مولکولی، معادله (۱۴.۱۳)، برای هر مولکول دستگاه برابر است. این کمیت انرژی کسل دستگاه، انرژی جنبشی و پتانسیل،

است که به صورت تابعی از ϕ مختصه و اندازه حرکت بیان شده است. چون هر دستگاه در آنسامبل از دستگاههای دیگر مجزا است، اندازه H هر دستگاه مستقل از زمان خواهد بود، اگرچه بر اثر حرکت آنها تغییر می کند. مقادیر q و p در هر لحظه معین، موضع نقطه نماینده دستگاه را در فضای فاز تعیین می کنند. به بیان دیگر موضع نقطه دستگاه در فضای فاز ϕ بعدی، آرایش و سرعت تمام قسمتهای دستگاه، یعنی مکان و اندازه حرکت هر اتم، را در آن لحظه مشخص می کند.

حرکت نقطه دستگاه در فضای فاز توسط معادلات حرکت دستگاه معین می شود. این معادلات را می توان به صورتهای گوناگون بیان کرد. صورتی که برای منظور ما مفیدتر از همه است، مجموعه معادلات هامیلتون، یا تعمیم معادلات (۳۰۱۳) است

$$\dot{q}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right), \quad \dot{p}_i = - \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad i = 1, 2, 3, \dots, \phi \quad (1016)$$

که در آن نقطه روی حروف معرف مشتق نسبت به زمان است. این معادلات ϕ مؤلفه بردار سرعت U نقطه دستگاه را در فضای فاز بر حسب ϕ مؤلفه گرادیان H در فضای فاز به دست می دهند. در فصل ۱۳ اشاره شد که مؤلفه های q بردار U با مؤلفه های p گرادیان H مربوط اند و بالعکس.

به این ترتیب آنسامبل دستگاهها را می توان به صورت انبوهی از نقاط دستگاه در فضای فاز نشان داد که هر نقطه آن مطابق معادلات (۱۰۱۶) حرکت می کند. سرعت نقطه در فضای فاز با گرادیان H متناسب است. چگالی نقاط در هر ناحیه از فضای فاز با مقدار تابع توزیع $f(q, p)$ در آن ناحیه متناسب است.

دوباره لازم به تأکید است که فضای فاز مورد بحث ما دارای ϕ بعد است و معمولاً عدد بسیار بزرگی است. برداشت ما از فضا که فقط با سه بعد ما نوس هستیم، ممکن است ما را به بیراهه ببرد. مثلاً اگر دستگاه گاز کاملی متشکل از N ذره نقطه ای باشد تعداد درجات آزادی ϕ برابر با $3N$ است، و هر گاه مقدار گاز یک مول باشد N بسا عدد آووگادرو $10^{26} \times 6 = N_0$ برابر می شود. بنا بر این اگر $N = N_0$ باشد، جزء حجم

$$dV_q dV_p = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \dots dz_N dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} dp_{x2} \dots dp_{yN} dp_{zN}$$

برابر با حاصلضرب $10^{26} \times 36$ دیفرانسیل است.

اگر گاز در ظرفی به حجم V محصور باشد، انتگرال dV_q روی جمیع مقادیر مجاز همه q ها (در این مورد q ها تغییر مکانهای x, y, z و هر ذره نقطه ای اند) برابر است با

$$\int dx_1 dy_1 dz_1 \int dx_2 dy_2 dz_2 \dots \int dx_N dy_N dz_N = V^N$$

که برابر است با حجم V اشغال شده توسط هر ذره به توان یک عدد فوق العاده بزرگ. به این

ترتیب حجم فضای مکانی که در این مثال ساده وارد می‌شود، به شدت تابع N و نیز حجم V اشغال شده توسط دستگاه در فضای سه بعدی است. چون هر دستگاه مجزا است، انرژی جنبشی کل همه ذرات نقطه‌ای در هر یک از دستگاهها

$$U = \sum_{n=1}^N \left(\frac{1}{2m} \right) (p_{x_n}^2 + p_{y_n}^2 + p_{z_n}^2) = \sum_{i=1}^{\phi} \left(\frac{p_i^2}{2m} \right) \quad (\phi = 3N)$$

ثابت است. در نتیجه، نقطه دستگاه روی «سطح» هیپر کره‌ای به شعاع $\sqrt{2mU}$ در فضای اندازه حرکت، حرکت می‌کند، به طوری که فاصله $\sqrt{2mU} = (\sum p_i^2)^{1/2}$ از مبدأ در فضای ϕ بعدی ثابت می‌ماند. چنانکه به زودی نشان داده خواهد شد، حجم فضای اندازه حرکت محصور در این سطح کروی عبارت است از

$$\left[\frac{(\sqrt{2\pi mU})^{\phi/2}}{(\phi/2)!} \right] = \left[\frac{(\sqrt{2\pi mU})^{3N/2}}{(3N/2)!} \right]$$

به این ترتیب، حجم فضای فاز محصور به هیپر کره فضای اندازه حرکت و هیپر مکعب فضای مکان برابر است با $[V^N (\sqrt{2\pi mU})^{3N/2} / (3N/2)!]$ که قویاً تابع N ، تعداد ذرات دستگاه است. اگر قرار باشد که وقوع نقطه دستگاه در هر نقطه از این حجم مساوی احتمال باشد، چگالی احتمال $f(q, p)$ مساوی خواهد شد با

$$\left[\frac{(3N/2)!}{(\sqrt{2\pi mU})^{3N/2} V^N} \right]$$

قضیه لیوویل

اگر حالت ترمودینامیکی یک حالت تعادل نباشد، f تابعی از زمان خواهد بود. اگر این حالت یک حالت تعادل باشد، چگالی نقاط دستگاه در هر ناحیه معین از فضای فاز ثابت خواهد بود. زیرا، هر تعداد نقطه دستگاه که در واحد زمان وارد ناحیه می‌شوند به همان تعداد هم آن را ترک می‌کنند. این انبوه نقاط دستگاه با انبوه ذرات موجود در یک گاز مشابهت دارد. ولی تفاوتها نیز مهم اند. نقاط دستگاه در فضای فاز 2ϕ بعدی حرکت می‌کنند نه در فضای واقعی. همچنین نقاط دستگاه با یکدیگر برخورد نمی‌کنند. در واقع نقاط دستگاه هیچ کنش متقابلی با هم ندارند. هر نقطه دستگاه نماینده یک دستگاه از آنسامبل است، و دستگاههای جدا از هم نمی‌توانند بر یکدیگر اثر داشته باشند، زیرا هر کدام نمونه‌ای از یک مجموعه تصوری از دستگاههایی است که برای نشان دادن یک ماکرو حالت مشخص کنار هم گذاشته شده‌اند. مثلاً، هر نقطه دستگاه به تنهایی ممکن است نماینده تمامی یک گاز متشکل از N اتم یا یک شبکه بلوری باشد، بسته به آنکه آنسامبل برای نمایش چه وضعیتی انتخاب شده است. میان دستگاههای نمونه منفرد هیچگونه کنش متقابل فیزیکی

نمی‌تواند وجود داشته باشد.

معنی این گفته‌ها آن است که در تغییرات f با زمان، که تعمیم معادله (۲.۱۳) به آنسامبل است، جمله برخورد Q وجود ندارد. معادله

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{\phi} \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i f) + \sum_{i=1}^{\phi} \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i f) = 0 \quad (2.16)$$

صرفاً معادله پیوستگی در فضای فاز و نمایش‌دهنده این واقعیت است که ضمن حرکت انبوه نقاط دستگاه در فضای فاز هیچ نقطه دستگاهی پدید نمی‌آید و ناپدید نمی‌شود. چون هر دستگاه در آنسامبل تابع معادلات هامیلتون (۱.۱۶) است، این معادله پیوستگی به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{\phi} \left[\frac{\partial}{\partial q_i} \left(f \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) - \frac{\partial}{\partial p_i} \left(f \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \right] = 0$$

و چون

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} = \frac{\partial}{\partial q_i} \left(f \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) - f \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}$$

و غیره است، نتیجه می‌شود [نگاه کنید به بحث معادله (۲.۱۳)]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{\phi} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} \right) - \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \right] = 0$$

یا

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \text{grad } f \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{\phi} \dot{q}_i \frac{\partial f}{\partial q_i} + \sum_{i=1}^{\phi} \dot{p}_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \equiv \frac{df}{dt} = 0 \quad (3.16)$$

که در آن df/dt تغییر تابع توزیع f نسبت به زمان در دستگاه مختصاتی است که همراه با نقاط دستگاه حرکت می‌کند. نظر به روابط بین \dot{q} و p ، و \dot{p} و q که در معادلات هامیلتون نهفته‌اند، چگالی نقاط دستگاه در نزدیکی نقطه دستگاه معینی از آنسامبل با حرکت انبوه نقاط ثابت می‌ماند. اگر در $t = t_0$ چگالی انبوه نقاط در ناحیه‌ای از فضای فاز زیاد باشد، این تمرکز نقاط دستگاه با گذشت زمان جا به جا می‌شود ولی نمی‌پراکند و چگالی زیاد اولیه آن حفظ می‌شود. این نتیجه به نام قضیه لیوویل معروف است.

از قضیه لیوویل می‌توان استفاده کرد و توابع توزیعی که مستقل از زمان‌اند، یعنی توابعی که نمایش ماکروحالت‌های تعادل هستند، تعیین کرد. مثلاً اگر f در همه نقاط فضای فاز دارای یک مقدار باشد، مستقل از زمان خواهد بود. با خروج بخشی از انبوه نقاط

دستگاه از ناحیه‌ای از فضای فاز، بخش دیگری از این انبوه جای آن را می‌گیرد و چون چگالی همه بخشهای انبوه یکسان است (و یکسان می‌ماند) چگالی یک ناحیه معین تغییر نخواهد کرد. می‌توان توابع توزیع ساکنی که چنین پیش‌با افتاده نباشند نیز تعبیه کرد: مسیر پیموده شده توسط هر نقطه دستگاه تمام فضای فاز را نمی‌پوشاند و محدود به هیبر سطحی است که روی آن تابع هامیلتونی $H(q, p)$ ثابت است. یک دستگاه مجزا نمی‌تواند انرژی کل خود را تغییر دهد. بنابراین اگر تابع توزیع برای آن نواحی از فضای فاز که در آنها H برابر است، برابر باشد (یعنی اگر f تنها تابعی از H باشد)، چگالی نقاط دستگاه در یک ناحیه معین با حرکت نقاط در امتداد مسیرهای H ثابت تغییر نخواهد کرد.

در اینجا به چند تابع توزیع متفاوت که مبین ویژگیهای متفاوتی از حالات ترمودینامیکی هستند خواهیم پرداخت. ساده‌ترین تابع توزیع، وقتی است که f در همه نقاط فضای فاز جز در هیبر سطح $H(q, p) = E$ ، که در آن E ثابت است، صفر باشد. آنسامبل مربوط به این توزیع را آنسامبل میکروکاننی می‌نامند. حالت مفیدتر وقتی است که f متناسب با $\exp[-H(q, p)/kT]$ باشد که متناظر با آنسامبل کاننی است. آنسامبلهای دیگری نیز که در آنها f توابع پیچیده‌تری از H هستند مفید واقع می‌شوند. ولی برای آنکه هر کدام از آنها ماکروحالتهای واقعی ترمودینامیکی را نشان دهند باید رابطه‌ای میان تابع توزیع f آنسامبل و خواص ترمودینامیکی ماکروحالت متناظر با آنسامبل فرض شود. خواهیم دید که رابطه مناسب، رابطه بین آنترپی ماکروحالت و تابع توزیع آنسامبل نظیر است.

حالتهای کوانتومی و فضای فاز

پیش از بیان اصل بنیادی مکانیک آماری، که آنترپی و آنسامبلها را به هم مربوط می‌سازد، باید تعدیلهایی را که نظریه کوانتومی در تعاریف ما به وجود می‌آورد مورد بحث قرار دهیم. این تغییرات از بعضی جهات در جهت ساده ساختن است. جمع روی اعداد کوانتومی قابل شمارش جایگزین انتگرال‌گیری روی مختصات پیوسته در فضای فاز می‌گردد. جای معادلات هامیلتون (۱.۱۶) را یک معادله شرودینگر برای تابع موج $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_\phi)$ و یک مقدار مجاز E برای انرژی دستگاه می‌گردد که هر دو به تعداد ϕ عدد کوانتومی v_1, v_2, \dots, v_ϕ ، که حالت کوانتومی دستگاه را مشخص می‌کنند بستگی دارند.

مثلاً اگر در مدل بلوری ساده معادله (۲.۱۳) دستگاه مرکب از N ذره باشد، هامیلتونی کلاسیک کل دستگاه را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^{\phi} \left[\left(\frac{1}{2m} \right) p_j^2 + \left(\frac{m\omega^2}{2} \right) q_j^2 \right] \quad \phi = 3N \quad (2.16)$$

که در آن $x_i = q_{3i-2}$ ، $y_i = q_{3i-1}$ ، $z_i = q_{3i}$ ، $p_{x_i} = p_{3i-2}$ ، و غیره است، معادلات

هایملتون به صورت زیر درمی آیند

$$\dot{q}_i = \left(\frac{1}{m}\right) p_i \quad - \dot{p}_i = m\omega^2 q_i \quad (5.16)$$

و معادله شرودینگر دستگاه عبارت است از $H\Psi = E\Psi$ ، که در آن هر p_i در H به $(\hbar/i)(\partial/\partial q_i)$ تبدیل شده است. برای هایملتونی معادله (۴.۱۶) این معادله عبارت است از

$$\sum_{i=1}^{\phi} \left[\frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial q_i^2} \right] \Psi = E\Psi \quad (6.16)$$

که در آن ثابت پلانک h برابر $2\pi\hbar$ است. حل این معادله، مشروط بر اینکه Ψ در همه جا متناهی باشد، به مقادیر مجاز زیر برای انرژی E می انجامد

$$E_{v_1, v_2, \dots, v_\phi} = \sum_{i=1}^{\phi} \hbar\omega \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (7.16)$$

تابع توزیع برای حالت تعادل تابعی است از v_1, \dots, v_ϕ و از این رو به جای اینکه مانند مکانیک کلاسیک تابعی از $H(q, p)$ ، و در نتیجه تابعی از ψ متغیر

$$q_1, q_2, \dots, q_\phi, p_1, \dots, p_\phi$$

باشد، تابعی از ϕ عدد کوانتومی v_1, v_2, \dots, v_ϕ است. تابع $f(v_1, v_2, \dots, v_\phi)$ احتمال آن است که دستگاه در حالت کوانتومی باشد که با اعداد کوانتومی v_1, v_2, \dots, v_ϕ مشخص می شود و قابل قیاس با احتمال $dV_q dV_p$ در فضای فاز است. این گفته ها در مورد هر دستگاهی صادق اند و اختصاص به مدل ساده بلوری ندارند. حالت کوانتومی هر دستگاهی با ϕ درجه آزادی، صرف نظر از اینکه چه نیروهای پایستاری به ذرات آن وارد شوند، با ϕ عدد کوانتومی v_1, v_2, \dots, v_ϕ مشخص می شود. برای ساده کردن نمادگذاری، اغلب به جای ϕ عدد v_1, \dots, v_ϕ فقط نماد ساده v را خواهیم نوشت، همان طوری که به جای q_1, \dots, q_ϕ علامت q را به کار می بریم. به این ترتیب f احتمال آن است که دستگاه در حالت کوانتومی v_1, \dots, v_ϕ باشد. البته مجموع $\sum_v f_v$ روی همه حالات مجاز دستگاه باید برابر واحد باشد.

احتمال f_v همچنین احتمال آن را که نقطه دستگاه در جزء مکان dV_q در نقطه q_1, \dots, q_ϕ باشد تعیین می کند. زیرا مربع قدر مطلق تابع موج $\Psi(q_1, \dots, q_\phi)$ چگالی احتمال نقطه دستگاه در حالت کوانتومی v است. بنا بر این برای ما کرو حائلی که با تابع توزیع f_v مشخص شده است، چگالی احتمال در فضای مکان حاصل جمع وزنی زیر روی همه حالت های کوانتومی اشغال شده است.

$$\sum_p f_p |\Psi_p(q_1, q_2, \dots, q_\phi)|^2 \quad (۸.۱۶)$$

در فصل ۲۷ راجع به تابع موجها بیشتر بحث خواهد شد.

حاصل آنکه دو راه برای بیان میکرو حالت‌های دستگاه و در نتیجه برای نوشتن تابع توزیع وجود دارد. راه درست راه کوانتومی است که بنا بر آن هر حالت کوانتومی دستگاه میکرو حالتی جدا و مشخص است. ولی در بعضی موارد این راه به دشواریهای محاسبه‌ای می‌انجامد. راه کلاسیک که در آن یک میکرو حالت به صورت ناحیه‌ای از فضای فاز نموده می‌شود، فقط نمایشی تقریبی است که برای انرژیهای زیاد مناسب دارد. هنگامی که این تقریب معتبر باشد، معمولاً عملیات ریاضی آن آسانتر است. رابطه کمی بین این دو راه از محاسبه حجم فضای فازی که توسط یک حالت کوانتومی دستگاه «اشغال» می‌شود، به دست می‌آید.

ارتباط مختصات کلاسیک q_i و اندازه حرکت‌های p_i با حالت کوانتومی را اصل عدم قطعیت هایزنبرگ $\Delta q_i \Delta p_i \geq h$ فراهم می‌آورد. تفسیر این رابطه این است که در یک فضای فاز با یک درجه آزادی هر حالت کوانتومی یک «حجم» $\Delta q_i \Delta p_i$ برابر با h را اشغال می‌کند. مثلاً، نوسانگر هماهنگ یک بعدی دارای هامیلتونی

$$H_i = \left(\frac{1}{2m}\right) p_i^2 + \left(\frac{m\omega^2}{2}\right) q_i^2$$

است. وقتی که این نوسانگر با انرژی $(h\omega/2\pi)(v_i + 1/2)$ در حالت کوانتومی v_i باشد، مدار آن در فضای فازی با نصف قطر اقصی

$$q_m = \left[\left(\frac{h}{\pi m \omega}\right) \left(v_i + \frac{1}{2}\right) \right]^{1/2}$$

در امتداد q_i و نصف قطر طول $p_m = [(h m \omega / \pi)(v_i + 1/2)]^{1/2}$ است که مساحتی معادل

$$A(v_i) = \pi p_m q_m = h \left(v_i + \frac{1}{2}\right)$$

را در بر می‌گیرد. مساحت بین بیضیهایی متوالی به ازای مقادیر متوالی v_i مساحتی است که توسط یک حالت کوانتومی «اشغال» می‌گردد. به طوری که گفته شد، دیده می‌شود که $A(v_i + 1) - A(v_i) = h$

به این ترتیب جزء حجم $dq_i dp_i$ به طور متوسط با $(dq_i dp_i / h)$ حالت کوانتومی متناظر است. همین طور برای کل دستگاه که ϕ درجه آزادی دارد، جزء حجم

$$dV_q dV_p = dq_1 \dots dp_\phi$$

به طور متوسط با $(dV_q dV_p / h^\phi)$ حالت کوانتومی متناظر است. به این ترتیب تناظر میان

حجم فضای فاز و تعداد حالات کوانتومی در دستگاهی که ϕ درجه آزادی دارد عبارت است از

$$(9.16) \quad (\text{در حجم فضای فاز}) \left(\frac{1}{h\phi} \right) = \text{تعداد میکروحالاتها}$$

وقتی که حجم فضای فاز اشغال شده توسط انبوه نقاط دستگاه که نماینده آنسامبل مشخصی است در مقایسه با $h\phi$ زیاد باشد، با اطمینان خاطر می توان نمایش کلاسیک را بر حسب متغیرهای پیوسته $p_\phi, q_{1,000}$ به کار برد. ولی وقتی که حجم اشغال شده توسط این انبوه در مقایسه با $h\phi$ بزرگ نباشد، احتمالاً نمایش کلاسیک معتبر نیست و به نمایش کوانتومی نیاز است [معادله (۸.۱۹) و پس از آن].

آنتروپی و آنسامبلیها

به طوری که در فصل پیش اشاره شد، مکانیک آماری را به ترتیب منطقی نخست از تعاریف و اصول بنیادی شروع می‌کنیم و سپس قضایا و ارتباط آنها با آزمایش را ارائه می‌دهیم. فصل گذشته به تعاریف اختصاص داشت. هر ماکرو حالت ترمودینامیکی یک دستگاه را می‌توان به صورت آنسامبل دستگاههایی تجسم کرد که در میکرو حالت‌های گوناگون قرار گرفته‌اند یا اینکه آن را به طور کمی بر حسب یک تابع توزیع نمایش داد. این تابع توزیع ρ احتمال آن است که یکی از دستگاههای آنسامبل در حالت کوانتومی

$$v \equiv v_1, v_2, \dots, v_\phi$$

باشد و یا اگر ماکرو حالت طوری است که مکانیک کلاسیک معتبر است این تابع چگالی احتمال $f(q, p)$ است که نقطه دستگاه در فضای فاز دارای مختصات q_1, q_2, \dots, p_ϕ باشد. در این فصل اصول بنیادی معرفی خواهند شد.

آنتروپی و اطلاع

اصل بنیادی که تابع توزیع ρ را به خواص ترمودینامیکی ماکرو حالت نماینده آنسامبل مربوط می‌سازد نخستین بار توسط بولتزمن و سپس به صورت کلیتر توسط پلانک بیان شد. این اصل در شکلی که مناسب بحث کنونی ماست آنتروپی S دستگاه را از طریق معادله

زیر به تابع توزیع f_v مربوط می‌سازد

$$S = -k \sum_v f_v \ln(f_v); \quad \sum_v f_v = 1 \quad (1.17)$$

که در آن k ثابت بولتزمن است و جمع روی همه حالت‌های کوانتومی موجود در آنسامبل (که برای آنها f_v مخالف صفر است) انجام می‌گیرد. یادآور می‌شویم که این تعریف به نحوی با چگالی آنترپوی، معادله (۲۱.۱۴)، مربوط می‌شود.

این فرمول با احکام قبلی ما که S میزانی از درجه بی‌نظمی دستگاه است (بحث صفحه ۶۹) سازگار است. دستگاهی که به طور یقین در پایینترین حالت کوانتومی یگانه خود است نظم کامل دارد و بنابراین آنترپوی آن صفر است. تابع f_v برای چنین دستگاهی در پایینترین حالت کوانتومی برابر واحد و برای حالات دیگر صفر است. چون $\ln(1) = 0$ و وقتی که $x \rightarrow 0$, $x \ln x \rightarrow 0$ ، حاصلجمع طرف راست معادله (۱.۱۷) در این مورد صفر می‌شود. از طرف دیگر، یک دستگاه بی‌نظم احتمال دارد که در هر یک از چندین حالات کوانتومی متفاوت خود باشد. هر اندازه تعداد حالت‌هایی که دستگاه بتواند اشغال کند بیشتر باشد، بی‌نظمی بیشتر خواهد بود. اگر برای N میکروحالات متفاوت (این حالتها را با $v = 1, 2, \dots, N$ مشخص می‌کنیم) $f_v = 1/N$ و برای بقیه حالات f_v صفر باشد، خواهیم داشت

$$S = -k \sum_{v=1}^N \left(\frac{1}{N}\right) \ln\left(\frac{1}{N}\right) = k \ln N$$

که با افزایش N زیاد می‌شود. به این ترتیب، معادله (۱.۱۷) با تصور ما از نحوه رفتار آنترپوی سازگار است. بعلاوه امکان می‌دهد که در سنجش بی‌نظمی دقیق‌تر باشیم. بی‌نظمی به معنایی که به کار برده‌ایم، حاکی از فقدان اطلاع از حالت دقیق دستگاه است. دستگاه بی‌نظم دستگاهی است که اطلاع کامل از آن در دست نیست. معادله (۱.۱۷) نقطه شروع گسترش نظریه اطلاعات توسط شانون است. ترسیم ساده‌ای از چگونگی این گسترش سودمند است و مفهوم آنترپوی را به صورتی که در معادله (۱.۱۷) فرض شد روشنتر می‌سازد.

نظریه اطلاعات

یک بنزین‌سنج اتومبیل که دارای عقربه و درجه است اطلاعات بیشتری از وضع مخزن بنزین می‌دهد تا چراغ قرمزی که هنگام خالی‌بودن تقریبی مخزن روشن می‌شود. چه مقدار بیشتر؟ اطلاع از طریق پیامها حاصل می‌شود و برای رساندن اطلاع هر پیام باید محتوی چیز تازه‌ای باشد، مثلاً چیزی که کاملاً مورد انتظار نیست. به طور کمی اگر N پیام ممکن وجود دارد و اگر احتمال آنکه پیام i ام فرستاده شود f_i باشد، در این صورت اطلاع I

که در صورت دریافت پیام I حاصل می‌شود باید تابع $I(f_i)$ باشد که با افزایش f_i افزایش می‌یابد. هر اندازه پیام نامحتملتر باشد، اطلاع رساننده شده در صورتی که پیام فرستاده شود بیشتر خواهد بود.

شکل تابع $I(f_i)$ را می‌توان به سهولت تعیین کرد، زیرا لازم می‌داریم که اطلاع افزایشی باشد. اگر دو پیام دریافت شود و اگر پیامها مستقل از یکدیگر باشند، اطلاع حاصل باید مجموع I های هر یک از پیامها باشد. اگر احتمال پیام i برابر f_i و احتمال پیام j برابر f_j باشد، در صورتی که پیامها مستقل از یکدیگر باشند، معادله (۳.۱۱) ایجاب می‌کند که احتمال فرستادن هر دو پیام با هم $f_i f_j$ باشد. بنابراین شرط افزایشی اطلاع ایجاب می‌کند که

$$I(f_i f_j) = I(f_i) + I(f_j)$$

و این رابطه به نوبه خود مستلزم آن است که تابع I تابع لگاریتمی از f باشد

$$I(f_i) = -C \ln f_i$$

که در آن C عدد ثابتی است. این رابطه تعریف بنیادی نظریه اطلاعات است. چون $0 \leq f_i \leq 1$ است، I مثبت می‌باشد و همان‌طور که خواسته شد با افزایش f_i افزایش می‌یابد.

این تعریف با برداشت اولیه ما از چگونگی رفتار اطلاع سازگار است. مثلاً اگر پیامی را دریافت کنیم که کاملاً مورد انتظار است (یعنی احتمال آن از پیش برابر واحد باشد) اطلاعی دریافت نمی‌کنیم و I برابر صفر است. هر اندازه پیام نامحتملتر باشد $I(f_i)$ کوچکتر باشد (مقدار اطلاع رساننده شده در صورتی که پیام فرستاده شود بیشتر است. مثلاً اگر احتمال اینکه چراغ هشدار بنزین خاموش باشد (که نشان می‌دهد که مخزن کاملاً خالی نیست)، اطلاع حاصل از اینکه چراغ روشن نیست برابر است با

$$-C \ln 0.09 \approx 0.1C$$

از طرف دیگر اگر بنزین سنسج دارای یک عقربه و پنج درجه باشد که حالات مساوی احتمال مخزن را نشان بدهند، اطلاعی که با نگاه به بنزین سنسج حاصل می‌شود برابر $C \ln 5 \approx 0.7C$ است که تقریباً ۱۶ برابر اطلاعی است که چراغ هشدار خاموش می‌رساند (اما اطلاع رساننده شده توسط چراغ هشدار روشن برابر $C \ln 10 \approx 0.3C$ و باز هم بیشتر است).

برای اینکه رابطه بحث فوق درباره اطلاع و دستگاههای بی‌نظم با این تعریف دیده شود، به آنسامبلی باز می‌گردیم که به حالتی ترمودینامیکی با تابع توزیع f_i مربوط می‌شود. اگر بخواهیم پی ببریم که دستگاه در هر لحظه دقیقاً در کدام میکرو حالت قرار دارد، باید اندازه گیری مفصلی روی دستگاه انجام دهیم. نتایج این اندازه گیری نوعی پیام است

که اطلاع در اختیار ما می‌گذارد. اگر اندازه‌گیرها نشان دهند که دستگاه در میکرو حالت ν است، اطلاع به دست آمده برابر با $-C \ln f_\nu$ خواهد بود، زیرا f_ν احتمال بودن دستگاه در حالت ν است. البته نمی‌توان با تفصیل کافی آزمایش انجام داد و تعیین کرد که يك دستگاه پیچیده دقیقاً در چه میکرو حالتی است. حتی اگر چنین چیزی میسر هم باشد، مورد نظر نیست. ولی، در صورت انجام آزمایش، مقدار اطلاعی را که انتظار می‌رود به دست آید می‌توان به عنوان میزانی از عدم آگاهی خود از دستگاه، یعنی بی‌نظمی دستگاه، به کار برد.

مقدار انتظاری اطلاعی که در صورت بررسی تفصیلی به دست خواهد آمد عبارت است از میانگین وزنی $-C \ln f_\nu$ نسبت به همه حالت‌های کوانتومی ν آنسامبل. ضریب وزنی f_ν ، احتمال دریافت این پیام که دستگاه در حالت ν است، می‌باشد. این میانگین بنا بر معادله (۱۰۱۷) برابر است با

$$-C \sum_{\nu} f_{\nu} \ln f_{\nu} = \left(\frac{C}{k}\right) S$$

به این ترتیب آنتروپی S متناسب با عدم اطلاع تفصیلی از دستگاه است وقتی که دستگاه در حالت ترمودینامیکی متناظر با تابع توزیع f_ν باشد. هر اندازه آگاهی ما از دستگاه کمتر باشد، میکرو حالت‌های بیشتری در اختیار دستگاه خواهد بود و آنتروپی بیشتر خواهد بود. در اینجا نیز معادله (۱۰۱۷) با درک اولیه ما از آنتروپی S در يك دستگاه مطابقت دارد.

آنتروپی حالت‌های تعادل

در اینجا منظور این نیست که معادله (۱۰۱۷) را اصل قرار دهیم و از روی تابع توزیع، آنتروپی يك حالت ترمودینامیکی را حساب کنیم؛ بلکه می‌خواهیم با استفاده از معادله (۱۰۱۷)، تابع توزیع را برای حالت‌های ترمودینامیکی مشخص، مخصوصاً حالت‌های تعادل، به دست آوریم. برای این کار از یکی از صور قانون دوم استفاده می‌کنیم. در بحث اولیه خود از آنتروپی (صفحه ۱۰۸) ملاحظه شد که S در يك دستگاه مجزا میل به افزایش دارد تا در حالت تعادل، با ملاحظه قیود دستگاه، به بیشترین مقدار ممکن برسد. اگر قرار است حاصل جمع معادله (۱۰۱۷)، به صورتی که قانون دوم تعریف می‌کند، متناظر با آنتروپی باشد باید این حاصل جمع نیز در حالت تعادل، با ملاحظه قیود دستگاه، بیشینه شود. این شرایط بسايد شکل تابع توزیع را تعیین کنند، همان طوری که معادله موج بعلاوه شرایط مرزی شکل تار مرتعش را تعیین می‌کند.

برای نشان دادن نحوه کار فرض می‌شود که در ابتدا محدودیتی بر f_ν اعمال نمی‌کنیم، جز اینکه $\sum_{\nu} f_{\nu} = 1$ و تعداد میکرو حالتها در آنسامبلی که با f_ν نمایش داده می‌شود متناهی باشد (به طوری که عدد کوانتومی ν مقادیر ۱، ۲، ...، W را اختیار کند، که در آن

W يك عدد صحيح منتهی است). مسئله بعدی تعیین مقدار هر يك از f_p ها است، به طوری که تابع S بیشینه شود

$$S = -k \sum_{p=1}^W f_p \ln f_p \quad \left(\sum_{p=1}^W f_p = 1 \text{ (مشروط بر اینکه)} \right) \quad (2.17)$$

این کار، مسئله نسبتاً ساده‌ای در حساب وردشی است که به کمک مضارب لاگرانژ حل می‌شود. ولی برای نشان دادن نحوه کار مضارب لاگرانژ نخست مسئله را با استفاده مستقیم از حساب دیفرانسیل حل می‌کنیم.

معنی شرط $\sum f_p = 1$ این است که فقط تعداد $W - 1$ از f ها را می‌توان به طور مستقل تغییر داد. یکی از f ها مثلاً f_W از طریق معادله زیر به f های دیگر بستگی دارد

$$f_W = 1 - \sum_{p=1}^{W-1} f_p$$

تابع S نسبت به همه f_p ها مقارن است به طوری که می‌توان آن را به صورت

$$S(f_1, f_2, \dots, f_W)$$

در آورد و در آن f_W را بر حسب f های دیگر نوشت. برای اینکه S بیشینه باشد، باید مشتقهای جزئی S نسبت به هر f مستقل صفر باشد. با در نظر گرفتن اینکه f_W به f های دیگر بستگی دارد، این معادلات به صورت زیر در می‌آیند

$$\left(\frac{\partial S}{\partial f_1} \right) + \left(\frac{\partial S}{\partial f_W} \right) \left(\frac{\partial f_W}{\partial f_1} \right) \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial f_1} \right) - \left(\frac{\partial S}{\partial f_W} \right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial f_2} \right) - \left(\frac{\partial S}{\partial f_W} \right) = 0$$

$$\dots \dots \dots (3.17)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial f_{W-1}} \right) - \left(\frac{\partial S}{\partial f_W} \right) = 0$$

مقادیر f که در این معادلات صدق می‌کنند، همراه با معادله $\sum f_p = 1$ ، مقادیری اند که به ازای آنها معادله (۲.۱۷) برقرار است. به ازای این مقادیر f ، مشتق جزئی $\partial S / \partial f_W$ دارای مقداری است که آن را با α_0 — نشان می‌دهیم. در این صورت معادلات (۳.۱۷) را می‌توان به صورت مقارن‌تر زیر نوشت

$$\left(\frac{\partial S}{\partial f_1} \right) + \alpha_0 = 0 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial f_2} \right) + \alpha_0 = 0 \quad \dots \quad \left(\frac{\partial S}{\partial f_W} \right) + \alpha_0 = 0$$

ولسی این معادلات، که از بیشینه کردن $S(f_1, \dots, f_W)$ مشروط به $\sum f_p = 1$ حاصل می‌شوند، درست همان معادلاتی اند که از بیشینه کردن

$$S(f_1, \dots, f_W) + \alpha_0 \sum_{p=1}^W f_p \quad (4.17)$$

به دست می‌آیند و α_0 طوری تعیین می‌شود که $\sum_{p=1}^W f_p = 1$ باشد. ثابت α_0 يك مضرب لاگرانژ است.

حال دستگاه معادلات حاصل از معادله (۴.۱۷) را، که در آن به جای S معادله (۱.۱۷) گذاشته شده است، حل می‌کنیم. مثلاً مشتق جزئی نسبت به f_k عبارت است از

$$0 = \frac{\partial}{\partial f_k} \left[\alpha_0 \sum_{p=1}^W f_p - k \sum_{p=1}^W f_p \ln f_p \right] = \alpha_0 - k \ln f_k - k$$

یا

$$f_k = \exp \left[\left(\frac{\alpha_0}{k} \right) - 1 \right]$$

این جواب نشان می‌دهد که همه f ها با هم برابرند، زیرا α_0 و k هیچکدام به k بستگی ندارند. تعیین مقدار α_0 ، از روی آن قدر مطلق f_p ، از شرط $\sum f_p = 1$ به دست می‌آید: $f_p = (1/W)$ ، به طوری که

$$S = -k \sum_{p=1}^W \left(\frac{1}{W} \right) \ln \left(\frac{1}{W} \right) = k \ln W \quad (5.17)$$

برای دستگاهی که به تعداد متناهی میکروحالت‌های W محدود است و قید دیگری ندارد، حالت آنتروپسی بیشینه حالتی است که در آن بودن دستگاه در هر کدام از W میکروحالت متساوی الاحتمال است. مقدار بیشینه آنتروپسی این حالت، k برابر لگاریتم طبیعی عدد W (که در بعضی مواقع آن را وزن آمادی ما کروحالت تعادل می‌نامند) است. باردیگر مشاهده می‌شود که هر اندازه تعداد میکروحالت‌های يك ما کروحالت بیشتر باشد، آنتروپسی آن ما کروحالت بیشتر است.

کاربرد در مورد گاز کامل

برای نشان دادن اینکه چه مقدار مطلب در این مفاهیم مجرد نهفته است، آنها را در مورد گازی متشکل از N ذره نقطه‌ای که در ظرفی به حجم V محصور است به کار می‌بریم. این گفته که دستگاه دارای تعدادی متناهی حالت کوانتومی است، از نظر فیزیک کلاسیک معادل با آن است که گفته شود نقطه دستگاه محدود به حجمی متناهی در فضای فاز است. در واقع

از معادله (۹.۱۶) نتیجه می‌شود که Ω ، حجم فضای فازی که می‌توان نقطه دستگاه را در آن یافت، عبارت است از $\Omega = h^{3N} W$ که در آن $\phi = 3N$ تعداد درجات آزادی گاز N ذره‌ای است. از معادله (۵.۱۷) دیده می‌شود که نقطه دستگاه می‌تواند با احتمال مساوی در هر کجای این حجم Ω باشد. به این ترتیب، نظیر کلاسیک معادله (۵.۱۷) عبارت است از

$$f(q, p) = \frac{1}{\Omega}; \quad S = k \ln \left(\frac{\Omega}{h^{3N}} \right) \quad (۶.۱۷)$$

مادامی که حجم ظرف، V ، به‌طور قابل ملاحظه بزرگتر از ابعاد اتمی باشد، Ω به احتمال قوی بزرگتر از h^{3N} است. در نتیجه، توصیف کلاسیک بر حسب فضای فاز معتبر است [رجوع کنید به بحثی که به دنبال معادله (۹.۱۶) آمده است]. حجم Ω را می‌توان با انتگرال گیری روی ناحیه‌ای که برای سیستم مجاز است حساب کرد. چون هر ذره محدود به حجم V است، همان‌طور که در فصل ۱۶ نشان داده شد، انتگرال روی مختصات مکانی عبارت خواهد بود از

$$\int \dots \int dV_q = \int \dots \int dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N = V^N \quad (۷.۱۷)$$

در باره انتگرال گیری dV_p در فصل بعد بحث خواهد شد. فعلاً آن را به صورت Ω_p می‌نویسیم. بنا بر این

$$\Omega = V^N \Omega_p \quad \text{و} \quad S = Nk \ln V + k \ln \left(\frac{\Omega_p}{h^{3N}} \right) \quad (۸.۱۷)$$

مقایسه این معادله با معادله (۱۰.۶) نشان می‌دهد که در آنتروپی گاز کامل به‌راستی جمله $Nk \ln V$ ، $(Nk = nR)$ ، وجود دارد.

بعلاوه، در این مورد که توزیع در Ω یکنواخت است، میانگین انرژی گساز $U = \sum f_p E_p$ با انتگرال زیر داده می‌شود

$$U = \frac{1}{\Omega} \int \dots \int dV_q \int \dots \int H dV_p = \frac{1}{\Omega_p} \int \dots \int H dV_p$$

که در آن

$$H = \left(\frac{1}{2m} \right) \sum_{j=1}^N (p_{x_j}^2 + p_{y_j}^2 + p_{z_j}^2)$$

انرژی کل گاز کامل است. به این ترتیب، U تابعی است از Ω_p و نیز m ، N ، و شکل حجم فضای فازی که آن شامل در آن محدود است. برای تأکید این نکته می‌توان آن را به صورت $U(\Omega_p)$ نوشت. توجه شود که این فقط در صورتی است که H مستقل از q باشد. ولی از

معادله (۸.۱۷) نتیجه می‌شود که

$$\Omega_p = \left(\frac{h^r}{V}\right)^N e^{S/k}$$

و بنا بر این

$$U = U(h^{rN} V^{-N} e^{S/k})$$

به این ترتیب، فرمولبندی معادله (۴.۱۷) امکان داده است که بستگی انرژی داخلی به V و S برای دستگاهی که در آن H مستقل از q هاست، بعضاً تعیین شود. شکل دقیق این بستگی معلوم نیست، ولی اینکه این بستگی از طریق حاصلضرب $V^{-N} e^{S/k}$ باشد روشن است. از همین یک نکته می‌توان معادله حالت گاز کامل را به دست آورد. نخست به معادلات (۱.۸) مراجعه می‌کنیم. اگر قرار است اصول (۱.۱۷) و (۴.۱۷) با آزمایش مطابقت باشد، مشتقات جزئی تابع $U(h^{rN} V^{-N} e^{S/k})$ نسبت به S و V باید به ترتیب برابر T و $-P$ باشند. ولی داریم

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = \left(\frac{h^{rN}}{kV^N}\right) e^{S/k} \left(\frac{\partial U}{\partial \Omega_p}\right)$$

و

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = N \left(\frac{h^{rN}}{V^{N+1}}\right) e^{S/k} \frac{\partial U}{\partial \Omega_p} = \frac{kN}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v \quad (9.17)$$

به این ترتیب، در دستگاهی که H فقط تابع اندازه‌ها حرکتها است، اگر قرار است مشتق جزئی اول دمای ترمودینامیکی T و منهای مشتق جزئی دوم فشار P باشد، رابطه میان T ، P ، و V باید به صورت $P = (kN/V)T = nRT/V$ باشد که همان معادله حالت یک گاز کامل است. به راستی، اصل (۱.۱۷) به خوبی با خواص ترمودینامیکی آنتروپی (دست کم در مثالهای ساده‌ای که آورده شده‌اند) مطابقت می‌کند. اما لازم است که آن را با تفصیل بیشتر تحقیق کنیم.

آنسامبل‌های میکرو و کوانتی

حال باید از تعاریف فصل ۱۶ و اصل بنیادی معادله (۱.۱۷)، که آن‌تروپی S را بسا تابع توزیع f مربوط می‌سازد، استفاده کرد تا بستگی S و f به متغیرهای ترمودینامیکی دستگاه به دست آید. این کار را می‌توان به چند راه انجام داد که هر کدام دارای مزایای خاص خود است. ساده‌ترین راه این است که آنسامبلی از دستگاه‌هایی که همه دارای یک انرژی هستند در نظر گرفته شود و سپس این انرژی و آن‌تروپی نظیر آن طوری تنظیم شوند که در شرایط قانون دوم ترمودینامیک صدق کنند. اگر تمام دستگاه‌های آنسامبل دارای یک انرژی باشند، مطابق معادله (۵.۱۷) باید همه حالت‌های کوانتومی که دارای این انرژی هستند، مساوی احتمال باشند، و یا به‌طور کلاسیک چگالی احتمال $f(p, q)$ در فضای فاز باید، در تمام نقاط سطح انرژی ثابت، مقدار واحدی داشته باشد و در نقاط دیگر برابر صفر شود.

چنین آنسامبلی، آنسامبل میکروکوانتی نامیده می‌شود. برای تعیین S و U و غیره در این آنسامبل، نخست باید $W(U)$ تعداد حالت‌های کوانتومی دستگاه را که دارای انرژی U هستند به دست آورد، یا به‌طور کلاسیک باید Ω «مساحت» هیبرسطح انرژی U را در فضای فاز 2ϕ - بعدی قضیه لیوویل پیدا کرد. آنگاه، مطابق معادله (۵.۱۷) آنسامبلی که معرف دستگاه در حال تعادل با انرژی داخلی U است، دارای آن‌تروپی $S = k \ln W$ و یا $k \ln(\Omega/h^{\phi})$ خواهد بود می‌باشد که در آن W (یا Ω) تابع U است. در این مرحله U و S هیچکدام تابع T نیستند و U به دلخواه انتخاب شده است.

ولی قانون دوم روابط بین S, U و T را برای دستگاهی که در حال تعادل در دمای داده شده است، مشخص می کند. اگر V حجم دستگاه، ثابت نگاه داشته شود، تابع هلمهولتز $F = U - TS$ باید کمینه شود. اگر فشار ثابت نگاه داشته شود، در آن صورت $G = U + PV - TS$ باید کمینه شود. به طوری که در فصل ۱۷ دیده شد W (یسا Ω) تابعی از U و V است.

به عنوان مثال برای دستگاهی که در حجم ثابت است، آنسامبل میکروکاننی ای که در دمای T در قانون دوم صدق می کند دارای انرژی U و آنترپی S است که به روش زیر به دست می آیند.

وقتی که $E = U$ و یا وقتی که $H(p, q) = U$ باشد، داریم

$$f_v = \left[\frac{1}{W(U)} \right] \quad \text{یا} \quad \left[\frac{1}{\Omega(U)} \right]$$

در غیر این صورت f_v صفر است؛ آنگاه

$$S = k \ln [W(U)] \quad \text{یا} \quad k \ln \left[\frac{\Omega(U)}{h^\phi} \right] \quad (10.18)$$

و بالاخره U باید چنان تنظیم شود که $F = U - TS$ در حجم ثابت کمینه باشد. به عبارت دیگر

$$T = \frac{1}{(\partial S / \partial U)_v}$$

[معادله (۷.۶)]. کمینه کردن F مقداری را برای U تعیین می کند که متناسب با دمای T است و به این ترتیب بستگی تابع U و S و f_v به T به دست آید. در اینجا می توانیم توازنی را که قانون دوم ترمودینامیک بین انرژی و آنترپی ایجاد می کند، مستقیماً ببینیم. در T کوچک که S تأثیر کمی روی F دارد، گرایش به آن است که انرژی U دستگاه کاملاً کوچک باشد. اما با افزایش T اثر آنترپی بیشتر می شود. به طوری که قریباً دیده خواهد شد، S به سرعت با افزایش U افزایش می یابد، به طوری که برای مدتی $F = U - TS$ با افزایش U کاهش می یابد و وقتی که $(\partial S / \partial U)_v = 1/T$ یا $(\partial W / \partial U)_v = (W/kT)$ باشد به کمینه می رسد. به این ترتیب با افزایش T ، U زیاد می شود تا اینکه S نیز افزایش یابد و $(\partial F / \partial U)_v$ صفر بماند.

روشی که رئوس آن در اینجا گفته شد، با ذکر چند مثال بهتر فهمیده خواهد شد.

مدل ساده بلور

مثال اول مدل ساده بلور در معادلات (۱۷.۱۳) و (۲۰.۱۶) است، که هر یک از N اتم شبکه

بلوری، يك نوسانگر هماهنگ سه بعدی با فرکانس $\omega/2\pi$ است. در این مثال نظریه کوانتومی را به کار خواهیم برد، زیرا فرمول انرژیهای مجاز يك نوسانگر کوانتیده ساده تر است. انرژی مجاز برای درجه آزادی i ام برابر $\hbar\omega(\nu_i + 1/2)$ می باشد، که در آن $\hbar = h/2\pi$ و ν_i عدد کوانتومی برای درجه آزادی i ام است. بنابراین، انرژی مجاز ارتعاش این بلور برابر است با مجموع معادله (۷.۱۶)

$$E_v = \hbar\omega \sum_{i=1}^{\phi} \nu_i + \frac{1}{2} \phi \hbar\omega; \quad \phi = 3N \quad (2.18)$$

و انرژی داخلی کل که شامل انرژی پتانسیل ناشی از تراکم ایستا [معادلات (۶.۳) و (۲۰.۱۳)] می شود، برابر است با

$$U = E_v + \left[\frac{(V - V_0)^2}{2\kappa V_0} \right] \\ = \hbar\omega M + \frac{3}{2} N \hbar\omega + \left[\frac{(V - V_0)^2}{2\kappa V_0} \right] \quad (3.18)$$

که در آن $\phi = 3N$ و $M = (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_\phi)$ است. يك آنسامبل میکروکانتی از همه حالت هایی که برای آنها M عدد صحیح ثابتی است به نسبت های مساوی تشکیل می شود، و W تعداد جایگشت های مختلف اعداد کوانتومی ν_i است که مجموع آنها برابر M می شود. این عدد را می توان به روش استقرا به دست آورد. وقتی $\phi = 1$ است فقط يك حالت وجود دارد که برای آن $\nu_1 = M$ است و بنابراین $W = 1$. وقتی که $\phi = 2$ است، $M + 1$ حالت مختلف وجود دارد که برای آنها $\nu_1 + \nu_2 = M$ است، یکی برای $\nu_1 = 0$ و $\nu_2 = M$ و دیگری برای $\nu_1 = 1$ و $\nu_2 = M - 1$ و الی آخر تا $\nu_1 = M$ و $\nu_2 = 0$. وقتی که $\phi = 3$ است، $M + 1$ ترکیب مختلف برای ν_1 و ν_2 به ازای $\nu_1 = 0$ وجود دارد و M حالت مختلف برای $\nu_1 = 1$ وجود دارد و الی آخر، به طوری که برای $\phi = 3$ داریم

$$W = (M + 1) + M + (M - 1) + \dots + 2 + 1 \\ = \frac{1}{2} (M + 1)(M + 2)$$

با ادامه این روش به آسانی دیده می شود که برای ϕ مقدار مختلف ν (یعنی ϕ درجه آزادی)، خواهیم داشت

$$W = \frac{(M + \phi - 1)!}{M!(\phi - 1)!} = \frac{(M + 3N - 1)!}{M!(3N - 1)!} \quad (4.18)$$

از این معادله و معادله (۳۰۱۸) می‌توان W را به صورت تابعی از U ، و سپس از معادلات (۱۰۱۸) یا (۵۰۱۷)، S را به صورت تابعی از U به دست آورد. آنگاه f احتمال اینکه دستگاه در یکی از ترکیبهای ϕ ها که مجموعهشان M است باشد، برابر $(1/W)$ است. چون M و ϕ اعداد بزرگی هستند، می‌توان از فرمول مجانبی تابع فاکتوریل [معادله (۲۳۰۱۱)]، که فرمول استرلینگ نامیده می‌شود، استفاده کرد

$$n! \simeq (\sqrt{2\pi n})^{1/2} n^n e^{-n} \quad n \geq 1 \quad (۵۰۱۸)$$

با استفاده از این فرمول می‌توان تقریب ساده‌ای برای W ، تعداد حالات متفاوت کوانتومی که دارای مقدار معین M و بنابراین مقدار معین U هستند، به دست آورد

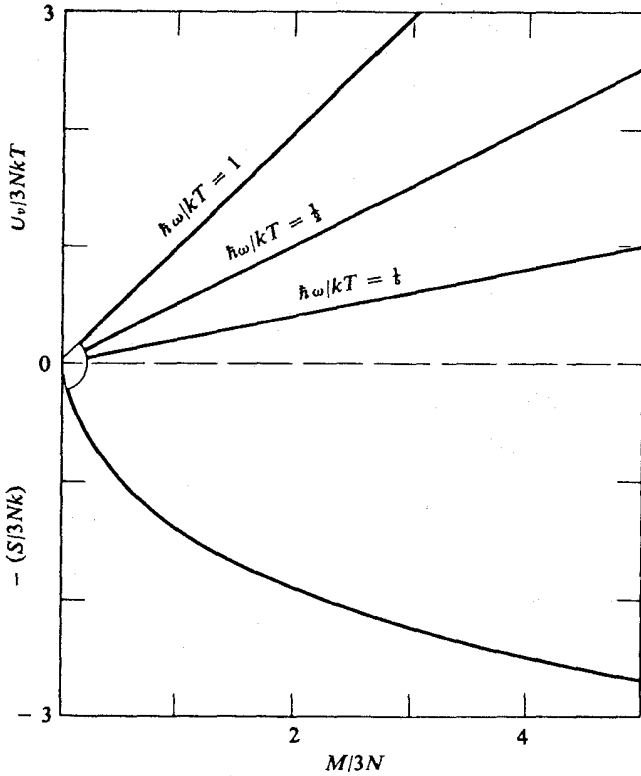
$$\begin{aligned} W &\simeq \left[\frac{M + \phi}{2\pi M \phi} \right]^{1/2} (M + \phi)^{M + \phi - 1} M^{-M} \phi^{-\phi + 1} \\ &\simeq \left[\frac{\phi}{2\pi M(M + \phi)} \right]^{1/2} \left(1 + \frac{\phi}{M}\right)^M \left(1 + \frac{M}{\phi}\right)^\phi \end{aligned} \quad (۶۰۱۸)$$

که در آن، چون $\phi = 3N$ بزرگ است، به جای $\phi - 1$ ، ϕ گذاشته شده است. بنابراین آنتروپی بلور ساده عبارت است از

$$S = k \ln W \simeq k(3N + M) \ln \left(1 + \frac{M}{3N}\right) - kM \ln \left(\frac{M}{3N}\right) \quad (۷۰۱۸)$$

که در آن از لگاریتم ریشه دوم که از جملات دیگر خیلی کوچکتر است صرف نظر شده است.

به این ترتیب U و S را به صورت تابعی از M ، مجموع اعداد کوانتومی، به دست آورده‌ایم. به طوری که در معادلات (۱۰۱۸) اشاره شد، برای بلوری در V و T ثابت، تابع $F = U - TS$ در تعادل ترمودینامیکی به کمینه می‌رسد. در شکل ۱۰۱۸ قسمتی از U که بستگی به M دارد، به ازای مقادیر مختلف $(\hbar\omega/kT)$ ، و منحنی نظیر $(TS/3NkT) -$ رسم شده‌اند (برای بی‌بعد شدن، U به $3NkT$ تقسیم شده است). مجموع این منحنیها برابر $(F_0/3NkT)$ است که در آن M_0 مقدار M در حالت تعادل و همان مقداری است که به ازای آن F_0 کمینه می‌شود. دیده می‌شود که هر اندازه $(\hbar\omega/kT)$ بزرگتر باشد M_0 کوچکتر است. تخمینی از شیب منحنیها نشان می‌دهد که مقدار $(U_0/3NkT)$ به ازای $M = M_0$ هیچ وقت بزرگتر از واحد نیست (به عبارت دیگر U_0 هیچ وقت بزرگتر از $3NkT$ نمی‌شود). به طور کمی کمینه هلمهولتز به ازای مقدار M_0 از M که به ازای $(\partial F/\partial M)_{VT} = 0$ است، به دست می‌آید



شکل ۱۰۱۸ منحنیهای $U_0 = \hbar\omega M$ و $-ST$ پس از تقسیم بر $3NkT$ ، که دو قسمت از $F_c/3NkT$ را به صورت تابعی از پارامتر عدد کوانتومی $(M/3N)$ ، به ازای مقادیر مختلف پارامتر دما $(\hbar\omega/kT)$ ، برای مدل شبکه بلوری اینشتین نشان می‌دهند.

$$F = \hbar\omega M + \frac{3}{2} N \hbar\omega + \frac{(V - V_0)^2}{2\kappa V_0} - kT \left[(M + 3N) \ln \left(1 + \frac{M}{3N} \right) - M \ln \left(\frac{M}{3N} \right) \right]$$

شرط $(\partial F / \partial M)_{VT} = 0$ متناظر با $(\hbar\omega/kT) = \ln(1 + 3N/M_0)$ است که از آن حاصل می‌شود

$$M_0 = 3N(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1} \quad (۸.۱۸)$$

با قراردادن این عبارت در انرژی داخلی و آنتروپی، فرمولهای زیر به دست می آیند

$$U = U_0 + \frac{3N\hbar\omega}{e^x - 1} \rightarrow \begin{cases} U_0 + 3N\hbar\omega e^{-x} & kT \ll \hbar\omega \\ U_0 + 3NkT & kT \gg \hbar\omega \end{cases}$$

$$S = -3Nk \ln(1 - e^{-x}) + \frac{3Nkx}{e^x - 1}$$

$$\rightarrow \begin{cases} 3Nkxe^{-x} & kT \ll \hbar\omega \\ 3Nk \ln(e/x) & kT \gg \hbar\omega \end{cases}$$

(۹.۱۸)

$$C_v = \frac{3Nkx^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \rightarrow \begin{cases} (3Nkx^2) e^{-x} & kT \ll \hbar\omega \\ 3Nk & kT \gg \hbar\omega \end{cases}$$

که در آن

$$x = \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \quad \text{و} \quad U_0 = \left(\frac{3N\hbar\omega}{2}\right) + \left(\frac{1}{2kV_0}\right)(V - V_0)^2$$

این فرمولها، در مراحل اولیه تکامل نظریه کوانتومی، نخست توسط اینشتین به دست آمد. این نتیجه و فرمول پلانک که در فصل ۲۵ بحث خواهد شد، اولین پیروزیهای نظریه کوانتومی بودند. در اینجا برای اولین بار فرمولی برای C_v به دست آمد که نزول آن را به صفر در $T = 0$ پیش بینی می کرد و با منحنیهای تجربی شکل ۱۰.۳ موافقت دارد. دیده می شود که در دماهای زیاد که kT در مقایسه با $\hbar\omega$ یا فاصله بین ترازهای انرژی ارتعاشی بزرگ باشد، بلور مطابق مدل کلاسیک معادلات (۲.۹) و (۳.۹) رفتار می کند و در آن $U \approx 3NkT + U_0$ ، $S \approx 3Nk \ln(T/T_0)$ ، و $C_v \approx 3Nk$. در این ناحیه از دماها مجموع اعداد کوانتومی M به طور قابل ملاحظه ای از $3N$ ، تعداد درجات آزادی، بیشتر است به طوری که متوسط عدد کوانتومی $(M/3N)$ به ازای هر نوسانگر خیلی بیشتر از واحد است. هر اتم به شدت ارتعاش می کند و جای تعجب نیست که مدل کلاسیک کافی باشد.

از طرف دیگر وقتی که kT در مقایسه با $\hbar\omega$ کوچک باشد، مجموع اعداد کوانتومی $M \approx 3Ne^{-\hbar\omega/kT}$ خیلی کوچکتر از $3N$ است و بسیاری از اتمها «بی حرکت» اند ($v_i = 0$). با محدودیتی که نظریه کوانتومی بر انرژیهای مجاز ارتعاش تحمیل می کند، یک نوسانگر نمی تواند با کاهش T به تدریج دامنه ارتعاش خود را کم کند. در دماهای کم نوسانگر باید یا بی حرکت باشد و یا با چنان انرژی ارتعاش کند که بسیاری از اتمها توان آن را ندارند و در نتیجه باز می ایستند. تعداد کمی از اتمها حرکت می کنند و هرچه تعداد بیشتری از اتمها از حرکت باز ایستند، آنتروپی به صفر نزدیکتر می شود. همچنین

ظرفیت گرمایی در $0 \rightarrow T$ به صفر نزول می کند که با منحنی تجربی شکل ۱۰۳ مطابقت دارد. در این حالت، حمل انرژی گرمایی با درجات آزادی خیلی کمتر از $3N$ صورت می گیرد. ظرفیت گرمایی $(C_p/3Nk)$ ، به صورتی که معادلات (۹۰۱۸) اینشتین پیش بینی می کند، در شکل ۲۰۲۰ به صورت منحنی خط چین رسم شده است. دیده می شود که مقدار آن در $0 \rightarrow T$ سریعتر از انتظار، به صفر نزول می کند. منحنی پر که در فصل ۲۰ به دست خواهد آمد، با داده های تجربی موافقت است. مدل ساده معادله (۹۰۱۸) به اثر کوانتومی بیش از حد بها می دهد. مدل فصل ۲۰ که کششهای متقابل بین اتمهای مجاور را نیز در نظر می گیرد، در دماهای کم بیشتر با تجربه مطابقت دارد.

برای اینکه بتوانیم نتایج حاصل از آنسامبل میکروکاننی را با نتایج به دست آمده از آنسامبل کاننی که در فصل بعد خواهد آمد مقایسه کنیم، به دو نکته باید اشاره کنیم. به طوری که قبلاً تذکر داده شد، آنسامبل میکروکاننی عبارت است از مجموعه دستگاههای مشابهی که انرژی آنها دقیقاً یکسان است. در عمل فراهم آوردن چنین آنسامبلی غیر ممکن است. آنسامبل کاننی به طوری که دیده خواهد شد، مجموعه ای است از دستگاههایی که دمای آنها یکسان است. یعنی همه آنها با انبار گرمای واحدی در تماس اند، که با این تصور تعبیه این آنسامبل بسیار آسانتر است. انتظار می رود که نتایج حاصل از آنسامبل کاننی بهتر از نتایج آنسامبل میکروکاننی با نتایج آزمایش مطابقت کند.

شکست آنکه در یک دستگاه معین نتایج معادلات (۹۰۱۸) و (۱۹۰۱۸) با نتایج حاصل از آنسامبل کاننی یکسان انسند. علت این است که نتایج آنسامبل میکروکاننی با تقریب حساب شده اند. معادله های (۹۰۱۸) و (۱۹۰۱۸) تقریبهایی هستند که وقتی درجات آزادی خیلی زیاد باشند، معتبرند. به این ترتیب، فرمولهای دقیق آنسامبل میکروکاننی با معادلات (۹۰۱۸) و (۱۹۰۱۸) (که بعداً خواهیم دید که برای آنسامبل کاننی نتایج دقیقی هستند) متفاوت اند. برای دستگاههایی که تعداد ذراتشان زیاد است تفاوت ناچیز می باشد. برای دستگاههایی که چند ذره دارند، نتایج حاصل از آنسامبل میکروکاننی و آنسامبل کاننی اختلاف قابل ملاحظه دارند. در صورت اخیر فرمولهای حاصل از آنسامبل کاننی مرجح اند، زیرا دستگاههایی که دمای معین دارند بیشتر دیده می شوند تا دستگاههایی که دارای انرژی کل معینی باشند.

آنسامبل میکروکاننی برای یک گاز کامل

در یک گاز کامل متشکل از N ذره نقطه ای در حجمی با اندازه «معمولی» V ، ترازهای انرژی چنان به هم نزدیک اند که می توان در دماهای بزرگتر از کسری از یک درجه کلوین فیزیک کلاسیک را به کار برد. به این ترتیب آنسامبل میکروکاننی چنین دستگاهی با یک تابع توزیع $f(q, p)$ نمایش داده می شود که در تمام نقاط فضای فاز صفر است به جز در «سطح»

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2m} \right) p_i^2 = U (\text{const.}) \quad (10.18)$$

در روی این سطح، تابع توزیع برابر $1/\Omega$ است که در آن Ω انتگرال $dV_p dV_q$ روی این سطح است (یعنی Ω «مساحت» این سطح است). در این صورت آنروپی آنسامبل میکروکانی توسط معادله (۱۰.۱۸) داده می‌شود. این تقریب کلاسیک به‌طوری که بعداً نشان داده خواهد شد، باید برای $0.1K \gg T$ معتبر باشد [بحث بعد از معادله (۵.۲۱) را ببینید].

چون انرژی یک گاز کامل مستقل از مکانهای ذرات است، انتگرال dV_p ، به‌طوری که در معادله (۷.۱۷) نشان داده‌شده، صرفاً برابر با توان $1/N$ ام حجم V ظرف است. ولی انتگرال dV_p برابر با «مساحت» سطح فضای اندازه‌حرکت است که با معادله (۱۰.۱۸) تعریف می‌شود. این سطح تعمیم $3N$ بعدی یک سطح کروی است که در آن p ها مختصات مکانی و $R = (2mU)^{1/2}$ شعاع است

$$p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2 = R^2; \quad \phi = 3N; \quad R^2 = 2mU \quad (11.18)$$

پس از محاسبه Ω_p ، مساحت سطح این هیپر کره، بقیه محاسبات آسان است. چه حجم فضای فاز اشغال شده برابر است با $\Omega = V^N \Omega_p$ ، و f و S توسط معادله (۸.۱۷) داده می‌شوند. برای محاسبه مساحت لازم است یک دستگاه مختصات هیپر کروی تعریف شود. به‌روش استقرا داریم

دو بعد:

$$x_1 = R \cos \theta_1, \quad x_2 = R \sin \theta_1, \quad x_1^2 + x_2^2 = R^2$$

جزء طول دایره عبارت است از $ds = R d\theta_1$

دو سه بعد:

$$x_1 = R \cos \theta_1, \quad x_2 = R \sin \theta_1 \cos \theta_2, \quad x_3 = R \sin \theta_1 \sin \theta_2$$

جزء سطح کره عبارت است از $dA = R^2 \sin \theta_1 d\theta_1 d\theta_2$

در چهار بعد:

$$x_1 = R \cos \theta_1, \quad x_2 = R \sin \theta_1 \cos \theta_2, \quad x_3 = R \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3,$$

$$x_4 = R \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3$$

جزء سطح عبارت است از $dA = R^3 \sin^2 \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$

دو ϕ بعد:

$$x_1 = R \cos \theta_1, \quad x_2 = R \sin \theta_1 \cos \theta_2, \quad \dots \quad (12.18)$$

$$x_{\phi-1} = R \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{\phi-2} \cos \theta_{\phi-1},$$

$$x_{\phi} = R \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{\phi-1}$$

$$dA = R^{\phi-1} \sin^{\phi-2} \theta_1 \sin^{\phi-3} \theta_2 \dots \sin \theta_{\phi-2} d\theta_1 d\theta_2 \dots d\theta_{\phi-1}$$

که در آن زاویه $\theta_{\phi-1}$ بین 0 و 2π ، و زوایای $\theta_1 \dots \theta_{\phi-2}$ بین 0 تا π هستند. برای محاسبه انتگرال این جزء سطح فرمول زیر لازم است

$$\int_0^{\pi} \sin^n \theta d\theta = \sqrt{\pi} \left[\left(\frac{1}{2}n - \frac{1}{2}\right)! / \left(\frac{1}{2}n\right)! \right] \quad (13.18)$$

که در آن $m!$ تابع فاکتوریل است

$$m! = \int_0^{\infty} x^m e^{-x} dx = m \cdot (m-1)!; \quad 0! = 1! = 1$$

$$\left(-\frac{1}{2}\right)! = \sqrt{\pi} = 2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)! \quad (14.18)$$

که مقادیر مجانبی آن با فرمول استرلینگ (۵.۱۸) داده می‌شود. به این ترتیب، مساحت کل هیپرکره {وقتی از ضرایبی چون $\sqrt{2}$ و $\sqrt{[1-(1/\phi)]}$ صرف نظر شود} عبارت است از

$$A = \Omega_p = R^{\phi-1} \int_0^{\pi} \sin^{\phi-2} \theta_1 d\theta_1 \dots \times \int_0^{\pi} \sin \theta_{\phi-2} d\theta_{\phi-2} \int_0^{2\pi} d\theta_{\phi-1}$$

$$= 2\pi R^{\phi-1} \frac{\pi^{(\phi-2)/2} \left(\frac{1}{2}\phi - \frac{3}{2}\right)! \left(\frac{1}{2}\phi - 2\right)! \dots (0)!}{\left(\frac{1}{2}\phi - 1\right)! \left(\frac{1}{2}\phi - \frac{3}{2}\right)! \left(\frac{1}{2}\phi - 2\right)! \dots \left(\frac{1}{2}\phi - \frac{3}{2}\right)!}$$

$$= \frac{2\pi^{(\phi/2)} R^{\phi-1}}{\left(\frac{1}{2}\phi - 1\right)!}$$

$$\approx \left(\frac{2\pi mU}{\phi}\right)^{(\phi-1)/2} \left(1 - \frac{2}{\phi}\right)^{-(\phi/2)} e^{(\phi-2)/2} \approx \left(\frac{2\pi mUe}{\phi}\right)^{(\phi/2)} \quad \phi \gg 1$$

$$(15.18)$$

و عبارت نهایی برای حجم فضای اشغال شده عبارت است از

$$\Omega \approx V^N \left(\frac{\sqrt{2\pi m U e}}{3N} \right)^{3/2 N} \quad (16.18)$$

که در آن از معادله (۵.۱۸) استفاده شده و $(3/2)N\phi = (1/2)\phi$ به جای $[(\phi - 1)/2]$ قرار داده شده است، و فرمول حدی تابع نمایی

$$\left(1 + \frac{x}{n}\right)^n \rightarrow e^x; \quad n \rightarrow \infty \quad (17.18)$$

مورد استفاده قرار گرفته است. کمیت e در فرمول Ω پایه لگاریتم طبیعی $e = ۲.۷۱۸۲۸$ است.

حاصل آنکه آنتروپی گاز، مطابق معادله (۶.۱۷) عبارت است از

$$S = Nk \ln \left[V \left(\frac{\sqrt{2\pi m U e}}{3N h^3} \right)^{3/2} \right]$$

یا

$$U = \left(\frac{3N h^3}{\sqrt{2\pi m e}} \right) V^{-3/2} e^{2S/3Nk} \quad (18.18)$$

که آن را می‌توان با معادله (۹.۱۷) و نیز با بحث متعاقب معادله (۱۵.۶) مقایسه کرد. حال، نظیر بحث معادله (۹.۱۷) می‌توان دما و فشار ترمودینامیکی را به دست آورد

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{h^3}{\sqrt{2\pi m e k}} \right) V^{-3/2} e^{2S/3Nk}$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{N h^3}{\sqrt{2\pi m e}} \right) V^{-5/2} e^{2S/3Nk} = \frac{NkT}{V} \quad (19.18)$$

همچنین

$$U = \frac{3}{2} NkT; \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

بنابراین از آنسامبل میکروکاننی می‌توان رفتار ترمودینامیکی گساز کامل را، دست کم در تقریبی که برای مقادیر بزرگ N معتبر است، به دست آورد. از معادله (۹.۱۷) توانستیم معادله حالت را به دست آوریم. اما اکنون با محاسبه بستگی Ω_p به U و N ، بستگی U به T ، و از آن ظرفیت گرمایی گاز در این مدل تقریبی پیش‌بینی می‌شود (با این حال صفحه ۳۲۱ را ببینید).

توزیع ماکسول

آنسامبل میکروکاننی همچنین می تواند توزیع مولکولها را در گاز پیش بینی کند. اگر تابع توزیع برای تمام گاز در دست باشد، می توان تابع توزیع يك ذره تشکیل دهنده آن را به دست آورد. با استفاده از معادله (۱۹.۱۸) نتایجی را که تا کنون به دست آمده است می توان دوباره بیان کرد. چون $R = (\gamma mU)^{1/2}$ و $U = (3/2)NkT$ است، می توان گفت که در آنسامبل میکروکاننی برای يك گاز کامل متشکل از ذرات نقطه ای، نقاط دستگاه به طور یکنواخت بر سطح يك هیپر کره $3N$ بعدی به شعاع $(3NmkT)^{1/2}$ در فضای اندازه حرکت توزیع شده اند. احتمال اینکه نقطه نمایش دهنده يك دستگاه بخصوص در داخل جزء سطح داده شده dA از این سطح باشد، برابر است با نسبت مساحت dA به مساحت کل سطح $A = \Omega_p$. مثلاً ناحیه ای که در نزدیکی آن محور p_1 سطح را قطع می کند، متناظر است با میکروحالت هایی که در آن مؤلفه x اندازه حرکت ذره ۱ عملاً همه انرژی $(1/2)\phi kT$ تمام دستگاه را داراست. یکی از خواص جالب هیپر سطح های بسیار بعدی (به طوری که نشان داده خواهد شد) این است که مساحت های نزدیک به هر يك از محورها خیلی کوچکتر از مساحت های دورتر از محورها هستند (در نواحی اخیر، انرژی به طور نسبتاً یکنواخت بین همه درجات آزادی توزیع شده است). بنابراین احتمال اینکه يك درجه آزادی قسمت اعظم انرژی تمام گاز، $(1/2)\phi kT$ ، را داشته باشد و مؤلفه های دیگر اندازه حرکت صفر باشند، فوق العاده کم است.

برای نشان دادن این مطلب، که در عین حال راه دیگری برای «به دست آوردن» توزیع ماکسول هم به شمار می رود، ملاحظه می شود که احتمال اینکه مختصه اندازه حرکتی که بازبرنگاشت ۱ مشخص می شود، دارای مقداری بین p_1 و $p_1 + dp_1$ باشد به آسانی به دست می آید، زیرا مختصه های زاویه ای چنان انتخاب شده اند که $p_1 = R \cos \theta_1$ باشد. به این ترتیب احتمال

$$\frac{dA}{A} = \frac{\left[\frac{1}{2}\phi - 1\right]!}{(2\pi)^{\phi/2}} \sin^{\phi-2} \theta_1 d\theta_1 \sin^{\phi-3} \theta_2 d\theta_2 \dots \\ \times \sin \theta_{\phi-2} d\theta_{\phi-2} d\theta_{\phi-1} \quad (20.18)$$

به صورت تابعی از θ_1 ، تنها وقتی بزرگ است که $\theta_1 = (1/2)\pi$ باشد [یعنی وقتی که به احتمال $p_1 = (\phi mkT)^{1/2} \cos \theta_1$ در مقایسه با $(\phi mkT)^{1/2}$ خیلی کوچک است]. این احتمال وقتی که اندازه p_1 افزایش می یابد بر اثر توان بزرگ $\sin \theta_1$ به سرعت تنزل می کند. عامل $\sin^{\phi-2} \theta_1$ تضمین می کند که احتمال اینکه درجه آزادی شماره ۱ قسمت اعظم انرژی جنبشی کل گاز، $(1/2)\phi kT$ ، را دارا باشد خیلی کوچک است. این نکته در مورد هر درجه آزادی صادق است. خیلی محتملتر است که سهم همه درجات آزادی تقریباً مساوی و برابر با $(1/2)kT$ باشد.

فرمول احتمال اینسکه درجه آزادی ۱، صرفنظر از اندازه حرکتهای دیگر، دارای اندازه حرکتی بین p_1 و $p_1 + dp_1$ باشد، از انتگرال گیری dA/A روی زوایای $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{\phi-1}$ به دست می آید. با استفاده از معادلات (۱۳.۱۸) تا (۱۷.۱۸) نتیجه می شود

$$f(p_1) dp_1 = \frac{-\left(\frac{1}{2}\phi - 1\right)!}{\sqrt{\pi} \left(\frac{1}{2}\phi - \frac{3}{2}\right)!} \sin^{\phi-2} \theta_1 d\theta_1$$

$$= \frac{1}{(\pi\phi mkT)^{1/2}} \frac{\left(\frac{1}{2}\phi - 1\right)!}{\left(\frac{1}{2}\phi - \frac{3}{2}\right)!} \left(1 - \frac{p_1^2}{\phi mkT}\right)^{(\phi-2)/2} dp_1$$

زیرا

$$-d\theta_1 = \left(\frac{1}{\phi mkT}\right)^{1/2} \left(\frac{dp_1}{\sin \theta_1}\right)$$

و

$$\sin^2 \theta_1 = 1 - \left(\frac{p_1^2}{\phi mkT}\right)$$

برای آنکه توزیع ماکسول را به صورت متعارف به دست آوریم از معادلات (۵.۱۸) و (۱۷.۱۸) استفاده می کنیم و عاملهایی نظیر $[1 - (2/\phi)]^{1/2}$ و $[1 - (p_1^2/\phi mkT)]^{-(2/2)}$ را برابر واحد می گیریم (البته نه موقعی که این عاملها به توان $\phi(1/2)$ رسیده باشند). محاسبات به قرار زیر است

$$f(p_1) dp_1 \simeq \frac{1}{(\pi\phi mkT)^{1/2}} \left[\frac{1 - (2/\phi)}{1 - (3/\phi)}\right]^{\phi/2} e^{-(1/2)}$$

$$\times \left[1 - \left(\frac{p_1^2}{\phi mkT}\right)\right]^{(\phi-2)/2} dp_1$$

$$\simeq \frac{1}{(\pi\phi mkT)^{1/2}} \exp\left(\frac{-p_1^2}{\phi mkT}\right) dp_1 \quad (21.18)$$

که صورت مانوس توزیع ماکسول برای یک درجه آزادی است [معادله (۷.۱۲)]. این بار توزیع ماکسول را از این شرایط به دست آوردیم که انرژی جنبشی کل گاز

برابر $\phi kT (1/2)$ باشد، و توزیعهای ممکن انرژی بین ϕ درجه آزادی مساوی الاحتمال باشند. وقتی $\phi = 3N$ بزرگ است، قسمت اعظم این آرایشها نشان می دهند که انرژی کم و بیش به طور مساوی بین ϕ درجه آزادی تقسیم شده است و واریانس هر p برابر با حاصلضرب $2m$ در انرژی جنبشی متوسط هر درجه آزادی، $(1/2)kT$ ، است. لازم است دوباره یاد آور شویم که آنسامبل میکروکاننی، معادله (۲۱.۱۸) را فقط با تقریب و وقتی که N بزرگ است به دست می دهد. خواهیم دید که آنسامبل کاننی توزیع ماکسول را دقیقاً به دست می دهد.

بلورهای پارامغناطیس

اگر چه سازه سازه کامل آنسامبل کاننی را باید به کار گرفت تا رفتار مغناطیسی نمکهای پارامغناطیسی دردهماهای خیلی پایین روشن شود، ولی یک بحث مبتنی بر آنسامبل میکروکاننی پدیده های مربوطه و اندازه های نسبی آنها را روشنتر ترسیم خواهد کرد. پدیده پارامغناطیس قبلا در فصلهای ۸ و ۱۳ بحث شد و در آنجا معادله حالت مغناطیسی را محاسبه کردیم ولی نتوانستیم آنروبی را به دست آوریم. طرز قرار گرفتن آهنرباهای اتمی در یک نمک پارامغناطیسی از ارتعاشات شبکه ای که قبلا در این فصل بحث شد، چندان متأثر نمی شود. بنا براین می توان آنروبی S_m و انرژی U_m این آهنرباها را جداگانه حساب کرد، و سپس آنها را به S و U معادلات (۹.۱۸) که ناشی از اثرات ارتعاش و تراکم اند افزود. در بحث حاضر فرض خواهد شد که واحدهای مغناطیسی، الکترونها هستند و عدد کوانتومی اسپین $J = 1/2$ است. حالت کلی $J > 1/2$ که در فصل ۱۳ بحث شد و دوباره در فصل ۲۵ مورد بررسی قرار خواهد گرفت، مطرح نمی شود. بنا براین هر آهنربا فقط دارای دو جهت ممکن خواهد بود، یکی موازی میدان مغناطیسی با مؤلفه گشتاور $(1/2)m_B$ و دیگری در خلاف جهت میدان با مؤلفه $-(1/2)m_B$ ، که در آن m_B مگنتون بور ($eh/4\pi m$) معادله (۲۴.۱۳) است. انرژی کنش متقابل با میدان مغناطیسی \mathcal{B} در حالت موازی برابر با $(1/2)m_B \mathcal{B}$ و در حالت پساد موازی برابر $(1/2)m_B \mathcal{B}$ است.

اگر بلور دارای N آهنربای اتمی است که n تای آنها موازی \mathcal{B} (و بنا براین $n - N$ تای آنها پادموازی \mathcal{B}) هستند، انرژی مغناطیسی U_m و مغناطش $\mathcal{M} = \mu_0 V \mathcal{P}$ برابرند با

$$U_m = \frac{1}{2} (N - 2n) m_B \mathcal{B}; \quad \mathcal{M} = \frac{1}{2} \mu_0 (2n - N) m_B \quad (24.18)$$

عدد کوانتومی n مستقل از عدد کوانتومی M معادله (۳۰.۱۸) است و بنا براین می توان آن را طوری تنظیم کرد که $U_m - TS_m$ ، جدا از جملات ارتعاشی که قبلا بحث شد، کمینه شود.

برای پیدا کردن S_m لازم است که تعداد ترتیبهای مختلف N آهنر با که n تای آنها موازی و $N-n$ تای آنها پادموازی \mathcal{B} هستند، شمارش شود. بحث مقدم بر معادله (۸.۱۱) نشان می‌دهد که این تعداد برابر است با

$$W_m = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N - \frac{1}{2}j\right)! \left(\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}j\right)!}; \quad j = 2n - N$$

$$\simeq \sqrt{\frac{2\pi N}{\pi^2(N^2 - j^2)}} \frac{(2N)^N}{(N-j)^{N-j}(N+j)^{N+j}} \simeq 2^N e^{-j^2/2N} \quad (23.18)$$

که در آن نیز مانند بحث متعاقب معادله (۲۴.۱۱)، از فرمول استرلینگ استفاده شده است. در صورت دوم این معادله عامل ریشه دوم حذف شده است، زیرا لگاریتم آن خیلی کوچکتر از لگاریتم 2^N است و ما فقط لگاریتم W_m را لازم خواهیم داشت.

به این ترتیب، W_m ، تعداد آرایشهای ممکن آهنر باهای اتسی، در حالتی بیشترین است که نصف آهنر باها موازی و نصف دیگر پادموازی باشند [$n = (1/2)N$ یا $j = 0$]. در اینجا وقتی که U_m و \mathcal{B} صفرند، W_m تقریباً برابر با 2^N است که متناظر با دو آرایش ممکن برای هر آهنر باست. ملاحظه می‌شود اگر آهنر باها دارای اندازه حرکت زاویه‌ای $J > 1/2$ باشند، به طوری که در معادله (۲۶.۱۳) چنین است، بیشترین مقدار W_m برابر $(2J+1)^N$ است. هر قدر «پارامتر عدم توازن» J در جهت مثبت یا منفی از صفر منحرف شود، W_m مطابق بستگی توزیع نرمال شکل ۱۰.۱۱ کاهش می‌یابد. به ازای $j = \pm(1/2)N$ $W_m = 1$ ، ($n = N$ یا $n = 0$) است و فقط یک راه وجود دارد که آهنر باها همه موازی یا پادموازی قرار گیرند.

در تقریبی ترین صورت معادلات (۲۳.۱۸)، می‌توان آن تروپی را به صورت

$$S_m \simeq Nk \ln 2 - k \left(\frac{j}{2N} \right)^2$$

و انرژی داخلی را به صورت $U_m = -(1/2)j m_B \mathcal{B}$ نوشت. برای اینکه

$$F_m = U_m - TS_m$$

کمینه شود، J را باید طوری تنظیم کرد که داشته باشیم

$$\frac{\partial F_m}{\partial j} = -\frac{1}{2} m_B \mathcal{B} + kT \left(\frac{j}{N} \right) = 0$$

$$j_0 = \left(\frac{N m_B \mathcal{B}}{2kT} \right)$$

و یا

$$\mathcal{M} = \frac{1}{2} \mu_0 j_0 m_B = \left(\frac{N \mu_0 m_B^2 \mathcal{B}}{4kT} \right) \quad (24.18)$$

که همان فرمول کوری (۲۲.۱۳) است که در آن

$$m = \sqrt{\frac{3}{2}} m_B = \sqrt{J(J+1)} m_B$$

این محاسبات رامی توان به دو راه بهبود بخشید. اولامی توان عبارت دقیقتر برای W_m به کار برد و فرمول لانزون (۲۲.۱۳) را برای $J = (1/2)$ به دست آورد. ثانیاً می توان نیروهای کوچک پیوند بین آهنرباها و شبکه بلوری را منظور داشت. اگر بخواهیم فرمولها در دماهای پایین که در امتداد آهنرباها ثابت نگاه داشته می شوند، معتبر باشند لازم است این نیروها به حساب آیند. در معادلات (۲۳.۱۸) این نیروها منظور نشده اند و در نتیجه وقتی که kT کوچکتر از انرژی بستگی آهنرباها به شبکه می شود، S_m در $\mathcal{B} = 0$ به صفر میل نمی کند. در نتیجه همه فرمولها، از جمله فرمول گرمای ویژه، در حد دماهای خیلی کم نادرست اند.

در دماهای خیلی کم و در $\mathcal{B} = 0$ امتداد آهنرباها دیگر تصادفی نمی ماند، بلکه در الگوی منحصر به فردی در امتداد محورهای بلور قرار می گیرد. این الگوشامل تعداد مساوی از آهنرباهای موازی و پادموازی در هر امتداد اختیاری است که در توزیع اتفاقی نیز چنین است. ولی الگوی حالت بسته يك الگوی منظم است و اتفاقی نیست، اگر چه قطبش هنوز صفر است. هر گونه برهم زدن نظم الگو مستلزم افزایش اندکی در انرژی داخلی است، و این افزایش متناسب با میزان بی نظمی است. این مطلب را می توان به تقریب چنین بیان کرد که فقط یکی از 2^N آرایش ممکن در $z = 0$ حالت بسته با انرژی کمینه است. بنا بر این وقتی که T کوچکتر از T_0 (خارج قسمت انرژی بستگی يك آهنربا به شبکه بر k) می شود، آنتروپی آهنرباها از مقدار $Nk \ln 2$ ناگهان به صفر تنزل می کند و این ناشی از این است که آهنرباها در الگوی بسته منحصر به فرد خود جهت گیری می کنند. انرژی داخلی U_m نیز ناگهان تنزل می کند که معنی اش این است که ظرفیت گرمایی $C_p = (\partial U_m / \partial T)_p$ در $\mathcal{B} = 0$ دارای بیشینه باریکی است، و با افزایش $|T - T_0|$ به صفر تنزل می کند. ولی آنسامبل میکروکانتی برای به دست آوردن کمی این اثرها نامناسب است. یافتن صورت مناسبی برای W_m که تغییرات ناشی از بستگی را ملحوظ دارد، آسان نیست. به این خاطر بحث بیشتر این مسئله را تا فصل ۲۵ به تعویق می اندازیم.

آنسامبل کاننی

آنسامبل میکروکاننی توانسته است نشان دهد که اصول بنیادی مکانیک آماری با واقعیات ترمودینامیک و نظریه جنبشی مطابقت دارد. ولی دارای کمبودهایی است که کاربرد عام آن را مانع می‌شود. در وهله اول، محاسبه تعداد میکروحالت‌هایی که دارای انرژی معینی هستند، همیشه آسان نیست. عملاً ساده‌تر است که مقادیر متوسط را با تابع توزیعی حساب کرد که گستره‌ای از انرژیها را شامل می‌شود تا با تابعی که فقط وقتی انرژی مقدار مشخصی دارد مخالف صفر باشد.

در وهله دوم (به‌طوری که در فصل پیش به آن اشاره شد)، آنسامبل میکروکاننی متناظر با دستگاهی با انرژی U است که کاملاً از بقیه جهان مجزاست، و این روش معمول برای تعیبه دستگاههای ترمودینامیکی نیست. معمولاً مقدار دقیق انرژی دستگاه را نمی‌دانیم. در اغلب موارد دمای دستگاه معلوم است که انرژی متوسط دستگاه را به دست می‌دهد. به عبارت دیگر معمولاً با دستگاههای کاملاً مجزا سروکار نداریم. بلکه دستگاههایی در اختیار داریم که در تماس با یک انبار گرما در دمای معین هستند، به طوری که انرژی آنها از لحظه‌ای به لحظه دیگر تغییر می‌کنند ولی متوسط زمانی آن معلوم است. این امر شرایط مرزی معادله (۲۰۱۷) را تغییر می‌دهد و تابع توزیع حاصل با معادله (۱۰۱۸) متفاوت خواهد بود.

اگر بتوان آنسامبلی به دست آورد که دما از پیش در آن وارد شده باشد، دیگر لازم

نخواهد بود که برای به دست آوردن U و S به صورت توابعی از T تابع $U-TS$ را کمینه کنیم. در آنسامبلی که T در آن وارد شده این کار از پیش انجام گرفته است.

به دست آوردن تابع توزیع

فرض کنیم که آنسامبلی به شرح زیر تعبیه شده است: تعداد ذرات همه دستگاهها یکی است و نیروهای یکسان بر ذرات وارد می شوند. هر دستگاه محصور به حجم V است و در کوره‌ای در دمای مشخص به تعادل آورده شده است. به این ترتیب، بسا آنکه انرژی دقیق یک یک دستگاهها را نمی دانیم، ولی می خواهیم مثلا میان انرژی میانگین (که نسبت به آن آنسامبل متوسط گرفته شده است) و S و T ، معادلات (۸.۶) و (۸.۸) برقرار باشد. تابع توزیع چنین آنسامبلی که با دستگاهی در تماس با یک انبار گرما متناظر است، باید در شرایط زیر صدق کند

$$S = -k \sum_{\nu} f_{\nu} \ln f_{\nu}$$

پیشینه باشد، مشروط به اینکه $\sum_{\nu} f_{\nu} = 1$ و انرژی داخلی، $\sum_{\nu} f_{\nu} E_{\nu} = U$ باشد. با استفاده از مضارب لاگرانژ f_{ν} را به دست می آوریم. می خواهیم

$$S + \alpha_0 \sum_{\nu} f_{\nu} + \alpha_e \sum_{\nu} f_{\nu} E_{\nu} \quad (10.19)$$

پیشینه باشد، مشروط بر اینکه α_0 و α_e طوری اختیار شوند که

$$\sum_{\nu} f_{\nu} = 1 \quad \text{و} \quad \sum_{\nu} f_{\nu} E_{\nu} = U$$

که در آن U ، مثلا در معادله $U = F + TS$ صدق می کند. با صفر کردن مشتقات جزئی این تابع نسبت به f_{ν} ها، به دست می آید

$$-k \ln f_{\nu} - k + \alpha_0 + \alpha_e E_{\nu} = 0 \quad (20.19)$$

یا

$$f_{\nu} = \exp \left[\frac{(\alpha_0 - k + \alpha_e E_{\nu})}{k} \right]$$

مقدار مضرب لاگرانژ α_0 طوری تنظیم می شود که در شرط جنبی اول صدق کند

$$e^{(\alpha_0/k) - 1} \sum_{\nu} e^{\alpha_e E_{\nu}/k} = 1$$

یا

$$\sum_{\nu} e^{\alpha_e E_{\nu}/k} = Z = e^{1 - (\alpha_e/k)} \quad (3.19)$$

که در آن کمیت Z برابر با مجموع جمله‌های $e^{\alpha_e E_{\nu}/k}$ روی جمیع حالات ممکن دستگاه است. به این ترتیب α_e بر حسب Z تعیین می‌شود.

سپس ضرب لاگرانژ α_e را باید طوری تنظیم کرد که رابطه U و S با T فرمول $F = U - TS$ باشد که در آنسامبل میکروکانتی نیز مورد استفاده قرار گرفت. معادله (۳.۱۹) نتیجه پیشینه کردن معادله (۱.۱۹) است. اگر این پیشینه کردن را با معادله $F = U - TS$ مربوط سازیم، ارتباط با ترمودینامیک برقرار شده است. با ضرب معادله (۳.۱۹) در f_{ν} و جمع روی ν از آن متوسط می‌گیریم و به دست می‌آوریم

$$-k \sum_{\nu} f_{\nu} \ln f_{\nu} - (k - \alpha_e) \sum_{\nu} f_{\nu} + \alpha_e \sum_{\nu} f_{\nu} E_{\nu} = 0$$

یا

$$S + \alpha_e U = (k - \alpha_e) = k \ln Z$$

که در آن از معادلات (۱.۱۷)، (۱.۱۹) و سپس (۳.۱۹) استفاده شده است. اگر α_e را برابر $(1/T)$ و $k \ln Z$ را برابر $-(F/T)$ قرار دهیم، این معادله به صورت مورد نظر $S - (U/T) = -(F/T)$ درمی‌آید، به این ترتیب، دمای T را وارد آنسامبل کردیم و F را به صورت کمیتی که در حالت تعادل T و V ثابت «به طور متوسط» کمینه شده است تعریف کرده‌ایم. بنابراین، جواب شرایط (۱.۱۹) که با تعاریف ترمودینامیکی آنترופی، دما، و تابع هلمهولتز سازگار است، عبارت است از

$$f_{\nu} = \left(\frac{1}{Z}\right) e^{-E_{\nu}/kT} \quad Z = \sum_{\nu} e^{\frac{\alpha_e E_{\nu}}{kT}} = e^{-F/kT}$$

$$S = k \sum_{\nu} f_{\nu} \left[\ln Z + \left(\frac{E_{\nu}}{kT}\right) \right] = \frac{U - F}{T} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\nu} \quad (4.19)$$

آنسامبل نظیر این توزیع را آنسامبل کانتی می‌نامند. ثابت هنجارش Z به صورت تابعی از T و V را تابع پادش می‌گویند. بخشی از مزایای محاسبات با آنسامبل کانتی آن است که می‌توان تمام توابع ترمودینامیک را بر حسب تابع پادش حساب کرد. به عنوان مثال داریم

$$F = -kT \ln Z; \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\nu}; \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (5.19)$$

در مواردی که جدایی بین انرژیهای مجاز متوالی E_{ν} به طور قابل ملاحظه کوچکتر از kT باشد، می‌توان مکانیک کلاسیک را به کار برد و جمع روی حالات کوانتومی ν دستگاه

را با انتگرال روی فضای فاز جانشین کرد. تابع توزیع چگالی احتمال $f(q, p)$ خواهد بود و برای دستگاهی با ϕ درجه آزادی خواهیم داشت

$$f(q, p) = \left(\frac{1}{h^\phi Z}\right) e^{-H(q, p)/kT}$$

$$Z = \left(\frac{1}{h^\phi}\right) \int \dots \int e^{-H/kT} dV_q dV_p \quad (6.19)$$

که در آن $H(q, p)$ ، تابع هامیلتونی دستگاه، برابر با مجموع انرژیهای جنبشی و پتانسیل بر حسب q و p است [معادلات (۹.۱۳) و (۱۰.۱۶)]. با داشتن Z می توان F و S و غیره را مطابق معادلات (۵.۱۹) به دست آورد. H در معادله (۶.۱۹) انرژی کل دستگاه است، در صورتی که در معادله (۱۵.۱۳) انرژی یک مولکول تنهاست. تابع توزیع کوانتی را ممکن است به عنوان توزیع ماکسول-بولتزمن برای تمام دستگاه تعبیر کرد. این تابع توزیع جواب دقیق مسئله است، در حالی که f معادله (۱۵.۱۳) برای یک مولکول فقط در حدی که کش متقابل بین مولکولها خیلی کوچک باشد معتبر است.

خواص کلی آنسامبلهای کوانتی

آنسامبل کوانتی شامل دستگاههایی است که دارای انرژی واحدی نیستند. تابع توزیع آن f برابر با مقدار ثابت $(1/W)$ نیست و بستگی به انرژی E_ν و دمای T دارد. به این ترتیب مقادیر متوسط آنسامبلی، توابعی از U نیستند و به طور صریح تابع T و V اند که مطلوب است. در حالی که این مقادیر در آنسامبل میکروکوانتی تابع U بودند (و لازم بود بستگی آنها به T جداگانه به دست آید). آنسامبل کوانتی را می توان مجموعه ای از آنسامبلهای میکروکوانتی تلقی کرد که در آن عضوی که انرژی E_ν دارد با وزنی متناسب با $W(E_\nu)$ ، عده حالتی که دارای انرژی اند، ضربدر عامل $e^{-E_\nu/kT}$ شرکت می کند. عامل اخیر، وزن را به صورتی که متناسب با دمای T است تنظیم می کند.

توازن بین «ضریب تعدد» $W(E_\nu)$ و عامل دمای $e^{-E_\nu/kT}$ احتمال نسبی را که دستگاه در آنسامبل کوانتی دارای انرژی E_ν باشد تعیین می کند. این توازن شبیه توازن بین $-TS$ و U است که به آنسامبل میکروکوانتی تحمیل شد، و در اینجا خود به خود توسط آنسامبل انجام می گیرد. عده حالتی که انرژی E_ν دارند، $W(E_\nu)$ ، به سرعت با افزایش E_ν افزایش می یابد. برای بلور ساده معادله (۶.۱۸)، وقتی که $M \gg \phi = 3N$ باشد، W تقریباً $(\frac{4\pi m E_\nu}{3N\omega})^{3N/2}$ است و برای گاز کامل معادله (۱۶.۱۸) برابر

$$\left(\frac{\Omega}{h^{3N}}\right) = V^N \left(\frac{4\pi m E_\nu e}{3N h^2}\right)^{3N/2}$$

است. ضرب

$$W(E_\nu)e^{-E_\nu/kT} = \exp \left[\frac{1}{kT} (kT \ln W - E_\nu) \right] = \exp \left[\frac{TS_\nu - E_\nu}{kT} \right]$$

در ابتدا با افزایش E_ν افزایش می‌یابد. وقتی که E_ν به قدر کافی بزرگ شد، ضریب دوم (مسلط) می‌شود و حاصلضرب عملاً به‌صفر تنزل می‌کند. بدیهی است که بیشینه در مقدار کمینه $F_\nu = E_\nu - TS_\nu$ حاصل می‌شود.

به این ترتیب، آن مقدار از E_ν که بیشترین نمایندگی را در آنسامبل کانتی دارد مقداری است که به‌ازای آن $We^{-E_\nu/kT}$ بیشینه است. برای گاز این مقدار برابر است با $E_\nu = U = (3/2)NkT$ و برای بلور برابر است با $3NkT$. این مقدار در هر مورد برابر است با مقدار متوسط انرژی دستگاه‌های موجود در آنسامبل. عده دستگاه‌های آنسامبل که انرژی آنها کمتر یا بیشتر از این مقدار متوسط U است با افزایش $|E_\nu - U|$ سریعاً کاهش می‌یابد. با وجود اینکه دستگاه‌هایی با انرژی $E_\nu \neq U$ وجود دارند ولی عده آنها زیاد نیست، زیرا انحراف نسبی $(\Delta E/U)$ از مقدار متوسط این عده تناسب معکوس با $\sqrt{\phi}$ دارد و بنابراین برای ϕ های بزرگ خیلی کوچک است.

در مواردی که مکانیک کلاسیک قابل کاربرد باشد، استدلال همان است. به جای E_ν هامیلتونی $H(q, p)$ را داریم و عده حالاتی که دارای انرژی H اند برابری است با $[\Omega(H)/h\phi]$ ، که در آن $\Omega(H)$ مساحت سطح H ثابت در فضای فاز 2ϕ بعدی است که آرایش و اندازه حرکت دستگاه را نمایش می‌دهد. کسری از دستگاه‌های آنسامبل که دارای انرژی H اند، متناسب با $\Omega(H)e^{-H/kT}$ است که بیشینه آن در $H=U$ است و در آن U در شرط اینکه $F=U-TS$ در T و V ثابت کمینه باشد صدق می‌کند.

آنسامبل کانتی امتیازات دیگری هم دارد، مخصوصاً وقتی که نمایش خواص ترمودینامیکی دستگاه‌های مختلف در میان باشد. به‌طوری که در معادله (۵.۱۹) دیده شد، این خواص را می‌توان از تابع پارش Z به‌دست آورد که برابر با مجموع جملات $e^{-E_\nu/kT}$ روی حالات کوانتومی ممکن دستگاه است. با جا به‌جایی جملات مختلف در حاصلجمع Z می‌توان خواص گوناگون دستگاه را نشان داد. با توجه به نکته اخیر، رابطه بین U, S, T و هنگامی روشن می‌گردد که همه $W(E_\nu)$ های موجود در Z که دارای انرژی یکسان E_ν هستند با هم دسته‌بندی شوند

$$Z = \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_\phi} \exp \left[\frac{-E_{\nu_1, \dots, \nu_\phi}}{kT} \right] = \sum_{E_\nu} W(E_\nu) e^{-E_\nu/kT} \quad (7.19)$$

که در آن جمع اول روی تمام اعداد کوانتومی $\nu_\phi, \dots, \nu_2, \nu_1$ صرفنظر از ترتیب جملات است. در حالی که در جمع دوم جملات دارای انرژی E_ν با هم دسته‌بندی شده‌اند و جمع روی E_ν است. ترتیب دیگری از جملات ممکن است نشان دهد که Z قابل تفکیک به حاصلضرب

عوامل مستقل از هم است، $Z = z_1 z_2 \dots z_N$. اگر چنین چیزی امکان پذیر باشد، در آن صورت $F = -kT \ln Z$ قابل تفکیک به حاصلجمع $F = F_1 + F_2 + \dots + F_N$ است که در آن $F_j = -kT \ln z_j$ است. تمام توابع ترمودینامیک دیگر نیز به همین ترتیب به مجموع جملاتی تبدیل می شود، به طوری که هر یک از آنها را بتوان جداگانه محاسبه و بحث کرد. برای اینکه Z حاصلضرب چند عامل باشد، لازم است که انرژی $E_{\nu_1, \dots, \nu_\phi}$ مجموع چند جمله باشد که هر یک از آنها به مجموعه ای از اعداد کوانتومی گسسته بستگی دارد. مثلاً اگر دستگاه شامل زیردستگاهی با δ درجه آزادی با انرژی $\varepsilon_{\nu_1, \dots, \nu_\delta}$ باشد که به δ عدد کوانتومی آن (به ترتیب $\nu_1 \dots \nu_\delta$) بستگی دارد، و انرژی بقیه دستگاه $E_{\nu_{\delta+1}, \dots, \nu_\phi}$ باشد که به $\nu_1 \dots \nu_\delta$ بستگی ندارد، در این صورت حاصلجمع مربوط به Z به حاصلضرب دو عامل تفکیک می شود

$$Z = \sum_{\nu_1, \dots, \nu_\phi} \exp \left[-\frac{(\varepsilon_{\nu_1, \dots, \nu_\delta} + E_{\nu_{\delta+1}, \dots, \nu_\phi})}{kT} \right]$$

$$= \sum_{\nu_1, \dots, \nu_\delta} \exp \left(\frac{-\varepsilon_{\nu_1, \dots, \nu_\delta}}{kT} \right) \cdot \sum_{\nu_{\delta+1}, \dots, \nu_\phi} \exp \left(\frac{-E_{\nu_{\delta+1}, \dots, \nu_\phi}}{kT} \right)$$

که هر کدام از عوامل جداگانه قابل محاسبه است.

در بسیاری موارد دستگاه متشکل از N زیردستگاه جدا و مستقل از هم است که زیردستگاه i ام آن دارای δ_i درجه آزادی است (به طوری که $\phi = \sum_{i=1}^N \delta_i$). هر زیردستگاه کنش متقابل ناچیزی با دیگرها دارد، اگر چه ممکن است نیروهای قوی هر زیردستگاه را به هم نگاه داشته باشد. در یک گاز کامل متشکل از N مولکول، مولکولها زیردستگاهها هستند و عدد درجات آزادی هر مولکول مساوی با سه برابر عدد ذرات مولکول است. در یک بلور یا شبکه فشرده، زیردستگاهها وجوه طبیعی ارتعاش بلورند، الخ. هر گاه چنین تفکیکی ممکن باشد، تابع پاراش حاصلضرب N عامل، هر عامل برای یکی از زیردستگاههاست

$$Z = \sum_{\nu} \exp \left(\frac{-E_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_\phi}}{kT} \right) = z_1 \cdot z_2 \dots z_j \dots z_N$$

که در آن

$$z_j = \sum \exp \left[\frac{-\varepsilon_j(\nu_j, \nu_{j+1}, \dots, \nu_{j+\delta_j})}{kT} \right] \quad (۸.۱۹)$$

می توان مثالهای دیگری یافت. مثلاً انرژی کنش متقابل بین میدان مغناطیسی و آهنرباهای اتمی در یک جسم جامد پارامغناطیسی، با تقریب خوبی، مستقل از حرکت انتقالی

یا ارتعاش این اتمها و یا اتمهای دیگر بلوراست. در نتیجه جمله مغناطیسی در هامیلتونی، عامل نظیر در تابع پارش، و جمله اضافی حاصل در F و K را می توان جدا و مستقل از دیگر عوامل و جملاتی که خواص ترمودینامیکی ماده پارامغناطیسی را توصیف می کنند بحث و محاسبه کرد. البته این همان چیزی است که در فصلهای ۱۳ و ۱۸ انجام گرفت و باز در فصل ۲۵ که باردیگر به مسئله پارامغناطیس می پردازیم انجام خواهد گرفت.

اثرات کوانتس

آنسامبل کوانتی امکان می دهد که اثرات کلی ناشی از کوانتیده بودن انرژی دستگاه و اینکه تمام مقادیر انرژی مجاز نیستند روی رفتار ترمودینامیکی دستگاه بررسی شود. اگر دستگاه قابل تفکیک به چند زیر دستگاه باشد، ترازهای انرژی زیر دستگاه زام را می توان طوری مرتب کرد که پایینترین تراز ϵ_{j_1} ، تراز بعدی ϵ_{j_2} ، السخ باشد. پایینترین تراز ممکن است چند گانه باشد و تعداد حالات کوانتومی که دارای پایینترین انرژی اند برابر g_{j_1} باشد. تراز انرژی بعدی ϵ_{j_2} ممکن است چند گانگی g_{j_2} داشته باشد، الخ. به این ترتیب، مجموعه اعداد کوانتومی j_2 زیر دستگاه زام را با يك عدد تك اندیسی ν جانشین کرده ایم که از ۱ تا ∞ مقدار می گیرد و طوری است که $\epsilon_{j_2, \nu+1} > \epsilon_{j_2, \nu}$ است و تراز ν ام دارای چند گانگی $g_{j_2, \nu}$ است.

بنابراین عامل زام در تابع پارش را می توان نوشت

$$z_j = \sum_{\nu=1}^{\infty} g_{j_2, \nu} e^{-\epsilon_{j_2, \nu}/kT} \quad (9.19)$$

به تشابه بین این معادله و حاصل جمع کلی معادله (۷.۱۹) برای تمام دستگاه توجه شود. وزن $W(E_{j_2})$ چند گانگی تراز E_{j_2} برای تمام دستگاه است. ضریب $g_{j_2, \nu}$ چند گانگی تراز $\epsilon_{j_2, \nu}$ زیر دستگاه است. اگر اختلاف انرژیهای $\epsilon_{j_2} - \epsilon_{j_1}$ و $\epsilon_{j_2} - \epsilon_{j_1}$ بین سه تراز از پایینترین ترازهای مجاز زیر دستگاه زام در مقایسه بسا kT خیلی بزرگ باشند، در آن صورت جمله دوم در حاصل جمع z_j خیلی کوچکتر از جمله اول و جمله سوم هنوز کوچکتر خواهد بود. به طوری که وقتی kT نسبت به $\epsilon_{j_2} - \epsilon_{j_1}$ کوچک باشد، داشته باشیم

$$z_j \approx g_{j_1} e^{-\epsilon_{j_1}/kT} \left[1 + \left(\frac{g_{j_2}}{g_{j_1}} \right) e^{-(\epsilon_{j_2} - \epsilon_{j_1})/kT} \right] \quad (10.19)$$

عامل داخل کرشه برای kT های به قدر کافی کوچک عملاً مستقل از T است. تابع هلمهولتز دستگاه مجموع چند جمله است، يك جمله برای هر زیر دستگاه

$$F = -kT \ln Z = \sum_{j=1}^N F_j; \quad F_j = -kT \ln z_j \quad (11.19)$$

آنتروپی و فشار و دیگر پتانسیل‌های ترمودینامیکی نیز مجموعی از چند جمله‌اند، یک جمله برای هر زیردستگاه. هر گاه یکی از زیردستگاهها دارای ترازهای انرژی باشد که جدایی آنها از هم بیشتر از kT باشد، جملات نظیر آن در S ، F ، U دارای صورتهای مجانبی‌ای خواهد بود که از معادله (۱۰.۱۹) حاصل می‌شوند

$$F_j \approx -kT \ln g_{j\lambda} + \varepsilon_{j\lambda} - \left(\frac{g_{j\lambda}}{g_{j\lambda}}\right) kT e^{-(\varepsilon_{j\lambda} - \varepsilon_{j\lambda})/kT}$$

$$S_j \approx k \ln g_{j\lambda} + \left(\frac{g_{j\lambda}}{g_{j\lambda}}\right) \left[k + \frac{\varepsilon_{j\lambda} - \varepsilon_{j\lambda}}{T} \right] e^{-(\varepsilon_{j\lambda} - \varepsilon_{j\lambda})/kT} \quad (12.19)$$

$$U_j = F_j + S_j T \approx \varepsilon_{j\lambda} + \left(\frac{g_{j\lambda}}{g_{j\lambda}}\right) (\varepsilon_{j\lambda} - \varepsilon_{j\lambda}) e^{-(\varepsilon_{j\lambda} - \varepsilon_{j\lambda})/kT}$$

به این ترتیب، هر گاه پایینترین حالت زیردستگاه j ام یگانه باشد ($g_{j\lambda} = 1$) یعنی وقتی که زیردستگاه ساده باشد) و T طوری کاهش یابد که kT خیلی کوچکتر از اختلاف در پایینترین ترازهای انرژی شود، آنتروپی زیردستگاه به صفر تنزل خواهد کرد. در صورتی که پایینترین حالت چندگانه باشد، با کاهش T به صفر S به $k \ln g_{j\lambda}$ میل خواهد کرد. در هر دو حالت ظرفیت گرمایی زیردستگاه، $C_{jv} = (\partial U_j / \partial T)_v$ ، در $T = 0$ صفر می‌شود. چون تمام زیردستگاهها جدایی بین ترازهای انرژی غیر صفر است، این نتیجه‌گیریها در T های کوچک در مورد همه زیردستگاهها و بنا بر این در مورد تمام دستگاه معتبر است. به این ترتیب، شکل منحنی شکل ۱.۳ و احکامی راکه در شروع فصل ۹ بیان شده بودند «تشریح» کرده‌ایم. اینها راههای گوناگون بیان قانون سوم ترمودینامیک اند که در فصل ۶ بحث شد.

حد دماهای بالا

وقتی که T به قدر کافی بزرگ است، به طوری که عده زیادی از ترازهای مجاز زیردستگاه در ناحیه انرژی مساوی با kT قرار گیرند، در تابع پارش معادله (۹.۱۹) تغییرات جمله‌های نمایی بر حسب v به قدر کافی کند خواهد بود. در این صورت می‌توان حاصلجمع را با انتگرال کلاسیک روی فضای فاز، از نوع معادله (۶.۱۹)، جانشین کرد. مثلاً اگر زیردستگاه عبارت از یک ذره در یک گاز به حجم V است، $H_j = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m$ ، فقط به اندازه حرکت بستگی دارد و عامل نظیر ذره j ام در تابع پارش برابر خواهد بود با

$$z_j = \left(\frac{1}{h^3}\right) \iiint dV_q \iiint \exp \left[\frac{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mkT} \right] dV_p$$

$$= \left(\frac{V}{h^3}\right) (2\pi mkT)^{3/2} \quad (13.19)$$

و اگر عدده ذرات N است، خواهیم داشت

$$F = -NkT \ln V - \frac{3}{2} NkT \ln \left(\frac{\sqrt{2\pi} mkT}{h^3} \right); \quad U = \frac{3}{2} NkT$$

[ولی معادله (۱۴.۲۱) را ببینید].

از طرف دیگر، اگر زیردستگاه یکی از وجوه طبیعی ارتعاش یک بلور است

$$H_j = (p_j^2/2m) + (m\omega_j^2 q_j^2/2)$$

که به طوری که p و q هر دو دارد،

$$z_j = \left(\frac{1}{h} \right) \int e^{-m\omega_j^2 q_j^2/2kT} dq_j \int e^{-p_j^2/2mkT} dp_j$$

$$= \frac{\sqrt{2\pi} kT}{h\omega_j} = \frac{kT}{h\omega_j} \quad (14.19)$$

و اگر عدده وجوه $3N$ است، خواهیم داشت

$$F = kT \sum_{j=1}^{3N} \ln(h\omega_j) - 3NkT \ln(kT); \quad U = 3NkT$$

اختلاف بین $U = 3NkT$ و $U = (3/2)NkT$ ناشی از حضور q ها در عبارت هامیلتونی حالت اخیر است.

در دماهای متوسط ممکن است در مورد زیردستگاههایی که ترازهای خیلی جدا از هم دارند معادلاتی مشابه (۱۴.۱۹)، و در مورد دستگاههایی که ترازهای بهم فشرده دارند معادلات کلاسیکی شبیه (۱۳.۱۹) یا (۱۴.۱۹) لازم باشد. مخصوصاً انرژی میانگین زیردستگاههای نوع اول مستقل از T است، در حالی که انرژی میانگین زیردستگاههای نوع اخیر بستگی خطی به T دارند. بنابراین فقط زیردستگاههای اخیر سهم قابل توجه در ظرفیت گرمایی کل دستگاه دارند. مثلاً در یک گاز مولکولهای دو اتمی، ترازهای انرژی حرکت انتقالی مولکول خیلی بهم فشرده اند، به طوری که در T های بزرگتر از 1 K انرژیهای کلاسیک برای حرکات انتقالی معتبرند. حرکت ارتعاشی و الکترونی فقط در دماهای بالاتر سهمی در C_p دارند.

مکانیک آماری يك بلور

دو مثال از کاربرد آنسامبل کانتی در اینجا بحث خواهد شد: خواص گرمایی يك شبکه بلوری و يك گاز دو اتمی. هر دوی این دستگاهها قبلاً مورد بحث قرار گرفته‌اند. ولی اکنون تکنیکهایی در اختیار داریم که امکان می‌دهند خواص این دستگاهها را با تفصیل بررسی کنیم و سؤالات و تناقضهای گوناگونی را که در پیش مطرح شده‌اند پاسخ دهیم.

قبلاً از آنسامبل میکروکانتی استفاده کردیم و مکانیک آماری يك مدل بلوری خیلی ساده را که در آن از کنش متقابل بین ارتعاش يك اتم و ارتعاشات همسایگانش صرف نظر می‌شود به دست آورده‌ایم. معادلات (۹.۱۸)، فرمولهای اینشتین، رفتاری پیش‌بینی می‌کنند که مشخصاً از مدل کلاسیک به واقعیت نزدیکترند. این فرمولها تنزل سریع آنروبی و ظرفیت گرمایی را به صفر، هنگامی که kT کوچکتر از $h\omega$ ، یعنی فاصله بین ترازهای انرژی اتمهای مرتعش، باشد پیش‌بینی می‌کنند. در واقع تنزل به صفر پیش‌بینی شده، بیش از حد سریع است. اندازه گیریه‌ها نشان می‌دهند که C_v در دماهای پایین تقریباً متناسب با T^3 است. آنچه مورد نیاز است، مدلی است که در آن فرکانسهای مجاز ارتعاش همه مساوی با يك مقدار ω نباشند. توزیمی در ω ها از صفر تا يك مقدار بیشینه سبب خواهد شد که تنزل C_v وقتی که T به صفر میل می‌کند «پراکنده» گردد. چنین پراکنندگی‌ای را می‌توان با به کار بردن مدلی که در آن پیوند بین ارتعاشهای اتمهای مجاور منظور شده است به دست آورد. این مدل نخستین بار توسط دبای مطالعه شد.

وجوه طبیعی از تعاش بلوری

شبكة بلوری توسط نیروهای بین اتمی به هم نگاه داشته می شود که بعضاً نیروهای الکتریکی و بعضاً کوانتوم مکانیکی اند. این نیروها خیلی بزرگ اند، به طوری که فشار استاتیک P تغییرات نسبتاً ناچیزی در حجم به وجود می آورد. قابلیت تراکم

$$\kappa = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)$$

برای اکثر بلورها از مرتبه $10^{-11} \text{ m}^2/N$ است. بنابراین اگر V ، حجم بلور، از مقدار تعادل V_0 خود دور شود، انرژی پتانسیل تراکم استاتیکی

$$\varphi_c = \left[\frac{(V - V_0)^2}{2\kappa V_0} \right] \quad (1.20)$$

مقدار بسیار بزرگی خواهد شد.

بعلاوه، نیروهای پیوند در مقابل جا به جایی هر يك از اتمها از وضع تعادل مقاومت می کنند. این جا به جاییها را می توان به شرح زیر علامت گذاری کرد

$$x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$$

یا

$$q_1, q_2, q_3, \dots, q_{\phi-2}, q_{\phi-1}, q_{\phi}$$

که در آن $\phi = 3N$ است. نیروهای بازگرداننده، بستگی پیچیده ای به جا به جایی همه گروههای اتمی دارند. اگر جا به جاییها کوچک باشند، نیروها به طور خطی به جا به جاییها بستگی پیدا می کنند. به این ترتیب، انرژی پتانسیل ترکیبی است از جملات درجه دوم مانند $(1/2)K_{ij}q_i q_j$ که تابعی از جا به جاییهای یکی از اتمهاست [که در مدل ساده معادله (1.20) منظور شدند] و همچنین جملاتی مانند $(1/2)K_{ij}(q_i - q_j)^2$ که از کنش متقابل بین يك اتم با اتم دیگر ناشی می شود. اگرچه بسیاری از K_{ij} ها کوچک و یا صفرند، ولی بعضی از آنها چنین نیستند. بنابراین انرژی پتانسیل کل برابر می شود با

$$\varphi_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left[K_{ii} q_i^2 + \sum_{j>i}^{3N} K_{ij} (q_i - q_j)^2 \right] = \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^{3N} A_{ij} q_i q_j$$

$$A_{ii} = K_{ii} + \sum_{j=1}^{i-1} K_{ij} + \sum_{j=i+1}^{3N} K_{ij}; \quad A_{ij} = K_{ij} \quad \text{یا} \quad K_{ji}$$

بنابراین هامیلتونی بلور برابر می شود با

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{3N} P_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} A_{ij} q_i q_j + \varphi_c \quad (۲.۲۰)$$

در واقع شش مختصه در جمع روی q ها کنار گذاشته شده اند که عبارت اند از مختصات حرکات بلور به عنوان يك جسم صلب. به طوری که تعداد کل مختصات در جمع دوم عوض $3N$ برابر با $6-3N$ است. ولی عدد 6 در مقابل $3N$ آنقدر کوچک است که می توان این اختلاف را با حذف انرژی جنبشی حرکت صلب و برابر گرفتن $6-3N$ با $3N$ نادیده گرفت.

حل مسائل دینامیکی از این نوع در همه کتابهای دینامیک بحث شده است. ماتریس ضرایب A_{ij} مجموعه ای از مختصات طبیعی Q_m و اندازه حرکت های مزدوج P_m به دست می دهد که بر حسب آنها هامیلتونی مجموعی از جملات جدا از هم می شود که هر يك از جملات فقط به يك جفت از مختصات بستگی پیدا می کند

$$H = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{3N} \left[\left(\frac{1}{m_n} \right) P_n^2 + m_n \omega_n^2 Q_n^2 \right] + \left[\frac{(V - V_0)^2}{2KV_0} \right] \quad (۳.۲۰)$$

با استفاده از معادلات هامیلتون (۱.۱۶)، $(\partial H / \partial P_m) = \dot{Q}_m$ و $(\partial H / \partial Q_m) = -\dot{P}_m$ معادلات زیر نتیجه می شوند

$$P_n = m_n \dot{Q}_n; \quad \ddot{Q}_n + \omega_n^2 Q_n = 0 \quad (۴.۲۰)$$

که با حل آن می توان جواب کلاسیک $Q_n = Q_{0n} e^{i\omega_n t}$ را به دست آورد. به این ترتیب، $\omega_n / 2\pi$ فرکانس نوسان n ام وجه طبیعی ارتعاش بلور می شود. این وجوه طبیعی بلور، امواج ساکن گوناگون ارتعاش آزاد بلور هستند. پابینترین فرکانسها در ناحیه صوتی اند و طول موجهای نظیرشان در حدود نصف، يك سوم، یا یکدوم ابعاد بلورند. بالاترین فرکانسها در فرسرخ اند و طول موجهای در حدود فواصل بین اتمی دارند. چون عدد درجات آزادی $3N$ است، $3N$ (یا اگر مته به خشخاش بگذاریم، $6-3N$) موج ساکن مختلف نیز وجود خواهد داشت که بعضی از آنها امواج تراکمی و بعضی دیگر امواج برشی هستند.

حالات کوانتومی وجوه طبیعی

مطابق معادله (۷.۱۶) انرژیهای مجاز يك وجه طبیعی تنها، با هامیلتونی

$$\left(\frac{1}{2m_j} \right) P_j^2 + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 Q_j^2$$

با فرمول $\hbar \omega_j (v_j + 1/2)$ داده می شود، که در آن v_j يك عدد صحیح و عدد کوانتومی

وجه طبیعی زام است. بعضی اوقات امواج ساکن کوانتیده را فونون می گویند و ν_j برابر با عدد فونونهای موجود در موج زام است. میکروحوالت ν بلور با انتخاب بخصوص مقدار هر يك از ν_j ها تعیین می شود. انرژی فونونها در میکروحوالت ν برابر می شود با

$$E_\nu = E_0(V) + \hbar \sum_{j=1}^{\nu N} \omega_j \nu_j$$

$$E_0 = \left[\frac{(V - V_0)^2}{2\kappa V_0} \right] + \frac{1}{2} \hbar \sum_{j=1}^{\nu N} \omega_j \quad (5.20)$$

که هر جمله در حاصلجمع، انرژی یکی از امواج ساکن است. تفاوت بین این فرمول و فرمولهای کم دقت تر اینستین، معادلات (۲.۱۸)، در این است که در مورد پیشین ω ها برای همه نوسانگرها برابر بودند. در صورتی که منظور کردن کنشهای متقابل اتمی در مدل حاضر سبب پراکندگی فرکانسهای رزونانس می شود، به طوری که هر يك از امواج ساکن ω متفاوتی پیدا می کند.

مطابق معادله (۴.۱۹) تابع پارش عبارت است از

$$Z = \sum_{\nu_j} \exp \left(\frac{-E_0 - \hbar \sum_j \omega_j \nu_j}{kT} \right) = e^{E_0/kT} z_1 z_2 \dots z_{\nu N}$$

که در آن

$$z_j = \sum_{\nu_j} e^{\hbar \omega_j \nu_j / kT} = (1 - e^{-\hbar \omega_j / kT})^{-1} \quad (6.20)$$

که در آن فرمول زیر به کار رفته است

$$(1 - x)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n \quad |x| < 1 \quad (7.20)$$

به این ترتیب، مطابق معادله (۵.۱۹)، تابع هلمهولتز برای بلور برابر است با

$$F = -kT \ln Z = E_0(V) + kT \sum_{j=1}^{\nu N} \ln(1 - e^{-\hbar \omega_j / kT}) \quad (8.20)$$

حال می توان احتمال f_ν را که دستگاه در میکروحوالت مشخص شده با اعداد کوانتومی $\nu \equiv \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{\nu N}$ باشد حساب کرد. این احتمال برابر است با حاصلضرب زیر [معادله (۴.۱۹)]

$$f_\nu = \left(\frac{1}{Z} \right) e^{-E_\nu / kT} = f_1 f_2 f_3 \dots f_{\nu N}$$

که در آن

$$f_j = \left(\frac{1}{z_j}\right) e^{-\hbar\omega_j \nu_j / kT} = e^{-\hbar\omega_j \nu_j / kT} - e^{-\hbar\omega_j (\nu_j + 1) / kT} \quad (9.20)$$

عبارت است از احتمال اینکه موج ساکن z ام ارتعاشات گرمایی در حالت کوانتومی ν_j باشد. البته احتمال اینکه بلور در میکرو حالت ν باشد، برابر با حاصلضرب احتمالاتی بودن وجوه طبیعی گوناگون در حالت‌های نظیر خود است.

وقتی که kT در مقایسه با $\hbar\omega_j$ همه موجهای ساکن ارتعاش بلور کوچک باشد، z_j ها عملاً مساوی یک‌اند، F تقریباً برابر با $E_0(V)$ و مستقل از T است، و آنتروپی خیلی کوچک است. وقتی که kT در مقایسه با هر یک از $\hbar\omega_j$ ها بزرگ باشد، هر جمله داخل پرانتز در معادله (۸.۲۰) تقریباً مساوی با $\hbar\omega_j / kT$ است. در نتیجه تابع هلمهولتز دارای جمله $3Nk \ln(kT)$ می‌شود. در آنتروپی جمله‌ای که به T بستگی دارد $3Nk \ln(kT)$ است و ظرفیت گرمایی مطابق انتظار $3Nk = 2nR$ می‌شود. برای پیدا کردن مقادیر حد وسط باید در معادله (۸.۲۰) روی z جمع انجام گیرد. در اینجا کافی است که جمع با یک انتگرال تقریبی جانشین و مقدار انتگرال محاسبه شود.

جمع روی وجوه طبیعی

مسئله تعیین کننده در تغییر جمع به انتگرال، یافتن عدده امواج ساکنی است که فرکانسهای زاویه‌ای آنها بین ω و $\omega + d\omega$ است. سه گونه موج در یک بلور وجود دارد: یک مجموعه از امواج تراکمی و دو مجموعه از امواج برشی عمود بر هم. اگر بلور یک مکعب مستطیل به ابعاد l_x ، l_y و l_z باشد، تغییرات فشار یکی از امواج تراکمی چنین خواهد بود

$$p = \alpha Q_j \sin\left(\frac{\pi k_j x}{l_x}\right) \sin\left(\frac{\pi m_j y}{l_y}\right) \sin\left(\frac{\pi n_j z}{l_z}\right)$$

که در آن $Q_j(t)$ دامنه وجه طبیعی z است و در معادلات (۴.۲۰) صدق می‌کند، ضریب تناسب α رابطه بین Q_j و دامنه فشار موج تراکمی را برقرار می‌کند، و k_j ، m_j و n_j اعداد صحیح و به ترتیب برابر با عدده گرههای موج ساکن z ام در امتداد محورهای x ، y و z هستند.

مقدار ω برابر با حاصلضرب 2π در فرکانس وجه z ام، با فرمول مانوس زیر داده

می‌شود

$$\omega_j^2 = \left(\frac{\pi c k_j}{l_x}\right)^2 + \left(\frac{\pi c m_j}{l_y}\right)^2 + \left(\frac{\pi c n_j}{l_z}\right)^2 \quad (10.20)$$

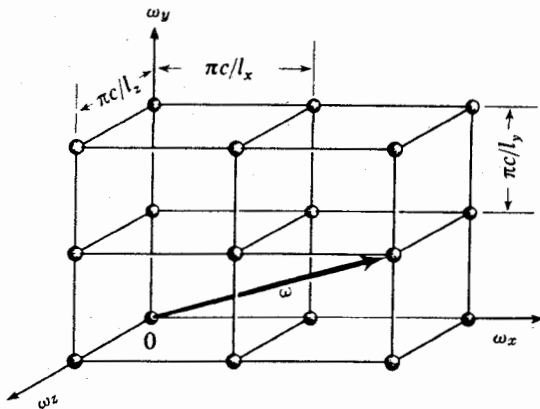
که در آن c سرعت امواج تراکمی است. هر z معین نظیر سه عدد صحیح k_j ، m_j و n_j معین است. با بحث مشابهی می‌توان به فرمول مشابهی برای هر یک از مجموعه‌های امواج برشی

رسیده، با این تفاوت که c برای امواج برشی مقدار خاص خود را دارد. مسئله عبارت از این است چند ω مجاز در فاصله ω و $\omega + d\omega$ وجود دارند.

برای تجسم مسئله تصور کنیم که ω های مجاز به صورت نقاطی در «فضای ω » رسم شده باشند (شکل ۱۰۲۰). شبکه‌ای از نقاط در يك هشتم اول فضا تشکیل می‌شود که فواصل آنها در امتداد « ω_x » برابر با $\pi c/l_x$ ، در امتداد « ω_y » برابر با $\pi c/l_y$ و در امتداد « ω_z » برابر با $\pi c/l_z$ است. مطابق معادله (۱۰۲۰) مقدار مجاز ω برابر با فاصله نقطه مورد بحث تا مبدأ است. نزدیکترین نقطه به مبدأ را با شماره ۱، بعدی را با شماره ۲، و غیره مشخص می‌کنیم. بنا بر این، فاصله بین نقاط طوری است که عده نقاط در واحد حجم فضای ω به طور متوسط برابر است با $V/\pi^3 c^3 = \pi^3 c^3 / l_x l_y l_z$ که در آن $V = l_x l_y l_z$ حجم بلور است. بنا بر این تمام ω های مجاز که مقدار آنها کمتر از ω باشد، توسط نقاطی که در داخل کره‌ای به شعاع ω (و به مرکز مبدأ) قرار می‌گیرند نشان داده می‌شوند. حجم آن قسمت کره که در يك هشتم اول واقع می‌شود برابر $1/8 (4/3 \pi \omega^3)$ است، و چون در هر واحد حجم به اندازه $V/\pi^3 c^3$ نقطه مجاز وجود دارد باید به اندازه $(\pi \omega^3/6)(V/\pi^3 c^3)$ موج ساکن وجود داشته باشد که مقدار ω آنها کوچکتر از ω است. با گرفتن مشتق از این عبارت نسبت به ω ، تعداد متوسط ω های موجود بین ω و $\omega + d\omega$ به دست می‌آید

$$dj = \left(\frac{V}{\pi^3 c^3} \right) \omega^2 d\omega \quad (11.20)$$

چند نکته درباره این فرمول باید ذکر شود. نخست آنکه فرمول فقط برای یکی از سه مجموعه امواج ساکن است و بنا بر این dj برای تمام وجوه طبیعی مجموعه سه فرمول از این نوع، هر يك با مقدار مناسب سرعت موج c ، است. ولی می‌توان مقدار متوسطی برای



شکل ۱۰۲۰ نمایش مقادیر مجاز ω در فضای ω .

c به کار برد و سه فرمول را با هم ترکیب کرد. عدد کل امواج ساکنی که ω های آنها بین ω و $\omega + d\omega$ است، تقریباً برابر می شود با

$$dj = \left(\frac{3V}{2\pi^2 c^3} \right) \omega^2 d\omega \quad (12.20)$$

که در آن c سرعت موج متوسط مناسبی برای امواج تراکمی و برشی است. دوم، باید توجه داشت که معادله (۱۱.۲۰) برای بلوری به شکل مکعب مستطیل است. ولی بررسی مفصلتر امواج ساکن در بلورهایی که شکلهای عمومی تر دارند نشان می دهد که این معادلات برای شکلهای دیگر هم معتبرند، به شرط آنکه V حجم بلور باشد. برای بلوری به شکل دیگر، شبکه نقاط مجاز در فضای ω مطابق شکل ۱۰.۲۰ نیست. ولی علی رغم این اختلاف، چگالی نقاط مجاز در فضای ω همان $V/\pi^3 c^3$ است.

سپس باید به خاطر داشت که برای مقادیر مجاز ω حد بالایی وجود دارد. در واقع، در بلوری که N اتم دارد فقط $3N$ (یا دقیقاً $6 - 3N$) وجه طبیعی مختلف می تواند وجود داشته باشد. بنا بر این انتگرال گیریهما باید تا یک حد بالای ω_m باشد که در آن

$$3N = \sum_{j=1}^{3N} 1 = \int_0^{\omega_m} dj = \left(\frac{3V}{2\pi^2 c^3} \right) \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = \left(\frac{V \omega_m^3}{2\pi^2 c^3} \right)$$

یا

$$\omega_m = \left(\frac{6\pi^2 N c^3}{V} \right)^{1/3} \quad (13.20)$$

بالاخره باید توجه داشت که معادلات (۱۲.۲۰) و (۱۳.۲۰) تقریبی از واقعیت اند. اولاً به سبب اینکه به طور ضمنی فرض کرده ایم که c مستقل از ω است که در فرکانسهای بالاتر کاملاً درست نیست. ثانیاً به خاطر اینکه فرض کرده ایم که بالاترین فرکانس تراکمی برابر با بالاترین فرکانس برشی است و هر دو برابرند بسا $\omega_m/2\pi$ که این هم درست نیست. فقط می توان امیدوار بود که تقریبها بکوشند همدیگر را جبران کنند و نتایج به نحو معقولی با حقایق اندازه گیری شده منطبق باشد.

فرمولهای دبی

به معادله (۸.۲۰) برمی گردیم. جمع روی z را به انتگرال روی d^3z تبدیل می کنیم. معادله (۱۲.۲۰) را به کار برده و انتگرال جزء به جزء می گیریم، نتیجه می شود

$$\begin{aligned}
 F &= \left[\frac{(V - V_0)^{\gamma}}{\gamma \kappa V_0} \right] + \int_0^{\omega_m} \left[\frac{1}{\gamma} \hbar \omega_j + kT \ln(1 - e^{-\hbar \omega_j / kT}) \right] dj \\
 &= \bar{E}_0(V) + \left(\frac{\gamma kTV}{\gamma \pi^{\gamma} c^{\gamma}} \right) \int_0^{\omega_m} \ln(1 - e^{-\hbar \omega / kT}) \omega^{\gamma} d\omega \\
 &= \bar{E}_0 + \frac{kTV \omega_m^{\gamma}}{\gamma \pi^{\gamma} c^{\gamma}} \ln(1 - e^{-\hbar \omega_m / kT}) - \frac{kTV \omega_m^{\gamma}}{\gamma \pi^{\gamma} c^{\gamma}} D\left(\frac{\hbar \omega_m}{kT}\right) \quad (14.20)
 \end{aligned}$$

که در آن

$$\bar{E}_0 - \left[\frac{(V - V_0)^{\gamma}}{\gamma \kappa V_0} \right] = \frac{1}{\gamma} \int_0^{\omega_m} \hbar \omega_j dj = \left(\frac{\gamma V \hbar \omega_m^{\gamma}}{\gamma \pi^{\gamma} c^{\gamma}} \right)$$

تابع D که با انتگرال

$$D(x) = \left(\frac{\gamma}{x^{\gamma}} \right) \int_0^x \left[\frac{z^{\gamma} dz}{(e^z - 1)} \right] \rightarrow \begin{cases} \pi^{\gamma} / \delta x^{\gamma} & x \gg 1 \\ 1 - (\gamma/\lambda)x & x \ll 1 \end{cases} \quad (15.20)$$

تعریف می‌شود، به نام یا بنده آن، تابع دبی نامیده می‌شود.

مقیاس دما را می‌توان برحسب دمای دبی $\theta = \hbar \omega_m / k$ (که تابعی از V است) بیان کرد، و توابع ترمودینامیکی موردنظر را نوشت (توجه شود $\theta' = d\theta / dV$ است)

$$F = \left[\frac{(V - V_0)^{\gamma}}{\gamma \kappa V_0} \right] + \frac{\gamma}{\lambda} N \kappa \theta + N k T \left[\gamma \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right]$$

$$\rightarrow \begin{cases} [(V - V_0)^{\gamma} / \gamma \kappa V_0] + (\gamma/\lambda) N \kappa \theta - (\pi^{\gamma} N k T^{\gamma} / \delta \theta^{\gamma}) & T \ll \theta \\ [(V - V_0)^{\gamma} / \gamma \kappa V_0] + (\gamma/\lambda) N \kappa \theta + \gamma N k T \ln(\theta/T) - N k T & T \gg \theta \end{cases}$$

$$S = N k \left[-\gamma \ln(1 - e^{-\theta/T}) + \gamma D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right]$$

$$\rightarrow \begin{cases} (\gamma \pi^{\gamma} N k T^{\gamma} / \delta \theta^{\gamma}) & T \ll \theta \\ \gamma N k \ln(T e^{\gamma/T} / \theta) & T \gg \theta \end{cases}$$

$$U = \left[\frac{(V - V_0)^{\gamma}}{\gamma \kappa V_0} \right] + \frac{\gamma}{\lambda} N \kappa \theta + U_0(T); \quad U_0 = \gamma N k T D\left(\frac{\theta}{T}\right)$$

(16.20)

$$C_v = \gamma N k \left[\gamma D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{(\gamma \theta / T)}{e^{\theta/T} - 1} \right]$$

$$\rightarrow \begin{cases} (12\pi^* NkT^3 / 5\theta^3) & T \ll \theta \\ 3Nk & T \gg \theta \end{cases}$$

$$P = \left[\frac{(V_0 - V)}{\kappa V_0} \right] - \frac{9}{\lambda} Nk\theta' - 3NkT \left(\frac{\theta'}{\theta} \right) D \left(\frac{\theta}{T} \right)$$

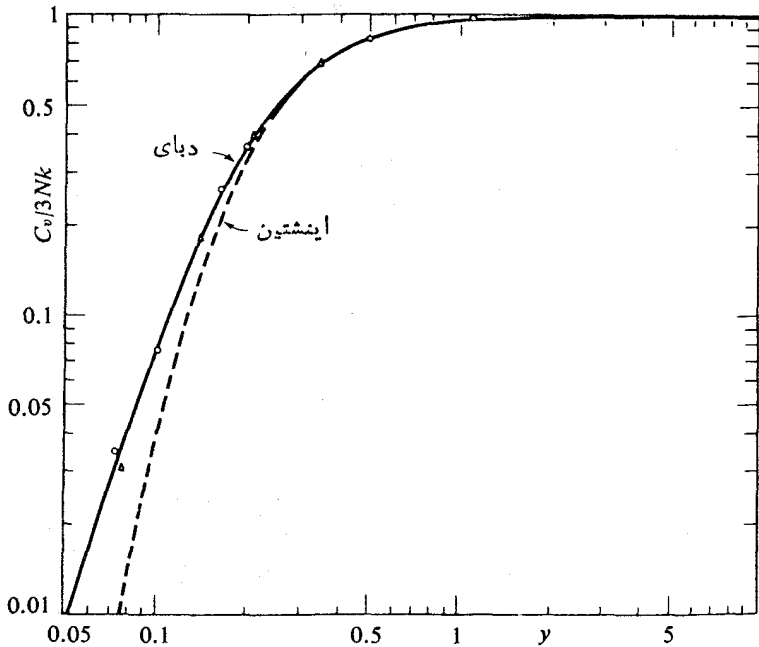
$$\rightarrow \begin{cases} [(V_0 - V) / \kappa V_0] - (9/\lambda) Nk\theta' - (3/5)\pi^* Nk\theta' (T/\theta)^3 & T \ll \theta \\ [(V_0 - V) / \kappa V_0] - 3NkT(\theta'/\theta) & T \gg \theta \end{cases}$$

که در آن $\theta' = d\theta/dV = (h/k)(d\omega_m/dV)$ یک کمیت منفی است. با مراجعه به معادله (۶.۳) ملاحظه می شود که معادله حالت تجربی تقریباً همان خط آخر معادلات (۱۶.۲۵) است که در آن $-(3Nk\theta'/\theta)$ برابر β/κ معادله تجربی است. از این رابطه می توان استفاده کرد و اگر θ' قابل محاسبه باشد، مقدار β را پیش بینی کرد و یا اینکه θ' را بر حسب اندازه گیرهای κ و β تعیین کرد.

توابع $D(x) = [xU_3(\theta/x) / 3Nk\theta]$ و $C_v / 3Nk$ بر حسب $x = \theta/T$ در جدول ۱۰.۲۰ داده شده اند. منحنی $C_v / 3Nk$ بر حسب T/θ در شکل ۲۰.۲۰ داده شده است (منحنی پر).

جدول ۱۰.۲۰ تابع دمای برای یک شبکه بلوری

x	$D(x)$	$C_v / 3Nk$	x	$D(x)$	$C_v / 3Nk$
۰.۲۰	۱.۰۰۰۰۰	۱.۰۰۰۰۰	۴.۰۰	۰.۰۱۸۱۷	۰.۰۵۰۳۱
۰.۲۱	۰.۰۹۶۲۷	۰.۰۹۹۹۵	۵.۰۰	۰.۰۱۱۷۷	۰.۰۳۶۸۹
۰.۲۲	۰.۰۹۲۷۰	۰.۰۹۹۸۰	۶.۰۰	۰.۰۰۷۷۶	۰.۰۲۶۵۷
۰.۲۵	۰.۰۸۲۵۰	۰.۰۹۸۸۲	۸.۰۰	۰.۰۰۳۶۹	۰.۰۱۳۸۲
۱.۰۰	۰.۰۶۷۴۵	۰.۰۹۵۱۸	۱۰	۰.۰۰۱۹۳	۰.۰۰۷۵۹
۱.۲۵	۰.۰۵۲۷۳	۰.۰۸۹۶۰	۱۲	۰.۰۰۱۱۳	۰.۰۰۴۲۸
۲.۰۰	۰.۰۴۴۱۱	۰.۰۸۲۵۹	۱۵	۰.۰۰۰۵۶	۰.۰۰۲۳۰
۲.۲۵	۰.۰۳۵۴۰	۰.۰۷۴۶۶	۲۰	۰.۰۰۰۲۴	۰.۰۰۰۹۸
۳.۰۰	۰.۰۲۸۳۳	۰.۰۶۶۳۰	۲۵	۰.۰۰۰۱۲	۰.۰۰۰۵۰



شکل ۲۰۲۰ منحنیهای گرمای ویژه برای يك بلور. مختصه γ برای منحنی دبای $T/\theta = kT/\hbar\omega_m$ است. همین مختصه برای منحنی اینشتین $3kT/4\hbar\omega_m$ است. دایره‌ها نقاط آزمایشی برای گرافیت و مثلثها برای KCl اند.

مقایسه با آزمایش

چند مقایسه با آزمایش ممکن است. با تنظیم مقدار θ می‌توان منحنی C_p را که معادله (۶۰۲۰) پیش‌بینی می‌کند و در شکل ۲۰۲۰ رسم شده است با منحنی آزمایشی تطبیق کرد. تطبیق دایره‌ها و مثلثها با منحنی پر نشان می‌دهد که توافق عالی است. مثلا دیده می‌شود که فرمول دبای که پیوند بین ارتعاشات اتمی را (به‌طور تقریبی) در نظر می‌گیرد بهتر از فرمول اینشتین که از کنشهای متقابل صرف نظر می‌کند با نتایج آزمایش تطبیق می‌کند، و بیشترین اختلاف در دماهای پایین است.

از تطبیق نتایج نظری و آزمایشی C_p مقدار تجربی $\theta = \hbar\omega_m/k$ برای هر بلور آزمایش‌شده به دست می‌آید و به این ترتیب مقدار ω_m برای هر بلور نتیجه می‌شود. ولی با اندازه‌گیری فرکانس امواج ساکن بلور و جمع آنها مطابق معادله (۱۳۰۲۰) نیز می‌توان ω_m (و بنا بر این θ) را به دست آورد، و با θ حاصل از بهترین تطبیق C_p مقایسه کرد. این مقایسه‌ها نیز به‌طوری‌که از جدول ۲۰۲۰ دیده می‌شود، بسیار خوب‌اند.

جدول ۲۰۲۰ مقایسه دماهای دبای

θ, K با استفاده از خواص کشسانی	θ, K با استفاده از C_p	جسم
۳۲۰	۳۰۸	NaCl
۲۴۶	۲۳۰	KCl
۲۱۶	۲۳۷	Ag
۳۰۵	۳۰۸	Zn

به این ترتیب، فرمولهای (۱۶.۲۰) با آزمایشهای انجام شده روی بسیاری از بلورها خیلی خوب توافق دارند. مع هذا اندك اختلافاتی بروزمی کنند که بعضی از آنها رامی توان با به کار بردن مدل‌های کم و بیش پیچیده تر توجیه کرد. در چند مورد، مثلا در مورد لیتیوم، وجوه طبیعی طوری توزیع شده اند که تقریب معادله (۱۲.۲۰) برای عدّه وجوه طبیعی که ω آنها بین ω و $\omega + d\omega$ قرار می گیرد خوب نیست و تقریب بهتری باید به کار رود [که معادلات (۱۳.۲۰) و (۱۴.۲۰) را تغییر می دهد]. در مورد اکثر فلزات در دماهای خیلی پایین (پایینتر از ۲K) C_p با فرمول دبای توافق ندارد. در این ناحیه C_p فلزات بیشتر به طور خطی به T بستگی دارد تا اینکه متناسب با T^3 باشد که فرمول دبای پیش بینی می کند. اختلاف به طوری که در فصل ۲۶ دیده خواهد شد ناشی از وجود الکترونهای آزاد در فلزات است.

آنسامبل مناسب برای پارامغناطیس

حضور دو قطبیهایی اتمی در بلور نیز ایجاب می کند که در مدل دبای تغییراتی صورت پذیرد. رفتار فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی (صفحه ۲۰۸) به اثرات کوانتومی و عدم تمایز مرم بوط می شود و تخصصی تر از آن است که در این کتاب بررسی شوند. ولی رفتار گرمایی نمکهای پارامغناطیسی، مانند زاج آلومینیوم، آهن، که نه فرو و نه پادفرومغناطیس اند به قدر کافی ساده است که در اینجا مورد بحث بیشتری قرار گیرد. این مثال فرصتی پیش می آورد که کاربرد آنسامبل در مواردی که تابع گیبس، به جای تابع هلمهولتز، کمینه است نشان داده شود. در اینجا سه متغیر مستقل T ، V ، و \mathcal{H} حائز اهمیت اند، و اگر قرار است که متغیرهای

ترمودینامیکی باشند باید هر سه در آنسامبل وارد شوند.

در پایان فصل ۱۸ خاطر نشان کردیم که برای ترسیم رفتار این نمکهای پارامغناطیسی در دماهای خیلی پایین لازم است که کنش متقابل کوچک بین آهنرباها و شبکه را در نظر بگیریم. وقتی که دما فوق العاده پایین و میدان مغناطیسی خارجی صفر باشد، آهنرباها در يك الگوی منظم نسبت به شبکه بلوری قرار می گیرند و آنتروپی نظیر کوچک است. لازم است که دما اندکی افزایش یابد تا ارتعاشات گرمایی آهنرباها را از این الگوی بسته تکان دهند و آنتروپی مغناطیسی را به مقدار $Nk \ln 2$ معادله (۲۴.۱۸) در $\mathcal{B} = 0$ برسانند. گنجاینیدن این کنش متقابل با شبکه در آنسامبل میکروکانتی مشکل بود و بنابراین مطالعه کمی آن به تعویق افتاد.

ابزار لازم برای رویارویی با مسئله در آنسامبل کانتی است. کنش متقابل آهنرباها و شبکه را، اقلا در دماهای پایینی که اثرات کنش متقابل و ارتعاشات محسوس اند، می توان مستقل از ارتعاشات شبکه فرض کرد و می توان مدل هایی را که کنش متقابل با ارتعاشات را نیز در نظر می گیرند مطالعه کرد. ولی محاسبات پیچیده ترند و نتایج حاصل هم خیلی خوب نیستند. اغماض کنش متقابل با ارتعاش شبکه، اجازه می دهد که N_m آهنربا را در بلور به عنوان يك زیر دستگاه جدا، به مفهوم معادله (۸.۱۹)، در نظر بگیریم. خیلی ساده، تابع پارش آنها عامل دیگری است که باید در Z معادله (۶.۲۵) ضرب شود، و آنتروپی و انرژی داخلی و توابع ترمودینامیکی دیگرشان به S, U ، و غیره معادلات (۱۶.۲۵) افزوده شود.

مع هذا، در مثال حاضر يك جفت متغیر ترمودینامیکی \mathcal{H} و \mathcal{M} که یکی از آنها متغیر مستقل جداگانه ای است وارد شده است و باید به طور صریح در تابع توزیع حاضر باشد. مجموعه سه متغیری T و V و \mathcal{H} مفیدترین مجموعه است، و بنا بر این پتانسیل ترمودینامیکی مناسب تابع گیبس مغناطیسی $\mathcal{H}\mathcal{M}$ است که در آن U انرژی داخلی معادله (۸.۶) است. تغییر مناسب در آنسامبل کانتی به شرح زیر است

$$\left. \begin{aligned} S = -k \sum f_v \ln f_v & \text{ باشد} \\ \text{مشروط بر اینکه} & \\ \sum f_v = 1; \quad \sum E_v f_v = U; \quad \sum \mathcal{M}_v f_v = \mathcal{M} & \end{aligned} \right\} \quad (17.20)$$

که در آن E_v قسمت غیر مغناطیسی انرژی دستگاه آهنربا است که به V و نه \mathcal{H} بستگی دارد، و \mathcal{M}_v مغناطش آن در حالت کوانتومی v ام است. در حالتی که T برای آنسامبل کانتی معین بود، تابع $U - TS$ به کار برده شد. به همان قیاس، وقتی که \mathcal{H} و T با هم معین باشند باید از $U - TS - \mathcal{H}\mathcal{M}$ استفاده کرد.

با استفاده از مضارب لاگرانژ باید تابع زیر را بیشینه کنیم

$$\sum f_v [-k \ln f_v + \alpha_0 + \alpha_e E_v + \alpha_m \mathcal{M}_v]$$

که نتیجهٔ زیر را می‌دهد

$$k \ln f_\nu = (\alpha_0 - k) + \alpha_e E_\nu + \alpha_m \mathcal{M}_\nu \quad (18.20)$$

با ضرب این معادله در f_ν و جمع روی ν نتیجه می‌شود

$$-S = (\alpha_0 - k) + \alpha_e U + \alpha_m \mathcal{M}$$

برای اینکه این رابطه معادل $-S = (G_m - U + \mathcal{H}\mathcal{M})/T$ باشد، باید داشته باشیم $(\alpha_0 - k) = G_m/T$ ، $\alpha_e = -1/T$ ، و $\alpha_m = \mathcal{H}/T$. بالاخره شرط بهنجار بودن f_ν ایجاب می‌کند که

$$\begin{aligned} 1 &= \sum f_\nu = \sum \exp \left\{ \frac{1}{k} [(\alpha_0 - k) + \alpha_e E_\nu + \alpha_m \mathcal{M}_\nu] \right\} \\ &= e^{G_m/kT} \sum e^{(\alpha_e E_\nu + \alpha_m \mathcal{M}_\nu)/kT} = e^{G_m/kT} Z \end{aligned}$$

یا

$$Z = \sum_\nu e^{(\alpha_e E_\nu + \alpha_m \mathcal{M}_\nu)/kT} = e^{-G_m/kT} \quad (19.20)$$

که در آن Z تابع پارش برای دستگاه بلور آهنرباست. از تابع گیبس مغناطیسی می‌توان توابع ترمودینامیکی موردنظر دیگر را به‌دست آورد

$$G_m = -kT \ln Z; \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_{V, \alpha} = -S$$

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial \mathcal{H}} \right)_{TV} = -\mathcal{M}; \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial V} \right)_{T, \alpha} = -P \quad (20.20)$$

پیوند بین آهنرباها و شبکه

برای استفاده از این آنسامبل باید بتوان انرژی غیرمغناطیسی E_ν و مغناطش \mathcal{M}_ν را در حالت ν نوشت و بتوان تعداد حالات مختلفی را که دارای E_ν و \mathcal{M}_ν یکسان هستند شمارش کرد تا تابع پارش به‌دست آید. علاوه بر انرژی ارتعاش و تراکم معادله (۵.۲۰)، انرژی پیوند بین آهنرباهای اتمی و شبکه بلوری نیز وجود دارد که علی‌الاصول غیرمغناطیسی است. درصفر مطلق آهنرباها در گروه‌های λ تایی در شبکه «منجمد» شده‌اند. هر گروه طوری نسبت به شبکه و نسبت به گروه‌های دیگر قرار گرفته است که گشتاور مغناطیسی کل گروه صفر می‌شود. در این حالت مقید، λ آهنربا در پایینترین حالت کوانتومی خود که انرژی صفر دارد قرار می‌گیرند. وقتی که دما افزایش می‌یابد، گروه‌ها یکی بعد از

دیگری از شبکه آزاد می‌شوند و آهنرباهای اتمی هر گروه جهت‌های اتفاقی به‌خود می‌گیرند و جهت مشخصی ندارند. به اندازه $\lambda\gamma$ انرژی لازم است که هر گروه متشکل از λ آهنربا از حالت مقید خود آزاد شود. انرژی γ خیلی کوچک و در حدود $(k/100)$ است. بنابراین از نقطه نظر پیوند با شبکه، دو تراز کوانتومی ممکن برای هر گروه λ آهنربا وجود دارد: یکی حالت مقید با انرژی صفر و مغناطش صفر، و دیگری حالت بدون پیوند با انرژی γ برای هر آهنربا و مغناطشی که بستگی به میدان خارجی \mathcal{H} دارد. به این ترتیب، انرژی E_v از دو قسمت تشکیل خواهد شد. قسمت ارتعاشی و تراکمی که با معادله (۵.۲۵) داده می‌شود و قسمت پیوند آهنربا-شبکه که برابر است با

$$E_{m_1} = \sum_{i=1}^{N_m/\lambda} \lambda\gamma\delta_i; \quad \delta_i = 0 \text{ یا } 1$$

N_m تعداد آهنرباهای اتمی در دستگاه است، (N_m/λ) تعداد گروه‌ها (احتمالاً عدد صحیح) است، و δ_i عدد کوانتومی است که حالت پیوند گروه i ام را به شبکه تعیین می‌کند. برای گروه مقید $\delta_i = 0$ و برای گروه آزاد $\delta_i = 1$ است.

اگر آهنرباهای اتمی در حالت بدون پیوند دارای عدد کوانتومی اندازه حرکت زاویه‌ای باشند، در آن صورت هر کدام می‌توانند $2J+1$ سمتگیری نسبت به میدان مغناطیسی داشته باشند [معادله (۲۴.۱۳)]. گشتاور مغناطیسی آهنربای i ام از گروه i ام برابر با $m_{n_i} m_B \delta_i$ است، کسه اگر گروه بسته باشد ($\delta_i = 0$) مساوی صفر است، اگر بسته نباشد ($\delta_i = 1$) دارای مقادیر کوانتیده ممکن از $-J m_B$ تا $+J m_B$ است. به این ترتیب، کمیت $\mathcal{H} M_v - E_v$ که در تابع پارش Z معادله (۲۵.۲۵) وارد می‌شود برابر است با

$$E_0 + \hbar \sum_{j=1}^{3N} \omega_j \nu_j + \sum_{i=1}^{N_m/\lambda} \left[\lambda\gamma - \mu_0 \mathcal{H} \sum_{n_i=1}^{\lambda} m_{n_i} m_B \right] \delta_i$$

که در آن عدد کوانتومی مغناطیسی m_{n_i} برای مغناطیس n_i ام می‌تواند مقادیر

$$(-J, -J+1, \dots, J-1, J)$$

را داشته باشد. عامل μ_0 برای آن است که قطبش را به مغناطش تبدیل کند. کمیت $m_B = (eh/4\pi m)$ مگنتون بور است.

به این ترتیب، تابع پارش به دو عامل تجزیه می‌شود. یکی تابع پارش معادله (۶.۲۵) که می‌تواند جداگانه دستکاری شود و انرژی و آنتروپی سایر خصوصیات ارتعاش-تراکم را که قبلاً در این فصل بررسی شد بدهد. عامل دیگر قسمت مغناطیسی است

$$Z_m = \sum_{\delta, m} \exp \left\{ \frac{-1}{kT} \sum_{i=1}^{N_m/\lambda} \left[\lambda\gamma - \mu_0 \mathcal{H} \sum_{n_i=1}^{\lambda} m_{n_i} m_B \right] \delta_i \right\} = \prod_{i=1}^{N_m/\lambda} z_{m_i} \quad (21.20)$$

که حاصلجمعی روی ترکیبهای ممکن اعداد کوانتومی δ_i و m_{n_i} است. این عامل نیز به حاصلضرب (N_m/λ) عامل مشابه، هر یک برای یک گروه از آهنرباها، تجزیه می‌شود. عامل گروه i ام عبارت است از

$$z_{m_i} = \left\{ 1 + e^{-\lambda \gamma / kT} \sum_m \exp \left[\frac{m_B \mathcal{B}}{kT} (m_1 + m_2 + \dots + m_\lambda) \right] \right\}$$

$$= 1 + e^{-\lambda \gamma / kT} \left[\sum_{m_1 = -J}^J e^{m_1 m_B \mathcal{B} / kT} \right] \dots \left[\sum_{m_\lambda = -J}^J e^{m_\lambda m_B \mathcal{B} / kT} \right]$$

$$= 1 + e^{-\lambda \gamma / kT} \left\{ \frac{\sinh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \frac{m_B \mathcal{B}}{kT} \right]}{\sinh \left(\frac{m_B \mathcal{B}}{2 kT} \right)} \right\}^\lambda \quad (22.20)$$

که در آن $\mathcal{B} = \mu_0 \mathcal{H}$ است. جمله اول در حاصلجمع متعلق به حالت بسته گروه است. جملات دیگر متناظر به حالات بدون پیوند هستند که برای سمنگیزیهای مختلف λ آهنربا در نظر گرفته شده‌اند. این معادله را باید با ثابت بهنجارش معادله (۲۵.۱۳) مقایسه کرد. برای آنکه طریقه تعیین تابع پارش را در اختیار داشته باشیم و همچنین از این نظر که این مثال به بعضی از بخشهای فصل آینده نیز ربط پیدا می‌کند، تابع پارش Z_m را از راه دیگری نیز به دست می‌آوریم. انرژی گسستن پیوند گروههای آهنربا از شبکه برابر است با حاصلضرب n ، تعداد گروههای پیوند گسسته، در $\lambda \gamma$ انرژی لازم برای گسستن پیوند یک گروه. ولی تعداد گروههای آهنرباها (N_m/λ) است و تعداد راههایی که در آنها n گروه پیوند می‌گسلند و $n - (N_m/\lambda)$ گروه در پیوندشان باقی می‌مانند برابر است با $\{(N_m/\lambda)! / n! [(N_m/\lambda) - n]!\}$. [معادله (۸.۱۱)]. به این ترتیب، به همین تعداد از آنها در تابع دارای عامل $e^{-n \lambda \gamma / kT}$ خواهند بود. همچنین مغناطش بلور برابر خواهد بود با حاصلضرب $J \mu_0 m_B$ در n_{-J} ، تعداد آهنرباهای پیوند گسسته در بلور که عدد کوانتومی مغناطیسی آنها $m = -J$ است، بعلاوه حاصلضرب $(J-1) \mu_0 m_B$ در n_{-J+1} که برای آنها $m = J-1$ است، همین طور تا آخر که آخرین جمله در این مجموع، حاصلضرب $J \mu_0 m_B$ در n_J می‌شود که برای آنها $m = J$ است. ولی مطابق معادله (۱۲.۱۱) تعداد راههای آرایش $n \lambda$ آهنربای پیوند گسسته به طوری که $(n-J)$ عدد از آنها دارای عدد کوانتومی مغناطیسی $m = -J$ باشند، و همین طور تا n_J عدد از آنها عدد کوانتومی $m = J$ داشته باشند، برابر است با

$$\frac{(n\lambda)!}{(n_{-J})!(n_{-J+1})! \dots (n_{J-1})!(n_J)!}$$

که در آن

$$\sum_{m=-J}^J n_m = n\lambda$$

و این تعداد جمله‌های Z_m است که دارای عامل زیرند

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{\mathcal{H}\mathcal{M}_v}{kT}\right) = \exp\left\{\frac{\mathcal{H}}{kT}\left[n_{-J}\left[\frac{-Jm_B\mathcal{B}}{kT}\right]\right.\right. \\ \left.\left.+n_{-J+1}\left[\frac{(-J+1)m_B\mathcal{B}}{kT}\right]+\dots\right.\right. \\ \left.\left.+n_{J-1}\left[\frac{(J-1)m_B\mathcal{B}}{kT}\right]+n_J\left[\frac{Jm_B\mathcal{B}}{kT}\right]\right\} \end{aligned}$$

بنابراین تابع پارش Z_m را می‌توان به صورت حاصلجمع روی n ، عده گروه‌های آهنرباهای پیوندگسته از شبکه، و همچنین حاصلجمع روی n_m آن تعداد از آهنرباهای پیوندگسته $n\lambda$ که دارای اعداد کوانتومی مغناطیسی $J, J-1, \dots, -J+1, -J, m = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ هستند، نوشت

$$\begin{aligned} Z_m = \sum_{n=0}^{N_m/\lambda} \frac{(N_m/\lambda)!}{n![(N_m/\lambda)-n]!} \sum_{n_m} \frac{(n\lambda)!}{(n_{-J})! \dots (n_J)!} \\ \times \exp\left\{\frac{-n\lambda\gamma}{kT} + \mathcal{H} \sum_{m=-J}^J n_m \left(\frac{m m_B \mathcal{B}}{kT}\right)\right\}; \quad \sum_{m=-J}^J n_m = n\lambda \end{aligned}$$

حاصلجمع چندجمله‌ای روی n_m ‌ها برابر است با

$$\begin{aligned} \sum_{n_m} \frac{(n\lambda)!}{(n_{-J})! \dots (n_J)!} [Y(-J)]^{n_{-J}} [Y(-J+1)]^{n_{-J+1}} \dots [Y(J)]^{n_J} \\ = \left\{ \sum_{m=-J}^J Y(m) \right\}^{n\lambda} = \left\{ \frac{\sinh\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)m_B\mathcal{B}/kT\right]}{\sinh(m_B\mathcal{B}/2kT)} \right\}^{n\lambda} \end{aligned}$$

$$Y(m) = \exp\left(\frac{m m_B \mathcal{B}}{kT}\right)$$

و تابع پارش مغناطیسی برابر است با

$$Z_m = \sum_{n=0}^{N_m/\lambda} \frac{(N_m/\lambda)!}{n![(N_m/\lambda)-n]!} \left\{ e^{-\lambda \gamma/kT} \frac{\sinh^\lambda \left[\left(J + \frac{1}{\gamma} \right) m_B \mathcal{B} / kT \right]}{\sinh^\lambda (m_B \mathcal{B} / \gamma kT)} \right\}$$

$$= \left\{ 1 + e^{-\lambda \gamma/kT} \frac{\sinh^\lambda \left[\left(J + \frac{1}{\gamma} \right) m_B \mathcal{B} / kT \right]}{\sinh^\lambda (m_B \mathcal{B} / \gamma kT)} \right\}^{N_m/\lambda} \quad (23.20)$$

که همان جواب معادلات (۲۱.۲۰) و (۲۲.۲۰) است.

بقیه بررسی را برای ساده‌ترین حالت $J = 1/2$ ، موردی که در آخرین قسمت فصل ۱۸ نیز بحث شد، ادامه خواهیم داد. حالت $J > 1/2$ را می‌توان بدون زحمت زیادتر بررسی کرد. برای $J = 1/2$ نسبت سینوسهای هذلولی در معادله (۲۳.۲۰) برابر می‌شود با $2^\lambda \cosh^\lambda (m_B \mathcal{B} / \gamma kT)$ و نتیجه می‌شود

$$Z_m = (1 + X^\lambda)^{N_m/\lambda}$$

که در آن داریم

$$X = 2e^{-x} \cosh(y); \quad x = \left(\frac{\gamma}{kT} \right); \quad y = \left(\frac{m_B \mathcal{B}}{\gamma kT} \right)$$

بنا بر این، به دست می‌آید

$$G_m = -\frac{1}{\lambda} N_m kT \ln(1 + X^\lambda)$$

$$S_m = -\left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right) = \frac{1}{\lambda} N_m k \ln(1 + X^\lambda) + \frac{N_m k X^\lambda}{1 + X^\lambda} (x - y \tanh y)$$

$$\mathcal{M} = -\left(\frac{\partial G_m}{\partial \mathcal{H}} \right) = -N_m \mu_0 m_B \tanh(y) \frac{X^\lambda}{1 + X^\lambda} \quad (24.20)$$

$$U_m = G_m + TS_m + \mathcal{H}\mathcal{M} = N_m \gamma \frac{X^\lambda}{1 + X^\lambda}$$

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)$$

$$= N_m k \frac{X^\lambda}{1 + X^\lambda} \left\{ \frac{\lambda}{1 + X^\lambda} (x - y \tanh y)^2 + y^2 \operatorname{sech}^2 y \right\}$$

پارامتر λ تعداد آهنرباهای اتمی است که در يك گروه با هم جمع می‌شوند تا هنگامی که گروه با شبکه پیوند دارد، گشتاورهایشان برابر صفر شود.

آنتروپی مغناطیسی در دماهای خیلی پایین

این نتایج با نتایج کیفی پایان فصل ۱۸ مطابقت و با اندازه‌گیریها موافقت کلی دارند. در دماهایی که به‌طور قابل ملاحظه بالاتر از (γ/k) است (یعنی بالاتر از تقریباً $0.1K$)، x خیلی کوچک است و $e^{-\lambda^*}$ را می‌توان برابر با ۱ گرفت. در این دماها پیوند اکثر آهنرباها با شبکه می‌گسند و آنتروپی در $\mathcal{H} = 0$ ($\gamma = 0$) تقریباً برابر با

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right) N_m k \ln(1 + 2^\lambda) \approx N_m k \ln 2$$

می‌شود که با معادله (۲۴.۱۸) مطابقت دارد. در سمت‌گیریهای N_m آهنربا بی‌نظمی کامل حاکم است، به‌طوری که W برابر با 2^{N_m} و S برابر $N_m k \ln 2$ است. اعمال يك میدان مغناطیسی آنتروپی را کاهش می‌دهد

$$S_m \approx N_m k \left\{ \ln \left[2 \cosh \left(\frac{m_B \mathcal{B}}{2kT} \right) \right] - \left(\frac{m_B \mathcal{B}}{2kT} \right) \tanh \left(\frac{m_B \mathcal{B}}{2kT} \right) \right\} \quad \gamma \ll kT$$

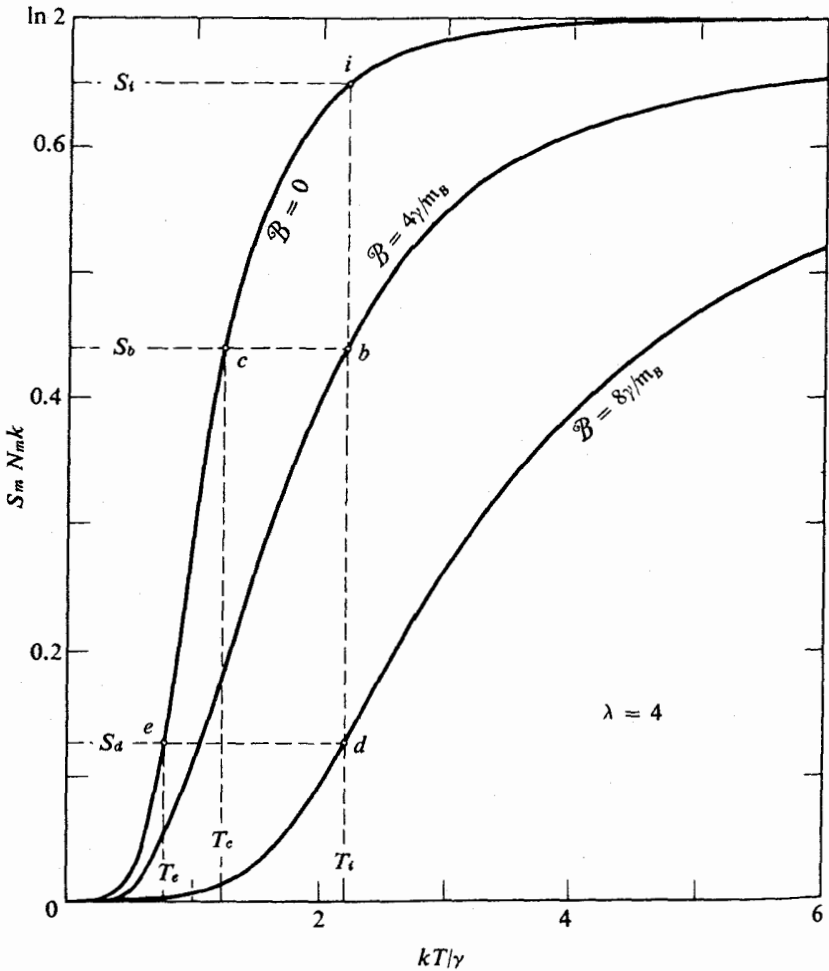
و وقتی که $\mathcal{B} \rightarrow \infty$ مقدار آن به صفر میل می‌کند و آهنرباها به موازات هم قرار می‌گیرند. همچنین مغناطش در $kT \gg \gamma$ عبارت است از

$$\mathcal{M} \approx \frac{1}{2} N_m \mu_0 m_B \tanh \left(\frac{m_B \mathcal{B}}{2kT} \right)$$

که با معادله (۲۶.۱۳) برای $J = 1/2$ برابر می‌شود.

وقتی که T کوچکتر از (γ/k) می‌شود، آنتروپی در $\mathcal{H} = 0$ از مقدار $N_m k \ln 2$ به صفر تنزل می‌کند. هر اندازه λ ، بزرگی گروه مقید، بزرگتر باشد تنزل ناگهانی‌تری می‌شود. با قرار گرفتن آهنرباها به صورت گروهی در حالت مقیدشان، انرژی داخلی (غیر مغناطیسی) U_m نیز از $N\gamma$ به صفر می‌رسد. همچنین در T کوچکتر از γ/k و $(1/2)m_B \mathcal{B}$ کوچکتر از γ مغناطش \mathcal{M} نیز به صفر تنزل می‌کند. اگر $(1/2)m_B \mathcal{B}$ بزرگتر از γ باشد، گشتاور نیروی میدان مغناطیسی به قدر کافی بزرگ خواهد بود که آهنرباها را از پیوندشان با شبکه بیرون آورد، و \mathcal{M} دوباره تقریباً برابر $(1/2)N_m \mu_0 m_B \tanh(m_B \mathcal{B}/2kT)$ شود.

منحنی تغییرات آنتروپی بر حسب T به ازای چند مقدار $\mathcal{B} = \mu_0 \mathcal{H}$ در شکل ۳.۲۰ نموده شده است. ناحیه دمای رسم شده به قدری کوچک است که آنتروپی ارتعاش شبکه در معادله (۱۳.۲۰) در مقایسه با S_m صرف نظر کردنی است. این منحنیها امکان می‌دهند که بحث مغناطش زدایی بی‌دررو را که در فصلهای ۴ و ۸ شروع کردیم به پایان برسانیم. در شروع



شکل ۳۰۲۰ منحنیهای آنتروپی برای نمک پارامغناطیسی که کاهش دما را در اثر متناظن زدایی بی‌دررو نشان می‌دهند.

از دمای T_i و میدان صفر، آنتروپی مقدار S_i را دارد. میدانی را به‌طور هم‌دما، با ثابت نگاه داشتن $T = T_i$ ، اعمال می‌کنیم. آنتروپی کاهش می‌یابد و بسته به شدت میدان به مقدار S_b یا S_c می‌رسد. با عایق کردن ماده از نظر گرمایی، میدان را دو باره، این بار به‌طور بی‌دررو، و با ثابت نگاه داشتن S کاهش می‌دهیم. در میدان صفر، بسته به شدت میدان اولیه، دما به T_e یا T_c کاهش می‌یابد.

سه نکته در مورد این فرایند قابل توجه است: نخست آنکه پایینترین حد دمایی که قابل دسترسی است با مقدار ثابت پیوند شبکه، γ ، تعیین می‌شود، زیرا تنزل ناگهانی S به صفر وقتی است که T پایینتر از (γ/k) باشد. هر اندازه پیوند بین آهنرباها و شبکه ضعیفتر باشد، دمایی که می‌توان به آن رسید پایینتر خواهد بود، اگرچه ممکن است با يك گام نتوان به این حد رسید و چندگام لازم شود. پایینترین دماهای به دست آمده در عمل، کمتر از $0.0001 K$ هستند که با فرایند دو مرحله‌ای به دست آمده‌اند: نخست با مغناطش‌زدایی از آهنرباهای الکترونی ماده پارامغناطیس و استفاده از آن برای سرد کردن ماده‌ای که هسته‌هایش گشتاور مغناطیسی بزرگی دارند، و سپس مغناطش‌زدایی از این آهنرباهای هسته‌ای. این آهنرباهای هسته‌ای تقریباً به طور کامل توسط پوسته‌های الکترونی از اتمهای مجاور جدا شده‌اند. بنابراین، پیوند به قدر کافی ضعیف است و (γ/k) برای آنها کوچکتر از $0.0002 K$ می‌شود.

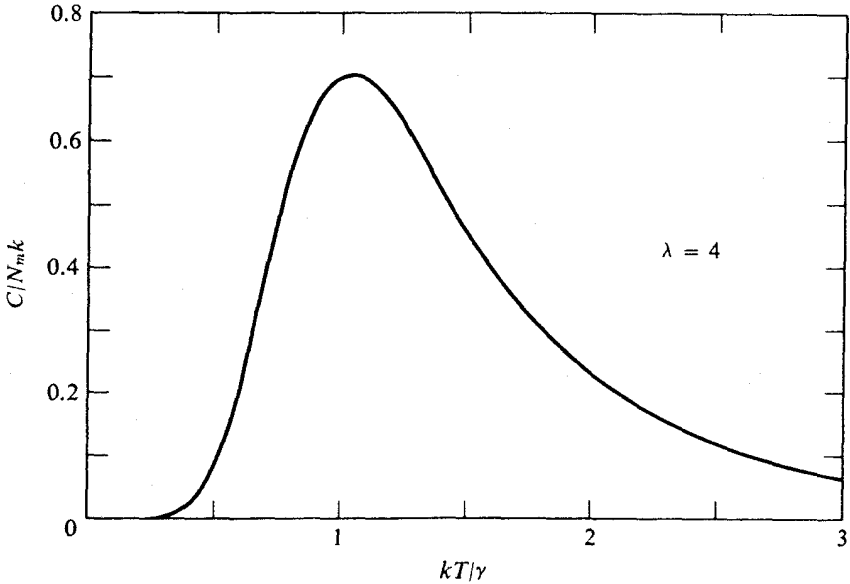
نکته قابل توجه دوم تأیید قانون سوم است که در فصل ۶ مورد بحث قرار گرفت. منحنیهای شکل ۳.۲۰ متناظر با منحنیهای شکل ۴.۶ هستند که در آنها محورهای T و S عوض شده‌اند. همه منحنیهایی که مقادیر مختلف \mathcal{B} دارند، در $T = 0$ به يك مقدار آنتروپی می‌رسند که در این مورد $S_0 = 0$ است.

بالاخره ظرفیت گرمایی مغناطیسی قابل توجه است. در میدان صفر، معادله (۲۴.۲۰) نشان می‌دهد

$$C_{\alpha} = \lambda N_m k \left[\left(\frac{\gamma}{kT} \right)^2 \frac{\gamma \lambda e^{\lambda \gamma / kT}}{(\gamma \lambda + e^{\lambda \gamma / kT})^2} \right]; \quad \mathcal{H} = 0$$

که در شکل ۴.۲۰ برای $\lambda = 4$ رسم شده است. دیده می‌شود که برای $kT > \gamma$ این ظرفیت گرمایی با کاهش T افزایش می‌یابد، و همان طوری که در به دست آوردن معادله (۲۷.۸) فرض شد تقریباً با $(1/T)^2$ متناسب می‌شود. با کاهش T ، C_{α} به ازای $\mathcal{H} = 0$ در $T \simeq (\gamma/k \ln 2)$ به بیشینه می‌رسد، و با کاهش بیشتر T ، C_{α} سریعاً به صفر تنزل می‌یابد. بنا بر این رفتار ظرفیت گرمایی آهنرباها طوری است که گویی تغییر گروه آهنرباها از حالات آزاد به حالات مقید شبیه تغییر فاز نوع دوم است (بخش قبل از آخر فصل ۹). این تعبیر به معنایی درست است. حالت بی‌نظم و آزاد گروههای آهنربا مشابهِ يك سیال است و حالت منظم و بسته مشابهِ يك جامد. در تغییرات C_{α} گسستگی وجود ندارد ولی اگر λ بزرگ باشد، کاهش آن بر حسب کاهش دما از مقدار بیشینه $T \simeq (\gamma/k \ln 2)$ به صفر، خیلی سریع است.

وقتی که kT به طور قابل ملاحظه کوچکتر از انرژی بستگی γ باشد، همه کمیتها نسبت به میدان مغناطیسی خارجی بسیار حساس‌اند. با افزایش \mathcal{B} به مقدار $(2\gamma/k m_B)$ کمیتها سریعاً تغییر می‌کنند. به ازای این مقدار، میدان مغناطیسی شروع به غلبه بر پیوند شبکه‌ای می‌کند و آهنرباها آرایش خود را نسبت به شبکه تغییر می‌دهند تا با میدان همسو شوند.



شکل ۴.۲۰ ظرفیت گرمایی مغناطیسی C_x در $\mathcal{H} = 0$ برای یک نمک یارامغناطیس که اثر تضعیف کننده انرژی پیوند شبکه، γ ، را نشان می دهد.

در این نقطه آنتروپی سریعاً تغییر می کند و بنابراین ظرفیت گرمایی دارای بیشینه است. در واقع اگر هم $|(1/2)m_B\mathcal{B}|$ و هم γ بزرگتر از kT باشند، ظرفیت گرمایی تقریباً برابر است با

$$C_x \simeq \lambda N_m k \frac{e^{\lambda(|y|-x)}}{1+e^{\lambda(|y|-x)}} \left[4y^2 e^{-2|y|} + \lambda \frac{(|y|-x)^2}{1+e^{\lambda(|y|-x)}} \right]$$

که در آن مانند پیش $x = (\gamma/kT)$ و $y = (m_B\mathcal{B}/2kT)$ است. این تابع دارای بیشینه تیزی در $x = |y|$ و یا $(1/2)m_B\mathcal{B} = \gamma$ است که بزرگی میدان لازم برای گسستن پیوند یک گروه آهنربا را از شبکه نشان می دهد. به ازای این مقدار میدان (اگر $kT \ll \gamma$ باشد) دستگاه آهنرباها نسبت به تغییرات میدان حساسیت مخصوص دارند که از افزایش ناگهانی آنتروپی و بیشینه ناشی از آن در ظرفیت گرمایی آشکار است.

به این ترتیب، ملاحظه می شود که آنسامبل کانی می تواند بسیاری از خواص گرمایی ماده انباشته را بیان کند. در فصل آینده خواهیم دید این آنسامبل قادر است برداشت نادرست آمار کلاسیک را در مورد درجه همانندی ذرات بنیادی، که اجزای متشکله تمام مواد محسوب می شوند، فاش سازد و راههای تصحیح آن را توسط آمار کوانتومی نشان دهد.

مکانیک آماری گازها

اکنون به فاز گازی کم‌چگالی می‌پردازیم. گازی که حجم V را اشغال کرده است، از N مولکول مشابه تشکیل می‌شود که به قدر کافی از همدیگر دورند و نیروی بین‌مولکولها در مقایسه با نیروهای درون مولکول کوچک است. نخست فرض می‌کنیم که نیروهای بین مولکولی قابل اغماض اند. این فرض به آن معنی نیست که نیروها اصلاً وجود ندارند. باید بین مولکولها برخوردها گاه و بی‌گاه به وقوع بپیوندد تا گاز بتواند به تعادل برسد. مع هذا فرض می‌شود که برخوردها به قدر کافی نادرند و انرژی پتانسیل متوسط کنش متقابل بین مولکولها در مقایسه با انرژی جنبشی مولکولها ناچیز است.

تجزیه تابع پارش به عوامل

به این ترتیب، انرژی کل دستگاه برابر با مجموع انرژیهای جداگانه تک تک مولکولها، $\varepsilon(v_{\text{mol}})$ خواهد بود که هر جمله فقط به اعداد کوانتومی مولکول خود (که با علامت v_{mol} نشان داده می‌شود) بستگی دارد، و تابع پارش را مطابق معادله (۸.۱۹) می‌توان به N عامل مولکولی تجزیه کرد

$$Z = (z_{\text{mol}})^N; \quad z_{\text{mol}} = \sum_{v_{\text{mol}}} \exp \left[-\frac{\varepsilon(v_{\text{mol}})}{kT} \right]$$

[ولی معادله (۱۲.۲۱) را ببینید].

در این مورد تابع پارش هنوز می‌تواند به عوامل بیشتر تجزیه شود. زیرا انرژی هر مولکول را می‌توان به انرژی انتقالی کل مولکول، H_{tr} ، انرژی دوران مولکول به عنوان جسم صلب، H_{rot} ، انرژی ارتعاشاتهای تشکیل دهنده نسبت به مرکز جرم مولکول، H_{vib} ، و بالاخره به انرژی حرکات الکترونی، H_{el} ، تجزیه کرد

$$H_{mol} = H_{tr} + H_{rot} + H_{vib} + H_{el} \quad (۱۰۲۱)$$

در تقریب اول، این جملات انرژی مستقل اند. مثلاً مختصاتی که H_{tr} را توصیف می‌کنند در توابع H_{rot} ، H_{vib} ، و یا H_{el} وارد نمی‌شوند مگر اینکه بخواهیم اثر بر خوردنها را منظور کنیم. ولی در اینجا فرض کرده‌ایم که این اثر ناچیز است. البته این استقلال در مورد اثرات دورانی به طور کامل وجود ندارد. دوران، ارتعاشات مولکولی، و حالت‌های الکترونی را تا اندازه‌ای متأثر می‌کند. ولی تأثیرات معمولاً کوچک‌اند و می‌توان در شروع کار از آنها صرف نظر کرد.

در نتیجه هر تابع پارش مولکولی را می‌توان تقریباً به چهار عامل جداگانه تجزیه کرد

$$Z_{mol} = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} \cdot Z_{el}$$

و به موازات آن، تابع پارش دستگاه تجزیه می‌شود

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} \cdot Z_{el}$$

که در آن

$$Z_{tr} = (z_{tr})^N, \quad Z_{rot} = (z_{rot})^N, \dots \quad (۲۰۲۱)$$

هر یک از عامل‌های مولکولی مجموع جملات نمایی است که هر جمله‌اش نظیر یک حالت ممکن برای یک مولکول با انرژیهای کوانتیده است

$$z_{tr} = \sum_{k, m, n} \exp\left(\frac{-\epsilon_{kmn}^{tr}}{kT}\right); \quad z_{rot} = \sum_{\lambda, \nu} g_{\lambda\nu} \exp\left(\frac{-\epsilon_{\lambda\nu}^{rot}}{kT}\right) \quad (۳۰۲۱)$$

و غیره، که در آن k, m, n و a اعداد کوانتومی حالت حرکت انتقالی مولکول و λ و ν اعداد کوانتومی حالت دوران و غیره است. ضرایب $g_{\lambda\nu}$ تعداد حالت‌های دورانی است (برای حالت‌های انتقالی همه g ها برابر واحدند که نوشته نشده‌اند).

تفاوت انرژی بین حالت‌های انتقالی متوالی بسیار کوچکتر از تفاوت بین حالت‌های دورانی متوالی، و تفاوت اخیر نیز خیلی کوچکتر از تفاوت بین حالت‌های ارتعاشی متوالی مولکولی است. تفاوت بین حالت‌های الکترونی هنوز از مرتبه بزرگی بالاتری است. برای استاندارد کردن فرمولها، مبدأ انرژی را طوری انتخاب خواهیم کرد که ϵ برای اولین حالت صفر باشد. به این ترتیب، جمله اول در هر یک از z ها برابر واحد است.

عامل انتقالی

بنا بر آنچه گفته شد، گستره‌ای از دما وجود دارد که در آن چند جمله در حاصل جمع Z_{tr} مقدار معتنا بهی دارند و این درحالی است که در Z_{rot} ، Z_{vib} ، و Z_{el} فقط جمله اول صرف نظر نکردنی است. در این گستره دما تابع پارش کل برای دستگاه گاز صورت ساده زیر را دارد

$$Z \simeq Z_{tr} = \left[\sum_{k, m, n} \exp\left(\frac{-\epsilon_{kmn}^{tr}}{kT}\right) \right]^N \quad (۴.۲۱)$$

و عوامل دیگر عملاً مساوی واحدند. برای محاسبه Z نخست انرژیهای ϵ_{kmn} را حساب می‌کنیم و سپس عمل جمع را انجام می‌دهیم. با استفاده از این Z می‌توانیم S ، F ، و غیره را برای یک گاز کم‌چگالی در دماهای پایین محاسبه کنیم. معادله شروودینگر (۶.۱۶) برای حرکت انتقالی یک مولکول به جرم M عبارت است از

$$\left(\frac{\hbar^2}{2M}\right) \left[\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}\right) \right] = -\epsilon^{tr} \psi$$

اگر گاز در مکعب مستطیلی به ابعاد l_x ، l_y ، l_z ، به حجم $V = l_x l_y l_z$ ، و با دیواره‌های کاملاً منعکس کننده محصور باشد، تابع موجها و انرژیهای مجاز عبارت می‌شوند از

$$\psi_{kmn} = A \sin\left(\frac{\pi kx}{l_x}\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi my}{l_y}\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi nz}{l_z}\right)$$

$$\epsilon_{kmn}^{tr} = \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2M}\right) \left[\left(\frac{k}{l_x}\right)^2 + \left(\frac{m}{l_y}\right)^2 + \left(\frac{n}{l_z}\right)^2 \right] = \frac{p^2}{2M} \quad (۵.۲۱)$$

که در آن p اندازه حرکت مولکول در حالت k ، m ، و n است. برای مولکولی با وزن مولکولی ۳۰ در مکعبی به ابعاد ۱ cm داریم $\left[\frac{\pi^2 \hbar^2}{2Ml^2} \simeq 10^{-28} \right]$ چون $k \simeq 10^{-23} / K$ است، فاصله ترازهای انرژی انتقالی، حتی در $T = 1K$ ، خیلی کوچکتر از kT خواهد بود و می‌توان با استفاده از معادله (۶.۱۲) جمع Z_{tr} را به انتگرال روی dk ، dm ، و dn تبدیل کرد

$$z_{tr} = \int \int \int \exp\left\{ -\frac{\hbar^2}{\lambda M kT} \left[\left(\frac{k}{l_x}\right)^2 + \left(\frac{m}{l_y}\right)^2 + \left(\frac{n}{l_z}\right)^2 \right] \right\} dk dm dn$$

$$= \left(\frac{V}{h^3}\right) (\pi M kT)^{3/2} \quad (۶.۲۱)$$

[ولی معادله (۱۳.۲۱) را ببینید]. توجه شود که \hbar به $h = 2\pi\hbar$ تغییر یافته است.

این نتیجه از جمع روی حالت‌های کوانتیده حاصل شده است. ولی با کوچک بودن فواصل بین ترازهای انرژی، نباید اشکالی در به دست آوردن همین نتیجه از انتگرال گیری روی فضای فاز باشد. هامیلتونی انتقالی برابر $p^2/2M$ است، و انتگرال مانند مورد بالا عبارت است از

$$z_{tr} = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\frac{-1}{\gamma M k T} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] \times h^{-3} dx dy dz dp_x dp_y dp_z = \left(\frac{V}{h^3} \right) (\gamma \pi M k T)^{3/2} \quad (7.21)$$

[ولی معادله (۱۳-۲۱) را ببینید]. انتگرال گیری در (۷-۲۱) مثل (۶-۲۱) است، با این تفاوت که روی p_x, p_y, p_z از $-\infty$ تا $+\infty$ انتگرال می‌گیریم روی k و m و n صفر تا ∞ انتگرال می‌گیریم که نتیجه یکی است.

به این ترتیب، احتمال f_{kmn} که مولکولی دارای اعداد کوانتومی انتقالی k, m, n باشد برابر $(1/z_{tr}) \exp(-\epsilon_{kmn}^{tr}/kT)$ است، و چگالی احتمال اینکه مولکولی دارای اندازه حرکت انتقالی \mathbf{p} باشد و در نقطه \mathbf{r} در V قرار گرفته باشد عبارت است از

$$f(q, p) = \left(\frac{1}{V} \right) (\gamma \pi M k T)^{-3/2} \exp \left(\frac{-p^2}{\gamma M k T} \right)$$

که توزیع ماکسول است. همچنین در گستره‌ای از دما که در آن فقط Z_{tr} تغییرات قابل ملاحظه بر حسب دما دارد، تابع هلمهولتز و آنتروپی گاز عبارت‌اند از

$$F = -kT \ln(Z_{tr}) = -NkT \left[\ln(V) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\gamma \pi M k T}{h^3} \right) \right] \\ S = Nk \ln(V) + \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{\gamma \pi M k T}{h^3} \right) + \frac{3}{2} Nk \quad (8.21)$$

[ولی معادله (۱۴-۲۱) را ببینید].

يك نقص عمده در این دو فرمول وجود دارد. هیچیک از توابع F و S شرط متغیر افزایشی بودن را، به نحوی که در مورد U در بحث صفحات ۶۵ تا ۶۷ نشان داده شد [همچنین معادله (۲۲-۸)]، ندارد. در حالی که متغیرهای ناافزایشی ثابت باشند، افزایش مقدار ماده دستگاه با ضریب λ باید تمام متغیرهای افزایشی را λ برابر کند. در فرمولهای (۸-۲۱) اگر N به λN افزایش یابد، جمله مربوط به دما با ضریب λ افزایش می‌یابد ولی جمله مربوط به حجم برابر $\lambda N k \ln(\lambda V)$ می‌شود که λ برابر $Nk \ln(V)$ نیست. در معادلات (۲۲-۸) که خواص ترمودینامیکی يك گاز کامل را به دست می‌دهند، جملات نظیر

عبارت اند از $Nk \ln(V/V_0)$. وقتی که N به λN تغییر می کند، V به λV و V_0 به λV_0 تبدیل می شود و جمله $Nk \ln(\lambda V/\lambda V_0)$ حاصل می شود که λ برابر $Nk \ln(V/V_0)$ است. ظاهراً جمله $Nk \ln(V)$ در معادله (۸.۲۱) باید به صورت $Nk \ln(V/N)$ یا چیزی شبیه آن باشد، و به این ترتیب تابع پارش (۷.۲۱) باید یک ضریب اضافی N^{-1} و یا اینکه تابع پارش گاز باید ضریب اضافی N^{-N} (یا چیزی شبیه آن) داشته باشد. به نظر می رسد که نقص آنسامبل کانتی در نحوه تشکیل دادن تابع پارش باشد.

اگر فرمول استرلینگ (۵.۱۸) را به خاطر بیاوریم، شاید بتوانیم حدس بزنیم که به نحوی از آنجا می بایست Z معادله (۱۰.۲۱) را به $N!$ تقسیم کرده باشیم تا تابع پارش درست گاز به دست آید. حل این مشکل که صورت دیگری است از معمای گیبس که در پایان فصل ۶ ذکر شده است، در درجه تمایز پذیری مولکولها از یکدیگر نهفته است.

تمایز ناپذیری مولکولها

قبل از مکانیک کوانتومی تصور می شد که علی الاصول می توان به ترتیبی مولکولها را از هم تمیز داد. مثلاً می توان یکی از مولکولها را رنگ آمی کرد و همیشه می توان گفت که کدام یک آبی است. این تصور در شمارش حالتها انتقالی گاز منعکس است. بحث طوری بوده است که انگار می توان مثلاً حالتی را که در آن مولکول شماره ۱ دارای انرژی ϵ_1 و شماره ۲ دارای انرژی ϵ_2 است از حالتی که در آن مولکول شماره ۱ دارای انرژی ϵ_2 و شماره ۲ انرژی ϵ_1 است تمیز داد. ولی مکانیک کوانتومی به ما آموخته است که مولکولها را نمی توان به این ترتیب از هم تمیز داد. حالتی که مولکول ۱ دارای اعداد کوانتومی k_1, m_1, n_1 و مولکول ۲ دارای k_2, m_2, n_2 ، و غیره است، دارای همان انرژی حالتی است که در آن اعداد کوانتومی بین مولکولها بر خورده باشند. اینها همه در واقع یک حالت بیشتر نیست و باید یک مرتبه شمرده شود، نه $N!$ مرتبه. آموخته ایم که واقعیت فیزیکی با تابع موج نمایش داده می شود و مربع تسایع موج احتمال حضور یک مولکول را به ما می دهد و مشخص نمی کند که کدام مولکول حضور دارد. حالتها گوناگون متناظر با تابع موجهای گوناگون است نه با جایگشتهای گوناگون مولکولها.

در وهله اول به نظر می رسد که جواب همه این مسائل تقسیم Z به $N!$ باشد. اگر ذرات تمایز پذیر باشند، $N!$ راه مختلف وجود دارد که N مولکول را به N حالت کوانتومی مختلف تخصیص دهیم. اگر مولکولها تمایز ناپذیر باشند، به جای $N!$ حالت فقط یک حالت وجود دارد. این جواب برای منظور فعلی ما کافی است. ولی جواب صحیح به همین سادگی، که در اینجا مختصراً به آن اشاره شد و بعداً به تفصیل بررسی خواهد شد، نیست. مشکل این است که برای بسیاری از حالات بعضی دستگاهها، N ذره بین N حالت کوانتومی مختلف توزیع نمی شوند و در بعضی موارد چند مولکول یک حالت را اشغال می کنند. برای روشن شدن مسئله دستگاهی با پنج ذره در نظر می گیریم که هر یک می تواند در

حالت کوانتومی ۰ با انرژی صفر و یا در حالت کوانتومی ۱ با انرژی ε باشد. بنابراین ترازهای انرژی ممکن E_n دستگاه پنج ذره‌ای عبارت‌اند از

$E_0 = 0$	هر پنج ذره در حالت پایین
$E_1 = \varepsilon$	یک ذره در حالت بالا و چهارتا در حالت پایین
$E_2 = 2\varepsilon$	دو ذره در حالت بالا و سه تا در حالت پایین
$E_3 = 3\varepsilon$	سه ذره در حالت بالا و دو تا در حالت پایین
$E_4 = 4\varepsilon$	چهار ذره در حالت بالا و یکی در حالت پایین
$E_5 = 5\varepsilon$	هر پنج ذره در حالت بالا

(توجه شود که باید بین حالت‌های دستگاه با انرژیهای E_n و حالت‌های ذره با انرژیهای ۰ و ε تمیز قائل شویم.) فقط یک حالت دستگاهی با انرژی E_0 وجود دارد و مهم نیست که حالتها را چگونه بشماریم. تمام ذرات در حالت (ذره) پایین هستند و بحثی دراینکه کدام ذره در کدام حالت است مورد ندارد. از این نقطه نظر، حالت ذره شبیه کوزه ریاضیدان است که از آن گوی بیرون می‌آورد. ترتیب گویها درون کوزه برایش معنادار نیست. گویها یا درون کوزه هستند و یا نیستند.

ولی تمایز پذیری در شمارش حالت‌های دستگاه با انرژی E_1 مطرح می‌شود. اگر بتوانیم بین ذرات تمایز قائل شویم باید بگوییم که پنج حالت دستگاه مختلف با انرژی E_1 وجود دارد. یکی اینکه ذره ۱ در حالت بالا و چهارتای دیگر در حالت پایین باشند، دیگری اینکه ذره ۲ در حالت برانگیخته و شماره ۱، ۳، ۴، و ۵ در حالت پایین باشند، الخ. به عبارت دیگر ضریب چندگانگی W_1 (معادله ۷.۱۹) برای حالت دستگاه $v = 1$ برابر ۵ است. از طرف دیگر اگر نتوانیم بین ذرات تمایز قائل شویم فقط یک حالت با انرژی E_1 وجود دارد، حالتی که در آن یکی از ذرات برانگیخته است و چهار ذره دیگر در حالت پایین‌اند (اینکه سؤال شود کدام ذره برانگیخته است بی‌معناست. هر کدام از آنها گاه و بی‌گاه برانگیخته می‌شود ولی در آن واحد فقط یکی برانگیخته است).

برای ذرات تمایز پذیر، شمارش راه‌های گوناگونی که می‌توان پنج ذره را در دو «کوزه» قرار داد، دو تادریک کوزه و سه تا در کوزه دیگر، نشان می‌دهد که ضریب چندگانگی برای انرژی E_2 برابر $W_2 = 10$ است. و به همین ترتیب $W_3 = 10$ ، $W_4 = 5$ ، $W_5 = 1$ است. بنابراین در این مثال ساده برای ذرات تمایز پذیر تابع پارش عبارت خواهد بود از

$$Z = \sum_{v=0}^5 W_v e^{-v\varepsilon/kT} = 1 + 5x + 10x^2 + 10x^3 + 5x^4 + x^5$$

$$= (1+x)^5$$

که در آن $x = e^{-\varepsilon/kT}$ است، و در گام آخر از قضیه دو جمله‌ای استفاده شده است. بنابراین چنین تابع پارشی، همان‌طور که در معادلات (۸.۱۹) فرض شد، به عامل‌های تک‌ذره‌ای

$z = 1 + e^{-\epsilon_k/T}$ تجزیه می‌شود. به راه‌حل معادلات (۲۲.۲۰) و (۲۳.۲۰) نیز مراجعه شود. ولی اگر ذرات تمایزناپذیر باشند، ضریب چندگانگی W برای همه برابر واحد است و داریم

$$Z = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + x^5$$

که به پنج عامل تک‌ذره‌ای تجزیه نمی‌شود.

شمارش حالت‌های دستگاه

در تعمیم نتیجه فوق فرض کنیم N ذره متمایز در M حالت کوانتومی مختلف توزیع شده باشند، به طوری که تعداد n_j ذره در حالت ذره‌ای j با انرژی ϵ_j باشند (یعنی $\sum_{j=1}^M n_j = N$ باشد) و انرژی دستگاه $E_p = \sum_{j=1}^M n_j \epsilon_j$ باشد. تعداد راه‌های مختلفی که می‌توان این کار توزیع را انجام داد برابر است با

$$W_p = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_M!} \quad (9.21)$$

در اینجا $N!$ ، تعداد راه‌های مختلفی که N ذره را می‌توان جایگشت داد، با $n_j!$ ، یعنی تعداد راه‌های مختلفی که می‌توان ذرات درون هر یک از M «کوزه» را جایگشت داد، کاهش یافته است، زیرا جایگشت در درون یک کوزه حائز اهمیت نیست. در این صورت Z برای ذرات متمایز عبارت است از

$$\begin{aligned} Z_{\text{dist}} &= \sum_p W_p \exp - \left(\sum_{j=1}^M \frac{n_j \epsilon_j}{kT} \right) \\ &= \sum_p \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_M!} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_M^{n_M} = z^N \quad (10.21) \end{aligned}$$

که در $x_j = \exp(-\epsilon_j/kT)$ ، $z = x_1 + x_2 + \dots + x_M$ ، و جمع روی همه مقادیر n_j است که برای آنها داریم

$$\sum_{j=1}^M n_j = N$$

که در گام آخر آن از قضیه چند جمله‌ای، معادله (۱۲.۱۱)، استفاده شده است. این تابع پارش نیز به حاصلضرب عوامل تک‌ذره‌ای تجزیه می‌شود.

در اینجا نیز اگر ذرات تمایزناپذیر باشند تابع پارش برابر است با

$$Z_{\text{ind}} = \sum_p x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_M^{n_M} \quad (11.21)$$

که در آن جمع روی تمام مقادیر n_j ای است که برای آنها $\sum n_j = N$ است. این حاصلجمع به حاصلضرب عوامل تک ذره ای تجزیه نمی شود.

به این ترتیب با استفاده از آنسامبلهای کانتی به یک مشکل اساسی برخورد کرده ایم. مادام که ذرات تمایز پذیرند، تابع پادش به حاصلضرب N عامل z ، یکی برای هر ذره، تجزیه می شود. چنان که قبلاً دیده ایم این امر محاسبات را نسبتاً آسان می کند. اگر بخواهیم آنسامبل کانتی را برای ذرات تمایز ناپذیر به کار ببریم، تجزیه به عوامل ممکن نخواهد بود و محاسبات خیلی مشکل می شوند. در فصلهای بعدی خواهیم دید که با استفاده از یک آنسامبل عامتر می توانیم با مسئله ذرات تمایز ناپذیر به همان سادگی ذرات تمایز پذیر برخورد کنیم. ولی در اینجا این مسئله را بررسی می کنیم که آیا تحت شرایط تابع پادش را برای آنسامبل کانتی می توان طوری تغییر داد که تمایز ناپذیری به تقریب منظور شود و در عین حال تجزیه پذیری که این همه مفید بوده است پسا برجا بماند. آیا می توان Z_{dist} معادله (۱۰.۲۱) را به یک ضریب تقسیم کرد به طوری که، دستکم با تقریب، نتیجه برابر Z_{ind} معادله (۱۱.۲۱) شود.

در حاصلجمع (۱۰.۲۱) جملات زیادی وجود دارند که چندگانگی آنها برابر $W_v = N!$ است. این جملات متعلق به حالت‌های دستگامی v هستند که برای آنها n_j ها برابر صفر یا یک می شوند و در آنها هیچ حالت ذره ای با بیش از یک ذره اشغال نمی شود. این حالت‌های دستگام را حالت‌های قنک خواهیم نامید، زیرا حالت‌های ذره به سه طور تنک اشغال شده اند. از طرف دیگر جملاتی در (۱۰.۲۱) هستند که برای آنها چندگانگی کوچکتر از $N!$ است. اینها جملاتی اند که برای آنها یک یا چند n_j بزرگتر از ۱ می شود، و بعضی حالات ذره در آنها با بیش از یک ذره اشغال شده اند. این حالت‌های دستگام را می توان حالت‌های هتراکم نامید، زیرا بعضی حالت‌های ذره به سه طور متراکم اشغال شده اند. اگر در (۱۰.۲۱) تعداد و بزرگی جمله‌های مربوط به حالت‌های تنک خیلی بیشتر از تعداد و بزرگی جمله‌های مربوط به حالت‌های متراکم باشد، در آن صورت برابر گرفتن W_v ها با $N!$ تقریب بدی نخواهد بود و به این ترتیب $(Z_{\text{dist}}/N!)$ تفاوت زیادی با مقدار صحیح Z_{ind} نخواهد داشت. بدین سان $(Z_{\text{dist}}/N!)$ به صورت حاصلضرب عوامل قابل تجزیه است در حالی که Z_{ind} چنین نیست.

برای اینکه ببینیم این موقعیت ممتاز کمی به وجود می آید لازم است که اندازه نسبی جملات را در حاصلجمع معادله (۱۰.۲۱) بررسی کنیم. جمله ای که برای آن عامل $x_1^1 \dots x_M^M$ بزرگترین است، جمله ای است که در آن $n_1 = N$ و $n_j = 0$ ($j > 1$) است (یعنی جمله ای که در آن ذرات در پایینترین حالت ذره هستند). مقدار این جمله برابر $1 \times \exp(-N\epsilon_1/kT)$ است که یکی از «متراکمترین» حالتهاست. بزرگترین جمله برای یک حالت تنک، حالتی است که در آن $n_1 = n_2 = \dots = n_N = 1$ و $n_j = 0$ ($j > N$) باشد (یعنی جمله ای که در آن یک ذره در پایینترین حالت، یک ذره در حالت بعدی و به همین ترتیب تا حالت (M) ، مقدار این جمله عبارت است از

$$(N!) \exp \left[\frac{-(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N)}{kT} \right] \\ \simeq \sqrt{2\pi N} \exp \left\{ N \left[\ln \left(\frac{N}{e} \right) - \left(\frac{\bar{\varepsilon}_N}{kT} \right) \right] \right\}$$

که در آن فرمول (۵.۱۸) استرلینگ برای $N!$ به کار رفته و $\bar{\varepsilon}_N$ به جای انرژی متوسط اولین N حالت ذره، $[(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N)/N]$ ، نوشته شده است. در نتیجه، هر گاه $\ln(N/e)$ به طور قابل ملاحظه بزرگتر از $(\bar{\varepsilon}_N - \varepsilon_1)/kT$ باشد، مجموع جملات مربوط به حالت‌های تنگ در Z_{dist} به قدری بزرگتر از مجموع جملات به حالت‌های متراکم می‌شود که Z_{dist} عملاً برابر با مجموع مربوط به حالت‌های تنگ می‌شود، و در این مورد داریم $Z_{\text{dist}} \simeq N! Z_{\text{ind}}$. این مورد وقتی پیش می‌آید که kT به طور قابل ملاحظه بزرگتر از فواصل بین ترازهای انرژی حالت‌های ذره باشد، و این همان موردی است که در آن مکانیک کلاسیک معتبر است.

ضریب تصحیح کلاسیک

بنا بر این هر گاه ذرات منفرد دست‌گاز در مقایسه با kT دارای ترازهای انرژی به قدر کافی نزدیک به هم باشند، به طوری که بتوان انتگرال‌های فضای فاز کلاسیک را اقلاباً برای قسمتی از عامل Z به کار برد، برای منظور داشتن تمایز ناپذیری مولکول‌ها تقریب خوبی خواهد بود که Z_{dist} به $N!$ تقسیم شود. در این مورد به تعداد کافی انرژی‌های تراز پایین وجود دارند که هر ذره حالت کوانتومی متفاوتی را اشغال کند و انگیزه اولیه ما دایر بر تقسیم Z به $N!$ ، تعداد راه‌های مختلفی که می‌توان N مولکول را در N حالت مختلف جا داد، بجا باشد. به جای معادله (۱.۲۱) می‌توان فرمول تقریبی

$$Z \simeq \left(\frac{1}{N!} \right) (z_{\text{mol}})^N \simeq \left(\frac{e z_{\text{mol}}}{N} \right)^N \quad (۱۲.۲۱)$$

را به کار برد [ضریب $\sqrt{2\pi N}$ در صورت دوم معادله حذف شده است، زیرا لگاریتم آن در مقایسه با لگاریتم بقیه ناچیز است].

چون ترازهای انرژی انتقالی یک گاز خیلی به هم‌دیگر نزدیک‌اند، این روش تصحیح تمایز ناپذیری مولکول‌ها باید در $K > 1$ معتبر باشد.

ضریب تصحیح را می‌توان در عامل انتقالی منظور داشت و به جای معادلات (۴.۲۱) تا (۸.۲۱) معادله زیر را به کار برد

$$Z_{\text{tr}} = \left(\frac{1}{N!} \right) V^N \left(\frac{2\pi M kT}{h^2} \right)^{(3/2)N} \simeq \left(\frac{eV}{N} \right)^N \left(\frac{2\pi M kT}{h^2} \right)^{(3/2)N} = \left(\frac{eV}{nl_T} \right)^N \quad (۱۳.۲۱)$$

که در آن $n = N/N_0$ تعداد مولهاست و «طول گرما یی» $l_T = \hbar N^{1/3} / \sqrt{(\gamma \pi M k T)}$ برای پروتونها در دمای $T = 1 \text{ K}$ برابر است با 1.47×10^{-2} (که این مقدار برای مولکولها یا دماهای دیگر باید به جذر وزن مولکولی یا جذردما تقسیم شود). مقادیر قسمت انتقالی کمیت‌های ترمودینامیکی مختلف گاز، پس از تصحیح تمایز ناپذیری مولکولها، عبارت‌اند از

$$F_{tr} = -NkT \left[\ln \left(\frac{eV}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\gamma \pi M k T}{h^2} \right) \right]$$

$$S_{tr} = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\gamma \pi M k T}{h^2} \right) \right] + \frac{3}{2} Nk$$

$$U = \frac{3}{2} NkT; \quad C_v = \frac{3}{2} Nk; \quad P = \left(\frac{NkT}{V} \right)$$

$$H = \frac{5}{2} NkT; \quad C_p = \frac{5}{2} Nk \quad (14.21)$$

معادله مربوط به S را فرمول ساکورد-تترودده می‌نامند.

مقایسه با معادلات (۲۱.۸) نشان می‌دهد که مکانیک آماری به‌راستی خواص ترمودینامیکی يك گاز کامل را پیش‌بینی کرده‌است. علاوه بر این، مکانیک آماری مقدار ثابت‌های انتگرال‌گیری S_0 ، T_0 ، و V_0 را بر حسب ثابت‌های اتمی h ، M ، و k به‌دست داده‌است و شرایطی را که تحت آنها مجموعه‌ای از N مولکول مانند گاز کامل ذرات نقطه‌ای رفتار می‌کند معین کرده‌است.

در گازی که مخلوطی از N_1 مولکول نوع اول و N_2 مولکول نوع دوم است، مولکولهای يك نوع را نمی‌توان از هم‌نوعان تمیز داد ولی می‌توان از مولکولهای نوع دیگر تمیز داد. بنا بر این، در چنین دستگاهی خواهیم داشت

$$Z_{tr} = \left(\frac{eV}{N_1} \right)^{N_1} \left(\frac{eV}{N_2} \right)^{N_2} \left(\frac{\gamma \pi M_1 k T}{h^2} \right)^{(3/2)N_1} \left(\frac{\gamma \pi M_2 k T}{h^2} \right)^{(3/2)N_2}$$

$$F_{tr} = -N_1 k T \ln \left(\frac{eV}{N_1} \right) - N_2 k T \ln \left(\frac{eV}{N_2} \right) - \frac{3}{2} N k T \ln \left(\frac{\gamma \pi M k T}{h^2} \right)$$

$$S_{tr} = N_1 k \ln \left(\frac{V}{N_1} \right) + N_2 k \ln \left(\frac{V}{N_2} \right) + \frac{3}{2} N k \ln \left(\frac{\gamma \pi M k T}{h^2} \right) + \frac{3}{2} N k$$

$$(15.21)$$

که در آن $N = N_1 + N_2$ و $M = (M_1^{N_1} \cdot M_2^{N_2})^{1/N}$ است. از این معادلات می‌توان

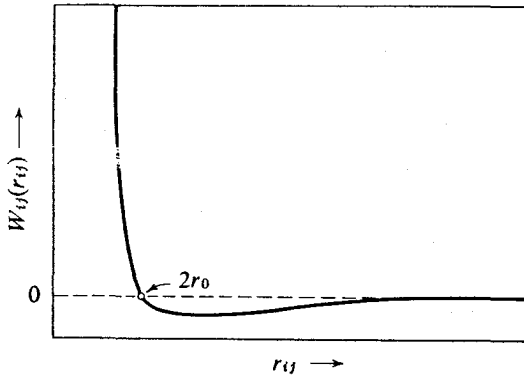
معادلات (۱۸.۶) را برای آنتروپی مخلوط دو گاز مختلف به دست آورد. وقتی که دو مقدار از یک گاز بسا هم مخلوط می‌شوند، تغییری در آنتروپی به وجود نمی‌آید. به این ترتیب ملاحظه می‌شود که می‌توانیم معمای گیبس را که در پایان فصل ۶ مطرح شد بگشاییم. اختلاط دو گاز مختلف، آنتروپی را به اندازه‌ای که در معادله (۱۸.۶) داده شد تغییر می‌دهد. ولی اختلاط دو قسمت از یک گاز تغییری در آنتروپی به وجود نمی‌آورد. اگر مولکولهای دو طرف پرده مشابه همدیگر باشند، پس از حذف پرده بی‌نظمی به راستی افزایش نمی‌یابد. نمی‌توان گفت (و در واقع هرگز نباید سؤال کرد) که یک مولکول داده شده از کدام طرف پرده آمده است و بنا بر این نمی‌توان گفت که دو مجموعه از مولکولهای مشابه پس از برداشتن پرده با هم مخلوط شده‌اند (این گفته، مادام که حالت‌های تنگ مطرح باشند، دقیقاً درست است. در مورد حالت‌های متراکم، وقتی که پرده برداشته می‌شود تغییری صورت می‌پذیرد. ولی هر گاه بتوانیم جمله تصحیحی کلاسیک را به کار ببریم، این تغییر ناچیز است).

توجه شود که در بلور مورد بحث فصل ۲۵، عمل تقسیم بر N ضرورت پیدا نکرد. به عبارتی، تقسیم بر N قبلاً انجام گرفته بود. هرگز نکوشیدیم که تعداد راه‌های قرارداد N ام در N نقطه شبکه‌ای مختلف را شماره کنیم و لزومی هم نداشت که چنین عمل تقسیمی انجام گیرد. در فصل ۲۷ در این باره بیشتر بحث خواهد شد.

اثر کنشهای متقابل مولکولی

تا کنون چندین بار نشان داده‌ایم [معادلات (۹.۱۷)، (۱۹.۱۸)، و (۱۴.۲۱)] که هر گاه از کنشهای متقابل بین مولکولهای منفرد یک گاز کاملاً صرف نظر شود، معادله حالت گاز کامل حاصل خواهد شد. پیش از پایان دادن به بحث تابع پارش انتقالی یک گاز باید نشان دهیم که اثر کنشهای متقابل مولکولی را چگونه می‌توان به حساب آورد. بحث خود را به تغییرات حاصل در جمله‌های انتقالی محدود خواهیم کرد، زیرا این جملات بیشتر از همه متأثر می‌شوند. البته کنشهای متقابل مولکولی، حرکات دورانی، ارتعاشی، و الکترونی مولکولها را هم تغییر می‌دهند ولی این اثرها خیلی کوچک‌اند.

اولین تأثیر کنشهای متقابل مولکولی این است که تجزیه پذیری به عوامل تابع پارش انتقالی را اقلاً به طور جزئی از بین می‌برند. انرژی انتقالی به جای اینکه فقط تابعی از اندازه حرکت‌های مولکولی باشد حالا دارای یک جمله انرژی پتانسیل است که به مکان نسبی مولکولهای مختلف بستگی دارد. انرژی پتانسیل به صورت جملاتی است که هر کدام برای یک جفت از مولکولها نوشته می‌شود. نیروی کنش متقابل بین مولکولهای i و j در تقریب اول فقط بستگی به فاصله r_{ij} بین مرکز جرمهای آنها دارد. وقتی که r_{ij} بزرگ باشد، این نیرو برابر صفر است. وقتی که فاصله مولکولها از یکدیگر کمتر از فاصله میانگینشان می‌شود، نیرو در بدو امر به طور ضعیف جاذبه است. در r_{ij} مساوی دو برابر «شعاع» مولکول r_0 مولکولها با هم «برخورد» می‌کنند و نیروی دافعه قوی از نزدیکی بیشتر آنها



شکل ۱۰-۲۱ انرژی پتانسیل متقابل بین دو مولکول بر حسب فاصله آنها از یکدیگر.

جلوگیری می کند. به این ترتیب، انرژی پتانسیل $W_{ij}(r_{ij})$ کنش متقابل بین مولکولهای i و j به صورت منحنی شکل ۱۰-۲۱ است که در $r_{ij} > 2r_0$ دارای شیب مثبت ملایم (نیروی جاذبه) و در $r_{ij} < 2r_0$ دارای شیب تند منفی (نیروی دافعه) است. وقتی که r_{ij} به بزرگی فاصله متوسط مولکولهای گاز باشد، W_{ij} برابر صفر است. به عبارت دیگر، در این صورت فرض می کنیم که در اغلب اوقات مولکولها بر یکدیگر تأثیر نمی کنند. بخش انتقالی هامیلتونی دستگاه عبارت است از

$$H_{tr} = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^N p_i^2 + \sum_{\text{جفتها}} W_{ij}(r_{ij})$$

که در آن جمع W_{ij} ها روی $(1/2)N(N-1) \approx (1/2)N^2$ جفت مولکول موجود در گاز است. تابع پارش انتقالی عبارت است از

$$Z_{tr} = \int \dots \int \frac{e^{-H_{tr}/kT} dx_1 dy_1 \dots dz_N dp_{x_1} dp_{y_1} \dots dp_{z_N}}{h^{3N}}$$

انتگرال روی مختصات اندازه حرکت را می توان مانند مورد معادله (۷-۲۱) انجام داد، و چون مولکولها تمایز ناپذیرند نتیجه را باید به $N!$ تقسیم کرد. ولی این دفعه انتگرال روی مختصات مکان، به خاطر حضور W_{ij} ها، فقط برابر V^N نیست. به این ترتیب داریم و $Z_{tr} = Z_p \cdot Z_q$

$$Z_p \approx \frac{1}{N!} \left(\frac{\sqrt{2\pi M kT}}{h} \right)^{(3/2)N} \approx \left(\frac{e}{N} \right)^N \left(\frac{\sqrt{2\pi M kT}}{h} \right)^{(3/2)N} \quad (16.21)$$

$$Z_q = \int \dots \int \exp \left[- \sum_{\text{جفتها}} W_{ij}(r_{ij}) / kT \right] dx_1 dy_1 \dots dy_N dz_N$$

رفتار جمله زیر انتگرال در Z_q را به صورت تابعی از z_1, y_1, x_1 يك مولکول بررسی کنیم. گستره انتگرال روی حجم ظرف V است. در بخش اعظم این حجم، مولکول به قدر کافی از مولکولهای دیگر دور است و بنابراین $\sum W_{ij}$ برابر صفر و جمله نمایی برابر ۱ می شود. فقط وقتی که مولکول ۱ به قدر کافی به مولکول دیگر (مثلاً مولکول j) نزدیک می شود، r_{ij} به قدر کافی کوچک می شود و W_{1j} به طور قابل ملاحظه با صفر تفاوت پیدا می کند. البته اگر r_{1j} کوچکتر از r_0 شود، W_{1j} خیلی بزرگ و مثبت می شود و جمله زیر انتگرال در Z_q صفر می شود. احتمال اینکه دو مولکول در فاصله نزدیکتر از r_0 از یکدیگر قرار گیرند، خیلی کم است.

به این ترتیب بهتر است در زیر انتگرال، عدد ۱ را اضافه و سپس کم کنیم

$$Z_q = \int \dots \int \left\{ 1 + \left[\exp \left(- \sum \frac{W_{ij}}{kT} \right) - 1 \right] \right\} dx_1 \dots dz_N$$

$$= V^N + \int \dots \int \left[\exp \left(- \sum \frac{W_{ij}}{kT} \right) - 1 \right] dx_1 \dots dz_N \quad (۱۷.۲۱)$$

که در آن عدد ۱ اول در داخل ابرو را می توان مانند معادله (۷.۲۱) انتگرال گرفت و جمله دوم تصحیحی روی تابع پارش گاز کامل است تسا کنش متقابل مولکولی به تقریب منظور شود. به طوری که نشان داده ایم، روی قسمت اعظم گستره مختصات مکان مقدار زیر-انتگرال این جمله تصحیحی برابر صفر است. فقط وقتی که یکی از r_{ij} ها نسبتاً کوچک باشد، یکی از W_{ij} ها با صفر متفاوت است. در تقریب اول می توان فرض کرد که هنگام انتگرال گیری فقط یکی از W_{ij} ها با صفر متفاوت می شود.

به این ترتیب انتگرال به مجموعی از انتگرالهای مشابه، يك جمله انتگرالی برای هر يك از $(1/2)N(N-1) \approx (1/2)N^2$ جمله کنش متقابل W_{ij} ، تبدیل می شود. نمونه این انتگرالها انتگرالی است که در آن W_{1j} صفر نباشد. در این نمونه، زیر انتگرال وقتی با صفر متفاوت می شود که (x_1, y_1, z_1) نزدیک به (x_j, y_j, z_j) باشد به طوری که در انتگرال روی $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ بتوان مختصات نسبی $r_{1j}, \theta_{1j}, \phi_{1j}$ را به کار برد. پس از تعیین این انتگرال، تابع زیر انتگرال بقیه انتگرالها ثابت است و انتگرال روی هر يك از dV_i ها برابر V می شود. به این ترتیب داریم

$$Z_q = V^N + \frac{1}{2} N^2 \int_0^{2\pi} d\phi_{1j} \int_0^\pi \sin \theta_{1j} d\theta_{1j} \int_0^\infty (e^{-W_{1j}/kT} - 1) r_{1j}^q dr_{1j}$$

$$\times \int \dots \int dV_2 \dots dV_N$$

$$= V^N + \frac{1}{2} N^2 V^{N-1} \left[4\pi \int_0^\infty (e^{-W_{1j}/kT} - 1) r_{1j}^q dr_{1j} \right]$$

وقتی که $r_{1j} < 2r_0$ باشد W_{1j} خیلی بزرگ و مثبت می‌شود و زیرانتگرال در جمله آخر برابر ۱ - خواهد شد. پس این بخش از مقدار درون کروده برابر با منهای حجم کره‌ای به شعاع $2r_0$ می‌شود که آن را با $2B$ - نمایش خواهیم داد. در $r_{1j} > 2r_0$ مقدار W_{1j} کوچک و منفی است، به طوری که

$$(e^{-W_{1j}/kT} - 1) \simeq -\left(\frac{W_{1j}}{kT}\right)$$

می‌شود و این قسمت از مقدار درون کروده تقریباً برابر است با

$$-2\pi \int_{2r_0}^{\infty} \left(\frac{W_{1j}}{kT}\right) r_{1j}^2 dr_{1j}$$

که آن را با $2\alpha/kT$ نمایش خواهیم داد.

معادله حالت وان دروالس

بنابراین، در تقریب اول کنش متقابل مولکول‌سی Z_{tr} را از عبارت ساده معادله (۱۳.۲۱) به صورت زیر تغییر می‌دهد

$$Z_{tr} \simeq \left(\frac{eV}{N}\right)^N \left(\frac{2\pi MkT}{h^3}\right)^{(3/2)N} \left[1 - \left(\frac{N^2\beta}{V}\right) + \left(\frac{N^2\alpha}{VkT}\right)\right] \quad (18.21)$$

که در آن $N\beta = N(\lambda\pi r_0^3/3)$ متناسب با آن قسمت از حجم V است که به خاطر حضور مولکولهای دیگر در دسترس یک مولکول نیست، و در آن α معیاری از پتانسیل جاذبه اطراف هر مولکول است. جملات α و β در داخل کروده هر دو در مقایسه با ۱ کوچک‌اند. تابع هلمهولتز و آنتروپی این تابع عبارت‌اند از

$$F_{tr} \simeq -\frac{3}{2} NkT \ln \left(\frac{2\pi MkT}{h^3}\right) - NkT \ln \left(\frac{eV}{N}\right) - kT \ln \left(1 - \frac{N^2\beta}{V} + \frac{N^2\alpha}{VkT}\right)$$

$$\simeq -\frac{3}{2} NkT \ln \left(\frac{2\pi MkT}{h^3}\right) - NkT \ln \left(\frac{eV}{N}\right) + NkT \left(\frac{N\beta}{V}\right) - \left(\frac{N^2\alpha}{V}\right)$$

$$\simeq -\frac{3}{2} NkT \ln \left(\frac{2\pi MkT}{h^3}\right) - NkT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(1 - \frac{N\beta}{V}\right)\right] - \left(\frac{N^2\alpha}{V}\right)$$

$$S_{tr} \simeq \frac{3}{2} Nk + \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{2\pi MkT}{h^3}\right) + Nk \ln \left[\frac{e}{N} (V - N\beta)\right]$$

مقایسه با معادلات (۱۴.۲۱) نشان می‌دهد که کشش متقابل مولکولی، U و C_p را در تقریب اول تغییر نداده است. ولی معادله حالت به صورت زیر درمی‌آید

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \simeq \frac{NkT}{V - N\beta} - \frac{N^2\alpha}{V^2}$$

یا

$$\left(P + \frac{N^2\alpha}{V^2} \right) (V - N\beta) \simeq NkT = nRT \quad (20.21)$$

که معادله وان دروالس حالت متناظر به معادله (۴.۳) است که در آن $a = N^2\alpha$ و $b = N_0\beta$ است. تصحیح $N^2\alpha/V^2$ روی P (که در آن V و T معین P را کاهش می‌دهد) ناشی از جاذبه متقابل ضعیف بین مولکولهاست. تصحیح $N\beta$ روی V (که در V و T معین P را افزایش می‌دهد) حجم مستثنی شده به خاطر حضور مولکولهای دیگر است. به این ترتیب، اندازه گیری a و b در معادله حالت تجربی می‌تواند سر نخی برای ابعاد مولکولی و نیروهای جاذبه باشد. یا اینکه محاسبه نیروهای بین مولکولهای مشابه، امکان پیش بینی معادله وان دروالس را فراهم می‌آورد. گاز این مولکولها باید از آن پیروی کند.

انتگرال گیری معادله (۱۶.۲۱) را در تقریبهای بالاتری که در آن نواحی با سه یا چند مولکول نزدیک هم منظور می‌شوند، می‌توان انجام داد. طبیعتاً نتیجه به صورت معادله ویرال (۵.۳) درمی‌آید. مقایسه بین ضرایب ویرال محاسبه شده و اندازه گیری شده امکان می‌دهد که کنشهای متقابل مولکولی با جزئیات بیشتری ارزیابی شوند.

گاز مولکولهای دو اتمی

در گاز مولکولی مورد بحث فصل پیش، مادامی که kT نسبت به فواصل ترازهای دورانی کوانتومی مولکولها کوچک باشد فقط Z_{rot} به طور قابل ملاحظه متفاوت با واحد خواهد بود و گاز مانند یک گاز کامل متشکل از اتمهای نقطه‌ای رفتار می‌کند (مشروط بر اینکه از کنش متقابل مولکولی صرف نظر شود). برای اینکه روشن شود که برای چه گستره‌ای از دما این مطلب صادق است لازم است که انرژیهای مجاز دوران آزاد یک مولکول معلوم باشد. این عبارت برای مولکولهای چند اتمی خیلی پیچیده است و بدین جهت فقط در مورد مولکولهای دو اتمی وارد جزئیات خواهیم شد.

عامل دورانی

اگر هسته‌های تشکیل دهنده دارای جرمهای M_1 و M_2 باشند و در حالت تعادل در فاصله R_0 از هم قرار داشته باشند، گشتاور لختی مولکول برای دوران حول محوری که عمود بر R_0 است و از مرکز جرم می‌گذرد برابر است با $I = [M_1 M_2 R_0^2 / (M_1 + M_2)]$. گشتاور لختی حول محور R_0 برابر صفر است. انرژی جنبشی دورانی مولکول با حاصلضرب $1/2 I$ در مربع اندازه حرکت زاویه‌ای کل مولکول برابر است.

البته این اندازه حرکت زاویه‌ای کوانتیده است، و مقادیر مجاز مربع آن به صورت $(l+1) \hbar^2 I$ است که در آن l عدد کوانتومی دورانی است. مقادیر مجاز مؤلفه آن در امتداد

هر محور ثابت در فضا برابر با یکی از $(2l+1)$ مقدار

$$-l\hbar, -(l-1)\hbar, \dots, +(l-1)\hbar, +l\hbar$$

است. به عبارت دیگر $(2l+1)$ حالت دورانی متفاوت با انرژی $(\hbar^2/2I)l(l+1)$ وجود دارد، و بنابراین تابع پارش برای حالت‌های دورانی دستگاه گاز متشکل از N مولکول عبارت است از

$$Z_{\text{rot}} = \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left[\frac{-\theta_{\text{rot}} l(l+1)}{T} \right] \right\}^N \quad (1.22)$$

که در آن $\theta_{\text{rot}} = \hbar^2/2Ik$ است. بنا بر این وقتی که T در مقایسه با θ_{rot} خیلی کوچک باشد، فقط جمله $l=0$ غیر قابل اغماض است و $Z_{\text{rot}} \approx 1$ است و مطابق با بحث متعاقب معادله (۱۱.۱۹) آنتروپی دورانی و گرمای ویژه قابل اغماض اند.

مقادیر θ_{rot} برای چند گاز دو اتمی نشان خواهد داد که در چه دمایی Z_{rot} مقدار قابل توجه پیدا می‌کند. برای H_2 ، $\theta_{\text{rot}} = 85 \text{ K}$ ؛ برای HD ، $\theta_{\text{rot}} = 64 \text{ K}$ ؛ برای D_2 ، $\theta_{\text{rot}} = 43 \text{ K}$ ؛ برای HCl ، $\theta_{\text{rot}} = 15 \text{ K}$ ؛ و برای O_2 ، $\theta_{\text{rot}} = 2 \text{ K}$ است. بنا بر این جز برای گازهای پروتیوم (هیدروژن)، پروتیوم دوترید و دوتریوم، در گستره دماهایی که دستگاه به صورت گازی است، T به طور قابل ملاحظه بزرگتر از θ_{rot} است. در این گستره دماهای بالا می‌توان جمع موجود در Z را به انتگرال تبدیل کرد

$$Z_{\text{rot}} = (Z_{\text{rot}})^N$$

$$Z_{\text{rot}} \approx \int_0^{\infty} (2l+1) \exp \left[-\frac{\theta_{\text{rot}}(l^2+l)}{T} \right] dl = \frac{T}{\theta_{\text{rot}}}$$

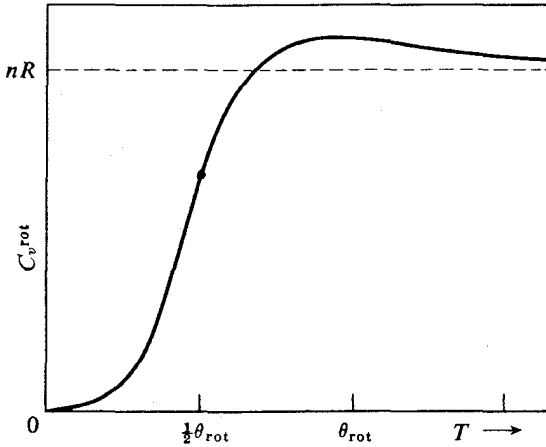
به طوری که

$$Z_{\text{rot}} \approx \left(\frac{T}{\theta_{\text{rot}}} \right)^N = \left(\frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \right)^N$$

$$F_{\text{rot}} \approx -NkT \ln \left(\frac{T}{\theta_{\text{rot}}} \right); \quad S_{\text{rot}} \approx Nk \ln \left(\frac{eT}{\theta_{\text{rot}}} \right)$$

$$U_{\text{rot}} \approx NkT; \quad C_v^{\text{rot}} \approx Nk, \quad T \gg \theta_{\text{rot}} \quad (2.22)$$

به این ترتیب برای یک گاز دو اتمی در دماهای متوسط که در آن تابعهای پارش انتقالی و دورانی هر دو مقادیر کلاسیک خود را دارند، انرژی داخلی کسب برابر $(5/2)NkT$ و ظرفیت گرمایی کل برابر $(5/2)Nk$ است، همان طوری که در بحث بعد از معادله (۱۱.۱۳) گفته شده بود. ولی جملات دورانی چیزی به معادله حالت نمی‌افزایند، زیرا در یک گاز با



شکل ۱۰۲۲ قسمت دورانی ظرفیت گرمایی یک مولکول دو اتمی برحسب دما.

چگالیهای کم و یا متوسط اثر مولکولهای مجاور روی حالت‌های دورانی یک مولکول ناچیز است، و در نتیجه Z_{rot} و F_{rot} مستقل از V هستند. بنا براین معادله حالت کلا توسط Z_{tr} تعیین می‌شود مگر اینکه چگالی به قدری زیاد باشد که حتی معادله وان در والس هم صدق نکند.

برای هیدروژن و دوتریوم، با محاسبه دقیقتر معادله (۱۰۲۲) حاصل می‌شود

$$Z_{rot} \rightarrow \begin{cases} (1 + 3e^{-\theta_{rot}/T})^N, & T < \theta_{rot} \\ e^{N\theta_{rot}/4T} \left(\frac{T}{\theta_{rot}} + \frac{1}{12} + \frac{7\theta_{rot}}{480T} \right)^N, & T > \theta_{rot} \end{cases} \quad (3.22)$$

منحنی تغییرات مقدار دقیق C_v^{rot}/Nk برحسب T/θ_{rot} در شکل (۱۰۲۲) داده شده است. ملاحظه می‌شود با افزایش T مقدار C_v^{rot} تا اندازه‌ای از مقدار $Nk = nR$ بیشتر می‌شود و سپس در مقدار کلاسیک خود تثبیت می‌شود. مقادیر اندازه‌گیری شده C_v^{rot} برای HD، از $T = 35\text{ K}$ تا چند صد درجه K که ارتعاش مولکولی شروع به ظهور می‌کند، بسا این منحنی خیلی خوب مطابقت می‌کنند. ولی منحنیهای C_v^{rot} (یعنی $C_v - C_v^{tr}$) برای H_2 و D_2 با هر گونه انتخابی از مقادیر مفروض θ_{rot} ، با منحنی شکل ۱۰۲۲ مطابقت نمی‌کنند. مثلاً منحنی مربوط به H_2 در هیچ گستره‌ای از دمای T مقدار $C_v^{rot} > Nk$ ندارد و بیشینه منحنی D_2 به بزرگی که شکل ۱۰۲۲ پیش بینی می‌کند نیست. توجیه این رفتار غیرعادی هم در اثرات تمایزناپذیری ذرات نهفته است. مولکولهای هم هسته هیدروژن و دوتریم، H_2 و D_2 تنها مولکولهایی هستند که نقطه جوش آنها به قدر کافی پایین است و این اثرات در آنها قابل اندازه‌گیری است. در HD وجود این اثرات غیر قابل انتظار است، زیرا دو هسته

موجود در مولکول مختلف و در نتیجه تمایز پذیر نسند. دربارهٔ محاسبات مربوط به H_p و D_p در فصل ۲۷ پس از آنکه اثرات تمایز ناپذیری به تفصیل بررسی شد، بحث خواهیم کرد.

گاز در دماهای متوسط

بنابراین همهٔ گازها، بجز H_p ، HD ، و D_p ، در گسترهٔ دماهای از نقطهٔ جوش گاز تا دمای θ_{vib} که در آن اثرات ارتعاشی شروع به محسوس شدن می‌کنند، تنها عاملهای مؤثر در تابع پارش عاملهای انتقالی و دورانی هستند که با استفاده از معادلات (۱۴.۲۱) و (۲۰.۲۲) می‌توان آنها را به روش کلاسیک محاسبه کرد. در این گستره می‌توان تابع پارش را برای مولکولهای چند اتمی هم حساب کرد. هامیلتونی کلاسیک برابر است با

$$\left(\frac{p_x^2}{2I_1}\right) + \left(\frac{p_y^2}{2I_2}\right) + \left(\frac{p_z^2}{2I_3}\right)$$

که در آن I_1 ، I_2 ، و I_3 گشتاورهای لختی مولکول نسبت به سه محور اصلی اند و p_x ، p_y و p_z اندازه حرکتهای زاویه‌ای نظیرند. بنابراین داریم

$$Z_{rot} \simeq \left\{ \left(\frac{8\pi^2}{h^2} \right) \int \int \int \exp \left(- \frac{[(p_x^2/I_1) + (p_y^2/I_2) + (p_z^2/I_3)]}{2kT} \right) \times dp_x dp_y dp_z \right\}^N$$

$$= \left[\left(\frac{8\pi^2}{\sigma h^2} \right) \sqrt{I_1 I_2 I_3} (2\pi kT)^{3/2} \right]^N \quad (20.22)$$

که در آن عامل $8\pi^2$ از انتگرال گیری روی زوایای مزدوج با p_x ، p_y و p_z به دست می‌آید و σ عامل تقارن است و وقتی وارد می‌شود که دو یا چندتا از هسته‌های موجود در مولکول تمایز ناپذیر باشند. بررسی بیشتر این مطلب در فصل ۲۷ خواهد آمد. حال برای گازی که در آن کنشهای متقابل مولکولی ناچیز است، در گسترهٔ دماهایی که در آنها kT در مقایسه با اختلاف ترازهای انرژی دورانی بزرگ و در مقایسه با فواصل ترازهای انرژی ارتعاشی کوچک است، می‌توان توابع ترمودینامیکی را نوشت. در گاز تک اتمی Z_{rot} وجود ندارد و از معادلهٔ (۱۴.۲۱) نتیجه می‌شود

$$F \simeq F_{tr} \simeq -NkT \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln T + F_0 \right]$$

$$U \simeq \frac{3}{2} NkT; \quad C_v \simeq \frac{3}{2} Nk; \quad P \simeq \frac{NkT}{V}$$

در گاز دو اتمی Z_{rot} از معادله (۲.۲۲) به دست می آید و در نتیجه داریم

$$F \simeq F_{tr} + F_{rot} \simeq -NkT \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \ln T + F_0 \right]$$

$$U \simeq \frac{5}{2} NkT; \quad C_v \simeq \frac{5}{2} Nk; \quad P \simeq \frac{NkT}{V} \quad (5.22)$$

در گاز چند اتمی Z_{rot} از معادله (۴.۲۲) به دست می آید و نتیجه به صورت زیر است

$$F \simeq F_{tr} + F_{rot} \simeq -NkT \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + 3 \ln T + F_0 \right]$$

$$U \simeq 3NkT; \quad C_v \simeq 3Nk; \quad P \simeq \frac{NkT}{V}$$

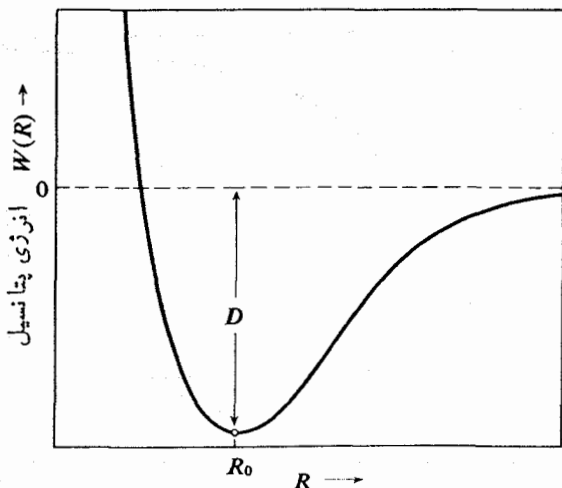
که در آن ثابت F_0 تابعی است لگاریتمی از k و h و جرم M مولکول و گشتاورهای لختی آن که مقادیرشان را می توان از معادلات (۱۴.۲۱) و (۲.۲۲) یا (۴.۲۲) محاسبه کرد. همه این فرمولها برای گازهای کامل است، به این معنی که معادله حالت به صورت $PV = NkT$ و انرژی داخلی U فقط تابعی از T است. گرمای ویژه به نوع مولکول و اینکه تک اتمی، دو اتمی، یا چند اتمی باشد، بستگی دارد.

ملاحظه می شود که نتیجه با همبازی کلاسیک انرژی بین حرکات انتقالی و دورانی مطابقت دارد، و U برای هر درجه آزادی «منجمد نشده» انتقالی و دورانی برابر با $(1/2)kT$ است. اثرهای کنش متقابل مولکولی را می توان با افزودن عامل درون کره‌شده معادله (۱۸.۲۱) به Z به طور تقریبی در نظر گرفت. نتایج با اندازه گیریهای تجربی که بعد از معادله (۱۱.۱۳) ذکر شدند مطابقت بسیار خوب دارند.

عامل ارتعاشی

وقتی که دما به قدر کافی بالا رود و kT شروع به برابری با فاصله ترازهای ارتعاشی مولکول کند، بستگی Z_{vib} به T شروع می شود و درجات آزادی ارتعاشی شروع به «باز شدن» می کنند. در مولکولهای دو اتمی، فقط یکی از این درجات آزادی که همان فاصله R بین هسته‌هاست، وجود دارد. انرژی پتانسیل نظیر آن، $W(R)$ ، دارای کمینه‌ای در R_0 یا فاصله حالت تعادل هسته‌هاست و منحنی آن تقریباً همانند شکل ۲.۲۲ است. وقتی که $R \rightarrow \infty$ ، مولکول به اتمهای جداگانه تجزیه می شود و انرژی لازم برای تجزیه مولکول از حالت تعادل برابر D یا انرژی تجزیه است.

اگر مولکول دوران داشته باشد، یک انرژی پتانسیل دینامیکی برای نیروی گریز از مرکز باید افزوده شود که متناسب با مجذور اندازه حرکت زاویه‌ای مولکول و متناسب با



شکل ۲۰۲۲ انرژی مولکول دو اتمی $W(R)$ برحسب فاصله R بین هسته‌ها.

عکس R^3 است. خوشبختانه برای اغلب مولکولهای دو اتمی این جمله که Z_{rot} و Z_{vib} را بهم پیوند می‌دهد به قدر کافی کوچک است و می‌توان در اینجا از آن صرف نظر کرد. در ارتعاشات کم دامنه حول R_0 دستگاه مانند یک نوسانگر هماهنگ با فرکانس طبیعی $\omega/2\pi$ عمل می‌کند که تابعی از جرمهای هسته‌ای و انحنای منحنی $W(R)$ در حوالی R_0 است. به این ترتیب، ترازهای انرژی پایینتر به صورت $\hbar\omega(n + 1/2)$ خواهند بود، که در آن n عدد کوانتومی ارتعاشی است.

بنا بر این در تقریبی که از پیوند بین دوران و ارتعاش صرف نظر می‌شود و ترازهای ارتعاشی مانند ترازهای نوسانگر هماهنگ تلقی می‌شوند، داریم

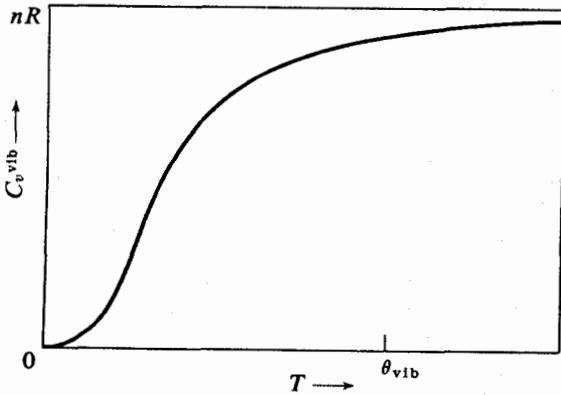
$$Z_{vib} \approx \left(e^{-\epsilon_0/kT} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/kT} \right)^N = [e^{+\epsilon_0/kT} (1 - e^{-\hbar\omega/kT})]^{-N} \quad (۶.۲۲)$$

که در آن $\epsilon_0 = W(R_0) + (1/2)\hbar\omega$ است و از معادله (۷.۲۵) در به دست آوردن مجموع استفاده شده است. سهم ارتعاش در تابع هلمهولتز و انرژی داخلی و خواص دیگر گاز عبارت است از

$$F_{vib} \approx N\epsilon_0 + NkT \ln(1 - e^{-\hbar\omega/kT})$$

$$U_{vib} \approx N\epsilon_0 + \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \rightarrow \begin{cases} N\epsilon_0 + N\hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT} & kT \ll \hbar\omega \\ N\epsilon_0 + NkT & kT \gg \hbar\omega \end{cases}$$

$$C_{vib} \approx \frac{N\hbar^2\omega^2}{kT^2} \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \rightarrow \begin{cases} N\hbar^2\omega^2/kT^2 e^{-\hbar\omega/kT} & kT \ll \hbar\omega \\ Nk & kT \gg \hbar\omega \end{cases}$$



شکل ۳۰۲۲ سهم حرکت ارتعاشی در ظرفیت گرمایی یک گاز متشکل از مولکولهای دو اتمی به صورت تابعی از دما.

که هر گاه دما به قدر کافی بالا باشد (برای T های برابر یا بزرگتر از $\theta_{\text{vib}} = \hbar\omega/k$)، باید به توابع معادلات (۵.۲۲) افزوده شوند.

چند مثال از حدودی که این جملات قابل ملاحظه می شوند ذکر می شود: θ_{vib} برای O_2 برابر با 2200 K ، برای HCl برابر با 4100 K و برای H_2 برابر با 6100 K است (شکل ۳۰۲۲). بنا بر این در پایینتر از تقریباً 1000 K ، سهم ارتعاش مولکولی در S ، U و C_v گازهای دو اتمی کم است. در بالاتر از چند هزار درجه، درجات آزادی ارتعاشی «بخشان باز می شود». اگر مولکول یک نوسانگر هماهنگ راستین بود، باید انرژی اضافی kT به ازای هر مولکول و جمله Nk به C_v افزوده شود [معادله (۲۰.۱۳)]، نوسانگر در آن حالت سه درجه آزادی و در این حالت فقط یک درجه آزادی دارد]. چون انرژی پتانسیل شکل ۲۰۲۲ کاملاً سهمی نیست، افزایش C_v کمی بیشتر از k به ازای هر مولکول است. در مورد مولکولهای چند اتمی با n هسته، تعداد $3n - 6$ درجه آزادی ارتعاشی وجود دارد که هر کدام دارای فرکانس اصلی $\omega_j/2\pi$ مخصوص به خود است. تابع پارش ارتعاشی عبارت است از

$$Z_{\text{vib}} = e^{-N\epsilon_0/kT} Z_1 Z_2 \dots Z_{3n-6}$$

که در آن داریم

$$Z_j \approx (1 - e^{-\hbar\omega_j/kT})^{-N} \quad (۸.۲۲)$$

[با معادله (۷.۲۰) مقایسه شود]. در اینجا هم، در گازهای چند اتمی، سهم حرکت ارتعاشی در پایینتر از حدود 1000 K کم است. در دماهای بالاتر، این سهم در U برابر

اغلب اتفاق می افتد که، پیش از آنکه دما به قدر کافی بالا رود و تعداد زیادی از ارتعاشها «باز شوند»، مولکولها به اتمهای تشکیل دهنده خود تجزیه می شوند.

برای اینکه Z_{ei} اثری از خود آشکار کند، دما باید هنوز هم بالاتر برود. حاصل تقسیم فاصله ترازهای الکترونی بر k معمولاً در حدود 10000 K است که در این دما اکثر گازها تجزیه و به طور جزئی یونیده می شوند. این موارد در مطالعه درون ستارگان حائز اهمیت اند، ولی برای بحث در این کتاب خیلی پیچیده اند. بعلاوه، قبل از آنکه بتوانیم خواص گرمایی الکترونها را بررسی کنیم باید دوباره به اصول اولیه برگردیم.

آنسامبل ماکر و کانتی

آنسامبل کانتی، که يك دستگاه N ذره‌ای در دمای ثابت T را نشان می‌دهد، برای دستگاه‌هایی نظیر بلور ساده و گاز کامل (یا تقریباً کامل) مدل مفیدی از آب در آمد. دستگاه‌های زیاد دیگری را نیز که پیچیده‌تر از اینها باشند می‌توان با آنسامبل کانتی نشان داد و خواص ترمودینامیکی آنها را بر حسب ساختمان اتمی آنها بیان کرد. ولی در فصل ۲۱ به يك نقص عمده برخوردیم که به سهولت عملیات و ایجاد تغییرات در بعضی موارد مهم مربوط می‌شد و ربطی به دقت آنسامبل کانتی (وقتی که به‌طور صحیح به کار برده می‌شد) نداشت.

هنگامی که N ذره تشکیل‌دهنده دستگاه مشا به یکدیگر و تمایز ناپذیر باشند، تغییر چندگانگی W_p منجر به این می‌شود که حتی اگر کنش متقابل بین ذرات هم ناچیز گرفته شود، تابع پارش صحیح به حاصلضرب N عامل مستقل از هم تجزیه نشود. در مواردی که kT در مقایسه با فاصله ترازهای کوانتومی دستگاه بزرگ باشد، دیده شد که با تقسیم بر $N!$ می‌توان اثر تمایز ناپذیری را به‌طور تقریبی در نظر گرفت. در این فصل نوع عامتری از آنسامبل بحث خواهد شد که اجازه می‌دهد تجزیه پذیری تابع پارش به عوامل محفوظ بماند و در عین حال تمایز ناپذیری دقیقاً منظور گردد، صرف نظر از اینکه مقدار T چه باشد.

قبلا دیده‌ایم که چگونه می‌توان آنسامبلی را که نماینده وضعیت ترمودینامیکی معینی باشد تعبیه کرد. آنسامبل کانتی متغیرهای T ، V ، و N را به‌عنوان متغیرهای مستقل به کار می‌برد. تابع پارش Z آن به معادلهٔ هلمهولتز، $F = -kT \ln Z$ ، منجر می‌شود که در حالت تعادل و وقتی که T ، V ، و N ثابت نگاه داشته شوند کمینه است. در معادلهٔ

(۲۴.۲۵) آنسامبل دیگری به کار بریدیم که متغیرهای مستقل آن T, \mathcal{H} ، و N بودند و تابع پارش Z_m آن با تابع گیبس مغناطیسی، $G_m = -kT \ln Z_m$ ، مربوط می‌شد که در حالت تعادل هنگامی که T, \mathcal{H} ، و N ثابت نگاه داشته می‌شدند کمینه بود.

در بررسی دستگاه‌های متشکل از ذرات تمایزناپذیر، به کار بردن N ، تعداد کل ذرات، به عنوان متغیر مستقل مزاحم است. مثلاً در معادله (۱۱.۲۱) شرط $\sum n_j = N$ محاسبه Z_{ind} را مشکل می‌سازد. لازم است که متغیر مستقل را از N به μ ، پتانسیل شیمیایی به‌زای هر ذره، تغییر دهیم و به همین ترتیب عوض $F = U - TS$ پتانسیل بزرگ

$$\Omega = T - TS - \mu N = -PV$$

از معادله (۱۵.۸) را به کار ببریم که در حالت تعادل هنگامی که T, V ، و μ ثابت نگاه داشته می‌شوند کمینه است.

آنسامبل با N متغیر

در آنسامبل جدید که آن را آنسامبل ماکروکانی خواهیم نامید، شرطی را که روی آنسامبل میکروکانی و کاننی گذاشته بودیم، که هر دستگاه در آنسامبل دقیقاً دارای N ذره باشد، برمی‌داریم. یک ابردستگاه بینهایت بزرگ و همگن که در آن T و P ثابت نگاه داشته می‌شود فرض می‌کنیم. دستگاهی که با آنسامبل جدید نمایش داده می‌شود، قسمتی از ابردستگاه است که در داخل حجم V محدود می‌شود. برای به دست آوردن یک دستگاه نمونه موجود در آنسامبل فرض می‌کنیم آن قسمت از ابردستگاه را که در لحظه مورد نظر در داخل یک حجم V است برداریم و این عمل را متوالیاً انجام دهیم تا تمام نمونه‌هایی که آنسامبل را تشکیل می‌دهند به دست آیند. نه تنها نمونه‌ها از نقطه نظر انرژی کم و بیش با هم متفاوت خواهند بود، بلکه تعداد ذرات N از یک نمونه به نمونه دیگر تغییر خواهد کرد. تنها انرژی میانگین U و میانگین تعداد ذرات \bar{N} ، که روی آنسامبل متوسط گرفته شوند، مشخص خواهد بود.

به این ترتیب معادلات و شرایط جنبی که در تعیین تابع توزیع به کار می‌روند کمتر از مورد آنسامبل کاننی محدود خواهند بود. یک میکروحالت آنسامبل ماکروکانی، با تعداد ذرات N موجود در دستگاه نمونه و بسا اعداد کوانتومی $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N$ ، که $\nu_N \equiv \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N$ ، که نمونه ممکن است داشته باشد و انرژی $E_{N\nu}$ آن را تعیین می‌کنند، مشخص خواهد شد. به این ترتیب در یک ماکروحالت تعادل، تابع توزیع $f_{N\nu}$ باید در شرایط زیر صدق کند

$$S = -k \sum_{N, \nu} f_{N\nu} \ln f_{N\nu} \quad \left. \begin{array}{l} \text{که در آن مقدار } S, \text{ با برقراری شرایط زیر، بیشینه است} \\ \sum_{N, \nu} f_{N\nu} = 1 \quad \sum_{N, \nu} E_{N\nu} f_{N\nu} = U \quad \sum_{N, \nu} N f_{N\nu} = \bar{N} \end{array} \right\} (10.23)$$

که در آن U ، \bar{N} ، و S با روابط ترمودینامیکی معمولی، مانند $U = TS + \Omega + \bar{N}\mu$ و یا هر یک از دیگر معادلات (۲۱۰۸)، به هم مربوط اند. تابع Ω بتانسیل بزرگ معادله (۱۵۰۸) است. توجه شود که به جای n ، میانگین تعداد مولهای موجود در دستگاه، در اینجا \bar{N} ، میانگین تعداد ذرات را به کار می‌بریم و بنا بر این μ بتانسیل شیمیایی (تابع گیبس) به ازای یک ذره است و نه به ازای یک مول که در نلت اول کتاب بود. از این به بعد معنای μ همین خواهد بود و بنا بر این نباید استفاده از همان علامت μ موجب ابهام شود.

تابع پارش بزرگ

مانند گذشته شرایط را با به کار بردن ضرایب لاگرانژ ساده می‌کنیم و می‌خواهیم که

$$-k \sum_{N, \nu} f_{N\nu} \ln f_{N\nu} + \alpha_1 \sum_{N, \nu} f_{N\nu} + \alpha_e \sum_{N, \nu} E_{N\nu} f_{N\nu} + \alpha_n \sum_{N, \nu} N f_{N\nu}$$

بیشینه باشد که در آن α_n ، α_e ، و α_1 طوری انتخاب می‌شوند که داریم

$$\sum_{N, \nu} f_{N\nu} = 1; \quad \sum_{N, \nu} E_{N\nu} f_{N\nu} = U; \quad \sum_{N, \nu} N f_{N\nu} = \bar{N} \quad (۲.۲۳)$$

شرط صفر بودن مشتقات جزئی نسبت به $f_{N\nu}$ ها معادلات زیر را می‌دهد

$$k \ln f_{N\nu} + k = \alpha_1 + \alpha_n N + \alpha_e E_{N\nu} \quad (۳.۲۳)$$

برای ارتباط دادن ضرایب لاگرانژ با توابع ترمودینامیکی مربوط، مانند پیش این معادله را در $f_{N\nu}$ ضرب می‌کنیم و روی ν و N جمع می‌کنیم. از ارتباط حاصل جمع به دست آمده با S ، U ، و \bar{N} ، مطابق معادلات (۱۰۱۷) و (۲.۲۳) به دست می‌آید

$$-S = (\alpha_1 - k) + \alpha_e U + \alpha_n \bar{N}$$

که با برقراری روابط زیر می‌توان آن را با $-S = (\Omega - U + \mu \bar{N})/T$ متناظر گرفت

$$\alpha_1 - k = \left(\frac{\Omega}{T}\right); \quad \alpha_e = -\left(\frac{1}{T}\right); \quad \alpha_n = \left(\frac{\mu}{T}\right)$$

همچنین شرط نرمال کردن، $\sum f_{N\nu} = 1$ ، را می‌توان با حل معادله (۳.۲۳) برای $f_{N\nu}$ به دست آورد

$$f_{N\nu} = \exp \left[\left(\frac{1}{k}\right) (\alpha_1 - k - \alpha_n N + \alpha_e E_{N\nu}) \right] = \exp \left[\frac{\Omega \times \mu N - E_{N\nu}}{kT} \right]$$

که می‌دهد

$$1 = e^{\Omega/kT} \sum_{N\nu} e^{(\mu N - E_{N\nu})/kT} \quad \text{یا} \quad e^{-\Omega/kT} = \mathcal{Z} = \sum_{N\nu} e^{(\mu N - E_{N\nu})/kT}$$

به این ترتیب جواب معادله (۱۰۲۳) چنین می شود

$$f_{N\nu} = \left(\frac{1}{\mathcal{Z}}\right) \exp\left(\frac{\mu N - E_{N\nu}}{kT}\right); \quad \mathcal{Z} = \sum_{N,\nu} \exp\left(\frac{\mu N - E_{N\nu}}{kT}\right)$$

$$\Omega = -kT \ln \mathcal{Z} = -PV; \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{TV} = -\bar{N}$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V\mu} = -S; \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T\mu} = -P \quad (۴.۲۳)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V\mu} \quad F = \Omega + \mu \bar{N} \quad U = F + ST = \Omega + ST + \mu \bar{N}$$

اینها معادلات آنسامبل ماکروکاننی اند. \mathcal{Z} تابع پارش بزرگ نامیده می شود و برابر با مجموع تابع پارشهای کاننی $Z(N)$ برای آنسامبلهای با N های مختلف و با وزنهای $e^{\mu N/kT}$ است

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} Z(N); \quad Z(N) = \sum_{\nu} e^{-E_{N\nu}/kT} \quad (۵.۲۳)$$

مانند مورد آنسامبل کاننی، همه خواص ترمودینامیکی دستگاه را می توان با مشتق گیری از Ω به دست آورد. خواهید دید که این تابع پارش دارای امکانات تجزیه پذیری بیشتری از تابع پارش کاننی است.

بار دیگر گاز کامل

فقط برای نشان دادن نحوه کار با این آنسامبل، یک بار دیگر به مطلب مائوس گاز کامل متشکل از ذره نقطه ای می پردازیم. در معادله (۱۳.۲۱) می بینیم که اگر تمایز پذیری ذرات را به طور تقریبی در نظر بگیریم، تابع پارش کاننی گاز N ذره ای عبارت است از

$$Z(N) \approx \left(\frac{1}{N!}\right) \left(\frac{V}{l_i^3}\right)^N; \quad l_i = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi M kT}}\right)$$

بنابراین تابع پارش بزرگ، مطابق معادله (۵.۲۳)، برابر می شود با

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{1}{N!}\right) \left[\left(\frac{V}{l_i^3}\right) e^{\mu/kT}\right]^N = \exp\left[\left(\frac{V}{l_i^3}\right) e^{\mu/kT}\right] \quad (۶.۲۳)$$

که در آن از سری زیر استفاده شده است

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{x^n}{n!}\right)$$

سپس از معادلات (۷.۲۳) به دست می آید

$$\Omega = -kTV \left(\frac{\gamma\pi M kT}{h^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} e^{\mu/kT} = -PV$$

$$\bar{N} = V \left(\frac{\gamma\pi M kT}{h^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} e^{\mu/kT} = - \left(\frac{\Omega}{kT} \right) = \frac{PV}{kT} \quad (7.23)$$

$$S = kV \left(\frac{\gamma\pi M kT}{h^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} e^{\mu/kT} \left(\frac{\Delta}{\gamma} - \frac{\mu}{kT} \right) = \bar{N}k \left(\frac{\Delta}{\gamma} - \frac{\mu}{kT} \right)$$

$$U = \Omega + ST + \mu\bar{N} = -\bar{N}kT + \bar{N}kT \left(\frac{\Delta}{\gamma} - \frac{\mu}{kT} \right) + \mu\bar{N} = \frac{\gamma}{\gamma} \bar{N}kT$$

$$F = \bar{N}(\mu - kT); \quad \mu = -kT \ln \left[\left(\frac{V}{\bar{N}} \right) \left(\frac{\gamma\pi M kT}{h^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} \right]$$

که البته همان معادلاتی است که از آنسامبلهای دیگر برای U و C_p و معادله حالت حاصل می شود ولی با این تفاوت که حالا \bar{N} جای N را می گیرد. به علاوه مستقیماً عبارتی برای پتانسیل شیمیایی یک ذره، μ ، در گاز کامل به دست آورده ایم.

چگالی احتمال اینکه یک حجم V از چنین گازی که در دمای T و پتانسیل شیمیایی μ در تعادل است دارای N ذره باشد و ذرات دارای اندازه حرکتهای $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ باشند و در نقاطی که بردارهای $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ مشخص می شوند قرار بگیرند. عبارت است از

$$f_N(q, p) = \left(\frac{h^{-\gamma N}}{N!} \right) \exp \left\{ \frac{1}{kT} \left[\mu N - \sum_{j=1}^N \left(\frac{p_j^\gamma}{\gamma M} \right) \right] - V \left(\frac{\gamma\pi M kT}{h^\gamma} \right)^{\gamma/\gamma} e^{\mu/kT} \right\} \quad (8.23)$$

این تابع تعمیمی از توزیع ماکسول است. این عبارت نه تنها توزیع اندازه حرکت N ذره را که در آن لحظه در حجم V قرار می گیرند به دست می دهد (که البته مستقل از مکان آنها در V است)، بلکه احتمالی را که در آن زمان N مولکول در حجم V باشند پیش بینی می کند. اگر بخواهیم عوض μ و T ، P و T را برای مشخص کردن حالت تعادل به کار بریم، چگالی احتمال عبارت خواهد بود از

$$f_N(q, p) = \frac{1}{N!} \frac{(P/kT)^N}{(\gamma\pi M kT)^{(\gamma/\gamma)N}} \exp \left\{ - \left(\sum_{j=1}^N \frac{p_j^\gamma}{\gamma M kT} - \frac{PV}{kT} \right) \right\} \quad (9.23)$$

افت و خیز چگالی در يك گاز

با جمع f_{Np} روی v برای يك N داده شده (یا با انتگرال گیری $f_N(q, p)$ روی q ها و p ها برای يك N داده شده) احتمالی را که حجم V گاز در تعادل در فشار p و دمای T دارای N مولکول باشد به دست می آوریم. از معادلات (۴.۲۳) و (۵.۲۳) این احتمال عبارت است از

$$f_N = \sum_v f_{Nv} = \left(\frac{1}{Z}\right) e^{\mu N/kT} Z(N) = e^{(\Omega + \mu N)/kT} Z(N)$$

با استفاده از عبارات مربوط به $Z(N)$ ، (Ω/kT) ، و (μ/kT) به دست می آید

$$\begin{aligned} f_N &= e^{-\bar{N}} \left[\left(\frac{\bar{N}}{V}\right) \left(\frac{h^3}{2\pi M kT}\right)^{3/2} \right]^N \left(\frac{1}{N!}\right) \left[V \left(\frac{2\pi M kT}{h^3}\right)^{3/2} \right]^N \\ &= \left(\frac{\bar{N}^N}{N!}\right) e^{-\bar{N}} = \left(\frac{1}{N!}\right) \left(\frac{PV}{kT}\right)^N e^{-PV/kT} \end{aligned} \quad (10.23)$$

ممکن بود این نتیجه را مستقیماً از انتگرال گیری $f_N(q, p)$ معادله (۹.۲۳) روی فضای فاز به دست آوریم

$$\begin{aligned} f_N &= \int \dots \int f_N(q, p) dV_q dV_p \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{PV}{kT}\right)^N \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right) \int \dots \int \exp\left(-\sum \frac{p_i^2}{2MkT}\right) \\ &\quad \times \frac{dV_p}{(2\pi M kT)^{(3/2)N}} = \frac{(\bar{N})^N}{N!} e^{-\bar{N}} \end{aligned}$$

که در آن $\bar{N} = (PV/kT)$ مقدار انتظاری N است.

این معادله، یک توزیع پواسون [معادله (۵.۱۱)] برای تعداد ذرات موجود در حجم V گاز است. میانگین تعداد ذرات برابر است با $\bar{N} = PV/kT$ و احتمال f_N برای N های نزدیک به \bar{N} بزرگترین مقدار را دارد. ولی برای N متفاوت با \bar{N} مقدار f_N صفر نیست. کاملاً ممکن است که حجم V ای از گاز وجود داشته باشد که تعداد مولکولهای آن کمتر یا بیشتر از PV/kT باشد. واریانس تعداد ذرات برابر است با

$$\begin{aligned} (\Delta N)^2 &= \sum_{N=0}^{\infty} (N - \bar{N})^2 f_N = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 f_N - (\bar{N})^2 \\ &= \bar{N} = \frac{PV}{kT} \end{aligned} \quad (11.23)$$

و انحراف نسبی از میانگین عبارت است از

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} = \frac{1}{\sqrt{kT/PV}} \quad (۱۲.۲۳)$$

(باید به خاطر داشت که دستگاهی که با آنسامبل ماکروکاننی توصیف می شود يك گاز N مولکولی در حجم V نیست، بلکه آن قسمت از ابردستگاه است که در حجم V قرار می گیرد، و در آن V خیلی کوچکتر از حجم اشغال شده توسط ابردستگاه است. به این ترتیب تعداد ذرات N ای که حضور دارند ممکن است از صفر تا بینهایت عملی تغییر کنند).

هر اندازه حجم گاز مورد بررسی کوچکتر باشد (یعنی مقدار \bar{N} کوچکتر باشد)، این افت و خیز نسبی تعداد ذرات موجود افت و خیز چگالی (زیرا $\Delta N/\bar{N} = \Delta \rho/\rho$ است) بزرگتر خواهد بود. به این ترتیب از يك راه دیگر، برای افت و خیزهای چگالی در قسمتهای مختلف گاز به معادله (۶.۱۵) رسیده ایم.

آمار کوانتومی

هنوز کارایی کامل آنسامبل ماکروکاننی را در جمع وجود کردن محاسبات مربوط به ذرات تمایز ناپذیر نشان نداده ایم. مثال فصل پیش، ضریب تصحیح تقریبی $(1/N!)$ را به کار می برد که بنا بر آنچه در فصل ۲۱ دیدیم در دماهای پایین یا چگالیهای بالا معتبر نیست. حال باید بحث شمارش حالتها را که در آنجا آغاز کردیم به پایان بریم.

عددهای اشغال

در مقایسه تا بهای تفکیک برای ذرات تمایز پذیر و تمایز ناپذیر، که برای آنسامبل کاننی در معادلات (۱۰۰.۲۱) و (۱۱۰.۲۱) داده شده اند، دیدیم که سخن گفتن از تعداد ذراتی که حالت ذره ای معینی را اشغال می کنند آسانتر است تا اینکه بپرسیم کدام ذره کدام حالت را اشغال می کند. در واقع اگر ذرات تمایز ناپذیر باشند، سخن از اینکه کدام ذره کدام حالت را اشغال می کند معنا ندارد. در آنجا نیز ناگزیر شدیم که حالت دستگاهی ν را با مشخص کردن تعداد n_ν ذراتی که حالت ذره ای ν را با انرژی ϵ_ν اشغال می کنند توصیف کنیم. اعداد n_ν را عددهای اشغال می نامند.

البته اگر کنش متقابل بین ذرات قوی باشد (که در مورد بلورها چنین است) نمی توان از حالت های ذره ای جداگانه سخن گفت. در این مورد، عددهای اشغال مفهوم خود را از دست می دهند و عوض ذرات باید از وجوه طبیعی گفتگو کرد. ولی فعلا از کنشهای ذره ای به قدر

کافی کوچک شروع می‌کنیم به طوری که بتوانیم از حالت‌های ذره‌ای و عددهای اشغال صحبت کنیم. به طوری که در فصل ۲۷ نشان خواهیم داد، نتایج حاصل قابل تعمیم به مورد کنشهای قوی است.

به این ترتیب فرض می‌کنیم، در یک دستگاه N ذره‌ای سخن از حالت‌های کوانتومی مختلف تک‌ذره‌ها به‌مورد است و این حالتها را حالت‌های ذره‌ای خواهیم نامید. این حالتها به ترتیب صعودی انرژی مرتب می‌شوند به طوری که اگر ϵ_j انرژی ذره در حالت j ام باشد، داریم $\epsilon_{j+1} > \epsilon_j$. حالت دستگاهی ν را به‌جای اینکه با فهرست کردن حالتی که ذره ۱ در آن است (و همچنین حالت‌های ذرات دیگر) توصیف کنیم، با مشخص کردن تعداد ذرات در حالت j (یعنی بسا مشخص کردن n_j) توصیف می‌کنیم. وقتی که دستگاه در حالت $\nu \equiv (n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)$ باشد، تعداد کل ذرات و انرژی کل عبارت‌اند از

$$N = \sum_j n_j; \quad E_N = \sum_j n_j \epsilon_j \quad (10.24)$$

به این ترتیب در دستگاهی که بین ذرات کنش متقابل نباشد، عددهای اشغال می‌توانند عددهای کوانتومی توصیف‌کننده حالت دستگاه باشند.

در آنسامبل کوانتی تابع پارش Z باید برای دستگاهی که دقیقاً N ذره دارد ترتیب داده شود. جمع روی ν فقط آن مقادیر از n_j ها را شامل می‌شود که مجموع آنها برابر با N باشد. این محدودیت، محاسبه تابع پارش نوع معادله (۱۰.۲۱) را بیش از آنچه ضروری است مشکل می‌سازد. در آنسامبل ما کروکوانتی محدودیت به‌مقدار معینی از N برداشته می‌شود و جمع روی همه عددهای اشغال و بدون هیچگونه قیدی در مجموع آنها انجام می‌گیرد.

به این ترتیب، با در نظر گرفتن معادلات (۱۰.۲۴)، تابع پارش بزرگ را می‌توان، مانند Z معادلات (۷.۱۹) و (۱۰.۲۱)، به صورت زیر نوشت

$$\mathcal{Z} = \sum_{\nu} W_{\nu} \exp \left[\left(\frac{1}{kT} \right) \sum_j n_j (\mu - \epsilon_j) \right] \quad (20.24)$$

چندگانگیهای W_{ν} برای هر حالت دستگاه ν (یعنی برای هر مجموعه عددهای اشغال n_j) با در نظر گرفتن درجه تمایز ناپذیری ذرات مورد بررسی انتخاب می‌شوند.

در واقع این نحوه نوشتن \mathcal{Z} برای مواردی که «ذرات» خود زیر دستگاههای مشابه یکدیگر باشند، مانند مولکولهای یک گاز، نیز متناسب است. در این موارد «حالت‌های ذره» j حالت‌های کوانتومی مولکولی هستند که با عددهای کوانتومی انتقالی و دورانی و ارتعاشی و الکترونی آنها بیان می‌شوند. انرژیهای مجاز عبارت‌اند از مجموع

$$\epsilon_{k m n}^{\text{tr}} + \epsilon_{\lambda}^{\text{rot}} + \epsilon_n^{\text{vib}} + \epsilon^{\text{el}}$$

فصل ۲۱ و n_j ها عبارت‌اند از تعداد مولکولهایی که دارای مجموعه اعداد کوانتومی یکسان

و $j \equiv k, m, n, \lambda, \nu, n$ هستند. مع‌ه‌ذا بررسی این تعمیم را تا فصل ۲۷ به تعویق می‌اندازیم.

ذرات ماکسول-بولتزمن

اکنون می‌خواهیم ماکروآنسامبل کانتی را به‌کار ببریم و دستگاه‌های ذرات «بنیادی» مانند الکترونها، پروتونها، فوتونها، و یا نظیر آنها را که به‌قدر کافی از هم فاصله دارند تا کنش متقابل بین آنها قابل چشم‌پوشی باشد بررسی کنیم. ذرات در چنین دستگاهی دارای جرم یکسان m هستند و تحت تأثیر نیروهای پایستار یکسان قرار دارند، بنا بر این معادله شرودینگر برای همه آنها یکی است. بنا بر این مجموعه اعداد کوانتومی مجاز، که آن را با زیرنگاشت Z نمایش خواهیم داد، برای همه ذرات یکسان خواهد بود. انرژی مجاز نظیر این مجموعه اعداد کوانتومی با ϵ_j و تعداد ذرات در این حالت با n_j نموده خواهد شد. تابع پارش بزرگ را بنا بر این می‌توان به‌صورت معادله (۲.۲۴) نوشت.

اگر ذرات بنیادی تمایز پذیر باشند، بحثی که به معادله (۹.۲۱) منجر شد نشان می‌دهد که W_p ، تعداد راه‌های مختلفی که می‌توان N ذره را در حالت‌های مختلف ذره‌ای قرار داد به‌طوری که تعداد آنها در حالت j برابر n_j باشد، برابر است با $[N! / n_1! n_2! \dots]$. چون $1 = 0!$ است، همه n ها می‌توانند در مخرج حضور داشته باشند، حتی n های مربوط به حالت‌های اشغال نشده. حاصلضرب تعداد بینهایت ۱ مساوی ۱ است. به این ترتیب، تابع پارش بزرگ دارای جملاتی شبیه معادله (۱۰.۲۱) خواهد بود و لسی محدودیت روی جمع در آن برداشته شده است و همه مقادیر n_j مجازند. بنا بر این برای ذرات تمایز پذیر داریم

$$\mathcal{Z}^{\text{dist}} = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{(n_1 + n_2 + \dots)!}{n_1! n_2! \dots} \exp \left[\frac{1}{kT} \sum_j n_j (\mu - \epsilon_j) \right] \quad (3.24)$$

برخلاف معادله (۱۰.۲۱)، این مجموع قابل تجزیه به حاصلضرب ساده عامل‌های تک‌ذره‌ای نیست و نظر به عدم محدودیت روی N به مجموع $\sum_N [\sum_j e^{(\mu - \epsilon_j)/kT}]^N$ تبدیل می‌شود که هر جمله آن حاصلضربی از توابع پارش تک‌ذره‌ای است.

برای ذرات تمایز ناپذیر چندگانگی برابر $W_p = 1$ است و به‌طوری که خواهیم دید، این امر امکان می‌دهد که \mathcal{Z}^{ind} به حاصلضرب عواملی تجزیه شود. که این عاملها، برخلاف مورد معادله (۱۰.۲۱)، متناظر با حالت‌های کوانتومی مختلف هستند نه متناظر با ذرات مختلف. ولی پیش از گام گذاشتن در این مسیر یک بار دیگر حالت حدی را، که در آن kT در مقایسه با فاصله انرژی بین حالتها بزرگ است، بررسی می‌کنیم.

در حد کلاسیک که در آن در گستره انرژی برابر با kT تعداد زیادی حالت‌های ذره‌ای وجود دارند، احتمال بودن دو ذره در یک حالت بسیار ناچیز است. جمله‌های غالب در سری (۳.۲۴) آنهایی اند که برای آنها n_j بزرگتر از یک نیست. در این مورد می‌توان تصحیح

مربوط به تمایز ناپذیری ذرات را با روش «ضربتی» فصل ۲۱، یعنی با تقسیم هر جمله معادله (۳.۲۴) بر $N!$ ، تعداد کل راههایی که N ذره را می‌توان در N حالت مختلف قرار داد (یا به عبارت معادل می‌توانیم قرار دهیم $W_p = 1$ و بگوئیم در حد کلاسیک که در آن فقط حالت‌های تنگ حائز اهمیت‌اند داریم $1 \simeq 1/n!n_p! \dots$) انجام داد. تابع پارش حاصل

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{MB} &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{1}{n_1! n_2! \dots} \exp \left[\left(\frac{1}{kT} \right) \sum_j n_j (\mu - \varepsilon_j) \right] \\ &= \sum_{n_1} \frac{1}{n_1!} e^{n_1 (\mu - \varepsilon_1) / kT} \sum_{n_2} \frac{1}{n_2!} e^{n_2 (\mu - \varepsilon_2) / kT} \dots \\ &= \exp \left[\sum_j e^{(\mu - \varepsilon_j) / kT} \right] = z_1 z_2 \dots \quad (۲.۲۲) \\ z_j &= \exp [e^{(\mu - \varepsilon_j) / kT}] \end{aligned}$$

تجزیه پذیر است و به حاصلضرب عملهای z_j برای هر يك از حالت‌های ذره‌ای، و نه برای هر يك از ذرات، تجزیه می‌شود. این همان تابع پارشی است که برای به دست آوردن معادلات (۶.۲۳) و (۷.۲۳) به کار بردیم و نشان دادیم که این طرز شمارش حالت‌ها به ترمودینامیک گاز کامل منجر می‌شود. همچنین توزیع ماکسول-بولتزمن، برای تعداد میانگین ذراتی که يك حالت ذره‌ای معین را اشغال می‌کنند، نیز از آن به دست می‌آید. گفته اخیر را به سهولت می‌توان با به دست آوردن پتانسیل بزرگ Ω از \mathcal{Z} و سپس با مشتق گیری از آن نسبت به μ و به دست آوردن تعداد میانگین ذرات موجود در دستگاه نشان داد

$$\begin{aligned} \Omega_{MB} &= -kT \ln (\mathcal{Z}_{MB}) = -kT \sum_j e^{(\mu - \varepsilon_j) / kT} = -PV \\ \bar{N} &= e^{\mu / kT} \sum_j e^{-\varepsilon_j / kT} = \sum_j \bar{n}_j; \quad \bar{n}_j = e^{(\mu - \varepsilon_j) / kT} \quad (۵.۲۲) \end{aligned}$$

که در آن \bar{N} برابر است با PV/kT ، و به این ترتیب خواهیم داشت

$$\mu = -kT \ln \left[\left(\frac{kT}{PV} \right) \sum_j e^{-\varepsilon_j / kT} \right]$$

در واقع، در آنسامبل ماکروکاننی، μ نقش يك پارامتر اندازه را دارد. مقدار آن طوری تنظیم می‌شود که $(\partial \Omega / \partial \mu)_{TV} = -$ با مقدار داده شده \bar{N} برابر شود. در این آنسامبل کمیت \bar{n}_j ، مقدار میانگین عدد اشغال برای حالت ذره‌ای j ام، جای احتمالی ذرات را می‌گیرد (زیرا دیگر نمی‌توان پرسید که يك ذره معین در کدام حالت است). ملاحظه می‌شود که تعداد میانگین ذرات در حالت j یا انرژی ε_j برابر است با

$$\bar{n}_j = \left(\frac{PV}{kT}\right) \left[\sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \right]^{-1} e^{-\epsilon_j/kT} \quad (6.24)$$

که با عامل $e^{-\epsilon_j/kT}$ ماکسول-بولتزمن متناسب است. بنا بر این ذراتی را که متناظر با این تابع پارش اند می توان ذرات ماکسول-بولتزمن نامید. هیچ دستگاه ذرات حقیقی دقیقاً متناظر با این توزیع در تمام دماها و چگالیها نیست. ولی رفتار تمام دستگاههای ذرات در حدود دماهای زیاد، و وقتی که تقریب فضای فاز کلاسیک معتبر باشد، به چنین رفتاری نزدیک می شود.

پیش از پیدایش نظریه کوانتومی، حجم فضای فازی را که یک میکرو حالت اشغال می کند نمی دانستند. در واقع معقول به نظر می آمد که فرض شود هر جزء فضای فاز هر اندازه هم کوچک باشد معرف یک میکرو حالت جدا گانه است. اگر چنین بود، احتمال اینکه دو ذره یک حالت را اشغال کنند از مرتبه دوم جزء حجم می شد که قابل چشم پوشی بود. به این ترتیب در مکانیک آماری کلاسیک روش تقسیم بر $N!$ معتبر بود. امروزه می دانیم که اندازه حجم فضای اشغال شده توسط یک میکرو حالت محدود است و بینهایت کوچک نیست. بنا بر این آشکار است که مواردی می تواند وجود داشته باشد که در آن نقاط دستگاهی در فضای فاز به قدر کافی نزدیک به هم باشند که دو ذره یا بیشتر در داخل حجمی که یک میکرو حالت را نشان می دهد قرار گیرند. در این موارد آمار ماکسول-بولتزمن نمایش دقیقی نخواهد بود.

بوزونها و فرمیونها

ذرات حقیقی بر دو گونه اند. هر دو گونه تمایز ناپذیرند و بنا بر این ضریب چندگانگی آنها، عوض اینکه $(N!/n_1!n_2!\dots)$ باشد، مطابق صفحه ۳۲۳، برابر $W_p = 1$ است. هر حالتی از دستگاه را با مشخص کردن مقادیر اعداد اشغال مشخص می کنیم. هر کدام این حالتها یک تک حالت است. کوشش در اینکه کدام ذره در کدام حالت است معنا ندارد. تنها می توان عددهای n_j را برای هر حالت معین کرد.

علاوه بر تمایز ناپذیری، ذرات مختلف از نقطه نظر مقدار بیشینه n_j از قانونهای متفاوتی تبعیت می کنند. در یک مجموعه از ذرات هر چند ذره که توزیع اجازه دهد می توانند در یک حالت ذره ای معین قرار گیرند، n_j می تواند مقادیر از ۰ تا ∞ داشته باشد. این ذرات را بوزون می نامند و می گویند که از آماد بوز-اینشتین پیروی می کنند. فوتونها و اتمهای هلیوم He^4 نمونه هایی از بوزونها هستند. برای این ذرات W_p های معادله (۲.۲۴) همه برابر واحدند و تابع پارش بزرگ عبارت است از

$$\begin{aligned} Z_{BE} &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \left[\exp\left(\frac{1}{kT}\right) \sum_j n_j (\mu - \epsilon_j) \right] \\ &= \sum_{n_1} e^{n_1(\mu - \epsilon_1)/kT} \sum_{n_2} e^{n_2(\mu - \epsilon_2)/kT} \dots = z_1 z_2 \dots \\ z_j &= [1 - e^{-(\mu - \epsilon_j)/kT}]^{-1} \end{aligned} \quad (7.24)$$

که در آن برای محاسبهٔ عامل مجموع z_j از معادلهٔ (۷.۲۵) استفاده شده است. در اینجا نیز تابع پارش بزرگ به عاملها تجزیه می‌شود، يك عامل برای هر حالت ذره به جای يك عامل برای هر ذره دیده می‌شود که سری متناظر با عامل z_j متقارب نیست، مگر اینکه μ کوچکتر از انرژی نظیر ϵ_j باشد. در اینجا نیز می‌توان پتانسیل بزرگ و تعداد میانگین ذرات در دستگاه بوزونی را محاسبه کرد

$$\Omega_{BE} = -kT \ln \mathcal{Z}_{BE} = kT \sum_j \ln [1 - e^{(\mu - \epsilon_j)/kT}] = -PV$$

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega_{BE}}{\partial \mu} = \sum_j \bar{n}_j \quad (۸.۲۴)$$

که در آن $\bar{n}_j = [e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} - 1]^{-1}$ باید تعداد میانگین ذرات در حالت ذره‌ای z_j باشد. در این مورد معادلهٔ ساده‌ای که مقدار μ را بر حسب \bar{N} (یا بر حسب PV) بدهد وجود ندارد، و رابطهٔ بین \bar{N} و $PV = -\Omega$ نیز به سادگی مورد معادلهٔ (۵.۲۴) نیست. مع‌هذا، با دانستن مقادیر مجاز انرژی ϵ_j و دمای T ، می‌توان μ را طوری انتخاب کرد که مجموع $[1 - e^{(\epsilon_j - \mu)/kT}]^{-1}$ روی تمام مقادیر z_j برابر با \bar{N} باشد. این مقدار μ را سپس می‌توان برای محاسبهٔ مقادیر ترمودینامیکی دیگر به‌کار برد.

به تفاوت بین عدد اشغال n_j بوزونها و عدد اشغال معادلهٔ (۵.۲۴) برای ذرات ماکسول-بولتزمن توجه شود. برای حالت‌های بالاتر که $kT \gg \epsilon_j - \mu$ است، دومقدار تفاوت زیادی با هم ندارند. ولی برای حالت‌های پایینتر در دماهای پایینتر که $\epsilon_j - \mu$ برابر با kT یا کوچکتر از آن می‌شود، n_j برای بوزون به‌طور قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از مقدار نظیر برای ذرهٔ ماکسول-بولتزمن (ماکسولون؟) می‌شود. در دماهای پایین، بوزونها خیلی بیشتر از ماکسولونها تمایل دارند که در پایینترین حالت خود «چگالش» پیدا کنند. گونهٔ دوم ذراتی که در طبیعت یافت می‌شوند دارای این ویژگی‌اند که از اشغال حالتی که قبلاً توسط ذرهٔ دیگری اشغال شده است امتناع می‌ورزند. به عبارت دیگر عدد اشغال n_j برای این ذرات صفر یا يك است ولی بزرگتر از يك نیست. ذراتی را که چنین رفتار غیراجتماعی از خود نشان می‌دهند در اصطلاح پیرو اصل طرد پاولی می‌گویند. این ذرات فرمیون نامیده می‌شوند و از آماد فرمی-دیراک پیروی می‌کنند. الکترونها و پروتونها و ذرات بنیادی دیگر با اسپین $1/2$ فرمیون هستند. برای این ذرات $W_j = 1$ است، ولی در جمع روی n_j تمام جملاتی که برای آنها $n_j > 1$ است حذف می‌شوند. بنابراین

$$\mathcal{Z}_{FD} = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp \left[\left(\frac{1}{kT} \right) \sum_j n_j (\mu - \epsilon_j) \right] = z_1 z_2 \dots$$

$$z_j = [1 + e^{(\mu - \epsilon_j)/kT}] \quad (۹.۲۴)$$

در اینجا نیز هر يك از عاملهای z_j برای یکی از حالت‌های کوانتومی است، نه برای

یکی از ذرات. مقدار میانگین عددهای اشغال را می توان مانند پیش از \mathcal{L} به دست آورد.

$$\Omega_{FD} = -kT \sum_j \ln [1 + e^{(\mu - \epsilon_j)/kT}] = -PV$$

$$\bar{N} = \sum_{j=1}^{\infty} \bar{n}_j; \quad \bar{n}_j = [e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} + 1]^{-1} \quad (10.24)$$

در اینجا نیز رابطه بین \bar{N} و PV (یعنی معادله حالت) به سادگی رابطه نظیر برای ماکسولونها نیست و رابطه ساده ای که μ را بر حسب \bar{N} بدهد وجود ندارد. باید معادله \bar{N} را وارونه کرد تا μ به صورت تابعی از \bar{N} به دست آید.

مقایسه عدد میانگین \bar{n}_j فرمیونها در حالت j ام با \bar{n}_j ذرات ماکسول-بولتزمن [معادله (۵.۲۴)] نشان می دهد که برای حالت های بالاتر، که در آنها $kT \gg \mu - \epsilon_j$ است، دو مقدار تقریباً با هم برابرند و لسی برای حالت های پایتتر، \bar{n}_j فرمیونها (به ازای مقدار معینی از μ) به طور قابل ملاحظه ای کوچکتر از \bar{n}_j ماکسولونهاست. فرمیونها بیشتر از ماکسولونها، و بنا بر این خیلی بیشتر از بوزونها، می کوشند که از حالت های پایین پرهیز کنند. در واقع فرمیونها نمی توانند به حالتی که قبلاً توسط فرمیون دیگری اشغال شده است وارد شوند. مطابق اصل پساولی \bar{n}_j نمی تواند بزرگتر از ۱ باشد، در صورتی که \bar{n}_j بوزونها در دماهای پایین می تواند خیلی بزرگتر از این مقدار باشد.

مقایسه بین سه آمار

تفاوت های بین سه آمار بوز-اینشتین و ماکسول-بولتزمن و فرمی-دیراک را می توان با مقایسه عاملهایی که در توابع نمایی حاصل جمعها روی n_j در معادلات (۴.۲۴)، (۷.۲۴)، و (۹.۲۴) ضرب می شوند به بهترین وجه نشان داد. این عامل (که با b_j نمایش داده خواهد شد) در آمار ماکسول-بولتزمن برابر با $(1/n_j!)$ ، در آمار بوز-اینشتین برای تمام n_j ها برابر با ۱، و در آمار فرمی-دیراک برای ۱ یا ۰ $n_j = 0$ برابر با ۱ و در غیر این صورت برابر صفر است. این سه مجموعه مقادیر عبارت اند از

$$b_j(n_j) = \begin{cases} 1 & (n_j > 1) & \text{آمار بوز-اینشتین} \\ 1/n_j! & (n_j > 1) & \text{آمار ماکسول-بولتزمن} \\ 1 & (n_j = 0 \text{ یا } 1) & \text{آمار فرمی-دیراک} \end{cases} \quad (11.24)$$

برای ۱، $n_j = 0$ مقادیر b_j یکسان اند. برای مقادیر بزرگتر، عددهای اشغال با هم فرق می کنند. به ازای تمام مقادیر n_j برای بوزونها $b_j = 1$ است، برایشان فرق نمی کند که چندتای دیگر در همان حالت قرار دارند. به ازای $n_j > 1$ برای فرمیونها $b_j = 0$ است،

فرمیونها کاملاً غیر اجتماعی هستند. آمار تقریبی که به نام ماکسول-بولتزمن نامیده شده است دارای مقادیر حد وسطی بین صفر و ۱ به ازای $n_j > 1$ است. این ذرات به نحو معتدلی غیر اجتماعی هستند، با افزایش n_j مقدار b_j به صفر میل می کند. بر حسب انرژی ϵ_j حالت زام و مقدار پارامتر بهنجارش μ ، تعداد میانگین ذرات در حالت j عبارت است از

$$\bar{n}_j = \begin{cases} 1/[e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} - 1] & \text{آمار بوز-اینشتین} \\ 1/e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} & \text{آمار ماکسول-بولتزمن} \\ 1/[e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} + 1] & \text{آمار فرمی-دیراک} \end{cases} \quad (۱۲.۲۴)$$

در آمار فرمی-دیراک \bar{n}_j هرگز نمی تواند بزرگتر از ۱ باشد. در آمار ماکسول-بولتزمن \bar{n}_j برای حالتی که μ بزرگتر از ϵ_j است می تواند بزرگتر از ۱ باشد. در آمار بوز-اینشتین μ نمی تواند بزرگتر از ϵ_j باشد [بحث معادله (۷.۲۴)] ولی، اگر $(\epsilon_j - \mu/kT)$ کوچک باشد، \bar{n}_j می تواند خیلی بزرگتر از ۱ شود.

در هر مورد، مقدار μ از شرط اینکه مجموع \bar{n}_j ها روی تمام مقادیر j باید برابر با تعداد میانگین N ذرات در دستگاه باشد به دست می آید. اگر kT در مقایسه با اختلاف انرژی $\epsilon_{j+1} - \epsilon_j$ بزرگ باشد، \bar{n}_j و \bar{n}_{j+1} تفاوت چندانی با هم نخواهند داشت و حاصلجمع مربوط به N از تعداد زیادی n_j که مقدارشان به کندی کم می شود تشکیل خواهد شد. بنابراین قسمت اعظم حاصلجمع N از \bar{n}_j های متعلق به حالتی بالاتر ($j > 1$) «تشکیل» خواهد شد. اگر خود N نیز کوچک باشد در آن صورت تمام n_j ها باید کوچک باشند، حتی \bar{n}_1 باید کوچکتر از ۱ باشد. برای حصول این منظور، $(\epsilon_1 - \mu)$ باید بزرگتر از kT باشد تا جمله های $\exp[(\epsilon_j - \mu)/kT]$ همه به طور قابل ملاحظه بزرگتر از ۱ شوند. در این مورد، مقادیر \bar{n}_j ها برای هر سه آمار تقریباً با هم برابرند و چه بهتر که آمار حد وسط ماکسول-بولتزمن را به کار ببریم که معادلات ساده تری برای μ ، S ، P ، C_p ، و غیره [معادلات (۵.۲۴)] به دست می دهد.

به عبارت دیگر در حد دماهای بالا و چگالیهای پایین بوزونها و فرمیونها هر دو مانند ذرات کلاسیک ماکسول-بولتزمن رفتار می کنند. به همین دلیل، این واقعیت که مکانیک آماری کلاسیک فقط یک تقریب است، به نحو بارزی آشکار نشد تا اینکه دستگاها با چگالی نسبتاً زیاد در دماهای پایین بررسی شدند (به جز در مورد فوتونها که مورد خاصی است و برای آنها $\mu = 0$ است).

وقتی که kT در حدود $\epsilon_1 - \epsilon_2$ و یا کوچکتر باشد، این سه آمار آشکاراً خصوصیات متفاوتی از خود نشان می دهند. در بوزونها μ تقریباً برابر با ϵ_1 می شود ($\mu = \epsilon_1 - \delta$) که در آن $\delta \ll kT$ است) به طوری که

$$\bar{n}_1 = \frac{[e^{(\epsilon_1 - \mu)/kT} - 1]^{-1} \simeq kT}{\delta}$$

$$\bar{n}_j \simeq [e^{(\varepsilon_j - \varepsilon_1)/kT} - 1]^{-1} \quad j > 1 \text{ برای}$$

عدد اخیر، اگر $kT > \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ باشد، به طور قابل ملاحظه کوچکتر از \bar{n}_1 است. بنابراین در دماهای پایین و چگالیهای بسا بالا اکثر بوزونها در پایینترین حالت ($j = 1$) هستند و

$$\bar{n}_1 \simeq \bar{N} - \sum_{j=2}^{\infty} [e^{(\varepsilon_j - \varepsilon_1)/kT} - 1]^{-1} \rightarrow \bar{N} \quad kT \rightarrow 0 \quad (13.24)$$

از این رابطه δ و بنا بر این $\mu = \varepsilon_1 - \delta$ را می توان به دست آورد. در دماهای خیلی پایین بوزونها در پایینترین حالت «چگالش» می یابند. این «چگالش» الزاماً چگالش در فضا مانند میعان بخار و تبدیل آن به مایع، نیست. پایینترین حالت ممکن است در همه جای فضای مکان پخش شده باشد ولی در فضای اندازه حرکت «چگالیده» شده باشد. این امر بعداً نشان داده خواهد شد.

برای فرمیونها چنین چگالشی غیر ممکن است. بیش از يك فرمیون نمی تواند يك حالت معین را اشغال کند. وقتی که $T \rightarrow 0$ میل می کند، μ باید به ε_N میل کند تا $\bar{n}_j = \{\exp[(\varepsilon_j - \mu)/kT] + 1\}^{-1}$ به ازای $j < N$ عملاً مساوی ۱ شود (چون در این صورت $\exp[(\varepsilon_j - \mu)/kT] \simeq \exp[(\varepsilon_j - \varepsilon_N)/kT]$ خیلی کوچکتر از ۱ خواهد شد) و به ازای $j > N$ خیلی کوچکتر از ۱ باشد (چون در این صورت

$$\exp\left[\frac{(\varepsilon_j - \mu)}{kT}\right]$$

برای $\varepsilon_j > \varepsilon_N$ در مقایسه با ۱ خیلی بزرگ است). به این ترتیب در دماهای پایین، N تا از پایینترین حالتها ذره ای کاملاً با فرمیونها پر شده اند (یکی برای هر حالت) و حالتها بالاتر از این «تراز فرمی» ε_N خالی از ذرات هستند.

رفتار ذرات ماکسول - بولتزمن در دماهای پایین و چگالیهای بالا با رفتار بوزونها و فرمیونها هر دو فرق می کند. در مقایسه با بوزونها، حالتها پایینتر بسا بیش از يك ذره اشغال شده اند. ولی مانند بوزونها، ذرات به طور ناگهانی و انحصاری در پایینترین حالت چگالش نمی یابند.

این تفاوتها را می توان با تغییر جمع روی حالتها کوانتومی مختلف j به انتگرال روی مقادیر مجاز انرژی ε ، به کمک منحنی نشان داد. رابطه بین انرژی ε حالت ذره ای و عدد (یا عددهای) کوانتومی j حالت ذره ای بستگی به نیروهای وارد بر ذرات در دستگاه مورد بررسی دارد. تقارن دستگاه، چندگانگی $g(\varepsilon_j)$ [معادله (۹.۱۹)]، تعداد حالتها ذره ای مختلفی که دارای انرژی مجاز ε برابر هستند، را تعیین می کند. در حاصل جمع $\bar{N} = \sum \bar{n}_j$ ، اگر \bar{N} به قدری بزرگ باشد که تعداد زیادی حالت اشغال شده باشند، حاصل جمع را می توان با تقریب برابر با انتگرال زیر گرفت

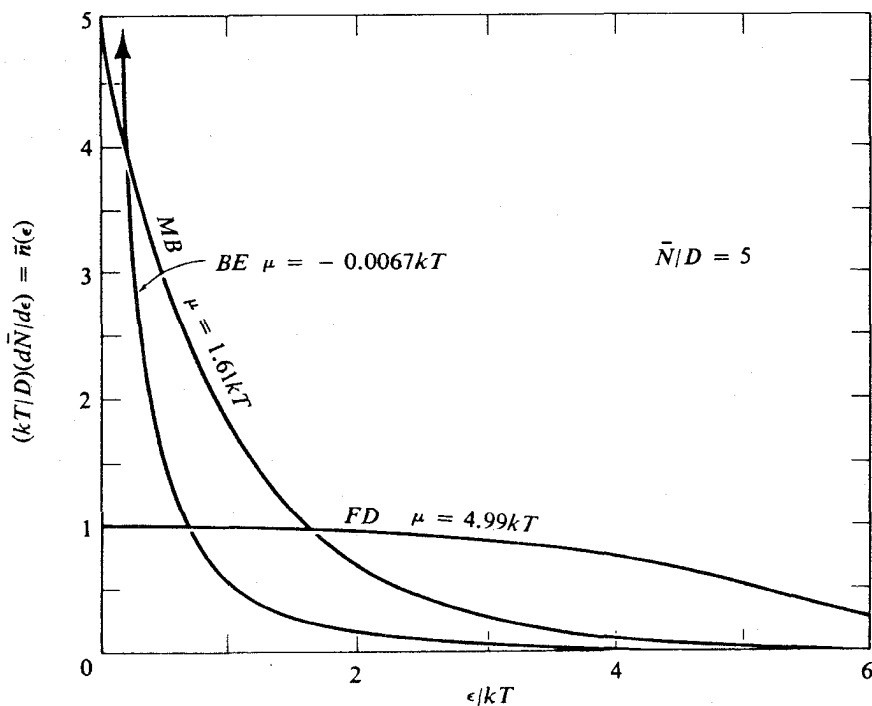
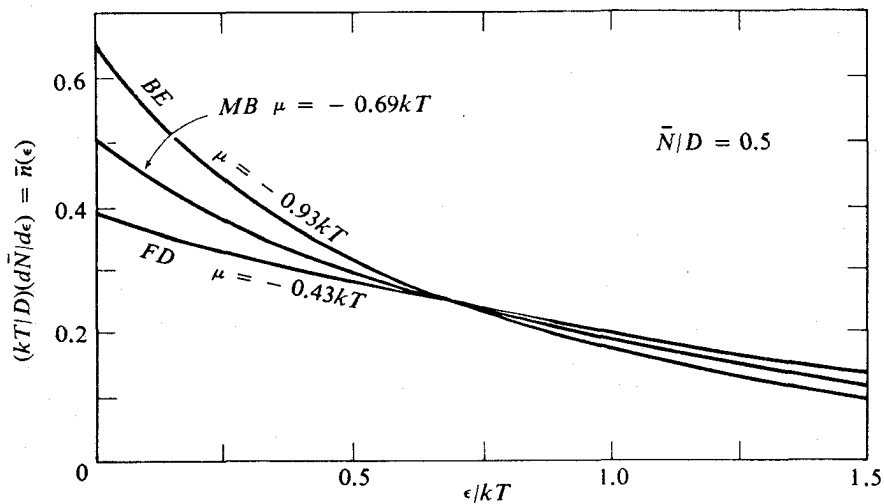
$$\bar{N} = \sum_j \bar{n}_j \approx \int \bar{n}_j d_j = \int \bar{n}_j g(\epsilon_j) \left(\frac{d_j}{d\epsilon_j} \right) d\epsilon_j = \int D(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) d\epsilon$$

که در آن $D(\epsilon_j) d\epsilon = g(\epsilon_j) (d_j/d\epsilon_j) d\epsilon$ عبارت است از تعداد حالت‌های ذره‌ای که انرژی آنها بین ϵ_j و $\epsilon_j + d\epsilon$ است، و $\bar{n}_j D(\epsilon_j) d\epsilon$ عبارت است از تعداد میانگین ذراتی که حالت‌های با انرژی بین ϵ_j و $\epsilon_j + d\epsilon$ را اشغال می‌کنند. برای ذرات آزاد یک گاز، $D(\epsilon_j)$ متناسب با $\sqrt{\epsilon_j}$ است [معادلات (۷.۲۵) و (۱۰.۲۶)]. برای ذراتی که در چاه پتانسیل سه بعدی نوسانگر هماهنگ محبوس باشند، $D(\epsilon_j)$ متناسب با $\epsilon_j^{3/2}$ است.

صرف نظر از اینکه کدام یک از این سه آمار باید به کار رود، مقدار پتانسیل شیمیایی μ که در فرمول \bar{n}_j وارد می‌شود، با مساوی قرار دادن مساحت زیر منحنی $\bar{n}_j D(\epsilon_j)$ بر حسب ϵ_j با \bar{N} معین می‌شود. برای شکل معینی از $D(\epsilon_j)$ و مقدار معینی از μ ، مساحت زیر منحنی $\bar{n}_j D$ در آمار بوز-اینشتین بیشتر از مساحت زیر منحنی $\bar{n} D$ در آمار ماکسول-بولتزمن (با همان μ) است، و مساحت اخیر به نوبه خود بیشتر از مساحت زیر منحنی $\bar{n} D$ در آمار فرمی-دیراک است. در هر سه مورد، هر اندازه مقدار μ کوچکتر باشد مقدار $\bar{n} D$ کوچکتر خواهد بود. با تلفیق این دو مطلب دیده می‌شود که به ازای مقدار معینی از N ، مقدار μ در آمار فرمی-دیراک باید بزرگتر از مقدار μ در آمار ماکسول-بولتزمن و این هم به نوبه خود باید بزرگتر از مقدار نظیر در آمار بوز-اینشتین شود. در واقع، μ در آمار بوز-اینشتین نباید هرگز بیشتر از پایتترین انرژی مجاز ϵ_1 باشد، در غیر این صورت \bar{n}_j برای این مورد در $\mu = \epsilon_1$ بینهایت می‌شود. در عوض، μ در یک دستگاه فرمی-دیراک واگن می‌تواند خیلی بیشتر از ϵ_1 باشد.

به عنوان یک مثال ساده، در شکل ۱۰.۲۴ منحنیهای $(kT/D)(d\bar{N}/d\epsilon) = \bar{n}(\epsilon)$ بر حسب (ϵ/kT) را، برای سه آمار و برای دستگاهی که در آن $D(\epsilon_j)$ برابر با مقدار ثابت D است، رسم می‌کنیم. سه منحنی بالاتر برای مقدار کوچکی از (\bar{N}/D) مانند ۵٫۰ است. در این مورد هیچ یک از ترازهای انرژی خیلی پر نیستند (در آمارهای ماکسول-بولتزمن و فرمی-دیراک، به ازای همه ϵ ها \bar{n}_j کوچکتر از ۵٫۰ است. در آمار بوز-اینشتین به ازای $kT > ۲٫۰$ مقدار آن کوچکتر از ۵٫۰ است). به این ترتیب منحنیهای مربوط به سه آمار فرق زیادی با هم ندارند. در مقادیر کوچکتر (\bar{N}/D) این اختلافات هنوز هم کمتر می‌شوند.

از سوی دیگر، وقتی که مقدار (\bar{N}/D) به حدود ۵ افزایش می‌یابد، توزیعها تفاوت قابل ملاحظه پیدا می‌کنند، زیرا این دو حالت کوانتومی به صورت واگن در می‌آیند. برای آمار بوز-اینشتین منحنی \bar{n} تا حدود ۱۵٫۰ در $\epsilon = ۵$ افزایش می‌یابد و تقریباً همه \bar{N} بوزون در چند پایتترین حالت جمع می‌شوند. مورد فرمی-دیراک درست در نقطه مقابل قرار می‌گیرد. فرمیونها نمی‌توانند همه در پایتترین حالت ازدحام کنند. بنابراین \bar{N} تراز پایتتر تقریباً به طور پیوسته پر می‌شوند و اشغال ترازهای بالاتر تنگ باقی می‌ماند



شکل ۱۰۲۴ مقایسه توزیع انرژی بین سه آمار برای دستگاهی که چگالی ترازهای D آن مستقل از ϵ است. مساحت زیرمنحنی برابر است با (\bar{N}/D) .

(به ازای ϵ کوچکتر از $5kT$ ، مقدار \bar{n} بیشتر از ۵ است و به ازای ϵ بزرگتر از $5kT$ ، سریعاً به پایینتر از ۵ می‌رسد).

مقایسه دیگری برای گازی که در محفظه‌ای به حجم V محصور باشد و در آن $D(\epsilon)$ متناسب با $\sqrt{\epsilon}$ باشد در شکل ۱۰۲۶ داده شده است. در اینجا کمیت رسم شده $2\bar{n}(\epsilon)V[z/\pi]$ است، که در آن مختصه z همان مختصه (ϵ/kT) شکل ۱۰۲۴ است. در اینجا نیز دیده می‌شود وقتی که η (که متناسب با \bar{N} است) کوچک باشد، به طوری که $\bar{n}(\epsilon) < 1$ باشد، سه منحنی تفاوت زیادی با هم ندارند. ولی برای η بزرگ و اگنی شروع می‌شود. در آمار بوز-اینشتین قسمت اعظم ذرات در پایینترین حالتها ازدحام می‌کنند. در آمار فرمی-دیراک تنها کاری که ذرات می‌توانند بکنند این است که حالت‌های پایینتر را تا $\epsilon = \mu$ پر کنند ($\bar{n} \approx 1$).

تابعهای توزیع و افت‌وخیزها

در مورد ذرات تمایز ناپذیر سؤال اینکه احتمال بودن یک ذره معین در حالت z چیست معنی ندارد. تنها چیزی که می‌توان خواست، تعیین احتمال $f_j(n_j)$ برای یافتن n_j ذره در حالت z است. این احتمالات را می‌توان از تابع توزیع آنسامبل که در معادله (۴.۲۳) داده شده است به دست آورد. زیرا داریم

$$f_{Nv} = \left(\frac{W_v}{Z}\right) \exp \left[\sum_{j=1}^{\infty} \frac{n_j(\mu - \epsilon_j)}{kT} \right] = f_1(n_1) \cdot f_2(n_2) \cdots$$

$$f_j(n_j) = \left(\frac{b_j}{z_j}\right) e^{n_j(\mu - \epsilon_j)/kT} \quad (14.24)$$

که در آن عامل z_j تابع پارسر حالت ذره‌ای z با معادلات (۴.۲۴)، (۷.۲۴) یا (۹.۲۴) داده می‌شود، بسته به اینکه ذرات موجود در دستگاه ذرات ماکسول-بولتزن یا بوز-اینشتین یا فرمی-دیراک باشند.

به طور مشخص، احتمال بودن n ذره در حالت z (زیرنگاشت n را در اینجا بدون ایجاد سردرگمی می‌توانیم حذف کنیم) در این سه آمار عبارت است از برای بوزونها:

$$f_j(n) = e^{n(\mu - \epsilon_j)/kT} - e^{(n+1)(\mu - \epsilon_j)/kT}$$

برای ذرات ماکسول-بولتزن:

$$f_j(n) = \frac{1}{n!} \exp \left[n \frac{\mu - \epsilon_j}{kT} - e^{(\mu - \epsilon_j)/kT} \right]$$

برای فرمیونها:

$$f_j(n) = \begin{cases} e^{n(\mu - \varepsilon_j)/kT} / [1 + e^{(\mu - \varepsilon_j)/kT}] & n = 0, 1 \\ 0 & n > 1 \end{cases} \quad (15.24)$$

مراجعه به معادلات (۱۲.۲۴) نشان می‌دهد که مقدار میانگین n با فرمول متداول زیر داده می‌شود

$$\bar{n}_j = \sum_{n=0}^{\infty} n f_j(n) \quad (16.24)$$

در این صورت با مقداری عملیات جبری می‌توان احتمال $f_j(n)$ را بر حسب n و مقدار میانگین آن \bar{n}_j (که بدون اینکه اشتباهی رخ دهد با \bar{n} نشان خواهیم داد) بیان کرد

$$f_j(n) = \begin{cases} \text{برای بوزونها:} & (\bar{n})^n / (\bar{n} + 1)^{n+1} \\ \text{برای ذرات ماکسول-بولتزمان} & [(\bar{n})^n / n!] e^{-\bar{n}} \\ \text{برای فرمیونها} & \begin{cases} 1 - \bar{n} & n = 0 \text{ اگر} \\ \bar{n} & n = 1 \text{ اگر} \\ 0 & n > 1 \text{ اگر} \end{cases} \end{cases} \quad (17.24)$$

تابع توزیع $f_j(n)$ برای بوزونها يك توزیع هندسی است. نسبت $[f_j(n)/f_j(n-1)]$ برابر با ثابت $(\bar{n}/(\bar{n}+1))$ است. احتمال افزودن يك ذره دیگر به حالت j ثابت است و مهم نیست که چند بوزون قبلا در این حالت وجود داشته‌است. تابع توزیع برای ذرات ماکسول-بولتزمان توزیع شناخته‌شده پواسون بسا معادلات (۱۵.۱۱) و (۱۵.۲۳) است. نسبت $f_j(n)/f_j(n-1) = \bar{n}/n$ است که با افزایش n کاهش می‌یابد. حضور ماکسولونها در يك حالت معین ورود ذرات دیگر را تا اندازه‌ای محدود می‌کند. ازسوی دیگر $f_j(n)$ در آمار فرمی-دیراک برای $n > 1$ برابر صفر است. اگر يك فرمیون حالتی را اشغال کرده باشد، ذره دیگری نمی‌تواند وارد آن حالت شود (اصل پاولی).

با استفاده از این عبارات $f_j(n)$ ، می‌توان واریانس $(\Delta n_j)^2$ عدد اشغال n_j برای حالت j را در هر يك از آمارها حساب کرد

$$\begin{aligned} (\Delta n_j)^2 &= \sum_{n=0}^{\infty} (n - \bar{n}_j)^2 f_j(n) = \sum_n n^2 f_j(n) - (\bar{n}_j)^2 \\ &= \begin{cases} \bar{n}_j(\bar{n}_j + 1) & \text{برای بوزونها} \\ \bar{n}_j & \text{برای ذرات ماکسول-بولتزمان} \\ \bar{n}_j(1 - \bar{n}_j) & \text{برای فرمیونها} \end{cases} \quad (18.24) \end{aligned}$$

و از این معادلات می‌توان افت و خیز نسبی $\Delta n_j / \bar{n}_j$ عددهای اشغال را به دست آورد

$$\frac{\Delta n_j}{\bar{n}_j} = \begin{cases} \sqrt{1 + (1/\bar{n}_j)} & \text{برای بوزونها} \\ \sqrt{1/\bar{n}_j} & \text{برای ذرات ماکسول-بولتزمن} \\ \sqrt{(1/\bar{n}_j) - 1} & \text{برای فرمیونها} \end{cases} \quad (۱۹.۲۴)$$

افت و خیز نسبی برای حالتی که کمتر از همه جمعیت دارد ($\bar{n}_j \ll 1$) بیشتر است. با افزایش عدد میانگین اشغال، افت و خیز کاهش می‌یابد. افت و خیز در فرمیونها وقتی که $1 \rightarrow \bar{n}_j$ میل می‌کند برابر صفر می‌شود (حالت واگن)، و در ماکسولونها وقتی که $\infty \rightarrow \bar{n}_j$ میل می‌کند برابر صفر می‌شود. ولی انحراف استاندارد Δn_j برای بوزونها هیچ وقت از عدد میانگین \bar{n}_j کوچکتر نیست. بعداً خواهیم دید که افت و خیز محلی شدت تابش گرمایی (فوتونها بوزون هستند) همیشه زیاد است و مطابق پیش‌بینی معادله (۱۹.۲۴) از مرتبه بزرگی خود شدت است.

آمار بوز-اینشتین

در فصل پیش اشاره شد هنگامی که دما پایین می‌رود یا چگالی افزایش می‌یابد، دستگاههای بوزون و فرمیون به یک حالت واگنی می‌رسند که در آن خواص ترمودینامیکی آنها به طور قابل ملاحظه‌ای با خواص نظیر دستگاههای کلاسیک، که تابع آمار ماکسول-بولتزمن هستند، متفاوت است. البته صفت واگن که در مورد دستگاههای بوزون و فرمیون در چگالیهای زیاد و یا در دماهای پایین به کار می‌رود به دور از ملاحظات اخلاقی است، و فقط اشاره به این است که بعضی از خواص دستگاه از بین رفته‌اند و یا محدود شده‌اند (کلمه آلمانی نظیر آن entartet است که در مورد درختان، معنی بی‌شاخ و برگ می‌دهد). برخلاف دستگاههای ماکسول-بولتزمن، ذرات یک دستگاه واگن بوزونی همه می‌کوشند در پایینترین حالت قرار گیرند و ذرات یک دستگاه واگن فرمیون می‌کوشند تا جایی که می‌توانند پایینترین حالتها را پر کنند و از حالتهای بالاتر پرهیز کنند. در هر دو حالت خواص آنها از خواص یک دستگاه ماکسولی که هیچگاه واگن نمی‌شود متفاوت است.

حتی وقتی که دستگاهها گازهای کامل باشند که در آنها کنش متقابل بین ذرات محدود به برخورد های نادری است که برای رسیدن به تعادل لازم است، این اختلافها آشکار می‌شوند. در واقع از بعضی جهات تفاوت‌های بین سه آمار، وقتی که دستگاهها گاز کامل باشند، آشکارتر است تا وقتی که دارای ساختمان پیچیده‌تری باشند. بنابراین آموزنده است که یک بار دیگر به دستگاهی که در قسمت دوم کتاب مطالعه آن را شروع کردیم برگردیم، و این بار اختلافهای ناشی از تفاوت آمار را به تفصیل بررسی کنیم. در این فصل به خواص

گاز بوزونی می پردازیم. دو حالت مختلف بحث خواهد شد، گاز فوتونی (تابش الکترومغناطیسی) و گاز ذرات مادی مانند اتمهای هلیوم.

خواص عمومی يك گاز بوزونی

با استفاده از معادلات (۸.۲۴) و معادلات بعدی، تابع توزیع و اعداد میانگین اشغال و توابع ترمودینامیکی گاز بوزونی را حساب می کنیم

$$f_j(n) = [1 - e^{(\mu - \epsilon_j)/kT}] e^{n(\mu - \epsilon_j)/kT} = \left[\frac{\bar{n}_j^n}{(\bar{n}_j + 1)^{n+1}} \right]$$

$$\bar{n}_j = \sum_{n=0}^{\infty} n f_j(n) = [e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} - 1]^{-1}$$

$$\Omega_{BE} = -PV = -kT \ln \mathcal{Z} = kT \sum_{j=1}^{\infty} \ln [1 - e^{(\mu - \epsilon_j)/kT}]$$

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{TV} = \sum_{j=1}^{\infty} \bar{n}_j = \sum_{j=1}^{\infty} [e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} - 1]^{-1}$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu V} = \frac{(U - \bar{N}\mu - \Omega)}{T} \quad (10.25)$$

$$U = \sum_{j=1}^{\infty} \epsilon_j \bar{n}_j; \quad C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu V}$$

که در آن μ باید از پایینترین انرژی ذره، ϵ_1 ، کوچکتر باشد تا بسط سریها متقارب شود. همه این مقادیر تابعی از پتانسیل شیمیایی μ هستند. در دستگاههایی که تعداد میانگین ذرات، \bar{N} ، مشخص باشد مقدار μ بر حسب \bar{N} ، V ، و T بهطور ضمنی از معادله \bar{N} که در بالا آمد معین می شود. مقدار به دست آمد از حل این معادله را می توان در دیگر معادلات برد و S ، U ، P ، و C_v را بر حسب \bar{N} ، V ، و T به دست آورد.

در مورد يك گاز فوتون در حال تعادل در دمای T و در حجم V (تابش جسم سیاه)، تعداد فوتونها، \bar{N} ، در حجم V را نمی توان به دلخواه انتخاب کرد. این عدد طوری خود را تنظیم می کند که تابش در دمای ثابت با دیواره های ظرف در تعادل باشد. در T و V ثابت تابع هلمهولتز، $F = \Omega + \mu \bar{N}$ ، در حالت تعادل کمینه است [رجوع کنید به بحث بعد از معادله (۱۰.۸)]. اگر \bar{N} تغییر کند تا در T و V ثابت تعادل حاصل شود باید داشته باشیم

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{TV} = \frac{\partial}{\partial N}(\Omega + \mu N) = \mu = 0 \quad (۲.۲۵)$$

بنا بر این برای گاز فوتون در حال تعادل در T و V ثابت، پتانسیل شیمیایی فوتونها باید صفر باشد [رجوع کنید به بحث بعد از معادله (۸.۷)].

آمار کلاسیک تابش جسم سیاه

در این مرحله ارائه منطقی مطلب بی فایده است. در عوض نگاه تاریخی به موضوع به خوبی نشان می دهد که چگونه یافته های تجربی تجدید نظر در آمار کلاسیک را الزام آور ساخت. کار پلانک، که می کوشید توزیع فرکانس تابش الکترومغناطیسی را بیان کند، برای اولین بار عدم کارایی آمار ماکسول-بولتزمن را نشان داد و راهنمایی برای گسترش آمار کوانتومی شد. نمایش صرفاً منطقی سازگاری بین آمار کوانتومی و مشاهدات، جو کوشی را که بر گسترشهای اولیه مکانیک کوانتومی حاکم بود و نظریه ای را جستجو می کرد که با بسیاری از مشاهدات غیر منتظره سازگار باشد به کنار می نهد.

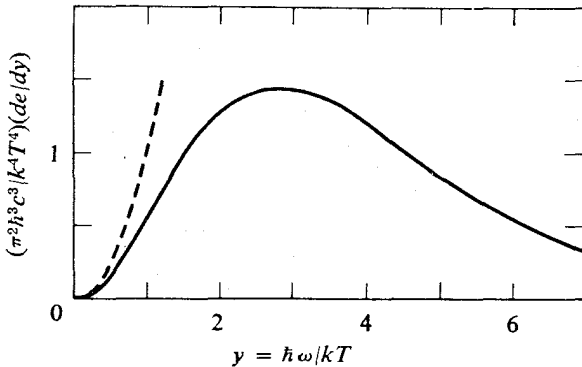
آزمایش نشان داده بود که چگالی انرژی تابش جسم سیاه در فرکانس بین $\omega/2\pi$ و $(\omega + d\omega)/2\pi$ با فرمول تجربی زیر مطابقت دارد

$$de = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\omega^2 kT}{\pi^2 c^3}\right) d\omega & kT \gg \hbar\omega \\ \left(\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\right) e^{-\hbar\omega/kT} d\omega & kT \ll \hbar\omega \end{cases} \quad (۳.۲۵)$$

که در آن، زمان \hbar یک ثابت تجربی بود و طوری تنظیم می شد که فرمول با منحنیهای تجربی منطبق باشد. مکانیک آماری کلاسیک می توانست ناحیه فرکانسهای پایین منحنی ($kT \gg \hbar\omega$) را توجیه کند ولی ناحیه فرکانسهای بالا را توجیه نمی کرد (شکل ۱.۲۵).

به طور کلاسیک، هر درجه آزادی تابش الکترومغناطیسی باید دارای انرژی میانگین kT باشد [بحث معادله (۵.۱۵)]. بنا بر این برای تعیین فرمول de تنها یافتن تعداد درجات آزادی تابش بین ω و $\omega + d\omega$ لازم می شد. چون تابش مجموعه ای از امواج ساکن است، می توان دقیقاً مانند فصل ۲۰ عمل کرد و تعداد امواج ساکن در یک بلور را بین $\omega/2\pi$ و $(\omega + d\omega)/2\pi$ به دست آورد [معادلات (۱۰.۲۰) و (۱۱.۲۰)]. در یک محفظه مکعب مستطیلی مقادیر مجاز ω عبارت اند از

$$\omega_j = \pi c \left[\left(\frac{k}{l_x}\right)^2 + \left(\frac{m}{l_y}\right)^2 + \left(\frac{n}{l_z}\right)^2 \right]^{1/2} \quad (۴.۲۵)$$



شکل ۱۰۲۵ توزیع پلانک برای چگالی انرژی تابش جسم سیاه در گستره واحد فرکانس. منحنی خط چین توزیع ریلی-جینز است.

که در آن k ، m و n اعداد صحیح و c سرعت نور است. هر ترکیب k ، m و n نظیر یک موج الکترومغناطیسی و یک درجه آزادی است، یسا به زبان کوانتومی نظیر یک حالت کوانتومی j یک فوتون است.

با روشهای کاملاً مشابه با روشهای فصل ۲۰ معلوم می‌شود که تعداد درجات آزادی گرناگونی که دارای مقادیر مجاز ω بین ω و $\omega + d\omega$ تواند برابر است با

$$dj = \left(\frac{V}{\pi^2 c^3} \right) \omega^2 d\omega, \quad V = l_x l_y l_z \quad (۵.۲۵)$$

که دو برابر مقدار معادله (۱۱.۲۰) است، زیرا نورمی تواند دارای دو راستای قطبش عمود برهم باشد و بنا بر این به ازای هر ترکیبی از مقادیر k ، m و n دو موج ساکن وجود دارد. به طوری که پیشتر هم گفته شد، این فرمول برای محفظه‌های غیرمکعبی با حجم V نیز معتبر است.

حال اگر هر درجه آزادی دارای انرژی kT باشد، انرژی کل موجود در V ، بین فرکانسهای ω و $\omega + d\omega$ برابر $dj (kT)$ خواهد بود و چگالی تابش بسا فرکانس بین $\omega/2\pi$ و $(\omega + d\omega)/2\pi$ برابر می‌شود با

$$de = \left(\frac{kT}{V} \right) dj = \left(\frac{\omega^3 kT}{\pi^2 c^3} \right) d\omega$$

که فرمول ریلی-جینز نامیده می‌شود. ملاحظه می‌شود که این فرمول بسا فرمول تجربی (۳.۲۵) در ناحیه فرکانسهای پایین منطبق است (منحنی خط چین در شکل ۱۰۲۵) ولی در فرکانسهای بالا چنین نیست.

بدیهی است که فرمول ریلی-جینز نمی‌تواند در کل گستره ω از ۰ تا ∞ معتبر باشد، زیرا انتگرال de متباعد خواهد شد. اگر این فرمول برای چگالی انرژی درست بود، برای اینکه يك محفوظهٔ محتوی تابش بسا محیط به تعادل برسد باید از محیط خود بینهایت انرژی استخراج کند و تمام انرژی گرمایی عالم به صورت تابش الکترومغناطیسی با فرکانس بالا در آید. این نتیجه‌گیری را به طور دراماتیک فاجعهٔ فرابنفش نامیدند. ولی گواهی بر این سرنوشت وجود ندارد و بنا بر این فرمول ریلی-جینز نمی‌تواند در فرکانسهای بالا معتبر باشد. در حقیقت در منحنی تجربی در $kT \ll \hbar\omega$ ، چگالی انرژی de متناسب با ضریب $e^{-\hbar\omega/kT}$ تنزل می‌یابد و انتگرال عبارت تجربی متباعد نمی‌شود.

به عنوان معترضه باید گفت که با امواج بلور فاجعهٔ مشابهی نمی‌تواند اتفاق افتد، زیرا بلور يك محیط متصل نیست. تعداد امواج ساکن در يك بلور فقط می‌تواند به تعداد اتمهای بلور باشد و انتگرال گیری روی ω تا ω_m [معادله (۱۳.۲۶)] است و تا بینهایت نمی‌رود. در مقابل، میدان الکترومغناطیسی متصل است و اتمی نیست و بنا بر این حد پایینی برای طول موج و حد بالایی برای فرکانس امواج ساکن آن وجود ندارد.

توجیه قابل قبول (اقلاً برای فیزیکدانها) این است که از فرمول تجربی (۳.۲۵) به مدل نظری مناسبی که با آن مطابقت کند راه جسته شود و نشان داده شود که یافته‌های تجربی فوتونها را وادار به پیروی از آمار بوز-اینشتین می‌کند. در اینجا مجالی برای این کار نداریم. در عوض نشان خواهیم داد که فرض بوزون بودن فوتونها (بسا $\mu = 0$) مستقیماً به فرمول تجربی (۳.۲۵) منجر می‌شود، و اینکه ثابت تجربی $\hbar = h/2\pi$ همان ثابت پلانک است، نظریهٔ تابش جسم سیاه را با بقیهٔ مکانیک کوانتومی مرتبط می‌سازد.

فرمول توزیع پلانک

به طوری که در معادله (۲.۲۵) اشاره شد، فوتونها بوزونهای نوع بخصوصی هستند. پتانسیل شیمیایی آنها، وقتی که در دمای T و در حجم V در تعادل گرمایی هستند، صفر است. به این ترتیب فرمول (۱.۲۵) ساده می‌شود. مثلاً تعداد میانگین فوتونها در حالت j برابر می‌شود با $\bar{n}_j = [\exp(\epsilon_j/kT) - 1]^{-1}$. ولی حالت j بنا به تعریف حالتی بسا فرکانس $\omega_j/2\pi$ است که در آن ω_j مطابق معادله (۴.۲۵) به صورت اعداد کوانتومی داده می‌شود. چون يك فوتون با فرکانس $\omega_j/2\pi$ دارای انرژی $\epsilon_j = \hbar\omega_j$ است، عدد اشغال میانگین برابر می‌شود با

$$\bar{n}_j = \frac{1}{(e^{\hbar\omega_j/kT} - 1)} \quad (۶.۲۵)$$

چون تعداد حالت‌های فوتونی مختلف (تعداد امواج ساکن) که فرکانس آنها بین $\omega/2\pi$ و $(\omega + d\omega)/2\pi$ باشد برابر $dj = (V/\pi^2 c^3) \omega^2 d\omega$ است، تعداد میانگین فوتونها در این گستره از فرکانس در تمام محفوظه برابر است با

$$d\bar{n} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (۷.۲۵)$$

چگالی انرژی میانگین de تابش جسم سیاه در این گستره فرکانس برابر است با حاصلضرب $d\bar{n}$ در انرژی $\hbar\omega$ هر فوتون تقسیم بر V که با فرمول تجربی de معادله (۳.۲۵) یکی درمی آید. به این ترتیب، فرض اینکه فوتونها بوزون هستند مستقیماً با مشاهدات وفق می دهد.

توزیع فرکانس تابش را در معادله (۳.۲۵) توزیع پلانک می نامند. چگالی انرژی در واحد نوار فرکانس، در فرکانسهای پایین، متناسب با ω^2 افزایش می یابد و در $\omega = 2.88 \times 10^{10} (kT/\hbar)$ (که در آن $x = 2.88 \times 10^{10} (kT/\hbar)$ جواب معادله $x = 3 - e^{-x}$ است) دارای یک بیشینه است، و بعد از این بیشینه با افزایش ω به طور نمایی به صفر تنزل می یابد. تمام این جزئیات با اندازه گیری تأیید شده است، و در واقع این اولین راه تعیین h بود. تعداد میانگین فوتونها و چگالی انرژی میانگین را در تمام فرکانسها می توان از فرمولهای زیر به دست آورد

$$\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2.404; \quad \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} = 6.494 \quad (۸.۲۵)$$

مثلاً چگالی انرژی میانگین برابر است با

$$e(T) = \int de = \frac{(kT)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = aT^4, \quad a = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} \quad (۹.۲۵)$$

که این البته همان معادله (۸.۷) است، با این تفاوت که در اینجا برای ثابت استفان عبارتی بر حسب k ، h ، و c به دست آورده ایم (که با آزمایش مطابقت دارد).

پتانسیل بزرگ Ω (که به دلیل $\mu = 0$ برابر F نیز می شود) برابر است با

$$\begin{aligned} \Omega &= kT \int dj \ln(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) = \frac{VkT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega \ln(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \\ &= -\frac{k^4 T^4 V}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = -\frac{1}{3} aVT^4 = -\frac{1}{3} Ve(T) = F \quad (۱۰.۲۵) \end{aligned}$$

که در آن از انتگرال گیری جزء به جزء استفاده شده است. کمیت های ترمودینامیکی دیگر را می توان با مشتق گیری به دست آورد

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{3} aVT^3; \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{3} aT^4 = \frac{1}{3} e(T) \quad (۱۱.۲۵)$$

که اینها هم با معادلات (۸.۷) مطابقت دارند. تعداد میانگین فوتونها با هر فرکانس در حجم V برابر است با

$$\bar{N} = \int dn = \frac{V k^3 T^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{2.035 \times 10^8}{\pi^2} \left(\frac{kT}{c\hbar} \right)^3 \times V = \left(\frac{0.0625 k}{c\hbar} \right)^3 V T^3 \quad (12.25)$$

خواص آماری گاز فوتونی

پیشتر دیدیم که فرض کلاسیک همپاری انرژی برای هر درجه آزادی تابش جسم سیاه به این نتیجه بی معنا می رسد که هر محفظه تابش دارای ظرفیت گرمایی بینهایت است. فرض بوزون بودن فوتونها، با $\mu = 0$ ، به فرمول پلانک منجر می شود نه به فرمول ریلی-جینز، و در نتیجه انرژی میانگین برای هر درجه آزادی تابش گرمایی برابر است با

$$\hbar\omega_j \bar{n}_j = \frac{\hbar\omega_j}{(e^{\hbar\omega_j/kT} - 1)} \rightarrow \begin{cases} kT & \hbar\omega_j \ll kT \\ \hbar\omega_j e^{-\hbar\omega_j/kT} & \hbar\omega_j \gg kT \end{cases} \quad (13.25)$$

که فقط برای تابش با فرکانس پایین برابر با مقدار کلاسیک kT است. در فرکانسهای بالا، انرژی هر فوتون آنقدر زیاد می شود که حتی در تعادل گرمایی تعداد اندکی از آنها قابل تحریک است (درست مانند نوسانگرهای کوانتیده دیگر که فاصله ترازهای انرژی آنها در مقایسه با kT زیاد است) و انرژی میانگینی که در این درجات آزادی است متناسب با $e^{-\hbar\omega/kT}$ کاهش می یابد. به این ترتیب معلوم می شود که انرژی میانگین $e(T)$ ، آن طور که آمار کلاسیک پیش بینی کرده بود، بینهایت نیست.

به طوری که در پایان فصل ۲۴ اشاره شد، افت و خیزهای گاز بوزونی از افت و خیزهای گاز کلاسیک بزرگتر است. در یک گساز فوتون، انحراف استاندارد Δn_j برای تعداد فوتونهای موجود در یک حالت معین j که بالاتر یا پایینتر از مقدار متوسط \bar{n}_j قرار می گیرد، برابر است با $\sqrt{[\bar{n}_j(\bar{n}_j + 1)]}$ و در نتیجه افت و خیز نسبی برابر است با

$$\frac{\Delta n_j}{\bar{n}_j} = \sqrt{\frac{\bar{n}_j + 1}{\bar{n}_j}} = e^{\hbar\omega_j/2kT} \quad (14.25)$$

این عبارت با افت و خیز نسبی چگالی انرژی $\Delta e_j / e_j$ یا افت و خیز نسبی شدت $\Delta I_j / I_j$ امواج ساکن با فرکانس $\omega_j / 2\pi$ نیز برابر است. این کمیت همیشه بزرگتر از واحد است و این حاکی از آن است که انحراف استاندارد شدت امواج ساکن برابر شدت میانگین یا از آن بزرگتر است.

این گونه افت و خیزهای بزرگ برای گازهای مادی غیر عادی است، ولی در امواج ساکن دور از انتظار نیست. اگر موج z ام به طور نسبتاً مداوم تحریک شود (یعنی اگر

$\langle \bar{n}_j \rangle$ و یا اگر $\langle \bar{n}_j \rangle < 2$ باشد) کم و بیش به طور سینوسی نوسان خواهد داشت و شدت آن به طور کم و بیش منظم بین صفر و دو برابر مقدار میانگین آن تغییر خواهد کرد، که این امر حاکی از انحراف استاندارد مساوی با مقدار میانگین آن است. از طرف دیگر اگر موج ساکن به ندرت تحریک شود، نوسان سینوسی هم به ندرت رخ خواهد داد و در بعضی از اوقات دامنه برابر صفر خواهد شد. در این حالت، انحراف استاندارد بزرگتر از مقدار میانگین خواهد بود. بنابراین، معادله (۱۴.۲۵) علی رغم ظاهر آن نباید زیاد هم غیرعادی تلقی شود.

مکانیک آماری گاز بوزونی

اگر بوزونهایی که گاز را تشکیل می دهند ذرات مادی باشند و فوتون نباشند، μ برابر صفر نیست بلکه از چگالی میانگین ذرات به دست می آید. در این صورت انرژی ذره هم برابر $h\omega$ نیست، بلکه برابر انرژی جنبشی $p^2/2m$ خواهد بود که در آن m جرم ذره است. پیشتر نشان دادیم [معادلات (۱۳.۱۹) و (۷.۲۱)] که برای ذرات ساده در جعبه‌ای با ابعاد معمولی، ترازهای انتقالی به قدر کافی به یکدیگر نزدیک اند و می توان به جای جمع روی حالات ذره‌ای، روی فضای فاز انتگرال گرفت. تعداد حالت‌های ذره‌ای در جزء

$$dx dy dz \times dp_x dp_y dp_z = dV_q dV_p$$

از فضای فاز برابر است با $g(dV_q dV_p/h^3)$ که در آن g ضریب چندگانگی ناشی از اسپین ذره است. اگر اسپین s باشد و میدان مغناطیسی وجود نداشته باشد، $g = (2s + 1)$ می شود و امتدادهای مختلف اسپین انرژی یکسان خواهند داشت. بنابراین حاصل جمع برای \bar{N} معادله (۱۰.۲۵) برابر می شود با

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \left(\frac{g}{h^3}\right) \int \dots \int [e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1]^{-1} dV_q dV_p \\ &= \left(\frac{gV}{h^3}\right) \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \int_0^\infty [e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1]^{-1} p^2 dp \quad (15.25) \end{aligned}$$

که در آن زوایای α و β زوایای کروی در فضای اندازه حرکت معادله (۱.۱۲) هستند. اکنون می توانیم روی زوایای α و β انتگرال گیری کنیم. چون $\varepsilon = (p^2/2m)$ یا $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ است، می توان متغیر دیگر انتگرال گیری را به ε تغییر داد

$$\begin{aligned} \bar{N} &= 2\pi gV \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{V \varepsilon d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} \\ &= gV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \int_{1/2}^\infty \left(-\frac{\mu}{kT}\right) \quad (16.25) \end{aligned}$$

$$f_m(x) = \frac{1}{m!} \int_0^{\infty} \frac{z^m dz}{e^{z+x} - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{e^{-nx}}{n^{m+1}} \right) \rightarrow e^{-x}, \quad x \rightarrow \infty$$

$$\left(\frac{df_m}{dx} \right) = -f_{m-1}(x) \quad m > 0 \quad (17.25)$$

برای تعریف $m!$ وقتی که m عدد نیم درست است به معادله (۱۴.۱۸) رجوع کنید. اگر x مثبت باشد، سری f_m متقارب است. به یاد می آوریم که در آمار بوز-اینشتین، μ باید کوچکتر از پایبندترین تراز انرژی باشد که مقدار آن برای گاز ذره‌ای برابر صفر است. بنابراین μ منفی، $x = -(\mu/kT)$ ، مثبت، و سری متقارب است.

باید یادآوری کرد که تبدیل جمع به انتگرال گیری نقضی هم به وجود می آورد، و آن این است که انرژی حالت پایه در نظر گرفته نمی شود. این جمله در حاصل جمع حالت‌های ذره‌ای از همه جملات دیگر بزرگتر است و در تقریب انتگرالی کاملاً به کنار نهاده می شود، زیرا در آنجا $\sqrt{\epsilon}$ برابر صفر است. این نقص معمولاً اهمیتی ندارد، زیرا در حاصل جمع \bar{N} برای ϵ هایی که در مقایسه با kT کوچک اند، جملات زیادی وجود دارد (که در انتگرال منظور می شوند) و حذف یک جمله تأثیر ناچیزی در نتیجه دارد. ولی در دماهای پایین بوزونها در همین پایبندترین حالت «چگالیده» می شوند [معادله (۱۳.۲۴)] و جمعیت آن خیلی بیشتر از جمعیت هر حالت دیگر می شود. خواهیم دید که بالاتر از یک دمای حدی T_B ، جمعیت حالت پایه بیشتر از جمعیت بسیاری از حالت‌های همسایه اش نیست و بدون مشکل می توان از آن صرف نظر کرد. ولی در پایبند T_B ، پایبندترین حالت شروع به جمع آوری ذره بیش از سهم متعارف خود می کند، و لازم می شود که جمله‌ای به انتگرال \bar{N} افزوده شود تا ذرات «چگالیده» در حالت انرژی صفر را منظور بدارد.

در بحث گاز فوتون نیز باید این پیچیدگی را ذکر می کردیم، زیرا انتگرال‌های (۹.۲۵) و (۱۱.۲۵) نیز این حالت انرژی صفر را به کنار نهاده اند. ولی فوتون با انرژی صفر دارای فرکانس صفر است، به طوری که این پایبندترین حالت معرف یک میدان الکترومغناطیسی ساکن می شود. یک میدان ساکن معمولاً مجموعه‌ای از فوتونها تلقی نمی شود. به علاوه، تعداد دقیق فوتون‌های موجود مورد نظر نیست و کمیت‌های قابل اندازه گیری چگالی انرژی و شدت است. ولی در مورد بوزون‌های مادی تر، تعداد میانگین ذرات را می توان مستقیماً اندازه گرفت، و وقتی که گازواکن می شود باید تجمع ذرات در حالت انرژی صفر منظور شود.

خواص گرمایی گاز بوزونی

مقدار μ — به طور ضمنی از معادله زیر تعیین می شود

$$\eta \equiv \frac{\bar{N} l_i}{gV} = f_{1/2}(x); \quad x = -\frac{\mu}{kT}; \quad l_i = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (18.25)$$

که از حل آن $\mu -$ به صورت تابعی از T و η به دست می آید. وقتی که پارامتر η کوچک باشد (چگالی پایین و یا دمای بالا)، $f_{1/2}$ دارای صورت حدی $e^{-x} = e^{\mu/kT}$ است و داریم

$$\mu \rightarrow -kT \ln \left(\frac{gV}{N\lambda^3} \right) = kT \ln \eta \quad \eta \rightarrow 0$$

که مقدار مناسب برای گاز کامل کلاسیک معادلات (۷.۲۳) است. از حل سری $f_{1/2}(x)$ می توان تقریب بهتری به دست آورد

$$\eta = f_{1/2}(x) = e^{-x} + 2^{-3/2} e^{-2x} + 3^{-3/2} e^{-3x} + \dots$$

یا

$$e^{-x} = \eta - 2^{-3/2} \eta^2 + (2^{-2} - 3^{-3/2}) \eta^3 - \dots$$

$$x = -\ln \eta + 2^{-3/2} \eta - 3(2^{-4} - 3^{-5/2}) \eta^2 \dots \quad (19.25)$$

از این سریها می توان $x = -(\mu/kT)$ را بر حسب η به دست آورد، که متناسب با چگالی ذرات و متناسب با عکس توان $3/2$ دمای T است. دو ستون اول جدول ۱۰۲۵ مقدار x را به ازای چند مقدار η تا 26612 که به ازای آن $x = 0$ است، به دست

جدول ۱۰۲۵ توابع گاز بوزونی

N_c/\bar{N}	$\gamma C_v/2\bar{N}k$	$S/\bar{N}k$	$PV/\bar{N}kT$	T/T_B	x	η
0	1000	∞	10000	∞	∞	0
0	1001	47784	09977	88803	2342	0.1
0	1009	23403	08118	1897	0358	1
0	1019	16225	0637	1195	0033	2
0	1026	1341	0536	1030	0001	2.5
0	1028	10282	0513	1000	0	26612
0.129	1012	10116	0447	0912	0	3
0.739	033	0335	0132	0209	0	10
0.913	011	0112	0045	0196	0	30
1000	0	0	0	0	0	∞

می‌دهد. به طوری که بیشتر اشاره شد، انتگرالها به ازای x منفی متباعد می‌شوند. در گستره $۰ \leq \eta < ۲۰۶۱۲$ انتگرال انرژی داخلی U با انتگرال \bar{N} فقط در يك عامل اضافی ε در زیر انتگرال تفاوت دارد. به این ترتیب U متناسب با $f_{3/2}(x)$ است. با انتگرال گیری جزء به جزء می‌توان نشان داد که انتگرال پتانسیل بزرگ Ω متناسب با U است. عبارت آنتروپی را می‌توان از معادله $S = (U - \Omega - \mu \bar{N})/T$ یا از مشتق Ω نسبت به T به دست آورد

$$U = 2\pi gV \left(\frac{\gamma m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} = \frac{3}{2} \left(\frac{\bar{N}kT}{\eta}\right) f_{3/2}(x)$$

$$= \frac{3}{2} \bar{N}kT [1 - 2^{-5/2} \eta - 2(3^{-5/2} - 2^{-4}) \eta^2 - \dots]$$

$$-\Omega = PV = -2\pi kT gV \left(\frac{\gamma m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \times \ln [1 - e^{(\mu - \varepsilon)/kT}] = \frac{3}{2} U$$

$$= \bar{N}kT [1 - 2^{-5/2} \eta - 2(3^{-5/2} - 2^{-4}) \eta^2 - \dots] \quad (۲۰.۲۵)$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\mu, V} = \frac{5}{2} \left(\frac{U}{T}\right) - \mu \frac{\bar{N}}{T} = \bar{N}k \left[x + \frac{5}{2} \frac{f_{3/2}(x)}{f_{1/2}(x)} \right]$$

$$= \bar{N}k \left[-\ln \eta + \frac{5}{2} - 2^{-7/2} \eta - 2(3^{-5/2} - 2^{-4}) \eta^2 - \dots \right]$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\bar{N}, V} = \frac{3}{2} \bar{N}k [1 + 2^{-7/2} \eta + 4(3^{-5/2} - 2^{-4}) \eta^2 + \dots]$$

مقادیر این کمیتهای، به ازای چند مقدار η در فاصله صفر و ۲۰۶۱۲، در جدول ۱۰.۲۵ داده شده‌اند. می‌بینیم که برای η های کوچک (وقتی که چگالی ذرات \bar{N}/V کوچک یا T بزرگ باشد و یا در هر دو صورت) عبارت‌های U ، S ، C_v ، و غیره تفاوت چندانی با کمیتهای نظیر برای يك گاز کامل ذرات ماکسول-بولتزمان ندارند. ولی وقتی که η افزایش می‌یابد، این کمیتهای از مقادیر کلاسیک دور می‌شوند. U ، PV ، و S همه به پایینتر از مقادیر گاز کامل تنزل می‌یابند. بوزونها بیشتر از ماکسولونها به تجمع در ترازهای انرژی پایین تمایل نشان می‌دهند و سهم کمتری در ایجاد فشار و آنتروپی دارند. از طرف دیگر، ظرفیت گرمایی بیشتر از مقدار کلاسیک $(3/2)\bar{N}k$ است. وقتی که η به ۲۰۶۱۲ می‌رسد μ صفر می‌شود و به ازای مقادیر بزرگتر η گاز بوزون به صورت واکن درمی‌آید و خواصی بسیار متفاوت با خواص گاز ماکسول-بولتزمان نشان می‌دهد.

قبل از پرداختن به بحث حالت واکن باید یاد آور شویم که رابطه بین P ، T ، و V برای انبساط بی‌دررو يك گاز بوزون دقیقاً همان رابطه يك گاز ماکسولی است. چون توابع زیر

$$\left(\frac{S}{\bar{N}k}\right) = \frac{\Delta}{\gamma} \left[\frac{f_{\gamma/\gamma}(-\mu/kT)}{f_{\gamma/\gamma}(-\mu/kT)} \right] + \left(\frac{-\mu}{kT}\right)$$

$$\left(\frac{\bar{N}}{VT^{\gamma/\gamma}}\right) = g \left(\frac{\gamma\pi mk}{h^{\gamma}}\right)^{\gamma/\gamma} f_{\gamma/\gamma}\left(\frac{-\mu}{kT}\right)$$

فقط به $(-\mu/kT)$ بستگی دارند، و چون در انبساط بی‌دررو S و \bar{N} هر دو ثابت اند، دیده می‌شود که $(-\mu/kT)$ و $VT^{\gamma/\gamma}$ در ضمن انبساط بی‌دررو گاز بوزون ثابت می‌مانند. ولی معادله انبساط بی‌دررو برای گاز کامل ماکسول-بولتزمن به صورت ثابت $VT^{\gamma/\gamma} =$ است [معادله (۱۲.۴)]. همچنین حاصلضرب

$$\begin{aligned} PV^{\Delta/\gamma} &= V^{\gamma/\gamma} \left(\frac{\bar{N}kT}{\eta}\right) f_{\gamma/\gamma}\left(-\frac{\mu}{kT}\right) \\ &= gk \left(\frac{\gamma\pi mk}{h^{\gamma}}\right)^{\gamma/\gamma} (V^{\gamma/\gamma} T) (VT^{\gamma/\gamma}) f_{\gamma/\gamma}\left(-\frac{\mu}{kT}\right) \end{aligned}$$

نیز در انبساط بی‌دررو ثابت می‌ماند.

گاز بوزونی واگن

وقتی که چگالی ذرات زیاد می‌شود و یا دما پایین می‌آید، η زیاد و $x = \mu/kT$ کم می‌شود و خواص گرمایی هر چه بیشتر از خواص گاز کامل کلاسیک دور می‌شود، تا اینکه در $\eta = ۲۶۱۲$ ، μ برابر صفر می‌شود. اگر η بزرگتر از این مقدار شود، معادله (۱۶.۲۵) دیگر نمی‌تواند صادق باشد، زیرا مقدار بیشینه $f_{\gamma/\gamma}(x)$ در $\mu = 0$ برابر ۲۶۱۲ است و μ نمی‌تواند مثبت باشد. تنها راه پذیرفتن ذرات اضافی این است که آنها را در حالت انرژی صفر «چگالش» دهیم که تاکنون منظور نشده است و در چند صفحه پیش به آن اشاره کردیم.

اگر \bar{N} ثابت نگاه داشته شود و T کاهش یابد، چگالش در $\eta = ۲۶۱۲$ شروع می‌شود که برای آن T برابر است با

$$\begin{aligned} T_B &= \left(\frac{h^{\gamma}}{\gamma\pi mk}\right) \left(\frac{\bar{N}}{۲۶۱۲gV}\right)^{\gamma/\gamma} = ۳۳۱ \left(\frac{h^{\gamma}}{mk}\right) \left(\frac{\bar{N}}{gV}\right)^{\gamma/\gamma} \\ &= ۰٫۱۱۲۴\rho^{\gamma/\gamma} \text{ K} \quad (\text{برای He با } \rho \text{ بر حسب کیلوگرم بر متر مکعب}) \quad (۲۱.۲۵) \end{aligned}$$

کاهش بیشتر T بعضی از ذرات را وادار به چگالش در حالت انرژی صفر خواهد کرد. در واقع ذراتی که می‌توانند در حالت‌های بالاتر باشند آنها می‌توانند در معادله (۱۶.۲۵)

با $\mu = 0$ صدق می‌کنند و تعداد آنها برابر است با

$$N_x = 2.9612 gV \left(\frac{\sqrt{2} \pi m k T}{h^3} \right)^{3/2} = \bar{N} \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \quad (22.25)$$

و باقیمانده

$$N_c = \bar{N} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right]$$

در حالت پایه چگالیده می‌شوند که در ایجاد فشار سهمی ندارند و حامل انرژی نیستند. بنابراین توابع ترمودینامیک گاز در این حالت چگالش جزئی عبارتند از

$$PV = -\Omega = \frac{2}{3} U = 0.9513 \bar{N} k T \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} = 0.986 \frac{m^{3/2} g V}{h^3} (kT)^{5/2}$$

یا

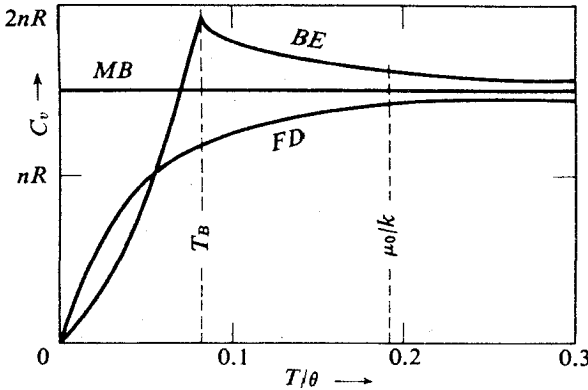
$$P = 0.986 \left(\frac{m^{3/2} g}{h^3} \right) (kT)^{5/2}$$

$$S = \frac{\Delta U}{T} = 1.28 \bar{N} k \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} = \frac{2}{3} C_v \quad (23.25)$$

فشار مستقل از حجم است، زیرا تمام فشاری که ذرات ناچگالیده می‌توانند تحمل کنند همین است. کاهش بیشتر حجم صرفاً ذرات بیشتری را در حالت پایه چگالش می‌دهد که سهمی در ایجاد فشار ندارند. ظرفیت گرمایی گاز به عنوان تابعی از T دارای یک شیب ناپیوسته در T_B است که در شکل ۲۰۲۵ نموده شده است. در دماهای زیاد، گاز شبیه گاز ماکسول-بولتزمن متشکل از ذرات نقطه‌ای با $C_v = (3/2) \bar{N} k$ است. با کاهش T ، ظرفیت گرمایی C_v افزایش می‌یابد تا اینکه در $T = T_B$ به بیشترین مقدار خود $C_v = 1.992 \bar{N} k$ می‌رسد. در T های هنوز پایینتر، C_v به سرعت کاهش می‌یابد تا اینکه در $T = 0$ به صفر می‌رسد.

ذرات «چگالیده» به صورتی که در تغییر فاز از گاز به مایع یا جامد اتفاق می‌افتد در فضای مکان چگالش نمی‌یابند، بلکه در فضای انداز حرکت در $p = 0$ چگالش می‌یابند و مجموعه‌ای از ذرات ساکن‌اند که به طور اتفاقی در حجم V توزیع شده‌اند و دارای انرژی و آنتروپی نیستند. از این نظر شبیه ذرات ابرشاره در هلیوم II هستند که در فصل ۷ بحث شد.

در فصل ۲۷ اشاره خواهد شد که دوتریوم، H_2 ، بسا یک پروتون و یک نوترون، و He^4 با دو پروتون و نوترون باید از آمار بوز-اینشتین پیروی کنند در حالی که پروتیوم،



شکل ۲۰۲۵ ظرفیت گرمایی یک گاز (در سه آمار مختلف) به صورت تابعی از دما بر حسب

$$\theta = (h^3/mk)(\bar{N}/gV)^{2/3}$$

H^+ ، با یک پروتون، و He^3 با دو پروتون و یک نوترون باید از آمار فرمی-دیراک پیروی کنند. گاز هیدروژن پیش از رسیدن دما به دمای گذر T_B ، که چگالش بوزونی در آن دما ظاهر می‌کند، جامد می‌شود. ولی اتمهای هلیوم جاذبه متقابل ضعیفتری دارند، و به این ترتیب هلیوم تنها ماده‌ای است که در دماهای پایینی که چگالش بوز-اینشتین ظاهر می‌کند همچنان به صورت مایع است (در فصل ۲۷ خواهیم دید که هیدروژن در دماهای پایین، ولی نه چنان پایین که هیدروژن را به صورت مایع در آورد، خواص آمار کوانتومی دیگری از خود نشان می‌دهد).

به طوری که در فصل ۷ شرح داده شد، He^4 در حوالی 2.2 K تغییر فاز از نوع λ می‌دهد که ممکن است متناظر با چگالش بوز-اینشتین باشد. در پایومتر از این دما مایع طوری رفتار می‌کند که انگار قسمتی از آن ابرشاره و دارای آنروبی صفر است. نسبت ابرشاره موجود با میل کردن T به سمت صفر افزایش می‌یابد. به این ترتیب فرض اینکه ابرشاره قسمت چگالیده گاز بوز-اینشتین است، که آن هم انرژی و آنروبی صفر دارد، و سوسه انگیزی می‌شود. این فرض وقتی قوت می‌گیرد که برای He^3 با چگالی تقریباً 145 kg/m^3 مقدار T_B از معادله (۱۰۲۵) برابر 3.1 K به دست می‌آید، و وقتی بیشتر قوت می‌گیرد که می‌بینیم He^3 مایع (که نباید از آمار بوز-اینشتین پیروی کند) در دماهای پایین تغییر فاز ندارد و نشان نمی‌دهد که دارای مؤلفه ابرشاره است.

البته محاسبات این فصل برای گاز بوزونهای نقطه‌ای بود، در حالی که هلیوم در این دماها مایع است، بنا بر این نباید انتظار داشته باشیم که مدل نظری صفحات قبلی خیلی به رفتار حقیقی $HeII$ نزدیک باشد. تعجب آور نیست که $T_B = 3.1\text{ K}$ برای مدل گازی دقیقاً با مقدار تجربی 2.2 K برای تغییر فاز توافق ندارد، یا اینکه منحنی ظرفیت گرمایی $HeII$

دقیقاً شکل منحنی شکل ۲۰۲۵ را ندارد. اگر ظرفیت گرمایی اندازه گیری شود (صفحه ۱۳۹)، در نقطه λ دارای قله تیزتری است و سریعتر از منحنی شکل ۲۰۲۵ به صفر تنزل می کند. اگرچه اصلاحات زیادی در مدل نظری انجام گرفته است که مدل را بیشتر معرف مایع بوزونی کند تا گاز بوزونی، و اگرچه بعضی از این اصلاحات توافق بین نظریه و آزمایش را بهتر کرده است، ولی تاکنون نظریه کاملاً رضایتبخشی برای HeII به دست نیامده است. مع هذا اینکه ابرشاره به معنایی منطبق با قسمت چگالیده يك مایع بوزونی واکن است معمولاً مورد قبول است.

آمار فرمی-دیراک

آمار فرمی-دیراک مناسب الکترونها و ذرات بنیادی دیگری است که از اصل طرد پائولی پیروی می کنند. در این مورد، عدد اشغال n_j می تواند فقط صفر یا یک باشد و تعداد میانگین ذرات در حالت j برابر \bar{n}_j معادله (۱۰.۲۴) است. در این فصل، خواص گرمایی گاز فرمیون را به دست خواهیم آورد تا بتوانیم آن را با خواص گاز بوزون و خواص گاز کامل متشکل از ذرات ماکسول-بولتزمن، به خصوص در ناحیه واگنی، مقایسه کنیم. ذرات فرمی-دیراک مشابه فوتونها، که برای آنها $\mu = 0$ باشد، وجود ندارد.

خواص عمومی گاز فرمیون

برای یک گاز فرمیون در دمای T و در حجم V ، انرژی ذرات مانند موارد قبلی برابر $\epsilon = p^2/2m$ است، و تعداد حالت های انتقالی مجاز در جزء فضای فاز $dV_q dV_p$ نیز مانند گذشته برابر $g(dV_q dV_p/h^3)$ است (g ضریب چندگانگی اسپین و برابر $1 + 2s$ است). با انتگرال گیری روی dV_q و امتداد های بردار اندازه حرکت، تعداد حالت های انرژی جنبشی بین ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ را به دست می آوریم که مانند پیش برابر

$$2\pi gV \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} V \epsilon^{-1/2} d\epsilon$$

می شود. حاصلضرب این مقدار در n_j [معادله (۱۰.۲۴)] تعداد میانگین فرمیونها را بسا انرژی بین ε و $\varepsilon + d\varepsilon$ به دست می دهد

$$dN = \gamma \pi g V \left(\frac{\gamma m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} \quad (1.26)$$

که با مقدار زیرانتگرال معادله (۱۶.۲۵) برای گاز بوزون و با

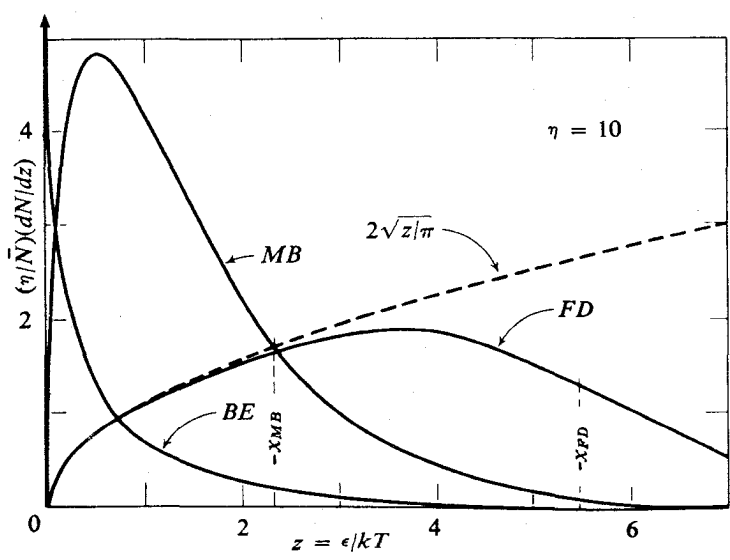
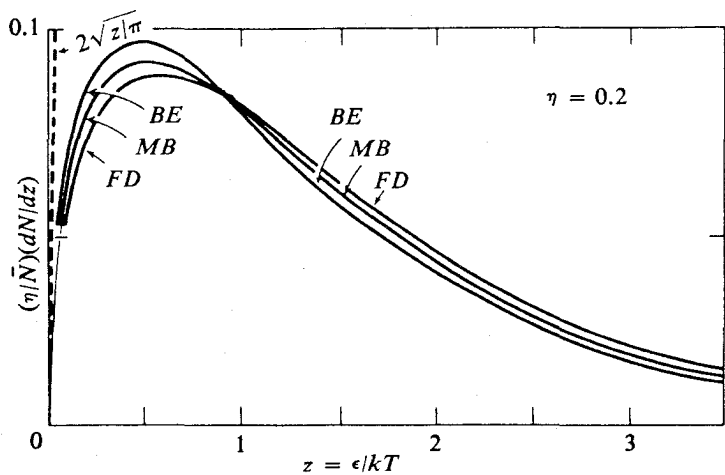
$$dN = \gamma \pi g V \left(\frac{\gamma m}{h^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - \varepsilon)/kT} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

برای گاز کامل ذرات ماکسول-بولتزمن قابل مقایسه است.

در شکل ۱.۲۶ منحنیهای $dN/d\varepsilon$ برای سه آمار و به ازای دو درجه مختلف واکنی با هم مقایسه شده اند. وقتی که $\eta = (N/gV)(h^2/\gamma \pi m k T)^{3/2}$ تغییر می کند، مقیاس توزیع ماکسول-بولتزمن تغییر می کند ولی شکل آن محفوظ می ماند. برای مقادیر کوچک η ، مقدار $\mu = -xkT$ برای هر سه حالت منفی است و از نظر مقدار زیاد تغییر نمی کند و شکل سه منحنی هم زیاد تغییر نمی کند. در این ناحیه، تقریب ماکسول-بولتزمن رضا یتبخش است. برای مقادیر بزرگ η ، منحنیها تفاوتهای قابل ملاحظه پیدا می کنند و مقادیر پتانسیل شیمیایی μ در سه حالت خیلی با هم فرق دارند. برای بوزونها، به طوری که در فصل ۲۵ دیده شد، μ برابر صفر است. قسمتی از گاز در حالت پایه «چگالش» می یابد که سهمی در انرژی و فشار گاز ندارد و در شکل با پیکان قائم در $z = 0$ نموده شده است. برای فرمیونها، μ مثبت است و حالتی با ε کمتر از μ عملاً به طور کامل پر شده اند، در صورتی که حالتی با ε بیشتر از μ تقریباً خالی اند. بنا بر اصل پاولی، در هر حالت بیش از یک ذره نمی تواند وجود داشته باشد. در دماهای پایین و بسا چگالیهای زیاد، پایتترین حالتها تسا انرژی $\mu = \varepsilon$ پر شده اند و حالتی با $\varepsilon > \mu$ تقریباً خالی اند که این امر در روی منحنی نشان داده شده است (منحنی در z های کمتر از x_{FD} - به شکل سهمی $\sqrt{z/\pi}$ است و کمی پس از این مقدار به صفر تنزل می کند).

سهمی خط چین $\sqrt{z/\pi}$ در $dN/d\varepsilon = \gamma \pi g V (\gamma m/h^2)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$ به دست می آید که متناظر با یک ذره به ازای هر حالت است. ملاحظه می شود که منحنی ماکسول-بولتزمن در η های بزرگ بالاتر از سهمی قرار می گیرد و این بدان معنی است که بعضی از حالات پایین بیشتر از یک ذره دارند. منحنی بوز-اینشتین در انرژیهای پایین هنوز هم بالاتر می رود، ولی منحنی فرمی-دیراک باید همیشه پایتتر از سهمی باشد.

الکترونهاى رسانشى در يك فلز قابل دسترسترین نمونه يك گاز فرمیون هستند. علی رغم اینکه این الکترونها در شبکه مترامی از یونها حرکت می کنند، از خیلی جهات طوری رفتار می کنند که انگار شبکه حضور ندارد. توزیع انرژی آنها خیلی پیچیده تر از منحنی ساده شکل ۱.۲۶ است، و به خاطر وجود نیروهای الکتریکی بین الکترونها و یونها



شکل ۱۰۲۶ چگالی ذرات گاز در واحد گستره انرژی، مطابق سه آمار مختلف، برای شرایط ناواگن و واگن. منحنی خط چین $2(z/\pi)^{1/2}$ برای چگالی یک ذره در هر حالت ذره ای رسم شده است. مساحت زیر منحنی برابر η است.

فشاری که بر ظرف وارد می شود خیلی کمتر از فشار یک گاز واقعی است. با وجود این، ظرفیت گرمایی، آنروپی، و انرژی میانگین الکترونها خیلی نزدیک به مقادیر گاز فرمی است. اندازه گیریهای مربوط به الکترونهاى رسانش قسمت اعظم تأیید مدل نظری را که در این فصل بحث خواهد شد تشکیل می دهد.

دماهای متوسط

مشابه معادله (۱۶.۲۵)، معادله ای که تعداد کل فرمیونها \bar{N} را با پتانسیل شیمیایی μ یک فرمیون مربوط می سازد، به صورت زیر می نویسیم

$$\bar{N} = 2\pi gV \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{V \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} \quad \text{یا} \quad \eta = F_{3/2}(y)$$

$$\eta = \left(\frac{\bar{N}}{gV}\right) \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}; \quad y = \left(\frac{\mu}{kT}\right) \quad (2.26)$$

$$F_n(y) = \frac{1}{n!} \int_0^\infty \frac{z^n dz}{e^{(z-y)} + 1} = e^y - 2^{-n-1} e^{2y} + 3^{-n-1} e^{3y} - \dots$$

که در آن سری آخر برای مقادیر منفی y معتبر است. در مقایسه با معادلات (۱۶.۲۵)، به تفاوت علامت بین x و y و تفاوت مخرج در زیرانتگرالها توجه شود.

از این معادلات می توان بسطهای سری توابع ترمودینامیک را برای گاز فرمیون به دست آورد، که به ازای $\eta < 1$ متقارب هستند

$$e^y = \eta + 2^{-2/2} \eta^2 + (2^{-2} - 3^{-2/2}) \eta^3 + \dots$$

$$y = \left(\frac{\mu}{kT}\right) = \ln \eta + 2^{-2/2} \eta + 3(2^{-4} - 3^{-5/2}) \eta^2 + \dots$$

$$PV = -\Omega = \frac{2}{3} U = \left(\frac{\bar{N} kT}{\eta}\right) F_{3/2}(y)$$

$$= \bar{N} kT [1 + 2^{-5/2} \eta + 2(2^{-4} - 3^{-5/2}) \eta^2 + \dots] \quad (3.26)$$

$$S = \left[\frac{(U - \Omega - \mu \bar{N})}{T} \right] = \bar{N} k \left[-\ln \eta + \frac{5}{2} + 2^{-7/2} \eta + 2(2^{-4} - 3^{-4/2}) \eta^2 + \dots \right]$$

$$C_v = \frac{3}{2} \bar{N} k [1 - 2^{-7/2} \eta - 4(2^{-4} - 3^{-4/2}) \eta^2 - \dots]$$

جدول ۱۰۲۶ توابع مربوط به گاز فرمیون.

$\gamma C_v / \gamma Nk$	S/Nk	PV/NkT	kT/μ_0	γ	η
۱۰۰۰۰	∞	۱۰۰۰۰	∞	$-\infty$	۰
۰۰۹۹۷	۷۰۱	۱۰۰۰۱	۱۷۰۸۱	-۴۶۰	۰۰۱
۰۰۹۸۹	۴۰۸	۱۰۰۱۷	۳۰۸۴۱	-۲۰۲۶	۰۰۱
۰۰۹۱۹	۲۰۶	۱۰۱۷۴	۰۸۲۷	$+۰۳۵$	۱
۰۰۵۲۹	۰۰۸۵	۲۰۵۲۱	۰۱۷۸	$+۵۰۴۶$	۱۰
۰۰۱۴۵	۰۰۱۸	۱۰۰۴۸	۰۰۳۸	$+۲۶۰۰$	۱۰۰
۰۰۰۸۴	۰۰۰۹	۲۰۰۴۸	۰۰۰۰۸	$+۵۶۰۰$	۳۱۶
۰	۰	∞	۰	$+\infty$	∞

این فرمولها نشان می‌دهند که در دماها و چگالیهای متوسط، فشار و انرژی داخلی گاز در دما و چگالی معین بیشتر از مقادیر نظیر برای گاز ماکسول-بولتزمن، و خیلی بیشتر از مقادیر مربوط به گاز بوز-اینشتین است. در این مرحله، قید ناشی از اصل پاؤلسی خود را نشان می‌دهد و ذرات ناچار می‌شوند که به حالت‌های با اندازه حرکت بیشتر بروند و فشار بیشتری ایجاد کنند. مقادیر این کمیات در جدول ۱۰۲۶ آمده است. مقدار η برابر $\eta = ApT^{-3/2}$ است که در آن ρ چگالی گاز بر حسب $T, \text{kg/m}^3$ - بر حسب کلونین، و برای پروتونها $A = ۱۰۵۹$ و برای الکترونها $A = ۲۰۳۶ \times ۱۰^8$ است.

گاز فرمیون کاملا واکن

وقتی که دمای T به صفر نزدیک می‌شود، توزیع فرمی-دیراک به صورت کاملا واکن در می‌آید که در آن حالتها تا حالت N کاملاً پر و بعد از حالت N کاملاً خالی اند. به عبارت دیگر مقدار حدی μ (که آن را با μ_F نشان می‌دهیم) بزرگ و مثبت است، و داریم

$$dN = \begin{cases} 2\pi g V (2m/h^2)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon & 0 \leq \epsilon \leq \mu_F \\ 0 & \epsilon > \mu_F \end{cases} \quad (۲.۲۶)$$

که در آن مقدار μ_F طوری است که انتگرال dN برابر N می‌شود. برای ذرات با اسپین $1/2$ (مثلاً برای الکترونها، پروتونها، یا نوترونها) که در آنها $g = 2$ است، داریم

$$\bar{N} = \frac{2}{\pi} \pi g V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\mu_F} V \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

$$\mu_F = \left(\frac{h^2}{2m} \right) \left(\frac{3\bar{N}}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (5.26)$$

مقادیر عددی عبارت اند از

برای الکترونها: $\mu_F = 0.625 \times 10^{-17} \rho^{2/3} \text{ (J)} = 39 \rho^{2/3} \text{ (eV)}$

برای پروتونها: $= 0.227 \times 10^{-22} \rho^{2/3} \text{ (J)} = 1.42 \times 10^{-4} \rho^{2/3} \text{ (eV)}$

تدبیر دیگر این است که سقف تراز اشغال شده را بر حسب يك دمای معادل که دمای فرمی نامیده می شود بیان کنیم

برای الکترونها: $T_F = \left(\frac{\mu_F}{k} \right) = \begin{cases} 4.52 \times 10^5 \rho^{2/3} \text{ K} \\ 1.64 \rho^{2/3} \text{ K} \end{cases}$

برای پروتونها یا نوترونها:

درهه موارد، چگالی ρ گاز بر حسب kg/m^3 است (چگالی آب 1000 kg/m^3 است). حتی درصفر مطلق اکثر فرمیونها در حرکت اند، و بعضی از آنها خیلی سریع هم حرکت می کنند. در يك گاز الکترونی با چگالی $40 \rho^{2/3} \text{ kg/m}^3$ ، انرژی جنبشی سریعترین الکترون، μ_F ، تقریباً برابر $40 \rho^{2/3}$ الکترون ولت است، و μ_F/k تقریباً برابر $4.5 \times 10^5 \rho^{2/3} \text{ K}$ می شود. به عبارت دیگر، سقف ترازهای اشغال شده (تراز فرمی) مناظر بسا انرژی میانگین $[= (3/2)kT]$ يك ذره ماکسول-بولتزمن در گازی بادمای $3 \times 10^5 \rho^{2/3} \text{ K}$ است. برای الکترونهاي رسانش در فلزات که در آنها

$$\rho_{e1} \approx 0.1 \text{ kg/m}^3$$

است، دمای فرمی معادل بیش از 100000 K می شود. برای الکترونهاي آزاد در يك ستاره کوتوله سفید که در آن $\rho_{e1} > 1000$ است، این دما بیش از $5 \times 10^7 \text{ K}$ می شود و تا وقتی که دما بیش از این مقدار نباشد، گاز فرمی واکن خواهد ماند. پارامتر $\eta = 0.752 (T_F/T)^{3/2}$ شاخص خوبی برای شروع واکنی است (اگر $\eta > 1$ باشد واکنی وجود خواهد داشت).

انرژی داخلی گاز کاملاً واکن (که مانند گاز بوزون برابر $(3/2)\Omega$ - در تمام دماهاست) عبارت است از

$$U_0 = \int_0^{\mu_0} \epsilon dN = \frac{3}{5} \bar{N} \mu_F = -\frac{3}{4} \Omega; \quad S_0 = 0 \quad (6.26)$$

بنابراین فشار گاز فرمیون واکن برابر است با

$$P_0 = \left(\frac{-\Omega}{V} \right) = \frac{2}{5} \mu_F \left(\frac{\bar{N}}{V} \right) = \begin{cases} 2.71 \times 10^7 \rho^{5/3} \text{ atm} & \text{برای الکترونها:} \\ 5.36 \times 10^{-2} \rho^{5/3} \text{ atm} & \text{برای پروتونها:} \end{cases}$$

به این ترتیب، حتی در صفر مطلق گاز فرمیون دارای فشار است. اگر الکترونها موجود در مس از نظر الکتریکی خنثی بودند، دارای فشاری در حدود 5×10^5 اتمسفر می‌شدند. به سبب جاذبه قوی الکتریکی بین الکترونها و یونها شبکه بلوری، این فشار تا حد زیادی توسط نیروهایی که شبکه را منسجم نگاه می‌دارد خنثی می‌شود.

دماهای پایین

وقتی که T صفر نباشد ولی در مقایسه با T_F کوچک باشد، $\eta \gg 1$ و گاز واکن است، و در این صورت معادلات (۳.۲۶) متقارب نمی‌شوند و به جای آنها باید سریهای دیگری به کار گرفته شوند. تقریب مناسب این حالت را می‌توان از این نکته به دست آورد که در گاز فرمیون واکن تغییرات عدد اشغال میانگین $\bar{n}(\epsilon) = [e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1]^{-1}$ بر حسب ϵ خیلی کند است، مگر در ناحیه $\mu \simeq \epsilon$ که سریع تغییر می‌کند. به عبارت دیگر $(\partial \bar{n} / \partial \epsilon) -$ ، برای $\eta \gg 1$ شبیه تابع دلناست که به جز وقتی که $|\epsilon - \mu|$ کوچک باشد خیلی کوچک است و وقتی که $\epsilon = \mu$ باشد خیلی بزرگ است، به طوری که مساحت زیر قله منحنی برابر واحد می‌شود. بنا بر این با انتگرال گیری جزء به جزء از حاصلضرب هر تابع $w(\epsilon)$ در $\bar{n}(\epsilon)$ می‌توانیم در حالتی که $\eta \gg 1$ باشد به دست آوریم

$$\int_0^\infty w(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) d\epsilon = [W(\epsilon) \bar{n}(\epsilon)]_0^\infty - \int_0^\infty W(\epsilon) \left(\frac{d\bar{n}}{d\epsilon} \right) d\epsilon \simeq W(\mu_F) \quad (7.26)$$

در این معادله داریم

$$W(\epsilon) = \int_0^\epsilon w(x) dx$$

و فرض کرده ایم وقتی که $\epsilon \rightarrow \infty$ داریم $\epsilon \rightarrow 0$ و $W(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) \rightarrow 0$ به عنوان مثال، معادله (۵.۲۶) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\bar{N} = 2\pi g V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \bar{n}(\epsilon) d\epsilon \simeq \frac{2}{3} \pi g V \left(\frac{2m\mu_F}{h^2} \right)^{3/2}$$

ولی برای به دست آوردن ظرفیت گرمایی و آنتروپی به جمله دیگری در سری نیاز داریم. برای به دست آوردن آن انتگرال مربوط به $F_m(y)$ را دستکاری می‌کنیم

$$F_m(y) = \frac{1}{m!} \int_0^\infty \frac{z^m dz}{e^{z-y} + 1} + \frac{1}{(m+1)!} \int_0^\infty \frac{z^{m+1} e^{z-y} dz}{(e^{z-y} + 1)^2}$$

$$e^{z-y}(e^{z-y}+1)^{-2} = \left[\frac{1}{2} \cosh^2\left(\frac{z-y}{2}\right) \right]^{-1}$$

دارای بیشینه تیزی در $z=y$ است [که در ارتباط با معادله (۷.۲۶) هم ذکر شد]. بنا بر این z^{m+1} را با قراردادن $z=u+y$ حول $z=y$ بسط می‌دهیم

$$z^{m+1} = (u+y)^{m+1} = y^{m+1} + (m+1)uy^m + \frac{1}{2}m(m+1)u^2y^{m-1} + \dots$$

جمله اول سری مستقل از u است. بنا بر این جمله اول سری F_m برابر می‌شود با

$$\begin{aligned} -\frac{y^{m+1}}{(m+1)!} \int_0^\infty \frac{d}{dz} (e^{z-y}+1)^{-1} dz &= \frac{y^{m+1}}{(m+1)!} \frac{1}{e^{-y}+1} \\ &\approx \frac{y^{m+1}}{(m+1)!} \quad y \gg 1 \end{aligned}$$

انتگرالهای مربوط به توابع فرد u صفر هستند، زیرا عامل $[(1/2) \cosh^2(u/2)]$ حول $u=0$ متقارن است. بنا بر این جمله غیر صفر بعدی در سری F_m جمله مربوط به u^2 است. این جمله، مادام که $\eta \gg 1$ و $y \gg 1$ باشد، تصحیح کوچکی بر روی جمله اول خواهد بود. بنا بر این انتگرال u از $y - \infty$ تا ∞ را می‌توان، بدون خطای فاحش، از $-\infty$ تا $+\infty$ تغییر داد و جمله دوم در سری F_m تقریباً برابر می‌شود با

$$\begin{aligned} \frac{y^{m-1}}{2(m-1)!} \int_{-\infty}^\infty \frac{u^2 e^u du}{(e^u+1)^2} &= \frac{y^{m-1}}{(m-1)!} \int_0^\infty \frac{u^2 e^{-u} du}{(1-e^{-u})^2} \\ &= \frac{y^{m-1}}{(m-1)!} \int_0^\infty u^2 [e^{-u} - 2e^{-2u} + 3e^{-3u} - \dots] du \\ &= \frac{2y^{m-1}}{(m-1)!} [1 - 2^{-2} + 3^{-2} - \dots] = \frac{\pi^2}{6} \frac{y^{m-1}}{(m-1)!} \end{aligned}$$

زیرا حاصلجمع داخل کرشه برابر $(\pi^2/12)$ است. بنا بر این، با تقریب درجه دوم کمیت کوچک y^{-1} می‌توان نوشت

$$F_m(y) \approx \frac{y^{m+1}}{(m+1)!} \left[1 + \frac{1}{6} \pi^2 m(m+1) y^{-2} + \dots \right] \quad (۸.۲۶)$$

با داشتن این فرمول می‌توان توابع ترمودینامیکی مختلف گساز فرمی را به دست آورد. چون داریم

$$\eta = F_{1/2}(y) \approx \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}} y^{3/2} + \frac{\pi^{3/2}}{6} y^{-1/2}$$

پس

$$y^{3/2} \approx \frac{3\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}} \eta - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}\eta} \right)^{1/2}$$

و

$$y = \left(\frac{T_F}{T} \right) - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

که در آن فرمول T_F در زیر معادله (۵.۲۶) داده شده است. بنابراین خواهیم داشت

$$PV = -\Omega = \frac{\sqrt{2}}{3} U = \left(\frac{\bar{N}kT}{\eta} \right) F_{3/2}(y) \approx \bar{N}kT_F \left[\frac{\sqrt{2}}{3} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

$$T \ll T_F$$

$$(۹.۲۶)$$

$$S = \left(\frac{1}{T} \right) (U - \Omega - \mu \bar{N}) \approx \frac{1}{3} \pi^2 \bar{N}k \left(\frac{T}{T_F} \right) \approx C_v$$

این نتایج با نتایج مربوط به گاز کلاسیک ماکسول-بولتزمن خیلی فرق دارند. در $T \ll T_F$ ذرات در حالت‌های پایین، با ظرفیت کامل یک ذره در هر حالت، چیده شده‌اند. تعداد حالت‌های پر به قدری زیاد است که از ذره، مانگند و فشار زیاد هستند و ل. درجه بی‌نظمی کم است زیرا فقط ترازهای نزدیک فقط برای این حالت ممکن است. افزودن گر که اشغال کرده‌اند خارج کند، زیرا حالت‌های نشده باشند وجود ندارند تا ذرات آنها «درجا منجمد» شده‌اند و از نیروهای خار- یعنی آنهایی که انرژی‌شان تقریباً برابر μ_F ظرفیت گرمایی به‌طور قابل ملاحظه‌ای از مقدار کوچکتر است.

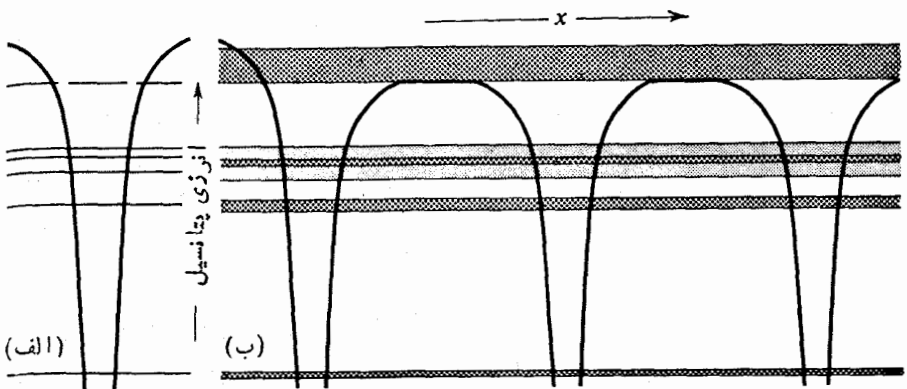
الکترون‌ها در فلزات

در نظر اول بعید به نظر می‌رسد که الکترون‌ها ماکسول-بولتزمن محسوب شوند. هر اتم در

هسته‌ای اتم است. اگر اتمها از هم جدا شوند، مانند مورد گاز، تمام الکترونها در حالت‌های بسته می‌مانند و فاصله بین انرژیهای مجاز آنها به قدری زیاد است که از حرکات گرمایی متأثر نمی‌شوند. به این ترتیب، در دماهای معمولی الکترونها اتمی يك گاز در پایینترین حالت‌های خود هستند. احتمال یافتن الکترون در یکی از حالت‌های بالا خیلی ناچیز است.

این امر در شکل ۲۰۲۶ (الف) نشان داده شده است که در آن خطوط منحنی انرژی پتانسیل الکترونی بر حسب فاصله از هسته‌ها، و خطوط افقی نشان‌دهنده ترازهای اشغال شده توسط جفت الکترونها هستند، به طوری که سم‌تگیری اسپین هر الکترون با الکترون دیگر موجود در جفت فرق دارد. پایینترین تراز مربوط به پوسته K است که با دو الکترون پر می‌شود، چهار تراز بعدی مربوط به پوسته L هستند و غیره. در سدیم که یازده الکترون دارد، پوسته‌های K و L در دماهای معمولی کاملاً پر هستند و الکترون اضافی پایینترین تراز پوسته M را نیمه اشغال می‌کند که آن را به صورت خط چین نشان داده‌ایم.

هنگامی که N اتم به همدیگر نزدیک می‌شوند و تشکیل يك شبکه بلوری می‌دهند، انرژیهای پتانسیل هسته‌ها همدیگر را می‌پوشانند و هر انرژی مجاز اتمی در نواری متشکل از N تراز پخش می‌شود. نوار حاصل از پوسته قویاً مقید K خیلی باریک است، نوارهای مربوط به پوسته L کمی بیشتر پهن می‌شوند به طوری که بعضی از آنها ممکن است از نظر انرژی روی همدیگر قرار گیرند. در سدیم همه این ترازها کاملاً پر هستند و بنابراین الکترونهاشان نمی‌توانند در رفتار گرمایی شرکت کنند، مگر اینکه آنها را تا يك حالت فوقانی بالاتر بیاورند. ولی در انرژی پوسته M ، ترازها در چنان نوار پهنی روی یکدیگر قرار می‌گیرند که با توزیع انرژی الکترونهاي آزاد مشابهت پیدا می‌کنند. همپوشی پتانسیلها طوری است که در این تراز بین اتمهای شبکه دیگر سد پتانسیلی وجود ندارد.



شکل ۲۰۲۶ منحنیهای انرژی پتانسیل الکترونی و ترازهای انرژی بر برای (الف) يك اتم منفرد و (ب) يك شبکه بلوری از اتمها.

در شکل ۲۰۲۶ (ب)، توزیع پتانسیل در روی خطی که هسته‌ها را به هم وصل می‌کند با خطوط منحنی نشان داده شده‌است. نوارهای انرژی حاصل از هر تراز اتمی نیز نموده شده‌است. همپوشی پتانسیل طوری است که یک ناحیه تقریباً با پتانسیل ثابت بین هسته‌ها به وجود می‌آید. در یک شبکه سه بعدی، حجمی که پتانسیل در آن تقریباً ثابت است تا اندازه‌ای بیشتر از حجمی است که با «چاه» پتانسیل در اطراف هسته‌ها اشغال می‌شود. الکترونها ی پوسته M در سدیم آزادانه در این فضا حرکت می‌کنند و از پوسته‌های بسته اطراف یونها دوری می‌جویند. الکترونها ی پوسته‌های یونی K و L در نوارهای پر شده‌ای که پهنای زیادی ندارند قرار دارند، محکم در قید هسته‌های خود هستند، و هیچ سهمی در ظرفیت گرمایی یا رسانایی الکتریکی و گرمایی بلور ندارند. الکترونها ی پوسته M که به تعداد یک الکترون به ازای هر اتم سدیم است، کم و بیش آزاد هستند و نوار M را فقط نیمه پر می‌کنند، و بنابراین می‌توانند در خواص گرمایی و الکتریکی بلور سهمی داشته باشند. بار الکتریکی آنها در مجموع توسط بار مثبت یونها خنثی شده‌است.

به طور خیلی تقریبی می‌توان گفت که اختلاف انرژی بین ترازهای مختلف یک نوار نسبت معکوس با یک جرم مؤثر دارد. اندازه حرکت الکترونها ی آزاد کوانتیده‌است و تفاوت بین مقادیر مجاز انرژی جنبشی آنها $p^2/2m$ نسبت معکوس با جرم ذره دارد. اختلاف ترازها در نوارهای پایینی با یک یک بلور، خیلی کمتر از اختلاف ترازهای الکترونها ی آزاد است. بنابراین، این الکترونها طوری رفتار می‌کنند که انگار جرم خیلی بزرگتری دارند. در نوار بالایی سدیم، پهنای تقریباً به اندازه پهنای الکترونها ی آزاد است به طوری که می‌توان جرم الکترون معمولی را در محاسبه رفتار آنها به کار برد. در نیمه رساناها نوار بالایی به این اندازه پهن نیست و الکترونها طوری عمل می‌کنند که انگار جرم بیشتری دارند. در نارساناها که نوار بالایی اشغال شده کاملاً پر است حتی این الکترونها هم نمی‌توانند در رفتار گرمایی بلور نقشی داشته باشند، مگر اینکه به قدر کافی به آنها انرژی داده شود تا یک یا چندتای آنها به یک تراز اشغال نشده بالاتر بروند. در این مورد، انرژی لازم معمولاً خیلی بیشتر از kT است. در این کتاب، جز اینکه به رفتار الکترونها در رساناها ی خوب اشاره کنیم کار دیگری نمی‌توانیم بکنیم. در رساناها ی خوب، الکترونها ی بالایی می‌توانند کم و بیش آزادانه در فضای بین یونها حرکت کنند و نوار رسانش بالا کاملاً پر نیست.

الکترونها ی رسانش در رساناها ی خوب

قبل از ظهور نظریه کوانتومی کوششی به عمل آمده بود که با فرض اینکه الکترونها ی رسانش تشکیل یک گاز ما کسول-بولتزمن می‌دهند خواص الکتریکی، مغناطیسی، و گرمایی رساناها ی خوب را توجیه کنند. با این فرض لازم است که الکترونها، علاوه بر ظرفیت گرمایی شبکه [که در معادله (۱۶.۲۵) داده شده است]، ظرفیت گرمایی دیگری داشته باشند که

برابر $N_e k (3/2)$ باشد. اگر تعداد الکترونهاى رسانش، N_e ، برابر تعداد اتمهای بلور، N ، باشد این ظرفیت گرمایی باید يك سوم ظرفیت گرمایی كل را در دماهای معمولی، و قسمت اعظم آن را در دماهای پایین که C_v شبکه متناسب با T^3 به صفر میل می کند، تشکیل دهد. این پیش بینی را آزمایش تأیید نمی کند. ظرفیت گرمایی يك فلز در دماهای معمولی فقط اندکی از $3Nk$ که صرفاً متناظر به شبکه فلز است تجاوز می کند. کمیت مربوط به شبکه با کاهش T مطابق پیش بینی فرمول دباى، معادله (۱۶۰۲۰)، کم می شود تا اینکه T به زیر $10 K$ برسد، که در این حالت جمله کوچکی متناسب با T ظاهر می شود. در مورد نارساها به نظر می رسد که وابستگی به T^3 تا دمای $T = 0$ معتبر می ماند. از این اندازه گیریها چنین برمی آید که ظرفیت گرمایی الکترونهاى رسانش متناسب خطی با T دارد و ثابت تناسب به قدری کوچک است که این ظرفیت در دماهای معمولی کوچکتر از $N_e k (3/2)$ می شود. نمی توان فرض کرد که در دماهای خیلی پایین الکترونها در قید یونها قرار می گیرند. زیرا در این حال جریانهای الکتریکی را، حتی بهتر از دماهای معمولی، هدایت می کنند.

خواص دیگر فلزات نیز با فرض اینکه الکترونهاى رسانش از نوع گاز ماکسول-بولتزمن باشند، مغایرت پیدا می کنند. مثلاً گشتاور مغناطیسی هر الکترون رسانش برابر يك مگنتون بور یا $m_B = 1 \text{ m}^2 = 0.93 \times 10^{-23} \text{ A} - \text{m}^2 = (eh/4\pi m)$ است. اگر الکترون تابع آمار ماکسول-بولتزمن باشد، مغناطش آن از معادلات (۲۶.۱۳) با $J = 1/2$ داده می شود. برای میدانهای با شدت متوسط، قانون کوری باید صادق باشد

$$\mathcal{M} = \left[\frac{N_e (\mu_0 m_e)^2}{3kT} \right] \mathcal{H} \quad (10.26)$$

که در آن $m_e = \sqrt{(3/4)m_B}$ است. اما آزمایش نشان می دهد که مغناطش يك رسانای خوب چندصد مرتبه کوچکتر از این مقدار است (جز در مورد فلزات فرومغناطیس) بعلاوه متناسب با عکس T هم تغییر نمی کند (و در واقع تقریباً مستقل از T است).

همچنین رسانایی الکتریکی گاز ماکسول-بولتزمن الکترونها را باید با فرمولی مشابه معادله (۵۰۱۴) پیش بینی کرد. برخوردهایی که باعث برهم خوردن حرکت آزاد این الکترونها می شود برخورد الکترون با الکترون دیگر نیست بلکه با یونهاى شبکه است. بنابراین، مطابق معادله (۱۲۰۱۲) مسافت میانگین آزاد الکترون، λ ، باید برابر عکس σ سطح مقطع برخورد بین الکترون و يك یون شبکه، تقسیم بر (N/V) تعداد اتمها در واحد حجم، باشد. در این صورت رسانایی الکتریکی از معادله (۵۰۱۴) به دست می آید

$$\left(\frac{I}{\mathcal{E}} \right) \approx \left(\frac{N_e}{V} \right) \left(\frac{e^2 \lambda}{m} \right) \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \left(\frac{N_e}{N} \right) \left(\frac{e^2}{m\sigma} \right) \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle \quad (11.26)$$

که در آن، اگر هر اتم يك الکترون رسانش داشته باشد، عامل اول در عبارت آخری برابر واحد می شود. کمیت $\langle 1/v \rangle$ مقدار میانگین عکس سرعت الکترون است که روی توزیع

ماکسول متوسط گرفته شده است و نشان دادیم که برابر است با $\sqrt{(2m/\pi kT)}$. این پیش بینی نیز با آزمایش تأیید نمی شود. بستگی به دما متناسب با $T^{-1/2}$ نیست بلکه در دماهای معمولی تقریباً متناسب با T^{-1} و در دماهای کمتر از 50 K تقریباً متناسب با T^{-5} است (تازه از حالت ابررسانایی که با هیچ نظریه ساده انتقال قابل توضیح نیست، سخن نمی گوئیم). اگر صحت فرمول (۱۱.۲۶) را قبول کنیم، باید نتیجه بگیریم که مسافت آزاد میانگین و بنابراین سطح مقطع به طور قابل ملاحظه بر حسب دما تغییر می کنند. مثلاً رسانایی نقره در دمای معمولی در حدود 10^7 mho/m است و اگر

$$\left(\frac{N_e}{V}\right) \approx 6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

باشد، مقدار λ که در معادله (۱۱.۲۶) صدق کند تقریباً برابر 10^{-8} m و بیش از 50 برابر فاصله اتمها در شبکه نقره است. در $T = 50\text{ K}$ رسانایی نقره طوری است که λ باید برابر 10^{-4} m باشد تا در معادله (۱۱.۲۶) صدق کند.

بالاخره رسانایی گرمایی فلز نیز خاصیتی است که با استفاده از آن می توان خواص الکترونیهای رسانش را بررسی کرد. می توان نشان داد که در انتقال گرما الکترونیهای رسانش خیلی مؤثرتر از ارتعاشات شبکه اند. در حقیقت رسانایی گرمایی فلزات تقریباً متناسب با رسانایی الکتریکی آنهاست. در رساناهای خوب، ارتعاشات شبکه کمتر از یک درصد کل جریان گرما را منتقل می کند. بنا بر این رسانایی گرمایی اندازه گیری شده باید تقریباً مساوی با رسانایی گرمایی محاسبه شده برای الکترونیهای رسانش باشد. ولی اگر این الکترونها یک گاز ماکسول-بولتزمان تشکیل بدهند، رسانایی گرمایی باید از معادله (۲۲.۱۴) به دست آید

$$\kappa \approx \frac{5}{2} \left(\frac{N_e}{V}\right) \left(\frac{\lambda}{m}\right) k^2 T \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle \quad (12.26)$$

که مقدار آن، در صورتی که λ مستقل از T باشد، با $T^{3/2}$ تغییر کند. این فرمول نیز بسا مقادیر اندازه گیری شده مابینت دارد. مع هذا نسبت بین رساناییهای گرمایی و الکتریکی، که از معادلات (۱۱.۲۶) و (۱۲.۲۶) و مستقل از λ و $\langle 1/v \rangle$ به دست می آید، به صورت ساده زیر است

$$\left[\frac{\kappa}{(T/\epsilon)} \right] = \frac{5}{2} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T = LT; \quad L = 1.85 \times 10^{-8} \quad (13.26)$$

که در آن L را عدد لورنتس می گویند.

ثابت بودن عدد لورنتس را ویدمان و فرانتز به طور تجربی نشان داده اند، ولسی مقادیر تجربی L دقیقاً برابر با پیش بینیهای معادله (۱۳.۲۶) نیستند. برای اینکه استقلال

جدول ۲۰۲۶ مقادیر عدد لورنتس L ضربدر 10^{-8}

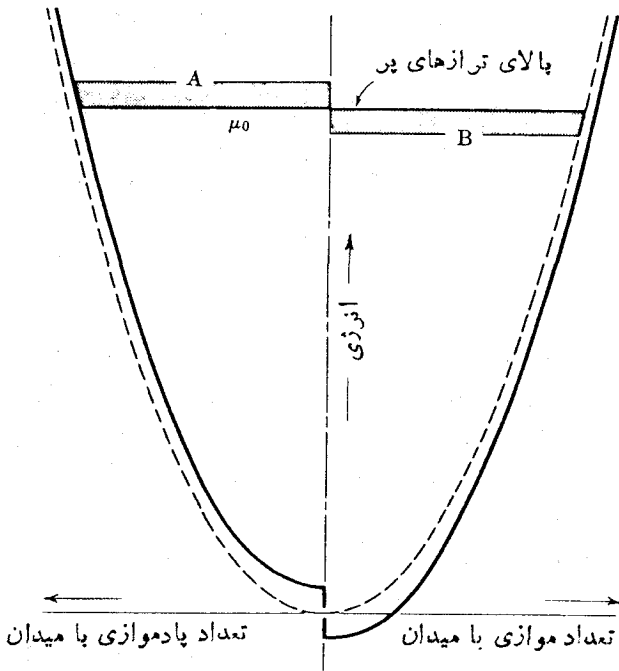
$T = 100^\circ\text{C}$	$T = 0^\circ\text{C}$	فلز	$T = 100^\circ\text{C}$	$T = 0^\circ\text{C}$	فلز
۲۷۵۶	۲۷۲۷	Pb	۲۷۳۷	۲۷۳۱	Ag
۲۷۴۹	۲۷۵۲	Sn	۲۷۳۳	۲۷۲۳	Cu

کامل مقدار L از نوع ماده و دما نشان داده شود، تعدادی مقادیر تجربی در جدول ۲۰۲۶ نشان داده شده است (مع هذا، در دماهای خیلی پایینتر از دمای دبای مقدار L سریعاً تنزل می کند). اگرچه فرمولهای ماکسول-بولتزمن برای رساناییهای الکتریکی و گرمایی با داده های تجربی وفق نمی دهند ولسی نسبت آنها، به جز يك خطای ثابت حدود ۱۵ درصد در مقدار به خوبی با هم سازگارند. شاید صورت کلی معادلات (۱۱.۲۶) و (۱۲.۲۶) درست است و فرض ما درباره نحوه تغییرات λ و $\langle 1/v \rangle$ با دما درست نیست.

الکترونها به مثابه گاز فرمیون

در بحث پیشین، نشان داده شد که نادرستی معادلات (۱۱.۲۶) و (۱۲.۲۶) در کجاست. الکترونهاى رسانش در يك فلز به قدری متراکم هستند که خواص فرمیون بودن آنها تظاهر می کند، و می دانیم که این خواص آنها را از ذرات ماکسول-بولتزمن متمایز می سازد. این امر نخستین بار توسط زومرفلد که معادله (۹.۲۶) را برای ظرفیت گرمایی الکترونی به دست آورد، خاطر نشان شد. چون برای فلزات T_F از مرتبه 10^5 K است، ملاحظه می شود که این معادله با نتایج تجربی وفق می دهد و ایجاب می کند که C_p برای الکترونها متناسب با T و در $T \approx 400 \text{ K}$ خیلی کوچکتر از $(3/2)Nk$ باشد. این نتیجه مغایر پیش بینی مدل ماکسول-بولتزمن است که در همه دماها C_p را برابر با $(3/2)Nk$ به دست می دهد.

مغناطش گاز الکترون نیز نمی تواند با پیش بینیهای آمار ماکسول-بولتزمن وفق دهد. زیرا اکثریت عظیم الکترونها نمی توانند سمتگیری خود را در جهت میدان مغناطیسی در آورند برای اینکه از قبل الکترون دیگری در آن جهت وجود داشته است. فقط در بالای نوار فرمی است که حالت های آزاد وجود دارند سمتگیری مجدد در آنها امکان پذیر است. این امر را می توان به کمک نمودار شکل ۳۰۲۶ برای $T \ll T_F$ نشان داد. تعداد الکترونهاى را که بین ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ قرار دارند و در جهت \mathcal{H} هستند در طرف راست، و تعدادی را که در خلاف جهت میدان هستند در طرف چپ رسم می کنیم. منحنی خط چین توزیع الکترونها را در حالت $\mathcal{H} = 0$ نشان می دهد. در این حالت تعداد الکترونها در هر يك از جهات از $\epsilon = 0$ تا $\epsilon = \mu_F$ با هم برابر است، به طوری که $\mathcal{H} = 0$ می شود. وقتی که $\mathcal{H} > 0$ باشد،



شکل ۳۰۲۶ اثر میدان مغناطیسی بر توزیع واکن فرمی برای الکترونهاى رسانش.

انرژی الکترونهاى موازی با میدان به اندازه $\mu_0 m_B \mathcal{H}$ پایین می آید (صفحه ۲۰۴) و انرژی الکترونهاى پادموازی با میدان به اندازه $\mu_0 m_B \mathcal{H}$ بالا می رود که در شکل با سهمیهای پر نشان داده شده است (توجه شود که μ_F انرژی بالای نوار فرمی است و $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ تراوایی مغناطیسی خلأ است). ولی ارتفاع نوار اشغال شده برای هر یک از دو جهت باید با هم برابر باشد، زیرا الکترونهاى ناحیه A نسبت به الکترونهاى موازی \mathcal{H} انرژی بیشتری دارند و فوراً با تغییر جهت ترازهای خالی ناحیه B را پر می کنند. به این ترتیب تعداد الکترونهاى که گشتاور آنها موازی \mathcal{H} است بیشتر می شود و یک مغناطش خالص به وجود می آید

$$\mathcal{M} = \mu_0 m_B (\bar{N}_p - \bar{N}_a)$$

که در آن \bar{N}_p تعداد الکترونهاى موازی با میدان و \bar{N}_a تعداد پادموازیهاست. اگر $T \ll T_F$ باشد، این اعداد از انتگرالهای زیر به دست می آیند [معادله (۵.۲۶)]

$$\bar{N}_p \simeq 2\pi g V \left(\frac{\gamma m}{h^3}\right)^{3/2} \int_0^{\mu_F} \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon + m_B \mathcal{B}} d\varepsilon$$

$$\bar{N}_e \simeq 2\pi g V \left(\frac{2m}{h^3}\right)^{3/2} \int_0^{\mu_F} \frac{1}{2} V \sqrt{\varepsilon - m_B \mathcal{B}} d\varepsilon$$

اگر $m_B \mathcal{B} \ll \mu_F$ باشد، می‌توان تفاضل $\sqrt{(\varepsilon + m_B \mathcal{B})} - \sqrt{(\varepsilon - m_B \mathcal{B})}$ را با دیفرانسیل $2m_B \mathcal{B} [d\sqrt{\varepsilon} / d\varepsilon]$ جانشین کرد و به دست آورد

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &\simeq (\mu_0 m_B)^2 \mathcal{H} 2\pi g V \left(\frac{2m}{h^3}\right)^{3/2} \int_0^{\mu_F} dV \sqrt{\varepsilon} \\ &= (\mu_0 m_B)^2 \mathcal{H} \cdot \frac{3}{2} N_c \mu_F^{-3/2} \cdot \mu_F^{1/2} = \left[\frac{3 N_c (\mu_0 m_B)^2 \mathcal{H}}{2 \mu_F} \right] \\ &= \left[\frac{2 N_c (\mu_0 m_e)^2 \mathcal{H}}{k T_F} \right] \end{aligned}$$

که با معادله (۱۰.۲۶) برای گاز ماکسول-بولتزمان قابل مقایسه است. اختلاف در ضریب عددی است و در اینکه T_F به جای T آمده است. حرکت انتقالی الکترون آزاد نیز از میدان مغناطیسی متأثر می‌شود و حرکت دایره‌ای آن مغناطش $[-2N_c (\mu_0 m_e)^2 \mathcal{H} / 3\mu_F]$ را در خلاف جهت میدان ایجاد می‌کند. این امر ضریب عددی را عوض می‌کند و به این ترتیب مغناطش الکترونی خالص برابر می‌شود با

$$\mathcal{M} \simeq \frac{4 N_c (\mu_0 m_e)^2}{3 k T_F} \mathcal{H} \quad (14.26)$$

که همان فرمول کوری است، جز اینکه ثابت $1.05 \times 10^5 \rho^{2/3} K$ ($1/3$) T_F به جای دمای حقیقی T قرار گرفته است، و بنابراین در دماهای معمولی و برای $\rho \simeq 0.1$ مغناطش \mathcal{M} در حدود ۱۰۰ مرتبه کوچکتر می‌شود.

درست به همین طریق، محاسبه رساناییهای الکتریکی و گرمایی در گاز فرمی-دیراک فرمولهایی شبیه به معادلات (۱۱.۲۶) و (۱۲.۲۶) به دست می‌دهد، ولی با این تفاوت که سرعت الکترونها در بالای نوار فرمی

$$v_F = \sqrt{\frac{2\mu_F}{m}} \simeq 3.7 \times 10^6 \rho^{1/3} \text{ m/s}$$

جانشین سرعت متوسط توزیع ماکسول، $\langle v \rangle = 2 \times 10^4 \sqrt{T} \text{ m/s}$ می‌شود. به این ترتیب داریم

$$\begin{aligned} \left(\frac{I}{\mathcal{E}}\right) &\simeq \left(\frac{N_c}{V}\right) \left(\frac{e^2 \lambda}{m}\right) \sqrt{\frac{m}{2\mu_F}} \\ \kappa &\simeq \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{N_c}{V}\right) \left(\frac{k^2 \lambda}{m}\right) T \sqrt{\frac{m}{2\mu_F}} \quad (15.26) \end{aligned}$$

نسبت ویدمان-فرانتز حاصل از معادله (۱۳.۲۶) هنوز هم متناسب با T است و مقدار جدید عدد لورنتس $= 2.43 \times 10^{-8} = (1/3)\pi^2(k/e)^2$ به مقدار تجربی داده شده در جدول نزدیکتر است.

ولی پیش بینی مدل ساده گاز فرمیون برای مقادیر عددی رساناییها زیاد موفقیت آمیز نیست، اگرچه از مدل گاز ماکسول-بولتزمن خیلی بهتر است. عاملی که مسئله را پیچیده می کند این حقیقت است که علت بازدارنده حرکت الکترونها بر خورد با یونهای شبکه نیست بلکه بر خورد با آن دسته از یونهاست که از حالت تعادل خود در شبکه خارج شده اند. به عبارت دیگر الکترونها در یک شبکه بلوری کامل در حال سکون هیچ برخوردی نخواهند داشت. الکترونها فقط توسط اتمهای ناخالصی شبکه یا توسط یونهایی از بلور که در اثر ارتعاش گرمایی از حالت تعادل خود منحرف شده اند و یا توسط نقایص شبکه، پراکنده و در نتیجه کند می شوند. نظریه دبی در فصل ۲۰ ارتعاشات شبکه را بر حسب فونونها یا کوانتومهای ارتعاشات صوتی، بیان می کند. می توان گفت که الکترونها توسط فونونها پخش می شوند و بالعکس.

به این ترتیب مسافت آزاد میانگین مؤثر الکترونهای رسانش نسبت به ناخالصیها و نقایص بلور خیلی حساس است، بخصوص در دماهای پایین که تعداد فونونها با کاهش T به طور قابل ملاحظه کاهش می یابد، قویاً به دما بستگی دارد. علاوه بر اینها، اگر تفاوت بین نوارهای انرژی شکل ۱۲.۲۶ (ب) و ترازهای ساده انرژی یک گاز کامل در نظر گرفته شوند، فرمولهای رسانندگی خیلی پیچیده می شوند و سازگارشان با مقادیر اندازه گیری شده شروع می شود.

ابر رسانایی

اگر الکترونها بوزون بودند، حقایق شناخته شده ابر رسانایی که در فصل ۹ بحث شد آسانتر قابل توجیه می شد. این واقعیت بنیادی که در دماهای پایینتر از دمای بحرانی T_c حرکت الکترونهای رسانش در فلز با مانع مواجه نمی شود، در نگاه اول مانند واکنی هلیوم مایع در زیر نقطه λ به نظر می رسد. مع هذا، گذشته از این فسر مهم که الکترونها فرمیون و هسته های ^4He بوزون هستند، بین این دو پدیده تفاوتهای دیگری نیز وجود دارد.

به عنوان مثال، به طوری که در فصل ۹ دیده شد، ابر رسانایی شدیداً با کنشهای متقابل مغناطیسی مربوط است. علاوه بر این، دمای بحرانی T_c صرفاً به چگالی الکترونی بستگی ندارد (که اگر بوزون بود چنین می شد) بلکه شدیداً به فلز، یا به عبارت دیگر به نوع شبکه بلوری، که گاز الکترون در آن نفوذ کرده است بستگی دارد. دمای بحرانی مخصوصاً به جرم هسته های شبکه بستگی دارد. ایزوتوپهای مختلف یک فلز که فقط در جرم هسته های شبکه با هم اختلاف دارند، دماهای بحرانی متفاوتی دارند. همچنین فلزاتی که رساناهای خوبی هستند (مس، نقره، طلا) و در دماهای معمولی در مقابل الکترونها مقاومت زیاد نشان

نمی‌دهند، ابررسانا نامی شوند. علی‌الظاهر ابررسانایی به کنش متقابل الکترونها و حرکات شبکه، یعنی به امواج فونون که در بالا و در ارتباط با معادله (۵.۲۵) ذکر شد، بستگی دارد. به‌طور کلی هر قدر کنش متقابل قویتر باشد، دمای بحرانی بالاتر است و به عبارت دیگر ابررسانایی آسانتر شروع می‌شود.

برای ایجاد جریانی که به‌طور دائم در یک مدار ابررسانا برقرار باشد، الکترونها باید در نوعی شبکه الکترونی مقید شوند که مانند یک مجموعه در داخل شبکه فلزی حرکت می‌کند و اجازه نمی‌دهد که الکترونها منفرد توسط فونونها و نقصهای شبکه فلزی پخش شوند. البته بین الکترونها نیروهایی وجود دارند که می‌کوشند الکترونها را به یکدیگر مقید کنند تا به یونهای فلسزی. نیروی دافعه کولنی بین بارهای الکترونی یکی از نیروهاست ولی این نیرو توسط بار مثبت یونهای فلزی استتار می‌شود و بعید به نظر می‌رسد که به‌تنهایی بتواند الکترونها را در شبکه مخصوص به خودشان نگاه دارد. همچنین همه الکترونها نمی‌توانند همراه با هم حرکت کنند، زیرا اکثر آنها در ترازهای پر زیر نوار فرمی، که ترازهایی با حرکت در همه جهات و در گستره وسیعی از سرعتهاست، به تله افتاده‌اند. باید فقط الکترونها نزدیک به بالای ترازهای پر باشند که رسانایی الکترونی معمولی را سبب می‌شوند و به‌نحوی از انحاء به یکدیگر زنجیر شده‌اند تا بتوانند اصطکاک با شبکه را در دماهای پایین نادیده بگیرند.

در واقع، از طریق شبکه فلزی، نوعی کنش متقابل ضعیف بین الکترونها وجود دارد که باید در این میان نقشی داشته باشد. هر الکترونی که بین دو یون فلزی قرار می‌گیرد باید یونها را مقداری جابجا کند که این حرکت الکترونها مجاور را متأثر می‌کند. به این ترتیب بین امواج فونون شبکه فلز و گروههای الکترونی ممکن است پیوندی برقرار شود که همه در یک جهت حرکت کنند. به‌طور مثال دو الکترون که اندازه حرکتهای مختلف جهت واسپه‌های مختلف جهت دارند می‌توانند با یک موج فونون که با اندازه حرکتهای الکترونی تناسب دارد پیوند بخورند و اگر این ترکیب پایدار باشد اصطکاک را نادیده بگیرند. باردین، کوپر، و شریف‌اخیراً نشان داده‌اند که حالتی پیوند خورده در پایتتر از دمایی که همان دمای بحرانی T_0 است می‌تواند پایدار باشند. چنین دمایی شدیداً به خواص شبکه فلزی بستگی دارد و حقایق تجربی نیز این امر را ایجاب می‌کند.

نظریه باردین-کوپر-شرفر خیلی پیچیده است ولی از عهده توصیف جوانب مختلف ابررسانایی، از جمله اثرات مغناطیسی که در فصل ۹ بحث شد، برمی‌آید. در حال حاضر، این نظریه قادر نیست که مقادیر T_0 و α معادله (۱۱.۹) برای یک فلز بخصوص را با هیچ دقتی پیش‌بینی کند. در نتیجه، نه این نظریه و نه نظریه رسانش معمولی که در چند صفحه اخیر بحث شد نمی‌توانند مقادیر دقیقی برای مقاومت ویژه یک فلز معین به دست دهند. مع‌هذا این نظریه‌ها تنها پیشنهادهایی هستند که تا کنون ارائه شده‌اند و در کل با خواص رسانایی الکترونی که شامل ابررسانایی نیز می‌شود سازگارند، گویا اینکه جزئیات واقعی خیلی پیچیده‌تر از آن بوده‌اند که تا کنون محاسبات دقیق برای آنها امکان‌پذیر شود.

نیروهای بین ذره‌ای

در مقایسه دو آمار کوانتومی که در معادله (۱۱.۲۴) داده شده است ممکن است سؤال شود که چرا فقط دو نوع آمار در طبیعت مشاهده می‌شود. یک نوع (فرمی-دیراک) آن اجازه نمی‌دهد بیش از یک ذره در حالت کوانتومی معینی را اشغال کند، و نوع دیگر (بوز-اینشتین) اجازه می‌دهد هر تعدادی از ذره حضور داشته باشند. ممکن است پرسیده شود چرا نوع دیگری وجود ندارد که مثلاً به بیش از دو یا سه چهار ذره اجازه حضور در حالت کوانتومی معین را ندهد.

سؤال جدیدتر در تعمیم آمارها به مجموعه ذراتی که با هم کنش متقابل دارند مطرح می‌شود. همه فرمولهای سه فصل اخیر برای گازهای کامل بوده‌اند که در آنها فرض می‌شود نیروهای بین ذرات قابل چشمپوشی هستند. در این موارد ساده، به طوری که در معادله (۱۰.۲۴) دیده شد، انرژی کل دستگاه برابر است با مجموع $\sum \epsilon_r$ که از حاضریهای انرژیهای مجاز ذرات منفرد، ϵ_r در تعداد ذراتی که دارای این انرژی‌اند، n_r تشکیل می‌شود. ولی در «عالم واقع» ذرات بنیادی با همدیگر کنش متقابل دارند و انرژی دستگاه فقط مجموع انرژیهای ذرات منفرد نیست. عددهای کوانتومی که حالت دستگاه را مشخص می‌کنند رابطه ساده‌ای با تک تک ذرات ندارند. علی‌الخصوص عددهای اشغال n_r در این حالت عددهای کوانتومی مناسبی برای دستگاه نیستند. سؤال این است که در این صورت چگونه می‌توان بین دو آمار کوانتومی تمایز قائل شد. اگر حرکات جمعی ذرات در تعیین

حالت‌های کوانتومی دستگاه دخیل باشند چگونه می‌توان تعیین کرد که کدام ذره در کدام حالت است تا بتوان اصل پاولی را به‌کار بست؟

ذرات تابع‌موجها

جواب را فقط می‌توان در چارچوب نظریه کوانتومی یافت، و ساده‌تر از همه در قالب تابع‌موجهای شرودینگر بحث کرد. به‌طوری که در هر کتاب مکانیک کوانتومی می‌توان دید، تابع‌موج را جواب معادله شرودینگر را تعیین می‌کند و مجذور آن چگالی احتمال را به‌دست می‌دهد. برای یک ذره تنها با جرم m در میدان پتانسیل $\phi(\mathbf{r})$ معادله به‌صورت $H\psi = E\psi$ نوشته می‌شود که در آن عملگر دیفرانسیلی که روی $\psi(\mathbf{r})$ عمل می‌کند عبارت است از

$$H \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \phi(\mathbf{r}) \quad (1.27)$$

مقادیر انرژی E ، که به ازای آنها می‌توان معادله را حل کرد و یک $\psi(\mathbf{r})$ متصل و تک مقدار و متناهی به‌دست آورد، انرژیهای مجاز ذره یا E_j ها هستند. مجذور جواب $\psi_j(\mathbf{r})$ (یا اگر ψ مختلط باشد مجذور بزرگی آن) برابر با چگالی احتمال یافتن ذره در نقطه \mathbf{r} است. بنا بر این ψ باید نرمال شده باشد

$$\int \int \int |\psi_j(\mathbf{r})|^2 dx dy dz = 1 \quad (2.27)$$

در نظریه ریاضی چنین معادلاتی به‌سهولت ثابت می‌شود که تابع‌موجهای حالت‌های مختلف i و j باید متعامد باشند

$$\int \int \int \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) dx dy dz = 0, \quad i \neq j \quad (3.27)$$

تابع‌موج $\psi_j(\mathbf{r})$ آنچه را که امکان دارد در مورد ذره در حالت j دانست در بر دارد. بنا بر نظریه کوانتومی نمی‌توان مکان دقیق ذره را دانست. بنا بر این نمی‌توان انتظار داشت جوابی برای حرکت کلاسیک آن تعیین شود و x ، y ، و z به‌صورت توابعی از زمان به‌دست آید. فقط می‌توان احتمال وجود ذره در نقطه \mathbf{r} را در زمان t به‌دست آورد که برابر با $|\psi|^2$ است. رابطه بین مکانیک کلاسیک و کوانتومی رابطه بین عملگر H معادله (۱.۲۷) و تابع هامیلتونی $H(q, p)$ معادلات (۱۴.۱۳) و (۴.۱۶) است. برای یک ذره منفرد (مثلاً ذره k ام) داریم

$$H_k(q, p) = \frac{1}{2m} (p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2) + \phi(\mathbf{r}_k)$$

ملاحظه می شود که عملگر کوانتوم مکانیکی با قرار دادن $(\hbar/i)(\partial/\partial q)$ به جای p در هامیلتونی کلاسیک به دست آمده است. به همین سبب H معادله (۱۰۲۷) عملگر هامیلتونی نامیده می شود.

تعمیم این کار به یک دستگاه متشکل از N ذره مشا به به آسانی انجام می شود. اگر کنش متقابلی بین ذرات نباشد، هامیلتونی دستگاه برابر حاصلجمع هامیلتونیهای ذرات منفرد است

$$H(p, q) = \sum_{k=1}^N H_k(q, p)$$

و معادله شرودینگر برای دستگاه عبارت است از

$$H\Psi = E\Psi; \quad H = \sum_{k=1}^N H_k; \quad H_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + \phi(\mathbf{r}_k) \quad (۴.۲۷)$$

که در آن

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$$

مقادیر E که به ازای آنها معادله (۴.۲۷) دارای جوابهای متصل و تکمقدار و منتهای $\Psi_\nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ است، انرژیهای مجاز E_ν دستگاه هستند. این انرژیها البته حاصلجمع انرژیهای ϵ_j برای هر ذره منفرد هستند. این حقایق را در فصلهای پیشین به کار برده ایم [(مثلا معادلات (۸.۱۹) و (۱۰.۲۴)].

یک جواب ممکن برای معادله (۴.۲۷) از حاصلضرب ساده تاببع موجهای ذرات منفرد به دست می آید

$$\Psi_\nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_{j_1}(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_{j_2}(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_{j_N}(\mathbf{r}_N)$$

$$E_\nu = \sum_{k=1}^N \epsilon_{j_k} \quad (۵.۲۷)$$

که در آن j_k مجموعه عددهای کوانتومی ذره k ام است. این جواب برای ذرات تمایز پذیر مناسب است، زیرا حالت هر ذره را مشخص کرده است: حالت j_1 برای ذره ۱، حالت j_2 برای ذره ۲، والی آخر. مجذور ψ_ν با حاصلضرب چگالیهای احتمال ذرات منفرد، $|\psi_{j_k}(\mathbf{r}_k)|^2$ برابر می شود. مجذور اخیر احتمال وجود ذره k ام را در حالت j_k ام در نقطه \mathbf{r}_k نشان می دهد. باید توجه داشت که در ذرات دارای اسپین، هر تابع ψ ضریب جداگانه ای دارد که تابع مختصات اسپینی است و حالتهای اسپینی مختلف توابع متفاوتی خواهند داشت. به این ترتیب مختصات \mathbf{r}_k نه تنها معرف مکان ذره است بلکه مختصات اسپین آن را نیز نشان می دهد، و عددهای کوانتومی که با j_k نمایش داده شده اند شامل عدد کوانتومی اسپین ذره نیز می شوند.

تابع موجهای قرینه

تابع موج حاصلضربی فوق‌الذکر در مورد ذرات تمایز ناپذیر کارایی نسلارد. برای این ذرات چگالی احتمالی موردنیاز است که برای ذره ۱ در نقطه \mathbf{r} (که شامل مختصات اسپین نیز هست) یا ذره k در آن نقطه همان مقدار راداشته باشد. به عبارت دقیقتر، چگالی احتمال ذره k یا هر دو ذره دیگر تغییر نکند. تابع موج حاصلضربی ساده معادله (۵.۲۷) این خاصیت را ندارد. اگر j_1 و j_k متفاوت باشند، تعویض \mathbf{r}_1 و \mathbf{r}_k تابع دیگری می‌دهد.

ولی، با تعویض عددهای کوانتومی و ذرات می‌توان جوابهای دیگری برای معادله (۴.۲۷) به دست آورد که دارای همان انرژی E_v معادله (۵.۲۷) باشند. مثلا

$$\Psi_v(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_{N-1}, \dots, \mathbf{r}_1) = \psi_{j_N}(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_{j_{N-1}}(\mathbf{r}_2) \dots \psi_{j_1}(\mathbf{r}_N)$$

جواب دیگری با همان انرژی E_v است. تعداد جایگشتهای ممکن N عدد کوانتومی مختلف بین N تابع موج ذره‌ای مختلف برابر $N!$ است. اگر چند ذره مختلف دارای عددهای کوانتومی یکسان باشند، مثلا n_j ذره در حالت j باشد، تعداد تابع موجهای مختلف که از جایگشت عددهای کوانتومی و ذره‌ها به دست می‌آیند برابر $(N! / n_1! n_2! \dots)$ می‌شود [با معادله (۹.۲۱) مقایسه شود].

بنابراین یکی از جوابهای ممکن معادله (۴.۲۷) با انرژی مجاز E_v ، مجموع تمام حاصلضربهای مختلف توابعی است که می‌توان از جایگشت حالت‌های j بین ذرات k به دست آورد. با کمک معادلات (۲.۲۷) و (۳.۲۷) می‌توان نشان داد چنین تابع موجی برای اینکه نرمال باشد باید در $\sqrt{(n_1! n_2! \dots)} / N!$ ضرب شود. در اینجا لازم نیست که نگران این جزئیات باشیم. مهم این است که چنین مجموعی جواب معادله (۴.۲۷) برای حالت دستگاه v با انرژی E_v است که با تعویض مختصات هر دو ذره با یکدیگر بدون تغییر می‌ماند (تعویض فقط ترتیب تابعها را در مجموع عوض می‌کند و جملات جدید وارد نمی‌کند). بنابراین، مجذور آن تحت این تعویض بدون تغییر می‌ماند و در نتیجه برای ذرات تمایز ناپذیر، تابع موجی مناسب است. با چنین تابع موجی سخن از حالت معین یک ذره مورد ندارد. همه ذرات در همه حالتها شرکت می‌کنند. تنها چیزی که می‌توان گفت این است که در هر زمانی n_j ذره در حالت j است. چنین تابع موجی را تحت عمل تعویض مختصات ذره‌ای قرینه می‌گویند.

نمونه‌هایی از تابع موج قرینه برای دو ذره عبارت‌اند از $\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)$ و $[\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)] / \sqrt{2}$ و برای سه ذره عبارت‌اند از

$$\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_3)$$

و یا صورت طولانی

$$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_3) + \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_3)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_3)]$$

و الخ.

تابع موجهای پادقرینه

چون شرط اصلی، تقارن مربع Ψ است، انتخاب دیگری نیز وجود دارد که در آن تابع موج نسبت به تعویض مختصات ذرات پادقرینه باشد، بدین معنی که با تعویض مختصات هر دوزره فقط علامت تغییر می کند و اندازه آن ثابت می ماند. مربع این تابع Ψ نیز با این تعویض ثابت می ماند. چنین جواب پادقرینه ای را می توان از حاصلضرب جوابهای معادله (۵.۲۷) به دست آورد، مشروط بر اینکه ψ های ذره ای متعلق به حالت های مختلف باشند. اگر هر j از i با زهای دیگر متفاوت باشد، یکی از جوابهای پادقرینه معادله (۴.۲۷)، با انرژی E_p ، دترمینان زیر خواهد بود

$$\Psi_p = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{j_1}(\mathbf{r}_1) & \psi_{j_1}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_{j_1}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{j_2}(\mathbf{r}_1) & \psi_{j_2}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_{j_2}(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{j_N}(\mathbf{r}_1) & \psi_{j_N}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_{j_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (6.27)$$

از خواص دترمینانهاست که تعویض دو ستون (تعویض مختصات ذرات) یا دوسطر (تعویض عددهای کوانتومی) فقط علامت Ψ_p را عوض می کند. اثبات اینکه ضریب $1/\sqrt{N!}$ این تابع موج را بهنجار می کند در این مرحله مطرح نیست. مهم این است که مجموعه دیگری از تابع موجها، که شرط تمایز ناپذیری ذرات را منظور می دارد، مجموعه توابعی است که تحت تعویض مختصات ذره ای پادقرینه است. در این مجموعه هیچ حالتی را نمی توان بیش از یک بار به کار برد (دترمینان با دوسطر یکسان برابر صفر است).

تا اینجا باید روشن شده باشد که دو نوع تابع موج مذکور متناظر با دو نوع آمار کوانتومی هستند. تابع موجهای یک دستگاه بوزونی تحت تعویض مختصات ذره ای قرینه هستند، یعنی هر چند ذره می توانند یک حالت ذره ای معین را اشغال کنند. تابع موجهای فرمیونی تحت تعویض مختصات ذره ای پادقرینه هستند و بدین جهت هیچ دو ذره ای نمی توانند یک حالت ذره ای را اشغال کنند (که اصل طرد پاولی است). هر دو مجموعه این تابع موجها واجد شرط تمایز ناپذیری ذرات هستند که ایجاب می کند مربع Ψ تحت تعویض

مختصات ذره‌ای قرینه باشد. کار برد ساده نظریه کوانتومی نشان می‌دهد که هیچ دستگاه نیرویی که برای همه ذرات یکسان باشد نمی‌تواند يك تابع موج قرینه را به تابع موج پادقرینه تبدیل کند و بالعکس هر بوزونی همیشه بوزون می‌ماند و برای فرمیونها نیز همین حکم صادق است. نکته جالب توجه این است که چگونه بخشهای مختلف نظریه کوانتومی با یکدیگر هماهنگی می‌کنند. کمیتی که از نظر فیزیکی اهمیت دارد مربع تابع موج است که نه فقط اجازه می‌دهد بلکه ایجاب می‌کند که دو نوع آمار متفاوت، یکی برای تابع موج قرینه و دیگری برای تابع موج پادقرینه، وجود داشته باشد. از این نقطه نظر نیز فقط با دو صورت ممکن در طبیعت روبرو می‌شویم.

موضوع تقارن تابع موجها را در ارتباط با دستگاههایی که ذرات آنها کنش متقابل با هم ندارند مطرح کرده‌ایم. ولی این محدودیت دست و پاگیر نیست. فرض کنیم دستگاهی متشکل از N ذره داریم که هامیلتونی کلاسیک آن، $H(q, p)$ ، شامل انرژیهای پتانسیل کنش متقابل $\phi(r_{kl})$ نیز هست و $\phi(r_{kl})$ تحت تعویض ذرات قرینه است (که اگر ذرات مشابه باشند این خاصیت الزامی است). متناظر با این H يك عملگر هامیلتونی H وجود دارد که شامل جملات کنش متقابل $\phi(r_{kl})$ نیز هست و $\phi(r_{kl})$ است و در آن به جای هر p_k عملگر $(\hbar/i) \times (\partial/\partial q_k)$ قرار می‌گیرد. این عملگر نیز نسبت به تعویض مختصات ذره‌ای متقارن است. بین جوابهای ممکن و متعدد معادله کلی شروودینگر

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi$$

فقط دو زیرمجموعه وجود دارند که شرط تمایز ناپذیری را که عبارت است از تغییر نکردن مربع Ψ تحت تعویض مختصات دو ذره (مانند \mathbf{r}_i و \mathbf{r}_j) دارا هستند. یکی از مجموعه‌ها نسبت به تعویض مختصات قرینه است

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)$$

اگر ذرات بوذون باشند، این مجموعه جوابها را باید به کار برد. جوابهای دیگر معادله شروودینگر برای بوزونها معتبر نیستند.

از سوی دیگر اگر ذرات مورد مطالعه فرمیونها باشند، زیرمجموعه جوابهایی که باید به کار روند آنها بی هستند که نسبت به تعویض مختصات ذره‌ای تمام زوجهای i و j پادقرینه اند

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)$$

این مجموعه خود به خود دراصل پاولی صادق می‌کند و بنابراین مشخصات آمار فرمی-دیراک را داراست. وقتی که بین ذرات کنش متقابل وجود دارد، دو مجموعه معمولان انرژیهای مجاز E_n متفاوت دارند. مادامی که H نسبت به تعویض مختصات ذره‌ای قرینه باشد، يك

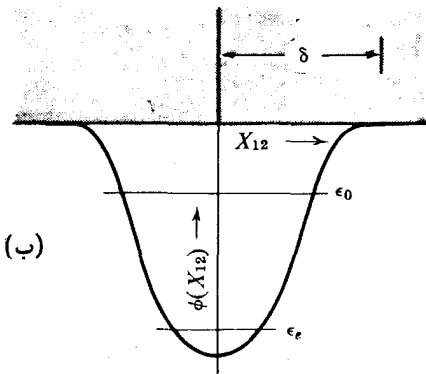
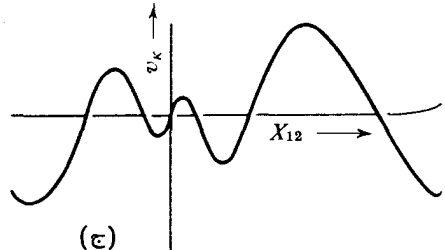
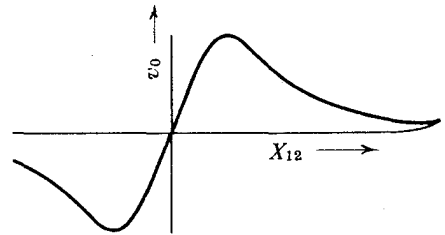
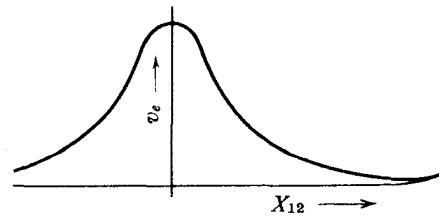
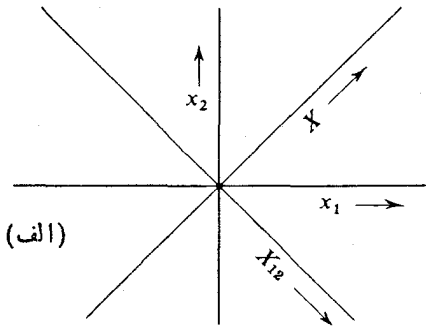
تابع موج با يك تقارن نمی تواند به تابع موجی با تقارن مخالف تبدیل شود. به این ترتیب، تعیین آمار ذره از طریق عددهای اشغال n_j را، که در حضور کنش متقابل ذره ای برهم می خورد و عددهای اشغال، دیگر عددهای کوانتومی مناسبی نیستند، به تعیین آن از طریق تقارن تابع موج دستگاه تبدیل کرده ایم که در مورد همه دستگاههایی که در طبیعت به آنها برمی خوریم کاربرد دارد.

اگر بتوانیم تابع موجهای دقیق را در همه مواردی که برخورد می کنیم به دست بیاوریم مطلب زیادی باقی نمی ماند. جوابهایی را که دارای تقارن مناسب برای ذرات منفرد مورد مطالعه هستند به دست می آوریم و مطلب خاتمه می یابد. مع هذا، وقتی که کنش متقابل در میان است مسائل معدودی را می توان به طور دقیق حل کرد و معمولاً باید به جوابهای تقریبی قناعت کنیم. در بعضی موارد گروههای فشرده ذرات (مانند الکترونها و هستههایی که يك مولکول را تشکیل می دهند و یا نوکلئونها) که يك هسته اتمی را می سازند) را به مثابه واحدهای منفرد در نظر می گیریم، از ساختمان داخلی آنها صرف نظر می کنیم و بعضی از مختصات ذره ای را ندیده می گیریم. در این موارد باید نوع تقارنی را که تابع موجهای تقریبی در ارتباط با مختصات نادیده گرفته نشده قبول می کنند مشخص کنیم. در بقیه این فصل چگونگی این کار را بررسی خواهیم کرد و بحث را با ارائه چند مثال ساده روشن خواهیم کرد. به کمک بعضی از این مثالها تحقیق تجربی فرمولها امکان پذیر می شود.

حالتهای مقید و حالتهای آزاد

ماده معمولی متشکل از سه نوع ذره بنیادی پروتونها، نوترونها، و الکترونهاست (که همه آنها فرمیون هستند). پروتونها و نوترونها با نیروهای هسته ای در کنار هم نگاه داشته می شوند و تشکیل هسته های اتمی را می دهند. هسته ها به نوبه خود با الکترونها با احاطه می شوند که با نیروهای الکتریکی دوبرورد در قید هسته ها هستند. به این ترتیب هسته ها و مولکولها دستگاههای بسیار پیچیده ای هستند. بحث اثرات کنش متقابل ذره ای را با مثالی خیلی ساده شده آغاز می کنیم. فرض می کنیم دو فرمیون مشابه و يك بعدی داریم که هیچ نیرویی جز يك جاذبه متقابل بر آنها اثر نمی کند. مطابق شکل ۱۰۲۷ (الف)، تغییر مکان یکی از فرمیونها را با مختصه x_1 و دیگری را با x_2 نشان می دهیم. به این ترتیب انرژی پتانسیل کنش متقابل را می توان به صورت $\phi(X_{12})$ نوشت، که در آن $X_{12} = (x_1 - x_2)/\sqrt{2}$ است. شکل ϕ که برای این مثال انتخاب شده است، يك نیروی جاذبه قوی بین ذرات را وقتی که فاصله بین آنها از δ کوچکتر باشد، و کنش متقابل ناچیزی را وقتی که $X_{12} > \delta$ باشد نشان می دهد که کم و بیش شبیه کنش هسته ای کوتاه برد است. البته ϕ يك تابع قرینه است

$$\phi(X_{12}) = \phi(X_{21}) = \phi(-X_{12})$$



شکل ۱۰۲۷ مختصات، پتانسیل کنش متقابل ϕ ، تابع موجهای مقید و آزاد برای دو ذره یک بعدی که متقابلاً یکدیگر را جذب می‌کنند.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) + \phi(X_{12}) \right] \Psi = E\Psi$$

را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial X_{12}^2} + \phi(X_{12}) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right] \Psi = E\Psi$$

که به دو معادله زیر تجزیه می‌شود

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial X_{12}^2} + \phi(X_{12}) \right] v_r(X_{12}) = \epsilon_r v_r(X_{12})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial X^2} u_k(X) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} u_k(X) \quad (7.27)$$

که در آن $u_k(X)$ و $\Psi = v_0(X_{12})$ و $E = \epsilon_0 + (\hbar^2 k^2 / 2m)$ است. عامل متناظر با امتداد جرم دو ذره با مؤلفه اندازه حرکت $\hbar k$ ، انرژی جنبشی $(\hbar^2 k^2 / 2m)$ ، و تابع موج $u_k(X) = e^{\pm ikX}$ است.

پتانسیل جاذبه‌ای انتخاب می‌کنیم که مطابق شکل دارای دو تراز مقید ϵ_0 و ϵ_0 و طیف پیوسته‌ای از «حالت‌های آزاد» باشد که در آنها دو ذره جدا از هم و یا به اتفاق یکدیگر با اندازه حرکت نسبی $(\hbar k)$ و انرژی جنبشی $(\hbar^2 k^2 / 2m)$ حرکت می‌کنند. تابع موجهای نظیر برای حالت‌های مقید عبارتند از v_0 و v_0 ، و برای حالت‌های آزاد تابعی است که شکل مجانبی آن در $|X_{12}| \rightarrow \infty$ به صورت $e^{\pm \kappa X_{12}}$ درمی‌آید. در شکل ۱۰۲۷ (ب)، حالت‌های مجاز آزاد با سایه‌ای که از $\phi = 0$ به بالا شروع می‌شود، نشان داده شده است.

عاملهای تابع موج $v_0(X_{12})$ و $v_0(X_{12})$ برای دو حالت مقید در شکل ۱۰۲۷ (ج) رسم شده‌اند. عامل متناظر با مقیدترین حالت که پایتترین انرژی را دارد، حول $X_{12} = 0$ قرینه است. حالت مقید بالاتر پادقرینه است و در $X_{12} = 0$ دارای گره است (به‌طور کلی هر چه تعداد گره‌ها زیاده‌تر باشد، تابع موج بیشتر جهت عوض می‌کند و مقدار انرژی هم بیشتر است). تغییر علامت X_{12} معادل با تعویض مقادیر x_1 و x_2 یعنی تعویض دو ذره با یکدیگر است. اگر این دو ذره بوزون باشند، فقط عاملهایی که نسبت به X_{12} قرینه باشند قابل قبولند، و انرژی ϵ_0 مجاز و ϵ_0 غیرمجاز است. از سوی دیگر اگر ذرات فرمیون باشند، ϵ_0 غیرمجاز و ϵ_0 که متناظر با عامل پادقرینه $v_0(X_{12})$ است مجاز خواهد بود. عامل مربوط به حالت‌های آزاد، $v_0(X_{12})$ ، برای دو فرمیون ترکیب پادقرینه توابع نمایشی است که در $|X_{12}| \rightarrow \infty$ دارای صورت مجانبی $A \sin(\kappa X_{12} - \beta)$ است که در آن مقدار زاویه فاز β از منحنی تابع پتانسیل $\phi(X_{12})$ به دست می‌آید. این تابع نیز در شکل ۱۰۲۷ (ج)، برای یک مقدار κ ، نشان داده شده است. جواب مربوط به بوزونها نسبت به X_{12} قرینه و بنابراین دارای صورت مجانبی $A \cos(\kappa X_{12} - \beta)$ است.

بنابراین، برای فرمیونها تابع موجهای مجاز و انرژیهای نظیر عبارت‌اند از

$$\Psi_{0k}(x_1, x_2) = B v_0(X_{12}) e^{ikX}; \quad E_{0k} = \epsilon_0 + \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)$$

$$\Psi_{\kappa k}(x_1, x_2) = A v_{\kappa}(X_{12}) e^{ikX} \quad (8.27)$$

$$\rightarrow \frac{A}{\sqrt{i}} [e^{ik_1 x_1 + ik_2 x_2} - e^{ik_2 x_1 + ik_1 x_2}] \quad |X_{12}| \rightarrow \infty$$

$$E_{\kappa k} = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) (\kappa^2 + k^2) = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) (k_1^2 + k_2^2)$$

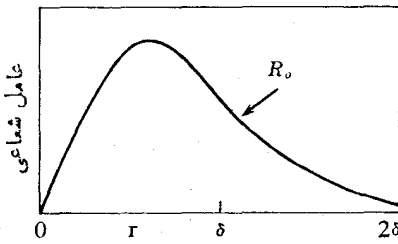
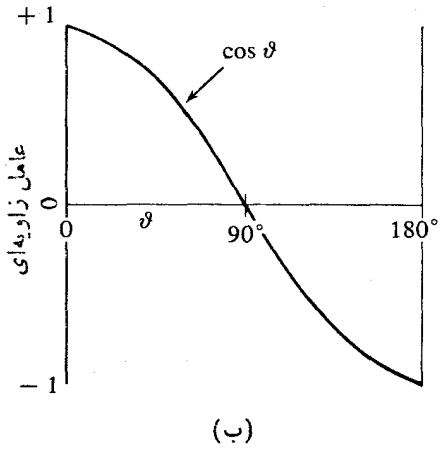
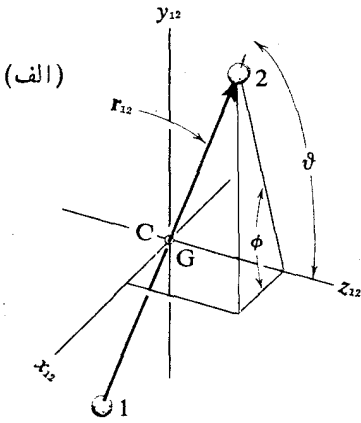
که در آن $k_1 = (k + \kappa) / \sqrt{2}$ و $k_2 = (k - \kappa) / \sqrt{2}$ است. نظر به پادقرینگی، κ نمی‌تواند صفر باشد و بنا بر این k_1 نمی‌تواند برابر k_2 شود. k_1 عدد موج برای يك ذره و k_2 برای ذره دیگر است. هر يك از تابع موجها با تعویض x_1 و x_2 (یعنی با تغییر X_{12} به $-X_{12}$) تغییر علامت می‌دهد که برای فرمیونها باید چنین باشد. ثابتهای A و B باید طوری انتخاب شوند که انتگرال $|\psi|^2$ روی گستره مجاز x_1 و x_2 برابر واحد باشد. مقادیر k و κ نیز باید طوری انتخاب شوند که شرایط مرزی در مرز ناحیه مجاز برآورده شوند. ولی اگر گستره مجاز x_1 و x_2 خیلی بزرگتر از δ باشد، فاصله بین ترازهای مجاز $(\hbar^2 k^2 / 2m)$ و $(\hbar^2 \kappa^2 / 2m)$ به قدری کوچکتر از اندازه ϵ خواهد بود که انرژی انتقالی را می‌توان مانند يك متغیر پیوسته در نظر گرفت.

به این ترتیب، در این مثال بسیار ساده دو ذره با کنش متقابل، تابع موج مناسب برای فرمیونها به صورت حاصلضرب دو عامل درمی‌آید. یکی از این عاملها تابع فاصله X_{12} بین دو ذره است و باید برای ذرات فرمیون حول $X_{12} = 0$ پادقرینه باشد. عامل دیگر يك تابع نمایی (یا سینوسی یا کسینوسی) از X است که معرف حرکت آزاد مرکز جرم ذرات است و تقارن خاصی حول $X = 0$ ندارد. تابع موج حالت مقید $\Psi_{\delta\epsilon}$ دارای عامل v_0 بر حسب X_{12} است که در حوالی خط $x_1 = x_2$ متمرکز شده است و نشان دهنده این واقعیت است که دو ذره به عنوان يك واحد با هم حرکت می‌کنند، و عامل X متناظر با حرکت آزاد این واحداست. شرط پادقرینگی در عامل حالت مقید $v_0(X_{12})$ نهفته است، زیرا این عامل حول $X_{12} = 0$ پادقرینه است. تابع موجهای حالت آزاد با حرکات جداگانه ذرات متناظرند. به استثنای منطقه نسبتاً کوچک حوالی خط $x_1 = x_2$ ، جواب ترکیب پادقرینه‌ای از امواج متحرک (یا ساکن) هر ذره جداگانه، به صورت معادله (۶.۲۷) است. این تابع موج، در قسمت اعظم منطقه مجاز معرف گاز کامل متشکل از دو فرمیون است.

بحث فرمیونهای سه بعدی شبیه حالت يك بعدی است، جز اینکه تجسم آن به آسانی میسر نیست. اگر پتانسیل کنش متقابل $\phi(r_{12})$ بتواند حالت مقید تشکیل دهد، تابع موج حالت مقید را خیلی ساده می‌توان بر حسب مختصات X, Y, Z (یا \mathbf{R}) مرکز جرم دو ذره و مختصات $r_1, r_2, \vartheta, \varphi$ ، که اندازه و امتداد بردار فاصله \mathbf{r}_{12} بین دو ذره را مشخص می‌کنند، مطابق شکل ۲.۲۷ (الف) نشان داد. به این ترتیب، تابع موج حالت مقید $\Psi = u(\mathbf{R})v(r_{12})$ دارای دو عامل خواهد بود: یکی عامل $u(X, Y, Z) = u(\mathbf{R})$ که حرکت آزاد مجموعه دو ذره را نشان می‌دهد. عامل دیگر $v(r_{12})$ که فقط وقتی که ذرات خیلی به یکدیگر نزدیک ($r_{12} < \delta$) هستند مقدار بزرگی دارد، و باید تحت تعویض \mathbf{r}_1 و \mathbf{r}_2 ، یعنی تحت تغییر جهت \mathbf{r}_{12} ، پادقرینه باشد. تابعی که این منظور را برآورده کند باید مطابق شکل ۲.۲۷ (ب)، به ازای $(1/2)\pi < \vartheta < (1/2)\pi$ مثبت و به ازای $\vartheta > (1/2)\pi$ منفی باشد.

به این ترتیب، صورت تابعی تابع موج حالت مقید می‌تواند

$$v_0(\mathbf{r}_{12}) = \cos \vartheta R_0(r_{12})$$



شکل ۲۰۲۷ بردار فاصله بین ذرات و زوایای جهت. بستگی تابع موج پادقرینه به زوایا و شعاع.

باشد که نسبت به صفحه $x_{12} - y_{12}$ پادقرینه است. صورتهای ممکن دیگر می‌توانند $\sin \vartheta \sin \phi R_0(r_{12})$ یا $\sin \vartheta \cos \phi R_0(r_{12})$ باشند که به ترتیب نسبت به صفحات $z_{12} - y_{12}$ و $z_{12} - x_{12}$ پادقرینه هستند. عامل شعاعی $R_0(r_{12})$ در r_{12} کوچکتر از δ ، به پیشینه می‌رسد و در r_{12} های بزرگ به صفر تنزل می‌کند، که منطبق با این حقیقت است که دو ذره در حالت مقید در کنار یکدیگر باقی می‌مانند. انرژی دستگاه ذرات مرکب با مجموع انرژی حالت مقید، ϵ_0 ، و انرژی جنبشی حرکت انتقالی دستگاه واحد دو ذره‌ای، $(\hbar^2 k^2 / 2m)$ ، برابر است. اگر قرار باشد رفتار گرمایی دستگاه را در دماهای به قدر کافی پایین، به طوری که kT در مقایسه با اندازه ϵ_0 کوچک باشد، حساب کنیم می‌توانیم مقید بودن واحد مرکب از دو ذره را فراموش کنیم و آن را مانند یک ذره با جرم $2m$ ، با انرژی جنبشی $(\hbar^2 k^2 / 2m)$ ، و با اندازه حرکت $\hbar k \sqrt{2}$ به حساب بیاوریم.

از سوی دیگر، ممکن است که ذرات درحالت‌های آزاد و در حرکت مستقل از هم باشند. در این صورت، تابع موج نظیر، جز در ناحیه کوچکی که r_{12} کوچکتر از δ باشد، ترکیب پادقرینه‌ای از حاصلضربهای تابع موجهای ذرات آزاد مطابق معادله (۶.۲۷) خواهد بود. در این ناحیه $\delta < r_{12}$ ، تابع موج صورت پیچیده‌ای دارد و منحنی سوم در شکل ۱۰.۲۷ (ج) نیز این مطلب را یادآوری می‌کند. به سبب پادقرینگی، حالت‌های انتقالی دو ذره نمی‌توانند دقیقاً یکسان باشند. به این ترتیب، تابع موجهای دو فرمیون سه بعدی با کنش متقابل ممکن است به صورت زیر درآیند

$$\Psi_{\delta i}(12) = u_i(\mathbf{R})v_o(\mathbf{r}_{12}) = u_i(\mathbf{R})R_o(r_{12}) \begin{cases} \cos \vartheta \\ \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \end{cases}$$

$$E = \epsilon_o + \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \quad (9.27)$$

$$\Psi_{ij}(12) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} [u_i(\mathbf{r}_1)u_j(\mathbf{r}_2) - u_j(\mathbf{r}_1)u_i(\mathbf{r}_2)] \quad r_{12} > \delta$$

$$E = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) (k_i^2 + k_j^2)$$

که با معادلات (۷.۲۷) برای حالت یک بعدی قابل مقایسه است. اگر ذرات بوزون باشند، تابع موج حالت مقید نسبت به تغییر جهت \mathbf{r}_{12} قرینه خواهد بود. یک جواب ممکن $v_o(\mathbf{r}_{12})$ مستقل از جهت \mathbf{r}_{12} است. انرژی بستگی این حالت، ϵ_o ، معمولاً بیشتر از انرژی بستگی ϵ_o تابع موج پادقرینه v_o در معادله (۹.۲۷) است. علی‌رغم این مطلب، احتمال تبدیل همزمان دو فرمیون به دو بوزون به منظور محکم‌تر شدن قید متقابل آنها صفر است. تابع موجها نمی‌توانند تقارن خود را تغییر دهند.

اثر اسپین ذره

ذره دارای اسپین ذره چهار بعدی است. مختصاتی که تابع موج ذره را مشخص می‌کند باید شامل سه مختصه فضایی بعلاوه یک مختصه اسپین باشد. حالت ذره با سه عدد کوانتومی که توزیع فضایی ذره را مشخص می‌کنند و یک عدد چهارم که جهت اسپین آن را مشخص می‌کند معین می‌شود. اگر اندازه اسپین $1/2$ باشد، که در فرمیونهای بنیادی چنین است، فقط دو حالت اسپین ممکن است که یکی از آنها را می‌توان «بعلاوه» و دیگری را «منها» نامید [بحث معادلات (۲۴.۱۳) و (۲۱.۲۵)] عامل اسپین در تابع موج هر ذره شبیه یک

بردار است. عامل $\beta(1)$ متناظر با حالت «منها»ی ذره و عامل $\alpha(1)$ متناظر با حالت «بعلاوه» آن برهمدیگر «عمود»ند. بنا بر این

$$\alpha(1)\beta(1) = \beta(1)\alpha(1) = 0 \quad \text{و} \quad \alpha^2(1) = \beta^2(1) = 1$$

توجه شود که عامل اسپین برای يك ذره بسا عامل اسپین برای ذره دیگر، ترکیب نمی‌شود، و بنا بر این $\alpha(1)\beta(2)$ صفر نیست.

برای فرمیونهای با اسپین $1/2$ تابع موج باید نسبت به تعویض هر چهار بعد، يك بعد اسپین و سه بعد فضایی، پادقرینه باشد. بدطور مثال، يك تابع موج مناسب برای دو فرمیون که کنش متقابل ندارند عبارت است از

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) [u_i(1)\alpha(1)u_j(2)\beta(2) - u_i(2)\alpha(2)u_j(1)\beta(1)] \quad (10.27)$$

که معرف يك ذره با حالت فضایی i و حالت اسپین $+$ ، و ذره دیگری با حالت فضایی j و حالت اسپین $-$ است. علامت این تابع با تعویض ۱ و ۲ در قسمت فضایی و قسمت اسپین عوض می‌شود.

توجه شود که دو ذره‌ای که با این تابع موجها نشان داده می‌شوند ممکن است حالت فضایی یکسان داشته باشند ($i = j$)، مشروط بر اینکه حالت‌های اسپین آنها مختلف باشد. تابع

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) [u_i(1)u_j(2)] [\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)]$$

هنوز تحت تعویض ذرات ۱ و ۲ پادقرینه است. بنا بر این، قسمت فضایی تابع موج کلی را می‌توان قرینه انتخاب کرد، مشروط بر اینکه قسمت اسپین آن پادقرینه باشد. برعکس، اگر قسمت فضایی پادقرینه باشد باید قسمت اسپین را قرینه انتخاب کرد، مانند توابع زیر

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [u_i(1)u_j(2) - u_i(2)u_j(1)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases}$$

سه حالت قرینه برای عامل اسپین وجود دارد، ولی حالت پادقرینه فقط یکی است. به ذرات با پتانسیل کنش متقابل $\Phi(r_{12})$ باز می‌گردیم. ملاحظه می‌شود که فرمیونهای دارای اسپین می‌توانند هر دو نوع حالت مقید زوج و فرد را، بسته به تقارن عامل اسپین شان، اشغال کنند. فرض کنید پتانسیل کنش متقابل طوری است که هر دو نوع ممکن باشند. مقیدترین

حالت حالتی است که در آن عامل Γ_{12} قرینه، $v_e(\Gamma_{12}) = v_e(-\Gamma_{12})$ ، و انرژی برابر ε_e است. برای اینکه تابع موج پادقرینه باشد، عامل اسپین باید همان عامل یگانه پادقرینه باشد. از سوی دیگر، حالت فضایی پادقرینه $v_e(\Gamma_{12}) = -v_e(-\Gamma_{12})$ با انرژی ε_e یکی از سه عامل قرینه اسپین را لازم خواهد داشت. به این ترتیب، پایستریز حالت مقید زوج فرمیون یک تراز یگانه خواهد بود که بخش فضایی آن قرینه و بخش اسپین آنها پادقرینه است، و پایستریز حالت بعدی سه تراز یکسان خواهد بود که بخش اسپین آنها قرینه است

$$\Psi_{si} = \frac{u_i(\mathbf{R})v_e(\Gamma_{12})[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}{\sqrt{2}}$$

برای

$$E = \varepsilon_e + \left(\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} \right)$$

و

$$\Psi_{ii} = u_i(\mathbf{R})v_e(\Gamma_{12}) \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]/\sqrt{2} \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (11.27)$$

پایستریز حالت با بخش فضایی قرینه فقط یک آرایش اسپینی ممکن

$$E = \varepsilon_e + \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$$

دارد که در آن دو اسپین در خلاف جهت یکدیگر قرار می‌گیرند و اسپین کل برابر صفر است. حالت بعدی با بخش فضایی پادقرینه می‌تواند سه عامل مختلف برای اسپین داشته باشد: یکی با هر دو اسپین بعلاوه، دیگری با دو اسپین مخالف، و سومی با دو اسپین منهای که با سه مؤلفه $+1, 0, -1$ دستگاهی که اسپین کل آن $J=1$ باشد متناظر خواهند بود. به دلایلی واضح حالت با بخش اسپینی پادقرینه را حالت یگانه، و سه حالت با بخش اسپینی قرینه را حالت سه‌گانه می‌گویند. هر سه حالت سه‌گانه انرژی یکسان دارند، مگر اینکه ذرات باردار باشند یا میدان مغناطیسی حضور داشته باشد.

به آسانی می‌توان دید که اگر ذرات بوزون با اسپین $1/2$ بودند، عامل سه‌گانه اسپین باید با عامل فضایی قرینه با انرژی بستگی ε_e همراه باشد، و حالت یگانه باید متناظر با عامل فضایی پادقرینه با انرژی ε_e باشد. چنین ذراتی مشاهده نشده‌اند، شاید بوزون با اسپین $1/2$ در طبیعت وجود ندارد.

حالت‌های نامقید برای دو فرمیون دارای اسپین را، جز در ناحیه کوچکی که در آن

$\delta < r_{12}$ است، می توان به صورت معادله (۱۰.۲۷) نوشت. اگر لازم باشد می توان آنها را نیز در حالت های یگانه و سه گانه مرتب کرد. در این مورد بین عامل فضایی قرینه و پادقرینه اختلاف انرژی وجود ندارد.

به این ترتیب افزودن يك درجه آزادی که همان اسپین ذره باشد، حالت های را به وجود می آورد که برای ذرات بدون اسپین، اعم از اینکه فرمیون یا بوزون باشند، ممکن نیست. این افزایش درجه آزادی چند گسستگی بعضی از حالتها را نیز افزایش می دهد. اختلاف انرژی بین حالت های مقید یگانه و سه گانه ناشی از انرژی پیوند الکترومغناطیسی بین اسپین و حرکت ذره نیست، بلکه ناشی از تفاوت شرط تقارن برای آمارهای فرمی-دیراک و بوز-اینشتین است.

تعداد زیادتر ذرات

اگر بیش از دو ذره داشته باشیم، چه اتفاقی می افتد؟ برای فهم مطلب باز ساده ترین مورد را در نظر می گیریم. فرض کنید که هر جفت ذره (مثلا ذرات m و n) جاذبه متقابل دارند که با انرژی پتانسیل $\phi(r_{nm})$ بیان می شود که در آن r_{nm} فاصله بین دو ذره است. علاوه بر این، فرض کنید $\phi(r)$ فقط وقتی که r کوچک باشد بزرگ و منفی است، و اگر $r > \delta$ باشد به سمت صفر میل می کند، و شکل و عمق آن نیز طوری است که تنها حالت مقید ممکن حالتی است که در آن عامل r_{nm} در تابع موج مستقل از جهت Γ_{nm} است، و $v_e(\Gamma_{nm})$ تحت تعویض ذرات n و m قرینه است. انرژی متناظر با آن ϵ است که مقدار آن منفی و معرف يك حالت مقید است، و اندازه آن در مقایسه با فاصله بین انرژیهای مجاز انتقال زوج مقید بزرگ است.

پتانسیل $\phi(r_{nm})$ حالت های آزاد نیز دارد که در آنها ذرات m و n آزادانه در داخل حجم مجاز با اندازه حرکت های $\hbar k_m$ و $\hbar k_n$ (و بنابراین با انرژیهای جنبشی $\hbar^2 k_n^2 / 2m$ و $\hbar^2 k_m^2 / 2m$) حرکت می کنند. این تسابیع موج ترکیب پادقرینه ای از تابع موجهای تک ذره ای معادله (۱۰.۲۷) است که در تمام نواحی، جز ناحیه $\delta < r_{nm}$ که در آن شکل تابعها بر اثر جاذبه متقابل تغییر می یابد، برقرار است.

فرض کنید سه فرمیون از این نوع در حجم V وجود دارد. با پتانسیل کنش متقابل ϕ که در بالا توصیف شد، دو ذره از سه ذره (مثلا ذرات ۱ و ۲) می توانند در قید یکدیگر باشند، با تابع موج

$$\psi_{\phi, \epsilon}(1, 2) = \frac{U_i(\mathbf{R}_{12}) v_e(\mathbf{r}_{12}) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}{\sqrt{2}} \quad (12.27)$$

که در آن v_e تحت تغییر جهت Γ_{12} قرینه است، و عامل اسپین باید پادقرینه باشد (حالت یگانه). عامل U_i تابعی از $1/2(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ یا بردار مکان مرکز جرم دو ذره و معرف

حرکت انتقالی زوج ذره مقید به صورت يك واحداست. انرژی زوج ذره در این حالت ϵ است که با مجموع انرژی بستگی و انرژی جنبشی $(p_i^2/2m)$ حرکت انتقالی z ام زوج مقید برابر می‌شود.

اصل پائولی مقید بودن هر سه ذره با هم را با پتانسیل مفروض منتفی می‌سازد. چون تابع قرینه v متعلق به تنها حالت مقید است، سه فرمیون فقط وقتی می‌توانند با این پتانسیل در قید همدیگر باشند که يك تابع اسپین پادقرینه برای سه ذره وجود داشته باشد. این امر برای ذرات با اسپین $1/2$ (یعنی ذراتی که فقط دو حالت اسپین دارند) غیرممکن است. بنا بر این، ذره سوم باید در يك حالت نامقید باشد، و آزادانه در حجم مجاز V حرکت کند و فقط وقتی که به زوج مقید نزدیک می‌شود تحت تأثیر آن قرار گیرد. تابع موج آن يك تابع موج ذره آزاد است

$$\psi_{j0}(z) = u_j(z) \begin{cases} \alpha(z) & \sigma = + \\ \beta(z) & \sigma = - \end{cases} \quad (13.27)$$

که در آن u_j بخش انتقال مکانی تک‌ذره با اندازه حرکت p_j و انرژی $p_j^2/2m$ است. بنا بر این يك جواب ممکن معادله شرو دینگر

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)[\nabla_x^2 + \nabla_y^2 + \nabla_z^2]\Psi + [\phi(r_{12}) + \phi(r_{13}) + \phi(r_{23})]\Psi = E\Psi \quad (14.27)$$

عبارت است از

$$\Psi = \psi_{i0}(12)\psi_{j0}(3) \quad \text{برای} \quad E = \epsilon_e + \left(\frac{p_i^2}{2m}\right) + \left(\frac{p_j^2}{2m}\right)$$

که در آن ذرات ۱ و ۲ مقید هستند و ذره ۳ آزاد است. مجموعه دیگری از جوابها متعلق به حالتی است که هر سه ذره آزاد باشند

$$\Psi = \psi_{i0}(1)\psi_{j\tau}(2)\psi_{l\eta}(3) \quad \text{برای} \quad E = \left(\frac{1}{2m}\right)(p_i^2 + p_j^2 + p_l^2)$$

ولی هیچیک از این جوابها تقارن لازم برای فرمیونها را ندارند. جواب درست برای سه ذره آزاد باید تابعی باشد که وقتی r_{12} ، r_{13} ، و r_{23} در مقایسه با δ بزرگ هستند، دارای صورت دترمینانی زیر باشد

$$\Psi_f \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_{i0}(1) & \psi_{i0}(2) & \psi_{i0}(3) \\ \psi_{j\tau}(1) & \psi_{j\tau}(2) & \psi_{j\tau}(3) \\ \psi_{l\eta}(1) & \psi_{l\eta}(2) & \psi_{l\eta}(3) \end{vmatrix} \quad (15.27)$$

صورت پادقرینه برای وقتی که دو ذره مقید و ذره سوم آزاد باشد، عبارت است از

$$\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi_{6i}(12)\psi_{j0}(3) - \psi_{6i}(13)\psi_{j0}(2) + \psi_{6i}(23)\psi_{j0}(1)] \quad (16.27)$$

که مطابق لزوم، با تعویض هر دو ذره علامت آن عوض می‌شود. با توجه به اینکه مطابق معادله (۱۲.۲۷) داریم $\psi_{6i}(mn) = -\psi_{6i}(nm)$ ، درستی این مطلب به سهولت قابل تحقیق است.

بین این دو تابع موج اختلاف جالب توجهی وجود دارد. در دترمینان ذرات آزاد Ψ_6 ، هر سه ذره در وضع یکسانی قرار دارند و صورت دترمینان اصل پاولی را اعمال می‌کند و مانع از آن می‌شود که ذرات در یک حالت کوانتومی قرار گیرند. این امر با صفر شدن دترمینان در حالتی که یکی از مجموعه اعداد کوانتومی i, j, σ ، یا i, j, η برابر با یکی دیگر از مجموعه‌ها باشد تحقق می‌پذیرد. در تابع موج ذرات مقید، Ψ_6 ، ذرات در هر یک از جملات تابع موج در وضع نابرابر قرار دارند. تابع حالت مقید دو ذره، $\psi_{6i}(12)$ ، صورتی کاملاً متفاوت با تابع حالت آزاد تک ذره، $\psi_{j0}(3)$ ، دارد و بنابراین امکان صفر شدن Ψ_6 وقتی که $i = j$ باشد وجود ندارد. زوج ذره (۱۲) ذره‌ای متفاوت با تک ذره (۳) است. پادقرینگی «نقش» خود را با ایجاب اینکه خود تابع موج حالت مقید $\psi_{6i}(12)$ پادقرینه باشد «بازی می‌کند» (و بنابراین در این حالت لازم است که حالت مقید اسپین یگانه داشته باشد). برای تضمین رفتار فرمیونی، صورت دترمینانی Ψ_6 ضروری است. صورت مبسوط Ψ_6 تا این اندازه ضروری نیست. شرط مهم پادقرینگی با پادقرینه بودن ψ_{6i} بر آورده می‌شود. با تأمین این شرط (در بسیاری از حالات) به خوبی می‌توان حاصل ضرب ساده (۳) $\psi_{j0}(12)$ را برای محاسبه خواص دستگاه به کار برد.

اگر دما به قدر کافی پایین باشد به طوری که kT در مقایسه با انرژی بستگی ϵ کوچک باشد، زوج ذره مقید را می‌توان به مثابه یک واحد دائمی در نظر گرفت (مانند یک مولکول یا یک هسته مرکب). این واحد دو ذره‌ای غیر از تک ذره باقیمانده خواهد بود. این دو واحد از یکدیگر قابل تمایز خواهند بود، و از نظر آماری می‌توان با آنها مانند ذرات تمایز پذیر رفتار کرد. به طور مثال، هسته‌های دوتریوم از پروتونها قابل تمایزند. تابع موجی که یک پروتون و یک دوترون را با هم مربوط می‌سازد لازم نیست که تحت تعویض آن دو پادقرینه یا قرینه باشد. ولی تابع موج مربوط به ساختمان دوترون باید پادقرینه باشد.

هسته‌های دوتریوم و هلیوم

برای روشن شدن اینکه چه نوع تقارنی بین زوجهای دوترونی وجود دارد، یک دستگاه چهارذره‌ای را، با همان پتانسیل ساده کنش متقابل قبلی، مورد مطالعه قرار می‌دهیم. در این

مورد نیز حالت‌های مقید سه ذره‌ای و چهار ذره‌ای نمی‌تواند وجود داشته باشد. در پتانسیلی که فرض کرده‌ایم، لازمه قرار گرفتن سه یا چهار ذره در حالت مقید این است که بیش از یکی آنها در حالت فضایی و اسپینی یکسان قرار گیرند که برای فرمیون‌ها ممنوع است. ولی تشکیل دو زوج جداگانه ممکن است.

تابع موج دو زوج ذره با هم، تابعی از دوازده درجه آزادی فضایی چهار ذره و چهارمختصه اسپین آنها خواهد بود. در ناحیه کوچکی از این فضا که همه ذرات نزدیک به یکدیگر قرار می‌گیرند، تابع موج باید کوچک باشد و صورت پیچیده‌ای داشته باشد تا شرایط تقارن را برآورده کند (وقتی که $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma_3 = \Gamma_4$ است، تابع موج باید صفر باشد). ولی در ناحیه‌ای که z_{13} و z_{14} بزرگ باشند، تابع موج به صورت حاصلضرب دو تابع موج دوزده‌ای از نوع معادله (۱۲.۲۷) خواهد بود. عامل $\psi_{b_i}(12)$ برای زوج (۱۲) نسبت به این زوج پادقرینه خواهد بود، و عامل $\psi_{b_j}(34)$ نسبت به ۳ و ۴ پادقرینه خواهد بود، و احتمالاً عامل انتقالی U_j آن به‌ازای اندازه حرکت دیگر p_j خواهد بود. بنابراین، ترکیب پادقرینه مناسب برای این دو زوج مقید، به صورت زیر درمی‌آید

$$\Psi_6(1234) = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ [\Psi_{b_i}(12)\psi_{b_j}(34) + \psi_{b_i}(34)\psi_{b_j}(12)] \\ + [\psi_{b_i}(23)\psi_{b_j}(14) + \psi_{b_i}(14)\psi_{b_j}(23)] \\ - [\psi_{b_i}(13)\psi_{b_j}(24) + \psi_{b_i}(24)\psi_{b_j}(13)] \} \quad (17.27)$$

این تابع در تمام نواحی، به جز در ناحیه کوچکی که در آن هر چهار ذره نزدیک به هم قرار می‌گیرند و در این صورت Ψ_6 خیلی کوچک می‌شود، معتبر است. این تابع تحت تعویض هر تک ذره با تک ذره دیگر پادقرینه است. به‌طور مثال داریم

$$\Psi_6(2134) = \Psi_6(3214) = \Psi_6(4321) = -\Psi_6(1234) \dots$$

اگر هر زوج را به‌مثابه ذره‌ای با دوبرابر جرم ذره بنیادی در نظر بگیریم، تعویض مثلاً ۱۲ یا ۳۴ مقدار و علامت Ψ را تغییر نخواهد داد. تابع موج تحت تعویض زوج ذرات قرینه است و زوجهای مقید نسبت به یکدیگر طوری رفتار می‌کنند که انگار بوژون هستند.

اگر انرژی بستگی يك زوج ذره در مقایسه با kT در دماهای معمولی خیلی بزرگ باشد، تجزیه زوج ذره به دو ذره آزاد بنیادی بعید است. می‌توان زوجهای مقید را به‌مثابه ذرات غیر قابل تقسیم ولی مرکب با جرم $2m$ دانست. در این صورت می‌توان از ساختمان داخلی زوج صرف نظر کرد، و فقط با انرژیهای جنبشی زوجهای مقید سروکار داشت. به عبارت دیگر، در این صورت عامل $U_i(\mathbf{R})$ را که معرف حرکت انتقالی مرکز جرم زوج است، به‌عنوان تابع موج ذره مرکب به‌کار می‌بریم و انرژی آن را هم برابر $(p_i^2/2M)$ می‌گیریم، که در آن $(M = 2m)$ است. در این صورت می‌بینیم که تابع موج برای دو زوج

از این نوع باید تحت تعویض زوجها باشد، و نقش هر زوج مقید طوری است که انگار بوزون است. خصلت ذاتی فرمیونی ذرات بنیادی سازنده هر زوج در ساختمان داخلی آن «پنهان» شده است و در واقع، این دو زوج سعی می کنند که از نفوذ در یکدیگر پرهیز کنند که مغایر با رفتار بوزونهای ساده است. اگر δ برد پتانسیل کشش متقابل ϕ ، کوچک باشد (که برای نوکلئونها چنین است) خصوصیت غریب اخیر الذکر به آسانی معلوم نخواهد شد. هسته دوتریوم را که از دو نوکلئون بنیادی تشکیل می شود می توان در دماهای معمولی مشابه یک بوزون گرفت. فرق حالت مقید دونوکلئون با حالت ساده ای که بررسی کرده ایم در این است که نیروها بستگی به اسپین دارند. بنا بر این حالت مقید دوترون سه گانه است و یگانه نیست. مع هذا نتیجه گیری ما درباره آمار دوترونها به عنوان ذرات از همان بحث تقارنی که در مثال ساده به کار برده بودیم حاصل می شود. اگر تعویض ذرات ساده علامت تابع موج را عوض می کند، تعویض زوجها علامت را تغییر نمی دهد که نشان بوزونهاست. طبیعت فرمیونی نهفته در نوکلئونهای بنیادی فقط وقتی تظاهر می کند که دماها یا ولتاژهای به قدر کافی بالا به کار روند، و تعداد معتنا بیهی از دوترونها تجزیه شوند.

هلیوم مایع II، تعادل شبه پایدار

با تعمیم استدلال می توان دید که اگر نوکلئونهای بنیادی (پروتونها و نوترونها) فرمیون باشند، هسته هایی که تعداد نوکلئونهای آنها زوج است مانند بوزون رفتار خواهند کرد و هسته هایی که تعداد نوکلئونهای آنها فرد است مانند فرمیون عمل خواهند کرد. تأیید تجربی بزرگ این نظریه از هلیوم مایع به دست می آید. اگر هلیوم به صورت ${}^4\text{He}$ (بسیار چهار نوکلئون) باشد رفتاری که خاص بوزونهاست از خود نشان می دهد، ولی اگر به صورت ${}^3\text{He}$ (با سه نوکلئون) باشد چنین رفتاری ندارد (بخشهای آخر فصلهای ۷ و ۲۵).

بر خلاف نیروی بستگی ساده ای که در مثال قبلی به کار بردیم، نیروهای هسته ای اجازه می دهند که بیش از دونوکلئون به همدیگر مقید شوند و هسته های با جرمها و بارهای الکتریکی مختلف تشکیل دهند. به طور مثال هسته ${}^4\text{He}$ شامل دونوترون و دوپروتون، معادل دو دوترون مقید به یکدیگر است. انرژی بستگی هلیوم خیلی زیاد است. برای تجزیه یک هسته هلیوم به دو دوترون، 24 MeV انرژی لازم است. با توجه به این مطلب ممکن است شگفت آور به نظر برسد که چرا همه دوتریوم موجود در عالم تاکنون به هلیوم تبدیل نشده است. این مطلب ما را به موضوع تعادل ترمودینامیکی و آهنگ گذرها برمی گرداند که در فصل ۹ به آن اشاره شد.

کوارتز مذاب یک مایع فوق سرد است، و تابع گیبس آن بیشتر از تابع گیبس بلور نظیر در همان دماست. قاعدتاً این مایع باید خود به خود به صورت بلورین در آید تا به تعادل ترمودینامیکی برسد. در واقع همین کار را هم می کند، ولی آهنگ گذر آن آنقدر کند است که در دماهای معمولی باید چندین قرن منتظر بمانیم که به فاز تعادل برسد

و توده‌ای از بلور به دست آید. نظر به کندی آهنگ گذر می‌توانیم کوادرتز مذاب را در تعادل فرض کرده و خواص ترمودینامیکی آن را محاسبه و اندازه‌گیری کنیم. در این صورت، کوادرتز را در تعادل شبه‌پایداد می‌دانیم.

به همین قیاس، در دماهای معمولی، آهنگ ترکیب هسته‌های دوتریوم برای تشکیل هسته‌های هلیوم ناچیز است. ابعاد بسیار کوچک دوترونها و دافعه قوی بین آنها نزدیک شدن و بهم چسبیدن دو دوترون را در دماهای معمولی بسیار نامحتمل می‌کند. به این ترتیب دوتریوم موجود در عالم در تعادل شبه پایدار است، در تمام اندازه‌گیری‌ها و محاسبات ترمودینامیکی می‌توان آن را مانند یک ماده مستقل و جدا از هلیوم در نظر بگیریم، نه مانند دسته‌ای از هسته‌های هلیوم که فرصت ترکیب نداشته‌اند.

هسته‌ها موارد افراطی تعادل شبه پایدار را تشکیل می‌دهند. به تدریج که پیامدهای تقارن تابع موج را بررسی می‌کنیم با موارد معمولی‌تر نیز برخورد خواهیم کرد.

مولکولهای دواتمی هم‌هسته

مولکولهای دواتمی هم‌هسته، نظر به زوج بودن ذرات بنیادی تشکیل‌دهنده آنها، نسبت به هم مانند بوزون رفتار می‌کنند. مع‌هذا، ساختمان درونی آنها باید فرمیون بودن ذرات بنیادی تشکیل‌دهنده آنها را منعکس سازد. مانند دیگر تجلیات آمار کوانتومی، این اثرات در دماهای پایین بیشتر قابل درک‌اند. این اثرات را بهتر از هر گاز مولکولی دواتمی، می‌توان در هیدروژن دید که در دماهای خیلی پایین نیز به صورت گاز است.

اکثریت هسته‌های هیدروژن را پروتون تشکیل می‌دهد که یک ذره بنیادی با جرم و بار واحد بر حسب یکاهای هسته‌ای است. مع‌هذا، تقریباً ۱ هسته از هر ۵۰۰۰ هسته هیدروژن دوترون است که از یک پروتون و یک نوترون با بار واحد و جرم ۲ تشکیل می‌شود. به طوری که قبلاً گفته شد، دوترونها نسبت به هم مانند بوزون رفتار می‌کنند. بنا بر این سه نوع هیدروژن دواتمی مختلف وجود دارند که تقارن تابع موج آنها نسبت به هم متفاوت است. اینها عبارت‌اند از H_2 ، HD ، و D_2 که در آن پروتون با H و دوترون با D نموده شده است. مولکول H_2 با یک جفت پروتون باید تابع موجی داشته باشد که تحت تعویض دو هسته پادقرینه باشد. از سوی دیگر، تابع موج، D_2 باید تحت تعویض دو دوترون قرینه باشد. تابع موج HD تحت تعویض دو هسته غیرمشابه آن تقارن خاصی لازم ندارد.

به طوری که در فصل ۲۲ اشاره شد، الکترونها در یک مولکول دواتمی هسته‌ها را احاطه می‌کنند، و بار منفی الکترونها هسته‌های با بار مثبت را به صورت یک مولکول پایدار نگهداری می‌کند. الکترونها سبکتر با سرعت زیاد حرکت می‌کنند، و ابرالکترونی خود را با حرکت آرامتر هسته‌های سنگین تطبیق می‌دهد. به این ترتیب در معادله (۱۰۲۱)، انرژی مولکولی را به چهار قسمت می‌کنیم: انرژی انتقال مولکول به عنوان یک واحد، انرژی دوران دو هسته حول مرکز جرمشان، انرژی ارتعاش هسته‌ها در طول خط واصل بین آنها

و حول فاصلهٔ تعادل آنها، و انرژی حالت خاصی از ابرالکترونی که هسته‌ها را احاطه می‌کند.

این تقسیم، تقسیم تابع موج مولکولی به چهار عامل نیز هست: یک عامل ρ متناظر با حرکتها و اسپینهای الکترونی، این عامل باید تحت تعویض یک الکترون با الکترون دیگر پادقرینه باشد. عامل مربوط به ارتعاش مولکولی لازم نیست تقارن خاصی داشته باشد. ولی حاصلضرب عامل مربوط به دوران هسته‌ها حول مرکز جرمشان و عامل اسپین باید تقارن خاص زوج هستهٔ تشکیل‌دهندهٔ مولکول را داشته باشد. بالاخره عامل مربوط به انتقال مولکول به عنوان یک کل، باید طوری با عامل مربوط به مولکولهای دیگر گاز تلفیق شود که ترکیب حاصل قرینه باشد، زیرا مولکولهای دو اتمی هم هسته نسبت به یکدیگر مانند یوزون رفتار می‌کنند. ولی حتی در مورد H_2 ، دمایی که در آن ماده به صورت گازی است به قدر کافی بالاست که تفاوت بین خواص انتقالی یک گاز بوز-اینشتین و یک گاز ماکسول-بولتزمان، از نوعی که در فصلهای ۲۱ و ۲۲ بحث شد، ناچیز باشد.

عاملهایی که آمار هسته‌ای را به طور قابل سنجش ظاهر می‌سازند عبارت انداز عاملهای دورانی و اسپینهای هسته‌ای. عاملهای زاویه‌ای در تابع موج مولکولی در شکل ۲.۲۷ نشان داده شده‌اند. در اینجا نیز، مانند مثال سادهٔ پیشین، جهت خط واصل هسته‌ها را با زاویه‌های ϑ و φ مشخص می‌کنیم. بنا بر این عامل زاویه‌ای در تابع موج، تابعی از ϑ و φ با دو عدد کوانتومی l و m خواهد بود که عدد اول اندازه حرکت زاویه‌ای کل مولکول و عدد دوم مؤلفهٔ این اندازه حرکت زاویه‌ای را در امتداد محور قطبی به دست می‌دهد.

به طوری که قبل از معادلهٔ (۱.۲۲) اشاره شد، انرژی دورانی مولکول فقط به عدد کوانتومی l بستگی دارد و برابر است با $(l+1)l(\hbar^2/2I)$ ، که در آن

$$I = \left[\frac{M_1 M_2 r_{12}^2}{(M_1 + M_2)} \right]$$

گشتاور لختی مولکول حول خطی است که از مرکز جرم می‌گذرد و بر خط واصل هسته‌ها عمود است. برای $l=0$ فقط یک تابع موج وجود دارد که برابر با عدد ثابت ۱ و مستقل از ϑ و φ است. برای $l=1$ ، به طوری که در شکل ۲.۲۷ نشان داده شده است، سه تابع موج دورانی مختلف وجود دارد: $\cos \vartheta$ ، $\sin \vartheta e^{i\varphi}$ و $\sin \vartheta e^{-i\varphi}$ (به ترتیب با m های ۰، ۱ و -۱). برای $l=2$ پنج تابع موج مختلف

(یعنی پنج حالت کوانتومی مختلف با $l=2, 1, 0, -1, -2$)

وجود دارد، الخ. برای منظور حاضر کافی است که یاد آور شویم عاملهای زاویه‌ای که برای آنها l عدد فرد صحیح باشد، تحت تغییر جهت Γ_{12} (یعنی تحت تعویض مکان دو هسته در مولکول هم هسته) تغییر علامت می‌دهند. به این ترتیب، عامل هسته‌ای مربوط به مسکن (در مولکولهای هم هسته) تحت تعویض مکان هسته‌ها، اگر l فرد باشد پادقرینه است، و اگر l زوج باشد قرینه است.

پارا و اورتو هیدروژن

حال مولکول H_2 را به تفصیل بررسی می‌کنیم. چون هسته‌ها از نوع پروتون هستند که فرمیون محسوب می‌شوند، تابع موج مولکولی باید تحت تعویض ذرات پادقرینه باشد. اگر قسمت مکانی قرینه باشد ($l = 0, 2, 4, \dots$)، در آن صورت قسمت اسپین باید پادقرینه [(یعنی عامل یگانه در معادله (۱۱.۲۷))] باشد. اگر قسمت مکانی پادقرینه باشد ($l = 1, 3, 5, \dots$)، در آن صورت عامل اسپین باید پادقرینه [یعنی یکی از عاملهای سه‌گانه در معادله (۱۱.۲۷)] باشد. بنابراین تابع پارش حاصلجمع در معادله (۱۰.۲۲) نمی‌تواند صورت درستی برای عامل دورانی مولکول H_2 باشد. ضریب وزنی دیگری لازم است که بین [های فرد و زوج تمایز قائل شود.

چون هر حالت کوانتومی احتمال پیشینی یکسانی دارد، حالت‌های سه‌گانه باید سه برابر بیشتر از حالت‌های یگانه باشند. به این ترتیب پادقرینگی قسمت هسته‌ای تابع موج H_2 جهت اسپین هسته‌ای را با زوج و فرد بودن عدد کوانتومی دورانی l مربوط می‌سازد. این امر در شدت طیف نواری دورانی مولکول اثر قابل‌سنجش دارد، و در غلبه نسبی مقادیر زوج و فرد در حاصلجمع مربوط به تابع پارش نیز اثر می‌گذارد. اگر در توزیع جهات اسپین هسته‌ای تعادل گرمایی وجود داشته باشد، حاصلجمع باید به صورت زیر باشد

$$z_{rot}^{eq} = z_{rot}^e + 3z_{rot}^o$$

$$z_{rot}^e = \sum_{l=0, 2, 4, \dots} (2l+1) \exp\left[\frac{-\theta_{rot} l(l+1)}{T}\right] \quad (18.27)$$

$$z_{rot}^o = \sum_{l=1, 3, 5, \dots} (2l+1) \exp\left[\frac{-\theta_{rot} l(l+1)}{T}\right]$$

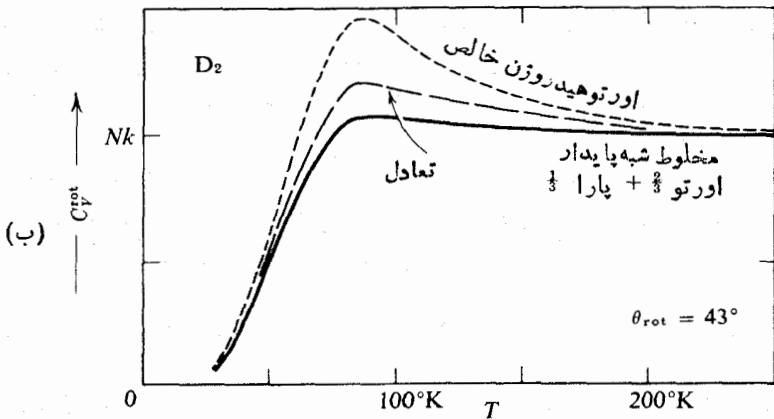
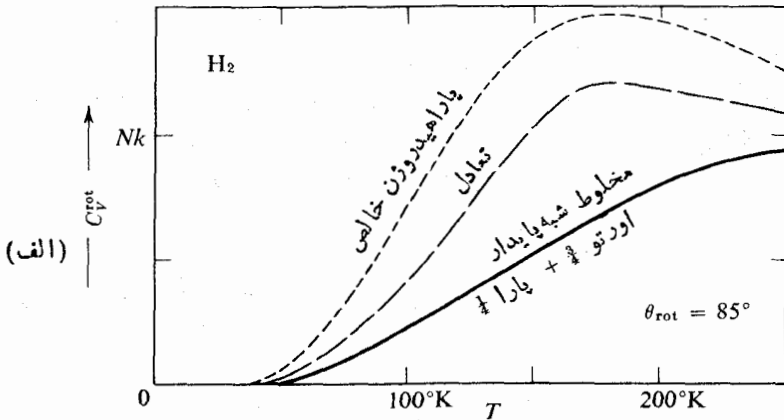
جمله‌های مربوط به [های زوج وقتی وارد می‌شوند که هسته‌های مولکولی در حالت یگانه باشند (که چندگانگی آن برابر ۱ است) و جمله‌های مربوط به [های فرد وقتی وارد می‌شوند که هسته‌ها در حالت سه‌گانه باشند (که چندگانگی آن برابر ۳ است).

اگر T به‌طور قابل‌ملاحظه بزرگتر از θ_{rot} باشد، این امر تأثیری در نتیجه نهایی ندارد. حاصلجمع z_{rot}^{eq} را می‌توان مانند معادله (۲۰.۲۲)، با تبدیل جمع به انتگرال حساب کرد. این حاصلجمع برابر $(2T/\theta_{rot})$ به دست می‌آید، بنابراین بخش دورانی ظرفیت گرمایی، وقتی که اسپین‌های هسته‌ای در تعادل گرمایی باشند، برابر می‌شود با

$$C_V^{rot} = NkT \frac{\partial^2}{\partial T^2} [T \ln z_{rot}^{eq}] \rightarrow Nk \quad T \gg \theta_{rot} \quad (19.27)$$

که با معادله (۲۰.۲۲) یکسان است. مع‌هذا، منحنی مربوط به مقادیر کوچکتر T بسا منحنی شکل ۱۰.۲۲، برای تابع پارش ساده‌تر معادله (۱۰.۲۲)، یکسان نیست. مقدار C_p حاصل از

معادله (۱۸.۲۷) پیشینه بزرگتری در حوالی تقریباً دو برابر θ_{rot} دارد. در مقایسه با این، شکل ۱۰.۲۲ دارای پیشینه کوچکتری در حوالی θ_{rot} است. متأسفانه ظرفیت گرمایی اندازه گیری شده H_2 مثل هیچ کدام از این منحنیها نیست. کمیت اخیر، به طوری که در شکل ۳.۲۷ (الف) با منحنی پر نشان داده شده است، از مقدار صفر در حوالی 50 K (که کاملاً بالای نقطه جوش 25 K است) به طور یکنواخت تا تقریباً Nk در دماهای معمولی افزایش می یابد. چون θ_{rot} برای H_2 تقریباً برابر 85 درجه است، منحنی که معادله (۱۹.۲۷) پیش بینی می کند منحنی شکل ۳.۲۷ (الف) است که با کلمه تعادل مشخص شده است. منحنی که معادله (۱۰.۲۲) پیش بینی می کند، منحنی شکل ۱۰.۲۲ است که در $T = 75\text{ K}$ دارای پیشینه است. اشکال C_p حاصل از معادله (۱۸.۲۷) این است که تعادل گرمایی جهت گیریهای



شکل ۳.۲۷ ظرفیت گرمایی گاز هیدروژن و دوتریوم در شرایط تعادل مختلف.

اسپین هسته‌ای دردهماهای پایین به سهولت قابل حصول نیست. گشتاورهای مغناطیسی پروتونی (که با اسپین پروتون‌ها پیوند خورده‌اند) در مقایسه با گشتاورهای الکترونی کوچک‌اند (به نسبت عکس جرم‌هایشان) و در مقابل تأثیرات خارجی به خوبی توسط ابرالکترونی محافظت می‌شوند. در نتیجه، در دهماهای پایین چندین روز وقت لازم است که تعادل اسپینی هسته‌ها تحقق پذیرد. در طی مدت اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی، اسپینهای هسته‌ای را باید به حالت ثابت در تعادل شبه پایدار فرض کرد. آن دسته از مولکولهای H_2 که در حالت یگانه هستند، در همان حالت یگانه می‌مانند و آنهایی هم که در حالت سه‌گانه در همان حالت باقی می‌مانند.

به عبارت دیگر، این گاز دردهماهای پایین مانند مخلوطی از دو گاز مختلف عمل می‌کند که غلظت نسبی آنها با دما تغییر نمی‌کند. یکی از گازهایی که پادارهیدروژن نامیده می‌شود H_2 در حالت یگانه است، و در این صورت (برای H_2) فقط دارای حالت‌های دورانی زوج ($l = 0, 2, 4, \dots$) است. گاز دیگر که اورتوهیدروژن نامیده می‌شود H_2 در حالت سه‌گانه است و بنا بر این (برای H_2) فقط دارای حالت‌های دورانی فرد ($l = 1, 3, 5, \dots$) است. دردهماهای معمولی، بین دو نوع هیدروژن تعادل گرمایی وجود دارد و بنا بر این نسبت مقادیر آنها به صورت ۱ به ۳ است. گاز سرد، مخلوطی از $(1/4)N$ مولکولهای پاراهیدروژن و $(3/4)N$ مولکولهای اورتوهیدروژن خواهد بود. اگر ظرفیت گرمایی در زمانی اندازه‌گیری شود که نسبت به زمان لازم برای اینکه جهت گیری اسپین هسته‌ای به تعادل گرمایی برسد کوتاه باشد، گاز مانند یک مخلوط دائمی از دو نوع گاز عمل خواهد کرد. بنابراین تابع پارش آن با حاصلضرب تابعهای پارش هر یک از گازها برابر خواهد بود [بحث بین معادلات (۷۰۱۹) و (۸۰۱۹)]

$$Z_{\text{rot}} = (Z_{\text{rot}}^e)^{(1/4)N} (Z_{\text{rot}}^o)^{(3/4)N}$$

و به این ترتیب داریم

$$C_V^{\text{rot}} = NkT \left[\frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Z_{\text{rot}}^o) + \frac{3}{4} \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Z_{\text{rot}}^e) \right] \quad (20.27)$$

(برای مخلوط شبه پایدار)

که در آن Z_{rot}^e و Z_{rot}^o تابعهای پارش معادله (۱۸.۲۷) برای پاراهیدروژن خالص و اورتو-هیدروژن خالص است. فرمول (۲۰.۲۷) برای مخلوط $1/4$ و $3/4$ نوشته شده است. این فرمول به مقادیر اندازه‌گیری شده خیلی نزدیک است. منحنی پر در شکل ۳۰.۲۷ (الف) ظرفیت گرمایی پیش‌بینی شده توسط معادله (۲۰.۲۷) است که نسبت به مقادیر اندازه‌گیری شده فقط چند درصد انحراف دارد. این توافق، رشته دراز استدلالی را که در این فصل تشریح شده است به طور همه‌جانبه تأیید می‌کند.

ولی مطلب در اینجا پایان نمی‌پذیرد. حضور یک کاتالیزور، مانند کربن فعال، می‌تواند

به حصول تعادل گرمایی بین اسپینهای هسته‌ای در دماهای پایین سرعت بخشد. چون پایتترین حالت مجاز اورتو هیدروژن حالت $l=1$ است که نسبت به پایتترین حالت پاراهیدروژن ($l=0$) انرژی بیشتری دارد، در دماهای خیلی پایتتراز θ_{rot} نسبت تعادل اورتو هیدروژن به پاراهیدروژن متناسب با عدد کوچک $9e^{-2\theta_{rot}T}$ خواهد بود. با قراردادن گاز H_2 در دماهای پایین و در تماس با یک کاتالیزور می‌توان پاراهیدروژن تقریباً خالص به دست آورد. در این حال اگر کاتالیزور را برداریم و ظرفیت گرمایی را اندازه گیری کنیم، ظرفیت گرمایی پاراهیدروژن را به دست خواهیم آورد

$$C_V^{rot} = NkT \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln z_{rot}^e) \quad (\text{برای پاراهیدروژن خالص}) \quad (21.27)$$

این تابع با منحنی نقطه چین در شکل ۳.۲۷ (الف) نشان داده شده است. در اینجا نیز مقادیر اندازه گیری شده به طور شگفت آوری نظریه را تأیید می‌کنند. بالاخره، اگر H_2 را، در زمانی که ظرفیت گرمایی اندازه گیری می‌شود، در تماس با کاتالیزور بگذاریم و اندازه گیریها را به قدر کافی آرام انجام دهیم، قاعدتاً باید بتوانیم مقدار تعادل C_V^{rot} را که در معادله (۱۹.۲۷) آمده است و در شکل ۳.۲۷ (الف) با منحنی خط چین نشان داده شده است اندازه گیری کنیم. در اینجا هم توافق با آزمایش رضایت بخش است، گویانکه مشکلات اندازه گیری دست یافتن به دقتی را که در دو مورد دیگر به دست آمده بود امکان پذیر نمی‌سازد.

اورتو و پارادوتریوم

برای مولکول HD که هسته‌های ناهمسان دارد شرط تقارن و حالت‌های پارا و اورتو وجود ندارد. ظرفیت گرمایی باید مطابق معادله (۲.۲۲) باشد که در شکل ۱۰.۲۲ به ازای $\theta_{rot} = 64 \text{ K}$ نشان داده شده است. به این ترتیب بیشینه منحنی C_V^{rot} باید در حوالی 50 K باشد که به طور قابل ملاحظه پایتتر از مقادیر مربوط به H_2 یا D_2 است. مقادیر اندازه گیری شده این پیش بینی را به تفصیل تأیید می‌کند.

در مولکول هم هسته D_2 لازم است که عامل هسته‌ای در تابع موج تحت تعویض دو دوترون قرینه باشد، و هسته‌ها مانند بوزون عمل کنند. بنا بر این در حالت‌های دورانی زوج ($l=0, 2, 4, \dots$) عامل اسپین نیز باید قرینه باشد. در حالت‌های دورانی فرد ($l=1, 3, 5, \dots$) عامل اسپین باید پادقرینه باشد.

به طوری که قبلاً اشاره شد، دوترون دارای اسپین ۱ است و بنا بر این برای اسپین آن سه حالت ممکن وجود دارد: یکی با عامل α که نماینده مؤلفه $+1$ ، دیگری با عامل γ که نماینده مؤلفه 0 ، و سومی با عامل β که نماینده مؤلفه -1 است. ترکیبهای پادقرینه ممکن برای عاملهای اسپین دو دوترون به سه صورت است

$$\frac{[\alpha(1)\gamma(2) - \alpha(2)\gamma(1)]}{\sqrt{2}}, \quad \frac{[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{[\gamma(1)\beta(2) - \gamma(2)\beta(1)]}{\sqrt{2}}$$

و
که متناظر با يك حالت سه گانه است. عملهای پادقرینه اسپین با عملهای دورانی فرد تلفیق می‌شوند و حالت‌های پادادوتریوم D_2 را تشکیل می‌دهند. شش عامل قرینه اسپین وجود دارند که عبارت‌اند از

$$\alpha(1)\alpha(2), \quad \frac{[\alpha(1)\gamma(2) + \alpha(2)\gamma(1)]}{\sqrt{2}} \quad \text{و} \quad \gamma(1)\gamma(2)$$

$$\frac{[\gamma(1)\beta(2) + \gamma(2)\beta(1)]}{\sqrt{2}} \quad \text{و} \quad \beta(1)\beta(2) \quad \text{و} \quad \frac{[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]}{\sqrt{2}}$$

که يك حالت یگانه و يك حالت پنج گانه را تشکیل می‌دهند. این عوامل با عملهای دورانی زوج تلفیق می‌شوند و حالت‌های اداوتدیوم D_2 را به وجود می‌آورند. توجه شود که هم در مورد H_2 و هم در مورد D_2 کلمه «پارا» متناظر با حالت‌های اسپین پادقرینه و «اورتو» متناظر با حالت‌های اسپین قرینه است.

بنابراین تابع پارش تعادل برای D_2 عبارت است از

$$z_{\text{rot}}^{\text{eq}} = 6z_{\text{rot}}^{\circ} + 3z_{\text{rot}}^{\circ} \quad (22.27)$$

که قابل مقایسه با معادله (۱۸.۲۷) برای H_2 است. منحنی مربوط به $\theta_{\text{rot}} = 43 \text{ K}$ به‌طور خط‌چین در شکل ۳.۲۷ (ب) رسم شده است. ظرفیت گرمایی برای صورت پایدار اورتو-دوتریوم خالص در دماهای پایین، مشابه منحنی نظیر برای پاراهیدروژن خالص است، به‌جز اینکه مقیاس دما تغییر خواهد کرد. این ظرفیت با منحنی نقطه‌چین شکل ۳.۲۷ (ب) نشان داده شده است. بالاخره ظرفیت گرمایی مخلوط شبه پایدار که از مخلوط ۲/۳ اورتو-دوتریوم و ۱/۳ پارادوتریوم و از سرد کردن گاز دوتریوم بدون حضور کاتالیزور به دست می‌آید با فرمول زیر داده می‌شود

$$C_V^{\text{rot}} = NkT \left[\frac{2}{3} \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln z_{\text{rot}}^{\circ}) + \frac{1}{3} \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln z_{\text{rot}}^{\circ}) \right] \quad (23.27)$$

(برای مخلوط شبه پایدار)

که در شکل ۳.۲۷ (ب) با منحنی پر برای $\theta_{\text{rot}} = 43 \text{ K}$ نشان داده شده است. همه این منحنیها با داده‌های آزمایشی، که تحت شرایط مختلف و مناسب برای این سه مورد به دست آمده‌اند، مطابقت دارند.

به این ترتیب اثرات آمار کوانتومی در گوشه کنارهای عجیب و غریب این مبحث، در دماهای پایین و در اجسامی که قسمتی از آنها تا دماهای به قدر کافی پایین به صورت گاز باقی می‌مانند تا اثرات واکنی در آنها ظاهر شود، به چشم می‌خورند. برای بیشتر اجسام و در قسمت اعظم گستره دماها و چگالیها، مکانیک آماری کلاسیک معتبر است، و محاسبات مبتنی بر آنسامبل کانتی فصلهای ۱۹ تا ۲۲ با دقت خیلی خوبی نتایج مشاهدات را به دست می‌دهند. مواردی که توجیه نتایج تجربی آنها نیاز به آمار کوانتومی دارد در اقلیت است (در غیر این صورت مشکلات محاسباتی خیلی بیشتر می‌شد). ولی با در نظر گرفتن همه اینها، موارد استثنایی کاربرد آمار کوانتومی را بساید نمایش چشمگیری از درستی بنیادی آمار کوانتومی به شمار آورد. این موارد، بعضی از جنبه‌های واقعیت مورد اشاره در آغاز فصل ۱۶ هستند که توجیه آنها تنها ضرورت وجودی ابرساختار مکانیک آماری را که در دوازده فصل اخیر بحث شد تشکیل می‌دهد.

مسائل

فصل ۲

۱۰۲ مقدار گرمای ΔQ که به واحد جرم يك ماده همگن افزوده می شود دمای آن را به اندازه ΔT بالا می برد که در آن $\Delta Q = c_m \Delta T$ و c_m ظرفیت گرمایی واحد جرم ماده است. وجود يك گرادیان دما در ماده سبب جاری شدن گرما به میزان \mathbf{J} واحد گرما در ثانیه از هر واحد سطح عمود بر جریان می شود. در این مورد رابطه ای به صورت $\mathbf{J} = -\kappa_T \text{grad } T$ برقرار است که در آن κ_T رسانایی گرمایی ماده است. با استفاده از معادله پیوستگی سیال، رابطه دیورژانس \mathbf{J} را با آهنگ تغییرات زمانی Q و بنا بر این با آهنگ تغییرات زمانی T پیدا کنید. از این رابطه معادله دیفرانسیل حاکم بر توزیع دما در ماده را به دست آورید. توزیع دما تابعی از x, y, z, t بر حسب c_m و κ_T ، و ρ (چگالی ماده) خواهد بود.

۲۰۲ فرض کنید که تمام اتمهای يك گاز با سرعت یکسان در حرکت اند، ولی جهات حرکت آنها تصادفی است.

(الف) برای محاسبه تعداد اتمهایی که در هر ثانیه با جزء سطح dA دیوار برخورد می کنند (بر حسب N, v, V, dA) و محاسبه اندازه حرکت متوسط منتقل شده به dA در هر ثانیه، روی امتدادهای فرود متوسط بگیرید.

(ب) به جای سرعت ثابت، فرض کنید که تعداد اتمهایی که اندازه سرعت آنها بین v و $v+dv$ است برای $v < v_m$ برابر $\frac{1}{2}N[1 - (v/v_m)](dv/v_m)$ باشد (جهتها هنوز هم تصادفی باشند). در این حالت تعداد متوسط ذراتی را که در هر ثانیه با dA برخورد می کنند و اندازه حرکت متوسط منتقل شده به dA را در هر ثانیه بر حسب N, v, v_m, dA حساب کنید. نشان دهید که معادله (۲۰۲) برای هر دو حالت برقرار است.

۳۰۲ (الف) برای يك گاز کامل متشکل از ذرات نقطه ای، انرژی جنبشی متوسط به ازای هر ذره $\langle K.E \rangle_{\text{tran}}$ ، تابعی از دمای T است، یعنی $f(T)$. به این ترتیب، هر تغییری در دما

سبب تغییر انرژی داخلی U گاز خواهد شد. از سوی دیگر، افزودن گرمای ΔQ به گاز سبب افزایش دمای ΔT می‌شود که بنا به تعریف در رابطه $\Delta Q = C \Delta T$ صدق می‌کنند که در آن C ظرفیت گرمایی گاز است. بنا بر این برای گازی با معادله (۱.۲)، افزودن گرما معادل با افزایش انرژی داخلی گاز است. اگر ΔQ با همان واحد انرژی (ژول) U سنجیده شود، رابطه بین c_m ظرفیت گرمایی واحد جرم گاز، و N_m تعداد مولکولهای گاز در واحد جرم، و f شیب تابع $f(T)$ ، چیست؟

(ب) در ماده‌ای که گرادیان دما وجود دارد، به سبب جریان گرما، تعادل ترمودینامیکی نمی‌تواند وجود داشته باشد (مسئله ۱.۲). ولی اگر فشار در سراسر ماده یکنواخت باشد، تعادل مکانیکی می‌تواند وجود داشته باشد. فرض کنید که ماده مورد نظر گاز کاملی از ذرات نقطه‌ای است، و فرض کنید که گرادیان دما به قدر کافی کوچک است به طوری که معادله (۲.۲) در تمام گاز معتبر است و داریم $\langle K \cdot E \rangle_{\text{tran}} = f(T)$. گرادیان چگالی ρ گاز، بر حسب گرادیان T و بر حسب c_m ، ρ ، و U چقدر باید باشد تا تعادل مکانیکی برقرار شود؟

فصل ۳

۱.۳ ضریب انبساط گرمایی β و قابلیت تراکم κ بر حسب مشتقات جزئی زیر تعریف می‌شوند

$$\beta = \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \kappa = - \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

(الف) نشان دهید که برای هر ماده‌ای رابطه‌های زیر برقرار است

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_P \quad \text{و} \quad \left(\frac{\beta}{\kappa}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

(ب) مقادیر β ، κ ، و $(\partial P / \partial T)_V$ برای یک گاز کامل چقدر است؟ این مقادیر برای ماده‌ای که معادله حالت آن معادله (۵.۳) باشد، چقدر است؟

۲.۳ تاجر به نشان می‌دهد که برای یک گاز معین داریم

$$\beta = \frac{RV^x(V-nb)}{RTV^x - 2an(V-nb)^2} \quad \text{و} \quad \kappa = \frac{V^x(V-nb)^x}{nRTV^x - 2an^2(V-nb)^2}$$

که در آن a و b مقادیر ثابت‌اند، و نیز به ازای T و V بزرگ، این گاز مانند گاز کامل رفتار می‌کند. معادله حالت گاز را به دست آورید.

۳.۳ مشابه ضریب انبساط گرمایی و قابلیت تراکم، می‌توان معادله حالت مغناطیسی را هم با استفاده از مشتقات جزئی تعریف کرد

$$\alpha_m = -\left(\frac{1}{M}\right)\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_P \quad \kappa_m = \left(\frac{1}{M}\right)\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_T$$

معادلات مربوط به این کمیت را برای ماده‌ای که تابع قانون کوری، معادله (۸.۳)، است به دست آورید. همچنین $(\partial H/\partial T)_M$ را به دست آورید.

۴.۳ گازی از معادله حالت (۴.۳) پیروی می‌کند. نشان دهید که فقط در یک حالت بحرانی که با T_c و V_c معین می‌شود، کمیت‌های $(\partial P/\partial V)_T$ و $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$ هر دو صفر می‌شوند. معادله حالت را طوری بنویسید که P/P_c را بر حسب T/T_c و V/V_c به دست دهد. سه منحنی P/P_c را بر حسب V/V_c رسم کنید: یکی برای $T = (1/2)T_c$ ، یکی برای $T = T_c$ ، و یکی برای $T = 2T_c$. وقتی که این معادله، سه مقدار مجاز V به ازای یک مقدار منفر P و T نشان می‌دهد، از نقطه نظر فیزیکی چه اتفاقی می‌افتد؟

۵.۳ با استفاده از شکل ۳.۳، حجم یک مول CO_2 را در 300 K و فشار 20 atm تخمین بزنید. یک مول بخار آب در 600 K ، حجم 1.4 مترمکعب را اشغال می‌کند. فشار آن بر حسب اتمسفر چقدر است؟

۶.۳ (الف) با در نظر گرفتن نحوه پرشدن یک خازن مسطح، کار انجام یافته توسط یک دی الکتریک همگن و ایزوتروپ را بر حسب حجم v دی الکتریک و میدان الکتریک می‌کنواخت اعمال شده \mathcal{E} ، هنگامی که قطبش الکتریکی دی الکتریک به اندازه $d\mathcal{P}$ تغییر می‌کند، حساب کنید.

(ب) به کمک آزمایش روابط زیر را به دست آورده ایم

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathcal{P}}\right)_T = \left[\frac{T}{AT+B}\right] \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_\mathcal{P} = \left[\frac{B\mathcal{P}}{(AT+B)^2}\right]$$

مشتق $(\partial \mathcal{P}/\partial T)_\mathcal{E}$ را حساب کنید، و با انتگرال گیری معادله حالت \mathcal{P} را، بر حسب \mathcal{E} و T ، به دست آورید.

۷.۳ معادله حالت وان در والس (۴.۳) را به صورت معادله ویبرال (۵.۳) به دست آورید. کمیت $B(T)$ و $C(T)$ را بر حسب a ، b ، و T به دست آورید.

فصل ۴

۱۰۴ گازی با معادله حالت وان در والس (۴.۳) دارای انرژی داخلی زیر است

$$U = \frac{3}{2} nRT - \left(\frac{an^2}{V}\right) + U_0$$

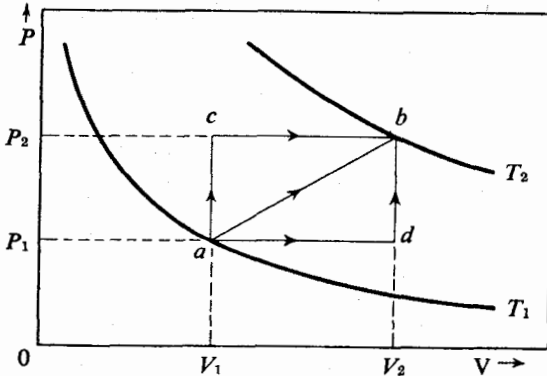
کمیت C_p و C_v را به صورت توابعی از T و V به دست آورید. در یک اتبساط بی دررو

T را به صورت تابعی از V به دست آورید.

۲۰۴ در شکل ۱۰م، یک گاز ایده آل که برای آن $C_V = (\frac{5}{2})nR$ و $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ است، از سه مسیر adb ، acb و ab از نقطه a به b آورده می شود، که در آن $P_2 = 2P_1$ و $V_2 = 2V_1$ است.

(الف) در هر یک از سه تحول، گرمای داده شده به گاز را بر حسب n ، R ، و T به دست آورید.

(ب) ظرفیت گرمایی گاز بر حسب R در تحول ab چیست؟



شکل ۱۰م

۳۰۴ یک جسم جامد پارامغناطیسی را که از معادلات $(\frac{\partial U}{\partial T})_M = 3nAT^2$ ، $(\frac{\partial U}{\partial M})_T = 0$ و $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ پیروی می کند و ظرفیت گرمایی آن $C_{V,M} = nAT^2$ است، به طور همدم در دمای T_0 (در حجم ثابت) از $\mathcal{M} = 0$ تا میدان مغناطیسی بیشینه \mathcal{H}_m آهن را می کنیم. چه مقدار گرما باید از جسم خارج شود؟ سپس آن را به طور بی دررو (در حجم ثابت) تا $\mathcal{M} = 0$ مغناطیس زدایی می کنیم. دمای نهایی T_1 جسم را بر حسب T_0 ، A ، D محاسبه کنید. در فرمولی که به دست آورده اید، اگر \mathcal{H}_m به قدر کافی بزرگ یا T_0 به قدر کافی کوچک باشد، برای T_1 مقادیر منفی پیش بینی می شود. این مسئله را چگونه توضیح می دهید؟

۴۰۴ معادلاتی مشابه معادلات (۴.۴) و (۶.۴) برای $(\frac{\partial U}{\partial T})_P$ و $(\frac{\partial U}{\partial P})_T$ به دست آورید. برای کمیت $(\frac{\partial H}{\partial P})_T$ معادله ای به دست آورید. برای یک گاز کامل که در آن $C_P = (\frac{5}{2})nR$ است، با انتگرال گیری از مشتقات $(C_P - C_V) / (\frac{\partial V}{\partial T})_P = P$ جزئی H انتالی را به دست آورید.

۵۰۴ شکل ۲۰م یک استوانه را که از نظر گرمایی منزوی است نشان می دهد. این استوانه به کمک یک پیستون که از نظر گرمایی عایق و بدون اصطکاک است به دو قسمت شده است و

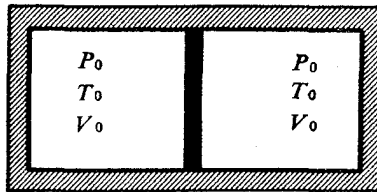
هر قسمت شامل n مول گاز کامل متشکل از اتمهای نقطه‌ای است. در ابتدا هر دو قسمت در یک دما هستند. به‌طور آرام و برگشت پذیر آن قدر گرما به طرف چپ داده می‌شود که فشار آن به مقدار $(۲۴۳ P_0 / ۳۲)$ افزایش می‌یابد.

(الف) چه مقدار کار روی گاز طرف راست انجام گرفته است؟

(ب) دمای نهایی در طرف راست چقدر است؟

(ج) دمای نهایی در طرف چپ چقدر است؟

(د) چه مقدار گرما به گاز طرف چپ داده شده است؟



شکل ۲۰م

۶۰۴ نسبت C_p/C_v برای هوا برابر ۱٫۴۱ است. در یک موتور دیزل، هوا از دما و فشار معمولی به $۱/۱۵$ حجم اولیه آن متراکم می‌شود. با فرض اینکه تراکم بی‌دررو باشد، دمای نهایی گاز چقدر است؟

۷۰۴ رابطه بین T و V را برای تراکم برگشت پذیر بی‌دررو در گازی که از معادله (۴.۳) و آن در والس پیروی می‌کند و ظرفیت گرمایی در حجم ثابت آن C_v مستقل از T و V است، به دست آورید. با استفاده از کمیت U در مسئله ۴۰۱ ظرفیت گرمایی C_p و از آنجا $\gamma = (C_p/C_v)$ را به دست آورید.

۸۰۴ گازی که برای آن $(\partial U/\partial V)_T = 0$ است، از معادله حالت ویریال (۵.۳) با B و C مستقل از T پیروی می‌کند.

(الف) چه مقدار گرما لازم است تا گاز به‌طور شبه‌ایستا و هم‌دما از حجم V_1 به حجم V_2 منبسط شود؟

(ب) تفاضل $(C_p - C_v)$ بین ظرفیتهای گرمایی این گاز را بر حسب T و V به دست آورید.

۹۰۴ در دماهای پایین، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت NaCl متناسب با توان سوم T (بر حسب کلوین) است: $C_p = 0.0874 n T^3 \text{ J/kg K}$.

(الف) در دماهای بالا تقریباً $C_p = 3nR$ است. مقدار C_p در دمای بالا را با مقدار آن در $T = 50 \text{ K}$ مقایسه کنید.

(ب) چه مقدار گرما لازم است تا دمای یک مول NaCl را از 25 K به 50 K

برسانند؟

فصل ۵

۱۰۵ در یک چرخه کارنو که از گاز کاملی متشکل از اتمهای نقطه‌ای استفاده می‌کند، $\Delta Q_{۱۲}$ و $\Delta Q_{۲۳}$ را بر حسب nR ، T_h و T_c به دست آورید. با استفاده از مقیاس دمای گاز کامل نشان دهید که $\Delta W_{۲۳} = -\Delta W_{۴۱}$. نشان دهید که بازده چرخه برابر $(T_h - T_c)/T_h$ است، و به این ترتیب ثابت کنید که مقیاس دمای گاز کامل با مقیاس ترمودینامیکی معادله (۵.۵) منطبق می‌شود.

۲۰۵ یک ماده مغناطیسی که پیرو معادلات (۸.۳) و (۸.۴) است، ظرفیت گرمایی ثابتی $C_{VM} = C$ دارد. این ماده یک چرخه کارنو را مطابق شکل ۳.۰م طی می‌کند، که در آن M به طور همدم کاهش می‌یابد و در T_h از M_1 به M_2 می‌رسد و سپس به طور بی‌دررو از M_2 به M_3 تحول می‌یابد که در این حالت دما برابر T_c است. پس از آن به طور همدم در T_c دوباره تا M_4 مغناطیده می‌شود و سپس به طور بی‌دررو به T_h و M_1 باز می‌گردد. (الف) M_3 را بر حسب T_c ، T_h ، D ، و C بیان کنید و رابطه M_4 را با M_1 به دست آورید.

(ب) چه مقدار گرما در تحول ۱ به ۲ جذب شده است؟ و چه مقدار در تحول ۳ به ۴

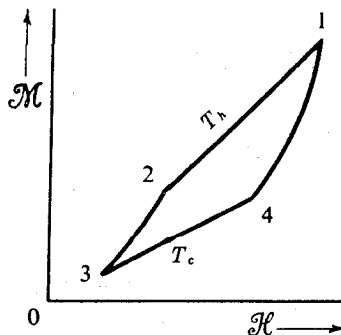
دفع شده است؟

(ج) چه مقدار انرژی مغناطیسی dW توسط ماده در هر یک از چهار تحول دفع

شده است؟ نشان دهید که $dW_{۲۳} = -dW_{۴۱}$ است.

(د) نشان دهید که بازده چرخه انرژی گرمایی مغناطیسی برابر است با

$$\frac{(T_h - T_c)}{T_h}$$



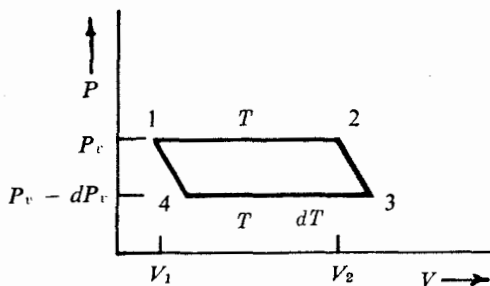
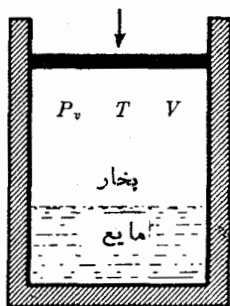
شکل ۳.۰م

۳.۵ هنگامی که یک مول مایع در دمای ثابت T و فشار بخار $P_v(T)$ تبخیر می‌شود، گرمای جذب شده را گرمای نهان تبخیر، L_v ، می‌نامند. یک چرخه کارنو مطابق شکل ۴.۴ عمل می‌کند: ابتدا به‌طور همدم از ۱ به ۲ می‌رود و n مول مایع را تبخیر می‌کند و حجم را از V_1 به V_2 تغییر می‌دهد. سپس با تبخیر مقدار کمی مایع اضافی، به‌طور بی‌دررو تا دمای $T - dT$ و فشار $P_v - dP_v$ سرد می‌شود. آنگاه در $T - dT$ مقدار n مول بخار دوباره به مایع تبدیل می‌شود و حجم از V_2 به V_1 می‌رسد، و سپس به‌طور بی‌دررو به فشار P_v و دمای T برمی‌گردد.

(الف) نشان دهید $V_2 - V_1 = V_g - V_l$ است که در آن V_g حجم n مول بخار و V_l حجم n مول مایع است.

(ب) بازده چرخه را برحسب dP_v ، $V_g - V_l$ ، و nL_v به‌دست آورید.

(ج) بازده این چرخه، اگر قرار است که با بازده هر چرخه کارنوی دیگری برابر باشد، باید برابر $dT/T = (T_h - T_c)/T_h$ شود. با مساوی قرار دادن این دو بازده، معادله‌ای برای آهنگ تغییرات فشار بخار برحسب دما، dP_v/dT ، برحسب $V_g - V_l$ ، L_v ، n و T به‌دست آورید.



شکل ۴.۴

۴.۵ در مناطق حاره، دمای آب در نزدیکیهای سطح آن خیلی کمتر از دمای آب عمیق است. آیا ماشینی که بین این دو سطح کار کند، قانون دوم را نقض می‌کند؟

۵.۵ تابش الکترومغناطیسی در یک محفظه تهی با حجم V و در حال تعادل با دیواره‌ها در دمای T ، مانند یک گاز فوتونی با انرژی داخلی U و فشار P رفتار می‌کند که در آن $P = (1/3)aT^4$ ، $U = aVT^4$ ، و a ثابت استفان است [معادله (۸.۷)].

(الف) در این گاز، رابطه P و V را در یک تحول بی‌دررو، و رابطه بین گرمای جذب شده و تغییر حجم را در یک تحول همدم به‌دست آورید.

(ب) منحنی مسدود یک چرخه کارنو را در صفحه $P-V$ رسم کنید.

(ج) گرمای جذب شده و کار انجام یافته را در هر قسمت از چرخه حساب کنید و ثابت

$$\text{کنید که بازده برابر است با } [(T_h - T_c)/T_h].$$

۶.۵ ثابت کنید که دو منحنی بی درروی شبه ایستا نمی توانند همدیگر را قطع کنند. (دانهمایی: نشان دهید که اگر همدیگر را قطع کنند، قانون دوم نقض می شود.)

۷.۵ فرض کنید مقیاس دمایی، مانند τ ، می خواهیم به کار ببریم که کسر بازده Ψ در معادله (۲.۵) تابعی تفاضلی از τ باشد، $\Psi(\tau_h - \tau_c)$.

(الف) نشان دهید که مقیاس دمای ترمودینامیکی T یک تابع نمایی بر حسب τ است.

(ب) اگر بخواهیم τ در نقطه ذوب یخ صفر و در نقطه جوش آب ۱۰۰ باشد، رابطه

تابعی دقیق بین T و τ چه باید باشد؟ چه مقداری از τ منطبق با $T = 0$ خواهد بود؟

(ج) معادله حالت و ظرفیتهای گرمایی C_p و C_v یک گاز کامل متشکل از اتمهای

نقطه ای را بر حسب مقیاس τ به دست آورید.

۸.۵ یک گاز ایده آل که پیرو معادلات (۷.۴) و (۱۲.۴) است، چرخه شکل ۵.م را طی

می کند. شاخه ۱-۲ در حجم ثابت است، ۲-۳ بی دررو است، ۳-۱ در فشار ثابت است، V_3

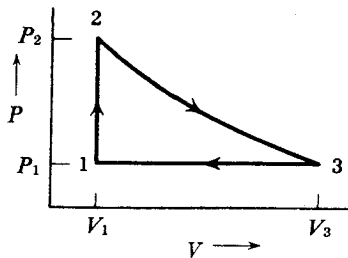
برابر با $8V_1$ است، و n مول گاز به کار رفته است.

(الف) گرمای ورودی، گرمای خروجی، و بازده چرخه بر حسب P_1 ، V_1 ، n ، و R

چقدر است؟

(ب) این بازده را با بازده چرخه کارنویی که در همین دماهای حدی کار می کند

مقایسه کنید.



شکل ۵.م

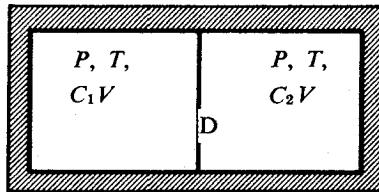
فصل ۶

۱۰۶ مقداری گاز کامل از یک نوع در حجم $C_p V$ شکل ۶.م در دمای T و فشار P وجود

دارد، و توسط یک پرده ناتراوای D از گاز کامل دیگری از نوع دیگری در حجم $C_p V$

و در همان دما و فشار قبلی قرار دارد جدا شده است ($C_1 + C_2 = 1$). حجم V از نظر

گرمایی مجزاست. آنتروپی مجموعه چقدر است؟ پرده D شکافته می‌شود، دو گاز به‌طور خود به‌خود مخلوط می‌شوند، و در دمای T ، گاز اول با فشار جزئی C_1P و گاز دوم با فشار جزئی C_2P تمام حجم V را پر می‌کنند. آنتروپی در این حالت چقدر است؟ با استفاده از پرده‌های نیمه‌تراوا (که یکی از آنها گاز ۱ را عبور دهد و ۲ را عبور ندهد، و دیگری ۲ را عبور دهد و ۱ را عبور ندهد) دو تحول طوری تعبیه کنید که دستگاه را به‌طور برگشت پذیر از حالت اولیه به حالت نهایی ببرد و به این ترتیب تغییرات آنتروپی را مورد تحقیق قرار دهید. اگر گاز ۱ درست همان گاز ۲ باشد، مسئله چگونه است؟



شکل ۶.۰

۴.۶ دو جسم جامد مشابه با ظرفیت گرمایی (مستقل از T) C_V یکی در دمای $T + t$ و دیگری در دمای $T - t$ مفروض‌اند. این اجسام را با دو تحول مختلف می‌توان به‌دمای مشترک T آورد:

(الف) دو جسم در تماس گرمایی قرار می‌گیرند و از نظر گرمایی از بقیهٔ عالم مجزا می‌شوند تا اینکه خود به‌خود به‌دمای T برسند. تغییرات آنتروپی این دو جسم و عالم در این تحول چیست؟

(ب) نخست یک ماشین برگشت پذیر با چرخه‌های بینهایت کوچک بین دو جسم به‌کار انداخته می‌شود تا با انجام کار سرانجام دو جسم را به‌دمای مشترک بیاورد. نشان دهید که این دمای مشترک برابر T نیست بلکه $\sqrt{(T^2 - t^2)}$ است. کار تولید شده و تغییر آنتروپی در این قسمت از تحول (ب) چقدر است؟ سپس به‌طور برگشت پذیر به این اجسام گرما داده می‌شود تا دمای آنها به T برسد. تغییر آنتروپی اجسام در تمام طول تحول (ب) چقدر است؟ تغییر آنتروپی عالم چقدر است؟

۴.۶ درستی روابط زیر را ثابت کنید

$$T dS = C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

و

$$T dS = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_P dP + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

۴.۶ یک جسم جامد پارامغناطیسی که از معادلات (۶.۳)، (۸.۳) و (۸.۴) پیروی می‌کند،

(در غیاب میدان مغناطیسی) دارای ظرفیت گرمایی $C_{p_0}(T)$ است که فقط به دما بستگی دارد. نخست نشان دهید

$$T dS = C_{pg} dT - T(\partial V / \partial T)_P dP + T(\partial \mathcal{M} / \partial T)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}$$

است، و مشابه معادله (۱۳.۸) ثابت کنید که $(\partial C_{pg} / \partial \mathcal{H})_{TP} = T(\partial^2 \mathcal{M} / \partial T^2)_{\mathcal{H}}$ است. با استفاده از این رابطه نشان دهید که

$$S = \int_0^T \left(\frac{C_{p_0}}{T} \right) dT - \frac{1}{\gamma} nD \left(\frac{\mathcal{H}}{T} \right)^{\gamma} - \beta V_0 P$$

است. U را به صورت تابعی از P ، T ، و \mathcal{H} به دست آورید. S را به صورت تابعی از T ، V ، و \mathcal{M} به دست آورید و سپس U را بر حسب T ، V ، و \mathcal{M} بنویسید.

۵.۶ آنتروپی و حجم یک گاز کامل متشکل از اتمهای نقطه‌ای را بر حسب فشار و دمای آن بنویسید. سپس از معادله (۹.۶) گیبس-دوهم انتگرال بگیرید و پتانسیل شیمیایی یک مول گاز را به دست آورید.

۶.۶ در دماهای خیلی پایین، آنتروپی و مغناطش و انرژی داخلی آهنرباهای اتمی یک بلور پارامغناطیسی با دقت نسبتاً خوبی با معادلات زیر بیان می‌شوند

$$S_m = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}, \quad \mathcal{M} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathcal{H}} \right)_T, \quad U_m = TS_m + \mathcal{H}\mathcal{M} - \mathcal{E}$$

که در آن

$$\mathcal{E} = -nR_m T \ln [1 + 2.56 e^{-\mathcal{H}T_m/T} \cosh^2(\beta T_m \mathcal{H}/T)]$$

است و R_m ، β ، و $T_m = 0.2 \text{ K}$ مقادیر ثابت هستند.

(الف) مشتق $(\partial \mathcal{H} / \partial T)_{\mathcal{M}}$ را حساب کنید و سپس $(\partial U_m / \partial \mathcal{M})_T$ را بر حسب \mathcal{H} و T به دست آورید. منحنی تغییرات کمیت اخیر را بر حسب T در $0 < T < 5T_m$ ، $\mathcal{H} = 0$ ، و $\beta \mathcal{H} = 2$ رسم کنید. در ارتباط با گرمای جذب شده و آهنگ افزایش U_m در یک تحول همدمای این منحنی چه پیش‌بینی می‌کند؟

(ب) منحنی S_m را به صورت تابعی از T در $0 < T < 5T_m$ ، $\mathcal{H} = 0$ ، و $\beta \mathcal{H} = 2$ رسم کنید. با استفاده از این منحنیها استدلال مربوط به قانون سوم ترمودینامیک را تکرار کنید. اگر در $T = 1 \text{ K}$ از $\mathcal{H} = 0$ شروع کنیم، به طور تدریجی به $\beta \mathcal{H} = 2$ برسیم، و سپس به طور هم‌آنتروپی به $\mathcal{H} = 0$ بازگردیم، تقریباً به چه دما می‌توانیم برسیم؟ در دومرحله‌ای مشابه بعدی تا چه اندازه می‌توانیم پیش برویم؟ در ۸ مرحله بعدی تا چه اندازه؟

فصل ۷

۱.۷ گازی از معادله حالت ویربال (۵.۳) پیروی می کند، B و C در آن مستقل از T اند و ظرفیت گرمایی گاز در حجم ثابت برابر $C_v = (3/2)nR$ است. ضریب ژول-تامسون $(\partial T/\partial P)_H$ را به صورت تابعی از T و V محاسبه کنید. آیا این گاز نقطه بازگشت دارد؟

۲.۷ چرخه استرلینگ، مطابق شکل ۷.۴، از دو تحول همدما در T_c و T_h و دو تحول هم حجم تشکیل می شود. مشخصات چرخه بستگی به این دارد که در شاخه های حجم ثابت، گرما چگونه به ماشین منتقل می شود و یا از آن گرفته می شود.

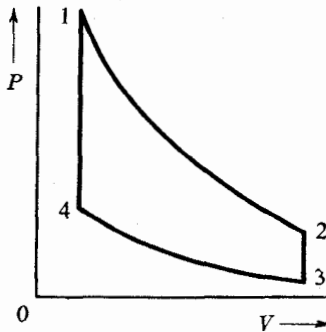
(الف) نخست حالتی را در نظر بگیرید که فقط دو انبار گرما در دماهای T_c و T_h در دسترس اند. تغییر آنتروپی عالم را در شاخه ۴۱ چرخه به دست آورید.

(ب) نشان دهید که این تغییر همیشه مثبت است.

(ج) استعمال کلمه بازده را در این چرخه برای نسبت $(\Delta Q_{12}/\Delta Q_{34})$ کار خالص در معادله (۱.۵) توجیه کنید. بازدهی را که به این ترتیب تعریف شده است برای این چرخه حساب کنید. فرض کنید که ماده تحول یابنده یک گاز کامل متشکل از اتمهای نقطه ای است.

(د) حال فرض کنید که مجموعه پیوسته ای از انبارهای گرما، برای تمامی دماهای بین T_c و T_h ، در دسترس است و بنا بر این شاخه های ۲۳ و ۴۱ را می توان به طور برگشت پذیر طی کرد. در این حالت، بازده چرخه چقدر است؟

(ه) با توجه به جوابهای (ج) و (د)، اثر سوء افزایش آنتروپی را در حالت اول بیان کنید.



شکل ۷.۴

۳.۷ فرمولهای خیلی تقریبی آنتروپی و چگالی مایع معمولی هلیوم II عبارت اند از $s_n = 1600 \text{ J/kg deg}$ (که بنا بر این برابر می شود با آنتروپی واحد جرم کل سیال، s_λ در نقطه گذر λ) و $\rho_n = \rho(T/T_\lambda)^4$ ، که در آن $\rho = \rho_n + \rho_s = 144 \text{ kg/m}^3$

چگالی کل سیال و $T_\lambda = 272 \text{ K}$ دمای نقطه گذراست.

(الف) به سیم پیچ H در شکل ۲۰۷ به قدر کافی گرما داده می شود تا دمای آن به 172 K برسد، در حالی که دمای خارج ظرف برابر 171 K است. اختلاف فشار بین داخل و خارج ظرف بر حسب اتمسفر چقدر است؟
 (ب) با استفاده از فرمول $(\rho_s \rho_n s_\lambda^2 T / \rho^2 c)^{1/2}$ ، تغییرات سرعت صوت دوم را بر حسب T در گستره $T_\lambda < T < (1/2)T_\lambda$ رسم کنید.

۴۰۷ نشان دهید، وقتی که دمای T میدان مغناطیس اعمال شده \mathcal{H} متغیرهای مستقل باشند، ظرفیت گرمایی در میدان \mathcal{H} ثابت عبارت است از $C_{\mathcal{H}} = (\partial H_m / \partial T)$ که در آن $H_m = U_m - \mathcal{H}M$ است، و به این ترتیب نشان دهید که H_m همان محتوای گرمای مغناطیسی ماده در میدان ثابت اعمال شده است.

(الف) برای ماده ای که تابع قانون کوری است و ظرفیت گرمایی آن در مغناطش ثابت برابر $C_{\mathcal{H}} = [nR_m T^2 / (\theta^2 + T^2)]$ است، $C_{\mathcal{H}}$ را حساب کنید. آنتروپی این ماده چقدر است؟ آیا این فرمول می تواند تا حد $T = 0$ نیز درست باشد؟

(ب) برای ماده مسئله ۶۰۶، $C_{\mathcal{H}}$ را حساب کنید. این کمیت را به صورت تابعی از T برای $0 < T < 5T_m$ ، $\beta \mathcal{H} = 0$ ، و $\beta \mathcal{H} = 2$ رسم کنید. نشان دهید که در T های خیلی بزرگتر از هر دو مقدار T_m و $\beta \mathcal{H} T_m$ ، این ماده از قانون کوری پیروی می کند و $C_{\mathcal{H}}$ آن نسبت معکوس با T^2 دارد.

فصل ۸

۱۰۸ نیروی کشش J در یک میله پلاستیکی که در دمای T طول آن به L رسیده است برابر است با $J = A(T)(L - L_0)$ که در آن L_0 مستقل از T است. ظرفیت گرمایی آن در L ثابت عبارت است از $C_L = C(T) - M(T)N(L)$ که در آن وقتی که $L = L_0$ باشد $N = 0$ است و در گستره مورد نظر T و L داریم $MN \ll C$.
 (الف) نشان دهید که $M(T)N(L) = (1/2)TA''(T)(L - L_0)^2$ است که بریمهای A معرف مشتق گیری نسبت به T است. ظرفیت گرمایی میله در کشش ثابت چقدر است؟

(ب) اگر وقتی که $0 \rightarrow T$ میل می کند داشته باشیم $0 \rightarrow S$ ، آنتروپی میله را به صورت تابعی از T و L به دست آورید. این موضوع مستلزم چه شرطی برای تابع $A(T)$ است؟

(ج) آهنگ تغییرات دمای میله را در انبساط بی دررو، $(\partial T / \partial L)_S$ ، پیدا کنید. اگر دمای میله در انبساط بی دررو افزایش یابد، آنتروپی در انبساط همدم افزایش می یابد یا کاهش؟ این مطلب چه تغییری را در میزان بی نظمی مولکولهای میله در فرایند کشش نشان می دهد؟

(د) انرژی داخلی میله U و سپس $F = U - TS$ را به صورت توابعی از T و L حساب کنید. مشتقات جزئی F را نسبت به T و L حساب کنید و نشان دهید که به ترتیب برابرند با S و J .

۲۰۸ گازی را که از معادله حالت (۲.۳) وان در والس پیروی می کند و ظرفیت گرمایی اش در حجم ثابت برابر $C_V = (3/2)nR$ است در نظر می گیریم. معادله حالت را بر حسب کمیت‌های $T_e = T/T_e$ ، $p = P/P_e$ ، $v = V/V_e$ بنویسید، که در آن $T_e = \lambda a / 27 R b$ ، $P_e = a / 27 b^2$ و $V_e = 3nb$ است (مسئله ۲.۳). کمیت $T_e S / P_e V_e$ را بر حسب v و t حساب کنید و همچنین $F / P_e V_e$ و $G / P_e V_e$ را به ازای $t = 1/2$ را به صورت تابعی از v ، مطابق معادله حالت، رسم کنید. سپس به ازای همان مقدار t کمیت $G / P_e V_e$ را به صورت تابعی از p محاسبه و رسم کنید. این عامل را با پیدا کردن v از روی منحنی به ازای مقادیر مختلف p ، و سپس محاسبه $G / P_e V_e$ با استفاده از این مقدار v انجام دهید (به خاطر داشته باشید که برای بعضی مقادیر p سه مقدار مجاز v وجود دارد). منحنی $G / P_e V_e$ خودش را قطع می کند. معنای فیزیکی این امر چیست؟

۳۰۸ کار انجام یافته توسط یک دی الکتریک همگن و همسانگرد در طی یک تغییر بینهایت کوچک $d\mathcal{Q}$ در قطبش آن عبارت است از $-V\mathcal{E}d\mathcal{P}$ که در آن \mathcal{E} شدت میدان الکتریکی وارد شده و \mathcal{P} قطبش است (مشروط بر اینکه میدان یکنواخت باشد).
(الف) رابطه‌های ماکسول را برای این مورد به دست آورید. فرض کنید V ثابت است.

(ب) هنگام پر شدن همدمای یک خازن مسطح تا شدت میدان نهایی \mathcal{E}_0 ، گرمایی که به دی الکتریک داده می شود چقدر است؟ دی الکتریک از قانون $\mathcal{P} = [a + (b/T)]\mathcal{E}$ پیروی می کند. نتایج خود را به زبان آنتروپی و بی نظمی تفسیر کنید.

۴۰۸ تابع گیبس یک گاز غیر ایده آل به صورت زیر است

$$G = nRT \ln P + P \left[nb - \left(\frac{na}{RT} \right) \right] + f(T)$$

که در آن a و b مقادیر ثابت و f تابعی از فقط یک متغیر T است. معادله حالت را پیدا کنید و نشان دهید که اگر از جملات درجه دوم a و b صرف نظر شود، این معادله با معادله وان در والس مطابقت دارد. ظرفیت گرمایی در فشار ثابت را محاسبه کنید.

۵۰۸ تابع گیبس مغناطیسی و تابع هلمهولتز مغناطیسی را برای ماده مسئله ۶.۶ به دست آورید. مشتقات جزئی $(\partial T / \partial \mathcal{H})_U$ و $(\partial T / \partial \mathcal{H})_S$ را به صورت توابعی از T و \mathcal{H} حساب کنید.

۶۰۸ معادله حالت و ظرفیت گرمایی یک گاز عبارت اند از

$$P = RT \left[\left(\frac{n}{V} \right) + \left(\frac{n}{V} \right)^2 B(T) \right]$$

$$C_v = \frac{3}{2} nR - \left(\frac{n^2 R}{V} \right) \frac{d}{dT} (T^2 B')$$

که در آن $B'(T) = (dB/dT)$ است و جملات دوم در داخل کروشه‌ها در گستره مفید T و V نسبت به جملات اول کوچک‌اند.

(الف) نشان دهید که اگر معادلات بخوانند خود سازگار باشند، جمله دوم در عبارت مربوط به C_v باید حضور داشته باشد. C_p را حساب کنید.

(ب) کمیت‌های S و U را محاسبه کنید و نشان دهید که $(\partial U / \partial V)_T$ برابر صفر نیست.

(ج) کمیت‌های F ، H ، و μ را به صورت تابعی از T و V محاسبه کنید.

۷۰۸ معادله هلمهولتز برای یک جسم جامد همگن و همسانگرد عبارت است از

$$F = \left(\frac{1}{2\kappa_0 V_0} \right) (V - V_0)^2 + 3nRT \ln \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\theta_0}{T} \right) [1 + \alpha(V_0 - V)] \right\}$$

که در آن R ، κ_0 ، V_0 ، α ، و θ_0 مستقل از T و V هستند.

(الف) معادله حالت را محاسبه کنید و سپس قابلیت تراکم و ضریب انبساط گرمایی

را به صورت زیر به دست آورید

$$\kappa = -(1/V)(\partial V / \partial P)_T \quad \beta = (1/V)(\partial T / \partial V)_P$$

(ب) آنتروپی S و انرژی داخلی U این جسم جامد را محاسبه کنید. کمیت

$$\left(\frac{S}{3nR} \right)$$

را به صورت تابعی از (T/θ_0) از صفر تا ۲، و برای $\alpha(V_0 - V)$ مساوی صفر و ۵ رسم کنید. آیا این مجموعه فرمولها با قانون سوم سازگار است؟

(ج) عبارات مربوط به $(\partial T / \partial V)_U$ و $(\partial T / \partial V)_S$ را حساب کنید.

(د) ظرفیت‌های گرمایی C_p و C_v را محاسبه کنید. فرمولهای حدی ظرفیت گرمایی را

برای $T \ll \theta_0$ و $T \gg \theta_0$ به دست آورید.

۸۰۸ آنتروپی گاز معادله (۲۲.۸) را، به جای اینکه برحسب n ، T ، و V بیان شود، برحسب n ، U ، و V نشان دهید. سپس نشان دهید که پارامترهای آنتروپی عبارت‌اند از

$$F_o \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V_n} = \frac{1}{T}, \quad F_v \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U_n} = \left(\frac{P}{T}\right) \quad \text{و} \quad F_n \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{UV} = \left(\frac{\mu}{T}\right).$$

۹۰۸ با استفاده از معادلات (۴۸.۸) نشان دهید که وقتی جریان الکتریکی J_e از محل اتصال یک سیم از جنس A و سیم دیگری از جنس B، که هر دو در دمای ثابت T نگهداری می‌شوند، عبور می‌کند تبادل گرما صورت خواهد گرفت.

۱۰۰۸ (الف) نشان دهید که آنتالپی به صورت $H = G - T(\partial G/\partial T)_P$ است، که در آن G تابع گیبس است. نشان دهید اگر فرایند ترمواسموز برگشت پذیر می‌بود، q در معادله (۳۸.۸) صفر می‌شد.

(ب) گازی که از پرده متخلخل نفوذ می‌کند یک گاز کامل متشکل از اتمهای نقطه‌ای است. با استفاده از معادلات (۴۲.۸) آزمایشی طرح کنید که q را مستقیماً و بدون اینکه احتیاجی به اندازه Q ، κ ، یا $\text{grad } P$ باشد اندازه گیری کند. فرمول q برحسب کمیت‌های اندازه گیری شده به چه صورتی است؟

فصل ۹

۱۰۹ فرض کنید که گرماهای نهان L_v و L_m در حوالی نقطه سه گانه، مستقل از P هستند، بخار دارای معادله حالت یک گاز کامل است، حجم یک مول جامد و مایع در مقایسه با حجم بخار آن ناچیز است، و اختلاف $V_l - V_s$ مثبت و مستقل از P و T و در مقایسه با nL_m/T کوچک است. به کمک این فرضها از سه معادله کلاؤسیوس-کلاپرون انتگرال بگیرید و فشار بخار، فشار تصعید، و منحنیهای نقطه ذوب را به دست آورید. شکل این منحنیها را در صفحه $P-T$ نشان دهید.

۲۰۹ گرمای ذوب یخ در نقطه ذوب معمولی آن برابر $33 \times 10^5 \text{ J/kg}$ است، و حجم مخصوص یخ از حجم مخصوص آب در این نقطه به اندازه $9 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ بیشتر است. مقدار $(\partial V/\partial T)_P (1/V)$ برای یخ برابر 16×10^{-5} بر درجه و مقدار $(\partial V/\partial P)_T (1/V) \times (-)$ برابر $12 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ است.

(الف) یخ در دمای 2°C - و در فشار جو به طور همدم متر اکرم می‌شود. فشاری را که در آن یخ شروع به ذوب شدن می‌کند پیدا کنید.

(ب) یخ با دمای 2°C - و فشار جو را در محفظه‌ای با حجم ثابت قرار می‌دهیم و بر دمای آن به تدریج می‌افزاییم. دمایی را که در آن یخ شروع به ذوب شدن می‌کند به دست آورید.

(ج) یخ با دمای 2°C - و فشار جو را به طور بی دررو متر اکرم می‌کنیم. در چه فشاری یخ ذوب می‌شود؟

۳.۹ برای کسر گرمای نهان تبخیر $(\Delta U/nL)$ که صرف تغییر انرژی داخلی در طی تغییر فاز می‌شود، عبارتی بر حسب T, P_0 ، و (dP_0/dT) به دست آورید. مقدار این کسر برای گذر از آب صفر درجه به یخ صفر درجه چقدر است؟

۴.۹ گرمای ویژه یخ در حوالی نقطه ذوب برابر ۲۱۰۰ ژول بر کیلوگرم بر درجه، و گرمای ویژه آب برابر ۴۲۰۰ ژول بر کیلوگرم بر درجه است. با افزایش فشار به اندازه ۱۰ اتمسفر، گرمای ذوب یخ چقدر تغییر می‌کند؟

۵.۹ آبی به جرم m با دمای اولیه T_h را در داخل یک یخچال الکتریکی قرار داده‌ایم. یخچال بین آب و اتاق به دمای T_h ، که می‌توان آن را به منزله یک انبار گرما در نظر گرفت، کار می‌کند. آب یخ می‌زند و یخ حاصل تا دمای T_0 سرد می‌شود. گرماهای ویژه C_p و C_w آب و یخ را می‌توان در این گستره دما ثابت فرض گرفت. کمینه مقدار انرژی الکتریکی را که در این عمل باید به یخچال داده شود پیدا کنید. اگر $m = 1 \text{ kg}$ ، $T_h = 27^\circ\text{C}$ ، و $T_0 = -23^\circ\text{C}$ باشد، مقدار عددی این انرژی کمینه بر حسب کیلووات ساعت چقدر است؟

۶.۹ دمای یک ستون قائم بلند از یک ماده معین در همه جا یکسان است. به ازای مقدار T_0 این دما ملاحظه می‌شود که در زیر نقطه معینی از ستون، ماده به صورت جامد و بالاتر از آن ماده به صورت مایع است. به ازای کاهش دمای 2°C ، مشاهده می‌شود که سطح جدایی جامد و مایع به اندازه ۵ متر بالا می‌رود. گرمای ذوب ماده برابر ۱۰,۰۰۰ ژول بر کیلوگرم، و چگالی مایع برابر ۱۰۰۰ کیلوگرم بر متر مکعب است. چگالی صورت جامد در حوالی سطح جدایی چقدر است؟ (دانهمایی: فشار در سطح جدایی اولیه با تغییر دما تغییر نمی‌یابد.)

۷.۹ نشان دهید که برای یک ابررسانا داریم $(\partial T_c / \partial P)_{\alpha_c} = (T_c / nL_c)(V_n - V_s)$ در آن T_c دمای گذر در فشار P است، و V_s و V_n حجم فازهای عادی و ابررسانا هستند.

۸.۹ میدان مغناطیسی \mathcal{H}_0 برای گذر به ابررسانایی یک ماده به صورت زیر به T بستگی دارد

$$\mathcal{H}_c = \mathcal{H}_0 \left[1 - (1 - \alpha) \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 - \alpha \left(\frac{T}{T_0} \right)^3 \right]$$

ظرفیت گرمایی این ماده، در فاز ابررسانایی و در دماهای پایین، متناسب با مجذور T به سمت صفر میل می‌کند:

$$C_e = \beta_2 V \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 + \beta_3 V \left(\frac{T}{T_0} \right)^3 + \dots$$

نشان دهید که ظرفیت گرمایی در فاز عادی (برای $\mathcal{H} > \mathcal{H}_c$) و در دماهای پایین باید به صورت زیر به T بستگی داشته باشد

$$C_n = \gamma_1 V \left(\frac{T}{T_0} \right) + \gamma_2 V \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 + \dots$$

مقادیر γ_1 و γ_2 بر حسب μ_0 ، T_0 ، \mathcal{H}_0 ، α ، و β به دست آورید.

فصل ۱۰

۱۰۱۰ ثابت تعادل $K(T)$ مشاهده شده برای يك واکنش گازی را معمولاً به صورت سری زیر بیان می کنند

$$\ln K(T) = \left(\frac{Q}{T} \right) + A \ln T + B + CT + \dots$$

نشان دهید که Q گرمای حاصل از واکنش در دمای صفر است.

۲۰۱۰ ضرایب بسط $\ln K$ (مسئله ۱۰۱۰) برای واکنش تجزیه ی $I_2 \rightarrow 2I$ عبارت اند از $Q = 17400$ ، $A = 0.75$ ، $B = 1$ ، C ، D ، و غیره ناچیزند، و در آن T بر حسب K و K بر حسب $(\text{atm})^{-1}$ است. چه کسری از I_2 در فشار يك اتمسفر و دمای $500 K$ تجزیه می شود؟ آهنگ تغییرات این کسر بر حسب T چقدر است؟

۳۰۱۰ ثابت تعادل برای واکنش $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$ در $T = 1000 K$ برابر با 2.9×10^5 اتمسفر است. اگر يك مول SO_3 و ۲ مول O_2 در محفظه ای قرار گیرند و در فشار ۴ اتمسفر و $T = 1000 K$ نگاه داشته شوند، تعداد مولهای SO_3 در حال تعادل را پیدا کنید.

فصل ۱۱

۱۰۱۱ مقدار میانگین $\langle n \rangle$ و واریانس σ_n^2 کمیت n را برای توزیعهای احتمال ناپیوسته زیر حساب کنید

$$P_n = (1 - \alpha) \alpha^n \quad \text{توزیع هندسی}$$

$$P_n = \left[\frac{N!}{n!} (N - n)! \right] p^n (1 - p)^{N - n} \quad \text{توزیع دو جمله ای}$$

$$P_n = \left(\frac{N^n}{n!} \right) e^{-N} \quad \text{توزیع پواسون}$$

۲۰۱۱ مقدار میانگین $\langle x \rangle$ و واریانس σ_x^2 کمیت x را برای توزیعهای پیوسته با چگالیهای احتمال زیر حساب کنید

$$f(x) = \left(\frac{1}{\lambda}\right) e^{-x/\lambda} \quad \text{توزیع نمایی}$$

$$f(x) = \left(\frac{\nu x}{\lambda^2}\right) e^{-\nu x/\lambda} \quad \text{توزیع ارلنگ}$$

۳۰۱۱ احتمال موفقیت يك تلاش معين (مثلا انداختن تاس یا ریختن بمب) در هر تلاش برابر p است. نشان دهید احتمال اینکه در n تلاش m بار موفقیت داشته باشیم برابر است با

$$P_m(n) = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m (1-p)^{n-m} \quad (\text{این همان توزیع دو جمله‌ای است})$$

تعداد متوسط موفقیتها، \bar{m} ، را در n تلاش، میانگین مربعی (\bar{m}^2) ، و انحراف استاندارد موفقیتها، Δm ، را در n تلاش پیدا کنید.

۴۰۱۱ احتمال وجود n فوتون با يك فرکانس معين در محفظه‌ای که با دیواره‌های خود در تعادل گرمایی است برابر $P_n = (1-\alpha)\alpha^n$ است، که در آن $0 < \alpha < 1$ تابعی از دما و حجم محفظه و فرکانس فوتونهاست \bar{n} تعداد میانگین فوتونهای بسا این فرکانس چقدر است؟ انحراف نسبی $\Delta n / \bar{n}$ این تعداد از تعداد میانگین چقدر است؟ این انحراف نسبی را بر حسب تعداد میانگین \bar{n} بیان کنید. به ازای کدام مقدار حدی \bar{n} این انحراف نسبی به صفر میل می کند.

۵۰۱۱ (الف) نشان دهید که تعداد راههای مختلفی که می توان M شیء تمایز پذیر را در C جعبه شماره گذاری شده قرارداد بدون اینکه در تعداد اشیای داخل هر جعبه محدودیتی باشد برابر است با C^M .

(ب) نشان دهید که تعداد راههای مختلفی که می توان M شیء تمایز پذیر را در C جعبه شماره گذاری شده قرارداد، به طوری که در هر جعبه بیش از يك شیء نباشد، برابر است با $[C! / (C-M)!]$ که در آن $M \leq C$ است.

(ج) نشان دهید که تعداد راههای مختلفی که می توان M شیء تمایز ناپذیر را در C جعبه شماره گذاری شده قرار داد به طوری که در هر جعبه بیش از يك شیء نباشد برابر است با $[C! / M!(C-M)!]$ که در آن $M \leq C$ است.

(د) نشان دهید که تعداد راههای مختلفی که می توان M شیء تمایز پذیر را در C جعبه شماره گذاری شده قرار داد، بدون اینکه در تعداد اشیای داخل هر جعبه محدودیتی باشد، برابر است با $[(C+M-1)! / M!(C-1)!]$.

(ه) نشان دهید که تعداد راههای مختلفی که می توان M شیء تمایز ناپذیر را در C

جعبه شماره گذاری شده قرار داد به طوری که اقلاً در هر جعبه يك شیء قرار گیرد برابر است با $[(M - C)! / (C - 1)!(M - C)!]$ که در آن $M \geq C$ است.

۶.۱۱ در يك فرود گاه، هواپیماها در زمانهایی که کم و بیش به طور تصادفی توزیع شده اند فرود می آیند. فرض کنید در زمان t پس از فرود قبلی، چگالی فرود بعدی برابر $a(t)$ است.

(الف) نشان دهید احتمال اینکه در زمان t بعد از آخرین فرود، فرود دیگری نباشد برابر است با

$$A_0(t) = \int_t^\infty a(x) dx$$

که در آن $A_0(0) = 1$ است، و نشان دهید که زمان میانگین بین فرودها عبارت است از

$$T = \int_0^\infty ta(t) dt = \int_0^\infty A_0(t) dt$$

عبارت $A_0(t)$ را برای يك توزیع نمایی $a(t) = (1/T)e^{-t/T}$ ، و برای يك توزیع ارلنگ $a = (\lambda^2/T^2)e^{-\lambda t/T}$ محاسبه کنید.

(ب) نشان دهید احتمال اینکه در زمان t که به طور تصادفی انتخاب شده است هیچ فرودی اتفاق نیفتد برابر است با

$$U_0(t) = \left(\frac{1}{T}\right) \int_0^\infty dx \int_t^\infty a(x+y) dy = \left(\frac{1}{T}\right) \int_t^\infty A_0(y) dy$$

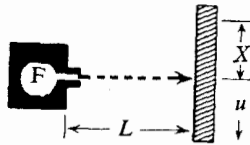
عبارت $U_0(t)$ را برای توزیع فرود نمایی و توزیع فرود ارلنگ محاسبه کنید، و با احتمالات بعد از فرود که در قسمت (الف) به دست آوردید مقایسه کنید. چرا در يك مورد $U_0 = A_0$ ، و در مورد دیگر $U_0 \neq A_0$ است؟

فصل ۱۲

۱۰۱۲ يك مولکول موجود در يك گاز گاه و بیگاه با مولکولهای دیگر برخورد می کند. این برخوردها در طول زمان تصادفی هستند، و فاصله زمانی متوسط بین آنها برابر زمان میانگین آزاد τ است. نشان دهید که اگر از زمان $t = 0$ (که لحظه برخورد نیست) شروع کنیم، احتمال اینکه مولکول تا زمان t با برخورد بعدی خود روبه رو نشده باشد برابر $e^{-t/\tau}$ است. زمان انتظاری این برخورد بعدی چیست؟ نشان دهید که احتمال اینکه برخورد قبلی آن (یعنی برخورد قبل از زمان $t = 0$) زودتر از زمان $-T$ بوده است برابر $e^{-T/\tau}$ می شود. زمان میانگین این برخورد قبلی چیست؟ آیا این بدان معنی است که متوسط فاصله زمانی بین برخوردها برابر 2τ است؟ این معما را حل کنید.

۲۰۱۲ ماده غالب در فضای بین ستاره‌ای هیدروژن اتمی با چگالی میانگین حدود يك اتم هیدروژن در هر سانتی متر مکعب است. احتمال عدم وجود اتم هیدروژن در ۱ سانتی متر مکعب معین چقدر است؟ احتمال وجود سه اتم چقدر است؟ اگر دما برابر 1 K باشد، در هر ثانیه چند اتم H از یکی از سطوح ۱ سانتی متر مربعی يك مکعب معین به حجم 1 cm^3 وارد آن می‌شوند؟ اگر دما برابر 1000 K باشد، چند اتم وارد این حجم می‌شوند؟

۳۰۱۴ يك كوره مسدود F که محتوی بخار سدیم در دمای 1000 K است، در اتاقکی تخلیه شده قرار دارد (شکل ۸.۰م). سرعت میانگین \bar{v} اتمهای بخار چقدر است؟ در زمان $t = 0$ روزنه‌ای در دیواره كوره ایجاد می‌شود که اجازه می‌دهد جریان باریکی از اتمها به‌خلاف پرتاب شود. این روزنه در زمان $t = \tau$ بسته می‌شود. در فاصله L از روزنه، صفحه‌ای با سرعت u در راستای عمود بر جریان اتمها در حرکت است، و اتمهای سدیم در امتداد خطی روی این صفحه ته‌نشین می‌شوند. محل برخورد جریان در زمان t به فاصله $X = ut$ از نقطه شروع خط سدیم قرار دارد. با فرض اینکه $\tau \ll (L/\bar{v})$ باشد، برای چگالی سدیم در طول خط بر حسب X فرمولی به دست آورید. مقدار X ای را که در آن چگالی به بیشینه می‌رسد پیدا کنید. منحنی چگالی را بر حسب X رسم کنید.



شکل ۸.۰م

۴۰۱۴ توزیع اندازه حرکت در گازی که چگالی ذرات آن برابر (N/V) است عبارت است از

$$f(\mathbf{p}) = (\sqrt{\pi}mkT)^{-3/2} e^{-p^2/\sqrt{2}mkT} (1 + \epsilon \cos \alpha)$$

که در آن $\epsilon \ll 1$ ، و α زاویه بین \mathbf{p} و محور x هاست.

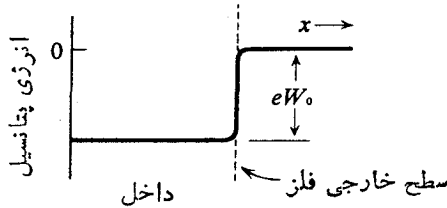
(الف) سرعت سوق میانگین گاز U را به دست آورید.

(ب) در هر ثانیه چند اتم در جهت مثبت x ها از واحد سطح صفحه yz عبور می‌کنند؟

چند اتم در جهت منفی عبور می‌کنند؟ ارتباط بین این مقادیر و U_x چگونه است؟

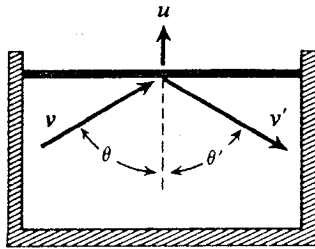
۵۰۱۴ به خاطر يك افزایش ناگهانی eW در انرژی پتانسیل الکتریکی سطح يك فلز، اغلب الکترونهاى رسانش نمی‌توانند فلسز را ترك کنند (W اختلاف پتانسیل الکتریکی بین درون و برون فلز است). اگر فرض شود که الکترونهاى رسانش در درون فلز دارای توزیع ماکسول هستند، نشان دهید که در دمای T يك جریان گرمايوني از الکترونها در

سطح فلز به وجود خواهد آمد، که متناسب با $\sqrt{T} \exp(-eW_0/kT)$ است (شکل م. ۹۰). توزیع سرعت این الکترون‌ها را بلافاصله خارج از سطح پیدا کنید. جریان گرمایونی اندازه گیری شده متناسب با $T^2 \exp(-e\phi/kT)$ است که در آن $\phi < W_0$ است؛ مسئله ۰۲۰۲۶]



شکل م. ۹۰

۶۰۱۲ يك گاز مولكولى با توزیع سرعت ماکسولوی در دمای T در ظرفی مجهز به يك پیستون به مساحت A مفروض است. پیستون با سرعت u (که در مقایسه با $\langle v \rangle$ کوچک است) به طرف خارج حرکت می کند و گاز را به طور بی دررو منبسط می کند (شکل م. ۱۰). نشان دهید که به سبب حرکت پیستون، هر مولکولی که با سرعت v و زاویه فرود θ به پیستون برخورد کند با از دست دادن انرژی جنبشی به اندازه $2mvu \cos \theta$ ($u \ll v$) بر می گردد. بدین ترتیب نشان دهید که انرژی گاز در هر ثانیه به اندازه $dU = PAu = PdV$ از دست می رود، که در آن dV افزایش حجم ظرف در هر ثانیه است.



شکل م. ۱۰

۷۰۱۲ اتمهای هلیوم دارای سطح مقطع برخوردی تقریباً برابر با 2×10^{-16} سانتی متر مربع هستند. در گاز هلیوم در شرایط متعارف (فشار 1 atm و دمای 0°C)، با فرض توزیع ماکسول، سرعت میانگین اتمها چقدر است؟ فاصله میانگین آنها از هم چقدر است؟ مسافت آزاد میانگین این اتمها چقدر است؟ زمان آزاد میانگین چقدر است؟

۸۰۱۲ فرمول دوپلر برای فرکانس مشاهده شده f از چشمه ای که با سرعت v در امتداد

خط دید به طرف ناظر حرکت می کند عبارت است از

$$f = f_0 \left[1 + \left(\frac{v_x}{c} \right) \right]$$

که در آن f فرکانس تابش چشمه در حال سکون و c سرعت نور است.

(الف) توزیع فرکانس یک خط طیفی معین که از گازی با دمای T گسیل می شود

چگونه است؟

(ب) واریانس $\langle (f - f_0)^2 \rangle$ فرکانس گسیل شده چقدر است؟ جذر واریانس را

پهنای خط می گویند.

(ج) هیدروژن اتمی و اکسیژن اتمی هر دو در یک گاز گرم حضور دارند. خطوط

هیدروژن چقدر بهتر از خطوط اکسیژن تقریباً هم فرکانس خواهند بود؟

فصل ۱۳

۱۰۱۳ ذره ای که تحت میدان جاذبه گرانشی در امتداد قائم حرکت می کند، به طور متناوب

و کشسان با یک صفحه افقی برخورد می کند و به عقب می جهد. مسیر ذره را در فضای فاز

در فاصله بین دو جهش رسم کنید. اگر ذره ۱ در لحظه $t = 0$ از ارتفاع h از صفحه و بدون

سرعت اولیه رها شود، و ذره ۲ تحت شرایط مشابه در زمان Δt رها شود، فاصله دو ذره

در فضای فاز در لحظه رها شدن ذره ۲ چقدر است؟ فاصله آنها در لحظه رسیدن ذره ۱

به صفحه افقی چقدر است؟ فرض کنید که Δt در مقایسه با زمان بین جهشهای هر یک از ذرات

کوچک است. اگر دو ذره به طور همزمان، یکی از ارتفاع h و دیگری از ارتفاع

$h + \Delta h$ رها شوند، فاصله آنها در فضای فاز هنگامی که ذره اول با صفحه برخورد می کند

چقدر است؟

۲۰۱۳ با استفاده از توزیع ماکسول-بولتزمن نشان دهید که اگر دمای جو یکنواخت باشد،

چگالی ρ و فشار P در فاصله z بالاتر از سطح زمین از حاصلضرب

$$\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

در ρ_0 و P_0 به دست می آید (که در آن g شتاب ثقل است). کمیت‌های ρ_0 و P_0 را بر حسب

T ، g ، و M_0 (جرم کل گاز موجود در بالای واحد سطح زمین) بیان کنید. این عبارتها

را از قانون گاز کامل، $P = \rho kT/m$ ، و معادله $dP = -\rho g dz$ برای کاهش فشار بر حسب

ارتفاع (با فرض اینکه T ثابت باشد)، به دست آورید. اگر تغییرات دما بر حسب فشار

به همان صورت انبساط بی دررو باشد، یعنی $P = (\rho/C)^\gamma$ و $T = (D\rho)^{\gamma-1}$ که در آن

$\gamma = (C_p/C_v)$ است [معادلات (۱۲.۴)]، عبارتهای نظیر ρ و P را به صورت توابعی از

z به دست آورید.

۳۰۱۳ سطح مقطع برخورد يك مولکول هوا با الکترون در حدود 10^{-19} متر مربع است. درجه فشاری، نود درصد الکترونیهای پرتاب شده از يك کاتد به آندی که در فاصله ۲۰ سانتی متری آن قرار دارد می رسند؟

۴۰۱۳ يك لوله پر از گاز با سرعت زاویه ای ω حول يك انتها می چرخد. عبارت چگالی تعادل گاز را به صورت تابعی از فاصله r تا انتهای لوله به دست آورید.

۵۰۱۳ الف) توزیع فضای فاز N اتم در يك گاز به صورت زیر است

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = (1 + \gamma x)(2\pi mkT)^{-3/2} e^{-p^2/2mkT}$$

که در آن مبدأ مختصات مکانی در مرکز مکعب مستطیلی به حجم V قرار دارد که محتوی گاز است. فشار گاز چقدر است؟ اگر هیچ نیروی وارد نشود، آیا گاز در تعادل مکانیکی است؟ چه نیرویی باید وارد شود تا گاز را در تعادل مکانیکی نگاه دارد؟ فرض کنید که γx در تمام نقاط داخل مکعب مستطیل کوچکتر از ۱ است.

ب) توزیع آنها در فضای فاز به صورت زیر تغییر می یابد

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = [2\pi mkT(x)]^{-3/2} e^{-p^2/2mkT(x)} \quad T(x) = T_0(1 - \gamma x)$$

فشار در این حالت چقدر است؟ آیا گاز در تعادل مکانیکی است؟

ج) بالاخره توزیع آنها به صورت زیر تغییر می یابد

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = (1 + \gamma x)[2\pi mkT(x)]^{-3/2} e^{-p^2/2mkT(x)}$$

که در آن مانند موارد قبلی $T = T_0(1 - \gamma x)$ است. آیا در تقریب مرتبه اول به ازای کمیت کوچک γ ، گاز در تعادل مکانیکی است؟ آیا در تعادل گرمایی است؟

۶۰۱۳ آهنرباهای اتمی در يك بسلور پارامغناطیسی برای قرار گرفتن در امتداد میدان مغناطیسی خارجی آزادی کامل ندارند. این آنها با انرژی بستگی کوچکی (به اندازه γ به ازای هر آهنربا، که در آن γ/k کسری از درجه کلوین است) به شبکه بلوری پیوند خورده اند. در حالت مقیسد، این آهنرباها به طور زوج-زوج قطبشهای همدیگر را خنثی می کنند. در حالت نامقید، این آهنرباها می توانند خود را در جهت میدان یا خلاف جهت آن قرار دهند (یعنی برای هر آهنربا $J = 1/2$ است). این رفتار را می توان به طور تقریبی با مدلی که برای هر زوج پنج حالت کوانتومی مختلف دارد بیان کرد:

۰. هر دو آهنربا مقیدند، انرژی $\epsilon_0 = 0$ است

۱. حالت نامقید، هر دو آهنربا موازی با میدان، $\epsilon_1 = 2\gamma - 2 \cdot (1/2)m_B\mathcal{B}$

۲. حالت نامقید، آهنربای ۱ موازی و آهنربای ۲ پادموازی، $\epsilon_2 = 2\gamma$

۳. حالت نامقید، آهنربای ۱ پادموازی و آهنربای ۲ موازی، $\epsilon_3 = 2\gamma$

۴. حالت نامقید، هر دو آهنربا پادموازی، $\epsilon_4 = 2\gamma + m_B\mathcal{B}$

نشان دهید که مغناطش بلور برابر است با

$$\mathcal{M} = \mu_0 N_m m_B \tanh\left(\frac{m_B \mathcal{B}}{2kT}\right) \frac{X^2}{1+X^2} \quad X = 2e^{-\gamma/kT} \cosh\left(\frac{m_B \mathcal{B}}{2kT}\right)$$

که در آن m_B مگنتون بود N_m تعداد کل آهنرباهای اتمی، و $\mu_0 = (\mathcal{B}/\mathcal{H})$ است. بستگی \mathcal{M} به \mathcal{H} را در حالتی که $kT \gg \gamma$ و در حالتی که $kT \ll \gamma$ باشد، رسم یا بیان کنید. در چه گستره‌ای از T و \mathcal{H} قانون کوری معتبر است؟

فصل ۱۴

۱۰۱۴ لوله‌ای به طول $L = 2m$ و سطح مقطع $A = 10^{-4} m^2$ محتوی CO_2 در شرایط متعارف فشار و دماست (در این شرایط ثابت پخش D برای CO_2 در حدود $10^{-5} m^2/s$ است). نیمی از CO_2 دارای کربن رادیواکتیو است که در ابتدا غلظت آن در انتهای چپ لوله صد درصد و در انتهای راست لوله صفر است، و در فاصله بین دو انتها به طور خطی تغییر می‌کند. مقدار μ_0 برای CO_2 در تحت این شرایط چقدر است؟ در ابتدا در هر ثانیه چند مولکول رادیواکتیو از طرف چپ به راست از سطح مقطع وسط لوله عبور می‌کنند؟ [معادلات (۱۵.۱۴) را به کار ببرید.] چند مولکول از راست به چپ عبور می‌کنند؟ اختلاف بین این دو را محاسبه و سازگاری آن را با جریان خالص، که از معادله پخش $-D(dn/dx) =$ (جریان خالص) به دست می‌آید، تحقیق کنید.

۲۰۱۴ گازی بین دو صفحه موازی که نسبت به هم در حرکت اند محبوس است. در این صورت، یک جریان برشی در گاز به وجود می‌آید و سرعت میانگین گاز در امتداد x ، در فاصله y از صفحه ساکن، برابر βy می‌شود (شکل ۱۱.۴). نشان دهید که توزیع سرعت در تقریب مرتبه صفر عبارت است از

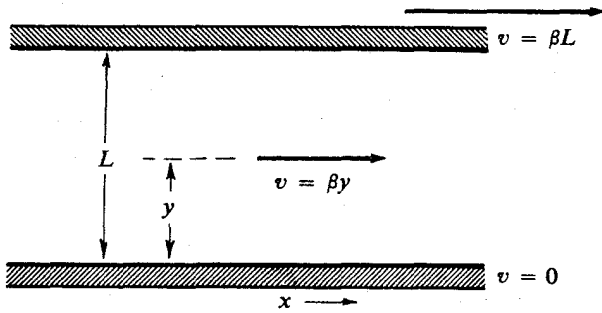
$$\left(\frac{1}{\sqrt{\pi mkT}}\right)^{3/2} \exp\left\{-\left(\frac{1}{2mkT}\right)[(p_x - m\beta y)^2 + p_y^2 + p_z^2]\right\} \\ = f_0(p_x - m\beta y, p_y, p_z)$$

معادله (۷.۱۴) را به کار ببرید و f را در تقریب اول حساب کنید. نشان دهید که آهنگ میانگین انتقال مؤلفه x اندازه حرکت از واحد سطح عمود بر محور y برابر است با

$$\left(\frac{N}{V}\right) \left(\frac{t_c \beta}{m}\right) \iiint p_y^2 f_0 \, dp_x \, dp_y \, dp_z = \left(\frac{N}{V}\right) t_c \beta kT$$

که با کشش چسبندگی گاز در واحد سطح صفحه برابر است، و همچنین با حاصلضرب چسبندگی گاز η در گردایان سرعت β برابر است. چسبندگی η را بر حسب T و λ (مسافت

آزاد میانگین) بیان کنید و نشان دهید که ضریب پخش D معادله (۱۶.۱۲) برابر است با (η/ρ) که در آن ρ چگالی گاز است.



شکل م. ۱۱

۳۰۱۴ ظرفی که محتوی هوا در شرایط متعارف است در معرض تابش پرتوهای x قرار می‌گیرد، و کسری در حدود 10^{-10} از مولکولهای آن یونیده می‌شود. میدان الکتریکی یکنواختی با شدت 10^4 V/m بر این ظرف اعمال می‌شود. شار خالص اولیه الکترونها چقدر است؟ شار یونها چقدر است؟ (برای تعیین سطح مقطع الکترونها مسئله ۳۰۱۳ را ببینید، سطح مقطع یونها چهار برابر این مقدار است. چرا؟) نسبت بین سرعت سوق و سرعت گرمایی میانگین الکترونها چقدر است؟ این نسبت برای یونها چقدر است؟

۴۰۱۴ الکترونهاى آزاد در گازی که به‌طور جزئی یونیده شده‌است (پلازما) دارای چگالی (N_e/V) و توزیع تعادل زیر هستند

$$f_0(p) = \left(\frac{1}{V}\right) (\pi mkT)^{-3/2} e^{-p^2/2mkT}$$

یک میدان الکتریکی متناوب $e^{i\omega t}$ را بر این گاز وارد می‌کنیم، که در آن ω در جهت x ها و در سراسر حجم V یکنواخت است.

(الف) نشان دهید که معادله بولتزمن را برای توزیع حاصل عبارت است از

$$f + t_e \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) = f_0 - e \epsilon_0 t_e e^{i\omega t} \left(\frac{\partial f_0}{\partial p_x} \right)$$

و به این ترتیب نشان دهید که f باید به‌صورت $f_0(p) + g(p)e^{i\omega t}$ باشد.

(ب) با متحد گرفتن ضرایب جملات تابع زمان و جملات مستقل از زمان، نشان

دهید که

$$g(\mathbf{p}) = \left(\frac{e\varepsilon_0\lambda}{kT} \right) \frac{1 - j\omega t_c}{1 + (\omega t_c)^2} \left(\frac{p_x}{m} \right) \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle f_0(p)$$

که در آن فرض شده است $t_c = \lambda \langle 1/v \rangle$.

(ج) سرعت سوق V_x را حساب کنید. نشان دهید که اگر $\omega t_c \ll 1$ باشد، سرعت سوق با ε همفاز و بر معادله (۱۲.۱۴) منطبق می‌شود. اگر $\omega t_c \gg 1$ باشد، نشان دهید که سرعت سوق با ε اختلاف فاز دارد و با حرکت جداگانه هر یک از الکترونها در یک میدان متناوب منطبق است.

(د) گرمای ژول تولیدشده در واحد حجم را حساب کنید. بستگی آن را به فرکانس

توضیح دهید.

۵.۱۴ یک گاز پارامغناطیسی را تحت تأثیر میدان مغناطیسی متناوب

$$\mathcal{B} = \mathcal{B}_0 \cos \omega t \quad (\mathcal{B} = \mu_0 \mathcal{H})$$

قرار داده‌ایم. آهنرباهای اتمی دارای جهات کوانتیده‌اند: یا موازی با میدان با گشتاور m_B و انرژی $(1/2)m_B\mathcal{B}$ ، یا پادموازی با گشتاور $(1/2)m_B$ و انرژی $-(1/2)m_B\mathcal{B}$ که در آنها m_B مگنتون بور است.

(الف) با استفاده از معادله بولتزمن، تابع توزیع مرتبه اول f برای جهت گیری آهنرباهای اتمی را که تغییرات زمانی \mathcal{B} در آن ملحوظ شده است به دست آورید. فرض کنید $(1/2)m_B\mathcal{B} \ll kT$ است، و توزیع ماکسول-بولتزمن مرتبه صفرم، f_0 ، بر حسب توانهای $(m_B\mathcal{B}/2kT)$ بسط دهید و از توانهای بالاتر از یکم صرف نظر کنید.

(ب) مغناطش گاز، (گشتاور) $\mathcal{M} = \mu_0 N_M$ ، را به صورت تابعی از زمان و تا مرتبه اول بر حسب $(m_B\mathcal{B}/2kT)$ حساب کنید.

(ج) انرژی $\int \mathcal{H} d\mathcal{M}$ را که گاز در هر ثانیه به دست می‌آورد (و بنا بر این میدان آن را از دست می‌دهد) با تقریب مرتبه اول حساب کنید.

۶.۱۴ یک پلاسما تحت تأثیر میدان الکتریکی ε_x در جهت x و میدان مغناطیسی \mathcal{B}_z در جهت z قرار دارد، و هر دو میدان مستقل از مکان و زمان هستند.

(الف) نشان دهید که معادله بولتزمن برای توزیع اندازه حرکت الکترونها پلاسما عبارت است از

$$f = f_0 - e t_c \left[\varepsilon_x \left(\frac{\partial f}{\partial p_x} \right) + \mathcal{B}_z \frac{p_y}{m} \left(\frac{\partial f}{\partial p_x} \right) - \mathcal{B}_z \frac{p_x}{m} \left(\frac{\partial f}{\partial p_y} \right) \right]$$

(ب) با قراردادن $f = f_0 + t_c f_1 + t_c^2 f_2$ و متحد گرفتن ضرایب توانهای t_c تا توان دوم، f را تا تقریب مرتبه دوم بر حسب t_c حساب کنید. نشان دهید که اگر f توزیع ماکسول باشد، داریم $f_1 = (e\varepsilon_x p_x / mkT) \times f_0$ و

$$f_y = \left[-\left(\frac{e^2 \mathcal{E}_x^2}{mkT}\right) + \left(\frac{e^2 \mathcal{E}_x^2 p_x^2}{m^2 k^2 T^2}\right) - \left(\frac{e^2 \mathcal{E}_x p_x p_y}{m^2 kT}\right) \right] f.$$

چرا میدان مغناطیسی اثر مرتبه اول روی توزیع ندارد؟
 (ج) مؤلفه‌های U_x و U_y سرعت سوق را حساب کنید. مفهوم فیزیکی سوق دز جهت y چیست؟

۷.۱۴ الکترونهای رسانش در يك فلز را می‌توانیم گازی در تعادل گرمایی با یونهای اتمی فرض کنیم که در شبکه بلوری به یکدیگر بسته شده‌اند. برخورد‌های الکترونی به‌طور عمده با یونهاست، و در این صورت μ در معادله بولتزمن زمان بین برخورد با یونهاست، در فصل ۲۶ خواهیم دید که این مدل تقریب خوبی نیست، ولی بد نیست ببینیم که پیش‌بینی آن چیست؟

(الف) با استفاده از فرمولهای این فصل، رسانایی الکتریکی (I/\mathcal{E}) نقره (به‌وزن مولکولی 108 ، چگالی $10,500 \text{ kg/m}^3$ ، و چگالی یونی $6 \times 10^{28} / \text{m}^3$) را بر حسب $e, N_e/V, \lambda, m, k, T, \langle 1/v \rangle$ حساب کنید. رسانایی الکتریکی نقره در دماهای معمولی برابر $7 \times 10^7 \text{ mho/m}$ است. اگر توزیع ماکسول را برای محاسبه $\langle 1/v \rangle$ به‌کار ببریم، مسافت آزاد میانگین الکترونها در نقره، λ ، چقدر پیش‌بینی می‌شود؟ این مسافت در مقایسه با فاصله بین یونها چقدر است؟ این فرمول تغییرات رسانایی را بر حسب T چگونه پیش‌بینی می‌کند؟ رسانایی حقیقی در دماهای معمولی متناسب با T^{-1} و در دماهای پایینتر متناسب با T^{-4} است (صفحه ۳۹۲).

(ب) فرمول رسانایی گرمایی الکترونها را، با فرض اینکه توزیع ماکسولی دارند، بر حسب کمیات قسمت (الف) بنویسید. نشان دهید که فقط در این مدل نسبت بین رساناییهای گرمایی و الکتریکی پس از تقسیم بر T برابر $(\Delta k^2 / 2e^2)$ می‌شود که مستقل از T, λ ، و یا $\langle 1/v \rangle$ است. مقدار اندازه‌گیری شده این کمیت برای نقره در

$$250 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$$

برابر 23×10^{-8} است. مقدار این کمیت، بنا بر پیش‌بینی مدل چقدر است؟ در پایینتر از 150 K مقدار اندازه‌گیری شده این نسبت به‌سرعت کاهش می‌یابد.
 (ج) بسا استفاده از فرمولهای این فصل، توان ترموالکتریکی معادله (۴۷.۸) و معادلات بعد از آن را برای نقره حساب کنید.

۸.۱۴ فرض کنید مسافت آزاد میانگین λ الکترونها ثابت نیست بلکه متناسب با سرعت الکترونهاست. در این صورت، رابطه بین رسانایی و دمای T چگونه است؟ آیا این فرض می‌تواند متضمن جوابی برای بعضی از نارساییهای مسئله ۷.۱۴ باشد؟

فصل ۱۵

۱۰۱۵ يك استوانه جامد به جرم M را به رشته کشسان نازکی چنان آویزان کرده ایم که محور آن در راستای قائم قرار گرفته است. برای دوران استوانه از وضع تعادل به اندازه زاویه θ گشتاوری به اندازه $K\theta$ لازم است تا رشته را بیچاند. استوانه، وقتی در ظرفی محتوی گاز در دمای T آویزان باشد، در اثر حرکت براونی، افت و خیز دورانی از خود نشان می دهد. انحراف استاندارد دامنه دوران ($\Delta\theta$) و انحراف استاندارد سرعت زاویه ای آن ($\Delta\omega$) چقدر است؟ اگر ظرف تخلیه شود، این مقادیر چقدر خواهند شد؟

۲۰۱۵ انرژی الکترومغناطیسی نوسان يك خودالقای L که به دو انتهای يك خازن C بسته شده است، به صورت زیر است

$$U = \left(\frac{Q^2}{2C}\right) + \left(\frac{LI^2}{2}\right) \quad I = \left(\frac{dQ}{dt}\right)$$

که در آن Q بار صفحات خازن است. مدار در دمای T در تعادل گرمایی با محیط است. در این حالت، يك جریان نوبه گرمایی و يك افت و خیز بار در خازن وجود دارد.

(الف) مقادیر $\langle Q^2 \rangle$ و $\langle I^2 \rangle$ را حساب کنید.

(ب) فرض کنید $C = 10^{-12} \text{ F}$ است. جذر میانگین مربع ولتاژ بین دو صفحه خازن

در دمای $T = 300 \text{ K}$ چقدر است؟

۳۰۱۵ يك پیستون بدون اصطکاک در استوانه ای که سطح مقطع داخلی آن برابر A است می لغزد، و گاز کاملی را که از N مولکول تشکیل می شود محبوس می کند. نیرویی که پیستون را به پایین می فشارد، مستقل از تغییر مکان پیستون، برابر $F = P_0 A$ است. همچنین فرض کنید که F به قدری بزرگ است که می توان از جرم پیستون صرف نظر کرد.

(الف) در دمای T ، فاصله تعادل x پیستون از ته استوانه چقدر است؟

(ب) چه نیروی اضافی لازم است تا پیستون را به اندازه x (که در مقایسه با x_0

کوچک است) از وضع تعادل جا به جا کند؟ این نیرو را بر حسب x ، N ، و T بیان کنید. انرژی پتانسیل جا به جایی را بر حسب همین کمیات حساب کنید.

(ج) پیستون در وضع تعادل خود نمی ماند، بلکه به سبب افت و خیزهای فشارگساز

درون استوانه نوسان می کند. احتمال نسبی اینکه انحراف پیستون از وضع تعادل بین x و $x + dx$ باشد چقدر است؟

(د) میانگین مربع دامنه (x^2) جا به جایی از وضع تعادل چقدر است؟ نتیجه را بر حسب x_0 و N بیان کنید.

۴۰۱۵ اگر انرژی هامیلتونی يك مولکول طوری به مختصه تعمیم یافته q یا اندازه حرکت تعمیم یافته p بستگی داشته باشد که به ازای $p \rightarrow \pm\infty$ یا q داشته باشیم $H \rightarrow \infty$ ، نشان دهید که قضیه مربوط به همپاری انرژی را می توان به صورت زیر تعمیم داد

$$\left(q \frac{\partial H}{\partial q}\right)_{av} = \left(p \frac{\partial H}{\partial p}\right)_{av} = kT$$

تحقیق کنید که اگر H بستگی درجه دوم به q یا p داشته باشد، این نتیجه به همپاری معمولی انرژی تبدیل می شود. اگر H بستگی نسبتی با اندازه حرکت داشته باشد

$$H = c\sqrt{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + m^2 c^2}$$

نشان دهید که داریم

$$\left(\frac{c^2 p_x^2}{H}\right)_{av} = \dots = \left(\frac{c^2 p_z^2}{H}\right)_{av} = kT$$

۵.۱۵ نوسانات گرمایی امواج الکترومغناطیسی را در طول یک سیم رسانا به طول L بررسی کنید. در این مورد موج یک بعدی ساکن، موج $\cos(\pi n x/L) e^{i\omega t}$ به صورت $n\lambda$ خواهد بود که در آن $\omega = 2\pi f = \pi n c/L$ ، c سرعت موج، و f فرکانس موج ساکن $n\lambda$ است. نشان دهید که تعداد فرکانسهای مجاز بین f و $f + df$ برابر است با $(2L/c) df$. به این ترتیب اگر انرژی میانگین هر موج ساکن برابر kT باشد، محتوای گرمایی امواجی که فرکانس آنها بین f و $f + df$ است برابر $(2LkT/c) df$ می شود. اگر این سیم بخشی از یک خط انتقال باشد که به امپدانس مشخصه خود پایان یابد، همه این انرژی در یک زمان $(2L/c)$ به این امپدانس داده خواهد شد. در این صورت، نشان دهید که توان منتقل شده به امپدانس پایانی، یعنی توان نوقه گرمایی، در نوار فرکانس df در f برابر $kT df$ خواهد بود، انگار که هر موج یک درجه آزادی است و هر درجه آزادی حامل انرژی گرمایی میانگینی برابر kT است. این فرمول در فرکانسهای کمتر از حدود 10^{10} دور بر ثانیه با آزمایش مطابقت دارد. ولی نمی تواند برای همه فرکانسها و تا $\infty \rightarrow f$ درست باشد. در غیر این صورت، هر سیمی دارای بینهایت انرژی الکترومغناطیسی خواهد بود. (برای جواب، مسئله ۵.۲۵ را ببینید.)

۶.۱۵ حرکات براونی یک ذره کروی به شعاع 10^{-7} m در آب در 300 K که دارای چسبندگی $\eta = 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ است، با تناوب یکبار در هر چهار ثانیه مشاهده شده است. جابه جایی ذره در امتداد محور x را که از $x(t) - x(t-4) = \delta$ به دست می آید، برای ۲۵ مشاهده در جدول زیر جمع آوری شده است

-۵۷۸	+۳۷۱	-۱۷۰	-۲۷۰	-۱۷۵
+۳۷۴	-۰۷۲	+۲۷۶	-۱۷۹	+۱۷۸
-۱۷۸	-۳۷۵	+۰۷۳	-۲۷۲	-۰۷۲
-۰۷۵	+۱۷۳	+۰۷۴	-۰۷۴	+۲۷۵
+۰۷۵	+۰۷۳	+۰۷۶	+۱۷۵	+۱۷۹

مقدار میانگین δ و واریانس آن را محاسبه کنید. چه اندازه این توزیع به توزیع نرمال معادله (۲۳.۱۱) نزدیک است؟ معادله (۱۱.۱۵) را به کار ببرید و عدد آووگادرو، N_0 ، را با استفاده از این داده‌ها حساب کنید. فرض کنید که $R = kN_0$ معلوم است.

فصل ۱۸

۱۰۱۸ گازی متشکل از N ذره نقطه‌ای بسا کنشهای بر خوردی ناچیز (ولی نه صفر) در ظرفی به حجم V محصور شده است و دارای انرژی کل U است. نشان دهید که نقطه دستگاه برای گاز می‌تواند در هر نقطه از سطحی در فضای فاز که حجم

$$\left[\frac{V^{3N/2} (2\pi m U)^{3N/2}}{(3N/2)!} \right]$$

را محصور می‌کند قرارداد شده باشد. برای اینکه آسامبل این دستگاهها نماینده یک حالت تعادل باشد، توزیع نقاط دستگاه در روی این سطح چگونه باید باشد؟

۲۰۱۸ یک نوسانگر هماهنگ دارای هامیلتونی H است که مطابق معادله زیر با اندازه حرکت p و تغییر مکان q نوسانگر رابطه دارد

$$p^2 + (M\omega q)^2 = 2MH$$

در حالتی که $H = U$ انرژی ثابتی باشد، مسیر نقطه دستگاه را در فضای فاز دو بعدی رسم کنید. چه حجمی از فضای فاز را این مسیر محصور می‌کند؟ در مورد N نوسانگر هماهنگ مشابه که انرژی کل U آنها از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\sum_{i=1}^N p_i^2 + \sum_{i=1}^N (M\omega q_i)^2 = 2MU$$

و علاوه دارای جملات پیوندی دیگری هستند که برای به حساب آمدن در این رابطه خیلی کوچک ولی برای تضمین همپاری انرژی به قدر کافی بزرگ اند، نقطه دستگاه چه نوع مسیری را طی می‌کند؟ نشان دهید که حجم فضای فازی که با این مسیر محصور می‌شود برابر است با $(2\pi U/\omega)^N (1/N!)$.

۳۰۱۸ با استفاده از نتیجه پایانی مسئله ۲۰۱۸ نشان دهید که آنتروپی N نوسانگر هماهنگ تمایز پذیر، بنا بر آسامبل میکروکاننی برابر است با

$$S = Nk \left[1 + \ln \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right) \right]$$

۴۰۱۸ یک آرایه خطی مرکب از N ذره به فواصل مساوی در روی خط مستقیم قرار دارد.

فرض کنید هر ذره دو حالت ممکن دارد که با A و B نشان داده می‌شوند و مبدأ انرژی طوری انتخاب شده است که حالت A دارای انرژی $-\beta$ و حالت B دارای انرژی $+\beta$ باشد. همچنین فرض کنید که بین نزدیکترین همسایه‌ها در ردیف خطی کشش متقابلی وجود دارد، به طوری که هر زوج با حالت‌های مشابه (AA یا BB) دارای انرژی صفر، و هر زوج با حالت‌های غیر مشابه (AB یا BA) دارای انرژی α است (این مسئله الگوی یک بعدی آهنرباها در یک ماده فرومغناطیسی یا پاد فرومغناطیسی است، که در آن A جهت موازی با میدان B جهت پادموازی است و $\beta = m\mathcal{B}$ است. انرژی α اختلاف بین انرژی پیوندی آهنرباهای پادموازی مجاور با انرژی پیوندی آهنرباهای موازی مجاور است. این مسئله می‌تواند الگوی اختلاط دو ماده در یک آلیاژ دوجزئی نیز باشد، که حالت A حضور یک نوع اتم و حالت B حضور نوع دوم را نشان می‌دهد).

(الف) فرض کنید m تعداد ذرات در حالت A باشد (بنابراین $N - m$ تعداد ذرات در حالت B خواهد بود). این ذرات A می‌توانند در هر جا در طول خط قرار گیرند. همه آنها ممکن است در ابتدای خط باشند و همه حالت‌های B در انتهای خط، یا ممکن است گروهی از A ها در ابتدا و انتهای خط قرار گیرند و B ها در وسط باشند، الخ. فرض کنید که ذرات A به n گروه ($n \leq m$) که هر کدام یک A یا بیشتر دارد تقسیم شده باشند، و هر گروه از گروه دیگر A به کمک گروهی از B که یک ذره یا بیشتر دارد، جدا شده باشد. نشان دهید که تعداد گروههای B برابر است با $n - 1$ یا $n + 1$ ، و تعداد زوج ذرات غیر مشابه (یعنی نقاط جدایی بین گروههای A و B) به ترتیب برابر است با $2n - 2$ یا $2n - 1$ یا $2n$. نشان دهید در صورتی که N ، n ، و m به قدر کافی بزرگ باشند انرژی آرایه خطی برابر است با $U = +N\beta - 2\beta m + 2\alpha n$ که در آن $m \geq n$ است.

(ب) با استفاده از نتایج مسئله ۵.۱۱ (ه) نشان دهید که تعداد راههای مختلفی که می‌توان m حالت A را در n گروه مختلف A جا داد، به طوری که هر گروه اقلایک ذره داشته باشد، برابر است با $[m!/n!(m-n)!]$ ، و تعداد راههای مختلفی که می‌توان $N - m$ حالت B را در n گروه B جا داد برابر است با $[(N-m)!/n!(N-m-n)!]$.

(ج) نشان دهید که آنتروپی یک آنسامبل میکروکاننی با آرایه خطی متشکل از m ذره در حالت A و $(N - m)$ ذره در حالت B ، به طوری که حالت‌های A در n گروه جدا از هم قرار گرفته باشند، برابر است با

$$S = k[m \ln m + (N - m) \ln (N - m) - 2n \ln n - (m - n) \ln (m - n) - (N - m - n) \ln (N - m - n)]$$

(د) نشان دهید که کاربرد معادله (۱.۱۸) به دو معادله زیر منجر می‌شود

$$e^{\chi\beta/kT} = \frac{(N - m)(m - n)}{(N - m - n)m} \quad e^{\chi\alpha/kT} = \frac{(N - m - n)(m - n)}{n^2}$$

که از حل همزمان آنها مقادیر تعادل n و m و در نتیجه مقادیر تعادل S و U در T معین به دست می آیند.

(ه) وقتی که $\beta = 0$ است (یعنی وقتی که دستگاه يك آرایه خطی از آهنرباهاست، میدان مغناطیسی اعمال شده برابر صفر است) نشان دهید که مقدار تعادل m برابر $(1/2)N$ است و مقادیر تعادل n و S عبارت اند از

$$n = \frac{(N/2)}{e^{\alpha/kT} + 1} \quad S = Nk \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\alpha}{2kT} \right) \right] - \frac{\alpha N}{2T} \tanh \left(\frac{\alpha}{2kT} \right)$$

محتملترین ترتیب حالتها در طول خط، وقتی که $kT \gg \alpha$ باشد، چیست؟ محتملترین ترتیب برای $kT \ll \alpha$ ، وقتی که α مثبت باشد (یعنی وقتی که بستگی بین زوجهای نامشابه قویتر از بستگی بین زوجهای مشابه باشد)، چیست؟

فصل ۱۹

۱۰۱۹ دستگاهی از سه مولکول تمایز پذیر در حالت سکون تشکیل شده است به طوری که هر يك از آنها دارای گشتاور مغناطیسی کوانتیده ای است که مؤلفه z آن می تواند مقادیر $+M$ یا 0 یا $-M$ را داشته باشد. نشان دهید که دستگاه دارای 27 حالت ممکن متمایز است. همه اینها را در يك جدول بنویسید و مؤلفه z كل گشتاور مغناطیسی، M_z ، هر حالت را معین کنید. آنتروپی دستگاه، $S = -k \sum f_i \times \ln(f_i)$ ، را برای احتماله های پیشینی f_i که در زیر داده شده اند محاسبه کنید

- (الف) هر 27 حالت متساوی الاحتمال اند (اطلاعی از حالت دستگاه در دست نیست).
 (ب) حالتها یی که مؤلفه z گشتاور مغناطیسی، M_z ، آنها صفر است متساوی الاحتمال اند و برای بقیه حالات $f_i = 0$ است (می دانیم که $M_z = 0$ است).
 (ج) حالتها یی که برای آنها $M_z = M$ است متساوی الاحتمال اند و برای بقیه حالات $f_i = 0$ است (می دانیم که $M_z = M$ است).
 (د) حالتها یی که برای آنها $M_z = 3M$ است متساوی الاحتمال اند و برای بقیه حالات $f_i = 0$ است (می دانیم که $M_z = 3M$ است).
 (ه) توزیعی که برای آن S بیشینه است، مشروط بر اینکه $\sum f_i = 1$ و مؤلفه میانگین $\sum f_i M_{zi} = \gamma M$ برابر γM باشد. نشان دهید که برای این توزیع داریم

$$f_i = \frac{\exp[(3M - M_{zi})\alpha]}{(1+x+x^2)^3}$$

که در آن $x = e^{\alpha M}$ (ضرب لاگرانژ) است و مقدار x (و بنابراین مقدار α) از معادله $\gamma = 3(1-x^2)/(1+x+x^2)$ به دست می آید. مقادیر x و S را به ازای $\gamma = 3$ ، $\gamma = 1$ و $\gamma = 0$ به دست آورید، و آنها را با نتایج (الف)، (ب)، (ج)، و (د) مقایسه کنید.

۳۰۱۹ فرض کنید که می‌خواهیم آنسامبلی برای يك دستگاه ترتیب دهیم که بستگی به متغیرهای گرمایی T و S و متغیرهای مکانیکی Y و X [معادلات (۱۷.۸)] و بعد از آنها] داشته باشد. دستگاه کوانتیده است، بنابراین می‌توانیم مقادیر مجاز انرژی دستگاه، E_ν و مقادیر مجاز متغیر مکانیکی X_ν ، را برای هر حالت کوانتومی ν دستگاه بنویسیم. آنسامبل را به شرح زیر ترتیب می‌دهیم: همه دستگاههای آنسامبل دارای N ذره اند که همه آنها به تعادل گرمایی در دمای T و به تعادل مکانیکی در مقدار معینی از متغیر ناافزایشی Y آورده شده‌اند.

(الف) نشان دهید که تابع توزیع f باید در شرایط زیر صدق کند

$$S = -k \sum f_\nu \ln f_\nu$$

بیشینه است، مشروط بر اینکه داشته باشیم

$$\sum f_\nu = 1 \quad \sum f_\nu E_\nu = U \quad \text{و} \quad \sum f_\nu X_\nu = X$$

که در آن X مقدار میانگین X_ν است که روی آنسامبل میانگین گرفته شده است و در معادله حالت به ازای مقادیر داده شده Y و T صدق می‌کند.

(ب) نشان دهید که جواب این شرایط عبارت است از

$$f_\nu = \left(\frac{1}{Z_y} \right) e^{(YX_\nu - E_\nu)/kT} \quad Z_y = \sum_\nu e^{(YX_\nu - E_\nu)/kT}$$

$$G_y = U - TS - YX = -kT \ln Z_y$$

$$S = - \left(\frac{\partial G_y}{\partial T} \right)_y \quad X = - \left(\frac{\partial G_y}{\partial Y} \right)_T$$

که در آن Y و T متغیرهای مستقل‌اند.

۳۰۱۹ دستگاهی شامل N ذره در جعبه‌ای به حجم V و در دمای T محصور است. هر ذره دارای يك حالت کوانتومی با انرژی صفر، يك حالت دیگر با انرژی $k\theta$ ، دو حالت دیگر با انرژی $k\theta + kT_0 (V_0/V)$ ، سه حالت دیگر با انرژی $k\theta + 2kT_0 (V_0/V)$ و الی آخر است، به طوری که $(n+1)$ حالت با انرژی $k\theta + nkT_0 (V_0/V)$ وجود دارد. پایینترین حالت يك حالت مقید با انرژی بستگی $k\theta$ است. حالت‌های نامقید، انرژی‌هایی دارند که با کم شدن حجم، از هم دور می‌شوند.

(الف) با استفاده از آنسامبل کانتی نشان دهید که تابع هلمهولتز و فشار دستگاه

عبارت‌اند از

$$F = -NkT \ln \left[1 + \frac{e^{-\theta/T}}{(1 - e^{-T_0 V_0 / TV})^2} \right]$$

$$P = \frac{2NkT_0(V_0/V^2)}{(e^{-T_0V_0/TV} - 1)[1 + e^{\theta/T}(1 - e^{-T_0V_0/TV})^2]}$$

(ب) کمیت (PV_0/NkT_0) را به صورت تابعی از (V/V_0) در $T = T_0$ و به ازای $\theta/T_0 = 2$ و در گستره $0 \leq V \leq 3V_0$ رسم کنید. فرمولهای حدی تقریبی برای F و P را وقتی که $V \rightarrow \infty$ و $V \rightarrow 0$ پیدا کنید؟

(ج) مفهوم تنزل ناگهانی P وقتی که V کوچکتر از $(1/2)V_0$ می شود چیست؟ آیا دستگاه در این ناحیه پایدار است؟ آیا این مطلب دلالت بر یک تغییر فاز از حالت مقید به حالت نامقید دارد؟ اگر چنین است، چگونه می توان فشاری را که در آن تغییر فاز در دمای داده شده ای انجام می گیرد، به دست آورد؟

(د) تابع گیبس

$$\left(\frac{G}{NkT_0}\right) = \left(\frac{F}{NkT_0}\right) + \left(\frac{PV}{NkT_0}\right)$$

را به صورت تابعی از (V/V_0) در $T = T_0$ و به ازای $\theta/T_0 = 2$ رسم کنید. این منحنی را به طریق ترسیمی با منحنی (PV_0/NkT_0) تلفیق کنید، و منحنی (G/NkT_0) را به جای تابعی از (V/V_0) به صورت تابعی از (PV_0/NkT_0) به دست آورید. رفتار منحنی را توضیح دهید.

فصل ۲۰

۱۰۴۰ نشان دهید که معادله زیر تقریب معقولی برای مقدار ω_m حاصل از معادله (۱۳.۲۰) بر حسب سرعتهای c_l و c_t امواج عرضی و طولی است:

$$\omega_m = \left(\frac{18\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \left[\left(\frac{1}{c_l^2}\right) + \left(\frac{2}{c_t^2}\right)\right]^{-1/2}$$

ثابتهای کشسانی آلومینیم عبارت اند از: چگالی 2700 kg/m^3 ، مدول حجمی برابر $\beta = (1/\kappa) = 7.5 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ ، و مدول برشی برابر $\alpha = 3.3 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$. بستگی سرعتها به این ثابتها به صورت $C_l^2 = [(\beta + 4\alpha/3)/\rho]$ و $C_t^2 = [\alpha/\rho]$ است. دمای دمای را از این داده ها محاسبه کنید و با مقدار 400 K که از گذراندن منحنی دمای بر گرماهای ویژه اندازه گیری شده به دست می آید مقایسه کنید.

۲۰۲۰ برای جسم جامدی که با معادله (۱۶.۲۰) توصیف می شود، نشان دهید

$$P = \left[\frac{(V_0 - V)}{\kappa V_0}\right] + \left(\frac{\gamma U_D}{V}\right)$$

است، کسه در آن $U = [(V_0 - V)^2 / 2\kappa V_0] + U_D$ و $\gamma = (-V/\theta) \times (d\theta/dV)$

است. سپس نشان دهید، اگر γ مستقل از دما باشد، ضریب انبساط گرمایی β طبق معادله زیر با γ بستگی دارد

$$\beta = \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \kappa \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\kappa \gamma C_v}{V}\right)$$

ثابت γ را ثابت گرون آیزن می نامند.

۳.۲۰ وقتی يك بلور در امتداد یکی از محورهایش کشیده می شود، فرکانس ارتعاشات شبکه در امتداد کشیدگی به $\omega_s = \omega_0 [1 + (\alpha/2L)(L - L_0)^2]$ تغییر می یابد، که در آن L_0 طول تعادل است. الگوی اینشتین را با انرژی

$$E_v = \left(\frac{QA}{2L_0}\right) (L - L_0)^2 + \sum_{i=1}^{2N} \hbar \omega_0 n_i + \sum_{j=1}^N \hbar \omega_s n_j$$

به کار ببرید و يك آنسامبل کانبی برای این حالت ترتیب دهید (Q مدول یانگ کشسانی، و A سطح مقطع بلور عمود بر امتداد کشش است به طوری که حجم بلور برابر AL_0 می شود). معادله حالت برای انبساط طول، $\mathcal{J} = (\partial F / \partial L)_T$ ، را در دماهای بزرگتر از $(\hbar \omega_0 / k)$ حساب کنید. اگر α مثبت باشد، در انبساط بی دررو بلور آیا دما افزایش می یابد یا کاهش می یابد؟

۴.۲۰ تابع پارش معادله (۱۹.۲۰) را برای آرایه يك بعدی آهنرباهای مسئله ۲.۱۸ تشکیل دهید. فرض کنید $E_v = 2\alpha n$ و $\mathcal{M}_v = (2m - N)\beta$ است، که در آن

$$\beta = \frac{1}{\gamma} \mu_0 m_B \mathcal{H}$$

است.

(الف) نشان دهید که تابع پارش برابر است با

$$Z_m = \sum_{m,n} \frac{(N-m)!m!}{(n!)^2(m-n)!(N-m-n)!} \times \exp\left[\frac{(2m-N)\beta - 2\alpha n}{kT}\right] = \sum_{m,n} e^{f(m,n)}$$

با استفاده از تقریب استرلینگ برای توابع فاکتوریل، يك عبارت تقریبی برای نمای $f(m, n)$ بنویسید.

(ب) با استفاده از سری تایلور و قرارداد $n = (1/4)N + y$ و $m = (1/2)N + x$

تابع f را به صورت سری توان مضاعف بسط دهید

$$\begin{aligned}
 f(m, n) = & f\left(\frac{N}{\gamma}, \frac{N}{\gamma}\right) + x f_m\left(\frac{N}{\gamma}, \frac{N}{\gamma}\right) \\
 & + y f_n\left(\frac{N}{\gamma}, \frac{N}{\gamma}\right) + \frac{1}{\gamma} x^2 f_{mm}\left(\frac{N}{\gamma}, \frac{N}{\gamma}\right) \\
 & + x y f_{mn}\left(\frac{N}{\gamma}, \frac{N}{\gamma}\right) + \frac{1}{\gamma} y^2 f_{nn}\left(\frac{N}{\gamma}, \frac{N}{\gamma}\right) + \dots
 \end{aligned}$$

که در آن شاخصهای زیر معرف مشتقات جزئی اند. سپس جمع روی m و n را به انتگرال نسبت به dm و dn تغییر دهید و یک عبارت درجه دوم، که برای β و α و $kT \gg \alpha$ مفید است، به دست آورید

$$Z_m \simeq \gamma^N \exp \left[-\left(\frac{N\alpha}{\gamma kT}\right) + \frac{1}{\gamma} N \left(\frac{\alpha}{\gamma kT}\right)^2 + \frac{1}{\gamma} N \left(\frac{\beta}{kT}\right)^2 \right]$$

آنتروپی و مغناطش را با همین تقریب به دست آورید.

فصل ۲۱

۱۰۲۱ هر یک از ذرات (تمایز پذیر) درون جعبه‌ای به حجم V دارای دو حالت ممکن σ یا E است، که در آن E تناسب معکوس با حجم دارد ($E = b/V$ ، ثابت b). معادله حالت این دستگاه چیست؟

۲۰۲۱ دستگاهی از یک جعبه به حجم V و تعداد متغیری از ذرات تمایز ناپذیر (ماکسول-بولتزمان) که جرم هر یک از آنها برابر m است تشکیل می‌شود. هر ذره را می‌توان با صرف انرژی γ «خلق» کرد و وقتی که خلق شد عضوی از گاز کامل ذرات نقطه‌ای موجود در حجم V می‌شود. بنابراین انرژیهای مجاز دستگاه عبارت‌اند از $n\gamma$ به علاوه انرژی جنبشی ذره در داخل V ، به ازای $n = 0, 1, 2, \dots$. نشان دهید که تابع هلمهولتز برای این دستگاه (آسامبل کانتی) عبارت است از

$$F = kT \ln \left[\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{V^n \bar{X}^n}{n!} \right) \right] = -kTV \bar{X}$$

که در آن $\bar{X} = (\gamma \pi m kT / h^2)^{3/2} e^{-\gamma/kT}$ است. احتمال وجود n ذره در جعبه را حساب کنید و سپس عبارتی برای \bar{N} ، تعداد میانگین ذرات آزاد در جعبه، بر حسب γ ، T ، و V به دست آورید. همچنین S ، C_p ، و P را از F به دست آورید و آنها را به صورت تابعی از \bar{N} ، T ، و V بنویسید.

۳۰۲۱ گازی متشکل از مخلوط دونوع مولکول، $(1/2)N$ مولکولها با جرم مولکولی

M_1 و $(1/2)N$ مولکولهای دیگر با جرم مولکولی M_2 ، در حجم V و دمای T مفروض است. با فرض اینکه دوران و ارتعاش مولکولی قابل چشمپوشی اند، تابع پارش را تشکیل دهید. آنتروپی و انرژی داخلی و فشار مخلوط را حساب کنید. فرمول تعیین S را با معادله (۱۵.۶) مقایسه کنید.

فصل ۲۲

۱۰۲۳ چه کسری از مولکولهای گاز H_2 در دماهای ۲۰، ۱۰۰، و ۵۰۰۰ کلوین در اولین حالت برانگیخته دورانی ($l=1$) است؟ چه کسری از مولکولهای گاز H_2 در دماهای ۲۰ و ۵۰۰۰ کلوین در اولین حالت برانگیخته ارتعاشی ($n=1$) است؟ کسرهای نظیر برای گاز O_2 چقدرند؟

۲۰۲۴ ظرفیت گرمایی C_v را برحسب Nk برای گاز O_2 در گستره دمای ۱۰۰ تا ۵۰۰۰ کلوین رسم کنید.

۳۰۲۲ جسم جامد معادلات (۱۴.۲۰) در فشار کم در یک دمای تصعید، T_s تصعید می شود. دمای T_s در مقایسه با θ بزرگ است و بخار حاصل یک گاز دواتمی کامل است که خواص آن با معادلات (۱۴.۲۱) و (۲۰.۲۲) داده می شود (که در آن $\theta_{rot} \ll T_s \ll \theta_{vib}$ است). نشان دهید که معادله بین T_s و فشار تصعید P_s تقریباً به صورت زیر است

$$G_s = V_s P_s + \frac{3}{4} Nk\theta + \frac{3}{2} NkT_s \ln \left(\frac{\theta}{T_s} \right) - NkT_s$$

$$= G_g \simeq NkT_s \ln \left(\frac{P_s V_s T_s^{3/2}}{N_0 k \theta^{5/2}} \right) - NkT_s$$

که در آن ثابت N_0 با معادله زیر تعریف می شود

$$N_0 = V_s \left(\frac{4\pi Iek\theta}{h^2} \right) \left(\frac{2\pi mk\theta}{h^2} \right)^{3/2}$$

چون $\theta \ll T_s$ و $V_s \ll V_g = NkT_s/P_s$ ، نشان دهید که این معادله به صورت زیر ساده می شود

$$P_s \simeq N_0 k \frac{\sqrt{T_s \theta}}{V_s}$$

همچنین نشان دهید که گرمای نهان تصعید برابر است با

$$L_s = T_s (S_g - S_s) \simeq \frac{1}{4} NkT_s$$

فصل ۲۳

۱۰۲۳ گازی را در نظر می‌گیریم که در دماهای خیلی بالاتماً از اتمهای به جرم m تشکیل شده‌است. تابع پارش بزرگ آن (آمار ماکسول-بولتزمن) در ظرفی به حجم V عبارت است از

$$z = \exp [Ve^{\mu_a/kT} x^{3/2}]$$

که در آن $x = (2\pi mkT/h^2)$ و μ_a پتانسیل شیمیایی اتم است. در دماهای پایینتر بخشی از اتمها دوه‌دو با هم ترکیب می‌شوند و تشکیل مولکولهای دواتمی می‌دهند که هر یک دارای جرم $2m$ ، پتانسیل شیمیایی μ_m ، و انرژی بستگی γ است. فرض کنید که این مولکولها حالت‌های دورانی و ارتعاشی ندارند، به طوری که هر مولکول دارای انرژی γ - علاوه انرژی جنبشی انتقالی است.

(الف) تابع پارش بزرگ (آمار ماکسول-بولتزمن) برای مخلوط اتمها و مولکولها را به صورت تابعی از $V, x, \gamma, \mu_m, \mu_a, kT$ بنویسید. از این تابع، پتانسیل بزرگ $\Omega = -PV$ را به دست آورید و با مشتق‌گیری از آن عباراتی برای \bar{N}_m و \bar{N}_a ، تعداد میانگین اتمها و مولکولهای دستگاه، به دست آورید.

(ب) عبارت تابع گیبس $G = \mu_a \bar{N}_a + \mu_m \bar{N}_m$ را بر حسب $kT, \bar{N}_a, \bar{N}_m, \gamma, x$ و V بنویسید. برای تعادل ترمودینامیکی در P و T ثابت، نسبت بین μ_m و μ_a چقدر باید باشد؟

(ج) از این نسبت مقدار \bar{N}_m را به صورت تابعی از $\bar{N}_a, V, x, (\gamma/kT)$ حساب کنید. در چه گستره‌ای از دما $\bar{N}_m \gg \bar{N}_a$ است؟ معادله حالت

$$(\bar{N} = \bar{N}_a + 2\bar{N}_m \text{ بر حسب } \bar{N})$$

در این گستره دما چیست؟ معادله حالت بر حسب \bar{N} در گستره‌ای که $\bar{N}_m \ll \bar{N}_a$ باشد چیست؟

۲۰۲۳ برای گازی که از اتمهای نقطه‌ای تشکیل می‌شود آنسامبل ماکروکاننی را به دست آورید. هر یک از اتمهای این گاز دارای گشتاور مغناطیسی اسپینی است که در نتیجه اتم، علاوه بر انرژی جنبشی اش، می‌تواند انرژی مغناطیسی $(1/2)\mu\mathcal{H}$ یا $-(1/2)\mu\mathcal{H}$ در میدان مغناطیسی \mathcal{H} داشته باشد. عبارت \bar{N} ، عبارتهای $\Omega, \mu, S, U, C_{V, \text{mol}}$ و معادله حالت را بر حسب \bar{N}, T ، و \mathcal{H} به دست آورید. هنگامی که میدان مغناطیسی در حجم ثابت به طور همدم از \mathcal{H} به صفر کاهش می‌یابد، گاز چه مقدار گرما پس می‌دهد؟

فصل ۲۴

۱۰۲۴ دستگاهی از سه ذره که هر یک سه حالت کوانتومی ممکن با انرژیهای $0, E, 2E$ و $5E$ دارد تشکیل می‌شود. عبارت کامل تابع پارش Z را برای این دستگاه در حالات زیر بنویسید

(الف) وقتی که ذرات تمایز پذیرند، (ب) وقتی که ذرات از آمار ماکسول-بولتزمن پیروی می کنند، (ج) وقتی که ذرات از آمار اینشتین-بوز پیروی می کنند، و (د) وقتی که ذرات از آمار فرمی-دیراک پیروی می کنند. آنتروپی دستگاه را در هر يك از این حالات حساب کنید.

۲۰۲۴ ذرات مسئله ۳۰۱۹ ذرات تمایز پذیر بودند. آنسامبل کائنی بزرگ را برای ذراتی که دارای همان ترازهای انرژی هستند ولی رفتار آماری متفاوتی دارند ترتیب دهید.

(الف) فرض کنید که ذرات از نوع ماکسول-بولتزمن هستند. پتانسیل بزرگ، تعداد میانگین \bar{N} ، و تابع هلمهولتز $\Omega + \mu \bar{N}$ را حساب کنید. نشان دهید اگر F به صورت تابعی از \bar{N} ، T ، و V بیان شده با F مسئله ۳۰۱۹ در جمله $\bar{N}kT(\ln \bar{N} - 1)$ اختلاف دارد. چرا؟

(ب) فرض کنید که ذرات از نوع بوزون هستند. نشان دهید که

$$\Omega = kT \ln [1 - e^{-x/T}] + kT \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) \times \ln \left\{ 1 - \exp \left[\frac{x - \theta - n(T_0 V_0 / V)}{T} \right] \right\}$$

$$\bar{N} = [e^{-x/T} - 1]^{-1} + \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) \times \left\{ \exp \left[\frac{n(T_0 V_0 / V) + \theta - x}{T} \right] - 1 \right\}^{-1}$$

که در آن $x = (\mu/k)$ است. نشان دهید که وقتی $T < \theta$ و $\bar{N} \gg 1$ باشد،

$$x \simeq -T[\bar{N} - e^{-\theta/T}(1 - e^{-V_0 T_0 / VT})^{-2}]^{-1}$$

می شود، تعداد $N_b = \bar{N} - N_f$ از ذرات در حالت مقید، و تعداد

$$N_f \simeq e^{-\theta/T}(1 - e^{-V_0 T_0 / VT})^{-2}$$

از ذرات در حالت های فوقانی نامقید قرار دارند و $P \simeq (N_f kT / V)$ و $G = kx \bar{N}$ است.

(ج) فرض کنید که ذرات از نوع فرمیون هستند. عبارتهای Ω و \bar{N} را به صورت

توابعی از T ، V ، و $x = \mu/k$ بنویسید. با به کار بردن معادلات

$$\sum_{n=0}^{n_0} (n+1) \simeq \frac{1}{2} n_0^2 \quad \text{و} \quad \sum_{n=0}^{n_0} n(n+1) \simeq \frac{1}{3} n_0^3$$

نشان دهید که وقتی $T < \theta$ و $N \gg 1$ باشد، $x \simeq (T_0 V_0 / V)(2\bar{N})^{1/2}$ و

$$P \simeq \frac{1}{3} \bar{N} x k = \frac{1}{3} G$$

است. این P را با b حاصل از قسمت (ب) مقایسه کنید. آیا در این گستره T تغییر فاز وجود دارد؟

فصل ۲۵

۱۰۲۵ بیشینه شدت در هر واحد فاصله طول موج در طیف خورشید، متناظر با طول موج 5000 \AA است. با فرض اینکه خورشید جسم سیاه باشد، دمای سطح خورشید چقدر است؟

۲۰۲۵ نشان دهید که برای ذرات اینشتین-بوز (بوزونها) داریم

$$S = -k \sum_i [\bar{n}_i \ln(\bar{n}_i) - (1 + \bar{n}_i) \ln(1 + \bar{n}_i)]$$

۳۰۲۵ گزارش شده است که بمب شکافتی، دمای در حدود یک میلیون درجه ایجاد می کند. فرض کنید که این مطلب در روی کره ای به شعاع 10 سانتی متر درست باشد.

(الف) چگالی انرژی تابشی در داخل کره چقدر است؟ (ب) آهنگ تابش از سطح کره چقدر است؟ (ج) چگالی شار تابشی در فاصله یک کیلومتری چقدر است؟ (د) طول موج انرژی بیشینه در هر واحد فاصله فرکانس چقدر است؟

۴۰۲۵ توزیع پلانک را با فرض اینکه هر موج الکترومغناطیسی ساکن در یک محفظه مکعب مستطیلی ($L_x L_y L_z$) یک درجه آزادی محسوب شود می توان به دست آورد. مختصه Q_v این درجه آزادی متناسب با دامنه بردار الکتریکی و اندازه حرکت P_v آن متناسب با دامنه بردار مغناطیسی موج است. انرژی میدان که با جمله ای از هامیلتونی متناظر است برابر می شود با $(\omega_v^2 / 8\pi c^2) Q_v^2 + 2\pi c^2 P_v^2$ ، که در آن c سرعت نور است و فرکانس مجاز موج ساکن ν عبارت است از

$$\omega_v^2 = \pi^2 c^2 \left[\left(\frac{k_v}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{m_v}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_v}{L_z} \right)^2 \right]$$

(به سبب قطبش، به ازای هر سه مقدار n_v ، m_v و k_v ، دو موج مختلف وجود دارد). با استفاده از روش معادلات (۴۰۲۰) تا (۱۱۰۲۰)، ثابت کنید که انرژی میانگین موجود در امواج ساکنی که فرکانس آنها بین ω و $\omega + d\omega$ قرار دارد برابر است با

$$dE = \left(\frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \right) \frac{\omega^3 d\omega}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)}$$

این روش اثبات را با روشی که در مورد فوتونها به کار برده می شود و به معادله (۳۰۲۵) منجر می شود مقایسه کنید.

۵۰۲۵ صورت درست توزیع انرژی گرمایی امواج الکترومغناطیسی را برحسب فرکانس در طول يك سیم، که در مسئله ۵۰۱۵ بحث شد، به دست آورید. ثابت کنید که محتوای انرژی امواجی که فرکانس آنها بین f و $f+df$ باشد برابر است با

$$\left[\frac{\gamma L h f df}{c(e^{hf/kT} - 1)} \right]$$

و انرژیی که بین f و $f+df$ به امیدانس پایانی داده می شود، برابر است با

$$\left[\frac{hf df}{(e^{hf/kT} - 1)} \right]$$

نشان دهید که این عبارت با جواب مسئله ۵۰۱۵ در فرکانسهای پایین مطابقت دارد. در بالاتر از چه فرکانسی (در دمای $T = 3000 \text{ K}$) نتیجه همپاری انرژی به خطا منتهی می شود؟ انرژی کلی که در هر ثانیه در تمام فرکانسها گسیل می شود چقدر است؟

۶۰۲۵ محفظه ای به حجم V دارای N مرکز جاذبه بردگوانه (چاههای پتانسیل) است که از نظر مکانسی در داخل محفظه ثابت هستند. در این محفظه بوزونها نیز وجود دارند. هر ذره یا می تواند به یکی از مراکز جاذبه با انرژی γ - مقید باشد (يك تراز انرژی برای هر مرکز) یا می تواند بوزون آزاد باشد که انرژی آن برابر با انرژی جنبشی E آن است. بحث این فصل را به کار ببرید و نشان دهید که معادله بین تعداد میانگین \bar{N} بوزونها و پتانسیل شیمیایی μ آنها به صورت زیر است

$$\bar{N} = \frac{N}{e^{(\gamma - \mu)/kT} - 1} + N_0 f^{1/2} \left(\frac{-\mu}{kT} \right) \quad N_0 = gV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

با استفاده از جدول ۱۰۲۵، منحنیهای μ/kT - را برحسب N_0/N و به ازای $\bar{N}/N = 1$ و 10 و 100 رسم کنید. منحنیهای نظیر را برای PV/NkT رسم کنید.

۷۰۲۵ فرض کنید که ذرات مسئله ۶۰۲۵ به جای بوزون ذرات ماکسول-بولتزمن هستند. تابع پارش Z را برای يك آنسامبل کانتی حساب کنید و با Z مسئله ۲۰۲۱ مقایسه کنید.

فصل ۲۶

۱۰۲۶ نشان دهید که برای ذرات فرمی-دیراک (فرمیونها) داریم

$$S = - \sum_i [\bar{n}_i \ln(\bar{n}_i) + (1 - \bar{n}_i) \ln(1 - \bar{n}_i)]$$

۲۰۲۶ الکترونهاى رسانش مسئله ۵۰۱۲ البته از نوع فرمیون هستند. نشان دهید که برای آمار فرمی-دیراک، جریان گسیل گرمایونی از سطح فلز در دمای T متناسب است با

$T^2 \exp(-e\phi/kT)$ ، که در آن $W_0 - \mu \simeq W_0 - \mu_0$ را تابع کار گرما یونی سطح می نامند.

۳.۲۶ محفظه مسئله ۶.۲۵ و N مرکز جاذبه آن، به جای بوزون، دارای N فرمیون هستند. با استفاده از معادلات (۲.۲۶) و (۳.۲۶) نشان دهید که رابطه بین μ ، T ، و V به صورت زیر است

$$\bar{N} = \frac{N}{e^{(\gamma-\mu)/kT} + 1} + N_0 \eta \left(\frac{\mu}{kT} \right)$$

با استفاده از جدول ۶.۲۶، منحنیهای μ/kT را بر حسب N_0/N و به ازای

$$\frac{\gamma}{kT} = 0.1 \text{ و } 1.0$$

رسم کنید. منحنیهای نظیر را برای PV/NkT رسم کنید.

۴.۲۶ در یک مدل ساده، هسته را به صورت گاز فرمی در نظر می گیرند که ذرات آن به توسط یک پتانسیل نوسانگر هماهنگ در کنار هم نگاه داشته شده اند. انرژیهای مجاز هر نوکلئون عبارت اند از $\epsilon_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). تراز کوانتومی n ام دارای $g_n = 2(n + 1/2)(n + 1)$ حالت متمایز است. با استفاده از عبارت پتانسیل بزرگ

$$\Omega = -kT \sum_n g_n \ln [1 + e^{(\mu - \epsilon_n)/kT}]$$

(الف) تعداد میانگین ذرات \bar{N} را حساب کنید.

(ب) نشان دهید که این عبارت، حاصل جمعی از جملات \bar{n}_n است. منحنی \bar{n}_n را به صورت تابعی از ϵ_n ، وقتی که $kT \ll \mu$ باشد، ترسیم کنید.

(ج) فاصله بین ترازهای انرژی، $\hbar\omega$ ، برای یک هسته معین برابر 10 MeV در $T = 0$ است. انرژی فرمی آن $\mu_F = kT_F$ برابر 50 MeV درمی آید. چند نوکلئون در این هسته وجود دارد؟

(د) برای $0 < T \ll T_F$ ، انرژی داخلی عبارت است از

$$U(T) \simeq \bar{N} kT_F \left[\frac{3}{5} + \left(\frac{\pi^2}{4} \right) \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right]$$

هسته مذکور در (ج) مقدار 50 MeV انرژی از یک پروتون فرودی جذب می کند. دمای

حاصل چقدر است (kT را بر حسب میلیون الکترون ولت مشخص کنید)؟

(ه) یک پروتون فرودی چه مقدار انرژی بایسد به هسته بدهد تا آن را به یک گاز

ماکسول-بولتزمن تبدیل کند؟

۵۰۲۶ تابع توزیع تعادل برای الکترونهاى رسانش دريك فلز توزيع ماكسول نيست، بلكه توزيعى به صورت زير است

$$f_0 = \left(\frac{\gamma}{N h^3} \right) [e^{(e-\mu)/kT} + 1]^{-1}$$

كه در آن $\epsilon = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m$ انرژى جنبشى يکى از N الکترون است، و

$$f_0 dp_x dp_y dp_z = m f_0 d\beta \sin \alpha d\alpha \sqrt{(2m\epsilon) d\epsilon}$$

احتمال آن است كه مكان الکترون در واحد حجم و اندازه حرکت آن در جزء

$$dp_x dp_y dp_z$$

در p باشد.

(الف) حد فوقانى μ_F توزيع فرمى در $T = 0$ را بر حسب h, m ، و تعداد N/V الکترونهاى رسانش را در واحد حجم حساب كنيد.

(ب) ميدان الکتريکى يکنواخت \mathcal{E} در امتداد x به فلز وارد مى شود. معادله بولتزمن زير را حل كنيد

$$f + t_e \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) \simeq f_0 - t_e \left[\left(\frac{\mathbf{p}}{m} \right) \cdot \text{grad}_r f_0 + \mathbf{F} \cdot \text{grad}_p f_0 \right]$$

و تقريب مرتبه اول f را بر حسب t_e, f_0, \mathcal{E} ، و ثابتهاى ديگر به دست آوريد.

(ج) انتگرال شدت جريان كل I را در فلز بنويسيد، روى زواياى α و β انتگرال بگيريد و شدت جريان را به صورت انتگرال روى \mathcal{E} در آوريد، به طورى كه زير انتگرال شامل $(\partial f_0 / \partial \mathcal{E})$ باشد.

$$\left[\int \int \int p_x d\beta \sin \alpha d\alpha = 0; \quad \int \int p_x^2 d\beta \sin \alpha d\alpha = \left(\frac{8\pi}{3} \right) m \epsilon \right]$$

(د) نشان دهيد كه وقتى $kT \ll \mu_F$ باشد، داريم

$$\int_0^\infty F(\epsilon) \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon \simeq - \left(\frac{\gamma}{N h^3} \right) F(\mu_F)$$

كه در آن F هرگونه تابعى از ϵ با تغييرات ملايم است. اين رابطه را به كار ببريد و انتگرال جريان را حساب كنيد، و به اين ترتيب I را بر حسب N, e, \mathcal{E}, t_e ، و m به دست آوريد. اين نتيجه را با فرمول (۱۳.۱۴) ماكسول-بولتزمن مقايسه كنيد.

فصل ۲۷

۱۰۲۷ ظرفیت گرمایی D_T را به صورت تابعی از T/θ_{rot} ، در گستره ۰ تا ۱، حساب کنید.

۲۰۲۷ معادله شرودینگر برای یک نوسانگر هماهنگ یک بعدی عبارت است از

$$H\psi \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \psi = E\psi$$

انرژیهای مجاز و توابع موج نظیرشان عبارت اند از

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right) \exp \left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar} \right)$$

که در آن $H_0(z) = 1$ ، $H_1(z) = 2z$ ، $H_2(z) = 4z^2 - 2$ ، $H_3(z) = 8z^3 - 12z$ ، $H_4(z) = 16z^4 - 48z^2 + 12$ ، و غیره است.

بنابراین، دوسانگر هماهنگ یک بعدی مشابه، معادله شرودینگری به صورت زیر

دارند

$$H(x, y)\Psi \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi + \frac{1}{2} m\omega^2 (x^2 + y^2) \Psi = E\Psi$$

که در آن x تغییر مکان ذره اول از وضع تعادل و y تغییر مکان ذره دوم است.

(الف) نشان دهید که جوابهای مجاز این معادله برای انرژی $\hbar\omega(n + 1/2)$ را می توان یا به صورت ترکیبهای خطی حاصلضربهای $\psi_m(x)\psi_{n-m}(y)$ به ازای مقادیر مختلف m از صفر تا n نوشت، یا به صورت ترکیبهای خطی حاصلضربهای زیر

$$\psi_m \left(\frac{x+y}{\sqrt{2}} \right) \psi_{n-m} \left(\frac{x-y}{\sqrt{2}} \right)$$

(ب) جوابهای

$$\psi_m \left(\frac{x+y}{\sqrt{2}} \right) \psi_0 \left(\frac{x-y}{\sqrt{2}} \right) \quad \psi_m \left(\frac{x+y}{\sqrt{2}} \right) \psi_1 \left(\frac{x-y}{\sqrt{2}} \right)$$

و

$$\psi_m \left(\frac{x+y}{\sqrt{2}} \right) \psi_2 \left(\frac{x-y}{\sqrt{2}} \right)$$

را برای $m = 0, 1, 2$ به صورت ترکیبهای خطی $\psi_m(x)\psi_n(y)$ به ازای $m, n = 0, 1, 2$ بیان کنید.

(ج) کدامیک از این جوابها مناسب بوزونها هستند؟ کدامیک مناسب فرمیونها هستند؟

(د) فرض کنید که انرژی پتانسیل، علاوه بر جمله $(x^2 + y^2)m\omega^2(1/2)$ ، دارای

یک جمله دافعه بین هسته‌ای $(x - y)^2 m\kappa^2(1/2) -$ (که در آن $\omega^2 < \kappa^2$ است) باشد. نشان دهید که در این صورت، انرژیهای مجاز برای بوزونها با انرژیهای مجاز برای فرمیونها متفاوت اند. ترازهای انرژی فرمیونها بالاتر از ترازهای بوزونهاست. چرا؟

مراجع

کتابهای زیر مورد استفاده نویسنده این کتاب بوده است. در این کتابها روشهایی متفاوت با روش این کتاب در بررسی مسائل مختلف بکار گرفته شده است. برای بررسی کاملتر مطالب نیز می‌توان به آنها مراجعه کرد.

- W. P. Allis and M. A. Herlin, "Thermodynamics and Statistical Mechanics," McGraw-Hill, New York, 1952, presents some alternative approaches.
- H. B. Callen, "Thermodynamics," Wiley, New York, 1960, is a "postulational" development of the subject.
- J. D. Fast, "Entropy," McGraw-Hill, New York, 1962, is a readable discussion of the entropy concept in thermal physics.
- E. Fermi, "Thermodynamics," Prentice-Hall, Englewood, N.J., 1937, is a short, readable discussion of the basic concepts.
- T. L. Hill, "Statistical Mechanics," McGraw-Hill, New York, 1956, treats the Maxwell-Boltzmann statistics in considerable detail, including the modern theories of liquids and solids.
- Allen L. King, "Thermophysics," Freeman, San Francisco, 1962, gives a number of examples, taken from modern physics.
- Charles Kittel, "Elementary Statistical Physics," Wiley, New York, 1958, contains short dissertations on a number of aspects of thermodynamics and statistical mechanics.
- L. D. Landau and E. M. Lifchitz, "Statistical Physics," Addison-Wesley, Reading, Mass., 1958, includes a thorough discussion of the quantum aspects of statistical mechanics.
- F. Reif, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics," McGraw-Hill Book Co., New York, 1965, uses statistical mechanics from the beginning.
- F. W. Sears, "Introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases, and Statistical Mechanics," Addison-Wesley, Reading, Mass., 1953, also provides some other points of view.
- J. C. Slater, "Introduction to Chemical Physics," McGraw-Hill, New York, 1939, has a more complete treatment of the application of statistical mechanics to physical chemistry.

مقادیر ثابت

$$R = 1988 \text{ kg-cal/mol} \cdot \text{K} \\ = 8317 \times 10^3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$N_0 = 6025 \times 10^{26} \text{ (تعداد در هر کیلوگرم مول):} \\ 2687 \times 10^{25} = \text{تعداد مولکولها در هر متر مکعب در شرایط متعارف}$$

$$T = 0^\circ \text{C} = 273.16 \text{ K}, P = 1 \text{ atm}$$

$$22.42 \text{ m}^3/\text{mol} = \text{حجم گاز کامل در شرایط متعارف}$$

$$\epsilon_0 = 1/9 \times 10^{-9} \text{ f/m} = \text{ثابت دی الکتریک خلا}$$

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} = \text{بار الکترون}$$

$$m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} = \text{جرم الکترون}$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ h/m} = \text{تراوایی خلا}$$

$$1.672 \times 10^{-27} \text{ kg} = \text{جرم پروتون}$$

$$h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J-s} = \text{ثابت پلانک}$$

$$\hbar = (h/2\pi) = 1.054 \times 10^{-34}$$

$$k = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K} = \text{ثابت بولتزمن}$$

$$g = 9.8 \text{ m/s}^2 = \text{شتاب گرانی}$$

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s} = \text{سرعت نور}$$

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ cm Hg} = 1333 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ N} = 10^5 \text{ dyn}$$

$$1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$= k(11600 \text{ K})$$

$$1 \text{ eV} = \text{سرعت الکترون با انرژی} = 5.93 \times 10^5 \text{ m/s}$$

$$1 \text{ kg-cal} = 4182 \text{ J}$$

نسبت جرم پروتون به جرم الکترون = ۱۸۳۶

$$a = (\pi^2 k^4 / 15 \hbar^3 c^3) = 7.56 \times 10^{-16} \text{ J/m}^3 (\text{K})^4$$

ثابت استفان:

$$m_B = (e \hbar / 2m) = 0.927 \times 10^{-23} \text{ A-m}^2$$

مگنتون بور برای الکترون:

$$= 5.05 \times 10^{-27} \text{ A-m}^2$$

مگنتون بور برای پروتون:

$$\bar{v} = (\sqrt{\lambda} kT / \pi m) = 1.96 \times 10^4 \text{ m/s} \quad : T = 1 \text{ K}$$

سرعت میانگین الکترون در دمای ۱ K:

$$= 146 \text{ m/s} \quad : T = 1 \text{ K}$$

سرعت میانگین پروتون در دمای ۱ K:

$$h^2 N_0^{2/3} / 2 \pi m k = 3961 \text{ K-m}^2$$

(برای الکترون)

$$= 2157 \text{ K-m}^2$$

(برای پروتون)

$$h^2 N_0 / (2 \pi m k T)^{3/2} = V_b / T^{3/2}$$

که در آن

$$V_b \begin{cases} = 2.49 \times 10^5 \text{ m}^3 & \text{(برای الکترون)} \\ = 3.17 \text{ m}^3 & \text{[طبق معادله (۲.۲۶)]} \end{cases}$$

فهرست نمادها

نمادهایی که در فصلهای مختلف این کتاب تعریف یا درباره آنها بحث شده است در زیر معرفی شده اند:

$h/2\pi = \hbar$	ثابت وان در والس	a
h_i ضرایب مقیاس	ثابت استفان	a
H آنتالپی	مساحت	A
H تابع هامیلتونی	ثابت وان در والس	b
\mathcal{H} شدت مغناطیسی	القای مغناطیسی	\mathcal{B}
I مقدار اطلاعات	گرمای ویژه	c
J کشش	ظرفیت گرمایی	C
\mathbf{J} شدت شار	دیفرانسیل کامل	d
k ثابت بولتزمن	دیفرانسیل ناقص	\tilde{d}
L گرمای نهان	ثابت کوری	D
m جرم ذره	ثابت پخش	D
M وزن مولکولی	$e = 1.6 \times 10^{-19}$ باره لگاریتم طبیعی	e
m_B مگنتون بور	بار الکترون	e
\mathcal{M} مغناطش	انرژی سیستم	E
n تعداد مولها	شدت الکتریکی	\mathcal{E}
n_j عدد اشغال	تابع توزیع	f
N تعداد ذرات	تابع هلمهولتز	F
N_0 عدد آووگادرو	پارامتر آنتروپی	F_n
p تکانه	ثابت فاراده	\mathcal{F}
P فشار	چندگانگی حالت	g
P_i فشار جزئی	تابع گیبس	G
	ثابت پلانک	h

تراکم پذیری	κ	قطبش مغناطیسی	\mathcal{P}
مسافت آزاد میانگین	λ	مختصه	q
پتانسیل شیمیایی	μ	گرما	Q
تراوایی خلا	μ_0	تابع برخورد	Q
عدد کوانتومی	ν	فاصله درون هسته‌ای	r
ضریب استیوکیومتری	ν_i	بردار مکان	\mathbf{r}
$\pi = 3.1416$		ثابت گازها	R
چگالی	ρ	آنتروپی	S
رسانایی الکتریکی	σ	زمان	t
سطح مقطع برخورد	σ	زمان واهلش	t_c
انحراف معیار n	σ_n	دما	T
واریانس n	σ_n^2	انرژی داخلی	U
زمان آزاد میانگین	τ	سرعت	\bar{V}
تعداد درجات آزادی	ϕ	حجم	v
انرژی پتانسیل	$\phi(q)$	سرعت سوق	V
پذیرفتاری مغناطیسی	χ	کار	W
غلظت	χ_i	مختصات x, y, z	
تابع موج ذره	ψ	ثابت هنجارش (نرمالسازی)	Z
بازده دبیت	Ψ	تابع پارش	Z
تابع موج	Ψ	تابع پارش بزرگ	\mathcal{Z}
$2\pi \times$ بسامد	ω	مضارب لژاندر	α
ثابت نوسان	ω_r	انبساط گرمایی	β
تحرک	Ω	ضریب انبساط گرمایی	
پتانسیل بزرگ	Ω	C_p/C_v	γ
تقریباً مساوی با	\simeq	انرژی ذره	ε
مقدار متوسط	$\langle \rangle$	بازده گرمایی	η
مشتق جزئی	∂	چسبندگی	η
لگاریتم طبیعی	\ln	دمای دبای	θ
تابع فاکتوریل	$n!$	دما	Θ

- فضای ~ ۱۷۱، ۱۸۶، ۲۱۳، ۲۵۱
- انرژی
- ~ آزاد ۹۸، ۹۹
- ~ ارتعاش ۲۰۲، ۲۷۲، ۳۰۰، ۳۳۶
- ~ بستگی ۳۲۸، ۴۰۲، ۴۶۲، ۴۶۴
- ~ پتانسیل ۱۸۷، ۱۹۲، ۲۲۷، ۲۳۴، ۲۳۶، ۳۲۸، ۲۹۶
- ۳۸۵، ۳۹۴
- توزیع ~ ۱۷۵، ۱۹۶، ۲۹۰، ۳۵۹
- ۳۷۷
- ~ جنبشی ۱۵، ۲۷، ۱۷۵، ۱۷۶، ۱۹۹
- ۲۵۷، ۲۳۴، ۲۰۳
- ~ بہ ازای ہر درجہ آزادی ۲۰۰
- ۲۳۴
- ~ متوسط ۱۵، ۲۶، ۱۷۵
- چگالی ~ ۸۲، ۳۶۳
- ~ داخلی ۱۳، ۳۸، ۴۸، ۶۴، ۹۳
- ۱۰۷، ۲۲۶، ۲۷۳، ۲۹۴، ۴۳۲
- ۴۳۴
- ~ گاز ۱۵، ۲۷، ۷۷، ۱۹۷، ۲۵۸
- ۲۷۰، ۳۳۵، ۳۴۳، ۳۶۲، ۳۷۱
- ~ اجسام ۲۷۳، ۳۰۳، ۳۱۲
- ~ دورانی ۳۳۲، ۳۱۶
- ~ کمینہ ۱۰۹، ۱۱۱
- ~ گرمایی ۱۳، ۳۸، ۴۸، ۶۰
- ~ مغناطیسی ۲۲، ۲۰۴، ۳۰۸
- ~ مکانیکی ۱۲، ۲۰، ۳۶، ۴۸، ۱۰۰
- ~ متغیرها ۲۱، ۲۹، ۳۷، ۶۵
- میانگین ~ ۲۰۱، ۲۸۸، ۳۳۱
- ~ ہامیلتونسی ۱۹۹، ۲۳۲، ۲۵۹
- ۲۸۹، ۲۹۰، ۳۱۹، ۳۹۲
- ہمپاری ~ ۲۰۲، ۲۳۴، ۲۶۳
- اورتو-دوتریم ۲۱۸
- اورتو-ہیدروژن ۲۱۶
- ~ تقارن ۱۱۵، ۲۳۰
- ~ طرد ۳۵۲، ۳۵۶، ۳۷۶، ۳۰۸
- ~ پاؤلی ۳۵۳، ۳۵۸، ۳۷۵، ۴۱۷
- ~ عدم قطعیت ۲۶۲
- ~ کلاؤسیوس ۵۲، ۸۰
- ~ کلونین ۵۲
- ~ ہایزبرگ ۲۶۲
- اطلاعات ۲۶۴
- اعداد کوانتومی ۲۶۱، ۲۷۳، ۲۸۴، ۲۹۲
- ۲۸۷، ۳۲۸، ۳۳۲، ۲۹۹
- آمار ~ ۳۴۷، ۳۶۶
- ~ حالتها ۲۰۸، ۲۶۰، ۲۹۹، ۳۰۹
- ۳۱۹، ۳۳۲، ۳۴۷، ۴۵۸
- افت و خیزها ۲۳۴، ۲۳۲، ۳۴۲، ۳۵۸، ۳۶۷
- ۴۲۹
- الکترون ۲۲۲، ۳۸۹، ۳۹۷، ۴۶۶
- امواج
- ~ الکترومغناطیسی ۸۲، ۳۶۳، ۴۶۰
- ۴۶۶
- ~ صوتی ۴۳، ۹۱
- ~ گرمایی ۸۷، ۹۱
- انبارکار ۲۱، ۳۷، ۳۹، ۴۹، ۶۲، ۸۰
- ۸۶، ۹۹
- انبارگرمایی (بی) ۴۰، ۴۷، ۵۲، ۶۲، ۹۹
- انتالی ۶۴، ۷۹، ۹۵، ۹۶، ۱۴۶، ۲۳۵
- انحراف استاندارد ۱۵۹، ۱۶۵، ۱۷۴
- ۳۳۸، ۳۵۹
- انحراف معیار ۱۵۹، ۱۶۵، ۱۷۲، ۳۵۹
- ۴۳۸
- اندازہ حرکت (ہا) ۱۶، ۸۲، ۱۷۱، ۱۷۲
- ۱۷۵، ۲۱۹، ۲۵۲، ۴۴۰
- انتقال ~ ۲۳۰
- ~ فوتون ۸۳

تابش جسم سیاه ۸۲، ۳۶۳، ۲۶۰
 تابش گرمایی ۸۲، ۳۶۳، ۲۶۱
 افت وخیز ~ ۳۶۰
 تابع
 ~ دمای ۳۰۲
 ~ دمای دمای ۳۰۶، ۲۵۴
 ~ دورانی پارش ۳۳۲، ۴۱۴، ۴۱۷
 ~ فاکتوریل ۱۸۰، ۲۷۲، ۲۸۰
 ~ مولد ۱۷۰
 ~ هامیلتونی ۱۹۹، ۲۳۴، ۲۶۰، ۲۸۹
 تابع پارش ۲۹۰، ۲۹۲، ۳۲۲
 ~ ارتعاشی ۲۹۸، ۳۳۵، ۴۵۴
 ~ بزرگ ۳۴۲، ۳۴۸، ۳۵۲
 ۳۶۶، ۴۵۷
 ~ بلور ۲۹۹
 ~ گرمای ویژه ۲۰۴، ۲۷۶، ۳۰۵
 ۳۳۸، ۴۵۷
 ~ مغناطیسی ۳۰۸، ۳۱۱
 ~ مولکولی ۳۱۸، ۳۲۸، ۳۳۲
 ۳۳۵
 تابع توزیع ۱۵۵، ۲۱۱، ۲۵۲، ۳۵۶
 ~ دوجمله‌ای ۱۵۷، ۴۳۸
 ~ ماکسول ۱۷۳، ۱۸۱، ۱۸۲، ۲۵۲
 ۲۸۲، ۳۴۵، ۴۲۲
 ~ نمایی ۱۶۱، ۱۸۳، ۲۳۸
 ~ هندسی ۳۵۹، ۴۳۸
 تابع توزیع چند جمله‌ای ۱۶۱، ۳۲۳
 ~ پلانک ۳۶۳، ۳۶۵، ۴۶۰
 ~ بواسون ۱۶۲، ۱۸۴، ۳۲۵، ۳۵۹
 ۴۳۷
 ~ نرمال ۱۶۵، ۱۷۴
 تابع گیبس ۹۰، ۹۴، ۹۸، ۱۰۹، ۱۳۲
 ۱۳۷، ۱۴۵، ۲۳۳
 القای ~ ۲۱، ۱۴۲، ۲۰۵، ۲۸۴، ۳۱۰

بازده چرخه ۵۰، ۵۲، ۲۲۶، ۲۲۸
 باطنمای گیبس ۷۴، ۳۲۶
 برخورد ۱۸۲، ۱۹۱، ۲۱۱
 تابع ~ ۱۹۵، ۲۱۱
 بلور ۲۰۲، ۲۷۳، ۲۸۲، ۲۹۶، ۳۸۴، ۴۵۴
 یوزون ۳۵۱، ۳۶۱، ۳۷۲، ۳۹۹، ۴۱۰
 پارا-دوتریم ۴۱۸
 پارا-هیدروژن ۴۱۶
 پتانسیل
 انرژی ~ ۱۸۷، ۱۹۱، ۲۰۲، ۲۲۶،
 ۲۳۴، ۲۳۷، ۲۷۳، ۲۹۶، ۳۲۷
 ۳۸۵، ۳۹۵
 ~ بزرگ ۹۳، ۹۹، ۳۴۱، ۳۵۰
 ۳۶۲، ۳۶۶، ۳۸۱
 ~ ترمودینامیکی ۶۵، ۹۳
 ~ شیمیایی
 ~ به‌ازای هر ذره ۲۲۶، ۳۴۱
 ۲۵۶، ۳۶۲، ۳۶۸، ۳۷۹
 ۳۸۰
 ~ به‌ازای هر مول ۲۲، ۶۳
 ۶۷، ۸۴، ۱۰۴، ۱۲۰، ۱۳۳
 ۱۲۵
 پخش ۱۱۲، ۲۲۳، ۲۴۴، ۲۵۲
 پدیده‌های انتقال ۲۱۱، ۲۲۰، ۲۲۲، ۲۲۳
 ۴۲۲، ۴۲۶
 پذیرفتاری
 ~ الکتریکی ۴۲۳، ۴۳۳
 ~ مغناطیسی ۲۱، ۱۲، ۲۰۷
 پرده متخلخل ۱۱۶
 پروتون ۳۵۳، ۴۱۳، ۴۶۳، ۴۶۷
 پروتیم ۳۳۱، ۴۱۳، ۴۱۵
 پلاسما ۴۴۵
 پیشامدهای تصادفی ۱۵۸

- ۳۳۴، ۱۱۵ ترمواسمز
 ۲۵۷، ۱۳۰ تصعید
 ۴۱۹، ۴۱۷، ۴۱۳ تعادل شبه پایدار
 ۳۴۵، ۳۴۱ تعداد ذرات مورد انتظار
 ۳۶۲، ۳۵۲، ۳۵۲
 تغییر فاز ۱۲۲، ۱۳۶
 ~ از نوع دوم ۱۳۸
 ~ باطلنمای گیبس ۱۳۳
 ~ λ ۱۳۸، ۳۷۲
 تقارن دورانی ۲۳۲
 تقسیم مساوی و یکپارگی انرژی ۲۳۴، ۲۰۱
 ۳۶۴
 تمایز پذیری ۳۲۰، ۳۵۲، ۴۳۸، ۴۵۶
 توزیع
 ~ پلانک ۳۶۳، ۳۶۵، ۴۶۱
 ~ بواسون ۱۶۳، ۱۸۲، ۳۴۵، ۳۵۹
 ۲۳۸
 ~ چند جمله‌ای ۱۶۰، ۳۲۴
 ~ دو جمله‌ای ۱۶۰، ۴۳۸
 ~ ریلی-جینز ۳۶۴
 ~ سرعتها (ی) ۱۷۱، ۱۷۴، ۲۲۱
 ~ در فضای فاز ۱۹۰، ۲۵۷
 ~ سوق ۱۷۳، ۲۲۶
 ~ میانگین ۱۸۱، ۱۸۳، ۴۴۰
 ~ میانگین مجذور ۱۸۱، ۲۳۶
 ۲۴۱، ۲۴۸، ۲۴۴
 ~ ماکسول ۱۷۴، ۱۸۲، ۱۸۳، ۲۵۲
 ۴۴۲، ۳۴۴، ۲۸۱
 ~ ماکسول بولتزمن ۱۹۵، ۲۱۸
 ۲۲۵، ۲۳۴، ۲۹۰، ۳۵۱، ۳۵۴
 ۴۴۲
 ~ نرمال ۱۶۱
 ~ نمایی ۱۶۱، ۱۸۳، ۲۳۸
 ~ هندسی ۳۵۹، ۲۳۸
 ~ به‌ازای هر ذره ۲۲۶، ۳۴۱
 ۳۸۰، ۳۷۹، ۳۶۸، ۳۶۲
 ~ جامدات ۱۲۵
 شدت ~ ۲۱، ۲۹، ۳۰۵
 ~ گاز ۱۰۴
 ~ مایع ۱۲۶
 ~ مغناطیسی ۹۹، ۱۰۷، ۱۴۲، ۳۰۸
 ۴۳۳
 تابع موجهای ۲۶۱، ۳۹۵، ۳۹۹، ۴۰۶
 ۴۶۳، ۴۱۳
 ~ پادقرینه ۳۹۸، ۴۱۸
 ~ قرینه ۳۸۷، ۴۱۴، ۴۶۴
 تابع هلمهولتز ۹۲، ۹۷، ۱۱۰، ۲۸۹، ۲۳۳
 ~ در جامد ۲۷۵، ۲۹۹
 ~ در گاز ۳۳۰، ۳۳۳، ۳۳۵، ۳۴۳
 ~ مغناطیسی ۱۰۷، ۲۳۳
 تبخیر ۱۲۸
 تبدیل لژاندر ۹۶
 تحول ۴۲، ۴۹، ۷۵، ۳۸۶
 ~ الکتروشیمیایی ۱۵۰
 ~ برگشت پذیر ۴۸، ۵۸، ۵۹، ۶۲
 ۸۰، ۹۰، ۱۴۶
 ~ برگشت ناپذیر ۵۹، ۶۲، ۶۹
 ۱۱۱، ۱۰۸
 ~ بی دررو ۴۴، ۴۸، ۷۵، ۱۰۷
 ~ تک آتروبی ۷۵
 ~ تکدما ۴۲، ۴۹، ۷۵، ۳۸۶، ۲۲۸
 ~ خودبخودی ۶۰، ۱۰۷، ۱۱۱
 ۲۱۷، ۱۴۶
 ~ دفع خودبخود ۶۰، ۱۰۷، ۱۱۱
 ۲۱۷، ۱۴۶
 ~ شبه‌ایستا ۳۶، ۴۰، ۴۸، ۶۲، ۹۰، ۹۹
 تراکم پذیری ۲۹، ۴۳، ۱۳۸، ۲۰۳، ۲۷۲
 ۲۹۶، ۲۲۲

ثابت بولتزمن ۲۷، ۱۷۵، ۲۲۷، ۲۶۲، ۴۶۶
 ~ بهنجارش ۱۹۶، ۲۵۹، ۳۸۸
 ~ پلانک ۸۳، ۲۶۱، ۳۶۵، ۴۶۷
 ~ تعادل ۱۲۹، ۳۳۷
 ~ فارادی ۱۵۴
 ~ گرون آیزن ۲۵۴

جسم

~ پاد فرومغناطیس ۲۰۹، ۲۲۶
 ~ دی الکتریک ۲۲۲، ۳۳۳
 ~ دیامغناطیس ۲۱

چرخه استرلینگ

چرخه کارنو ۴۹، ۶۱، ۷۴، ۴۲۶، ۴۲۸
 ~ برگشت پذیر ۵۰

چسبندگی

۲۱۹، ۲۳۳، ۲۴۵
 چگالش اینشتین ۳۶۸، ۳۷۳، ۴۶۲

فرمول ~ برای C_N ۲۷۷، ۲۹۶

چگالی ۴۳، ۲۲۶، ۳۵۵

~ احتمال ۱۶۱، ۲۵۶

افت و خیز ~ ۲۳۴، ۲۴۲، ۳۴۲

~ جریان ۲۲۴

~ شار ۱۱۳، ۲۲۸

~ فضای فاز ۱۹۳، ۲۱۱

~ گرادیان ۲۲۶

حالت (های)

~ پنج گانه ۲۱۸

~ تعادل ۷، ۱۵، ۴۰، ۴۶، ۱۱۰

۱۳۳، ۱۴۶، ۱۷۳، ۲۱۱، ۲۱۸

۲۵۸، ۲۶۷، ۳۱۳، ۳۱۷

~ جامد ۲۹، ۱۲۴، ۲۰۱، ۲۷۳

۲۸۸، ۲۹۶، ۴۲۶، ۴۳۲، ۴۵۲

~ دستگاه ۳۲۲، ۳۴۸، ۴۱۴

~ دوفازی ۱۳۳، ۱۳۸

~ ذره ۳۲۳، ۳۴۷

~ سه گانه ۲۰۷

عدم تعادل ~ ۱۱۱، ۱۱۳، ۲۲۱، ۲۲۸

~ متغیرها ۳۳۹، ۳۵، ۵۷، ۶۹، ۱۰۱

معادله ~ ۷، ۱۵، ۴۰، ۴۶، ۱۰۷

۱۱۰، ۱۳۳، ۱۴۶، ۴۲۳، ۴۳۳

~ واکن ۳۵۶، ۳۶۱، ۳۷۲، ۳۷۸، ۳۸۱

~ یگانه ۴۰۷، ۴۱۵، ۴۱۸

حد فرمی ۳۸۱، ۳۸۸، ۴۶۱

حرکت براونی ۱۷۹، ۲۳۵، ۲۳۸، ۲۴۱

۲۴۸، ۲۴۸

دامنه امواج ۴۵، ۹۱، ۳۰۱

درجه بندی

~ بر حسب آزادی ۱۳۳، ۱۳۷، ۲۰۱

۲۳۶، ۲۵۶، ۳۶۳

~ بر حسب سلسیوس ۱۰، ۲۵

~ بر حسب کلوین ۲۵، ۴۶، ۴۶۶

دما (ی)

~ انجماد ۱۰، ۲۴، ۵۲، ۶۸، ۷۵

~ تبخیر ۱۲۸

~ ترمودینامیکی ۵۲، ۶۸، ۷۵

~ جو ۴۲

~ دمای ۳۰۵

~ ذوب ۱۲۶

~ زیاد ۲۰۸، ۲۹۵، ۳۳۶، ۳۵۵

~ سلسیوس ۱۰، ۲۰

~ کلوین ۲۵، ۵۵، ۷۵

~ کم ۵۵، ۷۵، ۸۶، ۱۰۷، ۱۴۰

۲۹۴، ۳۱۳، ۳۸۲

~ مطاسق ۲۵، ۵۴، ۵۹، ۷۵، ۹۴

۱۲۶، ۱۴۹، ۲۸۷

صوت دوم ۹۲

ضریب استوکومیتری ۱۴۶

ضریب انبساط گرمایی ۱۳۷، ۱۲۷، ۲۹

۲۲۳

ضریب چندگانگی ۳۲۸، ۳۲۰، ۲۹۲

۳۷۶، ۳۶۷

طول میله ۲۱، ۲۹، ۴۵۵

ظرفیت گرمایی ۱۹، ۴۰، ۶۸، ۸۲، ۱۰۱

۱۴۳

~ در حجم ثابت ۱۹، ۴۰، ۶۸، ۹۵

۱۲۳، ۲۳۳، ۲۷۷، ۲۹۶، ۳۰۲

۳۳۸، ۳۸۱، ۴۱۵، ۴۱۹، ۴۶۲

~ در مغناطش ثابت ۴۱، ۸۵، ۳۱۵

~ در فشار ثابت ۱۹، ۴۱، ۸۲، ۹۶

۱۲۸، ۱۳۸

عامل انتگرالگیری ۳۳، ۴۷، ۵۸، ۸۵

عدد

~ آووگادرو ۱۹، ۲۶، ۲۴۷، ۲۵۹

۴۵۰، ۴۶۶

~ اشغال ۳۴۷

~ لورنتس ۳۸۸، ۳۹۲

غلظت ۱۳۲، ۱۳۹

فرایندهای الکتروشیمیایی ۱۵۳

فرمول استرلینگ ۱۶۶، ۲۷۲، ۳۲۰

فرمول تترود-ساکور ۳۲۶

فرمیون ۳۵۳، ۳۷۵، ۳۸۸، ۴۰۰، ۴۱۲

۴۱۳، ۴۶۲

فشار

~ صفر ۲۵، ۵۵، ۷۶

دوتریم ۳۳۳، ۴۱۰، ۴۱۸، ۴۲۰

دیفرانسیل

~ کامل ۳۳، ۳۶، ۵۸، ۶۵

~ ناقص ۳۳، ۳۵، ۴۷، ۵۸

ذرات تمایزپذیر ۳۲۱، ۳۲۶، ۳۲۹

۴۳۸

ذرات ماکسول-بولتزمن ۳۲۸، ۳۵۱

۳۵۲، ۳۵۹، ۳۶۱، ۳۷۶، ۳۸۷، ۴۲۲

۴۶۰

ذوب ۱۲۳

رابطه‌های ماکسول ۹۵، ۱۰۰، ۱۰۱

۴۳۳

رسانایی

~ الکتریکی ۱۲۰، ۲۲۲، ۳۸۷، ۳۹۱

~ گرمایی ۱۱۷، ۱۲۰، ۲۳۳، ۳۸۷

۳۹۱

رسانش الکتریکی

~ فلزات ۳۸۷، ۳۹۱، ۴۲۸

~ گازها ۲۲۲، ۴۴۶

زمان آزاد میانگین ۱۸۳، ۲۱۶، ۲۴۷

۴۲۲

زمان واهلش ۲۱۹، ۲۴۶

سرعت

~ سوق ۱۷۲، ۲۲۳، ۲۲۴، ۲۴۶

~ صوت

~ متوسط ۱۷۸، ۱۸۳

سطح مقطع برخورد ۱۸۲، ۲۱۱

شتاب گرانی ۴۲۲، ۴۶۷

- ~ بخار ۱۴، ۲۱، ۳۷، ۶۷، ۱۲۸، ۲۲۳
 ~ تابش ۸۳، ۳۶۶
 ~ جزئی ۱۲۹، ۱۴۸
 ~ در جامدات ۱۲۲، ۲۹، ۳۰۳، ۳۵۴
 ~ گاز ۱۶، ۴۵، ۴۵، ۷۵، ۱۸۲
 ۳۳۵، ۳۷۳، ۳۸۱
 ~ الکترونی ۳۸۲
 ~ مایعات ۱۲۶، ۱۲۸، ۱۲۹
 فضای
 ~ اندازه حرکت ۱۷۲، ۱۸۶، ۲۱۵
 ۲۵۰
 ~ فاز ۲۱۱، ۲۲۶، ۲۶۰
 ~ فرکانس ۳۰۰
 فلزات ۱۴۵، ۳۰۵، ۳۸۴، ۳۹۳
 فونون ۲۹۸، ۳۹۳
 قابلیت تحرك ۲۲۲، ۲۲۵، ۲۳۳، ۳۸۷
 ۲۲۸
 قانون
 ~ اثر جرم ۱۴۹
 ~ پدیده‌های انتقال ۲۲۳
 ~ استقفا ۸۲، ۳۶۶، ۴۶۷
 ~ استوکس ۲۴۳
 ~ اهم ۲۲۳
 ~ اول ترمودینامیک ۳۴، ۳۸، ۴۸، ۶۴
 ~ دوم ترمودینامیک ۲۷، ۶۴، ۲۶۷
 ۲۷۳، ۲۸۸، ۳۱۴
 ~ سوم ترمودینامیک ۷۴
 ~ صفرم ترمودینامیک ۳۴
 ~ کوری ۲۹، ۱۰۶، ۲۰۴، ۲۰۶
 ۳۸۵، ۳۸۷، ۳۹۱
 قضیه لیوویل ۲۵۸، ۲۷۲
 قطبش
- ~ الکتريکي
 ~ مغناطیسی
 قيود ۱۰۸
 کالری ۱۲، ۲۲۱
 کشش ۲۱، ۲۹، ۳۱۹، ۳۵۴
 گاز (ها)
 افت و خیز چگالی ~ ۲۳۴، ۳۴۴
 ۳۵۸، ۳۶۷
 ~ اکسیژن ۱۸۳، ۳۳۱، ۳۳۵
 ~ ایده آل ۲۵، ۲۷، ۴۰، ۶۸، ۷۸
 ۱۰۲
 ~ بوزون ۳۶۱
 ~ پارامغناطیس ۸۲، ۲۰۷
 ~ تک اتمی ۷۵، ۱۰۲، ۲۳۳، ۳۳۶
 ثابت R ~ ۲۵، ۲۴۶، ۲۶۶
 ~ چند اتمی ۱۰۲، ۲۳۳، ۳۳۶
 ~ دو اتمی ۱۰۲، ۳۳۶
 ~ فرمیون ۳۷۵، ۳۸۶، ۳۸۹، ۴۰۰
 ۴۶۲
 ~ فوتون ۸۳، ۳۶۵
 ~ کامل ۱۵، ۲۷، ۴۱، ۶۸، ۷۵، ۸۲
 ۱۰۲، ۱۴۸، ۲۵۷، ۲۷۵، ۲۷۹
 ۳۱۷، ۳۳۲، ۳۴۳، ۴۲۹
 ~ مشکل از اتمهای نقطه‌ای ۱۵
 ۴۱، ۷۵، ۲۶۹، ۲۷۹، ۳۴۳
 مخلوط ~ ۷۹
 مکانیک آماری در ~ ۳۱۷
 واکنش شیمیایی در ~ ۱۴۸
 ~ وان در والس ۲۷، ۷۱، ۷۹، ۸۲
 ۳۳۰، ۴۲۵، ۴۳۳
 گرما (بی) ۱۲، ۳۶، ۴۷، ۵۰، ۱۴۵

مشتقهای جزئی ۳۵، ۶۵، ۱۰۱، ۲۲۳
مضارب لاگرانژ ۲۶۷، ۲۸۸، ۳۰۷، ۳۲۲، ۳۵۳

۲۵۳

معادله

~ اولر ۶۵، ۷۰، ۱۰۱

~ اهرنفت ۱۳۸، ۱۴۳

~ بولتزمن ۱۹۴، ۲۱۱، ۲۱۷، ۲۲۶، ۲۴۹

~ پخش ۲۲۵، ۲۵۳

~ پیوستگی ۱۱۲، ۱۹۳، ۲۵۸

~ حالت ۷، ۱۵، ۴۰، ۴۷، ۱۰۷

۱۱۱، ۱۳۳، ۱۴۶، ۲۲۳

~ شرودینگر ۲۶۳، ۳۱۹، ۳۴۷، ۳۹۵

~ فوکر-پلانک ۸، ۲۴۸، ۲۵۱

~ کلاؤسیوس ۱۳۰

~ کلاؤسیوس-کلاپرون ۱۲۶، ۱۲۷، ۱۳۸

~ گیس-دوهم ۶۷، ۷۰، ۱۱۸، ۱۳۳، ۱۴۳، ۱۴۵، ۲۲۹، ۲۳۳

~ گیس-هلمهولتز ۱۵۱

~ لانژون ۲۰۶، ۲۰۹، ۲۴۴، ۲۸۵

~ ویریا ۲۹، ۷۱، ۷۹، ۳۳۱، ۴۲۳، ۴۳۰

~ وانتوف ۱۵۰

~ وان دروالس ۲۷، ۷۱، ۷۹، ۸۲، ۳۲۹، ۳۲۳، ۳۳۳

~ هامیلتون ۱۸۹، ۲۵۷، ۲۵۹

مغناطش ۲۲، ۲۹، ۴۶، ۵۵، ۱۳۹، ۲۰۳

۲۸۵، ۳۱۳، ۳۸۹، ۲۵۶

مقدارموردانتظار ۳۲، ۱۶۰، ۱۶۶، ۱۷۳، ۱۸۱، ۲۳۲

مگنتون بور ۲۰۹، ۲۸۲، ۳۱۰، ۳۸۸، ۴۶۶

انبار ~ ۴۰، ۴۸، ۶۲، ۹۹

انتقال ~ ۲۲۵

رسانش ~ ۲۲، ۱۱۸، ۲۳۱

ظرفیت ~ ۳۲

ماشین ~ ۴۹، ۷۶، ۲۳۱

گرمای

~ اسمزی ۱۱۵، ۲۳۴

~ تامسون ۱۲۱

~ ژول ۱۲۱

~ نهان ۱۲۳، ۱۲۸، ۱۴۲

~ تبخیر ۱۲۸

گسیل گرمایونی ۴۴۱، ۴۵۲

گشتاور ۱۶۷، ۲۵۱

~ تابع توزیع ۱۶۷، ۲۵۱

~ مغناطیسی ۲۰۴، ۲۸۴، ۲۴۶

گشت تصادفی ۱۶۰، ۲۴۲

ماده پارامغناطیسی ۵۵، ۱۰۶، ۲۰۵

ماکروحالت ۲۵۶، ۲۶۱

ماکسول-بولتزمن ۱۹۵، ۲۱۶، ۲۲۶

۲۳۴، ۲۸۹، ۳۵۵، ۳۵۲، ۴۲۴

متغیرها (ی)

~ افزایشی ۲۰، ۲۱، ۵۹، ۶۵، ۱۰۰، ۱۱۱، ۳۲۰

~ کمکی ۲۱، ۳۲، ۵۹، ۶۵، ۱۰۰، ۱۱۱، ۳۲۰

~ مستقل ۹، ۳۰، ۶۵، ۱۱۱، ۱۳۲

~ نساافزایشی ۱۹، ۲۱، ۶۵، ۷۵، ۱۰۰، ۱۱۱، ۳۲۰

~ وابسته ۹، ۳۰، ۶۶

مدل دوشاره‌ای هلیوم II ۸۸، ۳۷۲

مدل هسته‌ای ۴۶۲

مرزی انگاری ۲۰، ۱۰۷

مسافت آزاد میانگین ۱۸۳، ۲۲۲، ۴۲۲، ۴۴۸

قاعدۀ ~ ۱۳۳

نوسانگر ساده ۲۰۱، ۲۳۸، ۲۷۳، ۲۹۷،

۳۳۸، ۲۲۸

نوسانگر هارمونیک ۲۰۳، ۲۳۸

افت و خیز ~ ۲۳۹، ۲۴۸

نوفۀ گرمایی ۲۳۸، ۳۶۰، ۲۲۹

نیروی محرکه ۱۵۲

واریانس ۱۵۹، ۱۶۸، ۱۷۴، ۳۶۰، ۳۳۸

واکنش شیمیایی ۱۴۴

وجوه طبیعی بلوری ۲۹۸

وزن آماری ۲۷۰، ۲۹۲، ۳۲۲، ۳۴۸

۳۶۷، ۳۷۵

وزن مولکولی ۳۳، ۴۶، ۲۹۲

هلیوم ۸۶، ۱۱۷، ۳۷۴، ۴۱۱، ۴۳۲

هلیوم مایع II ۸۶، ۱۱۷، ۱۳۸، ۳۷۴،

۴۱۲، ۴۳۲

همرفت ۲۳۰

هیپر کره ۲۵۸، ۲۸۰

هیدروژن ۳۳۱، ۴۱۳، ۴۱۵

مؤلفۀ دستگاہ مخلوط ۱۳۴

موازنۀ جزء به جزء ۱۷۹، ۲۱۷

مولکول چنداتمی ۷۳، ۳۳۳، ۳۳۹

مولکول دواتمی ۱۰۳، ۱۹۹، ۳۳۲، ۳۳۶

۴۱۲، ۴۵۷

میانگین مربع تغییر مکان ۱۶۱، ۲۳۸

۲۴۳

میکرو حالت ۷، ۱۷۱، ۲۵۶، ۲۶۱

مغناطیده شدن ۴۴، ۸۶، ۱۰۶، ۲۰۶، ۳۱۴

۲۲۲

نا افزایشی ۲۰، ۲۱، ۶۵، ۷۵، ۱۰۰، ۱۱۱

نرنست ۷۵

نظریۀ باردین-کوپر-شریفر ۳۹۳

نقطه

~ اوتکتیک ۱۳۵

~ بحرانی ۱۳۱

~ سه گانه ۱۳۰، ۴۳۲

نمودار فاز ۱۳۴، ۱۳۹، ۱۴۱

~ فضایی ۱۸۷، ۲۱۱، ۲۲۶، ۲۶۰

۲۶۲، ۲۷۲، ۴۳۲