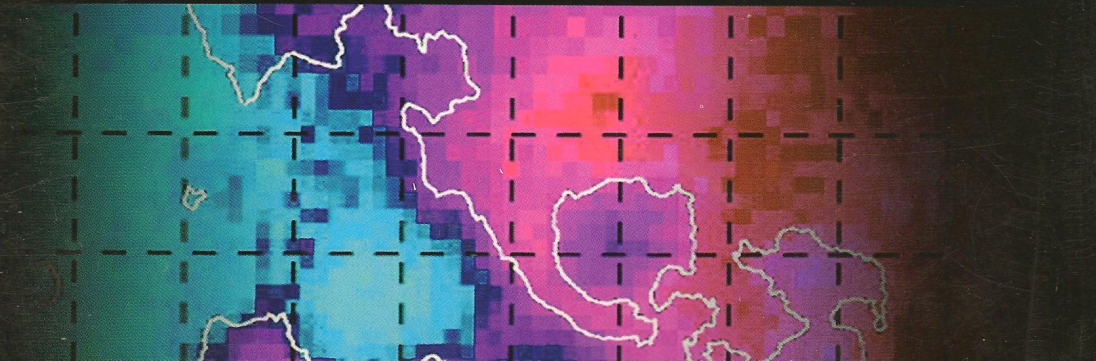


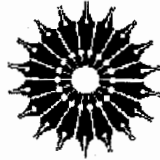


گرما فیزیک

چارلز کیٹل، ہربرت کرامر

ترجمہ دکترا مانى فرجام





فیزیک گرما

چارلز کیتل، هربرت کرامر

ترجمه دکتر مانی فرجام

مرکز نشر دانشگاهی

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست

صفحه	عنوان
۱	در باره مؤلفان
۳	پیشگفتار
۵	یادداشت برای دانشجو
۷	مقدمه
۱۱	۱ حالت‌های یک سیستم مدل
۱۵	سیستم‌های مدل دوتایی
۲۷	مقادیر میانگین
۳۲	خلاصه
۳۳	۲ آنتروپی و دما
۳۴	فرض بنیادی
۳۵	احتمال
۴۴	تعادل گرمایی
۴۶	دما
۴۷	آنتروپی

۵۴	قوانین ترمودینامیک
۵۶	خلاصه
۵۷	مسائل
۶۰	۳ توزیع بولتزمن و انرژی آزاد هلمهولتز
۶۱	عامل بولتزمن
۶۴	تابع پارش
۶۷	فشار
۷۱	انرژی آزاد هلمهولتز
۷۶	گاز ایده‌آل: نگاه اول
۸۵	خلاصه
۸۶	مسائل
۹۲	۴ تابش گرمایی و توزیع پلانک
۹۳	تابع توزیع پلانک
۹۶	قانون پلانک و قانون استفان-بولتزمن
۱۰۳	نوفه الکتریکی
۱۰۷	فونونها در جامدات: نظریه دبی
۱۱۳	خلاصه
۱۱۴	مسائل
۱۲۱	۵ پتانسیل شیمیایی و توزیع گیبس
۱۲۳	تعریف پتانسیل شیمیایی
۱۳۹	عامل گیبس و جمع گیبس
۱۵۰	خلاصه
۱۵۰	مسائل
۱۵۷	۶ گاز ایده‌آل
۱۵۸	تابع توزیع فرمی-دیراک
۱۶۳	تابع توزیع بوز-اینشتین
۱۶۶	حد کلاسیکی

۱۸۴	خلاصه: مراحلی که به قانون گاز ایده آل برای گاز تک اتمی بدون اسپین می انجامد
۱۸۴	مسائل
۱۸۹	۷ گازهای فرمی و بوز
۱۹۱	گاز فرمی
۲۰۸	گاز بوزونی و چگالش اینشتین
۲۲۷	خلاصه
۲۲۸	مسائل
۲۳۴	۸ گرما و کار
۲۳۴	انتقال انرژی و آنتروپی: تعریف گرما و کار
۲۳۶	ماشینهای گرمایی: تبدیل گرما به کار
۲۵۲	گرما و کار در دمای ثابت یا فشار ثابت
۲۶۶	خلاصه
۲۶۶	مسائل
۲۷۰	۹ انرژی آزاد گیبس و واکنشهای شیمیایی
۲۷۰	انرژی آزاد گیبس
۲۷۵	تعادل در واکنشها
۲۸۱	خلاصه
۲۸۱	مسائل
۲۸۵	۱۰ گذارهای فاز
۲۸۵	معادله فشار بخار
۲۹۷	معادله حالت وان دروالس
۳۰۹	نظریه گذارهای فاز لاندائو
۳۱۵	خلاصه
۳۱۶	مسائل
۳۲۱	۱۱ آمیزه های دوتایی
۳۲۱	گافهای انحلال پذیری
۳۲۶	انرژی و آنتروپی آمیزش

۳۳۴	تبادل فازها بین آمیزه‌های مایع و جامد
۳۴۲	خلاصه
۳۴۲	مسائل
۳۴۴	۱۲ زمزایی
۳۴۵	سرمایش توسط کار خارجی در ماشین انبساط
۳۵۶	وامغناطش هم‌آتروپی: کاوش برای صفر مطلق
۳۵۹	خلاصه
۳۶۰	مسائل
۳۶۳	۱۳ آمار نیم‌رسانا
۳۶۴	نوارهای انرژی؛ تراز فرمی؛ الکترونها و حفره‌ها
۳۷۲	نیم‌رساناهای نوع n و نوع p
۳۸۹	نیم‌رساناهای غیرتعادلی
۳۹۶	خلاصه
۳۹۸	مسائل
۴۰۰	۱۱ نظریه جنبشی
۴۰۱	نظریه جنبشی قانون گاز ایده‌آل
۴۰۷	فرایندهای ترابرد
۴۱۸	سینتیک موازنه تفصیلی
۴۱۹	مبحث پیشرفته: معادله ترابرد بولتزمن
۴۲۵	قوانین گازهای رقیق
۴۳۱	خلاصه
۴۳۲	مسائل
۴۳۵	۱۵ انتشار
۴۳۵	معادله رسانش گرما
۴۴۲	انتشار امواج صوتی در گازها
۴۴۸	خلاصه
۴۴۸	مسائل

۴۵۲	پیوست الف: برخی انتگرالهای شامل توابع نمایی
۴۵۹	پیوست ب: مقیاسهای دما
۴۶۸	پیوست ج: توزیع بواسون
۴۷۵	پیوست د: فشار
۴۷۷	پیوست ه: دمای منفی
۴۸۱	مراجع عمومی
۴۸۶	نمایه

در باره مؤلفان

چارلز کیتل از ۱۹۵۱ در دانشگاه کالیفرنیا در برکلی فیزیک حالت جامد تدریس کرده است، و قبل از آن در آزمایشگاه‌های بل بوده است. او تحصیلات لیسانس خود را در ایم آی تی و در آزمایشگاه کاوندیش دانشگاه کمبریج گذرانده است. رساله دکترایش در فیزیک هسته‌ای نظری با استاد گریگوری برایت در دانشگاه ویسکانسین بوده است. به وی سه بورس گوگنهایم، جایزه لیور باکلی در فیزیک حالت جامد، و به پاس خدمات آموزشی، مدال اورستد از طرف انجمن مدرسان فیزیک امریکا تعلق گرفته است. وی عضو آکادمی ملی علوم و آکادمی هنرها و علوم امریکاست. تحقیقات وی در مغناطیس، تشدید مغناطیسی، نیمرساناها، و مکانیک آماری جامدات بوده است.

هربرت کرومر استاد مهندسی برق در دانشگاه کالیفرنیا در سانتا بارباراست. زمینه کار و تجربه وی فیزیک حالت جامد است. وی در ۱۹۵۲ از دانشگاه گوتینگن در آلمان دکترای فیزیک دریافت کرد و موضوع رساله‌اش آثار الکترونیهای داغ در ترانزیستور جدید آن زمان بود. وی از ۱۹۵۲ تا ۱۹۶۸ در چند آزمایشگاه تحقیقاتی نیمرسانا در آلمان و ایالات متحده کار کرده است. در ۱۹۶۸ به استادی مهندسی برق در دانشگاه کلرادو در آمد، و در ۱۹۷۶ به دانشگاه کالیفرنیا در سانتا باربارا آمد. تحقیقات وی در فیزیک و تکنولوژی نیمرسانا و قطعات نیمرساناست، و ترانزیستورهای فرکانس بالا، آثار جرم منفی در نیمرساناها، لیزرهای افشانه‌ای، اثر گان، قطره‌های الکترون-حفره، و پیوندهای ناهمگون نیمرسانا را در بر می‌گیرد.

پیشگفتار

این کتاب شرحی مقدماتی از فیزیک گرما ارائه می‌دهد. موضوع ساده است، روشها قدرتمند، و نتایج کاربردهای گسترده‌ای دارند. شاید هیچ نظریه فیزیکی دیگری تا این حد در سراسر علوم و مهندسی کاربرد نداشته باشد.

به طور کلی، این کتاب را برای دانشجویان کارشناسی فیزیک و نجوم، و برای دانشجویان مهندسی برق نوشته‌ام. برای مقاصد ما این رشته‌ها دارای پیوندهای قوی مشترکی هستند، که از همه نمایان‌تر سروکار داشتن با گازهای فرمی است، چه در نیمرساناها، فلزات، ستارگان، یا هسته‌ها. روشهایی به دست می‌آوریم (که جدید نیستند، اما یافتن آنها در جای دیگر آسان نیست) که برای این رشته‌ها بسیار مناسب است. مشوق ما برای نوشتن این کتاب در وهله اول سادگی این روشهای "نو" در مقایسه با روشهایی بود که در زمان دانشجویی خود آموخته بودیم.

ویرایش دوم تا حد زیادی بازنویسی و بازنگری شده است، چون با اینکه ویرایش اول با استقبال گرمی روبرو شد، تجمع مفاهیم انتزاعی در ابتدای کتاب یک اشکال محسوب می‌شد. در ساختار جدید انرژی آزاد، تابع پارش، و توزیع پلانک پیش از پتانسیل شیمیایی معرفی شده‌اند. اکنون خیلی زودتر می‌توان به حل مسائل واقعی پرداخت. فصولی در کاربرد نیمرساناها، آمیزه‌های دوتایی، نظریه ترابرد، زمزایی، و انتشار اضافه کرده‌ام. مبحث کار و گرما جدید است و برای آنهایی که با فرایندهای تبدیل انرژی سروکار دارند مفید خواهد بود. مثالها و مسائل بیشتری آورده شده است، اما مسائلی را که به خط اصلی پیشرفت کمک نکنند معرفی نکرده‌ام. برای این ویرایش، ناشر راهنمای تدریسی تدارک دیده است که مدرس می‌تواند آن را سفارش دهد.

این ویرایش طی چند سال گذشته در کلاس درس مورد آزمایش فراوان قرار گرفته است. بر چند موضوع سنتی تأکید نکرده‌ام، برخی چون دیگر مفید نیستند و برخی چون بستگی آنها به مکانیک آماری کلاسیک درس را مشکلتر از آن می‌ساخت که به اعتقاد ما اولین درس

باید باشد. همچنین از به‌کار گرفتن روشهای آنالیز ترکیبی در جایی که غیرضروری است اجتناب ورزیده‌ایم.

برای یک درس سه ماهه برای دانشجویان فیزیک، بیشتر فصول ۱ تا ۱۰، به‌علاوه ۱۴ را پیشنهاد می‌کنیم. می‌توان نظریهٔ دبای را از فصل ۴ و معادلهٔ ترابرد بولتزمن را از فصل ۱۴ حذف کرد. برای یک درس سه ماهه برای مهندسان برق، فصل ۱۳ را در هر زمان مناسب پس از بحث گاز فرمی در فصل ۷ پیشنهاد می‌کنیم. محتوای فصل ۱۳ به فصل ۴ بستگی ندارد. برای یک نیمسال درس مواد کافی در بردارد، و از اینجا می‌توان آسوده‌تر به پیش رفت.

نمادگذاری و یکاها: به‌طور کلی از سیستمهای SI و CGS به‌موازات یکدیگر استفاده می‌کنیم. یکای کالری را به‌کار نمی‌بریم. دمای کلوین T به دمای بنیادی τ با رابطهٔ $\tau = k_B T$ مربوط است، و آنتروپی قرارداری S به آنتروپی بنیادی σ با رابطهٔ $S = k_B \sigma$ مربوط است. علامت \log در همه جا لگاریتم طبیعی را نشان خواهد داد، به این دلیل ساده که \ln در چاپ آن قدر گویا نیست. نماد (۱۸) به معادلهٔ (۱۸) فصل حاضر، اما (۱۸-۳) به معادلهٔ (۱۸) فصل ۳ اشاره دارد.

این کتاب حاصل جزوات درسی‌ای است که با کمکهای مالی دانشگاه کالیفرنیا تهیه شده‌اند، ادوارد پرسل برای ویرایش اول پیشنهادهای زیادی داد. از بازبینی سیمور گلر، پل ال ریچاردز، و نیکلاس ویلر از ویرایش دوم سود جستیم. از ابراهیم عدوی، برنارد بلک، جی دموکوس، مارگارت گلر، کامرون هین، ک آجکسون، اس جاستی، پیتر کیتل، ریچارد کیتلر، مارتین جی کلاین، الن لورنز، بروس اچ جی مک‌کلارا، اف ای اومیرا، نورمن ای فیلیبس، بی رازل راسل، تی ام سندرز، بی استوکلی، جان ورهوگن، جان ویتلی، و ایویند ویچمن یاری گرفتیم. از کارول تونگ برای تایپ نسخهٔ اصلی و از ساری وایلد به خاطر کمک در تهیهٔ نمایهٔ سپاسگزاریم.

برکلی و سانتا باربارا

چارلز کیتل

هربرت کرومر

یادداشت برای دانشجو

برای یادگیری مفاهیم ارائه شده در هر فصل، مؤلفان تمرینهای زیر را پیشنهاد می‌کنند. فصل ۲:
۱، ۲، ۳؛ فصل ۳: ۱، ۲، ۳، ۴، ۸، ۱۱؛ فصل ۴: ۱، ۲، ۴، ۵، ۶، ۸؛ فصل ۵: ۱، ۳، ۴، ۶، ۸؛
فصل ۶: ۱، ۲، ۳، ۶، ۱۲، ۱۴، ۱۵؛ فصل ۷: ۲، ۳، ۵، ۶، ۷، ۱۱؛ فصل ۸: ۱، ۲، ۳، ۵، ۶، ۷؛
فصل ۹: ۱، ۲، ۳؛ فصل ۱۰: ۱، ۲، ۳؛ فصل ۱۱: ۱، ۲، ۳؛ فصل ۱۲: ۳، ۴، ۵؛ فصل ۱۳: ۱،
۲، ۳، ۷، ۸، ۱۰؛ فصل ۱۴: ۱، ۳، ۵؛ فصل ۱۵: ۲، ۳، ۴، ۶.

مقدمه

رویکرد ما برای آموزش فیزیک گرما با رویکرد مرسوم در دروس پایه فیزیک متفاوت است. بنابراین با آوردن این مقدمه کاری را که در این کتاب انجام خواهیم داد توضیح می‌دهیم. خطوط اصلی ساختار منطقی را نشان می‌دهیم: در این موضوع همه فیزیک از منطق نتیجه می‌شود. به ترتیب ظاهر شدن، شخصیت‌های اصلی داستان آنتروپی، دما، عامل بولتزمان، پتانسیل شیمیایی، عامل گیبس، و توابع توزیع‌اند.

آنتروپی تعداد حالات کوانتومی قابل حصول سیستم را می‌سنجد. یک سیستم بسته ممکن است در هر یک از این حالات کوانتومی (فرض می‌کنیم) با احتمال مساوی باشد. جزء بنیادی آماری، فرض بنیادی منطقی، این است که حالات کوانتومی برای سیستم یا قابل حصول‌اند یا قابل حصول نیستند، و احتمال بودن سیستم در یک حالت قابل حصول مساوی است با احتمال بودن در هر حالت قابل حصول دیگر. برای g حالت قابل حصول، آنتروپی به صورت $\sigma = \log g$ تعریف می‌شود. طبق این تعریف آنتروپی تابعی خواهد بود از انرژی U ، تعداد ذرات N ، و حجم سیستم V ، زیرا این پارامترها در تعیین g دخیل‌اند؛ پارامترهای دیگری نیز ممکن است دخیل باشند. استفاده از لگاریتم به خاطر سهولت ریاضی است: نوشتن 10^{20} آسانتر از نوشتن $\exp(10^{20})$ است، و طبیعی‌تر است که برای دو سیستم از $\sigma_1 + \sigma_2$ صحبت کنیم تا $g_1 g_2$.

هرگاه دو سیستم، هر یک با انرژی مشخص، در تماس گرمایی قرار داده شوند می‌توانند انرژی مبادله کنند؛ انرژی کل آنها ثابت می‌ماند، اما از روی انرژیهای فردی قید برداشته می‌شود. تبادل انرژی در یک جهت، یا شاید در جهت عکس، ممکن است حاصلضرب $g_1 g_2$ را که تعداد حالت‌های قابل حصول سیستم‌های مرکب را می‌سنجد، افزایش دهد. فرض بنیادی نتیجه را به سمت آن توزیع انرژی کل سوق می‌دهد که تعداد حالات قابل حصول را بیشینه می‌سازد: هر چه بیشتر بهتر، و محتملتر. این گزاره هسته قانون افزایش آنتروپی است، که بیان کلی قانون دوم ترمودینامیک است.

دو سیستم را در تماس گرمایی قرار داده‌ایم، به طوری که می‌توانند انرژی مبادله کنند. محتملترین نتیجه این تماس چه خواهد بود؟ یکی از سیستمها از دیگری انرژی کسب می‌کند، در حین این کار آنتروپی کل دو سیستم افزایش خواهد یافت. سرانجام آنتروپی برای مقدار کل انرژی داده شده به یک بیشینه می‌رسد. نشان دادن این موضوع دشوار نیست (فصل ۲) که بیشینه موقعی حاصل می‌شود که مقدار $(\partial\sigma/\partial U)_{N,V}$ برای یک سیستم با مقدار این کمیت برای سیستم دوم برابر شود. این خاصیت برابری برای دو سیستم در تماس گرمایی همان خاصیتی است که از دما انتظار داریم. بنابراین، دمای بنیادی را با رابطه

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U} \right)_{N,V} \quad (۱)$$

تعریف می‌کنیم. استفاده از $1/T$ تضمین می‌کند که انرژی از T بالا به T پایین جاری می‌شود؛ رابطه پیچیده‌تری لازم نداریم. در نتیجه دمای کلونین T تناسب مستقیم با T دارد، $k_B T = \tau$ ، که k_B در آن ثابت بولتزمن است. آنتروپی قراردادی S توسط $S = k_B \sigma$ داده می‌شود.

حال مثال بسیار ساده‌ای از عامل بولتزمن را که در فصل ۳ درباره آن بحث می‌کنیم، در نظر بگیرید. فرض کنید سیستم کوچکی با فقط دو حالت، یکی با انرژی ϵ و دیگری با انرژی ϵ ، در تماس گرمایی با یک سیستم بزرگ قرار داده شود که آن را منبع می‌خوانیم. انرژی کل سیستمهای مرکب U_0 است؛ وقتی که سیستم کوچک در حالت انرژی صفر است، منبع دارای انرژی U_0 است و $g(U_0)$ حالت قابل حصول برای آن وجود خواهد داشت. وقتی که سیستم کوچک در حالت انرژی ϵ است، منبع دارای انرژی $U_0 - \epsilon$ است و $g(U_0 - \epsilon)$ حالت قابل حصول خواهد داشت. طبق فرض بنیادی، نسبت احتمال یافتن سیستم کوچک با انرژی ϵ به احتمال یافتن آن با انرژی ϵ عبارت است از

$$\frac{P(\epsilon)}{P(\epsilon)} = \frac{g(U_0 - \epsilon)}{g(U_0)} = \frac{\exp[\sigma(U_0 - \epsilon)]}{\exp[\sigma(U_0)]} \quad (۲)$$

آنتروپی منبع را می‌توان در یک سری تیلور بسط داد:

$$\sigma(U_0 - \epsilon) \simeq \sigma(U_0) - \epsilon(\partial\sigma/\partial U_0) = \sigma(U_0) - \epsilon/T \quad (۳)$$

که در آن از تعریف (۱) برای دما استفاده شده است. از جمله‌های مرتبه بالاتر در بسط می‌توان چشم‌پوشی کرد. از حذف جمله $\exp[\sigma(U_0)]$ ، که پس از جانشین کردن (۳) در صورت و مخرج (۲)

ظاهر می شود، می ماند

$$P(\varepsilon)/P(\circ) = \exp(-\varepsilon/\tau) \quad (۴)$$

این نتیجه بولتزمن است. برای آنکه کاربرد آن را نشان دهیم، میانگین گرمایی انرژی $\langle \varepsilon \rangle$ سیستم دو حالتی در تماس گرمایی با یک منبع در دمای τ را محاسبه می کنیم:

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_i \varepsilon_i P(\varepsilon_i) = \circ \times P(\circ) + \varepsilon P(\varepsilon) = \frac{\varepsilon \exp(-\varepsilon/\tau)}{1 + \exp(-\varepsilon/\tau)} \quad (۵)$$

که در آن شرط بهنجارش را بر روی مجموع احتمالات گذاشته ایم:

$$P(\circ) + P(\varepsilon) = 1 \quad (۶)$$

استدلال فوق را می توان بی درنگ تعمیم داد و انرژی میانگین یک نوسانگر هماهنگ را در دمای τ پیدا کرد، و این کار را در فصل ۴، به عنوان گام نخست در به دست آوردن قانون تابش پلانک انجام می دهیم.

مهمترین تعمیم نظریه به سیستمهایی است که بتوانند ذرات را همچون انرژی با منبع مبادله کنند. برای دو سیستم در تماس پخشی و گرمایی، آنتروپی نسبت به انتقال ذرات و همچنین انتقال انرژی بیشینه خواهد بود. نه تنها $(\partial\sigma/\partial U)_{N,V}$ باید برای دو سیستم برابر باشد، بلکه $(\partial\sigma/\partial N)_{U,V}$ نیز باید برابر باشد، که در آن N تعداد ذرات یک گونه است. این شرط تساوی جدید فرصت مناسبی برای معرفی یک کمیت جدید، یعنی پتانسیل شیمیایی μ است:

$$-\frac{\mu}{\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N} \right)_{U,V} \quad (۷)$$

برای دو سیستم در تماس گرمایی و پخشی، τ_1 با μ_1 و τ_2 با μ_2 برابر است. در (۷) علامت طوری انتخاب شده که تضمین کند جهت شارش ذرات هنگام رسیدن به تعادل از پتانسیل شیمیایی بالا به پتانسیل شیمیایی پایین است.

عامل گیبس در فصل ۵ تعمیم عامل بولتزمن است و به ما امکان می دهد با سیستمهایی کار کنیم که می توانند ذرات مبادله کنند. ساده ترین مثال سیستمی است با دو حالت، یکی بدون ذره و دیگری با ε ذره و انرژی ε . سیستم با یک منبع در دمای τ و پتانسیل شیمیایی μ در

تماس است. (۳) را برای آنترپی منبع تعمیم می‌دهیم:

$$\begin{aligned}\sigma(U_0 - \varepsilon; N_0 - 1) &= \sigma(U_0; N_0) - \varepsilon(\partial\sigma/\partial U_0) - 1 \times (\partial\sigma/\partial N_0) \\ &= \sigma(U_0; N_0) - \varepsilon/\tau + \mu/\tau\end{aligned}\quad (8)$$

مشابه (۴)، داریم

$$P(1, \varepsilon)/P(0, 0) = \exp[(\mu - \varepsilon)/\tau] \quad (9)$$

که عبارت است از نسبت احتمال اینکه سیستم را یک ذره با انرژی ε اشغال کرده باشد، به احتمال اینکه سیستم اشغال نشده باشد، و انرژی آن ۰ باشد. نتیجه (۹) پس از بهنجارش به صورت زیر در می‌آید

$$P(1, \varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] + 1} \quad (10)$$

این نتیجه خاص تابع توزیع فرمی-دیراک خوانده می‌شود و به‌ویژه در نظریهٔ فلزات برای توصیف گاز الکترونی در دمای پایین و تراکم بالا به‌کار می‌رود (فصل ۷).
تابع توزیع کلاسیک که برای به‌دست آوردن قانون گاز ایده‌آل به‌کار می‌رود همان حد (۱۰) است زمانی که اشغال‌شدگی $P(1; \varepsilon)$ خیلی کوچکتر از ۱ باشد:

$$P(1, \varepsilon) \simeq \exp[(\mu - \varepsilon)/\tau] \quad (11)$$

خواص گاز ایده‌آل در فصل ۶ از این نتیجه به‌دست می‌آید.

انرژی آزاد هلمهولتز $F \equiv U - \tau\sigma$ به صورت یک تابع مهم برای محاسبات ظاهر می‌شود، زیرا، پس از آنکه راه محاسبهٔ F را از ویژه‌مقادیر انرژی پیدا کردیم (فصل ۳)، رابطهٔ $(\partial F/\partial \tau)_{N, V} = -\sigma$ آسانترین روش پیدا کردن آنترپی را به‌دست می‌دهد. ابزار قدرتمند دیگر برای محاسبهٔ توابع ترمودینامیک در کتاب ایجاد می‌شود. بیشتر باقیماندهٔ کتاب صرف کاربردهایی شده است که به خودی خود مفیدند و آنهایی که معنی و فایدهٔ توابع اصلی ترمودینامیک را توضیح می‌دهند.

فیزیک گرما جهان اشیاء روزمره، اشیاء نجومی، و فرایندهای شیمیایی و زیست‌شناسی را به جهان سیستمهای مولکولی، اتمی و الکترونیکی مربوط می‌سازد. به این ترتیب، به دو بخش جهان ما، بخش میکروسکوپی و ماکروسکوپی وحدت می‌بخشد.

حالت‌های یک سیستم مدل

اما گرچه از نظر تاریخی، مبدأ مکانیک آماری مرهون پژوهش‌هایی در ترمودینامیک است، به نظر می‌رسد که خود به دو دلیل از ارزشی والا برای تحقیق برخوردار باشد، اول زیبایی و سادگی اصول آن است، و دوم در برداشتن نتایج جدید و ارائهٔ تعبیری جدید از حقایق قدیمی است که از حوزهٔ ترمودینامیک کاملاً خارج است.

گیس

نظریه‌ای زیباتر است که فرض‌های آن ساده‌تر، چیزهایی که به هم مربوط می‌سازد متفاوت‌تر، و حوزهٔ کاربرد آن گسترده‌تر باشد. این چنین تأثیر عمیقی را ترمودینامیک کلاسیک بر من به جا گذاشت. این تنها نظریهٔ فیزیکی با محتوایی جهانی است که اطمینان دارم، داخل چارچوب اعتبار مفاهیم اساسی آن، هرگز برانداخته نخواهد شد.

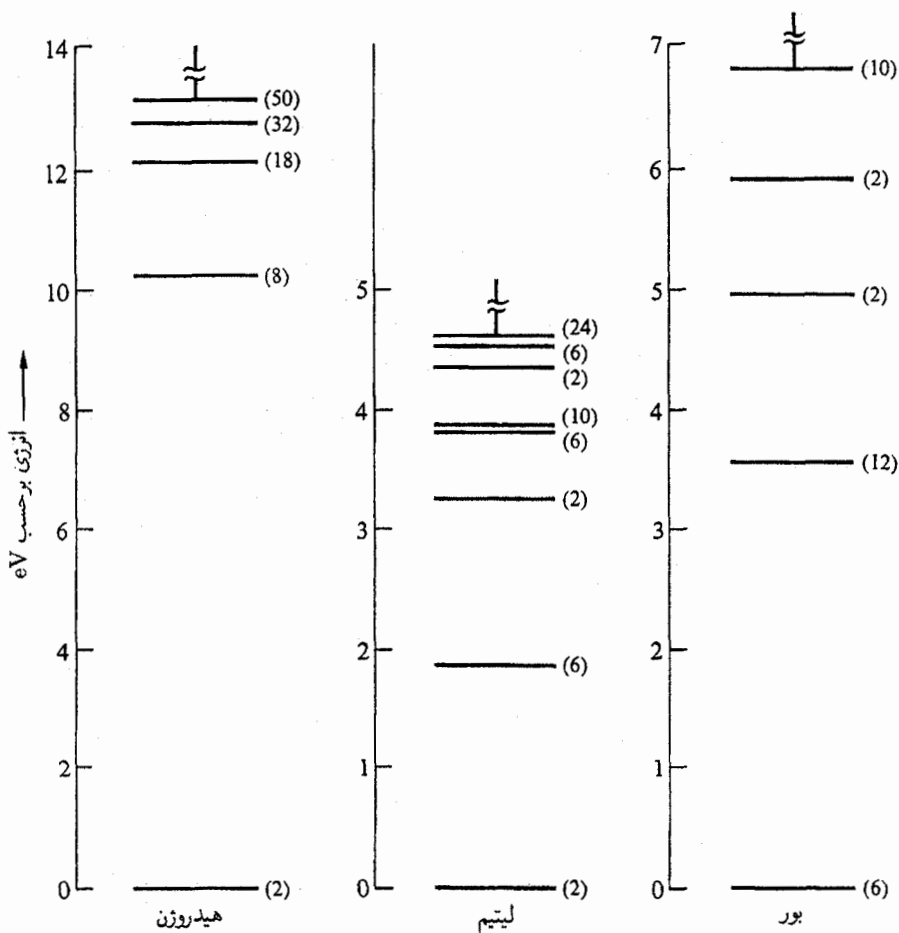
فیزیک گرما ثمرهٔ تلفیق اصول آماری و مکانیکی است. مکانیک معنی کار را بیان می‌کند، فیزیک گرما معنی گرما را بیان می‌کند. در فیزیک گرما سه کمیت جدید به نام‌های آنتروپی، دما، و انرژی آزاد وجود دارد که در مکانیک عادی پیدا نمی‌شوند. انگیزهٔ تعریف این کمیتها را در سه فصل اول توضیح می‌دهیم و پیامدهای آنها را در فصلهای بعد استنتاج می‌کنیم.

برای تدوین فیزیک گرما از مفهوم حالت‌های کوانتومی مانای یک سیستم از ذرات آغاز می‌کنیم. هرگاه بتوانیم حالت‌های کوانتومی قابل حصول یک سیستم را شمارش کنیم، آنتروپی سیستم را می‌دانیم، زیرا آنتروپی طبق تعریف لگاریتم تعداد این حالتها است (فصل ۲). رابطهٔ وابستگی آنتروپی به انرژی سیستم دما را تعریف می‌کند. از آنتروپی، دما، و انرژی آزاد، فشار، پتانسیل شیمیایی و سایر خواص ترمودینامیکی سیستم را پیدا می‌کنیم.

برای یک سیستم در یک حالت کوانتومی مانا همهٔ خواص فیزیکی قابل مشاهده نظیر انرژی و تعداد ذرات، از زمان مستقل‌اند. معمولاً کلمهٔ مانا را برای اختصار حذف می‌کنیم؛ حالت‌های کوانتومی مورد نظر ما همه مانا هستند، جز در وقتی که در فصلهای ۱۴ و ۱۵ از فرایندهای ترابرد صحبت می‌کنیم. سیستمهایی که در باره‌شان بحث می‌کنیم، ممکن است شامل یک ذره، یا در بیشتر موارد، چند ذره باشند. این نظریه طرح شده است که از عهدهٔ هر سیستمی از ذرات برهم‌کنش‌دار برآید، اما اگر در مسائل خاصی بتوان از برهم‌کنشها چشم پوشید، ساده‌سازیهایی قدرتمندی امکان‌پذیر می‌شود. هر حالت کوانتومی دارای انرژی مشخصی است. می‌گوییم حالت‌های با انرژی یکسان به یک تراز انرژی تعلق دارند. چندگانگی یا واگنی یک تراز انرژی تعداد حالت‌های کوانتومی با انرژی تقریباً یکسان است. در فیزیک گرما تعداد حالت‌های کوانتومی است که اهمیت دارد، نه تعداد ترازهای انرژی. ما بارها با مجموعه‌هایی روی همهٔ حالت‌های کوانتومی سروکار خواهیم داشت. دو حالت با انرژی یکسان را باید همیشه دو حالت به‌شمار بیاوریم و نه یک تراز.

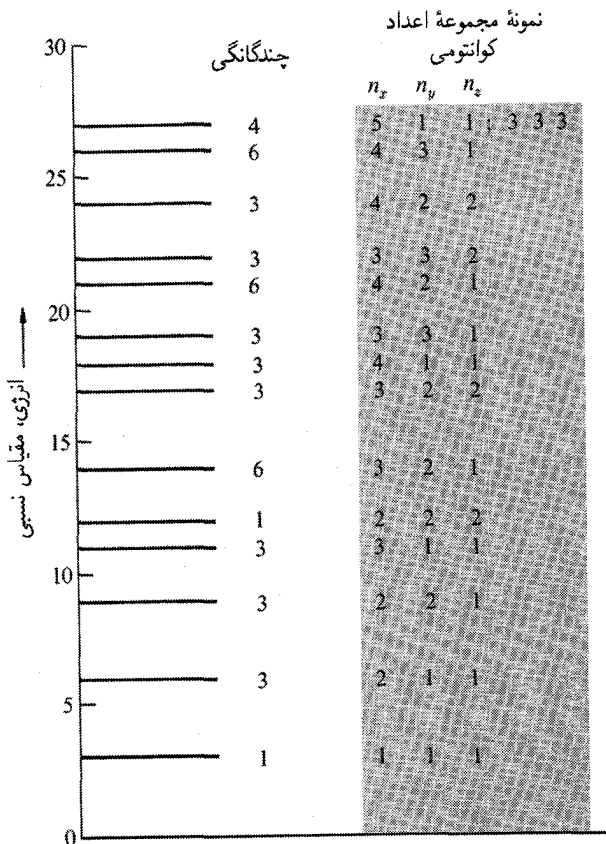
بیاید نگاهی به حالت‌های کوانتومی و ترازهای انرژی چند سیستم اتمی بیندازیم. ساده‌ترین سیستم اتمی هیدروژن است، که یک الکترون دارد و یک پروتون. ترازهای پایین انرژی هیدروژن در شکل ۱-۱ نشان داده شده‌اند. صفر انرژی در این شکل در پایینترین تراز انرژی فرض شده است. تعداد حالت‌های کوانتومی متعلق به ترازهای انرژی در داخل پرانتزها آورده شده است. از اینکه پروتون دارای اسپین $\frac{1}{2}\hbar$ و دو سمتگیری مستقل موازی یا پادموازی با راستای یک محور خارجی دلخواه، مانند راستای یک میدان مغناطیسی است چشمپوشی کرده‌ایم. برای به حساب آوردن این دو سمتگیری باید مقادیر چندگانگیهای نشان داده شده برای اتم هیدروژن را دو برابر کنیم.

اتم لیتیم سه الکترون دارد که به دور هسته در حرکت‌اند. هر الکترون با هسته و همین‌طور با سایر الکترونها برهم‌کنش دارد. انرژیهای ترازهای لیتیم که در شکل نشان داده شده‌اند، مجموع انرژیهای سیستم کامل است. ترازهای انرژی بور نیز، که پنج الکترون دارد، انرژیهای سیستم کامل است.



شکل ۱-۱ ترازهای پایین انرژی اتم هیدروژن، لیتیم، و بور. انرژیها برحسب الکترون‌ولت داده شده‌اند، بدون در نظر گرفتن اسپین هسته، نشان می‌دهند. صفر انرژی در شکل برای سادگی برابر پایین‌ترین تراز انرژی هر اتم گذاشته شده است.

انرژی یک سیستم مجموع انرژیهای جنبشی و پتانسیل همه ذرات، با به حساب آوردن برهم‌کنشهای میان ذرات است. هر حالت کوانتومی سیستم حالت همه ذرات است. به حالت‌های کوانتومی سیستم تک ذره‌ای اوریبتال می‌گویند. در شکل ۱-۲ ترازهای پایین انرژی یک تک‌ذره به جرم M ، محصور در مکعبی به ضلع L را نشان داده‌ایم. در فصل ۳ خواهیم دید که اوریبتال یک ذره آزاد را می‌توان با سه عدد کوانتومی صحیح و مثبت n_x, n_y, n_z مشخص کرد. انرژی



شکل ۲-۱ ترازهای انرژی، چندگانگیها، و اعداد کوانتومی n_x, n_y, n_z یک ذره محصور در یک مکعب.

عبارت است از

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1-1)$$

چندگانگیهای ترازها در شکل نشان داده شده‌اند. سه اوربیتال با اعداد کوانتومی (n_x, n_y, n_z) مساوی با $(1, 1, 1)$ ، $(1, 4, 1)$ ، و $(1, 1, 4)$ همه دارای $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 18$ هستند؛ تراز انرژی متناظر با این اوربیتالها دارای چندگانگی ۳ است.

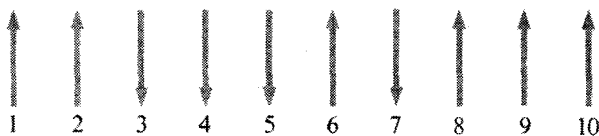
برای توصیف خواص آماری یک سیستم N ذره‌ای، لازم است که مجموعه مقادیر انرژی $\epsilon_s(N)$ را بدانیم، که ϵ انرژی حالت کوانتومی s سیستم N ذره‌ای است. شاخصهایی مثل s را می‌توان به هر نحو دلخواه مناسب به حالت‌های کوانتومی تخصیص داد، اما به دو حالت متفاوت نباید یک شاخص نسبت داد.

خوب است برنامه را با مطالعهٔ خواص سیستمهای مدل ساده‌ای شروع کنیم که بتوان انرژیهای $\varepsilon_s(N)$ آنها را دقیقاً محاسبه کرد. مدلمان را یک سیستم دوتایی ساده انتخاب می‌کنیم، زیرا انتظار می‌رود که خواص آماری کلی چنین سیستمی در مورد هر سیستم واقعی نیز کاربرد داشته باشد. این فرض منجر به پیشگوییهای می‌شود که همیشه با آزمایش وفق می‌دهند. اینکه کدام خواص آماری کلی مورد نظر است، در ادامهٔ بحث روشن خواهد شد.

سیستمهای مدل دوتایی

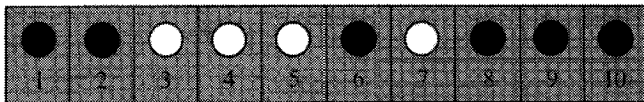
سیستم مدل دوتایی را در شکل ۳-۱ نشان داده‌ایم. فرض می‌کنیم که N جایگاه مجزا و متمایز در فضا قرار گرفته‌اند، که برای سهولت آنها را روی یک خط نشان داده‌ایم. به هر جایگاه یک آهنربای بنیادی متصل شده است که می‌تواند، متناظر با گشتاورهای مغناطیسی $\pm m$ ، رو به بالا یا پایین باشد. فهمیدن سیستم یعنی شمردن حالت‌های آن. این کار به دانش مغناطیس نیاز ندارد: هر جزء سیستم را می‌توان جایگاهی دانست که می‌تواند دو حالت اختیار کند، با برچسب آری یا نه، قرمز یا آبی، پر یا خالی، صفر یا یک، و به علاوهٔ یک یا منهای یک. جایگاهها شماره دارند، و فرض می‌شود که جایگاههای با شماره‌های مختلف در فضای فیزیکی مجزا باشند. جایگاهها حتی ممکن است جا پارکهای شماره‌دار یک پارکینگ اتومبیل باشند، (شکل ۳-۱). هر جای پارک دو حالت دارد، پر یا خالی از اتومبیل.

ماهیت این اشیاء هر چه باشد، می‌توانیم دو حالت آنها را با پیکانهایی مشخص کنیم که می‌توانند فقط رو به بالا یا پایین باشند. اگر آهنربا رو به بالا باشد، می‌گوییم گشتاور مغناطیسی



شمارهٔ جایگاه

شکل ۳-۱ سیستم مدل متشکل از 10 آهنربای بنیادی در جایگاههای ثابت روی یک خط، با گشتاورهای مغناطیسی $\pm m$. شماره‌های نشان داده شده به جایگاهها وابسته است؛ هر جایگاه دارای آهنربای خودش است. فرض می‌کنیم هیچ برهم‌کنشی میان آهنرباها و هیچ میدان مغناطیسی خارجی وجود نداشته باشد. هر گشتاور مغناطیسی می‌تواند رو به بالا یا پایین قرار بگیرد، به طوری که برای 10 گشتاور مغناطیسی نشان داده شده در شکل 2^{10} آرایش متمایز وجود دارد. احتمال پیدا کردن آرایش خاص نشان داده شده در یک فرایند کاتوره‌ای $1/2^{10}$ است.



شکل ۴-۱ حالت یک محوطه پارکینگ با ۱۰ جای پارک شماره دار. علامتهای \bullet جایگاههای اشغال شده توسط یک اتومبیل را نشان می‌دهند؛ علامتهای \circ جایگاههای خالی را نشان می‌دهند. این حالت خاص معادل همان حالتی است که در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.

$+m$ است. اگر آهنربا رو به پایین باشد، گشتاور مغناطیسی $-m$ است.

حالا N جایگاه مختلف را در نظر بگیرید، که هر یک دارای گشتاوری است که می‌تواند مقادیر $\pm m$ را اختیار کند. هر یک از گشتاورها می‌تواند با احتمالی مستقل از سمتگیری سایر گشتاورها رو به بالا یا پایین باشد. تعداد کل آرایشهای N گشتاور برابر با $2^N = 2 \times 2 \times 2 \times \dots \times 2$ است. یک حالت سیستم با تعیین سمت گشتاور روی هر جایگاه مشخص می‌شود؛ 2^N حالت وجود دارد. می‌توانیم نمادگذاری ساده‌ای زیر را برای یک حالت سیستم N جایگاهی به کار ببریم:

$$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\dots \quad (2-1)$$

فرض می‌کنیم که جایگاهها با ترتیب خاصی آرایش یافته‌اند. مثلاً، می‌توانیم آنها را به ترتیب از چپ به راست شماره‌گذاری کنیم، همان‌طور که در شکل ۳-۱ کردیم. بنا به این قرارداد حالت ۲-۱ را به این صورت هم می‌توان نوشت:

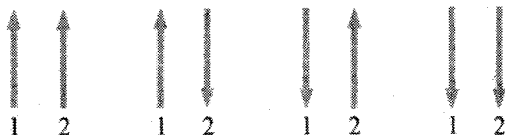
$$\uparrow_1\uparrow_2\downarrow_3\downarrow_4\downarrow_5\uparrow_6\downarrow_7\uparrow_8\uparrow_9\uparrow_{10}\dots \quad (3-1)$$

نمادهای ۲-۱ و ۳-۱ هر دو یک حالت سیستم را نشان می‌دهند، حالتی که در آن گشتاور مغناطیسی در جایگاه ۱، $+m$ ؛ در جایگاه ۲، $+m$ ؛ در جایگاه ۳، $-m$ است؛ و الی آخر. به آسانی می‌توانید خودتان را قانع کنید که هر حالت متمایز سیستم را یک حاصلضرب نمادی از N عامل در بردارد:

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2)(\uparrow_3 + \downarrow_3)\dots(\uparrow_N + \downarrow_N) \quad (4-1)$$

قاعده ضرب به این صورت تعریف می‌شود:

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2) = \uparrow_1\uparrow_2 + \uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2 + \downarrow_1\downarrow_2 \quad (5-1)$$



شکل ۵-۱ چهار حالت یک سیستم دو عضوی با شماره‌های ۱ و ۲، که در آن هر عضو می‌تواند دو وضعیت داشته باشد. این عضو آهنربایی است که می‌تواند در وضعیت \uparrow یا وضعیت \downarrow باشد.

ضرب تابع ۱-۴ مجموع 2^N جمله، یعنی یک جمله به ازای هر یک از 2^N حالت ممکن، تولید می‌کند. هر جمله حاصلضرب N تا علامت گشتاور مغناطیسی است - برای هر آهنربای بنیادی روی خط یک علامت به‌کار رفته است. هر جمله یک حالت مستقل سیستم را نشان می‌دهد و برای مثال یک حاصلضرب ساده به صورت $\uparrow_N \uparrow_2 \downarrow_2 \dots \uparrow_1$ است.

برای سیستمی با دو آهنربای بنیادی، $(\uparrow_1 + \downarrow_1)$ را در $(\uparrow_2 + \downarrow_2)$ ضرب می‌کنیم تا ۴ حالت ممکن شکل ۵-۱ را به‌دست بیاوریم:

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2) = \uparrow_1\uparrow_2 + \uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2 + \downarrow_1\downarrow_2 \quad (6-1)$$

این جمع نماینده یک حالت نیست بلکه یک راه نوشتن چهار حالت ممکن سیستم است. عبارت طرف چپ معادله تابع مولد نامیده می‌شود، چون در واقع مولد حالت‌های سیستم است. تابع مولد یک سیستم با سه آهنربا عبارت است از

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2)(\uparrow_3 + \downarrow_3)$$

این عبارت پس از ضرب $2^3 = 8$ حالت مختلف تولید می‌کند:

$\uparrow_1\uparrow_2\uparrow_3$	سه آهنربا رو به بالا:
$\uparrow_1\uparrow_2\downarrow_3$	دو آهنربا رو به بالا:
$\uparrow_1\downarrow_2\downarrow_3$	یک آهنربا رو به بالا:
$\downarrow_1\downarrow_2\downarrow_3$	همه رو به پایین:

گشتاور مغناطیسی کل یک سیستم مدل با N آهنربا هر یک با گشتاور مغناطیسی m را با M نشان خواهیم داد، و آن را به انرژی در یک میدان مغناطیسی مربوط خواهیم ساخت. مقدار

M از Nm تا $-Nm$ تغییر می‌کند. مجموعه مقادیر ممکن M عبارت‌اند از

$$M = Nm, (N-2)m, (N-4)m, (N-6)m, \dots, -Nm \quad (7-1)$$

برای به دست آوردن مجموعه مقادیر ممکن M می‌توانیم از حالتی که برای آن همه آهنرباها رو به بالا هستند شروع کنیم ($M = Nm$) و هر بار یکی را معکوس کنیم. می‌توانیم هر N آهنربا را معکوس کنیم تا حالت نهایی به دست بیاید که همه آهنرباها در آن رو به پایین‌اند ($M = -Nm$). تعداد $N+1$ مقدار ممکن گشتاور کل وجود دارد، در حالی که تعداد حالتها 2^N است. وقتی $N \gg 1$ باشد، $2^N \gg N+1$ است. تعداد حالتها بسیار بیشتر از تعداد مقادیر گشتاور کل است. اگر $N = 10$ باشد، $2^{10} = 1024$ حالت میان یازده مقدار مختلف گشتاور مغناطیسی کل تقسیم می‌شود. برای N های بزرگ تعداد زیادی از حالت‌های سیستم می‌توانند دارای مقدار گشتاور کل یکسان باشند. در بخش بعد حساب خواهیم کرد که چند حالت دارای یک مقدار معین M ‌اند. فقط یک حالت سیستم، گشتاور برابر با $M = Nm$ دارد؛ آن حالت عبارت است از

$$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \dots \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \cdot \quad (8-1)$$

برای تشکیل حالتی با یک آهنربا به پایین N راه وجود دارد؛ حالت زیر یکی از این حالتها است

$$\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow \dots \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \quad (9-1)$$

یک حالت دیگر حالت زیر است،

$$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \dots \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \quad (10-1)$$

و حالت‌های دیگر با یک آهنربا رو به پایین را می‌توان از ۸-۱ با معکوس کردن هر یک از آهنرباها تشکیل داد. حالت‌های ۹-۱ و ۱۰-۱ دارای گشتاور کل $M = Nm - 2m$ ‌اند.

شمارش حالتها و تابع چندگانگی

حالا به جای آهنربای بنیادی از کلمه اسپین استفاده می‌کنیم. برای سهولت N را زوج فرض می‌کنیم. به یک عبارت ریاضی برای تعداد حالتها با $N_1 = \frac{1}{2}N + s$ آهنربا رو به بالا و $N_2 = \frac{1}{2}N - s$ آهنربا رو به پایین نیاز داریم، که در اینجا s عددی صحیح است. وقتی یک آهنربا را از سمت

بالا به سمت پایین برمی‌گردانیم، $\frac{1}{4}N + s$ به $\frac{1}{4}N + s - 1$ و $\frac{1}{4}N - s$ به $\frac{1}{4}N - s + 2$ تبدیل می‌شود. اختلاف (تعداد بالا-تعداد پایین) از $2s$ به $2s - 2$ تغییر می‌کند. اختلاف

$$N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = 2s \quad (11-1)$$

مازاد اسپین نامیده می‌شود. مازاد اسپین ۴ حالت شکل ۵-۱ از چپ به راست برابر با ۲، ۰، ۰، ۲- است. عامل ۲ در ۱۱-۱ در این مرحله زائد به نظر می‌رسد، اما بعداً فایده آن روشن می‌شود. حاصلضرب ۴-۱ را می‌توان به‌طور نمادی به این صورت نوشت

$$(\uparrow + \downarrow)^N$$

اگر فقط تعداد آهنرباهای رو به بالا یا پایین در یک حالت مورد نظر باشد، و مهم نباشد که کدام جایگاه خاص دارای آهنربای رو به بالا یا پایین است، می‌توان شماره جایگاهها را از ۴-۱ حذف کرد. اگر شمارهها را حذف کنیم و از ترتیب ظاهر شدن پیکانها در حاصلضرب مفروض چشم پوشیم، آنگاه ۵-۱ تبدیل می‌شود به

$$(\uparrow + \downarrow)^2 = \uparrow\uparrow + 2\uparrow\downarrow + \downarrow\downarrow$$

و همچنین

$$(\uparrow + \downarrow)^3 = \uparrow\uparrow\uparrow + 3\uparrow\uparrow\downarrow + 3\uparrow\downarrow\downarrow + \downarrow\downarrow\downarrow$$

در اینجا $(\uparrow + \downarrow)^N$ را برای N دلخواه با استفاده از بسط دو جمله‌ای پیدا می‌کنیم:

$$\begin{aligned} (x + y)^N &= x^N + Nx^{N-1}y + \frac{1}{2}N(N-1)x^{N-2}y^2 + \dots + y^N \\ &= \sum_{t=0}^N \frac{N!}{(N-t)!t!} x^{N-t}y^t \end{aligned} \quad (12-1)$$

می‌توانیم نمادهای x و y را، با قرار دادن $\frac{1}{4}N - s$ به جای t ، به‌صورت کمی متفاوت، اما معادل بنویسیم:

$$(x + y)^N = \sum_{s=-\frac{1}{4}N}^{\frac{1}{4}N} \frac{N!}{\left(\frac{1}{4}N + s\right)! \left(\frac{1}{4}N - s\right)!} x^{\frac{1}{4}N+s} y^{\frac{1}{4}N-s} \quad (13-1)$$

با این نتیجه برای عبارت نمادی $(\uparrow + \downarrow)^N$ داریم

$$(\uparrow + \downarrow)^N \equiv \sum_s \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N + s\right)! \left(\frac{1}{2}N - s\right)!} \uparrow^{\frac{1}{2}N+s} \downarrow^{\frac{1}{2}N-s} \quad (14-1)$$

ضرب جمله $\uparrow^{\frac{1}{2}N+s} \downarrow^{\frac{1}{2}N-s}$ تعداد حالت‌هایی است که دارای $N_1 = \frac{1}{2}N - s$ آهنربا رو به بالا و $N_1 = \frac{1}{2}N - s$ آهنربا رو به پایین‌اند، این گروه حالت‌ها دارای مازاد اسپین $2s = N_1 - N_1$ و گشتاور مغناطیسی خالص $2sm$ ‌اند. اگر تعداد حالت‌های این گروه را $g(N, s)$ بنامیم، برای سیستمی از N آهنربا داریم

$$g(N, s) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N + s\right)! \left(\frac{1}{2}N - s\right)!} = \frac{N!}{N_1! N_1!} \quad (15-1)$$

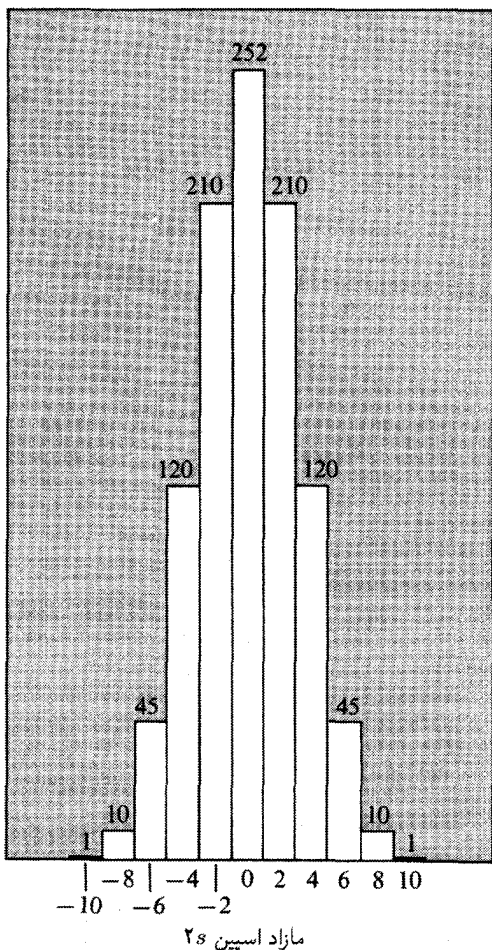
بنابراین، به جای ۱۴-۱ می‌توانیم بنویسیم

$$(\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{s=-\frac{1}{2}N}^{\frac{1}{2}N} g(N, s) \uparrow^{\frac{1}{2}N+s} \downarrow^{\frac{1}{2}N-s} \quad (16-1)$$

$g(N, s)$ را تابع چندگانگی می‌نامیم؛ این تعداد حالت‌هایی است که مقدار s یکسان دارند. دلیل این تعریف وقتی روشن می‌شود که یک میدان مغناطیسی به سیستم اسپینی اعمال کنیم. در میدان مغناطیسی، حالت‌های با s متفاوت انرژی متفاوتی دارند، به طوری که g برابر با چندگانگی یک تراز انرژی در یک میدان مغناطیسی است. قبل از اعمال میدان مغناطیسی، همه حالت‌های سیستم مدل انرژی یکسان دارند، که می‌شود آن را صفر گذاشت. با توجه به ۱۶-۱ تعداد کل حالت‌ها عبارت است از

$$\sum_{s=-\frac{1}{2}N}^{s=\frac{1}{2}N} g(N, s) = (1 + 1)^N = 2^N \quad (17-1)$$

مثالهایی از $g(N, s)$ برای $N = 10$ در شکل‌های ۶-۱ و ۷-۱ داده شده‌اند. برای مورد سکه، می‌توان "شیر" را نشانه "آهنربای رو به بالا" و "خط" را نشانه "آهنربای رو به پایین" گرفت.



مازاد اسپین ۲s

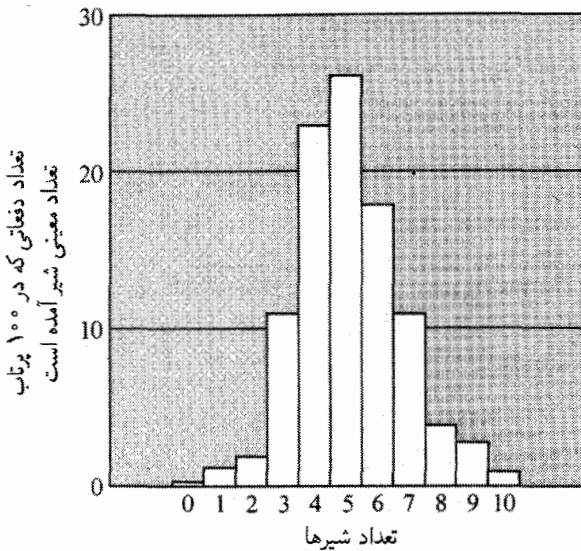
شکل ۶-۱ تعداد آرایشهای متمایز $s + 5$ اسپین بالا و $s - 5$ اسپین پایین. مقادیر $g(N, s)$ برای $N = 10$ است، که در آن مازاد اسپین $\downarrow N$ است. تعداد کل حالتها عبارت است از

$$2^{10} = \sum_{s=-5}^5 g(10, s)$$

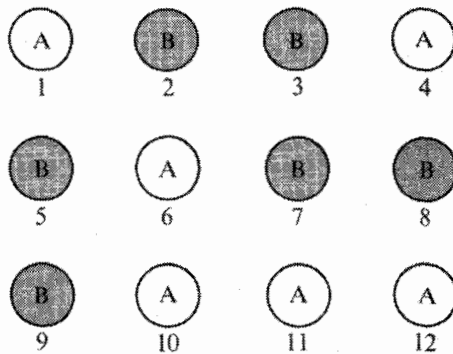
مقادیر g را از جدول ضرایب دوجمله‌ای گرفته‌ایم.

سیستم آلیاز دوتایی

برای اینکه نشان دهیم ماهیت واقعی دو حالت در هر جایگاه تأثیری روی نتیجه نمی‌گذارد، سیستم دیگری را در نظر می‌گیریم — یک بلور آلیاز با N جایگاه متمایز، که در شکل ۸-۱ از ۱ تا ۱۲ شماره‌گذاری شده‌اند، هر جایگاه را یا یک اتم از گونهٔ شیمیایی A اشغال کرده است، یا یک اتم از



شکل ۷-۱ یک آزمایش که در آن ۱۰ سکه هر بار ۱۰۰ مرتبه انداخته شده‌اند، تعداد شیرها در هر پرتاب ثبت شده است.



شکل ۸-۱ یک سیستم آلیازی دوتایی از دو عنصر شیمیایی A و B، که اتمهای آن جایگاههای شماره‌گذاری شده متمایز را اشغال می‌کنند.

گونه شیمیایی B و تمام جایگاهها پرند. در مورد برنج، A را می‌توان مس و B را می‌توان روی فرض کرد. مطابق ۳-۱ می‌توان یک حالت این سیستم آلیازی را به صورت زیر نوشت

$$A_1 B_2 B_3 A_4 B_5 A_6 B_7 B_8 B_9 A_{10} A_{11} A_{12} \dots \quad (۱۸-۱)$$

همانند ۴-۱، هر حالت متمایز یک سیستم آلیاز دوتایی روی N جایگاه توسط حاصلضرب نمادی N عامل داده می‌شود:

$$(A_1 + B_1)(A_2 + B_2)(A_3 + B_3) \cdots (A_N + B_N) \quad (19-1)$$

ترکیب میانگین آلیاز دوتایی طبق قرارداد با فرمول $A_1 - x B_x$ مشخص می‌شود، که به این معناست که از میان تعداد کل N اتم، تعداد اتمهای A برابر با $N_A = (1 - x)N$ و تعداد اتمهای B برابر با $N_B = xN$ است. در اینجا x بین ۰ و ۱ است.

عبارت نمادی

$$(A + B)^N = \sum_{t=0}^N \frac{N!}{(N-t)!t!} A^{N-t} B^t \quad (20-1)$$

مشابه نتیجه ۱۲-۱ است. ضریب جمله $A^{N-t} B^t$ تعداد $g(N, t)$ آرایشهای ممکن یا حالتهای $N - t$ اتم A و t اتم B در N جایگاه را به دست می‌دهد:

$$g(N, t) = \frac{N!}{(N-t)!t!} = \frac{N!}{N_A!N_B!} \quad (21-1)$$

که به غیر از نمادنگاری فرقی با نتیجه ۱۵-۱ برای سیستم مدل اسپینی ندارد.

تیزی تابع چندگانگی

از تجربه عادی می‌دانیم که سیستمهای در دمای ثابت معمولاً خواص مشخصی دارند؛ این پایداری خواص فیزیکی یکی از پیشگوییهای عمده فیزیک گرماست. این پایداری در نتیجه قله فوق‌العاده تیز تابع چندگانگی و تغییر تند آن در نواحی دور از قله است. می‌توان صریحاً نشان داد که یک سیستم بسیار بزرگ، $g(N, s)$ طبق تعریف ۱۵-۱ دارای قله بسیار تیزی حول مقدار $s = 0$ است. به دنبال تقریبی هستیم که با آن بتوانیم شکل $g(N, s)$ را نسبت به s برای $N \gg 1$ و $|s| \ll N$ تعیین کنیم. این مقادیر را در جدولها نمی‌توانیم پیدا کنیم: جدولهای معمولی فاکتوریل از $N = 10^0$ تجاوز نمی‌کنند، در حالی که ممکن است با $10^{20} \approx N$ سروکار داشته باشیم، که از مرتبه تعداد اتمها در نمونه جامدی بزرگ باشد، آن قدر که بتوان آن را دید و لمس کرد. پس، واضح است که به تقریب نیاز داریم، و تقریب خوبی وجود دارد.

راحت‌تر است که با $\log g$ کار کنیم. همه لگاریتمها \log در پایه e محسوب می‌شوند، که در اینجا به صورت \log نوشته می‌شود، مگر اینکه به صورت دیگری تصریح شود. طبق استاندارد

بین‌المللی برای \log در پایه e نماد \ln به کار می‌رود، اما نوشتن \log اگر شبه‌های ایجاد نکند واضحتر است. وقتی با عدد خیلی خیلی بزرگی مثل 2^N ، با $N = 10^{20}$ ، روبه‌رو می‌شویم، بهتر است که برای سهولت ریاضیاتی با لگاریتم آن کار کنیم. اگر از دو طرف $1-15$ لگاریتم بگیریم نتیجه می‌شود

$$\log g(N, s) = \log N! - \log \left(\frac{1}{2}N + s\right)! - \log \left(\frac{1}{2}N - s\right)! \quad (22-1)$$

که از خاصیت مهم لگاریتم حاصلضرب استفاده کرده‌ایم:

$$\log xy = \log x + \log y; \quad \log(x/y) = \log x - \log y \quad (23-1)$$

با نمادنگاری

$$N_{\uparrow} = \frac{1}{2}N + s; \quad N_{\downarrow} = \frac{1}{2}N - s \quad (24-1)$$

برای تعداد آهنرباهای رو به بالا و رو به پایین، $22-1$ به این صورت در می‌آید

$$\log g(N, s) = \log N! - \log N_{\uparrow}! - \log N_{\downarrow}! \quad (25-1)$$

لگاریتم $N!$ را در $25-1$ با استفاده از تقریب استرلینگ برآورد می‌کنیم، که مطابق آن، برای $N \gg 1$ داریم

$$N! \simeq (\sqrt{2\pi N})^{1/2} N^N \exp[-N + 1/(12N) + \dots] \quad (26-1)$$

این نتیجه در پیوست الف به دست آمده است. اگر N خیلی بزرگ باشد، می‌توان از جملات $1/(12N) + \dots$ در شناسه در مقایسه با N چشم پوشید. با گرفتن لگاریتم از دو طرف $26-1$ داریم

$$\log N! \cong \frac{1}{2} \log 2\pi + \left(N + \frac{1}{2}\right) \log N - N \quad (27-1)$$

همین طور

$$\log N_{\uparrow}! \cong \frac{1}{\nu} \log 2\pi + \left(N + \frac{1}{\nu}\right) \log N_{\uparrow} - N_{\uparrow} \quad (28-1)$$

$$\log N_{\downarrow}! \cong \frac{1}{\nu} \log 2\pi + \left(N_{\downarrow} + \frac{1}{\nu}\right) \log N_{\downarrow} - N_{\downarrow} \quad (29-1)$$

پس از مرتب کردن ۲۷-۱، داریم

$$\log N! \cong \frac{1}{\nu} \log(2\pi/N) + \left(N_{\uparrow} + N_{\downarrow} + \frac{1}{\nu}\right) \log N - (N_{\uparrow} + N_{\downarrow}) \quad (30-1)$$

که در آن از $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ استفاده کرده‌ایم. ۲۸-۱ و ۲۹-۱ را از ۳۰-۱ کم می‌کنیم تا ۳۱-۱ تا ۲۵-۱ به این صورت در بیاید:

$$\log g \cong \frac{1}{\nu} \log\left(\frac{1}{\nu} \pi N\right) - \left(N_{\uparrow} + \frac{1}{\nu}\right) \log(N_{\uparrow}/N) - \left(N_{\downarrow} + \frac{1}{\nu}\right) \log(N_{\downarrow}/N) \quad (31-1)$$

این عبارت را می‌توان ساده کرد، زیرا

$$\begin{aligned} \log(N_{\uparrow}/N) &= \log \frac{1}{\nu} (1 + 2s/N) = -\log \nu + \log(1 + 2s/N) \\ &\cong -\log \nu + (2s/N) - (2s^2/N^2) \end{aligned} \quad (32-1)$$

که در آن از بسط $\log(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$ برای $x \ll 1$ استفاده کرده‌ایم. همین طور

$$\log(N_{\downarrow}/N) = \log \frac{1}{\nu} (1 - 2s/N) \cong -\log \nu - (2s/N) - (2s^2/N^2) \quad (33-1)$$

با جانشین کردن آن در ۳۱-۱، داریم

$$\log g \cong \frac{1}{\nu} \log(2/\pi N) + N \log 2 - 2s^2/N \quad (34-1)$$

این نتیجه را به این صورت می‌نویسیم

$$\boxed{g(N, s) \cong g(N, 0) \exp(-2s^2/N)} \quad (35-1)$$

که در آن

$$g(N, 0) \simeq (\frac{2}{\pi N})^{1/2} 2^N \quad (36-1)$$

این نوع توزیع مقادیر s توزیع گاوسی نامیده می‌شود. انتگرال $1-35$ روی s از $-\infty$ تا $+\infty$ مقدار درست 2^N را برای تعداد کل حالتها به دست می‌دهد. چند انتگرال مفید در پیوست الف آورده شده است.

مقدار دقیق $g(N, 0)$ از $1-15$ ، به ازای $s = 0$ به دست می‌آید:

$$g(N, 0) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N\right)! \left(\frac{1}{2}N\right)!} \quad (37-1)$$

برای $N = 50$ ، مقدار $g(50, 0)$ از $1-37$ برابر با $10^{14} \times 1.264$ است. مقدار تقریبی از $1-36$ برابر با $10^{14} \times 1.270$ است. این توزیع که در شکل $1-9$ رسم شده حول یک بیشینه در $s = 0$ متمرکز شده است. وقتی $s^2 = \frac{1}{2}N$ باشد، مقدار g به e^{-1} مقدار بیشینه کاهش می‌یابد. یعنی، وقتی

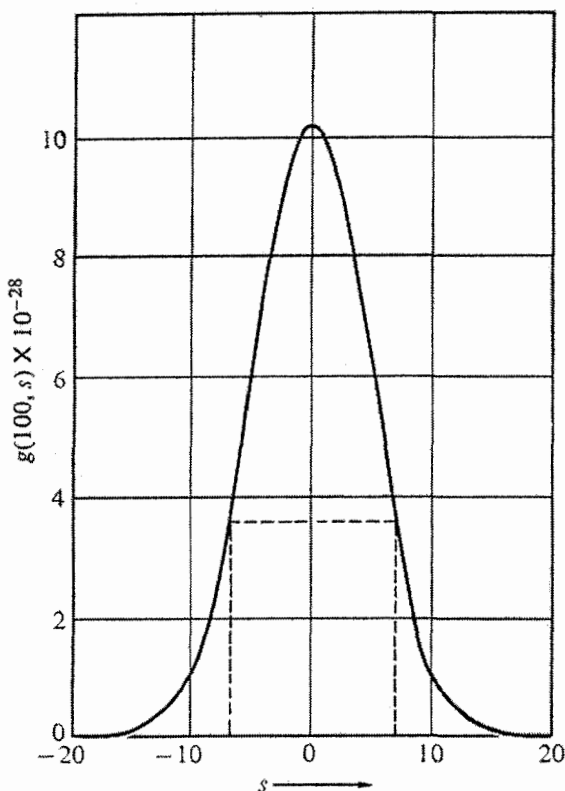
$$\frac{s}{N} = \left(\frac{1}{2}N\right)^{1/2} \quad (38-1)$$

مقدار g برابر با e^{-1} مقدار $g(N, 0)$ است. بنابراین کمیت $(\frac{1}{2}N)^{1/2}$ معیار معقولی از پهنای نسبی توزیع است. به ازای $10^{22} \approx N$ ، پهنای نسبی از مرتبه 10^{-11} است. وقتی N خیلی بزرگ است، این توزیع، به لحاظ نسبی بی‌اندازه تیز می‌شود. بر اساس همین تیزی قله و تغییر تند تابع چندگانگی در اطراف آن است که می‌توان پیشگویی کرد که خواص فیزیکی سیستمها در تعادل گرمایی دارای مقادیر مشخص‌اند. حالا یکی از این خواص، یعنی مقدار میانگین s^2 را در نظر می‌گیریم.

۱. تعویض جمع با انتگرال، مثل $\sum_s (\dots)$ با $\int (\dots) ds$ ، معمولاً خطای مهمی به بار نمی‌آورد. مثلاً نسبت

$$\int_0^N s ds = \frac{1}{2}N^2 \quad \text{به} \quad \sum_{s=0}^N s = \frac{1}{2}(N^2 + N)$$

برابر با $1 + (1/N)$ است، که وقتی N به ∞ میل می‌کند، به 1 میل می‌کند.



شکل ۹-۱ تقریب گاوسی برای ضرایب دو جمله‌ای $g(100, s)$ در ترسیم روی یک مقیاس خطی. در این مقیاس نمی‌توان روی شکل در گستره نمایش داده شده s مقادیر تقریبی را از مقادیر واقعی تشخیص داد. گستره کامل s از -50 تا $+50$ است. خط‌چینها از نقاط واقع در $1/e$ مقدار بیشینه g رسم شده‌اند.

مقادیر میانگین

مقدار متوسط، یا مقدار میانگین یک تابع $f(s)$ روی تابع توزیع احتمال $P(s)$ به این صورت تعریف می‌شود

$$\langle f \rangle = \sum_s f(s)P(s) \quad (39-1)$$

مشروط بر اینکه تابع توزیع بر یک بهنجار شده باشد:

$$\sum_s P(s) = 1 \quad (40-1)$$

خاصیت توزیع دوجمله‌ای ۱-۱۵، مطابق ۱-۱۷، این است که

$$\sum_s g(N, s) = 2^N \quad (41-1)$$

و بر یک بهنجار نیست. اگر احتمال همهٔ حالتها یکسان باشد، آنگاه $P(s) = g(N, s)/2^N$ است، و داریم $\sum P(s) = 1$. میانگین $f(s)$ نسبت به این توزیع برابر خواهد بود با

$$\langle f \rangle = \sum_s f(s) P(N, s) \quad (42-1)$$

تابع $f(s) = s^2$ را در نظر بگیرید. در تقریبی که به ۱-۳۵ و ۱-۳۶ منجر شد، در ۱-۴۲ به جای جمع \sum روی s انتگرال $\int \dots ds$ از $-\infty$ تا $+\infty$ را قرار می‌دهیم. به این ترتیب

$$\begin{aligned} \langle s^2 \rangle &= \frac{(2/\pi N)^{1/2} 2^N \int ds s^2 \exp(-2s^2/N)}{2^N} \\ &= (2/\pi N)^{1/2} (N/2)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-x^2} \\ &= (2/\pi N)^{1/2} (N/2)^{3/2} (\pi/4)^{1/2} \end{aligned}$$

که در نتیجه

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{4} N; \quad \langle (2s)^2 \rangle = N \quad (43-1)$$

کمیت $\langle (2s)^2 \rangle$ میانگین مربعی مازاد اسپین است. جذر میانگین مربعی مازاد اسپین عبارت است از

$$\langle (2s)^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{N} \quad (44-1)$$

و افت‌وخیز نسبی در $2s$ را به این صورت تعریف می‌کنیم

$$\mathcal{F} \equiv \frac{\langle (2s)^2 \rangle^{1/2}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (45-1)$$

هر چه N بزرگتر باشد، افت‌وخیز نسبی کوچکتر می‌شود. این یعنی که هر چه اندازهٔ سیستم بزرگتر شود، که معیار این اندازه تعداد جایگاهها (N) است، بیشینهٔ تابع توزیع هم به‌طور نسبی تیزتر می‌شود. برای 10^{20} ذره، $\mathcal{F} = 10^{-10}$ است، که خیلی کوچک است.

انرژی سیستم مغناطیسی دوتایی

خواص گرمایی سیستم مدل موقعی معنای فیزیکی پیدا می‌کند که آهنرباهای بنیادی در میدان مغناطیسی قرار بگیرند، زیرا در آن صورت انرژیهای حالتیهای مختلف دیگر همه با هم برابر نیستند. اگر انرژی سیستم مشخص باشد، آنگاه فقط حالتیهای دارای این انرژی ممکن است روی دهند. انرژی برهم‌کنش گشتاور مغناطیسی \mathbf{m} با میدان مغناطیسی خارجی ثابت \mathbf{B} عبارت است از

$$U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} \quad (46-1)$$

این انرژی پتانسیل آهنربای \mathbf{m} در میدان \mathbf{B} است.

برای سیستم مدل N آهنربای بنیادی، هرکدام با دو سمتگیری مجاز در یک میدان مغناطیسی یکنواخت \mathbf{B} ، انرژی پتانسیل کل U عبارت است از

$$U = \sum_{i=1}^N U_i = -\mathbf{B} \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i = -\sum smB = -MB \quad (47-1)$$

که در آن برای گشتاور مغناطیسی کل $\sum sm$ از M استفاده کرده‌ایم. در این مثال طیف مقادیر انرژی U گسسته است. بعداً خواهیم دید که طیف پیوسته یا شبه‌پیوسته اشکالی ایجاد نخواهد کرد. به‌علاوه، فاصله بین ترازهای انرژی مجاور این مدل، مطابق شکل ۱-۱۰، ثابت است. فاصله‌بندی ثابت ویژگی خاص این مدل بخصوص است، اما این عمومیت استدلال ارائه‌شده در بخشهای بعد را محدود نمی‌کند.

مقدار انرژی گشتاورهایی که تنها با میدان مغناطیسی خارجی برهم‌کنش دارند، با مقدار s به‌طور کامل تعیین می‌شود. این تابعیت به‌صورت $U(s)$ نشان داده می‌شود. معکوس کردن یک گشتاور، $2s$ را 2 واحد پایین می‌آورد، گشتاور مغناطیسی کل را به اندازه $2m$ - پایین می‌آورد، و انرژی را $2mB$ بالا می‌برد. اختلاف انرژی ترازهای مجاور با $\Delta\epsilon$ نشان داده می‌شود، که در آن

$$\Delta\epsilon = U(s) - U(s+1) = 2mB \quad (48-1)$$

مثال: تابع چندگانگی برای نوسانگرهای هماهنگ. مسئله سیستم مدل دوتایی ساده‌ترین مسئله‌ای است که برای آن جواب دقیقی برای تابع چندگانگی وجود دارد. یک مسئله دیگر هم که حل دقیق دارد، نوسانگر هماهنگ است، که حل آن را اولین بار ماکس پلانک ارائه کرد. غالباً روش حل اولیه ساده به نظر نمی‌رسد. فعلاً لازم نیست نگران این راه‌حل باشید. راه جدید حل این مسئله در فصل ۴ داده شده و ساده است.

s	$U(s)/mB$	$g(s)$	$\log g(s)$
-5	+10	1	0
-4	+8	10	2.30
-3	+6	45	3.81
-2	+4	120	4.79
-1	+2	210	5.35
0	0	252	5.53
+1	-2	210	5.35
+2	-4	120	4.79
+3	-6	45	3.81
+4	-8	10	2.30
+5	-10	1	0

شکل ۱-۱۰ ترازهای انرژی سیستم مدل شامل ۱۰ گشتاور مغناطیسی m در میدان مغناطیسی B . ترازها با مقادیر s نشان مشخص شده‌اند، که $2s$ مازاد اسپین است و $s + 5 = N + s$ تعداد اسپین‌های رو به بالا است. انرژی‌های $U(s)$ و چندگانگی‌های $g(s)$ نمایش داده شده‌اند. برای این مسئله فاصله ترازهای انرژی یکسان است، و فاصله دو تراز مجاور برابر با $\Delta E = 2mB$ است.

حالت‌های کوانتومی یک نوسانگر هماهنگ دارای ویژه مقادیر انرژی

$$\epsilon_s = s\hbar\omega \quad (49-1)$$

هستند که عدد کوانتومی s در آن یک عدد درست مثبت یا صفر است، و ω بسامد زاویه‌ای نوسانگر است. تعداد حالتها بینهایت است، و چندگانگی هر کدام مساوی یک است. حال سیستمی از N تا از چنین نوسانگرهایی را در نظر بگیرید، که همه دارای یک بسامد باشند. می‌خواهیم تعداد راههایی را پیدا کنیم که یک مقدار انرژی برانگیختگی معین

$$\epsilon = \sum_{i=1}^N s_i \hbar\omega = n\hbar\omega \quad (50-1)$$

میان نوسانگرها تقسیم شود. به عبارت دیگر، تابع چندگانگی $g(N, n)$ را برای N نوسانگر می‌خواهیم. تابع چندگانگی نوسانگر با تابع چندگانگی اسپین که قبلاً پیدا کردیم یکی نیست. تحلیل‌مان را از تابع چندگانگی برای یک تک نوسانگر آغاز می‌کنیم، که برای آن به‌ازای همه مقادیر

عدد کوانتومی s ، که در اینجا معادل n است، $g(1, n) = 1$ است. برای حل مسئله ۱-۵۳ در پایین، تابعی لازم داریم که سری زیر را نمایش دهد یا تولید کند:

$$\sum_{n=0}^{\infty} g(1, n)t^n = \sum_{n=0}^{\infty} t^n \quad (51-1)$$

همه \sum ها از ۰ تا ∞ هستند. در اینجا t تنها ابزاری موقتی است که کمک خواهد کرد نتیجه ۱-۵۳ را پیدا کنیم، اما در نتیجه نهایی ظاهر نمی شود. به شرطی که فرض کنیم $|t| < 1$ است، جواب عبارت است از

$$\frac{1}{1-t} = \sum_{n=0}^{\infty} t^n \quad (52-1)$$

برای مسئله N نوسانگر، تابع مولد عبارت است از

$$\left(\frac{1}{1-t}\right)^N = \left(\sum_{s=0}^{\infty} t^s\right)^N = \sum_{n=0}^{\infty} g(N, n)t^n \quad (53-1)$$

زیرا تعداد راههای ظاهر شدن جمله t^n در حاصلضرب N تایی دقیقاً مساوی تعداد راههای مرتب شده‌ای است که در آنها عدد درست n می تواند به صورت جمع N عدد درست غیر منفی نوشته شود.

مشاهده می کنیم که

$$\begin{aligned} g(N, n) &= \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \left(\frac{d}{dt}\right)^n \sum_{s=0}^{\infty} g(N, s)t^s \\ &= \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \left(\frac{d}{dt}\right)^n (1-t)^{-N} \\ &= \frac{1}{n!} N(N+1)(N+2)\cdots(N+n-1) \end{aligned} \quad (54-1)$$

بنابراین برای سیستم نوسانگرها

$$g(N, n) = \frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!} \quad (55-1)$$

به این نتیجه برای حل مسئله‌ای در فصل بعد نیاز پیدا می کنیم.

خلاصه

۱. تابع چندگانگی برای سیستمی متشکل از N آهنربا با مازاد اسپین $N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = 2s$ عبارت است از

$$g(N, s) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N + s\right)! \left(\frac{1}{2}N - s\right)!} = \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!}$$

در حد $s/N \ll 1$ با $N \gg 1$ ، تقریب گاوسی به دست می‌آید

$$g(N, s) \simeq (2/\pi N)^{1/2} 2^N \exp(-2s^2/N)$$

۲. اگر تمام حالت‌های سیستم مدل اسپینی دارای احتمال مساوی باشند، مقدار میانگین s^2 در تقریب گاوسی عبارت است از

$$\langle s^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} ds s^2 g(N, s) / \int_{-\infty}^{\infty} ds g(N, s) = \frac{1}{4} N$$

۳. افت و خیز نسبی s^2 به صورت $\langle s^2 \rangle^{1/2} / N$ تعریف می‌شود و مساوی با $\frac{1}{4} N^{1/2}$ است.

۴. انرژی سیستم مدل اسپینی در حالتی با مازاد اسپین $2s$ عبارت است از

$$U(s) = -2smB$$

که در آن m گشتاور مغناطیسی یک اسپین و B میدان مغناطیسی است.

آنتروپی و دما

نباید تصور کرد که دو گاز درون یک ظرف ۱ ر لیتری، که در ابتدا آمیخته نشده‌اند، آمیخته می‌شوند، دوباره پس از چند روز جدا می‌شوند، دوباره آمیخته می‌شوند، الی آخر. به عکس واقعیت این است که تا گذشت زمانی بس طولانی در مقایسه با 10^{10} سال هیچگونه جداسازی محسوسی از گازها وجود نخواهد داشت. می‌توان پذیرفت که این عملاً معادل است با هرگز ...

بولتزمن

چنانچه بخواهیم در مکانیک تحلیلی یک بنیان اولیه برای اصول ترمودینامیک پیدا کنیم، باید تعاریف مکانیکی برای دما و آنتروپی بجوییم.

گیبس

رابطه کلی بین انرژی و دما را فقط با در نظر گرفتن احتمالات می‌توان مشخص کرد. [دو سیستم] هنگامی در تعادل آماری هستند که انتقال انرژی باعث افزایش احتمال نشود.

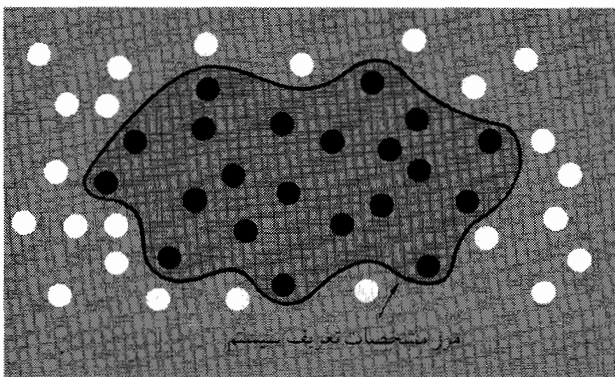
پلانک

این فصل را با تعریفی از احتمال آغاز می‌کنیم که امکان می‌دهد مقدار میانگین هر خاصیت فیزیکی سیستم را تعریف کنیم. سپس به تعادل گرمایی سیستمها، تعریف آنتروپی، و تعریف دما می‌پردازیم. قانون دوم ترمودینامیک به صورت قانون افزایش آنتروپی ظاهر می‌شود. این فصل احتمالاً انتزاعی‌ترین فصل کتاب است. در فصلهای بعد این مفاهیم را در مسائل فیزیکی به کار می‌گیریم.

فرض بنیادی

فرض بنیادی فیزیک گرما این است که هر سیستم بسته در هر یک از حالت‌های کوانتومی قابل حصول خود با احتمال مساوی یافت می‌شود. احتمال تمام حالت‌های کوانتومی قابل حصول برابر فرض می‌شود. دلیلی وجود ندارد که بعضی از حالت‌های قابل حصول به بعضی دیگر برتری داشته باشند. در یک سیستم بسته انرژی، تعداد ذرات، حجم، و مقدار تمام پارامترهای خارجی‌ای که می‌توانند بر سیستم تأثیر بگذارند، از جمله میدانهای گرانشی، الکتریکی و مغناطیسی ثابت خواهد بود. یک حالت کوانتومی در صورتی قابل حصول است که خواص آن با مشخصات فیزیکی سیستم سازگار باشند: انرژی حالت باید در همان بازه‌ای باشد که انرژی دستگاه مشخص شده است، و تعداد ذرات باید در همان بازه‌ای باشد که در آن تعداد ذرات مشخص شده است. برای سیستمهای بزرگ هرگز نمی‌توانیم هیچ‌یک از این کمیتها را با دقت کامل بدانیم، اما کافی است که $\delta U/U \ll 1$ و $\delta N/N \ll 1$ باشد.

گاهی ممکن است خواص غیرعادی سیستم موجب شود که بعضی حالتها در طی مشاهده



شکل ۱-۲. نموداری کاملاً نمادین: هر دایره پر نماینده یک حالت قابل حصول سیستمی بسته است. فرض بنیادی فیزیک آماری این است که هر سیستم بسته با احتمال مساوی در هر یک از حالت‌های کوانتومی قابل حصول خود قرار می‌گیرد. دایره‌های خالی نماینده بعضی از حالت‌هایی هستند که قابل حصول نیستند، زیرا خواص آنها در مشخصات تعریف سیستم صدق نمی‌کنند.

سیستم قابل حصول نباشد. برای مثال، اگر در هر مشاهده‌ای SiO_2 ابتدا در شکل شیشه‌ای یا آمورف باشد، حالت‌های شکل بلورین آن در دماهای پایین قابل حصول نیستند: سیلیس گذاخته در یک آزمایش دمای پایین در طول عمر ما به کوارتز تبدیل نمی‌شود. بسیاری از این‌گونه مواد استثنایی را می‌توان به راحتی تشخیص داد. تمام حالت‌های کوانتومی را قابل حصول در نظر می‌گیریم، مگر آنکه توسط مشخصات سیستم (شکل ۱-۲) و مقیاس زمانی فرایند اندازه‌گیری حذف شده باشند. احتمال حالت‌های غیرقابل حصول را صفر می‌گیریم.

البته پیکربندی سیستم را می‌توان تا جایی تعریف کرد که دیگر به خواص آماری آن نیازی نباشد. اگر بگویم که سیستم دقیقاً در یک حالت کوانتومی مانای s است، هیچ جنبه آماری‌ای در مسئله باقی نمی‌ماند.

احتمال

فرض کنید می‌دانیم که سیستم بسته‌ای می‌تواند به‌طور مساوی در هر یک از g حالت کوانتومی قابل حصول واقع شود. شاخص حالت را s بگیرد (اینجا s نصف مازاد اسپین نیست). احتمال یافتن سیستم در این حالت، $P(s)$ ، عبارت است از

$$P(s) = 1/g \quad (1-2)$$

در صورتی که حالت s قابل حصول باشد و در غیر این صورت $P(s) = 0$ است، که این با فرض بنیادی سازگار است. بعداً با سیستم‌هایی مواجه خواهیم شد که بسته نیستند، و برای آنها امکان تغییر انرژی U و تعداد ذرات N وجود دارد. برای چنین سیستم‌هایی $P(s)$ ، مانند ۱-۲، ثابت نخواهد بود، و به U و N بستگی خواهد داشت.

جمع احتمال روی همه حالتها، $\sum P(s)$ ، همیشه مساوی یک است، زیرا احتمال کل یافتن سیستم در یکی از حالتها یک است:

$$\sum_s P(s) = 1 \quad (2-2)$$

پس از تعریف احتمالها با رابطه ۱-۲ می‌توان مقدار میانگین هر خاصیت فیزیکی را تعریف کرد. فرض کنید که خاصیت فیزیکی X وقتی سیستم در حالت s است دارای مقدار $X(s)$ باشد. در اینجا X نشان‌دهنده گشتاور مغناطیسی، انرژی، مجذور انرژی، چگالی بار حول نقطه x ، و یا هر خاصیتی است که، وقتی سیستم در یک حالت کوانتومی است، قابل مشاهده باشد.

در این صورت میانگین مشاهدات کمیت X روی سیستمی که توسط احتمالهای $P(s)$ توصیف می‌شود، عبارت است از

$$\langle X \rangle = \sum_s X(s)P(s) \quad (۳-۲)$$

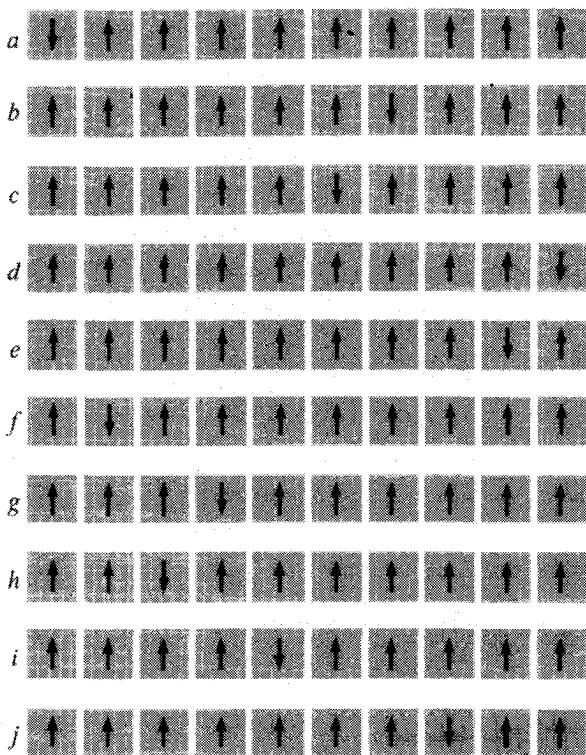
این معادله مقدار میانگین X را تعریف می‌کند. در اینجا $P(s)$ احتمال یافتن سیستم در حالت s است. نماد $\langle \dots \rangle$ برای نشان دادن مقدار میانگین به کار می‌رود. برای هر سیستم بسته، مقدار میانگین X عبارت است از

$$\langle X \rangle = \sum_s X(s)(1/g) \quad (۴-۲)$$

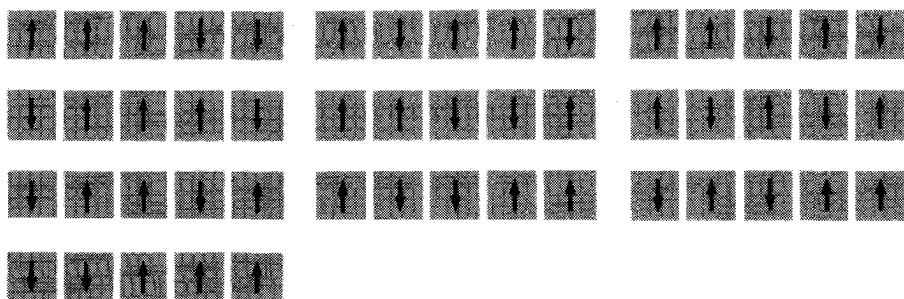
زیرا اکنون تمام g حالت قابل حصول احتمال مساوی دارند، و $P(s) = 1/g$ است. میانگین ۴-۲ مثال ساده‌ای است از آنچه که میانگین مجموعه نامیده می‌شود. g سیستم مشابه در نظر بگیرید که هر کدام در یک حالت کوانتومی قابل حصول باشد. چنین گروهی از سیستمهای یکسان مجموعه‌ای از سیستمها نامیده می‌شود. میانگین هر خاصیت روی گروه، میانگین مجموعه آن خاصیت نامیده می‌شود. یک مجموعه از سیستمها متشکل از سیستمهای بسیاری است، که همگی یکسان ساخته شده‌اند. هر یک از سیستمها در مجموعه نسخه‌ای از سیستم واقعی در یک حالت کوانتومی قابل حصول سیستم است. اگر g حالت قابل حصول داشته باشیم، آنگاه g سیستم در مجموعه خواهیم داشت، یعنی به ازای هر حالت یک سیستم. هر یک از سیستمهای مجموعه از هر نظر معادل سیستم واقعی است. هر سیستم تمام ضوابط خارجی روی سیستم اولیه را برآورده می‌کند و از این نظر "معادل" سیستم واقعی است. هر حالت کوانتومی قابل حصول سیستم واقعی در مجموعه سیستمی در یک حالت کوانتومی مانا نمایش می‌دهد (شکل ۲-۲). فرض می‌کنیم که مجموعه نماینده سیستم واقعی باشد — این مطلب برآمده از فرض بنیادی است.

مثال: ساختن مجموعه. در شکل ۳-۲ مجموعه‌ای برای نمایش یک سیستم بسته پنج اسپینی می‌سازیم، که هر سیستم دارای مازاد اسپین $1/2$ است. انرژی هر سیستم در میدان مغناطیسی برابر با $-mB$ است. (استفاده از s در مازاد اسپین را با استفاده مکرر از s به عنوان شاخص حالت اشتباه نگیرید.) هر سیستم نماینده یکی از چند حالت کوانتومی در این انرژی است. تعداد چنین حالت‌هایی از تابع چندگانگی (۱۵-۱) به دست می‌آید:

$$g\left(5, \frac{1}{2}\right) = \frac{5!}{3!2!} = 10$$



شکل ۲-۲ این مجموعه a تا z نماینده یک سیستم متشکل از 10^0 اسپین، با انرژی $-AmB$ و مازاد اسپین $2s = 8$ است. چندگانگی $g(N, s)$ برابر با $g(10, 4) = 10^0$ است، بنابراین مجموعه نماینده آن باید شامل 10^0 سیستم باشد. ترتیبی که برای سیستمهای مختلف در این مجموعه در نظر گرفته ایم اهمیتی ندارد.



شکل ۲-۳ این مجموعه نماینده یک سیستم با $N = 5$ اسپین و مازاد اسپین $2s = 1$ است.



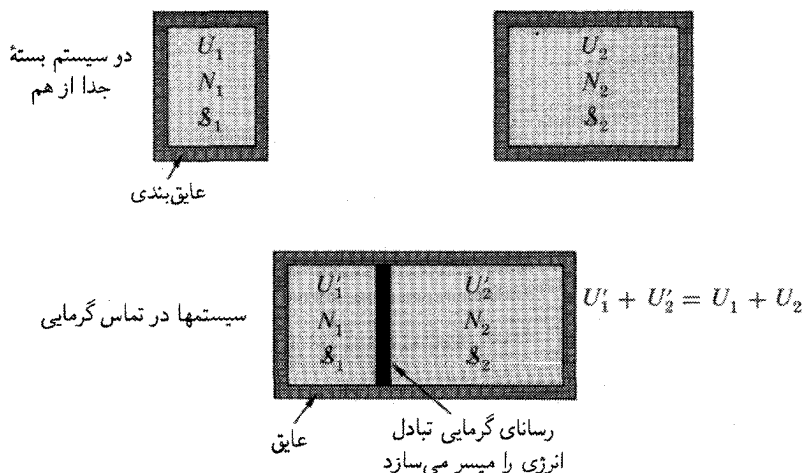
شکل ۴-۲ با $N = 5$ و $2s = 5$ ، فقط امکان دارد یک سیستم نمایندهٔ مجموعه باشد. این وضعیت نادر است.

۱۰ سیستمی که در شکل ۳-۲ نشان داده شده‌اند، مجموعه تشکیل می‌دهند.

اگر انرژی در میدان مغناطیسی طوری بود که $2s = 5$ می‌بود، آنگاه تنها یک سیستم مجموعه را تشکیل می‌داد (شکل ۴-۲). در میدان مغناطیسی صفر، انرژی تمام $2^N = 2^5 = 32$ حالت برابرند، و مجموعه جدید باید نمایندهٔ ۳۲ سیستم باشد، که از میان آنها ۱ سیستم دارای $2s = 5$ ؛ ۵ سیستم دارای $2s = 3$ ؛ ۱۰ سیستم دارای $2s = 1$ ؛ ۱۰ سیستم دارای $2s = -1$ ؛ ۵ سیستم دارای $2s = -3$ ؛ و ۱ سیستم دارای $2s = -5$ است.

محتملترین پیکربندی

فرض کنید دو سیستم \mathcal{S}_1 و \mathcal{S}_2 را در تماس قرار دهیم، تا انرژی آزادانه از یکی به دیگری انتقال پیدا کند. این وضع تماس گرمایی نامیده می‌شود (شکل ۵-۲). این دو سیستم یک سیستم بستهٔ بزرگتری، $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$ ، با انرژی ثابت $U = U_1 + U_2$ تشکیل می‌دهند. چه چیزی تعیین می‌کند که شارش خالص انرژی از یک سیستم به سیستم دیگر وجود خواهد داشت یا نه؟ پاسخ این



شکل ۵-۲ برقراری تماس گرمایی بین دو سیستم \mathcal{S}_1 و \mathcal{S}_2 .

پرسش ما را به مفهوم دما می‌رساند. برای تعیین جهت شارش انرژی نمی‌توان فقط به بیشتر بودن انرژی یک سیستم از انرژی سیستم دیگر اکتفا کرد، زیرا سیستمها می‌توانند اندازه و ماهیت متفاوتی داشته باشند. یک مقدار انرژی کل ثابت از راههای زیادی می‌تواند بین دو سیستم تقسیم شود.

محتملترین تقسیم انرژی کل تقسیمی است که برای آن تعداد حالت‌های قابل حصول سیستم مرکب بیشینه باشد. حالت‌های قابل حصول دو سیستم مدل را شمارش خواهیم کرد و سپس به مطالعه خصوصیات سیستمها در هنگام تماس گرمایی خواهیم پرداخت. ابتدا مسئله تماس گرمایی بین دو سیستم اسپینی ۱ و ۲ در یک میدان مغناطیسی را به تفصیل حل می‌کنیم، که به منظور تعریف انرژی ارائه شده است. تعداد اسپینها، N_1 و N_2 ، و همچنین مقادیر مازاد اسپین، s_1 و s_2 ، ممکن است برای دو سیستم متفاوت باشند. تمام اسپینها دارای گشتاور مغناطیسی m اند. مبادله واقعی انرژی ممکن است از طریق جفت‌شدگی ضعیف (باقیمانده) بین اسپینهای نزدیک فصل‌مشترک دو سیستم صورت بگیرد. فرض می‌کنیم که حالت‌های کوانتومی سیستم کل \mathcal{S} را بتوان با دقت زیاد توسط ترکیبی از هر یک از حالت‌های \mathcal{S}_1 با هر یک از حالت‌های \mathcal{S}_2 نمایش داد. N_1 و N_2 را ثابت نگه می‌داریم، اما مقادیر مازاد اسپین مجازند که تغییر کنند. مازاد اسپین هر حالت سیستم مرکب را با s نشان می‌دهیم که $s = s_1 + s_2$ است. انرژی سیستم مرکب مستقیماً متناسب با مازاد اسپین کل است:

$$U(s) = U_1(s_1) + U_2(s_2) = -2mB(s_1 + s_2) = -2mBs \quad (5-2)$$

تعداد کل ذرات برابر با $N = N_1 + N_2$ است.

فرض می‌کنیم که شکافتگیهای انرژی بین ترازهای مجاور برای هر دو سیستم برابر با $2mB$ است، به طوری که انرژی مغناطیسی از دست رفته از سیستم ۱، بر اثر وارون شدن جهت یک اسپین، با وارون شدن یک اسپین سیستم ۲ در جهت عکس، جبران شود. هر سیستم فیزیکی بزرگی دارای تعداد کافی مدهای گوناگون ذخیره انرژی خواهد بود، به طوری که همیشه امکان تبادل انرژی با سیستم دیگر وجود دارد. مقدار $s = s_1 + s_2$ ثابت است، زیرا انرژی کل ثابت است، اما وقتی دو سیستم در تماس گرمایی قرار داده می‌شوند، توزیع مجددی در مقادیر جداگانه s_1 و s_2 و در نتیجه در انرژیهای U_1 و U_2 ممکن می‌شود.

تابع چندگانگی $g(N, s)$ سیستم مرکب \mathcal{S} به صورت زیر به حاصلضرب توابع چندگانگی سیستمهای \mathcal{S}_1 و \mathcal{S}_2 مربوط است

$$g(N, s) = \sum_{s_1} g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1) \quad (6-2)$$

که در آن توابع چندگانگی g_1 و g_2 از عبارتهایی مثل ۱-۱۵ به دست می‌آیند. در این مجموعیابی، اگر $N_1 < N_2$ باشد، حدود s_1 از $N_1 - \frac{1}{2}$ تا $N_1 + \frac{1}{2}$ است. برای فهمیدن ۲-۶ ابتدا پیکربندی‌ای از سیستم مرکب را در نظر بگیرید که در آن مازاد اسپین سیستم اول s_1 و مازاد اسپین سیستم دوم s_2 باشد. هر پیکربندی به صورت مجموعه تمام حالت‌هایی تعریف می‌شود که دارای مقادیر مشخص s_1 و s_2 هستند. سیستم اول $g_1(N_1, s_1)$ حالت قابل حصول دارد، که هر یک از آنها می‌تواند با هر یک از $g_2(N_2, s_2)$ حالت قابل حصول سیستم دوم روی دهد. تعداد کل حالتها در هر پیکربندی سیستم مرکب از حاصلضرب توابع چندگانگی \mathcal{S}_1 و \mathcal{S}_2 ، یعنی $g_1(N_1, s_1)g_2(N_2, s_2)$ به دست می‌آید. چون $s_2 = s - s_1$ است، حاصلضرب g_2 را می‌توان به این صورت نوشت

$$g_1(N_1, s_1)g_2(N_2, s - s_1) \quad (۷-۲)$$

این حاصلضرب یک جمله از مجموع ۲-۶ را تشکیل می‌دهد.

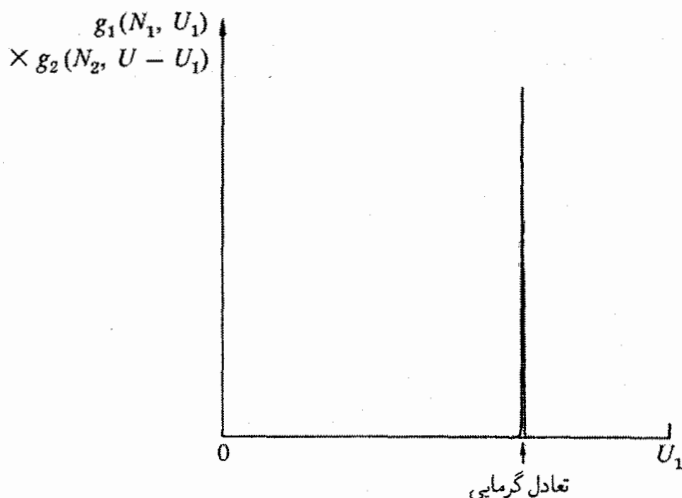
پیکربندیهای مختلف سیستم مرکب با s_1 های متفاوت مشخص می‌شوند. روی همه مقادیر ممکن s_1 جمع می‌بندیم تا تعداد کل حالت‌های همه پیکربندیهای با s ثابت یا انرژی ثابت را به دست بیاوریم. به این ترتیب ۲-۶ را به دست می‌آوریم، که در آن $g(N, s)$ تعداد حالت‌های قابل حصول سیستم مرکب است. در این جمع s_1 و N_2 را به عنوان جزئی از مشخصات تماس گرمایی ثابت فرض می‌کنیم.

نتیجه ۲-۶ مجموع حاصلضربهایی به شکل ۲-۷ است. چنین حاصلضربی به ازای یک مقدار s_1 ، مثل \hat{s}_1 ، بیشینه خواهد بود. پیکربندی‌ای که برای آن $g_1 g_2$ بیشینه است، محتملترین پیکربندی نامیده می‌شود؛ تعداد حالتها در این پیکربندی عبارت است از

$$g_1(N_1, \hat{s}_1)g_2(N_2, s - \hat{s}_1) \quad (۸-۲)$$

اگر سیستمها بزرگ باشند، این بیشینه نسبت به تغییرات s_1 ، مطابق شکل ۲-۶، فوق‌العاده تیز خواهد بود. تعداد نسبتاً کمی از پیکربندیها خواص آماری سیستم مرکب را تعیین می‌کند. محتملترین پیکربندی به تنهایی بیسیر این خواص را توصیف می‌کند.

چنین بیشینه تیزی جزء خواص همه انواع واقعی سیستمهای بزرگی است که برای آنها جوابهای دقیق موجود است؛ فرض می‌کنیم که این خاصیت کلی تمام سیستمهای بزرگ است. از خاصیت تیزی نتیجه می‌شود که افت‌وخیزها حول محتملترین پیکربندی کوچک‌اند، که معنی آن را تعریف خواهیم کرد.



شکل ۶-۲ نمودار وابستگی چندگانگی بیکربندی به تقسیم انرژی کل بین دو سیستم، S_1 و S_2 .

نتیجه مهمی که گرفته می شود این است که مقادیر میانگین خواص فیزیکی یک سیستم بزرگ در تماس گرمایی با یک سیستم بزرگ دیگر به طور دقیق توسط خواص محتملترین بیکربندی توصیف می شوند، بیکربندای که برای آن تعداد حالت‌های قابل حصول بیشینه است. چنین مقادیر میانگینی (هر یک از این دو معنی آن) مقادیر تعادل گرمایی نامیده می شوند.

به سبب بیشینه تیز، می توانیم میانگین هر کمیت فیزیکی روی همه بیکربندیهای قابل حصول ۶-۲ را با میانگین آن روی تنها محتملترین بیکربندی ۸-۲ جانشین کنیم. در مثال زیر خطای ناشی از این جانشینی را برآورد می کنیم و درمی یابیم که این خطا ناچیز است.

مثال: دو سیستم اسپینی در تماس گرمایی. برای سیستم مدل اسپینی تیزی حاصلضرب ۷-۲ را در نزدیکی بیشینه ۸-۲ به صورت زیر بررسی می کنیم. حاصلضرب توابع چندگانگی را برای $g_1(N_1, s_1)$ و $g_2(N_2, s_2)$ که هر دو به شکل (۱-۳۵) هستند، تشکیل می دهیم:

$$g_1(N_1, s_1)g_2(N_2, s_2) = g_1(0)g_2(0) \exp\left(-\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2s_2^2}{N_2}\right) \quad (9-2)$$

که در آن $g_1(0)$ به جای $g_1(N_1, 0)$ و $g_2(0)$ به جای $g_2(N_2, 0)$ نوشته شده است. به جای s_2 ، $s - s_1$ را قرار می دهیم:

$$g_1(N_1, s_1)g_2(N_2, s - s_1) = g_1(0)g_2(0) \exp\left(-\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2}\right) \quad (10-2)$$

این حاصلضرب^۱ برابر است با تعداد حالت‌های قابل حصول سیستم مرکب هنگامی که مازاد اسپین سیستم مرکب برابر با $2s$ و مازاد اسپین سیستم اول $2s_1$ است.

مقدار بیشینه $2-10$ را به صورت تابعی از s_1 در زمانی پیدا می‌کنیم که مازاد اسپین کل $2s$ ثابت نگه داشته می‌شود. یعنی، وقتی که انرژی سیستم مرکب ثابت است. آسانتر است از این خاصیت استفاده کنیم که بیشینه $\log y(x)$ و بیشینه $y(x)$ در یک مقدار x رخ می‌دهد. محاسبه را می‌توان از هر دو راه انجام داد. از $2-10$ داریم

$$\log g_1(N_1, s_1)g_2(N_2, s - s_1) = \log g_1(0)g_2(0) - \frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2} \quad (11-2)$$

این کمیت وقتی مشتق اول نسبت به s_1 صفر باشد فرینه است. هر فرینه ممکن است بیشینه، کمینه، یا نقطه عطف باشد. فرینه به شرطی بیشینه است که مشتق دوم تابع منفی باشد، به طوری که منحنی آن به پایین خم شود.

در فرینه مشتق اول عبارت است از

$$\frac{\partial}{\partial s_1} \{ \log g_1(N_1, s_1)g_2(N_2, s - s_1) \} = -\frac{2s_1}{N_1} + \frac{2(s - s_1)}{N_2} = 0 \quad (12-2)$$

که در آن N_1, N_2, s ثابت‌اند، در حالی که s_1 تغییر می‌کند. مشتق دوم $\partial^2/\partial s_1^2$ معادله $11-2$ عبارت است از

$$-4 \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right)$$

و منفی است، و در نتیجه فرینه یک بیشینه است. بنابراین محتملترین پیکربندی سیستم مرکب پیکربندی‌ای است که رابطه $12-2$ در مورد آن صدق کند:

$$\frac{s_1}{N_1} = \frac{s - s_1}{N_2} = \frac{s_2}{N_2} \quad (13-2)$$

دو سیستم از نظر تبادل انرژی وقتی در تعادل‌اند که مازاد اسپین نسبی سیستم 1 برابر با مازاد اسپین نسبی سیستم 2 باشد.

ثابت می‌کنیم که تقریباً تمام حالت‌های قابل حصول سیستم مرکب دقیقاً و یا با تقریب خیلی نزدیک در رابطه $13-2$ صدق می‌کنند. اگر s_1 و s_2 مقادیر s_1 و s_2 در بیشینه را نشان دهند،

۱. تابع حاصلضرب دو تابع گاوسی همواره گاوسی است.

آنگاه ۱۳-۲ به صورت زیر نوشته می شود

$$\frac{\hat{s}_1}{N_1} = \frac{\hat{s}_2}{N_2} = \frac{s}{N} \quad (14-2)$$

برای یافتن تعداد حالتها در محتملترین پیکربندی، ۱۴-۲ را در ۹-۲ می گذاریم تا رابطه

$$(g_1 g_2)_{\max} \equiv g_1(\hat{s}_1) g_2(s - \hat{s}_1) = g_1(0) g_2(0) \exp(-2s^2/N) \quad (15-2)$$

به دست بیاید.

برای بررسی تیزی بیشینه $g_1 g_2$ در یک مقدار معین s ، δ را طوری تعریف می کنیم که

$$s_1 = \hat{s}_1 + \delta; \quad s_2 = \hat{s}_2 - \delta \quad (16-2)$$

در اینجا δ معیار انحراف s_1 و s_2 از مقادیر \hat{s}_1 و \hat{s}_2 در بیشینه $g_1 g_2$ است. s_1 و s_2 را مجذور می کنیم

$$s_1^2 = \hat{s}_1^2 + 2\hat{s}_1\delta + \delta^2; \quad s_2^2 = \hat{s}_2^2 - 2\hat{s}_2\delta + \delta^2$$

و در ۹-۲ و ۱۵-۲ قرار می دهیم تا تعداد حالتها را به دست بیاوریم

$$g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s_2) = (g_1 g_2)_{\max} \exp\left(-\frac{2\hat{s}_1\delta}{N_1} - \frac{2\delta^2}{N_1} + \frac{2\hat{s}_2\delta}{N_2} - \frac{2\delta^2}{N_2}\right)$$

از ۱۴-۲ می دانیم که $\hat{s}_1/N_1 = \hat{s}_2/N_2$ است، بنابراین تعداد حالتها در یک پیکربندی با انحراف δ از تعادل عبارت است از

$$g_1(N_1, \hat{s}_1 + \delta) g_2(N_2, \hat{s}_2 - \delta) = (g_1 g_2)_{\max} \exp\left(-\frac{2\delta^2}{N_1} - \frac{2\delta^2}{N_2}\right) \quad (17-2)$$

به عنوان یک مثال عددی از انحراف نسبی خیلی کوچک از تعادل فرض کنید $N_1 = N_2 = 10^{22}$ و $\delta = 10^{12}$ ؛ یعنی، $\delta/N_1 = 10^{-10}$. در این صورت $2\delta^2/N_1 = 200$ ، و حاصلضرب $g_1 g_2$ به $10^{-172} \approx e^{-400}$ مقدار بیشینه اش کاهش می یابد. این کاهش فوق العاده بزرگی است، بنابراین حقیقتاً به عنوان تابع s_1 دارای قله بسیار تیزی است. احتمال اینکه

انحراف نسبی 10^{-10} یا بیشتر باشد، با انتگرال‌گیری از $2-17$ از $10^{12} = \delta$ تا مقداری با مرتبه s یا N پیدا می‌شود، بنابراین مساحت زیر بالهای توزیع احتمال را در بر می‌گیرد. این موضوع مسئله ۶ است. حد بالای احتمال انتگرال گرفته شده توسط $10^{-152} = 10^{-174} \times N$ داده می‌شود، که همچنان خیلی کوچک است. وقتی که دو سیستم در تماس گرمایی‌اند، اغلب مقادیری از s_1 و s_2 روی می‌دهند که خیلی به مقادیر s_1 و s_2 ای که حاصلضرب $g_1 g_2$ را بیشینه می‌کنند نزدیک‌اند. بعید است سیستم‌هایی پیدا کنیم که در آنها مقادیر s_1 و s_2 تفاوت محسوسی با s_1 و s_2 داشته باشند.

معنی این گفته چیست که احتمال یافتن سیستم با انحراف نسبی بیشتر از $10^{-10} = \delta/N_1$ تنها 10^{-152} برابر احتمال یافتن سیستم در حال تعادل است؟ مراد این است که سیستم هرگز با انحرافی به اندازه ۱ در 10^{10} هم پیدا نمی‌شود، اگر چه این انحراف خیلی کوچک به نظر می‌رسد. باید 10^{152} سیستم مشابه را آزمایش کنیم تا شانس کافی برای موفقیت در چنین آزمایشی داشته باشیم. اگر هر s 10^{-12} یک سیستم را آزمایش کنیم، که کار بسیار سریعی است، باید s 10^{14} به آزمایش ادامه دهیم. عمر کائنات فقط s 10^{18} است. بنابراین با اطمینان زیاد می‌گوییم که انحراف مذکور هرگز مشاهده نخواهد شد. برآورد دقیقی نیست، اما پیام آن صحیح است. نقل قولی که از بولتزمن در آغاز این فصل آورده‌ایم به همین جا مربوط است.

می‌توان انتظار داشت که انحرافهای نسبی مهم را فقط در خواص یک سیستم "کوچک" در تماس گرمایی با یک سیستم بزرگ یا منبع مشاهده کرد. انرژی یک سیستم کوچک، مانند یک سیستم با 10^6 اسپین، در تماس گرمایی با یک منبع بزرگ می‌تواند دستخوش افت‌وخیزهایی شود که به‌طور نسبی بزرگ‌اند، همان‌طور که در آزمایشهای روی حرکت براونی ذرات کوچک معلق در مایعات مشاهده شده است. انرژی میانگین یک سیستم کوچک در تماس با یک سیستم بزرگ را همیشه می‌توان با دقت توسط مشاهدات همزمان روی تعداد زیادی سیستمهای مشابه کوچک، یا توسط مشاهدات روی یک سیستم کوچک طی یک مدت طولانی، تعیین کرد.

تعادل گرمایی

نتیجه‌ای را که برای تعداد حالت‌های قابل حصول دو سیستم مدل اسپینی در تماس گرمایی به‌دست آوردیم می‌توان به هر دو سیستم در تماس گرمایی، با انرژی کل ثابت $U = U_1 + U_2$ ، تعمیم داد. چندگانگی $g(N, U)$ سیستم مرکب عبارت است از:

$$g(N, U) = \sum_{U_1} g_1(N_1, U_1) g_2(N_2, U - U_1) \quad (18-2)$$

که روی همه مقادیر $U_1 \leq U$ جمع بسته شده است. در اینجا $g_1(N_1, U_1)$ تعداد حالت‌های قابل حصول سیستم ۱ در انرژی U_1 است. یک پیکربندی سیستم مرکب با مقدار U_1 و ثابت‌های N_2, N_1, U مشخص می‌شود. تعداد حالت‌های قابل حصول در یک پیکربندی $g_1(N_1, U_1)g_2(N_2, U - U_1)$ است. جمع روی همه پیکربندیها $g(N_1, U)$ را به دست می‌دهد.

بزرگترین جمله در جمع ۱۸-۲ خواص سیستم کل را در تعادل گرمایی تعیین می‌کند. لازمه فرینه بودن این است که دیفرانسیل $g(N, U)$ برای یک تبادل بینهایت کوچک انرژی صفر باشد:

$$dg = \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} g_2 dU_1 + g_1 \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} dU_2 = 0; \quad dU_1 + dU_2 = 0 \quad (۱۹-۲)$$

بر $g_1 g_2$ تقسیم می‌کنیم و از رابطه $dU_2 = -dU_1$ استفاده می‌کنیم تا شرط تعادل گرمایی را به دست بیاوریم:

$$\frac{1}{g_1} \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \frac{1}{g_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad (۲۰-۲ \text{ الف})$$

که آن را می‌توان به این صورت نوشت

$$\left(\frac{\partial \log g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \log g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad (۲۰-۲ \text{ ب})$$

کمیت σ را که آنتروپی نامیده می‌شود، چنین تعریف می‌کنیم

$$\boxed{\sigma(N, U) \equiv \log g(N, U)} \quad (۲۱-۲)$$

۱. نما

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1}$$

یعنی N_1 در مشتق‌گیری $g_1(N_1, U_1)$ نسبت به U_1 ثابت نگه‌داشته شده است. یعنی مشتق جزئی نسبت به U_1 به این صورت تعریف می‌شود

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \lim_{\Delta U_1 \rightarrow 0} \frac{g_1(N_1, U_1 + \Delta U_1) - g_1(N_1, U_1)}{\Delta U_1}$$

برای مثال، اگر $g(x, y) = 3x^4 y$ ، آنگاه $(\partial g / \partial x)_y = 12x^3 y$ و $(\partial g / \partial y)_x = 3x^4$.

که σ حرف یونانی سیگما است. حالا ۲-۲° را به صورت نهایی آن می‌نویسیم

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad (22-2)$$

این شرط تعادل گرمایی برای دو سیستم در تماس گرمایی است. در اینجا N_1 و N_2 نه تنها تعداد ذرات بلکه تمام قبود روی سیستم را نشان می‌دهند.

دما

تساوی ۲-۲۲ بلافاصله به مفهوم دما می‌انجامد. همه این قاعده را می‌دانند که در تعادل گرمایی دماهای دو سیستم مساوی‌اند:

$$T_1 = T_2 \quad (23-2)$$

این قاعده باید معادل ۲-۲۲ باشد، بنابراین T باید تابعی از $(\partial \sigma / \partial U)_N$ باشد. اگر T دمای مطلق برحسب کلوین را نشان دهد، این تابع صرفاً رابطه معکوس است

$$\frac{1}{T} = k_B \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N \quad (24-2)$$

ثابت تناسب k_B یک ثابت جهانی است که ثابت بولتزمن نامیده می‌شود. به‌طور تجربی معلوم شده است که

$$\begin{aligned} k_B &= 1.381 \times 10^{-23} \text{ کلوین/ژول} \\ &= 1.381 \times 10^{-16} \text{ کلوین/ارگ} \end{aligned} \quad (25-2)$$

این بحث را به پیوست ب موکول می‌کنیم، زیرا ترجیح می‌دهیم برای دما مقیاس مناسب‌تری به‌کار ببریم؛ دمای بنیادی τ را به صورت زیر تعریف می‌کنیم

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N \quad (26-2)$$

این دما با دمای کلوین در ضریب مقیاس k_B اختلاف دارد:

$$\tau = k_B T \quad (27-2)$$

چون σ عدد محض است، دمای بنیادی τ دارای ابعاد انرژی است. برای مقیاس دما می‌توان از مقیاس انرژی استفاده کرد، با هر یکایی که به‌کار گرفته شود، ژول یا ارگ. این عمل به مراتب ساده‌تر از معرفی مقیاس کلوین است که در آن یکای دما به دلخواه انتخاب شده است تا نقطهٔ سه‌گانهٔ آب دقیقاً 273.15 K باشد. نقطهٔ سه‌گانهٔ آب دمای منحصر به‌فردی است که در آن آب، یخ، و بخار آب همزمان وجود دارند.

سابقهٔ تاریخی مقیاس قراردادی به زمانی باز می‌گردد که می‌توانستند دماسنجهای دقیق بسازند، گرچه رابطهٔ دما با حالت‌های کوانتومی هنوز شناخته نشده بود. حتی امروزه، هنوز دقت اندازه‌گیری دما با دماسنجهای مدرج برحسب کلوین بالاتر از دقت دانستن عامل تبدیل k_B است که حدود ۳۲ قسمت در میلیون است. سوالات مربوط به دماسنجی عملی را در پیوست ب آورده‌ایم.

توضیح. در ۲-۲۶ عکس τ را به‌عنوان مشتق نسبی $(\partial\sigma/\partial U)_N$ تعریف کردیم. مانعی ندارد که دو طرف را معکوس کنیم و بنویسیم

$$\tau = (\partial U/\partial\sigma)_N \quad (28-2)$$

البته معنی دو عبارت ۲-۲۶ و ۲-۲۸ اندکی با هم تفاوت دارد. در ۲-۲۶ آنتروپی به‌صورت تابعی از متغیرهای مستقل U و N داده شده بود، $\sigma = \sigma(U, N)$. بنابراین τ هم که از ۲-۲۶ تعیین شد دارای همان متغیرهای مستقل است، $\tau = \tau(U, N)$. اما در ۲-۲۸ مشتق‌گیری از U نسبت به σ با N ثابت به معنی $U = U(\sigma, N)$ است، بنابراین $\tau = \tau(\sigma, N)$. تعریف دما در هر دو مورد یکی است، اما برحسب متغیرهای مستقل متفاوتی بیان شده است. "متغیرهای مستقل کدام‌اند؟" این سؤالی است که در فیزیک گرما زیاد به آن برمی‌خوریم، زیرا در بعضی آزمایشها بعضی از متغیرها را کنترل می‌کنیم، و در آزمایشهای دیگر متغیرهای دیگری را کنترل می‌کنیم.

آنتروپی

کمیت $\sigma \equiv \log g$ در ۲-۲۱ را آنتروپی سیستم معرفی کردیم. آنتروپی لگاریتم تعداد حالت‌های قابل حصول سیستم تعریف می‌شود. به این ترتیب آنتروپی عدد محض است. در ترمودینامیک

کلاسیک آنتروپی S به صورت زیر تعریف می شود

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N \quad (29-2)$$

با توجه به ۲۴-۲ می بینیم که S و σ توسط یک ضریب مقیاس به هم مربوط اند:

$$S = k_B \sigma \quad (30-2)$$

S را آنتروپی قراردادی خواهیم نامید.

هر چه حالت‌های بیشتری قابل حصول باشد، آنتروپی بزرگتر است. در تعریف $\sigma(N, U)$ بستگی آنتروپی به تعداد ذرات سیستم و به انرژی سیستم را نشان داده‌ایم. ممکن است آنتروپی به متغیرهای مستقل بیشتری بستگی داشته باشد: آنتروپی یک گاز (فصل ۳) به حجم بستگی دارد. در ابتدای تاریخ فیزیک گرما معنی فیزیکی آنتروپی را نمی دانستند. مؤلف مقاله‌ای دربارهٔ ترمودینامیک در دایرةالمعارف بریتانیکا، ویراست یازدهم ۱۹۰۵، چنین نوشته بود: "کاربرد مفهوم آنتروپی ... محدود است، زیرا با هیچ خاصیت فیزیکی قابل اندازه‌گیری مستقیم تناظر مستقیمی ندارد و تنها یک تابع ریاضی از تعریف دمای مطلق است." اکنون می دانیم که آنتروپی کدام خاصیت فیزیکی مطلق را می‌سنجد. مثالی از مقایسهٔ تعیین تجربی و محاسبهٔ نظری آنتروپی در فصل ۶ آورده شده است.

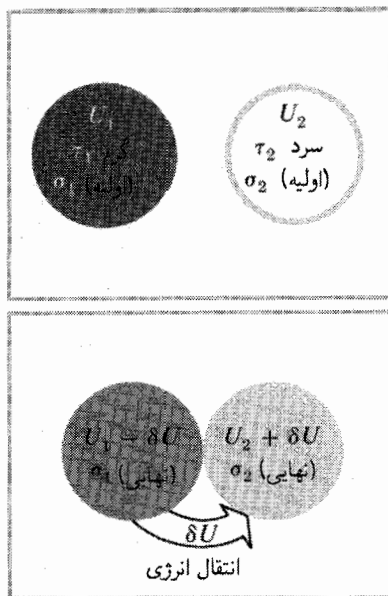
تغییر کل آنتروپی، $\Delta\sigma$ ، را وقتی در نظر بگیرید، که مطابق شکل ۲-۷، مقدار مثبتی انرژی (ΔU) از سیستم ۱ برمی‌داریم و همان مقدار انرژی به سیستم ۲ می‌افزاییم. تغییر کل آنتروپی عبارت است از

$$\Delta\sigma = \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} (-\Delta U) + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} (\Delta U) = \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \Delta U \quad (31-2)$$

وقتی $T_1 > T_2$ است، کمیت داخل پرانتز در طرف راست مثبت است، بنابراین هرگاه جهت شارش انرژی از سیستم با دمای بالاتر به سیستم با دمای پایینتر باشد، تغییر کل آنتروپی مثبت است.

مثال: افزایش آنتروپی بر اثر جریان گرما. در این مثال از آشنایی قبلی خواننده با مفهوم گرما و گرمای ویژه استفاده می‌کنیم.

(الف) یک نمونهٔ مسی ۱۰ گرمی در دمای 35°K را در تماس گرمایی با نمونه‌ای مشابه در دمای 29°K قرار می‌دهیم. مقدار انرژی انتقال یافته را در زمانی پیدا می‌کنیم که دو نمونه در تماس



شکل ۷-۲ اگر دمای T_1 بالاتر از T_2 باشد انتقال مقداری مثبت انرژی δU از سیستم ۱ به سیستم ۲ آنتروپی کل $\sigma_1 + \sigma_2$ سیستم مرکب را نسبت به مقدار اولیه σ_1 (اولیه) + σ_2 (اولیه) افزایش می‌دهد. به عبارت دیگر، اگر پس از برقراری تماس گرمایی انرژی از جسم گرم‌تر به جسم سردتر جاری شود، سیستم نهایی در یک حالت محتمل‌تر قرار خواهد گرفت. این نمونه‌ای از قانون افزایش آنتروپی است.

قرار می‌گیرند و در دمای نهایی T_f به تعادل می‌رسند. گرمای ویژه مس در بازه دمایی 15°C تا 100°C مطابق یک کتاب مرجع استاندارد تقریباً $389 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ است.

افزایش انرژی نمونه دوم مساوی با کاهش انرژی اولی است؛ بنابراین افزایش انرژی دومی، برحسب ژول، عبارت است از

$$\Delta U = (389 \text{ JK}^{-1})(T_f - 290 \text{ K}) = (389 \text{ JK}^{-1})(350 \text{ K} - T_f)$$

که در آن دماها برحسب کلین است. دمای نهایی پس از تماس عبارت است از

$$T_f = \frac{1}{2}(350 + 290)\text{K} = 320 \text{ K}$$

بنابراین

$$\Delta U_1 = (389 \text{ JK}^{-1})(-30 \text{ K}) = -117 \text{ J}$$

و داریم

$$\Delta U_2 = -\Delta U_1 = 11,7 \text{ J}$$

(ب) در آنتروپی این دو نمونه تقریباً بلافاصله پس از تماس اولیه و انتقال 1 J انرژی چه تغییری به وجود می‌آید؟ توجه کنید که این انتقال جزء کوچکی از انتقال نهایی انرژی است که در بالا به دست آوردیم. چون انتقال انرژی مورد نظر کوچک است، می‌توانیم فرض کنیم که نمونه‌ها تقریباً در همان دماهای اولیه خود، 350 K و 290 K ، به سر می‌برند. آنتروپی جسم اول به اندازه

$$\Delta S_1 = \frac{-0,1 \text{ J}}{350 \text{ K}} = -2,86 \times 10^{-4} \text{ JK}^{-1}$$

کاهش می‌یابد. آنتروپی جسم دوم به اندازه

$$\Delta S_2 = \frac{0,1 \text{ J}}{290 \text{ K}} = 3,45 \times 10^{-4} \text{ JK}^{-1}$$

افزایش می‌یابد. آنتروپی کل به اندازه

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = (-2,86 + 3,45) \times 10^{-4} \text{ JK}^{-1} = 0,59 \times 10^{-4} \text{ JK}^{-1}$$

افزایش می‌یابد. این افزایش آنتروپی برحسب یکاهای بنیادی عبارت است از

$$\Delta \sigma = \frac{0,59 \times 10^{-4}}{k_B} = \frac{0,59 \times 10^{-4} \text{ JK}^{-1}}{1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}} = 0,43 \times 10^{19} \quad (32-2)$$

که k_B ثابت بولتزمن است. معنی این نتیجه این است که تعداد حالت‌های قابل حصول دو سیستم با ضریب $\exp(\Delta \sigma) = \exp(0,43 \times 10^{19})$ افزایش می‌یابد.

قانون افزایش آنتروپی

می‌توانیم نشان دهیم که وقتی دو سیستم در تماس گرمایی قرار می‌گیرند، آنتروپی کل همیشه افزایش می‌یابد. این را قبلاً برای یک مورد خاص نشان دادیم. اگر انرژی کل $U = U_1 + U_2$ ثابت باشد،

چندگانگی کل پس از تماس گرمایی سیستمها با هم از ۲-۱۸ عبارت است از

$$g(U) = \sum_{U_1} g_1(U_1)g_2(U - U_1) \quad (۳۳-۲)$$

این عبارت جمله $g_1(U_1)g_2(U - U_1)$ را برای چندگانگی اولیه قبل از تماس به علاوه بسیاری جملات دیگر در بردارد. در اینجا U_1 انرژی اولیه سیستم ۱ و $U - U_1$ انرژی اولیه سیستم ۲ است. چون همه جملات ۲-۳۳ اعداد مثبت اند، چندگانگی همیشه با برقراری تماس گرمایی بین دو سیستم افزایش پیدا می‌کند. این اثبات قانون افزایش آنتروپی برای یک عمل معین است. اثر مهم تماس، اثری که حتی پس از گرفتن لگاریتم پا برجاست، تنها این نیست که تعداد جملات در مجموع‌یابی زیاد است، بلکه این است که بزرگترین تک جمله در مجموع‌یابی ممکن است خیلی خیلی بزرگتر از چندگانگی اولیه باشد. یعنی

$$(g_1g_2)_{\max} \equiv g_1(\hat{U}_1)g_2(U - \hat{U}_1) \quad (۳۴-۲)$$

می‌تواند خیلی خیلی بزرگتر از جمله اولیه باشد

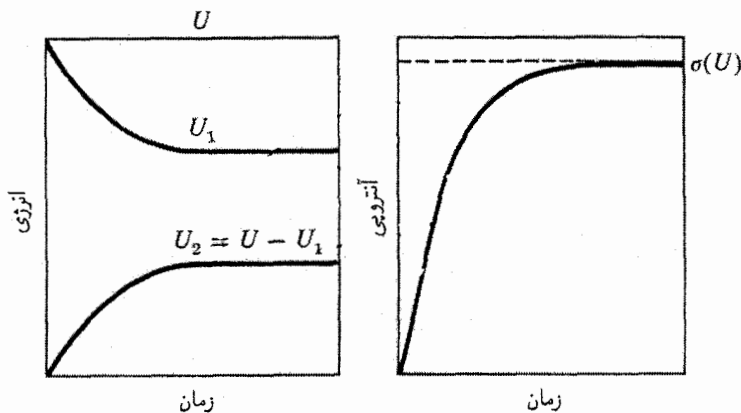
$$g_1(U_1)g_2(U - U_1) \quad (۳۵-۲)$$

در اینجا \hat{U}_1 آن مقدار از U_1 را نشان می‌دهد که به ازای آن حاصلضرب g_1g_2 بیشینه است. اثر اصلی این است که سیستمها پس از تماس، از پیکربندیهای اولیه خود به پیکربندیهای نهایی خود تکامل پیدا می‌کنند. فرض بنیادی بر این دلالت دارد که سیر تکاملی در این عمل همیشه طوری صورت می‌گیرد که همه حالت‌های قابل حصول نهایی احتمال مساوی داشته باشند.

گزاره

$$\sigma_{\text{نهایی}} \simeq \log(g_1g_2)_{\max} \geq \sigma_{\text{اولیه}} = \log(g_1g_2). \quad (۳۶-۲)$$

گزاره‌ای است از قانون افزایش آنتروپی: آنتروپی یک سیستم بسته، وقتی که یک قید درونی سیستم برداشته شود، تمایل دارد ثابت بماند یا افزایش پیدا کند. عمل برقراری تماس گرمایی معادل با برداشتن قید ثابت بودن U_1 و U_2 است؛ پس از تماس تنها $U_1 + U_2$ لازم است ثابت بماند. تحول سیستم مرکب به سوی پیکربندی نهایی تعادل گرمایی مدت معینی طول می‌کشد. اگر دو سیستم را قبل از رسیدن به این پیکربندی جدا کنیم، یک پیکربندی میانی با انرژیهای میانی

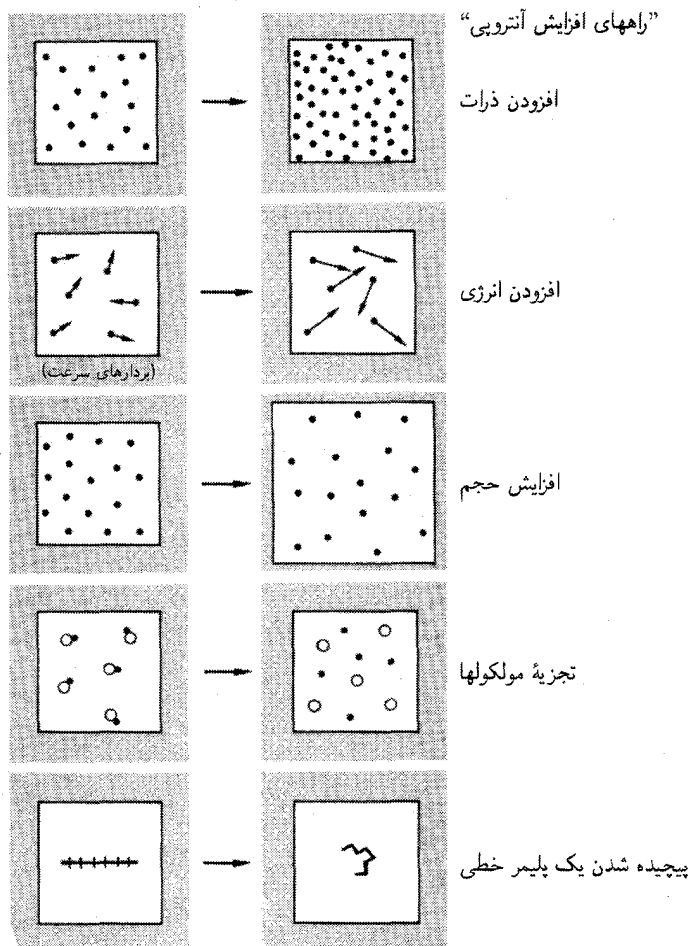


شکل ۸-۲ سیستمی با دو بخش، ۱ و ۲، در زمان صفر با $U_1 = U$ و $U_2 = 0$ آماده شده است. تبادل انرژی بین دو بخش صورت می‌گیرد و دیری نمی‌گذرد که سیستم در محتملترین پیکربندی یا نزدیک به آن واقع می‌شود. آنتروپی سیستم با رسیدن به پیکربندیهای با چندگانگی یا احتمال بیشتر افزایش پیدا می‌کند و در نهایت به آنتروپی محتملترین پیکربندی، $\sigma(U)$ ، می‌رسد.

و آنتروپی میانی حاصل می‌شود. بنابراین بدون معنا نیست که به آنتروپی به صورت تابعی از زمان سپری شده از لحظه برداشتن قید بنگریم، که در شکل ۸-۲ زمان تکامل خوانده شده است. فرایندهایی که موجب افزایش آنتروپی یک سیستم می‌شوند، در شکل ۹-۲ نشان داده شده‌اند؛ استدلالهای مربوط به هر یک از فرایندها را در فصلهای بعد خواهیم آورد.

برای یک سیستم بزرگ^۱ (در تماس گرمایی با یک سیستم بزرگ دیگر) هرگز انحراف مهم خودبه‌خودی بین مقدار واقعی آنتروپی و مقدار آنتروپی محتملترین پیکربندی سیستم رخ نمی‌دهد. این را برای سیستم مدل اسپینی در بحث پس از ۱۷-۲ نشان دادیم؛ کلمه "هرگز" را به معنای نه حتی یک بار در کل عمر کائنات، 10^{18} s، به‌کار بردیم. تنها می‌توانیم اختلاف مهمی را بین آنتروپی واقعی و آنتروپی محتملترین پیکربندی سیستم ماکروسکوپی، کمی پس از تغییر دادن ماهیت تماس بین دو سیستم پیدا کنیم، که دلالت بر این دارد که خود ما سیستم را در ابتدا به نحو خاصی آماده کرده بوده‌ایم. آماده‌سازی خاص می‌تواند به صورت ردیف کردن همه اسپینهای سیستم به موازات یکدیگر باشد، یا اینکه جمع‌آوری تمامی مولکولهای هوای اتاق در سیستمی باشد که از یک حجم کوچک در گوشه‌ای از اتاق تشکیل شده است. چنین موقعیتهای افراطی هرگز به‌طور طبیعی در سیستمهایی که به حال خود رها شده‌اند رخ نمی‌دهند، مگر اینکه اعمال مصنوعی روی سیستم صورت گیرند.

۱. یک سیستم بزرگ یا ماکروسکوپی را می‌توان سیستمی با بیش از 10^{10} یا 10^{16} اتم فرض کرد.



شکل ۹-۲ اعمالی که موجب افزایش آنتروپی سیستم می‌شوند.

گاز داخل یک اتاق را در نظر بگیرید: گاز درون یک نیمه اتاق را می‌توان در ابتدا با یک مقدار پایین انرژی میانگین مولکولی تدارک دید، در حالی که گاز درون نیمه دیگر اتاق را می‌توان در ابتدا با مقدار بالاتری از انرژی میانگین مولکولی تدارک دید. اگر اکنون با برداشتن تیغه‌ای بگذاریم گاز داخل دو نیمه برهم‌کنش داشته باشند، مولکولهای گاز خیلی سریع^۱ به محتملترین پیکربندی‌ای می‌رسند که در آن مولکولهای دو نیمه دارای همان انرژی میانگین هستند. هرگز مشاهده نمی‌شود که چیز دیگری رخ دهد. هرگز مشاهده نخواهیم کرد که سیستمی محتملترین پیکربندی را ترک کند

۱. عمدتاً محاسبه زمان لازم برای فرایند مسئله‌ای است در هیدرودینامیک.

و در آینده بار دیگر در پیکربندی خاصی ظاهر شود که در ابتدا آماده شده بود. این موضوع حقیقت دارد، هر چند که معادلات فیزیک در زمان برگشت پذیرند و بین گذشته و آینده تمایزی قائل نیستند.

قوانین ترمودینامیک

وقتی که ترمودینامیک به عنوان یک موضوع غیرآماري مطالعه می شود، چهار اصل موضوع معرفی می شود. این اصول موضوع قوانین ترمودینامیک خوانده می شوند. در حقیقت، فرمول بندی آماری ما از فیزیک گرما این قوانین را در بردارد، اما خالی از فایده نیست که آنها را به صورت گزاره های مجزا نیز مطرح کنیم.

قانون صفرم. اگر دو سیستم با سیستم سومی در تعادل گرمایی باشند، باید با یکدیگر نیز در تعادل گرمایی باشند. این قانون نتیجه شرط ۲-۲۰ ب برای تعادل در تماس گرمایی است:

$$\left(\frac{\partial \log g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \log g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}; \quad \left(\frac{\partial \log g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} = \left(\frac{\partial \log g_3}{\partial U_3}\right)_{N_3}$$

به عبارت دیگر، $T_1 = T_2$ و $T_2 = T_3$ دلالت دارد بر اینکه $T_1 = T_2$ است.

قانون اول. گرما صورتی از انرژی است. این قانون همان اصل پایستگی انرژی است. فصل ۸ درباره اینکه گرما چه صورتی از انرژی است بحث می کند.

قانون دوم. گزاره های هم ارز زیادی از قانون دوم وجود دارد. ما گزاره آماری را به کار خواهیم برد، که آن را قانون افزایش آنتروپی خوانده ایم، مصداق آن سیستم بسته ای است که یک قید داخلی آن برداشته می شود. گزاره معمول قانون افزایش آنتروپی می گوید: "اگر یک سیستم بسته در پیکربندی ای به سر می برد که پیکربندی تعادل نیست، محتملترین پیامد این است که آنتروپی سیستم به صورت یکنوا در لحظات متوالی زمان افزایش پیدا خواهد کرد." این گزاره سست تر از گزاره ای است که همراه معادله (۳۶) ارائه کردیم.

گزاره سنتی ترمودینامیک فرمول بندی کلون-پلانک قانون دوم ترمودینامیک است: "غیرممکن است که فرایندی چرخه ای رخ دهد که تنها اثر آن جذب گرما از یک منبع و انجام مقدار معادل کار باشد." به ماشینی که با جذب انرژی از یک منبع گرمایی قانون دوم را نقض می کند ماشینی می گویند که در حال انجام حرکت دائمی از نوع دوم است. در فصل ۸ خواهیم دید که فرمول بندی کلون-پلانک پیامد گزاره آماری است.

قانون سوم. وقتی که دما به صفر میل کند، آنتروپی سیستم به مقداری ثابت میل می کند. قدیمی ترین بیان این قانون، از نرنست، این است که در صفر مطلق اختلاف آنتروپی بین تمامی پیکربندی های یک سیستم که در تعادل گرمایی درونی هستند از بین می رود. قانون سوم از تعریف

آماری آنتروپی نتیجه می‌شود، مشروط بر اینکه حالت پایه سیستم دارای یک چندگانگی معین باشد. اگر چندگانگی حالت پایه $g(0)$ باشد، آنتروپی متناظر آن $\sigma(0) = \log g(0)$ است، وقتی که $0 \rightarrow T$. از دیدگاه کوانتومی، ظاهراً آنچه این قانون می‌گوید، به‌طور ضمنی در تعریف آنتروپی نهفته است، البته به شرط اینکه سیستم در پایتترین مجموعه حالت‌های کوانتومی خود در دمای صفر مطلق باشد. به‌جز برای شیشه‌ها، هیچ ایرادی وجود ندارد که بگوییم $g(0)$ یک عدد کوچک است و $\sigma(0)$ عملاً صفر است. شیشه‌ها یک بی‌نظمی بسته شده در خود دارند، و برای آنها $\sigma(0)$ می‌تواند بزرگ و از مرتبه تعداد اتمها N باشد. آنچه قانون سوم به ما می‌گوید این است که در عمل شیب منحنی خیلی از کمیت‌های فیزیکی نسبت به T ، هنگامی که T به صفر میل می‌کند، افقی می‌شود.

آنتروپی به‌صورت لگاریتم

چند خاصیت مفید از این نتیجه می‌شود که آنتروپی را به‌صورت لگاریتم تعداد حالت‌های قابل حصول، به‌جای خود تعداد حالت‌های قابل حصول، تعریف کردیم. اول اینکه آنتروپی دو سیستم مستقل مجموع آنتروپی‌های جداگانه آنهاست.

دوم اینکه آنتروپی به دقت δU که انرژی یک سیستم بسته با آن تعریف می‌شود، اصلاً بستگی ندارد. هرگز نخواسته‌ایم بگوییم که انرژی سیستم را دقیقاً می‌دانیم، که وضعیتی است که برای یک طیف گسسته از ویژه مقادیر انرژی باعث می‌شود تعداد حالت‌های قابل حصول به‌طور نامنظمی به انرژی بستگی پیدا کند. به دقت توجه زیادی نداشته‌ایم، خواه دقت توسط اصل عدم قطعیت $\delta U \delta t \sim \hbar$ یا به‌صورت دیگر تعیین شود. $\mathcal{D}(U)$ را به‌عنوان تعداد حالت‌های قابل حصول بر بازه یک انرژی تعریف کنید؛ $\mathcal{D}(U)$ می‌تواند یک میانگین مناسب هموار شده حول U باشد. آنگاه $g(U) = \mathcal{D}(U) \delta U$ تعداد حالت‌های قابل حصول در بازه δU حول U است. آنتروپی برابر است با

$$\sigma(U) = \log \mathcal{D}(U) \delta U = \log \mathcal{D}(U) + \log \delta U \quad (37-2)$$

نوفاً، همچون برای سیستم N اسپین، تعداد کل حالت‌ها از مرتبه 2^N است. اگر انرژی کل از مرتبه N برابر Δ میانگین انرژی هر ذره باشد، آنگاه $\mathcal{D}(U) \sim 2^N / N \Delta$. بنابراین

$$\sigma(U) = N \log 2 - \log N \Delta + \log \delta U \quad (38-2)$$

فرض کنید $N = 10^{20}$ ؛ $\Delta = 10^{-14}$ ؛ و $\delta U = 10^{-1}$ erg باشد.

$$\sigma(U) = 0.69 \times 10^{20} - 13.82 - 2.3 \quad (39-2)$$

از این مثال می‌بینیم که مقدار آنتروپی به‌طور کاملی تحت الشعاع مقدار N است؛ دقت δU اثر محسوسی روی نتیجه ندارد. در مسئله N ذره آزاد در جعبه تعداد حالتها متناسب است با مثلاً $U^N \delta U$ ، که از آنجا $\log \delta U + N \log U \sim \sigma$. بار دیگر N غلبه دارد، و این نتیجه حتی از سیستم یک‌گانه‌ای که برای انرژی به‌کار رفته مستقل است.

مثال: حرکت دائمی نوع دوم. در اوایل مطالعه فیزیک به غیرممکن بودن ماشینی با حرکت دائمی پی می‌بریم، یعنی ماشینی که بیش از آنچه انرژی جذب کند انرژی تحویل می‌دهد. ماشین با حرکت دائمی از نوع دوم نیز محال است، یعنی ماشینی که گرما در آن از بخشی از محیط گرفته می‌شود و به بخش دیگری از محیط تحویل داده می‌شود، و به این ترتیب از اختلاف دمای به‌وجود آمده برای راه‌اندازی یک ماشین گرمایی استفاده می‌شود که بی هیچ هزینه‌ای کار مکانیکی را برای مقاصد مختلف به ما تحویل می‌دهد. به اختصار، نمی‌توانیم یک کشتی را با سرد کردن اقیانوس اطراف برای گرفتن انرژی لازم برای راندن آن به حرکت در آوریم. انتقال خودبه‌خودی انرژی از دمای پایین اقیانوس به دمای بالاتر دیگ بخار روی کشتی آنتروپی کل سیستم مرکب را کاهش می‌دهد و بنابراین ناقض قانون افزایش آنتروپی خواهد بود.

خلاصه

۱. فرض بنیادی این اوست که سیستم بسته با احتمال مساوی در هر یک از حالت‌های کوانتومی قابل حصول خود به سر می‌برد.

۲. اگر $P(s)$ احتمال یافتن سیستم در حالت s باشد، مقدار میانگین کمیت X برابر است با

$$\langle X \rangle = \sum_s X(s)P(s)$$

۳. یک مجموعه از سیستمها متشکل از سیستمهای بسیار زیادی است که همگی مثل هم ساخته شده‌اند.

۴. تعداد حالت‌های قابل حصول ترکیب سیستمهای ۱ و ۲ برابر است با

$$g(s) = \sum_s g_1(s_1)g_2(s - s_1)$$

که در آن $s_1 + s_2 = s$ است.

۵. آنتروپی $\sigma(N, U) \equiv \log g(N, U)$ است. رابطه $S = k_B \sigma$ قراردادی S را به آنتروپی بنیادی σ مربوط می‌سازد.

۶. دمای بنیادی τ توسط

$$1/\tau \equiv (\partial\sigma/\partial U)_{N,V}$$

تعریف می‌شود. رابطه $\tau = k_B T$ دمای بنیادی را به دمای قراردادی مربوط می‌سازد.

۷. قانون افزایش آنتروپی می‌گوید که هرگاه یک قید داخلی در یک سیستم بسته بر داشته شود، آنتروپی سیستم تمایل دارد ثابت بماند یا افزایش پیدا کند.

۸. مقادیر خواص فیزیکی سیستم در تعادل گرمایی به صورت میانگین‌هایی روی تمامی حالت‌های قابل حصول آن، تعریف می‌شود، وقتی که سیستم در تماس گرمایی با یک سیستم بزرگ یا منبع هست. اگر سیستم اول هم بزرگ باشد، خواص تعادل گرمایی به‌طور دقیق با در نظر گرفتن تنها حالت‌های محتمل‌ترین پیکربندی داده می‌شوند.

مسائل

۱. آنتروپی و دما. فرض کنید $g(U) = CU^{2N/2}$ است، که در آن C ثابت و N تعداد ذرات است. (الف) نشان دهید که $U = \frac{2}{3} N \tau$ است. (ب) نشان دهید که $(\partial^2 \sigma / \partial U^2)_N$ منفی است. چنین صورتی از $g(U)$ در واقع به گاز ایده‌آل مربوط است.

۲. پارامغناطیس. مقدار تعادلی مغناطیدگی نسبی را در دمای τ

$$M/Nm = \langle s \rangle / N$$

برای سیستم متشکل از N اسپین پیدا کنید، که در آن هر اسپین دارای گشتاور مغناطیسی m است و سیستم در میدان مغناطیسی B قرار دارد. مازاد اسپین $2s$ است. آنتروپی را به صورت لگاریتم چندگانگی $g(N, s)$ بگیرید که در ۱-۳۵ داده شده است:

$$\sigma(s) \simeq \log g(N, 0) - 2s^2/N \quad (40-2)$$

که در آن $N \gg |s|$. راهنمایی: نشان دهید که در این تقریب

$$\sigma(U) = \sigma_0 - U^2/2m^2 B^2 N \quad (41-2)$$

که $\sigma_0 = \log g(N, 0)$ است. سپس، نشان دهید که $U/m^2 B^2 N = -U/\tau$ است، که در آن U میانگین گرمایی انرژی (U) را نشان می‌دهد.

۳. نوسانگر هماهنگ کوانتومی. (الف) آنتروپی مجموعه N نوسانگر با بسامد ω را به صورت تابعی از عدد کوانتومی کل n پیدا کنید. تابع چندگانگی $1-55$ را به کار برید و از تقریب استرلینگ $\log N! \simeq N \log N - N$ استفاده کنید. $1-N$ را با N جانشین کنید. (ب) فرض کنید انرژی کل نوسانگرها $n\hbar\omega$ را U بنامیم. آنتروپی را به صورت $\sigma(U, N)$ بیان کنید. نشان دهید که انرژی کل در دمای τ

$$U = \frac{N\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} \quad (42-2)$$

است. این نتیجه پلانک است؛ آن را دوباره در فصل ۴ با روشی قدرتمند به دست می‌آوریم که نیازی به یافتن تابع چندگانگی ندارد.

۴. معنی "هرگز". گفته شده است^۱ که اگر شش میمون، بدون شعور، روی ماشینهای تحریر میلیونها سال بنوازند، در طی زمان تمامی کتابهای موزه بریتانیا را تحریر خواهند کرد. این حرف بی‌معنی است، زیرا درباره اعداد خیلی، خیلی بزرگ نتیجه گمراه‌کننده‌ای می‌گیرد. آیا همه میمونهای دنیا می‌توانسته‌اند حتی یک کتاب مشخص را در عمر کائنات ماشین‌نویسی کنند.^۲

فرض کنید 10^{10} میمون را جلوی ماشینهای تحریر در طول عمر کائنات، 10^{18} s، نشانده باشند. این تعداد میمون حدود سه برابر جمعیت کنونی^۳ بشر روی زمین است. فرض می‌کنیم که یک میمون می‌تواند 10^5 کلید ماشین تحریر را در ثانیه بزند. یک ماشین تحریر می‌تواند 44 کلید داشته باشد؛ حروف کوچک را به جای حروف بزرگ می‌پذیریم. اگر فرض کنیم که هملت شکسپیر 10^5 حرف دارد، آیا میمونها هملت را در خواهند آورد؟

1. J. Jeans, *Mysterious universe*, Cambridge University Press, 1930, p. 4.

این جمله به هاکسلی نسبت داده شده است.

۲. برای مطالعه ریاضی-ادبی مرتبط با این بحث، کار نویسنده مشهور آرژانتینی را ببینید:

Jorge Luis Borges. "The Library of Babel", in *Ficciones*, Grove Press, Evergreen paperback, 1962, pp. 79-88.

۳. به ازای هر شخصی که امروز زنده است، حدود سی نفر در یک روزگار زیسته‌اند. این رقم را کلارک در 2001 نقل می‌کند. به اداره جمعیت‌شناسی و دکتر راجر بول به خاطر توضیحاتشان درباره شواهد این امر مدیون هستیم. عدد کل انسان-ثانیه، اگر عمر متوسط را $10^9 \times 2$ و تعداد افراد را $10^{11} \times 1$ بگیریم، 2×10^{20} است. عدد کل انسان-ثانیه به مراتب کمتر از عدد میمون-ثانیه (10^{28}) است که در مسئله فرض شده است.

(الف) نشان دهید احتمال اینکه یک دنباله^{۱۰۵} حرفی که به طور تصادفی ماشین نویسی شده باشد با ترتیب صحیح از آب در بیاید (ترتیب هملت) از مرتبه

$$\left(\frac{1}{44}\right)^{100000} = 10^{-164345}$$

است، که در آن از $\log_{10} 44 = 1.64345$ استفاده کرده‌ایم.

(ب) نشان دهید احتمال اینکه هملت میمونی در طول عمر کائنات ماشین نویسی شود در حدود $10^{-164345}$ است. بنابراین، احتمال هملت با هر تغییر عملی از وقایع صفر است، به طوری که جمله اصلی در ابتدای این مسئله بی معنی است. یک کتاب، چه رسد به یک کتابخانه، هرگز در تمامی تولیدات ادبی میمونها به وجود نخواهد آمد.

۵. جمع پذیری آنژی برای دو سیستم اسپینی. برای دو سیستم متشکل از 10^{22} $N_1 \simeq N_2 =$ اسپین تا توابع چندگانگی $g_1(N_1, s_1)$ و $g_2(N_2, s - s_1)$ حاصل ضرب $g_1 g_2$ به عنوان تابعی از s_1 قله نسبتاً تیزی در $s_1 = \hat{s}_1$ دارد. به ازای 10^{12} $s_1 = \hat{s}_1 + 10^{12}$ حاصل ضرب $g_1 g_2$ به میزان 10^{-174} از مقدار بیشینه اش کاهش می‌یابد. تقریب گاوسی را برای تابع چندگانگی به کار ببرید؛ معادله ۱۷-۲ می‌تواند سودمند باشد.

(الف) $(g_1 g_2)_{\max} / g_1 f_2$ را به ازای 10^{11} $s_1 = \hat{s}_1 + 10^{11}$ و $s = 0$ حساب کنید.

(ب) به ازای 10^{20} $s = (g_1 g_2)_{\max}$ را در چه ضریبی باید ضرب کنید تا برابر $\sum_{s_1} g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1)$ شود؛ مرتبه بزرگی این ضریب را تخمین بزنید.

(ج) با چشمپوشی از این ضریب، خطای نسبی در آنژی چقدر می‌شود؟

۶. انتگرال گیری انحراف. برای مثالی که به نتیجه ۱۷-۲ منجر شد، اینکه احتمال δ/N_1 مساوی 10^{-10} یا بزرگتر باشد به طور تقریبی حساب کنید. فرض کنید 10^{22} $N_1 = N_2 =$ است. برای سهولت از بسط مجانبی متمم تابع خطا استفاده کنید. اگر $x \gg 1$ باشد،

$$2x \exp(x^2) \int_x^\infty \exp(-t^2) dt \approx 1 + \text{جملات کوچک}$$

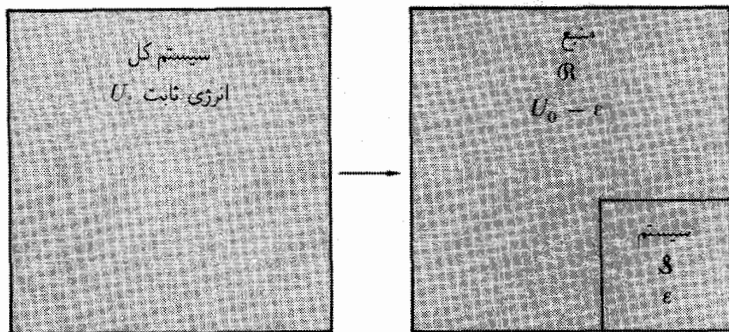
توزیع بولتزمن و انرژی آزاد هلمهولتز

از اصول مکانیک آماری به آسانی می‌توان قوانین ترمودینامیک را که نموده‌های ناتمام آنها هستند، به دست آورد.

گیس

برحسب عبارات مکانیکی قادریم کنش گرمایی یک سیستم بر دیگری را از مفهوم محدودتر مکانیکی متمایز بسازیم ... به این ترتیب می‌توانیم موارد کنش گرمایی و کنش مکانیکی را مشخص کنیم.

گیس



شکل ۱-۳ نمایش یک سیستم کل بسته که به یک منبع R در تماس گرمایی با سیستم S تقسیم شد است.

در این فصل به تدوین اصولی می‌پردازیم که امکان محاسبهٔ مقادیر خواص فیزیکی^۱ سیستم را به صورت تابع دما فراهم می‌کنند. فرض می‌کنیم که سیستم مورد نظر ما S با یک سیستم بسیار بزرگ R ، که منبع نامیده می‌شود، در تعادل گرمایی است. سیستم و منبع دارای یک دمای مشترک T هستند، زیرا با هم در تماس گرمایی‌اند.

سیستم کل $R + S$ یک سیستم بسته است، که از تأثیر کلیهٔ عوامل خارجی محفوظ است، (شکل ۱-۳). انرژی کل $U_0 = U_R + U_S$ ثابت است. بخصوص، اگر سیستم در یک حالت با انرژی ϵ_s باشد، آنگاه انرژی منبع $U_0 - \epsilon_s$ است.

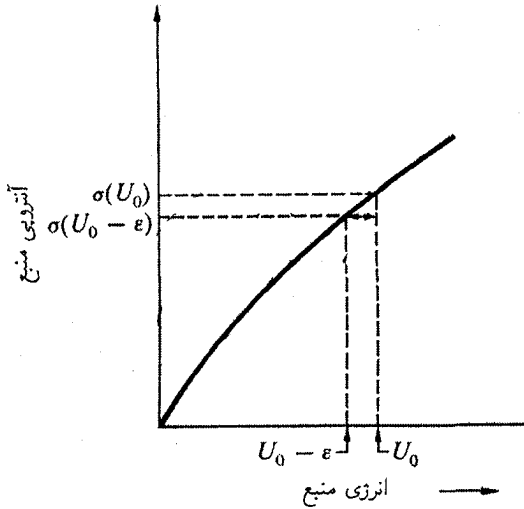
عامل بولتزمن

یک مسئلهٔ مهم فیزیک گرما تعیین احتمال واقع شدن سیستم S در یک حالت کوانتومی مشخص s با انرژی ϵ_s است. این احتمال متناسب با عامل بولتزمن است.

وقتی مشخص می‌کنیم که S باید در حالت s باشد، تعداد حالت‌های قابل حصول سیستم کل به تعداد حالت‌های قابل حصول منبع R ، در انرژی باقیمانده، تقلیل پیدا می‌کند. یعنی تعداد حالت‌های قابل حصول $R + S$ ، که با $g_R + S$ نشان داده می‌شود، عبارت است از

$$g_R \times 1 = g_R \quad (1-3)$$

۱. یکاها: به آسانی می‌توان نتایج ترمودینامیکی را از یکا‌های بنیادی به یکا‌های قراردادی تبدیل کرد. تنها کمیت مشکل‌ساز ظرفیت گرمایی است، که در معادلهٔ (۱۷-الف) فصل حاضر به صورت $\tau(\partial\sigma/\partial\tau) \equiv C$ بنیادی در یکا‌های بنیادی و به صورت $T(\partial s/\partial T) \equiv C$ قراردادی در یکا‌های قراردادی تعریف شده است. این دو کمیت مساوی نیستند زیرا بنیادی $k_B C = C$ قراردادی.



شکل ۲-۳ تغییر آنترپی منبع در طی انتقال انرژی ϵ به سیستم. اگر منبع بزرگ باشد، اثر نسبی انتقال روی منبع کوچک است، زیرا یک منبع بزرگ آنترپی بالایی خواهد داشت.

زیرا برای مقاصد فعلی مان حالت \mathcal{S} را مشخص کرده‌ایم.

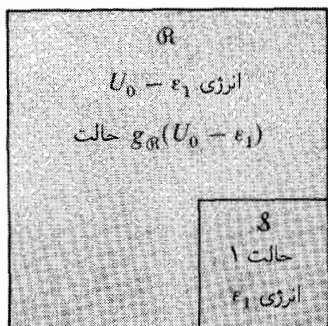
اگر انرژی سیستم ϵ_s باشد، انرژی منبع $U_0 - \epsilon_s$ است. تعداد حالت‌های قابل حصول منبع در این وضعیت، مانند شکل ۲-۳، $g_{\mathcal{S}}(U_0 - \epsilon_s)$ است. نسبت احتمال واقع شدن سیستم در حالت کوانتومی ۱ با انرژی ϵ_1 به احتمال واقع شدن سیستم در حالت کوانتومی ۲ با انرژی ϵ_2 ، برابر است با نسبت این دو چندگانگی:

$$\frac{P(\epsilon_1)}{P(\epsilon_2)} = \frac{U_0 - \epsilon_1 \text{ در انرژی } \mathcal{S} \text{ چندگانگی}}{U_0 - \epsilon_2 \text{ در انرژی } \mathcal{S} \text{ چندگانگی}} = \frac{g_{\mathcal{S}}(U_0 - \epsilon_1)}{g_{\mathcal{S}}(U_0 - \epsilon_2)} \quad (۲-۳)$$

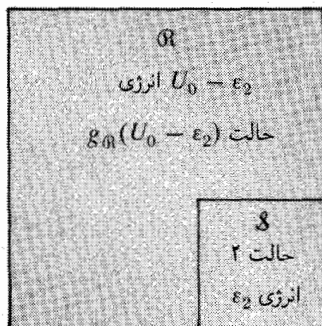
این نتیجه پیامد مستقیم فرض بنیادی است. این دو وضعیت را در شکل ۳-۳ نمایش داده‌ایم. با آنکه سؤال‌های ما درباره سیستم به جزئیات منبع بستگی دارد، اما خواهیم دید که این بستگی فقط به دمای منبع است.

اگر منبعها خیلی بزرگ باشند، چندگانگیها خیلی بزرگ خواهند شد. ۲-۳ را برحسب آنترپی منبع می‌نویسیم:

$$\frac{P(\epsilon_1)}{P(\epsilon_2)} = \frac{\exp[\sigma_{\mathcal{S}}(U_0 - \epsilon_1)]}{\exp[\sigma_{\mathcal{S}}(U_0 - \epsilon_2)]} = \exp[\sigma_{\mathcal{S}}(U_0 - \epsilon_1) - \sigma_{\mathcal{S}}(U_0 - \epsilon_2)] \quad (۳-۳)$$



(الف)



(ب)

شکل ۳-۳ سیستم در (الف) و (ب) در حالت کوانتومی ۱ و ۲ است. منبع در (الف) و (ب) به ترتیب دارای $g_R(U_0 - \epsilon_1)$ و $g_R(U_0 - \epsilon_2)$ حالت کوانتومی قابل حصول است.

با داشتن

$$\Delta\sigma_{\mathcal{R}} \equiv \sigma_{\mathcal{R}}(U_0 - \epsilon_1) - \sigma_{\mathcal{R}}(U_0 - \epsilon_2) \quad (۴-۳)$$

نسبت احتمال برای دو حالت ۱ و ۲ سیستم عبارت است از

$$\frac{P(\epsilon_1)}{P(\epsilon_2)} = \exp(\Delta\sigma_{\mathcal{R}}) \quad (۵-۳)$$

حالا آن‌تروپیاها را در ۳-۴ حول $\sigma_{\mathcal{R}}(U_0)$ در یک سری تیلور بسط می‌دهیم. بسط سری تیلور $f(x)$ حول $f(x_0)$ عبارت است از

$$f(x_0 + a) = f(x_0) + a \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=x_0} + \frac{1}{2!} a^2 \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x=x_0} + \dots \quad (۶-۳)$$

بنابراین

$$\begin{aligned} \sigma(U_0 - \epsilon) &= \sigma_{\mathcal{R}}(U_0) - \epsilon (\partial\sigma_{\mathcal{R}}/\partial U)_{V,N} + \dots \\ &= \sigma_{\mathcal{R}}(U_0) - \epsilon/\tau + \dots \end{aligned} \quad (۷-۳)$$

که در آن $1/\tau \equiv (\partial\sigma_{\mathcal{R}}/\partial U)_{V,N}$ دما را نشان می‌دهد. مشتق جزئی در انرژی U_0 گرفته شده

است. جملات مرتبه بالاتر بسط بالا در حد منبع بینهایت بزرگ به صفر میل می‌کنند.^۱
بنابراین $\Delta\sigma_{\mathcal{R}}$ که توسط ۳-۴ تعریف شد، تبدیل می‌شود به

$$\Delta\sigma_{\mathcal{R}} = -(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/\tau \quad (۸-۳)$$

از ترکیب ۳-۵ و ۳-۸ نتیجه می‌شود

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{\exp(-\varepsilon_1/\tau)}{\exp(-\varepsilon_2/\tau)} \quad (۹-۳)$$

جمله به صورت $\exp(-\varepsilon/\tau)$ به عامل بولتزمان معروف است. این نتیجه کاربرد فراوانی دارد. نسبت احتمال یافتن سیستم در یک تک حالت کوانتومی ۱ به احتمال یافتن سیستم در یک تک حالت کوانتومی ۲ از این رابطه به دست می‌آید.

تابع پارش

در نظر گرفتن تابع

$$Z(\tau) = \sum_s \exp(-\varepsilon_s/\tau) \quad (۱۰-۳)$$

که تابع پارش نامیده می‌شود به کار ما کمک می‌کند. این مجموع‌یابی روی عامل بولتزمان $\exp(-\varepsilon_s/\tau)$ برای تمام حالت‌های s سیستم است. تابع پارش ضریب تناسب میان احتمال $P(\varepsilon_s)$ و عامل بولتزمان $\exp(-\varepsilon_s/\tau)$ است:

$$P(\varepsilon_s) = \frac{\exp(-\varepsilon_s/\tau)}{Z} \quad (۱۱-۳)$$

می‌بینیم که $\sum P(\varepsilon_s) = Z/Z = 1$ است: مجموع همه احتمالات یک است. نتیجه ۳-۱۱ یکی از مفیدترین نتایج فیزیک آماری است. انرژی میانگین سیستم عبارت است از $U = \langle \varepsilon \rangle = \sum \varepsilon_s P(\varepsilon_s)$ ، یا

$$U = \frac{\sum \varepsilon_s \exp(-\varepsilon_s/\tau)}{Z} = \tau^2 (\partial \log Z / \partial \tau) \quad (۱۲-۳)$$

۱. به این دلیل به جای $g(U_0 - \varepsilon)$ ، $\sigma(U_0 - \varepsilon)$ را بسط می‌دهیم که بسط کمیت اول مشکلات همگرایی ایجاد می‌کند.

انرژی میانگین با آن حالتهایی از سیستم سروکار دارد که می‌توانند با منبع انرژی مبادله کنند. نماد $\langle \dots \rangle$ مقدار میانگین را نشان می‌دهد و میانگین گرمایی یا میانگین مجموعه نامیده می‌شود. در ۳-۱۲ چنانکه معمول است از حرف U به جای $\langle \varepsilon \rangle$ استفاده کرده‌ایم؛ اما از این به بعد U را برای سیستم به‌کار خواهیم برد و نه، مثل گذشته، برای سیستم + منبع.

مثال: انرژی و ظرفیت گرمایی یک سیستم دوحالتی. یک سیستم تک ذره‌ای دوحالتی، یکی با انرژی 0 و دیگری با انرژی ε ، را بررسی می‌کنیم. ذره با یک منبع در دمای τ در تماس گرمایی است. می‌خواهیم انرژی و ظرفیت گرمایی این سیستم را به‌صورت تابعی از دمای τ پیدا کنیم. تابع پارش دو حالت سیستم عبارت است از

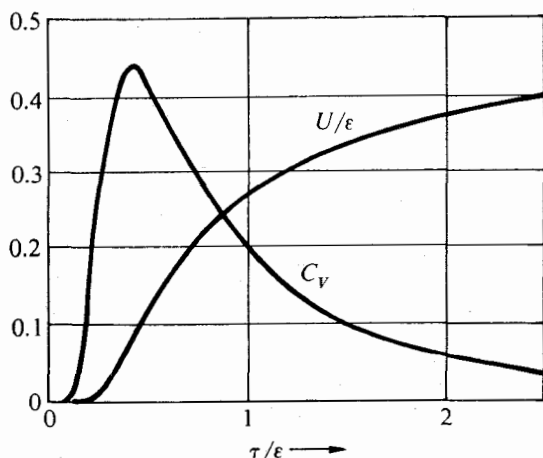
$$Z = \exp(-0/\tau) + \exp(-\varepsilon/\tau) = 1 + \exp(-\varepsilon/\tau) \quad (13-3)$$

انرژی میانگین عبارت است از

$$U \equiv \langle \varepsilon \rangle = \frac{\varepsilon \exp(-\varepsilon/\tau)}{Z} = \varepsilon \frac{\exp(-\varepsilon/\tau)}{1 + \exp(-\varepsilon/\tau)} \quad (14-3)$$

این تابع در شکل ۳-۴ رسم شده است.

اگر صفر انرژی را انتقال دهیم و انرژیهای این دو حالت را به‌جای 0 و ε برابر با $-\frac{1}{2}\varepsilon$ و $+\frac{1}{2}\varepsilon$



شکل ۳-۴ انرژی و ظرفیت گرمایی یک سیستم دوحالتی به‌صورت توابع دما τ . انرژی برحسب یکای ε رسم شده است.

بگیریم، نتایج به صورت متفاوتی ظاهر می‌شوند. خواهیم داشت

$$Z = \exp(\varepsilon/2\tau) + \exp(-\varepsilon/2\tau) = 2 \cosh(\varepsilon/2\tau) \quad (15-3)$$

و

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{\left(-\frac{1}{\tau}\varepsilon\right) \exp(\varepsilon/2\tau) + \left(\frac{1}{\tau}\varepsilon\right) \exp(-\varepsilon/2\tau)}{Z} = -\varepsilon \frac{\sinh(\varepsilon/2\tau)}{2 \cosh(\varepsilon/2\tau)} \\ &= -\frac{1}{\tau} \varepsilon \tanh(\varepsilon/2\tau) \end{aligned} \quad (16-3)$$

ظرفیت گرمایی یک سیستم در حجم ثابت، C_V ، به صورت زیر تعریف می‌شود

$$C_V \equiv \tau(\partial\sigma/\partial\tau)_V \quad (\text{الف } 17-3)$$

که به واسطه اتحاد ترمودینامیکی ۳-۳۴ الف که در پایین به دست خواهیم آورد با تعریف دیگر

$$C_V \equiv (\partial U/\partial\tau)_V \quad (\text{ب } 17-3)$$

معادل است. V را به این دلیل ثابت نگه می‌داریم که مقادیر انرژی برای یک سیستم در یک حجم مشخص محاسبه می‌شوند. از ۳-۱۴ و ۳-۱۷ ب نتیجه می‌شود

$$C_V = \varepsilon \frac{\partial}{\partial\tau} \frac{1}{\exp(\varepsilon/\tau) + 1} = \left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)^2 \frac{\exp(\varepsilon/\tau)}{[\exp(\varepsilon/\tau) + 1]^2} \quad (\text{الف } 18-3)$$

از ۳-۱۶ هم همین نتیجه به دست می‌آید.

در یكاهای قراردادی C_V به صورت $T(\partial S/\partial T)_V$ یا $(\partial U/\partial T)_V$ تعریف می‌شود، که به این ترتیب خواهیم داشت

$$C_V = k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp(\varepsilon/k_B T)}{[\exp(\varepsilon/k_B T) + 1]^2} \quad (\text{قراردادی}) \quad (\text{ب } 18-3)$$

در یكاهای بنیادی ظرفیت گرمایی بدون بعد است؛ در یكاهای قراردادی ابعاد ظرفیت گرمایی انرژی بر کلوین است. ظرفیت گرمایی واحد جرم را بنا به تعریف گرمای ویژه می‌نامند.

برآمدگی منحنی ظرفیت گرمایی برحسب دما در شکل ۳-۴ بی‌هنجاری شاتکی نامیده می‌شود. برای $\varepsilon \gg \tau$ ظرفیت گرمایی ۳-۱۸ الف تبدیل می‌شود به

$$C_V \simeq (\varepsilon/2\tau)^2 \quad (۱۹-۳)$$

توجه کنید که در این حد دمای بالا $C_V \propto \tau^{-2}$ است. در حد دمای پایین دما در مقایسه با فاصله بین ترازهای انرژی، ε ، کوچک است. برای $\tau \ll \varepsilon$ داریم

$$C_V \simeq (\varepsilon/\tau)^2 \exp(-\varepsilon/\tau) \quad (۲۰-۳)$$

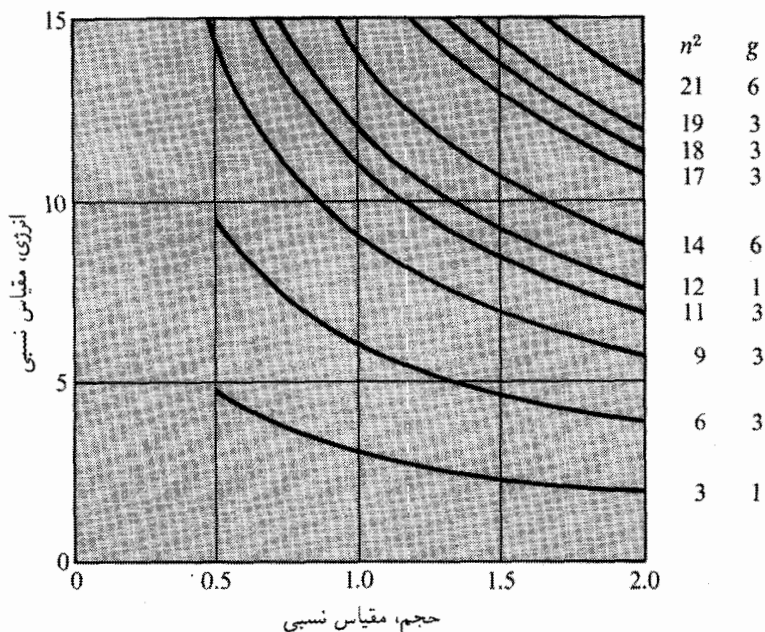
عامل نمایی $\exp(-\varepsilon/\tau)$ با کاهش τ ، C_V را به سرعت کاهش می‌دهد، زیرا $\exp(-1/x)$ وقتی $x \rightarrow 0$ می‌رود به صفر میل می‌کند.

تعریف: فرایند برگشت‌پذیر. یک فرایند در صورتی برگشت‌پذیر است که طوری انجام بگیرد که فاصله سیستم از حالت تعادل همیشه بینهایت کوچک باشد. برای مثال، اگر آنتروپی تابع حجم باشد، هر تغییری در حجم باید چنان آهسته صورت بگیرد که آنتروپی در هر حجم V تقریباً برابر با آنتروپی تعادلی $\sigma(V)$ باشد. بنابراین، در هر مرحله از یک فرایند برگشت‌پذیر آنتروپی معین است، و با معکوس کردن جهت تغییر، سیستم به حالت اولیه خود باز خواهد گشت. برخلاف فرایندهای بازگشت‌ناپذیر، که در آنها معمولاً نمی‌دانیم که در حین فرایند چه می‌گذرد، در فرایندهای برگشت‌پذیر، حالت سیستم در همهٔ زمانها معین است. نمی‌توانیم روشهای ریاضیاتی فیزیک گرمای برای سیستمهایی که وضعیت آنها تعریف نشده است به‌کار ببریم.

تغییر حجمی که سیستم را در همان حالت کوانتومی باقی می‌گذارد مثالی از فرایند برگشت‌پذیر هم‌آنتروپی است. اگر سیستم همیشه در یک حالت بماند تغییر آنتروپی بین هر دو مرحله فرایند صفر است، زیرا تعداد حالتها در مجموعه‌ای (ص. ۳۶) از سیستمهای مشابه تغییر نمی‌کند. هر فرایندی که در آن تغییر آنتروپی صفر باشد یک فرایند برگشت‌پذیر هم‌آنتروپی است. البته فرایندهای برگشت‌پذیر به فرایندهای هم‌آنتروپی محدود نمی‌شوند، و توجه خاصی هم به فرایندهای برگشت‌پذیر هم‌دما خواهیم داشت.

فشار

سیستمی را در نظر بگیرید که در حالت کوانتومی s با انرژی ε_s است. فرض می‌کنیم که ε_s تابعی از حجم سیستم باشد. حجم را با اعمال نیروی خارجی به آهستگی از V به $V - \Delta V$ کاهش



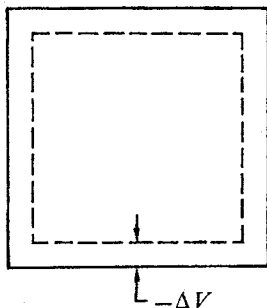
شکل ۵-۳ بستگی انرژی به حجم، برای ترازهای انرژی یک ذره آزاد محصور در یک مکعب. منحنیها، مانند شکل ۲-۱، با $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ مشخص شده‌اند. چندگانگیهای g نیز داده شده‌اند. در اینجا تغییر حجم هسانگرد است: یک مکعب یک مکعب باقی می‌ماند. بازه انرژی $\delta\varepsilon$ حالت‌های نمایش‌یافته در یک مجموعه سیستمها در یک تراکم برگشت‌پذیر زیاد می‌شود، اما از بحث فصل ۲ می‌دانیم که خود پهنای بازه انرژی در عمل اهمیت ندارد. این تغییر انرژی میانگین است که اهمیت دارد.

می‌دهیم. فرض کنید تغییر حجم آن قدر آهسته صورت بگیرد که سیستم در حین تراکم در همان حالت کوانتومی s باقی بماند. "همان" حالت را می‌توان با اعداد کوانتومی (شکل ۵-۳) یا با تعداد صفرهای تابع موج مشخص کرد. انرژی حالت s پس از تغییر برگشت‌پذیر حجم عبارت است از

$$\varepsilon_s(V - \Delta V) = \varepsilon_s(V) - (d\varepsilon_s/dV)\Delta V + \dots \quad (21-3)$$

فرض کنید فشار p_s به‌طور قائم به همهٔ وجوه یک مکعب وارد می‌شود. کار مکانیکی انجام شده روی سیستم توسط فشار در طی انقباض حجم مکعب از V به $V - \Delta V$ به‌صورت تغییر انرژی سیستم در می‌آید:

$$U(V - \Delta V) - U(V) = \Delta U = -(d\varepsilon_s/dV)\Delta V \quad (22-3)$$



شکل ۶-۳ تغییر حجم $-\Delta V$ در تراکم همگن یک مکعب.

در اینجا U انرژی سیستم را نشان می‌دهد. فرض کنید مساحت یک وجه مکعب A باشد؛ در این صورت، اگر همهٔ نموها، یعنی ΔV و $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ ، را در تراکم مثبت بگیریم

$$A(\Delta x + \Delta y + \Delta z) = \Delta V \quad (۲۳-۳)$$

کار انجام شده در تراکم عبارت است از

$$\Delta U = p_s A(\Delta x + \Delta y + \Delta z) = p_s \Delta V \quad (۲۴-۳)$$

بنابراین، از مقایسهٔ با ۲۲-۳، نتیجه می‌شود که فشار وارد بر سیستم در حالت s عبارت است از

$$p_s = -d\varepsilon_s/dV \quad (۲۵-۳)$$

از ۲۵-۳ روی تمام حالت‌های مجموعه میانگین می‌گیریم تا فشار میانگین $\langle p \rangle$ را که معمولاً به صورت p نوشته می‌شود، به دست بیاوریم:

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\sigma \quad (۲۶-۳)$$

که در آن $U \equiv \langle \varepsilon \rangle$ است. در این مشتق‌گیری آنتروپی σ را ثابت گرفته‌ایم، زیرا تعداد حالتها در مجموعه، در تراکم برگشت‌پذیری که توصیف کرده‌ایم تغییر نکرده است. در اینجا مجتمعی از سیستم‌ها داریم، که هر کدام در یک حالت به‌سر می‌برد، و هر کدام در فرایند تراکم در این حالت باقی می‌ماند. نتیجهٔ ۲۶-۳ با تصویر مکانیکی ما از فشار وارد بر یک سیستم که در حالت خاصی

نگه داشته شده همخوانی دارد. در پیوست د بحث عمیقتری از این نتیجه آمده است. در کاربردها، برای فشار وارد بر سیستمی که دمای آن ثابت نگه داشته شده به نتیجه ۳-۵ هم که بعداً به دست خواهد آمد نیاز خواهیم داشت.

سعی می‌کنیم عبارات دیگری برای فشار پیدا کنیم. تعداد حالتها و در نتیجه آنترپی، برای تعداد ثابتی از ذرات، فقط به U و V بستگی دارد، بنابراین تنها دو متغیر U و V سیستم را توصیف می‌کنند. دیفرانسیل آنترپی عبارت است از

$$d\sigma(U, V) = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U dV \quad (27-3)$$

این معادله تغییر دیفرانسیلی آنترپی را برای تغییرات دیفرانسیلی مستقل دلخواه dU و dV به دست می‌دهد. حالا فرض کنید که dU و dV را طوری به هم وابسته انتخاب کنیم که دو جمله طرف راست ۳-۲۷ یکدیگر را حذف کنند. تغییر آنترپی $d\sigma$ در مجموع صفر خواهد بود. اگر این مقادیر به هم وابسته dU و dV را با $(\delta U)_\sigma$ و $(\delta V)_\sigma$ نشان دهیم، تغییر آنترپی صفر خواهد بود:

$$0 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_V (\delta U)_\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U (\delta V)_\sigma \quad (28-3)$$

پس از تقسیم به $(\delta V)_\sigma$ خواهیم داشت

$$0 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_V \frac{(\delta U)_\sigma}{(\delta V)_\sigma} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U \quad (29-3)$$

اما نسبت $(\delta U)_\sigma / (\delta V)_\sigma$ مشتق جزئی U نسبت به V در σ ثابت است:

$$(\delta U)_\sigma / (\delta V)_\sigma \equiv (\partial U / \partial V)_\sigma \quad (30-3)$$

با این تعریف و تعریف $1/\tau \equiv (\partial \sigma / \partial U)_V$ ، معادله ۳-۲۹ تبدیل می‌شود به

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\sigma = -\tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U \quad (31-3)$$

طرف چپ ۳-۳۱ بنا به ۳-۲۶ برابر با $-p$ است، و به این ترتیب

$$\boxed{p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U} \quad (32-3)$$

اتحاد ترمودینامیکی

بار دیگر دیفرانسیل آنتروپی ۳-۲۷ را در نظر بگیرید؛ عبارت جدید فشار و تعریف τ را در آن قرار دهید، تا رابطه زیر را به دست بیاورید

$$d\sigma = \frac{1}{\tau}dU + \frac{p}{\tau}dV \quad (۳۳-۳)$$

این یعنی

$$\boxed{\tau d\sigma = dU + p dV} \quad (۳۴-۳ \text{ الف})$$

این رابطه مفید را اتحاد ترمودینامیکی خواهیم نامید. صورت دیگر این رابطه با متغیر N را در ۵-۳۸ خواهیم آورد. با یک جابه‌جایی ساده داریم

$$dU = \tau d\sigma - p dV \quad \text{یا} \quad dU = T dS - p dV \quad (۳۴-۳ \text{ ب})$$

اگر فرایند واقعی تغییر حالت سیستم برگشت‌پذیر باشد، می‌توانیم $\tau d\sigma$ را گرمای افزوده شده به سیستم و $-p dV$ را کار انجام شده روی سیستم تلقی کنیم. بخشی از افزایش انرژی توسط کار مکانیکی و بخشی توسط انتقال گرما به وجود می‌آید. گرما انرژی انتقال یافته بین دو سیستم در تماس گرمایی تعریف می‌شود (فصل ۸).

انرژی آزاد هلمهولتز

تابع

$$\boxed{F \equiv U - \tau\sigma} \quad (۳۵-۳)$$

انرژی آزاد هلمهولتز نامیده می‌شود. این تابع در فیزیک گرما در دمای ثابت همان نقشی را دارد که انرژی U در فرایندهای عادی مکانیکی دارد، که، چون هیچ تغییر داخلی حالت در آنها مجاز نیست، همیشه در آنتروپی ثابت گرفته می‌شوند. انرژی آزاد به ما می‌گوید که چگونه نیازهای متناقض یک سیستم را برای انرژی کمینه و آنتروپی بیشینه موازنه کنیم. انرژی آزاد هلمهولتز برای یک سیستم \mathcal{R} در تماس گرمایی با یک منبع \mathcal{R} به شرطی کمینه است که حجم سیستم ثابت باشد.

ابتدا نشان می‌دهیم که F در وضع تعادل در τ و V ثابت فرینه است. طبق تعریف، برای یک انتقال برگشت‌پذیر بینهایت کوچک از \mathcal{R} به \mathcal{S} ، در دمای ثابت،

$$dF_{\mathcal{S}} = dU_{\mathcal{S}} - \tau d\sigma_{\mathcal{S}} \quad (۳۶-۳)$$

اما $1/\tau \equiv (\partial\sigma_{\mathcal{S}}/\partial U_{\mathcal{S}})_V$ است، در نتیجه در حجم ثابت $dU_{\mathcal{S}} = \tau d\sigma_{\mathcal{S}}$ است. بنابراین ۳۶-۳ تبدیل می‌شود به

$$dF_{\mathcal{S}} = 0 \quad (۳۷-۳)$$

که همان شرط فرینه بودن F نسبت به تمام تغییرات در حجم و دمای ثابت است. به F از آن جهت علاقه‌مندیم که می‌توانیم آن را از ویژه مقادیر انرژی سیستم، ε_s ، حساب کنیم.

توضیح. می‌توانیم نشان دهیم که این فرینه یک کمینه است. انرژی کل عبارت است از $U = U_{\mathcal{R}} + U_{\mathcal{S}}$. بنابراین آنروپی کل عبارت است از

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_{\mathcal{R}} + \sigma_{\mathcal{S}} = \sigma_{\mathcal{R}}(U - U_{\mathcal{S}}) + \sigma_{\mathcal{S}}(U_{\mathcal{S}}) \\ &\simeq \sigma_{\mathcal{R}}(U) - U_{\mathcal{S}}(\partial\sigma_{\mathcal{R}}/\partial U_{\mathcal{R}})_{V,N} + \sigma_{\mathcal{S}}(U_{\mathcal{S}}) \end{aligned} \quad (۳۸-۳)$$

می‌دانیم که

$$(\partial\sigma_{\mathcal{R}}/\partial U_{\mathcal{R}})_{V,N} \equiv 1/\tau \quad (۳۹-۳)$$

بنابراین ۳۸-۳ تبدیل می‌شود به

$$\sigma = \sigma_{\mathcal{R}}(U) - F_{\mathcal{S}}/\tau \quad (۴۰-۳)$$

که در آن $F_{\mathcal{S}} = U_{\mathcal{S}} - \tau\sigma_{\mathcal{S}}$ انرژی آزاد سیستم است. $\sigma_{\mathcal{R}}(U)$ مقدار ثابتی است؛ و به یاد می‌آوریم که $\sigma = \sigma_{\mathcal{R}} + \sigma_{\mathcal{S}}$ در وضع تعادل نسبت به $U_{\mathcal{S}}$ بیشینه است. از ۴۰-۳ نتیجه گرفته می‌شود که $F_{\mathcal{S}}$ باید نسبت به $U_{\mathcal{S}}$ ، وقتی که سیستم در محتملترین پیکربندی است، کمینه باشد. انرژی آزاد سیستم در τ و V ثابت برای هر انحرافی از پیکربندی تعادل، افزایش خواهد یافت.

مثال: خاصیت کمینگی انرژی آزاد یک سیستم پارامغناطیسی. سیستم مدل فصل ۱، با N_{\uparrow} اسپین بالا و N_{\downarrow} اسپین پایین، را در نظر بگیرید. فرض کنید $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ است؛ مازاد اسپین عبارت است از $2s = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$. آنتروپی در تقریب استرلینگ به کمک یک صورت تقریبی از ۳۱-۱ به دست می آید:

$$\sigma(s) \simeq - \left(\frac{1}{2}N + s \right) \log \left(\frac{1}{2} + \frac{s}{N} \right) - \left(\frac{1}{2}N - s \right) \log \left(\frac{1}{2} - \frac{s}{N} \right) \quad (41-3)$$

انرژی در میدان مغناطیسی B برابر با $-2smB$ است، که در آن m گشتاور مغناطیسی هر آهنربای بنیادی است. تابع انرژی آزاد (که در فصل ۱۰ تابع لانداؤ نامیده می شود) عبارت است از

$$F_L(\tau, s, B) = -2smB + \left(\frac{1}{2}N + s \right) \tau \log \left(\frac{1}{2} + \frac{s}{N} \right) + \left(\frac{1}{2}N - s \right) \tau \log \left(\frac{1}{2} - \frac{s}{N} \right) \quad (42-3)$$

در کمینة $F_L(\tau, s, B)$ نسبت به s ، این تابع برابر با انرژی آزاد حالت تعادل $F(\tau, B)$ می شود. یعنی، $F_L(\tau, \langle s \rangle, B) = F(\tau, B)$ ، زیرا $\langle s \rangle$ تابع τ و B است. کمینة F_L نسبت به مازاد اسپین هنگامی رخ می دهد که

$$\left(\frac{\partial F_L}{\partial s} \right)_{\tau, B} = 0 = -2mB + \tau \log \frac{N + 2s}{N - 2s} \quad (43-3)$$

بنابراین در میدان مغناطیسی B مقدار حالت تعادل گرمایی مازاد اسپین $2s$ از عبارت زیر به دست می آید

$$\frac{N + \langle 2s \rangle}{N - \langle 2s \rangle} = \exp(2mB/\tau); \quad \langle 2s \rangle = N \left(\frac{\exp(2mB/\tau) - 1}{\exp(2mB/\tau) + 1} \right) \quad (44-3)$$

یا، پس از تقسیم صورت و مخرج به $\exp(mB/\tau)$ ،

$$\langle 2s \rangle = N \tanh(mB/\tau) \quad (45-3)$$

به گشتاور مغناطیسی واحد حجم مغناطیدگی، M ، می گویند. اگر تعداد اسپینها در واحد حجم برابر با n باشد، مغناطیدگی در تعادل گرمایی در میدان مغناطیسی عبارت است از

$$M = \langle 2s \rangle m/V = nm + \tanh(mB/\tau) \quad (46-3)$$

انرژی آزاد سیستم را در حالت تعادل می‌توان با قرار دادن $3-45$ در $3-42$ به دست آورد. اما آسانتر است که F را مستقیماً از تابع پارش یک آهنربا به دست بیاوریم:

$$Z = \exp(mB/\tau) + \exp(-mB/\tau) = 2 \cosh(mB/\tau) \quad (47-3)$$

حالا رابطه $F = -\tau \log Z$ را که در پایین به دست آمده به کار ببرید. نتیجه را در N ضرب کنید تا نتیجه برای N آهنربا به دست بیاید (مغناطیدگی با روش مسئله ۲ آسانتر به دست می‌آید).

روابط دیفرانسیلی

دیفرانسیل F عبارت است از

$$dF = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau$$

یا، با استفاده از اتحاد ترمودینامیکی $3-34$ الف،

$$dF = -\sigma d\tau - p dV \quad (48-3)$$

که برای آن

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V = -\sigma; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\tau = -p \quad (49-3)$$

این روابط کاربرد وسیعی دارند.

انرژی آزاد F در $p = -(\partial F/\partial V)_\tau$ مانند انرژی مؤثر برای یک تغییر حجم همدم عمل می‌کند، این نتیجه را با $3-26$ مقایسه کنید. این رابطه را می‌توان با استفاده از $F = U - \tau\sigma$ به صورت زیر نوشت

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau + \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_\tau \quad (50-3)$$

دو جمله طرف راست $3-50$ نماینده کمتهایی هستند که می‌توانیم آنها را فشار انرژی و فشار آنتروپی بنامیم. فشار انرژی $-(\partial U/\partial V)_\tau$ در بیشتر جامدات جمله غالب است و فشار آنتروپی $\tau(\partial\sigma/\partial V)_\tau$ در گازها و در پلیمرهای کشسان مانند لاستیک (مسئله ۱۰) جمله غالب است.

سهم آنتروپی گواهی بر اهمیت آنتروپی است. این برداشت ساده از مکانیک که $-dU/dV$ باید همه چیز را درباره فشار بیان کند برای یک فرایند در دمای ثابت نقص جدی دارد، زیرا آنتروپی در پاسخ به تغییر حجم، مثلاً برای گاز ایده‌آل در دمای ثابت، می‌تواند تغییر کند حتی اگر انرژی از حجم مستقل باشد.

رابطهٔ ماکسول می‌توانیم یکی از رابطه‌های یک گروه روابط ترمودینامیکی مفید به نام روابط ماکسول را به دست بیاوریم. مشتق‌های مرکب $\partial^2 F/\partial V \partial \tau$ و $\partial^2 F/\partial \tau \partial V$ را، که باید مساوی یکدیگر باشند، تشکیل دهید. از ۳-۴۹ رابطه‌ای نتیجه می‌شود که اصلاً بدیهی نیست:

$$(\partial \sigma / \partial V)_\tau = (\partial p / \partial \tau)_V \quad (۵۱-۳)$$

روابط دیگر ماکسول را بعداً در جای مناسب، با استدلال‌های مشابه، به دست خواهیم آورد.

محاسبه F از Z

چون $F \equiv U - \tau \sigma$ و $\sigma = -(\partial F / \partial \tau)_V$ است، معادلهٔ دیفرانسیلی زیر را داریم

$$F = U + \tau(\partial F / \partial \tau)_V \quad \text{یا} \quad -\tau^2 \partial(F/\tau) / \partial \tau = U \quad (۵۲-۳)$$

نشان می‌دهیم که

$$F/\tau = -\log Z \quad (۵۳-۳)$$

در این معادله صدق می‌کند، که Z همان تابع پارش است. پس از جایگذاری، از ۳-۱۲ داریم

$$\partial(F/\tau) / \partial \tau = -\partial \log Z / \partial \tau = -U/\tau^2 \quad (۵۴-۳)$$

این ثابت می‌کند که

$$\boxed{F = -\tau \log Z} \quad (۵۵-۳)$$

در معادلهٔ دیفرانسیلی ۳-۵۲ صدق می‌کند. به نظر می‌رسد که F/τ می‌توانست شامل یک ثابت α هم باشد به طوری که $F = -\tau \log Z + \alpha \tau$ می‌شد. اما موقعی که دما آن قدر پایین است

که فقط g_0 حالت هم تراز در پایینترین انرژی ε_0 اشغال شده‌اند، آنتروپی باید به $\log g_0$ کاهش پیدا کند. در این حد $\log Z \rightarrow \log g_0 - \varepsilon_0/\tau$ بنا بر این $\sigma = -\partial F/\partial \tau$ فقط به شرطی می‌تواند به $\log g_0 = \partial(\tau \log Z)/\partial \tau$ میل کند که $\alpha = 0$ باشد. این نتیجه را می‌توانیم به صورت زیر بنویسیم

$$Z = \exp(-F/\tau) \quad (56-3)$$

و عامل بولتزمن $3-11$ برای احتمال اشغال یک حالت کوانتومی s تبدیل می‌شود به

$$P(\varepsilon_s) = \frac{\exp(-\varepsilon_s/\tau)}{Z} = \exp[(F - \varepsilon_s)/\tau] \quad (57-3)$$

گاز ایده‌آل: نگاه اول

یک اتم در جعبه. تابع پارش Z_1 اتمی به جرم M را که آزادانه در مکعبی به حجم $V = L^3$ حرکت می‌کند محاسبه می‌کنیم. اوربیتالهای معادله موج ذره آزاد، $-\hbar^2/2M \nabla^2 \psi = \varepsilon \psi$ عبارت‌اند از

$$\psi(x, y, z) = A \sin(n_x \pi x/L) \sin(n_y \pi y/L) \sin(n_z \pi z/L) \quad (58-3)$$

که در آن n_x, n_y, n_z مانند فصل ۱، اعداد درست مثبت‌اند. اعداد درست منفی اوربیتالهای مستقل نمی‌دهند، و صفر هم جوابی نمی‌دهد. مقادیر انرژی عبارت‌اند از

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (59-3)$$

از اسپین و تمام ساختارهای دیگر اتم صرف نظر می‌کنیم، در نتیجه هر حالت سیستم به طور کامل توسط مقادیر n_x, n_y, n_z مشخص می‌شود.

تابع پارش جمع روی حالت‌های $3-59$ است:

$$Z_1 = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp[-\hbar^2 \pi^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)/2ML^2 \tau] \quad (60-3)$$

در صورتی که فواصل بین مقادیر انرژیهای مجاور در مقایسه با τ کوچک باشند، می‌توانیم جمعها را به انتگرال تبدیل کنیم:

$$Z_1 = \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z \exp[-\alpha^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)] \quad (61-3)$$

نماد $\alpha^2 \equiv \hbar^2 \pi^2 / 2ML^2 \tau$ را برای سهولت آورده‌ایم. تابع نمایی بالا را می‌توان به صورت حاصلضرب سه عامل نوشت

$$\exp(-\alpha^2 n_x^2) \exp(-\alpha^2 n_y^2) \exp(-\alpha^2 n_z^2)$$

در نتیجه

$$Z_1 = \left(\int_0^\infty dn_x \exp(-\alpha^2 n_x^2) \right)^3 = (1/\alpha)^3 \left(\int_0^\infty dx \exp(-x^2) \right)^3 = \pi^{3/2} / \lambda \alpha^3$$

و از آنجا

$$Z_1 = \frac{V}{(\sqrt{2\pi\hbar/M\tau})^{3/2}} = n_Q V = n_Q / n \quad (62-3)$$

که در آن $n = 1/V$ چگالی است.

در اینجا

$$n_Q \equiv (M\tau / 2\pi\hbar^2)^{3/2} \quad (63-3)$$

چگالی کوانتومی نامیده می‌شود. این کمیت چگالی وابسته به یک اتم در مکعبی است به ضلع میانگین گرمایی طول موج دوبروی، که در حدود $\hbar / (M\tau)^{1/2} \sim \hbar / M(v)$ است. در اینجا $\langle v \rangle$ سرعت متوسط گرمایی است. این چگالی بارها در فیزیک گرمای گازها، در نظریه نیمرساناها و در نظریه واکنشهای شیمیایی ظاهر می‌شود.

برای هلیوم در فشار جو و دمای اتاق، $n \approx 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ و $n_Q \approx 0.8 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ است. بنابراین، $n/n_Q \approx 3 \times 10^{-6}$ است، که در مقایسه با یک بسیار کوچک است، به طوری که هلیوم در شرایط عادی بسیار رقیق است. هرگاه $n/n_Q \ll 1$ باشد می‌گوییم گاز در قلمرو

کلاسیکی است. گاز ایده‌آل بنا به تعریف گازی از اتمهای بدون برهم‌کنش در قلمرو کلاسیکی است. میانگین گرمایی انرژی اتم در جعبه، مطابق ۳-۱۲، عبارت است از

$$U = \frac{\sum_n \varepsilon_n \exp(-\varepsilon_n/\tau)}{Z} = \tau^2 (\partial \log Z_1 / \partial \tau) \quad (۶۴-۳)$$

زیرا $\exp(-\varepsilon_n/\tau) Z_1^{-1}$ احتمال واقع شدن سیستم در حالت n است. از ۳-۶۲ داریم،

$$\log Z_1 = -\frac{3}{2} \log(1/\tau) + \tau$$

جملات مستقل از τ

بنابراین برای یک گاز ایده‌آل یک اتمی

$$U = \frac{3}{2} \tau \quad (۶۵-۳)$$

اگر $\tau = k_B T$ باشد، که در آن k_B ثابت بولتزمن است، آنگاه $U = \frac{3}{2} k_B T$ است، که نتیجهٔ آشنایی برای انرژی بر اتم در گاز ایده‌آل است.

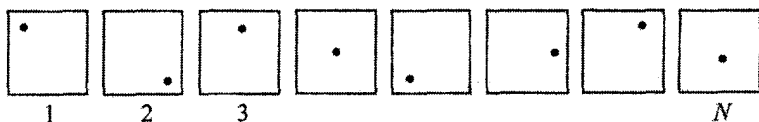
میانگین گرمایی عدد اشغال یک اوربیتال ذرهٔ آزاد در نامساوی زیر صدق می‌کند

$$Z_1^{-1} \exp(-\varepsilon_n/\tau) < Z_1^{-1} = n/n_0$$

که برای اشغال یک اوربیتال توسط یک اتم هلیوم در چگالی و دمای متعارف حد بالای 4×10^{-6} را بر جای می‌گذارد. برای اعتبار داشتن قلمرو کلاسیکی، این عدد اشغال باید بسیار کوچکتر از ۱ باشد. با توجه به تعریف ۳-۵۹ ملاحظه می‌کنیم که ε_n برای یک اتم آزاد همیشه مثبت است.

مثال: N اتم در جعبه. در اینجا برای مسئلهٔ تعداد زیادی اتمهای یکسان بدون برهم‌کنش در جعبه موقتاً از یک استدلال زیرکانه استفاده می‌کنیم تا بعداً در فصل ۶ روش قدرتمندی برای آن پیدا کنیم. ابتدا یک گاز ایده‌آل متشکل از N اتم محصور در یک جعبه را که در آن همهٔ اتمها از گونه‌های مختلف یا ایزوتوپهای مختلف هستند، بررسی می‌کنیم. این یک تعمیم ساده از نتیجه‌ای است که برای یک اتم داریم. سپس به عامل اصلی تصحیح که در موقع یکسان بودن همهٔ اتمها، از یک گونه و از یک ایزوتوپ، ظاهر می‌شود می‌پردازیم.

اگر در هر یک از N جعبهٔ متمایز یک اتم داشته باشیم (شکل ۳-۷)، تابع پارش حاصلضرب



شکل ۷-۳ یک سیستم N ذره‌ای از ذرات آزاد با یک‌ذره در هر یک از N جعبه. انرژی این سیستم N برابر انرژی یک ذره در یک جعبه است.

توابع پارش یک اتمی مجزا است:

$$Z_{\text{جعبه } N} = Z_1(1)Z_1(2) \cdots Z_1(N) \quad (۶۶-۳)$$

زیرا حاصلضرب طرف راست تمام حالت‌های مستقل N جعبه را شامل می‌شود، مانند حالت با انرژی

$$\varepsilon_\alpha(1) + \varepsilon_\beta(2) + \cdots + \varepsilon_\zeta(N) \quad (۶۷-۳)$$

که در آن $\alpha, \beta, \dots, \zeta$ شاخصهای اوربیتالی آنها در جعبه‌های متوالی را نشان می‌دهند. رابطه ۶۶-۳ تابع پارش N اتم بدون برهم‌کنش ناهم‌نوع محصور در یک جعبه نیز هست (شکل ۸-۳):

$$Z_\alpha(\bullet)Z_\beta(\square)Z_\gamma(*) \cdots Z_\zeta(\Delta)$$

زیرا ویژه مقادیر انرژی در این مورد همانهایی هستند که در ۶۷-۳ داده شده‌اند، و این در واقع همان مسئله است. اگر جرمهای همه این اتمهای مختلف اتفاقاً یکی باشد، تابع پارش کل برابر با Z_1^N می‌شود، که در ۶۲-۳ داده شده است.

وقتی مسئله رایج‌تر N ذره یکسان در یک جعبه را در نظر می‌گیریم، باید Z_1^N را تصحیح کنیم زیرا حالت‌های متمایز سیستم N ذره یکسان را زیادی شمرده است. ذرات یک گونه منفرد تمایز پذیر نیستند: الکترون‌ها شماره شناسایی ندارند. برای دو ذره نشانه‌دار \bullet و $*$ در یک تک جعبه حالت $\varepsilon_\alpha(\bullet) + \varepsilon_\beta(*)$ و $\varepsilon_\alpha(*) + \varepsilon_\beta(\bullet)$ حالت‌های متمایزند، و هر دو باید در تابع پارش به حساب



شکل ۸-۳ اتمهای ناهم‌نوع در یک تک جعبه.

آورده شوند. اما برای دو ذره یکسان، حالت با انرژی $\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta$ با حالت $\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta$ یکی است، و فقط یک جمله باید در جمع حالتها در تابع پارش منظور شود.

اگر شاخصهای اوربیتالی همگی متفاوت باشند، هر جمله $N!$ بار در Z_1^N رخ خواهد داد، در حالی که برای ذرات یکسان باید یک بار رخ دهد. بنابراین، Z_1^N تعداد حالتها را با یک ضریب $N!$ زیادی حساب می‌کند، و تابع پارش صحیح برای N ذره یکسان در قلمرو کلاسیکی چنین است

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} (n_Q V)^N \quad (۶۸-۳)$$

در اینجا Q_n از $۶۳-۳$ برابر با $(M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ است.

در جایی از این استدلال فرض می‌کنیم که تمام N اوربیتال اشغال شده همیشه اوربیتالهای متفاوت اند. خطای ناشی از این تقریب را نمی‌توان به راحتی مستقیماً برآورد کرد اما بعداً با روش دیگری اعتبار رابطه $۶۸-۳$ را در قلمرو کلاسیکی $n_Q \ll n$ ثابت می‌کنیم. عامل $N!$ نتیجه را برای آنتروپی گاز ایده‌آل تغییر می‌دهد. کمیت آنتروپی را می‌توان با آزمایش اندازه گرفت، و به تأیید رسیده است که عامل $N!$ در این حد چگالی پایین صحیح است.

انرژی. انرژی گاز ایده‌آل از تابع پارش N ذره با استفاده از $۳-۱۲$ به دست می‌آید:

$$U = \tau^2 (\partial \log Z_N / \partial \tau) = \frac{3}{2} N \tau \quad (۶۹-۳)$$

که با $۶۵-۳$ برای یک ذره سازگاری دارد. انرژی آزاد عبارت است از

$$F = -\tau \log Z_N = -\tau \log Z_1^N + \tau \log N! \quad (۷۰-۳)$$

با استفاده از نتیجه قبلی $Z_1 = n_Q V = (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2} V$ و تقریب استرلینگ $\log N! \simeq N \log N - N$ داریم

$$F = -\tau N \log[(M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2} V] + \tau N \log N - \tau N \quad (۷۱-۳)$$

از انرژی آزاد می‌توانیم آنتروپی و فشار گاز ایده‌آل N اتمی را محاسبه کنیم. فشار از $۳-۴۹$ به دست می‌آید:

$$p = -(\partial F / \partial V)_\tau = N\tau/V \quad (۷۲-۳)$$

$$pV = N\tau \quad (۷۳-۳)$$

که قانون گاز ایده‌آل نامیده می‌شود. در یکاهای قراردادی، داریم

$$pV = Nk_B T \quad (۷۴-۳)$$

آنتروپی از ۴۹-۳ به دست می‌آید:

$$\sigma = -(\partial F / \partial \tau)_V = N \log[(M\tau / 2\pi\hbar^2)^{3/2} V] + \frac{3}{2} N - N \log N + N \quad (۷۵-۳)$$

یا با استفاده از $n \equiv N/V$

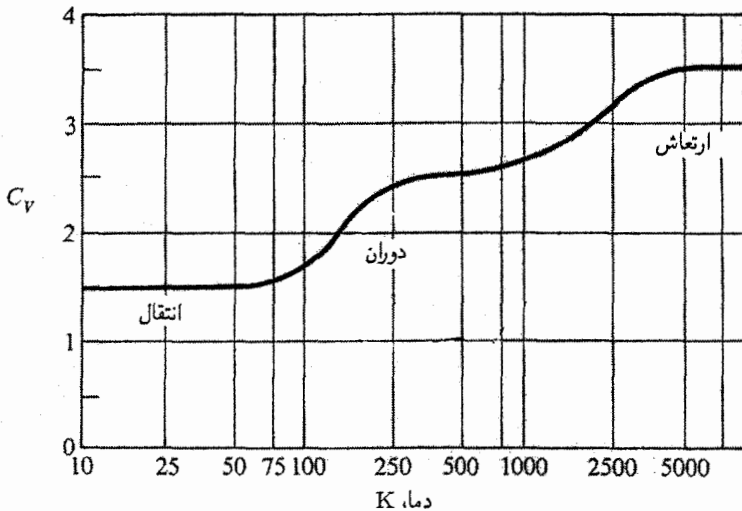
$$\sigma = N \left[\log(n_Q/n) + \frac{5}{2} \right] \quad (۷۶-۳)$$

این نتیجه به معادلهٔ ساکور-تترود برای گاز ایده‌آل تک‌اتمی معروف است که با تجربه توافق دارد. این نتیجه از طریق جملهٔ n_Q شامل \hbar است، بنابراین حتی برای گاز ایده‌آل کلاسیکی هم آنتروپی متضمن یک مفهوم کوانتومی است. این نتایج را دوباره در فصل ۶ با روش مستقیمی به دست خواهیم آورد که صریحاً با $N!$ یا استدلال ذرات یکسان کاری ندارد. انرژی ۶۹-۳ نیز از $U = F + \tau\sigma$ به دست می‌آید؛ با استفاده از ۷۱-۳ و ۷۶-۳ داریم $U = \frac{3}{2} N\tau$

مثال: همپارش انرژی. انرژی $U = \frac{3}{2} N\tau$ از ۶۹-۳ ناشی از یک سهم $\frac{1}{2}\tau$ از هر "درجهٔ آزادی" هر ذره است، که تعداد درجات آزادی تعداد ابعاد فضای حرکت اتمهاست؛ که در این مثال برابر با ۳ است. تابع پارش در صورت کلاسیکی مکانیک آماری، انرژی جنبشی ذرات را در یک انتگرال روی مؤلفه‌های تکانه p_x, p_y, p_z در بر دارد. برای یک ذرهٔ آزاد

$$Z_1 \propto \iiint \exp[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2M\tau] dp_x dp_y dp_z \quad (۷۷-۳)$$

است، که مشابه ۶۱-۳ است. حدود انتگرال‌گیری برای هر مؤلفه $\pm\infty$ است. میانگین گرمایی انرژی را می‌توان با استفاده از ۱۲-۳ به دست آورد که برابر با $\frac{3}{2}\tau$ است.

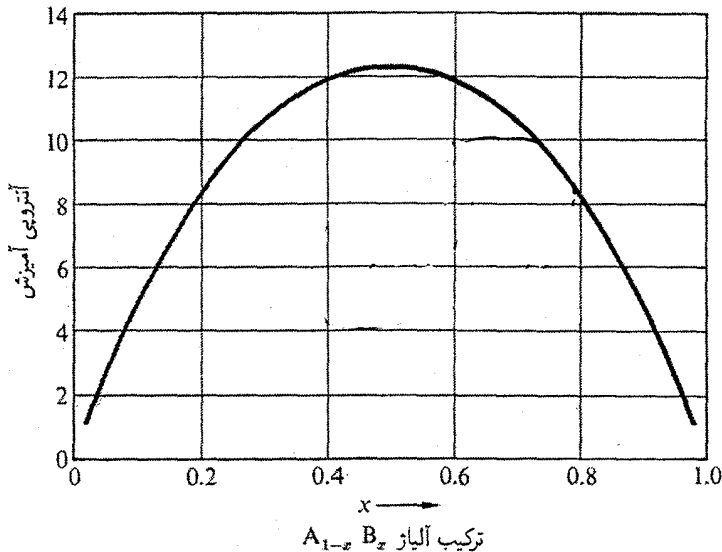


شکل ۹-۳ ظرفیت گرمایی در حجم ثابت یک مولکول H_2 در فاز گاز. مقیاس عمودی برحسب یکاهای بنیادی است؛ برای به دست آوردن یک مقدار برحسب یکاهای قراردادی، آن را در k_B ضرب کنید. سهم سه درجه آزادی انتقالی $3/2$ است؛ در دماهای بالا سهم دو درجه آزادی چرخشی 1 است؛ و سهم انرژی پتانسیل و جنبشی حرکت ارتعاشی در حد دمای بالا 1 است. حدود کلاسیکی موقعی حاصل می شوند که T خیلی بزرگتر از فواصل میان ترازهای انرژی مربوط باشد.

این نتیجه در نظریه کلاسیکی تعمیم داده می شود. هرگاه هامیلتونی سیستم برحسب یک مؤلفه تکانه همگن از درجه 2 باشد، حد کلاسیکی میانگین گرمایی انرژی جنبشی وابسته به آن تکانه $2/3 T$ خواهد بود. همین طور، اگر هامیلتونی برحسب یک مؤلفه مکانی همگن از درجه 2 باشد، میانگین گرمایی انرژی پتانسیل وابسته به آن مختصه هم $2/3 T$ خواهد بود. در این صورت این نتیجه را می توان برای نوسانگر هماهنگ در حد کلاسیکی به کار گرفت. نتایج کوانتومی برای نوسانگر هماهنگ و برای چرخشگر دو اتمی، به ترتیب، در مسائل 3 و 6 به دست آورده می شوند. همان طور که در شکل ۹-۳ نمایش داده شده است در دماهای بالا حد کلاسیکی تحقق می یابد.

مثال: آنتروپی آمیزش. در فصل 1 تعداد آرایشهای ممکن A و B را در یک جامد متشکل از $N - t$ اتم A و t اتم B محاسبه کردیم. در $1-20$ تعداد آرایشها را پیدا کردیم:

$$g(N, t) = \frac{N!}{(N-t)!t!} \quad (78-3)$$



شکل ۳-۱۰ آنتروپی آمیزش یک آلیاز کتره‌ای دوتایی به صورت تابعی از نسبت اتمهای تشکیل‌دهنده A و B. منحنی رسم شده برای مجموع ۲۰ اتم محاسبه شده است. می‌بینیم که این آنتروپی برای نسبت‌های مساوی A و B ($x = 0.5$) بیشینه، و برای A خالص یا B خالص صفر است.

آنتروپی وابسته به این آرایشها عبارت است از

$$\sigma(N, t) = \log g(N, t) = \log N! - \log(N - t)! - \log t! \quad (79-3)$$

که در شکل ۳-۱۰ برای $N = 20$ رسم شده است. این سهم در آنتروپی کل یک سیستم آلیاز آنتروپی آمیزش نامیده می‌شود. نتیجه ۳-۷۹ را می‌توان با استفاده از تقریب استرلینگ به صورت مناسبتری در آورد:

$$\begin{aligned} \sigma(N, t) &\simeq N \log N - N - (N - t) \log(N - t) + N - t - t \log t + t \\ &= N \log N - (N - t) \log(N - t) - t \log t \\ &= -(N - t) \log(1 - t/N) - t \log(t/N) \end{aligned}$$

یا اگر t/N را معادل x بگیریم

$$\sigma(x) = -N[(1 - x) \log(1 - x) + x \log x] \quad (80-3)$$

این نتیجه آنتروپی آمیزش یک آلیاز $A_{1-x}B_x$ را که به صورت یک محلول جامد (همگن) کتره‌ای در نظر گرفته شود به دست می‌دهد. این مسئله را در فصل ۱۱ به تفصیل بررسی خواهیم کرد. از خود می‌پرسیم: آیا محلول جامد همگن حالت تعادل آمیزه اتمهای A و B است، یا این که یک سیستم دو فاز، به صورت آمیزه‌ای از ریز بلورهای A خالص و ریز بلورهای B خالص، حالت تعادل است؟ پاسخ کامل این پرسش مبنای بخش مهمی از علم متالورژی است: پاسخ به دما و به انرژیهای برهم‌کنش بین اتمی U_{AA} ، U_{BB} ، و U_{AB} بستگی خواهد داشت. در حالت خاصی که انرژیهای برهم‌کنش زوجهای همسایه AA ، BB و AB همگی مساوی‌اند، محلول جامد همگن انرژی آزاد پایبندی از آمیزه ریز بلورهای عناصر خالص خواهد داشت. انرژی آزاد محلول جامد $A_{1-x}B_x$ عبارت است از

$$F = F_0 - \tau \sigma(x) = F_0 + N\tau[(1-x)\log(1-x) + x\log x] \quad (۸۱-۳)$$

که باید با

$$F = (1-x)F_0 + xF_0 = F_0 \quad (۸۲-۳)$$

برای آمیزه بلورهای A و B با نسبت $(1-x)$ به x مقایسه شود. آنتروپی اختلاط همیشه مثبت است — همه آنتروپیها مثبت‌اند — بنابراین محلول جامد انرژی آزاد پایبندی در این حالت خاص دارد. گرایشی وجود دارد که دست‌کم بخش کوچکی از هر عنصر B در هر عنصر دیگر A حل شود، حتی اگر یک انرژی دافعه قوی بین اتم B و اتمهای A در اطراف آن وجود داشته باشد. این انرژی دافعه را با کمیت مثبت U نشان دهید. اگر یک کسر بسیار کوچک $x \ll 1$ از اتمهای B حضور داشته باشد، انرژی دافعه کل برابر با xNU است، که در آن xN تعداد اتمهای B است. آنتروپی آمیزش $3-8^\circ$ در این حد تقریباً عبارت است از

$$\sigma = -xN \log x \quad (۸۳-۳)$$

بنابراین انرژی آزاد عبارت است از

$$F(x) = N(xU + \tau x \log x) \quad (۸۴-۳)$$

که وقتی دارای کمینه است که داشته باشیم

$$\partial F / \partial x = N(U + \tau \log x + \tau) = 0 \quad (۸۵-۳)$$

$$x = \exp(-1) \exp(-U/\tau) \quad (۸۶-۳)$$

این نشان می‌دهد که در تمام بلورها قدری ناخالصی طبیعی وجود دارد.

خلاصه

۱. عامل

$$P(\varepsilon_s) = \exp(-\varepsilon_s/\tau)/Z$$

احتمال یافتن سیستم در حالت s با انرژی ε_s است هرگاه که سیستم در تماس گرمایی با یک منبع بزرگ در دمای τ باشد. تعداد ذرات سیستم ثابت فرض می‌شود.

۲. تابع پارش عبارت است از

$$Z \equiv \sum_s \exp(-\varepsilon_s/\tau)$$

۳. فشار از رابطه

$$p = -(\partial U/\partial V)_\sigma = \tau(\partial \sigma/\partial V)_U$$

به دست می‌آید.

۴. انرژی آزاد هلمهولتز به صورت $F \equiv U - \tau \sigma$ تعریف می‌شود. برای سیستمی که τ و V آن ثابت نگه داشته شده F در حالت تعادل کمینه است.

$$p = -(\partial F/\partial V)_\tau ; \sigma = -(\partial F/\partial \tau)_V \quad ۵.$$

۶. $F = -\tau \log Z$. این نتیجه بسیار مفیدی برای محاسبه F و کمیت‌هایی نظیر p و σ از مشتقات F است.

۷. برای گاز ایده‌آل تک‌اتمی دارای N اتم با اسپین صفر،

$$Z_N = (n_Q V)^N / N!$$

است، اگر $n = N/V \ll n_Q$ باشد. چگالی کوانتومی n_Q بنا به تعریف عبارت است از $(M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2}$. همچنین

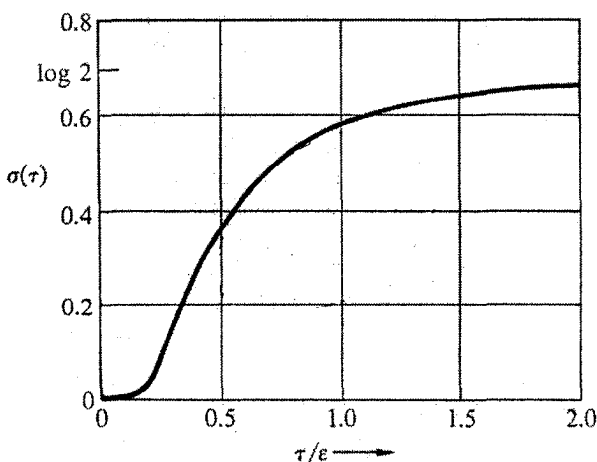
$$pV = N\tau; \quad \sigma = N \left[\log(n_Q/n) + \frac{5}{2} \right]; \quad C_V = \frac{3}{2}N$$

۸. یک فرایند در صورتی برگشت پذیر است که سیستم در تمام زمانها در طی آن در همسایگی بینهایت کوچک حالت تعادل بماند.

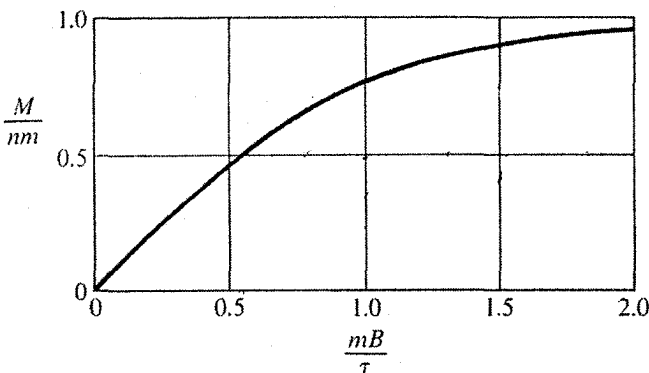
مسائل

۱. انرژی آزاد سیستم دو حالتی. (الف) عبارتی برای انرژی آزاد یک سیستم دو حالتی، یکی در انرژی ϵ و یکی در انرژی ϵ ، به صورت تابعی از τ پیدا کنید. (ب) با استفاده از انرژی آزاد، عبارتی برای انرژی و آنتروپی سیستم پیدا کنید. آنتروپی در شکل ۱۱-۳ رسم شده است.

۲. پذیرفتاری مغناطیسی. (الف) با استفاده از تابع پارش عبارت دقیقی برای مغناطیدگی M و پذیرفتاری $\chi \equiv dM/dB$ به صورت تابعی از دما و میدان مغناطیسی، برای سیستم مدل گشتاورهای مغناطیسی در میدان مغناطیسی پیدا کنید. نتیجه برای مغناطیدگی همان طور که در ۳-۴۶ با روش دیگری به دست آمد عبارت از $M = nm + \tanh(mB/\tau)$ است. در اینجا n چگالی ذرات است. نتیجه در شکل ۱۲-۳ ترسیم شده است. (ب) انرژی آزاد را پیدا کنید و نتیجه را به صورت



شکل ۱۱-۳ آنتروپی یک سیستم دو حالتی به صورت تابع τ/ϵ . توجه کنید که وقتی $\tau \rightarrow \infty$ می رود $\sigma(\tau) \rightarrow \log 2$ میل می کند.



شکل ۱۲-۳ نمودار گشتاور مغناطیسی کل به صورت تابع mB/τ . توجه کنید که در mB/τ های کوچک گشتاور یک تابع خطی از mB/τ است، اما در mB/τ های بزرگ گشتاور تمایل به اشباع شدن دارد.

تابعی از فقط τ و پارامتر $x \equiv M/nm$ بیان کنید. (ج) نشان دهید که در حد $mB \ll \tau$ پذیرفتاری عبارت است از $\chi = nm^2/\tau$.

۳. انرژی آزاد نوسانگر هماهنگ. نوسانگر هماهنگ یک بعدی دارای یک رشته نامتناهی از حالت‌های انرژی به فواصل مساوی است، $\epsilon_s = s\hbar\omega$ ، که در آن s یک عدد درست مثبت یا صفر است، و ω بسامد کلاسیکی نوسانگر است. صفر انرژی را برای حالت $s = 0$ انتخاب کرده‌ایم. (الف) نشان دهید که انرژی آزاد نوسانگر هماهنگ عبارت است از

$$F = \tau \log[1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)] \quad (۸۷-۳)$$

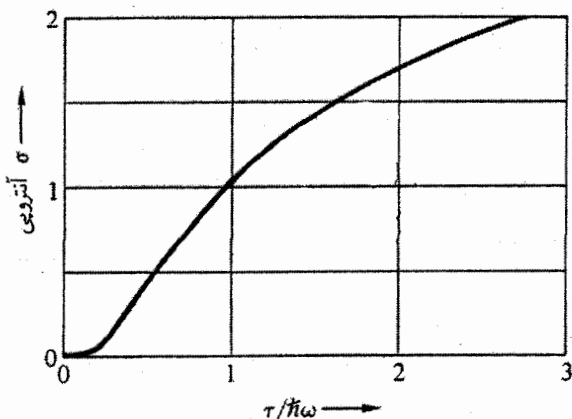
توجه کنید که در دماهای بالا، $\tau \gg \hbar\omega$ ، می‌توانیم شناسهٔ لگاریتم را بسط دهیم و رابطهٔ $F \approx \tau \log(\hbar\omega/\tau)$ را به دست بیاوریم. (ب) با استفاده از معادلهٔ ۷۸-۳ نشان دهید که آنتروپی عبارت است از

$$\sigma = \frac{\hbar\omega/\tau}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} - \log[1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)] \quad (۸۸-۳)$$

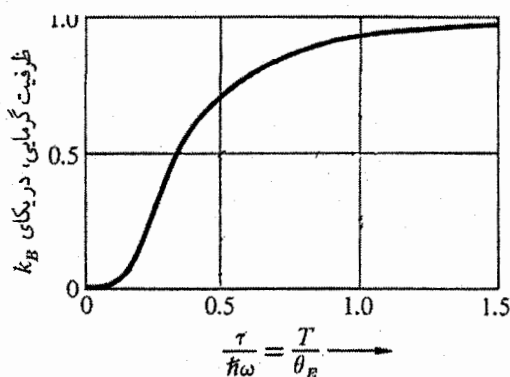
آنتروپی در شکل ۱۳-۳ و ظرفیت گرمایی در شکل ۱۴-۳ نمایش داده شده است.

۴. افت و خیزهای انرژی. سیستمی را با حجم ثابت در تماس گرمایی با یک منبع در نظر بگیرید. نشان دهید که میانگین مربعی افت و خیز انرژی سیستم عبارت است از

$$\langle(\epsilon - \langle\epsilon\rangle)^2\rangle = \tau^2(\partial U/\partial\tau)_V \quad (۸۹-۳)$$



شکل ۳-۱۳ آنترپی برحسب دما برای یک نوسانگر هماهنگ با بسامد ω .



شکل ۳-۱۴ ظرفیت گرمایی برحسب دما برای نوسانگر هماهنگ با بسامد ω . مقیاس افقی برحسب یکای $\tau/\hbar\omega$ است، که با T/θ_E ، که در آن θ_E دمای اینشتین نامیده می‌شود، یکی است. در حد دمای بالا $C_V \rightarrow k_B$ ، یا برحسب یکای بنیادی به سمت ۱، میل می‌کند. این مقدار به مقدار کلاسیکی معروف است. در دماهای پایین C_V به صورت نمایی کاهش می‌یابد.

در اینجا U نماد قراردادی برای $\langle \epsilon \rangle$ است. راهنمایی: با استفاده از تابع پارش Z ، $\partial U / \partial T$ را به میانگین مربعی افت‌وخیز ربط دهید. جمله $(\dots)^2$ را نیز بسط دهید. یادآوری: دمای τ یک سیستم کمیتی است که، طبق تعریف، مقدار آن در صورت تماس گرمایی سیستم با یک منبع افت‌وخیز نمی‌کند. هرگونه برداشت دیگری با تعریف ما از دمای سیستم مغایرت دارد. انرژی چنین سیستمی می‌تواند افت‌وخیز کند، اما دمای آن نمی‌تواند. برخی نویسندگان به تعریف دقیقی از دما

پای بند نیستند. مثلاً لاندائو و لیفشیتز معتقدند که

$$\langle (\Delta\tau)^2 \rangle = \tau^2 / C_V \quad (۹۰-۳)$$

اما این را باید فقط صورت دیگری از ۳-۸۹ تلقی کرد که در آن $\Delta\tau$ مساوی $\Delta U / C_V$ گذاشته شده است. می دانیم که $\Delta U = C_V \Delta\tau$ است، که از آنجا ۳-۹۰ تبدیل می شود به $\langle (\Delta U)^2 \rangle = \tau^2 C_V$ که همان نتیجه ۳-۸۹ ماست.

۵. اثر اورهاوژر. فرض کنید که با یک وسیله مناسب مکانیکی یا الکتریکی، هر بار که منبع کوانتوم انرژی ε را به سیستم تحویل می دهد، بتوان $\alpha\varepsilon$ انرژی به منبع افزود. افزایش خالص انرژی منبع $(1 - \alpha)\varepsilon$ است. در اینجا α یک ضریب عددی مثبت یا منفی است. نشان دهید که عامل بولتزمن مؤثر برای این سیستم غیرعادی از رابطه زیر به دست می آید

$$P(\varepsilon) \propto \exp[-(1 - \alpha)\varepsilon/\tau] \quad (۹۱-۳)$$

این استدلال مبنای آماری اثر اورهاوژر را توضیح می دهد که با آن می توان قطبش هسته ای در میدان مغناطیسی را تا بیش از قطبش تعادل گرمایی تقویت کرد. چنین وضعیتی مستلزم تحویل مداوم انرژی به سیستم از یک چشمه خارجی است. این سیستم در حالت تعادل نیست، اما گفته می شود که در یک حالت ماناست.^۱

۶. چرخش مولکولهای دواتمی. در بررسی اول خود از گاز ایده آل فقط انرژی انتقالی ذرات را در نظر گرفتیم. اما مولکولها می توانند بچرخند و انرژی جنبشی داشته باشند. انرژی چرخشی کوانتیده است؛ و ترازهای انرژی یک مولکول دواتمی به صورت زیرند

$$\varepsilon(j) = j(j + 1)\varepsilon_0 \quad (۹۲-۳)$$

که در آن j یک عدد درست مثبت یا صفر است: $j = 0, 1, 2, \dots$. چندگانگی هر تراز چرخشی برابر با $2j + 1$ است. (الف) تابع پارش $Z_R(\tau)$ را برای حالتهای چرخشی یک مولکول پیدا کنید. به خاطر داشته باشید که Z جمع روی حالتها است، نه روی ترازها—این دو با هم فرق دارند. (ب) تقریب $Z_R(\tau)$ را برای $\varepsilon_0 \gg \tau$ ، با تبدیل جمع به انتگرال، حساب کنید. (ج) همین کار را برای $\varepsilon_0 \ll \tau$ ، با قطع کردن دنباله جمع پس از جمله دوم، تکرار کنید. (د) عبارتهایی برای

انرژی U و ظرفیت گرمایی C ، به صورت توابع τ ، در هر دو حد پیدا کنید. توجه کنید که برای $\tau \gg \varepsilon$ سهم چرخشی در ظرفیت گرمایی مولکول دو اتمی به ۱ (یا، برحسب یکای قراردادی، به k_B) میل می‌کند. (ه) منحنی رفتار $U(\tau)$ و $C(\tau)$ را رسم کنید و رفتارهای حدی آنها را برای $\tau \rightarrow \infty$ و $\tau \rightarrow 0$ نمایش دهید.

۷. مسئلهٔ زیپ. یک زیپ N تا اتصال دارد، هر اتصال یک حالت دارد که در آن بسته است با انرژی ۰ و یک حالت دارد که در آن باز است با انرژی ε . البته شرط می‌کنیم که زیپ فقط از انتهای چپ خود می‌تواند باز شود، و اتصال شماره s ، فقط به شرطی می‌تواند باز شود که همهٔ اتصالات طرف چپ آن ($1, 2, \dots, s-1$) قبلاً باز شده باشند. (الف) نشان دهید که تابع پارش را می‌توان به صورت زیر جمع بست

$$Z = \frac{1 - \exp[-(N+1)\varepsilon/\tau]}{1 - \exp(-\varepsilon/\tau)} \quad (۹۳-۳)$$

(ب) تعداد میانگین اتصالاتی باز را در حد $\varepsilon \gg \tau$ پیدا کنید. این مدل یک مدل بسیار ساده شدهٔ از هم باز شدن مولکولهای دو رشته‌ای DNA است.^۱

۸. چگالی کوانتومی. ذره‌ای را در مکعبی به ضلع L در نظر بگیرید؛ این یعنی که چگالی برابر با $n = 1/L^3$ است. انرژی جنبشی این ذره را در اوربیتال پایه پیدا کنید. برای چگالی مقداری وجود خواهد داشت که به‌ازای آن انرژی جنبشی کوانتومی نقطهٔ صفر برابر با دمای τ خواهد بود. (در این چگالی عدد اشغال پایتترین اوربیتال از مرتبهٔ یک است؛ پایتترین اوربیتال همیشه عدد اشغال بالاتری از هر اوربیتال دیگر دارد.) نشان دهید که چگالی n_0 یاد شده، از یک ضریب از مرتبهٔ یک که بگذریم، برابر با چگالی کوانتومی n_Q طبق تعریف ۳-۶۳ است.

۹. تابع پارش برای دو سیستم. نشان دهید که تابع پارش دو سیستم مستقل ۱ و ۲، $Z(1+2)$ ، در تماس گرمایی در دمای مشترک τ برابر با حاصلضرب توابع پارش دو سیستم است:

$$Z(1+2) = Z(1)Z(2) \quad (۹۴-۳)$$

۱۰. کشسانی پلیمرها. اتحاد ترمودینامیکی برای یک سیستم یک‌بعدی عبارت است از

$$\tau d\sigma = dU - f dl \quad (۹۵-۳)$$

که در آن f نیروی خارجی وارد بر خط و dl افزایش طول خط است. در تشابه با ۳-۳۲ و پس از مشتق‌گیری داریم

$$-\frac{f}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial l} \right)_U \quad (۹۶-۳)$$

جهت نیرو عکس جهت قراردادی فشار است.

یک زنجیر پلیمری را با N اتصال هریک به طول ρ در نظر می‌گیریم، که هر اتصال با احتمال مساوی به سوی راست و چپ قرار گرفته است. (الف) نشان دهید که تعداد آرایشهایی که طول از سر تا ته آنها $l = 2|s|\rho$ است، عبارت است از

$$g(N, -s) + g(N, s) = \frac{2N!}{\left(\frac{1}{2}N + s\right)! \left(\frac{1}{2}N - s\right)!} \quad (۹۷-۳)$$

(ب) نشان دهید که برای $|s| \ll N$

$$\sigma(l) = \log[2g(N, \circ)] - l^2/2N\rho^2 \quad (۹۸-۳)$$

(ج) نشان دهید که به‌ازای طول l نیرو عبارت است از

$$f = l\tau/N\rho^2 \quad (۹۹-۳)$$

نیرو با دما متناسب است. علت پیدایش نیرو این است که پلیمر می‌خواهد پیچیده شود: آنتروپی در یک پیچۀ کتره‌ای بالاتر است تا در یک پیکربندی باز شده. نوار لاستیکی بر اثر گرم کردن کوتاه می‌شود؛ سیم فولادی بر اثر گرم کردن منبسط می‌شود.^۱

۱۱. گاز یک‌بعدی. گاز ایده‌آلی را در نظر بگیرید، از N ذره، هریک به جرم M ، که محصور به خطی یک‌بعدی به طول L است. آنتروپی را در دمای τ پیدا کنید. این ذرات دارای اسپین صفرند.

۱. برای شرح نظریه کشسانی لاستیک ر.ک:

H. M. James and E. Guth, *Journal of Chemical Physics* **11**, 455 (1943); *Journal of Polymer Science* **4**, 153 (1949); L. R. G. Treloar *Physics of rubber elasticity*, Oxford, 1958.

تابش گرمایی و توزیع پلانک

توزیع انرژی U را میان N نوسانگر با بسامد ν در نظر می‌گیریم. اگر U را بدون محدودیت تقسیم‌پذیر بدانیم، آنگاه یک تعداد نامتناهی از توزیعها امکان‌پذیر است. با وجود این فرض می‌کنیم — و این نکته اساسی کل محاسبه است — که U از تعداد کاملاً معینی از بخشهای متناهی مساوی تشکیل شده باشد، و از ثابت طبیعی $h = 6.55 \times 10^{-27}$ erg-sec بهره می‌گیریم. این ثابت وقتی که در بسامد مشترک نوسانگرها ν ضرب شود عنصر انرژی ϵ را برحسب ارگ می‌دهد. ...

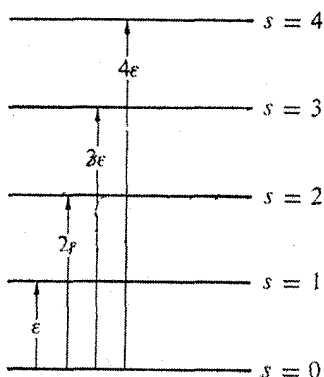
تابع توزیع پلانک

توزیع پلانک طیف تابش الکترومغناطیسی را در تعادل گرمایی درون یک کاواک توصیف می‌کند. به‌طور تقریبی، این توزیع طیف گسلی خورشید یا طیف فلزی را توصیف می‌کند که با مشعل جوشکاری داغ شده باشد. توزیع پلانک اولین کاربرد فیزیک کوانتومی گرما بوده است. تابش الکترومغناطیسی گرمایی غالباً تابش جسم سیاه نامیده می‌شود. توزیع پلانک طیف انرژی گرمایی ارتعاشات شبکه را در یک جامد کشسان هم توصیف می‌کند.

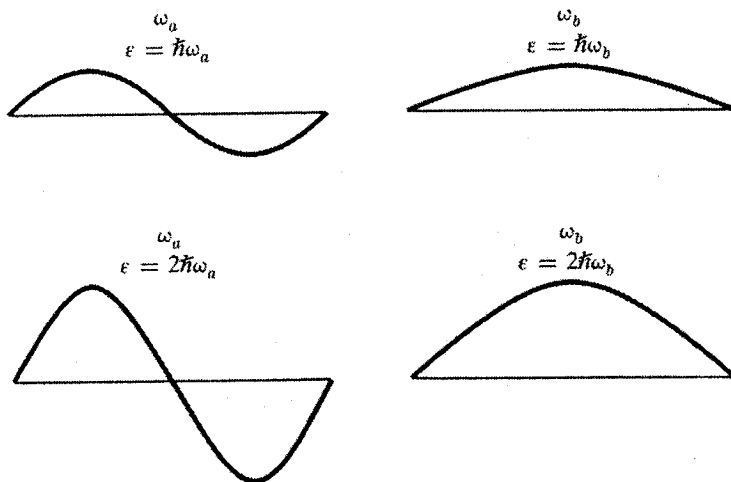
واژه "مد" طرح خاصی از دامنه نوسان را در کاواک یا در جامد مشخص می‌کند. همیشه $\omega = 2\pi f$ را بسامد تابش می‌خوانیم. ویژگی مشخصه مسئله تابش این است که یک مد نوسانی با بسامد ω را فقط برحسب یکاهای کوانتوم انرژی، $\hbar\omega$ ، می‌توان برانگیخت. انرژی حالت دارای s کوانتوم در مد عبارت است از

$$\epsilon_s = s\hbar\omega \quad (۱-۴)$$

که در آن s صفر یا هر عدد درست مثبت است (شکل ۱-۴). انرژی نقطه صفر $\frac{1}{2}\hbar\omega$ را حذف می‌کنیم. این انرژیها همان انرژیهای یک نوسانگر هماهنگ کوانتومی با بسامد ω هستند، اما مفاهیم آنها با هم فرق می‌کند. نوسانگر هماهنگ یک نوسانگر موضعی است، در حالی‌که انرژی الکتریکی و مغناطیسی وابسته به یک مد الکترومغناطیسی کاواک در همه جای درون کاواک توزیع شده است



شکل ۱-۴. حالت‌های نوسانگری که نماینده یک مد میدان الکترومغناطیسی با بسامد ω است. وقتی نوسانگر در اوربیتال با انرژی $s\hbar\omega$ است، آن حالت معادل s فوتون در آن مد است.



شکل ۲-۴ نمایش یک بعدی دو مد الکترومغناطیسی a و b ، با بسامد ω_a و ω_b . دامنه میدان الکترومغناطیسی در این شکلها به عدد اشغال یک فوتون و دو فوتون در هر مد اشاره دارد.

(شکل ۲-۴). ویژه مقدارهای انرژی در هر دو مورد مضرهای درست $\hbar\omega$ اند، و این علت شباهت در فیزیک گرمایی دو مسئله است. زبانی متفاوت برای توصیف برانگیختگی به کار می رود: s برای نوسانگر عدد کوانتومی نامیده می شود، در حالی که برای مد الکترومغناطیسی کوانتیده s تعداد فوتونها در مد نامیده می شود.

ابتدا میانگین گرمایی تعداد فوتونها در یک مد را محاسبه می کنیم، وقتی که این فوتونها در تعادل گرمایی با یک منبع در دمای τ هستند. تابع پارش $3-10$ جمع روی حالت های $4-1$ است:

$$Z = \sum_{s=0}^{\infty} \exp(-s\hbar\omega/\tau) \quad (2-4)$$

این جمع به صورت $\sum x^s$ است، که $x \equiv \exp(-\hbar\omega/\tau)$ است. چون x از 1 کوچکتر است، می توان این سری بینهایت را جمع زد و مقدار $1/(1-x)$ را به دست آورد، که از آنجا

$$Z = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)} \quad (3-4)$$

احتمال اینکه سیستم در حالت s با انرژی $s\hbar\omega$ باشد، از عامل بولتزمن به دست می آید:

$$P(s) = \frac{\exp(-s\hbar\omega/\tau)}{Z} \quad (4-4)$$

مقدار میانگین گرمایی s عبارت است از

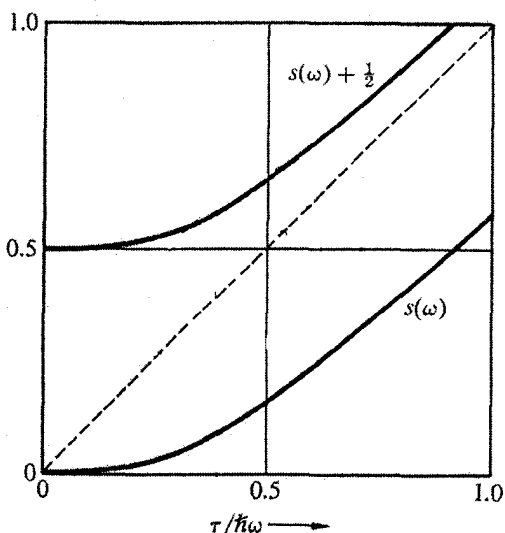
$$\langle s \rangle = \sum_{s=0}^{\infty} sP(s) = Z^{-1} \sum s \exp(-s\hbar\omega/\tau) \quad (5-4)$$

با تعریف $y \equiv \hbar\omega/\tau$ ، مجموع طرف راست به صورت زیر در می آید

$$\begin{aligned} \sum s \exp(-sy) &= -\frac{d}{dy} \sum \exp(-sy) \\ &= -\frac{d}{dy} \left(\frac{1}{1 - \exp(-y)} \right) = \frac{\exp(-y)}{[1 - \exp(-y)]^2} \end{aligned}$$

از ۳-۴ و ۵-۴ نتیجه می شود

$$\langle s \rangle = \frac{\exp(-y)}{1 - \exp(-y)}$$



شکل ۳-۴ توزیع پلانک به صورت تابعی از دمای کاهش یافته $\tau/\hbar\omega$. در اینجا $s(\omega)$ میانگین گرمایی تعداد فوتونها در مد با بسامد ω است. نمودار $s(\omega) + \frac{1}{2}$ نیز داده شده است، که در آن $\frac{1}{2}$ عدد اشغال مؤثر نقطه صفر مد است؛ خط چین مجانب کلاسیکی است. توجه کنید که داریم $\langle s \rangle + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \coth(\hbar\omega/2\tau)$.

$$\langle s \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} \quad (۶-۴)$$

این تابع توزیع پلانک برای میانگین گرمایی فوتونها (شکل ۳-۴) در یک تک مد با بسامد ω است. همچنین، میانگین تعداد فوتونها در یک مد هم هست. این نتیجه برای هر نوع میدان موج که انرژی آن به صورت ۱-۴ باشد صادق است.

قانون پلانک و قانون استفان-بولتزمن

میانگین گرمایی انرژی در هر مد عبارت است از

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle s \rangle \hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} \quad (۷-۴)$$

حد دمای بالا، $\tau \gg \hbar\omega$ ، غالباً حد کلاسیکی نامیده می‌شود. در اینجا $\exp(\hbar\omega/\tau)$ را می‌توان تقریباً به صورت $1 + \hbar\omega/\tau + \dots$ نوشت، که از آنجا انرژی میانگین کلاسیکی عبارت است از

$$\langle \varepsilon \rangle \simeq \tau \quad (۸-۴)$$

تعداد مدهای الکترومغناطیسی در یک کاواک نامتناهی است. هر مد n دارای یک بسامد خاص ω_n است. برای تابش محبوس در یک کاواک کاملاً رسانا به شکل مکعبی به یال L ، مجموعه مدهایی به صورت زیر وجود دارد

$$E_x = E_{x_0} \sin \omega t \cos(n_x \pi x/L) \sin(n_y \pi y/L) \sin(n_z \pi z/L) \quad (الف ۹-۴)$$

$$E_y = E_{y_0} \sin \omega t \sin(n_x \pi x/L) \cos(n_y \pi y/L) \sin(n_z \pi z/L) \quad (ب ۹-۴)$$

$$E_z = E_{z_0} \sin \omega t \sin(n_x \pi x/L) \sin(n_y \pi y/L) \cos(n_z \pi z/L) \quad (ج ۹-۴)$$

در اینجا E_x و E_y و E_z ، سه مؤلفه میدان الکتریکی اند، و E_{x_0} ، E_{y_0} ، و E_{z_0} دامنه‌های متناظرند. این سه مؤلفه مستقل نیستند، زیرا میدان باید بدون واگرایی باشد:

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = 0 \quad (۱۰-۴)$$

اگر ۹-۴ را در ۴-۱۰ قرار دهیم و عوامل مشترک را حذف کنیم، این شرط را پیدا می‌کنیم

$$E_x n_x + E_y n_y + E_z n_z = \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (۱۱-۴)$$

این معادله می‌گوید که بردارهای میدان باید بر بردار \mathbf{n} با مؤلفه‌های n_x و n_y و n_z عمود باشند، بنابراین میدان الکترومغناطیسی در کاواک یک میدان قطبیدهٔ عرضی است. راستای قطبش با راستای \mathbf{E}_0 مشخص می‌شود.

برای یک سه‌تایی مشخص n_x و n_y و n_z می‌توانیم دو راستای متعامد برای قطبش انتخاب کنیم، بنابراین برای هر سه‌تایی n_x ، n_y ، n_z دو مد متمایز وجود دارد.

از قرار دادن ۹-۴ در معادلهٔ موج

$$c^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) E_z = \frac{\partial^2 E_z}{\partial t^2} \quad (۱۲-۴)$$

که در آن c سرعت نور است، رابطهٔ

$$c^2 \pi^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \omega^2 L^2 \quad (۱۳-۴)$$

را پیدا می‌کنیم. این معادله بسامد ω مد را برحسب سه‌تایی اعداد درست n_x ، n_y ، n_z تعیین می‌کند. اگر تعریف زیر را وارد کنیم

$$n \equiv (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} \quad (۱۴-۴)$$

آنگاه بسامدها به این صورت به دست می‌آیند

$$\omega_n = n\pi c/L \quad (۱۵-۴)$$

انرژی کل فوتونها در کاواک، از ۴-۷، عبارت است از

$$U = \sum_n \langle \varepsilon_n \rangle = \sum_n \frac{\hbar \omega_n}{\exp(\hbar \omega_n / \tau) - 1} \quad (۱۶-۴)$$

این جمع روی سه‌تایی اعداد صحیح n_x ، n_y ، n_z است. اعداد درست مثبت به تنهایی تمام مدهای مستقل به صورت ۹-۴ را توصیف خواهند کرد. جمع روی n_x و n_y را با انتگرالی

روی عنصر حجم $dn_x dn_y dn_z$ در فضای شاخه‌های مد عوض می‌کنیم. یعنی، می‌نویسیم

$$\sum_n (\dots) = \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty 4\pi n^2 dn (\dots) \quad (17-4)$$

که علت آوردن عامل $1/\lambda = (1/2)^3$ در آن این است که فقط یک هشتم مثبت این فضا وارد محاسبه می‌شود. حالا این جمع یا انتگرال را در یک ضریب ۲ ضرب می‌کنیم، زیرا دو قطبش مستقل میدان الکترومغناطیسی وجود دارد (دو مجموعه مستقل از مدهای کاواک). بنابراین داریم

$$U = \pi \int_0^\infty dn n^2 \frac{\hbar \omega_n}{\exp(\hbar \omega_n / \tau) - 1}$$

$$= (\pi^2 \hbar c / L) \int_0^\infty dn n^2 \frac{1}{\exp(\hbar c n \pi / L \tau) - 1} \quad (18-4)$$

که ω_n در ۱۵-۴ داده شده است. روش استاندارد این است که انتگرال معین را به انتگرالی روی یک متغیر بدون بعد تبدیل کنیم. اگر $\pi \hbar c n / L \tau$ را x بگیریم، ۱۸-۴ تبدیل می‌شود به

$$U = (\pi^2 \hbar c / L) (\tau L / \pi \hbar c)^3 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{\exp x - 1} \quad (19-4)$$

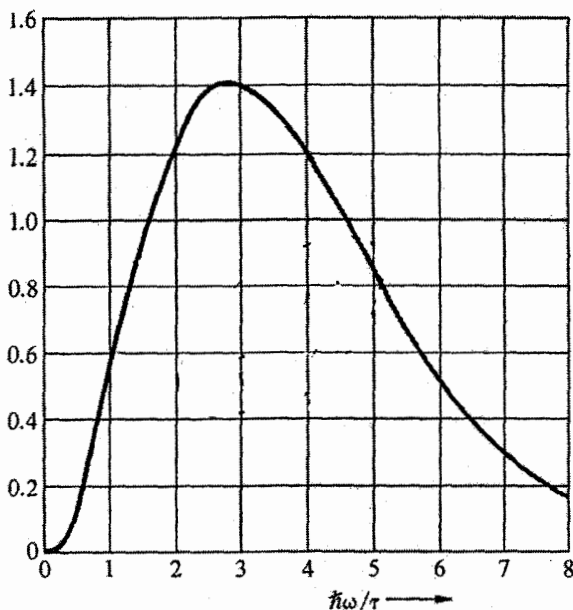
این انتگرال معین دارای مقدار $\pi^4/15$ است؛ آن را می‌توان در جدولهای استاندارد خوب مانند دویت (که در مراجع عمومی داده شده است) پیدا کرد. انرژی بر واحد حجم عبارت است از

$$\boxed{\frac{U}{V} = \frac{\pi^2}{15 \hbar^3 c^3} \tau^4} \quad (20-4)$$

که در آن حجم برابر با $V = L^3$ است. این نتیجه که چگالی انرژی تابشی متناسب با توان چهارم دما است، قانون تابش استفان-بولتزمن نامیده می‌شود.

برای بسیاری از کاربردهای این نظریه ۲۰-۴ را به چگالی طیفی تابش تجزیه می‌کنیم. چگالی طیفی بنا به تعریف انرژی بر واحد حجم بر واحد بازه بسامد است، و با u_ω نشان داده می‌شود. u_ω را می‌توانیم از رابطه بازنویسی شده ۱۸-۴ برحسب ω پیدا کنیم:

$$U/V = \int d\omega u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int d\omega \frac{\omega^3}{\exp(\hbar \omega / \tau) - 1} \quad (21-4)$$



شکل ۴-۴ نمودار $x^3/(e^x - 1)$ با $x \equiv \hbar\omega/\tau$. این تابع در قانون تابش پلانک برای چگالی طیفی u_ω وارد می‌شود. دمای یک جسم سیاه را می‌توان از بسامد ω_{\max} پیدا کرد که در آن چگالی انرژی تابشی بر واحد بازه بسامد بیشینه است. این بسامد تناسب مستقیم با دما دارد.

بنابراین چگالی طیفی عبارت است از

$$u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} \quad (۲۲-۴)$$

این نتیجه قانون تابش پلانک است؛ توزیع بسامد تابش گرمایی از آن به دست می‌آید (شکل ۴-۴) نظریه کوانتومی از اینجا آغاز شد.

آنتروپی فوتونهای گرمایی را می‌توان از رابطه ۳-۳۴ الف در حجم ثابت پیدا کرد: $d\sigma = dU/\tau$ که به این ترتیب از ۴-۲۰ خواهیم داشت

$$d\sigma = \frac{4\pi^2 V}{15\hbar^3 c^3} \tau^2 d\tau$$

بنابراین آنتروپی عبارت است از

$$\sigma(\tau) = (4\pi^2 V/45)(\tau/\hbar c)^3 \quad (۲۳-۴)$$

ثابت انتگرال‌گیری، از ۳-۵۵ و از رابطه بین F و σ ، صفر است. برای فرایندی که در طی آن آنتروپی فوتون ثابت بماند، VT^3 برابر با مقدار ثابت است.

اندازه‌گیری دماهای بالا بستگی به شار انرژی تابشی از روزنه‌ای کوچک واقع در دیواره یک کاواک در دمای مورد نظر دارد. می‌گویند که چنین روزنه‌ای مثل یک جسم سیاه تابش می‌کند که به این معنی است که تابش گسیل شده مشخصه توزیع تعادل گرمایی است. چگالی شار انرژی J_U به صورت آهنگ گسیل انرژی بر واحد سطح تعریف می‌شود. چگالی شار از مرتبه محتوای انرژی ستونی به مساحت واحد و طولی برابر با سرعت نور ضرب در یکای زمان است. بنابراین

$$J_U = [cU(\tau)/V] \times (\text{ضریب هندسی}) \quad (24-4)$$

ضریب هندسی برابر با $1/4$ است؛ به دست آوردن این ضریب موضوع مسئله ۱۵ است. نتیجه نهایی برای شار انرژی تابشی عبارت است از

$$J_U = \frac{cU(\tau)}{4V} = \frac{\pi^2 \tau^4}{60 \hbar^3 c^2} \quad (25-4)$$

که در آن برای چگالی انرژی U/V از ۴-۲۰ استفاده شده است. این نتیجه غالباً به صورت

$$J_U = \sigma_B T^4 \quad (26-4)$$

نوشته می‌شود؛ مقدار ثابت استفان-بولتزمن

$$\sigma_B \equiv \pi^2 k_B^4 / 60 \hbar^3 c^2 \quad (\text{الف } 26-4)$$

برابر با $5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{K}^{-4}$ یا $5.67 \times 10^{-5} \text{ erg cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-4}$ است. (در اینجا σ_B آنتروپی نیست.) وقتی جسمی با این آهنگ تابش می‌کند می‌گوییم که مانند جسم سیاه تابش می‌کند. روزنه کوچکی در یک کاواک که دیواره‌هایش در تعادل گرمایی در دمای T است، مانند یک جسم سیاه با آهنگی که در ۴-۲۶ داده شده است تابش خواهد کرد. این آهنگ از شکل و جنس دیواره‌های کاواک مستقل است و فقط به دما بستگی دارد.

گسیل و جذب: قانون کیرشهوف

قابلیت یک سطح برای گسیل تابش متناسب با قابلیت آن برای جذب تابش است. این رابطه را، ابتدا برای یک جسم یا یک سطح سیاه و بعد، برای سطحی با خواص دلخواه نشان می‌دهیم. یک

شیء در یک بازه بسامد سیاه تعریف می‌شود اگر تمام تابش الکترومغناطیسی فرود آمده بر آن در آن بازه جذب شود. با این تعریف یک روزنه واقع در یک کاواک، سیاه است اگر روزنه آن قدر کوچک باشد که تابش فرودی از روزنه به داخل به دفعات کافی از دیواره‌های کاواک منعکس و در خود کاواک جذب شود به طوری که تقریباً چیزی به بیرون نشت نکند.

چگالی شار انرژی تابشی J_U از یک سطح سیاه در دمای τ برابر با چگالی شار انرژی تابشی J_U از روزنه کوچکی در یک کاواک در همان دماست. برای اثبات این مطلب، فرض کنید که روزنه را با سطح سیاهی که از این به بعد آن را شیء می‌نامیم، ببندیم. در تعادل گرمایی میانگین گرمایی شار انرژی از جسم سیاه به درون کاواک باید برابر، و مخالف با میانگین گرمایی شار انرژی از کاواک به جسم سیاه باشد.

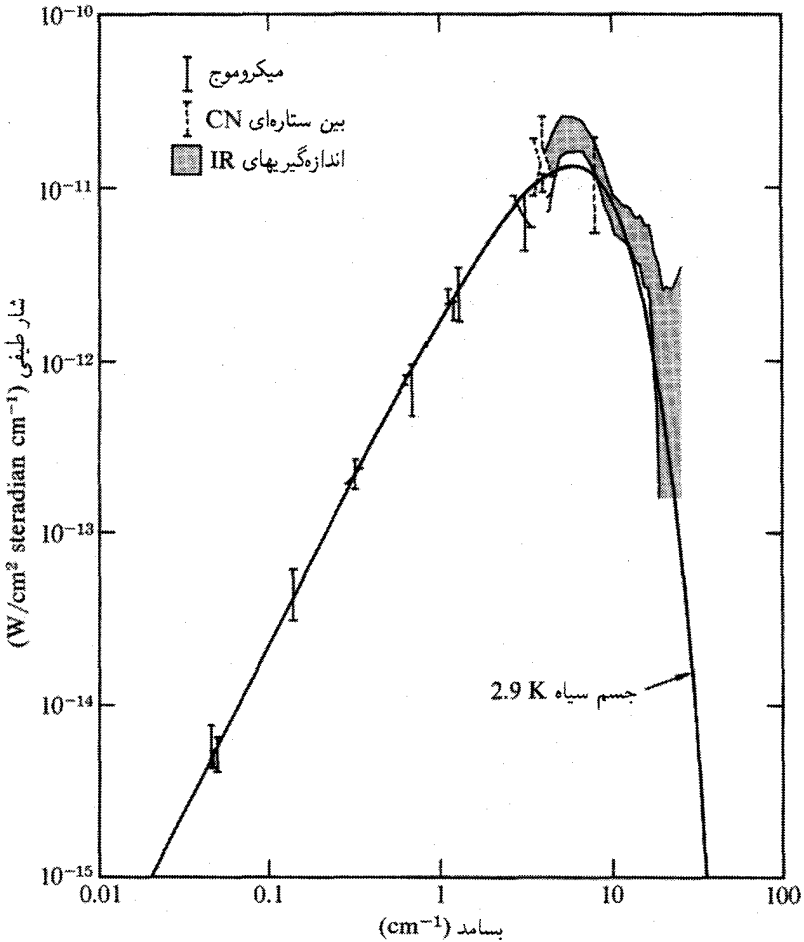
ثابت می‌کنیم که: اگر جسم غیرسیاهی در دمای τ کسری برابر با a از تابش فرودی بر روی خود را جذب کند، شار تابش گسیل شده از جسم، a برابر شار تابش گسیل شده از یک جسم سیاه در همان دما خواهد بود. فرض کنید ضریب جذب a و ضریب گسیل e باشد، که ضریب گسیل طوری تعریف می‌شود که شار تابش گسیل شده توسط جسم e برابر شار گسیل شده توسط یک جسم سیاه در همان دما باشد. جسم باید با همان آهنگی که جذب می‌کند گسیل کند تا تعادل حفظ شود. نتیجه می‌گیریم که $a = e$ است. این قانون کیرشهوف است. برای مورد خاص بازتابگر کامل، a صفر است، و در نتیجه e هم صفر است. بازتابگر کامل تابش نمی‌کند.

این استدلالها را می‌توانیم تعمیم دهیم تا برای تابش در هر بسامدی، مثل بسامدهای بین ω و $\omega + d\omega$ ، صادق باشد. بین شیء و روزنه واقع در جسم سیاه یک صافی قرار می‌دهیم. فرض کنید صافی در خارج از این بازه بسامد کاملاً باز می‌تواند، و در داخل این بازه کاملاً عبور می‌دهد. دلایل برابری شار در اینجا برای نوار طیف عبوری صادق است، به طوری که برای هر سطح در تعادل گرمایی $a(\omega) = e(\omega)$ است.

برآورد دمای سطحی

یک راه برآورد دمای سطحی یک جسم گرم، مانند یک ستاره، استفاده از بسامدی است که در آن بیشینه گسیل انرژی تابشی رخ می‌دهد (شکل ۴-۴). مقدار این بسامد بستگی به این دارد که شار انرژی را در واحد بازه بسامد در نظر بگیریم یا در واحد بازه طول موج. برای ω ، که چگالی انرژی بر واحد بازه بسامد است، این بیشینه از قانون پلانک، معادله ۴-۲۲، به صورت زیر به دست می‌آید

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{x^3}{\exp x - 1} \right) = 0$$



شکل ۵-۴ اندازه‌گیریهای تجربی طیف تابش جسم سیاه کیهانی. در بسامدهای کمتر از قله مشاهدات شار با گیرنده‌های میکروموج هترودین انجام گرفته است، در حوالی قله، از اندازه‌گیریهای اپتیکی طیف مولکولهای CN بین ستارگان استنتاج شده، و در بسامدهای بیشتر از قله، با یک طیف‌سنج فرسرخ سوار بر بالن اندازه‌گیری شده است.

یا

$$3 - 3 \exp(-x) = x$$

این معادله را با روش عددی می‌توان حل کرد. ریشه آن چنانکه در شکل ۴-۴ دیده می‌شود برابر است با

$$\hbar\omega_{\max}/k_B T = x_{\max} \approx 2.82 \quad (27-4)$$

مثال: تابش زمينه‌ای جسم سیاه کیهانی. یک اکتشاف مهم جدید این است که عالمی که از آن خبر داریم مملو از تابشی است که تقریباً مشابه تابش جسم سیاه در دمای $K 2.9 \times 10^3$ است. وجود این تابش (شکل ۵-۴) شاهد مهمی است بر مدل‌های کیهانشناختی مهبانگ که فرض می‌کنند عالم به مرور زمان در حال انبساط و سرد شدن است. این تابش از دوران اولیه‌ای به جا مانده است که در آن عالم عمدتاً متشکل از الکترون‌ها و پروتون‌ها در دمای حدود $K 4000$ بوده است. این پلاسمای الکترون‌ها و پروتون‌ها به شدت با تابش الکترومغناطیسی در تمام بسامدهای مهم برهم‌کنش داشت، به طوری که ماده و تابش در تعادل گرمایی بودند. هنگامی که عالم تا $K 3000$ سرد شده بود، ماده عمدتاً به شکل اتم‌های هیدروژن در آمده بود. این شکل ماده فقط در بسامدهای خطوط طیفی هیدروژن با تابش جسم سیاه برهم‌کنش می‌کند. به این ترتیب بخش بزرگی از انرژی تابش جسم سیاه عملاً از ماده منفصل شد. از آن به بعد تابش به مرور زمان به نحو خیلی ساده‌ای تحول پیدا کرد: گاز فوتون با انبساط در آنتروپی ثابت، تا دمای $K 2.9 \times 10^3$ سرد شد. آنتروپی گاز فوتون به شرطی ثابت می‌ماند که بسامد هر مد در طی انبساط عالم کم شود و تعداد فوتون‌ها در هر مد ثابت بماند. در $4-5.8$ نشان خواهیم داد که آنتروپی به شرطی ثابت است که تعداد فوتون‌ها در هر مد ثابت باشد—آنتروپی را عددهای اشغال تعیین می‌کنند.

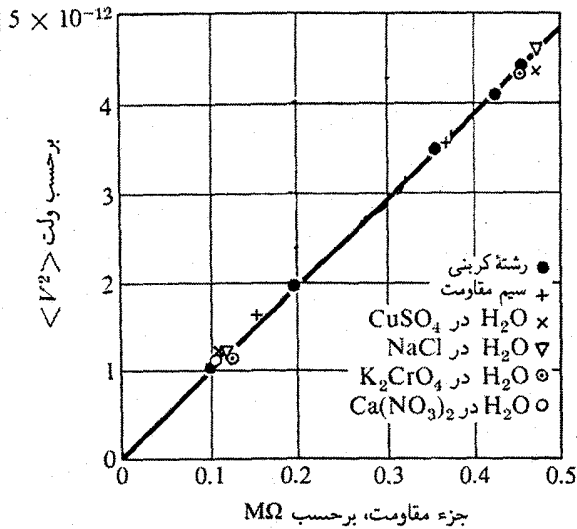
پس از انفصال، تحول ماده به اتم‌های سنگینتر (که در قالب کهکشانها، ستاره‌ها، و ابرهای گرد و غبار سازمان یافته‌اند) پیچیده‌تر از قبل از انفصال گردید. تابش الکترومغناطیسی‌ای که توسط ماده از زمان انفصال تابش شده است، مثلاً نور ستارگان، بر روی تابش جسم سیاه کیهانی نهاده می‌شود.

نوفه الکتريکي

به عنوان یک مثال مهم از قانون پلانک در یک بعد، افت‌وخیزهای گرمایی خودبه‌خودی در ولتاژ دو سر یک مقاومت را در نظر می‌گیریم. این افت‌وخیزها که نوفه نامیده می‌شوند، توسط جانسون کشف و توسط نایکوئیست توضیح داده شد.^۱ خاصیت بارز نوفه جانسون این است که میانگین مربعی ولتاژ نوفه متناسب با مقاومت R است، همان‌طور که در شکل ۴-۶ نمایش داده شده است. خواهیم دید که $\langle V^2 \rangle$ با دما و پهنای نوار مدار، Δf ، نیز متناسب است. (پیش‌نیاز این بخش دانستن مفاهیم انتشار امواج الکترومغناطیسی در سطح متوسط است.)

قضیه نایکوئیست یک عبارت کمی برای ولتاژ نوفه گرمایی ناشی از یک مقاومت در تعادل گرمایی به دست می‌دهد. بنابراین این قضیه در هر برآورد نسبت حدی سیگنال به نوفه در یک وسیله

1. H. Nyquist, Phys. Rev. **23**, 110 (1928); C. Kittel, *Elementary statistical physics*,



شکل ۴-۶ مجذور ولتاژ برحسب مقاومت برای چند نوع رسانا، از جمله چند الکترولیت.

آزمایشگاهی ضروری است. قضیه نایکوئیست در صورت اولیه خود می‌گوید که میانگین مربعی ولتاژ دو سر یک مقاومت R در تعادل گرمایی در دمای T از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\langle V^2 \rangle = 4R\tau\Delta f \quad (28-4)$$

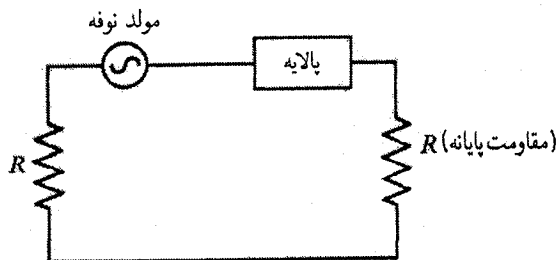
که در آن Δf پهنای نوار بسامدی^۱ است که افت و خیزهای ولتاژ در داخل آن اندازه گرفته می‌شوند؛ از تمام مؤلفه‌های بسامد واقع در خارج از بازه داده شده صرف نظر می‌شود. در پایین نشان می‌دهیم که توان گرمایی نوفه بر واحد بازه بسامد که یک مقاومت به یک بار مقاومتی همساز شده تحویل می‌دهد برابر با T است؛ گذاشتن ضریب ۴ در اینجا به این علت است که در مدار شکل ۴-۷، توانی که به بار مقاومتی دلخواه داده می‌شود عبارت است از

$$\langle I^2 \rangle R' = \frac{\langle V^2 \rangle R'}{(R + R')^2} \quad (29-4)$$

که در حالت همساز ($R' = R$) مساوی است با $\langle V^2 \rangle / 4R$.

مطابق شکل ۴-۸ خط انتقال بی‌اتلافی به طول L و امپدانس مشخصه $Z_c = R$ را در نظر بگیرید که در هر دو انتها به یک مقاومت R ختم شده باشد. بنابراین، این خط در هر انتها

۱. در این بخش واژه بسامد به دور بر یکای زمان اطلاق می‌شود، و نه به رادیان بر یکای زمان.



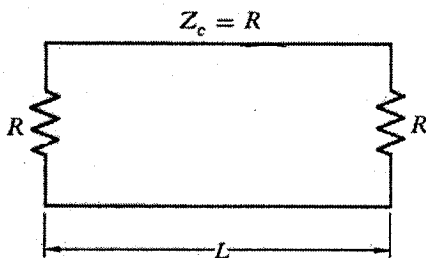
شکل ۷-۴ مدار معادل برای مقاومت R با یک مولد نوفه گرمایی که به بار R' توان تحویل می‌دهد. جریان عبارت است از

$$I = V / (R + R')$$

در نتیجه توان میانگین تلف شده در بار عبارت است از

$$\mathcal{P} = \langle I^2 \rangle R' = \langle V^2 \rangle R' / (R' + R)^2$$

که نسبت به R' موقعی بیشینه است که $R' = R$ باشد. در این شرایط می‌گوییم که بار با منبع تغذیه همساز شده است. در حالت همساز $\mathcal{P} = \langle V^2 \rangle / 4R$ است. با استفاده از پالایه می‌توان پهنای نوار بسامد مورد نظر، یعنی پهنای نواری را که میانگین مربعی افت‌وخیز ولتاژ به آن اعمال می‌شود، محدود کرد.



شکل ۸-۴ خط انتقالی به طول L با پایانه‌های همساز، که برای به‌دست آوردن قضیه نایکوئیست طراحی شده است. امپدانس مشخصه Z_c خط انتقال دارای مقدار R است. بنا به قضیه بنیادی خطوط انتقال، مقاومت‌های پایانه‌ای موقعی با خط همساز می‌شوند که مقدار آنها برابر با همان مقدار R باشد.

همساز شده است، به این معنی که تمام انرژی انتقال‌یافته در امتداد خط بدون بازتاب در مقاومت مورد نظر جذب می‌شود. تمام مدار در دمای T نگاه داشته می‌شود.

خط انتقال اساساً یک سیستم الکترومغناطیسی در یک بعد است. همان استدلالی را که در بالا برای توزیع فوتونها در تعادل گرمایی ارائه دادیم، در اینجا به‌کار می‌بریم، اما به‌جای سه بعد در

یک فضای یک‌بعدی کار می‌کنیم. خط انتقال دارای دو مد فوتونی است (یکی در حال انتشار در هر جهت) با بسامد $\nu n\pi/L = 2\pi f_n$ ، بنابراین دو مد در بازه بسامد

$$\delta f = c'/L \quad (30-4)$$

وجود دارد که در آن c' سرعت انتشار روی خط است. در حالت تعادل هر مد مطابق توزیع پلانک دارای انرژی

$$\frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} \quad (31-4)$$

است. معمولاً با مدارها در حد کلاسیکی $\hbar\omega \ll \tau$ سروکار داریم، به طوری که انرژی گرمایی بر مد برابر با τ است. نتیجه می‌شود که انرژی در خط در بازه بسامد Δf عبارت است از

$$2\tau\Delta f/\delta f = 2\tau L\Delta f/c' \quad (32-4)$$

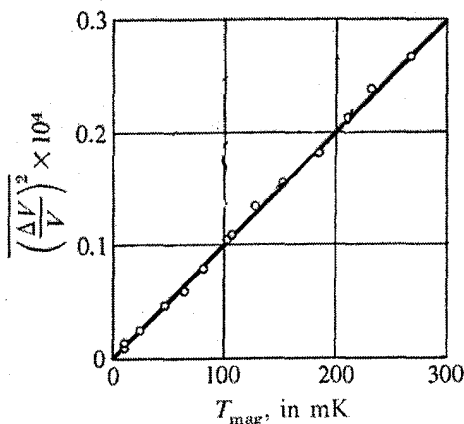
آهنگ خارج شدن انرژی از خط در یک جهت عبارت است از

$$\tau\Delta f \quad (33-4)$$

کل توانی که در یک انتها از خط خارج می‌شود در امپدانس R پایانه آن انتها جذب می‌شود؛ اگر امپدانس پایانه با خط همساز شده باشد هیچ بازتابی وجود ندارد. در تعادل گرمایی بار باید با آهنگ یکسان انرژی به خط گسیل کند، و گرنه دمای آن بالا می‌رود. بنابراین توان ورودی به بار عبارت است از

$$\mathcal{P} = \langle I^2 \rangle R = \tau\Delta f \quad (34-4)$$

اما $V = 2RI$ است، به این ترتیب $28-4$ به دست می‌آید. این نتیجه را در دماسنجی دماهای پایین، در نواحی دمایی (شکل 4-9) که اندازه‌گیری $\langle V^2 \rangle$ از τ راحت‌تر است، به کار می‌برند. نوبه جانسون نوبه دو سر مقاومتی است که در آن هیچ‌گونه جریان dc شارش نداشته باشد. در صورت شارش جریان dc نوبه بیشتری پدید می‌آید (که در اینجا بررسی نشده است).



شکل ۴-۹ مقادیر تجربی میانگین مربعی افت و خیزهای ولتاژ نوفه برای یک مقاومت ۳ میکرواهمی در داخل اتا تک آمیزش یک سردکن ترقیقی به صورت تابعی از دمای مغناطیسی که با یک دماسنج پودری CMN سنجیده شده است.

فونونها در جامدات: نظریهٔ دبی

به این ترتیب درصد درآدم توزیع طیفی ارتعاشات آزاد ممکن را برای یک جامد پیوسته محاسبه کنیم و این توزیع را به عنوان تقریب قابل قبولی از توزیع واقعی در نظر بگیریم. طیف صوتی یک شبکه باید، البته، به محض آنکه طول موج قابل مقایسه با فاصله‌های بین اتمها می‌شود، با این توزیع اختلاف پیدا کند. ... تنها کاری که لازم بود انجام شود تطبیق با این موضوع بود که هر جامدی با ابعاد متناهی حاوی یک تعداد متناهی اتم هست و بنابراین یک تعداد متناهی ارتعاش آزاد دارد. ... در دماهایی که به اندازهٔ کافی پایین باشد، و در تشابه کامل با قانون تابش استفان-بولتزمن ... انرژی ارتعاشی موجود در یک جامد با T^3 متناسب است.

دبی

انرژی موج کشسانی در جامد، درست مثل انرژی موج الکترومغناطیسی در کاواک، کوانتیده است. کوانتوم انرژی موج کشسانی فونون نامیده می‌شود. میانگین گرمایی تعداد فونونها در یک موج کشسانی با بسامد ω ، درست مثل فونونها، توسط توزیع پلانک داده می‌شود:

$$\langle s(\omega) \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} \quad (۳۵-۴)$$

فرض می‌کنیم بسامد موج کشسانی مستقل از دامنهٔ تغییر شکل کشسان است. می‌خواهیم انرژی و ظرفیت گرمایی امواج کشسانی را در جامدات پیدا کنیم. برخی از نتایجی را که برای فونونها به دست

آمد، می‌توان به فونونها تعمیم داد. این نتایج به شرطی ساده هستند که فرض کنیم سرعت‌های تمام امواج کشسانی — مستقل از بسامد، راستای انتشار، و راستای قطبش مساوی‌اند. این فرض خیلی دقیقی نیست، اما کمک می‌کند که روند کلی نتایج مشاهده شده در بسیاری از جامدات را با کمترین محاسبه، توضیح دهیم.

در نتایج تجربی دو ویژگی مهم به چشم می‌خورد: ظرفیت گرمایی یک جامد غیرفلزی در دماهای پایین به صورت T^3 تغییر می‌کند، و در دماهای بالا مستقل از دماست. در فلزات یک سهم اضافی ناشی از الکترونهاى رسانش وجود دارد، که در فصل ۷ بررسی می‌شود.

تعداد مدهای فونونی

در مورد تعداد مدهای الکترومغناطیسی ممکن در یک کاواک هیچ محدودیتی وجود ندارد، اما تعداد مدهای کشسانی در یک جامد متناهی محدود است. اگر جامد متشکل از N اتم، هر یک با سه درجه آزادی، باشد، تعداد کل مدها $3N$ است. هر موج کشسانی، برخلاف موج الکترومغناطیسی که دو قطبش ممکن دارد، دارای سه قطبش ممکن است، که دو تا عرضی و یکی طولی است. در موج کشسان عرضی جابه‌جایی اتمها بر راستای انتشار موج عمود است؛ در حالی‌که در موج طولی جابه‌جایی به موازات راستای انتشار صورت می‌گیرد. مجموع هر کمیت روی تمام مدها را می‌توان، با در نظر گرفتن ضریب ۳، با تعمیم $4-17$ ، به صورت زیر نوشت

$$\sum_n (\dots) = \frac{3}{8} \int \epsilon \pi n^2 dn (\dots) \quad (36-4)$$

در اینجا n ، مانند مورد فوتونها، برحسب سه‌تایی اعداد صحیح n_x, n_y, n_z تعریف می‌شود. می‌خواهیم n_{\max} را طوری پیدا کنیم که تعداد کل مدهای کشسان برابر با $3N$ باشد:

$$\frac{3}{8} \int_0^{n_{\max}} \epsilon \pi n^2 dn = 3N \quad (37-4)$$

در مسئله فوتونها هیچ محدودیت مشابهی برای تعداد کل مدها وجود نداشت. مرسوم است، که به جای n_{\max} ، به تبعیت از دبی، بنویسیم n_D . در این صورت $4-37$ تبدیل می‌شود به

$$\frac{1}{4} \pi n_D^3 = 3N; \quad n_D = (6N/\pi)^{1/3} \quad (38-4)$$

انرژی گرمایی فونونها، بنابه $4-16$ ، عبارت است از

$$U = \sum \langle \epsilon_n \rangle = \sum \langle s_n \rangle \hbar \omega_n = \sum \frac{\hbar \omega_n}{\exp(\hbar \omega_n / \tau) - 1} \quad (39-4)$$

یا، با استفاده از ۳۶-۴ و ۳۸-۴،

$$U = \frac{3\pi}{2} \int_0^{n_D} dn n^2 \frac{\hbar\omega_n}{\exp(\hbar\omega_n/\tau) - 1} \quad (40-4)$$

از راه قیاس با محاسبهٔ ۱۹-۴، چنانچه به جای سرعت نور c ، سرعت صوت v را قرار دهیم

$$U = (3\pi^2 \hbar v / 2L) (\tau L / \pi \hbar v)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{\exp x - 1} \quad (41-4)$$

که در آن $x \equiv \pi \hbar v n / L \tau$ است. به جای L^3 حجم V را می‌نویسیم. در اینجا، با استفاده از ۳۸-۴، حد بالای انتگرال عبارت است از

$$x_D = \pi \hbar v n_D / L \tau = \hbar v (\epsilon \pi^2 N / V)^{1/3} / \tau \quad (42-4)$$

که معمولاً به صورت

$$x_D = \theta / T = k_B \theta / \tau \quad (43-4)$$

نوشته می‌شود، که در آن θ دمای دبی نامیده می‌شود:

$$\theta = (\hbar v / k_B) (\epsilon \pi^2 N / V)^{1/3} \quad (44-4)$$

نتیجهٔ ۴۱-۴ برای انرژی در دماهای پایینی که $T \ll \theta$ است از اهمیت خاصی برخوردار است. در اینجا حد x_D روی انتگرال از یک خیلی بزرگتر است، و به جای آن می‌توان بینهایت قرار داد. با توجه به شکل ۴-۴ می‌بینیم که از $x = 10$ به بعد مقدار انتگرالده ناچیز است. برای انتگرال معین بالا، مانند دفعهٔ قبل، داریم

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{\exp x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (45-4)$$

بنابراین انرژی در حد دماهای پایین عبارت است از

$$U(T) \simeq \frac{3\pi^4 N \tau^4}{5(k_B \theta)^3} \simeq \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5\theta^3} \quad (46-4)$$

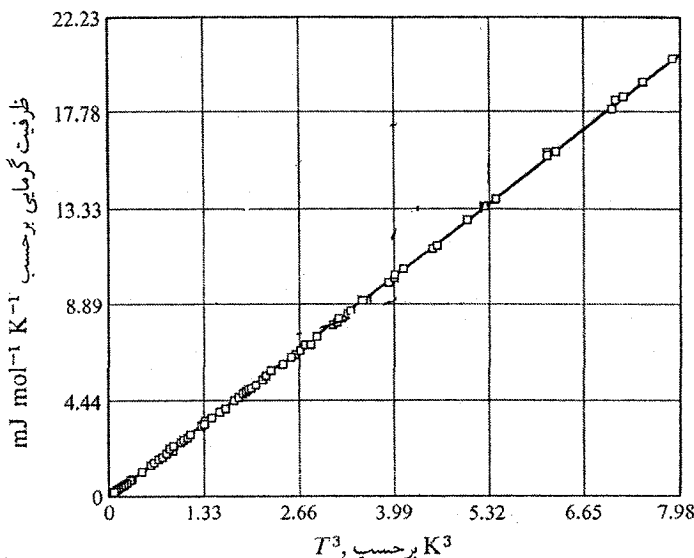
که متناسب با T^3 است. ظرفیت گرمایی، برای $\tau \ll k_B\theta$ یا $T \ll \theta$ عبارت است از

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_V = \frac{12\pi^2 N}{5} \left(\frac{\tau}{k_B\theta} \right)^3 \quad (\text{الف } 47-4)$$

برحسب یکاهای قراردادی، داریم

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{12\pi^2 N k_B}{5} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \quad (\text{ب } 47-4)$$

این نتیجه به قانون T^3 دبی معروف است.^۱ نتایج تجربی برای آرگون در شکل ۴-۱۰ نمایش داده شده است. نمونه‌های مقادیر تجربی دمای دبی در جدول ۴-۱ آورده شده است. تغییرات محاسبه‌شده C_V برحسب T/θ در شکل ۴-۱۱ نمایش داده شده است. حد دمای بالا، $T \gg \theta$ ، موضوع مسئله ۱۱ است. چند تابع ترمودینامیکی مرتبط برای یک جامد دبی در جدول ۴-۲ داده و در شکل ۴-۱۲ رسم شده‌اند.



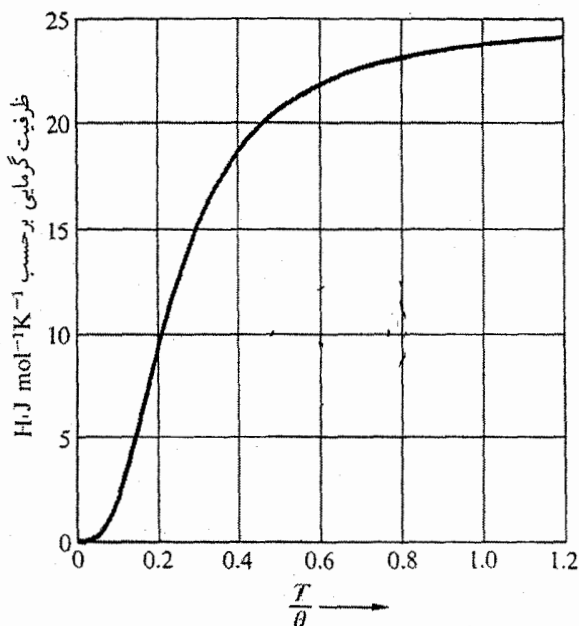
شکل ۴-۱۰ ظرفیت گرمایی دمای پایین آرگون جامد، که برحسب T^3 رسم شده است تا توافق عالی با قانون T^3 دبی را نشان دهد. مقدار θ بنا به این داده‌ها برابر با ۹۲ K است.

1. P. Debye, *Annalen der Physik* **39**, 789 (1912); M. Born and T. v. Kármán, *Physikalische Zeitschrift* **13**, 297 (1912); **14**, 65 (1913).

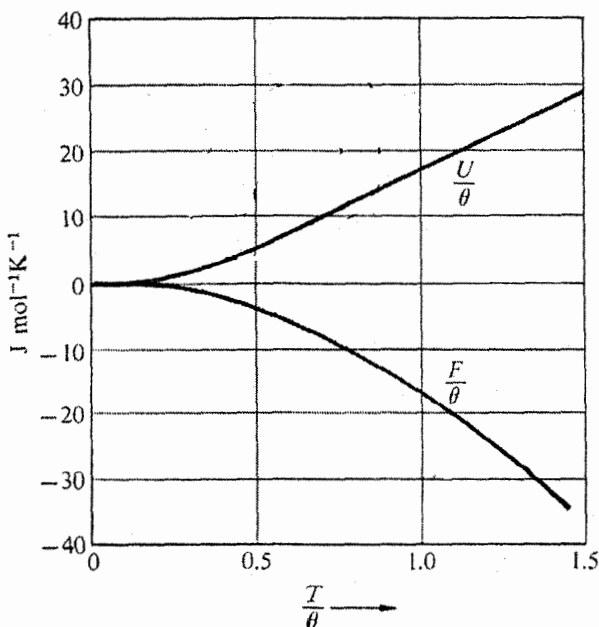
جدول ۱-۴ دمای دبی θ بر حسب K

Li 344	Be 1440											B 2230	C 2230	N	O	F	Ne 75
Na 158	Mg 400											Al 428	Si 645	P	S	Cl	Ar 92
K 91	Ca 230	Sc 360	Ti 420	V 380	Cr 630	Mn 410	Fe 470	Co 445	Ni 450	Cu 343	Zn 327	Ga 320	Ge 374	As 282	Se 90	Br	Kr 72
Rb 56	Sr 147	Y 280	Zr 291	Nb 275	Mo 450	Tc	Ru 600	Rh 480	Pd 274	Ag 225	Cd 209	In 108	Sn w 200	Sb 211	Te 153	I	Xe 64
Cs 38	Ba 110	La β 142	Hf 252	Ta 240	W 400	Re 430	Os 500	Ir 420	Pt 240	Au 165	Hg 71.9	Tl 78.5	Pb 105	Bi 119	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd 200	Tb	Dy 210	Ho	Er	Tm	Yb 120	Lu 210	
			Th 163	Pa	U 207	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

توضیح: اندیس پایین صفر θ نشان دهنده حد دمای پایین مقادیر تجربی است.



شکل ۱۱-۴ ظرفیت گرمایی یک جامد، C_V ، مطابق تقریب دبی. مقیاس عمودی برحسب $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ است. مقیاس افقی دمایی است که به دمای دبی θ بهنجار شده است. ناحیهٔ قانون T^3 زیر θ ره است. مقدار مجانبی در T/θ های بزرگ $24.943 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ است.



شکل ۱۲-۴ انرژی U و انرژی آزاد $F \equiv U - \tau\sigma$ یک جامد، مطابق نظریهٔ دبی. دمای دبی جامد θ است.

جدول ۲-۴ مقادیر C_V , S , U , و F طبق نظریهٔ دبی، برحسب یکای $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

F/θ	U/θ	$S = k_B \sigma$	C_V	θ/T
	∞	∞	۲۴٫۹۴۳	۰
-۶۶۶٫۸	۲۴٫۰۲	۹۰٫۷۰	۲۴٫۹۳	۰٫۱
-۲۵۱	۱۱۵٫۶	۷۳٫۴۳	۱۴٫۸۹	۰٫۲
-۱۳۷	۷۴٫۲	۶۳٫۳۴	۲۴٫۸۳	۰٫۳
-۸۷	۵۳٫۵	۵۶٫۲۱	۲۴٫۵۷	۰٫۴
-۶۰٫۳	۴۱٫۱۶	۵۰٫۷۰	۲۴٫۶۳	۰٫۵
-۴۴٫۱	۳۲٫۹	۴۶٫۲۲	۲۴٫۵۰	۰٫۶
-۳۳٫۵	۲۷٫۱	۴۲٫۴۶	۲۴٫۳۴	۰٫۷
-۲۶٫۲	۲۲٫۸	۳۹٫۲۲	۲۴٫۱۶	۰٫۸
-۲۰٫۹	۱۹٫۵	۳۶٫۳۸	۲۳٫۹۶	۰٫۹
-۱۷٫۰۵	۱۶٫۸۲	۳۳٫۸۷	۲۳٫۷۴	۱٫۰
-۷٫۲۳	۹٫۱	۲۴٫۴۹	۲۲٫۳۵	۱٫۵
-۳٫۶۴	۵٫۵	۱۸٫۳۰	۲۰٫۵۹	۲
-۱٫۲۱	۲٫۳۶	۱۰٫۷۱	۱۶٫۵۳	۳
-۰٫۴۹	۱٫۱۳	۶٫۵۱	۱۲٫۵۵	۴
-۰٫۲۳	۰٫۵۸	۴٫۰۸	۹٫۲۰	۵
-۰٫۱۱۸	۰٫۳۲۳	۲٫۶۴	۶٫۲۳	۶
-۰٫۰۶۶	۰٫۱۸۷	۱٫۷۷	۴٫۷۶	۷
-۰٫۰۳۹	۰٫۱۱۴	۱٫۲۲	۳٫۴۵	۸
-۰٫۰۲۵	۰٫۰۷۳	۰٫۸۷۴	۲٫۵۳	۹
-۰٫۰۱۶	۰٫۰۴۸	۰٫۶۴۳	۱٫۸۹۱	۱۰
-۰٫۰۰۳۲	۰٫۰۰۹۶	۰٫۱۹۲	۰٫۵۷۶	۱۵

خلاصه

۱. تابع توزیع پلانک برای میانگین گرمایی تعداد فوتونها در یک مد کاواک با بسامد ω عبارت است از

$$\langle s \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}$$

۲. قانون استفان-بولتزمن برای چگالی انرژی تابشی در کاواکی در دمای τ عبارت است از

$$\frac{U}{V} = \frac{\pi^2}{15\hbar^3 c^3} \tau^4$$

۳. قانون تابش پلانک برای انرژی تابشی بر واحد حجم بر واحد بازه بسامد عبارت است از

$$u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}$$

۴. چگالی شار انرژی تابشی برابر با $J_U = \sigma_B T^4$ است، که در آن ثابت استفان-بولتزمن $\sigma_B = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2}$ است.

۵. حد دمای پایین ظرفیت گرمایی یک جامد دی‌الکتریک در نظریهٔ دبی، برحسب یکاهای قراردادی عبارت است از

$$C_V = \frac{12\pi^4 N k_B}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

که دمای دبی عبارت است از

$$\theta \equiv (\hbar v / k_B) (\epsilon \pi^2 N / V)^{1/3}$$

مسائل

۱. تعداد فوتونهای گرمایی. نشان دهید که تعداد فوتونها $\sum \langle s_n \rangle$ در یک کاواک به حجم V در دمای تعادل τ عبارت است از

$$N = 2.404 \pi^{-2} V (\tau / \hbar c)^3 \quad (48-4)$$

بنابراین ۲۳-۴ آنتروپی برابر است با $\sigma = (4\pi^2 V / 45) (\tau / \hbar c)^3$ ، و به این ترتیب $\sigma / N \simeq 3.6 \times 10^{-2}$ است. عقیده بر این است که تعداد کل فوتونها در جهان 10^8 مرتبه بزرگتر از تعداد کل نوکلئونها (پروتونها و نوترونها) است. چون آنتروپی نوکلئونها و فوتونها هر دو از مرتبهٔ تعداد ذرات متناظرشان است (معادلهٔ ۳-۷۶)، سهم فوتونها در آنتروپی جهان بیشتر است، هر چند سهم عمده در انرژی

مربوط به ذرات است. به اعتقاد ما، آنتروپی فوتونها اساساً ثابت است، بنابراین آنتروپی جهان با گذشت زمان تقریباً ثابت می ماند.

۲. دمای سطحی خورشید. مقدار چگالی شار انرژی کل تابشی که از خورشید به طور عمودی به سطح زمین می تابد، ثابت خورشیدی زمین نامیده می شود. مقدار مشاهده شده از انتگرال روی تمام طول موجهای گسیلی و برای میانگین فاصله زمین تا خورشید عبارت است از

$$(۴۹-۴) \quad \text{ثابت خورشیدی} = ۰.۱۳۶ \text{ Js}^{-1} \text{ cm}^{-2} =$$

(الف) نشان دهید که آهنگ کل تولید انرژی خورشید برابر با $۱۰^{۲۶} \text{ Js}^{-1} \times ۴$ است. (ب) با استفاده از این نتیجه و ثابت استفان-بولتزمن، $\sigma_B = ۵.۶۷ \times ۱۰^{-۱۲} \text{ Js}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ ، نشان دهید که دمای مؤثر سطح خورشید به شرطی که جسم سیاه در نظر گرفته شود برابر با $T \cong ۶۰۰۰ \text{ K}$ است. فاصله زمین تا خورشید را $۱.۵ \times ۱۰^{۱۳} \text{ cm}$ و شعاع خورشید را $۷ \times ۱۰^{۱۰} \text{ cm}$ بگیرید.

۳. دمای میانگین داخل خورشید. (الف) با یک تحلیل ابعادی یا از هر راه دیگری که می توانید مرتبه بزرگی خود انرژی گرانشی خورشید را، با استفاده از $M_{\odot} = ۲ \times ۱۰^{۳۳} \text{ g}$ و $R_{\odot} = ۷ \times ۱۰^{۱۰} \text{ cm}$ برآورد کنید. ثابت گرانش G برابر با $۶.۶ \times ۱۰^{-8} \text{ dyne cm}^2 \text{ g}^{-2}$ است. خود انرژی نسبت به اتمهای در حال سکون در فاصله بینهایت از هم منفی خواهد بود. (ب) فرض کنید که انرژی جنبشی گرمایی کل آنها در خورشید برابر با $۱/۲$ - ضرب در انرژی گرانشی است. این نتیجه قضیه ویریال در مکانیک است. دمای میانگین خورشید را برآورد کنید. تعداد ذرات را ۱×۱۰^{۵۷} بگیرید. این برآورد دما قدری پایین است، زیرا چگالی خورشید به هیچ وجه یکنواخت نیست. "گستره دمای ستاره های مختلف، به جز ستاره های متشکل از ماده واکن، که برای آنها قانون گازهای کامل صادق نیست (کوتوله های سفید) و آنهایی که دارای چگالیهای میانگین فوق العاده کوچک اند (غولها و ابرغولها)، بین ۱.۵ و $۱۰^۷ \times ۳$ درجه است."^۱

۴. سن خورشید. فرض کنید که آهنگ کل کنونی تابش انرژی خورشید $۱۰^{۲۶} \text{ Js}^{-1} \times ۴$ است. (الف) آن مقدار از انرژی کل خورشید را که قابل تبدیل به تابش است، بر اساس این فرضهای ساده پیدا کنید که چشمه انرژی، تبدیل هیدروژن (با وزن اتمی ۱.۰۰۷۸) به هلیوم (با وزن اتمی ۴.۰۰۲۶) است و اینکه واکنش هنگامی متوقف می شود که ۱۰ درصد هیدروژن اولیه به هلیوم تبدیل شده باشد. از رابطه اینشتین استفاده کنید $E = (\Delta M)c^2$. (ب) با استفاده از قسمت

(الف) سن انتظاری خورشید را برآورد کنید. عقیده بر این است که سن جهان در حدود $10^9 \times 10^9$ سال است. ر. ک: کتابهای پینلز و واینبرگ در مراجع عمومی.

۵. دمای سطحی زمین. دمای سطحی زمین را با این فرض محاسبه کنید که زمین مانند یک جسم سیاه در تعادل گرمایی تمام تابش گرمایی دریافتی از خورشید را باز می‌تاباند. همچنین فرض کنید که دمای سطح زمین طی چرخه شب و روز ثابت است. $T_{\odot} = 5800 \text{ K}$ است؛ $R_{\odot} = 7 \times 10^{10} \text{ cm}$ است؛ و فاصله زمین تا خورشید $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}$ است.

۶. فشار تابش گرمایی. نشان دهید که برای گاز فوتونی

$$p = -(\partial U / \partial V)_{\sigma} = - \sum_j s_j \hbar (d\omega_j / dV) \quad (\text{الف}) \quad (50-4)$$

که در آن s_j تعداد فوتونها در مد j است؛

$$d\omega_j / dV = -\omega_j / 3V \quad (\text{ب}) \quad (51-4)$$

$$p = U / 3V \quad (\text{ج}) \quad (52-4)$$

بنابراین فشار تابش برابر است با (چگالی انرژی) $\times \frac{1}{3}$.

(د) فشار تابش گرمایی را با فشار جنبشی گازی از اتمهای H با چگالی 1 mol cm^{-3} که مشخصه خورشید است مقایسه کنید. در چه دمایی (تقریباً) این دو فشار برابرند؟ عقیده بر این است که دمای متوسط خورشید $2 \times 10^7 \text{ K}$ است. چگالی خورشید بسیار نایکناخت است و در مرکز آن به حدود 10^8 mol cm^{-3} می‌رسد، که در آنجا فشار جنبشی به مراتب بیشتر از فشار تابشی است.

۷. انرژی آزاد گاز فوتونی. (الف) نشان دهید که تابع پارش گاز فوتونی از رابطه زیر به دست می‌آید

$$Z = \prod_n [1 - \exp(-\hbar\omega_n / \tau)]^{-1} \quad (53-4)$$

که در آن ضرب روی مدهای n است. (ب) انرژی آزاد هلمهولتز مستقیماً از ۵۳-۴ به این صورت به دست می‌آید

$$F = \tau \sum_n \log[1 - \exp(-\hbar\omega_n / \tau)] \quad (54-4)$$

این جمع را به انتگرال تبدیل کنید، و با انتگرال‌گیری جزء به جزء رابطه زیر را به دست بیاورید

$$F = -\pi^2 V T^4 / 45 h^3 c^3 \quad (55-4)$$

۸. سپرهای گرمایی. یک سطح تخت سیاه (بدون بازتاب) که در دمای T_u است به موازات سطح تخت سیاه دیگری در دمای T_l قرار داده شده است. شار خالص انرژی بین این دو سطح در خلأ برابر با $J_U = \sigma_B(T_u^4 - T_l^4)$ است؛ که در آن σ_B همان ثابت استفان-بولتزمن است که در ۴-۲۶ از آن استفاده شده است. سطح ثالثی بین این دو سطح قرار می‌دهیم و می‌گذاریم تا به یک دمای پایدار T_m برسد. T_m را برحسب T_l و T_u پیدا کنید، و نشان دهید که چگالی شار خالص انرژی بر اثر حضور این سطح به نصف تقلیل پیدا می‌کند. این اساس سپر گرمایی است و برای کاهش انتقال گرمای تابشی از آن استفاده وسیعی می‌شود. توضیح: جواب برای N سپر گرمایی مستقل که بین دو سطح و با دمای بین T_l و T_u باشند این است که چگالی شار خالص انرژی عبارت است از $J_U = \sigma_B(T_u^4 - T_l^4)/(N + 1)$.

۹. گاز فوتونی در یک بعد. خط انتقالی به طول L را در نظر بگیرید که امواج الکترومغناطیسی گذرنده از آن در معادله موج یک بعدی $\partial^2 E / \partial x^2 = \partial^2 E / \partial t^2$ صدق می‌کنند، در اینجا E یک مؤلفه میدان الکتریکی است. ظرفیت گرمایی فوتونها را در این خط، در حالت تعادل گرمایی در دمای T پیدا کنید. شمارش مدها در یک بعد از همان راه همیشگی انجام می‌گیرد: جوابها را به صورت امواج ایستاده‌ای بگیرید که دامنه‌هایشان در هر دو انتهای خط صفر است.

۱۰. ظرفیت گرمایی فضای بین کهکشانی. عقیده بر این است که فضای بین کهکشانی توسط اتمهای هیدروژن با چگالی حدود 1 atom m^{-3} اشغال شده است. این فضا همچنین توسط تابش گرمایی در 2.9 K ، که از انفجار اولیه برجای مانده، اشغال شده است. نشان دهید که نسبت ظرفیت گرمایی ماده به ظرفیت گرمایی تابش از مرتبه 10^{-9} است.

۱۱. ظرفیت گرمایی جامدات در حد دمای بالا. نشان دهید که در حد $T \gg \theta$ ظرفیت گرمایی یک جامد، برحسب یکاهای قراردادی، به حد $3Nk_B$ میل می‌کند. اگر T فقط کمی بزرگتر از θ باشد، برای به دست آوردن دقت بالاتر می‌توان ظرفیت گرمایی را به صورت یک سری توانی برحسب $1/T$ بسط داد، به این شکل

$$C_V = 3Nk_B \times \left[1 - \sum_n a_n / T^n \right] \quad (56-4)$$

اولین جمله غیرصفر در جمع را تعیین کنید. جوابتان را با گذاشتن $T = \theta$ و مقایسه با جدول ۲-۴ بررسی کنید.

۱۲. ظرفیت گرمایی فوتونها و فونونها. جامد دی‌الکتریکی را با دمای دبی برابر با 10^3 K و با $10^{22} \text{ atoms cm}^{-3}$ در نظر بگیرید. دمایی را برآورد کنید که در آن سهم فوتونی در ظرفیت گرمایی مساوی سهم فوتونی مربوط به 1 K باشد.

۱۳. افت‌وخیزهای انرژی در جامد در دماهای پایین. جامدی N اتمی را در ناحیه دمایی‌ای در نظر بگیرید که در آن قانون T^3 دبی معتبر است. جامد در تماس گرمایی با منبع گرماست. با استفاده از نتایج مربوط به افت‌وخیزهای انرژی از فصل ۳ نشان دهید که جذر میانگین مربعی افت‌وخیز نسبی انرژی، \mathcal{F} ، از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\mathcal{F}^2 = \langle (\varepsilon - \langle \varepsilon \rangle)^2 \rangle / \langle \varepsilon \rangle^2 \approx \frac{9}{N} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \quad (57-4)$$

فرض کنید $T = 10^{-2} \text{ K}$ ؛ $\theta = 200 \text{ K}$ ؛ و برای یک ذره به ضلع 1 cm ، $N \approx 10^{25}$ است؛ در این صورت $\mathcal{F} \approx 10^{-5}$ است. در 10^{-5} K افت‌وخیز نسبی انرژی برای یک ذره دی‌الکتریک به حجم 1 cm^3 از مرتبه یک است.

۱۴. ظرفیت گرمایی ${}^4\text{He}$ مایع در دماهای پایین. سرعت امواج صوتی طولی در ${}^4\text{He}$ مایع در دماهای کمتر از 2 K برابر با 10^4 cm s^{-1} است. در مایع امواج صوتی عرضی وجود ندارد. چگالی برابر با 145 g cm^{-3} است. (الف) دمای دبی را محاسبه کنید. (ب) ظرفیت گرمایی بر گرم را بر اساس نظریه دبی محاسبه کنید و با مقدار تجربی $C_V = 204 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ برحسب مقایسه کنید. وابستگی T^3 مقدار تجربی نشان می‌دهد که در دماهای کمتر از 2 K مهم‌ترین برانگیختگیها در ${}^4\text{He}$ مایع فونونها هستند. توجه کنید که مقدار تجربی به ازای یک گرم مایع بیان شده است.^۱

۱۵. توزیع زاویه‌ای شار انرژی تابشی. (الف) نشان دهید که چگالی طیفی شار انرژی تابشی که در زاویه فضایی $d\Omega$ فرود می‌آید عبارت است از $cu_\omega \cos \theta \cdot d\Omega / 4\pi$ ، که در آن θ زاویه میان عمود بر واحد سطح و پرتو فرودی است و u_ω چگالی انرژی بر واحد بازه بسامد است. (ب) نشان دهید که جمع این کمیت روی تمام پرتوهای فرودی برابر با $\frac{1}{4}cu_\omega$ است.

۱. برای مطالعه آزمایشها ر.ک:

۱۶. تصویر یک شیء ثابت. فرض کنید یک عدسی تصویر روزنه‌ای به مساحت A_H در یک کاواک را روی شیء سیاهی به مساحت A_0 بیندازد. با استفاده از یک برهان تعادلی رابطه بین $A_H \Omega_H$ و $A_0 \Omega_0$ را پیدا کنید که در آن Ω_H و Ω_0 قطرهای ظاهری عدسی از دید روزنه و شیء‌اند. این خاصیت عمومی سیستمهای کانونی‌ساز به آسانی از اپتیک هندسی به دست می‌آید. اگر پراش مهم باشد باز هم این نتیجه صحیح است. (همهٔ پرتوها را موازی محور فرض کنید).

۱۷. آنتروپی و عدد اشغال. در این فصل نتیجه گرفتیم که آنتروپی تابش جسم سیاه کیهانی در طی زمان تغییر نکرده، زیرا تعداد فوتونها در هر مد طی زمان تغییر نکرده است، گرچه بر اثر افزایش طول موج با انبساط جهان، بسامد هر مد کاهش یافته است. با نشان دادن اینکه برای یک مد با بسامد ω آنتروپی تابع فقط عدد اشغال فوتون $\langle s \rangle$ است، رابطهٔ استنباطی میان آنتروپی و عدد اشغال مدها برقرار کنید:

$$\sigma = \langle s + 1 \rangle \log \langle s + 1 \rangle - \langle s \rangle \log \langle s \rangle \quad (58-4)$$

خوب است از تابع پراش شروع کنید.

۱۸. انبساط هم‌آنتروپی گاز فوتونی. همهٔ پرتوها را تقریباً موازی فرض کنید (همهٔ زاویه‌ها با محور کوچک‌اند). گازی از فوتونهای تابش تعادل گرمایی را در مکعبی به حجم V در دمای T در نظر بگیرید. حجم کاواک را زیاد می‌کنیم؛ فشار تابش طی انبساط کار انجام می‌دهد، و دمای تابش پایین می‌آید. از نتیجه‌ای که برای آنتروپی داریم می‌دانیم که $T V^{1/3}$ در چنین انبساطی ثابت می‌ماند: (الف) فرض کنید که دمای تابش جسم سیاه کیهانی از دمای ماده زمانی که هر دو در $K = 3000$ بوده‌اند گسیخته شده است. شعاع عالم در آن زمان، در مقایسه با الان، چقدر بوده است؟ اگر شعاع با زمان به صورت خطی افزایش یافته باشد، گسیختن در چه کسری از سن فعلی عالم صورت گرفته است؟ (ب) نشان دهید که کار انجام شده توسط فوتونها طی انبساط عبارت است از

$$W = (\pi^2 / 15 \hbar^3 c^3) V_i T_i^2 (T_i - T_f)$$

زیرنویسهای i و f حالت‌های اولیه و نهایی را نشان می‌دهند.

۱۹. سپر گرمایی بازتابی و قانون کیرشهوف. ورقهٔ تختی از ماده‌ای با ضریب جذب a ، ضریب گسیل e ، و ضریب بازتاب $1 - a = r$ را در نظر بگیرید. این ورقه را بین دو ورقهٔ سیاه که در

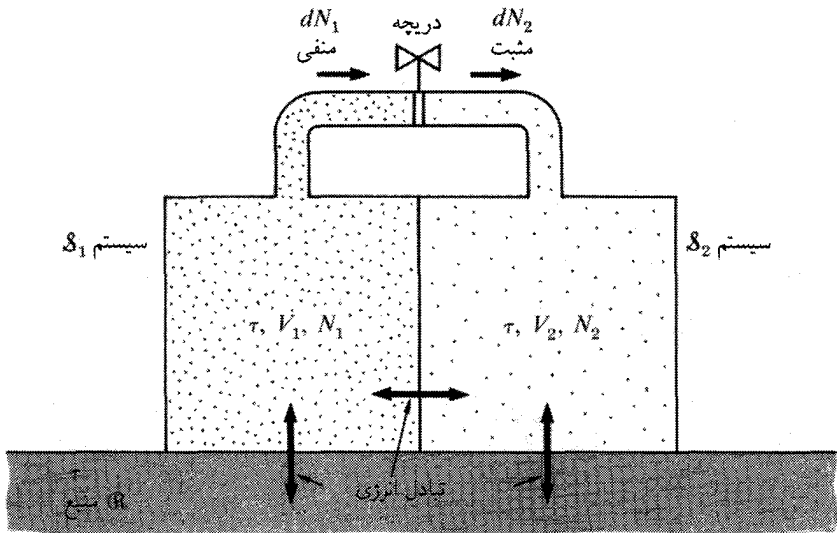
دماهای T_i و T_u نگه داشته شده‌اند به موازات آنها آویزان کنید. نشان دهید که چگالی خالص شار تابش گرمایی بین ورقه‌های سیاه $(1 - r)$ برابر چگالی شار در زمانی است که ورقه وسطی نیز مانند مسئله ۸ سیاه باشد، که به این معنی است که با $a = e = 1$ ؛ $r = 0$ است. فلاسکهای هلیوم مایع غالباً توسط تعداد زیادی، احتمالاً 10^6 ، لایه فیلم مایلار آلومینیم اندود به نام ابرعایق عایق‌بندی می‌شوند.

پتانسیل شیمیایی و توزیع گیبس

در فصل ۲ خواص دو سیستم را در تماس گرمایی در نظر گرفتیم، و به طور طبیعی به تعریف دما رسیدیم. اگر دو سیستم دارای دمای یکسان باشند، هیچ‌گونه شار خالص انرژی بین آنها وجود ندارد. اگر دماهای دو سیستم متفاوت باشند، انرژی از سیستم با دمای بالاتر به سیستم با دمای پایینتر شارش خواهد کرد.

حالا سیستمهایی را در نظر بگیرید که بتوانند علاوه بر انرژی ذرات را هم مبادله کنند. گفته می‌شود که چنین سیستمهایی در تماس پخشی (و گرمایی) اند: مولکولها می‌توانند با گذشتن از یک جدار تراوا از یک سیستم به سیستم دیگر بروند. دو سیستم نسبت به تبادل ذرات موقعی در تعادل اند که شار خالص ذرات صفر باشد.

پتانسیل شیمیایی شار ذرات را بین سیستمها کنترل می‌کند، درست همان‌طور که دما جریان انرژی را کنترل می‌کند. اگر دو سیستم حاوی یک گونه شیمیایی هم‌دما باشند و پتانسیل شیمیایی یکسانی داشته باشند، هیچ‌گونه شار خالص ذرات و هیچ‌گونه شار خالص انرژی بین آنها وجود نخواهد داشت. اگر پتانسیل شیمیایی دو سیستم متفاوت باشد، ذرات از سیستم در پتانسیل شیمیایی بالاتر به سیستم در پتانسیل شیمیایی پایینتر شارش خواهند کرد. برای مثال، پتانسیل شیمیایی



شکل ۱-۵ نمونه دو سیستم، S_1 و S_2 ، در تماس گرمایی با هم و با یک منبع بزرگ R ، که یک سیستم کل منزوی تشکیل می‌دهند. با باز کردن دریچه، می‌توان S_1 و S_2 را در تماس پخشی قرار داد در حالی که در دمای مشترک T باقی می‌مانند. پیکانهای بالای دریچه یک انتقال خالص ذره از S_1 به S_2 را نمایش می‌دهند.

الکترونها در یک قطب باتری انباره‌ای از قطب دیگر بالاتر است. وقتی که این قطبها با یک سیم به هم متصل شوند، الکترونها از پتانسیل شیمیایی بالا به پتانسیل شیمیایی پایین در سیم شارش خواهند کرد.

برقراری تعادل پخشی بین دو سیستم S_1 و S_2 را که در تماس گرمایی و پخشی هستند در نظر بگیرید. دمای T را با قرار دادن S_1 و S_2 در تماس گرمایی با یک منبع بزرگ R ثابت نگه می‌داریم (شکل ۱-۵). قبلاً دیدیم که برای یک سیستم S در تعادل گرمایی با یک منبع R ، انرژی آزاد هلمهولتز S مقدار کمینه‌ای سازگار با دمای مشترک T و با سایر قیود روی سیستم، مانند حجم و تعداد ذرات، اختیار می‌کند. این نتیجه برای سیستم مرکب $S_1 + S_2$ در تعادل با R نیز صادق است. در تعادل پخشی میان S_1 و S_2 ، توزیع ذرات N_1 ، N_2 بین سیستمها انرژی آزاد هلمهولتز کل

$$F = F_1 + F_2 = U_1 + U_2 - T(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (1-5)$$

را، با قید مقدار ثابت $N = N_1 + N_2$ ، کمینه می‌کند. چون N ثابت است، انرژی آزاد هلمهولتز

سیستم مرکب نسبت به تغییرات $\delta N_1 = -\delta N_2$ کمینه است. در کمینه

$$dF = (\partial F_1 / \partial N_1)_\tau dN_1 + (\partial F_2 / \partial N_2)_\tau dN_2 = 0 \quad (2-5)$$

است که V_1 و V_2 نیز ثابت گرفته شده‌اند. با $dN_1 = -dN_2$ داریم

$$dF = [(\partial F_1 / \partial N_1)_\tau - (\partial F_2 / \partial N_2)_\tau] dN_1 = 0 \quad (3-5)$$

بنابراین در تعادل داریم

$$(\partial F_1 / \partial N_1)_\tau = (\partial F_2 / \partial N_2)_\tau \quad (4-5)$$

تعریف پتانسیل شیمیایی

پتانسیل شیمیایی را به صورت زیر تعریف می‌کنیم

$$\mu(\tau, V, N) \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V} \quad (5-5)$$

که در آن μ حرف یونانی مو است. در این صورت

$$\mu_1 = \mu_2$$

شرط تعادل پخشی را بیان می‌کند. اگر $\mu_1 > \mu_2$ باشد، از ۳-۵ می‌بینیم که dF اگر dN_1 منفی باشد منفی خواهد بود؛ وقتی ذرات از \mathcal{S}_1 به \mathcal{S}_2 منتقل می‌شوند، مقدار dN_1 منفی و dN_2 مثبت است. بنابراین انرژی آزاد با شارش ذرات از \mathcal{S}_1 به \mathcal{S}_2 کاهش می‌یابد؛ یعنی ذرات از سیستم با پتانسیل شیمیایی بالا به سیستم با پتانسیل شیمیایی پایین شارش می‌کنند. تعریف دقیق μ برحسب یک تفاضل است و نه یک مشتق، زیرا ذرات قابل تقسیم نیستند:

$$\mu(\tau, V, N) \equiv F(\tau, V, N) - F(\tau, V, N - 1) \quad (6-5)$$

پتانسیل شیمیایی انتقال ذرات را بین سیستم‌های در تماس تنظیم می‌کند، و اهمیت آن اصلاً کمتر از دما نیست، که انتقال انرژی را تنظیم می‌کند. دو سیستم که می‌توانند هم انرژی و هم ذرات

را مبادله کنند موقعی در تعادل مرکب گرمایی و پخشی اند که دماها و پتانسیلهای شیمیایی آنها برابر باشد، یعنی داشته باشیم $\mu_1 = \mu_2$ ؛ $T_1 = T_2$. اختلاف پتانسیل شیمیایی، همان طور که اختلاف دما عامل محرک انتقال انرژی است، به صورت نیروی محرک انتقال ذرات عمل می کند.

اگر چند گونه شیمیایی حضور داشته باشند، هر یک از گونه ها پتانسیل شیمیایی خودش را دارد. برای گونه j ,

$$\mu_j = (\partial F / \partial N_j)_{\tau, V, N_1, N_2, \dots} \quad (7-5)$$

که در مشتق گیری، تعداد ذرات تمام گونه ها جز گونه j ثابت نگه داشته شده اند.

مثال: پتانسیل شیمیایی گاز ایده آل. در $3-70$ نشان دادیم که انرژی آزاد گاز ایده آل تک اتمی عبارت است از

$$F = -\tau [N \log Z_1 - \log N!] \quad (8-5)$$

که در آن

$$Z_1 = n_Q V = (M\tau / 2\pi\hbar^2)^{3/2} V \quad (9-5)$$

تابع پارش برای تک ذره است. از 8-5 داریم

$$\mu = (\partial F / \partial N)_{\tau, V} = -\tau \left[\log Z_1 - \frac{d}{dN} \log N! \right] \quad (10-5)$$

اگر برای $N!$ از تقریب استرلینگ استفاده کنیم و فرض کنیم که می شود از فاکتوریل مشتق گرفت، رابطه زیر را به دست می آوریم

$$\begin{aligned} \frac{d}{dN} \log N! &= \frac{d}{dN} \left[\log \sqrt{2\pi} + \left(N + \frac{1}{2} \right) \log N - N \right] \\ &= \log N + \left(N + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{1}{N} - 1 = \log N + \frac{1}{2N} \end{aligned} \quad (11-5)$$

که به ازای N های بزرگ به $\log N$ میل می‌کند. بنابراین پتانسیل شیمیایی گاز ایده‌آل عبارت است از

$$\mu = -\tau(\log Z_1 - \log N) = \tau \log(N/Z_1)$$

یا، با استفاده از ۹-۵،

$$\mu = \tau \log(n/n_Q) \quad (۱۲-۵ \text{ الف})$$

که در آن $n = N/V$ چگالی ذرات است و $n_Q = (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ طبق تعریف ۳-۳، چگالی کوانتومی است.

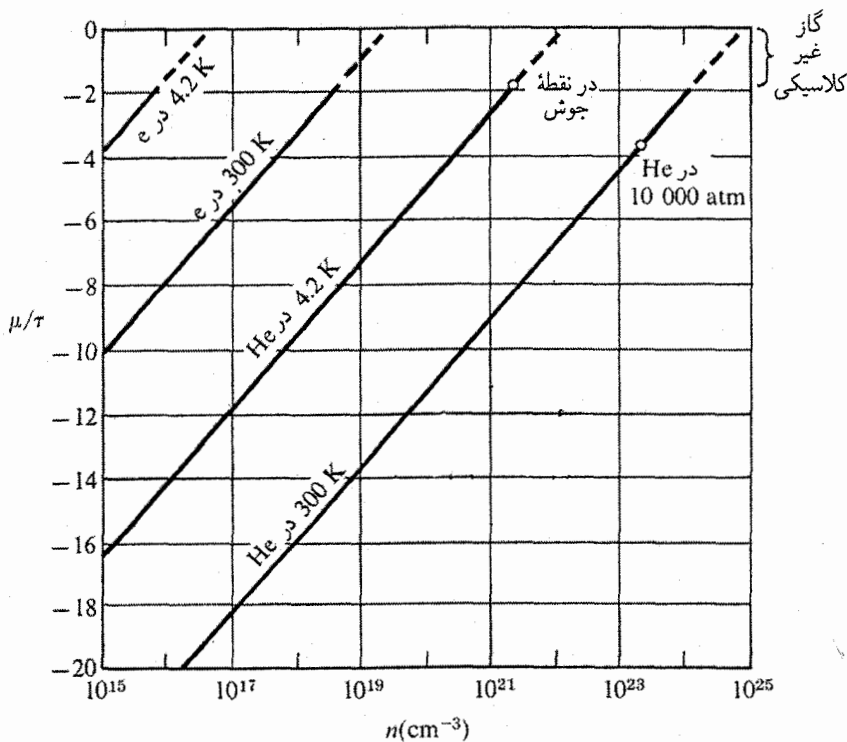
اگر $\mu = F(N) - F(N-1)$ را از ۶-۵ به عنوان تعریف μ به کار ببریم، نیازی به استفاده از تقریب استرلینگ نخواهیم داشت. از ۸-۵ رابطه $[\log Z_1 - \log N] = -\tau \log(n/n_Q)$ را به دست می‌آوریم، که با ۱۲-۵ توافق دارد. این نتیجه بستگی به چگالی ذرات دارد، نه به تعداد کل آنها یا به حجم سیستم به تنهایی. با استفاده از قانون گاز ایده‌آل، $p = n\tau$ می‌توان ۱۲-۵ را به صورت زیر نوشت

$$\mu = \tau \log(p/\tau n_Q) \quad (۱۲-۵ \text{ ب})$$

پتانسیل شیمیایی با افزایش چگالی ذرات افزایش می‌یابد. این چیزی است که به طور شهودی هم انتظار آن را داریم: ذرات از پتانسیل شیمیایی بالاتر به پتانسیل شیمیایی پایینتر، و از چگالی بالاتر به چگالی پایینتر، شارش می‌کنند. در شکل ۲-۵ این وابستگی به چگالی را برای یک گاز ایده‌آل متشکل از الکترون‌ها یا اتم‌های هلیوم، برای دو دمای مختلف، یکی دمای جوش هلیوم مایع در فشار جو، 4.2 K ، و دیگری دمای اتاق، 300 K ، نشان داده‌ایم. گازهای اتمی و مولکولی تحت شرایط قابل حصول فیزیکی همیشه پتانسیلهای شیمیایی منفی دارند: در چگالیهای کلاسیکی که $n/n_Q \ll 1$ است، از ۱۲-۵ می‌بینیم که μ منفی است.

پتانسیل شیمیایی داخلی و کل

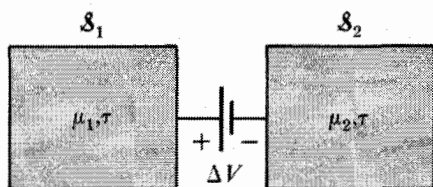
بهترین راه درک پتانسیل شیمیایی این است که تعادل پخشی را در حضور یک پله پتانسیل که روی ذرات عمل می‌کند بررسی کنیم. این مسئله کاربرد گسترده‌ای دارد و پیوند نیمرسانای $p-n$ را هم شامل می‌شود (فصل ۱۳). باز هم دو سیستم، \mathcal{S}_1 و \mathcal{S}_2 را، در دمای یکسان و با امکان



شکل ۲-۵ وابستگی μ به چگالی، برحسب یکای τ ، برای یک گاز ایده آل متشکل از الکترونها یا اتمهای هلیوم، در 4.2 K و 300 K . برای بودن در قلمرو کلاسیکی با $n \ll n_Q$ ، مقدار μ - یک گاز باید حداقل τ باشد. برای الکترونها این شرط فقط برای چگالیهای به مراتب کمتر از چگالیهای فلزات، مثلاً در بازه چگالی نيمرساناهای معمولی، برقرار می شود. برای گازها این شرط همیشه تحت شرایط عادی صادق است.

تبادل ذرات در حالی در نظر می گیریم، که به تعادل پخشی نرسیده اند. فرض می کنیم که در ابتدا $\mu_2 > \mu_1$ است، و اختلاف پتانسیل شیمیایی حالت عدم تعادل اولیه را با $\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu$ (اولیه) نشان می دهیم. حالا فرض کنید که بین این دو سیستم یک اختلاف پتانسیل برقرار کنیم، به طوری که انرژی پتانسیل هر ذره در سیستم ϕ دقیقاً به اندازه $\Delta\mu$ (اولیه) نسبت به مقدار اولیه اش افزایش پیدا کند. اگر ذرات حامل بار q باشند، یک راه ساده برای برقراری این پله پتانسیل اعمال ولتاژ ΔV با قطبیت نمایش داده شده در شکل ۳-۵ بین دو سیستم است، به طوری که

$$q\Delta V = q(V_2 - V_1) = \Delta\mu(\text{اولیه}) \quad (13-5)$$



شکل ۳-۵ برای ایجاد پله پتانسیل میان دو سیستم از ذرات باردار می‌توان بین آنها یک ولتاژ اعمال کرد. برای قطبیتی که نمایش داده شده است، انرژی پتانسیل ذرات مثبت با بار $q > 0$ در سیستم \mathcal{S}_1 به اندازه $q\Delta V$ نسبت به \mathcal{S}_2 بالا برده می‌شود. انرژی پتانسیل ذرات منفی در \mathcal{S}_1 نسبت به \mathcal{S}_2 پایین آورده می‌شود.

اختلاف پتانسیل گرانشی را هم می‌شود به‌عنوان اختلاف پتانسیل به‌کار گرفت؛ وقتی سیستمی از ذرات به جرم M را تا ارتفاع h بالا می‌بریم، یک اختلاف پتانسیل Mgh برقرار می‌کنیم، که در آن g شتاب گرانشی است.

وقتی که پله پتانسیل حضور دارد، انرژی پتانسیلی که بر اثر این پله در ذرات به‌وجود می‌آید در انرژی U و در انرژی آزاد F سیستم گنجانده می‌شود. اگر در شکل ۳-۵، انرژی آزاد سیستم \mathcal{S}_2 را ثابت نگاه‌داریم، پله انرژی آزاد \mathcal{S}_1 را به اندازه $N_1 q \Delta V = N_1 \Delta \mu$ (اولیه) نسبت به مقدار اولیه‌اش بالا می‌برد. این به زبان حالت‌های انرژی یعنی که به انرژی هر حالت \mathcal{S}_1 انرژی پتانسیل (اولیه) $N_1 \Delta \mu$ افزوده شده است. اعمال سد پتانسیل ۱۳-۵ پتانسیل شیمیایی \mathcal{S}_1 را به اندازه (اولیه) $\Delta \mu$ بالا می‌برد، تا پتانسیل شیمیایی نهایی \mathcal{S}_1 با \mathcal{S}_2 مساوی شود:

$$\begin{aligned} \mu_1(\text{نهایی}) &= \mu_1(\text{اولیه}) + [\mu_2(\text{اولیه}) - \mu_1(\text{اولیه})] \\ &= \mu_2(\text{اولیه}) = \mu_2(\text{نهایی}) \end{aligned} \quad (۱۴-۵)$$

μ_2 پس از قرار دادن سد ثابت نگه داشته شد. بنابراین سد $q\Delta V = \mu_2(\text{اولیه}) - \mu_1(\text{اولیه})$ دو سیستم را به تعادل پخشی می‌رساند.

پتانسیل شیمیایی معادل با یک انرژی پتانسیل واقعی است: اختلاف پتانسیل شیمیایی بین دو سیستم برابر با سد پتانسیلی است که دو سیستم را به تعادل پخشی می‌رساند.

این گزاره اثر فیزیکی پتانسیل شیمیایی را برای ما ملموس می‌کند، و اساس اندازه‌گیری پتانسیل شیمیایی بین دو سیستم را تشکیل می‌دهد. برای اندازه‌گیری $\mu_2 - \mu_1$ ، بین دو سیستم که می‌توانند

ذرات را مبادله کنند یک پله پتانسیل ایجاد می‌کنیم و ارتفاع پله را طوری تعیین می‌کنیم که برای آن انتقال خالص ذره از بین برود.

فقط اختلاف پتانسیل شیمیایی است که معنی فیزیکی دارد. مقدار مطلق پتانسیل شیمیایی به صفر مقیاس انرژی پتانسیل بستگی دارد. رابطه ۵-۱۲ در مورد پتانسیل شیمیایی گاز ایده‌آل به این بستگی دارد که صفر انرژی ذره آزاد را برابر با صفر انرژی جنبشی اختیار کنیم. وقتی پله‌های پتانسیل خارجی حضور دارند، می‌توانیم پتانسیل شیمیایی کل یک سیستم را به صورت جمع دو جمله بیان کنیم:

$$\mu = \mu_{\text{داخلی}} + \mu_{\text{خارجی}} = \mu_{\text{کل}} \quad (۱۵-۵)$$

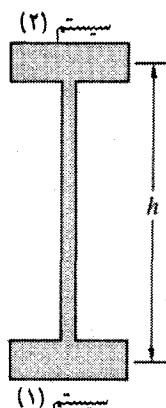
در اینجا خارجی μ انرژی پتانسیل بر ذره در پتانسیل خارجی است، و داخلی μ پتانسیل شیمیایی داخلی است که بنا به تعریف پتانسیل شیمیایی ای است که در نبود پتانسیل خارجی وجود می‌داشت. منشأ جمله خارجی μ می‌تواند مکانیکی، الکتریکی، مغناطیسی، گرانشی یا، غیره باشد. شرط تعادل را می‌توان به صورت زیر بیان کرد

$$\Delta \mu_{\text{داخلی}} = -\Delta \mu_{\text{خارجی}} \quad (۱۶-۵)$$

متأسفانه گاهی در نوشته‌ها تمایز بین پتانسیل خارجی و داخلی رعایت نمی‌شود. بعضی از نویسندگان، بخصوص آنهایی که با ذرات باردار در رشته‌های الکتروشیمی و نیم‌رساناها سروکار دارند، غالباً وقتی واژه پتانسیل شیمیایی را بدون صفت دیگری به کار می‌برند منظورشان همان پتانسیل شیمیایی داخلی است.

اگر سدهای پتانسیل مورد نظر الکتروستاتیکی باشند پتانسیل شیمیایی کل را می‌شود پتانسیل الکتروشیمیایی نامید. با اینکه پتانسیل الکتروشیمیایی عبارت روشن و بدون ابهامی است، از "پتانسیل شیمیایی کل" استفاده خواهیم کرد. باید از به کار بردن "پتانسیل شیمیایی" بدون ذکر صفت در مواقعی که ممکن است درباره معنی آن به ابهام بینجامد خودداری کنیم.

مثال: تغییر فشار جو با ارتفاع. ساده‌ترین مثال تعادل پخشی بین سیستمهای در معرض پتانسیلهای خارجی مختلف، تعادل بین لایه‌های جو در ارتفاعات مختلف است، که همدمای فرض می‌شوند. البته، جو واقعی در تعادل کامل نیست، و در واقع مدام توسط فرایندهای هواشناختی به هم می‌خورد، هم به صورت جابه‌جاییهای ماکروسکوپیک هوا و گردانیهای شدید دما بر اثر تشکیل ابرها، و هم ۱. گیبس μ را پتانسیل و داخلی μ را پتانسیل ذاتی خوانند. او می‌دانست که ولت‌متر اختلافهای در داخلی μ را اندازه می‌گیرد.



شکل ۴-۵ مدل تغییر فشار جو با ارتفاع: دو حجم گاز در ارتفاعات مختلف در یک میدان گرانشی یکنواخت، که با هم در تماس پخشی و گرمایی اند.

به علت ورود گرما از زمین. می‌توانیم با در نظر گرفتن لایه‌های مختلف هوا به صورت سیستم‌های گاز ایده‌آل که با یکدیگر در تعادل گرمایی و پخشی و در پتانسیلهای خارجی مختلف هستند، یک مدل تقریبی از جو بسازیم (شکل ۴-۵). اگر صفر انرژی پتانسیل را در سطح زمین قرار دهیم، انرژی پتانسیل بر مولکول در ارتفاع h برابر با Mgh است، که M جرم ذره و g شتاب گرانشی است. پتانسیل شیمیایی داخلی ذرات از ۱۲-۵ به دست می‌آید. پتانسیل شیمیایی کل عبارت است از

$$\mu = \tau \log(n/n_Q) + Mgh \quad (۱۷-۵)$$

در حالت تعادل، این کمیت باید مستقل از ارتفاع باشد. بنابراین داریم

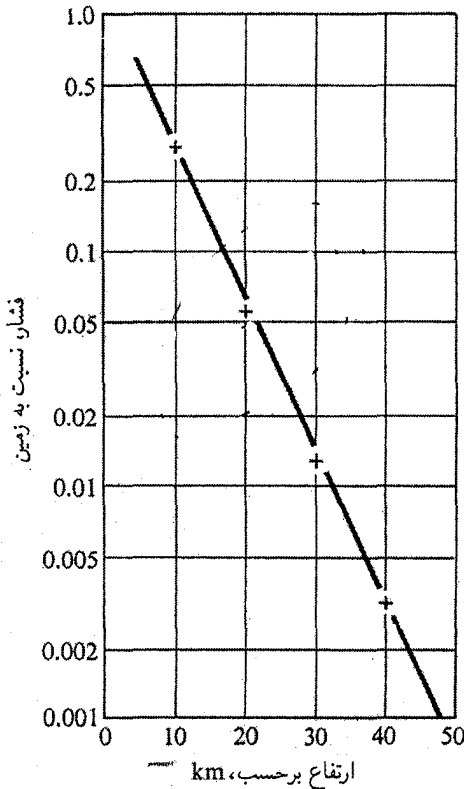
$$\tau \log[n(h)/n_Q] + Mgh = \tau \log[n(^{\circ})/n_Q]$$

و چگالی $n(h)$ در ارتفاع h در رابطه زیر صدق می‌کند

$$n(h) = n(^{\circ}) \exp(-Mgh/\tau) \quad (۱۸-۵)$$

فشار گاز ایده‌آل متناسب با چگالی است؛ بنابراین فشار در ارتفاع h عبارت است از

$$p(h) = p(^{\circ}) \exp(-Mgh/\tau) = p(^{\circ}) \exp(-h/h_c) \quad (۱۹-۵)$$



شکل ۵-۵ کاهش فشار جو با ارتفاع. علامتهای به علاوه نمایانگر جو میانگین هستند که در پروازهای موشکی نمونه برداری شده اند. خط راست واصل دارای شیب متناظر با دمای $T = 227\text{ K}$ است.

این معادله فشار جو است. این معادله بستگی فشار به ارتفاع در یک جو همدمای متشکل از یک تک گونه شیمیایی را به دست می دهد. فشار جو در ارتفاع مشخصه $h_c = \tau/Mg$ به 37% $e^{-1} \approx 0.37$ مقدار اولیه اش کاهش می یابد. برای تخمین این ارتفاع مشخصه، جو همدمایی متشکل از مولکولهای نیتروژن با وزن مولکولی ۲۸ را در نظر بگیرید. جرم یک مولکول N_2 برابر با 48×10^{-24} gm است. در دمای 290 K مقدار $\tau \equiv k_B T$ برابر با 4×10^{-14} erg است. با $g = 980\text{ cms}^{-2}$ ، ارتفاع مشخصه h_c مساوی 8.5 km است. مولکولهای سبکتر، H_2 و He، تا ارتفاع بالاتری گسترش دارند، اما اینها عمدتاً از جو گریخته اند (مسئله ۲).

چون جو زمین دقیقاً همدما نیست، $n(h)$ رفتار پیچیده تری دارد. شکل ۵-۵ یک نمودار لگاریتمی از داده های فشار بین 10° و 40° کیلومتر است، که از پروازهای موشکی به دست آمده است. نقاط داده ها تقریباً روی یک خط راست قرار گرفته اند، که این حاکی از رفتار کم و بیش همدما

است. خط واصل نقاط داده‌های شکل ۵-۵ روی گستره فشار ۱ : ۱۰۰۰ : $p(h_2) : p(h_1)$ و روی گستره ارتفاع از $h_1 = 2 \text{ km}$ تا $h_2 = 48 \text{ km}$ ، گسترش دارد. حالا، با توجه به ۱۹-۵ داریم،

$$\log \frac{p(h_1)}{p(h_2)} = \frac{Mg}{\tau}(h_2 - h_1) \quad (20-5)$$

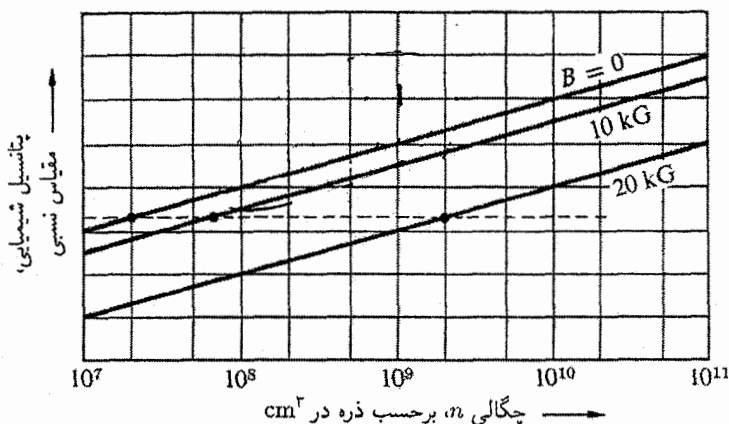
بنابراین شیب این خط برابر با Mg/τ است، که به $T = \tau/k_B = 227 \text{ K}$ منجر می‌شود. علت عبور نکردن این منحنی از نقطه $h = 0$ ، $p(h)/p(0) = 1$ ، این است که در ارتفاعات پایینتر دما بالاتر است.

جو حاوی بیش از یک نوع گاز است، ترکیب هوای خشک در سطح دریا برحسب درصد اتمی عبارت است از ۷۸ درصد N_2 ، ۲۱ درصد O_2 ، و ۹ درصد Ar؛ درصد ترکیبات دیگر کمتر از ۱٪ است. محتوای بخار آب جو ممکن است بسیار بالا باشد: در $T = 300 \text{ K}$ (27°C)، رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد متناظر با ۳٫۵ درصد H_2O است. چگالی کربن دی‌اکسید حول مقدار ناچیز ۰٫۳٪ درصد در نوسان است. در جو ایده‌آل ایستای همدم هر گاز با خودش در تعادل است. چگالی هر یک از گازها با یک عامل بولتزمن جدا به صورت $\exp(-Mgh/\tau)$ افت می‌کند، که در آن M جرم مولکولی مربوط است. ترکیبهای مختلف به علت داشتن جرمهای متفاوت با آهنگهای مختلف افت می‌کنند.

مثال: پتانسیل شیمیایی ذرات مغناطیسی متحرک در میدان مغناطیسی. سیستمی متشکل از N ذره یکسان با گشتاورهای مغناطیسی m را در نظر بگیرید. برای سادگی فرض کنید که هر گشتاور یا در جهت موازی \uparrow یا در جهت مخالف \downarrow میدان مغناطیسی اعمال شده B قرار می‌گیرد. در این صورت انرژی پتانسیل هر ذره \uparrow مساوی $-mB$ و انرژی پتانسیل هر ذره \downarrow $+mB$ است. این ذرات را می‌توان متعلق به دو گونه شیمیایی متمایز با نشانه‌های \uparrow و \downarrow در نظر گرفت، یکی با پتانسیل شیمیایی خارجی $-mB = (\uparrow)$ خارجی μ و دیگری با $mB = (\downarrow)$ خارجی μ . دو ذره \uparrow و \downarrow همان قدر تمایز پذیرند که دو ایزوتوپ یک عنصر یا دو عنصر مختلف؛ از \uparrow و \downarrow به عنوان گونه‌های متمایز در تعادل با یکدیگر صحبت می‌کنیم. پتانسیلهای شیمیایی داخلی این ذرات وقتی به عنوان گازهای ایده‌آل با چگالیهای n_{\uparrow} و n_{\downarrow} تلقی شوند عبارت‌اند از

$$\mu_{\text{داخلی}}(\uparrow) = \tau \log(n_{\uparrow}/n_Q); \quad \mu_{\text{داخلی}}(\downarrow) = \tau \log(n_{\downarrow}/n_Q) \quad (21-5)$$

که در آن $n_Q \equiv (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ برای هر دو گونه یکی است.



شکل ۶-۵ بستگی پتانسیل شیمیایی یک گاز متشکل از ذرات مغناطیسی به چگالی، برای چند مقدار شدت میدان مغناطیسی. اگر n در $B = 0$ برابر با $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ باشد، آنگاه در جایی که 20 کیلوگاوس (2 تسلا) $B =$ است چگالی $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ خواهد بود.

پتانسیلهای شیمیایی کل عبارت‌اند از

$$\mu_{\text{کل}}(\uparrow) = \tau \log(n_{\uparrow}/n_Q) - mB \quad (\text{الف } 22-5)$$

$$\mu_{\text{کل}}(\downarrow) = \tau \log(n_{\downarrow}/n_Q) + mB \quad (\text{ب } 22-5)$$

اگر بزرگی میدان مغناطیسی B روی حجم سیستم تغییر کند، باید چگالی n_{\uparrow} روی حجم تغییر کند تا یک پتانسیل شیمیایی کل ثابت $\mu_{\text{کل}}(\uparrow)$ روی حجم حفظ شود (شکل ۶-۵). (پتانسیل شیمیایی یک گونه، اگر پخش ذرات درون حجم آزاد باشد، مستقل از مکان ثابت است.) چون در وضع تعادل هر دو گونه دارای پتانسیلهای شیمیایی برابرند، داریم

$$\mu_{\text{کل}}(\uparrow) = \mu_{\text{کل}}(\downarrow) = \text{مقدار ثابت} \quad (23-5)$$

جوابهای مطلوب ۲۲-۵ و ۲۳-۵ به آسانی با جایگذاری پیدا می‌شوند:

$$n_{\uparrow}(B) = \frac{1}{\tau} n(\circ) \exp(mB/\tau); \quad n_{\downarrow}(B) = \frac{1}{\tau} n(\circ) \exp(-mB/\tau) \quad (24-5)$$

که در آنها $n(\circ)$ چگالی کل $n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ در جایی است که میدان برابر با $B = 0$ است. چگالی

کل در نقاط با میدان مغناطیسی B عبارت است از

$$n(B) = n_{\uparrow}(B) + n_{\downarrow}(B) = \frac{1}{\gamma} n(^{\circ}) [\exp(mB/\tau) + \exp(-mB/\tau)];$$

$$n(B) = n(^{\circ}) \cosh(mB/\tau) \simeq n(^{\circ}) \left(1 + \frac{m^2 B^2}{2\tau^2} + \dots \right) \quad (25-5)$$

این جواب نشان می‌دهد که ذرات مغناطیسی گرایش به تجمع در نواحی با شدت میدان مغناطیسی بالا را دارند. صورت تابعی این جواب منحصر به اتمهای با دو سوی مغناطیسی نیست، و برای ذرات فرومغناطیسی معلق در یک محلول کلوتیدی هم صادق است. از این نوع محلولها در آزمایشگاه برای مطالعه ساختار شار مغناطیسی ابررساناها و ساختار حوزه‌ای مواد فرومغناطیسی استفاده می‌شود. در صنعت، از ذرات معلق برای تعیین محل ترکهای ریز در ساختار فولاد بسیار محکم، نظیر پره‌های توربین و چرخهای هواپیما استفاده می‌شود. اگر اینها را به محلولهای فرومغناطیسی آغشته کنند و در میدان مغناطیسی قرار دهند، چگالی ذرات در میدانهای شدید در لبه‌های ترک افزایش پیدا می‌کند.

در بحث قبلی به خارجی μ پتانسیل شیمیایی داخلی ذرات را افزودیم. اگر ذرات اتمهای گاز ایده‌آل بودند، داخلی μ توسط ۱۲-۵ داده می‌شد. صورت لگاریتمی داخلی μ به گازهای ایده‌آل محدود نمی‌شود، بلکه پیامد شرایطی است که در آن ذرات برهم‌کنش ندارند و چگالی آنها به قدر کافی پایین است. بنابراین ۱۲-۵ علاوه بر اتمها برای ذرات ماکروسکوپی هم که این فرضها برایشان صادق باشد، به‌کار می‌آید. تنها فرق آن مقدار چگالی کوانتومی n_Q است. بنابراین می‌توان نوشت

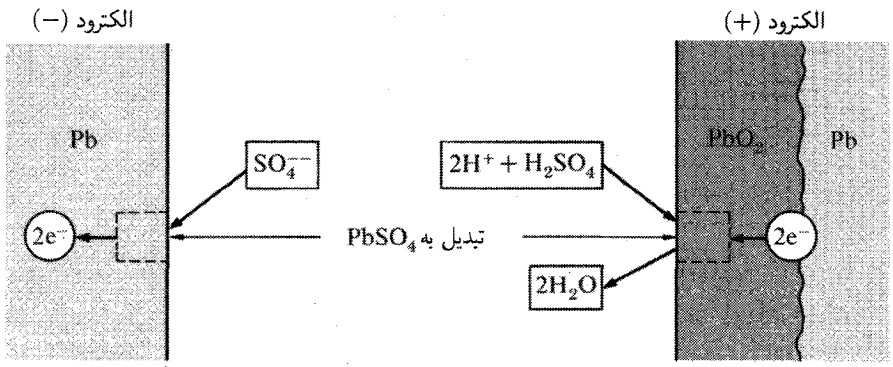
$$\mu_{\text{داخلی}} = \tau \log n + \text{مقدار ثابت} \quad (26-5)$$

که در آن مقدار ثابت $(= -\tau \log n_Q)$ به چگالی ذرات بستگی ندارد.

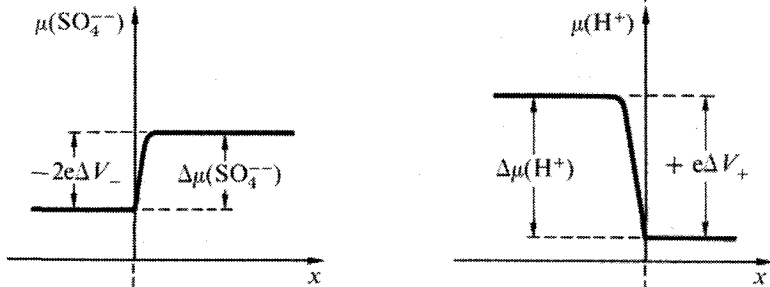
مثال: باتریها. یکی از بارزترین مثالهای پتانسیل شیمیایی و سدهای پتانسیل باتری الکتروشیمیایی است. در باتری رایج اسید و سرب الکتروود منفی از سرب فلزی، Pb، تشکیل شده، و الکتروود مثبت یک لایه اکسید سرب قهوه‌ای مایل به سرخ، PbO_2 ، روی یک زیرلایه سرب است. الکتروودها در اسید سولفوریک رقیق شده، H_2SO_4 غوطه‌ورند، که بخشی از آن به صورت یونهای H^+ (پروتونها) و SO_4^{2-} یونیده شده است (شکل ۷-۵). یونها هستند که اهمیت دارند.

در فرایند تخلیه، هم Pb فلزی الکتروود منفی و هم PbO_2 الکتروود مثبت، از طریق دو واکنش^۱ زیر، به سولفات سرب، $PbSO_4$ تبدیل می‌شوند

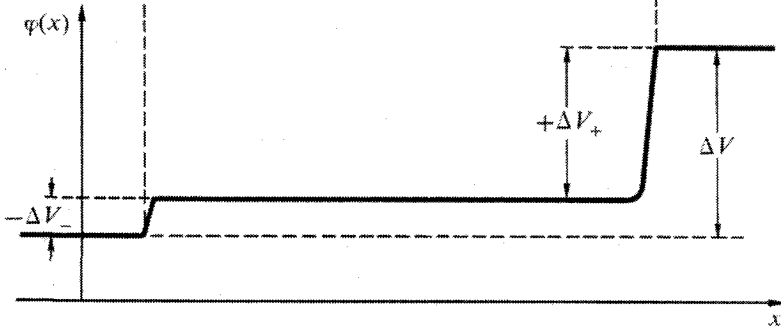
۱. واکنشهای داده شده واکنشهای خالص‌اند. مراحل واکنش واقعی پیچیده‌ترند.



(الف)



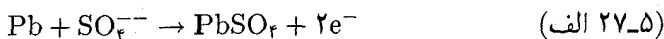
(ب)



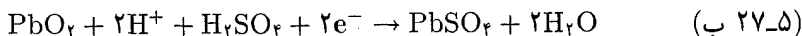
(ج)

شکل ۷-۵ (الف) باتری اسید و سرب متشکل از یک الکترود Pb و یک الکترود PbO_2 است که در H_2SO_4 تا حدودی یونیده غوطه‌ورند. یک یون SO_4^{2-} یک اتم سرب را به $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$ تبدیل می‌کند؛ دو یون H^+ به اضافه یک مولکول H_2SO_4 یونیده نشده یک مولکول PbO_2 را به $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ تبدیل می‌کند. (ب) پتانسیلهای الکتروشیمیایی SO_4^{2-} و H^+ قبل از تشکیل سدهای پتانسیل داخلی که پخش و واکنش شیمیایی را متوقف می‌کنند. (ج) پتانسیل الکتروستاتیکی $\varphi(x)$ پس از تشکیل سد.

الکتروود منفی:



الکتروود مثبت:



بر اساس ۲۷-۵ الف، الکتروود منفی برای یونهای SO_4^{2-} مانند چاهکی عمل می‌کند که پتانسیل شیمیایی داخلی ($\mu(\text{SO}_4^{2-})$) یونهای گوگرد را در سطح الکتروود منفی پایین تر از داخل الکتروولیت نگه می‌دارد (شکل ۷-۵ ب). همین‌طور، بر اساس ۲۷-۵ ب، الکتروود مثبت برای یونهای H^+ مانند چاهکی عمل می‌کند که پتانسیل شیمیایی داخلی ($\mu(\text{H}^+)$) یونهای هیدروژن را در سطح الکتروود مثبت پایین‌تر از داخل الکتروولیت نگه می‌دارد. گرادیانهای پتانسیل شیمیایی یونها را به سمت الکتروودها می‌رانند و آنها طی فرایند تخلیه شارشهای الکتریکی ایجاد می‌کنند.

اگر پایانه‌های باتری وصل نشده باشند، الکترونها از الکتروود مثبت کسر و در الکتروود منفی جمع می‌شوند، به این ترتیب هر دو را باردار می‌کنند. در نتیجه در فصل مشترک الکتروودالکتروولیت پله پتانسیلهای الکتروشیمیایی تشکیل می‌شوند، پله‌هایی که دقیقاً از اندازه صحیح برای مساوی کردن پله‌های پتانسیل شیمیایی و متوقف کردن پخش یونها برخوردارند، و پیشرفت بیشتر واکنشهای شیمیایی را متوقف می‌کنند. اگر به یک جریان خارجی اجازه شارش داده شود، واکنشها از سر گرفته می‌شوند. جریان الکترون از داخل الکتروولیت ناچیز است، زیرا چگالی الکترون در الکتروولیت بسیار کم است.

طی فرایند باردار شدن واکنشهای عکس ۲۷-۵ الف، ب صورت می‌گیرند، زیرا اکنون یک پتانسیل خارجی اعمال شده است که روی سطح الکتروود پله‌های پتانسیل الکتروستاتیکی با بزرگی ای می‌سازد که علامت گرادیانهای پتانسیل شیمیایی (کل) و در نتیجه جهت شارش یون را، معکوس می‌کند.

اختلاف پتانسیلهای الکتروستاتیکی الکتروودهای منفی و مثبت را نسبت به الکتروولیت مشترک با ΔV_+ و ΔV_- نشان می‌دهیم. با توجه به اینکه یونهای سولفات حامل دو بار منفی هستند، فرایند پخش موقعی متوقف می‌شود که

$$-2q\Delta V_- = \Delta\mu(\text{SO}_4^{2-}) \quad (\text{الف } ۲۸-۵)$$

پخش یونهای H^+ موقعی متوقف می شود که

$$+q\Delta V_+ = \Delta\mu(H^+) \quad (۲۸-۵) \text{ ب}$$

دو پتانسیل ΔV_+ و ΔV_- را پتانسیلهای نیم سلول یا EMF های نیم سلول (نیرو محرکه های الکتریکی) می نامند؛ بزرگی آنها را می دانیم:

$$\Delta V_- = -۰٫۴ \text{ ولت}; \quad \Delta V_+ = +۱٫۶ \text{ ولت}$$

اختلاف پتانسیل الکتروستاتیکی کلی که بین دو سر یک سلول کامل باتری به وجود می آید، و برای متوقف کردن واکنش پخش لازم است، عبارت است از

$$\Delta V = \Delta V_+ - \Delta V_- = ۲٫۰ \text{ ولت} \quad (۲۹-۵)$$

این ولتاژ مدار باز یا EMF باتری است. این ولتاژ پس از اتصال پایانه ها الکترونها را از پایانه منفی به پایانه مثبت می راند.

از الکترونهای آزاد موجود در الکترولیت صرف نظر کرده ایم. پله های پتانسیل می خواهند این الکترونها را از الکترودهای منفی به الکترولیت و از الکترولیت به الکتروده مثبت برانند. چنین جریان الکترونی ای وجود دارد، اما آن قدر ضعیف که عملاً قابل چشمپوشی است، زیرا چگالی الکترونها در الکترولیت چند مرتبه بزرگی از چگالی یونها کمتر است. تنها راه مؤثر شارش الکترون، از طریق رابط خارجی بین الکترودها است.

پتانسیل شیمیایی و آنتروپی

در ۵-۵ پتانسیل شیمیایی را به صورت مشتق انرژی آزاد هلمهولتز تعریف کردیم. حالا رابطه دیگری به دست می آوریم، که بعداً لازم می شود:

$$\frac{\mu(U, V, N)}{\tau} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U, V} \quad (۳۰-۵)$$

این رابطه نسبت μ/τ را برحسب مشتق آنتروپی بیان می کند، شبیه راهی که برای تعریف $1/\tau$ در فصل ۲ به کار بردیم.

برای به دست آوردن σ ، آن تروپی را به صورت تابعی از متغیرهای مستقل U ، V ، و N در نظر می‌گیریم. دیفرانسیل

$$d\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U,V} dN \quad (31-5)$$

تغییر دیفرانسیلی آن تروپی را برای تغییرات دیفرانسیلی مستقل و دلخواه dU ، dV ، و dN به دست می‌دهد. فرض کنید که برای فرایندهای مورد نظر ما $dV = 0$ باشد. همچنین، نسبتهای dU ، $d\sigma$ و dN را طوری انتخاب کنید که تغییر دما در مجموع، $d\tau$ ، صفر شود. اگر این مقادیر به هم وابسته dU ، $d\sigma$ و dN را با $(\delta\sigma)_\tau$ ، $(\delta U)_\tau$ و $(\delta N)_\tau$ نشان دهیم، آنگاه $d\tau$ وقتی صفر می‌شود که

$$(\delta\sigma)_\tau = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_N (\delta U)_\tau + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_U (\delta N)_\tau$$

پس از تقسیم به $(\delta N)_\tau$ ، داریم

$$\frac{(\delta\sigma)_\tau}{(\delta N)_\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_N \frac{(\delta U)_\tau}{(\delta N)_\tau} + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_U \quad (32-5)$$

نسبت $(\delta\sigma)_\tau / (\delta N)_\tau$ برابر با $(\partial\sigma/\partial N)_\tau$ ، و $(\delta U)_\tau / (\delta N)_\tau$ برابر با $(\partial U/\partial N)_\tau$ است، که همه در حجم ثابت در نظر گرفته شده‌اند. با استفاده از تعریف اولیه τ ، داریم

$$\tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{\tau,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\tau,V} + \tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U,V} \quad (33-5)$$

این رابطه مشتق در U ثابت را برحسب مشتقهای τ ثابت بیان می‌کند. با استفاده از تعریف اولیه پتانسیل شیمیایی، داریم

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau,V} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\tau,V} - \tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{\tau,V} \quad (34-5)$$

و در مقایسه با ۳۳-۵، رابطه زیر را به دست می‌آوریم

$$\boxed{\mu = -\tau(\partial\sigma/\partial N)_{U,V}} \quad (35-5)$$

عبارتهای ۵-۵ و ۳۵-۵ دو بیان مختلف یک کمیت (μ) اند. با این تفاوت که در ۵-۵، F تابعی از متغیرهای طبیعی τ ، V ، و N است، به این ترتیب μ به صورت تابعی از همان متغیرها

جدول ۱-۵ خلاصه روابطی که دما τ ، فشار p ، و پتانسیل شیمیایی μ را برحسب مشتقهای جزئی آنتروپی σ ، انرژی U ، و انرژی آزاد F ، بیان می‌کنند. σ ، U ، و F به صورت توابعی از متغیرهای مستقل طبیعی خود داده شده‌اند.

$F(\tau, V, N)$	$U(\sigma, V, N)$	$\sigma(U, V, N)$	
τ متغیر مستقل است	$\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{V, N}$	$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{V, N}$	τ
$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau, N}$	$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma, N}$	$\frac{p}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{U, N}$	p
$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau, V}$	$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\sigma, V}$	$\frac{\mu}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{U, V}$	μ

ظاهر شده است، در حالی که در ۳۱-۵ فرض کردیم که $\sigma = \sigma(U, V, N)$. بنابراین در ۳۵-۵ μ به صورت تابعی از U ، V ، N به دست آمد. کمیت μ در هر دو رابطه ۵-۵ و ۳۵-۵ یکی است، و فقط برحسب متغیرهای متفاوتی بیان شده است. موضوع مسئله ۱۱ پیدا کردن رابطهٔ سنوم زیر برای μ است:

$$\mu(\sigma, V, N) = (\partial U / \partial N)_{\sigma, V} \quad (۳۶-۵)$$

در فصل ۱۰ هم رابطه‌ای برای μ به صورت تابعی از τ ، p و N به دست خواهیم آورد. در جدول ۱-۵ عبارتهایی برای τ ، p ، و μ به صورت مشتقهای σ ، U ، و F گردآوری شده است. همهٔ این صورتها کاربرد دارند.

اتحاد ترمودینامیکی. عبارت اتحاد ترمودینامیکی ۳-۳۴ الف را می‌شود تعمیم داد تا سیستمهای مجاز برای تغییر تعداد ذرات را هم شامل شود. مطابق ۳-۳۱ داریم

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{V, N} dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{U, N} dV + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{U, V} dN \quad (۳۷-۵)$$

با استفاده از تعریف ۲-۲۶ برای $1/\tau$ ، رابطه ۳-۳۲ برای p/τ ، و رابطه ۳-۳۰ برای $-\mu/\tau$ ،

را به صورت زیر می‌نویسیم

$$d\sigma = dU/\tau + pdV/\tau - \mu dN/\tau \quad (38-5)$$

از بازاریابی این رابطه نتیجه می‌شود

$$\boxed{dU = \tau d\sigma - pdV + \mu dN} \quad (39-5)$$

که عبارت کلیتری از اتحاد ترمودینامیکی ای است که در فصل ۳ توانستیم به دست بیاوریم.

عامل گیبس و جمع گیبس

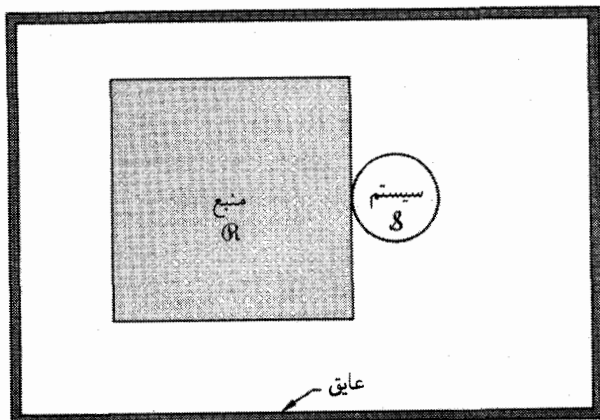
عامل بولتزمن، که در فصل ۳ به دست آوردیم، ما را قادر می‌سازد که نسبت احتمال یافتن یک سیستم در حالت با انرژی ϵ_1 به احتمال یافتن آن در حالت با انرژی ϵ_2 ، را در وقتی که سیستم در تماس گرمایی با یک منبع در دمای τ است، به دست بیاوریم:

$$\frac{P(\epsilon_1)}{P(\epsilon_2)} = \frac{\exp(-\epsilon_1/\tau)}{\exp(-\epsilon_2/\tau)} \quad (40-5)$$

این احتمالاً آشنا ترین نتیجه مکانیک آماری است. عامل گیبس تعمیم عامل بولتزمن به سیستمی است که در تماس گرمایی و پخشی با یک منبع در دمای τ و پتانسیل شیمیایی μ است. این بحث تکرار بخش اعظم همان مطالبی است که در فصل ۳ آوردیم.

جسم بسیار بزرگی با انرژی ثابت U_0 و تعداد ذرات ثابت N_0 را در نظر می‌گیریم. این جسم متشکل از دو بخش یکی یک منبع خیلی بزرگ \mathcal{R} و دیگری یک سیستم \mathcal{S} است که با هم در تماس گرمایی و پخشی‌اند (شکل ۸-۵). اینها می‌توانند ذره و انرژی مبادله کنند. تماس آنها با هم تضمین می‌کند که دما و پتانسیل شیمیایی سیستم و منبع برابرند. موقعی که سیستم N ذره دارد، تعداد ذرات منبع $N_0 - N$ است؛ موقعی که انرژی سیستم برابر با ϵ است، انرژی منبع $U_0 - \epsilon$ است. برای به دست آوردن خواص آماری سیستم، روی نسخه‌های یکسان سیستم + منبع، یک نسخه به ازای هر حالت کوانتومی قابل حصول ترکیب مذکور، مشاهداتی انجام می‌دهیم. احتمال اینکه در یک مشاهده، سیستم دارای N ذره و در حالت s با انرژی ϵ_s باشد چقدر است؟

حالت s حالتی از سیستم است که تعداد ذرات مشخصی دارد. انرژی $\epsilon_s(N)$ انرژی حالت s سیستم N ذره‌ای است؛ گاهی فقط می‌نویسیم ϵ_s ، به شرطی که معنی آن واضح باشد. در چه



شکل ۸-۵ سیستمی در تماس گرمایی و بخشی با یک منبع بزرگ انرژی و ذرات. سیستم کل $\mathcal{R} + \mathcal{S}$ از دنیای خارج منزوی شده، و در نتیجه انرژی کل و تعداد کل ذرات ثابت است. دمای سیستم برابر با دمای منبع، و پتانسیل شیمیایی سیستم برابر با پتانسیل شیمیایی منبع است. سیستم ممکن است به کوچکی یک اتم یا ماکروسکوپی باشد، اما منبع را همیشه باید به مراتب بزرگتر از سیستم تصور کرد.

صورتی می‌توان انرژی یک سیستم با N ذره در یک اوربیتال را به صورت N برابر انرژی یک ذره در آن اوربیتال نوشت؟ فقط در صورتی که برهم‌کنش میان ذرات قابل اغماض باشد، به طوری که ذرات را بتوان مستقل از هم فرض کرد.

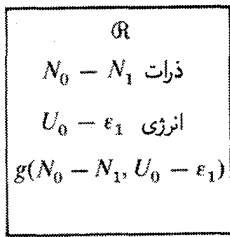
فرض کنید احتمال اینکه سیستم دارای N ذره و در حالت خاص s باشد برابر با $P(N, \varepsilon_s)$ باشد. اگر حالت سیستم دقیقاً مشخص شده باشد این احتمال متناسب با تعداد حالت‌های قابل حصول منبع است. یعنی، اگر حالت \mathcal{S} را مشخص کنیم، تعداد حالت‌های قابل حصول $\mathcal{R} + \mathcal{S}$ همان تعداد حالت‌های قابل حصول \mathcal{R} است:

$$g(\mathcal{R} + \mathcal{S}) = g(\mathcal{R}) \times 1 \quad (۴۱-۵)$$

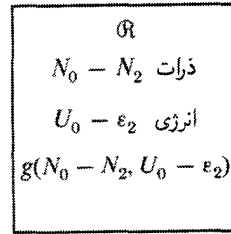
ضریب ۱ یادآوری می‌کند که در یک حالت مشخص داریم به سیستم \mathcal{S} می‌نگریم. $g(\mathcal{R})$ حالت منبع $N - N_0$ ذره دارند و دارای انرژی $U_0 - \varepsilon_s$ اند. چون احتمال سیستم، $P(N, \varepsilon_s)$ متناسب با تعداد حالت‌های قابل حصول منبع است، داریم

$$P(N, \varepsilon_s) \propto g(N_0 - N, U_0 - \varepsilon_s) \quad (۴۲-۵)$$

در اینجا g صرفاً برای منبع به‌کار می‌رود و به تعداد ذرات موجود در منبع و به انرژی منبع بستگی دارد.



(الف)



(ب)

شکل ۹-۵ منبع با سیستم در تماس گرمایی و پخشی است. در (الف) سیستم در حالت کوانتومی ۱ است، و منبع دارای $g(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)$ حالت قابل حصول است. در (ب) سیستم در حالت کوانتومی ۲ است، و منبع دارای $g(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)$ حالت قابل حصول است. چون حالت دقیق سیستم را مشخص کرده‌ایم، تعداد کل حالت‌های قابل حصول برای $\mathcal{R} + \mathcal{S}$ همان تعداد حالت‌های قابل حصول برای \mathcal{R} است.

می‌توانیم ۴۲-۵ را به صورت نسبت دو احتمال بیان کنیم، یکی احتمال بودن سیستم در حالت ۱ و دیگری احتمال بودن سیستم در حالت ۲:

$$\frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{g(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)}{g(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)} \quad (۴۳-۵)$$

که g به حالت منبع اطلاق می‌شود. این وضع در شکل ۹-۵ نمایش داده شده است. بنا به تعریف آنتروپی

$$g(N_0, U_0) \equiv \exp[\sigma(N_0, U_0)] \quad (۴۴-۵)$$

بنابراین نسبت احتمال ۴۳-۵ را می‌توان به این صورت نوشت

$$\frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{\exp[\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)]}{\exp[\sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)]} \quad (۴۵-۵)$$

یا به این صورت

$$\begin{aligned} \frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} &= \exp[\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) - \sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)] \quad (۴۶-۵) \\ &= \exp(\Delta\sigma) \end{aligned}$$

در اینجا، $\Delta\sigma$ اختلاف آنتروپی است:

$$\Delta\sigma \equiv \sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) - \sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2) \quad (۴۷-۵)$$

منبع در مقایسه با سیستم خیلی بزرگ است، و با جمله‌های مرتبه اول در بسط سری برحسب دو کمیت N و ε مربوط به سیستم می‌توان تقریب کاملاً دقیقی برای $\Delta\sigma$ به دست آورد. آنتروپی منبع تبدیل می‌شود به

$$\sigma(N_0 - N, U_0 - \varepsilon) = \sigma(N_0 - U_0) - N \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0} - \varepsilon \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0} + \dots \quad (۴۸-۵)$$

برای $\Delta\sigma$ که توسط ۴۷-۵ تعریف شد، تا مرتبه اول برحسب $N_1 - N_2$ و برحسب $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ داریم

$$\Delta\sigma = -(N_1 - N_2) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0} - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0} \quad (۴۹-۵)$$

از تعریف اولیه مان برای دما، می‌دانیم که

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0} \quad (\text{الف } ۵۰-۵)$$

این برای منبع نوشته شده است، اما دمای سیستم هم همین خواهد بود. همچنین از ۵-۳۰ داریم

$$-\frac{\mu}{T} \equiv \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0} \right)_{N_0} \quad (\text{ب } ۵۰-۵)$$

اختلاف آنتروپی ۴۹-۵ عبارت است از

$$\Delta\sigma = \frac{(N_1 - N_2)\mu}{T} - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{T} \quad (۵۱-۵)$$

در اینجا $\Delta\sigma$ مربوط به منبع است، اما $N_1, N_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ مربوط به سیستم‌اند. نتیجه اساسی مکانیک آماری بر پایه ترکیب ۴۶-۵ و ۵۱-۵ بنا شده است:

$$\frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{\exp[(N_1\mu - \varepsilon_1)/T]}{\exp[(N_2\mu - \varepsilon_2)/T]} \quad (۵۲-۵)$$

این احتمال نسبت دو عامل نمایی، هر یک به صورت $\exp[(N\mu - \varepsilon)/\tau]$ است. جمله‌ای به این صورت عامل گیس نامیده می‌شود. عامل گیس متناسب با احتمال یافتن سیستم در حالت s با انرژی ε_s ، و تعداد ذرات N است، این نتیجه را اولین بار گیبس ارائه کرد و آن را توزیع بندادی بزرگ نامید.

جمع عاملهای گیس، روی تمام حالت‌های سیستم برای تمام تعداد ذرات، عامل بهنجارش است که احتمالهای نسبی را به احتمالهای مطلق تبدیل می‌کند:

$$\mathfrak{Z}(\mu, \tau) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s(N)} \exp[(N\mu - \varepsilon_{s(N)})/\tau] = \sum_{ASN} \exp[(N\mu - \varepsilon_{s(N)})/\tau] \quad (53-5)$$

این جمع جمع گیس، یا جمع بزرگ، یا تابع پارش بزرگ نامیده می‌شود. این جمع باید روی تمام حالت‌های سیستم برای تمام تعداد ذرات صورت بگیرد: این کار را اختصاراً با ASN نشان می‌دهیم. ε_s را به صورت $\varepsilon_{s(N)}$ نوشته‌ایم تا بر بستگی حالت به تعداد ذرات N تأکید کنیم. یعنی، $\varepsilon_{s(N)}$ انرژی حالت $s(N)$ هامیلتونی N ذره‌ای دقیق است. جمله $N = 0$ باید در نظر گرفته شود؛ اگر به آن انرژی صفر نسبت دهیم، آن وقت اولین جمله \mathfrak{Z} برابر با ۱ خواهد بود.

احتمال مطلق اینکه سیستم در حالت N_1, ε_1 یافت شود از تقسیم عامل گیس بر جمع گیس به دست می‌آید

$$P(N_1, \varepsilon_1) = \frac{\exp[(N_1\mu - \varepsilon_1)/\tau]}{\mathfrak{Z}} \quad (54-5)$$

این برای یک سیستم در دمای τ و پتانسیل شیمیایی μ صادق است. نسبت هر دو P ای با نتیجه اصلی ۵۲-۵ ما برای عاملهای گیس سازگار است. بنابراین ۵۲-۵ احتمالهای نسبی صحیح را برای حالت‌های N_1, ε_1 و N_2, ε_2 به دست می‌دهد. جمع احتمالهای تمام حالتها برای تمام تعداد ذرات سیستم، بنا به تعریف \mathfrak{Z} ، مساوی ۱ است.

$$\sum_N \sum_s P(N, \varepsilon_s) = \sum_{ASN} P(N, \varepsilon_s) = \frac{\sum_{ASN} \exp[(N\mu - \varepsilon_{s(N)})/\tau]}{\mathfrak{Z}} = \frac{\mathfrak{Z}}{\mathfrak{Z}} = 1 \quad (55-5)$$

بنابراین ۵۴-۵ احتمال مطلق صحیح را می‌دهد.^۱

۱. خوانندگان علاقه‌مند به نظریه احتمالها پیوست ج در باره توزیع پواسون را بسیار سودمند خواهند یافت. روشی که در آنجا برای به دست آوردن توزیع پواسون به کار رفته است به جمع گیس بستگی دارد (مسئله ۶-۱۳).

مقادیر میانگین روی سیستمهای در تماس پخشی و گرمایی با یک منبع به آسانی پیدا می‌شوند. اگر مقدار X موقعی که سیستم دارای N ذره و در حالت کوانتومی s است $X(N, s)$ باشد، در آن صورت میانگین گرمایی X روی تمام N ها و تمام s ها عبارت است از

$$\langle X \rangle = \sum_{ASN} X(N, s) P(N, \varepsilon_s) = \frac{\sum_{ASN} X(N, s) \exp[(N\mu - \varepsilon_s)/\tau]}{3} \quad (56-5)$$

از این نتیجه برای محاسبه میانگینهای گرمایی استفاده خواهیم کرد.

تعداد ذرات. تعداد ذرات سیستم ممکن است دستخوش تغییر شود، زیرا سیستم در تماس پخشی با یک منبع است. میانگین گرمایی تعداد ذرات سیستم مطابق 56-5 عبارت است از

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{ASN} N \exp[(N\mu - \varepsilon_s)/\tau]}{3} \quad (57-5)$$

برای به دست آوردن صورت کسر بالا، هر جمله در جمع گیبس در مقدار مناسب N ضرب شده است. صورتهای مناسبتر $\langle N \rangle$ را می‌توان از تعریف 3 به دست آورد:

$$\frac{\partial 3}{\partial \mu} = \frac{1}{\tau} \sum_{ASN} N \exp[(N\mu - \varepsilon_s)/\tau] \quad (58-5)$$

که از آنجا داریم

$$\langle N \rangle = \frac{\tau}{3} \frac{\partial 3}{\partial \mu} = \tau \frac{\partial \log 3}{\partial \mu} \quad (59-5)$$

میانگین گرمایی تعداد ذرات به آسانی از جمع گیبس 3 با استفاده مستقیم از 59-5 پیدا می‌شود. اگر ابهامی پیش نیاید، میانگین گرمایی را به جای $\langle N \rangle$ با N نشان می‌دهیم. بعدها موقع صحبت از عدد اشغال اوربیتالی هم به جای N یا $\langle N \rangle$ ، f یا $\langle f \rangle$ را به کار خواهیم برد. غالباً این تعریف مفید را به کار خواهیم گرفت

$$\lambda \equiv \exp(\mu/\tau) \quad (60-5)$$

که در آن λ فعالیت مطلق نامیده می‌شود. در اینجا λ حروف یونانی لاتنا است. از 12-5 دیده می‌شود که برای یک گاز ایده‌آل λ مستقیماً متناسب با چگالی است. جمع گیبس به صورت زیر

نوشته می شود

$$\mathfrak{Z} = \sum_N \sum_s \lambda^N \exp(-\varepsilon_s/\tau) = \sum_{ASN} \lambda^N \exp(-\varepsilon_s/\tau) \quad (۶۱-۵)$$

و میانگین مجموعه‌ای تعداد ذرات عبارت است از

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log \mathfrak{Z} \quad (۶۲-۵)$$

این رابطه مفید است، زیرا در بسیاری از مسائل واقعی λ را با پیدا کردن مقداری تعیین می‌کنیم که $\langle N \rangle$ را با تعداد معینی از ذرات برابر می‌سازد.

انرژی. میانگین گرمایی انرژی سیستم عبارت است از

$$U = \langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{ASN} \varepsilon_s \exp[\beta(N\mu - \varepsilon_s)]}{\mathfrak{Z}} \quad (۶۳-۵)$$

که در آن موقتاً نماد $\beta \equiv 1/\tau$ را معرفی کرده‌ایم. معمولاً به جای $\langle \varepsilon \rangle$ ، U می‌نویسیم. مشاهده می‌کنید که

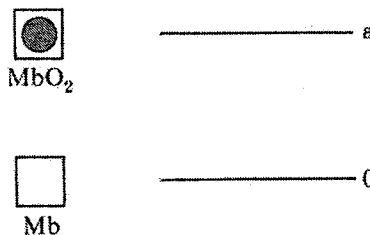
$$\langle N\mu - \varepsilon \rangle = \langle N \rangle \mu - U = \frac{1}{\mathfrak{Z}} \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathfrak{Z} \quad (۶۴-۵)$$

بنابراین، از ترکیب ۵۹-۵ و ۶۳-۵ نتیجه می‌شود

$$U = \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \log \mathfrak{Z} = \left(\tau \mu \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial (1/\tau)} \right) \log \mathfrak{Z} \quad (۶۵-۵)$$

عبارت ساده‌تری که استفاده گسترده‌تری در محاسبات دارد در فصل ۳ برحسب تابع پارش Z به‌دست آمد.

مثال: عدد اشغال صفر یا یک. مثالی از سیستمی که می‌تواند با صفر یا یک مولکول اشغال شود گروه هم است، که می‌تواند خالی باشد یا توسط یک مولکول O_2 اشغال شود و هرگز با بیش از یک مولکول O_2 اشغال نمی‌شود (شکل ۵-۱۰). گروه هم در پروتئین میوگلوبین یافت می‌شود،



شکل ۵-۱۰ جذب سطحی O_2 توسط هم، که در آن ϵ انرژی O_2 جذب شده نسبت به O_2 واقع در فاصله بینهایت از جایگاه هم است. اگر برای جدا کردن O_2 از هم انرژی لازم باشد در آن صورت ϵ منفی خواهد بود.

که عامل رنگ قرمزگشت است. اگر انرژی یک مولکول O_2 جذب شده نسبت به O_2 در حال سکون در فاصله بینهایت ϵ باشد، در آن صورت جمع گیبس عبارت است از

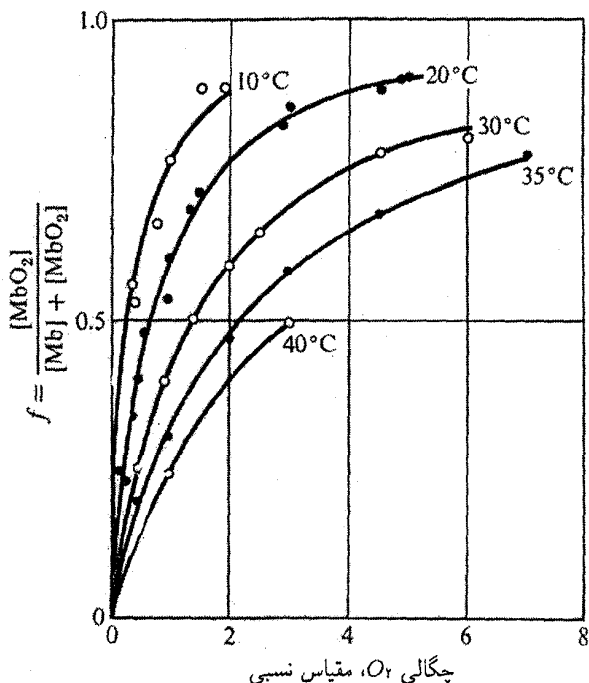
$$3 = 1 + \lambda \exp(-\epsilon/\tau) \quad (۶۶-۵)$$

اگر برای جدا کردن اتم از هم انرژی لازم باشد، ϵ منفی خواهد بود. جمله ۱ در این جمع از عدد اشغال صفر ناشی می‌شود، و جمله $\lambda \exp(-\epsilon/\tau)$ از عدد اشغال یک. فقط همینها امکان دارند. یا $O_2 + Mb$ داریم یا MbO_2 ، که در آن علامت میوگلوبین است، که پروتئینی است با وزن مولکولی ۱۷۰۰۰.

نتایج تجربی برای عدد اشغال کسری نسبت به چگالی اکسیژن در شکل ۵-۱۱ نمایش داده شده‌اند. منحنیهای تجربی اشباع اکسیژن میوگلوبین و هموگلوبین را در شکل ۵-۱۲ مقایسه می‌کنیم. هموگلوبین جزء اکسیژن-بر خون است. این مولکول از چهار رشته مولکولی ساخته شده، که هر رشته تقریباً همان رشته میوگلوبین است، و هر کدام قادر است یک مولکول اکسیژن را نگه دارد. از لحاظ سابقه تاریخی، کارکلاسیک روی جذب اکسیژن توسط هموگلوبین را کریستین بور، پدر نیلز بور انجام داده است. منحنی اشباع اکسیژن برای هموگلوبین (Hb) در فشارهای کم خیز کندتری دارد، زیرا انرژی پیوند یک O_2 به مولکول Hb پایینتر از انرژی پیوند یک O_2 به Mb است. در فشارهای بالاتر اکسیژن منحنی Hb دارای ناحیه‌ای است که به سمت بالا تقعر دارد، زیرا انرژی پیوند اکسیژن پس از جذب اکسیژن اول افزایش می‌یابد.

مولکولهای O_2 متصل به هم‌ها با O_2 موجود در مایع اطراف در تعادل‌اند، به طوری که پتانسیلهای شیمیایی O_2 روی میوگلوبین و در محلول برابرند:

$$\mu(MbO_2) = \mu(O_2); \quad \lambda(MbO_2) = \lambda(O_2) \quad (۶۷-۵)$$



شکل ۱۱-۵ واکنش مولکول میوگلوبین (Mb) با اکسیژن را می‌توان جذب یک مولکول O_2 در جایی روی مولکول بزرگ میوگلوبین در نظر گرفت. جوابها از همدمای لانگمویر با دقت کامل پیروی می‌کنند. هر مولکول میوگلوبین می‌تواند یک مولکول O_2 را جذب کند. این منحنیها کسری از میوگلوبین با O_2 جذب شده را به صورت تابعی از فشار جزئی O_2 نمایش می‌دهند. منحنیها برای میوگلوبین انسانی در محلول‌اند. میوگلوبین در ماهیچه یافت می‌شود و عامل رنگ گوشت است.

که در آن $\lambda \equiv \exp(\mu/\tau)$ است. از فصل ۳ مقدار λ را برحسب فشار گاز پیدا می‌کنیم

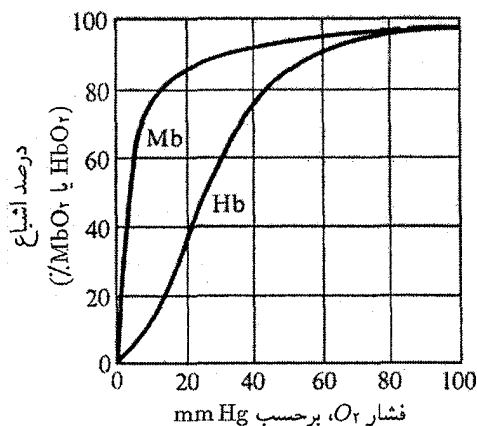
$$\lambda = n/n_Q = p/\tau n_Q \quad (۶۸-۵)$$

فرض می‌کنیم که جواب گاز ایده‌آل، برای O_2 در محلول نیز صادق است. در دمای ثابت، $\lambda(O_2)$ مستقیماً متناسب با فشار p است.

کسری از Mb را که توسط O_2 اشغال شده از ۶۶-۵ پیدا می‌کنیم

$$f = \frac{\lambda \exp(-\varepsilon/\tau)}{1 + \lambda \exp(-\varepsilon/\tau)} = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\varepsilon/\tau) + 1} \quad (۶۹-۵)$$

که همان تابع توزیع فرمی-دیراک است که در فصل ۷ به‌دست می‌آید. اگر ۶۸-۵ را در ۶۹-۵ قرار



شکل ۵-۱۲ منحنیهای اشباع O_2 متصل به مولکولهای میوگلوبین (Mb) و هموگلوبین حل شده در آب. فشار جزئی O_2 روی محور افقی نمایش داده شده است. محور عمودی کسری از مولکولهای Mb یا کسری از رشته‌های Hb را نشان می‌دهد که یک مولکول O_2 متصل به خود دارند. هموگلوبین دارای تغییر بسیار بزرگتری در محتوای اکسیژن بر اثر اختلاف فشار بین سرخرگها و سیاهرگها است. این خاصیت عمل قلب را، به‌عنوان یک تلمبه، تسهیل می‌کند. منحنی میوگلوبین دارای همان شکل مورد انتظار برای واکنش $Mb + O_2 \leftrightarrow MbO_2$ است. منحنی هموگلوبین به خاطر برهم‌کنشهای میان مولکولهای O_2 متصل به چهار رشتهٔ مولکول Hb دارای شکل متفاوتی است.

دهیم، نتیجه می‌شود

$$f = \frac{1}{(n_Q \tau / p) \exp(\epsilon / \tau) + 1} = \frac{p}{n_Q \tau \exp(\epsilon / \tau) + p} \quad (۷۰-۵)$$

یا، با استفاده از $p_0 \equiv n_Q \tau \exp(\epsilon / \tau)$

$$f = \frac{p}{p_0 + p} \quad (۷۱-۵)$$

که در آن p_0 نسبت به فشار ثابت است، اما به دما بستگی دارد. جواب ۵-۷۱ هنگامی که برای توصیف جذب گازها بر روی سطح جامدات به‌کار می‌رود همدمای جذب لانگمویر نامیده می‌شود.

مثال: یونش اتم ناخالصی در نیمرسانا. اتمهای بسیاری از عناصر شیمیایی اگر به‌عنوان ناخالصی در یک نیمرسانا حضور داشته باشند می‌توانند از طریق یونش یک الکترون به نوار رسانش بلور

نیمرسانا دهند. این الکترون در نوار رسانش کم و بیش مانند ذره آزاد حرکت می‌کند، و گاز الکترونی در نوار را می‌توان گاز ایده‌آل در نظر گرفت. اتمهای ناخالصی سیستمهای کوچکی، \mathcal{S} هستند که با منبع بزرگی که بقیه نیمرسانا تشکیل می‌دهد در تعادل گرمایی و پخشی‌اند؛ این اتمها الکترون و انرژی با نیمرسانا مبادله می‌کنند.

فرض کنید انرژی یونش اتم ناخالصی I باشد. فرض کنید که یک، و فقط یک، الکترون می‌تواند به اتم ناخالصی متصل باشد؛ هر دو سمت \uparrow یا \downarrow اسپین الکترون قابل حصول است. بنابراین سیستم \mathcal{S} سه حالت مجاز دارد—یکی بدون الکترون، یکی با یک الکترون متصل با اسپین \uparrow ، و یکی با یک الکترون متصل با اسپین \downarrow . وقتی که \mathcal{S} صفر تا الکترون دارد، اتم ناخالصی یونیده است. صفر انرژی \mathcal{S} را برای این حالت انتخاب می‌کنیم؛ بنابراین دو حالت دیگر دارای انرژی مشترک $-I = \varepsilon$ هستند. حالت‌های قابل حصول \mathcal{S} در زیر خلاصه شده‌اند.

شماره حالت	شرح	N	ε
۱	الکترون جدا	۰	۰
۲	الکترون متصل، اسپین \uparrow	۱	$-I$
۳	الکترون متصل، اسپین \downarrow	۱	$-I$

جمع گیس از رابطه زیر به دست می‌آید

$$3 = 1 + 2 \exp[(\mu + I)/\tau] \quad (72-5)$$

احتمال اینکه \mathcal{S} یونیده باشد ($N = 0$) عبارت است از

$$P(\text{یونیده}) = P(0, 0) = \frac{1}{3} = \frac{1}{1 + 2 \exp[(\mu + I)/\tau]} \quad (73-5)$$

احتمال اینکه \mathcal{S} خنثی (غیریونیده) باشد عبارت است از

$$P(\text{خنثی}) = P(1 \uparrow, -I) + P(1 \downarrow, -I) \quad (74-5)$$

که دقیقاً برابر با $1 - P(0, 0)$ است.

خلاصه

۱. پتانسیل شیمیایی به صورت $\mu(\tau, V, N) \equiv (\partial F / \partial N)_{\tau, V}$ تعریف می‌شود، و از رابطه $\mu = (\partial U / \partial N)_{\sigma, V} = -\tau (\partial \sigma / \partial N)_{U, V}$ هم می‌توان آن را به دست آورد. دو سیستم به شرطی در تعادل پخش‌اند که $\mu_1 = \mu_2$ باشد.

۲. پتانسیل شیمیایی از دو بخش تشکیل شده است، خارجی و داخلی. بخش خارجی، انرژی پتانسیل ذره در میدان نیروی خارجی است. بخش داخلی منشأ گرمایی دارد؛ برای گاز ایده‌آل تک‌اتمی $\mu(\text{داخلی}) = \tau \log(n/n_Q)$ است، که در آن چگالی و $n_Q \equiv (M\tau / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$ چگالی کوانتومی است.

۳. عامل گیبس

$$P(N, \varepsilon_s) = \exp[(N\mu - \varepsilon_s) / \tau] / \mathfrak{Z}$$

احتمالی را به دست می‌دهد که سیستم در پتانسیل شیمیایی μ و دمای τ دارای N ذره و در حالت کوانتومی s با انرژی ε_s باشد.

۴. جمع گیبس

$$\mathfrak{Z} \equiv \sum_{ASN} \exp[(N\mu - \varepsilon_s(N)) / \tau]$$

روی تمام حالتها برای تمام تعداد ذرات بسته می‌شود.

۵. فعالیت مطلق λ توسط $\lambda \equiv \exp(\mu / \tau)$ تعریف می‌شود.

۶. میانگین گرمایی تعداد ذرات عبارت است از

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log \mathfrak{Z}$$

مسائل

۱. مرکز گریز. استوانه دواری به شعاع R حول محور بلند خود با سرعت زاویه‌ای ω می‌چرخد. استوانه حاوی گاز ایده‌آلی متشکل از اتمهای به جرم M در دمای τ است. عبارتی برای بستگی

چگالی $n(r)$ به فاصله شعاعی r از محور، برحسب $n(0)$ روی محور پیدا کنید. μ را مانند حالت گاز ایده آل بگیرید.

۲. مولکولها در جو زمین. اگر n چگالی مولکولها در سطح زمین، M جرم هر مولکول، و g شتاب گرانشی در سطح زمین باشد، نشان دهید که در دمای ثابت تعداد کل مولکولها در جو عبارت است از

$$N = 4\pi n(R) \exp(-MgR/\tau) \int_R^{\infty} dr r^2 \exp(MgR^2/r\tau) \quad (۷۵-۵)$$

که r از مرکز زمین اندازه گرفته می شود؛ در اینجا R شعاع زمین است. این انتگرال در حد بالای خود واگرا است، به طوری که N نمی تواند متناهی و جو نمی تواند در تعادل باشد. مولکولها، بخصوص مولکولهای سبک، دائماً در حال فرار از جو هستند.

۳. انرژی پتانسیل گاز در میدان گرانشی. ستونی از اتمهای به جرم M در دمای τ در میدان گرانشی g را در نظر بگیرید. میانگین گرمایی انرژی پتانسیل به ازای هر اتم را پیدا کنید. میانگین گرمایی چگالی انرژی جنبشی مستقل از ارتفاع است. ظرفیت گرمایی به ازای هر اتم را پیدا کنید. ظرفیت گرمایی کل مجموع سهمهای انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل است. صفر انرژی گرانشی را پایین ستون در $h = 0$ بگیرید. از $h = 0$ تا $h = \infty$ انتگرال بگیرید.

۴. تراورد فعال. چگالی یونهای K^+ پتاسیم در شیره داخلی یک یاخته گیاهی (مثل، جلبک آب شیرین) می تواند با ضریب 10^4 از چگالی یونهای K^+ در آب دریاچه ای که یاخته در آن رشد می کند، تجاوز کند. پتانسیل شیمیایی یونهای K^+ در شیره بالاتر است، زیرا چگالی n در آنجا بالاتر است. اختلاف پتانسیل شیمیایی را در $K = 30^\circ$ تخمین بزنید و نشان دهید که معادل 247 mV بین دو طرف دیواره یاخته است. μ را مانند حالت گاز ایده آل بگیرید. چون مقادیر پتانسیلهای شیمیایی اختلاف دارند، یونها در یاخته و در دریاچه در تعادل پخشی نیستند. غشاء یاخته گیاهی نسبت به نشی غیرفعال یونها تا حد زیادی ناتراوا است. از جمله سؤالیهای مهم در فیزیک یاخته اینها هستند: چگالی یونها در درون یاخته چگونه بالا می رود؟ چگونه انرژی سوخت و ساز به صورت انرژی برای انتقال فعال یونها در می آید؟

۵. چگالی مغناطیسی. نسبت m/τ را در شکل ۵-۶ تعیین کنید. اگر $T = 300$ K باشد، ذرات چه تعداد مگنتون بور، $\mu_B \equiv e\hbar/2mc$ باید داشته باشند تا اثر چگالی مغناطیسی با بزرگی نمایش داده شده را داشته باشند؟

۶. جمع گیبس برای سیستم دو ترازوی. (الف) سیستمی را در نظر بگیرید که اشغال نشده با انرژی صفر باشد یا توسط یک ذره در یکی از دو حالت، یکی با انرژی صفر و یکی با انرژی ε اشغال شود. نشان دهید که جمع گیبس برای این سیستم عبارت است از

$$\mathfrak{Z} = 1 + \lambda + \lambda \exp(-\varepsilon/\tau) \quad (۷۶-۵)$$

فرض ما امکان بودن یک ذره در هر حالت به طور هم زمان را رد می کند. توجه کنید که در این جمع یک جمله برای $N = 0$ به عنوان یکی از حالت های سیستمی با تعداد ذرات متغیر منظور می کنیم.

(ب) نشان دهید که میانگین گرمایی عدد اشغال این سیستم از رابطه زیر به دست می آید

$$\langle N \rangle = \frac{\lambda + \lambda \exp(-\varepsilon/\tau)}{\mathfrak{Z}} \quad (۷۷-۵)$$

(ج) نشان دهید که میانگین گرمایی عدد اشغال حالت در انرژی ε عبارت است از

$$\langle N(\varepsilon) \rangle = \lambda \exp(-\varepsilon/\tau) / \mathfrak{Z} \quad (۷۸-۵)$$

(د) عبارتی برای میانگین گرمایی انرژی سیستم پیدا کنید.

(ه) این امکان را در نظر بگیرید که هر یک از دو اوربیتال در 0 و در ε بتوانند توسط یک ذره هم زمان اشغال شوند؛ نشان دهید

$$\mathfrak{Z} = 1 + \lambda + \lambda \exp(-\varepsilon/\tau) + \lambda^2 \exp(-\varepsilon/\tau) = (1 + \lambda)[1 + \lambda \exp(-\varepsilon/\tau)] \quad (۷۹-۵)$$

چون \mathfrak{Z} را می توان، به صورتی که نشان داده شده، تجزیه کرد در واقع، دو سیستم مستقل داریم.

۷. حالت های یونش مثبت و منفی. شبکه ای از اتم های هیدروژن ثابت را در نظر بگیرید؛ فرض کنید که هر اتم بتواند در چهار حالت باشد:

حالت	عده الکترونها	انرژی
پایه	۱	$-\frac{1}{4}\Delta$
یون مثبت	۰	$-\frac{1}{4}\delta$
یون منفی	۲	$\frac{1}{4}\delta$
برانگیخته	۱	$\frac{1}{4}\Delta$

شرطی را پیدا کنید که تعداد میانگین الکترونها به ازای هر اتم یک باشد. این شرط برحسب δ ، λ ، و T خواهد بود.

۸. مسمومیت با کربن مونوکسید. در مسمومیت با کربن مونوکسید CO جای O_2 متصل به مولکول هموگلوبین (Hb) را در خون می‌گیرد. برای نشان دادن این اثر، مدلی را در نظر بگیرید که برای آن هر جایگاه جذب روی یک هم می‌تواند یا خالی باشد یا با انرژی ϵ_A توسط یک مولکول O_2 یا با انرژی ϵ_B توسط یک مولکول CO اشغال شود. فرض کنید N جایگاه هم با O_2 و CO در فاز گاز در چگالی‌هایی که فعالیتها برابر با $\lambda(O_2) = 1 \times 10^{-5}$ و $\lambda(CO) = 1 \times 10^{-7}$ ، و همه در دمای $37^\circ C$ بدن هستند، در تعادل باشند. از عاملهای چندگانگی اسپین صرف‌نظر کنید. (الف) ابتدا سیستم را در غیاب CO در نظر بگیرید. ϵ_A ای را محاسبه کنید که 90% درصد جایگاههای Hb توسط O_2 اشغال شده باشند. جواب را برحسب eV بر O_2 بیان کنید. (ب) حالا CO را تحت شرایط مشخص شده وارد کنید. ϵ_B ای را پیدا کنید که فقط 10% درصد جایگاههای Hb توسط O_2 اشغال شده باشند.

۹. جذب O_2 در میدان مغناطیسی. فرض کنید که حداکثر یک O_2 بتواند به یک گروه هم متصل شود (مسئله ۸)، و هنگامی که $\lambda(O_2) = 10^{-5}$ است 90% درصد هم‌ها توسط O_2 اشغال شده باشند. O_2 را دارای اسپین ۱ و گشتاور مغناطیسی $1\mu_B$ در نظر بگیرید. چه میدان مغناطیسی ای لازم است تا جذب سطحی را در $T = 300 K$ 1% درصد تغییر دهد؟ (جمع گیس در حد میدان مغناطیسی صفر با مسئله ۸ تفاوت دارد زیرا در آنجا از چندگانگی اسپین صرف‌نظر کردیم.)

۱۰. افت‌وخیزهای چگالی. تعداد ذرات در یک سیستم در تماس پخشی با یک منبع ثابت

نیست. از ۵-۵۹ دیدیم که

$$\langle N \rangle = \frac{\tau}{3} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_{\tau, V} \quad (۸۰-۵)$$

(الف) نشان دهید که

$$\langle N^2 \rangle = \frac{\tau^2}{3} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} \quad (۸۱-۵)$$

میانگین مربعی انحراف N از $\langle N \rangle$ ، که با $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ نشان داده می‌شود، به این صورت تعریف می‌شود

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - 2\langle N \rangle \langle N \rangle + \langle N \rangle^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2;$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \tau^2 \left[\frac{1}{3} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} - \frac{1}{3^2} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)^2 \right] \quad (۸۲-۵)$$

(ب) نشان دهید که

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \tau \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (۸۳-۵)$$

در فصل ۶ این جواب را برای گاز ایده‌آل به‌کار می‌بریم تا میانگین مربعی افت‌وخیز نسبی در جمعیت یک گاز ایده‌آل در تماس پخشی با یک منبع را پیدا کنیم:

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} = \frac{1}{\langle N \rangle} \quad (۸۴-۵)$$

اگر $\langle N \rangle$ از مرتبه 10^{20} اتم باشد، آن وقت افت‌وخیز نسبی بی‌اندازه کوچک است. اگر چه تعداد ذرات در چنین سیستمی، به علت تماس پخشی آن با منبع، نمی‌تواند دقیقاً ثابت باشد اما به هر حال تعداد ذرات معین است. اگر $\langle N \rangle$ کم باشد، از این رابطه می‌توان برای تعیین تجربی وزن مولکولی مولکولهای بزرگ مانند DNA با وزن مولکولی MW $10^{10} - 10^8$ استفاده کرد.^۱

1. M. Weissman, H. Schindler, and G. Feher, Proc. Nat. Acad. Sci. **37**, 2776 (1976).

۱۱. تعریف معادل پتانسیل شیمیایی. پتانسیل شیمیایی را در ۵-۵ به صورت $(\partial F/\partial N)_{T,V}$ تعریف کردیم. در جدول ۱-۵ عبارت معادلی به صورت زیر برای آن داده شده است

$$\mu = (\partial U/\partial N)_{\sigma,V} \quad (۸۵-۵)$$

ثابت کنید که این رابطه، که گیبس برای تعریف μ از آن استفاده کرد، با تعریف ۵-۵ که ما به کار گرفتیم معادل است. برای این کار از نتایج ۳۱-۵ و ۳۵-۵ استفاده کنید. برای تعریف μ به صورت ۵-۵ و در نظر گرفتن ۸۵-۵ به عنوان نتیجه‌ای ریاضی، دو دلیل داریم. در عمل، پتانسیل شیمیایی را بیشتر به عنوان تابع دما T لازم داریم تا تابع آنترپی σ . به لحاظ اجرایی، فرایندی که در آن یک ذره به سیستم افزوده می‌شود در حالی که دمای سیستم ثابت نگه داشته می‌شود فرایند طبیعی‌تری است تا فرایندی که در آن آنترپی ثابت نگه داشته می‌شود: افزودن یک ذره به سیستم در یک دمای متناهی گرایش به افزایش آنترپی آن دارد مگر اینکه بتوانیم هر سیستم در مجموعه را در یک حالت کوانتومی معین، گرچه جدید، نگه داریم. هیچ روش آزمایشگاهی طبیعی‌ای وجود ندارد که با آن بتوانیم این کار را انجام دهیم. بنابراین تعریف ۵-۵ یا ۶-۵ که در آن پتانسیل شیمیایی به صورت تغییر انرژی آزاد به ازای هر ذره افزوده تحت شرایط دمای ثابت بیان می‌شود، از نظر اجرایی ساده‌تر است. متذکر می‌شویم که از انتگرال‌گیری ۸۵-۵، $U = \mu N$ حاصل نمی‌شود، زیرا $\mu(N, \sigma, V)$ تابعی از N است؛ آن را با ۹-۱۳ مقایسه کنید.

۱۲. صعود شیره در درختان. ارتفاع بیشینه‌ای را که آب می‌تواند در درخت به آن صعود کند پیدا کنید با این فرض که ریشه‌های درخت در یک حوضچه آب و بالاترین برگها در هوای حاوی بخار آب در رطوبت نسبی $r = 0.9$ باشند. دما 25°C است. اگر رطوبت نسبی r باشد، چگالی واقعی بخار آب در هوا در بالاترین برگها $r m$ است، که n چگالی هوای اشباع شده‌ای است که درست بالای حوضچه آب است.

۱۳. انبساط هم‌آنترپی. (الف) نشان دهید که آنترپی گاز ایده‌آل می‌تواند به صورت تابعی از عددهای اشغال اوربیتالی باشد. (ب) از روی این جواب نشان دهید که $\tau V^{2/3}$ در هر انبساط همدمای یک گاز ایده‌آل تک‌اتمی ثابت است.

۱۴. پیوند چندتایی O_2 . مولکول هموگلوبین می‌تواند چهار مولکول O_2 را گیر بیندازد. فرض کنید انرژی هر O_2 گیر افتاده، نسبت به O_2 در حال سکون در فاصله بینهایت برابر با ϵ باشد. فعالیت مطلق O_2 آزاد (در محلول)، $\exp(\mu/T)$ ، را با λ نشان دهید. (الف) چه احتمالی وجود دارد که تنها فقط یک O_2 جذب سطح مولکول هموگلوبین شود؟ این جواب را به صورت کیفی برحسب

۸ رسم کنید. (ب) چه احتمالی وجود دارد که تنها فقط چهار O_2 جذب شود؟ این جواب را هم رسم کنید.

۱۵. پتانسیل شیمیایی خارجی. سیستمی را در دمای τ در نظر بگیرید، که N اتم به جرم M در حجم V دارد. مقدار پتانسیل شیمیایی را در سطح زمین با $\mu(0)$ نشان دهید. (الف) با دقت و صادقانه ثابت کنید که مقدار پتانسیل شیمیایی کل این سیستم در ارتفاع h عبارت است از

$$\mu(h) = \mu(0) + Mgh$$

که در آن g شتاب گرانشی است. (ب) چرا این جواب با جواب مربوط به معادله فشار جو همدمما فرق می‌کند؟

گاز ایده‌آل

گاز ایده‌آل گازی است از اتمهای بدون برهم‌کنش در حد چگالی کم. این حد در پایین برحسب مقدار میانگین گرمایی تعداد ذراتی که یک اوربیتال را اشغال می‌کنند تعریف می‌شود. میانگین گرمایی عدد اشغال تابع توزیع نامیده می‌شود، و معمولاً به صورت $f(\epsilon, T, \mu)$ نوشته می‌شود، که در آن ϵ انرژی اوربیتال است.

اوربیتال یک حالت معادلهٔ شرودینگر برای تنها یک ذره است. استفاده از این واژه بخصوص میان شیمی‌دانها رواج دارد. اگر برهم‌کنش میان ذرات ضعیف باشد، مدل اوربیتالی ما را قادر می‌سازد که حالت کوانتومی دقیق معادلهٔ شرودینگر یک سیستم N ذره‌ای را برحسب یک حالت کوانتومی تقریبی برآورد کنیم که آن را با تخصیص N ذره به اوربیتالهایی ایجاد کرده‌ایم که هر یک جواب معادلهٔ شرودینگر یک ذره‌ای است. معمولاً تعداد اوربیتالهای قابل اشغال نامتناهی است. واژهٔ "اوربیتال" حتی وقتی هم که هیچ شباهتی به مدار کلاسیکی یا به مدار بور وجود ندارد به کار برده می‌شود. مدل اوربیتالی فقط در صورتی جواب دقیق مسئلهٔ N ذره‌ای را به دست می‌دهد که هیچ نوع برهم‌کنشی میان ذرات وجود نداشته باشد.

یکی از نتایج بنیادی مکانیک کوانتومی (که به دست آوردن آن خارج از حوزهٔ این بحث است)

این است که تمام گونه‌های ذرات به دو ردهٔ متمایز، فرمیونها و بوزونها، تقسیم می‌شوند. هر ذرهٔ با اسپین نیم‌درست فرمیون، و هر ذرهٔ با اسپین صفر یا درست بوزون است. هیچ نوع ردهٔ میانی‌ای وجود ندارد. ذرات مرکب هم از همین قاعده پیروی می‌کنند: یک اتم ${}^3\text{He}$ متشکل از تعداد فردی ذره — دو الکترون، دو پروتون، و یک نوترون — هر یک با اسپین $1/2$ ، است و بنابراین ${}^3\text{He}$ باید اسپین نیم‌درست داشته باشد و قاعدتاً فرمیون است. یک اتم ${}^4\text{He}$ یک نوترون بیشتر دارد، و بنابراین تعداد ذرات آن زوج است، و قاعدتاً ${}^4\text{He}$ بوزون است.

فرمیون یا بوزون بودن ذرات تشکیل‌دهندهٔ یک سیستم بس ذره‌ای تأثیر عمیق و مهمی روی حالت‌های سیستم دارد. نتایج نظریهٔ مکانیک کوانتومی برای مدل اوربیتالی ذرات بدون برهم‌کنش به صورت قواعد اشغال بیان می‌شود:

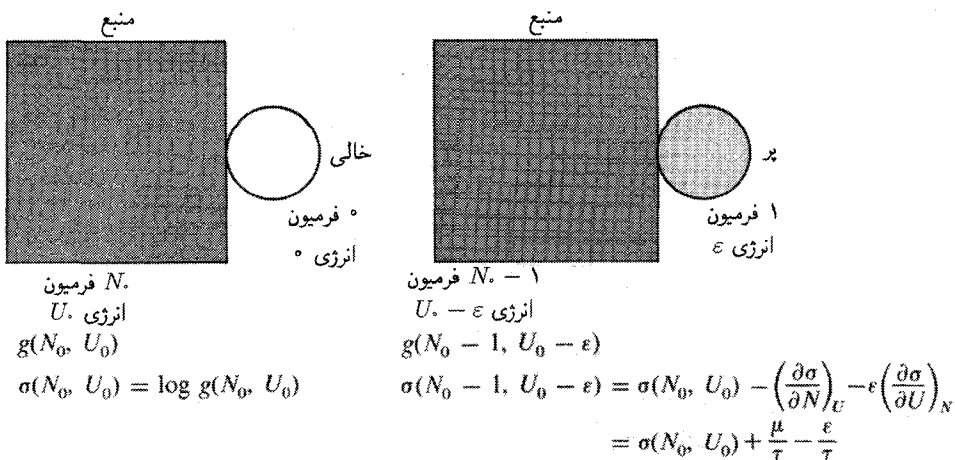
۱. یک اوربیتال می‌تواند توسط هر تعداد صحیح بوزون هم‌نوع از جمله صفر اشغال شود.
۲. یک اوربیتال می‌تواند توسط 0 یا 1 فرمیون هم‌نوع اشغال شود.

قاعدهٔ دوم در واقع بیان اصل طرد پاولی است، لژیومی ندارد که میانگین‌های گرمایی عددهای اشغال درست یا نیم‌درست باشند، اما عددهای اشغال هر سیستم منفردی باید موافق یکی از این دو قاعده باشد. این دو قاعدهٔ اشغال متفاوت به دو جمع گیس متفاوت برای هر اوربیتال منجر می‌شود: یک جمع بوزونی روی تمام مقادیر درست عدد اشغال اوربیتالی N وجود دارد، و یک جمع فرمیونی وجود دارد که در آن $N = 0$ یا $N = 1$ است. جمع‌های گیس متفاوت به توابع توزیع کوانتومی $f(\epsilon, T, \mu)$ متفاوتی برای میانگین گرمایی عدد اشغال می‌انجامند. در شرایطی که $1 \ll f$ باشد، اهمیتی ندارد که عددهای اشغال $N = 2, 3, \dots$ مجاز یا غیرمجاز باشند. بنابراین در شرایطی که $1 \ll f$ است توابع توزیع فرمیونی و بوزونی باید مشابه باشند. این حد که در آن عدد اشغال اوربیتالی در مقایسه با یک کوچک است قلمرو کلاسیکی نامیده می‌شود.

حالا تابع توزیع فرمی-دیراک برای میانگین گرمایی عدد اشغال یک اوربیتال توسط فرمیونها یا تابع توزیع بوز-اینشتین برای میانگین گرمایی عدد اشغال یک اوربیتال توسط بوزونها را در نظر می‌گیریم. هم‌ارزی این دو تابع را در حد عدد اشغال کوچک نشان می‌دهیم، و سپس خواص گاز را در این حد بررسی می‌کنیم. در فصل ۷ خواص گازهای فرمیونی و بوزونی را در حد برعکس بررسی می‌کنیم، که در آن ماهیت ذرات برای خواص گاز بسیار مهم است.

تابع توزیع فرمی-دیراک

سیستمی متشکل از یک تک اوربیتال را در نظر می‌گیریم که می‌تواند توسط یک فرمیون اشغال شود. سیستم را چنانکه در شکل‌های ۱-۶ و ۲-۶ نمایش داده شده، با منبعی در تماس پخشی



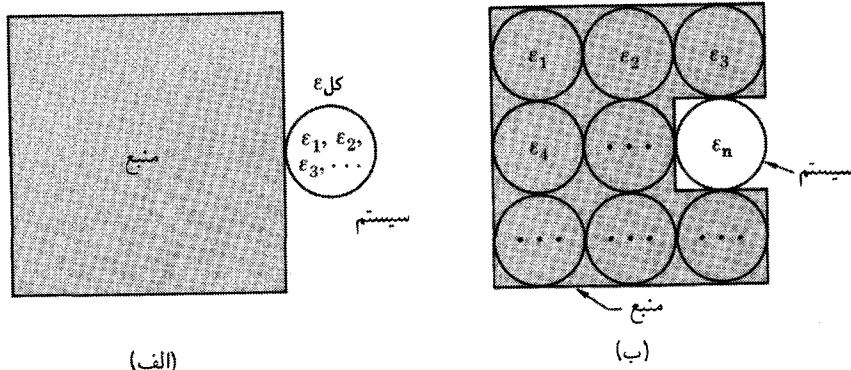
شکل ۱-۶ سیستم را تک اوربیتالی در نظر می‌گیریم که می‌تواند توسط حداکثر یک فرمیون اشغال شود. سیستم در تماس گرمایی و پخششی با منبعی در دمای T است. انرژی ϵ اوربیتال پر ممکن است انرژی جنبشی یک الکترون آزاد با سمنگیری معین اسپین و محدود به حجم ثابت باشد. حالت‌های کوانتومی مجاز دیگر را می‌توان منبع در نظر گرفت. اگر سیستم اشغال نشده باشد منبع حاوی N_0 فرمیون و اگر سیستم توسط یک فرمیون اشغال شده باشد حاوی $N_0 - 1$ فرمیون خواهد بود.

و گرمایی قرار می‌دهیم. سیستم واقعی ممکن است متشکل از تعداد زیاد N_0 فرمیون باشد، اما برای آسانتر شدن کار روی یک اوربیتال تمرکز می‌کنیم و آن را سیستم می‌نامیم. تمام اوربیتال‌های دیگر سیستم واقعی را منبع در نظر می‌گیریم. مسئله ما تعیین میانگین گرمایی عدد اشغال اوربیتال مجزا شده است. یک اوربیتال توسط فقط صفر یا یک فرمیون می‌تواند اشغال شود. هیچ عدد اشغال دیگری بنا به اصل طرد پاولی مجاز نیست. اگر اوربیتال اشغال نشده باشد انرژی سیستم صفر گرفته خواهد شد. اگر اوربیتال توسط یک فرمیون اشغال شده باشد انرژی برابر با ϵ است.

حالا جمع‌گیری ساده است: از تعریف فصل ۵ داریم

$$Z = 1 + \lambda \exp(-\epsilon/T) \quad (1-6)$$

جمله ۱ ناشی از پیکربندی با عدد اشغال $N = 0$ و انرژی $\epsilon = 0$ است. جمله $\lambda \exp(-\epsilon/T)$ هم حاصل اشغال اوربیتال توسط یک فرمیون است، به طوری که $N = 1$ و انرژی ϵ باشد. میانگین



شکل ۲-۶ (الف) روش ساده در نظر گرفتن یک سیستم ذرات بدون برهم‌کنش در اینجا نمایش داده شده است. ترازهای انرژی هر کدام به یک اوربیتال تخصیص یافته که یک جواب یک معادله شرودینگر تک‌ذره‌ای است. انرژی کل سیستم عبارت است از

$$\varepsilon_{\text{کل}} = \sum N_n \varepsilon_n$$

که در آن N_n تعداد ذرات در اوربیتال n با انرژی ε_n است. برای فرمیونها $N_n = 0$ یا 1 است. (ب) به مراتب ساده‌تر از الف، و همان‌قدر معتبر است، که یک تک اوربیتال را به‌عنوان سیستم در نظر بگیریم. در این طرح سیستم ممکن است اوربیتال n با انرژی ε_n باشد. تمام اوربیتالهای دیگر به‌عنوان منبع در نظر گرفته می‌شوند. انرژی کل این سیستم یک اوربیتالی برابر با $N_n \varepsilon_n$ است، که در آن N_n تعداد ذرات در آن اوربیتال است. این شگرد استفاده از یک اوربیتال به‌عنوان سیستم مؤثر است زیرا فرض کرده‌ایم که ذرات فقط به‌طور ضعیف برهم‌کنش دارند. اگر سیستم فرمیونی وابسته به اوربیتال n را در نظر بگیریم، دو حالت ممکن اینها هستند: یا سیستم ذره و انرژی 0 دارد، یا اینکه 1 ذره و انرژی ε_n دارد. بنابراین جمع گیس فقط دارای دو جمله است:

$$Z = 1 + \lambda \exp(-\varepsilon_n/\tau)$$

جمله اول ناشی از عدد اشغال اوربیتالی $N_n = 0$ ، و جمله دوم ناشی از $N_n = 1$ است.

گرمایی عدد اشغال اوربیتال برابر است با نسبت جمله 1 با $N = 1$ در جمع گیس به کل جمع گیس:

$$\langle N(\varepsilon) \rangle = \frac{\lambda \exp(-\varepsilon/\tau)}{1 + \lambda \exp(-\varepsilon/\tau)} = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\varepsilon/\tau) + 1} \quad (2-6)$$

برای میانگین عدد اشغال نماد قراردادی $f(\varepsilon)$ را معرفی می‌کنیم که میانگین گرمایی تعداد ذرات

در یک اوربیتال با انرژی ε را نشان می‌دهد:

$$f(\varepsilon) \equiv \langle N(\varepsilon) \rangle \quad (3-6)$$

از فصل ۵ به خاطر می‌آوریم که $\lambda \equiv \exp(\mu/\tau)$ است، که در آن μ پتانسیل شیمیایی است. رابطه ۲-۵ را می‌توان به صورت استاندارد زیر نوشت

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] + 1} \quad (4-6)$$

این نتیجه به تابع توزیع فرمی-دیراک معروف است.^۱ معادله ۴-۶ تعداد میانگین فرمیونها را در یک تک اوربیتال با انرژی ε به دست می‌دهد. مقدار f همیشه بین صفر و یک است. تابع توزیع فرمی-دیراک در شکل ۳-۶ رسم شده است.

در فیزیک حالت جامد پتانسیل شیمیایی μ غالباً تراز فرمی نامیده می‌شود. پتانسیل شیمیایی معمولاً به دما بستگی دارد. مقدار μ در دمای صفر غالباً به صورت ε_F نوشته می‌شود؛ یعنی

$$\mu(\tau = 0) \equiv \mu(0) = \varepsilon_F \quad (5-6)$$

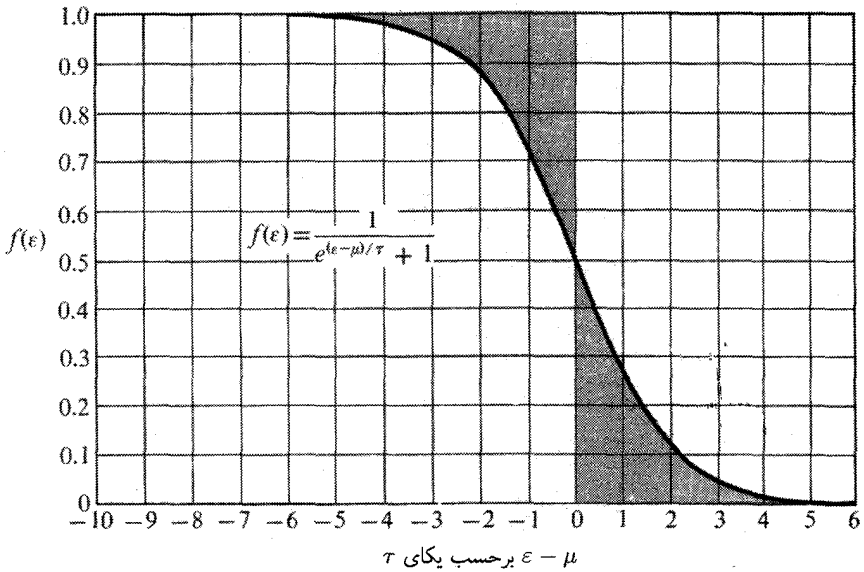
ε_F را انرژی فرمی می‌نامیم، این را نباید با تراز فرمی اشتباه گرفت^۲ زیرا تراز فرمی کمیت وابسته به دمای $\mu(\tau)$ است. سیستمی متشکل از تعداد زیادی اوربیتال مستقل مطابق شکل ۴-۶ را در نظر بگیرید. در دمای $\tau = 0$ ، تمام اوربیتالهای با انرژی کمتر از انرژی فرمی هر یک دقیقاً توسط یک فرمیون اشغال شده‌اند، و تمام اوربیتالهای با انرژی بیشتر خالی‌اند. در دماهای غیر صفر مقدار پتانسیل شیمیایی μ از انرژی فرمی دور می‌شود، که این را در فصل ۷ خواهیم دید.

اگر اوربیتالی با انرژی برابر با پتانسیل شیمیایی ($\varepsilon = \mu$) وجود داشته‌باشد، این اوربیتال از نظر میانگین گرمایی دقیقاً نیمه پر است:

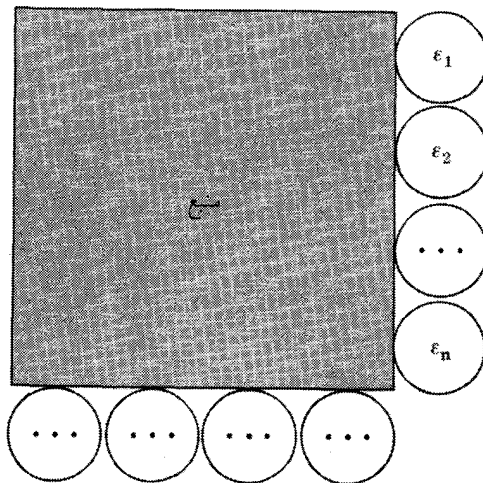
$$f(\varepsilon = \mu) = \frac{1}{1 + 1} \quad (6-6)$$

۱. این تابع توزیع مستقل توسط فرمی [E. Fermi, Zeitschrift für Physik 36 902 (1926)] و دیراک [P. A. M. Dirac, Proceedings of the Royal Society of London A112, 661 (1926)] کشف شد. هر دو محقق از مقاله پاؤلی در سال قبل الهام گرفته بودند که در آن اصل طرد کشف شده بود. مقاله دیراک با مکانیک کوانتومی جدید سروکار دارد و حاوی یک بیان کلی است از صورتی که اصل پاؤلی در این نظریه به خود می‌گیرد.

۲. برای نیرساناها نماد ε_F را غالباً به جای μ در هر دمایی به کار می‌برند، و آنگاه ε_F را تراز فرمی می‌نامند.



شکل ۳-۶ نمودار تابع توزیع فرمی-دیراک برحسب $\epsilon - \mu$. $f(\epsilon)$ کسری از اوربیتالهای با انرژی معلوم است که هنگام تعادل گرمایی سیستم اشغال شده‌اند. هنگامی که به سیستم از صفر مطلق گرما داده می‌شود، فرمیونها از ناحیه سایه‌دار $\epsilon/\mu < 1$ به ناحیه سایه‌دار $\epsilon/\mu > 1$ منتقل می‌شوند. در مورد الکترونهای رسانش در یک فلز، μ می‌تواند متناظر با 50000 K باشد.



شکل ۴-۶ طرح ساده‌ای برای نمایش دادن سیستمی از اوربیتالهای مستقل که با هم برهم‌کنش ندارند، اما با یک منبع مشترک برهم‌کنش دارند.

اوربیتالهای با انرژی پایتتر بیش از نیمه پر، و اوربیتالهای با انرژی بالاتر کمتر از نیمه پرند.

بیامدهای فیزیکی توزیع فرمی-دیراک را به فصل ۷ ماکول می‌کنیم. حالا به تابع توزیع بوزونهای بدون برهم‌کنش می‌پردازیم، و سپس قانون گاز ایده‌آل را برای هر دو مورد فرمیونها و بوزونها در حد مناسب ثابت می‌کنیم.

تابع توزیع بوز-اینشتین

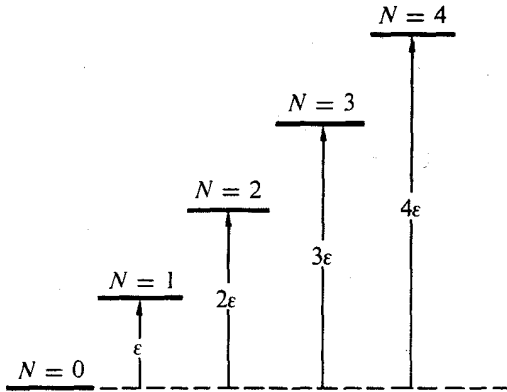
بوزون ذره‌ای است که اسپینی برابر با مقدار درست دارد. قاعدهٔ اشغال برای بوزونها این است که هر اوربیتال می‌تواند توسط هر تعداد بوزون اشغال شود، بنابراین بوزونها کیفیت اساساً متفاوتی از فرمیونها دارند. خواص فیزیکی سیستمهای بوزونی متفاوت از خواص سیستمهای فرمیونی است. اتمهای ${}^4\text{He}$ بوزون‌اند، و اتمهای ${}^3\text{He}$ فرمیون. خواص عجیب ابرشارگی فاز دمای پایین $(T < 2.17\text{K})$ هلیوم مایع را می‌توان به خواص گاز بوزونی نسبت داد. در روانی و رسانش گرمایی ${}^4\text{He}$ مایع در زیر این دما یک افزایش ناگهانی رخ می‌دهد. کاپیتزا در آزمایشهایش گزاره‌ی شارش ${}^4\text{He}$ را زیر 2.17K کمتر از 10^{-7} برابر گزاره‌ی آن در بالای 2.17K به دست آورد.

فوتونها (کوانتومهای میدان الکترومغناطیسی) و فونونها (کوانتومهای امواج کشسانی در جامدات) را می‌توان بوزونهایی در نظر گرفت که تعدادشان ثابت نیست، اما ساده‌تر این است که فوتونها و فونونها را به صورت برانگیختگیهای یک نوسانگر فرض کنیم، همان کاری که در فصل ۴ کردیم.

تابع توزیع سیستمی از بوزونهای بدون برهم‌کنش در تماس گرمایی و پخشی با یک منبع را در نظر می‌گیریم. فرض می‌کنیم که بوزونها همگی از یک گونه‌اند. انرژی یک تک اوربیتال را هنگامی که توسط یک ذره اشغال شده با ε نشان می‌دهیم، انرژی وقتی N ذره در اوربیتال وجود دارد $N\varepsilon$ است، همان‌طور که در شکل ۵-۶ نمایش داده شده است. یک اوربیتال را به‌عنوان سیستم و بقیه اوربیتالها را به‌عنوان بخشی از منبع در نظر می‌گیریم. جمع گیبس برای تک اوربیتال مورد نظر عبارت است از

$$\mathfrak{z} = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \exp(-N\varepsilon/\tau) = \sum_{N=0}^{\infty} [\lambda \exp(-\varepsilon/\tau)]^N \quad (7-6)$$

حد بالای N باید برابر با تعداد کل ذرات در ترکیب سیستم و منبع باشد. البته منبع را می‌توان به دلخواه بزرگ در نظر گرفت، و بنابراین N می‌تواند مقادیر از صفر تا بینهایت را اختیار کند. سری ۷-۶



شکل ۵-۶ طرح تراز انرژی بوزونهای بدون برهم‌کنش. در اینجا ϵ انرژی یک اوربیتال هنگامی است که توسط یک ذره اشغال شده است؛ $N\epsilon$ انرژی همان اوربیتال هنگامی است که توسط N ذره اشغال شده است. هر تعداد بوزون می‌تواند یک اوربیتال را اشغال کند. پایینترین تراز این اوربیتال با جمله ۱ در جمع بزرگ مشارکت دارد؛ تراز بالاتر بعدی با $\lambda \exp(-\epsilon/\tau)$ ؛ و سهمهای بعدی عبارت‌اند از $\lambda^2 \exp(-2\epsilon/\tau)$ ؛ $\lambda^3 \exp(-3\epsilon/\tau)$ ؛ $\lambda^4 \exp(-4\epsilon/\tau)$ ؛ و الی آخر. جمع گیبس عبارت است از

$$\mathfrak{Z} = 1 + \lambda \exp(-\epsilon/\tau) + \lambda^2 \exp(-2\epsilon/\tau) + \dots$$

را می‌توان به صورت بسته جمع زد. اگر $x \equiv \lambda \exp(-\epsilon/\tau)$ باشد؛ آنگاه

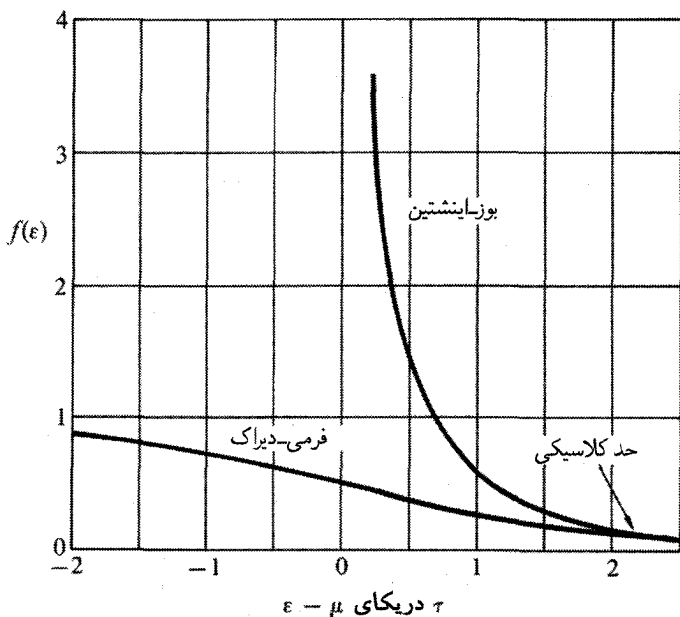
$$\mathfrak{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} x^N = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1 - \lambda \exp(-\epsilon/\tau)} \quad (۸-۶)$$

به شرطی که $\lambda \exp(-\epsilon/\tau) < 1$ باشد. در تمام کاربردها، در این نامساوی صدق می‌کند، در غیر این صورت تعداد بوزونها در سیستم متناهی نمی‌شود. میانگین گرمایی تعداد ذرات در اوربیتالی که در نظر گرفته‌ایم از جمع گیبس با استفاده از ۵-۶۲ به دست می‌آید:

$$f(\epsilon) = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log \mathfrak{Z} = -x \frac{d}{dx} \log(1-x) = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\epsilon/\tau) - 1} \quad (۹-۶)$$

یا

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/\tau] - 1} \quad (۱۰-۶)$$



شکل ۶-۶ مقایسه تابع توزیع بوز-اینشتین و تابع توزیع فرمی-دیراک. قلمرو کلاسیکی برای $\tau \gg (\epsilon - \mu)$ حاصل می‌شود، که در آن دو توزیع تقریباً یکی می‌شوند. در فصل ۷ خواهیم دید که پتانسیل شیمیایی μ برای توزیع FD در قلمرو واگن دمای پایین مثبت است، و در دمای بالا به منفی تبدیل می‌شود.

این عبارت تابع توزیع بوز-اینشتین است. فرق این تابع با تابع توزیع فرمی-دیراک به لحاظ ریاضی فقط در داشتن -1 به جای $+1$ در مخرج است. این تفاوت ممکن است پیامدهای فیزیکی بسیار مهمی داشته باشد، و در فصل ۷ خواهیم دید که همین‌طور هم هست. این دو تابع توزیع در شکل ۶-۶ مقایسه شده‌اند. گاز ایده‌آل نمایانگر حد $\tau \gg \epsilon - \mu$ است که در آن دو تابع توزیع، چنانکه در پایین توضیح می‌دهیم، تقریباً برابرند. صفر انرژی ϵ را همیشه می‌توانیم به دلخواه انتخاب کنیم. انتخاب خاصی که در هر مسئله صورت می‌گیرد روی مقدار پتانسیل شیمیایی μ تأثیر می‌گذارد، اما مقدار $\epsilon - \mu$ باید مستقل از انتخاب صفر ϵ باشد. این نکته را در $6-20^\circ$ بیشتر توضیح داده‌ایم. وقتی تعداد میانگین آنها در هر اوربیتال خیلی کمتر از یک باشد گفته می‌شود که گاز در قلمرو کلاسیکی است. میانگین عدد اشغال اوربیتالی برای یک گاز در دمای اتاق و فشار جو از مرتبه فقط 10^{-6} است که با اطمینان در قلمرو کلاسیکی است. تفاوت‌های میان فرمیونها (اسپین نیم‌درست) و بوزونها فقط برای عددهای اشغال از مرتبه یک یا بیشتر پیش می‌آید، به طوری که در قلمرو کلاسیکی خواص تعادلی آنها یکسان است. نقطه مقابل قلمرو کلاسیکی قلمرو کوانتومی است. این ویژگیهای مشخصه در جدول ۱-۶ خلاصه شده‌اند.

جدول ۱-۶ مقایسهٔ عددهای اشغال در قلمروهای کلاسیکی و کوانتومی

قلمرو	ردهٔ ذرات	میانگین گرمایی عدد اشغال هر اوربیتال
کلاسیکی	فرمیون	همیشه خیلی کمتر از یک.
	بوزون	همیشه خیلی کمتر از یک.
کوانتومی	فرمیون	نزدیک به ۱ اما کمتر از یک.
	بوزون	اوربیتال با پایستریز انرژی دارای
		عدد اشغال خیلی بزرگتر از یک است.

حد کلاسیکی

گاز ایده‌آل بنابه تعریف سیستمی از ذرات آزاد بدون برهم‌کنش در قلمرو کلاسیکی است. "آزاد" به معنی محبوس بودن در یک جعبه، بدون اعمال محدودیت یا نیروی خارجی در درون جعبه است. خواص گاز ایده‌آل را با استفاده از روش قدرتمند جمع گیسس به دست می‌آوریم. در فصل ۳ گاز ایده‌آل را با استفاده از تابع پارش بررسی کردیم، اما مسئلهٔ ذرات یکسان را که در آنجا با آن مواجه شدیم با روشی رفع کردیم که اعتبار آن کاملاً روشن نبود.

تابع توزیع فرمی-دیراک و بوز-اینشتین برای تعداد میانگین آنها در یک اوربیتال در حد کلاسیکی به نتیجهٔ واحدی می‌انجامند. $f(\varepsilon)$ را برای میانگین عدد اشغال یک اوربیتال در انرژی ε بنویسید. در اینجا ε انرژی یک اوربیتال اشغال شده توسط یک ذره است و انرژی سیستم N ذره‌ای نیست. تابع توزیع فرمی-دیراک (FD) و بوز-اینشتین (BE) عبارت‌اند از

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] \pm 1} \quad (۱۱-۶)$$

که علامت مثبت برای توزیع FD و علامت منفی برای توزیع BE است. برای اینکه $f(\varepsilon)$ برای تمام اوربیتالها خیلی کوچکتر از یک باشد، باید در قلمرو کلاسیکی برای تمام ε ها داشته باشیم

$$\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] \gg 1 \quad (۱۲-۶)$$

در موقع برقراری این نامساوی می‌توانیم از جملهٔ ± 1 در مخرج ۱۱-۶ صرف‌نظر کنیم. در این صورت میانگین عدد اشغال یک اوربیتال با انرژی ε برای فرمیونها یا بوزونها چنین است

$$f(\varepsilon) \simeq \exp[(\mu - \varepsilon)/\tau] = \lambda \exp(-\varepsilon/\tau) \quad (۱۳-۶)$$

که در آن $\lambda \equiv \exp(\mu/\tau)$ است. نتیجه حدی ۱۳-۶ تابع توزیع کلاسیکی نامیده می‌شود. این حد توابع توزیع فرمی-دیراک و بوز-اینشتین در وقتی است که میانگین عدد اشغال $f(\varepsilon)$ از یک خیلی کوچکتر است. معادله ۱۳-۶، با اینکه کلاسیکی نامیده می‌شود، نتیجه‌ای برای ذراتی است که قواعد حاکم بر آنها کوانتومی است: خواهیم دید که عبارت λ یا μ همیشه ثابت کوانتومی \hbar را در بردارد. هر نظریه‌ای که \hbar در آن باشد قطعاً نظریه کلاسیکی نیست.

از تابع توزیع کلاسیکی $f(\varepsilon) = \lambda \exp(-\varepsilon/\tau)$ برای مطالعه خواص گرمایی گاز ایده‌آل استفاده می‌کنیم. چند موضوع مهم وجود دارد: آنتروپی، پتانسیل شیمیایی، ظرفیت گرمایی، رابطه فشار-حجم-دما، و توزیع سرعت‌های اتمی. برای به‌دست آوردن جوابها از تابع توزیع کلاسیکی، باید ابتدا پتانسیل شیمیایی را برحسب چگالی اتمها پیدا کنیم.

پتانسیل شیمیایی

پتانسیل شیمیایی از این شرط پیدا می‌شود که میانگین گرمایی تعداد کل اتمها برابر با تعداد اتمهایی است که می‌دانیم حضور دارند. این عدد باید جمع تابع توزیع $f(\varepsilon_s)$ روی تمام اوربیتالها باشد:

$$N = \langle N \rangle = \sum_s f(\varepsilon_s) \quad (14-6)$$

که s شاخص یک اوربیتال با انرژی ε_s است. با گازی تک‌اتمی متشکل از N اتم یکسان با اسپین صفر آغاز می‌کنیم، و بعد اسپین و مدهای حرکت مولکولی را هم در نظر می‌گیریم. تعداد کل اتمها همان تعداد میانگین اتمها در هر اوربیتال است. با استفاده از ۱۳-۶ در ۱۴-۶ نتیجه می‌شود

$$N = \lambda \sum_s \exp(-\varepsilon_s/\tau) \quad (15-6)$$

برای محاسبه این جمع، توجه کنید که جمع‌بندی روی اوربیتالهای ذره آزاد همان تابع پارش Z_1 برای یک تک‌اتم آزاد در حجم V است، و به این ترتیب داریم $N = \lambda Z_1$. در فصل ۳ نشان دادیم که $Z_1 = n_Q V$ است، که در آن $n_Q \equiv (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ چگالی کوانتومی است. بنابراین داریم

$$N = \lambda Z_1 = \lambda n_Q V; \quad \lambda = N/n_Q V = n/n_Q \quad (16-6)$$

که برحسب چگالی تعداد $n = N/V$ به‌دست آمد. در پایان، داریم

$$\lambda = \exp(\mu/\tau) = n/n_Q \quad (17-6)$$

که برابر با تعداد آنها در حجم کوانتومی $1/n_Q$ است. در قلمرو کلاسیکی $1 \ll n/n_Q$ است. پتانسیل شیمیایی گاز تک‌اتمی ایده‌آل عبارت است از

$$\mu = \tau \log(n/n_Q) \quad (۱۸-۶)$$

که با ۱۲-۵ الف که از راه دیگری به دست آمد سازگار است. این جواب را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\mu = \tau \left[\log N - \log V - \frac{3}{2} \log \tau + \frac{3}{2} \log(2\pi\hbar^2/M) \right] \quad (۱۹-۶)$$

می‌بینیم که پتانسیل شیمیایی با افزایش چگالی و دما افزایش پیدا می‌کند.

توضیح. در عبارت ساده ۱۸-۶ برای پتانسیل شیمیایی می‌توان اصلاحاتی انجام داد. چهار مثال می‌آوریم.

(الف) اگر صفر مقیاس انرژی به اندازه انرژی Δ طوری جابه‌جا شود که صفر انرژی جنبشی یک اوربیتال به جای $\epsilon_0 = 0$ روی $\epsilon_0 = \Delta$ بیفتد، خواهیم داشت

$$\mu = \Delta + \tau \log(n/n_Q) \quad (۲۰-۶)$$

(ب) اگر آنها اسپین برابر با S داشته باشند، تعداد اوربیتالها در جمع ۱۵-۶ در چندگانگی اسپین $1 + 2S$ ضرب می‌شود. برای اسپین $1/2$ تعداد اوربیتالها دو برابر می‌شود؛ مقدار تابع پارش Z_1 دو برابر می‌شود؛ n_Q همه جا به $2n_Q$ تبدیل می‌شود و به طرف راست ۱۸-۶ یک جمله $2 \log \tau - \tau$ اضافه خواهد شد. اثر اسپین روی آنتروپی را در پایین بررسی می‌کنیم.

(ج) اگر گاز تک‌اتمی نباشد، حالت‌های انرژی داخلی وابسته به حرکت چرخشی و ارتعاشی ذرات هم وارد تابع پارش خواهند شد، و پتانسیل شیمیایی، مطابق رابطه ۴۸-۶، یک جمله افزوده $-\tau \log Z_{int}$ خواهد داشت، که در آن Z_{int} تابع پارش درجات آزادی داخلی یک مولکول است.

(د) اگر گاز غیرایده‌آل باشد، رابطه μ به مراتب پیچیده‌تر می‌شود؛ فصل ۱۰ را برای تقریب نسبتاً ساده وان‌دروالس برای گازی از اتمهای برهم‌کنش‌دار ملاحظه کنید.

انرژی آزاد

پتانسیل شیمیایی، مطابق فصل ۵، به صورت زیر به انرژی آزاد مربوط می‌شود

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau, V} = \mu \quad (۲۱-۶)$$

$$F(N, \tau, V) = \int_0^N dN \mu(N, \tau, V) = \tau \int_0^N dN [\log N + \dots] \quad (22-6)$$

که در آن انتگرالده داخل کروشه در ۱۹-۶ داده شده است. $\int dx \log x = x \log x - x$ است. در نتیجه

$$F = N\tau \left[\log N - 1 - \log V - \frac{3}{4} \log \tau + \frac{3}{4} \log(2\pi \hbar^2 / M) \right] \quad (23-6)$$

یا

$$F = N\tau [\log(n/n_Q) - 1] \quad (24-6)$$

انرژی آزاد با چگالی و دما افزایش می‌یابد.

توضیح. انتگرال ۲۲-۶ باید در واقع یک جمع باشد، زیرا N یک متغیر گسسته است نه پیوسته. بنابراین از ۵-۶، داریم

$$F(N, \tau, V) = \sum_{N=1}^N \mu(N) \quad (25-6)$$

که فرق آن با انتگرال فقط در جمله $\log N$ در ۱۹-۶ است، زیرا

$$\sum_{N=1}^N \log N = \log(1 \times 2 \times 3 \times \dots \times N) = \log N! \quad (26-6)$$

که انتگرال، $N \log N - N$ را در ۲۳-۶ به دست داد. اما برای N های بزرگ می‌توان تقریب استرلینگ را به کار برد

$$\log N! \simeq N \log N - N \quad (27-6)$$

بنابراین ۲۵-۶ همان ۲۳-۶ است.

فشار

فشار با رابطهٔ ۳-۴۹ به انرژی آزاد مربوط می‌شود:

$$p = -(\partial F / \partial V)_{\tau, N} \quad (28-6)$$

با استفاده از ۶-۲۳ برای F داریم

$$\boxed{p = N\tau / V; \quad pV = N\tau} \quad (29-6)$$

که همان قانون گاز ایده‌آل است؛ که در فصل ۳ به دست آمد.

انرژی

انرژی گرمایی U از $F \equiv U - \tau\sigma$ پیدا می‌شود، یا

$$U = F + \tau\sigma = F - \tau(\partial F / \partial \tau)_{V, N} = -\tau^2 \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \frac{F}{\tau} \right)_{V, N} \quad (30-6)$$

با استفاده از ۶-۲۳ برای F داریم

$$\left(\frac{\partial}{\partial \tau} \frac{F}{\tau} \right)_{V, N} = -\frac{3N}{2\tau} \quad (31-6)$$

بنابراین برای گاز ایده‌آل

$$\boxed{U = \frac{3}{2} N\tau} \quad (32-6)$$

ضریب $3/2$ ناشی از نمای τ در n_Q است زیرا گاز در سه بعد است؛ اگر n_Q در یک یا دو بعد می‌بود، این ضریب به ترتیب $1/2$ یا 1 می‌شد. میانگین انرژی جنبشی حرکت انتقالی در حد کلاسیکی برابر با $\frac{1}{2}\tau$ یا $\frac{1}{2}k_B T$ به ازای هر درجهٔ آزادی انتقالی یک اتم است. از اصل همپارش انرژی میان درجات آزادی در فصل ۳ صحبت کردیم.

هر مولکول چنداتمی دارای درجات آزادی چرخشی است، و انرژی میانگین هر درجهٔ آزادی چرخشی هنگامی که دما در مقایسه با اختلاف انرژی بین ترازهای انرژی چرخشی مولکول زیاد باشد، $\frac{1}{2}\tau$ است. انرژی چرخشی جنبشی است. هر مولکول خطی دو درجهٔ آزادی چرخشی قابل تحریک دارد؛ هر مولکول غیرخطی سه درجهٔ آزادی چرخشی دارد.

آنتروپی

آنتروپی با رابطه

$$\sigma = -(\partial F / \partial \tau)_{V, N} \quad (۳۳-۶)$$

به انرژی آزاد مربوط می‌شود. از ۲۳-۶ برای F ، آنتروپی گاز ایده‌آل را چنین به دست می‌آوریم

$$\sigma = N \left[\log(n_Q/n) + \frac{5}{2} \right] \quad (۳۴-۶)$$

این همان نتیجه قبلی ۳-۷۶ است. در قلمرو کلاسیکی $n/n_Q \ll 1$ است، در نتیجه $\log(n_Q/n)$ مثبت است. نتیجه ۳۴-۶ معروف به معادله ساکور-تتروود برای آنتروپی مطلق گاز ایده‌آل تک‌اتمی است. این معادله از نظر تاریخی مهم است و در ترمودینامیک واکنش‌های شیمیایی ضروری است. با اینکه در این معادله \hbar وجود دارد، اما این نتیجه سالها قبل از درک کامل مبانی مکانیک کوانتومی از آزمایش‌های روی فشار بخار و روی تعادل در واکنش‌های شیمیایی استنتاج شده بود. توضیح دادن معادله ساکور-تتروود برای فیزیکدانان نظری چالش بزرگی بود، و چند تلاش ناموفق به این منظور در سالهای آغاز این قرن صورت گرفت. با کاربردهای این نتیجه در فصلهای بعدی سروکار خواهیم داشت.

همان‌طور که از ۳۴-۶ پیداست، برای گاز ایده‌آل با چگالی (n) ثابت آنتروپی مستقیماً متناسب با تعداد ذرات (N) است. وقتی دو گاز یکسان در شرایط یکسان در کنار هم قرار داده می‌شوند، هر سیستم دارای آنتروپی σ_1 است، و آنتروپی کل $2\sigma_1$ است، زیرا N دو برابر شده است. اگر در پیچه رابط میان این دو سیستم را باز کنیم، آنتروپی تغییر نمی‌کند. ملاحظه می‌شود که آنتروپی متناسب با اندازه سیستم افزایش می‌یابد: آنتروپی نسبت به تعداد ذرات، در چگالی ثابت خطی است. اگر گازها یکسان نباشند، آنتروپی در موقع باز شدن در پیچه افزایش پیدا می‌کند (مسئله ۶).

ظرفیت گرمایی

ظرفیت گرمایی در حجم ثابت در فصل ۳ به صورت زیر تعریف شد

$$C_V \equiv \tau(\partial \sigma / \partial \tau)_V \quad (۳۵-۶)$$

اگر عبارت nQ را در ۳۴-۶ جانشین کنیم، می‌توانیم مشتق بالا را مستقیماً از روی آنتروپی محاسبه کنیم:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{3}{2} N \log \tau + \dots \right) = \frac{3N}{2\tau}$$

به این ترتیب، برای گاز ایده‌آل داریم

$$C_V = \frac{3}{2} N \quad (۳۶-۶)$$

یا برحسب یکاهای قراردادی $C_V = \frac{3}{2} N k_B$.

ظرفیت گرمایی در فشار ثابت بزرگتر از C_V است زیرا، چنانکه در فصل ۸ به تفصیل خواهیم گفت، برای انجام کار لازم به منظور انبساط حجم گاز در برابر فشار ثابت p باید گرمای بیشتری افزود. با استفاده از اتحاد ترمودینامیکی $\tau d\sigma = dU + pdV$ نتیجه می‌شود

$$C_p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p \quad (۳۷-۶)$$

انرژی گاز ایده‌آل فقط به دما بستگی دارد، بنابراین مقدار $(\partial U / \partial \tau)_p$ همان مقدار $(\partial U / \partial \tau)_V$ است، که بنا به استدلال ۱۷-۳ ب همان C_V است. بنابه قانون گاز ایده‌آل $V = N\tau/p$ است، بنابراین جمله $p(\partial V / \partial \tau)_p = N$ است. بنابراین ۳۷-۶ برحسب یکاهای بنیادی تبدیل می‌شود به

$$C_p = C_V + N \quad (۳۸-۶ \text{ الف})$$

یا برحسب یکاهای قراردادی می‌شود

$$C_p = C_V + N k_B \quad (۳۸-۶ \text{ ب})$$

بار دیگر ابعاد متفاوتی را که ظرفیتهای گرمایی در این دو سیستم یکاها دارند مشاهده می‌کنیم. برای یک مول، $N k_B$ معمولاً به صورت R نوشته می‌شود، که به آن ثابت گاز می‌گویند.

نتایج ۳۸-۶ الف و ب برای یک گاز ایده‌آل بدون اسپین یا هر درجه آزادی داخلی دیگر یک مولکول نوشته شده است. برای یک اتم $C_V = \frac{5}{2}N$ است، بنابراین برحسب یکاهای بنیادی

$$C_p = \frac{3}{2}N + N = \frac{5}{2}N \quad (ج \ ۳۸-۶)$$

و برحسب یکاهای قراردادی

$$C_p = \frac{5}{2}Nk_B \quad (د \ ۳۸-۶)$$

نسبت C_p/C_V به صورت γ نوشته می‌شود، که حرف یونانی گاما است.

مثال: آزمونهای تجربی معادله ساکور-تتروود. مقادیر تجربی آنتروپی را غالباً از مقادیر تجربی C_p با انتگرال‌گیری عددی از ۳۷-۶ پیدا می‌کنند، که در فشار ثابت رابطه

$$\sigma(\tau) - \sigma(0) = \int_0^\tau (C_p/\tau) d\tau \quad (۳۹-۶)$$

را به دست می‌دهد. در اینجا $\sigma(0)$ آنتروپی در پایینترین دمای قابل حصول در اندازه‌گیری C_p است. بنا به قانون سوم ترمودینامیک $\sigma(0)$ را می‌توان مساوی صفر قرار داد، مگر اینکه چندگانگیهایی وجود داشته باشد که در پایینترین دمای قابل حصول حذف نشود.

می‌توانیم آنتروپی یک گاز ایده‌آل تک‌اتمی را با استفاده از معادله ساکور-تتروود ۳۴-۶ محاسبه کنیم. مقداری را که به این ترتیب در یک دما و فشار معین به دست می‌آید، می‌توان با مقدار تجربی آنتروپی گاز مقایسه کرد. مقدار تجربی از جمع سهمهای زیر به دست می‌آید:

۱. افزایش آنتروپی، بر اثر گرم کردن جامد از صفر مطلق تا نقطه ذوب.

۲. افزایش آنتروپی در گذار از جامد به مایع (در فصل ۱۰ بحث شده است).

۳. افزایش آنتروپی، بر اثر گرم کردن مایع از نقطه ذوب تا نقطه جوش.

۴. افزایش آنتروپی در گذار از مایع به گاز.

۵. تغییر آنتروپی، بر اثر گرم کردن گاز از نقطه جوش تا دما و فشار مورد نظر.

ممکن است تصحیح مختصر دیگری هم در ۳۴-۶ به سبب غیرایده‌آل بودن گاز وجود داشته باشد. مقایسه مقادیر تجربی و نظری تاکنون برای بسیاری از گازها صورت گرفته، و توافق بسیار

رضایت‌بخشی بین این دو مجموعه مقادیر پیدا شده است.^۱

جزئیات این مقایسه را برای نئون، بر اساس اندازه‌گیریهای کلاوسیوس، ارائه می‌دهیم. آنتروپی برحسب آنتروپی قراردادی $S = k_B \sigma$ داده شده است.

۱. ظرفیت گرمایی جامد از $۱۲٫۳\text{ K}$ تا نقطه ذوب $۲۴٫۵۵\text{ K}$ زیر فشار یک اتمسفر اندازه گرفته شده بود. ظرفیت گرمایی جامد زیر $۱۲٫۳\text{ K}$ با برون‌یابی قانون دبی (فصل ۴) از اندازه‌گیریهای بالای $۱۲٫۳\text{ K}$ به صفر مطلق برآورد شده بود. آنتروپی جامد در نقطه جوش توسط انتگرال‌گیری عددی $\int dT(C_p/T)$ با مقدار زیر پیدا می‌شود

$$S_{\text{جامد}} = ۱۴٫۲۹\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

۲. مشاهده شده است که گرمای لازم برای ذوب جامد در $۲۴٫۵۵\text{ K}$ برابر است با ۳۳۵ J mol^{-1} . آنتروپی مربوط به ذوب عبارت است از

$$\Delta S_{\text{ذوب}} = \frac{۳۳۵\text{ J mol}^{-1}}{۲۴٫۵۵\text{ K}} = ۱۳٫۶۴\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

۳. ظرفیت گرمایی مایع از نقطه ذوب تا نقطه جوش $۲۷٫۲\text{ K}$ تحت فشار یک اتمسفر اندازه‌گیری شد. افزایش آنتروپی به مقدار زیر به دست آمد

$$\Delta S_{\text{مایع}} = ۳٫۸۵\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

۴. گرمای لازم برای تبخیر مایع در $۲۷٫۲\text{ K}$ به مقدار ۱۷۶۱ J mol^{-1} مشاهده شد. آنتروپی تبخیر عبارت است از

$$\Delta S_{\text{تبخیر}} = \frac{۱۷۶۱\text{ J mol}^{-1}}{۲۷٫۲\text{ K}} = ۶۴٫۶۲\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

مقدار تجربی آنتروپی نئون در $۲۷٫۲\text{ K}$ در فشار یک اتمسفر مجموعاً می‌شود

$$S_{\text{گاز}} = S_{\text{جامد}} + \Delta S_{\text{ذوب}} + \Delta S_{\text{مایع}} + \Delta S_{\text{تبخیر}} = ۹۶٫۴۵\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

۱. رک:

“The heat capacity of oxygen from 12 K to its boiling point and its heat of vaporization. The entropy from spectroscopic data”, W. F. Giauque and H. L. Johnston, Journal of the American Chemical Society 51 2300 (1929).

جدول ۲-۶ مقایسه مقادیر تجربی و محاسبه شده آنتروپی در نقطه جوش در فشار یک اتمسفر

آنتروپی برحسب $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$		نقطه جوش T ، برحسب K	گاز
محاسبه شده	تجربی		
۹۶٫۴۵	۹۶٫۴۰	۲۷٫۲	Ne
۱۲۹٫۲۴	۱۲۹٫۷۵	۸۷٫۲۹	Ar
۱۴۵٫۰۶	۱۴۴٫۵۶	۱۱۹٫۹۳	Kr

مقدار محاسبه شده آنتروپی نئون تحت همان شرایط از معادله ساکور-تترود برابر است با

$$S_{\text{g,Ne}} = 96.45 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

این توافق عالی با مقدار تجربی ما را از مبنای کل دستگاه نظری ای که به معادله ساکور-تترود انجامید مطمئن می‌سازد. جواب ۳۴-۶ را نمی‌شد حدس زد؛ دیدن اینکه این جواب با مشاهده تأیید می‌شود تجربه دلنشینی است. نتایج مشابه برای آرگون و کریپتون در جدول ۲-۶ داده شده‌اند.

پتانسیل شیمیایی گاز ایده‌آل با درجات آزادی داخلی

حالا گاز ایده‌آلی از مولکولهای یکسان چند اتمی را در نظر می‌گیریم. هر مولکول علاوه بر درجات آزادی انتقالی دارای درجات آزادی چرخشی و ارتعاشی هم هست. انرژی کل مولکول ε مجموع دو بخش مستقل است

$$\varepsilon = \varepsilon_n + \varepsilon_{\text{داخلی}} \quad (۴۰-۶)$$

که در آن $\varepsilon_{\text{داخلی}}$ مربوط به درجات آزادی چرخشی و ارتعاشی و ε_n مربوط به حرکت انتقالی مرکز جرم مولکول است. مسئله انرژی ارتعاشی همان مسئله نوسانگر هماهنگ است که قبلاً بررسی کردیم. انرژی چرخشی موضوع مسئله ۳-۶ بود.

در قلمرو کلاسیکی جمع گیس برای اوربیتال n عبارت است از

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda \exp(-\varepsilon_n/\tau) \quad (۴۱-۶)$$

که در آن جمله‌های با توانهای بالاتر λ حذف شده‌اند، زیرا میانگین عدد اشغال اوربیتال n خیلی کمتر از ۱ فرض شده است. این یعنی که در \mathcal{Z} از جملات متناظر با عددهای اشغال بزرگتر از یک

صرف نظر می‌کنیم. جمع گیس و وابسته به اوربیتال n با حضور حالت‌های انرژی داخلی به صورت

$$\mathfrak{Z} = 1 + \lambda \sum_{\text{int}} \exp[-(\varepsilon_n + \varepsilon_{\text{int}})/\tau] \quad (42-6)$$

یا

$$\mathfrak{Z} = 1 + \lambda \exp(-\varepsilon_n/\tau) \sum_{\text{int}} \exp(-\varepsilon_{\text{int}}/\tau) \quad (43-6)$$

در می‌آید. مجموع‌یابی بالا دقیقاً تابع پارش حالت‌های داخلی است

$$Z_{\text{int}} = \sum_{\text{int}} \exp(-\varepsilon_{\text{int}}/\tau) \quad (44-6)$$

که با $F_{\text{int}} = -\tau \log Z_{\text{int}}$ به انرژی آزاد داخلی یک مولکول مربوط می‌شود. از 43-6 جمع گیس عبارت است از

$$\mathfrak{Z} = 1 + \lambda Z_{\text{int}} \exp(-\varepsilon_n/\tau) \quad (45-6)$$

احتمال اینکه اوربیتال انتقالی n بدون در نظر گرفتن حالت حرکت داخلی مولکول، اشغال باشد، از نسبت جمله بر حسب λ به جمع گیس \mathfrak{Z} به دست می‌آید

$$f(\varepsilon_n) = \frac{\lambda Z_{\text{int}} \exp(-\varepsilon_n/\tau)}{1 + \lambda Z_{\text{int}} \exp(-\varepsilon_n/\tau)} \simeq \lambda Z_{\text{int}} \exp(-\varepsilon_n/\tau) \quad (46-6)$$

قلمرو کلاسیکی را قبلاً به صورت $1 \ll f(\varepsilon_n)$ تعریف کردیم. نتیجه 46-6 کاملاً مشابه 13-6 برای مورد تک‌اتمی است، اما در اینجا λZ_{int} نقش λ را بازی می‌کند.

بعضی از نتایجی که برای گاز ایده‌آل تک‌اتمی به دست آمد برای گاز ایده‌آل چنداتمی متفاوت است.

(الف) معادله 17-6 برای λ به صورت زیر در می‌آید

$$\lambda = n/(n_Q Z_{\text{int}}) \quad (47-6)$$

که در آن n_Q به همان صورت قبلی تعریف می‌شود. n_Q را همیشه همان طور به کار می‌بریم که برای گاز ایده‌آل تک‌اتمی متشکل از اتمهای با اسپین صفر تعریف می‌شود. چون $\lambda \equiv \exp(\mu/\tau)$ داریم

$$\mu = \tau [\log(n/n_Q) - \log Z_{\text{int}}] \quad (۴۸-۶)$$

(ب) افزایش انرژی آزاد، برای N مولکول، عبارت است از

$$F_{\text{int}} = -N\tau \log Z_{\text{int}} \quad (۴۹-۶)$$

(ج) افزایش آنتروپی عبارت است از

$$\sigma_{\text{int}} = -(\partial F_{\text{int}}/\partial \tau)_V \quad (۵۰-۶)$$

نتیجه قبلی $U = \frac{3}{2}N\tau$ فقط برای انرژی انتقالی صادق است.

مثال: آنتروپی اسپینی در میدان مغناطیسی صفر اتمی با اسپین I را در نظر بگیرید، که I هم نمایانگر اسپینهای الکترونی و هم هسته‌ای است. تابع پارش داخلی وابسته به اسپین تنها عبارت است از

$$Z_{\text{int}} = (2I + 1) \quad (۵۱-۶)$$

که این تعداد حالت‌های مستقل اسپین است. سهم اسپین در انرژی آزاد عبارت است از

$$F_{\text{int}} = -\tau \log(2I + 1) \quad (۵۲-۶)$$

و آنتروپی اسپینی، بنابه (۵۰-۶)، عبارت است از

$$\sigma_{\text{int}} = \log(2I + 1) \quad (۵۳-۶)$$

اثر آنتروپی اسپینی روی پتانسیل شیمیایی به کمک ۴۸-۶ پیدا می‌شود:

$$\mu = \tau [\log(n/n_Q) - \log(2I + 1)] \quad (۵۴-۶)$$

انبساط همدمای برگشت‌پذیر

این نمونه مثال را در نظر بگیرید؛ 1×10^{22} اتم ${}^4\text{He}$ در حجم اولیه 10^3 cm^3 در 300 K قرار دارند. فرض کنید که گاز به آهستگی در دمای ثابت تا حجم $2 \times 10^3 \text{ cm}^3$ منبسط شود. دما توسط تماس با یک منبع بزرگ ثابت نگه‌داشته می‌شود. در انبساط برگشت‌پذیر در هر لحظه سیستم در محتملترین پیکربندی خود به سر می‌برد.

فشار بعد از انبساط چقدر است؟

حجم نهایی دو برابر حجم اولیه است؛ دمای نهایی برابر دمای اولیه است. از $pV = N\tau$ دیده می‌شود که فشار نهایی نصف فشار اولیه است.

افزایش آنتروپی بر اثر انبساط چقدر است؟

آنتروپی گاز ایده‌آل در دمای ثابت به صورت زیر به حجم بستگی دارد

$$\sigma(V) = N \log V + \text{مقدار ثابت} \quad (55-6)$$

که از آنجا داریم

$$\sigma_2 - \sigma_1 = N \log(V_2/V_1) = N \log 2 = (1 \times 10^{22})(0.693) = 0.69 \times 10^{22} \quad (56-6)$$

توجه کنید که در حجم بزرگتر آنتروپی بزرگتر است، زیرا تعداد حالت‌های قابل حصول سیستم در حجم بزرگتر از تعداد آن در حجم کوچکتر در همان دما بیشتر است.

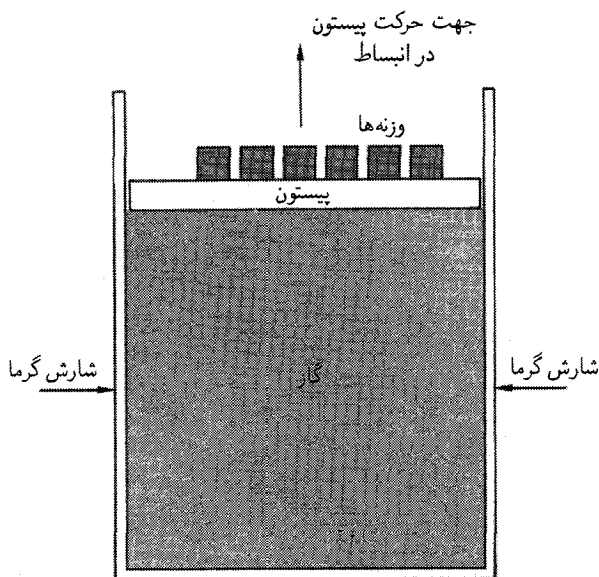
چقدر کار توسط گاز در این انبساط انجام گرفته است؟

گاز در طی انبساط به طور همدمای مطابق شکل ۷-۶، روی یک پیستون کار انجام می‌دهد. کار انجام شده روی پیستون وقتی حجم دو برابر می‌شود، عبارت است از

$$\int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} (N\tau/V) dV = N\tau \log(V_2/V_1) = N\tau \log 2 \quad (57-6)$$

$N\tau$ از محاسبه مستقیم برابر است با $41.4 \text{ J} = 4.14 \times 10^8 \text{ erg}$. بنابراین کار انجام شده روی پیستون بنا به ۵۷-۶ برابر است با

$$N\tau \log 2 = (41.4 \text{ J})(0.693) = 28.7 \text{ J} \quad (58-6)$$



شکل ۶-۷ گاز در انبساط همدمای کار انجام می‌دهد. در اینجا گاز با بالا بردن وزنه‌ها کار انجام می‌دهد. تحت شرایط همدمای pV برای گاز ایده‌آل ثابت است، بنابراین فشار باید کاهش داده شود تا حجم بتواند افزایش پیدا کند. فشار با برداشتن تدریجی وزنه‌ها کم می‌شود.

فرض برگشت‌پذیر بودن فرایند وقتی وارد ۶-۵ می‌شود که فرض می‌کنیم با دانستن V در هر مرحله، p در هر مرحله از انبساط مشخص می‌شود. کار انجام شده روی گاز توسط عوامل خارجی را W تعریف می‌کنیم. این منفی کاری است که گاز روی پیستون انجام می‌دهد. از ۶-۵، داریم

$$W = - \int p dV = -28.7 \text{ J} \quad (6-59)$$

تغییر انرژی در انبساط چقدر است؟

انرژی گاز تک‌اتمی ایده‌آل عبارت است از $U = \frac{5}{2} N\tau$ و در طی انبساط در دمایی ثابت تغییر نمی‌کند. اما، انرژی آزاد هلمهولتز به مقدار $2 \log N\tau$ کاهش پیدا می‌کند، که همان کار انجام شده است. دربارهٔ این ارتباط در فصل ۸ بحث شده است.

چقدر گرما از منبع به گاز شارش یافته است؟

دیدیم که وقتی گاز روی پیستون کار انجام داد انرژی گاز ایده‌آل ثابت باقی ماند. پایستگی انرژی مستلزم این است که شارش انرژی به صورت گرما از منبع به گاز از طریق دیوارهای محفظه صورت بگیرد. مقدار گرمای Q افزوده شده به گاز باید مساوی، و از لحاظ علامت مخالف، کار انجام شده توسط پیستون باشد، زیرا $Q + W = 0$ است. بنابراین از نتیجه ۵۹-۶ داریم

$$Q = 28.7 \text{ J} \quad (60-6)$$

انبساط برگشت‌پذیر در آنتروپی ثابت

در بالا انبساط در دمای ثابت را در نظر گرفتیم. فرض کنید که به جای این کار گاز از $1 \times 10^2 \text{ cm}^3$ تا $2 \times 10^2 \text{ cm}^3$ در یک ظرف عایق‌بندی شده منبسط شود. هیچ نوع شارش گرما به گاز یا از آن مجاز شمرده نمی‌شود، به طوری که $Q = 0$ است. آنتروپی در سیستم منزوی شده از منبع اگر فرایند انبساط برگشت‌پذیر (آهسته) صورت بگیرد ثابت است. فرایندی که در آنتروپی آن تغییری رخ نمی‌دهد فرایند هم‌آنتروپی یا فرایند بی‌دررو نامیده می‌شود. واژه "بی‌دررو" به این معنی است که هیچ نوع انتقال گرما در فرایند وجود ندارد. به خاطر سادگی، "هم‌آنتروپی" را به کار می‌بریم.

دمای گاز پس از انبساط چقدر است؟

آنتروپی گاز تک‌اتمی ایده‌آل به صورت زیر به حجم و دما بستگی دارد

$$\sigma(\tau, V) = N(\log \tau^{3/2} + \log V + \text{مقدار ثابت}) \quad (61-6)$$

بنابراین آنتروپی ثابت باقی می‌ماند اگر

$$\log \tau^{3/2} V = \text{مقدار ثابت}; \quad \tau^{3/2} V = \text{مقدار ثابت} \quad (62-6)$$

برای انبساط در آنتروپی ثابت از V_1 به V_2 برای گاز تک‌اتمی ایده‌آل داریم

$$\tau_1^{3/2} V_1 = \tau_2^{3/2} V_2 \quad (63-6)$$

برای به دست آوردن دو صورت دیگر از قانون گاز ایده‌آل، $pV = N\tau$ ، استفاده می‌کنیم.

$V = N\tau/p$ را در ۶۳-۶ می‌گذاریم و N را از دو طرف ساده می‌کنیم. نتیجه می‌شود

$$\frac{\tau_1^{5/2}}{p_1} = \frac{\tau_2^{5/2}}{p_2} \quad (۶۴-۶)$$

همین‌طور، $\tau = pV/N$ را در ۶۳-۶ می‌گذاریم و رابطه‌ی زیر را به‌دست می‌آوریم

$$p_1^{3/2} V_1^{5/2} = p_2^{3/2} V_2^{5/2}; \quad \text{یا} \quad p_1 V_1^{5/3} = p_2 V_2^{5/3} \quad (۶۵-۶)$$

۶۴-۶ و ۶۵-۶ هر دو فقط برای گاز تک‌اتمی صادق‌اند.

موضوع مسئله ۱۰ تعمیم این نتایج به گاز ایده‌آل متشکل از مولکولهای با درجات حرکت داخلی (چرخشها، ارتعاشها) است. برای فرایند هم‌آنتروپی به‌دست می‌آوریم

$$\tau_1 V_1^{\gamma-1} = \tau_2 V_2^{\gamma-1} \quad (۶۶-۶)$$

$$\tau_1^{\gamma/(1-\gamma)} p_1 = \tau_2^{\gamma/(1-\gamma)} p_2 \quad (۶۷-۶)$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (۶۸-۶)$$

در اینجا $\gamma \equiv C_p/C_v$ نسبت ظرفیتهای گرمایی در فشار ثابت و حجم ثابت است.

با $T_1 = 300 \text{ K}$ و $V_1/V_2 = 1/2$ از ۶۳-۶ داریم

$$T_2 = \left(\frac{1}{2}\right)^{2/3} (300 \text{ K}) = 189 \text{ K} \quad (۶۹-۶)$$

این دمای نهایی پس از انبساط در آنتروپی ثابت است. گاز در این فرایند انبساط به مقدار

$$T_1 - T_2 = 300 \text{ K} - 189 \text{ K} = 111 \text{ K} \quad (۷۰-۶)$$

سرد می‌شود. انبساط در آنتروپی ثابت یکی از روشهای مهم سردسازی است.

تغییر انرژی در این انبساط چقدر است؟

تغییر انرژی از روی تغییر دمای ۶-۷۰ محاسبه می‌شود. برای گاز تک‌اتمی ایده‌آل، داریم

$$U_2 - U_1 = C_V(\tau_2 - \tau_1) = \frac{3}{2}N(\tau_2 - \tau_1) \quad (71-6)$$

یا، برحسب یک‌گای قراردادی،

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= \frac{3}{2}Nk_B(T_2 - T_1) \\ &= \frac{3}{2}(1 \times 10^{24})(1.38 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1})(-111 \text{ K}) \\ &= -2.3 \times 10^8 \text{ erg} = -23 \text{ J} \end{aligned} \quad (72-6)$$

در انبساط در آنتروپی ثابت انرژی کاهش پیدا می‌کند. کار انجام شده توسط گاز مساوی است با کاهش انرژی گاز، که عبارت است از $U_1 - U_2 = 23 \text{ J}$.

انبساط ناگهانی به داخل خلأ

فرض کنید که گاز به‌طور ناگهانی از حجم اولیه ۱ لیتر به حجم نهایی ۲ لیتر به داخل خلأ انبساط پیدا کند. این یک مثال عالی از فرایند برگشت‌ناپذیر است. وقتی روزنه‌ای در جداره باز می‌شود تا اجازه انبساط داده شود اولین اتمها از داخل روزنه هجوم می‌برند و به دیوار مقابل برخورد می‌کنند. اگر هیچ شارش گرمایی از دیوارها مجاز نباشد، هیچ راهی برای اتمها وجود ندارد که انرژی جنبشی خود را از دست بدهند. متعاقباً شارش ممکن است متلاطم (برگشت‌ناپذیر) باشد، و چگالی انرژی بخشهای مختلف گاز مقدرهای متفاوتی پیدا کند. شارش برگشت‌ناپذیر انرژی بین نواحی نهایتاً شرایط را در سراسر گاز یکسان می‌کند. فرض می‌کنیم که تمام فرایند آن قدر سریع رخ بدهد که هیچ گرمایی از دیوارها به داخل شارش نکند.

چقدر کار در این انبساط انجام می‌شود؟

هیچ راهی برای انجام کار خارجی فراهم نشده است، بنابراین کار انجام شده صفر است. کار صفر الزاماً مشخصه همه فرایندهای برگشت‌ناپذیر نیست، اما برای انبساط به داخل خلأ کار صفر است.

دما پس از انبساط چقدر است؟

در این انبساط هیچ کاری انجام نشده و هیچ گرمایی افزوده نشده است. $Q = 0$ ، $W = 0$ و $U_2 - U_1 = 0$. چون انرژی تغییر نکرده، دمای گاز ایده‌آل تغییر نکرده است. انرژی گاز واقعی

در این فرایند می‌تواند تغییر کند زیرا اتمها از یکدیگر دور می‌شوند، و این روی انرژی برهم‌کنش آنها تأثیر می‌گذارد.

تغییر آنتروپی در این انبساط چقدر است؟

تغییر آنتروپی هنگامی که حجم در دمای ثابت دو برابر می‌شود از ۵۶-۶ به دست می‌آید:

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = N \log 2 = 0.69 \times 10^{23} \quad (۷۳-۶)$$

برای انبساط به داخل خلأ $Q = 0$ است.

انبساط به داخل خلأ فرایند برگشت‌پذیر نیست: سیستم در هر مرحله از انبساط در محتملترین پیکربندی (تبادل) نیست. تنها پیکربندی اولیه قبل از برداشتن جداره و پیکربندی نهایی پس از متعادل شدن، محتملترین پیکربندیها هستند. در مراحل میانی توزیع چگالی و انرژی جنبشی اتمها بین دو ناحیه‌ای که سیستم به آنها تقسیم شده متناظر با یک توزیع تعادلی نیست. نتایج مهم این محاسبات در جدول ۳-۶ خلاصه شده‌اند.

جدول ۳-۶ خلاصه آزمایشهای انبساط گاز ایده‌آل تک‌اتمی

Q	W	$\sigma_2 - \sigma_1$	$U_2 - U_1$	
$N\tau \log \frac{V_2}{V_1}$	$-N\tau \log \frac{V_2}{V_1}$	$N \log \frac{V_2}{V_1}$	۰	$\left\{ \begin{array}{l} \text{انبساط} \\ \text{همدمای} \\ \text{برگشت‌پذیر} \end{array} \right.$
۰	$-\frac{3}{2}N\tau_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2/3} \right]$	۰	$-\frac{3}{2}N\tau_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2/3} \right]$	
۰	۰	$N \log \frac{V_2}{V_1}$	۰	$\left\{ \begin{array}{l} \text{انبساط} \\ \text{برگشت‌ناپذیر} \\ \text{به داخل خلأ} \end{array} \right.$

خلاصه: مراحل می‌انجامد که به قانون گاز ایده‌آل برای گاز تک‌اتمی بدون اسپین می‌انجامد

عدد اشغال اوربیتال در حد کلاسیکی $f(\varepsilon) \ll 1$.

$$f(\varepsilon) = \lambda \exp(-\varepsilon/\tau) \quad (\text{الف})$$

با N معلوم، این معادله λ را در حد کلاسیکی مشخص می‌کند.

$$\lambda = \frac{N}{\sum \exp(-\varepsilon_n/\tau)} \quad (\text{ب})$$

انرژی یک اوربیتال ذره آزاد با عدد کوانتومی n در مکعبی به حجم V .

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi n}{V^{1/3}} \right)^2 \quad (\text{ج})$$

تبدیل جمع به انتگرال.

$$\sum_n \exp(-\varepsilon_n/\tau) = \frac{1}{\tau} \int dn n^2 \exp(-\varepsilon/\tau) \quad (\text{د})$$

نتیجه انتگرال‌گیری (د) پس از جایگذاری در (ب).

$$\lambda = N/n_Q V \quad (\text{ه})$$

تعریف چگالی کوانتومی.

$$n_Q = (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2} \quad (\text{و})$$

$$\mu = \tau \log(n/n_Q) \quad (\text{ز})$$

$$F = \int dN \mu(N, \tau, V) = N\tau [\log(n/n_Q) - 1] \quad (\text{ح})$$

$$p = -(\partial F/\partial V)_{\tau, N} = N\tau/V \quad (\text{ط})$$

مسائل

۱. مشتق تابع فرمی-دیراک. نشان دهید که مقدار $-\partial f/\partial \varepsilon$ در تراز فرمی برابر با $(4\tau)^{-1}$ است. بنابراین هر چه دما پایینتر باشد، شیب تابع فرمی-دیراک تندتر است.

۲. تقارن بین اوربیتالهای پر و خالی. فرض کنید $\varepsilon = \mu + \delta$ است، به طوری که $f(\varepsilon)$ را $f(\mu + \delta)$ بنویسیم. نشان دهید که

$$f(\mu + \delta) = 1 - f(\mu - \delta) \quad (74-6)$$

بنابراین احتمال اینکه یک اوربیتال δ بالای تراز فرمی اشغال شده باشد برابر است با احتمال اینکه یک اوربیتال δ زیر تراز فرمی خالی باشد. به اوربیتال خالی گاهی حفره گفته می‌شود.

۳. تابع توزیع برای آمار اشغال دوتایی. بیایید مکانیک جدیدی تصور کنیم که در آن عددهای

اشغال مجاز یک اوربیتال ϵ_0 ، ϵ_1 و ϵ_2 باشند. مقادیر انرژی وابسته به این عددهای اشغال به ترتیب ϵ_0 ، ϵ_1 و ϵ_2 فرض می‌شوند.

(الف) عبارتی برای میانگین عدد اشغال مجموعه $\langle N \rangle$ در زمانی به دست بیاورید که سیستم متشکل از این اوربیتال با منبع در دمای τ و پتانسیل شیمیایی μ در تماس پخشی و گرمایی است.
 (ب) حالا به مکانیک کوانتومی عادی بازگردید، و عبارتی برای میانگین عدد اشغال مجموعه یک تراز انرژی که واگن دوتایی است به دست بیاورید؛ یعنی، دو اوربیتال دارای انرژی یکسان ϵ هستند. اگر هر دو اوربیتال اشغال شده باشند انرژی کل 2ϵ است.

۴. انرژی گازی از ذرات فرین نسبیتی. ذرات فرین نسبیتی دارای تکانه‌هایی (p) هستند که در رابطه $pc \gg Mc^2$ صدق می‌کنند، که در آن M جرم سکون ذره است. رابطه دو بروی $\lambda = h/p$ برای طول موج کوانتومی کماکان صادق است. نشان دهید که میانگین انرژی هر ذره گاز ایده‌آل فرین نسبیتی اگر $\epsilon \cong pc$ باشد برابر با 3τ است، بر خلاف مسئله غیرنسبیتی که برای آن این کمیت برابر با $\frac{5}{2}\tau$ است. (مجموعه جالبی از مسائل نسبیتی توسط فرمی ارائه شده است.)^(۱)

۵. انتگرال‌گیری از اتحاد ترمودینامیکی برای گاز ایده‌آل. از اتحاد ترمودینامیکی برای تعداد ثابتی از ذرات داریم

$$d\sigma = \frac{dU}{\tau} + \frac{pdV}{\tau} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_V d\tau + \frac{1}{\tau} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau dV + \frac{pdV}{\tau} \quad (۷۵-۶)$$

با انتگرال‌گیری نشان دهید که برای گاز ایده‌آل آنتروپی عبارت است از

$$\sigma = C_V \log \tau + N \log V + \sigma_1 \quad (۷۶-۶)$$

که در آن σ_1 یک ثابت مستقل از τ و V است.

۶. آنتروپی آمیزش. فرض کنید که سیستمی از N اتم نوع A در تماس پخشی با سیستمی از N اتم نوع B در همان حجم و دماست. نشان دهید که پس از حصول تعادل آنتروپی کل به مقدار $2N \log 2$ افزایش یافته است. این افزایش آنتروپی $2N \log 2$ آنتروپی آمیزش نامیده می‌شود. نشان دهید که برای اتمهای یکسان ($A \equiv B$) هیچ افزایشی در آنتروپی در موقع برقراری تماس پخشی اتفاق نمی‌افتد. این تفاوت در نتیجه‌ها پارادوکس گیبس نامیده شده است.

1. E. Fermi in *Notes on Thermodynamics and Statistics*, University of Chicago Press, 1966, paperback.

۷. رابطه فشار و چگالی انرژی. (الف) نشان دهید که فشار متوسط در یک سیستم در تماس گرمایی با یک منبع از رابطه زیر به دست می‌آید

$$p = \frac{\sum_s (\partial \varepsilon_s / \partial V)_N \exp(-\varepsilon_s / \tau)}{Z} \quad (۷۷-۶)$$

که در آن جمع روی تمام حالت‌های سیستم است. (ب) برای گازی متشکل از ذرات آزاد نشان دهید که در نتیجه شرایط مرزی مسئله داریم

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial V} \right)_N = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_s}{V} \quad (۷۸-۶)$$

این نتیجه به همان اندازه صحیح است که ε_s به یک حالت N ذره بدون برهم‌کنش تعلق داشته باشد یا به یک اوربیتال. (ج) نشان دهید که برای گازی متشکل از ذرات آزاد غیرنسبیتی داریم

$$p = 2U/3V \quad (۷۹-۶)$$

که در آن U میانگین گرمایی انرژی سیستم است. این نتیجه به قلمرو کلاسیکی محدود نمی‌شود؛ و برای فرمیون‌ها و بوزون‌ها هم، تا وقتی که غیرنسبیتی باشند، صادق است.

۸. زمان لازم برای یک افت و خیز بزرگ. نقل قولی از بولتزمن آوردیم، به این مضمون که دو گاز محصور در یک محفظه ۱ لیتری تنها پس از زمانی بسیار طولانی در مقایسه با (10^{10}) سال، از حالت آمیخته در می‌آیند. یک مسئله مرتبط را بررسی می‌کنیم: فرض کنید گازی از اتم‌های ${}^4\text{He}$ محفظه‌ای به حجم ۱ لیتر را در 300 K و فشار 1 atm اشغال کند، و بپرسیم چقدر طول خواهد کشید که اتم‌ها پیکربندی‌ای اختیار کنند که در آن همگی در یک نیمه از محفظه باشند.

(الف) تعداد حالت‌های قابل حصول سیستم را در این شرایط اولیه برآورد کنید.

(ب) گاز را به‌طور هم‌دما تا حجم 0.5 لیتر متراکم می‌کنیم. حالا چند حالت قابل حصول

وجود دارد؟

(ج) برای یک سیستم در محفظه ۱ لیتری، نسبت زیر را محاسبه کنید

$$\frac{\text{تعداد حالت‌هایی که برای آنها همه اتم‌ها در یک نیمه از حجم اند}}{\text{تعداد حالت‌هایی که برای آنها اتم‌ها در همه جای حجم هستند}}$$

(د) اگر آهنگ برخورد یک اتم $10^{10} \text{ s}^{-1} \approx$ باشد، تعداد کل برخوردهای تمام اتم‌ها در سیستم

در یک سال چقدر است؟ این را به‌عنوان یک برآورد خام از بسامد تغییر حالت سیستم به‌کار می‌بریم.

(ه) پس از حصول تعادل تقریباً چند سال باید صبر کرد تا تمام اتمها در یک نیمه از حجم جمع شوند؟

۹. گاز اتمهای با درجات آزادی داخلی. یک گاز ایده‌آل تک‌اتمی را در نظر بگیرید، اما گازی که اتم آن دارای دو حالت انرژی داخلی است، یکی با انرژی Δ بالای دیگری. N اتم در حجم V در دمای τ وجود دارد. این کمیتها را پیدا کنید: (الف) پتانسیل شیمیایی؛ (ب) انرژی آزاد؛ (ج) آنتروپی؛ (د) فشار؛ و (ه) ظرفیت گرمایی در فشار ثابت.

۱۰. روابط هم‌آنتروپی گاز ایده‌آل. (الف) نشان دهید که تغییرات دیفرانسیلی یک گاز ایده‌آل در تغییر هم‌آنتروپی در روابط زیر صدق می‌کنند

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0; \quad \frac{d\tau}{\tau} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0; \quad \frac{dp}{p} + \frac{\gamma}{1-\gamma} \frac{d\tau}{\tau} = 0. \quad (۸۰-۶)$$

که در آنها $\gamma = C_p/C_v$ است؛ این روابط حتی اگر مولکولها درجات آزادی داخلی هم داشته باشند صادق‌اند. (ب) مدولهای کپهای هم‌آنتروپی و هم‌دما به‌صورت زیر تعریف می‌شوند

$$B_\sigma = -V(\partial p/\partial V)_\sigma; \quad B_\tau = -V(\partial p/\partial V)_\tau \quad (۸۱-۶)$$

نشان دهید که برای گاز ایده‌آل $B_\sigma = \gamma p$ و $B_\tau = p$ است. سرعت صوت در گاز از رابطه $c = (B_\sigma/\rho)^{1/2}$ به‌دست می‌آید؛ مقدار بسیار کمی انتقال گرما در موج صوتی وجود دارد. برای یک گاز ایده‌آل با مولکولهایی به جرم M داریم $p = \rho\tau/M$ ، به‌طوری که $c = (\gamma\tau/M)^{1/2}$ است. در اینجا ρ چگالی جرمی است.

۱۱. تعادل هم‌آنتروپی همرفتی جو. ۱۰ تا ۱۵ km پایینی جو که تروپوسفر نامیده می‌شود— غالباً در یک حالت همرفتی پایا در آنتروپی ثابت است، و نه در دمای ثابت. در این نوع تعادل pV^γ که در آن $\gamma = C_p/C_v$ است، مستقل از ارتفاع است. شرط تعادل مکانیکی در یک میدان گرانشی یکنواخت را به‌کار ببرید و: (الف) نشان دهید که مقدار ثابت $dT/dz =$ است، که در آن z ارتفاع است. این کمیت، که در هواشناسی اهمیت دارد، آهنگ افت بی‌درروی خشک نامیده می‌شود. (رابطه فشار جوی را که در فصل ۵ برای جو هم‌دما به‌دست آوردیم به‌کار نبرید.) (ب) dT/dz را برحسب $^\circ\text{C}$ بر km تخمین بزنید. $\gamma = 7/5$ است. (ج) نشان دهید که $p \propto \rho^\gamma$ است، که ρ در آن چگالی جرمی است. اگر گرادیان واقعی دما بزرگتر از گرادیان هم‌آنتروپی باشد، جو ممکن است نسبت به همرفت ناپایدار باشد.

۱۲. گاز ایده‌آل در دو بعد. (الف) پتانسیل شیمیایی یک گاز ایده‌آل تک‌اتمی در دو بعد را که N اتم محدود به مربعی به مساحت $A = L^2$ دارد، پیدا کنید. اسپین صفر است. (ب) عبارتی برای انرژی گاز U پیدا کنید. (ج) عبارتی برای آنتروپی σ پیدا کنید. دما τ است.

۱۳. جمع گیبس برای گاز ایده‌آل. (الف) به کمک $Z_n = (n_Q V)^N / N!$ از فصل ۳، نشان دهید که جمع گیبس برای گاز ایده‌آل متشکل از اتمهای یکسان عبارت است از $\mathcal{Z} = \exp(\lambda n_Q V)$. (ب) نشان دهید احتمال اینکه N اتم در گازی به حجم V در تماس پخشی با یک منبع وجود داشته باشد عبارت است از

$$p(N) = \langle N \rangle^N \exp(-\langle N \rangle) / N! \quad (۸۲-۶)$$

که همان تابع توزیع پواسون است (پیوست ج). در اینجا $\langle N \rangle$ میانگین گرمایی تعداد اتمها در این حجم است، که آن را قبلاً به صورت $\langle N \rangle = \lambda V n_Q$ به دست آوردیم. (ج) تحقیق کنید که $P(N)$ در روابط زیر صدق می‌کند

$$\sum_N P(N) = 1 \quad \text{و} \quad \sum_N N P(N) = \langle N \rangle$$

۱۴. محاسبات گاز ایده‌آل. یک مول از یک گاز ایده‌آل تک‌اتمی را در 300°K و 1 atm در نظر بگیرید. ابتدا بگذارید گاز تا دو برابر حجم اولیه به طور هم‌دما و برگشت‌پذیر منبسط شود؛ پس از آن بگذارید انبساط هم‌آنتروپی از دو تا چهار برابر حجم اولیه صورت بگیرد. (الف) چه مقدار گرما (برحسب ژول) در هر یک از این دو فرایند به گاز افزوده می‌شود؟ (ب) دما در پایان فرایند دوم چقدر است؟ فرض کنید که فرایند اول با یک انبساط برگشت‌ناپذیر به داخل خلا به حجم کل دو برابر حجم اولیه برسد. (ج) افزایش آنتروپی در این انبساط برگشت‌ناپذیر، برحسب ژول بر کلوین، چقدر است؟

۱۵. تراکم موتور دیزل. موتور دیزل موتور درون‌سوزی است که در آن سوخت پس از رسیدن دمای هوای محبوس - بر اثر تراکم - به دمای کافی برای مشتعل کردن سوخت، به داخل سیلندرها پاشیده می‌شود. فرض کنید که هوای داخل سیلندرها به طور هم‌آنتروپی از دمای اولیه 27°C (300°K) متراکم می‌شود. اگر نسبت تراکم ۱۵ باشد، دمای هوا (برحسب $^\circ \text{C}$) بر اثر تراکم حداکثر چقدر می‌شود؟ فرض کنید $\gamma = 1.4$ است.



گازهای فرمی و بوز

یکی از نتایج بنیادی در نظریه کوانتومی این است که تمام ذرات، اتمها و مولکولها، یا فرمیون‌اند یا بوزون. فرمیونها و بوزونها در قلمرو کلاسیکی که در آن چگالی در مقایسه با چگالی کوانتومی کوچک است،

$$n \ll n_Q \equiv (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2} \quad (1-7)$$

مشابه هم رفتار می‌کنند. هرگاه $n \geq n_Q$ باشد می‌گوییم گاز در قلمرو کوانتومی است و آن را گاز کوانتومی می‌نامیم. اختلاف بین خواص فیزیکی یک گاز کوانتومی متشکل از فرمیونها و یک گاز متشکل از بوزونها چشمگیر است، و هیچ‌یک شباهتی به یک گاز در قلمرو کلاسیکی ندارد. گاز یا مایع فرمی انرژی جنبشی بالا، ظرفیت گرمایی پایین، پذیرفتاری مغناطیسی پایین و آهنگ برخورد بین ذره‌ای پایین دارد، و حتی در صفر مطلق، فشار بالایی بر ظرف وارد می‌کند. گاز یا مایع بوز دارای چگالی بالایی از ذرات در اوربیتال پایه است، و این ذرات که چگالیده بوز نامیده می‌شوند می‌توانند مانند یک ابر شاره، با گرانش تقریباً صفر، عمل کنند.

برای بسیاری از سیستمها چگالی n ثابت است، و متغیر مهم دما است. قلمرو کوانتومی موقعی حاصل می‌شود که دما کمتر از

$$\tau_0 \equiv (2\pi\hbar^2/M)n^{2/3} \quad (2-7)$$

باشد، که توسط شرط $n = n_Q$ تعریف می‌شود. گاز در قلمرو کوانتومی با $\tau \ll \tau_0$ غالباً گاز واگن^۱ نامیده می‌شود.

نرست دریافت که آنتروپی گاز کلاسیکی وقتی $\tau \rightarrow 0$ می‌رود به صورت $\log \tau$ واگرایی نشان می‌دهد. نظریه کوانتومی این مشکل را برطرف می‌کند. گازهای فرمیونی و بوزونی، هنگامی که $\tau \rightarrow 0$ می‌رود به یک حالت پایه یکتا میل می‌کنند، به طوری که آنتروپی به صفر میل می‌کند. می‌گوییم که آنتروپی بر اثر سرد کردن گاز کوانتومی به بیرون رانده می‌شود (مسائل ۳ و ۸). در قلمرو کلاسیکی (فصل ۶) میانگین گرمایی تعداد ذرات در یک اوربیتال با انرژی ε از رابطه زیر به دست می‌آید

$$f(\varepsilon) \simeq \exp[(\mu - \varepsilon)/\tau] \quad (3-7)$$

با استفاده از جواب μ برای این قلمرو و با انتخاب معمول مبدأ ε در صفر برای انرژی پایستترین اوربیتال، داریم

$$f(\varepsilon) \simeq (n/n_Q) \exp(-\varepsilon/\tau) \quad (4-7)$$

عبارت ۴-۷ به ما اطمینان می‌دهد که میانگین عدد اشغال هر اوربیتال همیشه کوچکتر از یا مساوی n/n_Q است، که بسیار کوچکتر از ۱ می‌شود و با تصویر اولیه ما از قلمرو کلاسیکی سازگاری دارد.

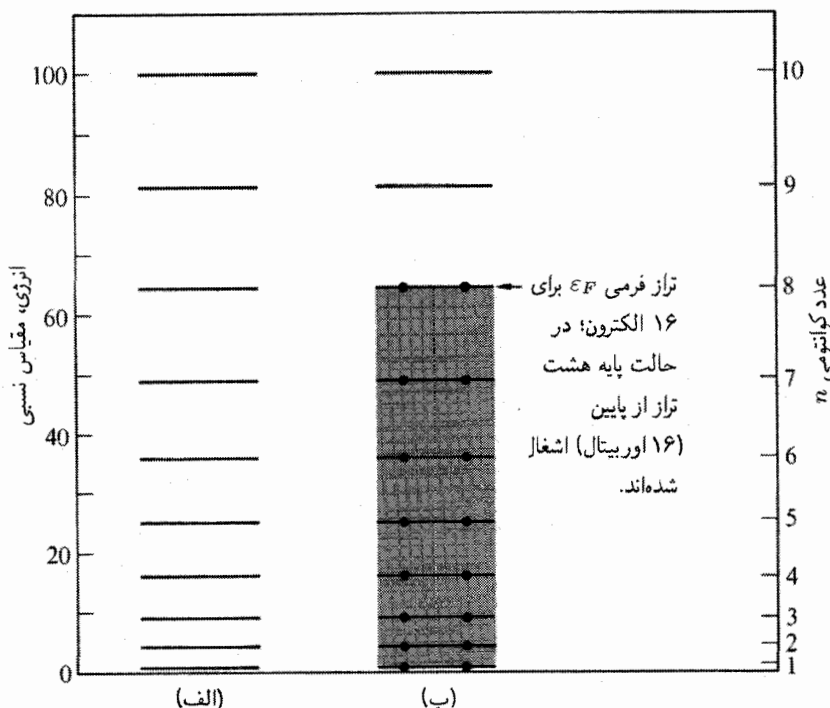
یک فرمیون هر ذره‌ای — بنیادی یا مرکب — با اسپین نیم‌درست است. فرمیون را اصل طرد پاولی به عدد اشغال 0 یا 1 ، و یک میانگین عدد اشغال بین این دو حد، محدود می‌کند. واضح است که در دماهای پایین بسیاری از اوربیتالهای پایین دارای یک فرمیون در هر اوربیتال خواهند بود. در صفر مطلق همه اوربیتالهای با $\varepsilon_F < \varepsilon < 0$ با $f = 1$ اشغال خواهند شد. در اینجا ε_F انرژی است که زیر آن درست به تعداد کافی اوربیتال برای جای دادن به تعداد ذرات تخصیص یافته به ۱. در اینجا با کاربرد دوم و متمایز واژه "واگن" در فیزیک آماری روبه‌رویم. اولین کاربرد در فصل ۱ معرفی شد، که در آنجا یک تراز انرژی را واگن خواندیم اگر بیش از یک حالت دارای همان انرژی باشد.

سیستم وجود دارد. این انرژی فرمی نامیده می‌شود. بالای ϵ_F تمام اوربیتالها دارای $f = 0$ در $\tau = 0$ خواهند بود. با افزایش τ تابع توزیع، مطابق شکل ۷-۳، یک دنباله انرژی بالا پیدا می‌کند. بوزونها دارای اسپین صفر یا درست‌اند، و می‌توانند بنیادی یا مرکب باشند؛ در بوزونهای مرکب باید تعداد ذرات بنیادی، اگر اسپین $1/2$ داشته باشند، زوج باشد، زیرا امکان ندارد که از یک تعداد فرد عدد نیم‌درست به یک عدد درست برسیم. اصل پاؤلی بوزونها را در بر نمی‌گیرد، بنابراین هیچ نوع محدودیتی برای عدد اشغال یک اوربیتال وجود ندارد. در صفر مطلق اوربیتال پایه — اوربیتال با پایینترین انرژی — توسط تمام ذرات سیستم اشغال می‌شود. همین‌طور که دما زیاد می‌شود پایینترین اوربیتال فقط به آهستگی جمعیت خود را از دست می‌دهد، و هر اوربیتال برانگیخته — هر اوربیتال با انرژی بالاتر — تعداد نسبتاً کمی از ذرات را جای خواهد داد. درباره این نکته با دقت بحث خواهیم کرد. بالای $\tau = \tau_0$ اوربیتال پایه ویژگی خاص خود را از دست می‌دهد، و عدد اشغال آن کم‌وبیش مانند هر اوربیتال برانگیخته پایین می‌شود.

گاز فرمی

گاز فرمی هنگامی که دما در مقایسه با انرژی فرمی پایین است واکن نامیده می‌شود. در موقع برقراری نامساوی $\tau \ll \epsilon_F$ اوربیتالهای با انرژی کمتر از انرژی فرمی ϵ_F تقریباً به‌طور کامل اشغال خواهند شد، و اوربیتالهای با انرژی بالاتر تقریباً به‌طور کامل خالی خواهند بود. یک اوربیتال هنگامی کاملاً اشغال شده است که حاوی یک فرمیون باشد. گاز فرمی را هنگامی که دما در مقایسه با انرژی فرمی بالا باشد ناواکن می‌گوییم، مانند قلمرو کلاسیکی که در فصل ۶ بررسی کردیم. کاربردهای مهم نظریه گازهای فرمی واکن شامل الکترونهای رسانش در فلزات؛ ستاره‌های کوتوله سفید؛ ${}^2\text{He}$ مایع؛ و ماده هسته‌ای می‌شود. چشمگیرترین خاصیت گاز فرمیونی انرژی جنبشی بالای حالت پایه سیستم در صفر مطلق است. فرض کنید لازم باشد N الکترون بدون برهم‌کنش را در طول L در یک‌بعد جای دهیم. کدام اوربیتالها در حالت پایه این سیستم N الکترونی اشغال خواهند شد؟ در یک بلور یک‌بعدی عدد کوانتومی یک اوربیتال یک الکترون آزاد به صورت $\sin(n\pi x/L)$ برابر با عدد درست n است، که با عدد کوانتومی اسپین $m_s = \pm 1/2$ برای اسپین بالا یا اسپین پایین تکمیل می‌شود.

اگر سیستم ۸ الکترون داشته باشد، آنگاه اوربیتالهای $n = 1, 2, 3, 4$ و $m_s = \pm 1/2$ پرند، و اوربیتالهای با n بالاتر خالی‌اند، هر آرایش دیگری انرژی بالاتری می‌دهد. برای ساختن حالت پایه، اوربیتالها را از $n = 1$ در پایین شروع به پر کردن می‌کنیم، و به پر کردن اوربیتالهای بالاتر با الکترونها ادامه می‌دهیم تا اینکه همه N الکترون جا داده شوند. اوربیتالهایی که در حالت پایه یک سیستم ۱۶ الکترونی پر شده‌اند در شکل ۷-۱ نمایش داده شده‌اند.



شکل ۱-۷ (الف) انرژیهای اوربیتالهای $n = 1, 2, \dots, 10$ برای یک الکترون محصور به خطی به طول L . هر تراز با دو اوربیتال متناظر است، یکی برای اسپین بالا و دیگری برای اسپین پایین. (ب) حالت پایه یک سیستم ۱۶ الکترونی. اوربیتالهای بالایی ناحیه سایه دار در حالت پایه خالی اند.

حالت پایه گاز فرمی در سه بعد

فرض کنید سیستم مکعبی به ضلع L و حجم $V = L^3$ باشد. اوربیتالها به صورت $3-58$ هستند و انرژی آنها با رابطه $3-59$ داده می شود. انرژی فرمی ϵ_F انرژی بالاترین اوربیتال پر در صفر مطلق است؛ و از این شرط تعیین می شود که سیستم در حالت پایه N الکترون را نگه دارد، به طوری که هر اوربیتال تا انرژی

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n_F}{L} \right)^2 \quad (5-7)$$

را یک الکترون پر کنند. در اینجا n_F شعاع کره ای است (در فضای اعداد درست n_x, n_y, n_z) که اوربیتالهای پر و خالی را جدا می کند. برای اینکه سیستم N الکترون را در خود نگه دارد اوربیتالها

باید تا n_F برسوند که با رابطه زیر تعیین می‌شود

$$N = 2 \times \frac{1}{\lambda} \times \frac{4\pi}{3} n_F^3 = \frac{\pi}{3} n_F^3; \quad n_F = (3N/\pi)^{1/3} \quad (6-7)$$

ضریب ۲ از آنجا ناشی می‌شود که برای یک الکترون دو سمتگیری اسپین امکان دارد. ضریب $1/\lambda$ از آنجا ناشی می‌شود که فقط سه تایی‌های n_x ، n_y و n_z واقع در یک هشتم مثبت کره در فضای n را باید در محاسبه دخالت داد. حجم کره برابر با $4\pi n_F^3/3$ است. بنابراین ۵-۷ را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \equiv \tau_F \quad (7-7)$$

این معادله انرژی فرمی را به چگالی الکترونی $n \equiv N/V$ مربوط می‌کند. "دمای فرمی" τ_F به صورت $\tau_F \equiv \varepsilon_F$ تعریف می‌شود.

انرژی کل سیستم در حالت پایه با استفاده از $\varepsilon_n = (\hbar^2/2m)(\pi n/L)^2$ عبارت است از

$$U_0 = 2 \sum_{n \leq n_F} \varepsilon_n = 2 \times \frac{1}{\lambda} \times 4\pi \int_0^{n_F} dn n^2 \varepsilon_n = \frac{\pi^2}{2m} \left(\frac{\hbar}{L} \right)^2 \int_0^{n_F} dn n^4 \quad (8-7)$$

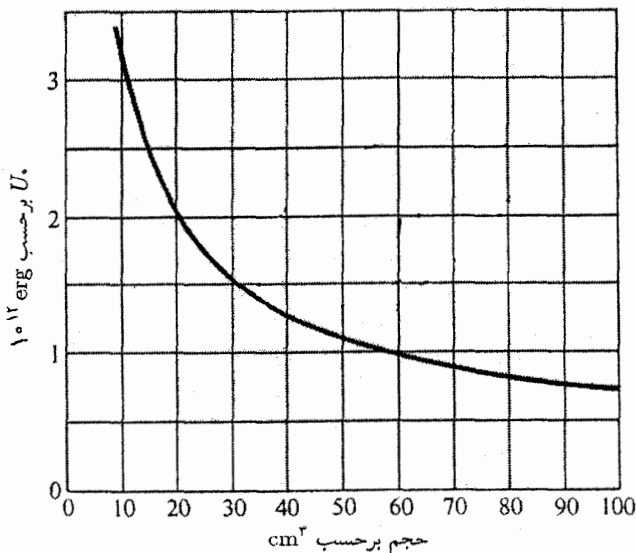
در ۷-۸ و ۷-۹، n یک عدد درست است و برابر با N/V نیست. مطابق ۷-۶ در تبدیل جمع به انتگرال به صورت زیر عمل کرده‌ایم

$$2 \sum_n (\dots) \rightarrow 2 \left(\frac{1}{\lambda} \right) (4\pi) \int dn n^2 (\dots) \quad (9-7)$$

انتگرال‌گیری از ۷-۸، با استفاده از ۷-۵ و ۷-۶، انرژی جنبشی کل حالت پایه را به دست می‌دهد:

$$U_0 = \frac{\pi^2}{10m} \left(\frac{\hbar}{L} \right)^2 n_F^5 = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{\pi n_F}{L} \right)^2 N = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad (10-7)$$

میانگین انرژی جنبشی بر ذره U_0/N است و $3/5$ انرژی فرمی ε_F است. برای N ثابت، انرژی با کاهش حجم افزایش پیدا می‌کند (شکل ۷-۲)، به طوری که انرژی فرمی در همبستگی هر ماده‌ای سهم رانشی دارد؛ در اکثر فلزات و در کوتوله‌های سفید و ستاره‌های نوترونی این مهمترین برهم‌کنش رانشی است. یعنی انرژی فرمی باعث افزایش حجم می‌شود. این رانش در فلزات با جاذبه کولنی بین الکترون‌ها و یونها و در ستارگان با جاذبه گرانشی موازنه می‌شود.



شکل ۲-۷ انرژی حالت پایه کل یک مول الکترون، U_0 ، نسبت به حجم.

چگالی حالتها

صورت کلی میانگینهای گرمایی برای مسائل ذرات مستقل عبارت است از

$$\langle X \rangle = \sum_n f(\varepsilon_n, \tau, \mu) X_n \quad (11-7)$$

که در آن n اوربیتال کوانتومی را نشان می دهد؛ X_n مقدار کمیت X در اوربیتال n است؛ و $f(\varepsilon_n, \tau, \mu)$ میانگین گرمایی عدد اشغال است، که تابع توزیع اوربیتال n نامیده می شود. غالباً $\langle X \rangle$ را به صورت یک انتگرال روی انرژی اوربیتالی ε بیان می کنیم. در این صورت ۱۱-۷ تبدیل می شود به

$$\langle X \rangle = \int d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon, \tau, \mu) X(\varepsilon) \quad (12-7)$$

که در آن جمع روی اوربیتالها به طریق زیر

$$\sum_n (\dots) \rightarrow \int d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) (\dots) \quad (13-7)$$

به یک انتگرال تبدیل شده است. در اینجا $\mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon$ تعداد اوربیتالهای با انرژی بین ε و $\varepsilon + d\varepsilon$ است. کمیت $\mathcal{D}(\varepsilon)$ تقریباً همیشه چگالی حالتها نامیده می شود، اگر چه صحیح تر است که

آن را چگالی اوربیتالها بنامیم زیرا مربوط به جوابهای مسئله یک ذره‌ای است و نه مربوط به حالت‌های سیستم N ذره‌ای.

مثالی از محاسبه $\mathcal{D}(\varepsilon)$ را در نظر بگیرید. از ۷-۷ می‌بینیم که تعداد اوربیتالهای الکترون آزاد با انرژی کمتر از ε یا مساوی با آن، برای حجم V عبارت است از

$$N(\varepsilon) = (V/3\pi^2)(2m/\hbar^2)^{3/2}\varepsilon^{3/2} \quad (14-7)$$

از دو طرف لگاریتم بگیرید:

$$\log N = \frac{3}{2} \log \varepsilon + \text{مقدار ثابت} \quad (15-7)$$

حالا از $\log N$ و $\log \varepsilon$ دیفرانسیل بگیرید:

$$\frac{dN}{N} = \frac{3}{2} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \quad (16-7)$$

کمیت $dN = (3N/2\varepsilon)d\varepsilon$ تعداد اوربیتالهای با انرژی بین ε و $\varepsilon + d\varepsilon$ است، بنابراین

$$\mathcal{D}(\varepsilon) \equiv dN/d\varepsilon = 3N(\varepsilon)/2\varepsilon \quad (17-7)$$

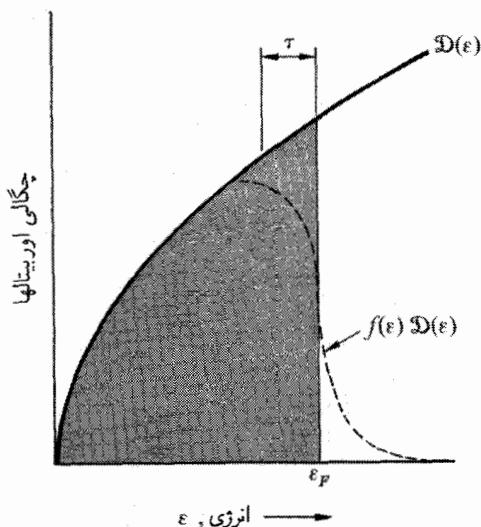
چگالی اوربیتالها است. هر دو سمتگیری اسپین الکترون در طی این محاسبه در نظر گرفته شده است، زیرا در ۶-۷ در نظر گرفته شده بود. $\mathcal{D}(\varepsilon)$ را می‌توان به صورت تابعی از فقط ε نوشت، زیرا از ۱۴-۷ داریم

$$N(\varepsilon)/\varepsilon = (V/3\pi^2)(2m/\hbar^2)^{3/2}\varepsilon^{1/2} \quad (18-7)$$

بنابراین ۱۷-۷ به این صورت در می‌آید

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (19-7)$$

هنگامی که چگالی اوربیتالها $\mathcal{D}(\varepsilon)$ در تابع توزیع ضرب شود (شکل ۳-۶)، چگالی اوربیتالهای اشغال شده $f(\varepsilon)\mathcal{D}(\varepsilon)$ به دست می‌آید (شکل ۳-۷). پس می‌توان تعداد کل الکترونهای یک



شکل ۳-۷ چگالی اوربیتالها به صورت تابعی از انرژی، برای یک گاز الکترون آزاد در سه بعد. منحنی خط چین نمایانگر چگالی اوربیتالهای اشغال شده، $f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon)$ ، در یک دمای τ متناهی است، که در مقایسه با ϵ_F کوچک است. ناحیه سایه دار نمایانگر اوربیتالهای اشغال شده در صفر مطلق است.

سیستم را به صورت زیر نوشت

$$N = \int_0^{\infty} d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon, \tau, \mu) \quad (20-7)$$

که در آن $f(\epsilon)$ تابع توزیع فرمی-دیراک است که در فصل ۶ توضیح داده شد. در مسائلی که تعداد کل ذرات را می دانیم، μ را از روی شرط تساوی تعداد کل ذرات به دست آمده از ۲۰-۷ با مقدار صحیح آن، تعیین می کنیم. انرژی جنبشی کل الکترونها عبارت است از

$$U = \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon, \tau, \mu) \quad (21-7)$$

اگر سیستم در حالت پایه باشد، تمام اوربیتالها تا انرژی ϵ_F پر شده اند، و بالای آن خالی اند. تعداد الکترونها برابر است با

$$N = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) \quad (22-7)$$

و انرژی برابر است با

$$U_0 = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \quad (23-7)$$

ظرفیت گرمایی گاز الکترونی

عبارتی برای ظرفیت گرمایی گاز فرمی واگن متشکل از الکترونها در سه بعد به دست می آوریم. این محاسبه احتمالاً چشمگیرترین دستاورد نظریه گاز فرمی واگن است. برای گاز ایده آل تک اتمی ظرفیت گرمایی $\frac{3}{2}N$ است، اما برای الکترونها در فلز مقادیر بسیار پایبندی پیدا می شوند. محاسبه ای که در ادامه می آید توافق عالی ای با نتایج تجربی نشان می دهد. افزایش انرژی کل یک سیستم متشکل از N الکترون هنگامی که از 0° تا τ گرم می شود با $\Delta U \equiv U(\tau) - U(0)$ نشان داده می شود، که برای آن داریم

$$\Delta U = \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \quad (24-7)$$

در اینجا $f(\varepsilon)$ تابع فرمی-دیراک است، و $\mathcal{D}(\varepsilon)$ تعداد اوربیتالها بر یکای بازه انرژی است. اتحاد

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \quad (25-7)$$

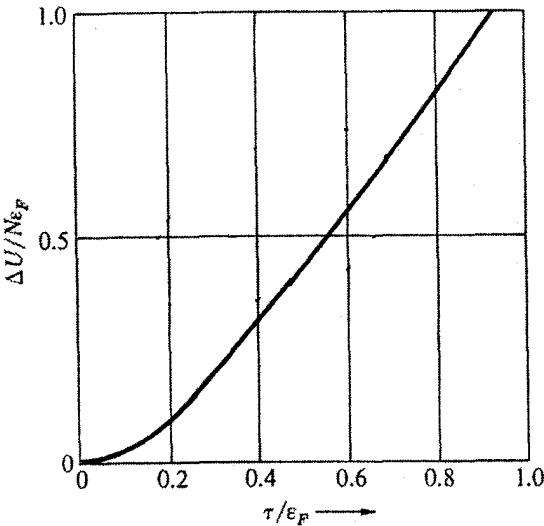
را در ε_F ضرب می کنیم تا رابطه زیر را به دست بیاوریم

$$\left(\int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F}^\infty \right) d\varepsilon \varepsilon_F f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon_F \mathcal{D}(\varepsilon) \quad (26-7)$$

با استفاده از ۲۶-۷، ۲۴-۷ را بازنویسی می کنیم:

$$\Delta U = \int_{\varepsilon_F}^\infty d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) + \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon (\varepsilon_F - \varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] \mathcal{D}(\varepsilon) \quad (27-7)$$

انتگرال اول طرف راست ۲۷-۷ انرژی لازم برای بردن الکترونها از ε_F به اوربیتالهای با انرژی $\varepsilon > \varepsilon_F$ ، و انتگرال دوم انرژی لازم برای آوردن الکترونها به ε_F از اوربیتالهای پایین ε_F را به دست می دهد. سهم هر دو عبارت در انرژی مثبت است. حاصل ضرب $d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon)$ در انتگرال اول تعداد الکترونها می شود که به اوربیتالهای بازه انرژی $d\varepsilon$ در انرژی ε ارتقاء پیدا کرده اند. ضریب $[1 - f(\varepsilon)]$ در انتگرال دوم احتمال این است که یک الکترون از یک اوربیتال ε برداشته شده



شکل ۴-۷ بستگی انرژی یک گاز فرمیونی بدون برهم‌کنش در سه بعد، به دما، انرژی به صورت بهنجار شده $\Delta U/N\varepsilon_F$ رسم شده که در آن تعداد الکترونها است. دما به صورت τ/ε_F رسم شده است.

باشد. تابع ΔU در شکل ۴-۷ رسم شده است. در شکل ۵-۷ تابع توزیع فرمی-دیراک را برحسب ε ، برای شش مقدار دما رسم کرده‌ایم. چگالی الکترونی گاز فرمی طوری انتخاب شده است که $\varepsilon_F/k_B = 50000 \text{ K}$ باشد، که مشخصه الکترونها را رسانش در فلز است.

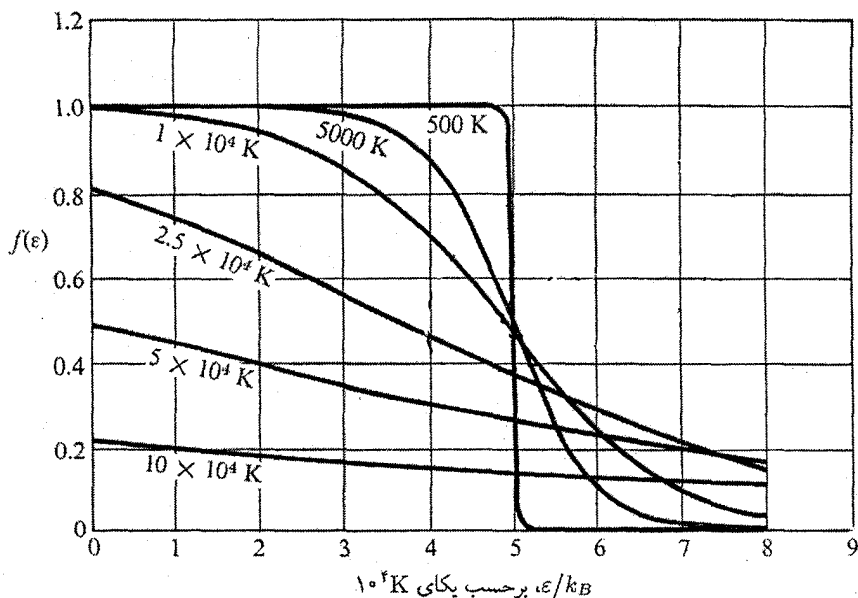
ظرفیت گرمایی گاز الکترونی با مشتق گرفتن از ΔU نسبت به τ به دست می‌آید. تنها جمله وابسته به دما در ۲۷-۷، $f(\varepsilon)$ است، و از آنجا می‌توان جملات را دسته‌بندی کرد تا رابطه

$$C_{el} = \frac{dU}{dT} = \int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{df}{dT} \mathcal{D}(\varepsilon) \quad (28-7)$$

به دست بیاید. در دماهای مهم در فلزات $\tau/\varepsilon_F < 0.1$ است، و از شکل ۵-۷ می‌بینیم که مشتق df/dT فقط در انرژیهای نزدیک ε_F بزرگ است. با یک تقریب خوب می‌توانیم چگالی اوربیتالها، $\mathcal{D}(\varepsilon)$ ، را در ε_F حساب کنیم و آن را به بیرون انتگرال ببریم:

$$C_{el} \cong \mathcal{D}(\varepsilon_F) \int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{df}{dT} \quad (29-7)$$

بررسی منحنیهای تغییر μ نسبت به τ در شکل‌های ۶-۷ و ۷-۷ ما را بر آن می‌دارد که وقتی $\tau \ll \varepsilon_F$ است، از بستگی پتانسیل شیمیایی μ به دما در تابع توزیع فرمی-دیراک صرف نظر کنیم



شکل ۵-۷ تابع توزیع فرمی-دیراک در دماهای مختلف، برای $T_F \equiv \epsilon_F/k_B = 50000 \text{ K}$ این نتایج برای یک گاز در سه بعد صادق است. تعداد کل ذرات ثابت و مستقل از دما است. پتانسیل شیمیایی در هر دمایی به کمک معادله (۲۰) محاسبه شده و می‌توان آن را از روی این نمودار به‌عنوان انرژی ای خواند که برای آن $f = 1/2$ است.

و ثابت ϵ_F را جانشین μ کنیم. در این صورت داریم:

$$\frac{df}{d\tau} = \frac{\epsilon - \epsilon_F}{\tau^2} \cdot \frac{\exp[(\epsilon - \epsilon_F)/\tau]}{\{\exp[(\epsilon - \epsilon_F)/\tau] + 1\}^2} \quad (30-7)$$

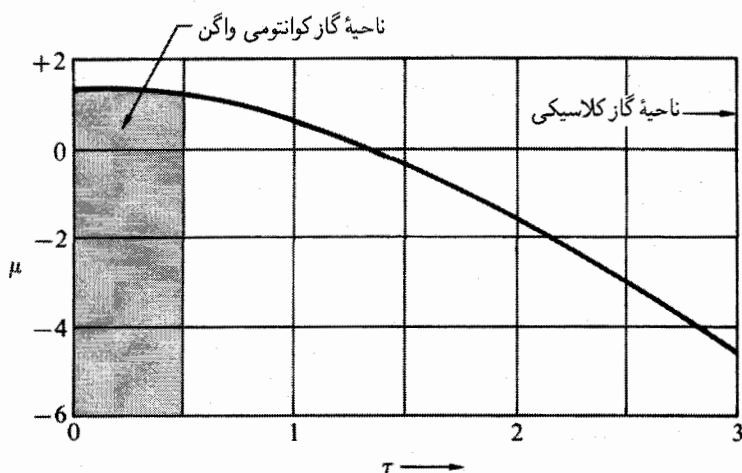
با تعریف

$$x \equiv (\epsilon - \epsilon_F)/\tau \quad (31-7)$$

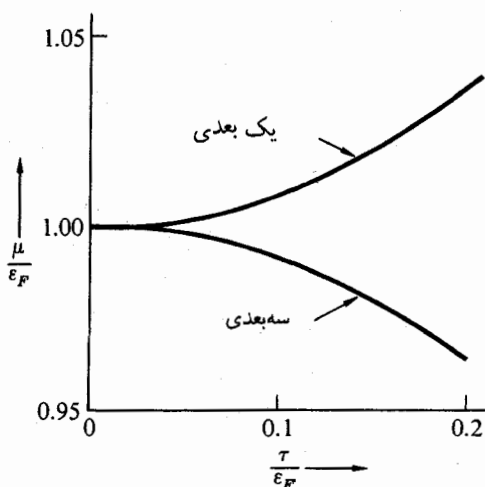
از ۲۹-۷ و ۳۰-۷ نتیجه می‌شود که

$$C_{el} = \tau \mathcal{D}(\epsilon_f) \int_{-\epsilon_F/\tau}^{\infty} dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (32-7)$$

با اطمینان می‌توان به‌جای حد پایین $-\infty$ گذاشت، زیرا اگر با دماهای پایین سروکار داشته باشیم به طوری که $\epsilon_F/\tau \sim 10^5$ یا بیشتر باشد، از عامل e^x در انتگرالده، حتی به‌ازای $x = -\epsilon_F/\tau$



شکل ۶-۷ نمودار پتانسیل شیمیایی μ بر حسب دمای T برای یک گاز متشکل از فرمیونهای بدون برهمکنش در سه بعد. برای سهولت در ترسیم، یکاهای μ و T ، $0.763 \epsilon_F$ را اختیار شده است.



شکل ۷-۷ تغییر پتانسیل شیمیایی μ با دما، برای گازهای فرمی الکترون آزاد در یک و سه بعد. در فلزات معمولی در دمای اتاق 10^4 K است، بنابراین μ تقریباً برابر با ϵ_F است. این منحنیها از بسط سری برای انتگرال تعداد ذرات سیستم محاسبه شده‌اند.

می‌توان چشم‌پوشی کرد. انتگرال^۱ بالا تبدیل می‌شود به

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3} \quad (۳۳-۷)$$

که از آنجا برای ظرفیت گرمایی یک گاز الکترونی، هنگامی که $\tau \ll T_F$ است، داریم

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 \mathcal{D}(\varepsilon_F) \tau \quad (۳۴-۷)$$

در یکاهای قراردادی، داریم

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 \mathcal{D}(\varepsilon_F) k_B^2 T \quad (۳۵-۷)$$

دیدیم که چگالی اوربیتالها در انرژی فرمی برای گاز الکترون آزاد عبارت است از

$$\mathcal{D}(\varepsilon_F) = 3N/2\varepsilon_F = 3N/2T_F \quad (۳۶-۷)$$

که در آن $T_F \equiv \varepsilon_F$ است. مواظب باشید نماد T_F باعث اشتباه نشود؛ این دمای گاز فرمی نیست، بلکه فقط یک نقطه مرجع مناسب است. برای $\tau \ll T_F$ گاز واگن است؛ برای $\tau \gg T_F$ گاز در قلمرو کلاسیکی است. بنابراین ۳۴-۷ تبدیل می‌شود به

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N \tau / T_F \quad (۳۷-۷)$$

در یکاهای قراردادی یک ضریب اضافی k_B وجود دارد، به طوری که

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B T / T_F \quad (۳۸-۷)$$

۱. این انتگرال مقدماتی نیست، اما می‌توان آن را از نتیجه آشنا تر

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x}{e^{ax} + 1} = \frac{\pi^2}{12a^2}$$

توسط مشتق‌گیری از طرفین نسبت به پارامتر a محاسبه کرد.

که در آن $k_B T_F \equiv \epsilon_F$ تعریف شده است. این بار هم، T_F دمای واقعی نیست، بلکه فقط یک نقطه مرجع است.

می‌توانیم برای صورت رابطه ۳۷-۷ توضیح فیزیکی ارائه کنیم. هنگامی که به نمونه از دمای صفر مطلق گرما داده می‌شود، عمدتاً آن الکترونیایی بر اثر گرما برانگیخته می‌شوند که در حالت‌های داخل بازه τ از تراز فرمی هستند، زیرا تابع توزیع FD، که در شکل‌های ۳-۷ و ۵-۷ نمایش داده شده است، در ناحیه‌ای به پهنای حدود τ دستخوش تغییر می‌شود. بنابراین تعداد الکترونیهای برانگیخته شده از مرتبه $N\tau/\epsilon_F$ است، و انرژی هر یک از اینها تقریباً به اندازه τ افزایش می‌یابد. بنابراین انرژی گرمایی الکترونی کل از مرتبه $U_{el} \approx N\tau^2/\epsilon_F$ است. بنابراین سهم الکترونی در ظرفیت گرمایی از رابطه زیر به دست می‌آید

$$C_{el} = dU_{el}/dT \approx N\tau/\epsilon_F \approx N\tau/T_F \quad (۳۹-۷)$$

که با τ نسبت مستقیم دارد، و در توافق با نتیجه دقیق ۳۴-۷ و نتایج تجربی است.

گاز فرمی در فلزات

فلزات قلبیایی و مس، نقره، و طلا دارای یک الکترون ظرفیت به‌ازای هر اتم هستند، و این الکترون ظرفیت در فلز به الکترون رسانش تبدیل می‌شود. بنابراین چگالی الکترونیهای رسانش برابر با چگالی اتمهاست، که آن را می‌توان از چگالی و وزن اتمی یا از ابعاد شبکه بلوری به دست آورد. اگر الکترونیهای رسانش مانند یک گاز فرمیونی آزاد رفتار کنند، مقدار انرژی فرمی ϵ_F را می‌توان از ۷-۷ به دست آورد:

$$\epsilon_F = (\hbar^2/2m)(3\pi^2 n)^{2/3} \quad (۴۰-۷)$$

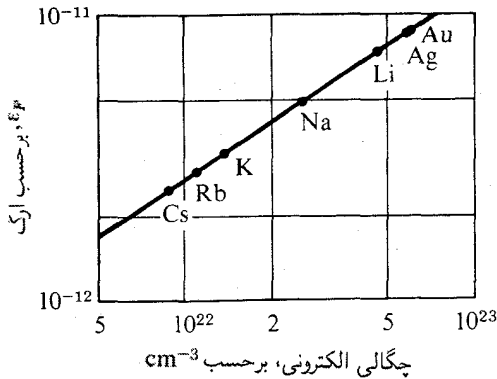
مقادیر n و ϵ_F در جدول ۱-۷ و در شکل ۸-۷ داده شده‌اند. سرعت الکترونی v_F در سطح فرمی نیز در جدول داده شده است؛ این کمیت طوری تعریف می‌شود که انرژی جنبشی برابر با ϵ_F باشد

$$\frac{1}{2}mv_F^2 = \epsilon_F \quad (۴۱-۷)$$

که در آن m جرم الکترون است. مقادیر دمای فرمی $T_F \equiv \epsilon_F/k_B$ برای فلزات معمولی از مرتبه 5×10^4 K است، بنابراین فرض $T \ll T_F$ که در به دست آوردن ۳۵-۷ به کار رفت، تقریبی عالی در دمای اتاق و پایینتر از آن است.

جدول ۱-۷ پارامترهای محاسبه شده انرژی فرمی برای الکترونهاي آزاد

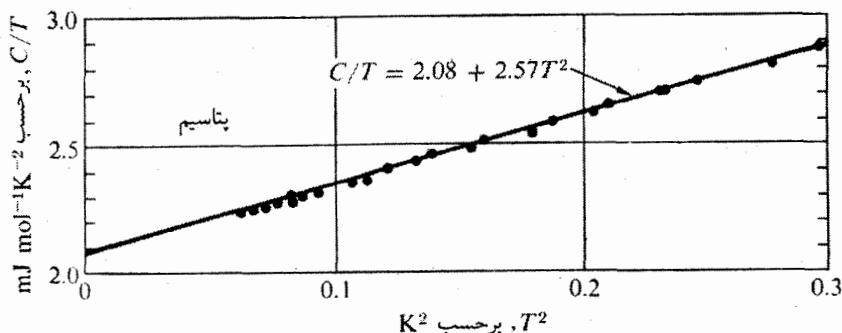
چگالی الکترونهاي رسانش	سرعت	انرژی فرمی	دمای فرمی	چگالی الکترونهاي رسانش
N/V برحسب cm^{-3}	v_F برحسب cm s^{-1}	ϵ_F برحسب eV	$T_F = \epsilon_F/k_B$ برحسب K	
4.6×10^{22}	1.3×10^8	۴.۷	5.5×10^4	Li
۲.۵	۱.۱	۳.۱	۳.۷	Na
۱.۳۴	۰.۸۵	۲.۱	۲.۴	K
۱.۰۸	۰.۷۹	۱.۸	۲.۱	Rb
۰.۸۶	۰.۷۳	۱.۵	۱.۸	Cs
۸.۵۰	۱.۵۶	۷.۰	۸.۲	Cu
۵.۷۶	۱.۳۸	۵.۵	۶.۴	Ag
۵.۹۰	۱.۳۹	۵.۵	۶.۴	Au



شکل ۸-۷ انرژی فرمی ϵ_F یک گاز الکترون آزاد به صورت تابعی از چگالی. مقادیر محاسبه شده برای چند فلز تک ظرفیتی نشان داده شده‌اند. خط راست برای $\epsilon_F = 5.835 \times 10^{-27} n^{2/3}$ ergs، و n برحسب cm^{-3} کشیده شده است.

ظرفیت گرمایی بسیاری از فلزات را در حجم ثابت می‌توان به صورت جمع یک سهم الکترونی و یک سهم ارتعاش شبکه‌ای نوشت. در دماهای پایین این جمع به صورت زیر است

$$C_V = \gamma T + AT^3 \quad (۴۲-۷)$$



شکل ۹-۷ مقادیر تجربی ظرفیت گرمایی برای پتاسیم، به صورت نمودار C/T بر حسب T^2 .

که در آن γ و A ثابتهای مختص ماده‌اند. در اینجا از $۳۷-۷$ ، $\gamma \equiv \frac{1}{3}\pi^2 N/\tau_F$ است، و دربارهٔ جملهٔ مربوط به ارتعاش شبکه $A\tau^2$ در فصل ۴ بحث شد. جملهٔ الکترونی بر حسب τ خطی است و در دماهای خیلی پایین جملهٔ غالب است. مناسب است که مقادیر تجربی ظرفیت گرمایی یک مادهٔ معین را به صورت C_V/τ بر حسب τ^2 رسم کنیم:

$$C_V/\tau = \gamma + A\tau^2 \quad (۴۳-۷)$$

زیرا در این صورت نقاط باید روی یک خط راست قرار بگیرند. محل تلاقی در $\tau = 0$ مقدار γ را به دست می‌دهد. چنین نموداری برای پتاسیم در شکل ۹-۷ نمایش داده شده است. مقادیر مشاهده شدهٔ γ در جدولهای ۲-۷ و ۳-۷ داده شده‌اند.

ستاره‌های کوتولهٔ سفید

ستاره‌های کوتولهٔ سفید دارای جرمهایی هستند که با جرم خورشید قابل مقایسه است. جرم و شعاع خورشید عبارت است از

$$M_{\odot} = ۲ر۰ \times ۱۰^{۳۲} \text{g}; \quad R_{\odot} = ۷ر۰ \times ۱۰^{۱۰} \text{cm} \quad (۴۴-۷)$$

شعاع کوتوله‌های سفید بسیار کوچک است، احتمالاً $۱۰^۰$ شعاع خورشید. چگالی خورشید، که یک ستارهٔ عادی است، از مرتبهٔ $۱ \text{g cm}^{-۳}$ است، مانند چگالی آب روی زمین. چگالیهای کوتوله‌های سفید به شدت زیاد و از مرتبهٔ $۱۰^۴$ تا $۱۰^۷ \text{g cm}^{-۳}$ است. آنها در چگالیهای موجود در کوتوله‌های سفید تماماً به هسته‌ها و الکترونهاي آزاد یونیده می‌شوند، و گاز الکترونی چنانکه در پایین نشان خواهیم داد گاز واگن است.

جدول ۲-۷ ظرفیتهای گرمایی الکترونی تجربی و الکترون آزاد فلزات یک ظرفیتی

فلز	γ (تجربی)	γ_0 (الکترون آزاد)	γ/γ_0
	$\text{mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$	$\text{mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$	
Li	۱٫۶۴۳	۰٫۷۵	۲٫۱۷
Na	۱٫۳۸	۱٫۱۴	۱٫۲۱
K	۲٫۰۸	۱٫۶۹	۱٫۲۳
Rb	۲٫۴۱	۱٫۹۷	۱٫۲۲
Cs	۳٫۲۰	۲٫۳۶	۱٫۳۵
Cu	۰٫۶۹۵	۰٫۵۰	۱٫۳۹
Ag	۰٫۶۴۶	۰٫۶۵	۱٫۰۰
Au	۰٫۷۲۹	۰٫۶۵	۱٫۱۳

یادآوری: مقادیر γ و γ_0 برحسب $\text{mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$ است.

جدول ۳-۷ مقادیر تجربی ثابت ظرفیت گرمایی الکترونی فلزات γ

Li	Be												B	C	N
1.63	0.17														
Na	Mg												Al	Si	P
1.38	1.3												1.35		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn γ	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
2.08	2.9	10.7	3.35	9.26	1.40	9.20	4.98	4.73	7.02	0.695	0.64	0.596		0.19	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
2.41	3.6	10.2	2.80	7.79	2.0	—	3.3	4.9	9.42	0.646	0.688	1.69	1.78	0.11	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
3.20	2.7	10.	2.16	5.9	1.3	2.3	2.4	3.1	6.8	0.729	1.79	1.47	2.98	0.008	

یادآوری: مقدار γ برحسب $\text{mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$ است.

همراه سیریوس اولین کوتوله سفیدی بود که کشف شد. در سال ۱۸۴۴ بسل مشاهده کرد که مسیر سیریوس حول یک خط راست نوسان می‌کند، انگار که یک همراه نامرئی داشت. این همراه، سیریوس B، در سال ۱۸۶۲ توسط کلارک نزدیک مکان پیش‌بینی شده‌اش کشف شد.

جرم سیریوس B از اندازه‌گیری روی مدارها برابر با $g \times 10^{33} \times 2^{\circ}$ تعیین شد. شعاع سیریوس B از مقایسه دمای سطح و شار انرژی تابشی، با استفاده از خواص انرژی تابش گرمایی موضوع فصل ۴، $2 \times 10^9 \text{ cm}$ برآورد شده است.

جرم و شعاع سیریوس B به این چگالی میانگین منجر می‌شود

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{2 \times 10^{33} \text{ g}}{\frac{4}{3}\pi(2 \times 10^9 \text{ cm})^3} \approx 0.7 \times 10^5 \text{ g cm}^{-3} \quad (45-7)$$

این چگالی فوق‌العاده زیاد توسط ادینگتون در ۱۹۲۶ با این کلمات مورد ارزیابی قرار گرفت: "سواى اینکه این نتیجه باور نکردنی است، دلیل مشخص دیگری برای تردید کردن در این محاسبه وجود نداشت." کوتوله‌های سفید دیگر چگالیهای بالاتری دارند؛ یکی به نام وان مانن شماره ۲ دارای چگالی میانگین 10^6 g cm^{-3} بار بزرگتر است.

اتمهای هیدروژن در چگالی 10^6 g cm^{-3} دارای حجم بر اتم برابر با

$$V_A \approx \frac{1}{(10^6 \text{ mol cm}^{-3})(6 \times 10^{23} \text{ atom mol}^{-1})} \approx 2 \times 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{atom}$$

یا $2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^3/\text{atom}$ هستند. در این صورت فاصله میانگین نزدیکترین همسایه‌ها از مرتبه 1 \AA است، که برای مقایسه فاصله بین هسته‌ای در یک مولکول هیدروژن 0.74 \AA است. تحت چنین شرایط چگالی بالا الکترونها اتمی دیگر به هسته‌های منفرد وابسته نیستند. الکترونها یونیده می‌شوند و گاز الکترونی تشکیل می‌دهند. ماده کوتوله‌های سفید توسط رایش گرانشی، که نیروی همبستگی همه ستاره‌ها است، به هم چسبیده نگه‌داشته می‌شود.

در داخل ستاره‌های کوتوله سفید^۱ گاز الکترون واگن است؛ دما به مراتب کمتر از انرژی فرمی ϵ_F است. انرژی فرمی گاز الکترون برای چگالی $10^3 \times 10^3 \text{ cm}^3$ الکترون بر چنین به دست می‌آید

$$\epsilon_F = (\hbar^2/2m)(3\pi^2n)^{2/3} \approx 0.5 \times 10^{-6} \text{ erg} \approx 3 \times 10^5 \text{ eV} \quad (46-7)$$

که حدود 10^5 برابر انرژی فرمی یک فلز معمولی است. دمای فرمی ϵ_F/k_B الکترونها، چنانکه در جدول ۴-۷ داده شده، $3 \times 10^9 \text{ K}$ است. عقیده بر این است که دمای واقعی درون کوتوله

۱. برای دستیابی به بحث خوبی از ستاره‌های کوتوله سفید ر. ک:

جدول ۴-۷ انرژی فرمی گازهای فرمیونی واگن (مقادیر مشخصه)

فاز ماده	ذرات	T_F ، برحسب K
${}^3\text{He}$ مایع	اتم	0.3
فلز	الکترون	5×10^4
ستاره‌های کوتوله سفید	الکترون	3×10^9
ماده هسته‌ای	نوکلئون	3×10^{11}
ستاره‌های نوترونی	نوترون	3×10^{12}

سفید از مرتبه 10^7 K است. گاز الکترون درون کوتوله سفید به شدت واگن است زیرا انرژی گرمایی به مراتب پایینتر از انرژی فرمی است. آیا انرژی الکترونها در قلمرو نسبیتی است؟ این سؤال به این خاطر مطرح می‌شود که در نظریه گاز فرمی برای انرژی جنبشی یک الکترون با تکانه p از عبارت غیرنسبیتی $p^2/2m$ استفاده کرده‌ایم. معادل انرژی جرم سکون الکترون عبارت است از

$$\varepsilon_0 = mc^2 \approx (1 \times 10^{-27} \text{ g})(3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})^2 \approx 1 \times 10^{-6} \text{ erg} \quad (47-7)$$

این انرژی از همان مرتبه انرژی فرمی است. بنابراین آثار نسبیتی مهم خواهند بود، اما غالب نیستند. در چگالیهای بالاتر گاز فرمی نسبیتی است.

ماده هسته‌ای

حالت ماده داخل هسته‌ها را در نظر می‌گیریم. نوترونها و پروتونهایی که ماده هسته‌ای تشکیل می‌دهند، دست‌کم به‌طور کیفی، گاز فرمیونی واگن تشکیل می‌دهند. در اینجا انرژی فرمی گاز نوکلئونی را برآورد می‌کنیم: شعاع یک هسته حاوی A نوکلئون از رابطه تجربی زیر به دست می‌آید

$$R \cong (1.3 \times 10^{-13} \text{ cm}) \times A^{1/3} \quad (48-7)$$

طبق این رابطه میانگین حجم بر ذره ثابت است، چون حجم متناسب با R^3 است، که خود متناسب با A است. چگالی نوکلئونها در ماده هسته‌ای عبارت است از

$$n \cong \frac{A}{\frac{4}{3}\pi(1.3 \times 10^{-13} \text{ cm})^3 A} \cong 0.11 \times 10^{29} \text{ cm}^{-3} \quad (49-7)$$

که حدود 10^8 بار بزرگتر از چگالی نوکلئونها در ستاره کوتوله سفید است. نوتورها و پروتونها ذرات یکسان نیستند. لازم نیست که انرژی فرمی نوتورها با انرژی فرمی پروتونها مساوی باشد. چگالی پروتونها یا نوتورها، البته نه هر دو، در رابطه آشنای زیر وارد می شود

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2M} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (50-7)$$

برای سادگی فرض می کنیم که تعداد پروتونها برابر تعداد نوتورها است. در این صورت از تقسیم $49-7$ بر 2 نتیجه می شود

$$n_{\text{پروتون}} \approx n_{\text{نوتون}} \approx 0.5 \times 10^{29} \text{ cm}^{-3} \quad (51-7)$$

انرژی فرمی عبارت است از

$$\varepsilon_F \cong (3.17 \times 10^{-30}) n^{2/3} \approx 0.43 \times 10^{-4} \text{ erg} \approx 27 \text{ MeV} \quad (52-7)$$

میانگین انرژی جنبشی یک ذره در یک گاز فرمی واگن $3/5$ انرژی فرمی است، در ماده هسته ای میانگین انرژی جنبشی 16 MeV بر نوکلئون است.

گاز بوزونی و چگالش اینشتین

در گاز متشکل از بوزونهای بدون برهم کنش در یک دمای گذار خاص اثر بسیار جالبی رخ می دهد، به طوری که در پایین تر از این دما کسر عمده ای از تعداد کل ذرات سیستم، تک اوربیتال پایینترین انرژی به نام اوربیتال پایه، را اشغال خواهند کرد. هر اوربیتال دیگری، از جمله اوربیتال دوم کم انرژی از پایین، با تعداد نسبتاً ناچیزی از ذرات در همان دما اشغال خواهد شد. عدد اشغال کل تمام اوربیتالها همیشه برابر با تعداد مشخص ذرات سیستم خواهد بود. این اثر اوربیتال پایه چگالش اینشتین نامیده می شود.

این نتیجه برای عدد اشغال حالت پایه عجیب به نظر نمی رسد، اگر فقط زیر 10^{-14} K اعتبار می داشت. چنانکه نشان خواهیم داد، این دما قابل مقایسه با فاصله انرژی بین پایینترین اوربیتال و اوربیتالهای بعدی در سیستمی به حجم 1 cm^3 است. اما دمای چگالش اینشتین برای یک گاز متشکل از اتمهای هلیوم خیالی بدون برهم کنش در چگالی مشاهده شده هلیوم مایع به مراتب بالاتر، و در حدود 3 K ، است. هلیوم آشناترین نمونه چگالش اینشتین در عمل است.

پتانسیل شیمیایی نزدیک صفر مطلق

کلید چگالش اینشتین رفتار پتانسیل شیمیایی سیستم بوزونی در دماهای پایین است. پتانسیل شیمیایی عامل پایداری ظاهری جمعیت بزرگی از ذرات در اوربیتال پایه است. سیستمی متشکل از تعداد زیاد N بوزون بدون برهم‌کنش را در نظر می‌گیریم. هنگامی که سیستم در دمای صفر مطلق است تمام ذرات اوربیتال پایینترین انرژی را اشغال می‌کنند و سیستم در حالت کمترین انرژی است. قطعاً عجیب نیست که در $\tau = 0$ تمام ذرات باید در اوربیتال با پایینترین انرژی باشند. می‌توان نشان داد که در دماهای پایین، اما به‌طور تجربی قابل حصول، کسر عمده‌ای از ذرات در اوربیتال پایه باقی می‌مانند.

اگر انرژی اوربیتال پایه را روی مقیاس انرژی مان صفر بگذاریم، آنگاه از تابع توزیع بوز-اینشتین

$$f(\varepsilon, \tau) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] - 1} \quad (53-7)$$

عدد اشغال حالت پایه را در انرژی $\varepsilon = 0$ به صورت زیر به دست می‌آوریم

$$f(0, \tau) = \frac{1}{\exp(-\mu/\tau) - 1} \quad (54-7)$$

هنگامی که $\tau \rightarrow 0$ می‌رود عدد اشغال اوربیتال پایه برابر با تعداد کل ذرات سیستم می‌شود، بنابراین

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} f(0, \tau) = N \approx \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\exp(-\mu/\tau) - 1} \approx \frac{1}{1 - (\mu/\tau) - 1} = -\frac{\tau}{\mu}$$

در اینجا از بسط سری $\exp(-x) = 1 - x + \dots$ استفاده کرده‌ایم. می‌دانیم که x ، که μ/τ است، باید در مقایسه با یک کوچک باشد، چون در غیر این صورت تعداد کل ذرات N بزرگ نخواهد شد. از این نتیجه داریم

$$\boxed{N = -\tau/\mu; \quad \mu = -\tau/N} \quad (55-7)$$

هنگامی که $\tau \rightarrow 0$ برود. برای $N = 10^{22}$ در $T = 1 \text{ K}$ ، داریم $\mu \cong -1.4 \times 10^{-28} \text{ erg}$ ، از (55-7) می‌بینیم که وقتی $\tau \rightarrow 0$ می‌رود

$$\lambda \equiv \exp(\mu/\tau) \cong 1 - \frac{1}{N} \quad (56-7)$$

پتانسیل شیمیایی در یک سیستم بوزونی باید همیشه از لحاظ انرژی پایینتر از اوربیتال حالت پایه باشد، تا اینکه عدد اشغال همه اوربیتالها غیرمنفی باشد.

مثال: فاصله میان پایینترین اوربیتال و پایینترین اوربیتال بعدی اتمهای آزاد. انرژی یک اوربیتال اتمی که در مکعبی به حجم $V = L^3$ آزادانه حرکت می‌کند عبارت است از

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (57-7)$$

که در آن n_x, n_y, n_z اعداد درست مثبت‌اند. انرژی $\varepsilon(111)$ پایینترین اوربیتال عبارت است از

$$\varepsilon(111) = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (1 + 1 + 1) \quad (58-7)$$

و انرژی $\varepsilon(211)$ یکی از مجموعه پایینترین اوربیتالهای بعدی چنین است

$$\varepsilon(211) = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (4 + 1 + 1) \quad (59-7)$$

پایینترین انرژی برانگیزش اتم مساوی است با

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(211) - \varepsilon(111) = 3 \times \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \quad (60-7)$$

اگر $L = 1 \text{ cm}$ و $M(^4\text{He}) = 6.6 \times 10^{-24} \text{ g}$ باشد

$$\Delta\varepsilon = (3)(\hbar^2 \times 10^{-22})(9.86) = 2.48 \times 10^{-30} \text{ erg} \quad (61-7)$$

برحسب یکای دما، $\Delta\varepsilon/k_B = 1.8 \times 10^{-14} \text{ K}$

این شکافتگی بیش از حد کوچک است، و مشکل می‌شود تصور کرد که در یک مسئله فیزیکی حتی در پایینترین دماهای قابل حصول معقول مثل 1 mK ، که 10^{-2} K است، نقش مهمی بازی کند. اما، در دمای 1 mK ، رابطه 55.7 به‌ازای $N = 10^{22}$ مقدار $\mu \simeq -1.4 \times 10^{-21} \text{ erg}$ را، نسبت به اوربیتال $(58-7)$ به‌عنوان صفر انرژی، برای پتانسیل شیمیایی به‌دست می‌دهد. بنابراین μ به مراتب از پایینترین اوربیتال بعدی $(59-7)$ به اوربیتال پایه نزدیکتر است، و $\exp\{[\varepsilon(111) - \mu]/\tau\}$

به مراتب از $\exp\{[\varepsilon(211) - \mu]/\tau\}$ به ۱ نزدیکتر است، چنانکه $\varepsilon(111)$ تابع توزیع را تحت الشعاع قرار داده است.

عامل بولتزمن $\exp(-\Delta\varepsilon/\tau)$ در ۱ mK عبارت است از

$$\exp(-1.8 \times 10^{-11}) \cong 1 - 1.8 \times 10^{-11} \quad (62-7)$$

که اساساً مساوی یک است. از ۷-۴ انتظار داریم که حتی اگر $n \approx n_0$ باشد، عدد اشغال اولین اوربیتال برانگیخته تنها از مرتبه ۱ باشد. اما توزیع بوز-اینشتین مقدار کاملاً متفاوتی برای عدد اشغال اولین اوربیتال برانگیخته به دست می دهد:

$$f(\Delta\varepsilon, \tau) = \frac{1}{\exp[(\Delta\varepsilon - \mu)/\tau] - 1} \cong \frac{1}{\exp(\Delta\varepsilon/\tau) - 1} \quad (63-7)$$

زیرا $\Delta\varepsilon \gg \mu$ است. بنابراین عدد اشغال اولین اوربیتال برانگیخته در ۱ mK عبارت است از

$$f \cong \frac{1}{1.8 \times 10^{-11}} \cong 5 \times 10^{10} \quad (64-7)$$

به طوری که کسری از N ذره که در این اوربیتال است برابر است با $f/N \cong 5 \times 10^{10}/10^{22} \cong 5 \times 10^{-12}$ که بسیار کوچک است. می بینیم که عدد اشغال اولین اوربیتال برانگیخته در دماهای پایین نسبتاً خیلی کوچکتر از مقداری است که در وهله اول از عامل ساده بولتزمن ۶۲-۷ می توان انتظار داشت. توزیع بوز-اینشتین کاملاً عجیب است؛ این توزیع تأیید وضعیتی است که بخش اعظم جمعیت در اوربیتال پایه در دماهای به اندازه کافی پایین، باقی می ماند. ذرات در اوربیتال پایه، تا هنگامی که تعداد آنها خیلی بیشتر از ۱ است، چگالیده بوز-اینشتین نامیده می شوند. اتمهایی که در چگالیده هستند رفتار کاملاً متفاوتی از اتمهای در حالت‌های برانگیخته از خود نشان می دهند. چگونه وجود این چگالیده را می فهمیم؟ فرض کنید که اتمها از توزیع پلانک (فصل ۴) پیروی می کردند که شرطی برای ثابت نگه داشتن ذرات قائل نیست؛ در عوض، چنانکه در مسئله ۴-۱ دیدیم میانگین گرمایی تعداد فوتونها با دما به صورت τ^3 افزایش می یابد. اگر قوانین طبیعت تعداد کل فوتونها را به یک مقدار N محدود می کرد، می گفتیم که اوربیتال پایه گاز فوتونی اختلاف $N_0 = N - N(\tau)$ بین تعداد تخصیص یافته و تعداد برانگیخته بر اثر گرما را در خود جای می دهد. N_0 فوتون برانگیخته نشده را به عنوان چگالیده در اوربیتال پایه توصیف می کردیم، اما N_0 در یک دمای τ_0 که تمام N فوتون برانگیخته شده اند عملاً صفر می شود. هیچ قید واقعی ای روی تعداد کل فوتونها وجود ندارد؛ اما، یک قید روی تعداد کل بوزونهای مادی N ، مانند اتمهای

${}^4\text{He}$ ، در یک سیستم وجود دارد. این قید منشأ چگالش در اوربیتال پایه است. تفاوت بین توزیع پلانک و توزیع بوز-اینشتین این است که دومی تعداد کل ذرات را، مستقل از دما، پایسته نگه می‌دارد، به طوری که اتمهای برانگیخته نشده واقعاً در چگالیده حالت پایه‌اند.

عدد اشغال اوربیتالی برحسب دما

در ۷-۱۹ دیدیم که تعداد اوربیتالهای ذره آزاد بر واحد بازه انرژی برای یک ذره با اسپین صفر عبارت است از

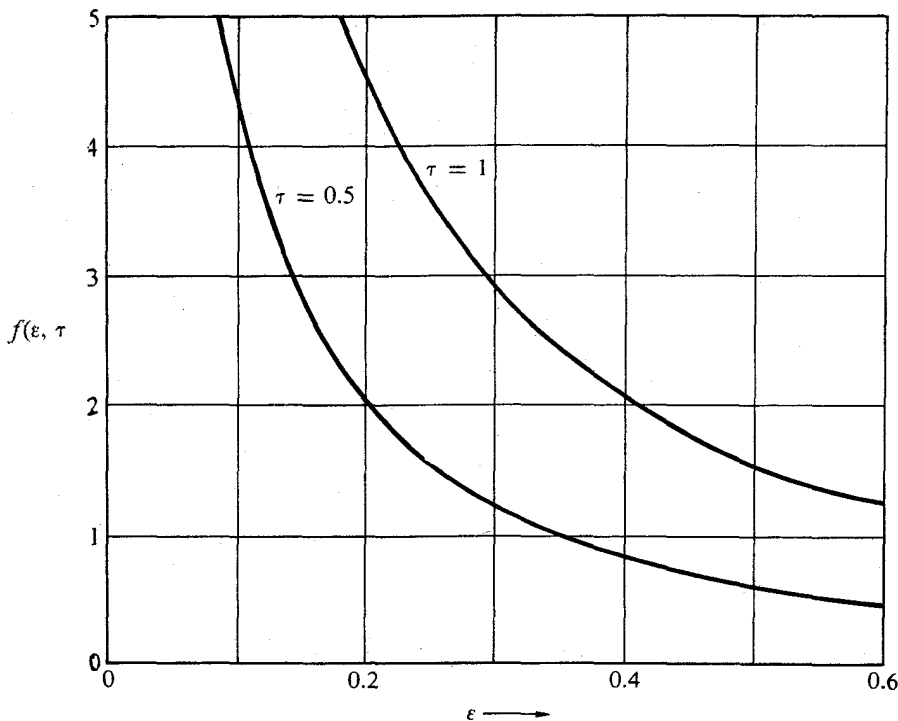
$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (65-7)$$

تعداد کل اتمهای هلیوم-۴ در اوربیتالهای پایه و برانگیخته از جمع عددهای اشغال تمام اوربیتالها به دست می‌آید:

$$N = \sum_n f_n = N_0(\tau) + N_e(\tau) = N_0(\tau) + \int_0^\infty d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon, \tau) \quad (66-7)$$

جمع روی n را به دو بخش تقسیم کرده‌ایم. در اینجا $N_0(\tau)$ به جای $f(0, \tau)$ ، که تعداد اتمها در اوربیتال پایه در دمای τ است، نوشته شده است. ۶۶-۷ انتگرال تعداد اتمهای $N_e(\tau)$ در همه اوربیتالهای برانگیخته را به دست می‌دهد، و در آن $f(\varepsilon, \tau)$ تابع توزیع بوز-اینشتین است. انتگرال فقط تعداد اتمهای در اوربیتال برانگیخته را به دست می‌دهد و اتمهای در اوربیتال پایه را حذف می‌کند، زیرا تابع $\mathcal{D}(\varepsilon)$ در $\varepsilon = 0$ صفر است. برای شمارش صحیح اتمها باید عدد اشغال N_0 اوربیتال با $\varepsilon = 0$ را جداگانه شمارش کنیم. با اینکه فقط یک اوربیتال مطرح است اما مقدار N_0 می‌تواند در گاز متشکل از بوزونها بسیار بزرگ باشد. N_0 را تعداد اتمها در فاز چگال و N_e را تعداد اتمها در فاز طبیعی خواهیم نامید. رمز کامل نتیجه‌ای که در ادامه می‌آید این است که در دماهای پایین پتانسیل شیمیایی μ از لحاظ انرژی به مراتب از اوربیتال برانگیخته اول به اوربیتال حالت پایه نزدیکتر است. این نزدیکی μ به اوربیتال پایه بخش اعظم جمعیت سیستم را به اوربیتال پایه می‌ریزد (شکل ۷-۱۰). تابع توزیع بوز-اینشتین هنگامی که برای اوربیتالی در $\varepsilon = 0$ نوشته شود، مانند ۷-۵۴، عبارت است از

$$N_0(\tau) = \frac{1}{\lambda^{-1} - 1} \quad (67-7)$$



شکل ۷-۱۰ نمودار تابع توزیع بوزونی برای دو دما، با حضور ذرات کافی که $\lambda \approx 1$ را تضمین کند. انتگرال این توزیع ضرب در چگالی حالتها تعداد N_e ذرات را در حالت‌های برانگیخته به دست می‌دهد؛ بقیه ذرات حاضر در اوربیتال حالت پایه چگالیده‌اند. مقدار N_e بزرگتر از آن است که در این نمودار نمایش داده شود.

که در آن λ به دما بستگی خواهد داشت. تعداد ذرات در تمام اوربیتال‌های برانگیخته به صورت $\tau^{3/2}$ افزایش می‌یابد:

$$N_e(\tau) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{\lambda^{-1} \exp(\varepsilon/\tau) - 1}$$

یا، با استفاده از $x \equiv \varepsilon/\tau$

$$N_e(\tau) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \tau^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{\lambda^{-1} e^x - 1} \quad (68-7)$$

به عامل $\tau^{3/2}$ که وابستگی N_e به دما را به دست می‌دهد توجه کنید.

در دماهای خیلی پایین تعداد ذرات در حالت پایه عدد بسیار بزرگی خواهد بود. از معادلهٔ ۶۷-۷ می‌فهمیم که هر گاه $1 \gg N_0$ باشد λ به یک خیلی نزدیک می‌شود. در این صورت λ با دقت زیادی ثابت است، زیرا مقدار ماکروسکوپی N_0 باعث می‌شود λ به یک نزدیک باشد. شرط اعتبار این محاسبه این است که $1 \gg N_0$ باشد، و لازم نیست که $N_e \ll N$ باشد. هرگاه که در انتگرالده $\tau \approx \varepsilon$ باشد، مقدار انتگرالده به انحرافهای جزئی λ از ۱ حساسیتی ندارد، به طوری که می‌توانیم در ۶۸-۷، و نه در ۶۷-۷، λ را برابر ۱ قرار دهیم. مقدار انتگرال ۱ در رابطهٔ ۶۸-۷، برای $\lambda = 1$ ، برابر است با

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} = 1.306\pi^{1/2} \quad (69-7)$$

بنابراین تعداد آنها در حالت‌های برانگیخته عبارت است از

$$N_e = \frac{1/306V}{4} \left(\frac{2M\tau}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = 2.612n_Q V \quad (70-7)$$

که در آن $n_Q \equiv (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ نیز چگالی کوانتومی است. از تقسیم N_e بر N کسر اتم‌های در اوربیتال‌های برانگیخته را به دست می‌آوریم:

$$N_e/N \simeq 2.612n_Q V/N = 2.612n_Q/n \quad (71-7)$$

این مقدار $\lambda \simeq 1$ یا $1/N - 1$ که به ۷۱-۷ انجامید تا وقتی اعتبار دارد که تعداد زیادی از اتم‌ها در حالت پایه باشند. تمام ذرات باید در اوربیتال‌ها باشند، یا در اوربیتال برانگیخته یا در اوربیتال پایه.

۱. برای محاسبهٔ انتگرال می‌نویسیم

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} &= \int_0^{\infty} dx \frac{x^{1/2} e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \sum_{s=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dx x^{1/2} e^{-sx} \\ &= \left(\sum_{s=1}^{\infty} s^{-2/2} \right) \int_0^{\infty} dy y^{1/2} e^{-y} \end{aligned}$$

جمع بینهایت به آسانی با محاسبهٔ عددی برابر ۲.۶۱۲ می‌شود. انتگرال را با $y = u^2$ می‌توان تبدیل کرد به

$$2 \int_0^{\infty} du u^1 \exp(-u^2) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

تعدادی که در اوربیتالهای برانگیخته‌اند نسبت به تغییرات جزئی در λ نسبتاً بی‌تفاوت‌اند، اما بقیه ذرات باید در اوربیتال پایه باشند. برای اطمینان یافتن از این موضوع باید تا وقتی که N_0 یک عدد بزرگ است λ را خیلی نزدیک به λ بگیریم. حتی 10^3 برای عدد اشغال یک اوربیتال عدد بزرگی است. با این حال در $\Delta T/T_E = 10^{-6}$ از گذار، که در آن T_E در پایین با ۷۲-۷ تعریف می‌شود، عدد اشغال اوربیتال پایه بزرگتر از 10^{15} atoms cm^{-3} در چگالی ${}^4\text{He}$ مایع است. بنابراین استدلال ما در $\Delta T/T_E = 10^{-6}$ از دقت بالایی برخوردار است.

دمای چگالش اینشتین

دمای چگالش اینشتین^۱ را دمایی تعریف می‌کنیم که برای آن تعداد آنها در حالت‌های برانگیخته برابر با تعداد کل آنهاست. یعنی $N_e(T_E) = N$ است. بالای T_E عدد اشغال اوربیتال پایه یک عدد ماکروسکوپیکی نیست؛ زیر T_E عدد اشغال ماکروسکوپیکی است. از ۷۰-۷ با N به جای N_e ، این عبارت را برای دمای چگالش پیدا می‌کنیم

$$T_E \equiv \frac{2\pi\hbar^2}{M} \left(\frac{N}{2.612V} \right)^{2/3} \quad (72-7)$$

حالا می‌توانیم ۷۱-۷ را به این صورت بنویسیم

$$N_e/N \simeq (\tau/T_E)^{3/2} \quad (73-7)$$

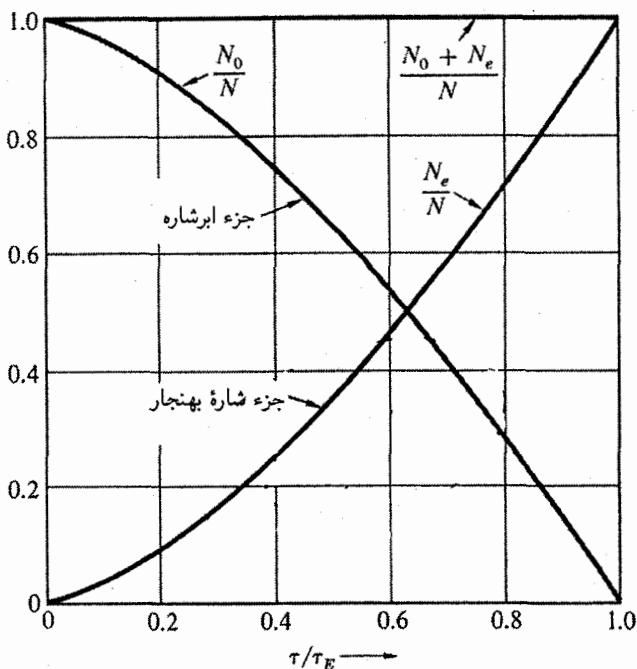
که در آن N تعداد کل آنهاست. تعداد آنها در اوربیتالهای برانگیخته مطابق شکل ۱۱-۷ در دماهای زیر T_E به صورت $T^{3/2}$ تغییر می‌کند. مقدار محاسبه شده T_E برای آنها ${}^4\text{He}$ ، حدود ۳K است.

تعداد ذرات در اوربیتال پایه از ۷۳-۷ پیدا می‌شود:

$$N_0 = N - N_e = N[1 - (\tau/T_E)^{3/2}] \quad (74-7)$$

متوجه می‌شویم که N می‌تواند از مرتبه 10^{22} باشد. برای τ حتی اندکی کمتر از T_E مطابق شکل ۱۱-۷ تعداد زیادی از ذرات در اوربیتال پایه خواهند بود. گفته‌ایم که ذرات در اوربیتال پایه در کمتر از T_E فاز چگال یا فاز ابرشاره را تشکیل می‌دهند.

1. A. Einstein, Akademie der Wissenschaften, Berlin, Sitzungsberichte 1924, 261;



شکل ۷-۱۱ گاز بوزونی چگالیده: بستگی دمایی نسبت N_0/N اتمها در اوربیتال پایه و نسبت N_e/N اتمها در تمامی اوربیتالهای برانگیخته. دو جزء تشکیل دهنده را بهنجار و ابرشاره نامگذاری کرده‌ایم تا با توصیف رایج هلیوم مایع توافق داشته باشد. شبیهی هر سه منحنی در $\tau = 0$ صفر می‌شود.

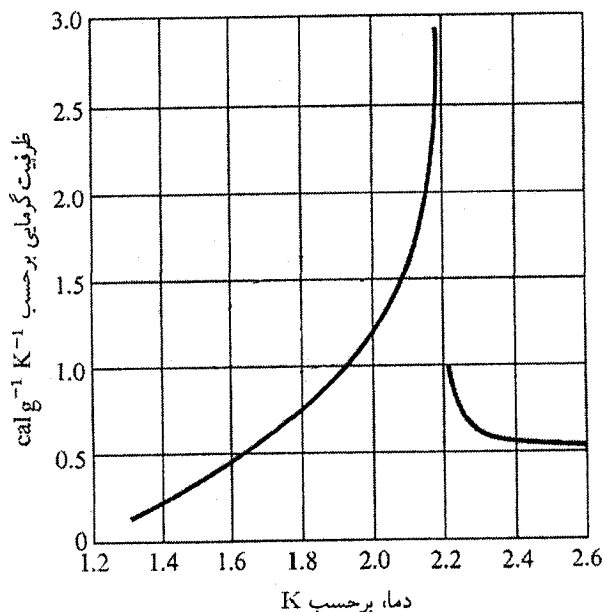
دمای چگالش برحسب کلونین از رابطه عددی زیر به دست می‌آید

$$T_E(K \text{ برحسب } K) = (115/V_M^{2/3} M) \quad (75-7)$$

که در آن V_M حجم مولی برحسب $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ و M وزن مولکولی است. برای هلیوم مایع که در آن $V_M = 27.6 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ و $M = 4$ است؛ بنابراین $T_E = 3.1 \text{ K}$ است.

^4He مایع

دمای محاسبه شده 3 K به طرز گویایی به دمای واقعی 2.17 K نزدیک است که در آن گذار به حالت جدیدی از ماده در هلیوم مایع مشاهده می‌شود (شکل ۷-۱۲). بر این باوریم که در ^4He مایع زیر 2.17 K کسر قابل توجهی از اتمهای ^4He به اوربیتال پایه سیستم چگالیده‌اند. این چگالش با چگالشی که در فضای مختصات از گاز به مایع رخ می‌دهد تفاوت دارد. ظاهراً نیروهای



شکل ۱۲-۷ ظرفیت گرمایی ${}^4\text{He}$ مایع. قله تیز نزدیک 2.17K گواهی است بر یک گذار مهم در ماهیت مایع. گرانروی مایع در بالای دمای گذار از نوع مایعات معمولی است، در حالی که گرانروی در زیر دمای گذار چنانکه توسط آهنگ شارش از میان شکافهای تنگ تعیین شده، عملاً صفر است، یا دست کم 10^6 بار کوچکتر از گرانروی بالای گذار است. این گذار غالباً به خاطر شکل منحنی آن گذار لاتدا خوانده می شود.

بین اتمی ای که به میعان ${}^4\text{He}$ در 4.2K تحت فشار یک اتمسفر منجر می شوند ضعیفتر از آن هستند که آثار مهم چگالش بوزونی را در 2.17K از بین ببرند. از این نظر مایع مثل گاز رفتار می کند. چگالش به اوربیتال پایه قطعاً با خواص بوزونها ارتباط دارد. این چگالش به طور عادی برای فرمیونها مجاز شمرده نمی شود، اما زوجهای فرمیونها می توانند مثل بوزونها رفتار کنند، مثلاً در ابررسانایی زوجهای الکترونی (زوجهای کوپر) در فلزات. نوعی گذار متفاوت به فازهای پیچیده با خواص ابرشارگی در ${}^3\text{He}$ مایع زیر 3mK مشاهده شده است. اتمهای ${}^3\text{He}$ اسپین $1/2$ دارند و فرمیونند، اما زوج اتمهای ${}^3\text{He}$ مثل بوزونها رفتار می کنند.

می توانیم چند دلیل در تأیید نگرش خود به هلیوم مایع به صورت گازی متشکل از ذرات بدون برهم کنش ارائه کنیم. در نظر اول این ساده سازی کامل مسئله است، اما به سبب چند ویژگی مهم هلیوم مایع این نظر صحیح است.

(الف) حجم مولی ${}^4\text{He}$ مایع در صفر مطلق 3.1 برابر حجمی است که از برهم کنشهای شناخته شده اتمهای هلیوم محاسبه کرده ایم. نیروهای برهم کنش بین زوجهای اتمهای هلیوم به خوبی

به طور تجربی و نظری شناخته شده‌اند، و از این نیروها با روشهای مقدماتی استاندارد فیزیک حالت جامد می‌توانیم حجم تعادلی یک شبکه استاتیک اتمهای هلیوم را محاسبه کنیم. در محاسبه‌ای نوعی حجم مولی را $9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ، در مقایسه با $27.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ مشاهده شده پیدا کرده‌ایم. بنابراین حرکت جنبشی اتمهای هلیوم اثر بزرگی روی حالت مایع دارد و به ساختاری متسع می‌انجامد که اتمها در آن تا حد معینی می‌توانند تا مسافتهای قابل ملاحظه‌ای آزادانه حرکت کنند. می‌توان گفت که حرکت نقطهٔ صفر کوانتومی عامل اتساع حجم مولی است.

(ب) خواص تراورد هلیوم مایع در حالت بهنجار تفاوت چندانی با خواص گاز کلاسیکی عادی ندارد. به خصوص نسبت رسانندگی گرمایی K به حاصلضرب گرانروی η و ظرفیت گرمایی واحد جرم دارای این مقادیر است

$$\frac{K}{\eta C_V} = \begin{cases} 2.6, & 2.8 \text{ K در} \\ 3.2, & 4.0 \text{ K در} \end{cases}$$

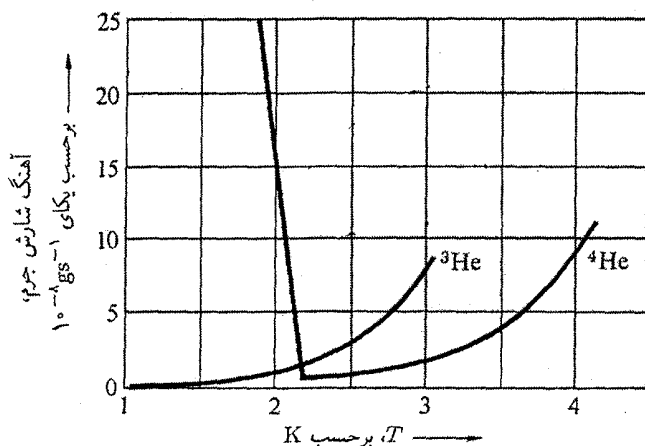
این مقادیر به مقادیر مشاهده شده برای گازهای معمولی در دمای اتاق کاملاً نزدیک است (جدول ۱۴-۳). خود مقادیر ضریبهای تراورد در مایع در حدود مرتبهٔ بزرگی مقادیری است که برای گاز در همان چگالی به دست می‌آید. مایعات بهنجار رفتار کاملاً متفاوتی دارند.

(ج) نیروهای درون مایع نسبتاً ضعیف‌اند، و بالای دمای بحرانی 5.2 K ، که نقطهٔ جوش بیشینهٔ مشاهده شده است، مایعی وجود ندارد. انرژی بستگی احتمالاً در پیکربندی تعادلی یک شبکه استاتیک ده برابر قویتر است، اما اتساع حجم مولی بر اثر حرکت نقطهٔ صفر کوانتومی اتمها عامل کاهش انرژی بستگی تا مقدار مشاهده شده است. مقدار دمای بحرانی تناسب مستقیم با انرژی بستگی دارد.

(د) مایع در صفر مطلق در فشارهای زیر 25 اتمسفر پایدار است؛ بالای 25 اتمسفر جامد پایدارتر است.

${}^4\text{He}$ مایع هنگام سرد شدن تا زیر 2.17 K به حالت جدیدی از ماده در می‌آید که خواص کاملاً عجیب‌انگیزی دارد. گرانروی‌ای که در آزمایش شارش^۱ سنجیده شده عملاً صفر است (شکل ۲-۱۳)، و رسانندگی گرمایی بسیار بالا است. می‌گوییم که ${}^4\text{He}$ مایع زیر دمای گذار ابرشاره است. دقیقتر بگوییم، ${}^4\text{He}$ مایع زیر دمای گذار را He II مایع می‌نامیم، و می‌گوییم He II مایع

۱. در آزمایشهای دیگر ممکن است یک گرانروی مؤثر وجود داشته باشد؛ این موضوع برای یک دیسک در حال نوسان در ${}^4\text{He}$ مایع در هر دمای متناهی زیر دمای چگالش صحت دارد. برای ترکیبی از دو شاره با گرانروی‌های مختلف، بعضی آزمایشهای گرانروی متوسط را می‌سنجند، و آزمایشگاهی دیگر متوسط $1/\eta$ ، یا شارگی متوسط را می‌سنجند.



شکل ۷-۱۳ مقایسه آهنگهای شارش ${}^3\text{He}$ مایع و ${}^4\text{He}$ مایع تحت تأثیر گرانش از طریق یک سوراخ ریز. به شروع ناگهانی شارگی بالا یا ابرشارگی در ${}^4\text{He}$ توجه کنید.

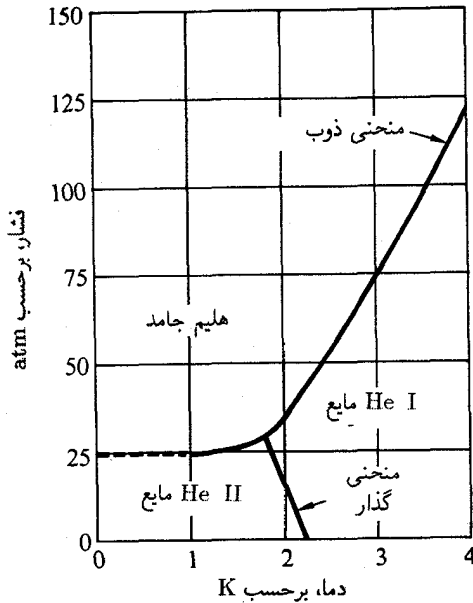
آمیزه‌ای از شارهٔ بهنجار و ابرشاره است. جزء شارهٔ بهنجار متشکل از اتمهای هلیوم در اوربیتالهای برانگیخته بر اثر گرما، و جزء ابرشاره متشکل از اتمهای هلیوم چگالیده در اوربیتال پایه است. این را می‌دانیم که بوزون پرتوزای ${}^6\text{He}$ حل شده در ${}^4\text{He}$ مایع در ابرشارش شرکت نمی‌کند؛ البته فرمیون ${}^2\text{He}$ حل شده در ${}^4\text{He}$ هم در ابرشارش شرکت نمی‌کند.

${}^4\text{He}$ مایع بالای دمای گذار را He I مایع می‌نامیم. در He I مایع هیچ جزء ابرشاره وجود ندارد، زیرا عدد اشغال اوربیتال پایه ناچیز، و چنانکه دیده‌ایم، از همان مرتبهٔ بزرگی عدد اشغال هر اوربیتال دیگر کم‌انرژی است. نواحی فشار و دمایی که در آنها He I و He II مایع وجود دارد در شکل ۷-۱۴ نمایش داده شده است.

پیدایش خواص ابرشارگی پیامد چگالش اینشتین اتمها در اوربیتال پایه نیست. محاسبات پیشرفته نشان می‌دهند که وجود نوعی برهم‌کنش (تقریباً هر نوعی) میان اتمهاست که به پیدایش خواص ابرشارگی در اتمهایی می‌انجامد که در اوربیتال پایه چگالیده شده‌اند.

روابط فازی هلیوم

نمودار فاز ${}^4\text{He}$ در شکل ۷-۱۴ نمایش داده شده است. منحنی مایع-بخار را می‌توان از نقطهٔ بحرانی 5.2 K به پایین تا صفر مطلق دنبال کرد، بدون اینکه جامدی به‌وجود بیاید. در دمای گذار مایع بهنجار، موسوم به He I ، به‌صورتی به نام He II با خواص ابرشارگی گذار انجام می‌دهد.



شکل ۷-۱۴ منحنی ذوب هلیوم مایع و جامد (${}^4\text{He}$)، و منحنی گذار بین دو صورت هلیوم مایع، He I و He II. He II مایع بر اثر چگالش آنها در اوربیتال پایه سیستم خواص ابرشارش از خود بروز می‌دهد. ملاحظه کنید که هلیوم در فشارهای زیر ۲۵ اتمسفر در صفر مطلق مایع است. منحنی جوش مایع-بخار در این نمودار آورده نشده است، زیرا با خط فشار صفر ادغام می‌شود.

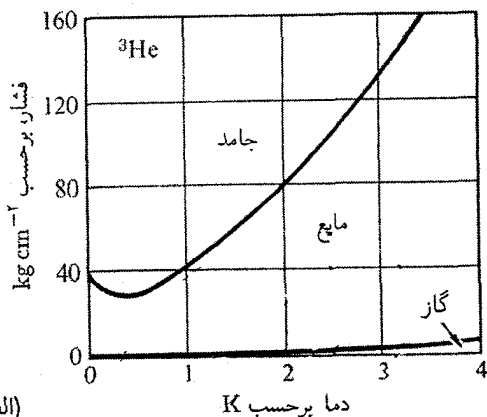
دمایی که نقطه λ نامیده می‌شود نقطه سه‌گانه‌ای است که در آن He I مایع، He II مایع، و بخار همزیستی دارند. کیسوم، که اولین بار هلیوم را منجمد کرد، دریافت که زیر فشار ۲۵ اتمسفر جامد^۱ به وجود نمی‌آید. نقطه سه‌گانه دیگری در 1.743 K هست: در اینجا جامد با دو نوع مایع، He II و He I در تعادل است. دو نقطه سه‌گانه یادشده توسط خطی به هم وصل شده‌اند که نواحی وجود He I و He II را جدا می‌کند.

نمودار فاز ${}^3\text{He}$ با نمودار فاز ${}^4\text{He}$ تفاوت چشمگیری دارد. شکل ۷-۱۵ اهمیت سرشت فرمیونی ${}^3\text{He}$ را نمایش می‌دهد. به شیب منفی منحنی همزیستی در دماهای پایین توجه کنید. چنانکه در فصل ۱۰ گفته‌ایم، شیب منفی به این معنی است که آنتروپی فاز مایع پایینتر از آنتروپی فاز جامد است.

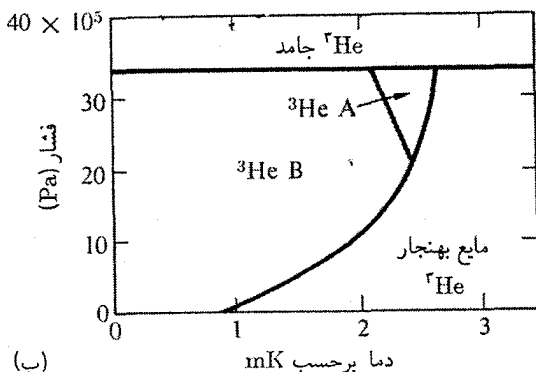
۱. برای دستیابی به بحث جالبی از هلیوم جامد ر.ک:

B. Bertram and R. A. Guyer, Scientific American, August 1967, pp. 85-95.

جامد ${}^3\text{He}$ بسته به شرایط دما و فشار در سه ساختار بلوری وجود دارد.



(الف)



(ب)

شکل ۱۵-۷ نمودارهای فاز برای ^3He مایع، (الف) برحسب کلوین و (ب) برحسب میلی‌کلوین. در ناحیه شیب منفی نمایش‌یافته در (الف) روی مرز فازها جامد دارای آنترپی بالاتری از مایع است، و باید گرما به مایع افزود تا آن را منجمد ساخت. خواص ابرشارگی در (ب) در فازهای A و B ^3He مایع پیدا می‌شود. فاز A دو تایی است در یک میدان مغناطیسی این فاز به دو جزء با گشتاور مغناطیسی هسته‌ای مخالف تقسیم می‌شود.

شبه ذرات و ابرشارگی، ^4He

از خیلی نظرها جزء ابرشاره هلیم II مایع چنان رفتار می‌کند که انگار خلأ است، که انگار اصلاً وجود ندارد. N_0 اتم ابرشاره در اوربیتال پایه چگالیده شده‌اند و انرژی برانگیختگی ندارند، زیرا اوربیتال پایه طبق تعریف انرژی برانگیختگی ندارد. ابرشاره فقط هنگامی انرژی دارد که به مرکز جرم آن نسبت به چارچوب مرجع آزمایشگاه سرعتی داده شود—مانند وقتی که ابرشاره را نسبت به آزمایشگاه به شارش در بیاوریم.

N_0 اتم چگالیده، تا وقتی که شارش در ابرشاره برانگیختگی ایجاد نکند—یعنی تا وقتی که

اتهما بین اوربیتال پایه و اوربیتالهای برانگیخته گذار انجام ندهند، با گرانروی صفر شارش پیدا خواهند کرد. چنین گذارهایی ممکن است بر اثر برخورد اتمهای هلیوم با پستی بلندیهای روی دیواره لوله‌ای به وجود بیایند، که اتمهای هلیوم از میان آن شارش می‌کنند. این گذارها، در صورت وقوع، منجر به از دست رفتن انرژی و تکانه‌ی شاره می‌شوند، و اگر چنین برخوردهایی رخ دهند شارش بدون مقاومت نخواهد بود.

معیار ابرشارگی رابطه‌ی انرژی و تکانه‌ی برانگیختگیها در He II مایع را در بر دارد. اگر اوربیتالهای برانگیخته واقعاً مانند اوربیتالهای اتمهای آزاد، با رابطه‌ی ذره‌ی آزاد

$$\varepsilon = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{1}{2M} (\hbar k)^2 \quad (76-7)$$

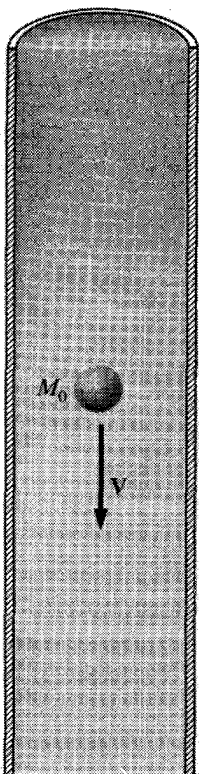
بین انرژی ε و تکانه‌ی Mv یا $\hbar k$ یک اتم بودند، آنگاه می‌توانستیم نشان دهیم که نباید انتظار ابرشارگی داشت. در اینجا $k = 2\pi/\lambda$ است، که λ طول موج است. اما به سبب برهم‌کنشهایی که میان اتمها هست برانگیختگیهای با انرژی پایین شباهتی به برانگیختگیهای ذره‌ی آزاد ندارند، بلکه امواج صوتی طولی، یا فونونهای طولی‌اند (فصل ۴). از اینها گذشته عجیب نیست که موج صوتی طولی در هر مایعی انتشار پیدا کند، حتی اگر هیچ تجربه‌ی قبلی‌ای از ابرمایعات نداشته باشیم.

زبانی برای توصیف حالت‌های برانگیخته‌ی کم‌انرژی یک سیستم بس اتمی به وجود آمده است. این حالت‌ها برانگیختگیهای بنیادی نامیده می‌شوند و از نظر ذره‌ای بودن این حالت‌ها شبه ذره خوانده می‌شوند. برانگیختگیهای بنیادی He II مایع فونونهای طولی‌اند. شواهد تجربی قاطعی برای این را ارائه خواهیم کرد، اما ابتدا شرط لازم برای ابرشارگی را به دست می‌آوریم. این شرط نشان خواهد داد که چگونه طبیعت فونون‌گونه برانگیختگیهای بنیادی به رفتار ابرشارگی He II مایع می‌انجامد.

در شکل ۷-۱۶ جسمی را در نظر می‌گیریم، احیاناً یک گوی فولادی یا یک نوترون، به جرم M_0 که با سرعت V در ستونی از هلیوم مایع ساکن در صفر مطلق سقوط می‌کند، به طوری که در ابتدا هیچ برانگیختگی بنیادی در کار نیست. اگر حرکت جسم برانگیختگیهای بنیادی ایجاد کند، جسم با نیروی مقاوم روبه‌رو خواهد شد. برای تولید برانگیختگی با انرژی ε_k و تکانه‌ی $\hbar k$ ، باید قانون پایستگی انرژی صادق باشد:

$$\frac{1}{2} M_0 V^2 = \frac{1}{2} M_0 V'^2 + \varepsilon_k \quad (77-7)$$

که در آن V' سرعت جسم پس از ایجاد برانگیختگی بنیادی است. علاوه بر این، قانون پایستگی



شکل ۷-۱۶ جسمی به جرم M_0 در حال حرکت با سرعت v داخل استوانه حاوی He II مایع در صفر مطلق.

تکانه هم باید صادق باشد

$$M_0 \cdot v = M_0 \cdot v' + \hbar k \quad (7-78)$$

این دو قانون پایستگی همیشه به طور همزمان صادق نیستند، حتی اگر جهت برانگیختگی ایجاد شده بدون محدودیت باشد. برای نشان دادن این موضوع ۷-۷۸ را به این صورت می نویسیم

$$M_0 \cdot v - \hbar k = M_0 \cdot v'$$

و طرفین را مجذور می کنیم:

$$M_0^2 v^2 - 2M_0 \cdot \hbar v \cdot k + \hbar^2 k^2 = M_0^2 v'^2$$

پس از ضرب کردن در $\frac{1}{2}M_0$ نتیجه می‌شود

$$\frac{1}{2}M_0 V^2 - \hbar \mathbf{V} \cdot \mathbf{k} + \frac{1}{2M_0} \hbar^2 k^2 = \frac{1}{2}M_0 V'^2 \quad (79-7)$$

اگر ۷۹-۷ را از ۷۷-۷ کم کنیم خواهیم داشت

$$\hbar \mathbf{V} \cdot \mathbf{k} - \frac{1}{2M_0} \hbar^2 k^2 = \varepsilon_k \quad (80-7)$$

مقدار کمینه‌ای برای بزرگی سرعت \mathbf{V} وجود دارد که این معادله برای آن صدق می‌کند. مقدار کمینه هنگامی رخ خواهد داد که جهت \mathbf{k} موازی جهت \mathbf{V} باشد. این سرعت بحرانی از رابطه زیر به دست می‌آید

$$V_c = \frac{\varepsilon_k + \frac{1}{2M_0} \hbar^2 k^2}{\hbar k} \quad \text{کمینه} \quad (81-7)$$

اگر جرم جسم M_0 را خیلی بزرگ فرض کنیم این شرط کمی ساده‌تر بیان می‌شود، چون در این صورت داریم

$$V_c = \frac{\varepsilon_k}{\hbar k} \quad \text{کمینه} \quad (82-7)$$

جسمی که با سرعت کمتر از V_c حرکت می‌کند نمی‌تواند در مایع برانگیختگی‌هایی ایجاد کند، به این ترتیب که حرکت بدون مقاومت خواهد بود. گرانروی صفر خواهد شد. جسمی که با سرعت بالاتر حرکت می‌کند به علت تولید برانگیختگی با مقاومت مواجه خواهد شد.

رسم هندسی ساده‌ای برای ۸۲-۷ وجود دارد. انرژی برانگیختگی بنیادی ε_k را به صورت تابعی از تکانه برانگیختگی $\hbar k$ رسم می‌کنیم. خط راستی را از مبدأ به پایین منحنی مماس می‌کنیم. شیب این خط برابر با سرعت بحرانی است. اگر $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2M$ باشد، مانند برانگیختگی اتم آزاد، شیب این خط راست صفر و سرعت بحرانی صفر است

$$V_c = (\hbar k / 2M) \quad \text{کمینه} = 0 \quad \text{اتمهای آزاد:} \quad (83-7)$$

در ناحیهٔ بسامد امواج صوتی که حاصلضرب طول موج و بسامد مساوی سرعت صوت v_s است، یا بسامد زاویه‌ای ω_k مساوی حاصلضرب v_s در عدد موج k است، انرژی یک فونون کم انرژی در He II مایع برابر است با $\varepsilon_k = \hbar\omega_k = \hbar v_s k$. حال سرعت بحرانی مساوی است با

$$V_c = (\hbar v_s k / \hbar k) \quad \text{فونونها:} \quad \text{کمینه} = v_s \quad (۸۴-۷)$$

اگر ۸۴-۷ به ازای تمام بردارهای موج برقرار باشد، سرعت بحرانی V_c برابر سرعت صوت است که در هلیوم II مایع این طور نیست. سرعت‌های شارش بحرانی مشاهده شده واقعاً صفر نیستند، اما خیلی کمتر از سرعت صوت و معمولاً پایتتر از خط راست پر شکل ۱۷-۷ هستند، احتمالاً به خاطر اینکه نمودار ε_k نسبت به $\hbar k$ در $\hbar k$ های خیلی بالا ممکن است به پایین برگردد.

طیف واقعی برانگیختگیهای بنیادی در هلیوم II مایع توسط مشاهداتی روی پراکندگیهای ناکشسان نوترونهاي کند تعیین شده است. نتایج تجربی در شکل ۱۷-۷ نمایش داده شده‌اند. خط راست پر سرعت بحرانی لاتداؤ برای بازه بردار موجهایی است که زیر پوشش آزمایشهای نوترونی قرار می‌گیرند، و برای این خط سرعت بحرانی عبارت است از

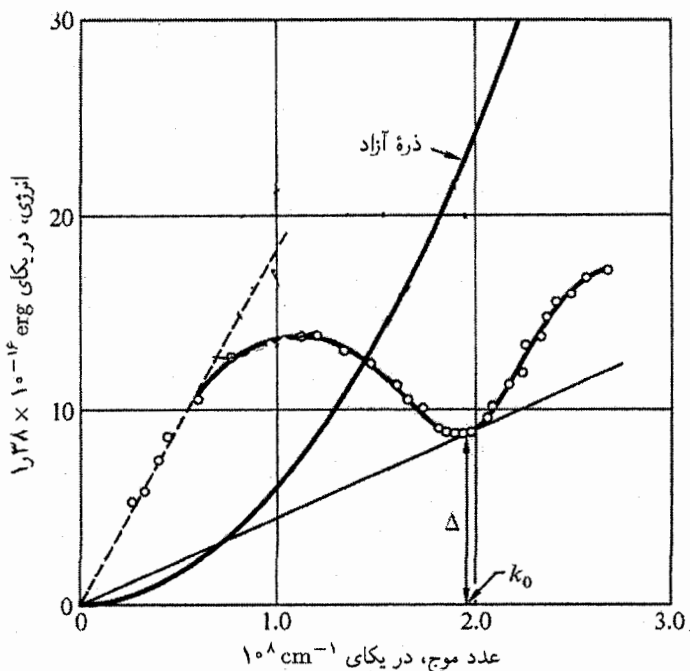
$$V_c = \Delta / \hbar k_0 \approx 5 \times 10^3 \text{ cms}^{-1} \quad (۸۵-۷)$$

که در آن Δ و k_0 روی شکل مشخص شده‌اند.

مشاهده شده است که^۱ یونهای باردار هلیوم محلول در هلیوم II مایع تحت شرایط خاص آزمایشی فشار و دما تقریباً مانند ذرات آزاد حرکت می‌کنند و از یک سرعت سوق حدی حدود $5 \times 10^3 \text{ cms}^{-1}$ برخوردارند که تقریباً مساوی مقدار محاسبه شده ۸۵-۷ است. چنین شرایط آزمایشی دیگر سرعت حد یونها با ایجاد حلقه‌های گردشگر کمتر می‌شود. چنین حلقه‌های گردشگر مدهای عرضی حرکت‌اند و در مدهای طولی موضوع شکل ۱۷-۷ وارد نمی‌شوند.

جواب ۸۴-۷ در حکم شرط لازم برای سرعت بحرانی عمومی‌تر از محاسبه‌ای است که ارائه داده‌ایم. محاسبهٔ ما نشان می‌دهد که اگر سرعت V جسم کمتر از سرعت بحرانی V_c باشد جسم در He II در صفر مطلق بدون مقاومت حرکت خواهد کرد. اما، در دماهای بالای صفر مطلق، و زیر دمای اینشتین، یک جزء شارهٔ بهنجار از برانگیختگیهای بنیادی وجود خواهد داشت که از

1. L. Meyer and F. Reif, Phys. Rev. **123**, 727 (1961); G. S. Rayfield, Phys. Rev. Letters **16**, 934 (1977).



شکل ۷-۱۷ انرژی ϵ_k نسبت به بردار موج k برای برانگیختگیهای بنیادی در هلیوم مایع در 12 K را منحنی سهمی‌ای که از مبدأ شروع می‌شود، نمایانگر منحنی نظری‌ای است که برای اتمهای آزاد هلیوم در صفر مطلق محاسبه شده است. دایره‌های خالی با انرژی و تکانه برانگیختگیهای اندازه گرفته شده متناظرند. یک منحنی هموار از میان نقاط کشیده شده است. منحنی شکسته‌ای که به‌طور خطی از مبدأ شروع می‌شود شاخه فونونی نظری با سرعت صوت 237 ms^{-1} است. خط راست بر سرعت بحرانی برحسب یکای مناسب است. این خط کمینه ϵ_k/k روی ناحیه k های این آزمایشها است.

طریق گرما برانگیخته شده است. این جزء بهنجار منشأ مقاومت در برابر حرکت جسم است. جنبه ابرشارش ابتدا در آزمایشهایی ظاهر می‌شود که مایع در آن از طریق یک لوله نازک در پهلوی ظرف به خارج جاری می‌شود. جزء بهنجار شاره ممکن است همچنان در ظرف بماند در حالی که جزء ابرشاره بدون مقاومت به بیرون نشت می‌کند. استنتاجی که برای سرعت بحرانی ارائه کرده‌ایم برای این وضعیت نیز صادق است، که V سرعت ابرشاره نسبت به دیواره‌های لوله و M جرم شاره است. برانگیختگیها در سرعتهای بالای V_c بر اثر برهم‌کنش بین شارش مایع و هر نوع ناهمواری مکانیکی در دیواره‌ها به‌وجود می‌آیند.

فازهای ابرشاره ${}^3\text{He}$

سه فاز ابرشاره برای ${}^3\text{He}$ شناخته شده است^۱ (شکل ۱۵-۷ ب)، اما برخلاف ${}^4\text{He}$ مایع با دماهای گذار فقط چند میلی‌کلوین. عقیده بر این است که فازهای ابرشاره از نظر کیفی شبیه حالت ابررسانایی الکترونها در فلزات است، که در آن زوجهای ذرات در اوربیتالهای نزدیک سطح فرمی یک نوع حالت مقید به نام زوج کوپر تشکیل می‌دهند. چنین زوجی از نظر کیفی شبیه یک مولکول دو اتمی است، اما شعاع این مولکول خیلی بزرگتر از میانگین فاصله بین الکترونی در یک فلز یا میانگین فاصله بین ذره‌ای در ${}^3\text{He}$ مایع است.

در ابررسانایی فلزی، دو الکترونی که زوج کوپر می‌سازند در یک حالت اسپینی غیرمغناطیسی (یکتایه) هستند. در حالت‌های ابرشاره ${}^3\text{He}$ مایع دو اتمی که زوج می‌سازند در حالت اسپینی سه‌تایه دو هسته ${}^3\text{He}$ اند، به طوری که سه ابرشاره مغناطیسی، متناظر با سمت‌های اسپین $M_I = 1, 0, -1$ ، یا ترکیبی از این سه حالت، امکان دارد. ابرشاره‌های مغناطیسی به طور تجربی کشف شده‌اند، و خواص مغناطیسی و ابرشارگی هر دو به تأیید رسیده است.

خلاصه

۱. در مقایسه با گاز کلاسیکی، گاز فرمی در دمای پایین انرژی جنبشی بالا، فشار بالا، و ظرفیت گرمایی پایین دارد. آنتروپی گاز فرمی در حالت پایه صفر است. انرژی بالاترین اوربیتال پر شده در حالت پایه گاز ذره آزاد متشکل از فرمیون‌های با اسپین $1/2$ عبارت است از

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

۲. انرژی جنبشی کل در حالت پایه مساوی است با

$$U_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

۱. برای مطالعه‌ای مقدماتی ر. ک:

J. C. Wheatley, *Physics Today*, February 1976, p. 23; A. J. Leggett, *Physics Bulletin* **25**, 311 (1975); and J. R. Hook, *Physics Bulletin* **29**, 513 (1978).

برای مطالعه‌ای عمیقتر ر. ک:

J. C. Wheatley, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 415 (1975) and A. J. Leggett, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 331 (1975).

۳. چگالی اوربیتالها در ε_F مساوی است با

$$\mathcal{D}(\varepsilon_F) = 3N/2\varepsilon_F$$

۴. ظرفیت گرمایی گاز الکترونی در $\tau \ll \tau_F$ برحسب یکاهای بنیادی مساوی است با

$$C_{el} = \frac{1}{3}\pi^2 \mathcal{D}(\varepsilon_F)\tau \simeq N\tau/\tau_F$$

۵. برای گاز بوز در $\tau < \tau_F$ کسر اتمهای در اوربیتالهای برانگیخته مساوی است با

$$N_e/N = 2.612 n_Q/n \simeq (\tau/\tau_E)^{3/2}$$

۶. دمای چگالش اینشتین برای گاز متشکل از بوزونهای بدون برهمکنش عبارت است از

$$\tau_E = \frac{2\pi\hbar^2}{M} \left(\frac{N}{2.612V} \right)^{2/3}$$

مسائل

۱. چگالی اوربیتالها در یک و دو بعد. (الف) نشان دهید که چگالی اوربیتالهای یک الکترون آزاد در یک بعد عبارت است از

$$\mathcal{D}_1(\varepsilon) = (L/\pi)(2m/\hbar^2\varepsilon)^{1/2} \quad (۸۶-۷)$$

که در آن L طول پاره خط است. (ب) نشان دهید که در دو بعد، برای مربعی به مساحت A ، داریم

$$\mathcal{D}_2(\varepsilon) = Am/\pi\hbar^2 \quad (۸۷-۷)$$

که از ε مستقل است.

۲. انرژی گاز فرمی نسبیتی. برای الکترونیایی با انرژی $\varepsilon \gg mc^2$ ، که در آن m جرم سکون الکترون است، انرژی با رابطه $\varepsilon \simeq pc$ داده می شود، که در آن p تکانه است. برای الکترونی در

مکعبی به حجم $V = L^3$ تکانه به صورت $(\pi \hbar / L)$ است، ضرب در $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$ ، دقیقاً مثل حد نانسبیتی. (الف) نشان دهید که در این حد فرین نسبیتی انرژی فرمی گاز N الکترونی از رابطه

$$\varepsilon_F = \hbar \pi c (3n/\pi)^{1/3} \quad (88-7)$$

به دست می‌آید، که در آن $n = N/V$ است. (ب) نشان دهید که انرژی کل حالت پایه این گاز عبارت است از

$$U_0 = \frac{3}{4} N \varepsilon_F \quad (89-7)$$

۳. فشار و آنتروپی گاز فرمی واگن. (الف) نشان دهید که گاز فرمی الکترونی در حالت پایه فشاری برابر با

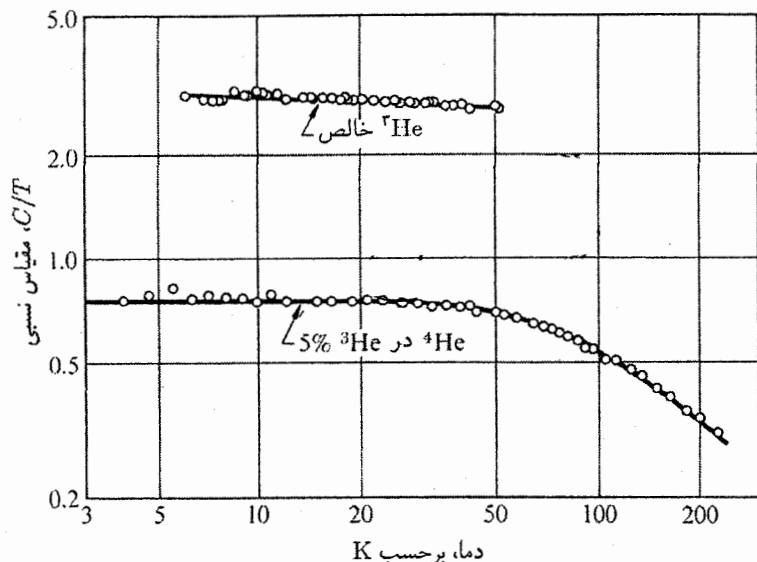
$$p = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \cdot \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \quad (90-7)$$

وارد می‌کند. در کاهش یکنواخت حجم یک مکعب انرژی هر اوربیتال افزایش می‌یابد: انرژی یک اوربیتال متناسب با $1/L^2$ یا $1/V^{2/3}$ است. (ب) عبارتی برای آنتروپی گاز فرمی الکترونی در ناحیه $\tau \ll \varepsilon_F$ پیدا کنید. توجه کنید که وقتی $\tau \rightarrow 0$ می‌رود $\sigma \rightarrow 0$ میل می‌کند.

۴. پتانسیل شیمیایی نسبت به دما. از روی نمودار توضیح دهید که چرا انحنای اولیه μ نسبت به τ برای یک گاز فرمیونی در یک بعد به طرف بالا و در سه بعد به طرف پایین است (شکل ۷-۷). راهنمایی: منحنیهای $\mathcal{D}_1(\varepsilon)$ ، (مسئله ۱) و $\mathcal{D}_3(\varepsilon)$ متفاوت اند. راه مناسب این خواهد بود که انتگرالی برای N ، تعداد ذرات، تشکیل دهید، و از روی نمودارها رفتار انتگرالده را بین دمای صفر و یک دمای متناهی در نظر بگیرید.

۵. ${}^2\text{He}$ مایع به صورت گاز فرمی. اتم ${}^2\text{He}$ دارای اسپین $I = 1/2$ است و فرمیون است. (الف) مانند جدول ۷-۱ برای ${}^2\text{He}$ در صفر مطلق، اگر به صورت گاز متشکل از فرمیونهای بدون برهم‌کنش در نظر گرفته شود، پارامترهای کره فرمی ε_F ، v_F و T_F را محاسبه کنید. چگالی مایع

۱. برای تحلیل مسئله ر. ک:



شکل ۱۸-۷ ظرفیت گرمایی ${}^2\text{He}$ مایع و محلول ۵ درصد ${}^3\text{He}$ در ${}^4\text{He}$ مایع. کمیتی که روی محور عمودی ترسیم شده C/T ، و محور افقی T است. بنابراین برای گاز فرمی در ناحیه دمای واگن منحنیهای نظری C/T در حجم ثابت افقی هستند. منحنی ${}^2\text{He}$ خالص در فشار ثابت ثبت شده، که شیب مختصر آن را توضیح می‌دهد. منحنی محلول ${}^2\text{He}$ در ${}^4\text{He}$ مایع نشان می‌دهد که ${}^3\text{He}$ حل شده مانند گاز فرمی رفتار می‌کند؛ ناحیه واگن در دمای پایین به ناحیه ناواگن در دمای بالاتر تبدیل می‌شود. خط پُری که از نقاط آزمایشی برای محلول عبور کرده برای $T_F = 3.31^\circ\text{K}$ کشیده شده است، که اگر جرم مؤثر 2.38 برابر جرم یک اتم ${}^3\text{He}$ گرفته شود با محاسبه برای اتمهای آزاد توافق دارد.

$^{-2} 81\text{g cm}^{-3}$ است. (ب) ظرفیت گرمایی را در دماهای پایین $T \ll T_F$ محاسبه کنید و با مقدار تجربی $C_V = 2.89 Nk_B T$ مقایسه کنید که برای $T < 1\text{K}$ مشاهده شده است (شکل ۱۸-۷). توضیح کاملی از خواص ${}^3\text{He}$ نیز وجود دارد. اصول سردکنهای مبتنی بر آمیزه‌های ${}^2\text{He}$ - ${}^3\text{He}$ در فصل ۱۲ با عنوان زمزایی مرور شده است؛ چنین سردکنهایی دماهای پایدار تا حداقل 1K را با عملکرد پیوسته تولید می‌کنند.

1. A. C. Anderson, W. Reese, and J. C. Wheatley, Phys. Rev. **130**, 495 (1963).
2. J. Wilks, *Properties of liquid solid helium*, Oxford, 1967 and J. C. Wheatley, "Dilute solutions of ${}^3\text{He}$ in ${}^4\text{He}$ at low temperatures," American Journal of Physics **36**, 181-210 (1968).

۶. رابطه جرم-شعاع برای کوتوله‌های سفید. کوتوله سفیدی به جرم M و شعاع R در نظر بگیرید. الکترونها را واگن اما نانسیتی بگیرید؛ پروتونها ناواگن‌اند. (الف) نشان دهید که مرتبه بزرگی خود-انرژی $-GM^2/R$ است، که در آن G ثابت گرانش است. (اگر چگالی جرمی داخل کره به شعاع R ثابت باشد، انرژی پتانسیل $-3GM^2/5R$ است). (ب) نشان دهید که مرتبه بزرگی انرژی جنبشی الکترونها در حالت پایه عبارت است از

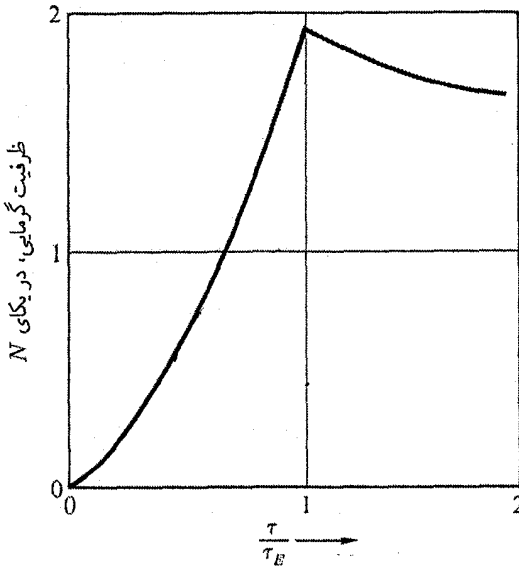
$$\frac{\hbar^2 N^{5/2}}{mR^2} \approx \frac{\hbar^2 M^{5/2}}{mM_H^{5/2} R^2} \quad (91-7)$$

که در آن m جرم الکترون و M_H جرم پروتون است. (ج) نشان دهید که اگر انرژیهای گرانشی و جنبشی از یک مرتبه بزرگی برخوردار باشند (چنانکه قضیه ویریال مکانیک حکم می‌کند)، داریم $10^{20} \text{ g}^{1/2} \text{ cm} \approx M^{1/2} R$. (د) اگر این جرم مساوی جرم خورشید باشد ($2 \times 10^{33} \text{ g}$)، چگالی کوتوله سفید چقدر است؟ (ه) عقیده بر این است که تپ اخترها ستارگانی هستند که از گاز سرد واگن متشکل از نوترونها تشکیل شده‌اند. نشان دهید که برای ستاره نوترونی $M^{1/2} R \approx 10^{17} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}$ است. شعاع ستاره نوترونی با جرمی مساوی جرم خورشید چقدر است؟ نتیجه را به km بیان کنید.

۷. چگالش فوتونی. جهانی علمی تخیلی در نظر بگیرید که تعداد فوتونها N در آن ثابت، و در چگالی 10^{20} cm^{-3} است. فرض می‌کنیم تعداد فوتونهاى برانگیخته گرمایی را جواب مسئله ۱-۴ به دست می‌دهد، که عبارت است از $N_e = 2.4 \times 10^{23} V T^3 / \pi^2 \hbar^3 c^3$. دمای بحرانی‌ای را برحسب K پیدا کنید که زیر آن $N_e < N$ باشد. مازاد $N - N_e$ در مد فوتونی با پایبندترین بسامد خواهد بود؛ این مازاد را می‌توان به صورت یک چگالیده فوتونی توصیف کرد که در آن تجمع بزرگی از فوتونها در پایبندترین مد وجود دارد. در حقیقت چنین اصلی وجود ندارد که تعداد کل فوتونها ثابت باشد، در نتیجه چگالیده فوتونی هم وجود ندارد.

۸. انرژی، ظرفیت گرمایی، و آنتروپی گاز بوزونی واگن. عباراتی به صورت تابع دما در ناحیه $T < T_E$ برای انرژی، ظرفیت گرمایی، و آنتروپی یک گاز متشکل از N بوزون بدون برهم‌کنش با اسپین صفر محدود به حجم V ، پیدا کنید. انتگرال معین را به صورت بدون بعد در آورید؛ لازم نیست آن را حساب کنید. ظرفیت گرمایی بالا و پایین T_E در شکل ۷-۱۹ نمایش داده شده است. منحنی تجربی در شکل ۷-۱۲ نمایش داده شد. تفاوت بین دو منحنی بارز است؛ این را به اثر برهم‌کنشهای بین اتمها نسبت می‌دهند.

۹. گاز بوزونی در یک بعد. انتگرال $N_e(T)$ را برای گاز یک‌بعدی متشکل از بوزونهای بدون



شکل ۱۹-۷ ظرفیت گرمایی گاز ایده‌آل بوز-اینشتین در حجم ثابت.

برهم‌کنش محاسبه کنید، و نشان دهید که این انتگرال همگرا نیست. این نتیجه نشان می‌دهد که چگالیده حالت پایه بوزونی در یک بعد شکل نمی‌گیرد. برای این محاسبه λ را برابر ۱ بگیرید. (این مسئله در واقع باید به وسیله جمع روی اوربیتالهای یک پاره خط حل شود.)

۱۰. ستاره‌های کوتوله سفید نسبیتی. گاز فرمی متشکل از N الکترون هر یک به جرم سکون m را در کره‌ای به شعاع R در نظر بگیرید. شرایط در بعضی کوتوله‌های سفید طوری است که اکثریت بزرگی از الکترون‌ها انرژیهای جنبشی فرین نسبیتی $\varepsilon \simeq pc$ دارند، که در آن p تکانه است. رابطه دوبروی کماکان $\lambda = 2\pi\hbar/p$ است. مسئله ۲ انرژی جنبشی حالت پایه N الکترون را با فرض $\varepsilon = pc$ برای همه الکترون‌ها، به دست می‌دهد. کره را به صورت مکعبی با حجم مساوی در نظر بگیرید. (الف) استدلال استاندارد قضیه ویریال را برای پیشگویی مقدار N به کار ببرید. فرض کنید که تمامی ستاره از هیدروژن یونیده تشکیل شده است، اما از انرژی جنبشی پروتون‌ها در مقایسه با الکترون‌ها صرف نظر کنید. (ب) مقدار N را تخمین بزنید. تحلیل دقیق چاندراشکر به یک مقدار N نمی‌انجامد، بلکه حدی را تعیین می‌کند که بالای آن کوتوله سفید پایدار نمی‌تواند وجود داشته باشد.^۱

1. D. D. Clayton, *Principles of stellar evolution and nucleosynthesis*, McGraw-Hill, 1968, p. 161; M. Harwit, *Astrophysical concepts*, Wiley, 1973.

۱۱. افت وخیزها در گاز فرمی. نشان دهید که برای یک تک اوربیتال سیستم فرمیونی

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle (1 - \langle N \rangle) \quad (92-7)$$

است، که $\langle N \rangle$ میانگین تعداد فرمیونها در آن اوربیتال است. دقت کنید که افت وخیز برای اوربیتالهای با انرژیهای خیلی پایینتر از انرژی فرمی به طوری که $\langle N \rangle = 1$ باشد، از بین می رود. طبق تعریف، $\Delta N \equiv N - \langle N \rangle$.

۱۲. افت وخیز در گاز بوز. اگر $\langle N \rangle$ مانند ۷-۱۱ میانگین عدد اشغال یک تک اوربیتال سیستم بوزونی باشد، با استفاده از ۵-۸۳ نشان دهید که

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle (1 + \langle N \rangle) \quad (93-7)$$

بنابراین اگر عدد اشغال بزرگ باشد، با $1 \ll \langle N \rangle$ ، افت وخیزهای نسبی از مرتبه یک‌اند: $1 \approx \langle (\Delta N)^2 \rangle / \langle N \rangle^2$ ، به طوری که افت وخیزهای واقعی چه بسا عظیم باشند. گفته‌اند که "بوزونها گروهی حرکت می‌کنند"

۱۳. پتانسیل شیمیایی نسبت به چگالی. (الف) پتانسیل شیمیایی را نسبت به تعداد ذرات برای گاز بوزونی محصور در حجم V در دمای T با دقت ترسیم کنید. قلمرو کلاسیکی و کوانتومی هر دو را در نظر بگیرید. (ب) همین کار را برای فرمیونها تکرار کنید.

۱۴. سیستم بوزونی دو اوربیتالی. سیستمی متشکل از N بوزون با اسپین صفر را، با اوربیتالهایی در انرژیهای تک ذره ϵ و ϵ' ، در نظر بگیرید. پتانسیل شیمیایی μ ، و دما T است. T را طوری پیدا کنید که میانگین گرمایی جمعیت پایینترین اوربیتال دو برابر جمعیت اوربیتال در ϵ باشد. فرض کنید $1 \ll N$ است و از تقریبهای مناسب استفاده کنید.



گرما و کار

انتقال انرژی و آنتروپی: تعریف گرما و کار^۱

گرما و کار دو صورت مختلف انتقال انرژی‌اند. گرما انتقال انرژی به سیستم توسط تماس گرمایی با یک منبع است. کار انتقال انرژی به سیستم بر اثر تغییر در پارامترهای خارجی‌ای است که سیستم را توصیف می‌کنند. این پارامترها می‌توانند شامل حجم، میدان مغناطیسی، میدان الکتریکی، یا میدان گرانشی باشند. دلیل متمایز ساختن گرما از کار هنگام بحث درباره فرایندهای تبدیل انرژی روشن خواهد شد.

مهمترین فرایند فیزیکی در تمدن جدید وابسته به انرژی تبدیل گرما به کار است. انقلاب صنعتی را ماشین بخار ممکن ساخت که گرما را به کار تبدیل می‌کند. موتور درون‌سوز که به نظر می‌رسد همان قدر بر انسان سلطه دارد که به او خدمت می‌کند، وسیله‌ای است که گرما را به کار تبدیل می‌کند. در (و فقط در) بحث و مسائل تبدیل انرژی که چرخه‌ای کار می‌کنند، تمامی انتقال‌های انرژی، آنتروپی، و گرما را مثبت تعریف خواهیم کرد، چه شار به داخل وسیله باشد، چه به خارج. این قرارداد از مشکلات غیرضروری مربوط به علامتهای جبری اجتناب می‌کند. واژه "برگشت‌پذیر" شامل فرایندهایی می‌شود که مجموع آنتروپی سیستمهای برهم‌کنش‌دار برای آنها ثابت می‌ماند.

می‌کند. مسئلهٔ درک محدودیتهای ماشین بخار باعث تکوین بخش عمده‌ای از ترمودینامیک شد. تبدیل انرژی کماکان یکی از کاربردهای اصلی فیزیک گرماست، زیرا بخش اعظم انرژی الکتریکی از گرما تولید می‌شود.

تفاوت بنیادی بین گرما و کار تفاوت در انتقال آنتروپی است. انتقال انرژی dU از یک منبع به سیستمی را در نظر بگیرید که منبع با آن در تماس گرمایی در دمای τ است؛ این انتقال انرژی مطابق استدلال فصل ۲، با انتقال آنتروپی $d\sigma = dU/\tau$ همراه است. این انتقال انرژی همان چیزی است که در بالا به‌عنوان گرما تعریف کردیم، و می‌بینیم که همراه با انتقال آنتروپی است. کار، که انتقال انرژی بر اثر تغییر در پارامترهای خارجی — مثل مکان پیستون — است، هیچ آنتروپی‌ای به سیستم منتقل نمی‌کند. هنگامی که تنها کار انجام یا منتقل می‌شود جایی نیست که آنتروپی از آن بیاید.

اما، باید دقت کرد: انرژی کل دو سیستم که در تماس با یکدیگر قرار داده می‌شوند پایسته است، اما آنتروپی کل الزاماً پایسته نیست و می‌تواند افزایش پیدا کند. انتقال آنتروپی بین دو سیستم در تماس گرمایی فقط در صورتی قابل تعریف است که افزایش آنتروپی یکی برابر با کاهش آنتروپی دیگری باشد. فعلاً مطالعهٔ خودمان را به فرایندهای برگشت‌پذیر محدود می‌کنیم که در آنها آنتروپی کل سیستم‌های برهم‌کنش دار ثابت باقی می‌ماند. بعداً بحث را به فرایندهای برگشت‌ناپذیر هم تعمیم خواهیم داد که فرایندهایی هستند که آنتروپی کل دو سیستم در آنها افزایش می‌یابد، مانند مورد شارش گرما در فصل ۲.

می‌توانیم برای تمایز بین گرما و کار تعبیر کمی ارائه دهیم. فرض کنید تغییر انرژی سیستم طی یک فرایند برگشت‌پذیر dU باشد؛ تغییر آنتروپی $d\sigma$ ، و دما τ است. گرمای دریافت شده توسط سیستم در این فرایند را چنین تعریف می‌کنیم

$$dQ \equiv \tau d\sigma \quad (1-8)$$

از اصل پایستگی انرژی داریم

$$dU = dW + dQ \quad (2-8)$$

که گویای این است که تغییر انرژی، بخشی توسط کار انجام شده روی سیستم و بخشی توسط گرمای افزوده شده از منبع به سیستم پدید می‌آید. بنابراین

$$dW = dU - dQ = dU - \tau d\sigma \quad (3-8)$$

کار انجام شده روی سیستم در فرایند برگشت پذیر است. دلایل ما برای نوشتن گرما و کار به صورت dQ و dW به جای dQ و dW در پایین توضیح داده شده است. برای $d\sigma = 0$ ، کار خالص و برای $dU = \tau d\sigma$ ، گرمای خالص داریم.

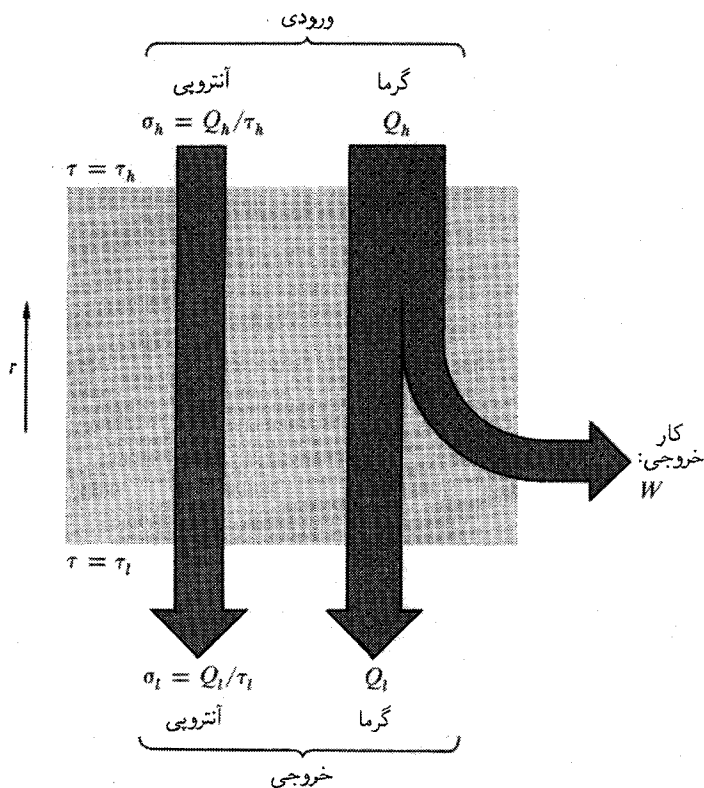
ماشینهای گرمایی: تبدیل گرما به کار

نامساوی کارنو. گرما و کار به خاطر تفاوت در انتقال آنتروپی نقشهای متفاوتی در فرایندهای تبدیل انرژی دارند. دو پیامد این تفاوت را در نظر بگیرید:

(الف) همه انواع کار آزادانه قابل تبدیل به کار مکانیکی و به همدیگرند، زیرا انتقال آنتروپی صفر است. موتور الکتریکی ایده آل بدون اصطکاک مکانیکی یا مقاومت الکتریکی، وسیله ای برای تبدیل کار الکتریکی به کار مکانیکی است. مولد الکتریکی ایده آل کار مکانیکی را به کار الکتریکی تبدیل می کند. چون همه اقسام کار آزادانه قابل تبدیل هستند، از نظر ترمودینامیکی معادل هم و بخصوص معادل کار مکانیکی اند. واژه کار به تمام انواع کار اطلاق می شود.

(ب) کار می تواند کاملاً به گرما تبدیل شود، اما عکس آن ممکن نیست: گرما نمی تواند کاملاً به کار تبدیل شود. آنتروپی با گرما وارد سیستم می شود، اما با کار از سیستم خارج نمی شود. وسیله ای که از گرما کار تولید می کند الزاماً باید آنتروپی را از گرمایی که به کار تبدیل شده جدا کند. نمی شود آنتروپی ای که از گرمای ورودی تبدیل شده برداشته می شود به طور نامتناهی در داخل وسیله انباشته شود؛ این آنتروپی باید نهایتاً از وسیله خارج شود. تنها راه انجام این کار این است که گرمای ورودی بیش از مقداری که به کار تبدیل می شود فراهم کنیم، و گرمای ورودی اضافی را به صورت گرمای هدر رفته، در یک دمای پایینتر از دمای گرمای ورودی، دفع کنیم (شکل ۸-۱). چون $dQ/d\sigma = \tau$ است، انتقال برگشت پذیر گرمایی که یک واحد آنتروپی را همراهی می کند توسط دمایی داده می شود که گرما در آن انتقال یافته است. بنابراین لازم است که فقط بخشی از گرمای ورودی در دمای پایینتر دفع شود تا تمام آنتروپی گرمای ورودی به بیرون برده شود. فقط اختلاف گرمای ورودی و خروجی را می توان به کار تبدیل کرد. برای جلوگیری از انباشته شدن آنتروپی باید مقداری گرمای خروجی وجود داشته باشد؛ بنابراین غیرممکن است که تمام گرمای ورودی به کار تبدیل شود!

ممنوعیت در برابر ذخیره شدن بی حد و حصر آنتروپی در یک وسیله به این معنا نیست که آنتروپی نمی تواند موقتاً ذخیره شود، به شرط آنکه نهایتاً برداشته شود. بسیاری از وسایل عملی تبدیل انرژی چرخه ای کار می کنند و آنتروپی در آنها به صورت تناوبی با زمان تغییر می کند. چنین وسیله چرخه ایی ماشین گرمایی نامیده می شود. نمونه اش موتور درون سوز است. محتوای آنتروپی



شکل ۸-۱ شارش آنتروپی و انرژی در هر وسیله برگشت پذیری که با عملکرد پیوسته از گرما کار تولید می کند. شارش خروجی آنتروپی باید برابر شارش ورودی آنتروپی باشد.

هر سیلندر نزدیک شروع ضربه مکش کمینه است و نزدیک شروع ضربه خروج بیشینه می شود. یک مقدار محتوای آنتروپی وجود دارد که وسیله به طور دوره ای به آن باز می گردد؛ آنتروپی به طور نامتناهی انباشته نمی شود.

چه کسری از گرمای ورودی Q_h که طی یک چرخه در دمای ثابت بالاتر τ_h گرفته می شود می تواند به کار تبدیل شود؟ آنتروپی ورودی وابسته به گرمای ورودی برابر با $\sigma_h = Q_h / \tau_h$ است. برای جلوگیری از علامتهایی که موجب سرگردانی می شوند، در این بحث همه شارشهای انرژی، گرما، و آنتروپی را مثبت تعریف می کنیم چه شارش به داخل سیستم باشد چه به خارج و از قرارداد معمول که طبق آن شارش به داخل سیستم مثبت و به خارج سیستم منفی است پیروی نمی کنیم. اگر گرمای هدر رفته در هر چرخه که سیستم مثبت و به خارج سیستم منفی است پیروی نمی کنیم. اگر گرمای هدر رفته در هر چرخه که سیستم را در دمای ثابت پایتتر τ_l ترک می کند Q_l باشد، آنتروپی خروجی به ازای هر چرخه $\sigma_l = Q_l / \tau_l$ است. در فرایند برگشت پذیر این آنتروپی خروجی

برابر با آنتروپی ورودی است:

$$Q_l/\tau_l = Q_h/\tau_h \quad \text{یا} \quad \sigma_l = \sigma_h \quad (۴-۸)$$

بنابراین

$$Q_l = (\tau_l/\tau_h)Q_h \quad (۵-۸)$$

کار تولید شده طی یک چرخه فرایند برگشت پذیر اختلاف بین گرمای افزوده شده و گرمای هدر رفته خارج شده است:

$$W = Q_h - Q_l = [1 - (\tau_l/\tau_h)]Q_h = \frac{\tau_h - \tau_l}{\tau_h} Q_h \quad (۶-۸)$$

نسبت کار تولید شده به گرمای افزوده شده در فرایند برگشت پذیر بازده کارنو نامیده می شود

$$\eta_C \equiv \left(\frac{W}{Q_h} \right)_{\text{rev}} = \frac{\tau_h - \tau_l}{\tau_h} = \frac{T_h - T_l}{T_h} \quad (۷-۸)$$

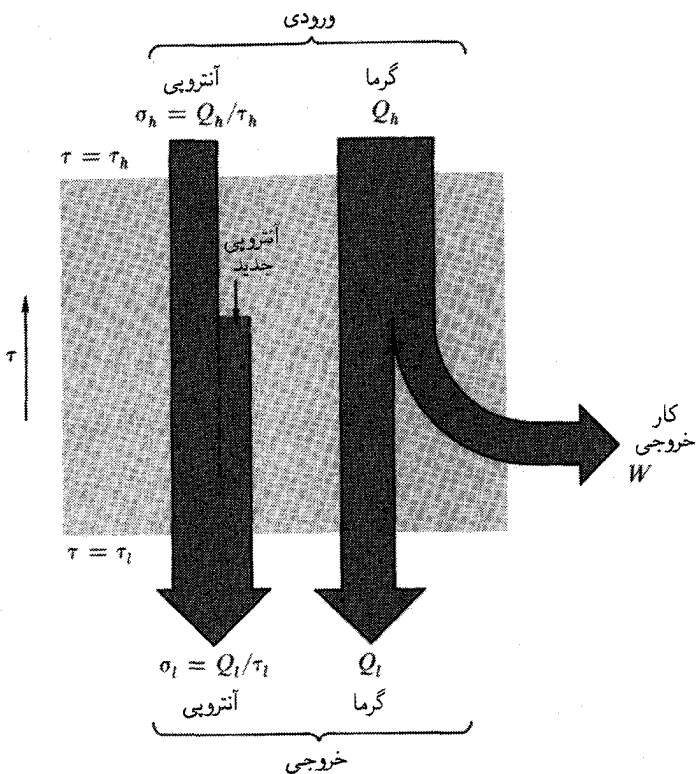
این کمیت به احترام سعدی کارنو چنین نامیده شده است، که آن را در ۱۸۲۴ به دست آورد. این موفقیت تحسین برانگیز بود: مفهوم آنتروپی هنوز ابداع نشده بود، و استنتاج کارنو ۱۵ سال قبل از شناسایی گرما به عنوان شکلی از انرژی صورت گرفت.

بازده کارنو بالاترین مقدار ممکن بازده تبدیل انرژی $\eta = W/Q_h$ نسبت کار خروجی به یکای گرمای ورودی، در هر ماشین گرمایی چرخه ای است که بین دماهای τ_h و τ_l کار می کند. ماشینهای گرمایی واقعی بازده های پایینتری دارند زیرا فرایندهایی که در داخل آنها صورت می گیرد کاملاً برگشت پذیر نیستند. آنتروپی داخل وسیله توسط فرایندهای برگشت پذیر تولید خواهد شد. نمودار شارش انرژی-آنتروپی به صورت شکل ۲-۸ در می آید. اکنون سه نامساوی داریم

$$\sigma_l \geq \sigma_h \quad (۸-۸)$$

$$Q_l \geq Q_h(\tau_l/\tau_h) \quad (۹-۸)$$

$$W = Q_h - Q_l \leq \frac{\tau_h - \tau_l}{\tau_h} Q_h = \eta_C Q_h \quad (۱۰-۸)$$



شکل ۲-۸ شارش آنترابی وانرژی در ماشین گرمایی واقعی دارای برگشت‌ناپذیری که در داخل وسیله آنترابی جدید تولید می‌کند. شارش خروجی آنترابی در دمای پایینتر بزرگتر از شارش ورودی آنترابی در دمای بالاتر است.

بازده واقعی تبدیل انرژی η از نامساوی کارنو تبعیت می‌کند

$$\eta = W/Q_h \leq 1 - (\tau_l/\tau_h) \equiv \eta_C \quad (11-8)$$

$\eta = \eta_C$ فقط در حد عملکرد برگشت‌پذیر وسیله‌ای وجود دارد که در τ_h گرما می‌گیرد و در τ_l گرما دفع می‌کند.

نامساوی کارنو محدودیت اساسی هر ماشین گرمایی است که در فرایند چرخه‌ای کار می‌کند. این نتیجه می‌گوید که غیرممکن است که تمام گرمای ورودی را بتوان به کار تبدیل کرد. برای یک نسبت دمای معین τ_h/τ_l بالاترین بازده تبدیل تحت عملکرد برگشت‌پذیر میسر می‌شود. بازده حدی با افزایش τ_h/τ_l افزایش پیدا می‌کند، اما فقط وقتی که $\tau_h/\tau_l \rightarrow \infty$ برود به بازده ۱۰۰ درصد می‌رسیم.

گرمای هدر رفته دمای پایین هر ماشین گرمایی باید نهایتاً به محیط دفع شود، بنابراین T_l قاعداً کمتر از دمای محیط نیست که، معمولاً حدود 300 K است. لازمهٔ بازده بالا دمای T_h بالا در مقایسه با 300 K است. متأسفانه دماهای قابل استفاده در عمل توسط قیدهای گوناگون مواد محدود می‌شود. در توربینهای بخار نیروگاهها، که انتظار می‌رود سالها یکسره کار کنند، دمای بالایی فعلاً به علت مشکلات مربوط به استحکام و فرسودگی فولاد به حدود 600 K محدود است. برای $T_l = 300\text{ K}$ و $T_h = 600\text{ K}$ ، بازده کارنو $\eta_C = 1/2$ ، یا 50% درصد است. اتلافهای ناشی از برگشت‌ناپذیریه‌ای اجتناب‌ناپذیر، این بازده را نوعاً به حدود 40% درصد کاهش می‌دهد. دست یافتن به بازده‌های بالاتری یکی از مسائل متالورژی دماهای بالاست.

منابع برگشت‌ناپذیری. شکل ۳-۸ چند منبع متداول برگشت‌ناپذیری را نمایش می‌دهد؛

(الف) بخشی از گرمای ورودی Q_h ممکن است مستقیماً، بدون عبور از فرایند واقعی تبدیل انرژی، به دمای پایینی شارش کند، مانند شارش گرما به دیوارهای سیلندر طی چرخهٔ احتراق موتورهای درون‌سوز.

(ب) بخشی از اختلاف دمای $T_h - T_l$ ممکن است، به علت افت دما در مقاومتهای گرمایی در مسیر شارش گرما، به صورت اختلاف دما در فرایند واقعی تبدیل انرژی قابل حصول نباشد.

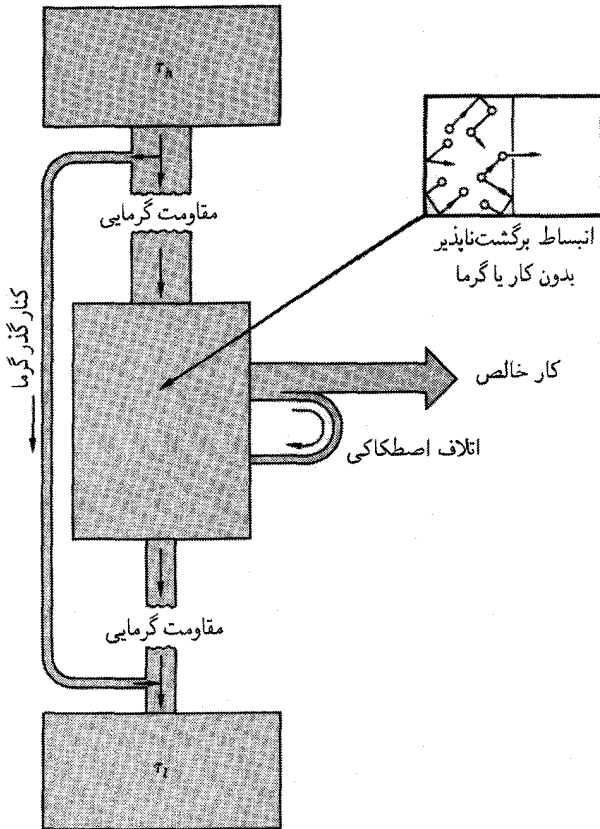
(ج) بخشی از کار تولید شده ممکن است بر اثر اصطکاک مکانیکی دوباره به گرما تبدیل شود.

(د) گاز ممکن است دستخوش انبساط برگشت‌ناپذیر شود بدون اینکه کاری انجام بدهد، مانند انبساط برگشت‌ناپذیر گاز ایده‌آل به داخل خلا.

سردکنها

سردکنها عکس ماشینهای گرمایی‌اند. سردکنها با صرف کار گرما را از دمای پایین T_l به دمای بالاتر T_h انتقال می‌دهند. نمودار شارش انرژی-آنتروپی ماشین گرمایی برگشت‌پذیر را در شکل ۱-۸ نظر بگیرید. چون هیچ آنتروپی‌ای داخل وسیله تولید نمی‌شود، عمل آن می‌تواند معکوس شود، به طوری که شارشهای انرژی و آنتروپی دقیقاً معکوس شوند. معادلات ۴-۸ تا ۶-۸ برای شارشهای معکوس معتبر می‌مانند.

نسبت انرژی مورد نظر در یک سردکن همان بازده تبدیل انرژی ۷-۸ نیست، بلکه نسبت $\gamma \equiv Q_l/W$ گرمای خارج شده در دمای پایین به کار صرف شده است. این نسبت ضریب عملکرد سردکن نامیده می‌شود؛ مقدار حدی این کمیت در عمل برگشت‌پذیر ضریب کارنوی عملکرد سردکن نامیده می‌شود، و با γ_C نشان داده می‌شود. $\gamma = Q_l/W$ را با $\eta \equiv W/Q_h$ که بازده تبدیل انرژی ماشین گرمایی است اشتباه نگیرید؛ همیشه $\eta \leq 1$ است، اما γ می‌تواند $1 < \gamma < \infty$



شکل ۳-۸ چهار منبع برگشت ناپذیری در ماشینهای گرمایی: شارش گرما از راه دررو بدون عبور از فرایند تبدیل انرژی، مقاومت گرمایی واقع در مسیر شارش گرما، اتلافهای اصطکاکی، و تولید آنتروپی حین انبساطهای برگشت ناپذیر.

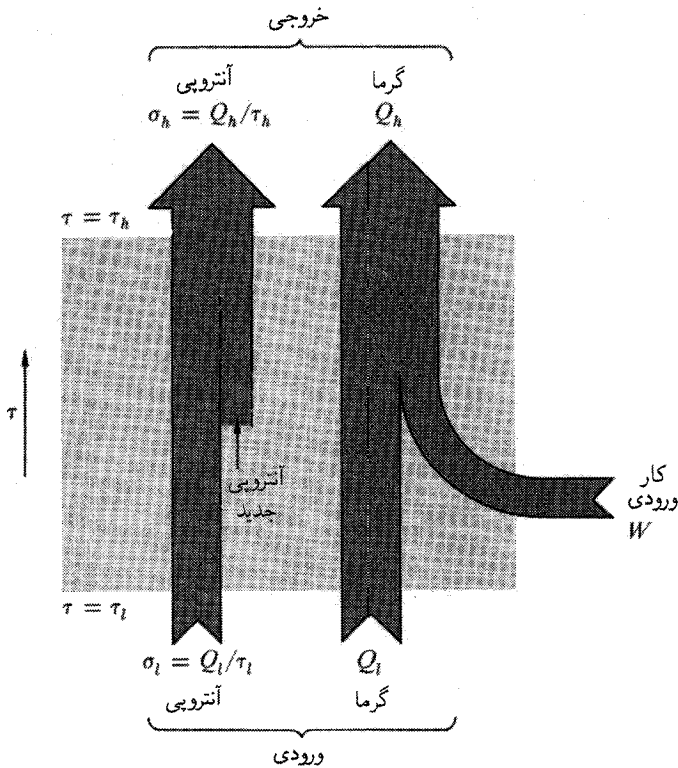
باشد. از معادله ۵-۸ و $W = Q_h - Q_l$ ، کار صرف شده عبارت است از

$$W = Q_h - Q_l = \frac{T_h - T_l}{T_l} Q_l \quad (۱۲-۸)$$

ضریب کارنوی عملکرد سردکن عبارت است از

$$\gamma_C = \left(\frac{Q_l}{W} \right)_{\text{rev}} = \frac{T_l}{T_h - T_l} = \frac{T_l}{T_h - T_l} \quad (۱۳-۸)$$

این نسبت می تواند بزرگتر یا کوچکتر از یک باشد.



شکل ۴-۸ شارش آنتروپی و انرژی در سردکن.

سردکنهای واقعی هم، مانند ماشینهای گرمایی واقعی، همیشه برگشت‌ناپذیریهایی در خود دارند که در داخل وسیله آنتروپی تولید می‌کند. مطابق نمودار شارش انرژی-آنتروپی شکل ۴-۸ در سردکن این آنتروپی اضافی در دمای بالاتر دفع می‌شود. اگر تمام شارشهای انرژی و آنتروپی را مثبت بگیریم، آنوقت، به جای ۸-۸، خواهیم داشت

$$\sigma_h \geq \sigma_l \quad (۱۴-۸)$$

همچنین

$$Q_h \geq (\tau_h / \tau_l) Q_l \quad (۱۵-۸)$$

$$W = Q_h - Q_l \geq [(\tau_h / \tau_l) - 1] Q_l = \frac{\tau_h - \tau_l}{\tau_l} Q_l = Q_l / \gamma_C \quad (۱۶-۸)$$

$$\gamma = Q_1/W \leq \gamma_C \quad (17-8)$$

ضریب کارنو، γ_C ، حد بالای ضریب واقعی عملکرد سردکن γ است، همان طور که بازده کارنو η_C حد بالای ضریب واقعی تبدیل انرژی ماشین گرمایی η است.

قانون افزایش آنتروپی هم موتورهای گرمایی و هم سردکنها را محدود می‌کند. اما طراحی دستگاهها مسائل کاملاً متفاوتی دارد. به‌ویژه طراحی سردکنهایی که در دمای هلیوم مایع یا کمتر از آن کار می‌کنند، مسئله‌ای چالش‌برانگیز در فیزیک گرما است (فصل ۱۲).

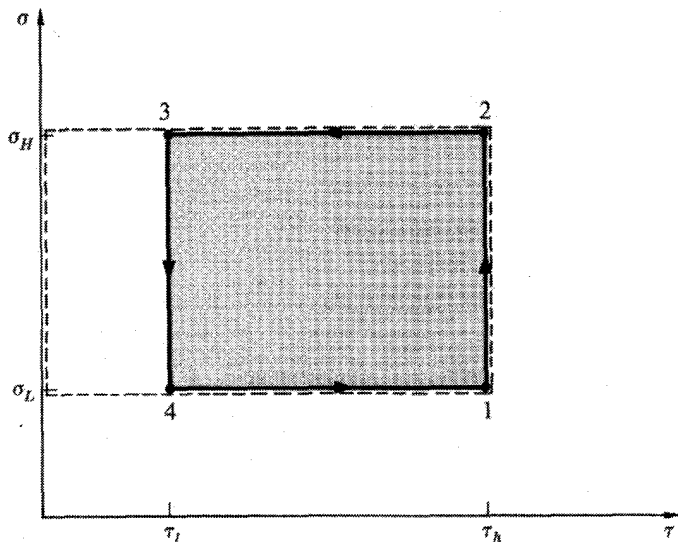
دستگاههای تهویه مطبوع و تلمبه‌های گرمایی

دستگاههای تهویه مطبوع سردکنهایی هستند که داخل ساختمان یا اتومبیل را خنک می‌کنند؛ گرما به محیط بیرون دفع می‌شود. اگر کانالهای ارتباطی داخلی و خارجی را با هم عوض کنیم، دستگاه تهویه مطبوع را می‌توان برای گرم کردن ساختمان در زمستان هم به‌کار گرفت. به چنین وسیله‌ای تلمبه گرمایی می‌گویند. اگر $T_h - T_l \ll T_h$ باشد تلمبه گرمایی می‌تواند با مصرف انرژی کمتری ساختمان را گرم کند (مسئله ۱).

محدودیتهای استفاده از تلمبه‌های گرمایی اکثراً اقتصادی هستند. هزینه نصب و نگهداری آنها به‌مراتب بیشتر از بخاریها و مشعلهای ساده است. تلمبه‌های گرمایی عمدتاً در شرایط اقلیمی ای مقرون به‌صرفه‌اند که استفاده از دستگاه تهویه مطبوع در آنها لازم است.

چرخه کارنو

استنتاج بازده تبدیل انرژی کارنو و ضریب عملکرد سردکن کارنو توضیحی نمی‌دهد که چگونه در فرایندی کار از گرما تولید می‌شود، یا چگونه سردسازی صورت می‌گیرد. ساده‌ترین و آشناترین فرایند یاد شده چرخه کارنو است. در چرخه کارنو یک گاز — یا هر ماده کاری دیگر — مطابق شکل ۸-۵، در چهار مرحله، دو تا هم‌دما و دو تا هم‌آنتروپی، منبسط و متراکم می‌شود. در نقطه ۱ گاز دارای دمای T_h و آنتروپی σ_L است. گاز در T ثابت منبسط می‌شود تا اینکه آنتروپی به مقدار σ_H ، در نقطه ۲، افزایش پیدا می‌کند. در مرحله دوم گاز بیشتر منبسط می‌شود، این بار در σ ثابت، تا اینکه دما تا مقدار T_l ، در نقطه ۳، پایین برود. گاز به‌طور هم‌دما تا نقطه ۴ متراکم می‌شود و سپس به‌طور هم‌آنتروپی تا حالت اولیه ۱ متراکم می‌شود. مقادیر پایین و بالای محتوای آنتروپی در ماده کار را به‌صورت σ_L و σ_H می‌نویسیم، تا این مقادیر را از σ_l و σ_h متمایز کنیم، که شارشهای آنتروپی در



شکل ۵-۸ یک چرخه کارنو، برای تبدیل گرما به کار، که با ترسیم آنتروپی نسبت به دما، برای یک ماده کاری دلخواه، نمایش داده شده است. این چرخه از دو فاز انبساط (۱ → ۲ و ۳ → ۴) و دو فاز تراکم (۲ → ۳ و ۴ → ۱) تشکیل شده است. یکی از فازهای انبساط و یکی از فازهای تراکم همدم هستند (۱ → ۲ و ۳ → ۴)، و یک فاز از هر نوع هم آنتروپی است (۲ → ۳ و ۴ → ۱). کار خالص انجام شده مساحت حلقه است. گرمای صرف شده در τ_h مساحتی است که با خط چین احاطه شده است.

هر چرخه در دماهای پایین و بالای τ_h و τ_l هستند. برای چرخه کارنو، $\sigma_l = \sigma_h = \sigma_H - \sigma_L$ است. کار انجام شده توسط سیستم در یک چرخه، مساحت مستطیل شکل ۵-۸ است:

$$W = (\tau_h - \tau_l)(\sigma_H - \sigma_L) \quad (18-8)$$

که از

$$\oint dU = 0 = \oint \tau d\sigma - \oint p dV$$

نتیجه می‌شود، که در آن $\oint p dV$ کار انجام شده توسط سیستم در یک چرخه است. گرمای جذب شده در $\tau = \tau_h$ طی فاز اول عبارت است از

$$Q_h = \tau_h(\sigma_H - \sigma_L) \quad (19-8)$$

از ترکیب ۸-۱۸ و ۸-۱۹ بازده کارنو η_C را به دست می آوریم. هر فرایندی که توسط شکل ۸-۵ توصیف شود، بدون در نظر گرفتن ماده کاری، چرخه کارنو نامیده می شود.

چرخه کارنو یک نقطه مرجع است که کاری را نشان می دهد که می تواند علی الاصول انجام شود، نه کاری که واقعاً انجام می شود. تمام چرخه های تبدیل انرژی به یک دمای ورودی بالا و یک دمای خروجی پایین برای گرما نیاز دارند، اما غالباً ورودیها و خروجیهای گرما منابع مشخصی در دماهای ثابت نیستند. حتی جاهایی هم که چنین منابعی حضور دارند، مانند توربینهای بخار، یک اختلاف دما بین ماده کاری و منبعها موجود است. فرایندهای گرم و سرد کردن هرگز واقعاً برگشت پذیر نیستند.

مثال: چرخه کارنو برای گاز ایده آل. یک گاز ایده آل تک اتمی را از چرخه کارنو می گذرانیم. ابتدا گاز حجم V_1 را اشغال کرده و با منبع \mathcal{R}_h در دمای بالای τ_h در تعادل گرمایی است. گاز به طور همدما تا حجم V_2 ، مطابق شکل ۸-۶ الف، منبسط می شود. در این فرایند گاز گرمای Q_h را از \mathcal{R}_h جذب می کند و آن را به صورت کار W_{12} به یک سیستم مکانیکی خارجی متصل به پیستون تحویل می دهد. گرمایی که گاز ایده آل از منبع می گیرد عبارت است از

$$Q_h = W_{12} = \int p dV = N\tau_h \int dV/V = N\tau_h \log(V_2/V_1) \quad (20-8)$$

این کار با مساحت دارای نشانه "۱۲" نشان داده شده است. سپس، گاز از \mathcal{R}_h جدا و بازم منبسط می شود، البته به طور هم آنتروپی، تا اینکه دما به دمای پایین τ_l نزول کند. در این فرایند کار اضافی

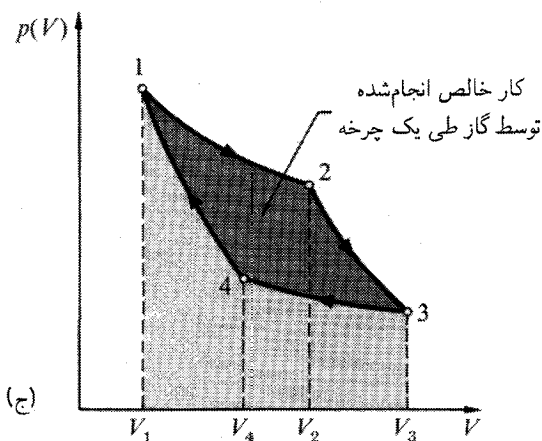
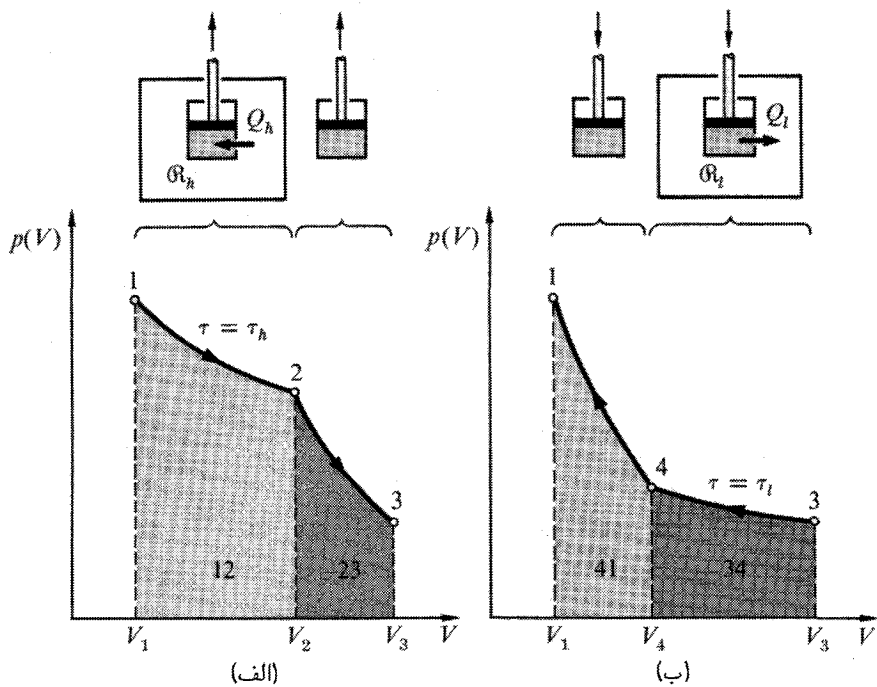
$$W_{23} = U(\tau_h) - U(\tau_l) = \frac{3}{2}N(\tau_h - \tau_l) \quad (21-8)$$

توسط گاز تحویل داده می شود. بنا به ۶-۶۳، حجم V_3 در پایان انبساط هم آنتروپی به V_2 مربوط می شود:

$$V_3/V_2 = (\tau_h/\tau_l)^{2/3} \quad \text{یا} \quad \tau_l V_3^{3/2} = \tau_h V_2^{3/2} \quad (22-8)$$

پس از نقطه ۳ گاز با منبع دمای \mathcal{R}_l در دمای τ_l در تماس قرار داده می شود، و سپس به صورت همدما تا حجم V_4 متراکم می شود (شکل ۸-۷۶ ب)، که در رابطه زیر صدق می کند

$$V_4/V_3 = (\tau_h/\tau_l)^{2/3} = V_3/V_2 \quad (23-8)$$



شکل ۶-۸ چرخه کارنو برای گاز ایده آل، به صورت نمودار $p - V$ یک گاز ایده آل طی چهار مرحله منبسط و باز متراکم می‌گردد. دو تا از آنها هم‌دمای است، در دمای T_h و T_l ($T_h > T_l$). دو تا از آنها هم‌آنتروپی است، از T_h به T_l ، و برعکس. مساحت‌های سایه‌دار اینها را نشان می‌دهند: (الف) کار انجام شده طی دو مرحله انبساط، (ب) کار انجام شده طی دو مرحله تراکم، و (ج) کار خالص انجام شده طی چرخه.

به طوری که $V_2/V_4 = V_2/V_1$ است. لازمه این تراکم این است که کار

$$W_{23} = N\tau_l \log(V_2/V_4) = N\tau_l \log(V_2/V_1) \quad (24-8)$$

روی گاز انجام شود. این کار به صورت گرما به \mathcal{R}_1 دفع می شود

$$Q_l = W_{23} \quad (25-8)$$

در نهایت گاز از \mathcal{R}_1 جدا می شود و دوباره به صورت هم آنتروپی متراکم می شود تا دمای آن به دمای اولیه τ_h صعود کند. به خاطر انتخاب ۲۳-۸ برای V_4 ، حجم گاز در این نقطه به مقدار اولیه خود V_1 باز گشته است، و چرخه تکمیل شده است. در این مرحله آخر، کار

$$W_{21} = \frac{3}{4}N(\tau_h - \tau_l) \quad (26-8)$$

روی گاز انجام می شود؛ این کار W_{23} انجام گرفته توسط گاز طی انبساط هم آنتروپی ۳ → ۲ را خنثی می کند. کار خالصی که توسط گاز طی این چرخه تحویل داده می شود از اختلاف مساحت های سایه دار در شکل های ۶-۸ الف و ۶-۸ ب به دست می آید که مساحت محصور در شکل ۶-۸ ج است. منحنی های هم آنتروپی در نمودار $p - V$ دارای شیب تندتری از منحنی های همدا هستند، به طوری که مساحت حلقه متناهی و برابر با مساحت مستطیل شکل ۵-۸ است. داریم

$$\begin{aligned} W &= W_{12} + W_{23} - W_{24} - W_{41} = W_{12} - W_{23} \\ &= N(\tau_h - \tau_l) \log(V_2/V_1) \end{aligned} \quad (27-8)$$

گرمای جذب شده از \mathcal{R}_h در ۲۰-۸ داده شد، بنابراین $W/Q_h = (\tau_h - \tau_l)/\tau_h$ است، که همان رابطه کارنو ۷-۸ است.

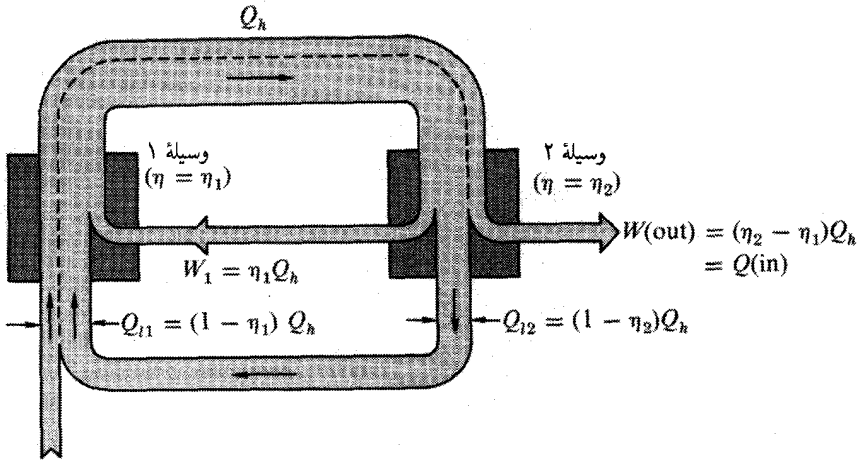
تبدیل انرژی و قانون دوم ترمودینامیک

حدود کارنو برای تبدیل گرما به کار و برای عملکرد سردکنها پیامدهای مستقیم قانون افزایش آنتروپی اند. قانون دوم ترمودینامیک معمولاً بدون ذکر آنتروپی فرمول بندی می شود. فرمول بندی کلاسیکی کلونین-پلانک را در فصل ۲ بیان کردیم: "غیرممکن است که فرایندی چرخه ای صورت بگیرد که تنها اثر آن گرفتن گرما از یک منبع و انجام همان مقدار کار باشد."

$$Q_h = W_1 + Q_{12} + Q(\text{in})$$

$$Q_h = W_1 + Q_{12} + W(\text{out})$$

$$0 = Q(\text{in}) - W(\text{out})$$



$$Q(\text{in}) = (\eta_2 - \eta_1)Q_h$$

شکل ۷-۸ اگر دو وسیله تبدیل انرژی برگشت پذیر مختلف که بین دماهای T_h و T_l یکسان کار می کنند می توانستند بازده های تبدیل انرژی مختلفی داشته باشند ($\eta_2 > \eta_1$)، این امکان وجود داشت که آنها را در یک وسیله واحد با بازده 100% در صد ادغام کنیم، با استفاده از وسیله ۱ با بازده کمتر به عنوان سردکنی که نه تنها تمامی گرمای هدر رفته Q_{12} را از وسیله ۲ با بازده بیشتر، بلکه یک مقدار اضافی $Q(\text{in})$ گرما را هم، به دمای بالاتر برمی گرداند، در این صورت می توانستیم این گرمای اضافی را کاملاً به کار تبدیل کنیم.

تمام وسایل تبدیل انرژی برگشت پذیر که بین دماهای یکسان کار می کنند بازده تبدیل انرژی $\eta = W/Q_h$ یکسانی هم دارند. اگر چنین نمی بود، باید می توانستیم دو وسیله برگشت پذیر با بازده های مختلف $\eta_1 < \eta_2$ را، طوری ترکیب کنیم (شکل ۷-۸) که وسیله ۱ با بازده پایینتر، در مسیر معکوس به صورت یک سردکن عمل کند که نه تنها تمام گرمای هدر رفته Q_{12} را از وسیله با بازده بیشتر ۲، بلکه یک مقدار اضافی گرمای $Q(\text{in})$ را هم، به دمای بالاتر T_h برگرداند. و به این ترتیب باید در مجموع می توانستیم گرمای $Q(\text{in})$ را به کار $W(\text{out})$ تبدیل کنیم بدون اینکه گرمایی هدر رفته باشد. لازمه این کار این است که آنتروپی ناپود شود و این قانون افزایش آنتروپی را نقض می کند.

اکنون که ثابت کردیم تمام وسایل برگشت پذیری که بین دماهای یکسان کار می کنند بازده تبدیل انرژی یکسانی هم دارند، کافی است که این بازده را برای هر وسیله خاصی محاسبه کنیم تا این مقدار مشترک پیدا شود. وسیله چرخه کارنو برای این مقدار مشترک به $\eta_C = (T_h - T_l)/T_h$ می انجامد.

وابستگی گرما و کار به مسیر

توجه کنید که واژه‌های گرما و کار را برای مشخص کردن فرایندهای انتقال انرژی به کار برده‌ایم، نه برای مشخص کردن خواص خود سیستم. معنی ندارد که از محتوای گرما یا از محتوای کار یک سیستم صحبت کنیم. یک بار دیگر چرخه کارنو را در نظر می‌گیریم: در مسیر بسته‌ای در صفحه $p - V$ ، مقداری کار خالص توسط سیستم تولید، و مقداری گرمای خالص مصرف می‌شود. اما سیستم پس از یک بار پیمودن مسیر دقیقاً به وضعیت اولیه باز می‌گردد؛ هیچ خاصیتی از سیستم تغییر نکرده است. این یعنی که نمی‌توان دو تابع $Q(\sigma, V)$ و $W(\sigma, V)$ داشت به طوری که گرما، Q_{ab} ، و کار، W_{ab} ، لازم برای بردن سیستم از حالت (σ_a, V_a) به حالت (σ_b, V_b) از تفاضل Q ها و W ها حاصل شوند.

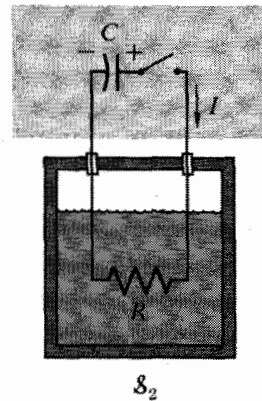
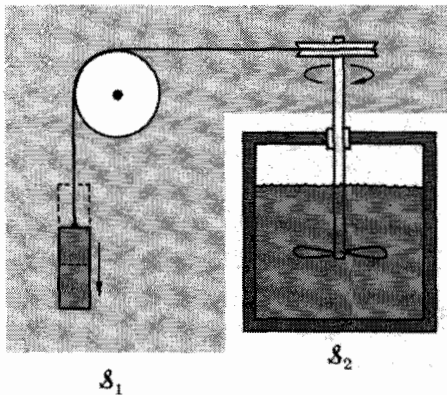
$$Q_{ab} \stackrel{?}{=} Q(\sigma_b, V_b) - Q(\sigma_a, V_a); \quad W_{ab} \stackrel{?}{=} W(\sigma_b, V_b)$$

اگر چنین توابعی وجود می‌داشت، انتقالهای خالص گرما و کار در مسیر بسته الزاماً صفر می‌شد، و نشان داده‌ایم که این انتقالها صفر نیستند.

انتقالهای گرما و کار بین حالت (a) و (b) بستگی به مسیر طی شده بین این دو حالت دارند. این وابستگی به مسیر این‌طور بیان می‌شود که می‌گوییم "گرما و کار توابع حالت نیستند". گرما و کار، برخلاف دما، آنتروپی، و انرژی آزاد، جزء مشخصات ذاتی سیستم نیستند. نمونه‌های dQ و dW که در ۸-۱ و ۸-۲ معرفی کردیم نمی‌توانند دیفرانسیلهای توابع ریاضی $Q(\sigma, V)$ و $W(\sigma, V)$ باشند. به همین دلیل این نموها را با dQ و dW مشخص کردیم، و نه با dQ و dW . بدون وابستگی گرما و کار به مسیر فرایندهای چرخه‌ای هم که تولید کار از گرما را میسر کنند وجود نخواهند داشت.

کار برگشت‌ناپذیر

فرایندهای انتقال انرژی شکل ۸-۸ را در نظر می‌گیریم. در هر فرایند \mathcal{P}_1 یک سیستم صرفاً مکانیکی یا الکتریکی است که کار خالص صفر تحویل می‌دهد. انرژی انتقال یافته به \mathcal{P}_2 ، یا توسط اصطکاک یا توسط مقاومت الکتریکی، به گرما تبدیل می‌شود. حالت نهایی \mathcal{P}_2 همان حالتی است که اگر این انرژی به صورت گرما هم افزوده شده بود حاصل می‌گشت. آنتروپی \mathcal{P}_2 به میزان $d\sigma_2 = dU_2/T$ افزایش می‌یابد. این آنتروپی، آنتروپی از نو خلق شده است. فرایندهایی که آنتروپی نو در آنها خلق می‌شود برگشت‌ناپذیرند زیرا هیچ راهی برای معکوس کردن آنها به منظور از بین بردن آنتروپی تازه خلق شده وجود ندارد. اگر آنتروپی تازه خلق شده از تبدیل کار به گرما نشأت بگیرد، می‌گوییم که کار برگشت‌ناپذیر صورت گرفته است.



شکل ۸-۸ دو فرایند برگشت‌ناپذیر که انرژی پتانسیل مکانیکی یا الکتریکی در آنها برای گرم کردن یک سیستم به‌کار می‌رود.

اگر فقط تغییر خالص را در یک سیستم در نظر بگیریم، هیچ راهی وجود ندارد که بگوییم فرایند منجر به این تغییر برگشت‌پذیر بوده است یا برگشت‌ناپذیر. برای یک تغییر dU در انرژی و $d\sigma$ در آنتروپی، می‌توان گرمای برگشت‌پذیر dQ_{rev} و کار برگشت‌پذیر dW_{rev} را به‌عنوان گرما و کاری تعریف کرد که این تغییر را در یک فرایند برگشت‌پذیر به انجام می‌رسانند. اگر بخشی از کار انجام شده روی سیستم برگشت‌ناپذیر باشد، کار واقعی لازم برای انجام یک تغییر معین بزرگتر از کار برگشت‌پذیر است

$$dW_{irrev} > dW_{rev} \quad (۲۸-۸)$$

از پایستگی انرژی داریم

$$dU = dW_{irrev} + dQ_{irrev} = dW_{rev} + dQ_{rev}$$

بنابراین

$$dQ_{irrev} < dQ_{rev} \quad (۲۹-۸)$$

گرمای انتقال‌یافته واقعی در فرایند برگشت‌ناپذیر قطعاً کمتر از گرمای برگشت‌پذیر است.

مثال: انبساط ناگهانی گاز ایده‌آل. به‌عنوان مثالی از یک فرایند برگشت‌ناپذیر یک بار دیگر انبساط آزاد یک گاز ایده‌آل به داخل خلأ را در نظر می‌گیریم. نه گرما انتقال پیدا می‌کند و نه کار، به‌طوری

که $dU = 0$ و $d\tau = 0$ است. حالت نهایی با حالت حاصل از انبساط همدمای برگشت پذیر گاز در تعادل گرمایی با یک منبع یکسان است. کار انجام شده روی گاز W_{rev} در انبساط برگشت پذیر از حجم V_1 به V_2 ، بنابه ۶-۵۷، عبارت است از

$$W_{rev} = -N\tau \log(V_2/V_1) \quad (30-8)$$

کار انجام شده روی گاز منفی است؛ گاز کار مثبت روی پیستون انجام می دهد که مقدار آن برابر است با گرمای انتقال یافته به سیستم

$$Q_{rev} = -W_{rev} > 0; \quad W_{rev} < 0 \quad (31-8)$$

تغییر آنتروپی برابر است با Q_{rev}/τ ، یا

$$\sigma_2 - \sigma_1 = -W_{rev}/\tau = N \log(V_2/V_1) \quad (32-8)$$

در فرایند برگشت ناپذیر انبساط به داخل خلا این آنتروپی از نو خلق می شود، زیرا نه گرما از بیرون به داخل سیستم شارش می کند و نه کار: $W_{irrev} = Q_{irrev} = 0$. از ۸-۳۱ داریم

$$W_{irrev} > W_{rev} \quad (33-8)$$

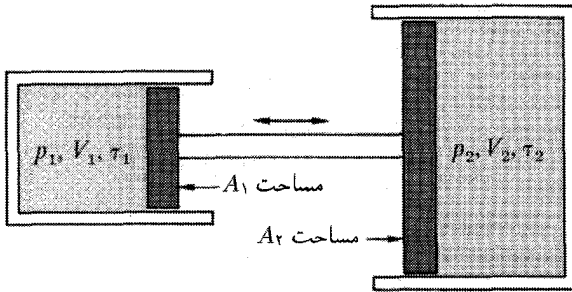
که با ۸-۲۸ و ۸-۲۹ توافق دارد.

در بحث درباره کار برگشت ناپذیر فرض کردیم که آنتروپی نو در داخل سیستم طی تحویل کار به سیستم توسط سیستمهای دیگر، خلق می شود. البته، این تنها منبع برگشت ناپذیری در انتقال انرژی نیست. انتقال خالص گرما هم، بدون هرگونه کار، اگر بین دو سیستم دارای دماهای مختلف صورت بگیرد، برگشت ناپذیر است. مثالی از این مورد را در فصل ۲ بررسی کردیم. در این فرایند گرما از سیستمی در دمای τ_1 به سیستمی در دمای پایینتر τ_2 انتقال می یابد. داریم

$$dU_1 = dQ_1 = \tau_1 d\sigma_1; \quad dU_2 = dQ_2 = \tau_2 d\sigma_2; \quad dQ_2 = 0 \quad (34-8)$$

آنتروپی تازه خلق شده عبارت است از

$$\begin{aligned} d\sigma_{irr} &= (d\sigma_1 + d\sigma_2) = dQ_1/\tau_1 + dQ_2/\tau_2 \\ &= (1/\tau_1 - 1/\tau_2) dQ_1 = \frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_1 \tau_2} dQ_1 \end{aligned} \quad (35-8)$$



$$p_1 A_1 = p_2 A_2$$

شکل ۹-۸ سیستمهایی که فقط کار بین آنها منتقل می‌شود و گرما انتقال نمی‌یابد لازم نیست در یک دما باشند تا فرایند برگشت‌پذیر باشد.

شارش گرما از دمای بالا به دمای پایین است: dQ_1 منفی است؛ $T_2 - T_1$ منفی است، بنابراین $d\sigma_{\text{irr}} > 0$ است.

اگر بین دو سیستم که در دماهای مختلف هستند فقط کار انتقال پیدا کند و گرما منتقل نشود لازم نیست که انتقال انرژی برگشت‌ناپذیر باشد (شکل ۹-۸).

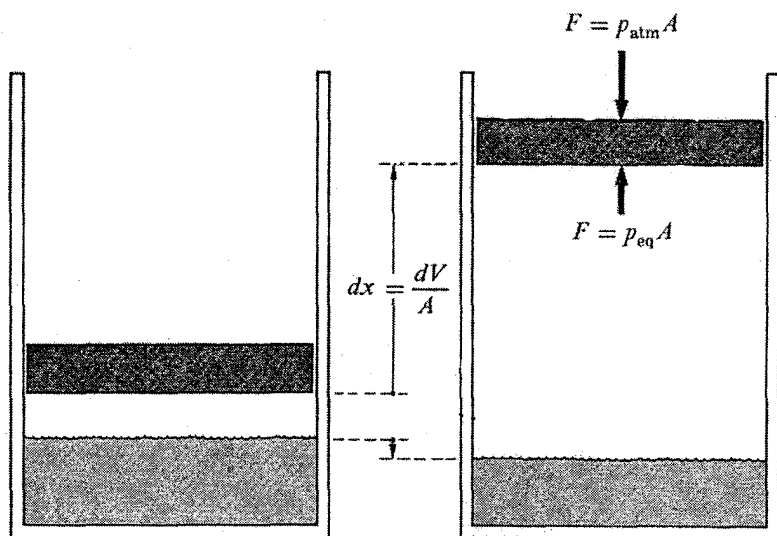
تمام فرایندهای انتقال انرژی بدون استثناء تا حدودی برگشت‌ناپذیرند، اما فرایندهای برگشت‌پذیر جزء ارکان نظریه فیزیک گرما محسوب می‌شوند. این فرایندها حدی طبیعی ایجاد می‌کنند، که همان حد تعادلی تولید آنتروپی مایل به صفر است. از این به بعد فرض خواهیم کرد که واژه‌های گرما و کار، بدون ذکر صفت به فرایندهای برگشت‌پذیر اشاره می‌کنند.

گرما و کار در دمای ثابت یا فشار ثابت

کار همدمما. نشان می‌دهیم که کار کل انجام شده روی یک سیستم در یک فرایند برگشت‌پذیر همدمما برابر با افزایش انرژی آزاد هلمهولتز $F = U - T\sigma$ سیستم است. برای یک فرایند برگشت‌پذیر $dQ = Td\sigma = d(T\sigma)$ است، زیرا $dT = 0$ است، به این ترتیب

$$dW = dU - dQ = dU - d(T\sigma) = dF \quad (۳۶-۸)$$

بنابراین در چنین فرایندهایی انرژی آزاد هلمهولتز تابع انرژی طبیعی، و مناسبتر از انرژی U است. هنگامی که یک فرایند همدمما را برحسب انرژی آزاد هلمهولتز تحلیل می‌کنیم، خودبه‌خود کار اضافی لازم برای جبران انتقال گرما از سیستم به منبع را منظور می‌کنیم. غالباً انتقال گرما بخش اعظم کار



شکل ۸-۱۰ وقتی مایعی تحت فشار جو می‌جوشد، بخاری که جو را جابه‌جا می‌کند در برابر فشار جو کار انجام می‌دهد.

است: برای گاز ایده‌آل انرژی U در یک فرایند همدمای تغییر نمی‌کند، و کار انجام شده برابر انتقال گرماست.

گرما و کار هم‌فشار. بسیاری از فرایندهای انتقال انرژی — همدمای یا غیر آن — در فشار ثابت صورت می‌گیرند، بخصوص آنهایی که در سیستم‌های روباز انجام می‌شوند. فرایند در فشار ثابت فرایند هم‌فشار نامیده می‌شود. مثال ساده‌اش جوشیدن مایع مانند شکل ۸-۱۰ است، که در آن فشار روی پیستون فشار جو خارج است. اگر سیستم حجم خود را به اندازه dV تغییر دهد، کار توسط محیط فراهم می‌شود و به این معنی “آزاد” است. کار اگر منفی باشد، به محیط تحویل داده می‌شود، و برای منظوره‌های دیگر قابل خارج ساختن از سیستم نیست. به همین دلیل غالباً بهتر است که $-d(pV)$ را از کار کل کسر کنیم. به این ترتیب کار مؤثر انجام شده روی سیستم را به دست می‌آوریم، که به این صورت تعریف می‌شود

$$dW' \equiv dW + d(pV) = dU + d(pV) - dQ = dH - dQ \quad (۳۷-۸)$$

که در آن یک تابع جدید تعریف کرده‌ایم

$$H = U + pV \quad (۳۸-۸)$$

که آنتالپی نامیده می‌شود و همان نقشی را در فرایندهای فشار ثابت بازی می‌کند که انرژی U در فرایندهای در حجم ثابت بازی می‌کند. جمله pV در ۳۸-۸ کاری است که برای جابه‌جا کردن جو لازم است تا فضایی که سیستم قرار است اشغال کند خالی شود. مفهوم نهفته در این تعریفها این است که کار علاوه بر نوع ناشی از تغییرات حجم انواع دیگری هم دارد. دو رده فرایندهای فشار ثابت از اهمیت خاصی برخوردارند:

(الف) فرایندهایی که در آنها هیچ کار مؤثری انجام نمی‌شود. گرمای انتقالی از ۳۷-۸، برابر با $dH = dQ$ است. تبخیر مایع (فصل ۱۰) از یک ظرف روباز چنین فرایندی است، زیرا هیچ کار مؤثری انجام نمی‌شود. گرمای تبخیر اختلاف آنتالپی بین فاز بخار و فاز مایع است.

(ب) فرایندهای در دمای ثابت و فشار ثابت. در این صورت $dQ = \tau d\sigma = d(\tau\sigma)$ است، و کار مؤثر انجام شده روی سیستم، از ۳۶-۸ و ۳۷-۸ عبارت است از

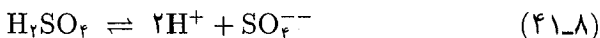
$$dW' = dF + d(pV) = dg \quad (۳۹-۸)$$

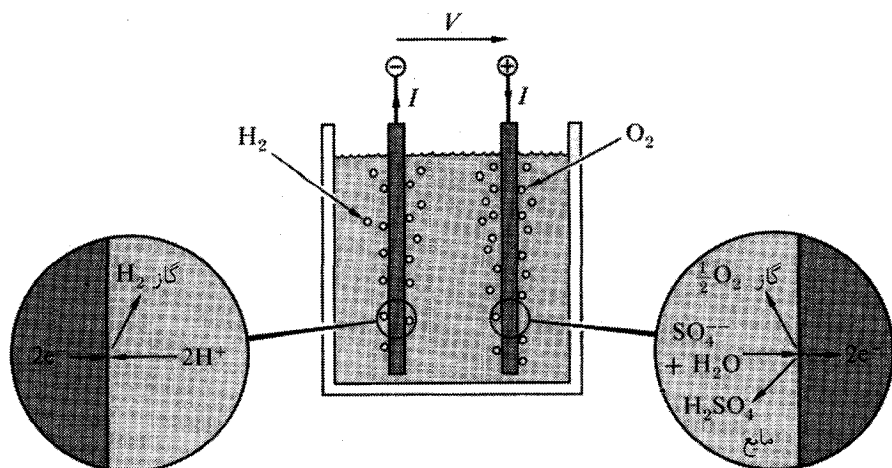
که در آن تابع جدید دیگری به نام انرژی آزاد گیبس، را تعریف کرده‌ایم.

$$G = F + pV = U + pV - \tau\sigma \quad (۴۰-۸)$$

کار مؤثر انجام شده در یک فرایند برگشت پذیر در دما و فشار ثابت برابر با تغییر انرژی آزاد گیبس سیستم است. این بخصوص در مورد واکنشهای شیمیایی کاربرد دارد که در آنها حجم تغییر می‌کند در حالی که واکنش در فشار ثابت صورت می‌گیرد. انرژی آزاد گیبس در فصل ۹ به‌طور گسترده به‌کار می‌رود، و آنتالپی در فصل ۱۰ به‌کار می‌رود.

مثال: الکترولیز و پیل‌های سوختی. الکترولیز فرایندی است که هم همدماست و هم هم فشار. الکترولیتی از اسید سولفوریک را در نظر بگیرید که در آن الکترودهای پلاتینی غوطه‌ورند و واکنشی با اسید ندارد (شکل ۸-۱۱). اسید سولفوریک به یونهای H^+ و SO_4^{2-} تجزیه می‌شود



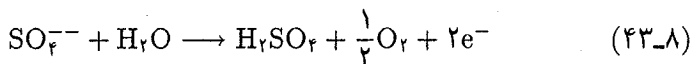


شکل ۸-۱۱ پیل الکترولیز. جریان الکتریکی از الکترولیتی، نظیر اسید سولفوریک رقیق، عبور می‌کند. نتیجه کلی تجزیه آب به هیدروژن و اکسیژن گازی است. این فرایند مثالی است از کار انجام شده در دما و فشار ثابت.

هنگامی که از پیل جریان عبور داده می‌شود یونهای هیدروژن به الکتروود منفی می‌روند و در آنجا الکترون می‌گیرند و تشکیل گاز هیدروژن مولکولی می‌دهند



یونهای سولفات به الکتروودهای مثبت می‌روند و در آنجا آب را با آزاد کردن گاز اکسیژن مولکولی و الکترونها تجزیه می‌کنند



مجموع سه مرحله بالا معادله واکنش خالص زیر در پیل است



این فرایند، هنگامی که به آهستگی در یک ظرف روباز انجام می‌گیرد، فرایندی در دما و فشار ثابت است. بخش ناچیزی از توان الکتریکی ورودی صرف گرم کردن مقاومتی الکترولیت می‌شود. کار

مؤثر لازم برای تجزیهٔ ۱ مول آب، به انرژیهای آزاد گیبس واکنشگرها مربوط می‌شود

$$W' = \Delta G = G(\text{H}_2\text{O}) - G(\text{H}_2) - \frac{1}{2}G(\text{O}_2) \quad (45-8)$$

جدولهای شیمیایی، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG را در دمای اتاق 237 kJ - بر مول به دست می‌دهند.

در الکترولیز این کار توسط جریان I انجام می‌شود که تحت ولتاژ خارجی V_0 شارش می‌کند. اگر زمان لازم برای تجزیه یک مول آب برابر با t باشد، بار کلی (نه گرما!) که از پیل شارش می‌کند برابر با $Q = I \times t$ است، و داریم

$$W' = QV_0 \quad (46-8)$$

مطابق ۴۳-۸، در تجزیهٔ یک مولکول آب دو الکترون شرکت دارند، بنابراین

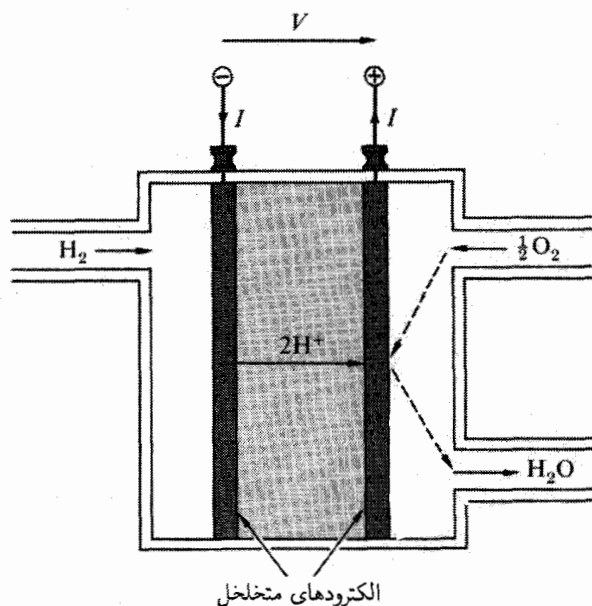
$$Q = -2N_A e = -1.93 \times 10^5 \quad \text{کولن} \quad (47-8)$$

از برابر قرار دادن ۴۶-۸ با ۴۵-۸ شرط صورت گرفتن الکترولیز را به دست می‌آوریم. این کار ولتاژی حداقل برابر با

$$V_0 = -\Delta G / 2N_A e \quad (48-8)$$

یا 1.229 V ولت لازم دارد. اما باید ولتاژی بزرگتر از V_0 اعمال شود تا یک شارش جریان متناهی به دست بیاید، زیرا V_0 به تنهایی صرفاً سد پتانسیل بین سیستمهای دو طرف معادلهٔ واکنش ۴۴-۸ را به صفر کاهش می‌دهد. هنگامی که $V > V_0$ است، توان اضافی $(V - V_0) \times I$ به صورت گرما در الکترولیت تلف می‌شود.

اگر $V < V_0$ باشد، واکنش ۴۴-۸ به شرطی از راست به چپ پیش خواهد رفت که هیدروژن گازی در الکتروود مثبت و اکسیژن گازی در الکتروود منفی موجود باشد. در دستگاه سادهٔ شکل ۱۱-۸ به گازها اجازه فرار داده شده است، و برای $V < V_0$ هیچ اتفاقی نمی‌افتد. اما می‌شود الکتروودها را به صورت اسفنجهای متخلخل ساخت و هیدروژن و اکسیژن را تحت فشار از آنها عبور داد (شکل ۱۲-۸). چنین وسیله‌ای بین الکتروودها یک ولتاژ V_0 ایجاد می‌کند، اگر الکتروودها به هم وصل شوند، جریان خارجی شارش خواهد کرد. این دستگاه پیل سوختی هیدروژن-اکسیژن نامیده



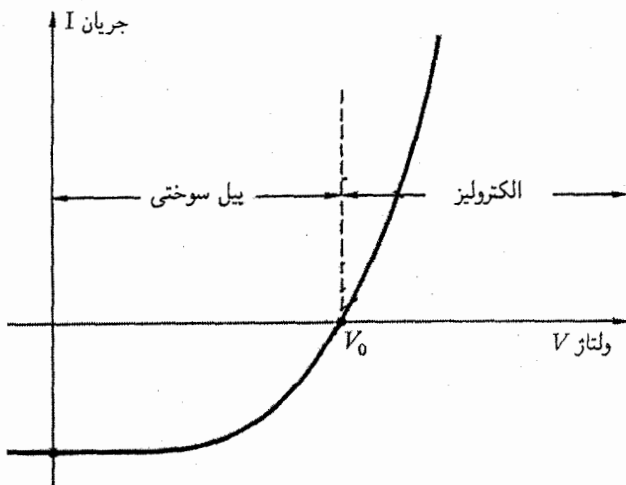
شکل ۸-۱۲ پیل سوختی یک پیل الکترولیز است که معکوس کار می‌کند، و هیدروژن و اکسیژن را به‌عنوان سوخت مصرف می‌کند. سوختها تحت فشار از میان الکترودهای متخلخل که توسط الکترولیت جدا شده‌اند عبور داده می‌شوند. از واکنش هیدروژن و اکسیژن آب تشکیل می‌شود؛ انرژی آزاد گیس اضافی به‌صورت انرژی الکتریکی به خارجی تحویل داده می‌شود. آب در الکترود مثبت تشکیل می‌شود و از آنجا خارج می‌گردد.

می‌شود. از پیل‌های سوختی به‌عنوان منابع نیرو در فضاپیماهای جیمینی و آپولو بهره‌برداری شد، این پیلها آب آشامیدنی فضاوردان را هم تأمین می‌کرد.

محدودیت عمده تکنولوژیکی پیل‌های سوختی جریان پایین آنها بر یکای مساحت الکترود است. در پیل آپولو چگالی جریان فقط چند صد mA/cm^2 بود؛ بنابراین الکترودها باید مساحت‌های بزرگی داشته باشند تا جریان‌های ضروری تولید شود. نمودار جریان-ولتاژ یک پیل الکتروشیمیایی

۱. پیل‌های سوختی آپولو Ni و NiO را به‌جای Pt به‌عنوان الکترودها و KOH را به‌جای H_2SO_4 به‌عنوان الکترولیت به‌کار برده بودند. برای شرح مفصل، و اطلاعات بیشتر درباره پیل‌های سوختی، ر.ک:

J. O. M. Bockris and S. Srinivasan, *Fuel cells: Their electrochemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969.



شکل ۱۳-۸ نمودار جریان-ولتاژ یک پیل الکترولیتی یا پیل سوختی، که دوگستره عملیاتی را نشان می‌دهد.

در دو بازه عملیاتی خود به‌عنوان پیل سوختی و به‌عنوان پیل الکترولیتی در شکل ۱۳-۸ نمایش داده شده است.

کار شیمیایی

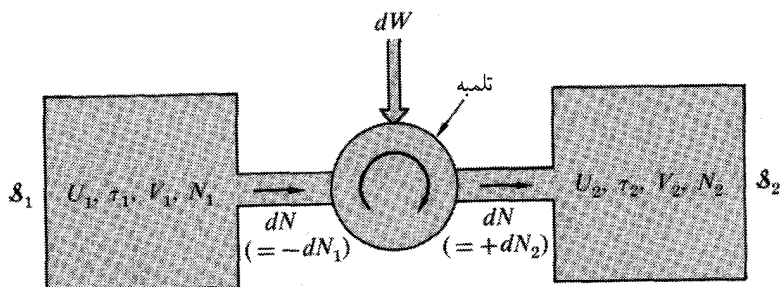
کار انجام شده توسط انتقال ذرات به یک سیستم کار شیمیایی نامیده می‌شود، زیرا به پتانسیل شیمیایی وابسته است.

هنگامی که ذرات انتقال داده می‌شوند، تعداد ذرات سیستم یکی از متغیرهای مستقلی است که انرژی U به آن بستگی دارد. اگر $U = U(\sigma, V, N)$ باشد، در آن صورت برای یک فرایند برگشت‌پذیر، از اتحاد ترمودینامیکی فصل ۵، داریم

$$dU = \tau d\sigma - pdV + \mu dN \quad (۴۹-۸)$$

در اینجا مشتق‌های جزئی را با معادله‌های آشنای آنها (جدول ۱-۵) تعویض کرده‌ایم. طبق تعریفی که از گرما کردیم، جمله $\tau d\sigma$ نمایانگر انتقال گرماسی و جمله‌های $-pdV$ و μdN نمایانگر انجام کارند، و همگی برگشت‌پذیرند:

$$dW = -pdV + \mu dN \quad (۵۰-۸)$$



شکل ۱۴-۸ کار شیمیایی کاری است که هنگام جابه‌جایی برگشت پذیر ذرات از یک سیستم به دیگری صورت می‌گیرد، در حالی که دو سیستم دارای پتانسیل‌های شیمیایی متفاوت‌اند. اگر حجمها تغییر نکنند، این کار، کار شیمیایی خالص است؛ مقدار آن به‌ازای هر ذره برابر اختلاف پتانسیل‌های شیمیایی است.

جمله $-pdV$ کار مکانیکی است؛ جمله μdN کار شیمیایی است

$$dW_c = \mu dN \quad (۵۱-۸)$$

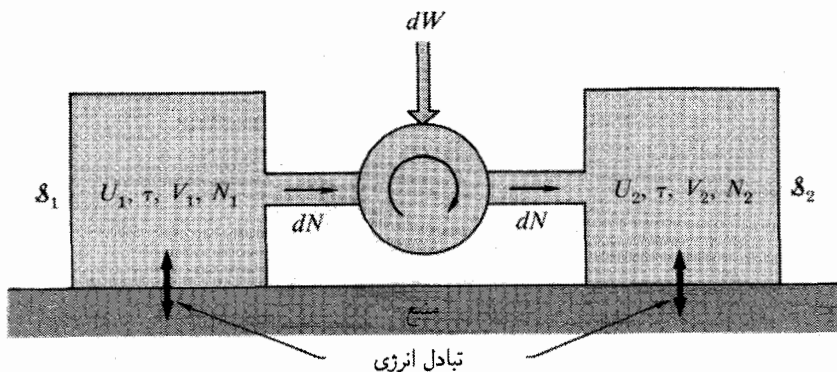
اگر تغییر حجمی وجود نداشته باشد، $dV = 0$ است. تمامی کار شیمیایی است. در انتقال ذره معمولاً دو سیستم دخالت دارند، که هر دو در تماس با یک منبع گرمایی‌اند، و کار شیمیایی کل مجموع سهمهایی از هر دو سیستم است. در دستگاه شکل ۱۴-۸ تلمبه‌ای ذرات را از سیستم S_1 به سیستم S_2 انتقال می‌دهد. پتانسیل‌های شیمیایی μ_1 و μ_2 ‌اند. اگر $dN = dN_2 = -dN_1$ تعداد ذراتی باشد که انتقال پیدا کرده‌اند، کار شیمیایی کل انجام شده عبارت است از

$$dW_c = dW_{c1} + dW_{c2} = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = (\mu_2 - \mu_1) dN \quad (۵۲-۸)$$

اگر کار حجمی صورت نگیرد ($dV_1 = dV_2 = 0$) و اگر تمام فرایندها برگشت پذیر باشند، کار مورد نیاز تلمبه مساوی dW_c است.

نتیجه ۵۲-۸ معنی دیگر پتانسیل شیمیایی است. خواص پتانسیل شیمیایی را خلاصه می‌کنیم: (الف) پتانسیل شیمیایی یک سیستم کار لازم برای انتقال یک ذره به سیستم، از منبعی در پتانسیل شیمیایی صفر است.

(ب) اختلاف پتانسیل شیمیایی بین دو سیستم برابر با کار خالص لازم برای جابه‌جا کردن یک ذره از یک سیستم به دیگری است.



شکل ۱۵-۸ کار شیمیایی همدا. اگر فرایند به طور همدا انجام بگیرد، در حالی که هر دو سیستم در تعادل گرمایی با یک منبع بزرگ مشترک هستند مقدار کار شیمیایی بر ذره تغییر نمی‌کند.

(ج) اگر دو سیستم در تعادل پخشی باشند دارای پتانسیل شیمیایی برابرند؛ هیچ کاری برای جابه‌جا کردن یک ذره از یک سیستم به دیگری لازم نیست.

(د) اختلاف پتانسیل شیمیایی داخلی (فصل ۵) بین دو سیستم مساوی اما مخالف سد پتانسیلی است که سیستمها را در تعادل پخشی نگه می‌دارد.

مثال: کار شیمیایی برای یک گاز ایده‌آل. کاری را در نظر می‌گیریم که لازم است تا هر یک از اتمهای یک گاز ایده‌آل تک‌اتمی را به طور برگشت پذیر از \mathcal{S}_1 با چگالی n_1 ، به \mathcal{S}_2 با چگالی $n_2 > n_1$ جابه‌جا کند، که هر دو در یک دما هستند (شکل ۱۵-۸). اگر $dV = 0$ باشد، این کار فقط یک جمله کار شیمیایی را در بر دارد، که می‌توان آن را از اختلاف پتانسیل شیمیایی محاسبه کرد، و به چگونگی انجام واقعی فرایند بستگی ندارد. اختلاف پتانسیل شیمیایی بین دو سیستم گاز ایده‌آل با چگالیهای مختلف عبارت است از

$$\mu_2 - \mu_1 = \tau [\log(n_2/n_Q) - \log(n_1/n_Q)] = \tau \log(n_2/n_1) \quad (۵۳-۸)$$

این نتیجه برابر با کار مکانیکی‌ای است که به ازای هر ذره لازم است تا گاز به طور همدا از چگالی n_1 تا چگالی n_2 تراکم شود. کار لازم برای تراکم N ذره یک گاز ایده‌آل از حجم اولیه V_1 تا حجم نهایی V_2 عبارت است از

$$W = - \int p dV = -N\tau \int dV/V = N\tau \log(V_1/V_2) = N\tau \log(n_2/n_1) \quad (۵۴-۸)$$

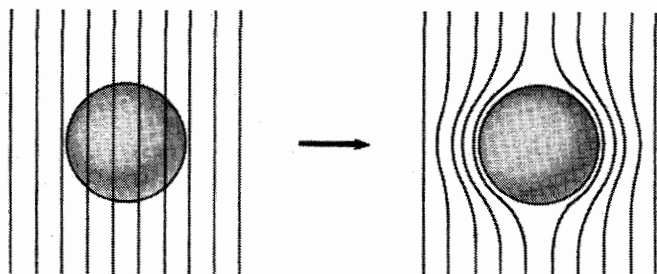
بنابراین کار مکانیکی بر ذره مساوی است با $\tau \log(n_2/n_1)$ که با نتیجه ۵۳-۸ یکی است. یکسانی کار شیمیایی با کار تراکم همدمای هم‌ارزی یا قابلیت تبدیل انواع مختلف کار را نشان می‌دهد.

کار مغناطیسی و ابررساناها

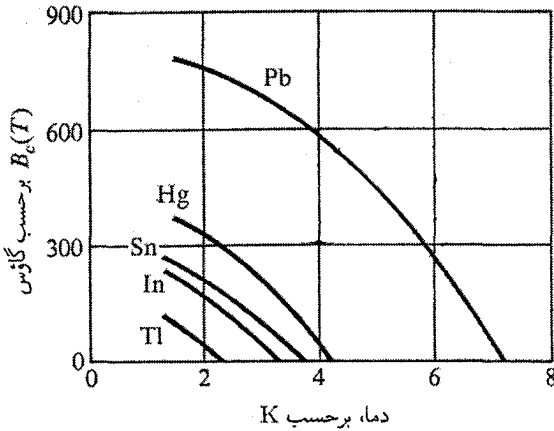
یک صورت مهم کار، کار مغناطیسی است. مهمترین کاربرد کار مغناطیسی در ابررساناها است، و این کاربرد در اینجا بررسی می‌شود.

زیر دمای بحرانی T_c که معمولاً کمتر از $2^\circ K$ است، بسیاری از رساناهای الکتریکی دستخوش گذاری از حالت بهنجار خود با رسانندگی الکتریکی متناهی به یک حالت ابررسانایی با رسانندگی ظاهراً نامتناهی می‌شوند.

ابررساناها میدانهای مغناطیسی را از داخل خود به بیرون می‌رانند. اگر ابررسانا ابتدا تا زیر دمای بحرانی سرد شود و سپس در یک میدان مغناطیسی قرار بگیرد، می‌توان انتظار داشت که رسانندگی نامتناهی مانع از نفوذ میدان مغناطیسی به داخل شود. اما حتی اگر ابررسانا در حالی که در میدان مغناطیسی است تا زیر T_c سرد شود بیرون راندن صورت می‌گیرد (شکل ۸-۱۶). این بیرون راندن فعال، که اثر مایسنر نامیده می‌شود، نشان می‌دهد که ابررسانایی چیزی بیش از رسانندگی نامتناهی است. اثر مایسنر معلول جریانهای حفاظتی است که به خودی خود در نزدیک سطح، در لایه‌ای به ضخامت تقریباً 10^{-5} cm، تولید می‌شوند. بیرون راندن میدان مغناطیسی همیشه کامل نیست. اگر بیرون راندن در بازه‌ای از میدانهای بالای یک میدان پایین ناکامل، اما هنوز غیرصفر باشد، ابررسانا نوع II نامیده می‌شود. در اینجا مطالعه خودمان را به ابررساناهای نوع I محدود می‌کنیم، که بیرون راندن میدان برای آنها تا یک میدان مشخص کامل و پس از آن صفر است.



شکل ۱۶-۸ اثر مایسنر در یک کره ابررسانا که در یک میدان مغناطیسی اعمال شده ثابت سرد شده است، پس از عبور به زیر دمای گذار خطوط القایش B از کره دفع می‌شوند.

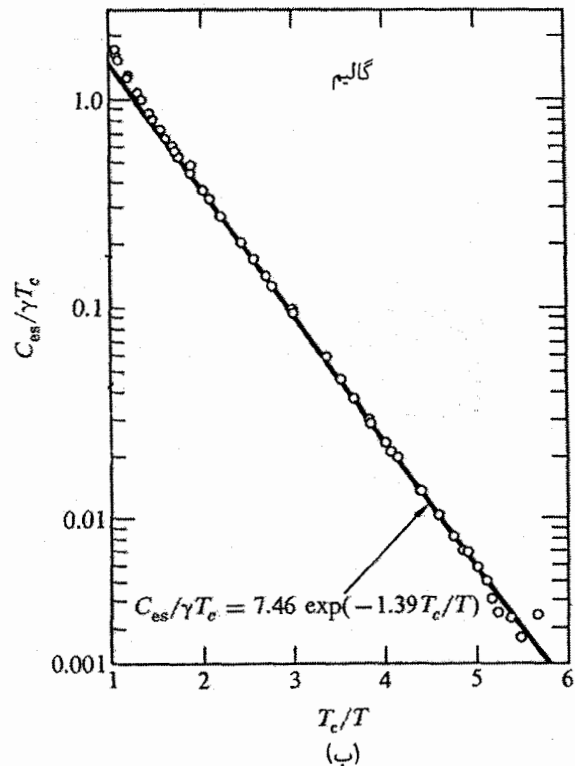
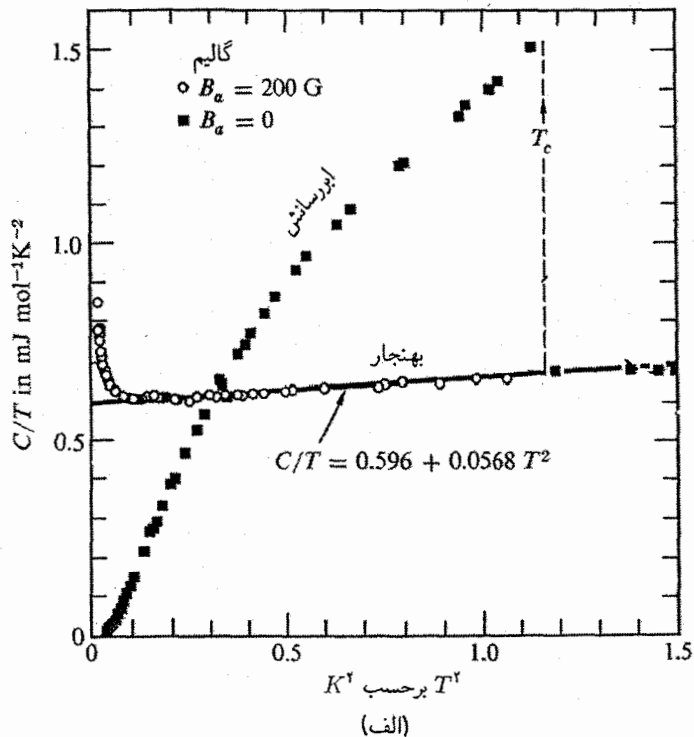


شکل ۸-۱۷ منحنیهای آستانه‌ای میدان بحرانی نسبت به دما برای چند نوع ابررسانا. هر نمونه در زیر منحنی ابررسانا و بالای منحنی بهنجار است.

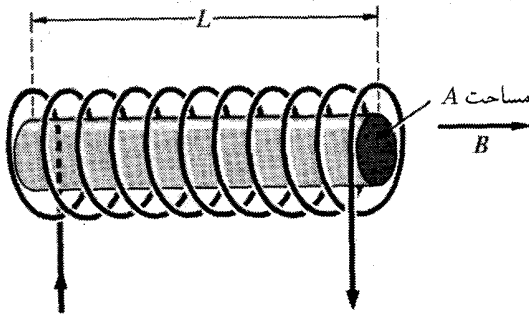
میدان مغناطیسی به اندازه کافی قوی می‌تواند ابررسانایی را نابود کند. میدان بحرانی لازم برای این کار به دما و به ابررسانا بستگی دارد. برای ابررساناهای نوع I میدانهای بحرانی معمولاً چند صد گاوس‌اند (شکل ۸-۱۷). در بعضی ترکیبهای نیوبیم و وانادیم از نوع II، میدانهای بحرانی چند صد کیلو گاوس مشاهده شده‌اند.

اثر مغناطیسی مایستر نشان می‌دهد که حالت‌های بهنجار و ابررسانا فازهای ترمودینامیکی مختلف همان فلزند، درست همان‌طور که یخ و آب مایع فازهای مختلف H_2O ‌اند، به‌جز اینکه در گذار ابررسانایی این سیستم الکترونی است که دستخوش گذار فاز می‌شود و نه ساختار بلوری فلز.

اختلاف ظرفیت گرمایی حالت‌های بهنجار و ابررسانا تأیید می‌کند که حالت ابررسانا فاز ترمودینامیکی متمایزی است. ظرفیت گرمایی (شکل ۸-۱۸) یک ناپیوستگی آشکار در آغاز ابررسانایی در $T = T_c$ از خود نشان می‌دهد؛ هنگامی که ابررسانایی توسط یک میدان مغناطیسی نابود می‌شود، ناپیوستگی ناپدید می‌شود. فاز پایدار فازی خواهد بود که دارای انرژی آزاد پایینتری باشد. در دماهای کمتر از $T = T_c$ در میدان مغناطیسی صفر انرژی آزاد فاز ابررسانا پایینتر از فاز بهنجار است. انرژی آزاد فاز ابررسانا، چنانکه در پایین نشان می‌دهیم، در میدان مغناطیسی افزایش می‌یابد. انرژی آزاد فاز بهنجار تقریباً مستقل از میدان است. نهایتاً، با افزایش میدان انرژی آزاد فاز ابررسانا از فاز بهنجار تجاوز خواهد کرد. اکنون فاز بهنجار فاز پایدار است، و ابررسانایی از بین می‌رود. افزایش انرژی آزاد یک ابررسانا در میدان مغناطیسی به صورت کاری محاسبه می‌شود



شکل ۸-۱۸ (الف) ظرفیت گرمایی گالیم در حالت‌های بهنجار و ابرسانش. حالت بهنجار توسط میدان 200 G بازیافت می‌شود. در (ب) بخش الکترونیکی ظرفیت گرمایی C_{es} در حالت ابرسانش روی مقیاس لگاریتمی نسبت به T_c/T ترسیم شده است: بستگی نمایی به $1/T$ نمایان است. در اینجا $\gamma = 0.60 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$



شکل ۱۹-۸ یک ابرسانا به طول L و مساحت A در یک سیمولوه ابرسانا که میدان مغناطیسی B را ایجاد می‌کند.

که برای کاهش میدان مغناطیسی به صفر در داخل ابرسانا لازم است؛ مقدار صفر برای توضیح دادن اثر مایسنر لازم است. ابرسانایی به شکل یک میله بلند با سطح مقطع یکنواخت در داخل سیمولوه‌ای بلند در نظر بگیرید، که میدان یکنواخت B ایجاد می‌کند (شکل ۱۹-۸). کار لازم برای کاهش میدان داخل ابرسانا به صفر مساوی است با کار لازم برای ایجاد یک میدان مخالف $-B$ داخل ابرسانا که دقیقاً میدان سیمولوه را خنثی کند. از نظریه الکترومغناطیس می‌دانیم که کار لازم برای ایجاد میدان B در واحد حجم از رابطه

$$(SI) \quad W_{\text{mag}}/V = B^2/2\mu_0 \quad (الف \ ۵۵-۸)$$

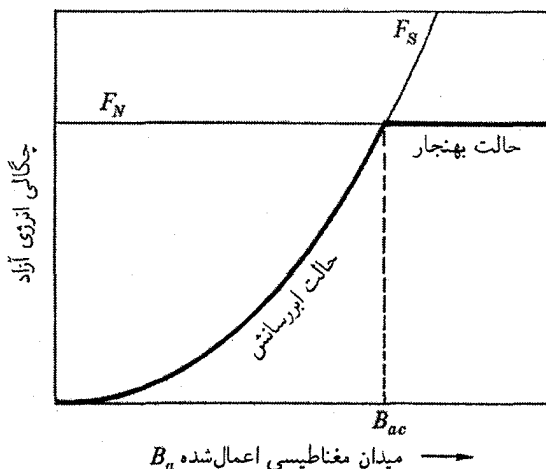
یا

$$(CGS) \quad W_{\text{mag}}/V = B^2/8\pi \quad (ب \ ۵۵-۸)$$

به دست می‌آید. این مقداری است که چگالی انرژی آزاد در حجم ابرسانا توسط اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی، در آزمایشی در دمای ثابت، بالا می‌رود.

هیچ افزایش انرژی مشابهی برای رسانای بهنجار وجود ندارد، زیرا هیچ نوع رانش میدان اعمال شده وجود ندارد. بنابراین داریم

$$(SI) \quad [F_N(\tau) - F_S(\tau)]/V = B_c^2(\tau)/2\mu_0 \quad (الف \ ۵۶-۸)$$



شکل ۸-۲۰ چگالی انرژی آزاد یک فلز بهنجار غیر مغناطیسی، F_N ، از شدت میدان مغناطیسی اعمال شده B_a تقریباً مستقل است. در دمای $\tau < \tau_c$ فاز در میدان مغناطیسی صفر ابررسانا است، یعنی $F_S(\tau, 0)$ کمتر از $F_N(\tau, 0)$ است. میدان مغناطیسی اعمال شده F_S را، برحسب یکاهای SI، به اندازه $B_a^2/2\mu_0$ (و برحسب یکاهای CGS به اندازه $B_a^2/8\pi$ افزایش می‌دهد)، به طوری که $F_S(\tau, B_a) = F_S(\tau, 0) + B_a^2/2\mu_0$ می‌شود. اگر B_a بزرگتر از میدان بحرانی B_{ac} باشد، چگالی انرژی آزاد در حالت بهنجار از حالت ابررسانا کمتر است، و حالت بهنجار حالت پایدار است. مبدأ محور عمودی در نمودار در $F_S(\tau, 0)$ است. این شکل برای U_N و U_S در $\tau = 0$ هم صادق است.

یا

$$(CGS) \quad [F_N(\tau) - F_S(\tau)]/V = B_c^2(\tau)/8\pi \quad (۸-۵۶ ب)$$

در یک نمودار چگالی انرژی آزاد هر دو فاز نسبت به میدان مغناطیسی (شکل ۸-۲۰)، انرژی آزاد فاز ابررسانا نهایتاً از فاز بهنجار بالاتر می‌رود، به طوری که در میدانهای زیاد نمونه آزمایشی در فاز بهنجار خواهد بود، و فاز ابررسانا دیگر فاز پایدار نیست. به این ترتیب، نابودی ابررسانایی توسط یک میدان مغناطیسی بحرانی B_c توضیح داده می‌شود.

با افزایش دما اختلاف انرژی آزاد بین فاز بهنجار و ابررسانا هنگامی که $\tau \rightarrow \tau_c$ می‌رود کاسته می‌شود، و میدان مغناطیسی بحرانی کاهش می‌یابد. اگر همه چیز دیگر مساوی باشد، انرژی پایدارسازی بالا در ابررسانای نوع I هم به دمای بحرانی بالا و هم به میدان بحرانی بالا می‌انجامد. بالاترین میدانهای بحرانی در میان ابررساناهای با بالاترین دماهای بحرانی یافت می‌شوند، و برعکس.

خلاصه

۱. گرما انتقال انرژی بر اثر تماس گرمایی با یک متبوع است. در یک فرایند برگشت پذیر $dW = \tau d\sigma$ است.

۲. کار انتقال انرژی بر اثر تغییر در پارامترهای خارجی ای است که سیستم را توصیف می کنند. انتقال آنتروپی در یک فرایند برگشت پذیر هنگامی که فقط کار انجام می شود و هیچ گرمایی انتقال پیدا نمی کند، صفر است.

۳. بازده تبدیل انرژی کارنو، $\eta_C = (\tau_h - \tau_l)/\tau_h$ ، حد بالای نسبت کار تولید شده به گرمای افزوده W/Q_h است.

۴. ضریب کارنو برای عملکرد سردکن $\gamma_C = \tau_l/(\tau_h - \tau_l)$ ، حد بالای نسبت گرمای خارج شده به کار مصرفی، Q_l/W ، است.

۵. کار کل انجام شده روی سیستم در دمای ثابت در یک فرایند برگشت پذیر برابر است با تغییر انرژی آزاد هلمهولتز $F \equiv U - \tau\sigma$ سیستم.

۶. کار مؤثر انجام شده روی سیستم در دما و فشار ثابت در یک فرایند برگشت پذیر برابر است با تغییر انرژی آزاد گیبس $G \equiv U - \tau\sigma + pV$.

۷. کار شیمیایی انجام شده روی سیستم در انتقال برگشت پذیر dN ذره به سیستم μdN است.

۸. تغییری که در چگالی انرژی آزاد یک ایرسانا (از نوع I) توسط میدان مغناطیسی خارجی B ایجاد می شود $B^2/2\mu_0$ در SI و $B^2/8\pi$ در CGS است.

مسائل

۱. تلمبه گرمایی. (الف) نشان دهید که برای یک تلمبه گرمایی برگشت پذیر انرژی لازم به ازای یکای گرمایی که به داخل ساختمان تحویل داده می شود توسط بازده کارنو ۸-۶ داده می شود:

$$\frac{W}{Q_h} = \eta_C = \frac{\tau_h - \tau_l}{\tau_h}$$

چه طور می شود اگر تلمبه گرمایی برگشت پذیر نباشد؟ (ب) فرض کنید که برق مصرفی یک تلمبه گرمایی برگشت پذیر باید به نوبه خود توسط یک ماشین کارنو که بین دماهای τ_l و τ_{hh} کار می کند تولید شود. نسبت گرمای مصرفی در τ_{hh} به گرمای تحویل داده شده در τ_h ، Q_{hh}/Q_h چقدر

است؟ مقادیرهای عددی را برای $T_l = 270 \text{ K}$; $T_h = 300 \text{ K}$; $T_{hh} = 600 \text{ K}$ پیدا کنید. (ج)
 یک نمودار شارش انرژی-آنتروپی برای ترکیب ماشین گرمایی-تلمبه گرمایی، مشابه شکل‌های ۸-۱، ۸-۲ و ۸-۴ رسم کنید، البته فرض کنید هیچ‌گونه کار خارجی در کار نیست و فقط شارش‌های انرژی و آنتروپی در سه داریم.

۲. سردکن جذبی. در سردکنهای جذبی انرژی‌ای که فرایند را می‌راند نه به‌صورت کار، بلکه به‌صورت گرما از یک شعله گاز در دمای $T_h > T_{hh}$ تأمین می‌گردد. یخچالهای خانه‌های سیار و کلبه‌ها می‌توانند از این نوع، با سوخت پروپان، باشند. (الف) یک نمودار انرژی-آنتروپی مشابه شکل‌های ۸-۲ و ۸-۴ برای چنین یخچالی بدون هیچ‌گونه کار، اما با شارهای انرژی و آنتروپی در سه دمای $T_l > T_h > T_{hh}$ رسم کنید. (ب) نسبت Q_l/Q_{hh} را برای گرمای خارج شده در $T_l = \tau$ محاسبه کنید، که در آن Q_{hh} گرمای ورودی در $T_{hh} = \tau$ است. فرایند را برگشت‌پذیر فرض کنید.

۳. ماشین کارنوی فوتونی. یک ماشین کارنو در نظر بگیرید که به‌عنوان ماده کاری از یک گاز فوتونی استفاده می‌کند. (الف) اگر T_l و T_h و همچنین V_1 و V_2 داده شده باشند، V_3 و V_4 را تعیین کنید. (ب) گرمای گرفته شده Q_h و کار انجام شده توسط گاز طی اولین انبساط همدم چقدر است؟ آیا اینها، همچون برای گاز ایده‌آل، با یکدیگر برابرند؟ (ج) آیا دو مرحله هم‌آنتروپی، همچون برای گاز ایده‌آل، یکدیگر را خنثی می‌کنند. (د) کار کل انجام شده توسط گاز را طی یک چرخه محاسبه کنید. این را با گرمای گرفته شده در T_h مقایسه کنید و نشان دهید که بازده تبدیل انرژی بازده کارنو است.

۴. ماشین گرمایی-سردکن مرحله‌ای. می‌خواهیم بازده یک ماشین گرمایی را با پایین آوردن دمای منبع دمای پایین آن تا یک مقدار T_r ، زیر دمای محیط T_l ، به‌وسیله سردکن، بالا ببریم. سردکن بخشی از کار تولید شده توسط ماشین گرمایی را مصرف می‌کند. فرض کنید که ماشین گرمایی و سردکن هر دو برگشت‌پذیر کار می‌کنند. نسبت کار خالص (قابل حصول) به گرمای داده شده به ماشین گرمایی Q_h در دمای T_h را محاسبه کنید. آیا امکان به‌دست آوردن یک بازده تبدیل انرژی خالص بالاتر از این طریق وجود دارد؟

۵. آلودگی گرمایی. رودخانه‌ای با دمای آب $T_l = 20^\circ \text{C}$ برای استفاده به‌عنوان منبع دمای پایین یک نیروگاه بزرگ، با دمای بخار $T_h = 500^\circ \text{C}$ در نظر گرفته شده است. اگر ملاحظات زیست محیطی مقدار گرمایی را که می‌توان به رودخانه تخلیه کرد به 1500 MW محدود کند، حداکثر نیروی برقی که نیروگاه می‌تواند تحویل بدهد چقدر است؟ اگر پیشرفتهای تکنولوژی بخارگرم اجازه دهد T_h به مقدار 100°C بالا برده شود، این امر چه تأثیری روی ظرفیت نیروگاه خواهد گذاشت؟

۶. دستگاه تهویه مطبوع خانگی. دستگاه تهویه مطبوع خانگی مانند سردکن چرخه کارنو بین دمای خارج T_h و دمای پایینتر T_l اتاق کار می‌کند. اتاق از خارج گرما را با آهنگ $A(T_h - T_l)$ جذب می‌کند؛ این گرما توسط دستگاه تهویه مطبوع خارج می‌شود، توان مصرفی واحد خنک‌کننده P است.

(الف) نشان دهید که دمای حالت پایای اتاق عبارت است از

$$T_l = (T_h + P/2A) - [(T_h + P/2A)^2 - T_h^2]^{1/2}$$

(ب) اگر دمای هوای خارج 37°C باشد و اتاق در 17°C توسط یک توان سرمایشی 2 kW حفظ شود، ضریب اتلاف گرمایی اتاق A را برحسب WK^{-1} پیدا کنید. در یک واحد واقعی پیچیده‌های سرمایشی ممکن است در 282 K و مبادله‌گر گرمای خارج در 378 K باشند.

۷. لامپ روشنایی در یخچال. یک لامپ روشنایی 100 W داخل یخچال کارنو که 100 W مصرف می‌کند روشن مانده است. آیا یخچال می‌تواند تا زیر دمای اتاق سرد شود؟

۸. انرژی ژئوگرمایی. یک قطعه بسیار بزرگ صخره داغ متخلخل به جرم M برای تولید برق توسط تزریق آب و استفاده از بخار آب حاصل برای راندن یک توربین در نظر گرفته شده است. در نتیجه خارج ساختن گرما، دمای صخره، طبق $dQ_h = -MC dT_h$ پایین می‌رود، که در آن ظرفیت گرمایی صخره است و مستقل از دما فرض می‌شود. اگر نیروگاه در حد کارنو کار کند، مقدار کل انرژی الکتریکی W قابل استخراج از صخره را محاسبه کنید، اگر دمای صخره در ابتدا $T_h = T_i$ باشد، و اگر قرار باشد نیروگاه هنگامی که دما تا $T_h = T_f$ افت کرده، تعطیل شود. فرض کنید دمای منبع پایین T_l ثابت می‌ماند.

در پایان محاسبه، به‌ازای $M = 10^{14}\text{ kg}$ (در حدود 30 km^3)، $C = 1\text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ، $T_i = 600^\circ\text{C}$ ، $T_f = 110^\circ\text{C}$ ، $T_l = 20^\circ\text{C}$ یک مقدار عددی برحسب kWh به دست بیاورید. مراقب یکاها باشید و همه مراحل را توضیح دهید! برای مقایسه: کل الکتریسیته تولید شده در دنیا در ۱۹۷۶ بین ۱ تا ۲ برابر 10^{14} kWh بوده است.

۹. سرد کردن جامد غیرفلزی تا $T = 0$. در فصل ۴ دیدیم که ظرفیت گرمایی جامدات غیرفلزی در دماهای خیلی پایین با T^3 متناسب است، یعنی $C = aT^3$. فرض کنید این امکان وجود

۱. برای مطالعه در زمینه دستگاه‌های تهویه مطبوع خانگی ر.ک:

داشت که یک قطعهٔ چنین جامدی را تا $T = 0^\circ$ ، به وسیلهٔ سردکن برگشت‌پذیری سرد کنیم که نمونهٔ جامد آزمایشی را به‌عنوان منبع دمای پایین (متغیر!) به‌کار می‌برد و منبع دمای بالا برای آن دارای یک دمای بالای ثابت T_h برابر با دمای اولیهٔ جامد T_i باشد. عبارتی برای انرژی الکتریکی لازم پیدا کنید.

۱۰. انبساط برگشت‌ناپذیر گاز فرمی. گازی متشکل از N فرمیون نابرهم‌کنشی اسپین $1/2$ به جرم M را در نظر بگیرید که در ابتدا در حجم V_i در دمای $\tau_i = 0^\circ$ است. فرض کنید گاز به داخل خلأ به‌طور برگشت‌ناپذیر، بدون انجام کار، تا حجم نهایی V_f منبسط شود. اگر V_f به اندازهٔ کافی بزرگ باشد که حد کلاسیکی برقرار باشد، دمای گاز پس از انبساط چقدر است؟ ضریبی را که گاز به اندازهٔ آن باید منبسط شود تا دمای آن به یک مقدار ثابت نهایی برسد برآورد کنید. مقادیر عددی دمای نهایی را برحسب کلون در این دو مورد به‌دست بیاورید: (الف) جرم ذره مساوی جرم الکترون باشد، و $N/V = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ، مانند فلزات؛ (ب) جرم ذره مساوی جرم نوکلئون باشد، و $N/V = 10^{30}$ ، مانند ستارگان کوتولهٔ سفید باشد.

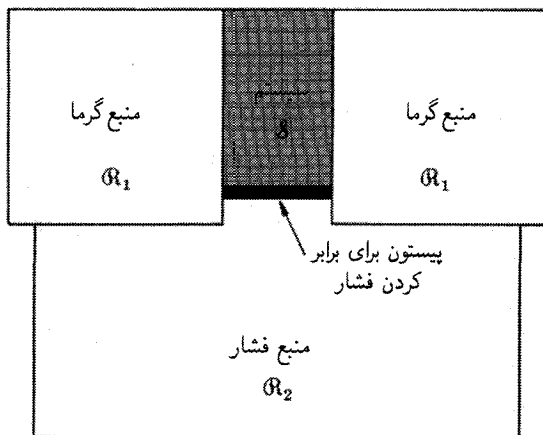
انرژی آزاد گیبس و واکنشهای شیمیایی

انرژی آزاد گیبس

انرژی آزاد هلمهولتز F که در فصل ۳ معرفی کردیم سیستمی در حجم و دمای ثابت را توصیف می‌کند. اما بسیاری از آزمایشها، و بخصوص بسیاری از واکنشهای شیمیایی، در فشار ثابت، که غالباً یک اتمسفر است، صورت می‌گیرند. بهتر است تابع دیگری برای بررسی پیکربندی تعادلی در فشار و دمای ثابت معرفی کنیم. مانند فصل ۸، انرژی آزاد گیبس G را به این صورت تعریف می‌کنیم

$$G \equiv U - \tau\sigma + pV \quad (۱-۹)$$

شیمیدانها غالباً آن را انرژی آزاد می‌نامند، و فیزیکدانها غالباً به آن پتانسیل ترمودینامیکی می‌گویند. مهمترین خاصیت انرژی آزاد گیبس این است که برای یک سیستم \mathcal{S} در تعادل در فشار



شکل ۹-۱ یک سیستم در تعادل گرمایی با منبع گرما و در تعادل مکانیکی با باریستات یا منبع فشار که فشار ثابتی را روی سیستم حفظ می‌کند. باریستات عایق‌بندی گرمایی شده است.

ثابت و در تماس گرمایی با یک منبع \mathcal{R} کمینه است. دیفرانسیل G عبارت است از

$$dG = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau + pdV + Vdp$$

سیستمی را در نظر بگیرید (شکل ۹-۱) که در تماس گرمایی با منبع گرمایی \mathcal{R}_1 در دمای τ و در تماس مکانیکی با منبع فشار \mathcal{R}_2 است که فشار p را ثابت نگه می‌دارد، اما قادر به مبادله گرما نیست. اکنون $d\tau = 0$ و $dp = 0$ است، و بنابراین دیفرانسیل dG سیستم در پیکربندی تعادل تبدیل می‌شود به

$$dG_{\mathcal{S}} = dU_{\mathcal{S}} - \tau d\sigma_{\mathcal{S}} + pdV_{\mathcal{S}} \quad (2-9)$$

اتحاد ترمودینامیکی ۵-۳۹ عبارت است از

$$\tau d\sigma_{\mathcal{S}} = dU_{\mathcal{S}} - \mu dN_{\mathcal{S}} + pdV_{\mathcal{S}} \quad (3-9)$$

بنابراین ۹-۲ تبدیل می‌شود به $dG_{\mathcal{S}} = \mu dN_{\mathcal{S}}$ اما $dN_{\mathcal{S}} = 0$ است. و از آنجا

$$\boxed{dG_{\mathcal{S}} = 0} \quad (4-9)$$

که شرط فرینه بودن G نسبت به تغییرات سیستم در فشار، دما، و تعداد ذرات ثابت است. بنابراین، اینها متغیرهای طبیعی $G(N, \tau, p)$ هستند.

اینکه فرینه G باید کمینه باشد، و نه بیشینه، پیامد مستقیم علامت منفی وابسته به آنتروپی در ۹-۱ است: هر تغییر برگشتناپذیری که تماماً در داخل \mathcal{S} صورت بگیرد σ را افزایش و در نتیجه G را کاهش خواهد داد. با استفاده از ۹-۲ داریم

$$\boxed{dG = \mu dN - \sigma d\tau + V dp} \quad (5-9)$$

دیفرانسیل ۹-۵ را می‌توان به این صورت نوشت

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{\tau, p} dN + \left(\frac{\partial G}{\partial \tau} \right)_{N, p} d\tau + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{N, \tau} dp \quad (6-9)$$

از مقایسه ۹-۵ و ۹-۶ روابط زیر نتیجه می‌شود

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{\tau, p} = \mu \quad (7-9)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \tau} \right)_{N, p} = -\sigma \quad (8-9)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{N, \tau} = V \quad (9-9)$$

سه رابطهٔ ماکسول را می‌توان از اینها با مشتق‌گیری ضربدری به‌دست آورد؛ (مسئله ۱). در انرژی آزاد گیبس $G \equiv U - \tau\sigma + pV$ متغیرهای τ و p کمیت‌های نوافزایشی‌اند، یعنی مقدار آنها هنگامی که دو سیستم یکسان کنار هم گذاشته می‌شوند تغییر نمی‌کند. اما U ، σ ، V ، و G نسبت به تعداد ذرات N خطی‌اند؛ هنگامی که دو سیستم یکسان کنار هم گذاشته می‌شوند، صرف‌نظر از آثار فصل‌مشترک، مقدار این کمیت‌ها دو برابر می‌شود. می‌گوییم که U ، σ ، V ، N و G کمیت‌های افزایشی‌اند. فرض کنید که فقط یک نوع ذره داریم. اگر G مستقیماً متناسب با N باشد، باید بتوانیم بنویسیم

$$G = N\varphi(p, \tau) \quad (10-9)$$

که در آن φ مستقل از N است زیرا فقط تابع کمیت‌های نوافزایشی p و τ است. اگر دو حجم یکسان

گاز در فشار و دمای مساوی، هر یک با $\frac{1}{4}N$ مولکول، را کنار یکدیگر قرار دهیم، انرژی آزاد گیبس

$$G = \frac{1}{4}N\varphi(p, \tau) + \frac{1}{4}N\varphi(p, \tau) = N\varphi(p, \tau)$$

در این فرایند تغییر نمی‌کند. از این استدلال نتیجه می‌شود که

$$(\partial G/\partial N)_{p, \tau} = \varphi(p, \tau) \quad (11-9)$$

در ۷-۹ دیدیم که

$$(\partial G/\partial N)_{p, \tau} = \mu \quad (12-9)$$

بنابراین φ باید با μ یکی باشد، و ۱۰-۹ تبدیل می‌شود به

$$\boxed{G(N, p, \tau) = N\mu(p, \tau)} \quad (13-9)$$

بنابراین پتانسیل شیمیایی برای یک سیستم تک‌عنصری برابر با انرژی آزاد گیبس بر ذره، G/N ، است. G برای یک گاز ایده‌آل در ۲۱-۹ داده می‌شود.

اگر بیش از یک گونه شیمیایی داشته باشیم، ۱۳-۹ به یک جمع روی تمام گونه‌ها تبدیل می‌شود

$$G = \sum_j N_j \mu_j \quad (14-9)$$

اتحاد ترمودینامیکی به این صورت در می‌آید

$$\tau d\sigma = dU + pdV - \sum \mu_j dN_j \quad (15-9)$$

و ۵-۹ تبدیل می‌شود به

$$dG = \sum \mu_j dN_j - \sigma d\tau + V dp \quad (16-9)$$

با بهره‌گیری از خاصیت کمینه بودن $G = \sum N_j \mu_j$ نسبت به تغییرات توزیع مولکولهای واکنشگر در p و τ ثابت، به تدوین نظریه تعادلای شیمیایی خواهیم پرداخت. در یک واکنش هیچ اتم

جدیدی وارد سیستم نمی‌شود؛ اتمهای موجود توزیع خود را از یک گونه مولکولی به گونه مولکولی دیگری تجدید می‌کنند.

مثال: مقایسه G با F . ببینیم چه تفاوتی بین دو رابطه

$$(\partial F/\partial N)_{\tau, V} = \mu(N, \tau, V) \quad (۱۷-۹)$$

و

$$(\partial G/\partial N)_{\tau, p} = \mu(\tau, p) \quad (۱۸-۹)$$

وجود دارد. در ۱۸-۶ دیدیم که برای یک گاز ایده‌آل

$$\mu(N, \tau, V) = \tau \log(N/Vn_Q) \quad (۱۹-۹)$$

یعنی $\mu(N, \tau, V)$ از N مستقل نیست و بنابراین به‌عنوان انتگرال ۱۷-۹ نمی‌توانیم بنویسیم $F = N\mu(\tau, V)$.

یعنی، اگر سیستم در حجم ثابت نگه داشته شود و تعداد ذرات افزایش داده شود F مستقیماً متناسب با N نمی‌شود. به‌جای آن، از ۲۴-۶، داریم

$$F(\tau, V, N) = N\tau[\log(N/Vn_Q) - ۱] \quad (۲۰-۹)$$

اما انرژی آزاد گیبس برای گاز ایده‌آل، با استفاده از قانون گاز ایده‌آل در شکل $N/V = p/\tau$ عبارت است از

$$G(\tau, p, V) = F + pV = N\tau[\log(p/\tau n_Q) - ۱] + N\tau = N\tau \log(p/\tau n_Q) \quad (۲۱-۹)$$

در ۲۱-۹ پتانسیل شیمیایی، با مراجعه به جواب $G = N\mu(\tau, p)$ ، فوراً مشخص می‌شود

$$\mu(\tau, p) = \tau \log(p, \tau n_Q) \quad (۲۲-۹)$$

می‌بینیم که N در $\mu(\tau, V)$ در ۱۹-۹ ناگزیر ظاهر می‌شود، اما در $\mu(\tau, p)$ در ۲۲-۹ نمی‌شود. پتانسیل شیمیایی انرژی آزاد گیبس بر ذره است، اما انرژی آزاد هلمهولتز بر ذره نیست. البته، مختاریم μ را به هر یک از دو صورت ۱۹-۹ یا ۲۲-۹، که مناسب باشد، بنویسیم.

تبادل در واکنشها

معادلهٔ یک واکنش شیمیایی را می‌توان به صورت

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_l A_l = 0 \quad (23-9)$$

یا به صورت

$$\sum_j \nu_j A_j = 0 \quad (24-9)$$

نوشت، که در آن A_j گونهٔ شیمیایی را نشان می‌دهد، و ν_j ضرایب گونه‌ها در معادلهٔ واکنش است. در اینجا ν حرف یونانی نواست. برای واکنش $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ داریم

$$A_1 = H_2; \quad A_2 = Cl_2; \quad A_3 = HCl; \quad \nu_1 = 1; \quad \nu_2 = 1; \quad \nu_3 = -2 \quad (25-9)$$

در بحث تعادلهای شیمیایی معمولاً فشار و دمای واکنشها را ثابت در نظر می‌گیرند. انرژی آزاد گیبس نسبت به تغییرات نسبتهای واکنشگرها در حالت تعادل کمیته است. دیفرانسیل G عبارت است از

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j - \sigma d\tau + V dp \quad (26-9)$$

در اینجا μ_j پتانسیل شیمیایی گونهٔ j ، طبق تعریف $\mu_j \equiv (\partial G / \partial N_j)_{\tau, p}$ ، است. در فشار ثابت $dp = 0$ و در دمای ثابت $d\tau = 0$ است. در این صورت ۲۶-۹ تبدیل می‌شود به

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j \quad (27-9)$$

تغییر انرژی آزاد گیبس در یک واکنش به پتانسیلهای شیمیایی واکنشگرها بستگی دارد. در وضع تعادل G کمیته است و dG باید صفر باشد.

تغییر تعداد مولکولهای گونهٔ j ، dN_j ، متناسب با ضریب ν_j در معادلهٔ شیمیایی $\sum \nu_j A_j = 0$ است. dN_j را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$dN_j = \nu_j d\hat{N} \quad (28-9)$$

که در آن $d\hat{N}$ نشان‌دهنده تعداد دفعات انجام واکنش ۹-۲۴ است. تغییر dG در ۹-۲۷ تبدیل می‌شود به

$$dG = \left(\sum_j \nu_j \mu_j \right) d\hat{N} \quad (۲۹-۹)$$

در تعادل $dG = 0$ است، بنابراین

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0 \quad (۳۰-۹)$$

این شرط تعادل در تبدیل ماده در فشار و دمای ثابت^۱ است.

تعادل برای گازهای ایده‌آل

در اینجا صورت ساده و مفیدی از شرط عمومی تعادل، $\sum \nu_j \mu_j = 0$ ، را برای موردی به دست می‌آوریم که فرض می‌کنیم هر کدام از اجزاء به صورت گاز ایده‌آل رفتار می‌کنند. پتانسیل شیمیایی گونه j را با استفاده از ۶-۴۸ می‌نویسیم

$$\mu_j = \tau (\log n_j - \log c_j) \quad (۳۱-۹)$$

که در آن n_j چگالی گونه j است و

$$c_j \equiv n_{Qj} Z_j(\text{int}) \quad (۳۲-۹)$$

که به دما بستگی دارد اما به چگالی وابسته نیست. در اینجا $Z_j(\text{int})$ همان تابع پارش داخلی ۶-۴۴، است. به این ترتیب ۹-۳۰ را می‌توان به یکی از صورتهای زیر نوشت

$$\sum_j \nu_j \log n_j = \sum_j \nu_j \log c_j \quad (۳۳-۹ \text{ الف})$$

$$\sum_j \log n_j^{\nu_j} = \sum_j \log c_j^{\nu_j} \quad (۳۳-۹ \text{ ب})$$

۱. اما این نتیجه عمومی‌تر است؛ پس از حصول تعادل، واکنش دیگر پیش نمی‌رود، و تغییر دیگری در میانگین گرمایی مقادیر چگالیها رخ نمی‌دهد. در تعادل حجم معلوم خواهد بود، و بنابراین شرط ۹-۳۰ هنگامی که V و τ مشخص شده‌اند به همان اندازه صادق است که p و τ مشخص شده باشند.

طرف چپ رابطه بالا را می‌توان به این صورت بازنویسی کرد

$$\sum_j \log n_j^{\nu_j} = \log \prod_j n_j^{\nu_j} \quad (\text{ج } ۳۳-۹)$$

و طرف راست را می‌توان به این صورت نوشت

$$\log \prod_j c_j^{\nu_j} \equiv \log K(\tau) \quad (\text{د } ۳۳-۹)$$

در اینجا $K(\tau)$ ، که ثابت تعادل نامیده می‌شود، فقط تابع دماست. با استفاده از ۳۲-۹ داریم

$$K(\tau) \equiv \prod_j n_{Q_j}^{\nu_j} \exp[-\nu_j F_j(\text{int})/\tau] \quad (\text{۳۴-۹})$$

زیرا انرژی آزاد داخلی عبارت است از $F_j(\text{int}) = -\tau \log Z_j(\text{int})$ از ۳۳-۹ ج، د و ۳۴-۹ داریم

$$\prod_j n_j^{\nu_j} = K(\tau) \quad (\text{۳۵-۹})$$

که به قانون اثر جرم معروف است. این نتیجه گویای این است که حاصلضرب چگالیهای واکنشگرها به صورت نشان داده شده فقط تابع دماست. تغییر در چگالی هر واکنشگر موجب تغییر در چگالی یک یا چند واکنشگر دیگر می‌شود.

برای محاسبه ثابت تعادل $K(\tau)$ در ۳۴-۹، لازم است که صفر انرژی داخلی هر واکنشگر را به طریقی سازگار انتخاب کنیم. سازگاری از آن جهت لازم است که مقدار هر تابع پارش $Z_j(\text{int})$ به انتخاب صفر انرژی ویژه حالتها بستگی دارد. صفرهای مختلف برای واکنشگرهای مختلف باید به هم ربط داده شوند تا اختلاف انرژی یا انرژی آزاد در واکنش به درستی داده شود. انجام این کار دشوار نیست، اما بدون تلاشی آگاهانه صورت نمی‌گیرد. برای واکنش تجزیه‌ای مانند $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ ، ساده‌ترین راه این است که صفر انرژی داخلی هر ذره مرکب را (که در اینجا مولکول H_2 است) مطابق با انرژی ذرات مجزای در حال سکون (که در اینجا 2H است) انتخاب کنیم. بنابراین، انرژی حالت پایه ذره مرکب را برابر با $-E_B$ قرار می‌دهیم، که E_B انرژی لازم در واکنش برای تجزیه ذره مرکب به اجزاء آن است و مثبت گرفته شده است.

مثال: تعادل هیدروژن اتمی و مولکولی. بیان قانون اثر جرم برای واکنش $2H = H_2$ یا $2H - H_2 = 0$ برای تجزیه هیدروژن مولکولی به هیدروژن اتمی عبارت است از

$$[H_2][H]^{-2} = \frac{[H_2]}{[H]^2} = K(\tau) \quad (36-9)$$

در اینجا $[H_2]$ چگالی هیدروژن مولکولی، و $[H]$ چگالی هیدروژن اتمی را نشان می‌دهد. نتیجه می‌شود که

$$\frac{[H]}{[H_2]} = \frac{1}{[H_2]^{1/2} K^{1/2}} \quad (37-9)$$

یعنی، چگالی نسبی هیدروژن اتمی در یک دمای معین نسبت عکس با جذر چگالی هیدروژن مولکولی دارد. ثابت تعادل K از رابطه

$$\log K = \log n_Q(H_2) - 2 \log n_Q(H) - F(H_2)/\tau \quad (38-9)$$

برحسب انرژی آزاد H_2 ، بر مولکول به دست می‌آید. ضریبهای اسپین در $F(H_2)$ جذب شده‌اند. در اینجا صفر انرژی برای یک اتم H در حال سکون گرفته شده است. هر چه پیوند H_2 محکمتر باشد، $F(H_2)$ منفی‌تر است، و K بزرگتر، که به نسبت بالاتری از H_2 در آمیزه می‌انجامد. انرژی تجزیه H_2 برابر با 4.476 eV بر مولکول، در صفر مطلق است. می‌توان گفت که تجزیه هیدروژن مولکولی به هیدروژن اتمی نمونه‌ای از تجزیه آنتروپی است. به دست آمدن آنتروپی بر اثر تجزیه H_2 به دو ذره مستقل از دست رفتن انرژی بستگی را جبران می‌کند. عقیده بر این است که بیشتر هیدروژن موجود در فضای میان کهکشانی به صورت H است و نه H_2 : به علت مقادیر کم چگالی H_2 تعادل واکنش در جهت H قرار می‌گیرد. هیدروژن در فضای میان کهکشانی بسیار رقیق است.

مثال: pH و یونش آب. در آب مابع فرایند یونش



به مقدار کمی پیش می‌رود. در دمای اتاق تعادل واکنش تقریباً توسط حاصلضرب زیر توصیف می‌شود

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2} \quad (40-9)$$

که در آن چگالیهای یونی برحسب مول بر لیتر داده می‌شوند. در آب خالص $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ است. اسید به صورت بخشنده پروتون رفتار می‌کند. با افزودن اسید به آب چگالی یونهای H^+ افزایش پیدا می‌کند و چگالی یونهای OH^- کاهش خواهد یافت تا حاصلضرب $[H^+][OH^-]$ ثابت نگه داشته شود. به همین ترتیب، می‌توان چگالی یونهای OH^- را با افزودن باز به آب افزایش داد، و چگالی H^+ به تناسب کاهش خواهد یافت. حالت فیزیکی آب پیچیده‌تر از آن است که از معادله فرایند یونش برمی‌آید—یونهای H^+ واقعاً پروتونهای لخت نیستند، بلکه با گروههایی^۱ از مولکولهای H_2O احاطه شده‌اند. این البته اثر چندانی روی معادله واکنش نمی‌گذارد.

معمولاً اسیدی یا بازی بودن یک محلول برحسب pH بیان می‌شود، که بنا به تعریف عبارت است از

$$\boxed{pH \equiv -\log_{10} [H^+]}$$
 (۴۱-۹)

pH یک محلول منهای لگاریتم پایه ده چگالی یون هیدروژن برحسب مول بر لیتر است. pH آب خالص ۷ است زیرا $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ است. pH قویترین محلولهای اسیدی در حدود صفر یا حتی منفی است؛ یک سیب ممکن است دارای $pH \sim 3$ باشد. pH پلاسمای خون انسان برابر با ۷٫۳ تا ۷٫۵ است، یعنی خون انسان کمی بازی است.

مثال: مدل جنبشی اثر جرم. فرض کنید اتمهای A و B ترکیب شوند و یک مولکول AB تشکیل بدهند. فرض می‌کنیم که AB در یک برخورد دو اتمی A و B تشکیل می‌شود. n_A ، n_B و n_{AB} به ترتیب چگالیهای A، B، و AB را نشان می‌دهند. آهنگ تغییر n_{AB} عبارت است از

$$dn_{AB}/dt = Cn_A n_B - Dn_{AB}$$
 (۴۲-۹)

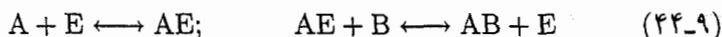
که در آن ثابت آهنگ C تشکیل AB در یک برخورد A با B را توصیف می‌کند، و ثابت آهنگ D فرایند معکوس، یعنی واپاشی گرمایی AB به اتمهای تشکیل دهنده A و B، را توصیف می‌کند. در تعادل گرمایی چگالیهای تمام اجزاء ثابت‌اند، بنابراین $dn_{AB}/dt = 0$ است و

$$Cn_A n_B = Dn_{AB}; \quad n_{AB}/n_A n_B = D/C$$
 (۴۳-۹)

۱. گونه غالب حاضر قریب به یقین $H^+ \cdot 4H_2O$ است، مجمعی از ۴ مولکول آب که یک پروتون را احاطه کرده‌اند.
رک:

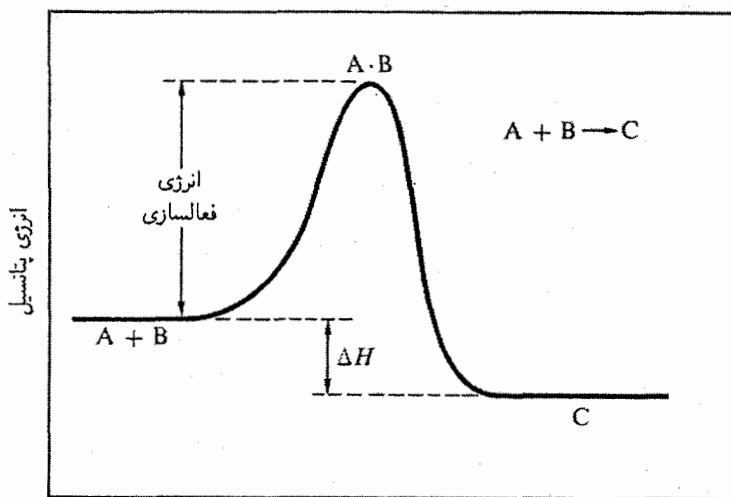
فقط تابع دما است. این نتیجه با قانون اثر جرم که قبلاً با ترمودینامیک استاندارد به دست آوردیم سازگاری دارد.

فرض کنید AB عمدتاً توسط برخوردهای دو مولکولی A و B تشکیل نشود، بلکه توسط فرایند کاتالیزی ای نظیر



تشکیل شود. در اینجا E کاتالیزوری است که در پایان مرحله دوم به حالت اولیه اش باز می‌گردد. تا وقتی که دوام محصول میانی AE چنان کوتاه باشد که هیچ مقدار قابل توجهی از A به صورت AE گرفتار نشود، نسبت n_{ANB}/n_{AB} در تعادل باید دارای همان مقداری باشد که در فرایند مستقیم تشکیل AB، $A + B \longleftrightarrow AB$ فوق خواهد داشت. واکنش در عمل از هر طریقی که پیش برود، حالت تعادل باید یکسان باشد. البته آهنگها می‌توانند متفاوت باشند. تساوی آهنگهای واکنشهای مستقیم و معکوس اصل موازنه تفصیلی نامیده می‌شود.

توضیح: آهنگهای واکنش. قانون اثر جرم مبین شرطی است که چگالها در یک واکنش به



مختصه کلی

شکل ۹-۲ کمیت ΔH انرژی آزاد شده در واکنش را می‌سنجد و نسبت چگالی تعادلی $[A][B]/[C]$ را تعیین می‌کند. انرژی فعالسازي ارتفاع سد پتانسیلی است که باید اول از آن گذشت تا واکنش بتواند پیش برود، و همچنین آهنگ انجام واکنش را تعیین می‌کند.

تعادل رسیده در آن صدق می‌کنند. این قانون دربارهٔ سرعت پیشروی واکنش چیزی نمی‌گوید. یک واکنش $A + B = C$ در حین پیشروی می‌تواند انرژی ΔH ایجاد کند، اما قبل از صورت گرفتن آن ممکن است لازم باشد که A و B ، مطابق شکل ۹-۲، از سد پتانسیلی بگذرند. ارتفاع این سد، انرژی فعالسازی نامیده می‌شود. فقط مولکولهایی که در سمت انرژیهای زیاد توزیع انرژی خود هستند قادر به انجام واکنش خواهند بود؛ سایر مولکولها قادر نخواهد بود از روی بلندی پتانسیل بگذرند. کاتالیزور با فراهم آوردن یک مسیر واکنش جایگزین که انرژی فعالسازی پایینتری دارد به واکنش سرعت می‌بخشد، اما چگالیهای تعادلی را تغییر نمی‌دهد.

خلاصه

۱. انرژی آزاد گیبس

$$G \equiv U - \tau\sigma + pV$$

در تعادل گرمایی در دما و فشار ثابت کمینه است

$$(\partial G / \partial N)_{\tau, p} = \mu \quad ; \quad (\partial G / \partial p)_{N, \tau} = V \quad ; \quad (\partial G / \partial \tau)_{N, p} = -\sigma \quad .2$$

$$G(\tau, p, N) = N\mu(\tau, p) \quad .3$$

۴. قانون اثر جرم برای یک واکنش شیمیایی عبارت است از

$$\prod n_j^{\nu_j} = K(\tau)$$

و فقط تابع دما است.

مسائل

۱. انبساط گرمایی حدود صفر مطلق. (الف) سه رابطهٔ ماکسول را ثابت کنید

$$(\partial V / \partial \tau)_p = -(\partial \sigma / \partial p)_\tau \quad (\text{الف } ۴۵-۹)$$

$$(\partial V / \partial N)_p = +(\partial \mu / \partial p)_N \quad (\text{ب } ۴۵-۹)$$

$$(\partial \mu / \partial \tau)_N = -(\partial \sigma / \partial N)_\tau \quad (\text{ج } ۴۵-۹)$$

البته، اگر دقیق باشیم، باید ۴۵-۹ الف را به این صورت بنویسیم

$$(\partial V / \partial \tau)_{p, N} = -(\partial \sigma / \partial p)_{\tau, N}$$

و در ۴۵-۹ ب و ۴۵-۹ ج هم زیرنویسها باید به همین صورت بیایند. معمولاً زیرنویسهای دو طرف این نامساویها را حذف می‌کنند. (ب) به کمک ۴۵-۹ الف و قانون سوم ترمودینامیک نشان دهید که ضریب حجمی انبساط گرمایی

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p \quad (46-9)$$

وقتی $\tau \rightarrow 0$ می‌رود به صفر میل می‌کند.

۲. یونش گرمایی هیدروژن. تشکیل هیدروژن اتمی را در واکنش $e + H^+ \rightleftharpoons H$ که در آن یک الکترون است، به صورت برآشامی یک الکترون روی یک پروتون H^+ در نظر بگیرید. (الف) نشان دهید که چگالیهای تعادلی واکنشگر در رابطه

$$[e][H^+]/[H] \cong n_Q \exp(-I/\tau) \quad (47-9)$$

صدق می‌کنند که I در آن انرژی لازم برای یونیده کردن هیدروژن اتمی است، و $n_Q \equiv (m\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ به الکترون مربوط می‌شود. از اسپین ذرات صرف نظر کنید؛ این فرض روی نتیجه نهایی اثر نمی‌گذارد. این نتیجه معادله ساها نامیده می‌شود. اگر تمام الکترونها و پروتونها از یونش اتمهای هیدروژن حاصل شوند، چگالی پروتونها مساوی چگالی الکترونها است، و چگالی الکترونها از رابطه زیر به دست می‌آید

$$[e] = [H]^{1/2} n_Q^{1/2} \exp(-I/2\tau) \quad (48-9)$$

مسئله مشابهی در فیزیک نیمرساناها در زمینه یونش گرمایی اتمهای ناخالصی ظاهر می‌شود که بخشنده الکترون هستند.

توجه کنید که:

۱. در نما، $\frac{1}{2} I$ داریم و نه I ، که نشان می‌دهد این یک مسئله ساده "عامل بولتزمن" نیست. در اینجا I انرژی یونش است.

۲. چگالی الکترونی متناسب با جذر چگالی اتمهای هیدروژن است.

۳. اگر الکترونهاى اضافی به سیستم اضافه کنیم، چگالی پروتونها کاهش می‌یابد.

(ب) چگالی اتمهای H را در اولین حالت الکترونی برانگیخته، که $\frac{5}{4}I$ بالاتر از حالت پایه است، با $[H(exc)]$ نشان دهید. $[H(exc)]$ را با $[e]$ برای شرایط سطح خورشید، با $[H] \simeq 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ و $T \simeq 5000 \text{ K}$ ، مقایسه کنید.

۳. یونش اتمهای ناخالصی در نیمرساناها. یک ناخالصی پنج ظرفیتی (موسوم به بخشنده) که به جای یک اتم سیلیسیم نشانه شده شود مثل یک اتم هیدروژن در فضای آزاد رفتار می‌کند، اما در توصیف انرژی یونش و شعاع حالت پایه اتم ناخالصی، و همچنین برای الکترون آزاد، نقش e^2 را e^2/ϵ و نقش جرم الکترون m را جرم مؤثر m^* بازی می‌کند. برای سیلیسیم ثابت دی‌الکتریک برابر با 11.7 $\epsilon = 11.7$ و تقریباً، $m^* = 0.3 m$ است. اگر 10^{17} cm^{-3} بخشنده بر cm^3 وجود داشته باشد، چگالی الکترونهاى رسانش را در 10^0 K برآورد کنید.

۴. رشد پلیمری. تعادل شیمیایی محلولی از پلیمرهای خطی متشکل از واحدهای یکسان را در نظر بگیرید. گام اساسی واکنش $\text{monomer} + N\text{mer} = (N + 1)\text{mer}$ است. ثابت تعادلی برای این واکنش را با K_N نشان دهید. (الف) با استفاده از قانون اثر جرم نشان دهید که چگالیهای [۰۰۰] در رابطه زیر صدق می‌کنند

$$[N + 1] = [1]^{N+1} / K_1 K_2 K_3 \dots K_N \quad (49-9)$$

(ب) با استفاده از نظریه واکنشها نشان دهید که برای شرایط گاز ایده‌آل (محلول ایده‌آل):

$$K_N = \frac{n_Q(N)n_Q(1)}{n_Q(N+1)} \exp[(F_{N+1} - F_N - F_1)/\tau] \quad (50-9)$$

در اینجا

$$n_Q(N) = (2\pi\hbar^2/M_N\tau)^{-3/2} \quad (51-9)$$

که در آن M_N جرم مولکول N مر، و F_N انرژی آزاد یک مولکول N مر است.

(ج) فرض کنید $N \gg 1$ ، به طوری که $n_Q(N) \simeq n_Q(N + 1)$ باشد. نسبت چگالی $[N + 1]/[N]$ را در دمای اتاق پیدا کنید به شرطی که تغییر انرژی آزاد در گام اساسی واکنش

صفر باشد. یعنی، به شرطی که $\Delta F = F_{N+1} - F_N - F_1 = 0$ باشد. [۱] را مانند مولکولهای اسید آمینه در یک یاخته باکتری، 10^{20} cm^{-3} فرض کنید. وزن مولکولی مونومر 200 است. (د) نشان دهید که لازمه پیشروی واکنش در جهت تشکیل مولکولهای بلند این است که تقریباً، $4 \text{ eV} < \Delta F$ باشد. این شرط در طبیعت برآورده نمی‌شود، اما یک مسیر زیرکانه طی می‌شود که شرط فوق را شبیه‌سازی می‌کند.^۱

۵. تعادل ذره و پادذره. (الف) برای چگالی تعادل گرمایی $n = n^+ = n^-$ در واکنش ذره-پادذره $A^+ + A^- = 0$ یک عبارت کتی پیدا کنید. واکنشگرها می‌توانند الکترونها و پوزیترونها، پروتونها و پاد پروتونها؛ یا الکترونها و حفره‌های در یک نیمرسانا باشند. جرم هر ذره را M بگیرید؛ از اسپین ذرات صرف نظر کنید. کمینه انرژی آزاد شده هنگامی که A^+ با A^- ترکیب می‌شود Δ است. صفر مقیاس انرژی را انرژی حالتی بگیرید که در آن هیچ ذره‌ای حضور ندارد. (ب) n را برحسب cm^{-3} برای یک الکترون (یا یک حفره) در یک نیمرسانا در $T = 300 \text{ K}$ و Δ ای که $\Delta/\tau = 20$ باشد برآورد کنید. حفره به‌عنوان پاد ذره الکترون در نظر گرفته می‌شود. فرض کنید که چگالی الکترون با چگالی حفره برابر باشد؛ همچنین فرض کنید که ذرات در قلمرو کلاسیکی هستند. (ج) با در نظر گرفتن اسپین $1/2$ برای هر ذره نتیجه الف را تصحیح کنید. ذراتی که دارای پاد ذره هستند معمولاً فرمیونهای با اسپین $1/2$ اند.

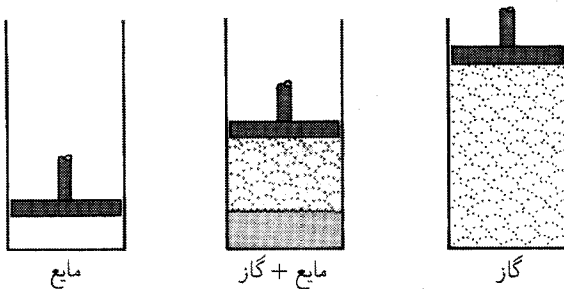
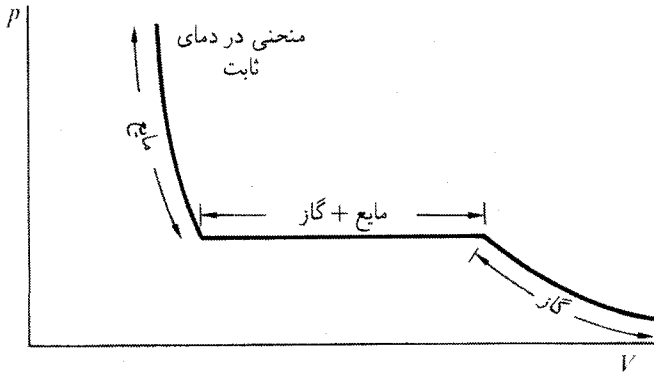
گذارهای فاز^۱

معادله فشار بخار

منحنی فشار برحسب حجم برای مقداری ماده در دمای ثابت توسط انرژی آزاد ماده تعیین می‌شود. به این منحنی همدمای می‌گویند. همدمای گاز حقیقی را در نظر می‌گیریم که در آن اتمها یا مولکولها برهم‌کنش دارند و تحت شرایط مناسب می‌توانند در یک فاز مایع یا جامد به هم وابسته شوند. فاز بخشی از سیستم است که ترکیب آن یکنواخت باشد.

دو فاز می‌توانند با هم وجود داشته باشند، و مرز مشخصی بین آنها خواهد بود. همدمای یک گاز واقعی ممکن است از ناحیه‌ای در صفحه $p - V$ برخوردار باشد که در آن مایع و گاز با هم در تعادل به سر می‌برند. مانند شکل ۱-۱۰، بخشی از حجم، حاوی اتمها در فاز گاز است. در دماهای پایین همدمایی وجود دارند که برای آنها جامد و مایع همزمان موجودند و همدمایی وجود دارند که برای آنها جامد و گاز همزمان وجود دارند. هر چه دربارهٔ تعادل مایع-گاز می‌گوییم

۱. دربخش اول σ/N ، آنتروپی هر اتم، با s نشان داده می‌شود. در بخش فرومغناطیس μ گشتاور مغناطیسی یک اتم است.



شکل ۱-۱۰ همدمای فشار-حجم یک گاز حقیقی در دمایی که مایع و گاز می‌توانند همزمان وجود داشته باشند، یعنی $T < T_c$. در ناحیهٔ دو فاز مایع + گاز فشار ثابت است، اما حجم می‌تواند تغییر کند. در یک دمای معین فقط یک تک مقدار فشار وجود دارد که در آن مایع و بخار آن در تعادل اند. اگر در این فشار پیستون را به پایین برانیم، بخشی از گاز به مایع چگالیده می‌شود، اما فشار تا وقتی که گازی باقی مانده باشد ثابت می‌ماند.

برای تعادل جامد-گاز و تعادل جامد-مایع هم صادق است.

مایع و بخار فقط در صورتی می‌توانند روی بخشی از یک همدمای همزمان موجود باشند که دمای همدمای کمتر از دمای بحرانی T_c باشد. در بالای دمای بحرانی، هر قدر هم که فشار زیاد باشد، فقط یک تک فاز-فاز شاره وجود دارد. هیچ دلیلی وجود ندارد که لفظ گاز یا مایع را برای نامیدن این فاز به یکدیگر ترجیح دهیم، بنابراین قضیه را رها می‌کنیم و آن را شاره می‌نامیم. مقادیر دمای بحرانی برای چند گاز در جدول ۱-۱۰ داده شده است.

مایع و گاز هرگز روی تمام گستره یک همدمای از فشار صفر تا فشار بینهایت همزیستی نخواهند داشت؛ همزیستی حداکثر فقط روی بخشی از همدمای ممکن است. برای یک دمای ثابت و تعداد اتمهای ثابت حجمی وجود خواهد داشت که در بیش از آن تمام اتمهای حاضر در فاز گاز خواهند

۱. بخار وازه‌ای است که زمانی برای گاز به‌کار می‌رود که گاز با صورت مایع یا جامد خود در تعادل است.

جدول ۱-۱۰ دماهای بحرانی بعضی از گازها

T_c برحسب K		T_c برحسب K	
۳۳٫۲	H _۲	۵٫۲	He
۱۲۶٫۰	N _۲	۴۴٫۴	Ne
۱۵۴٫۳	O _۲	۱۵۱	Ar
۶۴۷٫۱	H _۲ O	۲۱۰	Kr
۳۰۴٫۲	CO _۲	۲۸۹٫۷	Xe

بود. مثلاً، یک قطره کوچک آب در یک ظرف شیشه‌ای در بسته تخلیه شده در دمای اتاق تماماً تبخیر خواهد شد، و ظرف شیشه‌ای را با گاز H_۲O در فشار خاصی پر خواهد کرد. یک قطره آب در معرض هوایی که هنوز از رطوبت اشباع نشده می‌تواند تماماً تبخیر شود. اما چگالی‌ای برای آب وجود دارد که در بیش از آن‌های بخار با ایجاد همبستگی خود را به‌صورت قطره مایع در می‌آورند. رابطه حجمها در شکل ۱-۱۰ نمایش داده شده است.

شرایط ترمودینامیکی برای همزیستی دو فاز همان شرایط تعادل دو سیستمی هستند که در تماس گرمایی، پختی، و مکانیکی‌اند. این شرایط عبارت‌اند از $T_۱ = T_۲$ ؛ $\mu_۱ = \mu_۲$ ؛ $p_۱ = p_۲$ ؛ برای مایع و گاز،

$$T_l = T_g; \quad \mu_l = \mu_g; \quad p_l = p_g \quad (۱-۱۰)$$

که زیرنویسهای g و l در آنها فازهای مایع و گاز را نشان می‌دهند. توجه کنید که در شرایط همزیستی باید پتانسیل‌های شیمیایی گونه شیمیایی موجود در دو فاز مساوی باشند. این پتانسیل‌های شیمیایی در فشار مشترک و دمای مشترک مایع و گاز سنجیده می‌شوند، بنابراین

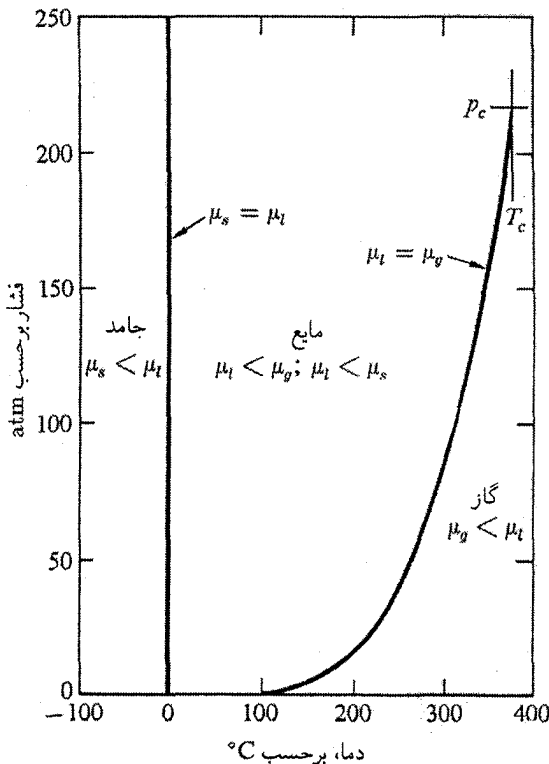
$$\mu_l(p, \tau) = \mu_g(p, \tau) \quad (۲-۱۰)$$

در یک نقطه کلی در صفحه $p - \tau$ دو فاز همزیستی ندارند؛ اگر $\mu_l < \mu_g$ باشد فقط فاز مایع پایدار است، و اگر $\mu_g < \mu_l$ باشد فقط فاز گاز پایدار است. با فوق سرمایش یا فوق گرمایش، ممکن است فازهای شبه پایدار به‌وجود بیاید. فاز شبه پایدار می‌تواند در دمایی که برای آن، فاز دیگر و پایدارتر همان ماده دارای پتانسیل شیمیایی پایینتر است، دارای موجودیتی گذرا باشد، که گاه کوتاه و گاهی طولانی است.

استنتاج منحنی همزیستی، p برحسب τ

فرض کنید فشار حالت همزیستی دو فاز، مایع و گاز، در دمای τ_0 برابر با p_0 باشد. همچنین فرض کنید که دو فاز در نقطه همسایه $d\tau, dp; \tau_0 + d\tau$ نیز همزیستی دارند. منحنی‌ای که در صفحه p, τ دو فاز روی آن همزیستی دارند صفحه p, τ را به یک نمودار فاز تقسیم می‌کند، همان‌طور که در شکل ۲-۱۰ برای H_2O داده شده است. یک شرط همزیستی این است که

$$\mu_g(p_0, \tau_0) = \mu_l(p_0, \tau_0) \quad (۳-۱۰)$$



شکل ۲-۱۰ نمودار فاز H_2O . روابط پتانسیلهای شیمیایی μ_s, μ_l, μ_g در فازهای جامد، مایع، و گاز نمایش داده شده‌اند. در اینجا مرز فازها بین یخ و آب کاملاً عمودی نیست؛ این شیب در واقع منفی است، هر چند بسیار بزرگ است.

و همچنین اینکه

$$\mu_g(p_0 + dp, \tau_0 + d\tau) = \mu_l(p_0 + dp, \tau_0 + d\tau) \quad (4-10)$$

معادلات ۳-۱۰ و ۴-۱۰ یک رابطه بین dp و $d\tau$ به دست می‌دهند.

اگر طرفین ۴-۱۰ را بسط دهیم، خواهیم داشت

$$\begin{aligned} \mu_g(p_0, \tau_0) + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p}\right)_\tau dp + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial \tau}\right)_p d\tau + \dots \\ = \mu_l(p_0, \tau_0) + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial p}\right)_\tau dp + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial \tau}\right)_p d\tau + \dots \quad (5-10) \end{aligned}$$

در حد وقتی که dp و $d\tau$ به صفر میل می‌کنند، از ۳-۱۰ و ۵-۱۰ نتیجه می‌شود

$$\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p}\right)_\tau dp + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial \tau}\right)_p d\tau + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial p}\right)_\tau dp + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial \tau}\right)_p d\tau \quad (6-10)$$

این نتیجه را می‌توان مرتب کرد و رابطه زیر را به دست آورد

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_l}{\partial \tau}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial \tau}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p}\right)_\tau - \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial p}\right)_\tau} \quad (7-10)$$

که معادله دیفرانسیلی منحنی همزیستی یا منحنی فشار بخار است.

مشتق‌های پتانسیل‌های شیمیایی در رابطه ۷-۱۰ را می‌توان برحسب کمیت‌های قابل اندازه‌گیری

بیان کرد. در بررسی انرژی آزاد گیس در فصل ۹ این روابط را پیدا کردیم

$$G = N\mu(p, \tau); \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N, \tau} = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{N, p} = -\sigma \quad (8-10)$$

با تعاریف

$$v \equiv V/N, \quad s \equiv \sigma/N \quad (9-10)$$

برای حجم و آنتروپی هر مولکول در هر فاز، داریم

$$\frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{N,\tau} = \frac{V}{N} = v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{\tau}; \quad \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial \tau} \right)_{N,p} = -\frac{\sigma}{N} = -s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \tau} \right)_p \quad (10-10)$$

به این ترتیب رابطهٔ $10-11$ برای $dp/d\tau$ را می‌شود به این صورت نوشت

$$\boxed{\frac{dp}{d\tau} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l}} \quad (11-10)$$

در اینجا $s_g - s_l$ افزایش آنتروپی سیستم است زمانی که یک مولکول از مایع به گاز تبدیل شود، و $v_g - v_l$ افزایش حجم سیستم است زمانی که یک مولکول از مایع به گاز تبدیل شود. درک این موضوع اهمیت دارد که مشتق $dp/d\tau$ در $10-11$ فقط از معادلهٔ حالت گاز گرفته نشده است. این مشتق مربوط به تغییر خیلی خاص همبستهٔ p و τ است که گاز و مایع در آن به همزیستی ادامه می‌دهند. تعداد مولکولها در هر فاز با تغییر حجم تغییر می‌کند، فقط مشروط به اینکه $N_l + N_g = N$ ، مقداری ثابت باشد. در اینجا N_l و N_g ، به ترتیب، تعداد مولکولها در فازهای مایع و گاز است.

کمیت $s_g - s_l$ مستقیماً به مقدار گرمایی مربوط می‌شود که باید به سیستم افزوده شود تا یک مولکول به طور برگشت‌پذیر از مایع به گاز تبدیل شود، در حالی که دمای سیستم ثابت نگه داشته می‌شود (اگر طی فرایند گرما از خارج به سیستم افزوده نشود، دما در موقع تبدیل مولکول به گاز کاهش می‌یابد). مقدار گرمای افزوده در تبدیل، طبق رابطهٔ میان گرما و تغییر آنتروپی در یک فرایند برگشت‌پذیر برابر است با

$$dQ = \tau(s_g - s_l) \quad (12-10)$$

کمیت

$$L \equiv \tau(s_g - s_l) \quad (13-10)$$

گرمای نهان تبخیر را تعریف می‌کند، و به راحتی با گرماسنجی ساده اندازه‌گیری می‌شود. تغییر حجم

ناشی از تبدیل یک مولکول از مایع به گاز را به صورت زیر نشان می‌دهیم

$$\Delta v = v_g - v_l \quad (۱۴-۱۰)$$

از ترکیب ۱۰-۱۱، ۱۰-۱۳ و ۱۰-۱۴ نتیجه می‌شود

$$\boxed{\frac{dp}{d\tau} = \frac{L}{\tau \Delta v}} \quad (۱۵-۱۰)$$

رابطه بالا معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون یا معادله فشار بخار نامیده می‌شود. استنتاج این معادله از اولین موفقیت‌های قابل توجه ترمودینامیک بود. طرفین ۱۰-۱۵ به آسانی با آزمایش تعیین می‌شوند، و این معادله با دقت بالایی به تأیید رسیده است.

اگر دو تقریب به‌کار ببریم به شکل بسیار مفیدی از ۱۰-۱۵ می‌رسیم:
(الف) فرض می‌کنیم $v_l \gg v_g$ باشد؛ حجم اشغال شده توسط یک اتم، در فاز گاز بسیار بزرگتر از فاز مایع (یا جامد) است، بنابراین می‌توانیم Δv را با v_g تعویض کنیم

$$\Delta v \cong v_g = V_g/N_g \quad (۱۶-۱۰)$$

در فشار جو $v_g/v_l \cong 10^3$ است، و این تقریب بسیار خوبی است.

(ب) فرض می‌کنیم که قانون گاز ایده‌آل، $pV_g = N_g\tau$ ، برای فاز گاز صادق باشد، به طوری که ۱۰-۱۶ را بتوان به صورت زیر نوشت

$$\Delta v \cong \tau/p \quad (۱۷-۱۰)$$

با این تقریبات معادله فشار بخار تبدیل می‌شود به

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{L}{\tau^2} p; \quad \frac{d}{d\tau} \log p = \frac{L}{\tau^2} \quad (۱۸-۱۰)$$

که در آن L گرمای نهان هر مولکول است. اگر L به صورت تابعی از دما معلوم باشد، می‌توان از این معادله انتگرال گرفت و منحنی همزیستی را پیدا کرد.

به علاوه اگر گرمای نهان L روی بازه مورد نظر مستقل از دما باشد، می‌توانیم L را مساوی L بگیریم و آن را از انتگرال خارج کنیم. بنابراین وقتی از ۱۰-۱۸ انتگرال بگیریم نتیجه می‌شود

$$\int \frac{dp}{p} = L_0 \int \frac{d\tau}{\tau^2} \quad (۱۹-۱۰)$$

و به این ترتیب

$$\log p = -L_0/\tau + \text{مقدار ثابت} \quad p(\tau) = p_0 \exp(-L_0/\tau) \quad (۱۰-۲۰)$$

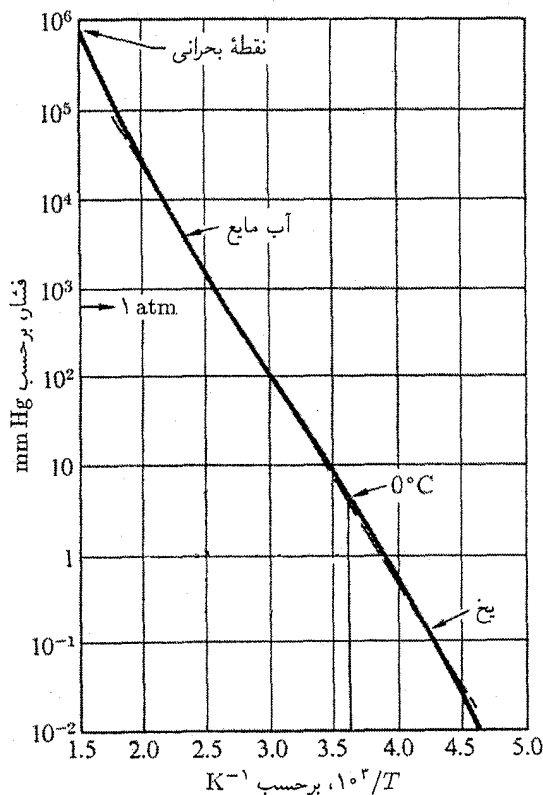
که در آن p_0 مقداری ثابت است. L_0 را گرمای نهان تبخیر یک مولکول تعریف کردیم. اما اگر L_0 را برای یک مول تعریف کنیم، خواهیم داشت

$$p(T) = p_0 \exp(-L_0/RT) \quad (۱۰-۲۱)$$

که در آن R ثابت عمومی گازهاست، $R \equiv N_0 k_B$ ، و N_0 ثابت آووگادرو است. برای آب گرمای نهان در گذار مایع-گاز 2485 J g^{-1} در 0°C و 2260 J g^{-1} در 100°C است، که با دما به شدت تغییر می‌کند.

منحنی فشار بخار آب و یخ در شکل ۱۰-۳ به صورت $\log p$ بر حسب $1/T$ رسم شده است. منحنی در گستره وسیعی خطی است، که با نتیجه تقریبی $10^\circ-20^\circ$ توافق دارد. فشار بخار ^4He که در شکل ۱۰-۴ رسم شده است، در اندازه‌گیری دماهای بین 1 و 5 K کاربرد فراوانی دارد. نمودار فاز ^4He در دماهای پایین در شکل ۱۴-۷ نمایش داده شده است. توجه کنید که منحنی همزیستی مایع-جامد در دماهای کمتر از 4 K تقریباً افقی است. از این موضوع و از $10^\circ-11^\circ$ درمی‌یابیم که در این ناحیه آنتروپی مایع به آنتروپی جامد خیلی نزدیک است. جالب توجه است که آنتروپیها این قدر مشابه هستند، زیرا مایع بهنجار به مراتب بی‌نظم‌تر از جامد است، بنابراین آنتروپی مایع بهنجار از آنتروپی جامد بهنجار بسیار بیشتر است. اما ^4He مایعی کوانتومی است. برای مایع کوانتومی دیگر ^3He ، شیب منحنی مایع-جامد در دماهای پایین منفی است (شکل ۱۵-۷)، و در این ناحیه آنتروپی مایع کمتر از آنتروپی جامد است. جامد حالت‌های قابل حصول بیشتری از مایع دارد! ^3He مایع دارای آنتروپی نسبتاً پایینی برای یک مایع است، زیرا به گاز فرمی نزدیک است، که عموماً اگر $\tau \ll T_F$ باشد آنتروپی پایینی دارد، زیرا بخش اعظم آنها تکانه‌های خود را داخل کره فرمی فصل ν جای داده‌اند.

نقطه سه‌گانه. نقطه سه‌گانه یک ماده، p_t و τ_t ، آن نقطه‌ای در صفحه $p - \tau$ است که در آن هر سه فاز، بخار، مایع، و جامد، در تعادلند. در اینجا $\mu_g = \mu_l = \mu_s$ است. مخلوط متعادلی از فازهای مایع و جامد را در نظر بگیرید که محصور به حجمی کمی بزرگتر از حجم اشغال‌شده توسط مخلوط به تنهایی است. فضای باقیمانده فقط حاوی بخار در تعادل با هر دو فاز چگال است، و در فشاری برابر با فشار بخار متعادلی مشترک هر دو فاز است. این فشار، فشار نقطه سه‌گانه است.

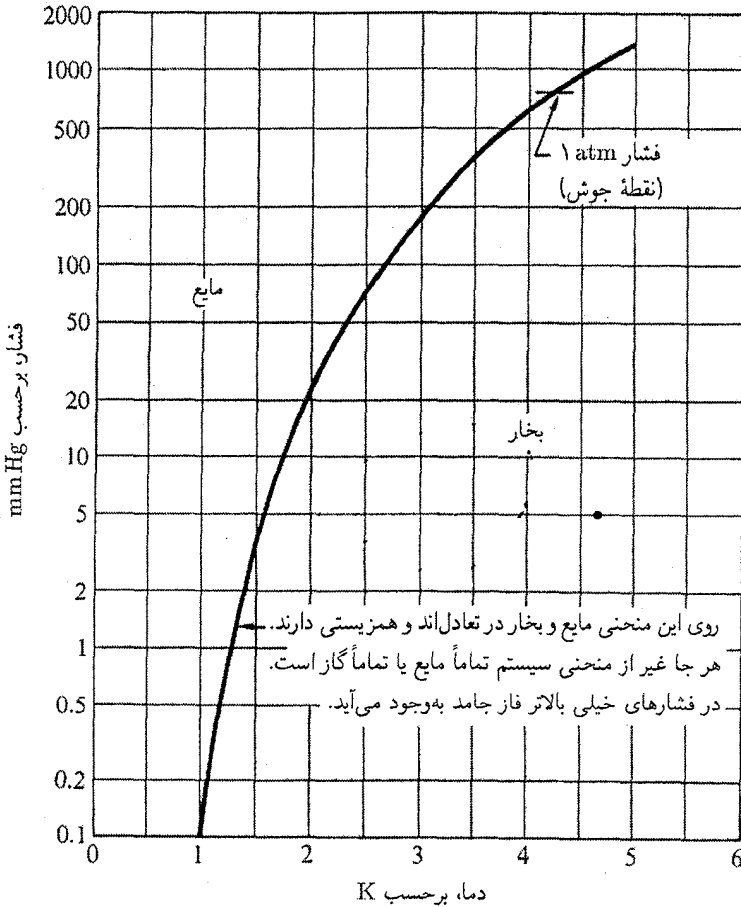


شکل ۱۰-۳ منحنی فشار بخار آب و یخ نسبت به $1/T$ مقیاس عمودی لگاریتمی است. خط چین یک خط راست است.

دمای نقطه سه‌گانه با دمای ذوب ماده در فشار جو یکی نیست. دماهای ذوب تا حدودی به فشار بستگی دارند؛ دمای نقطه سه‌گانه دمای ذوب تحت فشار بخار حالت تعادل مشترک دو فاز چگال است.

برای آب دمای نقطه سه‌گانه 0.01°C بالای دمای ذوب در فشار جو است: $T_t = 0.01^\circ\text{C} = 273.16\text{K}$ مقیاس کلونین طوری تعریف شده است که دمای نقطه سه‌گانه آب دقیقاً 273.16K باشد؛ پیوست ب را ببینید.

گرمای نهان و آنتالپی. گرمای نهان یک‌گذار فاز، مانند از فاز مایع به فاز گاز، برابر با τ ضربدر اختلاف آنتروپی دو فاز در فشار ثابت است. گرمای نهان همچنین برابر با اختلاف $H \equiv U + pV$ بین دو فاز است، که H آنتالپی نامیده می‌شود. دیفرانسیل آنتالپی عبارت است از $dH = dU + pdV + Vdp$.



شکل ۴-۱۰ فشار بخار نسبت به دما برای ${}^4\text{He}$.

هنگامی که منحنی همزیستی را قطع می‌کنیم، اتحاد ترمودینامیکی را می‌توانیم به کار ببریم

$$\tau d\sigma = dU + p dV - (\mu_g - \mu_l) dN \quad (۲۲-۱۰)$$

روی منحنی همزیستی $\mu_g = \mu_l$ است. بنابراین در فشار ثابت داریم:

$$L = \tau \Delta\sigma = \Delta U + p \Delta V = \Delta H = H_g - H_l \quad (۲۳-۱۰)$$

جدول مقادیر H موجود است؛ این مقادیر را با انتگرال‌گیری از ظرفیت گرمایی در فشار ثابت به دست

می آورند

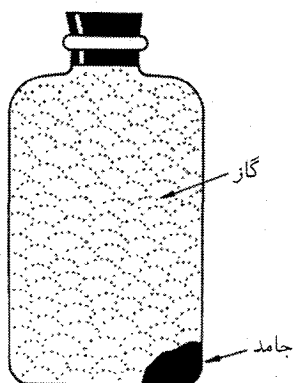
$$C_p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \tau} \right)_p \quad (۲۴-۱۰)$$

یا

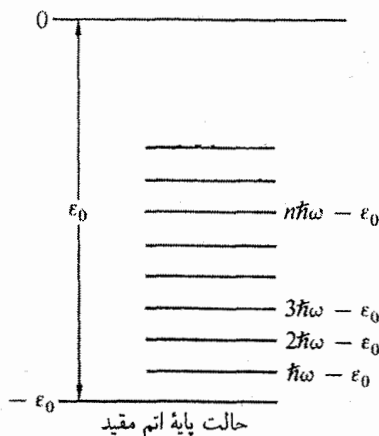
$$H = \int C_p d\tau \quad (۲۵-۱۰)$$

مثال: سیستم مدل برای تعادل گاز-جامد. برای توصیف جامد در تعادل با گاز، مدل ساده‌ای مطابق شکل ۵-۱۰، می‌سازیم. به آسانی می‌توانیم منحنی فشار بخار را برای این مدل به دست بیاوریم. همین مدل را کم و بیش می‌توان برای مایع هم به کار برد.

فرض کنید که جامد از N اتم تشکیل شده است که هر کدام مانند یک نوسانگر هماهنگ با بسامد ω مقید به یک مرکز ثابت نیرو است. انرژی بستگی هر اتم در حالت پایه ε_0 است؛ یعنی، انرژی یک اتم در حالت پایه آن نسبت به یک اتم آزاد ساکن $-\varepsilon_0$ است. حالت‌های انرژی یک تک‌نوسانگر عبارت‌اند از $\varepsilon_0 - n\hbar\omega$ که n در آن یک عدد درست مثبت یا صفر است (شکل ۶-۱۰). برای ساده‌تر شدن، فرض می‌کنیم که هر اتم فقط بتواند در یک بعد نوسان کند. نتیجه برای نوسانگرها در سه بعد به صورت مسئله به خواننده واگذار شده است.



شکل ۵-۱۰ اتمها در جامد در تعادل با اتمها در فاز گاز. فشار تعادل تابعی از دما است. انرژی اتمها، در فاز جامد پایینتر از فاز گاز است، اما آنتروپی اتمها تمایل دارد که در فاز گاز بالاتر باشد. پیکربندی تعادل توسط کشمکش این دو اثر تعیین می‌شود. در دمای پایین اکثر اتمها در جامد هستند؛ در دمای بالا تمام یا اکثر اتمها ممکن است در گاز باشند.



شکل ۱۰-۶ حالت‌های یک اتم که به صورت نوسانگر هماهنگ با بسامد ω مقید شده است. فرض شده است که حالت پایه این اتم به اندازه ϵ_0 پایینتر از حالت پایه یک اتم آزاد در حال سکون در فاز گاز است.

تابع یارش تک‌نوسانگر در جامد عبارت است از

$$Z_s = \sum_n \exp[-(n\hbar\omega - \epsilon_0)/\tau] = \exp(\epsilon_0/\tau) \sum_n \exp(-n\hbar\omega/\tau)$$

$$= \frac{\exp(\epsilon_0/\tau)}{1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)} \quad (26-10)$$

انرژی آزاد F_s عبارت است از

$$F_s = U_s - \tau\sigma_s = -\tau \log Z_s \quad (27-10)$$

انرژی آزاد گیبس هر اتم در جامد، عبارت است از

$$G_s = U_s - \tau\sigma_s + pv_s = F_s + pv_s = \mu_s \quad (28-10)$$

فشار در جامد برابر با فشار گازی است که با آن در تماس است، اما حجم هر اتم در فاز جامد، $v_s \ll v_g$ ، به مراتب کوچکتر از حجم هر اتم در فاز گاز، v_g است: $v_s \ll v_g$. اگر از جمله pv_s صرف نظر کنیم برای پتانسیل شیمیایی جامد داریم $\mu_s \cong F_s$ ، بنابراین

فعالیت مطلق مساوی است با

$$\begin{aligned}\lambda_s &\equiv \exp(\mu_s/\tau) \simeq \exp(F_s/\tau) = \exp(-\log Z_s) \\ &= \frac{1}{Z_s} = \exp(-\varepsilon_0/\tau)[1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)]\end{aligned}\quad (29-10)$$

برای توصیف فاز گاز تقریب گاز ایده‌آل را به‌کار می‌بریم، و اسپین اتم را صفر می‌گیریم. در این صورت، از فصل ۶، داریم

$$\lambda_g = \frac{n}{n_Q} = \frac{p}{\tau n_Q} = \frac{p}{\tau} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\tau} \right)^{3/2} \quad (30-10)$$

گاز با جامد وقتی در تعادل است که $\lambda_g = \lambda_s$ باشد، یا

$$p = \tau n_Q \exp(-\varepsilon_0/\tau)[1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)] \quad (31-10)$$

اگر n_Q را از ۳-۶۳ وارد کنیم

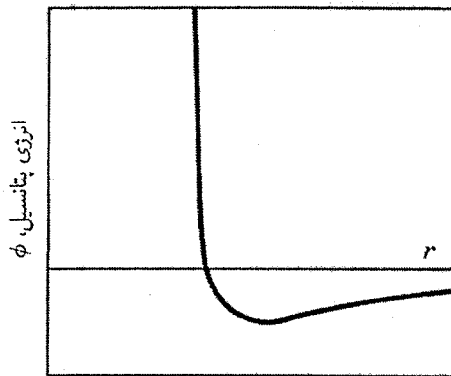
$$p = \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \tau^{5/2} \exp(-\varepsilon_0/\tau)[1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)] \quad (32-10)$$

معادلهٔ حالت وان دروالس

ساده‌ترین مدل گذار فاز مایع-گاز مدل وان دروالس است، که معادلهٔ گاز ایده‌آل $pV = N\tau$ را اصلاح کرد تا به‌طور تقریبی برهم‌کنش بین اتمها یا مولکولها را هم در بر بگیرد. وی با استدلالی شبیه به آنچه در پایین می‌آوریم معادلهٔ حالت اصلاح شده‌ای به‌صورت زیر به‌دست آورد

$$(p + N^2 a/V^2)(V - Nb) = N\tau \quad (33-10)$$

که به معادلهٔ حالت وان دروالس معروف است. این معادله برای N اتم محصور در حجم V نوشته شده است. a و b ثابتهای برهم‌کنش‌اند که باید تعریف شوند؛ ثابت a معیاری از بخش بلندبرد رابیشی برهم‌کنش بین دو مولکول، و ثابت b معیاری از رانش کوتاه‌برد است (شکل ۱۰-۷). معادلهٔ ۱۰-۳۳ را به کمک رابطهٔ کلی $p = -(\partial F/\partial V)_{\tau, N}$ به‌دست خواهیم آورد. سپس خواص ترمودینامیکی مدل را به منظور نشان دادن گذار مایع-گاز بررسی می‌کنیم.



شکل ۱۰-۷ انرژی برهم‌کنش بین دو مولکول از یک رانش کوتاه‌برد و یک ربایش بلندبرد تشکیل شده است. رانش کوتاه‌برد را تقریباً به این صورت می‌توان توصیف کرد که هر مولکول دارای یک هستهٔ سخت و نفوذناپذیر است.

برای گاز ایده‌آل، از ۶-۲۴، داریم

$$F = -N\tau[\log(n_Q/n) + 1] \quad (۱۰-۳۴)$$

رانش هستهٔ سخت در فواصل کوتاه را به‌طور تقریبی می‌توان به این صورت توصیف کرد که انگار حجم قابل حصول گاز V نیست، بلکه حجم آزاد $V - Nb$ است، که b در آن حجم یک مولکول است. بنابراین، به جای چگالی $n = N/V$ در ۱۰-۳۴، $N/(V - Nb)$ را قرار می‌دهیم. به این ترتیب، به جای ۱۰-۳۴ خواهیم داشت

$$F = -N\tau\{\log[n_Q(V - Nb)/N] + 1\} \quad (۱۰-۳۵)$$

حالا تصحیح مربوط به نیروهای ربایشی بین مولکولی را به عبارت بالا اضافه می‌کنیم.

روش میدان میانگین

برای لحاظ کردن اثر برهم‌کنشهای دوربرد میان ذرات یک سیستم روش تقریبی ساده‌ای وجود دارد که روش میدان میانگین نامیده می‌شود. شناخته شده‌ترین کاربردهای این روش برای گازها و آهنرباها است. انرژی پتانسیل برهم‌کنش دو اتم واقع در فاصلهٔ r از هم را با $\varphi(r)$ نشان دهید. هنگامی که چگالی اتمها در گاز برابر با n است، مقدار میانگین برهم‌کنش کل تمام اتمها روی اتم

واقع در $r = 0$ عبارت است از

$$\int_b^\infty dV \varphi(r) n = n \int_b^\infty dV \varphi(r) = -2na \quad (36-10)$$

$-2a$ در آن نمایانگر مقدار انتگرال $\int dV \varphi(r)$ است. ضریب دو قرارداد مفیدی است. کرة هستهٔ سخت به حجم b را از حجم انتگرال‌گیری حذف می‌کنیم. در نوشتن ۳۶-۱۰ فرض می‌کنیم که چگالی n در سراسر حجم قابل حصول مولکولهای گاز ثابت است. این یعنی که از مقدار میانگین n استفاده می‌کنیم. این فرض اساس تقریب میدان میانگین است. با یکنواخت فرض کردن چگالی از افزایش آن در نواحی انرژی پتانسیل ربایشی قوی صرف‌نظر می‌کنیم. به زبان جدید می‌گوییم روش میدان میانگین همبستگیهای بین مولکولهای برهم‌کنش‌دار را نادیده می‌گیرد. از ۳۶-۱۰ نتیجه می‌شود که برهم‌کنشها انرژی و انرژی آزاد یک گاز N مولکولی محصور در حجم V را به مقدار زیر تغییر می‌دهند

$$\Delta F \simeq \Delta U = -\frac{1}{2}(2Nna) = -N^2 a/V \quad (37-10)$$

ضریب $1/2$ در همهٔ مسائل خود انرژی وجود دارد و موجب می‌شود که "پیوند" برهم‌کنش میان دو مولکول فقط یک بار در انرژی کل به حساب بیاید. تعداد دقیق پیوندها برابر با $\frac{1}{2}N(N-1)$ است که ما آن را تقریباً $\frac{1}{2}N^2$ می‌گیریم. با افزودن ۳۷-۱۰ به ۳۵-۱۰ تقریب وان دروالس را برای انرژی آزاد هلمهولتز یک گاز به دست می‌آوریم:

$$F(vdW) = -N\tau \{ \log[n_Q(V - Nb)/N] + 1 \} - N^2 a/V \quad (38-10)$$

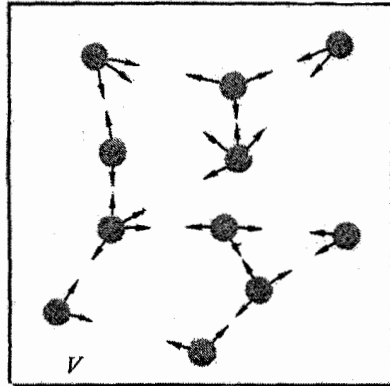
فشار عبارت است از

$$p = -(\partial F / \partial V)_{\tau, N} = \frac{N\tau}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (39-10)$$

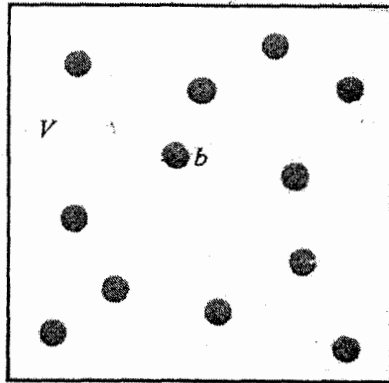
یا

$$\boxed{(p + N^2 a/V^2)(V - Nb) = N\tau} \quad (40-10)$$

که همان معادلهٔ حالت وان دروالس است. جمله‌های شامل a و b در شکل‌های ۸-۱۰ و ۹-۱۰ توصیف شده‌اند.



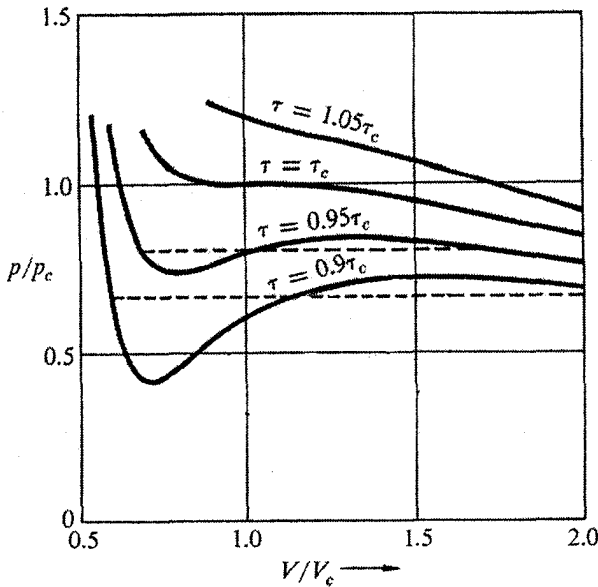
شکل ۸-۱۰ راستای نیروهای بین مولکولی‌ای که روی مولکولهای نزدیک مرز حجم V عمل می‌کنند. از استدلال وان‌دروالس درمی‌یابیم که این نیروها یک فشار داخلی $N^2 a/V^2$ وارد می‌کنند که با فشار خارجی p جمع می‌شود، و به این ترتیب فشار را در قانون گاز باید $p + N^2 a/V^2$ در نظر گرفت.



شکل ۹-۱۰ ظرفی به حجم V با N مولکول، که حجم هر کدام برابر با b است. حجم خالی از مولکول $V - Nb$ است. به‌طور شهودی درمی‌یابیم که در قانون گاز به‌جای حجم ظرف V باید این حجم آزاد را به‌کار ببریم.

نقاط بحرانی برای گاز وان‌دروالس
این کمیتها را تعریف می‌کنیم

$$p_c = a/27b^2; \quad V_c = 3Nb; \quad \tau_c = 8a/27b \quad (۴۱-۱۰)$$



شکل ۱۰-۱۰ معادله حالت وان دروالس نزدیک دمای بحرانی.

معادله وان دروالس برحسب این کمیتها تبدیل می شود به

$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{3}{(V/V_c)^2} \right) \left(\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3} \right) = \frac{\lambda \tau}{3 \tau_c} \quad (42-10)$$

این معادله در شکل ۱۰-۱۰ برای چند دمای نزدیک به دمای τ_c رسم شده است. معادله بالا را می توان برحسب متغیرهای بدون بعد

$$\hat{p} \equiv p/p_c; \quad \hat{V} \equiv V/V_c; \quad \hat{\tau} \equiv \tau/\tau_c \quad (43-10)$$

به صورت زیر نوشت

$$\left(\hat{p} + \frac{3}{\hat{V}^2} \right) \left(\hat{V} - \frac{1}{3} \right) = \frac{\lambda}{3} \hat{\tau}; \quad \hat{p} = \frac{\frac{\lambda}{3} \hat{\tau}}{\hat{V} - \frac{1}{3}} - \frac{3}{\hat{V}^2} \quad (44-10)$$

این نتیجه به قانون حالت های متناظر معروف است. اگر گازها تابع معادله وان دروالس باشند، همه آنها برحسب \hat{p} ، \hat{V} ، و $\hat{\tau}$ ، شبیه هم هستند. مقادیر a و b را معمولاً از برآزش به p_c و τ_c

مشاهده شده به دست می‌آورند. حالت‌های دو ماده در \hat{p} ، \hat{V} و $\hat{\tau}$ یکسان را حالت‌های متناظر این دو ماده می‌نامند. گازهای حقیقی چندان از این معادله پیروی نمی‌کنند. منحنی \hat{p} برحسب \hat{V} در $\hat{\tau}$ ثابت در نقطه‌ای، به نام نقطه بحرانی، دارای یک نقطه عطف افقی است. در اینجا بیشینه و کمینه محلی منحنی $p - V$ روی هم می‌افتند، و هیچ فاصله‌ای بین فازهای بخار و مایع نیست. در نقطه عطف افقی

$$\left(\frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{V}}\right)_{\hat{\tau}} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \hat{p}}{\partial \hat{V}^2}\right)_{\hat{\tau}} = 0 \quad (45-10)$$

این شرایط در صورتی در $10-44$ صدق می‌کنند که $\hat{p} = 1$ ؛ $\hat{V} = 1$ ؛ $\hat{\tau} = 1$ باشد. V_c ، p_c و τ_c را به ترتیب فشار بحرانی، حجم بحرانی، و دمای بحرانی می‌نامیم. بالای τ_c فازهای مجزا وجود ندارد.

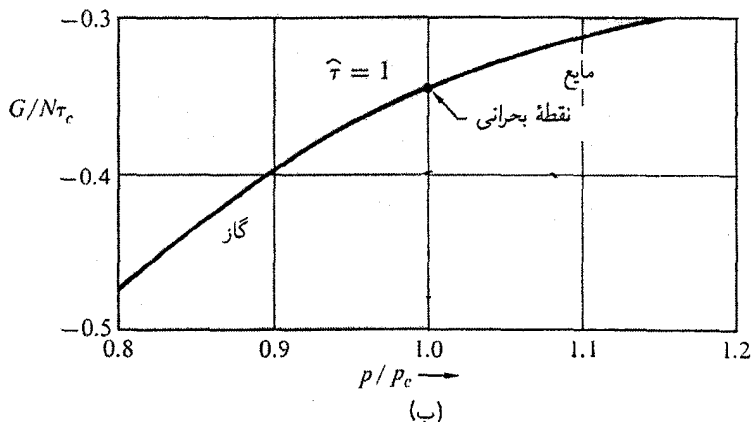
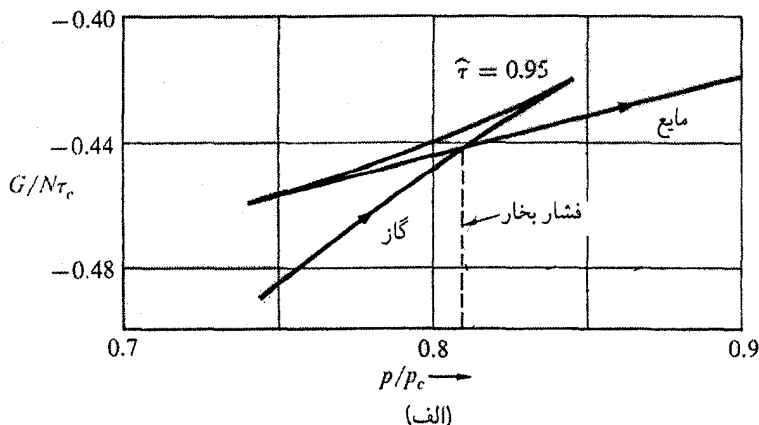
انرژی آزاد گیبس گاز وان دروالس

انرژی آزاد گیبس گاز وان دروالس خصوصیات گذار فاز مایع-گاز در فشار ثابت را به نمایش می‌گذارد. با $G = F + pV$ ، از $10-38$ و $10-39$ داریم

$$G(\tau, V, N) = \frac{N\tau V}{V - Nb} - \frac{2N^2 a}{V} - N\tau \{ \log[n_Q(V - Nb)/N] + 1 \} \quad (46-10)$$

در این معادله G به صورت تابعی از V ، τ و N بیان شده است؛ در حالی که متغیرهای طبیعی G ، p ، τ ، و N هستند. متأسفانه به راحتی نمی‌توانیم G را در قالب یک عبارت جبری به جای حجم به صورت تابعی از فشار بیان کنیم. اما به $G(\tau, p, N)$ نیاز داریم، زیرا بعداً می‌توانیم $\mu(\tau, p)$ را از $9-13$ به صورت $G(\tau, p, N)/N$ به دست بیاوریم. این μ است که رابطه همزیستی فازی $\mu_l = \mu_g$ را تعیین می‌کند. نتایج محاسبات عددی G برحسب p در شکل $10-11$ برای دماهای کمتر و برابر با دمای بحرانی رسم شده است. در هر دمایی شاخه پایینی فاز پایدار را نمایش می‌دهد، و شاخه‌های دیگر نماینده فازهای ناپایدارند. فشاری که شاخه‌ها در آن یکدیگر را قطع می‌کنند گذار بین گاز و مایع را تعیین می‌کند، این فشار فشار بخار تعادل نامیده می‌شود. نتایج G برحسب τ در شکل $10-12$ رسم شده است.

شکل $10-13$ ، روی یک نمودار $p - V$ ، ناحیه $V < V_1$ و ناحیه $V > V_2$ را نشان می‌دهد که در آنها به ترتیب فقط فاز مایع و فاز گاز وجود دارد. مقدار V_1 یا V_2 را شرط $\mu_l(\tau, p) = \mu_g(\tau, p)$ در روی خط افقی بین V_1 و V_2 تعیین می‌کند. این شرط در صورتی صادق است که مساحت



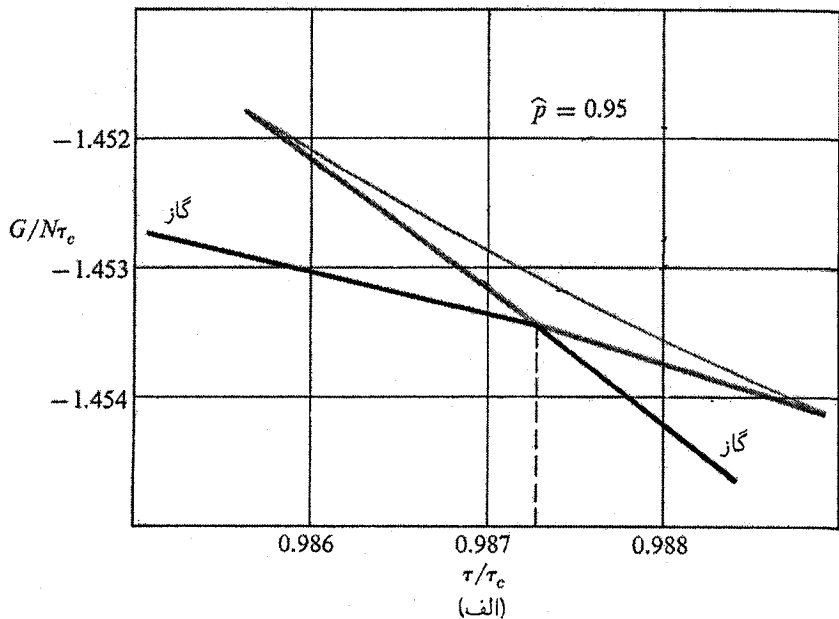
شکل ۱۰-۱۱ (الف) انرژی آزاد گیبس برحسب فشار برای معادلهٔ حالت وان دروالس: $\tau = 0.95\tau_c$. (ب) انرژی آزاد گیبس برحسب فشار برای معادلهٔ حالت وان دروالس: $\tau = \tau_c$.

ناحیهٔ سایه‌دار زیر خط برابر با مساحت ناحیهٔ سایه‌دار بالای خط باشد. برای تحقیق در این باره رابطهٔ زیر را در نظر بگیرید

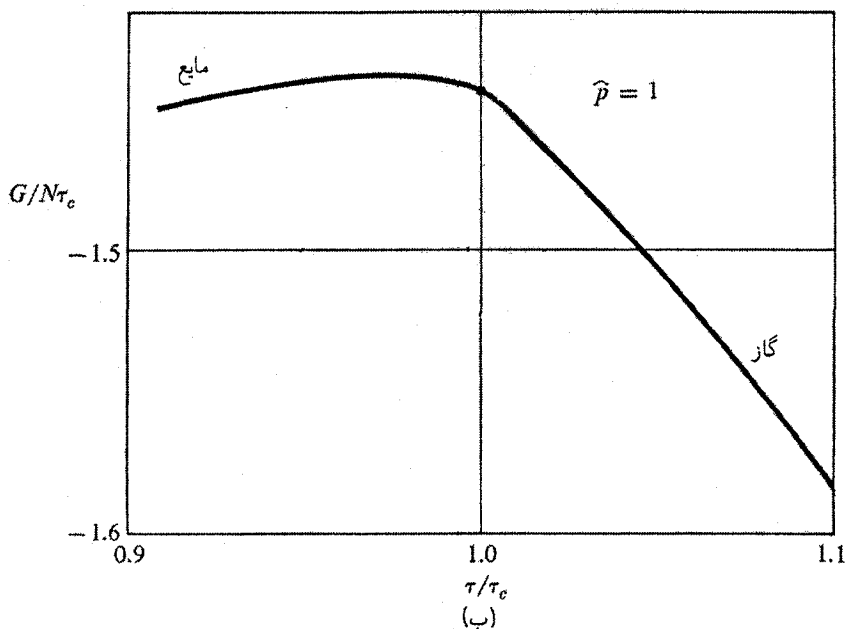
$$dG = -\sigma d\tau + V dp + \mu dN \quad (۴۷-۱۰)$$

در τ ثابت و تعداد کل ذرات ثابت داریم $dG = V dp$. اختلاف G بین V_1 و V_2 عبارت است از

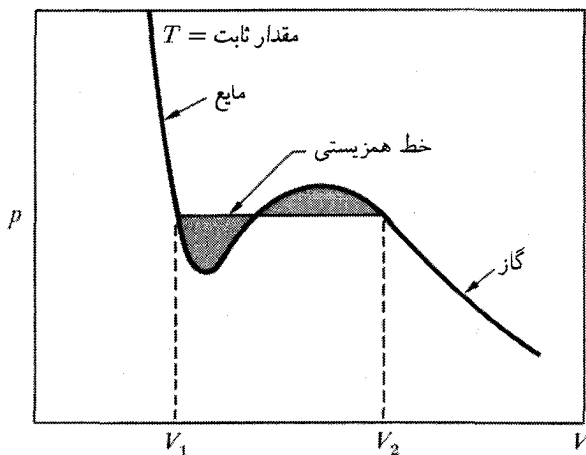
$$G_g - G_l = \int V dp \quad (۴۸-۱۰)$$



شکل ۱۰-۱۲ الف انرژی آزاد گیبس برحسب دما برای معادلهٔ حالت وان دروالس در $p_c = 0.95$.



شکل ۱۰-۱۲ ب انرژی آزاد گیبس برحسب دما برای معادلهٔ حالت وان دروالس در فشار بحرانی p_c .



شکل ۱۰-۱۳ همدمای گاز وان دروالس در دمایی زیر دمای بحرانی. برای حجمهای کمتر از V_1 فقط فاز مایع وجود دارد؛ برای حجمهای بیشتر از V_2 فقط فاز گاز وجود دارد. بین V_1 و V_2 سیستم در تعادل پایداری روی خط همزیستی قرار دارد و مخلوط ناهمگنی از دو فاز است. فازهای مایع و گاز همزیستی دارند. نسبت فازهای مایع و گاز باید چنان باشد که مجموع حجمهای آنها برابر با حجم در دسترس، V ، باشد.

اما این انتگرال دقیقاً برابر با مجموع مساحت‌های سایه‌دار است، که یکی مثبت و یکی منفی است. هنگامی که بزرگی این مساحتها برابر باشد، در امتداد خط همزیستی افقی‌ای که در شکل کشیده شده $G_g(\tau, p) = G_l(\tau, p)$ و $\mu_g(\tau, p) = \mu_l(\tau, p)$ است. تعادل ایجاب می‌کند که $\mu_g = \mu_l$ باشد.

هسته‌بندی. اختلاف پتانسیل شیمیایی بین بخار اطراف یک قطره کوچک مایع و توده مایع (یک قطره بینهایت بزرگ) را $\Delta\mu = \mu_g - \mu_l$ بگیرید. اگر $\Delta\mu$ مثبت باشد، توده مایع نسبت به گاز انرژی آزاد پایتتری خواهد داشت و بنابراین پایدارتر از گاز خواهد بود. اما انرژی آزاد سطحی یک قطره مایع مثبت است و تمایل به افزایش انرژی آزاد مایع دارد. برای شعاعهای کوچک قطره، ممکن است سطح غالب و قطره نسبت به گاز ناپایدار باشد. تغییر انرژی آزاد گیبس را هنگام تشکیل قطره‌ای به شعاع R محاسبه می‌کنیم. اگر چگالی مولکولها در مایع n_l باشد،

$$\Delta G = G_l - G_g = -\left(\frac{4\pi}{3}\right)R^3 n_l \Delta\mu + 4\pi R^2 \gamma \quad (۱۰-۴۹)$$

که در آن γ انرژی آزاد سطحی بر واحد سطح، یا کشش سطحی است. قطره مایع وقتی رشد

خواهد کرد که $G_l < G_g$ باشد. بیشینه ناپایدار ΔG وقتی حاصل می‌شود که

$$d\Delta G/dR = 0 = -4\pi R^2 n_l / \Delta\mu + 8\pi R \gamma \quad (50-10)$$

یا

$$R_c = 2\gamma / n_l \Delta\mu \quad (51-10)$$

این شعاع بحرانی برای هسته‌بندی یک قطره است. در R های کوچکتر قطره تمایل خواهد داشت که خودبه‌خود تبخیر شود، زیرا این عمل انرژی آزاد را پایین خواهد آورد. در R های بزرگتر قطره تمایل خواهد داشت که رشد کند زیرا آن هم انرژی آزاد را پایین خواهد آورد. سد انرژی آزاد (شکل ۱۰-۱۴) که باید توسط یک افت‌وخیز گرمایی بر آن غلبه شود تا یک هسته بتواند فراتر از R_c رشد کند، از نشاندن ۵۱-۱۰ در ۴۹-۱۰ به دست می‌آید

$$(\Delta G)_c = (16\pi/3) [\gamma^3 / n_l^2 (\Delta\mu)^2] \quad (52-10)$$

اگر فرض کنیم که بخار مانند گاز ایده‌آل رفتار می‌کند، می‌توانیم با استفاده از فصل ۵، $\Delta\mu$ را به صورت زیر بیان کنیم

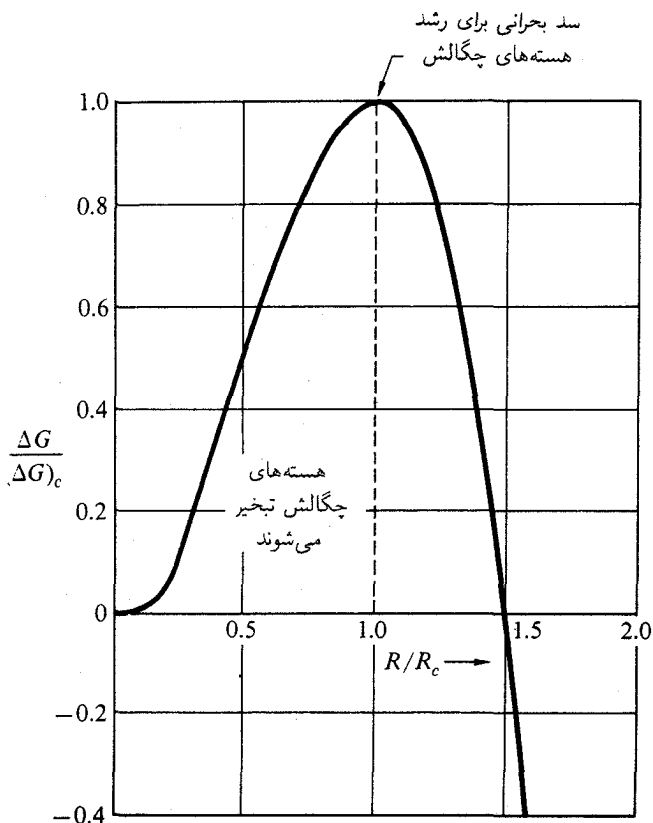
$$\Delta\mu = \tau \log(p/p_{eq})$$

که در آن p فشار بخار در فاز گاز و p_{eq} فشار بخار تعادل توده مایع ($R \rightarrow \infty$) است. با استفاده از $\gamma = 72 \text{ erg cm}^{-2}$ مقدار R_c را برای آب در 300 K و $p = 1.1 p_{eq}$ برابر با $1 \times 10^{-6} \text{ cm}$ محاسبه می‌کنیم.

فرومغناطیسی

هر آهنربا (فرومگنت) دارای گشتاور مغناطیسی خودبه‌خودی است، به این معنی که حتی در نبود میدان مغناطیسی هم گشتاور مغناطیسی دارد. برای بستگی دمایی مغناطیدگی، که بنا به تعریف گشتاور مغناطیسی بر واحد حجم است، تقریب میدان میانگین را به کار می‌بریم. فرض مهم این است که هر اتم مغناطیسی در معرض یک میدان مؤثر B_E متناسب با مغناطیدگی است

$$B_E = \lambda M \quad (53-10)$$

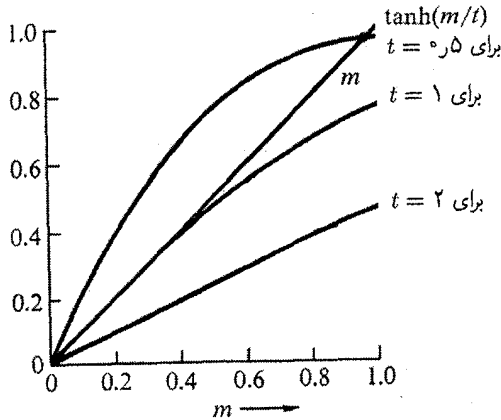


شکل ۱۰-۱۴ مازاد انرژی آزاد قطره نسبت به گاز، به صورت تابع شعاع قطره R ، هر دو برحسب یک‌های کاهش یافته. گاز در حالت فوق اشباع است، زیرا مایع برای این منحنی خاص دارای انرژی آزاد پایینتر است، اما انرژی سطحی قطره‌های کوچک سد انرژی‌ای به وجود می‌آورد که از رشد هسته‌های فاز مایع جلوگیری می‌کند. ممکن است افت‌وخیزهای گرمایی نهایتاً هسته‌ها را از روی سد عبور دهند.

که در آن λ یک ثابت است. میدان اعمال شدهٔ خارجی را صفر می‌گیریم.

سیستمی با چگالی اتمهای مغناطیسی n را در نظر بگیرید که هر اتم دارای اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ باشد. در فصل ۳ نتیجهٔ دقیقی برای مغناطیدگی در میدان B پیدا کردیم

$$M = n\mu \tanh(\mu B/\tau)$$



شکل ۱۵-۱ حل ترسیمی معادلهٔ ۵۶-۱ برای مغناطیدگی کاهش یافته m به صورت تابعی از دما. مغناطیدگی کاهش یافته به صورت $m = M/n\mu$ تعریف می‌شود. طرف چپ معادلهٔ ۵۶-۱ به صورت یک خط راست با شیب یک رسم شده است. طرف راست $\tanh(m/t)$ است و برای سه مقدار مختلف دمای کاهش یافته $t = \tau/n\mu^2\lambda = \tau/\tau_c$ برحسب m رسم شده است. این سه منحنی متناظر با دماهای $2\tau_c$ ، τ_c و $0.5\tau_c$ هستند. منحنی $t = 2$ خط راست m را فقط در $m = 0$ قطع می‌کند، که مناسب ناحیهٔ پارامغناطیسی است (هیچ میدان مغناطیسی اعمال شدهٔ خارجی وجود ندارد). منحنی $t = 1$ (یا $\tau = \tau_c$) به خط راست m در مبدأ مماس است، این دما آستانهٔ شروع فرومغناطیس است. منحنی $t = 0.5$ در ناحیهٔ فرومغناطیسی است و خط راست m را در حدود $0.94 n\mu$ قطع می‌کند. وقتی $t \rightarrow 0$ میل می‌کند محل تقاطع تا $m = 1$ بالا می‌رود، به طوری که در صفر مطلق تمام گشتاورهای مغناطیسی همسو می‌شوند.

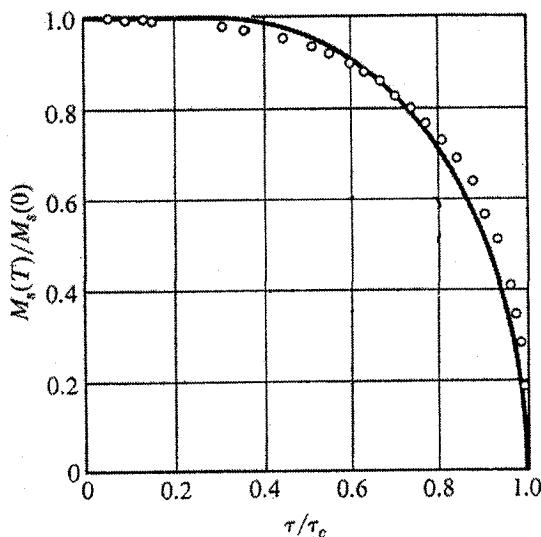
در تقریب میدان میانگین ۵۳-۱ این رابطه، برای آهنربا، تبدیل می‌شود به

$$M = n\mu \tanh(\mu\lambda M/\tau) \quad (55-10)$$

که معادله‌ای غیرجبری برای M است. خواهیم دید که برای این معادله جوابهایی با M غیرصفر در بازهٔ دمایی بین 0 و τ_c وجود دارد. برای حل کردن معادلهٔ ۵۵-۱ آن را برحسب مغناطیدگی کاهش یافته $m \equiv M/n\mu$ و دمای کاهش یافته $t \equiv \tau/n\mu^2\lambda$ می‌نویسیم، که به این ترتیب خواهیم داشت

$$m = \tanh(m/t) \quad (56-10)$$

طرفهای راست و چپ این معادله را جداگانه به صورت توابعی از m ، مانند شکل ۱۵-۱، رسم می‌کنیم. محل تلاقی دو منحنی مقدار m را در دمای مورد نظر به دست می‌دهد. دمای بحرانی $t = 1$ ، یا $\tau_c = n\mu^2\lambda$ است. منحنیهای M نسبت به τ که از این راه به دست می‌آیند ویژگیهای



شکل ۱۰-۱۶ مغناطیدگی اشباع شده نیکل به صورت تابعی از دما، به همراه منحنی نظری برای اسپین ۱/۲ در نظریه میدان میانگین.

نتایج تجربی را به طور تقریبی، مطابق شکل ۱۰-۱۶ برای نیکل، بازسازی می‌کنند. با افزایش τ ، مغناطیدگی به طور هموار تا صفر در دمای $\tau = \tau_c$ ، موسوم به دمای کوری، کاهش می‌یابد.

نظریه گذارهای فاز لاندائو

لاندائو فرمولبندی‌ای از نظریه میدان میانگین برای گذارهای فاز ارائه داد که برای انواع زیادی از سیستمهایی که چنین گذارهایی نشان می‌دهند کاربرد دارد. سیستمهای در حجم و دمای ثابت را در نظر می‌گیریم، در نتیجه انرژی آزاد آنها $F = U - \tau\sigma$ در تعادل کمینه است. اما، سؤال بزرگ این است که، کمینه نسبت به چه متغیرهایی؟ فایده‌ای ندارد که همه متغیرهای ممکن را در نظر بگیریم. فرض می‌کنیم که سیستم را بتوان توسط یک تک پارامتر نظم ξ ، حرف یونانی کسی، توصیف کرد، که می‌تواند مغناطیدگی در سیستم فرومغناطیسی، قطبیدگی در سیستم فروالکترونیک، کسر الکترونهای ابررسانایی در ابررسانا، یا کسر پیوندهای همسایه $A - B$ به پیوندهای کل در آلایز AB ، باشد. در تعادل گرمایی پارامتر نظم دارای یک مقدار خاص $\xi_0(\tau)$ خواهد بود. در نظریه لاندائو تصور می‌کنیم که ξ را بتوان به طور مستقل مشخص کرد، و تابع انرژی آزاد لاندائو را چنین در نظر می‌گیریم

$$F_L(\xi, \tau) \equiv U(\xi, \tau) - \tau\sigma(\xi, \tau) \quad (57-10)$$

که انرژی و آنتروپی در آن برای موقعی انتخاب شده که پارامتر نظم دارای مقدار مشخص شده ξ است، که لزوماً ξ نیست. مقدار تعادلی $\xi_0(\tau)$ آن مقداری از ξ است که F_L را، در یک τ معین کمینه می‌کند، و انرژی آزاد هلمهولتز واقعی سیستم در این τ ، $F(\tau)$ ، برابر با آن کمینه است:

$$F(\tau) = F_L(\xi_0, \tau) \leq F_L(\xi, \tau) \quad \xi \neq \xi_0 \quad (58-10)$$

انرژی آزاد لاندائو اگر به صورت تابعی از ξ برای τ ثابت رسم شود، می‌تواند بیش از یک کمینه داشته باشد. پایینترین اینها حالت تعادل را مشخص می‌کند. در یک گذار فاز مرتبه اول وقتی τ افزایش می‌یابد کمینه دیگری پایینترین کمینه می‌شود.

مطالعه خود را محدود به سیستمهایی می‌کنیم که تابع لاندائو برای آنها در نبود میدان یک تابع زوج از ξ باشد. اکثر سیستمهای فرومغناطیسی و فروالکتریک نمونه‌هایی از این نوع‌اند. همچنین فرض می‌کنیم که رفتار $F_L(\xi, \tau)$ طوری است که می‌توان آن را به صورت یک سری توانی برحسب ξ بسط داد—که این البته کاملاً محرز نیست. برای یک تابع زوج از ξ ، چنانکه فرض کردیم

$$F_L(\xi, \tau) = g_0(\tau) + \frac{1}{4}g_2(\tau)\xi^2 + \frac{1}{6}g_4(\tau)\xi^4 + \frac{1}{8}g_6(\tau)\xi^6 + \dots \quad (59-10)$$

بستگی $F_L(\xi, \tau)$ به دما تماماً در ضریبهای بسط g_0, g_2, g_4, g_6 و گنجانده شده است. این ضرایب موضوعی برای آزمایش یا نظریه‌اند.

ساده‌ترین مثال از گذار فاز موقعی اتفاق می‌افتد که $g_2(\tau)$ در یک دمای τ_0 تغییر علامت می‌دهد، در حالی که g_4 مثبت است، و جملات بالاتر ناچیزند. برای سادگی $g_2(\tau)$ را، در بازه دمایی مورد نظر، برحسب τ خطی می‌گیریم

$$g_2(\tau) = (\tau - \tau_0)\alpha \quad (60-10)$$

و g_4 را در آن بازه ثابت می‌گیریم. با این ایده‌آل‌سازیها، داریم

$$F_L(\xi, \tau) = g_0(\tau) + \frac{1}{4}\alpha(\tau - \tau_0)\xi^2 + \frac{1}{6}g_4\xi^4 \quad (61-10)$$

صورت $60-10$ تابع لاندائو نمی‌تواند در یک بازه دمایی خیلی گسترده صحیح باشد، و قطعاً در دماهای پایین مردود می‌شود زیرا چنین بستگی خطی‌ای به دما با قانون سوم سازگار نیست.

مقدار تعادلی ξ در کمینه $F_L(\xi; \tau)$ نسبت به ξ پیدا می‌شود:

$$(\partial F_L / \partial \xi)_\tau = (\tau - \tau_0) \alpha \xi + g_f \xi^2 = 0 \quad (62-10)$$

که ریشه‌های آن عبارت‌اند از

$$\xi = 0 \quad \text{و} \quad \xi^2 = (\tau_0 - \tau)(\alpha / g_f) \quad (63-10)$$

با α و g_f مثبت، ریشه $\xi = 0$ متناظر با کمینه تابع انرژی آزاد $10-61$ در دماهای بالای τ_0 است؛ در اینجا انرژی آزاد هلمهولتز مساوی است با

$$F(\tau) = g_0(\tau) \quad (64-10)$$

ریشه دیگر، $\xi^2 = (\alpha / g_f)(\tau_0 - \tau)$ متناظر با کمینه تابع انرژی آزاد در دماهای زیر τ_0 است؛ در اینجا انرژی آزاد هلمهولتز مساوی است با

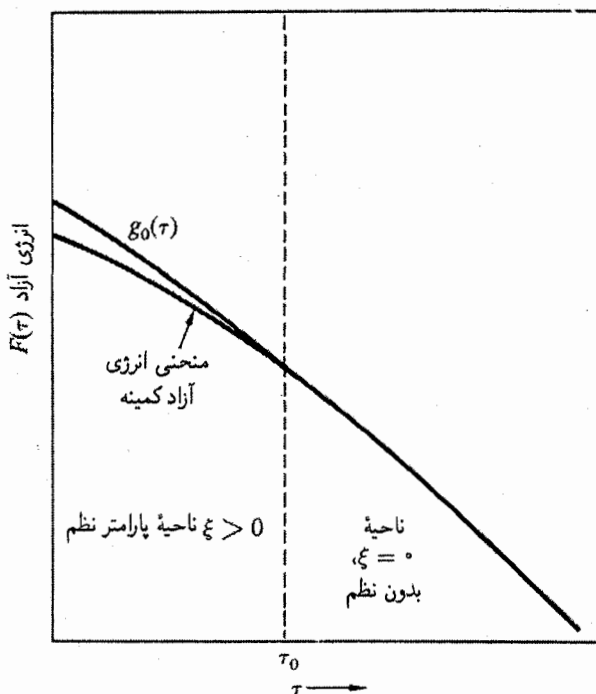
$$F(\tau) = g_0(\tau) - (\alpha^2 / 4g_f)(\tau - \tau_0)^2 \quad (65-10)$$

تغییرات $F(\tau)$ با دما در شکل $10-17$ نمایش داده شده است. تغییرات $F_L(\xi; \tau)$ به صورت تابعی از ξ^2 برای سه دمای نمونه در شکل $10-18$ نمایش داده شده است، و بستگی دمایی مقدار تعادلی ξ در شکل $10-19$ به نمایش درآمده است.

مدل ما گذار فازی را توصیف می‌کند که مقدار پارامتر نظم در آن موقعی که دما تا τ_0 افزایش پیدا می‌کند به طور پیوسته به صفر می‌رود. آنتروپی $-\partial F / \partial \tau$ در $\tau = \tau_0$ پیوسته است، بنابراین هیچ گرمای نهانی در دمای τ_0 وجود ندارد. چنین گذاری طبق تعریف گذار مرتبه دوم است. گذارهای با گرمای نهان غیرصفر را گذارهای مرتبه اول می‌نامند، به زودی درباره این نوع گذارها صحبت خواهیم کرد. دنیای واقعی نمونه‌های متنوعی از گذارهای مرتبه دوم دارد که بهترین آنها آهنرباها و ابررساناها هستند.

مثال: آهنرباها. در تقریب میدان میانگین، آهنرباها در نظریه لاندائو صدق می‌کنند. برای نشان دادن این مطلب، اتمی با گشتاور مغناطیسی μ در میدان مغناطیسی B را در نظر بگیرید، که آن را مانند $10-53$ مساوی میدان میانگین λM قرار خواهیم داد. چگالی انرژی برهم‌کنش عبارت است از

$$U(M) = -\frac{1}{V} M \cdot B = -\frac{1}{V} \lambda M^2 \quad (66-10)$$



شکل ۱۰-۱۷ بستگی انرژی آزاد به دما برای یک گذار فاز ایده‌آل مرتبه دوم.

که ضریب $1/2$ در آن خصوصیت مشترک مسائل خود انرژی است. در مسئله ۲-۲ دیدیم که چگالی آنتروپی برای قلمروی که در آن $M \ll n\mu$ است، به‌طور تقریبی از این قرار است

$$\sigma(M) = \text{مقدار ثابت} - M^2 / 2n\mu^2 \quad (۶۷-۱۰)$$

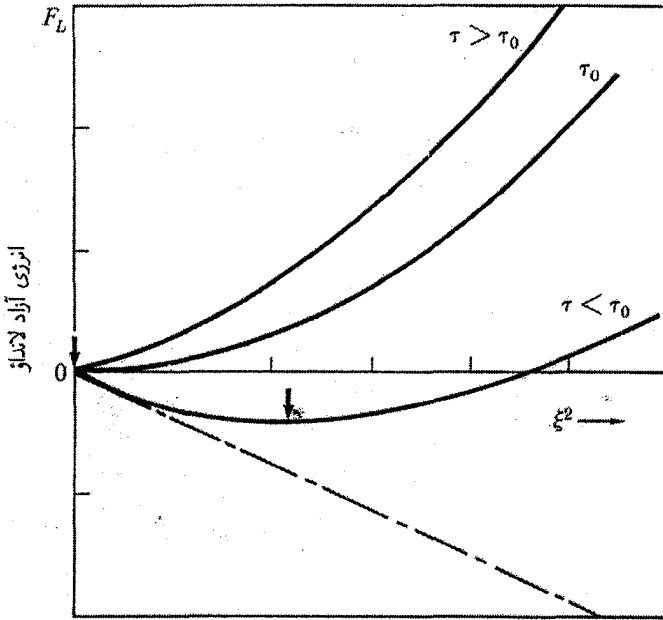
بنابراین تابع انرژی آزاد بر واحد حجم عبارت است از

$$F_L(M) = \text{مقدار ثابت} - \frac{1}{2} M^2 \left(\lambda - \frac{\tau}{n\mu^2} \right) + \text{جملات مرتبه بالاتر} \quad (۶۸-۱۰)$$

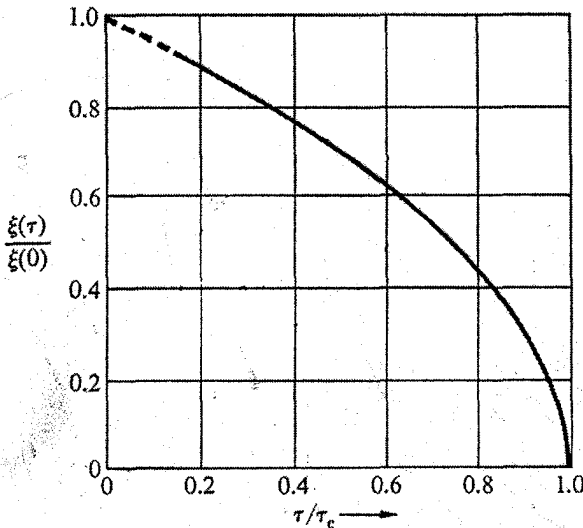
در دمای گذار ضریب M^2 از بین می‌رود، و بنابراین داریم

$$\tau_0 = n\mu^2 \lambda \quad (۶۹-۱۰)$$

که با مطالب بعد از ۵۶-۱۰ سازگار است.



شکل ۱۰-۱۸ تابع انرژی آزاد لاندائو برحسب ξ^2 در چند دمای نمونه. وقتی دما از τ_0 کمتر می‌شود مقدار تعادلی ξ ، که توسط مکان کمینه انرژی آزاد مشخص می‌شود، به تدریج افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۱۰-۱۹ قطبیدگی خودبه‌خودی برحسب دما، برای گذار فاز مرتبه دوم. این منحنی به علت استفاده از معادله ۱۰-۶، در دماهای پایین با واقعیت منطبق نیست: قانون سوم ترمودینامیک ایجاب می‌کند که در حد $\tau \rightarrow 0 \rightarrow d\xi/d\tau$ برود.

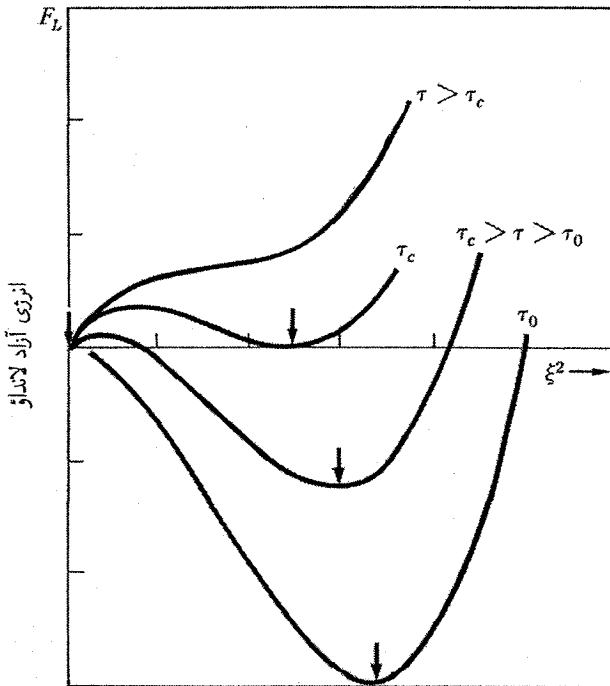
گذارهای مرتبه اول

گرمای نهان مشخصه گذار فاز مرتبه اول است. گذار مایع-گاز در فشار ثابت گذار مرتبه اول است. در فیزیک جامدات گذارهای مرتبه اول در بلورهای فروالکتریک و در تبدیلهای فاز در فلزات و آلیاژها رایج است. تابع لاندائو وقتی گذار مرتبه اول را توصیف می‌کند که ضریب بسط g_6 منفی و g_6 مثبت باشد. این تابع را در نظر می‌گیریم

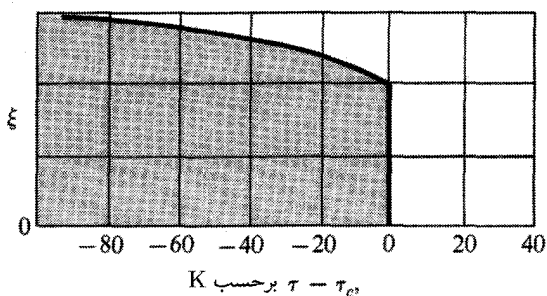
$$F_L(\xi; \tau) = g_0(\tau) + \frac{1}{4}\alpha(\tau - \tau_0)\xi^2 - \frac{1}{4}|g_4(\tau)|\xi^4 + \frac{1}{6}g_6\xi^6 + \dots \quad (10-7)$$

فریندهای این تابع توسط ریشه‌های $\partial F_L / \partial \xi = 0$ داده می‌شود (شکل ۱۰-۲):

$$\alpha(\tau - \tau_0)\xi - |g_4(\tau)|\xi^3 + g_6\xi^5 = 0 \quad (10-7)$$



شکل ۱۰-۲ تابع انرژی آزاد لاندائو برحسب ξ^2 در گذار مرتبه اول، در چند دمای نمونه. همان طور که می‌بینید در τ_c تابع لاندائو در $\xi = 0$ و در یک ξ متناهی دارای کمینه‌های برابر است. برای τ های کمتر از τ_c کمینه مطلق در ξ های بزرگتر است؛ موقع عبور τ از τ_c تغییر ناپیوسته‌ای در مکان کمینه مطلق صورت می‌گیرد. بیکانه کمینه‌ها را نشان می‌دهند.



شکل ۱۰-۲۱ بستگی ξ به $\tau - \tau_c$ برای گذار فاز مرتبه اول معمولی.

یا $\xi = 0$ است یا

$$\alpha(\tau - \tau_c) - |g_f(\tau)|\xi^2 + g_g\xi^2 = 0 \quad (۱۰-۷۲)$$

در دمای گذار τ_c انرژی آزاد برای فاز با $\xi = 0$ و فاز با ریشه $\xi \neq 0$ مساوی خواهد بود. مقدار τ_c با τ_0 مساوی نخواهد بود، و پارامتر نظم ξ (شکل ۱۰-۲۱) در τ_c به طور پیوسته به صفر نمی‌رود. این نتایج با آنهایی که قبلاً در بررسی گذار فاز مرتبه دوم به دست آوردیم، فرق دارند؛ در آنجا در $\tau_c = \tau_0$ ، ξ به طور پیوسته به صفر می‌رفت. گذار مرتبه اول ممکن است پسماند نشان دهد، مانند فوق سرمایش یا فوق اشباع، اما در گذار مرتبه دوم پسماند وجود ندارد.

خلاصه

۱. منحنی همزیستی در صفحه $p - \tau$ بین دو فاز باید در معادله کلاسیوس-کلابیرون صدق کند:

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{L}{\tau \Delta v}$$

که در آن L گرمای نهان و Δv اختلاف حجم هر اتم بین دو فاز است.

۲. گرمای نهان عبارت است از $L = H_1 - H_2$ ، که در آن $H \equiv U + pV$ آنتالپی است.

۳. معادله حالت وان دروالس عبارت است از

$$(p + N^2 a/V^2)(V - Nb) = N\tau$$

۴. در تابع انرژی آزاد لاندائو

$$F_L(\xi, \tau) \equiv U(\xi, \tau) - \tau\sigma(\xi, \tau)$$

انرژی و آنتروپی برای موقعی انتخاب شده که پارامتر نظم دارای مقدار مشخص شده ξ است، که الزاماً مقدار تعادل گرمایی ξ نیست. تابع F_L هنگامی که سیستم در تعادل گرمایی است نسبت به ξ کمینه است.

۵. گذار فاز مرتبه اول با گرمای نهان و با پسماند مشخص می‌شود.

مسائل

۱. آنتروپی، انرژی، و آنتالپی گاز وان دروالس. (الف) نشان دهید که آنتروپی گاز وان دروالس عبارت است از

$$\sigma = N \left\{ \log \left[n_Q (V - Nb) / N \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (73-10)$$

(ب) نشان دهید که انرژی عبارت است از

$$U = \frac{3}{2} N \tau - N^2 a / V \quad (74-10)$$

(ج) نشان دهید که آنتالپی $H \equiv U + pV$ عبارت است از

$$H(\tau, V) = \frac{5}{2} N \tau + N^2 b \tau / V - 2 N^2 a / V \quad (75-10)$$

$$H(\tau, p) = \frac{5}{2} N \tau + N b p - 2 N a p / \tau \quad (76-10)$$

تمام جوابها تا مرتبه اول برحسب جمله‌های اصلاحی وان دروالس a و b داده شده‌اند.

۲. محاسبه dT/dp برای آب. از معادله فشار بخار مقدار dT/dp را نزدیک $p = 1 \text{ atm}$ برای تعادل مایع-بخار حساب کنید. گرمای تبخیر در 100°C برابر با 2260 J g^{-1} است. جواب را برحسب K/atm بیان کنید.

۳. گرمای تبخیر یخ. فشار بخار آب روی یخ در 2°C ، 388 mm Hg و در 0°C ، 458 mm Hg است. گرمای تبخیر یخ را در 1°C - برحسب J mol^{-1} تخمین بزنید.

۴. تعادل گاز-جامد. صورتی از مثال $10-26$ و $10-32$ را در نظر بگیرید که در آن نوسانگرهای جامد در سه بعد حرکت می‌کنند. (الف) نشان دهید که در قلمرو دمای بالا ($\tau \gg \hbar\omega$) فشار بخار عبارت است از

$$p \cong \left(\frac{M}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{\omega^3}{T^{3/2}} \exp(-\varepsilon_0/\tau) \quad (77-10)$$

(ب) توضیح دهید که چرا گرمای نهان هر اتم برابر با $\frac{3}{2}\tau - \varepsilon_0$ است.

۵. تعادل گاز-جامد. تعادل گاز-جامد را با این فرض حدی در نظر بگیرید که از آنتروپی جامد در بازه دمای مورد نظر بتوان صرف نظر کرد. فرض کنید انرژی چسبناکی جامد، بر اتم، برابر با $-\varepsilon_0$ باشد. گاز را ایده آل و تک اتمی در نظر بگیرید. از این تقریب استفاده کنید که حجم قابل حصول برای گاز حجم ظرف V است، و از حجم به مراتب کوچکتری که توسط جامد اشغال شده مستقل است. (الف) نشان دهید که انرژی آزاد هلمهولتز کل سیستم عبارت است از

$$F = F_s + F_g = -N_s\varepsilon_0 + N_g\tau[\log(N_g/Vn_Q) - 1] \quad (78-10)$$

که تعداد کل اتمها در آن $N = N_s + N_g$ ، ثابت است. (ب) کمیته انرژی آزاد را نسبت به N_g به دست آورید؛ نشان دهید که در شرایط تعادل

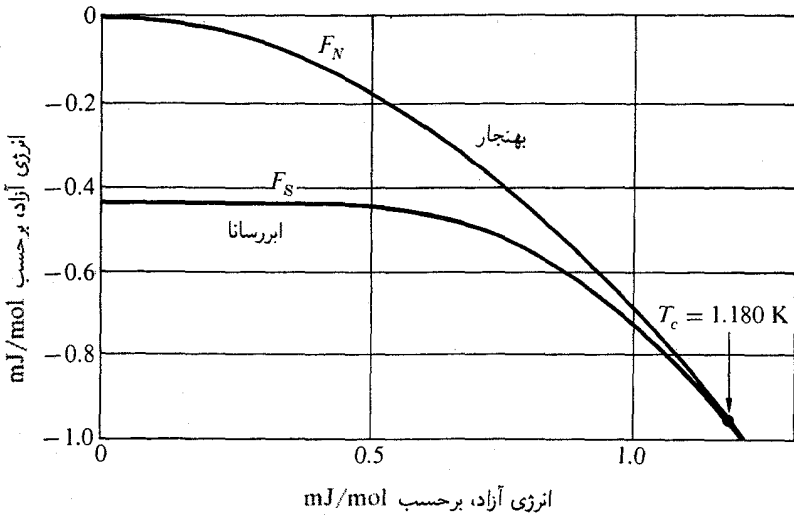
$$N_g = n_Q V \exp(-\varepsilon_0/\tau) \quad (79-10)$$

(ج) فشار بخار تعادل را پیدا کنید.

۶. ترمودینامیک گذار ابررسانش. (الف) نشان دهید که برای B_c برحسب یكاهای SI

$$(\sigma_S - \sigma_N)/V = \frac{1}{2\mu_0} \frac{d(B_c^2)}{d\tau} = \frac{B_c}{\mu_0} \frac{dB_c}{d\tau} \quad (80-10)$$

چون B_c با افزایش دما کاهش می‌یابد، طرف راست منفی است. فاز ابررسانش دارای آنتروپی پایینتر است چون از نظم بیشتری برخوردار است. وقتی $\tau \rightarrow 0$ می‌رود، آنتروپی در هر دو فاز،



شکل ۱۰-۲۲ مقادیر انرژی آزاد به صورت تابع دما برای آلومینیم در حالت ابررسانش و در حالت طبیعی. زیر دمای گذار $T_c = 1.180 \text{ K}$ انرژی آزاد ابررسانش پایتتر است. دو منحنی در دمای گذار درهم ادغام می‌شوند، چنانکه گذار فاز از مرتبه دوم است (هیچ گرمای نهانی در T_c وجود ندارد). منحنی F_S در میدان مغناطیسی صفر سنجیده شده است، و F_N در میدان مغناطیسی ای سنجیده شده که برای گذاشتن نمونه آزمایش در حالت طبیعی کافی باشد.

مطابق با قانون سوم، به طرف صفر خواهد رفت. این مطلب چه نتیجه‌ای برای شکل منحنی B_c بر حسب τ در بردارد؟ (ب) در $\tau = \tau_c$ داریم $B_c = 0$ و بنابراین $\sigma_S = \sigma_N$. نشان دهید که این نتیجه دارای پیامدهای زیر است: (۱) دو منحنی یکدیگر را در τ_c قطع نمی‌کنند بلکه، همان‌طور که در شکل ۱۰-۲۲ نمایش داده شده است، درهم ادغام می‌شوند. (۲) دو انرژی برابرند: $U_S(\tau_c) = U_N(\tau_c)$. (۳) هیچ گرمای نهانی وابسته به گذار در $\tau = \tau_c$ وجود ندارد. گرمای نهان گذاری که در یک میدان مغناطیسی در $\tau < \tau_c$ صورت می‌گیرد چقدر است؟ (ج) نشان دهید که C_S و C_N ، ظرفیتهای گرمایی واحد حجم، با رابطه زیر به هم مربوط می‌شوند

$$\Delta C = C_S - C_N = \frac{\tau}{2\mu_0} \frac{d^2(B_c^2)}{d\tau^2} \quad (۱۰-۸۱)$$

شکل ۸-۱۸ نموداری از C/T بر حسب T^2 است و نشان می‌دهد که C_S به مراتب سریعتر از روند خطی با کاهش τ کاهش پیدا می‌کند، در حالی که C_N به صورت γT کاهش می‌یابد.

برای $\tau \ll \tau_c$ ، ΔC تحت الشعاع C_N است. نشان دهید این امر ایجاب می‌کند که

$$\gamma = -\frac{1}{\mu_0} B_c \left. \frac{d^2 B_c}{d\tau^2} \right|_{\tau=0} \quad (۸۲-۱۰)$$

۷. مدل ساده شده‌ی گذار ابررسانش. منحنیهای $B_c(\tau)$ اکثر ابررساناها دارای اشکال شبیه به سهمیهای ساده‌اند. فرض کنید

$$B_c(\tau) = B_{c0} [1 - (\tau/\tau_c)^2] \quad (۸۳-۱۰)$$

فرض کنید وقتی $\tau \rightarrow 0$ می‌رود C_S سریعتر از روند خطی به صفر میل می‌کند. همچنین فرض کنید که C_N ، مانند گاز فرمی، برحسب τ خطی است (فصل ۷). با استفاده از نتایج مسئله ۶ بستگی دو آنتروپی، دو ظرفیت گرمایی، و گرمای نهان گذار به τ را محاسبه و رسم کنید. نشان دهید که $C_S(\tau_c)/C_N(\tau_c) = 3$ است.

۸. تبدیل بلوری مرتبه‌ی اول. بلوری را در نظر بگیرید که می‌تواند در هر یک از دو ساختار موسوم به α و β ، موجود باشد. فرض می‌کنیم که ساختار α صورت پایدار دمای پایین و ساختار β صورت پایدار دمای بالای این ماده است. اگر صفر مقیاس انرژی را برای حالت اتمهای مجزا در بینهایت بگیریم، آنگاه چگالی انرژی $U(0)$ در $\tau = 0$ منفی خواهد بود. فاز پایدار در $\tau = 0$ دارای مقدار پایینتر $U(0)$ خواهد بود؛ بنابراین $U_\alpha(0) < U_\beta(0)$ است. اگر سرعت صوت v_β در فاز β کمتر از v_α در فاز α باشد، که متناظر با مقادیر کوچکتر ضریبهای کشسانی برای β است، آنگاه برانگیختگیهای گرمایی در فاز β دارای دامنه‌های بزرگتری از فاز α خواهند بود. هر چه برانگیختگی گرمایی بزرگتر باشد، آنتروپی بزرگتر و انرژی آزاد پایینتر است. سیستمهای نرم تمایل به پایداری در دماهای بالا دارند، و سیستمهای سخت تمایل به پایداری در دماهای پایین. (الف) از فصل ۴ نشان دهید که چگالی انرژی آزاد ناشی از سهم فونونها در جامد در دمایی خیلی کمتر از دمای دبی، در تقریب دبی با سرعت v برای تمام فونونها، از رابطه $-\pi^2 \tau^4 / 3^0 v^3 \hbar^3$ به دست می‌آید. (ب) نشان دهید که در دمای تبدیل

$$\tau_c^4 = (3^0 \hbar^3 / \pi^2) [U_\beta(0) - U_\alpha(0)] / (v_\beta^{-3} - v_\alpha^{-3}) \quad (۸۴-۱۰)$$

در صورتی که $v_\beta < v_\alpha$ باشد یک جواب متناهی حقیقی وجود خواهد داشت. این مثال مدل

ساده شده‌ای از تبدیلهای فاز واقعی در جامدات است. (ج) گرمای نهان تبدیل به صورت انرژی گرمایی‌ای تعریف می‌شود که باید تأمین شود تا تبدیل در سیستم صورت بگیرد. نشان دهید که گرمای نهان برای این مدل عبارت است از

$$L = 4[U_{\beta}(0) - U_{\alpha}(0)] \quad (۸۵-۱۰)$$

در $۸۴-۱۰$ و $۸۵-۱۰$ ، U به واحد حجم مربوط می‌شود.

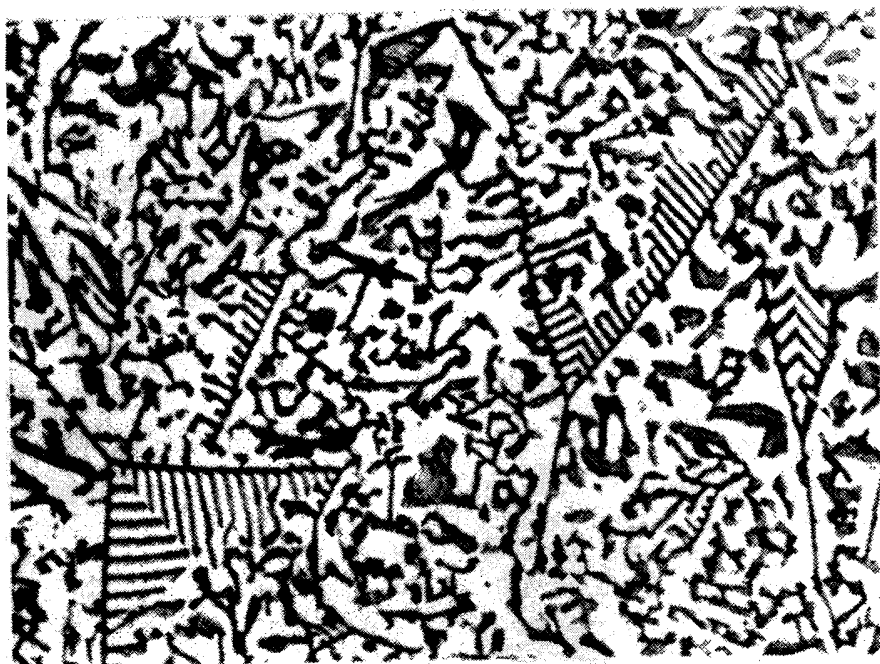
آمیزه‌های دوتایی^۱

بسیاری از کاربردهای علم مواد، و بخشهای بزرگی از شیمی و بیوفیزیک، با خواص سیستمهای چندجزئی سروکار دارند که دارای دو یا بیش از دو فاز در همزیستی‌اند. در چنین سیستمهایی آثار فیزیکی زیبا، غیرمنتظره، و مهمی رخ می‌دهند. در این فصل دربارهٔ مبانی این موضوع به بحث می‌پردازیم، و مثالهایی از وضعیتهای ساده می‌آوریم.

گافهای انحلال‌پذیری

آمیزه‌ها سیستمهایی هستند که دو یا بیش از دو گونهٔ شیمیایی متفاوت دارند. آمیزه‌های دوتایی فقط دارای دو جزء سازنده‌اند. آمیزه‌های با سه و چهار جزء سازنده را آمیزه‌هایی سه‌تایی و چهارتایی می‌نامند. اگر اجزاء سازنده اتم باشند، و مولکول نباشند، آمیزه آلیاژ نامیده می‌شود. یک آمیزه هنگامی همگن است که اجزاء سازندهٔ آن در مقیاس اتمی در هم آمیخته شده باشند تا مانند محلول، یک تک‌فاز تشکیل دهند. چنانچه آمیزه‌ای حاوی دو یا بیش از دو فاز متمایز

۱. در اینجا تمام درصدهای ترکیب برحسب درصد اتمی بیان شده‌اند.



10 μm

شکل ۱۱-۱ آلیاژ چندگن طلا-سیلیسیم. هنگامی که ۶۹ درصد Au و ۳۱ درصد Si ذوب و سپس منجمد شوند، آمیزه به یک فاز Au تقریباً خالص (فاز روشن) در همزیستی با یک فاز Si تقریباً خالص (فاز تیره) تفکیک می‌شود. بزرگنمایی حدود $80\times$ برابر است. ترکیب داده شده مربوط به آمیزه Au-Si با پایتترین نقطه ذوب است، که به آمیزه اکتکتیک موسوم است، مفهوم اکتکتیک بعداً در متن توضیح داده می‌شود.

باشد، مثل روغن و آب، چندگن است. ضرب‌المثل آشنای "آب و روغن نمی‌آمیزند" به این معنی است که آمیزه آنها یک تک‌فاز همگن تشکیل نمی‌دهد.

خواص آمیزه‌ها با خواص مواد خالص تفاوت دارد. خواص ذوب و انجماد آمیزه‌ها از اهمیت خاصی برخوردار است. آمیزه‌های چندگن در دماهای پایتتر از دمای ذوب اجزاء سازنده خود نیز ذوب می‌شوند. آلیاژی از طلا و سیلیسیم را در نظر بگیرید: Au خالص در 1063°C و Si خالص در 1404°C ذوب می‌شود، اما آلیاژ ۶۹ درصد Au و ۳۱ درصد Si در 370°C ذوب (و منجمد) می‌شود. این البته در نتیجه تشکیل ترکیب Au-Si با دمای ذوب پایین نیست؛ تحقیقات میکروسکوپیکی نشان می‌دهد که آمیزه منجمد آمیزه‌ای دو فازی از طلای تقریباً خالص در کنار Si تقریباً خالص است (شکل ۱۱-۱). آمیزه‌های با چنین خواصی زیاد یافت می‌شوند،

و دقیقاً به خاطر همین دماهای ذوب پایین آمده‌شان از اهمیت عملی برخوردارند.

چه چیزی تعیین می‌کند که دو ماده یک آمیزه همگن تشکیل می‌دهند یا چندگن؟ ترکیب فازهایی که در یک آمیزه چندگن با یکدیگر در تعادل هستند چگونه است؟ خواص آمیزه‌ها را از این اصل می‌توان فهمید که هر سیستم در دمای ثابت در نهایت به پیکربندی انرژی آزاد کمینه خواهد رسید. دو ماده در صورتی در یکدیگر حل خواهند شد و تشکیل آمیزه همگن خواهند داد که این پیکربندی با حداقل انرژی آزاد برای اجزاء قابل حصول باشد. دو ماده در صورتی آمیزه چندگن تشکیل می‌دهند که انرژی آزاد ترکیبی دو فاز مجزای در کنار هم پایینتر از انرژی آزاد آمیزه همگن باشد: در این صورت می‌گوییم آمیزه گاف انحلال‌پذیری نشان می‌دهد.

آمیزه چندگن نسبت به مواد مجزا در دمای پایینتری ذوب خواهد شد اگر انرژی آزاد مذاب همگن پایینتر از انرژیهای آزاد ترکیبی از دو فاز جامد مجزا باشد.

در تمام این فصل برای سادگی فرض می‌کنیم که فشار خارجی ناچیز است، و $pV = 0$ می‌گذاریم. به این ترتیب تغییرات حجم کاری در بر ندارند، و انرژی آزاد مناسب به جای انرژی آزاد گیبس G انرژی آزاد هلمهولتز F است. معمولاً فقط از انرژی آزاد صحبت خواهیم کرد.

درباره آمیزه‌های دوتایی اجزایی صحبت خواهیم کرد که ترکیبهای معینی با یکدیگر تشکیل نمی‌دهند. علاقه عمده ما به آلیاژهای دوتایی است. آمیزه‌ای از N_A اتم از ماده A و N_B اتم از ماده B را در نظر بگیرید. تعداد کل اتمها عبارت است از

$$N = N_A + N_B \quad (1-11)$$

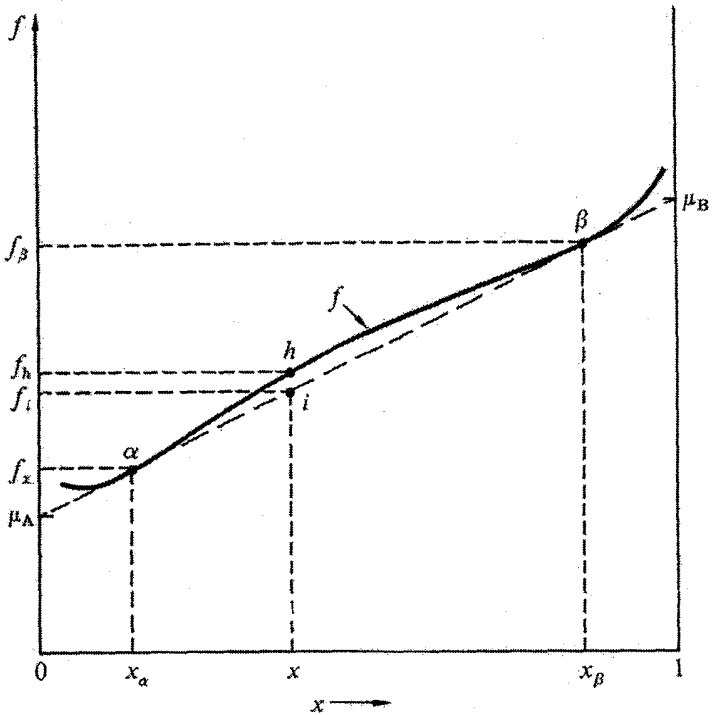
ترکیب سیستم را برحسب نسبت x اتمهای B بیان می‌کنیم:

$$x = N_B/N; \quad 1 - x = N_A/N \quad (2-11)$$

فرض کنید که این سیستم محلولی همگن تشکیل دهد، و میانگین انرژی آزاد بر اتم در آن چنین باشد

$$f = F/N \quad (3-11)$$

همچنین فرض کنید که $f(x)$ به صورتی است که در شکل ۲-۱۱ نمایش داده شده است. چون این منحنی دارای بازه‌ای است که در آن مشتق دوم d^2f/dx^2 منفی است، می‌توان خطی در دو



شکل ۲-۱۱ انرژی آزاد بر اتم به صورت تابعی از ترکیب، برای سیستمی با گاف انحلال پذیری. اگر انرژی آزاد بر اتم یک آمیزه همگن دارای شکلی باشد که بتوان بر آن مماسی رسم کرد که با منحنی در دو نقطه مختلف β و α تماس پیدا کند، بازه ترکیب بین آن دو نقطه ناپایدار است. هر آمیزه‌ای که ترکیبش در این بازه قرار بگیرد به دو فاز با ترکیبهای x_β و x_α تجزیه خواهد شد. نقطه i روی خط راست، زیر نقطه h ، انرژی آزاد آمیزه دوفازی را به دست می‌دهد.

نقطه، $x = x_\beta$ و $x = x_\alpha$ بر منحنی مماس کرد. منحنیهای انرژی آزاد با این شکل فراوانند، و بعداً خواهیم دید که چه چیزی موجب این شکل می‌شود. هر آمیزه همگنی در بازه ترکیب

$$x_\alpha < x < x_\beta \quad (۴-۱۱)$$

نسبت به دو فاز مجزا با ترکیبهای x_β و x_α ناپایدار است. نشان خواهیم داد که میانگین انرژی آزاد بر اتم آمیزه تفکیک شده توسط نقطه i روی خط واصل نقاط α و β داده می‌شود. بنابراین در تمام بازه ترکیب ۲-۱۱ سیستم تفکیک شده از سیستم همگن انرژی آزاد پایینتری دارد.

اثبات: انرژی آزاد یک آمیزهٔ تفکیک‌شده به دو فاز α و β عبارت است از

$$F = N_\alpha f(x_\alpha) + N_\beta f(x_\beta) \quad (۵-۱۱)$$

که در آن N_α و N_β تعداد کل آنها، به ترتیب در فازهای α و β است. این اعداد در روابط زیر صدق می‌کنند

$$N_\alpha + N_\beta = N; \quad x_\alpha N_\alpha + x_\beta N_\beta = N_B \quad (۶-۱۱)$$

و از حل آنها می‌توان N_α و N_β را به دست آورد

$$N_\alpha = \frac{x_\beta - x}{x_\beta - x_\alpha} N; \quad N_\beta = \frac{x - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} N \quad (۷-۱۱)$$

از رابطهٔ ۵-۱۰ انرژی آزاد سیستم دوفازی را چنین به دست می‌آوریم

$$f_i(x) = \frac{F}{N} = \frac{1}{x_\beta - x_\alpha} [(x_\beta - x)f(x_\alpha) + (x - x_\alpha)f(x_\beta)] \quad (۸-۱۱)$$

این عبارت برحسب x خطی است و در صفحهٔ $x - f$ یک خط راست است. اگر x را مساوی x_α یا x_β قرار دهیم، می‌بینیم که این خط از نقاط α و β عبور می‌کند. بنابراین f_i در فاصلهٔ بین x_α و x_β توسط نقطهٔ i روی خط واصل α و β داده می‌شود.

هنوز از این فرض استفاده نکرده‌ایم که این خط راست در نقاط α و β بر $f(x)$ مماس است، و بنابراین نتیجهٔ ما برای هر خط راستی که $f(x)$ را در دو نقطهٔ α و β قطع کند صحیح است. اما برای یک مقدار معین x ، پایینترین انرژی آزاد از ترسیم پایینترین خط راست ممکن به دست می‌آید که دارای دو نقطهٔ مشترک با $f(x)$ ، در دو طرف x ، باشد. پایینترین خط راست ممکن خط مماس بر دو نقطهٔ نمایش‌یافته است. ترکیبهای x_α و x_β حدود گاف انحلال‌پذیری سیستم‌اند.

همین که سیستم به پایینترین انرژی آزاد خود برسد، دو فاز نسبت به هر دو گونهٔ اتمی در تعادل پختی قرار می‌گیرند، بنابراین پتانسیلهای شیمیایی آنها در روابط زیر صدق می‌کنند

$$\mu_{A\alpha} = \mu_{A\beta}; \quad \mu_{B\alpha} = \mu_{B\beta} \quad (۹-۱۱)$$

در مسئلهٔ ۱ نشان می‌دهیم که μ_B و μ_A از تقاطع خط مماس بر دو نقطه با دو ضلع عمودی نمودار $f(x)$ در $x = 0$ و $x = 1$ به دست می‌آیند، مانند شکل ۲-۱۱.

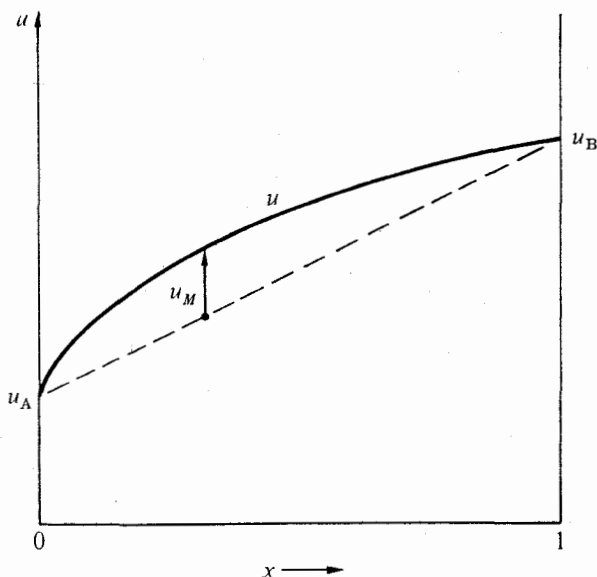
انرژی و آنتروپی آمیزش

انرژی آزاد هلمهولتز $F \equiv U - \tau\sigma$ سهمهایی از انرژی و آنتروپی دارد. اثر آمیزش دو جزء A و B را روی هر دو جمله بررسی می‌کنیم. انرژی بر اتم مواد خالص A و B را، برای اتمهای مجزایی که بینهایت از هم دور باشند، u_A و u_B بگیریم. میانگین انرژی بر اتم اجزاء سازنده عبارت است از

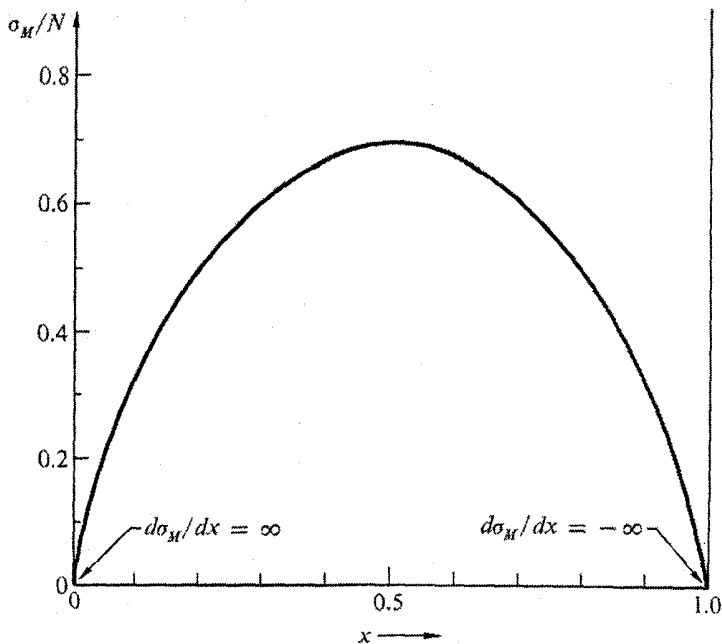
$$u = (u_A N_A + U_B N_B) / N = u_A + (u_B - u_A)x \quad (11-10)$$

که یک خط راست، در صفحه $u - x$ ، شکل ۱۱-۳، تعریف می‌کند. میانگین انرژی بر اتم آمیزه همگن ممکن است بزرگتر یا کوچکتر از میانگین انرژی بر اتم اجزاء مجزا باشد. در مثال شکل ۱۱-۳، انرژی آمیزه همگن بزرگتر از انرژی اجزاء مجزا است. مازاد انرژی، انرژی آمیزش نامیده می‌شود.

اگر جمله $-\tau\sigma$ در انرژی آزاد ناچیز باشد، مانند $\tau = 0$ ، انرژی آمیزش مثبت به این معنی



شکل ۱۱-۳ انرژی هر اتم به صورت تابعی از ترکیب در یک سیستم با انرژی آمیزش مثبت. مثال ساده‌ای که ممکن است در آن یک گاف انحلال‌پذیری رخ دهد سیستمی است که در آن انرژی هر اتم آمیزه همگن بزرگتر از انرژی هر اتم فازهای مجزا است، بنابراین برای تمام ترکیبها $d^2u/dx^2 < 0$ است. انرژی آمیزش اختلاف بین منحنی $u(x)$ و خط راست است.



شکل ۴-۱۱ آنتروپی آمیزش. در هر آمیزه متشکل از دو جزء تعویض دو اتم از گونه‌های مختلف به یک حالت جدید سیستم می‌انجامد. لگاریتم تعداد حالت‌های مرتبط از این راه آنتروپی آمیزش است.

است که آمیزه همگن پایدار نیست. چنین آمیزه‌ای به دو فاز تجزیه می‌شود. اما در دمای متناهی جمله $-T\sigma$ در انرژی آزاد آمیزه همگن همیشه تمایل به پایین آوردن انرژی آزاد دارد.

آنتروپی آمیزه دارای سهمی، موسوم به آنتروپی آمیزش است که در آنتروپیهای اجزای مجزا موجود نیست. آنتروپی آمیزش هنگامی ظاهر می‌شود که اتمهای گونه‌های مختلف جای خود را با یکدیگر عوض کنند؛ این عمل یک حالت متفاوت از سیستم تولید می‌کند. به علت این تعویضها آمیزه دارای حالت‌های قابل حصول بیشتری از دو ماده مجزا است، و بنابراین آمیزه دارای آنتروپی بالاتر است.

در ۳-۸۰ آنتروپی آمیزه σ_M یک آلیاژ همگن $A_{1-x}B_x$ را محاسبه کردیم، و رابطه زیر را به دست آوردیم

$$\sigma_M = -N[(1-x) \log(1-x) + x \log x] \quad (11-11)$$

که در شکل ۴-۱۱ ترسیم شده است. خاصیت مهم منحنی σ_M نسبت به x این است که شیب

آن در دو انتهای بازه ترکیب عمودی است. داریم

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma_M}{dx} = \log(1-x) - \log x = \log \frac{1-x}{x} \quad (12-11)$$

که وقتی $x \rightarrow 0$ می‌رود به $+\infty$ و وقتی $x \rightarrow 1$ به $-\infty$ میل می‌کند. حالا این کمیت را در نظر بگیرید

$$f_0(x) = u(x) - (\sigma - \sigma_M)\tau/N \quad (13-11)$$

که انرژی آزاد بر اتم بدون سهم آنتروپی آمیزش است. بخش غیرآمیزشی آنتروپی، $\sigma - \sigma_M$ معمولاً برای آمیزه و برای اجزای مجزا تقریباً یکی است، و بنابراین $(\sigma - \sigma_M)\tau$ تقریباً یک تابع خطی از ترکیب x است. اگر این‌طور فرض کنیم، منحنی $f_0(x)$ دارای همان شکل منحنی $u(x)$ است، اما در جهت عمودی تغییر یافته است.

اگر سهم آنتروپی آمیزش $-\tau\sigma_M/N$ را به $f_0(x)$ بیفزاییم، برای تعدادی دما منحنیهای $f(x)$ نمایش یافته در شکل ۱۱-۵ را به دست می‌آوریم. در رسم این منحنیها بستگی خود $f_0(x)$ به دما را در نظر نگرفته‌ایم، زیرا برای بحث ما نامربوط است. از رسم منحنیهای $f(x)$ سه نتیجه‌گیری مهم حاصل می‌شود:

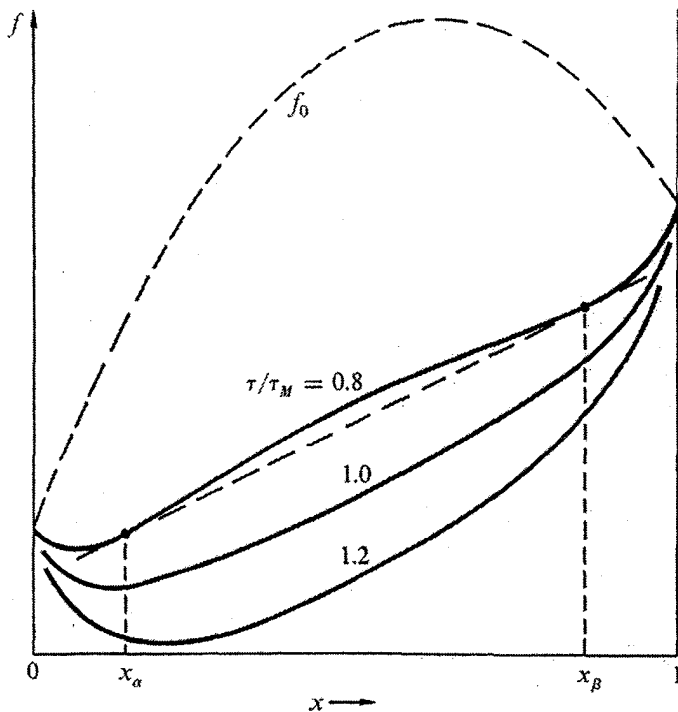
(الف) در تمام دماهای متناهی $f(x)$ در هر دو انتهای بازه ترکیب، به علت شیب نامتناهی سهم آنتروپی آمیزش، به سمت بالا برمی‌گردد.

(ب) در پایینتر از دمای خاص τ_M بازه ترکیبی وجود دارد که در آن مشتق دوم منفی منحنی $f_0(x)$ بیشتر از مشتق دوم مثبت سهم $-\tau\sigma_M$ است، بنابراین امکان کشیدن یک مماس مشترک به $f(x)$ در دو مقدار متفاوت x فراهم می‌شود.

(ج) بالای τ_M منحنی دارای یک مشتق دوم مثبت در تمام ترکیبها است.

نتیجه می‌گیریم که سیستم $A-B$ با انرژی آمیزش مثبت در پایینتر از دمای τ_M از خود گاف انحلال‌پذیری نشان می‌دهد. بازه ترکیب این گاف با کاهش دما گسترش می‌یابد، اما گاف فقط وقتی که $\tau \rightarrow 0$ می‌رود می‌تواند به لبه‌های بازه ترکیب برسد. در هر دمای متناهی‌ای یک انحلال‌پذیری متناهی A در B و B در A ، وجود دارد، نتیجه‌ای که قبلاً در فصل ۳ به دست آوردیم. نتیجه جدید این است که انحلال‌پذیری متقابل فقط در کمتر از τ_M محدود می‌شود. انرژیهای آمیزش مثبت از راههای مختلفی پدید می‌آیند. اکنون درباره سه مثال بحث می‌کنیم.

مثال: آلیاژ دوتایی با برهم‌کنش نزدیکترین همسایه‌ها. آلیاژ $A_{1-x}B_x$ را در نظر بگیرید که در



شکل ۱۱-۱۱ انرژی آزاد بر اتم بر حسب ترکیب، در سه دما. منحنی f انرژی آزاد بر اتم بدون سهم آنتروپی آمیزش است. به منظور نمایش نوعی بستگی به ترکیب سهمی فرض شده است، و از دمای f صرف نظر کرده ایم. سه منحنی بر نمایانگر انرژی آزاد با آنتروپی آمیزش، برای دماهای ${}^{\circ}TM$ ، ${}^{\circ}TM$ ، و ${}^{\circ}TM$ را هستند، که ${}^{\circ}TM$ دمای بیشینه‌ای است که گاف انحلال‌پذیری برای آن وجود دارد. جدایی فازها در ${}^{\circ}TM$ به وضوح نمایان است.

آن برهم‌کنشهای ربایشی بین اتمهای ناهمسان ضعیفتر از برهم‌کنش ربایشی بین اتمهای همسان است. برای سادگی از برهم‌کنشها به عنوان پیوند صحبت می‌کنیم. سه نوع پیوند وجود دارد: $A-A$ ، $A-B$ ، و $B-B$. انرژیهای پتانسیل این سه پیوند را u_{AA} ، u_{AB} ، و u_{BB} بگیرد. این انرژیهای بستگی معمولاً نسبت به اتمهای مجزا منفی خواهند بود.

فرض می‌کنیم که اتمها به‌طور کتره‌ای میان جایگاههای شبکه توزیع شده باشند. میانگین انرژی پیوندهای محیط بر یک اتم A عبارت است از

$$u_A = (1-x)u_{AA} + xu_{AB} \quad (11-14)$$

که در آن $(1-x)$ نسبت A و x نسبت B است. این نتیجه در تقریب میدان میانگین فصل ۱۰

نوشته شده است. همچنین، برای اتمهای B،

$$u_B = (1-x)u_{AB} + xu_{BB} \quad (15-11)$$

انرژی کل از جمع بستن روی هر دو نوع اتم به دست می‌آید. اگر هر اتم p تا نزدیکترین همسایه داشته باشد، میانگین انرژی بر اتم مساوی است با

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{4}p[(1-x)u_A + xu_B] \\ &= \frac{1}{4}p[(1-x)^2u_{AA} + 2x(1-x)u_{AB} + x^2u_{BB}] \end{aligned} \quad (16-11)$$

ضریب $1/2$ از این ناشی می‌شود که هر پیوند بین دو اتمی که به هم متصل می‌کند مشترک است. نتیجه $16-10$ را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$u = \frac{1}{4}p[(1-x)u_{AA} + xu_{BB}] + u_M \quad (17-11)$$

در اینجا

$$u_M = \frac{1}{4}px(1-x) \left[u_{AB} - \frac{1}{4}(u_{AA} + u_{BB}) \right] \quad (18-11)$$

انرژی آمیزش است. طبق این مدل انرژی آمیزش به صورت تابعی از x ، مانند شکل ۵-۱۱، یک سهمی است.

گاف انحلال‌پذیری وقتی به وجود می‌آید که $d^2f/dx^2 < 0$ باشد یعنی، وقتی که

$$\frac{d^2u}{dx^2} = \frac{d^2u_M}{dx^2} < \tau \frac{d^2\sigma}{dx^2} \cong \tau \frac{d^2\sigma_M}{dx^2} \quad (19-11)$$

از ۱۸-۱۰ داریم

$$\frac{d^2u_M}{dx^2} = -p \left[u_{AB} - \frac{1}{4}(u_{AA} + u_{BB}) \right] \quad (20-11)$$

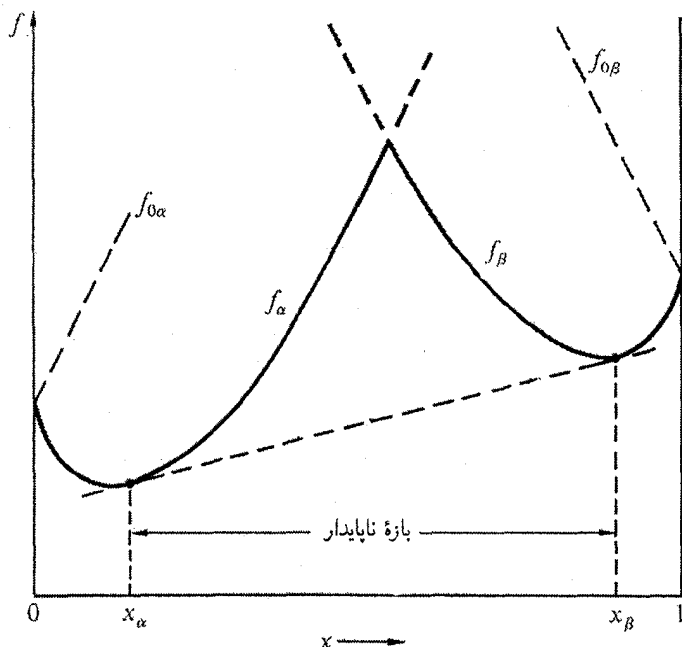
$$\frac{\tau}{N} \frac{d^2 \sigma_M}{dx^2} = -\frac{\tau}{x(1-x)} \leq -\frac{\tau}{4} \quad (21-11)$$

علامت تساوی برای $x = 1/2$ برقرار است. با این نتایج ۱۰-۱۹ دمایی را که در کمتر از آن گاف انحلال پذیری وجود خواهد داشت چنین به دست می‌دهد

$$\tau_M = \frac{1}{4} p \left[u_{AB} - \frac{1}{2} (u_{AA} + u_{BB}) \right] \quad (22-11)$$

دلایل زیادی برای ضعیفتر بودن پیوندهای آمیزه نسبت به پیوندهای اجزاء سازنده جداگانه وجود دارد. اگر اتمهای سازنده یک آلیاژ شعاعهای متفاوتی داشته باشند، این تفاوت کرنشهای کشسان ایجاد می‌کند که انرژی را بالا می‌برد. آب و روغن "نمی‌آمیزند" زیرا مولکولهای آب گشتاور دوقطبی الکتریکی بزرگی دارند که به ربایش الکتروستاتیکی قوی‌ای بین مولکولهای آب منجر می‌شود. این ربایش در پیوندهای آب-روغن، که تنها در حدود قدرت پیوندهای ضعیفتر روغن-روغن هستند، غایب است.

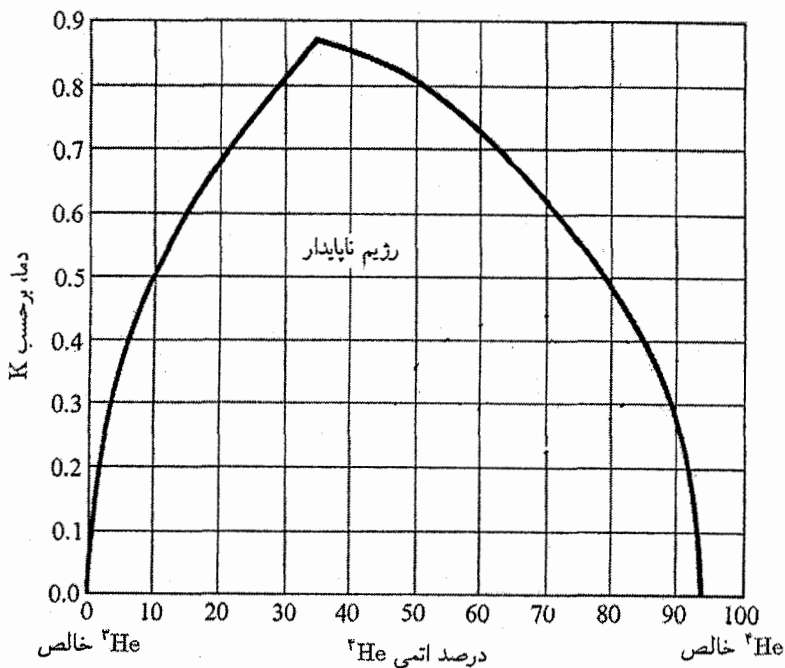
مثال: آمیزش دو جامد با ساختارهای بلوری مختلف. آمیزه بلوری همگن طلا و سیلیسیم را در نظر بگیرید. ساختار بلوری پایدار طلا ساختار مکعبی مرکز وجهی است که هر اتم در آن با دوازده همسایه مجاور با فاصله‌های مساوی احاطه شده است. ساختار بلوری پایدار سیلیسیم ساختار الماسی است که هر اتم در آن تنها با چهار همسایه مجاور با فاصله‌های مساوی احاطه شده است. اگر Si را جانشین کسر کوچکی، x ، از اتمها در Au خالص کنیم، یک آمیزه همگن $Au_{1-x}Si_x$ با ساختار بلوری fcc طلا به دست می‌آوریم. به همین ترتیب، اگر در Si خالص هم Au را جانشین کسر کوچک $1-x$ از اتمها کنیم، آمیزه همگن $Au_{1-x}Si_x$ را به دست می‌آوریم، اما با ساختار بلوری الماسی Si. برای این دو ساختار دو انرژی آزاد مختلف وجود دارد، (شکل ۱۱-۶). این دو منحنی باید یک جایی در بازه ترکیب همدیگر را قطع کنند، و گرنه Au خالص و Si خالص نمی‌توانستند در ساختارهای مختلف تشکیل بلور دهند. منحنی تعادل منحنی پایینتر بین این دو منحنی است، و یک گوشه در نقطه تقاطع وجود دارد. چنین سیستمی در دو طرف ترکیب نقطه تقاطع از خود گاف انحلال‌پذیری نشان می‌دهد. منحنیهای نمایش‌یافته در این شکل کلی هستند؛ در سیستم Au - Si واقعی بازه ناپایدار آن قدر تا لبه‌های نمودار گسترش می‌یابد که آن را نمی‌توان روی یک نمودار تمام مقیاس با گستره $x = 0$ تا $x = 1$ نمایش داد.



شکل ۱۱-۶ انرژی آزاد نسبت به ترکیب برای آمیزه‌های بلوری همگن که دو جزء آمیزه در آنها در دو ساختار بلوری متفاوت متبلور می‌شود. دو منحنی انرژی آزاد مختلف وجود دارد، یکی برای هر ساختار بلوری.

ساختارهای بلوری متفاوت برای اجزاء سازنده خالص یک علت مهم گافهای انحلال‌پذیری در آمیزه‌های جامد بلوری است. استدلال ما برای آمیزه‌هایی از این نوع صادق است، به شرطی که دو ساختار بر اثر تغییر دادن ترکیب به‌طور پیوسته به یکدیگر تبدیل نشوند. این فرضی ضمنی در بحث ما است، فرضی که اگر دو ساختار بلوری شباهت نزدیک داشته باشند همیشه صادق است. فرض دیگر ما در سراسر این فصل این است که هیچ ترکیب شیمیایی پایداری نباید تشکیل شود. در حضور تشکیل ترکیب شیمیایی رفتار آمیزه ممکن است پیچیده‌تر باشد.

مثال: آمیزه‌های ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ مایع در دماهای پایین. جالبترین آمیزه مایع دارای گاف انحلال‌پذیری آمیزه دو ایزوتوپ هلیم ${}^3\text{He}$ و ${}^4\text{He}$ است، که اتمهای اولی فرمیون و اتمهای دومی بوزون هستند. این آمیزه در دمای کمتر از 0.87 K دارای گاف انحلال‌پذیری است (شکل ۱۱-۷). از این خاصیت در یخچال ترقیقی هلیم (فصل ۱۲) بهره‌برداری می‌شود. انرژی آمیزش باید مثبت باشد تا گاف انحلال‌پذیری داشته باشیم. منشأ انرژی آمیزش مثبت به این شرح است: اتمهای ${}^4\text{He}$ بوزون هستند.

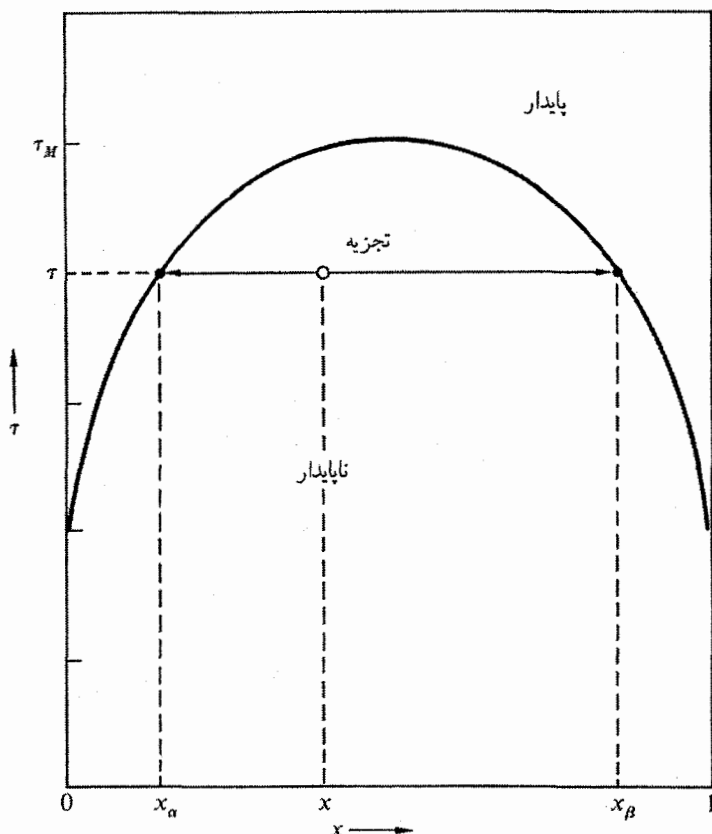


شکل ۷-۱۱ آمیزه‌های مایع ${}^3\text{He}$ و ${}^4\text{He}$.

در دماهایی که به اندازه کافی پایین باشند تمامی اتمهای ${}^4\text{He}$ اوربیتال حالت پایه سیستم را اشغال می‌کنند، که در آنجا انرژی جنبشی صفر دارند. تقریباً تمامی انرژی جنبشی آمیزه سهم اتمهای ${}^3\text{He}$ است که فرمیون هستند. انرژی به‌ازای اتم یک گاز فرمی واگن با چگالی به صورت $n^{2/3}$ افزایش پیدا می‌کند. این انرژی دارای یک مشتق دوم منفی $\partial^2 u / \partial x^2 \propto \partial^2 \epsilon / \partial n^2$ است، که بر اساس $10-19$ با یک انرژی آمیزش مثبت هم‌ارز است.

نمودارهای فاز برای گافهای انحلال‌پذیری ساده

نمودار فاز بستگی گافهای انحلال‌پذیری به دما را به نمایش می‌گذارد (شکل ۸-۱۱). دو ترکیب x_α و x_β روی محور افقی، و دمای متناظر روی محور عمودی ترسیم شده‌اند. شاخه‌های x_α و x_β در دمای بیشینه T_M که در آن گاف انحلال‌پذیری وجود دارد، ادغام می‌شوند. در یک دمای معین هر آمیزه‌ای که ترکیب کلی آن داخل بازه محصور شده منحنی قرار گیرد، به‌عنوان آمیزه همگن ناپایدار است. نمودارهای فاز آمیزه‌های واقعی دارای گافهای انحلال‌پذیری ممکن است بسته به صورت واقعی رابطه انرژی آزاد $f(x)$ ، پیچیده‌تر باشند، اما اصول زیربنایی فرقی نمی‌کند.

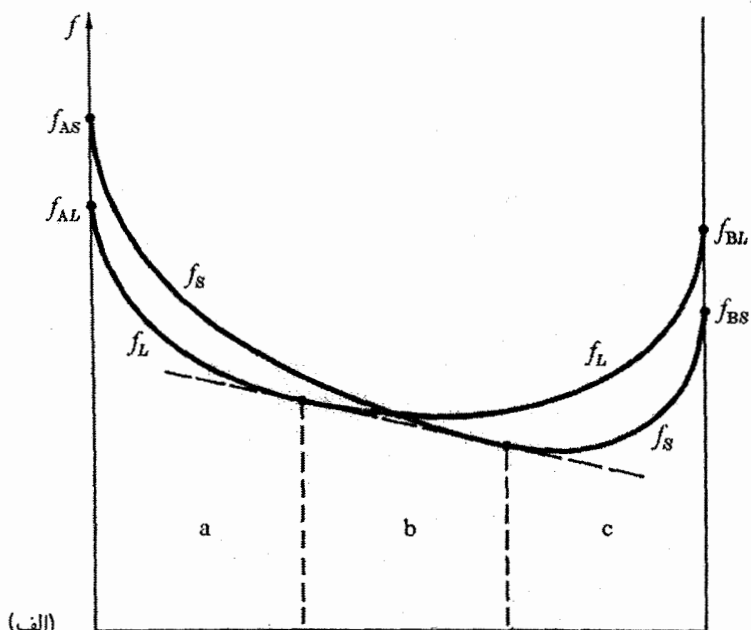


شکل ۸-۱۱ نمودار فاز برای یک سیستم دوتایی با گاف انحلال‌پذیری. آمیزه همگن با پارامتر ترکیب x در دمای T ناپایدار خواهد بود اگر نقطه (x, T) زیر منحنی مرز پایداری بیفتد. در آن صورت آمیزه دو فاز مجزا با پارامترهای ترکیبی تشکیل خواهد داد که از تقاطع منحنی مرز پایداری با خط افقی برای دمای T به دست می‌آید. منحنی مرز پایداری فوق برای سیستم شکل ۵-۱۱، با $f_0(x)$ سهموی، محاسبه شده است.

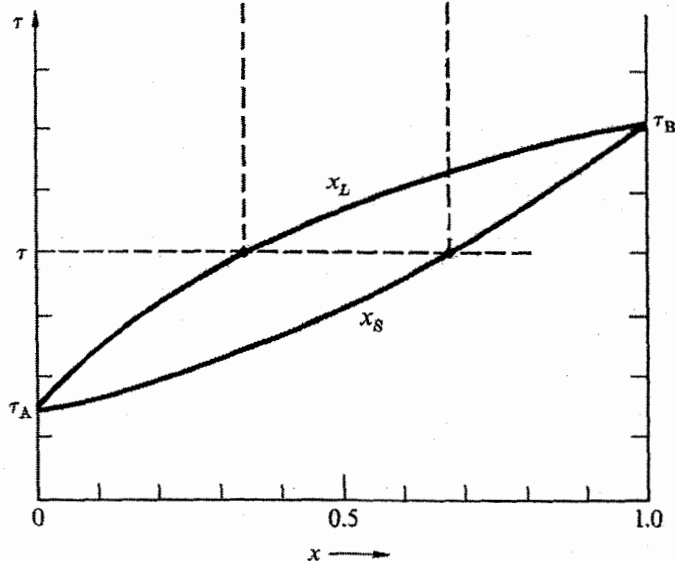
تعادل فازها بین آمیزه‌های مایع و جامد

هنگامی که بخش کوچکی از آمیزه مایع همگن منجمد می‌شود، ترکیب ماده جامد حاصل تقریباً همیشه با ترکیب مایع تفاوت دارد. این پدیده را می‌توان به آسانی از روی انرژیهای آزاد آمیزه‌های مایع و جامد فهمید. مدلی ساده در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم: (الف) نه جامد و نه مایع دارای گاف انحلال‌پذیری نیستند. (ب) دمای ذوب T_A جزء خالص A پایینتر از دمای ذوب T_B جزء خالص B است. دمایی بین T_A و T_B را در نظر می‌گیریم.

انرژیهای آزاد بر اتم، برای جامد و $f_L(x)$ برای مایع، در شکل ۹-۱۱ الف به صورت



(الف)



(ب)

شکل ۹-۱۱ تعادل فاز بین آمیزه‌های مایع و جامد. در این مثال هیچ‌یک از فازها گاف انحلال‌پذیری نشان نمی‌دهد. فرض می‌کنیم $T_A < T < T_B$ باشد. شکل بالایی (الف) انرژیهای آزاد را برای دو فاز نشان می‌دهد؛ شکل پایینی (ب) نمودار فاز متناظر را نشان می‌دهد. منحنیهای x_S و x_L در نمودار فاز منحنیهای گداز و انجماد خوانده می‌شوند. این نمودار فاز مربوط به Ge - Si است، با $T_{Ge} = 940^\circ C$ و $T_{Si} = 1412^\circ C$.

کیفی نمایش داده شده‌اند. این دو منحنی در یک ترکیبی یکدیگر را قطع می‌کنند. تماس مشترک دو منحنی را، که با f_S در $x = x_S$ و با f_L در $x = x_L$ تماس پیدا می‌کند، رسم می‌کنیم. می‌توانیم سه بازه ترکیب مشخص کنیم، هر کدام با تعادلهای داخلی متفاوت:

(الف) هنگامی که $x < x_L$ است، سیستم در تعادل، یک مایع همگن است.

(ب) هنگامی که $x_L < x < x_S$ است، سیستم در تعادل متشکل از دو فاز است، یک فاز جامد با ترکیب x_S و یک فاز مایع با ترکیب x_L .

(ج) هنگامی که $x > x_S$ است، سیستم در تعادل، جامد همگن است.

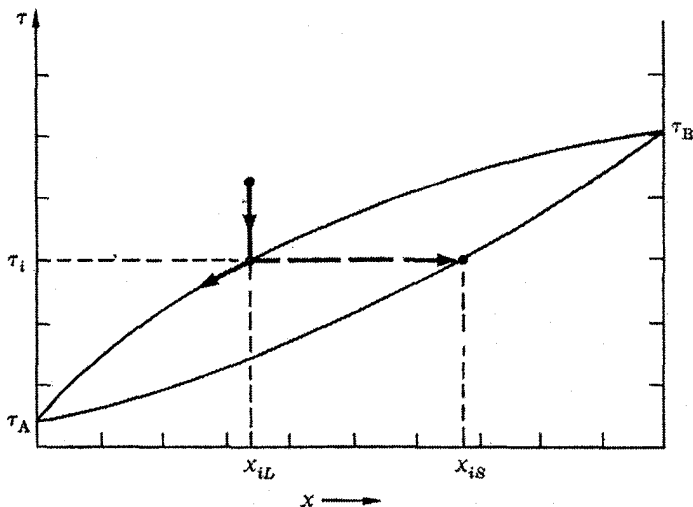
ترکیبهای x_S و x_L یک فاز جامد و یک فاز مایع در تعادل به دما بستگی دارند. هنگامی که دما کاهش می‌یابد انرژی آزاد جامد از انرژی آزاد مایع سریعتر کاهش می‌یابد. نقاط تماس در شکل ۹-۱۱ الف به چپ جابه‌جا می‌شوند. این رفتار با نموداری فازی نمایش داده می‌شود که مشابه نمایش قبلی منحنیهای ترکیب تعادل برای آمیزه‌هایی با جدایی فاز است. در شکل ۹-۱۱ ب منحنی x_L منحنی گداز، و منحنی x_S منحنی انجماد نامیده می‌شود.

نمودارهای فاز برای تعداد بسیار زیادی از آمیزه‌های دوتایی به‌طور تجربی تعیین شده‌اند. نمودارهای اکثر آلیاژهای دوتایی ممکن شناخته شده‌اند.^۱ برای اکثر آلیاژهای فلزی نمودارهای فاز از شکل ۹-۱۱ ب، که برای سیستم ساده ژرمانیم-سیلیسیم رسم شده است، پیچیده‌ترند.

هنگامی که دما در آمیزه مایع دوتایی با نمودار فاز شکل ۹-۱۱ ب پایین آورده می‌شود، انجماد در بازه دمایی متناهی صورت می‌گیرد و نه فقط در یک دمای خاص. برای درک این مطلب، مایعی با ترکیب اولیه x_{iL} نمایش یافته در شکل ۱۱-۱۰ را در نظر بگیرید. وقتی دما پایین آورده می‌شود، انجماد در $\tau = \tau_i$ شروع می‌شود. ترکیب جامد حاصل توسط x_{iS} داده می‌شود، در نتیجه ترکیب مایع باقیمانده تغییر پیدا می‌کند. در این مثال $x_{iS} > x_{iL}$ است، بنابراین مایع به سمت مقادیر پایتتر x حرکت می‌کند، که در آنها دمای انجماد پایتتر است. اگر بخواهیم انجماد ادامه پیدا کند باید دما پایین آورده شود. ترکیب مایع در امتداد منحنی گداز حرکت می‌کند تا اینکه انجماد در $\tau = \tau_A$ کامل می‌شود. جامد تشکیل شده ترکیب غیر یکنواختی دارد و در تعادل نیست. البته ممکن است جامد بعداً توسط پخش اتمی همگن شود، به ویژه اگر دما برای مدتی طولانی بالا نگه داشته شود. اما پخش اتمی در بسیاری از جامدات خیلی کند است، و ناهمگنی برای همیشه "یخ زده" باقی می‌ماند.

۱. جدولهای استاندارد عبارتند از

M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, 1958; R. P. Elliott, *Constitution of binary alloys, first supplement*, McGraw-Hill, 1965; F. A. Shunk, *Constitution of binary alloys, second supplement*, McGraw-Hill, 1969.

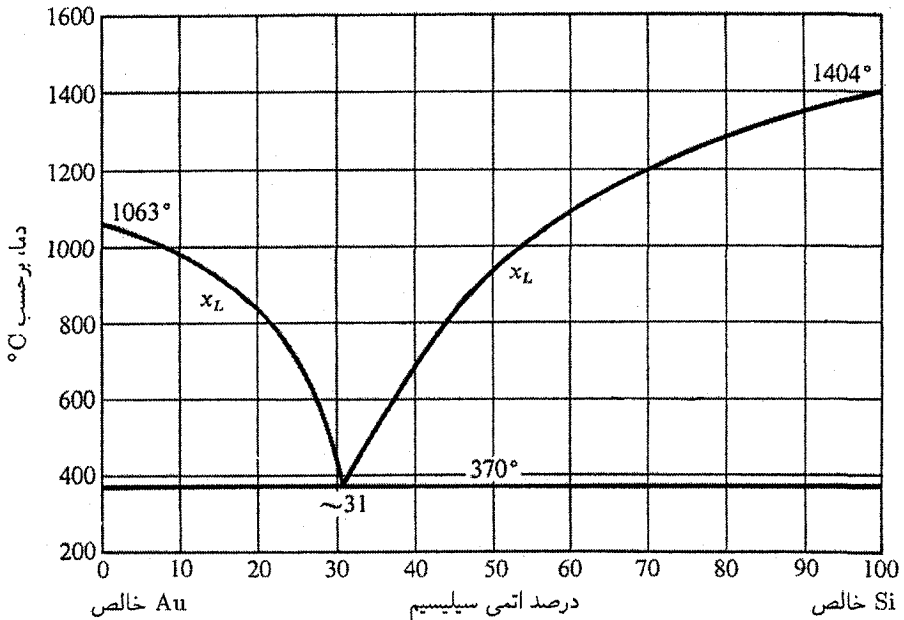


شکل ۱۱-۱۰ اکثر آمیزه‌های مایع در یک دمای تیز منجمد نمی‌شوند، بلکه در یک بازه متناهی دما از T_i تا T_A منجمد می‌شوند. ابتدا جزء سازنده‌ای که دمای ذوب بالاتری دارد رسوب می‌کند و به این ترتیب جزء سازنده با دمای ذوب پایینتر را در فاز مایع غنی‌تر می‌سازد و بنابراین دمای انجماد مایع را پایین می‌برد.

مبحث پیشرفته: اکتکتیکها. سیستمهای دوتایی زیادی وجود دارند که فاز مایع در آنها تا دماهایی کمتر از دمای ذوب اجزاء سازنده مایع باقی می‌ماند. آلیاژ طلا-سیلیسیم یک چنین سیستمی است: آمیزه‌ای از ۶۹ درصد Au و ۳۱ درصد Si در 370°C شروع به انجماد می‌کند. برای ترکیبهای دیگر انجماد در دمای بالاتر آغاز می‌شود. وقتی که دمای شروع انجماد را به صورت تابعی از ترکیب آلیاژ ترسیم می‌کنیم، منحنی دو شاخه‌ای گداز شکل ۱۱-۱۱ را به دست می‌آوریم. آمیزه‌هایی با دو شاخه گداز اکتکتیک نامیده می‌شوند. کمترین دمای انجماد دمای اکتکتیک است، که ترکیب در آن ترکیب اکتکتیک است.

جامدی که در ترکیب اکتکتیک منجمد شده جامد دوفازی است، با طلای تقریباً خالص در کنار سیلیسیم تقریباً خالص، مانند شکل ۱۱-۱۰. در آمیزه Au-Si جامد یک گاف انحلال‌پذیری خیلی پهن وجود دارد. علت پایین بودن نقطه ذوب ترکیب اکتکتیک این است که انرژی آزاد مذاب همگن، برای دماهای برابر یا بالاتر از دمای اکتکتیک، کمتر از انرژی آزاد جامد دوفازی است.

چنین رفتاری میان سیستمهایی مشترک است که در جامد گاف انحلال‌پذیری نشان می‌دهند نه در مایع. رفتار اکتکتیکها را می‌توان از نمودارهای انرژی آزاد شکل ۱۱-۱۲ الف فهمید. برای جامد $f_S(x)$ را مطابق شکل ۱۱-۶ فرض می‌کنیم، که با ساختارهای بلوری مختلف α و β برای



شکل ۱۱-۱۱ نمودار فاز آنکتیک آلیاژهای طلا-سیلیسیم. منحنی گذار از دو شاخه تشکیل شده است که در دمای آنکتیک $T_e = 370^\circ\text{C}$ به هم می‌رسند. خط افقی و نقاط داده‌های تجربی در 370°C نشان می‌دهد که در تمامی بازه ترکیب، آمیزه انجماد خود را تکمیل نمی‌کند تا اینکه به دمای آنکتیک برسد.

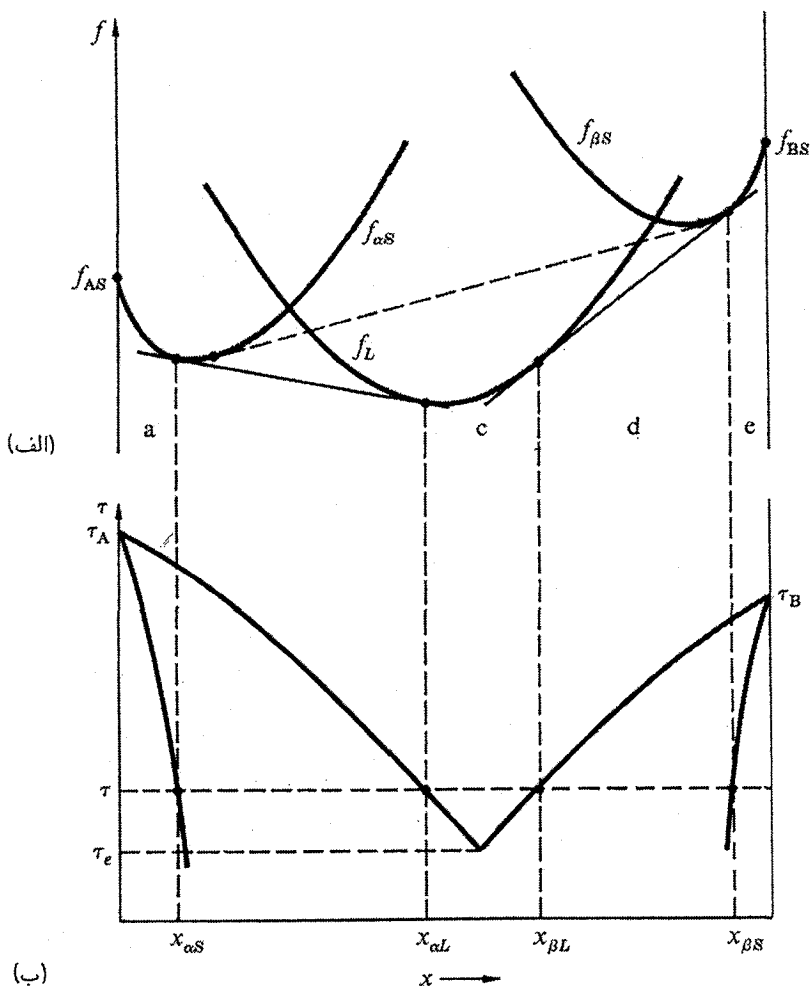
دو جزء سازنده خالص متناظر است. شکل ۱۱-۱۲ الف برای دمایی رسم شده که بالای دمای آنکتیک و زیر دمای ذوب هر جزء سازنده است، به طوری که انرژی آزاد مایع به زیر مماس مشترک بر منحنیهای فاز جامد می‌رسد. می‌توانیم دو مماس دو نقطه‌ای جدید رسم کنیم که انرژیهای آزاد حتی کمتری می‌دهند. حالا پنج بازه ترکیب مختلف را متمایز می‌کنیم:

(الف) و (ه). برای $x < x_{\alpha S}$ یا $x > x_{\beta S}$ ، حالت تعادل سیستم جامد همگن است. در بازه اول جامد دارای ساختار بلوری α خواهد بود؛ در بازه دوم ساختار β است.

(ج) برای $x_{\alpha L} < x < x_{\beta L}$ ، حالت تعادل مایع همگن است.

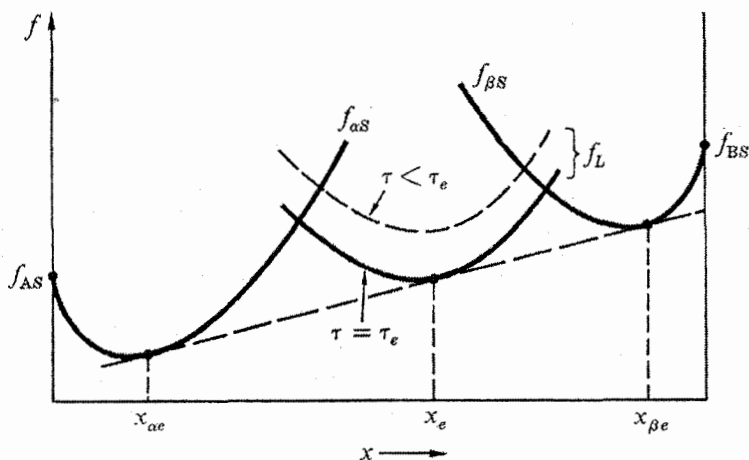
(ب) و (د). برای $x_{\alpha S} < x < x_{\beta S}$ یا $x_{\beta L} < x < x_{\alpha L}$ ، یک فاز مایع در تعادل با یک فاز جامد است.

وقتی دما پایین آورده می‌شود، $f_{\alpha S}$ و $f_{\beta S}$ سریعتر از f_L کاهش پیدا می‌کنند، و بازه مایع همگن باریکتر می‌شود. شکل ۱۱-۱۲ ب نمودار فاز متناظر، و دو منحنی انجماد، را نشان می‌دهد. در دمای آنکتیک τ_e انرژی آزاد فاز مایع با خط مماس مشترک بر $f_{\beta S}$ و $f_{\alpha S}$ مماس است



شکل ۱۱-۱۲ انرژیهای آزاد (الف) و نمودار فاز (ب) در یک سیستم اُنکتیک ساده.

(شکل ۱۱-۱۳). ترکیب نقطه تماس f_L و خط مماس، ترکیب اُنکتیک است. در $\tau < \tau_e$ انرژی آزاد f_L بالای خط مماس قرار دارد، هر چند f_L ممکن است زیر انرژی آزاد جامد همگن باشد. آمیزه‌ای با ترکیب مساوی با ترکیب اُنکتیک در یک تک‌دما ذوب و منجمد می‌شود، درست مانند ماده خالص. انجماد ترکیبهای خارج از ترکیب اُنکتیک در دمای بالاتری آغاز می‌شود و در دمای اُنکتیک به اتمام می‌رسد. ذوب در دمای اُنکتیک آغاز می‌شود و در دمای بالاتری به انجام می‌رسد.

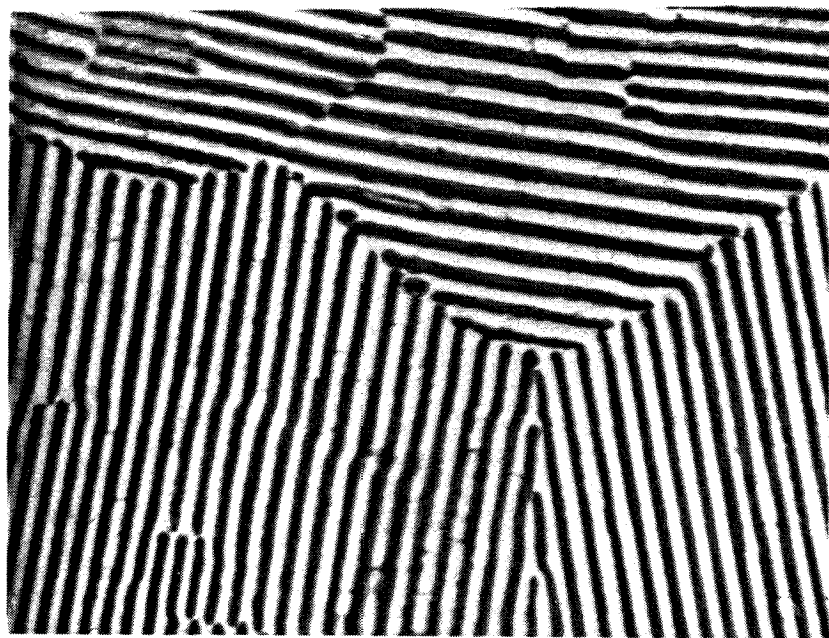
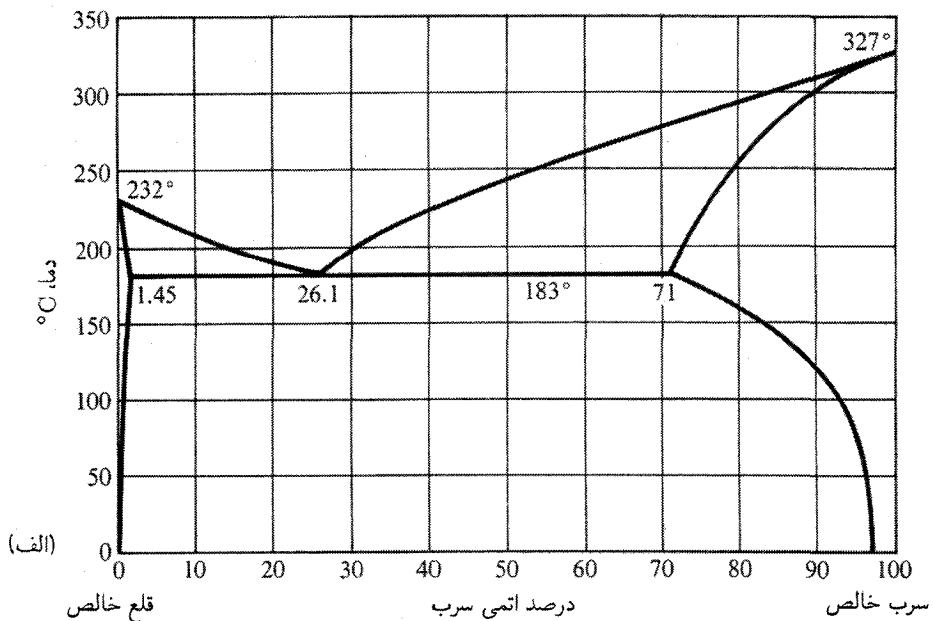


شکل ۱۱-۱۳ انرژیهای آزاد در یک سیستم اتکتیک در $\tau = \tau_e$ و در $\tau < \tau_e$.

خاصیت کمیته بودن دمای ذوب اتکتیکها کاربرد وسیعی دارد. اتکتیک Au - Si در صنعت قطعات نیمرسانا نقش بزرگی بازی می‌کند: این اتکتیک امکان می‌دهد که سیمهای تماس از جنس طلا را در دمای پایین به قطعات سیلیسیم جوش دهیم. آلیاژهای سرب-قلع اتکتیکی (شکل ۱۱-۱۴) در دمای 183°C به نمایش می‌گذارند که به لحیم، دمای ذوبی زیر دمای ذوب قلع خالص، 232°C ، می‌دهد. بسته به اینکه یک دمای ذوب تیز یا یک بازه ذوب مطلوب باشد، ترکیب اتکتیک دقیق (۲۶ درصد سرب) یا ترکیب دیگری به‌کار گرفته می‌شود. ذوب شدن یخ بر اثر پاشیدن نمک روی آن به علت دمای اتکتیک پایین 21.2°C - اتکتیک $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ در ۱۷٫۸ درصد مولی NaCl است.

منحنیهای انجماد سیستمهای اتکتیک تنوع زیادی در مشخصات خود نشان می‌دهند. برای سیستم Pb - Sn (شکل ۱۱-۱۴) فازهای جامد در تعادل با مذاب حاوی کسر عمده‌ای از جزء اقلیت هستند، و این کسر با کاهش دما افزایش می‌یابد. در سیستمهای دیگر این کسر ممکن است کوچک باشد یا ممکن است با کاهش دما کاهش بیابد، یا هر دو. سیستم Au - Si یک نمونه است: چگالی نسبی Au در Si جامد در تعادل با مذاب Au - Si به مقدار بیشینه تنها 2×10^{-6} در حوالی 1300°C می‌رسد، و به سرعت در دمای پایینتر افت می‌کند.

در بحث خود درباره منحنیهای انرژی آزاد شکلهای ۱۱-۱۲ و ۱۱-۱۳ فرض کردیم که ترکیبی که در آن انرژی آزاد فاز مایع با خط مماس به منحنیهای فاز جامد تماس پیدا می‌کند بین ترکیبهای



شکل ۱۱-۱۴ (الف) نمودار فاز سیستم Pb - Sn. (ب) عکس میکروسکوپی آنکتیک Pb - Sn، که حدود ۸۰۰ بار بزرگتر شده است.

$x_{\alpha S}$ و $x_{\beta S}$ قرار دارد. در بعضی سیستمها این نقطه خارج این فاصله واقع می‌شود، که مانند این است که یا $f_{\alpha S}$ و f_L یا $f_{\beta S}$ و f_L در شکل ۱۱-۱۲ الف با یکدیگر تعویض شده باشند. چنین سیستمهایی سیستمهای پریکتیک خوانده می‌شوند.

خلاصه

۱. یک آمیزه وقتی گاف انحلال‌پذیری نشان می‌دهد که انرژی آزاد کل دو فاز مجزا در کنار هم پایینتر از انرژی آزاد آمیزه همگن باشد.

۲. آنتروپی آمیزش هنگامی ظاهر می‌شود که اتمهای گونه‌های مختلف جای خود را با یکدیگر تعویض کنند. برای آلیاژ $A_{1-x}B_x$ داریم

$$\sigma_M = -N[(1-x)\log(1-x) + x\log x]$$

۳. انرژی آمیزش برای برهم‌کنشهای نزدیکترین همسایه عبارت است از

$$u_M = \frac{1}{4}px(1-x) \left[u_{AB} - \frac{1}{4}(u_{AA} + u_{BB}) \right]$$

هنگامی که تعداد نزدیکترین همسایه‌ها p باشد.

۴. منحنی گداز منحنی ترکیب x_L نسبت به τ برای فاز مایع در تعادل با جامد است. منحنی انجماد منحنی ترکیب x_S نسبت به τ برای یک فاز جامد در تعادل با مایع است.

۵. آمیزه‌های با دو شاخه برای منحنی گداز اتکتیک خوانده می‌شوند. دمای کمیته انجماد دمای اتکتیک خوانده می‌شود.

مسائل

۱. پتانسیل شیمیایی در تعادل دو فازی. نشان دهید که پتانسیلهای شیمیایی μ_A و μ_B دو گونه اتمی A و B یک آمیزه دوفازی متعادل از تقاطع خط مماس دو نقطه‌ای در شکل ۱۱-۲ با لبه‌های عمودی نمودار در $x = 1$ و $x = 0$ به دست می‌آیند.

۲. انرژی آمیزش در آمیزه‌های ${}^2\text{He} - {}^4\text{He}$ و $\text{Pb} - \text{Sn}$. نمودار فاز مخلوط ${}^2\text{He} - {}^4\text{He}$ مایع در شکل ۱۱-۸ نشان می‌دهد که وقتی $\tau \rightarrow 0$ می‌رود انحلال‌پذیری ${}^2\text{He}$ در ${}^4\text{He}$ متناهی

(حدود ۶ درصد) می‌ماند. همچنین، نمودار فاز $Pb - Sn$ شکل ۱۱-۱۴ انحلال‌پذیری باقیمانده متناهی Pb در Sn جامد را با کاهش τ نشان می‌دهد. این انحلال‌پذیریهای باقیمانده متناهی درباره شکل تابع $u(x)$ چه نتیجه‌ای در بردارند؟

۳. ضریب تفکیک ناخالصیها. فرض کنید B یک ناخالصی در A باشد، با $x \ll 1$. در این حد بخشهای غیرآمیزی انرژی آزاد را می‌توان به صورت توابع خطی x ، به صورت $f_0(x) = f_0(0) + x f'_0(0)$ ، هم برای فازهای مایع و هم جامد، بیان کرد. آمیزه مایع را در تعادل با آمیزه جامد فرض کنید. نسبت چگالیهای تعادلی $k = x_S/x_L$ ، موسوم به ضریب تفکیک، را محاسبه کنید. برای بسیاری از سیستمها $k \ll 1$ و در این صورت می‌توان ماده را توسط ذوب کردن و انجماد جزئی مجدد و دور ریختن بخش کوچکی از مذاب خالص‌سازی کرد. این اصل در خالص‌سازی مواد کاربرد وسیعی دارد، مانند پالایش منطقه‌ای نیمرساناها. به‌ارزی $T = 1000 \text{ K}$ و $f'_S - f'_L = 1 \text{ eV}$ مقدار عددی k را پیدا کنید.

۴. بازه انجماد یک آلیاژ دوتایی. انجماد یک آلیاژ دوتایی با نمودار فاز شکل ۱۱-۱۰ را در نظر بگیرید. نشان دهید، ترکیب اولیه هر چه باشد، همیشه با منجمد شدن آخرین باقیمانده مذاب، مذاب از جزء B کاملاً تهی خواهد شد. به عبارت دیگر، تا وقتی که دما تا T_A افت نکرده باشد انجماد کامل نمی‌شود.

۵. امتزاج طلا در سیلیسیم. (الف) فرض کنید لایه‌ای به ضخامت 100 \AA از Au روی یک بلور Si توسط تبخیر نشاندن و سپس تا 400°C گرم شود. از روی نمودار فاز $Au - Si$ ، شکل ۱۱-۱۱، تخمین بزنید که طلا تا چه عمقی در بلور سیلیسیم نفوذ می‌کند. چگالیهای Au و Si برابر با 19.3 و 2.33 g cm^{-3} هستند. (ب) این تخمین را برای 800°C تکرار کنید.

زمزایی

زمزایی فیزیک و تکنولوژی تولید دماهای پایین است. در اینجا اصول فیزیکی مهمترین روشهای سرمایش را، تا پایینترین دماها، بررسی می‌کنیم.

اصل مهم در ایجاد دمای پایین تا 10 mK سرمایش یک گاز این است که بگذاریم طی انبساط در برابر نیرویی کار انجام دهد. گاز مورد استفاده ممکن است گازی معمولی باشد؛ گاز الکترون آزاد در یک نيمرسانا یا گاز مجازی اتمهای ${}^3\text{He}$ حل شده در ${}^4\text{He}$ مایع. نیرویی که کار در برابر آن انجام می‌گیرد نسبت به گاز خارجی یا داخلی است. زیر 10 mK اصل مهم سرمایش و امغناطش هم‌آنتروپی یک ماده پارامغناطیسی است.

روشهای سرمایش را به ترتیبی بررسی می‌کنیم که در یک زنجیره سرمایش آزمایشگاهی صورت می‌گیرد و از میعان هلیم شروع می‌شود و تا پایینترین دماهای آزمایشگاهی، که معمولاً 10 mK ، و گاه $1\text{ }\mu\text{K}$ است، پیش می‌رود. وسایل سرمایش خانگی و کولرهای اتومبیل از همین روش سرمایش تبخیری استفاده می‌کنند که در آزمایشگاه برای سرمایش هلیم مایع تا زیر دمای جوش آن، تا حدود 1 K ، به کار گرفته می‌شود.

سرمایش توسط کار خارجی در ماشین انبساط

در انبساط هم‌آنتروپی یک گاز ایده‌آل تک‌اتمی از فشار p_1 تا فشار پایتتر p_2 ، دما، بنا به ۴-۶۴، مطابق رابطه زیر کاهش پیدا می‌کند

$$T_2 = T_1 (p_2/p_1)^{2/5} \quad (۱-۱۲)$$

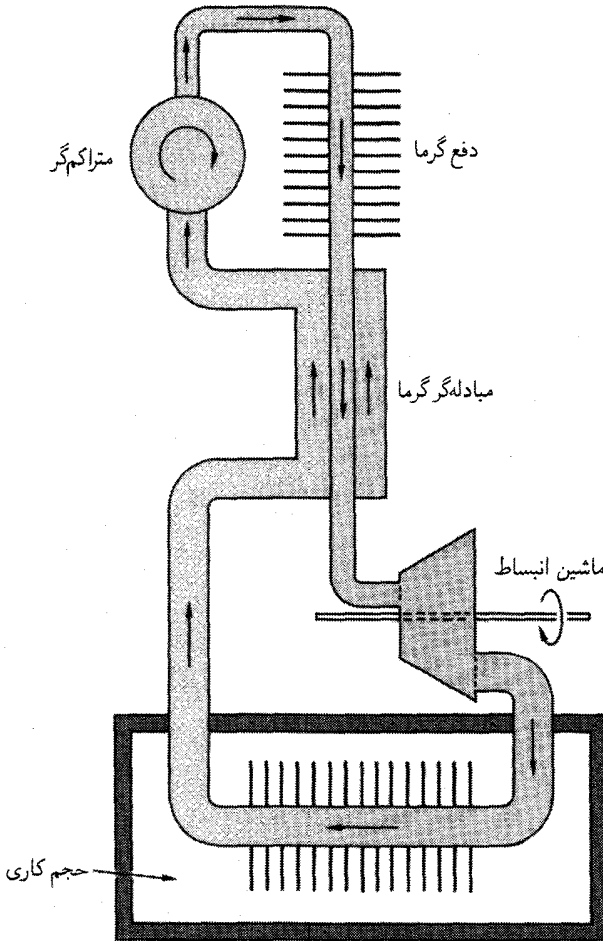
فرض کنید $p_1 = 32 \text{ atm}$; $p_2 = 1 \text{ atm}$ و $T_1 = 30^\circ \text{ K}$ باشد، در این صورت دما تا $T_2 = 75 \text{ K}$ پایین خواهد رفت. عمدتاً هلیوم را گاز کاری در نظر می‌گیریم، و برای هلیوم اگر فرایند برگشت‌پذیر باشد ۱۲-۱ تقریبی عالی است.

مسائل اجرایی سرمایه‌ش انبساطی از برگشت‌ناپذیری جزئی فرایندهای انبساط واقعی ناشی می‌شود. این مسائل به علت نبود مواد روان‌کاری مناسب برای دماهای پایین مشکلتر شده است. چرخه‌های سرمایه‌ش انبساطی واقعی مسیر شکل ۱۲-۱ را دنبال می‌کنند. بخشهای تراکم و انبساط چرخه مجزا شده‌اند. تراکم در دمای اتاق یا بالاتر صورت می‌گیرد. گاز متراکم گرم با دفع گرما به محیط تا نزدیک دمای اتاق سرد می‌شود. گاز در یک مبادله‌گر گرمای دوجریانه بر اثر تماس با جریان گاز سرد برگشتی در دمای پایین بار سرمایه‌ش یک بار دیگر پیش سرد می‌شود. آن‌گاه گاز تا پایتترین دمای خود در ماشین انبساط، که معمولاً یک توربین کم اصطکاک است، سرد می‌شود. گاز سرد گرما را از بار سرمایه‌ش خارج می‌سازد و سپس از طریق مبادله‌گر گرما به متراکم‌گر باز می‌گردد. مبادله‌گر گرما وظیفه سرمایه‌ش بر عهده ماشین انبساط را تا حدود زیادی سبک می‌کند. طراحی مبادله‌گر گرما به همان اندازه طراحی ماشین انبساط اهمیت دارد. کار گرفته شده توسط ماشین انبساط اختلاف آنتالپی بین گاز ورودی و گاز خروجی است. انرژی کلی که به ماشین گرمایی جاری می‌شود عبارت است از انرژی داخلی U_1 و V_1 هر دو به یک جرم معین گاز مربوط می‌شوند. انرژی کلی که به همراه گاز از ماشین خارج می‌شود عبارت است از انرژی U_2 و V_2 گاز به علاوه کار $p_2 V_2$ که برای جابه‌جایی گاز در برابر فشار p_2 لازم است. کار گرفته شده توسط ماشین برابر با تفاضل زیر است

$$W = (U_1 + p_1 V_1) - (U_2 + p_2 V_2) = H_1 - H_2 \quad (۲-۱۲)$$

برای یک گاز ایده‌آل تک‌اتمی $U = \frac{5}{2} N \tau$ و $pV = N \tau$ است، بنابراین $H = \frac{7}{2} N \tau$ است. کار انجام شده روی ماشین توسط گاز برابر است با

$$W = \frac{5}{2} N (\tau_1 - \tau_2) \quad (۳-۱۲)$$



شکل ۱۲-۱ یخچال انبساط ساده. گاز کاری متراکم می‌شود؛ گرمای تراکم به محیط دفع می‌شود. گاز تراکم‌یافته در دمای اتاق در یک مبادله‌گر گرمای دوجریانه یک بار دیگر پیش سرد می‌شود. سپس در یک ماشین انبساط کار انجام می‌دهد، و در آنجا تا دمایی زیر دمای حجم کاری سرد می‌شود. پس از خارج ساختن گرما از حجم کاری، گاز از طریق مبادله‌گر گرما به متراکم‌گر باز می‌گردد.

مبادله‌گر گرمای دوجریانه یک وسیله تبادلی آنتالپی است یعنی ماشین انبساطی است که کار خارجی دریافت نمی‌کند.

اکثر میعان‌گرهای گاز از ماشینهای انبساط برای پیش سرد کردن گاز تا نزدیک دمای میعان استفاده می‌کنند. سرمای انبساطی را تا خود نقطه میعان نمی‌توان پیش برد؛ تشکیل فاز مایع

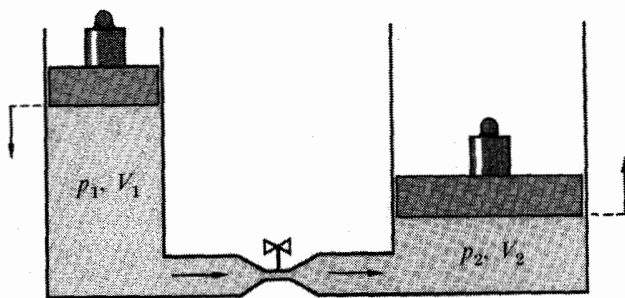
در داخل ماشینهای انبساط موجب بروز مشکلات مکانیکی در کارکرد دستگاه می شود. مرحله نهایی میعان معمولاً یک مرحله ژول-تامسون است، که در پایین بررسی می شود. میعانگرهای هلیوم و هیدروژن معمولاً دارای دو ماشین انبساط یا بیشتر در دماهای متوالی، با چند مبادله گر گرما، هستند.

اصل سرمایش توسط انبساط هم آنتروپی یک گاز ایده آل برای گاز الکترونی در نیم رساناها هم صادق است. هنگامی که الکترونها از یک نیم رسانای با چگالی الکترون بالا به نیم رسانایی با چگالی الکترون پایینتر جاری می شوند، گاز الکترونی منبسط می شود و در برابر سد پتانسیل بین این دو ماده که باعث برابری دو پتانسیل شیمیایی می شود کار انجام می دهد. سرمایش الکترونی حاصل، که اثر پلنتیه، نامیده می شود تا حدود 195 K کاربرد کاملاً رایجی دارد؛ در واحدهای چند مرحله ای دماهای تا 135 K هم به دست آمده است.

میعان گاز توسط اثر ژول-تامسون

برهم کنشهای ربایشی بین مولکولی موجب چگالش تمام گازها می شود. در دماهای کمی بالاتر از دمای چگالش این برهم کنشها آن قدر قوی هستند که کار در برابر آنها در حین انبساط موجب سرمایش قابل ملاحظه گاز می شود. اگر این سرمایش کافی باشد، بخشی از گاز چگالیده خواهد شد. این فرایند میعان ژول-تامسون است.

اجرای عملی آن ساده است. گاز در فشار p_1 از طریق منفذ تنگی به نام دریچه انبساط به فضایی با فشار پایینتر p_2 رانده می شود (شکل ۱۲-۲). این کار اختلاف بین کار جابه جایی



دریچه انبساط

شکل ۱۲-۲ اثر ژول-تامسون. گازی با فشار از میان یک دریچه انبساط عبور داده می شود. اگر گاز غیرایده آل باشد، در طی انبساط اندکی تغییر دما به وجود می آید، زیرا در برابر نیروهای بین مولکولی کار انجام می گیرد. اگر دمای اولیه کمتر از دمای وارونگی، T_{inv} ، باشد گاز بر اثر انبساط ژول-تامسون سرد خواهد شد.

جدول ۱۲-۱ داده‌های میعان برای گازهای با دمای جوش پایین

$\Delta H/V_i$ Watt hr/liter	V_i cm ³ /mol	ΔH kJ/mol	T_{inv} K	T_c K	T_b K	گاز
۳۱۴	۲۲٫۳	۲۵٫۲	(۲۰۵۰)	۳۰۴	۱۹۵	CO _۲
۶۶	۳۴٫۴	۸٫۱۸	(۱۲۹۰)	۱۹۱	۱۱۲	CH _۴
۶۷	۲۸٫۱	۶٫۸۲	۸۹۳	۱۵۵	۹۰٫۲	O _۲
۴۵	۳۴٫۶	۵٫۵۷	۶۲۱	۱۲۶	۷۷٫۳	N _۲
۸٫۷	۲۸٫۶	۰٫۹۰	۲۰۵	۳۳٫۳	۲۰٫۴	H _۲
۰٫۷۱	۳۲٫۰	۰٫۰۸۲	۵۱	۵٫۲۵	۴٫۱۸	^۴ He
۰٫۱۴	۵۰٫۸	۰٫۰۲۵	(۲۳)	۳٫۳۵	۳٫۲۰	^۳ He

یادآوری: T_b = دمای جوش در فشار جو؛ T_c = دمای بحرانی؛ T_{inv} = دمای وارونگی ژول-تامسون؛ ΔH = گرمای نهان مولی تبخیر؛ و V_i = حجم مولی مایع است. ستون آخر $\Delta H/V_i$ گرمایی برحسب وات را نشان می‌دهد که به‌ازای مصرف ۱ لیتر بر ساعت ماده سردکننده می‌توان استخراج کرد؛ مقادیر T_{inv} در برانتز، مقادیر وان دروالس‌اند که از T_c محاسبه شده‌اند و مقادیر اندازه‌گیری شده نیستند.

کربن دی‌اکسید وقتی در فشار جو سرد می‌شود متجمد می‌شود، زیرا نقطه سه‌گانه آن بالای فشار جو رخ می‌دهد. CO_۲ جامد به یخ خشک معروف است. متان، CH_۴، جزء اصلی گاز طبیعی است، که در مقادیر عظیم مایع می‌شود تا به‌عنوان سوخت LNG (گاز طبیعی مایع) انتقال داده شود. اکسیژن و نیتروژن مایع در میعان هوا جدا می‌شوند. برای هلیوم، داده‌ها برای دو ایزوتوپ فراوان ^۳He و ^۴He داده شده‌اند.

انجام شده روی گاز حین رانده شدن از میان دربیچهٔ انبساط، $-p_1 dV_1$ ، و کار جابه‌جایی بازیافت شده از گاز در طرف دیگر جریان، $+p_2 dV_2$ ، است. در اینجا dV_1 منفی و dV_2 مثبت است.

فرایند کلی در آنتالپی ثابت صورت می‌گیرد. برای فهمیدن این مطلب، توجه کنید که دربیچهٔ انبساط مانند ماشین انبساط عمل می‌کند که کار صفر جذب می‌کند. با $W = 0$ در ۱۲-۲، اثر ژول-تامسون داریم $H_1 = H_2$. برای گاز ایده‌آل $H = \frac{5}{2} N \tau$ است، بنابراین در این انبساط $\tau_1 = \tau_2$ است. برای گاز ایده‌آل اثر سرمایش صفر است.

در گازهای حقیقی به علت انجام کار داخلی توسط مولکولها در حین انبساط قدری تغییر دما رخ می‌دهد. علامت تغییر دما در یک انبساط ژول-تامسون به دمای اولیه بستگی دارد. تمام گازها یک دمای وارونگی τ_{inv} دارند که در زیر آن چنین انبساطی گاز را سرد، و در بالای آن گرم می‌کند. دماهای وارونگی برای گازهای رایج در جدول ۱۲-۱ آورده شده‌اند.

مثال: اثر ژول-تامسون برای گاز وان دروالس. در $10-75^\circ$ دریافتیم که برای گاز وان دروالس

$$H = \frac{5}{4}N\tau + (N^2/V)(b\tau - 2a) \quad (4-12)$$

که در آن a و b مقادیر ثابت مثبت‌اند. دو جمله آخر تصحیح‌های ناشی از رانش کوتاه‌برد و ربایش بلندبردند. این تصحیح‌ها علامتهای مخالف دارند. تصحیح کل در دمای

$$\tau_{inv} = 2a/b = \frac{27}{4}\tau_c \quad (5-12)$$

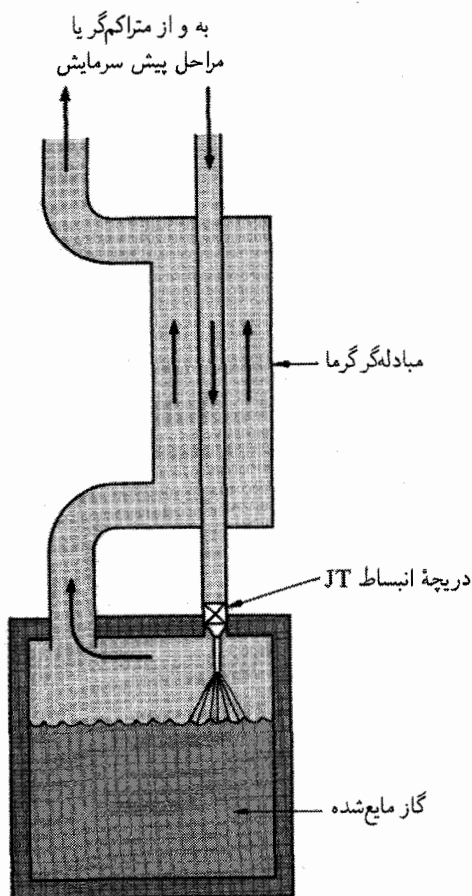
تغییر علامت می‌دهد، که τ_c در آن دمای بحرانی، طبق تعریف $10-46^\circ$ است. دمای τ_{inv} دمای وارونگی است. برای $\tau < \tau_{inv}$ آنتالپی در دمای ثابت با افزایش حجم افزایش می‌یابد؛ در اینجا در انبساط کار انجام شده در برابر برهم‌کنشهای ربایشی بین مولکولها غالب است. در یک فرایند در آنتالپی ثابت این افزایش با کاهش جمله $\frac{5}{4}N\tau$ جبران می‌شود، یعنی با سرد شدن گاز. برای τ_{inv} ، آنتالپی در دمای ثابت کاهش می‌یابد زیرا در این صورت کار انجام شده توسط برهم‌کنشهای رانشی کوتاه‌برد قوی غالب است: در دمای بالاتر مولکولها تا عمق بیشتری به ناحیه رانشی نفوذ می‌کنند.

چرخه لیند. در میعانگرهای گاز، انبساط ژول-تامسون با یک مبادله‌گر گرمای دوجریانه ترکیب می‌شود، (شکل ۱۲-۳). این ترکیب چرخه لیند نامیده می‌شود، زیرا کارل فون لیند چنین چرخه‌ای را در ۱۸۹۵ برای میعان هوا که ابتدا در دمای اتاق بود به‌کار برد. در بررسی خود فرض می‌کنیم که گاز منبسط شده در حال برگشت از مبادله‌گر گرما در همان دمای گاز متراکم‌شده در حال ورود به آن است. از هرگونه اختلاف فشار بین خروجی مبادله‌گر گرما و فشار بالای مایع صرف‌نظر می‌کنیم. ترکیب مبادله‌گر گرما-دریچه انبساط ترتیبی برای ثابت نگه‌داشتن آنتروپی است. فرض کنید یک مول گاز وارد دستگاه شود و کسر λ از آن مایع شود. آنتالپی ثابت مستلزم این است که

$$H_{in} = \lambda H_{liq} + (1 - \lambda)H_{out} \quad (6-12)$$

در اینجا $H_{out} = H(T_{in}, p_{out})$ و $H_{in} = H(T_{in}, p_{in})$ آنتالپی بر مول گاز در فشارهای ورودی و خروجی در دمای مشترک بالایی مبادله‌گر گرما هستند. H_{liq} آنتالپی بر مول مایع در دمای جوش آن تحت فشار p_{out} است. از ۱۲-۶ کسر زیر را به‌دست می‌آوریم

$$\lambda = \frac{H_{out} - H_{in}}{H_{out} - H_{liq}} \quad (7-12)$$



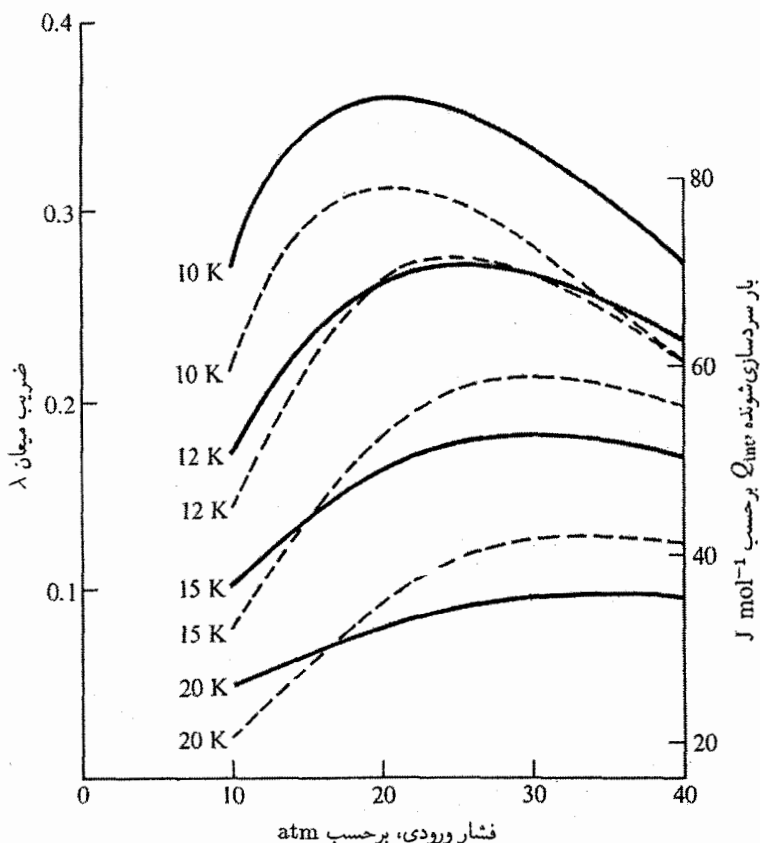
شکل ۳-۱۲ چرخه لیند. گاز توسط ترکیب انبساط ژول-تامسون (JT) با مبادلگر گرمای دو جریان مایع می‌شود.

میعان وقتی صورت می‌گیرد که $H_{out} > H_{in}$ است؛ یعنی، وقتی که

$$H(T_{in}, p_{out}) > H(T_{in}, p_{in}) \quad (۸-۱۲)$$

فقط آنتالپیها در دمای ورودی مبادلگر گرما اهمیت دارند. اگر انبساط ژول-تامسون در این دما گاز را سرد کند، میعان صورت خواهد گرفت.

سه آنتالپی رابطه ۷-۱۲ حاصل تجربه است. شکل ۴-۱۲ ضریب میعانی را نشان می‌دهد



شکل ۴-۱۲ عملکرد میعانگرهای هلیوم که با چرخه لیند کار می‌کنند، به صورت تابعی از فشار ورودی، برای فشار خروجی ۱ atm و برای مقادیر مختلف دمای ورودی. منحنیهای پر ضریب میعان را نشان می‌دهند. منحنیهای خط چین $Q_{int} = H_{out} - H_{in}$ را نشان می‌دهند. این بار سرمایشی داخلی قابل دسترسی در ۴٫۲ K است در صورتی که این بار داخل میعانگر قرار داده شود و گاز هلیومی که توسط بار تبخیر شده و هنوز سرد است به جای فرار به جو از طریق مبادله گر گرما بازگردانده شود (مسئله ۳).

که با استفاده از آنها برای هلیوم محاسبه شده است. ضریب میعان با افزایش T_{in} به سرعت افت می‌کند زیرا صورت کسر در ۱۲-۷ کاهش و مخرج آن افزایش پیدا می‌کند. حصول میعان مفید، مثلاً $\lambda > 0.1$ ، معمولاً مستلزم دماهای ورودی کمتر از یک سوم دمای وارونگی است. این برای بسیاری از گازها مستلزم پیش سرمایش گاز توسط یک ماشین انبساط است. ترکیب ماشین انبساط و چرخه لیند چرخه کلود نامیده می‌شود. ماشین انبساط همیشه توسط یک مبادله گر گرمای دیگر، مانند شکل ۱۲-۱، پشتیبانی می‌شود.

جدول ۲-۱۲ دماهایی که در آنها فشارهای بخار ${}^2\text{He}$ و ${}^3\text{He}$ به مقادیر خاصی می‌رسد. دماها برحسب کلونین‌اند

p (torr)	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	۱	۱۰	۱۰۰
${}^3\text{He}$	۰٫۵۶	۰٫۶۶	۰٫۷۹	۰٫۹۸	۱٫۲۷	۱٫۷۴	۲٫۶۴
${}^2\text{He}$	۰٫۲۳	۰٫۲۸	۰٫۳۶	۰٫۴۷	۰٫۶۶	۱٫۰۳	۱٫۷۹

سرمایش تبخیری: هلیم پمپ شده، تا 3K °

اگر از هلیم مایع شروع کنیم، ساده‌ترین مسیر به دماهای پایینتر سرمایش تبخیری هلیم مایع از طریق پمپ کردن بخار هلیم به بیرون است. گرمای نهان تبخیر هلیم مایع به همراه بخار خارج می‌شود. خارج شدن گرما موجب سرمایش بیشتر می‌شود: کار در برابر نیروهای بین اتمی‌ای صورت می‌گیرد که در وهله اول باعث میعان هلیم شده بودند. در سرمایش ژول-تامسون حالت اولیه گاز است، در حالی که در سرمایش تبخیری حالت اولیه مایع است.

پایینترین دمای قابل حصول با سرمایش تبخیری هلیم مایع مسئله‌ای در تکنولوژی خلا است (فصل ۱۴). با کاهش دما، فشار بخار تعادل افت می‌کند (جدول ۲-۱۲) و آهنگی هم که با آن می‌توان گاز هلیم و گرمای تبخیر آن را از حمام هلیم مایع خارج کرد کاهش پیدا می‌کند. سرمایش تبخیری اصل غالب سرمایش در وسائل سرمایشی رایج نظیر یخچالها و فریزرهای خانگی و در دستگاههای تهویه است. تنها تفاوت در ماده کاری است.

سردکن ترقیقی هلیم: میلی‌درجه

به محض رسیدن فشار بخار تعادل ${}^3\text{He}$ مایع به 10^{-2} torr ، اصول کلاسیکی سردسازی کارآیی خود را از دست می‌دهند. بازه دمای از 6K ° تا 1K ° در حیطه سردکن ترقیقی هلیم است، که یک سردکن تبخیری در لوای بسیار زیرکانه کوانتومی است.^۱

۱. برای مقالات خوب ر.ک:

D. S. Betts, *Contemporary Physics* 9, 97 (1968), J. C. Wheatley, *Am. J. Phys.* 36, 181 (1968)

برای مرور کلی شیوه‌های سرمایش زیر 1K ر.ک:

W. J. Huiskamp and O. V. Lounasmaa, *Repts, Prog. Phys.* 36, 423 (1973); O. V. Lounasmaa, *Experimental principles and methods below 1 K*, Academic Press, New York, 1974.

و برای یک شرح حال مقدماتی ر.ک:

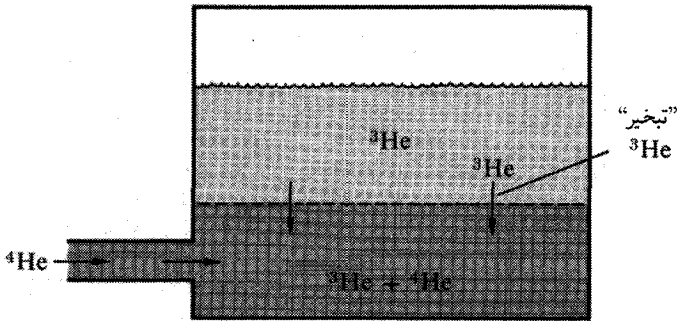
O. V. Lounasmaa, *Scientific American* 211, 26 (1969)

در فصل ۷ دیدیم که اتمهای ${}^3\text{He}$ بوزون‌اند، در حالی که اتمهای ${}^4\text{He}$ فرمیون‌اند. این تمایز در دماهای خیلی بالاتر از دمای گذار ابرشاره ${}^3\text{He}$ ، ${}^4\text{He}$ ، 2.17K ، اهمیتی ندارد. اما، این دو ایزوتوپ در دماهای پایینتر مانند دو ماده کاملاً مختلف رفتار می‌کنند. زیر 0.87K ، ${}^3\text{He}$ و ${}^4\text{He}$ مایع در یک بازه ترکیب گسترده، مانند روغن و آب، در هم نمی‌آمیزند. این موضوع را در فصل ۱۱ بررسی کردیم و در نمودار فاز آمیزه‌های ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ در شکل ۷-۱۱ نمایش دادیم. آمیزه‌ای که ترکیبش در بازه ناپایدار باشد به دو فاز مجزا تجزیه خواهد شد که ترکیبهای آنها توسط دو شاخه منحنی محاط بر این ناحیه داده می‌شوند. فاز ${}^3\text{He}$ غلیظ روی فاز ${}^4\text{He}$ رقیق شناور می‌شود.

وقتی $T \rightarrow 0$ می‌رود، غلظت ${}^3\text{He}$ فاز رقیق نسبت به ${}^4\text{He}$ به حدود ۶ درصد سقوط می‌کند، و فاز غنی از ${}^3\text{He}$ اساساً ${}^3\text{He}$ خالص می‌شود. یک آمیزه ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ با بیش از ۶ درصد ${}^3\text{He}$ در دمایی در بازه میلی‌درجه، در نزدیکی قسمت پایین شکل ۷-۱۱، را در نظر بگیرید. در این دماها تقریباً تمام اتمهای ${}^3\text{He}$ به داخل اوربیتال حالت پایه چگالیده‌اند. آنتروپی این اتمها در مقایسه با آنتروپی اتمهای ${}^4\text{He}$ باقیمانده ناچیز است، بنابراین اتمهای ${}^3\text{He}$ چنان رفتار می‌کنند که گویی به تنهایی، مانند گازی که حجم آمیزه را اشغال کرده است، حضور دارند. اگر غلظت ${}^3\text{He}$ از ۶ درصد تجاوز کند، مازاد آن به داخل ${}^4\text{He}$ مایع غلیظ چگالیده می‌شود و گرمای نهان آزاد می‌شود. اگر ${}^3\text{He}$ مایع غلیظ به داخل فاز غنی از ${}^4\text{He}$ تبخیر شود، این گرمای نهان مصرف می‌شود. حالا می‌توان اصل سرمایش تبخیری را دوباره به‌کار گرفت: این مبنای سردکن ترقیعی هلیوم است.

برای اینکه ببینیم محلول ${}^3\text{He}$ چگونه برای سردسازی به‌کار گرفته می‌شود، تعادل بین فاز مایع ${}^3\text{He}$ غلیظ و فاز گاز مانند ${}^3\text{He}$ رقیق (شکل ۵-۱۲) را در نظر بگیرید. فرض کنید که نسبت ${}^3\text{He}$: ${}^4\text{He}$ فاز رقیق، مثلاً توسط رقیق‌سازی با ${}^4\text{He}$ خالص، کاهش یابد. برای برگشت به غلظت تعادل، اتمهای ${}^3\text{He}$ از مایع ${}^3\text{He}$ غلیظ تبخیر خواهند شد. در نتیجه سرمایش صورت خواهد گرفت.

برای حصول یک فرایند چرخه‌ای باید آمیزه ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ دوباره تفکیک شود. رایجترین روش تقطیر، با استفاده از فشارهای بخار متفاوت ${}^3\text{He}$ و ${}^4\text{He}$ است (جدول ۱۲-۲). شکل ۱۲-۶ طرحی از سردکن را بر مبنای این اصول نمایش می‌دهد. البته این طرح تا حد زیادی ساده شده است. بخصوص اینکه در سردکنهای واقعی، مبادله‌گر گرمای میان اتاقک آمیزش و دستگاه تقطیر دارای طرح چند مرحله‌ای پیچیده‌ای است. یک روش دیگر برای جداسازی آمیزه ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$



شکل ۱۲-۵ اصل سرمایش سردکن تریقی هلیوم ${}^3\text{He}$ مایع در تعادل با مخلوطی از ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ وقتی ${}^4\text{He}$ به مخلوط افزوده می‌شود، از شماره ${}^3\text{He}$ خالص تبخیر می‌شود و در این فرایند گرما جذب می‌کند.

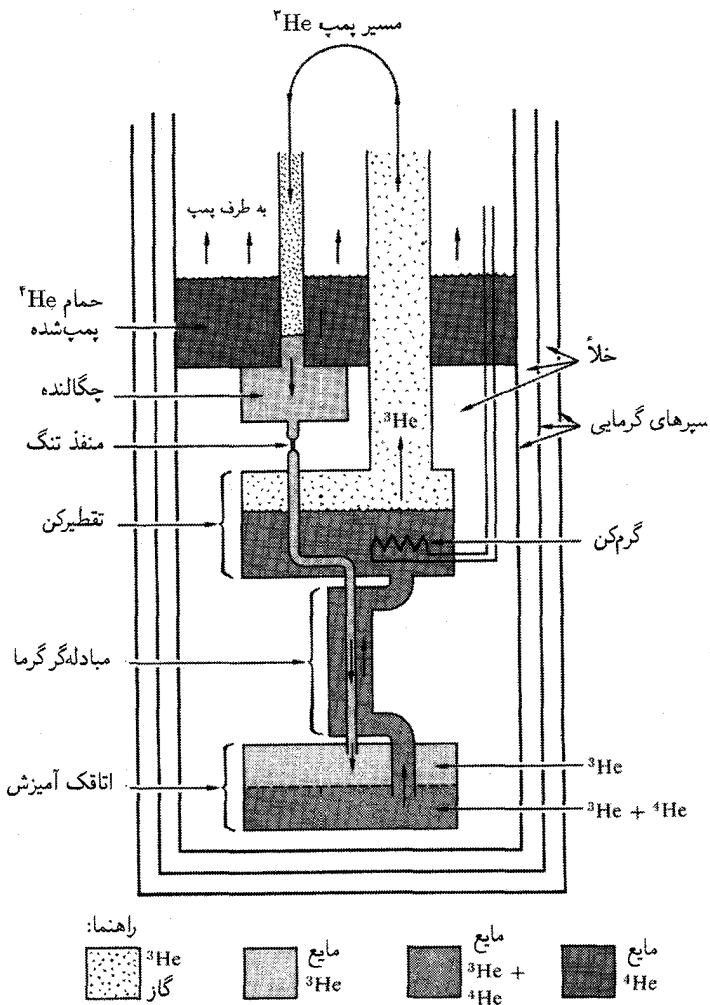
استفاده از خاصیت ابرشارگی ${}^4\text{He}$ در کمتر از 2.17K است. البته از این شیوه به چند دلیل عملی کمتر استفاده می‌شود، اگر چه عملکرد آن عالی است.

سردکن تریقی هلیوم یک حد دمای پایین دارد. در سردکن تبخیری عادی پیدایش این حد به علت ناپدید شدن فاز گاز بود، اما فاز شبه گاز ${}^3\text{He}$ تا $\tau = 0^\circ$ پایدار است. اما گرمای شبه تبخیر ${}^3\text{He}$ متناسب با τ^2 از بین می‌رود، و در نتیجه، آهنگ دفع گرما از اتاقک آمیزش متناسب با τ^2 صفر می‌شود. حد دمای پایین در عمل حدود 10 mK است. در یک وسیله نمونه^۱ به دمای 8.3 mK هم دست یافته‌اند؛ همین وسیله قادر به دفع $40\ \mu\text{W}$ در 80 mK بوده است.

دماهای زیر 8 mK را می‌توان با فرایند یک ضرب به دست آورد. اگر، در طراحی شکل ۱۲-۶، شیر ${}^3\text{He}$ را بعد از مدتی کار کردن ببندیم، نیازی به سرد کردن خود ${}^3\text{He}$ ورودی نخواهیم داشت، و دمای اتاقک آمیزش از دمای حالت مانای آن پایینتر خواهد رفت، تا اینکه تمام ${}^3\text{He}$ از اتاقک خارج شود.

سرمایش تریقی تنها روشی نیست که برای ایجاد دماهای هزارم کلون خواص غیرعادی ${}^3\text{He}$ را به کار می‌گیرد. روش دیگری، به نام سرمایش پامرنچاک هم از بخش با شیب منفی نمودار فاز ${}^3\text{He}$ ، در مرز میان فازهای مایع و جامد، مطابق شکل ۷-۱۵، استفاده می‌کند. خواننده علاقه‌مند را به مقاله هویسکامپ و لونسما، و مقاله لونسما، که قبلاً اشاره شد، ارجاع می‌دهیم.

1. N. H. Pennings, R. de Bruyn Ouboter, K. W. Taconis, Physica B 81, 101 (1976), and Physica B 84, 102 (1976).

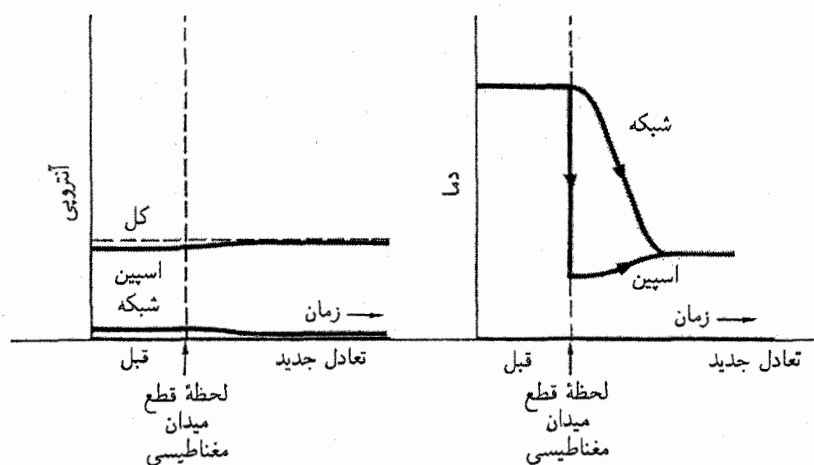


شکل ۱۲-۶ سردکن ترقیقی هلیوم. ^3He مایع پیش سرد شده وارد اتاقک آمیزش در قسمت پایین دستگاه می‌شود، که در آنجا سرمایش توسط شبه تبخیر اتمهای ^3He به داخل فاز آمیزه $^3\text{He} - ^4\text{He}$ چگالتر در زیر آن صورت می‌گیرد. سپس شبه گاز ^3He حل شده در ^4He مایع از طریق مبادله گر گرمای دوجریانه به داخل تقطیرکن پخش می‌شود. در آنجا ^3He از آمیزه $^3\text{He} - ^4\text{He}$ به طور گزینشی تقطیر، و با پمپ خارج می‌شود. برای حصول تبخیر ^3He و آهنک گردش مفید، باید گرما به تقطیرکن افزوده شود، تا دمای آن به حدود 2 K بالا برده شود، دمایی که فشار بخار ^3He در آن هنوز خیلی کوچکتر است. بنابراین ^3He گردش زیادی نخواهد داشت؛ ^3He از میان یک زمینه تقریباً بی حرکت ^4He عبور می‌کند. ^3He خارج شده به سیستم برگردانده می‌شود و در یک چگالنده که بر اثر تماس با یک حمام ^4He پمپ شده تا حدود 1 K سرد شده است چگالیده می‌شود. منفذ زیر چگالنده فشار اضافی بر فشار داخل تقطیرکن را که توسط پمپ گردشی ایجاد می‌شود جذب می‌کند. ^3He مایع شده، قبل از ورود مجدد به اتاقک آمیزش، ابتدا در تقطیرکن، و سپس در مبادله گر گرمای دوجریانه، سردتر می‌شود.

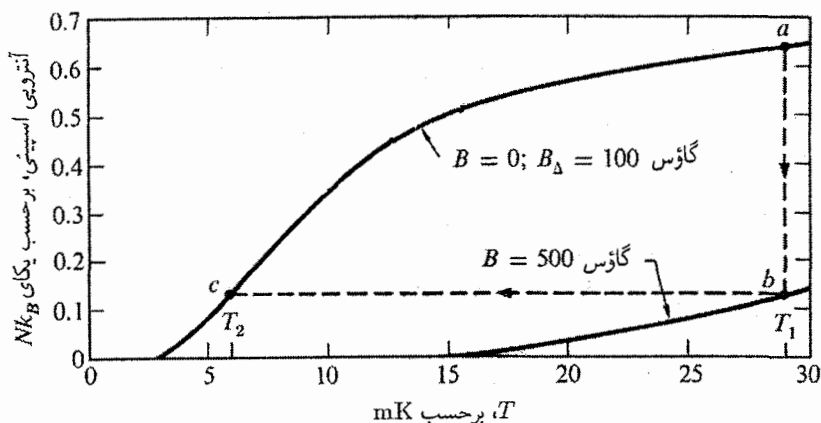
وامغناطش هم آنتروپی: کاوش برای صفر مطلق

زیر 1 K° فرایند سرمایه‌ش غالب وامغناطش هم آنتروپی (بی‌دررو) یک ماده پارامغناطیسی است. با این فرایند، دماهای 1 mK با سیستم‌های الکترونی و $1\text{ }\mu\text{K}$ با سیستم‌های پارامغناطیسی هسته‌ای حاصل شده است. این روش مبتنی بر این واقعیت است که در دمای ثابت آنتروپی سیستمی از گشتاورهای مغناطیسی با اعمال میدان مغناطیسی کاهش می‌یابد—اساساً به این علت که وقتی شکافتگی بین ترازها بزرگ است حالت‌های کمتری برای سیستم قابل حصول است تا وقتی که شکافتگی بین ترازها کوچک است. مثال‌های بستگی آنتروپی به میدان مغناطیسی را در فصل‌های ۲ و ۳ آوردیم.

ابتدا یک میدان مغناطیسی B_1 را در دمای ثابت T_1 اعمال می‌کنیم. مازاد اسپین مقداری مناسب با مقدار B_1/T_1 پیدا خواهد کرد. اکنون اگر میدان مغناطیسی به B_2 کاهش داده شود بدون اینکه تغییری در آنتروپی سیستم اسپینی ایجاد شود، مازاد اسپین ثابت خواهد ماند، و این یعنی B_2/T_2 برابر با B_1/T_1 خواهد بود. اگر $B_2 \ll B_1$ باشد آنگاه $T_2 \ll T_1$ خواهد بود. وقتی نمونه به طور هم آنتروپی وامغناطیده می‌شود، آنتروپی مطابق شکل ۱۲-۷، فقط از سیستم ارتعاشات شبکه‌ای می‌تواند به داخل سیستم اسپینی شارش کند. در دماهای مورد نظر آنتروپی ارتعاشات شبکه‌ای معمولاً ناچیز است؛ بنابراین آنتروپی سیستم اسپینی طی وامغناطش هم آنتروپی نمونه اساساً ثابت خواهد ماند.



شکل ۱۲-۷ طی وامغناطش هم آنتروپی آنتروپی کل نمونه ثابت است. آنتروپی اولیه شبکه باید در مقایسه با آنتروپی سیستم اسپینی کوچک باشد تا سرمایه‌ش قابل ملاحظه‌ای در شبکه حاصل شود.



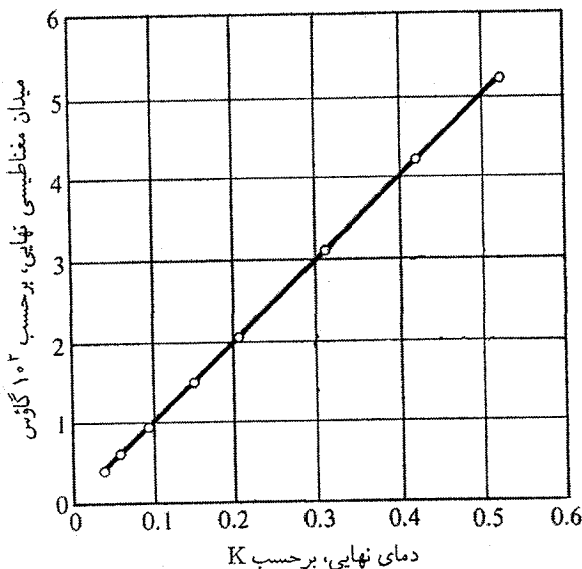
شکل ۱۲-۸ برای یک سیستم اسپین ۱/۲ به صورت تابعی از دما، با فرض وجود یک میدان مغناطیسی کتره‌ای داخلی B_{Δ} برابر با ۱۰۰ گاوس. نمونه در امتداد ab به طور هم‌دما مغناطیده و سپس از نظر گرمایی منزوی می‌شود. میدان مغناطیسی خارجی در امتداد bc قطع می‌شود. برای اینکه شکل را روی مقیاس معقولی جای دهیم دمای اولیه T_1 و میدان مغناطیسی خارجی پایتتر از آن است که در عمل استفاده می‌شود.

مراحل طی شده در فرایند سرمایه‌ش در شکل ۱۲-۸ نمایش داده شده‌اند. میدان در دمای T_1 در حالی که نمونه تماس گرمایی خوبی با محیط دارد اعمال می‌شود، که این مسیر هم‌دما ab را می‌دهد. سپس نمونه منزوی می‌شود ($\Delta\sigma = 0$) و میدان قطع می‌شود؛ نمونه مسیر آنتروپی ثابت bc را طی می‌کند، و سرانجام به دمای T_2 می‌رسد. تماس گرمایی در T_1 توسط گاز هلیوم تأمین می‌شود، و با دفع گاز به وسیلهٔ پمپ قطع می‌شود.

جمعیت یک زیرتراز مغناطیسی فقط تابع mB/T است، که m گشتاور مغناطیسی اسپین است. آنتروپی سیستم اسپینی فقط تابع توزیع جمعیت است؛ بنابراین آنتروپی اسپینی فقط تابع mB/T است. اگر میدان مؤثر متناظر با برهم‌کنش‌های موضعی پراکنده میان اسپینها یا اسپینها با شبکه B_{Δ} باشد، دمای نهایی T_2 که در آزمایش وامغانطش هم‌آنتروپی حاصل می‌شود برابر است با

$$T_2 = T_1(B_{\Delta}/B) \quad (9-12)$$

که در آن B میدان اولیه و T_1 دمای اولیه است. در شکل ۱۲-۹ نتایج برای نمک پارامغناطیسی سریم منیزیم‌نترات، که به CMN معروف است، نمایش داده شده است. فرایندی که تا اینجا توصیف کرده‌ایم یک فرایند تک‌ضرب است. به راحتی می‌توان این فرایند



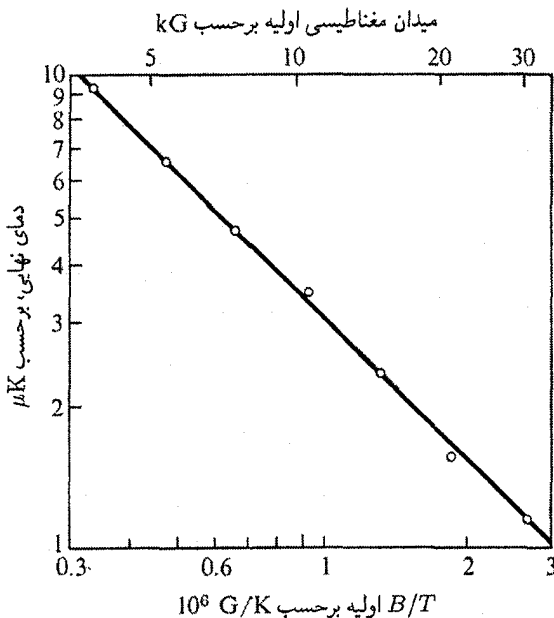
شکل ۹-۱۲ میدان مغناطیسی نهایی B_f نسبت به دمای نهایی T_f برای سرمایش مغناطیسی سریم منیزیم نیترات. در این آزمایشها میدان مغناطیسی کاملاً برداشته نشده، بلکه فقط تا مقدار نشان داده شده کاهش یافته است. میدانها و دماهای اولیه در تمام تکرارها یکسان بوده‌اند.

را به یک فرایند چرخه‌ای تبدیل کرد به این ترتیب که تماس گرمایی ماده کاری و امغناطیده را به طریقی با نمونه قطع کنیم، دوباره آن را با منبع در دمای T_1 تماس دهیم، و فرایند را تکرار کنیم.^۱

وامغناطش هسته‌ای

چون گشتاورهای مغناطیسی هسته‌ای ضعیف‌اند، برهم‌کنشهای مغناطیسی هسته‌ای به مراتب ضعیفتر از برهم‌کنشهای مشابه الکترونی هستند. انتظار رسیدن به دمایی 10^5 برابر پایینتر را با پارامغناطیس هسته‌ای داریم تا با پارامغناطیس الکترونی. دمای اولیه مرحله هسته‌ای در آزمایش سرمایش اسپین هسته‌ای باید پایینتر از دمای مشابه در آزمایش سرمایش اسپین الکترونی باشد. اگر از $B = 50 \text{ kG}$ و $T_1 = 0.1 \text{ K}$ شروع کنیم، آنگاه $0.5 \approx mB/k_B T_1$ است، و کاهش آنتروپی بر اثر مغناطش بیش از ۱۰ درصد بیشینه آنتروپی اسپینی است. این کافی است تا شبکه را تحت الشعاع قرار دهد و از ۹-۱۲ دمای نهایی $T_2 \approx 10^{-7} \text{ K}$ را تخمین می‌زنیم. اولین آزمایش سرمایش هسته‌ای توسط کورتی و همکاران روی هسته‌های Cu در فلز انجام گرفت، که

1. C. V. Heer, C. B. Barnes, and J. G. Daunt, Rev. Sic. Inst. 25, 1088 (1954); W. P. Pratt, S. S. Rosenblum, W. A. Steyert, and J. A. Barclay, Cryogenics 17, 381 (1977).



شکل ۱۲-۱۰ و امغانطشهای هسته‌ای هسته‌های مس در فلز، با شروع از ۱۲ K °ر و میدانهای مختلف.

در مرحله اول از حدود ۲ K °ر، چنانکه با سرمایش و امغانطش الکترونی حاصل می‌شود، شروع کردند. پایینترین دمایی که در این آزمایش به آن دست یافتند $10^{-6} K \times 1.2$ بود. نتایج در شکل ۱۰-۱۲ روی خطی به صورت ۹-۱۲ قرار می‌گیرند: $T_2 = T_1(3.1/B)$ که با B برحسب گاوس، $B_{\Delta} = 3.1$ گاوس می‌شود. این میدان برهم‌کنش مؤثر گشتاورهای مغناطیسی هسته‌های Cu است. انگیزه استفاده از هسته‌ها در فلز به جای عایق این است که الکترونهای رسانش به تضمین تماس گرمایی سریع بین شبکه و هسته‌ها در دمای مرحله اول کمک می‌کنند. به دماهای زیر $1 \mu K$ در آزمایشهایی دست یافته‌اند که بار سرمایشی خود سیستم اسپینهای هسته‌ای بوده است، به‌ویژه در آزمایشهایی که از ترکیب آزمایشهای سرمایش و آزمایشهای تشدید مغناطیسی هسته‌ای تشکیل شده بودند.^۱

خلاصه

۱. دو اصل غالب در ایجاد دماهای پایین عبارت‌اند از سرمایش گاز وقتی بگذاریم گاز در برابر نیرویی طی انبساط کار انجام دهد و امغانطش هم‌آنتروپی ماده پارامغانطیسی.

۱. برای مثال ر. ک:

۲. سرمایش ژول-تامسون فرایند برگشت‌ناپذیری است که در آن کار در برابر نیروهای ربایشی بین اتمی در گاز انجام می‌شود. این فرایند در آخرین مرحله سرمایش در مایع‌سازی گازهای با نقطه جوش پایین به‌کار می‌رود.

۳. در سرمایش تبخیری نیز کار در برابر نیروهای بین اتمی انجام می‌شود، اما نقطه شروع به‌جای فاز گاز فاز مایع است. سرمایش تبخیری، با استفاده از مواد کاری مختلف، اساس وسایل سرمایش خانگی، کولرهای اتومبیل، و وسایل سرمایش آزمایشگاهی (در بازه ۴ K به پایین تا ۱۰ mK) را تشکیل می‌دهد.

۴. سردکن ترقیقی هلیم یک وسیله سرمایش تبخیری است که گاز مورد استفاده آن گاز مجازی اتمهای ^3He حل شده در ^4He است.

۵. وامغناطش هم‌آنتروپی از پایین آمدن دمای سیستمی از گشتاورهای مغناطیسی، هنگام کاهش شدت میدان مغناطیسی خارجی، استفاده می‌کند. گشتاورهای مغناطیسی می‌توانند گشتاورهای الکترونی یا هسته‌ای باشند. با استفاده از گشتاورهای هسته‌ای، دماهایی در محدوده میکروکلون قابل حصول می‌شود.

مسائل

۱. هلیم به‌عنوان گاز وان‌دروالس. (الف) ضریب میعان λ را برای هلیم در صورتی که آن را گاز وان‌دروالس در نظر بگیریم محاسبه کنید. ضریبهای وان‌دروالس a و b را طوری انتخاب کنید که برای یک مول $2Nb$ حجم مولی حقیقی هلیم مایع و $2a/b$ دمای وارونگی حقیقی باشد. از داده‌های جدول ۱۲-۱ استفاده کنید. مخرج کسر را در ۱۲-۷ با قرار دادن

$$H_{\text{out}} - H_{\text{liq}} \simeq \Delta H + \frac{5}{4}(\tau_{\text{in}} - \tau_{\text{liq}}) \quad (10-12)$$

تقریب بزنید؛ ΔH گرمای نهان تبخیر هلیم مایع است. (منشأ این تقریب را توضیح دهید اگر گاز منبسط شده را گاز ایده‌آل در نظر بگیریم). عبارت به‌دست آمده λ را به‌صورت تابعی از حجمهای مولی V_{in} و V_{out} به‌دست می‌دهد. با استفاده از تقریب گاز ایده‌آل V ها را به فشار تبدیل کنید. (ب) برای $T = 15\text{ K}$ مقادیر عددی قرار دهید و با شکل ۱۲-۴ مقایسه کنید.

۲. میعانگر کارنوی ایده‌آل. (الف) کار لازم برای میعان یک مول گاز ایده‌آل تک‌اتمی را در صورتی محاسبه کنید که میعانگر به‌طور برگشت‌پذیر کار کند. فرض کنید که گاز را در دمای اتاق T_0 ، و تحت همان فشار p_0 ، معمولاً ۱ اتمسفری قرار دهیم که در آن گاز مایع شده خارج می‌شود. دمای جوش

گاز را در این فشار برابر با T_b ، و گرمای نهان تبخیر را ΔH بگیرد. نشان دهید که تحت این شرایط

$$W_L = \frac{5}{4} RT_0 \times \left(\log \frac{T_0}{T_b} - \frac{T_0 - T_b}{T_0} \right) + \frac{T_0 - T_b}{T_b} \times \Delta H \quad (11-12)$$

برای به دست آوردن ۱۱-۱۲ فرض کنید که گاز ابتدا در فشار ثابت p_0 ، به وسیله سردکن برگشت پذیری که بین دمای بالایی $T_h = T_0$ و دمای پایینی متغیری برابر با دمای گاز کار می کند، از T_0 تا T_b سرد شود. در آغاز $T_l = T_0$ است و در پایان $T_l = T_b$ است. پس از رسیدن به T_b سردکن گرمای نهان تبخیر را در دمای پایینی ثابت T_b خارج می کند. (ب) $T_0 = 300 \text{ K}$ و مقادیر T_b و ΔH را مشخصه هلیم بگیرید. نتیجه را برحسب کیلووات ساعت بر لیتر هلیم مایع نیز بیان کنید. میعانگرهای هلیم واقعی ۵ تا 10 kWh/liter مصرف می کنند.

۳. میعانگر هلیم چرخه کلود. یک میعانگر هلیم را در نظر بگیرید که در آن 1 mol s^{-1} گاز در $T_{in} = 15 \text{ K}$ و در فشار $p_{in} = 30 \text{ atm}$ وارد مرحله لئند می شود. (الف) آهنگ میعان را برحسب لیتر بر ساعت حساب کنید. فرض کنید که تمام هلیم مایع شده برای سرد کردن یک دستگاه آزمایشگاهی خارجی برداشته، و بخار هلیم تبخیر شده به هوا آزاد می شود. بار سرمایشی لازم برای تبخیر هلیم با آهنگ میعان آن را برحسب وات محاسبه کنید. این مقدار را با بار سرمایشی قابل حصول مقایسه کنید اگر میعانگر به صورت سردکنی با چرخه بسته کار کند و دستگاه در ظرف گردآوری میعانگر قرار داده شود، به طوری که گاز هلیم تبخیر شده از طریق مبادله گر بازگردانده شود. (ب) فرض کنید که مبادله گر بین متراکم گر و ماشین انبساط (شکل ۱۲-۱) آن قدر ایده آل است که گاز منبسط شده برگشتی که آن را با فشار p_{out} ترک می کند اساساً همان دمای T_c را دارا است که گاز متراکم شده با فشار p_c هنگام ورود به آن دارد. نشان دهید که تحت کارکرد عادی میعانگر ماشین انبساط باید کار

$$W_e = H(T_c, p_c) - H(T_{in}, p_{in})$$

$$-(1 - \lambda)[H(T_c, p_{out}) - H(T_{in}, p_{out})] \simeq \frac{5}{4} \lambda R(T_c - T_{in}) \quad (12-12)$$

را به ازای هر مول گاز متراکم شده خارج کند. در اینجا T_{in} ، p_{in} ، p_{out} ، و λ همان معنی را دارند که در بخش چرخه لئند این فصل داشتند. فرض کنید که ماشین انبساط بین زوجهای فشار-دمای (p_{in}, T_{in}) و (p_c, T_c) به طور هم آنتروپی کار می کند. با استفاده از ۱۲-۱۲ و مقادیر داده شده (p_{in}, T_{in}) ، (p_c, T_c) را حساب کنید. (ج) با این فرض که تراکم از p_{out} تا p_c در دمای

$T_c = 50^\circ\text{C}$ به طور همدم صورت می‌گیرد، توان کمینه متراکم‌گر را که برای کار کردن میعان‌گر لازم است برآورد کنید. این جوابها را با بارهای سرمایشی که در بخش الف محاسبه شد، برای هر دو نحوه کار کردن، در قالب ضریب عملکرد سردکن ترکیب کنید. نتیجه را با حد کارنو مقایسه کنید.

۴. حد سرمایش تبخیری. کمترین دمای، T_{\min} ، قابل وصول با سرمایش تبخیری ${}^2\text{He}$ را برآورد کنید اگر بار سرمایش 1 W و سرعت پمپ خلا $S = 10^2\text{ liter s}^{-1}$ باشد. فرض کنید که فشار بخار هلیم بالای هلیم جوشان مساوی است با فشار بخار تعادل متناظر با T_{\min} ، و فرض کنید که گاز هلیم پیش از ورود به پمپ تا دمای اتاق گرم و به تناسب آن منبسط می‌شود. یادآوری: حجم مولی گاز ایده‌آل در دمای اتاق و فشار جو (760 torr) حدود 24 لیتر است. محاسبه را برای بار گرمای به مراتب کوچکتر (10^{-2} W) و پمپ سریعتر (10^3 liter s^{-1}) تکرار کنید. سرعت پمپ در فصل ۱۴ تعریف شده است.

۵. دمای اولیه برای سرمایش و امغانطیسی. یک نمک مغناطیسی با دمای دبی (فصل ۴) 100 K را در نظر بگیرید. میدان مغناطیسی 100 kG یا 10 تسلا در آزمایشگاه موجود است. برآورد کنید که این نمک را ابتدا تا چه دمایی باید سرد کرد تا متعاقب آن توسط فرایند و امغانطش هم‌آنتروپی سرمایش چشمگیری حاصل شود. گشتاور مغناطیسی هر یون پارامغانطیسی را 1 مگنتون بور بگیرید. سرمایش چشمگیر را می‌توان کاهش دما تا 1° دمای اولیه دانست.

آمار نیمرسانا

این فصل برای دانشجویانی نوشته شده است که علاقه حرفه‌ای آنها به نیمرساناهاست. فرض کرده‌ایم که خواننده با نوارهای رسانش و ظرفیت؛ الکترون‌ها و حفره‌ها؛ بخشنده‌ها و پذیرنده‌ها، آشناست. نمادنگاری به این شرح است:

$$n_e = \text{چگالی الکترونهای رسانش؛}$$

$$n_h = \text{چگالی حفره‌ها؛}$$

$$n_i = \text{مقدار } n_e \text{ یا } n_h \text{ برای نیمرسانای ذاتی؛}$$

$$n_c = \text{چگالی کوانتومی مؤثر برای الکترونهای رسانش؛}$$

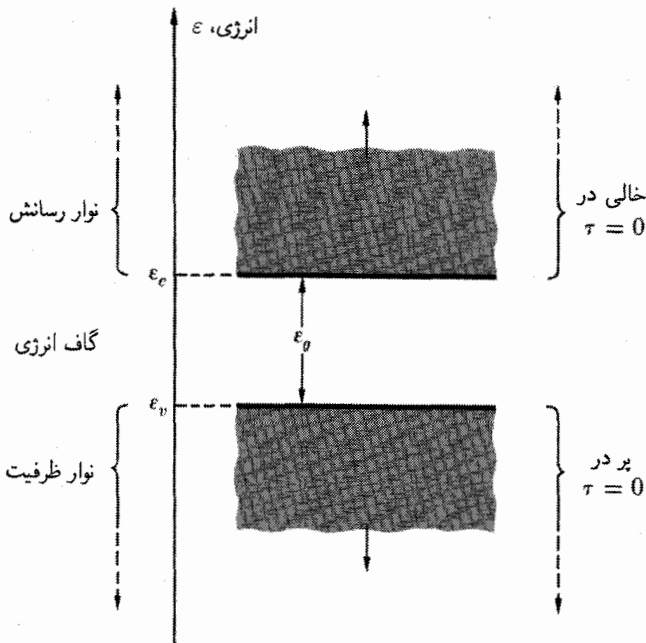
$$n_v = \text{چگالی کوانتومی مؤثر برای حفره‌ها.}$$

در نوشتارهای نیمرساناها n_c و n_v چگالیهای مؤثر حالت برای نوارهای رسانش و ظرفیت نامیده می‌شوند. توجه کنید که μ را برای پتانسیل شیمیایی یا تراز فرمی به‌کار می‌بریم، و $\bar{\mu}$ را برای تحرک حاملها به‌کار می‌بریم.

نوارهای انرژی؛ تراز فرمی؛ الکترونها و حفره‌ها

کاربرد توزیع فرمی-دیراک در مورد الکترونها در نیمرساناها برای طراحی و عملکرد تمام قطعات نیمرسانا، و در نتیجه برای بخش اعظم الکترونیک مدرن، حائز اهمیت است. در اینجا آن جنبه‌هایی از فیزیک نیمرساناها و قطعات نیمرسانا را بررسی می‌کنیم. که بخشی از فیزیک گرما هستند. فرض می‌کنیم که خواننده با مفاهیم اساسی فیزیک الکترونها در جامدات بلوری، در حدی که در متون درسی فیزیک حالت جامد و قطعات نیمرسانا ذکر شده و در مراجع عمومی بررسی شده، آشناست. مفاهیم نوارهای انرژی، و رسانش ناشی از الکترونها و حفره‌ها را دانسته فرض می‌کنیم. هدف اصلی ما فهمیدن بستگی چگالیهای مهم الکترونها و رسانش و حفره‌ها به چگالی ناخالصیها و دما است.

هر نیمرسانا سیستمی است که اوربیتالهای آن در دو نوار انرژی دسته‌بندی شده و توسط یک گاف انرژی از هم جدا شده‌اند (شکل ۱۳-۱). نوار پایینی نوار ظرفیت و نوار بالایی نوار رسانش



شکل ۱۳-۱ ساختار نوارهای انرژی نیمرسانا یا عایق خالص. اوربیتالهای الکترونی در نوارهایی ظاهر می‌شوند که در سراسر بلور گسترش دارند. در $\tau = 0$ تمام اوربیتالها تا بالای نوار ظرفیت پُرند و نوار رسانش خالی است. بازه انرژی بین نوارها گاف انرژی نامیده می‌شود.

است.^۱ در نیمرسانای خالص در $\tau = 0$ تمام اوربیتالهای نوار ظرفیت اشغال و تمام اوربیتالهای نوار رسانش خالی‌اند. نوار پر نمی‌تواند حامل هیچ جریانی باشد، بنابراین نیمرسانای خالص در $\tau = 0$ عایق است. رسانایی متناهی در نیمرسانا یا از حضور الکترونها، موسوم به الکترونهای رسانش، در نوار رسانش یا از اوربیتالهای اشغال نشده در نوار ظرفیت، موسوم به حفره‌ها، نتیجه می‌شود.

دو سازوکار مختلف به الکترونهای رسانش و حفره‌ها می‌انجامد: برانگیزش گرمایی الکترونها از نوار ظرفیت به نوار رسانش، و حضور ناخالصیهایی که تعادل میان تعداد اوربیتالها در نوار ظرفیت و تعداد الکترونهای موجود برای پر کردن آنها را برهم می‌زنند.

بالاترین انرژی نوار ظرفیت را ϵ_v ، و پایینترین انرژی نوار رسانش را ϵ_c می‌نامیم. اختلاف

$$\epsilon_g = \epsilon_c - \epsilon_v \quad (1-13)$$

گاف انرژی نیمرساناست. برای نیمرساناهای معمولی ϵ_g بین 1 eV و 2.5 eV الکترون‌ولت است. در سیلیسیم، $\epsilon_g \simeq 1.1 \text{ eV}$ است. چون در دمای اتاق $1/40 \text{ eV}$ است، معمولاً $\epsilon_g \gg \tau$ است. مواد با گاف بیش از حدود 2.5 eV معمولاً عایق‌اند. گاف انرژی بعضی از نیمرساناهای مهم، و بعضی خواص مورد نیاز را در جدول ۱-۱۳ آورده‌ایم.

فرض کنید که چگالی الکترونهای رسانش n_e و چگالی حفره‌ها n_h باشد. در نیمرسانای خالص، در صورتی‌که بلور از نظر الکتریکی خنثی باشد، این دو برابر خواهند بود:

$$n_e = n_h \quad (2-13)$$

اکثر نیمرساناهایی که در قطعات به‌کار می‌روند عمداً با ناخالصیهایی آلیاژ شده‌اند که می‌توانند در دمای اتاق در نیمرسانا یونیده شوند. ناخالصیهایی که به بلور الکترون می‌دهند (و در فرایند بار مثبت پیدا می‌کنند) بخشنده نامیده می‌شوند. ناخالصیهایی که از نوار ظرفیت الکترون دریافت می‌کنند (و در فرایند بار منفی پیدا می‌کنند) پذیرنده نامیده می‌شوند.

فرض کنید چگالی بخشنده‌های دارای بار مثبت برابر با n_d^+ و چگالی پذیرنده‌های دارای بار منفی n_a^- باشد. اختلاف

$$\Delta n \equiv n_d^+ - n_a^- \quad (3-13)$$

۱. هر دو نوار را تک‌نوار در نظر می‌گیریم؛ برای اهداف ما اهمیتی ندارد که هر دو نوار ممکن است دسته‌هایی از نوارها با گافهای اضافی داخل هر دسته باشند.

جدول ۱-۱۳ داده‌های ساختار نواری بعضی از نیمرساناهای مهم

ثابت‌های دی‌الکتریک، نسبت به خلاء ϵ/ϵ_0	جرمهای مؤثر چگالی حالتها، برحسب یکی جرم الکترون آزاد m_h^*/m m_e^*/m	چگالیهای کوانتومی الکترونها و حفره‌ها در 300 K n_v n_c cm^{-3} cm^{-3}	گافهای انرژی در 300 K ϵ_g eV	
۱۱٫۷	۰٫۵۸ ۰٫۰۶	1.1×10^{19} 2.7×10^{19}	۱٫۱۴	Si
۱۵٫۸	۰٫۳۵ ۰٫۵۶	5.2×10^{18} 1.0×10^{19}	۰٫۶۷	Ge
۱۳٫۱۳	۰٫۷۱ ۰٫۰۷	1.5×10^{19} 4.6×10^{17}	۱٫۴۳	GaAs
۱۲٫۳۷	۰٫۴۲ ۰٫۰۷۳	6.9×10^{18} 4.9×10^{17}	۱٫۳۵	InP
۱۷٫۸۸	۰٫۳۹ ۰٫۱۵	6.2×10^{18} 4.6×10^{16}	۰٫۱۸	InSb

چگالی خالص بخشندۀ یونیده نامیده می‌شود. شرط خنثی بودن الکتریکی تبدیل می‌شود به

$$n_e - n_h = \Delta n = n_d^+ - n_a^- \quad (۴-۱۳)$$

که اختلاف بین چگالیهای الکترون و حفره را مشخص می‌کند.
چگالی الکترون را می‌توان از تابع توزیع فرمی-دیراک فصل ۶ به دست آورد:

$$f_e(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/\tau] + 1} \quad (۵-۱۳)$$

که در آن μ پتانسیل شیمیایی الکترونها است. شاخص e به الکترونها مربوط می‌شود. در نظریۀ نیمرساناها پتانسیل شیمیایی الکترون همیشه تراز فرمی نامیده می‌شود. به علاوه، در نظریۀ نیمرساناها حرف μ تقریباً همیشه به تحرک الکترون و حفره اختصاص داده می‌شود، و تراز فرمی با ϵ_F یا با ζ مشخص می‌شود. اما برای آنکه ϵ_F نیمرسانا با انرژی فرمی فلز که آن را با ϵ_F مشخص کردیم و معادل تراز فرمی در حد $\tau \rightarrow 0$ است، اشتباه گرفته نشود، کماکان از حرف μ برای پتانسیل شیمیایی در هر دمایی استفاده خواهیم کرد.

اگر μ و τ معلوم باشند، تعداد الکترونها رسانش از جمع بستن تابع توزیع $f_e(\epsilon)$ روی تمام

اوربیتالهای نوار رسانش به دست می‌آید

$$N_e = \sum_{CB} f_e(\varepsilon) \quad (۶-۱۳)$$

تعداد حفره‌ها عبارت است از

$$N_h = \sum_{VB} [1 - f_e(\varepsilon)] = \sum_{VB} f_h(\varepsilon) \quad (۷-۱۳)$$

که در آن جمع‌بندی روی تمام اوربیتالهای نوار ظرفیت است. در اینجا کمیت

$$f_h(\varepsilon) \equiv 1 - f_e(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\mu - \varepsilon)/\tau] + 1} \quad (۸-۱۳)$$

را معرفی کرده‌ایم که احتمال خالی بودن یک اوربیتال در انرژی ε است. می‌گوییم اوربیتال خالی "توسط یک حفره اشغال شده است"، بنابراین $f_h(\varepsilon)$ تابع توزیع حفره‌ها است همان‌طور که $f_e(\varepsilon)$ تابع توزیع الکترونها است. مقایسهٔ ۸-۱۳ با ۵-۱۳ نشان می‌دهد که احتمال اشغال حفره شامل $\mu - \varepsilon$ است در حالی که احتمال اشغال الکترون شامل $\varepsilon - \mu$ است.

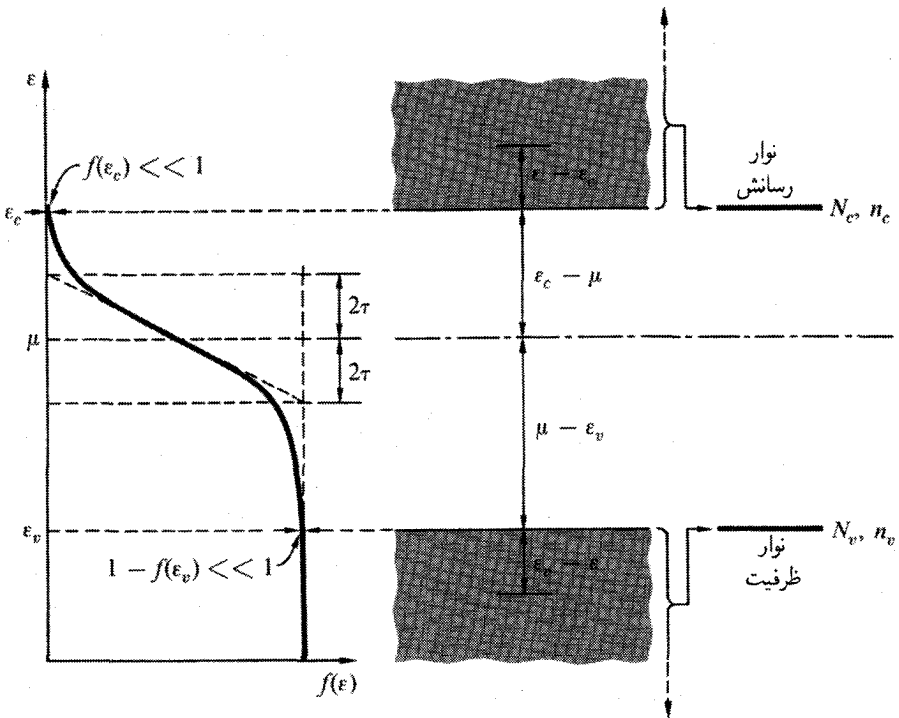
چگالیهای $n_e = N_e/V$ و $n_h = N_h/V$ ، به تراز فرمی بستگی دارند. اما مقدار تراز فرمی چقدر است؟ مقدار تراز فرمی از شرط خنثی بودن ۴-۱۳ به دست می‌آید که در اینجا به صورت $n_e(\mu) - n_h(\mu) = \Delta n$ نوشته می‌شود. این یک معادلهٔ ضمنی برای μ است؛ برای حل کردن این معادله باید رابطهٔ میان $n_e(\mu)$ و $n_h(\mu)$ را تعیین کنیم.

قلمرو کلاسیکی

فرض می‌کنیم که چگالیهای الکترون و حفره هر دو در قلمرو کلاسیکی باشند، که شرایط آن، مانند فصل ۶، طبق تعریف این است که $f_e \ll 1$ و $f_h \ll 1$ باشد. این در صورتی خواهد بود که، تراز فرمی مانند شکل ۲-۱۳، درگاف انرژی واقع شود و فاصلهٔ آن از لبه‌های دو نوار چنان باشد که

$$\exp[-(\varepsilon_c - \mu)/\tau] \ll 1; \quad \exp[-(\mu - \varepsilon_v)/\tau] \ll 1 \quad (۹-۱۳)$$

روابط بالا به شرطی برقرار می‌شوند که $(\varepsilon_c - \mu)$ و $(\mu - \varepsilon_v)$ هر دو مثبت و دست‌کم چند برابر τ باشند. چنین نیمرسانایی ناواگن نامیده می‌شود. نامساویهای ۹-۱۳ حد بالای چگالیهای الکترون



شکل ۱۳-۲ عدد اشغال اوربیتالها در یک دمای متناهی، مطابق تابع توزیع فرمی-دیراک. نوارهای رسانش و ظرفیت را می‌توان برحسب عددهای مؤثر وابسته به دمای N_c و N_v اوربیتالهای واگن واقع در دو لبه ϵ_c و ϵ_v نوارها نمایش داد. n_c و n_v چگالیهای کوانتومی متناظرند.

و حفره را مشخص می‌کنند و در بسیاری از کاربردها صادق‌اند. با استفاده از ۱۳-۹ دو احتمال اشغال $f_c(\epsilon)$ و $f_h(\epsilon)$ به توزیعهای کلاسیکی ساده می‌شوند:

$$f_c(\epsilon) \simeq \exp[-(\epsilon - \mu)/\tau]; \quad f_h(\epsilon) \simeq \exp[-(\mu - \epsilon)/\tau] \quad (13-10)$$

با استفاده از ۱۳-۶ و ۱۳-۱۰ تعداد کل الکترونهاي رسانش را به صورت

$$N_c = \sum_{CB} \exp[-(\epsilon - \mu)/\tau] = \exp[-(\epsilon_c - \mu)/\tau] \left\{ \sum_{CB} \exp[-(\epsilon - \epsilon_c)/\tau] \right\}$$

یا

$$N_c = N_c \exp[-(\epsilon_c - \mu)/\tau] \quad (13-11)$$

می‌نویسیم، که در آن N_c بنا به تعریف عبارت است از

$$N_c \equiv \sum_{CB} \exp[-(\varepsilon - \varepsilon_c)/\tau] \quad (12-13)$$

در اینجا $\varepsilon - \varepsilon_c$ انرژی یک الکترون رسانش نسبت به لبه نوار رسانش ε_c به‌عنوان مبدأ است. عبارت N_c دارای صورت ریاضی تابع پارش برای یک الکترون در نوار رسانش است. در فصل ۳ مجموع مشابهی به نام Z_1 را محاسبه کردیم، و می‌توانیم آن نتیجه را با اصلاح تقریبی برای اثرهای ساختار نواری با مسئله حاضر تطبیق دهیم. به سبب کاهش سریع $\exp[-(\varepsilon - \varepsilon_c)/\tau]$ بر اثر افزایش ε از مقدار کمینه‌اش در ε_c ، توزیع اوربیتالها فقط در گستره چند τ در بالای ε_c محاسبه جمع در ۱۲-۱۳ از اهمیت واقعی برخوردار است. اوربیتالهای بالایی نوار سهم ناچیزی ایفا می‌کنند. نکته مهم این است که الکترونها نزدیک لبه نوار خیلی شبیه ذرات آزاد رفتار می‌کنند. نه تنها الکترونها تحرک دارند، و این امر موجب رسانایی نیمرسانا می‌شود، بلکه توزیع انرژی اوربیتالها نزدیک لبه نوار معمولاً فقط به اندازه یک ضریب تناسب در انرژی و در نتیجه در جمع Z_1 با ذرات آزاد تفاوت دارد. با استفاده از وسیله‌ای به نام جرم مؤثر چگالی حالتها ضریب تناسب مناسبی را می‌توان انتخاب کرد. برای ذرات آزاد تابع پارش Z_1 را در ۳-۶۲ حساب کردیم، البته در آنجا اسپین را صفر گرفتیم. برای ذرات با اسپین ۱/۲ نتیجه ۲ برابر است، بنابراین ۱۲-۱۳ تبدیل می‌شود به

$$N_c = Z_1 = 2n_Q V = 2(m\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2} V \quad (13-13)$$

به صورت عددی داریم

$$N_c/V \simeq 2,509 \times 10^{19} \times (T/300 \text{ K})^{3/2} \text{ cm}^{-3} \quad (14-13)$$

که در آن T برحسب کلوین است.

کمیت N_c برای نیمرساناهای واقعی همین تابعیت دمایی ۱۳-۱۳ را از خود نشان می‌دهد، که فقط در یک ضریب تناسب عددی تفاوت دارد. این گفته را با عبارتی شبیه ۱۳-۱۳ بیان می‌کنیم

$$N_c = 2(m_e^* \tau / 2\pi\hbar^2)^{3/2} V \quad (15-13)$$

که در آن جرم مؤثر چگالی حالتها برای الکترونها نامیده می‌شود. مقادیر تجربی جرمهای مؤثر در جدول ۱-۱۳ داده شده‌اند. معرفی جرمهای مؤثر امری صرفاً صوری نیست. در نظریه الکترونها بلورها نشان داده می‌شود که رفتار دینامیکی الکترونها و حفره‌ها در حضور نیروهای

خارجی نظیر میدانهای الکتریکی، رفتار ذراتی است که جرمهای مؤثر آنها با جرم الکترون آزاد تفاوت دارد. هر چند، جرمهای دینامیکی معمولاً با جرمهای چگالی حالتها فرق دارند. چگالی کوانتومی الکترونهاى رسانش n_c را تعريف مى‌کنیم

$$n_c \equiv N_c/V = \frac{2}{\pi^2} (m_e^* \tau / \hbar)^3 \quad (16-13)$$

بنابه ۱۱-۱۳ چگالی الکترونهاى رسانش $n_e \equiv N_e/V$ تبدیل می‌شود به

$$n_e = n_c \exp[-(\varepsilon_c - \mu)/\tau] \quad (17-13)$$

فرض قبلی ۹-۱۳ معادل است با این فرض که $n_e \ll n_c$ است، به طوری که الکترونهاى رسانش مانند گاز ایده‌آل رفتار می‌کنند. برای کمک به حافظه، می‌توانیم N_e را ناشی از N_c اوربیتال در ε_c ، با تراز فرمی در μ ، تصور کنیم. هشدار: در فرهنگ نیمرساناها n_c همیشه چگالی مؤثر حالتهاى نوار رسانش نامیده می‌شود.

با استدلال مشابهی می‌توان تعداد حفره‌ها را در نوار ظرفیت به دست آورد

$$N_h = \sum_{VB} \exp[-(\mu - \varepsilon)/\tau] = N_v \exp[-(\mu - \varepsilon_v)/\tau] \quad (18-13)$$

که در آن از تعریف

$$N_v \equiv \sum_{VB} \exp[-(\varepsilon_v - \varepsilon)/\tau] \quad (19-13)$$

استفاده کرده‌ایم. چگالی کوانتومی حفره‌ها، n_v ، را تعريف مى‌کنیم

$$n_v \equiv N_v/V \equiv \frac{2}{\pi^2} (m_h^* \tau / \hbar)^3 \quad (20-13)$$

که جرم مؤثر چگالی حالتها برای حفره‌ها است. بنابه ۱۸-۱۳ چگالی حفره‌ها $n_h \equiv N_h/V$ عبارت است از

$$n_h = n_v \exp[-(\mu - \varepsilon_v)/\tau] \quad (21-13)$$

مانند ۱۷-۱۳، این عبارت چگالی حاملها را برحسب چگالی کوانتومی و مکان تراز فرمی نسبت به لبه نوار ظرفیت به دست می‌دهد. در فرهنگ نیمرساناها n_v چگالی مؤثر حالتهاى نوار ظرفیت نامیده می‌شود.

قانون اثر جرم

حاصلضرب $n_e n_h$ تا وقتی که چگالیها در قلمرو کلاسیکی باشند از تراز فرمی مستقل است. در این صورت

$$n_e n_h = n_c n_v \exp[-(\varepsilon_c - \varepsilon_v)/\tau] = n_c n_v \exp(-\varepsilon_g/\tau) \quad (۲۲-۱۳ \text{ الف})$$

که در آن گاف انرژی $\varepsilon_g \equiv \varepsilon_c - \varepsilon_v$ است. در نیمرساناهای خالص $n_e = n_h$ است، و مقدار مشترک این دو چگالی چگالی حامل ذاتی نیمرسانا، n_i نامیده می‌شود. از ۲۲-۱۳ الف خواهیم داشت

$$n_i = (n_c n_v)^{1/2} \exp(-\varepsilon_g/2\tau) \quad (۲۲-۱۳ \text{ ب})$$

عدم بستگی حاصلضرب $n_e n_h$ به تراز فرمی به این معنا است که مقدار این حاصلضرب حتی وقتی که $n_e \neq n_h$ است، مثل وقتی که اتمهای ناخالصی دارای بار الکتریکی حضور دارند، ثابت می‌ماند، مشروط بر اینکه هر دو چگالی در قلمرو کلاسیکی بمانند. در این صورت می‌توان ۲۲-۱۳ الف را چنین نوشت

$$n_e n_h = n_i^2 \quad (۲۲-۱۳ \text{ ج})$$

مقدار حاصلضرب بالا فقط به دما بستگی دارد. این نتیجه قانون اثر جرم نیمرساناهاست، و همتای قانون اثر جرم شیمیایی است (فصل ۹).

تراز فرمی ذاتی

برای نیمرسانای ذاتی $n_e = n_i$ است، و می‌توان طرفهای راست ۱۷-۱۳ و ۲۲-۱۳ ب را مساوی قرار داد

$$n_c \exp[-(\varepsilon_c - \mu)/\tau] = (n_c n_v)^{1/2} \exp(-\varepsilon_g/2\tau) \quad (۲۳-۱۳)$$

با استفاده از $\varepsilon_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v$ و تقسیم به $n_c \exp(-\varepsilon_c/\tau)$ ، داریم

$$\exp(\mu/\tau) = (n_v/n_c)^{1/2} \exp[(\varepsilon_c + \varepsilon_v)/2\tau]$$

اگر از دو طرف لگاریتم بگیریم و از رابطه‌های ۱۳-۱۶ و ۱۳-۲۰ استفاده کنیم خواهیم داشت

$$\mu = \frac{1}{4}(\varepsilon_c + \varepsilon_v) + \frac{1}{4}\tau \log(n_v/n_c) = \frac{1}{4}(\varepsilon_c + \varepsilon_v) + \frac{3}{4}\tau \log(m_h^*/m_e^*) \quad (13-24)$$

تراز فرمی برای نیمرسانای ذاتی در نزدیکی وسط گاف ممنوع قرار دارد، اما از محل دقیق گاف قدری فاصله دارد که این فاصله معمولاً کوچک است.

نیمرساناهای نوع n و نوع p

بخششده‌ها و پذیرنده‌ها

نیمرساناهای خالص موادی آرمانی هستند که از اهمیت عملی کمی برخوردارند. نیمرساناهایی که در وسایل به‌کار برده می‌شوند معمولاً ناخالصیهایی دارند که به آنها افزوده شده‌اند تا چگالی الکترونیهای رسانش یا حفره‌ها را افزایش دهند. نیمرساناهایی که تعداد الکترونیهای رسانش آنها بیشتر از تعداد حفره‌هاست نوع n ، و نیمرساناهایی که تعداد حفره‌های آنها بیشتر از تعداد الکترونهاست نوع p نامیده می‌شوند. حروف n و p نمایانگر منفی و مثبت بودن اکثریت حاملها هستند. بلوری سیلیسیمی را در نظر بگیرید که اتمهای فسفر جانشین بعضی از اتمهای Si شده‌اند. فسفر در جدول تناوبی درست در طرف راست Si قرار دارد، و بنابراین هر P دقیقاً یک الکترون بیشتر از Si ای دارد که جانشین آن شده است. این الکترونیهای اضافی در نوار ظرفیت پر جای نمی‌گیرند؛ بنابراین یک بلور Si با مقداری اتم P حاوی الکترونیهای رسانش بیشتر، و بنابه قانون اثر جرم، دارای حفره‌های کمتری از بلور Si خالص خواهد بود. حالا اتمهای آلومینیم را در نظر بگیرید. آلومینیم در جدول تناوبی درست در طرف چپ Si قرار دارد، بنابراین Al دقیقاً یک الکترون کمتر از Si ای دارد که جانشین آن می‌شود. در نتیجه، اتمهای Al تعداد حفره‌ها را افزایش می‌دهند و از تعداد الکترونیهای رسانش می‌کاهند. اکثر ناخالصیهایی که در جدول تناوبی در ستونهای P و Al هستند در Si درست مثل P و Al رفتار می‌کنند. آنچه اهمیت دارد تعداد الکترونیهای ظرفیت ناخالصی نسبت به Si است و نه تعداد کل الکترونها در اتم. ناخالصیهای واقع در ستونهای دیگر جدول تناوبی به این سادگی رفتار نخواهند کرد. استدلال مشابهی برای نیمرساناهای دیگر، برای مثال GaAs، می‌توان به‌کار برد. در حال حاضر فرض می‌کنیم که هر اتم بخششده یک الکترون اهدا می‌کند که می‌تواند وارد نوار رسانش شود یا یک حفره را در نوار ظرفیت پر کند. همچنین فرض می‌کنیم که هر اتم پذیرنده یک الکترون، از نوار ظرفیت یا از نوار رسانش، برمی‌دارد. این فرضها تقریب ناخالصیهای کاملاً یونیده نامیده می‌شوند: تمام ناخالصیهای یونیده یا بخششده‌های دارای بار مثبت D^+ اند یا پذیرنده‌های دارای بار منفی A^- اند.

قبلاً دیدیم که شرط خنثی بودن الکتریکی (۱۳-۴) این است که

$$\Delta n = n_e - n_h = n_d^+ - n_a^- \quad (25-13)$$

چون بنا به قانون اثر جرم $n_h = n_i^2/n_e$ است، می‌بینیم که ۱۳-۲۵ به یک معادله درجه دو برای n_e می‌انجامد

$$n_e^2 - n_e \Delta n = n_i^2 \quad (26-13)$$

ریشه مثبت معادله عبارت است از

$$n_e \frac{1}{2} \left\{ \left[(\Delta n)^2 + 4n_i^2 \right]^{1/2} + \Delta n \right\} \quad (13-28 \text{ الف})$$

و چون $n_h = n_e - \Delta n$ است، داریم

$$n_h = \frac{1}{2} \left\{ \left[(\Delta n)^2 + 4n_i^2 \right]^{1/2} - \Delta n \right\} \quad (13-27 \text{ ب})$$

در اکثر مواقع چگالی آلاینده در مقایسه با چگالی ذاتی بزرگ است، به طوری که یا n_e یا n_h به مراتب بزرگتر از n_i است

$$|\Delta n| \gg n_i \quad (28-13)$$

این شرط نیمرسانای اکتسابی را تعریف می‌کند. در این صورت می‌توان ریشه‌های مربعی در ۱۳-۲۷ را بسط داد

$$\begin{aligned} \left[(\Delta n)^2 + 4n_i^2 \right]^{1/2} &= |\Delta n| \left[1 + (2n_i/\Delta n)^2 \right]^{1/2} \\ &\simeq |\Delta n| + 2n_i^2/|\Delta n| \end{aligned} \quad (29-13)$$

در یک نیمرسانای نوع n ، Δn مثبت است و ۱۳-۲۷ تبدیل می‌شود به

$$n_e \simeq \Delta n + n_i^2/\Delta n \simeq \Delta n; \quad n_h \simeq n_i^2/\Delta n \ll n_i \quad (30-13)$$

در نیمرسانای نوع p ، Δn منفی است و ۱۳-۲۷ تبدیل می‌شود به

$$n_e \simeq n_i^2 / |\Delta n| \ll n_i; \quad n_h \simeq |\Delta n| + n_i^2 / |\Delta n| \simeq |\Delta n| \quad (۳۱-۱۳)$$

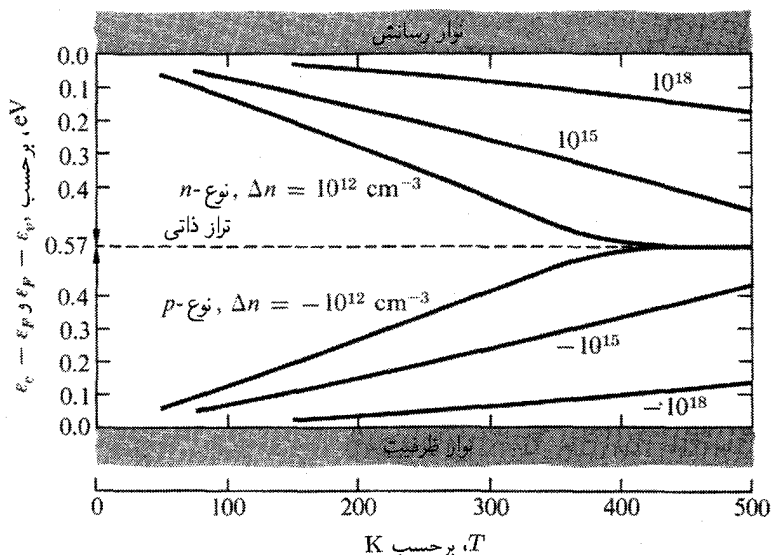
چگالی حاملهای اکثریتی در حد اکتسابی ۱۳-۲۸ تقریباً برابر با بزرگی Δn است، در حالی که چگالی حاملهای اقلیتی نسبت عکس با $|\Delta n|$ دارد.

تراز فرمی در نیمرسانای اکتسابی

با استفاده از قانون اثر جرم چگالی حاملها را محاسبه کردیم بدون اینکه لازم باشد اول تراز فرمی را محاسبه کنیم. تراز فرمی از روی n_e یا n_h با حل کردن ۱۳-۱۷ یا ۱۳-۲۱ برای μ به دست می‌آید

$$\mu = \varepsilon_c - \tau \log(n_c/n_e) = \varepsilon_v + \tau \log(n_v/n_h) \quad (۳۲-۱۳)$$

حالا می‌توانیم با استفاده از ۱۳-۲۷، μ را به صورت تابعی از دما و میزان آلايش Δn پیدا کنیم. در شکل ۱۳-۳ نتایج عددی برای Si داده شده است. در نیمرساناهای اکتسابی تراز فرمی با کاهش دما به لبه نوار رسانش یا به لبه نوار ظرفیت نزدیک می‌شود.



شکل ۱۳-۳ تراز فرمی در سیلیسیم به صورت تابعی از دما، برای تعدادی چگالی آلاينده. ترازهای فرمی نسبت به لبه نوارها بیان شده‌اند. کاهش جزئی گاف انرژی با دما در نظر گرفته نشده است.

نیمرساناهای واگن

وقتی چگالی یکی از حاملها افزایش می‌یابد و به چگالی کوانتومی نزدیک می‌شود، دیگر نمی‌توانیم توزیع کلاسیکی ۱۳-۱۰ را برای آن حامل به‌کار ببریم. در این صورت محاسبه چگالی حاملها مطابق بررسی گاز فرمی در فصل ۷ صورت می‌گیرد. جمع روی تمام اوربیتالهای اشغال شده، که مساوی تعداد الکترونها است، به صورت انتگرالی روی چگالی حالتها ضرب در تابع توزیع نوشته می‌شود

$$N = \int d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (۳۳-۱۳)$$

که برای ذرات آزاد با جرم m چگالی حالتها عبارت است از

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (۳۴-۱۳)$$

یعنی $\mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon$ تعداد اوربیتالها در بازه انرژی $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ است. برای اعمال به الکترونها رسانش در نیمرساناها N را با $n_e V$ ؛ m را با m_e^* ؛ و ε را با $\varepsilon_c - \varepsilon$ جانشین می‌کنیم. به دست می‌آوریم

$$n_e = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\varepsilon_c}^{\infty} \frac{d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2}}{1 + \exp[(\varepsilon - \mu)/\tau]} \quad (۳۵-۱۳)$$

فرض کنید $x \equiv (\varepsilon - \varepsilon_c)/\tau$ و $\eta \equiv (\mu - \varepsilon_c)/\tau$. با استفاده از تعریف ۱۳-۱۶ برای n_c خواهیم داشت

$$n_e/n_c = I(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{dx x^{1/2}}{1 + \exp(x - \eta)} \quad (۳۶-۱۳)$$

انتگرال $I(\eta)$ در ۱۳-۳۶ انتگرال فرمی-دیراک نامیده می‌شود.

وقتی که $\varepsilon_c - \mu \gg \tau$ است داریم $1 \gg -\eta$ ، بنابراین $1 \gg \exp(x - \eta)$ است. در این حد داریم

$$n_e/n_c \simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{\eta} \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^{1/2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma(3/2) e^{\eta} = \exp[(\mu - \varepsilon_c)/\tau] \quad (۳۷-۱۳)$$

که همان نتیجه آشنا برای گاز ایده‌آل است.

در نیمرساناها چگالی الکترون به ندرت از چند برابر چگالی کوانتومی n_c تجاوز می‌کند. در این صورت می‌توان انحراف بین مقدار μ از ۱۳-۳۵ و تقریب ۱۳-۳۷ را در یک سری توانی سریعاً

همگراشونده با نسبت $r = n_e/n_c$ ، که تقریب جویس-دیکسون نامیده می‌شود، بسط داد^۱

$$\eta - \log r \simeq \frac{1}{\sqrt{\lambda}} r - \left(\frac{3}{16} - \frac{\sqrt{3}}{9} \right) r^2 + \dots; \quad r = n_e/n_c \quad (38-13)$$

در شکل ۴-۱۳ رابطه دقیق ۳۶-۱۳ با تقریبهای ۳۷-۱۳ و ۳۸-۱۳ مقایسه شده است. وقتی n_e دیگر در مقایسه با n_c کوچک نباشد، عبارت قانون اثر جرم باید اصلاح شود. در مسئله ۴ خواسته‌ایم نشان دهید که

$$n_e n_h = n_i^2 \exp[-n_e/\sqrt{\lambda} n_c + \dots] \quad (39-13)$$

اگر خود گاف به چگالی حاملها بستگی داشته باشد، مقداری که در اینجا باید برای n_i به‌کار برد به چگالی بستگی خواهد داشت.

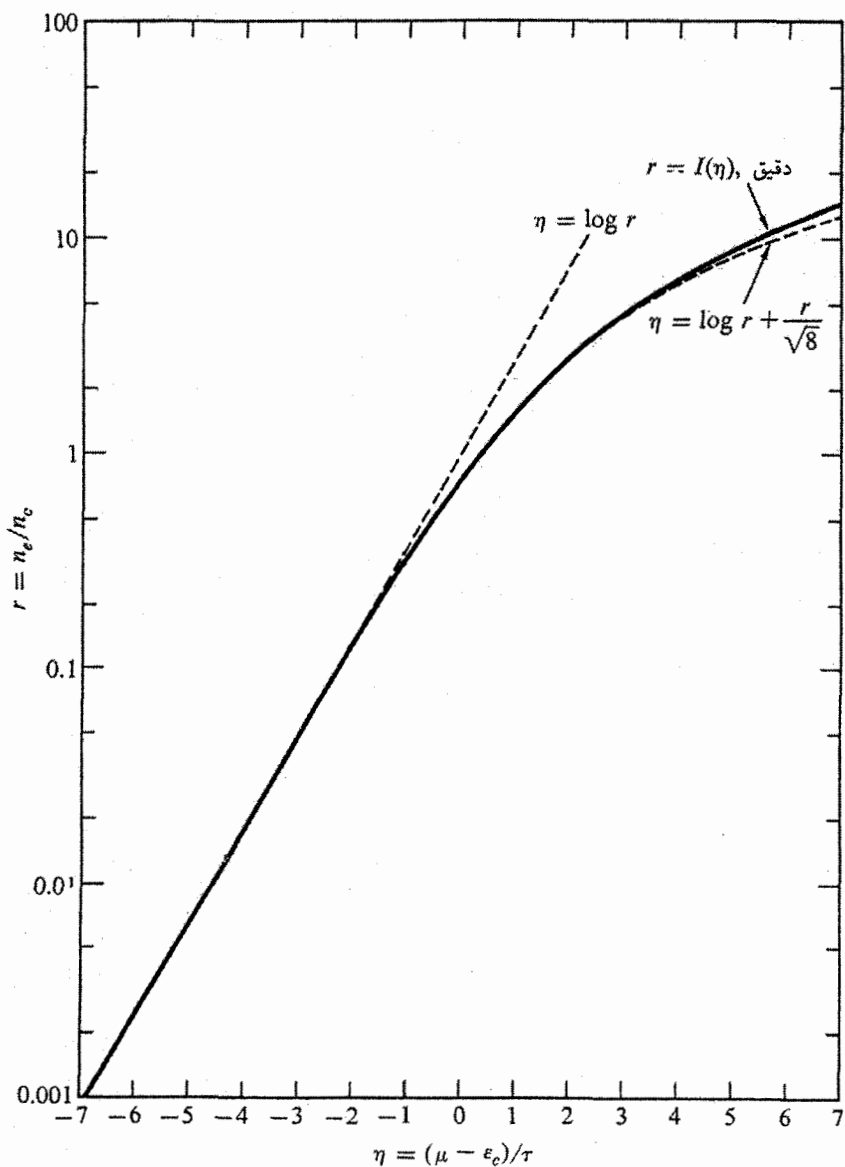
ترازهای ناخالصی

افزودن ناخالصیها به یک نیمرسانا بعضی اوربیتالها را از نوار رسانش یا نوار ظرفیت به داخل گاف انرژی می‌راند، که در آن این اوربیتالها به‌صورت حالت‌های جایگزیده ظاهر می‌شوند. فسفر در بلور سیلیسیم را در نظر می‌گیریم. اگر اتم P الکترون اضافی‌اش را به نوار رسانش Si آزاد کرده باشد، به‌صورت یک یون با بار مثبت ظاهر می‌شود. این یون مثبت الکترونهاى نوار رسانش را به‌خود جذب می‌کند، و می‌تواند یک الکترون را مقید کند، درست همان‌طور که یک پروتون می‌تواند در اتم هیدروژن یک الکترون را مقید کند. اما در نیمرسانا انرژی بستگی چند مرتبه بزرگی کمتر است، بیشتر به این سبب که انرژی بستگی باید به مجذور ثابت دی‌الکتریک استاتیک تقسیم شود، و بخشی هم به سبب آثار جرم. در جدول ۲-۱۳ انرژیهای یونش را برای بخشنده‌های ستون V در Si و Ge آورده‌ایم. پایینترین اوربیتال یک الکترون مقید به یک بخشنده متناظر با تراز انرژی $\Delta\epsilon_d = \epsilon_c - \epsilon_d$ زیر لبه نوار رسانش است (شکل ۵-۱۳). برای هر بخشنده مجموعه‌ای از اوربیتالهای مقید وجود دارد.

استدلال مشابهی برای حفره‌ها و پذیرنده‌ها هم صادق است. اوربیتالها از نوار ظرفیت، مانند شکل ۵-۱۳، منشعب می‌شوند. برای هر اتم پذیرنده مجموعه‌ای از اوربیتالهای مقید با انرژی یونش

1. W. B. Joyce and R. W. Dixon, Appl. Phys. Lett. 31, 354 (1977).

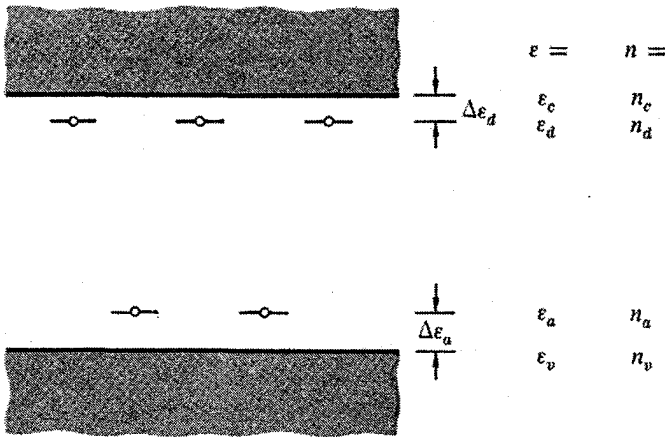
اگر طرف راست ۳۸-۱۳ را به صورت $\sum A_n r^n$ بنویسیم، چهار ضریب اول عبارت‌اند از $A_1 = 3.753553 \times 10^{-1}$ ؛ $A_2 = -4.95009 \times 10^{-2}$ ؛ $A_3 = 1.48386 \times 10^{-2}$ ؛ $A_4 = -4.22563 \times 10^{-6}$.



شکل ۱۳-۴ چگالی الکترون به صورت تابعی از تراز فرمی، برای μ در نزدیکی یا بالای لبه نوار رسانش ϵ_c .
 منحنی خط چین نمایانگر جمله اول تقریب جویس-دیکسون ۱۳-۳۸ است.

جدول ۲-۱۳ انرژیهای یونش بخشنده‌های ستون V و پذیرنده‌های ستون III در Si و Ge، برحسب meV

پذیرنده‌ها				بخشنده‌ها			
In	Ga	Al	B	Sb	As	P	
۱۶	۶۵	۵۷	۴۵	۳۹	۴۹	۴۵	Si
۱۱٫۲	۱۰٫۸	۱۰٫۲	۱۰٫۴	۹٫۶	۱۲٫۷	۱۲٫۰	Ge



شکل ۵-۱۳ ترازهای ناخالصی بخشنده و پذیرنده در گاف انرژی نیمرسانا.

در Si در جدول ۲-۱۳ آورده شده‌اند. وجود دارد. انرژیهای یونش برای پذیرنده‌های ستون III از همان مرتبه $\Delta\epsilon_d$ ، $\Delta\epsilon_a = \epsilon_a - \epsilon_v$ ، وجود دارد. انرژیهای یونش برای پذیرنده‌های ستون III

در GaAs برای همهٔ بخشنده‌های ستون VI به جز اکسیژن نزدیک ۶ meV هستند. برای روی، که مهم‌ترین پذیرنده است، $\Delta\epsilon_a = ۲۴$ meV است. بعضی ناخالصیها اوربیتالهایی در عمق گاف ممنوع ایجاد می‌کنند، که گاهی اوربیتالهای چندگانهٔ متناظر با حالت‌های یونش مختلف‌اند.

اشغال ترازهای بخشنده

یک تراز بخشنده می‌تواند با یک الکترون دارای اسپین بالا یا اسپین پایین اشغال شود. بنابراین دو اوربیتال مختلف با انرژی یکسان وجود دارد. اما عدد اشغال این دو اوربیتال مستقل از یکدیگر نیست؛ همین که تراز توسط یک الکترون اشغال شد، بخشنده نمی‌تواند الکترون دوم با اسپین

مخالف را مقید کند. در نتیجه، احتمال اشغال یک تراز بخشنده از تابع توزیع ساده فرمی-دیراک به دست نمی آید، بلکه توسط تابعی داده می شود که در فصل ۵ بررسی کردیم. احتمال خالی بودن اوربیتال بخشنده را، به طوری که بخشنده یونیده باشد به صورتی کمی متفاوت از ۷۳-۵ می نویسیم

$$f(D^+) = \frac{1}{1 + 2 \exp[(\mu - \varepsilon_d)/\tau]} \quad (40-13)$$

در اینجا ε_d انرژی اوربیتال بخشنده ای است که یک الکترون آن را اشغال کرده است نسبت به مبدأ انرژی. احتمال اینکه اوربیتال بخشنده با یک الکترون اشغال شده باشد، به طوری که بخشنده خنثی باشد، با ۷۴-۵ داده می شود

$$f(D) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp[(\varepsilon_d - \mu)/\tau]} \quad (41-13)$$

پذیرنده ها فکر بیشتری می طلبند. در وضعیت یونیده پذیرنده A^- ، هر پیوند شیمیایی بین اتم پذیرنده و اتمهای نیمرسانای اطراف آن حاوی یک زوج الکترون با اسپینهای پاد موازی است. فقط یک حالت این چنینی وجود دارد، بنابراین وضعیت یونیده تنها یک جمله $\exp[(\mu - \varepsilon_a)/\tau]$ ، به جمع گیسس برای پذیرنده اهدا می کند. در وضعیت خنثای پذیرنده A ، جای یک الکترون در پیوندهای اطراف خالی است. چون الکترون غایب می تواند اسپین بالا یا اسپین پایین داشته باشد، وضعیت خنثای پذیرنده در جمع گیسس با جمله $2 = 2 \times 1$ ، دو بار به حساب می آید

بنابراین میانگین گرمایی عدد اشغال عبارت است از

$$f(A^-) = \frac{\exp[(\mu - \varepsilon_a)/\tau]}{2 + \exp[(\mu - \varepsilon_a)/\tau]} = \frac{1}{1 + 2 \exp[(\varepsilon_a - \mu)/\tau]} \quad (42-13)$$

وضعیت خنثای A ، که در آن اوربیتال پذیرنده اشغال نشده است، با احتمال زیر روی می دهد

$$f(A) = \frac{2}{2 + \exp[(\mu - \varepsilon_a)/\tau]} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp[(\mu - \varepsilon_a)/\tau]} \quad (43-13)$$

مقدار $n_d^+ - n_a^- \equiv \Delta n$ اختلاف چگالیهای D^+ و A^- است. از ۱۳-۴۰ یا ۱۳-۴۲ داریم

$$n_d^+ = n_d f(D^+) = \frac{n_d}{1 + 2 \exp[(\mu - \varepsilon_d)/\tau]} \quad (۴۴-۱۳)$$

$$n_a^- = n_a f(A^-) = \frac{n_a}{1 + 2 \exp[(\varepsilon_a - \mu)/\tau]} \quad (۴۵-۱۳)$$

شرط خنثی بودن ۱۳-۴ را می‌توان به این صورت نوشت

$$n^- \equiv n_e + n_a^- = n_h + n_d^+ \equiv n^+ \quad (۴۶-۱۳)$$

این عبارت را می‌توان با یک نمودار لگاریتمی از n^- و n^+ به صورت توابعی از مکان تراز فرمی به تجسم در آورد (شکل ۱۳-۶). چهار خط بریده نمایانگر چهار جمله ۱۳-۴۶ هستند؛ دو خط پیوسته نمایانگر مجموع تمام بارهای مثبت و تمام بارهای منفی اند. تراز فرمی واقعی در جایی قرار دارد که بارهای مثبت کل مساوی بارهای منفی کل باشند.

برای $n_d^+ - n_a^- \gg n_i$ مانند شکل ۱۳-۶، می‌توان از حفره‌ها صرف‌نظر کرد؛ برای $n_a^- - n_d^+ \gg n_i$ می‌توان از الکترون‌ها صرف‌نظر کرد. اگر یکی از دو گونه ناخالصی قابل چشم‌پوشی باشد، می‌توان چگالی حامل‌های اکثریت را به شکل بسته محاسبه کرد. یک نیمرسانای نوع n را که در آن پذیرنده‌ای وجود ندارد در نظر بگیرید. نقطه خنثایی در شکل ۱۳-۶ اکنون توسط نقطه تلاقی منحنی n^+ با منحنی n_e داده می‌شود. اگر چگالی بخشنده خیلی بالا نباشد، این نقطه روی قسمت راست منحنی n_e خواهد بود، که در امتداد آن تقریب ۱۳-۱۷ صادق است. این را به صورت زیر بازنویسی می‌کنیم

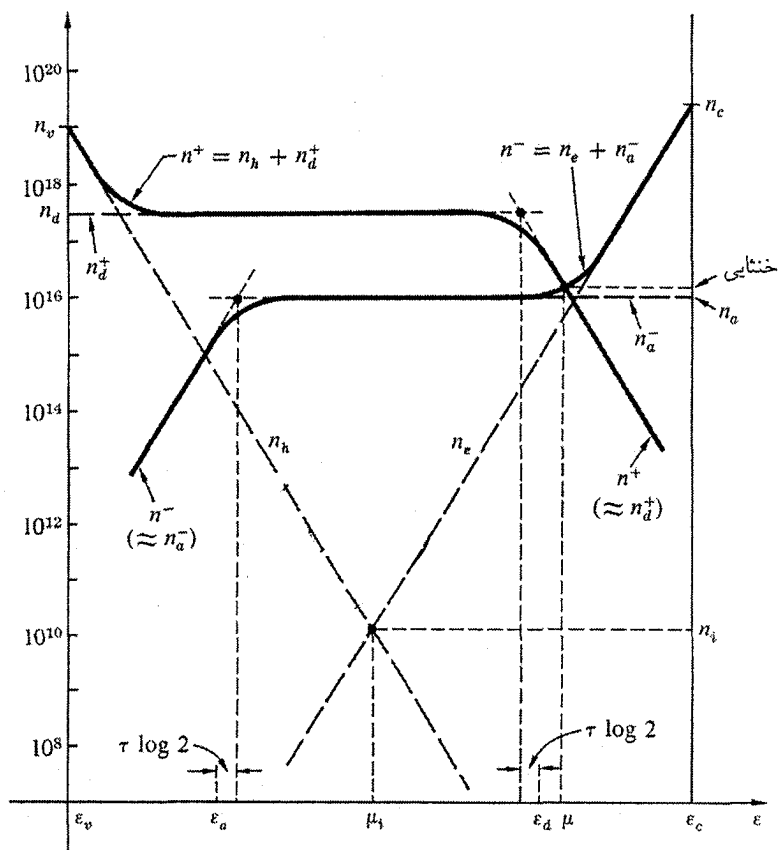
$$\exp(\mu/\tau) = (n_e/n_c) \exp(\varepsilon_c/\tau); \quad (۴۷-۱۳)$$

$$\exp[(\mu - \varepsilon_d)/\tau] = (n_e/n_c) \exp[(\varepsilon_c - \varepsilon_d)/\tau] = n_e/n_e^* \quad (۴۸-۱۳)$$

که در آن

$$n_e^* \equiv n_c \exp[-(\varepsilon_c - \varepsilon_d)/\tau] = n_c \exp(-\Delta\varepsilon_d/\tau) \quad (۴۹-۱۳)$$

چگالی الکترون است که اگر تراز فرمی بر تراز بخشنده منطبق شود در نوار رسانش وجود خواهد داشت. در اینجا $\Delta\varepsilon_d \equiv \varepsilon_c - \varepsilon_d$ انرژی یونش بخشنده است.



شکل ۶-۱۳ تعیین ترسیمی تراز فرمی و چگالی الکترون در یک نیمرسانای نوع n که هم حاوی ناخالصیهای بخشنده است و هم حاوی ناخالصیهای پذیرنده.

۴۸-۱۳ را در ۴۴-۱۳ می‌گذاریم و $n_e = n_d^+$ قرار می‌دهیم؛ نتیجه می‌شود

$$n_e = \frac{n_d}{1 + (\lambda n_e / n_e^*)}; \quad (50-13)$$

$$n_e^{\lambda} + \frac{1}{\lambda} n_e n_e^* = \frac{1}{\lambda} n_d n_e^* \quad (51-13)$$

این معادلهٔ درجه دو برحسب n_e است؛ جواب مثبت عبارت است از

$$n_e = \frac{1}{\lambda} n_e^* \left\{ [1 + (\lambda n_d / n_e^*)]^{1/2} - 1 \right\} \quad (52-13)$$

برای ترازهای بخشنده کم عمق، n_e^* بزرگ و نزدیک n_c است. اگر آرایش آن قدر ضعیف باشد که $\lambda n_d \ll n_e^*$ باشد، ریشه دوم را می توان با استفاده از رابطه زیر

$$(1+x)^{1/2} \simeq 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \dots \quad (53-13)$$

برای $x \ll 1$ بسط داد. با $x = \lambda n_d / n_e^*$ به دست می آوریم

$$n_e \simeq n_d - 2n_d^2 / n_e^* = n_d(1 - 2n_d / n_e^*) \quad (54-13)$$

جمله دوم در برانتز انحراف مرتبه اول را از یونش کامل به دست می دهد. برای مثال، برای P در Si در $30^\circ K$ ، از جدول ۲-۱۳ داریم $1.74 \tau \Delta \epsilon_d \simeq 49-13$ ، بنابراین از $49-13$ ، $1.75 n_c$ ، $n_e^* \simeq 1.75 n_c$ است. اگر $n_d = 0.1 n_c$ باشد، معادله $54-13$ پیش بینی می کند که 11.4 درصد بخشنده ها غیر یونیده باقی می مانند. حد یونش ضعیف موضوع مسئله ۶ است.

مثال: گالیم آرسناید نیم عایق. اگر بتوان GaAs خالص تهیه کرد، در دمای اتاق دارای چگالی حاملهای ذاتی $n_i \simeq 10^7 \text{ cm}^{-3}$ خواهد شد. با چنین چگالی حاملهای پایینی، که 10^{15} مرتبه کمتر از چگالی حاملها در یک فلز است، رسانایی نزدیکتر به عایق است تا به نیم رسانای متعارف. GaAs ذاتی برای زیرلایه عایقی مناسب خواهد بود که روی آن لایه های نازک GaAs آلاینده مورد نیاز وسایل تهیه کنند. هنوز تکنولوژی ای که بتواند ماده ای را تا 10^7 ناخالصی بر cm^3 خالص کند وجود ندارد. اما، در GaAs، از طریق آرایش با چگالیهای بالای $(10^{17} - 10^{15} \text{ cm}^{-3})$ اکسیژن و کروم با همدیگر، که تراز ناخالصی آنها نزدیک وسط گاف انرژی است می توان به چگالیهای حامل تقریباً ذاتی دست یافت. اکسیژن وارد یک جایگاه As می شود و در GaAs یک بخشنده است، همان طور که از مکان O نسبت به As در جدول تناوبی انتظار می رود؛ تراز انرژی 1 حدود 7 eV کمتر از ϵ_c است. کروم پذیرنده ای است با تراز انرژی حدود 84 eV کمتر از ϵ_c .

یک بلور GaAs را در نظر بگیرید که با اکسیژن و کروم آلاینده شده است. نسبت دو چگالی بحرانی نیست؛ هر نسبت O : Cr بین حدود $10 : 1$ و $1 : 10$ جواب می دهد. اگر چگالیهای تمام آلاینده های دیگر در مقایسه با چگالیهای O و Cr کم باشد، مکان تراز فرمی را تعادل بین الکترونها روی O و حفره ها روی Cr تعیین می کند. شکل $13-6$ اگر برای این سیستم به کار رود شود نشان می دهد که روی گستره نسبت چگالی نمایش یافته، تراز فرمی به گستره ای بین 1.57

بالای تراز O و $۱۵T$ زیر تراز Cr محصور شده است. با محصور شدن تراز فرمی در نزدیکی وسط گاف انرژی، بلور تقریباً باید به صورت ذاتی رفتار کند.

گالیم آرسنایدی که به این نحو آلاینده شده باشد $GaAs$ نیم‌عایق نامیده می‌شود و کاربرد گسترده‌ای به‌عنوان زیرلایه با مقاومت بالا (۱۰^8 تا $۱۰^{10} \Omega cm$) برای قطعات $GaAs$ دارد. فرایند آلیش مشابهی در InP با آهن به‌جای کروم امکان‌پذیر است.

پیوندهای $p-n$

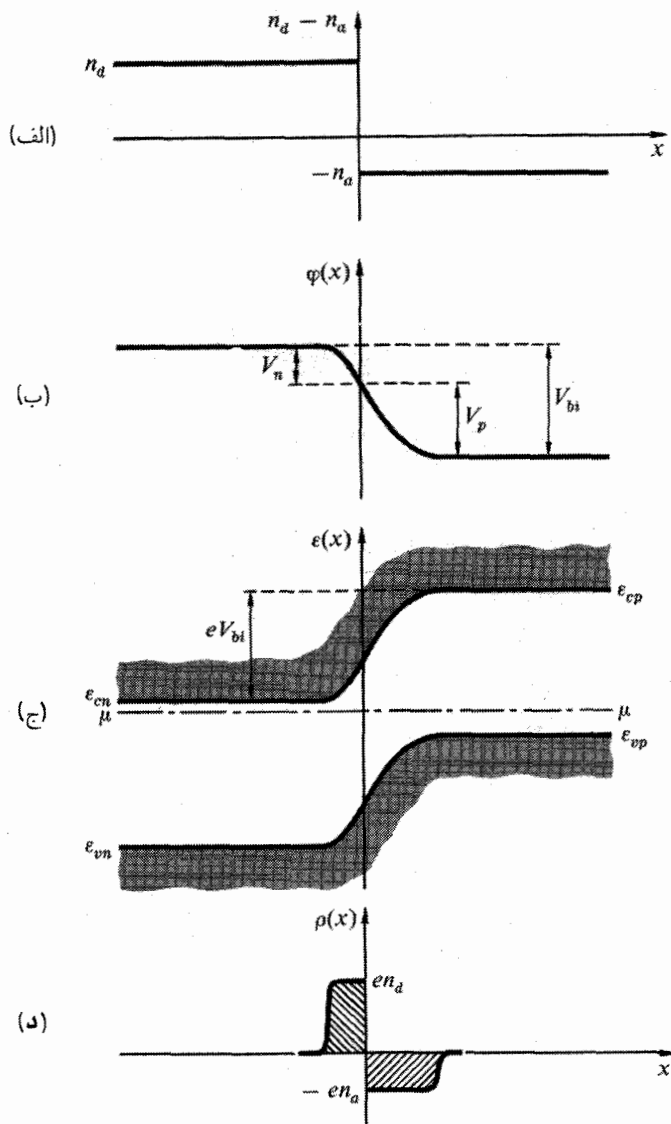
نیمرساناهایی که در قطعات به‌کار می‌روند تقریباً هیچ‌وقت به‌طور یکنواخت آلاینده نمی‌شوند. شناخت قطعات مستلزم آگاهی دربارهٔ نیمرساناهای با آلیش غیریکنواخت است، بخصوص ساختارهایی به نام پیوندهای $p-n$ که در آنها آلیش در یک بلور واحد با مکان از نوع p به نوع n تغییر می‌کند. بلور نیمرسانایی را در نظر می‌گیریم که در آن آلیش، مطابق شکل ۷-۱۳ الف، به‌طور ناگهانی در $x = 0$ از چگالی یکنواخت بخشنده n_d به چگالی یکنواخت پذیرنده n_a تغییر می‌کند. این نمونه‌ای از پیوند $p-n$ است. قطعات با ساختارهای پیچیده‌تر از پیوندهای ساده ساخته می‌شوند: ترازنیستور دوقطبی دارای دو پیوند $p-n$ نزدیک به هم، با ترتیب $p-n-p$ یا $n-p-n$ است.

پیوندهای $p-n$ حتی بدون اعمال ولتاژ خارجی هم یک پلهٔ پتانسیل الکتروستاتیکی V_{bi} داخلی دارند (شکل ۷-۱۳ ب). بدون اعمال ولتاژ خارجی، الکترونها در دو طرف پیوندگاه در تعادل پخش‌اند، که به این معنا است که پتانسیلهای شیمیایی (ترازهای فرمی) دو طرف برابرند. چون مکان تراز فرمی درون ساختار نوار به آلیش محلی بستگی دارد، ثابت بودن تراز فرمی موجب جابه‌جایی نوارهای انرژی الکترون در عبور از پیوندگاه می‌شود (شکل ۷-۱۳ ج). این جابه‌جایی برابر با eV_{bi} است. چنانکه در فصل ۵ گفتیم پلهٔ پتانسیل به ارتفاع eV_{bi} مثالی از پلهٔ پتانسیلی است که وقتی که پتانسیلهای شیمیایی ذاتی نابرابرند برای برابر کردن پتانسیل شیمیایی کل دو سیستم لازم است. فرض می‌کنیم که چگالیهای آلیش n_a و n_d در گسترهٔ اکتسابی اما ناواگن قرار دارند، که به صورت

$$n_i \ll n_e \ll n_c; \quad n_i \ll n_a \ll n_v \quad (۵۵-۱۳)$$

تعریف می‌شود. اگر بخشنده‌ها در طرف n و پذیرنده‌ها در طرف p کاملاً یونیده باشند، آنگاه چگالیهای الکترون و حفره در روابط

$$n_e \simeq n_d; \quad n_h \simeq n_a \quad (۵۶-۱۳)$$



شکل ۱۳-۷ یک پیوند $p-n$. (الف) توزیع آلایش. فرض شده است که آلایش به طور ناگهانی از نوع n به نوع p تغییر می‌کند. دو میزان آلایش معمولاً متفاوت اند. (ب) پتانسیل الکتروستاتیکی. ولتاژ داخلی V_{bi} بین دو طرف با چگالیهای الکترون متفاوت و همچنین چگالیهای حفره متفاوت تعادل پخشی برقرار می‌کند. (ج) نوارهای انرژی. چون تراز فرمی باید در تمام ساختار ثابت باشد، نوارها در دو طرف نسبت به یکدیگر جابه‌جا شده‌اند. (د) دوقطبی بار فضایی لازم برای ایجاد ولتاژ داخلی و برای جابه‌جا کردن نوارهای انرژی.

یکی در طرف n و دیگری در طرف p ، صدق می‌کنند. (شاخصهای \pm را از n_d و n_a حذف کرده‌ایم.) انرژیهای نوار رسانش در طرفهای n و p از ۱۳-۱۷ به دست می‌آیند

$$\varepsilon_{cn} = \mu - \tau \log(n_d/n_c) \quad (57-13)$$

$$\varepsilon_{cp} = \mu - \tau \log(n_{ep}/n_c) = \mu - \tau \log(n_i^2/n_a n_c) \quad (58-13)$$

از ۱۳-۲۲ ج هم استفاده کرده‌ایم. بنابراین

$$eV_{bi} = \varepsilon_{cp} - \varepsilon_{cn} = \tau \log(n_a n_d/n_i^2) \quad (59-13)$$

یا

$$eV_{BI} = \varepsilon_g - \tau \log(n_c n_v/n_d n_a) \quad (60-13)$$

برای چگالیهای آلایش $n_c \simeq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ و $n_d \simeq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ، نتیجه می‌شود $n_a \simeq 9.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ، $eV_{bi} \simeq \varepsilon_g - 9.2 \tau$ در سیلیسیم در دمای اتاق 0.91 eV است.

جابه‌جا شدن انرژیهای لبه نوار در دو طرف پیوندگاه مستلزم یک پله پتانسیل الکتروستاتیکی است. پتانسیل الکتروستاتیکی $\varphi(x)$ باید در معادله پواسون صدق کند

$$(SI) \quad \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (61-13)$$

که در آن ρ چگالی بار فضایی و ϵ گذردهی نیمرساناست. هر جا که φ در حال تغییر است باید بار فضایی حضور داشته باشد. در نزدیکی پیوندگاه حاملهای بار دیگر ناخالصیها را مانند داخل ماده خنثی نمی‌کنند. بار فضایی باید در طرف n مثبت و در طرف p منفی باشد (شکل ۱۳-۷ د). بار فضایی مثبت در طرف n به این معنا است که چگالی الکترون کمتر از چگالی بخشنده است. در حقیقت رابطه ۱۳-۱۷ پیش‌بینی می‌کند که، با صعود لبه نوار رسانش نسبت به تراز ثابت فرمی، چگالی الکترون n_c به‌طور نمایی کاهش می‌یابد.

مبدأ پتانسیل الکتروستاتیکی را در $x = -\infty$ بگیرید، به طوری که $\varphi(-\infty) = 0$ باشد. در این صورت $\varepsilon_c(x) = \varepsilon_c(-\infty) - e\varphi(x)$ و ۱۳-۱۷ تبدیل می‌شود به

$$n_c(x) = n_d \exp[e\varphi(x)/\tau] \quad (62-13)$$

معادله پواسون ۶۱-۱۳ عبارت است از

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} = -\frac{e}{\epsilon}[n_d - n_e(x)] = -\frac{en_d}{\epsilon}[1 - \exp(e\varphi/\tau)] \quad (۶۳-۱۳)$$

اگر این معادله را در $d\varphi/dx$ ضرب کنیم نتیجه می شود

$$\varphi \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = -\frac{\varphi en_d}{\epsilon} \frac{d}{dx} \left\{ \varphi - \frac{\tau}{e} \exp(e\varphi/\tau) \right\} \quad (۶۴-۱۳)$$

حالا با شرط اولیه $\varphi(-\infty) = 0$ انتگرال بگیرد

$$\left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = -\frac{\varphi en_d}{\epsilon} \left[\varphi + \frac{\tau}{e} - \frac{\tau}{e} \exp(e\varphi/\tau) \right] \quad (۶۵-۱۳)$$

فرض کنید که در فصل مشترک $x = 0$

$$-\varphi(0) \equiv V_n \gg \tau/e \quad (۶۶-۱۳)$$

که در آن V_n آن بخش از افت پتانسیل الکتروستاتیکی داخلی است که در طرف n صورت می گیرد. از تابع نمایی طرف راست ۶۵-۱۳ می توان چشم پوشی کرد، و به این ترتیب مؤلفه x میدان الکتریکی $E = -d\varphi/dx$ در فصل مشترک عبارت است از

$$E = \left[(\varphi en_d/\epsilon)(V_n - \tau/e) \right]^{1/2} \quad (۶۷-۱۳)$$

همچنین

$$E = \left[(\varphi en_a/\epsilon)(V_p - \tau/e) \right]^{1/2} \quad (۶۸-۱۳)$$

که در آن V_p آن بخش از افت پتانسیل الکتروستاتیکی داخلی است که در طرف p صورت می گیرد. این دو میدان E باید مساوی باشند؛ از این و از $V_n + V_p = V_{bi}$ نتیجه می شود

$$E = \left(\frac{\varphi e}{\epsilon} \frac{n_a n_d}{n_a + n_d} (V_{bi} - \tau/e) \right)^{1/2} \quad (۶۹-۱۳)$$

میدان E همان میدانی است که انگار تمامی الکترونها در طرف نوع n از پیوندگاه تا مسافت

$$w_n = \frac{\epsilon E}{en_d} = \left(\frac{\gamma \epsilon}{en_d} (V_n - \tau/e) \right)^{1/2} = \left(\frac{\gamma \epsilon}{e} \frac{n_a}{n_a(n_a + n_d)} (V_{bi} - \gamma \tau/e) \right)^{1/2} \quad (70-13)$$

تخلیه شده‌اند بدون اینکه در $w_n > |x|$ تخلیه‌ای صورت گرفته باشد. مسافت w_n در نظریه قطعات نیمرسانا به‌عنوان معیار عمق نفوذ لایه گذار بار فضایی به طرف n به‌کار می‌رود. همین‌طور، در طرف p داریم

$$w_p = \frac{\epsilon E}{en_a} = \left(\frac{\gamma \epsilon}{en_a} (V_p - \tau/e) \right)^{1/2} = \left(\frac{\gamma \epsilon}{e} \frac{n_d}{n_a(n_a + n_d)} (V_{bi} - \gamma \tau/e) \right)^{1/2} \quad (71-13)$$

پهنای تخلیه کل $w_n + w_p$ عبارت است از

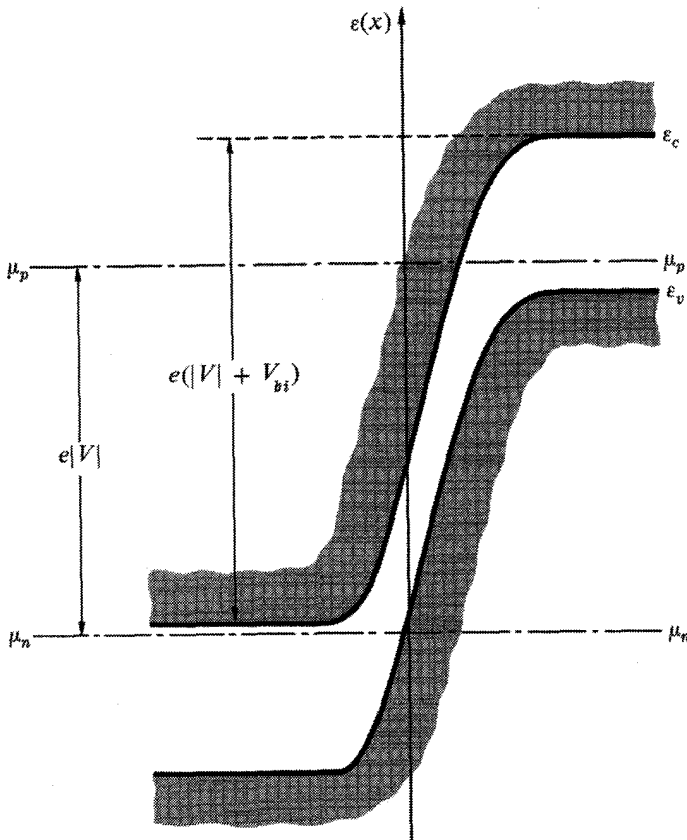
$$w = \left(\frac{\gamma \epsilon}{e} \frac{n_a + n_d}{n_a n_d} (V_{bi} - \gamma \tau/e) \right)^{1/2} = \frac{\gamma (V_{bi} - \gamma \tau/e)}{E} \quad (72-13)$$

اگر فرض کنیم $n_a = n_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; $\epsilon = 10 \epsilon_0$; و $V_{bi} - \gamma \tau/e = 1 \text{ volt}$ ، این مقادیر را به دست می‌آوریم $E = 4.25 \times 10^4 \text{ V cm}^{-1}$ و $w = 4.70 \times 10^{-5} \text{ cm}$.

پیوند $p-n$ ناگهانی با بایاس معکوس

فرض کنید به یک پیوند $p-n$ ولتاژ V اعمال کنیم، چنانکه طرف p نسبت به طرف n در ولتاژ منفی باشد، یعنی V انرژی پتانسیل الکترونها در طرف p را بالا می‌برد. این ولتاژ الکترونها رسانش را از طرف p به طرف n ، و حفره‌ها را از طرف n به طرف p خواهد راند. اما طرف p حاوی چگالی خیلی پایینی از الکترونها و رسانش و طرف n حاوی چگالی خیلی پایینی از حفره‌ها، در سازگاری با قانون اثر جرم، است. در نتیجه جریان خیلی کمی شارش می‌کند. توزیع الکترونها، حفره‌ها، و پتانسیل تقریباً همان است که انگار ولتاژ داخلی به اندازه ولتاژ اعمال شده افزایش یافته باشد (شکل ۸-۱۳). در این صورت میدان در فصل مشترک از رابطه

$$E = \left(\frac{\gamma e}{\epsilon} \frac{n_a n_d}{n_a + n_d} [(|V| + V_{bi}) - \gamma \tau/e] \right)^{1/2} \quad (73-13)$$



شکل ۸-۱۳ پیوند $p-n$ با بایاس معکوس، که شبه ترازهای فرمی μ_p و μ_n را نمایش می‌دهد.

و پهنای پیوندگاه از رابطه

$$w = \left(\frac{\tau \epsilon}{e} \frac{n_a + n_d}{n_a n_d} [|V| + V_{bi} - \tau/e] \right)^{1/2} = \frac{\tau [|V| + V_{bi} - \tau/e]}{E} \quad (74-13)$$

به دست می‌آید. در فرهنگ قطعات نیمرسانا ۷۳-۱۳ و ۷۴-۱۳ را غالباً بدون جمله τ/e پیدا می‌کنیم، زیرا برای توزیع بار فضایی و میدان تقریبهای خاصی به کار رفته است؛ معادله پواسون را با توزیع الکترونی صحیح ۶۲-۱۳ حل کردیم.

نیمرساناهای غیرتعادلی

شبه ترازهای فرمی

هنگامی که نیمرسانایی تحت تابش نور دارای کوانتوم انرژی بزرگتر از گاف انرژی قرار می‌گیرد، الکترونها از نوار ظرفیت به نوار رسانش ارتقاء می‌یابند. چگالیهای الکترون و حفره ناشی از نوردهی بزرگتر از چگالیهای تعادلی آنها است. هنگامی که یک پیوند $p - n$ با بایاس مستقیم الکترونها را به داخل یک نیمرسانای نوع p یا حفره‌ها را به داخل یک نیمرسانای نوع n تزریق می‌کند چگالیهای غیرتعادلی مشابهی ایجاد می‌شوند. بار الکتریکی وابسته به نوع حامل تزریق شده حاملهای با بار مخالف را از الکترودهای خارجی نیمرسانا جذب می‌کند به طوری که چگالیهای هر دو حامل افزایش می‌یابند.

حاملهای اضافی نهایتاً با یکدیگر بازترکیب می‌شوند. زمانهای بازترکیب بسته به نیمرسانا، از کمتر از 10^{-9} s تا بیش از 10^{-2} s تغییر می‌کند. زمانهای بازترکیب در Si با خلوص بالا نزدیک 10^{-3} s است. حتی کوتاهترین زمانهای بازترکیب به مراتب طولانی‌تر از زمانهایی ($\sim 10^{-12}$ s) است که برای الکترونها رسانش در دمای اتاق لازم است تا با یکدیگر در نوار رسانش به تعادل گرمایی برسند، یا برای حفره‌ها تا با یکدیگر در نوار ظرفیت به تعادل گرمایی برسند. بنابراین توزیع اشغال اوربیتالی الکترونها و حفره‌ها خیلی نزدیک به توزیعی فرمی-دیراک تعادلی در هر نوار به طور جداگانه است، اما تعداد کل حفره‌ها در تعادل با تعداد کل الکترونها نیست.

این حالت مانا یا وضعیت شبه تعادل را می‌توان به این صورت بیان کرد که بگوییم ترازهای فرمی متفاوت μ_c و μ_v ، به نام شبه ترازهای فرمی، برای دو نوار وجود دارد

$$f_c(\varepsilon, \tau) = \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon - \mu_c)/\tau]} \quad (75-13)$$

$$f_v(\varepsilon, \tau) = \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon - \mu_v)/\tau]}$$

شبه ترازهای فرمی در تحلیل قطعات نیمرسانا کاربرد گسترده‌ای دارند.

شارش جریان: سوق و پخش

اگر شبه تراز فرمی نوار رسانش در سرتاسر بلور نیمرسانا در انرژی ثابت باشد، الکترونها رسانش در سرتاسر بلور در تعادل پخشی و گرمایی اند و هیچ جریان الکترونی‌ای شارش نخواهد کرد. هر گونه شارش الکترون رسانش در نیمرسانا در دمای یکنواخت باید معلول بستگی به مکان شبه تراز فرمی نوار رسانش باشد. اگر گرادیان این تراز خیلی ضعیف باشد، می‌توان سهم الکترونها رسانش در

چگالی جریان الکتریکی کل را متناسب با این گرادیان فرض کرد

$$\mathbf{J}_e \propto \text{grad } \mu_c \quad (76-13)$$

در اینجا \mathbf{J}_e چگالی جریان الکتریکی است، نه چگالی شار ذره. چون هر الکترون حامل بار $-e$ است، داریم

$$\mathbf{J}_e = (-e) \times (\text{چگالی شار الکترون}) \quad (77-13)$$

که در آن چگالی شار الکترون بنا به تعریف تعداد الکترونهاى رسانشى است که از واحد سطح در واحد زمان عبور مى کنند. ارتباط نزدیک ۷۶-۱۳ با قانون اهم در فصل ۱۴ بررسی شده است. چون شارش ذرات از پتانسیل شیمیایی بالا به پایین است، شار الکترون رسانش با $\text{grad } \mu_c$ مخالف است، اما چون الکترونها حامل بار منفی هستند، چگالی جریان الکتریکی وابسته در جهت $\text{grad } \mu_c$ است. $\text{grad } \mu_c$ را نیروی رانش این جریان در نظر می گیریم. برای نیروی رانش معین، چگالی جریان متناسب با چگالی الکترونهاى رسانش n_e است. بنابراین می نویسیم

$$\mathbf{J}_e = \tilde{\mu}_e n_e \text{grad } \mu_c \quad (78-13)$$

که در آن ثابت تناسب $\tilde{\mu}_e$ تحرک الکترون نامیده می شود. نماد $\tilde{\mu}_e$ نباید با شبه تراز فرمی نوار رسانش، μ_c ، اشتباه گرفته شود.

اگر چگالی الکترون در گستره اکتسابی اما ناواکن باشد

$$n_i \ll n_e \ll n_c \quad (79-13)$$

شبه تراز فرمی نوار رسانش از رابطه ۱۳-۱۵ به دست می آید، که برحسب چگالی الکترون می توان آن را به این صورت نوشت

$$\mu_c = \varepsilon_c + \tau \log(n_e/n_c) \quad (80-13)$$

بنابراین ۷۸-۱۳ تبدیل می شود به

$$\mathbf{J}_e = \tilde{\mu}_e n_c \text{grad } \varepsilon_c + \tilde{\mu}_e \tau \text{grad } n_e \quad (81-13)$$

گرادیانی در لبه نوار رسانش از گرادیانی در پتانسیل الکتروستاتیکی و در نتیجه از یک میدان الکتریکی ناشی می‌شود:

$$\text{grad } \varepsilon_c = -e \text{ grad } \varphi = e\mathbf{E} \quad (۸۲-۱۳)$$

ضریب پخش الکترون D_e را با رابطه اینشتین معرفی می‌کنیم

$$D_e = \tilde{\mu}_e \tau / e \quad (۸۳-۱۳)$$

که در فصل ۱۴ بررسی می‌شود. اکنون ۷۸-۱۳ یا ۸۱-۱۳ را به شکل نهایی می‌نویسیم

$$\mathbf{J}_e = e\tilde{\mu}_e n_e \mathbf{E} + eD_e \text{ grad } n_e \quad (۸۴-۱۳)$$

دو سهم مختلف در جریان وجود دارد، یکی معلول میدان الکتریکی و یکی معلول گرادیان چگالی. در مورد حفره‌ها هم نتایج مشابهی صادق است، با این تفاوت که شبه‌تراز فرمی نوار ظرفیت پتانسیل شیمیایی حفره‌ها نیست، بلکه پتانسیل شیمیایی الکترون‌ها در نوار ظرفیت است. حفره‌ها الکترون‌های غایب‌اند؛ هر جریان حفره به راست در واقع جریان الکترون به چپ است. البته حفره‌ها به جای بار منفی بار مثبت حمل می‌کنند. دو علامت مخالف خنثی می‌شوند، و می‌توانیم $\text{grad } \mu_v$ را نیروی رانش برای سهم حفره‌ها، \mathbf{J}_h ، در چگالی جریان الکتریکی کل در نظر بگیریم. مشابه ۷۸-۱۳، می‌نویسیم

$$\mathbf{J}_h = \tilde{\mu}_h n_h \text{ grad } \mu_v \quad (۸۵-۱۳)$$

ادامه استدلال منجر می‌شود به

$$\mathbf{J}_h = +e\tilde{\mu}_h n_h \mathbf{E} - eD_h \text{ grad } n_h \quad (۸۶-۱۳)$$

که همتای ۸۴-۱۳، با رابطه اینشتین $D_h = \tilde{\mu}_h \tau / e$ است. به تغییر علامت در جمله پخشی توجه کنید: حفره‌ها، مانند الکترون‌ها، از چگالی‌های بالا به پایین پخش می‌شوند، اما پخش حفره سهم مخالفی به جریان الکتریکی می‌دهد، زیرا حفره‌ها بار مخالف را حمل می‌کنند.

مثال: لیزر تزریقی. بالاترین چگالی‌های حامل غیرتعادلی در نیمرساناها در لیزرهای تزریقی یافت می‌شود. هنگامی که با تزریق الکترون عدد اشغال $f_e(\varepsilon_c)$ پایینترین اوربیتال نوار رسانش بیشتر از

عدد اشغال $f_c(\varepsilon_v)$ بالاترین اوربیتال نوار ظرفیت می شود، گفته می شود که جمعیت وارونه شده است. نظریه لیزر می گوید که در این صورت نور با کوانتوم انرژی $\varepsilon_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v$ می تواند توسط گسیل تحریک شده تشدید شود. شرط وارونگی جمعیت عبارت است از

$$f_c(\varepsilon_c) > f_v(\varepsilon_v) \quad (۸۷-۱۳)$$

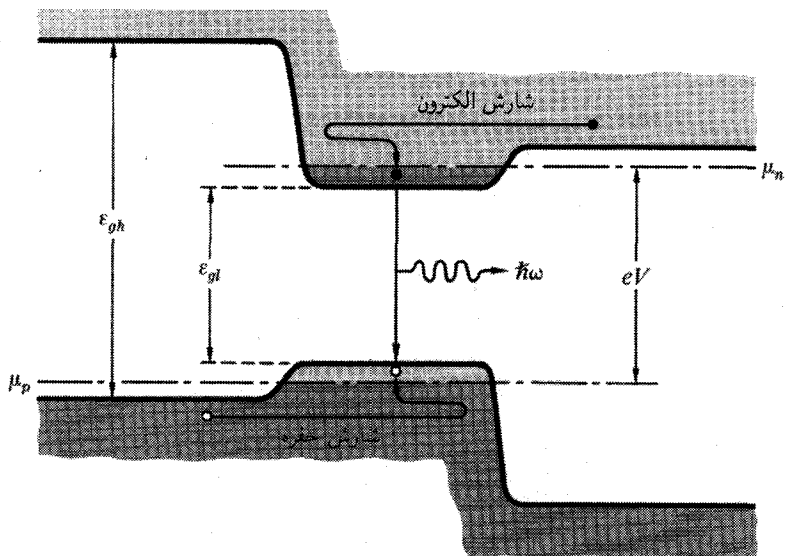
این شرط برحسب توزیعهای شبه فرمی ۷۵-۱۳ به صورت زیر بیان می شود

$$\mu_c - \mu_v > \varepsilon_c - \varepsilon_v = \varepsilon_g \quad (۸۸-۱۳)$$

لازمه عمل لیزر این است که ترازهای شبه فرمی به اندازه بیش از گاف انرژی از هم جدا شوند. شرط ۸۸-۱۳ ایجاب می کند که دست کم یکی از شبه ترازهای فرمی در داخل نوار مربوط به خود قرار بگیرد. این برای عمل لیزر یک شرط لازم است، اما کافی نیست. یک شرط دیگر مهم این است که گاف انرژی گاف مستقیم باشد و نه گاف غیرمستقیم. این تمایز در متون فیزیک حالت جامد بررسی شده است. مهمترین نیمرساناهای با گاف مستقیم GaAs و InP هستند.

سهلترین راه حصول وارونگی جمعیت در ساختار ناهمگن دوگانه شکل ۹-۱۳ صورت می گیرد؛ در اینجا نیمرسانای لیزری بین دو ناحیه نیمرسانای دارای گاف بزرگتر با آرایش مخالف جای داده شده است. نمونه اش GaAs جای گرفته در AlAs است. در چنین ساختاری سد پتانسیلی وجود دارد که مانع از برون شارش الکترونها به ناحیه نوع p می شود، و سد پتانسیل عکسی هم وجود دارد که مانع از برون شارش حفره ها به ناحیه نوع n می شود. به جز جریانی که از خود بازترکیب ایجاد می شود، الکترونها در لایه فعال در تعادل پخشی با الکترونها در بخش n هستند، و شبه تراز فرمی الکترون در لایه فعال با تراز فرمی در بخش n برابر می شود. همچنین شبه تراز فرمی نوار ظرفیت با تراز فرمی در بخش p برابر می شود. حصول وارونگی با اعمال یک پیش ولت بزرگتر از ولتاژ معادل گاف انرژی لایه فعال امکان پذیر است. اکثر لیزرهای تزریقی از این اصل ساختار ناهمگن دوگانه بهره می برند.

مثال: بازترکیب حاملها از طریق تراز ناخالصی. الکترونها و حفره ها می توانند یا با سقوط مستقیم الکترون به داخل حفره و گسیل فوتون یا از طریق یک تراز ناخالصی در گاف انرژی، بازترکیب شوند. در سیلیسیم فرایند ناخالصی غالب است. این فرایند را به عنوان مثالی آموزنده از آمار نیمرسانای شبه تعادلی بررسی می کنیم. یک اوربیتال بازترکیب ناخالصی در انرژی ε_r را در



شکل ۱۳-۹ لیزر تزریقی ناهمگن دوگانه. الکترونها از راست به داخل لایه فعال شارش می‌کنند، و آنجا یک گاز الکترونی واکن تشکیل می‌دهند. سد پتانسیل ناشی از گاف انرژی پهن در طرف p مانع فرار الکترونها به چپ می‌شود. حفره‌ها از چپ به داخل لایه فعال شارش می‌کنند، اما نمی‌توانند به راست بگریزند. وقتی که ۱۳-۸۸ حاصل می‌شود، عمل لیزر ممکن می‌شود.

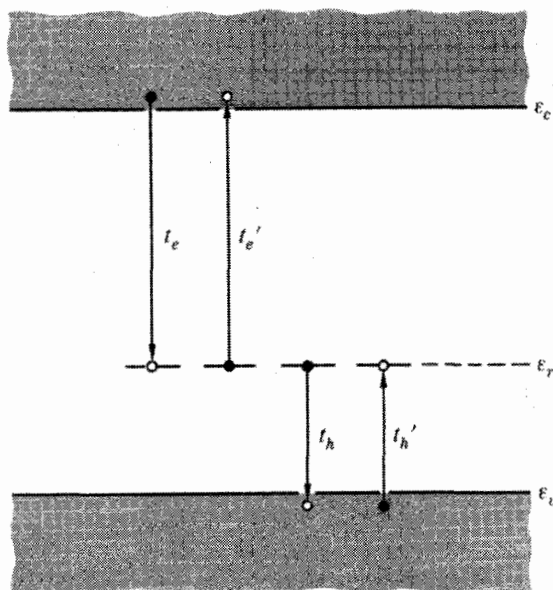
نظر بگیرید (شکل ۱۳-۱۰). در این شکل چهار فرایند گذار نمایش داده شده‌اند. فرض می‌کنیم که آهنگ سقوط الکترونها در اوربیتالهای بازترکیب، R_{cr} ، با قانونی به صورت

$$R_{cr} = (1 - f_r)n_e/t_e \quad (۱۳-۸۹)$$

توصیف شود که در آن f_r آن کسری از اوربیتالهای بازترکیب است که توسط یک الکترون اشغال شده‌اند (و در نتیجه قابل حصول نیستند)، و t_e ثابت زمانی مشخصه برای فرایند گیراندازی است. فرض می‌کنیم که آهنگ پیشروی فرایند معکوس به این صورت باشد

$$R_{rc} = f_r n_c/t'_e \quad (۱۳-۹۰)$$

که در آن t'_e ثابت زمانی فرایند معکوس است. R_{rc} را مستقل از چگالی الکترونها در آنجا فرض می‌کنیم، زیرا $n_e \ll n_c$ است. ثابتهای زمانی t_e و t'_e به هم مربوط‌اند، زیرا



شکل ۱۳-۱۰ بازترکیب الکترون-حفره از طریق اوربیتالهای بازترکیب ناخالصی در ϵ_r در داخل گاف انرژی.

در تعادل دو آهنگ R_{cr} و R_{rc} باید یکدیگر را خنثی کنند. بنابراین

$$\frac{n_c}{t'_e} = \left(\frac{1 - f_r}{f_r} \frac{n_e}{t_e} \right)_{eq} \quad (91-13)$$

که f_r و n_e در تعادل گرمایی محاسبه شده‌اند، که به این معنا است که برای n_e ، $13-17$ را به کار می‌بریم. از چندگانگی اسپینی ترازهای بازترکیب صرف‌نظر می‌کنیم. با استفاده از توزیع فرمی-دیراک تعادلی برای f_r داریم

$$(1 - f_r)/f_r = \exp[-(\mu - \epsilon_r)/\tau] \quad (92-13)$$

بنابراین $91-13$ تبدیل می‌شود به

$$\frac{n_c}{t'_e} = \frac{n_c}{t_e} \exp[-(\epsilon_c - \epsilon_r)/\tau] = \frac{n_e^*}{t_e} \quad (93-13)$$

که در آن n_e^* چگالی الکترونهای رسانشی تعریف می‌شود که در صورت انطباق تراز فرمی تعادلی $13-17$ با تراز بازترکیب حضور خواهد داشت. اگر $92-13$ و $93-13$ را در $13-89$ و $13-90$

قرار دهیم، آهنگ بازترکیب الکترونی خالص عبارت می‌شود از

$$R_e = R_{cr} - R_{rc} = \frac{1}{t_e} [(\lambda - f_r)n_e - f_r n_e^*] \quad (94-13)$$

آهنگ بازترکیب متناظر برای حفره‌ها با تبدیلهای زیر به دست می‌آید

$$R_e, n_e, n_e^*, t_e \rightarrow R_h, n_h, n_h^*, t_h$$

و

$$f_r \rightarrow \lambda - f_r; \quad \lambda - f_r \rightarrow f_r \quad (95-13)$$

در اینجا t_h طول عمر حفره‌ها در حدی است که تمام مراکز بازترکیب توسط الکترون‌ها اشغال شده‌اند، و n_h^* طبق تعریف عبارت است از

$$n_h^* \equiv n_v \exp[-(\varepsilon_r - \varepsilon_v)/\tau] = n_i^v/n_e^* \quad (96-13)$$

با این تبدیلهای آهنگ خالص بازترکیب حفره از این قرار است

$$R_h = [f_r n_h - (\lambda - f_r)n_h^*]/t_h \quad (97-13)$$

در حالت مانا این دو آهنگ بازترکیب باید برابر باشند: $R_e = R_h = R$. معادلات ۹۴-۱۳ و ۹۷-۱۳ دو معادله دو مجهولی از f_r و R اند. با حذف f_r خواهیم داشت

$$R = \frac{n_e n_h - n_i^v}{(n_e^* + n_e)t_h + (n_h^* + n_h)t_e} \quad (98-13)$$

این نتیجه اساسی نظریه بازترکیب هال-شاکلی-رید^۱ است. کاربردها در مسائل ۱۰ و ۱۱ بررسی می‌شوند.

خلاصه

۱. در نیمرساناها اوربیتالهای الکترونی در نوار ظرفیت (که در $\tau = 0$ در نیمرسانای خالص کاملاً اشغال شده است) و در نوار رسانش (که در $\tau = 0$ در نیمرسانای خالص کاملاً تهی است) دسته‌بندی شده‌اند، و توسط یک گاف انرژی جدا شده‌اند. الکترونها در نوار رسانش الکترونهای رسانش نامیده می‌شوند؛ اوربیتالهای خالی در نوار ظرفیت حفره نامیده می‌شوند.

۲. احتمال اشغال یک اوربیتال پایه با انرژی ε توسط تابع توزیع فرمی-دیراک تعیین می‌شود

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp[(\mu - \varepsilon)/\tau]}$$

در اینجا μ پتانسیل شیمیایی الکترونها است، و تراز فرمی نامیده می‌شود.

۳. به لحاظ انرژی مکان تراز فرمی در یک نیمرسانای از نظر الکتریکی خنثی توسط شرط خنثایی

$$n_e - n_h = \Delta n$$

تعیین می‌شود. در اینجا n_e و n_h چگالیهای الکترونهای رسانش و حفره‌ها هستند، و Δn چگالی مازاد ناخالصیهای با بار مثبت بر ناخالصیهای با بار منفی است.

۴. وقتی گفته می‌شود که نیمرسانا در قلمرو کلاسیکی است که $n_e \ll n_c$ و $n_h \ll n_v$ باشد. در اینجا

$$n_{c,v} = 2(m_{e,h}^* \tau / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$$

چگالیهای کوانتومی برای الکترونها و حفره‌ها و m_e^* و m_h^* جرمهای مؤثر برای الکترونها و حفره‌ها هستند. در فرهنگ نیمرساناها، n_c و n_v چگالیهای مؤثر حالتها برای نوارهای رسانش و ظرفیت نامیده می‌شوند.

۵. در قلمرو کلاسیکی

$$n_e = n_c \exp[-(\varepsilon_c - \mu)/\tau]$$

$$n_h = n_v \exp[-(\mu - \varepsilon_v)/\tau]$$

که در آن ε_c و ε_v انرژیهای لبه‌های نوارهای رسانش و ظرفیت هستند.

۶. قانون اثر جرم می‌گوید که در قلمرو کلاسیکی حاصلضرب

$$n_e n_h = n_i^2 = n_e n_v \exp(-\varepsilon_g / \tau)$$

از چگالی ناخالصی مستقل است. چگالی ذاتی n_i مقدار مشترک n_e و n_h در نیمرسانای ذاتی (=خالص) است. کمیت

$$\varepsilon_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v$$

گاف انرژی است.

۷. نیمرسانا در صورتی نوع n نامیده می‌شود که حاملهای بار منفی (=الکترونهای رسانش) غالب باشند؛ و در صورتی نوع p نامیده می‌شود که حاملهای بار مثبت (=حفره‌ها) غالب باشند. علامت حاملهای بار غالب عکس علامت ناخالصیهای یونیده غالب است.

۸. پیوند $p - n$ یک ساختار نیمرسانای یکسوکننده با گذار داخلی از نوع p به نوع n است. پیوند $p - n$ حتی در غیاب ولتاژ اعمال شده حاوی میدانهای الکتریکی داخلی است. برای پیوند ناگهانی، میدان در فصل مشترک $p - n$ عبارت است از

$$E = \left(\frac{\tau e}{\epsilon} \frac{n_a n_d}{n_a + n_d} [(|V| + V_{bi}) - \tau / e] \right)^{1/2}$$

در اینجا ϵ گذردهی، n_d و n_a چگالیهای پذیرنده و بخشنده یونیده، و $|V|$ و V_{bi} بایاس معکوس اعمال شده و داخلی هستند.

۹. چگالیهای جریان الکتریکی مربوط به شارش الکترون و حفره عبارت‌اند از

$$\mathbf{J}_n = e\bar{\mu}_e n_e \mathbf{E} + eD_e \text{grad } n_e$$

$$\mathbf{J}_p = e\bar{\mu}_h n_h \mathbf{E} - eD_h \text{grad } n_h$$

در اینجا $\bar{\mu}_e$ و $\bar{\mu}_h$ تحرک الکترون و حفره‌اند، و

$$D_e = \bar{\mu}_e \tau / e, \quad D_h = \bar{\mu}_h \tau / e$$

ضریبهای پخش الکترون و حفره‌اند.

مسائل

۱. نیمرسانا با آلیش ضعیف. چگالیهای الکترون و حفره را در شرایطی محاسبه کنید که چگالی خالص بخشنده در مقایسه با چگالی ذاتی کوچک باشد، $|\Delta n| \ll n_i$.

۲. رسانایی ذاتی و رسانایی کمینه. رسانایی الکتریکی عبارت است از

$$\sigma = e(n_e \bar{\mu}_e + n_h \bar{\mu}_h) \quad (۹۹-۱۳)$$

که در آن $\bar{\mu}_e$ و $\bar{\mu}_h$ تحرک الکترون و حفره‌اند. برای اکثر نیمرساناها $\bar{\mu}_e > \bar{\mu}_h$ است. (الف) چگالی خالص ناخالصی یونیده $\Delta n = n_d^+ - n_a^-$ را پیدا کنید که برای آن رسانایی کمینه است. این رسانایی کمینه را با عبارت ریاضی بیان کنید. (ب) این رسانایی به چه نسبتی کمتر از رسانایی نیمرسانای ذاتی است؟ (ج) مقادیر عددی را در 300 K برای Si به دست بیاورید که برای آن تحرک الکترونها و حفره‌ها برابر است با $\bar{\mu}_e = 1350$ و $\bar{\mu}_h = 480\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ، و برای InSb، به دست بیاورید که برای آن تحرک الکترونها و حفره‌ها برابر است با $\bar{\mu}_e = 77000$ و $\bar{\mu}_h = 750\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. داده‌های لازم را از جدول ۱۳-۱ محاسبه کنید.

۳. مقاومت ویژه و چگالی ناخالصی. یک شرکت سازنده، مقاومت ویژه $\rho = 1/\sigma$ بلور Ge را 20 ohm cm اعلام می‌کند. فرض کنید $\bar{\mu}_e = 3900\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ و $\bar{\mu}_h = 1900\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ است. چگالی خالص ناخالصی چقدر است (الف) اگر بلور از نوع n باشد؛ (ب) اگر بلور از نوع p باشد؟

۴. قانون اثر جرم برای چگالیهای بالای الکترون. ۱۳-۳۹ را که صورت قانون اثر جرم است در حالی به دست آورید که n_e در مقایسه با n_c کوچک نیست.

۵. چگالیهای الکترون و حفره در InSb. n_e ، n_h ، و $\mu - \varepsilon_c$ را برای InSb نوع n در 300 K با این فرض محاسبه کنید که $n_c = 4.6 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ است. به سبب نسبت بالای n_v/n_c و گاف انرژی کوچک، از چگالی حفره‌ها در این شرایط نمی‌توان چشم‌پوشی کرد، و تقریب ناواگن $n_e \ll n_c$ هم اعتبار ندارد. قانون تعمیم‌یافته اثر جرم ۱۳-۳۹ را به کار ببرید. معادله غیرجبری را برای n_e به روش تکرار یا ترسیمی حل کنید.

۶. یونش ناکامل ناخالصیهای عمیق. (الف) کسر ناخالصیهای بخشنده یونیده را با این شرط پیدا کنید که انرژی یونش بخشنده آن قدر بزرگ باشد که $\Delta \varepsilon_d$ چند τ بزرگتر از $\tau \log(n_d/n_c)$

باشد. این جواب توضیح می‌دهد که چرا مواد با انرژیهای بزرگ یونش ناخالصی عایق می‌مانند، حتی اگر ناخالص باشند. (ب) عایقهای واقعی گافهای انرژی بزرگ، جرمهای مؤثر بزرگ، و انرژیهای بزرگ یونش ناخالصی دارند. اگر مرز میان عایق و نیمرسانا را در $n_e = 10^6 \text{ cm}^{-3}$ بگیریم، انرژی یونش بخشنده‌ای را برآورد کنید که در انرژی بیشتر از آن حتی ماده‌ای که ۱۰ درصد تمام اتمهایش بخشنده هستند همچنان عایق خواهد ماند.

۷. میدان داخلی برای توزیع نمایی آلایش. فرض کنید که در یک نیمرسانای نوع p چگالی پذیرنده یونیده در $x = x_1$ ، برابر با $n_a^- = n_1 \ll n_v$ است و به صورت نمایی تا مقدار (x_1, x_2) $n_a^- = n_2 \gg n_i$ در $x = x_2$ کاهش می‌یابد. میدان الکتریکی داخلی در بازه (x_1, x_2) چقدر است؟ برای $n_1/n_2 = 10^2$ و $x_2 - x_1 = 10^{-5} \text{ cm}$ مقادیر عددی دهید. فرض کنید $T = 300 \text{ K}$ باشد. چنین توزیعهای ناخالصی در ناحیه پایه بسیاری از ترانزیستورهای $n-p-n$ ظاهر می‌شوند. میدان داخلی به راندن الکترونها تزریق شده در عرض پایه کمک می‌کند.

۸. رابطه اینشتین برای چگالیهای بالایی الکترون. تقریب جویس-دیکسون ۱۳-۳۸ را به کار ببرید تا بسط سری نسبت $D_e/\bar{\mu}_e$ را برای چگالیهای الکترون در حدود n_c یا متجاوز از آن پیدا کنید.

۹. لیزر تزریقی. تقریب جویس-دیکسون را به کار ببرید تا در $T = 300 \text{ K}$ چگالی زوج الکترون-حفره در GaAs را که در شرط وارونگی ۱۳-۸۸ صدق می‌کند، محاسبه کنید. فرض کنید که هیچ ناخالصی یونیده‌ای وجود ندارد.

۱۰. طول عمر حاملهای اقلیتی. فرض کنید که چگالیهای الکترون و حفره در یک نیمرسانا به اندازه δn بیشتر از مقدارهای تعادلی خود بالا برده شده باشند. طول عمر حامل اقلیتی خالص t را با $R = \delta n/t$ تعریف کنید. عبارتهایی برای t بر حسب چگالی حاملهای n_e و n_h ؛ انرژی تراز بازترکیب، که به صورت n_h^* و n_e^* بیان می‌شود؛ و ثابتهای زمانی t_h و t_e ، در حدهای مقادیر بسیار کوچک و بسیار بزرگ δn ، به دست بیاورید. در چه شرایط آلایشی t از δn مستقل است؟

۱۱. تولید زوج الکترون-حفره. درون یک پیوند $p-n$ با بایاس معکوس هم الکترونها و هم حفره‌ها به بیرون رانده شده‌اند. (الف) آهنگ تولید زوج الکترون-حفره را در این شرایط، با فرض $n_e^* = n_h^*$ و $t_e = t_h = t$ محاسبه کنید. (ب) ضریبی را پیدا کنید که این آهنگ تولید به اندازه آن بالاتر از آهنگ تولید در یک نیمرسانای نوع n است که حفره‌ها از آن رانده شده‌اند، اما چگالی الکترونها در آن برابر $n_i \gg n_d^+$ مانده است. (ج) مقدار عددی این نسبت را برای Si با $n_d^+ = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ به دست بیاورید.

نظریه جنبشی

من از این موضوع آگاهی دارم که به تنهایی و با نیرویی ضعیف برخلاف جریان زمانه به پیش می‌روم. اما هنوز قادرم حاصل پژوهش‌هایم را به صورتی ارائه کنم که، هنگام احیای مجدد نظریه گازها، لازم نباشد مطالب زیادی دوباره کشف شود.

بولتزمن

در این فصل با بهره‌گیری از نظریه جنبشی قانون گاز ایده‌آل، توزیع سرعت‌های مولکول‌های گاز، و فرایندهای ترابرد در گازها: پخش، رسانایی گرمایی، و گرانروی، را به دست می‌آوریم. معادله ترابرد بولتزمن را مطرح می‌کنیم. همچنین گازها را در فشارهای خیلی پایین، با اشاره به پمپهای خلأ بررسی می‌کنیم. این فصل اساساً فیزیک کلاسیک است زیرا نظریه کوانتومی ترابرد دشوار است.

نظریه جنبشی قانون گاز ایده‌آل

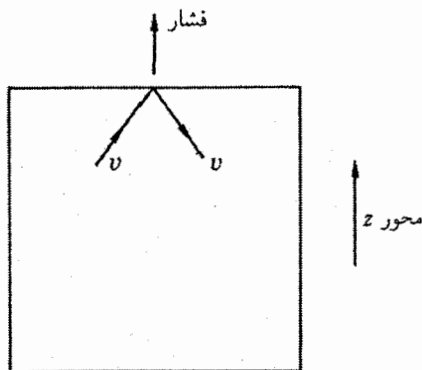
روش جنبشی را به کار می‌بریم تا به استنتاجی مقدماتی از قانون گاز ایده‌آل، $pV = N\tau$ ، برسیم. مولکول‌هایی را در نظر بگیرید که به واحد سطح دیواره ظرفی برخورد می‌کنند. فرض کنید مؤلفه سرعت عمود بر صفحه دیواره را، مانند شکل ۱۴-۱، با v_z نشان دهیم. اگر مولکولی به جرم M از دیواره به طور آینه‌ای بازتاب شود، تغییر تکانه مولکول عبارت است از

$$-2M|v_z| \quad (1-14)$$

این تغییر طبق قانون دوم نیوتن، ضربه $2M|v_z|$ را به دیواره وارد می‌کند. فشار روی دیواره عبارت است از

$$p = \left(\begin{array}{l} \text{تعداد مولکول‌هایی که در واحد زمان} \\ \text{به واحد سطح برخورد می‌کنند} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{تغییر تکانه} \\ \text{یک مولکول} \end{array} \right) \quad (2-14)$$

فرض کنید تعداد مولکول‌های با مؤلفه z سرعت بین v_z و $v_z + dv_z$ در واحد حجم برابر با $a(v_z)dv_z$ باشد. در اینجا $\int a(v_z)dv_z = N/V = n$ است. تعداد مولکول‌هایی که در این بازه



شکل ۱۴-۱ تغییر تکانه مولکولی با سرعت v که از دیواره ظرف بازمی‌تابد برابر با $-2M|v_z|$ است.

سرعت در واحد زمان به واحد سطح دیواره برخورد می‌کنند برابر با $a(v_z)v_z dv_z$ است. تغییر تکانه این مولکولها برابر با $-2Mv_z a(v_z)dv_z$ است، بنابراین فشار کل عبارت است از

$$p = \int_0^{\infty} 2Mv_z^2 a(v_z)dv_z = M \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 a(v_z)dv_z \quad (3-14)$$

انتگرال طرف راست میانگین گرمایی v_z^2 ضرب در چگالی است، بنابراین $p = Mn\langle v_z^2 \rangle$ است. مقدار میانگین $\frac{1}{2}Mv_z^2$ ، طبق همپارش انرژی، برابر با $\frac{1}{2}\tau$ است (فصل ۳). بنابراین فشار عبارت است از

$$p = nM\langle v_z^2 \rangle = n\tau = (N/V)\tau; \quad pV = N\tau \quad (4-14)$$

این قانون گاز ایده‌آل است.

فرض بازتاب آینه‌ای کار را آسان می‌کند، اما روی نتیجه تأثیری نمی‌گذارد. اگر قرار باشد تعادل گرمایی حفظ شود، آنچه به سطح می‌رسد باید، با همان توزیع، برگردد.

توزیع ماکسول برای سرعتها

حالا تابع توزیع انرژی گاز ایده‌آل را به تابع توزیع کلاسیکی سرعتها تبدیل می‌کنیم. غالباً وقتی منظور ما "تندی" است، واژه "سرعت" را به کار می‌بریم که این در فیزیک مرسوم است مگر هنگامی که سردرگمی ایجاد کند. در فصل ۶ تابع توزیع گاز ایده‌آل را پیدا کردیم

$$f(\varepsilon_n) = \lambda \exp(-\varepsilon_n/\tau) \quad (5-14)$$

که $f(\varepsilon_n)$ احتمال اشغال اوربیتالی با انرژی

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 \quad (6-14)$$

در مکعبی به حجم $V = L^3$ است. تعداد میانگین اتمهای با عدد کوانتومی بین n و $n + dn$ مساوی است با (تعداد اوربیتالهای در این بازه) \times (احتمال اینکه چنین اوربیتالی اشغال شده باشد). تعداد اوربیتالها در یک هشتم مثبت یک پوستهٔ کروی به ضخامت dn برابر با $\frac{1}{8}(4\pi n^2)dn$ است، بنابراین حاصلضرب مورد نظر عبارت است از

$$\left(\frac{1}{8}\pi n^2 dn \right) f(\varepsilon_n) = \frac{1}{8}\pi \lambda n^2 \exp(-\varepsilon_n/\tau) dn \quad (7-14)$$

اسپین اتم را صفر می‌گیریم.

برای به دست آوردن توزیع احتمال سرعت کلاسیکی، باید رابطه‌ای بین عدد کوانتومی n و سرعت کلاسیکی یک ذره در اوربیتال ε_n پیدا کنیم. انرژی جنبشی کلاسیکی $\frac{1}{2}Mv^2$ با رابطه زیر به انرژی کوانتومی ۱۴-۶ مربوط می‌شود

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2; \quad v = \frac{\hbar\pi}{ML}n; \quad n = \frac{ML}{\hbar\pi}v \quad (۸-۱۴)$$

سیستمی از N ذرهٔ محبوس در حجم V را در نظر می‌گیریم. فرض کنید تعداد اتمهای با بزرگی سرعت، یا تندی، در بازهٔ dv در برابر v با $NP(v)dv$ باشد. این کمیت از ۱۴-۷ و ۱۴-۸ با قرار دادن $dn = (dn/dv)dv = (ML/\hbar\pi)dv$ محاسبه می‌شود. داریم

$$\begin{aligned} NP(v)dv &= \frac{1}{\sqrt{2}}\pi\lambda n^2 \exp(-\varepsilon_n/\tau) \frac{dn}{dv} dv \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\pi\lambda \left(\frac{ML}{\hbar\pi} \right)^2 v^2 \exp(-Mv^2/2\tau) dv \end{aligned} \quad (۹-۱۴)$$

از فصل ۶ می‌دانیم که $\lambda = n/n_Q = (N/L^3)(2\pi\hbar^2/M\tau)^{3/2}$ ، بنابراین ضریب واقع در طرف چپ v^2 تبدیل می‌شود به

$$\frac{\pi N(2\pi)^{3/2}\hbar^3 M^3 L^3}{2L^3 M^{3/2} \tau^{3/2} \hbar^3 \pi^3} = 4\pi N \left(\frac{M}{2\pi\tau} \right)^{3/2} \quad (۱۰-۱۴)$$

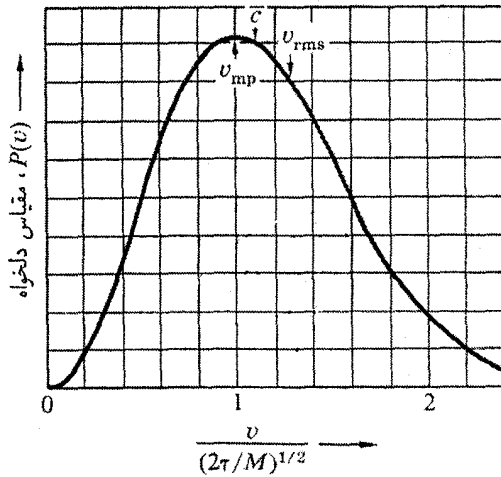
بنابراین

$$P(v) = 4\pi(M/2\pi\tau)^{3/2}v^2 \exp(-Mv^2/2\tau) \quad (۱۱-۱۴)$$

این توزیع سرعت ماکسول است (شکل ۱۴-۲). کمیت $P(v)dv$ احتمال این است که ذره‌ای سرعتش در بازهٔ v و $dv + v$ باشد. مقادیر عددی ریشهٔ میانگین مربعی سرعت گرمایی و تندی میانگین در جدول ۱۴-۱، با استفاده از نتایج $v_{\text{rms}} = (3\tau/M)^{1/2}$ و $\bar{c} = (8\tau/\pi M)^{1/2}$ از مسئلهٔ ۱، داده شده‌اند.

تأیید تجربی. توزیع سرعت اتمهای پتاسیمی که از شکاف یک کوره خارج می‌شوند توسط مارکوس و مک‌فی^۱ بررسی شده است. منحنی شکل ۱۴-۳ نتایج تجربی را با پیش‌بینی ۱۴-۱۲ در پایین

1. P. M. Marcus and J. H. McFee *Recent research in molecular beams*, ed. I. Esterman, Academic Press, 1959.



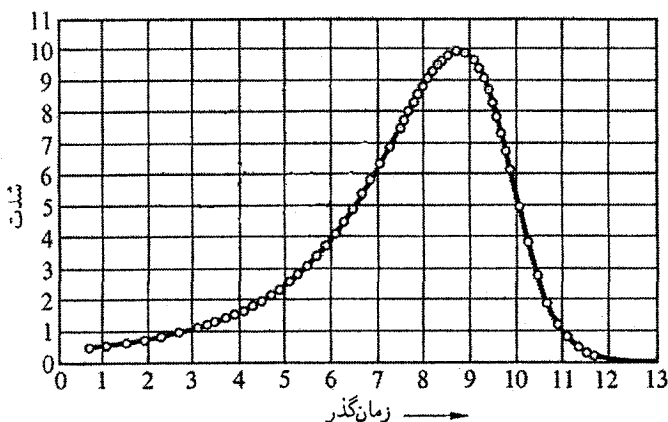
شکل ۱۴-۲ توزیع سرعت ماکسول به صورت تابعی از تندی برحسب یکاهای احتمالتزین تندی $v_{mp} = (2T/M)^{1/2}$ تندی میانگین \bar{v} و ریشه میانگین مربعی سرعت v_{rms} نیز نمایش داده شده‌اند.

جدول ۱۴-۱ سرعتهای مولکولی در ۲۷۳K، برحسب 10^4 cm s^{-1}

گاز	v_{rms}	\bar{v}	گاز	v_{rms}	\bar{v}
H ₂	۱۸٫۴	۱۶٫۹	O ₂	۴٫۶	۴٫۲
He	۱۳٫۱	۱۲٫۱	Ar	۴٫۳	۴٫۰
H ₂ O	۶٫۲	۵٫۷	Kr	۲٫۸۶	۲٫۶۳
Ne	۵٫۸	۵٫۳	Xe	۲٫۲۷	۲٫۰۹
N ₂	۴٫۹	۴٫۵	الکترون آزاد	۱۱۰۰	۱۰۱۳

مقایسه می‌کند؛ تطابق بین آنها عالی است. عبارتی برای توزیع سرعت اتمهایی لازم داریم که از روزنه کوچکی^۱ در یک کوره خارج می‌شوند. این توزیع با توزیع سرعت درون کوره فرق می‌کند، زیرا شاری که از روزنه عبور می‌کند یک ضریب اضافی در بر دارد، که مؤلفه سرعت عمود بر دیواره است. در باریکه خروجی ضریبهای وزنی به نفع اتمهای با سرعت بالا و به ضرر اتمهای با سرعت پایین است. اتمهای سریع، به نسبت چگالیهایشان در کوره، با آهنگ بالاتری از اتمهای کند به دیواره‌ها

۱. در چنین آزمایشهایی یک روزنه گرد به شرطی کوچک محسوب می‌شود که قطر آن کمتر از مسافت آزاد میانگین یک اتم در کوره باشد. اگر روزنه با این تعریف کوچک نباشد، شارش گاز از آن توسط قوانین شارش هیدرودینامیک تعیین می‌شود و نه از سینتیک گازها.



شکل ۱۴-۳ نقاط عبوری اندازه‌گیری شده و منحنی عبوری ماکسول برای اتمهای پتاسیم که از کوره‌ای در دمای 157°C خارج می‌شوند. محور افقی زمان گذر اتمهای عبور یافته است. شدت برحسب یکا‌های دلخواه است؛ منحنی و نقطه‌ها به یک مقدار بیشینه بهنجار شده‌اند.

برخورد می‌کنند. ضریب وزنی، مؤلفه سرعت عمود بر صفحه روزنه $v \cos \theta$ است. میانگین $\cos \theta$ روی نیمکره جلو تنها یک ضریب عددی است، که $1/2$ است. احتمال اینکه اتمی که روزنه را ترک می‌کند سرعتی بین v و $v + dv$ داشته باشد کمیت $P_{\text{باریکه}}(v) dv$ را تعریف می‌کند، که

$$P_{\text{باریکه}}(v) \propto v P_{\text{ماکسول}} \propto v^3 \exp(-Mv^2/2\tau) \quad (12-14)$$

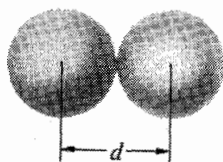
و ماکسول P توسط ۱۴-۱۱ داده شده است. توزیع ۱۴-۱۲ مربوط به عبور اتمها از روزنه توزیع عبوری ماکسول نامیده می‌شود.

سطح مقطعی برخورد و مسافتهای آزاد میانگین

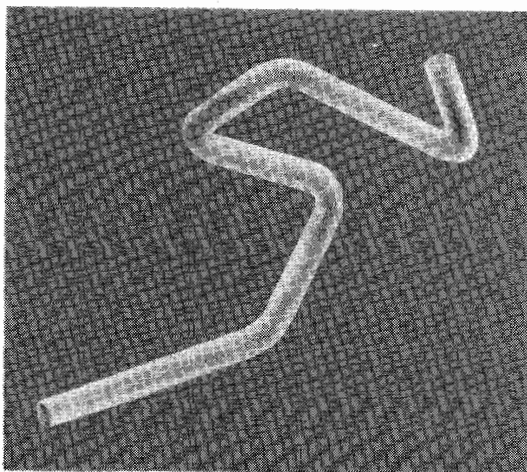
آهنگهای برخورد اتمهای گاز را، اگر به صورت کره‌های سخت در نظر گرفته شوند، می‌توان تخمین زد. دو اتم به قطر d برخورد خواهند کرد اگر مرکزهای آنها از داخل فاصله d از یکدیگر عبور کنند. از شکل ۱۴-۴ می‌بینیم که برخورد وقتی صورت می‌گیرد که اتمی مسافت میانگین

$$l = 1/n\pi d^2 \quad (13-14)$$

را طی کرده باشد، که n در آن تعداد اتمها در واحد حجم است. طول l مسافت آزاد میانگین نامیده می‌شود: این مسافت میانگینی است که یک اتم بین برخوردها طی می‌کند. جواب ما سرعت اتمهای هدف را در نظر نمی‌گیرد.



(الف)



(ب)

شکل ۱۴-۴ (الف) دو کرة سخت با هم برخورد خواهند کرد اگر مرکزهای آنها از داخل فاصله d از یکدیگر عبور کنند. (ب) اتمی به قطر d که فاصله طولانی L را طی می‌کند حجم $\pi d^2 L$ را جاروب خواهد کرد، به این معنا که با هر اتمی که مرکز آن داخل این حجم قرار بگیرد برخورد خواهد کرد. اگر n چگالی اتمها باشد، تعداد میانگین اتمها در این حجم $n\pi d^2 L$ است. این تعداد برخوردها است. مسافت میانگین بین برخوردها مساوی است با

$$l = \frac{L}{n\pi d^2 L} = \frac{1}{n\pi d^2}$$

مرتبه بزرگی مسافت آزاد میانگین را تخمین می‌زنیم. اگر قطر اتمی d برای هلیوم 2.2 \AA باشد، آنگاه سطح مقطع برخورد σ_c مساوی است با

$$\sigma_c = \pi d^2 = (3.14)(2.2 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 = 15.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (14-14)$$

چگالی مولکولهای یک گاز ایده‌آل در 0°C و 1 atm از عدد لوشمیت به دست می‌آید

$$n_0 = 2,69 \times 10^{11} \text{ atoms cm}^{-3} \quad (15-14)$$

که طبق تعریف حاصل تقسیم عدد آووگادرو به حجم مولی در 0°C و 1 atm است. عدد آووگادرو تعداد مولکولها در یک مول است؛ حجم مولی حجم اشغال شده توسط یک مول است. $14-14$ و $15-14$ را ترکیب می‌کنیم تا مسافت آزاد میانگین را تحت شرایط استاندارد به دست بیاوریم

$$l = \frac{1}{\pi d^2 n_0} = \frac{1}{(15,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2)(2,69 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3})} = 2,44 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad (16-14 \text{ الف})$$

این طول حدود 1000 برابر بزرگتر از قطر یک اتم است. آهنگ برخورد مساوی است با

$$\frac{v_{\text{rms}}}{l} \approx \frac{10^5 \text{ cm s}^{-1}}{10^{-5} \text{ cm}} \approx 10^{10} \text{ s}^{-1} \quad (16-14 \text{ ب})$$

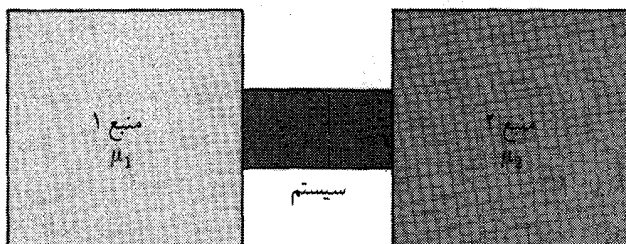
در فشار 10^{-6} atm یا 1 dyne cm^{-2} ، چگالی اتمها 10^{-6} برابر کاهش می‌یابد و مسافت آزاد میانگین به 25 cm افزایش پیدا می‌کند. در 10^{-6} atm مسافت آزاد میانگین ممکن است در مقایسه با ابعاد هر دستگاه آزمایشگاهی خاصی کوچک نباشد. در این صورت در ناحیهٔ خلأ بالا هستیم که ناحیهٔ نودسن هم نامیده می‌شود. در پایین مسافت آزاد میانگین را در مقایسه با ابعاد مهم دستگاه، به جز در بخش مربوط به گازهای رقیق، کوچک فرض می‌کنیم.

فرایندهای ترابرد

سیستمی را در نظر بگیرید که در تعادل گرمایی نیست، اما در یک حالت مانای غیرتعادلی با شارش ثابت از یک سر سیستم به سر دیگر آن است. برای مثال، می‌توان وضعیت غیرتعادلی حالت مانا را در سیستم با قرار دادن دو سر آن در تماس گرمایی با متبعضهای بزرگ در دو دمای مختلف ایجاد کرد. اگر منبع 1 در دمای بالاتری باشد، انرژی از طریق سیستم از منبع 1 به منبع 2 شارش خواهد کرد. شارش انرژی در این جهت آنتروپی کل منبع 1 + منبع 2 + سیستم را افزایش خواهد داد. گرایان دما در سیستم نیروی رانش است؛ کمیت فیزیکی‌ای که در این فرایند از طریق سیستم انتقال می‌یابد انرژی است.

در اکثر فرایندهای ترابرد یک ناحیهٔ خطی وجود دارد که در آن شار مستقیماً متناسب با نیروی رانش است:

$$\text{نیروی رانش} \times (\text{ضریب}) = \text{شار} \quad (17-14)$$



شکل ۱۱-۵ دو سر سیستم با منبعهایی در پتانسیلهای شیمیایی μ_1 و μ_2 در تماس پخشی است. دما همه جا ثابت است.

مشروط بر اینکه نیرو خیلی بزرگ نباشد. چنین رابطه‌ای قانون پدیده شناختی خطی نامیده می‌شود، و مشابه قانون اهم برای رسانش الکترونها است. تعریف چگالی شار کمیت A عبارت است از

$$J_A = A \text{ چگالی شار} = \text{کمیت خالص } A \text{ که از واحد سطح در واحد زمان انتقال می‌یابد.} \quad (14-18)$$

ترابرد خالص ترابرد در یک جهت منهای ترابرد در جهت مخالف است. قوانین گوناگون ترابرد در جدول ۱۴-۲ خلاصه شده‌اند.

پخش ذره

در شکل ۱۴-۵ سیستمی را در نظر می‌گیریم که یک انتهایش در تماس پخشی با منبعی در پتانسیل شیمیایی μ_1 و انتهای دیگرش در تماس پخشی با منبعی در پتانسیل شیمیایی μ_2 است. دما ثابت است. اگر منبع ۱ در پتانسیل شیمیایی بالاتر باشد، آنگاه ذرات از طریق سیستم از منبع ۱ به منبع ۲ شارش خواهند کرد. شارش ذره در این جهت آنتروپی کل منبع ۱ + منبع ۲ + سیستم را افزایش خواهد داد.

پخش ذره را در نظر بگیرید، ابتدا وقتی که اختلاف پتانسیل شیمیایی بر اثر اختلاف در چگالی ذره ایجاد شده باشد. چگالی شار J_n تعداد ذراتی است که از واحد سطح در واحد زمان عبور می‌کنند. نیروی رانش پخش همدماً معمولاً گرادیان چگالی ذره در امتداد سیستم گرفته می‌شود

$$J_n = -D \text{ grad } n \quad (14-19)$$

این رابطه قانون فیک نامیده می‌شود؛ در اینجا D ثابت پخش ذره یا ضریب پخش است.

جدول ۲-۱۴ خلاصه قوانین پدیده‌شناختی ترابرد

عبارت تقریبی	اسم قانون	قانون	ضریب	گرادیان	خاصیت شار ذره	اثر
$D = \frac{1}{3} \bar{c} l$	قانون فیک	$\mathbf{J}_n = -D \text{grad } n$	ضریب پخش D	$\frac{dn}{dz}$	تعداد	پخش
$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{c} l$	گرانروی نیوتونی	$\frac{F_x}{A} = \mathbf{J}_p^x = -\eta \frac{dv_x}{dz}$	گرانروی η	$M = \frac{dv_x}{dz}$	تکانه عرضی	گرانروی
$K = \frac{1}{3} \hat{C}_V \bar{c} l$	قانون فوریه	$\mathbf{J}_u = -K \text{grad } \tau$	ضریب رسانایی گرمایی K	$\frac{d\rho_u}{dz} = \hat{C}_V \frac{dT}{dz}$	انرژی	رسانایی گرمایی
$\sigma = \frac{nq^2 l}{M \bar{c}}$	قانون اهم	$\mathbf{J}_q = \sigma \mathbf{E}$	ضریب رسانایی σ	$-\frac{d\phi}{dz} = E_z$	بار	رسانایی الکتریکی

φ = پتانسیل الکتروستاتیکی

\mathbf{E} = شدت میدان الکتریکی

q = بار الکتریکی

M = جرم ذره

ρ = جرم واحد حجم

p = تکانه

نمادها: n = تعداد ذرات بر حجم واحد

\bar{c} = تندی گرمایی میانگین $\langle |v| \rangle$

l = مسافت آزاد میانگین

\hat{C}_V = ظرفیت گرمایی بر واحد حجم

ρ_u = انرژی گرمایی بر واحد حجم

F_x/A = نیروی برشی بر واحد سطح

ذرات تا قبل از برخورد آزادانه در مسیرهایی از مرتبه مسافت آزاد میانگین l حرکت می‌کنند. فرض می‌کنیم که در یک برخورد در مکان z ذرات به وضعیت تعادل محلی در پتانسیل شیمیایی محلی $\mu(z)$ و چگالی محلی $n(z)$ می‌رسند. فرض کنید مؤلفه z مسافت آزاد میانگین l_z باشد. از صفحه واقع در z یک چگالی شار ذره در جهت z مثبت برابر $\frac{1}{4}n(z-l_z)\bar{c}_z$ و چگالی شاری در جهت z منفی برابر $\frac{1}{4}n(z+l_z)\bar{c}_z$ وجود دارد. در اینجا $n(z-l_z)$ به معنای چگالی ذره در $z-l_z$ است. چگالی خالص شار ذره برابر با میانگین روی تمام جهتها روی یک نیمکره است

$$J_n^z = \frac{1}{4}[n(z-l_z) - n(z+l_z)]\bar{c}_z = -\frac{dn}{dz}\bar{c}_z l_z \quad (20-14)$$

می‌خواهیم مقدار میانگین $c_z l_z$ را برحسب $\bar{c}l$ بیان کنیم. در اینجا $l_z = l \cos \theta$ تصویر مسافت آزاد میانگین، و $\bar{c}_z = \bar{c} \cos \theta$ تصویر تندی روی محور z است. میانگین روی سطح یک نیمکره گرفته می‌شود، زیرا تمامی جهتهای جلو از احتمال مساوی برخوردارند. جزء مساحت سطح عبارت است از $2\pi \sin \theta d\theta$. بنابراین

$$\langle \bar{c}_z l_z \rangle = \bar{c}l \frac{2\pi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{2\pi} = \frac{1}{3}\bar{c}l \quad (21-14)$$

بنابراین

$$J_n^z = -\frac{1}{3}\bar{c}l \frac{dn}{dz} \quad (22-14)$$

از مقایسه با ۱۴-۱۹ درمی‌یابیم که ضریب پخش از رابطه زیر به دست می‌آید

$$D = \frac{1}{3}\bar{c}l \quad (23-14)$$

مسئله پخش ذره مدلی برای سایر مسائل تراورد است. در پخش ذره با تراورد ذرات سروکار داریم، و در رسانایی گرمایی با تراورد انرژی توسط ذرات؛ در گرانی روی با تراورد تکانه توسط ذرات، و در رسانایی الکتریکی با تراورد بار توسط ذرات. ضریبهای خطی تراورد که این فرایندها را توصیف می‌کنند با ضریب پخش ذره D متناسب‌اند.

فرض کنید چگالی کمیت فیزیکی A برابر با ρ_A باشد. اگر A کمیتی مانند بار یا جرم باشد که مقدار یکسانی برای تمام مولکولها دارد، آنگاه چگالی شار A در جهت z عبارت است از

$$J_A^z = \rho_A \langle v_z \rangle \quad (24-14)$$

که $\langle v_z \rangle$ میانگین سرعت سوق ذرات در جهت z است. سرعت سوق در تعادل گرمایی صفر است. اگر A کمیتی مانند انرژی یا تکانه باشد که به سرعت مولکول بستگی دارد، آنگاه همیشه عبارت مشابهی پیدا می‌کنیم:

$$J_A^z = f_A \rho_A \langle v_z \rangle \quad (25-14)$$

که در آن f_A ضریبی با بزرگی از مرتبه یک است. مقدار دقیق f_A بستگی به سرعت A دارد و آن را می‌توان با روش معادله ترابرد بولتزمان که در انتهای این فصل بررسی شده محاسبه کرد. در اینجا برای سهولت f_A را برابر ۱ قرار می‌دهیم. در مشابهت با ۱۴-۱۹ برای پخش ذره، قانون پدیده‌شناختی برای ترابرد A عبارت است از

$$\mathbf{J}_A = -D \text{grad } \rho_A \quad (26-14)$$

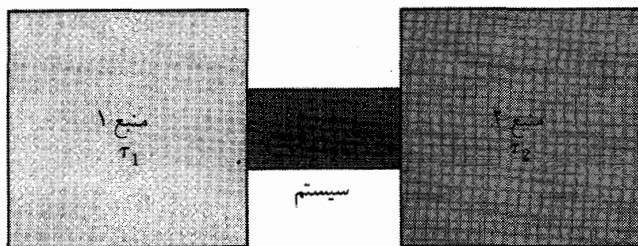
که ضریب پخش ذره D در آن توسط ۱۴-۲۲ داده می‌شود.

رسانایی گرمایی قانون فوریه

$$\mathbf{J}_u = -K \text{grad } \tau \quad (27-14)$$

چگالی شار انرژی \mathbf{J}_u را برحسب ضریب رسانایی گرمایی K و گرادیان دما توصیف می‌کند (شکل ۱۴-۶). در این عبارت ترابرد خالص انرژی در نظر گرفته شده و ترابرد ذره در نظر گرفته نشده است. بنابراین اگر انرژی اضافی‌ای به وسیله شارش ذره حمل شود، مثل وقتی که الکترونها تحت تأثیر میدان الکتریکی شارش پیدا می‌کنند، باید جمله دیگری هم اضافه شود. چگالی شار انرژی در جهت z عبارت است از

$$J_u^z \simeq \rho_u \langle v_z \rangle \quad (28-14)$$



شکل ۱۴-۶ دو سر سیستم با منبعهایی در دماهای T_1 و T_2 در تماس گرمایی است.

که (v_z) در آن سرعت سوق میانگین است و ρ_u چگالی انرژی است. این نتیجه، همان طور که گفته شد، تا ضریبی از مرتبه ۱ اعتبار دارد. در مشابهت با معادله پخش، طرف راست مساوی است با

$$-Dd\rho_u/dz = -D(\partial\rho_u/\partial\tau)(d\tau/dx) \quad (29-14)$$

این عبارت پخش شدن انرژی را توصیف می‌کند. در اینجا $\partial\rho_u/\partial\tau$ ظرفیت گرمایی واحد حجم است، و با \hat{C}_V نشان داده می‌شود. بنابراین

$$\mathbf{J}_u = -D\hat{C}_V \text{grad } \tau \quad (30-14)$$

از مقایسه با ۱۴-۲۷ نتیجه می‌شود که ضریب رسانایی گرمایی عبارت است از

$$K = D\hat{C}_V = \frac{1}{3}\hat{C}_V\bar{c}l \quad (31-14)$$

ضریب رسانایی گرمایی گاز مستقل از فشار است تا وقتی که در فشارهای خیلی پایین مسافت آزاد میانگین توسط ابعاد دستگاه محدود شود، و نه به واسطه برخوردی بین مولکولی. تا رسیدن به فشارهای خیلی پایین امتیازی در تخلیه یک ظرف دوئ وجود ندارد، زیرا اتلاف گرما تا وقتی که ۱۴-۳۱ برقرار باشد مستقل از فشار است.

گرانروی

گرانروی معیاری از پخش تکانه به موازات سرعت شارش و عمود بر گرادیان سرعت شارش است. گازی را با سرعت شارش در جهت x ، و گرادیان سرعت شارش در جهت z در نظر بگیرید.

ضریب گرانروی η بنا به تعریف عبارت است از

$$X_z = -\eta \frac{dv_x}{dz} = J_z(p_x) \quad (32-14)$$

در اینجا v_x مؤلفه x سرعت شارش گاز است؛ p_x مؤلفه x تکانه را نشان می‌دهد؛ و X_z مؤلفه x نیروی برشی وارد از گاز به واحد سطح صفحه xy عمود به جهت z است. بنا به قانون دوم نیوتون اگر صفحه چگالی شار خالص تکانه x ، $J_z(p_x)$ دریافت کند، تنش برشی X_z به صفحه xy وارد می‌شود زیرا این چگالی شار آهنگ تغییر تکانه صفحه، بر واحد سطح، را تعیین می‌کند.

در پخش، چگالی شار ذره در جهت z از ضرب چگالی تعداد n در سرعت سوق میانگین $\langle v_z \rangle$ در جهت z به دست می‌آید، به طوری که $J_n^z = n \langle v_z \rangle = -D dn/dz$ است. در معادله گرانروی چگالی تکانه عرضی nMv_x است؛ چگالی شار آن در جهت z برابر با $\langle v_z \rangle (nMv_x)$ است. در قیاس با ۱۴-۲۶ این چگالی شار، تا ضریبی از مرتبه یک، برابر است با $-Dd(nMv_x)/dz$. با استفاده از $\rho = nM$ برای چگالی جرمی

$$J_z(p_x) = \rho v_x \langle v_x \rangle = -D\rho dv_x/dz = -\eta dv_x/dz \quad (33-14)$$

بنابراین، با توجه به ۱۴-۲۳ برای D ، ضریب گرانروی عبارت است از

$$\eta = D\rho = \frac{1}{3}\rho\bar{c}l \quad (34-14)$$

یکای CGS گرانروی پواز نامیده می‌شود.

مسافت آزاد میانگین از ۱۴-۱۳ برابر $l = 1/\pi d^2 n$ است، که d در آن قطر مولکولی و n چگالی است. بنابراین گرانروی را می‌توان به این صورت بیان کرد

$$\eta = M\bar{c}/3\pi d^2 \quad (35-14)$$

که از فشار گاز مستقل است. این استقلال در فشارهای خیلی بالا که مولکولها تقریباً همیشه در تماس هستند یا در فشارهای خیلی پایین که مسافت آزاد میانگین از ابعاد دستگاه بزرگتر است، در هم می‌شکند.

رابرت بویل در ۱۶۶۰ یکی از اولین مشاهدات خود را گزارش کرد درباره اینکه کند شدن آونگ در هوا مستقل از فشار است.

آزمایش ۲۶ ... مشاهده کردیم که وقتی که محفظه پراز هوا بود، آونگ داخل آن به رفت و برگشت خود حدود پانزده دقیقه (یا ربع ساعت) قبل از خاتمه نوسان ادامه داد؛ و پس از بیرون مکیدن هوا، ارتعاش همان آونگ (که از نوبه حرکت در آمده بود) به نظر نیامد (با ساعتی که دقیقه را نشان می داد) که به طور محسوسی بیشتر طول بکشد. بنابراین واقعیت این آزمایش که خلاف انتظار ما بود، رضایتی در ما ایجاد نکرد، جز اینکه از امتحان کردن آن غفلت نوردیدیم.

این نتیجه اگر چه در نگاه اول بعید به نظر می رسد، اما به راحتی می توان آن را فهمید. با کاهش فشار آهنگ برخوردهای متضمن انتقال تکانه کاهش می یابد، اما هر ذره راه بیشتری را تا قبل از برخورد طی می کند. هر چه مسیر طولانی تر باشد، اختلاف تکانه بزرگتر است؛ افزایش انتقال تکانه به ازای هر برخورد کاهش آهنگ برخورد را جبران می کند.

اندازه گیری گرانیوی از ضریب پخش آسانتر است. اگر $D = \eta/\rho$ باشد، همان طور که از ۱۴-۳۴ پیش بینی می شود، K توسط

$$K = \eta \hat{C}_V / \rho \quad (۱۴-۳۶)$$

به η مربوط می شود. مقادیر تجربی نسبت $K\rho/\eta\hat{C}_V$ که در جدول ۱۴-۳ داده شده اند قدری از یک که توسط محاسبات تقریبی ما پیش بینی شده است بالاترند. محاسبات بهتر ضریبهای جنبشی K ، D ، و η اثرهای کوچک، و البته دشواری را که ما نادیده گرفتیم، در نظر می گیرد؛ (ر.ک: مراجع عمومی).

جدول ۱۴-۳ مقادیر تجربی K ، D ، η و $K\rho/\eta\hat{C}_V$ در 0°C و 1 atm

گاز	K , $\text{m W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$	D , cm^2s^{-1}	η , μ پواز	$K\rho/\eta\hat{C}_V$
He	۱٫۵۰	—	۱۸۶	۲٫۴۰
Ar	۰٫۱۸	۰٫۱۵۸	۲۱۰	۲٫۴۹
H _۲	۱٫۸۲	۱٫۲۸	۸۴	۱٫۹۱
N _۲	۰٫۲۶	—	۱۶۷	۱٫۹۱
O _۲	۰٫۲۷	—	۱۸۹	۱٫۹۰

یادآوری: مقادیر ضریب رسانایی گرمایی در 300 K هستند.

توضیح. ضریب پخش اتمهای گاز تناسب مستقیم با گرانروی آنها دارد. ضریب پخش یک ذره معلق در یک مایع یا گاز مسئله متفاوتی است: گرانروی حلال با پخش ذره معلق مخالفت می‌کند. $D \propto 1/\eta$ به دست می‌آید، که در اینجا D مربوط به ذرات و η مربوط به مایع است. رابطه استوکس-اینشتین برای ذرات معلق عبارت است از $D = \tau/6\pi\eta R$ که در آن R شعاع کره معلق است.

توضیح. کمیت $\nu = \eta/\rho$ گرانروی سینماتیکی نامیده می‌شود؛ اگر ۱۴-۳۴ برقرار باشد، ν باید با ضریب پخش D برابر باشد. نسبت η/ρ در نظریه هیدرودینامیک و در معیار عدد رینولدز برای شارش آرام وارد می‌شود.

نیروهای تعمیم یافته

انتقال آنتروپی از یک قسمت سیستم به قسمت دیگر پیامد هر فرایند تراپردی است. آهنگ تغییر آنتروپی را می‌توان به چگالی شار ذرات و انرژی مرتبط ساخت. در مشابهت با اتحاد ترمودینامیکی در حجم ثابت

$$d\sigma = \frac{1}{\tau} dU - \frac{\mu}{\tau} dN \quad (37-14)$$

چگالی جریان آنتروپی \mathbf{J}_σ را چنین می‌نویسیم

$$\mathbf{J}_\sigma = \frac{1}{\tau} \mathbf{J}_u - \frac{\mu}{\tau} \mathbf{J}_n \quad (38-14)$$

فرض کنید $\hat{\sigma}$ چگالی آنتروپی را نشان دهد و $\partial\hat{\sigma}/\partial t$ آهنگ خالص تغییر چگالی آنتروپی در مکان ثابت \mathbf{r} را نشان دهد. به این ترتیب، بنابه معادله پیوستگی

$$\partial\hat{\sigma}/\partial t = g_\sigma - \text{div } \mathbf{J}_\sigma \quad (39-14)$$

در عنصر واحد حجم آهنگ خالص پیدایش آنتروپی برابر با آهنگ تولید، g_σ ، منهای مقدار از دست رفته وابسته به جریان ترابرد، $-\text{div } \mathbf{J}_\sigma$ ، است.

در یک فرایند انتقال U و N پایسته‌اند. معادله پیوستگی برای چگالی انرژی u عبارت است از

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{J}_u \quad (40-14)$$

معادله پیوستگی برای چگالی ذره n عبارت است از

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_n \quad (41-14)$$

و اگرایی \mathbf{J}_σ را در ۳۸-۱۴ به دست بیاورید

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{J}_\sigma &= \frac{1}{\tau} \operatorname{div} \mathbf{J}_u + \mathbf{J}_u \cdot \operatorname{grad} (1/\tau) \\ &\quad - (\mu/\tau) \operatorname{div} \mathbf{J}_n - \mathbf{J}_n \cdot \operatorname{grad} (\mu/\tau) \end{aligned} \quad (42-14)$$

فرض کنید ۳۷-۱۴ به واحد حجم مربوط باشد؛ مشتق جزئی نسبت به زمان می‌گیریم تا آهنگ خالص تغییر آنتروپی به دست بیاید

$$\frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu}{\tau} \frac{\partial n}{\partial t} \quad (43-14)$$

با استفاده از ۴۰-۱۴ تا ۴۳-۱۴، ۳۹-۱۴ را به صورتی مرتب می‌کنیم که یادآور اتلاف اهمی توان باشد

$$g_\sigma = \mathbf{J}_u \cdot \operatorname{grad} (1/\tau) + \mathbf{J}_n \cdot \operatorname{grad} (-\mu/\tau) \quad (44-14)$$

یا

$$g_\sigma = \mathbf{J}_u \cdot \mathbf{F}_u + \mathbf{J}_n \cdot \mathbf{F}_n \quad (45-14)$$

در اینجا \mathbf{F}_u و \mathbf{F}_n نیروهای تعمیم یافته‌اند که با روابط زیر تعریف می‌شوند

$$\mathbf{F}_u \equiv \operatorname{grad} (1/\tau); \quad \mathbf{F}_n = \operatorname{grad} (-\mu/\tau) \quad (46-14)$$

رابطه اینشتین

در یک فرایند همدم \mathbf{F}_n در ۴۶-۱۴ می‌تواند به صورت $\mathbf{F}_n = (-1/\tau) \operatorname{grad} \mu$ یا، برحسب بخشهای داخلی و خارجی پتانسیل شیمیایی نوشته شود

$$\mathbf{F}_n = -(1/\tau) [\operatorname{grad} \mu_{\text{داخلی}} + \operatorname{grad} \mu_{\text{خارجی}}] \quad (47-14)$$

برای گاز ایده آل $\mu_{\text{داخلی}} = \tau \log(n/n_Q)$ است، بنابراین $(\tau/n) \text{grad } n = \text{داخلی } \mu$ است، برای پتانسیل الکتروستاتیکی $q \text{grad } \varphi = -q\mathbf{E}$ خارجی μ است. بنابراین

$$\mathbf{F}_n = -(\tau/n)[\tau n^{-1} \text{grad } n - q\mathbf{E}] \quad (48-14)$$

حال چگالی شار ذره نیز دارای دو جمله است، که به صورت زیر نوشته می شود

$$\mathbf{J}_n = -D_n \text{grad } n + n \tilde{\mu} \mathbf{E} \quad (49-14)$$

که D_n در آن ضریب پخش و $\tilde{\mu}$ تحرک است، که سرعت سوق بر واحد میدان الکتریکی است. نسبت ضریبهای $\text{grad } n$ به \mathbf{E} مساوی است با $D_n/n\tilde{\mu}$ در ۴۹-۱۴ و τ/nq در ۴۸-۱۴. این نسبتها باید با هم برابر باشند، بنابراین

$$\boxed{D_n = \tau \tilde{\mu} / q} \quad (50-14)$$

که رابطه اینشتین بین ضریب پخش و تحرک برای گاز کلاسیکی نامیده می شود.

توضیح. به دلایلی که به ترمودینامیک فرایندهای برگشت ناپذیر مربوط می شود، خوب است که F_u و F_n در ۴۶-۱۴ را به عنوان نیروهای رانش برای فرایندهای ترابرد خطی به کار ببریم. داریم

$$\mathbf{J}_u = L_{11}\mathbf{F}_u + L_{12}\mathbf{F}_n; \quad \mathbf{J}_n = L_{21}\mathbf{F}_u + L_{22}\mathbf{F}_n \quad (51-14)$$

رابطه انزاگر در ترمودینامیک برگشت ناپذیر عبارت است از

$$L_{ij}(\mathbf{B}) = L_{ji}(-\mathbf{B}) \quad (52-14)$$

که \mathbf{B} در آن شدت میدان مغناطیسی است. اگر $\mathbf{B} = 0$ باشد، آنگاه همواره $L_{ij} = L_{ji}$ است. برای برقراری ۵۲-۱۴، نیروهای رانش \mathbf{F} باید مطابق ۴۶-۱۴ تعریف شوند. تعریفهای دیگر نیروها، مانند زوج $\text{grad } \tau$ و $\text{grad } n$ ، کاملاً معتبرند، اما الزاماً به ضریبهای L که در رابطه انزاگر صدق می کنند منجر نمی شوند. برای یک روش به دست آوردن به کتاب لاندائو و لیفشیتز مراجعه کنید.

سینتیک موازنه تفصیلی

سیستمی را با دو حالت در نظر بگیرید، که یکی در انرژی Δ و دیگری در انرژی $-\Delta$ است. در مجموعه‌ای از N سیستم این چنینی، N^+ سیستم در Δ و N^- سیستم در $-\Delta$ هستند، که $N = N^+ + N^-$ است. برای برقراری تعادل گرمایی باید سازوکاری وجود داشته باشد که سیستمها بتوانند بین این دو حالت عبور کنند. معادله آهنگ را برای گذارهای به حالت بالا و از حالت بالا در نظر بگیرید

$$dN^+/dt = \alpha N^- - \beta N^+ \quad (53-14)$$

که α و β در آن می‌توانند توابع دما باشند. آهنگ گذار از $-$ به $+$ مستقیماً متناسب با تعداد سیستمها در حالت $-$ است. آهنگ گذار از $+$ به $-$ مستقیماً متناسب با تعداد سیستمها در حالت $+$ است.

در تعادل گرمایی $\langle dN^+/dt \rangle = 0$ است، که تنها در صورتی صادق است که

$$\alpha/\beta = \langle N^+ \rangle / \langle N^- \rangle = \exp(-2\Delta/\tau) \quad (54-14)$$

یعنی همان عامل بولتزمن باشد. این جواب رابطه‌ای را بین $\alpha(\tau)$ و $\beta(\tau)$ بیان می‌کند که باید در هر سازوکار دخیل در گذارها صادق باشد. برای مثال، فرض کنید گذار $- \rightarrow +$ با برانگیزش یک نوسانگر هماهنگ از حالت با انرژی $s\epsilon$ به حالت با انرژی $(s+1)\epsilon$ برود؛ در فرایند معکوس $+ \rightarrow -$ نوسانگر از $s\epsilon$ به $(s-1)\epsilon$ می‌رود. در نظریه مکانیک کوانتومی نوسانگر نشان داده می‌شود که برای برانگیزش و انگیزش نوسانگر، داریم

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{\text{احتمال}(s \rightarrow s+1)}{\text{احتمال}(s \rightarrow s-1)} = \frac{s+1}{s}$$

که در اکثر کتابهای نظریه کوانتومی به دست آورده شده است. مقدار $\langle s \rangle$ از توزیع پلانک به دست می‌آید

$$\langle s \rangle = \frac{1}{\exp(\epsilon/\tau) - 1}; \quad \langle s \rangle + 1 = \frac{\exp(\epsilon/\tau)}{\exp(\epsilon/\tau) - 1}$$

بنابراین، با $\epsilon = 2\Delta$ برای پایسته نگه داشتن انرژی

$$\alpha/\beta = \langle s \rangle / \langle s + 1 \rangle = \exp(-2\Delta/\tau) \quad (55-14)$$

به این ترتیب شرط ۱۴-۵۴ صادق است.

اصل موازنهٔ تفصیلی به صورت تعمیم این استدلال ظهور می‌کند: در تعادل گرمایی آهنگ هر فرایندی که به حالت معینی منجر می‌شود باید دقیقاً برابر باشد با آهنگ فرایند معکوسی که از آن حالت پدید می‌آید. یک کاربرد رایج این اصل در قانون کیرشهوف برای جذب و گسیل تابش توسط یک جامد است، که در فصل ۴ بررسی شد: تابش با طول موجی که زیاد توسط یک جامد جذب می‌شود زیاد هم گسیل خواهد شد در غیر این صورت سیستم گرم خواهد شد زیرا با تابش به تعادل گرمایی نمی‌رسد.

مبحث پیشرفته: معادلهٔ ترابرد بولتزمن

نظریهٔ کلاسیکی فرایندهای ترابرد مبتنی بر معادلهٔ ترابرد بولتزمن است. در فضای شش بعدی مختصات دکارتی \mathbf{r} و سرعت \mathbf{v} کار می‌کنیم. تابع توزیع کلاسیکی $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ با رابطهٔ زیر تعریف می‌شود

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \text{تعداد ذرات در } d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (56-14)$$

معادلهٔ بولتزمن با استدلال زیر به دست می‌آید. اثر جابه‌جایی زمانی dt را روی تابع توزیع در نظر می‌گیریم. قضیهٔ لیوویل مکانیک کلاسیکی می‌گوید که اگر یک جزء حجم را در امتداد یک خط شارش تعقیب کنیم، در غیاب برخوردها، توزیع پایسته است

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) = f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) \quad (57-14)$$

با بودن برخوردها

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) - f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = dt(\partial f / \partial t)_{\text{برخورد}} \quad (58-14)$$

بنابراین

$$dt(\partial f / \partial t) + d\mathbf{r} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + d\mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f = dt(\partial f / \partial t)_{\text{برخورد}} \quad (59-14)$$

فرض کنید α شتاب $d\mathbf{v}/dt$ را نشان دهد؛ آنگاه

$$\partial f / \partial t + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + \alpha \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f = (\partial f / \partial t)_{\text{برخورد}} \quad (60-14)$$

این معادله ترابرد بولتزمان است.

در بسیاری مسائل جمله برخورد $(\partial f / \partial t)_{\text{برخورد}}$ را می‌توان با معرفی یک زمان واهلش $\tau_c(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ بیان کرد، که با معادله زیر تعریف می‌شود

$$(\partial f / \partial t)_{\text{برخورد}} = -(f - f_0) / \tau_c \quad (۶۱-۱۴)$$

در اینجا f تابع توزیع در تعادل گرمایی است. τ_c برای زمان واهلش را با τ برای دما اشتباه نگیرید. فرض کنید که توزیع غیرتعادلی ای از سرعتها توسط نیروهای خارجی ای تشکیل شده باشد که ناگهان حذف می‌شوند. به این ترتیب اگر توجه کنیم که طبق تعریف توزیع تعادلی $\partial f_0 / \partial f = 0$ است، واپاشی توزیع به سمت تعادل بنابه ۶۱-۱۴ چنین به دست می‌آید

$$\frac{\partial(f - f_0)}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau_c} \quad (۶۲-۱۴)$$

این معادله دارای جواب زیر است

$$(f - f_0)_t = (f - f_0)_{t=0} \exp(-t/\tau_c) \quad (۶۳-۱۴)$$

که τ_c ممکن است تابعی از \mathbf{r} و \mathbf{v} باشد.

۶۱-۱۴ و ۵۶-۱۴ را ترکیب می‌کنیم تا معادله ترابرد بولتزمان در تقریب زمان واهلش را به دست بیاوریم

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \alpha \cdot \text{grad}_v f + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_r f = -\frac{f - f_0}{\tau_c}} \quad (۶۴-۱۴)$$

در حالت مانا طبق تعریف $\partial f / \partial t = 0$ است.

پخش ذره

سیستم همدمایی با گرادیان چگالی ذره را در نظر می‌گیریم. معادله ترابرد بولتزمان حالت مانا در تقریب زمان واهلش تبدیل می‌شود به

$$v_x df / dx = -(f - f_0) / \tau_c \quad (۶۵-۱۴)$$

که در آن تابع توزیع غیرتعادلی f در امتداد x ، متغیر است. ۶۵-۱۴ را می‌توان تا مرتبهٔ اول به صورت زیر نوشت

$$f_1 \simeq f_0 - v_x \tau_c df_0 / dx \quad (۶۶-۱۴)$$

که در آن $\partial f_0 / \partial x$ را جانشین $\partial f / \partial x$ کرده‌ایم. با تکرار می‌توان جوابهای مرتبهٔ بالاتر را در صورت نیاز به دست آورد. بنابراین جواب مرتبهٔ دوم عبارت است از

$$f_2 = f_0 - v_x \tau_c df_0 / dx = f_0 - v_x \tau_c df_0 / dx + v_x^2 \tau_c^2 d^2 f_0 / dx^2 \quad (۶۷-۱۴)$$

تکرار برای تحلیل اثرهای غیرخطی ضروری است.

توزیع کلاسیکی

فرض کنید f_0 تابع توزیع در حد کلاسیکی، مطابق فصل ۶، باشد

$$f_0 = \exp[(\mu - \varepsilon) / \tau] \quad (۶۸-۱۴)$$

آزادیم هر بهنجارشی را که برای تابع توزیع مناسبترین است انتخاب کنیم، زیرا معادلهٔ ترابرد برحسب f و f_0 خطی است. می‌توانیم بهنجارش را به جای ۵۶-۱۴ مطابق ۶۸-۱۴ بگیریم. در این صورت

$$df_0 / dx = (df_0 / d\mu)(d\mu / dx) = (f_0 / \tau)(d\mu / dx) \quad (۶۹-۱۴)$$

و جواب مرتبهٔ اول ۶۶-۱۴ برای توزیع غیرتعادلی تبدیل می‌شود به

$$f = f_0 - (v_x \tau_c f_0 / \tau)(d\mu / dx) \quad (۷۰-۱۴)$$

چگالی شار ذره در جهت x عبارت است از

$$J_n^x = \int v_x f \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (۷۱-۱۴)$$

که $\mathcal{D}(\varepsilon)$ چگالی اوربیتالها بر واحد حجم بر واحد بازه انرژی است

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (72-14)$$

مانند ۶۵-۷ برای ذره‌ای با اسپین صفر. بنابراین

$$J_n^x = \int v_x f_0 \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon - (d\mu/dx) \int (v_x^2 \tau_c f_0 / \tau) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (73-14)$$

انتگرال اول صفر می‌شود، زیرا v_x تابعی فرد و f_0 تابعی زوج از v_x است. این مؤید آن است که شار خالص ذره برای توزیع تعادلی صفر است. انتگرال دوم صفر نخواهد شد.

پیش از محاسبه انتگرال دوم، می‌توانیم از آنچه درباره بستگی زمان واهلش τ_c به سرعت می‌دانیم بهره ببریم. تنها برای مثال τ_c را ثابت و مستقل از سرعت فرض می‌کنیم، در این صورت τ_c را می‌توان از انتگرال بیرون آورد

$$J_n^x = -(d\mu/dx)(\tau_c/\tau) \int v_x^2 f_0 \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (74-14)$$

انتگرال را می‌توان به این صورت نوشت

$$\frac{1}{3} \int v^2 f_0 \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3M} \int \left(\frac{1}{2} M v^2 \right) f_0 \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon = n\tau/M \quad (75-14)$$

زیرا انتگرال دقیقاً برابر با چگالی انرژی جنبشی ذرات، $\frac{2}{3} n\tau$ ، است. در اینجا $\int f_0 \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon = n$ چگالی است. چگالی شار ذره عبارت است از

$$J_n^x = -(n\tau_c/M)(d\mu/dx) = -(\tau_c\tau/M)(dn/dx) \quad (76-14)$$

زیرا مقدار ثابت $\mu = \tau \log n +$ ثابت است. جواب ۷۶-۱۴ در قالب معادله پخش است با ضریب پخش

$$D = \tau_c\tau/M = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \tau_c \quad (77-14)$$

یک فرض ممکن دیگر درباره زمان واهلش این است که آن را متناسب با عکس سرعت بگیریم، مثلاً فرض کنیم $\tau_c = l/v$ است، که در آن مسافت آزاد میانگین l ثابت است. به جای ۷۴-۱۴

داریم

$$J_n^x = -(d\mu/dx)(l/\tau) \int (v_x^2/v) f_0 \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (78-14)$$

و حالا می‌توان انتگرال را به صورت زیر نوشت

$$\frac{1}{3} \int v f_0 \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{3} n \bar{c} \quad (79-14)$$

که \bar{c} در آن تندی میانگین است. بنابراین

$$J_n^x = -\frac{1}{3} (l\bar{c}n/\tau)(d\mu/dx) = -\frac{1}{3} l\bar{c}(dn/dx) \quad (80-14)$$

و ضریب پخش مساوی است با

$$D = \frac{1}{3} l\bar{c} \quad (81-14)$$

توزیع فرمی-دیراک

تابع توزیع عبارت است از

$$f_0 = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] + 1} \quad (82-14)$$

برای تشکیل df_0/dx مانند ۶۹-۱۴ به مشتق $df_0/d\mu$ نیاز داریم. در پایین نشان می‌دهیم که در دماهای پایین $\tau \ll \mu$

$$df_0/d\mu \simeq \delta(\varepsilon - \mu) \quad (83-14)$$

در اینجا δ تابع دلتای دیراک است، که برای هر تابع $F(\varepsilon)$ این خاصیت را دارد که

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \mu) d\varepsilon = F(\mu) \quad (84-14)$$

حالا انتگرال $F(\varepsilon)(df_0/d\varepsilon)d\varepsilon$ را در نظر بگیرید. در دماهای پایین $df_0/d\mu$ برای $\mu \simeq \varepsilon$ خیلی بزرگ و جاهای دیگر کوچک است. اگر $F(\varepsilon)$ خیلی سریع نزدیک μ تغییر نکند می‌توانیم آن را برابر با $F(\mu)$ بگیریم و از انتگرال بیرون ببریم:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty F(\varepsilon)(df_0/d\mu)d\varepsilon &\simeq F(\mu) \int_0^\infty (df_0/d\mu)d\varepsilon = -F(\mu) \int_0^\infty (df_0/d\varepsilon)d\varepsilon \\ &= -F(\mu)[f_0(\varepsilon)]_0^\infty = F(\mu)f_0(0) \end{aligned} \quad (۸۵-۱۴)$$

که در آن از $df_0/d\mu = -df_0/d\varepsilon$ استفاده کرده‌ایم. همچنین از $f_0(0) = 0$ برای $\varepsilon = \infty$ استفاده کرده‌ایم. در دماهای پایین $1 \simeq f(0)$ است؛ بنابراین طرف راست ۸۵-۱۴ همان $F(\mu)$ است، که با تقریب تابع دلتا سازگاری دارد. بنابراین

$$df_0/dx = \delta(\varepsilon - \mu)d\mu/dx \quad (۸۶-۱۴)$$

چگالی شار ذره، از ۷۱-۱۴، عبارت است از

$$J_n^x = -(d\mu/dx)\tau_c \int v_x^2 \delta(\varepsilon - \mu) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (۸۷-۱۴)$$

که τ_c در آن زمان واهلش در سطح کره فرمی، $\varepsilon = \mu$ ، است. مقدار انتگرال عبارت است از

$$\frac{1}{3} v_F^2 (3n/2\varepsilon_F) = n/m \quad (۸۸-۱۴)$$

که در آن بنابه ۷-۱۷ از $\mathcal{D}(\mu) = 3n/2\varepsilon_F$ در صفر مطلق، استفاده کرده‌ایم، که $\varepsilon_F \equiv \frac{1}{2} m v_F^2$ سرعت فرمی v_F روی سطح فرمی را تعریف می‌کند. بنابراین

$$J_n^x = -(n\tau_c/m)d\mu/dx \quad (۸۹-۱۴)$$

در صفر مطلق $(\mu(0) = (\hbar^2/2m)(3\pi^2 n)^{2/3})$ است، به این ترتیب

$$\begin{aligned} d\mu/dx &= \left\{ \frac{2}{3} (\hbar^2/2m)(3\pi^2)^{2/3} / n^{1/3} \right\} dn/dx \\ &= \frac{2}{3} (\varepsilon_F/n) dn/dx \end{aligned} \quad (۹۰-۱۴)$$

بنابراین ۷۸-۱۴ تبدیل می‌شود به

$$J_n^x = -(2\tau_c/3m)\varepsilon_F dn/dx = -\frac{1}{3}v_F^2\tau_c dn/dx \quad (91-14)$$

ضریب پخش ضریب dn/dx است

$$D = \frac{1}{3}v_F^2\tau_c \quad (92-14)$$

که شباهت زیادی از نظر شکل با نتیجه ۷۷-۱۴ برای توزیع کلاسیکی سرعتها دارد. در ۹۲-۱۴ زمان واهلش باید برای انرژی فرمی گرفته شود.

می‌بینیم مسائل تراورد را در مواردی مانند فلزات، که توزیع فرمی-دیراک صادق است، می‌توانیم به همان آسانی مواردی حل کنیم که تقریب کلاسیکی صادق است.

رسانایی الکتریکی

رسانایی الکتریکی همدم، σ ، از جواب ضریب پخش ذره به دست می‌آید اگر چگالی شار ذره را در بار ذره q ضرب کنیم و به جای گرادیان پتانسیل شیمیایی $d\mu/dx$ ، گرادیان پتانسیل خارجی $q d\varphi/dx = -qE_x$ را قرار دهیم، که E_x در آن مؤلفه x شدت میدان الکتریکی است. چگالی جریان الکتریکی برای گاز کلاسیکی با زمان واهلش τ_c از ۷۶-۱۴ نتیجه می‌شود

$$\mathbf{J}_q = (nq^2\tau_c/m)\mathbf{E}; \quad \sigma = nq^2\tau_c/m \quad (93-14)$$

برای توزیع فرمی-دیراک، با استفاده از ۸۹-۱۴، داریم

$$\mathbf{J}_q = (nq^2\tau_c/m)\mathbf{E}; \quad \sigma = q^2\tau_c/m \quad (94-14)$$

قوانین گازهای رقیق

تا اینجا، در این فصل برای بررسی تراورد، مسافت آزاد میانگین را در مقایسه با ابعاد دستگاه کوچک فرض کرده‌ایم. در فشار گاز 10^{-6} atm در دمای اتاق، مسافت آزاد میانگین هر مولکول از مرتبه ۲۵ cm است. قطر یک لوله دستگاه خلأ آزمایشگاهی می‌تواند از مرتبه ۲۵ cm، و بنابراین از مرتبه مسافت آزاد میانگین باشد. بهتر است در اینجا مرزی تعیین کنیم و فشارهای پایینتر از 10^{-6} atm را خلأ بالا بنامیم. این فشار تقریباً برابر با 1 N m^{-2} یا $10^{-6} \text{ kg cm}^{-2}$ است.

یا $7.6 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}$ یا $7.6 \times 10^{-4} \text{ torr}$ است. به قلمروی که در آن مسافت آزاد میانگین به مراتب بزرگتر از ابعاد دستگاه است قلمرو نودسن گفته می‌شود. اطلاع از رفتار گازها در این قلمرو فشار برای استفاده از پمپهای خلأ بالا و وسایل مربوط به آنها اهمیت دارد.

واژگانی که انجمن خلأ آمریکا توصیه می‌کند برحسب torr بیان می‌شود، که در آن $1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg} = 1.333 \times 10^{-3} \text{ bar} = 1.333 \text{ Nm}^{-2} = 1.333 \text{ dyne cm}^{-2}$ اینجا $1 \text{ bar} \equiv 10^6 \text{ dyne cm}^{-2}$ $1 \text{ bar} = 9.87 \times 10^4 \text{ dyne cm}^{-2}$ جو استاندارد است. به این ترتیب:

خلأ بالا $10^{-2} - 10^{-6} \text{ torr}$

خلأ خیلی بالا $10^{-6} - 10^{-9} \text{ torr}$

خلأ فوق بالا زیر 10^{-9} torr

شارش مولکولها از یک روزنه

در قلمرو نودسن نیازی نداریم مسئله شارش هیدرودینامیکی را حل کنیم تا آهنگ برون شارش مولکولهای گاز را از یک روزنه پیدا کنیم، زیرا مولکولها با یکدیگر کاری ندارند. فقط باید آهنگ برخورد مولکولها به واحد سطح در واحد زمان، J_n ، را حساب کنیم. برای چگالی شار رابطه زیر را به دست می‌آوریم

$$J_n = \frac{1}{4} n \bar{c} \quad (95-14)$$

که در آن n چگالی و \bar{c} تندی میانگین یک مولکول گاز است. برای اثبات ۹۵-۱۴، مکعب یکه‌ای حاوی n مولکول را در نظر بگیرید. هر مولکول در واحد زمان $\frac{1}{4} \bar{c}_z$ بار به وجه z مکعب برخورد می‌کند، بنابراین در واحد زمان $\frac{1}{4} n \bar{c}_z$ مولکول به واحد سطح برخورد می‌کنند.

\bar{c}_z را برحسب \bar{c} حساب می‌کنیم. چون $c_z = c \cos \theta$ است، به میانگین $\cos \theta$ روی نیمکره نیاز داریم:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{2\pi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta}{2\pi \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta} = \frac{1}{2} \quad (96-14)$$

بنابراین $\bar{c}_z = \frac{1}{4} \bar{c}$ و ۹۵-۱۴ به دست می‌آید. عبارت ۹۵-۱۴ برای شار مبنای بسیاری از محاسبات شارش گاز را در ناحیه نودسن تشکیل می‌دهد.

اگر مساحت روزنه برابر با A باشد، شار کل ذره، یعنی تعداد ذرات بر واحد زمان عبارت است از

$$\Phi = \frac{1}{4} An\bar{c} = nS \quad (97-14)$$

که در آن

$$S = \frac{1}{4} A\bar{c} \quad (98-14)$$

رسانندگی S روزنه بنابه تعریف حجم گازی است که در واحد زمان از روزنه شارش می‌کند، و حجم در فشار واقعی p گاز در نظر گرفته می‌شود. رسانندگی معمولاً برحسب لیتر بر ثانیه بیان می‌شود. برای مولکول متوسط هوا در $T = 300 \text{ K}$ داریم $\bar{c} \approx 47 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ ؛ برای یک روزنه دایره‌ای به قطر 10 cm ، رابطه ۹۸-۱۴ به رسانندگی ثانیه/لیتر ۹۱۷ می‌انجامد، که تقریباً ثانیه/لیتر 1000 است. برای روزنه‌ای با رسانندگی معین شار کل ذره متناسب با چگالی n یا، چون $p = n\tau$ است، متناسب با فشار p است

$$\Phi = \frac{p}{\tau} S = \frac{1}{\tau} Q \quad (99-14)$$

در اینجا کمیت

$$Q = pS \quad (100-14)$$

را تعریف کرده‌ایم، که گاهی عبوری نامیده می‌شود، و بین فیزیکدانان خلأ به‌عنوان معیار مناسبی از شارش رواج دارد. کمیت Q از نظر عددی (نه ابعادی) برابر با حجم گازی است که در واحد زمان شارش می‌کند، البته برای حجمی که در فشار واحد است، در هر یکایی که برای بیان فشار به‌کار می‌رود. فیزیکدانان خلأ ترجیح می‌دهند فشار را برحسب تر بیان کنند، بنابراین معمولاً شار را به تر-لیتر بر ثانیه بیان می‌کنند. بنابه قانون گاز ایده‌آل ۱ تر-لیتر در 300 K معادل 5.35×10^{-5} مول یا 3.22×10^{19} مولکول است.

در محاسبات بالا شارش گاز از طریق یک روزنه به داخل خلأ کامل را توصیف کرده‌ایم. اگر گاز در هر دو طرف وجود داشته باشد، شار خالص از طرف ۱ به طرف ۲ چنین خواهد بود

$$\Delta\Phi = \frac{1}{4} A(n_1\bar{c}_1 - n_2\bar{c}_2) = \frac{1}{4} A \left(\frac{p_1\bar{c}_1}{\tau_1} - \frac{p_2\bar{c}_2}{\tau_2} \right) \quad (101-14)$$

شرط صفر بودن شار خالص عبارت است از

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\tau_1 \bar{c}_2}{\tau_2 \bar{c}_1} = \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} \right)^{1/2} \quad (102-14)$$

که از تناسب \bar{c} با $\tau^{1/2}$ استفاده کردیم. در قلمرو نودسن، اگر دماها در دو طرف متفاوت باشند فشارهای برابر به معنای شار خالص صفر نیست. در فشارهای برابر گاز از طرف سرد به طرف گرم شارش خواهد کرد؛ لازمهٔ صفر بودن شار گاز این است که فشار طرف گرم بالاتر باشد.

اگر $\tau_1 = \tau_2$ باشد، معادلهٔ ۱۰۱-۱۴ را می‌توان به این صورت نوشت

$$\Delta\Phi = (n_1 - n_2)S = \frac{1}{\tau} (p_1 - p_2)S = \frac{1}{\tau} \Delta Q \quad (103-14)$$

که در آن

$$\Delta Q = p_1 S - p_2 S = Q_1 - Q_2 \quad (104-14)$$

مثال: شارش از میان یک لولهٔ بلند. فرض می‌کنیم مولکولهایی که به جدارهٔ داخلی لوله می‌خورند در تمام جهتها بازتابیده می‌شوند؛ یعنی فرض می‌کنیم بازتاب در سطح پخشی است. بنابراین وقتی که شارش خالصی وجود دارد، انتقال خالص تکانه به لوله هم وجود دارد، و باید از یک سر فشاری اعمال کنیم تا انتقال تکانه تأمین شود. فرض کنید مؤلفهٔ موازی با جدارهٔ سرعت مولکولهای گاز قبل از برخورد با جداره u باشد. انتقال تکانه به جدارهٔ لوله را از روی این فرض برآورد می‌کنیم که هر برخورد با جداره تکانهٔ $M\langle u \rangle$ را انتقال می‌دهد. آهنگ شارش در امتداد لوله $nA\langle u \rangle$ است؛ که A در آن مساحت دهانه است. آهنگ برخورد مولکولها به دیواره، بنابه ۹۵-۱۴ عبارت است از

$$\frac{1}{4} \pi L d n \bar{c} \quad (105-14)$$

که در آن d قطر و L طول لوله است. انتقال تکانه به لوله باید مساوی با نیروی ناشی از دیفرانسیل فشار Δp باشد

$$\frac{1}{4} \pi L d n \bar{c} M \langle u \rangle = A \Delta p \quad (106-14)$$

از حل این معادله برای سرعت شارش $\langle u \rangle$ نتیجه می‌شود

$$\langle u \rangle = \frac{\Delta p}{n} \frac{1}{M\bar{c}} \frac{4A}{\pi L d} = \frac{\Delta p}{n} \frac{1}{M\bar{c}} \frac{d}{L} \quad (107-14)$$

شار خالص مساوی است با

$$\Delta\Phi = n\langle u \rangle A = \Delta p \frac{Ad}{M\bar{c}L} = \frac{\Delta p}{\tau} S \quad (108-14)$$

که در آن

$$S = \tau \Delta\Phi / \Delta p = \frac{\tau}{M\bar{c}} \frac{Ad}{L} \quad (109-14)$$

رسانندگی لوله است، که مشابه رسانندگی روزنه، معادله ۹۷-۱۴، تعریف شده است. یک محاسبه مفصل‌تر، با میانگین‌گیری دقیق‌تر روی توزیع سرعت، به رسانندگی‌ای می‌انجامد که با ۱۰۹-۱۴ در یک ضریب $8/3\pi$ تفاوت دارد

$$S = \frac{8}{3\pi} \frac{\tau Ad}{M\bar{c}L} = \frac{2\tau d^2}{3M\bar{c}L} \quad (110-14)$$

رسانندگی لوله نمی‌تواند بزرگتر از رسانندگی روزنه‌ای با همان مساحت باشد. با استفاده از ۱۰۹-۱۴ و ۱۱۰-۱۴ در پایین، نتیجه می‌شود

$$S_{\text{لوله}} / S_{\text{روزنه}} = \frac{32}{3\pi} \frac{\tau d}{M\bar{c}^2 L} = \frac{4d}{3L} \quad (111-14)$$

این نسبت برای $3L < 4d$ بزرگتر از یک خواهد بود. در نوشتن ۱۰۶-۱۴ تلویحاً فرض کردیم که همه مولکولها با دیواره لوله برخورد می‌کنند. برای لوله کوتاه این‌طور نخواهد بود. برای اینکه جواب ما معتبر باشد باید فرض کنیم که لوله آن‌قدر بلند هست که نسبت ۱۱۱-۱۴ را در مقایسه با یک کوچک کند، که به این معناست

$$L \gg \frac{4}{3}d \quad (112-14)$$

با استفاده از مثال قبلی‌مان برای رسانندگی روزنه، برای لوله‌ای به طول ۱ متر و قطر ۱۰ cm، و برای هوا در 300 K ، رسانندگی حدود ۱۲۲ لیتر بر ثانیه به دست می‌آید.

سرعت پمپ

سرعت پمپ مشابه رسانندگی روزنه یا لوله تعریف می‌شود؛ این کمیت بنا به تعریف حجم پمپ شده بر واحد زمان است، که حجم در هنگام ورود به پمپ اندازه گرفته می‌شود. از همان نماد S که برای رسانندگی به کار می‌رود استفاده می‌کنیم؛ رسانندگی روزنه یا لوله را گاهی سرعت آن می‌نامیم. حاصلضرب $Q = pS$ برای پمپ غالباً عبوری پمپ نامیده می‌شود.

اگر پمپی یک دستگاه خلأ را از طریق لوله‌ای با رسانندگی S_t با سرعت S_p تخلیه کند، سرعت مؤثر پمپ کردن این ترکیب، $S_{\text{مؤثر}}$ ، از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\frac{1}{S_{\text{مؤثر}}} = \frac{1}{S_p} + \frac{1}{S_t} \quad (14-113)$$

درست مانند رسانندگی دو رساننده الکتریکی در حالت متوالی.

اثبات: فرض کنید فشار در انتهای ورودی لوله p_1 ، و در موقع ورود به پمپ در انتهای خروجی لوله p_2 باشد. پیوستگی شار ایجاب می‌کند که داشته باشیم

$$p_1 S_{\text{مؤثر}} = (p_1 - p_2) S_t = p_2 S_p \quad (14-114)$$

بنابراین

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{S_p}{S_{\text{مؤثر}}} = \frac{S_t + S_p}{S_t} = S_p \left(\frac{1}{S_p} + \frac{1}{S_t} \right) \quad (14-115)$$

که معادل است با ۱۱۳-۱۴.

رابطه ۱۱۳-۱۴ برای $S_{\text{مؤثر}}$ توضیح می‌دهد که چرا باید در دستگاه‌های خلأ بالا رابط میان پمپ و محفظه‌ای که باید تخلیه شود تا حد ممکن کوتاه‌تر و قطر آن بزرگتر باشد. یک لوله رابط بلند و باریک از پمپی با سرعت بالا بهره‌برداری ضعیفی می‌کند. به علاوه، سرعت خود پمپ نمی‌تواند بزرگتر از رسانندگی دهانه‌اش باشد.

پمپی با سرعت مؤثر S با چه سرعتی حجم V را تخلیه می‌کند؟ از قانون گاز ایده‌آل $pV = N\tau$ ، و از تعریف سرعت پمپ مشابه معادله ۱۴-۹۹ را به دست می‌آوریم

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\tau}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{Q}{V} = \frac{pS}{V} \quad (14-116)$$

اگر سرعت پمپ مستقل از فشار باشد، این معادله دیفرانسیل دارای جواب زیر است

$$p(t) = p(0) \exp(-t/t_0); \quad t_0 = V/S \quad (117-14)$$

برای حجم ۱۰۰ لیتری متصل به پمپی با سرعت ۱۰۰ لیتر بر ثانیه، فشار باید به میزان $1/e$ بر ثانیه کاهش پیدا کند.

هر کار بر تکنولوژی خلا به زودی متوجه می شود که تخلیه سیستم خلا در نواحی خلا بالا و فوق بالا، از آنچه بر مبنای سرعت پمپ کردن و حجم سیستم انتظار می رود، خیلی کندتر صورت می گیرد. تصعید گاز سطحی — غالباً تا چندین مرتبه بزرگی — بر گاز حجمی غالب است. سطح مولکولهای برآشامیده را به همان سرعت که پمپ مولکولها را از حجم تخلیه می کند از خود گسیل می کند.

خلاصه

۱. احتمال اینکه یک اتم سرعتی در بازه v و dv داشته باشد عبارت است از

$$P(v)dv = 4\pi(M/2\pi\tau)^{3/2}v^2 \exp(-Mv^2/2\tau)dv$$

که توزیع سرعت ماکسول است.

۲. پخش با روابط

$$J_n = -D \text{grad } n; \quad D = \frac{1}{3} \bar{c} l$$

توصیف می شود که \bar{c} در آن تندی میانگین و l مسافت آزاد میانگین است.

۳. رسانایی گرمایی با روابط

$$J_u = -K \text{grad } \tau; \quad K = \frac{1}{3} \hat{C}_V \bar{c} l$$

توصیف می شود، که \hat{C}_V در آن به واحد حجم مربوط می شود.

۴. ضریب گرانروی از رابطه زیر به دست می آید

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{c} l$$

که در آن ρ چگالی جرمی است.

۵. طبق اصل موازنه تفصیلی، در تعادل گرمایی آهنگ هر فرایندی که به یک حالت معین منجر می‌شود باید دقیقاً برابر آهنگ فرایند معکوسی باشد که از آن حالت سرچشمه می‌گیرد.

۶. معادلهٔ تراورد بولتزمن در تقریب زمان واهلش عبارت است از

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \alpha \cdot \text{grad}_v f + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_v \cdot \text{grad}_r f = -\frac{f - f_0}{\tau_c}$$

۷. رسانایی الکتریکی یک گاز فرمی عبارت است از

$$\sigma = nq^2 \tau_c / m$$

که τ_c در آن زمان واهلش است.

مسائل

۱. تندیهای میانگین در یک توزیع ماکسولی. (الف) نشان دهید که ریشهٔ میانگین مربعی سرعت v_{rms} مساوی است با

$$v_{\text{rms}} = \langle v^2 \rangle^{1/2} = (3\tau/M)^{1/2} \quad (118-14)$$

چون $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ و $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ است، نتیجه می‌شود که

$$\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = (\tau/M)^{1/2} = v_{\text{rms}}/3^{1/2} \quad (119-14)$$

این جوابها را می‌توان مستقیماً از عبارت مربوط به میانگین انرژی جنبشی گاز ایده‌آل (فصل ۳) نیز به دست آورد. (ب) نشان دهید که محتملترین مقدار تندی v_{mp} مساوی است با

$$v_{\text{mp}} = (2\tau/M)^{1/2} \quad (120-14)$$

منظور از محتملترین مقدار تندی بیشینهٔ توزیع ماکسول به‌عنوان تابعی از v است. ملاحظه کنید که $v_{\text{mp}} < v_{\text{rms}}$ است. (ج) نشان دهید که تندی میانگین \bar{c} مساوی است با

$$\bar{c} = \int_0^\infty dv v P(v) = (8\tau/\pi M)^{1/2} \quad (121-14)$$

تندی میانگین را به صورت $\langle |v| \rangle$ نیز می‌توان نوشت. نسبت

$$v_{\text{rms}}/\bar{c} = 1.086 \quad (14-122)$$

(د) نشان دهید که \bar{c}_z ، میانگین قدرمطلق مؤلفه z سرعت یک اتم، مساوی است با

$$\bar{c}_z \equiv \langle |v_z| \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \bar{c} = (\sqrt{2\pi}/\pi M)^{1/2} \quad (14-123)$$

۲. میانگین انرژی جنبشی در یک باریکه. (الف) انرژی جنبشی میانگین را در باریکه‌ای از مولکولها که از روزنه کوچکی در یک کوره در دمای T خارج می‌شوند پیدا کنید. (ب) حالا فرض کنید که مولکولها توسط روزنه دومی واقع در مسیر باریکه خروجی موازی شوند، به طوری که مولکولهایی که از روزنه دوم عبور می‌کنند تنها یک مؤلفه سرعت کوچک عمود بر محور گسیل داشته باشند. انرژی جنبشی میانگین چقدر است؟ توضیح: مولکولها در باریکه برخورد ندارند و پس از خروج از کوره در تعادل گرمایی واقعی به سر نمی‌برند. گازی که در کوره به جا می‌ماند مولکولهای سریع خود را از دست می‌دهد، و گاز باقیمانده اگر توسط گرمایی که از طریق دیواره‌های کوره به داخل جاری می‌شود دوباره گرم نشود، سردتر خواهد شد.

۳. نسبت رسانایی گرمایی به الکتریکی. برای یک گاز کلاسیکی از ذراتی با بار q نشان دهید که برحسب یکاهای قراردادی برای K و T

$$K/T\sigma = 3k_B^2/2q^2 \quad \text{یا} \quad K/\tau\sigma = 3/2q^2 \quad (14-124)$$

این نتیجه نسبت ویدمان-فرانتس نامیده می‌شود.

۴. رسانایی گرمایی فلزات. رسانایی گرمایی مس در دمای اتاق تا حدود زیادی توسط الکترونهای رسانش، که در هر اتم یکی است، صورت می‌گیرد. مسافت آزاد میانگین الکترونها در 300 K از مرتبه 10^{-8} cm $\times 400$ است. چگالی الکترونهای رسانش برابر با $8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ است. (الف) سهم الکترونی را در ظرفیت گرمایی؛ (ب) سهم الکترونی را در رسانایی گرمایی؛ و (ج) رسانایی الکتریکی را برآورد کنید. یکاها را مشخص کنید.

۵. معادله بولتزمن و رسانایی گرمایی. رسانه‌ای با گرادیان دمای dT/dx را در نظر بگیرید. چگالی ذره ثابت است. (الف) معادله ترابرد بولتزمن را در تقریب زمان واهلس به‌کار ببرید تا توزیع

کلاسیکی غیرتعادلی مرتبه اول را پیدا کنید:

$$f \simeq f_0 - v_x \tau_c \left(-\frac{v_x}{\tau_c} + \frac{\varepsilon}{\tau_c^2} \right) f_0 \frac{d\tau}{dx} \quad (125-14)$$

(ب) نشان دهید که شار انرژی در جهت x عبارت است از

$$J_u = - \left(\frac{d\tau}{dx} \right) \tau_c \int v_x^2 \left(-\frac{v_x \varepsilon}{\tau_c} + \frac{\varepsilon^2}{\tau_c^2} \right) f_0 \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (126-14)$$

که در آن $v_x^2 = 2\varepsilon/3m$ است. (ج) با محاسبه انتگرال، عبارت $K = 5n\tau \tau_c/m$ را برای ضریب رسانایی گرمایی به دست بیاورید.

۶. شارش در لوله. نشان دهید که وقتی مایعی در یک لوله باریک تحت اختلاف فشار p میان سرهای آن شارش می‌کند، حجم کل در حال شارش در داخل لوله در واحد زمان مساوی است با

$$\dot{V} = (\pi a^4 / 8\eta L) p \quad (127-14)$$

که η گرانیوی، L طول؛ و a شعاع است. شارش را آرام و سرعت شارش را در جداره‌های لوله صفر فرض کنید.

۷. سرعت لوله. نشان دهید که برای هوا در 20°C سرعت لوله به لیتر بر ثانیه تقریباً از رابطه زیر به دست می‌آید

$$S_T \simeq \frac{12d^3}{L + \frac{4}{3}d} \quad (128-14)$$

که در آن طول L و قطر d برحسب سانتی‌متر است؛ به منظور تصحیح اثرهای انتهایی روی لوله‌ای با طول متناهی دو انتهای لوله را به صورت دو نیمه یک روزه در حالت متوالی با لوله در نظر گرفته‌ایم.

۱۵

انتشار

هدف این فصل پایانی این است که مهمترین مسائل انتشار گرما و انتشار صوت را در حوزه بحث کتاب بگنجانیم که هر دو موضوعهایی کلاسیک در آموزش فیزیک گرما هستند.

معادلهٔ رسانش گرما

ابتدا به دست آوردن معادلهٔ پخش را در نظر بگیرید، که از قانون فیک ۱۴-۱۹ برای چگالی شار ذره به دست می‌آید

$$\mathbf{J}_n = -D_n \text{grad } n \quad (۱-۱۵)$$

که D_n در آن ضریب پخش ذره و n چگالی ذره است. معادلهٔ پیوستگی

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_n = 0 \quad (۲-۱۵)$$

پایستگی تعداد ذرات را تضمین می‌کند. چون $\text{div grad} \equiv \nabla^2$ است، از قرار دادن ۱-۱۵ در ۲-۱۵ نتیجه می‌شود

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_n \nabla^2 n \quad (3-15)$$

این معادله دیفرانسیل جزئی، پخش وابسته به زمان چگالی ذره را توصیف می‌کند. معادله رسانایی گرمایی به‌نحو مشابهی به‌دست می‌آید. بنابه ۱۴-۲۷ تا ۱۴-۳۰ در یک رسانه همگن داریم

$$\mathbf{J}_u = -K \text{grad } \tau \quad (4-15)$$

معادله پیوستگی برای چگالی انرژی عبارت است از

$$\hat{C} \frac{\partial \tau}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_u = 0 \quad (5-15)$$

که در آن ظرفیت گرمایی بر واحد حجم است. از ترکیب ۱۵-۴ و ۱۵-۵ معادله رسانش گرما به‌دست می‌آید

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} = D_\tau \nabla^2 \tau; \quad D_\tau \equiv K/\hat{C} \quad (6-15)$$

این معادله پخش وابسته به زمان دما را توصیف می‌کند. این معادله به همان صورت معادله پخش ذره ۱۵-۳ است. کمیت D_τ ضریب پخش گرمایی نامیده می‌شود؛ برای یک گاز تقریباً برابر با ضریب پخش ذره است، مانند ۱۴-۲۳.

توضیح. معادله جریان تلاطمی نظریه الکترومغناطیس^۱ همان صورت ۱۵-۳ و ۱۵-۶ را دارد. اگر B شدت میدان مغناطیسی باشد، آنگاه

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \nabla^2 B \quad (7-15)$$

۱. برای مثال، ر.ک:

ثابت D_B را می‌توان ضریب پخش مغناطیسی نامید که در SI برابر با $1/\sigma\mu$ ، و در CGS برابر با $c^2/4\pi\sigma\mu$ است. این ضریب ابعاد $t^{-1}(\text{زمان})^2$ (طول) دارد و مستقیماً متناسب با z^2 (عمق پوسته) ضرب در بسامد است. هرگاه یکی از این سه معادله، مثلاً ۱۵-۳، را حل کنیم سه مسئله را حل کرده‌ایم.

رابطهٔ پاشندگی، ω برحسب k
 دنبال جوابهای معادلهٔ پخش

$$D\nabla^2\theta = \partial\theta/\partial t \quad (۸-۱۵)$$

می‌گردیم که به شکل موجی

$$\theta = \theta_0 \exp[i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)] \quad (۹-۱۵)$$

باشند که ω بسامد زاویه‌ای و k عدد موج است. یک رهیافت عالی برای این مسئله تحلیل موج تخت است، اگر چه درخواهیم یافت که میرایی امواج پخشی یا امواج گرمایی آن قدر زیاد است که آنها تقریباً اصلاً موج نیستند. ۹-۱۵ را در ۸-۱۵ قرار دهید تا رابطهٔ بین k و ω به دست بیاید

$$Dk^2 = i\omega \quad (۱۰-۱۵)$$

رابطهٔ $\omega(k)$ برای موج تخت رابطهٔ پاشندگی نامیده می‌شود.

نفوذ نوسان دما

تغییرات دما در رسانهٔ نیم بینهایت $z > 0$ را وقتی در نظر بگیرید که دمای صفحهٔ $z = 0$ به طور تناوبی با زمان به صورت زیر تغییر می‌کند

$$\theta(0, t) = \theta_0 \cos \omega t \quad (۱۱-۱۵)$$

که همان قسمت حقیقی $\theta_0 \exp(-i\omega t)$ ، برای θ_0 حقیقی، است. در این صورت دما در رسانهٔ $z > 0$ عبارت است از

$$\begin{aligned} \theta(z, t) &= \theta_0 \operatorname{Re} \{ \exp[i(kz - \omega t)] \} \\ &= \theta_0 \operatorname{Re} \{ \exp[i^{3/2}(\omega/D)^{1/2}z - i\omega t] \} \end{aligned} \quad (۱۲-۱۵)$$

که در آن Re نمایانگر قسمت حقیقی است و $i^{3/2} = (i-1)/\sqrt{2}$ است. بنابراین با تعریف $\delta \equiv (2D/\omega)^{1/2}$

$$\begin{aligned}\theta(z, t) &= \theta_0 \text{Re} \{ \exp(-z/\delta) \exp[i(z/\delta) - i\omega t] \} \\ &= \theta_0 \exp(-z/\delta) \cos(\omega t - z/\delta)\end{aligned}\quad (13-15)$$

کمیت $\delta = (2D/\omega)^{1/2}$ دارای ابعاد طول است و نمایانگر عمق نفوذ مشخصه تغییر دما است: در این عمق دامنه نوسانات θ به میزان e^{-1} کاهش می‌یابد. عمق مشخصه اگر با معادله جریان تلاطمی سروکار داشته باشیم عمق پوسته نامیده می‌شود. موج در رسانه به شدت میرا می‌شود- دامنه موج در مسافتی برابر با 2π طول موج به میزان e^{-1} کاهش پیدا می‌کند.

اگر ضریب پخش گرمایی خاک را $D \approx 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ بگیریم، آنگاه عمق نفوذ چرخه روزانه گرمایش زمین توسط خورشید و سرمایش زمین توسط آسمان شب ($\omega = 2\pi \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) مساوی است با

$$L(\text{روزانه}) = (2D/\omega)^{1/2} \approx 5 \text{ cm}$$

برای چرخه سالیانه،

$$L(\text{سالیانه}) \approx 1 \text{ m}$$

یک لایه 10 cm خاک بر روی یک سرداب باعث تعدیل تغییرات روز/شب دمای سطحی خواهد شد، اما تغییرات تابستان/زمستان مستلزم وجود چند متر خاک بر روی سرداب است. مقادیر واقعی ضریب پخش گرمایی به ترکیب و شرایط خاک یا سنگ حساسیت دارند. توجه کنید که نمره کیفیت برای ساختمان سرداب شامل ضریب پخش گرمایی است، و نه فقط رسانایی.

تحول یک تپ

معادله پخش علاوه بر جوابهای موجی به صورت ۹-۱۵، چند جواب مفید دیگر هم دارد. با جایگذاری در ۸-۱۵ تحقیق می‌کنیم که

$$\theta(x, t) = (\pi Dt)^{-1/2} \exp(-x^2/4Dt) \quad (14-15)$$

یک جواب است. ضریب تناسب طوری انتخاب شده است که

$$\int_{-\infty}^{\infty} \theta(x, t) dx = 1 \quad (15-15)$$

باشد. جواب ۱۴-۱۵ متناظر با تحول زمانی تپی است که در $t = 0$ به صورت تابع دلتای دیراک $\delta(x)$ است، که در $x = 0$ به تیزی جایگزیده است، و در جاهای دیگر صفر است.

این تپ ممکن است تپ دما باشد، مثل وقتی که یک تپ لیزر یا تپ باریکهٔ الکترون سطحی را لحظه‌ای گرم می‌کند. فرض کنید مقدار گرمای نهاده شده بر روی واحد سطح برابر با Q باشد. در این صورت توزیع دما از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$\theta(x, t) = (2Q/\hat{C}_V)(4\pi Dt)^{-1/2} \exp(-x^2/4Dt) \quad (16-15)$$

که \hat{C}_V در آن ظرفیت گرمایی بر واحد حجم ماده است. این تابع در شکل ۱-۱۵ رسم شده است. ضریب ۲ از این فرض ناشی می‌شود که تمام گرما از سطح به داخل شارش می‌کند، در حالی که برای جواب ۱۴-۱۵ فرض کرده بودیم شارش متقارن است. مثال دیگری از کاربرد ۱۴-۱۵ پخش شدن ناخالصیهای نهاده شده روی سطح نیمرساناست، تا یک اتصال $p-n$ داخل نیمرسانا تشکیل دهند.

تپ با افزایش زمان به بیرون گسترش می‌یابد. مقدار میانگین مربعی x از رابطهٔ

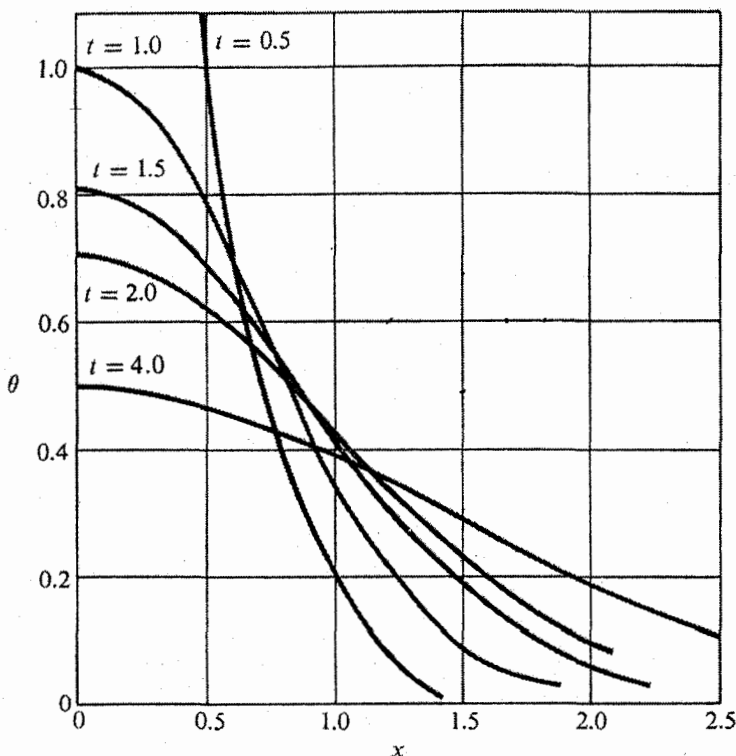
$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 \theta(x, t) dx / \int \theta(x, t) dx = 2Dt \quad (17-15)$$

پس از محاسبهٔ انتگرالهای گاوسی به دست می‌آید. مقدار ریشهٔ میانگین مربعی عبارت است از

$$x_{\text{rms}}(t) = \langle x^2 \rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2} \quad (18-15)$$

توضیح. این جواب نشان می‌دهد که پهنای توزیع به صورت $t^{1/2}$ افزایش پیدا می‌کند، که مشخصهٔ عمومی مسائل پخش و گشت کتره‌ای در یک بعد است. این اصلاً مشابه حرکت یک تپ موج در رسانهٔ غیرپاشنده نیست، که برای آن $\omega = vk$ و v سرعت ثابت است. ارتباط با حرکت براونی یا مسئلهٔ گشت کتره‌ای وقتی برقرار می‌شود که زمان هرگام گشت کتره‌ای را t بگیریم؛ در این صورت $t = Nt_0$ است، که N در آن تعداد گامها است. نتیجه می‌شود که

$$x_{\text{rms}}(t) = (2Dt_0)^{1/2} N^{1/2} \quad (19-15)$$



شکل ۱۵-۱ نمودار گسترش یک تپ دما با زمان، برای $4\pi D = 1$ ، با استفاده از معادله ۱۵-۱۶. در $t = 0$ تپ تابع دلتا است.

بنابراین جابه‌جایی rms متناسب با ریشه مربعی تعداد گام‌هاست. این نتیجه‌ای است که در مطالعات حرکت براونی، حرکت کتره‌ای ذرات کوچک معلق در مایعات، مشاهده شده است.

پخش با شرط مرزی ثابت در $x = 0$ اگر از جواب ۱۵-۸ نسبت به هر یک از متغیرهای مستقل آن مشتق یا انتگرال بگیریم، نتیجه دوباره یک جواب می‌شود. یک نمونه مهم، از انتگرال‌گیری ۱۵-۱۴ نسبت به x حاصل می‌شود:

$$\begin{aligned} \theta(x, t) &= (4\pi Dt)^{-1/2} \int_0^x dx' \exp(-x'^2/4Dt) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^u ds \exp(-s^2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf} u \end{aligned} \quad (15-20)$$

که در آن $u \equiv x/(4Dt)^{1/2}$ است. در اینجا تابع خطا را معرفی کرده‌ایم که چنین تعریف می‌شود

$$\operatorname{erf} u \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u ds \exp(-s^2) \quad (21-15)$$

جدولهای تابع خطا به آسانی در دسترس‌اند. تابع خطا خواص زیر را دارد

$$\operatorname{erf}(0) = 0; \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \operatorname{erf}(x) = 1 \quad (22-15)$$

مسئله‌ای که اهمیت عملی ویژه‌ای دارد پخش گرما یا ذرات به داخل یک جامد نامتناهی از سطحی در $x = 0$ ، با شرط مرزی ثابت $\theta = \theta_0$ در $x = 0$ و $\theta = 0$ در $x = \infty$ است. (برای $t < 0$ فرض می‌کنیم همه جا $\theta = 0$ باشد.) جواب عبارت است از

$$\theta(x, t) = \theta_0 [1 - \operatorname{erf}(x/(4Dt)^{1/2})] \quad (23-15)$$

دوباره می‌بینیم که مسافتی که در آن $\theta(x, t)$ به مقدار خاصی می‌رسد متناسب با $(4Dt)^{1/2}$ است. کاربرد این جواب در پخش ناخالصیها به داخل یک نیم‌رسانا در یک مسئله بررسی خواهد شد.

توزیع مستقل از زمان

اکنون جوابی از ۸-۱۵ را در نظر می‌گیریم که از زمان مستقل است. معادلهٔ پخش به معادلهٔ لاپلاس ساده می‌شود

$$\nabla^2 \theta = 0 \quad (24-15)$$

رسانهٔ نیم بینهایتی را در نظر بگیرید که به صفحه $z = 0$ ختم می‌شود و در امتداد محور z مثبت گسترش دارد. فرض کنید دما در صفحهٔ مرزی به صورت سینوسی تغییر کند:

$$\theta(x, y, 0) = \theta_0 \sin kx \quad (25-15)$$

جواب ۲۴-۱۵ در رسانه عبارت است از

$$\theta(x, y, z) = \theta_0 \sin kx \exp(-kz) \quad (26-15)$$

تغییر دما به طور نمایی با فاصله از صفحه مرزی میرا می شود. توزیع دما در مسئله مستقل از زمان باید توسط منابع گرمایی ثابت روی صفحه مرزی $z = 0$ حفظ شود.

انتشار امواج صوتی در گازها

نتایجی را که پیشتر در این کتاب پیدا کردیم می توان در مطالعه امواج صوتی در گازها به کار برد. اثرهای گرمایی در این مسئله مهم اند. فرض کنید $\delta p(x, t)$ نمایانگر فشار وابسته به امواج صوتی باشد؛ شکل موج را می توان به این صورت نوشت

$$\delta p = \delta p_0 \exp[i(kx - \omega t)] \quad (27-15)$$

که در آن عدد موج ω بسامد زاویه ای است. موج در جهت x منتشر می شود معادله حالت را معادله حالت گاز ایده آل فرض می کنیم

$$p = \rho\tau/M \quad \text{یا} \quad pV = N\tau \quad (28-15)$$

که $\rho = NM/V$ چگالی جرمی، و M جرم مولکول است. معادله نیرو برای واحد حجم عبارت است از

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\tau}{M} \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{\rho}{M} \frac{\partial \tau}{\partial x} \quad (29-15)$$

در اینجا u مؤلفه x سرعت یک جزء حجم است. حرکت تحت معادله پیوستگی صورت می گیرد

$$\partial \rho / \partial t + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (30-15)$$

یا، در یک بعد

$$\partial \rho / \partial t + \partial(\rho u) / \partial x = 0 \quad (31-15)$$

اتحاد ترمودینامیکی عبارت است از

$$dU + p dV = \tau d\sigma \quad (32-15 \text{ الف})$$

که آن را به صورت زیر هم می‌توان نوشت

$$\frac{dU}{V} + p \frac{dV}{V} = \tau \frac{d\sigma}{dV} \quad (۳۲-۱۵)$$

اگر فرض کنیم (مشروط به بحث زیر) که هیچگونه تبادل آنتروپی حین عبور موج صوتی صورت نمی‌گیرد، معادله ۳۲-۱۵ الف تبدیل می‌شود به

$$\hat{C}_V(\partial\tau/\partial t) + (p/V)(\partial V/\partial t) = 0 \quad (۳۳-۱۵)$$

که \hat{C}_V در آن ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، بر واحد حجم است. جمله دوم را می‌توانیم برحسب $\partial\rho/\partial t$ بنویسیم، زیرا $\rho = NM/V$ و $(\partial\rho/\partial t) = -(\rho/V)(\partial V/\partial t)$ است. به این ترتیب اتحاد ترمودینامیکی به صورت زیر در می‌آید

$$\hat{C}_V(\partial\tau/\partial t) - (p/\rho)(\partial\rho/\partial t) = 0 \quad (۳۴-۱۵)$$

انحرافهای نسبی s و θ را به صورت زیر تعریف می‌کنیم

$$\rho = \rho_0(1 + s); \quad \tau = \tau_0(1 + \theta) \quad (۳۵-۱۵)$$

که ρ_0 و τ_0 در آنها چگالی و دما در غیاب موج صوتی است. فرض می‌کنیم که u ، s ، و θ به صورت موج سیار باشند: $\exp[i(kx - \omega t)]$. سه معادله ۲۹-۱۵، ۳۱-۱۵، و ۳۴-۱۵ که ناظر بر حرکت‌اند اکنون تبدیل می‌شوند به

$$-i\omega\rho u + ik[(\tau\rho_0/M)s + (\rho\tau_0/M)\theta] = 0 \quad (۳۶-۱۵)$$

$$-i\omega\rho_0 s + ik(\rho_0 u s + \rho u) = 0 \quad (۳۷-۱۵)$$

$$-i\omega\tau_0 \hat{C}_V \theta + i\omega(p/\rho)\rho_0 s = 0 \quad (۳۸-۱۵)$$

فرض می‌کنیم که در دامنه‌های نسبتاً کوچک تقریب خوبی باشد که در این معادله‌ها از جملات شامل مجذورها و حاصلضربهای u ، s ، و θ صرف‌نظر کنیم. برای مثال $\rho u = \rho_0(1 + s)u$ اگر از حاصلضرب su صرف‌نظر کنیم تبدیل می‌شود به $\rho_0 u$. به این ترتیب، معادله‌های بالا با

حذف شاخصها از ρ و τ ، ساده می‌شوند به

$$\omega u - (k\tau/M)s - (k\tau/M)\theta = 0 \quad (39-15)$$

$$\omega s - ku = 0 \quad (40-15)$$

$$\hat{C}_V \theta - ns = 0 \quad \text{یا} \quad \tau \hat{C}_V \theta - ps = 0 \quad (41-15)$$

که n چگالی است. این معادلات فقط در صورتی جواب دارند که

$$\omega = (\gamma\tau/M)^{1/2} k \quad (42-15)$$

که در آن $\gamma = (\hat{C}_V + n)/\hat{C}_V = \hat{C}_p/\hat{C}_V$ برحسب یکاهای ما است. سرعت صوت عبارت است از

$$v_s = \partial\omega/\partial k = (\gamma\tau/M)^{1/2} \quad (43-15)$$

این نتیجه برای گازهای تک‌اتمی از پایینترین بسامدها تا بسامدهای بالا صادق است، تنها با این محدودیت که طول موج آکوستیک به مراتب بزرگتر از مسافت آزاد میانگین آنها باشد. این شرط معیار مناسب بودن روش هیدرودینامیکی مستتر در معادله نیرو، ۱۵-۲۹، است.

واهلش گرمایی

برای گازهای چند اتمی رابطه ۱۵-۴۳ در بسامدهای پایین صحیح است، اما وقتی بسامد افزایش پیدا می‌کند یک ناحیه بسامد گذار وجود دارد که بالای آن سرعت صوت زیاد می‌شود. ناحیه گذار بین بسامد پایین و بسامد بالا به اثرهای واهلش مربوط می‌شود.

واهلش گرمایی برقراری تعادل گرمایی را در یک سیستم توصیف می‌کند. اتلاف انرژی هنگامی صورت می‌گیرد که تمام بخشهای یک سیستم در یک دما نباشند؛ اتلاف وقتی شدیدترین حالت را دارد که زمان تناوب نیم‌چرخه‌های گرمایش و سرمایش در موج صوتی با زمان لازم برای تبادل گرما بین درجات آزادی مختلف سیستم قابل مقایسه باشد. در گازهای چند اتمی تحت شرایط استاندارد در انتقال انرژی بین حالت‌های ارتعاشی داخلی مولکول و حالت‌های انتقالی خارجی تأخیرهای زمانی از مرتبه 10^{-5} s وجود دارد.

فرض کنید ظرفیت گرمایی C_1 و دمای $(1 + \theta_1)\tau_0 = \tau_1$ به حالت‌های داخلی تعلق داشته

باشد و C_V و $\tau = \tau_0(1 + \theta)$ متعلق به حالت‌های انتقالی باشد. آنگاه ۱۵-۳۴ تبدیل می‌شود به

$$C_1(\partial\tau_1/\partial t) + C_V(\partial\tau/\partial t) - (p/\rho)(\partial\rho/\partial t) = 0 \quad (44-15)$$

یا، به جای ۱۵-۳۸

$$-i\omega\tau_0 C_1\theta_1 - i\omega\tau_0 C_V\theta + i\omega(p/\rho)\rho_0 s = 0 \quad (45-15)$$

فرض کنید انتقال انرژی بین حالت‌های داخلی و خارجی با زمان تأخیر مشخصه t_0 صورت بگیرد به طوری که

$$\partial\tau_1/\partial t = -(\tau - \tau_1)/t_0 \quad (46-15)$$

یا

$$i\omega\theta_1 = (\theta - \theta_1)/t_0 \quad (47-15)$$

در اینجا t_0 زمان واهلش نامیده می‌شود. برای تبادله چرخشی-انتقالی و تبادله ارتعاشی-انتقالی زمان‌های واهلش جداگانه‌ای وجود دارد.

از ترکیب ۱۵-۳۹، ۱۵-۴۰، ۱۵-۴۵ و ۱۵-۴۷ رابطه‌ی باشندگی

$$k^2 = \omega^2(M/\tau) \frac{C_V + C_1 + i\omega t_0 C_V}{C_p + C_1 + i\omega t_0 C_p} \quad (48-15)$$

را به دست می‌آوریم که C_p و C_V در آن به حالت‌های انتقالی به تنهایی تعلق دارد. در حد بسامد پایین $1 \ll \omega t_0$ و

$$k^2 = \omega^2(M/\tau) \frac{C_V + C_1}{C_p + C_1} = \omega^2(M/\gamma_0\tau) \quad (49-15)$$

که در آن حد بسامد پایین نسبت ظرفیت گرمایی کل $(C_p + C_1)/(C_V + C_1)$ است. حد بسامد پایین سرعت صوت عبارت است از

$$v_s(0) = (\gamma_0\tau/M)^{1/2} \quad (50-15)$$

در حد بسامد بالا $\omega t_0 \gg 1$ و

$$k^2 = \omega^2 (M/\tau) (C_V/C_p) = \omega^2 (M/\gamma_\infty \tau) \quad (51-15)$$

در اینجا γ_∞ فقط به حالت‌های انتقالی تعلق دارد؛ در بسامدهای بالا حالت‌های داخلی توسط موج صوتی برانگیخته نمی‌شوند. حد بسامد بالای سرعت صوت عبارت است از

$$v_s(\infty) = (\gamma_\infty \tau / M)^{1/2} \quad (52-15)$$

مقادیر γ در جدول ۱۵-۱ داده شده‌اند؛ اگر اصلاً هیچ حالت داخلی برانگیخته نشود $\gamma_\infty = 5/3$ است.

وقتی k مختلط است موج در حال تضعیف شدن است؛ بخش موهومی k ضریب تضعیف فشار α را به دست می‌دهد. از ۴۸-۱۵ درمی‌یابیم که جذب بیشینه بر طول موج هنگامی صورت می‌گیرد که $\omega = 2\pi/t_0$ است و تقریباً از رابطه زیر به دست می‌آید

$$(\alpha\lambda)_{\max} \simeq \frac{\pi}{4} \cdot \frac{C_p - C_V}{C_p} \cdot \frac{C_1}{C_V + C_1} \quad (53-15)$$

برای گاز CO_2 در بسامد واهلش 20 kHz تحت شرایط استاندارد کاهش شدت به اندازه $1/e$ در حدود ۴ طول موج مشاهده می‌شود که جذبی بسیار زیاد، و در توافق با نظریه است.

مثال: انتقال گرما در یک موج صوتی. معادله ۱۵-۳۳ مبین فرض هم‌آنتروپی است: این معادله رسانندگی گرمایی را که موجب انتقال مقداری انرژی گرمایی در موج صوتی بین نیم‌چرخه‌های متوالی گرم و سرد می‌شود نادیده می‌گیرد. باید این فرض را که $d\sigma = 0$ است تغییر داد تا شارش گرما حساب شود. معادله ۱۵-۶ رسانش گرما را می‌توان به این صورت نوشت

$$K \partial^2 \tau / \partial x^2 = \tau \partial \hat{\sigma} / \partial t \quad (54-15)$$

که در آن چگالی آنتروپی است. به این ترتیب ۱۵-۵۴ تبدیل می‌شود به

$$\hat{C}_V (\partial \tau / \partial t) - (p/\rho) (\partial \rho / \partial t) = K (\partial^2 \tau / \partial x^2)$$

یا

$$-i\omega\tau \hat{C}_V \theta + i\omega p s = -K\tau k^2 \quad (55-15)$$

جدول ۱-۱۵ نسبت $C_p/C_V = \gamma$ برای گازها

گاز	دما، °C	γ
هوا	۱۷	۱٫۴۰۳
H ₂ O	۱۰۰	۱٫۳۲۴
H ₂	۱۵	۱٫۴۱۰
O ₂	-۱۸۱	۱٫۴۵۰
	۱۵	۱٫۴۰۱
	۲۰۰	۱٫۳۹۶
	۲۰۰۰	۱٫۳۰۳
CO ₂	۱۵	۱٫۳۰۴
Ar	۱۵	۱٫۶۶۸
He	-۱۸۰	۱٫۶۶۰

یادآوری: برای گاز تک‌اتمی، $C_p/C_V = 5/3 = ۱٫۶۶۷$ است، $C_p/C_V = ۷/۵ = ۱٫۴۰$ ، مانند Ar و He. برای گاز دواتمی در دمایی آن قدر بالا که حرکت چرخشی برانگیخته شود، $C_p/C_V = ۹/۷ = ۱٫۲۸۶$ ، مانند O₂ و H₂ در دمای اتاق؛ در دماهایی آن قدر بالا که حرکت ارتعاشی را هم برانگیخته کند، $C_p/C_V = ۲۰/۱۷ = ۱٫۱۷۶$ ، مانند O₂ در ۲۰۰۰°C. مقادیر داده شده برای γ_0 است، که مناسب فرایندهای استاتیک و امواج صوتی در حد بسامدهای پایین است. برای امواج صوتی با بسامدهای خیلی بالا تنها حرکت انتقالی برانگیخته می‌شود و $\gamma_\infty = 5/3$ مناسب است.

وقتی به جای ۱۵-۴۱ این رابطه را به‌کار ببریم، رابطه پاشندگی $\omega(k)$ تبدیل می‌شود به

$$k^2 = \omega^2 (M/\tau) \left(\frac{\hat{C}_V + iWk^2}{\hat{C}_p + iWk^2} \right) \quad (۵۶-۱۵)$$

که $W \equiv K/\omega$ است. در بسامدهای پایین Wk^2 به مراتب کوچکتر از \hat{C}_V است، به طوری که سرعت صوت برابر با نتیجه هم‌آنتروپی $v_s = (\gamma_0 \tau/M)^{1/2}$ است. شرط $Wk^2 \ll \hat{C}_V$ اساساً شرط $\lambda \ll l$ است، که در آن l مسیر آزاد میانگین مولکولی و λ طول موج موج صوتی است. تضعیف نوسان فشار توسط بخش موهومی بردار موج k داده می‌شود و با α نشان داده می‌شود.

نتیجه حاصل از رابطه ۱۵-۵۶ در ناحیه بسامد پایین $\hat{C}_V \ll Wk^2$ این است که

$$\alpha = (\gamma_0 - 1)\rho K\omega^2 / 2v_s^2 \hat{C}_p \quad (57-15)$$

که \hat{C}_p به واحد حجم مربوط می‌شود.

خلاصه

۱. معادله رسانش گرمایی معادله دیفرانسیل جزئی‌ای است که از ترکیب معادله پدیده شناختی تراورد (قانون فوریه در اینجا) با معادله پیوستگی حاصل می‌شود. بنابراین

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} = D_\tau \nabla^2 \tau; \quad D_\tau \equiv K/\hat{C}$$

۲. معادله بخش وابسته به زمان و معادله جریان تلاطمی از یک صورت برخوردارند، به طوری که جوابهای آنها را می‌توان از برگردان جوابهای معادله رسانش گرمایی به دست آورد که غالباً جوابهای آشناتری در فیزیک هستند.

۳. غالباً مفید واقع می‌شود که جوابهایی به صورت برهم‌نهی‌های امواج تخت به صورت

$$\theta = \theta_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

تشکیل داد. در این صورت معادله دیفرانسیل رابطه بین ω و k را به دست می‌دهد که رابطه پاشندگی مسئله خوانده می‌شود.

۴. انتشار امواج صوتی در گازها به آهنگ تبادل انرژی بین حرکت‌های انتقالی، چرخشی، و ارتعاشی مولکول بستگی دارد. یک موج صوتی با بسامد پایین توسط پارامترهای هم‌آنتروپی توصیف می‌شود و نه همدما—نتیجه‌ای که در ابتدا متناقض به نظر می‌آید.

مسائل

۱. آنالیز فوریه‌ی τ . توزیعی را در نظر بگیرید که در زمان اولیه $t = 0$ به صورت تابع دلتای دیراک $\delta(x)$ باشد. تابع دلتا را می‌توان با انتگرال فوریه نمایش داد:

$$\theta(x, 0) = \delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp(ikx) \quad (58-15)$$

در زمانهای بعدی تپ تبدیل می شود به

$$\theta(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp[i(kx - \omega t)] \quad (59-15)$$

یا، با استفاده از ۱۵-۱۰

$$\theta(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp(ikx - Dk^2 t) \quad (60-15)$$

انتگرال را محاسبه کنید تا جواب ۱۴-۱۵ به دست بیاید. این روش را می توان تعمیم داد تا تحول زمانی هر توزیع معینی در $t = 0$ را توصیف کند. اگر توزیع $f(x, 0)$ باشد، آنگاه طبق تعریف تابع دلتا

$$f(x, 0) = \int dx' f(x', 0) \delta(x - x') \quad (61-15)$$

است. تحول زمانی $\delta(x - x')$ بنابه ۱۴-۱۵ عبارت است از

$$\theta(x - x', t) = (\pi Dt)^{-1/2} \exp[-(x - x')^2 / 4Dt] \quad (62-15)$$

بنابراین در زمان t توزیع $f(x, 0)$ تبدیل شده است به

$$f(x, t) = (\pi Dt)^{-1/2} \int dx' f(x', 0) \exp[-(x - x')^2 / 4Dt] \quad (63-15)$$

این جواب کلی سودمندی است.

۲. پخش در دو و سه بعد. (الف) نشان دهید که معادله پخش در دو بعد جواب

$$\theta_r(t) = (C_r/t) \exp(-r^2/4Dt) \quad (64-15)$$

و در سه بعد

$$\theta_r(t) = (C_r/t^{3/2}) \exp(-r^2/4Dt) \quad (65-15)$$

را تأیید می کند. (ب) ثابتهای C_2 و C_3 را محاسبه کنید. این جوابها مشابه ۱۴-۱۵ هستند و تحول تابع دلتا را در $t = 0$ توصیف می کنند.

۳. تغییرات دما در خاک. اقلیمی فرضی در نظر بگیرید که در آن تغییرات روزانه و سالانه دما سینوسی خالص، با دامنه‌های 10°C ، $\theta_d = 10^\circ\text{C}$ ، باشد. میانگین دمای سالانه $10^\circ\text{C} = \theta_0$ است. ضریب پخش گرمایی خاک را $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ بگیرید. در چه عمق کمینه‌ای باید لوله‌های آب را در این اقلیم زیر خاک گذاشت؟

۴. سرمایش یک تیغه. تیغه گرمی به ضخامت $2a$ و دمای یکنواخت اولیه θ_1 را در نظر بگیرید که ناگهانی به داخل آبی با دمای $\theta_0 < \theta_1$ فرو برده شده است، و به این ترتیب دما در سطح تیغه به‌طور ناگهانی به θ_0 نزول کرده و همانجا ننگه داشته شده است. دمای داخل تیغه را به‌صورت سری فوریه بسط دهید. پس از مدتی تمام مؤلفه‌های فوریه دما جز بلندترین طول‌موج از بین خواهند رفت، و آنگاه توزیع دما سینوسی می‌شود. پس از چه مدتی اختلاف دمای بین مرکز تیغه و سطح آن به 10° اختلاف اولیه $\theta_1 - \theta_0$ خواهد رسید؟

۵. پیوند $p - n$: پخش از چگالی سطحی ثابت. بلور سیلیسیم با آلایش نوع p با چگالی $n_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ از اتمهای بور را در نظر بگیرید. اگر تیغه بلور در جوی حاوی اتمهای فسفر گرما داده شود، این اتمها به‌صورت بخشنده با چگالی $n_d(x)$ به داخل نیم‌رسانا پخش می‌شوند. به این ترتیب در عمقی که در آن $n_a = n_d$ می‌شود یک پیوند $p - n$ تشکیل خواهد شد. فرض کنید که شرایط پخش طوری باشد که چگالی فسفر در سطح در $n_d(0) = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ثابت بماند. ضریب پخش بخشنده‌ها را $D = 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ بگیرید. مقدار ثابت C در معادله $x = Ct^{1/2}$ ، که در آن x عمق پیوند $p - n$ و t زمان است، چقدر است؟

۶. پخش گرما با منابع داخلی. وقتی که منابع داخلی گرما حضور دارند، معادله پیوستگی ۵-۱۵ باید به این‌صورت تغییر کند

$$\hat{C} \frac{\partial \tau}{\partial t} + \text{div } J_u = g_u \quad (66-15)$$

که در آن g_u در آن‌هنگ تولید گرما بر واحد حجم است. مثالها شامل گرمای ژول تولید شده در یک سیم و گرمای ناشی از واپاشی پرتوزای عناصر کمیاب داخل زمین یا ماده می‌شود. عبارتی برای افزایش دمای مرکز (الف) یک سیم استوانه‌ای و (ب) زمین کروی، به‌دست بیاورید، بر اساس این فرض که g_u از مکان مستقل و در طی زمان ثابت است.

۷. اندازه بحرانی راکتور هسته‌ای. ملاحظات مسئله قبل را به مسئله پخش ذره تعمیم دهید، و فرض کنید که یک آهنگ تولید خالص ذره، g_n ، متناسب با چگالی محلی ذره، $g_n = n/t$ ،

وجود دارد، که t_0 در آن یک ثابت زمانی مشخصه است. چنین رفتاری تولید نوترون در راکتور هسته‌ای را توصیف می‌کند. مقدار t_0 به چگالی هسته‌های ^{235}U بستگی دارد؛ اگر هیچ اتلاف سطحی‌ای صورت نمی‌گرفت، چگالی نوترون رشدی به صورت $\exp(t/t_0)$ می‌داشت. راکتوری به شکل مکعبی به حجم L^3 در نظر بگیرید و فرض کنید که اتلاف سطحی چگالی سطحی نوترون را در صفر نگه می‌دارد. نشان دهید که معادله ۳-۱۵ اگر جمله $g_n = n/t_0$ به آن افزوده شود، جوابهایی به صورت

$$n(x, y, z, t) \propto \exp(t/t_0) \cos(k_x x) \cos(k_y y) \cos(k_z z) \quad (۶۷-۱۵)$$

دارد، که $k_x L$ ، $k_y L$ و $k_z L$ در آن ضربهای درست π هستند. تابعیت ثابت زمانی خالص t_0 را به k_x ، k_y ، k_z و t_0 به دست بیاورید، و نشان دهید که اگر L از یک مقدار بحرانی L تجاوز کند دست‌کم برای یکی از جوابهای به صورت ۶۷-۱۵ چگالی نوترون با زمان افزایش پیدا می‌کند. بحرانی L را به صورت تابعی از D_n و t_0 بیان کنید. در راکتورهای واقعی این افزایش نهایتاً متوقف می‌شود زیرا آهنگ تولید نوترون، g_n ، با افزایش دما کاهش می‌یابد.

پیوست الف

برخی انتگرالهای شامل توابع نمایی

انتگرال گاوس

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = 2 \int_0^{\infty} \exp(-x^2) dx \quad (\text{الف-۱})$$

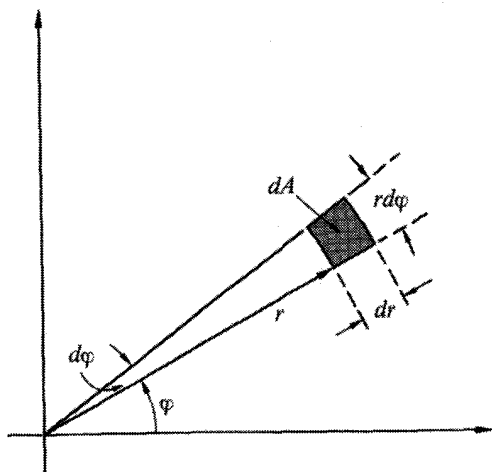
مفروض است. شگرد زیر را برای محاسبه I_0 به کار می‌بریم: الف-۱ را بر حسب متغیر انتگرال‌گیری دیگری بنویسید:

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2) dy \quad (\text{الف-۲})$$

الف-۱ و الف-۲ را در هم ضرب کنید و نتیجه را به یک انتگرال دوگانه تبدیل کنید

$$I_0^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2) dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-(x^2+y^2)] dx dy \quad (\text{الف-۳})$$

این انتگرالی روی تمام صفحه $x - y$ است. به مختصات قطبی r و φ ، مانند شکل الف-۱



شکل الفدا ۱ جزء سطحی $dA = r dr d\varphi$

تبدیل کنید. در این صورت خواهیم داشت $x^2 + y^2 = r^2$ و جزء سطحی $dA = dx dy$ تبدیل می‌شود به $dA = r dr d\varphi$

$$I_0^2 = \int_0^{2\pi} \left[\int_0^{\infty} \exp(-r^2) r dr \right] d\varphi = 2\pi \int_0^{\infty} \exp(-r^2) r dr$$

با توجه به اینکه $d[\exp(-r^2)] = -2 \exp(-r^2) r dr$ است، انتگرال روی r مقدماتی است

$$I_0^2 = -\pi \int d[\exp(-r^2)] = -[\pi \exp(-r^2)]_{r=0}^{r=\infty} = \pi$$

بنابراین

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = 2 \int_0^{\infty} \exp(-x^2) dx = \pi^{1/2} \quad (\text{الفدا } 4)$$

انتگرالهای گاوس تعمیم یافته، و انتگرالهای تابع گاما
انتگرالهایی به صورت

$$I_m = 2 \int_0^{\infty} x^m \exp(-x^2) dx, \quad (m > -1) \quad (\text{الفدا } 5)$$

را که در آن لازم نیست m عدد درست باشد، می توان با قرار دادن $x^2 = y$ و $2dx = y^{-1/2}dy$ به تابع معروف گاما ساده کرد

$$I_m = \int_0^{\infty} y^n e^{-y} dy = \Gamma(n + 1), \quad n = (m - 1)/2 \quad (\text{الف-۶})$$

انتگرال الف-۶ را می توان تعریف $\Gamma(z)$ برای مقادیر غیردرست مثبت z در نظر گرفت. تابع گاما در رابطه بازگشتی زیر صدق می کند

$$\Gamma(n + 1) = n\Gamma(n) \quad (\text{الف-۷})$$

این رابطه به آسانی برای $n > 0$ از الف-۶ با انتگرال گیری جزء به جزء به دست می آید، و از آن برای بسط تعریف الف-۶ برای $\Gamma(z)$ به مقادیر منفی z استفاده می شود. با استفاده مکرر از الف-۷ همواره می توانیم $\Gamma(z)$ را برای شناسه دلخواه به مقداری در بازه $0 < z \leq 1$ ساده کنیم. برای $m = 0, n = -1/2$ از الف-۶

$$I_0 = \int_0^{\infty} y^{-1/2} e^{-y} dy = \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2} \quad (\text{الف-۸})$$

اگر m یک عدد درست زوج باشد، $m = 2l > 0, n = l - 1/2$ یک عدد نیم درست است، و در این صورت با به کارگیری مکرر الف-۷، به کمک الف-۸، نتیجه زیر را به دست می آوریم

$$\begin{aligned} I_{2l} &= 2 \int_0^{\infty} x^{2l} \exp(-x^2) dx = \int_0^{\infty} y^{l-1/2} e^{-y} dy \\ &= \Gamma\left(l + \frac{1}{2}\right) = \left(l - \frac{1}{2}\right) \times \left(l - \frac{3}{2}\right) \times \dots \times \frac{3}{2} \times \frac{1}{2} \times \pi^{1/2} \quad (\text{الف-۹}) \end{aligned}$$

برای $m = 1, n = 0$

$$I_1 = 2 \int_0^{\infty} x \exp(-x^2) dx = \int_0^{\infty} e^{-y} dy = \Gamma(1) = 1 \quad (\text{الف-۱۰})$$

اگر m یک عدد درست فرد باشد، $m = 2l + 1 \geq 1, n = l \geq 0$ یک عدد درست است، و به نحو مشابهی، با کمک الف-۱۰، درمی یابیم که

$$I_{2l+1} = 2 \int_0^{\infty} x^{2l+1} \exp(-x^2) dx = \int_0^{\infty} y^l e^{-y} dy$$

$$= \Gamma(l+1) = l \times (l-1) \times \dots \times 2 \times 1 = l! \quad (\text{الف-۱۱})$$

تابع گاما برای شناسه عدد درست مثبت فاکتوریل عدد درست قبلی شناسه است.

تقریب استرلینگ

برای مقادیر بزرگ n ، $n!$ را می توان به طور تقریبی از رابطه

$$n! \simeq (2\pi n)^{1/2} n^n \exp \left[-n + \frac{1}{12n} + o\left(\frac{1}{n^2}\right) \right] \quad (\text{الف-۱۲})$$

یا

$$\log n! \simeq \frac{1}{2} \log 2\pi + \left(n + \frac{1}{2}\right) \log n - n + \frac{1}{12n} + o\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad (\text{الف-۱۲ ب})$$

به دست آورد. در اینجا جمله $1/12n$ جمله اول بسطی با توانهای $1/n$ است، و $o(1/n^2)$ جمله های مرتبه بالاتر حذف شده، از مرتبه $1/n^2$ یا بالاتر، در این بسط است. در عمل، معمولاً حتی جمله $1/12n$ حذف می شود. نقش اصلی آن امتحان کردن دقت تقریب است. اگر اثر تصحیح $1/12n$ تنها تغییری کمتر از دقت دلخواه وارد کند، کل عبارت از دقت دلخواه برخوردار است.

برای به دست آوردن الف-۱۲، در مطابقت با الف-۱۱، می نویسیم

$$n! = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = \int_0^{\infty} \exp[f(x)] dx \quad (\text{الف-۱۳})$$

که در آن

$$f(x) = n \log x - x \quad (\text{الف-۱۴})$$

این تعویض را انجام می دهیم

$$x = n + yn^{1/2} = n(1 + yn^{-1/2}), \quad dx = n^{1/2} dy \quad (\text{الف-۱۵})$$

آنگاه

$$f(x) = n \log n - n + g(y) \quad (\text{الف-۱۶})$$

که در آن

$$g(y) = n \left[\log \left(1 + yn^{-1/2} \right) - yn^{-1/2} \right] \quad (\text{الف-۱۷})$$

با اینها داریم

$$\exp[f(x)] = n^n e^{-n} \exp[g(y)] \quad (\text{الف-۱۸})$$

$$n! = n^{1/2} n^n e^{-n} \int_{-n^{1/2}}^{\infty} \exp[g(y)] dy \quad (\text{الف-۱۹})$$

تابع $g(y)$ در $y = 0$ است: $g(0) = 0$. از بسط تیلور لگاریتم

$$\log(1+s) = s - \frac{1}{2}s^2 + \frac{1}{3}s^3 - \frac{1}{4}s^4 + \dots \quad (\text{الف-۲۰})$$

با $s = (y^2/n)^{1/2}$ استفاده می‌کنیم و $g(y)$ را بسط می‌دهیم

$$\begin{aligned} g(y) &= n \left[-\frac{1}{2} \frac{y^2}{n} + \frac{1}{3} \left(\frac{y^2}{n} \right)^{3/2} - \dots \right] \\ &= -\frac{1}{2} y^2 + o(s^2) \end{aligned} \quad (\text{الف-۲۱})$$

در حد $n \rightarrow \infty$, $s \rightarrow 0$ می‌رود، و تمامی جملات به جز اولی در الف-۲۱ صفر می‌شوند، و انتگرال الف-۱۹، با کمک الف-۲۰، تبدیل می‌شود به

$$\int_{-n^{1/2}}^{\infty} \exp[g(y)] dy = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2/2) dy = (\sqrt{2\pi})^{1/2} \quad (\text{الف-۲۲})$$

اگر الف-۲۲ را در الف-۱۹ قرار دهیم نتیجه بجز جمله تصحیح $1/12n$ با الف-۱۲ الف یکی است. به دست آوردن آن کمی طولانی است. با $\log n!$ کار می‌کنیم و می‌نویسیم

$$\log n! = \frac{1}{2} \log \sqrt{2\pi} + \left(n + \frac{1}{2} \right) \log n - n + \frac{A}{n} + o\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad (\text{الف-۲۳})$$

اگر $n - 1$ را به جای n بگذاریم

$$\begin{aligned} \log(n-1)! &= \frac{1}{2} \log 2\pi + \left(n - \frac{1}{2}\right) \log(n-1) - (n-1) \\ &+ \frac{A}{n-1} + o\left(\frac{1}{n^2}\right) \end{aligned} \quad (\text{الف-۲۳})$$

(الف-۲۳) را از (الف-۲۳) کم می‌کنیم

$$\begin{aligned} \log n! - \log(n-1)! &= \log \frac{n!}{(n-1)!} = \log n \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \log n - \left(n - \frac{1}{2}\right) \log(n-1) - 1 \\ &+ \frac{A}{n} - \frac{A}{n-1} + o\left(\frac{1}{n^2}\right) \end{aligned} \quad (\text{الف-۲۴})$$

که تمامی جملات حذف شده دست‌کم از مرتبه $1/n^2$ هستند. دو جمله A را می‌توان ترکیب کرد

$$\frac{A}{n} - \frac{A}{n-1} = -\frac{A}{n(n-1)} = -\frac{A}{n^2} + o\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad (\text{الف-۲۵})$$

اگر این رابطه را در الف-۲۴ بگذاریم، نتیجه می‌شود

$$\frac{A}{n^2} = \left(n - \frac{1}{2}\right) \log \frac{n}{n-1} - 1 + o\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad (\text{الف-۲۶})$$

برای n بزرگ لگاریتم را می‌توان مطابق الف-۲۰، با $s = -1/n$ بسط داد

$$\log \frac{n}{n-1} = -\log\left(1 - \frac{1}{n}\right) = \frac{1}{n} + \frac{1}{2n^2} + \frac{1}{3n^3} + o\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad (\text{الف-۲۷})$$

$$\begin{aligned} \left(n - \frac{1}{2}\right) \log \frac{n}{n-1} &= 1 + \frac{1}{2n} - \frac{1}{2n} + \frac{1}{3n^2} - \frac{1}{4n^2} + o\left(\frac{1}{n^2}\right) \\ &= 1 + \frac{1}{12n^2} + o\left(\frac{1}{n^2}\right) \end{aligned} \quad (\text{الف-۲۸})$$

اگر این را در الف-۲۶ قرار دهیم می‌بینیم که $A = 1/12$ است. غالباً ما فقط به $\log n!$ نیاز داریم و نه به $n!$ ، و فقط با چنان دقتی که خطای نسبی بین مقدار تقریبی $\log n!$ و مقدار واقعی آن با افزایش n کاهش پیدا کند. چنین تقریبی با صرف نظر کردن از تمامی جملات الف-۱۲ ب به دست می‌آید که افزایش آنها از افزایش خطی با n کندتر باشد:

$$\log n! \simeq n \log n - n$$

(الف-۲۹)

پیوست ب

مقیاسهای دما

تعریف مقیاس کلوین

۱. مقادیر عددی دما^{۱۲۰۱} در عمل برحسب دمای بنیادی T ، که یکای آن یکای انرژی است، بیان نمی‌شوند، بلکه برحسب مقیاس دمای (مطلق) ترمودینامیکی T ، یعنی مقیاس کلوین، بیان می‌شوند، که یکای آن کلوین، با نماد K ، است. کلوین در ۱۹۵۴ طبق قرارداد بین‌المللی به صورت کسر $1/273.16$ دمای T_E نقطهٔ سه‌گانهٔ آب خالص تعریف شد. بنابراین، طبق این تعریف، به طور دقیق

۱. از همکاری نورمن ئی فیلیپس در تهیه این پیوست قدردانی می‌کنیم.

۲. گزارش نهایی وضعیت پیشرفت اندازه‌گیری دقیق دما مجموعه مقالات اجلاس بین‌المللی است که هر چند سال یک بار با عنوان دما، اندازه‌گیری و کنترل آن در علم و صنعت، صورت می‌پذیرد. این مجموعه مقالات با همین عنوان منتشر می‌شود. جلد ۱: C. O. Fairchild, editor, Reinhold, 1940. این جلد تا حدود زیادی قدیمی شده است. جلد ۲: E. C. Wolfe, editor; Reinhold, 1955. هر چند که دیگر به روز نیست، هنوز به خاطر بحثهای مشروح مقدماتی دربارهٔ اصول روشهای گوناگون اندازه‌گیری دما، که هیچکدام در مجله‌های بعد تکرار نشده، ارزشمند است. جلد ۳ (بخش ۳): C. M. Herzfeld, editor; Reinhold, 1962. احتمالاً ارزشمندترین مجلد به خاطر بحثهای مقدماتی اصول روشهای گوناگون اندازه‌گیریهای دما است. جلد ۴ (بخش ۳): H. H. Plumb, editor; Instrument Society of America, Pittsburgh, 1972. ارزشمندترین مجلد به خاطر ارائهٔ پیشرفته‌ترین روشهای مختلف اندازه‌گیری دما؛ که مطالب مقدماتی کمتری نسبت به مجلد ۳ دارد.

$T_t \equiv 273.16 \text{ K}$ است. این دما 0.1 K بیشتر از نقطه انجماد آب در فشار جو (نقطه یخ)، $T_0 = 273.15 \text{ K}$ است. نقطه سه‌گانه را آسانتر و دقیقتر از نقطه یخ می‌توان بازسازی کرد. نقطه سه‌گانه به‌طور خودبه‌خود در هر محفظه تمیز تخلیه شده‌ای ایجاد می‌شود که بخشی از آن با آب خالص پر شود، و آن‌قدر سرد شود که بخشی از آب و نه تمامی آن یخ بزند، و به تعادل بین یخ جامد، آب مایع، و بخار آب بالای مخلوط آب-یخ بینجامد.

مقیاس دمای سلسیوس t برحسب مقیاس کلوین، به‌صورت زیر تعریف می‌شود

$$t \equiv T - 273.15 \text{ K} \quad (1\text{-ب})$$

دماها در این مقیاس برحسب درجه سلسیوس، با نماد $^{\circ}\text{C}$ ، بیان می‌شوند. اختلاف دما در هر دو مقیاس کلوین و سلسیوس یک مقدار است.

ضریب تبدیل k_B بین دمای بنیادی τ و دمای کلوین

$$\tau = k_B T \quad (2\text{-ب})$$

ثابت بولتزمن نامیده می‌شود. مقدار عددی آن باید به‌صورت تجربی تعیین شود؛ بهترین مقدار کنونی مساوی است با^۱

$$k_B = (1.380662 \pm 0.000044) \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1} \quad (3\text{-ب})$$

مقدار ثابت بولتزمن به کمک سیستم مدل‌های خاصی تعیین می‌شود که دارای چنان ساختار ساده‌ای هستند که توزیع انرژی حالت‌های کوانتومی، و از روی آن آنتروپی را به‌صورت تابعی از انرژی، $\sigma = \sigma(U)$ ، می‌توان محاسبه کرد. دمای بنیادی به‌عنوان تابعی از انرژی عبارت است از $\tau(U) = (\partial\sigma/\partial U)^{-1}$. نمونه‌های سیستم مدل‌هایی که برای تعیین k_B به‌کار می‌روند به این شرح است:

(الف) گاز ایده‌آل. تمام گازها در حد چگالی پایین ذره مانند گاز ایده‌آل رفتار و در رابطه $pV = Nk_B T$ صدق می‌کنند. k_B را می‌توان با اندازه‌گیری حاصلضرب pV برای مقدار معینی گاز در دمای کلوین معین T ، و برون‌یابی به فشار نزدیک به صفر، به‌دست آورد. تعیین تعداد ذرات N همواره مستلزم شناخت ثابت آووگادرو است، که مستقلاً تعیین شده است.

(ب) تابش جسم سیاه. k_B را می‌توانیم از برازش توزیع طیفی اندازه‌گرفته شده جسم سیاه با دمای کلوین معین T به قانون تابش پلانک (فصل ۴) به‌دست بیاوریم. چون این قانون از طریق

نسبت $\hbar\omega/\tau = \hbar\omega/k_B T$ شامل τ است، این روش تعیین مستلزم دانش مستقل درباره ثابت پلانک است.

(ج) پارامغناطیس اسپین. در حد برهم‌کنش صفرشونده گشتاور مغناطیسی M یک سیستم متشکل از N اسپین در میدان مغناطیسی B ، در دمای τ ، از معادله ۳-۴۶ به دست می‌آید. اگر دما چندان پایین نباشد چند نمک پارامغناطیسی، مانند سریم منیزیم نترات (CMN) تقریبهای خوبی از سیستمهای اسپینی بدون برهم‌کنش هستند. از برازش مقادیر اندازه گرفته شده M به صورت تابعی از B/T به ۳-۴۶ می‌توان نسبت m/k_B را تعیین کرد، که در آن گشتاور مغناطیسی ذاتی الکترون است، که به طور مستقل معلوم است. معمولاً تنها بخش میدان پایین به کار می‌رود، که در این مورد تعداد اسپینها نیز باید معلوم باشد، که دوباره شامل N_A است. نتایج دقیق مستلزم تصحیحی برای برهم‌کنشهای اسپینی باقیمانده ضعیف است، که مشابه تصحیح برای برهم‌کنشهای ذره در گاز است. مقدار k_B در ب-۳ میانگین با ضریبهای وزنی از چند مقدار تعیین شده است. با عدم قطعیتی حدود ۳۲ قسمت در میلیون، این ثابت بنیادی با دقت نسبتاً پایینی تعیین شده است. بیشتر این عدم قطعیت ناشی از دشواری اندازه‌گیریها و غیرایده‌آل بودن سیستمهایی است که برای این اندازه‌گیریها به کار می‌روند. حدود ۵ قسمت در میلیون ناشی از دقت محدود شناخت ما از \hbar و N_A است.

وقتی که دما را، به جای دمای بنیادی τ ، برحسب دمای قراردادی کلوین T بیان می‌کنیم، معمول است که ثابت بولتزمن را در تعریف آنتروپی قراردادی جذب کنیم

$$S \equiv k_B \sigma \quad (\text{ب-۴})$$

به این ترتیب رابطه $dQ = \tau d\sigma$ بین انتقال برگشت‌پذیر گرما و انتقال آنتروپی تبدیل می‌شود به

$$dQ = T dS \quad (\text{ب-۵})$$

دماسنجهای اولیه و ثانویه

هر خاصیت فیزیکی قابل سنجش دقیق X را که مقدار آن تابع دقیقاً معینی از دما باشد، می‌توان به عنوان پارامتر دماسنجی برای اندازه‌گیری دمای سیستم دارای خاصیت X و هر سیستم دیگری به کار برد که با آن در تعادل گرمایی باشد. سیستم دارای خاصیت X وقتی که به این نحو استفاده شود دماسنج است. اصول زیربنایی متداولترین دماسنجهای در جدولهای ب-۱ و ب-۲ داده شده است. دماسنجهایی که در جدول ب-۲ داده شده‌اند ثانویه نامیده می‌شوند،

جدول ب-۱ اصول مهمترین دماسنجهای اولیه

گستره دمایی مورد استفاده [K]	مواد کاری نمونه	معادله تعریف‌کننده	سیستم مدل و خاصیت بهره‌برداری شده
۴-۱۴۰۰	${}^4\text{He}, \text{N}_2$	$pV = N\tau; \quad (۷۳-۳)$	گاز ایده‌آل الف) فشار استاتیک در حجم ثابت
۲-۲۰	${}^3\text{He}, {}^4\text{He}$	$v_s = (\gamma\tau/M)^{1/2} \quad (۴۳-۱۵)$ $\chi = nm^2/\tau; \quad *(۴۶-۳)$	ب) سرعت صوت پذیرفتاری مغناطیسی سیستم اسپینی بدون برهم‌کنش
۰٫۰۰۱-۴	CMN**		الف) اسپینهای الکترونی
< ۰٫۰۰۱-۰٫۰۵	فلزات: Cu, Tl, Pt		ب) اسپینهای هسته‌ای
> ۱۳۰۰		$u_\omega \propto \frac{(\hbar\omega/\tau)^2}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}; \quad (۲۲-۴)$	تابش جسم سیاه

یادآوری: ستون "معادله تعریف‌کننده" معادله زیربنای مفهوم اصلی، به‌علاوه مرجع آن در کتاب را نشان می‌دهد، در عمل، تصحیحاتی برای انحرافهای مختلف از حالت ایده‌آل ممکن است لازم باشد. گستره‌های دمای ذکر شده گستره‌هایی است که در عمل برای دماسنجی اولیه به‌کار می‌رود، و آن دماهایی را نیز در بر می‌گیرد که در آنها اصل مورد نظر عمدتاً برای برقراری همپوشی مطلوب با روشهای دیگر به‌کار می‌رود. در حقیقت برخی از این اصول را می‌توان روی گستره‌های بسیار وسیعتری به‌کار برد. * از ۴۶-۳ توسط مشتق‌گیری برای میدانهای پایین به‌دست آمده است: $\chi = (\partial M/\partial B)_T, \mu_M \approx nm^2 B/\tau$.

** سریم منیزیم، نیترات و CMN رقیق شده در نیترات لانتانم منیزیم.

جدول ب-۲ اصول مهم‌ترین دماسنجهای ثانویه

گستره مورد استفاده برحسب K	خاصیت فیزیکی
۴۰۰-۱۴۰۰	ولتاژ ترموالکتریک ترموکوپلها*
۲۰۰-۴۰۰	انبساط گرمایی مایع در شیشه مقاومت الکتریکی
۱۴-۷۰۰	فلزات*
۰-۵۷۷	نیمرساناها (ژرمانیم)**
۰-۵۲۰	مقاومت‌های کربنی موجود در بازار فشار بخار گاز مایع شده
۱-۵٫۲	${}^3\text{He}$
۰-۳۲-۳	${}^3\text{He}$

یادآوری: گستره‌های دما گستره‌هایی تقریبی هستند که کاربرد وسیع دارند، نه حدود نهایی.

* به‌عنوان ابزار درون‌یابی در IPTS به‌کار می‌روند.

** کاربرد وسیعی به‌عنوان دماسنج آزمایشگاهی در دماهای پایین دارد؛ هر نمونه باید جداگانه درجه‌بندی شود تا برای استفاده صحت کافی داشته باشد.

که بنا به تعریف دماسنج‌هایی هستند که بستگی به دمای $X(T)$ آنها باید به‌طور تجربی، از مقایسه با دماسنج دیگری که درجه‌بندی آن قبلاً معلوم شده است، درجه‌بندی شود. درجه‌بندی تمامی دماسنج‌های ثانویه باید نهایتاً به یک دماسنج اولیه ختم شود. اما پس از درجه‌بندی، استفاده از دماسنج‌های ثانویه آسانتر و تکرارپذیرتر از دماسنج‌های اولیه موجود در همان دما است. از هر سیستم مدل قابل محاسبه‌ای که برای تعیین مقدار ثابت بولتزمن k_B به‌کار گرفته می‌شود می‌توان به‌عنوان دماسنج اولیه استفاده کرد، و سه سیستم مدلی که در بالا بررسی شدند از مهم‌ترین دماسنج‌های اولیه‌اند (جدول ب-۱).

دقت و صحت دماسنجهای تغییرات فراوانی دارند. دقت به معنای تغییرات ΔT است که وقتی همان دما در زمانهای مختلف سنجیده می‌شود مشاهده می‌شود. صحت به معنای عدم قطعیت ΔT است که با آن دماسنج مقیاس حقیقی کلون را تولید می‌کند. دماسنج‌های ثانویه مبتنی بر اندازه‌گیرهای مقاومت الکتریکی می‌توانند به دقت ۱ قسمت در $۱۰^۵$ برسند. دقت دماسنج‌های مبتنی بر اندازه‌گیرهای فشار مکانیکی، به‌خصوص در فشارهای پایین، به مراتب کمتر است. مثلاً دماسنج‌های فشار بخار هلیوم در طرف پایینی گستره مفیدشان دقتی در حدود ۱ قسمت در $۱۰^۳$ دارند. صحت دماسنج‌های ثانویه به صحت دماسنج‌های اولیه‌ای محدود می‌شود که برای

درجه بندی آنها به کار می رود. صحت دماسنجهای اولیه را دقت نسبتاً کم آنها و تغییرات باقیمانده بین دماسنجهای مختلف محدود می کند. در حد یک تخمین کم دقت، صحت دماسنجهای اولیهٔ امروزی حدود ۱ قسمت در ۱۰^۲ بالای ۱۰۰ K، و حدود ۱ قسمت در ۱۰^۳ حوالی ۱ K، و حدود ۱ قسمت در ۱۰^۲ نزدیک ۱ K^۰ است.

دماسنجی ترمودینامیکی

این امکان وجود دارد که دماسنجی اولیه را بدون اتکا به خواصی که از طریق نظری برای سیستمهای مدل ساده معلوم شده اند، با بهره گیری از رابطهٔ ب-۵، انجام دهیم. سه مثال می آوریم.

(الف) چرخهٔ کارنو. چرخهٔ کارنویی را در نظر بگیرید که بین دمای معلوم T_1 و دمای مجهول T_2 کار می کند. به خاطر پایستگی آنتروپی انتقالهای گرما در این دو دما در رابطهٔ $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$ صدق می کنند. دمای مجهول را می توان با اندازه گیری نسبت دو انتقال گرما تعیین کرد. این روش چندان عملی نیست.

(ب) گرماسنجی مغناطیسی. مادهٔ پارامغناطیسی را در نظر بگیرید که ابتدا در دمای معلوم T_1 ، در میدان مغناطیسی B_1 است. فرض کنید که دمای این ماده توسط وامغناطش هم آنتروپی به دمای مجهول T_2 کاهش داده شود. اگر در این وضع مقدار کم معلومی گرما dQ به جسم افزوده شود، آنتروپی آن به مقدار $dS = dQ/T_2$ بالا می رود. سپس جسم به طور هم آنتروپی مجدداً مغناطیده و میدان مغناطیسی B_2 که در آن دما دقیقاً به T_1 برمی گردد، تعیین می شود. میدان B_2 اختلاف کمی با B_1 پیدا خواهد کرد: $B_2 = B_1 + dB$. پایستگی آنتروپی مستلزم این است که

$$dS = dQ/T_2 = S(T_1, B_2) - S(T_1, B_1) = (\partial S/\partial B)_T dB \quad (\text{ب-۶})$$

با استفاده از اتحاد ترمودینامیکی برای انرژی آزاد هلمهولتز برای مادهٔ مغناطش پذیر

$$dF = -SdT - M dB \quad (\text{ب-۷})$$

با مشتق گیری دوگانهٔ معمول، رابطهٔ ماکسول به دست می آید

$$(\partial S/\partial B)_T = (\partial M/\partial T)_B \quad (\text{ب-۸})$$

ب-۸ را در ب-۶ قرار می‌دهیم تا عبارتی برای دمای مجهول پیدا کنیم

$$T_2 = (dQ/dB)(\partial M/\partial T)_B \quad (\text{ب-۹})$$

کمیت‌های dQ در $T = T_2$ و $T = T_1$ در dB معلوم‌اند، و مشتق M نسبت به دما در $T = T_1$ و $B = B_1$ به آسانی محاسبه می‌شود. این روش هیچگونه فرضی دربارهٔ ایده‌آل بودن جسم پارامغناطیسی نمی‌کند، و بنابراین کاربرد گسترده‌ای در دماهای پایین داشته است.

(ج) دماسنجی کلاؤسیوس-کلاپیرون. دمای ذوب T_m یک ماده با فشار p طبق معادلهٔ کلاؤسیوس-کلاپیرون فصل ۱۰ تغییر می‌کند

$$dT_m/dp = T_m \Delta V/\Delta H \quad (\text{ب-۱۰})$$

که ΔV در آن تغییر حجم حین ذوب، و ΔH گرمای نهان گداز است. اگر هر دو کمیت به صورت توابعی از فشار اندازه گرفته شده باشند، از ب-۱۰ می‌توان انتگرال گرفت

$$T_2/T_1 = \exp \int_{p_1}^{p_2} (\Delta V/\Delta H) dp \quad (\text{ب-۱۱})$$

اگر T_1 و p_1 معلوم باشند، اندازه‌گیری فشار p_2 که در آن دمای مجهول T_2 دمای ذوب تعادل است محاسبهٔ T_2 را از ب-۱۱ امکان‌پذیر می‌کند. با بهره‌گیری از بستگی فشار انجماد ${}^3\text{He}$ مایع به دما، از این روش به‌عنوان جانشینی برای دماسنجی مغناطیسی در دماهای پایین استفاده شده است.

مقیاس عملی دمای بین‌المللی (IPTS)

بسیاری از دماهای تعادل فاز معین را با دقتی می‌توان باز تولید کرد که به مراتب بالاتر از صحتی است که با آن مکان دقیق آنها در مقیاس کلون توسط دماسنجی اولیه تعیین می‌شود. به‌منظور تسهیل دماسنجی عملی تعدادی از دماهای تعادل فاز که به آسانی بازتولید می‌شوند با صحت بسیار بالا تعیین شده‌اند و بهترین مقادیر برای تعریف یک مقیاس دمای بین‌المللی (IPTS) به آنها تخصیص داده شده است. در IPTS فرض شده که دمای نقاط تعادل برگزیده دقیقاً برابر با مقادیر تخصیص‌یافته است. دماهای میانی با یک روال دقیقاً مشخص درون‌یابی تعیین می‌شوند که طوری انتخاب شده که مقیاس واقعی کلون را هر چه صحیح‌تر باز تولید کند. نسخهٔ حاضر این مقیاس ۶۸ IPTS است، که در ۱۹۶۸ با توافق بین‌المللی پذیرفته شد، و دماها را از نقطهٔ

جدول ب-۳ دماهای تخصیص یافته مقیاس عملی بین‌المللی دما، ۱۹۶۸

$T_{68} - T_s$ بر حسب K	T_{68} بر حسب K	نقطه تعادل	
		نوع	ماده
	۱۳٫۸۱	t	هیدروژن
	۱۷٫۰۴۲	b (۲۵۰ torr)	هیدروژن
	۲۰٫۲۸	b	هیدروژن
	۲۷٫۴۰۲	b	نئون
	۵۴٫۳۶۱	t	اکسیژن
	۹۰٫۱۸۸	b	اکسیژن
دقیق	۲۷۳٫۱۶	t	آب
۰٫۲۵	۳۷۳٫۱۵	b	آب
۰٫۴۴	۵۰۵٫۱۱۸۱	f	قلع
۰٫۶۶	۶۹۲٫۴۳	f	روی
	۱۲۳۵٫۰۸	f	نقره
	۱۳۳۷٫۵۸	f	طلا

یادآوری: به جز نقاط سه‌گانه و نقطه $۱۷٫۰۴۲\text{ K}$ ، تمامی تعادلها آنهایی هستند که در فشار جو استاندارد، ($p_0 = 101325\text{ Nm}^{-2} (= 760\text{ torr})$)، حاصل می‌شوند. نقطه $۱۷٫۰۴۲\text{ K}$ نقطه جوش هیدروژن در 250 torr است. نمادهای t ، b ، و f در ستون دوم به نقاط سه‌گانه، نقاط جوش، و نقاط انجماد مربوط می‌شوند.^۱ ستون آخر تخمین خطاهایی است که به وجود آنها پی برده شده است: *Physics Today* 29, No, 12, p. 19 (Dec. 1976).

سه‌گانه هیدروژن (13.81 K) به بالا پوشش می‌دهد.^۱ جدول ب-۳ دماهای تخصیص یافته برای IPTS ۶۸ را به دست می‌دهد.

در گستره بین 13.81 K و 90.389 K ، که نقطه ذوب آنتیموان است، دماسنج مقاومتی پلاتین به عنوان وسیله درون‌یابی به کار می‌رود. در گستره از 90.389 K تا 1337.58 K ، که نقطه ذوب طلا است، ترموکوپل پلاتین-پلاتین/رودیم به کار می‌رود. بالای 1337.58 K از تابش جسم سیاه استفاده می‌شود.

۱. برای مثال، ر. ک:

زیر 13.81 K هیچ روال دقیقاً مشخص شده‌ای مورد توافق قرار نگرفته است. در گستره بین 5.2 K و 13.81 K مقیاسهای مختلفی مبتنی بر فشار بخار هیدروژن استفاده عملی دارند. زیر 5.2 K ، نقطه بحرانی ^4He ، تا حدود 3 K ، مقیاسهای هلیوم ^3He ، ^4He ، به عنوان گسترشهای عملی 68 IPTS به طور وسیعی به کار می‌روند. مقیاس ^4He 1958 فشار بخار ^4He را به دمای T مرتبط می‌سازد؛ مقیاس ^3He 1962 از فشار بخار ^3He استفاده می‌کند.

همچنان که اندازه‌گیریهای دمای اولیه پیشرفت می‌کند، خطاهایی در مقیاسهای عملی همچون 68 IPTS آشکار می‌شود، که نهایتاً به اصلاح مقیاسهای عملی می‌انجامد. جدول ب-۳ بعضی از خطاهای فعلی موجود در 68 IPTS را ارائه داده است.

پیوست ج

توزیع پواسون

قانون توزیع پواسون از نتایج معروف نظریه احتمالات است. این نتیجه در طراحی و تحلیل آزمایشهای شمارش در فیزیک، زیست‌شناسی، تحقیق عملیات، و مهندسی کاربرد دارد. روشهای آماری‌ای که بررسی کرده‌ایم، راه زیبایی را برای به‌دست آوردن قانون پواسون ممکن می‌سازند، که با وقوع تعداد کم اشیاء در فرایندهای نمونه‌برداری تصادفی سروکار دارند. بدین جهت قانون اعداد کوچک نیز خوانده می‌شود. اگر به‌طور میانگین از هر هزار سکه یک سکه معیوب باشد، احتمال یافتن N سکه معیوب در یک نمونه داده شده از یک صد سکه چه خواهد بود؟ این مسئله اولین بار در یک مطالعه جالب درباره نقش شانس در محاکمه‌های قانونی جنایی و جزایی در فرانسه در اوایل قرن نوزدهم در نظر گرفته و حل شد.

قانون توزیع پواسون را به کمک یک سیستم مدل به‌دست می‌آوریم که از تعداد زیادی R جایگاه شبکه‌ای مستقل در تماس گرمایی و پخشی با یک گاز تشکیل شده است. گاز کار منبع را انجام می‌دهد. هر جایگاه شبکه‌ای می‌تواند صفر یا یک اتم را برآشامد. می‌خواهیم احتمالهای

$$P(0), P(1), P(2), \dots, P(N), \dots,$$

را پیدا کنیم که تعداد کل $0, 1, 2, \dots, N, \dots$ اتم روی R جایگاه برآشامیده شده باشد، اگر تعداد

میانگین اتمهای برآشامیده شده روی مجموعه‌ای از سیستمهای مشابه، $\langle N \rangle$ ، داده شده باشد. سیستمی متشکل از یک جایگاه تنها را در نظر بگیرید. برای سهولت مناسب است که انرژی بستگی یک اتم به جایگاه را صفر قرار دهیم. اگر یک انرژی بستگی در محاسبه بگنجانیم باز همین شکل توزیع را پیدا می‌کنیم. جمع گیس مساوی است با

$$Z_1 = 1 + \lambda \quad (\text{ج-۱})$$

که جمله λ در آن متناسب است با احتمال اینکه جایگاه اشغال شده باشد، و جمله ۱ متناسب است با احتمال اینکه جایگاه خالی باشد. بنابراین احتمال مطلق اینکه جایگاه اشغال شده باشد مساوی است با

$$f = \frac{\lambda}{1 + \lambda} \quad (\text{ج-۲})$$

مقدار واقعی λ را شرایط گاز در منبع تعیین می‌کند، زیرا از بحث فصل ۵، برای تماس پخشی بین شبکه و منبع، داریم

$$\lambda(\text{گاز}) = \lambda(\text{شبکه}) \quad (\text{ج-۳})$$

محاسبه (گاز) λ برای گاز ایده‌آل در فصل ۶ آورده شده است. اکنون بررسی را به R جایگاه مستقل تعمیم می‌دهیم. در این صورت

$$Z_{1R} = Z_1 Z_2 \cdots Z_R = (1 + \lambda)^R \quad (\text{ج-۴})$$

بنابراین استدلال فصل ۱ می‌دانیم که بسط دو جمله‌ای $(\circ + \bullet)^R$ یا $(1 + \lambda)^R$ یک و فقط یک بار هر کدام از حالت‌های سیستم R جایگاهی را می‌شمرد. هر جایگاه دارای دو حالت ممکن است، \circ برای خالی یا \bullet برای اشغال شده، که در جمع گیس متناظر است با جمله ۱ برای λ^0 و جمله λ^1 برای λ^1 .

در حد عدد اشغال پایین $1 \ll f$ داریم $f \cong \lambda$ ، که از آنجا

$$\langle N \rangle = fR = \lambda R \quad (\text{ج-۵})$$

میانگین تعداد کل اتمهای برآشامیده شده است. توزیع پواسون با این حد عدد اشغال پایین سروکار

دارد. ج-۴ را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$Z_{\text{کل}} = \left(1 + \frac{\lambda R}{R}\right)^R = \left(1 + \frac{\langle N \rangle}{R}\right)^R \quad (\text{ج-۶})$$

سپس می‌گذاریم تعداد جایگاههای R تا بیتهایت افزایش پیدا کند، در حالی که میانگین تعداد جایگاههای اشغال شده $\langle N \rangle$ را ثابت نگه می‌داریم. توزیع پواسون به رویدادهای نادر مربوط می‌شود! از تعریف تابع نمایی داریم

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\langle N \rangle}{R}\right)^R = \exp\langle N \rangle \quad (\text{ج-۷})$$

بنابراین

$$Z_{\text{کل}} \simeq \exp\langle N \rangle = \exp(\lambda R) = \sum_N \frac{(\lambda R)^N}{N!} \quad (\text{ج-۸})$$

آخرین مرحله در اینجا بسط تابع نمایی برحسب سری توانی است. جمله شامل λ^N در $Z_{\text{کل}}$ متناسب است با احتمال $P(N)$ که N جایگاه اشغال شده باشد. با جمع‌گیری به‌عنوان ضریب بهنجارش، در حد R بزرگ داریم

$$P(N) = \frac{\lambda^N R^N}{N!} \cdot \frac{1}{Z_{\text{کل}}} = \frac{\lambda^N R^N \exp(-\lambda R)}{N!} \quad (\text{ج-۹})$$

یا، چون بنابه ج-۵ $\lambda R = \langle N \rangle$ است

$$P(N) = \frac{\langle N \rangle^N \exp(-\langle N \rangle)}{N!} \quad (\text{ج-۱۰})$$

این قانون توزیع پواسون است. احتمال $P(0)$ که هیچ‌یک از جایگاهها اشغال نشده باشد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از ج-۱۰، با $0! = 1$ و $\langle N \rangle^0 = 1$ نتیجه می‌شود

$$P(0) = \exp(-\langle N \rangle); \quad \log P(0) = -\langle N \rangle \quad (\text{ج-۱۱})$$

جدول ج-۱ مقادیر تابع توزیع بواسون $P(N) = \frac{\langle N \rangle \exp(-\langle N \rangle)}{N!}$

$\langle N \rangle$										
۵	۴	۳	۲	۱	۰٫۹	۰٫۷	۰٫۵	۰٫۳	۰٫۱	
۰٫۰۰۶۷	۰٫۰۱۸۳	۰٫۰۴۸۹	۰٫۱۳۵۳	۰٫۳۶۷۹	۰٫۴۰۶۶	۰٫۴۹۶۶	۰٫۶۰۶۵	۰٫۷۴۰۸	۰٫۹۰۴۸	$P(0)$
۰٫۰۳۳۷	۰٫۰۷۳۳	۰٫۱۴۹۴	۰٫۲۷۰۷	۰٫۳۶۷۹	۰٫۳۶۵۹	۰٫۳۴۷۶	۰٫۳۰۳۳	۰٫۲۲۲	۰٫۰۹۰۵	$P(1)$
۰٫۰۸۴۲	۰٫۱۴۶۵	۰٫۲۲۴۰	۰٫۲۷۰۷	۰٫۱۸۳۹	۰٫۱۶۴۷	۰٫۱۲۱۷	۰٫۰۷۵۸	۰٫۰۳۳۳	۰٫۰۰۴۵	$P(2)$
۰٫۱۴۰۴	۰٫۱۹۵۴	۰٫۲۲۴۰	۰٫۱۸۰۴	۰٫۰۶۱۳	۰٫۰۴۹۴	۰٫۰۲۸۴	۰٫۰۱۲۶	۰٫۰۰۳۳	۰٫۰۰۰۲	$P(3)$
۰٫۱۷۵۵	۰٫۱۹۵۴	۰٫۱۶۸۰	۰٫۰۹۰۲	۰٫۰۱۵۳	۰٫۰۱۱۱	۰٫۰۰۵۰	۰٫۰۰۱۶	۰٫۰۰۰۳		$P(4)$
۰٫۱۷۵۵	۰٫۱۵۶۳	۰٫۱۰۰۸	۰٫۰۳۶۱	۰٫۰۰۳۱	۰٫۰۰۲۰	۰٫۰۰۰۷	۰٫۰۰۰۲			$P(5)$
۰٫۱۴۶۲	۰٫۱۰۴۲	۰٫۰۵۰۴	۰٫۰۱۲۰	۰٫۰۰۰۵	۰٫۰۰۰۳	۰٫۰۰۰۱				$P(6)$
۰٫۱۰۴۴	۰٫۰۵۹۵	۰٫۰۲۱۶	۰٫۰۰۳۴	۰٫۰۰۰۱						$P(7)$
۰٫۰۶۵۳	۰٫۰۲۹۸	۰٫۰۰۸۱	۰٫۰۰۰۹							$P(8)$
۰٫۰۳۶۳	۰٫۰۱۳۲	۰٫۰۰۲۷	۰٫۰۰۰۲							$P(9)$
۰٫۰۱۸۱	۰٫۰۰۵۳	۰٫۰۰۰۸								$P(10)$

بنابراین احتمال عدد اشغال صفر رابطه ساده‌ای با تعداد میانگین جایگاههای اشغال شده $\langle N \rangle$ دارد. این موضوع روال آزمایشی ساده‌ای را برای تعیین $\langle N \rangle$ پیشنهاد می‌کند: فقط سیستمهایی را شمارش کنید که اتمهای برآشامیده شده ندارند.

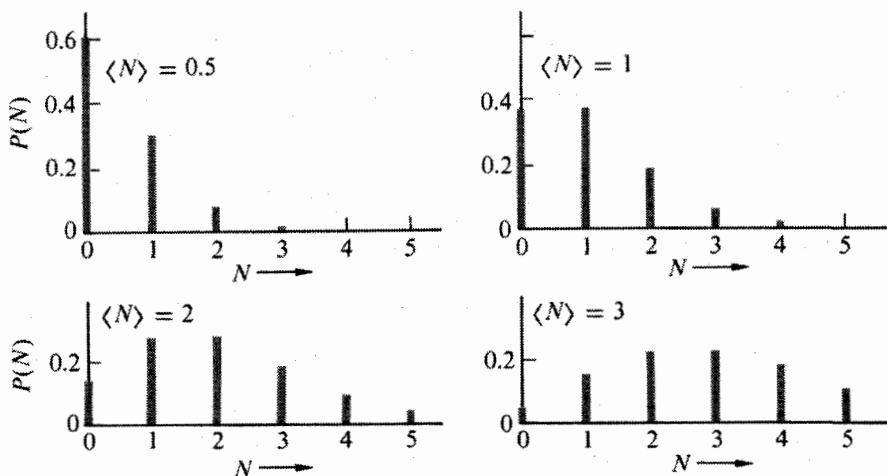
مقادیر $P(N)$ برای چند مقدار $\langle N \rangle$ در جدول ج-۱ داده شده است. نمودارهایی در شکل ج-۱ برای $0, 1, 2, 3, 5$ داده شده است.

مثال: شمارش غلط و صحیح حالتها. (الف) جمع گیس برای R جایگاه به صورت زیر نیست

$$\mathfrak{Z} = 1 + \lambda + \lambda^2 + \lambda^3 + \dots + \lambda^R \quad \text{(ج-۱۲)}$$

اما چرا؟

(ب) جمع صحیح عبارت است از



شکل ج-۱ توزیع بواسون، P نسبت به N ، برای چند مقدار $\langle N \rangle$.

$$3_{\text{ج}} = (1 + \lambda)^R = 1 + R\lambda + \frac{R(R-1)}{2!} \lambda^2 + \dots + \lambda^R = \sum_{n=0}^R g(R, N) \lambda^N \quad (\text{ج-۱۳})$$

که در آن

$$g(R, N) = \frac{R!}{(R-N)!N!}$$

ضریب دو جمله‌ای است. ملاحظه کنید که $g(R, N)$ تعداد حالت‌های مستقل سیستم برای تعداد معین اتم‌های برآشامیده شده N است. جمع گیس جمع روی تمامی حالتها است.

مثال: راه مقدماتی به دست آوردن $P(0)$. فرض کنید که تعداد کل R باکتری میان L ظرف به طور کتره‌ای توزیع شده باشند. هر ظرف را می‌توان سیستمی با جایگاه‌های بسیار در نظر گرفت که هر باکتری می‌تواند به آنها متصل شود. L ظرف نمایانگر مجموعه‌ای از L سیستم یکسان است. تعداد میانگین باکتری‌های هر ظرف مساوی است با

$$\langle N \rangle = R/L \quad (\text{ج-۱۴})$$

هر بار که یک باکتری توزیع می‌شود، احتمال اینکه یک ظرف معین آن باکتری را دریافت کند

$1/L$ است. احتمال اینکه آن ظرف باکتری را دریافت نکند مساوی است با

$$\left(1 - \frac{1}{L}\right) \quad (\text{ج-۱۵})$$

احتمال اینکه در R دفعه ظرف داده شده هیچ باکتری دریافت نکند برابر است با

$$P(0) = \left(1 - \frac{1}{L}\right)^R \quad (\text{ج-۱۶})$$

زیرا عامل ج-۱۵ هر بار تکرار می‌شود.

ج-۱۶ را با استفاده از $\langle N \rangle = R/L$ می‌شود به صورت زیر نوشت

$$P(0) = \left(1 - \frac{\langle N \rangle}{R}\right)^R \quad (\text{ج-۱۷})$$

می‌دانیم که در حد R بزرگ، طبق تعریف تابع نمایی

$$\exp(-\langle N \rangle) = \lim_{R \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\langle N \rangle}{R}\right)^R \quad (\text{ج-۱۸})$$

بنابراین برای $R \gg 1$ و $L \gg 1$ داریم

$$P(0) = \exp(-\langle N \rangle) \quad (\text{ج-۱۹})$$

که با ج-۱۱ مطابقت دارد.

مسائل

۱. تپهای تصادفی. یک چشمهٔ رادیواکتیو ذرات آلفا گسیل می‌کند که با آهنگ متوسط یکی بر ثانیه شمرده می‌شوند. (الف) احتمال شمارش دقیقاً ۱۰ ذره در ۵ s چقدر است؟ (ب) شمارش ۲ ذره در ۱ s چطور؟ (ج) شمارش هیچ ذره در ۵ s چقدر است؟ پاسخهای (الف) و (ب) یکسان نیستند.

۲. میل به توزیع گاوسی. نشان دهید که تابع پواسون $P(N) = \langle N \rangle^N \exp(-\langle N \rangle) / N!$ برای $\langle N \rangle$ بزرگ، به صورت تابع گاوسی میل می‌کند. یعنی، نشان دهید که وقتی N به $\langle N \rangle$ نزدیک است

$$P(N) \simeq A \exp[-B(N - \langle N \rangle)^2]$$

که A ، B در آن کمیت‌هایی هستند که باید تعیین کنید. راهنمایی: با $\log P(N)$ کار کنید، و از تقریب استرلینگ استفاده کنید. در صورت گاوسی A و B هر دو تابع $\langle N \rangle$ هستند؛ در بررسی تابع پواسون ممکن است A و B را تابع N بیابید، اما دو صورت A و B روی گستره‌ای که عامل نمایی مقدار قابل ملاحظه‌ای دارد، تقریباً با هم معادل‌اند.

پیوست د

فشار

فرض کنید فشار p_s فشار اعمال شده عمود بر وجوه مکعبی باشد که از گاز یا مایعی در حالت کوانتومی s پر شده باشد. از مکانیک مقدماتی (فصل ۳) فشار برابر است با

$$p_s = -dU_s/dV \quad (د-۱)$$

که U_s در آن انرژی سیستم در حالت s است. فشار را به صورت

$$p_s = -(dU/dV)_s \quad (د-۲)$$

نیز می‌توان نوشت، که در آن $(dU/dV)_s$ نشانگر مقدار چشمداشتی * dU/dV روی حالت s هم‌ارزی ۱-د و ۲-مثالی از قضیه هلمن-فاینمن در مکانیک کوانتومی است، که طبق آن مشتق هامیلتونی \mathcal{H} به‌ویژه مقدار انرژی U نسبت به پارامتر λ توسط $dU/d\lambda = \langle |d\mathcal{H}/d\lambda| \rangle$ مربوط می‌شود. برای به‌دست آوردن مشتق ر.ک:

1. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Lalöe, *Quantum mechanics*, Wiley, 1977, p. 1192.
2. E. Merzbacher, *Quantum mechanics*, 2nd ed., Wiley, 1970, p. 442.

در حجم V است. این مهم است که می‌توان p را توسط د-۲ محاسبه کرد که در حجم ثابت است و هیچ ابهامی دربارهٔ هویت حالت برگزیده s وجود ندارد، در حالی که د-۱ حالت را حین گذشتن از دو حجم، V و $V + dV$ ، پی می‌گیرد، با کمی تردید دربارهٔ اینکه سیستم در همان حالت باقی می‌ماند یا نه. میانگین مجموعه‌ای فشار p میانگین p_s روی حالت‌های موجود در مجموعه است

$$p = \langle p_s \rangle = -\langle (dU/dV)_s \rangle \quad (۳-د)$$

چون تعداد حالتها در مجموعه ثابت است، آنتروپی ثابت است، بنابراین مشتق در آنتروپی ثابت است. بنابراین می‌توان نوشت

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\sigma \quad (۴-د)$$

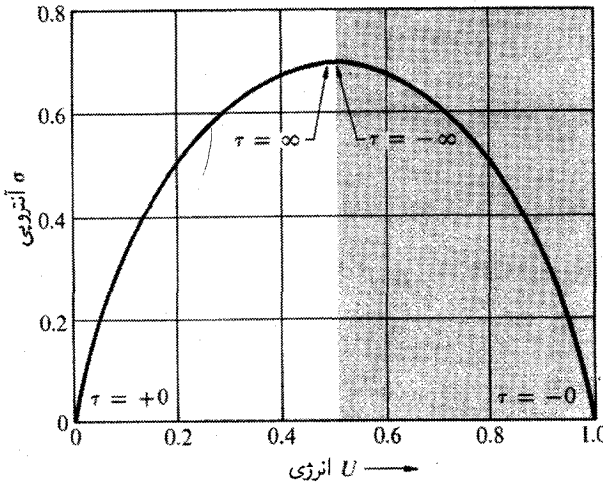
نتیجهٔ د-۴ از انرژی سیستم که به صورت $U(\sigma, V, \dots)$ بیان شده است، استفاده می‌کند؛ یعنی، به صورت تابعی از حجم V و آنتروپی σ ، نه دمای T . این آنتروپی است و نه دما که باید در مشتق گرفتن ثابت نگه داشته شود.

پیوست ۵

دمای منفی

نتیجه مسئله ۲-۲ برای آنتروپی یک سیستم اسپینی به صورت تابعی از انرژی در میدان مغناطیسی در شکل ۵-۱ ترسیم شده است. ناحیه‌ای را که در آن $(\partial\sigma/\partial U)_N$ منفی است ملاحظه کنید (شکل ۵-۲). τ منفی به این معنا است که جمعیت حالت بالایی بزرگتر از جمعیت حالت پایینی است. وقتی که این شرط حاصل می‌شود می‌گوییم که جمعیت وارونه شده است، همان‌طور که در شکل ۵-۳ نمایش داده شده است.

مفهوم دمای منفی برای سیستمی دارای معنای فیزیکی است که قیدهای زیر در آن صادق باشد: (الف) باید یک حد بالای متناهی برای طیف حالت‌های انرژی وجود داشته باشد، چون در غیر این صورت یک سیستم در دمای منفی دارای انرژی بینهایت خواهد بود. ذره‌ای که آزادانه حرکت می‌کند یا نوسانگر هماهنگ نمی‌تواند دماهای منفی داشته باشد، زیرا کران بالایی برای انرژی آنها وجود ندارد. بنابراین تنها بعضی از درجات آزادی یک ذره می‌توانند در دمای منفی باشند. سم‌گیری اسپین هسته‌ای در میدان مغناطیسی درجه آزادی‌ای است که بیش از همه در آزمایش‌های در دماهای منفی در نظر گرفته می‌شود. (ب) سیستم باید در تعادل گرمایی داخلی باشد. این بدین معناست که حالتها باید اعداد اشغالی مطابق عامل بولتزمن برای دمای منفی مورد نظر داشته باشند. (ج) حالت‌هایی که در دمای منفی هستند باید منزوی و برای آن حالت‌های جسم که در دمای مثبت هستند غیرقابل حصول باشند.



شکل ۱-۱ آنتروپی به صورت تابعی از انرژی برای سیستم دوحالتی. فاصلهٔ حالتها در این مثال $\epsilon = 1$ است. در طرف چپ شکل $\partial\sigma/\partial U$ مثبت است، پس τ مثبت است. در طرف راست $\partial\sigma/\partial U$ منفی است و τ منفی است.

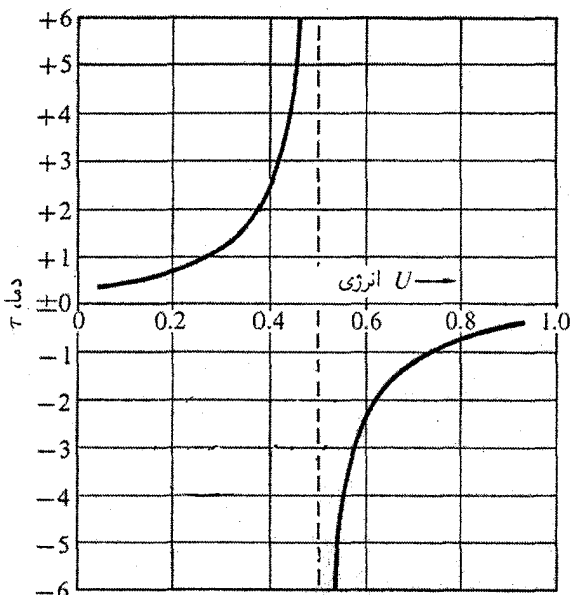
درجات آزادی انتقالی و ارتعاشی عادی یک جسم دارای آنتروپی‌ای هستند که، بر خلاف سیستم دو حالتی یا اسپینی شکل ۵-۱، بدون حد با افزایش انرژی افزایش پیدا می‌کند. اگر σ بدون حد افزایش پیدا کند، τ همیشه مثبت است. تبادل انرژی بین سیستمی در دمای منفی و سیستمی که فقط می‌تواند دمای مثبت داشته باشد (به علت طیف بیکران) همیشه به پیکربندی تعادلی‌ای منجر خواهد شد که در آن هر دو سیستم در یک دمای مثبت باشند.

دماهای منفی با انرژیهای بالاتری متناظرند تا دماهای مثبت. وقتی که سیستمی در یک دمای منفی با سیستمی در یک دمای مثبت در تماس قرار داده می‌شود، انرژی از دمای منفی به دمای مثبت انتقال خواهد یافت. دماهای منفی گرمتر از دماهای مثبت‌اند.

مقیاس دما از سرد به گرم این‌طور پیش می‌رود $+0^\circ K, \dots, +300^\circ K, \dots, +\infty K, \dots, -\infty K, \dots, -300^\circ K, \dots, -0^\circ K$. ملاحظه کنید که اگر سیستمی در $-300^\circ K$ در تماس گرمایی با سیستم مشابهی در $300^\circ K$ واقع شود، دمای نهایی تعادل $0^\circ K$ نیست، بلکه $\pm\infty K$ است.

سیستمهای اسپینی هسته‌ای و الکترونی را می‌توان با روشهای بسامد رادیویی مناسب به دماهای منفی برد. اگر آزمایش تشدید اسپینی روی یک سیستم اسپینی در دمای منفی انجام بگیرد، به جای جذب تشدیدگی گسیل تشدیدگی انرژی حاصل می‌شود. ^۱ یک سیستم دمای منفی

1. E. M. Purcell and R. V. Pound, *Physical Review* 81, 279 (1951).



شکل ۲ دما نسبت به انرژی برای سیستم دوحالتی. اینجا

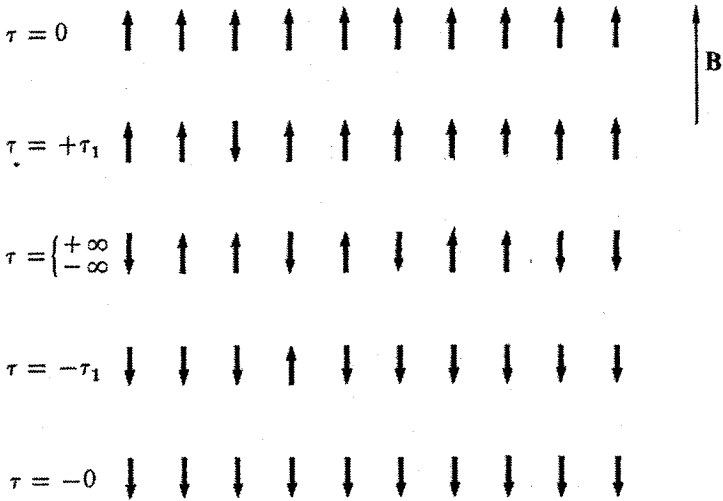
$$\tau = \frac{1}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_N} = \frac{1}{\log \frac{1-U}{U}}$$

دقت کنید که انرژی در $\tau = +\infty$ بیشینه نیست، بلکه در $\tau = 0^\circ$ بیشینه است.

می‌تواند به‌عنوان یک تقویت‌کننده rf در نجوم رادیویی به‌کار برود در جایی که سیگنالهای ضعیف باید تقویت شوند.

آبرگام و پراکتور^۱ یک رشته آزمایشهای زیبایی را در زمینه گرماسنجی با سیستمها در دمای منفی انجام داده‌اند. آنها در حالی که با یک بلور LiF کار می‌کردند، یک دما در سیستم اسپینهای هسته‌ای Li و دمای دیگری در سیستم اسپینهای هسته‌ای F برقرار ساختند. در یک میدان مغناطیسی استاتیک قوی دو سیستم گرمایی اساساً منزوی هستند، اما در میدان مغناطیسی زمین ترازهای انرژی همپوشی دارند و دو سیستم سریعاً بین خودشان به تعادل نزدیک می‌شوند (آمیختن). این امکان وجود دارد که دمای سیستمها را قبل و بعد از اینکه اجازه آمیزش به آنها داده شود تعیین کرد. آبرگام و پراکتور دریافتند که اگر هر دو سیستم ابتدا در دماهای مثبت باشند پس از قرار گرفتن در تماس گرمایی به یک دمای مثبت مشترک می‌رسند. اگر هر دو سیستم در ابتدا در دماهای

1. A. Abragam and W. G. Proctor, *Physical Review* 106, 160 (1957); 109, 1441 (1958).



شکل ه-۳ توزیعیهای ممکن اسپین برای دماهای مثبت و منفی مختلف. میدان مغناطیسی به سوی بالا جهت داده شده است. دماهای منفی اسپینها به علت جفت‌شدگی ضعیف بین اسپینها و شبکه به طور نامحدود پایدار نمی‌ماند. شبکه فقط در دمای مثبت می‌تواند به سر ببرد زیرا طیف تراز انرژی آن از بالا بیکران است. اسپینهای در جهت پایین، همچون در $T = -T_1$ ، یکی یکی برمی‌گردند، و با این کار به شبکه انرژی آزاد می‌کنند و در یک دمای مثبت مشترک با شبکه به تعادل می‌رسند. واهلش یک سیستم اسپینی هسته‌ای در دمای منفی ممکن است کاملاً به کندی صورت بگیرد، در مدت چند دقیقه یا چند ساعت؛ در طول این مدت می‌توان آزمایشها در دمای منفی را انجام داد.

منفی آماده شوند، پس از قرار گرفتن در تماس گرمایی به یک دمای منفی مشترک می‌رسند. اگر یکی در دمای مثبت و دیگری در دمای منفی آماده شود، آنگاه بر اثر آمیزش یک دمای میانی حاصل می‌شود، که گرمتر از دمای مثبت اولیه و سردتر از دمای منفی اولیه است.

مراجع دیگر درباره دمای منفی

N. F. Ramsey, "Thermodynamics and statistical mechanics at negative absolute temperature" *Physical Review* **103**, 20 (1956).

M. J. Klein, "Negative absolute temperature", *Physical Review* **104**, 589 (1956).

مراجع عمومی

ترمودینامیک

H. B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, 1960.

اصول بنیادی در این اثر به طرز بسیار خوبی ارائه شده است.

R. Kubo, *Thermodynamics*, Wiley, 1968.

در این اثر مسائل و راه حل آنها ارائه شده است.

A. B. Pippard, *Elements of classical thermodynamics*, Cambridge University Press, 1966.

که بحث‌های بسیار دقیقی دارد.

D. C. Spanner, *Introduction to thermodynamics*, Academic Press, 1964.

که بحث خوبی از کاربردهای زیست‌شناختی دارد.

M. W. Zemansky, *Heat and thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill, 1968.

اثری است بسیار جامع، به‌ویژه برای موضوعات تجربی.

مکانیک آماری

T. L. Hill, *An introduction to statistical thermodynamics*, Addison-Wesley, 1960.

که بحث خوبی به‌ویژه در زمینه نظریه گازهای واقعی، محلولها، و پلیمرها دارد.

C. Kittel, *Elementary statistical physics*, Wiley, 1958.

که دربارهٔ کاربردهای نوفه و نظریهٔ تراپرد مقدماتی بحث خوبی در بخشهای ۲ و ۳ دارد. بخش ۱ در نسخهٔ فعلی منسوخ شده است.

R. Kubo, *Statistical mechanics*, Wiley, 1965.

در این اثر مسائل و راه حل آنها ارائه شده است.

L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical physics*, 3rd ed. by E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, Pergamon, 1980, part 1.

که دربارهٔ چند موضوع جالب برای فیزیکدانها بحث کرده است.

A. Münster, *statistical thermodynamics*, 2 vol., Springer, 1969.

R. C. Tolman, *Principles of statistical mechanics*, Oxford University Press, 1938.

که بحث کامل و دقیقی دربارهٔ اصول مکانیک آماری کوانتومی دارد.

تاریخی

J. R. Partington, *An advanced treatise on physical chemistry*, Longmans, Green, 1949, vol. 1.

پارتینگتن در این اثر تعداد زیادی مقاله را در زمینهٔ ترمودینامیک و مکانیک آماری از اولین دوره‌ها تا ۱۹۴۸ بررسی و از آنها نقل کرده است.

جداول ریاضی

H. B. Dwight, *Tables of integrals and other mathematical data*, 4th ed., Macmillan, 1961.

که مجموعه‌ای مختصر و مفید است.

کاربردها

اختر فیزیک

D. W. Clayton, *Principles of stellar evolution and nucleosynthesis*, McGraw-Hill, 1968.

D. H. Menzel, P. L. Bhatnagar, and H. K. Sen, *Stellar interiors*, Wiley, 1963.

P. J. E. Peebles, *Physical cosmology*, Princeton University Press, 1971.

D. W. Sciama, *Modern cosmology*, Cambridge University Press, 1971.

S. Weinberg, *The first three minutes*, Basic Books, 1977.

که تاریخچه‌ای خواندنی است.

زیست‌فیزیک و درشت‌مولکولها

C. Tanford, *Physical chemistry of macromolecules*, 2nd ed., Wiley, 1967.

که کتابی خوب و قابل قبول است

زمزایی و فیزیک دمای پایین

C. A. Bailey, ed., *Advanced cryogenics*, Plenum, 1971.

O. V. Lounasmaa, *Experimental principles and methods below 1 K*, Academic Press, 1974.

K. Mendelssohn, *The quest for absolute zero*, 2nd ed., Halsted/Wiley, 1977.

که کتابی عالی است.

G. K. White, *Experimental techniques in low temperature physics*, 2nd ed., Oxford University Press, 1968.

J. Wilks, *Introduction to liquid helium*, Oxford University Press, 1970.

M. Zemansky, *Temperatures very low and very high*, Van Nostrand, 1964.

که کتابی عالی است.

ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر

R. Eisenschitz, *Statistical theory of irreversible processes*, Oxford University Press, 1958.

که موضوع را به خوبی معرفی کرده است.

A. Katchalsky and P. F. Curran, *Nonequilibrium thermodynamics in*

biophysics, Harvard University Press, 1965.

I. Prigogine, *From being to becoming*, W. H. Freeman and Company, 1979.

نظریه جنبشی

S. Chapman and T. G. Cowling, *Mathematical theory of nonuniform gases*, Cambridge University Press, 1952.

این کتاب در سطح پیشرفته است.

J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, and R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, Wiley, 1954.

که کتابی جامع است.

J. H. Jeans, *Introduction to the kinetic theory of gases*, Cambridge University Press, 1940.

E. H. Kennard, *Kinetic theory of gases*, McGraw-Hill, 1938.

L. Loeb, *Kinetic theory of gases*, 2nd ed., Dover, 1934.

فیزیک پلاسما

T. J. M. Boyd and J. J. Sanderson, *Plasma dynamics*, Barnes and Noble, 1969.

N. A. Krall and A. W. Trivelpiece, *Principles of plasma physics*, McGraw-Hill, 1973.

مایعات

J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press, 1976.

N. H. March and M. P. Tosi, *Atomic dynamics in liquids*, Wiley, 1971.

نوفه و فرایندهای تصادفی

D. K. C. MacDonald, *Noise and fluctuations*, Wiley, 1962.

در این اثر موضوع به خوبی معرفی شده است.

R. A. Smith, F. E. Jones, and R. P. Chasmar, *Detection and measurement of infra-red radiation*, 2nd ed., Oxford University Press, 1968.

اثری با ارزش است.

N. Wax, ed., *Selected Papers on noise and stochastic processes*, Dover, 1954.

این اثر مجموعه‌ای کلاسیک است.

گذارهای فاز

Shang-Keng Ma, *Modern theory of critical phenomena*, Benjamin, 1976.

P. Pfeuty and G. Toulouse, *Introduction to the renormalization group and to critical phenomena*, Wiley, 1975.

H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Oxford University Press, 1971.

R. M. White and T. H. Geballe, *Long range order in solids*, Academic Press, 1979.

فلزها و آلیاژها

P. Haasen, *Physical metallurgy*, Cambridge University Press, 1978.

اثری تراز اول است.

مسائل شرایط مرزی

H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, 2nd ed., Oxford University Press, 1959.

اثری قابل قبول است.

قطعات نیم‌رسانا

S. Sze, *Physics of semiconductor devices*, Wiley, 1969.

فیزیک حالت جامد

C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 5th ed., Wiley, 1976.

که به صورت ISSP ارجاع داده شده است.

نمایه

بلوری ۳۳۱	آب
تبادل فازها ۳۳۴	محاسبه dT/dp ۳۱۶
آنالیز فوریه ۴۴۸	یونش ۲۷۸
آنالپی ۲۹۳، ۲۵۴	آلودگی گرمایی ۲۶۷
گاز وان دروالس ۳۱۶	آلیاژ دوتایی ۳۴۳، ۲۱
آنتروپی ۵۷، ۵۰، ۴۷	آمار نیمرسانا ۳۶۳
آمیزش ۳۲۶، ۱۸۵، ۸۲	اکتسابی ۳۷۳
انباشته شدن ۲۳۶	غیرتعادلی ۳۸۹
انتقال ۲۳۴	ناخالصیهای بخشنده ۲۸۳
انرژی آزاد ۱۷۱	ناواگن ۳۶۷
به صورت لگاریتم ۵۵	نوع n و p ۳۷۲
پتانسیل شیمیایی ۱۳۶	واگن ۳۷۵
شارش انرژی ۴۸	یونش اتم ناخالصی ۱۴۸
قانون افزایش ۵۴، ۵۱	آمیزه بلوری ۳۳۱
گاز بوزونی واگن ۲۳۱	آمیزه‌های ${}^2\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ مایع ۳۳۲
گاز فرمی واگن ۲۲۹	انرژی آمیزش ۳۴۲
گاز وان دروالس ۳۱۶	آمیزه‌های دوتایی ۳۲۱
و دما ۵۷	${}^2\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ مایع ۳۳۲

- و عدد اشغال ۱۱۹
 آنتروپی اسپینی ۱۷۷
 جمع‌پذیری ۵۹
 آنتروپی جهان ۱۱۴
 آهنگ برخورد ۴۰۷
 آهنگ بی‌درروی خشک ۲۷۹
 آهنگهای واکنش ۲۸۰
 ابرسانا ۲۶۱
 کار مغناطیسی ۲۶۱
 ابرشارگی ۲۲۱
 اتحاد ترمودینامیکی ۱۸۵، ۱۳۸، ۷۱
 آنتیک ۳۳۷
 اتم در جعبه ۷۸
 اثر اورهاوژر ۸۹
 اثر پلته ۳۴۷
 اثر ژول-تامسون ۳۴۷
 گاز وان دروالس ۳۴۹
 اثر مایسنر ۲۶۱
 احتمال ۳۵
 ارتفاع مشخصه، جو ۱۳۰
 اشغال ترازهای بخشنده ۳۷۸
 اصل طرد پاؤلی ۱۵۸
 اصل موازنه تفصیلی ۲۸۰
 افت و خیزهای چگالی ۱۵۳
 افت‌وخیز در گاز بوز ۲۳۳
 انرژی ۱۱۸
 چگالی ۱۵۳
 زمان ۱۸۶
 گاز فرمی ۲۳۳
 الکترولیز ۲۵۴
 الکترونهای رسانش
 نیمرساناها ۳۶۴
- انبساط گرمایی ۲۸۱
 انبساط ناگهانی گاز ایده‌آل ۲۵۰
 در خلا ۱۸۲
 انبساط هم‌آنتروپی ۱۱۹، ۱۵۵
 انبساط همدمای برگشت‌پذیر ۱۷۸
 انتشار امواج صوتی در گازها ۴۴۲
 انتقال گرما در یک موج صوتی ۴۴۶
 انتشار ۴۴۲
 انتگرال تابع گرما ۴۵۴
 انتگرال فرمی-دیراک ۳۷۵
 انتگرال گاوس ۴۵۲
 انتگرال‌گیری انحراف ۵۹
 انتگرالهای شامل توابع نمایی ۴۵۲
 انجماد جزئی ۳۴۳
 اندازه بحرانی راکتور هسته‌ای ۴۵۰
 انرژی آزاد ۱۶۸
 سیستم پارامغناطیسی ۷۳
 سیستم دوحالتی ۸۶
 گاز فوتونی ۱۱۶
 گیس ۲۵۴، ۲۷۰
 نوسانگر هماهنگ ۸۷
 هلمهولتز ۷۱
 گاز وان دروالس ۳۰۲
 انرژی آمیزش ۳۲۶، ۳۲۲، ۳۲۸، ۳۴۲
 آنتروپی ۸۲، ۱۸۵، ۳۲۶
 انرژی زمین گرمایی ۲۶۸
 انرژی فرمی ۱۶۱، ۱۹۱
 انرژی فعالسازی، واکنش ۲۸۰
 انرژی گاز فرمی نسبیتی ۲۲۸
 اوربیتال ۱۳، ۱۵۷
 تقارن ۱۸۴
 عدد اشغال ۲۱۲

- باتری الکتروشیمیایی ۱۳۳
 بازتابی ۱۱۹
 باز ترکیب حاملها ۳۹۲
 بازده کارنو ۲۳۸
 بازه انجماد ۳۴۳
 انرژی آمیزش ۳۲۸، ۳۴۲
 سیستم ۲۱
 طلا در سیلیسیم ۳۴۳
 برانگیختگیهای بنیادی ۲۲۲
 بوز-اینشتین ۱۶۵
 بوزون ۱۵۸
 بی-هنجاری شاکتی ۶۷
 پارامتر نظم ۳۰۹
 پارامغناطیس ۵۷، ۴۶۱
 پتانسیل شیمیایی ۱۲۱، ۱۲۲، ۱۵۵، ۱۶۷
 تعادل دوفازی ۳۴۲
 تعریف معادل ۱۵۵
 خارجی ۱۵۶
 داخلی ۱۲۵، ۱۲۸
 ذرات متحرک در میدان مغناطیسی ۱۳۱
 کل ۱۲۵، ۱۲۸
 گاز ایده آل ۱۲۴، ۱۷۵
 نزدیک صفر مطلق ۲۰۹
 و آتروپی ۱۳۶
 پتانسیل شیمیایی داخلی ۱۲۵، ۱۲۸
 پتانسیلهای نیم سلول ۱۳۶
 پخش
 پیوند $p-n$ ۴۵۰
 ذره ۴۰۸، ۴۲۰
 شارش جریان ۳۸۹
 گرما ۴۵۰
 مرزی ثابت ۴۴۰
- معادله ۴۵۰
 منابع داخلی گرما ۴۵۰
 پخش گرمایی ۴۳۶
 خاک ۴۳۸
 پذیرفتاری مغناطیسی ۸۶
 پذیرنده ۳۶۵، ۳۷۲
 پمپ، سرعت ۴۳۰
 پواز ۴۱۳
 پیلهای سوختی ۲۵۴
 پیوند $p-n$ بایاس معکوس ۳۸۸
 پیوند چندتابی O_2 ۱۵۵
 پیوندهای $p-n$ ۳۸۳
 بایاس معکوس ۳۸۷
 تابش
 زمینه‌ای جسم سیاه ۱۰۳
 گرمایی ۱۱۶
 تابش جسم سیاه ۱۰۳
 تابش زمینه‌ای کیهانی ۱۰۳
 تابش گرمایی ۱۱۶
 تابع انرژی آزاد لاندائو ۳۰۹
 تابع پارش ۶۴
 دو سیستم ۹۰
 بزرگ ۱۴۳
 تابع توزیع بوز-اینشتین ۱۶۳، ۱۶۵
 تابع توزیع پلانک ۹۳، ۹۵
 تابع توزیع فرمی-دیراک ۱۵۸، ۱۸۴، ۴۲۳
 تابع چندگانگی ۲۰، ۲۳
 نوسانگر هماهنگ ۲۹
 تابع خطا ۴۴۱
 تابع لاندائو ۷۳، ۳۱۰
 تبدیل بلوری ۳۱۹
 تبدیل انرژی ۲۴۷

تعداد هم‌انرژی همرفتی ۱۸۷	آمیزش ۳۲۶، ۳۴۲
تعداد هیدروژن ۲۷۸	افت و خیزها ۸۷، ۱۱۸
دوفازی ۳۴۲	انتقال ۲۳۴
ذره و پادذره ۲۸۴	بازده تبدیل ۲۳۸
فشار بخار ۳۰۲	ژئوگرمایی ۲۶۸
گاز-جامد ۲۹۵، ۳۱۷	سیستم دوحالتی ۶۵
واکنشها ۲۷۵	گاز ایده‌آل ۸۰
تعادلهای شیمیایی ۲۷۵	گاز بوزونی واگن ۲۳۱
فاز ۳۳۴	گاز فرمی ۱۹۲
تغییرات دما در خاک ۴۵۰	گاز وان دروالس ۳۱۶
پخش گرمایی ۴۳۸	مغناطیسی ۲۶۱
تقریب استرلینگ ۲۴، ۴۵۵	میانگین انرژی جنبشی ۴۳۳
تقریب جوینس-دیکسون ۳۷۶	میانگین گرمایی ۱۴۵
تلمبه گرمایی ۲۴۳، ۲۶۶	همپارش ۸۱
تماس گرمایی ۳۸، ۴۱	تپ، تحول ۴۳۸
تندیهای میانگین در یک توزیع ماکسولی ۴۳۲	آنالیز فوری ۴۴۸
توزیع بندادی بزرگ ۱۴۳	تصادفی ۴۷۳
توزیع بواسون ۱۴۳، ۴۶۸	تحرك الکترون ۳۹۰
قانون توزیع ۴۷۰	ترابرد فعال ۱۵۱
توزیع دو جمله‌ای ۲۸	تراز فرمی ۱۶۱، ۳۶۶
بسط ۱۹	ذاتی ۳۷۱
توزیع سرعت ۴۰۳	نیمرسانای اکتسابی ۳۷۳
توزیع سرعت ماکسول ۴۰۳	ترازهای بخشنده ۳۷۸
توزیع عبوری ماکسول ۴۰۵	ترازهای ناخالصی ۳۷۶، ۳۹۲
توزیع کلاسیکی ۱۶۷، ۴۲۱، ۴۲۱	ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر ۴۱۷
تابع ۱۶۷	ترمودینامیک گذار ابررسانش ۳۱۷
توزیع گاوسی ۲۶	ترمودینامیک، دماسنجی ۴۶۴
توزیع ماکسول برای سرعتها ۴۰۲، ۴۳۱	تعداد پخشی ۱۲۳
توزیع نمایی آلایش ۳۹۹	تعداد ذره-پادذره ۲۸۴
تولید زوج الکترون-حفره ۳۹۹	تعداد گاز-جامد
ثابت آووگادرو ۲۹۲	تعداد گرمایی ۴۱، ۴۴
ثابت استفان-بولتزمن ۱۰۰	مقادیر ۴۱

- ثابت بولترمن ۴۶، ۵۰، ۴۶۰
 ثابت تعادل ۲۷۷
 ثابت خورشیدی ۱۱۵
 ثابت کارنو
 عملکرد سردکن ۲۴۱
 ثابت گاز ۱۷۲
 جذب O_2 در میدان مغناطیسی ۱۵۳
 جرم مؤثر ۳۶۹
 جرم مؤثر چگالی حالتها ۳۶۹
 جریان گرما ۴۸
 جمع بزرگ ۱۴۳
 جمع گیس ۱۳۹، ۱۴۳، ۱۵۲
 سیستم دوترازی ۱۵۲
 گاز ایده‌آل ۱۷۶، ۱۸۸
 جمعیت وارونه ۴۷۷
 جو ۱۳۰، ۱۵۱، ۱۸۷
 چرخش مولکولهای دو اتمی ۸۹
 چرخه کارنو ۲۴۳
 داماسنجی ترمودینامیکی ۴۶۴
 گاز ایده‌آل ۲۴۵
 چرخه کلود ۳۵۱
 میعانگر هلم ۳۶۱
 چگالش اینشتین ۲۰۸
 دمای ۲۱۵
 چگالی اوربیتالها ۱۹۵، ۲۲۸
 چگالی حامل ذاتی ۳۷۱
 چگالی شار ۴۰۸
 چگالی کوانتومی ۷۷، ۹۰
 الکترونهای رسانش ۳۷۰
 حفره‌ها ۳۷۰
 چگالی مغناطیسی ۱۵۱
 چگالیده بوز-اینشتین ۲۱۱
 چگالیهای آرایش ۳۸۳
 چندگانگی ۱۲
 حالت قابل حصول ۳۴
 حد چاندراشکر ۲۳۲
 حد کلاسیکی ۱۶۶
 حرکت دائمی ۵۶
 حفره‌ها ۱۸۴، ۳۶۴
 چگالی کوانتومی ۳۷۰
 رسانندگی ۴۲۷
 خورشید
 دمای سطحی ۱۱۵
 دمای میانگین داخل ۱۱۵
 سن ۱۱۵
 دستگاه تهویه مطبوع خانگی ۲۴۳، ۲۶۸
 دما ۴۶
 بحرانی ۲۸۶
 برآورد سطحی ۱۰۱
 بنیادی ۴۶
 تغییرات دما در خاک ۴۵۰
 دبی ۱۰۹
 سطح زمین ۱۱۵
 سطحی خورشید ۱۱۵
 کلون ۴۶
 مقیاسها ۴۵۹
 منفی ۴۷۹
 میانگین خورشید ۱۱۵
 نوسان ۴۳۷
 داماسنجهای اولیه و ثانویه ۴۶۱
 دماهای بحرانی گاز ۲۸۷
 امواج صوتی ۴۴۲
 انرژی پتانسیل ۱۵۱
 ایده‌آل ۷۶

- ۴۳۳ فلزات
 ۴۲۹ رسانندگی، روزنه
 ۴۲۹ لوله
 ۲۸۳ رشد پلیمری
 ۱۸۷ روابط هم آتروپی گاز ایده آل
 ۲۹۸ روش میدان میانگین
 ۳۴۴ زمزایی
 ۱۱۹ سپر گرمایی
 ۲۰۴ ستاره‌های کوتوله سفید
 ۲۳۱ رابطه جرم-شعاع
 ۲۳۲ نسبیتی
 سردکن
 ۳۵۲ ترقیقی هلیم
 ۲۴۰ ضریب
 ۲۴۰ ضریب کارنوی
 ۲۶۸ لامپ روشنایی در
 ۲۶۷ مرحله‌ای
 ۲۶۷ سردکن جذبی
 ۴۳۰ سرعت پمپ
 ۴۳۴ لوله
 ۴۴۴ سرعت صوت
 ۴۳۴ سرعت لوله
 ۳۴۵ سرمایه‌اش انبساطی
 ۱۸۲ برگشت‌ناپذیر
 ۲۶۹ گاز فرمی
 ۳۴۵ ماشین
 ۱۷۸ همدمای
 ۳۶۲ سرمایه‌اش تبخیری
 ۳۶۲ حد
 ۳۶۲ سرمایه‌اش وامغناطیسی
 ۳۵۲ تبخیری
 ۴۵۰ تیغه
- ۲۳۱ بوزونی واگن
 ۴۲۵ رقیق
 ۲۲۹ فرمی واگن
 ۱۸۹ کوانتومی
 ۳۴۷ میعان
 ۱۹۰ واگن
 یک‌بعدی ۹۱
 ۸۸ دمای اینشتین، جامدات
 ۲۸۶ دمای بحرانی
 ۲۸۷ گازها
 ۴۷ دمای کلوین
 ۴۵۹ مقیاس
 ۳۰۹ دمای کوری
 ۴۷۷ دمای منفی
 «هرگز» ۵۸
 ۳۴۷ دمای وارونگی
 ۱۸۵ ذرات فرین نسبیتی
 ۱۳۱ ذرات مغناطیسی متحرک
 ۱۷۷ آتروپی اسپینی
 ۱۳۱ پتانسیل شیمیایی
 ۲۶۱ در ابررساناها
 ۴۱۵ رابطه استوکس-اینشتین
 ۴۱۷ رابطه انزاگر
 ۴۱۶ رابطه اینشتین
 ۳۹۹ چگالیهای بالای الکترون
 ۴۳۷ رابطه پاشندگی
 ۷۵ رابطه ماکسول
 ۴۳۳، ۴۲۵ رسانایی الکتریکی
 ذاتی ۳۹۸
 ۴۳۳، ۴۱۱ گرمایی
 ۳۹۸ رسانایی ذاتی
 ۴۳۳، ۴۱۱ رسانایی گرمایی

- ظرفیت گرمایی ۱۷۱، ۶۶
 ${}^2\text{He}$ مایع ۱۱۸
 جامد ۱۱۸
 سیستم دوحالتی ۶۵
 فضای بین کهکشانی ۱۱۷
 فوتونها و فوتونها ۱۱۸
 گاز الکترونی ۱۹۷
 گاز بوزونی واگن ۲۳۱
 عامل بولترمن ۶۴، ۶۱
 عامل گیس ۱۴۳، ۱۳۹
 عبوری ۴۲۷
 عدد لوشمیت ۴۰۶
 فاز
 تعادل ۳۳۴
 چگالیده ۲۱۲
 روابط فازی هلیوم ۲۱۹
 طبیعی ۲۱۲
 فازگازی ۱۱۶، ۱۱۹
 انبساط هم‌آنتروپی ۱۱۹
 انرژی آزاد ۱۱۶
 یک‌بعد ۱۱۷
 فازهای ابرشاره ۲۲۷
 فازهای شبه‌پایدار ۲۸۷
 فاصله زمین تا خورشید ۱۱۵
 فرایند برگشت‌پذیر ۶۷
 فرایند هم‌آنتروپی ۱۸۰
 فرایند هم‌فشار ۲۵۳
 فرایندهای ترابرد ۴۰۷
 فرض بنیادی ۳۴
 فرمی-دیراک ۱۶۱، ۴۲۳
 فرمیون ۱۵۸
 فرومغناطیس ۳۰۶
- جامد غیرفلزی ۲۶۸
 کار خارجی ۳۴۵
 سطح مقطع برخورد ۴۰۶
 سن، خورشید ۱۱۵
 سیستم اسپینی ۱۴، ۴۱، ۵۹
 سیستم بوزونی ۲۳۳
 سیستم پارامغناطیسی ۷۳
 سیستم دوحالتی ۶۵، ۸۶
 انرژی آزاد ۸۵
 ظرفیت گرمایی ۶۵
 سیستم مدل ۲۶
 سیستم مغناطیسی ۲۹
 سیستمهای پریکتیک ۳۴۲
 سیستمهای مدل دوتایی ۱۵
 سینتیک موازنه تفصیلی ۴۱۸
 اصل ۲۸۰
 شار انرژی تابشی ۱۱۸
 شارش از میان یک لوله بلند ۴۲۸
 شبه‌ترازهای فرمی ۳۸۹
 شبه‌ذره ۲۲۲
 شعاع بحرانی برای هسته‌بندی ۳۰۶
 شیره در درختان ۱۵۵
 شیء تابنده ۱۱۹
 ضریب پخش ۴۰۸، ۴۳۷، ۴۵۰
 ضریب پخش مغناطیسی ۴۳۷
 ضریب تفکیک ۳۴۳
 ضریب جذب ۱۰۱
 ضریب عملکرد سردکن ۲۴۰
 ضریب گرانروی ۴۱۳
 ضریب گسیل ۱۰۱
 طلا در سیلیسیم ۳۴۳
 طول عمر حاملهای اقلیتی ۳۹۹

- فشار ۶۷، ۱۷۰، ۴۷۵
 تابش گرمایی ۱۱۶
 گاز فرمی واگن ۲۲۹
 فشار بخار تعادل ۳۰۲
 فشار جو ۱۲۸
 معادله ۱۳۰
 فعالیت، مطلق ۱۴۴
 فوتونهای گرمایی ۱۱۴
 فوق سرمایش ۲۸۷
 فوق گرمایش ۲۸۷
 فوتونها ۱۰۷
 جامدات ۱۰۷
 ظرفیت گرمایی ۱۱۷
 مدها ۱۰۸
 فیزیک خلا ۴۲۵
 قانون T^3 دبی ۱۱۰
 قانون اثر جرم ۲۷۷، ۳۷۱، ۲۷۷، ۲۷۸، ۳۷۱، ۳۹۸
 قانون استفان-بولتزمن ۹۶، ۹۸
 قانون افزایش آنتروپی ۵۰
 قانون اول ترمودینامیک ۵۴
 قانون پلانک ۹۶، ۹۹
 قانون حالتهای متناظر ۳۰۱
 قانون دوم ترمودینامیک ۵۴، ۲۴۷
 قانون سوم ترمودینامیک ۵۴
 قانون صفرم ترمودینامیک ۵۴
 قانون فوریه ۴۱۱
 قانون فیک ۴۰۸
 قانون کیرشهوف ۱۰۰، ۱۱۹
 قضیه نایکوئیست ۱۰۳
 قضیه ویريال ۱۱۵
 قلمرو کلاسیکی ۷۸، ۱۵۸، ۱۶۵، ۳۶۷
- قلمرو کوانتومی ۱۸۹
 قوانین پدیده شناختی ۴۰۹
 قوانین گازهای رقیق ۴۲۵
 کاتالیزور ۲۸۱
 کار ۲۳۴، ۲۴۷
 برگشت ناپذیر ۲۴۹
 تعریف ۲۳۴
 دمای ثابت ۲۵۲
 شیمیایی ۲۵۸، ۲۵۹
 گاز ایده آل ۲۶۰
 فشار ثابت ۲۵۲
 مغناطیسی ۲۶۱
 مؤثر ۲۵۳
 وابستگی به مسیر ۲۴۹
 همدما ۲۵۲
 هم فشار ۲۵۳
 کشسانی پلیمرها ۹۰
 کمیتهای افزایشی ۲۷۲
 کوتوله‌های سفید نسبیتی ۲۳۲
 گاز ایده آل ۷۶، ۷۸، ۱۶۶، ۱۷۵
 اتحاد ترمودینامیکی ۱۸۵
 انبساط ناگهانی ۲۵۰
 انرژی ۸۰
 پتانسیل شیمیایی ۱۲۳، ۱۷۵
 جمع گیس ۱۸۸
 چرخه کارنو ۲۴۵
 در دو بعد ۱۸۸
 درجات آزادی داخلی ۱۸۷
 روابط هم آنتروپی ۱۸۷
 قانون ۸۱
 کار شیمیایی ۲۶۰
 کلون ۴۶۰

سینماتیکی ۴۱۵	محاسبات ۱۸۸
گرما ۴۸، ۷۱، ۲۳۴، ۲۴۷	نظریه جنبشی قانون ۴۰۱
تبخیر یخ ۳۱۷	یک بعدی ۹۱
تعریف ۲۳۴	گاز بوزونی ۲۰۸
وابستگی به مسیر ۲۴۹	افت و خیز ۲۳۳
هم فشار ۲۵۳	چگالش ۲۱۵
گرمای نهان ۲۹۰، ۲۹۳	واگن ۲۳۱
آنتالپی ۲۹۳	یک بعدی ۲۳۲
افزایش آنتروپی ۵۰	گاز فرمی ۱۹۱
تبخیر ۲۹۰	افت و خیزها ۲۳۳
گرمای نهان تبخیر ۲۹۰	انبساط برگشت ناپذیر ۲۶۹
یخ ۳۱۷	حالت پایه ۱۹۲
گرمای ویژه ۶۶	فلزات ۲۰۲
گروه هم ۱۴۵	نسبیتی ۲۲۸
لیزر تزریقی ۳۹۱، ۳۹۹	هلیوم مایع ۲۳۰
ماده هسته‌ای ۲۰۷	گاز فرمی نسبیتی ۲۲۸
مازاد اسپین ۱۹	گاز فرمی واگن ۲۲۹
ماشین کارنوی فوتونی ۲۶۷	گاز کوانتومی ۱۸۹
چگالش ۲۳۱	گاز واگن ۱۹۰
ظرفیت گرمایی ۱۱۷	گاز وان دروالس ۳۰۰
گرمایی ۱۱۴	گاف انرژی ۳۶۵
ماشین گرمایی ۲۳۶، ۲۳۷	گافهای انحلال پذیری ۳۲۱، ۳۲۳
سردکن مرحله‌ای ۲۶۷	نمودار فاز ۳۳۳
مبادله گر گرمای دوجریان ۳۴۵، ۳۴۶	گالیم آرسناید نیم عایق ۳۸۲
محتملترین پیکربندی ۳۸، ۴۰	گذار ابرسانش ۳۱۷
مدل جنبشی اثر جرم ۲۷۹	گذار فاز مرتبه دوم ۳۱۵
مرکز گریز ۱۵۰	گذار مرتبه اول ۳۱۵
مسافت آزاد میانگین ۴۰۴	گذارهای فاز ۳۰۹
مسمومیت با کربن مونوکسید ۱۵۳	ابرسانش ۳۱۷، ۳۱۸
معادله پواسون ۳۸۵	نظریه لاندائو ۳۰۹
معادله بیوستگی ۴۳۵	گذارهای مرتبه اول ۳۱۱
معادله ترابرد بولتزمن ۴۱۹، ۴۳۳	گراژروی ۴۱۲

نظریهٔ باز ترکیب هال-شاکلی-رید ۳۹۵
 نظریهٔ جنبشی قانون گاز ایده آل ۴۰۱
 نظریهٔ دبی ۱۰۷
 نظریهٔ گذارهای فاز لاتداؤ ۳۰۹
 نفوذ نوسان دما ۴۳۷
 نقاط بحرانی برای گاز وان دروالس ۳۰۰
 آنتالپی ۳۱۶
 اثر ژول-تامسون ۳۴۸
 انرژی ۳۱۶
 انرژی آزاد گیبس ۳۰۲
 معادلهٔ حالت ۲۹۹، ۲۹۷
 هلیوم ۳۶۰
 نقطهٔ بحرانی ۳۰۲
 نقطهٔ سه گانه ۲۹۲
 نمودار فاز ۳۳۳
 نوار رسانش ۳۶۴
 نوار ظرفیت ۳۶۴، ۳۷۰
 چگالی مؤثر حالتها ۳۷۰
 نوسانگر هماهنگ ۵۸، ۸۷
 انرژی آزاد ۸۶
 تابع چندگانگی ۲۹
 نوبهٔ الکتریکی ۱۰۳
 نوبهٔ جانسون ۱۰۳
 نیترات سریم منیزیم ۳۵۷، ۴۶۲
 نیروهای تعمیم یافته ۴۱۵، ۴۱۶
 نیم رساناهای غیر تعادلی ۳۸۹
 نیم رسانای اکتسابی ۳۷۳
 نیم رسانایی ناواگن ۳۶۷
 وابستگی به مسیر ۲۴۹
 واکنش شیمیایی ۲۷۵
 وامغناطش هسته ای ۳۵۸
 وامغناطش هم آتروپی ۳۵۶

معادلهٔ جریان تلاطمی ۴۳۶
 معادلهٔ حالت وان دروالس ۲۹۷، ۲۹۹
 معادلهٔ دیفرانسیلی ۷۵
 معادلهٔ رسانش گرما ۴۳۵
 معادلهٔ ساکور-تترود ۸۱، ۱۷۱
 آزمونهای تجربی ۱۷۳
 معادلهٔ فشار بخار ۲۸۵، ۲۹۱
 معادلهٔ کلاسیوس-کلاپیرون ۲۹۱
 مقاومت ویژه ۳۹۸
 مقدار متوسط ۲۷
 مقدار میانگین ۲۷
 مقیاس دمای سلسیوس ۴۶۰
 مقیاس عملی دمای بین المللی ۴۶۵
 منابع برگشت ناپذیری ۲۴۰
 منبع ۶۱
 منحنی انجماد ۳۳۶
 منحنی گداز ۳۳۶
 منحنی همزیستی ۲۸۸
 موتور دیزل ۱۸۸
 مولکولها در جو زمین ۱۵۱
 مولکولهای دورشته ای DNA ۹۰
 میانگین گرمایی ۶۵
 میانگین مجموعه ۳۶، ۶۵
 ساختن ۳۶
 سیستمها ۳۶
 میدان مغناطیسی بحرانی ۲۶۵
 میعانگر کارنوی ایده آل ۳۶۰
 میعانگر هلیوم ۳۶۱
 ناحیه خلأ بالا ۴۰۷
 ناحیه (قلمرو) نودسن ۴۰۷، ۴۲۶
 نامساوی کارنو ۲۳۹، ۲۳۶، ۲۳۹
 نسبت ویدمان-فرانتس ۴۳۳

همپارش انرژی ۸۱	وامغناطش، سرمایش ۳۶۲
همدمای ۲۸۵	هسته‌ای ۳۵۸
همدمای جذب لانگمویر ۱۴۸	هم‌آنتروپی ۳۵۶
هموگلوبین ۱۴۶	واهلش گرمایی ۴۴۴
یونش اتم ناخالصی ۱۴۹	زمان ۴۴۵
یونش گرمایی هیدروژن ۲۸۲	هسته‌بندی ۳۰۵
یونش ناخالصیهای بخشنده ۲۸۳	شعاع بحرانی ۳۰۶
یونش ناکامل ناخالصیهای عمیق ۳۹۹	هلیوم مایع I ۲۲۰
آب ۲۷۸	هلیوم مایع II ۲۲۰
اتم ناخالصی ۱۴۸	هلیوم مایع ۳، ${}^3\text{He}$ ۳۲۷
گرمایی ۲۸۲	فازهای ابرشاره ۲۲۷
ناخالصیهای بخشنده ۲۸۳	هلیوم مایع ۴، ${}^4\text{He}$ ۲۱۶
	ظرفیت گرمایی ۱۱۸