

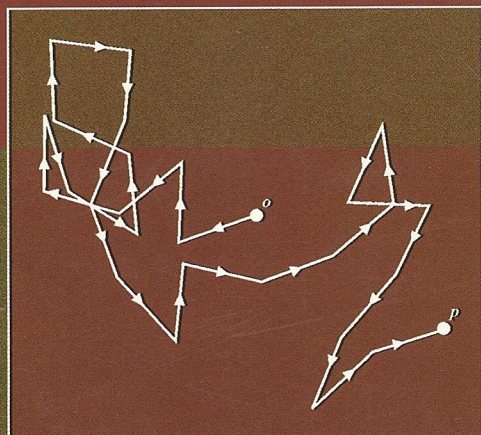
وزارت علم و تحقیقات و فناوری



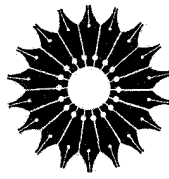
مرکز نشر دانشگاه

مبانی فیزیک آماری و گرمایی

فدریک رایف



ترجمه عبدالرحیم اشعری



مبانی فیزیک آماری و گرمایی

فدریک رایف

ترجمه عبدالرحیم اشعری



Fundamentals of Statistical and Thermal Physics
Federick Reif
McGraw-Hill, 2008

مبانی فیزیک آماری و گرمایی

تألیف فدریک رایف

ترجمه عبدالرحیم اشعری

ویراسته منبزه رهبر
طراح جلد: سمیه عابدینی
نسخه پرداز: احمد میهن جامه
حروفچین و صفحه‌آرا: مریم حسینی نیا
ناظر چاپ: خشیایار نصیری منش
مرکز نشر دانشگاهی
چاپ اول ۱۳۸۸
تعداد ۱۰۰۰
لیتوگرافی: وسه
چاپ و صحافی: برگ‌ریزان
۱۳۸۰ تومان

نشانی فروشگاه مرکزی: خیابان انقلاب، روبه‌روی سینما سپیده، پاساژ خیبری، تلفن: ۶۶۴۱۰۶۸۶، ۶۶۴۰۸۸۹۱
نمایر: ۶۶۴۱۰۷۶۱

فروش اینترنتی: <http://eshop.iup.ir>

حق چاپ برای مرکز نشر دانشگاهی محفوظ است
فهرست‌نویسی پیش از انتشار کتابخانه ملی جمهوری اسلامی ایران

سرشناسه	: رایف، فدریک، ۱۹۲۷- م. (Reif, F. Federick)
عنوان و نام پدیدآور	: مبانی فیزیک آماری و گرمایی/تألیف فدریک رایف؛ ترجمه عبدالرحیم اشعری؛ ویراسته منبزه رهبر.
مشخصات نشر	: تهران: مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۸۸.
مشخصات ظاهری	: دوازده، ۸۳۲ص.؛ مصور.
فروست	: مرکز نشر دانشگاهی؛ ۱۳۵۴. فیزیک ۱۴۳.
شابک	: 978-964-01-1354-7
وضعیت فهرست‌نویسی: فینیا	
یادداشت	: عنوان اصلی: <i>Fundamentals of statistical and thermal physics.</i>
یادداشت	: نمایه
موضوع	: مکانیک آماری
موضوع	: ترمودینامیک آماری
شناسه افزوده	: اشعری، عبدالرحیم، ۱۳۰۹- ، مترجم
شناسه افزوده	: رهبر، منبزه، ۱۳۲۴- ، ویراستار
شناسه افزوده	: مرکز نشر دانشگاهی
رده‌بندی کنگره	: ۱۳۸۸/۲م/۱۷۵/۵۳
رده‌بندی دیویی	: ۵۳۰/۱۳
شماره کتابشناسی ملی	: ۱۹۶۸۹۸۰

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست

صفحه	عنوان
۱	پیشگفتار
۷	۱ مقدمه‌ای بر مکانیک آماری
۱۱	قدم‌زدن کاتوره‌ای و توزیع دوجمله‌ای
۱۱	۱.۱ مفاهیم مقدماتی آماری و مثالها
۱۴	۲.۱ مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای ساده در فضای یک‌بعدی
۱۹	۳.۱ بحث عمومی مقادیر میانگین
۲۲	۴.۱ محاسبه مقادیر میانگین برای مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای
۲۶	۵.۱ توزیع احتمال برای N بزرگ
۳۲	۶.۱ توزیعهای احتمال گاوسی

۳۶	بحث کلی قدم زدن کاتوره‌ای
۳۶	۷.۱ توزیعهای احتمال چندمتغیری
۳۹	۸.۱ ملاحظات دربارۀ توزیع احتماله‌ای پیوسته
۴۵	۹.۱ محاسبه کلی مقادیر میانگین قدم زدن کاتوره‌ای
۶۵	۲ توصیف آماری دستگاههای ذرات
۶۶	فرمولبندی آماری مسئله مکانیکی
۶۶	۱.۲ تعیین حالت یک دستگاه
۷۱	۲.۲ مجموعه آماری
۷۳	۳.۲ اصول موضوع بنیادی
۸۰	۴.۲ محاسبه احتمالات
۸۲	۵.۲ رفتار چگالی حالتها
۸۲	برهم‌کنش میان دستگاههای ماکروسکوپی
۸۸	۶.۲ برهم‌کنش گرمایی
۹۰	۷.۲ برهم‌کنش مکانیکی
۹۶	۸.۲ برهم‌کنش عمومی
۹۸	۹.۲ فرایندهای شبه‌ایستا
۱۰۰	۱۰.۲ کار شبه‌ایستای انجام‌شده توسط فشار
۱۰۲	۱۱.۲ دیفرانسیلهای کامل و "ناکامل"
۱۱۳	۳ ترمودینامیک آماری
۱۱۳	برگشت‌ناپذیری و دستیابی به تعادل
۱۱۳	۱.۳ شرایط تعادل و قیود
۱۱۸	۲.۳ فرایندهای برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر
۱۲۲	برهم‌کنش گرمایی میان دستگاههای ماکروسکوپی
۱۲۲	۳.۳ توزیع انرژی میان دستگاههای در تعادل

۱۳۰	نزدیک شدن به تعادل گرمایی	۴.۳
۱۳۲	دما	۵.۳
۱۳۸	منابع گرما	۶.۳
۱۳۹	تیزی توزیع احتمال	۷.۳
۱۴۴	برهم کنش کلی میان دستگاههای ماکروسکوپی	
۱۴۴	بستگی چگالی حالتها به پارامترهای خارجی	۸.۳
۱۴۷	تعادل میان دستگاههای برهم کنش کننده	۹.۳
۱۵۲	خواص آنتروپی	۱۰.۳
۱۵۷	خلاصه نتایج بنیادی	
۱۵۷	قوانین ترمودینامیک و روابط آماری اساسی	۱۱.۳
۱۶۰	محاسبه آماری کمیتهای ترمودینامیکی	۱۲.۳
۱۶۵	پارامترهای ماکروسکوپی و اندازه گیری آنها	۴
۱۶۵	کار و انرژی داخلی	۱.۴
۱۶۹	گرما	۲.۴
۱۷۱	دمای مطلق	۳.۴
۱۷۸	ظرفیت گرمایی و گرمای ویژه	۴.۴
۱۸۲	آنتروپی	۵.۴
۱۸۶	پیامدهای تعریف مطلق آنتروپی	۶.۴
۱۹۰	پارامترهای گسترده و متمرکز	۷.۴
۱۹۵	کاربردهای ساده ترمودینامیک ماکروسکوپی	۵
۱۹۶	خواص گازهای کامل	
۱۹۶	معادله حالت و انرژی داخلی	۱.۵
۲۰۰	گرمای ویژه	۲.۵
۲۰۳	انبساط یا تراکم بی دررو	۳.۵
۲۰۴	آنتروپی	۴.۵

۲۰۶	رابطه‌های کلی برای مادهٔ همگن
۲۰۶	۵.۵ به‌دست آوردن رابطه‌های کلی
۲۱۰	۶.۵ خلاصهٔ رابطه‌های ماکسول و توابع ترمودینامیک
۲۱۳	۷.۵ گرمای ویژه
۲۱۸	۸.۵ آنتروپی و انرژی داخلی
۲۲۴	انبساط آزاد و فرایندهای خفه‌سازی
۲۲۴	۹.۵ انبساط آزاد یک گاز
۲۲۷	۱۰.۵ فرایند خفه‌سازی (یا فرایند ژول - تامسون)
۲۳۵	ماشینهای گرمایی و یخچالها
۲۳۵	۱۱.۵ ماشینهای گرمایی
۲۴۲	۱۲.۵ یخچالها
۲۵۶	۶ روشهای بنیادی و نتایج مکانیک آماری
۲۵۶	مجموعه‌های معرف وضعیتهای دارای اهمیت فیزیکی
۲۵۶	۱.۶ دستگاه منزوی
۲۵۷	۲.۶ دستگاه در تماس با یک منبع گرما
۲۶۲	۳.۶ کاربردهای سادهٔ توزیع بندادی
۲۶۸	۴.۶ دستگاه با انرژی میانگین مشخص
۲۶۹	۵.۶ محاسبهٔ مقادیر میانگین در یک مجموعهٔ بندادی
۲۷۲	۶.۶ ارتباط با ترمودینامیک
۲۷۹	روشهای تقریبی
۲۷۹	۷.۶ مجموعه‌هایی که به‌عنوان تقریب به‌کار می‌روند
۳۰۲	۷ کاربردهای سادهٔ مکانیک آماری
۳۰۲	روش کلی رهیافت
۳۰۲	۱.۷ توابع پارش و خواص آنها

۳۰۵	گاز کامل تک‌اتمی
۳۰۵	۲.۷ محاسبه کمیتهای ترمودینامیکی
۳۱۰	۳.۷ پارادوکس گیس
۳۱۴	۴.۷ اعتبار تقریب کلاسیک
۳۱۷	قضیه همپاری
۳۱۷	۵.۷ اثبات قضیه
۳۱۹	۶.۷ کاربردهای ساده
۳۲۳	۷.۷ گرمای ویژه جامدات
۳۲۷	پارامغناطیس
۳۲۷	۸.۷ محاسبه کلی مغناطیدگی
۳۳۵	نظریه جنبشی گازهای رقیق در حال تعادل
۳۳۵	۹.۷ توزیع سرعت ماکسول
۳۳۷	۱۰.۷ توزیعهای وابسته به سرعت و مقادارهای میانگین
۳۴۳	۱۱.۷ تعداد مولکولهایی که به یک سطح برخورد می‌کنند
۳۴۸	۱۲.۷ برون‌پخشی
۳۵۴	۱۳.۷ فشار و انتقال تکانه
۳۶۶	۸ تعادل میان فازها یا گونه‌های شیمیایی
۳۶۷	شرایط تعادل کلی
۳۶۷	۱.۸ دستگاه منزوی
۳۷۱	۲.۸ دستگاه در تماس با منبعی در دمای ثابت
۳۷۴	۳.۸ دستگاه در تماس با یک منبع در دما و فشار ثابت
۳۷۷	۴.۸ شرایط پایداری برای یک ماده همگن
۳۸۳	تعادل میان فازها
۳۸۳	۵.۸ شرایط تعادل و معادله کلاؤسیوس-کاپیرون
۳۸۹	۶.۸ تبدیلهای فاز و معادله حالت

۳۹۶	دستگاه با چندین مؤلفه؛ تعادل شیمیایی
۳۹۶	۷.۸ رابطه‌های کلی برای دستگاه چند مؤلفه‌ای
۴۰۰	۸.۸ بحث دیگری دربارهٔ تعادل حالتها
۴۰۳	۹.۸ شرایط کلی برای تعادل شیمیایی
۴۰۵	۱۰.۸ تعادل شیمیایی میان گازهای کامل
۴۲۰	۹ آمار کوانتومی گاز کامل
۴۲۰	آمارهای ماکسول - بولتزمن، بوز - اینشتین و فرمی - دیراک
۴۲۰	۱.۹ ذرات یکسان و شرایط تقارن
۴۲۶	۲.۹ فرمولبندی مسئله آماری
۴۲۹	۳.۹ تابعهای توزیع کوانتومی
۴۳۶	۴.۹ آمار ماکسول-بولتزمن
۴۳۸	۵.۹ آمار فوتون
۴۴۰	۶.۹ آمار بوز-اینشتین
۴۴۴	۷.۹ آمار فرمی-دیراک
۴۴۶	۸.۹ آمار کوانتومی در حد کلاسیک
۴۴۹	گاز کامل در حد کلاسیک
۴۴۹	۹.۹ حالات کوانتومی یک تک ذره
۴۵۹	۱۰.۹ برآورد کردن تابع پارش
۴۶۲	۱۱.۹ استلزامهای شمارش کوانتوم مکانیکی حالتها
۴۷۵	تابش جسم سیاه
۴۷۵	۱۳.۹ تابش الکترومغناطیسی در تعادل گرمایی داخل یک محفظه
۴۸۲	۱۴.۹ سرشت تابش داخل یک محفظه دلخواه
۴۸۴	۱۵.۹ تابش گسیل شده از جسمی در دمای T
۴۹۳	الکترونهای رسانش در فلزات
۴۹۳	۱۶.۹ نتایج توزیع فرمی - دیراک

۱۰ دستگاههای متشکل از ذره‌های برهم‌کنش‌کننده

۵۱۳

۵۱۶

جامدات

۵۱۶

۱.۱۰ ارتعاشهای شبکه و مدهای بهنجار

۵۲۲

۲.۱۰ تقریب دبی

۵۳۱

گاز ناکامل

۵۳۱

۳.۱۰ محاسبهٔ تابع پارش برای چگالیهای پایین

۵۳۵

۴.۱۰ معادلهٔ حالت و ضریبهای ویربال

۵۳۹

۵.۱۰ راه دیگر به دست آوردن معادلهٔ واندروالس

۵۴۲

فرومغناطیس

۵۴۲

۶.۱۰ برهم‌کنش میان اسپینها

۵۴۴

۷.۱۰ تقریب میدان مولکولی ویس

۵۵۳

۱۱ مغناطیس و دماهای پایین

۵۵۵

۱.۱۱ کار مغناطیسی

۵۶۱

۲.۱۱ خنک‌سازی مغناطیسی

۵۷۰

۳.۱۱ اندازه‌گیری دماهای مطلق بسیار پایین

۵۷۴

۴.۱۱ ابررسانایی

۵۸۲

۱۲ نظریهٔ جنبشی مقدماتی فرایندهای ترابرد

۵۸۴

۱.۱۲ زمان برخورد

۵۹۰

۲.۱۲ زمان برخورد و سطح مقطع پراکندگی

۵۹۶

۳.۱۲ چسبندگی

۶۰۴

۴.۱۲ رسانندگی گرمایی

۶۱۰

۵.۱۲ خودپختی

۶۱۶

۶.۱۲ رسانندگی الکتریکی

- ۱۳ نظریهٔ ترابرد با استفاده از تقریب زمان واهلش
- ۶۲۳
- ۱.۱۳ فرایندهای ترابرد و تابعهای توزیع
- ۶۲۴
- ۲.۱۳ معادلهٔ بولتزمن در نبود برخوردها
- ۶۲۸
- ۳.۱۳ فرمولبندی انتگرال مسیر
- ۶۳۳
- ۴.۱۳ مثال: محاسبهٔ رسانندگی الکتریکی
- ۶۳۶
- ۵.۱۳ مثال: محاسبهٔ چسبندگی
- ۶۳۹
- ۶.۱۳ فرمولبندی معادلهٔ دیفرانسیل بولتزمن
- ۶۴۲
- ۷.۱۳ هم‌ارزی دو فرمولبندی
- ۶۴۳
- ۸.۱۳ مثالهایی از روش معادلهٔ بولتزمن
- ۶۴۵
- ۱۴ فرمولبندی تقریباً دقیق نظریهٔ ترابرد
- ۶۵۱
- ۱.۱۴ توصیف برخوردهای دودره‌ای
- ۶۵۲
- ۲.۱۴ سطح مقطعهای پراکندگی و ویژگیهای تقارن
- ۶۵۵
- ۳.۱۴ به‌دست آوردن معادلهٔ بولتزمن
- ۶۵۹
- ۴.۱۴ معادلهٔ تغییر برای مقادیر میانگین
- ۶۶۲
- ۵.۱۴ معادله‌های پایستگی و هیدرودینامیک
- ۶۶۸
- ۶.۱۴ مثال: بحث سادهٔ رسانندگی الکتریکی
- ۶۷۱
- ۷.۱۴ روشهای تقریبی برای حل معادلهٔ بولتزمن
- ۶۷۵
- ۸.۱۴ مثال: محاسبهٔ ضریب چسبندگی
- ۶۸۲
- ۱۵ فرایندهای برگشت‌ناپذیر و افت‌وخیزها
- ۶۹۴
- احتمالهای گذار و معادلهٔ مینا
- ۶۹۴
- ۱.۱۵ دستگاه منزوی
- ۶۹۴
- ۲.۱۵ دستگاه در تماس با یک منبع گرما
- ۶۹۸
- ۳.۱۵ تشدید مغناطیسی
- ۷۰۱
- ۴.۱۵ قطبش هسته‌ای دینامیکی؛ اثر اورهاوزر
- ۷۰۵

۷۱۰	بحث ساده حرکت براونی
۷۱۰	۵.۱۵ معادله لانژون
۷۱۵	۶.۱۵ محاسبه جابه‌جایی میانگین مربعی
۷۱۸	تحلیل تفصیلی حرکت براونی
۷۱۸	۷.۱۵ رابطه میان اتلاف و نیروی افت‌وخیزکننده
۷۲۱	۸.۱۵ تابعهای همبستگی و ثابت اصطکاک
۷۲۶	۹.۱۵ محاسبه نمو سرعت میانگین مربعی
۷۲۸	۱۰.۱۵ تابع همبستگی سرعت و جابه‌جایی میانگین مربعی
۷۳۱	محاسبه توزیعهای احتمال
۷۳۱	۱۱.۱۵ معادله فوکر-پلانک
۷۳۵	۱۲.۱۵ حل معادله فوکر-پلانک
۷۳۷	تحلیل فوریه تابعهای کاتوره‌ای
۷۳۷	۱۳.۱۵ تحلیل فوریه
۷۳۹	۱۴.۱۵ میانگینهای مجموعه‌ای و زمانی
۷۴۱	۱۵.۱۵ رابطه‌های واینر-کینچین
۷۴۵	۱۶.۱۵ قضیه نیکوئیست
۷۴۷	۱۷.۱۵ قضیه نیکوئیست و شرایط تعادل
۷۵۲	بحث کلی فرایندهای برگشت‌ناپذیر
۷۵۲	۱۸.۱۵ افت‌وخیزها و رابطه‌های آنسگر

پیوستها

۷۶۵	الف. ۱. مرور جمعهای مقدماتی
۷۶۵	الف. ۲. ارزیابی انتگرال $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$
۷۶۶	الف. ۳. ارزیابی انتگرال $\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx$
۷۶۸	الف. ۴. ارزیابی انتگرالهای به صورت $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^n} x^n dx$

۷۷۱	الف. ۵. تابع خطا
۷۷۲	الف. ۶. فرمول استرلینگ
۷۷۷	الف. ۷. تابع دلتای دیراک
۷۸۲	الف. ۸. نامساوی $\ln x \leq x - 1$
۷۸۳	الف. ۹. رابطه‌های میان مشتق‌های جزئی چندمتغیری
۷۸۵	الف. ۱۰. روش ضرایب لاگرانژ
۷۸۷	الف. ۱۱. ارزیابی انتگرال $\int_0^{\infty} (e^x - 1)^{-1} x^3 dx$
۷۹۰	الف. ۱۲. قضیه H و نزدیک شدن به تعادل
۷۹۲	الف. ۱۳. قضیه لیوویل در مکانیک سیالات
۷۹۶	ثابت‌های عددی
۷۹۸	کتاب‌شناسی
۸۰۲	پاسخ به مسئله‌های برگزیده
۸۰۹	نمایه

پیشگفتار

این کتاب به بحث دربارهٔ برخی مفاهیم فیزیکی بنیادی و روشهای مناسب برای توصیف دستگاههایی می‌پردازد که از تعداد بسیار زیادی ذره تشکیل شده‌اند. هدف آن به‌طور ویژه ارائهٔ مباحث ترمودینامیک، مکانیک آماری و نظریهٔ جنبشی، از دیدگاهی واحد و جدید است. بنابراین، اثر حاضر خارج از روند تاریخی است که در آن ترمودینامیک اولین مبحثی بوده است که به‌صورت موضوعی مستقل ظاهر شده است. تاریخچهٔ اندیشه‌های مربوط به گرما، کار و نظریهٔ جنبشی ماده جالب و آموزنده است، اما روشنترین و روشن‌گرتین روش ارائهٔ این موضوعها نیست. بنابراین، روش تاریخی را به سود روشی کنار گذاشته‌ام که بر وحدت اساسی در مطالب تأکید دارد و بر آن است که با تکیه بر محتوای میکروسکوپی نظریه، بیش فیزیکی به وجود آورد.

مفاهیم اتمها و مولکولها چنان موفقیت‌آمیز در علوم جدید تثبیت شده است که تردید قرن نوزدهمی در مورد آنها هم مهجور و هم نامناسب به نظر می‌رسد. بدین سبب، آگاهانه بر آن شده‌ام تا تمام بحث خود را بر این مبنا بگذارم که کلیهٔ دستگاههای ماکروسکوپی در نهایت از اتمهایی تشکیل شده است که از قوانین مکانیک کوانتومی پیروی می‌کنند. در این صورت، ترکیبی از این مفاهیم با برخی اصل موضوعهای آماری فوراً به نتیجه‌گیریهایی بسیار کلی در سطح توصیف کاملاً ماکروسکوپی می‌انجامند. این نتیجه‌گیریها بدون توجه به هر مدل خاصی که بتوان دربارهٔ سرشت برهم‌کنشهای ذرات در دستگاه مورد نظر در نظر گرفت، معتبرند؛ بنابراین، دارای این ویژگی هستند که تعمیم کامل قوانین ترمودینامیک کلاسیک باشند. در واقع، این نتایج کلی‌ترند، زیرا روشن می‌سازند که پارامترهای ماکروسکوپی هر دستگاه سرشت آماری دارند و افت‌وخیزهایی را نشان می‌دهند که در شرایط مناسب قابل محاسبه و مشاهده‌پذیرند. بدین ترتیب کتاب، به رغم دیدگاه میکروسکوپی حاوی استدلالهای کلی بسیاری در سطح ماکروسکوپی است — احتمالاً در حدود

متنی درسی برای ترمودینامیک کلاسیک - ولی محتوای میکروسکوپی استدلالهای ماکروسکوپی در تمام مراحل واضح باقی می‌مانند. به علاوه، اگر بخواهیم مدل‌های میکروسکوپی خاصی را در ارتباط با ذرات تشکیل‌دهنده یک دستگاه بپذیریم، در این صورت معلوم می‌شود که چگونه می‌توان کمیت‌های ماکروسکوپی را بر مبنای این آگاهی‌های میکروسکوپی حساب کرد. سرانجام، مفاهیم آماری که در بحث وضعیتهای تعادل به‌کار رفته‌اند زمینه‌ای مناسب برای کاربردشان را در دستگاههایی فراهم می‌آورند که در تعادل نیستند.

این رهیافت، با توجه به تجربه تدریسی خود من، چندان مشکلتر از روش متداول نیست که با ترمودینامیک کلاسیک شروع می‌شود. موضوع اخیر که براساس کاملاً ماکروسکوپی توسعه می‌یابد، به لحاظ مفهومی ساده نیست. استدلال آن اغلب بسیار ظریف و از نوعی است که برای بسیاری از دانشجویان فیزیک غیرطبیعی به نظر می‌رسد و درک مفهوم بنیادی آنتروپی در آن بسیار دشوار است. بنابراین تصمیم گرفته‌ام که نکته‌سنجی استدلال‌های سنتی بر مبنای چرخه‌های انتخابی زیرکانه را کنار بگذارم و به جای آن از برخی ایده‌های آماری مقدماتی استفاده کنم. با این کار نتیجه‌های زیر به دست آمده‌اند: (الف) به جای صرف زمان زیاد در بحث استدلال‌های گوناگون بر پایه ماشینهای گرمایی، می‌توان دانشجو را در مراحل اولیه با روشهای آماری آشنا کرد که در سراسر فیزیک دارای اهمیت زیاد و مکرر است. (ب) رهیافت میکروسکوپی به بینش فیزیکی بسیار بهتر از پدیده‌های زیادی می‌انجامد و به درک فوری مفهوم آنتروپی کمک می‌کند. (ج) بخش عظیمی از فیزیک جدید به بیان پدیده‌های ماکروسکوپی برحسب مفاهیم میکروسکوپی سروکار دارد. بنابراین، ارائه مطالب با تأکید مکرر بر ارتباط میان توصیف میکروسکوپی و ماکروسکوپی سودمند است. تدریس سنتی ترمودینامیک و مکانیک آماری به صورت موضوعهای متفاوت اغلب باعث می‌شود که دانشجویان معلومات جزئی‌نگر پیدا کنند و برای پذیرش ایده‌های جدیدی چون دمای اسپین یا دمای منفی، به عنوان پدیده‌های مشروع طبیعی، آمادگی لازم را نداشته باشند. (د) چون ارائه وحدت‌یافته به لحاظ مفهومی و نیز به لحاظ صرفه‌جویی در وقت مناسبتر است، امکان بحث مطالب بیشتر و نیز برخی موضوعهای جدیدتر فراهم می‌شود.

طرح بنیادی کتاب عبارت است از: فصل اول برای معرفی برخی مفاهیم بنیادی احتمال در نظر گرفته شده است. سپس ایده‌های آماری برای دستگاههای ذرات در حال تعادل به‌کار برده می‌شوند تا مفاهیم بنیادی مکانیک آماری شکل بگیرند و از آنجا گزاره‌های کلی صرفاً ماکروسکوپی ترمودینامیک به دست آیند. سپس جنبه‌های ماکروسکوپی نظریه به تفصیل مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند؛ همین‌کار در مورد، جنبه‌های میکروسکوپی نظریه انجام شده است. برخی وضعیتهای تعادل پیچیده‌تر چون تغییر حالتها و گازهای کوانتومی بعد مطرح می‌شوند. در این نقطه، کتاب

به بحث دربارهٔ وضعیت‌های غیرتعادلی می‌پردازد و نظریهٔ ترابرد در گازهای رقیق را در سطوح گوناگون با باریک‌بینی مطرح می‌کند. سرانجام، فصل آخر با برخی پرسش‌های کلی شامل فرایندهای برگشت‌ناپذیر و افت‌وخیزها سروکار دارد. پیوسته‌های متعدد کتاب هم بیشتر شامل نتایج ریاضی مفید است.

این کتاب عمدتاً به‌عنوان کتاب درسی برای دورهٔ مقدماتی در فیزیک آماری و گرما برای دانشجویان سال‌های سوم دانشگاه و بالاتر نوشته شده است. یادداشتهای تکثیرشده را که بر مبنای کتاب بوده است، خود من و چندین نفر از همکارانم بیش از دو سال در تدریس این موضوع در دانشگاه کالیفرنیا در برکلی به‌کار برده‌ایم. هیچ معلومات قبلی از گرما یا ترمودینامیک در نظر گرفته نشده است؛ پیش‌نیازهای لازم تنها یک درس فیزیک مقدماتی و یک دورهٔ ابتدایی فیزیک اتمی است. درس اخیر صرفاً به دانشجویان زمینهٔ کافی را در فیزیک جدید می‌دهد تا (الف) بدانند که مکانیک کوانتومی دستگاهها را برحسب حالت‌های کوانتومی و تابعهای موج توصیف می‌کند، (ب) با ترازهای انرژی یک نوسانگر هماهنگ و توصیف کوانتومی ذره در یک جعبه آشنا شوند و (ج) دربارهٔ اصل‌های عدم قطعیت هایزنبرگ و طرد پاؤلی چیزهایی شنیده باشند. کلیهٔ مفاهیم مکانیک کوانتومی مورد نیاز همینها هستند.

مطالبی که در اینجا منظور شده بیش از آن است که بتوان در یک درس نیم‌سال دورهٔ کارشناسی درس داد. این مطالب را آگاهانه آورده‌ایم تا (الف) بحثی از آن ایده‌های بنیادی را که احتمالاً برای ساده کردن دستیابی بعدی دانشجو در کارهای پیشرفته بسیار مفید است منظور کرده باشیم، (ب) به دانشجویان کنج‌کاو امکان دهیم که مطالبی بیش از حداقل لازم در یک موضوع مفروض را بخواند، (ج) به مدرس امکان دهیم که از میان موضوعهای متنوع مطالبی را انتخاب کند، و (د) به استقبال بازننگری در برنامهٔ درس فیزیک مقدماتی برویم که دانشجویان برتر را در آیندهٔ نزدیک برای کار با مطالب پیشرفته دقیقتر از آنچه اکنون هست آماده می‌سازد. خود من توانسته‌ام ۱۲ فصل را (با حذف فصل ۱۰ و بیشترین بخشهای ستاره‌دار) در یک دورهٔ نیم‌ساله تدریس کنم. فصل اول حاوی بحثی از مفاهیم و احتمالات گسترده‌تر از مقدار لازم برای درک فصل‌های بعدی است. به علاوه، فصلها چنان ترتیب یافته‌اند که بعد از هشت فصل نخست، بدون روبه‌رو شدن با مشکلات پیشینازها، به آسانی می‌توان برخی از فصلها را به سود فصل‌های دیگر حذف کرد.

کتاب برای دورهٔ مقدماتی کارشناسی ارشد نیز مناسب است مشروط بر اینکه بخشهای ستاره‌دار و سه فصل آخر که شامل مطالب کم و بیش پیشرفته است، منظور شود. در واقع، با دانشجویانی که ترمودینامیک کلاسیک را خوانده‌اند ولی در دورهٔ کارشناسی چندان در معرض ایده‌های مکانیک

آماری قرار نگرفته‌اند، نمی‌توان امیدوار بود که در یک درس پیشرفته نیم‌ساله مطالب بیشتری از آنچه در اینجا بررسی شده ارائه کرد. یکی از همکاران من بدین‌نحو مطالب را در درس پیشرفتهٔ برکلی در مکانیک آماری به‌کار برده است (دوره‌ای که آمادگی دانشجویانش تا به امروز در حد دانشجویان یادشده بوده است).

در سراسر کتاب کوشیده‌ام رهیافتی انگیزه‌ساز را حفظ کنم و برای سادگی ارائهٔ مطلب تلاش کنم. هدف من جدی گرفتن مطلب به معنای رسمی ریاضی نبوده است. با این همه، به حفظ ایده‌های فیزیکی بنیادی در اولویت اول و بحث دقیق دربارهٔ آنها مبادرت کرده‌ام. در این فرایند، کتاب طولانی‌تر از آن شد که به‌گونه‌ای دیگر ممکن می‌بود، زیرا در افزایش نسبت کلمات به فرمولها، برای مثالهای روشن‌تر یا ارائهٔ چند روش نگرستن به یک پرسش را در مواردی که حس کردم به درک مطلب کمک می‌کند، تردید نکرده‌ام. هدف من تأکید بر بصیرت فیزیکی و روشهای مهم استدلال بوده است و صمیمانه توصیه می‌کنم دانشجویان بر این جنبه‌های موضوع تأکید داشته باشند، به جای آنکه بکوشند تا فرمولهایی را که به خودی خود معنایی ندارند حفظ کنند. برای اجتناب از سرگردانی خواننده در جزئیات بی‌اهمیت، اغلب از ارائهٔ کلیترین مورد یک مسئله اجتناب کرده‌ام و به جای آن کوشیده‌ام تا موردهای نسبتاً ساده را با روشهای توانمند و بسادگی تعمیم‌پذیر، بررسی کنم. کتاب به‌صورت دانشنامه نیست بلکه صرفاً به فراهم آوردن اسکلتی بنیادی از ایده‌های کلی می‌پردازد که بیشترشان احتمالاً برای دانشجو در کار آینده‌اش مفیدند. لازم به ذکر نیست که برخی انتخابها را باید در نظر گرفت. برای مثال، معرفی معادلهٔ بولتزمن را مهم دانسته‌ام ولی در مقابل وسوسهٔ بحث در مورد کاربردهای رابطه‌های انساگر در پدیده‌های گوناگون بازگشت‌ناپذیر، چون اثرهای ترموالکترونیک، مقاومت کرده‌ام.

مفید است که خواننده بتواند مطالب با درجهٔ دوم اهمیت را از آنچه در زنجیرهٔ اصلی بحث اساسی است، تمیز دهد. دو وسیله برای نشان دادن مطالب کم‌اهمیت‌تر به‌کار رفته است: (الف) بخشهایی که با یک ستاره نشانه‌گذاری شده‌اند شامل مطالب پیشرفته‌تر یا مفصلتر است؛ آنها را می‌توان بدون ایجاد مشکل در روند بخشهای بعدی حذف کرد (و احتمالاً می‌توان در خواندن نخست حذف کرد). (ب) بسیاری از گوشزدها، مثالها و شاخ و برگها در سراسر متن به‌صورت جداگانه در داخل کادر جلوهٔ خاصی یافته‌است.

کتاب شامل حدود ۲۳۰ مسئله است که باید به‌عنوان بخش اساسی متن در نظر گرفته شود. لازم است که دانشجویان بخش قابل ملاحظه‌ای از این مسائل را حل کنند، تا شناخت پرمعنایی از مطالب آن به‌دست آورند نه صرفاً یک آشنایی مختصر و کم‌عمق.

گفته شده که "یک نویسنده هیچ وقت یک کتاب را تمام نمی‌کند، او صرفاً آن را رها می‌سازد".

من بدانجا رسیده‌ام تا به روشنی تمام درست بودن این گزاره را تصدیق کنم و نگران آن باشم که وقتی با متن چاپی آن روبه‌رو می‌شوم، بفهمم که بسیاری از مطالب را می‌شد بهتر به سامان رساند و روشنتر بیان کرد. اگر کتاب را با این همه رها کرده‌ام، امیدوارم که با وجود تمام نارسائیه‌ها، بتواند برای دیگران مفید واقع شود.

اف. رایف

مقدمه‌ای بر مکانیک آماری

این کتاب به بررسی دستگاههایی می‌پردازد که شامل ذرات بسیار زیاد هستند. مثالهایی از این دستگاهها گازها، مایعها، جامدها، تابش الکترومغناطیسی (فوتونها) و جز آنهاست. در واقع، بیشتر دستگاههای فیزیکی، شیمیایی و یا زیست‌شناختی، البته از تعداد زیادی مولکول تشکیل شده است؛ بنابراین، موضوع مطالعه ما بخش عظیمی از طبیعت را در بر می‌گیرد.

مطالعه دستگاههای متشکل از ذرات بسیار، خارج از قلمرو فیزیک انرژی بالا، احتمالاً فعالترین حوزه پژوهشهای فیزیک جدید است. در حوزه اخیر، چالش بر شناسایی برهم‌کنشهای میان نوکلئونها، نوترینوها، مزونها یا ذرات شگفت دیگر است. ولی در کوشش برای بررسی جامدها، مایعها، پلاسماها، و دستگاههای شیمیایی یا زیست‌شناختی و دیگر چنین دستگاههای شامل ذرات بسیار، سروکار با تلاش دیگری است که چالش‌پذیری آن کمتر نیست. در اینجا دلایل فوق‌العاده‌ای وجود دارد تا فرض کنیم قوانین متعارف مکانیک کوانتومی حرکت‌های اتمها و مولکولهای این دستگاهها را به درستی توصیف می‌کند؛ به اضافه، چون هسته‌های اتمها از فرایندهای شیمیایی یا زیست‌شناختی متعارف تأثیر نمی‌پذیرند و چون نیروهای گرانشی میان اتمها ناچیز است، نیروهای بین اتمهای این دستگاهها تنها شامل برهم‌کنشهای به خوبی شناخته‌شده الکترومغناطیسی می‌شود. در این صورت، ممکن است شخص به اندازه کافی خوشبین و سوسه شود تا ادعا کند که این دستگاهها "اصولاً

شناخته‌شده“اند. با این همه، این حکمی خالی از حقیقت و گمراه‌کننده خواهد بود. زیرا، هر چند می‌توان معادله‌های حرکت هر یک از این دستگاهها را نوشت، پیچیدگی دستگاهی شامل ذرات بسیار آن قدر عظیم است که تلاش برای استنتاج هر نتیجه مفید یا پیش‌بینی را تقریباً منتفی می‌سازد. مشکلات عملی فقط جزئیات کمی مسائل نیست که بتوان با نیروی به کارگیری شدید رایانه‌های بزرگ و بزرگتر حل کرد. در واقع، حتی اگر برهم‌کنشهای میان ذرات منفرد تا اندازه‌ای ساده باشد، پیچیدگی ناشی از برهم‌کنش تعداد زیادی از آنها می‌تواند در رفتار یک دستگاه اغلب به ویژگیهای کیفی کاملاً غیرمنتظره‌ای بینجامد. ممکن است تحلیلهای عمیقی برای پیش‌بینی وقوع این ویژگیها با شناسایی تک‌تک ذرات، مورد نیاز باشد. برای مثال، واقعیت درخور توجه که مشکل بتوان آن را با جزئیات میکروسکوپی دریافت، آن است که اتمهای ساده تشکیل‌دهنده یک گاز می‌توانند ناگهان متراکم شوند و مایعی با خواص متفاوت تولید کنند. کار بسیار مشکلتر درک این مسئله است که چگونه مجموعه‌ای از برخی انواع مولکولها می‌تواند به دستگاهی با قابلیت رشد و تولید زیست‌شناختی بینجامد.

بنابراین، تلاش برای درک دستگاههای متشکل از ذرات بسیار، حتی هنگامی که برهم‌کنش میان تک‌تک اتمها به خوبی شناخته‌شده باشد، چندان راحت نیست. این مسئله تنها انجام محاسبات پیچیده هم نیست. برعکس، هدف اصلی به کار بردن دانسته‌های قوانین بنیادی فیزیک برای توسعه مفاهیم جدیدی است که می‌تواند مشخصه‌های اساسی چنین دستگاههای پیچیده‌ای را روشن سازد و بینش کافی برای ساده کردن تفکر ما فراهم آورد تا رابطه‌های مهم را تشخیص دهیم و پیش‌بینیهای مفیدی بکنیم. هنگامی که دستگاه مورد نظر زیاد پیچیده نیست و وقتی سطح توصیف چندان تفصیلی نباشد، پیشرفتهای قابل ملاحظه‌ای با استفاده از روشهای ساده تحلیل حاصل می‌شود. بهتر است میان اندازه دستگاههایی که توصیف آنها مورد علاقه ماست، تفاوتی قائل شویم. دستگاهی را “میکروسکوپی” (یعنی، “مقیاس کوچک”) می‌نامیم اگر ابعاد آن در حدود اندازه اتمی یا کوچکتر باشد (مثلاً هم‌مرتبه 10^{-10} Å یا کمتر). برای مثال، دستگاه می‌تواند یک مولکول باشد. از طرف دیگر، یک دستگاه را “ماکروسکوپی” (یعنی، “مقیاس بزرگ”) می‌نامیم که آن قدر بزرگ باشد که بتواند به معنای واقعی کلمه قابل دیدن باشد (مثلاً بیش از یک میکرون، به گونه‌ای که بتوان آن را با یک میکروسکوپ با نور معمولی مشاهده کرد). در این صورت، دستگاه از اتمها یا مولکولهای بسیار زیادی تشکیل می‌شود. برای مثال، دستگاه می‌تواند یک جامد یا مایع از نوعی باشد که در تجربیات روزمره با آن سروکار داریم. هنگامی که با چنین دستگاه ماکروسکوپی سروکار داریم، در حالت کلی، جزئیات رفتار هر یک از ذرات تشکیل‌دهنده دستگاه مورد نظر نیست. برعکس، معمولاً به برخی پارامترهای ماکروسکوپی علاقه‌مندیم که دستگاه را به صورت یک واحد مشخص می‌کند.

یعنی کمیت‌هایی مانند حجم، فشار، گشتاور مغناطیسی، رسانندگی گرمایی و مانند آنها. هنگامی که پارامترهای ماکروسکوپی یک دستگاه منزوی برحسب زمان تغییر نمی‌کند، می‌گوییم دستگاه در حالت تعادل است. اگر یک دستگاه منزوی در حالت تعادل نباشد، پارامترهای دستگاه، به‌طور کلی، تغییر خواهد کرد تا به مقدارهای ثابت مربوط به شرط تعادل نهایی برسد. به روشنی می‌توان انتظار داشت که وضعیت‌های تعادل بیروبحتهای نظری ساده‌تر از وضعیت‌های غیرتعادلی وابسته به زمان عامتر باشند. بررسی دستگاه‌های ماکروسکوپی (مانند گازها، جامدها یا مایعها) از دیدگاه پدیده‌شناسی ماکروسکوپی در قرن گذشته آغاز شد. قوانینی که بدین ترتیب کشف شدند، موضوع "ترمودینامیک" را تشکیل می‌دهند. در نیمه دوم قرن گذشته نظریه ساختمان اتمی ماده پذیرش عام یافت و تحلیل دستگاه‌های ماکروسکوپی از دیدگاه میکروسکوپی به‌صورت دستگاه‌های متشکل از اتمها یا مولکولهای بسیار زیاد، شروع شد. گسترش مکانیک کوانتومی بعد از ۱۹۲۶، نظریه شایسته‌ای را برای توصیف اتمها فراهم آورد و در نتیجه راه را برای تحلیل چنین دستگاه‌هایی بر پایه مفاهیم واقع بینانه میکروسکوپی، باز کرد. علاوه بر روشهای جدید "مسئله چندجسمی"، چندین رشته فیزیک برای کار با دستگاه‌های متشکل از ذرات بسیار زیاد به وجود آمده است. هر چند فصل مشترک این رشته‌ها خیلی روشن نیست، خاطر نشان ساختن شباهتها و تفاوت‌های میان روشهای مربوط به اختصار، می‌تواند سودمند باشد.

الف. برای یک دستگاه در حالت تعادل، می‌توان برخی حکمهای بسیار کلی درباره رابطه‌های موجود میان پارامترهای ماکروسکوپی دستگاه، ارائه کرد. این رهیافت "ترمودینامیک" کلاسیک است که از نظر تاریخی قدیمیترین رشته‌هاست. قدرت این روش در عام بودن آن است که اجازه می‌دهد تا حکمهای معتبری را بر پایه تعداد کمی اصل موضوع، بدون نیاز به فرضهای تفصیلی درباره خواص میکروسکوپی (یعنی مولکولی) دستگاه، ارائه کنیم. قدرت روش ضعف آن را نیز ایجاب می‌کند: تنها چند گزاره را می‌توان بر پایه چنین زمینه‌های عام بیان کرد و بسیاری از خواص جالب دستگاهها خارج از میدان دید این روش است.

ب. اما، برای یک دستگاه در حال تعادل، می‌توان کوشید تا حکمهای عام و منسجمی را بر پایه خواص میکروسکوپی ذرات دستگاه و قوانین مکانیک حاکم بر رفتارشان عرضه کرد. این رهیافت "مکانیک آماری" است. این رهیافت کلیه نتیجه‌های ترمودینامیک به اضافه تعداد زیادی رابطه‌های کلی را برای محاسبه پارامترهای ماکروسکوپی دستگاه، با شناسایی اجزاء میکروسکوپی آنها، به دست می‌دهد. این رهیافت دارای توان و زیبایی عظیمی است.

ج. اگر دستگاه در حال تعادل نباشد، با کار بس مشکلتری روبه‌رو هستیم. هنوز می‌توان حکمهای بسیار کلی درباره چنین دستگاه‌هایی کرد و این به روشهای "ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر"

یا به‌طور کلیتر به مطالعه "مکانیک آماری فرایندهای برگشت‌ناپذیر" می‌انجامد. ولی کلیت و توان این روشها بسیار محدودتر از مورد دستگاہهای در حال تعادل است.

د. می‌توان به مطالعه جزئیات برهم‌کنشهای کلیه ذرات دستگاہ پرداخت و در نتیجه پارامترهای ماکروسکوپی با معنی را حساب کرد. این روش "نظریه جنبشی" است. اصولاً، این روش همیشه عملی است، حتی هنگامی که دستگاہ در حالت تعادل نباشد به‌طوری که توان روشهای توانای مکانیک آماری تعادل را به‌کار برد. هر چند نظریه جنبشی جامعترین توصیف را به‌دست می‌دهد، اما به همین دلیل کاربرد آن نیز مشکلتر است، علاوه بر آن دیدگاه وسیع می‌تواند به روابط کلی مبهمی بینجامد که کاربرد وسیعتری دارد.

به لحاظ تاریخی، موضوع ترمودینامیک قبل از آنکه سرشت اتمی ماده فهمیده شود، به‌وجود آمد. فکر اینکه گرما نوعی انرژی است را نخستین بار کنت رمفورد^۱ (۱۷۹۸) و دیوی^۲ (۱۷۹۹) مطرح کرد. بیان صریح آن کار فیزیکدان آلمانی آر. جی. مایر^۳ (۱۸۴۲) بود، ولی پس از کار آزمایشی دقیق ژول (۱۸۴۳-۱۸۴۹) مورد قبول واقع شد. نخستین تحلیل موتورهای گرمایی را مهندس فرانسوی اِس. کارنو^۴ در ۱۸۲۴ ارائه کرد. نظریه ترمودینامیک به شکل سازگار را کلاؤسیوس^۵ و لرد کلوین^۶ در حدود سال ۱۸۵۰ فرمولبندی کردند و جی. دلبیو. گیس^۷ آن را در چند مقاله اساسی (۱۸۷۶-۱۸۷۸) به‌طور وسیعی توسعه داد.

رهیافت اتمی به مسائل، ماکروسکوپی با مطالعه نظریه جنبشی گازهای رقیق شروع شد. این موضوع به وسیله کارهای پیشگامانه کلاؤسیوس، ماکسول و بولتزمن توسعه یافت. ماکسول قانون توزیع سرعتهای مولکولی را در سال ۱۸۵۹ کشف کرد، در حالی که بولتزمن معادله اساسی انتگرال و دیفرانسیلی خود (معادله بولتزمن) را در سال ۱۸۷۲ فرمولبندی کرد. نظریه جنبشی گازها هنگامی شکل جدید خود را یافت که چاپمن و انسکوگ^۸ (۱۹۱۷-۱۹۱۶) موفق شدند موضوع را با توسعه روشهای سیستماتیک برای حل این معادله، بررسی کنند.

رشته عامتر مکانیک آماری نیز از کار بولتزمن به وجود آمد که در سال ۱۸۷۲ با به‌دست دادن تحلیل میکروسکوپی برگشت‌ناپذیری و نزدیک شدن به حالت تعادل، توفیق بیشتری یافت. سپس نظریه مکانیک آماری به‌صورت کلی و با قدرت توسط کارهای بنیادی جی. دلبیو. گیس (۱۹۰۲) به‌طور وسیعی توسعه یافت. هر چند پیدایش مکانیک کوانتومی موجب تغییرات زیادی شد، اما پیکره بنیادی نظریه جدید هنوز همان است که او فرمولبندی کرد.

به هنگام بحث دستگاہهای متشکل از ذرات بسیار زیاد، یادآوری تحول تاریخی رشته‌های

1. Count Rumford

2. Davy

3. R. J. Mayer

4. S. Carnot

5. Clausius

6. Lord Kelvin

7. J. W. Gibbs

8. Chapman and Enskog

مختلفی که با توصیف فیزیکی چنین دستگاههایی سروکار دارد، هدف ما نیست. برعکس، از آغاز دیدگاهی جدید را بر مبنای شناخت کنونی خود از فیزیک اتمی و مکانیک کوانتومی، اتخاذ خواهیم کرد. قبلاً گفتیم که تنها با روشهای ساده تحلیل می‌توان در شناخت دستگاههای بس ذره‌ای به پیشرفت قابل ملاحظه‌ای دست یافت. این موضوع در نگاه اول تعجب‌آور به نظر می‌رسد؛ زیرا دستگاههایی چون گازها یا مایعها که متشکل از تعداد ذرات هم‌مرتبهٔ عدد آووگادرو (10^{23}) هستند، آیا به‌طور ناامیدکننده پیچیده نیستند؟ پاسخ آن است که همین پیچیدگی زیاد این دستگاهها کلید روش موفقیت‌آمیز بررسی را در خود دارد. زیرا چون رفتار دقیق هر یک از ذرات در این دستگاهها مورد نظر نیست، می‌توان استدلالهای آماری را در مورد آنها به کار برد. ولی همچون هر قمارباز، مأمور بیمه یا شخص دیگر که محاسبات احتمالی مورد نظر اوست، استدلالهای آماری هنگامی رضایت‌بخش‌تر است که بتواند در مورد تعدادی زیاد به کار رود. در این صورت، چه لذتی بالاتر از آن که بتوان این استدلالها را در مورد تعدادی به بزرگی 10^{23} ، یعنی عدد آووگادرو، به کار برد! در دستگاههایی همچون گازها، جامدها یا مایعها که در آنها با ذرات همانند بسیار زیادی ذره سروکار داریم، در این هنگام استدلالهای آماری فوق‌العاده مؤثر می‌شود. این به معنی منتفی شدن کلیهٔ مسائل نیست؛ فیزیک مسئله‌های بس ذره‌ای به برخی پرسشهای دشوار مسحورکننده می‌انجامد. ولی مسائل بسیار مهم در واقع هنگامی کاملاً ساده می‌شوند که با ابزار آماری بررسی شوند.

قدم زدن کاتوره‌ای و توزیع دو جمله‌ای

۱.۱ مفاهیم مقدماتی آماری و مثالها

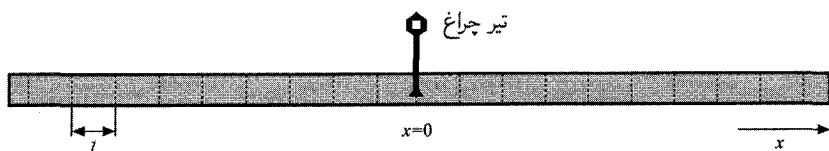
بنابر ملاحظات قبلی، روشن است که مفاهیم آماری در سراسر این کتاب نقش کلیدی خواهد داشت. از این رو فصل نخست را به بحثی از برخی جنبه‌های مقدماتی نظریهٔ احتمال اختصاص خواهیم داد که بسیار زیاد و به دفعات به کار می‌آیند.

فرض کنیم که خواننده با بسیاری از مفاهیم ابتدایی احتمالات آشناست. مهم است به خاطر داشته باشیم که هرگاه بخواهیم وضعیتی را از دیدگاه آماری (یعنی برحسب احتمالات) توصیف کنیم، همیشه باید مجمع (یا مجموعه‌ای) متشکل از تعداد بسیار زیاد N دستگاه که به‌طور مشابهی آماده شده‌اند در نظر بگیریم در این صورت، احتمال وقوع رویدادی خاص و با کسری از دستگاههای مجموعه داده می‌شود که با وقوع این رویداد معین مشخص شده‌اند. برای مثال، در ریختن یک جفت تاس، با در نظر گرفتن تعداد بسیار زیاد N از جفتهای تاس (اصولاً وقتی $N \rightarrow \infty$) که در شرایط مشابه ریخته می‌شوند، می‌توان یک توصیف آماری به دست آورد. (همین طور می‌توان یک

جفت تاس را Ω بار متوالی در شرایط مشابهی ریخت. احتمال به دست آوردن یک جفت آس با کسری از این آزمایشها تعیین می‌شود که در آنها یک جفت آس پیامد یک بار تاس انداختن است. همین‌طور توجه کنید که احتمال، به سرشت مجموعه در نظر گرفته شده برای تعریف این احتمال بستگی بسیار دارد. برای مثال، بی‌معنی است به سادگی از احتمال آنکه بذری گلهای قرمز به بار آورد، صحبت کنیم. ولی می‌توان به صورت معنی‌داری پرسید احتمال آنکه چنین بذری عضوی از مجموعه بذرهاى مشابه به دست آمده از مجموعه مشخصی از گیاهها، گلهای قرمز به بار آورد، چقدر است. احتمال بستگی حساسی به مجموعه‌ای دارد که بذری عضوی از آن در نظر گرفته می‌شود، بنابراین، احتمال آنکه یک بذری معین گلهای قرمز به بار آورد، به طور کلی بستگی به این دارد که بذری (الف) عضوی از مجموعه بذرهاى مشابهی در نظر گرفته شود که می‌دانیم از گیاههایی گرفته شده‌اند که گل قرمز پدید آورده است یا (ب) عضوی از مجموعه بذرهاى در نظر گرفته شود که می‌دانیم از گیاههایی به دست آمده‌اند که گلهای صورتی به بار آورده است.

در بحث زیر درباره مفاهیم بنیادی احتمالات، بد نیست یک مثال معین ساده خاص ولی مهم موسوم به "مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای" را به خاطر بسپاریم. در ساده‌ترین شکل آرمانی آن، مسئله را می‌توان با روش سنتی چنین فرمولبندی کرد: مستی از کنار یک تیر چراغ برق کنار خیابان شروع به راه رفتن می‌کند. هر گامی که برمی‌دارد دارای طول یکسان l است. اما به قدری مست است که جهت هر گام او— خواه به طرف راست و خواه به طرف چپ— کاملاً مستقل از گامهای پیشین است. تنها می‌توان گفت که در هر گامی که برمی‌دارد، احتمال به طرف راست بودن p و احتمال آنکه گام به طرف چپ باشد $q = 1 - p$ است (در ساده‌ترین مورد، $p = q$ ولی در حالت کلی $p \neq q$ است. برای مثال، ممکن است خیابان شیب‌دار باشد، به گونه‌ای که احتمال گام برداشتن در سرازیری به طرف راست بیش از گام برداشتن در سربالایی به طرف چپ باشد).

محور x ها را در طول خیابان انتخاب می‌کنیم به گونه‌ای که $x = 0$ نقطه مبدأ، تیر چراغ برق باشد. به روشنی، چون طول هر گام l است، مکان مرد در طول محور x ها باید به صورت $x = ml$ باشد، که در آن m یک عدد درست (مثبت، منفی یا صفر) است. پرسش جالبی که مطرح می‌شود چنین است: پس از اینکه مرد N گام برداشته است، احتمال آنکه در مکان $x = ml$ قرار گرفته باشد چه مقدار است؟



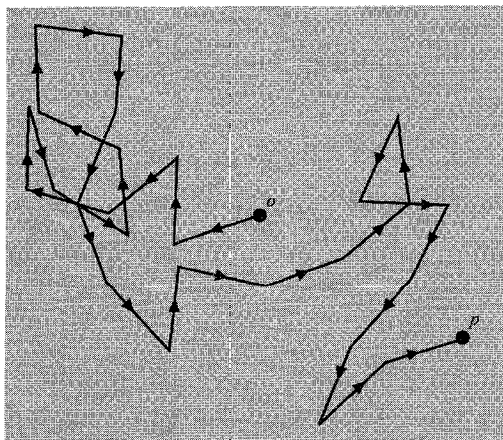
شکل ۱.۱.۱ قدم‌زدن کاتوره‌ای مست در فضای یک‌بعدی.

این فرمولبندی آماری مسئله باز ایجاب می‌کند که تعداد بسیار زیاد N از مردان مشابه را در نظر بگیریم که از تیر چراغ برقهای مشابهی حرکت را آغاز کرده‌اند. (از طرف دیگر، اگر وضع برحسب زمان تغییر نکند، یعنی اگر این مرد به تدریج هوشیار نشود، می‌توان این آزمایش را با همان مرد N مرتبه تکرار کرد.) در هر گام، درمی‌یابیم که کسر p از مردان به طرف راست حرکت کرده‌اند. در این صورت می‌توان پرسید چه کسری از مردان پس از N گام در مکان $x = ml$ قرار گرفته‌اند.

می‌توان این مسئله یک‌بعدی را به راحتی به ابعاد بیشتر خواه دو باشد (مرد مستی که از کنار یک تیر چراغ برق در وسط یک پارکینگ شروع به حرکت می‌کند)، خواه سه یا بیشتر تعمیم داد. باز احتمال آن را که مرد بعد از N گام در فاصله معینی از مبدأ باشد جویا می‌شویم (هر چند فاصله دیگر به شکل $x = ml$ نیست که در آن m عدد درستی است).

اما مسئله مورد نظر در فیزیک مردانی نیستند که از کنار تیر چراغ برق تلوتلو خوران به خانه می‌روند. بلکه به مسئله جمع کردن N بردار با طول مساوی ولی با جهت‌های کاتوره‌ای (یا جهت‌هایی که با یک توزیع احتمال مشخص شده‌اند) و سپس یافتن احتمال اینکه بردار برآیند حاصل دارای اندازه و راستای معینی باشد، علاقه‌مندیم (شکل ۲.۱.۱). چند مثال فیزیکی را که در آن این پرسش مطرح است، یادآوری می‌کنیم.

الف. مغناطیس: اتمی دارای اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیس μ است و با توجه به مکانیک کوانتومی، اسپین آن می‌تواند نسبت به یک جهت معین یا "به طرف بالا" و یا "به طرف پایین" باشد. اگر احتمال این دو حالت یکسان باشد، گشتاور مغناطیسی کل N چنین اتمی چقدر است؟



شکل ۲.۱.۱ مثالی از یک قدم‌زدن کاتوره‌ای در فضای دوبعدی.

ب. پخش یک مولکول در یک گاز: مولکول معینی در فضای سه‌بعدی فاصله میانگین l را در برخورد با مولکولهای دیگر می‌پیماید. بعد از N برخورد، چقدر می‌تواند دور رفته باشد؟
 ج. شدت نور ناشی از N چشمه ناهمدوس نور: دامنه نور مربوط به هر چشمه را می‌توان با یک بردار دوبعدی نمایش داد که جهت آن فاز اغتشاش را مشخص می‌کند. در اینجا فازها کاتوره‌ای هستند و دامنه بزرگند که شدت کل نور حاصل از کلیه چشمه‌ها را معین می‌کند، باید با ابزار آماری حساب شود.

مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای برخی نتایج بسیار بنیادی نظریه احتمال را نشان می‌دهد. روشهای به‌کاررفته در مطالعه این مسئله توانمند و بنیادی است و بارها در مکانیک آماری تکرار می‌شود. بنابراین شناخت خوب از این مسئله بسیار سازنده است.

۲.۱ مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای ساده در فضای یک‌بعدی

برای سهولت، مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای ساده را در فضای یک‌بعدی بررسی می‌کنیم. به جای صحبت کردن از مستی که گامهایی برمی‌دارد، به واژگان فیزیکی بدون الکل روی می‌آوریم و به ذره‌ای می‌اندیشیم که در فضای یک‌بعدی گامهای متوالی برمی‌دارد، یا جابه‌جاییهای پشت سرهم انجام می‌دهد. پس از N گام از این نوع، هر یک به طول l ، ذره در مکان زیر قرار می‌گیرد

$$x = ml$$

که در آن m عدد درستی به صورت زیر است

$$-N \leq m \leq N$$

می‌خواهیم احتمال $P_N(m)$ یافتن ذره را در مکان $x = ml$ پس از N گام، حساب کنیم. n_1 را تعداد گامها به طرف راست و n_2 را گامهای به طرف چپ در نظر می‌گیریم. البته، تعداد کل N گام به‌سادگی برابر است با

$$N = n_1 + n_2 \quad (1.2.1)$$

جابه‌جایی کل (اندازه‌گیری شده به طرف راست با واحد گام) می‌شود.

$$m = n_1 - n_2 \quad (2.2.1)$$

اگر بدانیم که در دنباله‌ای از N گام، ذرهٔ n_1 گام به طرف راست برداشته است، در این صورت جابه‌جایی کل آن از مبدأ مشخص می‌شود. در واقع، از رابطه به دست می‌آوریم

$$m = n_1 - n_2 = n_1 - (N - n_1) = 2n_1 - N \quad (۳.۲.۱)$$

این رابطه نشان می‌دهد که اگر N فرد باشد، مقادیر ممکن m نیز باید فرد باشند. برعکس، اگر N زوج باشد، m نیز باید زوج باشند.

فرض اساسی ما این بود که گامهای پیاپی به لحاظ آماری مستقل از یکدیگرند. بنابراین، می‌توانیم بدون توجه به تاریخچهٔ گذشته، تنها بگوییم که هر گام با احتمال مربوطه مشخص می‌شود:

$$p = \text{احتمال آنکه گام به طرف راست باشد.}$$

و

$$q = 1 - p = \text{احتمال آنکه گام به طرف چپ باشد.}$$

اکنون، احتمال هر دنبالهٔ مفروضی با n_1 گام به طرف راست و n_2 گام به طرف چپ به سادگی از حاصلضرب احتمالاتی متناظر به دست می‌آید، یعنی با

$$\underbrace{pp \cdots p}_{\text{عامل } n_1} \underbrace{qq \cdots q}_{\text{عامل } n_2} = p^{n_1} q^{n_2} \quad (۴.۲.۱)$$

ولی راههای مختلف زیادی برای برداشتن N گام وجود دارد به گونه‌ای که n_1 آنها به طرف راست و n_2 آنها به طرف چپ باشد (نگاه کنید به شکل ۱.۲.۱). در واقع، تعداد امکانات متمایز (که بعد نشان داده می‌شود) عبارت است از:

$$\frac{N!}{n_1! n_2!} \quad (۵.۲.۱)$$

از این رو، احتمال $W_N(n_1)$ که با هر ترتیبی (در کل N گام)، n_1 گام به طرف راست و $n_2 = N - n_1$

n_1	n_2	m
3	0	3
2	1	1
1	2	-1
0	3	-3

گام به طرف چپ برداشته شود، از ضرب کردن احتمال (۴.۲.۱) از این دنباله در تعداد (۵.۲.۱) دنباله‌های ممکن چنین گامهایی به دست می‌آید. این احتمال برابر است با

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!n_2!} p^{n_1} q^{n_2} \quad (۶.۲.۱)$$

مثال ساده تصویر ساده شکل ۱.۲.۱ را در نظر بگیرید که مورد کل با $N = ۳$ گام را نشان می‌دهد. تنها در یک مورد کل گامهای متوالی می‌توانند به طرف راست باشند؛ $W(۳)$ احتمال آنکه هر سه گام به طرف راست باشد، به سادگی برابر است با $p^3 = p.p.p$. از طرف دیگر، احتمال آنکه دنباله‌ای از گامها، دو تایی آنها به طرف راست و یکی به طرف چپ باشد، عبارت است از p^2q . ولی سه دنباله از این نوع وجود دارد. بنابراین احتمال کل وقوع وضعیتی که در آن دو گام به طرف راست و یکی به طرف چپ باشد با $۳p^2q$ داده می‌شود.

استدلال منتهی به معادله (۵.۲.۱) مسئله شمارش تعداد راههای متمایزی است که از N شیء (یا گام) که n_1 تایی آنها به طور غیرقابل تشخیص از یک نوع و n_2 تایی دوم از نوع دیگر است، بتواند در کل $N = n_1 + n_2$ محل ممکن جای گیرد. در این مورد محل اول را هر یک از N شیء می‌تواند اشغال کند.

دومین محل را هر یک از $N - ۱$ شیء باقی مانده می‌توانند اشغال کنند،

...

N این محل را تنها آخرین شیء می‌تواند اشغال کند.

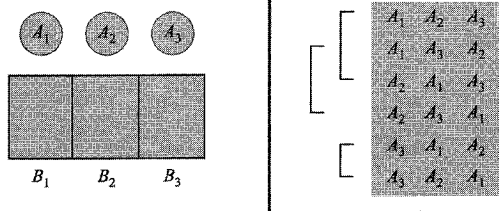
چون، کلیه محلهای در دسترس می‌تواند با

$$N(N - 1)(N - 2) \dots 1 \equiv N!$$

طریق ممکن اشغال شود. در شمارش نامبرده، اشیاء قابل تشخیص در نظر گرفته شده‌اند. ولی چون n_1 شیء (برای مثال همه گامهای طرف راست) غیرقابل تشخیص است، کلیه $n_1!$ جایگشت این اشیاء در میان خود به وضعیت یکسانی می‌انجامد. همین طور، کلیه $n_2!$ جایگشت اشیاء نوع دوم در میان خود به وضعیت همانندی می‌انجامد. از این رو، از تقسیم

تعداد کل $N!$ ترتیب اشیاء بر $n_1!n_2!$ جایگشت غیرمرتبط اشیاء نوع، تعداد $N!/n_1n_2!$ راه مختلف برای مرتب کردن N شیء به دست می‌آید اگر n_1 از یک نوع و n_2 از نوع دیگر باشد.

مثال برای نمونه، در مثال قبل برای سه گام، $N = 3$ رویداد (یا محل) ممکن وجود دارد که در شکل ۲.۲.۱ با B_1, B_2 و B_3 نشان داده شده است و می‌تواند با سه گام خاص پر شود که با A_1, A_2 و A_3 نشانه‌گذاری شده است. در این صورت رویداد B_1 می‌تواند به هر یک از سه روش، B_2 به هر یک از دو روش و B_3 تنها به یک روش رخ دهد. در نتیجه $6 = 3! = 1 \times 2 \times 3$ دنبالهٔ ممکن از این سه گام وجود دارد. ولی فرض کنیم که A_1 و A_2 هر دو گام‌های به طرف راست ($n_1 = 2$) هستند در حالی که A_3 یک گام به طرف چپ ($n_2 = 1$) را نشان می‌دهد. در این صورت، دنباله‌هایی که تفاوت آنها تنها دو جایگشت A_1 و A_2 است، واقعاً یکی هستند. در نتیجه تنها $3 = 6/2$ دنبالهٔ متمایز باقی می‌ماند که در آنها دو گام به طرف راست و یک گام به طرف چپ است.



شکل ۲.۲.۱ نموداری که توزیع سه جسم A_1, A_2 و A_3 را در سه محل B_1, B_2 و B_3 نمایش می‌دهد. در قسمت راست و نمودار، آرایشهای ممکن فهرست شده است و آرایشهایی که وقتی A_1 و A_2 غیرقابل تشخیص باشند یکسان‌اند با گروه مشخص شده است.

تابع احتمال (۲.۲.۱) توزیع دوجمله‌ای نامیده می‌شود. دلیل این نامگذاری آن است که (۲.۲.۱) جمله‌ای نوعی را نشان می‌دهد که در بسط $(p + q)^N$ توسط قضیهٔ دوجمله‌ای دیده می‌شود. در واقع، به یاد داریم که بسط دوجمله‌ای با این رابطه داده می‌شود:

$$(p + q)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (۲.۲.۱)$$

قبلاً در رابطه (۳.۲.۱) خاطر نشان کردیم که اگر بدانیم ذره n_1 گام از کل N گام را به طرف راست برداشته است، جابه‌جایی کامل m آن از مبدأ معین می‌شود. بنابراین، احتمال $p_N(m)$ که ذره بعد از N گام در محل m باشد، همان $W_N(n_1)$ است که با (۶.۲.۱) داده شده است، یعنی،

$$P_N(m) = W_N(n_1) \quad (۸.۲.۱)$$

بنابر (۱.۲.۱) و (۲.۲.۱) به‌طور صریح خواهیم یافت*:

$$n_1 = \frac{1}{2}(N + m), \quad n_2 = \frac{1}{2}(N - m) \quad (۹.۲.۱)$$

با قراردادن این رابطه در (۶.۲.۱) به‌دست می‌آید:

$$P_N(m) = \frac{N!}{[(N + m)/2]![(N - m)/2]!} p^{(N+m)/2} (1 - p)^{(N-m)/2} \quad (۱۰.۲.۱)$$

در مورد خاص که $p = q = 1/2$ است، این شکل متقارن حاصل می‌شود:

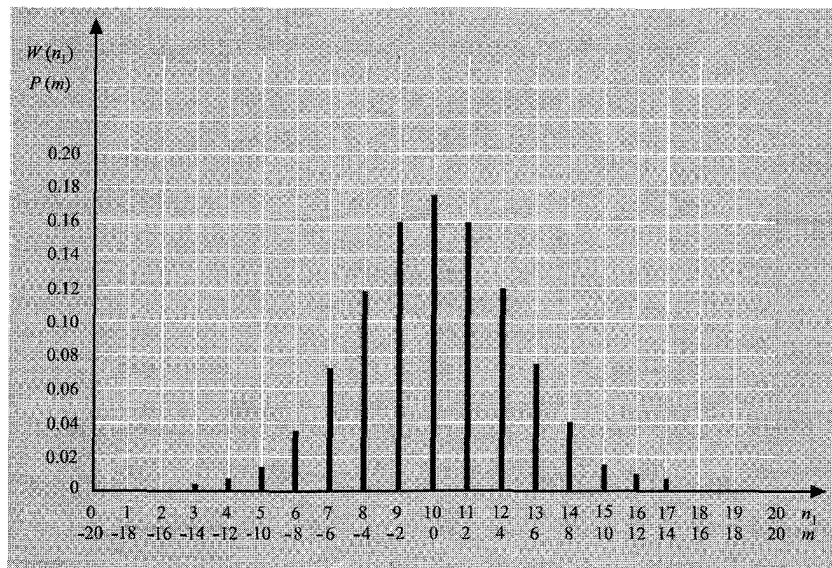
$$P_N(m) = \frac{N!}{[(N + m)/2]![(N - m)/2]!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

مثال فرض کنید $p = q = 1/2$ و $N = 3$ است، همان‌گونه که در شکل ۱.۲.۱ نشان داده شده است. پس تعداد گامهای ممکن به طرف راست ۳ یا ۲، ۱، ۰، $n_1 = 0$ است؛ جابه‌جاییهای متناظر عبارت‌اند از ۳ یا ۱، -1 ، -3 و احتمالات متناظر (که از شکل ۱.۲.۱ آشکار است) عبارت‌اند از

$$W_3(n_1) = P_3(m) = \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8} \quad (۱۱.۲.۱)$$

شکل ۳.۲.۱، توزیع دوجمله‌ای را برای همان مورد نمایش می‌دهد که در آن $p = q = 1/2$

* توجه شود (۳.۲.۱) نشان می‌دهد که $(N + m)$ و $(N - m)$ هر دو اعداد درست زوج‌اند، زیرا به ترتیب برابرند با $2n_1$ و $2n_2$.



شکل ۳.۲.۱ توزیع احتمال دو جمله‌ای برای $p = q = 1/2$ به هنگامی که $N = 20$ گام است. نمودار احتمال $W_N(n_1)$ را نشان می‌دهد که n_1 گام به طرف راست باشد، یا به طور معادل احتمال $P_N(m)$ را که جابه‌جایی خالص m واحد به طرف راست باشد.

ولی تعداد کل گامها $N = 20$ است. پوش این مقادیر گسسته $P_N(m)$ یک منحنی زنگی شکل است. اهمیت فیزیکی این نمودار روشن است. بعد از N گام کاتوره‌ای، احتمال آنکه ذره در فاصله N گام از مبدأ باشد، بسیار کوچک است، در حالی که احتمال آنکه در نزدیکی مبدأ جای گرفته باشد، بزرگ است.

۳.۱ بحث عمومی مقادیر میانگین

u را متغیری می‌گیریم که می‌تواند هر یک از این M مقدار گسسته

$$u_1, u_2, \dots, u_M$$

را با احتمالهای متناظر زیر به خود بگیرد

$$P(u_1), P(u_2), \dots, P(u_M)$$

مقدار میانگین (یا متوسط) u که با \bar{u} نشان داده شده چنین تعریف می‌شود:

$$\bar{u} \equiv \frac{P(u_1)u_1 + P(u_2)u_2 + \cdots + P(u_M)u_M}{P(u_1) + P(u_2) + \cdots + P(u_M)}$$

یا با نمادگذاری کوتاه‌تر

$$\bar{u} \equiv \frac{\sum_{i=1}^M P(u_i)u_i}{\sum_{i=1}^M P(u_i)} \quad (1.3.1)$$

البته، این روش متداول محاسبه مقدار میانگین است. برای مثال، اگر u نمره یک دانشجو را در امتحانی نشان دهد و $P(u)$ تعداد دانشجویانی باشد که این نمره را گرفته‌اند، در این صورت معادله (۱.۳.۱) نشان می‌دهد که مقدار میانگین با ضرب کردن هر نمره در تعداد دانشجویانی که این نمره را گرفته‌اند، جمع کردن آنها با هم و تقسیم بر تعداد کل دانشجویان، محاسبه می‌شود. به طور کلی، اگر $f(u)$ هر تابعی از u باشد، مقدار میانگین $f(u)$ چنین تعریف می‌شود:

$$\overline{f(u)} \equiv \frac{\sum_{i=1}^M P(u_i)f(u_i)}{\sum_{i=1}^M P(u_i)} \quad (2.3.1)$$

این عبارت را می‌توان ساده کرد. چون $P(u_i)$ به صورت احتمال تعریف شده است، کمیت

$$P(u_1) + P(u_2) + \cdots + P(u_M) \equiv \sum_{i=1}^M P(u_i)$$

احتمال آن را نشان می‌دهد که u هر یک از مقادیر ممکن را بپذیرد و مقدار آن باید برابر واحد باشد. پس به طور کلی داریم:

$$\sum_{i=1}^M P(u_i) = 1 \quad (3.3.1)$$

این همان "شرط بهنجارش" معروف است و برای هر احتمالی صدق می‌کند. در نتیجه، تعریف عمومی (۲.۳.۱) می‌شود:

$$\overline{f(u)} \equiv \sum_{i=1}^M P(u_i)f(u_i) \quad (4.3.1)$$

به این نتیجه‌های ساده توجه کنید: اگر $f(u)$ و $g(u)$ هر دو تابعی از u باشد، در این صورت

$$\overline{f(u)+g(u)} = \sum_{i=1}^M P(u_i)[f(u_i)+g(u_i)] = \sum_{i=1}^M P(u_i)f(u_i) + \sum_{i=1}^M P(u_i)g(u_i)$$

یا

$$\overline{f(u)+g(u)} = \overline{f(u)} + \overline{g(u)} \quad (۵.۳.۱)$$

به علاوه، اگر c عدد ثابتی باشد، روشن است که

$$\overline{cf(u)} = c\overline{f(u)} \quad (۶.۳.۱)$$

برخی مقادیر میانگین ساده مخصوصاً برای تشریح جنبه‌های مشخصه توزیع احتمال P مفیدند. یکی از آنها، مقدار میانگین \bar{u} (مانند مقدار میانگین نمره دانشجویان یک کلاس) است. این معیاری از مقدار مرکزی u است که مقادیر u_i در اطراف آن توزیع شده است. اگر اختلاف u با \bar{u} را اندازه بگیریم، یعنی اگر قرار دهیم

$$\Delta u \equiv u - \bar{u} \quad (۷.۳.۱)$$

در این صورت،

$$\overline{\Delta u} = \overline{(u - \bar{u})} = \bar{u} - \bar{u} = 0 \quad (۸.۳.۱)$$

این رابطه صرفاً بیان می‌کند که میانگین انحراف از مقدار میانگین، صفر است. مقدار میانگین مفید دیگر عبارت است از

$$\overline{(\Delta u)^2} \equiv \sum_{i=1}^M P(u_i)(u_i - \bar{u})^2 \geq 0 \quad (۹.۳.۱)$$

که “دومین گشتاور حول مقدار میانگین u ” یا به طور ساده‌تر “پراکندگی u ” نامیده می‌شود. این کمیت هیچ‌گاه منفی نمی‌شود، زیرا $\overline{(\Delta u)^2} \geq 0$ است به طوری که سهم هر جمله در مجموع یک عدد غیرمنفی می‌شود. تنها اگر برای همه مقادیر u_i ، $u_i = \bar{u}$ باشد، پراکندگی صفر می‌شود. هر چه گستردگی مقادیر u_i نسبت به \bar{u} بیشتر باشد، پراکندگی بزرگتر است. بنابراین، پراکندگی معیاری از

پراکندگی متغیر نسبت به مقدار میانگین را به دست می‌دهد. (مانند پراکندگی نمره حول میانگین نمره دانشجویان). به رابطه کلی زیر که اغلب برای محاسبه پراکندگی مفید است، توجه کنید:

$$\overline{(u - \bar{u})^2} = \overline{(u^2 - 2u\bar{u} + \bar{u}^2)} = \bar{u}^2 - 2\bar{u}\bar{u} + \bar{u}^2$$

یا

$$\overline{(u - \bar{u})^2} = \bar{u}^2 - \bar{u}^2 \quad (10.3.1)$$

چون طرف چپ باید مثبت باشد، نتیجه می‌شود:

$$\bar{u}^2 \geq \bar{u}^2 \quad (11.3.1)$$

می‌توان مقادیر میانگین دیگری مانند $\overline{(\Delta u)^n}$ را تعریف کرد که "n امین گشتاور u نسبت به میانگین آن" برای عدد درست $n > 2$ است. با این همه، این گشتاورها معمولاً فایده کمتری دارند. توجه کنید که شناخت $P(u)$ به آگاهی کامل از توزیع واقعی مقادیر متغیر u نیاز دارد. شناخت چند گشتاور، همچون \bar{u} و $\overline{(\Delta u)^2}$ ، هر چند مفید است ولی تنها اطلاعات جزئی از مشخصات این توزیع را دربر دارد. شناخت برخی از مقادیر میانگین برای تعیین $P(u)$ به طور کامل کافی نیست (جز آنکه گشتاورهای $\overline{(\Delta u)^n}$ برای کلیه مقادیر n را بدانیم). اما، با توجه به همین موضوع، اغلب محاسبه‌ای از احتمال $P(u)$ می‌تواند کاملاً مشکل باشد، در حالی که برخی مقادیر میانگین ساده را می‌توان به آسانی مستقیماً و بدون شناخت صریح $P(u)$ ، حساب کرد. برخی از این ملاحظات در صفحه‌های بعد نشان داده خواهد شد.

۴.۱ محاسبه مقادیر میانگین برای مسئله قدم زدن کاتوره‌ای

در رابطه (۶.۲.۱) دیدیم که احتمال آنکه در کل N گام، n_1 گام به طرف راست برداشته شود (و $n_2 \equiv N - n_1$ گام به طرف چپ)، عبارت است از

$$W(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N - n_1} \quad (1.4.1)$$

(به خاطر سادگی، هنگامی که احتمال سردرگمی نمی‌رود، از اضافه کردن شاخص N برای W صرفنظر می‌کنیم.)

نخست بهنجارش را تحقیق کنیم، یعنی شرط

$$\sum_{n_1=0}^N W(n_1) = 1 \quad (2.4.1)$$

که بیان می‌کند احتمال برداشتن هر تعداد گام میان صفر و N به طرف راست باید برابر واحد باشد. با قرار دادن (۱.۴.۱) در (۲.۴.۱) به دست می‌آوریم

$$\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} = (p+q)^N \quad \text{بنابر قضیهٔ دوجمله‌ای}$$

$$= 1^N = 1 \quad \text{زیرا } q \equiv 1-p$$

که صحت نتیجهٔ موردنظر را تأیید می‌کند.

تعداد میانگین گام‌های به طرف راست \bar{n}_1 چقدر است؟ بنابر تعریف،

$$\bar{n}_1 \equiv \sum_{n_1=0}^N W(n_1) n_1 = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1 \quad (۳.۴.۱)$$

اگر عامل اضافی n_1 در هر جملهٔ مجموع آخر نبود، این عبارت باز هم بسط دوجمله‌ای و در نتیجه در مجموع ناچیز می‌شد. عامل n_1 این وضع مناسب را به هم زده است. ولی یک روال کلی بسیار مفید برای به کارگیری این عامل اضافی وجود دارد که مجموع را به شکل ساده‌تری درمی‌آورد. مسئلهٔ کاملاً ریاضی محاسبهٔ مجموع جمله‌های رابطهٔ (۳.۴.۱) را در نظر گیریم که در آن p و q دو پارامتر دلخواه در نظر گرفته شده است. در این صورت، مشاهده می‌شود که عامل اضافی n_1 می‌تواند با مشتق‌گیری به دست آید، به گونه‌ای که

$$n_1 p^{n_1} = p \frac{\partial}{\partial p} (p^{n_1})$$

در نتیجه، مجموع موردنظر را می‌توان بدین شکل نوشت:

$$\begin{aligned} \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1 &= \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \left[p \frac{\partial}{\partial p} (p^{n_1}) \right] q^{N-n_1} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} \left[\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \right] \quad \text{با تغییر ترتیب جمع و مشتق‌گیری} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \quad \text{بنابر قضیهٔ دوجمله‌ای} \\ &= pN(p+q)^{N-1} \end{aligned}$$

چون این نتیجه برای مقادیر دلخواه p و q برقرار است، باید برای حالت خاص موردنظر، نیز معتبر باشد که در آن p یک عدد ثابت مشخص و $q \equiv 1-p$ است. چون $p+q=1$ است، در نتیجه (۳.۴.۱) به سادگی می‌شود

$$\bar{n}_1 = Np \quad (۴.۴.۱)$$

باید این نتیجه را حدس می‌زدیم. چون p احتمال برداشتن گامی به طرف راست است، تعداد میانگین گامهای به طرف راست کل N گام به سادگی با $N.p$ داده می‌شود. آشکارا، مقدار میانگین گامهای به طرف چپ برابر است با

$$\bar{n}_2 = Nq \quad (5.4.1)$$

البته

$$\bar{n}_1 + \bar{n}_2 = N(p + q) = N$$

که جمع به خوبی برابر با تعداد کل گامهاست.

جابه‌جایی (اندازه‌گیری شده به طرف راست با واحد طول گام l) عبارت است از $m = n_1 - n_2$. از آنجا، برای جابه‌جایی میانگین داریم:

$$\bar{m} = \overline{n_1 - n_2} = \bar{n}_1 - \bar{n}_2 = N(p - q) \quad (6.4.1)$$

اگر $p = q$ باشد، در این صورت $\bar{m} = 0$ است. باید چنین باشد، زیرا در این صورت بین جهت‌های چپ و راست تقارن کامل وجود دارد.

محاسبهٔ پراکندگی اکنون $(\overline{\Delta n_1})^2$ را حساب کنیم. بنابر (۱۰.۳.۱) داریم:

$$(\overline{\Delta n_1})^2 \equiv \overline{(n_1 - \bar{n}_1)^2} = \overline{n_1^2} - \bar{n}_1^2 \quad (7.4.1)$$

\bar{n}_1 را از قبل می‌دانیم. پس باید $\overline{n_1^2}$ را محاسبه کنیم.

$$\begin{aligned} \overline{n_1^2} &\equiv \sum_{n_1=0}^N W(n_1) n_1^2 \\ &= \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1^2 \end{aligned} \quad (8.4.1)$$

p و q را پارامترهای دلخواهی بگیریم و مانند قبل شگرد مشتق‌گیری را به کار ببریم، می‌توان نوشت

$$n_1^2 p^{n_1} = n_1 \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) (p^{n_1}) = \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 (p^{n_1})$$

پس مجموع در رابطه (۸.۴.۱) را می‌توان بدین شکل نوشت:

$$\begin{aligned} \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \left(p \frac{\partial}{\partial p}\right)^{n_1} p^{n_1} q^{N-n_1} \\ &= \left(p \frac{\partial}{\partial p}\right)^{n_1} \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \quad \text{با تغییر ترتیب جمع و مشتق‌گیری} \\ &= \left(p \frac{\partial}{\partial p}\right)^{n_1} (p+q)^N \quad \text{بنابر قضیه دوجمله‌ای} \\ &= \left(p \frac{\partial}{\partial p}\right)^{n_1} [p^N (p+q)^{N-1}] \\ &= p[N(p+q)^{N-1} + pN(N-1)(p+q)^{N-2}] \end{aligned}$$

حالت موردنظر در رابطه (۸.۴.۱)، هنگامی است که $p+q=1$. در این صورت (۸.۴.۱) به‌سادگی می‌شود

$$\begin{aligned} \overline{n_1^2} &= p[N + pN(N-1)] \\ &= Np[1 + pN - p] \\ &= (Np)^2 + Npq \quad \text{زیرا } 1-p=q \text{ است} \\ &= \overline{n_1}^2 + Npq \quad \text{بنابر (۴.۴.۱)} \end{aligned}$$

پس، (۷.۴.۱) برای پراکندگی n_1 به‌دست می‌دهد

$$\overline{(\Delta n_1)^2} = Npq \quad (9.4.1)$$

کمیت $\overline{(\Delta n_1)^2}$ برحسب جابه‌جایی از درجه دوم است. ریشه دوم آن، یعنی انحراف rms (ریشه میانگین مربعی) $[(\overline{(\Delta n_1)^2})]^{1/2} \equiv \Delta^* n_1$ معیاری خطی از عرض گستره‌ای است که n_1 در روی آن توزیع شده است. بنابراین، معیار مناسبی از عرض نسبی این توزیع عبارت است از

$$\frac{\Delta^* n_1}{\overline{n_1}} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{p} \frac{1}{N}}$$

به‌ویژه،

$$\frac{\Delta^* n_1}{\overline{n_1}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \text{برای } p=q=1/2$$

توجه کنید که با افزایش N ، مقدار میانگین \bar{n}_1 همانند N افزایش می‌یابد، ولی عرض Δn_1 فقط به صورت $N^{\frac{1}{2}}$ زیاد می‌شود. پس عرض نسبی $\Delta n_1 / \bar{n}_1$ با افزایش N به صورت $N^{-\frac{1}{2}}$ کاهش می‌یابد.

همین‌طور می‌توانیم پراکندگی m ، یعنی پراکندگی جابه‌جایی خالص به طرف راست را حساب کنیم. بنابر (۳.۲.۱)

$$m = n_1 - n_2 = 2n_1 - N \quad (۱۰.۴.۱)$$

از آنجا به دست می‌آید

$$\Delta m \equiv m - \bar{m} = (2n_1 - N) - (2\bar{n}_1 - N) = 2(n_1 - \bar{n}_1) = 2\Delta n_1 \quad (۱۱.۴.۱)$$

و

$$(\Delta m)^2 = 4(\Delta n_1)^2$$

با میانگین گرفتن، بنابر (۹.۴.۱) حاصل می‌شود

$$\overline{(\Delta m)^2} = 4\overline{(\Delta n_1)^2} = 4Npq \quad (۱۲.۴.۱)$$

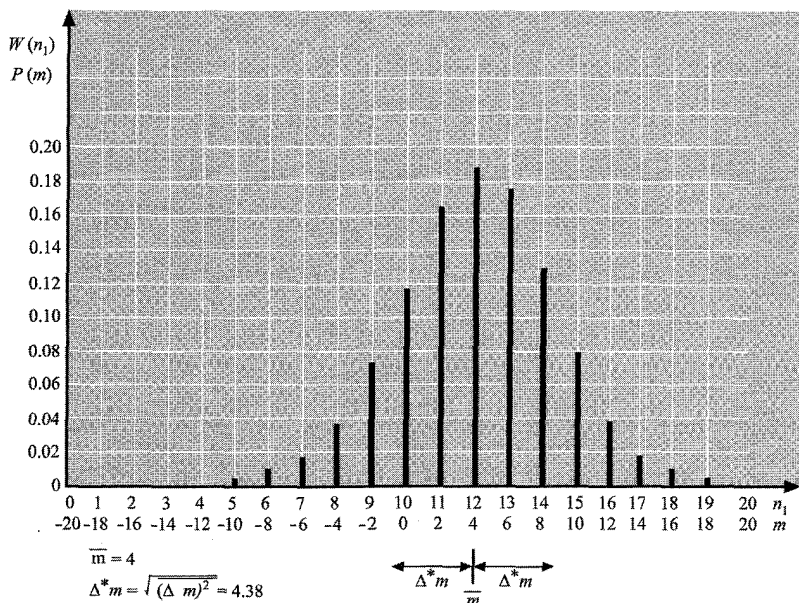
به‌ویژه،

$$\overline{(\Delta m)^2} = N \quad \text{برای } p = q = 1/2$$

مثال مورد $N = 100$ گام را، هنگامی که $p = q = 1/2$ است، در نظر بگیرید. بنابراین مقدار میانگین \bar{n}_1 گام به طرف راست (یا به طرف چپ) 50 است؛ جابه‌جایی متوسط $\bar{m} = 0$ است. انحراف ریشه میانگین مربعی جابه‌جایی $10 = \sqrt{\overline{(\Delta m)^2}}$ گام است.

۵.۱ توزیع احتمال برای N بزرگ

هنگامی که N بزرگ است، توزیع احتمال دو جمله‌ای $W(n_1)$ رابطه (۱.۴.۱) بیشینه باری در مقداری چون $n_1 = \bar{n}_1$ دارد و هنگامی که n_1 از \bar{n}_1 دور می‌شود، به سرعت کاهش می‌یابد (برای مثال، نگاه کنید به شکل ۱.۴.۱). بگذارید از این واقعیت برای یافتن عبارتی تقریبی برای $W(n_1)$ ، استفاده کنیم که وقتی N به اندازه کافی بزرگ باشد، معتبر است.



شکل ۱.۴.۱ توزیع احتمال دو جمله‌ای برای $p = 0.6$ و $q = 0.4$ هنگامی که $N = 20$ گام است. منحنی باز احتمال $W(n_1)$ را برای n_1 گام به طرف راست، یا به طور معادل احتمال $P(m)$ جابه‌جایی خالص m واحد به طرف راست را نشان می‌دهد. مقدار میانگین \bar{m} و $(\Delta m)^2$ نیز تعیین شده است.

اگر N بزرگ باشد و ناحیه‌ای را نزدیک بیشینه W که n_1 نیز بزرگ است در نظر بگیریم، تغییر جزئی در W هنگامی که n_1 به اندازه یک واحد تغییر کند، نسبتاً کوچک است، یعنی،

$$|W(n_1 + 1) - W(n_1)| \ll W(n_1) \quad (۱.۵.۱)$$

بنابراین، W را می‌توان با تقریب خوبی، تابع پیوسته‌ای از متغیر پیوسته n_1 در نظر گرفت، هر چند فقط مقادیر درست n_1 معنی فیزیکی دارد. در این صورت، محل $n_1 = \bar{n}$ بیشینه W به طور تقریبی با این شرط مشخص می‌شود

$$\frac{dW}{dn_1} = 0 \quad \text{یا به طور معادل} \quad \frac{d \ln W}{dn_1} = 0 \quad (۲.۵.۱)$$

که در آن مشتق برای $n_1 = \bar{n}_1$ ارزیابی می‌شود. برای بررسی رفتار $W(n_1)$ در حوالی بیشینه، قرار می‌دهیم

$$n_1 \equiv \bar{n}_1 + \eta \quad (۳.۵.۱)$$

و $\ln W(n_1)$ را به صورت سری تیلور پیرامون \tilde{n}_1 بسط می‌دهیم. دلیل بسط $\ln W$ ، به جای خود W ، آن است که $\ln W$ برحسب n_1 تابعی دارای تغییرات بسیار کندتر از W است. بنابراین بسط سری توان $\ln W$ بسیار سریعتر از بسط تابع W همگرا خواهد شد.

مثالی می‌تواند این موضوع را روشن سازد. فرض کنید می‌خواهیم یک عبارت تقریبی معتبر به ازای $y \ll 1$ برای این تابع بیابیم

$$f \equiv (1 + y)^{-N}$$

که در آن N عدد بزرگی است. بسط مستقیم به سری تیلور (یا بنابر قضیهٔ دو جمله‌ای) به دست خواهد داد

$$f = 1 - Ny + \frac{1}{2}N(N+1)y^2 \dots$$

چون N بزرگ است، حتی برای مقادیر کوچک y ، $Ny \gtrsim 1$ است و در نتیجه بسط بالا دیگر همگرا نیست. برای رفع این اشکال، نخست لگاریتم می‌گیریم:

$$\ln f = -N \ln(1 + y)$$

با بسط دادن این تابع به سری تیلور، به دست می‌آید

$$\ln f = -N(y - \frac{1}{2}y^2 \dots)$$

یا

$$f = e^{-N(y - \frac{1}{2}y^2 \dots)}$$

که اگر $y \lesssim 1$ باشد، معتبر است.

از بسط $\ln W$ به سری تیلور، به دست می‌آوریم

$$\ln W(n_1) = \ln W(\tilde{n}_1) + B_1 \eta + \frac{1}{2} B_2 \eta^2 + \frac{1}{6} B_3 \eta^3 + \dots \quad (4.5.1)$$

که در آن

$$B_k \equiv \frac{d^k \ln W}{dn_1^k} \quad (5.5.1)$$

مشتق k ام از $\ln W$ محاسبه شده در $n_1 = \tilde{n}_1$ است. چون بسط پیرامون بیشینه است، بنابر (۲.۵.۱)، $B_1 = 0$. همچنین چون W یک بیشینه است، نتیجه می شود که جمله $1/2 B_2 \eta^2$ باید منفی باشد، یعنی B_2 باید منفی باشد. برای تصریح این مطلب، می نویسیم $B_2 = -|B_2|$. پس با قرار دادن $\tilde{W} = \tilde{W}(\tilde{n}_1)$ ، (۴.۵.۱)، منجر می شود به

$$W(n_1) = \tilde{W} e^{\frac{1}{2} B_2 \eta^2 + \frac{1}{6} B_3 \eta^3 \dots} = \tilde{W} e^{-\frac{1}{2} |B_2| \eta^2} e^{\frac{1}{6} B_3 \eta^3 \dots} \quad (6.5.1)$$

در ناحیه ای که η به اندازه کافی کوچک است، می توان از جمله های مرتبه بالاتر بسط چشم پوشید و در نتیجه در تقریب نخست، عبارتی به شکل ساده به دست می آید

$$W(n_1) = \tilde{W} e^{-\frac{1}{2} |B_2| \eta^2} \quad (7.5.1)$$

اکنون بسط (۴.۵.۱) را با تفصیل بیشتری بررسی کنیم. بنابر (۱.۴.۱) داریم

$$\ln W(n_1) = \ln N! - \ln n_1! - \ln(N - n_1)! + n_1 \ln p + (N - n_1) \ln q \quad (8.5.1)$$

ولی، اگر n هر عدد بزرگی است. به گونه ای که $n \gg 1$ باشد، در این صورت $n!$ را می توان یک تابع تقریباً پیوسته از n در نظر گرفت، زیرا اگر n به اندازه عدد درست کوچکی تغییر کند، $\ln n!$ به اندازه کسری از خودش تغییر می کند. پس

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{\ln(n+1)! - \ln n!}{1} = \ln \frac{(n+1)!}{n!} = \ln(n+1)$$

در نتیجه برای $n \gg 1$

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \ln n \quad (9.5.1)$$

بنابراین، (۸.۵.۱) منجر می شود به

$$\frac{d \ln W}{dn_1} = -\ln n_1 + \ln(N - n_1) + \ln p - \ln q \quad (10.5.1)$$

با قرار دادن این مشتق اول برابر با صفر، مقدار $n_1 = \tilde{n}_1$ در جایی که W بیشینه است، به دست می آید. در نتیجه این شرط به دست می آید

$$\ln \left[\frac{(N - \tilde{n}_1) p}{\tilde{n}_1 q} \right] = 0$$

یا

$$(N - \tilde{n}_1) p = \tilde{n}_1 q$$

در نتیجه

$$\tilde{n}_1 = Np \quad (۱۱.۵.۱)$$

زیرا $p + q = ۱$ است.

با مشتق‌گیری بیشتر از (۱۰.۵.۱) خواهیم داشت

$$\frac{d^2 \ln W}{dn_1^2} = -\frac{1}{n_1} - \frac{1}{N - n_1} \quad (۱۲.۵.۱)$$

ارزیابی آن برای مقدار $n_1 = \tilde{n}_1$ که در (۱۱.۵.۱) داده شده است، می‌دهد

$$B_2 = -\frac{1}{Np} - \frac{1}{N - Np} = -\frac{1}{N} \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)$$

یا

$$B_2 = -\frac{1}{Npq} \quad (۱۳.۵.۱)$$

زیرا $p + q = ۱$ است. در نتیجه، همان‌طور که پیشینه شدن W اقتضا می‌کند، B_2 در واقع منفی است.

با مشتق‌گیری بیشتر، می‌توان جمله‌های مرتبه‌های بالاتر بسط (۴.۵.۱) را بررسی کرد. بنابراین، با مشتق‌گیری از (۱۲.۵.۱)، به دست می‌آید

$$B_2 = \frac{1}{\tilde{n}_1^2} - \frac{1}{(N - \tilde{n}_1)^2} = \frac{1}{N^2 p^2} - \frac{1}{N^2 q^2}$$

یا

$$|B_2| = \frac{|q^2 - p^2|}{N^2 p^2 q^2} < \frac{1}{N^2 p^2 q^2}$$

همین‌طور،

$$B_2 = -\frac{2}{\tilde{n}_1^3} - \frac{2}{(N - \tilde{n}_1)^3} = -2 \left(\frac{1}{N^3 p^3} + \frac{1}{N^3 q^3} \right)$$

یا

$$|B_2| = \frac{2(p^3 + q^3)}{N^3 p^3 q^3} < \frac{4}{N^3 q^3 p^3}$$

در نتیجه، به نظر می‌رسد اندازه k امین جمله (۴.۵.۱) کوچکتر از $\eta^k / (Npq)^{k-1}$ است. بنابراین، چشم‌پوشی از جمله‌های بعد از $\eta^2 B_2$ که رابطه (۷.۵.۱) را نتیجه داد، موجود است.

اگر η به اندازه کافی کوچک باشد به گونه‌ای که*

$$\eta \ll Npq \quad (۱۴.۵.۱)$$

از طرف دیگر، عامل $\exp(-1/2|B_2|\eta^2)$ در رابطه (۶.۵.۱) سبب می‌شود تا W با افزایش مقدار $|\eta|$ به سرعت کاهش یابد اگر $|B_2|$ بزرگ باشد. در واقع، اگر

$$|B_2|\eta^2 = \frac{\eta^2}{Npq} \gg 1 \quad (۱۵.۵.۱)$$

احتمال $W(n_1)$ در مقایسه با $W(\tilde{n}_1)$ به طور صرف نظر کردنی کوچک می‌شود. پس، نتیجه می‌گیریم که اگر η هنوز آنقدر کوچک باشد که در شرط (۱۴.۵.۱) تا مقادیری از η که هنوز برای برقراری شرط (۱۵.۵.۱) به اندازه کافی بزرگ‌اند، صدق کند، رابطه (۷.۵.۱) تقریبی عالی برای W در کل ناحیه‌ای است که W دارای اندازه قابل ملاحظه‌ای است. شرط اعتبار هم‌زمان (۱۴.۵.۱) و (۱۵.۵.۱) ایجاب می‌کند که

$$\sqrt{Npq} \ll \eta \ll Npq$$

یعنی

$$Npq \gg 1 \quad (۱۶.۵.۱)$$

این رابطه نشان می‌دهد در سراسر حوزه‌ای که W در آن به طور صرف نظر کردنی کوچک نیست، عبارت (۷.۵.۱) تا آنجا که N عددی بزرگ و نه p و نه q خیلی کوچک باشند تقریبی مناسب است.**

مقدار ثابت \bar{W} در رابطه (۷.۵.۱) را می‌توان از شرط بهنجارش (۲.۴.۱) تعیین کرد. چون W و n_1 را می‌توان متغیرهای شبه‌پیوسته در نظر گرفت، جمع بر روی همه مقادیر n_1 را می‌توان با یک انتگرال تقریب زد. بنابراین شرط بهنجارش را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\sum_{n_1=0}^N W(n_1) \approx \int W(n_1) dn_1 = \int_{-\infty}^{\infty} W(\tilde{n}_1 + \eta) d\eta = 1 \quad (۱۷.۵.۱)$$

* توجه کنید که شرط (۱.۵.۱) معادل $|\partial W / \partial n_1| \ll W$ است، یعنی $1 \ll (Npq)^{-1}|\eta| = |B_2\eta|$ به موجب (۷.۵.۱) و (۱۳.۵.۱). همچنین این شرط برای ناحیه‌ای از (۱۴.۵.۱) که W خیلی کوچک نیست نیز معتبر است.
** هنگامی که $1 \ll p$ یا $1 \ll q$ ، امکان دارد تقریب دیگری به نام "توزیع بواسون" برای توزیع دو جمله‌ای به دست آورد (مسئله ۹.۱ را ببینید).

در اینجا انتگرال‌گیری بر روی η را می‌توان با تقریب عالی از $-\infty$ تا ∞ گسترش داد، زیرا اگر سهم $|\eta|$ به اندازه کافی بزرگ باشد تا W از مقدار بیشینهٔ بارز خود دور شود، انتگرالده سهم ناچیزی در انتگرال دارد، با قرار دادن (۷.۵.۱) در (۱۷.۵.۱) و به کار بردن (الف ۲.۴)، به دست می‌آید

$$\tilde{W} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}|B_V|\eta^2} d\eta = \tilde{W} \sqrt{\frac{2\pi}{|B_V|}} = 1$$

از آنجا، (۷.۵.۱) می‌شود

$$W(n_1) = \sqrt{\frac{|B_V|}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}|B_V|(n_1 - \bar{n}_1)^2} \quad (18.5.1)$$

استدلالی که به شکل تابعی (۷.۵.۱) یا (۱۸.۵.۱) به نام "توزیع گاوسی" منجر شد در طبیعت بسیار عام است. در نتیجه تعجب‌آور نیست که اغلب هر وقت با اعداد بزرگ سروکار داشته باشیم با توزیع گاوسی در آمار روبرو شویم. در مورد توزیع دوجمله‌ای، عبارت (۱۸.۵.۱) به موجب (۱۱.۵.۱) و (۱۳.۵.۱) می‌شود

$$W(n_1) = (2\pi Npq)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(n_1 - Np)^2}{2Npq}\right] \quad (19.5.1)$$

توجه کنید که عبارت (۱۹.۵.۱)، برای اعداد بزرگ N و n_1 بسیار ساده‌تر از (۱.۴.۱) است، زیرا به ارزیابی فاکتوریل‌های بزرگ نیازی ندارد. همچنین توجه کنید که به کمک (۴.۴.۱) و (۹.۴.۱)، عبارت (۱۹.۵.۱) را می‌توان برحسب مقادارهای میانگین \bar{n}_1 و $(\Delta n_1)^2$ چنین نوشت

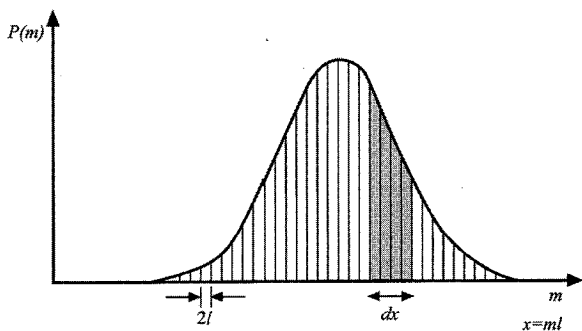
$$W(n_1) = [2\pi(\Delta n_1)^2]^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(n_1 - \bar{n}_1)^2}{2(\Delta n_1)^2}\right]$$

۶.۱ توزیعهای احتمال گاوسی

تقریب گاوسی (۱۹.۵.۱) احتمال $P(m)$ را که در تعداد زیاد N گام، جابه‌جایی کل m باشد را هم به دست می‌دهد. تعداد گامهای به طرف راست متناظر با آن، بنابر (۹.۲.۱)، برابر است با $n_1 = 1/2(N + m)$ پس از (۱۹.۴.۱) به دست می‌آوریم

$$P(m) = W\left(\frac{N+m}{2}\right) = [2\pi Npq]^{-\frac{1}{2}} \exp\left\{-\frac{[m - N(p-q)]^2}{4Npq}\right\} \quad (1.6.1)$$

زیرا $[m - N(p-q)]^2 = 1/4[N + m - 2Np]^2 = 1/4[m - N(p-q)]^2$ بنابر (۳.۲.۱) داریم $m = 2n_1 - N$ به طوری که m در اینجا مقادارهای صحیحی را به خود می‌گیرد که به اندازه $\Delta m = 2$ از یکدیگر فاصله دارند.



شکل ۱.۶.۱ احتمال $P(m)$ جابه‌جایی خالص m واحد هنگامی که N تعداد کل گامها بسیار بزرگ و l طول هر گام بسیار کوچک است.

همین طور می‌توانیم این نتیجه را برحسب جابه‌جایی واقعی x بیان کنیم،

$$x = ml \quad (۲.۶.۱)$$

که در آن l طول هر گام است. اگر l در مقایسه با کمترین طول دخیل در فیزیک مورد نظر کوچک باشد،* این واقعیت که x می‌تواند فقط مقادیری با نمو منفصل $2l$ را به جای همه مقادیر پیوسته بپذیرد، بی‌اهمیت می‌شود. به علاوه، هنگامی که N بزرگ است، احتمال $P(m)$ وقوع یک جابه‌جایی m از یک مقدار ممکن آن به مقدار مجاور تغییر معنی‌داری نمی‌کند؛ یعنی $|P(m+2) - P(m)| \ll P(m)$ است. بنابراین $P(m)$ را می‌توان تابع همواری از x دانست. نمودار میله‌ای از نوعی که در شکل ۱.۴.۱ نشان داده شده است در این صورت، ویژگی شکل ۱.۶.۱ را به خود می‌گیرد که در آن میله‌ها بسیار متراکم‌اند و پوش آنها منحنی همواری را تشکیل می‌دهد. در این شرایط می‌توان x را متغیر پیوسته‌ای در مقیاس ماکروسکوپی در نظر گرفت و احتمال آن را که بعد از N گام، ذره در گستره میان x و $x + dx$ باشد،** جویا شد. چون تنها مقادیر درست با فاصله $2 = \Delta m$ را می‌پذیرد، گستره dx شامل $dx/2l$ مقدار ممکن برای m است که همه آنها تقریباً با احتمال یکسان $P(m)$ رخ می‌دهد. پس، احتمال یافتن ذره در هر نقطه‌ای در گستره میان x و $x + dx$ به‌سادگی با جمع‌زدن $P(m)$ بر روی کلیه مقادیر m واقع در فاصله dx به‌دست می‌آید، یعنی با ضرب کردن $P(m)$ در $dx/2l$. پس این احتمال با dx متناسب است

* برای مثال اگر حرکت کاتوره‌ای (پخش) یک اتم در یک جامد را در نظر بگیریم، طول گام l هم‌مرتبه فاصله شبکه‌ای، یعنی حدود 10^{-8} cm است. ولی در مقیاس ماکروسکوپی اندازه‌گیرهای تجربی، کوچکترین طول L مورد توجه باید 10^{-2} cm = ۱ یک میکرون باشد.

** در اینجا dx یک دیفرانسیل به معنای ماکروسکوپی یعنی $L \ll dx$ است که در آن L کوچکترین بعد مربوط به بحث ماکروسکوپی است، ولی داریم $l \gg dx$. (به بیان دیگر، dx به‌طور ماکروسکوپی کوچک است ولی به‌طور میکروسکوپی بزرگ.)

همان‌طور که انتظار می‌رود) و می‌توان آن را چنین نوشت:

$$\mathcal{P}(x)dx = P(m) \frac{dx}{\Delta l} \quad (۳.۶.۱)$$

که در آن کمیت $\mathcal{P}(x)$ که مستقل از اندازه dx است، "چگالی احتمال" نام دارد. توجه کنید که این چگالی احتمال را باید در جزء دیفرانسیلی به طول dx ضرب کرد تا احتمال به دست آید. با به کار بردن (۱.۶.۱) به دست می‌آید:

$$\mathcal{P}(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx \quad (۴.۶.۱)$$

که در آن این علامتهای اختصاری به کار رفته است

$$\mu \equiv (p - q)Nl \quad (۵.۶.۱)$$

و

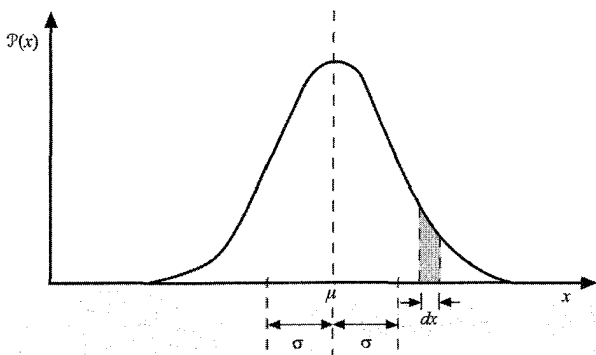
$$\sigma \equiv \sqrt{Npql} \quad (۶.۶.۱)$$

عبارت (۴.۶.۱) شکل استاندارد توزیع احتمال گاوسی است. عمومیت استدلالی که به (۱۹.۵.۱) انجامید نشان می‌دهد که توزیعهای گاوسی اغلب هنگامی در نظریه احتمال به کار می‌روند که با اعداد بزرگ سروکار داشته باشیم.

با به کار بردن (۴.۶.۱) می‌توان به‌طور کلی مقادیر میانگین \bar{x} و $\overline{(x - \bar{x})^2}$ را حساب کرد. در محاسبه این مقادیر میانگین، جمع بر روی همه فاصله‌های ممکن dx ، البته به صورت انتگرال‌گیری درمی‌آید. (حدود x را می‌توان $-\infty < x < \infty$ گرفت، زیرا خود $\mathcal{P}(x)$ ، هرگاه $|x|$ به اندازه‌ای بزرگ باشد که به جابه‌جایی دست‌نیافتنی در N گام بینجامد، به‌طور قابل‌گذشتی کوچک می‌شود.) نخست ثابت می‌کنیم که شرط بهنجارش برای $\mathcal{P}(x)$ به خوبی برقرار است، یعنی احتمال آنکه ذره در یک جایی باشد، برابر واحد است. از آنجا،

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(x)dx &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2\sigma^2} dy \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sqrt{\pi 2\sigma^2} \\ &= 1 \end{aligned} \quad (۷.۶.۱)$$

در اینجا $y \equiv x - \mu$ و انتگرال را بنابر (الف) (۲.۴) حساب کرده‌ایم.



شکل ۲.۶.۱ توزیع گاوسی. در اینجا مساحت زیرمنحنی در فاصله میان x و $x + dx$ است و بنابراین احتمال آن است که متغیر x در این گستره باشد.

سپس، مقدار میانگین \bar{x} را حساب می‌کنیم

$$\begin{aligned} \bar{x} &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} xP(x)dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} xe^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left[\int_{-\infty}^{\infty} ye^{-y^2/2\sigma^2} dy + \mu \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2\sigma^2} dy \right] \end{aligned}$$

چون انتگرالده در نخستین انتگرال تابع فردی از y است، این انتگرال با توجه به تقارن صفر می‌شود. انتگرال دوم همانند انتگرال رابطه (۲.۶.۱) است، در نتیجه خواهیم یافت

$$\bar{x} = \mu \quad (۸.۶.۱)$$

این پیامد ساده این واقعیت است که $P(x)$ تنها تابعی از $|x - \mu|$ و در نتیجه در حوالی محل بیشینه $x = \mu$ آن متقارن است. پس، این نقطه با مقدار میانگین نیز متناظر است. پراکندگی می‌شود،

$$\begin{aligned} \overline{(x - \mu)^2} &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 P(x) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-y^2/2\sigma^2} dy \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} (2\sigma^2)^{\frac{3}{2}} \right] \\ &= \sigma^2 \end{aligned}$$

که در آن فرمولهای انتگرالی (الف ۶.۴) به کار رفته است. از آنجا

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \mu)^2} = \sigma^2 \quad (۹.۶.۱)$$

بنابراین σ به سادگی انحراف ریشه میانگین مربعی از میانگین توزیع گاوسی است. به کمک (۵.۶.۱) و (۶.۶.۱)، برای مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای این روابط را خواهیم یافت

$$\bar{x} = (p - q)Nl \quad (۱۰.۶.۱)$$

$$\overline{(\Delta x)^2} = 4Npql^2 \quad (۱۱.۶.۱)$$

این نتیجه‌ها (که در اینجا برای N بزرگ به دست آمده‌اند) همان‌طور که باید، با مقادیر میانگین در نظریه احتمالات وارد کرد. رهیافت مورد استفاده ما، بر آنالیز ترکیباتی برای محاسبه توزیع احتمال مبتنی است، با این همه محدودیتهای چندی نیز دارد. به‌ویژه، تعمیم این روش به موارد دیگر، برای مثال در وضعی که طول گامها یکی نیست یا هنگامی که قدم‌زدن کاتوره‌ای در فضای بیش از یک بعد رخ می‌دهد، دشوار است. از این رو، اکنون به بحث درباره روشهای قویتر می‌پردازیم که به آسانی قابل تعمیم‌اند و با این حال دارای سادگی و سراسازی مخصوص به خود هستند.

بحث کلی قدم‌زدن کاتوره‌ای

بحث ما درباره مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای تعداد زیادی نتیجه مهم داشت و مفاهیم اساسی بسیاری را در نظریه احتمالات وارد کرد. رهیافت مورد استفاده ما، بر آنالیز ترکیباتی برای محاسبه توزیع احتمال مبتنی است، با این همه محدودیتهای چندی نیز دارد. به‌ویژه، تعمیم این روش به موارد دیگر، برای مثال در وضعی که طول گامها یکی نیست یا هنگامی که قدم‌زدن کاتوره‌ای در فضای بیش از یک بعد رخ می‌دهد، دشوار است. از این رو، اکنون به بحث درباره روشهای قویتر می‌پردازیم که به آسانی قابل تعمیم‌اند و با این حال دارای سادگی و سراسازی مخصوص به خود هستند.

۷.۱ توزیعهای احتمال چندمتغیری

توصیف آماری وضعیتی که در آن بیش از یک متغیر، دخیل است فقط به تعمیمهای سراسازی استدلالهای احتمالاتی نیاز دارد که در مورد یک متغیر به کار رفت. در این صورت، برای سادگی مورد دو متغیر u و v را در نظر می‌گیریم که این مقادیر را می‌پذیرند

$$u_i \quad \text{که در آن} \quad i = 1, 2, \dots, M$$

$$v_j \quad \text{که در آن} \quad j = 1, 2, \dots, N$$

$P(u_i, v_j)$ را احتمال آن گیریم که u مقدار u_i و v مقدار v_j را بپذیرد.

احتمال آنکه متغیرهای u و v هر مجموعه مقادیر ممکن را بپذیرند برابر واحد، یعنی مستلزم شرط بهنجارش است

$$\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N P(u_i, v_j) = 1 \quad (۱.۷.۱)$$

که در آن جمع‌زنی بر روی همه مقادیرهای ممکن u و همه مقادیرهای ممکن v صورت می‌گیرد. احتمال $P_u(u_i)$ که u ، بدون توجه به مقداری که v می‌پذیرد، مقدار u_i را به خود گیرد برابر است با مجموع احتمال وضعیتهایی که با مقدار مفروض u_i سازگارند، یعنی

$$P_u(u_i) = \sum_{j=1}^N P(u_i, v_j) \quad (۲.۷.۱)$$

که در آن جمع‌زنی بر روی کلیه مقادیر ممکن v_j است. همین‌طور، احتمال $P_v(v_j)$ که v ، بدون توجه به مقداری که u می‌پذیرد، مقدار v_j را اختیار کند، عبارت است از

$$P_v(v_j) = \sum_{i=1}^M P(u_i, v_j) \quad (۳.۷.۱)$$

البته هر یک از احتمالهای P_u و P_v ، به‌درستی بهنجار شده‌اند. برای مثال، بنابر (۲.۷.۱) و (۱.۷.۱)، داریم،

$$\sum_{i=1}^M P_u(u_i) = \sum_{i=1}^M \left[\sum_{j=1}^N P(u_i, v_j) \right] = 1 \quad (۴.۷.۱)$$

یک مورد خاص مهم هنگامی روی می‌دهد که احتمال آنکه یکی از متغیرها مقداری را بپذیرد به مقداری که متغیر دیگر می‌پذیرد، بستگی نداشته باشد. در این صورت، متغیرها "به‌طور آماری مستقل" یا "ناهمبسته" نامیده می‌شوند. بنابراین احتمال $P(u_i, v_j)$ را می‌توان به‌سادگی برحسب احتمال $P_u(u_i)$ که u مقدار u_i را بپذیرد و احتمال $P_v(v_j)$ که v مقدار v_j را بپذیرد، بیان کرد. در واقع، در این مورد [تعداد نمونه‌ها در مجموعه هنگامی که $u = u_i$ و هم‌زمان $v = v_j$ است] به‌سادگی با ضرب کردن [تعداد نمونه‌ها با $u = u_i$] در [تعداد نمونه‌ها با $v = v_j$] به‌دست می‌آید.

در این صورت

$$P(u_i, v_j) = P_u(u_i)P_v(v_j) \quad (۵.۷.۱)$$

اگر u و v به‌طور آماری مستقل باشد.

اکنون برخی از ویژگیهای مقادیر میانگین را بیان می‌کنیم. اگر $F(u, v)$ هر تابعی از u و v باشد، در این صورت مقدار میانگین چنین تعریف می‌شود:

$$\overline{F(u, v)} \equiv \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N P(u_i, v_j) F(u_i, v_j) \quad (۶.۷.۱)$$

توجه شود که اگر $f(u)$ فقط تابعی از متغیر u باشد، با توجه به (۲.۷.۱)، نتیجه می‌شود که

$$\overline{f(u)} = \sum_i \sum_j P(u_i, v_j) f(u_i) = \sum_i P_u(u_i) f(u_i) \quad (۷.۷.۱)$$

اگر F و G هر تابعی از u و v باشد، به نتیجه کلی زیر می‌رسیم

$$\begin{aligned} \overline{F + G} &\equiv \sum_i \sum_j P(u_i, v_j) [F(u_i, v_j) + G(u_i, v_j)] \\ &= \sum_i \sum_j P(u_i, v_j) F(u_i, v_j) + \sum_i \sum_j P(u_i, v_j) G(u_i, v_j) \end{aligned}$$

یا

$$\overline{F + G} = \overline{F} + \overline{G} \quad (۸.۷.۱)$$

یعنی، میانگین یک مجموع به‌سادگی برابر است با مجموع میانگینها.

برای هر دو تابع مفروض $f(u)$ و $g(v)$ می‌توان حکمهایی کلی درباره مقدار میانگین حاصلضرب آنها نیز کرد، اگر u و v متغیرهای به‌طور آماری مستقل باشد. در واقع، به‌دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} \overline{f(u)g(v)} &\equiv \sum_i \sum_j P(u_i, v_j) f(u_i)g(v_j) \\ &= \sum_i \sum_j P_u(u_i)P_v(v_j) f(u_i)g(v_j) \quad \text{بنابر (۵.۷.۱)} \\ &= \left[\sum_i P_u(u_i) f(u_i) \right] \left[\sum_j P_v(v_j) g(v_j) \right] \end{aligned}$$

$$\overline{f(u)g(v)} = \overline{f(u)}\overline{g(v)} \quad (۹.۷.۱)$$

يعنى ميانگين حاصلضرب در صورتى با حاصلضرب ميانگينها برابر است كه u و v به طور آمارى مستقل باشند. اگر u و v به طور آمارى مستقل نباشند، حكم (۹.۷.۱) معمولاً صادق نيست.

تعميم تعريفها و نتيجه‌هاى اين بخش در مورد بيش از دو متغير بلافصل است.

۸.۱ ملاحظاتى دربارهٔ توزيع احتمالى پيوسته

نخست مورد يك متغير u را در نظر بگيريد كه مى‌تواند هر مقدارى را در گسترهٔ پيوسته $a_1 < u < a_2$ پذيرد. براى به دست آوردن يك توصيف احتمالاتى براى اين وضعيت مى‌توان هر گسترهٔ بى‌نهايت كوچك متغير در فاصلهٔ u و $u + du$ را در نظر گرفت و احتمال آن را كه متغير مقدارى را در اين گستره پذيرد، جوياء شد. انتظار داريم كه اگر اين فاصله به اندازهٔ كفايت كوچك باشد احتمال با اندازهٔ du متناسب باشد؛ يعنى انتظار داريم كه اين احتمال را بتوان به شكل $P(u)du$ نوشت، كه در آن $P(u)$ مستقل از اندازهٔ du است. كميت $P(u)$ را "چگالى احتمال" مى‌نامند. توجه كنيد كه بايد آن را در du ضرب كرد تا يك احتمال واقعى به دست آيد.

به راحتى مى‌توان مسئلهٔ مربوط به يك متغير پيوسته را به مسئلهٔ متغير گسستهٔ معادل تبديل كرد كه در آن تعداد مقادير ممكن متغير، شمارش پذير شود. تنها بايد گسترهٔ دست يافتنى $a_1 < u < a_2$ متغير را به بازه‌هاى برابر (به طور دلخواه كوچك) با اندازهٔ ثابت δu تقسيم كرد. در اين صورت هر بازه را مى‌توان با شاخصى چون i برچسب زد. مقدار u در اين بازه را مى‌توان به سادگى با u_i و احتمال يافتن متغير در اين گستره را با $p(u_i)$ نشان داد. در اين صورت با مجموعه‌اى از مقادير شمارش پذير u (هر يك متناظر با يكى از بازه‌هاى بى‌نهايت كوچك ثابت برگزيده) سروكار داريم. همين طور معلوم مى‌شود كه رابطه‌هاى مربوط به احتمالاتى مقادير گسسته براى احتمالاتى متغيرهاى پيوسته نيز به همان اندازه معتبر است. براى مثال، ويژگيهاى ساده (۵.۳.۱) و (۶.۳.۱) مقادير ميانگين نيز، اگر u يك متغير پيوسته باشد، قابل استفاده است.

* در واقع، بايد بتوان احتمال را با سري تيلور تواناى du بيان كرد و بايد هنگامى كه $du \rightarrow 0$ صفر شود. پس جملهٔ اصلى بايد به شكل $P du$ باشد، در حالى كه اگر du به اندازهٔ كافي كوچك باشد، مى‌توان جمله‌هاى بالاتر را ناديدنه گرفت.



شکل ۱.۸.۱ تقسیم‌بندی گستره $a_1 < u < a_2$ یک متغیر پیوسته u به تعداد شمارش‌پذیر فاصله‌های بی‌نهایت کوچک با اندازه ثابت δu .

برای به دست آوردن صریح ارتباط میان دیدگاه‌های پیوسته و گسسته، توجه کنید که بر حسب تقسیم‌بندی بی‌نهایت کوچک اولیه δu .

$$P(u) = \mathcal{P}(u)\delta u$$

همین‌طور، اگر هر بازه u میان u و $u + du$ را در نظر بگیریم که du به‌طور ماکروسکوپی کوچک باشد، هر چند $du \gg \delta u$ ، اما این بازه شامل $du/\delta u$ مقدار ممکن u_i است که برای آنها احتمال $P(u_i)$ اصولاً دارای مقدار یکسانی است — که آن را به‌سادگی $P(u)$ می‌نامیم. پس احتمال $P(u)du$ آنکه متغیر مقداری بین u و $u + du$ را بپذیرد از ضرب احتمال $P(u_i)$ که هر مقدار گسسته‌ای را در این گستره بپذیرد در تعداد $du/\delta u$ مقدار گسسته در این گستره به دست می‌آید؛ یعنی به درستی داریم

$$\mathcal{P}(u)du = P(u_i)\frac{du}{\delta u} = \frac{P(u)}{\delta u}du \quad (1.8.1)$$

توجه کنید که مجموعیایی مربوط به محاسبه شرایط بهنجارش یا مقادیر میانگین را می‌توان، در صورتی که متغیر پیوسته باشد، به صورت انتگرال نوشت. برای مثال، شرط بهنجارش نشان می‌دهد که مجموع احتمال کلیه مقادیر ممکن متغیر باید برابر واحد باشد؛ به صورت نمادین

$$\sum_i P(u_i) = 1 \quad (2.8.1)$$

ولی اگر متغیر پیوسته باشد، می‌توان نخست بر روی کلیه مقادیر متغیر در گستره میان u و $u + du$ جمع زد، در این صورت احتمال $\mathcal{P}(u)du$ که متغیر در این گستره باشد به دست می‌آید و سپس جمع (۲.۸.۱)، با جمع زدن (یعنی انتگرال‌گیری) بر روی تمام گستره‌های ممکن du ، کامل می‌شود. بنابراین، (۲.۸.۱) معادل است با

$$\int_{a_1}^{a_2} \mathcal{P}(u)du = 1 \quad (3.8.1)$$

که شرط بهنجارش برحسب چگالی احتمال $\mathcal{P}(u)$ است. همین طور، می توان مقدار میانگین را برحسب $\mathcal{P}(u)$ حساب کرد. تعریف کلی مقدار میانگین یک تابع f برحسب متغیرهای گسسته در رابطه (۴.۳.۱) چنین داده شده بود

$$\overline{f(u)} = \sum_i P(u_i) f(u_i) \quad (۴.۸.۱)$$

در توصیف پیوسته، باز می توان ابتدا بر روی همه مقادیر بین u و $u + du$ جمع زد (که سهم آن در مجموع $\mathcal{P}(u) du f(u)$ است) و سپس بر روی کلیه گستره های ممکن du انتگرال گرفت. پس، (۴.۸.۱) معادل است با رابطه

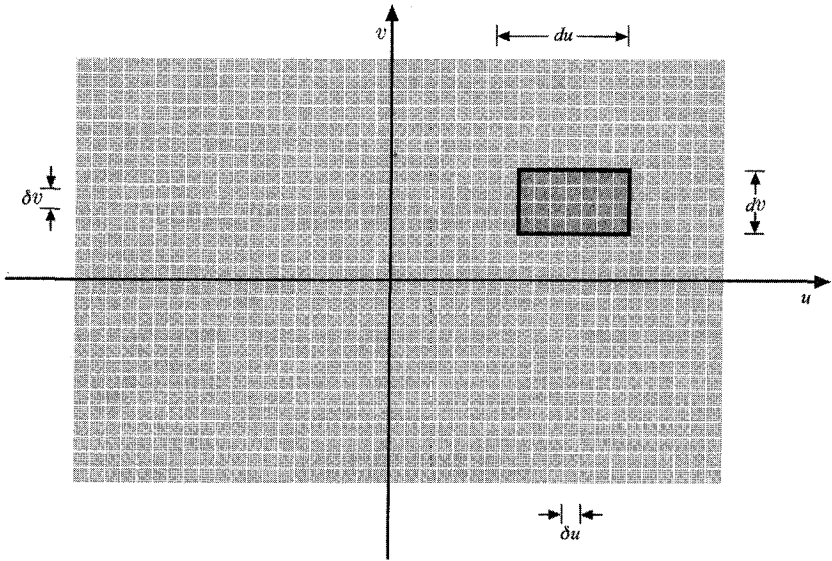
$$\overline{f(u)} = \int_{a_1}^{a_2} \mathcal{P}(u) f(u) du \quad (۵.۸.۱)$$

گوشزد توجه کنید که ممکن است در مواردی خود چگالی احتمال $\mathcal{P}(u)$ برای برخی از مقادیر u ، بی نهایت شود. این موضوع مشکلی به وجود نمی آورد به شرط آنکه انتگرال $\int_{c_1}^{c_2} \mathcal{P}(u) du$ ، که نشان دهنده احتمال اختیار هر مقداری برای u در گستره دلخواه بین c_1 و c_2 است، همیشه محدود بماند.

گسترش این ملاحظات به احتمال شامل چند متغیر، بلافصل است. برای مثال، مورد دو متغیر u و v را در نظر بگیرید که می تواند کلیه مقادیر را در گستره های پیوسته متناظر $a_1 < u < a_2$ و $b_1 < v < b_2$ بپذیرد. در این صورت می توان احتمال $\mathcal{P}(u, v) du dv$ را در نظر گرفت که متغیرها به ترتیب در گستره میان u و $u + du$ و گستره میان v و $v + dv$ قرار گیرند، در حالی که $\mathcal{P}(u, v)$ چگالی احتمال مستقل از اندازه du و dv است. همچنین می توان مسئله را به مسئله هم ارزی تبدیل کرد که در آن مقادیر گسسته شمارش پذیر متغیر دخیل باشند. تنها باید مقادیر ممکن u را به فاصله های ثابت بی نهایت کوچک تقسیم کرد و آنها را با i نشان داد و مقادیر v را به فاصله های ثابت بی نهایت کوچک δv تقسیم کرد و با j علامت گذاری کرد. سپس می توان از احتمال $P(u_i, v_j)$ صحبت کرد که $u = u_i$ و همزمان $v = v_j$ باشد. آنگاه، در قیاس با (۱.۸.۱) این رابطه را خواهیم داشت

$$\mathcal{P}(u, v) du dv = P(u, v) \frac{du dv}{\delta u \delta v}$$

که در آن عامل ضرب شده در $P(u, v)$ تنها تعداد سلولهای به اندازه های $\delta u \delta v$ است که در گستره میان u و $u + du$ و بین v و $v + dv$ قرار دارند.



شکل ۲.۸.۱ تقسیم‌بندی متغیرهای پیوسته u و v به بازه‌های کوچک به اندازه δu و δv .

در این صورت شرط بهنجارش (۲.۷.۱) را می‌توان برحسب چگالی احتمال $\mathcal{P}(u, v)$ چنین

نوشت

$$\int_{a_1}^{a_2} \int_{b_1}^{b_2} du dv \mathcal{P}(u, v) = 1 \quad (۶.۸.۱)$$

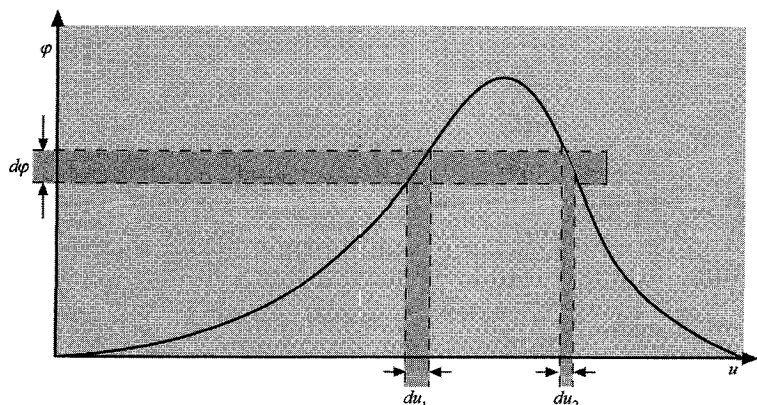
در قیاس با (۷.۷.۱)، می‌توان همچنین نوشت

$$\overline{F(u, v)} = \int_{a_1}^{a_2} \int_{b_1}^{b_2} du dv \mathcal{P}(u, v) F(u, v) \quad (۷.۸.۱)$$

چون مسئله را می‌توان برحسب جمله‌های گسسته نیز مانند جمله‌های پیوسته فرمولبندی کرد، خواص کلی (۸.۷.۱) و (۹.۷.۱) مقادیر میانگین البته در مورد پیوسته معتبر باقی می‌ماند.

توابع متغیرهای کاتوره‌ای مورد یک تک‌متغیر u را در نظر بگیرید و فرض کنید که $\varphi(u)$ تابع پیوسته‌ای از u است. اغلب این پرسش مطرح می‌شود که اگر $\mathcal{P}(u)du$ احتمال آن باشد که u در گستره میان u و $u + du$ قرار گیرد، احتمال متناظر $W(\varphi)d\varphi$ برای آنکه φ در گستره میان φ و $\varphi + d\varphi$ قرار گیرد چقدر است؟ بدیهی است که احتمال اخیر از جمع کردن احتمالات برای کلیه مقادیری از u به دست می‌آید که به ازای آنها ψ در گستره φ و $\varphi + d\varphi$ باشد؛ به صورت نمادین

$$W(\varphi)d\varphi = \int_{d\varphi} \mathcal{P}(u)du \quad (۸.۸.۱)$$



شکل ۳.۸.۱ تصویر تابع $\varphi(u)$ به گونه‌اى که $u(\varphi)$ تابع دومقداره‌اى از φ است. در اینجا گستره $d\varphi$ متناظر با u يا درگستره du_1 و يا درگستره du_2 است.

در اینجا u را مى‌توان تابعى از φ در نظر گرفت و انتگرال‌گيرى روى مقاديرى از u انجام مى‌شود که درگسترهٔ ميان $u(\varphi)$ و $u(\varphi + d\varphi)$ قرار دارند. پس، (۸.۸.۱) به سادگى مى‌شود

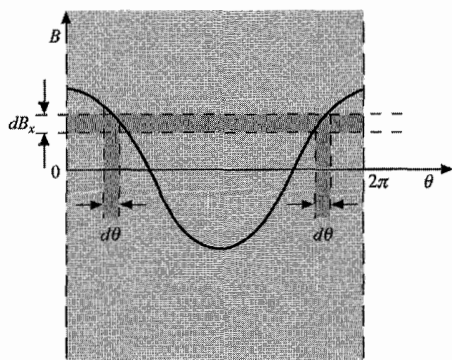
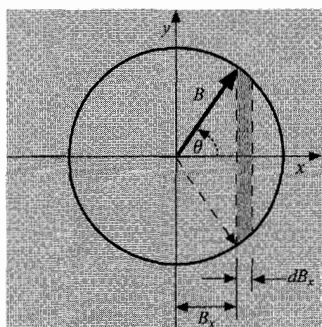
$$W(\varphi)d\varphi = \int_{\varphi}^{\varphi+d\varphi} \mathcal{P}(u) \left| \frac{du}{d\varphi} \right| d\varphi = \mathcal{P}(u) \left| \frac{du}{d\varphi} \right| d\varphi \quad (9.8.1)$$

در مرحلهٔ اخير فرض بر آن است که u تابع تک‌مقدارى از φ است و انتگرال تنها بر روى گسترهٔ بى‌نهايت کوچک $d\varphi$ گسترش يافته است. چون $u = u(\varphi)$ ، طرف راست (۹.۸.۱) البته مى‌تواند به‌طور کامل برحسب φ بيان شود. اگر $u(\varphi)$ تابع تک‌مقدارى از φ نباشد، در انتگرال (۸.۸.۱) مشكل از چند سهم مانند مورد (۹.۸.۱) مى‌شود (نگاه كنيد به شكل ۳.۸.۱).

استدلالهائى مشابهى را مى‌توان براى يافتن احتمالهائى توابع چند متغيرى در هنگامى به كار برد که احتمالهائى مربوط به خود متغيرها معلوم باشد.

مثال فرض كنيد احتمال اينكه بردار دوبعدى B به طول ثابت $B = |B|$ در هر جهت خاصى که با زاويهٔ θ مشخص مى‌شود، قرار بگيرد يکسان است. (شکل ۴.۸.۱). بنا بر اين احتمال $\mathcal{P}(\theta)d\theta$ که اين زاويه درگسترهٔ θ و $\theta + d\theta$ قرار بگيرد با نسبت گسترهٔ زاويه‌اى $d\theta$ به گسترهٔ زاويه‌اى کل 2π مقابل به دایرهٔ کامل متناسب است؛ يعنى

$$\mathcal{P}(\theta)d\theta = \frac{d\theta}{2\pi} \quad (10.8.1)$$



شکل ۴.۸.۱ وابستگی مؤلفه x ، $B_x = B \cos \theta$ ، یک بردار دوبعدی B به زاویه قطبی آن.

اگر این بردار با محور x زاویه θ بسازد، مؤلفه x آن چنین می‌شود:

$$B_x = B \cos \theta \quad (۱۱.۸.۱)$$

احتمال $W(B_x)dB_x$ که مؤلفه x این بردار بین B_x و $B_x + dB_x$ واقع شود، چقدر است؟ به روشنی، B_x همواره چنان است که $-B \leq B_x \leq B$. در این بازه، گستره بی‌نهایت کوچک میان B_x و $B_x + dB_x$ با دو گستره بی‌نهایت کوچک ممکن $d\theta$ متناظر است (شکل ۴.۸.۱) که هر یک با اندازه $d\theta$ توسط رابطه (۱۱.۸.۱) به dB_x مربوط می‌شوند، به گونه‌ای که $dB_x = |B \sin \theta|d\theta$. با توجه به (۱۰.۸.۱) احتمال $W(B_x)dB_x$ با این رابطه داده می‌شود

$$W(B_x)dB_x = \int \left[\frac{1}{\sqrt{\pi} |B \sin \theta|} \right] = \frac{1}{\pi B} \frac{dB_x}{|\sin \theta|}$$

ولی، با توجه به (۱۱.۸.۱)،

$$|\sin \theta| = (1 - \cos^2 \theta)^{\frac{1}{2}} = \left[1 - \left(\frac{B_x}{B} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

از این رو

$$W(B_x)dB_x = \begin{cases} \frac{dB_x}{\pi \sqrt{B^2 - B_x^2}} & \text{برای } -B \leq B_x \leq B \\ 0 & \text{هر مقدار دیگر} \end{cases} \quad (۱۲.۸.۱)$$

چگالی احتمال هنگامی بیشینه (در واقع بی‌نهایت) است که $B \rightarrow |B_x|$ و هنگامی کمینه است که $B_x = 0$ باشد. این نتیجه از هندسه شکل (۴.۸.۱) هیداست، زیرا گستره باریک dB_x وقتی $B_x \approx B$ باشد با گستره نسبتاً عریض زاویه θ و هنگامی که $B_x \approx 0$ باشد با گستره بسیار باریکتر زاویه θ متناظر می‌شود.

۹.۱ محاسبه کلی مقادیر میانگین قدمزدن کاتوره‌ای

ملاحظات بخش ۷.۱ این امکان را فراهم می‌آورد تا مقادیر میانگین را برای حالت‌های بسیار کلی با روش‌های بسیار ساده و شفاف محاسبه کنیم. شکل کلی مسئله قدمزدن کاتوره‌ای را در فضای یک‌بعدی در نظر بگیرید. فرض کنید s_i جابه‌جایی (مثبت یا منفی) در گام i ام باشد.

فرض کنید $w(s_i)ds_i$ احتمال آن باشد که جابه‌جایی i ام در گستره میان s_i و $s_i + ds_i$ واقع شود.

باز هم فرض می‌کنیم که این احتمال مستقل از جابه‌جایی گام‌های دیگر باشد. برای سادگی، به اضافه فرض می‌کنیم که توزیع احتمال w برای هر گام i یکی باشد. با این همه، بدیهی است که وضعیت مورد نظر در اینجا به‌طور چشمگیری عامتر از قبل است، زیرا دیگر الزاماً ثابت بودن اندازه l جابه‌جایی در هر گام را فرض نکرده‌ایم، ولی توزیعی برای طول‌های گام ممکن یا احتمال نسبی w تصریح شده است.

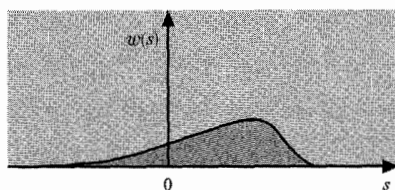
جابه‌جایی کل x بعد از N گام مورد نظر ماست. می‌توانیم $\mathcal{P}(x)dx$ احتمال آن را به دست آوریم که x در گستره میان x و $x + dx$ باشد. همین‌طور می‌توانیم در پی مقادیر میانگین (یا گشتاورها) باشیم. در این بخش نشان می‌دهیم که محاسبه این گشتاورها می‌تواند، بدون شناخت قبلی $\mathcal{P}(x)$ ، بسیار ساده انجام شود.

جابه‌جایی کل x برابر است با

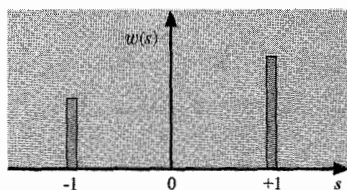
$$x = s_1 + s_2 + \dots + s_N = \sum_{i=1}^N s_i \quad (1.9.1)$$

با میانگین‌گیری از هر دو طرف،

$$\bar{x} = \overline{\sum_{i=1}^N s_i} = \sum_{i=1}^N \bar{s}_i \quad (2.9.1)$$



(الف)



(ب)

شکل ۱.۹.۱ برخی مثالهای توزیع احتمال داده شده برای احتمال $w(s)ds$ اینکه جابه‌جایی میان s و $s + ds$ باشد. (الف) یک مورد نسبتاً کلی که در آن جابه‌جایی به طرف راست محتملتر از جابه‌جایی به طرف چپ است. (ب) مورد خاص بحث شده در بخش ۲.۱. در اینجا تله‌ها به ترتیب در $+l$ و $-l$ و بسیار باریک هستند؛ مساحت زیر تلهٔ راست p و مساحت زیر تلهٔ چپ q است. (منحنی (الف) و (ب) در یک مقیاس رسم نشده و مساحت زیر هر یک برابر واحد است.)

که در آن ویژگی (۸.۷.۱) را به کار برده‌ایم. ولی چون برای هر گام، مستقل از i ، یکی است، همهٔ مقادیر میانگین \bar{s}_i یکسان است. پس (۲.۹.۱) به سادگی مجموع N جمله است و می‌شود

$$\bar{x} = N\bar{s} \quad (۳.۹.۱)$$

که در آن

$$\bar{s} \equiv \bar{s}_i = \int ds w(s)s \quad (۴.۹.۱)$$

که صرفاً جابه‌جایی میانگین در گام است. سپس، پراکندگی را حساب می‌کنیم

$$\overline{(\Delta x)^2} \equiv \overline{(x - \bar{x})^2} \quad (۵.۹.۱)$$

با توجه به (۱.۹.۱) و (۲.۹.۱) داریم

$$x - \bar{x} = \sum_i (s_i - \bar{s})$$

یا

$$\Delta x = \sum_{i=1}^N \Delta s_i \quad (۶.۹.۱)$$

که در آن

$$\Delta s = s_i - \bar{s} \quad (۷.۹.۱)$$

از به توان دوم رساندن (۶.۹.۱) به دست می‌آوریم

$$(\Delta x)^2 = \left(\sum_{i=1}^N \Delta s_i \right) \left(\sum_{j=1}^N \Delta s_j \right) = \sum_i (\Delta s_i)^2 + \sum_{i \neq j} \sum_j (\Delta s_i)(\Delta s_j) \quad (8.9.1)$$

در اینجا جمله اول طرف راست معرف همه جمله‌های مربعی و جمله دوم کلیه جمله‌های چلیپایی است که از حاصلضرب مجموع در خود آن حاصل شده است. با میانگین گرفتن از (۸.۹.۱)، با توجه به (۸.۷.۱) خواهیم داشت،

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum_i \overline{(\Delta s_i)^2} + \sum_{i \neq j} \sum_j \overline{\Delta s_i \Delta s_j} \quad (9.9.1)$$

در جمله‌های چلیپایی این واقعیت را به کار می‌بریم که گامهای مختلف به طور آماری مستقل اند و از رابطه (۹.۷.۱) برای $i \neq j$ می‌نویسیم

$$\overline{(\Delta s_i)(\Delta s_j)} = \overline{(\Delta s_i)} \overline{(\Delta s_j)} = 0 \quad (10.9.1)$$

زیرا

$$\overline{\Delta s_i} = \bar{s}_i - \bar{s} = 0$$

به طور موجز، هر جمله چلیپایی به طور میانگین صفر می‌شود، زیرا همان قدر مثبت است که منفی. بنابراین (۹.۹.۱) تنها به جمع جمله‌های مربعی تقلیل می‌یابد

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta s_i)^2} \quad (11.9.1)$$

البته، هیچ‌یک از این جمله‌های مربعی نمی‌تواند منفی شود. چون توزیع احتمال $w(s_i)$ ، مستقل از i ، برای همه گامها یکی است، باز نتیجه می‌شود که $\overline{(\Delta s_i)^2}$ باید برای همه گامها یکی باشد. از آنجا، مجموع (۱۱.۹.۱) صرفاً متشکل از N جمله برابر است و به سادگی می‌شود

$$\overline{(\Delta x)^2} = N \overline{(\Delta s)^2} \quad (12.9.1)$$

که در آن

$$\overline{(\Delta s)^2} \equiv \overline{(\Delta s_i)^2} = \int ds w(s) (\Delta s)^2 \quad (13.9.1)$$

درست پراکندگی جابه‌جایی در هر گام است.

به‌رغم سادگی بسیار، رابطه‌های (۳.۹.۱) و (۱۲.۹.۱) بسیار عام و با نتایج مهم هستند. پراکندگی $(\Delta x)^2 = (x - \bar{x})^2$ معیاری از مربع عرض توزیع جابه‌جایی خالص پیرامون میانگین آن \bar{x} است. ریشهٔ دوم $\Delta^* x \equiv [(\Delta x)^2]^{1/2}$ ، یعنی انحراف "ریشهٔ میانگین مربعی (rms) از میانگین"، از این قرار معیار سرراستی از عرض توزیع جابه‌جایی پیرامون میانگین \bar{x} را فراهم می‌آورد. با بهره‌گیری از نتایج (۳.۹.۱) و (۱۲.۹.۱)، می‌توان حکمهای جالب زیر را در مورد مجموع متغیرهای به‌طور آماری مستقل (۱.۹.۱) کرد. اگر $\bar{s} \neq 0$ باشد و N تعداد این متغیرها (برای مثال جابه‌جاییها) افزایش یابد، مقدار میانگین \bar{x} مجموع آنها نیز متناسب با N افزایش می‌یابد. عرض $\Delta^* x$ توزیع پیرامون میانگین نیز تنها متناسب با $N^{1/2}$ افزایش می‌یابد؛ در نتیجه اندازهٔ نسبی عرض $\Delta^* x$ در مقایسه با میانگین \bar{x} ، به‌صورت $N^{-1/2}$ کاهش می‌یابد؛ آشکارا، بنابر (۳.۹.۱) و (۱۲.۹.۱)، اگر $\bar{s} \neq 0$ باشد، داریم

$$\frac{\Delta^* x}{\bar{x}} = \frac{\Delta^* s}{\bar{s}} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

که در آن $\Delta^* s \equiv [(\Delta s)^2]^{1/2}$ است. این بدان معنی است که درصد انحراف این توزیع مقادیر x در حوالی میانگین آن \bar{x} ، هنگامی که N بزرگ شود، به‌طور فزاینده‌ای ناچیز می‌گردد. این جنبهٔ مشخصهٔ توزیع آماری شامل اعداد بزرگ است.

مثال نتایج کلی (۳.۹.۱) و (۱۲.۹.۱) این بخش را در مورد خاص قدم‌زدن کاتوره‌ای با طول گام l که قبلاً در بخش ۲.۱ مورد بحث قرار گرفت، به‌کار می‌بریم. در آنجا، احتمال یک گام به طرف راست p و احتمال یک گام به طرف چپ $q = 1 - p$ است بنابراین جابه‌جایی میانگین در یک گام برابر است با

$$\bar{s} = pl + q(-l) = (p - q)l = (2p - 1)l \quad (14.9.1)$$

برای تحقیق درستی، توجه کنید که اگر $p = q$ باشد، $\bar{s} = 0$ است، همان‌طور که تقارن ایجاب می‌کند.

$$\overline{s^2} = pl^2 + q(-l)^2 = (p + q)l^2 = l^2$$

همین طور

$$\overline{(\Delta s)^2} = \overline{s^2} - \bar{s}^2 = l^2 [1 - (2p - 1)^2]$$

از آنجا

$$= l^2 [1 - 4p^2 + 4p - 1] = 4l^2 p(1 - p)$$

یا

$$\overline{(\Delta s)^2} = 4pql^2 \quad (15.9.1)$$

سپس، رابطه‌های (۳.۹.۱) و (۱۲.۹.۱) منجر می‌شود به

$$\left. \begin{aligned} \bar{x} &= (p - q)Nl \\ \overline{(\Delta x)^2} &= 4pqNl^2 \end{aligned} \right\} \quad (16.9.1)$$

چون $x = ml$ است، این روابط با نتایج قبلاً محاسبه‌شده (۶.۴.۱) و (۱۲.۴.۱)، دقیقاً سازگار است.

* ۱۰.۱ محاسبهٔ توزیع احتمال

برای مسئله‌ای که در بخش قبل بررسی شد، جابه‌جایی کل در N گام عبارت بود از

$$x = \sum_{i=1}^N s_i \quad (1.10.1)$$

اکنون می‌خواهیم احتمال $P(x)dx$ یافتن x در گسترهٔ میان x و $x + dx$ را به دست آوریم. چون گامها به‌طور آماری مستقل است، احتمال دنبالهٔ خاص گامها که در آن

نخستین جابه‌جایی در گسترهٔ میان s_1 و $s_1 + ds_1$ باشد

جابه‌جایی دوم در گسترهٔ میان s_2 و $s_2 + ds_2$ باشد

...

جابه‌جایی N ام در گسترهٔ میان s_N و $s_N + ds_N$ باشد

به‌سادگی با حاصلضرب احتمالهای مربوطه داده می‌شود، یعنی با

$$w(s_1)ds_1 \cdot w(s_2)ds_2 \cdots w(s_N)ds_N$$

اگر این احتمال را روی کلیه جابه‌جاییهای منفرد جمع ببندیم که با شرط قرار گرفتن همیشگی جابه‌جایی کل x رابطه (۱.۱۰.۱) درگستره x و $x + dx$ سازگار باشد، در این صورت احتمال کل $\mathcal{P}(x)dx$ را، مستقل از دنباله گامهای مولد این جابه‌جایی کل، به دست می‌آوریم. به‌طور نمادین می‌توان نوشت

$$\mathcal{P}(x)dx = \iint_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} w(s_1)w(s_2)\cdots w(s_N)ds_1ds_2\cdots ds_N \quad (2.10.1)$$

(dx)

که در آن انتگرال بر روی همه مقادیر ممکن متغیرهای s_i است، مشروط بر آنکه

$$x < \sum_{i=1}^N s_i < x + dx \quad (3.10.1)$$

اصولاً، ارزیابی انتگرال (۲.۱۰.۱) مسئله یافتن $\mathcal{P}(x)$ را کاملاً حل می‌کند.

در عمل، ارزیابی انتگرال (۲.۱۰.۱) مشکل است، زیرا شرط (۳.۱۰.۱)، حدود انتگرال‌گیری را بسیار ناهنجار می‌سازد؛ یعنی با مسئله هندسی پیچیده‌ای برای تعیین زیرفضایی که با (۳.۱۰.۱) سازگار است روبه‌رو هستیم تا بر روی آن انتگرال بگیریم. یک روش مناسب برای کار با این نوع مسائل، حذف مسئله هندسی با انتگرال‌گیری بر روی کلیه مقادیر متغیر s_i بدون محدودیت است، به طوری که پیچیدگی حاصل از شرط قید (۳.۱۰.۱) را به انتگرالده منتقل کنیم. این کار را می‌توان به آسانی با ضرب کردن انتگرالده (۲.۱۰.۱) در عاملی برابر واحد وقتی s_i ها به گونه‌ای هستند که (۳.۱۰.۱) برقرار باشد، و برای هر مقدار دیگر برابر صفر است، انجام داد. تابع $\delta(x - x_0)$ در پوست الف. ۷، دقیقاً دارای ویژگی‌های گزینشی صفرشدن در هنگامی است که $|x - x_0| > 1/2|dx|$ باشد، در حالی که در گستره بی‌نهایت کوچک $|x - x_0| < 1/2|dx|$ همچون $(dx)^{-1}$ بی‌نهایت می‌شود؛ یعنی در این گستره $\delta(x - x_0)dx = 1$ است. از آنجا می‌توان (۲.۱۰.۱) را به خوبی چنین نوشت

$$\mathcal{P}(x)dx = \iint_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} w(s_1)w(s_2)\cdots w(s_N) \left[\delta \left(x - \sum_{i=1}^N s_i \right) dx \right] ds_1 ds_2 \cdots ds_N \quad (4.10.1)$$

که در آن هیچ محدودیت دیگری بر حوزه انتگرال‌گیری وجود ندارد. در این مرحله می‌توان نمایش تحلیلی مناسب تابع δ دیراک را به صورت انتگرال (الف. ۱۴.۷) به کار برد، یعنی می‌توان چنین نوشت

$$\delta(x - \sum s_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik[\sum s_i - x]} \quad (5.10.1)$$

قرار دادن این نتیجه در (۴.۱۰.۱) منجر می‌شود به

$$\mathcal{P}(x) = \iint \dots \int w(s_1)w(s_2)\dots \\ w(s_N) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(s_1+\dots+s_N-x)} ds_1 ds_2 \dots ds_N$$

یا

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 w(s_1) e^{iks_1} \dots \\ \int_{-\infty}^{\infty} ds_N w(s_N) e^{iks_N} \quad (۶.۱۰.۱)$$

که در آن ترتیب انتگرال‌گیری تغییر کرده است و خاصیت ضرب تابع نمایی به کار رفته است. به استثنای نماد بی‌اهمیت که به عنوان متغیر انتگرال‌گیری به کار رفته، هر یک از N انتگرال آخر معادل است و برابر با

$$\blacktriangleright \quad Q(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{iks} w(s) \quad (۷.۱۰.۱)$$

از آنجا (۶.۱۰.۱) می‌شود

$$\blacktriangleright \quad \mathcal{P}(x) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} Q^N(k) \quad (۸.۱۰.۱)$$

بدین ترتیب، ارزیابی دو انتگرال ساده (فوریه) مسئله را کاملاً حل می‌کند.

مثال نتایج فعلی را باز در مورد گامهای مساوی به طول l که در بخش ۲.۱ بررسی شد، به کار می‌بریم. در آنجا، احتمال یک جابه‌جایی l برابر با p و احتمال یک جابه‌جایی $-l$ برابر $q = 1 - p$ است؛ یعنی، چگالی احتمال w چنین می‌شود

$$w(s) = p\delta(s-l) + q\delta(s+l)$$

کمیت (۷.۱۰.۱) می‌شود

$$Q(k) \equiv \overline{e^{iks}} = pe^{ikl} + qe^{-ikl}$$

با به کار بردن بسط دوجمله‌ای، به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} Q^N(k) &= (p e^{ikl} + q e^{-ikl})^N \\ &= \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} (p e^{ikl})^n (q e^{-ikl})^{N-n} \\ &= \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} e^{ikl(2n-N)} \end{aligned}$$

بدین ترتیب (۸.۱۰.۱) منجر می‌شود به

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} Q^N(k) \\ &= \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik[(2n-N)l-x]} \right\} \end{aligned}$$

یا

$$\mathcal{P}(x) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \delta[x - (2n - N)l] \quad (9.10.1)$$

این رابطه بیان می‌کند که چگالی احتمال $\mathcal{P}(x)$ صفر می‌شود، مگر اینکه

$$n = 0, 1, 2, \dots, N \quad \text{که در آن} \quad x = (2n - N)l$$

پس احتمال $P(2n - N)$ یافتن ذره در چنین مکانی با این رابطه داده می‌شود:

$$P(2n - N) = \int_{(2n-N)l-\epsilon}^{(2n-N)l+\epsilon} \mathcal{P}(x) dx = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

که در آن ϵ کمیتی به اندازه کافی کوچک است؛ یعنی P توسط ضریب تابع δ ی مربوط در (۹.۱۰.۱) داده می‌شود. بنابراین ما نتیجه بخش ۲.۱ را به صورت مورد خاصی از فرمولبندی عامتر حاضر دوباره به دست آوردیم، بدون آنکه به استفاده از آنالیز ترکیباتی نیاز باشد.

* ۱۱.۱ توزیع احتمال برای N بزرگ

انتگرالهای (۷.۱۰.۱) و (۸.۱۰.۱) را که مسئله یافتن $\mathcal{P}(x)$ را حل می‌کند، در نظر می‌گیریم و در پی تقریبی هستیم که برای N بزرگ مناسب باشد. استدلالی که در اینجا به کار می‌بریم مشابه

روشی خواهد بود که به تفصیل در پیوست الف. ۶ برای به دست آوردن فرمول استرلینگ به کار رفته است.

در انتگرالده (۷.۱۰.۱) عامل e^{iks} وجود دارد که تابعی نوسانی از s است و با افزایش اندازه k ، سریعتر نوسان می‌کند. از این رو کمیت $Q(k)$ که با انتگرال (۷.۱۰.۱) داده شده است، به طور کلی گرایش دارد با بزرگ شدن k به طور فزاینده‌ای کوچک شود، (به اظهارنظر زیر توجه کنید.) اگر Q به توان بزرگ N برسد، $Q^N(k)$ گرایش پیدا می‌کند که با افزایش k به سرعت کاهش یابد. برای محاسبه $\mathcal{P}(x)$ از معادله (۸.۱۰.۱)، دانستن $Q^N(k)$ برای مقادیر کوچک k برای محاسبه انتگرال کافی است، زیرا برای مقادیر بزرگ k سهم $Q^N(k)$ در انتگرال به طور صرف نظر کردنی کوچک است. ولی برای مقادیر کوچک k ، باید بتوان $Q^N(k)$ را با بسط مناسب توانهای k ، تقریب زد. چون $Q^N(k)$ تابعی از k است که به سرعت تغییر می‌کند، بهتر است (مانند بخش ۵.۱) در پی بسط سری توانی باشیم که سریعتر از تابع لگاریتمی کند تغییر $\ln Q^N(k)$ همگرا شود.

گوشزد تا آنجا که $w(s)$ در طول یک دوره نوسان به کندی تغییر کند، انتگرال $Q(k) = \int ds e^{iks} w(s) \approx \int_a^b ds e^{iks} w(s)$ است. زیرا در هر گستره $a < s < b$ که w به گونه‌ای کند تغییر می‌کند که $|dw/ds|(b-a) \ll w$ ، ولی حاوی تعداد زیادی نوسان است به طوری که $(b-a)k \gg 1$ ، داریم

$$\int_a^b ds e^{iks} w(s) \approx w(a) \int_a^b ds e^{iks} \approx \int_a^b ds e^{iks} w(s) \approx \int_a^b ds e^{iks} w(a)$$

با ترکیب این دو نامساوی، می‌توان گفت

$$\int_{-\infty}^{\infty} ds e^{iks} w(s) \approx \int_a^b ds e^{iks} w(s) \approx \int_a^b ds e^{iks} w(a)$$

تا آنجا که k به اندازه کفایت بزرگ باشد که در همه جا

$$\left| \frac{dw}{ds} \right| \frac{1}{k} \ll w$$

محاسبه واقعی سراسر است. نخست می‌خواهیم $Q(k)$ را برای مقادیر کوچک k حساب کنیم. با بسط e^{iks} به سری تیلور، معادله (۷.۱۰.۱) می‌شود

$$Q(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} ds w(s) e^{iks} = \int_{-\infty}^{\infty} ds w(s) \left(1 + iks - \frac{1}{2} k^2 s^2 + \dots \right)$$

یا

$$Q(k) = 1 + i\bar{s}k - \frac{1}{\bar{\nu}}\bar{s}^{\nu}k^{\nu} \dots \quad (۱.۱۱.۱)$$

که در آن

$$\bar{s}^n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} ds w(s)s^n \quad (۲.۱۱.۱)$$

مقدار ثابتی است که تعریف معمول گشتاور n ام s را نشان می‌دهد. در اینجا فرض می‌کنیم که برای $|w(s)| \rightarrow 0$ ، $|s| \rightarrow \infty$ به اندازه کافی سریع است به گونه‌ای که این گشتاورها متناهی‌اند. بنابراین، (۱.۱۱.۱) منجر می‌شود به

$$\ln Q^N(k) = N \ln Q(k) = N \ln \left[1 + i\bar{s}k - \frac{1}{\bar{\nu}}\bar{s}^{\nu}k^{\nu} \dots \right] \quad (۳.۱۱.۱)$$

با به کار بردن سری تیلور معتبر برای $y \ll 1$

$$\ln(1 + y) = y - \frac{1}{\bar{\nu}}y^{\nu} \dots$$

معادله (۳.۱۱.۱)، تا جمله درجه دوم بر حسب k ، می‌شود

$$\begin{aligned} \ln Q^N &= N \left[i\bar{s}k - \frac{1}{\bar{\nu}}\bar{s}^{\nu}k^{\nu} - \frac{1}{\bar{\nu}}(i\bar{s}k)^{\nu} \dots \right] \\ &= N \left[i\bar{s}k - \frac{1}{\bar{\nu}}(\bar{s}^{\nu} - \bar{s}^{\nu})k^{\nu} \dots \right] \\ &= N \left[i\bar{s}k - \frac{1}{\bar{\nu}}(\overline{\Delta s})^{\nu}k^{\nu} \dots \right] \end{aligned}$$

که در آن

$$\overline{(\Delta s)^{\nu}} \equiv \bar{s}^{\nu} - \bar{s}^{\nu} \quad (۴.۱۱.۱)$$

در نتیجه به دست می‌آوریم

$$Q^N(k) = e^{iN\bar{s}k - \frac{1}{\bar{\nu}}N\overline{(\Delta s)}^{\nu}k^{\nu}} \quad (۵.۱۱.۱)$$

از آنجا، (۸.۱۰.۱) می‌شود

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{i(N\bar{s}-x)k - \frac{1}{\bar{\nu}}N\overline{(\Delta s)}^{\nu}k^{\nu}} \quad (۶.۱۱.۱)$$

اگر a حقیقی و مثبت باشد، انتگرال در اینجا بدین شکل است:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} du e^{-au^2+bu} &= \int_{-\infty}^{\infty} du e^{-a[u^2-(b/a)u]} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} du e^{-a(u-b/2a)^2+b^2/4a} && \text{با کامل کردن توان دوم} \\ &= e^{b^2/4a} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-ay^2} && \text{با قرار دادن } y = u - b/2a \\ &= e^{b^2/4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} && \text{بنابر (الف) (۲.۴)} \end{aligned}$$

بدین ترتیب

$$\int_{-\infty}^{\infty} du e^{-au^2+bu} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{b^2/4a} \quad (۷.۱۱.۱)$$

با به کار بردن این انتگرال در رابطه (۶.۱۱.۱)، با $b = i(N\bar{s} - x)$ و $a = 1/2N(\Delta s)^2$ ، این نتیجه را به دست می آوریم:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \quad (۸.۱۱.۱)$$

که در آن

$$\left. \begin{aligned} \mu &\equiv N\bar{s} \\ \sigma^2 &\equiv N(\Delta s)^2 \end{aligned} \right\} \quad (۹.۱۱.۱)$$

بدین ترتیب، توزیع به شکل گاوسی است که در بخش ۶.۱ با آن مواجه شدیم. با این همه، به عمومیت فوق العاده زیاد این نتیجه توجه کنید. بدون توجه به اینکه توزیع احتمال $w(s)$ هر گام چقدر باشد، تا آنجا که گامها به طور آماری مستقل باشد و $w(s)$ وقتی $|s| \rightarrow \infty$ به سرعت فروافتد، جابه جایی کل x مطابق قانون گاوسی توزیع خواهد شد اگر N به اندازه کافی بزرگ باشد. این نتیجه بسیار مهم محتوی چیزی است که "قضیه حدی مرکزی" نام دارد و احتمالاً مشهورترین قضیه در نظریه احتمال ریاضی است.* عمومیت این نتیجه نشانگر این واقعیت است که پدیده های بسیاری در طبیعت (برای مثال، خطای اندازه گیری) تقریباً دارای توزیعی گاوسی هستند.

* اثبات این قضیه با توجه به نکات ظریف دقت ریاضی را می توان در صفحه ۱۶۶ کتاب زیر یافت:

قبلاً نشان دادیم که برای توزیع گاوسی (۴.۶.۱)،

$$\left. \begin{aligned} \bar{x} &= \mu \\ \overline{(\Delta x)^2} &= \sigma^2 \end{aligned} \right\} \quad \text{و}$$

بنابراین (۹.۱۱.۱) اقتضا می‌کند

$$\left. \begin{aligned} \bar{x} &= N\bar{s} \\ \overline{(\Delta x)^2} &= N\overline{(\Delta s)^2} \end{aligned} \right\} \quad \text{و (۱۰.۱۱.۱)}$$

که با نتایج حاصل از محاسبات کلی گشتاورهای (۳.۹.۱) و (۱۲.۹.۱) توافق دارد.

پیشنهاد برای مطالعه بیشتر

نظریه احتمالات

- F. Mosteller, R. E. K. Rourke, and G. B. Thomas: "Probability and Statistics," Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1961. (An elementary introduction.)
- W. Feller: "An Introduction to Probability Theory and its Applications," 2d ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
- H. Cramer: "The Elements of Probability Theory," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1955.

مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای

- S. Chandrasekhar: "Stochastic Problems in Physics and Astronomy, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 15, pp. 1-89 (1943). This article is also reprinted in M. Wax, "Selected Papers on Noise and Stochastic Processes," Dover Publications, New York, 1954.
- R. B. Lindsay: "Introduction to Physical Statistics," chap. 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1941. (An elementary discussion of the random walk and related physical problems.)

مسائل

۱.۱ احتمال آنکه در ریختن سه تاس، مجموع ۶ یا کمتر حاصل شود، چقدر است؟

۲.۱ یک بازی را در نظر بگیرید که در آن ۶ تاس واقعی ریخته می‌شود. احتمالهای زیر را به دست آورید

(الف) درست یک آس؛

(ب) حداقل یک آس؛

(ج) درست دو آس.

۳.۱ عددی به طور کاتوره‌ای میان صفر و یک انتخاب می‌شود. احتمال آنکه درست ۵ رقم از اولین ده رقم اعشاری آن اعداد کوچکتر از ۵ باشد، چقدر است؟

۴.۱ مستی از زیر تیر چراغ برق وسط خیابانی شروع به حرکت می‌کند و گامهایی با طول برابر چه به راست و چه به چپ، با احتمال یکسان برمی‌دارد. احتمال آنکه بعد از برداشت N گام، مرد باز در زیر تیر چراغ برق باشد چقدر است؟

(الف) اگر N زوج باشد،

(ب) اگر N فرد باشد.

۵.۱ در بازی رولت روسی (که نویسنده آن را توصیه نمی‌کند)، یک تک فشنگ در تویی تپانچه قرار می‌گیرد، در حالی که پنج خانه دیگر تویی خالی می‌ماند. سپس تویی را می‌چرخانند و تپانچه را به طرف سر خود نشانه می‌روند و می‌چکانند.

(الف) احتمال آنکه بعد از N بار بازی شخص هنوز زنده باشد، چقدر است؟

(ب) احتمال آنکه شخص $(N - 1)$ بار در این بازی زنده بماند و سپس در بار N ام با چکاندن

ماشه مود هدف قرار گیرد، چقدر است؟

(ج) میانگین تعداد مرتبه‌هایی که شخص مجال کشیدن ماشه را در این بازی مرگبار دارد، چقدر

است؟

۶.۱ مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای را با $p = q$ در نظر بگیرید، $m = n_1 - n_2$ را جابه‌جایی خالص به طرف راست بگیرید. بعد از کل N گام، این مقادیر میانگین را حساب کنید: \overline{m} ، $\overline{m^2}$ ، $\overline{m^3}$ و $\overline{m^4}$.

۷.۱ توزیع دوجمله‌ای را با روش جبری زیر که شامل آنالیز ترکیباتی صریح نیست به دست آورید.

باز علاقه‌مندیم تا $W(n)$ احتمال n موفقیت در N آزمایش مستقل را بیابیم $w_1 \equiv p$ را احتمال

موفقیت و $w_2 = 1 - p = q$ را احتمال شکست بگیرید. سپس، $W(n)$ را می‌توان با نوشتن

این رابطه به دست آورد

$$W(n) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \cdots \sum_{m=1}^2 w_i w_j w_k \cdots w_m \quad (1)$$

در اینجا هر جمله شامل N عامل است و احتمال ترکیبی خاص از موفقیت و شکست است. پس

جمع‌زنی بر روی کلیه ترکیبها باید تنها بر روی جمله‌هایی انجام شود که درست n بار شامل w_1

باشد، یعنی تنها بر روی جمله‌های شامل w_1^n .

با تغییر ترتیب در جمع‌زنی (۱)، نشان دهید که مجموع بدون محدودیت را می‌توان به شکل

زیر نوشت:

$$W(n) = (w_1 + w_2)^N$$

با استفاده از قضیهٔ دو جمله‌ای، نشان دهید که مجموع همه جمله‌های شامل w_1^n در (۱)، یعنی احتمال مورد علاقهٔ $W(n)$ در این صورت به سادگی برحسب بسط دو جمله‌ای داده می‌شود که شامل w_1^n است.

۸.۱ دو مست همراه هم از مبدأ شروع به حرکت می‌کنند، که احتمال آنکه هر یک در طول محور x گامی به چپ یا به راست بردارند یکسان است. احتمال آن را به دست آورید که آن دو پس از N گام باز یکدیگر را ملاقات کنند. لازم به ذکر است که این مردها هم‌زمان گام برمی‌دارند. (ممکن است در نظر گرفتن حرکت نسبی آنها مفید باشد.)

۹.۱ نشان داده شده است که احتمال $W(n)$ وقوع یک رویداد مشخص شده با احتمال p ، n بار در N آزمایش از توزیع دو جمله‌ای زیر به دست می‌آید:

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (۱)$$

وضعیتی را در نظر بگیرید که احتمال p کوچک است ($p \ll 1$) و به مودی علاقه‌مندیم که در آن $n \ll N$ است. (توجه کنید که اگر N بزرگ باشد، $W(n)$ به سبب کوچکی عامل p^n بسیار کوچک می‌شود اگر $N \rightarrow n$ هنگامی که $p \ll 1$ است. بنابراین $W(n)$ در واقع تنها هنگامی چشمگیر است که $n \ll N$ باشد.) در این صورت می‌توان تقریبهای چندی را برای تحویل (۱) به شکل ساده‌تر، به کار برد.

(الف) با به کار بردن $\ln(1-p) \approx -p$ ، نشان دهید که $(1-p)^{N-n} \approx e^{-Np}$.

(ب) نشان دهید که $N!/(N-n)! \approx N^n$ است.

(ج) بدین ترتیب نشان دهید که (۱) تحویل می‌یابد به

$$W(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad (۲)$$

که در آن $\lambda \equiv Np$ تعداد میانگین رویدادهاست. توزیع (۲)، "توزیع پواسون" نام دارد.

۱۰.۱ توزیع پواسون مسئلهٔ قبل را در نظر بگیرید.

(الف) نشان دهید که این توزیع به خوبی بهنجار شده است، بدین معنی که $\sum_{n=0}^N W_n = 1$

است. (جمع‌زنی را می‌توان با تقریب خوبی تا بی‌نهایت گسترش داد، زیرا هنگامی که $n \gg N$

W_n به طور صرف نظر کردنی کوچک می‌شود.)

(ب) توزیع پواسون را برای محاسبه \bar{n} به کار برید.

(ج) از توزیع پواسون برای محاسبه $\overline{(\Delta n)^2} \equiv \overline{(n - \bar{n})^2}$ استفاده کنید.

۱۱.۱ فرض کنید که اشتباههای چاپی یک حرفچین به صورت کاملاً کاتوره‌ای رخ می‌دهد. فرض کنید که یک کتاب ۶۰۰ صفحه‌ای دارای ۶۰۰ خطا از این نوع است. با بهره‌گیری از توزیع پواسون احتمال آن را حساب کنید

(الف) که صفحه‌ای بدون خطا باشد.

(ب) که صفحه‌ای حداقل دارای سه خطا باشد.

۱۲.۱ ذرات آلفایی را در نظر بگیرید که از یک چشمه پرتوزا در بازه زمان t گسیل شده است. می‌توان تصور کرد که این بازه زمان به بازه زمانهای کوچک زیادی به طول Δt تقسیم شده است. چون ذرات آلفا به صورت کاتوره‌ای گسیل می‌شود، احتمال آنکه یک واپاشی پرتوزا در هر فاصله زمانی Δt رخ دهد کاملاً مستقل از واپاشیهایی است که در زمانهای دیگر رخ داده است. به علاوه، می‌توان فرض کرد Δt به اندازه کافی کوچک انتخاب شده به گونه‌ای که احتمال وقوع بیش از یک واپاشی در زمان Δt به طور صرف نظر کردنی کوچک است. یعنی احتمال واپاشی در زمان Δt برابر p (با $p \ll 1$)، زیرا Δt به اندازه کافی کوچک اختیار شده) و احتمال واپاشیده نشدن در این زمان $1 - p$ است. بنابراین به هر یک از این بازه‌های زمانی Δt می‌توان به عنوان یک آزمایش مستقل نگریست و تعداد $N = t/\Delta t$ آزمون از این نوع در زمان t وجود دارد.

(الف) نشان دهید احتمال $W(n)$ که n فروپاشی در زمان t رخ دهد، با توزیع پواسون داده می‌شود.

(ب) فرض کنید که قدرت چشمه پرتوزا چنان است که میانگین تعداد واپاشی در دقیقه ۲۴

است. احتمال آنکه n واپاشی در بازه زمانی ۱۰ ثانیه رخ دهد، چقدر است؟ مقدار عددی برای مقادیر درست n از ۰ تا ۸ را به دست آورید.

۱۳.۱ فلزی در خلأ از یک رشته داغ تبخیر می‌شود. اتمهای فلزی حاصل بر یک ورقه کوارتز که به فاصله‌ای از آن قرار دارد، فرود می‌آید و در آنجا لایه فلزی نازکی تشکیل می‌شود. دمای این صفحه کوارتز پایین است به گونه‌ای که هر اتم فلز فرودی، بدون تغییر مکان بعدی، در محل برخورد آن به صفحه می‌چسبد. احتمال برخورد اتمهای فلزی با هر جزء سطح صفحه یکسان است.

اگر یک جزء سطح بستری به بزرگی b^2 را در نظر بگیریم (که در آن b قطر اتم فلز است)، نشان دهید تعداد اتمهای فلزی که در این سطح انباشته می‌شوند باید تقریباً توزیع پواسون داشته باشند. فرض کنید فلز کافی برای تشکیل لایه‌ای به ضخامت متوسط ۶ لایه اتمی تبخیر شود. چه

کسری از سطح بستر ابداً از فلز پوشیده نمی‌شود؟ چه کسری به ترتیب با ضخامت ۳ اتم و ۶ اتم فلز پوشیده می‌شود؟

۱۴.۱ یک سکه ۴۰۰ مرتبه شیر یا خط می‌شود. احتمال به‌دست آوردن ۲۱۵ شیر را بیابید. (پیشنهاد: تقریب گاوس را به کار برید.)

۱۵.۱ مجموعه‌ای از خطوط تلفن باید نصب شود تا شهر A به شهر B ارتباط یابد. شهر A دارای ۲۰۰۰ تلفن است. اگر می‌خواستیم دسترس لحظه‌ای هر یک از تلفن‌کنندگان شهر A برای مکالمه با شهر B تضمین شود به ۲۰۰۰ تلفن نیاز داشتیم. این کار اسراف است. فرض کنید در طول ساعت‌های پرکار روز، هر مشترک شهر A ، به‌طور متوسط، به دو دقیقه ارتباط تلفنی با شهر B نیاز داشته باشد و این مکالمات تلفنی به‌طور کاتوره‌ای انجام شود. حداقل تعداد خطوط تلفن را به‌دست آورید که باید در شهر B نصب شود تا حداکثر تنها یک درصد مکالمه‌کنندگان شهر A دسترسی فوری به خط تلفنی با شهر B نداشته باشند. (پیشنهاد: برای سادگی محاسبات عددی، توزیع را با یک توزیع گاوسی تقریب بزنید.)

۱۶.۱ گازی را با N مولکول بدون برهم‌کنش در نظر بگیرید که در محفظه‌ای به حجم V محصور شده است. توجه را به زیرحجم V این ظرف معطوف کنید و تعداد مولکول‌های موجود در آن را با N نشان دهید. احتمال وجود هر مولکول در هر کجا در داخل محفظه یکسان است؛ بدین ترتیب احتمال آنکه یک مولکول مفروض در زیرحجم V قرار گیرد به سادگی برابر با V/V است.

(الف) میانگین \overline{N} تعداد مولکول موجود در حجم V چقدر است؟ پاسخ را برحسب N ، V و V بیان کنید.

(ب) پراکندگی نسبی $(N - \overline{N})^2 / \overline{N}^2$ تعداد مولکول‌های واقع در V را بیابید. پاسخ را برحسب \overline{N} ، V و V بیان کنید.

(ج) جواب بخش (ب) چه می‌شود اگر $V \ll V$ باشد؟

(د) پراکندگی $(N - \overline{N})^2$ چقدر می‌شود هنگامی که $V \rightarrow V$ ؟ آیا پاسخ بخش (ب) با این ارزیابی سازگار است؟

۱۷.۱ فرض کنید که در مسئله قبل، حجم V مورد نظر چنان باشد که $V/V \ll 1$ و $V/V \ll 0$. احتمال آنکه تعداد مولکول‌های داخل این حجم بین N و $N + dN$ باشد چقدر است؟

۱۸.۱ مولکولی در یک گاز فاصله‌های برابر با l را میان برخوردها با احتمال یکسان در هر جهت می‌پیماید. بعد از کل N جابه‌جایی از این نوع، میانگین مربعی جابه‌جایی $\overline{R^2}$ مولکول از نقطه شروعش چقدر است؟

۱۹.۱ یک باتری با نیروی محرکه V به مقاومت R متصل شده است؛ در نتیجه مقدار توان

$P = V^2/R$ در این مقاومت مصرف شده است. باتری خود از N پیل منفرد که به طور سری به هم اتصال دارد تشکیل شده است به گونه‌ای که V درست برابر با مجموع نیروهای محرکه کلیه این پیلهاست. اما باتری کهنه است، به گونه‌ای که همه پیلها در وضع خوبی قرار ندارند. بنابراین تنها یک احتمال p وجود دارد که نیروی محرکه هر پیل مقدار عادی خود v را داشته باشد و احتمال $1-p$ که نیروی محرکه هر پیل صفر باشد، زیرا پیل از داخل اتصال کوتاه شده است. پیلها به طور آماری از یکدیگر مستقل‌اند. در این شرایط، توان میانگین \bar{P} مصرف‌شده در مقاومت را حساب کنید و نتیجه را برحسب N ، v و p بیان کنید.

۲۰.۱ N آنتن مشابه را که تابش الکترومغناطیسی با قطبش خطی دارای طول موج λ و سرعت c گسیل می‌کند، در نظر بگیرید. آنتنها در طول محور x به فاصله λ از یکدیگر قرار دارد. ناظری در روی محور x ها در فاصله زیادی از آنتنها قرار گرفته است. هنگامی که یک تک آنتن تابش می‌کند، ناظر شدتی (یعنی میانگین مربعی دامنه میدان الکتریکی) برابر با I را اندازه می‌گیرد.

(الف) اگر کلیه آنتنها به طور هم‌فاز با بسامد یکسان $\nu = c/\lambda$ فعالیت کنند، شدت کلی که ناظر اندازه می‌گیرد چقدر است؟

(ب) اگر همه آنتنها با بسامد یکسان $\nu = c/\lambda$ ولی با فاز کاملاً کاتوره‌ای تابش کنند، میانگین شدت اندازه‌گیری شده توسط ناظر چقدر است؟ (راهنمایی: دامنه‌ها را با بردار نشان دهید و شدت مشاهده شده را از دامنه برابند حساب کنید.)

۲۱.۱ سیگنالهای رادار اخیراً از سیاره زهره بازتابیده است. فرض کنید که در چنین آزمایشی یک تپ تابش الکترومغناطیسی به طول τ از طرف زمین به زهره ارسال می‌شود. بعد از گذشت زمان t (برابر با زمان لازم برای رفتن نور از زمین به زهره و بازگشت آن)، آنتن گیرنده روی زمین برای مدت τ به کار می‌افتد. بنابراین پژواک بازگشته باید در روی ثبات خروجی تجهیزات الکترونیکی، که بعد از آنتن گیرنده قرار دارد، به صورت یک سیگنال ضعیف با دامنه معین a_s ثبت شود. ولی یک سیگنال کاتوره‌ای افت‌وخیزدار (حاصل از افت‌وخیزهای اجتناب‌ناپذیر میدان تابش در فضای بیرونی و مربوط به افت‌وخیزهای همیشه موجود در خود وسایل گیرنده حساس) نیز به صورت سیگنالی نه با دامنه a_n در دستگاه ثبت، ثبت می‌شود. بنابراین دستگاه دامنه کل $a = a_s + a_n$ را ثبت می‌کند.

هر چند به طور میانگین $\bar{a}_n = 0$ است، زیرا a_n همان قدر مثبت است که منفی، ولی احتمال زیادی وجود دارد که a_n به مقدار قابل ملاحظه‌ای بیش از a_s برسد؛ یعنی، دامنه ریشه میانگین مربعی $(\bar{a}_n^2)^{1/2}$ می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای از سیگنال a_s مورد نظر بزرگتر شود. فرض کنید که $(\bar{a}_n^2)^{1/2} = 1000 a_s$ است. در این صورت سیگنال افت‌وخیزدار زمینه "نوفه‌ای" را تشکیل

می‌دهد که مشاهده سیگنال نه پژواک اصلی را غیرممکن می‌سازد.

از طرف دیگر، فرض کنید که N سیگنال راداری از این نوع پی‌درپی فرستاده شود و کل دامنه‌های a ، قبل از آنکه در روی دستگاه ثبات نمایان شود، با هم جمع شوند. بدین ترتیب دامنه برآیند به شکل $A = A_s + A_n$ باشد که در آن A_n دامنه نوفه برآیند (با $\bar{A}_n = 0$) و $\bar{A} = A_s$ دامنه پژواک - سیگنال برآیند را نمایش می‌دهد. چند تپ باید فرستاد قبل از آنکه $(\bar{A}_n)^{1/2} = A_s$ شود به گونه‌ای که سیگنال پژواک قابل آشکارسازی شود؟

۲۲.۱ مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای در فضای یک‌بعدی را در نظر بگیرید که احتمال یک جابه‌جایی بین s و $s + ds$ عبارت باشد از

$$w(s)ds = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} e^{-(s-l)^2/2\sigma^2} ds$$

بعد از N گام،

(الف) میانگین جابه‌جایی \bar{x} از مبدأ چه مقدار است؟

(ب) پراکندگی $\overline{(x - \bar{x})^2}$ چقدر است؟

۲۳.۱ مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای را برای ذره‌ای در فضای یک‌بعدی در نظر بگیرید. فرض کنید که

جابه‌جایی در هر گام مثبت و دارای احتمال یکسان قرار گرفتن در هر نقطه در گستره $l - b$ و $l + b$

باشد که در آن $b < l$ است. بعد از N گام، چقدر است؟

(الف) میانگین جابه‌جایی، \bar{x} ، از مبدأ؟

(ب) پراکندگی $\overline{(x - \bar{x})^2}$ ؟

۲۴.۱ (الف) احتمال وجود یک ذره به هر نقطه از محیط دایره‌ای یکسان است. محور z را هر

خط راستی در نظر بگیرید که در صفحه دایره قرار دارد و از مرکز آن می‌گذرد. θ را زاویه میان محور

z ها و خط راستی بگیرید که مرکز این دایره را به ذره وصل می‌کند. احتمال آنکه این زاویه بین θ و

$\theta + d\theta$ باشد، چقدر است؟

(ب) احتمال وجود ذره‌ای در هر نقطه روی سطح کره یکسان است. هر خطی را که از مرکز

این کره می‌گذرد به عنوان محور z در نظر بگیرید. θ را زاویه میان محور z ها و خط راستی بگیرید

که مرکز کره را به ذره وصل می‌کند. احتمال آنکه زاویه میان θ و $\theta + d\theta$ باشد، چقدر است؟

۲۵.۱ یک نمونه چند بلوری $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را در یک میدان مغناطیسی خارجی B در

جهت z در نظر بگیرید. میدان مغناطیسی داخلی (در جهت z ها) در محل یک پروتون مفروض

در مولکول H_2O و ناشی از پروتون مجاور با $(\mu/a^3)(3 \cos^2 \theta - 1)$ داده می‌شود اگر اسپین

این پروتون مجاور در جهت میدان اعمال شده باشد؛ این میدان با $(\mu/a^2)(3 \cos^2 \theta - 1)$ داده می‌شود اگر اسپین پروتون مجاور در خلاف جهت میدان اعمال شده باشد. در اینجا μ گشتاور مغناطیسی پروتون و a فاصله میان دو پروتون است، در حالی که θ زاویه میان خط رابط پروتونها و محور z را نشان می‌دهد. در همین نمونه بلورهایی که به‌طور کاتوره‌ای قرار دارند، پروتون مجاور می‌تواند در هر نقطه روی کره‌ای به شعاع a در اطراف پروتون مفروض قرار گیرد.

(الف) احتمال $W(b)db$ آنکه میدان داخلی b بین b و $b + db$ قرار گیرد چقدر است، اگر اسپین پروتون مجاور با B موازی باشد؟

(ب) احتمال $W(b)db$ که اسپین پروتون مجاور با احتمال یکسان موازی یا پادموازی با B باشد چقدر است؟ $W(b)$ را برحسب b رسم کنید.

(در یک آزمایش تشدید مغناطیسی هسته‌ای، بسامدی که به ازای آن انرژی از میدان مغناطیسی با بسامد رادیویی جذب می‌شود با میدان مغناطیسی محلی موجود در محل یک پروتون متناسب است. بنابراین پاسخ قسمت (ب) شکل خط جذبی مشاهده‌شده در آزمایش را به‌دست می‌دهد).

* ۲۶.۱ مسئله قدم زدن کاتوره‌ای در فضای یک‌بعدی را در نظر بگیرید و فرض کنید که احتمال آنکه یک جابه‌جایی میان s و $s + ds$ باشد، عبارت است از

$$w(s)ds = \frac{1}{\pi} \frac{b}{s^2 + b^2} ds$$

احتمال $\mathcal{P}(x)dx$ را که جابه‌جایی کلی بعد از N گام بین x و $x + dx$ باشد، حساب کنید. آیا $\mathcal{P}(x)$ هنگامی که N بزرگ شود گاوسی می‌شود؟ اگر نه، آیا این واقعیت قضیه حدی مرکزی بخش ۱۱.۱ را نقص می‌کند؟

* ۲۷.۱ یک مسئله کلی قدم‌زدن کاتوره‌ای در فضای یک‌بعدی را در نظر بگیرید که در آن احتمال آنکه جابه‌جایی i ام میان s_i و $s_i + ds_i$ باشد با $w(s_i)ds_i$ داده می‌شود. در اینجا چگالی احتمال w_i که هر گام را مشخص می‌کند می‌تواند متفاوت و در نتیجه تابع i باشد. اما، باز هم می‌توان گفت که جابه‌جاییهای مختلف به‌طور آماری مستقل‌اند، یعنی w_i برای هر گامی به جابه‌جاییهای ذره در گامهای دیگر بستگی ندارد. استدلالهایی را نظیر استدلالهای بخش ۱۱.۱ به کار برید و نشان دهید هنگامی که تعداد N جابه‌جایی بزرگ می‌شود، احتمال $\mathcal{P}(x)dx$ که جابه‌جایی کل میان x و $x + dx$ باشد، باز به شکل گاوسی با مقدار میانگین $\bar{x} = \sum \bar{s}_i$ و پراکنندگی $(\Delta x)^2 = \sum (\Delta s_i)^2$ نزدیک می‌شود. این نتیجه یک شکل بسیار عمومی قضیه حدی مرکزی را تشکیل می‌دهد.

* ۲۸.۱ قدم‌زدن کاتوره‌ای یک ذره در فضای سه‌بعدی را در نظر بگیرید و $w(s)d^3s$ را احتمال آن بگیرید که جابه‌جایی s در گستره میان s و $s + ds$ قرار گیرد (یعنی، s_x ، $s_x + ds_x$ و s_y میان s_y

و $ds_y + ds_z$ و s_z میان s_z و ds_z قرار گیرد). $\mathcal{P}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ را احتمال آن بگیرید که جابه‌جایی کل \mathbf{r} بعد از N گام میان \mathbf{r} و $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ قرار داشته باشد. با تعمیم استدلال بخش ۱۰.۱ به فضای سه‌بعدی، نشان دهید که

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} Q^N(\mathbf{k})$$

که در آن

$$Q(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{s} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}} w(\mathbf{s})$$

* ۲۹.۱ (الف) با به‌کارگیری یک تابع دیراک مناسب، چگالی احتمال $w(\mathbf{s})$ را برای جابه‌جایی یکنواخت به طول l ، ولی در هر جهت کاتوره‌ای در فضای سه‌بعدی، به‌دست آورید. (راهنمایی: توجه کنید که تابع $w(\mathbf{s})$ باید چنان باشد که $\int \int \int w(\mathbf{s}) d\mathbf{s} = 1$ در انتگرال‌گیری بر روی همه فضا).

(ب) نتیجه قسمت (الف) را برای محاسبه $Q(\mathbf{k})$ به‌کار برید. (انتگرال‌گیری را در مختصات کروی انجام دهید).

(ج) این مقدار $Q(\mathbf{k})$ برای محاسبه $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ برای $N = 3$ به‌کار برید و سپس مسئلهٔ قدم‌زدن کاتوره‌ای در فضای سه‌بعدی را برای مورد سه‌گام حل کنید.

توصیف آماری دستگاههای ذرات

اکنون که با برخی اندیشه‌های آماری مقدماتی آشنا شده‌ایم، آماده‌ایم توجه خود را به موضوع اصلی این کتاب، یعنی بحث دستگاههای متشکل از ذرات بسیار، معطوف کنیم. در بررسی چنین دستگاههایی، کوشش خواهیم کرد تا برخی تفکرهای آماری را با شناخت خود از قوانین مکانیک در مورد ذرات، ترکیب کنیم. این رهیافت، اساس موضوع "مکانیک آماری" را تشکیل می‌دهد و کاملاً شبیه چیزی است که در بحث یک بازی شانسی به‌کار می‌رود. برای تصریح این شباهت، برای مثال دستگاهی شامل 10^6 تاس را در نظر بگیرید که در یک بازی شانسی از یک جام پر روی میزی ریخته می‌شود. اجزای اساسی لازم برای یک تجزیه و تحلیل این وضع عبارت است از:

۱. تعیین حالت دستگاه: برای توصیف نتیجه هر آزمایش به روشی تفصیلی نیاز داریم. برای مثال، در این مورد تعیین حالت دستگاه بعد از انداختن تاسها به گزاره‌ای مانند کدام رخ برای هر یک از 10^6 تاس بالا قرار گرفته است، نیاز دارد.

۲. مجموعه آماری: اصولاً، ممکن است قطعی بودن مسئله بدین معنی صحیح باشد که اگر واقعاً مکانها و سمتگیریهای اولیه و همین‌طور سرعتهای مربوط به کلیه تاسها را در جام در شروع آزمایش می‌دانستیم و همین‌طور اگر می‌دانستیم چگونه ظرف در ضمن انداختن تاسها حرکت داده می‌شود، می‌توانستیم با به‌کار بردن قوانین مکانیک کلاسیک، نتیجه هر آزمایش را پیش‌بینی و

معادله‌های دیفرانسیل حاصل را حل کنیم. ولی به‌هیچ‌وجه چنین اطلاعات تفصیلی را در اختیار نداریم. بنابراین هر آزمایش را برحسب احتمالات توصیف می‌کنیم. بدین معنی که به جای توجه به یک آزمایش خاص، مجموعه‌ای از آزمایشهای بسیار را در نظر می‌گیریم که همگی در شرایط مشابهی، به هنگام ریختن 10^6 تاس از جام، انجام شده باشد. پیامد هر یک از این آزمایشها، به‌طور کلی، متفاوت خواهد بود. ولی می‌توانیم احتمال وقوع پیامد خاصی را جویا شویم، یعنی می‌توانیم کسر مواردی را (در این مجموعه آزمایشهای مشابه) تعیین کنیم که با حالت نهائی خاصی از تاسها مشخص می‌شود. این روش نشان می‌دهد چگونه احتمال به‌طور تجربی تعیین می‌شود. هدف نظری ما پیش‌بینی این احتمال بر پایه چند اصل موضع اساسی است.

۳. اصل موضوع بنیادی در مورد احتمالهای پیشینی: برای پیشرفت نظری، باید برخی اصول موضوع بنیادی را وارد کنیم. شناخت ما از وضعیت فیزیکی ما را بر آن می‌دارد تا انتظار داشته باشیم که در قوانین مکانیک هیچ چیزی وجود نداشته باشد که برای تاس منظم با چگالی یکنواخت ظهور هیچ رخ از تاس را به رخ دیگر ترجیح دهد. از این رو می‌توانیم این اصل موضوع را وارد کنیم که از قبل (یعنی بر پایه آگاهیهای قبلی ما که درستی آنها هنوز با مشاهدات کنونی تحقیق نشده است) احتمال آنکه هر یک از شش رخ یک تاس به‌طرف بالا بنشیند یکسان است. این اصل موضوع کاملاً معقول است و بدون شک با هیچ یک از قوانین مکانیک تضاد ندارد. درباره اینکه اصل موضوع واقعاً معتبر است، تنها با انجام پیش‌بینی‌های نظری براساس این اصل موضوع و تحقیق درستی آنها با مشاهدات تجربی، می‌توان تصمیم گرفت. تا آنجا که درستی این پیش‌بینی‌ها به تکرار تأیید شده باشد، اعتبار این اصل موضوع را می‌توان با اعتماد فزاینده‌ای پذیرفت.

۴. محاسبه‌های احتمال: همین که اصل موضوع پذیرفته شد، نظریه احتمال محاسبه نظری احتمال پیامد هر آزمایش با این تاسها را ممکن می‌سازد.

در مطالعه دستگاههای متشکل از تعداد زیادی ذره، ملاحظات شبیه‌انتهائی است که در فرمولبندی مسئله قبل برای چند تاس به‌کار بردیم.

فرمولبندی آماری مسئله مکانیکی

۱.۲ تعیین حالت یک دستگاه

دستگاهی متشکل از ذرات را، بدون توجه به پیچیدگی آن، در نظر بگیرید (مثلاً، مجموعه‌ای از نوسانگرهای هماهنگ با برهم‌کنش ضعیف، یک گاز، یک محلول، یک اتومبیل). می‌دانیم که ذرات چنین دستگاهی (یعنی الکترونها، اتمها یا مولکولهای تشکیل‌دهنده دستگاهها) را می‌توان توسط قوانین مکانیک کوانتومی توصیف کرد. به‌ویژه، می‌توان دستگاه را با یک تابع موج $\psi(q_1, \dots, q_f)$

توصیف کرد که تابعی از مجموعه f مختصات (شامل متغیرهای اسپین ممکن) لازم برای مشخص کردن دستگاه است. تعداد f ، "تعداد درجات آزادی" دستگاه است. بنابراین، یک حالت خاص کوانتومی دستگاه با مقادیر مجموعه‌ای از f عدد کوانتومی مشخص می‌شود. این توصیف کامل است، زیرا اگر ψ در هر زمان t مشخص شده باشد، معادله حرکت مکانیک کوانتومی پیش‌بینی ψ در هر زمان دیگری را امکان‌پذیر می‌سازد.

مثال ۱ دستگاهی شامل یک تک‌ذره در مکان ثابت ولی دارای اسپین $1/2$ (یعنی، تکانه زاویه‌ای اسپین ذاتی $1/2\hbar$) را در نظر بگیرید. در یک توصیف مکانیک کوانتومی، حالت این دستگاه با تصویر m اسپین آن روی یک محور ثابت (که آن را محور z انتخاب خواهیم کرد) معین می‌شود. عدد کوانتومی m در این صورت دو مقدار $m = 1/2$ یا $m = -1/2$ را می‌پذیرد؛ یعنی، به عبارت غیردقیق، می‌توان گفت که اسپین نسبت به محور z ها یا "به طرف بالا" است و یا "به طرف پایین".

مثال ۲ دستگاهی متشکل از N ذره دارای مکان ثابت و هر یک دارای اسپین $1/2$ را در نظر بگیرید. N در اینجا می‌تواند بزرگ، یعنی هم‌مرتبه با عدد آووگادروی 6×10^{23} باشد. عدد کوانتومی m هر ذره در این صورت می‌تواند دو مقدار $1/2$ و $-1/2$ را بپذیرد. پس حالت کل دستگاه با تعیین مقادیرهای N عدد کوانتومی m_N, \dots, m_1 مشخص می‌شود که سمتگیری اسپین هر ذره را مشخص می‌کند.

مثال ۳ دستگاهی متشکل از یک نوسانگر هماهنگ ساده را در فضای یک‌بعدی در نظر بگیرید که مختصه مکان آن x است. حالت‌های کوانتومی ممکن این نوسانگر را می‌توان با عدد کوانتومی n مشخص کرد به طوری که انرژی نوسانگر را می‌توان چنین بیان کرد

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

که در آن ω بسامد زاویه‌ای کلاسیک نوسانگر است. در اینجا عدد کوانتومی n هر یک از مقادیر درست $n = 0, 1, 2, \dots$ را می‌پذیرد.

مثال ۴ دستگاهی متشکل از N نوسانگر هماهنگ فضای یک‌بعدی با برهم‌کنش ضعیف

را در نظر بگیرید. حالت کوانتومی این دستگاه را می‌توان با مجموعه اعداد n_N, \dots, n_1 مشخص کرد که در آن n_i مربوط به نوسانگر i ام است و می‌تواند هر مقدار $0, 1, 2, \dots$ را بپذیرد.

مثال ۵ دستگاهی متشکل از یک تک‌ذره (بدون اسپین) را در نظر بگیرید که در جعبه مکعب مستطیلی قرار دارد (به‌گونه‌ای که مختصات ذره در گستره $0 \leq x \leq L_x$, $0 \leq y \leq L_y$, $0 \leq z \leq L_z$ است، ولی در غیر این صورت تحت تأثیر نیرویی قرار نگرفته است. تابع موج ψ ذره (به جرم m) باید از معادله شرودینگر پیروی کند

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E\psi \quad (1.1.2)$$

و برای اطمینان از محصور بودن ذره در جعبه، ψ باید روی دیواره‌ها صفر شود. تابع موج با این ویژگیها بدین شکل است

$$\psi = \sin\left(\pi \frac{n_x x}{L_x}\right) \sin\left(\pi \frac{n_y y}{L_y}\right) \sin\left(\pi \frac{n_z z}{L_z}\right) \quad (2.1.2)$$

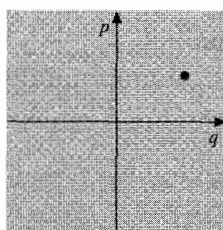
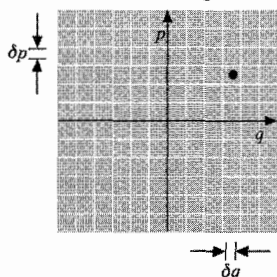
این رابطه در صورتی در ۱.۱.۲ صدق می‌کند که رابطه انرژی E ذره به n_z, n_y, n_x به صورت زیر باشد

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (3.1.2)$$

همین‌طور داریم $\psi = 0$ هنگامی که $x = L_x$ یا $x = 0$ ، یا هنگامی که $y = L_y$ یا $y = 0$ و هنگامی که $z = L_z$ یا $z = 0$ است، به شرطی که n_x, n_y, n_z هر مقدار صحیح گسسته‌ای را بپذیرد. در این صورت حالت ذره با تعیین مقادیر سه عدد کوانتومی n_x, n_y, n_z مشخص می‌شود، در حالی که معادله (۳.۱.۲) کوانتیده انرژی متناظر را به دست می‌دهد.

ملاحظات بر توصیف کلاسیک آنها و مولکولها را می‌توان با مکانیک کوانتومی به خوبی توصیف کرد. بنابراین در سراسر این کتاب، بحث نظری ما از دستگاههای متشکل از بسیاری از این ذره‌ها همواره بر مبنای تفکرات کوانتومی خواهد بود. با وجود این، گاهی توصیفی براساس مکانیک کلاسیک، هرچند به‌طور کلی نامناسب است اما می‌تواند گاهی تقریب مفیدی باشد. بنابراین بد نیست در مورد ویژگیهای حالت یک دستگاه در مکانیک کلاسیک، اظهارنظرهایی بکنیم.

کار را با مورد بسیار ساده یک تک‌ذره در فضای یک‌بعدی شروع می‌کنیم. این دستگاه را



شکل ۱.۱.۲ فضای فاز کلاسیک برای یک تک ذره
 در فضای یک بعدی. شکل ۲.۱.۲ فضای فاز شکل ۱.۱.۲ در اینجا به خانه‌های برابر به حجم $\delta q \delta p = h$ تقسیم شده است.

می‌توان کاملاً برحسب مختصه مکان q و تکانه خطی متناظر p توصیف کرد. (این توصیف کامل است، زیرا قوانین مکانیک کلاسیک به گونه‌ای است که شناخت q و p در هر زمان t پیش‌بینی مقادیر q و p در هر زمان دیگر را امکان‌پذیر می‌سازد.) بنابراین می‌توان با رسم محورهای دکارتی که با q و p علامت‌گذاری شده‌اند وضعیت را مطابق شکل ۱.۱.۲ به صورت هندسی نشان داد. مشخص کردن q و p در این صورت با مشخص کردن یک نقطه در این فضای دوبعدی (که معمولاً "فضای فاز" نامیده می‌شود) هم‌ارز است. چون مختصه و تکانه ذره برحسب زمان تغییر می‌کند، این نقطه معرف در داخل این فضای فاز حرکت می‌کند.

برای توصیف وضعیت در هنگامی که حالت‌های ممکن ذره شمارش‌پذیر است. بهتر است گستره متغیرهای q و p را به بازه‌های گسترده به اندازه کافی کوچک تقسیم‌بندی کرد. برای مثال، می‌توان بازه‌های ثابت با اندازه δq را برای تقسیم‌بندی q و بازه‌های ثابت با اندازه δp را برای تقسیم‌بندی p انتخاب کرد. بدین ترتیب، فضای فاز به خانه‌های کوچک برابر با حجم فضای دوبعدی (یعنی مساحت) تقسیم‌بندی می‌شود

$$\delta q \delta p = h.$$

که در آن h عدد ثابت کوچکی به ابعاد تکانه زاویه‌ای است. بنابراین حالت دستگاه را می‌توان با این بیان که مختصه آن در فاصله‌ای میان q و $q + \delta q$ و تکانه آن میان p و $p + \delta p$ قرار دارد توصیف کرد، یعنی با این بیان که یک نقطه معرف (q, p) در یک خانه خاص فضای فاز جای می‌گیرد. توصیف حالت دستگاه آشکارا با کاهش اندازه برگزیده برای خانه‌هایی که فضای فاز به آنها تقسیم‌بندی شده است، یعنی اندازه برگزیده کوچکتر برای h دقیقتر می‌شود. البته می‌توان h را در این توصیف کلاسیک، به طور دلخواه کوچک انتخاب کرد.

باید توجه داشت که مکانیک کوانتومی بر دقتی که با آن توصیف هم‌زمان مختصه q و تکانه p مربوط به آن تعیین می‌شود، محدودیتی اعمال می‌کند. در واقع، این محدودیت با اصل

عدم قطعیت هایزنبرگ بیان می‌شود که بنا به آن عدم قطعیت‌های δp و δq این دو کمیت چنان است که $\delta q \delta p \gtrsim \hbar$ و در آن \hbar ثابت پلانک (تقسیم بر 2π) است. بنابراین تقسیم‌بندی فضای فاز به خانه‌های با حجم کمتر از \hbar در حقیقت بدون معنای فیزیکی است؛ یعنی، انتخاب $h_0 < \hbar$ به مشخص کردن دستگاه دقیقتر از آنچه نظریه کوانتومی مجاز می‌داند، منجر خواهد شد.

بلافاصله می‌توان ملاحظات بالا را به یک دستگاه به دلخواه پیچیده تعمیم داد. چنین دستگاهی با مجموعه‌ای از f مختصات q_1, q_2, \dots, q_f و f تکانه متناظر p_1, p_2, \dots, p_f توصیف می‌شود، یعنی با کل $2f$ پارامتر. تعداد f مختصات مستقل لازم برای توصیف دستگاه، "تعداد درجات آزادی" دستگاه نام دارد. (برای مثال، اگر با دستگاهی متشکل از N ذره نقطه‌ای سروکار داشته باشیم، در این صورت هر ذره با سه مختصه مکانی مشخص می‌شود و در نتیجه $f = 3N$ است.) به مجموعه اعداد $\{q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f\}$ می‌توان باز به عنوان یک "نقطه" در یک "فضای فاز" $2f$ بعدی نگریست که در آن هر محور مختصه دکارتی با یکی از مختصات یا تکانه‌ها نشانه‌گذاری شده است. (بجز این واقعیت که این فضا را ذهن محدود سه بعدی ما به آسانی مجسم نمی‌کند، این فضا کاملاً مانند نمودار دوبعدی (۱.۱.۲) است.) یک بار دیگر، این فضا را می‌توان به خانه‌های کوچک تقسیم کرد (به حجم h^f) $\delta p_1 \dots \delta p_f = \delta q_1 \dots \delta q_f$ اگر همیشه فاصله تقسیم‌بندی δq_k مربوط به k امین مختصه و δp_k متعلق به k امین تکانه چنان انتخاب شود که $\delta q_k \delta p_k = h_0$ باشد.) در این صورت، با بیان اینکه مختصات $q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f$ دستگاه را در چه گستره‌ای از فضای فاز یا خانه می‌توان یافت، حالت دستگاه را می‌توان دوباره تعیین کرد.

خلاصه حالت میکروسکوپی یا "میکروحالت" دستگاهی از ذرات را می‌توان به طور ساده با روش زیر توصیف کرد:

با یک نظم مناسب و برچسب زدن با اندیسی چون r ($r = 1, 2, 3, \dots$)، کلیه حالت‌های کوانتومی ممکن دستگاه را می‌شماریم. بدین ترتیب، حالت دستگاه با مشخص کردن حالت خاص r که در آن است، تعیین می‌شود.

اگر به کار بردن تقریب مکانیک کلاسیک مورد نظر باشد، همین وضعیت وجود دارد. بعد از آنکه فضای فاز دستگاه به خانه‌های مناسب با اندازه برابر تقسیم‌بندی شد، می‌توان این خانه‌ها را با نظم مناسبی شماره‌گذاری کرد و آنها را با یک شاخص r ($r = 1, 2, 3, \dots$) مشخص کرد. بدین ترتیب حالت دستگاه با مشخص کردن خانه خاص r که نقطه معرف در آن است، مشخص می‌شود.

بنابراین، توصیفهای مکانیک کوانتومی و کلاسیک بسیار شبیه هم است: یک خانه فضای فاز در بحث کلاسیک مشابه یک حالت کوانتومی در بحث مکانیک کوانتومی است.

۲.۲ مجموعه آماری

اصولاً، مسئله دستگاه متشکل از ذرات بسیار کاملاً قطعی است، بدین معنی که مشخص کردن حالت کوانتومی ψ دستگاه در هر زمان، محاسبه کلیه کمیتهای فیزیکی و نیز پیشبینی حالت ψ دستگاه را در هر زمان بعدی دیگر ممکن میسازد. (همین طور، در فیزیک کلاسیک، مشخص کردن کامل حالت دستگاه با تمام مختصات q و تکانههای p آن در هر زمان، محاسبه کلیه کمیتهای فیزیکی، و نیز پیشبینی مختصات و تکانهها را در هر زمان بعدی دیگر امکانپذیر می کند.) ولی به طور کلی، این تشخیص کاملی از دستگاه نه در اختیار ماست و نه بدان علاقه مند هستیم. بنابراین، بحث دستگاه را بر حسب مفاهیم احتمال انجام می دهیم. برای این منظور، مورد منزوی یک دستگاه را در نظر نمی گیریم، بلکه توجه خود را به مجموعه ای متشکل از تعداد بسیار زیادی دستگاههای یکسان معطوف می کنیم که همگی با توجه به شرایطی که معلوم فرض شده است آماده شده اند. دستگاهها در این مجموعه می توانند به طور کلی در حالت های متفاوتی باشد و در این صورت نیز توسط پارامترهای ماکروسکوپی مختلف (مثلاً، با مقادیر مختلف فشار با گشتاور مغناطیسی) مشخص می شوند. ولی می توانیم احتمال وقوع مقدار خاصی از این پارامتر را جویا شویم، یعنی می توانیم کسری از مواردی را در مجموعه که پارامتر این مقدار خاص را می پذیرد، معین کنیم. هدف نظریه، پیشبینی احتمال به دست آمدن مقادیر مختلف این پارامتر مجموعه بر پایه برخی اصول موضوع بنیادی است.

مثال دستگاهی از سه ذره ثابت، هر یک دارای اسپین $1/2$ را در نظر بگیرید، به گونه ای که هر اسپین بتواند به طرف بالا یا به طرف پایین باشد (یعنی در جهت یا در خلاف جهتی که به عنوان محور z ها انتخاب می شود). هر ذره دارای گشتاور مغناطیسی μ در امتداد محور z هاست هنگامی که اسپین به طرف بالا می باشد و $-\mu$ هنگامی که اسپین به طرف پایین است. دستگاه در یک میدان خارجی H در جهت محور z ها قرار داده شده است.

حالت ذره i را می توان با عدد کوانتومی مغناطیسی m_i مشخص کرد که می تواند دو مقدار $\pm \frac{1}{2}$ را به خود بگیرد. حالت کل دستگاه با سه عدد کوانتومی m_1, m_2 و m_3 مشخص می شود. یک ذره دارای انرژی $-\mu H$ است هنگامی که اسپین به طرف بالا باشد و دارای انرژی μH است هنگامی که اسپین به طرف پایین است.

در جدول بعد کلیه حالت های ممکن دستگاه را فهرست کرده ایم. همچنین برخی پارامترهایی

چون گشتاور مغناطیسی کل و انرژی کل که دستگاه را به صورت یک کل مشخص می‌کند، فهرست کرده‌ایم (برای اختصار، $m = 1/2$ فقط با $+$ و $m = -1/2$ با $-$ نشان داده می‌شود).

انرژی کل	گشتاور مغناطیسی کل	اعداد کوانتومی m_x و m_y , m_z	شاخص حالت r
$-3\mu H$	3μ	$+++$	۱
$-\mu H$	μ	$-++$	۲
$-\mu H$	μ	$+ - +$	۳
$-\mu H$	μ	$++ -$	۴
μH	$-\mu$	$-- +$	۵
μH	$-\mu$	$- + -$	۶
μH	$-\mu$	$+ - -$	۷
$3\mu H$	-3μ	$---$	۸

معمولاً از دستگاه مورد نظر شناختی جزئی داریم. (برای مثال، می‌توانیم انرژی کل و حجم گاز را بدانیم.) در این صورت، دستگاه می‌تواند تنها در یکی از حالت‌هایش باشد که با اطلاعات موجود ما درباره آن سازگار است. این حالتها، "حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه" نام دارد. بنابراین در یک توصیف آماری، در مجموعه معرف تنها دستگاه‌هایی دخیل است که همه آنها با شناخت موجود سازگارند؛ یعنی، دستگاه‌های مجموعه باید همگی در حالت‌های مختلف دست‌یافتنی، توزیع شده باشند.

مثال فرض کنید در مثال قبل دستگاه شامل سه اسپین، انرژی دستگاه برابر با $-\mu H$ معلوم باشد. اگر این تنها اطلاعات موجود باشد، در این صورت دستگاه می‌تواند تنها در یکی از سه حالت زیر باشد:

$$(+ + -) \quad (+ - +) \quad (- + +)$$

البته، نمی‌دانیم دستگاه واقعاً در کدامیک از این سه حالت است و نه الزاماً احتمال نسبی یافتن دستگاه در هر یک از این سه حالت را می‌دانیم.

۳.۲ اصول موضوع بنیادی

به منظور پیشرفت نظری، باید چند اصل موضوع دربارهٔ احتمال نسبی یافتن یک دستگاه در هر یک از حالت‌های دست‌یافتنی‌اش را، مطرح کنیم. فرض کنید دستگاه مورد نظر منزوی است و بنابراین نمی‌تواند با محیط اطراف خود انرژی مبادله کند. قوانین مکانیک در این صورت ایجاب می‌کند که انرژی کل دستگاه پایسته باشد. بنابراین می‌دانیم که دستگاه باید همیشه با اندازهٔ این انرژی مشخص شود و حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه باید همگی دارای این انرژی باشد. ولی، معمولاً تعداد بسیار زیادی از این نوع حالت‌ها وجود دارد و دستگاه می‌تواند در هر یک از آنها باشد. دربارهٔ احتمال نسبی یافتن دستگاه در هر یک از چنین حالت‌هایی چه می‌توانیم بگوییم؟

می‌توانیم امیدوار باشیم که، در مورد ماده‌ای که دستگاه منزوی در تعادل است، برخی حکم‌های عام عملی باشد. این وضعیت تعادل با این واقعیت مشخص می‌شود که احتمال یافتن دستگاه در هر یک از حالت‌ها مستقل از زمان است (یعنی، مجموعهٔ معرف بدون توجه به زمان، یکسان است). کلیهٔ پارامترهای توصیف‌کنندهٔ دستگاه منزوی نیز در این صورت مستقل از زمان هستند. هنگامی که چنین دستگاه در حال تعادل را در نظر می‌گیریم، تنها اطلاعی که دربارهٔ دستگاه در اختیار داریم آن است که دستگاه باید در یکی از حالت‌های دست‌یافتنی خود باشد که با اندازهٔ ثابت انرژی آن سازگار است. ولی در قوانین مکانیک چیزی وجود ندارد که باعث شود انتظار داشته باشیم که دستگاه در یکی از حالت‌های موجود خود بیشتر از حالت دیگر یافته شود. از این رو، بسیار منطقی است که فرض کنیم احتمال وجود دستگاه در هر یک از حالت‌های دست‌یافتنی‌اش یکسان است. در واقع، می‌توان به کمک قوانین مکانیک صریحاً نشان داد که اگر یک مجموعهٔ معرف چنین دستگاه‌های منفردی را در نظر بگیریم که دستگاه‌ها به‌طور یکنواخت (یعنی، با احتمال یکسان) در هر زمانی بر روی حالت‌های دست‌یافتنی‌اش توزیع شده باشد، در این صورت، برای همیشه با توزیع یکنواخت در این حالت‌ها باقی خواهد ماند.* این واقعیت نشان می‌دهد که این توزیع یکنواخت دستگاه‌ها در مجموعه بر روی حالت‌های دست‌یافتنی‌شان در واقع مربوط به یک وضع تعادل ممکن است که برحسب زمان تغییر نمی‌کند. همین‌طور نشان می‌دهد که در قوانین مکانیک چیز ذاتی وجود ندارد که برخی حالت‌ها را بر حالت‌های دیگر ترجیح دهد، زیرا تمایلی وجود ندارد تا با پرجمعیت کردن ترجیحی برخی حالت‌ها و کم‌جمعیت کردن برخی دیگر، توزیع یکنواخت را درهم ریزد.

* این پیامد چیزی است که "قضیهٔ لیوویل" نام دارد. اثباتی از این قضیه در پیوست الف ۱۳ داده شده است و بحث کاملتری در کتاب

"The Principles of Statistical Mechanics," chap. 3, Oxford University Press, Oxford, 1938.

بحثی از این قضیه در مکانیک کوانتومی را می‌توان در فصل نهم همین کتاب یافت.

ملاحظات مذکور نشان می‌دهد که کلیه حالت‌های دست‌یافتنی یک دستگاه منزوی ذاتاً دارای احتمال یکسان اشغال توسط این دستگاه هستند. بدین ترتیب، این بررسیها به اصل موضوع احتمال پیشینی یکسان زیر می‌انجامد.

◀ احتمال اینکه یک دستگاه منزوی در تعادل در هر یک از حالت‌های دست‌یافتنی خود باشد یکسان است.

همین اصل موضوع در مکانیک کلاسیک هنگامی که حالت به‌خانه‌ای در فضای فاز ارجاع می‌کنید نیز وجود دارد. بدین معنی که اگر فضای فاز به خانه‌های کوچک با اندازه مساوی تقسیم‌بندی شود، یک دستگاه منزوی در تعادل با احتمال یکسان می‌تواند در هر یک از خانه‌های دست‌یافتنی‌اش باشد.*

این اصل موضوع بنیادی بسیار منطقی است و به تحقیق هیچ کدام از قوانین مکانیک کلاسیک را نقض نمی‌کند. البته، درباره درستی واقعی این اصل موضوع، تنها می‌توان با پیش‌بینیهای نظری بر مبنای آن و تأیید آنها به وسیله مشاهدات تجربی، تصمیم گرفت. حجم عظیمی از محاسبات انجام شده بر پایه این اصل در واقع به نتایجی انجامیده است که سازگاری بسیار خوبی با مشاهدات تجربی دارد. بنابراین، اعتبار این اصل را می‌توان با اعتماد زیادی به عنوان اساس نظریه مان پذیرفت.

این اصل موضوع را با چند مثال ساده نشان می‌دهیم.

مثال ۱ در مثال قبلی دستگاه سه اسپینی، فرض کنید که دستگاه منزوی است. در این صورت، می‌دانیم که انرژی آن مقدار ثابتی است. فرض کنید، که این انرژی برابر با μH - است. همان‌طور که قبلاً گفتیم، دستگاه در این صورت می‌تواند در هر یک از سه حالت زیر باشد،

$$(+ + -) \quad (+ - +) \quad (- + +)$$

اصل موضوع بیان می‌کند هنگامی که دستگاه در تعادل است، احتمال یافتن آن که در هر یک از این سه حالت باشد یکسان است.

ضمناً، توجه کنید درست نیست که یک اسپین معین با احتمال یکسان به طرف بالا یا به طرف پایین باشد، یعنی در هر یک از دو حالت ممکنش باشد. (البته در اینجا پارادوکسی وجود ندارد، زیرا یک اسپین مفروض یک دستگاه منزوی نیست و با اسپینهای دیگر برهم‌کنش می‌کند.) در واقع، به نظر می‌رسد که در این مثال احتمال اینکه یک اسپین مفروض به طرف بالا (در حالت انرژی پایینتر) باشد دو برابر احتمال به طرف پایین بودن (حالت دارای انرژی بالاتر) آن است.

* ملاحظات بیشتری درباره این اصل موضوع را می‌توان در انتهای این بخش یافت.

مثال ۲ مثالی که وضعیت مورد مطالعه در عمل را بهتر نشان می‌دهد دستگاهی متشکل از N اتم مغناطیسی* است که در آن N در حدود عدد آووگادرو است. اگر این اتمها دارای اسپین $1/2$ بوده در میدان مغناطیسی خارجی قرار داشته باشد، البته وضع کاملاً شبیه حالت قبل با تنها سه اسپین است. ولی اکنون، به‌طور کلی تعداد فوق‌العاده زیادی حالت ممکن دستگاه برای هر مقدار مشخص انرژی کل آن وجود دارد.

مثال ۳ یک نوسانگر هماهنگ به جرم m و ثابت فنر k را در فضای یک‌بعدی در نظر می‌گیریم و آن را توسط مکانیک کلاسیک بررسی می‌کنیم. مختصات جابه‌جایی این نوسانگر را با x و تکانه خطی آن را با p نشان می‌دهیم. فضای فاز در این صورت دوبعدی است. انرژی E نوسانگر از رابطه زیر به دست می‌آید

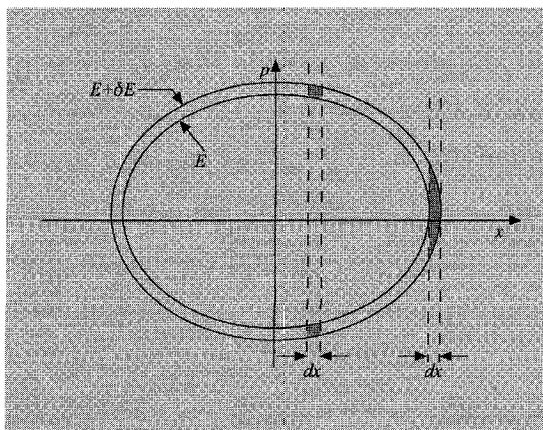
$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (1.3.2)$$

که در آن نخستین جمله طرف راست انرژی جنبشی و جمله دوم انرژی پتانسیل آن است. برای انرژی ثابت E ، معادله ۱.۳.۲ یک بیضی را در فضای فاز، یعنی در صفحه px نشان می‌دهد. فرض کنید که می‌دانیم انرژی نوسانگر در گستره کوچک δE بین E و $E + \delta E$ قرار دارد. در این صورت، هنوز خانه‌های زیادی در فضای فاز بین دو بیضی مربوط به انرژیهای متناظر E و $E + \delta E$ وجود دارد، یعنی گروههای زیاد مختلفی متناظر با مقادیر p و x برای نوسانگرها در مجموعه معرف امکان‌پذیر است. اگر تنها اطلاعات موجود درباره نوسانگر این باشد که در تعادل و دارای انرژی در گستره مشخص است، در این صورت اصل موضوع آماری ما نشان می‌دهد احتمال اینکه نوسانگر دارای مقادیر x و p در هر یک از این خانه‌ها قرار داشته باشد یکسان است.

روش دیگری برای نگرستن به این وضع، به قرار زیر است: وابستگی زمانی x و p نوسانگر، بنابر مکانیک مقدماتی، بدین شکل است

$$x = A \cos(\omega t + \varphi)$$

* انرژی یک دستگاه را نمی‌توان هیچگاه به‌طور فیزیکی با دقت زیاد دانست (در مکانیک کوانتومی اصولاً ممکن نیست، جز آنکه زمان بی‌نهایت زیادی برای اندازه‌گیری صرف شود) و کار با انرژی با دقت تعیین شده می‌تواند اشکالهای مفهومی زیادی را که کاملاً ریاضی هستند به‌وجود آورد.



شکل ۱.۳.۲ فضای فاز کلاسیکی برای یک نوسانگر در فضای یک بعدی با انرژی میان E و $E + \delta E$. ناحیه دست‌یافتنی در فضای فاز از مساحت محدود میان دو بیضی تشکیل شده است.

$$p = m\dot{x} = -mA\omega \sin(\omega t + \varphi)$$

که در آن، $\omega = \sqrt{\kappa/m}$ که A و φ اعداد ثابتی هستند. بنابراین ۱.۳.۲ انرژی کل برابر است با

$$E = \frac{m\omega^2}{4} A^2 \sin^2(\omega t + \varphi) + \frac{\kappa}{4} A^2 \cos^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{4} m\omega^2 A^2$$

این کمیت در واقع برابر مقدار ثابتی است و رابطه بالا دامنه A را بر حسب E معین می‌کند. ولی فاز φ هنوز کاملاً دلخواه است، به شرایط اولیه نامعلومی بستگی دارد و می‌تواند هر مقداری را در گستره $0 < \varphi < 2\pi$ بپذیرد. این وضع به مجموعه‌های مقادیر ممکن x و p متناظر با انرژی یکسانی منجر می‌شود.

توجه کنید که فاصله مفروض dx ، هنگامی که $x \approx A$ باشد با تعداد زیادتر خانه (یعنی مساحت بزرگتر) میان دو بیضی از وقتی که $x \approx 0$ باشد، متناظر می‌شود. پس احتمال اینکه نوسانگر در مجموعه در مکان x نزدیک به A یافته شود بیشتر از نزدیک به صفر است. البته، این نتیجه، از این واقعیت نیز به دست می‌آید که نزدیک به دو انتهای مکان، که $x \approx A$ است، نوسانگر دارای سرعت اندکی است؛ پس، نوسانگر زمان بیشتری را در آنجا می‌گذراند تا در حوالی $x \approx 0$ که سریعتر حرکت می‌کند.

نزدیک شدن به حالت تعادل وضعیتی را در نظر بگیرید که می‌دانیم یک دستگاه منزوی احتمال یکسانی را برای یافته شدن در هر یک از حالت‌های در دسترسش ندارد. با توجه به اصل موضوع بنیادی خود می‌دانیم که در این وضعیت تعادل نمی‌تواند حکمفرما باشد. بنابراین انتظار داریم که وضعیت برحسب زمان تغییر کند. این یعنی در مجموعه آماری معرف، توزیع دستگاهها بر روی حالت‌های دست‌یافتنی نسبت به زمان تغییر خواهد کرد؛ همین‌طور مقادیر میانگین پارامترهای ماکروسکوپی مختلف که دستگاه را توصیف می‌کند نیز تغییر می‌کند.

قبل از بحث مفصل درباره این وضعیت عدم تعادل، بد نیست درباره سرشت حالت‌های مورد استفاده در نظریه برای توصیف دستگاه منزوی متشکل از ذرات بسیار، ملاحظات چند را عرضه کنیم. این حالتها، حالت‌های کوانتومی دقیق دستگاه کاملاً منزوی نیست که کلیه برهم‌کنش‌های بین ذرات آن به حساب آمده باشد.* پرداختن به این توصیف دقیق محض به صورت سرسام‌آوری پیچیده است. همین‌طور آگاهی تفصیلی کافی درباره دستگاه ماکروسکوپی در اختیار نداریم تا چنین توصیف دقیقی را برای هر مسئله تجربی مورد نظر ارائه دهیم. به جای آن، دستگاه را برحسب مجموعه کاملی از حالت‌های کوانتومی تقریبی توصیف می‌کنیم که در آن کلیه جنبه‌های دینامیکی غالب آن را اساساً به حساب می‌آورد بدون اینکه کاملاً دقیق باشد. وقتی بدانیم که دستگاه در هر زمان، در چنین حالتی است، همواره در این حالت باقی نخواهد ماند. بلکه، احتمال محدودی وجود دارد که دستگاه در زمان بعدی در حالت تقریبی دست‌یافتنی دیگری یافته شود. گذار به این حالت‌های دیگر به واسطه وجود برهم‌کنش ضعیف باقی‌مانده میان ذرات است (برهم‌کنشی که برای تعریف حالت‌های کوانتومی تقریبی دستگاه به حساب نیامده است).

اکنون فرض کنید که در زمان اولیه خاص t ، معلوم شود که دستگاه در زیرمجموعه‌ای از حالت‌های واقعی دست‌یافتنی است. هیچ محدودیتی وجود ندارد که مانع شود تا دستگاه زمانی بعد در هر یک از حالت‌های دست‌یافتنی آن یافته شود، زیرا کلیه این حالتها با پایستگی انرژی و سایر قیودی که معلوم شده دستگاه در معرض آنها قرار دارد، سازگارند. همین‌طور، در قوانین مکانیک هیچ چیزی وجود ندارد که هیچ‌کدام از این حالتها را ذاتاً بر هر حالت دیگری ترجیح دهد. بنابراین احتمال اینکه دستگاه تا ابد در زیرمجموعه محدود حالت‌هایی بماند که آن را در زمان اولیه t یافته‌ایم فوق‌العاده کم است. برعکس، دستگاه در طول زمان همیشه گذارهایی میان کلیه حالت‌های گوناگون موجودش انجام خواهد داد که نتیجه برهم‌کنش ضعیف میان ذرات تشکیل‌دهنده آن است.

* اگر معلوم باشد که دستگاه در یک زمان در چنین ویژه حالت دقیقی است، برای همیشه در این حالت باقی خواهد ماند.

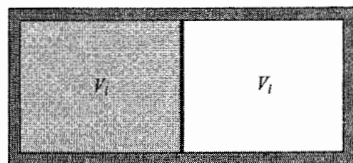
پس، احتمال یافتن دستگاه در هر یک از این حالتها در زمانهای بسیار پس از آن چقدر است؟* برای آگاهی از آنچه روی خواهد داد، تنها باید مجموعه‌ای آماری از چنین دستگاههایی را در نظر بگیریم. فرض کنید که این دستگاهها در ابتدا بر روی حالت‌های در دسترسشان به طور دلخواهی توزیع شده باشد؛ یعنی، تنها در زیرمجموعه خاصی از این حالت‌های موجود یافته شوند. در این صورت دستگاههای این مجموعه دائماً گذارهایی را میان حالت‌های گوناگون موجود خواهند داشت و هر دستگاه سرانجام عملاً از کلیه حالت‌هایی که امکان دارد در آنها یافته شود، عبور خواهد کرد. انتظار داریم که اثر خالص این گذارهای ثابت شبیه برزدن مکرر یک دسته ورق باشد. در مورد اخیر، اگر برزدن به اندازه کافی ادامه یابد، ورقها چنان مخلوط می‌شوند که بدون توجه به نظم ابتدایی ورقها در دسته، احتمال اینکه هر ورق مکانی را در دسته اشغال کند یکسان است همین‌طور، در مورد مجموعه دستگاهها، انتظار داریم که سرانجام دستگاهها به طور کاتوره‌ای (یعنی یکنواخت) بر روی کلیه حالت‌های دست‌یافتنی توزیع شوند. بنابراین توزیع دستگاهها بر روی این حالتها یکنواخت باقی خواهد ماند، یعنی با یک وضعیت تعادل مستقل از زمان متناظر است. به بیان دیگر، انتظار داریم که بدون توجه به چگونگی شرایط اولیه، دستگاهی منزوی که به حال خود گذاشته می‌شود، سرانجام به یک وضعیت تعادل نهایی برسد که در آن احتمال یافته‌شدن در هر یک از حالت‌های موجود یکسان است. می‌توان به مسائل انتظاری بحث‌شده در جمله‌های قبلی، به صورت فرض‌های بنیادی منطقی نگرست که آزمایش آنها را به خوبی تأیید کرده است. از دیدگاه بنیادیتر این فرضیه را می‌توان به پیامد آنچه "قضیه H" نامیده می‌شود دانست. این قضیه را می‌توان بر مبنای قوانین مکانیک و برخی تقریبهای ذاتی توصیف آماری، برقرار ساخت.**

مثال ۱ باز هم مثال بسیار ساده دستگاه منزوی متشکل از سه اسپین $1/2$ را در یک میدان مغناطیسی قوی خارجی H در نظر می‌گیریم. حالت‌های کوانتومی تقریبی دستگاه را می‌توان با سمتگیری هر اسپین نسبت به این میدان ("بالا" یا "پایین") مشخص کرد. فرض می‌کنیم این دستگاه به گونه‌ای آماده شده است که می‌دانیم در زمان اولیه‌ای در حالت $(- + -)$ بوده است؛ سپس دستگاه به حال خود رها شده است. برهم‌کنشهای ضعیفی میان اسپینها وجود دارد، زیرا گشتاور مغناطیسی یکی از اسپینها میدان ضعیف

* اصولاً می‌توانستیم پرسشهای مفصلتری را درباره ارتباط موجود میان حالت‌های دستگاه مطرح کنیم، یعنی، پرسشهایی درباره فازهای مکانیک کوانتومی و همین‌طور دامنه‌های توابع موج مربوطه. ولی به‌طور کلی جستجوی این توصیف دقیق در یک نظریه هنگامی که اطلاعات مفصلی درباره دستگاه نه موجود است و نه مورد توجه، بی‌معنی است.
** خواننده علاقه‌مند می‌تواند بحثی از قضیه H را در پیوست الف. ۱۲. بیابد.

$(H_m \ll H)H_m$ را پدید می‌آورد که گشتاور مغناطیسی اسپین دیگری با آن برهم‌کنش می‌کند. این برهم‌کنشهای میان گشتاورهای مغناطیسی اسپینها، باعث گذارهایی می‌شود که در آن اسپینی از جهت "بالا" به جهت "پایین" برمی‌گردد، در حالی که برخی از اسپینهای دیگر برعکس عمل می‌کند؛ البته این تغییر جهت متقابل اسپینها انرژی کل دستگاه را تغییر نمی‌دهد. نتیجه کلی آن است که بعد از زمان نسبتاً طولانی، دستگاه با احتمال برابر در هر یک از حالت‌های دست‌یافتنی $(+ + -)$ ، $(+ - +)$ و $(- + +)$ یافته خواهد شد.

مثال ۲ مثال واضح دیگر در شکل ۲.۳.۲ نشان داده شده است که در آن گازی از مولکولها در نصفه چپ جعبه‌ای محصور شده‌اند و نصفه راست آن خالی است. فرض کنید دیواره وسط جعبه در زمان اولیه t برداشته شود. بلافاصله پس از این عمل، مولکولها حتماً با احتمال یکسان در کلیه حالت‌های دست‌یافتنی خود توزیع نشده‌اند، زیرا مولکولها همگی در نیمه چپ جعبه قرار گرفته‌اند، در حالی که هر چند نیمه راست دست‌یافتنی است، خالی است. ولی اراة این وضع برای هر فاصله زمانی به شدت نامحتمل است. در واقع، مولکولها در نتیجه برخورد با دیواره‌ها و با یکدیگر، به سرعت در سراسر حجم جعبه باز توزیع می‌شوند. بنابراین وضع تعادل نهایی که در آن چگالی مولکولها در سراسر جعبه یکنواخت است، به سرعت حاصل می‌شود.



شکل ۲.۳.۲ دستگاهی متشکل از جعبه‌ای که توسط دیواره‌ای به دو قسمت مساوی، هر یک به حجم V_i تقسیم شده است. طرف چپ از گاز پر شده، در حالی که طرف راست خالی است.

توجه کنید که ملاحظات قبلی اطلاعاتی درباره اینکه چقدر باید صبر کرد تا وضع تعادل نهایی حاصل آید، در اختیارمان نمی‌گذارد. اگر دستگاه در ابتدا در تعادل نباشد، زمان لازم برای رسیدن به تعادل، (موسوم به "زمان واهلش") می‌تواند کمتر از یک میکروثانیه یا بیشتر از یک قرن باشد. زمان واهلش به جزئیات سرشت برهم‌کنشهای میان ذرات دستگاه خاص و به آهنگ گذارهای واقعی میان حالت‌های موجود این دستگاه، بستگی دارد. مسئله محاسبه آهنگ نزدیک شدن به تعادل مسئله متشکلی است. از طرف دیگر، می‌دانیم که دستگاه‌های منزوی به نزدیک شدن به تعادل تمایل دارند اگر به اندازه کافی صبر کنیم. کار محاسبه خواص دستگاه در این وضعیت مستقل از زمان، (اصولاً) کاملاً سراسر است، زیرا تنها به استدلال‌های مبتنی بر اصل موضوع آماری بنیادی احتمال‌های پیشینی برابر نیاز دارد.

*گوشردی بر فضای فاز کلاسیک فضای فاز برحسب مختصات تعمیم یافته و تکانه‌ها تعریف می‌شود، زیرا برحسب این متغیرهاست که قضیه لیوویل برقرار می‌شود. در مختصات دکارتی معمولاً $p_i = mv_i$ برقرار است و فضای فاز را می‌توان به خوبی برحسب مختصات و سرعتها هم تعریف کرد ولی به‌طور کلی، برای مثال در حضور میدان مغناطیسی، رابطه میان p_i و v_i پیچیده‌تر است.

گوشردی بر اصل موضوع بنیادی در مکانیک کوانتومی احتمال P_r آنکه یک دستگاه مکانیک کوانتومی در حالت r باشد (که یک ویژه حالت هامیلتونی است)، با $P_r = |a_r|^2$ داده می‌شود که در آن a_r "دامنه احتمال" مختلط است که حالت r دستگاه را مشخص می‌کند. جان کلام آنکه، اصل موضوع بنیادی تأکید می‌کند که در تعادل، احتمال P_r برای کلیه حالت‌های دست‌یافتنی یکسان است و دامنه‌های متناظر a_r دارای عامل فاز کاتوره‌ای است.

۴.۲ محاسبه احتمالات

اصل موضوع احتمالات پیشینی یکسان برای همه مکانیک‌های آماری اساسی است و بحث کاملی از خواص دستگاه‌های در تعادل را ممکن می‌سازد. اصولاً محاسبات بسیار ساده است. برای روشن ساختن مطلب، یک دستگاه در حال تعادل را که منزوی است در نظر بگیرید که می‌دانیم انرژی کل آن مقدار ثابتی در گستره میان E و $E + \delta E$ است. برای پیش‌بینیهای آماری، توجه خود را بر مجموعه‌ای از این دستگاه‌ها متمرکز می‌کنیم که همگی آنها از این شرط پیروی می‌کنند که انرژی کل آنها در این گستره قرار دارد. $\Omega(E)$ را تعداد کل حالت‌های دستگاه در این گستره در نظر بگیرید. فرض کنید در میان این حالتها تعداد $\Omega(E; y_k)$ حالت وجود دارد که در آن پارامتر y دستگاه مقدار y_k را می‌پذیرد. این پارامتر می‌تواند گشتاور مغناطیسی دستگاه، یا فشار حاصل از دستگاه و غیره باشد. (مقادیر ممکن را که y می‌تواند بپذیرد، با اندیس k مشخص می‌کنیم؛ اگر مقادیر ممکن را که y می‌پذیرد به جای گسسته پیوسته باشد، مقادیر متوالی k متعلق به مقادیری از y را در نظر می‌گیریم که اختلاف آنها مقادیر بی‌نهایت کوچک باشد.) اصل موضوع بنیادی بیان می‌دارد که

در میان حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه، یعنی در میان $\Omega(E)$ حالت که از شرط قرار گرفتن انرژی دستگاه در گستره مشخص پیروی می‌کند، احتمال وجود کلیه حالتها در مجموعه یکسان است. از آنجا می‌توانیم به سادگی برای احتمال $P(y_k)$ که پارامتر y دستگاه مقدار y_k را بپذیرد، بنویسیم:

$$P(y_k) = \frac{\Omega(E; y_k)}{\Omega(E)} \quad (۱.۴.۲)$$

همین‌طور، برای محاسبه مقدار میانگین پارامتر y این دستگاه، تنها میانگین آن را بر روی دستگاه‌های مجموعه به دست می‌آوریم، یعنی،

$$\bar{y} = \frac{\sum_k \Omega(E; y_k) y_k}{\Omega(E)} \quad (۲.۴.۲)$$

در اینجا جمع‌زنی بر روی k مجموع کلیه مقادیر ممکن است که پارامتر y می‌تواند بپذیرد. اصولاً، این نوع محاسبات کاملاً سراسر است. در واقع امکان دارد با مشکلات کاملاً ریاضی روبرو شویم، مگر اینکه با دستگاه‌های بسیار ساده سروکار داشته باشیم. دلیل این امر آن است که هر چند شمارش حالتها هنگامی که محدودیتی وجود ندارد کاملاً ساده است، ولی انتخاب حالت‌های خاص $\Omega(E)$ که از شرط دارا بودن انرژی در حدود مقدار معین E پیروی می‌کند، می‌توان کاملاً پیچیده باشد. با وجود این، محاسبات ریاضی از این نوع بازدارنده نیست و روشهایی برای غلبه بر آنها موجود است.

مثال این ملاحظات کلی را در مورد مثال فوق‌العاده ساده دستگاهی متشکل از سه اسپین در تعادل در میدان مغناطیسی H ، نشان می‌دهیم. اگر بدانیم که انرژی کل این دستگاه $-\mu H$ است، در این صورت دستگاه با احتمال یکسان می‌تواند در هر یک از این سه حالت باشد:

$$(+ + -) \quad (+ - +) \quad (- + +)$$

توجه خود را به یکی از این اسپینها، برای مثال نخستین آنها، متمرکز کنیم. P_+ احتمال آنکه این اسپین به طرف بالا باشد، چیست؟ چون در دو مورد اسپین به طرف بالاست، داریم

$$P_+ = \frac{2}{3}$$

مقدار میانگین $\bar{\mu}_z$ (در جهت $+z$) چنین اسپینی چقدر است؟ چون احتمال وقوع هر حالت از دستگاه کامل $1/3$ است، به سادگی خواهیم داشت

$$\bar{\mu}_z = \frac{1}{3}\mu + \frac{1}{3}\mu + \frac{1}{3}(-\mu) = \frac{1}{3}\mu$$

۵.۲ رفتار چگالی حالتها

یک دستگاه ماکروسکوپی دستگاهی دارای درجه‌های آزادی بسیار زیاد است (برای مثال، یک قطعه مس، یک بطری آب معدنی و غیره). انرژی دستگاه را با E نشان می‌دهیم. مقیاس انرژی را به گستره‌های کوچک δE تقسیم‌بندی می‌کنیم که اندازه δE معرف وقتی است که برای اندازه‌گیری انرژی دستگاه انتخاب شده است. برای یک دستگاه ماکروسکوپی، حتی یک بازه بسیار کوچک فیزیکی δE حاوی حالت‌های بسیار زیاد دستگاه است. تعداد حالت‌هایی را که انرژی آنها بین E و $E + \delta E$ است با $\Omega(E)$ نشان می‌دهیم.

تعداد حالت‌های $\Omega(E)$ به اندازه δE بستگی دارد که به‌عنوان بازه تقسیم‌بندی در یک بحث مفروض انتخاب شده است. فرض کنید که δE ، هر چند در مقایسه با فاصله میان ترازهای انرژی ممکن دستگاه بزرگ باشد، به لحاظ ماکروسکوپی به اندازه کافی کوچک است. در این صورت، $\Omega(E)$ باید با δE متناسب باشد*، یعنی می‌توان نوشت

$$\Omega(E) = \omega(E)\delta E \quad (۱.۵.۲)$$

که در آن $\omega(E)$ مستقل از اندازه δE است. بنابراین، $\omega(E)$ یک ویژگی مشخصه دستگاه است که تعداد حالتها در واحد انرژی را به دست می‌دهد، یعنی "چگالی حالتها". چون کلیه محاسبات آماری با شمارش حالتها سروکار دارد، بد نیست ببینیم که با چه حساسیتی $\Omega(E)$ (یا به‌طور معادل $\omega(E)$) به انرژی E یک دستگاه ماکروسکوپی وابسته است.

ما به هیچ نتیجه دقیق‌ی علاقه‌مند نیستیم، بلکه یک ارزیابی اجمالی مناسب برای آشکار ساختن رفتار اساسی Ω بر حسب E مورد نظر ماست. بنابراین می‌توان استدلال ساده‌ای را به‌صورت زیر انجام داد. دستگاهی را با f درجه آزادی در نظر بگیرید به‌طوری که به f عدد کوانتومی برای مشخص کردن هر حالت ممکن نیاز باشد. E را انرژی دستگاه می‌گیریم که از پایینترین انرژی ممکن (یعنی، از انرژی حالت پایه کوانتوم مکانیکی آن) اندازه‌گیری شده است و $\Phi(E)$ را تعداد حالت‌های کوانتومی ممکن دستگاه فرض کنید که با انرژی کمتر از E مشخص شده‌اند. آشکارا، $\Phi(E)$ با افزایش انرژی E ترقی می‌کند. ببینیم که $\Phi(E)$ با چه سرعتی افزایش می‌یابد.

نخست یک درجه آزادی نوعی دستگاه را در نظر بگیرید. تعداد کل مقادیر ممکن عدد کوانتومی وابسته به این درجه آزادی خاص را که به دستگاه انرژی ϵ یا کمتر از آن را می‌دهد، با $\Phi_1(\epsilon)$ نشان دهید. $\Phi_1(\epsilon)$ نیز باید آشکارا با افزایش ϵ ترقی کند (کمترین مقدار $\Phi_1(\epsilon)$ یک و مربوط

* تعداد حالت‌های $\Omega(E)$ هنگامی که $\delta E \rightarrow 0$ باید صفر شود و بتواند به‌صورت سری تیلور توانهای δE بسط یابد. هنگامی که δE به اندازه کافی کوچک باشد می‌توان کلیه جمله‌های شامل توانهای بالای δE را نادیده گرفت و عبارتی به شکل (۱.۵.۲) باقی می‌ماند.

به حالتی است که ϵ کمترین مقدار ممکن خود را دارد). اگر ϵ خیلی کوچک نباشد، Φ_1 هم مرتبه با $\epsilon/\Delta\epsilon$ است که در آن $\Delta\epsilon$ فاصله میانگین انرژیهای کوانتومی شده ممکن مربوط به یک درجه آزادی نوعی را نشان می‌دهد و می‌تواند به اندازه ϵ بستگی داشته باشد. ولی بدون درگیر شدن با جزئیات بی‌اهمیت، می‌توان گفت که Φ_1 باید تقریباً متناسب با ϵ افزایش یابد؛ یا به کمک نمادها،

$$\Phi_1 \propto \epsilon^\alpha \quad (\alpha \approx 1) \quad (2.5.2)$$

که در آن α عددی در حدود یک است.

اکنون به کل دستگاه که دارای انرژی E است باز می‌گردیم که توسط اعداد کوانتومی $\{s_1, s_2, \dots, s_f\}$ توصیف می‌شود. در این صورت، انرژی ϵ به‌ازای هر درجه آزادی هم در حدود مقدار زیر است

$$\epsilon \approx \frac{E}{f} \quad (3.5.2)$$

و متناظر با این انرژی یا کمتر از آن، تقریباً $\Phi_1(\epsilon)$ مقدار ممکن وجود دارد که اعداد کوانتومی بیانگر این درجه آزادی را می‌تواند بپذیرد. متناظر با انرژی کل E یا کمتر کل سیستم، تقریباً $\Phi_1(\epsilon)$ مقدار ممکن وجود دارد که عدد کوانتومی s_1 وابسته با نخستین درجه آزادی می‌تواند بپذیرد، تقریباً $\Phi_1(\epsilon)$ مقدار ممکن وجود دارد که s_2 می‌تواند بپذیرد، تقریباً $\Phi_1(\epsilon)$ مقدار ممکن وجود دارد که s_f می‌تواند بپذیرد و غیره. از آنجا، تعداد کل $\Phi(E)$ مجموعه‌های ممکن مقادیرهای f عدد کوانتومی تقریباً برابر است با

$$\epsilon = \frac{E}{f} \quad \text{که در آن} \quad \Phi(E) \approx [\Phi_1(\epsilon)]^f \quad (4.5.2)$$

این رابطه تعداد کل حالت‌های دستگاه را هنگامی به دست می‌دهد که دارای انرژی E یا کمتر از آن باشد. بنابراین، تعداد حالت‌های $\Omega(E)$ درگستره میان E و $E + \delta E$ عبارت است از

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{\partial \Phi}{\partial E} \delta E \quad (5.5.2)$$

از آنجا

$$\Omega(E) \approx f \Phi_1^{f-1} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \epsilon} \frac{1}{f} \delta E = \Phi_1^{f-1} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \epsilon} \delta E \quad (6.5.2)$$

هنگامی که انرژی دستگاه افزایش می‌یابد، تعداد حالت‌های به‌ازای هر درجه آزادی Φ_1 به‌کندی افزایش می‌یابد و بنابر (۳.۵.۲)، تقریباً با $E/f = \epsilon$ متناسب است. ولی هنگامی که با دستگاه ماکروسکوپی

سروکار داریم، f بسیار بزرگ است — هم مرتبه با عدد آووگادرو — به طوری که $f \approx 10^{24}$. چون نما در (۶.۵.۲) بسیار بزرگ است، نتیجه می‌گیریم که تعداد حالت‌های ممکن $\Omega(E)$ در دسترس کل دستگاه تابع صعودی فوق‌العاده سریع از انرژی E دستگاه است. این یک مشخصه عمومی تعداد حالت‌های $\Omega(E)$ ، یا به طور معادل چگالی $\omega = \Omega/\delta E$ برای کلیه دستگاه‌های ماکروسکوپی معمولی است.

رابطه (۶.۵.۲) امکان اظهارنظرهایی را دربارهٔ مرتبه‌های بزرگی فراهم می‌آورد. یعنی ایجاب می‌کند که

$$\ln \Omega = (f - 1) \ln \Phi_1 + \ln \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \epsilon} \delta E \right) \quad (7.5.2)$$

یادآوری شود که δE در مقایسه با فاصلهٔ میان ترازهای انرژی دستگاه، بزرگ است. بنابراین کمیت $(\partial \Phi_1 / \partial \epsilon) \delta E$ به معنای وسیع‌تر هم مرتبهٔ واحد است؛ البته به تحقیق بیشتر از f و بسیار کوچکتر از f^{-1} نیست. پس، لگاریتم آن دقیقاً هم مرتبهٔ واحد است (یعنی، بین $\ln f$ و $-\ln f$ یا بین ۵۵ و -55 قرار دارد اگر $f \approx 10^{24}$ باشد). از طرف دیگر، نخستین جمله (۷.۵.۲) هم مرتبه با خود f است (اگر انرژی ϵ دستگاه برای کلیهٔ درجه‌های آزادی، خیلی نزدیک به انرژی حالت بنیادی نباشد که برای آن $\Phi_1 = 1$ است) و در نتیجه به طور قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از جملهٔ دوم هم مرتبهٔ $\ln f$ است. (یعنی، $\ln f \ll f$ اگر f خیلی بزرگ باشد.) در نتیجه با تقریب بسیار خوب می‌شود

$$\ln \Omega \approx f \ln \Phi_1 \quad (8.5.2)$$

و

$$\ln \Omega \approx \mathcal{O}(f) \quad \text{اگر} \quad E > 0 \quad (9.5.2)$$

یعنی، $\ln \Omega$ هم مرتبهٔ f است اگر انرژی دستگاه خیلی نزدیک به انرژی حالت پایه نباشد. به علاوه، از (۸.۵.۲) و (۲.۵.۲) نتیجه می‌گیریم که

$$\Omega \approx \Phi_1^f \propto E^f \quad (10.5.2)$$

در واقع، رابطهٔ اخیر تنها یک رابطهٔ مرتبهٔ بزرگی است و تقریباً نشان می‌دهد که $\Omega(E)$ با چه سرعتی بر حسب انرژی E دستگاه تغییر می‌کند. در نتیجه برای سادگی قرار داده‌ایم $\alpha = 1$ ، زیرا ما علاقهٔ خاصی به اینکه نما در (۱۰.۵.۲) به صورت f ، یا $f/2$ ، یا هر عدد دیگر هم مرتبه f است، نداریم.

مورد خاص: گاز کامل در حد کلاسیک مورد یک گاز شامل N مولکول همانند را که در محفظه‌ای به حجم V قرار دارد، در نظر بگیرید. انرژی این دستگاه را می‌توان چنین نوشت

$$E = K + U + E_{\text{int}} \quad (۱۱.۵.۲)$$

در اینجا K جنبشی انتقالی کل مولکولهاست. اگر تکانه مرکز جرم مولکول i ام را به \mathbf{p}_i نشان دهیم، در این صورت K تنها به این تکانه‌ها بستگی دارد و چنین داده می‌شود

$$K = K(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 \quad (۱۲.۵.۲)$$

کمیت $U = U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ انرژی پتانسیل برهم‌کنش میان مولکولها را نشان می‌دهد. این تابع به فاصله نسبی مولکولها، یعنی به مکان مرکز جرم آنها \mathbf{r}_i بستگی دارد.

سرانجام، اگر مولکولها تک‌اتمی نباشند، اتمهای هر مولکول می‌توانند نسبت به مرکز جرمشان، چرخش و نوسان داشته باشند. Q_1, Q_2, \dots, Q_M و P_1, P_2, \dots, P_M را مختصات و تکانه‌هایی در نظر بگیرید که این حرکت میان مولکولی را توصیف می‌کند. در این صورت E_{int} انرژی کل دستگاه به‌واسطه این حرکت میان مولکولی را نشان می‌دهد و تنها به مختصات Q_i و تکانه‌های P_i داخلی کلیه مولکولها بستگی دارد. البته، اگر مولکولها تک‌اتمی باشد، $E_{\text{int}} = 0$ است.

موردی مخصوصاً ساده مربوط به حالتی است که انرژی برهم‌کنش میان مولکولها بسیار کوچک باشد. در این صورت، $0 \approx U$ است و می‌گوییم که مولکول "گاز کاملی" را تشکیل می‌دهد. این وضع می‌تواند به لحاظ فیزیکی هنگامی حاصل شود که تراکم N/V مولکولها به اندازه کافی کوچک باشد و در این صورت فاصله میان مولکولها چنان بزرگ می‌شود که برهم‌کنش آنها بسیار کوچک می‌شود.

$\Omega(E)$ برای چنین گاز ایده‌آلی چقدر است؟ وضع را در حد کلاسیک در نظر می‌گیریم، یعنی در شرایطی که انرژی E گاز بسیار بیش از انرژی حالت پایه آن است به گونه‌ای که کلیه اعداد کوانتومی بزرگ باشد. بنابراین انتظار می‌رود که توصیف برحسب مکانیک کلاسیک، تقریب خوبی باشد. $\Omega(E)$ تعداد حالت‌هایی که دارای انرژیهای بین E و $E + \delta E$ هستند برابر است با تعداد خانه‌های فضای فاز بین این انرژیها؛ یعنی حجم فضای فاز موجود در آن. به‌طور نمادین داریم

$$\Omega(E) \propto \int_E^{E+\delta E} \dots \int d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N dQ_1 \dots dQ_M dP_1 \dots dP_M \quad (۱۳.۵.۲)$$

در اینجا انتگرالده به سادگی جزء حجم فضای فاز است که در آن این علامتهای اختصاری به کار رفته است

$$d^3r_i \equiv dx_i dy_i dz_i$$

$$d^3p_i = dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}$$

تا جزء حجم در فضای سه بعدی بر حسب سه مؤلفهٔ دکارتی بردارهای مکان و تکانهٔ مربوطه بیان شود. انتگرالگیری بر روی تمام مختصات و تکانه‌ها که برای آنها انرژی کل در رابطه (۱۱.۵.۲) در گسترهٔ میان E و $E + \delta E$ قرار گیرد، گسترش می‌یابد.

چون برای گاز کامل $U = 0$ است، عبارت انرژی در ۱۱.۵.۲ مستقل از مکانهای r_i مرکز جرم مولکولهاست.* بنابراین انتگرالگیری بر روی بردارهای مکان r_i را می‌توان فوراً انجام داد. چون هر انتگرال بر حسب r_i بر روی حجم V محفظه گسترش یافته است، $\int d^3r_i = V$ است. ولی، N انتگرال از این نوع وجود دارد. از آنجا، (۱۳.۵.۲) به سادگی می‌شود

$$\Omega(E) \propto V^N \chi(E) \quad (14.5.2)$$

که در آن

$$\chi(E) \propto \int_E^{E+\delta E} \dots \int d^3p_1 \dots d^3p_N dQ_1 \dots dQ_M dP_1 \dots dP_M \quad (15.5.2)$$

مستقل از V است، زیرا نه K و نه E_{int} در (۱۱.۵.۲) به مختصات r_i بستگی ندارد و در نتیجه انتگرال (۱۵.۵.۲) به حجم محفظه بستگی ندارد. رابطه (۱۴.۵.۲) یک نتیجهٔ معقول فیزیکی را در مورد مولکولهای بدون برهم‌کنش بیان می‌کند. آشکارا می‌توان گفت که اگر انرژی جنبشی مولکول ثابت بماند و حجم جعبه دوبرابر شود، تعداد حالت‌های در دسترس هر مولکول دو برابر می‌شود؛ در این صورت تعداد حالت‌های موجود N مولکول با یک عامل $2^N = 2 \times 2 \times 2 \times \dots$ افزایش می‌یابد.

اکنون حالت بسیار ساده‌ای را در نظر بگیریم که مولکولها تک‌اتمی است، در نتیجه $E_{\text{int}} = 0$ است و مختصات میان مولکولی Q_i و P_i در مسئله ظاهر نمی‌شود. بنابراین، (۱۱.۵.۲)

* این مطلب تا آنجایی درست است که مولکول در محفظه می‌ماند. البته، دیواره‌های محفظه، با $E \rightarrow \infty$ در هنگامی که مولکول می‌خواهد در دیواره‌ای نفوذ کند، جهت محصور کردن مولکولها در حجم محفظه به کار می‌روند.

به سادگی به انرژی جنبشی تحویل می‌یابد و می‌شود

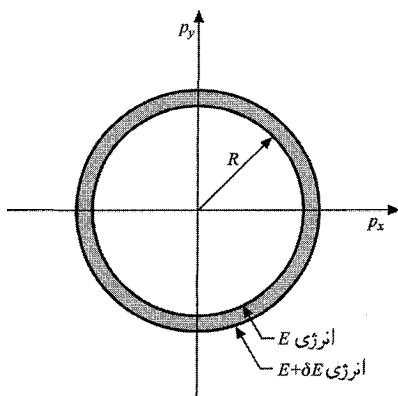
$$\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 p_{i\alpha}^2 \quad (۱۶.۵.۲)$$

که در آن جمع شامل مجذور هر مؤلفهٔ تکانهٔ $p_{i\alpha}$ هر ذره است (چون $p_i^2 = p_{i1}^2 + p_{i2}^2 + p_{i3}^2$) و مؤلفه‌های x, y و z به ترتیب با ۱، ۲ و ۳ نشان داده شده است). از آنجا جمع در (۱۶.۵.۲) شامل $f = 3N$ جملهٔ مجذوری است. در این صورت برای ثابت E ، معادلهٔ (۱۶.۵.۲)، در فضای f بعدی مؤلفه‌های تکانه، کره‌ای به شعاع $R(E) = (2mE)^{1/2}$ را توصیف می‌کند. بنابراین، $\Omega(E)$ یا $\chi(E)$ در (۱۵.۵.۲) با حجم فضای فاز موجود در پوستهٔ کروی میان کرهٔ به شعاع $R(E)$ و کرهٔ به شعاع اندکی بیشتر $R(E + \delta E)$ متناسب است (شکل ۱.۵.۲). ولی حجم یک کره در فضای f بعدی با R^f متناسب است، زیرا این حجم اصولاً (درست مانند حجم مکعبی در فضای f بعدی) از ضرب کردن f بعد خطی در یکدیگر به دست می‌آید. از آنجا، تعداد کل حالت‌های $\Phi(E)$ انرژی کمتر از E با این حجم متناسب است، یعنی،

$$\Phi(E) \propto R^f = (2mE)^{f/2} \quad (۱۷.۵.۲)$$

در این صورت، تعداد حالت‌های $\Omega(E)$ که در پوستهٔ کروی میان انرژی‌های E و $E + \delta E$ قرار دارد با رابطهٔ (۵.۵.۲) داده می‌شود، در نتیجه

$$\Omega(E) \propto E^{(f/2)-1} \propto E^{(3N/2)-1} \quad (۱۸.۵.۲)$$



شکل ۱.۵.۲ نمایش "کره" دوبعدی در فضای تکانهٔ یک تک‌ذره (به جرم m) که در فضای دوبعدی حرکت می‌کند. در اینجا $E = (2m)^{-1}(p_x^2 + p_y^2)$ ، انرژی ذره است. شعاع لایه $R = (2mE)^{1/2}$ است.

که به درستی با R^f متناسب است، یعنی با مساحت کره در فضای فاز. از ترکیب این نتیجه با (۱۴.۵.۲)، برای گاز کامل تک‌اتمی کلاسیک به دست می‌آوریم:

$$\Omega(E) = BV^N E^{3N/2} \quad (۱۹.۵.۲)$$

که در آن B عدد ثابت مستقل از V و E است و از ۱ در مقابل N صرف‌نظر شده است. باز توجه شود که چون N هم‌مرتبه عدد آووگادرو و در نتیجه بسیار بزرگ است، $\Omega(E)$ یک تابع سریعاً صعودی از انرژی E دستگاه است.

برهم‌کنش میان دستگاههای ماکروسکوپی

۶.۲ برهم‌کنش گرمایی

در توصیف یک دستگاه ماکروسکوپی، به‌طور کلی می‌توان برخی از پارامترهای مستقل x_1, x_2, \dots, x_n را مشخص کرد که به‌طور ماکروسکوپی قابل اندازه‌گیری است و می‌دانیم که در معادله‌های حرکت این دستگاه اثر می‌گذارد (یعنی در هامیلتونی ظاهر می‌شود). این پارامترها را "پارامترهای خارجی" دستگاه می‌نامند. مثالهایی از این پارامترها، میدانهای مغناطیسی و میدانهای الکتریکی اعمال شده است که دستگاه در آنها قرار دارد یا حجم دستگاه (مثلاً حجم V محفظه شامل گاز*). البته، در این صورت ترازهای انرژی دستگاه به مقدار این پارامترهای خارجی بستگی دارد. اگر یک حالت کوانتومی خاص r دستگاه با انرژی E_r مشخص شده باشد، پس می‌توان این رابطه تابعی را نوشت

$$E_r = E_r(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (۱.۶.۲)$$

"حالت ماکروسکوپی" یا "ماکروحالت" دستگاه با پارامترهای خارجی دستگاه و شرایط دیگر که دستگاه در معرض آن است، تعریف می‌شود. برای مثال، اگر با دستگاهی منزوی سروکار داشته باشیم ماکروحالت دستگاه می‌تواند با بیان مقادیر پارامترهای خارجی دستگاه (مثلاً مقدار حجم دستگاه) و مقدار انرژی کل ثابت آن مشخص شود. مجموعه معرف دستگاه با توجه

* حجم V در معادله‌های حرکت وارد می‌شود، زیرا دیواره محفظه توسط یک جمله انرژی پتانسیل U نشان داده می‌شود که به مختصات مکانی ذره بستگی دارد، به گونه‌ای که $U \rightarrow \infty$ هرگاه مختصات مکانی یک مولکول خارج از حجم در دسترس یعنی خارج از خود دیواره قرار گیرد. برای مثال، در مورد یک تک‌ذره، معادله (۳.۱.۲) به‌طور صریح نشان می‌دهد که ترازهای انرژی به ابعاد محفظه بستگی دارد، یعنی برای یک حالت کوانتومی مفروض، $E \propto V^{-2/3}$ است اگر حجم V محفظه بدون تغییر شکل آن، تغییر کند.

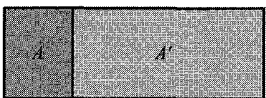
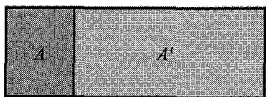
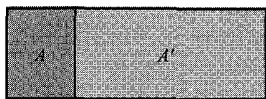
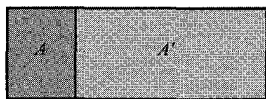
به مشخصات این ماکروحالت آماده می‌شود؛ مثلاً کلیه دستگاههای مجموعه با مقادیر معلوم پارامترهای خارجی و انرژی کل مشخص می‌شوند. البته، متناظر با این ماکروحالت مفروض، دستگاه می‌تواند در هر یک از تعداد بسیار زیاد میکروحالت‌های ممکن (یعنی، حالت‌های کوانتومی) باشد.

اکنون دو دستگاه ماکروسکوپی A و A' را در نظر می‌گیریم که می‌توانند با یکدیگر برهم‌کنش داشته باشند و در نتیجه می‌توانند تبادل انرژی کنند. (انرژی کل آنها، البته، ثابت می‌ماند. زیرا دستگاه ترکیبی $A^{(0)}$ متشکل از A و A' منزوی است.) در توصیف ماکروسکوپی، بد نیست میان دو نوع برهم‌کنش ممکن میان چنین دستگاه‌هایی تفاوت قائل شویم. در یک مورد کلیه پارامترهای خارجی ثابت می‌ماند و در نتیجه ترازهای انرژی ممکن دستگاه تغییر نمی‌کند؛ در مورد دیگر پارامترهای خارجی تغییر می‌کند و به موجب آن برخی از ترازهای انرژی تغییر مکان می‌یابد. این نوع برهم‌کنشها را با تفصیل بیشتر بررسی خواهیم کرد.

نوع نخست برهم‌کنش آن است که در آن پارامترهای خارجی دستگاه تغییر نمی‌کند. این نوع، صرفاً مورد "برهم‌کنش گرمایی" را نشان می‌دهد.

مثال به عنوان یک نمایش کم‌اهمیت، فرض کنید یک بطری آشامیدنی از یخچالی خارج و در صندوق عقب یک خودرو گذاشته می‌شود و مدتی در آنجا می‌ماند. هیچ پارامتر خارجی تغییر نکرده است؛ یعنی نه حجم بطری تغییر کرده است و نه هوای صندوق عقب. ولی انرژی از هوای صندوق به آشامیدنی منتقل می‌شود و خواص آن را تغییر می‌دهد (یعنی طعم آشامیدنی کمتر مطبوع است).

نتیجه برهم‌کنش گرمایی صرف انتقال انرژی از یک دستگاه به دستگاه دیگر است. در یک توصیف آماری که توجه ما بر مجموعه دستگاه‌های مشابه $(A + A')$ در حال برهم‌کنش معطوف است (شکل ۱.۶.۲)، انرژی هر دستگاه A (یا هر دستگاه A') درست به یک میزان تغییر نمی‌کند. با وجود این، می‌توان وضع را به صورت تغییر انرژی میانگین هر دستگاه به خوبی توصیف کرد. میانگین انرژی که از یک دستگاه به دستگاه دیگر در نتیجه برهم‌کنش صرفاً گرمایی منتقل می‌شود "گرما" نام دارد. به طور دقیقتر، تغییر $\Delta \bar{E}$ میانگین انرژی دستگاه A "گرمای Q جذب شده" توسط این دستگاه نام دارد؛ یعنی $Q \equiv \Delta \bar{E}$. البته این گرما می‌تواند مثبت یا منفی باشد. کمیت



شکل ۱.۶.۲ نموداری که طرح کلی یک مجموعه آماری معرّف دستگاههای مشابه منزوی $A^{(0)}$ را نشان می دهد که هر یک شامل دو دستگاه A و A' در برهم کنش با یکدیگر است.

$(-Q)$ ” گرمای خروجی“ از دستگاه نامیده می شود. چون انرژی ترکیبی $(A + A')$ بی تغییر است، نتیجه می شود

$$\Delta \bar{E} + \Delta \bar{E}' = 0 \quad (2.6.2)$$

که در آن $\Delta \bar{E}$ تغییر میانگین انرژی A و $\Delta \bar{E}'$ تغییر میانگین انرژی A' است. همین طور برحسب تعریف گرما، می توان نوشت

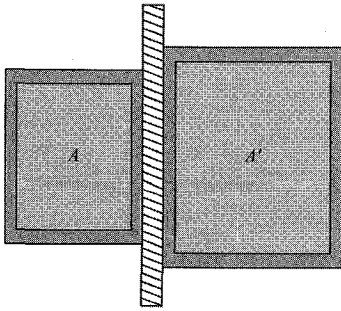
$$Q = -Q' \quad \text{یا} \quad Q + Q' = 0 \quad (3.6.2)$$

این رابطه صرفاً پایستگی انرژی را با گزاره ای بیان می کند که گرمایی که یک دستگاه جذب می کند برابر است با گرمایی که دستگاه دیگر از دست می دهد.

چون پارامترهای خارجی در یک برهم کنش گرمایی صرف تغییر نمی کند، ترازهای انرژی هیچ کدام از دستگاهها به هیچ وجه تأثیر نمی پذیرد. تغییر انرژی میانگین یک دستگاه ناشی از آن است که برهم کنش باعث تغییر تعداد نسبی دستگاههایی در مجموعه، که در ترازهای انرژی ثابت توزیع شده، نتیجه می شود (شکل ۳.۷.۲ الف و ب).

۷.۲ برهم کنش مکانیکی

دستگاهی که نمی تواند با دستگاه دیگر به طور گرمایی برهم کنش کند را ”به لحاظ گرمایی منزوی“ (یا ”دارای عایق بندی گرمایی“) می نامند. جلوگیری از برهم کنش گرمایی بین هر دو

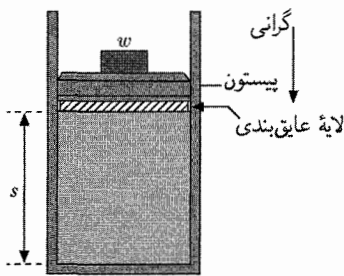


شکل ۱.۷.۲ دو دستگاه A و A' هر یک متشکل از گازی در محفظه‌ای با حجم ثابت، توسط جداری از هم جدا شده است. اگر جداره بی‌دررو باشد، هر دستگاه می‌تواند به‌طور مستقل، برای هر مقداری از فشار میانگینش، در تعادل بماند. اگر جداره بی‌دررو نباشد، فشارهای گاز در حالت عمومی برحسب زمان تغییر می‌کند تا در وضع تعادل نهایی، به مقادیر سازگار متقابلی برسد.

دستگاه را با دور نگهداشتن آنها از یکدیگر یا پیچیدن آنها در “عایق گرمایی” (که گاهی “بی‌دررو” نیز نامیده می‌شود) آسان است. این نامها در مورد پوششی به‌کار می‌رود که دارای این ویژگیها باشد: اگر هر یک از دو دستگاه A و A' را که پارامترهای خارجیشان ثابت است و هر یک در ابتدا در تعادل داخلی هستند، از هم جدا کند، این دستگاهها در تعادل اولیهٔ ماکروحالتهای مربوطشان تا ابد باقی بمانند (شکل ۱.۷.۲). این تعریف به لحاظ فیزیکی ایجاب می‌کند که پوشش به‌گونه‌ای باشد که از آن هیچ انتقال انرژی امکان‌پذیر نباشد. (در عمل، پوششهای از جنس پنبهٔ نسوز یا پشم شیشه می‌تواند تقریباً پوششهای بی‌درروی معقول باشند.)

هنگامی که دو دستگاه دارای عایق‌بندی گرمایی باشند، باز می‌توانند از طریق تغییر پارامترهای خارجی مربوطشان با یکدیگر برهم‌کنش کنند. این برهم‌کنش، معرف برهم‌کنش ماکروسکوپی سادهٔ نوع دوم، یعنی مورد صرفاً “برهم‌کنش مکانیکی” است. در این هنگام گفته می‌شود که دستگاهها با انجام “کار ماکروسکوپی” بر روی یکدیگر، مبادلهٔ انرژی می‌کنند.

مثال وضعیتی را که در شکل ۲.۷.۲ نشان داده شده در نظر بگیرید که در آن گازی در یک استوانه قائم توسط پیستونی به وزن w محصور شده است، در حالی که، پیستون به‌طور گرمایی نسبت به گاز عایق‌بندی شده است. در ابتدا پیستون در مکانی به ارتفاع s قرار گرفته است. هنگامی که پیستون رها شود، برای مدتی نوسان می‌کند و سرانجام در ارتفاع بیشتر s_f به حال سکون درمی‌آید. A را دستگاه متشکل از گاز و استوانه و A' را متشکل از پیستون (شامل وزنه) و زمین در نظر بگیرید. در اینجا، برهم‌کنش باعث تغییر پارامترهای خارجی دستگاه، یعنی تغییر در حجم گاز و ارتفاع پیستون می‌شود. در این فرایند، گاز با بالا بردن وزنه مقداری کار خالص انجام می‌دهد.



شکل ۲.۷.۲ گاز در استوانه‌ای قرار دارد که با پیستونی به وزن w محصور شده است. لایه‌ای از ماده‌ی عایق گرمایی (به وزن ناچیز) در زیر پیستون چسبانده شده تا آن را از گاز جدا کند.

در یک توصیف آماری باز هم توجه خود را به مجموعه‌ای از دستگاههای مشابه $(A + A')$ در حال برهم‌کنش، معطوف می‌کنیم. توجه کنید که تغییر انرژی هر دستگاه از مجموعه، در نتیجه تغییر پارامترهای خارجی یکسان است، ولی باز می‌توان وضع را برحسب تغییر در انرژی میانگین دستگاهها توصیف کرد. برای مثال، دستگاه A را در نظر بگیرید. اگر تغییر انرژی میانگین مربوط به پارامترهای خارجی را با $\Delta_x \bar{E}$ نشان دهیم، در این صورت "کار ماکروسکوپی" W انجام شده بر روی دستگاه چنین تعریف می‌شود

$$W = \Delta_x \bar{E} \quad (1.7.2)$$

کار ماکروسکوپی که دستگاه انجام داده، منفی این مقدار است و در نتیجه چنین تعریف می‌شود

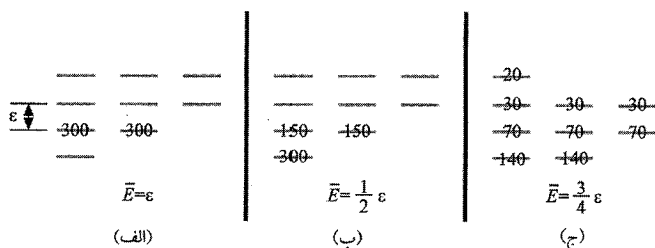
$$W \equiv -W' \equiv -\Delta_x \bar{E} \quad (2.7.2)$$

هرگاه واژه "کار" را بدون قید بیشتر به‌کار ببریم، منظورمان کار ماکروسکوپی است که هم‌اکنون تعریف شد. پایستگی انرژی (۲.۶.۲) البته هنوز معتبر است و می‌تواند چنین نوشته شود

$$W = -W' \quad \text{یا} \quad W + W' = 0 \quad (3.7.2)$$

یعنی کاری که یک دستگاه انجام می‌دهد باید برابر با کاری باشد که بر روی دستگاه دیگر انجام می‌شود.

در برهم‌کنش مکانیکی میان دستگاهها، تغییرات پارامترهای خارجی دخیل است و بنابراین سبب تغییر ترازهای انرژی دستگاه می‌شود. توجه کنید که حتی اگر انرژیهای E_r حالتی کوانتومی متفاوت در ابتدا برابر باشد، تغییر در پارامترهای خارجی، معمولاً این ترازهای انرژی را برای حالتی متفاوت به اندازه‌های مختلف جابه‌جا می‌کند. به‌طور کلی، تغییر انرژی میانگین

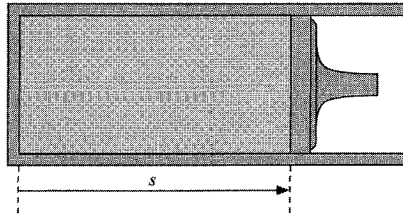


شکل ۳.۷.۲ نمایش طرح وارگرما و کار. نمودار ترازهای انرژی (به فاصله ϵ از یکدیگر) یک دستگاه فرضی را نشان می‌دهد که می‌تواند در هر یک از نه حالت ممکن باشد. در مجموعه آماری، 60° دستگاه وجود دارد و تعداد این دستگاهها را در هر حالت اعداد نشان می‌دهد. (الف) وضعیت تعادل ابتدایی. (ب) وضعیت تعادل نهایی بعد از آنکه دستگاه انرژی $\frac{1}{2}\epsilon$ را به دستگاه دیگری داده است. (ج) وضعیت تعادل نهایی بعد از آنکه دستگاه در مورد (الف) (با روش دلخواهی) کار $\frac{1}{4}\epsilon$ را بر روی دستگاه دیگری انجام داده است. (اعداد بسیار کوچکی که در این نمایش برای سادگی به‌کاررفته، البته مربوط به دستگاههای ماکروسکوپی حقیقی نیست.)

یک دستگاه به چگونگی تغییر پارامترهای خارجی و چگونگی سرعت تغییر آنها بستگی دارد. هنگامی که این پارامترها به دلخواه تغییر می‌کند، ترازهای انرژی حالتی ممکن دستگاه تغییر می‌کند؛ به‌علاوه، بین حالتی گوناگون دستگاه گذارهایی صورت می‌گیرد. (بنابراین، اگر دستگاه در ابتدا در حالت خاصی باشد، بعد از تغییر پارامتر، به‌طور کلی در بسیاری از حالتها توزیع می‌شود.) از این رو، هنگامی که پارامترها تغییر می‌کند، و اندکی پس از آن، وضعیت می‌تواند کاملاً پیچیده باشد، حتی هنگامی که شرایط تعادل در شروع و پایان کار حکمفرما باشد.

مثال پیچیدگی را می‌توان با مثال قبلی شکل ۲.۷.۲، یا شاید حتی مستقیماً با شکل ۴.۷.۲ نشان داد. فرض کنید دستگاه در ابتدا در حالت تعادل باشد و پیستون در فاصله s_i از دیواره انتهایی استوانه نگه داشته شده باشد. در این صورت، دستگاه می‌تواند با احتمال یکسان در هر یک از حالتی ممکن سازگار با مقدار اولیه $s = s_i$ و انرژی اولیه E_i باشد. فرض کنید یک وسیله خارجی پیستون را به سرعت به مکان جدید $s = s_f$ حرکت دهد و در نتیجه شاره را متراکم کند. در این فرایند، وسیله خارجی کار انجام می‌دهد و انرژی میانگین دستگاه به اندازه ΔE افزایش می‌یابد. ولی انواع غیریکنواختیهای فشار و تلاطم نیز در شاره به‌وجود می‌آید؛ دستگاه در این مدت با احتمال یکسان در هیچ‌یک از حالتی دست‌یافتنی‌اش نیست البته، اگر s را در s_f نگاه داریم و به اندازه کافی صبر کنیم، حالت

تعادل جدیدی حاصل می‌شود، که در آن احتمال وجود دستگاه در هر یک از حالت‌های سازگار با مقدار جدید $s = s_f$ و انرژی میانگین جدید $E_i + \Delta_{\sigma} \bar{E}$ یکسان است.

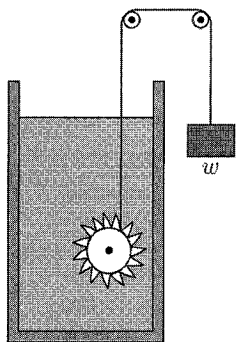


شکل ۴.۷.۲ دستگاهی شامل یک شاره (گاز یا مایع) محتوی یک استوانه که توسط پیستون متحرکی محصور شده است. یکی از پارامترهای خارجی فاصله s است که فاصله پیستون از دیواره انتهایی استوانه است.

با وجود این، کار ماکروسکوپی کمیتی است که می‌توان آن را به‌آسانی به‌طور تجربی اندازه گرفت. فرض کنید که در برهم‌کنش مکانیکی میان دو دستگاه A و A' حداقل یکی از آنها، به‌عنوان مثال A' ، دستگاه نسبتاً ساده‌ای باشد که تغییر انرژی میانگین را بتوان از تغییر در پارامترهای خارجی آن، به کمک ملاحظات مبتنی بر مکانیک محاسبه کرد. برای مثال، ممکن است بدانیم که A' نیروی میانگین قابل اندازه‌گیری را بر A وارد می‌کند و تغییر پارامترهای خارجی تنها به یک جابه‌جایی معین مرکز جرم A' مربوط است. در این صورت، کار W' که به A' بر روی A انجام می‌دهد، بلافاصله به‌صورت حاصلضرب نیروی متوسط در جابه‌جایی مربوطه به‌دست می‌آید؛ در این صورت بنا بر (۳.۷.۲)، کار انجام‌شده توسط A با $W = -W'$ داده می‌شود.

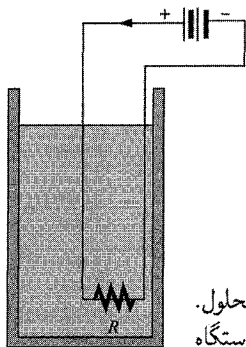
مثال ۱ نمایش قبلی مربوط به شکل ۲.۷.۲ را در نظر بگیرید که در آن پیستون در ابتدا در ارتفاع s_i است و سرانجام در ارتفاع s_f به حال سکون درمی‌آید. در اینجا مرکز جرم پیستون تنها به مقدار خالص $(s_f - s_i)$ جابه‌جا شده و می‌توان هر تغییری در انرژی داخلی حرکت مولکولهای این پیستون نسبت به مرکز جرمش را نادیده گرفت. در این صورت، تغییر کل انرژی دستگاه A' ، شامل پیستون و زمین، مربوط به تغییر انرژی پتانسیل $w(s_f - s_i)$ مرکز جرم پیستون در میدان گرانشی زمین است. از آنجا، نتیجه می‌گیریم که در این فرایند دستگاه A ، شامل گاز و استوانه، مقدار کار $W = w(s_f - s_i)$ را بر روی دستگاه A' انجام داده است.

مثال ۲ در شکل ۵.۷.۲ وزنه w در حال سقوط به کمک یک نخ به چرخ پره‌داری متصل است، که می‌تواند بچرخد و مایعی را که در آن غوطه‌ور است به هم بزند. فرض می‌کنیم که وزنه با سرعت یکنواخت فاصله s را پایین می‌آید. در این صورت، انرژی دستگاه A ، متشکل از وزنه و زمین، به مقدار ws کاهش می‌یابد؛ این کمیت کار انجام‌شده بر روی دستگاه A متشکل از چرخ پره‌دار و مایع نیز هست.



شکل ۵.۷.۲ دستگاهی متشکل از ظرف محتوی مایع و یک چرخ پره‌دار. وزنه در حال سقوط می‌تواند با چرخاندن چرخ پره‌دار، بر روی دستگاه کار انجام دهد.

مثال ۳ شکل ۶.۷.۲ وضعیت مشابهی را نشان می‌دهد که در آن یک باتری با نیروی محرکه \mathcal{V} به‌طور الکتریکی به یک مقاومت غوطه‌ور در یک مایع متصل شده است. هنگامی که بار q در مدار جریان می‌یابد، انرژی ذخیره‌شده در باتری به مقدار $q\mathcal{V}$ کم می‌شود. پس باتری کار $q\mathcal{V}$ را بر روی دستگاه A متشکل از مقاومت و محلول انجام می‌دهد.



شکل ۶.۷.۲ دستگاهی متشکل از یک مقاومت غوطه‌ور در یک محلول. باتری می‌تواند با فرستادن جریانی در مقاومت، کار الکتریکی بر روی دستگاه انجام دهد.

۸.۲ برهم‌کنش عمومی

در عمومی‌ترین برهم‌کنش میان دو دستگاه، پارامترهای خارجی آنها ثابت نمی‌ماند و دستگاهها دارای عایق‌بندی گرمایی نیستند. در نتیجه این برهم‌کنش عام، انرژی میانگین دستگاه به اندازه $\Delta \bar{E}$ تغییر می‌کند، ولی کلیه این تغییرها مربوط به تغییر پارامترهای خارجی آن نیست. $\Delta_x \bar{E} = W$ را افزایش انرژی میانگین قابل محاسبه از تغییر پارامترهای خارجی بگیرد (یعنی، مربوط به کار ماکروسکوپی W انجام شده بر روی دستگاه). در این صورت تغییر کل انرژی میانگین دستگاه را می‌توان بدین صورت نوشت

$$\Delta \bar{E} \equiv \Delta_x \bar{E} + Q = W + Q \quad (1.8.2)$$

که در آن کمیت Q که چنین وارد شده به‌سادگی معیاری از تغییر انرژی میانگینی است که مربوط به تغییر پارامترهای خارجی نیست. کوتاه سخن، (۱.۸.۲) کمیت Q را با این رابطه تعریف می‌کند

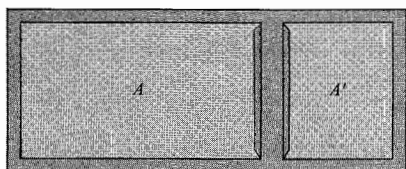
$$Q \equiv \Delta \bar{E} - W = \Delta \bar{E} + W \quad (2.8.2)$$

که در آن $W = -W$ کار انجام شده توسط دستگاه است. رابطه (۲.۸.۲) تعریف عمومی گرمایی است که دستگاه جذب کرده است. هنگامی که پارامترهای خارجی ثابت نگاه داشته شوند، البته (۲.۸.۲) به تعریفی تبدیل می‌شود که قبلاً در بخش ۶.۲ برای مورد برهم‌کنش گرمایی خالص وارد شد.

رابطه ۱.۸.۲ تغییر انرژی میانگین را به‌سادگی به یک بخش W مربوط به برهم‌کنش مکانیکی و یک بخش Q مربوط به برهم‌کنش گرمایی تقسیم می‌کند. یکی از هدفهای اساسی مطالعه ما به‌دست آوردن شناخت بهتر از ارتباط میان برهم‌کنشهای گرمایی و مکانیکی خواهد بود. بدین سبب است که نام "ترمودینامیک" در مورد بحث کلاسیکی به‌کاررفته که با چنین پرسشهایی سروکار دارد.

توجه کنید که، به‌موجب (۱.۸.۲)، هر دو کمیت گرما و کار دارای بعد انرژی است و در نتیجه با یکاهای ارگ یا ژول اندازه‌گیری می‌شود.

مثال شکل ۱.۸.۲ را در نظر بگیرید که در آن دو گاز A و A' در یک استوانه وجود دارند و توسط پیستون متحرکی از هم جدا شده‌اند.
الف. ابتدا فرض کنید که پیستون در وضعیت ثابتی قرار دارد و به‌طور گرمایی عایق‌بندی شده باشد. در این صورت، گازهای A و A' با یکدیگر برهم‌کنش ندارند.



شکل ۱.۸.۲ دو گاز A و A' که توسط پیستونی از هم جدا شده‌اند تغییر خواهد کرد. این مثالی از برهم‌کنش کاملاً گرمایی است.

- ب. اگر پیستون عایق‌بندی نشده ولی در مکان خود ثابت شده باشد، در حالت کلی انرژی از یک گاز به گاز دیگر جریان خواهد یافت (هر چند هیچ کار ماکروسکوپی انجام نمی‌شود) و فشار گازها در نتیجه تغییر خواهد کرد. این مثالی از برهم‌کنش کاملاً گرمایی است.
- ج. اگر پیستون عایق‌بندی شده باشد ولی بتواند آزادانه حرکت کند، در این صورت به طور کلی به گونه‌ای حرکت می‌کند که حجم و فشار گازها تغییر می‌کند و یکی از گازها بر روی دیگری کار مکانیکی انجام می‌دهد. این مثالی از برهم‌کنش کاملاً مکانیکی است.
- د. سرانجام، اگر پیستون عایق‌بندی نشده باشد و بتواند آزادانه حرکت کند برهم‌کنش گرمایی و مکانیکی هر دو می‌توانند میان دو گاز A و A' به وقوع پیوندند.

اگر تغییرات بی‌نهایت کوچک را در نظر بگیریم، نمو کوچک انرژی میانگین حاصل از برهم‌کنش را می‌توان به عنوان دیفرانسیل $d\bar{E}$ نوشت. مقدار کار بی‌نهایت کوچک را که دستگاه در این فرایند انجام می‌دهد با dW نشان می‌دهیم؛ همین‌طور مقدار گرمای بی‌نهایت کوچک را دستگاه در فرایند جذب می‌کند با dQ نشان می‌دهیم. برحسب این نمادگذاری، تعریف (۲.۸.۲) برای یک فرایند بی‌نهایت کوچک می‌شود

$$dQ \equiv d\bar{E} + dW \quad (۳.۸.۲)$$

گوشرد نشانه خاص dW به جای W صرفاً به عنوان یک نماد مناسب به کار رفته است تا تأکید شود که کار خود یک بی‌نهایت کوچک است. این نماد اختلاف میان کارها را نشان نمی‌دهد. در واقع، کار انجام شده کمیتی است که به خود فرایند برهم‌کنش مربوط می‌شود. در نتیجه بی‌معنی است که از کار در دستگاه قبل و بعد از فرایند سخنی به میان آید یا از اختلاف میان آنها. اظهار نظر مشابهی در مورد، dQ به کار می‌رود که باز درست مقدار گرمای بی‌نهایت کوچک جذب‌شده در فرایند را نشان می‌دهد و اختلاف میان گرماها هیچ معنایی ندارد.

۹.۲ فرایندهای شبه ایستا

در چند بخش اخیر فرایندهای کاملاً عمومی را در نظر گرفتیم که به موجب آنها دستگاهها می توانند با یکدیگر برهم کنش کنند. یک مورد خاص مهم و بسیار ساده تر آن است که یک دستگاه A با دستگاه دیگری در فرایندی (شامل انجام کار، تبادل گرما یا هر دو) به گونه ای کند برهم کنش کند که A در کلیه مراحل فرایند به دلخواه نزدیک به حالت تعادل باقی بماند. چنین فرایندی برای دستگاه A "شبه ایستا" نامیده می شود. اینکه چقدر کند باید عمل کرد تا وضعیت ایستا حفظ شود، به زمان τ ("زمان واهلش") بستگی دارد، یعنی فاصله زمانی که دستگاه پس از آشفتگی ناگهانی نیاز دارد تا به تعادل برسد. به اندازه کافی کند برای دستگاه شبه ایستا ایجاب می کند که در مقایسه با زمان τ کند عمل کنیم. برای مثال، اگر گاز در شکل ۴.۷.۲ در مدت زمان $\tau \approx 10^{-3}$ ثانیه پس از آنکه فاصله s ناگهان نصف شد، به تعادل بازگردد، در این صورت فرایندی را که در آن پیستون به گونه ای حرکت می کند که حجم گاز در 10^6 ثانیه نصف شود، می توان با تقریب خوبی شبه ایستا در نظر گرفت.

اگر پارامترهای خارجی یک دستگاه دارای مقادیر x_1, x_2, \dots, x_n باشد، در این صورت انرژی دستگاه در یک حالت کوانتوم مکانیکی معین r دارای مقداری انرژی E_r است

$$E_r = E_r(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1.9.2)$$

هنگامی که اندازه پارامترهای خارجی تغییر می کند، انرژی این حالت r مطابق رابطه تابعی (۱.۹.۲) تغییر می یابد. به ویژه، هنگامی که پارامترها به مقدار بی نهایت کوچک تغییر می کند به گونه ای که به ازای هر α ، $x_\alpha \rightarrow x_\alpha + dx_\alpha$ ، در این صورت (۱.۹.۲) برای تغییر متناظر در انرژی به دست می دهد

$$dE_r = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} dx_\alpha \quad (2.9.2)$$

در این صورت کار dW انجام شده توسط دستگاه، به هنگامی که در این حالت خاص r باقی می ماند، چنین تعریف می شود

$$dW_r \equiv -dE_r = \sum X_{\alpha,r} dx_\alpha \quad (3.9.2)$$

که در آن این تعریف وارد شده است

$$X_{\alpha,r} \equiv -\frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} \quad (4.9.2)$$

این رابطه "نیروی تعمیم‌یافته" (مزدوج پارامتر خارجی x_α) در حالت r نامیده می‌شود. توجه کنید که اگر x_α فاصله‌ای را نشان دهد، در این صورت X_α به‌سادگی یک نیروی معمولی است. اکنون توصیف آماری را برای موردی در نظرگیریم که توجه ما به مجموعه‌ای از دستگاههای مشابه معطوف شده است. هنگامی که پارامترهای خارجی دستگاه به‌صورت شبه‌ایستا تغییر می‌کند نیروهای تعمیم‌یافته $X_{\alpha,r}$ در هر زمانی دارای مقادیر میانگین خوش‌تعریف هستند؛ این مقادیر میانگین از توزیع دستگاههای مجموعه در وضعیت تعادل که با مقادیر این پارامترهای خارجی در آن زمان، سازگار باشند قابل محاسبه است. (برای مثال، اگر دستگاه به لحاظ گرمایی منزوی باشد، در این صورت احتمال اینکه دستگاههای مجموعه در هر زمان در هر یک از حالت‌های دست‌یافتنی سازگار پارامترهای خارجی در آن زمان باشد یکسان است.) در این صورت، کار ماکروسکوپی dW حاصل از یک تغییر بی‌نهایت کوچک شبه‌ایستای پارامترهای خارجی با محاسبه کاهش انرژی میانگین حاصل از این تغییر پارامتر به‌دست می‌آید. در این صورت محاسبه مقدار متوسط (۳.۹.۲) که بر روی کلیه حالت‌های موجود r میانگین‌گیری شده است، به‌دست می‌دهد

$$dW = \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha dx_\alpha \quad (5.9.2)$$

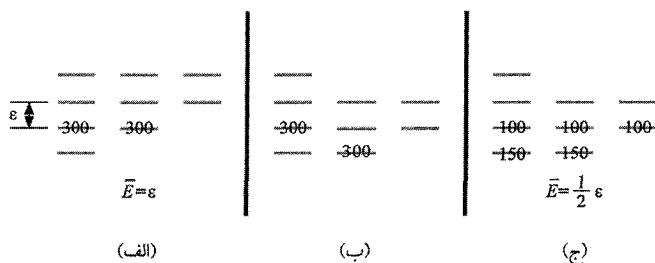
که در آن

$$\bar{X}_\alpha \equiv -\frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x_\alpha} \quad (6.9.2)$$

میانگین نیروی تعمیم‌یافته مزدوج x_α است. در اینجا مقادیر میانگین را باید از توزیع حالت تعادل دستگاههای مجموعه مربوط به پارامترهای خارجی x_α محاسبه کرد. کار ماکروسکوپی W ناشی از یک تغییر شبه‌ایستا متناهی پارامترهای خارجی را می‌توان در این صورت با انتگرال‌گیری به‌دست آورد.

گوشزد اگر با یک دستگاه منزوی در حالت r سروکار داشته باشیم که یک حالت کوانتومی مانای دقیق هامیلتونی کامل (شامل کلیه برهم‌کنشهای میان ذرات) است، در این صورت دستگاه در صورتی همواره در این حالت دارای انرژی E_r باقی خواهد ماند که پارامترهای خارجی ثابت نگهداشته شوند؛ همین‌طور اگر پارامترهای خارجی بسیار کند تغییر کنند دستگاه در این حالت (که انرژی آن بنابر (۱.۹.۲) تغییر می‌کند) باقی خواهد ماند. بنابراین، هیچ گذاری به حالت‌های دیگر در طول زمان رخ نخواهد داد. ولی در یک توصیف آماری، با این

وضعیت‌های به دقت تعریف شده سروکار نداریم. بلکه با، دستگاهی سروکار داریم که می‌تواند در هر یک از حالت‌های کوانتومی دست‌یافتنی بسیار زیادش باشد که حالت‌های کوانتومی مانای دقیق هامیلتونی کامل (شامل کلیهٔ برهم‌کنشها) نیستند و در نتیجه میان این حالتها گذارهایی رخ می‌دهد. در واقع، اگر به اندازهٔ کافی انتظار بکشیم، این گذارها به وضع تعادل نهایی می‌انجامد که در آن دستگاه اگر منزوی باشد، می‌تواند با احتمال یکسان در هر یک از حالت‌های دست‌یافتنی‌اش باشد. هنگامی که پارامترهای خارجی دستگاه به‌طور شبه‌ایستا تغییر می‌کند، یک دستگاه مفروض در مجموعه، همیشه در یک حالت باقی نمی‌ماند. برعکس، باز توزیع پیوسته‌ای از دستگاهها بر روی حالت‌های دست‌یافتنی‌شان به گونه‌ای پدید می‌آید که همیشه توزیعی سازگار با یک وضعیت تعادل را حفظ کند، یعنی، یک توزیع یکنواخت بر روی کلیهٔ حالت‌های موجود در مجموعه‌ای از دستگاههای منزوی (شکل ۱.۹.۲).



شکل ۱.۹.۲ نمایش طرح‌وار کار شبه‌ایستا که توسط دستگاه منزوی شکل ۳.۷.۲ انجام شده به‌عنوان نتیجهٔ همان تغییر پارامترهای خارجی که در قسمت (ب) شکل نشان داده شده است. نمودار از طرف دیگر ترازهای انرژی این دستگاه و اعدادی را که دستگاه‌های حاضر در هر حالت این مجموعه را مشخص می‌کند، نشان می‌دهد. (الف) وضعیت تعادل اولیه. (ب) وضعیت فرضی که بعد از تغییر کردن پارامترهای خارجی شبه‌ایستا برقرار خواهد شد، اگر هر دستگاه در حالت پیشین خود باقی بماند. (ج) وضع نهایی واقعی حاصل از تغییر شبه‌ایستای پارامتر خارجی و کار انجام شدهٔ $\frac{1}{2}\varepsilon$ توسط دستگاه.

۱۰.۲ کار شبه‌ایستای انجام شده توسط فشار

به‌عنوان مثال مهمی از کار شبه‌ایستا، موردی را در نظر بگیرید که در آن تنها یک پارامتر خارجی با معنی، حجم V دستگاه، وجود دارد. در این صورت، کار انجام شده در تغییر حجم V و dV را می‌توان به کمک مکانیک مقدماتی به صورت حاصلضرب نیرو در جابه‌جایی حساب کرد. فرض کنید که دستگاه مورد مطالعه (شکل ۴.۷.۲) محتوای یک استوانه است. اگر دستگاه در حالت r باشد، فشار آن بر پیستون به مساحت A را با p_r نشان دهیم. در این صورت نیروی اعمال شده توسط دستگاه بر پیستون $p_r A$ است. حجم دستگاه با فاصله s پیستون از دیوارهٔ انتهایی استوانه

مشخص می‌شود؛ از آنجا $V = As$. اگر فاصله s اکنون بسیار به کندی به مقدار ds تغییر کند، دستگاه در حالت r باقی می‌ماند و مقداری کار انجام می‌دهد

$$dW_r = (p_r A) ds = p_r (Ads) = p_r dV \quad (۱.۱۰.۲)$$

چون $dW_r = -dE_r$ است، نتیجه می‌شود

$$p_r = -\frac{\partial E_r}{\partial V} \quad (۲.۱۰.۲)$$

در نتیجه p_r نیروی تعمیم‌یافته مزدوج حجم V است.

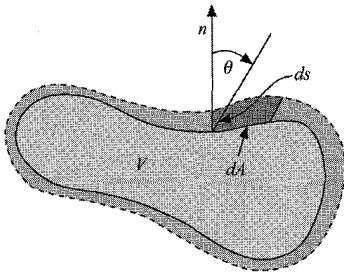
اگر حجم V دستگاه به‌طور شبه‌ایستا تغییر کند، دستگاه همیشه در تعادل داخلی باقی می‌ماند، به گونه‌ای که فشار آن دارای مقدار میانگین خوش‌تعریف \bar{p} است. بنابراین کار ماکروسکوپی که دستگاه در یک تغییر شبه‌ایستای حجم انجام می‌دهد عبارت است از (۱.۱۰.۲) که به فشار میانگین با این رابطه مرتبط است*

$$dW = \bar{p} dV \quad (۳.۱۰.۲)$$

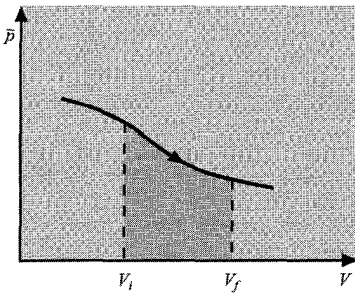
گوشزد عبارت (۳.۱۰.۲) برای کار انجام‌شده عمومی‌تر از آن است که محاسبه بر پایه استوانه ساده نشان می‌دهد. برای نشان دادن این موضوع، انبساط کند دلخواهی از دستگاه را در نظر می‌گیریم که حجم محصور در مرز خط pr به حجم محصور در خط نقطه‌چین در شکل ۱.۱۰.۲ تغییر می‌یابد. اگر فشار میانگین \bar{p} باشد، نیروی میانگین وارد بر جزء سطح dA برابر با $\bar{p} dA$ در جهت قائم \mathbf{n} است. اگر جابه‌جایی جزء سطح به مقدار ds در جهتی باشد که با قائم زاویه θ می‌سازد، در این صورت، کار انجام‌شده توسط فشار بر روی این سطحی $(\bar{p} dA) ds \cos \theta = \bar{p} dv$ است که در آن $dv \equiv (dA ds \cos \theta)$ حجم متوازی‌السطوحی است که توسط جزء سطح dA در حرکت آن در طول ds جاروب شده است. با جمع زدن بر روی کلیه جزء‌های سطح مرزی دستگاه، در این صورت برای کار کل می‌دهد

$$dW = \sum \bar{p} dv = \bar{p} \sum dv = \bar{p} dV$$

* هنگامی که دستگاهی در حالت r معینی است، کار dW_r و فشار p_r متناظر، می‌تواند در حالت عمومی درست به چگونگی تغییر حجم وابسته باشد. (برای مثال، اگر دستگاه به شکل یک متوازی‌السطوح قائم باشد، کار dW_r می‌تواند به دیواره‌ای وابسته باشد که حرکت می‌کند و فشار بر واحد سطح در دیواره‌های مختلف می‌تواند متفاوت باشد.) ولی بعد از میانگین‌گیری بر روی کلیه حالت‌های r ، کار ماکروسکوپی و میانگین فشار \bar{p} به روش دقیق تغییر مورد نظر حجم حساس نیست.

شکل ۱۰.۱۰.۲ انبساط دلخواه دستگاهی به حجم V .

که در آن $dV = \sum dv$ مجموع حجمهای کوچک جاروب شده است، یعنی افزایش حجم دستگاه کل از آنجا (۳.۱۰.۲) را از نو به دست می آوریم.



شکل ۲.۱۰.۲ وابستگی فشار میانگین \bar{p} به حجم V یک دستگاه، مساحت سایه دار زیر منحنی کار انجام شده توسط دستگاه را، هنگامی که حجم به طور شبه ایستا از V_i به V_f تغییر می کند، نشان می دهد.

فرض کنید فرایند شبه ایستایی داریم که در آن حجم از V_i به V_f تغییر کرده است. برای مثال، این فرایند می تواند چنان انجام گیرد که برای کلیه حجمهای $V_i \leq V \leq V_f$ ، فشار میانگین $\bar{p} = \bar{p}(V)$ مقادیری را بپذیرد که توسط شکل ۲.۱۰.۲ نشان داده شده است. در این فرایند، کار میکروسکوپی انجام شده توسط دستگاه چنین داده می شود

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} dW = \int_{V_i}^{V_f} \bar{p} dV \quad (۴.۱۰.۲)$$

توجه شود که این انتگرال به طور هندسی درست مساحت سایه دار واقع در زیر منحنی شکل ۲.۱۰.۲ را نمایش می دهد.

۱۱.۲ دیفرانسیلهای کامل و "ناکامل"

عبارت (۳.۸.۲) دیفرانسیل انرژی $d\bar{E}$ را به کمیت‌های بی نهایت کوچک dW و dQ مرتبط می سازد. آموزنده است که این بی نهایت کوچکها را بیشتر بررسی کنیم.

مسئلهٔ کاملاً ریاضی را در نظر بگیرید که در آن تابعی از دو متغیر مستقل x و y است. این بدان معنی است که مقدار F هنگامی تعیین می‌شود که مقادیر x و y مشخص شده باشد. اگر به یک نقطهٔ مجاور متناظر با $x + dx$ و $y + dy$ برویم، تابع F بدین مقدار تغییر می‌کند

$$dF = F(x + dx, y + dy) - F(x, y) \quad (۱.۱۱.۲)$$

این رابطه را می‌توان بدین شکل نوشت

$$dF = A(x, y)dx + B(x, y)dy \quad (۲.۱۱.۲)$$

که در آن $A = \partial F / \partial x$ و $B = \partial F / \partial y$ است. آشکارا dF در (۱.۱۱.۲) به سادگی یک تفاضل بی‌نهایت کوچک دو مقدار مجاور تابع F است. کمیت بی‌نهایت کوچک dF در اینجا درست یک دیفرانسیل معمولی است. این کمیت "دیفرانسیل کامل" نیز نامیده می‌شود تا از انواع کمیت‌های بی‌نهایت کوچک دیگر که اکنون بررسی می‌شود، تمیز داده شود. توجه کنید که اگر از یک نقطهٔ ابتدایی متناظر با (x_i, y_i) به یک نقطهٔ انتهایی f متناظر با (x_f, y_f) برویم، تغییر F به سادگی چنین داده می‌شود

$$\Delta F = F_f - F_i = \int_i^f dF = \int_i^f (A dx + B dy) \quad (۳.۱۱.۲)$$

چون تفاضل دست چپ تنها به نقاط ابتدایی و انتهایی بستگی دارد، انتگرال طرف راست می‌تواند تنها به این نقاط وابسته باشد؛ بنابراین، انتگرال نمی‌تواند به مسیری که در طول آن محاسبه می‌شود، با رفتن از نقطهٔ ابتدایی i تا نقطهٔ انتهایی f ، بستگی داشته باشد.

از طرف دیگر، هر کمیت بی‌نهایت کوچک دیفرانسیل کامل نیست. برای مثال، این کمیت بی‌نهایت کوچک را در نظر بگیرید

$$A'(x, y)dx + B'(x, y)dy \equiv dG \quad (۴.۱۱.۲)$$

که در آن A' و B' توابعی از x و y است و dG صرفاً به‌عنوان یک نشانهٔ اختصاری برای عبارت طرف چپ وارد شده است. هر چند dG مطمئناً یک کمیت بی‌نهایت کوچک است، اما نتیجه نمی‌گیریم که الزاماً یک دیفرانسیل کامل باشد؛ یعنی، در حالت کلی، درست نیست که تابعی چون $G = G(x, y)$ وجود دارد که مقدار آن با دادن x و y تعیین می‌شود به طوری که $dG = G(x + dx, y + dy) - G(x, y)$ برابر با عبارت (۴.۱۱.۲) است. همین‌طور، عموماً

درست نیست که اگر کمیتهای بی‌نهایت کوچک dG را از نقطه i تا نقطه f بر روی مسیر خاصی جمع بزنیم (یعنی انتگرال بگیریم)، انتگرال حاصل

$$\int_i^f dG = \int_i^f (A'dx + B'dy) \quad (5.11.2)$$

مستقل از مسیر خاص به‌کار رفته باشد. هنگامی که یک کمیت بی‌نهایت کوچک دیفرانسیل کامل نباشد، "دیفرانسیل ناکامل" نامیده می‌شود.

مثال کمیت بی‌نهایت کوچک زیر را در نظر بگیرید:

$$dG = \alpha dx + \beta \frac{x}{y} dy = \alpha dx + \beta x d(\ln y)$$

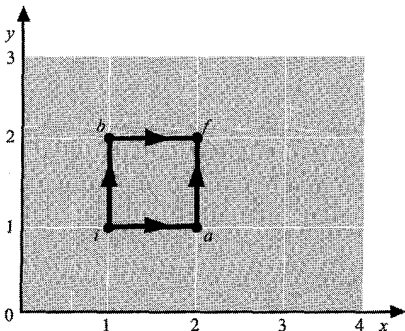
که در آن α و β مقادیر ثابتی است. i را نقطه ابتدایی $(1, 1)$ و f را نقطه انتهایی $(2, 2)$ بگیرید. در شکل ۱.۱۱.۲ می‌توان برای مثال انتگرال dG را در طول مسیر $i \rightarrow a \rightarrow f$ از نقطه a به مختصات $(2, 1)$ می‌گذرد، حساب کرد؛ به‌دست می‌آید

$$\int_{iaf} dG = \alpha + 2\beta \ln 2$$

از راه دیگر، انتگرال را می‌توان در طول مسیر $i \rightarrow b \rightarrow f$ که از نقطه b به مختصات $(1, 2)$ می‌گذرد، حساب کرد؛ به‌دست می‌آید

$$\int_{ibf} dG = \beta \ln 2 + \alpha$$

بنابراین انتگرالها متفاوت‌اند و dG یک دیفرانسیل کامل نیست.



شکل ۱.۱۱.۲ مسیرهای مختلفی که نقطه‌های i و f را در صفحه xy بهم وصل می‌کند.

از طرف دیگر، این کمیت بی‌نهایت کوچک

$$dF \equiv \frac{dG}{x} = \frac{\alpha}{x} dx + \frac{\beta}{y} dy$$

یک دیفرانسیل کامل تابع به‌خوبی تعریف‌شده $F = \alpha \ln x + \beta \ln y$ است. از آنجا، انتگرال dF از i به f همیشه برابر است با

$$\int_i^f dF = \int_i^f \frac{dG}{x} = (\alpha + \beta) \ln 2$$

مستقل از مسیر انتخاب‌شده از i به f .

بعد از این نمایش کاملاً ریاضی، به وضعیت فیزیکی مورد علاقه خود باز می‌گردیم. ماکروحالت دستگاه ماکروسکوپی را می‌توان با مقادیر پارامترهای خارجی آن (برای مثال حجم آن V) و انرژی میانگین آن \bar{E} مشخص کرد؛ سپس کمیت‌های دیگر چون فشار میانگین \bar{p} آن تعیین می‌شود. از راه دیگر، می‌توان پارامترهای خارجی و فشار \bar{p} را به‌عنوان متغیرهای مستقل توصیف‌کننده ماکروحالت، انتخاب کرد. سپس انرژی میانگین \bar{E} تعیین می‌شود. بنابراین، کمیت‌هایی مانند $d\bar{p}$ و $d\bar{E}$ تفاضل بی‌نهایت کوچک کمیت‌های خوش‌تعریف است، یعنی اینها درست دیفرانسیل عادی (یعنی کامل) است. برای مثال، $d\bar{E} = \bar{E}_f - \bar{E}_i$ به‌سادگی تفاضل انرژی میانگین خوش‌تعریف به \bar{E}_f دستگاه در یک ماکروحالت انتهایی f و انرژی میانگین به خوش‌تعریف \bar{E}_i در یک ماکروحالت ابتدایی i است، هنگامی که اختلاف دو حالت بی‌نهایت کوچک است، همچنین نتیجه می‌شود که اگر دستگاه از یک ماکروحالت ابتدایی i به یک ماکروحالت نهایی f برده شود، تغییر انرژی میانگین آن به‌سادگی چنین داده می‌شود

$$\Delta \bar{E} = \bar{E}_f - \bar{E}_i = \int_i^f d\bar{E} \quad (6.11.2)$$

ولی چون کمیتی مانند \bar{E} درست تابعی از ماکروحالت مورد نظر است، \bar{E}_f و \bar{E}_i تنها به ماکروحالت‌های خاص ابتدایی و نهایی وابسته است؛ بنابراین انتگرال $\int_i^f d\bar{E}$ بر روی کلیه نموهای انرژی حاصل در فرایند تنها به ماکروحالت‌های ابتدایی و نهایی بستگی دارد. بنابراین، انتگرال به چگونگی انتخاب فرایند خاص در رفتن از i به f برای محاسبه آن بستگی ندارد.

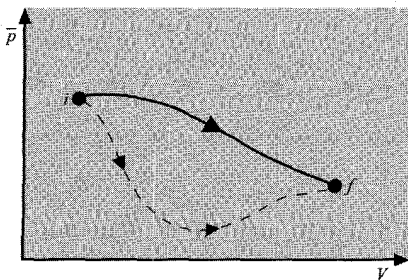
از طرف دیگر، کار بی‌نهایت کوچک dW را که برای رفتن از یک ماکروحالت ابتدایی i به یک ماکروحالت انتهایی مجاور f روی دستگاه انجام می‌شود در نظر بگیرید. به‌طور کلی

کمیت بی‌نهایت کوچک مشخصهٔ فرایند برای رفتن از حالت i به حالت f است. (صحبت از کار در یک حالت مفروض بی‌معنی است؛ تنها می‌توان از کار انجام‌شده در رفتن از یک حالت به حالت دیگر سخن گفت.) در این صورت، کار dW در حالت کلی یک دیفرانسیل ناکامل است. کار کل انجام‌شده توسط دستگاه از هر ماکروحالت i به ماکروحالت دیگر f را می‌توان چنین نوشت

$$W_{if} = \int_i^f dW \quad (۷.۱۱.۲)$$

که در آن انتگرال تنها مجموع مقادیر بی‌نهایت کوچک کار dW انجام‌شده در هر مرحلهٔ فرایند را نشان می‌دهد. ولی، به‌طور کلی مقدار انتگرال به فرایند خاص که برای رفتن از ماکروحالت i به ماکروحالت f انتخاب‌شده بستگی دارد.

مثال دستگاهی، مثلاً گازی را که حجم آن V تنها به پارامتر خارجی بستگی دارد در نظر بگیرید (شکل ۴.۷.۲). فرض کنید دستگاه به‌صورت شبه‌ایستا از ماکروحالت ابتدایی آن به حجم V_i به ماکروحالت انتهایی آن به حجم V_f برده می‌شود. (در جریان این فرایند دستگاه مجاز است تا با دستگاه دیگری گرما مبادله کند.) می‌توانیم فرایند خاص به‌کار رفته را با مشخص کردن فشار میانگین $\bar{p}(V)$ این دستگاه برای کلیهٔ مقادیری که حجم آن در جریان فرایند می‌پذیرد، توصیف کنیم. این رابطهٔ تابعی را می‌توان با منحنی شکل ۲.۱۱.۲ نشان داد و کار مربوطه با رابطهٔ (۴.۱۰.۲)، یعنی توسط مساحت زیر منحنی داده می‌شود. اگر دو فرایند متفاوت برای رفتن از i به f به‌کار رود که به ترتیب با منحنیهای پرو و نقطه‌چین دار \bar{p} برحسب V در شکل ۲.۱۱.۲ نشان داده شده‌اند، در این صورت مساحت زیر این دو منحنی متفاوت خواهد بود. بنابراین کار انجام‌شدهٔ W_{if} این دستگاه به تحقیق به فرایند خاص به‌کار رفته برای رفتن از i به f بستگی دارد.



شکل ۲.۱۱.۲ رابطهٔ میان فشار میانگین \bar{p} و حجم V برای دو فرایند شبه‌ایستای متفاوت.

به هنگام رفتن دستگاه از حالت i به ماکروحالت f ، $\Delta \bar{E}$ به فرایند بستگی ندارد، در حالی که W در حالت کلی بدان وابسته است. از آنجا، به موجب (۲.۸.۲) نتیجه می‌شود که Q نیز در حالت کلی به فرایند به‌کاررفته بستگی دارد. بدین ترتیب dQ درست یک مقدار بی‌نهایت کوچک گرمای جذب‌شده در جریان فرایند را نشان می‌دهد و مشابه dW در حالت کلی یک دیفرانسیل کامل نیست.

البته، اگر دستگاه عایق‌بندی گرمایی شده باشد، به گونه‌ای که $Q = 0$ ، معادله (۲.۸.۲) ایجاب می‌کند که

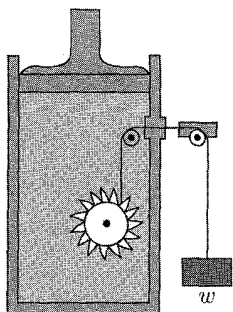
$$W_{if} = -\Delta \bar{E} \quad (۸.۱۱.۲)$$

بدین ترتیب، کار انجام‌شده تنها به اختلاف انرژی ماکروحالت‌های ابتدایی و انتهایی بستگی دارد و مستقل از فرایند است. بنابراین به نتیجه‌ای می‌رسیم که گاهی به آن "قانون اول ترمودینامیک" می‌گویند:

$$\left. \begin{array}{l} \text{اگر یک دستگاه به صورت گرمایی منزوی از یک ماکروحالت} \\ \text{ابتدایی به یک ماکروحالت انتهایی برده شود، کار انجام‌شده} \\ \text{توسط دستگاه مستقل از فرایند به‌کار رفته است.} \end{array} \right\} (۹.۱۱.۲)$$

گوشرد این گزاره بیان پایستگی انرژی است و در معرض آزمون تجربی مستقیم قرار دارد. برای مثال، می‌توان این نوع آزمایش را در نظر گرفت. یک استوانه عایق‌بندی‌شده گرمایی توسط پیستونی بسته شده است. استوانه محتوی دستگاهی متشکل از محلولی است که در آن چرخ پرده‌دار کوچکی غوطه‌ور است که می‌تواند از خارج توسط یک وزنه در حال سقوط، به حرکت درآید. کار بر روی این دستگاه می‌تواند با (الف) حرکت پیستون و یا (ب) چرخیدن چرخ پرده‌دار انجام شود. مقادیر متناظر کار را می‌توان برحسب کمیتهای مکانیکی با معلوم بودن (الف) فشار میانگین بر روی پیستون و جابه‌جایی آن و (ب) فاصله‌ای که وزنه شناخته‌شده پایین می‌آید، اندازه گرفت. با انجام چنین کاری دستگاه می‌تواند از ماکروحالت ابتداییش به حجم V_i و فشار \bar{p}_i به یک حالت انتهایی به حجم V_f و فشار \bar{p}_f برود. ولی این عمل را می‌توان به راههای مختلف انجام داد: مثلاً نخست با چرخاندن چرخ پرده‌دار و سپس حرکت دادن پیستون به مقدار خواسته‌شده؛ یا نخست با حرکت دادن پیستون و سپس چرخاندن چرخ پرده‌دار به تعداد چرخش مورد نظر؛ یا با انجام متوالی این دو نوع کار به مقادیرهای کمتر. گزاره (۹.۱۱.۲) بیان می‌کند که اگر کار کل انجام‌شده در هر یک از چنین

فرایندی اندازه‌گیری شود، نتیجه، همیشه یکسان است.*



شکل ۳.۱۱.۲ یک دستگاه به لحاظ گرمایی منزوی که کار بر روی آن می‌تواند از راههای مختلف انجام شود.

همین‌طور نتیجه می‌گیریم که اگر پارامترهای خارجی یک دستگاه ثابت نگه داشته شود به‌گونه‌ای که کاری انجام نشود، در این صورت $dW = 0$ و (۳.۸.۲) تبدیل می‌شود به

$$dQ = d\bar{E}$$

در نتیجه dQ دیفرانسیل کامل می‌شود. مقدار گرمای جذب‌شده Q در عبور از یک ماکروحالت به ماکروحالت دیگر در این صورت مستقل از فرایند به‌کار رفته است و تنها به اختلاف انرژی میانگین آنها بستگی دارد.

پیشنهاد برای مطالعه بیشتر

فرمولبندی آماری

R. C. Tolman: "The Principles of Statistical Mechanics," chaps. 3 and 9, Oxford University Press, Oxford, 1938. (This book is a classic in the field of statistical mechanics and is entirely devoted to a careful exposition of fundamental ideas. The chapters cited discuss ensembles of systems and the fundamental statistical postulate in classical and quantum mechanics, respectively.)

* چنین چرخ پره‌داری به‌طور تاریخی توسط ژول در قرن گذشته برای نشان دادن هم‌ارزی گرما و کار مکانیکی به‌کار رفته است. در آزمایشی که هم‌اکنون نام بردیم، می‌شد به جای چرخ پره‌دار یک مقاومت الکتریکی قرار داد که در آن کار الکتریکی با فرستادن جریان الکتریکی معلومی انجام گیرد.

- M. W. Zemansky: "Heat and Thermodynamics," 4th ed, chaps. 3 and 4, McGraw-Hill Book Company, New York, 1957.
- H. B. Callen: "Thermodynamics," secs. 1.1-1.7, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960. (The analogy mentioned on pp. 19 and 20 is particularly instructive.)

مسائل

- ۱.۲ ذره‌ای به جرم m می‌تواند در فضای یک‌بعدی آزادانه حرکت کند. مختصه مکان ذره با x و تکانه آن را با p نشان دهید. فرض کنید که ذره در داخل جعبه محصور شده است، به گونه‌ای که می‌توان آن را در فاصله $x = 0$ و $x = L$ یافت و فرض کنید که انرژی آن میان E و $E + \delta E$ قرار دارد. فضای فاز کلاسیک این ذره را رسم کنید، با نشان دادن ناحیه‌هایی که در دسترس ذره است.
- ۲.۲ دستگاهی متشکل از دو ذره با برهم‌کنش ضعیف هر یک به جرم m را که می‌توانند آزادانه در فضای یک‌بعدی حرکت کنند در نظر بگیرید. مختصات مکانی این دو ذره را به ترتیب به x_1 و x_2 و تکانه‌های آنها را به ترتیب به p_1 و p_2 نشان دهید. این ذرات در جعبه‌ای با دیواره‌هایی در $x = 0$ و $x = L$ محصور شده است. می‌دانیم که انرژی دستگاہ میان E و $E + \delta E$ قرار دارد. چون رسم یک فضای فاز چهاربعدی مشکل است، بخشهای فضای فاز مرتبط با x_1 و x_2 و p_1 و p_2 را جداگانه رسم کنید. در این نمودارها، ناحیه‌های دست‌یافتنی دستگاہ را نشان دهید.
- ۳.۲ مجموعه‌ای از نوسانگرهای هماهنگ کلاسیک را در فضای یک‌بعدی در نظر بگیرید:

(الف) جابه‌جایی x نوسانگر را برحسب زمان t برابر با $x = A \cos(\omega t + \varphi)$ بپذیرید. فرض کنید زاویه φ می‌تواند هر مقداری را در گستره $0 < \varphi < 2\pi$ با احتمال یکسان بپذیرد. بنابراین احتمال $w(\varphi)d\varphi$ آنکه φ در گستره میان φ و $\varphi + d\varphi$ قرار گیرد به‌سادگی برابر است با $w(\varphi)d\varphi = (2\pi)^{-1}d\varphi$. برای هر زمان ثابت t ، احتمال $P(x)dx$ را که x بین x و $x + dx$ قرار گیرد به‌دست آورید، با جمع زدن $w(\varphi)d\varphi$ بر روی کلیه زاویه‌های φ که برای آنها x در این گستره قرار دارد. $P(x)$ را برحسب A و x بیان کنید.

- (ب) فضای فاز کلاسیک مجموعه‌ای از نوسانگرهایی را در نظر بگیرید که انرژی آنها در گستره کوچک معلوم میان E و $E + \delta E$ قرار دارد. $P(x)dx$ را با به‌دست آوردن نسبت حجم فضای فاز در این گستره انرژی و گستره میان x و $x + dx$ به حجم کل فضای فاز که در گستره انرژی میان E و $E + \delta E$ قرار دارد، حساب کنید (شکل ۱.۳.۲). $P(x)$ را برحسب E و x بیان کنید. با ارتباط دادن E به دامنه A ، نشان دهید که نتیجه با آنچه در قسمت (الف) به‌دست آمده، یکی است.
- ۴.۲ یک دستگاہ منزوی متشکل از تعداد زیاد N ذره جایگزین شده دارای برهم‌کنش بسیار ضعیف

با اسپین $1/2$ را در نظر بگیرید. هر ذره دارای گشتاور مغناطیسی μ است که می‌تواند موازی یا پادموازی یک میدان اعمال شده H قرارگیرد. در این صورت، انرژی دستگاه $E = -(n_1 - n_2)\mu H$ است، که در آن n_1 تعداد اسپینهای موازی با H و n_2 تعداد اسپینهای پادموازی با H است.

(الف) گستره انرژی میان E و $E + \delta E$ را در نظر بگیرید که در آن δE در مقایسه با E بسیار کوچک ولی به‌طور ماکروسکوپی بزرگ است به گونه‌ای که $\delta E \gg \mu H$. تعداد کل حالت‌های $\Omega(E)$ که در این گستره انرژی قرار دارد، چقدر است؟

(ب) عبارتی برای $\ln \Omega(E)$ برحسب E بنویسید. این عبارت را با به‌کارگیری رابطه استرلینگ در ساده‌ترین شکل ساده آن پیوست (الف-۶-۲)، ساده کنید.

(ج) فرض کنید E در ناحیه‌ای قرار دارد که در آن $\Omega(E)$ قابل ملاحظه است، یعنی نزدیک به مقادیرهای حدی $\pm N\mu H$ که می‌شد فرض کرد، نیست. در این مورد با استفاده از تقریب گاوسی در قسمت (الف) عبارت ساده‌ای برای $\Omega(E)$ برحسب E به‌دست آورید.

۵.۲ کمیت بی‌نهایت کوچک زیر را در نظر بگیرید

$$A dx + B dy \equiv dF$$

که در آن دو کمیت A و B هر دو تابعی از x و y هستند.

(الف) فرض کنید که dF دیفرانسیل کامل است، در نتیجه $F = F(x, y)$. نشان دهید که A و B از این شرط پیروی می‌کنند

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$$

(ب) اگر dF یک دیفرانسیل کامل باشد، نشان دهید $\int dF$ در طول هر مسیر بسته‌ای در صفحه xy باید صفر شود.

۶.۲ کمیت بی‌نهایت کوچک زیر را در نظر بگیرید

$$(x^2 - y)dx + x dy \equiv dF \quad (1)$$

(الف) آیا این یک دیفرانسیل کامل است؟

(ب) انتگرال $\int dF$ را میان نقاط $(1, 1)$ و $(2, 2)$ و $(2, 1)$ و $(1, 1)$ در روی مسیره‌های خط راستی که نقاط زیر را به هم وصل می‌کنند، حساب کنید:

$$(1, 1) \rightarrow (1, 2) \rightarrow (2, 2)$$

$$(1, 1) \rightarrow (2, 1) \rightarrow (2, 2)$$

$$(1, 1) \rightarrow (2, 2)$$

(ج) فرض کنید که دو طرف رابطه (۱) بر x^2 تقسیم شده است. این عمل به کمیت $dG = dF/x^2$ منجر می‌شود. آیا dG یک دیفرانسیل کامل است؟

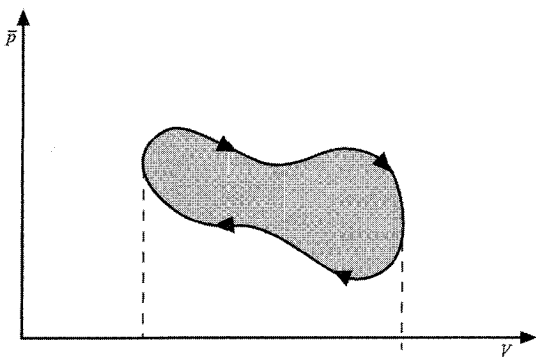
(د) انتگرال $\int dG$ را در طول سه مسیر قسمت (ب) حساب کنید.

۷.۲ ذره‌ای را در نظر بگیرید که در جعبه‌ای مکعب شکل با یالهای $L_x = L_y = L_z$ محصور شده است. ترازهای انرژی ممکن این ذره در این صورت با (۳.۱.۲) داده می‌شود.

(الف) فرض کنید ذره در حالت مفروضی است که با مقادیر خاص سه عدد درست n_x, n_y, n_z مشخص می‌شود. با در نظر گرفتن چگونگی تغییر انرژی این حالت به هنگامی که طول جعبه به طور شبه‌ایستا به مقدار اندک dL_x تغییر می‌کند، نشان دهید نیرویی که ذره در این حالت بر دیواره عمود بر محور x ها وارد می‌کند با $F_x = -\partial E / \partial L_x$ داده می‌شود.

(ب) نیروی وارد بر واحد سطح (فشار) این دیواره را به طور صریح حساب کنید. با میانگین‌گیری بر روی کلیه حالتها، عبارتی را برای فشار میانگین وارد بر این دیواره به دست آورید. (از این خاصیت که مقادیر میانگین $\bar{n}_x^2 = \bar{n}_y^2 = \bar{n}_z^2$ باید به سبب تقارن همگی برابر باشد، سود ببرید.) نشان دهید که این فشار میانگین را می‌توان به سادگی برحسب انرژی میانگین \bar{E} ذرات و حجم $V = L_x L_y L_z$ جعبه بیان کرد.

۸.۲ دستگاهی در معرض یک فرایند شبه‌ایستاست که در نمودار فشار میانگین \bar{p} برحسب حجم به صورت منحنی بسته نشان داده شده است. (نمودار را ببینید. این فرایند را "چرخه‌ای" می‌نامند زیرا حالت نهایی دستگاه ماکروحالتی است که با ماکروحالت ابتدایی یکی است.) نشان دهید که کار انجام شده توسط دستگاه با مساحت محدود به منحنی بسته داده می‌شود.



۹.۲ کشش در سیمی به طور شبه‌ایستا از F_1 به F_2 افزایش می‌یابد. اگر سیم به طول L ، سطح مقطع A و مدول یانگ Y باشد، کار انجام شده را حساب کنید.

۱۰.۲ فشار میانگین \bar{p} مقداری گاز دارای عایق‌بندی گرمایی برحسب حجم V به موجب این

رابطه تغییر می‌کند

$$\bar{p}V^\gamma = K$$

که در آن γ ، K مقادیر ثابتی هستند. کار انجام شده این گاز را در یک فرایند شبه‌ایستا از یک ماکروحالت با فشار \bar{p}_i و حجم V_i تا ماکروحالت دارای فشار \bar{p}_f و حجم V_f به دست آورید. پاسخ خود را برحسب \bar{p}_i ، V_i ، \bar{p}_f ، V_f و γ بیان کنید.

۱۱.۲ در یک فرایند شبه‌ایستای $A \rightarrow B$ (نمودار را ببینید) که در آن گرمایی با محیط تبادل نمی‌شود، فشار میانگین \bar{p} مقدار معینی از گاز برحسب حجم آن V طبق این رابطه تغییر می‌کند

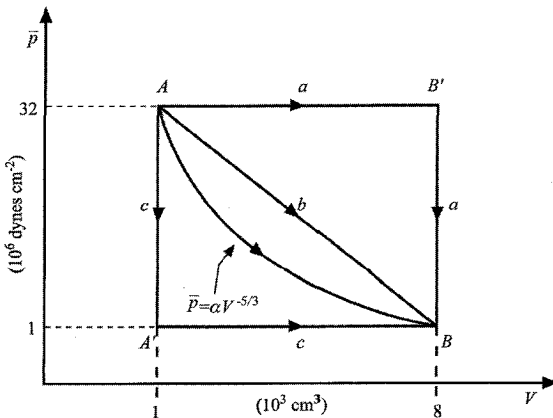
$$\bar{p} = \alpha V^{-5/3}$$

که در آن α مقدار ثابتی است. کار انجام شده و گرمای خالص جذب شده توسط دستگاه را در هر یک از سه فرایند زیر حساب کنید که در همه آنها دستگاه از ماکروحالت A به ماکروحالت B می‌رود.

(الف) دستگاه از حجم ابتدایی تا حجم انتهاییش منبسط می‌شود و گرما اضافه می‌شود تا فشار ثابت بماند. سپس حجم در این صورت ثابت نگه داشته می‌شود تا گرما خارج شود و فشار به $10^6 \text{ dynes cm}^{-2}$ کاهش یابد.

(ب) حجم افزایش می‌یابد و گرما تأمین می‌شود تا فشار به طور خطی نسبت به حجم کاهش یابد.

(ج) دو مرحله فرایند (الف) با ترتیب معکوس انجام می‌پذیرد.



ترمودینامیک آماری

اصل موضوع آماری بنیادی احتمالات پیشینی یکسان را می‌توان به عنوان مبنای کل نظریه دستگاههای در حال تعادل به کار برد. به علاوه، فرضیهایی که در پایان بخش ۳.۲ (که براساس اعتبار مفروض قضیه H) بیان کردیم نیز درباره دستگاههای منزوی که در تعادل نیستند حکم می‌کند که این دستگاهها متمایل به نزدیک شدن به وضعیتهای تعادل نهایی هستند (که با توزیع آماری یکنواخت بر روی حالت‌های دست‌یافتنی مشخص می‌شود که اصل موضوع بنیادی ایجاب می‌کند). در این فصل نشان خواهیم داد که چگونه این گزاره‌های بنیادی به برخی نتیجه‌گیریهای عام مربوط به کلیه دستگاههای ماکروسکوپی می‌انجامد. نتیجه‌های مهم و روابطی که بدین ترتیب برقرار شده، چارچوب رشته "مکانیک آماری تعادل" یا همان‌طور که گاهی گفته می‌شود "ترمودینامیک آماری" را تشکیل می‌دهد. در واقع، بخش اعظم این کتاب با دستگاههای در تعادل سروکار خواهد داشت و در نتیجه تکمیل اندیشه‌های بنیادی است که در این فصل توسعه می‌یابد.

برگشت‌ناپذیری و دستیابی به تعادل

۱.۳ شرایط تعادل و قیود

دستگاهی منزوی را که می‌دانیم انرژی آن در گستره باریکی قرار دارد، در نظر بگیرید. طبق معمول،

تعداد حالت‌های دست‌یافتنی این دستگاه را با Ω نشان می‌دهیم. با توجه با اصل موضوع بنیادی، می‌دانیم که در حالت تعادل، احتمال اینکه دستگاه در هر یک از این حالت‌ها یافته شود یکسان است. به اختصار آنچه را که "حالت‌های دست‌یافتنی" نامیده‌ایم، یادآوری می‌کنیم. به طور کلی، شرایط مشخصی وجود دارد که می‌دانیم دستگاه از آنها پیروی می‌کند. این شرایط همچون قید عمل می‌کنند و تعداد حالت‌هایی را، که دستگاه می‌تواند بدون نقض این شرایط در آنها یافته شود، محدود می‌کند. در این صورت، حالت‌های دست‌یافتنی کلیه حالت‌هایی است که با این قیود سازگارند.

قیود را می‌توان با تعیین مقدار برخی پارامترهای y_1, y_2, \dots, y_n که دستگاه را در مقیاس ماکروسکوپی مشخص می‌کند، به صورت کمی‌تر بیان کرد. در نتیجه، تعداد حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه به مقدار این پارامترها بستگی دارد؛ یعنی می‌توان این رابطه تابعی را

$$\Omega = \Omega(y_1, \dots, y_n)$$

برای تعداد حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه به هنگامی نوشت که هر پارامتر نشانه‌گذاری شده با α ، در گستره میان y_α و $y_\alpha + \delta y_\alpha$ قرار دارد. برای مثال، یک پارامتر y_α می‌تواند حجم یا انرژی دستگاهی را نشان دهد. برخی نمایش‌های واقعی را به دست خواهیم داد.

مثال ۱ دستگاهی را که در شکل ۲.۳.۲ نشان داده شده است در نظر بگیرید که در آن یک جعبه یا تیغه‌ای به دو قسمت مساوی، هر یک به حجم V_i ، تقسیم شده است. نیمه چپ جعبه پر از گاز است، در حالی که قسمت راست آن خالی است. در اینجا تیغه همچون قیدی عمل می‌کند که تنها حالت‌هایی از دستگاه را که مختصات کلیه مولکول‌های آن در طرف چپ جعبه قرار دارد دست‌یافتنی می‌سازد. به بیان دیگر، حجم دست‌یافتنی V گاز پارامتری است که دارای مقدار از قبل تعیین‌شده $V = V_i$ است.

مثال ۲ دستگاه $A^{(0)}$ متشکل از دو دستگاه A و A' را که با یک تیغه عایق گرمایی، از یکدیگر جدا شده است، در نظر بگیرید (شکل ۱.۷.۲). این تیغه به منزله قیدی است که باعث می‌شود هیچ انرژی میان A و A' مبادله نشود. پس، تنها حالت‌هایی از $A^{(0)}$ دست‌یافتنی هستند که دارای این خاصیت باشند که انرژی A در مقدار معین $E = E_i$ ثابت بماند، در حالی که انرژی A' در مقدار تصریح‌شده دیگر $E' = E'_i$ ثابت باقی می‌ماند.

مثال ۳ دستگاه شکل ۱.۸.۲ را در نظر بگیرید که در آن یک پیستون عایق گرمایی، دو گاز A و A' را از یکدیگر جدا می‌کند. اگر پیستون در جای خود ثابت بماند، در این صورت این پیستون چون قیدی عمل می‌کند که تنها آن حالت‌هایی از دستگاه را دست‌یافتنی می‌سازد که در آن A مولکول در حجم ثابت مفروض V_i قرار دارد، در حالی که A' مولکول در حجم ثابت معلوم V_f .

فرض کنید که وضعیت اولیه با قیود مفروض یکی از حالت‌های تعادلی است که در آن دستگاه منزوی با احتمال یکسان در هر یک از Ω_i حالت دست‌یافتنی‌اش یافته می‌شود. فرض کنید اکنون برخی از قیدها را برداریم. در این صورت، کلیه حالت‌هایی که پیشتر در دسترس دستگاه بود هنوز دست‌یافتنی است؛ اما، به‌طور کلی، حالت‌های اضافی بسیاری نیز دست‌یافتنی خواهد شد. برداشتن قیدها، در این صورت، فقط می‌تواند تعداد حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه را زیاد کند یا آنها را بی‌تغییر باقی‌گذارد. با نشان دادن تعداد حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه با Ω_f ، می‌توان نوشت

$$\Omega_f \geq \Omega_i \quad (1.1.3)$$

توجه خود را به مجموعه معرفی از دستگاه‌های مشابه دستگاه موردنظر معطوف می‌کنیم و فرض کنید، هنگامی که قیدها برداشته می‌شود، $\Omega_f > \Omega_i$. بلافاصله بعد از برداشتن قیدها، دستگاه در مجموعه در هیچ یک از حالت‌هایی نخواهد بود که قبلاً وجود آنها منتفی شده بود. اما در این صورت دستگاه‌ها تنها کسر

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} \quad (2.1.3)$$

از حالت‌های Ω_f را که اکنون در دسترس آنهاست، اشغال می‌کنند. این یک وضعیت تعادل نیست. در واقع، اصل موضوع ما نشان می‌دهد که در وضعیت نهایی سازگار با نبودن قیود، احتمال اینکه دستگاه‌ها که هر یک از حالت‌های Ω_f را اشغال کنند یکسان است. اگر $\Omega_f \gg \Omega_i$ باشد، وضعیت خاصی که در آنها دستگاه تنها در روی حالت‌های ابتدایی Ω_i توزیع شده باشد بسیار نامحتمل است؛ به‌طور دقیق، احتمال رخ دادن این وضع با رابطه (۲.۱.۳) داده می‌شود. در توافق با فرضی که در پایان بخش ۳.۲ مورد بحث قرار گرفت، در این صورت تمایل شدیدی وجود دارد که وضعیت در طول زمان تغییر کند تا حالت تعادل نهایی بسیار محتمل‌تری حاصل شود که در آن دستگاه‌های مجموعه به‌طور مساوی بر روی حالت‌های ممکن Ω_f توزیع شده‌اند.

این گزاره‌ها را با مثالهای قبلی به نمایش می‌گذاریم

مثال ۱ فرض کنید که تیغه شکل ۲.۳.۲ برداشته شود. اکنون دیگر هیچ قیدی وجود ندارد که مانع از آن شود تا مولکولی نیمه راست جعبه را اشغال کند. بنابراین احتمال اینکه کلیه مولکولها در نصفه چپ متمرکز بمانند، فوق‌العاده کم است. برعکس، مولکولها در اطراف به حرکت در می‌آید تا به‌طور کاتوره‌ای در سراسر جعبه توزیع شوند. در این وضعیت نهایی، احتمال اینکه هر مولکول در هر جایی در جعبه یافت شود یکسان است.

فرض کنید که این حالت نهایی در غیاب تیغه حاصل شده است. در این صورت احتمال P_i به وجود آمدن وضعی که در آن کلیه مولکولها از نو در نیمه چپ جعبه متمرکز شوند، چقدر است؟ احتمال یافتن یک مولکول مفروض در نصفه چپ جعبه $1/2$ است. بنابراین، احتمال P_i یافتن همزمان کلیه N مولکول در نصفه چپ به‌سادگی از ضرب کردن احتمالات متناظر هر مولکول در نصفه چپ به‌دست می‌آید، یعنی،

$$P_i = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

هنگامی که N هم‌مرتبه عدد آووگادرو، یعنی $N \approx 6 \times 10^{23}$ است، این احتمال به‌طور شگفت‌آوری کوچک است، یعنی،

$$P_i \approx 10^{-2 \times 10^{23}}$$

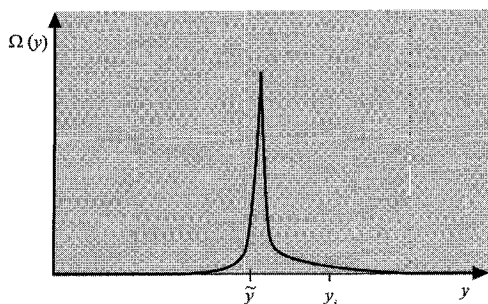
مثال ۲ فرض کنید که تیغه شکل ۱.۷.۲ رسانای گرما باشد. در این صورت قید پیشین برداشته می‌شود، زیرا اکنون دستگاههای A و A' آزادند تا با یکدیگر انرژی مبادله کنند. تعداد حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه ترکیبی $A^{(0)} = A + A'$ ، به‌طور کلی بسیار بیشتر است اگر A انرژی را به مقدار جدیدی تنظیم کند (و همین‌طور اگر A' انرژی را به گونه‌ای تنظیم کند که انرژی کل دستگاه منزوی $A^{(0)}$ بی‌تغییر بماند). بنابراین محتملترین وضع تعادل نهایی هنگامی به‌دست می‌آید که چنین تنظیمی بر اثر انتقال گرما میان دو دستگاه صورت گیرد.

مثال ۳ فرض کنید که قید پیستون در شکل ۱.۸.۲ برداشته می شود، به گونه ای که بتواند آزادانه حرکت کند. در این صورت تعداد حالت های دست یافتنی دستگاه ترکیبی $A + A'$ ، به طور کلی بسیار افزایش می یابد اگر حجم A و A' مقادیری را بپذیرند که با مقادیر ابتدایی تفاوت چشمگیری داشته باشد. بنابراین یک وضعیت تعادل نهایی بسیار محتملتر برای دستگاه مرکب $A + A'$ حاصل می شود اگر پیستون طوری حرکت کند تا حجم های A و A' را به این مقادیر جدید بیاورد.* همان طور که انتظار داریم (و بعد ثابت خواهیم کرد)، این وضعیت تعادل نهایی مربوط به هنگامی است که فشارهای میانگین هر دو گاز یکی شود به گونه ای که پیستون در تعادل مکانیکی باشد.

این بحث را می توان برحسب پارامترهای مناسب y_1, \dots, y_n دستگاه بیان کرد. فرض کنید که قیدی برداشته شود؛ برای مثال، یکی از پارامترها (که برای سهولت y می نامیم) و در ابتدا مقدار $y = y_i$ را داشته، اکنون آزادانه تغییر کند. چون کلیه حالت های در دسترس دستگاه دارای احتمال پیشین یکسانی است، توزیع احتمال $P(y)$ یافتن دستگاه در گستره میان y و $y + \delta y$ با تعداد حالت های دست یافتنی دستگاه، هنگامی که پارامتر در این گستره قرار دارد، متناسب است، یعنی،

$$P(y) \propto \Omega(y) \quad (3.1.3)$$

این احتمال وقوع مقادیر ممکن y را ایجاب می کند که به طور کلی با وضعیت ابتدایی که در آن کلیه دستگاه های مجموعه با مقدار $y = y_i$ مشخص می شد (شکل ۱.۱.۳) کاملاً متفاوت است. در نتیجه در غیاب قیدها، مقدار $y = y_i$ برای پارامترهای موجود بیکریبندی بسیار نامحتملی را



شکل ۱.۱.۳ نمودار طرح داری که تعداد حالت های $\Omega(y)$ در دسترس یک دستگاه را برحسب پارامتر y نشان می دهد. مقدار اولیه y پارامتر با y_i نشان داده شده است.

* پیستون می تواند قبل از استقرار در وضع تعادل نهاییش، چندین بار به جلو و عقب نوسان کند.

نشان می‌دهد. در نتیجه، وضعیت برحسب زمان تغییر می‌کند تا توزیع یکنواخت دستگاهها بر روی حالت‌های دست‌یافتنی حاصل شود، یعنی مقادیر مختلف y با احتمال‌های متناظر داده شده توسط (۳.۱.۳) به دست آید. معمولاً $\Omega(y)$ دارای بیشینه‌ای بسیار باریک در مقداری چون \tilde{y} است. در این حالت، در عمل کلیه دستگاهها در وضعیت تعادل نهایی دارای مقادیر متناظر با محتملترین حالتی خواهند بود که در آن y بسیار به \tilde{y} نزدیک است. پس، اگر در ابتدا، $y_i \neq \tilde{y}$ باشد، پارامتر y بعد از برداشتن قید تغییر می‌کند تا به مقادیر نزدیک \tilde{y} برسد که در آن Ω بیشینه است. این بحث را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

اگر برخی از قیدهای یک دستگاه منزوی برداشته شود، پارامترهای دستگاه طوری تنظیم می‌شوند که $\Omega(y_1, y_2, \dots, y_n)$ بیشینه شود. برحسب نمادها،

$$\Omega(y_1, y_2, \dots, y_n) \rightarrow \text{بیشینه} \quad (۴.۱.۳)$$

۲.۳ فرایندهای برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر

فرض کنید که وضعیت تعادل نهایی حاصل شده است به طوری که دستگاههای مجموعه بر روی Ω_f حالت نهایی دست‌یافتنی به طور یکنواخت توزیع شده‌اند. اکنون اگر قیدها برقرار شوند، دستگاههای مجموعه باز این Ω_f حالت را با احتمال یکسان اشغال می‌کند. بنابراین، اگر $\Omega_f > \Omega_i$ باشد، تنها برقراری قیدها، وضعیت اولیه را برنمی‌گرداند. وقتی دستگاهها بر روی Ω_f حالت به طور کاتوره‌ای توزیع شوند، تنها اعمال یا اعمال مجدد یک قید نمی‌تواند موجب آن شود تا دستگاه خودبه‌خود از برخی حالت‌های ممکن خود خارج شوند تا رده‌ای از حالت‌های محدودتری را اشغال کند. نه حذف هر قید دیگر می‌تواند وضعیت را بهتر کند؛ تنها می‌تواند به وضعیتی بینجامد که در آن حالت‌های بیشتری در اختیار دستگاه قرار گیرد تا بتوان دستگاه را در آنها نیز یافت.

دستگاهی منزوی را (یعنی، دستگاهی را که نمی‌تواند انرژی را به شکل گرما یا کار با دستگاه دیگری مبادله کند) در نظر بگیرید و فرض کنید فرایندی رخ می‌دهد که در آن دستگاه از وضعیت اولیه به وضعیتی نهایی می‌رود. اگر وضع نهایی چنان باشد که اعمال یا برداشتن قیدهای این دستگاه منزوی نتواند حالت اولیه را برقرار سازد، در این صورت فرایند "برگشت‌ناپذیر" نامیده می‌شود. از طرف دیگر، اگر چنان باشد که اعمال یا برداشتن قیدها بتواند وضع اولیه را برقرار سازد، در این صورت فرایند "برگشت‌پذیر" نام دارد.

با توجه به این تعریفها می‌توان گفت که، برداشتن اولیه قیدها در حالت $\Omega_f > \Omega_i$ یک فرایند برگشت‌ناپذیر است. البته، می‌توان با مورد خاصی برخورد کرد که در آن برداشتن ابتدایی

قیدها تعداد حالت‌های دست‌یافتنی را تغییر ندهد به گونه‌ای که $\Omega_f = \Omega_i$ باشد. در این صورت دستگاه که در ابتدا در تعادل و با احتمال یکسان در هر حالتی از Ω_i حالت‌های خود بوده است، به‌سادگی با توزیع یکنواخت و احتمال یکسان بر روی این حالتها باقی خواهد ماند. تعادل دستگاه در این‌صورت کاملاً مختل نشده است، به گونه‌ای که این فرایند خاص برگشت‌پذیر است.

این ملاحظات را باز با مثالهای پیشین روشن می‌سازیم:

مثال ۱ همین که مولکولها در حال تعادل باشند به‌طور یکنواخت در سراسر جعبه توزیع شوند، عمل ساده‌ی قراردادن تیغه وضعیت اصلی را تغییر نمی‌دهد. مولکولها هنوز در سراسر جعبه به‌طور یکنواخت توزیع شده باقی می‌مانند. بنابراین، برداشتن اولیه‌ی تیغه یک فرایند برگشت‌ناپذیر را تشکیل می‌دهد.

این بدان معنی نیست که حالت اولیه‌ی این دستگاه نمی‌تواند هرگز برقرار شود. برقراری امکان‌پذیر است، به شرطی که دستگاه منزوی نگه داشته نشود و بلکه مجاز باشد با دستگاههای دیگر برهم‌کنش کند. برای مثال، در وضعیت کنونی می‌توان پیستون نازکی را انتخاب کرد که در ابتدا بر دیواره‌ی سمت راست جعبه منطبق باشد. اکنون می‌توان وسیله خارجی دیگر A' (مثلاً یک وزنه در حال سقوط) را به‌کار برد تا پیستون را به مرکز جعبه ببرد در نتیجه بر روی گاز کار انجام دهد تا آن را در مقابل فشار حاصل از گاز، در نیمه‌ی چپ جعبه دو مرتبه تراکم کند. حجم گاز اکنون به مقدار اولیه‌ی V_0 آن برگشته و نیمه‌ی راست جعبه مانند گذشته خالی است. ولی انرژی گاز به سبب کار انجام‌شده بر روی آن در جریان تراکم مجدد، بیش از مقدار اولیه‌ی آن است. برای بازگرداندن انرژی گاز به مقدار اولیه‌ی آن، اکنون می‌توان دستگاه را در تماس گرمایی با دستگاه مناسب A'' قرار داد تا گاز مقدار گرمای لازم را از دست بدهد. بنابراین گاز به وضعیت اولیه‌ی خود بازگشته، حجم و انرژی آن با مقدارهای اولیه یکی است.

البته، دستگاه منزوی $A^{(0)}$ شامل گاز و دستگاههای A' و A'' به وضع اولیه باز نگشته است، زیرا دستگاههای A' و A'' در این فرایند تغییر کرده‌اند. فرایند برای کل دستگاه $A^{(0)}$ هنوز برگشت‌ناپذیر است. در واقع، با رها کردن وزنه برای حرکت دادن پیستون و با حذف عایق‌بندی گرمایی برای تبادل گرما با A'' ، قیدهای $A^{(0)}$ را برداشته‌ایم و تعداد حالت‌های در دسترس این دستگاه منزوی را افزایش داده‌ایم.

مثال ۲ فرض کنید که برهم‌کنش گرمایی میان A و A' برقرار شده است و دستگاهها در تعادل‌اند. تنها عایق‌بندی گرمایی دربارهٔ تیغه، انرژیهای جدید A و A' را تغییر نمی‌دهد. نمی‌توان دستگاه $A + A'$ را با برقراری جریان گرما در جهت عکس با تبادل خودبه‌خود گرما، به وضع اولیه بازگرداند (جز آنکه برهم‌کنش مناسب با دستگاههای خارجی را وارد کنیم). بنابراین، انتقال گرمای اولیه فرایندی برگشت‌ناپذیر است.

البته مورد خاصی ممکن است پیش آید که در آن انرژی اولیهٔ دستگاههای A و A' چنان باشد که رساناسازی تیغهٔ اولیه، تعداد حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه مرکب $A + A'$ را تغییر ندهد. در این صورت، تبادل انرژی خالصی بین A و A' به وقوع نمی‌پیوندد و فرایند برگشت‌پذیر است.

مثال ۳ این نیز به‌طور کلی یک فرایند برگشت‌ناپذیر است. تنها مفیدکردن پیستون در مکان جدید آن، به گونه‌ای که نتواند آزادانه حرکت کند، حجمهای اولیهٔ گازها را برقرار نمی‌کند.

بحث این بخش را می‌توان به این صورت خلاصه کرد که اگر برخی از قیدهای دستگاه منزوی در تعادل برداشته شود، تعداد حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه فقط می‌تواند افزایش یابد یا به همان مقدار باقی بماند، یعنی $\Omega_f \geq \Omega_i$.

اگر $\Omega_f = \Omega_i$ باشد، در این صورت دستگاهها در مجموعهٔ معرّف قبلاً با احتمال یکسان بر روی کلیهٔ حالت‌های در دسترسشان توزیع شده‌اند. بنابراین، دستگاهها همیشه در تعادل می‌مانند و فرایند برگشت‌پذیر است.

اگر $\Omega_f > \Omega_i$ باشد، در این صورت توزیع دستگاهها بر روی حالت‌های ممکن در مجموعهٔ معرّف توزیعی بسیار نامتحرک است. بنابراین، دستگاه برحسب زمان تغییر می‌کند تا محتملترین وضعیت تعادل نهایی توزیع یکنواخت دستگاهها بر روی حالت‌های دست‌یافتنی حاصل شود. تعادل در کلیهٔ مراحل فرایند حکمفرما نیست و فرایند برگشت‌ناپذیر است.

ملاحظات بر مقیاسهای زمانی معنی‌دار توجه کنید که هیچ‌گاه هیچ حکمی دربارهٔ آهنگ یک فرایند نکرده‌ایم، یعنی دربارهٔ زمان واهلش τ لازم برای رسیدن یک دستگاه به وضعیت تعادل نهایی. پاسخی به این گونه پرسشها را تنها می‌توان با تحلیل تفصیلی برهم‌کنشهای

میان ذرات به دست آورد، زیرا این برهم‌کنشها مسئول تغییر دستگاه در طول زمان هستند که باعث رسیدن به حالت تعادل نهایی را فراهم می‌آورند. زیبایی استدلالهای احتمالاتی کلی دقیقاً در این واقعیت نهفته است که اطلاعاتی دربارهٔ وضعیتهای تعادل به دست می‌دهد، بدون اینکه تحلیلهای تفصیلی مشکل برهم‌کنشهای میان ذرات بسیار زیاد یک دستگاه را به‌کارگیرد.

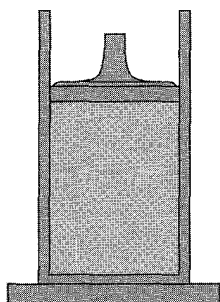
بنابراین، استدلالهای احتمالاتی کلی مکانیک آماری عموماً به بررسی وضعیتهای تعادل که برحسب زمان تغییر نمی‌کند، محدود می‌شود. ولی این محدودیت آنقدرها که در نگاه اول به نظر می‌رسد، شدید نیست. پارامتر در واقع مهم زمان مورد توجه تجربی t_{exp} در مقایسه با زمانهای واهلش τ با معنای دستگاه موردنظر است. در واقع سه مورد می‌تواند پیش بیاید.

۱. $T \ll t_{\text{exp}}$: در این مورد دستگاه، در مقایسه با زمان تجربی مورد توجه، خیلی سریع به تعادل می‌رسد. پس، استدلالهای احتمالاتی مربوط به وضعیت تعادل حاصل، به تحقیق قابل استفاده است.

۲. $T \gg t_{\text{exp}}$: این مورد حد مخالف مورد پیشین است که در آن تعادل، در مقایسه با زمانهای تجربی بسیار به کندی حاصل می‌شود. در اینجا اگر قیدهایی را وارد کنیم که تا مانع از رسیدن دستگاه به حالت تعادل شود، وضعیت به گونهٔ قابل ملاحظه‌ای تغییر نخواهد کرد. ولی در حضور این قیدها دستگاه در وضعیت تعادل خواهد بود؛ در نتیجه دستگاه را می‌توان باز با استدلالهای احتمالاتی کلی بررسی کرد.

مثال ۱ فرض کنید که تیغهٔ شکل (۱.۷.۲) دارای رسانندگی گرمایی بسیار کمی است، به گونه‌ای که مقدار انرژی منتقل شده میان A و A' در طول زمان آزمایش t_{exp} موردنظر بسیار اندک است. در این صورت وضع اساساً همان خواهد بود که اگر تیغه عایق گرما می‌بود؛ در این مورد A و A' هر دو می‌توانستند جداگانه در تعادل گرمایی در نظر گرفته شوند و مطابق آن بررسی گردند.

مثال ۲ به‌عنوان مثال دوم، وضعیت شکل ۱.۲.۳ را در نظر بگیرید. در اینجا گاز در یک استوانه است که در آن توسط پیستون متحرکی بسته شده است و کل دستگاه بر روی میز کاری در آزمایشگاه قرار دارد. هنگامی که پیستون به پایین رانده شده سپس رها شود، با دورهٔ t_{osc} اطراف وضعیت تعادلش نوسان می‌کند. در این مسئله دو زمان واهلش معنی‌دار وجود دارد. اگر پیستون ناگهان جابه‌جا شود، زمان τ_{th} طول می‌کشد تا آنکه گاز



میز آزمایشگاه

شکل ۱.۲.۳ ترتیب تجربی که در آن گازی در استوانه‌ای قرار دارد و با یک پیستون که می‌تواند آزادانه حرکت کند، بسته شده است. گاز با میز آزمایشگاه در تماس گرمایی است.

بر اثر تبادل گرما با میز کار آزمایشگاه، دوباره با آن به تعادل گرمایی برسد؛ همین‌طور زمان طول می‌کشد تا گاز مولکولی تعادل داخلی را به دست آورد به گونه‌ای که دوباره بر روی کل حالت‌های دست‌یافتنی‌اش به‌طور یکنواخت توزیع شود. معمولاً $T_{\text{int}} \ll T_{\text{th}}$ است. اگر زمان موردنظر تجربی (که در اینجا دوره نوسان t_{osc} است) به گونه‌ای باشد که

$$T_{\text{int}} \ll t_{\text{osc}} \ll T_{\text{th}}$$

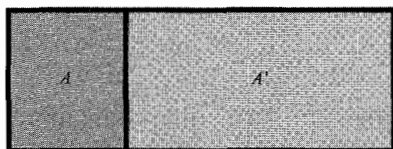
می‌توان مسئله را با در نظر گرفتن اینکه گاز در یک ماکروحالت متناظر با وضعیت لحظه‌ای پیستون همیشه در حال تعادل داخلی است، و نیز دیواره‌های استوانه به‌طور گرمایی عایق هستند، با تقریب ضرب بررسی کرد.

۳. $T \approx t_{\text{exp}}$: در این مورد زمان لازم برای رسیدن به تعادل با معنای تجربی قابل مقایسه است. توزیع آماری دستگاه بر روی حالت‌های دست‌یافتنی در این صورت یکنواخت نیست و در طول زمان موردنظر تغییر می‌کند در این صورت با مسئله مشکلی روبه‌رو هستیم که نمی‌تواند به یک بحث وضعیتهای تعادلی تحول یابد.

برهم‌کنش گرمایی میان دستگاه‌های ماکروسکوپی

۳.۳ توزیع انرژی میان دستگاه‌های در تعادل

اکنون برهم‌کنش گرمایی میان دو دستگاه ماکروسکوپی A و A' را به تفصیل بیشتر مورد بحث قرار دهیم. انرژی این دستگاه‌ها را به ترتیب با E و E' نشان خواهیم داد. برای راحتی، فرض کنید که این مقیاس‌های انرژی به ترتیب به بازه‌های کوچک برابر به ترتیب با اندازه δE و $\delta E'$ تقسیم‌بندی



شکل ۱.۳.۳ دو دستگاه ماکروسکوپی A و A' در برهم‌کنش گرمایی با یکدیگر.

شده است؛ سپس تعداد حالت‌های A را در گستره E و $E + \delta E$ با $\Omega(E)$ و تعداد حالت‌های A' در گستره میان E' و $E' + \delta E'$ را با $\Omega'(E')$ نشان می‌دهیم.

فرض کنید که دستگاهها دارای عایق‌بندی گرمایی نیستند، به گونه‌ای که می‌توانند آزادانه تبادل انرژی کنند. (فرض شده است که پارامترهای خارجی دستگاه ثابت می‌ماند؛ بنابراین انتقال انرژی به شکل گرماست.) دستگاه مرکب $A^{(*)} \equiv A + A'$ منزوی است و بنابراین انرژی کل آن $E^{(*)}$ ثابت است. با وجود این انرژی هر دستگاه به‌طور جداگانه ثابت نیست، زیرا هر دستگاه می‌تواند با دستگاه دیگر تبادل انرژی کند. وقتی درباره تماس گرمایی میان دو دستگاه صحبت می‌کنیم، همیشه فرض می‌کنیم که برهم‌کنش میان دستگاهها ضعیف است به گونه‌ای که انرژیهای آنها را می‌توان به‌سادگی جمع کرد. بنابراین می‌توان نوشت

$$E + E' = E^{(*)} = \text{ثابت} \quad (1.3.3)$$

گوشزد هامیلتونی (یا انرژی) \mathcal{H} دستگاه مرکب را می‌توان همیشه بدین شکل نوشت

$$\mathcal{H}^{(*)} = \mathcal{H} + \mathcal{H}' + \mathcal{H}^{(\text{int})}$$

که در آن \mathcal{H} تنها به متغیرهای توصیف‌کننده A ، \mathcal{H}' تنها به متغیرهای توصیف‌کننده A' و عبارت برهم‌کنش $\mathcal{H}^{(\text{int})}$ به متغیرهای هر دو دستگاه بستگی دارد.* این آخرین عبارت $\mathcal{H}^{(\text{int})}$ نمی‌تواند صفر باشد، زیرا در این صورت دو دستگاه ابتدا برهم‌کنش نخواهد کرد و راهی برای تبادل انرژی و در نتیجه با یکدیگر به تعادل رسیدن وجود نخواهد داشت. ولی فرض برهم‌کنش ضعیف آن است که هر چه $\mathcal{H}^{(\text{int})}$ متناهی است، در مقایسه با \mathcal{H} و \mathcal{H}' به‌طور صرف‌نظر کردنی کوچک است.

* برای مثال، برای دو ذره که در فضای یک‌بعدی حرکت می‌کند،

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{p'^2}{2m'} + U(x, x')$$

که در آن جمله‌های اول انرژی جنبشی آنها را بیان می‌کند و جمله آخر انرژی پتانسیل برهم‌کنش متقابل آنها را که به مکان x و x' آنها بستگی دارد.

فرض کنید که دستگاههای A و A' با یکدیگر در تعادل اند و توجه را به یک مجموعه معرف مانند مجموعه شکل ۱.۶.۲ معطوف کنید. در این صورت انرژی A می تواند گستره وسیعی از مقادیر ممکن را بپذیرد، ولی این مقادیر به هیچ وجه با احتمال یکسان به وجود نمی آیند. در واقع، فرض کنید که A دارای یک انرژی E (یعنی، به طور دقیقتر یک انرژی میان E و $E + \delta E$) است. در این صورت انرژی متعلق به A' بنا بر (۱.۳.۳) برابر است با

$$E' = E^{(\circ)} - E \quad (2.3.3)$$

تعداد حالت‌های دست‌یافتنی کل دستگاه را در نتیجه می‌توان به صورت تابعی از یک تک‌متغیر، انرژی E دستگاه A ، در نظر گرفت. تعداد حالت‌های دست‌یافتنی $A^{(\circ)}$ را هنگامی که A دارای انرژی میان E و $E + \delta E$ است به $\Omega^{(\circ)}(E)$ نشان دهیم. اصل موضوع بنیادی ما تأکید می‌کند که در تعادل، احتمال یافتن $A^{(\circ)}$ در هر یک از حالت‌های یکسان است. از آنجا نتیجه می‌گیریم که احتمال $P(E)$ یافتن دستگاه مرکب در یک پیکربندی که در آن A دارای انرژی میان E و $E + \delta E$ باشد تنها با تعداد حالت‌های $\Omega^{(\circ)}(E)$ دست‌یافتنی کل دستگاه $A^{(\circ)}$ در این شرایط متناسب است. این گفته را به‌طور نمادین می‌توان چنین نوشت

$$P(E) = C \Omega^{(\circ)}(E) \quad (3.3.3)$$

که در آن C یک ثابت متناسب مستقل از E است.

با صراحت بیشتر، این احتمال را می‌توان چنین نوشت

$$P(E) = \frac{\Omega^{(\circ)}(E)}{\Omega^{(\circ)}_{\text{tot}}}$$

که در آن $\Omega^{(\circ)}$ تعداد کل حالت‌های دست‌یافتنی $A^{(\circ)}$ است. البته، $\Omega^{(\circ)}_{\text{tot}}$ را می‌توان با جمع‌زدن $\Omega^{(\circ)}(E)$ بر روی کلیه انرژی‌های ممکن E دستگاه A به دست آورد. همین‌طور، ثابت C در (۳.۳.۳) را می‌توان به کمک شرط بهنجارش به دست آورد که ایجاب می‌کند جمع‌بندی احتمال $P(E)$ بر روی کلیه انرژی‌های ممکن A باید برابر یک شود. از آنجا

$$C^{-1} = \Omega^{(\circ)}_{\text{tot}} = \sum_E \Omega^{(\circ)}(E)$$

اما هنگامی که A دارای انرژی E است می‌تواند در هر یک از $\Omega(E)$ حالت ممکنش باشد. همین‌طور A' در این صورت باید دارای انرژی $E' = E^{(\circ)} - E$ باشد به گونه‌ای که بتواند در هر یک از $\Omega'(E') = \Omega'(E^{(\circ)} - E)$ حالت ممکن خود باشد. چون هر حالت ممکن از A می‌تواند با هر حالت ممکن از A' ترکیب شود تا حالت متفاوتی از دستگاه کل $A^{(\circ)}$ را به دست دهد. نتیجه می‌گیریم که تعداد حالت‌های متمایز دست‌یافتنی $A^{(\circ)}$ که در آن A دارای انرژی E است تنها با این حاصلضرب داده می‌شود

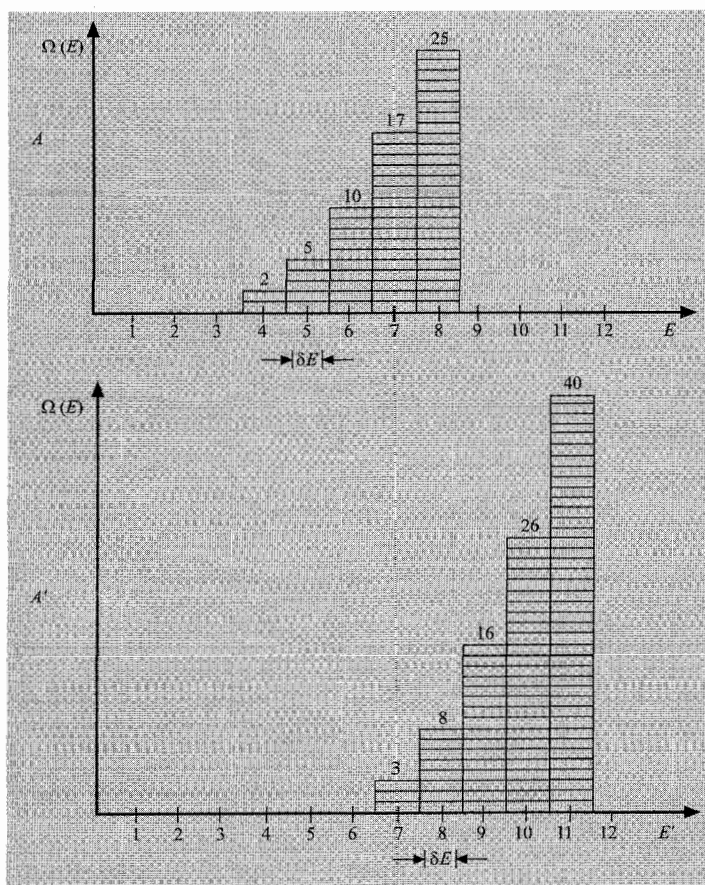
$$\Omega^{(\circ)}(E) = \Omega(E)\Omega'(E^{(\circ)} - E) \quad (۴.۳.۳)$$

همین‌طور، احتمال $(۳.۳.۳)$ آنکه دستگاه A دارای انرژی نزدیک به E باشد، تنها چنین داده می‌شود

$$P(E) = C\Omega(E)\Omega'(E^{(\circ)} - E) \quad (۵.۳.۳)$$

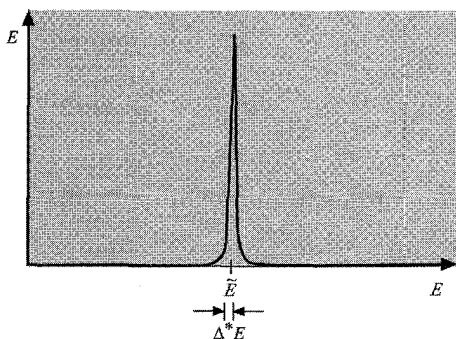
مثال نمایشی با تعداد بسیار اندک دو دستگاه A و A' را در نظر بگیرید که دارای مشخصه‌هایی باشد که در شکل $(۲.۳.۳)$ نشان داده شده است. فرض کنید که انرژی کل $E^{(\circ)}$ هر دو دستگاه، و برحسب یکاهای دلخواه به کار رفته، برابر با ۱۵ است. یک وضعیت ممکن برای مثال می‌تواند $E = ۴$ و $E' = ۱۱$ باشد. در این مورد A می‌تواند در یکی از دو حالت ممکنش باشد و A' در هر یک از ۴ حالتش. در این صورت تعداد کل $\Omega^{(\circ)} = ۲ \times ۴ = ۸$ حالت ممکن متفاوت برای دستگاه مرکب $A + A'$ وجود دارد. بگذارید برخی از وضعیت‌های ممکن که در آن $E^{(\circ)} = ۱۵$ است را با اعداد در جدولی بیاوریم. توجه کنید که در اینجا یافتن دستگاه مرکب در حالتی که در آن A دارای $E = ۶$ و A' دارای انرژی $E' = ۹$ باشد، دارای بیشترین احتمال خواهد بود. احتمال وقوع این وضع دو برابر وضعیت $E = ۴$ و $E' = ۱۱$ خواهد داد.

بنابراین $\Omega^{(\circ)}(E) =$	$\Omega'(E') =$	و $\Omega(E) =$	در اینجا $E' =$	از آنجا $E =$	گیریم $E =$
۸۰	۴۰	۲	۱۱	۴	
۱۳۰	۲۶	۵	۱۰	۵	
۱۶۰	۱۶	۱۰	۹	۶	
۱۳۶	۸	۱۷	۸	۷	
۷۵	۳	۲۵	۷	۸	



شکل ۲.۳.۳ نموداری که مورد دو دستگاه خاص بسیار کوچک A و A' را با تعداد حالت‌های $\Omega(E)$ دست‌یافتنی A را هنگامی که انرژی E است و تعداد حالت‌های $\Omega'(E')$ دست‌یافتنی A' را هنگامی که انرژی آن E' است، نشان می‌دهد. (انرژی برحسب واحد دلخواهی اندازه‌گیری شده است.)

اکنون بستگی $P(E)$ به انرژی E را بررسی می‌کنیم. چون A و A' هر دو دستگاههایی با تعداد بی‌شماری درجه آزادی هستند، بنابر (۱۰.۵.۲) می‌دانیم که $\Omega(E)$ و $\Omega'(E')$ تابعی صعودی فوق‌العاده سریع برحسب شناسه‌های مربوطشان هستند. از آنجا نتیجه می‌شود که اگر رابطه (۵.۳.۳) را تابعی صعودی از E در نظر بگیریم، عامل $\Omega(E)$ فوق‌العاده سریع افزایش می‌یابد در حالی که عامل $\Omega'(E^{(0)} - E)$ فوق‌العاده سریع کاهش می‌یابد. در نتیجه حاصلضرب این دو عامل، یعنی احتمال $P(E)$ ، بیشینه فوق‌العاده تیزی را برای \bar{E} مقدار خاصی از انرژی E



شکل ۳.۳.۳ نمایش طرح‌وار وابستگی تابعی احتمال $P(E)$ به انرژی E .

نشان می‌دهد. پس بستگی $P(E)$ به E باید رفتاری را که در شکل ۳.۳.۳ می‌بینیم از خود نشان دهد که در آن با پهنای Δ^*E ناحیه‌ای که در آن $P(E)$ اندازه قابل ملاحظه‌ای دارد، به گونه‌ای است که $\Delta^*E \ll \bar{E}$.

گوشزد به‌طور صریحتر، اگر تعداد حالت‌هایی که رفتار بحث‌شده در $(10.5.2)$ را از خود نشان می‌دهند، به گونه‌ای باشد که $\Omega \propto E^f$ و $\Omega' \propto E'^{f'}$ ، در این صورت $(5.3.3)$ به‌دست می‌دهد

$$\ln P \approx f \ln E + f' \ln(E^{(\circ)} - E) + \text{ثابت}$$

از این رو $\ln P$ برحسب E بیشینه منحصراً به فردی را نشان می‌دهد و این بیشینه لگاریتم با بیشینه بسیار بارز خود P متناظر است. این وضع مانند مثال ساده بحث‌شده در بالا است، بجز اینکه بیشینه برای دستگاه‌های ماکروسکوپی که در آنها Ω و Ω' توابعی هستند که با تغییر انرژی به‌سرعت تغییر می‌کنند، بسیار تیزتر است. ارزیابی کمیتری از عرض Δ^*E بیشینه در مورد دستگاه‌های ماکروسکوپی را تا بخش ۶.۳ به تعویق می‌اندازیم.

برای تعیین محل بیشینه $P(E)$ ، یا به‌طور معادل، محل بیشینه لگاریتم آن، باید تعداد $E = \bar{E}$ را بیابیم که در آن*

* در اینجا مشتق جزئی می‌نویسیم تا تأکید کنیم که کلیه پارامترهای خارجی دستگاه در این بحث بی‌تغییر در نظر گرفته شده است. دلیل مناسب بودن کار با $\ln P$ از خود P آن است که لگاریتم تابع دارای تغییرات بسیار کندتری از انرژی E است و با اعداد Ω و Ω' به‌صورت یک جمع ساده به جای یک حاصلضرب سروکار دارد.

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E} = 0 \quad (۶.۳.۳)$$

اما بنابر (۵.۳.۳)

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') \quad (۷.۳.۳)$$

که در آن $E' = E^{(0)} - E$ است. از آنجا، (۶.۳.۳) می‌شود

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} (-1) = 0$$

یا

$$\blacktriangleright \quad \beta(\tilde{E}) = \beta'(\tilde{E}') \quad (۸.۳.۳)$$

که در آن \tilde{E} و \tilde{E}' انرژیهای مربوط به A و A' را در بیشینه نشان می‌دهد و β را با این تعریف وارد کرده‌ایم

$$\blacktriangleright \quad \beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (۹.۳.۳)$$

با تعریف متناظری برای β' . رابطه (۸.۳.۳) معادله‌ای است که مقدار \tilde{E} را هنگامی که $P(E)$ بیشینه است، تعیین می‌کند.

بنابر تعریف، پارامتر β دارای بعد عکس انرژی است. بهتر است یک پارامتر بی‌بعد T را وارد کنیم با نوشتن

$$kT \equiv \frac{1}{\beta} \quad (۱۰.۳.۳)$$

که در آن k ثابت مثبتی است با بعد انرژی که اندازه آن می‌تواند با روش دلخواه مناسبی انتخاب شود. پارامتر T در این صورت بنابر (۹.۳.۳) چنین تعریف می‌شود

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (۱۱.۳.۳)$$

که در آن این تعریف را وارد کرده‌ایم

$$\blacktriangleright \quad S \equiv k \ln \Omega \quad (۱۲.۳.۳)$$

به این کمیت نام "آنتروپی" داده شده است. شرط بیشینه احتمال $P(E)$ در این صورت بنابر (۷.۳.۳) با این شرط برای آنتروپی کل بیان می‌شود

$$S + S' = \text{بیشینه} \quad (۱۳.۳.۳)$$

شرط وجود این بیشینه، بنابر ۸.۳.۳، چنین نوشته می‌شود

$$T = T' \quad (۱۴.۳.۳)$$

گوشرد توجه کنید که Ω تعداد حالت‌های دست‌یافتنی در گستره انرژی δE (و در نتیجه آنتروپی $S = k \ln \Omega$ رابطه (۱۲.۳.۳)) به اندازه δE به‌عنوان بازه تقسیم‌بندی ثابت و کوچک انرژی در یک بحث معین، بستگی دارد. با این‌همه، این وابستگی S برای یک دستگاه ماکروسکوپی، به کلی ناچیز است و بر پارامتر β ابدأ تأثیری ندارد.

در واقع، بنابر (۱.۵.۲)، $\Omega(E)$ تنها با δE متناسب است؛ یعنی، $\Omega(E) = \omega(E)\delta E$ که در آن ω چگالی حالتها و مستقل از δE است. چون δE یک فاصله ثابت مستقل از E است، بنابر (۹.۳.۳) نتیجه می‌شود که

$$\beta = \frac{\partial}{\partial E}(\ln \omega + \ln \delta E) = \frac{\partial \ln \omega}{\partial E} \quad (۱۵.۳.۳)$$

که مستقل از δE است. به علاوه، فرض کنید به جای δE یک بازه تقسیم‌بندی انرژی متفاوت $\delta^* E$ انتخاب شده است. تعداد حالت‌های متناظر $\Omega^*(E)$ در گستره میان E و $E + \delta^* E$ در این صورت چنین خواهد بود

$$\Omega^*(E) = \frac{\Omega(E)}{\delta E} \delta^* E$$

آنتروپی متناظر تعریف‌شده توسط (۱۲.۳.۳) در این صورت برابر خواهد بود با

$$S^* = k \ln \Omega^* = S + k \ln \frac{\delta^* E}{\delta E} \quad (۱۶.۳.۳)$$

اکنون بنابر (۹.۵.۲)، $S = k \ln \Omega$ اثر مرتبه kf است که در آن f تعداد درجات آزادی دستگاه است. سپس وضعیت حدی را در نظر بگیرید که در آن بازه δE^* به طور شگفت‌انگیزی متفاوت با δE برگزیده شده است به طوری که با ضریب f (مثلاً به بزرگی 10^{24}) با آن تفاوت داشته باشد. در این صورت، جمله دوم طرف راست (۱۶.۳.۳) حداکثر هم‌مرتبه با $k \ln f$ خواهد بود. اما هنگامی که f عدد بزرگی است، $\ln f \ll f$ است. (برای مثال اگر $f = 10^{24}$ باشد، $\ln f = 55$ است که به تحقیق در مقابل خود f ناچیز است.) جمله آخر (۱۶.۳.۳) در این صورت در مقایسه با S کاملاً بی‌اهمیت است، به گونه‌ای که با تقریب عالی داریم

$$S^* = S$$

بنابراین، مقدار $S = k \ln \Omega$ که از (۱۲.۳.۳) محاسبه شده است اصولاً مستقل از بازه δE انتخاب شده برای تقسیم‌بندی مقیاس انرژی است.

۴.۳ نزدیک شدن به تعادل گرمایی

خاطر نشان کردیم پیشینه‌ای که $P(E)$ در انرژی $E = \bar{E}$ از خود نشان می‌دهد فوق‌العاده تیز است. بنابراین، در وضعیت تعادل گرمایی که در آن A و A' در تماس گرمایی هستند، احتمال زیادی وجود دارد که دستگاه A دارای انرژی E بسیار نزدیک به \bar{E} باشد، در حالی که دستگاه A' نیز انرژی بسیار نزدیک به $\bar{E}' \equiv \bar{E} - E^{(0)}$ دارد. بنابراین، انرژیهای میانگین متناظر دستگاههای در تماس گرمایی نیز باید برابر با این انرژیها باشد؛ یعنی هنگامی که دستگاهها در تماس گرمایی هستند،

$$\bar{E} = \bar{E} \quad \text{و} \quad \bar{E}' = \bar{E}' \quad (1.4.3)$$

سپس، وضعیتی را در نظر بگیرید که A و A' در ابتدا به طور جداگانه در تعادل و از یکدیگر مجزا باشند و انرژی آنها به ترتیب بسیار نزدیک به E_i و E'_i باشد. (بنابراین انرژیهای میانگین آنها بدین قرار، $\bar{E}_i = E_i$ و $\bar{E}'_i = E'_i$ است.) اکنون دستگاههای A و A' در تماس گرمایی قرار می‌دهیم، به گونه‌ای که بتوانند آزادانه تبادل انرژی کنند. و در این صورت وضعیت حاصل فوق‌العاده غیر متحمل است، مگر اینکه دستگاهها در ابتدا به ترتیب دارای انرژیهای نزدیک به \bar{E} و \bar{E}' باشد. بنابراین، وضعیت در طول زمان تغییر می‌کند تا دستگاهها به انرژیهای میانگین نهایی \bar{E}_f و \bar{E}'_f

برسند، به گونه‌ای که

$$\bar{E}_f = \bar{E} \quad \text{و} \quad \bar{E}'_f = \bar{E}' \quad (۲.۴.۳)$$

در نتیجه احتمال $P(E)$ بیشینه می‌شود. بنابر (۸.۳.۳)، پارامترهای β ی دستگاهها در این صورت برابر است، یعنی،

$$\beta_f = \beta'_f \quad (۳.۴.۳)$$

که در آن

$$\beta_f \equiv \beta(\bar{E}_f) \quad \text{و} \quad \beta'_f \equiv \beta(\bar{E}'_f)$$

احتمال نهایی بیشینه است و در نتیجه هیچگاه کمتر از احتمال اولیه نیست. به موجب (۷.۳.۳)، این حکم را می‌توان برحسب تعریف (۱۲.۳.۳) از آنتروپی، چنین بیان کرد

$$S(\bar{E}_f) + S'(\bar{E}'_f) \geq S(\bar{E}_i) + S'(\bar{E}'_i) \quad (۴.۴.۳)$$

هنگامی که A و A' در رسیدن به تعادل نهایی انرژی مبادله می‌کنند، انرژی کل آنها البته همواره پایسته است. در نتیجه

$$\bar{E}_f + \bar{E}'_f = \bar{E}_i + \bar{E}'_i \quad (۵.۴.۳)$$

تغییر آنتروپی دستگاهها را چنین نشان می‌دهیم

$$\Delta S \equiv S_f - S_i \equiv S(\bar{E}_f) - S(\bar{E}_i) \quad (۶.۴.۳)$$

$$\Delta S' \equiv S'_f - S'_i \equiv S(\bar{E}'_f) - S(\bar{E}'_i)$$

در این صورت، شرط (۴.۴.۳) را می‌توان به صورت فشرده‌تر چنین نوشت

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (۷.۴.۳)$$

همین طور، تغییرات انرژی میانگین بنابر تعریف، به سادگی برابر است با گرمای جذب شده توسط دو دستگاه. پس

$$\begin{aligned} Q &\equiv \bar{E}_f - \bar{E}_i \\ Q' &\equiv \bar{E}'_f - \bar{E}'_i \end{aligned} \quad (۸.۴.۳)$$

پایستگی انرژی (۵.۴.۳) را می‌توان در این صورت فشرده‌تر چنین نوشت

$$Q + Q' = 0 \quad (9.4.3)$$

پس، $Q' = -Q$ است، به گونه‌ای که اگر Q مثبت باشد، Q' منفی است و برعکس. گرمای منفی جذب شده به سادگی گرمای از دست داده شده است و (۹.۴.۳) این واقعیت آشکار را بیان می‌کند که گرمای جذب شده توسط یک دستگاه باید برابر گرمای از دست داده شده توسط دستگاه دیگر باشد. بنابر تعریف، دستگاهی را که گرما جذب می‌کند دستگاه "سردتر" و دستگاهی که گرما از دست می‌دهد دستگاه "گرمتر" یا "داغتر" می‌نامیم. در نتیجه اصولاً دو مورد می‌تواند پیش آید:

۱. انرژیهای اولیه دستگاهها ممکن است طوری باشد که $\beta'_i = \beta_i$ ، که در آن $\beta_i = \beta(\bar{E}_i)$ و $\beta'_i \equiv \beta(\bar{E}'_i)$ است. در این صورت $\bar{E}'_i = \bar{E}_i$ و شرط احتمال (یا آنتروپی) بیشینه قبلاً احراز شده است. (معادله (۷.۴.۳) یک تساوی می‌شود). در این صورت، دستگاهها در تعادل باقی می‌مانند. در نتیجه، تبادل انرژی خالصی (یعنی گرمایی) میان دو دستگاه وجود ندارد.

۲. به طور کلی، انرژیهای اولیه دستگاهها چنان است که $\beta'_i \neq \beta_i$. در این صورت $\bar{E}'_i \neq \bar{E}_i$ است و دستگاهها در وضع بسیار نامتحمل عدم تعادل قرار دارند. (معادله (۷.۴.۳) یک نامساوی است). بنابراین این وضع بر حسب زمان تغییر خواهد کرد. انتقال گرما میان دو دستگاه صورت می‌گیرد تا شرط احتمال (یا آنتروپی) بیشینه، هنگامی که $\bar{E}'_f = \bar{E}_f$ و $\beta'_f = \beta_f$ است، حاصل شود.

۵.۳ دما

در بخش قبل دیدیم که پارامتر β (یا معادل آن $(T = (k\beta)^{-1})$ دارای دو ویژگی زیر است:

۱. اگر دو دستگاهی که جداگانه در تعادل اند با مقدار یکسانی از این پارامتر مشخص شوند، وقتی در تماس گرمایی قرار گیرند در تعادل باقی می‌مانند.
۲. اگر دستگاهها با مقادیر متفاوتی از این پارامترها مشخص شوند، هنگامی که در تماس گرمایی قرار گیرند در تعادل باقی نمی‌مانند.

به علاوه، فرض کنید که دارای سه دستگاه A ، B و C هستیم. می‌دانیم که اگر A و C در هنگام تماس گرمایی، در تعادل بمانند، $\beta_A = \beta_C$ است. همین طور، می‌دانیم که اگر B و C نیز در تماس گرمایی، در تعادل باشند، $\beta_B = \beta_C$ است، اما در این صورت نتیجه می‌گیریم که $\beta_A = \beta_B$ است، به گونه‌ای که دستگاههای A و B نیز در هنگام تماس در تعادل باقی خواهد ماند. در این صورت،

ما به این حکم که گاهی از آن به عنوان "قانون صفرم ترمودینامیک" یاد می‌شود، می‌رسیم:

(۱.۵.۳) } اگر دو دستگاه با دستگاه سومی در تعادل گرمایی باشند، در این صورت
 } باید با یکدیگر در تعادل گرمایی باشند.

این ویژگی امکان استفاده از دستگاههای آزمون به نام "دماسنج" را برای اندازه‌گیریهای مشخص‌کنندهٔ اینکه دو دستگاه در هنگام تماس گرمایی در تعادل باقی می‌مانند یا نمی‌مانند فراهم می‌سازد. این دماسنج یک دستگاه ماکروسکوپی M است که با توجه به این دو ویژگی، برگزیده شده است:

۱. در میان بسیاری از پارامترهای ماکروسکوپی مشخص‌کننده دستگاه M ، یکی را (به نام ϑ) انتخاب می‌کنیم که در هنگام تماس گرمایی M با دستگاههای مختلفی که باید آزموده شود به میزان قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کند. کلیهٔ پارامترهای ماکروسکوپی دیگر M ثابت نگه‌داشته می‌شود. پارامتر ϑ که می‌تواند تغییر کند را "پارامتر دماسنجی" M می‌نامند.

۲. دستگاه M چنان برگزیده شده است که بسیار کوچکتر (یعنی دارای درجه‌های آزادی بسیار کمتر) از دستگاهی باشد که آزمودن آن موردنظر است. به این ویژگی علاقه‌مندیم زیرا می‌خواهیم انتقال انرژی دستگاههای موردنظر را حداقل کنیم به گونه‌ای که اختلال در آنها کمینه شود.

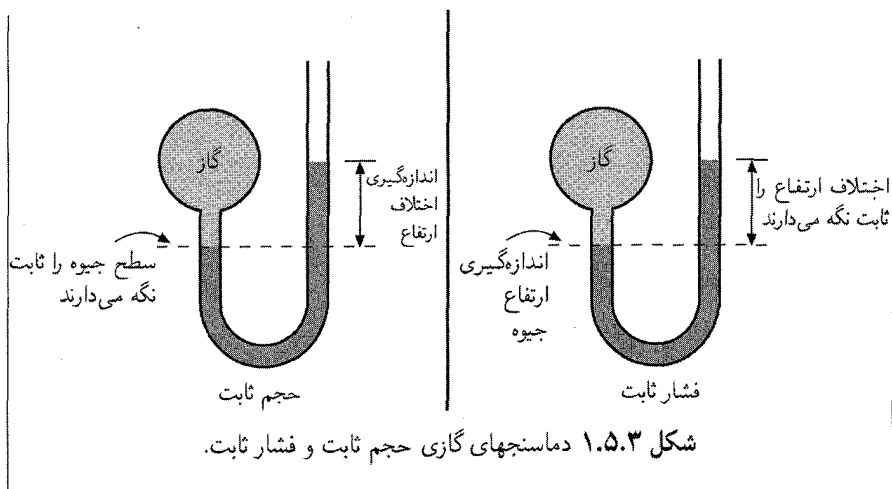
مثالهایی از دماسنجهای

الف. جیوه در یک لولهٔ شیشه‌ای. ارتفاع جیوه در لوله را پارامتر دماسنجی ϑ در نظر می‌گیریم. این دستگاه، "دماسنج جیوه‌ای" شناخته می‌شود.

ب. گاز در حبیبی که حجم آن ثابت نگه‌داشته می‌شود. میانگین فشار گاز را پارامتر گرماسنجی ϑ در نظر می‌گیریم. این دستگاه "دماسنج گازی با حجم ثابت" نام دارد.

ج. گاز در حبیبی که فشار آن ثابت نگه‌داشته می‌شود. حجم گاز به عنوان پارامتر گرماسنجی ϑ انتخاب می‌شود. این دستگاه، "دماسنج گازی با فشار ثابت" نام دارد.

د. یک رسانای الکتریکی که در فشار ثابت نگه‌داشته شده است و جریانی از آن می‌گذرد. مقاومت الکتریکی رسانا پارامتر دماسنجی ϑ است. این دستگاه، "دماسنج مقاومتی" نام دارد.



دماسنج M را بدین صورت به کار می‌برند: آن را پی‌درپی در تماس گرمایی با دستگاه‌های مورد آزمون که A و B نامیده می‌شوند قرار می‌دهند و می‌گذارند که با هر یک به تعادل برسد.

۱. اگر پارامتر دماسنجی ϑ ی دماسنج M (مثلاً، ارتفاع ستون Hg در دماسنج جیوه‌ای) در هر دو مورد مقدار یکسانی داشته باشد، می‌دانیم پس از آنکه M با A به تعادل رسید، در تماس گرمایی با B نیز در حال تعادل باقی خواهد ماند. پس از اصل صفرم نتیجه می‌گیریم که اگر A و B با یکدیگر در تماس گرمایی قرار گیرند، در تعادل باقی خواهند ماند.

۲. اگر پارامتر دماسنجی M در هر دو مورد یکسان نباشد، در این صورت می‌دانیم که A و B اگر در تماس گرمایی با یکدیگر قرار داده شوند در تعادل نمی‌مانند. زیرا، فرض کنید که در تعادل بمانند در این صورت بعد از آنکه M با A به تعادل گرمایی رسید، باید بنابر قانون صفرم در تماس با B نیز در تعادل باقی بماند. بنابراین پارامتر ϑ نمی‌تواند در هنگام تماس M با B تغییر کند.

هر دماسنج M را با هر پارامتر ϑ را به عنوان پارامتر دماسنجی در نظر بگیرید. مقدار ϑ که دماسنج M در تماس گرمایی با دستگاهی چون A پذیرفته است، بنابر تعریف "دما"ی دستگاه A نسبت به پارامتر دماسنجی خاص ϑ ی دماسنج خاص M ، خواهد بود.

با توجه به این تعریف، دما می‌تواند طول، فشار یا هر کمیت دیگر باشد. توجه کنید که حتی اگر دو دماسنج مختلف دارای پارامترهای با بعد یکسان باشند به طور کلی معلوم نیست که در اندازه‌گیری روی یک جسم دمای یکسان به دست دهند. به علاوه اگر جسم C در اندازه‌گیری با یک دماسنج

دارای دمایی میان دماهای اجسام A و B باشد در هنگام اندازه‌گیری با دماسنج دیگر، این حکم الزاماً درست نیست.

با این همه، مفهوم دمای تا اندازه‌ای دلخواه را که تعریف کردیم، با توجه به این بحث، دارای ویژگیهای اساسی و مفید زیر است:

(۲.۵.۳) } دو دستگاه در تماس گرمایی با یکدیگر فقط و فقط در صورتی در تعادل باقی خواهند ماند که (در اندازه‌گیری با یک دماسنج) دارای دمای یکسان باشند.

توجه کنید که اگر $\Psi(\vartheta)$ تابع تک‌مقداری از ϑ باشد، در این صورت می‌توان آن را علاوه بر خود ϑ به‌عنوان پارامتر دماسنجی به‌کار برد. این تابع $\Psi(\vartheta)$ نیز از ویژگی (۲.۵.۳) پیروی می‌کند و به خوبی می‌تواند به‌عنوان دمای دستگاه در ارتباط با دماسنج خاص برگزیده برای اندازه‌گیری به‌کار رود.

مفهوم دمایی که تعریف کردیم مهم و مفید است، ولی از این نظر دلخواه است که دمای تعیین شده برای یک دستگاه اصولاً به ویژگیهای دستگاه خاص M بستگی دارد که به‌عنوان دماسنج به‌کار رفته است.

از طرف دیگر، می‌توان از ویژگیهای پارامتر β بهره گرفت و پارامتر خاص β_M دماسنج M را به‌عنوان پارامتر دماسنجی به‌کار برد. در این صورت می‌دانیم هنگامی که دماسنج در تعادل گرمایی با دستگاه A است، $\beta_M = \beta_A$. در این صورت دماسنج، با توجه به (۲.۳.۳)، یک ویژگی اساسی دستگاه A ، یعنی تغییر چگالی حالت‌هایش را برحسب انرژی اندازه می‌گیرد. به علاوه، اگر از هر دماسنج دیگر M' استفاده کنیم، آن نیز در تماس گرمایی با دستگاه A مقدار $\beta_{M'} = \beta_A$ را نشان خواهد داد. بنابراین در می‌یابیم که

اگر پارامتر β به‌عنوان پارامتر دماسنجی به‌کار رود، در این صورت هر دماسنج، هنگامی که برای اندازه‌گیری دمای دستگاه خاص به‌کار رود، دمای یکسانی را نشان می‌دهد. به علاوه، این دما یک ویژگی اساسی چگالی حالت‌های دستگاه موردنظر است.

بنابراین، پارامتر β پارامتر دماسنجی اساسی و مفیدی است. در نتیجه کمیت بی‌بعد متناظر با آن $T \equiv (k\beta)^{-1}$ "دمای مطلق" نامیده می‌شود. بحث روش‌های عملی یافتن مقادیر عددی β و T با اندازه‌گیریهای مناسب را به بعد موکول خواهیم کرد.

برخی ویژگیهای دمای مطلق بنا بر (۹.۳.۳)، دمای مطلق چنین داده می شود

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (۳.۵.۳)$$

در بخش ۵.۲ دیدیم که $\Omega(E)$ معمولاً تابع صعودی فوق العاده سریع از انرژی E است. پس، (۳.۵.۳) نشان می دهد که معمولاً

$$\beta > 0 \quad \text{یا} \quad T > 0 \quad (۴.۵.۳)$$

* گوشزد این رابطه، هنگامی که انرژی جنبشی ذرات را در نظر می گیریم، برای همه دستگاههای معمولی برقرار است انرژی ممکن این دستگاه کران بالایی ندارد (البته همواره کران پایینی وجود دارد - که، انرژی حالت بنیادی کوانتوم مکانیکی دستگاه است) و چنانکه در بخش ۵.۲ دیدیم، در این صورت $\Omega(E)$ تقریباً به صورت E^f افزایش می یابد که در آن f تعداد درجه های آزادی دستگاه است. با این همه، ممکن است حالت های استثنایی پیش آید که در آنها به حساب آوردن درجه های آزادی انتقالی دستگاه (یعنی مختصات و تکانه ها) مورد نظر نباشد بلکه تنها توجه به درجه های آزادی اسپین آن معطوف شود. در این مورد، دستگاه دارای کران بالایی در انرژی ممکن خود است (مثلاً، کلیه اسپینها پادموازی با میدان سمتگیری می کنند) و همچنین دارای کران پایینی است (کلیه اسپینها موازی با میدان سمتگیری می کنند). بر این قیاس، تعداد کل حالت های دست یافتنی دستگاه (بدون توجه به انرژی) متناهی است. در این مورد، تعداد کل حالت های ممکن اسپین $\Omega_{\text{spin}}(E)$ مطابق معمول، نخست با افزایش انرژی افزایش می یابد؛ ولی سپس به بیشینه ای می رسد و دوباره کاهش می یابد. بنابراین امکان دارد دماهای مطلق، اسپین را به دست آورد که علاوه بر مثبت بودن منفی نیز هست.

اگر این موارد استثنایی که در آن دستگاهها کران بالایی در انرژی کل ممکن خود دارند کنار بگذاریم، T همیشه مثبت است و می توان بلافاصله حکمهایی کلی کرد. در (۱۰.۵.۲) نشان دادیم که رابطه تابعی $\Omega(E)$ تقریباً چنین است

$$\Omega(E) \propto E^f$$

که در آن f تعداد درجه های آزادی دستگاه است و انرژی E نسبت به حالت بنیادی اندازه گیری

شده است. بنابراین

$$\ln \Omega \approx f \ln E + \text{ثابت}$$

بنابراین، هنگامی که $E = \bar{E} \approx \tilde{E}$ است، به دست می آید

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \approx \frac{f}{\bar{E}} \quad (5.5.3)$$

و

$$kT \approx \frac{\bar{E}}{f} \quad (6.5.3)$$

بنابراین کمیت kT معیاری تقریبی از انرژی بالاتر از حالت بنیادی به ازای هر درجه آزادی یک دستگاه است.

شرط تعادل (۸.۳.۳) میان دستگاههای در تماس گرمایی نشان می دهد که دمای مطلق مربوط به آنها باید برابر باشد. به موجب (۶.۵.۳) درمی یابیم که این شرط تقریباً معادل با این حکم نسبتاً آشکار است که انرژی کل دستگاههای برهم کنش کننده به گونه ای تقسیم می شود که میانگین انرژی به ازای هر درجه آزادی برای هر دو دستگاه یکی شود.

علاوه بر این، دمای مطلق T این ویژگی کلی را دارد که جهت انتشار گرمای میان دو دستگاه در تماس گرمایی را نشان می دهد. این موضوع را می توان بلافاصله در موردی دید که مقدار بی نهایت کوچک گرمای میان دستگاههای A و A' منتقل می شود که دماهای β_i و β'_i اولیه آنها اندکی متفاوت است. با به کار بردن نمادهای بخش ۳.۳، شرط آنکه احتمال (۷.۳.۳) در یک فرایند افزایش یابد (یا به طور معادل، شرط (۷.۴.۳) برای آنتروپی) را می توان چنین نوشت

$$\frac{\partial \ln \Omega(\bar{E}_i)}{\partial E} (\bar{E}_f - \bar{E}_i) + \frac{\partial \ln \Omega'(\bar{E}'_i)}{\partial E'} (\bar{E}'_f - \bar{E}'_i) \geq 0$$

با به کار بردن تعریف β و رابطه (۸.۴.۳)، رابطه اخیر می شود

$$(\beta_i - \beta'_i) Q \geq 0$$

بنابراین، اگر $Q > 0$ باشد

$$\beta_i \geq \beta'_i$$

و

$$T_i \leq T'_i$$

اگر T_i و T'_i مثبت باشند پس، گرمای مثبت همیشه توسط دستگاه با β بالاتر جذب می‌شود و توسط دستگاه دارای β کمتر پس داده می‌شود. یا در موارد معمولی که دماهای مطلق مثبت است، گرما توسط دستگاه در دمای مطلق T پایینتر جذب می‌شود و به وسیله دستگاه در دمای مطلق بالاتر پس داده می‌شود، چون واژه‌های "سردتر" و "گرمتر" برحسب جهت جریان گرما در بخش ۴.۳ تعریف شده است، می‌توان (در مورد دماهای مطلق مثبت معمولی) گفت که دستگاه گرمتر دارای دمای مطلق بالاتر از دستگاه سردتر است. (بعدها خواهیم دید که نتیجه‌گیریهای مشابه در وضعیتی درست است که مقدار متناهی گرما مبادله می‌شود.)

۶.۳ منابع گرما

برهم‌کنش گرمایی میان دو دستگاه اگر یکی از آنها بسیار بزرگتر از دیگری باشد (یعنی، اگر دارای درجه‌های آزادی بسیار بیشتری باشد) بسیار ساده می‌شود. به‌طور دقیقتر، فرض کنید که A' دستگاه بزرگ و A هر دستگاه نسبتاً کوچکتری باشد که می‌تواند با آن برهم‌کنش کند. در این صورت، می‌گوییم که A' در مقایسه با دستگاه کوچکتر، به‌عنوان "منبع گرما" یا "حمام گرمایی" عمل می‌کند اگر آنقدر بزرگ باشد که بدون توجه به مقدار گرمای Q' که می‌تواند توسط دستگاه کوچکتر جذب شود، پارامتر دماسنجی آن به‌طور اساسی بی‌تغییر بماند. برحسب نمادها، این شرط می‌گوید A' چنان است که

$$\left| \frac{\partial \beta'}{\partial E'} Q' \right| \ll \beta' \quad (۱.۶.۳)$$

در اینجا، $\partial \beta' / \partial E'$ هم‌مرتبه β' / \bar{E}' است که در آن انرژی میانگین A' است که از حالت بنیادی* آن اندازه‌گیری شده است، در حالی که گرمای Q' جذب‌شده توسط A' حداکثر هم‌مرتبه انرژی میانگین \bar{E} دستگاه کوچک A بالاتر از تراز حالت بنیادی آن است. از آنجا، انتظار می‌رود که (۱.۶.۳) معتبر باشد اگر،

$$\frac{\bar{E}}{\bar{E}'} \ll 1$$

یعنی اگر A' در مقایسه با A به اندازه b بزرگ باشد.

توجه کنید که مفهوم منبع گرما مفهومی نسبی است. یک لیوان چای نسبت به یک برش لیموی غوطه‌ور در آن تقریباً مانند یک منبع گرما عمل می‌کند. از طرف دیگر مسلماً این لیوان چای نسبت به کل اتاق یک حمام گرمایی نیست؛ در واقع، ارتباط در اینجا برعکس است.

* در واقع، با فرض وابستگی تقریبی $\Omega' \propto E'^f$ رابطه (۱.۵.۲)، برای $E' = \bar{E}'$ ، نتیجه می‌شود که $f' / \bar{E}' \approx (\partial \ln \Omega' / \partial \bar{E}) \approx \beta' / E' \approx \beta' / \bar{E}' \approx f' / \bar{E}'$ است.

اگر دستگاه ماکروسکوپی A' دارای $\Omega'(E')$ حالت دست‌یافتنی باشد و گرمای $Q' = \Delta \bar{E}'$ را جذب کند، می‌توان تغییر حاصل‌شده در $\ln \Omega'$ را با بسط تیلور بیان کرد. از آنجا

$$\begin{aligned} \ln \Omega'(E' + Q') - \ln \Omega'(E') &= \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right) Q' + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega'}{\partial E'^2} \right) Q'^2 + \dots \\ &= \beta' Q' + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta'}{\partial E'} Q'^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.6.3)$$

که در آن تعریف (۹.۳.۳) را به‌کار برده‌ایم. ولی اگر A' همچون منبع گرما عمل کند به‌گونه‌ای که (۱.۶.۳) برقرار باشد، در این صورت β' به‌طور چشمگیری تغییر نمی‌کند و می‌توان از جمله‌های مرتبه بالاتر طرف راست (۲.۶.۳) صرف‌نظر کرد. از آنجا، (۲.۶.۳) به‌طور ساده تبدیل می‌شود به

$$\ln \Omega'(E' + Q') - \ln \Omega'(E') = \beta' Q' = \frac{Q'}{kT'} \quad (3.6.3)$$

عبارت سمت چپ، بنا بر تعریف (۱۲.۳.۳)، تغییر آنتروپی منبع گرماست. از آنجا، به این نتیجه ساده می‌رسیم که اگر منبع گرما در دمای T' گرمای Q' را جذب کند، تغییر آنتروپی حاصل آن چنین داده می‌شود:

$$\blacktriangleright \quad \Delta S' = \frac{Q'}{T'} \quad (\text{برای یک منبع گرما}) \quad (4.6.3)$$

همین رابطه برای هر دستگاهی که در دمای مطلق $T = (k\beta)^{-1}$ باشد و یک مقدار بی‌نهایت کوچک گرمای dQ را از دستگاه دیگری با دمای اندکی متفاوت جذب کند برقرار است. چون $dQ \ll E$ است، که در آن E انرژی دستگاه موردنظر است، نتیجه می‌شود که

$$\ln \Omega(E + dQ) - \ln \Omega(E) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dQ = \beta dQ$$

یا چون $S = k \ln \Omega$ است

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (5.6.3)$$

که در آن dS افزایش آنتروپی دستگاه است.

۷.۳ تیزی توزیع احتمال

در بخش ۳.۳ استدلال کردیم که احتمال $P(E)$ آنکه A دارای انرژی E باشد، دارای بیشینه بسیار تیزی است. اکنون به‌صورت کمیتری بررسی کنیم که بیشینه در واقع چقدر تیز است.

رهیافت ما شبیه چیزی است که در بخش ۵.۱ به کار رفت. برای بررسی رفتار $P(E)$ در نزدیکی بیشینه $E = \tilde{E}$ آن، تابع کند تغییرتر $\ln P(E)$ رابطه (۷.۳.۳) را در نظر می‌گیریم و آن را به سری توان اختلاف انرژی η بسط می‌دهیم:

$$\eta \equiv E - \tilde{E} \quad (۱.۷.۳)$$

از بسط $\ln \Omega(E)$ به سری تیلور حول \tilde{E} ، به دست می‌آید

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\tilde{E}) + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) \eta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right) \eta^2 + \dots \quad (۲.۷.۳)$$

که در آن مشتقها در $E = \tilde{E}$ برآورده شده است. این علامت اختصاری را به کار بریم

$$\beta \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) \quad (۳.۷.۳)$$

و

$$\lambda \equiv - \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right) = - \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right) \quad (۴.۷.۳)$$

علامت منها برای راحتی وارد شده است، زیرا خواهیم دید که مشتق دوم ذاتاً منفی است.

پس، (۲.۷.۳) را می‌توان چنین نوشت

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\tilde{E}) + \beta \eta - \frac{1}{2} \lambda \eta^2 + \dots \quad (۵.۷.۳)$$

می‌توان رابطه متناظری را برای $\ln \Omega'(E')$ در نزدیکی $E' = \tilde{E}'$ نوشت. با توجه به پایستگی انرژی، $E' = E^{(0)} - E$ است، به گونه‌ای که

$$E' - \tilde{E}' = -(E - \tilde{E}) = -\eta \quad (۶.۷.۳)$$

بنابراین، در مقایسه با (۵.۷.۳) به دست می‌آید

$$\ln \Omega'(E') = \ln \Omega'(\tilde{E}') + \beta'(-\eta) - \frac{1}{2} \lambda'(-\eta)^2 + \dots \quad (۷.۷.۳)$$

که در آن β' و λ' پارامترهای (۳.۷.۳) و (۴.۷.۳) تعریف شده متناظر برای دستگاه A' است و در انرژی $E' = \tilde{E}'$ برآورد شده است. با جمع (۵.۷.۳) و (۷.۷.۳) به دست می‌آید

$$\ln[\Omega(E)\Omega'(E')] = \ln[\Omega(\tilde{E})\Omega'(\tilde{E}')] + (\beta - \beta')\eta - \frac{1}{2}(\lambda + \lambda')\eta^2 \quad (۸.۷.۳)$$

در بیشینه $\Omega(E)\Omega'(E')$ از (۸.۳.۳) نتیجه می شود که $\beta = \beta'$ ، به گونه ای که جمله خطی بر حسب η ، چنانکه باید، صفر می شود. از آنجا، (۸.۷.۳) برای (۸.۳.۳) به این نتیجه می انجامد

$$\ln P(E) = \ln P(\bar{E}) - \frac{1}{\lambda} \lambda_0 \eta^2$$

یا

$$P(E) = P(\bar{E}) e^{-\frac{1}{\lambda} \lambda_0 (E - \bar{E})^2} \quad (۹.۷.۳)$$

که در آن

$$\lambda_0 \equiv \lambda + \lambda' \quad (۱۰.۷.۳)$$

توجه کنید که λ_0 نمی تواند منفی باشد، زیرا در این صورت $P(E)$ بیشینه ای از خود نشان نمی دهد، یعنی دستگاه مرکب $A^{(0)}$ ، به لحاظ فیزیکی به وضع تعادل نهایی خوش تعریفی که انتظار داریم نمی رسد. به علاوه، نه λ می تواند منفی شود و نه λ' . در واقع، می توان برای A' دستگاهی را انتخاب کرد که برای آن $\lambda \ll \lambda'$ باشد؛ در این مورد $\lambda_0 \approx \lambda$ است و چون هم اکنون استدلال کردیم که کمیت اخیر نمی تواند منفی باشد، در نتیجه $\lambda \geq 0$ است. استدلال مشابهی نشان می دهد که $\lambda' \geq 0$ است.* همین نتیجه گیری از این استدلال که معمولاً $\Omega \propto E^f$ است نیز نتیجه می شود. در واقع، با به کار بردن تعریف (۴.۷.۳)، از (۵.۵.۳) به دست می آید

$$\lambda = - \left(- \frac{f}{\bar{E}^2} \right) = \frac{f}{\bar{E}^2} > 0 \quad (۱۱.۷.۳)$$

از بحث پیشین به چند نکته جالب پی می بریم. در بخش ۳.۳ از رفتار کلی چگالی حالتی دستگاهاهی برهم کنش کننده نتیجه گرفتیم که احتمال $P(E)$ دارای بیشینه یکتایی در انرژی \bar{E} است. اکنون به طور دقیق نشان داده ایم که اگر E که از \bar{E} خیلی دور نباشد، احتمال $P(E)$ از توزیع گاوسی (۹.۷.۳) به دست می آید. در این صورت از (۸.۶.۱) نتیجه می شود که انرژی میانگین \bar{E} چنین است

$$\bar{E} = \bar{E} \quad (۱۲.۷.۳)$$

بنابراین انرژی میانگین دستگاه A در واقع برابر با انرژی \bar{E} متناظر با وضعیت احتمال، بیشینه است. به علاوه (۹.۷.۳) نشان می دهد که $P(E)$ در مقایسه با مقدار بیشینه آن هنگامی به طور صرف نظر کردنی

* علامتهای مساوی مربوط به شرایط استثنایی است. یک مثال می تواند دستگاهی شامل مخلوطی از یخ و آب در تعادل باشد. اضافه کردن انرژی به این دستگاه به ذوب شدن مقداری یخ می انجامد، ولی پارامتر دما را تغییر نمی دهد. از آنجا $\lambda = -\partial\beta/\partial E = 0$

کوچک می‌شود که $\frac{1}{4}\lambda_0(E - \bar{E})^2 \gg 1$ باشد، یعنی هنگامی که $\lambda_0^{-1} \gg |E - \bar{E}|$. به عبارت دیگر، بسیار نامتحمّل است که انرژی A در خارج از گستره $\bar{E} \pm \Delta^*E$ باشد که در آن*

$$\Delta^*E = \lambda_0^{-1} \quad (۱۳.۷.۳)$$

اکنون فرض کنید که A دستگاهی دارای مقدار بزرگتر پارامتر λ است. در این صورت،

$$\lambda \approx \lambda_0 \approx \frac{f}{E^2} = \frac{f}{\bar{E}^2}$$

$$\Delta^*E \approx \frac{\bar{E}}{\sqrt{f}}$$

که در آن \bar{E} انرژی میانگین در بالای حالت پایه آن است. در این صورت، عرض نسبی بیشینه $P(E)$ چنین داده می‌شود:

$$\frac{\Delta^*E}{\bar{E}} \approx \frac{1}{\sqrt{f}} \quad (۱۴.۷.۳)$$

اگر A شامل یک مول از ذرات باشد، $f \approx N_0 \approx ۱۰^{۲۴}$ و $f \approx ۱۰^{-۱۲}$ است. پس هنگامی که با دستگاههای ماکروسکوپی شامل ذرات بسیار زیادی سروکار داریم، توزیع احتمال دارای بیشینه فوق‌العاده تیزی است. در مثال ما، اگر اختلاف انرژی E از مقدار میانگین بیش از یک در $۱۰^{۱۲}$ باشد، احتمال $P(E)$ به اندازه‌ای کوچک می‌شود که می‌توان آن را نادیده گرفت! این مثالی از ویژگی کلی دستگاههای ماکروسکوپی است. چون تعداد ذرات بسیار زیاد است، افت‌وخیزهای هر پارامتر ماکروسکوپی \bar{y} (مثلاً انرژی یا فشار) معمولاً ناچیز است. این یعنی تقریباً همیشه مقدار میانگین \bar{y} پارامتر را مشاهده می‌کنیم و بنابراین، تمایل داریم که از جنبه‌های آماری جهان ماکروسکوپی بی‌خبر بمانیم، تنها هنگامی که اندازه‌گیریهایی بسیار دقیق صورت می‌گیرد یا هنگامی که با دستگاههای بسیار کوچک سروکار داریم، وجود افت‌وخیزها آشکار می‌شود.

شرط $\lambda \geq 0$ بنابر (۴.۷.۳) ایجاب می‌کند که

$$\lambda = -\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} = -\frac{\partial \beta}{\partial E} \geq 0$$

یا

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} \leq 0 \quad (۱۵.۷.۳)$$

* به‌کار بردن نتیجه (۹.۶.۱) بر توزیع گاوسی (۹.۷.۳) نشان می‌دهد که λ^{-1} در واقع پراکندگی انرژی است.

با به کار بردن $\beta = (kT)^{-1}$ ، شرط معادل برای T می شود

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial T}{\partial E} \leq 0$$

یا

$$\frac{\partial T}{\partial E} \geq 0 \quad (۱۶.۷.۳)$$

یعنی، دمای مطلق هر دستگاه همراه با انرژی آن افزایش می یابد.

رابطه (۱۵.۷.۳) این امکان را فراهم می سازد تا ارتباطی کلی میان دمای مطلق در جهت جریان گرما برقرار کنیم. در وضعیت بخش ۴.۳، فرض کنید که در ابتدا $\beta_i \neq \beta'_i$ باشد. اگر گرمای مثبت Q را جذب کند، (۱۵.۷.۳) ایجاب می کند که مقدار β کاهش یابد. هم زمان، A' باید گرما از دست بدهد به گونه ای که مقدار β' آن افزایش یابد. چون β تابع پیوسته ای از انرژی هر دستگاه است، مقدار β دستگاهها بدین ترتیب پیوسته تغییر می کند تا به مقدار نهایی مشترک β_f برسد؛ بنابراین باید داشته باشیم $\beta_f < \beta_i$ و $\beta_f > \beta'_i$. بنابراین $\beta_i > \beta'_i$ است و گرمای مثبت Q توسط دستگاه با مقدار β بالاتر جذب می شود. همین طور، برای دماهای مطلق مثبت معمولی، گرمای مثبت توسط دستگاه در دمای مطلق پایینتر T جذب می شود.*

* گوشزدی بر تعداد کل حالت های دست یافتنی محاسبه تعداد کل حالت های $\Omega_{tot}^{(*)}$ دست یافتنی دستگاه کل $A^{(*)}$ جالب توجه است. چون توزیع احتمال قله تیزی دارد، در عمل کلیه حالتها در گستره ای میان یک عرض $\Delta^* E = \lambda_0^{-1/2}$ از انرژی \tilde{E} قرار می گیرند (شکل ۳.۳.۳). چون چگالی حالتها در نزدیکی $E = \tilde{E}$ برابر با $\Omega^{(*)}(\tilde{E})/\delta E$ است، تعداد کل حالتها تقریباً از رابطه زیر به دست می آید.

$$\Omega_{tot}^{(*)} \approx \frac{\Omega^{(*)}(\tilde{E})}{\delta E} \Delta^* E = K \Omega^{(*)}(\tilde{E}) \quad (۱۷.۷.۳)$$

که در آن

$$K \equiv \frac{\Delta^* E}{\delta E} \quad (۱۸.۷.۳)$$

* حکم مربوط به T به مورد عادی دماهای مثبت محدود می شود. زیرا در غیر این صورت T تابع پیوسته ای از E نیست. در واقع برای دستگاههای اسپین با یک کران بالا برای انرژیهای ممکن، Ω دارای بیشینه ای است و در نتیجه β به طور پیوسته از مقدار $\beta = 0$ می گذرد. ولی به طور متناظر، $T \equiv (k\beta)^{-1}$ از ∞ به $-\infty$ می پرد.

از (۱۷.۷.۳) نتیجه می‌شود که

$$\ln \Omega_{\text{tot}}^{(\circ)} = \ln \Omega^{(\circ)}(\bar{E}) + \ln K \approx \ln \Omega(\bar{E}) \quad (۱۹.۷.۳)$$

نتیجهٔ اخیر با تقریب عالی درست است زیرا $\ln K$ بکلی ناچیز است. این پیامد جالب دیگری از این واقعیت است که با اعداد بزرگی سروکار داریم. دلیل این امر آن است که بدون توجه به بازهٔ معقول تقسیم‌بندی انرژی انتخاب شده، عدد K در (۱۸.۷.۳) به تحقیق نباید بزرگتر از f باشد که هم مرتبهٔ عدد آووگادروی N_a است بنابراین، $\ln K$ هم مرتبهٔ $\ln f$ یا کمتر است. از طرف دیگر، (۹.۵.۲) نشان می‌دهد که $\ln \Omega$ عددی هم مرتبهٔ f است. البته هنگامی که f بزرگ باشد، یعنی $10^{24} \approx N_a \approx f \gg \gg \ln f$ (در مقایسه با ۵۵). بنابراین $\ln K$ در مقایسه با $\ln \Omega(\bar{E})$ کاملاً ناچیز است. رابطهٔ (۱۹.۷.۳) نشان می‌دهد که در این صورت توزیع چنان قلهٔ تیزی در اطراف بیشینه دارد که به منظور محاسبهٔ لگاریتمها، تعداد کل حالتها برابر است با بیشینهٔ تعداد حالتها. از این مطلب همچنین نتیجه می‌گیریم که اگر مانند (۱۳.۳.۳)، آنتروپی کل $A^{(\circ)}$ را برحسب تعداد کل حالتها دست‌یافتنی آن تعریف کنیم به طوری که

$$S^{(\circ)} = k \ln \Omega_{\text{tot}}^{(\circ)}$$

در این صورت

$$S^{(\circ)} = k \ln \Omega^{(\circ)}(\bar{E}) = k \ln [\Omega(\bar{E}) \Omega'(\bar{E}')] = k \ln \Omega(\bar{E}) + k \ln \Omega'(\bar{E}')$$

یا

$$S^{(\circ)} = S(\bar{E}) + S'(\bar{E}') \quad (۲۰.۷.۳)$$

بنابراین آنتروپی که چنین تعریف شده است، دارای ویژگی جمع‌پذیری نامبرده شده است.

برهم‌کنش کلی میان دستگاههای ماکروسکوپی

۸.۳ بستگی چگالی حالتها به پارامترهای خارجی

اکنون که برهم‌کنش گرمایی میان دستگاهها به تفصیل بررسی شد، به حالت کلی باز می‌گردیم که در آن برهم‌کنش مکانیکی نیز می‌تواند وجود داشته باشد، یعنی هنگامی که پارامترهای خارجی دستگاه نیز می‌تواند آزادانه تغییر کند. بنابراین با بررسی بستگی چگالی حالتها به پارامترهای خارجی کار را آغاز می‌کنیم.

به خاطر سادگی، وضعیتی را در نظر بگیرید که در آن تنها یک تک پارامتر خارجی x دستگاه می‌تواند آزادانه تغییر کند؛ بلافاصله می‌توان آن را به موردی که در آن چندین پارامتر از این نوع وجود دارد، تعمیم داد. تعداد حالت‌های دست‌یافتنی این دستگاه در گستره انرژی میان E و $E + \delta E$ نیز به مقدار خاصی که این پارامتر خارجی می‌پذیرد بستگی خواهد داشت؛ این تعداد حالتها را با $\Omega(E, x)$ نشان می‌دهیم. می‌خواهیم چگونگی وابستگی Ω به x را بررسی کنیم.

هنگامی که x به اندازه dx تغییر می‌کند، انرژی $E_r(x)$ هر میکروحالت r به مقدار $(\partial E_r / \partial x) dx$ تغییر می‌کند. انرژی حالت‌های مختلف، به‌طور کلی، به اندازه‌های متفاوتی تغییر می‌کنند. تعداد این حالتها را که در آن انرژی میان E و $E + \delta E$ است هنگامی که پارامتر خارجی دارای مقدار x و مشتق آنها $\partial E_r / \partial x$ دارای اندازه‌ای در گستره میان Y و $Y + \delta Y$ است، را به $\Omega_Y(E, x)$ نشان می‌دهیم. در این صورت تعداد کل حالتها چنین می‌شود

$$\Omega(E, x) = \sum_Y \Omega_Y(E, x) \quad (۱.۸.۳)$$

که در آن جمع‌بندی بر روی کلیه مقادیر ممکن Y است.

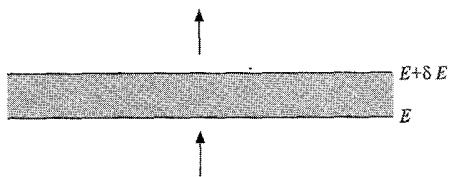
یک انرژی خاص E را در نظر بگیرید. هنگامی که پارامتر خارجی تغییر می‌کند، برخی حالتها که در ابتدا دارای انرژی کمتر از E هستند، دارای انرژی بیش از E می‌شوند و برعکس. در این صورت؛ تعداد کل حالت‌های $\sigma(E)$ که وقتی پارامتر خارجی از x به $x + dx$ تغییر می‌کند، انرژی آنها از مقدار کمتر از E به مقدار بیش از E تغییر می‌یابد. چقدر است؟ انرژی حالت‌هایی که $\partial E_r / \partial x$ برای آنها دارای مقدار خاص Y است، به مقدار بی‌نهایت کوچک $Y dx$ تغییر می‌کند. پس انرژی، کلیه این حالتها که در محدوده $Y dx$ انرژی زیر E قرار دارد. از مقداری کمتر از E به مقدار بیشتر از آن تغییر می‌کند (شکل ۱.۸.۳). بنابراین تعداد $\sigma_Y(E)$ این دستگاهها از تعداد حالتها به ازای واحد انرژی ضربدر گستره انرژی $Y dx$ به دست می‌آید، یعنی با

$$\sigma_Y(E) = \frac{\Omega_Y(E, x)}{\delta E} Y dx \quad (۲.۸.۳)$$

تغییر انرژی حالت‌های مختلف برابر مقدارهای متفاوت $Y dx$ (مثبت یا منفی) است. پس، تعداد کل



شکل ۱.۸.۳ منطقه سایه‌دار، گستره انرژی را نشان می‌دهد که توسط حالت‌هایی با مقدار $\partial E_r / \partial x = Y$ اشغال شده که با تغییر پارامتر خارجی از x به $x + dx$ انرژی آنها از مقدار کمتر از E به مقدار بیش از آن تغییر کرده است.



شکل ۲.۸.۳ تعداد حالت‌های گستره انرژی سایه‌دار هنگامی تغییر می‌کند که پارامتر خارجی، به سبب حالت‌هایی که در این گستره انرژی وارد شده یا از آن خارج می‌شود، تغییر می‌یابد.

حالت‌های $\sigma(E)$ که انرژی آنها از یک مقدار کمتر به مقدار بیش از E تغییر می‌یابد با جمع زدن (۲.۸.۳) بر روی کلیه مقادیر ممکن $\partial E_r / \partial x = Y$ به دست می‌آید؛ بنابراین

$$\sigma(E) = \sum_Y \frac{\Omega_Y(E, x)}{\delta E} Y dx = \frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \bar{Y} dx \quad (3.8.3)$$

که در آن، این تعریف به کار رفته است:

$$\bar{Y} = \frac{1}{\Omega(E, x)} \sum_Y \Omega_Y(E, x) Y \quad (4.8.3)$$

به عنوان مقدار میانگین Y بر روی کلیه حالت‌های ممکن، احتمال هر حالت یکسان در نظر گرفته شده است. پس، مقدار میانگین تعریف شده، تابعی از E و x است، یعنی $\bar{Y} = \bar{Y}(E, x)$. چون داریم $Y = \partial E_r / \partial x$

$$\bar{Y} = \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x} \equiv -\bar{X} \quad (5.8.3)$$

که در آن \bar{X} ، بنا بر تعریف (۶.۹.۲)، میانگین نیروی تعمیم‌یافته مزدوج پارامتر خارجی x است. اکنون تعداد کل حالت‌های $\Omega(E, x)$ میان E و $E + \delta E$ را در نظر می‌گیریم (شکل ۲.۸.۳). هنگامی که پارامتر از x به $x + dx$ تغییر کند، تعداد حالت‌ها در این گستره انرژی به مقدار $[\partial \Omega(E, x) / \partial x] dx$ تغییر می‌کند که باید مربوط باشد به [تعداد کل حالت‌هایی که در این گستره انرژی داخل می‌شود در حالی که انرژی آنها از مقداری کمتر از E به مقداری بیش از E تغییر می‌کند] منهای [تعداد کل حالت‌هایی که از این گستره خارج می‌شود در حالی که انرژی آنها از مقداری کمتر از $E + \delta E$ به مقداری بزرگتر از آن تغییر می‌یابد]. به طور نمادین می‌توان نوشت

$$\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} dx = \sigma(E) - \sigma(E + \delta E) = -\frac{\partial \sigma}{\partial E} \delta E$$

با به کارگیری (۳.۸.۳) خواهیم داشت

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial E} (\Omega \bar{Y}) \quad (6.8.3)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \Omega}{\partial E} \bar{Y} - \Omega \frac{\partial \bar{Y}}{\partial E}$$

با تقسیم‌کردن طرفین بر Ω ، آن را می‌توان نوشت

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \bar{Y} - \frac{\partial \bar{Y}}{\partial E} \quad (۷.۸.۳)$$

ولی برای یک دستگاه بزرگ، جمله نخست طرف راست با $(f/E)\bar{Y}$ هم‌مرتبه است، زیرا تقریباً داریم $\Omega \propto E^f$. از طرف دیگر، دومین جمله طرف راست با $\bar{Y}/E \approx \partial \bar{Y}/\partial E$ هم‌مرتبه است و بنابراین با ضریب f از جمله اول کوچکتر است. برای دستگاههای ماکروسکوپی که f هم‌مرتبه با عدد آووگادرو است، دومین جمله طرف راست کاملاً بی‌اهمیت است. از آنجا، (۷.۸.۳) با تقریب عالی می‌شود

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \bar{Y} = \beta \bar{X} \quad (۸.۸.۳)$$

که در آن (۵.۸.۳) و تعریف (۹.۳.۳) برای پارامترهای دمای β به‌کار رفته است.

هنگامی که چندین پارامتر خارجی x_1, \dots, x_n وجود دارد (به گونه‌ای که $\Omega = \Omega(E, x_1, \dots, x_n)$) رابطه بالا به وضوح برای هر یک از آنها معتبر است. در این صورت برای هر پارامتر خارجی x_α و میانگین نیروی تعمیم‌یافته \bar{X}_α متناظر آن، این رابطه کلی به‌دست می‌آید

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} = \beta \bar{X}_\alpha \quad (۹.۸.۳)$$

۹.۳ تبادل میان دستگاههای برهم‌کنش‌کننده

دو دستگاه A و A' را که هر یک می‌توانند با مبادلهٔ گرما و انجام کار بر روی دیگری برهم‌کنش کنند، در نظر بگیرید. یک مثال شخصی مربوط به وضعیتی است که در شکل ۱.۸.۲ نشان داده شده است که در آن پیستون آزادانه حرکت می‌کند و قابلیت رسانایی گرما را دارد. دستگاه A دارای انرژی E است و با برخی پارامترهای خارجی x_1, \dots, x_n که می‌توانند تغییر کنند مشخص می‌شود. همین‌طور A' دارای انرژی E' است و توسط برخی پارامترهای خارجی x'_1, \dots, x'_n مشخص می‌شود. دستگاه مرکب $A^{(*)} \equiv A + A'$ منزوی است، بنابراین

$$E + E' = E^{(*)} = \text{ثابت} \quad (۱.۹.۳)$$

در این صورت اگر انرژی E دستگاه A معلوم باشد، انرژی E' دستگاه A' نیز معین است. به علاوه، اگر A و A' بتوانند به طور مکانیکی برهم کنش کنند، اقتضا می‌کند که پارامترهای x' تابعی از پارامترهای x باشد.

مثال در شکل ۱.۸.۲، گاز A با یک پارامتر خارجی x ، حجم آن، توصیف می‌شود؛ همین‌طور، گاز A' توسط حجم آن V' توصیف می‌شود. ولی هنگامی که پیستون حرکت می‌کند، حجم کل بی‌تغییر می‌ماند، یعنی

$$V + V' = V^{(0)} = \text{ثابت} \quad (۲.۹.۳)$$

بنابراین تعداد کل حالت‌های دست‌یافتنی تابعی از E و پارامترهای x_α ($\alpha = 1, \dots, n$) است. باز هم $\Omega^{(0)}(E; x_1, \dots, x_n)$ دارای بیشینه بسیار تیزی برای برخی مقادیر $E = \bar{E}$ و $x_\alpha = \bar{x}_\alpha$ خواهد بود. در این صورت وضعیت تعادل مربوط به احتمال است که در آن در عمل کلیه دستگاه‌های $A^{(0)}$ دارای مقدار E و x_α بسیار نزدیک به \bar{E} و \bar{x}_α می‌باشد. بنابراین، مقدارهای میانگین این کمیتها در تعادل برابر با $\bar{E} = \bar{E}$ و $\bar{x}_\alpha = \bar{x}_\alpha$ خواهد بود.

فرایند شبه‌ایستای بی‌نهایت کوچک یک فرایند شبه‌ایستا را در نظر بگیرید که در آن دستگاه A ، بر اثر برهم‌کنش با دستگاه A' ، از حالت تعادل که با \bar{E} و \bar{x}_α ($\alpha = 1, \dots, n$) توصیف می‌شود به یک حالت تعادل به‌طور بی‌نهایت کوچک متفاوت که با $\bar{E} + d\bar{E}$ و $\bar{x}_\alpha + d\bar{x}_\alpha$ توصیف می‌شود، می‌رود. تغییر حاصل در تعداد حالت‌های دست‌یافتنی Ω دستگاه A چیست؟ چون $\Omega = \Omega(E; x_1, \dots, x_n)$ است، می‌توان تغییر حاصل در $\ln \Omega$ را یک تغییر صرفاً ریاضی نوشت

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} d\bar{x}_\alpha \quad (۳.۹.۳)$$

با به‌کار بردن (۹.۸.۳) می‌توان آن را چنین نوشت

$$d \ln \Omega = \beta(d\bar{E} + \sum_{\alpha} \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha) \quad (۴.۹.۳)$$

با توجه به (۵.۹.۲)، جمله آخر در پرانتز درست کار ماکروسکوپی dW است که توسط A در این

فرایند بی‌نهایت کوچک انجام شده است. از آنجا، (۴.۹.۳) را می‌توان نوشت

$$d \ln \Omega = \beta(d\bar{E} + dW) \equiv \beta dQ \quad (۵.۹.۳)$$

که در آن تعریف (۳.۸.۲) را برای گرمای جذب‌شده بی‌نهایت کوچک، به‌کار برده‌ایم. معادله (۵.۹.۳) یک رابطه بنیادی است که برای کلیه فرایندهای شبه‌ایستای بی‌نهایت کوچک، معتبر است. با توجه به (۱۰.۳.۳) و (۱۲.۳.۳)، می‌توان آن را بدین شکل نوشت

$$dQ = TdS = d\bar{E} + dW \quad (۶.۹.۳)$$

یا به‌طور معادل

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (۷.۹.۳)$$

بنابراین رابطه (۵.۶.۳) حتی اگر پارامترهای خارجی دستگاه به‌طور شبه‌ایستا تغییر کند، معتبر باقی می‌ماند. توجه کنید که در مورد خاص که دستگاه از لحاظ گرمایی منزوی است (یعنی هنگامی که فرایند "بی‌دررو" است) گرمای جذب‌شده $dQ = 0$ و (۷.۹.۳) نشان می‌دهد که

$$dS = 0$$

این رابطه نشان می‌دهد که S یا $\ln \Omega$ تغییر نمی‌کند، حتی اگر پارامترهای خارجی به‌طور شبه‌ایستا به مقدار متناهی تغییر کنند. از آنجا، به این نتیجه مهم می‌رسیم که

$$\left. \begin{array}{l} \text{اگر پارامترهای خارجی یک دستگاه به لحاظ گرمایی منزوی به هر} \\ \text{مقدار به‌طور شبه‌ایستا تغییر کند، } \Delta S = 0 \text{ است.} \end{array} \right\} \quad (۸.۹.۳)$$

بنابراین، انجام کار به‌طور شبه‌ایستا، انرژی یک دستگاه به لحاظ گرمایی منزوی را تغییر می‌دهد، ولی بر تعداد حالت‌های دست‌یافتنی آن تأثیر نمی‌گذارد. بنابراین، طبق بحث بخش ۲.۳، چنین فرایندی برگشت‌پذیر است.

لازم است تأکید شود که حتی اگر یک دستگاه به لحاظ گرمایی منزوی باشد به گونه‌ای که گرمایی جذب نکند، اگر فرایندهایی انجام گیرد که شبه‌ایستا نیستند، آنتروپی افزایش خواهد یافت. برای مثال، هر یک از دستگاه‌های کل $A^{(0)}$ در سه مثال بحث شده در شروع بخش ۱.۳ به‌صورت گرمایی منزوی هستند، اما باز تعداد حالت‌های دست‌یافتنی و در نتیجه آنتروپی آن، افزایش می‌یابد.

شرایط تعادل تعادل میان دستگاههای A و A' را در مورد ساده‌ای که پارامترهای خارجی حجمهای V و V' دو دستگاه است، در نظر بگیرید. تعداد حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه مرکب $A^{(\circ)}$ ، همانند (۵.۳.۳)، با این حاصلضرب ساده داده می‌شود

$$\Omega^{(\circ)}(E, V) = \Omega(E, V)\Omega'(E', V') \quad (9.9.3)$$

که در آن E' و V' توسط (۱.۹.۳) و (۲.۹.۳) با E و V ارتباط دارد. با لگاریتم‌گیری از (۹.۹.۳)، به دست می‌آید

$$\ln \Omega^{(\circ)} = \ln \Omega + \ln \Omega' \quad (10.9.3)$$

یا

$$S^{(\circ)} = S + S' \quad (11.9.3)$$

در این صورت، بیشینه $\Omega^{(\circ)}$ و $S^{(\circ)}$ با این شرط معین می‌شود که

$$d \ln \Omega^{(\circ)} = d(\ln \Omega + \ln \Omega') = 0 \quad (12.9.3)$$

برای تغییرات دلخواه dE و dV . ولی

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} dV = \beta dE + \beta \bar{p} dV \quad (13.9.3)$$

که در آن (۸.۸.۳) به کار رفته است و نیروی تعمیم‌یافته $\bar{X} = -(\partial E_r / \partial V)$ ، بنابر (۲.۱۰.۲)، درست میانگین فشار \bar{p} است که توسط A اعمال می‌شود. همین‌طور، برای A' داریم

$$d \ln \Omega' = \beta' dE' + \beta' \bar{p}' dV' = -\beta' dE - \beta' \bar{p}' dV \quad (14.9.3)$$

زیرا شرایط پایستگی (۱.۹.۳) و (۲.۹.۳) ایجاب می‌کند که $dE' = -dE$ و $dV' = -dV$ باشد. از آنجا شرط آنتروپی بیشینه (۱۲.۹.۳) می‌شود

$$(\beta - \beta') dE + (\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}') dV = 0 \quad (15.9.3)$$

چون این رابطه باید برای مقادیر دلخواه dE و dV برقرار باشد، نتیجه می‌شود که ضرایب این دفرانسیلها باید جداگانه صفر شود،

$$\left. \begin{aligned} \beta - \beta' &= 0 \\ \beta \bar{p} - \beta' \bar{p}' &= 0 \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} \beta &= \beta' \\ \bar{p} &= \bar{p}' \end{aligned} \right\} \quad (۱۶.۹.۳)$$

همان‌طور که انتظار می‌رفت، این شرایط به‌سادگی تأیید می‌کند که دماهای این دستگاهها باید برابر باشد تا تعادل گرمایی را تضمین کند و میانگین فشارها باید یکی باشد تا تعادل مکانیکی را ضمانت کند.

به‌عنوان یک مثال ساده خاص برهم‌کنش یک دستگاه A با یک وسیله صرفاً مکانیکی A' را که انرژی E' آن تنها تابعی از پارامتر خارجی x است، در نظر بگیرید. وضعیت می‌تواند مطابق شکل ۱۶.۳ باشد که در آن فنری است که تغییر طول آن را با فاصله x تعیین می‌کند. تعداد کل حالت‌های $\Omega^{(0)}$ دست‌یافتنی دستگاه $A + A'$ در این صورت به‌سادگی با تعداد حالت‌های $\Omega(E, x)$ در دسترس A متناسب است.* اما اگر $E^{(0)}$ انرژی کلی ثابت باشد، در این صورت انرژی A عبارت است از

$$E = E^{(0)} - E'(x) \quad (۱۷.۹.۳)$$

که در نتیجه تابعی از x است. اگر x بتواند خود را آزادانه تنظیم کند، به‌گونه‌ای تغییر کند تا دستگاه به وضعیتی نزدیک شود که در آن بیشینه Ω باشد، یعنی در آن

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln \Omega(E, x) = 0$$

این بدان معنی است که

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = 0$$

این رابطه با توجه (۱۷.۹.۳) و (۹.۸.۳) می‌شود

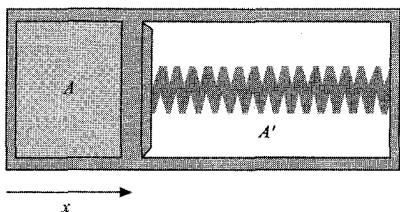
* تعداد حالت‌های دست‌یافتنی A' بی‌تغییر می‌ماند - این همان است که ما به معنای یک وسیله صرفاً مکانیکی می‌گیریم که به‌طور کامل با پارامترهای خارجی آن توصیف می‌شود؛ یعنی، A' خود به‌خود به‌صورت گرمایی عایق‌بندی شده است و پارامترهای خارجی آن (در مقایسه با زمان و اهلیش با معنای آن) به اندازه کافی کند تغییر می‌کند تا آنتروپی ثابت بماند.

$$\beta \left(-\frac{\partial E'}{\partial x} \right) + \beta \bar{X} = 0$$

یا

$$\bar{X} = \frac{\partial E'}{\partial x}$$

این شرط به سادگی نشان می‌دهد که در تعادل، نیروی میانگین \bar{X} که گاز A اعمال می‌کند باید با نیروی $\partial E' / \partial x$ که فنر اعمال می‌کند برابر باشد.



شکل ۱۰.۳ یک گاز A که توسط یک پیستون متحرک با یک فنر A' برهم‌کنش می‌کند.

۱۰.۳ خواص آنتروپی

آنتروپی و دیفرانسیل کامل در بخش ۹.۲ این واقعیت را بررسی کردیم که گرمای بی‌نهایت کوچک dQ یک دیفرانسیل کامل نیست. با این همه، رابطه (۷.۹.۳) این نتیجه قابل ملاحظه را نشان می‌دهد که هر چند dQ که در یک فرایند بی‌نهایت کوچک شبه‌ایستا جذب شده است، دیفرانسیل کامل نیست، اما کمیت $dQ/T = dS$ که از تقسیم dQ بر دمای مطلق T دستگاه به دست می‌آید، دیفرانسیل کامل است. این بدان سبب است که آنتروپی S یک تابع مشخصهٔ ماکروحالت دستگاه است و dS به طور ساده اختلاف میان دو تابع ماکروحالت مجاور است.

گوشزد اگر ضرب کردن در یک عامل، یک دیفرانسیل ناکامل را به دیفرانسیل کامل تبدیل کند، در این صورت این عامل در اصطلاح ریاضی یک «عامل انتگرال‌گیری» برای دیفرانسیل ناکامل نامیده می‌شود. بنابراین می‌توان گفت که دمای مطلق T با این خاصیت مشخص می‌شود که T^{-1} یک عامل انتگرال‌گیری برای dQ است.

نتیجه می‌شود که برای هر دو ماکروحالت i و f داده شدهٔ یک دستگاه، تفاوت آنتروپی میان

آن دو را می‌توان چنین نوشت

$$S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (1.10.3)$$

(eq)

که در آن نتیجه (۷.۹.۳) در آخرین انتگرال را به‌کار برده‌ایم. این انتگرال با اندیس "eq" (معرف "تعال" نشان‌گذاری شده تا به صراحت این واقعیت را تأکید کند که انتگرال باید برای هر فرایندی ارزیابی شود که دستگاه را به صورت شبه‌ایستا، از یک رشته حالت‌های نزدیک به تعادل، از میکروحالت اولیه به میکروحالت نهایی ببرد. بدین ترتیب، دما در انتگرالده در هر مرحله از فرایند به خوبی تعریف شده است. چون طرف چپ (۱.۱۰.۳) تنها به ماکروحالت‌های اولیه و انتهای مربوط می‌شود، در نتیجه انتگرال باید از هر فرایند خاص شبه‌ایستایی که برای رفتن از i به f جهت محاسبه انتگرال انتخاب شده، مستقل باشد. به‌طور نمادین

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} \quad \text{مستقل از فرایند است.} \quad (2.10.3)$$

(eq)

مثال به دو فرایند شبه‌ایستا که در نمودار \bar{p} برحسب V شکل ۲.۱۱.۲ با منحنیهای خط پر و خط چین نشان داده شده‌اند، توجه کنید. انتگرال $\int_i^f dQ$ که گرمای جذب شده در رفتن از i به f را به دست می‌دهد، هنگامی که برای دو فرایند حساب می‌شود، متفاوت خواهد بود، ولی $\int_i^f (dQ/T)$ هنگامی که برای این فرایندها ارزیابی می‌شود، به نتیجه یکسانی می‌انجامد. بگذارید بگوییم که این انتگرال را چگونه باید ارزیابی کرد. در هر مرحله از فرایند، دستگاه با مقداری از V و مقدار متناظر \bar{p} از منحنی، مشخص می‌شود. این اطلاعات برای تعیین دمای متناهی T برای ماکروحالت دستگاه مناسب است. برای رفتن به مقدار مجاور V ، مقداری گرمای dQ جذب می‌شود از آنجا، T و dQ هر دو معلوم است و می‌توان کلیه کمیت‌های متوالی dQ/T را، هنگامی که حجم از V_i به V_f افزایش می‌یابد، جمع زد.

اقتضاهای تعریف آماری آنتروپی آنتروپی را با رابطه (۱۲.۳.۳) برحسب Ω تعداد حالت‌های دست‌یافتنی در گستره میان E و $E + \delta E$ با این رابطه تعریف کردیم

$$S \equiv k \ln \Omega \quad (3.10.3)$$

مهم است توجه کنیم که اگر ماکرو حالت دستگاه مشخص باشد، یعنی اگر پارامترهای خارجی و انرژی دستگاه را بدانیم. در این صورت Ω تعداد حالت‌های در دسترس دستگاه کاملاً معین است اگر دستگاه برحسب مکانیک کوانتومی توصیف شود. پس آنتروپی S ، با توجه (۳.۱۰.۳)، مقدار یکتایی دارد که با شناسایی اجزای میکروسکوپی دستگاه قابل محاسبه است.*

گوشزد اگر دستگاه برحسب مکانیک کلاسیک توصیف شود، حکم اخیر صادق نیست. اگر دستگاه دارای f درجه آزادی باشد، فضای فاز (همانند بخش ۱.۲) به خانه‌هایی به حجم انتخابی دلخواه h^f تقسیم بندی می‌شود. در این صورت، تعداد کل خانه‌ها، یا حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه با تقسیم کردن حجم موجود فضای فاز (در میان انرژیهای E و $E + \delta E$) بر حجم یک خانه، به دست می‌آید. از آنجا،

$$\Omega = \frac{1}{h^f} \int \cdots \int dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f$$

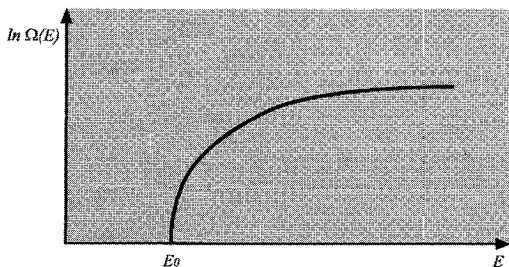
یا

$$S = k \ln \left(\int \cdots \int dq_1 \cdots dp_f \right) - kf \ln h. \quad (۴.۱۰.۳)$$

این رابطه نشان می‌دهد که Ω اصولاً به اندازه خانه‌هایی که فضای فاز به آنها تقسیم بندی شده است، بستگی دارد. همین‌طور، S شامل یک ثابت جمعی است که به بزرگی این خانه بستگی دارد. بنابراین در یک توصیف کلاسیک مقدار آنتروپی یکتا نیست، ولی تنها با یک ثابت جمعی دلخواه تعریف می‌شود. آنچه در مکانیک کوانتومی به طور مؤثر رخ می‌دهد آن است که یک واحد طبیعی اندازه خانه وجود دارد که طبق آن، h باید برابر با ثابت پلانک قرار داده شود. در این صورت ثابت جمعی به صورت یکتا تعیین می‌شود

رفتار حدی آنتروپی به هنگام رفتن به انرژیهای کم، هر دستگاهی که توسط مکانیک کوانتومی توصیف می‌شود، به پایینترین انرژی ممکن E حالت پایه خود نزدیک می‌شود. متناظر با این انرژی، معمولاً تنها یک حالت ممکن برای دستگاه وجود دارد، یا ممکن است تعداد نسبتاً کمی از چنین حالت‌هایی همه با انرژی E وجود داشته باشند (در این صورت گفته می‌شود حالت

* مقدار آنتروپی برای یک فاصله تقسیم بندی δE ، به تحقیق یکتاست. به علاوه، در پایان بخش ۳.۳ دیدیم که مقدار آنتروپی نیز به انتخاب دقیق بزرگی δE کاملاً غیرحساس است.



شکل ۱.۱۰.۳ رفتار $\ln \Omega$ برای انرژیهای $E > E_0$. توجه شود که β ، ضریب زاویه منحنی، برای $E \rightarrow E_0$ بسیار بزرگ می شود و اینکه $\partial\beta/\partial E < 0$ است.

بنیادی "واگن" است). هنگامی که انرژیهای اندکی بیشتر از E_0 در نظر گرفته می شود، البته تعداد حالتیهای $\Omega(E)$ به سرعت افزایش می یابد و با توجه به (۱۰.۵.۲)، در این صورت تقریباً مانند $\ln \Omega \propto (E - E_0)^f$ عمل می کند اگر f تعداد درجات آزادی دستگاه باشد. وابستگی کلی $\ln \Omega$ به انرژی دستگاه به شکلی است که در شکل ۱.۱۰.۳ رسم شده است.

هرگاه انرژی دستگاه به طور قابل ملاحظه ای بزرگتر از انرژی حالت پایه آن E_0 باشد، آنتروپی آن S هم مرتبه $k \ln \Omega$ ، یعنی با توجه (۹.۵.۲) هم مرتبه $k \ln f$ است. هنگامی که انرژی به E_0 نزدیک می شود، تعداد حالتیهای $\Omega(E)$ در فاصله داده شده δE به سرعت افت می کند و سرانجام عددی هم مرتبه خود f یا کمتر می شود، زیرا حالت پایه تنها دارای یک حالت یا حداکثر تعداد نسبتاً کمی حالت است. اما، در این صورت $S = k \ln \Omega$ به عددی هم مرتبه $k \ln f$ یا کمتر نزدیک می شود و این مقدار در مقایسه با اندازه $k \ln f$ آنتروپی در انرژیهای بالاتر، کاملاً ناچیز است. بنابراین، می توان با تقریب عالی گفت که نزدیک شدن دستگاه به انرژی پایه اش، آنتروپی تا حد صفر کوچک می شود. به طور نمادین داریم،

$$S \rightarrow 0, \quad E \rightarrow E_0 \quad \text{هنگامی که} \quad (5.10.3)$$

گوشرد یک بار دیگر مبنای کوانتوم مکانیکی برای اعتبار بحث مذکور خاطرنشان می شود. در چارچوب مکانیک کلاسیک، وضعیتی با کمترین انرژی با تعداد حالتیهای وابسته اندک وجود ندارد.

این رفتار حدی S را می توان برحسب دمای دستگاه نیز بیان کرد. بنابر (۱۵.۷.۳) می دانیم که $\partial\beta/\partial E < 0$ است، یا معادل آن. پس نتیجه می گیریم که چون E به طرف E_0 کاهش می یابد، β افزایش می یابد و بسیار بزرگ می شود، در حالی که $T = (k\beta)^{-1}$ کاهش یافته

بسیار کوچک می‌شود. در حالت حدی هنگامی که $E, T \rightarrow 0$ می‌تواند به‌طور فراینده‌ای به مقدار حالت پایه‌اش E_0 نزدیک شود. در این صورت، با توجه به (۶.۱۰.۳)، آنتروپی باید به‌طور چشم‌پوشیدنی کوچک شود. از آنجا،

$$S \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 0 \quad \text{هنگامی که} \quad (6.10.3)$$

در به‌کار بردن (۶.۱۰.۳) به موارد تجربی مورد علاقه باید، طبق معمول، با اطمینان محقق ساخت که می‌توان استدلالهای تعادل را دربارهٔ دستگاههای موردنظر به‌کار برد. در دمای بسیار پایین باید مخصوصاً در این زمینه دقت کرد، زیرا آهنگ رسیدن به تعادل در این صورت می‌تواند کاملاً کند باشد. پرسش دیگری که می‌تواند در عمل مطرح شود مربوط به گستره‌ای است که در آن وضعیت حدی $T \rightarrow 0$ در واقع حاصل می‌شود. به بیان دیگر، دما چقدر باید کوچک باشد تا بتوان (۶.۱۰.۳) را به‌کار برد؟

این پرسش را تنها با شناخت برخی جزئیات دستگاه خاص موردنظر می‌توان پاسخ داد. موردی که اغلب رخ می‌دهد مربوط به هستهٔ اتمهای دستگاه دارای اسپین هسته‌ای است. اگر چنین دستگاهی به دمای به اندازه کافی پایین T برده شود، آنتروپی (یا تعداد حالت‌های) مربوط به درجه‌های آزادی که در آنها اسپین هسته‌ای دخیل نیست می‌تواند کاملاً ناچیز شود. هنوز تعداد حالت‌های Ω مربوط به سمتگیریه‌ای اسپین هسته‌ای ممکن می‌تواند بسیار بزرگ باشد، در واقع درست همانقدر بزرگ که در دماهای بسیار بالاتر. علت آن است که گشتاورهای مغناطیس بسیار کوچک‌اند و در نتیجه برهم‌کنشهایی که بر سمتگیری اسپین یک هسته تأثیر می‌گذارد نیز بسیار کوچک است. بنابراین هر اسپین هسته‌ای، حتی در دماهای کمی چون T ، معمولاً سمتگیری کاملاً کاتوره‌ای دارد.

برای مثال، فرض کنید که دستگاه متشکل از اتمهایی با اسپین هسته‌ای $1/2$ است (مثلاً دستگاه می‌تواند یک فاشق نقره‌ای باشد). هر اسپین می‌تواند دو سمتگیری ممکن داشته باشد. اگر برهم‌کنشهای مستقل از اسپین بسیار کوچک باشند، انرژی این دو سمتگیری تفاوت چندانی ندارد و هر اسپین با احتمال یکسان می‌تواند به طرف به "بالا" یا "پایین" باشد. اگر N هسته در دستگاه موجود باشد، $\Omega_S = 2^N$ حالت اسپین دست‌یافتنی دستگاه، حتی در دمای کمی چون T ، وجود دارد. تنها در دماهای بسیار کمتر از T ، برهم‌کنش شامل اسپین هسته‌ای معنی‌دار خواهد بود. برای نمونه، وضعیتی که در آن کلیهٔ اسپینهای هسته‌ای موازی یکدیگر سمتگیری کرده‌اند ("فرو مغناطیس هسته‌ای") می‌تواند دارای انرژی اندکی

کمتر از انرژی سمتگیری دیگر اسپین باشد. در این صورت دستگاه (اگر به تعادل برسد) در پایینترین دماها ($T \ll T_0$) در یکی از پایتترین حالتها تشکیل خواهد شد که در آن کلیه هسته‌ها به خط شده‌اند.

برای حالت مورد بحث، که در آن می‌دانیم اسپینهای هسته‌ای در دمای بسیار پایین T_0 هنوز به‌طور کاتوره‌ای سمتگیری کرده‌اند و تا رسیدن به دماهای بسیار کمتر از T_0 از این پیکربندی کاتوره‌ای خارج نمی‌شوند، هنوز می‌شود حکم مفیدی را عرضه کرد. بنابراین می‌توان گفت همین که دمای T در جهت T_0 کاهش یابد، آنتروپی به مقدار S_0 نزدیک می‌شود که به‌سادگی با تعداد سمتگیریهای اسپین هسته‌ای، یعنی $S_0 = k \ln \Omega_S$ ، داده می‌شود. به‌طور نمادین، به این نتیجه می‌رسیم که

$$S \rightarrow S_0, \quad T \rightarrow 0_+ \quad \text{هنگامی که} \quad (7.10.3)$$

در اینجا $T \rightarrow 0_+$ دمای حدی را نشان می‌دهد که بسیار کم است، ولی هنوز به اندازه کافی بزرگ است تا اسپینها به‌طور کاتوره‌ای سمتگیری کنند. به علاوه، S_0 ثابت معینی است که تنها به نوع هسته‌های اتمی بستگی دارد که دستگاه از آنها تشکیل شده است، ولی کاملاً مستقل از هر جزء مرتبط با ترازهای انرژی دستگاه است. کوتاه سخن، می‌توان گفت که S_0 از کلیه پارامترهای دستگاه به معنی وسیع کلمه، مستقل است، یعنی مستقل از آرایش فضایی اتمهایش یا مستقل از برهم‌کنش میان آنها. گزاره (7.10.3)، سودمند است زیرا می‌توان آن را در دماهایی به‌کار برد که به‌صورت بازدارنده‌ای کم نیست.

خلاصه نتایج بنیادی

۱۱.۳ قوانین ترمودینامیک و روابط آماری اساسی

کل بحث این فصل بر مبنای اصول آماری بنیادی بخش ۳.۲ بوده برخی جزئیات به تفصیل بررسی شد و مثالهای روشن‌گر گوناگونی زده شد تا با خواص اصلی دستگاههای میکروسکوپی آشنا شویم. با این همه ایده‌های اصلی کاملاً ساده بودند؛ بیشتر آنها مربوط به بخشهای ۱.۳، ۳.۳ و ۹.۳ بودند. با این همه بحث این فصل بر محور کلیه نتایج ترمودینامیک کلاسیک، کلیه نتایج اساسی مکانیک آماری قرار دارد. اکنون این نتایج را به شکل گزاره‌های بسیار کلی خلاصه کرده و آنها را در دو دسته طبقه‌بندی کنیم. گروه اول شامل گزاره‌های صرفاً میکروسکوپی خواهد بود که به ویژگیهای میکروسکوپی دستگاهها، یعنی به مولکولهایی که از آن ساخته شده است نمی‌پردازد. این

گزاره‌ها را "قوانین ترمودینامیک" خواهیم نامید. دستهٔ دیگر گزاره‌ها مربوط به خواص میکروسکوپی دستگاه‌هاست و "روابط آماری" قلمداد خواهد شد.

قوانین ترمودینامیک نخستین گزارهٔ نسبتاً کم‌اهمیت است و در بخش ۵.۳ مورد بحث قرار گرفت.

◀ قانون صفرم: دو دستگاه در تعادل گرمایی با دستگاه سوم باید با یکدیگر در تعادل گرمایی باشند.

بعدهی گزاره‌ای است که پایستگی انرژی را بیان می‌کند و در بخش ۸.۲ مورد بحث قرار گرفت.

◀ قانون اول: ماکروحالت تعادل یک دستگاه را می‌توان با کمیت \bar{E} (موسوم به "انرژی داخلی") مشخص کرد که دارای این ویژگی است که برای دستگاه منفرد،

$$\bar{E} = \text{ثابت} \quad (۱.۱۱.۳)$$

اگر دستگاه آزاد باشد تا برهم‌کنش کند و از یک ماکروحالت به ماکروحالت دیگری برود، تغییر حاصل در \bar{E} را می‌توان بدین شکل نوشت:

$$\Delta \bar{E} = -W + Q \quad (۲.۱۱.۳)$$

که در آن W کار میکروسکوپی است که دستگاه در نتیجهٔ تغییر پارامترهای خارجی آن، انجام داده است. کمیت Q که توسط (۲.۱۱.۳) تعریف شده است را "گرمای جذب شده توسط دستگاه" می‌نامند.

بعد از آن به معرفی آنتروپی S پرداختیم که دارای خواص ساده‌ای است که در بخش‌های ۱.۳ و ۹.۳ بحث شد. از آنجا این نتایج را به دست می‌آوریم:

◀ قانون دوم: یک ماکروحالت تعادل دستگاه را می‌توان با کمیت S (موسوم به "آنتروپی") مشخص کرد که دارای این ویژگی‌هاست:

الف. در هر فرایندی که در آن یک دستگاه به لحاظ گرمایی منزوی از یک ماکروحالت به ماکروحالت دیگری برود، آنتروپی گرایش به افزایش دارد، یعنی،

$$\Delta S \geq 0 \quad (۳.۱۱.۳)$$

ب. اگر دستگاه منزوی نباشد و یک فرایند بی‌نهایت کوچک شبه‌ایستا در آن رخ دهد که در آن گرمای dQ جذب شود، در این صورت

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (۴.۱۱.۳)$$

که در آن T یک کمیت مشخص‌کنندهٔ دستگاه است. (T "دمای مطلق" دستگاه نام دارد). سرانجام، آخرین گزاره بر پایهٔ (۷.۱۰.۳) استوار است.

◀ قانون سوم: آنتروپی S یک دستگاه دارای این ویژگی حدی است که؛

$$S \rightarrow S_0, \quad T \rightarrow 0_+ \quad \text{هنگامی که} \quad (۵.۱۱.۳)$$

که در آن S_0 یک ثابت مستقل از کلیهٔ پارامترهای خاص دستگاه است.

باز توجه شود که چهار قانون مذکور دارای محتوای کاملاً ماکروسکوپی هستند. سه کمیت \bar{E} ، T و S را معرفی کردیم و نشان دادیم که برای هر ماکروحالت دستگاه تعریف می‌شوند و چند گزاره دربارهٔ ویژگی‌هایی که این کمیتها را به هم مربوط می‌سازد ارائه کردیم. اما هیچ کجا در این چهار قانون نبود که به طبیعت میکروسکوپی دستگاه (مثلاً به ویژگیهای مولکولهای تشکیل‌دهندهٔ دستگاه یا نیروهای برهم‌کنش میان آنها) صریحاً ارجاع شود.

روابط آماری نخست رابطهٔ کلی (۱۲.۳.۳) است،

$$S = k \ln \Omega \quad (۶.۱۱.۳)$$

این رابطه امکان می‌دهد تا کمیت‌هایی که در قوانین ترمودینامیک وارد می‌شود به کمیت میکروسکوپی اطلاعات دستگاه مرتبط شوند. در واقع، اگر سرشت ذرات تشکیل‌دهندهٔ دستگاه و برهم‌کنش میان آنها معلوم باشد، اصولاً می‌توان قوانین مکانیک را برای محاسبهٔ حالت‌های کوانتومی ممکن دستگاه به‌کار برد و از آنجا Ω را یافت.

به علاوه، می‌توان اصل موضوع آماری بنیادی بخش ۳.۲ را به‌کار برد تا حکمی را در مورد احتمال P یافتن یک دستگاه منزوی در وضعیتی که با برخی پارامترهای y_1, \dots, y_n مشخص می‌شود عرضه کرد. اگر تعداد حالت‌های دست‌یافتنی متناظر Ω باشد، در این صورت در تعادل،

$$P \propto \Omega \propto e^{S/k} \quad (۷.۱۱.۳)$$

تعداد زیادی نتیجه‌گیری از گزاره‌های کاملاً ماکروسکوپی به‌دست می‌آید که آنها را قوانین ترمودینامیک نامیده‌ایم. در کل رشتهٔ ترمودینامیک کلاسیک این قوانین به‌صورت اصول

موضوع اساسی در نظر گرفته می‌شود و سپس برای به دست آوردن نتایج آن در یک بحث ماکروسکوپی که هرگز به توصیف میکروسکوپی ماده برحسب اتمها یا مولکولها رجوع نمی‌شود، اقدام به عمل می‌آید. این رهیافت به حجم عظیمی از نتایج مهم، به اندازه کافی ثمربخش می‌انجامد. این موضوع را بیشتر، به ویژه در فصل ۵ بررسی خواهیم کرد. این روش از نظر تاریخی نیز قدیمیترین روش است، زیرا توانست در حال وهوایی به وجود آید که ساختمان اتمی ماده هنوز شناخته شده نبود یا به اندازه کافی درک نشده بود.* اگر استفاده از آگاهیهای میکروسکوپی و مکانیک آماری برای محاسبه Ω به کار رود، البته توانایی پیش‌بینی آن فوق‌العاده افزایش می‌یابد. در این صورت نه تنها می‌توان کمیت‌های ترمودینامیکی را به کمک نخستین رصد ما توسط (۶.۱۱.۳) حساب کرد، بلکه می‌توان احتمالها و افت‌وخیزهای کمیت‌های فیزیکی را نیز حول مقدار میانگین آنها به دست آورد. بنابراین مکانیک آماری جامع‌ترین رشته‌ای است که کلیه ترمودینامیک کلاسیک را در برمی‌گیرد و برای تأکید بر این واقعیت، گاهی "ترمودینامیک آماری" نامیده می‌شود.

۱۲.۳ محاسبه آماری کمیت‌های ترمودینامیکی

بد نیست به صراحت خاطر نشان شود که چگونه شناخت تعداد حالت‌های $\Omega = \Omega(E; x_1, \dots, x_n)$ یک دستگاه این امکان را فراهم می‌سازد تا کمیت‌های ماکروسکوپی مهم مشخص‌کننده دستگاه در حالت تعادل، محاسبه شود. کمیت Ω تابعی از انرژی دستگاه مورد نظر و پارامترهای خارجی آن است. رابطه‌های مورد علاقه خاص عبارت است از (۹.۳.۳) و (۹.۸.۳)، یعنی،

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad \text{و} \quad \bar{X}_\alpha = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} \quad (۱.۱۲.۳)$$

این روابط اجازه می‌دهد تا دمای مطلق و میانگین نیروهای تعمیم‌یافته دستگاه با شناخت Ω ، محاسبه شود. برای مثال، در مورد خاصی که $x_\alpha = V$ حجم دستگاه است، میانگین نیروی تعمیم‌یافته متناظر \bar{X}_α ، بنابر (۲.۱۰.۲)، فشار میانگین \bar{p} است و چنین داده می‌شود

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \quad (۲.۱۲.۳)$$

معادله (۱.۱۲.۳) امکان می‌دهد تا رابطه‌های مرتبط‌کننده نیروهای تعمیم‌یافته، پارامترهای خارجی و دمای مطلق T به دست آید. این رابطه‌ها را "معادله‌های حالت" می‌نامند و مهم هستند، زیرا پارامترهایی را که به آسانی توسط آزمایش اندازه‌گیری می‌شود، به یکدیگر مرتبط می‌سازد. برای * مراجع انتهای این فصل را برای کتابهایی که موضوع را به طور کامل از نقطه نظر ماکروسکوپی بررسی می‌کند، ببینید.

مثال، می‌توان دریافت که چگونه فشار میانگین \bar{p} به دمای مطلق T و حجم V دستگاه بستگی دارد با رابطه $\bar{p} = \bar{p}(T, V)$ "معادله حالت" متناظر خواهد بود.

گوشزد توجه کنید که رابطه‌های (۱.۱۲.۳) اقتضای گزاره (۴.۱۱.۳) است گزاره اخیر برای یک فرایند بی‌نهایت کوچک شبه‌ایستا، به این تغییر آنتروپی می‌انجامد:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_{\alpha} d\bar{x}_{\alpha} \right) \quad (۳.۱۲.۳)$$

اما چون آنتروپی S تابعی از انرژی و پارامترهای خارجی است، می‌توان نتیجه کاملاً ریاضی را نیز نوشت

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right) d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{x}_{\alpha}} \right) d\bar{x}_{\alpha} \quad (۴.۱۲.۳)$$

چون (۳.۱۲.۳) و (۴.۱۲.۳) باید برای مقادیر دلخواه $d\bar{E}$ و $d\bar{x}_{\alpha}$ متحداً برابر باشد، ضرایب متناظر دیفرانسیلها باید برابر باشد. از آنجا به دست می‌آید

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \quad \text{و} \quad \frac{\bar{X}_{\alpha}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{x}_{\alpha}} \right) \quad (۵.۱۲.۳)$$

که در آن مشتقها باید در انرژی $\bar{E} = \bar{E}$ و پارامترهای $\bar{x}_{\alpha} = \bar{x}_{\alpha}$ حالت تعادل موردنظر ارزیابی شود. رابطه‌های (۵.۱۲.۳) معادل (۱.۱۲.۳) است، زیرا داریم $S = k \ln \Omega$ و $T = (k\beta)^{-1}$

این ملاحظات را با به‌کار بردن آنها برای یک دستگاه بسیار ساده اما مهم، گاز کامل، نشان می‌دهیم. در (۱۴.۵.۲) نشان دادیم که برای گاز کامل متشکل از N مولکول در حجم V ، کمیت Ω بدین شکل است

$$\Omega \propto V^N \chi(E) \quad (۶.۱۲.۳)$$

که در آن $\chi(E)$ مستقل از V است و تنها به انرژی E گاز بستگی دارد. پس،

$$\ln \Omega = N \ln V + \ln \chi(E) + \text{ثابت} \quad (۷.۱۲.۳)$$

از آنجا (۲.۱۲.۳) برای فشار میانگین گاز فوراً به این رابطه ساده منجر می‌شود

$$\bar{p} = \frac{N}{\beta} \frac{1}{V} = \frac{N}{V} kT \quad (۸.۱۲.۳)$$

یا

$$\bar{p} = nkT \quad (۹.۱۲.۳)$$

که در آن $n \equiv N/V$ تعداد مولکولها در واحد حجم است. این رابطه، معادله حالت برای گاز کامل است. به گونه دیگر می توان نوشت $N = \nu N_a$ که در آن ν تعداد مولکولهای گاز موجود و N_a عدد آووگادرو است. در این صورت، (۸.۱۲.۳) می شود

$$\bar{p}V = \nu RT \quad (۱۰.۱۲.۳)$$

که در آن $R \equiv N_a k$ "ثابت گاز" نامیده می شود. توجه کنید که نه معادله حالت و نه ثابت R به نوع مولکولهای تشکیل دهنده گاز کامل بستگی ندارد. علاوه بر این از (۱۰.۱۲.۳) و (۷.۱۲.۳) به دست می آید

$$\beta = \frac{\partial \ln \chi(E)}{\partial E}$$

که برای انرژی میانگین $E = \bar{E}$ گاز برآورد شده است. در اینجا طرف راست تنها تابعی از E ، ولی نه از V است. از آنجا نتیجه می شود که برای یک گاز کامل $\beta = \beta(\bar{E})$ یا

$$\bar{E} = \bar{E}(T) \quad (۱۱.۱۲.۳)$$

پس به این نتیجه مهم می رسیم که انرژی میانگین یک گاز کامل تنها به دمای آن بستگی دارد و مستقل از حجم آن است، این نتیجه به لحاظ فیزیکی موجه است. افزایش حجم ظرف فاصله میانگین مولکولها را افزایش می دهد و در نتیجه، انرژی پتانسیل میانگین برهم کنش متقابل آنها، در حالت کلی، تغییر می کند. ولی در مورد گاز کامل این انرژی برهم کنش به صورت ناچیزی کوچک است، در حالی که انرژیهای جنبشی و داخلی مولکولها به فاصله میان آنها بستگی ندارد. پس انرژی کل گاز بی تغییر می ماند.

پیشنهاد برای مطالعه بیشتر

کتابهای داده شده زیر دارای بحثهای آماری مشابه با این متن است.

- R. Becker: "Theorie der Wärme," secs. 32-35, 45, Springer-Verlag, Berlin, 1955. (A good book, but in German.)
 L. Landau and E. M. Lifshitz: "Statistical Physics," secs. 1-13, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1963.

کتابهای داده شده زیر مقدمه‌های خوبی برای ترمودینامیک کلاسیک است.

- M. W. Zemansky: "Heat and Thermodynamics," 4th ed, McGraw-Hill Book Company, New York, 1957.
 E. Fermi: "Thermodynamics," Dover Publications, New York, 1957.
 H. B. Callen: "Thermodynamics," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960. (More sophisticated in approach than the preceding books.)

مسائل

- ۱.۳ یک تیغه، حجم جعبه‌ای را به نسبت ۳ به ۱ تقسیم‌بندی کرده است. بخش بزرگتر جعبه حاوی ۱۰۰۰ مولکول گاز Ne است و در بخش کوچکتر آن ۱۰۰ مولکول گاز He وجود دارد؛ روزنه کوچکی در تیغه ایجاد شده است و صبر می‌کنیم تا تعادل برقرار شود.
 (الف) میانگین تعداد مولکولهای از هر نوع را در دو طرف تیغه به دست آورید.
 (ب) احتمال یافتن ۱۰۰۰ مولکول گاز Ne در بخش بزرگتر و ۱۰۰ مولکول گاز He در بخش کوچکتر (یعنی، همان توزیع ابتدایی دستگاه) چقدر است؟
 ۲.۳ دستگاهی متشکل از N ذره برهم‌کنش‌کننده ضعیف جایگزیده را در نظر بگیرید که هر یک دارای اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ هستند و در یک میدان مغناطیسی خارجی H قرار گرفته‌اند. این دستگاه قبلاً در مسئله ۴.۲ بررسی شده است.
 (الف) با به‌کار بردن عبارت $\ln \Omega(E)$ محاسبه‌شده در مسئله ۴.۲ و تعریف $\beta = \partial \ln \Omega / \partial E$ ، رابطه میان دمای مطلق T و انرژی کل E دستگاه را بیابید.
 (ب) در چه شرایطی T منفی است؟
 (ج) گشتاور مغناطیسی کل M دستگاه به انرژی E آن بستگی دارد نتیجه بخش (الف) را برای به‌دست آوردن M برحسب H و دمای مطلق T ، به‌کار ببرید.

- ۳.۳ دو دستگاه اسپین A و A' را که در میدان خارجی H قرار دارد، در نظر بگیرید. دستگاه A از N ذره برهم‌کنش‌کننده ضعیف جایگزیده با اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ تشکیل شده است. همین‌طور، دستگاه A' از N' ذره دارای برهم‌کنش ضعیف جایگزیده با اسپین $1/2$

و گشتاور مغناطیسی μ' تشکیل شده است. این دو دستگاه در ابتدا به ترتیب با انرژیهای کل $bN\mu H$ و $b'N'\mu'H$ منزوی هستند. سپس دو دستگاه در تماس گرمایی با یکدیگر قرار داده می‌شوند. فرض کنید که $|b| \ll 1$ و $|b'| \ll 1$ است به گونه‌ای که عبارتهای ساده مسئله ۴.۲ ج را می‌توان برای چگالیهای حالت دو دستگاه به کار برد.

(الف) در محتملترین وضعیت متعلق به تعادل گرمایی نهایی، رابطه انرژی \bar{E} دستگاه A و انرژی \bar{E}' دستگاه A' چگونه است؟

(ب) مقدار انرژی \bar{E} دستگاه A چقدر است؟

(ج) گرمای جذب شده Q توسط دستگاه A برای رفتن از حالت اولیه به حالت نهایی، هنگامی که با A' در تعادل است، چقدر است؟

(د) احتمال $P(E)dE$ که A دارای انرژی نهایی در گستره میان E و $E+dE$ باشد، چقدر است؟

(ه) پراکندگی $\overline{(E - \bar{E})^2} \equiv (\Delta^*E)^2$ انرژی E دستگاه A در وضعیت تعادل نهایی

چقدر است؟

(و) پراکندگی انرژی $|\Delta^*E/\bar{E}|$ در موردی که $N' \gg N$ است، چیست؟

۴.۳ فرض کنید دستگاه A با یک چشمه گرمای A' که دارای دمای مطلق T' است در تماس گرمایی باشد و A مقدار گرمای Q را در این فرایند جذب کند. نشان دهید که افزایش آنتروپی ΔS دستگاه A در این فرایند از نامساوی $\Delta S \geq Q/T'$ پیروی می‌کند که در آن علامت مساوی تنها هنگامی معتبر است که دمای اولیه A با دمای T' چشمه A' دارای اختلاف بی‌نهایت کوچک باشد.

۵.۳ دستگاهی متشکل از N_1 مولکول نوع ۱ و N_2 مولکول نوع ۲ در جعبه‌ای به حجم V محصور شده‌اند فرض می‌کنیم که مولکولها به صورت ضعیفی برهم‌کنش می‌کنند، به گونه‌ای که مخلوطی از گاز کامل را تشکیل می‌دهند.

(الف) چگونه تعداد حالت‌های $\Omega(E)$ در گستره میان E و $E + \delta E$ به حجم این دستگاه بستگی دارد؟ می‌توانید مسئله را به طور کلاسیک بررسی کنید.

(ب) این نتیجه را برای یافتن معادله حالت دستگاه، یعنی یافتن میانگین فشار \bar{p} آن بر حسب T و V ، به کار ببرید.

۶.۳ یک حباب شیشه‌ای محتوی هوا در دمای متعارفی و فشار ۱ اتمسفر است. این حباب در اتاقکی قرار گرفته است. که با گاز هلیوم در فشار ۱ اتمسفر و دمای متعارفی پر شده است. چند ماه بعد، آزمایشگر در مقاله‌ای می‌خواند که هلیوم می‌تواند در شیشه خاصی که حباب از آن ساخته شده نفوذ کند، هر چند برای گازهای دیگر چنین نیست. فرض کنید در این مدت، تعادل برقرار شده است، آزمایشگر هنگامی که برای آزمون مجدد حباب را بار می‌آید، چه فشاری را داخل آن اندازه می‌گیرد؟

پارامترهای ماکروسکوپی و اندازه‌گیری آنها

بخش ۱۱.۳ شامل کلیهٔ نتایج لازم برای یک بحث جامع دربارهٔ دستگاهها در تعادل است. این بحث را با کاوش در برخی پیامدهای کاملاً ماکروسکوپی نظریه، شروع خواهیم کرد. در این فصل برخی پارامترهایی را که در توصیف دستگاههای ماکروسکوپی به کار می‌رود، به اختصار در نظر می‌گیریم. بسیاری از این پارامترها چون گرما، دمای مطلق و آنتروپی تا کنون معرفی شده‌اند. آنها برحسب مفاهیم مکانیکی میکروسکوپی قابل استفاده در مورد ذرات یک دستگاه تعریف شده‌اند و ویژگیها و روابط میان آنها بر مبنای نظریهٔ میکروسکوپی تا کنون برقرار شده است. اما باید بررسی کنیم که چگونه این کمیتها با اندازه‌گیریهای مناسب بررسی یک دستگاه عملاً تعیین می‌شوند. بررسی این نوع پرسشها البته برای هر نظریهٔ فیزیکی اساسی است، زیرا باید نشان داد که چگونه ساخته‌های نظری و پیش‌بینیها را می‌توان با اندازه‌گیریهای تجربی خوش‌تعریف، مقایسه کرد. در این فصل، بررسی می‌کنیم که چگونه نظریه نشان می‌دهد که چه کمیتهایی را باید به‌طور تجربی مطالعه کرد و چگونه باید آنها را اندازه گرفت. سپس در فصل پنجم نشان خواهیم داد که چگونه نظریه می‌تواند ارتباطهای گوناگون مهمی را میان این کمیتهای ماکروسکوپی قابل اندازه‌گیری، پیش‌بینی کند.

۱.۴ کار و انرژی داخلی

کار ماکروسکوپی که یک دستگاه انجام می‌دهد را به‌سادگی می‌توان تعیین کرد، زیرا به آسانی

می‌توان پارامترهای خارجی دستگاه و نیروهای تعمیم‌یافته میانگین وابسته را اندازه‌گیری کرد. برای مثال، اگر حجم یک دستگاه به صورت شبه‌ایستا از V_i تا V_f تغییر کند و فشار میانگین دستگاه در این فرایند دارای مقدار قابل اندازه‌گیری $\bar{p}(V)$ باشد، کار ماکروسکوپی انجام شده توسط دستگاه از محاسبه انتگرال (۴.۱۰.۲) به دست می‌آید

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \bar{p}(V) dV \quad (۱.۱.۴)$$

تعیین انرژی داخلی \bar{E} یک دستگاه توسط (۲.۱۱.۳)، به یک اندازه‌گیری کار ماکروسکوپی تبدیل می‌شود اگر دستگاهی را در نظر بگیریم که به طور حرارتی عایق‌بندی شده است، نمی‌تواند هیچ گرمایی جذب کند و در این صورت $Q = 0$ است و به سادگی داریم

$$\Delta \bar{E} = -W$$

یا

$$\bar{E}_b - \bar{E}_a = -W_{ab} = - \int_a^b dW \quad (۲.۱.۴)$$

این رابطه اختلافهای انرژی داخلی را برحسب کار ماکروسکوپی W_{ab} تعریف می‌کند که دستگاه در رفتن از ماکرو حالت a به ماکرو حالت b انجام می‌دهد. تنها این اختلافهای انرژی دارای معنای فیزیکی است؛ یعنی، انرژی میانگین تنها با یک ثابت جمع دلخواه تعریف می‌شود (درست همان‌طور که انرژی پتانسیل در مکانیک تنها با یک ثابت دلخواه تعریف می‌شود). بنابراین می‌توان یک ماکرو حالت خاص a را به عنوان حالت معیار برگزید که انرژی میانگین از آن مبدأ اندازه‌گیری می‌شود. برای مثال، می‌توان قرار داد $\bar{E}_a = 0$ را پذیرفت. برای تعیین انرژی داخلی \bar{E}_b هر ماکرو حالت b ی دستگاه، تنها باید دستگاه را به صورت گرمایی عایق‌بندی کرد و با انجام مقدار مناسب کار ماکروسکوپی از حالت a به حالت b (یا برعکس، از حالت b به حالت a) رفت. معادله (۲.۱.۴) نشان می‌دهد که کار انجام شده مستقل از فرایند خاص به‌کار گرفته شده در رفتن از a به b است. (این محتوای اصلی قانون اول ترمودینامیک است که در بخش ۱۱.۲ بررسی شد). پس، کاری که دستگاه انجام می‌دهد، حتماً به یک عدد قابل اندازه‌گیری یکتا می‌انجامد. یعنی انرژی داخلی ماکرو حالت b به‌طور یکتا توسط (۲.۱.۴) چنین تعیین می‌شود

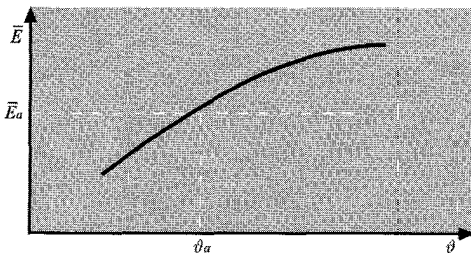
$$\bar{E}_b = -W_{ab} = W_{ba} \quad (۳.۱.۴)$$

روال بالا را می‌توان برای کلیه حالت‌های b ی دستگاه به‌کار برد و امکان می‌دهد تا هر حالتی را

با یک مقدار معین عملاً اندازه‌گیری پارامتر انرژی داخلی \bar{E}_b مشخص کرد. توجه کنید که یكاهای انرژی مانند یكاهای کار، یعنی ارگ یا ژول است.

مثال ۱ دستگاهی شامل یک ظرف محتوی محلول و یک چرخ پره‌دار در نظر بگیرید که می‌تواند آزادانه حرکت کند. (شکل ۵.۷.۲). اگر دستگاه در فشار ثابت نگه‌داشته شود، ماکروحالت آن را انرژی داخلی \bar{E} کاملاً مشخص می‌کند. همین طور، دستگاه را می‌توان با دمای آن ϑ که به‌وسیله دماسنج دلخواهی اندازه‌گیری می‌شود، مشخص کرد، زیرا \bar{E} و ϑ به‌صورت تابعی به‌هم مربوط‌اند. یک وزنهٔ افتان با چرخاندن چرخ پره‌دار می‌تواند بر روی دستگاه کار ماکروسکوپی انجام دهد.

یک ماکروحالت معیار را در نظر بگیرید که در آن $\vartheta = \vartheta_a$ و $\bar{E} = \bar{E}_a$ است. با انجام مقداری کار قابل اندازه‌گیری \mathcal{W} بر روی دستگاه، می‌توان به ماکروحالت متفاوتی رسید که با دمای متفاوت ϑ و انرژی داخلی بیشتر $\bar{E} = \bar{E}_a + \mathcal{W}$ مشخص می‌شود. همین‌طور، می‌توان انرژی داخلی یک ماکروحالت با انرژی داخلی کمتر از \bar{E}_a را معین کرد با شروع از این ماکروحالت که با دمای ϑ یی مشخص شده است و اندازه‌گیری کار \mathcal{W} که باید بر روی دستگاه انجام داد تا دمایش به ϑ_a برسد. انرژی اولیهٔ ماکروحالت در این صورت $\bar{E}_a - \mathcal{W}$ می‌شود. با این روش می‌توان یک منحنی \bar{E} برحسب ϑ رسم کرد (شکل ۱.۱.۴). انرژی \bar{E}_a ی حالت معیار را می‌توان البته برابر با صفر قرار داد.

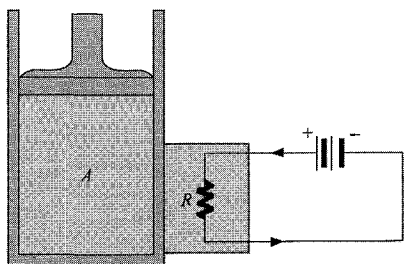


شکل ۱.۱.۴ منحنی طرح‌واری که وابستگی انرژی میانگین اندازه‌گیری شده \bar{E} را به پارامتر دماسنجی ϑ ی دستگاه شکل ۵.۷.۲ نشان می‌دهد.

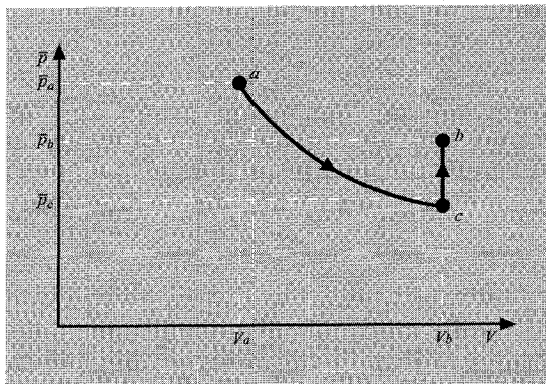
مثال ۲ دستگاهی متشکل از یک مقاومت الکتریکی (مثلاً پیچهای از سیم پلاتین) را در نظر بگیرید. اگر دستگاه در فشار ثابت نگه‌داشته شود. ماکروحالت آن باز می‌تواند با پارامتر دمای ϑ ی دلخواه کاملاً مشخص شود. در اینجا مقادیر انرژی داخلی این دستگاه

متناظر با مقادیر گوناگون ϑ را می‌توان با اتصال مقاومت به یک پیل و انجام کار الکتریکی بر روی آن، معین کرد. به استثنای این واقعیت که اندازه‌گیریهای الکتریکی معمولاً مناسبتر و دقیقتر از اندازه‌گیریهای مکانیکی است، تجزیه و تحلیل این مثال مانند مثال پیشین است.

مثال ۳ دستگاه شکل ۲.۱.۴ متشکل از استوانه‌ای حاوی یک گاز را در نظر بگیرید. ماکروحالت این دستگاه را می‌توان با دو پارامتر، مثلاً حجم V و انرژی داخلی آن \bar{E} مشخص کرد. سپس فشار میانگین \bar{p} تعیین می‌شود. (به طریق دیگر، می‌توان ماکروحالت را به کمک V و \bar{p} به صورت متغیرهای مستقل مشخص کرد، سپس انرژی میانگین \bar{E} تعیین می‌شود.) یک ماکروحالت معیار a را با حجم V_a و فشار متوسط \bar{p}_a در نظر بگیرید که در آن $\bar{E} = \bar{E}_a$ است. چگونه می‌توان انرژی میانگین \bar{E}_b را برای هر ماکروحالت دیگر b به حجم V_b و فشار متوسط \bar{p}_b تعیین کرد. هر ماکروحالت می‌تواند با نقطه‌ای در نمودار V - \bar{p} نشان داده شود (شکل ۳.۱.۴). روال کار به قرار زیر است.



شکل ۲.۱.۴ دستگاهی متشکل از یک استوانه‌ای حاوی گاز، حجم V را محل پیستون متحرک مشخص می‌کند. مقاومت R را می‌توان با این دستگاه در تماس گرمایی قرار داد.



شکل ۳.۱.۴ نموداری که حجمها و فشار متوسط را نشان می‌دهد و ماکروحالت‌های متفاوت گاز شکل ۲.۱.۴ را مشخص می‌کند.

۱. بگذارید که گاز در مقابل پیستون انبساط یابد تا از حجم اولیه اش V_a به مقدار نهایی مطلوب V_b برسد. در نتیجه، فشار متوسط گاز تا مقداری چون \bar{p}_c کاهش می‌یابد. کاری که گاز در این فرایند بر روی پیستون انجام می‌دهد را به W_{ac} نشان دهید.

۲. برای تغییر فشار متوسط تا مقدار نهایی مطلوب \bar{p}_b ، در حالی که حجم را ثابت نگه داشته‌اید، دستگاه را با دستگاه دیگری که انرژی داخلی آن را قبلاً می‌دانید، در تماس گرمایی قرار دهید. مثلاً، دستگاه با مقاومت الکتریکی مثال پیشین در تماس گرمایی قرار داده می‌شود. کار الکتریکی W_R کافی بر روی این مقاومت را انجام دهید تا فشار گاز به \bar{p}_b برسد. در این فرایند انرژی داخلی مقاومت به مقدار قابل اندازه‌گیری $\Delta \bar{E}$ تغییر می‌کند و انرژی $W - \Delta \bar{E}$ (به شکل گرما) به دستگاه مورد نظر منتقل می‌شود. در این صورت، انرژی داخلی دستگاه در حالت b چنین می‌شود*

$$\bar{E}_b = \bar{E}_a - W_{ac} + (W - \Delta \bar{E})$$

۲.۴ گرمای

گرمای Q_{ab} که دستگاهی در رفتن از ماکروحالت a به ماکروحالت دیگر b جذب می‌کند، بنا بر (۲.۸.۲)، چنین داده می‌شود

$$Q_{ab} = (\bar{E}_b - \bar{E}_a) + W_{ab} \quad (۱.۲.۴)$$

که در آن W_{ab} کار ماکروسکوپی است که دستگاه در این فرایند انجام می‌دهد. چون قبلاً بحث کردیم که چگونه کار W_{ab} و انرژی داخلی \bar{E} را اندازه بگیریم، رابطه (۱.۲.۴) به مقدار خوش‌تعریفی از گرمای جذب شده می‌انجامد. توجه کنید که یکاهای گرما همان یکاهای کار است، یعنی ارگ و ژول.

در عمل، معمولاً دو روش اندکی متفاوت برای "گرماسنجی"، یعنی برای اندازه‌گیری گرمای جذب‌شده توسط یک دستگاه، به کار می‌رود.

* چون انجام کار در یک مقاومت باعث افزایش فشار گاز می‌شود، این روش نباید هنگامی که $\bar{p}_b < \bar{p}_c$ است به کار رود. اما در این صورت می‌توان در جهت عکس، با اندازه‌گیری کار لازم برای رفتن از حالت b به حالت a ، عمل کرد.

اندازه‌گیری مستقیم برحسب کار فرض کنید می‌خواهیم گرمای Q_{ab} جذب‌شده توسط دستگاه A با پارامتر خارجی ثابت را اندازه‌گیری کنیم (برای مثال، گاز شکل ۲.۱.۴ با پیستون تثبیت‌شده در محل). در این صورت می‌توان A را در تماس گرمایی با دستگاه دیگری قرار داد که بر روی آن کار می‌تواند انجام گیرد، مثلاً یک مقاومت الکتریکی (یا، چرخ پره‌دار دستگاه شکل ۵.۷.۲). با انجام کار الکتریکی \mathcal{W} قابل اندازه‌گیری در مقاومت، A را می‌توان از حالت a به حالت b برد. چون دستگاه مرکب متشکل از A و مقاومت با هیچ دستگاه خارجی گرما مبادله نمی‌کند، به‌کاربردن معادله (۱.۲.۴) در مورد این دستگاه مرکب به رابطه زیر می‌انجامد

$$\mathcal{W} = \Delta \bar{E} + \Delta \bar{\epsilon}$$

که در آن $\Delta \bar{E}$ تغییر انرژی میانگین A و $\Delta \bar{\epsilon}$ تغییر انرژی میانگین مقاومت است. چون خود A کاری انجام نمی‌دهد، با به‌کار بردن همان معادله (۱.۲.۴) بر A به دست می‌آید که

$$Q_{ab} = \Delta \bar{E}$$

بنابراین

$$Q_{ab} = \mathcal{W} - \Delta \bar{\epsilon} \quad (۲.۲.۴)$$

اگر دستگاه مقاومت در مقایسه با A به اندازه کافی کوچک باشد، در این صورت $\Delta \bar{\epsilon} \ll \Delta \bar{E}$ است و $\Delta \bar{\epsilon}$ در رابطه (۲.۲.۴) ناچیز است. از طرفی، انرژی داخلی $\bar{\epsilon}$ مقاومت را می‌توان بنا بر اندازه‌گیریهایی قبلی شامل انجام کار الکتریکی در دستگاه مقاومت منزوی، برحسب ماکرواحالت آن (مثلاً دمای T آن) معلوم در نظر گرفت. در نتیجه معادله (۲.۲.۴) گرمای جذب‌شده توسط A را در رفتن از ماکرواحالت a به ماکرواحالت b نشان می‌دهد.

روش مقایسه‌ای (گامی مرسوم به "روش آمیزه‌ها") در حالی که کلیه پارامترهای خارجی ثابت است، دستگاه A را در تماس با دستگاه مرجع B قرار می‌دهیم که انرژی داخلی آن قبلاً برحسب پارامترهایش معلوم است. در این فرایند کاری انجام نمی‌شود. پایستگی انرژی ایجاب می‌کند که در رفتن از وضعیت اولیه [که دستگاهها در تعادل و از یکدیگر منزوی هستند] به [وضعیت نهایی که دستگاهها در تعادل و در تماس گرمایی‌اند]، تغییر انرژیهای داخلی از این شرط پیروی کند

$$\Delta \bar{E}_A + \Delta \bar{E}_B = 0$$

این رابطه را برحسب گرمای جذب شده توسط دو دستگاه، بنابراین می توان نوشت:

$$Q_A + Q_B = 0 \quad (3.2.4)$$

چون، $Q_B = \Delta \bar{E}_B$ برای دستگاه مرجع B برحسب تغییر پارامترهای آن در این فرایند معلوم است، در نتیجه مقدار زیر اندازه گیری شده است

$$Q_A = -Q_B \quad (4.2.4)$$

یک مثال آشنا از این روش هنگامی است که آب به عنوان دستگاه مرجع B به کار می رود. دستگاه A در آب غوطه ور می شود. تغییر دمای حاصل آب را می توان اندازه گرفت و تغییر انرژی داخلی آب را تعیین کرد. گرمایی که توسط A جذب شده، در این صورت معلوم می شود.

۳.۴ دمای مطلق

در بخش ۵.۳ اندازه گیری دما را در ارتباط با یک پارامتر دماسنجی دلخواه از دماسنج دلخواهی بررسی کردیم. اکنون می خواهیم تعیین دمای مطلق T یک دستگاه را عملاً مطالعه کنیم. در مقایسه با یک پارامتر دماسنجی دلخواه، دمای مطلق دارای دو ویژگی مهم زیر است:

۱. همان طور که در بخش ۵.۳ دیدیم، دمای مطلق یک پارامتر دماسنجی را در اختیار ما می گذرد که از سرشت دماسنج خاصی که برای تعیین دما به کار رفته، کاملاً مستقل است.

۲. دمای مطلق T یک پارامتر با معنای بنیادی است که در کلیه معادلات نظری وارد می شود. در نتیجه کلیه پیش بینیهای نظری شامل این پارامتر دماسنجی خاص است.

هر رابطه نظری شامل دمای مطلق را می توان به عنوان مبنای تعیین تجربی T به کار برد. می توان میان دو دسته رابطه که تعیین دمای مطلق بر پایه آنها قرار دارد، تفاوت قائل شد.

الف. رابطه های نظری شامل جنبه های میکروسکوپی نظریه. برای مثال، می توان مکانیک آماری را برای یک دستگاه خاص به کار برد تا به کمک ملاحظات میکروسکوپی، معادلات حالت آن دستگاه را محاسبه کرد. معادله حالت (که در بخش ۱۲.۳ مورد بحث قرار گرفت) رابطه ای است میان پارامترهای ماکروسکوپی دستگاه و دمای مطلق آن T . بنابراین، می توان آن را به عنوان مبنایی جهت اندازه گیری T به کار برد.

ب. رابطه های نظری بر اساس گزاره های کاملاً ماکروسکوپی نظریه. برای مثال، قانون دوم ترمودینامیک که با توجه به آن برای یک فرایند شبه ایستای بی نهایت کوچک، $dS = dQ/T$ است.

این رابطه شامل دمای مطلق T است و بنابراین می‌تواند برای اندازه‌گیری T به‌کار رود. (مثالی از این طرز عمل در بخش ۳.۱۱ مورد بحث قرار خواهد گرفت.) ساده‌ترین و مهمترین نمایش برای روش نخست همان است که بر معادلهٔ حالت گاز کامل قرار دارد. بنابر معادلهٔ (۸.۱۲.۳) دریافتیم که این معادلهٔ حالت را می‌توان بدین شکل نوشت:

$$\bar{p}V = NkT \quad (۱.۳.۴)$$

یا به‌طور معادل،

$$\bar{p}V = \nu RT \quad (۲.۳.۴)$$

که در آن

$$R \equiv N_a k \quad (۳.۳.۴)$$

در اینجا ν تعداد مولکولهای گاز و N_a عدد آووگادرو است. در عمل، می‌توان، با در نظر گرفتن گازهایی بسیار رقیق که در آنها میانگین فاصلهٔ میان مولکولی بزرگ است، به شرایط گاز کامل، که برهم‌کنش ناچیز میان مولکولها را ایجاب می‌کند، دست یافت.

در حد رقت بسیار زیاد، فاصلهٔ میان مولکولی در مقایسه با طول موج دوبروی مربوط به تکانهٔ میانگین مولکول یک گاز نیز بزرگ می‌شود. بنابراین اثرهای کوانتومی در این حد، بی‌اهمیت است و معادلهٔ حالت (۱.۳.۴) که بر پایهٔ مکانیک آماری کلاسیک به‌دست آمده است نیز باید معتبر باشد. (محاسبهٔ دقیق مکانیک کوانتومی (۱.۳.۴) در فصل ۹ داده خواهد شد.)

معادلهٔ حالت (۱.۳.۴) برخی پیش‌بینیهای معین را به‌دست می‌دهد. برای مثال، بیان می‌کند که اگر دما ثابت نگه‌داشته شود، خواهیم داشت

$$\bar{p}V = \text{ثابت}$$

این نتیجه همان، "قانون بویل" معروف و به لحاظ تاریخی مهم است. نتیجهٔ دیگر (۱.۳.۴) آن است که این معادلهٔ حالت مستقل از گاز خاص مورد نظر است؛ برای مثال، این معادله به‌خوبی در مورد هلیوم، هیدروژن یا متان تا هنگامی به‌کار می‌رود که این گازها به اندازهٔ کافی رقیق باشند تا گاز کامل به‌حساب آیند.

برای به‌کار بردن معادلهٔ حالت (۱.۳.۴) به‌عنوان وسیله‌ای برای تعیین دمای مطلق T ، چنین می‌توان عمل کرد. حجم V مقدار معین گازی را ثابت می‌گیریم. در این صورت دارای یک دماسنج حجم ثابت هستیم که در بخش ۵.۳ شرح داده شد. پارامتر دماسنجی آن فشار \bar{p} است. به موجب (۱.۳.۴)، می‌دانیم که \bar{p} با دمای مطلق T گاز مستقیماً متناسب است. در واقع، به محض آنکه بتوان مقدار ثابت k ی دلخواه را که در حال حاضر موجود است (یا به‌طور معادل R) را انتخاب کرد، معادلهٔ (۱.۳.۴) مقدار معین T را تعیین می‌کند. اکنون شرح می‌دهیم که چگونه ثابت k به‌طور قراردادی، یا به‌طور معادل، چگونه مقیاس دمای مطلق برگزیده شده است.

هنگامی که گرماسنج گازی حجم ثابت با یک دستگاه A در تماس گرمایی قرار بگیرد که می‌تواند با آن به تعادل برسد، فشار آن به مقدار معین \bar{p}_A خواهد رسید. هنگامی که با دستگاه دیگر B (که می‌تواند دستگاهی از همان نوع ولی در ماکروحالت دیگری باشد) در تماس گرمایی قرار می‌گیرد که بتواند با آن به تعادل برسد، فشار آن به مقدار معین دیگر \bar{p}_B خواهد رسید. بنابر (۱.۳.۴)، نسبت فشارها در این صورت عبارت است از

$$\frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B} = \frac{T_A}{T_B} \quad (۴.۳.۴)$$

که در آن T_A و T_B دماهای مطلق دستگاه‌های A و B است. بنابراین هر دماسنج گاز کامل را می‌توان برای اندازه‌گیری نسبت دماهای مطلق به‌کار برد. به‌ویژه، اگر دستگاه B به‌عنوان دستگاه مرجع در یک ماکروحالت معیار انتخاب شود، در این صورت دماسنج گازی را می‌توان برای اندازه‌گیری نسبت دمای مطلق T هر دستگاه به‌دما T_B این دستگاه مرجع به‌کار برد.

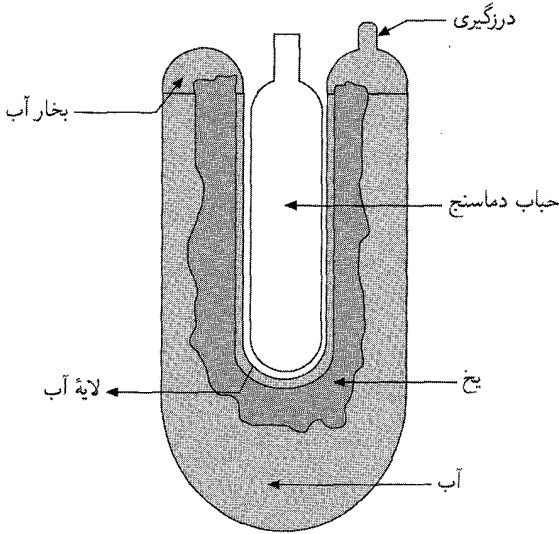
رابطهٔ (۴.۳.۴) نتیجهٔ دیگری از معادلهٔ حرکت (۱.۳.۴) است که می‌توان صحت آن را به‌طور تجربی آزمود، زیرا این رابطه ایجاب می‌کند که این فشار، بدون توجه به گاز به‌کار رفته در دماسنج یکسان باشد، به شرطی که گاز به اندازهٔ کافی رقیق باشد. به‌طور نمادین،

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B} \rightarrow \text{ثابت مستقل از سرشت گاز} \quad (۵.۳.۴)$$

که در آن ν تعداد مولهای گاز در حباب دماسنج است.

این موضوع یک محک تجربی را فراهم می‌سازد تا تصمیم بگیریم که یک گاز چه موقع به‌اندازهٔ کافی رقیق است تا کامل در نظر گرفته شود. نسبت فشار \bar{p}_A/\bar{p}_B را می‌توان با مقدار معینی از گاز در حباب اندازه‌گرفت. سپس می‌توان این اندازه‌گیری را با مقادیر

پی در پی کمتر گاز در حباب تکرار کرد؛ در این صورت نسبت \bar{p}_A/\bar{p}_B باید بنا بر (۵.۳.۴) به مقدار ثابت حدی برسد. هنگامی که چنین شود، گاز به اندازه کافی رقیق شناخته می‌شود تا رفتار گاز کامل را داشته باشد.



شکل ۱.۳.۴ نمودار نشان‌دهنده یک یاخته نقطهٔ سه‌گانه که برای مدرج کردن یک دماسنج در نقطهٔ سه‌گانه آب طراحی شده است. نخست یک مخلوط بسیار سرد در حفرهٔ مرکزی وارد می‌شود تا مقداری یخ تولید کند. بعد از برداشتن مخلوط بسیار سرد، حباب دماسنج را در حفره قرار می‌دهیم و می‌گذاریم دستگاه به تعادل گرمایی برسد.

بنابر قرارداد بین‌المللی آب خالص به‌عنوان دستگاه مرجع و وضعیتی که در آن حالت‌های جامد، مایع و بخار این دستگاه (یعنی یخ، آب و بخار آب) با یکدیگر در تعادل است، به‌عنوان ماکرو حالت معیار این دستگاه برگزیده می‌شود. (این ماکرو حالت، "نقطهٔ سه‌گانه" آب نام دارد.) علت این گزینش آن است که تنها مقدار معینی از فشار و دما وجود دارد که در آن همهٔ این سه حالت می‌توانند همراه یکدیگر در تعادل باشند و همان‌طور که می‌توان به‌سهولت به‌طور تجربی تحقیق کرد، دمای این دستگاه در تغییر نسبی مقدار جامد، مایع و گاز موجود در این شرایط، بی‌تغییر می‌ماند. بنابراین، نقطهٔ سه‌گانه، یک معیار بسیار تکرار پذیر از دما را فراهم می‌آورد. بنابر قرارداد بین‌المللی، به دمای مطلق T_t آب در نقطهٔ سه‌گانه‌اش این مقدار نسبت داده می‌شود:

$$T_t \equiv ۲۷۳٫۱۶ \text{ دقیقاً} \quad (۶.۳.۴)$$

گزینش این مقدار خاص به سبب علاقه به نگه داشتن مقیاس دمای جدید، پذیرفته شده توسط قرارداد بین‌المللی در سال ۱۹۵۴، تا حتی‌الامکان نزدیک به یک مقیاس دمای قدیمتر تاریخی است. گزینش (۶.۳.۴) یک ضریب مقیاس را برای T تثبیت می‌کند که می‌توانیم با تخصیص یکای* "درجه K" برای T ، آن را تعیین کنیم. این به معنی "درجه کلوین" است (به نام فیزیکدان انگلیسی معروف قرن اخیر) و معمولاً به اختصار به صورت "K" در می‌آید. هرگاه، یکای "درجه" را بدون توصیف دیگری به کار می‌بریم، همیشه منظورمان "درجه کلوین" خواهد بود. در بخش ۳.۳ یادآور شدیم که kT دارای بعد انرژی است. بنابراین نتیجه می‌گیریم که k دارای یکای ergs/deg است. همین که قراردادهای نامبرده شده پذیرفته شد. دمای مطلق T_A هر دستگاه A توسط دماسنج گازی کاملاً تعیین می‌شود. اگر دماسنج فشار \bar{p}_A را به هنگام تماس گرمایی با این دستگاه و فشار \bar{p}_t را به هنگام تماس گرمایی با آب در نقطهٔ سه‌گانه نشان دهد، در این صورت

$$T_A = 273.16 \frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_t} \quad (7.3.4)$$

در اینجا نسبت فشارها در حد گاز کامل، یعنی هنگامی که گاز به کار رفته در دماسنج به اندازه کافی رقیق است، باید برآورد شود. بنابراین دمای مطلق هر دستگاه را می‌توان مستقیماً با اندازه گرفتن فشار در یک دماسنج گازی با حجم ثابت، تعیین کرد. در عمل این یک روش نسبتاً ساده از اندازه‌گیری دمای مطلق است، به شرطی که دما نه چندان پایین و نه چندان بالا باشد که استفاده از دماسنج غیرعملی شود.

همین که مقیاس دما با (۶.۳.۴) تثبیت شد، می‌توان به معادلهٔ حالت (۲.۳.۴) بازگشت و ثابت R را تعیین کرد. با انتخاب ν مول از هر گازی در دمای نقطهٔ سه‌گانه $T_t = 273.16 \text{ K}$ ، تنها از اندازه گرفتن حجم V (به cm^3) و میانگین فشار \bar{p} متناظر آن (dynes/cm^2) مورد نیاز است. این اطلاعات اجازه می‌دهد تا R از (۲.۳.۴) محاسبه شود. اندازه‌گیریهای دقیق از این نوع، بدین مقدار برای ثابت گاز منجر شده است

$$R = (8.3143 \pm 0.0012) \text{ J mol}^{-1} \text{ deg}^{-1} \quad (8.3.4)$$

($1 \text{ J} = 10^7 \text{ ergs}$). می‌دانیم عدد آووگادرو (در مقیاس وحدت‌یافتهٔ وزن اتمی C^{12} درست برابر با ۱۲) عبارت است از:

$$N_a = (6.02252 \pm 0.00028) \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1} \quad (9.3.4)$$

* این یکا مانند درجهٔ اندازه‌گیری زاویه است. بنابراین شامل طول، جرم یا زمان نیست.

با شناسایی این عدد و به‌کارگیری (۳.۳.۴) مقدار k به دست می‌آید. این ثابت مهم "ثابت بولتزمن" نام دارد و به افتخار فیزیکدان اتریشی است که در توسعه نظریه جنبشی و مکانیک آماری سهم قابل ملاحظه‌ای داشته است. مقدار آن برابر است با*

$$k = (1.38054 \pm 0.00018) \times 10^{-16} \text{ ergs degree}^{-1} \quad (10.3.4)$$

در مقیاس دمای مطلق که با گزینش (۶.۳.۴) تعریف شده است، انرژی یک ev (الکترون ولت) متناظر با انرژی kT در دمای 11600°K است. همین‌طور، دمای اتاق در این مقیاس 300°K متناظر با انرژی $kT \approx \frac{1}{4} \text{ev}$ است. مقیاس دیگر دما که گاهی به‌کار می‌رود، دمای سلسیوس (یا صد سانتیگراد) θ است که برحسب دمای مطلق T این رابطه تعریف می‌شود.

$$\theta \equiv T - 273.15 \quad \text{deg} \quad (11.3.4)$$

(و به اختصار به صورت " $^\circ \text{C}$ "). در این مقیاس، آب در فشار جو تقریباً در 0°C منجمد می‌شود و تقریباً در 100°C می‌جوشد.

تذکر تاریخی علاقه‌مندیم شرایط تاریخی را که انگیزه انتخاب خاص مقدار عددی در (۶.۳.۴) شده است، به اختصار یادآوری کنیم. دلیل اساسی قبول مقیاس دمای سلسیوس (یا سانتیگراد) بر پایه دو دمای معیار ثابت بوده است، قبل از آنکه معنای کامل مفهوم دمای مطلق آشکار شود. در این طرح، دمای سلسیوس θ به‌عنوان تابعی خطی از پارامتر دماسنجی انتخاب شده بود. برای مثال، در مورد دماسنج گازی با حجم ثابت که در آن پارامتر دماسنجی فشار \bar{p} است، دمای سلسیوس چنین گرفته شده بود

$$\theta = a\bar{p} + b \quad (12.3.4)$$

که در آن a و b ثابت‌هایی است که باید برحسب دو دمای معیار ثابت تعیین شود. پارامترهای اخیر باز براساس آب به‌عنوان دستگاه معیار پایه‌گذاری شده‌اند، ولی دو ماکروحالت استاندارد این جسم چنین انتخاب شده بود:

* مقدار این ثابت‌های فیزیکی همان مقادیر تنظیم کمترین مربعات ای. آر. کوهن و جی. دبلیو. ایم. دوموند است و برای پذیرش شورای پژوهش‌های ملی در آوریل ۱۹۶۳ تأیید شده است. نگاه کنید به جدول ثابت‌های عددی انتهای کتاب.

۱. حالتی که در آن یخ با هوای اشباع شده از آب در فشار جوی در تعادل است. این حالت، "نقطه انجماد" آب نامیده می‌شود. بنابر تعریف، به دمای این حالت مقدار $\theta = 0$ تخصیص داده شد.

۲. حالتی که در آن آب با بخار آب در فشار یک اتمسفر در تعادل است. این حالت، "نقطه بخار" آب نامیده می‌شود. بنابر تعریف به دمای این حالت مقدار $\theta = 100$ تخصیص داده شد. (ضمناً، یادآور می‌شود که باز تولید تجربی این نقطه‌ها دشوارتر از نقطه سه‌گانه آب است که در آن تنها آب خالص (بدون وجود هوا) دخیل است و به مشخص کردن فشار به‌کار رفته نیازی نیست.)

اگر فشاری را که دماسنج گازی در نقطه‌های انجماد و بخار نشان می‌دهد به ترتیب به \bar{p}_s و \bar{p}_i نشان دهیم، معادله (۱۲.۳.۴) هنگامی که بر این دو نقطه مرجع اعمال شود، به این دو رابطه می‌انجامد:

$$0 = a\bar{p}_i + b$$

$$100 = a\bar{p}_s + b$$

این دو معادله را می‌توان برای a و b برحسب \bar{p}_s و \bar{p}_i حل کرد. در این صورت، معادله (۱۲.۳.۴) می‌شود

$$\theta = 100 \frac{\bar{p} - \bar{p}_i}{\bar{p}_s - \bar{p}_i} \quad (13.3.4)$$

به گونه دیگری، این معادله را می‌توان برای بیان \bar{p} برحسب θ به‌کار برد. به دست می‌آید

$$\bar{p} = \bar{p}_i \left(1 + \frac{\theta}{\theta_s} \right) \quad (14.3.4)$$

که در آن

$$\theta_s \equiv 100 \left(\frac{\bar{p}_s}{\bar{p}_i} - 1 \right)^{-1} \quad (15.3.4)$$

و تنها به نسبت فشارها وابسته است و در نتیجه مستقل از سرشت گاز به‌کار رفته است. بنابراین θ_s برای همه گازها یک ثابت جهانی است و با به‌کار بردن یک دماسنج گازی در نقطه‌های انجماد و بخار اندازه‌گیری می‌شود. از آنجا به دست می‌آید

$$\theta_s = 273.15 \quad (16.3.4)$$

با توجه به (۱۴.۳.۴)، از اندازه‌گیری دو دستگاه به ترتیب در دماهای θ_A و θ_B برای نسبت فشارهای متناظر، منجر می‌شود به

$$\frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B} = \frac{\theta_0 + \theta_A}{\theta_0 + \theta_B} \quad (17.3.4)$$

این معادله به همان شکل (۴.۳.۴) است اگر دمای مطلق T با این رابطه تعریف شود

$$T \equiv \theta_0 + \theta \quad (18.3.4)$$

اگر نقطه سه‌گانه آب در این مقیاس دما اندازه‌گیری شود، به‌طور تقریبی به دست می‌آید $T \approx 273,16^\circ \text{K}$ ، یا بنابر (۱۸.۳.۴)، $\theta_0 \approx 0^\circ \text{C}$.

آشکار است که این روال قدیمی برای تشکیل یک مقیاس دما دست و پاگیر است، به لحاظ منطقی رضایت‌بخش نیست و بالاترین دقت ممکن را ندارد. قرارداد جدید به‌کار بردن یک تک‌نقطه ثابت از هر نظر قانع‌کننده‌تر است. انتخاب T_f درست برابر با $273,16^\circ \text{K}$ به جای عدد دیگر دارای این مزیت است که اندازه‌گیریهای قدیمی دما بر پایه مقیاس قبلی (در حد دقتی که با آن نقطه سه‌گانه آب در آن مقیاس اندازه‌گیری شده) به‌طور عددی با اندازه‌های مبتنی بر قرارداد جدید سازگارند.

۴.۴ ظرفیت گرمایی و گرمای ویژه

یک دستگاه ماکروسکوپی را در نظر می‌گیریم که ماکرواحالت آن را بتوان با دمای مطلق T و یک پارامتر ماکروسکوپی دیگر (یا مجموعه‌ای از پارامترهای ماکروسکوپی) y مشخص کرد. برای مثال، y می‌تواند حجم یا میانگین فشار دستگاه باشد. فرض می‌کنیم که با شروع از دستگاه در دمای T ، مقدار بی‌نهایت کوچک dQ به دستگاه داده شود، در حالی که کلیه پارامترهای y آن ثابت نگه‌داشته شود. تغییر دمای dT دستگاه به سرشت آن و همچنین به پارامترهای T و y که ماکرواحالت دستگاه را مشخص می‌کند، بستگی دارد. این نسبت را

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \equiv C_y \quad (1.4.4)$$

به‌عنوان ”گرمای ویژه“ دستگاه تعریف می‌کنیم در حدی که $dQ \rightarrow 0$ (یا $dT \rightarrow 0$). در اینجا شاخص y به‌کار رفته است تا صراحت نشان دهد که پارامترها در فرایند افزودن گرما، ثابت نگه‌داشته

شده‌اند. کمیت C_y البته به سرشت دستگاه و ماکروحالت خاص مورد نظر بستگی دارد، یعنی، به‌طور کلی

$$C_y = C_y(T, y) \quad (۲.۴.۴)$$

مقدار گرمای dQ که لازم است داده شود تا تغییر دمای dT مفروضی در یک دستگاه همگن پدید آید، با مقدار ماده موجود در آن متناسب است. در نتیجه، بهتر است کمیتی به نام ”گرمای ویژه“ تعریف شود که تنها به سرشت ماده مورد نظر بستگی داشته باشد، نه به مقدار موجود. این کار را می‌توان، با تقسیم کردن گرمای ویژه ν مول (یا m گرم) ماده بر تعداد مولها (یا گرمها) می‌متناظر، انجام داد. بنابراین، ”گرمای ویژه مولی“ یا ”گرمای ویژه مولی“ چنین تعریف می‌شود:

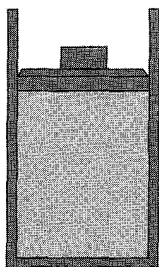
$$c_y \equiv \frac{1}{\nu} C_y = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (۳.۴.۴)$$

همین‌طور ”گرمای ویژه به‌ازای هر گرم“ چنین تعریف می‌شود

$$c'_y \equiv \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (۴.۴.۴)$$

یکاهای گرمای ویژه مولی در دستگاه cgs، بنا بر (۳.۴.۴) ارگ بر درجه بر مول $\text{ergs deg}^{-1} \text{mol}^{-1}$ است.

از تعریف عملی (۱.۴.۴) گرمای ویژه C_y متوجه می‌شویم که این کمیت به پارامترهای y دستگاه که در فرایند افزایش گرما ثابت نگه‌داشته شده‌اند بستگی دارد، فرض کنید ماده‌ای مثلاً یک گاز یا یک مایع را در نظر بگیریم که ماکروحالت آن، با دو پارامتر مانند T و V مشخص می‌شود. (شکل ۱.۴.۴ را ببینید). هنگامی که دستگاه در یک ماکروحالت مفروض است، می‌توان در جستجوی دو کمیت زیر بود: (۱) c_V ، گرمای ویژه مولی در حجم ثابت دستگاه در این حالت و (۲) c_p ، گرمای ویژه مولی در فشار ثابت دستگاه در این حالت.



شکل ۱.۴.۴ نمودار نشان‌دهنده اندازه‌گیری گرمای ویژه یک گاز در حجم ثابت یا در فشار ثابت.

۱. برای تعیین c_V ، پیستون را در وضعیتی قرار می‌دهیم که حجم دستگاه ثابت بماند. در این مورد، دستگاه نمی‌تواند کاری انجام دهد و گرمای dQ که به دستگاه داده شده، کاملاً صرف افزایش انرژی داخلی دستگاه می‌شود:

$$dQ = d\bar{E} \quad (۵.۴.۴)$$

۲. برای تعیین c_p ، پیستون آزادانه حرکت می‌کند و وزن پیستون برابر با نیروی ثابت بر واحد سطح (یا فشار میانگین \bar{p}) دستگاه است. در این مورد هرگاه گرمای dQ به دستگاه افزوده شود پیستون حرکت خواهد کرد؛ در نتیجه، دستگاه می‌تواند کار مکانیکی هم انجام دهد. بنابراین، گرمای dQ هم برای افزایش انرژی داخلی دستگاه و هم انجام کار مکانیکی بر روی پیستون به‌کار رفته است؛ یعنی

$$dQ = d\bar{E} + \bar{p} dV \quad (۶.۴.۴)$$

از این رو، برای یک مقدار گرمای جذب‌شده مفروض، انرژی داخلی \bar{E} در حالت دوم کمتر از حالت اول افزایش خواهد یافت (و در نتیجه دمای T نیز به مقدار کمتری افزایش می‌یابد). از این رو، با توجه به (۱.۴.۴) انتظار می‌رود که گرمای ویژه در مورد دوم بزرگتر باشد؛ یعنی انتظار می‌رود که

$$c_p > c_V \quad (۷.۴.۴)$$

گوشزد توجه کنید که گرمای ویژه در حجم ثابت می‌تواند خود تابعی از حجم V باشد؛ یعنی عموماً $c_V = c_V(T, V)$. برای مثال، گرمای لازم برای بالا بردن دمای یک گاز از ۳۰۰ درجه به ۳۰۱ درجه وقتی که حجم در فرایند افزایش گرما در ۵۰ cm^3 ثابت نگه‌داشته می‌شود، در حالت کلی همان نخواهد بود که در فرایند افزایش گرما حجم در ۱۰۰۰ cm^3 نگه‌داشته شود.

چون قانون دوم نوشتن $dQ = T dS$ را مجاز می‌دارد، گرمای ویژه (۱.۴.۴) می‌تواند برحسب آنتروپی چنین نوشته شود

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y \quad (۸.۴.۴)$$

اگر S در این عبارت آنتروپی یک مول از ماده باشد، در این صورت C_y گرمای ویژه مولی است.

اگر وضعیتی را در نظر بگیریم که در آن همه پارامترهای خارجی دستگاه ثابت نگه داشته می‌شود، در این صورت دستگاه کار ماکروسکوپی انجام نمی‌دهد، $dW = 0$ و قانون نخست به سادگی به $dQ = d\bar{E}$ می‌انجامد. برای مثال، اگر حجم V تنها پارامتر خارجی باشد، می‌توان نوشت

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad (9.4.4)$$

با توجه به (۱۶.۷.۳) نتیجه می‌گیریم که این کمیت همیشه مثبت است.

اندازه‌گیرهای گرمای ویژه مستلزم اندازه‌گیری گرما از نوعی است که در بخش ۲.۴ مورد بحث قرار گرفت. در اندازه‌گیری گرما با روش مقایسه‌ای (یا روش اختلاط)، متداول است که آب به‌عنوان ماده مرجع انتخاب شود. پس آگاهی از گرمای ویژه آب اهمیت خاصی دارد. این اندازه‌گیری را می‌توان مستقیماً برحسب کار انجام داد و نخستین بار ژول در طول سالهای ۱۸۴۳ تا ۱۸۴۹ آن را انجام داد. گرمای ویژه آب در فشار یک اتمسفر و دمای 15°C (288.15K) برابر با $4.18\text{J deg}^{-1}\text{g}^{-1}$ یافته شده است.

قبل از آنکه سرشت گرما به‌عنوان نوعی انرژی شناخته شود، مرسوم بود یکایی را به نام کالری، به‌صورت گرمای لازم برای بالا بردن دمای یک گرم آب در فشار یک اتمسفر از 14.5°C به 15.5°C ، تعریف کنند. اندازه‌گیری ژول برای گرمای ویژه آب برحسب کار این امکان را فراهم ساخت تا کالری برحسب یکاهای مطلق انرژی بیان شود. یکای کالری به تدریج منسوخ شد و اکنون برحسب یکای انرژی با این رابطه "تعریف" می‌شود.

$$1 \text{ کالری} \equiv 4.184 \text{ ژول} \quad (10.4.4)$$

مثال اندازه‌گیرهای گرما با روش اختلاط برحسب گرماهای ویژه مواد به‌کار رفته، در نظر می‌گیریم. فرض کنید دو جسم A و B به ترتیب با جرمهای m_A و m_B را در شرایطی که فشار ثابت نگه‌داشته شده است، در تماس گرمایی قرار دهیم. (برای مثال، یک قطعه مس در فشار جو در آب غوطه‌ور می‌شود.) فرض کنید گرمای ویژه به‌ازای هر گرم برای دو جسم به ترتیب $c'_A(T)$ و $c'_B(T)$ باشد. فرض کنید قبل از آنکه دو جسم در تماس گرمایی قرار گیرند، دمای آنها به ترتیب T_A و T_B باشد. دمای مشترک نهایی را که بعد از تعادل به آن می‌رسند با T_f نشان دهید. کاری در این فرایند صورت نمی‌گیرد و در نتیجه پایستگی انرژی که با (۳.۲.۴) بیان می‌شود، چنین است:

$$Q_A + Q_B = 0 \quad (11.4.4)$$

اما بنابر (۴.۴.۴)، گرمای جذب شده توسط یک ماده هنگامی که دمای آن به مقدار dT افزایش می‌یابد با $dQ = mc'dT$ داده می‌شود. بنابراین گرمایی که جسم A با رفتن از دمای T_A به دمای T_f جذب کرده عبارت است از

$$Q_A = \int_{T_A}^{T_f} m_A c'_A(T') dT'$$

یا

$$Q_A = m_A c'_A (T_f - T_A)$$

اگر وابستگی c'_A به دما ناچیز باشد. عبارت مشابهی برای B برقرار است. پس، شرط اساسی (۱۱.۴.۴) را می‌توان چنین نوشت

$$m_A \int_{T_A}^{T_f} c'_A dT' + m_B \int_{T_B}^{T_f} c'_B dT' = 0 \quad (12.4.4)$$

این رابطه، به‌عنوان مثال، محاسبه دمایی نهایی T_f را با معلوم بودن کمیت‌های دیگر ممکن می‌سازد. اما اگر گرمای ویژه c'_A و c'_B مستقل از دما باشد، وضعیت بسیار ساده می‌شود. در این مورد، ۱۲.۴.۴ به‌سادگی به‌صورت زیر درمی‌آید

$$m_A c'_A (T_f - T_A) + m_B c'_B (T_f - T_B) = 0 \quad (13.4.4)$$

در صورت نیاز، این رابطه را می‌توان به‌طور صریح برای دمای نهایی T_f حل کرد تا به‌دست آید:

$$T_f = \frac{m_A c'_A T_A + m_B c'_B T_B}{m_A c'_A + m_B c'_B}$$

۵.۴ آنتروپی

آنتروپی را می‌توان به آسانی با به‌کار بردن گزاره (۴.۱۱.۳) قانون دوم، برای یک فرایند بی‌نهایت کوچک شبه‌ایستا، $dS = dQ/T$ ، تعیین کرد. برای هر ماکروحالت b ی دستگاه، می‌توان اختلاف آنتروپی آن با یک حالت مرجع a را با در نظر گرفتن هر فرایند شبه‌ایستا که دستگاه را از حالت a به حالت b ببرد، با محاسبه انتگرال زیر برای فرایند به‌دست آورد

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{dQ}{T} \quad (1.5.4)$$

(توالی)

همان طور که در بخش ۱۰.۳ بحث شد، محاسبهٔ این انتگرال، به یک مقدار منحصر به فرد $S_b - S_a$ منجر می‌شود که از فرایند شبه‌ایستای برگزیده، برای بردن دستگاه از حالت a به حالت b مستقل است. باز تأکید می‌کنیم که فرایند برگزیده برای محاسبهٔ انتگرال (۱.۵.۴) باید شبه‌ایستا باشد. یعنی باید به طریقی دستگاه را با تغییر پیوستهٔ پارامترهای آن به‌کندی (در مقایسه با زمانهای واهلش با معنی) از حالت a به حالت b برد، به طوری که در همهٔ لحظه‌ها دستگاه بسیار نزدیک به وضع تعادل باشد. به طور کلی، این عمل مستلزم به‌کار بردن دستگاه‌های معین دیگری است که دستگاه بتواند بر روی آنها کار انجام دهد و از آنها گرما دریافت کند. برای مثال، اگر لازم باشد حجم دستگاه تغییر یابد، ما باید آن را با حرکت دادن متوالی یک پیستون به مقدارهای کوچک انجام دهیم و روند کار به اندازهٔ کافی کند باشد تا امکان دهد دستگاه در هر مرحله به تعادل برسد. یا، اگر به تغییر دمای دستگاه نیاز باشد، می‌توانیم آن را با تماس متوالی دستگاه با تعداد زیادی منبع گرما با دماهای اندکی متفاوت، انجام دهیم و باز هم کار را به کندی انجام دهیم تا دستگاه در هر مرحله به تعادل برسد. آشکارا، هنگامی که از این وضعیتهای تعادل متوالی عبور می‌کنیم، T کمیتی خوش‌تعریف است و گرمای dQ که به‌هنگام رفتن از یک ماکروحالت به ماکروحالت مجاور جذب می‌شود نیز کمیتی قابل اندازه‌گیری است. بنابراین، ارزیابی اختلاف آنتروپی توسط (۱.۵.۴) مشکلات مفهومی به‌وجود نمی‌آید. توجه کنید که یکاهای آنتروپی بنا بر (۱.۵.۴) عبارت است از درجه/ارگ و درجه/ژول.

فرض کنید ماکروحالت یک جسم تنها توسط دمای آن مشخص شود، در حالی که کلیهٔ پارامترهای دیگر y آن (مثلاً حجم آن V یا فشار میانگین آن \bar{p}) ثابت نگه داشته شود. اگر گرمای ویژه $C_y(t)$ جسم را در این شرایط بدانیم، در این صورت تفاضل آنتروپی (برای مقادیر مفروض پارامترهای y) از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$S(T_b) - S(T_a) = \int_a^b \frac{dQ}{T} = \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_y(T') dT'}{T'} \quad (2.5.4)$$

در حالت خاصی که $C_y(T)$ مستقل از T است، آنتروپی به‌سادگی می‌شود:

$$S(T_b) - S(T_a) = C_y \ln \frac{T_b}{T_a} \quad (3.5.4)$$

مثال مثال بحث شده در انتهای بخش ۴.۴ را در نظر بگیرید که در آن دو دستگاه A و B با گرماهای ویژه C'_A و C'_B و در ابتدا به ترتیب در دماهای T_A و T_B ، در تماس گرمایی با یکدیگر قرار می‌گیرند بعد از آنکه دستگاهها به تعادل رسیدند، به دمای نهایی

مشترک T_f می‌رسند. تغییر آنتروپی کل دستگاه در این فرایند چیست؟ فرایندی که در اینجا به وقوع می‌پیوندد البته یک فرایند شبه‌ایستا نیست (مگر اینکه $T_A = T_B$ باشد)؛ شرایط عدم تعادل میان وضعیتهای اولیه و نهایی حکفرماست. برای محاسبه تغییر آنتروپی دستگاه A ، می‌توان تصور کرد که دستگاه با دریافت گرمای بی‌نهایت کوچک متوالی که به موجب آن دستگاه در هر دمای تعادل میانی T از منبع گرما در دمای اندکی بالاتر $(T + dT)$ مقدار اندک گرمای $dQ = m_A c'_A dT$ را جذب می‌کند و از دمای اولیه T_A به دمای نهایی T_f می‌رود. از آنجا، تغییر آنتروپی A چنین داده می‌شود

$$\begin{aligned}\Delta S_A &= S_A(T_f) - S_A(T_A) = \int_{T_A}^{T_f} \frac{m_A c'_A dT}{T} = \\ &= m_A c'_A \ln \frac{T_f}{T_A}\end{aligned}$$

رابطه مشابهی برای دستگاه B برقرار است. از آنجا، تغییر آنتروپی دستگاه کل چنین است

$$\Delta S_A + \Delta S_B = m_A c'_A \ln \frac{T_f}{T_A} + m_B c'_B \ln \frac{T_f}{T_B} \quad (۴.۵.۴)$$

چون این رابطه تغییر آنتروپی دستگاه منزوی $(A + B)$ را نشان می‌دهد، بنابر قانون دوم $(۳.۱۱.۳)$ ، می‌دانیم که این کمیت نمی‌تواند هرگز منفی باشد، برای اثبات صریح این مطلب، نامساوی ساده‌ای را (که در پیوست الف ۸ ثابت شده است) به‌کار می‌بریم

$$\ln x \leq x - 1 \quad (x = 1 \text{ برای علامت } =) \quad (۵.۵.۴)$$

$$-\ln x \geq -x + 1 \quad \text{از آنجا،}$$

یا با قرار دادن $y = 1/x$

$$\ln y \geq 1 - \frac{1}{y} \quad (y = 1 \text{ برای علامت } =) \quad (۶.۵.۴)$$

در نتیجه، معادله $(۴.۵.۴)$ این نامساوی را ایجاب می‌کند

$$\begin{aligned}\Delta S_A + \Delta S_B &\geq m_A c'_A \left(1 - \frac{T_A}{T_f}\right) + m_B c'_B \left(1 - \frac{T_B}{T_f}\right) \\ &= T_f^{-1} [m_A c'_A (T_f - T_A) + m_B c'_B (T_f - T_B)] \\ &= 0 \quad \text{بنابر (۱۳.۴.۴)}\end{aligned}$$

از آنجا

$$\Delta S_A + \Delta S_B \geq 0 \quad (۷.۵.۴)$$

علامت مساوی تنها وقتی برقرار است که $T_A/T_f = 1$ و $T_B/T_f = 1$ باشد، یعنی اگر $T_B = T_A$ باشد؛ از آنجا، تعادل در واقع حفظ می‌شود و بعد از آنکه دستگاهها با یکدیگر تماس گرمایی پیدا کردند، فرایند برگشت‌ناپذیری به‌وقوع نمی‌پیوندد.

رابطه (۲.۵.۴) در واقع کاملاً جالب است، زیرا بین موضوع اطلاعات متفاوت مربوط به دستگاه مورد بررسی، ارتباط صریحی را به‌دست می‌دهد. از طرفی، (۲.۵.۴) گرمای ویژه $C(T)$ را که از اندازه‌گیرهای ماکروسکوپی گرمای جذب شده به‌دست می‌آید، به‌کار می‌گیرد. از طرف دیگر، در این رابطه آنتروپی دخیل است که به معلومات ماکروسکوپی حالت‌های کوانتومی دستگاه مربوط است و می‌تواند از اصول اولیه یا از اطلاعات حاصل از داده‌های اسپکتروسکوپی به‌دست آید.

مثال به‌عنوان نمایشی ساده، فرض کنید که با دستگاه ساده N اتم مغناطیسی، هر یک دارای اسپین $1/2$ ، سروکار داریم. اگر بدانیم که این دستگاه در دماهای به اندازه کافی پایین فرومغناطیسی است، کلیه اسپینها باید هنگامی که $T \rightarrow 0$ کاملاً ردیف شده باشند. در نتیجه تعداد حالت‌های دست‌یافتنی $1 \rightarrow \Omega$ و $0 \rightarrow S = k \ln \Omega$ (طبق قانون سوم). ولی در دماهای به‌اندازه کافی بالا، اسپینها به‌صورت کاملاً کاتوره‌ای سمتگیری می‌کنند و در نتیجه $\Omega = 2^N$ یا $S = kN \ln 2$. از آنجا، نتیجه می‌شود که این دستگاه باید دارای گرمای ویژه $C(T)$ ای باشد که، بنابر (۲.۵.۴)، از این معادله پیروی می‌کند

$$\int_0^\infty \frac{C(T')dT'}{T'} = kN \ln 2$$

این رابطه باید بدون توجه به جزئیات برهم‌کنش مسئول رفتار فرومغناطیسی و مستقل از وابستگی به دمای $C(T)$ ، معتبر باشد.

این ملاحظات روشن می‌سازد که اندازه‌گیری گرماهای ویژه تنها یک فعالیت بیهوده نیست که برای پر کردن جدولها با داده‌های مفید جهت مهندسانی که با خواص مواد سروکار دارند، به‌کار گرفته می‌شود. اندازه‌گیرهای دقیق گرماهای ویژه می‌تواند ارزش قابل ملاحظه‌ای داشته

باشد زیرا می‌تواند اطلاعات مهمی را دربارهٔ سرشت ترازهای انرژی دستگانه‌های فیزیکی فراهم آورد.

۶.۴ پیامدهای تعریف مطلق آنترپی

در بسیاری از کاربردها، در واقع تنها اختلافهای آنترپی، یعنی مقادیر آنترپی که نسبت به حالت معیار برگزیده‌ای اندازه گرفته می‌شود، اهمیت دارد. از این نظر، آنترپی مانند انرژی داخلی \bar{E} دستگاه است و آنترپی هر حالت نسبت به حالت معیار را می‌توان به کمک انتگرال (۱.۵.۴) حساب کرد. ولی همان‌طور که در بخش ۱۰.۳ بحث شد، می‌دانیم که آنترپی یک عدد کاملاً قابل محاسبه است و صرفاً در محدودهٔ یک عدد ثابت جمع‌پذیر دلخواه تعریف نمی‌شود. این واقعیت خود بازتاب قانون سوم است که آنترپی هنگامی که $T \rightarrow 0$ به مقدار معین S_0 (معمولاً $S_0 = 0$) میل می‌کند که مستقل از کلیهٔ پارامترهای دستگاه است. برای به دست آوردن یک مقدار مطلق برای آنترپی یا می‌توان مکانیک آماری را برای محاسبه مقدار مطلق آنترپی در حالت معیار به کار برد، یا می‌توان اختلاف آنترپی را از یک حالت معیار برگزیده در $T \rightarrow 0$ حساب کرد که در آن می‌دانیم $S = S_0$ دارای مقدار معینی مستقل از کلیهٔ پارامترهای دستگاه است.

این واقعیت که آنترپی دارای مقدار معینی (بدون هیچ ثابت جمعی) است، حکمهای فیزیکی مهمی را امکان‌پذیر می‌سازد که در غیر این صورت میسر نبود. دو مثال زیر این نکته را نمایان می‌سازد.

مثال ۱ جسم جامدی را در نظر بگیرید که می‌تواند به دو شکل بلورین متفاوت وجود داشته باشد. مثال کلاسیک از این نوع قلع است که کم‌وبیش به دو شکل مختلف وجود دارد: یک قلع "سفید" داریم که فلز است؛ و یک قلع "قلع خاکستری" که نیمرساناست. قلع خاکستری در دمای پایین‌تر از $T_0 \equiv 292^\circ \text{K}$ به شکل پایدار است، در حالی که قلع سفید در بالاتر از این دما به شکل پایدار است. در دمای T_0 دو شکل می‌توانند با یکدیگر در تعادل باشند. آنها می‌توانند به طور نامحدود یا نسبتهای دلخواه همزیستی داشته باشند و باید در تبدیل یک مول قلع خاکستری به قلع سفید، مقدار مثبت گرمای Q جذب شود.

هر چند قلع سفید در دمای پایین‌تر از T_0 ناپایدار است، ولی سرعت عمل تبدیل به شکل قلع خاکستری در مقایسه با زمانهای تجربی، بسیار کند است. بنابراین کار کردن با قلع سفید، قلع معمولی، تا دماهای بسیار پایین بسیار آسان است. (در عمل، به ندرت متوجه می‌شویم که فلز تمایلی به تغییر حالت به شکل خاکستری دارد.) یک نمونهٔ قلع سفید به آسانی به تعادل داخلی می‌رسد،

هر چند برای تبدیل به شکل خاکستری تمایل اندکی از خود نشان می‌دهد. بنابراین، می‌توان به آسانی گرمای ویژه مولی $C^{(w)}(T)$ قلع سفید را در گستره $T < T_0$ اندازه گرفت. البته، اشکالی برای کار با قلع خاکستری در این گستره دما وجود ندارد؛ بنابراین می‌توان اندازه‌گیری گرمای ویژه مولی $C^{(g)}(T)$ را در دماهای $T < T_0$ نیز انجام داد.*

چون تبدیل از شکل سفید به شکل خاکستری با آهنگ ناچیزی صورت می‌گیرد، اگر قیدی را اعمال کنیم که کاملاً مانع از این تبدیل شود، وضعیت به صورت معنی‌داری تغییر نمی‌کند. در این مورد، قلع سفید را می‌توان در یک وضع تعادل طبیعی در نظر گرفت که بر روی کل حالت‌های سازگار با ساختمان بلورین قلع خاکستری به طور آماری توزیع شده است؛ همین‌طور، قلع خاکستری را می‌توان در یک وضع تعادل در نظر گرفت که به طور آماری بر روی کلیه حالت‌های سازگار با ساختمان بلورین قلع خاکستری توزیع شده است. استدلال‌های مکانیک آماری تعادل را می‌توان در این صورت بر هر یک از این دستگاهها به کار برد. به ویژه هنگامی که حد دمای $T \rightarrow 0$ را در نظر می‌گیریم. منظورمان از این حد، دمای نسبتاً پایین (مانند 1°K یا 0°K) است، ولی نه دمای فوق‌العاده پایین (کمتر از 10^{-6}K) که در آن سمتگیری اسپین هسته‌های قلع دگرگون* خواهد شد. با توجه به بحث بخش ۱۰.۳، یک نمونه شامل یک مول قلع سفید، در سازگاری با ساختار بلورین قلع سفید، به حالت پایه نزدیک می‌شود. همین‌طور آنتروپی آن $S^{(w)}$ نیز به صفر میل می‌کند، بجز برای سهم $S_0 = k \ln \Omega_S$ مربوط به حالت‌های Ω_S سمتگیریهایی ممکن اسپین هسته‌ای همین‌طور، یک نمونه شامل یک مول قلع خاکستری، در سازگاری با ساختار بلورین قلع خاکستری، به پیکربندی حالت پایه نزدیک می‌شود. همین‌طور، آنتروپی آن $S^{(g)}$ نیز به صفر میل می‌کند بجز برای سهم مربوط به سمتگیریهایی ممکن اسپین هسته‌ای. چون با تعداد یکسان از هسته‌های یکسان سروکار داریم، باز Ω_S حالت اسپین ممکن وجود دارد و سهم این اسپین‌های هسته‌ای در آنتروپی باز $S_0 = k \ln \Omega_S$ است. از آنجا، هنگامی که $T \rightarrow 0$

$$S^{(g)}(T) \rightarrow S_0 \quad \text{و} \quad S^{(w)}(T) \rightarrow S_0$$

یعنی،

$$S^{(w)}(0) = S^{(g)}(0) \quad (1.6.4)$$

* کلیه کمی‌ها در این بحث به اندازه‌گیریها در فشار ثابت یکسانی مربوط می‌شود.

* میدان مغناطیسی H حاصل از یک گشتاور هسته‌ای μ در محل هسته‌های مجاور در یک فاصله برهم‌کنش r در حدود μ/r^3 یعنی هم‌مرتبه گاؤس است اگر μ یک مگنتون هسته‌ای ($5 \times 10^{-27} \text{ergs/gauss}$) و $r = 10^{-8} \text{cm}$ باشد. از این رو، انحراف سمتگیری کاتوره‌ای اسپین می‌تواند تنها در دمای T به اندازه کافی پایین انتظار رود به گونه‌ای که $kT \lesssim \mu H$ انرژی برهم‌کنش میان هسته‌ها باشد.

رابطه (۱.۶.۴) درست محتوای قانون سوم را بیان می‌کند که آنتروپی، هنگامی که $T \rightarrow 0$ ، به مقداری مستقل از پارامترهای دستگاه (در این مورد ساختار بلورین) نزدیک می‌شود. اکنون نشان خواهیم داد که چگونه این گزاره را می‌توان همراه با معلومات مربوط به گرماهای ویژه برای محاسبه گرمای تبدیل Q_0 از قلع خاکستری به قلع سفید در دمای گذار T_0 به‌کار برد. برای این کار فرض کنید محاسبه آنتروپی $S^{(w)}(T_0)$ یک مول قلع سفید در دمای $T = T_0$ مورد علاقه ماست. می‌توان دو فرایند شبه‌ایستای متفاوت را برای رفتن از $T = 0$ به ماکرو حالت نهایی یکسان به‌کار برد

۱. یک مول قلع سفید را به‌صورت شبه‌ایستا از $T = 0$ به $T = T_0$ می‌بریم. این عمل آنتروپی نهایی زیر را می‌دهد.

$$S^{(w)}(T_0) = S^{(w)}(0) + \int_0^{T_0} \frac{C^{(w)}(T')}{T'} dT' \quad (2.6.4)$$

۲. یک مول قلع خاکستری را در دمای $T = 0$ انتخاب کرده نخست آن را به‌طور شبه‌ایستا به دمای T_0 می‌بریم. سپس آن را به‌طور شبه‌ایستا (در این دمای تعادل گذار) به قلع سفید تبدیل می‌کنیم؛ تغییر آنتروپی آن در این تبدیل به‌سادگی Q_0/T_0 است. از آنجا، می‌توان نوشت*

$$S^{(w)}(T_0) = S^{(g)}(0) + \int_0^{T_0} \frac{C^{(g)}(T')}{T'} dT' + \frac{Q_0}{T_0} \quad (3.6.4)$$

با استفاده از نتیجه (۱.۶.۴)، رابطه زیر را به‌دست می‌آوریم

$$\frac{Q_0}{T_0} = \int_0^{T_0} \frac{C^{(w)}(T')}{T'} dT' - \int_0^{T_0} \frac{C^{(g)}(T')}{T'} dT' \quad (4.6.4)$$

با به‌کار بردن اندازه‌گیرهای گرمای ویژه تجربی و انتگرال‌گیری عددی، در خواهیم یافت که انتگرال نخست دارای مقدار 51.4 J/deg است در حالی که مقدار انتگرال دوم 44.1 J/deg می‌شود. $T_0 = 292 \text{ K}$ ، در این صورت $Q_0 = (292)(7.3) = 2130 \text{ J}$ می‌شود که با مقدار 2240 J که از اندازه‌گیری مستقیم گرمای تبدیل به‌دست آمده، به‌خوبی قابل مقایسه است. توجه کنید که این محاسبه غیرممکن می‌بود اگر قانون سوم مقایسه (۱.۶.۴) آنتروپیها را در $T = 0$ ممکن نمی‌ساخت.

* انتگرالهای (۲.۶.۴) و (۳.۶.۴) باید به‌خوبی همگرا باشد، زیرا کلیه کمیت‌های دیگر محدود است. از آنجا، گرمای ویژه باید هنگامی که $T \rightarrow 0$ به صفر نزدیک شود. این یک خاصیت عمومی است گرماهای ویژه کلیه مواد است، آنچه که به‌طور تجربی به‌خوبی تحقیق شده است.

مثال ۲ به عنوان مثال دوم برای نمایش معنای قانون سوم جهت محاسبه آنتروپی، دستگاه A را در نظر بگیرید که شامل یک مول سرب جامد (Pb) و یک مول گوگرد جامد (S) است که توسط تیغه‌ای از هم جدا شده‌اند. همین‌طور دستگاه دیگر B شامل یک ترکیب جامد سولفید سرب (PbS) را در نظر بگیرید. هرچند دستگاه‌های A و B خیلی تفاوت دارند، ولی از اتمهای یکسانی تشکیل شده‌اند. پس، قانون سوم نشان می‌دهد که آنتروپی هر دو دستگاه، هنگامی که $T \rightarrow 0$ ، به مقدار یکسانی میل می‌کند، مقداری که صرفاً متناظر با تعداد سمت‌گیرهای ممکن اسپین هسته‌ای است. به‌طور نمادین

$$S^{(\text{Pb+S})}(0) = S^{(\text{PbS})}(0) \quad (5.6.4)$$

اگر $S^{(\text{Pb+S})}(T)$ آنتروپی دستگاه A را نشان دهد و $S^{(\text{PbS})}(T)$ آنتروپی دستگاه B را. فرض کنید که دستگاه‌های A و B هر دو در فشار جو باشند. افزون بر آن، فرض کنید که گرمای ویژه مولی (در فشار ثابت جو) $C^{(\text{Pb})}$ سرب جامد، $C^{(\text{S})}$ گوگرد جامد و $C^{(\text{PbS})}$ سولفید جامد (PbS) برحسب دما معلوم باشد. در این صورت، برای آنتروپی دستگاه A شامل S و Pb جداگانه می‌توان نوشت

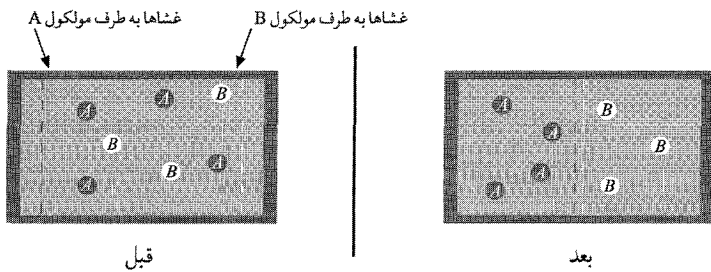
$$S^{(\text{Pb+S})}(T) = S^{(\text{Pb+S})}(0) + \int_0^T \frac{C^{(\text{Pb})}(T')}{T'} dT' + \int_0^T \frac{C^{(\text{S})}(T')}{T'} dT' \quad (6.6.4)$$

برای آنتروپی دستگاه B شامل PbS در همان دما می‌توان نوشت

$$S^{(\text{PbS})}(T) = S^{(\text{PbS})}(0) + \int_0^T \frac{C^{(\text{PbS})}(T')}{T'} dT' \quad (7.6.4)$$

با توجه به (5.6.4)، دو معادله آخر یک مقداری کاملاً منحصر به فرد را برای تفاوت آنتروپی $[S^{(\text{Pb+S})}(T) - S^{(\text{PbS})}(T)]$ به دست می‌دهد، هرچند در محاسبه‌ها فقط شناخت گرمای ویژه دخیل‌اند و هیچ اطلاعی درباره اینکه چگونه Pb و S باید ترکیب شوند تا PbS به دست آید. این رابطه پیش‌بینی بسیار معینی را برای مقدار $\int dQ/T$ ایجاب می‌کند که می‌توان آن را در فرایندی شبه‌ایستا به دست آورد که در آن PbS در دمای T در جریان حالت‌های تعادل متوالی به Pb و S جدا از هم در همان دما تبدیل می‌شود. این فرایند شبه‌ایستا را می‌توان به صورت زیر انجام داد: PbS را به کندی گرم کرد تا تبخیر شود؛ سپس گازها را به کمک یک غشای نیمه‌تراوا به کندی از هم جدا به اتمهای Pb و S تجزیه شوند؛ سپس گازها را به کمک یک غشای نیمه‌تراوا به کندی از هم جدا کرد و سرانجام دما را پایین آورد تا کل دستگاه به دمای T بازگردد، در حالی که غشا در جای خود باقی می‌ماند.

گوشزد دربارهٔ جدا کردن گازها به‌وسیلهٔ غشای نیمه‌تراوا می‌توان غشایی را در نظر گرفت که برای مولکولهای یک نوع کاملاً تراوا و برای کلیهٔ مولکولهای دیگر کاملاً ناتراوا باشد (همین‌طور می‌توان این نوع غشاها را در عمل تحقق بخشید؛ مثلاً فلز داغ پالادیم که برای گاز نیتروژن (H_2) تراواست نه گاز دیگری) به کمک چنین غشایی می‌توان گازها را از هم جدا کرد، چنانکه در شکل ۱.۶.۴ نشان داده شده‌است. برای مثال برای جدا کردن مولکولهای A و B در یک روش شبه‌ایستا کافی است دو غشا را به آهستگی حرکت می‌دهیم تا در مکانی در ظرف به هم برسند. در این صورت کلیهٔ مولکولهای A در بخش چپ و کلیهٔ مولکولهای B در بخش راست ظرف خواهد بود.



شکل ۱.۶.۴ جداسازی دو گاز A و B به‌وسیلهٔ غشاهای نیمه‌تراوا.

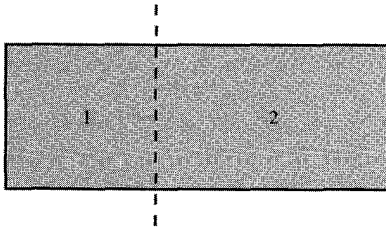
۷.۴ پارامترهای گسترده و متمرکز

پارامترهای ماکروسکوپی را که ماکروحوالتهای یک دستگاه همگن را مشخص می‌کند، می‌توان به دو نوع دسته‌بندی کرد. این پارامتر را y نشان می‌دهیم. فرض کنید که دستگاه به‌وسیلهٔ یک تیغه، به دو بخش تقسیم شده است و مقدار این پارامتر را برای دو زیر دستگاه با y_1 و y_2 نشان دهید. در این صورت، دو مورد پیش می‌آید:

$$۱. \text{ داریم } y_1 + y_2 = y \text{ که در این مورد } y \text{ را پارامتر گسترده می‌نامند.}$$

$$۲. \text{ داریم } y_1 = y_2 = y \text{ که در این مورد } y \text{ را پارامتر متمرکز می‌نامند.}$$

به عبارت ساده می‌توان گفت که پارامتر گسترده دو برابر می‌شود اگر اندازهٔ دستگاه دو برابر شود، در حالی که در پارامتر متمرکز بی‌تغییر می‌ماند.



شکل ۱.۷.۴ تقسیم کردن یک دستگاه همگن به دو بخش به وسیله یک تیغه.

بنابراین حجم V یک دستگاه پارامتری گسترده است، همانند جرم کل M یک دستگاه. از طرف دیگر، چگالی جرمی یک دستگاه، یعنی $\rho = M/V$ ، پارامتری متمرکز است. در واقع، آشکار است که نسبت هر دو پارامتر گسترده یک پارامتر متمرکز است.

میانگین فشار یک دستگاه پارامتری متمرکز است، زیرا هر دو بخش یک دستگاه بعد از تقسیم‌بندی مانند قبل دارای همان فشار خواهد بود. همین‌طور، دمای T یک دستگاه یک پارامتر متمرکز است.

انرژی داخلی \bar{E} ی یک دستگاه کمیتهی گسترده است. در واقع، تقسیم‌بندی دستگاه به دو بخش مستلزم کاری نیست (اگر از کار مورد نیاز برای ایجاد دو سطح جدید صرف‌نظر شود که برای دستگاه‌های بزرگ که برای آنها نسبت تعداد مولکولهای نزدیک مرز به تعداد مولکولها در حجم دستگاه بسیار کوچک است، صرف‌نظر کردنی است). بنابراین انرژی کل دستگاه بعد از تقسیم‌بندی همان است که قبلاً می‌بود، یعنی $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = \bar{E}$.

گرمای ویژه C ، که نسبت افزایش انرژی تقسیم بر نمودنک و ثابت دماست، نیز کمیتهی گسترده است. گرمای ویژه مولی (یا به‌ازای هر گرم)، بنابر تعریف C/ν (که در آن ν تعداد مولکولها در دستگاه است)، آشکارا یک کمیت متمرکز است.

آنترپی S نیز کمیتهی گسترده است. این واقعیت از رابطه $\Delta S = \int dQ/T$ ناشی می‌شود، زیرا گرمای جذب شده $dQ = C dT$ کمیتهی گسترده است. همچنین این واقعیت از تعریف آماری، مثلاً از (۲۰.۷.۳) ناشی می‌شود.

هنگامی که با کمیتهای گسترده مانند آنترپی سروکار داریم، اغلب راحت‌تر است از کمیتهای به‌ازای هر مول S/ν صحبت کنیم که پارامتری متمرکز و مستقل از اندازه دستگاه است. گاهی بهتر است کمیت به‌ازای هر مول را با حرف کوچک نشان داد، مثلاً آنترپی به‌ازای هر مول را با s نشان می‌دهیم. بنابراین $S = \nu s$ است.

پیشنهاد برای مطالعه بیشتر

بحث ماکروسکوپی انرژی، گرما، و دما

M. W. Zemansky: "Heat and Thermodynamics," 4th ed., chaps. 1 and 4, McGraw-Hill Book Company, New York, 1957.

H. B. Callen: "Thermodynamics," chap. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

نتیجه قانون دوم

E. Fermi: "Thermodynamics," chap. 8, Dover Publications, New York, 1956.

J. Wilks: "The Third Law of Thermodynamics," Oxford University Press, Oxford, 1961. (A more advanced book.)

مسائل

۱.۴ (الف) یک کیلوگرم آب 0°C در تماس با یک منبع گرمای بزرگ در 100°C قرار می‌دهیم.

هنگامی که آب به 100°C می‌رسد، تغییر آنتروپی آن چقدر است؟ تغییر آنتروپی منبع گرما چه مقدار است؟ تغییر آنتروپی کل شامل آب و منبع گرما هر دو چقدر است؟

(ب) اگر آب از 0°C تا 100°C به‌گونه‌ای گرم می‌شد که نخست در تماس با منبعی در 50°C و سپس با منبعی در 100°C قرار می‌گرفت، تغییر آنتروپی کل دستگاه چه می‌شد؟

(ج) نشان دهید که آب چگونه می‌تواند از 0°C تا 100°C گرم شود بدون آنکه آنتروپی کل آن تغییر کند.

۲.۴ یک گرماسنج مسی 75° گرمی شامل 200 گرم آب در دمای 20°C در تعادل است. یک آزمایشگر 30 گرم یخ 0°C را در گرماسنج قرار می‌دهد، سپس آن را با یک ورقه عایق می‌پوشاند.

(الف) هنگامی که تمام یخ ذوب و تعادل حاصل شد، دمای آب چقدر می‌شود؟ (گرمای ویژه مس $418\text{J g}^{-1}\text{deg}^{-1}$ است. یخ دارای گرمای ویژه 917J/g و گرمای نهان ذوب آن 333J g^{-1} است؛ یعنی 333 ژول گرما لازم است تا یک گرم یخ را در 0°C به آب تبدیل کند.) (ب) تغییر آنتروپی کل حاصل از فرایند بخش (الف) را حساب کنید.

(ج) بعد از آنکه یخ ذوب و تعادل برقرار شد، چه مقدار کار برحسب ژول باید روی دستگاه انجام شود (مثلاً به کمک میله بهمزن) تا دمای آب را به 20°C بازگرداند؟

۳.۴ گرمای جذب شده به‌وسیله یک مول گاز کامل در یک فرایند شبه‌ایستا که در آن دمای گاز T به مقدار dT و حجم آن V به مقدار dV تغییر می‌کند، عبارت است از

$$dQ = c dT + \bar{p} dV$$

که در آن، گرمای ویژه مولی، ثابت آن در حجم ثابت، \bar{p} فشار میانگین آن و $\bar{p} = RT/V$ است. عبارتی برای تغییر آنتروپی این گاز در یک فرایند شبه‌ایستا بیابید که در آن گاز از مقدارهای اولیه

دمای T_i حجم V_i به مقدارهای نهایی T_f و V_f برده می‌شود. آیا پاسخ به فرایند به‌کار گرفته شده در رفتن از حالت اولیه به حالت نهایی بستگی دارد؟

۴.۴ یک جسم جامد شامل N اتم مغناطیسی با اسپین $\frac{1}{2}$ است. در دمای به اندازه کافی بالا، هر اسپین کاملاً به‌صورت کاتوره‌ای سمتگیری می‌کند، یعنی به احتمال وجود آن در هر یک از دو حالت ممکن یکسان است. ولی در دمای به اندازه کافی پایین، برهم‌کنش میان اتمهای مغناطیسی سبب می‌شود تا رفتار فرومغناطیسی از خود نشان دهد، یعنی در $T \rightarrow 0$ کلیه اسپینها در یک ردیف قرار گیرند. یک تقریب خام نشان می‌دهد که سهم گرمای ویژه $C(T)$ وابسته به اسپین در این جامد دارای وابستگی تقریبی به دما به‌صورت زیر است

$$C(T) = C_1 \left(2 \frac{T}{T_1} - 1 \right) \quad \frac{1}{4} T_1 < T < T_1 \quad \text{اگر}$$

$$= 0 \quad \text{برای مقادیر دیگر } T$$

افزایش سریع در گرمای ویژه هنگامی که T به کمتر از T_1 کاهش می‌یابد مربوط به شروع رفتار فرومغناطیسی است.

از ملاحظات مربوط به آنتروپی جهت به‌دست آوردن عبارتی صریح برای بیشینه مقدار C_1 گرمای ویژه استفاده کنید.

۵.۴ جسمی شامل N اتم مغناطیسی آهن با اسپین S است. در دماهای به اندازه کافی بالا، هر اسپین کاملاً به‌صورت کاتوره‌ای سمتگیری می‌کند، یعنی احتمال حضور در هر یک از $2S + 1$ حالت ممکن یکسان است. ولی در دماهای به اندازه کافی پایین، برهم‌کنش میان اتمهای مغناطیسی سبب می‌شود که اتمها رفتار فرومغناطیسی از خود نشان دهند، یعنی با $T \rightarrow 0$ کلیه اسپینهای آنها در یک ردیف قرار می‌گیرد. اتمهای مغناطیسی مشارکتی در گرمای ویژه $C(T)$ دارد که به‌طور بسیار ساده دارای تقریب وابسته به دمایی است که به‌صورت زیر داده می‌شود

$$C(T) = C_1 \left(2 \frac{T}{T_1} - 1 \right) \quad \frac{1}{4} T_1 < T < T_1 \quad \text{اگر}$$

$$= 0 \quad \text{برای مقادیر دیگر } T$$

افزایش ناگهانی گرمای ویژه هنگامی که T به کمتر از T_1 کاهش می‌یابد، مربوط به شروع رفتار مغناطیسی است.

اگر جسم مغناطیسی را با جانشین کردن 30° درصد از اتمهای آهن توسط اتمهای روی غیرمغناطیسی رقیق کنیم، در این صورت 70° درصد اتمهای آهن باقیمانده هنوز در دماهای به

اندازه کافی پایین فرومغناطیسی هستند. اتمهای مغناطیسی اکنون در گرمای ویژه $C(T)$ جامد، با وابستگی متفاوتی به دما سهم هستند که به طور ساده چنین داده می‌شود

$$C(T) = C_2 \frac{T}{T_2} \quad \text{اگر } 0 < T < T_2$$

$$= 0 \quad \text{برای مقادیر دیگر } T$$

چون برهم‌کنش میان یونهای مغناطیسی کاهش یافته است، رفتار مغناطیسی اکنون در دمای دیگر T_2 پایین‌تر از دمای قبلی T_1 برقرار می‌شود و گرمای ویژه پایین‌تر از T_2 کندتر کاهش می‌یابد. ملاحظات آنتروپی را برای مقایسه اندازه گرمای ویژه بیشینه C_2 در مورد ناخالص با اندازه ماکزیمم گرمای ویژه C_1 در مورد خالص به کار ببرید. عبارت صریحی برای C_2/C_1 به دست آورید.

کاربردهای ساده ترمودینامیک ماکروسکوپی

در این فصل پیامدهای کاملاً ماکروسکوپی نظریه خود را بررسی خواهیم کرد تا روابط مهم گوناگونی را میان کمیت‌های ماکروسکوپی به دست آوریم. تمامی فصل صرفاً بر گزاره‌های عام، به نام "قوانین ترمودینامیک"، بنا نهاده خواهد شد که در فصل سوم به دست آمد و در بخش ۱۱.۳ جمع‌بندی شد. به رغم بی‌رنگ و بویی ظاهری، این گزاره‌ها امکان نتیجه‌گیری‌های زیادی را فراهم می‌سازند که کاملاً مستقل از هر مدل خاص مفروضی است که برای توصیف میکروسکوپی اجزاء سازنده یک دستگاه در نظر گرفته می‌شود.

چون مباحث این فصل کاملاً ماکروسکوپی هستند، کمیت‌هایی چون انرژی E و فشار p همیشه به مقدارهای میانگین متناظرشان ارجاع داده خواهند شد. از این رو برای سادگی، خط نشانه میانگین‌گیری بالای حروف را که این کمیتها را مشخص می‌کند، حذف خواهیم کرد.

اغلب دستگاههایی که در این فصل در نظر گرفته می‌شود با یک تک‌پارامتر خارجی آن، حجم V ، مشخص می‌شود. در این صورت، ماکرو حالت چنین دستگاهی می‌تواند با دو متغیر ماکروسکوپی مانند پارامتر خارجی V و انرژی داخلی آن E کاملاً مشخص شود.* سپس پارامترهای ماکروسکوپی دیگر، مانند دمای T یا فشار p مشخص می‌شوند. ولی کمیت‌های V و E همیشه معرف

* البته اینها همان متغیرهایی است که تعداد حالت‌های $\Omega(E, V)$ دست‌یافتنی دستگاه را مشخص می‌کند.

مناسبتین انتخاب مستقل نیستند. هر دو پارامتر ماکروسکوپی دیگر، مثلاً E و p یا T و V را نیز می‌توان به عنوان متغیرهای مستقل برگزید. در این صورت، در مورد دیگر E و V معین خواهد شد. مهمترین عملیات ریاضی که در انجام محاسبات ترمودینامیک با آنها مواجه هستیم شامل تعویض متغیرها و مشتق‌گیریهای جزئی است. برای دوری از ابهام، متداول است که آن متغیرهایی که در مشتق گرفتن جزئی ثابت نگه‌داشته می‌شوند، به‌طور صریح به صورت اندیس مشخص کنیم. برای مثال، اگر T و V به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شود، $(\partial E/\partial T)_V$ یک مشتق جزئی را نشان می‌دهد که در آن متغیر مستقل دیگر V ثابت نگه‌داشته شده است. از طرف دیگر، اگر T و p به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شود، $(\partial E/\partial T)_p$ یک مشتق جزئی را نشان می‌دهد که در آن متغیر مستقل دیگر p ثابت نگه‌داشته شده است. این دو مشتق عموماً برابر نیستند. اگر مشتق جزئی تنها $(\partial E/\partial T)$ بدون یک اندیس نوشته شود، معلوم نیست که کدامیک از دیگر متغیرهای مستقل در مشتق‌گیری ثابت نگه‌داشته شده است.*

قانون نخست (۲.۱۱.۳) که در یک فرایند بی‌نهایت کوچک به کار رفته، به این رابطه منجر می‌شود

$$dQ = dE + dW$$

که در آن dE تغییر انرژی داخلی دستگاه مورد نظر است. اگر فرایند شبه‌ایستا باشد، قانون دوم (۲.۱۱.۳) بیان گرمای dQ جذب‌شده توسط دستگاه در این فرایند را برحسب تغییر آنتروپی دستگاه امکان‌پذیر می‌سازد، یعنی $dQ = TdS$ ؛ افزون بر این، کار انجام شده توسط دستگاه هنگامی که حجم آن به مقدار dV در این فرایند تغییر می‌کند به سادگی با $dW = p dV$ داده می‌شود. از آنجا رابطهٔ اساسی ترمودینامیک را به دست می‌آوریم

$$TdS = dE + p dV$$

بیشتر این فصل بر پایهٔ همین یک معادله خواهد بود. در واقع، معمولاً ساده‌ترین راه این است که این رابطهٔ بنیادی را نقطهٔ آغازی برای بحث دربارهٔ هر مسئله‌ای قرار دهیم.

خواص گازهای کامل

۱.۵ معادلهٔ حالت و انرژی داخلی

به لحاظ ماکروسکوپی، گاز کامل را با معادلهٔ حالت که فشار p ، حجم V و دمای مطلق T آن را

* بحث بیشتر دربارهٔ مشتق جزئی را می‌توان در پیوست الف. ۹ یافت.

به هم مرتبط می‌سازد، توصیف می‌کنند. برای ν مول از گاز، این معادلهٔ حالت چنین داده می‌شود

$$pV = \nu RT \quad (۱.۱.۵)$$

این رابطه را در (۱۰.۱۲.۳) با استدلالهای میکروسکوپی مکانیک آماری که در مورد گاز کامل در حد کلاسیک به کار رفته بود، به دست آوردیم. ولی از دیدگاه بحث ماکروسکوپی حاضر، معادلهٔ (۱.۱.۵) صرفاً نوع دستگامی را که دربارهٔ آن صحبت می‌کنیم، مشخص می‌کند. از آنجا، (۱.۱.۵) می‌تواند به خوبی یک رابطهٔ پدیده‌شناختی صرف نیز در نظر گرفته شود که اندازه‌گیریهای تجربی در دستگام را خلاصه می‌کند.

گاز کامل دارای خاصیت مهم دیگری نیز هست که قبلاً در (۱۱.۱۲.۳) بر پایهٔ مکانیک آماری میکروسکوپی ثابت شد: انرژی داخلی آن به حجمش وابسته نیست و تنها تابع دمای آن است. پس

$$E = E(T) \quad V \text{ مستقل} \quad (۲.۱.۵)$$

این ویژگی واقعاً یک پیامد مستقیم معادلهٔ حالت (۱.۱.۵) است. پس، حتی اگر (۱.۱.۵) یک معادلهٔ تجربی حالت در نظر گرفته می‌شد که یک گاز خاصی را توصیف می‌کند، قوانین ترمودینامیک به ما این امکان را می‌داد تا فوراً نتیجه بگیریم که این گاز باید ویژگی (۲.۱.۵) را داشته باشد. این موضوع را به طور صریح نشان می‌دهیم.

به طور کلی؛ انرژی داخلی E ν مول هر گاز می‌تواند تابعی از T و V در نظر گرفته شود،

$$E = E(T, V) \quad (۳.۱.۵)$$

از آنجا می‌توان این گزارهٔ کاملاً ریاضی را نوشت

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (۴.۱.۵)$$

اما رابطهٔ اساسی ترمودینامیک برای تغییر پیوستهٔ شبه‌ایستای پارامترها را می‌توان چنین نوشت

$$T dS = dQ = dE + p dV \quad (۵.۱.۵)$$

با به کار بردن (۱.۱.۵) برای بیان p بر حسب T و V (۵.۱.۵) می‌شود

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{\nu R}{V} dV$$

یا بنابر (۴.۱.۵)

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{\nu R}{V}\right] dV \quad (۶.۱.۵)$$

صرف این واقعیت که dS در طرف چپ (۶.۱.۵) یک دیفرانسیل کامل تابعی خوش‌تعریف است امکان نتیجه‌گیری مهمی را فراهم می‌سازد. می‌توان فرض کرد که S تابعی از T و V است. از آنجا $S = S(T, V)$ و می‌توانیم این گزارهٔ ریاضی را بنویسیم

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (۷.۱.۵)$$

چون این عبارت باید برای همهٔ مقادیر dT و dV درست باشد، مقایسه با (۴.۱.۵) فوراً نشان می‌دهد که

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{\nu R}{V} \end{aligned} \quad (۸.۱.۵)$$

ولی تساوی مشتق دوم، بدون توجه به ترتیب مشتق‌گیری،

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \quad (۹.۱.۵)$$

بر ارتباط معینی میان عبارتهای طرف راست (۸.۱.۵) دلالت دارد. پس

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

بنابر (۹.۱.۵) و با به کار بردن (۸.۱.۵) به دست می‌آید

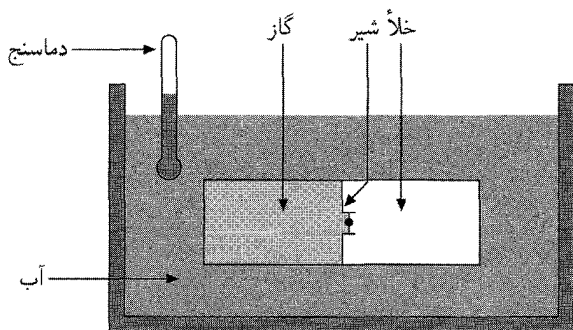
$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T}\right) = \left[-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}\right) \right] + 0$$

چون مشتقهای دوم E باز (مشابه با (۹.۱.۵)) بدون توجه به ترتیب مشتق‌گیری برابر است، آخرین رابطه فوراً نشان می‌دهد که

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (۱۰.۱.۵)$$

این رابطه نشان می‌دهد که E از V مستقل است و اثبات اینکه (۲.۱.۵) از (۱.۱.۵) نتیجه می‌شود را کامل می‌کند.

گوشزد تاریخی در مورد آزمایش "انبساط آزاد" این واقعیت که انرژی داخلی یک گاز به حجم آن بستگی ندارد (اگر گاز به قدری رقیق باشد که بتوان آن را کامل در نظر گرفت) در یک



شکل ۱۰.۱.۵ ترتیب تجربی برای مطالعهٔ انبساط یک گاز.

آزمایش تاریخی توسط ژول تأیید شد. او از "انبساط آزاد" یک گاز کامل استفاده کرد که در شکل (۱۰.۱.۵) نشان داده شده است.

ظرفی شامل دو بخش که توسط شیر از هم جدا شده‌اند در آب غوطه‌ور است. ابتدا، شیر بسته است و یک بخش پر از گاز مورد نظر و بخش دیگر تخلیه شده است. فرض کنید اکنون شیر باز شود، به گونه‌ای که گاز آزادانه منبسط شود و هر دو بخش را پر کند. در این فرایند دستگاه شامل گاز و ظرف کاری انجام نمی‌دهد. (دیواره‌های ظرف سخت است و هیچ چیز حرکت نمی‌کند.) از آنجا، بنابر قانون اول، می‌توان گفت که گرمای Q جذب شده به وسیلهٔ این دستگاه برابر است با افزایش انرژی داخلی:

$$Q = \Delta E \quad (10.1.5)$$

فرض کنید که تغییر انرژی داخلی ظرف (با دیوارهٔ نازک) ناچیز باشد. در این صورت، ΔE به سادگی اندازهٔ تغییر انرژی گاز را به دست می‌دهد.

ژول دریافت که دمای آب در این آزمایش تغییر نکرده است. (به علت گرمای ویژه بزرگ آب، هر تغییر دمایی کاملاً کوچک است؛ در بازنگری می‌توان حساسیت واقعی اندازه‌گیری دما توسط ژول را ناکافی دانست.) بنابراین آب گرمایی را از گاز جذب نکرده بود؛ در نتیجه، گرمای Q جذب شده به وسیله گاز نیز صفر بود. تمام آنچه در آزمایش رخ می‌دهد این است که دمای گاز بی‌تغییر می‌ماند، در حالی که حجم از مقدار اولیهٔ V_i به مقدار نهایی V_f تغییر می‌کند. چون $Q = 0$ ، آزمایش ژول به موجب (۱۰.۱.۵) به این نتیجه منجر می‌شود

$$E(T, V_f) - E(T, V_i) = 0$$

که استقلال $E(T, V)$ را از حجم V تأیید می‌کند.

۲.۵ گرمای ویژه

گرمای جذب شده در یک فرایند بی نهایت کوچک با توجه به قانون اول چنین داده می شود

$$dQ = dE + p dV \quad (۱.۲.۵)$$

ابتدا عبارتی را برای گرمای ویژه c_V در حجم ثابت V به دست می آوریم. در این صورت، $dV = 0$ و (۱.۲.۵) به سادگی تبدیل می شود به

$$dQ = dE$$

پس به دست می آید

$$c_V \equiv \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (۲.۲.۵)$$

البته خود گرمای ویژه c_V می تواند تابعی از T باشد. ولی به موجب (۲.۱.۵)، برای گاز کامل مستقل از V است.

چون E مستقل از V است، در نتیجه E فقط به T بستگی دارد و رابطه کلی (۴.۱.۵) تبدیل می شود به

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \quad (۳.۲.۵)$$

یعنی، تغییر انرژی تنها به تغییر دمای گاز بستگی دارد، حتی اگر حجم گاز نیز تغییر کند. با به کار بردن (۲.۲.۵) می توان برای گاز کامل، کاملاً به طور کلی نوشت

$$dE = \nu c_V dT \quad (۴.۲.۵)$$

اکنون عبارتی برای گرمای ویژه c_p در فشار ثابت به دست می آوریم. در اینجا فشار ثابت است. ولی حجم می تواند در حالت کلی، هنگامی که به گاز گرما داده می شود، تغییر کند. چون عبارت کلی (۴.۲.۵) برای dE هنوز معتبر است، می توان آن را در (۱.۲.۵) جایگزین کرد و به دست آورد

$$dQ = \nu c_V dT + p dV \quad (۵.۲.۵)$$

اکنون می خواهیم این واقعیت را که فشار p ثابت است، به کار ببریم. بنابر معادله حالت (۱.۱.۵)، تغییر حجم dV و تغییر دمای dT با رابطه زیر به هم مربوط می شوند

$$p dV = \nu R dT \quad (۶.۲.۵)$$

با جایگزینی این رابطه در (۵.۲.۵)، گرمای جذب شده در فشار ثابت منجر می شود به

$$dQ = \nu c_V dT + \nu R dT \quad (۷.۲.۵)$$

ولی، بنا بر تعریف،

$$c_p = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

با به کار بردن (۷.۲.۵) c_p می شود

$$c_p = c_V + R \quad (۸.۲.۵)$$

از آنجا $c_p > c_V$ است در توافق کلی با (۷.۴.۴) و این گرمای ویژه مولی یک گاز کامل دقیقاً به اندازه ثابت گازهای R با هم تفاوت دارند.

بنابراین نسبت گرماهای ویژه γ چنین داده می شود.

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V} \quad (۹.۲.۵)$$

کمیت γ را می توان از سرعت صوت در گاز تعیین کرد و همچنین می توان با روشهای دیگر مستقیماً اندازه گرفت. در جدول ۱.۲.۵ برخی مقادیر تجربی معرف c_V برای چند گاز فهرست شده است. این جدول میزان سازگاری اندازه های حساب شده از (۹.۲.۵) و مقادیر اندازه گیری شده تجربی این کمیت را نشان می دهد.

جدول ۱.۲.۵ گرمای ویژه برخی از گازها (در 15°C و یک اتمسفر)*

گاز	نماد	c_V تجربی ($\text{Jmol}^{-1}\cdot\text{deg}^{-1}$)	γ (تجربی)	γ (حساب شده توسط ۹.۲.۵)
هلیوم	He	۱۲٫۵	۱٫۶۶۶	۱٫۶۶۶
آرگون	Ar	۱۲٫۵	۱٫۶۶۶	۱٫۶۶۶
نیتروژن	N_2	۲۰٫۶	۱٫۴۰۵	۱٫۴۰۷
اکسیژن	O_2	۲۱٫۱	۱٫۳۹۶	۱٫۳۹۷
دی اکسید کربن	CO_2	۲۸٫۲	۱٫۳۰۲	۱٫۲۹۸
اتان	C_2H_6	۳۹٫۳	۱٫۲۲۰	۱٫۲۱۴

* مقادیر تجربی از J. R. Partington and W. G. Shilling, "The Specific Heats of Gases," p. 201, Benn, London, 1924. گرفته شده است.

محاسبه میکروسکوپی گرماهای ویژه اگر بخواهیم اطلاعات میکروسکوپی را به کار ببریم، البته می‌توانیم گزاره‌های جالبتری را به کار بگیریم. وضعیت برای یک گاز کامل تک‌اتمی به‌ویژه ساده است. در (۱۹.۵.۲) برای تعداد حالت‌های چنین گازی در گستره انرژی کوچک δE ، این عبارت را به دست آوردیم

$$\Omega(E, V) = BV^N E^{3N/2}$$

که در آن N تعداد مولکولها در گاز و B عدد ثابتی مستقل از E و V است. از آنجا

$$\ln \Omega = \ln B + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln E$$

پارامترهای $\beta = (kT)^{-1}$ چنین داده می‌شود

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{3N}{2} \frac{1}{E}$$

در نتیجه

$$E = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3N}{2} kT \quad (10.2.5)$$

این معادله رابطه میان انرژی داخلی و دمای مطلق یک گاز را مستقیماً بیان می‌کند. اگر N_a عدد آووگادرو را نشان دهد، $N = \nu N_a$ است و (۱۰.۲.۵) را می‌توان چنین نیز نوشت

$$E = \frac{3}{2} \nu (N_a k) T = \frac{3}{2} \nu RT \quad (11.2.5)$$

که در آن $R = N_a k$ ثابت گازهاست.

بنابراین، گرمای ویژه مولی در حجم ثابت برای یک گاز تک‌اتمی بنا بر (۲.۲.۵) و (۱۱.۲.۵) عبارت است از

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (12.2.5)$$

بنا بر (۸.۳.۴) این کمیت دارای این مقدار عددی است

$$c_V = 12.47 \text{ J deg}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (13.2.5)$$

افزون بر آن، (۸.۲.۵) در این صورت می‌دهد

$$c_p = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R \quad (14.2.5)$$

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1,667 \quad (15.2.5)$$

در نتیجه، این استدلالهای میکروسکوپی ساده به پیش‌بینیهای کمی بسیار معین انجامید. مقادیر تجربی که در جدول ۱.۲.۵ داده شده برای گازهای تک‌اتمی هلیوم و آرگون سازگاری قانع‌کننده‌ای را با مقادیر نظری (۱۳.۲.۵) و (۱۵.۲.۵) نشان می‌دهد.

۳.۵ انبساط یا تراکم بی‌دررو

فرض کنید که دمای یک گاز با قرار گرفتن در تماس گرمایی با یک منبع گرما، ثابت نگه‌داشته می‌شود. اگر گاز بتواند به‌طور شبه‌ایستا در این شرایط "تکدام" (یعنی "دمای یکسان") انبساط یابد، رابطه فشار p و حجم V با توجه به معادله حالت (۱.۱.۵)، به صورت زیر است

$$pV = \text{ثابت} \quad (1.3.5)$$

اما، فرض کنید که گاز از محیط اطراف عایق‌بندی گرمایی شده باشد (یعنی در شرایط بی‌دررو قرار گرفته باشد). اگر گاز بتواند در این شرایط انبساط یابد، کاری را با صرف انرژی داخلی انجام می‌دهد؛ در نتیجه دمای آن نیز تغییر خواهد کرد. در یک فرایند شبه‌ایستا از این نوع، رابطه فشار گاز p با حجم آن V چگونه است؟

نقطه نظر شروع کار ما باز هم قانون اول (۱.۲.۵) است. چون در این فرایند بی‌دررو گرمایی جذب نمی‌شود، $dQ = 0$ است. با به کار بردن (۴.۲.۵) برای گاز کامل، (۱.۲.۵) می‌شود

$$0 = \nu c_v dT + p dV \quad (2.3.5)$$

در این رابطه سه کمیت p ، V و T وارد می‌شود. به وسیله معادله حالت (۱.۱.۵)، می‌توان یکی از این سه کمیت را برحسب دوتای دیگر بیان کرد. از آنجا، (۱.۱.۵) منجر می‌شود به

$$p dV + V dp = \nu R dT \quad (3.3.5)$$

این تساوی را برای dT حل می‌کنیم و نتیجه را در (۲.۳.۵) قرار می‌دهیم. بدین ترتیب رابطه‌ای میان dp و dV به دست می‌آید

$$0 = \frac{c_v}{R}(p dV + V dp) + p dV = \left(\frac{c_v}{R} + 1\right) p dV + \frac{c_v}{R} V dp$$

$$(c_V + R)p dV + c_V V dp = 0$$

با تقسیم کردن دو طرف این معادله بر کمیت $c_V pV$ ، این معادله حاصل می‌شود:

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad (4.3.5)$$

که در آن بنا بر (۹.۲.۵)،

$$\gamma \equiv \frac{c_V + R}{c_V} = \frac{c_p}{c_V} \quad (5.3.5)$$

اکنون، c_V برای بیشتر گازها مستقل از دماست. در موارد دیگری می‌تواند تابعی با تغییرات کند نسبت به دما باشد. بنابراین همیشه یک تقریب عالی است که فرض شود نسبت گرماهای ویژه، γ ، در یک گستره محدود دما مستقل از T است. در این صورت، می‌توان از (۴.۳.۵) فوراً انتگرال گرفت تا به دست آید

$$\gamma \ln V + \ln p = \text{ثابت}$$

یا

$$pV^\gamma = \text{ثابت} \quad (6.3.5)$$

چون به موجب (۵.۳.۵)، $\gamma > 1$ است، p بر حسب V سریعتر از مورد تکدمای (۱.۳.۵) که در آن pV ثابت است، تغییر خواهد کرد.

البته از (۶.۳.۵) می‌توان رابطه‌های متناظر میان T و V یا میان p و T را نیز به دست آورد. برای مثال، چون $p = \nu RT/V$ است، (۶.۳.۵) منجر می‌شود به

$$V^{\gamma-1} T = \text{ثابت} \quad (7.3.5)$$

۴.۵ آنتروپی

آنتروپی یک گاز کامل را می‌توان از رابطه ترمودینامیکی بنیادی (۵.۱.۵) با روش بخش ۵.۴ به آسانی حساب کرد. به موجب (۴.۲.۵) و معادله حالت (۱.۱.۵)، رابطه (۵.۱.۵) می‌شود

$$TdS = \nu c_V(T) dT + \frac{\nu RT}{V} dV$$

یا

$$dS = \nu c_V(T) \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad (1.4.5)$$

این تساوی امکان می‌دهد تا با انتگرال‌گیری، آنتروپی ν مول از این گاز را در هر دمای T و حجم V دلخواهی در مقایسه با آنتروپی مولی گاز در ماکروحالت مرجع، حساب کنیم.

به‌عنوان ماکروحالت مرجع این نوع گاز، ماکروحالتی را در نظر می‌گیریم که در آن ν_0 مول گاز یک حجم V_0 را در دمای T_0 اشغال کند. آنتروپی مولی گاز در این حالت مرجع را با s_0 نمایش می‌دهیم. برای محاسبه آنتروپی $S(T, V; \nu)$ برای ν مول از این گاز در دمای T و حجم V ، صرفاً به هر فرایند شبه‌ایستایی نیاز داریم که در آن ν مول گاز از حالت مرجع به حالت نهایی مورد نظر برود. پس نخست ν مول گاز در حالت مرجع را به وسیله یک تیغه جدا می‌کنیم؛ این مولکولها دارای آنتروپی νs_0 خواهند بود و حجم $V_0(\nu/\nu_0)$ را اشغال می‌کنند. این ν مول را برمی‌داریم و دمای آن را تا مقدار T بالا می‌بریم، در حالی که حجم آن را در $V_0(\nu/\nu_0)$ ثابت نگه داشته‌ایم. سپس حجم را به‌کندی تا V تغییر می‌دهیم در حالی که دما را در T ثابت نگه داشته‌ایم. برای فرایندی که هم اکنون توصیف شد، انتگرال‌گیری از (۱.۴.۵) این نتیجه را به‌دست می‌دهد

$$S(T, V; \nu) - \nu s_0 = \nu \int_{T_0}^T \frac{c_V(T') dT'}{T'} + \nu R \int_{V_0(\nu/\nu_0)}^V \frac{dV'}{V'} \quad (2.4.5)$$

آخرین انتگرال‌گیری به‌سادگی به‌دست می‌آید:

$$\int_{V_0(\nu/\nu_0)}^V \frac{dV'}{V'} = [\ln V']_{V_0(\nu/\nu_0)}^V = \ln V - \ln \left(V_0 \frac{\nu}{\nu_0} \right) = \ln \frac{V}{\nu} - \ln \frac{V_0}{\nu_0}$$

از آنجا (۲.۴.۵) می‌شود

$$S(T, V; \nu) = \nu \left[\int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT' + R \ln \frac{V}{\nu} - R \ln \frac{V_0}{\nu_0} + s_0 \right] \quad (3.4.5)$$

یا

$$S(T, V; \nu) = \nu \left[\int \frac{c_V(T')}{T'} dT' + R \ln V - R \ln \nu + \text{ثابت} \right] \quad (4.4.5)$$

در این آخرین عبارت، کلیه کمیت‌های مربوط به حالت مرجع را در یک تک عدد ثابت جمع کرده‌ایم. عبارتهای (۳.۴.۵) یا (۴.۴.۵) رابطه آنتروپی S را با T ، V و ν به‌دست می‌دهد. در مورد خاصی که c_V مستقل از دماست، البته انتگرال‌گیری بر روی دما ساده می‌شود؛ یعنی،

$$\int \frac{c_V}{T'} dT' = c_V \ln T$$

اگر c_V ثابت باشد.

رابطه‌های کلی برای ماده همگن

۵.۵ به دست آوردن رابطه‌های کلی

دستگاه همگنی را در نظر می‌گیریم که حجم آن V تنها پارامتر خارجی مورد نظر باشد. نقطه شروع کل بحث ما باز هم رابطه بنیادی ترمودینامیک برای فرایند بی‌نهایت کوچک شبه‌ایستاست،

$$dQ = TdS = dE + p dV \quad (۱.۵.۵)$$

این معادله گنجینه‌ای از رابطه‌های دیگر را پدید می‌آورد که می‌خواهیم اکنون ادامه دهیم.

متغیرهای مستقل S و V معادله (۱.۵.۵) را می‌توان چنین نوشت

$$dE = TdS - p dV \quad (۲.۵.۵)$$

این تساوی نشان می‌دهد که E به تغییرات مستقل پارامترهای S و V بستگی دارد. اگر آنها را دو پارامتر متغیر مشخصه دستگاه در نظر بگیریم خواهیم داشت،

$$E = E(S, V)$$

و می‌توان گزاره کاملاً ریاضی متناظر را چنین نوشت

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \quad (۳.۵.۵)$$

چون (۲.۵.۵) و (۳.۵.۵) باید برای کلیه مقادیر ممکن dS و dV برابر باشند، پس ضرایب متناظر dV و dS نیز باید یکسان باشد. بنابراین

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V &= T \\ \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S &= -p \end{aligned} \quad (۴.۵.۵)$$

محتوای مهم رابطه (۲.۵.۵) آن است که ترکیب پارامترها در طرف راست همیشه برابر با دیفرانسیل کامل کمیتی است که در این مورد انرژی E است. از آنجا، پارامترهای S ، T ، p و V که در طرف راست (۲.۵.۵) دیده می‌شوند، نمی‌تواند کاملاً به دلخواه تغییر کند؛ باید ارتباطی میان آنها وجود داشته باشد تا تضمین کند که ترکیب آنها به دیفرانسیل dE می‌انجامد. برای به دست آوردن

این ارتباط، تنها باید توجه کنیم که مشتق‌های دوم E باید مستقل از ترتیب مشتق‌گیری باشد، یعنی،

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}$$

یا

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

از آنجا، بنابر (۴.۵.۵) این نتیجه به دست می‌آید

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (۵.۵.۵)$$

این رابطه صرفاً بازتاب این واقعیت است که dE دیفرانسیل کامل کمیتی خوش‌تعریف است که دستگاه میکروسکوپی را مشخص می‌کند.

متغیرهای مستقل S و p معادله (۲.۵.۵) که اثر تغییرات مستقل S و V را نشان می‌دهد. باید اثر تغییرات مستقل S و p را نیز به نمایش گذارد. با بهره‌گیری از تبدیل ساده زیر، به آسانی می‌توان از عبارت $p dV$ که در آن تغییرات dV ظاهر می‌شود، به عبارت معادلی رسید که در آن dp ظاهر شود

$$p dV = d(pV) - V dp$$

اکنون به معادله (۲.۵.۵) باز می‌گردیم و آن را به عبارتی تبدیل می‌کنیم که به جای dV شامل dp باشد. به دست می‌آوریم

$$dE = T dS - p dV = T dS - d(pV) + V dp$$

یا

$$d(E + pV) = T dS + V dp$$

می‌توانیم آن را چنین بنویسیم

$$dH = T dS + V dp \quad (۶.۵.۵)$$

که در آن این تعریف را وارد کرده‌ایم

$$H \equiv E + pV \quad (۷.۵.۵)$$

تابع H "آنتالپی" نام دارد.

S و p را به عنوان متغیرهای مستقل در نظر می‌گیریم، می‌توان نوشت

$$H = H(S, p)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (۸.۵.۵)$$

مقایسه (۶.۵.۵) و (۸.۵.۵) به این روابط منجر می‌شود به

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S &= V \end{aligned} \quad (۹.۵.۵)$$

جنبه مهم (۶.۵.۵) باز این واقعیت است که ترکیب پارامترها در طرف راست برابر دیفرانسیل کامل کمیتی است که آن را با حرف H نشان داده‌ایم. برابری مشتق‌های متقاطع این کمیت، یعنی تساوی

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}$$

پس فوراً دلالت دارد بر رابطه

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (۱۰.۵.۵)$$

این رابطه مشابه (۵.۵.۵) است و باز ارتباط لازمی را میان پارامترهای T, S, p و V نشان می‌دهد. اکنون باید روشن شده باشد که برای به دست آوردن رابطه‌های ترمودینامیکی از این نوع، چه شگردی به‌کار گرفته شده است. تمام آنچه بدان نیاز داریم این است که با تعویض متغیرهای ممکن در معادله (۲.۵.۵) تا آخر کار پیش رویم.

متغیرهای مستقل T و V (۲.۵.۵) را به عبارتی تغییر می‌دهیم که به جای dS شامل dT باشد. در این صورت می‌توان نوشت

$$dE = TdS - p dV = d(TS) - S dT - p dV$$

یا

$$dF = -SdT - p dV \quad (۱۱.۵.۵)$$

که در آن این تعریف را وارد کرده‌ایم

$$F \equiv E - TS \quad (۱۲.۵.۵)$$

تابع F "انرژی آزاد هلمهولتز" نام دارد. T و V را به عنوان متغیرهای مستقل در نظر می‌گیریم،

$$F = F(T, V)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (۱۳.۵.۵)$$

از مقایسه (۱۱.۵.۵) و (۱۳.۵.۵) به دست می‌آوریم

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (۱۴.۵.۵)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

برابری مشتقات منقطع

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$$

در این صورت اقتضا می‌کند

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (۱۵.۵.۵)$$

متغیرهای مستقل T و p سرانجام (۲.۵.۵) را به عبارتی تبدیل می‌کنیم که به جای dS و dV ، شامل dT و dp باشد. از آنجا می‌توان نوشت

$$dE = TdS - p dV = d(TS) - SdT - d(pV) + Vdp$$

یا

$$dG = -SdT + Vdp \quad (۱۶.۵.۵)$$

که در آن این تعریف را وارد کرده‌ایم

$$G \equiv E - TS + pV \quad (۱۷.۵.۵)$$

تابع G "انرژی آزاد گیبس" نام دارد. برحسب تعریفهای پیشین (۷.۵.۵) و (۱۲.۵.۵)، می‌توانستیم

بنویسیم $G = H - TS$ یا $G = F + pV$

T و p را به عنوان متغیر مستقل در نظر می‌گیریم،

$$G = G(T, p)$$

و

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (۱۸.۵.۵)$$

مقایسه (۱۶.۵.۵) و (۱۸.۵.۵) منجر می‌شود به

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (۱۹.۵.۵)$$

تساوی مشتقاتی متقاطع

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$$

در این صورت ایجاب می‌کند که

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (۲۰.۵.۵)$$

۶.۵ خلاصه رابطه‌های ماکسول و توابع ترمودینامیک

رابطه‌های ماکسول کل بحث بخش پیشین بر رابطه بنیادی ترمودینامیک بنا شده بود

$$dE = TdS - p dV \quad (۱.۶.۵)$$

از این گزاره رابطه‌های مهم (۵.۵.۵)، (۱۰.۵.۵)، (۱۵.۵.۵) و (۲۰.۵.۵) را به دست آوردیم که در اینجا تکرار می‌شود:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (۲.۶.۵)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (۳.۶.۵)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (۴.۶.۵)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (۵.۶.۵)$$

اینها به "رابطه‌های ماکسول" معروف هستند و پیامد مستقیم این واقعیت‌اند که متغیرهای S, T, p و V کاملاً مستقل نیستند، بلکه توسط رابطه‌ی بنیادی ترمودینامیک (۱.۶.۵) به یکدیگر مربوط می‌شوند. کلیه‌ی رابطه‌های ماکسول اصولاً هم‌ارزند* و هر یک از آنها را می‌توان با تعویض متغیرهای ساده از یکدیگر به دست آورد.

بد نیست به صراحت یادآور شویم که چرا این ارتباط متغیرها که با رابطه‌های ماکسول بیان شده است، وجود دارد. دلیل اصلی بدین قرار است: توصیف کامل ماکروسکوپی یک دستگاه در تعادل با معلوم بودن تعداد حالت‌های دست‌یافتنی Ω ی دستگاه (یا معادل آن آنتروپی $S = k \ln \Omega$) برحسب انرژی E و پارامتر خارجی آن V امکان‌پذیر می‌شود. ولی هر دو دمای T و میانگین فشار p ی دستگاه را می‌توان برحسب Ω یا S بیان کرد؛ در فصل ۳ عبارت صریح (۱.۱۲.۳) یا معادل آن (۵.۱۲.۳) را به دست آوردیم

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E \quad \text{و} \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V \quad (۶.۶.۵)$$

این واقعیت که T و p هر دو برحسب تابع یکسان S بیان می‌شوند به ارتباط (۱.۶.۵) و در نتیجه به معادله‌های ماکسول می‌انجامد.

درواقع داریم

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \\ &= \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \quad \text{بنابر (۶.۶.۵)} \end{aligned}$$

و آخرین عبارت به سادگی رابطه‌ی بنیادی (۱.۶.۵) است

توجه کنید که رابطه‌ی بنیادی (۱.۶.۵) در طرف راست شامل متغیرها به صورت جفت است، یک جفت T و S و یک جفت دیگر p و V . در این دو جفت، (T, S) و (p, V) ، نخستین آنها شامل کمیت‌هایی مانند آنتروپی و دماست که چگالی حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه را توصیف می‌کند، در حالی که دومی شامل یک پارامتر خارجی و نیروی تعمیم‌یافته متناظر با آن است. محتوای اصلی رابطه‌های ماکسول ارتباطی میان مشتق‌های متقاطع این دو نوع کمیت است. به‌ویژه هر یک از رابطه‌های ماکسول گزاره‌ای است که نشان می‌دهد [مشتق یک متغیر جفت نخست نسبت به

* برای مثال، می‌توان کلیه‌ی آنها را در این گزاره خلاصه کرد که درمیانان ژاکوبی $\partial(T, S)/\partial(p, V) = 1$ است.

یک متغیر جفت دوم]، (به استثنای یک علامت) برابر است با [مشتق متناظر دیگر متغیر جفت دوم نسبت به دیگر متغیر جفت اول].

این ویژگی مشخصهٔ رابطه‌های ماکسول، خواندن آنها از روی رابطهٔ بنیادی (۱.۶.۵) را بسیار راحت می‌سازد. علامت درست را می‌توان بدین طریق به دست آورد: اگر دو متغیری که نسبت به آنها مشتق‌گیری می‌شود، همان متغیرهای S و V باشد که در (۱.۶.۵) به صورت دیفرانسیل دیده می‌شود، در این صورت علامت منها که در (۱.۶.۵) وجود دارد در رابطهٔ ماکسول هم وجود خواهد داشت. هر جایگشتی بجز این متغیرهای خاص باعث، تغییر علامت می‌شود.

مثال یک علامت منها در (۲.۶.۵) وجود دارد، زیرا متغیرهای S و V که نسبت به آنها مشتق می‌گیریم و همانهایی هستند که در (۱.۶.۵) به صورت دیفرانسیل دیده می‌شود. از طرف دیگر، در (۳.۶.۵) مشتقها نسبت به S و p است، در حالی که S و V به صورت دیفرانسیل در (۱.۶.۵) دیده می‌شود. تغییر از p به V یک تغییر علامت را نسبت به علامت منهای (۱.۶.۵) سبب می‌شود؛ بنابراین یک علامت به اضافه در (۳.۶.۵) وجود دارد.

توابع ترمودینامیک رابطه‌های ماکسول مهمترین نتیجهٔ بخش قبل را تشکیل می‌دهد. با این همه، مفید است برای ارجاع بعدی، تابعهای ترمودینامیک گوناگونی را که در آن بخش وارد کردیم نیز خلاصه کنیم. در زیر آنها را فهرست‌بندی می‌کنیم همراه با مناسبترین متغیرهای مستقل که در ارتباط با هر یک از این تابعها (یعنی متغیرهایی که برحسب آنها رابطهٔ بنیادی (۱.۶.۵) ساده‌تر بیان شده)، به کار رفته است:

$$\begin{array}{ll}
 E & E = E(S, V) \\
 H \equiv E + pV & H = H(S, p) \\
 F \equiv E - TS & F = F(T, V) \\
 G \equiv E - TS + pV & G = G(T, p)
 \end{array} \quad (7.6.5)$$

سپس رابطه‌های ترمودینامیکی را که هر یک از این تابعها از آنها پیروی می‌کند، خلاصه می‌کنیم:

$$dE = TdS - p dV \quad (8.6.5)$$

$$dH = TdS + V dp \quad (9.6.5)$$

$$dF = -SdT - p dV \quad (۱۰.۶.۵)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (۱۱.۶.۵)$$

رابطه‌های (۴.۵.۵)، (۹.۵.۵)، (۱۴.۵.۵) و (۱۹.۵.۵) که به ترتیب شامل مشتق‌های تابعهای E ، H ، F و G است می‌تواند فوراً از روی این معادله‌ها خوانده شود.

معادله‌های (۹.۶.۵) تا (۱۱.۶.۵) با معادله‌های بنیادی (۸.۶.۵) یا (۱.۶.۵) ارتباط ساده‌ای دارند. تنها باید توجه کنیم که کلیه آنها شامل جفت متغیرهای یکسان (T, S) و (p, V) است و متغیرهایی که به عنوان دیفرانسیل داخل شده‌اند، متغیرهایی هستند که در (۷.۶.۵) فهرست شده‌اند و هر تغییر متغیری غیر از آنچه در (۸.۶.۵) به کار رفته است، تغییر علامتی را وارد خواهد کرد.

۷.۵ گرمای ویژه

هر ماده همگنی را که حجم آن (V) تنها پارامتر خارجی مناسب است، در نظر می‌گیریم. نخست رابطه کلی را که میان گرمای ویژه مولی c_V در حجم ثابت و گرمای ویژه مولی c_p در فشار ثابت وجود دارد، بررسی می‌کنیم. این رابطه دارای اهمیت کاربردی است، زیرا محاسبات مکانیک آماری اغلب برای یک حجم ثابت مفروض آسانتر انجام می‌شود، در حالی که اندازه‌گیریهای تجربی در شرایط فشار ثابت (مانند فشار جو) راحت‌تر صورت می‌گیرد. پس، برای مقایسه محاسبات نظری کمیت c_V با پارامتر اندازه‌گیری شده تجربی c_p آگاهی از رابطه میان این دو کمیت لازم است.

گرمای ویژه در حجم ثابت چنین داده می‌شود

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (۱.۷.۵)$$

گرمای ویژه در فشار ثابت به سادگی چنین داده می‌شود:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (۲.۷.۵)$$

در پی رابطه‌ای کلی میان این دو کمیت هستیم.

به‌طور تجربی، پارامترهایی که راحت‌تر کنترل می‌شوند، دمای T و فشار p هستند. که آنها را به عنوان متغیرهای مستقل در نظر می‌گیریم. در این صورت $S = S(T, p)$ است و رابطه زیر را برای گرمای جذب شده dQ در یک فرایند شبه‌ایستای بی‌نهایت کوچک به دست می‌آوریم

$$dQ = T dS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right] \quad (۳.۷.۵)$$

می‌توان (۲.۷.۵) را برای نوشتن این تساوی بدین صورت به کار برد

$$\dot{d}Q = TdS = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (۴.۷.۵)$$

اگر فشار ثابت نگه‌داشته شود، $dp = 0$ است و (۴.۷.۵) به (۲.۷.۵) تحویل می‌یابد. ولی برای محاسبه C_V از (۱.۷.۵)، T و V به عنوان متغیرهای مستقل به کار می‌روند. برای بیان $\dot{d}Q$ در (۴.۷.۵) برحسب dT و dV ، تنها باید dp را برحسب این کمیت‌های دیفرانسیل بیان کرد. به دست می‌آید

$$\dot{d}Q = TdS = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \right] \quad (۵.۷.۵)$$

در این صورت گرمای جذب شده $\dot{d}Q$ در شرایطی که V ثابت است، فوراً با قرار دادن $dV = 0$ به دست می‌آید. از تقسیم این گرما بر dT ، C_V به دست می‌آید. از آنجا،

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (۶.۷.۵)$$

این رابطه‌ای میان C_p و C_V است، ولی سمت راست شامل کمتهایی است که به آسانی اندازه‌گیری نمی‌شوند. برای مثال، $(\partial S/\partial p)_T$ چیست؟ این کمیت به آسانی اندازه‌گیری نمی‌شود، ولی چون مشتق یک متغیر از جفت (T, S) نسبت به متغیری از جفت (p, V) است، می‌توانیم یکی از رابطه‌های ماکسول را به کار ببریم. بنابر (۵.۶.۵)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (۷.۷.۵)$$

در اینجا طرف راست به آسانی اندازه‌گیری می‌شود و یک کمیت آشناست، زیرا تغییر حجم نسبت به دما در شرایط فشار ثابت است. در واقع کمیت متمرکز α را به صورت زیر

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (۸.۷.۵)$$

به عنوان "ضریب انبساط حجم" ماده تعریف می‌کنیم. از آنجا

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -V\alpha \quad (۹.۷.۵)$$

مشتق $(\partial p / \partial T)_V$ نیز به آسانی تعیین نمی‌شود، زیرا شامل یک اندازه‌گیری است که در آن حجم ثابت نگه داشته می‌شود.* اغلب مناسبتر است که دمای T و فشار p کنترل شود. ولی می‌توانیم V را برحسب T و p بیان کنیم. پس

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

و در شرایط حجم ثابت که در آن $dV = 0$ ، برای نسبت موردنظر dp/dT در حجم ثابت، این نتیجه به دست می‌آید:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (10.7.5)$$

(این تساوی نتیجه الف.۵.۹) است که می‌توانستیم آن را بدون به دست آوردن مجدد، بنویسیم. در اینجا صورت باز توسط (۸.۷.۵) به α مربوط می‌شود. مخرج کمیت آشنای دیگری است، زیرا تغییر حجم ماده را با افزایش فشار در یک دمای ثابت اندازه می‌گیرد. (تغییر حجم منفی خواهد بود، زیرا حجم با افزایش فشار، کاهش می‌یابد.) کمیت متمرکز مثبت κ را چنین تعریف می‌کنیم

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (11.7.5)$$

به‌عنوان "تراکم‌پذیری تک‌دما"ی ماده. از آنجا، (۱۰.۷.۵) می‌شود

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (12.7.5)$$

با قراردادن (۹.۷.۵) و (۱۲.۷.۵) در (۶.۷.۵) به دست می‌آوریم

$$C_V = C_p + T(-V\alpha) \left(\frac{\alpha}{\kappa}\right)$$

یا

$$C_p - C_V = VT \frac{\alpha^2}{\kappa} \quad (13.7.5)$$

اگر C_p و C_V در این عبارت گرماهای ویژه مولی باشند، در این صورت حجم متناظر V ، حجم مولی است.

* در مورد جامدات و مایعات افزایش دما در حجم ثابت به افزایش فشار بسیار زیاد می‌انجامد. این واقعیت مقاومت زیاد ظرف حاوی ماده را ضروری می‌سازد.

معادله (۱۳.۷.۵) رابطه مطلوب میان C_p و C_V را برحسب کمیت‌هایی فراهم می‌آورد که می‌توانند یا به آسانی اندازه‌گیری شوند یا از معادله حالت به دست آیند. برای جامدات و مایعات طرف راست (۱۳.۷.۵) کوچک است، در نتیجه C_V و C_p اختلاف زیادی ندارد.

مثال عددی مورد مس را در دمای اتاق (298°K) و فشار جو در نظر بگیرید. چگالی فلز 8.9gcm^{-3} و وزن اتمی آن 63.5 است؛ از آنجا حجم مولی $V = 63.5/8.9 = 7.1\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ است. دیگر کمیت‌های مشاهده شده* $c_p = 24.5\text{J deg}^{-1}\text{mol}^{-1}$ و $\kappa = 4.5 \times 10^{-13}\text{cm}^2\text{dyne}^{-1}$ ، $\alpha = 5 \times 10^{-5}\text{deg}^{-1}$ است. در این صورت از (۱۳.۷.۵)، $c_p - c_V = 1.2 \times 10^{-7}\text{ergs deg}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ، حساب می‌شود. از آنجا $c_V = 23.3\text{J deg}^{-1}\text{mol}^{-1}$ و $c_p/c_V = 1.05$ است.

کاربرد ساده: گاز کامل معادله (۱۳.۷.۵) را بر حالت خاص گاز کامل که در بخش ۲.۵ بررسی شد، به کار می‌بریم. در این صورت، معادله حالت (۱.۱.۵) عبارت است از

$$pV = \nu RT \quad (14.7.5)$$

نخست ضریب انبساط را که با (۸.۷.۵) تعریف شده است، حساب می‌کنیم. برای p ثابت

$$p dV = \nu R dT$$

بنابراین

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\nu R}{p}$$

و

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\nu R}{\nu RT} = \frac{1}{T} \quad (15.7.5)$$

سپس، تراکم‌پذیری κ را که توسط (۱۱.۷.۵) تعریف شده است، حساب می‌کنیم. برای T ثابت، (۱۴.۷.۵) منجر می‌شود به

$$p dV + V dp = 0$$

* داده‌ها گرفته شده از

بنابراین

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{p}$$

و

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(-\frac{V}{p}\right) = \frac{1}{p} \quad (۱۶.۷.۵)$$

از آنجا، (۱۳.۷.۵) می‌شود

$$C_p - C_V = VT \frac{(\frac{1}{T})^2}{\frac{1}{p}} = \frac{Vp}{T} = \nu R$$

یا برای یک مول،

$$c_p - c_V = R \quad (۱۷.۷.۵)$$

که با نتیجه قبلی (۸.۲.۵) سازگار است.

ویژگیهای حدی در نزدیکی صفر مطلق قانون سوم ترمودینامیک (۵.۱۱.۳) نشان می‌دهد که آنتروپی S یک دستگاه در $T \rightarrow 0$ به صورت همواری به مقدار حدی S_0 مستقل از همه پارامترهای دستگاه، نزدیک می‌شود. به‌طور نمادین*

$$T \rightarrow 0 \quad S \rightarrow S_0 \quad \text{هنگامی که} \quad (۱۸.۷.۵)$$

در حد $T \rightarrow 0$ ، مشتق $\partial S / \partial T$ که در (۱.۷.۵) و (۲.۷.۵) دیده می‌شود، متناهی می‌ماند و از این رابطه‌ها استنتاج می‌کنیم که

$$T \rightarrow 0 \quad C_p \rightarrow 0 \quad \text{و} \quad C_V \rightarrow 0 \quad (۱۹.۷.۵)$$

استدلالی که به (۱۹.۷.۵) انجامید اگر (۱.۷.۵) و (۲.۷.۵) را به صورت انتگرالی بنویسیم بسیار ساده می‌شود. برای مثال، اگر حجم ثابت نگه داشته شود،

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT'$$

* مطابق معمول، این حد دمای پایین به اندازه کافی بالاست که در آن سم‌گیری اسپین هسته‌ای هنوز کاملاً کاتوره‌ای باشد.

ولی چون اختلاف آنتروپی در سمت چپ باید متناهی باشد، پس با $T \rightarrow 0$ داریم $C_V(T) \rightarrow 0$ تا همگرایی انتگرال طرف راست را تضمین کند. رفتار حدی (۱۹.۷.۵) گرمای ویژه تعجب‌آور نیست. این رفتار صرفاً بازتاب این واقعیت است که در $T \rightarrow 0$ ، دستگاه می‌خواهد در حالت پایه‌اش مستقر شود. در این صورت میانگین انرژی دستگاه برابر انرژی حالت پایه‌اش می‌شود و کاهش دمای بیشتر نمی‌تواند به تغییر انرژی میانگین به مقدار کمتر بینجامد.

چون مقدار حدی آنتروپی برای $T \rightarrow 0$ ، مستقل از کلیهٔ پارامترهای دستگاه است، از تغییرات حجم و فشار در این حد نیز مستقل است. بنابراین $(\partial S / \partial p)_T \rightarrow 0$ و به کاربردن رابطهٔ ماکسول (۷.۷.۵) بر تعریف (۸.۷.۵) امکان می‌دهد تا دربارهٔ رفتار حدی ضریب انبساط α ، گزاره‌ای ارائه شود؛ یعنی،

$$T \rightarrow 0 \quad \alpha \rightarrow 0 \quad \text{هنگامی که} \quad (20.7.5)$$

از طرف دیگر، تراکم‌پذیری κ یک ویژگی کاملاً مکانیکی است و یک دستگاه (مثلاً یک جسم جامد) در حالت پایه‌اش دارای تراکم‌پذیری خوش‌تعریفی است. از آنجا، با $T \rightarrow 0$ ، κ متناهی می‌ماند. چون حاصلضرب $T\alpha^2$ در طرف راست (۱۳.۷.۵)، هنگامی که $T \rightarrow 0$ ، به سرعت به صفر نزدیک می‌شود، نتیجه می‌گیریم که اختلاف $C_p - C_V$ در برابر خود C_V هنگامی که به دماهای بسیار پایین برویم، به صورت فزاینده‌ای ناچیز می‌شود؛ یعنی،

$$T \rightarrow 0 \quad \frac{C_p - C_V}{C_V} \rightarrow 0 \quad \text{هنگامی که} \quad (21.7.5)$$

این گزاره به هیچ وجه با رابطهٔ (۱۷.۷.۵) ناسازگار نیست که بنابر آن $C_p - C_V$ برای یک گاز کامل مقدار ثابتی است. این بدان دلیل است که وقتی $T \rightarrow 0$ و دستگاه به حالت پایه‌اش نزدیک می‌شود، اثرات مکانیک کوانتومی بسیار مهم می‌شوند. از این رو، معادلهٔ کلاسیک حالت $pV = \nu RT$ دیگر اعتبار ندارد، حتی اگر برهم‌کنش میان ذرات در یک گاز به اندازه‌ای کوچک باشد که بتوان آن را به‌عنوان کامل بررسی کرد.

۸.۵ آنتروپی و انرژی داخلی

دمای T و حجم V یک ماده را به‌عنوان متغیرهای مستقل در نظر بگیرید. در این صورت می‌توان آنتروپی آن را چنین نوشت

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (۱.۸.۵)$$

ولی نخستین مشتق، به سادگی به گرمای ویژه در حجم ثابت مربوط است، در حالی که دومی را می‌توان برحسب یک رابطهٔ ماکسول باز تعریف کرد. به ویژه با توجه به (۱.۷.۵) و (۴.۶.۵) داریم

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} C_V \quad (۲.۸.۵)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (۳.۸.۵)$$

از آنجا، (۱.۸.۵) می‌شود

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (۴.۸.۵)$$

توجه کنید که طرف راست (۳.۸.۵) را می‌توان برآورد کرد اگر معادلهٔ حالت را بدانیم. کمیت C_V معمولاً تابعی از هر دو متغیر T و V است. با این همه، بستگی آن به V را می‌توان از معادلهٔ حالت نیز حساب کرد. در واقع بنابر تعریف آن.

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

در این صورت از مشتق‌گیری در دمای T به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right] = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \\ &= T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ & \quad \text{با توجه به (۳.۸.۵)} \\ &= T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

از آنجا

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (۵.۸.۵)$$

و طرف راست را می‌توان با معلوم بودن معادلهٔ حالت برآورد کرد.

قبلاً در بخش ۶.۵ گفتیم که کلیهٔ خواص ترمودینامیکی یک دستگاه را می‌توان با معلوم بودن آنتروپی آن حساب کرد. پس ببینیم که چه معلومات تجربی برای محاسبهٔ آنتروپی S و در نتیجه دیگر تابعهای ترمودینامیکی لازم است. به آسانی دیده می‌شود که تنها اطلاعات زیر ضروری هستند

۱. گرمای ویژه برحسب T برای یک مقدار ثابت حجم $V = V_1$.

۲. معادلهٔ حالت

برای مثال، معادلهٔ حالت را می‌توان در (۵.۸.۵) برای محاسبهٔ $(\partial C_V / \partial V)_T$ برحسب T و V به کار برد. سپس این معلومات را می‌توان برای ارتباط دادن $C_V(T, V)$ در هر حجمی با مقدار شناخته شدهٔ $C_V(T, V_1)$ در دمای T ، به کار برد؛ یعنی، به سادگی داریم

$$C_V(T, V) = C_V(T, V_1) + \int_{V_1}^V \left(\frac{\partial C_V(T, V')}{\partial V} \right)_T dV' \quad (۶.۸.۵)$$

با دانستن $C_V(T, V)$ و به کار بردن معلومات $(\partial p / \partial T)_V$ برحسب T و V که به کمک معادلهٔ حالت فراهم می‌شود، می‌توان فوراً (۴.۸.۵) را به کار برد تا $S(T, V)$ را در هر دمای T و حجم V ، در مقایسه با مقدار آن در یک حالت مرجع در دمای T_0 و حجم V_0 ، به دست آورد. تنها کافی است از (۴.۸.۵)، با نوشتن این تساوی، انتگرال‌گیری شود

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = [S(T, V) - S(T_0, V)] + [S(T_0, V) - S(T_0, V_0)] \quad (۷.۸.۵)$$

که در آن عبارت نخست سمت راست تغییر آنتروپی در حجم ثابت V را و عبارت دوم تغییر آنتروپی در دمای ثابت T_0 را نشان می‌دهد. بنابراین به دست می‌آید

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_V(T', V)}{T'} dT' + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p(T_0, V')}{\partial T} \right)_V dV' \quad (۸.۸.۵)$$

گوشزد البته می‌توانستیم از (۴.۸.۵) نیز به خوبی در ترتیب معکوس، به جای (۷.۸.۵) با نوشتن این تساوی، انتگرال‌گیری کنیم،

$$\begin{aligned} S(T, V) - S(T_0, V_0) &= [S(T, V) - S(T, V_0)] + [S(T, V_0) - S(T_0, V_0)] \\ &= \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p(T, V')}{\partial T} \right)_V dV' + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T', V_0)}{T'} dT' \end{aligned} \quad (۹.۸.۵)$$

این عبارت شامل C_V در حجم V و $(\partial p / \partial T)_V$ در دمای T به جای دمای T است. با این وجود، (۹.۸.۵) باید به نتیجه (۸.۸.۵) بینجامد البته این اصل است که آنتروپی کمیتی مشخص‌کننده حالت ماکروسکوپی خاص است، در نتیجه اختلاف آنتروپی حساب شده از فرایند به کاررفته در رفتن از ماکرو حالت T و V به حالت متناظر با T و V مستقل است.

اکنون به سراغ انرژی داخلی E ماده می‌رویم و آن را بر حسب T و V در نظر می‌گیریم. رابطه بنیادی ترمودینامیک اعلام می‌دارد که

$$dE = TdS - p dV$$

با بیان کردن dS بر حسب T و V ، مانند آنچه در (۴.۸.۵) انجام شد، می‌توان چنین نوشت

$$dE = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (10.8.5)$$

با مقایسه آن با این نتیجه کاملاً ریاضی،

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

این رابطه‌ها را به دست می‌آوریم

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (11.8.5)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (12.8.5)$$

معادله (۱۲.۸.۵) نشان می‌دهد که بستگی انرژی داخلی به حجم را باز می‌توان از معادله حالت حساب کرد. با استفاده از معادله حالت و گرمای ویژه می‌توان از (۱۰.۸.۵) انتگرال‌گیری کرده $E(T, V)$ را در هر دمای T و حجم V در مقایسه با انرژی $E(T_0, V_0)$ یک ماکرو حالت مرجع به دست می‌آوریم.

مثال: گاز واندروالس گازی را در نظر بگیرید که معادلهٔ حالت آن چنین است

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (۱۳.۸.۵)$$

که در آن $v = V/\nu$ حجم مولی است. این معادله‌ای تجربی به نام معادلهٔ واندروالس است. (با تقریبهایی مناسبی می‌توان آن را از مکانیک آماری نیز به دست آورد. نگاه کنید به فصل ۱۰.) این معادله رفتار گازهای حقیقی را، با وارد کردن دو عدد مثبت a و b مشخصهٔ گاز خاص مورد نظر، دقیقتر از قانون گاز کامل نشان می‌دهد. (در واقع این معادله حتی در دماها و حجمهای مولی بسیار پایین که گاز مایع می‌شود نیز تقریباً معتبر است.) از دیدگاه میکروسکوپی کیفی، نیروهای جاذبهٔ بلندبرد میان مولکولها گرایش دارد تا آنها را نزدیکتر از مورد مولکولهای بدون برهم‌کنش نگه‌دارند. بنابراین، این نیروها همان اثر تراکم اندک گاز را دارا هستند؛ جملهٔ a/v^2 نمایندهٔ این فشار مثبت اضافی است. از طرف دیگر، نیروهای دافعهٔ کوتاه‌برد بین مولکولها وجود دارند که آنها را به اندازهٔ کافی از هم دور نگه می‌دارند تا مانع از آن شوند که در یک زمان یک محل را اشغال کنند. جملهٔ b حجمی را نمایش می‌دهد که خود مولکولها اشغال کرده‌اند و در نتیجه باید از حجم موجود برای هر مولکول در ظرف کم شود.

برای $a = b = 0$ ، یا در حدی که در آن گاز بسیار رقیق می‌شود (به گونه‌ای که $v \rightarrow \infty$)، معادلهٔ (۱۳.۸.۵) به معادلهٔ گاز کامل تبدیل می‌شود

$$pv = RT$$

که همان چیزی است که انتظار داریم

ابتدا وابستگی انرژی مولی ϵ به حجم را توسط (۱۲.۸.۵) حساب می‌کنیم. باید $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ را بیابیم. (۱۳.۸.۵) را برای p حل می‌کنیم، به دست می‌آید

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (۱۴.۸.۵)$$

بنابراین

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b} \quad (۱۵.۸.۵)$$

از آنجا، (۱۲.۸.۵) منجر می‌شود به

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{RT}{v-b} - p$$

یا با توجه به (۱۴.۸.۵)،

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} \quad (۱۶.۸.۵)$$

برای یک گاز کامل، $a = 0$ و در نتیجه $(\partial \epsilon / \partial v)_T = 0$ است که با نتیجه قبلی ما (۱۰.۱.۵) سازگار است.

همچنین بنابر (۵.۸.۵) و (۱۵.۸.۵) داریم

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_v \left(\frac{R}{v-b}\right) = 0$$

بنابراین c_V مستقل از حجم مولی است و بنابراین تنها تابعی از T است، یعنی،

$$c_V = c_V(T) \quad (۱۷.۸.۵)$$

(البته نتیجه مشابهی محققاً برای گاز کامل درست است.) پس معادله (۱۰.۸.۵) را می‌توان چنین نوشت

$$d\epsilon = c_V(T)dT + \frac{a}{v^2}dv \quad (۱۸.۸.۵)$$

در برخی ماکروحالت‌های مرجع گاز با دمای T_0 و حجم مولی v_0 انتخاب شده است. در این صورت، انتگرال‌گیری از (۱۸.۸.۵) به دست می‌دهد

$$\epsilon(T, v) - \epsilon(T_0, v_0) = \int_{T_0}^T c_V(T')dT' - a \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0}\right)$$

یا

$$\epsilon(T, v) = \int_{T_0}^T c_V(T')dT' - \frac{a}{v} + \text{ثابت} \quad (۱۹.۸.۵)$$

اگر c_V مستقل از دما باشد، این تساوی به سادگی می‌شود

$$\epsilon(T, v) = c_V T - \frac{a}{v} + \text{ثابت} \quad (۲۰.۸.۵)$$

توجه شود که در اینجا ϵ به حجم مولی v وابسته است. هنگامی که v افزایش می‌یابد، ϵ نیز افزایش می‌یابد. این موضوع به لحاظ فیزیکی با معنی است، زیرا هنگامی که v افزایش

می‌یابد، فاصلهٔ میان مولکولی زیاد می‌شود و در نتیجه اندازهٔ انرژی پتانسیل جاذبه (یعنی منفی) انرژی پتانسیل برهم‌کنش مولکولها کاهش می‌یابد.
سرانجام، آنتروپی مولی گاز را حساب کنیم. با استفاده از (۱۵.۸.۵)، رابطهٔ (۴.۸.۵) می‌شود.

$$ds = \frac{c_V(T)}{T} dT + \frac{R}{v-b} dv \quad (21.8.5)$$

با انتگرال‌گیری به دست می‌آید

$$s(T, v) - s(T_0, v_0) = \int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT' + R \ln \left(\frac{v-b}{v_0-b} \right) \quad (22.8.5)$$

اگر c_V مستقل از دما باشد، این تساوی را می‌توان چنین نوشت

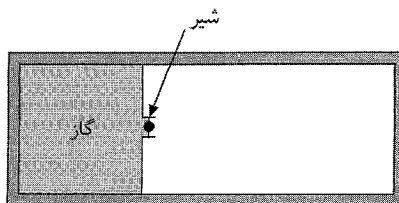
$$s(T, v) = c_V \ln T + R \ln(v-b) + \text{ثابت} \quad (23.8.5)$$

انبساط آزاد و فرایندهای خفه‌سازی

۹.۵ انبساط آزاد یک گاز

این آزمایش را قبلاً ذکر کرده‌ایم. یک ظرف صلب را که به صورت گرمایی عایق‌بندی شده است در نظر بگیرید. این ظرف به دو بخش تقسیم شده است که توسط یک شیر بدو بسته از هم جدا شده‌اند (شکل ۱.۹.۵). یک بخش به حجم V_1 شامل گاز مورد نظر و بخش دیگر خالی است. دمای اولیهٔ دستگاه T_1 است. اکنون شیر را باز می‌کنیم و گاز آزادانه انبساط می‌یابد و در نتیجه حجم کل V_2 ظرف را پر می‌کند. دمای T_2 گاز بعد از آنکه حالت تعادل برقرار شد، چقدر است؟ چون دستگاه مشکل از گاز و ظرف به‌طور بی‌دررو عایق‌بندی شده است، و هیچ گرمایی به داخل دستگاه جریان نمی‌یابد؛ یعنی،

$$Q = 0$$



شکل ۱.۹.۵ انبساط آزاد یک گاز.

افزون بر آن، دستگاه در این فرایند کاری انجام نمی‌دهد؛ یعنی،

$$W = 0$$

در نتیجه از قانون اول نتیجه می‌گیریم که انرژی کل دستگاه پایسته است؛ یعنی،

$$\Delta E = 0 \quad (1.9.5)$$

فرض کنید که خود ظرف دارای گرمای ویژه ناچیزی باشد و در نتیجه انرژی داخلی خود آن تغییر نکند. (این شرطی است که در عمل مشکل تحقق می‌یابد؛ به این نکته باز خواهیم گشت.) پس تغییر انرژی تنها مربوط به گاز است و پایستگی انرژی (۱.۹.۵) را می‌توان چنین نوشت

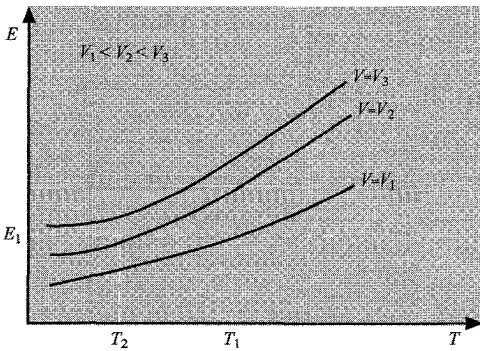
$$E(T_2, V_2) = E(T_1, V_1) \quad (2.9.5)$$

برای پیش‌بینی نتیجه آزمایش تنها کافی است انرژی داخلی گاز $E(T, V)$ را برحسب T و V بدانیم؛ زیرا اگر پارامترهای اولیه T_1 و V_1 و حجم نهایی V_2 شناخته شده باشد، معادله (۲.۹.۵) معادله‌ای را برای دمای نهایی نامعلوم T_2 فراهم می‌آورد.

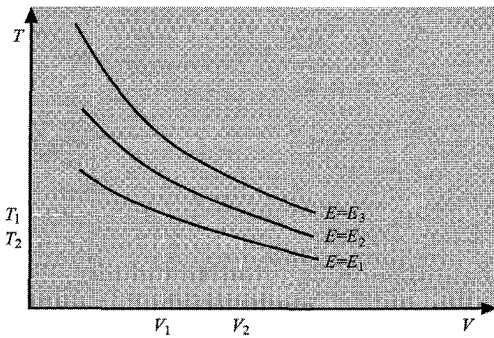
گوشزد البته انبساط آزاد واقعی، فرایند برگشت‌ناپذیر پیچیده‌ای است که شامل تلاطم و غیریکنواختی بزرگ فشار و دماست (تا آنجا که این کمیتها را ابدأ نمی‌توان برای چنین وضع عدم تعادل بارزی تعریف کرد.) شرایط تعادل تنها در وضعیتهای اولیه و نهایی حکمفرماست. با وجود این، برای پیش‌بینی نتیجه یک فرایند، تنها باید تابع انرژی E مشخص‌کننده تعادل ماکروحالت‌های دستگاه را بدانیم.

برای یک گاز کامل، E مستقل از V است؛ یعنی $E = E(T)$ است. پس (۲.۹.۵) به سادگی می‌شود $E(T_2) = E(T_1)$. در نتیجه باید داشته باشیم $T_2 = T_1$. در این صورت، تغییر دمایی در انبساط آزاد یک گاز کامل وجود ندارد.

به‌طور کلیتر، انرژی $E(T, V)$ تابعی از هر دوی T و V است. می‌توان آن را در یک فضای دوبعدی با ترسیم E برحسب T برای مقادیر مختلف V ، نمایش داد، همان‌طور که به صورت طرح‌وار در شکل ۲.۹.۵ نشان داده شده است. از این نمودار می‌توان نتیجه آزمایش را فوراً پیش‌بینی کرد. با معلوم بودن T_1 و V_1 ، می‌توان مقدار $E = E_1$ را از روی آن خواند. با توجه



شکل ۲.۹.۵ نمودار طرح‌واری که بستگی انرژی داخلی یک گاز در دمای T را برای مقادیر مختلف V می‌نشان می‌دهد.



شکل ۳.۹.۵ نمودار طرح‌واری که منحنیهای انرژی داخلی E ثابت را نشان می‌دهد. هر منحنی مقادیر متناظر T و V را توصیف می‌کند که به انرژی E معین می‌انجامند.

به (۲.۹.۵)، محل برخورد خط افقی $E = E_1$ با منحنی V_2 ، دمای نهایی T_2 را به دست می‌دهد. اگر منحنیها مطابق شکل باشند، $T_2 < T_1$ است.

به طریق دیگر، تا اندازه‌ای سراسرتر، می‌توان معلومات $E(T, V)$ را که در شکل ۲.۹.۵ نشان داده شده است، جهت ترسیم منحنی T برحسب V برای مقادیر گوناگون انرژی E به‌کار برد. این نمودار (که در شکل ۳.۹.۵ نمایش داده شده)، بنا بر (۲.۹.۵) می‌دانیم که مقادیر اولیه T و V یک منحنی انرژی داده شده‌ای را تعیین می‌کند، مانند $E = E_1$ و اینکه در نتیجه انبساط آزاد، باید همیشه به محلی در روی همان منحنی برسیم. پس دمای نهایی را می‌توان فوراً از این منحنی برای مقدار نهایی V_2 خواند.

مثال: گاز واندروالس تغییر دما در انبساط آزاد یک مول گاز واندروالس را حساب می‌کنیم. اگر انرژی داخلی مولی را به $\epsilon(T, v)$ نشان دهیم، شرط پایستگی انرژی (۲.۹.۵) عبارت است از

$$\epsilon(T_2, v_2) = \epsilon(T_1, v_1)$$

با توجه به (۱۹.۸.۵)، این تساوی می‌شود

$$\int_{T_1}^{T_2} c_V(T') dT' - \frac{a}{v_2} = \int_{T_1}^{T_2} c_V(T') dT' - \frac{a}{v_1}$$

بنابراین

$$\int_{T_1}^{T_2} c_V(T') dT' - \int_{T_1}^{T_2} c_V(T') dT' = a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right)$$

یا

$$\int_{T_1}^{T_2} c_V(T') dT' = a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right)$$

(۳.۹.۵)

در گستره دمای کم $T_1 < T' < T_2$ ، هر وابستگی ممکن به دمای c_V به صورت ناچیزی کوچک است. از آنجا به c_V می‌توان به عنوان مطلقاً ثابت نگریست و (۳.۹.۵) به سادگی می‌شود

$$c_V(T_2 - T_1) = a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right)$$

یا

$$T_2 - T_1 = -\frac{a}{c_V} \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \quad (۴.۹.۵)$$

برای یک انبساط آزاد که در آن $v_2 > v_1$ یا $1/v_1 > 1/v_2$ است، (چون $c_V > 0$) به دست می‌آید

$$T_2 < T_1 \quad (۵.۹.۵)$$

بنابراین در نتیجه انبساط آزاد، دما کاهش می‌یابد.

اصولاً به نظر می‌رسد که انبساط آزاد یک گاز را می‌توان برای سرد کردن گاز تا دماهای کم به کار برد. در عمل، به سبب گرمای ویژه قابل ملاحظه C_e ظرف، با مشکل روبه‌رو می‌شویم. چون انرژی داخلی آن نیز به مقدار $C_e(T_2 - T_1)$ تغییر می‌کند، تغییر حجم معین گاز، هنگامی که C_e معین است تغییر دمای کمتری را نسبت به هنگامی که C_e صفر است، باعث می‌شود (اگر ظرف را به حساب آوریم، گرمای ویژه c_V در (۴.۹.۵) باید توسط گرمای ویژه $c_V + C_e$ جایگزین شود).

۱۰.۵ فرایند خفه‌سازی (یا فرایند ژول - تامسون)

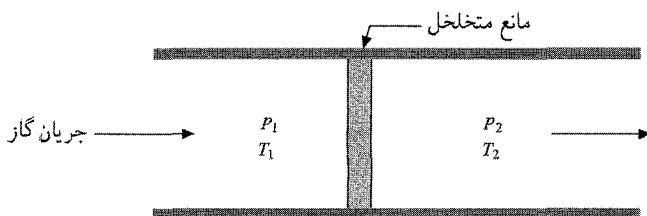
با جایگزین کردن رویداد انبساط آزاد که اکنون بررسی شد (در حالی که این رویداد باید انرژی لازم برای تغییر دمای ظرف را هم تأمین کند) با فرایند جریان پیوسته (که در آن دمای دیواره‌ها می‌تواند

خود را در ابتدا تنظیم کند و بعد از آنکه وضع حالت یکنواخت حاصل آمد، بی‌تغییر بماند)، می‌توان به مشکل مربوط به حضور دیواره‌ها غلبه کرد. اکنون این ترتیب تجربی حالت یکنواخت را بررسی می‌کنیم که ابتدا آن را ژول و تامسون پیشنهاد کردند.

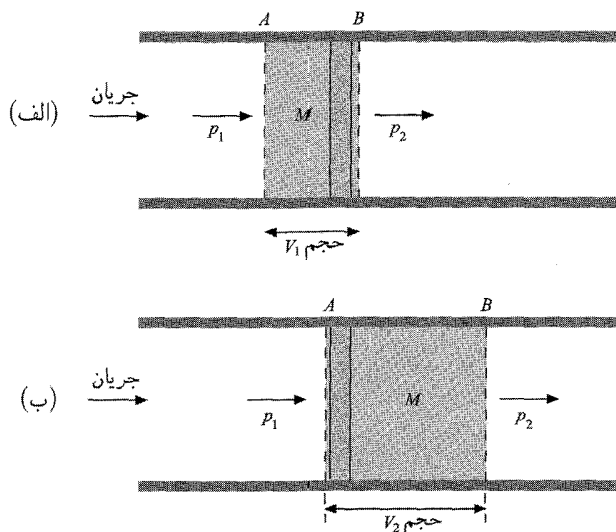
لوله‌ای را با دیواره‌های دارای عایق‌بندی گرمایی در نظر بگیرید. یک تویی متخلخل در لوله محدودیتی را در مقابل جریان گاز به وجود می‌آورد. (به روش دیگر، شیری که فقط اندکی باز شده باشد می‌تواند این محدودیت را به وجود آورد.) یک جریان پیوسته گاز از چپ به راست برقرار می‌شود. محدودیت باعث می‌شود که یک اختلاف فشار ثابتی در آن برقرار شود. از آنجا، فشار گاز p_1 طرف چپ بیش از فشار گاز p_2 طرف راست آن است. دمای گاز طرف چپ را با T_1 نشان می‌دهیم. در این صورت، دمای T_2 در طرف راست چقدر است؟

این وضعیت را تجزیه و تحلیل می‌کنیم. توجه خود را به دستگاه متشکل از جرم M گاز که بین دو صفحه خط چین A و B قرار دارد و در شکل ۲.۱۰.۵ نشان داده شده، معطوف می‌کنیم. (فرض کنید که صفحه‌های A و B چنان دور از یکدیگر انتخاب شده‌اند که حجم مانع در مقایسه با حجم میان A و B ، ناچیز باشد.) در زمان اولیه، صفحه B بر مانع منطبق است و به کل جرم M گاز عملاً در طرف چپ مانع قرار گرفته است (شکل ۲.۱۰.۵ الف). جرم M در این صورت حجم V_1 متناظر با فشار p_1 را اشغال می‌کند. با جریان این جرم M گاز در طول لوله، صفحه‌های A و B که مرزهای هندسی را تعریف می‌کنند نیز در طول لوله حرکت می‌کنند. با گذشت زمان، صفحه A بر اثر حرکت بر مانع منطبق خواهد شد و عملاً کل جرم μ گاز در طرف راست مانع قرار خواهد گرفت. در این هنگام، جرم M حجم دیگر V_2 متناظر با فشار کمتر p_2 را اشغال می‌کند. این وضعیت نهایی نشان داده شده در شکل ۲.۱۰.۵ ب است.

در فرایندی که هم اکنون توصیف شد، تفاوت انرژی داخلی جرم M گاز بین وضعیت نهایی، هنگامی که طرف راست قرار دارد با وضعیت اولیه آن، هنگامی که در طرف چپ مانع است،



شکل ۲.۱۰.۵ یک فرایند خفگی حالت یکنواخت که در آن گاز از داخل یک تویی متخلخل جریان می‌یابد.



شکل ۲.۱۰.۵ نموداری که جرم M گاز را در عبور از مانعی (یک تویی متخلخل در این مورد) نشان می‌دهد. (الف) قبل از عبور از مانع، (ب) بعد از عبور از مانع.

به‌سادگی عبارت است از

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E(T_2, p_2) - E(T_1, p_1) \quad (۱.۱۰.۵)$$

در این فرایند، جرم M گاز نیز کار انجام می‌دهد. در واقع، با جابه‌جا شدن گاز به طرف راست مانع حجم V_2 در مقابل فشار p_2 ، کار $p_2 V_2$ را انجام می‌دهد. افزون بر آن، گاز طرف چپ مانع بر روی جرم M گاز جابه‌جا شونده به حجم V_1 در فشار ثابت p_1 ، کاری انجام می‌دهد. از آنجا کار خالص که توسط جرم M گاز در این فرایند انجام شده به‌سادگی عبارت است از

$$W = p_2 V_2 - p_1 V_1 \quad (۲.۱۰.۵)$$

ولی جرم M گاز در فرایندی که توصیف کردیم گرمایی جذب نکرده است. این فقط بدان سبب نیست که دیواره‌ها به صورت بی‌دررو عایق‌بندی شده‌اند به گونه‌ای که گرمایی از خارج وارد آن نمی‌شود؛ بلکه، بعد از برقرار شدن وضعیت یکنواخت، تفاوت دمایی میان دیواره‌ها و گاز مجاور وجود ندارد و در نتیجه گرمایی از طرف دیواره‌ها به داخل گاز جریان نمی‌یابد. از آنجا،

$$Q = 0 \quad (۳.۱۰.۵)$$

با به‌کار بردن قانون اول بر جرم M گاز، برای فرایند مورد بررسی این رابطه حاصل می‌شود

$$\Delta E + W = Q = 0 \quad (4.10.5)$$

بنابر (۱.۱۰.۵) و (۲.۱۰.۵)، این تساوی می‌شود

$$(E_2 - E_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1) = 0$$

یا

$$E_2 + p_2 V_2 = E_1 + p_1 V_1 \quad (5.10.5)$$

این کمیت را تعریف کنیم

$$H \equiv E + pV \quad (6.10.5)$$

این کمیت به «آنتالپی» معروف است و قبلاً در (۷.۵.۵) با آن مواجه شده‌ایم. در این صورت (۵.۱۰.۵) را می‌توان نوشت

$$H_2 = H_1$$

یا

$$H(T_2, p_2) = H(T_1, p_1) \quad (7.10.5)$$

از آنجا به این نتیجه می‌رسیم که فرایند خفه‌سازی، گاز از یک مانع به گونه‌ای می‌گذرد که آنتالپی آن ثابت باقی می‌ماند.

توجه کنید که (۷.۱۰.۵) مشابه شرط (۲.۹.۵) برای حالت انبساط آزاد است. تنها تفاوت آن است که گاز در فرایند خفه‌سازی کار انجام می‌دهد، به گونه‌ای که به جای انرژی داخلی آنتالپی کمیتی است که پایسته می‌ماند.

گوشزد در اینجا باز عبور گاز از مانع شامل فرایندهای پیچیده غیرتعادلی برگشت‌ناپذیر است. وضعیتهای تعادلی تنها در طرف چپ و طرف راست مانع حکمفرماست. ولی شناخت تابع آنتالپی $H(T, p)$ مشخصه درشت‌حالت‌های تعادلی دستگاه برای پیش‌بینی فرایند کافی است.

فرض کنید که $H(T, p)$ برحسب T و p معلوم باشد. در این صورت، با معلوم بودن T_1 ، p_1 و فشار نهایی p_2 ، (۷.۱۰.۵) معادله‌ای برای تعیین دمای نهایی T_2 نامعلوم فراهم می‌آورد. در مورد

$$H = E + pV = E(T) + \nu RT$$

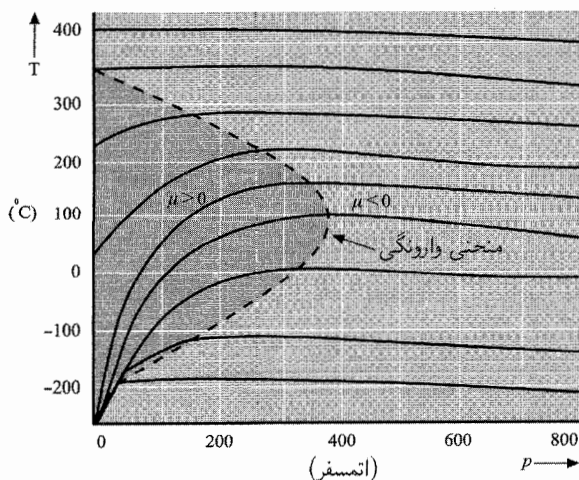
در نتیجه $H = H(T)$ تنها تابعی از دماست. در این صورت شرط (۷.۱۰.۵) فوراً ایجاب می‌کند که

$$H(T_2) = H(T_1)$$

در نتیجه، $T_2 = T_1$. بنابراین، دمای یک گاز کامل در یک فرایند خفه‌سازی تغییر نمی‌کند.

در حالت کلی‌تر، روش تجزیه و تحلیل، مانند چیزی است که در بررسی انبساط آزاد در بخش ۹.۵ به کار رفت. با دانستن $H(T, p)$ ، می‌توانیم منحنیهای T بر حسب p را برای مقادیر ثابت گوناگون آنتالپی H رسم کنیم (شکل ۳.۱۰.۵). در یک چنین نموداری، مقادیر اولیه T_1 و p_1 یک منحنی خاص آنتالپی را تعیین می‌کند. به موجب (۷.۵.۱۰)، باید در نتیجه فرایند خفه‌سازی در روی همان منحنی به پایان برسیم. سپس دمای نهایی T_2 را می‌توان، برای هر مقداری از فشار نهایی p_2 فوراً از روی این منحنی خواند.

منحنیهای شکل ۳.۱۰.۵ در حالت کلی بیشینه‌هایی را نشان می‌دهد. بنابراین ممکن است، در نتیجه یک فرایند خفه‌سازی که در آن $p_2 < p_1$ است، به شرایطی رسید که در آن دمای T یا افزایش، یا کاهش یابد و یا در همان مقدار باقی بماند. یک پارامتر با معنی در این ارتباط ضریب



شکل ۳.۱۰.۵ منحنیهای آنتالپی ثابت H در صفحه pT یک گاز. مقادیر عددی برای ازت (N_2) است. منحنی خط چین منحنی وارونگی است.

زاویهٔ p y این منحنیهاست،

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (۸.۱۰.۵)$$

که ضریب ژول-تامسون* نام دارد. این کمیت تغییر دمای حاصل در فرایند خفه‌سازی را که شامل یک دیفرانسیل فشار بی‌نهایت کوچک است، به دست می‌دهد. برای یک افت فشار بی‌نهایت کوچک، T کاهش می‌یابد اگر $\mu > 0$ باشد. شرط $\mu = 0$ ایجاب می‌کند که تغییر دمایی رخ ندهد و جای بیشینهٔ منحنیهای شکل ۳.۱۰.۵ را تعیین می‌کند. مکان هندسی بیشینه‌های یک منحنی را (که در شکل ۳.۱۰.۵ با خط‌چین نشان داده شده) تشکیل می‌دهد که «منحنی وارونگی» نام دارد. این منحنی ناحیهٔ با ضریب زاویهٔ مثبت μ را (که در آن دما گرایش به کاهش دارد) از ناحیهٔ با ضریب زاویهٔ منفی μ (که در آن دما گرایش به افزایش دارد) در روی نمودار از هم جدا می‌کند. بگذارید عبارتی را برای μ برحسب پارامترهایی از گاز که به آسانی اندازه‌گیری می‌شوند؛ بیابیم. با توجه به (۷.۱۰.۵) به وضعیتی علاقه‌مندیم که در آن H ثابت است. از رابطهٔ بنیادی ترمودینامیک شروع می‌کنیم،

$$dE = TdS - p dV$$

برای تغییر آنتالپی این نتیجه را به دست می‌آوریم

$$dH \equiv d(E + pV) = TdS + Vdp \quad (۹.۱۰.۵)$$

(این تساوی قبلاً در (۶.۵.۵) به دست آمده بود.) در این مورد که H ثابت است، $dH = 0$. از نوشتن (۹.۱۰.۵) برحسب کمیت‌های T و p که ما به عنوان پارامترهای مستقل در بحث فرایند خفه‌سازی به کار بردیم، به دست می‌آوریم

$$0 = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right] + V dp$$

یا

$$C_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp = 0$$

که در آن $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ به کار رفته است. با به کار بردن این نتیجه، که تحت شرط H ثابت معتبر است، معادله را برای نسبت dT/dp حل می‌کنیم و به دست می‌آوریم

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{T(\partial S/\partial p)_T + V}{C_p} \quad (۱۰.۱۰.۵)$$

* گاهی ضریب ژول-کلوین نیز نامیده می‌شود. زیرا نامهای تامسون و کلوین مربوط به یک شخص واحد است. ویلیام تامسون کسی است که مقام اشرافی یافت در نتیجه لرد کلوین نام گرفت.

صورت این کسر را می‌توان به کمک رابطهٔ ماکسول به شکل مناسبتری درآورد؛ بنابر (۵.۶.۵)

داریم

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha$$

که در آن α ضریب انبساط تعریف‌شده توسط (۸.۷.۵) است. از آنجا، (۱۰.۱۰.۵) می‌شود،

$$\mu = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1) \quad (11.10.5)$$

البته، این به درستی یک کمیت متمرکز است، زیرا حجم V و گرمای ویژه C_p هر دو کمیت‌های گسترده هستند.

برای یک گاز کامل در (۱۵.۷.۵) یافتیم که $\alpha = T^{-1}$ است. از آنجا $\mu = 0$ و همان‌طور که قبلاً گفتیم، تغییر دمایی در یک فرایند خفه‌سازی حاصل نمی‌شود.

به‌طور کلی‌تر، $\mu > 0$ است اگر $\alpha > T^{-1}$ و برعکس $\mu < 0$ است اگر $\alpha < T^{-1}$ باشد. مکان هندسی نقاطی در صفحه pT که برای آنها $\alpha = T^{-1}$ چنان است که $\alpha = T^{-1}$ ، منحنی وارونگی را به دست می‌دهد.

اثر ژول - تامسون یک روشی عملی برای سرد کردن گاز است و اغلب در فرایندهایی به‌کار می‌رود که برای مایع کردن گازها به‌کار می‌رود. برای رسیدن به دماهای پایین در نتیجهٔ خفه‌سازی یک گاز باید در ناحیه‌ای از فشار و دما کار کرد که در آن $\mu > 0$ است؛ به ویژه، دمای اولیه باید کمتر از دمای بیشینه در منحنی وارونگی باشد (شکل ۲.۱۰.۵). برای مثال، این بیشینه دمای وارونگی برای هلیوم 34°K ، برای هیدروژن 202°K و برای نیتروژن 625°K است. بنابراین کوششی در جهت خفه‌سازی گاز هلیوم با شروع از دمای اتاق، به جای کاهش دمای گاز به افزایش آن می‌انجامد. پس برای به‌کار بردن اثر ژول - تامسون جهت سرد کردن گاز هلیوم تا دماهای بسیار پایین، باید آن را قبلاً تا دمای کمتر از 34°K سرد کرد. این عمل را می‌توان با استفاده از هیدروژن مایع، برای پیش سردسازی هلیوم انجام داد. به طریق دیگر، می‌توان گاز هلیوم را به صورت گرمایی عایق‌بندی کرد و گذاشت تا به قیمت انرژی داخلی کار انجام دهد. پس از آنکه این کار به کاهش دمای به اندازهٔ کافی زیاد گاز هلیوم انجامید، می‌توان اثر ژول - تامسون را به عنوان مرحلهٔ نهایی فرایند سرد کردن به‌کار برد.

اثر ژول - تامسون و نیروهای مولکولی انبساط آزاد فرایندهای خفه‌سازی هیچ‌کدام باعث تغییر دمای گاز کامل نمی‌شوند. این دو فرایند تنها اگر گاز کامل نباشد جالب توجه‌اند، یعنی هنگامی که

برهم‌کنش میان مولکولها اهمیت دارد. معادله حالت هر گاز را می‌توان به شکل کلی یک سری نوشت

$$p = kT[n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 \dots] \quad (۱۲.۱۰.۵)$$

که بسط سری توان تعداد مولکولها در واحد حجم $n \equiv N/V$ است. عبارت (۱۲.۱۰.۵) «بسط ویريال» نام دارد و ضریبهای B_2, B_3, \dots را ضریبهای ویريال می‌نامند. برای یک گاز کامل، $B_2 = B_3 = \dots = 0$. اگر n زیاد بزرگ نباشد، تنها چند جمله اول در (۱۲.۱۰.۵) حائز اهمیت است. نخستین تصحیح بر گاز کامل، حفظ جمله $B_2 n^2$ و صرفنظر کردن از کلیه جمله‌های مرتبه بالاتر است. در این مورد، (۱۲.۱۰.۵) می‌شود

$$p = \frac{N}{V} kT \left(1 + \frac{N}{V} B_2 \right) \quad (۱۳.۱۰.۵)$$

به آسانی می‌توان برخی گزاره‌های کیفی را درباره رفتار B_2 برحسب T بر پایه بعضی ملاحظات میکروسکوپی، عرضه کرد. برهم‌کنش میان دو مولکول گاز هنگامی که فاصله آنها زیاد باشد جاذبه ضعیفی است، ولی هنگامی که فاصله آنها در حدود قطر مولکولی* باشد شدیداً دافعه می‌شود. در دماهای پایین، انرژی جنبشی میانگین یک مولکول کوچک است. پس جاذبه بلندبرد میان مولکولها کاملاً با معنی است و گرایش دارد که فاصله مولکولی میانگین را کمتر از موردی کند که برهم‌کنش وجود ندارد. بنابراین، این جاذبه می‌خواهد فشار را از مقدار آن برای یک گاز کامل کمتر کند؛ یعنی B_2 در این صورت در (۱۳.۱۰.۵) منفی است. ولی در دماهای بالاتر، انرژی جنبشی میانگین یک مولکول چنان زیاد می‌شود که انرژی پتانسیل جاذبه میان مولکولی در مقایسه با آن ناچیز می‌شود. در این مورد، برهم‌کنش دافعه کوتاه‌برد قوی میان مولکولها با معنی می‌شود. این دافعه گرایش دارد تا فشار گاز را بالاتر از آنچه برای گاز کامل انتظار می‌رود، افزایش دهد، یعنی B_2 در این صورت مثبت است. این ملاحظات کیفی ما را وامی‌دارد پیش‌بینی کنیم که B_2 یک تابع صعودی از T است که برای دماهای به اندازه کافی پایین منفی و در دماهای بالاتر مثبت می‌شود. (این استدلالها در بخش ۴.۱۰ کمیتر خواهد شد و به یک منحنی $B_2(T)$ برحسب T از نوعی که در شکل ۱.۴.۱۰ نشان داده شده، منجر خواهد شد).

اکنون با برآورد (۱۱.۱۰.۵) این ملاحظات را برای بحث درباره اثر ژول - تامسون مورد استفاده قرار می‌دهیم. معادله حالت (۱۳.۱۰.۵) را برای بیان V برحسب T و p به کار می‌بریم. این کار بهتر انجام می‌شود، اگر توجه کنیم که جمله $(N/V)B_2$ جمله‌ای تصحیحی و در مقابل ۱ کوچک

* شکل ۱.۳.۱۰ منحنی انرژی پتانسیل برهم‌کنش را برحسب فاصله میان مولکولی نمایش می‌دهد.

است؛ بنابراین، اگر نسبت N/V در این عبارت را با مقدار $p/(kT)$ ، که مقدار این کسر در تقریب اول است، جانشین کنیم، خطای چندانی مرتکب نشده‌ایم، از آنجا، (۱۳.۱۰.۵) می‌شود

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{p}{kT} B_2 \right) = \frac{N}{V} (kT + pB_2)$$

$$V = N \left(\frac{kT}{p} + B_2 \right) \quad (14.10.5)$$

در این صورت (۱۱.۱۰.۵) به این نتیجه می‌انجامد

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] = \frac{N}{C_p} \left(T \frac{\partial B_2}{\partial T} - B_2 \right) \quad (15.10.5)$$

بحث قبلی بستگی B_2 به دما امکان استنتاجهای جالبی را فراهم می‌سازد. چون B_2 تابعی صعودی از T است، جمله $T(\partial B_2/\partial T)$ مثبت است. در دماهای پایین که جاذبه مولکولی غالب است، B_2 خود منفی است؛ بنابراین، (۱۵.۱۰.۵) نشان می‌دهد که در این گستره دما، $\mu > 0$ است. ولی اگر به دماهای به اندازه کافی بالا برویم که دافعه مولکولی مسلط می‌شود، B_2 مثبت و به اندازه کافی بزرگ می‌شود تا در (۱۵.۱۰.۵)، $\mu < 0$ شود. پس وجود منحنی وارونگی که در آن $\mu = 0$ است. نشان‌دهنده رقابت میان اثرهای جاذبه و دافعه مولکولی است.

ماشینهای گرمایی ویخچالها

۱۱.۵ ماشینهای گرمایی

به لحاظ تاریخی، موضوع ترمودینامیک با مطالعه خواص بنیادی ماشینهای گرمایی شروع شده است. چون موضوع نه تنها اهمیت زیادی در فناوری دارد (که مسئول انقلاب صنعتی شده است)، بلکه، اهمیت فیزیکی ذاتی نیز دارد. پس، زمانی را به بحث درباره آن اختصاص می‌دهیم.

به آسانی می‌توان کار مکانیکی w بر روی یک وسیله فیزیکی M انجام داد و سپس از آن مقدار گرمای معادل q را استخراج کرد تا صرف افزایش انرژی داخلی یک منبع گرمای B^* بشود. برای مثال، وسیله M می‌تواند یک چرخ پره‌دار باشد که در یک مایع به وسیله وزنه افتانی می‌چرخد، یا یک مقاومت الکتریکی که بر روی آن کار الکتریکی انجام می‌شود.

پرسش بنیادی مهم این است: تا چه اندازه می‌توان در مسیر مخالف پیش رفت، یعنی وسیله‌ای (به نام "ماشین گرمایی") ساخت که بتواند مقداری انرژی داخلی را از یک چشمه گرما

* حرفهای کوچک w و q را برای نشان دادن مقدارهای به‌طور ذاتی مثبت کار و گرما به کار می‌بریم.

بگیرد و به کار ماکروسکوپی تبدیل کند؟ در این صورت وضع آن خواهد بود که در شکل ۳.۱۱.۵ نشان داده شده است.

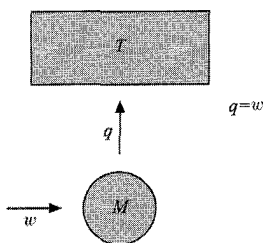
نکته‌های زیر را باید به خاطر سپرد: کار نباید به قیمت خود ماشین گرمایی فراهم شود؛ وگرنه نمی‌توان فرایند تبدیل گرما-به-کار را به‌طور نامحدود ادامه داد. در نتیجه می‌خواهیم در انتهای فرایند، ماشین در همان ماکروحالت باشد که در شروع بوده است (یعنی، چرخه‌ای را طی کند)، به‌گونه‌ای که آماده باشد تا تبدیل بیشتر گرما به کار را در چرخه بعدی شروع کند. آشکارا، ماشینهای بخار و ماشینهای بنزینی تمامشان چنین چرخه‌هایی را طی می‌کنند. افزون بر آن، کار خروجی ماشین گرمایی باید بتواند به سادگی یک پارامتر خارجی وسیله‌ای بیرونی را تغییر دهد (مثلاً، بلند کردن یک وزنه) بدون اینکه انجام آن تأثیری بر درجه‌های دیگر آزادی (یا آنتروپی) آن وسیله داشته باشد. بنابراین می‌توان مسئله اساسی ساختن یک ماشین گرمایی را به این صورت بیان کرد: تا چه حد می‌توان مقداری انرژی خالص را که به‌طور کاتوره‌ای روی درجات آزادی بسیار زیادی توزیع شده است، از یک (یا چندین) منبع گرما استخراج کرد، به‌گونه‌ای که بتوان آن را به انرژی وابسته به یک تک‌درجه آزادی مرتبط با پارامترهای خارجی یک وسیله بیرونی تبدیل کرد؟

در این صورت شکل ۳.۱۱.۵ می‌تواند پیش‌نمونه مطلوبترین نوع ماشین باشد. بعد از یک چرخه، M به همان ماکروحالت اولیه باز می‌گردد، به‌گونه‌ای که انرژی داخلی آن یکسان است. پس، قانون اول ترمودینامیک اقتضا می‌کند که

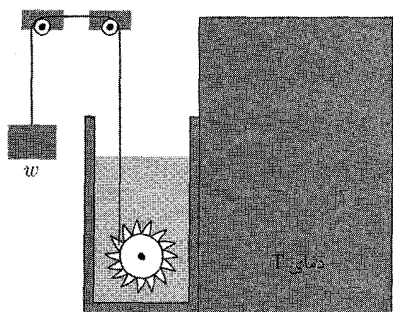
$$w = q \quad (۱.۱۱.۵)$$

یعنی، برای پایستگی انرژی، کاری که ماشین به خارج می‌دهد باید برابر گرمای خروجی شده از منبع گرما باشد. به تحقیق نمی‌توان ماشینی ساخت که این شرط را نقض کند.

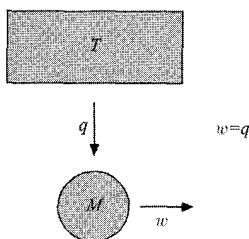
ولی حتی اگر این شرط برقرار باشد، نمی‌توانیم یک ماشین گرمایی بسازیم، بنابراین ماشینی که در شکل ۳.۱۱.۵ نشان داده شده، در واقع یک «ماشین کامل» فوق‌العاده مطلوب است؛



شکل ۱.۱۱.۵ تبدیل کار w به گرمای q داده شده به یک چشمه گرما دردمای T .



شکل ۲.۱۱.۵ تصویری فیزیکی که تبدیل کار مکانیکی به گرما را نشان می‌دهد.



شکل ۳.۱۱.۵ یک ماشین کامل.

یعنی در یک چرخه کار می‌کند، گرما را از یک چشمه می‌گیرد و معادل آن کار انجام می‌دهد بدون آنکه اثر دیگری بر محیط بگذارد. ولی یک ماشین کامل از این نوع، متأسفانه تحقق‌پذیر نیست. در واقع بنابر بحث بخش ۲.۳ می‌دانیم که تبدیل کار به گرما که در شکل ۲.۱۱.۵ و یا به طور طرح‌وارتر در شکل ۱.۱۱.۵ نمایش داده شده فرایندی برگشت‌ناپذیر است که در آن توزیع دستگاه بر روی حالت‌های دست‌یافتنی کاتوره‌ای ترمی شود، در نتیجه آنتروپی افزایش می‌یابد. بنابراین نمی‌توان فرایند را، مطابق شکل ۳.۱۱.۵، به سادگی معکوس کرد. در مورد واقعی شکل ۲.۱۱.۵، نمی‌توان به سادگی انتظار داشت که منبع گرمای B انرژی داخلی خود را، که به طور کاتوره‌ای بر روی کلیه درجه‌های آزادیش توزیع شده است به یک حرکت منظم وزنه به طرف بالا تبدیل کند. البته، این رویداد اصولاً امکان‌پذیر است، ولی از دیدگاه مکانیک آماری این واقعه فوق‌العاده نامتحمّل است.

همین‌طور، می‌توان نشان داد که یک ماشین ایده‌آل از نوعی که در شکل ۳.۱۱.۵ نشان داده شده است، قانون دوم ترمودینامیک را نقض می‌کند. در واقع ما باید تغییر آنتروپی کل ΔS دستگاه کامل (شامل ماشین گرمایی، وسیله خارجی که کار بر روی آن صورت می‌گیرد، و منبع گرما) چنان باشد که در یک چرخه داشته باشیم

$$\Delta S \geq 0 \quad (2.11.5)$$

اکنون، ماشین خود بعد از یک چرخه به حالت قبلی بازمی‌گردد؛ بنابراین، آنتروپی آن بعد از چرخه بی‌تغییر می‌ماند. افزون بر آن، قبلاً گوشزد کردیم که هیچ تغییر آنتروپی مربوط به وسیلهٔ خارجی نیست که کار بر روی آن انجام شده است. از طرف دیگر، تغییر آنتروپی منبع گرما در دمای مطلق T_1 ، بنابر (۴.۶.۳)، با $-q/T_1$ داده می‌شود، زیرا منبع گرمای $-q$ را جذب می‌کند. از آنجا، (۲.۱۱.۵) می‌شود

$$\frac{-q}{T_1} \geq 0.$$

یا بنابر (۱.۱۱.۵)

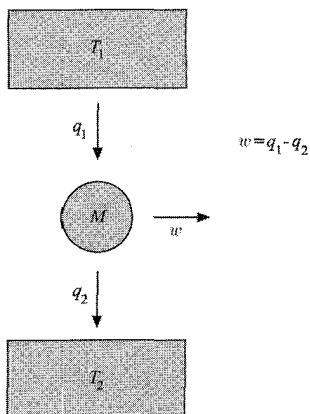
$$\frac{q}{T_1} = \frac{w}{T_1} \leq 0. \quad (۳.۱۱.۵)$$

چون می‌خواهیم که کار w انجام شده توسط، ماشین مثبت باشد، (۳.۱۱.۵) نمی‌تواند صادق باشد. فرایند معکوس شکل ۱.۱۱.۵ که برای آن $w < 0$ ، البته عملی است. تبدیل هر مقدار کار به گرما ایرادی ندارد، ولی عکس آن ممکن نیست. در نتیجه، قانون دوم باز برگشت‌ناپذیری اساسی تمام فرایندهای طبیعی را ایجاب می‌کند. رابطهٔ (۳.۱۱.۵) به‌طور خاص این نتیجه را اقتضا می‌کند:

(۴.۱۱.۵) غیرممکن است یک ماشین گرمایی کامل ساخت.

(این گزاره گاهی به فرمولبندی کلوین از قانون دوم ترمودینامیک معروف است.)

بدین ترتیب، ماشین گرمایی کامل تحقق‌پذیر نیست، زیرا وقوع خود به خود فرایندی را ایجاب می‌کند که در آن ماشین از یک وضعیت اولیه، که در آن مقداری انرژی به‌طور کاتوره‌ای بر روی درجه‌های آزادی بسیار یک منبع گرما توزیع شده است، به وضعیتی نهایی بسیار نامحتمل‌تر برود که در آن تمام این انرژی با حرکت یک تک درجه آزادی مرتبط است که می‌تواند کار ماکروسکوپی انجام دهد؛ به‌طور خلاصه این ماشین مستلزم فرایندی است که در آن آنتروپی S کاهش می‌یابد. ولی این نوع فرایند که در آن دستگاه شامل منبع گرما و ماشین به وضعیتی می‌رود که کمتر کاتوره‌ای است، در صورتی می‌تواند به وقوع بپیوندد که با دستگاه کمکی دیگری ترکیب شود که درجهٔ کاتوره‌ای بودن (آنتروپی) آن در این فرایند به مقدار جبران‌کننده‌ای افزایش یابد (یعنی به مقدار به اندازهٔ کافی زیاد که کاتوره‌ای بودن دستگاه کل افزایش یابد). ساده‌ترین دستگاه کمکی از این نوع یک منبع گرمای دوم در دمای T_2 کمتر از T_1 است. در این صورت، یک ماشین گرمایی غیرکامل ولی تحقق‌یافتنی به دست خواهیم آورد که نه تنها گرمای q_1 از منبع گرمایی در دمای T_1 دریافت می‌کند، بلکه گرما را به منبع گرمای دومی در دمای پایین‌تر T_2 ای‌پس



شکل ۴.۱۱.۵ یک ماشین واقعی.

می‌دهد. بنابراین ماشین واقعی را می‌توان چنانکه در شکل ۴.۱۱.۵ نشان داده شده، مجسم کرد.

در این مورد، قانون اول ترمودینامیک ایجاب می‌کند که در یک چرخه

$$q_1 = w + q_2 \quad (5.11.5)$$

از طرف دیگر، قانون دوم نیز برقرار است اگر در این چرخه تغییر آنتروپی کل این چشمه‌ها از این نامساوی پیروی کند

$$\Delta S = \frac{(-q_1)}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} \geq 0 \quad (6.11.5)$$

معادله‌های (۵.۱۱.۵) و (۶.۱۱.۵) می‌تواند با کار مثبت w که به وسیله ماشین بر روی دنیای خارج انجام می‌شود، برقرار باشد. از ترکیب این معادله‌ها به دست می‌آید

$$\frac{-q_1}{T_1} + \frac{q_1 - w}{T_2} \geq 0$$

$$\frac{w}{T_2} \leq q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

یا

$$\eta \equiv \frac{w}{q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (7.11.5)$$

برای یک ماشین کامل داریم، $w/q_1 = 1$. برای یک ماشین واقعی این نسبت کوچکتر از یک

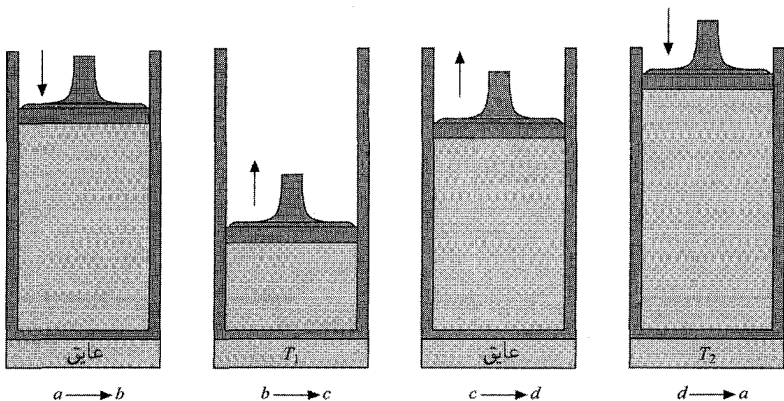
است، یعنی،

$$\eta \equiv \frac{w}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} < 1 \quad (۸.۱۱.۵)$$

زیرا مقداری از گرما به کار تبدیل نمی‌شود و به جای آن به منبع گرمای دیگری داده می‌شود. کمیت $\eta = w/q_1$ "کارایی" ماشین نامیده می‌شود. در این صورت، معادله (۷.۱۱.۵) ما رابطه‌ای برای بیشینه کارایی ماشینی که میان دو منبع گرما با دماهای مطلق مفروض کار می‌کند، فراهم می‌آورد. چون علامت برابر در گزاره دوم (۶.۱۱.۵) فقط برای فرایندهای شبه‌ایستا برقرار است، (۷.۱۱.۵) ایجاب می‌کند که هیچ ماشینی که بین دو منبع گرمای مفروضی کار می‌کند نتواند کارایی بیش از ماشینی داشته باشد که میان همان دو منبع به صورت شبه‌ایستا عمل می‌کند. افزون بر آن (۷.۱۱.۵) ایجاب می‌کند که هر ماشینی که بین این دو منبع به روشی شبه‌ایستا کار کند، دارای بازده یکسان باشد:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (۹.۱۱.۵)$$

ماشین کارنو بد نیست به صراحت نشان دهیم که چگونه می‌توان ماشینی ساخت که به صورت شبه‌ایستا میان دو منبع گرما کار کند. چنین ماشینی که ساده‌ترین ماشین ممکن است "ماشین کارنو" نام دارد (به نام کارنو، مهندس فرانسوی، نخستین کسی که به صورت



شکل ۵.۱۱.۵ چهار مرحله یک چرخه که در آن گاز به عنوان ماده کاری در نظر گرفته شده است. پارامتر خارجی x : حجم V گاز است.

نظری کار ماشینهای گرمایی را بررسی کرد). x را پارامتر خارجی ماشین M در نظر بگیرید؛ تغییرات این پارامتر سبب انجام کار به وسیلهٔ ماشین می‌شود. فرض کنید ماشین در ابتدا در حالتی است که برای آن $x = x_a$ و دمایش $T = T_2$ ، دمای منبع گرمایی سردتر است. در این صورت ماشین کارنو چرخه‌ای را طی می‌کند که دارای چهار مرحله است که کلیهٔ آنها به طریق شبه‌ایستا عمل می‌کنند. درشت حالت‌های ماشین را با حروف a, b, c, d نشانه‌گذاری کنید.

۱. $a \rightarrow b$: ماشین دارای عایق‌بندی گرمایی است. پارامتر خارجی آن به کندی تغییر می‌کند تا دمای ماشین به T_1 برسد. بنابراین $x_a \rightarrow x_b$ به گونه‌ای که $T_2 \rightarrow T_1$.

۲. $b \rightarrow c$: اکنون ماشین با منبع گرما در دمای T_1 در تماس گرمایی قرار داده می‌شود. پارامتر خارجی آن باز هم تغییر می‌کند و درحالی که ماشین در دمای T_1 باقی می‌ماند، مقدار گرمای q_1 را از منبع دریافت می‌کند. بنابراین $x_b \rightarrow x_c$ به گونه‌ای که ماشین گرمای q_1 را جذب می‌کند.

۳. $c \rightarrow d$: ماشین باز هم دارای عایق‌بندی گرمایی است. پارامتر خارجی آن طوری تغییر می‌کند که دمای آن به T_2 باز می‌گردد. بنابراین $x_c \rightarrow x_d$ به گونه‌ای که $T_1 \rightarrow T_2$.

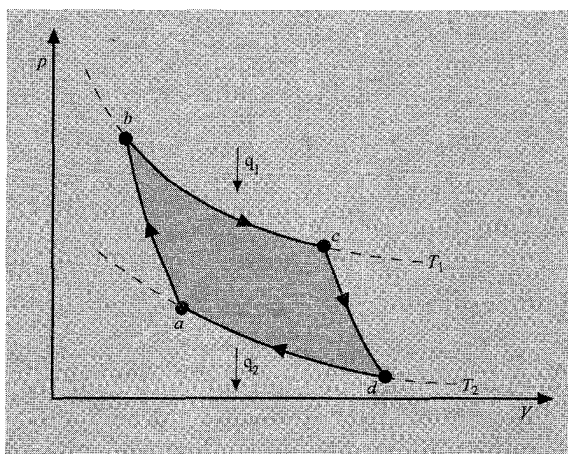
۴. $d \rightarrow a$: ماشین از نو با منبع گرما در دمای T_2 در تماس گرمایی قرار می‌گیرد. سپس پارامتر خارجی آن تغییر می‌کند تا به مقدار اولیهٔ x_a برسد، درحالی که ماشین در دمای T_2 باقی می‌ماند و مقداری گرمای q_2 به این منبع می‌دهد. بنابراین $x_d \rightarrow x_a$ و گرمای q_2 را ماشین از دست می‌دهد.

ماشین اکنون به حالت اولیه بازگشته و چرخه کامل شده است.

مثال بگذارید یک چرخهٔ کارنو را با دستگاه خاصی نمایش دهیم. برای مثال، گازی را (که الزاماً کامل نیست) در استوانه‌ای که توسط پیستونی بسته شده است، انتخاب می‌کنیم. پارامتر خارجی حجم V گاز است. چهار مرحلهٔ چرخهٔ کارنو در شکل ۵.۱۱.۵ نشان داده شده است. مساحت سطح چهارضلعی شکل ۶.۱۱.۵

$$w = \int_a^b p dV + \int_b^c p dV + \int_c^d p dV + \int_d^a p dV$$

معرف کل کاری است که ماشین در یک چرخه انجام می‌دهد



شکل ۶.۱۱.۵ چرخه کارنوی شکل ۵.۱۱.۵ نشان داده شده در نمودار pV .

ماشینهای عملی، مانند ماشین بخار و ماشین بنزینی تا حدی پیچیده‌تر از ماشین کارنو هستند. ولی، مانند کلیه ماشینهای گرمایی نمی‌توانند کامل باشند و می‌دانیم که دارای سازوکارهایی (مانند چگالنده یا آگروز هستند) که گرما را به چشمه‌ای در دمای پایین‌تر، معمولاً محیط، پس می‌دهد.

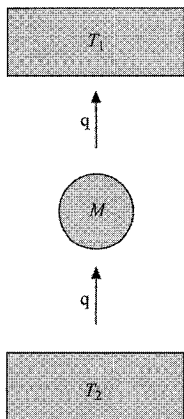
۱۲.۵ یخچالها

یخچال وسیله‌ای است که در یک چرخه کار می‌کند، گرما را از یک منبع در دمای مطلق پایین‌تر می‌گیرد و به منبعی در دمای مطلق بالاتر پس می‌دهد. یخچال را می‌توان با نمودار شکل ۱.۱۲.۵ نشان داد که شبیه نمودار شکل ۴.۱۱.۵ است بجز اینکه جهت کلیه پیکانها معکوس شده است. به کار بردن قانون اول در مورد یخچال شکل ۱.۱۲.۵ ايجاب می‌کند

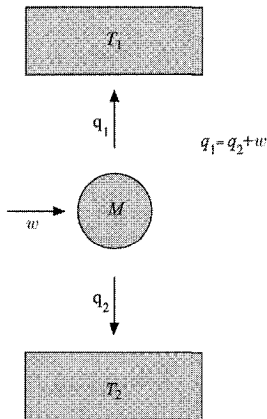
$$w + q_2 = q_1 \quad (۱.۱۲.۵)$$

چون ماشین کارنو به صورت شبه‌ایستا پیوسته از یک سری حالت‌های نزدیک به تعادل عبور می‌کند، می‌توان آن را به طور شبه‌ایستا در جهت معکوس هم به کار انداخت. در این مورد مانند نوعی یخچال خاص به سادگی کار خواهد کرد.

لازم به ذکر نیست که شکل (۱.۱۲.۵) یخچال آرمانی را که به آن علاقه‌مندیم نشان نمی‌دهد. با این همه، اگر دو منبع گرما در تماس گرمایی با یکدیگر قرار گیرند، مقدار گرمای q خود به خود از منبع در دمای بالاتر به منبع در دمای پایین‌تر T_2 جریان خواهد یافت. در "یخچال کامل" فرایند



شکل ۲.۱۲.۵ یک یخچال کامل.



شکل ۱.۱۲.۵ یک یخچال واقعی.

درست برعکس است، یعنی فقط گرمای q را از منبع در دمای پایین‌تر می‌گیرد و آن را به منبع در دمای بالاتر منتقل می‌کند بدون آنکه بر محیط به هر طریق دیگری تأثیر بگذارد؛ یعنی یخچال کامل نیاز به انجام هیچ کاری بر روی آن ندارد و با نمودار شکل ۲.۱۲.۵ نشان داده می‌شود. ولی یخچال کامل باز قانون دوم را نقض خواهد کرد. در واقع، تغییر آنتروپی کل در شکل (۲.۱۲.۵) باید از این نامساوی پیروی کند

$$\Delta S = \frac{q}{T_1} + \frac{(-q)}{T_2} \geq 0$$

یا

$$q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0 \quad (۲.۱۲.۵)$$

که برای $q > 0$ و $T_1 > T_2$ غیرممکن است. در نتیجه به این گزاره می‌رسیم:

$$\text{غیرممکن است بتوان یخچال کامل ساخت.} \quad (۳.۱۲.۵)$$

(این گزاره گاهی به فرمولبندی کلاؤسیوس برای قانون دوم ترمودینامیک معروف است.)

البته این نتیجه خیلی برای ما آشناست. یخچالهای آشپزخانه دارای این ویژگی نامطلوب هستند که نیاز به یک چشمه قدرت خارجی دارند.

در این صورت، یک یخچال واقعی به خوبی به وسیله شکل (۱.۱۲.۵) نمایش داده می‌شود که در آن مقداری کار باید روی یخچال انجام شود تا آن را به کار وادارد. در این مورد، بنابر (۱.۱۲.۵) داریم

$$q_2 = q_1 - w \quad (۴.۱۲.۵)$$

یعنی، گرمایی که از چشمه سردتر گرفته می‌شود، کمتر از آن است که به چشمه گرمتر داده می‌شود. در این صورت، قانون دوم این شرط را اعمال می‌کند که

$$\Delta S = \frac{q_1}{T_1} + \frac{(-q_2)}{T_2} \geq 0$$

یا

$$\frac{q_2}{q_1} \leq \frac{T_2}{T_1} \quad (5.12.5)$$

که در آن علامت برابر تنها برای یخچالی به کار می‌رود که بین دو منبع شبه‌ایستا کار می‌کند.

گوشزد می‌توان نشان داد که گزاره‌های کلون و کلاؤسیوس قانون دوم هم‌ارزند و هر یک از آنها ایجاب می‌کند که باید تابعی با خواص آنتروپی وجود داشته باشد. این مبنای رهیافت تاریخی ماکروسکوپی به ترمودینامیک بود. خواننده علاقه‌مند می‌تواند به کتابشناسی انتهای این فصل برای کتابهایی که این دیدگاه را توسعه داده‌اند، مراجعه کند.

پیشنهاد برای مطالعه بیشتر

رابطه‌های ترمودینامیکی و ویژگیهای مواد خالص

- M. W. Zemansky: "Heat and Thermodynamics," 4th ed., chaps. 6, 11, and 13, McGraw-Hill Book Company, New York, 1957.
 H. B. Callen: "Thermodynamics," chaps. 5 and 6, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

موتورها و یخچالهای عملی

- M. W. Zemansky: "Heat and Thermodynamics," 4th ed., secs. 7.2-7.4, 12.1-12.10, McGraw-Hill Book Company, New York, 1957.
 J. K. Roberts and A. R. Miller: "Heat and Thermodynamics," 5th ed., chap. 14, Interscience Publishers, New York, 1960.

میعان گازها

- M. W. Zemansky: "Heat and Thermodynamics," 4th ed., secs. 14.1-14.2, 16.1, McGraw-Hill Book Company, New York, 1957.
 J. K. Roberts and A. R. Miller: "Heat and Thermodynamics," 5th ed., pp. 130-139, Interscience Publishers, New York, 1960.

توسعهٔ کاملاً میکروسکوپی ترمودینامیک بر مبنای گزاره‌های کلوین یا کلاوسیوس از قانون دوم؛ ماشینهای کارنو

M. W. Zemansky: "Heat and Thermodynamics," 4th ed., chaps. 7, 9, and 10, McGraw-Hill Book Company, New York, 1957.

E. Fermi: "Thermodynamics," secs. 7-13, Dover Publications, New York, 1957.

روش ژاکوبی برای کار با مشتقهای جزئی

L. D. Landau and E. M. Lifshitz: "Statistical Physics," sec. 16, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1958.

F. W. Crawford: "Heat, Thermodynamics, and Statistical Physics," secs. 11.13-11.17, Harcourt, Brace and World, New York, 1963.

مسائل

۱.۵ یک گاز کامل دارای گرمای ویژهٔ مولی مستقل از دمای c_V در حجم ثابت است. نسبت گرمای ویژه را به $\gamma \equiv c_p/c_V$ نشان دهید. گاز دارای عایق‌بندی گرمایی است و می‌تواند به‌طور شبه‌ایستا از حجم اولیهٔ V_i در دمای T_i به حجم نهایی V_f انبساط یابد.

(الف) با استفاده از رابطهٔ ثابت $pV^\gamma =$ دمای نهایی T_f را برای گاز به دست آورید.

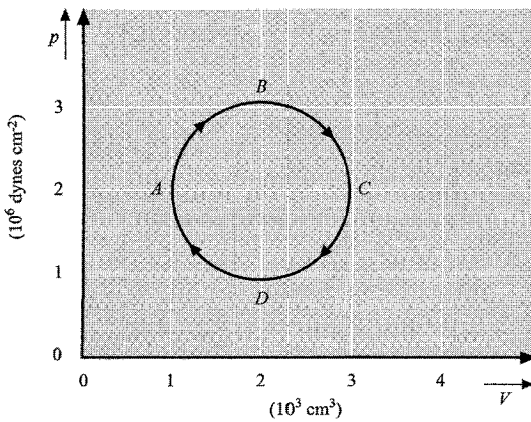
(ب) این واقعیت را که آنتروپی در این فرایند ثابت می‌ماند به‌کار برید تا دمای نهایی T_f را به دست آورید.

۲.۵ گرمای ویژهٔ مولی در حجم ثابت یک گاز کامل برابر با $\frac{5}{2}R$ است. فرض کنید که یک مول از چنین گازی در معرض یک فرایند شبه‌ایستای چرخه‌ای قرار گیرد که در نمودار فشار p برحسب حجم V به صورت یک دایره ظاهر می‌شود، نشان داده شده است. این کمیتها را به دست آورید:

(الف) کار خالص (برحسب ژول) که گاز در یک چرخه انجام می‌دهد.

(ب) اختلاف انرژی داخلی (برحسب ژول) گاز بین حالت C و حالت A .

(ج) گرما (برحسب ژول) که ماشین با رفتن از A به C در چرخهٔ ABC جذب می‌کند.



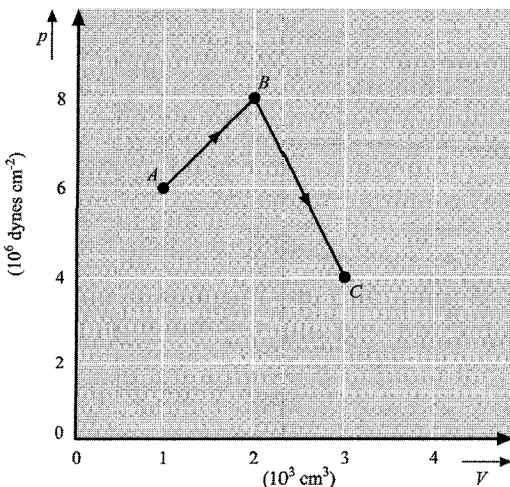
۳.۵ یک گاز کامل دو اتمی دارای انرژی داخلی برابر با $E = \frac{5}{2}RT$ است که تنها به دمای مطلق آن بستگی دارد. یک مول از این گاز به طور شبه ایستا نخست از حالت A به حالت B و سپس از حالت B به حالت C در طول مسیرهای خط راست که در نمودار p برحسب V نشان داده شد، می‌رود.

(الف) گرمای ویژه در حجم ثابت این گاز چقدر است؟

(ب) کار انجام شده این گاز در فرایند $A \rightarrow B \rightarrow C$ چه مقدار است؟

(ج) گرمای جذب شده توسط این گاز در این فرایند چقدر است؟

(د) تغییر آنتروپی آن در این فرایند چیست؟



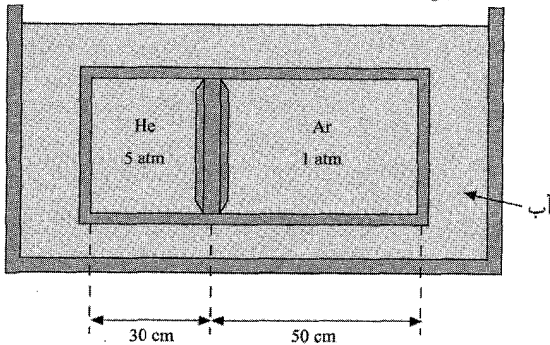
۴.۵ یک ظرف استوانه‌ای به طول 8 cm توسط پیستون نازکی به دو بخش تقسیم شده است که در ابتدا در فاصله 3 cm از انتهای چپ تثبیت شده است. بخش طرف چپ توسط یک مول گاز

هلیوم در فشار ۵ اتمسفر پر شده است؛ بخش طرف راست با گاز آرگون در فشار یک اتمسفر پر شده است. این گازها را می‌توان کامل در نظر گرفت. استوانه در یک لیتر آب غوطه‌ور است و کل دستگاه در ابتدا به طور یکنواخت در دمای 25°C قرار دارد. از گرمای ویژه استوانه و پیستون می‌توان چشم پوشید هنگامی که پیستون آزاد می‌شود، سرانجام یک وضعیت تعادل جدید، با پیستون در محل جدیدی، حاصل می‌شود.

(الف) افزایش دمای آب چقدر است؟

(ب) پیستون در چه فاصله‌ای از انتهای چپ استوانه به حال سکون درمی‌آید؟

(ج) افزایش کل آنترپی دستگاه چقدر است؟



۵.۵ یک استوانه قائم شامل ν مول از یک گاز کامل است و به وسیله پیستونی به جرم M و سطح A سر آن بسته شده است. شتاب گرانی g است. گرمای ویژه مولی c_V (در حجم ثابت) گاز ثابت مستقل از دماست. گرمای ویژه پیستون و استوانه ناچیز است و از هر نیروی اصطلاک میان پیستون و دیواره‌های استوانه می‌توان چشم پوشید. کل دستگاه دارای عایق‌بندی گرمایی است. در ابتدا، پیستون توسط گیره‌ای تثبیت شده است به گونه‌ای که گاز دارای حجم V_0 و دمای T_0 است. اکنون پیستون را رها می‌کنیم، بعد از چند نوسان، در وضعیت تعادل نهایی متناظر با حجم زیاد گاز ساکن می‌شود.

(الف) آیا دمای گاز افزایش می‌یابد، کاهش می‌یابد و یا بی‌تغییر باقی می‌ماند؟

(ب) آیا انرژی داخلی گاز افزایش می‌یابد، کاهش می‌یابد و یا بی‌تغییر می‌ماند؟

(ج) دمای نهایی گاز را بر حسب T_0 ، V_0 و دیگر پارامترهای ذکر شده در صورت مسئله حساب کنید.

۶.۵ مطالب زیر روشی را توصیف می‌کند که برای اندازه‌گیری نسبت گرمای ویژه $\gamma \equiv c_p/c_V$ یک گاز به کار می‌رود. گاز که کامل فرض می‌شود در استوانه قائمی محصور است در آن پیستونی به جرم m آزادانه حرکت می‌کند. پیستون و استوانه هر دو دارای سطح مقطع یکسان A هستند.

فشار جو p است و هنگامی که پیستون تحت تأثیر گرانی (با شتاب g) و فشار گاز در تعادل باشد، حجم گاز V است. اکنون پیستون از وضع تعادلش اندکی جابه‌جا می‌شود و پیرامون این وضعیت با بسامد ν نوسان می‌کند. نوسانهای پیستون به اندازهٔ کافی کند است به طوری که گاز همیشه در تعادل داخلی باقی می‌ماند، ولی به اندازهٔ کافی سریع است که گاز نتواند با خارج گرما تبادل کند. در نتیجه تغییرات فشار و حجم گاز بی‌دررو است. γ را برحسب m, g, A, p, V, ν بیان کنید. ۷.۵ جو زمین را یک گاز کامل به وزن مولکولی μ در میدان گرانشی یکنواخت در نظر بگیرید. فرض کنید که g شتاب گرانی باشد.

(الف) اگر z را ارتفاع از سطح دریا بگیریم، نشان دهید که تغییر فشار جو p با ارتفاع چنین داده می‌شود:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dz$$

که در آن T دمای مطلق در ارتفاع z است.

(ب) اگر کاهش دما در (الف) مربوط به انبساط بی‌دررو باشد، نشان دهید که

$$\frac{dp}{p} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T}$$

(ج) به کمک (الف) و (ب)، dT/dz را برحسب درجه به ازای کیلومتر به دست آورید. فرض کنید جو بیشتر از گاز نیتروژن (N_2) تشکیل شده باشد که برای آن $\gamma = 1.4$ است. (د) در یک جو تکدما در دمای T ، فشار p در ارتفاع z را برحسب فشار p_0 در سطح دریا، بیان کنید.

(ه) اگر فشار و دمای سطح دریا به ترتیب p_0 و T_0 باشد و جو همانند قسمت (ب) بی‌دررو فرض شود، باز فشار p را در ارتفاع z بیابید.

۸.۵ هنگامی که یک موج صوتی از درون یک شاره (مایع یا گاز) عبور می‌کند، دورهٔ ارتعاش، در مقایسه با زمان واهلش لازم برای یک جزء حجم کوچک ماکروسکوپی شاره جهت تبادل انرژی با بقیهٔ شاره از طریق جریان گرما، کوچک است. بنابراین تراکم این جزء حجم را می‌توان بی‌دررو در نظر گرفت.

با تجزیه و تحلیل تراکم و رقیق شدن دستگاه شارهٔ موجود در تیغه‌ای به ضخامت dx ، نشان دهید که فشار $p(x, t)$ در شاره تنها به محل x و زمان t بستگی دارد، به گونه‌ای که از معادلهٔ موج زیر پیروی می‌کند

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = u^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

که در آن سرعت انتشار صوت u یک عدد ثابت است که با $u = (\rho\kappa_S)^{-\frac{1}{2}}$ داده می‌شود. ρ چگالی شاره در تعادل و κ_S تراکم‌پذیری بی‌درروی $\kappa_S = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_S$ است، یعنی تراکم‌پذیری آن در شرایطی اندازه‌گیری شده که در آن شاره دارای عایق‌بندی گرمایی است. ۹.۵ با مراجعه به نتایج مسئله قبل.

(الف) تراکم‌پذیری بی‌درروی κ_S یک گاز کامل را برحسب فشار p و نسبت گرماهای ویژه γ آن حساب کنید.

(ب) عبارتی برای سرعت صوت در یک گاز کامل برحسب γ ، وزن مولکولی آن μ و دمای مطلق آن T بیابید.

(ج) چگونه سرعت صوت به دمای T گاز در یک فشار ثابت بستگی دارد؟ رابطه آن با فشار p گاز در دمای ثابت چگونه است؟

(د) سرعت صوت در گاز نیتروژن (N_2) را در دما و فشار اتاق حساب کنید. $\gamma = 1.4$ بگیرد. 10.5 جیوه مایع در فشار جو در $0^\circ C$ (یعنی $273K$) دارای حجم مولی $14.72 \text{ cm}^3/\text{mol}$ و گرمای ویژه در فشار ثابت $c_p = 28.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ است. ضریب انبساط آن $\alpha = 1.81 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ و تراکم‌پذیری آن $\kappa = 3.88 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ dyne}^{-1}$ است. گرمای ویژه c_V در حجم ثابت و نسبت $\gamma \equiv c_p/c_V$ را بیابید.

۱۱.۵ یک جامد همسانگرد به طول L را در نظر بگیرید. ضریب انبساطی خطی آن α_L به صورت $\alpha_L \equiv L^{-1}(\partial L/\partial T)_p$ تعریف می‌شود و معیاری بر تغییر طول این جامد بر اثر تغییر مختصر دماست. با در نظر گرفتن مستطیلی بی‌نهایت کوچک از این جامد، نشان دهید که ضریب انبساط حجمی $\alpha \equiv V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$ برای این جامد به سادگی برابر است با $\alpha = 3\alpha_L$.

۱۲.۵ مسئله زیر هنگامی پیش می‌آید که آزمایشهایی بر روی جسم جامد در فشارهای بالا انجام گیرد. اگر فشار به اندازه Δp در شرایطی افزایش یابد که دستگاه به طور گرمایی عایق‌بندی شده است و با افزایش با آهنگی به اندازه کافی کند صورت گیرد که بتوان فرایند را شبه‌ایستا در نظر گرفت، تغییر دمای حاصل ΔT نمونه چقدر است؟ اگر Δp نسبتاً کوچک باشد، عبارتی برای ΔT برحسب Δp ، دمای مطلق T نمونه، گرمای ویژه آن در فشار ثابت c_p (برحسب $\text{erg g}^{-1} \text{ deg}^{-1}$)، چگالی آن (برحسب g/cm^3) و ضریب انبساط گرمایی α آن (برحسب deg^{-1}) بنویسید.

۱۳.۵ یک ماده همگن در دمای T و فشار p دارای حجم مولی v و گرمای ویژه مولی (اندازه‌گیری شده در فشار ثابت) است که با c_p داده می‌شود. ضریب انبساط حجمی آن α برحسب دما شناخته شده است. رابطه c_p با فشار را در یک دمای مفروضی حساب کنید؛ یعنی

$(\partial c_p / \partial p)_T$ را برحسب T ، v و خواص α بیان کنید.

۱۴.۵ در گستره‌ای از دما در نزدیکی دمای مطلق T ، رابطه نیروی کشش F یک میله پلاستیک کشیده شده با طول L آن به صورت زیر است:

$$F = aT^\gamma(L - L_0)$$

که در آن a و L_0 ثابت‌های مثبتی هستند و L_0 طول میله کشیده نشده است. هنگامی که $L = L_0$ است، گرمای ویژه میله C_L (اندازه‌گیری شده در طول ثابت) از رابطه $C_L = bT$ به دست می‌آید که در آن b مقدار ثابتی است.

(الف) رابطه بنیادی ترمودینامیک را برای این دستگاه با بیان dS برحسب dE و dL بنویسید.

(ب) آنتروپی $S(T, L)$ این میله تابعی از T و L است. $(\partial S / \partial L)_T$ را حساب کنید.

(ج) با معلوم بودن $S(T, L)$ ، $S(T_0, L_0)$ ، $S(T, L)$ را برای هر دمای T و طول L دیگری بیابید. بهتر است نخست تغییر آنتروپی را برحسب دما در طول L_0 ، هنگامی که گرمای ویژه شناخته شده است، حساب کنید.)

(د) اگر با $T = T_i$ و $L = L_i$ شروع کنیم و میله عایق‌بندی گرمایی شده را به طور شبه‌ایستا بکشیم تا به طول L_f برسد، دمای نهایی T_f چقدر است؟ آیا T_f بیشتر یا کمتر از T_i است؟

(ه) گرمای ویژه $C_L(L, T)$ میله را هنگامی که طول آن L به جای L_0 است، حساب کنید.

(و) $S(T, L)$ را با نوشتن

$$S(T, L) - S(T_0, L_0) = [S(T, L) - S(T_0, L)] + [S(T_0, L) - S(T_0, L_0)]$$

حساب کنید. با به کار بردن نتیجه بخش (ه)، عبارت نخست داخل کروشه را محاسبه کنید. نشان دهید که جواب نهایی با آنچه در (ج) یافته شد، سازگار است.

۱۵.۵ شکل، یک لایه آب صابون (را که خاکستری نشان داده شده) و توسط یک قاب سیمی نگه داشته می‌شود، نشان می‌دهد. به سبب کشش سطحی، لایه نیروی $2\sigma l$ را بر سیم متقاطع وارد می‌کند. این نیرو در جهتی عمل می‌کند که می‌خواهد این سیم حرکت کند تا مساحت لایه آب صابون کاهش یابد. کمیت σ "ضریب کشش سطحی" نامیده می‌شود و وجود ضریب ۲ به سبب آن است که لایه دو سطح دارد. رابطه σ با دما به صورت زیر است

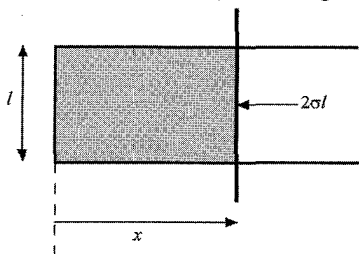
$$\sigma = \sigma_0 - \alpha T$$

که در آن σ_0 و α ثابت‌های مستقل از T و x هستند.

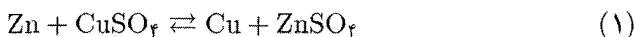
(الف) فرض کنید که فاصله x (با معادل آن مساحت کل و لایه $2lx$) تنها پارامتر خارجی با معنی در مسئله است. رابطه‌ای را بنویسید که تغییر dE انرژی میانگین لایه برحسب گرمای dQ جذب شده به وسیله آن و کاری را که در یک فرایند شبه‌ایستای بی‌نهایت کوچک که در آن فاصله x به اندازه dx تغییر می‌کند، نشان دهد.

(ب) تغییر انرژی میانگین $\Delta E = E(x) - E(0)$ لایه را هنگامی که در دمای T از یک طول $x = 0$ تا طول $x = l$ کشیده می‌شود، حساب کنید.

(ج) کار $W(0 \rightarrow x)$ انجام شده بر روی لایه را برای کشیده شدن آن در این دمای ثابت T از یک طول $x = 0$ تا یک طول x حساب کنید.



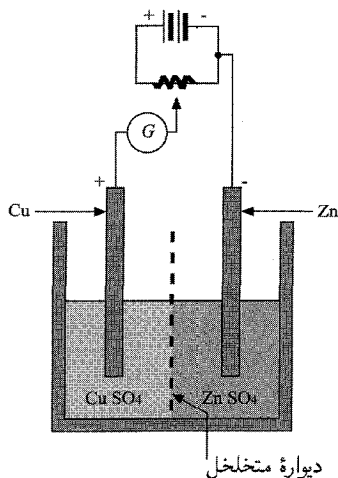
۱۶.۵ یک پیل الکتروشیمیایی از نوعی را که در شکل نشان داده شده، در نظر بگیرید. پیل را می‌توان با اتصال دو سر آن به پتانسیومتری در تعادل نگه داشت. به گونه‌ای که نیروی محرکه الکتریکی \mathcal{V} حاصل دقیقاً توسط پیل جبران شود و هیچ جریانی از مدار خارجی نگذرد. این واکنش شیمیایی می‌تواند در پیل رخ دهد:



فرض کنید که تعادل به طور شبه‌ایستا به مقدار بی‌نهایت کوچکی تغییر می‌کند، به گونه‌ای که واکنش از چپ به راست انجام شود و dN اتم مس (Cu) در این فرایند تولید می‌شود در این صورت بار $ze dN$ از Cu به طرف الکتروود روی (Zn) در مدار خارجی جریان می‌یابد (که در آن $z = 2$ ظرفیت مس است) و پیل مقدار کار $\mathcal{V} ze dN$ را انجام می‌دهد. هنگامی که $dv = dN/N_a$ مول Cu تولید شد، بار منتقل شده $zeN_a dv = zfdv$ است (که در آن $f \equiv N_a e$ ثابت فاراده نام دارد) و کار انجام شده توسط پیل $\mathcal{V} zfdv$ است.

بنابراین می‌توان پیل را برحسب این پارامترهای مستقل توصیف کرد: دمای آن T ، فشار p و تعداد مولهای ν فلز Cu . تغییر حجم ماده در پیل ناچیز است. رابطه بنیادی ترمودینامیک برای این پیل به صورت زیر می‌شود

$$TdS = dE + zfv dv \quad (2)$$



این رابطه را برای به دست آوردن تغییر ΔE برحسب انرژی میانگین پیل در یک دمای ثابت T و فشار p هنگامی که یک مول مس ایجاد می شود، به کار برید. در نتیجه نشان دهید ΔE (که گرمای واکنش در تبدیل شیمیایی (۱) است) می تواند منحصرأ با اندازه گیریهای نیروی محرکه الکتریکی \mathcal{V} پیل تعیین شود بدون آنکه به هیچ کالریمتری نیاز باشد.

۱۷.۵ معادله حالت یک گاز را می توان به صورت زیر نوشت

$$p = nkT(1 + B_2 n)$$

که در آن p فشار میانگین گاز، T دمای مطلق آن، $n \equiv N/V$ تعداد مول در واحد حجم و $B_2 = B_2(T)$ ضریب دوم ویریال است. بحث بخش ۱۰.۵ نشان می دهد که B_2 تابعی صعودی از دماست.

رابطه انرژی داخلی متوسط E این گاز را با حجم V آن به دست آورید، یعنی عبارتی برای $(\partial E / \partial V)_T$ بیابید. این رابطه مثبت است یا منفی؟

۱۸.۵ انبساط آزاد یک گاز فرایندی است که در آن انرژی میانگین کل E ثابت می ماند. در ارتباط با این فرایند، کمیتهای زیر مورد توجه است:

(الف) $(\partial T / \partial V)_E$ چقدر است؟ نتیجه را برحسب T ، p و $(\partial p / \partial T)_V$ و C_V بیان کنید.

(ب) $(\partial S / \partial V)_E$ چقدر است؟ نتیجه را برحسب p و T بیان کنید.

(ج) با به کار بردن نتایج (الف) و (ب)، تغییر دمای $\Delta T = T_2 - T_1$ را در انبساط آزاد یک

گاز از حجم V_1 به حجم V_2 حساب کنید. نتایج صریحی را برای ν مول از یک گاز واندروالس، با این فرض که C_V مستقل از دماست، به دست آورید.

۱۹.۵ معادلهٔ واندروالس برای یک مول گاز از رابطهٔ $(p + av^{-2})(v - b) = RT$ به دست می‌آید. در حالت کلی، منحنیهای p برحسب v را برای مقادیر مختلف T یک بیشینه و یک کمینه در دو نقطه برای آنها $(\partial p/\partial v)_T = 0$ است نشان می‌دهد. (منحنیها مشابه با منحنیهای شکل ۱.۶.۸ است). بیشینه و کمینه در نقطهٔ واحدی در روی منحنی یکی می‌شود که برای آن افزون بر $(\partial p/\partial v)_T = 0$ ، $(\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$ است. این نقطه، "نقطهٔ بحرانی" ماده نام دارد که دما، فشار و حجم مولی آن به ترتیب با v_c ، p_c ، T_c نشان داده می‌شود.

(الف) a و b را برحسب T_c و v_c بیان کنید.

(ب) p_c را برحسب T_c و v_c بیان کنید.

(ج) معادلهٔ واندروالس را برحسب این متغیرهای بی‌بعد تحویل یافته بنویسید:

$$p' \equiv \frac{p}{p_c}, \quad v' \equiv \frac{v}{v_c}, \quad T' \equiv \frac{T}{T_c}$$

این شکل باید نه شامل a باشد و نه شامل b .

۲۰.۵ منحنی وارونگی را برای یک گاز واندروالس به دست آورید. نتیجه را برحسب متغیرهای تحویل یافتهٔ p' و T' بیان کنید و p' را برحسب T' در طول منحنی وارونگی به دست آورید. این منحنی را در یک نمودار p' برحسب T' رسم کنید و از تعیین محل برخورد های T' و محل بیشینه‌های فشار در روی این منحنی، به‌طور کیفی مطمئن شوید.

۲۱.۵ ضریب ژول-کلوین از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - 1 \right] \quad (1)$$

چون این تساوی شامل دمای مطلق T است، می‌توان آن را برای تعیین دمای مطلق T به‌کار برد. هر پارامتر دمای دلخواه ϑ را که به آسانی قابل اندازه‌گیری باشد، در نظر بگیرید (مانند ارتفاع یک

ستون جیوه). آنچه می‌دانیم این است که ϑ تابع (ناشناخته‌ای از T است، یعنی، $\vartheta = \vartheta(T)$.

(الف) تساوی (۱) را برحسب کمیتهای قابل اندازه‌گیری مستقیم شامل پارامتر دمای ϑ

به جای دمای مطلق T بیان کنید، یعنی برحسب $\mu' \equiv (\partial \vartheta / \partial p)_H$ ، $C'_p \equiv (dQ/d\vartheta)_p$ ،

$\alpha' \equiv V^{-1}(\partial V/\partial \vartheta)_p$ و مشتق آن $d\vartheta/dT$.

(ب) با انتگرال‌گیری از عبارت به دست آمده، نشان دهید که می‌توان T را برای هر مقدار مفروض

ϑ یافت اگر بدانیم که $\vartheta = \vartheta$ هنگامی که $T = T$ است (مثلاً اگر بدانیم $\vartheta = \vartheta$ است در

نقطهٔ سه‌گانه که در آن $T_c = 273.16$).

۲۲.۵ چرخه‌های خنک‌سازی برای گرم کردن ساختمانها گسترش یافته است. روال آن به این گونه است که وسیله‌ای طراحی شود که گرما را از زمین اطراف یا هوای خارج خانه جذب کند و سپس گرما را در دمای بالاتر به داخل ساختمان بدهد. (چنین وسیله‌ای "تلمبه گرمایی" نام دارد.)
 (الف) اگر وسیله‌ای بدین طریق، بین محیط خارج با دمای مطلق T_1 و داخل با دمای مطلق T_2 کار کند، بیشینه کیلووات ساعت گرمایی که به ازای هر کیلووات ساعت انرژی الکتریکی به ساختمان داده می‌شود، چقدر است؟

(ب) یک پاسخ عددی برای موردی به دست آورید که دمای خارج 0°C و دمای داخل 25°C است.

۲۳.۵ دو جسم یکسان که هر یک توسط یک گرمای ویژه در فشار ثابت C مستقل از دما مشخص می‌شوند به عنوان منبعهای گرما برای یک ماشین گرمایی به کار می‌روند: اجسام در فشار ثابت باقی می‌مانند و هیچ تغییر فازی صورت نمی‌گیرد. در ابتدا، دمای آنها به ترتیب T_1 و T_2 است؛ سرانجام در نتیجه کار ماشین گرمایی، اجسام به دمای نهایی مشترک T_f می‌رسند.
 (الف) مقدار کل کار W انجام شده توسط ماشین چقدر است؟ پاسخ را برحسب C ، T_1 ، T_2 و T_f بنویسید.

(ب) استدلالهایی بر پایه ملاحظات آنتروپی به کار برید تا یک نامساوی به دست آورید که T_f را به دماهای اولیه T_1 و T_2 مربوط سازد.

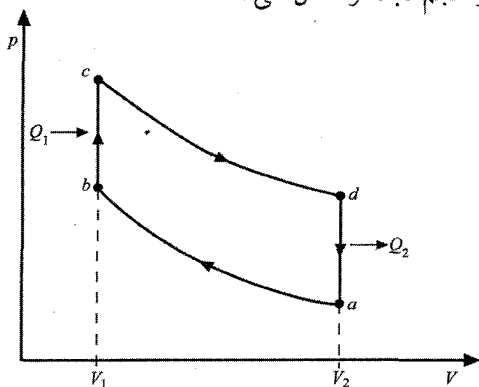
(ج) برای دماهای اولیه T_1 و T_2 مفروض، بیشینه مقدار کار به دست آمده از این ماشین چقدر است؟

۲۴.۵ گرمای نهان ذوب یخ به ازای واحد جرم L است. یک سطل حاوی مخلوطی از آب و یخ در دمای انجماد (دمای مطلق T_0) است. می‌خواهیم با بهره‌گیری از یخچالی m گرم اضافی آب سطل را منجمد کنیم. گرمایی که از یخچال به خارج داده می‌شود صرف گرم کردن جسمی به ظرفیت ثابت C می‌شود که در ابتدا در دمای T_0 است. کمینه مقدار گرمایی را که یخچال باید به این جسم در این فرایند بدهد، چقدر است؟

۲۵.۵ وضعیت فیزیکی را در نظر بگیرید که در شکل ۲.۱۱.۵ نشان داده شده است. فرض کنید که تحت تأثیر گرانی ($g = 980\text{ cm sec}^{-2}$)، وزنه‌ای به جرم $m = 50\text{ g}$ می‌تواند آزادانه تا قبل از رسیدن به سکون در روی یک سکو، فاصله $L = 1\text{ cm}$ را پایین بیاورد. در این فرایند، وزنه چرخ پرده‌دار را می‌چرخاند و دمای مایع را به اندکی بالاتر از دمای ابتدایی 25°C می‌رساند.

احتمال آن را که، در نتیجه یک افت و خیز خود به خود، آب انرژی خود را به وزنه دهد و آن را از نو به ارتفاع 1 cm یا بیشتر برساند، حساب کنید.

۲۶.۵ یک ماشین بنزینی را می‌توان تقریباً با فرایند چرخه‌ای ایده‌ال $abcd$ نمایش داد که در نمودار همراه فشار p برحسب حجم V گاز موجود در استوانه نشان داده شده است. در اینجا $a \rightarrow b$ تراکم بی‌درروی مخلوط هوا-بنزین، $b \rightarrow c$ بالا رفتن فشار در حجم ثابت به سبب انفجار مخلوط، $c \rightarrow d$ انبساط بی‌درروی مخلوط که در آن کار مفید صورت می‌گیرد و $d \rightarrow a$ سرد شدن نهایی گاز در حجم ثابت را نشان می‌دهد.



فرض کنید این چرخه به‌طور شبه‌ایستا برای مقداری از گاز کامل دارای گرمای ویژه ثابت طی شود. نسبت گرماهای ویژه را به $\gamma \equiv c_p/c_v$ نشان دهید. ضریب η (نسبت کار انجام شده به گرمای گرفته شده Q_1) را برای این فرایند حساب کنید و پاسخ را برحسب V_2, V_1 و γ بیان کنید.

روشهای بنیادی و نتایج مکانیک آماری

اکنون می‌توان به آسانی دربارهٔ بسیاری از کاربردهای مهمتر با توجه به جنبه‌های ماکروسکوپی نظریهٔ کلی فصل ۳ بحث کرد. ولی در نظر گرفتن جنبه‌های میکروسکوپی نظریه، شناخت و توان قابل ملاحظه‌ای را فراهم می‌سازد. بنابراین در این فصل توجه خود را به روابط آماری که در قسمت آخر بخش ۱۱.۳ خلاصه شد، معطوف خواهیم کرد. هدف ما عبارت خواهد بود از (۱) به دست آوردن گزاره‌های احتمالاتی کلی برای انواعی از وضعیتهای دارای اهمیت فیزیکی و (۲) توصیف روشهای عملی برای محاسبهٔ کمیت‌های ماکروسکوپی (مانند آنتروپی یا گرماهای ویژه) با آگاهی از خواص کاملاً میکروسکوپی یک دستگاه. سپس در فصل ۷، این روشها را برای بحث دربارهٔ برخی وضعیتهای فیزیکی مهم به‌کار خواهیم برد.

مجموعه‌های معرف وضعیتهای دارای اهمیت فیزیکی

۱.۶ دستگاه منزوی

توصیف آماری یک دستگاه، همیشه اطلاعاتی دربارهٔ وضعیت فیزیکی موردنظر موجود است. سپس، مجموعهٔ آماری معرف به‌گونه‌ای ساخته می‌شود که کلیهٔ دستگاههای مجموعه از شرایط

سازگار با اطلاعات موجود دربارهٔ دستگاه، پیروی کنند. چون امکان مجسم کردن وضعیتهای فیزیکی گوناگونی وجود دارد، به در نظر گرفتن مجموعه‌های معرّف زیادی رهنمون می‌شویم. در بخشهای بعد، برخی از مهمترین موارد را توصیف خواهیم کرد.

یک دستگاه منزوی معرّف وضعیتی دارای اهمیت اساسی است که دربارهٔ آن به تفصیل در فصلهای ۲ و ۳ بحث کردیم. در واقع، هرگاه با وضعیتی سروکار داریم که دستگاه A منزوی نیست و بلکه می‌تواند با دستگاه دیگر A' برهم‌کنش کند، همواره ممکن است با معطوف کردن توجه به دستگاه مرکب $A + A'$ ، وضعیت را به مورد یک دستگاه منزوی تبدیل کرد.

به خاطر سادگی، فرض کنید که حجم V دستگاه، تنها پارامتر خارجی مربوط به آن باشد. در این صورت، دستگاهی منزوی از این نوع شامل تعداد N ذرهٔ مفروض در حجم مشخص V است می‌دانیم که انرژی ثابت دستگاه در گسترهٔ میان E و $E + \delta E$ قرار دارد. سپس گزاره‌های احتمالاتی با توجه به مجموعه‌ای که شامل بسیاری از این دستگاههاست ساخته می‌شود که کلیهٔ آنها دارای این تعداد N ذره در حجم V باشند و انرژی همهٔ آنها در گسترهٔ میان E و $E + \delta E$ قرار داشته باشد. اصل موضوع بنیادی آماری تأیید می‌کند که در وضعیت تعادل، احتمال یافتن دستگاه در هر یک از حالت‌های دست‌یافتنی‌اش یکسان است. پس، اگر انرژی دستگاه در حالت r به E_r نشان داده شود، احتمال P_r یافتن این دستگاه در حالت r چنین داده می‌شود:

$$P_r = \begin{cases} C & E < E_r < E + \delta E \\ 0 & \text{هر مقدار دیگر} \end{cases} \quad (1.1.6)$$

که در آن C ثابت است. می‌توان آن را با شرط بهنجارش $\sum P_r = 1$ هنگامی که بر روی کلیهٔ حالت‌های دست‌یافتنی در گسترهٔ میان E و $E + \delta E$ جمع‌زده شود، تعیین کرد.

بنابراین، یک مجموعهٔ معرف یک دستگاه منزوی در تعادل شامل دستگاههایی است که طبق (۱.۱.۶) توزیع شده باشند. این مجموعه گاهی مجموعهٔ «ریز بندادی» نامیده می‌شود.

۲.۶ دستگاه در تماس با یک منبع گرما

موردی را در نظر بگیرید که دستگاه A با یک منبع گرمای A' دارای برهم‌کنش گرمایی است. این همان وضعیتی است که قبلاً در بخش ۶.۳ بررسی کردیم که در آن $A' \ll A$ بود، یعنی هنگامی که A دارای درجه‌های آزادی A بسیار کمتر از درجه‌های آزادی دستگاه A' است. دستگاه A می‌تواند هر دستگاه ماکروسکوپی نسبتاً کوچک باشد. (برای مثال، می‌تواند یک بطری آشامیدنی غوطه‌ور در استخر شنایی باشد که در آن استخر شنا نقش منبع گرما را دارد.) گاهی A می‌تواند یک دستگاه میکروسکوپی قابل

تمیز باشد که بتوان آن را به روشنی شناسایی کرد.* (برای مثال، A می تواند یک اتم در جایگاه شبکه یک جسم جامد باشد، که جسم جامد همچون منبع گرما عمل می کند.) اکنون این پرسش مطرح می شود که در شرایط تعادل، احتمال P_r یافتن دستگاه A در هر ریز حالت خاص r با انرژی E_r چقدر است؟ به این پرسش می توان، با همان استدلالی که در بخش ۳.۳ به کار رفت، فوراً پاسخ داد. باز فرض می کنیم که برهم کنش میان A و A' ضعیف باشد، به طوری که انرژی آنها را بتوان جمع کرد. البته، انرژی A ثابت نیست. تنها انرژی کل دستگاه مرکب $A^{(\circ)} = A + A'$ است که در گستره میان $E^{(\circ)}$ و $E^{(\circ)} + \delta E$ مقدار ثابتی دارد. در این صورت پابستگی انرژی را می توان چنین نوشت:

$$E_r + E' = E^{(\circ)} \quad (۱.۲.۶)$$

که در آن E' معرف انرژی A' است. هنگامی که A دارای انرژی E_r است، منبع A' باید دارای انرژی نزدیک به $E' = E^{(\circ)} - E_r$ باشد. پس، اگر A در یک حالت معین r باشد، تعداد حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه مرکب $A^{(\circ)}$ درست تعداد حالت‌های $\Omega'(E^{(\circ)} - E_r)$ در دسترس A' است هنگامی که انرژی آن در یک گستره δE نزدیک مقدار $E' = E^{(\circ)} - E_r$ قرار دارد. اما، طبق اصل موضوع بنیادی آماری، احتمال وقوع وضعیتی در مجموعه که در آن A در حالت r باشد، به سادگی با تعداد حالت‌های دست‌یافتنی $A^{(\circ)}$ در این شرایط، متناسب است. از آنجا

$$P_r = C' \Omega'(E^{(\circ)} - E_r) \quad (۲.۲.۶)$$

که در آن C' یک عدد ثابت متناسب مستقل از r است. مطابق معمول، می توان آن را با شرط بهنجارش احتمالات تعیین کرد، یعنی،

$$\sum_r P_r = 1 \quad (۳.۲.۶)$$

که در آن جمع‌زدن بر روی کلیه حالت‌های دست‌یافتنی A بدون ارتباط با انرژی انجام می گیرد. تا کنون، بحث ما کاملاً عام بود. اکنون از این واقعیت بهره می گیریم که A بسیار کوچکتر از دستگاه A' است. در این صورت، $E_r \ll E^{(\circ)}$ است و (۲.۲.۶) را می توان با بسط لگاریتم کد تغییر $\Omega'(E')$ حول $E' = E^{(\circ)}$ ، تقریب زد. از آنجا

$$\ln \Omega'(E^{(\circ)} - E_r) = \ln \Omega'(E^{(\circ)}) - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]_{E^{(\circ)}} E_r \dots \quad (۴.۲.۶)$$

* گوشزد تعیین کیفیت وارد شده است، زیرا همواره نمی توان هویت یک ذره اتمی را در یک توصیف مکانیک کوانتومی، مشخص کرد.

چون A' نقش منبع گرما را دارد، $E_r \ll E^{(0)}$ است و می‌توان از جمله‌های مرتبه بالاتر در بسط صرف‌نظر کرد. مشتق

$$\left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right] \equiv \beta \quad (5.2.6)$$

در انرژی ثابت $E' = E^{(0)}$ برآورد شده است و بنابراین یک ثابت مستقل از انرژی E_r دستگاه A است. بنابر (۱۰.۳.۳)، این کمیت درست پارامتر دمایی ثابت $\beta = (kT)^{-1}$ است که منبع گرمای A' را مشخص می‌کند. (به لحاظ فیزیکی، این بدان معنی است که منبع A' در مقایسه با A چنان بزرگ است که بر اثر دادن مقدار کم انرژی به A دمان آن بی‌تغییر می‌ماند.) بنابراین، (۴.۲.۶) می‌شود

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E_r) = \ln \Omega'(E^{(0)}) - \beta E_r$$

یا

$$\Omega'(E^{(0)} - E_r) = \Omega'(E^{(0)}) e^{-\beta E_r} \quad (6.2.6)$$

چون $\Omega'(E^{(0)})$ یک ثابت مستقل از r است، (۲.۲.۶) به سادگی می‌شود

$$P_r = C e^{-\beta E_r} \quad (7.2.6)$$

که در آن C ثابت متناسبی مستقل از r است. با به‌کار بردن شرط بهنجارش، (۳.۲.۶)، C از رابطه زیر تعیین می‌شود

$$C^{-1} = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

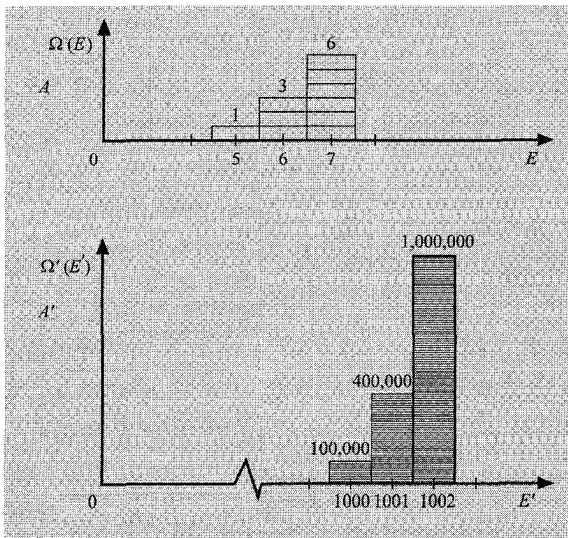
در نتیجه، (۷.۲.۶) را می‌توان به‌طور صریح بدین شکل نوشت

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (8.2.6)$$

درباره نتایج (۲.۲.۶) و (۷.۲.۶) بیشتر بحث می‌کنیم. اگر بدانیم که A در یکی از حالت‌های معین خود است، منبع می‌تواند در هر یک از تعداد زیاد حالت‌های $\Omega'(E^{(0)} - E_r)$ دست‌یافتنی‌اش توجه کنید که معمولاً تعداد حالت‌های $\Omega'(E')$ دست‌یافتنی منبع تابع شدیداً صعودی از انرژی آن است (یعنی، β در (۵.۲.۶) مثبت است). پس، اگر A در یک حالت r باشد که انرژی آن بالاتر است، پایداری انرژی برای کل دستگاه ایجاب می‌کند که انرژی منبع به همان نسبت کمتر باشد به گونه‌ای که تعداد حالت‌های دست‌یافتنی منبع به صورت

بارزی کاهش یابد، در نتیجه، احتمال مواجه شدن با این وضعیت در مجموعه بسیار کمتر است. بستگی نمایی P_r به E_r در (۷.۲.۶) درست این شرایط را به شکل ریاضی بیان می‌کند.

مثال یک مثال عددی را شکل ۱.۲.۶ در اختیار می‌گذارد که در آن نمودار میله‌ای تعداد حالت‌های دست‌یافتنی A و A' را برای مقدارهای انرژی مربوطشان نشان می‌دهد. فرض کنید بدانیم که انرژی کل دستگاه مرکب 1007 است. فرض کنید که A در یکی از حالت‌های به نام r با انرژی 6 است. در این صورت، انرژی منبع گرمای A' باید 1001 باشد و در نتیجه می‌تواند در هر یک از 400000 حالت ممکن قرار داشته باشد. در مجموعه‌ای متشکل از دستگاه‌های بسیار $A^{(i)}$ ، مثال از دستگاه گوناگون وجود دارد که برای آنها A در حالت r است. با این‌همه، فرض کنید وضعیتی را در نظر می‌گیریم که در آن A در حالتی مانند s با انرژی 7 است. در اینجا منبع باید دارای انرژی 1000 باشد، در نتیجه تنها 100000 حالت در دسترس آن است. در این صورت مجموعه صرفاً شامل 100000 مثال گوناگون از دستگاه ممکن است که برای آنها A در حالت s قرار دارد.



شکل ۱.۲.۶ نمایش طرح‌وار (با ترسیم خارج از اندازه) که تعداد حالت‌های مورد دسترس یک دستگاه A در یک چشمه گرمای A' را به صورت تابعی از انرژی‌های متناظر آنها نشان می‌دهد. (درجه‌بندی انرژی برحسب واحد دلخواهی است.)

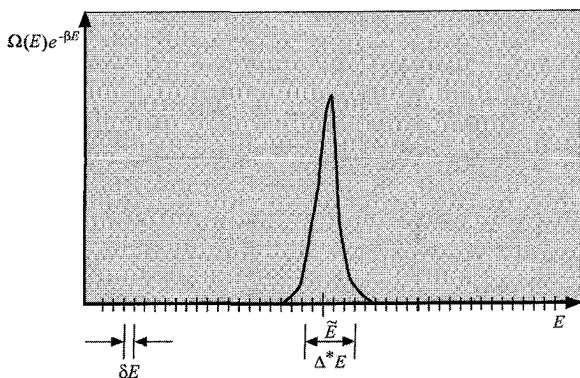
احتمال (۷.۲.۶) نتیجه‌ای بسیار کلی است که اهمیتی اساسی در مکانیک آماری دارد. عامل نمایی $e^{-\beta E_r}$ "عامل بولتزمن" و توزیع احتمال متناظر (۷.۲.۶) "توزیع بنیادی" نام دارد. مجموعه‌ای از دستگاههایی که کلیه آنها در تماس با یک منبع گرما در دمای شناخته شده T قرار دارند، یعنی همه آنها بر روی حالت‌های مطابق با (۷.۲.۶) توزیع شده‌اند، "مجموعه بنیادی" نام دارد. نتیجه بنیادی (۷.۲.۶)، احتمال یافتن A را در یک حالت خاص با انرژی E_r را به دست می‌دهد. احتمال $P(E)$ که A دارای انرژی در گستره کوچک میان E و $E + \delta E$ باشد، در این صورت به سادگی با جمع احتمال کلیه حالت‌هایی که انرژی آنها در این گستره است، به دست می‌آید؛ یعنی

$$P(E) = \sum_r P_r$$

که در آن r چنان است که $E < E_r < E + \delta E$. ولی کلیه این حالتها بنابر (۷.۲.۶) دارای احتمال یکسان هستند و اصولاً با عامل نمایی یکسان $e^{-\beta E}$ مشخص می‌شوند. بنابراین، تنها باید احتمال یافتن A در هر کدام از این حالتها را در تعداد حالت‌هایش $\Omega(E)$ در این گستره انرژی ضرب کرد، یعنی:

$$P(E) = C\Omega(E)e^{-\beta E} \quad (۹.۲.۶)$$

تا جایی که A خود یک دستگاه بزرگی باشد (هر چند بسیار کوچکتر از A')، $\Omega(E)$ تابع صعودی سریعی از انرژی می‌شود. وجود عامل شدیداً نزولی $e^{-\beta E}$ در (۹.۲.۶) بیشینه‌ای را در حاصلضرب $\Omega(E)e^{-\beta E}$ ، به وجود می‌آورد. هر چه A بزرگتر باشد، این بیشینه در $P(E)$ تیزتر است؛ یعنی هر چه $\Omega(E)$ سریعتر با E افزایش یابد، بیشینه تیزتر می‌شود. در نتیجه ما باز به نتیجه‌گیری بخش ۷.۳ می‌رسیم. با وجود این، تأکید می‌کنیم که هر قدر هم که A کوچک باشد، (۹.۲.۶) معتبر است. A حتی می‌تواند دستگاهی در اندازه اتمی باشد، به شرطی که بتوان آن را دستگاه تمیزپذیر در نظر گرفت که از جمع‌پذیری انرژی (۱.۲.۶) پیروی می‌کند.



شکل ۲.۲.۶ نمایش طرح‌واری که بستگی تابع $\Omega(E)e^{-\beta E}$ را به انرژی برای یک دستگاه ماکروسکوپی نشان می‌دهد.

همین که توزیع احتمال (۷.۲.۶) معلوم شد، مقادیر میانگین مختلف را می توان به آسانی محاسبه کرد. برای مثال، y را می توان هر کمیتی در نظر گرفت که مقدار y_r را در حالت r دستگاه A بپذیرد. در این صورت

$$\bar{y} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (۱۰.۲.۶)$$

که در آن جمع بر روی کلیه حالت های r دستگاه A است.

۳.۶ کاربردهای ساده توزیع بنیادی

توزیع بنیادی (۷.۲.۶) به گروهی از نتایج منجر می شود. در اینجا تنها چند کاربرد روشنگر را نام می بریم که توزیع بنیادی در مورد آنها فوراً به نتایج فیزیکی بسیار مهمی می انجامد. بیشتر آنها را در فصل ۷ به طور کلی بررسی می کنیم.

پارامغناطیس ماده ای را در نظر بگیرید که دارای N اتم مغناطیسی در واحد حجم است و در میدان مغناطیسی خارجی H قرار گرفته است. فرض کنید که هر اتم دارای اسپین $1/2$ (متعلق به یک الکترون جفت نشده) و یک گشتاور مغناطیسی ذاتی μ است. در توصیف مکانیک کوانتومی، گشتاور مغناطیسی هر اتم، می تواند موازی یا پادموازی با میدان خارجی H قرار گیرد. اگر ماده در دمای مطلق T باشد، گشتاور مغناطیسی میانگین $\bar{\mu}_H$ (در جهت H) برای چنین اتمی چقدر است؟ فرض می کنیم هر اتم با اتمها و درجه های آزادی دیگر ماده فقط به طور ضعیفی برهم کنش می کند. در این صورت می توانیم توجه را به یک اتم تنها به عنوان دستگاه کوچک مورد نظر، معطوف کنیم و کلیه اتمها و درجه های آزادی دیگر را یک منبع گرما* در نظر بگیریم.

هر اتم می تواند در دو حالت ممکن باشد: حالت $(+)$ که در آن اسپینش به طرف بالا است (یعنی موازی H و حالت $(-)$ که در آن اسپینش به طرف پایین است (یعنی پادموازی با H). این دو حالت را به نوبت مورد بحث قرار دهیم.

در حالت $(+)$ ، گشتاور مغناطیسی μ موازی با H است و در نتیجه $\mu_H = \mu$. انرژی مغناطیسی مربوط به اتم در این صورت $\epsilon_+ = -\mu H$ است. بنابراین، احتمال یافتن اتم در این حالت

* فرض می کنیم که امکان شناسایی بدون ابهام یک تک اتم وجود دارد، فرضی که موجه است اگر اتمها در جایگاههای شبکه معین در یک جامد جایگزین شده باشند یا گاز رقیقی را تشکیل دهند که در آن اتمها از یکدیگر فاصله زیادی داشته باشند و در یک گاز متراکم این فرض معتبر نیست. در این صورت باید دیدگاهی را پذیرفت (که همیشه امکان پذیر است، هر چند پیچیده تر) که کل گاز اتمها را به عنوان یک دستگاه میکروسکوپی در تماس با یک منبع گرما که توسط دیگر درجات آزادی فراهم شده است، در نظر می گیرد.

برابر است با

$$P_+ = Ce^{-\beta\epsilon_+} = Ce^{\beta\mu H} \quad (۱.۳.۶)$$

که در آن C یک ثابت متناسب است و $\beta = (kT)^{-1}$. این حالت انرژی پایین تر است (اگر μ مثبت باشد) و در نتیجه حالتی است که احتمال یافتن اتم در آن بیشتر است.

در حالت $(-)$ ، μ پادموازی با H است و در نتیجه $\mu H = -\mu$. انرژی مغناطیسی مربوط به اتم در این صورت $\epsilon_- = +\mu H$ است. بنابراین، احتمال یافتن اتم در این حالت برابر است با

$$P_- = Ce^{-\beta\epsilon_-} = Ce^{-\beta\mu H} \quad (۲.۳.۶)$$

این حالت انرژی بالاتر است (اگر μ مثبت باشد) و در نتیجه حالتی است که احتمال یافتن اتم در آن کمتر است.

چون حالت نخست که در آن μ موازی با H است محتمل تر است، روشن است که گشتاور مغناطیسی میانگین $\bar{\mu}_H$ باید در جهت موازی با میدان خارجی H قرار گیرد. به موجب (۱.۳.۶) و (۲.۳.۶)، پارامتر با معنی در این مسئله، این کمیت است.

$$y \equiv \beta\mu H = \frac{\mu H}{kT}$$

که معیاری از نسبت انرژی مغناطیسی نوعی بر انرژی گرمایی نوعی است. آشکار است که اگر T بسیار بزرگ باشد، یعنی $y \ll 1$ ، احتمال آنکه μ با H موازی باشد تقریباً همان احتمال پادموازی بودن آن است. در این مورد، μ تقریباً کاملاً به طور کاتوره‌ای سمتگیری می‌کند به گونه‌ای که $\bar{\mu}_H \approx 0$. از طرف دیگر، اگر T خیلی کوچک باشد، یعنی اگر $y \gg 1$ ، در این صورت بسیار محتمل تر است که μ موازی با H باشد تا پادموازی با آن. در این مورد، $\bar{\mu}_H \approx \mu$.

تمام این نتیجه‌گیریهای کیفی را می‌توان با محاسبه واقعی مقدار میانگین $\bar{\mu}_H$ ، به آسانی کمی کرد. از آنجا داریم

$$\bar{\mu}_H = \frac{P_+\mu + P_-(-\mu)}{P_+ + P_-} = \mu \frac{e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}}$$

یا

$$\bar{\mu}_H = \mu \tanh \frac{\mu H}{kT} \quad (۳.۳.۶)$$

در اینجا از تعریف تانژانت هیپربولیک استفاده شده است:

$$\tanh y \equiv \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}}$$

“مغناطش” \bar{M}_0 یا گشتاور مغناطیسی واحد حجم، که در این صورت در راستای H است و چنین داده می‌شود

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu}_H \quad (۴.۳.۶)$$

به آسانی می‌توان تحقیق کرد که $\bar{\mu}_H$ رفتار کیفی را، که هم‌اکنون مورد بحث قرار دهیم، از خود نشان می‌دهد. اگر $y \ll 1$ باشد، در این صورت $e^y = 1 + y + \dots$ و $e^{-y} = 1 - y + \dots$. بنابراین

$$\tanh y = \frac{(1 + y + \dots) - (1 - y - \dots)}{2} = y \quad , y \ll 1$$

از طرف دیگر، اگر $y \gg 1$ باشد، در این صورت $e^y \gg e^{-y}$ است. بنابراین برای $y \gg 1$.

$$\tanh y = 1$$

از آنجا، (۳.۳.۶) به رفتار حدی می‌انجامد که

$$\mu H/kT \ll 1 \text{ برای}, \quad \bar{\mu}_H = \frac{\mu^2 H}{kT} \quad (الف ۵.۳.۶)$$

$$\mu H/kT \gg 1 \text{ برای}, \quad \bar{\mu}_H = \mu \quad (ب ۵.۳.۶)$$

با توجه به (۴.۳.۶) و (الف ۵.۳.۶)، در این صورت نتیجه می‌گیریم:

$$\bar{M}_0 = \chi H \quad \text{اگر } \mu H/kT \ll 1 \text{ باشد} \quad (۶.۳.۶)$$

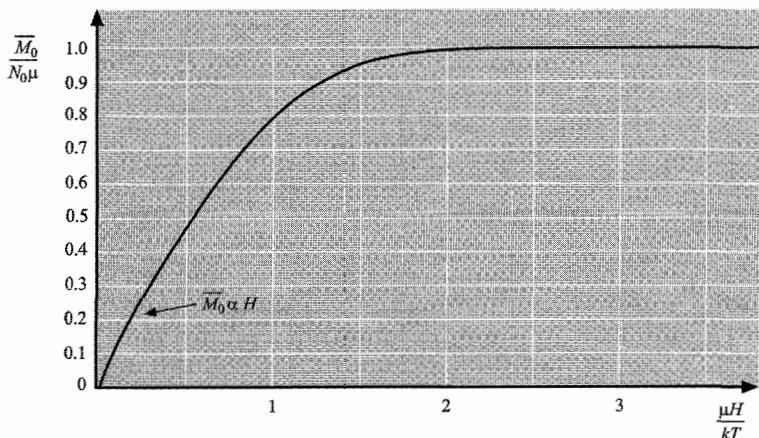
که در آن χ یک ثابت تناسب مستقل از H است. این پارامتر، “پذیرفتاری مغناطیسی” ماده نام دارد. معادله (الف ۵.۳.۶) عبارات صریحی برای χ برحسب کمیت‌های میکروسکوپی ماده فراهم می‌آورد، یعنی،

$$\chi = \frac{N_0 \mu^2}{kT} \quad (۷.۳.۶)$$

این واقعیت که $\chi \propto T^{-1}$ است، قانون کوری نامیده می‌شود. از طرف دیگر

$$\bar{M}_0 \rightarrow N_0 \mu \quad \text{اگر } \mu H/kT \gg 1 \text{ باشد} \quad (۸.۳.۶)$$

یعنی مستقل از H و برابر با بیشینه (یا “اشباع”) مغناطشی می‌شود که ماده می‌تواند از خود نشان دهد. بستگی کامل مغناطش \bar{M}_0 به دمای T و میدان مغناطیسی H در شکل ۱.۳.۶ نشان داده شده است.



شکل ۱.۳.۶ بستگی مغناطش \bar{M} میدان مغناطیسی H و دمای T برای اتمهای مغناطیسی بدون برهم‌کنش دارای اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ .

مولکول در یک گاز کامل یک گاز تک‌اتمی را در دمای مطلق T در نظر بگیرید که در ظرفی به حجم V محصور شده است. فرض کنید که تعداد مولکولها در واحد حجم به اندازه کافی کم است تا برهم‌کنش میان مولکولها بسیار ضعیف باشد؛ در این صورت انرژی کل گاز برابر است با مجموع انرژیهای هر مولکول. مسئله را به صورت کلاسیک بررسی می‌کنیم، در نتیجه می‌توانیم توجه را به یک مولکول مشخص مفروض (بدون توجه به تمیزناپذیر بودن کلی مولکولها در گاز) معطوف کنیم. تمام مولکولهای دیگر را می‌توان منبع گرما در دمای T در نظر گرفت. مولکول فقط می‌تواند در جایی از ظرف باشد. انرژی آن کاملاً جنبشی است؛ یعنی،

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} \quad (۹.۳.۶)$$

که در آن m جرم مولکول و $v = p/m$ سرعت آن است. اگر محل مولکول در گستره میان r و $r + dr$ باشد (یعنی اگر مختصه x بین x و $x + dx$ ، مختصه y آن بین y و $y + dy$ و مختصه z آن بین z و $z + dz$ باشد) و اگر تکانه آن در گستره میان p و $p + dp$ (یعنی مؤلفه x تکانه میان p_x و $p_x + dp_x$ ، ... واقع باشد)، در این صورت حجم فضای فاز متناظر با این گستره r عبارت است از

$$d^3 r d^3 p \equiv (dx dy dz)(dp_x dp_y dp_z) \quad (۱۰.۳.۶)$$

برای یافتن احتمال $P(r, p) d^3 r d^3 p$ که مولکول در گستره میان r و $r + dr$ قرار داشته باشد و تکانه آن در گستره میان p و $p + dp$ باشد، تنها باید تعداد $(d^3 r d^3 p) / h^3$ یاخته‌های فضای فاز

متناظر با این گستره را در احتمال یافته شدن مولکول در یک یاخته خاص، ضرب کنیم. از آنجا

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \propto \left(\frac{d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}}{h_0^3} \right) e^{-\beta(p^2/2m)} \quad (11.3.6)$$

که در آن $\beta \equiv (kT)^{-1}$ است.

توجه کنید که چگالی احتمال P به محل \mathbf{r} مولکول در جعبه بستگی ندارد. این موضوع صرفاً بازتاب این واقعیت است که، در نبود نیروی خارجی، تقارن وضعیتی فیزیکی به گونه‌ای است که هیچ مکان موجهی برای یک مولکول در جعبه نمی‌تواند وجود داشته باشد.

برای یافتن احتمال $P(\mathbf{p}) d^3\mathbf{p}$ که مولکول دارای تکانه‌ای در گستره میان \mathbf{p} و $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ ، مستقل از محل \mathbf{r} ، باشد، لازم است تنها احتمال (۱۱.۳.۶) را بر روی کلیه مکانهای \mathbf{r} جمع بزنیم، یعنی، در حجم ظرف انتگرال بگیریم

$$P(\mathbf{p}) d^3\mathbf{p} = \int_{(\mathbf{r})} P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta(p^2/2m)} d^3\mathbf{p} \quad (12.3.6)$$

همین‌طور می‌توان این احتمال را برحسب سرعت $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ بیان کرد. در این صورت، احتمال $P'(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$ که مولکول دارای سرعتی بین \mathbf{v} و $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ باشد، عبارت است از

$$P'(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = P(\mathbf{p}) d^3\mathbf{p} = C e^{-\beta m v^2/2} d^3\mathbf{v} \quad (13.3.6)$$

که در آن C یک ثابت تناسب است که می‌توان آن را از شرط بهنجارش به دست آورد که بنابر آن انتگرال احتمال (۱۳.۳.۶) بر روی کلیه سرعتهای ممکن مولکول باید برابر واحد باشد. نتیجه (۱۳.۳.۶) "توزیع ماکسول" معروف سرعتهای مولکولی است.

مولکول در یک گاز کامل در حضور گرانش وضعیت مسئله قبل را در نظر بگیرید، ولی فرض کنید که اکنون یک میدان گرانشی یکنواخت در جهت z - اثر می‌کند. در این صورت، به جای (۹.۳.۶)، انرژی یک مولکول در گاز می‌شود

$$E = \frac{p^2}{2m} + mgz \quad (14.3.6)$$

که در آن g شتاب ثابت مربوط به گرانش است. مانند (۱۱.۳.۶)، در این صورت داریم

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} &\propto \frac{d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}}{h_0^3} e^{-\beta[(p^2/2m) + mgz]} \\ &\propto d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} e^{-\beta(p^2/2m)} e^{-\beta mgz} \end{aligned} \quad (15.3.6)$$

اکنون احتمال به مختصه z مولکول بستگی دارد. احتمال $P(p)d^3p$ که یک مولکول، مستقل از مکان آن، در گستره میان p و $p + dp$ باشد، مانند قبل از رابطه زیر به دست می آید

$$P(p)d^3p = \int_{(r)} P(r, p)d^3r d^3p \quad (۱۶.۳.۶)$$

که در آن انتگرال بر روی r بر حجم V ظرف گرفته می شود. چون (۱۵.۳.۶) به صورت حاصلضرب دو تابع نمایی در می آید، (۱۶.۳.۶) به سادگی می شود

$$P(p)d^3p = C e^{-\beta(p^2/2m)} d^3p \quad (۱۷.۳.۶)$$

که در آن C یک ثابت تناسب است. این بدان معنی است که تابع توزیع تکانه و در نتیجه تابع توزیع سرعت درست همان چیزی است که در (۱۲.۳.۶) در نبود میدان گرانشی به دست آوردیم.

سرانجام احتمال $P(z)dz$ را که یک مولکول در ارتفاعی میان z و $z + dz$ مستقل از تکانه یا مؤلفه های x و y آن، قرار گرفته باشد را می توان به دست آورد. این احتمال از (۱۵.۳.۶) با انتگرال گیری به دست می آید:

$$P(z)dz = \int_{(x,y)} \int_{(p)} P(r, p)d^3r d^3p \quad (۱۸.۳.۶)$$

که در آن بر روی کلیه تکانه ها (از $-\infty$ تا $+\infty$ برای مؤلفه تکانه) و بر روی کلیه مقادیر ممکن x و y واقع در داخل ظرف (یعنی بر روی مساحت سطح مقطع) انتگرال گرفته می شود. باز، چون (۱۵.۳.۶) به حاصلضرب دو تابع نمایی تجزیه می شود، (۱۸.۳.۶) به سادگی برای یک ظرف با مقطع ثابت می شود

$$P(z)dz = C' e^{-\beta mgz} dz \quad (۱۹.۳.۶)$$

که در آن C' یک ثابت تناسب است. این تساوی ایجاب می کند که

$$P(z) = P(\circ) e^{-mgz/kT} \quad (۲۰.۳.۶)$$

یعنی، احتمال یافتن یک مولکول در ارتفاع z بر حسب ارتفاع به طور نمایی کاهش می یابد. نتیجه (۲۰.۳.۶) را گاهی "قانون جو" می نامند، زیرا چگالی تغییرات هوا را در نزدیکی سطح زمین به دست می دهد، اگر جو در دمای ثابتی باشد (که چنین نیست).

۴.۶ دستگاه با انرژی میانگین مشخص

یک وضعیت جالب توجه فیزیکی هنگامی پیش می‌آید که دستگاه A شامل تعداد ثابت N ذره در یک حجم مفروض V باشد، اما تنها اطلاع موجود در مورد انرژی دستگاه، انرژی میانگین \bar{E} آن است. این یک وضعیت بسیار متداول است. برای مثال، فرض کنید که دستگاه A در نتیجه برهم‌کنش با دستگاههای ماکروسکوپی دیگر به ماکرو حالت نهایی برده شده است. در این صورت، اندازه‌گیری کار ماکروسکوپی انجام شده یا گرمای جذب شده در فرایند هیچ اطلاعاتی درباره انرژی هر دستگاه در مجموعه به دست نمی‌دهد، ولی تنها ما را از انرژی میانگین ماکرو حالت نهایی A آگاه می‌سازد.

دستگاه A با انرژی میانگین \bar{E} مشخص نیز با یک توزیع بندادی توصیف می‌شود. زیرا اگر چنین دستگاهی در تماس گرمایی با یک منبع گرما در دمای β ای قرار می‌گرفت، انرژی میانگین دستگاه معین می‌شد. بنابراین گزینش مناسب β تضمین خواهد کرد که انرژی میانگین دستگاه مقدار مشخص \bar{E} را می‌پذیرد.

یک استدلال سراسرتر به قرار زیر است. انرژی دستگاه A در حالت r را با E_r نشان می‌دهیم. فرض کنید که مجموعه آماری شامل یک تعداد زیاد a از چنین دستگاهها باشد که a_r آنها در حالت r است. در این صورت اطلاعات در دسترس، عبارت است از

$$\frac{1}{a} \sum_s a_s E_s = \bar{E} \quad (1.4.6)$$

که برابر با انرژی میانگین مشخص شده است. در نتیجه داریم

$$\sum a_s E_s = a \bar{E} = \text{ثابت}$$

این تساوی ایجاب می‌کند که این وضعیت معادل موردی باشد که بخواهیم مقدار کل انرژی معین $a\bar{E}$ را در میان کلیه دستگاههای موجود در مجموعه توزیع کنیم، و این در حالی است که احتمال وجود هر دستگاه در هر حالتی یکسان باشد. اگر دستگاهی در مجموعه در حالت r باشد، در این صورت، $(a-1)$ دستگاه باقی‌مانده باید روی هم‌رفته دارای انرژی $(a\bar{E} - E_r)$ باشند. این $(a-1)$ دستگاه می‌توانند روی تعداد بسیار زیاد $\Phi(E')$ حالت‌های دست‌یافتنی دستگاهها توزیع شوند اگر انرژی کل آنها E' باشد. اگر یکی از دستگاههای موردنظر در حالت r باشد، در این صورت، $(a-1)$ دستگاه باقی‌مانده می‌تواند با احتمال برابر در هر یک از $\Phi(a\bar{E} - E_r)$ حالت دست‌یافتنی باشند. چون $E_r \ll a\bar{E}$ است، مسئله ریاضی در اینجا به دقت همان مسئله بخش ۲.۶ در مورد یک دستگاه در تماس گرمایی با یک منبع گرماست، بجز اینکه نقش منبع گرما

را اکنون نه یک منبع گرمای فیزیکی با دمای مشخص β ، بلکه به کلی دستگاههای دیگر مجموعه، بازی می‌کنند. در نتیجه، باز توزیع بندادی را به دست می‌آوریم

$$P_r \propto e^{-\beta E_r} \quad (۲.۴.۶)$$

پارامتر $\beta = (\partial \ln \Phi / \partial E')$ در اینجا دارای هیچ معنای فیزیکی بلافصل برحسب دمای یک حمام گرمای واقعی نیست. بلکه، باید آن را با این شرط تعیین کرد که انرژی میانگین حساب شده با توزیع (۲.۴.۶) در واقع با انرژی میانگین مشخص شده \bar{E} برابر است، یعنی با این شرط

$$\frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \bar{E} \quad (۳.۴.۶)$$

به طور خلاصه، هنگامی که با یک دستگاه در تماس با یک چشمه گرما به دمای $\beta = (kT)^{-1}$ سروکار داریم، توزیع بندادی (۲.۴.۶) معتبر است و انرژی میانگین \bar{E} را می‌توان توسط (۳.۴.۶) از مقدار شناخته شده β ، حساب کرد. اگر با دستگاه دارای انرژی میانگین مشخص \bar{E} سروکار داشته باشیم، توزیع بندادی (۲.۴.۶) باز هم معتبر است، ولی β توسط (۳.۴.۶) از مقدار شناخته شده \bar{E} حساب می‌شود.

۵.۶ محاسبه مقادیر میانگین در یک مجموعه بندادی

هنگامی که یک دستگاه A ، مانند بخش ۲.۶، در تماس با یک منبع گرماست، یا هنگامی که انرژی میانگین آن، مانند در بخش ۴.۶ شناخته شده است، دستگاهها در مجموعه آماری معرف بر روی حالت‌های دست‌یافتنی خود طبق این توزیع بندادی توزیع می‌شوند

$$P_r = C e^{-\beta E_r} = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (۱.۵.۶)$$

در این وضعیت فیزیکی، انرژی دستگاه به دقت مشخص نیست و محاسبه مقادیر میانگین به طور خاص ساده می‌شود.

بنابر (۱.۵.۶) انرژی میانگین چنین داده می‌شود

$$\bar{E} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (۲.۵.۶)$$

که در آن جمع بر روی کلیه حالت‌های r دست‌یافتنی دستگاه، مستقل از انرژی آنها، انجام می‌شود. رابطه (۲.۵.۶) را می‌توان به شکل ساده‌تری درآورد، با توجه به اینکه مجموع در صورت را می‌توان به آسانی برحسب مجموعی که در مخرج ظاهر شده بیان کرد. از آنجا

$$\sum_r e^{-\beta E_r} E_r = - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta E_r}) = - \frac{\partial}{\partial \beta} Z$$

که در آن

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (۳.۵.۶)$$

این کمیت درست جمع در مخرج (۲.۵.۶) است. بنابراین، به دست می‌آید

$$\bar{E} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (۴.۵.۶)$$

کمیت Z که با (۳.۵.۶) تعریف شده، "جمع بر روی حالتها" یا "تابع پارش" نام دارد. (حرف Z به سبب نام آلمانی "Zustandsumme" به کار رفته است.)*

توزیع بندادی توزیع دستگاهها بر روی انرژیهای ممکن را ایجاب می‌کند؛ پراکندگی انرژی حاصل نیز به آسانی محاسبه می‌شود. می‌توانیم رابطه آماری کلی (۱۰.۳.۱) را به کار ببریم، یعنی،

$$\overline{(\Delta E)^2} \equiv \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - 2\bar{E}E + \bar{E}^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \quad (۵.۵.۶)$$

بنابراین

$$\overline{E^2} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r^2}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (۶.۵.۶)$$

ولی

$$\sum_r e^{-\beta E_r} E_r^2 = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_r e^{-\beta E_r} E_r \right) = \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \right)$$

بنابراین، (۶.۵.۶) می‌شود

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (۷.۵.۶)$$

* توجه کنید که چون در حالت کلی حالت‌های بسیار زیادی با انرژی یکسان وجود دارد، مجموع Z شامل جمله‌های بسیار زیادی است که برابر هستند.

این رابطه را می‌توان به شکلی شامل انرژی میانگین \bar{E} (۴.۵.۶) نوشت. از آنجا،

$$\overline{E^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} + \bar{E}^2$$

بنابراین (۵.۵.۶) می‌انجامد به

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (۸.۵.۶)$$

چون $(\Delta E)^2$ هیچ‌گاه منفی نمی‌شود، نتیجه می‌شود که $\partial \bar{E} / \partial \beta \leq 0$ (یا به طور معادل $\partial \bar{E} / \partial T \geq 0$) است. این نتایج با نتیجه‌های (۱۵.۷.۳) و (۱۶.۷.۳) سازگارند.

فرض کنید دستگاه با یک تک پارامتر خارجی x مشخص شده است. (کلیه نتایج را می‌توان بلافاصله به موردی که در آن چندین پارامتر وجود دارد، تعمیم داد.) تغییر شبه‌ایستای پارامتر خارجی را از x به $x + dx$ در نظر بگیرید. در این فرایند، انرژی دستگاه در حالت r به مقدار زیر تغییر می‌کند

$$\Delta_x E_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx$$

کار ماکروسکوپی dW که دستگاه در نتیجه این تغییر پارامتر انجام می‌دهد، مانند مورد (۵.۹.۲)، از رابطه زیر به دست می‌آید

$$dW = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x} dx \right)}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (۹.۵.۶)$$

که در آن مقدار میانگین از توزیع بندادی (۱.۵.۶) حساب شده است. یک مرتبه دیگر می‌توان صورت را برحسب Z نوشت. از آنجا

$$\sum_r e^{-\beta E_r} \frac{\partial E_r}{\partial x} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \right) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial x}$$

و (۹.۵.۶) می‌شود

$$dW = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial x} dx = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx \quad (۱۰.۵.۶)$$

چون می‌توان dW را برحسب نیروی تعمیم‌یافته X بیان کرد،

$$dW = \bar{X} dx, \quad \bar{X} \equiv -\frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x}$$

همچنین، بنا بر (۱۰.۵.۶)، نتیجه می‌شود که

$$\bar{X} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} \quad (۱۱.۵.۶)$$

برای مثال، اگر $x = V$ ، حجم دستگاه باشد، معادله (۱۱.۵.۶) عبارتی برای فشار میانگین آن فراهم می‌آورد. یعنی،

$$dW = \bar{p} dV = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV$$

یا

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (۱۲.۵.۶)$$

اکنون Z تابعی از β و V است (زیرا انرژی E_r به حجم V بستگی دارد). بنابراین (۱۲.۵.۶) معادله‌ای است که \bar{p} را به $T = (k\beta)^{-1}$ و V مرتبط می‌کند؛ یعنی معادله حالت دستگاه را به دست می‌دهد.

۶.۶ ارتباط با ترمودینامیک

توجه کنید که کلیه کمیت‌های فیزیکی مهم را می‌توان به‌طور کامل برحسب $\ln Z$ بیان کرد.* به‌ویژه، این واقعیت که انرژی میانگین \bar{E} و کار dW هر دو را می‌توان برحسب Z بیان کرد، فوراً ارتباط نزدیک میان $d\bar{E}$ و dW را ایجاب می‌کند که محتوای قانون دوم ترمودینامیک است. برای نشان دادن این مطلب به‌طور صریح، یادآور می‌شویم که Z در (۳.۵.۶) تابعی از هر دو کمیت β و x است، زیرا $E_r = E_r(x)$ است. بنابراین داریم $Z = Z(\beta, x)$ و می‌توان برای تغییر کوچک این کمیت نوشت

$$d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta \quad (۱.۶.۶)$$

یک فرایند شبه‌ایستا را در نظر بگیرید که در آن x و β به اندازه‌ای کند تغییر می‌کند که دستگاه همیشه بسیار نزدیک به تعادل است و در نتیجه همیشه مطابق توزیع بنیادی توزیع می‌شود؛ در این صورت، (۱.۶.۶) با توجه به (۴.۵.۶) و (۱۰.۵.۶) ایجاب می‌کند که

$$d \ln Z = \beta dW - \bar{E} d\beta \quad (۲.۶.۶)$$

* وضعیت کاملاً مشابه آن است که در (۱.۱۲.۳) با آن روبه‌رو شدیم، که در آن کلیه کمیت‌های فیزیکی می‌توانست برحسب $\ln \Omega$ بیان شود. نتیجه فیزیکی (اعتبار قانون دوم به شکل (۴.۶.۶)) در هر دو مورد یکی است.

آخرین جمله را می‌توان به جای تغییر β ، برحسب تغییر در انرژی \bar{E} ، نوشت. از آنجا

$$d \ln Z = \beta dW - d(\bar{E}\beta) + \beta d\bar{E}$$

یا

$$d(\ln Z + \beta\bar{E}) = \beta(dW + d\bar{E}) \equiv \beta dQ \quad (۳.۶.۶)$$

که در آن تعریف (۳.۸.۲) برای گرمای dQ جذب‌شده توسط دستگاه را به‌کار برده‌ایم. معادله (۳.۶.۶) باز نشان می‌دهد که هر چند dQ یک دیفرانسیل کامل نیست، اما اگر dQ در پارامتر دمایی β جذب شود یک دیفرانسیل کامل به‌دست می‌آید. البته این محتوای قانون دوم ترمودینامیک است که قبلاً در (۵.۹.۳) به‌دست آمد و بدین شکل بیان شد

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (۴.۶.۶)$$

تساوی (۳.۶.۶) و (۴.۶.۶) کامل می‌شود اگر قرار دهیم

$$S \equiv k(\ln Z + \beta\bar{E}) \quad (۵.۶.۶)$$

به آسانی می‌توان تحقیق کرد که این نتیجه با تعریف کلی $S \equiv k \ln \Omega(\bar{E})$ سازگار است که در (۱۲.۳.۳) برای آنتروپی یک دستگاه میکروسکوپی با انرژی میانگین \bar{E} وارد شد. تابع پارش (۳.۵.۶) جمع بر روی کلیه حالت‌های r است، که تعداد بسیار زیادی از آنها دارای یک انرژی است. جمع را می‌توان نخست با جمع‌زدن بر روی کلیه حالت‌های $\Omega(E)$ در گستره انرژی میان E و $E + \delta E$ انجام داد و سپس بر روی کلیه این گستره‌های انرژی ممکن جمع زد. از آنجا،

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \quad (۶.۶.۶)$$

جمعوند در اینجا درست با احتمال (۹.۲.۶) برای آنکه انرژی دستگاه A بین E و $E + \delta E$ باشد، متناسب است، چون $\Omega(E)$ به سرعت افزایش می‌یابد، در حالی که $e^{-\beta E}$ با زیاد شدن E به سرعت کاهش می‌یابد، جمعوند $\Omega(E)e^{-\beta E}$ ، بیشینه تیزی را در انرژی \bar{E} از خود نشان می‌دهد (نگاه کنید به شکل (۲.۲.۶)). مقدار میانگین انرژی باید در این صورت برابر با \bar{E} باشد (یعنی، $\bar{E} = \tilde{E}$) و جمعوند تنها در گستره باریک $\Delta^* E$ حول \bar{E} قابل ملاحظه

است. استدلال بعدی مشابه آن است که در (۱۷.۷.۳) به کار رفت. جمع در (۶.۶.۶) باید برابر مقدار جمعی $\Omega(\bar{E})e^{-\beta\bar{E}}$ در بیشینه آن ضرب در عددی هم مرتبه $(\Delta^*E/\delta E)$ باشد که تعداد بازه‌های انرژی δE موجود در گستره Δ^*E است. از آنجا

$$Z = \Omega(\bar{E})e^{-\beta\bar{E}} \frac{\Delta^*E}{\delta E}$$

و

$$\ln Z = \ln \Omega(\bar{E}) - \beta\bar{E} + \ln \frac{\Delta^*E}{\delta E}$$

اما، اگر دستگاه دارای f درجه آزادی باشد، آخرین جمله طرف راست حداکثر هم مرتبه $\ln f$ است و در نتیجه در مقایسه با جمله‌های دیگر که هم مرتبه هستند، کاملاً ناچیز است. بنابراین

$$\ln Z = \ln \Omega(\bar{E}) - \beta\bar{E} \quad (۷.۶.۶)$$

در نتیجه، (۵.۶.۶) تبدیل می‌شود به

$$S = k \ln \Omega(\bar{E}) \quad (۸.۶.۶)$$

چون $k\beta = T^{-1}$ است، (۵.۶.۶) می‌تواند بدین شکل نوشته شود

$$TS = kT \ln Z + \bar{E}$$

یا

$$F \equiv \bar{E} - TS = -kT \ln Z \quad (۹.۶.۶)$$

پس، $\ln Z$ به سادگی به انرژی آزاد هلمهولتز مرتبط است که قبلاً در (۱۲.۵.۵) با آن روبه‌رو شدیم. در واقع روابط (۱۲.۵.۵) و (۴.۵.۶) که \bar{p} و \bar{E} را برحسب مشتقات $\ln Z$ بیان می‌کند، معادل رابطه‌های (۱۴.۵.۵) است که \bar{p} و S را برحسب مشتقات F توصیف می‌کند. آنها ارتباطی میان این کمیت‌های ماکروسکوپی و تابع پارش Z را بیان می‌کند و به کمک اطلاعات ماکروسکوپی درباره دستگاه قابل محاسبه است. بنابراین، اینها مشابه رابطه‌های (۱.۱۲.۳) و (۵.۱۲.۳) هستند که \bar{E} و T را به کمیت $\ln \Omega$ یا S مرتبط می‌سازند.

اکنون تابع پارش (۳.۵.۶) را در حدی که $T \rightarrow \infty$ و $\beta \rightarrow 0$ بررسی می‌کنیم. در این صورت، تنها جمله‌های دارای اندازه قابل ملاحظه در مجموع آنهایی هستند که دارای کمترین مقدار ممکن انرژی E_r ، یعنی Ω حالت متناظر با حالت پایه انرژی E_0 باشند. بنابراین،

$$Z \rightarrow \Omega_0 e^{-\beta E_0}, \quad T \rightarrow \infty \quad \text{هنگامی که}$$

در این حد، انرژی میانگین $\bar{E} \rightarrow E_0$ و آنتروپی که توسط (۵.۶.۶) تعریف شده است، به صورت زیر در می‌آید

$$T \rightarrow \infty \quad \text{هنگامی که}, \quad S \rightarrow k[(\ln \Omega_0 - \beta E_0) + \beta E_0] = k \ln \Omega_0. \quad (۱۰.۶.۶)$$

از آنجا گزاره‌ای (موسوم به "قانون سوم ترمودینامیک") را دوباره به دست می‌آوریم که آنتروپی دارای ویژگی‌های حدی است که در بخش (۱۰.۳) مورد بحث قرار گرفت. یعنی آنتروپی به مقداری (برابر با صفر در نبود کاتوره‌ای بودن سمتگیریه‌ای اسپین هسته‌ای) مستقل از کلیه پارامترهای دستگاه نزدیک می‌شود.

فرض کنید با دستگاه $A^{(0)}$ متشکل از دو دستگاه A و A' دارای برهم‌کنش ضعیف با یکدیگر، سروکار داریم. فرض کنید هر حالت A با اندیس r و انرژی متناظر با آن با E_r نشان داده می‌شود. همین‌طور، هر حالت دستگاه A' را با s و انرژی متناظر آن را با E'_s نشان دهید. پس یک حالت دستگاه متشکل از $A^{(0)} = A + A'$ را می‌توان با جفت اندیسه‌های r, s نشان داد؛ چون A و A' تنها به‌طور ضعیفی برهم‌کنش می‌کنند، انرژی متناظر با این حالت به‌سادگی چنین داده می‌شود

$$E_{rs}^{(0)} = E_r + E'_s \quad (۱۱.۶.۶)$$

تابع پارش $A^{(0)}$ در این صورت، بنابر تعریف، عبارت است از

$$\begin{aligned} Z^{(0)} &= \sum_{r,s} e^{-\beta E_{rs}^{(0)}} \\ &= \sum_{r,s} e^{-\beta(E_r + E'_s)} \\ &= \sum_{r,s} e^{-\beta E_r} e^{-\beta E'_s} \\ &= \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \right) \left(\sum_s e^{-\beta E'_s} \right) \end{aligned}$$

یعنی،

$$Z^{(\circ)} = ZZ' \quad (۱۲.۶.۶)$$

یا

$$\ln Z^{(\circ)} = \ln Z + \ln Z' \quad (۱۳.۶.۶)$$

که در آن Z و Z' به ترتیب تابعهای پارش A و A' است. پس به موجب (۴.۵.۶)، انرژیهای میانگین A ، A' و $A^{(\circ)}$ با رابطه زیر به هم مرتبط می شوند

$$\bar{E}^{(\circ)} = \bar{E} + \bar{E}' \quad (۱۴.۶.۶)$$

سپس، نتیجه می گیریم که آنتروپیهای متناظر با این دستگاهها نیز به موجب (۵.۶.۶)، با رابطه زیر به هم مربوط اند

$$S^{(\circ)} = S + S' \quad (۱۵.۶.۶)$$

بنابراین، (۱۲.۶.۶) یا (۱۳.۶.۶) بازتاب واقعیت واضحی است که تابعهای گسترده ترمودینامیک دو دستگاه دارای برهم کنش ضعیف به سادگی جمع پذیرند.

سرانجام، فرض کنید که دو دستگاه A و A' هر یک جداگانه در تعادل گرمایی با انرژیهای میانگین مشخص اند، یا معادل آن به ترتیب دارای پارامترهای دمایی β و β' هستند. در این صورت احتمال P_r یافتن دستگاه A در حالت r و احتمال P'_s یافتن دستگاه A' در حالت s با توزیعهای بندادی داده می شود:

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad \text{و} \quad P'_s = \frac{e^{-\beta' E'_s}}{\sum_s e^{-\beta' E'_s}} \quad (۱۶.۶.۶)$$

اگر این دستگاهها در تماس گرمایی قرار گیرند، به گونه ای که با یکدیگر برهم کنش ضعیف داشته باشند، در این صورت احتمالات متناظرشان به لحاظ آماری مستقل اند و احتمال P_{rs} یافتن دستگاه A در حالت r و دستگاه A' در حالت s با $P_{rs} = P_r P'_s$ داده می شود. بلافاصله پس از آنکه دستگاهها در تماس گرمایی قرار گیرند، بنابر (۱۶.۶.۶) نتیجه می شود که

$$P_{rs} = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \frac{e^{-\beta' E'_s}}{\sum_s e^{-\beta' E'_s}} \quad (۱۷.۶.۶)$$

اگر $\beta = \beta'$ باشد، این تساوی به سادگی می شود

$$P_{rs} = \frac{e^{-\beta(E_r+E'_s)}}{\sum_r \sum_s e^{-\beta(E_r+E'_s)}} \quad (۱۸.۶.۶)$$

که توزیع بندادی (متناظر با پارامتر β) مشخص کننده تعادل دستگاه مرکب $A + A'$ است که ترازهای انرژی آنها از (۱۸.۶.۶) به دست می آید. بنابراین دستگاههای A و A' پس از یکی شدن، در تعادل باقی می مانند. از طرف دیگر، اگر $\beta \neq \beta'$ باشد، (۱۷.۶.۶) متناظر با توزیع بندادی دستگاه مرکب نیست و یک وضعیت تعادلی را توصیف نمی کند. بنابراین، این گرایش وجود دارد تا توزیع مجددی بر روی حالتها صورت پذیرد تا یک وضعیت تعادل نهایی حاصل شود که در آن P_{rs} یک توزیع بندادی به شکل (۱۸.۶.۶) با دمای مشترکی مانند β است. این ملاحظات مستقیماً نشان می دهد که پارامتر β که در توزیع بندادی به وجود می آید دارای خواص شناخته شده دماست.

بحث این بخش نشان می دهد که توزیع بندادی کلیه رابطه های ترمودینامیکی، که از فصل ۳ با آن آشنا شدیم را ایجاب می کند. تعریف خاص (۵.۶.۶) از آنتروپی در واقع کاملاً مناسب است، زیرا متضمن آگاهی هایی از $\ln Z$ به جای $\ln \Omega$ است. اما، محاسبه Z به وسیله (۳.۵.۶) نسبتاً ساده است زیرا در آن جمع نامحدود بر روی کلیه حالتها دخیل است، در حالی که در محاسبه $\Omega(E)$ مسئله مشکلتر شمارش حالتهایی که میان انرژیهای E و $E + \delta E$ قرار دارند، دخیل است. تعریف (۵.۶.۶) برای آنتروپی یک دستگاه با دمای مشخص β این مزیتها را نیز دارد که، حتی اصولاً، به اندازه δE هیچ بازه انرژی دلخواهی بستگی ندارد و این را می توان برای تعریف آنتروپی یک دستگاه به دلخواه کوچک به کار برد. اینها مزیتهای ریاضی بارز هستند، هر چند معنای فیزیکی تعریف اولیه (و معادل برای دستگاههای بزرگ) (۸.۶.۶) برای آنتروپی شفاف تر است.

* گوشزد آموزنده است تا کمیت های فیزیکی مورد نظر را مستقیماً بر حسب احتمال بندادی P_r (۱.۵.۶) بیان کنیم. بنابر (۳.۵.۶)، می توان P_r را بدین شکل نوشت

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \quad (۱۹.۶.۶)$$

سپس، انرژی میانگین دستگاه چنین داده می‌شود

$$\bar{E} = \sum P_r E_r \quad (۲۰.۶.۶)$$

در یک فرایند شبه‌ایستای کلی، این انرژی تغییر می‌کند زیرا P_r و E_r هر دو تغییر می‌کنند. از آنجا،

$$d\bar{E} = \sum_r (E_r dP_r + P_r dE_r) \quad (۲۱.۶.۶)$$

کاری که دستگاه در این فرایند انجام می‌دهد عبارت است از

$$dW = \sum_r P_r (-dE_r) = - \sum_r P_r dE_r \quad (۲۲.۶.۶)$$

در نتیجه، با انجام کار، انرژی هر حالت که با احتمال معلوم P_r اشغال شده است، بر اثر تغییر پارامترهای خارجی، به اندازه dE_r تغییر می‌کند.

گرمای جذب‌شده در این فرایند، بنا بر تعریف برابر است با

$$dQ \equiv d\bar{E} + dW$$

در نتیجه

$$dQ = \sum_r E_r dP_r \quad (۲۳.۶.۶)$$

پس با جذب گرما، انرژی هر حالت تغییر نمی‌کند، ولی احتمال وقوع آن تغییر می‌کند. آنتروپی (۵.۶.۶) را می‌توان چنین نوشت

$$\begin{aligned} S &= k \left[\ln Z + \beta \sum_r P_r E_r \right] \\ &= k \left[\ln Z - \sum_r P_r \ln(Z P_r) \right] \\ &= k \left[\ln Z - \ln Z \left(\sum_r P_r \right) - \sum_r P_r \ln P_r \right] \end{aligned}$$

یا

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r \quad (۲۴.۶.۶)$$

زیرا

$$\sum_r P_r = 1$$

روشهای تقریبی

۷.۶ مجموعه‌هایی که به‌عنوان تقریب به‌کار می‌روند

فرض کنید به بحث در مورد یک دستگاه منزوی دارای تعداد معینی N ذره در حجم V علاقه‌مندیم که می‌دانیم انرژی آن در گستره‌ی میان E و $E + \delta E$ قرار دارد. وضعیت تعادل فیزیکی در این صورت چنان است که دستگاه به‌طور آماری برحسب یک مجموعه‌ی ریزبندادی توصیف شده است که در آن کلیه‌ی حالت‌های یک گستره‌ی مفروض انرژی به‌طور یکسان محتمل هستند. اگر پارامتر y در حالت r مقدار y_r را بپذیرد، در این صورت مقدار میانگین \bar{y} از رابطه‌ی زیر به‌دست می‌آید

$$\bar{y} = \frac{\sum_r y_r}{\Omega(E)} \quad (۱.۷.۶)$$

در اینجا کلیه‌ی جمع‌زدنها مقید به این شرط است که تنها بر روی آن حالت‌هایی جمع‌زده می‌شود که برای آنها انرژی E_r در این گستره‌ی کوچک قرار دارد

$$E < E_r < E + \delta E \quad (۲.۷.۶)$$

و $\Omega(E)$ تعداد حالتها در این گستره‌ی خاص است. محاسبه‌ی این جمعها و $\Omega(E)$ می‌تواند، به سبب معادله‌ی قید (۲.۷.۶)، کاملاً مشکل باشد. اشکال کار آن است که نمی‌توان بی‌استثنا و به‌سادگی بر روی کلیه‌ی حالت‌های بدون محدودیت، چنانکه در بخش ۵.۶ در محاسبه‌ی مقدارهای میانگین با توزیع بندادی انجام شد، جمع زد. در واقع، باید تنها حالت‌های خاصی را در نظر گرفت که از محدودیت (۲.۷.۶) پیروی می‌کنند. با وجود این، می‌توان با به‌کار بردن روش‌های تقریب دقیق، فوراً بر این مشکل فائق آمد.

روش غلبه بر مشکلات حاصل از شرط (۲.۷.۶) این است که به جای آن شرط ضعیفتری را بگذاریم که در آن تنها انرژی میانگین \bar{E} ی دستگاه مشخص شده است و آن را با یک انرژی معین E برابر انتخاب می‌کنیم. در این صورت توزیع بندادی (۲.۴.۶) قابل استفاده است و احتمال آنکه دستگاه در هر یک از $\Omega(E_1)$ حالت انرژی میان E_1 و $E_1 + \delta E_1$ باشد، چنین داده می‌شود

$$P(E_1) \propto \Omega(E_1) e^{-\beta E_1} \quad (۳.۷.۶)$$

چون تعداد حالت‌های $\Omega(E_1)$ برای یک دستگاه بزرگ تابع سریعاً صعودی از E_1 است، در حالی که $e^{-\beta E_1}$ به شدت نزولی است، عبارت (۳.۷.۶) معمولاً دارای بیشینه‌ی بسیار تیزی در انرژی $\bar{E} = E$ است (شکل ۲.۲.۶)، در واقع، تیزی بیشینه را می‌توان، با به‌کار بردن توزیع بندادی برای

محاسبهٔ پراکندگی $(E_1 - \bar{E})^2$ توسط (۸.۵.۶)، به طور صریح حساب کرد. عرض $\Delta^* E_1$ بیشینه که ریشهٔ دوم این پراکندگی است، نسبت به \bar{E} برای یک دستگاه ماکروسکوپی، بسیار کوچک است. (بنابر استدلالهای (۱۴.۷.۳)، معمولاً در حدود $f^{-\frac{1}{2}}$ است که در آن f تعداد درجه‌های آزادی است) پس، حتی اگر انرژی دستگاه را چنان به دقت بدانیم که δE در (۲.۷.۶) بسیار کوچک شود (مثلاً 10^{-11} یا 10^{-10})، هنوز برای دستگاهی متشکل از یک مول ذره، $\Delta^* E < \delta E$ درست است. از آنجا، مقادیر انرژی E_1 واقع در خارج از گسترهٔ (۲.۷.۶)، با احتمال ناچیزی در توزیع بنیادی یافته می‌شوند. در این صورت مشخص کردن انرژی میانگین \bar{E} تقریباً با تعیین انرژی کل E توسط (۲.۷.۶) هم‌ارز است. بنابراین، می‌توان انتظار داشت که مقادیر میانگین را بتوان با به‌کار بردن توزیع بنیادی، با خطای ناچیزی حساب کرد؛ یعنی به جای (۱.۷.۶) می‌توان نوشت

$$\bar{y} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (۴.۷.۶)$$

که در آن اکنون محدودیت مشکل‌زای دیگری در محدودهٔ جمع‌زنی ظاهر نمی‌شود، زیرا بر روی کلیهٔ حالتها جمع زده می‌شود.

ملاحظات پیشین را می‌توان در قالب جمله‌های فیزیکی تری ریخت. اگر یک دستگاه ماکروسکوپی A در تماس گرمایی با یک منبع گرما باشد. افت و خیز نسبی در انرژی A فوق‌العاده کوچک می‌شود. فرض کنید که A از تماس با منبع گرما خارج و به صورت گرمایی عایق‌بندی می‌شود. در این صورت انرژی کل آن نمی‌تواند به هیچ وجه تغییر کند. اما تفاوت میان این وضعیت با وضع قبلی چنان کم است که در واقع صرفاً برای بیشتر مقاصد اهمیتی ندارد؛ به‌ویژه، مقادیر میانگین کلیهٔ کمیت‌های فیزیکی (مانند فشار میانگین یا گشتاور مغناطیسی میانگین A) کاملاً بی‌تأثیر می‌مانند. بنابراین، فرقی نمی‌کند که این مقادیر میانگین با در نظر گرفتن دستگاه منزوی حساب شوند، که در آن احتمال وجود برای هر یک از حالت‌هایی که انرژی ثابت کاملاً مشخص دارند یکسان است، یا در تماس با یک منبع گرما باشد که بر روی کلیهٔ حالت‌هایش مطابق با یک توزیع بنیادی توزیع شده باشد. ولی روش اخیر از نظر ریاضی ساده‌تر است.

محاسبهٔ پراکندگی $(y - \bar{y})^2$ کمیتی چون y مسئله‌ای بس ظریفتر است. تضمینی وجود ندارد که پراکندگی محاسبه شده هنگامی که انرژی به دقت مشخص شده است (یعنی، $\delta E \rightarrow 0$) در (۲.۶.۶) با موقعی که تنها انرژی میانگین \bar{E} معلوم است یکسان باشد. در واقع انتظار داریم که پراکندگی در حالت دوم بزرگتر باشد. به‌ویژه، اگر y انرژی \bar{E} ی دستگاه باشد، پراکندگی آن باید در

مورد نخست، که انرژی E با دقت مشخص بود، صفر می‌شد، ولی در مورد دوم که تنها مقدار میانگین \bar{E} معلوم بود، صفر نمی‌شد.

هنگامی که با یک دستگاه ماکروسکوپی که انرژی آن با دقت زیادی مشخص شده است سروکار داریم، می‌توانیم بر مشکلات ریاضی که در (۱.۷.۶) با آن مواجه شدیم با تقریب خوبی غلبه کنیم. برای محاسبه مقادیر میانگین، وضعیت کاملاً معادل حالتی است که در آن دستگاه با یک توزیع بندادی با انرژی میانگینی متناظر با انرژی واقعی آن، توصیف می‌شود.

۸.۶* روشهای تقریبی ریاضی

کاربرد مجموعهٔ بندادی به‌عنوان روشی تقریبی جهت رفع مشکلات ناشی از شرط محدودکننده (۲.۷.۶) را می‌توان به‌عنوان یک روش تقریبی کاملاً ریاضی در نظر گرفت. این دیدگاه سازنده است زیرا هم چگونگی یافتن تقریبها برای وضعیتهای مربوطه را آشکار می‌سازد و هم امکان می‌دهد تا خطاهای پدید آمده را برآورد کنیم.

برای محاسبهٔ کمیت‌های فیزیکی برای یک دستگاه منزوی توسط رابطه‌های (۱.۱۲.۳)، باید تابع $\ln \Omega(E)$ را بشناسیم. شمردن سادهٔ حالتها چندان مشکل نیست اگر بتوان به هر ترتیبی عمل کرد و آنها را یک به یک جمع کرد تا $1 + 1 + 1 + 1 + \dots$ به دست آید. ولی مشکل آن است که در میان کلیهٔ این حالتها می‌خواهیم تنها آنهایی را بشماریم که دارای انرژی E_r واقع در این گستره هستند

$$E < E_r < E + \delta E \quad (1.8.6)$$

بنابراین جمعی که باید انجام شود بدین شکل است

$$u_r = 1 \quad \text{برای کلیه } r \text{ ها} \quad , \quad \Omega(E) = \sum_r u_r \quad (2.8.6)$$

که در آن علامت پریم بر روی نشانهٔ جمع معرف آن است که جمع زدن مشروط به محدودیت (۱.۸.۶) انجام می‌شود.

مسئلهٔ بنیادی باز ضبط و ربط قید (۱.۸.۶) است. روشهای چندی برای انجام مناسب این کار وجود دارد.

روش ۱ این مشابه ریاضی تقریب فیزیکی است که در بخش قبلی به‌کار رفت. به‌موجب (۱.۸.۶)، مجموع (۲.۸.۶) به انرژی خاص E بستگی دارد. اگر انرژی موردنظر نه E ، بلکه E_1

باشد، جمع کاملاً متفاوت خواهد بود. در واقع مجموع، یعنی $\Omega(E_1)$ تابعی سریعاً صعودی از E_1 است. می خواهیم آن را برای مقدار خاص $E_1 = E$ حساب کنیم. می توانیم از ویژگی خاصیت سریعاً صعودی مجموع $\Omega(E_1)$ به این طریق بهره بگیریم که با ضرب کردن آن در تابع سریعاً نزولی $e^{-\beta E_1}$ تابع $\Omega(E_1)e^{-\beta E_1}$ را به دست آوریم که بیشینه بسیار تیزی در حوالی مقداری چون $E_1 = \tilde{E}_1$ دارد. در اینجا β پارامتر مثبت دلخواهی است که (فعلاً) هیچ گونه ارتباطی با دما ندارد. با گزینش مناسب β ، می توان بیشینه را در مقدار مطلوب $\tilde{E}_1 = E$ به وجود آورد؛ تنها باید β چنان انتخاب شود که

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \ln[\Omega(E_1)e^{-\beta E_1}] = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E_1} - \beta = 0 \quad (۳.۸.۶)$$

هنگامی که $E_1 = E$ است.

بیشینه تیز $\Omega(E_1)e^{-\beta E_1}$ ایجاب می کند هنگامی که این کمیت بدون استثنا بر روی کلیه انرژیهای ممکن E_1 جمع زده می شود، تنها جمله هایی سهم قابل ملاحظه داشته باشند که در گستره باریک $\Delta^* E$ نزدیک E قرار دارند. پس، تنها جمله های مورد نظر را انتخاب می کنیم؛ یعنی،

$$K \equiv \frac{\Delta^* E}{\delta E_1}, \quad \sum_{E_1} \Omega(E_1)e^{-\beta E_1} = \Omega(E)e^{-\beta E} K$$

که در آن مجموع بر حسب مقدار جمعوند در بیشینه، ضربدر تعداد K جمله جمع متشکل در گستره $\Delta^* E$ بیان می شود (شکل ۲.۲.۶) با لگاریتم گیری به دست می آید:

$$\ln \left[\sum_{E_1} \Omega(E_1)e^{-\beta E_1} \right] = \ln \Omega(E) - \beta E$$

زیرا $\ln K$ در مقایسه با جمله های دیگر کاملاً ناچیز است. بنابراین

$$\ln \Omega(E) = \ln Z + \beta E \quad (۴.۸.۶)$$

که در آن

$$Z \equiv \sum_{E_1} \Omega(E_1)e^{-\beta E_1} = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (۵.۸.۶)$$

آخرین جمله طرف راست با جمع زدن بر روی کلیه حالتها به دست آمده است، در حالی که در نخستین جمع اول همه جمله های دارای یک انرژی مفروض با یکدیگر در یک گروه قرار می گیرند و سپس بر روی این انرژیها جمع زده می شود. رابطه (۴.۸.۶) ارزیابی تقریب مطلوب $\ln \Omega$ را بر حسب جمع بدون محدودیت Z بر روی کلیه حالتها نشان می دهد.

پارامتر β را باید توسط شرط بیشینه (۳.۸.۶) تعیین کرد که یک معادلهٔ بیان‌کنندهٔ β برحسب E است. پس، Z از طریق بستگی به β تابع E است. بنابر (۴.۸.۶)، شرط (۳.۸.۶) برای $E_1 = E$ می‌شود

$$\left[\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial E} + \left(E \frac{\partial \beta}{\partial E} + \beta \right) \right] - \beta = 0$$

یا

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + E = 0 \quad (۶.۸.۶)$$

با به‌کار بردن (۵.۸.۶)، این معادله برای تعیین β به‌سادگی چنین است

$$\frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = E \quad (۷.۸.۶)$$

از شکل (۳.۸.۶) آشکار است که پارامتر β وارد شده در این روش تقریبی همان دمای دستگاه است. همین‌طور، آنتروپی را می‌توان از (۴.۸.۶) به‌صورت زیر نوشت

$$S = k \ln \Omega = k(\ln Z + \beta E)$$

که در آن مجموع Z تعریف شده در (۵.۸.۶) به همان تابع پارشی است که قبلاً در (۳.۵.۶) با آن مواجه شدیم.

روش ۲ می‌توان شرط محدودکنندهٔ جمع (۲.۸.۶) را به‌صورت سراسستی مانند آنچه در بخش (۲.۸.۶) به‌کار رفت، اعمال کرد. پیچیدگیهایی را که محدودیت جمع‌زدن بر جمعوند وارد کرده بود با ضرب کردن هر جمله در تابع $\delta(E_r - E)\delta E$ برطرف می‌کنیم که اگر E_r در گسترهٔ δE در حوالی E قرارگیرد برابر واحد، وگرنه صفر است. بنابر پیوست الف. ۷، تابع $\delta(E_r - E)$ همان تابع دیراک است. در این صورت می‌توان نوشت

$$\Omega(E) = \sum_r \delta(E_r - E)\delta E \quad (۸.۸.۶)$$

که در آن اکنون جمع بر روی کلیهٔ حالتها بدون هیچ محدودیتی زده می‌شود، اما تابع دلتا در جمعوند تضمین می‌کند که تنها جمله‌هایی از (۸.۸.۶) در جمع سهیم‌اند که از شرط (۱.۸.۶) پیروی کنند.

اما در این مرحله می‌توانیم نمایش تحلیلی ساده‌ی تابع دیراک را که در (الف.۷.۱۶) داده شده است، به‌کار ببریم. از آنجا

$$\delta(E - E_r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{i(E-E_r)\beta'} e^{(E-E_r)\beta}$$

یا به شکل فشرده‌تر

$$\delta(E - E_r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{(E-E_r)\underline{\beta}} \quad (۹.۸.۶)$$

که در آن

$$\underline{\beta} \equiv \beta + i\beta' \quad (۱۰.۸.۶)$$

مختلط است و انتگرال‌گیری تنها بر روی بخش موهومی آن انجام می‌شود و β پارامتر دلخواهی است که می‌توان آن را به دلخواه تعیین کرد.

جمع (۸.۸.۶) اکنون به آسانی ارزیابی می‌شود. به‌سادگی داریم

$$\Omega(E) = \frac{\partial E}{2\pi} \sum_r \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{(E-E_r)\underline{\beta}}$$

یا

$$\Omega(E) = \frac{\partial E}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{\underline{\beta}E} Z(\underline{\beta}) \quad (۱۱.۸.۶)$$

که در آن

$$Z(\underline{\beta}) \equiv \sum_r e^{-\underline{\beta}E_r} = \sum_r e^{-(\beta+i\beta')E_r} \quad (۱۲.۸.۶)$$

این جمع اخیر بر روی کلیه حالتها بدون محدودیت است و در نتیجه ارزیابی آن نسبتاً ساده است. این نتیجه‌ها دقیق‌اند. متوجه می‌شویم که اگر $\beta' = 0$ باشد، تمام جمله‌ها در (۱۲.۸.۶) مثبت هستند. از طرف دیگر، اگر $\beta' \neq 0$ باشد، ضریبهای نوسانی $e^{-i\beta'E_r}$ سبب می‌شوند که جمله‌ها در جمع به‌طور هم‌فاز اضافه نشوند، بلکه کم‌وبیش با علامتهای کاتوره‌ای در بخشهای حقیقی و موهومی افزوده شوند. چون جمله‌های بسیار زیادی در جمع وجود دارد، نتیجه می‌گیریم که قدرمطلق $|e^{\underline{\beta}E} Z(\underline{\beta})|$ برای $\beta' = 0$ بزرگتر از $\beta' \neq 0$ است. به‌علت این بیشینه بسیار تیز، تنها ناحیه نزدیک $\beta' = 0$ سهم قابل‌ملاحظه‌ای در انتگرال (۱۱.۸.۶) دارد. بنابراین انتظار می‌رود که انتگرال به خوبی با عبارت زیر تقریب زده شود.

$$\Omega(E) = K' e^{\beta E} Z(\beta) \quad (۱۳.۸.۶)$$

که در آن K' ثابتی است که در مقایسه با درجات آزادی با اطمینان کوچک است. از آنجا

$$\ln \Omega(E) = \beta E + \ln Z(\beta) \quad (۱۴.۸.۶)$$

زیرا $\ln K'$ در مقایسه با دیگر جمله‌ها که هم‌مرتبه β دارند، ناچیز است. از آنجا، باز نتیجه (۴.۸.۶) را به دست می‌آوریم.

بد نیست استدلالی را که به (۱۳.۸.۶) انجامید با دقت بیشتر انجام دهیم. چون انتگرالده (۱۱.۸.۶) تنها برای $\beta' \approx 0$ قابل ملاحظه است، می‌توان در حوزه β' با معنای انتگرال‌گیری، لگاریتم آن را برحسب سری توان در نزدیکی $\beta' = 0$ بسط داد. از آنجا،

$$\begin{aligned} \ln[e^{\beta E} Z(\beta)] &= \beta E + \ln Z(\beta) \\ &= (\beta + i\beta')E + \ln Z(\beta) + B_1(i\beta') + \frac{1}{2}B_2(i\beta')^2 + \dots \end{aligned}$$

یا

$$\ln[e^{\beta E} Z(\beta)] = \beta E + \ln Z(\beta) + i(E + B_1)\beta' - \frac{1}{2}B_2\beta'^2 + \dots \quad (۱۵.۸.۶)$$

که در آن

$$B_k \equiv \left[\frac{\partial^k \ln Z}{\partial \beta^k} \right]_{\beta'=0} = \frac{\partial^k \ln Z}{\partial \beta^k} \quad (۱۶.۸.۶)$$

بنابراین

$$e^{\beta E} Z(\beta) \equiv e^{\beta E} Z(\beta) e^{-\frac{1}{2}B_2\beta'^2} e^{i(E+B_1)\beta'} \quad (۱۷.۸.۶)$$

پارامتر β هنوز در اختیار ماست و می‌توانیم آن را چنان انتخاب کنیم که تقریب ما را بهینه سازد. بدون ارتباط با انتخاب β ، قبلاً می‌دانستیم (و (۱۷.۸.۶) این را به صراحت نشان می‌دهد) که $|e^{\beta E} Z(\beta)|$ برای $\beta' = 0$ همیشه بیشینه است. علاقه‌مندیم که انتگرالده در حوالی $\beta' = 0$ که در آن بسط (۱۵.۸.۶) با تقریب خوب معتبر است، سهم قابل توجهی در انتگرال داشته باشد. به علت رفتار نوسانی انتگرالده در $e^{\beta E} Z(\beta)$ که بخش موهومی β' عامل آن است، این انتگرالده در ناحیه‌ای بیشترین سهم را دارد که در آن با حداقل سرعت نوسان کند، یعنی در جایی که

$$\frac{\partial}{\partial \beta'} |e^{\beta E} Z(\beta)| = 0$$

در نتیجه انتگرالده نسبت به فاز β' ماناست با انتخاب ناحیه حدافل سرعت نوسان در $\beta' = 0$ به معنی گزینش β به گونه‌ای است که

$$E + B_1 = 0$$

یا

$$E + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = 0 \quad (18.8.6)$$

در این صورت (۱۷.۸.۶) تبدیل می‌شود به

$$e^{\beta E} Z(\underline{\beta}) = e^{\beta E} Z(\beta) e^{-\frac{1}{2} B_2 \beta'^2} \quad (19.8.6)$$

استدلالی که ما را بر آن داشت تا بیشینه تیزی را برای $e^{\beta E} Z(\beta)$ در $\beta' = 0$ انتظار داشته باشیم ایجاب می‌کند B_2 چنان باشد که $B_2 \gg 1$. از این رو، (۱۱.۸.۶) به سادگی می‌شود

$$\Omega(E) = \frac{\delta E}{\sqrt{2\pi}} e^{\beta E} Z(\beta) \int_{-\infty}^{\infty} d\beta' e^{-\frac{1}{2} B_2 \beta'^2}$$

یا

$$\Omega(E) = e^{\beta E} Z(\beta) \frac{\delta E}{\sqrt{2\pi B_2}} \quad (20.8.6)$$

از آنجا

$$\ln \Omega(E) \approx \beta E + \ln Z$$

اینها نتیجه‌های (۱۳.۸.۶) و (۱۴.۸.۶) است. همین‌طور توجه کنید که شرط (۱۸.۸.۶) که β را تعیین می‌کند همان شرط (۶.۸.۶)، یعنی باز معادل (۷.۸.۶) است.*

* این روش که بر مبنای انتگرال (۱۱.۸.۶) و ارزیابی تقریبی آن توسط روش فاز ماناست، با آنچه که روش «داروین - فاولر» نام دارد و انتگرال مسیری در صفحه مختلط و روش سرازیری پرشیب را به‌کار می‌گیرد، هم‌ارزست. برای مثال نگاه کنید به

R. H. Fowler, "Statistical Mechanics," 2d ed., chap. 2, Cambridge University Press, Cambridge, 1955, or E. Schrödinger, "Statistical Thermodynamics," 2d ed., chap. 6, Cambridge University Press, Cambridge, 1952.

تعمیم و رهیافتهای دیگر

* ۹.۶ مجموعه‌های بندادی بزرگ دیگر مجموعه‌ها

دستگاه دارای تعداد ذرات نامعین بحث چند بخش اخیر را می‌توان به آسانی برای انواعی از وضعیتهای دیگر تعمیم داد. به‌عنوان مثال، موردی را در نظر بگیرید که دستگاه A با حجم ثابت V با یک منبع بزرگ A' در تماس است که می‌تواند با آن نه تنها انرژی، بلکه ذرات را نیز مبادله کند (شکل ۱.۹.۶ را ببینید). در این صورت نه انرژی E در A ثابت است و نه تعداد ذرات N در آن، ولی انرژی کل $E^{(\circ)}$ و تعداد کل ذرات $N^{(\circ)}$ دستگاه مرکب $A + A' \equiv A^{(\circ)}$ ثابت است؛ یعنی،

$$E + E' = E^{(\circ)} = \text{ثابت} \quad (1.9.6)$$

$$N + N' = N^{(\circ)} = \text{ثابت}$$

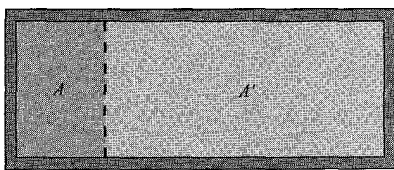
که در آنها E' و N' انرژی و تعداد ذرات منبع A' را نشان می‌دهد. در این بخش می‌توانیم احتمال آن را بیابیم که دستگاه A در مجموعه در هر یک از حالت‌های خاص r یافته شود، در حالی که شامل N_r ذره و دارای یک انرژی E_r است.

استدلالی که به این پرسش پاسخ می‌دهد مانند چیزی است که در بخش ۲.۶ دیده شد. اگر $\Omega'(E', N')$ تعداد حالت‌های دست‌یافتنی منبع A' باشد، وقتی که شامل N' ذره و دارای انرژی درگستره حوالی E' است. اگر A در حالت خاص r باشد، تعداد حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه مرکب $A^{(\circ)}$ درست تعداد حالت‌های در دسترس منبع A' است. پس احتمال P_r یافتن A در این حالت، با این تعداد متناسب است؛ یعنی،

$$P_r(E_r, N_r) \propto \Omega'(E^{(\circ)} - E_r, N^{(\circ)} - N_r) \quad (2.9.6)$$

که در آن معادله‌های پایستگی (۱.۹.۶) استفاده کرده‌ایم. زیرا A در مقایسه با A' بسیار کوچک است، $E_r \ll E^{(\circ)}$ و $N_r \ll N^{(\circ)}$ از آنجا

$$\ln \Omega'(E^{(\circ)} - E_r, N^{(\circ)} - N_r) = \ln \Omega'(E^{(\circ)}, N^{(\circ)}) - \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E'} \right]_{E_r} - \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N'} \right]_{N_r}$$



شکل ۱.۹.۶ دستگاه کوچک A با یک دیوارهٔ سوراخ سوراخ از دستگاه بزرگتر A' جدا شده است. دو دستگاه می‌توانند هم انرژی و هم ذرات را مبادله کنند.

در اینجا مشتقها برای $E' = E^{(0)}$ و $N' = N^{(0)}$ ارزیابی شده اند؛ بنابراین، آنها ثابتهای هستند که منبع A' را مشخص می کنند. آنها را چنین نشان می دهیم.

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E'} \right] \quad \text{و} \quad \alpha \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N'} \right] \quad (3.9.6)$$

از آنجا

$$\Omega'(E^{(0)} - E_r, N^{(0)} - N_r) = \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)}) e^{-\beta E_r - \alpha N_r}$$

و

$$P_r \propto e^{-\beta E_r - \alpha N_r} \quad (4.9.6)$$

این رابطه را توزیع "بندادی بزرگ" می نامیم. مجموعه ای از دستگاهها که مطابق با این توزیع احتمال توزیع شده باشند، را مجموعه "بندادی بزرگ" می نامند. بنابر (3.9.6)، پارامتر β ، پارامتر دمای منبع است؛ از آنجا $T \equiv (k\beta)^{-1}$ دمای مطلق منبع است. کمیت $\mu \equiv -kT\alpha$ "پتانسیل شیمیایی" منبع نامیده می شود.

از بحث بخش 4.6 آشکار است که اگر یک وضعیت فیزیکی را در نظر بگیریم که در آن تنها انرژی میانگین \bar{E} و تعداد میانگین \bar{N} ذرات یک دستگاه A معلوم باشد، توزیع دستگاهها در مجموعه را باز یک مجموعه بندادی بزرگ به شکل (4.9.6) توصیف می کند. ولی در این صورت پارامترهای β و α و دیگر هیچ منبعی را مشخص نمی کنند. بلکه، آنها با این شرط تعیین می شوند که دستگاه A دارای انرژی میانگین \bar{E} ، و تعداد ذرات میانگین \bar{N} مشخص باشد، یعنی با این معادله،

$$\bar{E} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}} \quad (5.9.6)$$

$$\bar{N} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r} N_r}{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}}$$

در اینجا بر روی کلیه حالت های دستگاه A بدون توجه به تعداد ذرات یا انرژی آنها، جمع زده می شود. هنگامی که A یک دستگاه ماکروسکوپی در تماس با یک منبع مطابق شکل 1.9.6 باشد باز بدیهی است که افت و خیز انرژی آن پیرامون انرژی میانگین \bar{E} و افت و خیز تعداد ذرات N آن پیرامون تعداد میانگین \bar{N} ، بسیار کوچک است. بنابراین اگر A از تماس با منبع خارج شود خواص فیزیکی

آن تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند به گونه‌ای که انرژی و تعداد ذرات آن هر دو ثابت می‌ماند. پس برای محاسبه مقادیر میانگین کمیت‌های فیزیکی، تفاوت چندانی نمی‌کند که یک دستگاه ماکروسکوپی منزوی باشد، یا در تماس با منبعی که بتواند با آن انرژی مبادله کند و یا در تماس با یک منبعی که بتواند با آن هم انرژی و هم ذره مبادله کند. بنابراین، می‌توان این مقادیر میانگین را با در نظر گرفتن اینکه دستگاه با احتمال یکسان بر روی کلیه حالت‌های انرژی و تعداد ذرات مفروض توزیع شده باشد (با توزیع ریزبندادی)، یا مطابق توزیع بندادی (۷.۲.۶) بر روی کلیه حالت‌هایش با تعداد ذرات مفروض بدون توجه به انرژی توزیع شده باشد و یا طبق توزیع بندادی (۴.۹.۶) بر روی کلیه حالت‌هایش بدون توجه به انرژی و ذرات توزیع شده باشد، محاسبه کرد. در برخی مسائل که قید ثابت بودن ذرات مشکل‌آفرین است، می‌توان با تقریب‌زدن وضعیت واقعی با حالتی که در آن تنها تعداد میانگین ذرات ثابت است، بر پیچیدگی غلبه کرد، یعنی با به‌کار بردن توزیع بندادی بزرگ (۴.۹.۶). گاهی این کار در محاسبات عملی مفید است.

دستگاه در حرکت ماکروسکوپی تاکنون همیشه دقت کرده‌ایم تا شرط پایستگی انرژی کل برای دستگاه منزوی برقرار باشد. اما دربارهٔ دیگر ثابت‌های حرکت مانند تکانه خطی کل یا تکانه زاویه‌ای کل چه؟ دلیل آنکه به این کمیتها توجهی نشده آن است که همواره دستگاه مورد توجه ما عملاً در محفظه A' با جرم بسیار زیاد قرار داشته است. این محفظه می‌تواند تکانه دلخواهی را، با تأثیر ناچیز بر سرعت مرکز جرم آن، از دستگاه A دریافت کند. پس دستگاه A می‌تواند هر تکانه دلخواهی را داشته باشد و لازم نیست تا دربارهٔ رعایت شرایط پایستگی تکانه آن نگران بود. در این صورت، آنچه عملاً در مسئله تصریح می‌شود، سرعت v ظرف A' است و ما نسبت به آزمایشگاه $v = 0$ را انتخاب کرده‌ایم. در این صورت، خود دستگاه A می‌تواند تکانه دلخواهی داشته باشد؛ شرط تعادل تنها آن است که سرعت میانگین آن همان سرعت v محفظه باشد.

این ملاحظات نشان می‌دهند که دستگاه A' مانند منبع تکانه به جرم M' بسیار بیشتر از جرم A عمل می‌کند. شباهت با مورد منبع انرژی که در بخش ۲.۶ مورد بحث قرار گرفت، آشکار است. در واقع، بحث مختصر وضعیتی که در آن دستگاه مرکب $A^{(0)} \equiv A + A'$ در حرکت ماکروسکوپی نسبت به آزمایشگاه باشد، حائز اهمیت است موردی را در نظر بگیرید که A می‌تواند هم انرژی و هم تکانه با دستگاه بسیار بزرگتر A' مبادله کند. اگر A در حالت r با انرژی ϵ_r و تکانه p_r باشد، شرایط پایستگی انرژی کل ϵ_0 و تکانه p_0 برای دستگاه مرکب $A^{(0)}$ عبارت است از

$$\epsilon_r + \epsilon' = \epsilon_0 = \text{مقدار ثابت}$$

$$p_r + p' = p_0 = \text{مقدار ثابت}$$

در اینجا ϵ' انرژی کل و p' تکانه کل منبع A' است.

تاکنون همیشه دستگاههایی را در نظر گرفتیم که مرکز جرمشان نسبت به آزمایشگاه ساکن بود؛ در این صورت انرژی کل ϵ دستگاه تنها شامل انرژی داخلی E حرکت ذرات نسبت به مرکز جرم است. در مسئله فعلی، وضعیت متفاوت است. تعداد حالت‌های $\Omega'(E')$ در دسترس A' به انرژی داخلی E' آن نسبت مرکز جرمش، بستگی دارد. چون این مرکز جرم با سرعت p'/M' حرکت می‌کند، انرژی داخلی A' به اندازه انرژی جنبشی مرکز جرم آن با انرژی کل ϵ' تفاوت دارد. پس

$$E' = \epsilon' - \frac{p'^2}{2M'} \quad (7.9.6)$$

هنگامی که A در حالت r باشد، با توجه به (۶.۹.۶)، نتیجه می‌گیریم که انرژی داخلی A' برابر است با

$$\begin{aligned} E' &= \epsilon_0 - \epsilon_r - \frac{1}{2M'}(p_0 - p_r)^2 \\ &= \epsilon_0 - \epsilon_r - \frac{p_0^2}{2M'} + \frac{p_0 \cdot p_r}{M'} - \frac{p_r^2}{2M'} \end{aligned}$$

یا

$$E' \approx \left(\epsilon_0 - \frac{p_0^2}{2M'} \right) - (\epsilon_r - v_0 \cdot p_r) \quad (8.9.6)$$

چون M' بسیار بزرگ است، جمله $p_r^2/2M'$ را نادیده گرفته‌ایم همین‌طور M' به جرم دستگاه مرکب $A^{(0)}$ نزدیک است و در نتیجه $v_0 = p_0/M'$ سرعت مرکز جرم دستگاه کل $A^{(0)}$ (یا معادل آن، مربوط به A') است.

احتمال P_r آنکه دستگاه A در حالت r باشد، عبارت است از

$$P_r \propto \Omega'(E')$$

که در آن E' با (۸.۹.۶) داده می‌شود. با بسط $\ln \Omega'(E')$ با روش معمولی، احتمال چنین می‌شود

$$P_r \propto e^{-\beta(\epsilon_r - v_0 \cdot p_r)} \quad (9.9.6)$$

که در آن $\beta = \partial \ln \Omega' / \partial E'$ پارامتر دمای منبع، هنگامی ارزیابی شده است که انرژی داخلی آن $E' = \epsilon_0 - p_0^2/2M'$ باشد.

مثال مولکول A را در یک گاز کامل A' در نظر بگیرید که مرکز جرم کل گاز با سرعت ثابت v حرکت می‌کند. فرض کنید A در حالتی با تکانهٔ میان p و $p + dp$ یا با سرعت میان v و $v + dv$ است که در آن $p = mv$ و m جرم مولکول است پس

$$\epsilon_r - v_0 \cdot p_r = \frac{1}{2}mv^2 - v_0 \cdot mv = \frac{1}{2}m(v - v_0)^2 - \frac{1}{2}mv^2$$

چون v درست عدد ثابتی است، با توجه به (۹.۹.۶) نتیجه می‌گیریم که احتمال وجود سرعت مولکول در گسترهٔ میان v و $v + dv$ به سادگی عبارت است از

$$P(v)dv \propto e^{-\frac{1}{2}\beta m(v-v_0)^2} dv$$

البته این همان است که انتظار می‌داشتیم مولکول به سادگی دارای توزیع ماکسولی سرعت نسبت به چارچوب مرجعی است که با سرعت v حرکت می‌کند.

* ۱۰.۶ به دست آوردن توزیع بندادی به طریق دیگر

توزیع بندادی به اندازه‌ای مهم است که ارزش دارد آن را به روش دیگری به دست آوریم. هر چند این راه بسیار دشوارتر از آن است که در بخش ۴.۶ به دست آمد، ولی دارای بعضی جنبه‌های آموزنده است. از نمادگذاری بخش ۴.۶ استفاده می‌کنیم و دستگاه A را با انرژی میانگین مشخص \bar{E} در نظر می‌گیریم. فرض می‌کنیم که مجموعهٔ معرف شامل تعداد بسیار زیاد a از این دستگاه‌هاست که a_r از هر یک از آنها در حالت r است. از آنجا می‌دانیم که

$$\sum_r a_r = a \quad (۱.۱۰.۶)$$

در حالی که

$$\frac{1}{a} \sum_r a_r E_r = \bar{E} \quad (۲.۱۰.۶)$$

تعداد $\Gamma(a_1, a_2, \dots)$ راه ممکن متمایز برای انتخاب کل a دستگاه متمایز وجود دارد به گونه‌ای که a_1 آنها در حالت $r=1$ ، a_2 آنها در حالت $r=2$ و غیره باشد، با همان استدلالهای ترکیبی بخش ۲.۱ چنین داده می‌شود

$$\Gamma = \frac{a!}{a_1! a_2! a_3! \dots} \quad (۳.۱۰.۶)$$

از آنجا

$$\ln \Gamma = \ln a! - \sum_r \ln a_r! \quad (۴.۱۰.۶)$$

چون فرض می‌کنیم که مجموعه معرف شامل تعداد بسیار زیادی از دستگاہهاست، همه اعداد a و a_r بسیار بزرگ‌اند و در نتیجه می‌توان تقریب استرلینگ را به ساده‌ترین شکل (الف.۲.۶) به‌کار برد:

$$\ln a_r! = a_r \ln a_r - a_r$$

از آنجا، (۴.۱۰.۶) می‌شود

$$\ln \Gamma = a \ln a - a - \sum_r a_r \ln a_r + \sum_r a_r$$

یا

$$\ln \Gamma = a \ln a - \sum_r a_r \ln a_r \quad (۵.۱۰.۶)$$

که در آن از (۱.۱۰.۶) استفاده کرده‌ایم. اکنون می‌توان پرسید: برای چه توزیعی از دستگاہها بر روی حالت‌های ممکن، تعداد کل Γ راه رسیدن به این توزیع بیشینه می‌شود؟ یعنی، برای چه مجموعه‌ای از اعداد a_1, a_2, a_3, \dots محدود به شرایط (۱.۱۰.۶) و (۲.۱۰.۶)، Γ (یا $\ln \Gamma$) دارای بیشینه است؟

شرط اینکه Γ فرینه‌ای داشته باشد آن است که برای تغییرات کوچک δa_r اعداد گوناگون، تغییری در Γ به وجود نیاید. از آنجا، لازم است که

$$\delta \ln \Gamma = - \sum_r (\delta a_r + \ln a_r \delta a_r) = 0 \quad (۶.۱۰.۶)$$

با توجه به شرطهای (۱.۱۰.۶) و (۲.۱۰.۶)، یعنی،

$$\sum_r \delta a_r = 0 \quad (۷.۱۰.۶)$$

و

$$\sum_r E_r \delta a_r = 0 \quad (۸.۱۰.۶)$$

* اعداد a_r ، اعداد درست هستند، ولی به قدری بزرگ‌اند که حتی تغییر δa_r به اندازه واحدهای بسیار در مقایسه با خود a_r ناچیز است و می‌توان آن‌را بی‌نهایت کوچک در نظر گرفت. پس، روشهای حساب دیفرانسیل به‌کار بردنی است.

به موجب (۷.۱۰.۶)، شرط (۶.۱۰.۶) می شود

$$\sum_r \ln a_r \delta a_r = 0 \quad (9.10.6)$$

در (۹.۱۰.۶) کلیه تغییرات δa_r ها از یکدیگر مستقل نیستند، زیرا باید در معادله‌های قید (۷.۱۰.۶) و (۸.۱۰.۶) صدق کنند. وضعیت با روش ضریبهای لاگرانژ با سرعت هر چه بیشتر بررسی می شود (پیوست الف.۱۰). پس، می توان (۷.۱۰.۶) را در پارامتر α و (۸.۱۰.۶) را در پارامتر β ضرب کرده سپس این معادله‌ها را با (۹.۱۰.۶) جمع کرد تا به دست آید

$$\sum_r (\ln a_r + \alpha + \beta E_r) \delta a_r = 0 \quad (10.10.6)$$

با گزینش مناسب α و β ، اکنون می توان کلیه δa_r ها را به عنوان مستقل در نظر گرفت. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که هر ضریب δa_r باید جداگانه صفر شود. اگر مقدار a_r را به هنگامی که Γ بیشینه است به \tilde{a}_r نشان دهیم، در این صورت داریم

$$\ln \tilde{a}_r + \alpha + \beta E_r = 0$$

یا

$$\tilde{a}_r = e^{-\alpha} e^{-\beta E_r} \quad (11.10.6)$$

در اینجا پارامتر α از شرط بهنجارش (۱۰.۱۰.۶) تعیین می شود؛ یعنی،

$$e^{-\alpha} = a \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \right)^{-1}$$

پارامتر β باید از شرط (۲.۱۰.۶) تعیین شود، یعنی از رابطه

$$\frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \tilde{E} \quad (12.10.6)$$

قرار می دهیم

$$\tilde{P}_r \equiv \frac{\tilde{a}_r}{a} = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (13.10.6)$$

در (۱۳.۱۰.۶) باز توزیع بنیادی (۲.۴.۶) را به صورت توزیع دستگاهها در مجموعه‌ای به دست آوریم که پیکربندیهای ممکن Γ را بیشینه می سازد.

برحسب احتمال $P_r = a_r/a$ عبارت (۵.۱۰.۶) را برای Γ می توان نوشت

$$\begin{aligned}\ln \Gamma &= a \ln a - \sum_r a P_r \ln(a P_r) \\ &= a \ln a - a \sum_r P_r (\ln a + \ln P_r) \\ &= a \ln a - a \ln a \left(\sum_r P_r \right) - a \sum_r P_r \ln P_r\end{aligned}$$

یا

$$\ln \Gamma = -a \sum_r P_r \ln P_r \quad (۱۴.۱۰.۶)$$

زیرا $\sum P_r = 1$ است. (توجه کنید که طرف راست به خوبی مثبت است، زیرا $0 < P_r < 1$ است و در نتیجه $\ln P_r < 0$ است.)

پس، توزیع بندادی P_r با این واقعیت مشخص می شود که کمیت $-\sum_r P_r \ln P_r$ را با توجه به مقدار معینی $\Sigma P_r E_r = \bar{E}$ برای انرژی میانگین، بیشینه می سازد. مقایسه با عبارت (۲۴.۶.۶) برای آنتروپی برحسب توزیع بندادی نشان می دهد که

$$\ln \tilde{\Gamma} = \frac{a}{k} S \quad (۱۵.۱۰.۶)$$

افزایش Γ ، بازتاب توزیع کاتوره ای تر دستگاهها بر روی حالتهای دست یافتنی است، یعنی، از دست دادن اطلاعات مشخص درباره توزیع دستگاهها بر روی حالتهای دست یافتنی بیشینه مقدار ممکن Γ ، آنتروپی حالت تعادل نهایی را توسط (۱۵.۱۰.۶) به دست می دهد.

کمیت $-\ln \Gamma$ ، یعنی $\sum_r P_r \ln P_r$ را می توان معیاری از ناکاتوره ای بودن، یا اطلاعات موجود، در مورد دستگاههای مجموعه دانست. این تابع به عنوان معیاری از اطلاعات در مسائل ارتباطات و "نظریه اطلاعات" عمومی، نقش کلیدی بازی می کند.*

* برای مثال نگاه کنید به

L. Brillouin, "Science and Information Theory," 2d ed., Academic Press, New York, 1962.

یا

J. R. Pierce, "Symbols, Signals, and Noise," Harper, New York, 1961.

مکانیک آماری از دیدگاه نظریه اطلاعات در نظر گرفته شده است در

E. T. Jaynes in *Phys. Rev.*, vol. 106, p. 620 (1957).

گوشرد با بسط دادن (۵.۱۰.۶) حول \tilde{a}_r می توان به آسانی تحقیق کرد که Γ دارای یک بیشینه است. از آنجا،

$$\ln \Gamma = a \ln a - \sum (\tilde{a}_r + \delta a_r) \ln (\tilde{a}_r + \delta a_r) \quad (۱۶.۱۰.۶)$$

اما

$$\ln (\tilde{a}_r + \delta a_r) = \ln \tilde{a}_r + \ln \left(1 + \frac{\delta a_r}{\tilde{a}_r} \right) \approx \ln \tilde{a}_r + \frac{\delta a_r}{\tilde{a}_r} - \frac{1}{2} \left(\frac{\delta a_r}{\tilde{a}_r} \right)^2 \dots$$

در این صورت، (۱۶.۱۰.۶) می شود

$$\ln \Gamma = a \ln a - \sum_r \tilde{a}_r \ln \tilde{a}_r - \sum_r (1 + \ln \tilde{a}_r) \delta a_r - \sum_r \frac{1}{2} \frac{(\delta a_r)^2}{\tilde{a}_r}$$

جمله های شامل δa_r ، همان طور که برای فرینه انتظار داریم، صفر می شود زیرا

$$\sum \ln \tilde{a}_r \delta a_r = - \sum (\alpha + \beta E_r) \delta a_r = 0$$

با توجه به (۷.۱۰.۶) و (۸.۱۰.۶). بنابراین، باقی می ماند

$$\ln \Gamma = \left(a \ln a - \sum_r \tilde{a}_r \ln \tilde{a}_r \right) - \frac{1}{2} \sum_r \frac{(\delta a_r)^2}{\tilde{a}_r}$$

یا

$$\Gamma = \tilde{\Gamma} \exp \left[- \frac{1}{2} \sum_r \frac{(\delta a_r)^2}{\tilde{a}_r} \right] \quad (۱۷.۱۰.۶)$$

شناسه تابع نمایی عدد بسیار بزرگ مثبتی است، بجز آنکه عملاً کلیه δa_r ها صفر می شود. از این رو، Γ بیشینه تیزی از خود نشان می دهد.

پیشنهاد برای مطالعه بیشتر

T. L. Hill: "An Introduction to Statistical Thermodynamics," chaps. 1 and 2, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1960.

E. Schrödinger: "Statistical Thermodynamics," 2d ed., chaps. 2 and 6, Cambridge University Press, Cambridge, 1952.

R. Becker: "Theorie der Wärme," secs. 36-41, 46, Springer-Verlag, Berlin, 1955.

مسائل

۱.۶ یک نوسانگر هماهنگ ساده در فضای یک بعدی دارای ترازهای انرژی است که از $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ به دست می‌آید که در آن ω بسامد (زاویه‌ای) مشخصه نوسانگر و n عدد کوانتومی است که می‌تواند مقادیر درست ممکن $n = 0, 1, 2, \dots$ را بپذیرد. فرض کنید که نوسانگر در تماس گرمایی با یک منبع گرما در دمای T به اندازه کافی پایین باشد، به گونه‌ای که $kT/(\hbar\omega) \ll 1$.

(الف) نسبت احتمال وجود نوسانگر در نخستین تراز برانگیخته به احتمال بودن آن در تراز پایه را بیابید.

(ب) فرض کنید که تنها حالت پایه و نخستین حالت برانگیخته به صورت قابل ملاحظه‌ای اشغال شده‌اند، انرژی میانگین نوسانگر را برحسب دمای T بیابید.

۲.۶ باز هم دستگاه مسئله ۲.۳ را در نظر بگیرید، یعنی، N ذره با برهم‌کنش ضعیف هر یک با اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ که در میدان خارجی H جای گرفته‌اند. فرض کنید دستگاه در تماس گرمایی با یک منبع گرما به دمای مطلق T است. انرژی میانگین \bar{E} را برحسب T و H حساب کنید. نتیجه را با پاسخ مسئله ۲.۳ الف مقایسه کنید.

۳.۶ جسم جامدی در دمای مطلق T در میدان مغناطیسی خارجی $H = 30000$ gauss قرار گرفته است. جسم جامد شامل اتمهای مغناطیسی با برهم‌کنش ضعیف دارای اسپین $1/2$ است، به گونه‌ای که انرژی هر اتم $\pm\mu H$ می‌شود.

(الف) اگر گشتاور مغناطیسی برابر با یک مگنتون بور باشد، یعنی، $\mu = 9.27 \times 10^{-20}$ ergs/gauss، جامد را زیر چه دمایی باید سرد کرد تا ۷۵ درصد اتمها قطبش اسپین موازی با میدان مغناطیسی خارجی، داشته باشند؟

(ب) اکنون فرض کنید که جامدی را در نظر می‌گیریم که فاقد اتمهای پارامغناطیس آزاد است ولی دارای پروتونهای بسیار (مثلاً پارافین) باشد. هر پروتون دارای اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی $\mu = 1.41 \times 10^{-23}$ ergs/gauss است. جسم را باید کمتر از چه دمایی سرد کرد تا بیش از ۷۵ درصد پروتونها اسپین موازی با میدان مغناطیسی خارجی داشته باشند؟

۴.۶ نمونه‌ای از روغن معدنی در میدان مغناطیسی خارجی H قرار دارد. هر پروتون دارای اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ است و از این رو دارای دو انرژی ممکن $\epsilon = \mp \mu H$ متناظر با دو سمتگیری ممکن اسپین است. اگر یک میدان مغناطیسی با بسامد رادیویی بر این نمونه اعمال شود می‌تواند باعث گزاره‌هایی میان این دو تراز انرژی شود اگر بسامد آن ν از شرط بور $h\nu = 2\mu H$ پیروی کند. پس توان جذب‌شده از این میدان تابش یا اختلاف تعداد هسته‌های این دو تراز انرژی متناسب است. فرض کنید پروتونهای روغن معدنی در تعادل گرمایی در دمای T ی آنقدر بالا هستند که $\mu H \ll kT$ است. رابطه‌ی توان جذب‌شده با دمای T نمونه چگونه است؟

۵.۶ گاز کاملی را در دمای مطلق T در میدان گرانشی یکنواخت که با شتاب g مشخص می‌شود، در نظر بگیرید. با نوشتن شرط تعادل هیدروستاتیک برای برشی از گاز در گستره ارتفاع z و $z + dz$ ، رابطه‌ای برای $n(z)$ ، تعداد مولکولهای یک سانتیمتر مکعب در ارتفاع z ، به دست آورید. این رابطه را با معادله (۲۰.۳.۶) که از مکانیک آماری به دست آمده بود، مقایسه کنید.

۶.۶ دستگاهی را در نظر بگیرید که شامل N ذره برهم‌کنش‌کننده ضعیف است که هر یک از آنها می‌تواند در یکی از دو حالت با انرژیهای متناظر ϵ_1 و ϵ_2 باشد که در آنها $\epsilon_1 < \epsilon_2$ است.

(الف) بدون محاسبه صریح، نموداری کیفی از انرژی میانگین \bar{E} دستگاه برحسب دمای T ی آن رسم کنید. \bar{E} در حد دماهای بسیار پایین و بسیار بالا چقدر است؟ تقریباً در حوالی چه دمایی انرژی \bar{E} از پایین‌ترین مقدار حدی خود به بالاترین مقدار حدی خود تغییر می‌کند.

(ب) با به‌کار بردن نتیجه (الف)، نموداری کیفی از گرمای ویژه C_V (در حجم ثابت) برحسب دمای T رسم کنید.

(ج) انرژی میانگین $\bar{E}(T)$ و گرمای ویژه $C_V(T)$ این دستگاه را به‌طور صریح حساب کنید. نشان دهید که عبارتهای شما جنبه‌های کیفی بحث‌شده در (الف) و (ب) را نشان می‌دهد.

۷.۶ هسته‌های اتمهای برخی جامدات بلورین دارای اسپین یک است. بنابراین، با توجه به مکانیک کوانتومی، هر هسته می‌تواند در هر یک از سه حالت کوانتومی باشد که با عدد کوانتومی m نشانه‌گذاری می‌شود و در آن m برابر با 1 ، 0 یا -1 است. این عدد کوانتومی معیاری از تصویر اسپین هسته‌ای بر روی محوری از بلور جامد به دست می‌دهد چون توزیع بار الکتریکی در هسته‌ها تقارن کروی ندارد، بلکه بیضوی است، انرژی یک هسته به سمتگیری اسپین آن نسبت به میدان الکتریکی داخلی موجود در محل آن بستگی دارد. در نتیجه هسته در حالت $m = 1$ و حالت $m = -1$ دارای انرژی ϵ $E = \epsilon$ در مقایسه با انرژی $E = 0$ در حالت $m = 0$ است.

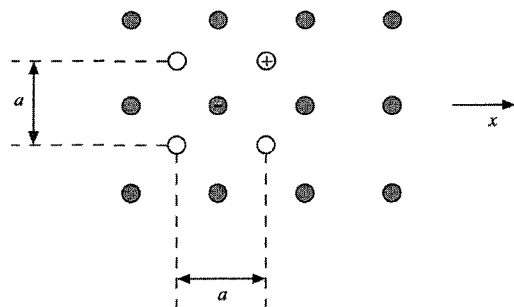
(الف) عباراتی را برای سهم هسته‌ای در انرژی داخلی مولی جسم جامد برحسب دمای مطلق T ، بیابید.

(ب) عبارتی را برای سهم هسته در آنتروپی مولی برحسب T به دست آورید.

(ج) با شمارش مستقیم تعداد کل حالت‌های در دسترس، سهم هسته‌ای در آنتروپی مولی جسم جامد را در دماهای بسیار پایین، حساب کنید. همین‌طور آن را در دماهای بسیار بالا حساب کنید. نشان دهید که عبارت بخش (ب) به خوبی به این مقادیرها تحویل می‌یابد اگر $T \rightarrow 0$ و $T \rightarrow \infty$.

(د) نموداری کیفی رسم کنید که بستگی سهم هسته در گرمای ویژه مولی جسم جامد را به دما نشان دهد. رابطه آن با دما را به‌طور صریح حساب کنید. بستگی به دما برای مقادیر بزرگ T چیست؟

۸.۶ آنچه در زیر می‌آید توصیف یک مول ساده دو بعدی از وضعیتی دارای اهمیت فیزیکی واقعی است. جسم جامدی در دمای مطلق T دارای N یون ناخالصی با بار منفی در یک سانتی‌متر مکعب است که جایگزین برخی از اتمهای معمولی جامد شده‌اند. البته، جسم جامد به‌طور کلی خنثی است. زیرا هر یون منفی با بار $-e$ در مجاورت یک یون مثبت با بار $+e$ قرار دارد. یونهای مثبت کوچک‌اند و در نتیجه آزادانه میان جایگاههای شبکه حرکت می‌کنند. بنابراین در نبود میدان الکتریکی خارجی، احتمال وجود یک یون مثبت در هر یک از چهار جایگاه هم‌فاصله اطراف یون منفی ساکن، یکسان است (نمودار را ببینید؛ فاصله شبکه‌ای a است).



اگر یک میدان ضعیف الکتریکی ϵ در امتداد محور x اعمال شود، قطبش الکتریکی، یعنی گشتاور دو قطبی الکتریکی میانگین در واحد حجم را در امتداد محور x ها، حساب کنید.

۹.۶ سیمی به شعاع r بر محور استوانه‌ای فلزی به شعاع R و طول L منطبق است. سیم نسبت به استوانه در پتانسیل مثبت V (ایستا ولت) قرار دارد. کل دستگاه در دمای مطلق بالایی است. در نتیجه، الکترونهایی که از فلز داغ گسیل می‌شوند، گاز رقیقی را تشکیل می‌دهد که ظرف استوانه‌ای را پر می‌کنند و با آن در تعادل است. چگالی این الکترونها به قدری کم است که می‌توان برهم‌کنش الکتروستاتیک متقابل آنها را نادیده گرفت.

(الف) با بهره‌گیری از قضیه گاوس عبارتی را برای میدان الکتروستاتیک که در نقطه‌ای به فاصله

شعاعی r از سیم $R > r > r_0$ قرار دارد، به دست آورید. استوانه به طول L را می توان بسیار بلند در نظر گرفت به گونه ای که اثرهای دو انتها ناچیز شوند.

(ب) در تعادل گرمایی، الکترونها گازی با چگالی متغیر تشکیل می دهند که فضای میان سیم و استوانه را پر می کند. با به کار بردن نتیجه بخش (الف)، رابطه چگالی بار الکتریکی با فاصله شعاعی r را به دست آورید.

۱۰.۶ محلول رقیقی از درشت مولکولها (مولکولهای بزرگ مورد توجه زیست شناختی) در دمای T در سانتیفرز چرخانی با سرعت زاویه ای ω قرار داده شده اند. شتاب مرکزگرای $\omega^2 r$ را که بر ذره ای به جرم m وارد می آید، می توان با یک نیروی مرکزگرای معادل $m\omega^2 r$ در چارچوب مرجع چرخان جایگزین کرد.

(الف) نشان دهید که $\rho(r)$ نسبی مولکولها چگونه برحسب فاصله شعاعی آنها از محور دوران، تغییر می کند.

(ب) به طور کمی نشان دهید که چگونه می توان وزن مولکولی درشت مولکولها را تعیین کرد اگر نسبت چگالی ρ_1/ρ_2 در شعاعهای r_1 و r_2 با وسایل نوری اندازه گیری شود.

۱۱.۶ دو اتم به جرم m با نیروی متغیر حاصل از انرژی پتانسیلی بدین شکل، با یکدیگر برهم کنش می کنند

$$U = U_0 \left[\left(\frac{a}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{x} \right)^6 \right]$$

که در آن x فاصله میان دو ذره است. دو ذره با یک منبع گرما در دمای T به اندازه ای پایین به طوری که $kT \ll U_0$ باشد، اما آن قدر بالا که مکانیک آماری کلاسیک را بتوان به کار برد، در تماس اند. فاصله میانگین $\bar{x}(T)$ ذرات را حساب کنید و آن را برای محاسبه این کمیت، به کار برید:

$$\alpha \equiv \frac{1}{\bar{x}} \frac{\partial \bar{x}}{\partial T}$$

(این روال کلی محاسبه ضریب انبساط خطی جسم جامد را نشان می دهد)، محاسبه باید از تقریبهایی استفاده کند که بر مبنای دمای نسبتاً پایین قرار دارد؛ پس تنها جمله های پایین ترین مرتبه را نگاه دارید که به مقدار $\alpha \neq 0$ می انجامد. (راهتمایی: تابع پتانسیل را پیرامون کمینه آن به یک سری توان برحسب x بسط دهید. برای ارزیابی برخی از انتگرالها، از تقریبهایی مانند آنچه برای ارزیابی انتگرال در (الف. ۱۲.۶) به کار رفت، استفاده کنید.)

۱۲.۶ جعبه ای مکعب مستطیل با چهار دیواره و ته بسته (سرباز) را در نظر بگیرید. مساحت کل دیواره ها و ته A است. ابعاد جعبه را به گونه ای تعیین کنید که حجم آن بیشینه شود، با در نظر گرفتن

(الف) روشهای سراسر حساب انتگرال و دیفرانسیل

(ب) ضریبهای لاگرانژ (پیوست الف . ۱۰ را ببینید).

*۱۳.۶ فرض کنید که عبارت

$$S \equiv -k \sum_r P_r \ln P_r$$

به عنوان تعریف کلی آنتروپی یک دستگاه پذیرفته شده است. مثالهای زیر نشان می دهد که آنتروپی این چنین تعریف شده در واقع دارای ویژگیهای بسیار جالبی است که نشان می دهد S معیاری از بی نظمی یا کاتوره ای بودن در یک دستگاه است.

فرض کنید که احتمال وجود دستگاه A_1 در حالت r برابر $P_r^{(1)}$ و احتمال وجود r دستگاه A_2 در حالت S برابر $P_s^{(2)}$ است. در این صورت داریم

$$S_1 = -k \sum_r P_r^{(1)} \ln P_r^{(1)} \quad \text{و} \quad S_2 = -k \sum_s P_s^{(2)} \ln P_s^{(2)}$$

پس هر حالت از دستگاه مرکب A شامل A_1 و A_2 می تواند با جفت اعداد r و s نشانه گذاری شود؛ احتمال وجود A در این حالت را با P_{rs} نشان دهید. بنابراین آنتروپی آن چنین تعریف می شود

$$S = -k \sum_r \sum_s P_{rs} \ln P_{rs}$$

اگر A_1 و A_2 به طور ضعیف برهم کنش کنند به گونه ای که به طور آماری مستقل باشند، $P_{rs} = P_r P_s$ است. نشان دهید که در این شرایط آنتروپی به سادگی جمع پذیر است، یعنی $S = S_1 + S_2$.

*۱۴.۶ در مسئله قبل، فرض کنید A_1 و A_2 به طور ضعیف با یکدیگر برهم کنش نمی کنند، به گونه ای که $P_{rs} \neq P_r^{(1)} P_s^{(2)}$ است. البته دارای این روابط کلی هستیم

$$P_s^{(2)} = \sum_r P_{rs} \quad \text{و} \quad P_r^{(1)} = \sum_s P_{rs}$$

افزون بر آن، کلیه احتمالاتها به خوبی بهنجار شده اند، به گونه ای که

$$\sum_r P_r^{(1)} = 1, \quad \sum_s P_s^{(2)} = 1, \quad \sum_r \sum_s P_{rs} = 1$$

(الف) نشان دهید که

$$S - (S_1 + S_2) = k \sum_{r,s} P_{rs} \ln \left(\frac{P_r^{(1)} P_s^{(2)}}{P_{rs}} \right)$$

(ب) با به‌کار بردن نامساوی پیوست الف. $\ln x \geq -x + 1$ ، نشان دهید که

$$S \leq S_1 + S_2$$

که در آن علامت مساوی تنها موقعی برقرار است که $P_{rs} = P_r^{(1)} P_s^{(2)}$ برای کلیه s و r برقرار باشد. این بدان معنی است که وجود ارتباط‌های میان دستگاهها، به سبب برهم‌کنش میان آنها، به یک وضعیت کم‌ترکاتورهای نسبت به موردی که دستگاهها کاملاً نسبت به یکدیگر مستقل هستند، می‌انجامد.

*۱۵.۶ دستگاهی را در نظر بگیرید که بر روی حالت‌های r دست‌یافتنی‌اش مطابق با یک توزیع احتمال دلخواه P_r ، توزیع شده است و آنتروپی آن را با رابطه $S = -k \sum_r P_r \ln P_r$ تعریف کنید. توزیع به‌خوبی بهنجار شده است، به‌گونه‌ای که $\sum_r P_r = 1$. این توزیع را با توزیع بندادی مقایسه کنید

$$P_r^{(*)} = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}, \quad Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r}$$

که متناظر با انرژی میانگین یکسان، یعنی مقدار زیر است

$$\sum P_r^{(*)} E_r = \sum P_r E_r = \bar{E}$$

آنتروپی این توزیع بندادی از $S_r = -k \sum_r P_r^{(*)} \ln P_r^{(*)}$ به دست می‌آید. (الف) نشان دهید که

$$\begin{aligned} S - S_r &= k \sum_r [-P_r \ln P_r + P_r \ln P_r^{(*)} - P_r \ln P_r^{(*)} + P_r^{(*)} \ln P_r^{(*)}] \\ &= k \sum_r P_r \ln \frac{P_r^{(*)}}{P_r} \end{aligned}$$

(ب) باز با به‌کار بردن نامساوی $\ln x \leq x - 1$ پیوست الف. $\ln x \leq x - 1$ ، نشان دهید $S_r \leq S$ است که در آن علامت مساوی تنها وقتی برقرار است که برای کلیه حالت‌های r داشته باشیم $P_r = P_r^{(*)}$. این موضوع (در توافق با بحث بخش ۱۰.۶) نشان می‌دهد که برای یک مقدار انرژی میانگین مشخص، آنتروپی S_r برای توزیع بندادی بیشینه است.



کاربردهای ساده مکانیک آماری

بررسی بحث فصل قبل با برخی از جنبه‌های میکروسکوپی تفصیلی نظریه کلی فصل ۳ سروکار داشت. در نتیجه از این بحث، ابزارهای توانمندی را برای محاسبه خواص ماکروسکوپی هر دستگاه در حال تعادل با شناسایی مواد متشکله ماکروسکوپی آن، به دست آوردیم. گستره کاربرد این ابزار مفهومی در واقع بسیار وسیع است. در این فصل، سودمندی آنها را با بحث درباره برخی وضعیتهای فیزیکی ساده ولی بسیار مهم، نشان خواهیم داد.

روش کلی رهیافت

۱.۷ توابع پارش و خواص آنها

روال محاسبه خواص ماکروسکوپی توسط مکانیک آماری، اصولاً فوق‌العاده ساده است. اگر دستگاه مورد نظر در دمای مشخص T باشد، یعنی، اگر با منبع گرمایی در این دما در تماس باشد، در این صورت تنها محاسبه تابع پارش Z (۳.۵.۶) مورد نیاز است. کمیت‌های دیگر فیزیکی مانند \bar{p} ، \bar{E} ، S و حتی پراکندگیهایی نظیر $(\overline{\Delta E})^2$ را می‌توان در این صورت از رابطه‌های بخش ۵.۶ با مشتق‌گیرهای مناسب از $\ln Z$ فوراً به دست آورد. وضعیت با هنگامی که دستگاه با یک منبع

گرما در تماس نیست تفاوت قابل ملاحظه‌ای ندارد حتی اگر دستگاه منزوی دارای انرژی ثابت باشد. رابطه مقادیر میانگین پارامترهای ماکروسکوپی دستگاه با دمای آن T هنوز مثل آن است که در تماس گرمایی با یک منبع گرما در این دما باشد. بنابراین محاسبه باز به ارزیابی تابع پارش Z تبدیل می‌شود.

بدین ترتیب به دستورالعمل تقریباً کلی برای محاسبه خواص ماکروسکوپی از مکانیک آماری می‌رسیم: تابع پارش Z را ارزیابی کنید*

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (1.1.7)$$

این یک جمع بدون محدودیت بر روی کلیه حالت‌های دستگاه است. اگر ذرات تشکیل دهنده دستگاه و برهم‌کنش میان آنها را بدانیم، امکان یافتن حالت‌های کوانتومی این دستگاه و ارزیابی جمع (۱.۱.۷) وجود دارد. بدین ترتیب مسئله مکانیک آماری حل می‌شود. اصولاً دستگاه هر قدر هم که پیچیده باشد مشکلی برای فرمولبندی مسئله وجود ندارد. مشکلات فقط در محاسبات ریاضی مربوط به انجام این دستورالعمل‌هاست. بنابراین، یافتن حالت‌های کوانتومی و تابع پارش برای یک گاز کامل از اتم‌های بدون برهم‌کنش، آسان است؛ ولی انجام همین کار برای مایعی که در آن کلیه مولکولها با یکدیگر به شدت برهم‌کنش می‌کنند، کار دشواری است.

اگر بتوان دستگاه را در تقریب کلاسیک بررسی کرد، در این صورت انرژی آن $E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ به f مختصات تعمیم‌یافته و f تکانه بستگی دارد. اگر فضای فاز به خانه‌هایی به حجم h^f تقسیم‌بندی شود، تابع پارش (۱.۱.۷) را می‌توان نخست با جمع‌زدن بر روی $(dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f) / h^f$ خانه فضای فاز که در جزء حجم $(dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f)$ در نقطه $\{q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f\}$ قرار دارد ارزیابی کرد که در آن تقریباً دارای انرژی یکسان $E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ هستند و سپس بر روی کلیه این جزء‌های حجم جمع زد (یا انتگرال گرفت). از آنجا در تقریب کلاسیک به دست می‌آید

$$Z = \int \dots \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \frac{dq_1 \dots dp_f}{h^f} \quad (2.1.7)$$

بد نیست اظهارنظرهای زیر را در ارتباط با تابع پارش Z به خاطر سپرد. نخستین اظهارنظر مربوط به مقیاس انرژی مورد استفاده در ارزیابی Z است. انرژی یک دستگاه تنها با تقریب یک

* دستورالعمل معادل، می‌توانست ارزیابی $\Omega(E)$ و سپس به کار بردن رابطه‌هایی مانند (۱.۱۲.۳) برای به دست آوردن کمیت‌های دیگر باشد. ولی به دلایلی که قبلاً مورد بحث قرار گرفت، یک محاسبه مستقیم $\Omega(E)$ در حالت کلی مشکل‌تر از محاسبه Z است.

عدد دلخواه جمع‌پذیر تعریف می‌شود. اگر انرژی حالت مرجع که انرژی نسبت به آن اندازه گرفته می‌شود به یک مقدار ثابت ϵ_0 تغییر کند، انرژی هر حالت r می‌شود $E_r^* = E_r + \epsilon_0$. همین‌طور، تابع پارش می‌شود

$$Z^* = \sum_r e^{-\beta(E_r + \epsilon_0)} = e^{-\beta\epsilon_0} \sum_r e^{-\beta E_r} = e^{-\beta\epsilon_0} Z \quad (۳.۱.۷)$$

یا

$$\ln Z^* = \ln Z - \beta\epsilon_0.$$

از آنجا، تابع پارش نیز تغییر می‌کند. بنابر (۴.۵.۶)، انرژی میانگین جدید چنین داده می‌شود:

$$\bar{E}^* = -\frac{\partial \ln Z^*}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \epsilon_0 = \bar{E} + \epsilon_0.$$

یعنی، به خوبی به اندازه ϵ_0 جابه‌جا شده است. از طرف دیگر، آنتروپی دقیقاً بی‌تغییر است، زیرا بنابر (۵.۶.۶)

$$S^* = k(\ln Z^* + \beta\bar{E}^*) = k(\ln Z + \beta\bar{E}) = S$$

همین‌طور، کلیه عبارتهای مربوط به نیروهای تعمیم‌یافته (یعنی، کلیه معادله‌های حالت) بی‌تغییرند، زیرا تنها با مشتق $\ln Z$ نسبت به یک پارامتر خارجی سروکار دارند.

اظهارنظر دوم مربوط به تجزیه تابع پارش برای یک دستگاه A متشکل از دو بخش A' و A'' است که با یکدیگر به طور ضعیف برهم‌کنش می‌کند. اگر حالت‌های A' و A'' به ترتیب با r و s نشانده‌گذاری شود، یک حالت A می‌تواند با جفت اعداد r و s مشخص شود و انرژی E_{rs} متناظر با آن به سادگی جمع‌پذیر است، یعنی،

$$E_{rs} = E'_r + E''_s \quad (۴.۱.۷)$$

در اینجا A' و A'' ممکن است به دو گروه قابل تمیز متفاوت مربوط شود که با یکدیگر به طور ضعیف برهم‌کنش می‌کنند (مانند مولکولهای He و Ne در یک لیزرگازی مخلوط این دو گاز). به گونه‌ای دیگر، این دو می‌توانند به دو مجموعه مختلف از درجات آزادی یک گروه ذرات مربوط شود (مثلاً، در یک گاز دواتمی A' و A'' می‌تواند (۱) به درجات آزادی که حرکت انتقال مرکز جرم مولکولها را توصیف می‌کند و (۲) به درجات آزادی که چرخش این مولکولها را به ترتیب به دور مرکز جرمشان توصیف می‌کند، مربوط باشد.

نکته مهم تنها جمع‌پذیری انرژیها در (۴.۱.۷) است؛ زیرا در این صورت تابع پارش برای دستگاه کل A جمعی بر روی کلیه حالت‌های نشانه‌گذاری شده توسط r, s است، یعنی،

$$Z = \sum_{r,s} e^{-\beta(E'_r + E''_s)} = \sum_{r,s} e^{-\beta E'_r} e^{-\beta E''_s} = \left(\sum_r e^{-\beta E'_r} \right) \left(\sum_s e^{-\beta E''_s} \right)$$

از آنجا

$$Z = Z' Z'' \quad (۵.۱.۷)$$

و

$$\ln Z = \ln Z' + \ln Z'' \quad (۶.۱.۷)$$

که در آن Z' و Z'' به ترتیب تابعهای پارش A' و A'' است. بدین ترتیب نشان داده‌ایم که اگر دستگاه شامل بخش‌های بدون برهم‌کنش باشد، تابع پارش به صورت حاصلضرب ساده عوامل درمی‌آید.* این نتیجه‌ای مفید است و به روشنی، هنگامی که با بیش از دو بخش با برهم‌کنش ضعیف سروکار داشته باشیم نیز معتبر است.

گاز کامل تک‌اتمی

۲.۷ محاسبه کمیتهای ترمودینامیکی

گازی متشکل از N مولکول تک‌اتمی یکسان به جرم m را در نظر بگیرید که در محفظه‌ای به حجم V محصور است. بردار مکان مولکول i ام را به \mathbf{r}_i و تکانه آن را به \mathbf{p}_i نشان دهید. پس انرژی کل گاز چنین می‌شود

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (۱.۲.۷)$$

در اینجا، نخستین جمله طرف راست معرف انرژی جنبشی کل همه مولکولهاست. جمله U معرف انرژی پتانسیل برهم‌کنش میان مولکولهاست. اگر گاز به اندازه کافی رقیق باشد که برهم‌کنش میان مولکولها ناچیز شود، $U \rightarrow 0$ و با مورد ساده گاز کامل سروکار داریم. با نوشتن (۱.۲.۷)، شرط مقیدکننده‌ای را می‌پذیریم که کلیه بردارهای مکان \mathbf{r}_i در داخل حجم محفظه است.

مسئله را به صورت کلاسیک بررسی کنیم؛ اعتبار تقریب در بخش ۴.۷ آزموده خواهد شد. بنابراین

* این نتیجه را قبلاً وقتی در (۱۳.۶.۶) نشان دادیم که برای کلیه توابع ترمودینامیکی گسترده، جمع‌پذیری الزامی است، ثابت کردیم.

می‌توانیم فوراً (۲.۱.۷) را برای نوشتن تابع پارش کلاسیک (که با Z' نشان می‌دهیم)، به‌کار ببریم

$$Z' = \int \exp \left\{ -\beta \left[\frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 + \dots + \mathbf{p}_N^2) + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] \right\} \frac{d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N d^3 \mathbf{p}_1 \dots d^3 \mathbf{p}_N}{h_0^{3N}}$$

یا

$$Z' = \frac{1}{h_0^{3N}} \int e^{-(\beta/2m)\mathbf{p}_1^2} d^3 \mathbf{p}_1 \dots \int e^{-(\beta/2m)\mathbf{p}_N^2} d^3 \mathbf{p}_N \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N \quad (2.2.7)$$

که در آن عبارت دوم از عبارت نخست با به‌کار بردن خاصیت ضرب‌پذیری تابع نمایی، به‌دست می‌آید. چون انرژی جنبشی به‌صورت حاصل‌جمع جملاتی در نظر گرفته می‌شود که هر جمله برای یک مولکول است، بخش متناظر با آن در تابع پارش به حاصلضربی از N انتگرال تجزیه می‌شود. این انتگرالها به استثنای تفاوتی جزئی که از لحاظ متغیر انتگرال‌گیری با هم دارند، هیچ تفاوت دیگری ندارند و به‌صورت زیر داده می‌شوند

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)\mathbf{p}^2} d^3 \mathbf{p}$$

چون U به‌صورت یک جمع ساده جمله‌های مربوط به تک‌تک مولکولها نیست، انتگرال‌گیری بر روی مختصات $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ بسیار مشکل است. ولی اگر گاز به اندازه کافی رقیق باشد تا بتوان آن را کامل در نظر گرفت، در این صورت $U = 0$ و انتگرال بدون اهمیت خواهد بود؛ یعنی

$$\int d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N = \int d^3 \mathbf{r}_1 \int d^3 \mathbf{r}_2 \dots \int d^3 \mathbf{r}_N = V^N$$

زیرا هر انتگرال بر روی حجم محافظ گسترده است. در این صورت Z' به یک حاصلضرب ساده عوامل درمی‌آید

$$Z' = \zeta^N \quad (3.2.7)$$

یا

$$\ln Z' = N \ln \zeta \quad (4.2.7)$$

که در آن

$$\zeta \equiv \frac{V}{h_0^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)\mathbf{p}^2} d^3 \mathbf{p} \quad (5.2.7)$$

تابع پارش برای یک مولکول است.

گوشود می‌توان مسئله را با روشی اندک متفاوت با اعمال نکردن شرط قرار گرفتن مختصه r هر مولکول در داخل محفظه، فرمولبندی کرد. در این مورد، برای نوشتن عبارتی برای انرژی کل همه جا دارای اعتبار، می‌توان به (۱.۲.۷) جمله‌ای به صورت زیر اضافه کرد

$$U' = \sum_i u(r_i)$$

که در آن $u(r_i)$ انرژی پتانسیل یک مولکول به سبب محفظه است، یعنی

$$u(r) = \begin{cases} 0 & , \text{ اگر } r \text{ در داخل محفظه باشد} \\ \infty & , \text{ اگر } r \text{ در خارج از محفظه باشد} \end{cases}$$

در این مورد، تابع پارش (۲.۲.۷) شامل یک عامل $e^{-\beta U'}$ خواهد شد که اگر همه مولکولها در داخل محفظه باشند برابر یک و هنگامی که هر یک از مولکولها خارج از محفظه باشد، صفر می‌شود. پس، انتگرال‌گیری بر روی کلیه مختصات بدون محدودیت باز فوراً به انتگرال‌گیری (۲.۲.۷)، که تنها بر روی حجم محفظه انجام خواهد شد، تبدیل می‌شود.

انتگرال در (۵.۲.۷) به آسانی ارزیابی می‌شود،

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p^2} d^3p &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p_x^2} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p_y^2} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p_z^2} dp_z \\ &= \left(\sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} \right)^3 \quad \text{بنابر (الف. ۲.۴)} \end{aligned}$$

بنابراین

$$\zeta = V \left(\frac{\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad (۶.۲.۷)$$

و

$$\ln Z' = N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\pi m}{h^2} \right) \right] \quad (۷.۲.۷)$$

به کمک این تابع پارش، می توان فوراً دسته‌ای از کمیت‌های فیزیکی را حساب کرد. بنابر (۱۲.۵.۶) فشار میانگین \bar{p} گاز چنین داده می شود

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z'}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V}$$

از آنجا

$$\bar{p}V = NkT \quad (۸.۲.۷)$$

و از نو معادله حالتی را به دست آوردیم که قبلاً در (۸.۱۲.۳) در شرایط کلیتر (نه الزاماً گاز تک‌اتمی) به دست آورده بودیم.

بنابر (۴.۵.۶)، انرژی میانگین کل گاز عبارت است از

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z' = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = N\bar{\epsilon} \quad (۹.۲.۷)$$

که در آن

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (۱۰.۲.۷)$$

انرژی میانگین به ازای هر مولکول است. در این صورت، گرمای ویژه در حجم ثابت چنین داده می شود:

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} \nu N_a k \quad (۱۱.۲.۷)$$

که در آن ν تعداد مول و N_a عدد آووگادرو است. بدین ترتیب گرمای ویژه مولی در حجم ثابت برای یک گاز تک‌اتمی برابر است با

$$c_V = \frac{3}{2} R \quad (۱۲.۲.۷)$$

که در آن $R = N_a k$ ثابت گازهاست. این نتایج با آنچه قبلاً در (۱۰.۲.۵) و (۱۲.۲.۵) به دست آمده بود، سازگار است.

گوشردی بر افت و خیز افت و خیز انرژی کل گاز در تماس با یک منبع گرما در دمای T را می‌توان نیز به آسانی حساب کرد. بنا بر (۸.۵.۶) این پراکندگی عبارت است از

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}$$

در اینجا البته حجم در مشتق‌گیری ثابت نگه‌داشته شده است. با قرار دادن $\beta = (kT)^{-1}$ این کمیت می‌شود

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V \frac{\partial T}{\partial \beta} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

یا

$$\overline{(\Delta E)^2} = kT^2 C_V \quad (۱۳.۲.۷)$$

بنابراین پراکندگی در انرژی هر دستگاه به‌طور کلی کاملاً به‌گرمای ویژه در حجم ثابت وابسته است. در حالت خاص یک گاز کامل تک‌اتمی شامل N مولکول، با توجه به (۱۱.۲.۷) به‌دست می‌آید،

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{3}{2} N k^2 T^2 \quad (۱۴.۲.۷)$$

ریشه میانگین مربعی افت و خیز در انرژی $\Delta^* E = \sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}$ را می‌توان با انرژی میانگین \bar{E} گاز مقایسه کرد. از آنجا

$$\frac{\Delta^* E}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2} N k^2 T^2}}{\frac{3}{2} N k T} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \quad (۱۵.۲.۷)$$

این کمیت هنگامی که N هم‌مرتبه عدد آووگادرو باشد، بسیار کوچک است.

آنترپی گاز را می‌توان به‌کمک (۵.۶.۶) حساب کرد، با به‌کار بردن (۷.۲.۷) و (۹.۲.۷) به‌دست می‌آید

$$S = k(\ln Z' + \beta \bar{E}) = Nk \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

$$S = Nk[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma] \quad (۱۶.۲.۷)$$

که در آن

$$\sigma \equiv \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3}{2}$$

یک عدد ثابت مستقل از T, V و یا N است. معذالک این عبارت برای آنتروپی صحیح نیست.

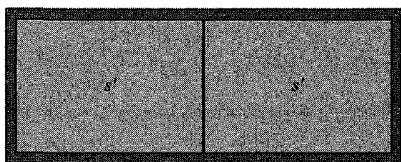
۳.۷ پارادوکس گیس

گزاره چالش برانگیز انتهای بخش قبل نشان می‌دهد که عبارت (۱۶.۲.۷) برای آنتروپی جای بحث دارد. نخست، توجه شود که محاسبه ما در چارچوب مکانیک کلاسیک انجام گرفت که به تحقیق در دماهای بسیار پایین که در آن دستگاه در حالت‌های (به نسبت اندک) کم‌انرژی نزدیک به حالت پایه مکانیک کوانتومی قرار دارد، معتبر نیست و بدون شک توصیف کوانتومی مورد نیاز است. بنابراین در شرایطی که (۱۶.۲.۷) برای $T \rightarrow 0$ به $S \rightarrow \infty$ می‌انجامد (در تناقض آشکار با قانون سوم ترمودینامیک) جای نگرانی ندارد. طبق محاسبه کلاسیک آنتروپی، انتظار نمی‌رود که (۱۶.۲.۷) در چنین دماهای پایینی معتبر باشد.

با وجود این، عبارت (۱۶.۲.۷) برای آنتروپی به‌وضوح نادرست است، زیرا ایجاب می‌کند که آنتروپی رفتار مناسبی به عنوان کمیت گسترده نداشته باشد. به‌طور کلی، باید این شرط برقرار باشد که اگر ابعاد کل دستگاه مورد نظر فقط به مقدار یک عامل مقیاس تغییر کند، یعنی اگر کلیه پارامترهای گسترده آن در ضریب یکسان α ضرب شود، کلیه رابطه‌های ترمودینامیک معتبر بماند. در این مورد، اگر پارامترهای گسترده مستقل V و N در α ضرب شوند، انرژی میانگین \bar{E} در (۹.۲.۷) در واقع به اندازه همان ضریب افزایش می‌یابد، ولی آنتروپی در (۱۶.۲.۷) به سبب جمله $N \ln V$ به مقدار α افزایش نمی‌یابد.

در واقع، (۱۶.۲.۷) نشان می‌دهد که آنتروپی S یک حجم ثابت V از گاز با تعداد N مولکولها متناسب است. ولی وابستگی به N ، چنانکه می‌توان آن را به‌سادگی دید، درست نیست. فرض کنید که محفظه با یک دیواره به دو بخش تقسیم شده‌است. این فرایندی برگشت‌پذیر است که بر توزیع دستگاه بر روی حالت‌های دست‌یافتنی تأثیر نمی‌گذارد. از آنجا آنتروپی کل با دیواره و بدون آن باید یکی باشد؛ یعنی،

$$S = S' + S'' \quad (۱.۳.۷)$$



شکل ۱.۳.۷. محفظه‌ای از گاز که به دو بخش برابر توسط یک تیغه تقسیم شده است.

که در آن S' و S'' آنتروپیهای دو بخش است. ولی عبارت (۱۶.۲.۷) به جمع‌پذیری ساده ملازم با (۱.۳.۷) نمی‌انجامد. این موضوع را می‌توان به آسانی ثابت کرد. فرض کنید که برای مثال دیواره‌ی گاز را به دو بخش برابر، هر یک شامل N' مولکول گاز در یک حجم V' ، تقسیم می‌کند. در این صورت آنتروپی هر بخش بنابر (۱۶.۲.۷) چنین داده می‌شود

$$S' = S'' = N'k[\ln V' + \frac{3}{2} \ln T + \sigma]$$

در حالی که آنتروپی کل گاز بدون تیغه با توجه به (۱۶.۲.۷) عبارت است از

$$S = 2N'k[\ln(2V') + \frac{3}{2} \ln T + \sigma]$$

بنابراین

$$S - 2S' = 2N'k \ln(2V') - 2N'k \ln V' = 2N'k \ln 2 \quad (2.3.7)$$

ولی چنانکه (۱.۳.۷) نیاز دارد، برابر با صفر نیست.

این پارادوکس را نخست گیبس بررسی کرد و معمولاً به آن "پارادوکس گیبس" می‌گویند. یک چیزی در بحث ما آشکارا نادرست است؛ پرسش این است که چه چیز، آیا به‌طور کلی در (۱۵.۶.۶) ثابت کرده‌ایم که آنتروپیهای دو دستگاه برهم‌کنش‌کننده ضعیف جمع‌پذیرند؟ پس چرا نمی‌توانیم شرط (۱.۳.۷) را برقرار سازیم؟ پاسخ کاملاً ساده است. استدلال کلی ما در بخش ۶.۶ براساس این فرض بود که پارامترهای خارجی هر زیر دستگاه یکسان باقی می‌ماند. اگر در مثال خود دو گاز را به هم نزدیک و آنها را توسط یک دیواره از هم جدا کردیم، در این صورت حجم V' زیر دستگاهها یکسان بود و آنتروپی آنها از جمع‌پذیری (۱.۳.۷) پیروی می‌کرد. ولی کاری بیش از این انجام دادیم زیرا دیواره را برداشتیم. در این مورد، معادله (۱۱.۶.۶) دیگر معتبر نیست زیرا انرژیهای E'_r و E''_r هر دو با حجم V' به عنوان پارامتر خارجی حساب شده است، در حالی که برای دستگاه مرکب (با دیواره برداشته شده) حالت‌های ممکن انرژی E_{rs} را باید با حجم کل $2V'$ به عنوان پارامتر خارجی حساب کرد.

عمل برداشتن دیواره در این صورت دارای پیامد فیزیکی معینی است. در حالی که قبل از برداشتن دیواره، یک مولکول از هر یک از دو زیر دستگاه تنها می‌تواند در حجم V' یافته شود، پس

از برداشتن دیواره می‌تواند در هر کجا از حجم $V = 2V'$ باشد. اگر دو زیر دستگاه شامل گازهای متفاوت باشند، عمل برداشتن دیواره به پخش مولکولها در سراسر حجم $2V'$ در نتیجه اختلاط اتفاقی گازهای متفاوت می‌انجامد. فرایند به وضوح برگشت‌ناپذیر است، تنها با بر جای نهادن دیواره گازها از یکدیگر جدا خواهند شد. در این مورد، افزایش آنتروپی در (۲.۳.۷) تنها در صورتی معنی دارد که معیاری از افزایش برگشت‌ناپذیری بی‌نظمی حاصل از مخلوط کردن گازهای ناهمسان در نظر گرفته شود. اما گازها در زیر مجموعه‌ها یکسان هستند و این افزایش آنتروپی دارای معنای فیزیکی نیست. ریشه این مشکل که به صورت "پارادوکس گیبس" ظاهر می‌شود این است که ما تک تک مولکولهای گاز را تمیز پذیر، در نظر گرفتیم، به طوری که جابه‌جایی محل دو مولکول همانند به یک حالت فیزیکی متمایز گاز می‌انجامد. اما این چنین نیست. در واقع، اگر گاز را از نو به صورت کوانتوم مکانیکی بررسی کنیم (چنانکه در بخش ۹ انجام خواهیم داد)، مولکولها را، اصولاً، باید کاملاً غیر قابل تمیز در نظر بگیریم. محاسبه تابع پارش در این صورت، خود به خود به نتیجه صحیح منجر خواهد شد، به گونه‌ای که پارادوکس گیبس هرگز ظاهر نمی‌شود. اشتباه، ما این بود که دیدگاه کلاسیک را زیادی جدی گرفتیم. هر چند که ممکن است در گستره دما و چگالی باشیم که در آن حرکت مولکولها را بتوان تا یک تقریب بسیار خوبی توسط مکانیک کلاسیک بررسی کرد، اما نمی‌توانیم تا جایی پیش برویم که غیر قابل تمیز بودن مولکولها را نادیده بگیریم، نمی‌توانیم تک تک ذرات اتمی را مانند گلوله‌های ماکروسکوپی بیلیارد مشاهده کرده، نشانه‌گذاری کنیم. اگر خواهیم تقریب کلاسیک را به کار ببریم، در این صورت تمیزناپذیری بودن مولکولها باید به طور صریح در محاسبه تابع پارش (۲.۲.۷) به حساب آید. این عمل را می‌توان با توجه به اینکه $N!$ جایگشت ممکن مولکولها میان خود به وضعیتهای فیزیکی متمایز منجر نمی‌شود، انجام داد و در نتیجه تعداد حالت‌های متمایز که بر روی آنها در (۲.۲.۷) جمع زده می‌شود با ضریب $N!$ بزرگ است. در این صورت، تابع پارش صحیح Z ، که در آن متمایز بودن مولکولها به حساب آمده است و به مشکلات پارادوکس گیبس نمی‌انجامد، با تقسیم (۳.۲.۷) بر این ضریب داده می‌شود؛ یعنی،

$$Z = \frac{Z'}{N!} = \frac{\zeta^N}{N!} \quad (۳.۳.۷)$$

توجه کنید که یک توصیف صرفاً کلاسیک، مجاز است هر ذره را به صورت تمیز پذیر در نظر بگیرد. اگر موافقت کنیم که مولکولهای یکسان را اساساً تمایزناپذیر در نظر بگیریم، به گونه‌ای که از پارادوکس گیبس احتراز شود، در این صورت این پرسش مطرح می‌شود؛ مولکولها چه اندازه باید تفاوت داشته باشند تا بتوان آنها را تمیز پذیر در نظر گرفت (مثلاً قبل از اینکه

اختلاط متقابل آنها به جای افزایش ندادن آنتروپی به افزایش محدود آن بینجامد؟ در یک دیدگاه کلاسیک طبیعت، دو مولکول البته می‌توانند به میزان بی‌نهایت کوچک تفاوت داشته باشند (مثلاً، هسته‌های دو ایزوتوپ می‌توانند دارای اختلاف جرم بی‌نهایت کوچک باشند). در یک توصیف کوانتومی این پرسش در دسر آفرین، به سبب گسسته بودن کوانتیده طبیعت، به وجود نمی‌آید (مثلاً، هسته‌های دوایزوتوپ حداقل به اندازه جرم یک نوکلئون متفاوت‌اند). بدین ترتیب تمایز میان مولکولهای یکسان و نایکسان، در یک توصیف کوانتومی، کاملاً بدون ابهام است. از آنجا، پارادوکس گیبس که قبلاً در قرن گذشته بر مشکلات مفهومی سایه افکنده بود تنها با پیدایش مکانیک کوانتومی به‌طور رضایت‌بخشی حل شد.

در این صورت، با توجه به (۳.۳.۷) داریم

$$\ln Z = N \ln \zeta - \ln N!$$

یا

$$\ln Z = N \ln \zeta - N \ln N + N \quad (۴.۳.۷)$$

که در آن از فرمول استرلینگ استفاده کرده‌ایم. معادله (۴.۳.۷) با عبارت متناظر (۴.۲.۷) تنها در جمله جمعی $(-N \ln N + N)$ تفاوت دارد. چون فشار \bar{p} و انرژی \bar{E} تنها به مشتق‌های Z نسبت به V و β بستگی دارند، نتایج قبلی (۸.۲.۷) و (۹.۲.۷) برای این کمیتها بی‌تغییر می‌ماند، ولی عبارت S ، که به جای مشتقها با خود $\ln Z$ سروکار دارد، به مقدار این جمله جمعی تغییر می‌کند. از آنجا، (۴.۳.۷) به این نتیجه، به جای (۱۶.۲.۷) می‌انجامد

$$S = kN \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] + k(-N \ln N + N)$$

یا

$$S = kN \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_0 \right] \quad (۵.۳.۷)$$

که در آن

$$\sigma_0 \equiv \sigma + 1 = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \quad (۶.۳.۷)$$

بدیهی است که جمله اضافی شامل $\ln N$ ، مشکلات پارادوکس گیبس را برطرف می‌سازد. آنتروپی S در (۵.۳.۷) به خوبی همچون یک کمیت گسترده عمل می‌کند؛ یعنی در عامل α ضرب می‌شود اگر V و N هر دو در α ضرب شود.

چون \hbar در محاسبه کلاسیک کنونی ثابت دلخواهی است، σ یک ثابت جمعی دلخواه در آنتروپی است. توجه شود که (۵.۳.۷) به دقت با عبارت آنتروپی سازگار است که در (۴.۴.۵) با استدلال ماکروسکوپی به دست آمد. فقط باید گذاشت $N = \nu N_0$ که ν تعداد مولهای گاز است و رابطه (۱۲.۲.۷) را که طبق آن $c_V = 3/2 N_0 k$ برای گاز کامل تک اتمی است، به کار برد.

۴.۷ اعتبار تقریب کلاسیک

دیدیم که نمی توان به غیر قابل تمیز بودن اساسی مولکولهای یکسان بی اعتنا بود حتی اگر حرکت مولکولها را بتوان با مکانیک کلاسیک بررسی کرد. خود این شیوه چقدر اعتبار دارد؟ بدین معنی که تا چه حد می توان تابع پارش (۲.۲.۷) را بر حسب مختصات r_i و تکانه های p_i هم زمان تعیین کرد؟

یک معیار تقریبی برای اعتبار این توصیف کلاسیک را می توان با اعمال اصل عدم قطعیت هایزنبرگ به دست آورد:

$$\Delta q \Delta p \gtrsim \hbar \quad (1.4.7)$$

این رابطه عدم قطعیت های Δq و Δp را به یکدیگر مرتبط می سازد که اثرهای کوانتومی برای هر کوششی در تعیین هم زمان مکان q و تکانه متناظر p یک ذره، وارد کرده است. فرض کنید می خواهیم حرکت مولکولهای گاز را توسط مکانیک کلاسیک توصیف کنیم. اندازه تکانه میانگین مولکولها را با \bar{p} * و فاصله میانگین میان مولکولها را با \bar{R} نشان دهیم. در این صورت به تحقیق انتظار داریم که بتوان یک توصیف کلاسیک را به کار برد اگر

$$\bar{R}\bar{p} \gg \hbar \quad (2.4.7)$$

که (۱.۴.۷) نشان می دهد که اثرات مکانیک کوانتومی حائز اهمیت نیست. همین طور، (۲.۴.۷) این شرط را بیان می کند که

$$\bar{R} \gg \bar{\lambda} \quad (3.4.7)$$

یعنی، فاصله میانگین بین ذرات بسیار بزرگتر از طول موج دو بروی آنهاست

$$\bar{\lambda} = 2\pi \frac{\hbar}{\bar{p}} = \frac{h}{\bar{p}} \quad (4.4.7)$$

* نماد \bar{p} نباید با فشار میانگین گاز اشتباه شود. از این به بعد، کمیت اخیر را با حرف بزرگ \bar{P} نشان خواهیم داد.

هنگامی که (۳.۴.۷) برقرار است به گونه‌ای که $\bar{R} \gg \bar{\lambda}$ ، توصیف کوانتومی باید معادل حرکت بسته‌های موج باشد که تک‌تک ذرات را که به‌طور مستقل به‌صورت شبه‌کلاسیک حرکت می‌کند. در حد مقابل، هنگامی که $\bar{R} \ll \bar{\lambda}$ ، در فصل ۹ نشان خواهیم‌داد حالتی از کل گاز را باید با یک تک‌تابع موج توصیف کرد که نمی‌تواند به هیچ روش ساده‌ای تجزیه شود؛ پس همبستگی‌هایی میان حرکت‌های ذرات به‌وجود می‌آید، حتی اگر نیرویی میان آنها وجود نداشته باشد.

فاصله میانگین میان مولکولی \bar{R} را می‌توان با در نظر گرفتن هر مولکول در مرکز یک مکعب کوچک به ضلع \bar{R} برآورد کرد که این مکعبها حجم در دسترس V را پر می‌کند. بدین ترتیب

$$\bar{R}^3 N = V$$

یا

$$\bar{R} = \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.4.7)$$

تکانه میانگین \bar{p} را می‌توان با معلوم بودن انرژی میانگین $\bar{\epsilon}$ ی یک مولکول در گاز در دمای T ، برآورد کرد. با توجه به (۱۰.۲.۷)،

$$\frac{1}{2} m \bar{p}^2 \approx \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$$

از آنجا

$$\bar{p} \approx \sqrt{3mkT}$$

و

$$\bar{\lambda} \approx \frac{h}{\sqrt{3mkT}} \quad (6.4.7)$$

بدین ترتیب شرط (۳.۴.۷) می‌شود

$$\left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \gg \frac{h}{\sqrt{3mkT}} \quad (7.4.7)$$

این رابطه نشان می‌دهد که باید تقریب کلاسیک را به‌کار برد اگر تراکم N/V مولکولها در گاز به اندازه کافی کوچک باشد، اگر دما به اندازه کافی بالا باشد و اگر جرم مولکولها زیادی کوچک نباشد.

برآوردهای عددی برای مثال گاز هلیوم (He) را در دما و فشار متعارفی در نظر بگیرید. در این صورت داریم

$$\bar{P} = 760 \text{ mm Hg} \approx 10^9 \text{ dynes/cm}^2 \quad \text{فشار میانگین}$$

$$T \approx 300^\circ \text{K}; \quad kT \approx 4 \times 10^{-14} \text{ ergs} \quad \text{دما}$$

$$m = \frac{4}{6 \times 10^{23}} \approx 7 \times 10^{-24} \text{ g} \quad \text{جرم مولکولی}$$

معادله حرکت می‌دهد

$$\frac{N}{V} = \frac{\bar{P}}{kT} = 2.5 \times 10^{19} \text{ molecules/cm}^3$$

از آنجا

$$\bar{R} \approx 34 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (5.4.7) \quad \text{بنابر}$$

و

$$\bar{\lambda} \approx 0.6 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (6.4.7) \quad \text{بنابر}$$

در اینجا معیار (۳.۴.۷) به خوبی رعایت شده است و برآورد کلاسیک تابع پارش باید تقریب بسیار خوبی باشد اگر غیرقابل تمیز بودن ذرات به حساب آورده شود. بیشتر گازها دارای وزنه‌های مولکولی بیشتر و در نتیجه طول موجهای دوپروی کوچکتری هستند؛ در این صورت معیار (۳.۴.۷) حتی بهتر رعایت شده است.

از طرف دیگر، الکترونهای رسانش را در یک نمونه در نظر بگیرید. در تقریب نخست، برهم‌کنش میان این الکترونها را می‌توان نادیده گرفت، پس می‌توان آنها را به صورت گاز کامل بررسی کرد. ولی در این صورت، مقادیر عددی پارامترهای با معنی کاملاً متفاوت هستند. نخست، جرم الکترون بسیار کوچک است، حدود 10^{-27} g یا 7000 بار کمتر از جرم He. این موضوع طول موج دوپروی الکترون را بسیار بزرگتر می‌کند،

$$\bar{\lambda} \approx (0.6 \times 10^{-8}) \sqrt{7000} \approx 50 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

افزون بر آن، تقریباً یک الکترون رسانش در هر اتم در فلز وجود دارد. چون در حدود یک اتم در هر مکعب به ضلع $2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ وجود دارد،

$$\bar{R} \approx 2 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

این مقدار بسیار کوچکتر از مورد گاز هلیوم است؛ یعنی الکترونها در فلز گاز بسیار متراکمی را تشکیل می‌دهند. بنابراین، معیار (۳.۴.۷) به تحقیق برقرار نیست. در نتیجه هیچ توجیهی برای بحث درباره الکترونها یک فلز توسط مکانیک آماری کلاسیک وجود ندارد؛ در واقع، یک بررسی کاملاً کوانتوم مکانیکی ضروری است.

قضیه همپاری

۵.۷ اثبات قضیه

در مکانیک آماری کلاسیک نتیجه کلی بسیار مفیدی وجود دارد که اکنون آن را ثابت می‌کنیم. طبق معمول، انرژی یک دستگاه تابعی از f مختصات تعمیم‌یافته q_k و f تکانه تعمیم‌یافته متناظر p_k است؛ یعنی

$$E = E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad (۱.۵.۷)$$

مورد زیر وضعیتی است که فراوان رخ می‌دهد:

الف. انرژی کل به صورت جمعی بدین شکل تجزیه می‌شود

$$E = \epsilon_i(p_i) + E'(q_1, \dots, p_f) \quad (۲.۵.۷)$$

که در آن ϵ_i تنها شامل متغیر p_i است و بخش باقیمانده E' به p_i بستگی ندارد.

ب. تابع ϵ_i بر حسب p_i درجه دوم است، یعنی، بدین شکل است

$$\epsilon_i(p_i) = bp_i^2 \quad (۳.۵.۷)$$

که در آن b عدد ثابتی است.

متداولترین وضعیت آن است که p_i یک تکانه باشد. بدین دلیل که انرژی جنبشی تابعی درجه دوم از هر مؤلفه تکانه است، در حالی که انرژی پتانسیل شامل تکانه نیست.

اگر در فرضهای (الف) و (ب) متغیر نه یک تکانه p_i بلکه یک مختصه q_i باشد که از همان دو شرط پیروی می‌کند، قضیه‌ای که می‌خواهیم ثابت کنیم، دقیقاً همان خواهد بود.

این پرسش مطرح است که انرژی میانگین ϵ_i در تعادل گرمایی چقدر است اگر شرایط (الف) و (ب) برقرار باشند؟

اگر دستگاه در دمای مطلق $T = (k\beta)^{-1}$ در تعادل باشد، با توجه به توزیع بندادی توزیع می‌شود؛ در این صورت، مقدار میانگین $\bar{\epsilon}_i$ را بنا بر تعریف، می‌توان برحسب انتگرالها روی کلیه فضای فاز بیان کرد،

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \epsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f} \quad (۴.۵.۷)$$

که بنا بر شرط (الف)، می‌شود

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_i &= \frac{\int e^{-\beta(\epsilon_i + E')} \epsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta(\epsilon_i + E')} dq_1 \dots dp_f} \\ &= \frac{\int e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i dp_i \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f} \end{aligned}$$

که در آن از خاصیت ضربی تابع نمایی استفاده شده است و آخرین انتگرالها در صورت و مخرج هر دو بر روی کلیه عبارتهای p و q به جزء p_i گسترش یافته‌اند. این انتگرالها برابرند و حذف می‌شوند؛ بدین ترتیب، تنها این انتگرالهای یک بعدی باقی می‌ماند:

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i dp_i}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} \quad (۵.۵.۷)$$

این رابطه را می‌توان با تحویل انتگرال صورت به انتگرال مخرج، ساده‌تر کرد. از آنجا

$$\bar{\epsilon}_i = - \frac{\frac{\partial}{\partial \beta} (\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i)}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i}$$

یا

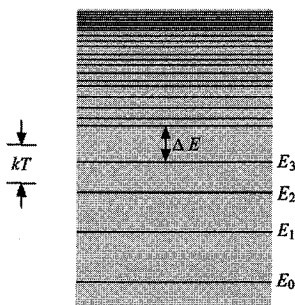
$$\bar{\epsilon}_i = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right) \quad (۶.۵.۷)$$

تاکنون تنها فرض (۲.۵.۷) را به‌کار بردیم. اکنون فرض دوم (۳.۵.۷) را به‌کار می‌بریم. در این صورت، انتگرال در (۶.۵.۷) می‌شود

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy$$

که در آن متغیر $y \equiv \beta^{\frac{1}{2}} p_i$ وارد شده است. از آنجا

$$\ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy$$



شکل ۱.۵.۷ نمودار طرح‌وار ترازهای انرژی یک دستگاه.

ولی انتگرال طرف راست ابدأ شامل β نیست. بنابراین، (۶.۵.۷) به‌سادگی می‌شود

$$\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{\Psi} \ln \beta \right) = \frac{1}{\Psi}$$

یا

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{\Psi} kT \quad (۷.۵.۷)$$

به عمومی بودن این نتیجه و اینکه آن را بدون نیاز به تقویم یک تک‌انتگرالی به‌دست آورده‌ایم، توجه کنید. معادله (۷.۵.۷) ”قضیه همپاری“ مکانیک آماری کلاسیک نام دارد. به‌کمک کلمات، این قانون بیان می‌کند که مقدار میانگین هر عبارت درجه دوم مستقل از انرژی برابر با $1/2 kT$ است.

باید تأکید کرد که قضیه همپاری تنها در مکانیک آماری کلاسیک معتبر است. در یک توصیف مکانیک کوانتومی صحیح، یک دستگاه دارای مجموعه‌ای از ترازهای انرژی ممکن است، چنانکه در شکل (۱.۵.۷) نشان داده شده، که در آن E_i انرژی حالت پایه است و در حالی که در انرژیهای بالا، ترازها به‌طور عمومی به‌طور فراینده‌ای به‌هم نزدیک هستند. هنگامی که دمای مطلق به‌اندازه کافی بالاست (و در نتیجه انرژی میانگین دستگاه به اندازه کافی بالاست) فاصله ΔE میان ترازها پیرامون انرژی میانگین \bar{E} در مقایسه با انرژی گرمایی kT کوچک است، یعنی، $\Delta E \ll kT$. در این مورد واقعیتی که در اینجا ترازهای انرژی گسسته وجود دارد، اهمیت خاصی ندارد و می‌توان انتظار داشت که توصیف کلاسیک (و قضیه همپاری در جایی که قابل استفاده است می‌تواند تقریب خوبی باشد. از طرف دیگر، هنگامی که دما به اندازه کافی پایین، باشد که $kT \lesssim \Delta E$ ، توصیف کلاسیک بدون شک معتبر نیست.

۶.۷ کاربردهای ساده

انرژی جنبشی میانگین یک مولکول در گاز مولکولی را در یک گاز (که الزاماً کامل نیست) در دمای T در نظر بگیرید. اگر مولکول دارای جرم m و تکانه مرکز جرم $p = mv$ باشد،

انرژی جنبشی انتقالی آن عبارت است از

$$K = \frac{1}{2} m (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (۱.۶.۷)$$

انرژی جنبشی مولکولهای دیگر شامل تکانه p این مولکول خاص نیست. انرژی پتانسیل برهم کنش میان مولکولها تنها به مختصات مکان آنها بستگی دارد و مسلماً شامل p نیست. سرانجام اگر مولکول چنداتمی باشد، انرژی داخلی نوسانی یا چرخشی اتمهایش نسبت به مرکز جرم آن نیز شامل p نیست. بدین ترتیب، شرایط اساسی قضیه همپاری برقرار است. چون (۱.۶.۷) شامل سه عبارت درجه دوم است، قضیه همپاری این امکان را فراهم می‌سازد تا فوراً نتیجه بگیریم که

$$\bar{K} = \frac{3}{2} kT \quad (۲.۶.۷)$$

اگر بتوان حرکت مرکز جرم را به صورت کلاسیک بررسی کرد.

برای یک گاز کامل تک‌اتمی تمام انرژی جنبشی است، در نتیجه انرژی میانگین به‌ازای هر مولکول گاز به‌سادگی عبارت است از

$$\bar{E} = N_a \left(\frac{3}{2} kT \right) = \frac{3}{2} RT$$

در این صورت، گرمای ویژه مولی در حجم ثابت برابر است با

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (۳.۶.۷)$$

حرکت براونی یک مولکول ماکروسکوپی به جرم m را در نظر بگیرید که در مایعی در دمای T غوطه‌ور است. محور z را در جهت میدان گرانشی (اگر وجود داشته باشد) بگیرید و توجه خود را به v_x ، مؤلفه x سرعت مرکز جرم ذره، معطوف کنید. مقدار میانگین v_x بنابر تقارن باید صفر شود؛ یعنی،

$$\bar{v}_x = 0$$

اما، البته درست نیست که v_x خود همیشه برابر با صفر باشد اگر گروهی از چنین ذراتی مشاهده شوند؛ افت‌وخیز سرعت رخ می‌دهد. در واقع قضیه همپاری را می‌توان در مورد جمله‌های انرژی مرکز جرم، درست مانند مثال پیش، به‌کار برد؛ از آنجا می‌توان نتیجه گرفت که

$$\overline{\frac{1}{2} m v_x^2} = \frac{1}{2} kT \quad \text{یا} \quad \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

در نتیجه، پراکندگی v_x^2 این مؤلفه سرعت هنگامی که m بزرگ باشد، ناچیز است. برای مثال، هنگامی که ذره به اندازه یک توپ گلف باشد، افت و خیز در سرعت اساساً غیرقابل مشاهده می‌شود. و ذره به نظر ساکن می‌رسد. ولی هنگامی که m کوچک است (مثلاً، هنگامی که ذره‌ای دارای قطری حدود یک میکرون است) $\overline{v_x^2}$ قابل ملاحظه می‌شود و افت و خیزهای سرعت را می‌توان به آسانی با یک میکروسکوپ مشاهده کرد. این واقعیت که ذرات کوچک از این نوع مدام به صورت کاتوره‌ای به اطراف حرکت می‌کنند را نخستین بار براون، یک گیاه‌شناس، در قرن گذشته مشاهده کرد. از این رو، این پدیده “حرکت براونی” نام گرفت. این پدیده را اینشتین در سال ۱۹۰۵ بر پایه افت و خیزهای گرمایی ذاتی حاصل از برهم‌کنش ذرات کوچک با حمام گرما، یعنی حاصل از برخوردی ذرات با مولکولهای مایع، تعبیر کرد. پدیده از نظر تاریخی، در پذیرش نظریه اتمی کامل ماده و در نتیجه اعتبار توصیف آماری، اهمیت داشت.

نوسانگر هماهنگ یک نوسانگر هماهنگ یک بعدی را در نظر بگیرید که با یک منبع گرما در دمای مطلق T در تعادل است. انرژی چنین نوسانگری عبارت است از

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}\kappa_0 x^2 \quad (4.6.7)$$

که در آن جمله نخست طرف راست انرژی جنبشی شامل تکانه p و جرم m ، و جمله دوم طرف راست انرژی پتانسیل شامل مختصه مکان x و ثابت فنر κ_0 است. هر یک از این عبارات با بر حسب متغیر مربوط درجه دوم است. از آنجا قضیه همپاری فوراً به این نتیجه معتبر در تقریب کلاسیک منجر می‌شود:

$$\text{انرژی جنبشی میانگین} = \frac{1}{2} \overline{p^2} = \frac{1}{2} kT$$

$$\text{انرژی پتانسیل میانگین} = \frac{1}{2} \overline{\kappa_0 x^2} = \frac{1}{2} kT$$

از این رو، انرژی کل میانگین عبارت است از

$$\bar{E} = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT \quad (5.6.7)$$

در نظر گرفتن این مثال کوانتوم مکانیکی به عنوان مثالی از حدود اعتبار توصیف کلاسیک، سازنده است. مطابق مکانیک کوانتومی، ترازهای انرژی ممکن نوسانگر هماهنگ چنین داده می‌شود

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (6.6.7)$$

که در آن حالت‌های ممکن نوسانگر یا عدد کوانتومی n نشانه‌گذاری شده است که کلیه اعداد درست را می‌تواند بپذیرد

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

در اینجا \hbar عدد پلانک (تقسیم شده بر 2π) است و

$$\omega = \sqrt{\frac{k_s}{m}} \quad (7.6.7)$$

بسامد زاویه‌ای کلاسیک نوسان نوسانگر است. انرژی میانگین نوسانگر چنین داده می‌شود

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} E_n}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (8.6.7)$$

که در آن

$$Z \equiv \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\beta\hbar\omega} \quad (9.6.7)$$

یا

$$Z = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} (1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \dots)$$

این جمع یک سری تصاعد هندسی است که هر جمله آن با ضرب جمله قبل در $e^{-\beta\hbar\omega}$ به دست می‌آید. از آنجا، جمع را می‌توان فوراً ارزیابی کرد تا به دست آید

$$Z = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (10.6.7)$$

یا

$$\ln Z = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (11.6.7)$$

از آنجا، بنابر (۸.۶.۷) به دست می‌آید،

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\left(-\frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{e^{-\beta\hbar\omega} \hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right)$$

یا

$$\bar{E} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right) \quad (12.6.7)$$

اکنون برخی موارد حدی را بررسی می‌کنیم. هنگامی که

$$\beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{kT} \ll 1 \quad (۱۳.۶.۷)$$

دما آنقدر بالاست که انرژی گرمایی kT در مقایسه با فاصله $\hbar \omega$ میان ترازهای انرژی بزرگ است. در این صورت انتظار می‌رود که توصیف کلاسیک تقریب خوبی باشد. در واقع، اگر (۱۳.۶.۷) معتبر باشد، تابع نمایی را می‌توان به سری تیلور بسط داد، در نتیجه (۱۲.۶.۷) می‌شود

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{(1 + \beta \hbar \omega + \dots) - 1} \right] \approx \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\beta \hbar \omega} \right] \\ &\approx \hbar \omega \left[\frac{1}{\beta \hbar \omega} \right] \quad \text{به موجب (۱۳.۶.۷)} \end{aligned}$$

یا

$$\bar{E} = \frac{1}{\beta} = kT \quad (۱۴.۶.۷)$$

در توافق با نتیجه کلاسیک (۵.۶.۷).

از طرف دیگر، در دماهای پایین، هنگامی که

$$\beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{kT} \gg 1 \quad (۱۵.۶.۷)$$

$e^{\beta \hbar \omega} \gg 1$ است، در نتیجه (۱۲.۶.۷) می‌شود

$$\bar{E} = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta \hbar \omega} \right) \quad (۱۶.۶.۷)$$

این تساوی با نتیجه همپاری (۵.۶.۷) تفاوت کامل دارد. هنگامی که $T \rightarrow 0$ به درستی به "نقطه صفر" با انرژی $1/2 \hbar \omega$ ای حالت پایه، میل می‌کند.

۷.۷ گرمای ویژه جامدات

هر جسم جامد ساده با عدد آووگادروی N_a اتم در هر مول را در نظر بگیرید. مثالها می‌توانند شامل مس، طلا، آلومینیم، یا الماس باشند. این اتمها آزاد هستند تا حول محل تعادلشان ارتعاش کنند. (چنین ارتعاشی "ارتعاشهای شبکه" نام دارد.) هر اتم با سه مختصه مکان و سه مختصه تکانه مشخص می‌شود. چون فرض می‌شود که ارتعاشها کوچک هستند، انرژی پتانسیل برهم‌کنش میان اتمها را می‌توان حول محل تعادلشان بسط داد و از این رو برحسب جابه‌جایی از محل تعادلشان

درجه دوم هستند. نتیجه خالص آنکه انرژی کل ارتعاش را (هنگامی که برحسب "مختصات مدهای عادی" نوشته شده) می‌توان بدین شکل نوشت

$$E = \sum_{i=1}^{3N_a} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} k_i q_i^2 \right) \quad (1.7.7)$$

در اینجا جمله نخست انرژی جنبشی کل شامل $3N_a$ (مد عادی) تکانه انتهاست، در حالی که جمله دوم انرژی پتانسیل شامل $3N_a$ (مد عادی) مختصات آنهاست. ضرایب k_i ثابتهای مثبت هستند از آنجا، انرژی کل مانند انرژی کل $3N_a$ نوسانگر هماهنگ یک بعدی مستقل است. اگر دمای T به اندازه کافی بالا باشد تا بتوان تقریب کلاسیک را به کار برد (و دمای اتاق معمولاً برای آن به اندازه کافی بالاست)، به کار بردن قضیه همپاری امکان می‌دهد تا فوراً نتیجه بگیریم که انرژی میانگین کل به ازای هر مول عبارت است از

$$\bar{E} = 3N_a \left[\left(\frac{1}{2} kT \right) \times 2 \right] \quad \text{یا}$$

$$\bar{E} = 3N_a kT = 3RT \quad (2.7.7)$$

از آنجا، گرمای ویژه در حجم ثابت می‌شود

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3R \quad (3.7.7)$$

این نتیجه نشان می‌دهد که در دماهای به اندازه کافی بالا، کلیه جامدات ساده دارای گرمای ویژه یکسان برابر $3R$ ($25 \text{ J mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$) هستند. به لحاظ تاریخی اعتبار این نتیجه نخست به‌طور تجربی کشف شد و به نام قانون دولون و پتی معروف است. جدول ۱.۷.۷ فهرست مقادیر

جدول ۱.۷.۷ مقادیر c_p^* ($\text{J mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$) برای برخی از جامدات در $T = 298^\circ \text{K}$

c_p	جامد	c_p	جامد
۲۴٫۴	آلومینیوم	۲۴٫۵	مس
۲۶٫۴	قلع (سفید)	۲۵٫۵	نقره
۲۲٫۴	گوگرد	۲۶٫۴	سرب
۶٫۱	کربن (الماس)	۲۵٫۴	روی

* "American Institute of Physics Handbook," 2d ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, p. 4-48.

گرمای ویژه مولی c_p در فشار ثابت است که برای چند جامد در دمای متعارفی مستقیماً اندازه‌گیری شده‌اند. گرمای ویژه مولی c_V در حجم ثابت اندکی کمتر است (حدود ۵ درصد، چنان‌که در مثال عددی بخش ۷.۵ محاسبه شده‌است).

البته، استدلال‌های قبلی برای جامدات در دماهای بسیار پایین‌تر معتبر نیست. در واقع، قانون سوم به نتیجه کلی (۱۹.۷.۵) می‌انجامد که ایجاب می‌کند که با $c_V, T \rightarrow 0$ باید به صفر نزدیک شود. می‌توان فرض خامی را (که اینشتین نخست وارد کرد) به‌کار گرفت که کلیه اتمها در جامد با بسامد زاویه‌ای ω یکسانی ارتعاش می‌کند. در این صورت $\kappa_i = m\omega^2$ برای کلیه جمله‌های i در (۱.۷.۷) و یک مول جامد معادل مجموعه‌ای از $3N_a$ نوسانگر هماهنگ یک‌بعدی مستقل است. این موضوع را می‌توان با مکانیک کوانتومی بررسی کرد، به‌گونه‌ای که انرژی میانگین کل درست $3N_a$ برابر انرژی میانگین نوسانگری است که در (۱۲.۶.۷) مورد بحث قرار گرفت؛ یعنی،

$$\bar{E} = 3N_a \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \quad (4.7.7)$$

بدین ترتیب گرمای ویژه جامد بر پایه مدل ساده اینشتین چنین داده می‌شود

$$\begin{aligned} c_V &= \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \\ &= -\frac{3N_a \hbar \omega}{kT^2} \left[-\frac{e^{-\beta \hbar \omega} \hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \right] \end{aligned}$$

یا

$$c_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (5.7.7)$$

که در آن $R \equiv N_a k$ است و نوشته‌ایم

$$\beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{kT} \equiv \frac{\Theta_E}{T}$$

با وارد کردن "دمای مشخصه اینشتین"

$$\Theta_E \equiv \frac{\hbar \omega}{k} \quad (6.7.7)$$

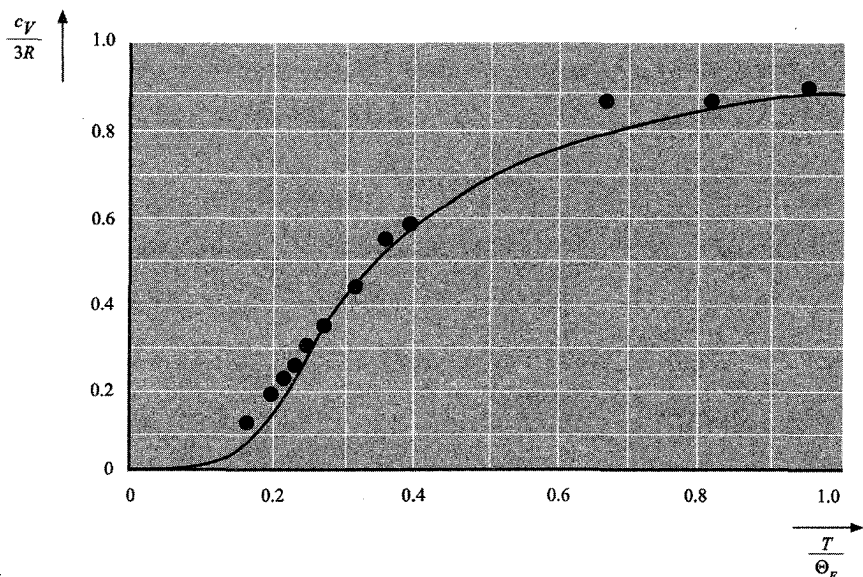
اگر دما چنان بالا باشد که $kT \gg \hbar \omega$ یا $T \gg \Theta_E$ ، در این صورت $\Theta_E/T \ll 1$ است و بسط تابع نمایی در (۵.۷.۷) باز به نتیجه کلاسیک می‌انجامد

$$c_V \rightarrow 3R \quad T \gg \Theta_E \quad (7.7.7)$$

از طرف دیگر، اگر دما چنان پایین باشد که $kT \ll \hbar\omega$ یا $T \ll \Theta_E$ ، در این صورت $\Theta_E/T \gg 1$ است و عامل نمایی در مقایسه با واحد بسیار بزرگ می‌شود. در این صورت گرمای ویژه کوچک می‌شود؛ به طور دقیقتر

$$c_V \rightarrow 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \quad \text{برای } T \ll \Theta_E \quad (۸.۷.۷)$$

از آنجا گرمای ویژه جامد با $T \rightarrow 0$ به طور نمایی به صفر نزدیک خواهد شد. به طور تجربی، گرمای ویژه کندتر از این به صفر میل می‌کند. در واقع برای $T \rightarrow 0$ داریم $c_V \propto T^3$. دلیل این اختلاف فرض خامی است که کلیه اتمها با بسامد مشخصه یکسانی ارتعاش می‌کنند. واقع، البته چنین نیست (حتی اگر کلیه اتمها یکسان باشند). دلیل آن این است که اتمها، مثل اینکه تحت تأثیر نیروی حاصل از اتمهای مجاور ساکن قرار گرفته‌اند، جداگانه ارتعاش نمی‌کنند؛ برعکس، مدهای متفاوت حرکت بسیاری وجود دارد که در آن گروههای مختلف اتمها همفاز با بسامد یکسانی نوسان می‌کنند. در این صورت، باید بسامدهای ممکن متفاوت زیاد این مدهای نوسان را بشناسیم (یعنی، مقادیر کل ضرایب k_i در (۱.۷.۷) را). این مسئله با جزئیات زیاد در بخش ۱.۱ و ۲.۱ در نظر گرفته خواهد شد. ولی به طور کیفی روشن است که هر چند T می‌تواند کاملاً کوچک باشد، همیشه برخی مدهای نوسان (متناظر با گروه به اندازه کافی بزرگ اتمهایی که با هم حرکت می‌کند) با یک بسامد ω به گونه‌ای وجود دارد که $kT \ll \hbar\omega$ است. این مدها هنوز به طور قابل ملاحظه‌ای در گرمای ویژه سهمیند و در نتیجه مانع کاهش کاملاً سریع c_V ، چنانکه توسط (۸.۷.۷) نشان داده شده، می‌شود. با این همه، تقریب بسیار ساده اینشتین توصیف خوب و معقولی برای گرمای ویژه جامدات به دست می‌دهد. همچنین وجود یک پارامتر مشخصه Θ_E را که به خواص جامد موردنظر بستگی دارد، روشن می‌کند. برای مثال، اگر جامد دارای اتمهایی با وزن مولکولی پایین و سخت باشد (یعنی، نسبتاً تراکم‌ناپذیر)، اقتضا می‌کند که هر نوسانگر دارای جرم کوچک m و ثابت فنر بزرگ k باشد (یعنی، فنر سخت است). در این صورت (۷.۶.۷) نشان می‌دهد که بسامد زاویه‌ای ارتعاش ω اتمها بزرگ است، یا Θ_E تعریف شده توسط (۶.۷.۷) بزرگ است. از آنجا باید، قبل از آنکه حد کلاسیک $c_V = 3R$ حاصل شود، به دماهای بالاتر رفت. این موضوع نشان می‌دهد که چرا الماس که متشکل از اتمهای نسبتاً سبک کربن و کاملاً سخت است، در دمای متعارفی دارای گرمای c_V ای است که هنوز به طور قابل ملاحظه‌ای کوچکتر از مقدار کلاسیک $3R$ است (جدول ۱.۷.۷ را ببینید). از آنجا، برای الماس با انتخاب $\Theta_E = 1320^\circ \text{K}$ ، می‌توان برازش نسبتاً معقولی با تجربه به دست آورد (شکل ۱.۷.۷ را ببینید). برای بیشتر جامدات دیگر Θ_E نزدیک به 300°K قرار دارد. این دما مربوط به بسامد



شکل ۱.۷.۷ بستگی c_V به دما مطابق مدل اینشتین نقطه‌ها مقادیر تجربی c_V برای الماس است و برازش با انتخاب $\Theta_E = 1320^\circ \text{K}$ انجام شده است.

(A. Einstein, Ann. Physik, vol. 22, p. 186 (1907)).

ارتعاش $\omega/2\pi \approx k\Theta_E/(2\pi\hbar)$ حدود 6×10^{12} cycles/sec است، یعنی مربوط به بسامدی در ناحیه فروسرخ طیف الکترومغناطیسی.

قبل از وارد کردن ایده‌های کوانتومی، امکان نداشت بفهمیم چرا گرمای ویژه مولی جامدات باید در دماهای پایین به پایین‌تر از مقدار $3R$ همپاری کلاسیک در دماهای پایین، نزول کند. در سال ۱۹۰۷ نظریه اینشتین اسرار را روشن ساخت و کمک کرد تا مفاهیم کوانتومی جدید مورد پذیرش قرار گیرد.

پارامغناطیس

۸.۷ محاسبه کلی مغناطیدگی

مثال ساده‌ای از مغناطیدگی را در بخش ۳.۶ در نظر گرفتیم. در اینجا به بحث مورد کلی اسپین دلخواه خواهیم پرداخت.

دستگاهی متشکل از N اتم بدون برهم‌کنش را در ماده‌ای در دمای مطلق T در نظری می‌گیریم که در یک میدان مغناطیسی خارجی \mathbf{H} که در جهت محور z قرار دارد. در این صورت، انرژی مغناطیسی یک اتم را می‌توان چنین نوشت

$$\epsilon = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \quad (۱.۸.۷)$$

در اینجا $\boldsymbol{\mu}$ گشتاور مغناطیسی اتم است. این گشتاور با تکانه زاویه‌ای کل $\hbar \mathbf{J}$ اتم متناسب است که بنابر قرارداد بدین شکل نوشته می‌شود

$$\boldsymbol{\mu} = g\boldsymbol{\mu}_0 \mathbf{J} \quad (۲.۸.۷)$$

که در آن $\boldsymbol{\mu}_0$ یکای گشتاور مغناطیسی معیار است (معمولاً مگنتون بور $e\hbar/(2mc)$) که $\boldsymbol{\mu}_0 \equiv e\hbar/(2mc)$ که در آن m جرم الکترون است) و g عددی از مرتبه واحد موسوم به عامل g اتم است.*

گوشزد به‌طور دقیق، میدان مغناطیسی به‌کاررفته در (۱.۸.۷) یک میدان مغناطیسی محلی است که بر اتم اثر می‌کند. این میدان کاملاً با میدان مغناطیسی خارجی یکسان نیست، زیرا شامل میدان مغناطیسی حاصل از کل اتمهای دیگر نیز می‌شود. تصحیح‌های مناسب برای تفاوت را می‌توان با استدلالهای متعارف نظریه الکترومغناطیسی به‌دست آورد. تفاوت میان میدان خارجی و محلی هنگامی به‌طور فزاینده‌ای بدون اهمیت می‌شود که تراکم اتمهای مغناطیسی پایین بماند.

از ترکیب (۱.۸.۷) و (۲.۸.۷) به‌دست می‌آید

$$\epsilon = -g\boldsymbol{\mu}_0 \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} = -g\boldsymbol{\mu}_0 H J_z \quad (۳.۸.۷)$$

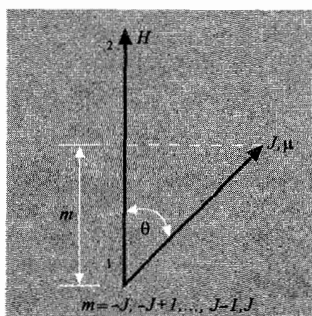
زیرا \mathbf{H} در جهت z است. در توصیف کوانتوم مکانیکی، مقادیری را که J_z می‌تواند بپذیرد و گسسته است و چنین داده می‌شود

$$J_z = m$$

که در آن m می‌تواند کلیه مقادیر میان $+J$ و $-J$ را با گامهای عدد درست به خود بگیرد؛ یعنی

$$m = -J, -J + 1, -J + 2, \dots, J - 1, J \quad (۴.۸.۷)$$

* در موردی که اتمها دارای اسپین و تکانه زاویه‌ای مداری هستند، g عامل لاتنه خواهد بود.



شکل ۱.۸.۷ سنگیری نسبی تکانه زاویه‌ای J نسبت به H .

از آنجا، $2J + 1$ مقدار ممکن m متناظر با مقادیر ممکن بسیار تصویر بردار تکانه زاویه‌ای در طول محور z هاست. به موجب (۳.۸.۷)، انرژیهای مغناطیسی ممکن در این صورت عبارت‌اند از:

$$\epsilon_m = -g\mu \cdot Hm \quad (5.8.7)$$

برای مثال، اگر $J = 1/2$ باشد، مانند مورد یک اتم با یک تک‌اسپین الکترون، تنها دو انرژی ممکن متناظر با $m = \pm 1/2$ وجود دارد. این مورد ساده‌ای است که در بخش ۳.۶ بررسی شد. احتمال P_m آنکه یک اتم در یک حالت مشخص m باشد، چنین داده می‌شود

$$P_m \propto e^{-\beta\epsilon_m} = e^{\beta g\mu \cdot Hm}$$

مؤلفه z گشتاور مغناطیسی در این حالت، بنابر (۲.۸.۷) برابر است با

$$\mu_z = g\mu \cdot m$$

بنابراین، مؤلفه z میانگین گشتاور مغناطیسی یک اتم عبارت است از

$$\bar{\mu}_z = \frac{\sum_{m=-J}^J e^{\beta g\mu \cdot Hm} (g\mu \cdot m)}{\sum_{m=-J}^J e^{\beta g\mu \cdot Hm}} \quad (6.8.7)$$

در اینجا صورت را می‌توان بنا به قرارداد به صورت مشتق نسبت به پارامتر خارجی H نوشت، یعنی،

$$\sum_{m=-J}^J e^{\beta g\mu \cdot Hm} (g\mu \cdot m) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_a}{\partial H}$$

که در آن

$$Z_a \equiv \sum_{m=-J}^J e^{\beta \mu_0 H m} \quad (7.8.7)$$

تابع پارش یک اتم است. از این رو، (۶.۸.۷) می شود*:

$$\bar{\mu}_z = \frac{1}{Z_a} \frac{\partial Z_a}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial H} \quad (8.8.7)$$

برای محاسبه Z_a ، این کمیت اختصاری را به کار می بریم

$$\eta \equiv \beta g \mu_0 H = \frac{g \mu_0 H}{kT} \quad (9.8.7)$$

یک پارامتر بدون بعد که معیاری است از نسبت انرژی مغناطیسی $g\mu_0 H$ ، که می خواهد گشتاور مغناطیسی را به خط کند، به انرژی گرمایی kT که گرایش دارد آن را با سمتگیری کاتوره ای نگاه دارد. از آنجا، (۷.۸.۷) می شود

$$Z_a = \sum_{m=-J}^J e^{\eta m} = e^{-\eta J} + e^{-\eta(J-1)} + \dots + e^{\eta J}$$

که به سادگی یک تصاعد هندسی متناهی است که هر جمله آن از ضرب جمله پیشین در e^η نتیجه می شود. این را می توان فوراً جمع زد تا به دست آید

$$Z_a = \frac{e^{-\eta J} - e^{\eta(J+1)}}{1 - e^\eta}$$

این را می توان با ضرب کردن صورت و مخرج در $e^{-\eta/2}$ به شکل متقارن تری درآورد. از آنجا

$$Z_a = \frac{e^{-\eta(J+\frac{1}{2})} - e^{\eta(J+\frac{1}{2})}}{e^{-\frac{1}{2}\eta} - e^{\frac{1}{2}\eta}}$$

یا

$$Z_a = \frac{\sinh(J + \frac{1}{2})\eta}{\sinh \frac{1}{2}\eta} \quad (10.8.7)$$

که در آن تعریف سینوس هذلولوی را به کار برده ایم

$$\sinh y \equiv \frac{e^y - e^{-y}}{2} \quad (11.8.7)$$

* این عبارت معتبر است حتی اگر بستگی ترازهای انرژی اتم به H پیچیده تر از (۵.۸.۷) باشد. مسئله ۱۱.۱۱ را ببینید.

از آنجا

$$\ln Z_a = \ln \sinh \left(J + \frac{1}{\gamma} \right) \eta - \ln \sinh \frac{1}{\gamma} \eta \quad (12.8.7)$$

بنابر (8.8.7) و (9.8.7) به دست می آید

$$\bar{\mu}_z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial H} = g\mu_0 \frac{\partial \ln Z_a}{\partial \eta}$$

بنابراین

$$\bar{\mu}_z = g\mu_0 \left[\frac{\left(J + \frac{1}{\gamma} \right) \cosh \left(J + \frac{1}{\gamma} \right) \eta}{\sinh \left(J + \frac{1}{\gamma} \right) \eta} - \frac{\frac{1}{\gamma} \cosh \frac{1}{\gamma} \eta}{\sinh \frac{1}{\gamma} \eta} \right]$$

یا

$$\blacktriangleright \quad \bar{\mu}_z = g\mu_0 J B_J(\eta) \quad (13.8.7)$$

که در آن

$$\blacktriangleright \quad B_J(\eta) \equiv \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{\gamma} \right) \coth \left(J + \frac{1}{\gamma} \right) \eta - \frac{1}{\gamma} \coth \frac{1}{\gamma} \eta \right] \quad (14.8.7)$$

تابع $B_J(\eta)$ که چنین تعریف شده گاهی "تابع بریلوئن" نامیده می شود. رفتار حدی آن را برای مقادیر بزرگ و کوچک η بررسی کنیم.

کتابخانه هذلولوی چنین تعریف شده

$$\coth y \equiv \frac{\cosh y}{\sinh y} = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}} \quad (15.8.7)$$

برای $y \gg 1$

$$e^{-y} \ll e^y \quad \text{و} \quad \coth y = 1 \quad (16.8.7)$$

برعکس برای $y \ll 1$ ، e^{-y} و e^y هر دو را می توان به سری توان بسط داد. با حفظ جمله های

درجه دوم y ، نتیجه می شود

$$\begin{aligned} \coth y &= \frac{1 + \frac{1}{2}y^2 + \dots}{y + \frac{1}{6}y^3 + \dots} \\ &= \left(1 + \frac{1}{2}y^2\right) \left[\frac{1}{y} \left(1 + \frac{1}{6}y^2\right)^{-1}\right] \\ &= \frac{1}{y} \left(1 + \frac{1}{2}y^2\right) \left(1 - \frac{1}{6}y^2\right) \\ &= \frac{1}{y} \left(1 + \frac{1}{3}y^2\right) \end{aligned}$$

$$\coth y = \frac{1}{y} + \frac{1}{3}y \quad \text{برای } y \ll 1 \quad (17.8.7)$$

با به کار بردن این نتایج بر تابع $B_J(\eta)$ که توسط (۱۴.۸.۷) تعریف شده، حاصل می شود

$$B_J(\eta) = \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} \right] = 1 \quad \text{برای } \eta \gg 1 \quad (18.8.7)$$

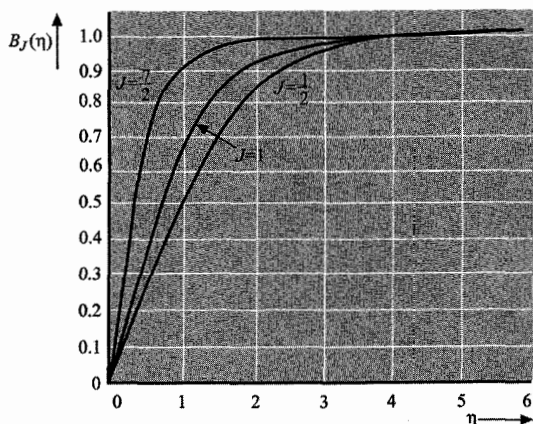
در حد متقابل، هنگامی که $\eta \ll 1$

$$\begin{aligned} B_J(\eta) &= \frac{1}{J} \left\{ \left(J + \frac{1}{2}\right) \left[\frac{1}{\left(J + \frac{1}{2}\right)\eta} + \frac{1}{3} \left(J + \frac{1}{2}\right) \eta \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{2}{\eta} + \frac{\eta}{6} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{J} \left\{ \frac{1}{3} \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 \eta - \frac{1}{12} \eta \right\} \\ &= \frac{\eta}{3J} \left\{ J^2 + J + \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \right\} \end{aligned}$$

$$B_J(\eta) = \frac{(J+1)}{3} \eta \quad \text{برای } \eta \ll 1 \quad (19.8.7)$$

شکل ۲.۸.۷ چگونگی بستگی $B_J(\eta)$ به η را برای مقادیر گوناگون J نشان می دهد.

اگر N اتم در واحد حجم وجود داشته باشد، گشتاور مغناطیسی میانگین به ازای واحد حجم (یا مغناطیدگی) بنابر (۱۳.۸.۷) می شود



شکل ۲۰.۸.۷ بستگی تابع $B_J(\eta)$ به شناسه آن η برای مقادیر مختلف J .

►
$$\bar{M}_z = N \cdot \bar{\mu}_z = N \cdot g\mu_0 J B_J(\eta) \quad (20.8.7)$$

اگر $\eta \ll 1$ باشد، (۱۹.۸.۷) ایجاب می‌کند که $\bar{M}_z \propto \eta \propto H/T$ ، این رابطه را می‌توان بدین شکل نوشت:

هنگامی که $g\mu_0 H/kT \ll 1$ است،

$$\bar{M}_z = \chi H \quad (21.8.7)$$

که در آن ثابت تناسب، یعنی پذیرفتاری مغناطیسی χ چنین داده می‌شود:

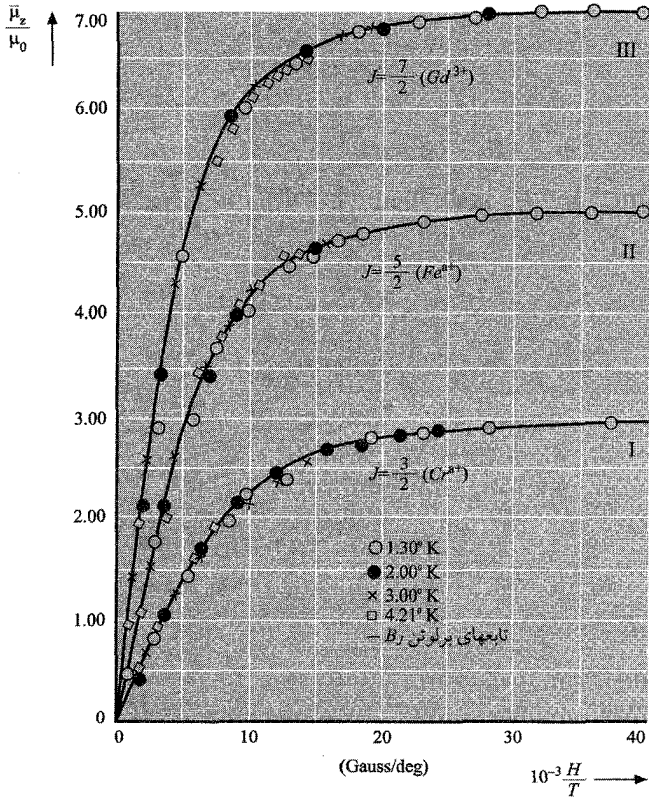
►
$$\chi = N \cdot \frac{g^2 \mu_0^2 J(J+1)}{3kT} \quad (22.8.7)$$

از آنجا، $\chi \propto T^{-1}$ ، نتیجه‌ای که به قانون کوری معروف است. در مورد حدی دیگر، هنگامی که $g\mu_0 H/kT \gg 1$

$$\bar{M}_z \rightarrow N \cdot g\mu_0 J \quad (23.8.7)$$

در این صورت رفتار اشباع حاصل می‌شود که در آن مؤلفه z گشتاور مغناطیسی هر اتم مقدار بیشینه $J \cdot g\mu_0$ که می‌توانیم داشته باشیم.

هر چند نتایج کلی (۲۰.۸.۷) و (۲۱.۸.۷) کاملاً مهم‌اند، کلیه ایده‌های فیزیکی دقیقاً همان است که در بخش ۳.۶ برای مورد ساده خاص $J = 1/2$ مورد بحث قرار گرفت. توجه شود که اگر تکانه زاویه‌ای کل J و مغناطیدگی μ می‌اتم مربوط به الکترونها جفت نشده‌اند (مثلاً



شکل ۳.۸.۷ نمودارهای گشتاور مغناطیسی میانگین $\bar{\mu}_z$ برای یک یون (برحسب مگنتون بور μ_0) به صورت تابعی از H/T . خطوط پرتابهای بریلوئن است. نقاط تجربی عبارت است از (I) برای زاج پتاسیم-کروم (II) برای زاج آمونیاک آهن و (III) برای اکتاهیدرات گادولینیم سولفات. در کلیه موارد، $J = S$ ، اسپین کل الکترون و $g = 2$ است. توجه شود که در $3^\circ K$ ، یک میدان 50000 گاوسی کافی است تا بیش از ۹۹٫۵ درصد مغناطیگی اشباع را ایجاد کند. (از (W. E. Henry, Phys. Rev. vol. 88, p. 561 (1952)).

در اتم گالیم یا آهن)، یا اگر اتم دارای الکترونهاى جفت نشده‌ای نباشد و J و μ منحصرأ مربوط به هسته اتم باشد (مانند اتم He^3 یا یون F^-)، بحث ما هنوز معتبر است. تفاوت در اندازه هاست. در مورد نخست μ هم مرتبه یک مگنتون بور است. در حالی که در مورد دوم، گشتاور مغناطیسی تقریباً به نسبت جرم الکترون به جرم نوکلئون، کوچکتر است؛ یعنی از مرتبه مگنتون هسته‌ای است، حدود 1000 مرتبه کوچکتر از مگنتون بور. از آنجا، پارامغناطیس هسته‌ای حدود 1000 مرتبه کوچکتر از پارامغناطیس الکترونی است. همین طور به دمای 1000 مرتبه کوچکتر برای سمگیری ترجیحی اسپین هسته‌ای در امتداد یک میدان مغناطیسی نسبت به مقدار لازم برای سمگیری اسپین الکترونی نیاز داریم (مسئله ۳.۶).

نظریه جنبشی گازهای رقیق در حال تعادل

۹.۷ توزیع سرعت ماکسول

مولکولی به جرم m را در گاز رقیقی در نظر می‌گیریم. گاز می‌تواند احتمالاً حاوی چندین نوع مولکول متفاوت باشد؛ همین‌طور مولکول موردنظر می‌تواند چنداتمی باشد. محل مرکز جرم این مولکول را با r و تکانه مرکز جرم آن را با p نشان می‌دهیم. اگر میدانهای نیروی خارجی (مانند گرانش) قابل صرف‌نظر کردن باشند، انرژی ϵ این مولکول برابر است با

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \epsilon_s^{(داخلی)} \quad (۱.۹.۷)$$

که در آن نخستین جمله طرف راست انرژی جنبشی حرکت مرکز جرم است؛ جمله دوم که تنها هنگامی به وجود می‌آید که مولکول تک‌اتمی نباشد و انرژی داخلی چرخشی و نوسانی آنها نسبت به مرکز جرم مولکول را نشان می‌دهد. چون فرض شده که گاز به اندازه کافی رقیق باشد تا کامل در نظر گرفته شود، هر انرژی پتانسیل برهم‌کنش با مولکولهای دیگر ناچیز فرض می‌شود؛ از آنجا، ϵ به بستگی ندارد.

برای گاز رقیق اگر دما خیلی کم نباشد، درجه آزادی انتقالی را می‌توان به‌طور کلاسیک با یک تقریب عالی بررسی کرد؛ درجه آزادی داخلی را باید معمولاً توسط مکانیک کوانتومی بررسی کرد. حالت مولکول را باید با تصریح اینکه مکان مرکز جرم مولکول در گستره $(r; dr)$ قرار دارد می‌توان توصیف کرد، یعنی، در جزء حجمی به اندازه $d^3r = dx dy dz$ در مجاورت مکان r ؛ تکانه مرکز جرم در گستره $(p; dp)$ قرار دارد، یعنی در حجم فضای تکانه $dp_x dp_y dp_z$ $d^3p \equiv$ در مجاورت تکانه p . حالت حرکت داخلی مولکول با اعداد کوانتومی s که با انرژی داخلی $\epsilon_s^{(داخلی)}$ متناظر است، نشانه‌گذاری می‌شود. این مولکول خاص با کلیه مولکولهای دیگر در برهم‌کنش ضعیف است که در نتیجه مانند یک منبع گرما در دمای T گاز عمل می‌کند. اگر گاز به اندازه کافی رقیق باشد، می‌توان آن را کلاسیک در نظر گرفت و یک مولکول خاص را موجودی قابل تشخیص دانست. در این صورت، مولکول کلیه شرایط دستگاه کوچک متمایز در تماس با یک منبع گرمایی را داراست و در نتیجه از توزیع بنیادی پیروی می‌کند. بدین ترتیب برای احتمال $P(r, p) d^3r d^3p$ یافتن مولکولی با متغیرهای مرکز جرم در گستره‌های $(r; dr)$ و $(p; dp)$ و انرژی داخلی که با s مشخص شده باشد، این نتیجه به دست می‌آید

$$P_s(r, p) d^3r d^3p \propto e^{-\beta[p^2/2m + \epsilon_s^{(داخلی)}]} d^3r d^3p \\ \propto e^{-\beta p^2/2m} e^{-\beta \epsilon_s^{(داخلی)}} d^3r d^3p \quad (۲.۹.۷)$$

احتمال $P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3r d^3p$ یافتن مولکول با متغیرهای مرکز جرم درگستره‌های $(\mathbf{r}; d\mathbf{r})$ و $(\mathbf{p}; d\mathbf{p})$ بدون توجه به حالت داخلی آن، با جمع‌زدن آن، بر روی کلیه حالت‌های داخلی s به دست می‌آید. جمع بر روی عامل $\exp(-\beta \epsilon_s^{(داخلی)})$ در این صورت، تنها به صورت یک ثابت تناسب ظاهر می‌شود به گونه‌ای که نتیجه جمع‌زدن بر روی (\mathbf{r}, \mathbf{p}) به سادگی می‌شود

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3r d^3p \propto e^{-\beta(p^2/2m)} d^3r d^3p \quad (3.9.7)$$

البته این رابطه با نتیجه (۱۱.۳.۶) که قبلاً تحت شرایط کلی به دست آمد، هم‌ارز است. اگر احتمال (۳.۹.۷) را در تعداد کل N مولکول نوع موردنظر ضرب کنیم، تعداد میانگین مولکولها در این گستره مکان و تکانه به دست می‌آید. نتیجه را بر حسب سرعت $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ مرکز جرم مولکول بیان کنیم. برای نوع مولکولهای موردنظر، تعریف می‌کنیم

$$\left. \begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3r d^3v &\equiv \text{تعداد میانگین مولکولها با مکان مرکز جرم} \\ &\text{بین } \mathbf{r} \text{ و } \mathbf{r} + d\mathbf{r} \text{ و سرعت میان } \mathbf{v} \text{ و } \mathbf{v} + d\mathbf{v} \end{aligned} \right\} \quad (4.9.7)$$

در این صورت (۳.۹.۷) می‌دهد

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3r d^3v = C e^{-\beta(mv^2/2)} d^3r d^3v \quad (5.9.7)$$

که در آن c یک ثابت تناسب است که می‌تواند از شرط بهنجارش تعیین شود

$$\int_{(\mathbf{r})} \int_{(\mathbf{v})} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3r d^3v = N \quad (6.9.7)$$

بدین معنی که جمع‌زدن بر روی مولکولها با کلیه سرعت‌های ممکن \mathbf{v} از $-\infty$ تا ∞ و با کلیه مکانهای ممکن \mathbf{r} در هر کجای حجم V ی ظرف باید به تعداد کل مولکولها بینجامد. از آنجا، با قراردادن (۵.۹.۷) در (۶.۹.۷) به دست می‌آید

$$C \int_{(\mathbf{r})} \int_{(\mathbf{v})} e^{-\beta(mv^2/2)} d^3v d^3r = N \quad (7.9.7)$$

چون f به \mathbf{r} بستگی ندارد، انتگرال‌گیری بر روی این متغیر به سادگی به حجم V می‌انجامد. بقیه انتگرال‌گیری مشابه آن است که به (۶.۲.۷) منجر شد. از آنجا (۷.۹.۷) تبدیل می‌شود به

$$CV \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta m v_x^2} dv_x \right)^3 = CV \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{\frac{3}{2}} = N$$

یا

$$n \equiv \frac{N}{V}, \quad C = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (8.9.7)$$

که در آن تعداد کل مولکولهای (از این نوع) در واحد حجم است. بدین ترتیب، (۵.۹.۷) می شود

$$f(v) d^3r d^3v = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} d^3r d^3v \quad (9.9.7)$$

یا

$$\blacktriangleright f(v) d^3r d^3v = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} d^3r d^3v \quad (10.9.7)$$

در اینجا متغیر r از شناسه f حذف شده است زیرا f به r بستگی ندارد. البته، این شرط باید از ملاحظات تقارن برقرار باشد، زیرا مکان ترجیحی در فضا در نبود میدانهای نیروی خارجی وجود ندارد. افزون بر آن دیده می شود که تنها به اندازه v بستگی دارد؛ یعنی،

$$f(v) = f(v) \quad (11.9.7)$$

که در آن $v = |v|$ است. باز بنابر تقارن، این تساوی آشکار است، زیرا در وضعیتی که ظرف و در نتیجه مرکز جرم کل گاز ساکن در نظر گرفته می شود، راستای ترجیحی وجود ندارد.

اگر (۱۰.۹.۷) بر جزء حجم d^3r تقسیم شود، به دست می آید

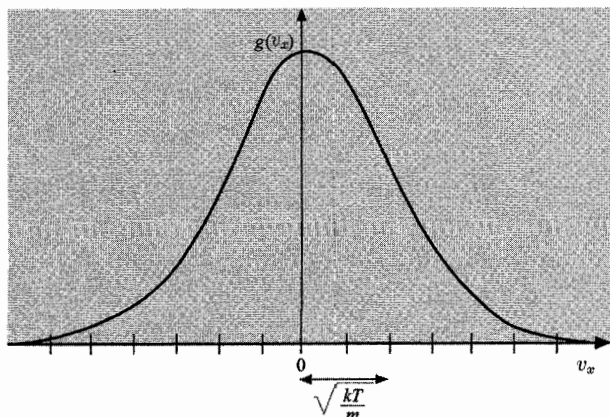
$$\left. \begin{aligned} f(v) d^3v &= \text{تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم با سرعت} \\ &\text{مرکز جرم در گستره میان } v \text{ و } v + dv \end{aligned} \right\} \quad (12.9.7)$$

معادله (۱۰.۹.۷) توزیع سرعت ماکسول برای مولکولی از یک گاز رقیق در تعادل گرمایی است.

۱۰.۷ توزیعیهای وابسته به سرعت و مقدرهای میانگین

توزیع یک مؤلفه سرعت توزیعیهای گوناگون دیگر مورد توجه فیزیکی فوراً از (۱۰.۹.۷) به دست می آید. برای مثال، می توان به کمیت زیر توجه داشت

$$\left. \begin{aligned} g(v_x) dv_x &= \text{تعداد میانگین مولکولهای واحد حجم با مؤلفه } x \\ &\text{سرعت در گستره میان } v_x \text{ و } v_x + dv_x, \text{ بدون توجه به مقدرهای} \\ &\text{مؤلفه های دیگر سرعتشان.} \end{aligned} \right\} \quad (1.10.7)$$



شکل ۱.۱۰.۷ توزیع ماکسولوی یک مؤلفه سرعت مولکول.

آشکارا این کمیت با جمع کردن کلیه مولکولها که مؤلفه x سرعتشان در این گستره است، به دست می‌آید؛ یعنی،

$$g(v_x)dv_x = \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} f(\mathbf{v})d^3v \quad (۲.۱۰.۷)$$

که در آن بر روی کلیه مؤلفه‌های ممکن y و z سرعت مولکولها جمع زده می‌شود. بنابر (۱۰.۹.۷)، این کمیت می‌شود

$$\begin{aligned} g(v_x)dv_x &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} e^{-(m/2kT)(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_y dv_z dv_x \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(m/2kT)v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(m/2kT)v_z^2} dv_z \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \right)^2 \end{aligned}$$

یا

$$g(v_x)dv_x = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \quad (۳.۱۰.۷)$$

البته این عبارت به خوبی بهنجار شده است به‌گونه‌ای که

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)dv_x = n \quad (۴.۱۰.۷)$$

معادله (۳.۱۰.۷) نشان می‌دهد که هر مؤلفه سرعت با یک تابع گاوسی متقارن پیرامون این مقدار میانگین توزیع می‌شود

$$\bar{v}_x = 0 \quad (5.10.7)$$

به‌طور فیزیکی روشن است که بنابر تقارن $\bar{v}_x = 0$ ، زیرا مؤلفه x سرعت یک مولکول همان اندازه محتمل است مثبت باشد که منفی. به‌طور ریاضی، این نتیجه مرتب می‌شود، زیرا

$$\bar{v}_x = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x dv_x$$

در اینجا انتگرالده تابع فردی از v_x است (یعنی با تغییر علامت x علامت v_x عوض می‌شود)، چون $g(v_x)$ تابع زوجی از v_x است (یعنی، علامت آن در این عمل عوض نمی‌شود، زیرا فقط به v_x^2 بستگی دارد). از آنجا سهم آن در انتگرال از $+v_x$ تا $-v_x$ حذف می‌شود. استدلال مشابهی فوراً نشان می‌دهد که

$$\overline{v_x^k} = 0 \quad (6.10.7)$$

اگر k یک عدد درست فرد باشد.

البته، به‌واسطه رابطه (۵.۱۰.۷)، پراکندگی v_x ، $\overline{v_x^2}$ ذاتاً مثبت است. با انتگرال‌گیری مستقیم و به‌کاربردن (۳.۱۰.۷) یا با یادآوری خواص توزیع گاوسی که قبلاً در (۹.۶.۱) مطالعه شد، معلوم می‌شود که

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x^2 dv_x = \frac{kT}{m} \quad (7.10.7)$$

نتیجه مشابهی، البته فوراً از قضیه همپاری حاصل می‌شود که مطابق آن

$$\overline{\frac{1}{2} m v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

از آنجا، عرض ریشه میانگین مربعی گاوسی (۳.۱۰.۷) با $\Delta^* v_x = \sqrt{kT/m}$ داده می‌شود. هر چه دما پایین‌تر باشد، عرض تابع توزیع $g(v_x)$ کمتر خواهد بود.

نیاز به گفتن ندارد که درست، همان نتایج برای v_y و v_z برقرار است، زیرا کلیه مؤلفه‌های سرعت، بنابر تقارن مسئله، کاملاً هم‌ارزند.

توجه کنید که چون $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ است، معادله (۱۰.۹.۷) به صورت حاصلضرب عوامل درمی آید، به گونه ای که می توان آن را بدین شکل نوشت،

$$\frac{f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}}{n} = \left[\frac{g(v_x)dv_x}{n} \right] \left[\frac{g(v_y)dv_y}{n} \right] \left[\frac{g(v_z)dv_z}{n} \right]$$

این بدان معنی است که احتمال آنکه سرعت در گستره v و $v + dv$ باشد درست برابر است با حاصلضرب احتمالاتی آنکه مؤلفه های سرعت در گستره های متناظرشان باشد. از آنجا تک تک مؤلفه های سرعت شبیه کمیت های به لحاظ آماری مستقل عمل می کند.

توزیع سرعت یک کمیت مورد نظر فیزیکی عبارت است از

$$\left. \begin{aligned} F(v)dv &= \text{تعداد میانگین مولکولهای واحد حجم} \\ &\text{با سرعت } v \equiv |\mathbf{v}| \text{ در گستره } v \text{ و } v + dv \end{aligned} \right\} \quad (۸.۱۰.۷)$$

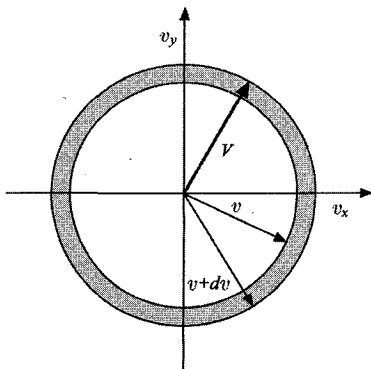
آشکارا این کمیت با جمع کلیه مولکولهای دارای سرعتی در این گستره، بدون توجه به جهت سرعت آنها، به دست می آید. از آنجا

$$F(v)dv = \int f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$$

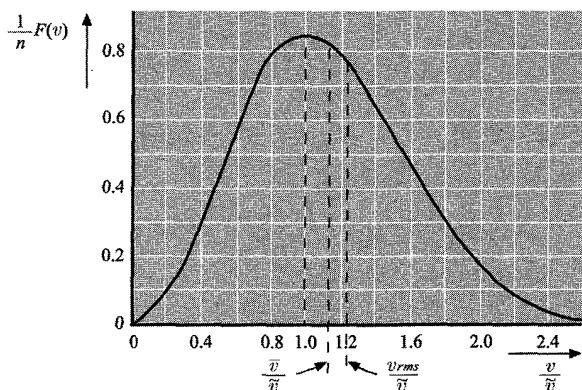
که در آن انتگرال بر روی کلیه سرعتهایی گرفته می شود که از این شرط پیروی می کنند

$$v < |\mathbf{v}| < v + dv$$

یعنی بر روی کلیه بردارهای سرعت که در فضای سرعت در داخل پوسته کروی با شعاع داخلی v و شعاع خارجی $v + dv$ ختم شوند. چون $f(\mathbf{v})$ تنها به $|\mathbf{v}|$ بستگی دارد، این انتگرال درست برابر است با $f(v)$ ضرب در $4\pi v^2 dv$ حجم این پوسته کروی از آنجا



شکل ۲.۱۰.۷ نمایش (در فضای دوبعدی) پوسته در فضای سرعتها شامل کلیه مولکولهای دارای سرعت v چنانکه $v < |\mathbf{v}| < v + dv$



شکل ۳.۱۰.۷ توزیع ماکسولی سرعتهای مولکولی. سرعت v برحسب سرعت F در آن که $\bar{v} = (2kT/m)^{1/2}$ پیشینه می‌شود، بیان شده است.

$$F(v)dv = 4\pi f(v)v^2 dv \quad (9.10.7)$$

که با به‌کار بردن (۱۰.۹.۷)، به‌طور صریح می‌شود

$$F(v)dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv \quad (10.10.7)$$

این توزیع ماکسول سرعتهاست. توجه شود که این عبارت دارای پیشینه‌ای است، به همان دلیل که مسؤل پیشینه‌هایی بود که در بحث عمومیان از مکانیک آماری با آنها روبرو بودیم. با افزایش v ، عامل نمایی کاهش می‌یابد، اما حجم فضای فاز در دسترس مولکول با v^2 متناسب است و افزایش می‌یابد؛ نتیجهٔ خالص، یک پیشینهٔ هموار است. عبارت (۱۰.۱۰.۷)، البته، به‌خوبی به‌نجار شده است. یعنی،

$$\int_0^{\infty} F(v)dv = n \quad (11.10.7)$$

مقادیر میانگین باز جالب است برخی مقادیر میانگین با معنی حساب شود. سرعت میانگین

البته مثبت است، زیرا $v = |v|$ به‌طور ذاتی مثبت است این میانگین چنین داده می‌شود

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \iiint f(v)v d^3v \quad (12.10.7)$$

که در آن انتگرال‌گیری بر روی کلیهٔ سرعتهاست، یا به‌طور معادل

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} F(v)v dv$$

که در آن انتگرال‌گیری بر روی همه سرعت‌هاست. از آنجا خواهیم یافت

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \frac{1}{n} \int_0^{\infty} f(v)v \cdot 4\pi v^2 dv = \frac{4\pi}{n} \int_0^{\infty} f(v)v^3 dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} v^3 dv \quad (\text{بنابر } 10.9.7) \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-2} \quad (\text{بنابر الف } 6.4)\end{aligned}$$

بنابراین

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}} \quad (13.10.7)$$

از طرف دیگر، سرعت میانگین مربعی، چنین داده می‌شود

$$\overline{v^2} = \frac{1}{n} \int f(v)v^2 d^3v = \frac{4\pi}{n} \int_0^{\infty} f(v)v^4 dv \quad (14.10.7)$$

باید باز از این عبارت با به‌کار بردن (الف 6.4) انتگرال گرفت، ولی می‌توانیم از این کار صرف‌نظر کنیم، زیرا می‌دانیم که

$$\overline{mv^2} = \overline{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

از آنجا، بنابر قضیه همپاری (یا با به‌کار بردن استدلال تقارنی که $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ است، به‌گونه‌ای که $\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$ ، کمیتی که قبلاً در (7.10.7) حساب شده) به‌دست می‌آوریم

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

یا

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \quad (15.10.7)$$

از آنجا، ریشه میانگین مربعی عبارت است از

$$v_{\text{rms}} \equiv \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (16.10.7)$$

تعداد مولکولهایی که به یک سطح برخورد می‌کنند ۳۴۳

سرانجام، می‌توان در پی محتملترین سرعت \tilde{v} ی مولکول بود، یعنی سرعتی که برای آن $F(v)$ در (۱۰.۱۰.۷) بیشینه است. این سرعت با این شرط به دست می‌آید

$$\frac{dF}{dv} = 0$$

$$2v e^{-mv^2/2kT} + v^2 \left(-\frac{m}{kT} v \right) e^{-mv^2/2kT} = 0 \quad \text{یعنی}$$

$$v^2 = \frac{2kT}{m} \quad \text{یا}$$

بنابراین \tilde{v} با این رابطه داده می‌شود

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (17.10.7)$$

کلیه این سرعتها با $(kT/m)^{1/2}$ متناسب است. از آنجا، سرعت مولکولی افزایش می‌یابد اگر دما بالا رود و برای یک دمای مفروض، مولکول با جرم بیشتر دارای سرعت کمتر است. سرعتهای مختلف را که حساب کردیم به‌گونه‌ای است که نسبتهای آنها

$$\left. \begin{array}{l} v_{\text{rms}} : \bar{v} : \tilde{v} \\ \sqrt{3} : \sqrt{\frac{\pi}{2}} : \sqrt{2} \quad \text{متناسب‌اند با} \\ 1.224 : 1.128 : 1 \quad \text{یا با} \end{array} \right\} \quad (18.10.7)$$

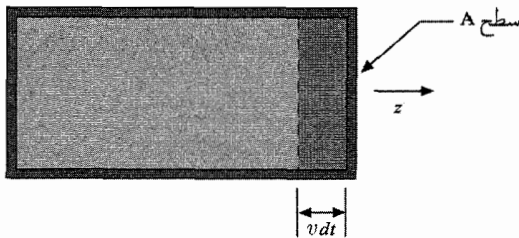
برای گاز نیتروژن (N_2) در دمای متعارفی (300°K) بنابر (۱۶.۱۰.۷) و با به‌کار بردن $m = 28 / (6 \times 10^{23}) \text{g}$ به دست می‌آوریم

$$v_{\text{rms}} \approx 5 \times 10^4 \text{cm/sec} \approx 500 \text{m/sec} \quad (19.10.7)$$

که عددی است از مرتبه سرعت صوت در گاز.

۱۱.۷ تعداد مولکولهایی که به یک سطح برخورد می‌کنند

می‌توان تعدادی وضعیت فیزیکی جالب توجه را، با در نظر گرفتن حرکت‌های تک تک مولکولها به تفصیل بررسی کرد. استدلالهای تفصیلی از این نوع موضوعی را تشکیل می‌دهد که معمولاً "نظریه جنبشی" نام دارد. چون فعلاً خود را به وضعیتهای تعادلی محدود خواهیم کرد، ملاحظات ما بسیار ساده است.



شکل ۱.۱۱.۷ مولکولهای برخوردکننده با یک دیواره.

بگذارید توجه خود را به گاز رقیقی که در ظرفی محصور است معطوف کنیم و این پرسش را مطرح کنیم که چند مولکول در واحد زمان به واحد سطح واحد دیواره این ظرف برخورد می‌کند؟ این پرسش ارتباط نزدیکی با پرسشی دیگر دارد که اهمیت فیزیکی است: اگر منفذ بسیار کوچکی در دیواره ظرف وجود داشته باشد، چند مولکول در واحد زمان از آن خارج می‌شود؟

محاسبهٔ خام برای درک جنبه‌های اساسی وضعیت، کافی است دیدگاه تقریبی فوق‌العاده ساده شده‌ای را بپذیریم. فرض کنید که ظرف جعبه‌ای به شکل یک متوازی‌السطوح با یک دیواره انتهایی به مساحت A است. چند مولکول در واحد زمان به این دیواره انتهایی برخورد می‌کند؟ فرض کنید که در این گاز n مولکول در واحد حجم وجود دارد. چون کلیهٔ آنها در جهتهای کاتوره‌ای حرکت می‌کنند، می‌توانیم بگوییم که تقریباً در یک سوم آنها، یعنی $n/3$ مولکولهای واحد حجم، سرعتشان در امتدادی ترجیحاً در طول محور z هاست (که عمود بر دیوارهٔ انتهایی مورد نظر انتخاب شده مانند شکل ۱.۱۱.۷). نصف این مولکولها، یعنی $n/6$ مولکولها در واحد حجم، سرعتشان در جهت $+z$ است و در نتیجه به دیوارهٔ انتهایی مورد نظر برخورد می‌کند. اگر سرعت میانگین مولکولها \bar{v} باشد، این مولکولها در یک زمان بی‌نهایت کوچک dt ، فاصلهٔ میانگین $\bar{v} dt$ را طی می‌کنند. از این رو، کلیهٔ مولکولهای دارای سرعت \bar{v} در جهت z که در فاصلهٔ $\bar{v} dt$ از دیوارهٔ انتهایی قرار دارد، در زمان dt به دیوارهٔ انتهایی برخورد خواهد کرد؛ آنهایی که دورتر از فاصلهٔ $\bar{v} dt$ از دیوارهٔ انتهایی قرار دارند، برخورد نمی‌کنند. پس به این نتیجه می‌رسیم که [تعداد مولکولهایی که به دیوارهٔ انتهایی به مساحت A در زمان dt برخورد می‌کند] برابر است با [تعداد مولکولهای دارای سرعت \bar{v} در جهت z و واقع در استوانه به حجم $A\bar{v} dt$ ؛ یعنی، چنین داده می‌شود:

$$\left(\frac{n}{6}\right) (A\bar{v} dt) \quad (1.11.7)$$

تعداد کل Φ مولکولهایی که به سطح واحد دیواره در واحد زمان برخورد می‌کنند (یعنی "شار" مولکولی کل) در این صورت با تقسیم (۱.۱۱.۷) بر مساحت A و بازهٔ زمان dt به دست می‌آید.

$$\Phi_0 \approx \frac{1}{6} n \bar{v} \quad (2.11.7)$$

تأکید می‌کنیم که این نتیجه با استدلال بسیار خامی به دست آمده است که در آن هیچ یک از جزئیات توزیع سرعت مولکولها، نه اندازه و نه جهت، در نظر گرفته نشده است. با این همه، استدلالهای از این نوع بسیار مفید است زیرا جنبه‌های اصلی پدیده را، بدون نیاز به استدلالهای دقیق که احتمالاً دشوارتر است، نمایان می‌کند، از این رو عامل $1/6$ را در (۲.۱۱.۷) نباید خیلی جدی گرفت. باید یک عامل عددی هم‌مرتبه $1/6$ وجود داشته باشد، ولی مقدار دقیق به تحقیق به روش خاصی بستگی دارد که میانگینهای مختلف باید حساب شوند. (در واقع، محاسبه دقیق به عامل $1/4$ به جای $1/6$ می‌انجامد.) از طرف دیگر، وابستگی اصلی Φ_0 به n و \bar{v} باید درست باشد، یعنی، $\Phi_0 \propto n \bar{v}$. از آنجا (۲.۱۱.۷) یک تأیید موجهی است که اگر تراکم یا سرعت مولکولها زیاد شود Φ_0 نیز متناسب با آنها افزایش می‌یابد.

بستگی Φ_0 به دمای T و فشار میانگین \bar{p} گاز فوراً از (۲.۱۱.۷) نتیجه می‌شود. معادله حالت به دست می‌دهد

$$n = \frac{\bar{p}}{kT} \quad \text{یا} \quad \bar{p} = nkT \quad (3.11.7)$$

افزون بر آن، بنابر قضیه همپاری،

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

در نتیجه

$$\bar{v} \propto \bar{v}_{\text{rms}} \propto \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (4.11.7)$$

از آنجا، (۲.۱۱.۷) اقتضا می‌کند که

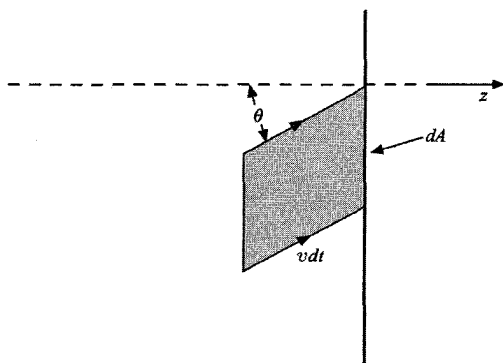
$$\Phi_0 \propto \frac{\bar{p}}{\sqrt{mT}} \quad (5.11.7)$$

محاسبه دقیق جزء سطح dA دیواره ظرف را در نظر بگیرید. محور z ها را چنان انتخاب کنید که در جهت قائم بر این جزء سطح به طرف خارج قرار گیرد (شکل ۲.۱۱.۷). نخست مولکولهایی را (در مجاورت دیواره) در نظر بگیرید که سرعت آنها بین v و $v + dv$ قرار دارد. (بدین معنی که سرعت چنان است که اندازه آن در گستره میان v و $v + dv$ قرار دارد؛ جهت آن با زاویه قطبی θ (نسبت به قائم یا محور z ها) و زاویه سمتی ϕ به گونه‌ای مشخص می‌شود که این زاویه‌ها به ترتیب میان θ و $\theta + d\theta$ و بین ϕ و $\phi + d\phi$ قرار می‌گیرند.)

مولکولهای از این نوع دارای تغییر مکان $v dt$ در بازه بی‌نهایت کوچک زمانی dt هستند. از این رو، همه این چنین مولکولهایی که در استوانه بی‌نهایت کوچکی به سطح مقطع dA و طول $v dt$ قرار دارند و با محور z زاویه θ می‌سازند. در بازه زمانی dt با دیواره برخورد خواهند کرد؛ مولکولهای خارج از استوانه برخورد نمی‌کنند.* حجم این استوانه $dA v dt \cos \theta$ است، در حالی که تعداد مولکولهای واحد حجم در این گستره سرعت $f(v) d^3v$ است. بنابراین [تعداد مولکولهای از این نوع که به مساحت dA دیواره در مدت dt برخورد می‌کنند] $= [f(v) d^3v][dA v dt \cos \theta]$. از تقسیم آن بر مساحت dA و بازه زمانی dt ، برای

$$\left. \begin{aligned} & \Phi(v) d^3v \equiv \text{تعداد مولکولهای دارای سرعت میان } v \text{ و } v + dv \\ & \text{که به واحد سطح دیواره در واحد زمان برخورد می‌کند.} \end{aligned} \right\} (۲.۱۱.۷)$$

این عبارت را به دست خواهیم آورد:



شکل ۲.۱۱.۷ مولکولهای دارای سرعت میان v و $v + dv$ که به جزء سطح دیواره برخورد می‌کند. (توجه کنید که با $dt \rightarrow 0$ ارتفاع استوانه به صفر کاهش می‌یابد)

* توجه شود که چون طول $v dt$ استوانه را می‌توان به دلخواه کوچک در نظر گرفت، تنها مولکولهای واقع در مجاورت دیواره در این استدلال دخیل‌اند. افزون بر آن، چون $v dt$ را می‌توان بسیار کوچکتر از فاصله میانگین λ گرفت که یک مولکول قبل از برخورد با مولکول دیگری می‌پیماید، نیازی نیست تا برخورد میان مولکولها در این استدلال در نظر گرفته شود؛ یعنی هر مولکول واقع در استوانه که به طرف دیواره حرکت می‌کند، در واقع با دیواره برخورد خواهد کرد بدون آنکه توسط برخوردی پیش از رسیدن به آن منحرف شود.

$$\Phi(v) d^3v = d^3v f(v) v \cos \theta \quad (۷.۱۱.۷)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Phi_0 \text{ را تعداد کل مولکولهایی که به واحد سطح دیواره} \\ \text{در واحد زمان برخورد می‌کند، در نظر بگیرید.} \end{array} \right\} \quad (۸.۱۱.۷)$$

این کمیت به سادگی با جمع زدن (۷.۱۱.۷) بر روی کلیه سرعت‌های ممکن که یک مولکول می‌تواند داشته باشد و سبب شود تا با جزء سطح برخورد کند، داده می‌شود. این بدان معنی است که باید بر روی کلیه سرعت‌های $0 < v < \infty$ ، کلیه زاویه‌های سمتی $0 < \varphi < 2\pi$ و کلیه زاویه‌های θ در گستره $0 < \theta < \pi/2$ جمع زد. (مولکولهایی که برای آنها $\pi/2 < \theta < \pi$ است، سرعتهشان در جهت دور شدن از دیواره است و بنابراین با آن برخورد نمی‌کند.) به عبارت دیگر باید بر روی کلیه سرعت‌های v مشروط به محدودیتی که مؤلفه سرعت $v_z = v \cos \theta > 0$ باشد، جمع می‌زنیم (زیرا مولکولهای دارای $v_z < 0$ با جزء سطح دیواره برخورد نخواهد کرد). از آنجا، داریم

$$\Phi_0 = \int_{v_z > 0} d^3v f(v) v \cos \theta \quad (۹.۱۱.۷)$$

نتایج (۷.۱۱.۷) و (۹.۱۱.۷) به‌طور کلی، حتی اگر گاز در تعادل هم نباشد، معتبر است (هر چند در آن صورت f باید تابعی از r و t باشد). ولی اگر گازی را در تعادل گرمایی در نظر بگیریم، $f(v) = f(v)$ تنها تابعی از $|v|$ است. جزء حجم در فضای سرعت را می‌توان در مختصات کروی بیان کرد،

$$d^3v = v^2 dv (\sin \theta d\theta d\varphi)$$

که در آن $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ درست جزء زاویه فضایی است، بدین ترتیب (۹.۱۱.۷) می‌شود

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \int_{v_z > 0} v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi f(v) v \cos \theta \\ &= \int_0^\infty f(v) v^3 dv \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \end{aligned}$$

انتگرال‌گیری بر روی φ مقدار 2π را به دست می‌دهد، در حالی که انتگرال‌گیری بر روی θ به مقدار $1/2$ می‌انجامد. بنابراین

$$\Phi_0 = \pi \int_0^\infty f(v) v^3 dv \quad (۱۰.۱۱.۷)$$

این انتگرال را می‌توان برحسب سرعت میانگین که قبلاً در (۷.۱۰.۱۲) حساب شد، بیان کرد. از آنجا

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int d^3v f(v)v = \frac{1}{n} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (v^3 dv \sin \theta d\theta d\varphi) f(v)v$$

یا

$$\bar{v} = \frac{4\pi}{n} \int_0^\infty f(v)v^3 dv \quad (11.11.7)$$

زیرا انتگرال‌گیری بر روی زاویه‌های θ و φ درست زاویه فضایی کل 4π را پیرامون یک نقطه به دست می‌دهد. از آنجا (۷.۱۱.۱۰) را می‌توان چنین نیز نوشت

$$\Phi_0 = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (12.11.7)$$

این نتیجه دقیق را می‌توان با برآورد خام قبلی در (۷.۱۱.۲) مقایسه کرد. دیده می‌شود که مقدار اخیر با ضریب $2/3$ اختلاف دارد.

سرعت میانگین قبلاً توسط توزیع ماکسول در (۷.۱۰.۱۳) محاسبه شده است. ترکیب آن با معادله حالت (۷.۱۱.۳) برای (۷.۱۱.۱۲) به دست می‌دهد

$$\Phi_0 = \frac{\bar{p}}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (13.11.7)$$

۱۲.۷ برون‌پخشی

اگر یک روزنه (یا شکاف) به اندازه کافی کوچک در دیواره ظرف تعبیه شود، توزیع گاز در داخل ظرف به مقدار ناچیزی به هم می‌خورد. در این مورد تعداد مولکولهایی که از داخل روزنه کوچک به بیرون می‌جهد همان تعداد مولکولهایی است که اگر روزنه بسته بود به سطح برخورد می‌کرد. فرایندی که به موجب آن مولکول از این سوراخ کوچک به بیرون می‌جهد "برون‌پخشی" نام دارد.

می‌توان پرسید که قطر D ی روزنه (یا عرض D ی شکاف) باید چقدر کوچک باشد تا اینکه اثر قابل توجهی بر حالت تعادل گاز نداشته باشد. بعد نوعی که باید D را نسبت به آن مقایسه کرد "مسافت آزاد میانگین" l ، یعنی، فاصله میانگینی است که یک مولکول در گاز قبل از برخورد با مولکول دیگر، طی می‌کند. مفهوم مسافت آزاد میانگین به تفصیل در فصل ۱۲ بررسی می‌شود. در اینجا کافی است این توضیح واضح را داد که در دمای مفروض، l با عکس تعداد مولکولهای واحد حجم متناسب است. (در دمای متعارفی و فشار جو، در یک گاز نوعی $l \approx 10^{-5}$ cm است.) اگر $l \ll D$ باشد، روزنه را می‌توان بسیار کوچک

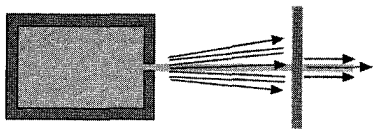
در نظر گرفت. در این مورد، مولکولها از سوراخ بیرون می‌جهند اگر سرعت آنها در جهت درست باشد. هنگامی که چند مولکول از داخل روزنه فرار کنند، مولکولهای باقی‌مانده در ظرف به ندرت متأثر می‌شوند، زیرا l بسیار بزرگ است. این، مورد "بیرون‌پخشی" است. از طرف دیگر، اگر $l \gg D$ باشد، مولکولها در فاصله هم‌مرتبه با اندازه منفذ برخورد‌های زیادی با یکدیگر خواهند داشت. هنگامی که مولکولهایی چند از این منفذ خارج شوند (شکل ۱.۱۲.۷)، مولکولهای پشت سرشان دارای وضعیتی متفاوت خواهند شد. آنها دیگر با مولکولهای دست راست خود، که درست از سوراخ فرار کرده‌اند، برخورد نخواهند کرد، بلکه هنوز برخورد‌های ثابتی با مولکولهای سمت چپ خواهند داشت. نتیجه نهایی آنکه مولکولهای نزدیک منفذ، به سبب این ضربه‌های مولکولی پیوسته، نیروی برابندی به طرف راست دریافت می‌کنند که سبب می‌شود آنها سرعت سوقی در جهت منفذ به دست آورند. نتیجه حرکت دسته‌جمعی این مولکولها که با هم حرکت می‌کند مانند جریان آب از سوراخی در بشکه است. در این صورت به جای بیرون‌پخشی "جریان دینامیک شاره‌ای" به وجود می‌آید.

وضعیتی را در نظر بگیرید که منفذ به اندازه کافی کوچک است به گونه‌ای که مولکولها بر اثر بیرون‌پخشی از منفذ بیرون می‌جهند. اگر در خارج از ظرف خلأ برقرار باشد، مولکولهای بیرون‌پخشی یافته را می‌توان توسط شکافهای اضافی بیشتر موازی ساخت به گونه‌ای که یک "باریکه مولکولی" خوش‌تعریف حاصل شود. این باریکه‌های مولکولی در تحقیقات فیزیکی تجربی به‌طور وسیعی به‌کار می‌روند، زیرا امکان مطالعه تک‌تک مولکولها را در شرایطی فراهم می‌آورند که برهم‌کنش میان آنها ناچیز است. تعداد مولکولهایی که دارای سرعتی در گستره v و $v + dv$ است و در واحد زمان از یک منفذ کوچک به مساحت A به داخل یک زاویه فضایی $d\Omega$ در راستای به طرف جلوی $\theta \approx 0^\circ$ بیرون می‌جهند از (۷.۱۱.۷) چنین داده می‌شوند

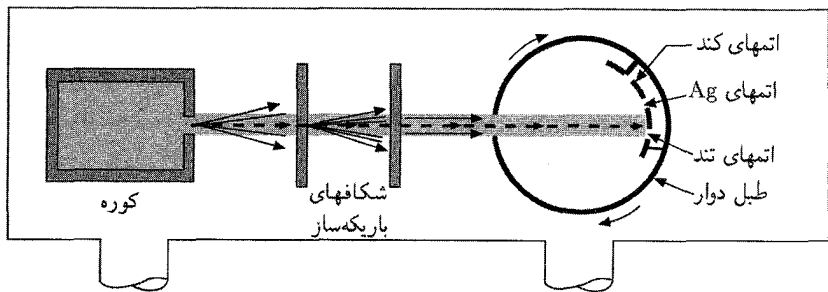
$$A\Phi(v)d^3v \propto A[f(v)v \cos \theta](v^2 dv d\Omega) \\ \propto f(v)v^3 dv d\Omega \propto e^{-mv^2/2kT} v^3 dv d\Omega \quad (1.12.7)$$

توجه کنید که این عبارت شامل v^3 ، به جای عامل v^2 است که در توزیع ماکسولی سرعت (۱۰.۱۰.۷) دیده می‌شود.

آزمایش بر روی چنین باریکه مولکولی می‌تواند آزمون سراسری را برای توزیع سرعت ماکسول توسط بررسی پیش‌بینی (۱.۱۲.۷) فراهم آورد. شکل ۲.۱۲.۷ یک ترتیب تجربی به‌کار رفته را

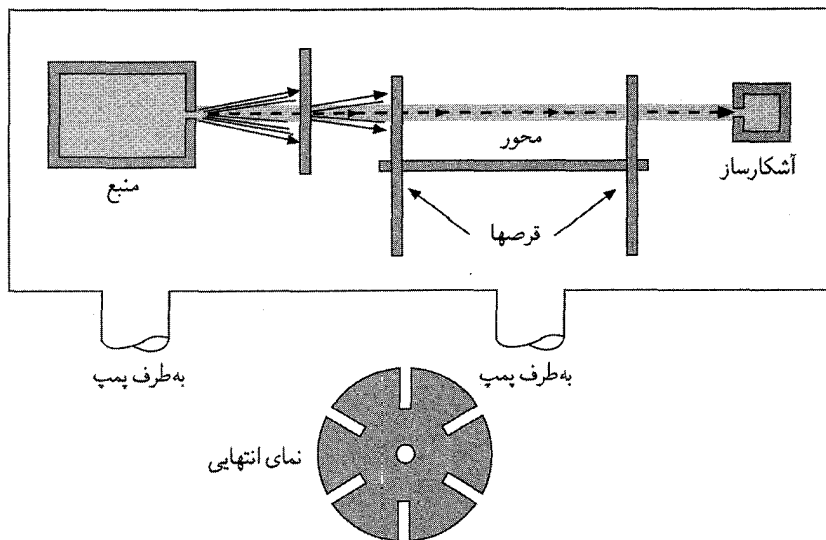


شکل ۱.۱۲.۷ تشکیل باریکه مولکولی توسط برون‌بخشی مولکولها.



شکل ۲.۱۲.۷ دستگاه باریکه مولکولی برای مطالعه توزیع سرعت اتمهای نقره (Ag). اتمهای نقره بر روی سطح طبل در محل برخورد می‌چسبند.

نشان می‌دهد. اتمهای نقره (Ag) بر اثر تبخیر در یک کوره تولید می‌شوند و از شکاف باریکی بیرون می‌چهند تا یک باریکه مولکولی تشکیل شود. یک طبل استوانه‌ای توخالی دوار با شکافی در آن که به سرعت به دور محورش می‌چرخد، در مقابل باریکه قرار دارد. هنگامی که مولکولها از شکاف وارد طبل می‌شوند، برای رسیدن به طرف مقابل طبل به زمانهای مختلف نیاز دارند، یعنی یک مولکول سریع به زمان کمتری نیاز دارد تا یک مولکول کند. چون طبل دائماً می‌چرخد، مولکولهای نقره در سطح داخلی طبل مطابق توزیع سرعتشان پخش می‌شوند. پس، اندازه‌گیری ضخامت لایه نقره برحسب فاصله در امتداد سطح طبل معیاری از توزیع سرعت مولکولی را فراهم می‌سازد. در روش دقیقتر تعیین توزیع سرعت، استفاده از یک سرعت‌گزين دخیل است که اساس کار آن مشابه سرعت‌گزينی است که در طیف‌نمایی زمان پرواز نوترون یا برای تعیین سرعت نور (چرخ فیزو) به‌کار می‌رود. در این روش، باریکه مولکولی از منفذی خارج می‌شود و با وسیله مناسبی در انتهای دیگر دستگاه آشکار می‌شود. سرعت‌گزين بین چشمه و آشکارساز قرار دارد و در ساده‌ترین مورد از یک زوج قرص تشکیل شده‌است که بر روی محور مشترکی سوار شده‌اند و می‌توانند با سرعت زاویه‌ای شناخته‌شده‌ای بچرخند. هر دو قرص یکسان‌اند و در طول محیطشان چندین شکاف تعبیه شده‌است؛ بنابراین، قرصهای چرخان همچون دریچه‌ای عمل می‌کنند که به‌طور متناوب باز و بسته می‌شود. هنگامی که قرصها به‌خوبی تنظیم شده باشند و نچرخند، کلیه مولکولها می‌توانند با عبور از داخل شکافهای متناظر در هر دو قرص، به آشکارساز برسند. اما هنگامی که



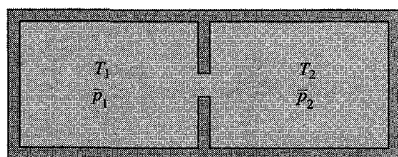
شکل ۳.۱۲.۷ دستگاه مطالعه توزیع سرعت مولکولی توسط یک سرعت‌گزین. اگر بیش از دو قرص یکسان بر روی یک محور واحد سوار شوند، سرعت‌گزین مؤثرتری به دست می‌آید.

قرصها می‌چرخند مولکولهایی که از شکاف قرص نخست عبور می‌کنند در صورتی به آشکارساز می‌رسند که سرعتشان چنان باشد که [زمان پرواز لازم برای عبور از قرص دوم] برابر باشد با [زمان لازم برای آنکه شکاف بعدی این قرص تا محل شکاف ابتدایی بچرخد]. وگرنه مولکولها به قسمت برقرص دوم برخورد می‌کنند و متوقف می‌شوند. بدین ترتیب سرعتهای زاویه‌ای گوناگون چرخش قرصها اجازه می‌دهد تا مولکولهای دارای سرعتهای مختلف به آشکارساز برسند. در این صورت، اندازه‌گیری تعداد نسبی مولکولهایی که در یک ثانیه به آشکارساز می‌رسند آزمون سراسری از توزیع سرعت مولکولی را در اختیار می‌گذارد. معتبر بودن توزیع ماکسولی به خوبی توسط چنین آزمایشهایی تأیید شده است.*

معادله (۵.۱۱.۷) نشان می‌دهد که آهنگ برون‌پخشی یک مولکول به جرم آن بستگی دارد، مولکولهای سبک‌تر سریع‌تر از مولکولهای سنگین‌تر برون‌پخشی می‌یابد. این موضوع کاربرد برون‌پخشی را به عنوان روشی برای جدا کردن ایزوتوپها القا می‌کند. فرض کنید ظرفی توسط غشایی پوشیده شده که دارای منافذهای ریز بسیار زیادی است که مولکولها می‌توانند از داخل

* برای کار تجربی جدیدتر در مورد توزیعیهای سرعت نگاه کنید به:

R. C. Miller and P. Kusch, *J. Chem. Phys.*, vol. 25, p. 860 (1956); also P. M. Marcus 43, Academic Press, and J. H. McFee in I. Estermann (ed.), "Recent Research in Molecular Beams," p. New York, 1959.



شکل ۴.۱۲.۷ ظرفی توسط دیواره‌ای دارای سوراخ کوچکی به دو بخش تقسیم شده است. گاز در دو بخش در دماها و فشارهای متفاوت است.

آنها بیرون‌پخشی یابند. اگر خارج ظرف خلأ برقرار باشد و توسط مخلوطی از دو ایزوتوپ در یک زمان ابتدایی پر شده باشد، در این صورت تراکم نسبی ایزوتوپ با وزن مولکولی سنگین‌تر، با گذشت زمان، در ظرف افزایش خواهد یافت. به‌طور مشابه گازی که از خلأ اطراف تخلیه می‌شود دارای تراکم بیشتری از ایزوتوپ سبک‌تر خواهد بود.*

مثال جالب دیگر در شکل ۴.۱۲.۷ نمایش داده شده است. در اینجا، ظرفی با تیغه‌ای شامل یک سوراخ به دو بخش تقسیم شده است. ظرف از گازی پر شده است، اما یک بخش ظرف در دمای T_1 و بخش دیگر در دمای T_2 نگه داشته شده است. این پرسش را می‌توان مطرح کرد که: رابطه میان فشار میانگین \bar{p}_1 و \bar{p}_2 در دو بخش هنگامی که دستگاه در تعادل است، یعنی هنگامی که وضعیتی حاصل شده است که در آن نه \bar{p}_1 و نه \bar{p}_2 برحسب زمان تغییر می‌کند و نه مقدار گاز در بخشها، چیست؟ اگر بعد خطی D ی سوراخ بزرگ باشد ($D \gg l$)، در این صورت شرط به‌سادگی $\bar{p}_2 = \bar{p}_1$ می‌شود؛ زیرا، در غیر این صورت تغییر فشار به حرکت جرم گاز از یک بخش به بخش دیگر منجر خواهد شد تا فشار هر دو طرف یکسان شود. اما اگر $D \ll l$ باشد، با درون‌پخشی در داخل منفذ، به جای جریان دینامیک شاره‌ای، سروکار داریم. در این مورد، شرط تعادل اقتضا می‌کند که جرم گاز در هر طرف ثابت بماند، یعنی، که [تعداد مولکولهایی که در واحد زمان در سوراخ از چپ به راست می‌روند] برابر باشد با [تعداد مولکولهایی که در واحد زمان از داخل سوراخ از راست به چپ می‌روند]. بنابر (۱۲.۱۱.۷) این موضوع به این تساوی ساده می‌انجامد

$$n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2 \quad (۲.۱۲.۷)$$

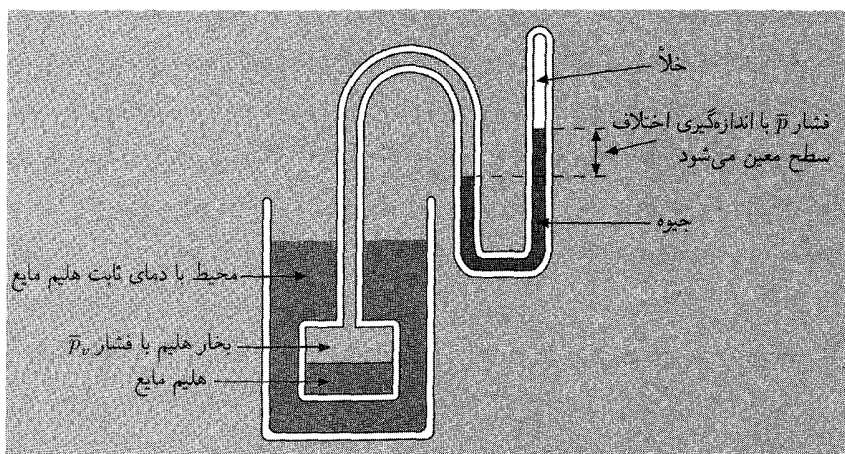
بنابر (۵.۱۱.۷) این شرط می‌شود

$$\frac{\bar{p}_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{\bar{p}_2}{\sqrt{T_2}} \quad (۳.۱۲.۷)$$

* جداسازی موفقیت‌آمیز ایزوتوپهای اورانیم در بزرگ مقیاس با این روش (به صورت گاز UF₆) یک مرحله قطعی در توسعه ابزارهای شکافت هسته‌ای (راکتور و بمب) بوده است که در مرجع زیر بیان شده است
H. de W. Smyth, "Atomic Energy for Military Purposes," chap. 10, Princeton University Press, Princeton, 1947; or *Rev. Mod. Phys.* vol. 17, p. 430 (1945).

از آنجا، فشارها ابدأً برابر نیستند، ولی گاز دارای فشار بالاتر در بخشی از ظرف مستقر می‌شود که دمای آن بیشتر است.

این بحث دارای پیامدهای عملی در کار تجربی است. برای مثال فرض کنید که اندازه‌گیری فشار بخار \bar{p}_v (یعنی، فشار بخار در تعادل با محلول) هلیوم مایع در 2°K مورد نظر باشد. و ترتیب تجربی می‌تواند به صورت نشان داده شده در شکل ۵.۱۲.۷ باشد که در آن فشارسنج جیوه‌ای در دمای متعارفی برای اندازه‌گیری فشار به کار می‌رود. یک لوله کوچک با قطر D فشارسنج را به فشار بخاری که باید اندازه گرفت مرتبط می‌سازد و اختلاف سطح جیوه در دو طرف فشارسنج، اختلاف فشار \bar{p} را اندازه می‌گیرد. اکنون، در 2°K ، \bar{p}_v هنوز نسبتاً زیاد است، یعنی چگالی بخار هلیوم به اندازه کافی زیاد است که مساحت آزاد میانگین l مولکولها در گاز بسیار کمتر از قطر D لوله رابط شود. در این صورت فشار \bar{p} که در فشارسنج خوانده می‌شود در واقع برابر فشار بخار \bar{p}_v می‌مورد نظر است. ولی فرض کنید می‌خواهیم \bar{p}_v را در دمای کم، مثلاً در 5°K اندازه بگیریم. در این صورت، \bar{p}_v کوچک است و چگالی بخار He چنان کم است که l با D قطر لوله رابط قابل مقایسه و یا از آن بزرگتر می‌شود. اگر فرض کنیم فشار \bar{p} که در روی فشارسنج خوانده می‌شود هنوز برابر با فشار \bar{p}_v مورد نظر است، خود را بدجوری گول زده‌ایم. تصحیحات موسوم به "تصحیحاتی گرمایی مولکولی" در این صورت در ارتباط با \bar{p}_v در اندازه‌گیری \bar{p} ضروری است. در حدی



شکل ۵.۱۲.۷ لوازم تجربی برای اندازه‌گیری فشار بخار هلیوم مایع.

که $D \ll l$ باشد، معادله (۳.۱۲.۷) باز قابل استفاده است و در نتیجه

$$\frac{\bar{p}_v}{\sqrt{0.5}} = \frac{\bar{p}}{\sqrt{300}}$$

اگر دمای اتاق برابر با 300K گرفته شود. از آنجا، \bar{p} می‌تواند با \bar{p}_v به مقدار یک عامل $25 \approx \sqrt{600}$ تفاوت داشته باشد که در واقع یک تصحیح بسیار اساسی است.

۱۳.۷ فشار و انتقال تکانه

جالب است که ببینیم از دیدگاه جنبشی تفصیلی چگونه گاز فشاری را وارد می‌کند. سازوکار بنیادی به خوبی شناخته شده است: فشار میانگین که بر یک دیواره ظرف اعمال می‌شود، مربوط به برخوردهای بسیار مولکولها با دیواره است. این سازوکار را با جزئیات زیاد بررسی کنیم. باز به مسئله فوق‌العاده ساده‌شده، قبل از انجام محاسبه دقیق، نگاه می‌کنیم.

محاسبه خام می‌توانیم از استدلالی مشابه آنچه در ابتدای بخش ۱۱.۷ به‌کار رفت، استفاده کنیم. در شکل ۱.۱۱.۷ باز فرض کنید، که تقریباً یک سوم مولکولها موازی با جهت z حرکت می‌کنند. هنگامی که چنین مولکولی به دیواره انتهایی دست راست برخورد می‌کند، انرژی جنبشی آن بی‌تغییر می‌ماند. (حداقل این موضوع به‌طور میانگین باید درست باشد؛ وگرنه وضعیت تعادلی وجود نداشت.) اندازه تکانه مولکول نیز در این صورت باید بی‌تغییر بماند. یعنی، مولکولی که با تکانه mv در جهت z به دیواره طرف راست نزدیک می‌شود، باید بعد از بازگشت از دیواره دارای تکانه $-mv$ باشد. در این صورت، مؤلفه z تکانه مولکول در نتیجه برخورد با دیواره به مقدار $\Delta p_z = -2mv$ تغییر می‌کند. در نتیجه، پایستگی تکانه ایجاب می‌کند که دیواره مقدار تکانه $\Delta p_z = 2mv$ را در یک چنین برخوردی دریافت کند. اما نیروی میانگین اعمال‌شده بر دیواره، بنابر قوانین نیوتون، درست برابر است با آهنگ میانگین تغییر تکانه دیواره. بنابراین، میانگین نیروی وارد بر دیواره انتهایی را می‌توان به‌سادگی با ضرب کردن [تکانه میانگین دریافت شده توسط دیواره در برخورد] در [تعداد میانگین برخوردهای $(1/6)n\bar{v}A$] در واحد زمان با دیواره انتهایی] به‌دست آورد. نیروی میانگین وارد بر واحد سطح، یا فشار میانگین \bar{p} بر روی دیواره، در این صورت چنین داده می‌شود*

$$\bar{p} = \frac{1}{A}(2m\bar{v})\left(\frac{1}{6}n\bar{v}A\right) = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2 \quad (1.13.7)$$

* نماد \bar{p} معرف فشار میانگین است و نباید با متغیر تکانه p اشتباه شود.



جزء سطح dA

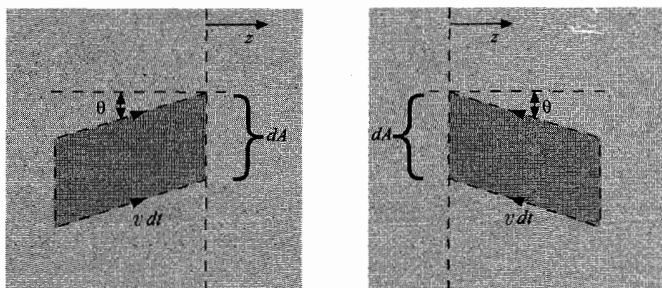
شکل ۱.۱۳.۷ یک جزء سطح dA دیواره ظرف و یک سطح به مساحت dA واقع در داخل گاز درست در مقابل دیواره.

محاسبه دقیق فرض کنید می‌خواهیم نیروی میانگین \bar{F} را که گاز بر جزء سطح کوچک dA ظرف اعمال می‌کند. حساب کنیم. (نگاه کنید به شکل ۱.۱۳.۷ که در آن محور z ها عمود بر جزء سطح انتخاب شده است.) در این صورت، ما باید آهنگ میانگین تغییر تکانه این جزء از دیواره را حساب کنیم، یعنی تکانه خالص میانگین را که بر این جزء دیواره در واحد زمان توسط مولکولهای ضربه‌زننده وارد می‌شود. اگر توجه خود را به جزء سطح dA واقع در گاز در فاصله بی‌نهایت کوچکی از مقابل دیواره معطوف کنیم، در این صورت محاسبه قبلی معادل است با یافتن تکانه میانگین که در واحد زمان از ورای این سطح از چپ به راست هنگامی انتقال می‌یابد که مولکولها این سطح را در هر دو جهت قطع می‌کنند.* تکانه مولکولی میانگینی که سطح dA را در واحد زمان از چپ به راست قطع می‌کند به $G^{(+)}$ نشان می‌دهیم و تکانه مولکولی میانگینی که این سطح dA را در واحد زمان از راست به چپ قطع می‌کند با $G^{(-)}$ نشان می‌دهیم. در این صورت به سادگی داریم

$$\bar{F} = G^{(+)} - G^{(-)} \quad (2.13.7)$$

برای محاسبه $G^{(+)}$ جزء سطح dA را در گاز در نظر بگیرید و نخست توجه خود را به مولکولهایی با سرعت میان v و $v + dv$ معطوف کنید. (نگاه کنید به شکل ۲.۱۳.۷ که مشابه شکل ۲.۱۱.۷ است.) تعداد میانگین چنین مولکولهایی که این سطح را در یک زمان بی‌نهایت کوچک dt قطع می‌کند باز تعداد میانگین مولکولهای موجود در استوانه‌ای به حجم $|dA v dt \cos \theta|$ است، یعنی برابر است با $|dA v dt \cos \theta| f(v) dv$. از ضرب کردن این تعداد در تکانه mv می‌هر مولکول و تقسیم بر dt ، تکانه میانگین انتقالی عبوری از سطح dA در واحد زمان توسط مولکولهای دارای سرعت میان v و $v + dv$ ، به دست می‌آید. در این صورت، با جمع‌زدن بر روی کلیه مولکولهایی که این سطح را از چپ به راست قطع می‌کنند، یعنی بر روی کلیه مولکولهایی که دارای $v_z > 0$ هستند، برای تکانه مولکولی میانگین کل $G^{(+)}$ که از این سطح از چپ به راست

* به‌طور مشابه و کاملاً معادل، می‌توان جزئی از سطح را هر کجا در داخل گاز در نظر گرفت و نیروی میانگینی را جویا شد که گاز یک طرف بر گاز طرف دیگر اعمال می‌کند. باز این با جویا شدن مقدار انتقال تکانه مولکولی خالص از ورای این سطح معادل است.



شکل ۲.۱۳.۷ مولکولهایی که از سطح dA درگازی از چپ به راست (+) و از راست به چپ (-) عبور می‌کند. (توجه کنید که هنگامی که $d \rightarrow 0$ ارتفاع استوانه به صفر تقلیل می‌یابد.)

انتقال یافته، این نتیجه به دست می‌آید

$$G^{(+)} = \int_{v_z > 0} f(\mathbf{v}) d^3v |dA v \cos \theta| (m\mathbf{v})$$

یا

$$G^{(+)} = dA \int_{v_z > 0} d^3v f(\mathbf{v}) |v_z| (m\mathbf{v}) \quad (۳.۱۳.۷)$$

که در آن $v_z = v \cos \theta$ نهاده‌ایم و انتگرال‌گیری بر روی کلیه سرعت‌هایی است که برای آنها $v_z > 0$ است. عبارت مشابهی تکانه مولکولی میانگین کل $G^{(-)}$ را که از این سطح از راست به چپ انتقال می‌یابد، به دست می‌دهد، به استثنای آنکه انتگرال‌گیری اکنون باید بر روی کلیه مولکولهایی باشد که برای آنها $v_z < 0$ است. از آنجا

$$G^{(-)} = dA \int_{v_z < 0} d^3v f(\mathbf{v}) |v_z| (m\mathbf{v}) \quad (۴.۱۳.۷)$$

نیروی (۲.۱۳.۷) در این صورت با تکانه میانگین خالصی که از این سطح انتقال می‌یابد، به دست می‌آید، یعنی با تفریق کردن (۴.۱۳.۷) از (۳.۱۳.۷). اما، در (۳.۱۳.۷) که در آن انتگرال‌گیری تنها بر روی مقادیر مثبت v_z است، به سادگی می‌توان در انتگرالده $|v_z| = v_z$ نهاد. در (۴.۱۳.۷) که در آن انتگرال‌گیری تنها بر روی مقادیر منفی v_z است، می‌توان در انتگرالده $|v_z| = -v_z$ نهاد. بنا بر این، (۳.۱۳.۷) به سادگی می‌دهد

$$\bar{\mathbf{F}} = G^{(+)} - G^{(-)} = dA \int_{v_z > 0} d^3v f(\mathbf{v}) v_z (m\mathbf{v}) + dA \int_{v_z < 0} d^3v f(\mathbf{v}) v_z (m\mathbf{v})$$

یا

$$\bar{F} = dA \int d^3v f(\mathbf{v}) v_z (m\mathbf{v}) \quad (۵.۱۳.۷)$$

که در آن دو انتگرال به صورت یک انتگرال روی کلیه مقادیر ممکن سرعتها درآمده است. معادله (۵.۱۳.۷) یک عبارت بسیار کلی است حتی اگر گاز در تعادل نباشد، یعنی اگر f کاملاً اختیاری باشد، معتبر است.

اگر گاز در تعادل باشد، $f(\mathbf{v})$ تنها تابعی از $v \equiv |\mathbf{v}|$ است. نخست توجه کنید که

$$\bar{F}_x = dA m \int d^3v f(\mathbf{v}) v_z v_x = 0 \quad (۶.۱۳.۷)$$

زیرا انتگرالده فرد است که برای $+v_z$ و $-v_z$ دارای علامتهای مخالف است. معادله (۶.۱۳.۷) واقعیت بدیهی را بیان می‌کند که نیروی مماسی میانگین وارد بر دیواره در یک وضعیت تعادلی وجود ندارد. البته نیروی قائم میانگین صفر نمی‌شود. نیروی اندازه‌گیری شده برای واحد سطح فشار میانگین را به دست می‌دهد که از آنجا، بنا بر (۵.۱۳.۷)، برابر است با

$$\bar{p} = \frac{\bar{F}_z}{dA} = \int d^3v f(\mathbf{v}) m v_z^2$$

یا

$$\bar{p} = n m \overline{v_z^2} \quad (۷.۱۳.۷)$$

در اینجا این تعریف را به کار برده‌ایم

$$\overline{v_z^2} \equiv \frac{1}{n} \int d^3v f(\mathbf{v}) v_z^2$$

با توجه به تقارن، $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ است و در نتیجه

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3 \overline{v_z^2}$$

از آنجا، (۷.۱۳.۷) را می‌توان چنین نیز نوشت

$$\bar{p} = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} \quad (۸.۱۳.۷)$$

این تساوی به طور اساسی با نتیجه‌ای که به طور خام به دست آمد یعنی (۱.۱۳.۷) سازگار است (به استثنای آنکه میانگین‌گیری اکنون با دقت انجام شده به گونه‌ای که آنچه ظاهر شده $\overline{v^2}$ و نه $(\overline{v})^2$).

چون \bar{v}^2 با انرژی جنبشی میانگین K مولکول در ارتباط است، (۸.۱۳.۷) این رابطه کلی را ایجاد می‌کند

$$\bar{p} = \frac{2}{3}n\left(\frac{1}{2}m\bar{v}^2\right) = \frac{2}{3}n\bar{K} \quad (۹.۱۳.۷)$$

یعنی، فشار میانگین درست برابر است با $2/3$ انرژی جنبشی میانگین واحد حجم گاز. تا کنون هنوز این واقعیت را که تعداد میانگین مولکولهای $f(v)d^3v$ از توزیع سرعت ماکسول به دست می‌آید، به کار نبردیم. * این آگاهی ما را مجاز می‌دارد تا \bar{v}^2 را به طور صریح حساب کنیم که معادل آن است که نتیجه قضیه همپاری را به کار ببریم که $\bar{K} = 3/2kT$ است. از آنجا، (۹.۱۳.۷) می‌شود

$$\bar{p} = nkT \quad (۱۰.۱۳.۷)$$

در نتیجه باز معادله حالت گاز کامل را به دست آوردیم.

پیشنهاد برای مطالعه بیشتر

- J. F. Lee, F. W. Sears, and D. L. Turcotte: "Statistical Thermodynamics," chaps. 3 and 5, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963.
 N. Davidson: "Statistical Mechanics," chaps. 10 and 19, McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.
 R. D. Present: "Kinetic Theory of Gases," chaps. 2 and 5, McGraw-Hill Book Company, New York, 1958.

مسائل

۱.۷ مخلوطی از گازهای کامل تک‌اتمی بی‌اثر را در دمای مطلق T در ظرفی به حجم V در نظر بگیرید. فرض کنید ν_1 مول از گاز اول، ν_2 مول از گاز دوم، ... و ν_k مول از گاز k ام وجود دارد. (الف) با در نظر گرفتن تابع پارش کلاسیک این دستگاه، معادله حالت آن را به دست آورید. یعنی عبارتی برای فشار میانگین کل آن \bar{p} به دست آورید.

(ب) اگر گاز i ام در این دما به تنهایی تمام حجم را اشغال می‌کرد، فشار کل \bar{p}_i ی گاز چه ارتباطی با فشار i ی این گاز می‌داشت؟

* از آنجا عبارتهای (۷.۱۳.۷) تا (۹.۱۳.۷) نیز اعتبار دارد حتی اگر توسط توزیعهای تعادل فرمی-دیراک یا بوز-اینشتین مکانیک کوانتومی داده شده باشد که در فصل ۹ مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۲.۷ یک گاز کامل تک‌اتمی از N ذره، هر یک به جرم m ، در تعادل گرمایی در دمای T است. گاز در یک جعبهٔ مکعبی به ضلع L قرار دارد که سطوح بالا و پایین آن با سطح زمین موازی است. اثر میدان گرانش یکنواخت زمین بر ذرات را باید با شتاب گرانش مربوط به گرانش برابر با g در نظر گرفت.

(الف) انرژی جنبشی میانگین هر ذره چقدر است؟

(ب) انرژی پتانسیل میانگین هر ذره چقدر است؟

۳.۷ یک ظرف دارای عایق‌بندی گرمایی توسط یک تیغه به دو بخش تقسیم شده‌است که حجم بخش راست آن b مرتبه بزرگتر از بخش چپ است. بخش چپ شامل ν مول از یک گاز کامل در دمای T و فشار \bar{p} است. بخش راست نیز شامل ν مول از یک گاز کامل در دمای T است. اکنون تیغه را برمی‌داریم. حساب کنید:

(الف) فشار نهایی مخلوط گاز را بر حسب \bar{p} .

(ب) تغییر کلی آنتروپی اگر گازها متفاوت باشند؛

(ج) تغییر کلی آنتروپی اگر گازها یکسان باشد.

۴.۷ یک ظرف دارای عایق‌بندی توسط یک تیغهٔ عایق گرما به دو بخش تقسیم شده‌است. هر دو بخش شامل گازهای کاملی است که دارای ظرفیتهای گرمایی ثابت c_V برابر هستند. یکی از بخشها حاوی ν_1 مول گاز در دمای T_1 و فشار \bar{p}_1 است؛ بخش دیگر شامل ν_2 مول گاز در دمای T_2 و فشار \bar{p}_2 . حال تیغه را برمی‌داریم تا دستگاه به تعادل برسد.

(الف) فشار نهایی را بیابید.

(ب) اگر گازها متفاوت باشند تغییر ΔS آنتروپی کل را بیابید.

(ج) اگر گازها یکی باشند ΔS را بیابید.

۵.۷ یک نوار لاستیکی از یک سر به میخی چوبی متصل است و از سر دیگر وزنه‌ای به وزن W به آن آویزان است. به‌عنوان یک مدل سادهٔ میکروسکوپی برای لاستیک، فرض کنید که از نوعی زنجیرهٔ پلیمر متصل به هم از N قطعه تشکیل شده است که سر به سر به یکدیگر اتصال دارند؛ هر قطعه دارای طول a است و می‌تواند موازی یا پادموازی با امتداد قائم قرار گیرد. عبارتی برای طول میانگین نتیجهٔ \bar{a} نوار لاستیک بر حسب W به دست آورید. (انرژیهای جنبشی یا وزنه‌ای خود قطعه‌ها یا هر برهم‌کنش میان قطعه‌ها را نادیده بگیرید.)

۶.۷ گازی را در نظر بگیرید که کامل نیست و در نتیجه مولکولها با یکدیگر برهم‌کنش می‌کنند. این گاز در دمای مطلق T در تعادل گرمایی است. فرض کنید درجه‌های آزادی انتقالی این گاز را بتوان به‌صورت کلاسیک بررسی کرد. انرژی جنبشی میانگین انتقالی (مرکز جرم) یک مولکول در این گاز چقدر است؟

۷.۷ مولکولهای تک‌اتمی که در یک سطح جذب می‌شوند آزادند تا در این سطح حرکت کنند و می‌توان آنها را به‌عنوان یک گاز دوبعدی کامل کلاسیک بررسی کرد. در دمای مطلق T ، گرمای ویژه به ازای هر مول که در سطحی با اندازه ثابت جذب شده، چقدر است؟

۸.۷ مقاومت ویژه الکتریکی ρ یک فلز در دمای متعارفی T با احتمال آنکه الکترونی توسط اتمهای ارتعاش‌کننده در شبکه پراکنده شود، متناسب است و این احتمال به نوبه خود با مربع دامنه میانگین ارتعاشهای این اتمها متناسب دارد. با فرض معتبر بودن آمار کلاسیک در این گستره دما، رابطه مقاومت ویژه الکتریکی ρ با دمای مطلق T چیست؟

۹.۷ یک ترازوی فزنی بسیار حساس متشکل از یک فنر کوارترزی آویخته از یک تکیه‌گاه ثابت است. ثابت فنر α ، یعنی نیروی بازگرداننده فنر $-\alpha x$ است، اگر فنر به مقدار x کشیده شده باشد. ترازو در محلی با شتاب گرانی g ، در دمای T است.

(الف) اگر جسم بسیار سبکی به جرم M از ترازو آویخته شود، کشیدگی میانگین حاصل \bar{x} فنر چقدر است؟

(ب) اندازه $(x - \bar{x})^2$ افت‌وخیزهای گرمایی جسم پیرامون مکان تعادلش چقدر است؟

(ج) هنگامی که افت‌وخیزها به اندازه‌ای بزرگ است که $\bar{x} = [(x - \bar{x})^2]^{1/2}$ ، اندازه‌گیری جرم جسم غیرعملی می‌شود. حداقل جرم M را که می‌توان با این ترازو اندازه گرفت، چقدر است؟

۱۰.۷ دستگاهی از N ذره دارای برهم‌کنش بسیار ضعیف در دمای به اندازه کافی بالا تشکیل شده است به‌گونه‌ای که می‌توان مکانیک آماری کلاسیک را به‌کار برد. هر ذره به جرم m می‌تواند پیرامون مکان تعادلش نوسانهای یک بعدی داشته باشد. گرمای ویژه این دستگاه را در این دما و در هر یک از موارد زیر حساب کنید:

(الف) نیروی مؤثر در بازگرداندن هر ذره به مکان تعادلش با جابه‌جایی x از این مکان، متناسب است.

(ب) نیروی بازگرداننده با x^3 متناسب است.

۱۱.۷ مدل بسیار ساده شده‌ی زیر را برای محاسبه گرمای ویژه گرافیت، که دارای ساختمان لایه‌ای بلورین بسیار ناهمسانگرد است، به‌کار برید. هر کربن در این ساختار را می‌توان یک نوسانگر ساده هماهنگ در فضای سه‌بعدی در نظر گرفت. نیروهای بازگرداننده موازی با یک لایه بسیار بزرگ هستند؛ بنابراین بسامدهای طبیعی نوسانها در جهتهای x و y که در صفحه یک لایه قرار دارند هر دو دارای یک مقدار $\omega_{||}$ به قدری بزرگ هستند که $\hbar\omega_{||} \gg 300k$ است. از طرف دیگر، نیروی بازگرداننده عمود بر یک لایه کاملاً کوچک است؛ بنابراین بسامد نوسان ω_{\perp} یک اتم در جهت z عمود بر یک لایه به قدری کوچک است که $\hbar\omega_{\perp} \ll 300k$. بر پایه این مدل، گرمای ویژه مولی

(در حجم ثابت) گرافیت در 30°K چه مقدار است؟

۱۲.۷ جسم جامدی با تراکم پذیری κ را در نظر بگیرید. فرض کنید که اتمها در این جسم جامد در یک شبکه مکعبی منظم قرار گرفته‌اند که در آن فاصله میان نزدیکترین همسایه‌ها a است. به علاوه فرض کنید که یک نیروی بازگرداننده $-\kappa_0 \Delta a$ بر یک اتم مفروض هنگامی اثر می‌کند که به مقدار Δa نسبت به نزدیکترین همسایه‌اش جابه‌جا شود.

(الف) استدلال ساده‌ای را که برای یافتن رابطه‌ای تقریبی میان ثابت κ_0 فنر و تراکم‌پذیری این جسم جامد، به کار برید. (نیروی لازم برای کم کردن طول یک یال متوازی‌السطوح جامد را کوچک در نظر بگیرید.)

(ب) مرتبه بزرگی دمای اینشتین Θ_E را برای مس (با وزن اتمی $= 63.5$) با فرض اینکه دارای ساختار مکعبی ساده با چگالی 8.9 g cm^{-3} و تراکم‌پذیری $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ dyne}^{-1}$ $\times 4.5$ باشد، به طور تقریبی برآورد کنید.

۱۳.۷ نشان دهید که عبارت کلی (۱۳.۸.۷) برای $\bar{\mu}_z$ با عبارت ساده (۳.۳.۶) در موردی که $J = 1/2$ است، یکسان می‌شود.

۱۴.۷ مجموعه N_0 اتم مغناطیسی دارای برهم‌کنش ضعیف در واحد حجم را در دمای T در نظر بگیرید و وضعیت را به طور کلاسیک بررسی کنید. در این صورت، هر گشتاور مغناطیسی μ می‌تواند هر زاویه دلخواه θ ای را نسبت به یک جهت مفروض (که جهت z نامیم) بسازد. در نبود میدان مغناطیسی، احتمال آنکه این زاویه بین θ و $\theta + d\theta$ باشد، به سادگی برابر است با زاویه فضایی $2\pi \sin \theta d\theta$ در این گستره. در حضور میدان مغناطیسی H در جهت z ، این احتمال باید با عامل بولتزمن $e^{-\beta E}$ نیز متناسب باشد که در آن انرژی مغناطیسی گشتاور μ است که زاویه θ با محور z ها می‌سازد. این نتیجه را برای محاسبه عبارت کلاسیک جهت گشتاور مغناطیسی میانگین \bar{M}_z این N_0 اتم به کار ببرید.

۱۵.۷ عبارت (۲۰.۸.۷) را برای \bar{M}_z در حدی در نظر بگیرید که فاصله ترازهای انرژی مغناطیسی در مقایسه با kT کوچک است، یعنی هنگامی که $1 \ll g\mu_0 J/kT \equiv \eta$. به علاوه فرض کنید که زاویه θ میان J و محور z ها تقریباً پیوسته است، یعنی J چنان بزرگ است که مقادیر ممکن $\cos \theta = m/J$ به یکدیگر بسیار نزدیک‌اند؛ برای روشن شدن موضوع، فرض کنید که J به اندازه کافی بزرگ است که $1 \ll J\eta$ می‌شود. نشان دهید که در این حد، عبارت کلی (۲۰.۸.۷) برای \bar{M}_z به عبارت کلاسیک می‌گراید که در مسئله قبلی به دست آمد.

۱۶.۷ یک محلول آبی در دمای اتاق T شامل اتمهای مغناطیسی با تراکم کم است که هر یک از آنها دارای اسپین خالص $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ است. محلول در یک میدان مغناطیسی

خارجی H در جهت z قرار داده شده است. اندازه این میدان در سراسر حجم محلول ناهمگن است. برای روشن شدن مطلب، $H = H(z)$ تابع صعودی یکنوایی از z است که مقدار آن در پایین محلول یعنی در $z = z_1$ برابر H_1 و در بالای محلول یعنی $z = z_2$ برابر H_2 است.

(الف) تعداد میانگین اتمهای مغناطیسی را که اسپین آنها در جهت z و بین z و $z + dz$ است را با $n_+(z)dz$ نشان دهید. نسبت $n_+(z_2)/n_+(z_1)$ چقدر است؟

(ب) تعداد میانگین کل اتمهای مغناطیسی (با هر دو جهت اسپین) و بین z و $z + dz$ را با $n(z)dz$ نشان دهید. نسبت $n(z_2)/n(z_1)$ چقدر است؟ آیا این مقدار کمتر، برابر یا بیشتر از واحد است؟

(ج) این واقعیت را که $\mu H \ll kT$ است برای ساده کردن جواب پرسشهای قبلی به کار برید. ۱۷.۷ چه کسری از مولکولهای گاز دارای مؤلفه x سرعت بین $\bar{v} - \bar{v}$ و $\bar{v} + \bar{v}$ است که \bar{v} محتملترین سرعت مولکولهاست؟ (پیشنهاد: به یک جدول تابع خطا رجوع کنید: پیوست الف. ۵ را ببینید.) ۱۸.۷ نتایج مسئله ۹.۵ را برای بیان کردن سرعت صوت در یک گاز کامل برحسب محتملترین سرعت \bar{v} مولکولهای در گاز و نسبت گرماهای ویژه $\gamma \equiv c_p/c_v$ گاز، به کار برید.

در مورد گاز هلیم (He)، چه کسری از مولکولها دارای سرعتهای مولکولی کمتر از سرعت صوت در این گاز است؟

۱۹.۷ گازی متشکل از مولکولهایی به جرم m در دمای مطلق T در تعادل گرمایی است. بردار سرعت مولکول را با v ، سه مؤلفه دکارتی آن را با v_x ، v_y و v_z و سرعت آن را بالا نشان دهید. مقادیر میانگین زیر چقدرند؟

$$\overline{v_x^2 v_y^2} \quad (\text{د}) \quad \overline{v_x} \quad (\text{الف})$$

$$\overline{(v_x + bv_y)^2} \quad (\text{ه}) \quad \overline{v_x^2} \quad (\text{ب})$$

$$\overline{v_x^2 v_y^2} \quad (\text{و}) \quad \overline{v^2 v_x} \quad (\text{ج})$$

(اگر می خواهید به طور صریح هر انتگرالی را در این مسئله حساب کنید، شما از آن گونه اشخاص هستید که دوست دارند دسته را تند بچرخانند ولی فکر نمی کنند.)

۲۰.۷ یک گاز تک اتمی کامل در دمای متعارفی T در تعادل گرمایی است به گونه ای که توزیع سرعت مولکولی ماکسولی است.

(الف) اگر v سرعت یک مولکول را نشان دهد، $(1/v)$ را حساب کنید. این کمیت را با $1/\bar{v}$ مقایسه کنید.

(ب) تعداد میانگین مولکولهای واحد حجم را که انرژی شان در گستره ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ قرار دارد، بیابید.

۲۱.۷ محتملترین انرژی جنبشی $\bar{\epsilon}$ مولکولهایی را که دارای یک توزیع سرعت ماکسولی هستند، چیست؟ آیا این کمیت با $\frac{1}{2}m\bar{v}^2$ که در آن \bar{v} محتملترین سرعت مولکولهاست برابر می‌شود؟

۲۲.۷ گازی از اتمهایی به جرم m در محفظه‌ای در دمای T نگه داشته شده است. اتمها که (در جهت x) از شکافی در محفظه می‌گذرند، نوری گسیل می‌دارند که می‌توان آن را به صورت طیف خطی در یک طیف‌نما مشاهده کرد. یک اتم ساکن نور با بسامد معین ν_0 گسیل می‌دارد. اما، به سبب اثر دوپلر، بسامد نور مشاهده‌شده مربوط به اتم دارای مؤلفه x سرعت v_x به سادگی برابر بسامد ν_0 نیست، بلکه تقریباً برابر است:

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_x}{c} \right)$$

که در آن c سرعت نور است. در نتیجه تمامی نوری که به طیف‌نما می‌رسد دارای بسامد ν_0 نیست. برعکس، با توزیع شدت $I(\nu)d\nu$ مشخص می‌شود که شدت نوری را نشان می‌دهد که در گستره بسامد ν و $\nu + d\nu$ قرار دارد. حساب کنید:

- (الف) بسامد میانگین $\bar{\nu}$ ی نور که در طیف‌نما مشاهده می‌شود.
- (ب) ریشه میانگین مربعی انتقال بسامد $\Delta\nu = [(\nu - \bar{\nu})^2]^{1/2}$ (اندازه‌گیری شده از بسامد میانگین) نور مشاهده‌شده در طیف‌نما.
- (ج) توزیع شدت نسبی $I(\nu)d\nu$ نور مشاهده‌شده در طیف‌نما.

۲۳.۷ در یک آزمایش باریکه مولکولی، چشمه یک لامپ محتوی تیدروژن در فشار 15mmHg $\bar{p}_0 = 0^\circ\text{C}$ جیوه در دمای $T = 30^\circ\text{K}$ است. در دیواره لامپ، یک شکاف $25\text{mm} \times 2\text{mm}$ وجود دارد که به طرف ناحیه‌ای به شدت تخلیه شده باز می‌شود. در مقابل شکاف چشمه در فاصله یک متری از آن، شکاف دوم آشکارسازی موازی با نخستین شکاف و با همان اندازه وجود دارد. شکاف اخیر در دیواره محفظه کوچکی قرار دارد که فشار آن \bar{p} را می‌توان اندازه گرفت.

- (الف) چند مولکول H_2 شکاف چشمه را در ثانیه ترک می‌کنند؟
- (ب) چند مولکول H_2 در هر ثانیه به شکاف آشکارسازی می‌رسند؟
- (ج) فشار \bar{p}_d در اتاقک آشکارسازی، هنگامی که به حالت پایا می‌رسیم و در نتیجه \bar{p}_d مستقل از زمان است، چقدر می‌شود؟

۲۴.۷ ظرفی با دیواره ضخیم به حجم V که در دمای ثابت نگه‌داشته شده، محتوی گازی است که به کندی از منفذ کوچکی به مساحت A به بیرون نشت می‌کند. فشار خارج به اندازه کافی

کوچک است که نشت به سوی ظرف ناچیز است. زمان لازم را برای آنکه فشار ظرف به $1/e$ مقدار ابتدایی کاهش یابد، بیابید. پاسخ خود را برحسب V, A و سرعت مولکولی میانگین \bar{v} بیان کنید. ۲۵.۷ یک حباب کروی به شعاع 10 cm در دمای اتاق (300 K) قرار دارد، به استثنای یک سانتی متر مربع آن که در دمای نیتروژن مایع (77 K) نگه داشته شده است. حباب محتوی بخار آب در فشار 1 mm جیوه است. فرض کنید که هر مولکول آب که به سطح سرد برخورد می کند متراکم شود و به آن سطح بچسبد. زمان لازم را برای آنکه فشار به 10^{-6} mm جیوه کاهش یابد، برآورد کنید.

۲۶.۷ ظرفی توسط یک تیغه متخلخل بسته شده است که گاز می تواند از داخل آن به واسطه برون پخشی عبور کند و سپس به طرف اتاق گردآوری پمپ برود. ظرف با گازی رقیق متشکل از دو نوع مولکول متفاوت پر شده است، که شامل دو ایزوتوپ اتمی مختلف به جرمهای m_1 و m_2 است. غلظت این مولکولها به ترتیب c_1 و c_2 است که با پر کردن پیوسته محتوای گاز آن به وسیله یک جریان پایای کند گاز جدید به داخل ظرف، ثابت نگه داشته می شود.

(الف) c_1' و c_2' را غلظت این دو نوع مولکول در اتاق گردآوری بگیرید. نسبت c_2'/c_1' چقدر است؟

(ب) با استفاده از گاز UF_6 ، می توان U^{235} را از U^{238} جدا کرد که ایزوتوپ اول جهت آغاز واکنشهای شکافت هسته ای، مفید است. در این صورت مولکولهای داخل ظرف U^{238}F_6 و U^{235}F_6 است. (غلظت این مولکولها متناظر با فراوانی طبیعی دو ایزوتوپ اورانیم، $c_{238} = 99.3$ درصد و $c_{235} = 0.7$ درصد است.) نسبت c_{235}'/c_{238}' مربوط به این مولکولهای گردآوری شده پس از برون پخشی را برحسب نسبت غلظت ابتدایی c_{235}/c_{238} حساب کنید.

۲۷.۷ یکی از دیواره های ظرفی غشائی است که دارای منافذهای کوچک بسیار است. اگر ظرف با گازی در فشار متوسط p_0 پر شود، گاز می تواند بر اثر برون پخشی به خلأ اطراف ظرف فرار کند. هنگامی که ظرف با گاز He در دمای اتاق و فشار p_0 پر شده باشد، فشار بعد از یک ساعت به $1/2 p_0$ کاهش خواهد یافت.

فرض کنید که ظرف در دمای اتاق و فشار کل p_0 با مخلوطی از هلیوم (He) و نئون (Ne) پر شده است که غلظت اتمی هر دو نوع 50% درصد است (یعنی 50% درصد آنها (He) و 50% درصد آنها Ne است). $n_{\text{Ne}}/n_{\text{He}}$ نسبت غلظت اتمی Ne به He بعد از یک ساعت چه خواهد بود؟ پاسخ خود را برحسب وزنهاى اتمی μ_{Ne} و μ_{He} نئون و هلیوم بیان کنید.

۲۸.۷ یک جعبه به حجم V حاوی گازی کامل به وزن مولکولی μ در دمای T توسط تیغه ای به دو نیمه برابر تقسیم شده است. در ابتدا، فشار طرف چپ ($p_1(0)$) و فشار طرف راست ($p_2(0)$)

است. یک روزنه کوچکی به مساحت A اکنون در تیغه با باز کردن دریچه‌ای پدید می‌آید، به گونه‌ای که مولکولها می‌توانند از این روزنه دیواره (نازک) به بیرون پخش شوند.

(الف) فشار $p_1(t)$ گاز در طرف چپ جعبه را برحسب زمان بیابید.

(ب) تغییر آنتروپی ΔS کلیه گاز را پس از برقرار شدن تعادل نهایی، حساب کنید.

۲۹.۷ محفظه‌ای شامل یک گاز رقیق در دمای T است. برخی از مولکولها می‌توانند بر اثر

برون‌پخشی از داخل روزنه کوچکی در یکی از دیواره‌های ظرف، به خلأ خارج آن فرار کنند جهت

\bar{z} را چنان انتخاب کنید که در جهت قائم بر سطح این روزنه به طرف خارج باشد. جرم یک مولکول

را برابر با m گیرید و مؤلفه \bar{z} سرعت آنها را با v_z نشان دهید.

(الف) مؤلفه سرعت میانگین \bar{v}_z یک مولکول داخل ظرف، در این صورت چقدر است؟

(ب) مؤلفه سرعت میانگین \bar{v}_z را که به خلأ برون‌پخشی یافته، چقدر است؟

۳۰.۷ مولکولهای یک گاز کامل تک‌اتمی توسط برون‌پخشی از یک وزنه کوچک در دیواره‌ای از

یک محفظه که در دمای مطلق T نگاه‌داشته شده، فرار می‌کند.

(الف) با استدلال فیزیکی (بدون محاسبه واقعی) آیا انتظار دارید که انرژی جنبشی میانگین

$\bar{\epsilon}$ یک مولکول در باریکه برون‌پخشی یافته، برابر با، بزرگ‌تر از و یا کمتر از انرژی جنبشی میانگین

$\bar{\epsilon}_i$ یک مولکول در داخل محفظه باشد؟

(ب) $\bar{\epsilon}_0$ را برای یک مولکول در باریکه برون‌پخشی یافته، حساب کنید. پاسخ را برحسب $\bar{\epsilon}_i$

بیان کنید.

۳۱.۷ محفظه‌ای شامل گازی در فشار \bar{p} است و در یکی از دیواره‌ها روزنه کوچکی به مساحت

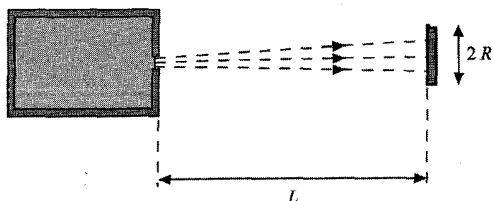
A وجود دارد که مولکولهای گاز از آن بر اثر برون‌پخشی وارد خلأ می‌شوند. در این خلأ مستقیماً

در مقابل روزنه در فاصله z از آن، یک صفحه دایره‌ای به شعاع R آویخته شده است. صفحه

به گونه‌ای قرار گرفته است که جهت قائم بر سطح آن به طرف روزنه است (شکل را ببینید). فرض

کنید که مولکولها در باریکه برون‌پخشی یافته، توسط این صفحه به طور کشتان پراکنده می‌شوند.

نیروی اعمال شده بر صفحه توسط باریکه مولکولی را حساب کنید.





تعادل میان فازها یا گونه‌های شیمیایی

در چند فصل اخیر، به هر دو جنبهٔ ماکروسکوپی و میکروسکوپی نظریهٔ بنیادی فصل ۳ پرداختیم. بنابراین به خوبی آماده‌ایم تا این نظریه را برای بحث دربارهٔ تعداد مهمی وضعیت فیزیکی به‌کار ببریم. تاکنون تقریباً به‌طور استثنایی با دستگاه‌های متشکل از یک "جزء" (یعنی، با یک گونه از انواع مولکولی یا شیمیایی) و یک "فاز" (یعنی یک حالت همگن فضایی انبوهش) سروکار داشتیم. اما وضعهای جالبتر، اغلب پیچیده‌ترند. برای مثال، ممکن است دستگاهی تک‌جزء شامل چند فاز، مورد توجه باشد (مانند یخ و آب در تعادل یا یک محلول و بخار آن در تعادل). به‌گونهٔ دیگر، امکان دارد یک دستگاه تک‌فاز شامل چندین مؤلفهٔ مورد توجه باشد (مانند گازی مرکب از چند گونهٔ مولکول که ممکن است با یکدیگر به‌صورت شیمیایی واکنش کند). یا، در کلی‌ترین مورد، ممکن است دستگاهی متشکل از چند مؤلفه در چند فاز مورد توجه باشد.

در این فصل نشان می‌دهیم که چگونه این دستگاه‌های پیچیده‌تر را می‌توان با روشهای ترمودینامیک آماری بررسی کرد. بیشتر ملاحظات ما مستقل از هر مدل میکروسکوپی خاص خواهد بود و به تعدادی نتیجهٔ بسیار کلی منجر خواهد شد. این ملاحظات به شناخت ارزشمندتری دربارهٔ بسیاری از دستگاه‌های متداول، منجر خواهد شد. افزون بر آن، اینها هم در به‌کار بردن رابطه‌های

مهم میان کمیت‌های ماکروسکوپی متفاوت مفید است و هم در عرضه کردن نقطه‌های شروع مناسب برای محاسبات ماکروسکوپی تفصیلی.

شرایط تعادل کلی

بخش‌های آینده، بخش‌های بخش ۱.۳ را با هدف بررسی شرایط تعادل برای دستگاه‌ها در وضعیت‌های فیزیکی گوناگون، تقویت خواهد کرد.

۱.۸ دستگاه منزوی

یک دستگاه به صورت گرمایی منزوی A را در نظر بگیرید. از بحث بخش ۱.۳، که به صورت قانون دوم ترمودینامیک خلاصه شد، می‌دانیم که هر فرایند که به طور خودبه‌خود صورت می‌گیرد به گونه‌ای است که آنتروپی دستگاه گرایش به افزایش دارد. به بیان آماری، این بدان معنی است که دستگاه می‌خواهد به وضعیتی با احتمال ذاتی بیشتر برود. بنابراین، در چنین فرایندی، تغییر خودبه‌خودی آنتروپی از این شرط پیروی می‌کند

$$\Delta S \geq 0 \quad (1.1.8)$$

در نتیجه اگر وضعیت تعادل پایدار هنگامی حاصل شود که فرایندهای خودبه‌خودی دیگری (بجز افت‌وخیزهای کاتوره‌ای همیشه موجود) نتواند رخ دهد، در این صورت، این وضعیتی است که در آن S بیشینه می‌شود؛ یعنی محتمل‌ترین وضع برای دستگاه مشروط به قیدهای مفروض است. بنابراین می‌توان این گزاره را تدوین کرد:

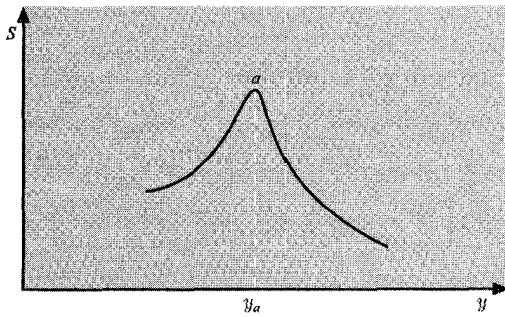
برای یک دستگاه به لحاظ گرمایی منزوی، وضعیت تعادل پایدار با این واقعیت مشخص می‌شود که

$$S = \text{بیشینه} \quad (2.1.8)$$

این بدان معنی است که اگر دستگاه از وضعیتی که برای آن $S = S_{\text{بیشینه}}$ است دور شود، برای هر انحراف اندک از این وضعیت تعادل، S تغییر نمی‌کند (برای فرینه، $dS = 0$)، ولی برای انحراف بزرگتر S باید کاهش یابد. یعنی آنتروپی $\Delta_m S$ که از یک وضعیت تعادل پایدار اندازه‌گیری می‌شود، چنان است که

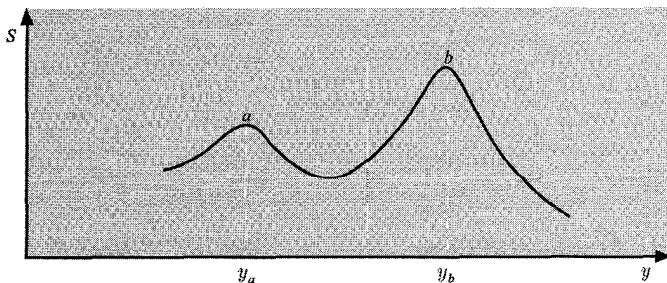
$$\Delta_m S \equiv S - S_{\text{بیشینه}} \leq 0 \quad (3.1.8)$$

مثال ۱ وضعیت را به صورت طرح‌وار نمایش دهیم (شکل ۱.۱.۸). فرض کنید که دستگاه با پارامتر y (یا چند پارامتر از این نوع) مشخص می‌شود که آزادانه تغییر می‌کند. (برای مثال، دستگاه می‌تواند متشکل از یخ و آب باشد و y می‌تواند غلظت نسبی یخ را نشان دهد.) در این صورت نقطه a در نمودار مربوط به بیشینه‌ای از S است و وضعیت تعادل دستگاه مربوط به یک تنظیم پارامتر y است تا به مقدار y_a برسد. در اینجا S به بیشینه مطلق خود دست می‌یابد و در نتیجه متناظر با یک وضعیت پایداری مطلق است.



شکل ۱.۱.۸ نمودار نشانگر بستگی آنتروپی S به پارامتر y .

مثال ۲ یک وضعیت پیچیده‌تر ممکن به طور طرح‌وار در شکل ۲.۱.۸ نمایش داده شده است. در اینجا نقطه a مربوط به یک بیشینه محلی S است. پس هیچ فرایند خودبه‌خود ممکن وجود ندارد که در آن y بتواند به وسیله آن مقدار y_a به اندازه نسبتاً کمی دور شود.



شکل ۲.۱.۸ نموداری که رابطه آنتروپی S را با یک پارامتر y ، در هنگامی که تعادل شبه‌پایدار ممکن است نشان می‌دهد.

در این صورت، این مقدار y به وضعیت تعادل نسبی (یا تعادل شبه پایدار) مربوط است. از طرف دیگر، پارامتر y می‌تواند توسط اغتشاش بزرگتری به اندازه‌ای در طول y_b برسد. در این صورت به مقدار y_b میل می‌کند که در آن S دارای بیشینهٔ مطلق خود است. پس نقطهٔ b معرف یک وضعیت تعادل مطلقاً پایدار است.

در یک دستگاه به لحاظ گرمایی منزوی از نوعی که مورد بحث قرار گرفت، قانون اول ترمودینامیک ایجاب می‌کند که

$$Q = 0 = W + \Delta \bar{E} \quad (۴.۱.۸)$$

یا

$$W = -\Delta \bar{E}$$

اگر پارامترهای خارجی دستگاه (مثلاً حجم آن) ثابت نگه داشته شوند، در این صورت کاری انجام نمی‌گیرد و

$$\bar{E} = \text{ثابت} \quad (۵.۱.۸)$$

در حالی که S مطابق (۲.۱.۸) به بیشینهٔ خود میل می‌کند.

استدلالی را که به (۲.۱.۸) انجامید می‌توان با عبارتهای آماری صریح‌تر بیان کرد. فرض کنید که یک دستگاه منزوی با یک پارامتر y (یا چند پارامتر از این نوع) توصیف می‌شود به گونه‌ای که انرژی کل آن ثابت است. $\Omega(y)$ را تعداد حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه، به هنگامی که پارامتر دارای مقدار مفروضی میان y و $y + \delta y$ است (در حالی که δy باز ثابت کوچکی است) بگیرد؛ آنتروپی متناظر دستگاه در این صورت بنا بر تعریف $S(y) = k \ln \Omega(y)$ است. اگر پارامتر y بتواند آزادانه تغییر کند، در این صورت اصل موضوع بنیادی آماری نشان می‌دهد که در وضعیت تعادل، احتمال $P(y)$ یافتن دستگاه با پارامتری میان y و $y + \delta y$ عبارت است از

$$P(y) \propto \Omega(y) = e^{S(y)/k} \quad (۶.۱.۸)$$

معادلهٔ (۶.۱.۸) به طور صریح نشان می‌دهد که اگر y آزاد باشد تا خود را تنظیم کند، به یک مقدار \bar{y} میل می‌کند که به ازای آن $P(y)$ بیشینه است، یعنی در جایی که $S(y)$ بیشینه است. در این صورت، در تعادل، احتمال نسبی وقوع افت‌وخیزی، هنگامی که $y \neq \bar{y}$ است، بنا بر (۶.۱.۸)

چنین داده می‌شود

$$\frac{P(y)}{P_{\text{بیشینه}}} = e^{\Delta_m S/k} \quad (۷.۱.۸)$$

که در آن $\Delta_m S = S(y) - S_{\text{بیشینه}}$ است.

رابطه (۶.۱.۸) یا (۷.۱.۸) گزاره‌های کمیتر نسبت به (۲.۱.۸) هستند، زیرا نه تنها اقتضا می‌کنند که دستگاه به وضعی میل کند که $S = S_{\text{بیشینه}}$ است بلکه همچنین این امکان را فراهم می‌آورند تا احتمال وقوع افت‌وخیزها به هنگامی حساب شود که $S \neq S_{\text{بیشینه}}$ است.

گوشزد اگر S به یک تک‌پارامتر y بستگی داشته باشد، در این صورت بیشینه آن به ازای مقداری چون $y = \tilde{y}$ رخ می‌دهد که با این شرط تعیین می‌شود

$$\frac{\partial S}{\partial y} = 0$$

بسط S پیرامون بیشینه آن، در این صورت به دست می‌دهد

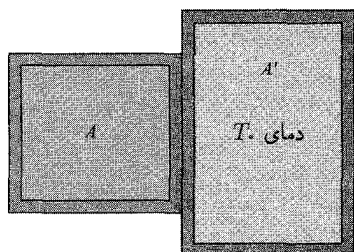
$$S(y) = S_{\text{بیشینه}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right) (y - \tilde{y})^2 + \dots$$

که در آن مشتق دوم در $y = \tilde{y}$ ارزیابی شده است و باید منفی باشد تا تضمین کند که S در $y = \tilde{y}$ بیشینه است. از آنجا، می‌توان نوشت $(\partial^2 S / \partial y^2) = -|\partial^2 S / \partial y^2|$ و بنابراین (۶.۱.۸) این عبارت صریح به دست می‌آید

$$P(y) \propto \exp \left[-\frac{1}{2k} \left| \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right| (y - \tilde{y})^2 \right] \quad (۸.۱.۸)$$

برای احتمال افت‌وخیزها در نزدیکی تعادل که در آن $y = \tilde{y}$ است. بنابراین افت‌وخیزها توسط توزیع گاوس توصیف می‌شود با پراکندگی‌ای که چنین داده می‌شود

$$\overline{(y - \tilde{y})^2} = k \left| \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right|^{-1}$$



شکل ۱.۲.۸ دستگاه A در تماس با یک منبع گرما در دمای T.

۲.۸ دستگاه در تماس با منبعی در دمای ثابت

با دانستن شرایط تعادل برای یک دستگاه منزوی، به آسانی می‌توان شرایط مناسب را برای وضعیتهای فیزیکی موردنظر دیگر استنتاج کرد. برای مثال، کارهای تجربی زیادی در شرایط دمای ثابت انجام شده است. از آنجا، علاقه‌مندیم شرایط تعادل را برای یک دستگاه A در تماس گرمایی با یک منبع گرمای A' که در دمای مطلق T است، بررسی کنیم.

دستگاه ترکیبی A^(۰) شامل دستگاه A و چشمه گرمای A' یک دستگاه منزوی از نوعی است که در بخش ۱.۸ بررسی شد. بنابراین آنتروپی S^(۰) دستگاه A^(۰) از شرط (۱.۱.۸) پیروی می‌کند که در هر فرایند خودبه‌خود

$$\Delta S^{(۰)} \geq 0 \quad (۱.۲.۸)$$

اما این شرط را می‌توان به آسانی برحسب کمیت‌هایی نوشت که تنها مربوط به دستگاه A می‌موردنظر است. از آنجا

$$\Delta S^{(۰)} = \Delta S + \Delta S' \quad (۲.۲.۸)$$

که در آن ΔS تغییر آنتروپی A و $\Delta S'$ تغییر آنتروپی چشمه A' در فرایند موردنظر است. اما اگر A گرمای Q را از منبع A' در این فرایند جذب کند، در این صورت A' گرمای (-Q) را جذب می‌کند و در نتیجه تغییر آنتروپی متناظر با آن عبارت است از

$$\Delta S' = \frac{(-Q)}{T}$$

زیرا در تعادل داخلی در دمای T باقی می‌ماند. افزون بر آن، از قانون اول داریم

$$Q = \Delta \bar{E} + W$$

که در آن $\Delta \bar{E}$ تغییر انرژی داخلی A و W کاری است که توسط A در فرایند موردنظر انجام شده است. از آنجا، (۲.۲.۸) را می‌توان چنین نوشت

$$\Delta S^{(\circ)} = \Delta S - \frac{Q}{T} = \frac{T \cdot \Delta S - (\Delta \bar{E} + W)}{T} = \frac{\Delta(T \cdot S - \bar{E}) - W}{T}$$

یا

$$\Delta S^{(\circ)} = \frac{-\Delta F_0 - W}{T} \quad (۳.۲.۸)$$

که در آن این واقعیت را که T مقدار ثابتی است به‌کار برده‌ایم و این تعریف وارد شده است

$$F_0 \equiv \bar{E} - T \cdot S \quad (۴.۲.۸)$$

این تعریف به انرژی آزاد هلمهولتز $F = \bar{E} - TS$ برای دستگاه A تبدیل می‌شود، اگر دستگاه اخیر دارای یک دمای T برابر با دمای منبع گرمای A' باشد. البته در حالت کلی که A با A' در تعادل نباشد، دمای آن T الزاماً برابر با T_0 نیست.

تغییر آنتروپی کل $\Delta S^{(\circ)}$ در (۳.۲.۸) کاملاً برحسب کمیت‌هایی بیان شده است که تنها به دستگاه A مربوط می‌شود. شرط اساسی (۱.۲.۸) در این صورت ما را مجاز می‌دارد تا نتیجه‌گیریهایی جالبی بکنیم. چون T_0 در کلیه موارد عادی مثبت است، به دست می‌آید

$$-\Delta F_0 \geq W \quad (۵.۲.۸)$$

این رابطه اقتضا می‌کند که بیشینه کاری که توسط یک دستگاه در تماس با منبع گرما انجام می‌شود برابر با $(-\Delta F_0)$ باشد. (به این دلیل نام "انرژی آزاد" به F_0 داده شده است.) کار بیشینه البته مربوط به علامت مساوی در (۱.۲.۸) است و هنگامی حاصل می‌شود که فرایند در مورد شبه‌ایستا به‌کار رود (به گونه‌ای که A همیشه در تعادل با A' باشد و $T = T_0$). معادله (۵.۲.۸) باید کم‌وبیش با رابطه متفاوت (۴.۱.۸) مقایسه شود که برای کار انجام شده توسط یک دستگاه منزوی برقرار است.

اگر پارامتر خارجی دستگاه A (مثلاً حجم آن) ثابت نگه‌داشته شود، در این صورت $W = 0$ و (۵.۲.۸) منجر می‌شود به

$$\Delta F_0 \leq 0 \quad (۶.۲.۸)$$

این معادله مشابه با معادله (۱.۱.۸) برای یک دستگاه منزوی است. این معادله ایجاب می‌کند که اگر دستگاه در تماس گرمایی با منبع گرما باشد، انرژی آزاد آن به کاهش گرایش داشته باشد. از آنجا به این گزاره می‌رسیم که:

اگر دستگاهی که پارامترهای خارجی آن ثابت است. در تماس گرمایی با یک منبع گرما باشد، وضعیت تعادل آن با این شرط مشخص می شود که

$$F_0 = \text{کمینه} \quad (۷.۲.۸)$$

شرط اخیر را می توان با عبارتهای آماری صریح تر، بیان کرد. پارامترهای خارجی A را ثابت بگیریم که در نتیجه $W = 0$ می شود و فرض کنید که A با یک پارامتر y توصیف شود. تابعهای ترمودینامیک A (مثلاً S و \bar{E})، هنگامی که y دارای مقدار مفروض $y = y_1$ است، دارای مقادیر معین $S(y_1)$ و $\bar{E}(y_1)$ هستند. اگر پارامتر به مقدار دیگر y تغییر کند، این تابعها به مقدارهای متناظر $\Delta S = S(y) - S(y_1)$ و $\Delta \bar{E} = \bar{E}(y) - \bar{E}(y_1) = Q$ تغییر می کنند. آنتروپی منبع گرمای A' نیز تغییر می کند، زیرا مقداری گرما جذب می کند و تغییر آنتروپی متناظر برای $A^{(*)}$ توسط (۳.۲.۸) (یا $W = 0$) چنین داده می شود

$$\Delta S^{(*)} = -\frac{\Delta F_0}{T} \quad (۸.۲.۸)$$

اما در یک وضعیت تعادل، احتمال $P(y)$ آنکه پارامتر بین y و $y + \delta y$ قرار گیرد با تعداد حالتهای دست یافتنی برای کل دستگاه منزوی $A^{(*)}$ ، به هنگامی که پارامتر در این گستره باشد، متناسب است. از آنجا، مانند (۶.۱.۸)، داریم،

$$P(y) \propto \Omega^{(*)}(y) = e^{S^{(*)}(y)/k} \quad (۹.۲.۸)$$

ولی با توجه به (۸.۲.۸)

$$S^{(*)}(y) = S^{(*)}(y_1) - \frac{\Delta F_0}{T} = S^{(*)}(y_1) - \frac{F_0(y) - F_0(y_1)}{T}$$

چون y درست یک مقدار ثابت دلخواه است، عبارتهای ثابت متناظر را می توان در ثابت تناسب (۹.۲.۸) ادغام کرد که در این صورت می شود

$$P(y) \propto e^{-F_0(y)/kT} \quad (۱۰.۲.۸)$$

این رابطه مستقیماً نشان می دهد که محتمل ترین وضعیت آن است که به ازای آن F_0 کمینه باشد. البته اگر \bar{E} عددی ثابت و مستقل از y باشد (همان طور که برای دستگاه منزوی)، در این صورت $F_0 = \bar{E} - T.S(y)$ است و (۱۰.۲.۸) به خوبی به رابطه (۶.۱.۸) تبدیل می شود که در آن تنها آنتروپی دخیل است.

گوشرد البته رابطه (۱۰.۲.۸) مانند توزیع بندادی است. بنابر توزیع اخیر، احتمال مورد نظر چنین داده می‌شود

$$\beta_0 \equiv (kT_0)^{-1}, \quad P(y) \propto \sum_r e^{-\beta_0 E_r} \quad (۱۱.۲.۸)$$

که در آن جمع بر روی کلیه حالت‌هایی زده می‌شود که برای آنها پارامتر بین y و $y + \delta y$ قرار دارد. اگر معرف تعداد حالت‌هایی باشد که برای آنها پارامتر بین y و $y + \delta y$ و انرژی آنها میان E و $E + \delta E$ قرار دارد، رابطه (۱۱.۲.۸) می‌شود

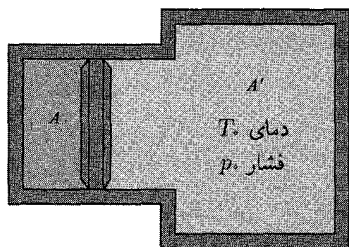
$$P(y) \propto \sum_E \Omega(E; y) e^{-\beta_0 E}$$

که در آن اکنون جمع باید بر روی کلیه بازه‌های ممکن انرژی حساب شود. جمعده E ، معمولاً دارای بیشینه بسیار تیزی در حوالی مقداری چون $\bar{E}(y)$ است که به y بستگی دارد و با انرژی میانگین دستگاه برای این مقدار y برابر است. بنابراین، تنها عبارتهای نزدیک این بیشینه به‌طور قابل ملاحظه در جمع سهیم‌اند

$$P(y) \propto \Omega(\bar{E}; y) e^{-\beta_0 \bar{E}(y)} = e^{S(y)/k - \beta_0 \bar{E}(y)} = e^{-\beta_0 F(y)}$$

۳.۸ دستگاه در تماس با یک منبع در دما و فشار ثابت

یک مورد از نظر فیزیکی جالب هنگامی پیش می‌آید که دستگاه A در شرایط دمای ثابت و فشار ثابت باشد. این مورد اغلب در آزمایشگاه هنگامی پیش می‌آید که می‌خواهیم آزمایشی را در یک ترموستا، مثلاً در فشار جو، انجام دهیم. یک چنین وضعیتی مستلزم آن است که دستگاه A در تماس گرمایی با یک منبع گرمای A' باشد که در دمای ثابت T و فشار ثابت p است. دستگاه A می‌تواند با منبع A' انرژی مبادله کند؛ اما دستگاه اخیر به قدری بزرگ است که دمای آن T بی‌تغییر می‌ماند. همین‌طور حجم دستگاه A می‌تواند با صرف انرژی چشمه A' ، در انجام کار بر روی چشمه در این فرایند؛ تغییر کند. اما باز A' چنان بزرگ است که فشار p آن با این تغییر حجم نسبتاً کم، بی‌تغییر می‌ماند.



شکل ۱.۳.۸ یک دستگاه A در تماس منبع در دمای ثابت T_0 و فشار ثابت p_0 .

گوشزد دستگاه A' می‌تواند یک تک منبع باشد که A می‌تواند با انتقال گرما و کار فشار هر دو با آن برهم‌کنش کند. به‌گونه‌ای دیگر، A' می‌تواند ترکیبی از دو منبع باشد، یکی در دمای T_0 که A می‌تواند با آن توسط انتقال گرما برهم‌کنش کند و دیگری در فشار p_0 که A می‌تواند با آن تنها توسط کار فشار برهم‌کنش کند.

تحلیل شرایط تعادل برای یک دستگاه A در این شرایط بسیار شبیه تحلیل بخش قبلی است. یک مرتبه دیگر باز آنتروپی $S^{(\circ)}$ دستگاه مرکب $A^{(\circ)} = A + A'$ از این شرایط پیروی می‌کند که در هر فرایند خودبه‌خود

$$\Delta S^{(\circ)} = \Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (1.3.8)$$

اگر A گرمای Q را از A' در این فرایند جذب کند، در این صورت $\Delta S' = -Q/T_0$ است. اما اکنون با به‌کار بردن قانون اول بر A ، به‌دست می‌آید

$$Q = \Delta \bar{E} + p_0 \Delta V + W^*$$

که در آن $p_0 \Delta V$ را انجام‌شده توسط A در مقابل فشار p_0 چشمه A' است، در حالی که W^* معرف کار دیگری است که A در این فرایند انجام می‌دهد. (برای مثال، W^* می‌تواند مربوط به کار الکتریکی یا مغناطیسی باشد که A انجام می‌دهد.) بنابراین، می‌توان نوشت

$$\begin{aligned} \Delta S^{(\circ)} &= \Delta S - \frac{Q}{T_0} = \frac{1}{T_0} [T_0 \Delta S - Q] = \frac{1}{T_0} [T_0 \Delta S - (\Delta \bar{E} + p_0 \Delta V + W^*)] \\ &= \frac{1}{T_0} [\Delta(T_0 S - \bar{E} - p_0 V) - W^*] \end{aligned}$$

یا

$$\Delta S^{(\circ)} = \frac{-\Delta G_0 - W^*}{T_0} \quad (2.3.8)$$

در اینجا این واقعیت را که T و p هر دو ثابت است به‌کار برده‌ایم و این تعریف را وارد کرده‌ایم

$$G_0 \equiv \bar{E} - T_0 S + p_0 V \quad (۳.۳.۸)$$

این تابع به $G = \bar{E} - TS + pV$ انرژی آزاد گیبس عادی برای دستگاه A تحویل می‌یابد، هنگامی که دما و فشار آن با کمیت‌های متناظر منبع A' برابر باشد.

تغییر آنتروپی کل $\Delta S^{(0)}$ در (۲.۳.۸) باز به‌طور کامل برحسب کمیت‌هایی که تنها به دستگاه A مربوط می‌شود، بیان شده است. شرط اساسی (۱.۳.۸) در این صورت اقتضا می‌کند که

$$-\Delta G_0 \geq W^* \quad (۴.۳.۸)$$

این رابطه نشان می‌دهد که کار بیشینه (بجز کار انجام‌شده بر روی فشار منبع) که به‌وسیلهٔ دستگاه انجام می‌شود، با $(-\Delta G_0)$ داده می‌شود. (بدین سبب است که G "انرژی آزاد" نیز نامیده می‌شود.) کار بیشینه باز مربوط به علامت مساوی در (۱.۳.۸) است و به یک فرایند شبه‌ایستا مربوط می‌شود

اگر کلیهٔ پارامترهای خارجی A ، بجز حجم آن، ثابت نگه‌داشته شود، در این صورت $W^* = 0$ و (۴.۳.۸) به این شرط می‌انجامد

$$\Delta G_0 \leq 0 \quad (۵.۳.۸)$$

بنابراین، استنتاج می‌شود که

اگر دستگاهی با یک منبع در دما و فشار ثابت در تماس باشد و اگر پارامترهای خارجی آن ثابت باشد به گونه‌ای که تنها بتواند بر منبع فشار کار انجام دهد، در این صورت وضعیت پایدار با این شرط مشخص می‌شود که

$$G_0 = \text{کمینه} \quad (۶.۳.۸)$$

شرط اخیر را می‌توان با عبارتهای آماری صریح‌تر بیان کرد. احتمال آنکه یک پارامتر y دستگاه

$A^{(0)}$ مقداری بین y و $y + \delta y$ را بپذیرد چنین داده می‌شود

$$P(y) \propto e^{S^{(0)}(y)/k} \quad (۷.۳.۸)$$

اما با $W^* = 0$ ، تغییر در $S^{(0)}$ به‌سبب تغییر یک پارامتر با انحراف از مقدار معیاری چون y_1 ، با (۲.۳.۸) داده می‌شود

$$\Delta S^{(0)} = -\frac{\Delta G_0}{T_0} \quad (۸.۳.۸)$$

$$S^{(\circ)}(y) = S^{(\circ)}(y_1) - \frac{G_0(y) - G_0(y_1)}{T_0}$$

چون y_1 درست یک عدد ثابت است، (۷.۳.۸) به این تناسب منجر می‌شود

$$P(y) \propto e^{-G_0(y)/kT} \quad (9.3.8)$$

این رابطه باز به‌طور صریح نشان می‌دهد که محتمل‌ترین وضعیت حالتی است که در آن G کمینه باشد که محاسبه احتمال افت‌وخیزها را پیرامون این تعادل امکان‌پذیر می‌سازد.

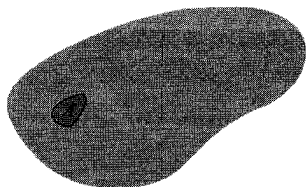
۴.۸ شرایط پایداری برای یک ماده همگن

به‌عنوان مثالی از بحث قبلی، دستگاهی یک مؤلفه‌ای را در یک فاز (مانند مایع یا جامد)، در نظر بگیرید. توجه را به جزء کوچک ولی ماکروسکوپی A ی این دستگاه معطوف کنید که در آن A حاوی تعداد ثابتی از ذرات است. در این صورت، بقیه دستگاه نسبتاً بسیار بزرگ است و مانند یک منبع در دمای ثابتی چون T و فشار ثابتی چون p عمل می‌کند. با توجه به (۵.۳.۸)، شرط تعادل پایدار در مورد A آن که برای این دستگاه، شرط زیر برقرار باشد

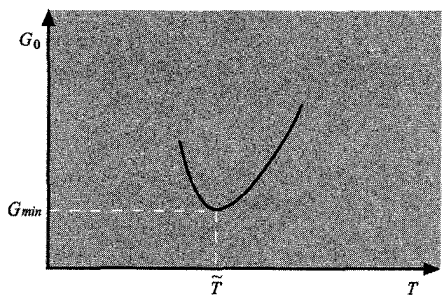
$$G_0 \equiv \bar{E} - T_0 S + p_0 V = \text{کمینه} \quad (1.4.8)$$

پایداری برحسب تغییرات دما T و V را دو پارامتر مستقل در نظر بگیرید که ماکروحالت A را مشخص می‌کنند. نخست وضعیتی را در نظر بگیرید که V ثابت نگاهداشته شده، در حالی که پارامتر دمای T مجاز است تغییر کند. فرض کنید که کمینه G_0 برای $T = \bar{T}$ رخ می‌دهد هنگامی که کمینه $G_0 = G_0^*$ است. G_0 را پیرامون کمینه آن بسط دهید و $\Delta T \equiv T - \bar{T}$ بنویسید، به‌دست می‌آید

$$\Delta_m G_0 = G_0 - G_0^* = \left(\frac{\partial G_0}{\partial T} \right)_V \Delta T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2} \right)_V (\Delta T)^2 + \dots \quad (2.4.8)$$



شکل ۱.۴.۸ بخش کوچک A از یک ماده همگن برای بررسی شرایط تعادل پایدار برگزیده شده است.



شکل ۲.۴.۸ بستگی طرح‌وار $G_0(T, V)$ به دمای T در حجم ثابت V .

در اینجا همه مشتقها در $T = \tilde{T}$ ارزیابی شده است. چون G کمینه است، مشخصه مانایی آن در این نقطه ایجاب می‌کند که در تقریب نخست، $\Delta_m G = 0$ باشد؛ یعنی جمله مرتبه اول برحسب ΔT باید صفر شود و در نتیجه

$$T = \tilde{T} \quad \text{برای} \quad \left(\frac{\partial G_0}{\partial T} \right)_V = 0 \quad (۳.۴.۸)$$

این واقعیت که G_0 ، $T = \tilde{T}$ نه تنها مانا که کمینه نیز هست ایجاب می‌کند که در تقریب بعدی هنگامی که $(\Delta T)^2$ حائز اهمیت می‌شود، داشته باشیم

$$\Delta_m G_0 \geq 0$$

یا

$$T = \tilde{T} \quad \text{برای} \quad \left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2} \right)_V \geq 0 \quad (۴.۴.۸)$$

با به‌کار بردن (۱.۴.۸)، شرط (۳.۴.۸) که G_0 ساکن است به هنگامی که V ثابت نگه‌داشته شود، داریم

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V - T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 0 \quad (۵.۴.۸)$$

اما بنابر رابطه بنیادی ترمودینامیک

$$T dS = d\bar{E} + \bar{p} dV \quad (۶.۴.۸)$$

نتیجه می‌شود که برای V ثابت، $dV = 0$ است، و

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$$

از آنجا، (۵.۴.۸) می‌شود

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V \quad (۷.۴.۸)$$

با قرار دادن آن برابر صفر، به هنگامی که $T = \tilde{T}$ ، به سادگی به دست می‌آید

$$\tilde{T} = T. \quad (۸.۴.۸)$$

بدین ترتیب به این نتیجه‌گیری بدیهی می‌رسیم که شرط لازم برای تعادل آن است که دمای دستگاه A برابر همان دمای محیط اطراف باشد.

اکنون به عبارت مرتبه دوم که از شرط (۴.۴.۸) پیروی می‌کند و تضمین می‌کند که G واقعاً یک کمینه دارد، می‌پردازیم. بنابر (۷.۴.۸)،

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_V = \frac{T_0}{T^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial T^2}\right)_V \geq 0$$

هنگامی که این تابع در کمینه G حساب می‌شود، که در آن به موجب (۸.۴.۸) $T = T_0$ است، عبارت دوم صفر می‌شود و به سادگی به دست می‌آید

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V \geq 0 \quad (۹.۴.۸)$$

ولی این مشتق همان گرمای ویژه C_V در حجم ثابت است. از آنجا

$$\blacktriangleright \quad C_V \geq 0 \quad (۱۰.۴.۸)$$

شرط (۹.۴.۸) یا (۱۰.۴.۸) قبلاً به صورت (۱۶.۷.۳) و (۸.۵.۶) به دست آمده بود. این یک شرط اساسی لازم برای تضمین پایداری هر فازی است.

این شرط به لحاظ فیزیکی کاملاً معقول است. در واقع، گزاره زیر مشهور به "اصل لوشاتلیه"، باید به طور کلی کاملاً درست باشد:

◀ اگر دستگاه در تعادل پایدار باشد، هر تغییر خودبه‌خود پارامترهای آن باعث ظهور فرایندهایی می‌شود که می‌خواهند دستگاه را به حالت تعادل بازگرداند.

اگر این گزاره درست نباشد، هر افت و خیز اندکی که باعث انحراف از تعادل شود، باید باعث افزایش این انحراف شود، به گونه‌ای که دستگاه به وضوح ناپایدار بشود. برای نمایاندن این اصل در مثال حاضر، فرض کنید که دمای T ماده A در نتیجه افت و خیز خودبه‌خود به بالاتر از دمای محیط

A' افزایش یافته است. در این صورت فرایندی که در اینجا وارد می‌شود انتقال گرما از دستگاه A در دمای بالاتر به محیط A' در نتیجه کاهش انرژی \bar{E} ی A است (یعنی، $\Delta\bar{E} < 0$ است). ولی شرط پایداری که با اصل لوشاتلیه بیان می‌شود، ایجاب می‌کند تا این فرایند حاصل از افزایش دمای ابتدایی چنان باشد که دما دوباره کاهش یابد (یعنی $\Delta T < 0$ است). پس در نتیجه $\Delta\bar{E}$ و ΔT باید دارای علامت یکسان باشد، یعنی $\partial\bar{E}/\partial T > 0$ است که با (۹.۴.۸) سازگار است.

پایداری برحسب افت‌وخیزهای حجم فرض کنید که دمای زیر دستگاه A در T ثابت شده باشد ولی حجم آن بتواند تغییر کند. در این صورت می‌توان نوشت

$$\Delta_m G_0 \equiv G_0 - G_{\text{کینه}} = \left(\frac{\partial G_0}{\partial V}\right)_T \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial V^2}\right)_T (\Delta V)^2 + \dots \quad (11.4.8)$$

که در آن $\Delta V \equiv V - \bar{V}$ و انبساط پیرامون $V = \bar{V}$ است که به ازای آن G_0 کمینه است. شرط اینکه G_0 مانا باشد ایجاب می‌کند که

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (12.4.8)$$

با به‌کار بردن تعریف (۱.۴.۸)

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + p.$$

اما، به موجب (۶.۴.۸)

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T + \bar{p}$$

بدین ترتیب

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \bar{p} - T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + p.$$

یا

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial V}\right)_T = -\bar{p} + p. \quad (13.4.8)$$

زیرا $T = T_0$ است. شرط (۱۲.۴.۸) در این صورت ایجاب می‌کند که در تعادل، هنگامی که G_0 کمینه است و $V = \bar{V}$ ، مقدار فشار \bar{p} ی متناظر با آن به‌گونه‌ای باشد که

$$\bar{p} = p. \quad (14.4.8)$$

باز این یک نتیجه تا اندازه‌ای بدیهی است که صرفاً نشان می‌دهد در تعادل، فشار زیر دستگاه A باید با فشار محیط اطراف برابر باشد.

شرط آنکه G در واقع کمینه باشد، $\Delta_m G_0 \geq 0$ است یا بنا بر (۱۱.۴.۸) مشتق دوم G_0 مثبت می‌شود. با توجه به (۱۳.۴.۸) این مطلب به این شرط منجر می‌شود

$$\left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial V^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V} \right)_T \geq 0 \quad (15.4.8)$$

برحسب تراکم‌پذیری تکدما که چنین تعریف می‌شود،

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \bar{p}} \right)_T \quad (16.4.8)$$

شرط (۱۵.۴.۸) معادل است با

$$\kappa \geq 0 \quad (17.4.8)$$

شرط پایداری (۱۵.۴.۸) باز نتیجه فیزیکی کاملاً معقول سازگار با اصل لوشاتلیه است. فرض کنید که حجم دستگاه A در نتیجه افت و خیز به مقدار ΔV افزایش یابد. فشار \bar{p} ی A باید در این صورت به کمتر از فشار محیط کاهش یابد (یعنی $\Delta \bar{p} < 0$) تا تضمین کند برآیند نیرویی که محیط بر A وارد می‌کند در جهتی است که می‌خواهد حجم آن را به اندازه قبلی کاهش دهد.

افت و خیزهای چگالی ملاحظات قبلی این امکان را فراهم می‌سازد افت و خیز در حجم V زیر دستگاه A را نیز محاسبه کنیم. محتمل‌ترین وضعیت آن است که در $V = \tilde{V}$ مقدار G_0 کمینه شود، $G_0(\tilde{V}) = G_0(V) dV$ را احتمال آن بگیرد که حجم A بین V و $V + dV$ قرار گیرد. در این صورت بنا بر (۹.۳.۸) داریم

$$\mathcal{P}(V) dV \propto e^{-G_0(V)/kT} dV \quad (18.4.8)$$

اما، هنگامی که $\Delta V \equiv V - \tilde{V}$ کوچک باشد، می‌توان بسط (۱۱.۴.۸) را به کار برد. به موجب (۱۲.۴.۸) و (۱۵.۴.۸) نتیجه می‌شود

$$G_0(V) = G_{\text{کته}} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 = G_{\text{کته}} + \frac{(\Delta V)^2}{2 \tilde{V} \kappa}$$

که در آن تعریف (۱۶.۴.۸) در آخرین مرحله به‌کار رفته است. از آنجا (۱۸.۴.۸) می‌شود

$$\mathcal{P}(V)dV = B \exp \left[-\frac{(V - \bar{V})^2}{2kT_0 \bar{V}\kappa} \right] dV \quad (19.4.8)$$

که در آن G کینه B در ثابت تناسب B ادغام شده است. این عدد ثابت را البته از شرط بهنجارش تعیین کرد که بنا بر آن انتگرال (۱۹.۴.۸) بر روی کلیه مقادیر ممکن حجم V برابر واحد است.*

احتمال (۱۹.۴.۸) به‌سادگی یک توزیع گاوسی با بیشینه‌ای در حجم $V = \bar{V}$ است. از آنجا، \bar{V} برابر حجم میانگین \bar{V} نیز هست و نتیجه کلی (۹.۶.۱) ایجاب می‌کند که (۱۹.۴.۸) به‌پراکندگی حجم زیر بینجامد

$$\overline{(\Delta V)^2} \equiv \overline{(V - \bar{V})^2} = kT_0 \bar{V}\kappa \quad (20.4.8)$$

وجود این افت‌وخیزها در مقدار کم مادهٔ حاوی تعداد ثابت N مولکول، البته افت‌وخیزهای متناظری را در تعداد $n = N/V$ واحد حجم (و در نتیجه در چگالی جرم ماده) اقتضا می‌کند.

افت‌وخیزها در n پیرامون مقدار $\bar{n} = N/\bar{V}$ متمرکز می‌شوند و برای مقادیر نسبتاً کوچک $\Delta n \equiv n - \bar{n}$ داریم $\Delta n = -(N/\bar{V}^2)\Delta V = -(\bar{n}/\bar{V})\Delta V$ از این رو (۲۰.۴.۸) برای

پراکندگی چگالی عددی n این نتیجه را ایجاب می‌کند

$$\overline{(\Delta n)^2} = \left(\frac{\bar{n}}{\bar{V}} \right)^2 \overline{(\Delta V)^2} = \bar{n}^2 \left(\frac{kT_0}{\bar{V}} \kappa \right) \quad (21.4.8)$$

توجه کنید که این پراکندگی به اندازهٔ حجم \bar{V} مورد نظر بستگی دارد.

یک مورد جالب هنگامی پیش می‌آید که

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V} \right)_T \rightarrow 0 \quad (22.4.8)$$

در این صورت $\kappa \rightarrow \infty$ و افت‌وخیزهای چگالی بسیار بزرگ می‌شود.** شرطهای دما و فشار به‌گونه‌ای که $(\partial \bar{p}/\partial V)_T = 0$ باشد نقطه‌ای موسوم به "نقطهٔ بحرانی" ماده را تعریف می‌کنند.

افت‌وخیزهای بسیار زیاد چگالی در این نقطه به پراکندگی بسیار بزرگ نور منجر می‌شود. در نتیجه ماده‌ای که به‌طور عادی شفاف است در نقطهٔ بحرانی ظاهر شیری رنگی به خود می‌گیرد. (مثلاً

* این انتگرال را می‌توان از $V = -\infty$ تا $V = +\infty$ گسترش داد، زیرا انتگرالده در (۱۹.۴.۸) هنگامی که V به‌طور قابل ملاحظه‌ای با مقدار \bar{V} که به‌ازای آن \mathcal{P} بیشینه است، اختلاف داشته باشد، ناچیز می‌شود.

** افت‌وخیزها بی‌نهایت نمی‌شوند، زیرا تقریبی که نادیده گرفتن $(\Delta V)^2$ در (۱۱.۴.۸) را ممکن می‌سازد دیگر موجه نیست.

CO_2 ی مایع هنگامی که به نقطه بحرانی خود در دمای 304°K و فشار 73 اتمسفر نزدیک می‌شود. این پدیده باشکوه به "ناری نقطه بحرانی" معروف است.

گوشزد می‌توان نشان داد که نتیجه (۱۹.۴.۸) که در شرایط دمای ثابت به دست آمده است، اگر T و V هر دو بتوانند همزمان تغییر کنند، معتبر می‌ماند (مسئله ۱.۸). بنابراین بحث افت‌وخیزهای چگالی در موارد واقعی تجربی قابل استفاده‌اند.

تعادل میان فازها

۵.۸ شرایط تعادل و معادله کلاؤسیوس - کلاپیرون

یک دستگاه تک مؤلفه‌ای شامل دو حالت را که با ۱ و ۲ نشان خواهیم داد، در نظر بگیرید. برای مثال، این حالتها می‌توانند جامد و مایع یا مایع و گاز باشند. فرض می‌کنیم که دستگاه با یک منبع در دمای ثابت T و فشار ثابت p در تعادل است، به‌گونه‌ای که خود دستگاه همیشه دارای دمای T و فشار میانگین p باشد. اما دستگاه می‌تواند در یکی از دو حالت ممکن خود یا در مخلوطی از آن دو باشد. سعی کنیم شرایطی را بیابیم که باید برقرار باشد تا دو حالت بتوانند با یکدیگر در تعادل باشند.

با توجه به بحث بخش ۳.۸، شرط تعادل آن است که انرژی آزاد گیبس G ی دستگاه کمینه باشد،

$$G = E - TS + pV = \text{کمینه} \quad (۱.۵.۸)$$

فرض کنید که

ν_i = تعداد مولکولهای حالت i موجود در دستگاه

$g_i(T, p)$ = انرژی آزاد گیبس به ازای مولکول حالت i

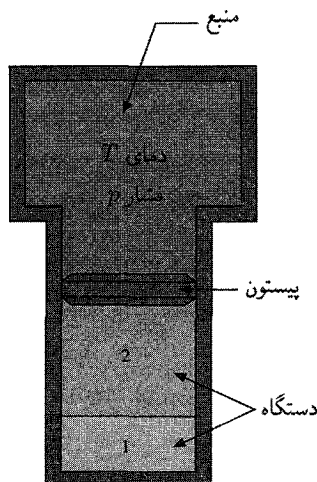
در این دمای T و فشار p

در این صورت، G را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$G = \nu_1 g_1 + \nu_2 g_2 \quad (۲.۵.۸)$$

بایستگی ماده ایجاب می‌کند که تعداد کل ν ی مولکولهای ماده ثابت باقی بماند، یعنی،

$$\nu_1 + \nu_2 = \nu = \text{ثابت} \quad (۳.۵.۸)$$



شکل ۱.۵.۸ دستگاهی شامل دو حالت در دما و فشار ثابت.

از آنجا می‌توان ν_1 را یک پارامتر مستقل گرفت که آزادانه تغییر می‌کند. در تعادل، (۱.۵.۸) مستلزم آن است که G برای تغییرات ν_1 مانا باشد؛ از آنجا

$$dG = g_1 d\nu_1 + g_2 d\nu_2 = 0$$

یا

$$(g_1 - g_2) d\nu_1 = 0$$

زیرا بنا بر (۳.۵.۸)، $d\nu_2 = -d\nu_1$ است. بدین ترتیب به عنوان یک شرط لازم برای تعادل به دست می‌آوریم که

$$g_1 = g_2 \quad (۴.۵.۸)$$

آشکارا، هنگامی که این شرط برقرار است، انتقال یک مولکول ماده از یک حالت به حالت دیگر G را در (۲.۵.۸) تغییر نمی‌دهد؛ بنابراین G در این صورت، همان‌طور که باید، ماناست.

گوشود می‌توانستیم پیشتر رفته و شرایطی را که G واقعاً کمینه است بررسی کنیم، اما این به چیز بسیار جالبی نمی‌انجامد بجز اینکه گرمای ویژه و تراکم‌پذیری هر حالت باید مثبت باشد تا پایداری آن را تضمین کند (چنانکه در بخش ۴.۸ نشان داده شد).

بگذارید به این وضعیت نگاه نزدیکتری داشته باشیم. برای T و p مفروض، $g_1(T, p)$ تابعی

خوش تعریف و مشخصه خواص حالت ۱ است. همین طور، $g_2(T, p)$ تابعی خوش تعریف و مشخصه حالت ۲ است.

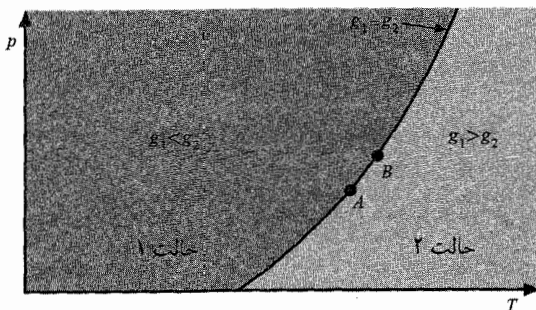
اگر T و p به گونه‌ای باشند که $g_1 < g_2$ ، در این صورت کمینه G در (۲.۵.۸) هنگامی حاصل می‌شود که کلیه ν مولکول ماده به حالت ۱ منتقل شوند به گونه‌ای که $G = \nu g_1$ بشود. حالت ۱ در این مورد حالتی پایدار است.

اگر T و p چنان باشند که $g_1 > g_2$ ، در این صورت کمینه G هنگامی حاصل می‌شود که همه ماده به حالت ۲ منتقل شود به گونه‌ای که $G = \nu g_2$ بشود. حالت ۲ در این مورد حالتی پایدار است.

اگر T و p چنین باشد که $g_1 = g_2$ ، در این صورت شرط (۴.۵.۸) برقرار است و هر مقدار ν_1 از حالت ۱ می‌تواند با مقدار باقیمانده $\nu_2 = \nu - \nu_1$ در حالت ۲ در تعادل سازگار بماند. هنگامی که ν_1 تغییر می‌کند، G بی تغییر می‌ماند. در این صورت، مکان هندسی نقاطی که T و p آنها به گونه‌ای است که شرط (۴.۵.۸) برقرار می‌شود، "خط تعادل فاز" را نمایش می‌دهد که در طول آن دو حالت می‌توانند در تعادل سازگار بمانند. این خط که در طول آن $g_1 = g_2$ است، صفحه pT را به دو ناحیه تقسیم می‌کند: یک ناحیه که در آن $g_1 < g_2$ است و در نتیجه حالت ۱ پایدار است و ناحیه دیگر که در آن $g_1 > g_2$ است و در نتیجه حالت ۲ پایدار است.

می‌توان خط تعادل فاز را با یک معادله دیفرانسیل مشخص کرد. اگر در شکل ۲.۵.۸ هر نقطه‌ای مانند A که بر روی خط تعادل فاز قرار دارد و متناظر با دمای T و فشار p است، در نظر بگیرد، صورت شرط (۴.۵.۸) ایجاب می‌کند که

$$g_1(T, p) = g_2(T, p) \quad (۵.۵.۸)$$



شکل ۲.۵.۸ نمودار فشار-دما که ناحیه‌های پایداری نسبی دو حالت و خط تعادل فاز را نشان می‌دهد.

اکنون نقطهٔ مجاور مانند B را در نظر بگیرید که بر روی خط تعادل فاز قرار دارد و با دمای $T + dT$ و فشار $p + dp$ متناظر است. در این صورت شرط (۴.۵.۸) ایجاب می‌کند که

$$g_1(T + dT, p + dp) = g_2(T + dT, p + dp) \quad (۶.۵.۸)$$

با کم کردن (۵.۵.۸) از (۶.۵.۸) این شرط حاصل می‌شود

$$dg_1 = dg_2 \quad (۷.۵.۸)$$

که در آن

$$dg_i = \left(\frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial g_i}{\partial p} \right)_T dp$$

تغییر مولی انرژی آزاد گیبس برای حالت i در گذر از نقطهٔ A به نقطهٔ B است. اما dg برای هر حالت را می‌توان با به‌کار بردن رابطهٔ اساسی ترمودینامیک به‌دست آورد.

$$d\epsilon = T ds - p dv$$

که تغییر انرژی میانگین مولی ϵ این حالت را بیان می‌کند. از آنجا،

$$dg \equiv d(\epsilon - Ts + pv) = -s dT + v dp \quad (۸.۵.۸)$$

بنابراین (۷.۵.۸) ایجاب می‌کند که

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

$$(s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dp$$

یا

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (۹.۵.۸)$$

که در آن $\Delta v \equiv v_2 - v_1$ و $\Delta s \equiv s_2 - s_1$ است. این "معادلهٔ کلاؤسیوس-کلاپیرون" نام دارد. هر نقطه‌ای بر روی خط تعادل فاز را در دمای T و فشار متناظر p در نظر بگیرید. در این صورت، معادلهٔ (۹.۵.۸) شیب خط تعادل فاز را در این نقطه به تغییر آنتروپی Δs و تغییر حجم Δv ماده در "عبور از خط" در این نقطه مربوط می‌سازد، یعنی هنگامی که دستخوش تغییر حالت در این دما و فشار می‌شود. (توجه کنید که لازم نیست طرف راست (۹.۵.۸) به یک مول ماده مربوط

باشد؛ صورت و مخرج، هر دو را، می‌توان در یک تعداد مول یکسان ضرب کرد و dp/dT باید به‌وضوح بی‌تغییر بماند.

چون تغییر حالت با تغییر آنتروپی همراه است، گرما نیز باید جذب شود. "گرمای نهان تبدیل" $L_{۱۲}$ به‌عنوان گرمای جذب‌شده در هنگام تبدیل یک مقدار معین از حالت ۱ به حالت ۲ تعریف می‌شود. چون فرایند در دمای ثابت T انجام می‌گیرد، تغییر آنتروپی متناظر به سادگی عبارت است از

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{L_{۱۲}}{T} \quad (۱۰.۵.۸)$$

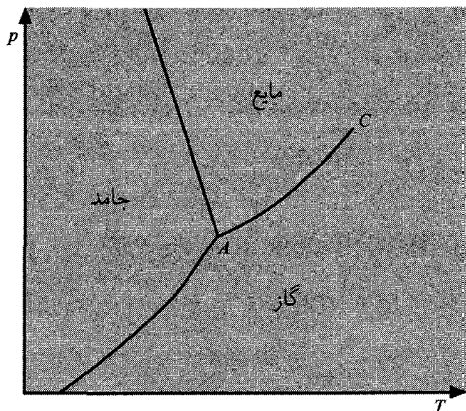
که در آن $L_{۱۲}$ گرمای نهان در این دماست. از آنجا، معادله کلاوسیسوس - کلاپیرون (۹.۵.۸) را می‌توان چنین نوشت

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L_{۱۲}}{T\Delta V} \quad (۱۱.۵.۸)$$

آشکارا، اگر V حجم مولی مورد نظر باشد، در این صورت $L_{۱۲}$ گرمای نهان به ازای مول است؛ اگر V به حجم یک گرم مربوط شود، در این صورت، $L_{۱۲}$ گرمای نهان به ازای هر گرم است. چند مثال مهم را مورد بحث قرار می‌دهیم.

تغییر حالت‌های یک ماده ساده ماده‌های ساده می‌توانند در سه حالت وجود داشته باشند: جامد، مایع و گاز. (همین طور آنها می‌توانند در چند حالت جامد با ساختارهای بلورین متفاوت باشند.) خطوط تعادل فاز که این حالتها را از هم جدا می‌کند نوعاً به گونه‌ای است که در شکل ۳.۵.۸ نشان داده شده است. این خطوط جامد را از مایع، مایع را از گاز و جامد را از گاز جدا می‌کند.* سه خط در یک نقطه مشترک A به نام "نقطه سه‌گانه" یکدیگر را قطع می‌کند؛ بنابراین، در این دما و فشار یکتا، مقدار دلخواه هر سه حالت می‌توانند در تعادل با هم وجود داشته باشند. (همین ویژگی است که نقطه سه‌گانه آب را به‌عنوان دمای معیاری که به آسانی باز تولیدپذیر است مناسب می‌کند.) در نقطه C موسوم به "نقطه بحرانی"، خط تعادل گاز پایان می‌یابد. تغییر حجم ΔV میان مایع و گاز در این صورت به صفر نزدیک می‌شود؛ بعد از C تبدیل فاز دیگری وجود ندارد، زیرا تنها یک حالت "شماره" وجود دارد (گاز بسیار متراکم از مایع غیر قابل تمیز می‌شود). به هنگام گذار از جامد (s) به مایع (l) آنتروپی ماده (یا درجه بی‌نظمی) تقریباً همیشه افزایش

* حالت گازی را گاهی "حالت بخار" نیز می‌نامند. تبدیل جامد به مایع "ذوب"، تبدیل مایع به گاز "تبخیر" و تبدیل جامد به گاز "تصعید" نام دارد.



شکل ۳.۵.۸ نمودار فاز برای یک ماده ساده. نقطه A نقطه سه‌گانه و نقطه C نقطه بحرانی است.

می‌یابد.* پس، گرمای نهان متناظر l_{sl} مثبت است و گرما در تبدیل جذب می‌شود. در بیشتر موارد جسم جامد در جریان ذوب منبسط می‌شود به گونه‌ای که $\Delta V > 0$ است. در این مورد بنابر معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون (۱۱.۵.۸) شیب خط تعادل جامد-مایع (یعنی منحنی ذوب) مثبت است. برخی مواد چون آب وجود دارند که برای آنها $\Delta V < 0$ است. در این صورت، برای این مواد، شیب منحنی ذوب باید منفی باشد.

محاسبه تقریبی فشار بخار معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون را می‌توان جهت به دست آوردن عبارتی تقریبی برای فشار بخار در تعادل با مایع (یا جامد) در دمای T به کار برد. این فشار، فشار بخار مایع (یا جامد) در این دما نام دارد. بنابر (۱۱.۵.۸)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T\Delta v} \quad (12.5.8)$$

که در آن $l \equiv l_{12}$ گرمای نهان به ازای هر مول و v حجم مولی است. فرض کنید ۱ مربوط به مایع (یا جامد) و ۲ مربوط به بخار باشد. در این صورت

$$\Delta v = v_2 - v_1 \approx v_2$$

چون چگالی بخار بسیار کمتر از مایع است، در نتیجه $v_1 \gg v_2$. همین طور فرض کنید که بخار را

* یک مورد استثنایی برای He^2 در گستره دمای خاصی رخ می‌دهد که در آن اسپین هسته‌ای در جامد به طور کاتوره‌ای سمگتری شده است، در حالی که در مایع سمگتری آن پادموازی است تا از آمار فرمی-دیراک مکانیک کوانتومی پیروی کند.

توان گاز کامل در نظر گرفت، به گونه‌ای که معادله حالت آن به سادگی به صورت زیر باشد

$$pv_2 = RT$$

در این صورت $\Delta v = RT/p$ و (۱۲.۵.۸) می‌شود

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{l}{RT^2} \quad (13.5.8)$$

فرض کنید که l تقریباً مستقل از دما باشد. در این صورت می‌توان از (۱۳.۵.۸) انتگرال گرفت تا به دست آید

$$\ln p = -\frac{l}{RT} + \text{عدد ثابت}$$

$$p = p_0 e^{-l/RT} \quad (14.5.8)$$

که در آن p_0 عدد ثابتی است. این رابطه نشان می‌دهد که فشار بخار p یک تابع سریعاً صعودی از T است، به گونه‌ای که وابستگی آن به دما را می‌توان از اندازه گرمای نهان تبخیر تعیین کرد.

۶.۸ تبدیلهای فاز و معادله حالت

یک دستگاه تک مؤلفه‌ای را در نظر بگیرید. فرض کنید که معادله حالت برای یک مول از این ماده

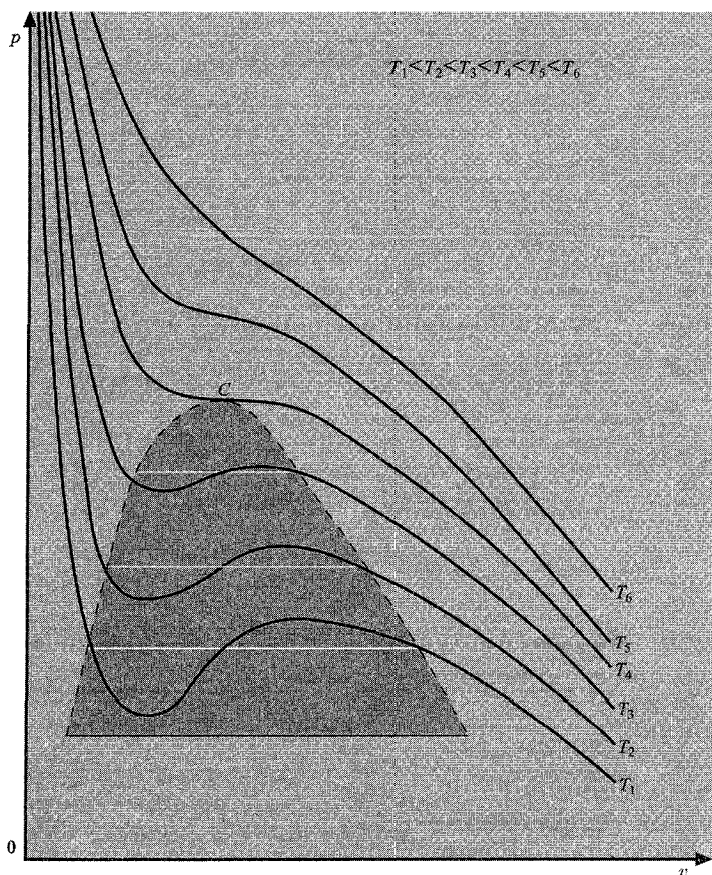
$$p = p(v, T) \quad (1.6.8)$$

برای گستره تغییراتی که در آن ماده گاز یا مایع است (بنابر ملاحظات نظری یا از اطلاعات تجربی) معلوم باشد. برای مثال، معادله حالت می‌تواند معادله واندروالس باشد که در (۱۳.۸.۵) ذکر شد، یعنی،

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

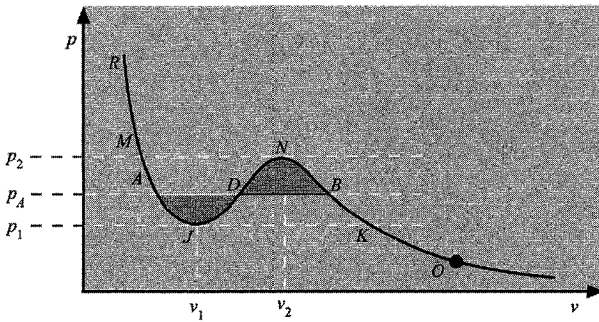
معادله حالت (۱.۶.۸) را می‌توان در یک نمودار دوبعدی با ترسیم مجموعه‌ای از منحنیهای فشار میانگین p برحسب حجم مولی v برای مقادیر متفاوت دما T ، نشان داد. این نمودار طرح‌وار در شکل ۱.۶.۸ نشان داده شده است.*

* با ضرب کردن در v^2 ، دیده می‌شود که معادله واندروالس برحسب v درجه دوم است. از آنجا، منحنیهای S شکل نیز از نوعی حاصل می‌شود که در شکل ۱.۶.۸ نشان داده شده است.



شکل ۱.۶.۸ نمودار طرح‌وار که منحنیهای دمای ثابت را برای معادلهٔ حالت (۱.۶.۸) نشان می‌دهد که حالت‌های شماره‌ای یک ماده را توصیف می‌کنند. نقطهٔ C نقطهٔ بحرانی است. در ناحیهٔ سایه‌دار، مخلوط دو حالت می‌توانند در طول خطوط افقی با هم وجود داشته‌باشند.

دستگاهی را که با (۱.۶.۸) توصیف شده است در تماس با یک منبع در دمای معین T و فشار p در نظر بگیرید. پارامترهای نامتمرکز T و p را در این صورت می‌توان متغیرهای مستقل مسئله در نظر گرفت. توجه را به یک منحنی خاص دمای ثابت T (یا "تک‌دما")ی معادلهٔ حالت (۱.۶.۸) معطوف کنید. یک منحنی از این گونه در شکل ۲.۶.۸ نشان داده شده و شامل گنجهینه‌ای از اطلاعات است. اگر در دمای مفروض T فشار به اندازهٔ کافی کم باشد که $p < p_1$ ، از منحنی متقابلاً مقدار یکتایی برای v حاصل می‌شود. در این صورت یک تک‌حالت خوش‌تعریف وجود دارد. در اینجا شیب منحنی $\partial p / \partial v \leq 0$ است، که شرط پایداری (۱۵.۴.۸) ایجاب می‌کند. همین‌طور، نسبتاً کوچک است و در نتیجه تراکم‌پذیری این حالت، همان‌طور که از یک حالت‌گازی انتظار داریم، نسبتاً بزرگ است.



شکل ۲.۶.۸ نمودار معادله حالت (۱.۶.۸) برای یک دمای خاص T .

اگر در یک دمای مفروض T فشار به اندازه کافی زیاد بالا باشد تا $p > p_2$ ، در این صورت باز یک تک‌حالت با مقدار یکتایی برای v وجود دارد. شرط پایداری $\partial p / \partial v \leq 0$ باز برقرار است ولی $|\partial p / \partial v|$ بسیار بزرگ است. بنابراین تراکم‌پذیری این حالت نسبتاً کوچک است که در مورد حالت مایع باید چنین باشد.

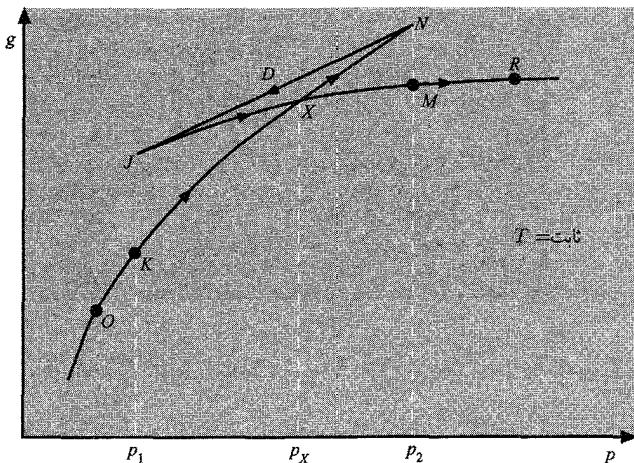
اکنون گستره فشار متوسط $p_1 < p < p_2$ را در نظر بگیرید. در یک دمای مفروض T ، اکنون برای هر فشار p ، سه مقدار ممکن برای حجم v وجود دارد. پرسش این است که کدام مقدار v متناظر با پایدارترین وضعیت است. فوراً دیده می‌شود که شرط پایداری $\partial p / \partial v \leq 0$ در ناحیه $v_1 < v < v_2$ که در آن منحنی دارای شیب منفی است، نقض می‌شود. پس مقادیر v در این گستره را مسلماً باید کنار گذاشت، زیرا به یک وضعیت ذاتاً ناپایدار می‌انجامند. ولی هنوز دو مقدار ممکن v باقی خواهد ماند که بین آنها باید بر مبنای پایداری نسبی تصمیم گرفت. در نمودار که نقاط روی منحنی با حروف نشانه‌گذاری شده‌اند، باید پرسیم کدام وضعیت پایدارتر است — وقتی $v = v_A$ است یا هنگامی که $v = v_B$. در این صورت این پرسش، به موجب بحث بخش ۳.۸، به بررسی اندازه نسبی انرژی‌های آزاد مولی $g_A(T, p)$ و $g_B(T, p)$ تبدیل می‌شود.

تغییرات تابع $g \equiv \epsilon - Ts + pv$ را می‌توان به آسانی در طول منحنی دمای ثابت شکل ۲.۶.۸ حساب کرد. با توجه به رابطه کلی ترمودینامیک

$$T ds = d\epsilon + p dv$$

نتیجه می‌گیریم که برای یک تغییر فشار هنگامی که T ثابت نگه داشته می‌شود،

$$dg = d(\epsilon - Ts + pv) = v dp \quad (۲.۶.۸)$$



شکل ۳.۶.۸ نمایش طرح‌وار که رفتار $g(T, p)$ را به صورت تابعی از فشار p که شکل ۲.۶.۸ ایجاب می‌کند، نشان می‌دهد.

تفاوت میان g هر نقطه‌ای از منحنی از شکل ۲.۶.۸ با یک نقطه معیار O عبارت است از

$$g - g_o = \int_{p_o}^p v dp \quad (۳.۶.۸)$$

طرف راست به‌طور هندسی مساحت میان منحنی و محور p ها در گستره میان p و p_o است. توجه کنید با شروع از نقطه O در روی منحنی و انتگرال‌گیری (۳.۶.۸) در طول آن، مقدار این انتگرال نخست افزایش می‌یابد تا به نقطه N برسیم، سپس کاهش می‌یابد تا به نقطه J برسیم، سپس تا رسیدن به نقطه M پیوسته افزایش می‌یابد. بنابراین نمودار $g(T, p)$ بر حسب p در طول منحنی دمای ثابت دارای ظاهری است که در شکل ۳.۶.۸ نشان داده شده است. (نقاط این شکل نشانه‌گذاری شده تا با نقاط شکل ۲.۶.۸ متناظر شود.)

از این نمودار به آسانی می‌توان دید که در مقادیر مختلف فشار چه پیش می‌آید. در O تنها حالت با تراکم‌پذیری زیاد (در مثال ما گاز) وجود دارد. هنگامی که فشار تا گستره $p_1 < p < p_2$ افزایش می‌یابد، سه مقدار ممکن برای g وجود دارد. این مقادیر g در طول منحنی $OKXN$ به مقادیر بزرگ $v > v_2$ در ناحیه تراکم‌پذیری زیاد مربوط می‌شود و متناظر با حالت گازی است. مقادیر g در طول منحنی $JXMR$ به مقادیر کوچک $v < v_1$ در ناحیه تراکم‌پذیری کم مربوط می‌شود و متناظر با حالت مایع است. مقادیر J در طول منحنی JDN به گستره ذاتاً ناپایدار $v_1 < v < v_2$ مربوط است. اگر p تنها اندکی از p_1 بیشتر باشد، در این صورت شکل ۳.۶.۸ نشان می‌دهد که حالت گازی با حجم حدود v_K دارای کمترین مقدار g است و در نتیجه حالت پایدارتر است. این وضعیت غالب

است تا p آن قدر افزایش یابد که به مقدار $p = p_X$ متناظر با نقطه X برسد که در آن منحنیهای JXM و KXN در شکل ۳.۶.۸ یکدیگر را قطع می‌کنند. در این نقطه، انرژی آزاد g گاز و مایع هر دو برابر است. در این صورت این فشاری است که در آن کسرهای دلخواه از هر دو حالت می‌توانند در تعادل با هم وجود داشته باشند. اگر فشار فراتر از p_X افزایش یابد، منحنی JXM مربوط به حالت مایع به انرژی آزاد g کمتر می‌انجامد و در نتیجه این فاز پایدارتر است. بنابراین، دستگاه در نقطه X از منحنی $OKXN$ (مربوط به حالت گازی) به طرف منحنی $JXMR$ (مربوط به حالت مایع) منحرف می‌شود. از آنجا، p_X مربوط به فشاری است که در آن تغییر حالت از گاز به مایع رخ می‌دهد. به تغییر حالت با تفصیل بیشتر بنگریم. فرض کنید که در شکل ۲.۶.۸ فشار تغییر حالت $p_A = p_X$ باشد. در این صورت A و B هر دو به نقطه X در شکل ۳.۶.۸ مربوط است. افزون بر آن، v_B حجم مولی گاز و v_A حجم مولی مایع در فشار و دمای تغییر حالت است. اگر در این شرایط کسر ξ از یک مول ماده در حالت گازی باشد، در این صورت حجم مولی کل v_{tot} عبارت است از

$$v_{tot} = \xi v_B + (1 - \xi)v_A \quad (۴.۶.۸)$$

در جریان تغییر حالت، حجم مولی کل به طور پیوسته از مقدار v_B برای گاز به مقدار v_A برای مایع تغییر می‌کند، چنانکه کسر ξ از ۱ به ۰ به صورت پیوسته تغییر می‌کند. در این فرایند البته یک تغییر آنتروپی و یک گرمای نهان وابسته به آن وجود خواهد داشت. در شکل ۲.۶.۸ خط افقی BDA که در طول آن تغییر حالت رخ می‌دهد، با این واقعیت مشخص می‌شود که

$$g_B = g_A \quad (۵.۶.۸)$$

یا به موجب (۳.۶.۸)، با توجه به این واقعیت که انتگرال

$$\int_{BNDJA} v dp = 0 \quad (۶.۶.۸)$$

هنگامی که در طول منحنی $BNDJA$ در شکل ۲.۶.۸ حساب شود. این انتگرال را می‌توان به چند بخش که سهم علامتهای مختلف را نشان می‌دهد، تقسیم کرد:

$$\int_B^N v dp + \int_N^D v dp + \int_D^J v dp + \int_J^A v dp = 0$$

$$\left(\int_B^N v dp - \int_D^N v dp \right) + \left(- \int_J^D v dp + \int_J^A v dp \right) = 0$$

یا

$$(DNB) \text{ مساحت} - (AJD) \text{ مساحت} = 0$$

که در آن مساحت (DNB) معرّف مساحت محصور به خط راست DB و منحنی DNB است و همین‌طور، مساحت (AJD) معرّف مساحت محصور به خط راست AD و منحنی AJD است. از آنجا، این نتیجه را خواهیم داشت که مکان هندسی خط تغییر حالت ADB در شکل ۲.۶.۸ با این شرط تعیین می‌شود که

$$\text{مساحت}(DNB) = \text{مساحت}(AJD) \quad (۷.۶.۸)$$

گوشزد تغییر مولی آنتروپی Δs و گرمای نهان وابسته l تبدیل را می‌توان، از معادله حالت تعیین کرد. چون T در تبدیل ثابت است، در نتیجه $dT = 0$ ، به‌سادگی داریم

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (۸.۶.۸)$$

که در آن یک رابطه ماکسول را در آخرین مرحله به‌کار برده‌ایم. در رفتن از A به B در شکل ۲.۶.۸، تغییر آنتروپی مربوط را در این صورت می‌توان با ارزیابی این انتگرال حساب کرد

$$\Delta s = s_B - s_A = \int_{AJDNB} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (۹.۶.۸)$$

منحنی مفروض برای دمای T و یک منحنی مجاور برای دمای $T + \delta T$ را در نظر بگیرید. در یک حجم مفروض v ، δp را اختلاف فشار میان این دو منحنی بگیرید. در این صورت (۹.۶.۸) را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$\Delta s = \frac{1}{\delta T} \int_{AJDNB} \delta p dv$$

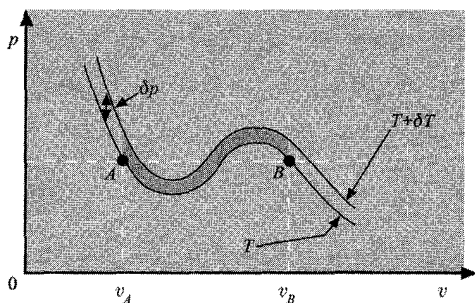
یا

$$\Delta s = \frac{1}{\delta T} [\text{مساحت میان همدمها در فاصله } v_A < v < v_B] \quad (۱۰.۶.۸)$$

این مساحتها در شکل ۴.۶.۸ سایه‌دار نشان داده شده‌اند.

این مساحت مثبت است، در نتیجه $\Delta s > 0$ یا $s_B > s_A$ ، یعنی آنتروپی گاز بزرگتر از آنتروپی مایع است. گرمای نهان به‌ارای هر مول که در تبدیل از مایع به گاز جذب می‌شود، به‌سادگی عبارت است از

$$l = T \Delta s \quad (۱۱.۶.۸)$$



شکل ۴.۶.۸. بستگی فشار p به یک حجم مولی v برای دو دمای اندکی متفاوت.

تغییر انرژی داخلی مولی دو حالت با رابطه کلی ترمودینامیک $T ds = de + p dv$ چنین داده می‌شود

$$\Delta \epsilon = l - p \Delta v \quad (۱۲.۶.۸)$$

چون T و p ثابت است. در اینجا $\Delta v = v_B - v_A$ و $\Delta \epsilon = \epsilon_B - \epsilon_A$ است.

اگر به دماهای بالاتر برویم، دو نقطه فرینه که در آنها $(\partial p / \partial v)_T = 0$ است (که در شکل ۲.۶.۸ با $v = v_1$ و $v = v_2$ نشان داده شده) به یکدیگر نزدیکتر می‌شود. این امر ایجاب می‌کند که تغییر حجم Δv در تغییر حالت کاهش یابد. اگر دما باز هم افزایش یابد به وضعیتی می‌رسیم که در آن دو نقطه فرینه v_1 و v_2 درست بر یکدیگر منطبق می‌شوند، به گونه‌ای که دیگر تغییر علامتی برای $(\partial p / \partial v)$ وجود ندارد، یعنی مشتق $(\partial p / \partial v)$ نیز صفر می‌شود. در این صورت، برای این نقطه $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$ همان طور که $(\partial p / \partial v)_T = 0$ است؛ پس این یک نقطه عطف روی منحنی $p v$ است. این نقطه یکتا (نقطه C در شکل ۱.۶.۸) "نقطه بحرانی" است و به مقادیر T و p مربوط است که دما، فشار و حجم بحرانی نام دارند. در اینجا تغییر حالت از میان رفته است و تغییر حجم Δv به صفر نزدیک می‌شود. * در دمای باز هم بالاتر، همه جا $(\partial p / \partial v)_T < 0$ است، در نتیجه تغییر حالتی وجود ندارد. در این صورت همیشه با یک شاره تک حالت بدون تمایز

* چون در نقطه بحرانی $(\partial p / \partial v)_T = 0$ است، از بحث پیشین ما، پس از (۲۲.۴.۸) نتیجه می‌گیریم که افت و خیزهای چگالی در این نقطه بسیار بزرگ می‌شود؛ یعنی ماده "نمی‌تواند کاملاً تصمیم بگیرد" که مایع باشد یا گاز.

واضحی میان گاز و مایع سروکار داریم. با افزایش فشار به‌طور پیوسته از وضعیت دارای حجم مولکولی بزرگتر v و تراکم‌پذیری بالا به وضعیت v کوچک و تراکم‌پذیری کم می‌رویم.

دستگاه با چندین مؤلفه؛ تعادل شیمیایی

۷.۸ رابطه‌های کلی برای دستگاه چند مؤلفه‌ای

دستگاهی را با انرژی E و حجم V در نظر بگیرید که از m گونه مولکول متفاوت تشکیل شده است. N_i را تعداد مولکولهای نوع i بگیرید. در این صورت آنتروپی دستگاه تابعی از این متغیرهاست:

$$S = S(E, V, N_1, N_2, \dots, N_m) \quad (۱.۷.۸)$$

البته کلیه این متغیرها می‌توانند در یک فرایند کلی تغییر کنند. برای مثال، تعداد مولکولهای هر نوع می‌توانند در نتیجه واکنشهای شیمیایی، تغییر کنند. در یک فرایند شبه‌ایستای کاملاً کلی، تغییر آنتروپی عبارت است از*

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{E,V,N} dN_i \quad (۲.۷.۸)$$

در اینجا اندیس N معرف این واقعیت است که کلیه عددهای $\{N_1, \dots, N_m\}$ در مشتق‌گیری جزئی ثابت مانده‌اند. در مورد مشتقی چون $(\partial S / \partial N_i)$ ، اندیس N معرف این واقعیت است که کلیه عددهای $\{N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_m\}$ بجز یک عدد N_i که نسبت به آن مشتق جزئی گرفته می‌شود، در مشتق جزئی گرفتن ثابت نگه‌داشته می‌شوند.

معادله (۲.۷.۸) یک گزاره کاملاً ریاضی است. اما در مورد ساده‌ای که کلیه اعداد N_i ثابت بمانند، رابطه کلی ترمودینامیک نشان می‌دهد که

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE + p dV}{T} \quad (۳.۷.۸)$$

در این شرایط در معادله (۲.۷.۸)، $dN_i = 0$ است؛ مقایسه ضرایب dE و dV در (۲.۷.۸) و (۳.۷.۸) در این صورت منجر می‌شود به

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} &= \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} &= \frac{p}{T} \end{aligned} \quad (۴.۷.۸)$$

* دستگاه در حالت کلی با برخی دستگاههای دیگر برهم‌کنش دارد. متغیرهای (۲.۷.۸) و رابطه‌های بعدی باید برای تعادل (یا محتمل‌ترین) وضع ارزیابی شود که در آن این متغیرها اصولاً برابر مقادیر میانگین آنها \bar{E} ، \bar{V} ، \bar{p} ، و غیره هستند. با این همه، ما خطهای میانگینها را بر روی این نشانه‌ها حذف خواهیم کرد.

کوته نوشت μ_j را وارد کنیم

$$\mu_j \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{E,V,N} \quad (5.7.8)$$

این کمیت μ_j "پتانسیل شیمیایی به‌ازای مولکول" نوع شیمیایی j ام نامیده می‌شود و چنان تعریف شده است که دارای ابعاد انرژی باشد. در این صورت (۲.۷.۸) را می‌توان بدین صورت نوشت

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad (6.7.8)$$

یا

$$\blacktriangleright \quad dE = T dS - p dV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad (7.7.8)$$

این درست تعمیمی از رابطه کلی $dE = T dS - p dV$ در موردی است که تعداد ذرات بتواند تغییر کند.

توجه کنید که پتانسیل شیمیایی را می‌توان به صورت‌های مختلف معادل (۵.۷.۸) نوشت. برای مثال، فرض کنید که کلیه متغیرها بجز N_j در (۷.۷.۸) ثابت نگه‌داشته شود. در این صورت $dS = dV = 0$ و $dN_i = 0$ برای $i \neq j$ است و (۷.۷.۸) به این رابطه می‌انجامد

$$\mu_j = \left(\frac{\partial E}{\partial N_j} \right)_{S,V,N} \quad (8.7.8)$$

به‌گونه‌ای دیگر، می‌توان (۷.۷.۸) را بدین صورت نوشت

$$d(E - TS) = dF = -S dT - p dV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (9.7.8)$$

اگر کلیه متغیرها بجز N_j ثابت نگه‌داشته شود، فوراً نتیجه می‌شود که

$$\mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T,V,N} \quad (10.7.8)$$

همچنین می‌توان (۷.۷.۸) را برحسب انرژی آزاد گیبس نوشت؛ از آنجا

$$d(E - TS + pV) = dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i \quad (11.7.8)$$

بنابراین، می‌توان نیز نوشت

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,p,N} \quad (12.7.8)$$

اگر تنها یک گونه شیمیایی موجود باشد، مثلاً نوع j ، در این صورت

$$G = G(T, p, N_j)$$

ولی G باید یک کمیت گسترده باشد. از آنجا، اگر کلیه پارامترهای متمرکز در یک عامل مقیاس α ضرب شود، یعنی اگر N_j در α ضرب شود، در این صورت G باید در همان عامل مقیاس α ضرب شود. از آنجا G باید با N_j متناسب باشد و می‌تواند بدین شکل نوشته شود

$$G(T, p, N_j) = N_j g'(T, p)$$

که در آن $g'(T, p)$ به N_j بستگی ندارد. در این صورت

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,p} = g'(T, p) \quad (۱۳.۷.۸)$$

یعنی پتانسیل شیمیایی به‌ازای هر مولکول درست برابر انرژی آزاد گیبس $g' = G/N_j$ به‌ازای هر مولکول است.

هنگامی که چند مؤلفه وجود دارد، $G = G(T, p, N_1, \dots, N_m)$ و به‌طور کلی

$$\mu_j \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,p,N} \neq \frac{G}{N_j}$$

گوشزد برای بررسی شرط اینکه مقیاس کمیتهای گسترده، به خوبی به نتیجه‌گیرهای زیر بینجامند، برای مثال، انرژی کل زیر را در نظر می‌گیریم

$$E = E(S, V, N_1, N_2, \dots, N_m) \quad (۱۴.۷.۸)$$

اگر کلیه متغیرهای متمرکز توسط یک عامل مقیاس افزایش یابند، معادله (۱۴.۷.۸) باید معتبر بماند. بدین معنی که اگر

$$S \rightarrow \alpha S, \quad V \rightarrow \alpha V, \quad N_i \rightarrow \alpha N_i$$

در این صورت باید داشته باشیم $E \rightarrow \alpha E$ از آنجا

$$E(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_m) = \alpha E(S, V, N_1, \dots, N_m) \quad (۱۵.۷.۸)$$

به‌ویژه فرض کنید

$$\alpha = 1 + \gamma$$

که در آن $|\gamma| \ll 1$ است. در این صورت سمت چپ (۱۵.۷.۸) می‌شود و $E(S + \gamma S, V + \gamma V, N_1 + \gamma N_1, \dots)$ می‌توان آن را پیرامون مقدار $E(S, V, N_1, \dots)$ خود، هنگامی که $\gamma = 0$ است، بسط داد. از آنجا، (۱۵.۷.۸) ایجاب می‌کند که

$$E + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \gamma S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \gamma V + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{S,V,N} \gamma N_i = (1 + \gamma) E$$

یا *

$$E = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} V + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{S,V,N} N_i \quad (۱۶.۷.۸)$$

اما مشتقها به‌دقت با ضریبهای به‌ترتیب dS, dV, dN_i در (۱۶.۷.۸) داده شده‌اند. بنابراین، (۱۶.۷.۸) معادل است با رابطه

$$E = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \quad (۱۷.۷.۸)$$

یا

► $G = E - TS + pV = \sum_i \mu_i N_i \quad (۱۸.۷.۸)$

اگر تنها یک تک‌نوع مولکول j وجود داشته باشد، (۱۸.۷.۸) به رابطه قبلی تبدیل می‌شود

$$\mu_j = \frac{G}{N_j}$$

معادله (۱۷.۷.۸) ایجاب می‌کند که

$$dE = TdS + SdT - p dV - V dp + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i$$

ولی چون (۷.۷.۸) نیز باید معتبر باشد، این نتیجه کلی به دست می‌آید

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (۱۹.۷.۸)$$

(این را "رابطه گیبس-دوهم" می‌نامند.)

۸.۸ بحث دیگری درباره تعادل حالتها

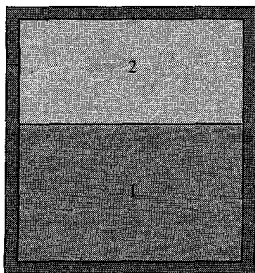
در بخش ۵.۸ مسئله تعادل میان دو حالت را در شرایطی بررسی کردیم که دستگاه با منبع گرمای در دما و فشار ثابت در تعادل بود. بد نیست که این مسئله را از دیدگاه تا اندازه‌ای کلی‌تر، با در نظر گرفتن کل دستگاه منزوی بررسی کنیم بحث ما بسط مستقیم مطالبی است که در انتهای بخش ۹.۳ به کار بردیم.

N مولکول را در نظر بگیرید که ماده‌ای متشکل از دو حالت ۱ و ۲ را نشان دهد. کل دستگاه منزوی است، به گونه‌ای که انرژی E و حجم V آن هر دو ثابت است. N_i مولکول از ماده را در حالت i در نظر بگیرید و انرژی این حالت را با E_i و حجم آن را با V_i نشان دهید. در این صورت دارای این شرایط پایستگی زیر هستیم

$$\left. \begin{aligned} E_1 + E_2 &= E = \text{عدد ثابت} \\ V_1 + V_2 &= V = \text{عدد ثابت} \\ N_1 + N_2 &= N = \text{عدد ثابت} \end{aligned} \right\} \quad (۱.۸.۸)$$

آنتروپی کل دستگاه (یا تعداد کل حالت‌های دست‌یافتنی برای دستگاه کل) تابعی از این پارامترهاست. شرایط تعادل مربوط به محتمل‌ترین وضعیت آن است که آنتروپی بیشینه باشد، یعنی که

$$S = S(E_1, V_1, N_1; E_2, V_2, N_2) = \text{بیشینه} \quad (۲.۸.۸)$$



شکل ۱.۸.۸ تعادل میان دو حالت تشکیل‌دهنده دستگاهی منزوی با انرژی کل و حجم کل ثابت.

$$S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$

که در آن S_i آنتروپی حالت i است. از آنجا شرط بیشینه (۲.۸.۸) منجر می‌شود به

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad (3.8.8)$$

مشروط به شرطهای (۱.۸.۸) که به شکل دیفرانسیلی عبارت است از

$$\left. \begin{aligned} dE_1 + dE_2 &= 0 \\ dV_1 + dV_2 &= 0 \\ dN_1 + dN_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.8.8)$$

با به‌کار بردن رابطه (۶.۷.۸) برای هر حالت، (۳.۸.۸) به‌دست می‌دهد

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} dE_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 \right) + \left(\frac{1}{T_2} dE_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 \right) = 0$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1 = 0 \quad (5.8.8)$$

که در آن شرایط پایستگی (۴.۸.۸) را به‌کار برده‌ایم. چون (۵.۸.۸) برای تغییرهای اختیاری dE_1 ، dV_1 و dN_1 معتبر است، درمی‌یابیم که ضرایب تمام این دیفرانسیلها باید جداگانه صفر شوند. در نتیجه به‌دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} &= 0 \\ \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} &= 0 \\ \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} &= 0 \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ p_1 &= p_2 \\ \mu_1 &= \mu_2 \end{aligned} \right\} \quad (6.8.8)$$

اینها شرایط لازم برای تعادل میان دو حالت و بازتاب معادله‌های پایستگی (۱.۸.۸) هستند. رابطه‌های (۶.۸.۸) نشان می‌دهد که دماها و فشار حالتها، همان‌طور که انتظار داریم، باید برابر باشند. شرط آنکه پتانسیلهای شیمیایی نیز برابر باشند، ممکن است تا این اندازه شناخته شده نباشد. اما چون هر حالت شامل یک تک‌مولفه است، از (۱۳.۷.۸) نتیجه می‌شود که $\mu_i = g'_i$ پتانسیل شیمیایی به‌ازای هر مولکول حالت i است. بنابراین، آخرین رابطه (۶.۸.۸) معادل است با

$$g'_1 = g'_2 \quad (7.8.8)$$

از آنجا شرط (۴.۵.۸) را بازمی‌یابیم.

گوشزد در بخش ۵.۸ انرژی آزاد به‌ازای مول g گیس را به‌کار بردیم؛ از آنجا، $g_i = N_a g'_i$ است که در آن N_a عدد آووگادروست. به همین ترتیب، گاهی مفید است که پتانسیل شیمیایی به‌ازای هر مول تعریف شود. این کمیت با $(\partial G / \partial \nu_i)$ داده می‌شود؛ چون $\nu_i = N_i / N_a$ است، این پتانسیل شیمیایی N_a برابر پتانسیل شیمیایی به‌ازای مولکول $(\partial G / \partial N_i)$ متناظر با آن است.

می‌توان به‌آسانی استدلالهای این بخش را برای بیان تعادل میان حالت‌های شامل چندین مؤلفه، گسترش داد، یا افت‌وخیزهای تعداد ذرات موجود هر حالت را حساب کرد. سرانجام، توجه به استازام‌های ماکروسکوپی این بحث مفید است. می‌توان شرط تعادل (۶.۸.۸) یا (۷.۸.۸) را در نظر گرفت و آن را بدین شکل نوشت

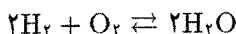
$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (8.8.8)$$

که در آن پتانسیلهای شیمیایی برحسب T و p بیان شده است. اکنون، حداقل به‌طور اصولی می‌دانیم که چگونه مکانیک آماری را به‌کار ببریم تا تابعهای ترمودینامیکی نظیر آنترپی S را برای هر حالت حساب کنیم. در این صورت، می‌توان به محاسبه پتانسیل شیمیایی p برای هر حالت پرداخت (مثلاً، بنابر تعریف (۵.۷.۸) آن) و می‌توانیم آن را برحسب T و p بیان کنیم. نتیجه یک معادله به‌صورت (۸.۸.۸) است که می‌توان آن را حل کرد و p را برحسب T به‌دست آورد. با این روش، برای مثال می‌توان از اصول اولیه برای محاسبه فشار یک ماده در دمای مفروض شروع کرد. تنها دشواری این محاسبه ارزیابی تابع پارش برای هر حالت است. این محاسبه فشار بخار را در فصل آینده نشان خواهیم داد.

۹.۸ شرایط کلی برای تعادل شیمیایی

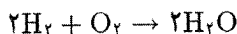
دستگاه همگنی (مركب از یک تک حالت) را که شامل m گونه مختلف مولکولی است در نظر بگیرید. نماد شیمیایی این مولکولها را با B_1, B_2, \dots, B_m نشان می‌دهیم. فرض کنید که امکان وقوع نوعی واکنش شیمیایی میان این مولکولها وجود دارد که به موجب آن مولکولها به یکدیگر تبدیل می‌شوند. این تبدیل شیمیایی باید با پایستگی تعداد کل اتمهای هر نوع سازگار باشد. یک معادله شیمیایی کاملاً متوازن، این شرایط پایستگی را دقیقاً بیان می‌کند.

مثال فرض کنید که دستگاه متشکل از مولکولهای H_2, O_2, H_2O در حالت گازی است. امکان تبدیل مولکولها به یکدیگر از طریق این واکنش وجود دارد



این معادله شیمیایی به خوبی متوازن به گونه‌ای است که تعداد کل اتمهای H در طرف چپ و طرف راست یکسان باشد، همین‌طور تعداد کل اتمهای O.

ضریب B_i در معادله شیمیایی را با b_i نشان دهید؛ از آنجا، b_i عدد درست کوچکی است که تعداد مولکولهای B_i دخیل در تبدیل را مشخص می‌کند. برای سهولت، این قرارداد را می‌پذیریم که اگر فرض کنیم واکنش شیمیایی به دلخواه در یک جهت صورت گیرد، برای هر مولکول "حاصل" که به عنوان نتیجه واکنش شیمیایی تشکیل می‌شود، b_i را مثبت در نظر می‌گیریم و برای هر مولکول "واکنش دهنده" که در نتیجه واکنش ناپدید شود، b_i را منفی در نظر می‌گیریم. برای مثال، واکنش



به صورت استاندارد زیر نوشته می‌شود

$$-2H_2 - O_2 + 2H_2O = 0 \quad (1.9.8)$$

در این صورت، یک معادله شیمیایی کلی را می‌توان بدین شکل نوشت:

$$\sum_{i=1}^m b_i B_i = 0 \quad (2.9.8)$$

تعداد مولکولهای B_i موجود در دستگاه را با N_i نشان دهید. تعداد N_i ها می‌تواند بر اثر واکنش شیمیایی میان مولکولها تغییر کند. ولی این تغییر نمی‌تواند به دلخواه باشد، زیرا پایستگی اتمها ایجاب می‌کند که معادله (۲.۹.۸) برقرار باشد. در نتیجه، تغییر تعداد N_i ها باید با تعداد مولکولهایی که در معادله متوازن (۲.۹.۸) ظاهر می‌شود، متناسب باشد؛ یعنی،

$$dN_i = \lambda b_i \quad \text{برای کلیه } i \text{ ها} \quad (۳.۹.۸)$$

که در آن λ ثابت تناسب است. در اینجا برای مولکولهای حاصل از واکنش $dN_i > 0$ و برای مولکولهایی که در نتیجه آزمایش ناپدید می‌شوند $dN_i < 0$ است.

مثال در واکنش (۱.۹.۸) تعداد مولکولهای N_{O_2} ، N_{H_2} ، N_{H_2O} تنها طوری تغییر می‌کند که تغییر این اعداد به نسبت‌های زیر باشد

$$dN_{H_2O} : dN_{H_2} : dN_{O_2} = 2 : -2 : -1$$

اکنون هر وضعیت تعادلی را در نظر بگیرید که در آن مولکولهای محصور در یک محفظه منزوی به حجم V بتوانند بنا بر واکنش (۲.۹.۸) با یکدیگر به صورت شیمیایی واکنش کنند. E را انرژی کل دستگاه در نظر بگیرید. در این صورت، شرط تعادل عبارت است از

$$S = S(E, V, N_1, \dots, N_m) = \text{بیشینه} \quad (۴.۹.۸)$$

یا

$$dS = 0 \quad (۵.۹.۸)$$

تحت شرایط مفروض حجم و انرژی ثابت، این شرط به موجب (۶.۷.۸) می‌شود

$$\sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = 0 \quad (۶.۹.۸)$$

با به کار بردن این واقعیت که تغییرات dN_i باید از معادله شیمیایی (۲.۹.۸)، یعنی محدودیت (۳.۹.۸) پیروی کند، شرط (۶.۹.۸) در این صورت به سادگی می‌شود

$$\sum_{i=1}^m b_i \mu_i = 0 \quad (۷.۹.۸)$$

این شرط کلی تعادل شیمیایی است.

گوشد: اگر فرض کرده بودیم که واکنش در شرایط دمای T و حجم V ثابت انجام می‌گیرد. در این صورت، شرط کمینه بودن F یا $dF = 0$ در این شرایط، با توجه به (۹.۷.۸) باز به (۶.۹.۸) و (۷.۹.۸) می‌انجامید. همین‌طور، برای واکنشی در دمای T و فشار p ثابت، شرط اینکه G کمینه باشد یا $dG = 0$ ، با توجه به (۱۱.۷.۸)، باز هم به (۶.۹.۸) و (۷.۹.۸) می‌انجامید.

پتانسیل شیمیایی μ_i تابعی از متغیرهای توصیف‌کننده دستگاه است. برای مثال، $\mu_i = \mu_i(E, V, N_1, \dots, N_m)$ است اگر E و V به‌عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شود یا $\mu_i = \mu_i(T, V, N_1, \dots, N_m)$ است اگر T و V به‌عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شود. بدین ترتیب، شرط (۷.۹.۸) وضعیت تعادل، ارتباط معینی را میان میانگین N_i مولکولهای هر نوع ایجاب می‌کند. چون ترمودینامیک آماری محاسبهٔ تابعهای ترمودینامیک مانند آنترپی S را امکان‌پذیر می‌سازد، محاسبهٔ پتانسیلهای شیمیایی μ_i و در نتیجه استنتاج صریح ارتباط میان N_1, \dots, N_m موجود در شرط (۷.۹.۸) را ممکن می‌سازد. در بخش بعد به این محاسبه می‌پردازیم.

۱۰.۸ تعادل شیمیایی میان گازهای کامل

واکنش شیمیایی (۲.۹.۸) را در نظر بگیرید که می‌تواند بین m نوع مولکول متفاوت روی دهد. فرض کنید که این گونه‌ها که می‌توان آنها را کامل در نظر گرفت، در محفظه‌ای به حجم V در دمای مطلق T محصور شده‌اند. رابطهٔ میان تعداد میانگین مولکولهای واکنش‌کننده در این وضعیت چیست؟

به این پرسش می‌توان با بهره‌گیری از شرط (۷.۹.۸) فوراً به‌طور صریح پاسخ داد. به بیان دیگر، فرض کنید انرژی آزاد این مخلوط گازها معلوم است

$$F = F(T, V, N_1, \dots, N_m)$$

اگر در دمای T و حجم V ثابت مشخصی، تبدیلی را در نظر بگیریم که در آن طبق معادلهٔ شیمیایی (۲.۹.۸)، $|b_i|$ ی هر یک از مولکولهای واکنش‌دهنده به b_i ی هر مولکول تولیدشده تبدیل شوند، در این صورت تغییر کوچک انرژی آزاد ΔF مربوطه چنین داده می‌شود

$$\Delta F = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N} b_i = \sum_i \mu_i b_i \quad (۱۰.۸)$$

در اینجا

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N} \quad (۲.۱۰.۸)$$

طبق رابطه (۱۰.۷.۸)، درست پتانسیل شیمیایی گونه i است و مانند خود F ، تابعی از متغیرهای T, V, N_1, \dots, N_m است. در تعادل، انرژی آزاد F کمینه است، در نتیجه (۱.۱۰.۸) به شرط شناخته شده (۷.۹.۸) می‌انجامد:

$$\Delta F = \sum_i b_i \mu_i = 0 \quad (۳.۱۰.۸)$$

در این صورت، آنچه باقی می‌ماند صرفاً محاسبه F و در نتیجه پتانسیل‌های شیمیایی μ_i این مخلوط گازهاست.

محاسبه پتانسیل شیمیایی بازگازها را در دمای به اندازه کافی بالا و با چگالی به اندازه کافی کم در نظر می‌گیریم به طوری که حرکت انتقالی آنها را بتوان به صورت کلاسیک بررسی کرد. حالت‌های ممکن مولکول k ام را با s_k نشانه‌گذاری کنید و انرژی مولکول در این حالت را با $\epsilon_k(s_k)$ نشان دهید. چون برهم‌کنش ناچیزی میان مولکولها وجود دارد، انرژی کل گاز در یکی از حالت‌های آن را می‌توان همیشه به صورت یک جمع نوشت

$$E = \epsilon_1(s_1) + \epsilon_2(s_2) + \epsilon_3(s_3) + \dots$$

که در آن تعداد جمله‌ها برابر با تعداد کل مولکولهاست. در این صورت تابع پارش (با در نظر گرفتن تمیزپذیر بودن کلیه مولکولها) می‌شود

$$Z' = \sum_{s_1, s_2, s_3} e^{-\beta[\epsilon_1(s_1) + \epsilon_2(s_2) + \dots]}$$

که مجموعیابی بر روی کلیه حالت‌های هر مولکول صورت می‌گیرد. طبق معمول، این تابع به صورت حاصلضرب عاملها در می‌آید

$$Z' = \left(\sum_{s_1} e^{-\beta \epsilon(s_1)} \right) \left(\sum_{s_2} e^{-\beta \epsilon(s_2)} \right) \dots \quad (۴.۱۰.۸)$$

در این حاصلضرب، ما با N_i عامل مساوی برای هر مولکول نوع i سروکار خواهیم داشت که هر یک از این عاملها برابرند با

$$\zeta_i \equiv \sum_s e^{-\beta \epsilon(s)} \quad (۵.۱۰.۸)$$

که در آن جمع بر روی کلیه حالت‌های s و انرژی‌های مربوط به یک مولکول نوع i است. از آنجا، (۴.۱۰.۸) به‌سادگی می‌شود

$$Z' = \zeta_1^{N_1} \zeta_2^{N_2} \dots \zeta_m^{N_m} \quad (6.10.8)$$

در اینجا همه حالت‌های مشخص گاز را که تنها تفاوت آنها در جایگشت مولکول‌های یکسان است، شمرده‌ایم. چنانکه در بخش ۳.۷ دیدیم، شمارش این حالت‌های گاز به‌صورت متمایز، خطا (پارادوکس گیبس) و با تمیзнаپذیر بودن مولکول‌ها در مکانیک کوانتومی ناسازگار است. بنابراین، برای به‌دست آوردن تابع پارش صحیح Z ، عبارت (۶.۱۰.۸) را باید بر $(N_1! N_2! \dots N_m!)$ جایگشت ممکن مولکول‌های یکسان میان خود، تقسیم کرد. از آنجا به‌دست می‌آید

$$Z = \frac{\zeta_1^{N_1} \zeta_2^{N_2} \dots \zeta_m^{N_m}}{N_1! N_2! \dots N_m!} \quad (7.10.8)$$

این رابطه را می‌توان چنین نیز نوشت

$$\blacktriangleright \quad Z = Z_1 Z_2 \dots Z_m \quad (8.10.8)$$

که در آن

$$\blacktriangleright \quad Z_i = \frac{\zeta_i^{N_i}}{N_i!} \quad (9.10.8)$$

تابع پارش گازی متشکل از N_i مولکول است که حجم V را به‌تنهایی در نبود کلیه گازهای دیگر اشغال می‌کند.

چند نتیجه مهم از (۸.۱۰.۸) به‌دست می‌آید؛ یعنی از این رابطه

$$\ln Z = \sum_i \ln Z_i \quad (10.10.8)$$

این نتایج همگی بازتاب این واقعیت است که مولکول‌ها به‌صورت ضعیفی برهم‌کنش می‌کنند به‌گونه‌ای که توابع ترمودینامیک به‌سادگی جمع می‌شوند. برای مثال، چون انرژی میانگین یک دستگاه به‌طور کلی با $\bar{E} = (-\partial \ln Z / \partial \beta)$ داده می‌شود، از (۱۰.۱۰.۸) نتیجه می‌گیریم که

$$\bar{E}(T, V) = \sum_i \bar{E}_i(T, V) \quad (11.10.8)$$

که در آن \bar{E}_i انرژی میانگین گاز i ام است که به‌تنهایی حجم مفروض را اشغال کرده است. همین‌طور، چون فشار میانگین یک دستگاه به‌طور کلی با $\bar{p} = \beta^{-1}(\partial \ln Z / \partial V)$ داده می‌شود، از (۱۰.۱۰.۸) نتیجه می‌شود که

$$\bar{p} = \sum_i \bar{p}_i \quad (۱۲.۱۰.۸)$$

که در آن \bar{p}_i فشار میانگینی است که گاز i ام اعمال می‌کند اگر حجم مفروض V را به‌تنهایی اشغال کرده باشد. این کمیت \bar{p}_i "فشار جزئی گاز i ام" نامیده می‌شود.

قبلاً معادلهٔ حالت را برای یک تک‌گاز به‌دست آورده‌ایم؛ یعنی برای گاز i ام که حجم V را به‌تنهایی اشغال کرده است

$$n_i \equiv \frac{N_i}{V} \quad \bar{p}_i = n_i kT \quad (۱۳.۱۰.۸)$$

بنابراین (۱۲.۱۰.۸) بلافاصله معادلهٔ حالت را برای مخلوط گاز به‌دست می‌دهد

$$n \equiv \sum_{i=1}^m n_i \quad \text{که در آن} \quad \bar{p} = nkT \quad (۱۴.۱۰.۸)$$

چون انرژی آزاد هلمهولتز کاملاً به‌طور کلی با رابطهٔ $F = -kT \ln Z$ داده می‌شود، از (۱۰.۱۰.۸) نتیجه می‌شود که

$$F(T, V) = \sum_i F_i(T, V) \quad (۱۵.۱۰.۸)$$

که در آن F_i انرژی آزاد گاز i ام به‌تنهایی است. چون $F = \bar{E} - TS$ است، (۱۱.۱۰.۸) و (۱۴.۱۰.۸) نیز جمعی بودن آنتروپیها را برقرار می‌سازد

$$S(T, V) = \sum_i S_i(T, V) \quad (۱۶.۱۰.۸)$$

که در آن S_i آنتروپی گاز i ام است که حجم مفروض V را به‌تنهایی اشغال کرده است. اکنون به محاسبهٔ پتانسیل شیمیایی می‌پردازیم. بنابر (۹.۱۰.۸)، داریم

$$\ln Z_i = N_i \ln \zeta_i - \ln N_i!$$

که در آن $\zeta_i = \zeta_i(T, V)$ تابع پارش (۵.۱۰.۸) برای یک تک مولکول است و در نتیجه شامل N_i نیست. با به کار بردن (۹.۶.۶) و (۱۰.۱۰.۸)، به دست می آوریم

$$F = -kT \ln Z = -kT \sum_i (N_i \ln \zeta_i - \ln N_i!)$$

یا

$$F = -kT \sum_i N_i (\ln \zeta_i - \ln N_i + 1) \quad (۱۷.۱۰.۸)$$

که در آن از فرمول استرلینگ $\ln N! = N \ln N - N$ استفاده کرده ایم. چون

$$\frac{\partial \ln(N!)}{\partial N} = \ln N$$

نتیجه ای که قبلاً در (۹.۵.۱) دیده شده، از (۲.۱۰.۸) نتیجه می گیریم که پتانسیل شیمیایی مولکول نوع j ام به سادگی عبارت است از

$$\mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T, V, N} = -kT (\ln \zeta_j - \ln N_j)$$

یا

$$\mu_j = -kT \ln \frac{\zeta_j}{N_j} \quad (۱۸.۱۰.۸)$$

قانون اثر جرم بنا بر (۱.۱۰.۸) تغییر انرژی آزاد در واکنش در این صورت برابر است با

$$\Delta F = -kT \sum_i b_i (\ln \zeta_i - \ln N_i) = \Delta F_0 + kT \sum_i b_i \ln N_i \quad (۱۹.۱۰.۸)$$

که در آن

$$\Delta F_0 \equiv -kT \sum_i b_i \ln \zeta_i \quad (۲۰.۱۰.۸)$$

کمیتی است (موسوم به "تغییر انرژی آزاد معیار واکنش") که به T و V بستگی دارد، اما تابع تعداد N_i مولکولهای موجود نیست. در این صورت، شرط تعادل (۳.۱۰.۸) به صورت زیر در می آید

$$\Delta F = \Delta F_0 + kT \sum_i b_i \ln N_i = 0$$

$$\sum_i \ln N_i^{b_i} = \ln(N_1^{b_1} N_2^{b_2} \dots N_m^{b_m}) = -\frac{\Delta F_0}{kT}$$

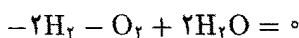
$$N_1^{b_1} N_2^{b_2} \dots N_m^{b_m} = K_N(T, V) \quad (21.10.8)$$

که در آن

$$K_N(T, V) \equiv e^{-\Delta F_0/kT} = \zeta_1^{b_1} \zeta_2^{b_2} \dots \zeta_m^{b_m} \quad (22.10.8)$$

کمیت K_N مستقل از تعداد مولکولهای موجود است و "ثابت تعادل" نامیده می‌شود؛ این تابع از طریق بستگی تابعهای پارش مولکولی ζ_i به T و V بستگی دارد. معادله (۲۱.۱۰.۸) رابطه صریح مطلوب میان تعداد میانگین مولکولهای حاضر در تعادل است؛ این معادله "قانون اثر جرم" نام دارد و احتمالاً از شیمی مقدماتی با آن آشنا هستید.

مثال واکنش (۱.۹.۸) را در حالت گازی در نظر بگیرید



قانون عمل جرم (۲۱.۱۰.۸) در این صورت می‌شود

$$N_{\text{H}_2}^{-2} N_{\text{O}_2}^{-1} N_{\text{H}_2\text{O}}^2 = K_N$$

یا

$$\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^2}{N_{\text{H}_2}^2 N_{\text{O}_2}} = K_N(T, V)$$

توجه کنید که (۲۲.۱۰.۸) عبارت صریحی را برای شرط تعادل K_N برحسب تابعهای پارش ζ_i برای هر نوع مولکول به دست می‌دهد. بنابراین K_N را می‌توان از اصول اولیه حساب کرد اگر مولکولها به اندازه کافی ساده باشد تا تابع ζ_i (۵.۱۰.۸) را بتوان با دانستن حالت‌های کوانتومی یک تک‌مولکول ارزیابی کرد. حتی هنگامی که مولکولها پیچیده‌تر هستند، هنوز می‌توان داده‌های طیف نمایی را برای به دست آوردن ترازهای انرژی به کار برد و در نتیجه ζ_i و ثابت تعادل K_N را محاسبه کرد.

گوشزد توجه کنید که عامل $N_i!$ موجود در (۹.۱۰.۸) برای به حساب آوردن تمیزناپذیر بودن مولکولها، برای کل نظریه مطلقاً ضروری است. اگر این عامل وجود نداشت، تنها به سادگی

داشته‌یم $\ln Z = \sum N_i \ln \zeta_i$ و در نتیجه پتانسیل شیمیایی مستقل از N_j ، می‌شد
 بنابراین، $\mu_j = -kT \ln \zeta_j$. بنابراین، (۳.۱۰.۸) ابداً رابطه‌ای میان تعداد به دست نمی‌داد. بنابراین
 مشکلات کلاسیک که پارادوکس گیبس نمونه‌ای از آن است در سراسر بحث به بی‌معنایی
 می‌انجامد.

بد نیست به ویژگی ساده‌کننده $\zeta_i(T, V)$ ، مانند (۶.۲.۷)، توجه شود که به سادگی با V متناسب
 است. در واقع، (۵.۱۰.۸) را می‌توان نوشت

$$\zeta_i \propto \int d^3r \int d^3p e^{-\beta p^2/2m} \sum_s e^{-\beta \epsilon_s(\text{int})}$$

که در آن بخش انتقالی تابع پارش را به طور کلاسیک محاسبه کرده‌ایم. (جمع باقی‌مانده بر روی
 حالت‌های حرکت داخلی، هم ارتعاش و هم دوران است، اگر مولکول تک‌اتمی نباشد.) در اینجا، محل
 مرکز جرم r فقط در انتگرال $\int d^3r$ وجود دارد که به حجم V می‌انجامد. از آنجا می‌توان نوشت

$$\zeta_i(V, T) = V \zeta'_i(T) \quad (۲۳.۱۰.۸)$$

که در آن ζ'_i تنها به T بستگی دارد. بنابراین پتانسیل شیمیایی (۱۸.۱۰.۸) می‌شود

$$\mu_j = -kT \ln \frac{\zeta'_j}{n_j} \quad (۲۴.۱۰.۸)$$

که در آن $n_j = N_j/V$ تعداد مولکول‌های نوع j در واحد حجم است.
 شرط تعادل اساسی (۳.۱۰.۸) را می‌توان در این صورت به طور ساده‌تر نوشت

$$\sum_i b_i \ln n_i = \sum_i b_i \ln \zeta'_i$$

یا

$$n_1^{b_1} n_2^{b_2} \dots n_m^{b_m} = K_n(T) \quad (۲۵.۱۰.۸)$$

که در آن

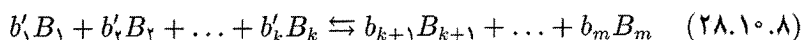
$$K_n(T) = \zeta_1^{b_1} \zeta_2^{b_2} \dots \zeta_m^{b_m} \quad (۲۶.۱۰.۸)$$

و ثابت تعادل $K_n(T)$ تنها به دما بستگی دارد.

بنابر (۲۲.۱۰.۸) و (۲۶.۱۰.۸) این رابطه را داریم

$$b \equiv \sum_{i=1}^m b_i \quad \text{که در آن} \quad K_N(T, V) = V^b K_n(T) \quad (27.10.8)$$

گوشرد قانون عمل جرم (۲۵.۱۰.۸) را می‌توان به صورت جنبشی تفصیلی تفسیر کرد. واکنش (۲.۹.۸) را به این شکل بنویسد



که در آن $i = 1, \dots, k$ به k نوع مولکول واکنش دهنده (با $b'_i \equiv -b_i > 0$) مربوط می‌شود و $m, \dots, k+1, i$ به $(m-k)$ نوع مولکول باقیمانده را نشان می‌دهد. احتمال P_+ در واحد زمان اینکه واکنش (۲۸.۱۰.۸) از چپ به راست رخ دهد باید با احتمال روبه‌رو شدن همزمان در یک جزء حجم $b'_1 B_1$ مولکول، $b'_2 B_2$ مولکول، $\dots, b'_k B_k$ مولکول، متناسب باشد. چون مولکولهای یک گاز کامل به‌طور آماری مستقل هستند، احتمال وجود مولکول i در جزء حجم به‌سادگی با n_i متناسب است و احتمال P_+ می‌شود

$$P_+ = K_+(T) n_1^{b'_1} n_2^{b'_2} \dots n_k^{b'_k}$$

که در آن $K_+(T)$ عدد ثابتی است که می‌تواند به T بستگی داشته باشد. همین‌طور، P_- در واحد زمان برای آنکه واکنش (۲۸.۱۰.۸) از راست به چپ رخ دهد، باید با احتمال مواجه شدن همزمان $b_{k+1} B_{k+1}$ مولکول، $\dots, b_m B_m$ مولکول، متناسب باشد، یعنی،

$$P_- = K_-(T) n_{k+1}^{b_{k+1}} n_{k+2}^{b_{k+2}} \dots n_m^{b_m}$$

در تعادل باید داشت

$$P_+ = P_-$$

بنابراین نتیجه می‌شود

$$\frac{n_{k+1}^{b_{k+1}} n_{k+2}^{b_{k+2}} \dots n_m^{b_m}}{n_1^{b'_1} n_2^{b'_2} \dots n_k^{b'_k}} = \frac{K_+(T)}{K_-(T)}$$

که شکل آن با (۲۵.۱۰.۸) یکسان است.

وابستگی ثابت تعادل به دما رابطه (۲۲.۱۰.۸) به طور صریح به دست می‌دهد

$$\ln K_N(T, V) = -\frac{\Delta F.}{kT} \quad (29.10.8)$$

بنابراین

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\Delta F.}{kT}\right) = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{V,N} \frac{\Delta F}{kT} \quad (30.10.8)$$

آخرین عبارت از (۱۹.۱۰.۸) به دست می‌آید، زیرا ΔF و $\Delta F.$ تنها در عبارتی شامل تعداد N_i تفاوت دارد و چون همان‌طور که مشتق‌گیری از $\Delta F/kT$ نشان می‌دهد، این تعداد ثابت فرض شده است. بنابراین

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{kT^2} \Delta F - \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (31.10.8)$$

اما

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial}{\partial T}\right) \Delta F &= -\sum_i \left(\frac{\partial}{\partial T}\right) \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right) b_i = -\sum_i \left(\frac{\partial}{\partial N_i}\right) \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) b_i \\ &= \sum \frac{\partial S}{\partial N_i} b_i \equiv \Delta S \end{aligned}$$

در اینجا رابطه کلی را به کار برده‌ایم که بنابر (۹.۷.۸) ایجاب می‌کند.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S$$

و تغییر آنتروپی واکنش را به ΔS نشان داده‌ایم که $|b_i|$ هر یک از مولکولهای واکنش‌دهنده به b_i هر یک از مولکولهای محصول تبدیل شده است. بنابراین (۳۱.۱۰.۸) می‌شود

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{kT^2} (\Delta F + T\Delta S) = \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (32.10.8)$$

زیرا $F \equiv E - TS$ است؛ از آنجا، $\Delta E = \Delta(F + TS)$ به سادگی افزایش انرژی میانگین در واکنش است. چون واکنش در حجم ثابت صورت می‌گیرد، ΔE گرمای جذب شده در واکنش، هنگامی که $|b_i|$ هر یک از مولکولهای واکنش‌دهنده به b_i هر یک از مولکولهای محصول تبدیل می‌شود، نیز هست.

چون تفاوت K_n با K_N تنها در یک عامل شامل حجم V است، (۳۲.۱۰.۸) به طور معادل ایجاب می‌کند که

$$\frac{d \ln K_n}{dT} = \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (33.10.8)$$

اگر $\Delta E > 0$ باشد، (۳۲.۱۰.۸) نشان می‌دهد که K_N به هنگام افزایش T ، ترقی می‌کند. این نتیجه باز با آنچه از اصل لوشاتلیه انتظار می‌رفت، سازگار است. هنگامی که $E > 0$ است، گرما در نتیجه واکنش جذب می‌شود. در این صورت، اگر دمای T افزایش یابد، مولکولهای بیشتری باید تولید شود تا گرما را جذب کنند و در نتیجه دمای اولیه برقرار شود. از آنجا، K_N باید افزایش یابد.

پیشنهاد برای مطالعه بیشتر

شرایط پایداری

H. B. Callen: "Thermodynamics," chap. 8, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

افت و خیزهای کمیتهای ترمودینامیکی

L. D. Landau and E. M. Lifshitz: "Statistical Physics," secs. 109-111, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1959.

تبدیل فاز

M. W. Zemansky: "Heat and Thermodynamics," 4th ed., chap. 15, McGraw-Hill Book Company, New York, 1957.

W. P. Allis and M. A. Herlin: "Thermodynamics and Statistical Mechanics," secs. 33-36, McGraw-Hill Book Company, New York, 1952.

H. B. Callen: "Thermodynamics," chap. 9, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

A. B. Pippard: "The Elements of Classical Thermodynamics," chaps. 8 and 9, Cambridge University Press, Cambridge, 1957. (Includes a good discussion of "higher-order" phase transformations.)

تعادل شیمیایی

M. W. Zemansky: "Heat and Thermodynamics," 4th ed., chaps. 17 and 18, McGraw-Hill Book Company, New York, 1957.

H. B. Callen: "Thermodynamics," chap. 12, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

T. L. Hill: "An Introduction to Statistical Thermodynamics," chap. 10, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1960.

J. F. Lee, F. W. Sears, and D. L. Turcotte: "Statistical Thermodynamics," chap. 13, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963.

مسائل

۱.۸ در یک ماده همگن (مانند مایع یا گاز) در دمای T ، توجه خود را به بخش کوچکی به جرم M معطوف کنید. این بخش کوچک با بقیه ماده در تعادل است و به اندازه کافی بزرگ است که

ماکروسکوپی باشد و بتواند با حجم V و دمای T مشخص شود. احتمال $\mathcal{P}(V, T)dV dT$ را که حجم این بخش بین V و $V+dV$ و دمای آن بین T و $T+dT$ باشد را حساب کنید. پاسخ را برحسب تراکم پذیری κ ی ماده، چگالی آن ρ_0 و گرمای ویژه به ازای هر گرم آن c_V در دمای ثابت، بیان کنید.

۲.۸ فشار بخار p (برحسب میلی متر جیوه) برای آمونیاک جامد با $\ln p = 23.03 - 3754/T$ و برای آمونیاک مایع با $\ln p = 19.49 - 3063/T$ داده می شود.

(الف) دمای نقطه سه گانه چقدر است؟

(ب) گرمای نهان تصعید و تبخیر در نقطه سه گانه چقدر است؟

(ج) گرمای نهان ذوب در نقطه سه گانه چیست؟

۳.۸ یک ماده ساده به وزن مولکولی μ دارای نقطه سه گانه ای در دمای مطلق T_0 و فشار p_0 است. در این نقطه، چگالی جامد و مایع به ترتیب ρ_l و ρ_s است، در حالی که بخار را می توان با یک گاز کامل رقیق تقریب زد. اگر در این نقطه سه گانه شیب منحنی ذوب $(dp/dT)_m$ و شیب منحنی تبخیر $(dp/dT)_v$ باشد، شیب $(dp/dT)_s$ منحنی تصعید جامد چیست؟

۴.۸ هلیوم تا صفر مطلق در فشار جو مایع می ماند، ولی در فشار به اندازه کافی بالا جامد می شود. چگالی جامد طبق معمول بیشتر از چگالی مایع است. خط تعادل فاز میان جامد و مایع را در نظر بگیرید. در حد $T \rightarrow 0$ ، شیب dp/dT این خط مثبت، صفر یا منفی است؟

۵.۸ هلیوم مایع در دمای T_0 ($4.2^\circ K$)، به هنگامی که فشار بخار آن $p_0 = 1$ اتمسفر است، می جوشد. گرمای نهان تبخیر مایع برابر L و تقریباً مستقل از دماست. مایع در یک ظرف دوئ ریخته شده است که برای عایق بندی گرمایی آن از محیط اطراف به کار می رود. چون عایق بندی کامل نیست، مقدار گرمای Q در ثانیه وارد مایع می شود و بخشی از آن را تبخیر می کند. (این جریان گرمای Q اساساً ثابت است و مستقل از دمای مایع که می تواند T_0 باشد یا کمتر.) برای رسیدن به دماهای پایین، می توان فشار بخار هلیوم بالای مایع را با تخلیه کردن آن توسط یک تلمبه در دمای T_r اتاق، کاهش داد. (وقتی بخار هلیوم به پمپ می رسد، دمای اتاق گرم شده است.) تلمبه دارای سرعت تخلیه بیشینه است، به گونه ای که می تواند حجم ثابت V از بخار را در ثانیه، بدون توجه به فشار آن، تخلیه کند. (این یک جنبه مشخصه تلمبه های مکانیکی معمولی است که در هر چرخش فقط حجم ثابتی از گاز را خارج می کنند.)

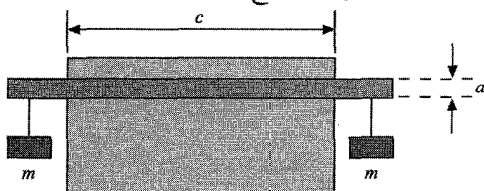
(الف) فشار کمینه بخار p_m را که تلمبه می تواند با ورودی گرمای Q در بالای سطح مایع حفظ کند، حساب کنید.

(ب) اگر مایع بدین صورت با بخار در فشار p_m در تعادل بماند، دمای تقریبی آن T_m را حساب کنید.

۶.۸. باریکه‌ای از اتمهای سدیم (Na) با قرار دادن مایع سدیم در محفظه‌ای در دمای زیاد T ، به وجود می‌آید. اتمهای سدیم از بخار بالای مایع بر اثر برون‌پخشی از شکاف باریکی در محفظه فرار می‌کنند و در نتیجه یک باریکه اتمی با شدت I تولید می‌شود. (شدت I تعداد اتمهای باریکه است که در واحد زمان از واحد سطح می‌گذرند.) گرمای نهان تبخیر به‌ازای هر مول مایع Na در تبدیل به بخار آن، L است. برای برآورد حساسیت شدت باریکه به افت‌وخیزها در دمای محفظه، تغییر شدت نسبی $I^{-1}(dI/dT)$ را برحسب L و دمای مطلق T محفظه حساب کنید.

۷.۸. گرمای نهان به ازای هر مولکول برای رفتن از حالت ۱ به حالت ۲ در دمای T و فشار p برابر با l است. گرمای نهان تغییر حالت در دمای اندکی متفاوت (و فشار متناظر) چقدر است، یعنی (dl/dT) چیست؟ پاسخ را برحسب l ، گرمای ویژه c_p ، ضریب انبساط α و حجم مولی v هر حالت در دما و فشار اولیه T و p ، بیان کنید.

۸.۸. یک میله فولادی با سطح مقطع مستطیل (به ارتفاع a و عرض b) مطابق شکل، روی قطعه یخی قرار دارد. از هر طرف میله، وزنه‌ای به جرم m آویزان است. کل دستگاه در دمای 0°C قرار دارد. در نتیجه میله فشار وارد می‌کند، یخ زیر میله آب می‌شود در بالای آن دوباره یخ می‌زند. بنابراین گرما در بالای میله آزاد می‌شود، فلز آن را هدایت و سپس یخ در زیر میله آن را جذب می‌کند. (فرض می‌کنیم که این مهم‌ترین راهی است که به وسیله آن گرما فوراً به یخ در زیر میله می‌رسد تا آن را آب کند.) عبارتی تقریبی برای سرعتی که میله در یخ فرو می‌رود، به دست آورید. پاسخ باید برحسب گرمای نهان ذوب l به ازای یک گرم یخ، چگالیهای ρ_i و ρ_w به ترتیب برای یخ و آب، رسانندگی گرمایی k فولاد، دمای T (0°C)، یخ، شتاب مربوط به گرانی g ، جرم m و ابعاد a ، b و c باشد که در آن c عرض قطعه یخ است.



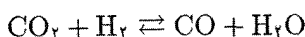
۹.۸. اندازه‌گیریهایی دقیقی از فشار بخار مایع پنتان برحسب دمای آن به عمل آمده است. دما با دقت بسیار زیادی برحسب نیروی محرکه الکتریکی ترموکوپل که پیوندگاه مرجع آن در نقطه سه‌گانه آب قرار دارد، اندازه‌گیری شده است. بدین ترتیب، منحنی فشار بخار p برحسب نیروی محرکه الکتریکی ϕ رسم شده است. همین‌طور، گرمای نهان تبخیر L به ازای هر گرم مایع پنتان و تغییر حجم ΔV به ازای یک گرم پنتان در گذر از مایع به بخار، در طول منحنی فشار گاز اندازه‌گیری می‌شود. نشان دهید که این اطلاعات برای درج کردن ترموکوپل کافی است؛ یعنی عبارت صریحی (به صورت یک انتگرال) برای دمای مطلق T به هنگامی که نیروی محرکه الکتریکی اندازه‌گیری شده ϕ است، بنویسید.

۱۰.۸ هر ماده‌ای را در حضور نیروهای خارجی اعمال شده به واسطه میدانهای گرانش یا الکترومغناطیس، در نظر بگیرید. توجه را به دو جزء حجم از این ماده معطوف کنید که هر دو دارای اندازه ثابت بی‌نهایت کوچک در یک مقیاس ماکروسکوپی است. با استفاده از این واقعیت که آنتروپی کل ماده بر اثر انتقال مقدار اندکی انرژی یا تعداد اندکی ذرات یا هر دو از یکی از این اجزاء حجم به دیگری باید ثابت بماند، نشان دهید که دمای T و پتانسیل شیمیایی μ باید هر یک در سراسر ماده دارای مقدار ثابتی باشد.

۱۱.۸ "یک گاز کامل کلاسیک را در تعادل گرمایی در دمای T در ظرفی به حجم V در حضور یک میدان گرانشی یکنواخت در نظر بگیرید. شتاب مربوط به گرانی در جهت z - برابر با g است. (الف) پتانسیل شیمیایی μ جزء حجم چنین گازی را به صورت تابعی از فشار p ، دمای T و ارتفاع z به دست آورید.

(ب) نشان دهید که الزام ثابت بودن μ ، بلافاصله قانون آتمسفری را ایجاب می‌کند که بستگی p به T و z را به دست می‌دهد.

۱۲.۸ در دمای ثابت $T = ۱۲۰۰^\circ\text{K}$ ، گازهای



در یک ظرف به حجم V در تعادل شیمیایی هستند. اگر حجم این ظرف افزایش یابد و دما ثابت نگه داشته شود، آیا غلظت CO_2 افزایش یا کاهش پیدا می‌کند یا یکسان می‌ماند؟

۱۳.۸ آزمایشی بر روی اتمهای ید (I) در یک دستگاه باریکه مولکولی انجام شده است. باریکه از برون‌پخشی مولکولها از یک شکاف کوچک در کوره‌ای در نتیجه تفکیک گرمایی مخلوطی از مولکولهای I_2 و اتمهای I ، به دست آمده است. اگر دمای کوره ثابت بماند ولی فشار کل داخل آن دو برابر شود، شدت اتمهای I در باریکه با چه ضریبی تغییر می‌کند؟

۱۴.۸ واکنش شیمیایی زیر میان گازهای کامل را در نظر بگیرید:

$$\sum_{i=1}^m b_i B_i = 0$$

فرض کنید دما T و فشار کل p باشد. P_i فشار جزئی نوع i ام است. نشان دهید که قانون عمل جرم را می‌توان بدین شکل ترتیب داد

$$p_1^{b_1} p_2^{b_2} \dots p_m^{b_m} = K_p(T)$$

که در آن $K_p(T)$ تنها به T بستگی دارد.

۱۵.۸ نشان دهید که اگر واکنش شیمیایی مسئله قبل در شرایط فشار کل ثابت انجام می‌گرفت، گرمای واکنش به‌ازای هر مول (یعنی گرمایی که باید داده شود تا $|b_i|$ مول از هر یک از واکنش‌دهندگان به $|b_i|$ مول از هر حاصل واکنش تبدیل یابد) از تغییر آنتالپی به‌دست می‌آید

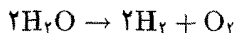
$$\Delta H = \sum b_i h_i$$

که در آن h_i آنتالپی به‌ازای هر مول گاز نام در دما و فشار مفروض است.
۱۶.۸ نشان دهید که

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

که در آن R ثابت گاز به ازای هر مول است.

۱۷.۸ فرض کنید که ν مول گاز H_2O در ظرفی به حجم ثابت V در دمای به اندازه کافی پایین وارد شده است، به گونه‌ای که همه گاز در واقع بدون تفکیک به‌صورت بخار H_2O باقی می‌ماند. در دماهای بالاتر تفکیک می‌تواند طبق واکنش زیر رخ دهد



کسری از مولکولهای H_2O را که در هر دمای T متناظر با فشار کل گاز p تفکیک می‌شوند ξ بگیریید. معادله‌ای بنویسید تا ξ را به p و $K_p(T)$ مربوط سازد.

۱۸.۸ مسئله قبل درجه تفکیک ξ در فشار جو و دماهای گوناگون T به‌طور تجربی برابر با مقادیر زیر به‌دست آمده است:

ξ	$T(^{\circ}K)$
1.97×10^{-2}	۱۵۰۰
1.2×10^{-2}	۱۷۰۵
1.2×10^{-2}	۲۱۵۵

گرمای لازم برای تفکیک یک مول بخار آب در جو به O_2 و H_2 در دمای $1700^{\circ}K$ چقدر است؟
۱۹.۸ تابع پارش گاز کاملی از مولکول در حجم V را می‌توان بدین شکل نوشت

$$Z = \frac{1}{N!} (V \zeta')^N$$

که در آن $V\zeta'$ تابع پارش یک تک مولکول (شامل انرژی جنبشی به اضافه انرژی داخلی برای یک گاز اگر تک اتمی نباشد) است و ζ' فقط به دمای مطلق T بستگی دارد.

هنگامی که این مولکولها متراکم می شوند تا مایعی تشکیل شود، خام ترین تقریب این است که مایع را طوری در نظر بگیریم که مولکولهای آن هنوز گازی از مولکولها را تشکیل می دهند که به طور مستقل حرکت می کنند، به شرطی که (۱) فرض شود هر یک از مولکولها دارای یک انرژی پتانسیل ثابت $-\eta$ - مربوط برهم کنش متوسط آن با بقیه مولکولها باشد و (۲) هر مولکول آزاد را در نظر گرفته تا بتواند در کل حجم Nv حرکت کند که در آن v حجم (ثابت) موجود به ازای هر مولکول در حالت مایع است.

(الف) با این فرضها، تابع پارش را برای مایعی شامل N_i مولکول بنویسید.

(ب) پتانسیل شیمیایی μ_g را برای N_g مولکول یک بخار در حجم V_g و دمای T بنویسید. بخار را گاز کامل در نظر بگیرید.

(ج) پتانسیلهای شیمیایی μ_l را برای N_l مولکول مایع در دمای T بنویسید.

(د) با برابر قرار دادن پتانسیلهای شیمیایی، عبارتی را به دست آورید که فشار بخار را به دما در هنگامی که گاز با مایع در تعادل است مربوط سازد.

(ه) اختلاف آنتروپی مولی میان گاز و مایع در تعادل را در همان دما و فشار حساب کنید. به کمک این اختلاف آنتروپی، گرمای تبخیر مولی L را حساب کنید. نشان دهید که $L = N_{A\eta}$ است اگر $kT \gg \eta$ باشد.

(و) نقطه جوش T_b دمایی است که فشار در آن یک اتمسفر است. نسبت L/RT_b را بر حسب v و حجم به ازای مولکول v_g در حالت بخار در یک اتمسفر در دمای T_b بیان کنید.

(ز) اندازه L/RT_b را برآورد کنید و نشان دهید که برای کلیه مایعهای ساده عددی از مرتبه 10^1 است. (این نتیجه "قاعده تروتون" نام دارد.)

(ح) این نظریه ساده را با در نظر گرفتن چگالی و وزن مولکولی چند مایع، محاسبه L/T_b و مقایسه با نسبت تجربی L/T_b ، با آزمایش مقایسه کنید. داده ها را می توان در

"Handbook of Physics and Chemistry" (Chemical Rubber Publishing Company Cleveland, Ohio)

یافت. برای مثال، نیتروژن و بنزن را امتحان کنید.

آمار کوانتومی گاز کامل

این فصل را صرف بحث دربارهٔ دستگاههایی خواهیم کرد که شامل ذراتی با برهم‌کنش متقابل ناچیز است، یعنی ”گازهای کامل“. اما اکنون این دستگاهها را از دیدگاه کاملاً کوانتومی بررسی خواهیم کرد. این امر امکان بحث دربارهٔ مسائلی را فراهم می‌سازد که شامل گاز در دمای پایین یا چگالی بالاست تا از مسائلی که در بخش ۳.۷ در ارتباط با تمیزناپذیر بودن ذرات مواجه شدیم، احتراز شود. همین‌طور امکان محاسبهٔ مقادیر یکتای آنتروپیها، محاسبات مطلق فشار بخارها یا ثابتهای تعادل شیمیایی و بررسی متفاوت گازهای غیر کلاسیکی چون فوتونها و الکترونهای رسانش در فلزات، را فراهم می‌آورد.

آمارهای ماکسول-بولتزمن، بوز-اینشتین و فرمی-دیراک

۱.۹ ذرات یکسان و شرایط تقارن

گازی متشکل از N ذرهٔ همانند بدون ساختار را در نظر بگیرید که در ظرفی به حجم V محصور شده‌است. Q_i را شامل کلیهٔ مختصات ذرهٔ i ام (مثلاً سه مختصهٔ دکارتی مکان و مختصهٔ اسپین آن، در صورت موجود بودن) در نظر بگیرید. فرض کنید s_i اندیس نشانه‌گذاری حالت‌های کوانتومی

ممکن این تک ذره باشد (مثلاً هر مقدار ممکن s_i متناظر با سه مؤلفهٔ تکانهٔ ذره و سمتگیری اسپین آن؛ بحث مفصل تر را به بخش ۹.۹ موکول می‌کنیم). در این صورت، حالت کل گاز با این مجموعه اعداد کوانتومی توصیف می‌شود

$$\{s_1, s_2, \dots, s_N\} \quad (۱.۱.۹)$$

که تابع موج Ψ ی گاز را در این حالت مشخص می‌کند،

$$\Psi = \Psi_{\{s_1, \dots, s_N\}}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) \quad (۲.۱.۹)$$

اکنون حالت‌های گوناگون جالب را بررسی می‌کنیم.

مورد ”کلاسیک“ (آمار ماکسول-بولتزمن) - در این مورد ذرات تمیزپذیر در نظر گرفته می‌شوند و هر تعدادی از ذرات می‌تواند در یک حالت تک ذره‌ای s باشد. این توصیف ”کلاسیک“، هنگامی که دو ذره تعویض می‌شوند، هیچ شرط تقارنی را بر تابع موج اعمال نمی‌کند. در این صورت، می‌گوییم که ذرات از ”آمار ماکسول-بولتزمن“ (به اختصار ”آمار“) MB پیروی می‌کنند و این توصیف به لحاظ کوانتوم مکانیکی درست نیست، ولی برای مقایسه جالب است.

مکانیک کوانتومی توصیف مکانیک کوانتومی، البته توصیف در واقع مناسبی است. اما هنگامی که مکانیک کوانتومی برای سیستمی از ذرات همانند به کار می‌رود، شرایط تقارن معینی را بر تابع موج (۲.۱.۹)، در تعویض هر دو ذره همانند، اعمال می‌کند. نتیجهٔ نهایی آنکه با تعویض سادهٔ دو ذره از این نوع، حالت جدیدی برای کل گاز به دست نمی‌آید. هنگامی که حالت‌های ممکن متمایز در دسترس کل گاز را می‌شماریم ذرات باید به طور ذاتی تمیزناپذیر در نظر گرفته شوند. در این صورت، در شمارش این حالت‌های ممکن گاز، مهم نیست که کدام ذره در کدام حالت ذره‌ای است، بلکه فقط اینکه چند ذره در هر حالت تک ذره‌ای s است اهمیت دارد.

شرایط تقارن را می‌توان به صورت اصول موضوع بنیادی* در مکانیک کوانتومی در نظر گرفت که بستگی نزدیکی با اسپین ذرات دارد. دو مورد ممکن وجود دارد: یا (الف) ذرات دارای اسپین درست هستند و یا (ب) ذرات دارای اسپین نیمه درست‌اند.

(الف) ذرات با اسپین درست (آمار بوز-اینشتین):

* با این همه، این اصول موضوع می‌توانند از دیدگاه عمیق تری به دست آیند (همان طور که پاؤلی برای نخستین بار به دست آورد) که در آن شرایط یک توصیف سازگار ذرات برحسب نظریهٔ میدان کوانتومی بررسی می‌شود.

این موردی است که در آن هر ذره دارای یک تکانه زاویه‌ای اسپین کل (اندازه‌گیری شده برحسب \hbar) درست است، یعنی $0, 1, 2, \dots$ (اتمهای He^4 و فوتونها می‌توانند مثالهایی باشند). در این صورت اقتضای تقارن بنیادی کوانتوم مکانیکی آن است که تابع موج کل Ψ در تعویض هر دو ذره (یعنی تعویض مختصات فضایی و اسپین هر دو) متقارن باشد (یعنی، بی‌تغییر بماند). به صورت نمادین،

$$\Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots) = \Psi(\dots Q_i \dots Q_j \dots) \quad (3.1.9)$$

(در اینجا اندیسهای $\{s_1, \dots, s_N\}$ در (۲.۱.۹) به خاطر سادگی حذف شده‌اند.) بدین ترتیب تعویض دو ذره به حالت جدیدی از کل گاز نمی‌انجامد. از این رو، ذرات باید در شمارش حالت‌های متمایز گاز، اصولاً تمیزناپذیر در نظر گرفته شوند. توجه کنید که برای تعداد ذراتی که می‌توانند در هر حالت تک‌ذره‌ای s باشند، محدودیتی وجود ندارد. می‌گوییم ذراتی که شرط تقارن (۳.۱.۹) در مورد آنها صادق است از "آمار بوز-اینشتین" (به اختصار "آمار") BE پیروی می‌کنند و گاهی آنها را "بوزون" می‌نامیم.

(ب) ذرات با اسپین نیمه‌درست (آمار فرمی - دیراک):

این آمار را هنگامی به کار می‌بریم که هر ذره دارای تکانه زاویه‌ای اسپین کل (اندازه‌گیری شده برحسب \hbar) نیمه‌درست است، یعنی $1/2, 3/2, \dots$ (الکترون‌ها و اتمهای He^3 می‌توانند مثالهایی باشند). در این صورت، شرط تقارن بنیادی مکانیک کوانتومی آن است که تابع موج کل Ψ در تعویض هر دو ذره پادمقارن باشد (یعنی، تغییر علامت دهد). به صورت نمادین،

$$\Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots) = -\Psi(\dots Q_i \dots Q_j \dots) \quad (4.1.9)$$

باز هم، تعویض دو ذره به حالت جدیدی از گاز نمی‌انجامد. از این رو ذرات باز باید در شمارش حالت‌های متمایز گاز، اصولاً تمیزناپذیر در نظر گرفته شوند. اما تغییر علامت در (۴.۱.۹) یک نتیجه اضافی را ایجاد می‌کند: فرض کنید که دو ذره i و j هر دو در حالت تک‌ذره‌ای یکسان s تعویض شوند. در این صورت آشکارا داریم

$$\Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots) = \Psi(\dots Q_i \dots Q_j \dots) \quad (5.1.9)$$

ولی چون الزام تقارن بنیادی (۴.۱.۹) نیز باید معتبر باشد، (۴.۱.۹) و (۵.۱.۹) هر دو ایجاب می‌کنند که

$$\Psi = 0 \quad \text{هنگامی که } i \text{ و } j \text{ در حالت } s \text{ یکسانی باشند.} \quad (6.1.9)$$

پس در مورد گاز فرمی-دیبراک حالتی از کل گاز وجود ندارد که برای آن دو ذره یا بیشتر در یک تک حالت s یکسان باشند. این به "اصل طرد پاولی" * معروف است. در شمارش حالت‌های یک گاز باید محدودیتی را که هرگز بیش از یک ذره در یک حالت تک‌ذره‌ای نمی‌تواند باشد، در نظر گرفت. می‌گوییم ذراتی که شرط پادتقارن ($۴.۱.۹$) در مورد آنها صادق است که از آمار فرمی-دیبراک (به اختصار "آمار FD") پیروی می‌کند و گاهی آنها را "فرمیون" می‌نامیم.

مثال یک مثال بسیار ساده این ایده‌های کلی را روشن‌تر می‌سازد. گازی متشکل از دو ذره به نام‌های A و B را در نظر بگیرید. فرض کنید هر ذره می‌تواند در یکی از سه حالت کوانتومی ممکن $s = ۱, ۲, ۳$ باشد. بگذارید حالت‌های ممکن کل گاز را بشماریم. این مانند آن است که بپرسیم به چند روش متمایز می‌توان دو ذره (A و B) را در سه حالت تک‌ذره‌ای (با نشانه $۱, ۲, ۳$) قرار داد. آمار ماکسول-بولتزمن: ذرات را باید تمیزپذیر در نظر گرفت. هر تعدادی از ذرات می‌توانند در هر حالتی باشند.

۳	۲	۱
...	...	AB
...	AB	...
AB
...	B	A
...	A	B
B	...	A
A	...	B
B	A	...
A	B	...

هر یک از دو ذره می‌تواند در هر یک از سه حالت قرار گیرد. بنابراین، یک $۳^۲ = ۹$ حالت کل ممکن برای کل گاز وجود دارد.

آمار بوز-اینشتین: ذرات باید تمیزناپذیر در نظر گرفته شوند. هر تعدادی از ذرات می‌توانند در یک حالت باشند. تمیزناپذیری، $A = B$ را ایجاب می‌کند، در نتیجه سه حالت در مورد MB که تنها در

* این اصل باید آشنا باشد، زیرا در مورد مهم الکترونها (که دارای اسپین $۱/۲$ هستند) به کار می‌رود و جدول تناوبی عناصر را توضیح می‌دهد.

تعویض A و B تفاوت دارند دیگر به عنوان متمایز در نظر گرفته نمی شود. پس شمارش به صورت زیر است:

۳	۲	۱
...	...	AA
...	AA	...
AA
...	A	A
A	...	A
A	A	...

اکنون برای قرار دادن ذرات در یک حالت، سه راه متمایزی وجود دارد. برای قرار دادن ذرات در حالت‌های متفاوت سه راه متمایز وجود دارد. بنابراین $۳ + ۳ = ۶$ حالت ممکن برای کل گاز موجود است. آمار فرمی-دیراک: ذرات را باید تمیزناپذیر در نظر گرفت. بیش از یک ذره نمی تواند در هر حالت باشد. سه حالتی را که در مورد آمار BE دو ذره در حالت یکسانی بودند باید در این مورد حذف کرد. بنابراین تنها شمارش زیر باقی می ماند:

۳	۲	۱
...	A	A
A	...	A
A	A	...

اکنون تنها ۳ حالت کل ممکن برای کلیه گاز وجود دارد.

این مثال یک جنبه کیفی تر مورد توجه را نشان می دهد. ξ را به صورت زیر تعریف کنید

$$\xi \equiv \frac{\text{احتمال آنکه دو ذره در حالت یکسانی باشند}}{\text{احتمال آنکه دو ذره در حالت‌های متفاوتی باشند}}$$

در این صورت برای سه مورد داریم،

$$\xi_{MB} = \frac{۳}{۶} = \frac{۱}{۲}$$

$$\xi_{BE} = \frac{۳}{۳} = ۱$$

$$\xi_{FD} = \frac{۰}{۳} = ۰$$

بنابراین در مورد BE، گرایش نسبی ذرات برای جمع شدن در یک حالت، مانند مورد مکانیک آماری کلاسیک، بیشتر است. از طرف دیگر، در مورد FD، گرایش نسبی ذرات برای جدا ماندن از یکدیگر برعکس مورد کلاسیک، بیشتر است.

بحث برحسب تابع موج همین مثال ساده را می‌توان برحسب توابع موج ممکن کل گاز نیز بررسی کرد. قرار می‌دهیم،

$$\psi_i(Q) = \text{تابع تک‌ذره‌ای برای یک ذره (به مختصات } Q \text{) در حالت } s.$$

مانند قبل، Ψ را تابع موج برای کل گاز در نظر می‌گیریم. چون ذرات برهم‌کنش نمی‌کنند، Ψ را می‌توان به صورت حاصلضرب ساده‌ای از تابع موجهای تک‌ذره‌ای یا به صورت ترکیب خطی مناسبی از آنها نوشت. باز هم هر حالت را به نوبت بررسی می‌کنیم. آمار ماکسول-بولتزمان: شرط تقارن خاصی برای Ψ در تعویض ذرات، وجود ندارد. در این صورت، بهنجارش به کنار، مجموعه کاملی از توابع موج Ψ برای کل گاز عبارت است از $3 \times 3 = 9$ تابع بدین صورت:

$$\psi_i(Q_A)\psi_j(Q_B)$$

که در آن $i = 1, 2, 3$ و $j = 1, 2, 3$ است.

آمار بوز-اینشتین: در اینجا Ψ باید در تعویض دو ذره متقارن باشد. از نه تابع موج فهرست‌شده بالا، می‌توان تنها شش تابع موج متقارن ساخت. در این صورت، یک مجموعه کامل (بهنجارشده) از توابع موج متمایز سه تابع موج به صورت زیر است

$$\psi_i(Q_A)\psi_i(Q_B)$$

که در آن $i = 1, 2, 3$ است و سه تابع موج به صورت زیر

$$\psi_i(Q_A)\psi_j(Q_B) + \psi_i(Q_B)\psi_j(Q_A)$$

که در آن $i > j$ است؛ باز $i = 1, 2, 3$ و $j = 1, 2, 3$ است.

آمار فرمی-دیراک: در اینجا Ψ باید در تعویض دو ذره پادمتقارن باشد. از نه تابع موج فهرست‌شده در مورد MB می‌توان تنها سه تابع موج پادمتقارن

ساخت. در این صورت، یک مجموعه (بهنجار نشده) از توابع موج متمایز سه تابع به صورت زیر است

$$\psi_i(Q_A)\psi_j(Q_B) - \psi_i(Q_B)\psi_j(Q_A)$$

که در آن $j > i$ است؛ باز $i = 1, 2, 3$ و $j = 1, 2, 3$ است.

۲.۹ فرمولبندی مسئله آماری

گازی متشکل از ذرات همانند را در حجم V که در دمای T در تعادل است، در نظر می‌گیریم. از نمادگذاری زیر استفاده می‌کنیم:

حالت‌های کوانتومی ممکن برای یک تک‌ذره را با r (یا s) نشانه‌گذاری می‌کنیم.

انرژی یک ذره در حالت r را با ϵ_r نشان می‌دهیم.

تعداد ذرات در حالت r را با n_r نشان می‌دهیم.

حالت‌های کوانتومی ممکن کل گاز را با R نشانه‌گذاری می‌کنیم.

فرض وجود برهم‌کنش ناچیز میان ذرات، این امکان را می‌دهد تا برای انرژی کل گاز، هنگامی که در حالتی چون R است که در آن، n_1 ذره در حالت $r = 1$ ، n_2 ذره در حالت $r = 2$ و غیره‌اند، این عبارت جمعی را بنویسیم

$$E_R = n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3 + \dots = \sum_r n_r \epsilon_r \quad (1.2.9)$$

که در آن جمع بر روی کلیه حالت‌های ممکن r ذرات است. به علاوه، اگر تعداد کل ذرات در گاز برابر با N باشد، باید داشته باشیم

$$\sum_r n_r = N \quad (2.2.9)$$

برای محاسبه تابع‌های ترمودینامیک گاز (مثلاً آنتروپی آن)، باید تابع پارش آن محاسبه شود،

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)} \quad (3.2.9)$$

در اینجا جمع بر روی کلیه حالت‌های ممکن کل گاز R است، یعنی به‌طور کلی بر روی کلیه مقادیر ممکن گوناگون اعداد n_1, n_2, n_3, \dots

چون $\exp[-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)]$ احتمال نسبی یافتن گاز در حالت خاصی است که در آن ذره در حالت ۱، n_1 ذره در حالت ۲ و غیره هستند، می‌توان تعداد میانگین ذرات در یک حالت s را چنین نوشت

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_R n_s e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}} \quad (۴.۲.۹)$$

از آنجا

$$\bar{n}_s = \frac{1}{Z} \sum_R \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right) e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)} = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s}$$

یا

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} \quad (۵.۲.۹)$$

پس تعداد میانگین ذرات در یک حالت s تک‌ذره‌ای را نیز می‌توان برحسب تابع پارش Z بیان کرد.

محاسبهٔ پراکندگی همین‌طور می‌توان عبارتی برای پراکندگی تعداد ذرات در حالت s نوشت. می‌توان از رابطهٔ کلی زیر استفاده کرد

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \overline{(n_s - \bar{n}_s)^2} = \overline{n_s^2} - \bar{n}_s^2 \quad (۶.۲.۹)$$

اما برای $\overline{n_s^2}$ می‌توان بنا به تعریف نوشت،

$$\overline{n_s^2} = \frac{\sum_R n_s^2 e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}} \quad (۷.۲.۹)$$

بنابراین

$$\overline{n_s^2} = \frac{1}{Z} \sum \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right) \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right) e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right)^2 Z$$

یا

$$\overline{n_s^2} = \frac{1}{\beta^2 Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \epsilon_s^2} \quad (۸.۲.۹)$$

این رابطه را می‌توان به صورت مناسب‌تری شامل \bar{n}_s در (۵.۲.۹) درآورد. از آنجا،

$$\overline{n_s^2} = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s} \right) + \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s} \right)^2 \right] = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} \right) + \beta^2 \bar{n}_s^2 \right]$$

در این صورت، (۶.۲.۹) می‌شود

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \epsilon_s^2} \quad (۹.۲.۹)$$

یا با (۵.۲.۹)

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} \quad (۱۰.۲.۹)$$

پس محاسبه کلیه کمیت‌های فیزیکی موردنظر به‌سادگی مستلزم برآورد تابع پارش (۳.۲.۹) است. اکنون منظور خود را درباره آنچه جمع بر روی کلیه حالت‌های ممکن R است بیان می‌کنیم. با توجه به بحث بخش ۱.۹، منظور ما عبارت است از:

آمار ماکسول-بولتزمن: در اینجا باید جمع بر روی کلیه تعداد ممکن ذرات هر حالت، یعنی بر روی کلیه این مقادیر صورت گیرد

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{برای هر } r. \quad (۱۱.۲.۹)$$

مشروط به محدودیت (۲.۲.۹) برای تعداد کل ثابتی از ذرات

$$\sum_r n_r = N \quad (۱۲.۲.۹)$$

اما باید ذرات را تمیزپذیر نیز در نظر گرفت. بنابراین هر جایگشت دو ذره در حالت‌های متفاوت باید به‌عنوان حالت متمایزی از کل گاز منظور شود، هر چند تعداد $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ بی‌تغییر بماند. بدین‌گونه است، زیرا کافی نیست بگوییم چند ذره در هر حالت تک‌ذره‌ای وجود دارد، بلکه باید مشخص شود که کدام ذره در کدام حالت است.

آمار بوز-آیشتین و فوتون: در اینجا باید ذرات را تمیزناپذیر در نظر گرفت و در نتیجه مشخص کردن صرف تعداد $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ برای مشخص کردن حالت گاز کافی است. در نتیجه کافی است بر روی کلیه تعداد ممکن ذرات در هر حالت تک‌ذره‌ای جمع زد، یعنی بر روی کلیه مقادیر ممکن

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{برای هر } r \quad (۱۳.۲.۹)$$

اگر تعداد کل ذرات ثابت باشد، این تعداد باید تنها از محدودیت (۲.۲.۹) پیروی کند،

$$\sum_r n_r = N \quad (۱۴.۲.۹)$$

مورد خاص ساده‌تر هنگامی روی می‌دهد که ثابت بودن تعداد ذرات ضروری نیست. این مورد مثلاً هنگامی پیش می‌آید که ذرات را فوتونهایی در نظر می‌گیریم که در ظرفی به حجم V محصورند، زیرا فوتونها می‌توانند به آسانی به وسیله دیواره‌های ظرف جذب یا گسیل شوند. در این صورت معادله قید (۱۴.۲.۹) وجود ندارد تا پیروی از آن لازم باشد و مورد خاص "آمار فوتون" به دست می‌آید.

آمار "فرمی-دیراک": در اینجا باز باید ذرات را تمیزناپذیر در نظر گرفت و در نتیجه مشخص کردن صرف تعداد $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ برای مشخص کردن حالت گاز کافی است. بنابراین تنها باید بر روی کلیه حالت‌های ممکن ذرات در هر حالت تک‌ذره‌ای جمع زد و به خاطر داشت که بیش از یک ذره نمی‌تواند در هر یک چنین حالتی باشد؛ یعنی، باید بر روی دو مقدار ممکن جمع زد،

$$n_r = 0, 1 \quad \text{برای هر } r \quad (۱۵.۲.۹)$$

اگر تعداد کل ذرات ثابت باشد، این تعداد باید تنها از محدودیت (۲.۲.۹) پیروی کند،

$$\sum_r n_r = N \quad (۱۶.۲.۹)$$

۳.۹ تابعهای توزیع کوانتومی

قبل از آنکه به محاسبه منظمی از توابع پارش در موارد گوناگون قابل توجه روی آوریم، این بخش را صرف بحث ساده‌ای از جنبه‌های کلی نظریه کوانتومی گاز کامل می‌کنیم. کار را از این نکته شروع می‌کنیم که میان گازی که از آمار BE پیروی می‌کند با گاز تابع آمار FD، تفاوت عمیقی وجود دارد. این تفاوت در حد $T \rightarrow 0$ ، یعنی هنگامی که کل گاز در پایین‌ترین حالت انرژی خود است، برجسته‌تر می‌شود.

گازی را در نظر بگیرید که شامل تعداد ثابت N ذره است و فرض کنید که حالت با کمترین انرژی یک تک‌ذره آن دارای انرژی ϵ_1 است. (این وضع متناظر با حالتی است که در آن ذره اصولاً دارای تکانه صفر است.) در مورد آمار BE، که در آن برای قراردادن بسیاری ذره در هر حالت تک‌ذره‌ای محدودیتی وجود ندارد، در این صورت، کمترین انرژی کل گاز هنگامی به دست می‌آید که

کلیه N ذره گاز در پایین‌ترین حالت انرژی ϵ_1 قرار داشته باشند (مثلاً، کلیه ذرات در حالت تکانه صفرشان باشند). در این صورت، وضعیت در $T = 0$ توصیف می‌شود.

اما در مورد آمار FD نمی‌توان بیش از یک ذره را در هر حالت تک‌ذره‌ای قرار داد. اگر به‌دست آوردن پایین‌ترین انرژی کل گاز موردنظر باشد، در این صورت، ناگزیر باید حالت‌های تک‌ذره‌ای با انرژی فزاینده را پر کرد؛ یعنی می‌توان از حالت پایین‌تر با انرژی ϵ_1 شروع کرد و سپس حالت‌های تک‌ذره‌ای با انرژی پی‌درپی بالاتر را، یکی در هر مرتبه، پر کرد تا آنکه کلیه N ذره در جای خود قرار گیرند. نتیجه آن است که هر چند در $T = 0$ گاز به‌صورت یک کل در پایین‌ترین حالت انرژی ممکن خود است، اما ذراتی در گاز وجود دارند که در مقایسه با ϵ_1 ، دارای یک انرژی بسیار زیادی هستند؛ همین‌طور، کل گاز دارای انرژی بسیار بزرگتر از انرژی $N\epsilon_1$ است که می‌داشت. اگر از آمار BE پیروی می‌کرد. بنابراین، اصل طرد پاولی پیامدهای بسیار بارزی دارد.

اکنون مورد دلخواه دمای T را در نظر بگیرید و برای چند مورد قابل توجه تعداد متوسط ذرات \bar{n}_s را در حالت خاص s حساب کنید. می‌توان مستقیماً از عبارت (۴.۲.۹) برای این مقدار میانگین بهره گرفت، یعنی،

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_1, n_2, \dots} n_s e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots + n_s \epsilon_s + \dots)}}{\sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots + n_s \epsilon_s + \dots)}} \quad (۱.۳.۹)$$

نخست با جمع‌زدن بر روی کلیه مقادیر ممکن n_s ، با به‌کار بردن خاصیت ضربی تابع نمایی و تغییر ترتیب جمع، (۱.۳.۹) را می‌توان بدین صورت نیز نوشت

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}} \quad (۲.۳.۹)$$

در اینجا، جمع‌های آخر در صورت و مخرج با در نظر گرفتن حالت خاص s حذف می‌شود (که با شاخص s در نماد جمع مشخص شده است).

مکانیک آماری فوتون این یک مورد آمار BE با تعداد ذرات نامشخص است. با توجه به بحث بخش اخیر، تعداد n_1, n_2, \dots در اینجا کلیه مقادیر $0, 1, 2, 3, \dots$ را برای هر r بدون هیچ محدودیت بیشتری، می‌پذیرد. در این صورت، مجموع $\sum^{(s)}$ در صورت و مخرج (۲.۳.۹) یکسان‌اند و حذف می‌شوند. از آنجا، تنها می‌ماند،

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s}} \quad (۳.۳.۹)$$

بقیه محاسبه سرراست است. نتیجه (۳.۳.۹) می شود،

$$\bar{n}_s = \frac{(-1/\beta)(\partial/\partial\epsilon_s) \sum e^{-\beta n_s \epsilon_s}}{\sum e^{-\beta n_s \epsilon_s}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln \left(\sum e^{-\beta n_s \epsilon_s} \right) \quad (۴.۳.۹)$$

اما آخرین مجموع یک سری هندسی بی نهایت است که می تواند جمع زده شود. از آنجا،

$$\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s \epsilon_s} = 1 + e^{-\beta \epsilon_s} + e^{-2\beta \epsilon_s} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_s}}$$

بدین ترتیب، (۴.۳.۹) به دست می دهد،

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_s}) = \frac{e^{-\beta \epsilon_s}}{1 - e^{-\beta \epsilon_s}}$$

یا

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_s} - 1} \quad (۵.۳.۹)$$

این رابطه "توزیع پلانک" نامیده می شود.

مکانیک آماری فرمی-دیراک اکنون به موردی می پردازیم که در آن N تعداد کل ذرات ثابت است. این محدودیت محاسبه را اندکی پیچیده تر می کند. نخست مورد آمار FD را بررسی می کنیم، زیرا تا حدودی ساده تر است. با توجه به بحث بخش ۲.۹، جمع در (۲.۳.۹) بر روی کلیه اعداد n_1, n_2, \dots به گونه ای گسترش می یابد که برای هر $r, 1$ و $n_r = 0$ است؛ اما این تعداد باید همیشه از این محدودیت پیروی کند،

$$\sum_r n_r = N \quad (۶.۳.۹)$$

برای مثال، این محدودیت مستلزم آن است که اگر ذره ای در حالت s باشد، جمع $\Sigma^{(s)}$ در (۲.۳.۹) تنها بر روی $(N - 1)$ ذره باقیمانده گسترش می یابد که می توان آنها را در حالتی بجز s قرار داد. سپس برای جمع $\Sigma^{(s)}$ که بر روی همه حالتها بجز s گسترش می یابد، کوتاه نوشت مناسب زیر را وارد کنیم

$$Z_s(N) \equiv \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} \quad (۷.۳.۹)$$

اگر N ذره باید در این حالت‌های باقیمانده توزیع شود، یعنی اگر،

$$\sum_r^{(s)} n_r = N \quad (\text{حالت } s \text{ از این جمع حذف شده است})$$

در این صورت، با جمع‌بندی صریح بر روی ۱ و $n_r = 0$ ، عبارت (۲.۳.۹) می‌شود

$$\bar{n}_s = \frac{0 + e^{-\beta\epsilon_s} Z_s(N-1)}{Z_s(N) + e^{-\beta\epsilon_s} Z_s(N-1)} \quad (۸.۳.۹)$$

یا

$$\bar{n}_s = \frac{1}{[Z_s(N)/Z_s(N-1)]e^{\beta\epsilon_s} + 1} \quad (۹.۳.۹)$$

این رابطه را می‌توان با مربوط ساختن $Z_s(N-1)$ به $Z_s(N)$ ساده کرد. از آنجا، می‌توان به‌طور کلی، اگر $\Delta N \ll N$ باشد، نوشت،

$$\ln Z_s(N - \Delta N) = \ln Z_s(N) - \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N} \Delta N = \ln Z_s(N) - \alpha_s \Delta N$$

یا

$$Z_s(N - \Delta N) = Z_s(N) e^{-\alpha_s \Delta N} \quad (۱۰.۳.۹)$$

که در آن

$$\alpha_s \equiv \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N} \quad (۱۱.۳.۹)$$

اما چون $Z_s(N)$ جمع بر روی حالت‌های بسیار متعدد است، انتظار می‌رود که تغییر لگاریتم آن با تعداد کل ذرات N نسبت به حالت خاص s که از جمع (۷.۳.۹) حذف شده است، فوق‌العاده غیر حساس باشد. سپس این تقریب را (که اعتبار آن بعد تحقیق خواهد شد) وارد کنیم که α_s مستقل از s است، به‌گونه‌ای که برای کلیه s ها می‌توان به‌سادگی نوشت

$$\alpha_s = \alpha \quad (۱۲.۳.۹)$$

در این صورت، مشتق (۱۱.۳.۹) را می‌توان به‌طور تقریبی برحسب مشتق تابع پارش کامل $Z(N)$ (بر روی کلیه حالت‌ها) که در مخرج (۱.۳.۹) یا (۸.۳.۹) وجود دارد نیز بیان کرد، یعنی،

$$\alpha = \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \quad (۱۳.۳.۹)$$

در این صورت، با به کار بردن (۱۰.۳.۹) با $\Delta N = 1$ و تقریب (۱۲.۳.۹)، نتیجه (۹.۳.۹) می شود

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1} \quad (14.3.9)$$

این رابطه، "توزیع فرمی-دیراک" نام دارد. پارامتر α را در (۱۴.۳.۹) می توان از شرط (۶.۳.۹) تعیین کرد که مستلزم آن است که مقدار میانگین از این رابطه پیروی کند،

$$\sum_r \bar{n}_r = N \quad (15.3.9)$$

یا

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} + 1} = N \quad (16.3.9)$$

توجه کنید که چون انرژی آزاد $F = -kT \ln Z$ است، رابطه (۱۳.۳.۹) معادل است با

$$\alpha = -\frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N} = -\frac{\mu}{kT} = -\beta \mu \quad (17.3.9)$$

که در آن μ پتانسیل شیمیایی به ازای ذره ای است که با (۱۰.۷.۸) تعریف می شود. پس نتیجه (۱۴.۳.۹) را می توان بدین صورت نیز نوشت:

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} \quad (18.3.9)$$

توجه کنید که $\bar{n}_s \rightarrow 0$ اگر ϵ_s به اندازه کافی بزرگ شود. از طرف دیگر، چون مخرج (۱۴.۳.۹) بدون بستگی به کوچکی ϵ_s ، هرگز کمتر از یک نمی شود، در نتیجه $\bar{n}_s \ll 1$ است. بنابراین،

$$0 \leq \bar{n}_s \leq 1$$

رابطه ای که به خوبی شرطی را که اصل طرد پاولی اعمال می کند نشان می دهد.

ملاحظات برای اعتبار تقریب تابع پارش که با مخرج کسر (۱.۳.۹) یا (۸.۳.۹) داده می شود، با $Z_s(N)$ دارای رابطه زیر است،

$$Z(N) = Z_s(N) + e^{-\beta \epsilon_s} Z_s(N-1) = Z_s(N)(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_s})$$

یا

$$\ln Z = \ln Z_s + \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_s})$$

که در آن (۱۰.۳.۹) و (۱۲.۳.۹) به کار رفته است. بنابراین،

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial N} = \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N} - \frac{e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}}{1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}} \frac{\partial \alpha}{\partial N}$$

یا

$$\alpha = \alpha_s - \bar{n}_s \frac{\partial \alpha}{\partial N}$$

پس فرض (۱۲.۳.۹) معتبر است اگر

$$\frac{\partial \alpha}{\partial N} \bar{n}_s \ll \alpha \quad (۱۹.۳.۹)$$

یا، برای آمار FD هنگامی که $\bar{n}_s \ll 1$ است، اگر $\partial \alpha / \partial N \ll \alpha$ باشد؛ یعنی اگر تعداد ذرات N به اندازه کافی بزرگ باشند که پتانسیل شیمیایی با اضافه کردن یک ذره بیشتر بر دستگاه به طور قابل ملاحظه ای تغییر نکند.

آمار بوز-اینشتین بحث اینجا بسیار شبیه بحثی است که همین حالا در مورد آمار FD داشتیم. در اینجا جمع در (۲.۳.۹) بر روی کلیه مقادیر n_1, n_2, \dots گسترش می یابد، به گونه ای که برای هر r ؛ $n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$ است، ولی با مورد فوتون تفاوت دارد زیرا این تعدادها باید همیشه از محدودیت (۶.۳.۹) یک تعداد ثابت N ذره، پیروی کند. در این صورت، با جمع بندی صریح بر روی n_s ، در معادله (۲.۳.۹) می شود،

$$\bar{n}_s = \frac{0 + e^{-\beta \epsilon_s} Z_s(N-1) + 2e^{-2\beta \epsilon_s} Z_s(N-2) + \dots}{Z_s(N) + e^{-\beta \epsilon_s} Z_s(N-1) + e^{-2\beta \epsilon_s} Z_s(N-2) + \dots} \quad (۲۰.۳.۹)$$

که در آن $Z_s(N)$ به صورت (۷.۳.۹) تعریف شده است. با به کار بردن (۱۰.۳.۹) و تقریب (۱۲.۳.۹)، نتیجه (۲۰.۳.۹) می شود

$$\bar{n}_s = \frac{Z_s(N)[0 + e^{-\beta \epsilon_s} e^{-\alpha} + 2e^{-2\beta \epsilon_s} e^{-2\alpha} + \dots]}{Z_s(N)[1 + e^{-\beta \epsilon_s} e^{-\alpha} + e^{-2\beta \epsilon_s} e^{-2\alpha} + \dots]}$$

یا

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_s n_s e^{-n_s(\alpha + \beta \epsilon_s)}}{\sum_s e^{-n_s(\alpha + \beta \epsilon_s)}} \quad (۲۱.۳.۹)$$

ولی این عبارت ساده مشابه (۳.۳.۹) است، بجز اینکه $\beta \epsilon_s$ در آن توسط $(\alpha + \beta \epsilon_s)$ جایگزین شده است. در این صورت بقیه محاسبات با آنچه به (۴.۳.۹) انجامید، یکی است و بنابراین

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1} \quad (22.3.9)$$

این رابطه به "توزیع بوز-اینشتین" موسوم است. توجه شود که \bar{n}_s می تواند در این مورد بسیار بزرگ بشود. پارامتر α باز می تواند با شرط (۱۵.۳.۹) تعیین شود، یعنی با رابطه

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} - 1} = N \quad (23.3.9)$$

که باز توسط رابطه $\alpha = -\beta \mu$ تساوی (۱۷.۳.۹) به پتانسیل شیمیایی μ ارتباط دارد، به گونه ای که (۲۲.۳.۹) را می توان بدین صورت نوشت

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1} \quad (24.3.9)$$

در مورد فوتون، جمع بدون هیچ محدودیتی نسبت به تعداد کل ذرات N انجام می شود، به گونه ای که $Z(N)$ یا $[Z_s(N)]$ به N بستگی ندارد. از آنجا، بنابر (۱۳.۳.۹)، $\alpha = 0$ است و توزیع بوز-اینشتین (۲۲.۳.۹) به خوبی به حالت خاص توزیع پلانک (۵.۳.۹) تحویل می یابد.

گوشرد در مورد فوتون (یا هر ذره دیگر که تعداد کل آنها ثابت نیست) ϵ_s بدون ابهام انرژی لازم برای خلق یک ذره را در حالت s نشان می دهد (یعنی، $\epsilon_s = \hbar \omega_s$ اگر ω_s بسامد زاویه ای فوتون باشد). فرض کنید که مقیاس انرژی به مقدار ثابت η جابه جا شود، به گونه ای که حالت بنیادی گاز فوتون (در وضعی که $n_1 = n_2 = n_3 = \dots = 0$ است) دارای انرژی η به جای انرژی صفر باشد. در این صورت انرژی گاز در یک حالت خاص می شود $E = \sum n_r \epsilon_r + \eta$ ولی ثابت η در (۱.۳.۹) حذف می شود، به گونه ای که توزیع پلانک (۵.۳.۹) کاملاً بدون تغییر است.

در مورد گازهای معمولی با تعداد ذرات ثابت N ، ϵ_s معرف تراز انرژی یک ذره در حالت s است. فرض کنید که مقیاس انرژی به مقدار ثابت دلخواهی جابه جا شود. در این صورت کلیه ترازهای انرژی تک ذره ای به همان مقدار η' جابه جا می شوند و انرژی کلیه حالت های کل گاز به مقدار ثابت $\eta \equiv N \eta'$ جابه جا می شود. یک بار دیگر باز ثابت جمعی در (۱.۳.۹) حذف می شود؛ از آنجا، توزیعهای FD و BE (۱۸.۳.۹) و (۲۴.۳.۹) کاملاً بدون تغییرند (در حالی که پتانسیل شیمیایی μ نیز به مقدار η' جابه جا شده است).

در اینجا بحث جنبه‌های اساسی آمار کوانتومی گاز کامل به پایان می‌رسد. باین همه، بد نیست به موارد گوناگون نه تنها به منظور محاسبه تابعهای توزیع \bar{n}_s ، بلکه تابعهای ترمودینامیک (مانند آنتروپی) و بزرگی افت وخیزهای تعداد ذرات در یک حالت مفروض، نیز با تفصیل بیشتری بنگریم. بنابراین، چند بخش را به محاسبه منظم تابع پارش Z برای هر مورد قابل توجه اختصاص خواهیم داد، یعنی یافتن عبارت صریحی برای Z برحسب ترازهای انرژی یک تک ذره. در این صورت، در بقیه محاسبات تنها مسئله ساده یافتن صریح ترازهای انرژی یک تک ذره دخیل خواهد بود.

۴.۹ آمار ماکسول-بولتزمن

به منظور مقایسه، آموزنده است نخست به مورد کاملاً کلاسیک آمار ماکسول-بولتزمن بپردازیم. در اینجا، تابع پارش عبارت است از،

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} \quad (1.4.9)$$

که در آن، همان طور که در انتهای بخش ۲.۹ دیدیم، با جمع زدن بر روی کلیه حالت‌های R گاز، جمع ارزیابی می‌شود، یعنی با جمع زدن بر روی کلیه مقادیر ممکن تعداد n_r و به حساب آوردن تمیزپذیری ذرات. اگر در کل N مولکول وجود داشته باشد، برای مقادیر مفروض $\{n_1, n_2, \dots\}$

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

راه ممکن وجود دارد که می‌توان ذرات را در حالت‌های مفروض تک ذره‌ای قرار داد، به گونه‌ای که n_1 ذره در حالت ۱، n_2 ذره در حالت ۲ و مانند آنها باشد. در این صورت، با توجه به تمیزپذیری ذرات هر یک از ترتیب‌های ممکن با یک حالت متمایز برای کل گاز متناظر است. بنابراین (۱.۴.۹) را می‌توان به طور صریح چنین نوشت،

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} \quad (2.4.9)$$

که در آن بر روی کلیه اندازه‌های $n_r = 0, 1, 2, \dots$ برای هر r جمع زده می‌شود، با این محدودیت که،

$$\sum_r n_r = N \quad (3.4.9)$$

اما، (۲.۴.۹) را می‌توان به صورت زیر نوشت،

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} (e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} (e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2} \dots$$

که به موجب (۳.۴.۹)، درست نتیجه بسط یک چندجمله‌ای است. از آنجا،

$$Z = (e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + \dots)^N$$

یا

$$\ln Z = N \ln \left(\sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \right) \quad (۴.۴.۹)$$

که در آن شناسه لگاریتم به سادگی تابع پارش برای یک تک‌ذره است.

روش دیگر همین‌طور، می‌توان تابع پارش کل گاز را بدین شکل نوشت،

$$Z = \sum_{r_1, r_2, \dots} \exp[-\beta(\epsilon_{r_1} + \epsilon_{r_2} + \dots + \epsilon_{r_N})] \quad (۵.۴.۹)$$

که در آن مجموعیابی اکنون بر روی کلیه حالت‌های ممکن هر ذره منفرد است. آشکارا، این روش جمع‌زدن ذرات را تمیزپذیر در نظر می‌گیرد و عبارتهای متمایزی را در جمع هنگامی که [ذره ۱ در حالت r_1 است و ذره ۲ در حالت r_2] و هنگامی که [ذره ۲ در حالت r_1 است و ذره ۱ در حالت r_2] تولید می‌کند. اکنون (۵.۴.۹) فوراً به حاصلضرب عوامل درمی‌آید تا به دست دهد،

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{r_1, r_2, \dots} \exp(-\beta\epsilon_{r_1}) \exp(-\beta\epsilon_{r_2}) \dots \\ &= \left[\sum_{r_1} \exp(-\beta\epsilon_{r_1}) \right] \left[\sum_{r_2} \exp(-\beta\epsilon_{r_2}) \right] \dots \end{aligned}$$

یا

$$Z = \left[\sum_{r_1} \exp(-\beta\epsilon_{r_1}) \right]^N \quad (۶.۴.۹)$$

از آنجا، نتیجه (۴.۴.۹) باز به دست می‌آید.

با اعمال (۵.۲.۹) بر تابع پارش (۴.۴.۹) و مشتق‌گیری نسبت به جمله شامل ϵ_s ، به دست می‌آید،

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = -\frac{1}{\beta} N \frac{-\beta e^{-\beta\epsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}}$$

$$\bar{n}_s = N \frac{e^{-\beta \epsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \quad (۷.۴.۹)$$

این رابطه "توزیع ماکسول-بولتزمان" نامیده می‌شود. البته این درست نتیجه‌ای است که قبلاً در یک بررسی کلاسیک با آن روبه‌رو شدیم، هنگامی که توزیع بندادی را برای یک تک‌ذره به‌کار بردیم.

محاسبه پراکندگی از ترکیب نتیجه کلی (۱۰.۲.۹) یا (۷.۴.۹) به‌دست می‌آید،

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta n_s)^2} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = -\frac{N}{\beta} \left[\frac{-\beta e^{-\beta \epsilon_s}}{\sum e^{-\beta \epsilon_r}} - \frac{-\beta e^{-\beta \epsilon_s} e^{-\beta \epsilon_s}}{(\sum e^{-\beta \epsilon_r})^2} \right] \\ &= \bar{n}_s - \frac{\bar{n}_s^2}{N} \end{aligned}$$

یا

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s \left(1 - \frac{\bar{n}_s}{N} \right) \approx \bar{n}_s \quad (۸.۴.۹)$$

آخرین مرحله از این جهت حاصل می‌شود که $\bar{n}_s \ll N$ ، جز آنکه دمای T فوق‌العاده پایین باشد. در این صورت، پراکندگی نسبی عبارت است از

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} = \frac{1}{\bar{n}_s} \quad (۹.۴.۹)$$

۵.۹ آمار فوتون

تابع پارش از رابطه زیر به‌دست می‌آید

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} \quad (۱.۵.۹)$$

که در آن، با توجه به بحث پایان بخش ۲.۹، جمع‌بندی تنها بر روی کلیه مقادیر $n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$ برای هر r و بدون محدودیت بیشتر است. از آنجا (۱.۵.۹) به‌طور صریح می‌شود

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta n_1 \epsilon_1} e^{-\beta n_2 \epsilon_2} e^{-\beta n_3 \epsilon_3} \dots$$

$$Z = \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1 \epsilon_1} \right) \left(\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta n_r \epsilon_r} \right) \left(\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta n_r \epsilon_r} \right) \dots \quad (۲.۵.۹)$$

اما هر جمع یک سری هندسی نامتناهی است که نخستین جمله آن ۱ و نسبت جمله‌های متوالی $e^{-\beta \epsilon_r}$ است. بنابراین می‌توان آن را فوراً جمع زد. از آنجا، (۲.۵.۹) می‌شود،

$$Z = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_1}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_r}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_r}} \right) \dots$$

یا

►
$$\ln Z = - \sum_r \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_r}) \quad (۳.۵.۹)$$

اعمال (۵.۲.۹) بر (۳.۵.۹) و مشتق‌گیری نسبت به جمله‌ای که شامل ϵ_s است، نتیجه زیر را به دست می‌دهد

$$\bar{n}_s = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = \frac{e^{-\beta \epsilon_s}}{1 - e^{-\beta \epsilon_s}}$$

یا

►
$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_s} - 1} \quad (۴.۵.۹)$$

بنابراین، توزیع پلانک را که قبلاً در (۵.۳.۹) به دست آمد، بازمی‌یابیم.

محاسبهٔ پراکندگی پراکندگی در n_s را می‌توان با اعمال (۱۰.۲.۹) بر (۴.۵.۹) حساب کرد. از آنجا

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = \frac{e^{\beta \epsilon_s}}{(e^{\beta \epsilon_s} - 1)^2}$$

می‌توان (۴.۵.۹) را برای نوشتن این کمیت بر حسب \bar{n}_s به کار برد. از آنجا،

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \frac{(e^{\beta \epsilon_s} - 1) + 1}{(e^{\beta \epsilon_s} - 1)^2} = \bar{n}_s + \bar{n}_s^2$$

پس

$$(\overline{\Delta n_s})^2 = \bar{n}_s(1 + \bar{n}_s) \quad (5.5.9)$$

یا

$$\frac{(\overline{\Delta n_s})^2}{\bar{n}_s^2} = \frac{1}{\bar{n}_s} + 1 \quad (6.5.9)$$

توجه کنید که این پراکندگی بزرگتر از پراکندگی مورد MB معادله (۸.۴.۹) است. بنابراین در پرداختن به فوتون، پراکندگی نسبی به طور دلخواه کوچک نمی شود، حتی اگر $1 \gg \bar{n}_s$ باشد.

۶.۹ آمار بوز-اینشتین

تابع پارش باز چنین داده می شود

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)} \quad (1.6.9)$$

که در آن، با توجه به بحث بخش ۲.۹، جمع زدن بر روی کلیه مقادیرهای n_r است

$$n_r = 0, 1, 2, \dots \quad \text{برای هر } r \quad (2.6.9)$$

اما، برعکس فوتون، این مقادیر باید اکنون از این شرط محدودکننده پیروی کنند

$$\sum_r n_r = N \quad (3.6.9)$$

که در آن N تعداد ذرات در گاز کامل است. اگر به خاطر معادله قید (۳.۶.۹) نمی بود، جمع (۱.۶.۹) باید درست مانند آخرین بخش، برآورد می شد. ولی شرط (۳.۶.۹) یک پیچیدگی را وارد می کند. روشهای گوناگونی برای بررسی مسئله ای که شرط (۳.۶.۹) وارد می کند، وجود دارد. یک روش تقریبی را، مانند آنچه در بخش ۸.۶ توصیف شد، به کار می بریم. به عنوان نتیجه ای از (۳.۶.۹)، Z به تعداد کل ذرات N در دستگاه وابسته است. اگر تعداد ذرات به جای N ، N' می بود، تابع پارش دارای مقدار $Z(N')$ می شد. در واقع، چون، در جمع (۱.۶.۹) جمله های بسیار زیادی وجود دارد، $Z(N')$ تابع صعودی سریعی از N' است. اما، به موجب (۳.۶.۹)، تنها به مقدار Z برای $N = N'$ علاقه مند هستیم. با این همه، می توان از ویژگی رشد سریع $Z(N')$ بهره بگیریم، با توجه

به اینکه از ضرب کردن تابع سریعاً نزولی $e^{-\alpha N'}$ ، یک تابع $Z(N')e^{-\alpha N'}$ با بیشینه بسیار تیزی حاصل می‌شود که می‌توان با انتخاب مناسب پارامتر مثبت α ، کاری کرد که بیشینه در $N' = N$ پدید آید. از آنجا، جمع‌زدن این تابع بر روی کلیه مقادیر N' ، تنها آن جمله‌های مورد علاقه نزدیک $N' = N$ را انتخاب می‌کند، یعنی،

$$\sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'} = Z(N)e^{-\alpha N} \Delta^* N' \quad (۴.۶.۹)$$

که در آن طرف راست درست مقدار جمعه شده است که در عرض بیشینه آن $\Delta^* N'$ ضرب شده است (که در آن $\Delta^* N' \ll N$).

این اختصار را وارد کنیم

▶
$$Z = \sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'} \quad (۵.۶.۹)$$

با لگاریتم‌گیری از (۴.۶.۹)، یک تقریب عالی به دست می‌آید،

▶
$$\ln Z(N) = \alpha N + \ln Z \quad (۶.۶.۹)$$

که در آن جمله $(\Delta^* N')$ را نادیده گرفته‌ایم که در مقایسه با جمله‌های دیگر که هم‌مرتبه N هستند، صرفاً ناچیز است. در اینجا جمع (۵.۶.۹) به سادگی انجام می‌شود، زیرا بر روی کلیه اعداد بدون هیچ محدودیتی گسترش می‌یابد. (کمیت Z به "تابع پارش بزرگ" موسوم است.)
 Z را برآورد کنیم. بنابر (۱.۶.۹) این کمیت می‌شود،

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} e^{-\alpha(n_1 + n_2 + \dots)} \quad (۷.۶.۹)$$

که در آن جمع بدون محدودیت، بر روی کلیه اعداد (۲.۶.۹) است. با دسته‌بندی مجدد جمله‌ها، به دست می‌آید،

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_1)n_1 - (\alpha + \beta \epsilon_2)n_2 - \dots} \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_1)n_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_2)n_2} \right) \dots \end{aligned}$$

این عبارت درست یک حاصلضرب ساده از سریهای تصاعد هندسی است. بنابراین،

$$Z = \left(\frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta \epsilon_1)}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta \epsilon_2)}} \right) \dots$$

یا

$$\ln Z = - \sum_r \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}) \quad (۸.۶.۹)$$

در این صورت، معادله (۶.۶.۹) می‌انجامد به

$$\blacktriangleright \ln Z = \alpha N - \sum_r \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}) \quad (۹.۶.۹)$$

در این بحث فرض کردیم که پارامتر α چنان انتخاب شده است که تابع $Z(N')e^{-\alpha N'}$ دارای بیشینه‌ای در $N = N'$ باشد، یعنی به‌گونه‌ای که

$$\frac{\partial}{\partial N'} [\ln Z(N') - \alpha N'] = \frac{\partial \ln Z(N)}{\partial N} - \alpha = 0 \quad (۱۰.۶.۹)$$

چون این شرط شامل مقدار خاص $N' = N$ است، α خود باید تابعی از N باشد. به‌موجب (۶.۶.۹)، شرط (۱۰.۶.۹) معادل است با

$$\left[\alpha + \left(N + \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial \alpha}{\partial N} \right] - \alpha = 0$$

یا

$$N + \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = 0 \quad (۱۱.۶.۹)$$

با به‌کار بردن عبارت (۹.۶.۹)، رابطه (۱۱.۶.۹) که α را تعیین می‌کند عبارت است از

$$N - \sum_r \frac{e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}}{1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}} = 0$$

یا

$$\blacktriangleright \sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} - 1} = N \quad (۱۲.۶.۹)$$

در این صورت، با به‌کار بردن (۵.۲.۹) بر (۹.۶.۹)، به‌دست می‌آید

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = -\frac{1}{\beta} \left[-\frac{\beta e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}}{1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}} + \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} \right]$$

آخرین جمله این واقعیت را به‌حساب آورده که α از طریق رابطه (۱۲.۶.۹) تابعی از ϵ_s است. اما این جمله با توجه به (۱۱.۶.۹) صفر می‌شود. بنابراین به‌سادگی داریم

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1} \quad (۱۳.۶.۹)$$

از آنجا، توزیع بوز-اینشتین را که قبلاً با (۲۲.۳.۹) به دست آمده بود، بازمی‌یابیم. توجه کنید که شرط (۱۲.۶.۹) که α را تعیین می‌کند، در این صورت معادل است با

$$\sum_r \bar{n}_r = N \quad (۱۴.۶.۹)$$

شرط آشکاری که برای پیروی کردن از پایستگی ذرات (۳.۶.۹) لازم است. پتانسیل شیمیایی گاز چنین داده می‌شود،

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -kT\alpha$$

که در آن (۱۰.۶.۹) را به کار برده‌ایم. از آنجا پارامتر

$$\alpha = -\beta\mu \quad (۱۵.۶.۹)$$

مستقیماً به پتانسیل شیمیایی گاز بستگی دارد. در مورد فوتون، که محدودیتی برای تعداد کل ذرات وجود ندارد، Z مستقل از N است؛ بنابراین $\alpha = 0$ است و کلیهٔ رابطه‌های ما به روابط بخش قبلی تحویل می‌یابد.

محاسبهٔ پراکندگی با اعمال (۱۰.۲.۹) بر (۱۳.۶.۹) به دست می‌آید

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1)^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} + \beta \right)$$

اما

$$\frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1)^2} = \frac{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1) + 1}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1)^2} = \bar{n}_s + \bar{n}_s^2$$

بنابراین

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s(1 + \bar{n}_s) \left(1 + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} \right) \approx \bar{n}_s(1 + \bar{n}_s) \quad (۱۶.۶.۹)$$

و

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} \approx \frac{1}{\bar{n}_s} + 1 \quad (۱۷.۶.۹)$$

که در آن از جمله $\partial\alpha/\partial\epsilon_s$ صرف نظر شده است. این جمله معمولاً بسیار کوچک است، زیرا α باید توسط (۱۱.۶.۹) تعیین شود و (بجز هنگامی که دمای $T = (k\beta)^{-1}$ به قدری پایین باشد که تنها تعداد کمی از جمله‌ها دارای اندازه قابل ملاحظه‌ای باشند) تغییر کوچکی در یک انرژی ϵ_s مجموع (و در نتیجه α) را به طور اساسی بی تغییر می‌گذارد.

توجه کنید که رابطه (۱۷.۶.۹) کاملاً همانند رابطه (۶.۵.۹) مربوط به فوتون است. پراکندگی نسبی باز بزرگتر از پراکندگی نسبی مورد MB (۹.۴.۹) است. پس، پراکندگی نسبی حتی هنگامی که $\bar{n}_s \gg 1$ است، به دلخواه کوچک نمی‌شود.

جمله تصحیحی در (۱۶.۶.۹) را البته می‌توان به طور صریح، با به کار بردن (۱۲.۶.۹) که α را مشخص می‌کند و با مشتق گرفتن از آن نسبت ϵ_s ، برآورد کرد. از آنجا،

$$-\frac{\beta e^{\alpha+\beta\epsilon_s}}{(e^{\alpha+\beta\epsilon_s} - 1)^2} - \sum_r \frac{e^{\alpha+\beta\epsilon_r}}{(e^{\alpha+\beta\epsilon_r} - 1)^2} \frac{\partial\alpha}{\partial\epsilon_s} = 0$$

یا

$$-\beta(\bar{n}_s + \bar{n}_s^2) - \left[\sum_r (\bar{n}_r + \bar{n}_r^2) \right] \frac{\partial\alpha}{\partial\epsilon_s} = 0$$

بنابراین

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\epsilon_s} = -\beta \frac{\bar{n}_s(1 + \bar{n}_s)}{\sum_r \bar{n}_r(1 + \bar{n}_r)}$$

و

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s(1 + \bar{n}_s) \left[1 - \frac{\bar{n}_s(1 + \bar{n}_s)}{\sum_r \bar{n}_r(1 + \bar{n}_r)} \right] \quad (18.6.9)$$

از آنجا پراکندگی اندکی کمتر از آن است که اگر آخرین جمله در کروشه ناچیز می‌بود. ولی اگر به حدی که در آن $T \rightarrow 0$ برویم، کلیه ذرات گرایش دارند تا در حالت یک تک ذره $s = 1$ با پایین ترین انرژی باشند، در نتیجه $N \approx \bar{n}_1$ ، در حالی که برای کلیه حالت‌های دیگر $\bar{n}_s \approx 0$. جمله تصحیحی (۱۸.۶.۹) مهم است، زیرا به خوبی پیش بینی می‌کند که افت و خیز در تعداد ذرات در حالت پایه $s = 1$ به صفر میل می‌کند.

۷.۹ آمار فرمی-دیراک

بحث در اینجا بسیار شبیه به بحث آمار بوز-اینشتین است. باز هم مسئله برآورد تابع پارش (۱.۶.۹)

است. اما با توجه به بحث بخش ۲.۹، جمع تنها بر روی دو مقدار است

$$n_r = 0 \text{ و } 1 \quad \text{برای هر } r \quad (1.7.9)$$

که در آن این اعداد باز باید از محدودیت (۳.۶.۹) پیروی کنند.

مسئله را می‌توان با روشی مشابه آنچه در آخرین بخش برای آمار BE به‌کار رفت، بررسی کرد. جمع بدون محدودیت Z برای (۵.۶.۹) می‌شود

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, n_r, n_r} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_r \epsilon_r + \dots) - \alpha(n_1 + n_r + \dots)} \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^1 e^{-(\alpha + \beta \epsilon_1) n_1} \right) \left(\sum_{n_r=0}^1 e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r) n_r} \right) \dots \quad (2.7.9) \end{aligned}$$

در اینجا هر جمع، به موجب (۱.۷.۹)، تنها شامل دو جمله و در نتیجه ناچیز است. در این صورت

$$Z = (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_1})(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}) \dots$$

یا

$$\ln Z = \sum_r \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}) \quad (3.7.9)$$

بنابراین (۵.۶.۹) به صورت زیر درمی‌آید

$$\ln Z = \alpha N + \sum_r \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}) \quad (4.7.9)$$

بجز برخی تغییر علامتهای مهم، این عبارت به همان صورت (۹.۶.۹) برای مورد BE است. پارامتر α باز هم قرار است از شرط (۱۱.۶.۹) تعیین شود. از آنجا

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = N - \sum_r \frac{e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}}{1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}} = 0$$

یا

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} + 1} = N \quad (5.7.9)$$

با به‌کار بردن (۵.۲.۹) در (۴.۷.۹)، به دست می‌آید

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{\beta e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}}{1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}}$$

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1} \quad (۶.۷.۹)$$

از آنجا، توزیع فرمی-دیراک را که قبلاً در (۱۴.۳.۹) به دست آمده بود، بازمی‌یابیم. رابطه (۵.۷.۹) که برای تعیین α به کار رفت باز درست شرط (۱۴.۶.۹) است و پارامتر α دوباره به پتانسیل شیمیایی μ توسط رابطه (۱۵.۶.۹) بستگی دارد.

محاسبه پراکندگی با اعمال (۱۰.۲.۹) بر (۶.۷.۹)، به دست می‌آید

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1)^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} + \beta \right)$$

ولی

$$\frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1)^2} = \frac{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1) - 1}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1)^2} = \bar{n}_s - \bar{n}_s^2$$

بنابراین

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s (1 - \bar{n}_s) \left(1 + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} \right) \approx \bar{n}_s (1 - \bar{n}_s) \quad (۷.۷.۹)$$

و

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} \approx \frac{1}{\bar{n}_s} - 1 \quad (۸.۷.۹)$$

توجه کنید که پراکندگی نسبی کوچکتر از مورد MB است که در معادله (۹.۴.۹) بحث شده است. برای مثال، اگر $\bar{n}_s \rightarrow 1$ ، به بیشینه مقدار خود با توجه به اصل طرد پاولی برسد، در این صورت پراکندگی صفر می‌شود. افت و خیزی در \bar{n}_s برای حالتی که کاملاً پر شده‌اند، وجود ندارد.

۸.۹ آمار کوانتومی در حد کلاسیک

در بخشهای قبل که با آمار کوانتومی گازهای کامل سروکار داشتیم را می‌توان با این گزاره خلاصه کرد

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} \pm 1} \quad (۱.۸.۹)$$

که در آن علامت + به آمار FD و علامت - به آمار BE مربوط می‌شود. اگر گاز شامل تعداد ثابت N ذره باشد، پارامتر α با شرط زیر تعیین می‌شود

$$\sum_r \bar{n}_r = \sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} \pm 1} = N \quad (2.8.9)$$

تابع پارش Z گاز عبارت است از

$$\ln Z = \alpha N \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}) \quad (3.8.9)$$

اکنون اندازه α را در برخی موارد مرزی، بررسی کنیم. نخست مورد یک گاز در دمای معین را به‌هنگامی در نظر می‌گیریم که غلظت آن به اندازه کافی پایین است، یعنی به‌هنگامی که N به‌اندازه کافی کوچک است. در این صورت رابطه (۲.۸.۹) تنها در صورتی صادق است که هر جمله در جمع بر روی کلیه حالتها به‌اندازه کافی کوچک باشد، یعنی، اگر برای همه حالت‌های r ، $\bar{n}_r \ll 1$ یا $\exp(\alpha + \beta \epsilon_r) \gg 1$ باشد. همین‌طور، حالت یک گاز با تعداد N ذره ثابت را هنگامی در نظر بگیریم که دمای آن به‌اندازه کافی زیاد شده باشد، یعنی، هنگامی که β به‌اندازه کافی کوچک شده باشد. در جمع (۲.۸.۹)، جمله‌هایی دارای اندازه قابل ملاحظه‌اند که برای آنها $\beta \epsilon_r \ll \alpha$ باشد؛ بنابراین، نتیجه می‌گیریم هنگامی که $\beta \rightarrow 0$ ، تعداد فزاینده‌ای جمله با اندازه بزرگ ϵ_r ، اصولاً در جمع سهیم‌اند. برای جلوگیری از آنکه جمع از N زیادتر شود، پارامتر α باید به‌اندازه کافی بزرگ شود، به‌گونه‌ای که هر جمله به‌مقدار کافی کوچک باشد؛ یعنی، باز لازم است که برای کلیه حالت‌های r ، $\exp(\alpha + \beta \epsilon_r) \gg 1$ یا $\bar{n}_r \ll 1$ باشد. از آنجا، به این نتیجه‌گیری می‌رسیم که اگر غلظت به‌اندازه کافی کم و یا اگر دما به‌اندازه کافی بالا باشد، α به‌قدری بزرگ می‌شود که، برای کلیه r ها

$$e^{\alpha + \beta \epsilon_r} \gg 1 \quad (4.8.9)$$

این بدان معنی نیز هست که عددهای اشغال در این صورت به‌اندازه کافی کوچک می‌شوند به‌گونه‌ای که برای کلیه r ها

$$\bar{n}_r \ll 1 \quad (5.8.9)$$

حد غلظت به‌اندازه کافی پایین یا دمای به‌اندازه کافی بالا که در آن (۴.۸.۹) یا (۵.۸.۹) برقرار است، "حد کلاسیک" نام دارد.

در این حد، با توجه به (۴.۸.۹) نتیجه می‌گیریم که هر دو آمار FD و BE ی (۱.۸.۹) تبدیل می‌شوند به،

$$\bar{n}_r = e^{-\alpha - \beta \epsilon_r} \quad (۶.۸.۹)$$

به موجب (۲.۸.۹)، در این صورت پارامتر α با این شرط تعیین می‌شود،

$$\sum_r e^{-\alpha - \beta \epsilon_r} = e^{-\alpha} \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} = N$$

یا

$$e^{-\alpha} = N \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right)^{-1} \quad (۷.۸.۹)$$

از آنجا

$$\bar{n}_r = N \frac{e^{-\beta \epsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \quad (۸.۸.۹)$$

بنابراین نتیجه می‌شود که در حد کلاسیک چگالی به اندازه کافی پایین و دمای به اندازه کافی بالا، قوانین توزیع کوانتومی، چه FD یا BE، به توزیع MB تبدیل می‌شوند.

نتیجه‌گیری حاضر با بحث ما در بخش ۴.۷ سازگار است که به طور کیفی تر برآورد کردیم که غلظت باید چقدر کم و دما چقدر زیاد باشد تا بتوان تقریب کلاسیک به کار برد.

اکنون تابع پارش (۳.۸.۹) را در نظر بگیریم. در حد کلاسیک، که در آن (۴.۸.۹) صدق می‌کند، می‌توان لگاریتم را در (۳.۸.۹) بسط داد تا به دست آورد

$$\ln Z = \alpha N \pm \sum_r (\pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}) = \alpha N + N$$

ولی به موجب (۷.۸.۹)

$$\alpha = -\ln N + \ln \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right)$$

بدین ترتیب

$$\ln Z = -N \ln N + N + N \ln \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right) \quad (۹.۸.۹)$$

توجه شود که این تساوی با تابع پارش Z_{MB} که در (۴.۴.۹) برای آمار MB حساب شده، برابر نیست

$$\ln Z_{MB} = N \ln \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right) \quad (۱۰.۸.۹)$$

در واقع

$$\ln Z = \ln Z_{MB} - (N \ln N - N)$$

از آنجا

$$\ln Z = \ln Z_{MB} - \ln N!$$

یا

$$Z = \frac{Z_{MB}}{N!} \quad (11.8.9)$$

که در آن دستور استرلینگ را به کار بردیم، زیرا N بزرگ است. در اینجا عامل $N!$ تنها به تعداد جایگشت‌های ممکن ذرات مربوط است، یعنی جایگشت‌هایی که در هنگام همانندبودن ذرات به طور فیزیکی بی‌معنی است. این دقیقاً عاملی بود که برحسب ضرورت در بخش ۳.۷ وارد کردیم تا خود را از نتایج غیر فیزیکی پارادوکس گیبس رها سازیم. آنچه در این بخش انجام داده‌ایم آن است که مناسب بودن کل بخش ۳.۷ را برای بررسی درست یک گاز توسط مکانیک کوانتومی، در حد غلظت به اندازه کافی کم یا دمای به اندازه کافی زیاد، معتبر سازیم. تابع پارش خودبه‌خود به طور صحیحی توسط (۹.۸.۹) برآورد شده، پارادوکس گیبسی وجود ندارد و همه چیز سازگار است. یک گاز در حد کلاسیک که برای آن (۶.۸.۹) صادق باشد، "ناواگن" نامیده می‌شود. از طرف دیگر، اگر غلظت و دما چنان باشند که باید از توزیع واقعی FD یا BE (۱.۸.۹) استفاده کنیم، گاز را "واگن" گویند.

گاز کامل در حد کلاسیک

۹.۹ حالات کوانتومی یک تک ذره

تابع موج برای کامل کردن بحث مسئله آماری لازم است تا حالت‌های ممکن کوانتومی s و انرژی‌های متناظر ϵ_s یک تک ذره بدون برهم‌کنش، شمرده شود. ذره را غیر نسبیتی در نظر بگیرید و جرم آن را با m ، بردار مکان آن را با \mathbf{r} و تکانه آن را با \mathbf{p} نشان دهید. فرض کنید که ذره در محفظه‌ای به حجم V محصور شده که در آن ذره تحت تأثیر نیرویی نیست. فعلاً به صرف نظر کردن از اثر محدودکننده دیواره‌ها، تابع موج $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ذره را به سادگی با یک موج تخت بدین صورت توصیف می‌کنیم

$$\Psi = A e^{i(\kappa \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = \psi(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (1.9.9)$$

که در راستای مشخص شده با "برداری موج" κ منتشر می‌شود و دارای دامنه ثابتی چون A است. در اینجا رابطه انرژی ϵ ذره با بسامد آن ω به صورت زیر است

$$\epsilon = \hbar \omega \quad (2.9.9)$$

در حالی که تکانه آن با رابطهٔ دوبروی به بردار موج κ آن مربوط می‌شود

$$p = \hbar \kappa \quad (۳.۹.۹)$$

از آنجا داریم

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \quad (۴.۹.۹)$$

البته اعتبار بنیادی این گزاره‌ها این واقعیت است که Ψ باید از معادلهٔ شرودینگر پیروی کند

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi \quad (۵.۹.۹)$$

چون می‌توان انرژی پتانسیل را در داخل محفظه برابر با صفر انتخاب کرد، هامیلتونی \mathcal{H} تنها به انرژی جنبشی تحویل می‌یابد؛ یعنی،

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} p^2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

که در آن

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

با قراردادن

$$\Psi = \psi e^{-i\omega t} = \psi e^{-(i/\hbar)\epsilon t} \quad (۶.۹.۹)$$

که در آن ψ به زمان بستگی ندارد، (۵.۹.۹) به معادلهٔ شرودینگر مستقل از زمان تحویل می‌یابد،

$$\mathcal{H}\psi = \epsilon\psi \quad (۷.۹.۹)$$

یا

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (۸.۹.۹)$$

معادلهٔ (۷.۹.۹) نشان می‌دهد که ϵ با مقادیر ممکن \mathcal{H} متناظر و در نتیجه انرژی ذره است.

معادلهٔ موج (۸.۹.۹) دارای جواب عمومی به صورت زیر است

$$\psi = A e^{i(\kappa_x x + \kappa_y y + \kappa_z z)} = A e^{i\kappa \cdot r} \quad (۹.۹.۹)$$

که در آن κ "بردار موج" ثابت با مؤلفه‌های κ_x, κ_y و κ_z است. با قراردادن (۹.۹.۹) در (۸.۹.۹)، درمی‌یابیم که معادلهٔ اخیر صادق است اگر

$$-(\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2) + \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} = 0$$

از آنجا

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \quad (۱۰.۹.۹)$$

و ϵ تنها تابعی از اندازهٔ $\kappa \equiv |\kappa|$ بردار κ است. چون،

$$p\psi = \frac{\hbar}{i} \nabla \psi = \hbar \kappa \psi$$

در این صورت، رابطه‌های (۳.۹.۹) و (۴.۹.۹) به‌دست می‌آید.

تاکنون تنها درجه‌های آزادی انتقالی را در نظر گرفتیم. اگر ذره دارای تکانهٔ زاویه‌ای اسپین نیز باشد، وضعیت چندان پیچیده‌تر نمی‌شود. در این صورت، تنها برای هر سمتگیری ممکن اسپین تابع متفاوتی وجود دارد. برای مثال، اگر ذره دارای اسپین $1/2$ باشد (مثلاً اگر یک الکترون باشد)، دو تابع موج ممکن ψ_{\pm} وجود دارند که با دو مقدار ممکن $m = \pm 1/2$ ، عدد کوانتومی مشخص‌کنندهٔ سمتگیری تکانهٔ زاویه‌ای اسپین ذره، متناظرند.

شرایط مرزی و شمارش حالتها تابع موج ψ باید در برخی شرایط مرزی صدق کند. از این رو، نه تمام مقادیر ممکن κ (یا p)، بلکه تنها برخی مقادیر گسسته مجازند. در این صورت انرژیهای متناظر ذره نیز به‌موجب (۴.۹.۹) کوانتومی شده‌اند.

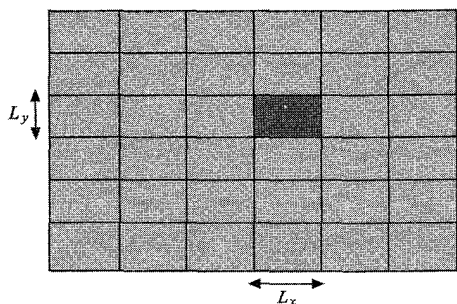
شرایط مرزی را می‌توان به‌صورت کلی و ساده، در وضعیت عادی که در آن محفظه حاوی گازی از ذرات به‌اندازهٔ کافی بزرگ است که کوچک‌ترین بعد خطی آن بسیار بزرگتر از طول موج دوبروی $\lambda = 2\pi/|\kappa|$ ذره مورد نظر* است، بررسی کرد. در این صورت به لحاظ فیزیکی روشن است که ویژگیهای تفصیلی دیواره‌های محدودکنندهٔ ظرف (مانند شکل آنها یا سرشت مادهٔ سازندهٔ آنها) باید در توصیف رفتار یک ذره که در داخل محفظه قرار دارد، بی‌اهمیت شود.** برای دقیق‌تر کردن

* این شرط معمولاً برای کلیهٔ مولکولهای یک گاز صدق می‌کند، زیرا یک مرتبهٔ بزرگی نوعی برای یک اتم با انرژی گرمایی در دمای آزمایشگاه که قبلاً در بخش ۴.۷ برآورد شد، $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ است.

** توجه کنید که کسری از ذرات نزدیک سطح محفظه، یعنی در فاصلهٔ λ از دیواره‌های آن که هم‌رتبه با $\lambda L^2/L^2 = \lambda/L$ است. در نتیجه معمولاً برای یک محفظهٔ ماکروسکوپی صرفاً ناچیز است.

استدلال، هر جزء حجم ماکروسکوپی را که در مقایسه با λ بزرگ و در داخل محفظه قرار دارد را در نظر بگیرید به گونه‌ای که در همه جا فاصله آن از دیواره‌ها بیش از λ باشد. تابع موج واقعی در هر کجا در داخل محفظه می‌تواند همیشه به صورت برهم‌نهدی از موجهای تخت (۱.۹.۹) با تمام بردارهای موج ممکن k نوشته شود. بنابراین می‌توانیم جزء حجم مورد نظر را طوری در نظر بگیریم که امواجی به صورت (۱.۹.۹) در همه جهتهای مشخص شده با k و کلیه طول موجهای ممکن مرتبط با اندازه k از آن می‌گذرند. چون دیواره‌های محفظه بسیار دورند (در مقایسه با λ)، واقعاً مهم نیست که هر موجی سرانجام از این دیواره‌ها چگونه بازمی‌تابد، یا هر موج چند مرتبه قبل از عبور دوباره از جزء حجم مورد نظر، چند بار بازمی‌تابد. تعداد امواج از هر نوع که از این جزء حجم می‌گذرند باید کاملاً به این جزئیات توصیف‌کننده آنچه در نزدیکی دیواره‌های محفظه روی می‌دهد، غیر حساس باشند و اصولاً با تغییر شکل و خواص دیواره‌ها تغییر نکند. در واقع، ساده‌تر است اگر فرض کنیم که این دیواره‌ها به بی‌نهایت منتقل شده‌اند، یعنی دیواره‌ها را به کلی حذف کنیم. در این صورت از لزوم بررسی مسئله بازتاب بر روی دیواره‌ها اجتناب می‌شود، مسئله‌ای که در توصیف وضعیت جزء حجم مورد نظر کاملاً بی‌اهمیت است. مهم نیست که یک موج مفروض بعد از بازتاب در جای بسیار دوری وارد این جزء حجم شود، یا بدون بازتاب از بی‌نهایت به طرف آن بیاید. این بحث نشان می‌دهد که برای بررسی خواص یک گاز در هر کجا و در نزدیکی دیواره‌های محفظه، سرشت دقیق شرایط مرزی اعمال شده بر هر ذره باید بی‌اهمیت باشد. بنابراین مسئله را چنان فرمولبندی می‌کنیم که این شرایط مرزی تا حد ممکن ساده باشند. بنابراین حجم V بنیادی مورد نظر گاز را به شکل یک متوازی‌السطوح قائم با یالها موازی محوره‌های x ، y و z به طولهای به ترتیب L_x ، L_y و L_z انتخاب می‌کنیم. از آنجا، $V = L_x L_y L_z$ است. ساده‌ترین شرط مرزی اعمال شده آن است که یک موج پیشرونده به شکل (۱.۹.۹) در واقع یک جواب دقیق مسئله باشد. این شرط مرزی ایجاب می‌کند که موج (۱.۹.۹) بتواند، بدون هیچ بازتابی تا بی‌نهایت منتشر شود. برای انتخاب شرایط مرزی سازگار با این وضعیت ساده می‌توان از حضور هر دیواره محفظه کاملاً چشم پوشید و می‌توان فرض کرد حجم گاز مورد نظر در مجموعه بی‌نهایتی از حجمهای مشابهی محاط شده است که وضعیت فیزیکی در هر یک از آنها دقیقاً یکسان است (شکل ۱.۹.۹ را ببینید). در این صورت تابع موج باید از این شرایط پیروی کند

$$\left. \begin{aligned} \psi(x + L_x, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L_y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z + L_z) &= \psi(x, y, z) \end{aligned} \right\} \quad (1.9.9)$$



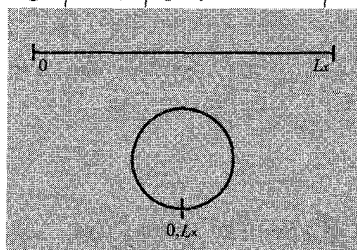
شکل ۱.۹.۹ حجم مورد نظر (که با خاکستری تاریک‌تر نشان داده شده) در اینجا در میان ردیفی از حجمهای مشابه که در کلیه فضا گسترش یافته‌اند، محاط شده است. از آنجا، اثرات دیواره عملاً حذف شده است.

شرط اینکه تابع موج باید در هر یک از متوازی‌السطوحها یکسان باشد، نباید فیزیک مورد توجه در یک حجم مورد نظر را تغییر دهد، اگر ابعاد در مقایسه با طول موج λ ذره بزرگ باشد.

گوشزد مسئله را یک بعدی فرض کنید، به گونه‌ای که ذره در جهت x در محفظه‌ای به طول L_x حرکت کند. در این صورت، می‌توان اثر بازتابها را با فرض اینکه محفظه به صورت دایره، مانند شکل ۲.۹.۹ خم شده است، حذف کرد. اگر L_x خیلی بزرگ باشد، خمیدگی کاملاً صرف نظر کردنی است، به گونه‌ای که وضعیت در داخل ظرف اصولاً مانند قبل است. اما این مزیت را دارد که اکنون دیواره‌های ظرفی وجود ندارد که نگران آن باشیم. بنابراین موجهای پیشرونده که با (۱.۹.۹) توصیف و بدون بازتاب منتشر می‌شوند، کاملاً پاسخ خوبی برای مسئله هستند. تنها کافی است توجه شود که نقطه‌های x و $x + L_x$ اکنون بر هم منطبق‌اند؛ شرط تک مقدار بودن تابع موج مستلزم آن است که

$$\psi(x + L_x) = \psi(x) \quad (۱۲.۹.۹)$$

این درست نظیر (۱۱.۹.۹) در فضای یک بعدی است. در واقع، می‌توانستیم شرط (۱۱.۹.۹) را، به عنوان نتیجه‌ای از کوشش برای حذف بازتابها در سه بعد، با این فرض که متوازی‌السطوح ابتدایی به صورت یک چنبره‌ای در فضای چهار بعدی خم شده است، بنگریم. (تجسم این امر، مسلماً مشکل است.)



شکل ۲.۹.۹ محفظه یک بعدی به طول L_x که، با اتصال دو انتهای آن به هم به صورت دایره درآمده است.

این دیدگاه که وضعیت را برحسب موج پیشرونده ساده تابع شرایط مرزی دوره‌ای (۱۱.۹.۹) توصیف می‌کند، فوق‌العاده مناسب است و به لحاظ ریاضی بسیار ساده است. به موجب (۱.۹.۹) و (۹.۹.۹)،

$$\psi = e^{i\kappa \cdot r} = e^{i(\kappa_x x + \kappa_y y + \kappa_z z)}$$

برای صادق بودن (۱۱.۹.۹)، باید داشته باشیم

$$\kappa_x(x + L_x) = \kappa_x x + 2\pi n_x \quad (n_x \text{ عدد درست})$$

$$\left. \begin{aligned} \kappa_x &= \frac{2\pi}{L_x} n_x \\ \kappa_y &= \frac{2\pi}{L_y} n_y \\ \kappa_z &= \frac{2\pi}{L_z} n_z \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{یا} \\ \text{همین طور،} \\ \text{و نیز} \end{array} \quad (۱۳.۹.۹)$$

در اینجا اعداد n_x ، n_y و n_z هر مجموعه از اعداد درست مثبت، منفی یا صفر هستند. پس، مؤلفه‌های $\kappa = p/\hbar$ به صورت واحدهای گسسته کوانتیده‌اند. بنابراین (۴.۹.۹) انرژیهای کوانتیده ممکن ذره را به دست می‌دهد.

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} (\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2) = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (۱۴.۹.۹)$$

توجه کنید که برای هر نوع حجم ماکروسکوپی که در آن L_x ، L_y و L_z بزرگ است، مقادیر ممکن مؤلفه‌های بردار موج که از (۱۳.۹.۹) به دست می‌آید، بسیار به یکدیگر نزدیک‌اند. پس، حالت‌های بسیار زیادی از ذره (یعنی، اعداد درست بسیار زیاد ممکن n_x) به هر گستره کوچک مؤلفه $d\kappa_x$ یک بردار موج متناظر است. شمارش آنها راحت است. برای مقادیر κ_y و κ_z معین، از (۱۳.۹.۹) نتیجه می‌گیریم که تعداد Δn_x اعداد درست ممکن n_x که برای آن κ_x در گستره κ_x و $d\kappa_x$ قرار دارد، برابر است با

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{2\pi} d\kappa_x \quad (۱۵.۹.۹)$$

تعداد حالت‌های انتقالی $\kappa d^3\kappa$ که برای آن κ در گستره κ و $d\kappa$ قرار دارد (یعنی، در گستره‌ای که مؤلفه x آن بین κ_x و $d\kappa_x$ ، مؤلفه y آن بین κ_y و $d\kappa_y$ و مؤلفه z آن

بین κ_z و $d\kappa_z$ است)، از حاصلضرب تعداد اعداد صحیح ممکن در گستره‌های سه مؤلفه داده می‌شود. از آنجا

$$\rho d^3\kappa = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L_x}{2\pi} d\kappa_x\right) \left(\frac{L_y}{2\pi} d\kappa_y\right) \left(\frac{L_z}{2\pi} d\kappa_z\right) = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} d\kappa_x d\kappa_y d\kappa_z$$

یا

$$\rho d^3\kappa = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\kappa \quad (۱۶.۹.۹)$$

که در آن $d^3\kappa \equiv d\kappa_x d\kappa_y d\kappa_z$ جزء حجم در "فضای κ " است. توجه کنید که چگالی حالت‌های ρ مستقل از κ و متناسب با حجم V موردنظر است. یعنی، تعداد حالت‌های واحد حجم با یک بردار موج κ (یا تکانه $\mathbf{p} = \hbar\kappa$) که در گستره مفروضی قرار دارد، عدد ثابتی مستقل از اندازه یا شکل حجم است.

گوشزد توجه کنید که رابطه (۳.۹.۹) برای تعداد حالت‌های انتقالی $\rho_p d^3\mathbf{p}$ در گستره تکانه میان \mathbf{p} و $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ بدین عبارت می‌انجامد:

$$\rho_p d^3\mathbf{p} = \rho d^3\kappa = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d^3\mathbf{p}}{\hbar^3} = V \frac{d^3\mathbf{p}}{\hbar^3} \quad (۱۷.۹.۹)$$

که در آن $\hbar = 2\pi\hbar$ ثابت پلانک معمولی است. اکنون، $V d^3\mathbf{p}$ حجم کلاسیک فضای فاز شش‌بعدی است که ذره‌ای در یک جعبه به حجم V با تکانه میان \mathbf{p} و $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ اشغال می‌کند. از آنجا، رابطه (۱۷.۹.۹) نشان می‌دهد که تقسیم‌بندی فضای فاز به یاخته‌هایی به اندازه \hbar^3 ، تعداد درست حالت‌های کوانتومی ذره را به دست می‌دهد.

رابطه‌های گوناگون دیگری را می‌توان از نتیجه (۱۶.۹.۹) به دست آورد. برای مثال، تعداد حالت‌های انتقالی $\rho_\kappa d\kappa$ را که برای آن κ چنان است که اندازه آن $|\kappa|$ میان κ و $\kappa + d\kappa$ قرار می‌گیرد، به دست می‌آوریم. این تعداد با جمع زدن (۱۶.۹.۹) بر روی کلیه اندازه‌های κ در این گستره به دست می‌آید، یعنی با جمع‌زدن بر روی حجم پوسته‌کروی محدود به شعاع‌های κ و $\kappa + d\kappa$ در فضای κ . از آنجا

$$\rho_\kappa d\kappa = \frac{V}{(2\pi)^3} (4\pi\kappa^2 d\kappa) = \frac{V}{2\pi^2} \kappa^2 d\kappa \quad (۱۸.۹.۹)$$

گوشزد چون ϵ تنها به $|\kappa| = \kappa$ بستگی دارد، (۱۸.۹.۹)، فوراً تعداد حالت‌های متناظر با انتقال $\rho_\epsilon d\epsilon$ را در این گستره κ که برای آن انرژی ذره میان ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ قرار دارد، به دست می‌دهد. با مساوی قرار دادن حالتها، داریم

$$|\rho_\epsilon d\epsilon| = |\rho_\kappa d\kappa| = \rho_\kappa \left| \frac{d\kappa}{d\epsilon} \right| d\epsilon = \rho_\kappa \left| \frac{d\epsilon}{d\kappa} \right|^{-1} d\epsilon$$

در این صورت، بنابر (۴.۹.۹)، به دست می‌آید،

$$\rho_\epsilon d\epsilon = \frac{V}{2\pi^2} \kappa^2 \left| \frac{d\kappa}{d\epsilon} \right| d\epsilon = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon \quad (۱۹.۹.۹)$$

بحثی دیگر البته می‌توان دیدگاه اندکی پیچیده‌تر را پذیرفت که در آن بازتابهای روی دیواره‌ها را به طور صریح به حساب می‌آورد. چون شرایط مرزی دقیق در بحث ما اهمیت ندارد، برای سادگی، فرض کنیم که محفظه به شکل متوازی‌السطوح قائمی است که دیواره‌های آن در $x = L_x$ و $x = 0$ ، $y = L_y$ و $y = 0$ و $z = L_z$ و $z = 0$ قرار دارند. به علاوه فرض می‌کنیم که این دیواره‌ها کاملاً بازتابنده‌اند، یعنی انرژی پتانسیل U ذره در داخل جعبه برابر با $U = 0$ و در خارج از آن برابر با $U = \infty$ است در این صورت، تابع موج ψ باید دارای این شرط باشد که

$$\left. \begin{array}{l} \text{هنگامی که } x \text{ برابر } 0 \text{ یا } L_x \text{ است} \\ \text{هنگامی که } y \text{ برابر } 0 \text{ یا } L_y \text{ است} \\ \text{هنگامی که } z \text{ برابر } 0 \text{ یا } L_z \text{ است} \end{array} \right\} \psi = 0 \quad (۲۰.۹.۹)$$

جواب خصوصی $\psi = e^{i\kappa \cdot r}$ یا (۹.۹.۹) معرف موجی پیشرونده است که از شرایط (۲۰.۹.۹) پیروی نمی‌کند. ولی می‌توان ترکیب خطی مناسبی از (۹.۹.۹) ساخت (که همگی آنها خودبه‌خود در معادله شرودینگر (۸.۹.۹) صدق کنند)، و شرایط مرزی (۲۰.۹.۹) در مورد آنها صادق باشد. این مطلب به لحاظ فیزیکی بدان معنی است که در این جعبه با دیواره‌های موازی که بازتابنده کامل هستند، امواج ساکن تشکیل می‌شود که از برهم‌نهی

امواج پیشرونده‌ای حاصل می‌شود که به جلو و عقب منتشر می‌شوند. * به لحاظ ریاضی، چون $e^{i\kappa_x x}$ جوابی برای (۸.۹.۹) است، $e^{-i\kappa_x x}$ نیز یک جواب است. ترکیب این دو

$$(e^{i\kappa_x x} - e^{-i\kappa_x x}) \propto \sin \kappa_x x \quad (21.9.9)$$

هنگامی که $x = 0$ است، صفر می‌شود. می‌توان کاری کرد که برای $x = L_x$ نیز صفر شود، به شرطی که κ_x چنان انتخاب شود که،

$$\kappa_x L_x = \pi n_x$$

که در آن n_x یک عدد صحیح است. در اینجا n_x باید به مجموعهٔ مثبتی محدود شود

$$n_x = 1, 2, 3, \dots$$

زیرا یک تغییر علامت n_x (یا κ_x) تابع (۲۰.۹.۹) را به صورت زیر درمی‌آورد،

$$\sin(-\kappa_x)x = -\sin \kappa_x x$$

که یک تابع موج جدید متمایزی نیست. بنابراین یک جواب موج ساکن کاملاً توسط $|\kappa_x|$ مشخص می‌شود.

همین‌طور با تشکیل امواج ساکن در قیاس با (۲۱.۹.۹) برای جهتهای y و z ، تابع موج حاصلضرب به دست می‌آید،

$$\psi = A(\sin \kappa_x x)(\sin \kappa_y y)(\sin \kappa_z z) \quad (22.9.9)$$

که در آن A مقداری ثابت است. این تابع از معادلهٔ شرودینگر (۸.۹.۹) و نیز از شرایط مرزی (۲۰.۹.۹) پیروی می‌کند، به شرطی که

$$\kappa_x = \frac{\pi}{L_x} n_x, \quad \kappa_y = \frac{\pi}{L_y} n_y, \quad \kappa_z = \frac{\pi}{L_z} n_z \quad (23.9.9)$$

که در آن n_x ، n_y و n_z اعداد صحیحی هستند. در این صورت، انرژیهای ممکن ذرات

* امواج ساکن ساده به شکل (۲۱.۹.۹) نمی‌توانند تشکیل شوند اگر دیواره‌ها کاملاً موازی نباشد. بنابراین بحث قبلی ما برحسب امواج پیشرونده که حجم را در همهٔ جهتها و به‌طور مورب قطع می‌کند، به‌گونه‌ای که به شرایط مرزی دقیق حساس نیست، دیدگاه مناسب‌تر و کلی‌تری را به‌وجود می‌آورد.

چنین داده می‌شود:

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

برای مقادیر مفروض κ_y و κ_z ، تعداد حالت‌های انتقالی دارای κ_x در گسترهٔ میان κ_x و $\kappa_x + d\kappa_x$ اکنون برابر است با

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{\pi} d\kappa_x \quad (24.9.9)$$

در این صورت، تعداد حالت‌های انتقالی با κ در گسترهٔ میان κ و $\kappa + d\kappa$ چنین داده می‌شود

$$\rho d^3 \kappa = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L_x}{\pi} d\kappa_x \right) \left(\frac{L_y}{\pi} d\kappa_y \right) \left(\frac{L_z}{\pi} d\kappa_z \right)$$

یا

$$\rho d^3 \kappa = \frac{V}{\pi^3} d^3 \kappa \quad (25.9.9)$$

تعداد حالت‌های انتقالی $\rho_\kappa d\kappa$ که برای آنها κ چنان است که اندازهٔ آن در گسترهٔ κ و $\kappa + d\kappa$ قرار می‌گیرد، با جمع‌بستن (۲۵.۹.۹) بر روی کلیهٔ مقادیر κ در این گستره به دست می‌آید، یعنی جمع‌بستن بر روی حجم در فضای κ از بخشی از لایهٔ کروی میان شعاع‌های κ و $\kappa + d\kappa$ واقع در یک هشتم نخست که برای آن $\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z > 0$ است تا آنکه (۲۳.۹.۹) برقرار باشد. بنابراین (۲۵.۹.۹) می‌انجامد به

$$\rho_\kappa d\kappa = \frac{V}{\pi^3} \left(\frac{4\pi\kappa^2 d\kappa}{8} \right) = \frac{V}{2\pi^2} \kappa^2 d\kappa \quad (26.9.9)$$

این همان نتیجه‌ای است که در (۱۸.۹.۹) به دست آوردیم. دلیل آن ساده است. بنابر (۲۴.۹.۹) و در مقایسه با (۱۵.۹.۹)، در یک بازهٔ مفروض $d\kappa_x$ تعداد حالت‌ها دو برابر است، ولی چون اکنون تنها مقادیر مثبت κ_x را باید شمرد، تعداد این بازه‌ها با یک ضریب جبران‌کنندهٔ ۲ کاهش می‌یابد. همین‌طور، بنابر (۲۶.۹.۹) نتیجه می‌شود که $\rho_e de$ همان است که در (۱۹.۹.۹) بود. این درست نتیجه‌ای را نمایش می‌دهد (که می‌توان با دلایل ریاضی عمومی کامل‌تری برقرار شود)* که این چگالی حالت‌ها، بدون توجه به شکل ظرف و شرایط دقیق مرزی که بر سطح

* برای مثال نگاه کنید به:

آن اعمال می‌شود، تا آنجا که طول موج دوبروی این ذره در مقایسه با ابعاد ظرف کوچک است، باید یکی باشد.

۱۰.۹ برآوردکردن تابع پارش

اکنون آماده‌ایم تا تابع پارش Z یک گاز تک‌اتمی کامل را در حد کلاسیک چگالی به‌اندازه کافی کم یا دمای به‌اندازه کافی بالا، حساب کنیم. بنابر (۹.۸.۹) داریم

$$\ln Z = N(\ln \zeta - \ln N + 1) \quad (۱.۱۰.۹)$$

که در آن

$$\zeta \equiv \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \quad (۲.۱۰.۹)$$

جمع بر روی کلیه حالت‌های یک تک‌ذره است. عبارت (۱.۱۰.۹)، مانند نتیجه (۳.۳.۷) است؛ یعنی،

$$Z = \frac{\zeta^N}{N!} \quad (۳.۱۰.۹)$$

چون درست حالت‌های ممکن یک تک‌ذره را شمرده‌ایم، جمع (۲.۱۰.۹) فوراً برآورد می‌شود.

بنابر (۱۴.۹.۹)

$$\zeta = \sum_{\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z} \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2m} (\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2) \right] \quad (۴.۱۰.۹)$$

که در آن جمع بر روی مقادیر ممکن κ_x ، κ_y و κ_z است که با (۱۳.۹.۹) داده شده است. چون تابع نمایی به حاصلضرب عوامل درمی‌آید، ζ حاصلضرب سه جمع مشابه می‌شود

$$\zeta = \left(\sum_{\kappa_x} e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) \kappa_x^2} \right) \left(\sum_{\kappa_y} e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) \kappa_y^2} \right) \left(\sum_{\kappa_z} e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) \kappa_z^2} \right) \quad (۵.۱۰.۹)$$

جمله‌های متوالی در یک جمع مانند جمع بر روی $\kappa_x = (2\pi/L_x)n_x$ با نمو بسیار کوچک

$\Delta \kappa_x = 2\pi/L_x$ متناظر است و بنابراین، تفاوت آنها با یکدیگر بسیار کم است؛ یعنی،

$$\left| \frac{\partial}{\partial \kappa_x} [e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) \kappa_x^2}] \left(\frac{2\pi}{L_x} \right) \right| \ll e^{-(\beta \hbar^2 / 2m) \kappa_x^2} \quad (۶.۱۰.۹)$$

تا آنجا که این شرط برقرار است، جایگزین کردن جمع (۵.۱۰.۹) با انتگرال تقریب بسیار خوبی است. در این صورت، یک گستره کوچک میان κ_x و $\kappa_x + d\kappa_x$ بنابر (۱۵.۹.۹)، شامل

جمله است که تقریباً دارای یک اندازه‌اند و می‌توان با یکدیگر دسته‌بندی کرد. جمع‌زدن بر روی کلیه گستره‌های ممکن κ_x ، جمع را کامل می‌کند. از آنجا،

$$\begin{aligned} \sum_{\kappa_x=-\infty}^{\infty} e^{-(\beta\hbar^2/2m)\kappa_x^2} &\approx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta\hbar^2/2m)\kappa_x^2} \left(\frac{L_x}{2\pi} d\kappa_x\right) \\ &= \frac{L_x}{2\pi} \left(\frac{2\pi m}{\beta\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{L_x}{2\pi\hbar} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{بنابر (الف. ۲.۴)} \end{aligned}$$

بنابراین، (۵.۱۰.۹) می‌شود،

$$\zeta = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \quad (۷.۱۰.۹)$$

توجه شود که این رابطه همان است که از محاسبه کلاسیک با (۶.۲.۷) به دست آمد، به شرطی که پارامتر دلخواه h_0 را (که اندازه یک یاخته را در فضای فاز کلاسیک به دست می‌دهد) برابر با ثابت پلانک h قرار دهیم.

در این صورت، بنابر (۱.۱۰.۹)، نتیجه می‌گیریم

$$\ln Z = N \left(\ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} + 1 \right) \quad (۸.۱۰.۹)$$

بنابراین

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} NkT \quad (۹.۱۰.۹)$$

و

$$S = k(\ln Z + \beta\bar{E}) = Nk \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right) \quad (۱۰.۱۰.۹)$$

که در آن

$$\sigma \equiv \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mk}{h^2} + \frac{5}{2} \quad (۱۱.۱۰.۹)$$

این نتیجه درست همان است که با (۵.۳.۷)، با یک تفاوت مهم، به دست آوردیم. چون ما اکنون مسئله را با مکانیک کوانتومی بررسی کردیم، ثابت σ دارای معنای معینی برحسب ثابت پلانک h است (برعکس مورد کلاسیک که در آن h_0 یک پارامتر دلخواه است). این واقعیت که آنتروپی شامل هیچ ثابت دلخواهی نیست، دارای پیامدهای فیزیکی مهمی است که در بخش ۱۱.۹ مورد

بحث قرار خواهد گرفت. البته کلیه کمیتها مانند \bar{E} یا فشار میانگین \bar{p} که تنها به مشتقهای S بستگی دارد، همانهایی هستند که در بخش ۲.۷ حساب شد.

بگذارید نشان دهیم که شرط (۶.۱۰.۹)، جایگزین کردن جمع بر روی حالتها توسط انتگرال را توجیه می‌کند. این شرط اقتضا می‌کند که

$$\left| \frac{\beta \hbar^2}{m} \kappa_x \frac{\gamma \pi}{L_x} \right| \ll 1 \quad (۱۲.۱۰.۹)$$

ولی مقدار میانگین κ_x را می‌توان از (۹.۱۰.۹) یا قضیه همبازی برآورد کرد. از آنجا،

$$\frac{\hbar^2 \overline{\kappa_x^2}}{2m} = \frac{1}{3} \frac{\hbar^2 \overline{\kappa^2}}{2m} = \frac{1}{2} kT$$

یا

$$\hbar \bar{\kappa}_x \approx \sqrt{mkT}$$

بنابراین (۱۲.۱۰.۹) می‌شود

$$\frac{\hbar}{mkT} \sqrt{mkT} \frac{\gamma \pi}{L_x} = \frac{h}{\sqrt{mkT}} \frac{1}{L_x} \ll 1$$

یا به طور تقریبی

$$\bar{\lambda} \ll L_x \quad (۱۳.۱۰.۹)$$

که در آن $\bar{\lambda} = h/\bar{p}$ طول موج میانگین دوبروی است. از آنجا، (۱۲.۱۰.۹) تنها خواستار آن است که $\bar{\lambda}$ کمتر از کوچکترین بعد ظرف L باشد. از طرف دیگر، در بخش ۴.۷ دیدیم که شرط قابل استفاده بودن تقریب کلاسیک آن است که $\bar{\lambda}$ از میانگین فاصله میان ذره‌های کوچکتر باشد، یعنی،

$$\bar{\lambda} \ll \frac{L}{N^{1/3}} \quad (۱۴.۱۰.۹)$$

که بسیار دقیقتر از شرط (۱۳.۱۰.۹) است.

سرانجام آنچه را که اگر ذره دارای یک تکانه ذاتی اسپین J نیز باشد، رخ می‌دهد خاطر نشان می‌کنیم. سمتگیرهای ممکن اسپین با تصاویر آن $J, J-1, \dots, -J+1, -J$ معین m_J

می‌شود. در این صورت، $(1 + 2J)$ حالت ممکن انرژی وابسته به هر حالت انتقالی ممکن هر ذره وجود دارد. نتیجه حاصل آنکه جمع روی حالت‌های ζ تنها در $(1 + 2J)$ ضرب می‌شود، به گونه‌ای که آنتروپی به مقدار ثابت $Nk \ln(1 + 2J)$ افزایش می‌یابد.

۱۱.۹ استلزامهای شمارش کوانتوم مکانیکی حالتها

هر چه نتایج محاسبه کوانتوم مکانیکی Z در واقع با محاسبه نیمه کلاسیک بخش 3.7 یکی است، دو تفاوت مشخص وجود دارد:

الف. بستگی صحیح $(1.10.9)$ به $\ln Z$ به N (یعنی، ضریب $N!$ در $(3.10.9)$) یک پیامد اجتناب ناپذیر نظریه است. پس پارادوکس گیبس مطرح نمی‌شود و $\ln Z$ در $(8.10.9)$ به درستی مانند یک کمیت گسترده در تغییر هم‌زمان مقیاس N و V عمل می‌کند.

ب. ثابت‌های دلخواه در Z یا در آنتروپی S که از آن به دست آمده، وجود ندارد؛ برعکس، Z عددی خوش تعریف و شامل ثابت h است.

این تفاوتها بازتاب این واقعیت است که اکنون تعداد حالت‌های دست‌یافتنی گاز را بدون ابهام شمرده‌ایم. باید انتظار داشته باشیم که این شمارش در مواردی که شامل انتقال ذرات از یک حالت به حالت دیگر است (یا از یک مؤلفه به مؤلفه دیگر) دارای اهمیت خاص باشد، زیرا در این موارد یک محاسبه وضعیت تعادل باید تعداد واقعی حالت‌های در دسترس یک حالت را با تعداد حالت‌های دیگر (یا یک نوع مولکول با نوع مولکول دیگر) را مقایسه کند. به لحاظ ریاضی، این واقعیت در ویژگیهای پتانسیل شیمیایی خودنمایی می‌کند

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (1.11.9)$$

در فصل قبل دیدیم که پتانسیل شیمیایی پارامتری مهم است که شرایط تعادل میان حالتها یا ترکیب‌های شیمیایی را معین می‌کند. از طرف دیگر، با توجه به $(1.11.9)$ و $(1.10.9)$ روشن است که

$$\mu = -kT \ln \frac{\zeta}{N} \quad (2.11.9)$$

به N و ثابت‌های دیگر مانند ثابت پلانک دخیل در ζ ، بستگی دارد. از آنجا، محاسبه کوانتوم مکانیکی ζ برحسب این ثابتها این امکان را فراهم می‌سازد تا پیش‌بینیهایی که کاملاً خارج از قلمرو هر نظریه بر مبنای مکانیک آماری کلاسیک است، عرضه شود. دو مثال روشن‌کننده را ارائه می‌کنیم.

یونش گرمایی اتم هیدروژن فرض کنید که اتمهای H در محفظه‌ای به حجم V در دمای بالایی T^* قرار دارند. در این صورت امکان یونش هیدروژن به H^+ و e^- وجود دارد. این عمل را می‌توان برحسب این واکنش توصیف کرد،



ϵ_0 انرژی لازم برای یونش اتم، یعنی "پتانسیل یونش" آن می‌گیریم. این بدان معنی است که حالت پایه اتم H نسبت به حالتی که در آن پروتون H^+ و الکترون e^- در فاصله بی‌نهایت از یکدیگر قرار دارند، دارای انرژی $(-\epsilon_0)$ باشد. $**$ (۳.۱۱.۹) را به‌عنوان تعادل شیمیایی از نوعی در نظر می‌گیریم که در بخش ۹.۸ بررسی شد و می‌توانیم آن را به‌صورت استاندارد زیر بنویسیم

$$-H + H^+ + e^- = 0$$

در نتیجه قانون اثر جرم (۲۱.۱۰.۸) می‌شود،

$$\frac{N_+ N_-}{N_H} = K_N \quad (۴.۱۱.۹)$$

که در آن

$$K_N = \frac{\zeta_+ \zeta_-}{\zeta_H} \quad (۵.۱۱.۹)$$

در اینجا N معرف تعداد میانگین ذرات هر نوع و اندیسه‌های $+$ ، $-$ و H به‌ترتیب به یون H^+ ، الکترون و اتم H مربوط می‌شود.

اکنون در موقعیتی هستیم که کمیت‌های ζ را از اصول اولیه حساب کنیم. به خاطر سازگاری، تنها باید مطمئن شویم که کلیه انرژی‌های مسئله از حالت استاندارد یکسانی اندازه‌گیری می‌شوند این حالت استاندارد را حالتی انتخاب می‌کنیم که در آن الکترون و پروتون در فاصله بی‌نهایت از یکدیگر قرار دارند. افزون بر آن، فرض می‌کنیم که غلظت H^+ و e^- نسبتاً کم است. در این صورت، حد کلاسیک در این دماهای بالا را می‌توان به‌کاربرد و از هر جاذبه کولنی میان پروتون‌ها و الکترون‌های جدا از هم، چشم پوشید. در نتیجه می‌توان (۷.۱۰.۹) را برای الکترون به جرم m نوشت،

$$\zeta_- = 2 \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \quad (۶.۱۱.۹)$$

* فرض می‌کنیم این دما به اندازه کافی بالاست که تعداد مولکولهای H_2 ناچیز باشند و در عمل تمام آنها به اتمهای هیدروژن H تفکیک شده باشند.

** از فیزیک اتمی، می‌دانیم که $\epsilon_0 = 1/2(e^2/a_0)$ است که در آن $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$ شعاع بور است. به‌لحاظ عددی، $\epsilon_0 = ۱۳.۶$ الکترون‌ولت است. (این مقدار صد و سه برابر بزرگتر از انرژی لازم برای تفکیک مولکول H_2 است.)

در اینجا ضریب ۲ وارد شده، زیرا الکترون دارای اسپین ۱/۲ است و بنابراین برای هر حالت انتقالی دارای دو حالت اسپین ممکن است. به طور مشابه، برای پروتون آزاد متحرک به جرم M ، به دست می آید،

$$\zeta_+ = 2 \frac{V}{h^3} (2\pi M kT)^{\frac{3}{2}} \quad (7.11.9)$$

در اینجا ضریب ۲ وارد شده، چون اسپین هسته‌ای پروتون ۱/۲ است و در نتیجه دو راستای اسپین هسته‌ای ممکن برای هر حالت انتقالی پروتون وجود دارد.

اتم H دارای جرم $M + m \approx M$ است، زیرا $m \ll M$. انرژی داخلی آن که نسبت به حالت استاندارد برگزیده اندازه‌گیری می‌شود، $(-\epsilon_0)$ است، زیرا در عمل کلیه اتمهای هیدروژن، در دمای مورد نظر، در حالت پایه خود هستند.* بنابراین می‌توان برای اتم هیدروژن نوشت

$$\zeta_H = 4 \frac{V}{h^3} (2\pi M kT)^{\frac{3}{2}} e^{\epsilon_0/kT} \quad (8.11.9)$$

در اینجا عامل ۴ وارد شده، زیرا چهار حالت ممکن اتم برای هر حالت انتقالی وجود دارد: دو حالت سم‌تگیری ممکن اسپین الکترون و برای هر یک از آنها، دو حالت را سم‌تگیری ممکن اسپین هسته‌ای. از ترکیب این عبارتهای گوناگون، بنابر (5.11.9)، به دست می‌آید،

$$K_N = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}} e^{-\epsilon_0/kT} \quad (9.11.9)$$

که عبارت مطلوب برای ثابت تعادل است. توجه کنید که همگی ضرایب توزین آماری به سبب وجود اسپین حذف شده است.

آنچه (4.11.9) و (9.11.9) به طور فیزیکی بیان می‌کنند، آن است که پتانسیل یونش بزرگ ϵ_0 وجود اتم هیدروژن را ترجیح می‌دهد، زیرا این دستگاه دارای کمترین انرژی است. از طرف دیگر، حالت‌های بسیار بیشتری در دسترس اتم قرار می‌گیرد، یعنی، آنتروپی آن بزرگتر می‌شود، اگر با دو ذره جدا از هم سروکار داشته باشیم. وضعیت تعادل، سازشی میان این دو گرایش را نشان می‌دهد. به طور کلی، محتمل‌ترین وضعیت آن است که انرژی آزاد $F = E - TS$ در آن کمینه باشد. در دماهای پایین، هنگامی که $F \approx E$ است، این وضعیت انرژی پایین، یعنی اتم هیدروژن را

* نخستین حالت برانگیخته دارای انرژی $1/4\epsilon_0 -$ است و در نتیجه احتمال نسبی یافتن اتم در این حالت به جای حالت پایه برابر است با

$$e^{-\frac{1}{4}\beta\epsilon_0} / e^{\beta\epsilon_0} = e^{-\frac{5}{4}\beta\epsilon_0}$$

که بسیار کوچک است، حتی اگر $T = (k\beta)^{-1} = 10000^\circ \text{K}$ باشد.

مرحج می سازد. از طرف دیگر، هنگامی که T بزرگ می شود، F می تواند کوچک شود اگر آنتروپی S زیاد باشد، یعنی این مورد تفکیک را ترجیح می دهد.

فرض کنید که N_0 اتم H در محفظه ای در دمای به اندازه کافی پایین وجود دارد به طوری که $N_- = N_+ \approx 0$ است و سپس دما به مقدار T افزایش می یابد. ξ را کسری از اتمهایی در نظر می گیریم که در این دما تفکیک می شوند، یعنی،

$$\xi \equiv \frac{N_+}{N_0} \quad (10.11.9)$$

ولی بنا بر (۳.۱۱.۹)

$$N_+ = N_- = N_0 \xi$$

و

$$N_H = N_0 - N_0 \xi = N_0 (1 - \xi) \approx N_0$$

زیرا $\xi \ll 1$ است. در این صورت، قانون اثر جرم (۴.۱۱.۹) بنا بر (۹.۱۱.۹) به دست می دهد

$$\xi^2 = \left(\frac{V}{N_0} \right) \left(\frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h^3} \right) e^{-\epsilon_0 / k T} \quad (11.11.9)$$

در نتیجه درجه تفکیک را می توان به آسانی حساب کرد. توجه کنید که ثابت پلانک در این رابطه کاملاً به صراحت ظاهر می شود.

فشار بخار یک جامد جامدی متشکل از مولکولهای تک اتمی، مانند آرگون جامد را در نظر بگیرید. اگر این جامد با بخار خود در تعادل باشد، بنا بر (۸.۸.۸) شرط تعادل عبارت است از

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (12.11.9)$$

که در آن μ_1 پتانسیل شیمیایی بخار و μ_2 پتانسیل شیمیایی جامد است. بجز هنگامی که دما فوق العاده بالاست، بخار آنقدرها چگال نیست و می توان آن را، گاز کامل در نظر گرفت. در این صورت، پتانسیل شیمیایی N_1 اتم بخار در حجم V_1 را (۲.۱۱.۹) و (۷.۱۰.۹) چنین به دست می دهد

$$\mu_1 = -kT \ln \left[\frac{V_1}{N_1} \left(\frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h^3} \right)^3 \right] \quad (13.11.9)$$

در اینجا برای سادگی فرض کرده ایم که اتمهای به جرم m دارای درجه های آزادی اسپین نیستند.

اکنون به بحث جسم جامد بازمی‌گردیم. اگر این جامد شامل N_2 اتم و دارای حجم V_2 باشد، رابطهٔ پتانسیل شیمیایی آن با تابع پارش Z به صورت زیر است

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial N_2} \right)_{T, V_2} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_2} \right)_{T, V_2} \quad (۱۴.۱۱.۹)$$

هر چند می‌توانستیم بکوشیم Z را با استفاده از مدلی مانند مدل اینشتین بخش ۷.۷ حساب کنیم، بحث را کلیتر در نظر می‌گیریم و Z را مستقیماً به اطلاعات گرمای ویژه مرتبط می‌سازیم. رابطهٔ انرژی میانگین جسم با Z به صورت زیر است

$$\bar{E}(T) = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$$

از این رابطه می‌توان فوراً انتگرال گرفت و به دست آورد

$$\ln Z(T) - \ln Z(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{\bar{E}(T')}{kT'^2} dT' \quad (۱۵.۱۱.۹)$$

در اینجا $T_0 \rightarrow 0$ را انتخاب خواهیم کرد.

چون جامد تقریباً تراکم‌ناپذیر است، V_2 تقریباً ثابت و توابع ترمودینامیکی آن اصولاً فقط تابع T هستند. $c(T)$ را گرمای ویژه به‌ازای هر اتم جامد در نظر می‌گیریم. (اینکه مقدار آن در حجم ثابت یا فشار ثابت اندازه‌گیری شود، مهم نیست زیرا جامد تقریباً تراکم‌ناپذیر است.) چون $(\partial \bar{E} / \partial T)_V = N_2 c$ است، می‌توان $\bar{E}(T)$ را برحسب گرمای ویژه بیان کرد. از آنجا

$$\bar{E}(T) = -N_2 \eta + N_2 \int_0^T c(T'') dT'' \quad (۱۶.۱۱.۹)$$

در اینجا $\bar{E}(0) \equiv -N_2 \eta$ گرفته شده است. این مقدار به‌سادگی انرژی حالت پایهٔ جامد است که از همان حالت استاندارد مورد بخار، اندازه‌گیری می‌شود، یعنی از حالتی که کلیهٔ اتمها در فاصله‌های بسیار زیاد از یکدیگر قرار دارند. بنابراین η گرمای نهان تصعید به‌ازای هر اتم در $T = 0$ است.

سرانجام، توجه کنید هنگامی که $T \rightarrow 0$ یا $\beta \rightarrow \infty$

$$Z = \sum e^{-\beta E_r} \rightarrow \Omega_0 e^{-\beta(-N_2 \eta)}$$

یا

$$T_0 \rightarrow 0 \text{ هنگامی که } \ln Z(T_0) = \frac{N_2 \eta}{kT_0} \quad (۱۷.۱۱.۹)$$

زیرا تعداد حالت‌های Ω دست‌یافتنی جامد در حالت پایه از مرتبهٔ واحد است. * (فرض شده است که اتمها دارای درجه‌های آزادی اسپینی نیستند که می‌توانست در $T_0 = 0$ به حالت‌های بسیاری بینجامد.) با به‌کار بردن (۱۶.۱۱.۹) و (۱۷.۱۱.۹) در (۱۵.۱۱.۹) و قراردادن $T_0 \rightarrow 0$ ، به‌دست می‌آید

$$\ln Z(T) = \frac{N_V \eta}{kT} + N_V \int_0^T \frac{dT'}{kT'^{\gamma}} \int_0^{T'} c(T'') dT'' \quad (18.11.9)$$

بنابراین (۱۴.۱۱.۹) می‌انجامد به

$$\mu_V(T) = -\eta - T \int_0^T \frac{dT'}{T'^{\gamma}} \int_0^{T'} c(T'') dT'' \quad (19.11.9)$$

در این صورت شرط (۱۲.۱۱.۹) می‌شود

$$\ln \left[\frac{V_1}{N_1} \left(\frac{\gamma \pi m k T}{h^{\gamma}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right] = -\frac{\mu_V(T)}{kT} \quad (20.11.9)$$

برای به‌دست آوردن فشار بخار \bar{p} ، تنها به‌کار بردن معادلهٔ حالت گاز کامل $\bar{p} V_1 = N_1 k T$ برای بخار موردنیاز است. از آنجا (۲۰.۱۱.۹) می‌شود

$$\ln \left[\frac{kT}{\bar{p}} \left(\frac{\gamma \pi m k T}{h^{\gamma}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right] = -\frac{\mu_V}{kT}$$

بنابراین

$$\ln \bar{p} = \ln \left[\frac{(\gamma \pi m)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{h^{\gamma}} (kT)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right] + \frac{\mu_V}{kT}$$

و

$$\bar{p}(T) = \frac{(\gamma \pi m)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{h^{\gamma}} (kT)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \exp \left[-\frac{\eta}{kT} - \frac{1}{k} \int_0^T \frac{dT'}{T'^{\gamma}} \int_0^{T'} c(T'') dT'' \right] \quad (21.11.9)$$

این عبارت مورد نظر برای فشار بخار است. توجه شود که این عبارت هم به‌طور اساسی شامل ثابت پلانک است.

گرمای ویژه را می‌توان یا از محاسبهٔ میکروسکوپی توسط مدلی (برای مثال، مدل اینشتین) در بخش (۷.۷) به‌دست آورد یا از اندازه‌گیریهای تجربی. دیده می‌شود که انتگرال دوگانهٔ (۲۱.۱۱.۹) یک تابع صعودی مثبت برحسب T است؛ این انتگرال بی هیچ مشکلی همگرا می‌شود، زیرا c با سرعت کافی به صفر میل می‌کند، هنگامی که $T \rightarrow 0$.

* یعنی، آنتروپی $S = k \ln \Omega$ جامد، طبق قانون سوم، صفر می‌شود هنگامی که $T \rightarrow 0$.

توجه کنید که اگر می‌خواستیم فشار بخار را از معادلهٔ کلاپیرون با روشی مشابه آنچه در انتهای بخش ۵.۸ به کار رفت حساب کنیم، نمی‌توانستیم ثابت انتگرال‌گیری، یعنی کلیهٔ ثابتهای طرف راست (۲۱.۱۱.۹) را تعیین کنیم.

* ۱۲.۹ تابعهای پارش مولکولهای چنداتمی

اکنون به اختصار چگونگی محاسبهٔ تابع پارش یک گاز کامل شامل N مولکول چنداتمی را بررسی می‌کنیم. در حد کلاسیک که طول موج دو بروی میانگین $\bar{\lambda}$ وابسته به تکانهٔ حرکت مرکز جرم در مقایسه با فاصلهٔ میانگین مولکولها کوچک است، باز داریم

$$Z = \frac{\zeta^N}{N!} \quad (۱.۱۲.۹)$$

در اینجا

$$\zeta = \sum_s e^{-\beta \epsilon(s)} \quad (۲.۱۲.۹)$$

تابع پارش برای یک مولکول است و جمع‌زدن بر روی کلیهٔ حالت‌های کوانتومی s مولکول انجام می‌شود. می‌توان با یک تقریب خوب، هامیلتونی مولکول را به شکل جمعی زیر نوشت

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_r + \mathcal{H}_v \quad (۳.۱۲.۹)$$

و ترازهای انرژی متناظر مولکول بدین شکل است

$$\epsilon(s) = \epsilon_t(s_t) + \epsilon_e(s_e) + \epsilon_r(s_r) + \epsilon_v(s_v) \quad (۴.۱۲.۹)$$

\mathcal{H}_t معرف هامیلتونی بیانگر حرکت انتقالی مرکز جرم مولکول است؛ $\epsilon_t(s_t)$ معرف انرژی انتقالی متناظر با حالت انتقالی که با s_t نشانه‌گذاری شده است.

\mathcal{H}_e معرف هامیلتونی بیانگر حرکت الکترونیهای اطراف هسته است که فرض می‌شود دارای پیکربندی ثابتی هستند؛ $\epsilon_e(s_e)$ حالت الکترونی متناظر را که با s_e مشخص شده است نشان می‌دهد.

\mathcal{H}_r معرف هامیلتونی بیانگر چرخش مولکول به دور مرکز جرم آن است؛ $\epsilon_r(s_r)$ معرف انرژی چرخشی متناظر با حالت چرخشی است که با s_r نشانه‌گذاری شده است.

\mathcal{H}_v معرف هامیلتونی بیانگر حرکت نوسانی هسته‌های مولکول نسبت به یکدیگر است؛ $\epsilon_v(s_v)$ معرف انرژی نوسانی متناظر با حالت نوسانی است که با s_v مشخص شده است.

جمعی بودن (۴.۱۲.۹) فوراً ایجاب می‌کند که تابع پارش ζ به صورت حاصلضرب عوامل درآید؛ یعنی،

$$\begin{aligned} \zeta &= \sum_{s_t, s_e, \dots} e^{-\beta[\epsilon_t(s_t) + \epsilon_e(s_e) + \epsilon_r(s_r) + \epsilon_v(s_v)]} \\ &= \left(\sum_{s_t} e^{-\beta \epsilon_t(s_t)} \right) \left(\sum_{s_e} e^{-\beta \epsilon_e(s_e)} \right) \left(\sum_{s_r} e^{-\beta \epsilon_r(s_r)} \right) \left(\sum_{s_v} e^{-\beta \epsilon_v(s_v)} \right) \end{aligned}$$

یا

$$\zeta = \zeta_t \zeta_e \zeta_r \zeta_v \quad (5.12.9)$$

که در آن ζ_t تابع پارش برای حرکت انتقالی مرکز جرم، ζ_e تابع پارش برای حرکت الکترونی و مانند آنهاست.

تابع پارش را برای یک مولکول دواتمی به جرمهای m_1 و m_2 بررسی می‌کنیم.

حرکت انتقالی مرکز جرم مرکز جرم، مانند ذره‌ای به جرم $m_1 + m_2$ حرکت می‌کند. از آنجا

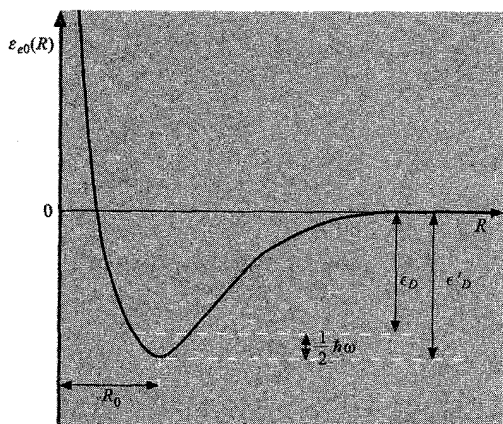
$$\mathcal{H}^{(t)} = \frac{p^2}{2(m_1 + m_2)}$$

که در آن p معرف تکانه خطی مرکز جرم است. با به‌کاربردن جرم $m_1 + m_2$ ، حالت‌های انتقالی با آنچه در ارتباط با گاز تک‌اتمی مورد بحث قرار گرفت، یکی می‌شود. بنابراین جمع بر روی حالت‌های انتقالی، در مقایسه با (۷.۱۰.۹)، می‌دهد

$$\zeta_t = \frac{V}{h^3} [2\pi(m_1 + m_2)kT]^{3/2} \quad (6.12.9)$$

حرکت الکترونی اکنون به حرکت داخلی آنها نسبت به مرکز جرم روی می‌آوریم. نخست، حالت‌های الکترونی ممکن مولکول را در نظر می‌گیریم. برای هسته‌های ساکن، انرژی حالت پایه الکترونی ϵ_{e0} را می‌توان به صورت تابعی از فاصله میان مولکولی R حساب کرد که به منحنی شکل ۱.۱۲.۹ می‌انجامد.

کمینه این منحنی، برای حالت پایه الکترونی مولکول، فاصله میان مولکولی تعادلی R_0 را تعیین می‌کند، که در آن $\epsilon_{e0} = -\epsilon_{D'}$ است. این انرژی، هنگامی که نسبت به یک حالت استاندارد اندازه‌گیری شود که هسته‌ها با فاصله بی‌نهایت از یکدیگر قرار دارند، منفی است. چون نخستین حالت الکترونی برانگیخته برای بیشتر مولکولها دارای انرژی حدود چند الکترون‌ولت بالاتر از حالت



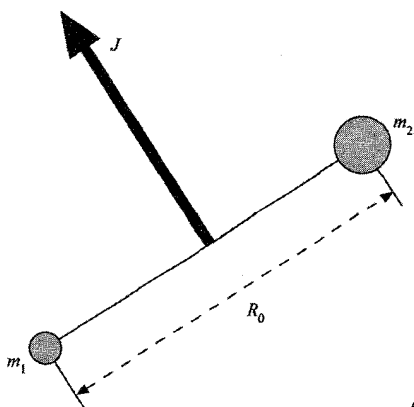
شکل ۱.۱۲.۹ انرژی حالت پایه الکترونی $\epsilon_e(R)$ یک مولکول دو اتمی به صورت تابعی از فاصله میان مولکولی R . انرژی تفکیک با ϵ_D و انرژی نقطه صفر با $1/2 \hbar \omega$ مشخص شده است.

پایه، یعنی بسیار بیشتر از kT است، می‌توان از کلیه جمله‌ها در تابع پارش الکترونی، بجز جمله مربوط به پایین‌ترین انرژی، چشم پوشید. (بدین معنی که مولکول با بیشترین احتمال در حالت پایه الکترونی خود است.) از آنجا به سادگی داریم،

$$\zeta_e = \Omega_0 e^{\beta \epsilon_D} \quad (۷.۱۲.۹)$$

که در آن Ω_0 درجه واکنی حالت پایه الکترونی است (اگر وجود داشته باشد).

چرخش اکنون، چرخش مولکول را در نظر می‌گیریم. در تقریب اول، مانند چرخش یک دمبل صلب شامل دو جرم m_1 و m_2 است که با فاصله تعادلی اتمی R_0 در مولکول از یکدیگر جدا شده است. گشتاور لختی A مولکول نسبت به محوری که از مرکز جرم می‌گذرد بر خط واصل



شکل ۲.۱۲.۹ چرخش یک مولکول دمبلی شکل صلب.

هسته‌های اتمی عمود است چنین داده می‌شود،

$$A = \frac{1}{4} \mu^* R_0^2 \quad (۸.۱۲.۹)$$

که در آن μ^* جرم کاهش‌دهنده دو اتم است،

$$\mu^* = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (۹.۱۲.۹)$$

اگر $\hbar J$ معرف تکانه زاویه‌ای چرخشی این دمبل باشد، انرژی کلاسیک آن با $(\hbar J)^2 / 2A$ داده می‌شود. به لحاظ کوانتوم مکانیکی، J^2 اندازه‌های ممکن $J(J+1)$ را می‌پذیرد که در آن عدد کوانتومی $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ است. بنابراین، ترازهای انرژی چرخشی چنین داده می‌شود

$$\epsilon_r = \frac{\hbar^2}{2A} J(J+1) \quad (۱۰.۱۲.۹)$$

(توجه کنید که گشتاور لختی کوچک، فاصله زیاد میان ترازهای انرژی چرخشی را ایجاد می‌کند.) البته بردار J می‌تواند دارای چند سمتگیری فضایی گسسته باشد که با m_J ، تصاویر آن بر روی یک محور، نشانه‌گذاری می‌شود. اندازه‌های ممکن m_J عبارت‌اند از

$$m_J = -J, -J+1, \dots, (J-1), J$$

به‌گونه‌ای که برای هر مقدار J ، $2J+1$ حالت کوانتومی ممکن با انرژی یکسان (۱۰.۱۲.۹) وجود دارد. در این صورت، تابع پارش چرخشی می‌شود

$$\zeta_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-(\beta \hbar^2 / 2A) J(J+1)} \quad (۱۱.۱۲.۹)$$

پارامتر بامعنی در (۱۱.۱۲.۹)، شناسه تابع نمایی، یعنی نسبت انرژی چرخشی به انرژی گرمایی است. برای دمای پایین یا گشتاور لختی کوچک، $\hbar^2 / (2AkT) \gg 1$ است؛ در این صورت، کلیه مولکولهای موجود عملاً در پایین‌ترین حالت چرخشی قرار دارند و کلیه جمله‌ها در جمع (۱۱.۱۲.۹) پس از جمله اول، صرف‌نظرکردنی هستند.

گوشرد توجه کنید که در نوشتن (۱۱.۱۲.۹)، نگران هیچ مؤلفه تکانه زاویه‌ای موازی با محور دمبل نبودیم. علت آن این است که گشتاور لختی حول این محور بسیار کوچک است. هر حالت با یک مؤلفه تکانه زاویه‌ای مخالف صفر باید مانند (۱۰.۱۲.۹) دارای انرژی بسیار بالایی نسبت به kT باشد و در نتیجه می‌توان آن را نادیده گرفت.

از طرف دیگر، فرض کنید که دمای T به طور معقولی بالاست و گشتاور لختی چندان کوچک نیست، در نتیجه $1 \ll (\frac{2AkT}{\hbar^2})^{-1} J(J+1)$ است. (این مورد برای بسیاری مولکولهای دواتمی است که در آنها فاصله ترازهای انرژی $(10.12.9)$ در حدود 10^{-4} eV است. به استثنای مولکولهایی چون H_2 پایین تر از دمای متعارفی، زیرا این مولکولها دارای گشتاور لختی کوچکی هستند.) در این صورت، فاصله ترازهای انرژی چرخشی نسبت به kT کوچک است. این موضوع ایجاب می کند که چرخش مولکول را بتوان با مکانیک آماری کلاسیک نیز بررسی کرد. به لحاظ ریاضی این بدان معنی است که جمله های متوالی در مجموع $(11.12.9)$ تفاوت نسبتاً کمی داشته باشند. به گونه ای که جمع را می توان با یک انتگرال تقریب زد. از آنجا، با قراردادن $u = J(J+1)$ می توان نوشت

$$\zeta_r \approx \int_0^\infty du e^{-(\beta \hbar^2 / 2A)u} = \frac{2A}{\beta \hbar^2}$$

یا

$$\zeta_r \approx \frac{2AkT}{\hbar^2} \quad (12.12.9)$$

اگر دو هسته مولکول همانند باشد، در این صورت باید باز به تمیزناپذیر بودن آنها توجه داشت (درست مانند آنچه به ضریب $N!$ در تابع پارش انتقالی توجه داشتیم). در حد کلاسیک، هنگامی که $(12.12.9)$ معتبر است، با تمیزناپذیر بودن می توان به آسانی برخورد کرد. چرخاندن مولکول مانند تعویض دو هسته همانند است. این چرخاندن 180° را به عنوان یک حالت متمایز در محاسبه $(12.12.9)$ شمردیم و برای هسته های ناهمانند نیز چنین است. ولی این حالت را نباید به عنوان حالت تمیزپذیر برای هسته های همانند شمرد؛ در این مورد، $(12.12.9)$ با ضریب ۲ بزرگ می شود. بنابراین باید به طور کلی قرارداد

$$\zeta_r = \frac{2AkT}{\hbar^2 \sigma} \quad (13.12.9)$$

که در آن

$$\sigma = \begin{cases} 1 & \text{اگر هسته ها ناهمانند باشند،} \\ 2 & \text{اگر هسته ها همانند باشند،} \end{cases} \quad (14.12.9)$$

درموردی که نتوان از بررسی شبه کلاسیک چرخش استفاده کرد (مانند، مورد H_2 در دماهای پایین) وضعیت پیچیده تر است و به درگیری اسپینهای هسته ای و چرخش به صورت تنگاتنگ می انجامد. از بحث درباره ویژگیهای جالبی که در چنین مواردی حاصل می شود، صرف نظر خواهیم کرد.

گوشزد در حد کلاسیک که (۱۳.۱۲.۹) به کار بردنی است

$$\ln \zeta_r = -\ln \beta + \text{ثابت}$$

بنابراین انرژی میانگین چرخش چنین داده می شود

$$\epsilon_r = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \zeta_r = \frac{1}{\beta} = kT \quad (15.12.9)$$

در واقع این همان چیزی است که از قضیه همپاری کلاسیک که در مورد دو درجه آزادی نماینده چرخش کلاسیک به کار رفت، به دست می آوریم، یعنی چرخش به دور دو محور متعامد اصلی عمود بر خط رابطه دو هسته. (قبلاً در آخرین گوشزد اشاره کردیم که چرخش حول خط رابطه هسته ها نمی تواند در حد کلاسیک بررسی شود.)

ارتعاش سرانجام، هسته ها آزادند تا حول فاصله تعادل R_0 خود ارتعاش کنند. انرژی پتانسیل هسته ها برحسب فاصله R آنها از انرژی حالت پایه الکترونی $\epsilon_{e0}(R)$ شکل ۱.۱۲.۹ به دست می آید. آن را می توان در نزدیکی کمینه آن بدین شکل بسط داد

$$\epsilon_{e0}(R) = -\epsilon'_D + \frac{1}{4} b \xi^2 \quad (16.12.9)$$

که در آن

$$\xi \equiv R - R_0 \quad \text{و} \quad b \equiv \frac{\partial^2 \epsilon_{e0}(R_0)}{\partial R^2} \quad (17.12.9)$$

انرژی جنبشی ارتعاش هسته ها نسبت به مرکز جرم آنها چنین داده می شود،

$$K = \frac{1}{4} \mu^* \dot{R}^2 = \frac{1}{4} \mu^* \dot{\xi}^2 \quad (18.12.9)$$

بنابر (۱۶.۱۲.۹) و (۱۸.۱۲.۹)، به لحاظ کلاسیک باید حرکت هماهنگ ساده را با این بسامد زاویه ای به دست می آوریم

$$\omega = \sqrt{\frac{b}{\mu^*}} \quad (19.12.9)$$

به لحاظ کوانتوم مکانیکی، (۱۶.۱۲.۹) و (۱۸.۱۲.۹) به هامیلتونی نوسانگر ساده ای می انجامد که

ترازهای انرژی ممکن آن چنین داده می‌شود

$$\epsilon_v = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (20.12.9)$$

در اینجا حالت‌های کوانتومی ممکن با n نشانه‌گذاری می‌شوند که کلیه مقادیر $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ را می‌پذیرند.

بنابراین تابع پارش ارتعاشی عبارت است از

$$\zeta_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)} \quad (21.12.9)$$

ما قبلاً این سری هندسی ساده را در (۱۰.۶.۷) حساب کرده‌ایم. از آنجا

$$\zeta_v = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (22.12.9)$$

برای بیشتر مولکول‌های دواتمی در دمای عادی $\hbar\omega$ چنان بزرگ است (در مرتبه 1eV) که $\beta\hbar\omega \gg 1$. در این مورد، (۲۱.۱۲.۹) به نخستین جمله آن تحویل می‌یابد

$$\zeta_v \approx e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}$$

در این صورت، درجه آزادی ارتعاشی را حتماً نمی‌توان به‌طور کلاسیک بررسی کرد.

گوشزد توجه کنید که حتی در $T = 0$ ، هسته‌ها هنوز دارای انرژی نقطه صفر $1/2\hbar\omega$ در پایین‌ترین حالت ارتعاشی هستند. بنابراین ϵ'_D در شکل ۱۰.۱۲.۹ برابر با انرژی تفکیک ϵ_D نیست که باید در $T = 0$ مولکول را به دو اتم در فاصله بی‌نهایت از یکدیگر تفکیک کند. به‌جای آن داریم (شکل ۱۰.۱۲.۹)

$$\epsilon_D = \epsilon'_D - \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (23.12.9)$$

اکنون کلیه اجزای لازم برای برآورد تابع پارش (۵.۱۲.۹) را برای یک گاز کامل از مولکول‌های دواتمی، حساب کرده‌ایم. (برخی مثال‌های کاربردی در مسائل یافته خواهند شد.) اگر هسته‌های مولکولها دارای اسپین باشند، در این صورت ζ در (۵.۱۲.۹) باید در تعداد ممکن حالت‌های اسپین

هسته‌ای نیز ضرب شود. اگر با مولکولهای شامل بیش از دو اتم سروکار داشته باشیم، تجزیه (۴.۱۲.۹) یا (۵.۱۲.۹) به‌طور کلی، هنوز معتبر است، ولی تابعهای پارش چرخشی و ارتعاشی ζ_r و ζ_v پیچیده‌تر می‌شوند.

تابش جسم سیاه

۱۳.۹ تابش الکترومغناطیسی در تعادل گرمایی داخل یک محفظه

تابش الکترومغناطیسی (یا به زبان کوانتوم‌مکانیکی، مجموعه‌ای از فوتونها) را در نظر بگیرید که در تعادل گرمایی در محفظه‌ای به حجم V قرار دارند که دیواره‌های آن در دمای مطلق T است. در این وضعیت فوتونها را دیواره‌ها پیوسته جذب و بازگسیل می‌کنند؛ البته، به‌موجب این سازوکار است که تابش داخل محفظه به دمای دیواره‌ها بستگی دارد. ولی، طبق معمول، بررسی سازوکار دقیقی که سبب تعادل گرمایی می‌شود، ابداً لازم نیست، زیرا استدلالهای احتمالاتی کلی مکانیک آماری برای توصیف وضعیت تعادل کافی است.

تابش را به‌صورت مجموعه‌ای از فوتونها در نظر می‌گیریم. البته باید آنها را به‌صورت ذرات تمیزناپذیر در نظر گرفت. تعداد کل فوتونها در داخل محفظه ثابت نیست، بلکه به دمای T دیواره‌ها بستگی دارد. حالت s هر فوتون را می‌توان، به طریقی که در ادامه بررسی می‌شود، اندازه و جهت تکانه آن و جهت قطبش میدان الکتریکی وابسته به فوتون مشخص کرد. میدان تابش که در تعادل گرمایی در داخل محفظه وجود دارد، با تعداد میانگین \bar{n}_s فوتونهای موجود در هر حالت شناخته شده مشخص می‌شود. محاسبه این تعداد دقیقاً مسئله‌ای است که قبلاً در (۵.۳.۹) حل کردیم. نتیجه توزیع پلانک است،

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_s} - 1} \quad (۱.۱۳.۹)$$

که در آن ϵ_s انرژی فوتون در حالت s است.

برای آنکه این نتیجه ملموس‌تر شود، باید حالت هر فوتون را با جزئیات بیشتر مشخص کرد چون با تابش الکترومغناطیسی سروکار داریم، میدان الکتریکی \mathcal{E} (یا هر مؤلفه آن) از معادله موج پیروی می‌کند

$$\nabla^2 \mathcal{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2} \quad (۲.۱۳.۹)$$

(بخش حقیقی) جوابهای موج تخت بدین‌صورت، از این معادله پیروی می‌کند

$$\mathcal{E} = \mathbf{A} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = \mathcal{E}_0(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (۳.۱۳.۹)$$

(که در آن A هر مقدار ثابتی است) به شرطی که بردار موج κ از این شرط پیروی می‌کند

$$\kappa \equiv |\kappa|, \quad \kappa = \frac{\omega}{c} \quad (۴.۱۳.۹)$$

گوشرد توجه کنید که قسمت فضایی (\mathcal{V}) ϵ_0 طرف راست (۳.۱۳.۹) از معادله موج مستقل از زمان پیروی می‌کند

$$\nabla^2 \epsilon_0 + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_0 = 0$$

که برای هر مؤلفه ϵ_0 درست به همان صورتی است که معادله شرودینگر مستقل از زمان (۸.۹.۹) برای یک ذره غیر نسبیتی بود.

اگر موج الکترومغناطیسی را کوانتیده در نظر بگیریم، فوتون وابسته به روش شناخته شده به صورت ذره‌ای نسبیتی توصیف می‌شود که انرژی ϵ و تکانه p با رابطه زیر داده می‌شود،

$$\left. \begin{aligned} \epsilon &= \hbar\omega \\ p &= \hbar\kappa \end{aligned} \right\} \quad (۵.۱۳.۹)$$

از آنجا (۴.۱۳.۹) ایجاب می‌کند که

$$|p| = \frac{\hbar\omega}{c} \quad (۶.۱۳.۹)$$

چون موج الکترومغناطیسی از معادله ماکسول $\nabla \cdot \epsilon = 0$ پیروی می‌کند، نتیجه می‌گیریم که بنابر (۳.۱۳.۹)، $\kappa \cdot \epsilon = 0$ ، یعنی ϵ نسبت به جهت انتشار که با بردار κ مشخص می‌شود، عرضی است. بنابراین، برای هر κ تنها دو مؤلفه ممکن ϵ ، عمود بر κ ، را می‌توان مشخص کرد. برای فوتونها این بدان معنی است که برای هر κ ، دو فوتون ممکن متناظر با دو جهت ممکن قطبش میدان الکتریکی ϵ وجود دارد.

مانند مورد ذره که در بخش ۹.۹ بررسی شد، همه مقادیر κ مجاز نیستند، بلکه فقط برخی مقادیر گسسته مجازند که به شرایط مرزی بستگی داشته باشند. باز محفظه را به شکل متوازی‌السطوحی با یالهای L_x ، L_y و L_z در نظر می‌گیریم. فرض می‌کنیم که کوچک‌ترین این طولها به نام L به اندازه‌ای بزرگ است که $L \gg \lambda$ ، که $\lambda = 2\pi/\kappa$ بزرگترین طول موج با اهمیت در این بحث است. بنابراین باز هم اثراتی را که در نزدیکی دیواره‌ها رخ می‌دهند نادیده می‌گیریم و وضعیت را برحسب

امواج پیشرونده ساده به صورت (۳.۱۳.۹) توصیف می‌کنیم. برای حذف اثرات دیواره‌ها تنها لازم است مانند بخش ۹.۹، شرایط مرزی متناوب (۱۱.۹.۹)، را اعمال کنیم. در این صورت شمارش حالت‌های ممکن درست مانند شمارش در بخش ۹.۹ است و مقادیر ممکن κ آنهایی هستند که از (۱۳.۹.۹) به دست می‌آیند.

قرار دهید:

$$f(\kappa) d^3 \kappa = \text{تعداد میانگین فوتونها در واحد حجم، با یک جهت قطبش مشخص}$$

که بردار موج آن میان κ و $\kappa + d\kappa$ قرار دارد.

به موجب (۱۶.۹.۹)، $(2\pi)^{-3} d^3 \kappa$ حالت فوتون از این نوع در واحد حجم وجود دارد. هر یک از این فوتونها دارای انرژی $\epsilon = \hbar\omega = \hbar c\kappa$ هستند. چون میانگین تعداد فوتونها با یک مقدار معین κ در این گستره با (۱.۱۳.۹) داده می‌شود

$$f(\kappa) d^3 \kappa = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \frac{d^3 \kappa}{(2\pi)^3} \quad (7.13.9)$$

آشکارا، $f(\kappa)$ تنها تابعی از $|\kappa|$ است.

تعداد میانگین فوتونهای واحد حجم هر دو جهت قطبش و بسامد زاویه‌ای در گستره ω میان $\omega + d\omega$ را به دست می‌آوریم. این تعداد با جمع‌بندی (۷.۱۳.۹) بر روی حجم فضای κ که در داخل لایه κ با شعاعهای $\kappa = \omega/c$ و $\kappa + d\kappa = (\omega + d\omega)/c$ قرار دارد به دست می‌آید و در این صورت با ضرب کردن در ۲ هر دو جهت قطبش به حساب می‌آیند یعنی،

$$2f(\kappa)(4\pi\kappa^2 d\kappa) = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (8.13.9)$$

$\bar{u}(\omega; T) d\omega$ را انرژی میانگین واحد حجم (یعنی "چگالی انرژی" میانگین) فوتونهای با هر دو جهت قطبش در گستره بسامد میان $\omega + d\omega$ و ω در نظر می‌گیریم. چون هر فوتون از این نوع دارای انرژی $\hbar\omega$ است، به دست می‌آید

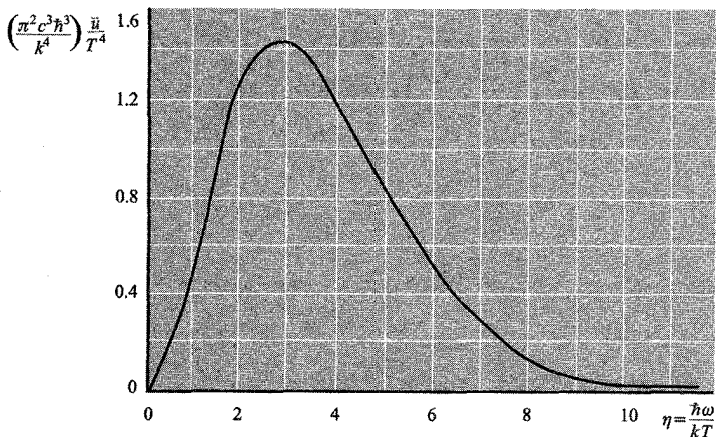
$$\bar{u}(\omega; T) d\omega = [2f(\kappa)(4\pi\kappa^2 d\kappa)](\hbar\omega) = \frac{8\pi\hbar}{c^3} f(\kappa)\omega^3 d\omega \quad (9.13.9)$$

یا

$$\bar{u}(\omega; T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (10.13.9)$$

توجه کنید که پارامتر بی بعد با معنای مسئله عبارت است از

$$\eta \equiv \beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{kT} \quad (11.13.9)$$



شکل ۱.۱۳.۹ چگالی انرژی $\bar{u}(\eta)$ (در واحد گستره بسامد بی بعد $d\eta$) به صورت تابعی از $\eta = \hbar\omega/kT$

یعنی نسبت انرژی فوتون به انرژی گرمایی. از آنجا، می توان \bar{u} را بر حسب η چنین نوشت،

$$\bar{u}(\omega; T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1} \quad (۱۲.۱۳.۹)$$

منحنی \bar{u} به صورت تابعی از η در شکل ۱.۱۳.۹ نشان داده شده است. منحنی دارای بیشینه‌ای در مقدار $\eta \approx 3$ است. به مقیاس بندی ساده توجه کنید. اگر در دمای T_1 بیشینه در بسامد زاویه‌ای $\tilde{\omega}_1$ روی دهد و در دمای دیگر T_2 بیشینه در $\tilde{\omega}_2$ باشد، در این صورت باید داشته باشیم

$$\frac{\hbar\tilde{\omega}_1}{kT_1} = \frac{\hbar\tilde{\omega}_2}{kT_2} = \tilde{\eta}$$

یا

$$\frac{\tilde{\omega}_1}{T_1} = \frac{\tilde{\omega}_2}{T_2} \quad (۱۳.۱۳.۹)$$

این نتیجه به "قانون جابه‌جایی وین" مشهور است. میانگین چگالی انرژی کل \bar{u}_0 برای کلیه بسامدها چنین داده می‌شود،

$$\bar{u}_0(T) = \int_0^\infty \bar{u}(T; \omega) d\omega$$

با توجه به (۱۱.۱۳.۹)، این کمیت می‌شود

$$\bar{u}_0(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1} \quad (۱۴.۱۳.۹)$$

انتگرال معینی در اینجا درست یک ثابت است. بنابراین به نتیجه جالبی می‌رسیم که

$$\bar{u}_\omega(T) \propto T^4 \quad (15.13.9)$$

این گزاره قانون استفان - بولتزمن نام دارد.

از انتگرال (۱۴.۱۳.۹) می‌توان به آسانی به صورت عددی انتگرال‌گیری کرد. هر چند به لحاظ فیزیکی مهم نیست، می‌توان آن را به صورت دقیق حساب کرد (پیوست الف.۱۱ را ببینید). نتیجه عبارت است از

$$\int_0^\infty \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (16.13.9)$$

از آنجا، این عبارت صریح به دست می‌آید

$$\bar{u}_\omega(T) = \frac{\pi^2 (kT)^4}{15 (ch)^3} \quad (17.13.9)$$

متناسب بودن (۱۵.۱۳.۹) نتیجه‌ای آشکار و بازتاب واقعیت سه‌بعدی بودن فضا است. آن را می‌توان با استدلال ساده‌ی زیر دریافت. در دمای T بیشتر فوتونها باید دارای انرژی از مرتبه kT یا کمتر باشند، یعنی، باید فوتونهایی با بردار موج κ با اندازه کمتر از κ' متناظر با انرژی زیر باشد

$$\hbar\omega' = \frac{\hbar\kappa'}{c} \approx kT$$

ولی در فضای سه‌بعدی، تعداد حالت‌های فوتون دارای $|\kappa|$ کمتر از κ' با حجم فضای κ واقع در کره‌ای به شعاع κ' متناسب است. بنابراین تعداد میانگین کل \bar{N} فوتون در دمای T باید متناسب باشد با

$$\bar{N} \propto \kappa'^3 \propto T^3 \quad (18.13.9)$$

انرژی نوعی این فوتونها حدود kT است. بنابراین نتیجه می‌شود که چگالی انرژی میانگین \bar{u}_ω از این تناسب پیروی می‌کند

$$\bar{u}_\omega \propto \bar{N}(kT) \propto T^4 \quad (19.13.9)$$

محاسبه فشار تابش جالب است فشار میانگین \bar{p} را که تابش به دیواره‌های محفظه وارد می‌کند حساب کنیم. سهم فشار حاصل از یک فوتون در حالت s با $-\partial\epsilon_s/\partial V$ داده می‌شود؛ بنابراین فشار میانگین مربوط به کلیه فوتونها عبارت است از*

$$\bar{p} = \sum_s \bar{n}_s \left(-\frac{\partial\epsilon_s}{\partial V} \right) \quad (۲۰.۱۳.۹)$$

که در آن \bar{n}_s با (۱.۱۳.۹) داده می‌شود. برای محاسبه $-\partial\epsilon_s/\partial V$ ، محفظه را برای سادگی مکعبی به یالهای $L_x = L_y = L_z \equiv L$ در نظر می‌گیریم که در نتیجه حجم آن $V = L^3$ می‌شود. با مقادیر ممکن κ که با (۱۳.۹.۹) داده می‌شود، برای یک حالت s که با اعداد درست n_x, n_y و n_z مشخص می‌شود، داریم

$$\epsilon_s = \hbar\omega = \hbar c\kappa = \hbar c(\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2)^{\frac{1}{2}} = \hbar c \left(\frac{2\pi}{L} \right) (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{\frac{1}{2}}$$

یا

$$\epsilon_s = CL^{-1} = CV^{-\frac{1}{3}} \quad \text{که در آن ثابت } c \text{ است} \quad (۲۱.۱۳.۹)$$

بنابراین

$$\frac{\partial\epsilon_s}{\partial V} = -\frac{1}{3}CV^{-\frac{4}{3}} = -\frac{1}{3}\frac{\epsilon_s}{V} \quad (۲۲.۱۳.۹)$$

از آنجا، (۲۰.۱۳.۹) می‌شود

$$\bar{p} = \sum_s \bar{n}_s \left(\frac{1}{3}\frac{\epsilon_s}{V} \right) = \frac{1}{3V} \sum_s \bar{n}_s \epsilon_s = \frac{1}{3V} \bar{E}$$

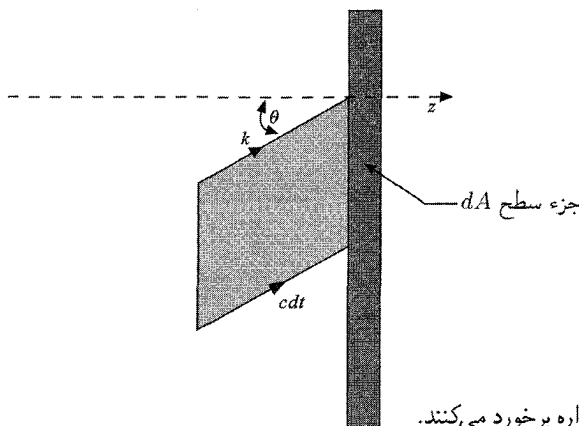
یا

$$\bar{p} = \frac{1}{3}\bar{u}. \quad (۲۳.۱۳.۹)$$

بنابراین فشار به سادگی به چگالی انرژی میانگین تابش بستگی دارد.

همچنین آموزنده است فشار تابش را با استدلالهای جنبشی تفصیلی، مشابه بخش ۱۳.۷ حساب کنیم که برای محاسبه فشار میانگین به کار رفت که گاز کلاسیک متشکل از ذرات اعمال می‌کند. فوتونهایی که بر جزء سطح dA ی محفظه (عمود بر جهت \approx) برخورد می‌کنند یک مؤلفه \approx میانگین تکانه $G_z^{(+)}$ را در واحد زمان به آن منتقل می‌کنند. در حالت تعادل، همین تعداد فوتون که

* نتیجه مشابهی را می‌توانستیم از رابطه کلی $\bar{p} = \beta^{-1}(\partial \ln Z / \partial V)$ توسط تابع پارش فوتون (۳.۵.۹) به دست آوریم.



شکل ۲.۱۳.۹ فوتونهایی که بر یک دیواره برخورد می‌کنند.

دیواره را ترک می‌کنند یک جریان تکانه برابر $-G_z^{(+)}$ را در جهت مقابل به وجود می‌آورند. بنابراین، نیروی حاصل وارد بر واحد سطح، یا فشار وارد بر دیواره، با آهنگ میانگین تغییر تکانه به صورت زیر تغییر می‌کند

$$\bar{p} = \frac{1}{dA} [G_z^{(+)} - (-G_z^{(+)})] = \frac{2G_z^{(+)}}{dA}$$

در شکل ۲.۱۳.۹ کلیه فوتونهای دارای بردار موج میان κ و $\kappa + d\kappa$ را در نظر بگیرید. $\Psi f(\kappa) d^3\kappa$ فوتون از این نوع (با هر دو قطبش ممکن) در واحد حجم وجود دارد. چون فوتون با سرعت c حرکت می‌کند، کلیه فوتونهای موجود در حجم استوانه‌ای $dA \cos \theta$ در cdt به سطح dA برخورد می‌کنند و حامل مؤلفه z تکانه $\hbar \kappa_z$ هستند. بنابراین، تکانه فوتونی کل که در واحد زمان به dA وارد می‌شود برابر است با

$$G_z^{(+)} = \frac{1}{dt} \int_{\kappa_z > 0} [\Psi f(\kappa) d^3\kappa] (c dt dA \cos \theta) (\hbar \kappa_z)$$

بنابراین

$$\bar{p} = 2c\hbar \int_{\kappa_z > 0} [\Psi f(\kappa) d^3\kappa] \frac{\kappa_z^2}{\kappa}$$

که در آن $\cos \theta = \kappa_z / \kappa$ قرار داده شده است. ولی $f(\kappa)$ تنها به $|\kappa|$ بستگی دارد، به گونه‌ای که انتگرالده تابع زوجی از κ_z است. بنابراین می‌توان انتگرال‌گیری را به کلیه مقادیر κ بسط داد و نوشت

$$\bar{p} = c\hbar \int [\Psi f(\kappa) d^3\kappa] \frac{\kappa_z^2}{\kappa} = \frac{1}{3} c\hbar \int [\Psi f(\kappa) d^3\kappa] \frac{(\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2)}{\kappa}$$

که در آن نتیجه آخر از تقارن نتیجه شده است، زیرا کلیه جهتها معادل‌اند. چون $\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2 = \kappa^2$

است. در این صورت به دست می آید

$$\bar{p} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int [\gamma f(\kappa) d^3 \kappa] (c \hbar \kappa) = \frac{1}{3} \bar{u}.$$

زیرا $c \hbar \kappa$ به سادگی انرژی یک فوتون با بردار موج κ است.

۱۴.۹ سرشت تابش داخل یک محفظه دلخواه

تعمیم کامل نتیجه بخش قبل را می توان با چند استدلال ساده فیزیکی نمایان ساخت. محفظه ای به شکل دلخواه را در نظر بگیرید که حاوی چندین جسم است. دیواره های آن، که می تواند متشکل از هر ماده ای باشد، در دمای مطلق T است. پس محفظه، مانند یک چشمه گرما عمل می کند. از بحثهای کامل ترمودینامیک آماری، می دانیم که وضعیت تعادل با بزرگترین احتمال یا آنتروپی وضعیتی است که در آن تابش، همانند اجسام داخل محفظه، همگی با دمای یکسان T مشخص شوند.

سرشت میدان تابشی را که در این دما در داخل محفظه وجود دارد می توان با $f(\kappa, \mathcal{V}) d^3 \kappa$ توصیف کرد

$f_{\alpha}(\kappa, \mathcal{V}) d^3 \kappa =$ تعداد میانگین فوتونهای واحد حجم در نقطه \mathcal{V} با بردار موج

میان κ و $\kappa + d\kappa$ و قطبشی که با اندیس α مشخص می شود (یعنی با بردار

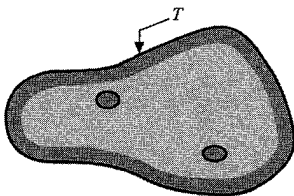
یکه ای چون $b_{\alpha} \perp \kappa$)

متطابق معمول، فرض می کنیم که ابعاد محفظه در مقایسه با طول موج مورد نظر $\lambda = 2\pi\kappa^{-1}$ بزرگ است.

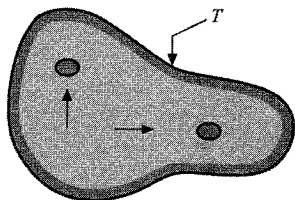
اگر محفظه در تعادل باشد، فوراً می توان درباره f چندین حکم کلی کرد.

۱. تعداد f مستقل از \mathcal{V} ؛ یعنی میدان تابش همگن است.

برهان: فرض می کنیم که $f_{\alpha}(\kappa, \mathcal{V})$ در دو مکان متفاوت در محفظه باشند. بینیم اگر دو جسم کوچک یکسان در دمای T در این مکانها قرار می گرفت، چه رخ می داد. (فرض کنید که این اجسام را صافیهای پوشانده باشد که تنها تابش با بسامدهایی در گستره مشخص $\omega = \omega(\kappa)$



شکل ۱۰.۱۴.۹ تابش الکترومغناطیسی در تعادل در داخل یک محفظه به شکل دلخواه. تابش باید همگن باشد.



شکل ۲.۱۴.۹ تابش در تعادل در داخل محفظه همسانگرد است.

را می‌دهد و جهت قطبش مشخص α را عبور می‌دهد. چون مقادیر مختلف تابش بر دو جسم فرود می‌آید، پس آنها مقدارهای متفاوت انرژی را در واحد زمان جذب می‌کنند و در نتیجه دمای آنها متفاوت می‌شود. این واقعیت با شرط تعادل با بیشینه آنتروپی در تناقض خواهد بود که بنا بر آن دما باید سراسر محفظه یکنواخت باشد، بنابراین

$$f_{\alpha}(\kappa, \mathcal{P}) = f_{\alpha}(\kappa)$$

مستقل از \mathcal{P}

۲. تعداد f مستقل از جهت κ است، یعنی تنها به $|\kappa|$ بستگی دارد؛ یعنی میدان تابش، همسانگرد است.

برهان: فرض کنید که $f_{\alpha}(\kappa)$ به جهت κ بستگی دارد، یعنی اگر κ به طرف شمال باشد f بزرگتر از حالتی است که κ به طرف مشرق باشد. می‌توانستیم باز فرض کنیم که دو جسم کوچک همانند در دمای T (و پوشیده با صافیهای مانند مورد پیش)، مطابق شکل ۲.۱۴.۹ وارد محفظه شده است. در این صورت بر جسم طرف شمال باید تابش بیشتری فرود آید و در نتیجه توان بیشتری از جسم طرف مشرق جذب می‌کند. این امر باز به اختلاف دمای غیر قابل قبول حاصل میان این دو جسم خواهد انجامید. بنابراین نتیجه می‌گیریم که

$$f_{\alpha}(\kappa) = f_{\alpha}(\kappa) \quad \text{که در آن } \kappa \equiv |\kappa| \text{ است.}$$

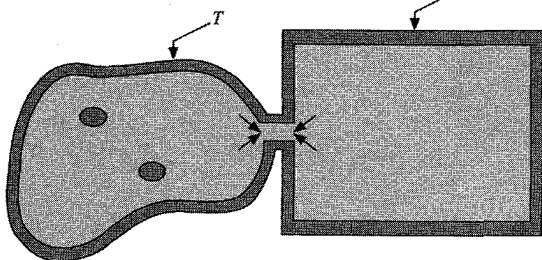
۳. f مستقل از جهت قطبش تابش است، یعنی، میدان تابش در محفظه قطبیده نیست.

برهان: فرض کنیم که $f_{\alpha}(\kappa)$ به جهت قطبشی که با α مشخص می‌شود، بستگی داشته باشد. پس می‌توانیم فرض کنیم که دو جسم کوچک همانند در دمای T پهلو به پهلو وارد محفظه و با صافیهای پوشانده شده‌اند که جهت‌های متفاوت قطبش را عبور می‌دهد. بنابراین مقادیر تابش متفاوت بر روی این اجسام خواهد تأیید و اختلاف دما بین آنها پدید خواهد آمد که با تعادل ناسازگار است. بنابراین

$$f_1(\kappa) = f_2(\kappa)$$

که مستقل از شاخص قطبش است.

$$f_{\alpha}^{(1)}(K) = f_{\alpha}^{(2)}(K)$$



شکل ۳.۱۴.۹ دو محفظه در دمای یکسان که با سوراخی به هم متصل‌اند.

۴. تابع f به شکل یا حجم محفظه، یا به ماده‌ای که از آن ساخته شده و یا به اجسامی که می‌توانند در آن باشند، بستگی ندارد.

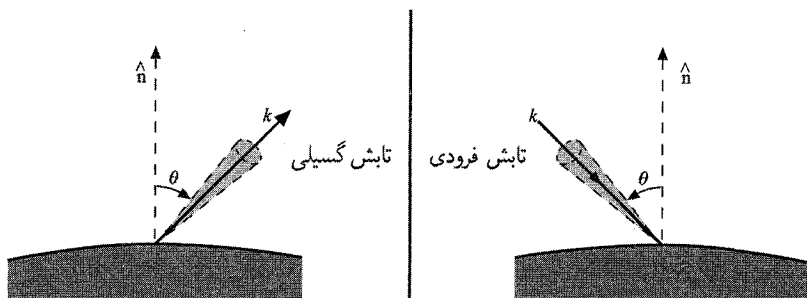
برهان: دو محفظه متفاوت، هر دو را در دمای T در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم که بخشهای $f_{\alpha}^{(1)}(K)$ و $f_{\alpha}^{(2)}(K)$ که میدانهای تابش آنها را توصیف می‌کنند، متفاوت باشند. فرض می‌کنیم که دو محفظه را با سوراخ کوچکی به هم وصل کنیم (که دارای صافی‌هایی است که تنها تابش در گستره باریکی از بسامد $\omega(K)$ و جهت قطبش مشخصی را عبور می‌دهد). این ترتیب نماینده یک وضعیت تعادل خواهد بود اگر هر دو محفظه در دمای یکسان T باشد. اما اگر $f^{(1)} > f^{(2)}$ باشد، تابشی که در واحد زمان از محفظه ۱ به محفظه ۲ می‌رود بیش از آن خواهد بود که از جهت مقابل عبور می‌کند. در این صورت، اختلاف دمایی میان دو محفظه به وجود می‌آید که با شرط تعادل دمایی یکنواخت ناسازگار است. بنابراین نتیجه می‌گیریم که

$$f_{\alpha}^{(1)}(K) = f_{\alpha}^{(2)}(K)$$

از آنجا به این نتیجه می‌رسیم که در تعادل گرمایی، $f_{\alpha}(K)$ تنها به دمای محفظه بستگی دارد. به‌ویژه، نتیجه می‌گیریم که برای یک کاواک دلخواه، f همان است که برای کاواک متوازی‌السطوح قائم جهت سادگی در بحث بخش ۱۳.۹ به‌کار رفت.

۱۵.۹ تابش گسیل‌شده از جسمی در دمای T

در بخشهای قبل وضعیت تعادل بسیار ساده تابش الکترومغناطیسی محصور در یک محفظه در دمای مطلق حدود T را در نظر گرفتیم. به مجموعه نتایج بسیار جالبی بر مبنای استدلالهای بسیار کلی مکانیک آماری رسیدیم، بدون اینکه به جزئیات سازوکارهای جذب یا گسیل تابش توسط دیواره‌ها بپردازیم. با این‌همه، نتایج این بحث تعادل می‌تواند به‌عنوان مبنایی برای موارد بسیار کلیتر به‌کار رود. برای مثال، جسمی را که در دمای بالای T قرار دارد در نظر بگیرید؛ به‌عنوان یک مثال



شکل ۱.۱۵.۹ نموداری که گسیل و جذب تابش توسط یک جسم را نشان می‌دهد.

واقعی، رشته داغ لامپی را که از سقف آویخته شده است در نظر بگیرید. می‌دانیم که این جسم تابش الکترومغناطیسی گسیل می‌دارد و ممکن است به مقدار انرژی در واحد زمان (یا توان) $P_e(\omega)d\omega$ که این جسم در گستره بسامد میان ω و $\omega + d\omega$ گسیل می‌کند، علاقه‌مند باشیم. وضعیتی که در اینجا در نظر گرفته شده است بدون شک تعادلی نیست؛ دیوارهای اتاق در دمای بسیار کمتر از دمای رشته لامپ هستند و تبادل پیوسته انرژی به صورت تابش از رشته داغ به طرف دیوارهای سردتر وجود دارد. بنابراین، ممکن است به نظر برسد که دیگر نمی‌توان روشهای تعادل مکانیک آماری را برای بحث این مسئله به کار برد و باید بررسی تفصیلی فرایندهایی که به وسیله آن اتمهای جسم تابش گسیل می‌کند به کار گرفته شود. در واقع این مسئله دشواری در مکانیک کوانتومی و نظریه الکترومغناطیس است! با این همه ممکن است با بازگشت به استدلالهای بسیار هوشمندانه بر پایه وضعیت تعادل، بر چنین تجزیه و تحلیلی کاملاً فائق آمد. روش بررسی در نظر گرفتن جسم تابانی در وضعیت تعادل در محفظه‌ای حاوی تابش در این دمای T و سپس بررسی شرایطی است که باید حکمفرما شود تا در واقع تعادل حفظ شود. استدلال اصلی که در اینجا به کار می‌رود بر مبنای "موازنه تفصیلی" است؛ یعنی، استدلال می‌شود که اگر جسم بخواهد در تعادل بماند، پس هر فرایند گسیل از جسم باید با فرایند معکوس جذب تابش فرودی جبران شود. ولی، تابشی که در وضعیت تعادل بر جسم فرود می‌آید را می‌توان از نتایج بخشهای قبل که با مورد ساده گاز کاملی از فوتونها سروکار دارد به آسانی محاسبه کرد. از آنجا می‌توان فوراً توان گسیل شده در چنین فرایندی را به دست آورد، بدون اینکه با محاسبه بسیار پیچیده تر گسیل تابش توسط مجموعه‌ای از اتمهای برهم‌کنش‌کننده یک جسم درگیر شویم. اکنون باید سرشت کلی استدلالهایی را که به کار می‌رود، خلاصه و آنها را دقیقتر عرضه کنیم.

اجسام به صورت گسیلنده و جذب‌کننده تابش جسم دلخواهی را در دمای مطلق T در نظر بگیرید. تابش الکترومغناطیسی گسیل شده از این جسم را می‌توان بر حسب انرژی در واحد زمان، یا توان گسیل شده از جسم، توصیف کرد. به طور خاص، می‌توان "گسیلمندی" را چنین تعریف کرد،

$\mathcal{P}_e(\kappa; \alpha) dw d\Omega$ = توان به‌ازای واحد سطح جسم که با قطبش α در گستره اطراف κ (یعنی در یک گستره بسامد میان w و $w + dw$ و در زاویه فضایی $d\Omega$ اطراف جهت κ) گسیل شده است.

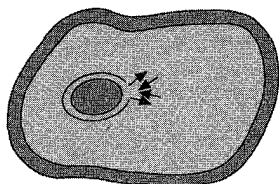
گسیلمندی به سرشت جسم و دمای آن بستگی دارد.

دیدیم که چگونه یک جسم به‌صورت گسیلنده تابش توصیف کنیم. بدین منظور تابشی با قطبش α و بردار موجی در گستره کوچکی اطراف κ' (یعنی، با بسامد زاویه‌ای در گستره میان w و $w + dw$ که در جهتی واقع در گستره زاویه فضایی $d\Omega$ اطراف κ' منتشر می‌شود) در نظر می‌گیریم. فرض می‌کنیم تابشی از این نوع بر جسم فرود می‌آید، به گونه‌ای که توان $\mathcal{P}_e(\kappa'; \alpha) dw d\Omega$ بر واحد سطح جسم می‌تابد. از این توان، کسر $a(\kappa'; \alpha)$ را جسم جذب می‌کند. (در این صورت، با توجه به پایستگی انرژی، بقیه توان فرودی در جهت‌های متفاوت بازمی‌تابد. اگر فرض کنیم که جسم به‌اندازه کافی ضخیم است به طوری که هیچ تابش فرودیی از آن نمی‌گذرد.) پارامتر $a(\kappa'; \alpha)$ گاهی موسوم به "ضریب جذب" مشخصه جسم خاص است و به‌طور کلی، به دمای T آن نیز بستگی دارد. این پارامتر خواص جسم را به‌عنوان یک جذب‌کننده تابش توصیف می‌کند.

اصل موازنه تفصیلی قبلاً خاطر نشان کردیم که محاسبه مستقیم کمیت‌هایی مانند توان \mathcal{P}_e تابیده از یک جسم در دمای T کاملاً مشکل است. برای حل این مشکل، فرض می‌کنیم که جسم مورد نظر را در محفظه‌ای با همان دمای T قرار دارد به گونه‌ای که با میدان تابش موجود در آن در تعادل است. مشخصه‌های این میدان تابش از بحث ساده قبلی ما بر پایه ترمودینامیک آماری تعادل، به خوبی شناخته شده است. با این همه، سازوکارهایی را که به موجب آنها حالت تعادل جسم در این محفظه واقعاً حفظ می‌شود، دقیق‌تر در نظر می‌گیریم. در این شرایط جسم تابش گسیل می‌کند. از طرف دیگر، تابش پیوسته بر جسم فرود می‌آید و کسری از آن جذب می‌شود. در وضعیت تعادل، انرژی جسم باید بدون تغییر بماند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این فرایندها باید با یکدیگر متوازن شوند به گونه‌ای که

$$(۱.۱۵.۹) \quad \text{توان تابش یافته توسط جسم} = \text{توان جذب شده به وسیله جسم.}$$

با این همه، می‌خواهیم گزاره‌هایی به مراتب قوی‌تر از این شرط ساده موازنه کلی انرژی را با تاکید بر این مطلب که فرایندهایی که در آنها تعادل حفظ می‌شود یکدیگر را به تفصیل موازنه می‌کنند ارائه دهیم. برای مثال، منطقی است که جسم در یک گستره بسامد توانی کمتر از آنچه جذب می‌کند تابش کند، به طوری که موازنه کل انرژی (۱.۱۵.۹) حفظ شود. با این همه، یک استدلال ساده فیزیکی نشان می‌دهد که نمی‌تواند این‌طور باشد. فرض کنید که جسم را حفاظی (یک "صافی") احاطه کرده



شکل ۲.۱۵.۹ جسمی که در داخل محفظه‌ای قرار دارد و توسط حفاظی احاطه شده است که تنها یک جزء سطح کوچک آن نسبت به تابش یک جهت قطبش و یک گستره بسامد باریک شفاف است.

باشد که کلیه تابش را کاملاً جذب کند بجز آنکه یک جزء سطح کوچک آن نسبت به تابش در یک قطبش و گستره باریک بسامد میان ω و $\omega + d\omega$ کاملاً شفاف باشد. وجود این حفاظ نمی‌تواند بر پارامترهای ذاتی جسم مانند گسیلمندی یا ضریب جذب تأثیر بگذارد با توجه به استدلالهای بخش قبل، سرشت تابش در محفظه نیز مؤثر نیست. چون وضعیت تعادل می‌تواند با وجود حفاظ نیز وجود داشته باشد، نتیجه می‌گیریم که موازنه انرژی (۱.۱۵.۹) باید برای این جزء سطح خاص، جهت قطبش و گستره انرژی برقرار باشد. چون از هر نوع حفاظی می‌توان استفاده کرد، به "اصل موازنه تفصیلی" می‌رسیم که با توجه به آن در وضعیت تعادل توان تابیده و جذب شده توسط جسم باید برای هر جزء سطح خاص جسم، برای هر جهت خاص قطبش و برای هر گستره بسامد برابر باشد.

* بحث میکروسکوپی اصل موازنه تفصیلی نتیجه‌ای بسیار بنیادی است که بر ملاحظات کلیتر از آنهایی بنا شده است که به مجموعه‌های نشانگر دستگاهها در تعادل گرمایی مربوط است. اعتبار کلی اصل بر قوانین بنیادی فیزیک میکروسکوپی متکی است، مثلاً شروودینگر مکانیک کوانتومی و معادله‌های ماکسول نظریه الکترومغناطیس. یک دستگاه منفرد شامل چندین قسمت را که به صورت ضعیف با یکدیگر برهم‌کنش دارند، در نظر می‌گیریم (مثلاً یک جسم و تابش الکترومغناطیسی). در نبود برهم‌کنش میان این قسمتها، دستگاه می‌تواند در هر یک از حالت‌های کوانتومی باشد که با اندیسه‌های r, s و مانند آنها نشانه‌گذاری شده است. وجود برهم‌کنش سبب گذار میان این حالتها می‌شود. به کمک قوانین میکروسکوپی بنیادی، می‌توان احتمال گذار را w_{rs} در واحد زمان از حالت r به حالت s را حساب کرد. اما تمام این قوانین میکروسکوپی در برگشت زمان t به $-t$ ناوردا هستند. در این بازگشت زمان، حالت r به حالت r^* و مانند آن تبدیل می‌شود و (مثلاً، حالت ذره‌ای که با تکانه $p = \hbar k$ نشانه‌گذاری شده به حالتی که با تکانه $-p$ مشخص شده است). اگر گذار از حالت s^* به حالت r^* را گذار "وارون" بنامیم، در این صورت ناوردایی قوانین میکروسکوپی در بازگشت زمان اقتضا می‌کند که

$$w_{s^*r^*} = w_{rs} \quad (2.15.9)$$

این "اصل برگشت پذیری میکروسکوپی" را بیان می‌کند. برای مثال، فرایند گسیل فوتونی با بردار موج k را در نظر بگیرید. فرایند وارون با تغییر علامت زمان t ، جذب فوتونی با بردار موج $-k$ است. برگشت میکروسکوپی (۲.۱۵.۹) نشان می‌دهد که این دو فرایند با احتمال یکسانی رخ می‌دهد.

همین که احتمال گذار را برای وقوع یک فرایند در یک تک دستگاه بدانیم، آهنگ وقوع این فرایند را هنگامی که با مجموعه‌ای آماری از این دستگاهها سروکار داریم به آسانی می‌توان حساب کرد. فرایند گذار از یک مجموعه A از حالتی که با r نشانه‌گذاری شده به مجموعه B از حالتی که با s نشانه‌گذاری شده را در نظر می‌گیریم. P_r را معرف این احتمال در مجموعه می‌گیریم که دستگاه در حالت r باشد. در این صورت، احتمال W_{AB} وقوع فرایند $A \rightarrow B$ در مجموعه چنین داده می‌شود

$$W_{AB} = \sum_r \sum_s P_r w_{rs} \quad (۳.۱۵.۹)$$

در اینجا جمع بر روی کلیه حالت‌های ابتدایی r در مجموعه A که از آن دستگاه شروع به حرکت می‌کند و هر یک از این حالتها با احتمال آنکه دستگاه در این حالت یافته شود، موزون شده است؛ سپس این احتمال بر روی کلیه مجموعه B ممکن حالت‌های نهایی s جمع زده می‌شود. همین‌طور، می‌توان برای آهنگ وقوع فرایند وارون نوشت،

$$W_{B^*A^*} = \sum_{s^*} \sum_{r^*} P_{s^*} w_{s^*r^*} \quad (۴.۱۵.۹)$$

ولی اصل موضوع آماری بنیادی نشان می‌دهد که در وضعیت تعادل، یک دستگاه منزوی با احتمال یکسان در هر حالت دست‌یافتنی مجموعه یافته می‌شود. در این صورت کلیه احتمال‌های P_r برابر مقدار یکسان P است. بنابراین، با توجه به (۲.۱۵.۹) به دست می‌آید،

$$W_{B^*A^*} = P \sum_{s^*} \sum_{r^*} w_{s^*r^*} = P \sum_s \sum_r w_{rs}$$

در نتیجه

$$W_{B^*A^*} = W_{AB} \quad (۵.۱۵.۹)$$

این اصل موازنه تفصیلی است که به زبان معمولی، اظهار می‌دارد در مجموعه آماری که دستگاهی را در تعادل نشان می‌دهد، احتمال وقوع هر فرایندی باید با احتمال فرایند وارون برابر باشد. منظورمان از فرایند گذار از یک مجموعه حالت‌های دستگاه به مجموعه‌ای دیگر

از حالت‌های آن است، و احتمال فرایند با تعداد این گذارها در واحد زمان متناسب است. فرایند وارون فرایندی است که اگر علامت زمان عوض شود به دست می‌آید، به ویژه اگر همه سرعتها وارون شوند به گونه‌ای که هر چیز در زمان به عقب برگردد.

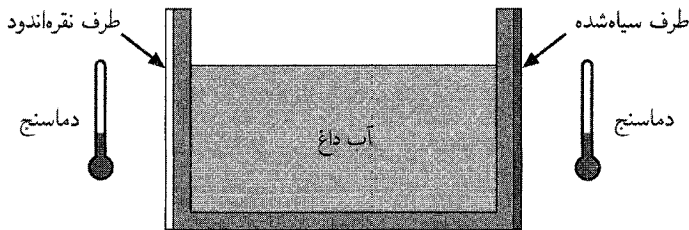
تابش گسیل یافته از یک جسم اکنون اصل موازنه تفصیلی را در مورد جسمی در دمای T در تعادل با تابش داخل یک محفظه در این دما، به کار می‌بریم. بر روی واحد سطحی از این جسم، توان تابش $\mathcal{P}_i(\kappa, \alpha)$ به ازای واحد بسامد و زاویه فضایی حول بردار κ می‌تابد؛ یک جزء $a(\kappa, \alpha)$ از این توان جذب می‌شود و بقیه بازمی‌تابد. می‌دانیم که فرایند وارون با احتمال یکسانی رخ می‌دهد. در این فرایند، یک مقدار توان $\mathcal{P}_e(-\kappa, \alpha)$ از این سطح به ازای واحد بسامد و گستره زاویه فضایی حول جهت $-\kappa$ گسیل می‌شود. با مساوی قرار دادن توانهای دخیل در این دو فرایند، به دست می‌آوریم

$$\mathcal{P}_e(-\kappa, \alpha) = a(\kappa, \alpha)\mathcal{P}_i(\kappa, \alpha) \quad (۶.۱۵.۹)$$

یا

$$\frac{\mathcal{P}_e(-\kappa, \alpha)}{a(\kappa, \alpha)} = \mathcal{P}_i(\kappa, \alpha) \quad (۷.۱۵.۹)$$

توجه کنید که در طرف چپ معادله اخیر کمیتهایی وجود دارند که تنها به سرشت جسم خاص و دمای آن بستگی دارند. اینها پارامترهایی هستند که از اصول اولیه به دست می‌آیند (اگر به اندازه کافی زیرک باشیم تا محاسبات را انجام دهیم) اگر جسم در میدان تابش داخل حفره در وضعیت تعادل خاصی قرار داشته باشد که مورد نظر ماست، ابتدا تغییری نمی‌کند. از طرف دیگر، توان \mathcal{P}_i فرودی در طرف راست (۷.۱۵.۹) تنها به دمای میدان تابش تعادل داخل محفظه بستگی دارد و مستقل از سرشت جسم است. بنابراین می‌توان فوراً نتیجه گرفت که کسر طرف چپ (۷.۱۵.۹) فقط می‌تواند تابع دما باشد. در نتیجه، ارتباطی نزدیک میان گسیلمندی \mathcal{P}_e و ضریب جذب a یک جسم وجود دارد. یک گسیلنده خوب تابش یک جذب کننده خوب نیز هست و برعکس. این گزاره‌ای کیفی از "قانون کیرشهوف" است. توجه کنید که این گزاره تنها به خواص جسم بستگی دارد و به طور کلی معتبر است، حتی اگر جسم در تعادل نباشد؛ اما با بررسی شرایطی که باید برقرار باشد تا ویژگیهای جسم با وضعیت تعادل ممکن سازگار باشد، به این نتیجه‌گیری رسیدیم.



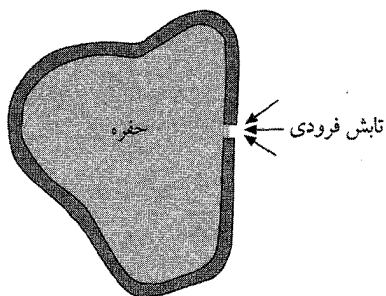
شکل ۳.۱۵.۹ یک آزمایش کلاسیک که قانون کیرشهوف را نشان می‌دهد. ظرف پر از آب داغ است. طرف چپ از خارج نقره‌اندود شده و در نتیجه جذب‌کننده ضعیفی است؛ طرف راست آن سیاه شده و در نتیجه جذب‌کننده خوبی است. در این صورت، چون ظرف چپ گسیلنده تابش ضعیف‌تر از طرف راست است، دیده می‌شود که دماسنج طرف چپ دمای کمتری از دماسنج طرف راست را نشان می‌دهد.

گوشزد قانون کیرشهوف به موجب ملاحظات میکروسکوپی زیر، نتیجه معقولی است. توجه خود را به یک زوج تراز انرژی جسم متمرکز کنید؛ گذار میان این ترازها به گسیل یا جذب تابش با بسامد ω می‌انجامد. اگر گذار میان این ترازها به آسانی صورت گیرد (یعنی، اگر احتمال گذار بزرگ باشد)، در این صورت، میدان الکتریکی در تابش فرودی می‌تواند به آسانی جذب را در گذار از تراز پایین‌تر به تراز بالاتر القا کند؛ اما در این صورت، اغتشاش گرمایی نیز می‌تواند به آسانی گسیلهایی را از تراز بالاتر به تراز پایین‌تر القا کند.

یک مورد مخصوصاً ساده به دست می‌آید اگر برای کلیه قطبشها، بسامدها و جهتهای تابش فرودی، $a(\kappa, \alpha) = 1$ باشد. جسمی که این ویژگی را دارد، جذب‌کننده کامل تابش است و "جسم سیاه" نامیده می‌شود. (دلیل این نامگذاری روشن است، زیرا جسمی که کلیه تابشهای فرودی را جذب می‌کند باید سیاه به نظر برسد.) برای یک جسم سیاه، (۶.۱۵.۹) به سادگی می‌شود

$$P_{e0}(-\kappa, \alpha) = P_i(\kappa, \alpha) \quad (۸.۱۵.۹)$$

اجسامی چون دوده تقریب معقولی از جسم سیاه هستند، ولی به هیچ وجه کاملاً چنین نیستند، زیرا همه تابشها در کلیه بسامدها را جذب نمی‌کنند. بهترین تقریب یک جسم سیاه حفره کوچکی در دیواره یک محفظه است. چنین حفره‌ای را در نظر می‌گیریم. هر تابشی که از خارج بر این حفره فرود آید، در نتیجه چندین بازتاب، در داخل محفظه به دام می‌افتد و احتمال فرار آن ناچیز است. پس حفره مانند یک جذب‌کننده کامل کلیه تابشهایی که بر آن فرود می‌آید، یعنی شبیه جسم سیاه، عمل می‌کند. بنابر (۸.۱۵.۹) توان گسیل شده توسط هر جسم سیاه دارای ویژگیهای یکسان است. به ویژه، سوراخی که در یک محفظه تعبیه شود، می‌تواند به عنوان الگوی یک جسم



شکل ۴.۱۵.۹ حفره‌ای کوچک در یک محفظه مانند یک جسم سیاه عمل می‌کند.

سیاه گسیلنده تابش به‌کار رود (و در عمل به‌کار می‌رود). البته ویژگیهای تابشی این حفره به‌آسانی محاسبه می‌شود. مسئله در اینجا به‌سادگی "برون‌پخشی" فوتونهای محفظه از حفره است (مانند برون‌پخشی مولکولها که در بخش ۱۲.۷ بررسی شد).

اکنون (۶.۱۵.۹) را با محاسبه صریح توان فرودی $\mathcal{P}_i(\kappa, \alpha)$ بر واحد سطح یک جسم در یک محفظه در دمای T ، به شکل کمیتی درمی‌آوریم. این عمل به‌آسانی برحسب تعداد میانگین $f(\kappa) d^3\kappa$ فوتون در واحد حجم و با قطبش مفروض، کمیتی که با (۷.۱۳.۹) داده شده، انجام می‌شود. با توجه به شکل ۲.۱۳.۹، استدلالی شناخته شده نشان می‌دهد که فوتون از این نوع به واحد سطحی از جسم در زمان dt برخورد می‌کند. چون این فوتونها حامل انرژی $\hbar\omega$ هستند، به‌دست می‌آید

$$\mathcal{P}_i(\kappa, \alpha) d\omega d\Omega = (\hbar\omega)(c \cos\theta f(\kappa) d^3\kappa)$$

با بیان جزء حجم $d^3\kappa$ در مختصات کروی و با به‌کار بردن رابطه $\kappa = \omega/c$ خواهیم داشت،

$$d^3\kappa = \kappa^2 d\kappa d\Omega = \frac{\omega^2}{c^3} d\omega d\Omega$$

بنابراین

$$\mathcal{P}_i(\kappa, \alpha) = \frac{\hbar\omega^3}{c^3} f(\kappa) \cos\theta \quad (9.15.9)$$

این رابطه مستقل از قطبش α است، زیرا f بدان بستگی ندارد، ولی به زاویه θ ی جهت فرودی نسبت به قائم بر سطح بستگی دارد.

از بحث موازنه تفصیلی (۶.۱۵.۹)، می‌توان برای توان گسیلیده از یک جسم در جهت

$$\kappa' = -\kappa \text{ به‌دست آورد}$$

$$\mathcal{P}_e(\kappa', \alpha) d\omega d\Omega = a(-\kappa', \alpha) \frac{\hbar\omega^3}{c^3} f(\kappa) \cos\theta d\omega d\Omega \quad (10.15.9)$$

اگر جسم به طور همسانگردی جذب کند، $a(-\kappa', \alpha)$ مستقل از جهت κ' است و این نشان می‌دهد که توان گسیلیده با $\cos \theta$ متناسب است که در آن θ زاویهٔ میان جهت گسیل و قائم بر سطح است. این نتیجه "قانون لامبر" نامیده می‌شود.

اکنون توان کل $\mathcal{P}_e(\omega) d\omega$ گسیلیده از واحد سطح در گسترهٔ بسامد میان ω و $\omega + d\omega$ را برای هر دو جهت قطبش به دست می‌آوریم. سپس باید (۱۰.۱۵.۹) را بر روی کلیهٔ جهت‌های گسیل، یعنی بر روی کلیهٔ زاویه‌های فضایی در گسترهٔ زاویهٔ قطبی $0 < \theta < \pi/2$ و گسترهٔ زاویهٔ سمتی $0 < \varphi < 2\pi$ ، انتگرال بگیریم. پس از آن باید در ۲ ضرب کنیم تا هر دو جهت قطبش را دربر بگیرد. برای سادگی، فرض می‌کنیم که $a = a(\omega)$ مستقل از جهت قطبش تابش فرودی است. چون $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ است، در این صورت به دست می‌آید

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_e(\omega) d\omega &= 2 \int_{\Omega} \mathcal{P}_e(\kappa', \alpha) d\omega d\Omega \\ &= a(\omega) \frac{2\hbar\omega^2}{c^2} f(\kappa) d\omega \left(2\pi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \right) \end{aligned}$$

یا

$$\mathcal{P}_e(\omega) d\omega = a(\omega) \frac{2\pi\hbar\omega^2}{c^2} f(\kappa) d\omega \quad (11.15.9)$$

در اینجا طرف راست با $\kappa d^3\kappa f(\kappa) (\hbar\omega)$ ، یعنی با چگالی انرژی میانگین تابش $\bar{u}(\omega) d\omega$ داخلی محفظه متناسب است. از آنجا، می‌توان آن را به طور صریح بر حسب $\bar{u}(\omega)$ به وسیلهٔ (۹.۱۳.۹) نوشت تا نتیجهٔ ساده‌ای حاصل شود

$$\blacktriangleright \quad \mathcal{P}_e(\omega) d\omega = a(\omega) \left[\frac{1}{4} c \bar{u}(\omega) d\omega \right] \quad (12.15.9)$$

با به کار بردن رابطهٔ تعادل (۷.۱۳.۹) برای $f(\kappa)$ ، یا به طور معادل، رابطهٔ (۱۰.۱۳.۹)، به دست می‌آید

$$\blacktriangleright \quad \mathcal{P}_e(\omega) d\omega = a(\omega) \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (13.15.9)$$

برای یک جسم سیاه $a(\omega) = 1$ است و این رابطهٔ قانون معروف پلانک برای توزیع طیفی تابش جسم سیاه می‌شود. به موجب (۱۲.۱۵.۹)، وابستگی $\mathcal{P}_e(\omega)$ به دما و بسامد همان است که در شکل ۱.۱۳.۹ نمایش داده شده است.

توان کل $\mathcal{P}_e^{(e)}$ که از واحد سطح جسم گسیل می‌یابد با انتگرال‌گیری از (۱۳.۱۵.۹) بر روی کلیهٔ بسامدها به دست می‌آید. اگر $a(\omega)$ در گسترهٔ بسامد که در آن $\mathcal{P}_e(\omega)$ به طور چشم‌پوشیدنی کوچک نیست، ثابت باشد، انتگرال مانند آن است که در به دست آوردن (۱۷.۱۳.۹) با آن مواجه شدیم. بنابراین به سادگی به دست می‌آوریم

$$\mathcal{P}_e^{(e)} = a \left(\frac{1}{4} c \bar{u}_e \right) = a(\sigma T)^2 \quad (14.15.9)$$

که در آن

$$\sigma \equiv \frac{\pi^2}{60} \frac{k^2}{c^2 \hbar^3} \quad (15.15.9)$$

رابطهٔ (۱۴.۱۵.۹) قانون استفان - بولتزمن نامیده می‌شود و ضریب σ ثابت استفان - بولتزمن نام دارد. مقدار عددی آن عبارت است از

$$\sigma = (5.6697 \pm 0.0029) \times 10^{-5} \text{ erg sec}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ deg}^{-2} \quad (16.15.9)$$

در مورد جسم سیاه، $a = 1$ است. اگر با تابش ناحیهٔ فروسرخ سروکار داشته باشیم، برای ماده‌ای مانند دوده، $\sigma \approx 0.98$ است؛ از طرف دیگر، برای فلزی چون طلا با سطحی به خوبی صیقلی، $a \approx 0.1$ است.

الکترونها در فلزات

۱۶.۹ نتایج توزیع فرمی - دیراک

ممکن است در تقریب اول، برهم‌کنش متقابل الکترونها در فلز را نادیده گرفت. از این جهت، این الکترونها را می‌توان به صورت یک گاز کامل بررسی کرد. با این همه، تراکم آنها در فلز چنان بالاست که نمی‌توان آنها را در دمای عادی با تقریب آمار کلاسیک بررسی کرد. این نتیجه‌گیری با مثال عددی در پایان بخش ۴.۷، نمایان شد. بنابراین برای بحث دربارهٔ الکترونها در فلز، باید آمار فرمی - دیراک را به کار برد.

در رابطهٔ (۱۴.۱۳.۹) برای تعداد میانگین ذرات در حالت s توزیع FD را یافتیم

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} \quad (1.16.9)$$

در اینجا این تعریف را به کار برده ایم،

$$\mu \equiv -\frac{\alpha}{\beta} = -kT\alpha \quad (۲.۱۶.۹)$$

کمیت μ "انرژی فرمی" دستگاه نامیده می شود. (ضمناً با (۱۷.۳.۹) نشان دادیم که μ ، پتانسیل شیمیایی گاز است.) پارامتر α یا μ با این شرط تعیین می شود

$$\sum_s \bar{n}_s = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} = N \quad (۳.۱۶.۹)$$

که در آن N تعداد کل ذرات در حجم V است. در این صورت به موجب (۳.۱۳.۹) μ تابعی از دماست.

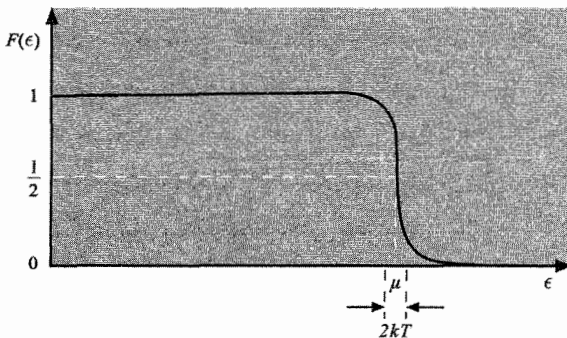
به رفتار "تابع فرمی" به صورت تابعی از ϵ بنگریم

$$F(\epsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (۴.۱۶.۹)$$

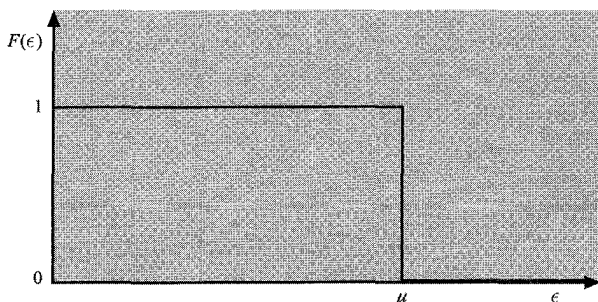
انرژی ϵ در بالای کمترین مقدار ممکن $\epsilon = 0$ اندازه گیری می شود. اگر μ چنان باشد که $\beta\mu \ll 0$ ، در این صورت $1 \gg e^{\beta(\epsilon - \mu)}$ و F به توزیع ماکسول بولتزمن تبدیل می شود. اما در این مورد، ما به حد مخالف علاقه مند هستیم که در آن

$$\beta\mu = \frac{\mu}{kT} \gg 1 \quad (۵.۱۶.۹)$$

در این مورد، اگر $\mu \ll \epsilon$ باشد، $\beta(\epsilon - \mu) \ll 0$ و $F(\epsilon) = 1$ است. از طرف دیگر، اگر $\mu \gg \epsilon$ باشد، $\beta(\epsilon - \mu) \gg 0$ و در نتیجه $F(\epsilon) = e^{\beta(\mu - \epsilon)}$ است که به طور نمایی همانند توزیع



شکل ۱.۱۶.۹ تابع فرمی در دمای محدود T .

شکل ۲.۱۶.۹ تابع فرمی در دمای $T = 0$.

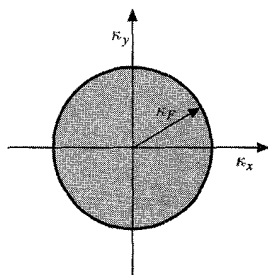
بولتزمن کلاسیک کاهش می‌یابد. اگر $\epsilon = \mu$ باشد، در $F = 1/2$ است. ناحیه گذار که در آن F از مقداری نزدیک به ۱ به مقداری نزدیک به صفر می‌رود که با بازه‌ای حدود kT اطراف $\epsilon = \mu$ متناظر است (شکل ۱.۱۶.۹). در حدی که $T \rightarrow 0$ (یا $\beta \rightarrow \infty$)، این ناحیه گذار بی‌نهایت باریک می‌شود. در این مورد، همان‌طور که در شکل ۲.۱۶.۹ نشان می‌دهد، برای $\epsilon < \mu$ داریم $F = 1$ برای $\epsilon > \mu$ ، $F = 0$ است. این نتیجه‌ای بدیهی برای وضعیت صفر مطلق است که در آن گاز در حالت پایه با کمترین انرژی خود است. چون اصل طرد پائولی اقتضا می‌کند که بیش از یک ذره به ازای هر حالت تک‌ذره‌ای وجود نداشته باشد، پایین‌ترین انرژی گاز با تجمع ذرات در پایین‌ترین حالت‌های دست‌یافتنی اشغال نشده به دست می‌آید تا کلیه ذرات جاداده شوند. آخرین ذره‌ای که به جمع اضافه می‌شود دارای انرژی قابل ملاحظه μ است، زیرا از کلیه حالت‌های دارای انرژی کمتر قبلاً استفاده شده است. پس، اصل پائولی ایجاب می‌کند که گاز، حتی در صفر مطلق، دارای انرژی میانگین زیادی باشد. انرژی فرمی $\mu = \mu_0$ را برای گاز در $T = 0$ حساب کنیم. رابطه انرژی هر ذره به تکانه $p = \hbar\kappa$ به صورت زیر است

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \quad (۶.۱۶.۹)$$

در $T = 0$ ، کلیه حالت‌های انرژی تا انرژی فرمی μ ، که با "تکانه فرمی" با اندازه $p_F = \hbar\kappa_F$ متناظر است، پر شده‌اند به گونه‌ای که

$$\mu_0 = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \kappa_F^2}{2m} \quad (۷.۱۶.۹)$$

از آنجا، کلیه حالت‌ها با $\kappa < \kappa_F$ پر و همه حالت‌های با $\kappa > \kappa_F$ خالی‌اند. حجم کره به شعاع κ_F در فضای κ برابر است با $(4/3\pi\kappa_F^3)$. اما، به موجب (۱۶.۹.۹)، $(2\pi)^{-3}V$ حالت انتقالی در واحد حجم فضای κ وجود دارد. بنابراین، کره فرمی به شعاع κ_F دارای $(2\pi)^{-3}V(4/3\pi\kappa_F^3)$



شکل ۳.۱۶.۹ کره فرمی در فضای k . در $T = 0$ ، کلیه حالتها با $k < k_F$ کاملاً پر آنهایی که دارای $k > k_F$ هستند، کاملاً خالی اند.

حالت انتقالی است. تعداد کل حالتها در این کره دو برابر است، زیرا هر الکترون با اسپین $1/2$ ، برای هر حالت انتقالی، دارای دو حالت اسپین است. چون تعداد کل حالتها در این کره باید در $T = 0$ برابر با تعداد ذراتی باشد که در این حالتها جاگرفته‌اند، نتیجه می‌شود که

$$2 \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) = N$$

یا

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (8.16.9)$$

از آنجا

$$\lambda_F \equiv \frac{2\pi}{k_F} = \frac{2\pi}{(3\pi^2)^{1/3}} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \quad (9.16.9)$$

این بدان معنی است که طول موج دوبروی λ_F متناظر با تکانه فرمی از مرتبه با فاصله میان ذره‌ای میانگین $(V/N)^{1/3}$ است. کلیه حالتهای ذرات دارای طول موج دوبروی $\lambda = 2\pi k^{-1} > \lambda_F$ در $T = 0$ اشغال شده‌اند و کلیه حالتهای با $\lambda < \lambda_F$ ، خالی هستند.

بنابر (۷.۱۶.۹) برای انرژی فرمی در $T = 0$ به دست می‌آید

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (10.16.9)$$

برآورد عددی انرژی فرمی را در $T = 0$ برای مس، یک فلز نوعی، حساب کنیم. چگالی آن 9 g/cm^3 و جرم اتمی آن 63.5 است. در این صورت، $14 \text{ eV} = 9 / (63.5) \text{ مول در } \text{cm}^3$ وجود دارد، با یک الکترون رسانایی در هر اتم، $N_a/V = 8.4 \times 10^{22} \text{ الکترون/cm}^3$ است. با گرفتن $m \approx 10^{-27}$ برای جرم الکترون، بنابر (۱۰.۱۶.۹) به دست می‌آید

$$T_F \equiv \frac{\mu_0}{k} \approx 80000^\circ \text{K} \quad (11.16.9)$$

کمیت T_F "دمای فرمی" نام دارد. دیده می‌شود که این دما برای فلزی چون مس بسیار بزرگتر از هر دمای T حدود دمای متعارفی ($T \approx 300^\circ \text{K}$) است. بنابراین حتی در دماهای نسبتاً بالا، گاز الکترون به شدت واگن است. بنابراین توزیع فرمی در دمای متعارفی به شکل ۱۱.۱۶.۹ به نظر می‌رسد که در آن $kT \ll \mu$ است و انرژی فرمی μ تنها اندکی با مقدار μ_0 آن در دمای $T = 0$ تفاوت دارد، یعنی،

$$\mu \approx \mu_0$$

چون در یک فلز الکترونهاً زیادی با $\mu \ll \epsilon$ وجود دارد و همه آنها در حالت‌های کاملاً پر هستند، تأثیر آنها بر خواص ماکروسکوپی فلز اغلب بسیار کم است. برای مثال، سهم الکترون رسانایی در گرمای ویژه فلز را در نظر می‌گیریم. گرمای ویژه C_V در حجم ثابت برای این الکترونها را می‌توان با دانستن انرژی میانگین $\bar{E}(T)$ آنها برحسب T ، حساب کرد، یعنی،

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad (12.16.9)$$

اگر الکترونها از آمار MB کلاسیک پیروی کنند، برای کلیه الکترونها $F \propto e^{-\beta\epsilon}$ است و در این صورت قضیه همپاری به‌طور کلاسیک باید به‌دست دهد،

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \quad \text{و} \quad \bar{E} = \frac{3}{2} NkT \quad (13.16.9)$$

ولی در وضعیت واقعی که در آن توزیع FD به شکلی است که در شکل ۱۱.۱۶.۹ نشان داده شده، وضعیت بسیار متفاوت است. تغییر مختصر T بر الکترونهاً زیاد حالت‌های دارای $\mu \ll \epsilon$ تأثیری ندارد، زیرا کلیه این حالت‌ها پر هستند و هنگامی که دما تغییر کند همان‌گونه باقی می‌مانند و از این جهت، انرژی میانگین این الکترونها با دما تغییری نمی‌کند، به گونه‌ای که این الکترونها در گرمای ویژه (۱۲.۱۶.۹) هیچ سهمی ندارند. از طرف دیگر، تعداد اندک N_{eff} الکترون در گستره انرژی کم حدود kT نزدیک انرژی فرمی μ در گرمای ویژه سهمیند. در دنباله انتهایی این ناحیه، رفتار $F \propto e^{-\beta\epsilon}$ مانند توزیع MB است؛ بنابراین، در توافق با (۱۳.۱۶.۹)، انتظار می‌رود که هر الکترون در این ناحیه تقریباً سهمی به مقدار $3/2 k$ در گرمای ویژه داشته باشد. اگر $\rho(\epsilon) d\epsilon$ تعداد

حالتها در گستره انرژی میان ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ باشد، تعداد مؤثر الکترونها در این ناحیه عبارت است از

$$N_{\text{eff}} \approx \rho(\mu)kT \quad (۱۴.۱۶.۹)$$

بنابراین، برای گرمای ویژه به دست می آید

$$C_V \approx N_{\text{eff}} \left(\frac{3}{2} k \right) \approx \frac{3}{2} k^2 \rho(\mu) T \quad (۱۵.۱۶.۹)$$

باز تقریباً می توان گفت که کسر kT/μ از کل الکترونها در دنباله ناحیه توزیع FD هستند و در نتیجه

$$N_{\text{eff}} \approx \left(\frac{kT}{\mu} \right) N \quad (۱۶.۱۶.۹)$$

و

$$C_V \approx \frac{3}{2} Nk \left(\frac{kT}{\mu} \right) = \nu \frac{3}{2} R \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad (۱۷.۱۶.۹)$$

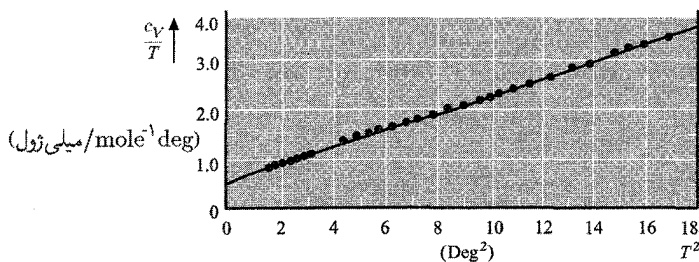
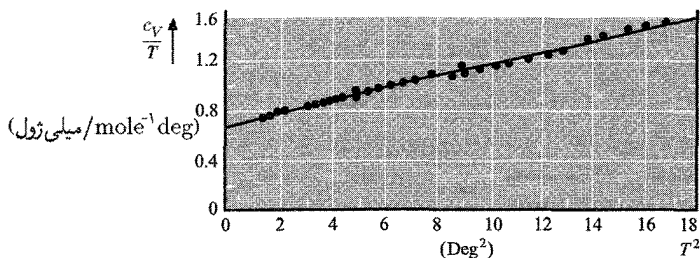
چون T/T_F کاملاً کوچک است، گرمای ویژه مولی الکترونها بسیار کمتر از گرمای ویژه کلاسیک $3/2R$ آنهاست. این نتیجه خوشایندی است، زیرا این واقعیت را توجیه می کند که گرمای ویژه مولی فلزات حدود همان گرمای ویژه عایقهاست (در دمای متعارفی بر اثر ارتعاشهای آنها در شبکه، به طور تقریبی $3R$). قبل از پیدایش مکانیک کوانتومی، مکانیک کلاسیک به غلط پیش بینی می کرد که الکترونها رسانش باید گرمای ویژه فلزات را در مقایسه با عایقها 50% درصد (یعنی، $3/2R$) افزایش دهد.

همین طور توجه کنید که گرمای ویژه $(۱۷.۱۶.۹)$ ، برعکس آنچه باید به طور کلاسیک باشد، مستقل از دما نیست. با به کار بردن شاخص بالایی e برای معرفی گرمای ویژه الکترونی، گرمای ویژه مولی بدین صورت درمی آید

$$c_V^{(e)} = \gamma T \quad (۱۸.۱۶.۹)$$

که در آن γ ثابت تناسب است. در دمای متعارفی $c_V^{(e)}$ را گرمای ویژه بسیار بزرگتر $c_V^{(L)}$ مربوط به ارتعاشهای شبکه، کاملاً می پوشاند. ولی در دمای بسیار کم $c_V^{(L)} = AT^3$ است که در آن A ثابت تناسب است* در نتیجه بسیار سریعتر از سهم مربوط به الکترون $(۱۸.۱۶.۹)$ که فقط با T متناسب است به صفر میل می کند. پس نتیجه می گیریم که آزمایشهای در دمای پایین بر روی

* این نتیجه به طور نظری در بخش ۲.۱۰ به دست خواهد آمد.



شکل ۴.۱۶.۹ گرمای ویژه c_V برای مس و نقره که به صورت نمودار c_V/T برحسب T^2 نمایش داده شده است (بنابر)

Corak, Garfunkel, satterthwaite and Wexler, phys. Rev. vol. 98, p. 1699 (1955)).

فلزات، تعیین اندازه و بستگی گرمای ویژه الکترونی به دما را، امکان پذیر می سازد. در واقع، گرمای ویژه کل اندازه گیری شده در دماهای پایین باید بدین شکل باشد،

$$c_V = c_V^{(e)} + c_V^{(L)} = \gamma T + AT^3 \quad (۱۹.۱۶.۹)$$

بنابراین

$$\frac{c_V}{T} = \gamma + AT^2 \quad (۲۰.۱۶.۹)$$

و نمودار c_V/T برحسب T^2 خط راستی است که محل برخورد آن با محور قائم ضریب γ را به دست می دهد. شکل ۴.۱۴.۹ این نمودارها را نشان می دهد. این واقعیت که خطهای راست خوبی به صورت تجربی به دست آمده است، نشان می دهد که بستگی به دمای پیش بینی شده توسط (۱۹.۱۶.۹) در واقع صحیح است.

* ۱۷.۹ محاسبه کمی گرمای ویژه الکترونی

گرمای ویژه الکترونی را به تفصیل محاسبه و درستی بردارهای مرتبه بزرگی خود را بررسی می کنیم.

انرژی میانگین گاز ائکترونی عبارت است از

$$\bar{E} = \sum_r \frac{\epsilon_r}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}$$

چون ترازهای انرژی بسیار نزدیک به هم‌اند، می‌توان جمع را با انتگرال جایگزین کرد. از آنجا

$$\bar{E} = 2 \int F(\epsilon) \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^\infty \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \rho(\epsilon) d\epsilon \quad (1.16.9)$$

که در آن $\rho(\epsilon) d\epsilon$ تعداد حالت‌های انتقالی است که در گسترهٔ میان ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ قرار دارد. ضریب ۲ در (۱.۱۷.۹) دو حالت اسپین ممکن را به حساب می‌آورد که برای هر حالت انتقالی وجود دارد. در اینجا، انرژی فرمی μ باید از شرط (۳.۱۶.۹) تعیین شود، یعنی،

$$2 \int F(\epsilon) \rho(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \rho(\epsilon) d\epsilon = N \quad (2.16.9)$$

برآورد انتگرالها کلیهٔ این انتگرالها به صورت زیر است

$$\int_0^\infty F(\epsilon) \varphi(\epsilon) d\epsilon \quad (3.16.9)$$

که در آن $F(\epsilon)$ تابع فرمی (۴.۱۶.۹) و $\varphi(\epsilon)$ تابعی از ϵ با تغییرات هموار است. تابع $F(\epsilon)$ به صورتی است که در شکل ۱.۱۶.۹ نشان داده شده، یعنی، در گسترهٔ باریکی حدود kT اطراف $\epsilon = \mu$ ناگهان از ۱ به ۰ کاهش می‌یابد، ولی در هر جای دیگر تقریباً ثابت است. این ویژگی فوراً محاسبهٔ انتگرال (۳.۱۷.۹) را با یک روش تقریبی مطرح می‌کند که در آن از این واقعیت بهره می‌گیریم که در همه جا $F'(\epsilon) \equiv dF/d\epsilon = 0$ است، به استثنای گستره‌ای حدود kT در حوالی $\epsilon = \mu$ که در آنجا بسیار بزرگ و منفی می‌شود. پس، به این نتیجه می‌رسیم که انتگرال (۳.۱۷.۹) را برحسب F' به صورت جزء به جزء بنویسیم. قرار می‌دهیم

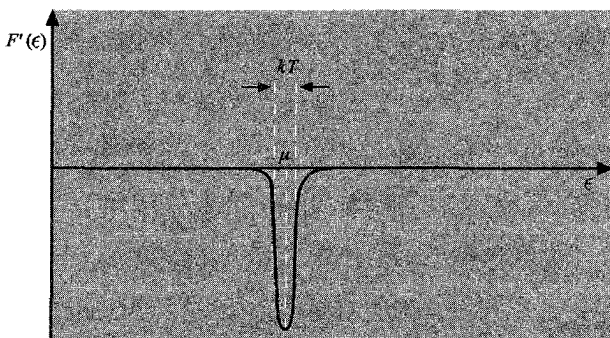
$$\psi(\epsilon) \equiv \int_0^\epsilon \varphi'(\epsilon') d\epsilon' \quad (4.16.9)$$

در این صورت

$$\int_0^\infty F(\epsilon) \varphi(\epsilon) d\epsilon = [F(\epsilon) \psi(\epsilon)]_0^\infty - \int_0^\infty F'(\epsilon) \psi(\epsilon) d\epsilon$$

اما جملهٔ انتگرال‌گیری شده صفر می‌شود، زیرا $F(\infty) = 0$ است، در حالی که بنا بر (۴.۱۷.۹)، $\psi(0) = 0$ است. بنابراین

$$\int_0^\infty F(\epsilon) \varphi(\epsilon) d\epsilon = - \int_0^\infty F'(\epsilon) \psi(\epsilon) d\epsilon \quad (5.16.9)$$



شکل ۱.۱۷.۹ مشتق تابع فرمی به صورت تابعی از ϵ .

در اینجا، این امتیاز را داریم که بنابر رفتار $F'(\epsilon)$ ، تنها گستره نسبتاً باریک حدود kT اطراف $\epsilon = \mu$ به صورت بارزی در انتگرال‌گیری سهمیم است. ولی در این گستره کوچک، می‌توان تابع ψ را که نسبتاً کند تغییر می‌کند به یک سری توان بسط داد

$$\begin{aligned} \psi(\epsilon) &= \psi(\mu) + \left[\frac{d\psi}{d\epsilon} \right]_{\mu} (\epsilon - \mu) + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2\psi}{d\epsilon^2} \right]_{\mu} (\epsilon - \mu)^2 + \dots \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left[\frac{d^m\psi}{d\epsilon^m} \right]_{\mu} (\epsilon - \mu)^m \end{aligned}$$

که در آن مشتقها در $\epsilon = \mu$ حساب شده است. بنابراین (۵.۱۷.۹) می‌شود

$$\int_{-\infty}^{\infty} F\varphi d\epsilon = - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left[\frac{d^m\psi}{d\epsilon^m} \right]_{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} F'(\epsilon)(\epsilon - \mu)^m d\epsilon \quad (۶.۱۶.۹)$$

ولی

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} F'(\epsilon)(\epsilon - \mu)^m d\epsilon &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\beta e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1)^2} (\epsilon - \mu)^m d\epsilon \\ &= - \beta^{-m} \int_{-\beta\mu}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} x^m dx \end{aligned}$$

که در آن

$$x \equiv \beta(\epsilon - \mu) \quad (۷.۱۶.۹)$$

چون انتگرالده دارای بیشینه تیزی در $\epsilon = \mu$ (یعنی برای $x = 0$) است و چون $\beta\mu \gg 1$ ، حد

باین را می‌توان با خطای مختصر با $-\infty$ عوض کرد. بدین ترتیب می‌توان نوشت.

$$\int_0^{\infty} F'(\epsilon)(\epsilon - \mu)^m d\epsilon = -(kT)^m I_m \quad (۸.۱۶.۹)$$

که در آن

$$I_m \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} x^m dx \quad (۹.۱۶.۹)$$

توجه کنید که

$$\frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{1}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)}$$

تابع زوجی از x است. اگر m فرد باشد، پس انتگرالده در (۹.۱۷.۹) تابع فردی از x است و انتگرال صفر می‌شود؛ از آنجا

$$I_m = 0 \quad \text{اگر } m \text{ فرد باشد.} \quad (۱۰.۱۶.۹)$$

همین‌طور

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = - \left[\frac{1}{e^x + 1} \right]_{-\infty}^{\infty} = 1 \quad (۱۱.۱۶.۹)$$

با به‌کار بردن (۸.۱۷.۹)، رابطه (۶.۱۷.۹) را می‌توان بدین صورت نوشت

$$\int_0^{\infty} F\varphi d\epsilon = \sum_{m=0}^{\infty} I_m \frac{(kT)^m}{m!} \left[\frac{d^m \psi}{d\epsilon^m} \right]_{\mu} = \psi(\mu) + I_1 \frac{(kT)^1}{1} \left[\frac{d\psi}{d\epsilon} \right]_{\mu} + \dots \quad (۱۲.۱۶.۹)$$

انتگرال I_1 را می‌توان به‌سادگی حساب کرد (مسئله‌های ۲۶.۹ و ۲۷.۹ را ببینید). به‌دست

می‌آید

$$I_1 = \frac{\pi^2}{6}$$

بنابراین، (۱۲.۱۷.۹) می‌شود

$$\blacktriangleright \int_0^{\infty} F(\epsilon)\varphi(\epsilon)d\epsilon = \int_0^{\mu} \varphi(\epsilon)d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \left[\frac{d\varphi}{d\epsilon} \right]_{\mu} + \dots \quad (۱۳.۱۶.۹)$$

در اینجا نخستین جمله طرف راست همان است که درست، مطابق با شکل ۲.۱۶.۹ برای $T \rightarrow 0$ به‌دست می‌آید. جمله دوم تصحیحی را نشان می‌دهد که به سبب عرض محدود (حدود kT) ناحیه‌ای است که در آن F از ۱ به ۰ کاهش می‌یابد.

محاسبه گرمای ویژه اکنون رابطه کلی (۱۳.۱۷.۹) را برای محاسبه انرژی میانگین (۱.۱۷.۹) به کار می‌بریم. بدین ترتیب به دست می‌آید

$$\bar{E} = 2 \int_0^{\mu} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left[\frac{d}{d\epsilon} (\epsilon \rho) \right]_{\mu} \quad (14.16.9)$$

چون برای این مورد که در آن $1 \ll kT/\mu$ است، انرژی فرمی μ اندکی با مقدار μ_0 آن در $T = 0$ تفاوت دارد، مشتق جمله دوم مربوط به (۱۴.۱۷.۹) را می‌توان با خطای اندکی در $\mu = \mu_0$ برآورد کرد. وانگهی می‌توان نوشت

$$2 \int_0^{\mu} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^{\mu_0} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon + 2 \int_{\mu_0}^{\mu} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon = \bar{E}_0 + 2\mu_0 \rho(\mu_0) (\mu - \mu_0)$$

زیرا انتگرال اول طرف راست، بنابر (۱.۱۷.۹) درست انرژی میانگین \bar{E}_0 در $T = 0$ است. زیرا،

$$\rho' \equiv \frac{d\rho}{d\epsilon}, \quad \frac{d}{d\epsilon} \rho(\epsilon \rho) = \rho + \epsilon \rho'$$

معادله (۱۴.۱۷.۹) می‌شود

$$\bar{E} = \bar{E}_0 + 2\mu_0 \rho(\mu_0) (\mu - \mu_0) + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 [\rho(\mu_0) + \mu_0 \rho'(\mu_0)] \quad (15.16.9)$$

در اینجا هنوز باید تغییر انرژی فرمی $(\mu - \mu_0)$ را با دما بدانیم. اکنون، μ با شرط (۲.۱۷.۹) تعیین می‌شود که بنابر (۱۳.۱۷.۹) می‌شود

$$2 \int_0^{\mu} \rho(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \rho'(\mu) = N \quad (16.16.9)$$

در اینجا مشتق جمله تصحیحی را باز می‌توان با خطای اندکی در μ_0 حساب کرد، در حالی که

$$2 \int_0^{\mu} \rho(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^{\mu_0} \rho(\epsilon) d\epsilon + 2 \int_{\mu_0}^{\mu} \rho(\epsilon) d\epsilon = N + 2\rho(\mu_0) (\mu - \mu_0)$$

زیرا انتگرال اول طرف راست درست شرط (۲.۱۷.۹) است که μ_0 را در $T = 0$ تعیین می‌کند. بدین ترتیب (۱۶.۱۷.۹) می‌شود

$$2\rho(\mu_0) (\mu - \mu_0) + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \rho'(\mu_0) = 0$$

یا

$$(\mu - \mu_0) = - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\rho'(\mu_0)}{\rho(\mu_0)} \quad (17.16.9)$$

بنابراین (۱۵.۱۷.۹) می شود

$$\bar{E} = \bar{E}_0 - \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \mu_0 \rho'(\mu_0) + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 [\rho(\mu_0) + \mu_0 \rho'(\mu_0)]$$

یا

$$\bar{E} = \bar{E}_0 + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \rho(\mu_0) \quad (۱۸.۱۶.۹)$$

زیرا جمله‌های شامل ρ' حذف می‌شوند. بدین قرار، گرمای ویژه (در حجم ثابت) می‌شود

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{2\pi^2}{3} k^2 \rho(\mu_0) T \quad (۱۹.۱۶.۹)$$

این رابطه با محاسبه ساده مرتبه بزرگی معادله (۱۵.۱۶.۹) سازگار است. چگالی حالت ρ را می‌توان به‌طور صریح برای گاز الکترون آزاد توسط (۱۹.۹.۹) نوشت:

$$\rho(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{(2\pi)^3} \left(4\pi \kappa^2 \frac{d\kappa}{d\epsilon} \right) = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad (۲۰.۱۶.۹)$$

اما

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad \text{بنابراین (۱۰.۱۶.۹)}$$

بنابراین

$$\rho(\mu_0) = V \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (۲۱.۱۶.۹)$$

همین‌طور، می‌توان این کمیت را برحسب N و μ_0 ، با حذف V میان دو معادله اخیر، نوشت. از آنجا به‌دست می‌آید

$$\rho(\mu_0) = \left[\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} (3\pi^2 N)^{1/3} \right] \left[\frac{1}{\mu_0} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \right] = \frac{3}{4} \frac{N}{\mu_0} \quad (۲۲.۱۶.۹)$$

بنابراین، (۱۹.۱۷.۹) به‌دست می‌دهد،

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 \frac{N}{\mu_0} T = \frac{\pi^2}{3} k N \frac{kT}{\mu_0} \quad (۲۳.۱۶.۹)$$

یا به ازای هر مول،

$$c_V = \frac{\pi^2}{3} R \left(\frac{\pi^2 kT}{3 \mu_0} \right) \quad (۲۴.۱۶.۹)$$

پیشنهاد برای مطالعه بیشتر

- D. K. C. MacDonald: "Introductory Statistical Mechanics for Physicists," chap. 3, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- C. Kittel: "Elementary Statistical Physics," secs. 19-22, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.
- L. D. Landau and E. M. Lifshitz: "Statistical Physics," chap. 5, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1958.
- J. E. Mayer and M. G. Mayer: "Statistical Mechanics," chap. 16, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1940. (Detailed discussion of degenerate gases.)
- T. L. Hill: "An Introduction to Statistical Thermodynamics," chaps. 4, 8, 10, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1960. (Ideal gases in the classical limit.)

مسائل

۱.۹ دستگاهی متشکل از دو ذره را در نظر بگیرید که هر یک از آنها می‌توانند در هر یک از سه حالت کوانتومی متناظر با انرژیهای $\epsilon, \epsilon, 3\epsilon$ باشد. دستگاه در تماس با چشمه گرمایی در دمای $T = (k\beta)^{-1}$ است.

(الف) عبارتی برای تابع پارش Z بنویسید اگر ذرات از آمار کلاسیک MB پیروی کنند و تمیزپذیر در نظر گرفته شوند.

(ب) اگر ذرات از آمار BE پیروی کنند Z چگونه می‌شود؟

(ج) اگر ذرات از آمار FD پیروی کنند، Z به چه صورت درمی‌آید؟

۲.۹ (الف) با دانستن تابع پارش Z به دست آمده در متن، عبارتی برای آنتروپی S یک گاز کامل FD بنویسید. عبارت خود را منحصراً برحسب \bar{n}_r ، تعداد میانگین ذرات در حالت r ، بیان کنید. (ب) عبارت مشابهی را برای آنتروپی S یک گاز BE بنویسید.

(ج) این عبارتهای S در حد کلاسیک هنگامی که $\bar{n}_r \ll 1$ است، چگونه می‌شوند؟

۳.۹ تابع پارش یک گاز تک‌اتمی را در حد کلاسیک با در نظر گرفتن ذرات محصور در یک جعبه مکعب مستطیلی با دیوارهای کاملاً بازتابنده، حساب کنید، در حالی که هر ذره برحسب تابع موج ψ_{r_1} (۲۲.۹.۹) توصیف می‌شود که در روی دیواره‌ها صفر می‌شود. نشان دهید که نتیجه محاسبه با آنچه در (۷.۱۰.۹) با به کار بردن توصیف برحسب امواج پیشرونده به دست آمده، یکی است.

۴.۹ (الف) یک گاز کامل متشکل از N اتم به جرم m و به حجم V در دمای مطلق T است. پتانسیل شیمیایی این گاز را حساب کنید. می‌توانید از تقریب کلاسیک برای تابع پارش، با به حساب آوردن تمیزناپذیر بودن ذرات، استفاده کنید.

(ب) گازی متشکل از N' ذره از این نوع با برهم‌کنش ضعیف، جذب سطحی به مساحت A می‌شود و می‌تواند آزادانه بر روی آن حرکت کند و یک گاز کامل دوبعدی را روی چنین سطحی

تشکیل دهد. بدین ترتیب، انرژی مولکولهای جذب شده $\epsilon = (p^2/2m)$ است که در آن p معرف بردار تکانه (دوبعدی) آن و ϵ انرژی بستگی است که مولکول را در روی سطح نگه می‌دارد. پتانسیل شیمیایی μ' این گاز کامل جذب شده را حساب کنید. تابع پارش را باز می‌توان در تقریب کلاسیک حساب کرد.

(ج) در دمای T ، شرط تعادل میان مولکولهای جذب شده در سطح و مولکولهای اطراف در فضای سه بعدی را می‌توان برحسب پتانسیلهای شیمیایی مربوط بیان کرد. این شرط را به‌کار برید تا در دمای T تعداد میانگین n' مولکولهای جذب شده در مساحت واحد سطح را، هنگامی که فشار میانگین گاز اطراف \bar{p} است، بیابید.

۵.۹ یک ذره نانسیتی را در ظرف مکعبی با طول یال L و حجم $V = L^3$ در نظر بگیرید. (الف) هر حالت کوانتومی این ذره دارای انرژی ϵ_r است که به V بستگی دارد. $\epsilon_r(V)$ چقدر است؟

(ب) سهم ذره را در فشار $p_r = -(\partial\epsilon_r/\partial V)$ در این حالت برحسب ϵ_r و V بیابید. (ج) این نتیجه را به‌کار برید تا ثابت کنید که فشار میانگین \bar{p} هر گاز کامل ذرات با برهم‌کنش ضعیف همیشه با $\bar{p} = 2/3 \bar{E}/V$ به انرژی جنبشی میانگین \bar{E} بستگی دارد، بدون توجه به آنکه گاز از آمار کلاسیک، FD یا BE پیروی کند.

(د) چرا این نتیجه با رابطه $\bar{p} = \frac{1}{3} \bar{E}/V$ برای گازی از فوتونها تفاوت دارد؟

(ه) میانگین فشار \bar{p} را با به‌کار بردن یک محاسبه نظریه جنبشی نیمه‌کلاسیک حساب کنید که به کمک آن \bar{p} از انتقال تکانه برخوردی مولکولی با دیواره حساب می‌شود. نشان دهید که این نتیجه با آنچه در (ج) حاصل شده در همه موارد سازگار است.

۶.۹ گاز کاملی از N ذره نانسیتی عادی با برهم‌کنش بسیار ضعیف را در تعادل در حجم V و دمای مطلق T ، در نظر بگیرید. با استدلال در همان خط فکری مسئله قبل بدون توجه به آنکه گاز از آمار کلاسیک، FD یا BE پیروی می‌کند، نتیجه‌های زیر را به دست آورید.

(الف) پراکندگی فشار گاز $(\Delta p)^2$ را حساب کنید و نشان دهید که به‌طور کلی مقدار آن با پراکندگی انرژی کل گاز $(\Delta E)^2$ ارتباط مستقیم دارد.

(ب) با به‌کار بردن عبارتهای \bar{E} و $(\Delta E)^2$ برحسب تابع پارش Z ، \bar{p} و $(\Delta p)^2$ را بر حسب Z بیان کنید. نشان دهید که

$$\frac{(\Delta p)^2}{\bar{p}^2} = \frac{2kT^2}{3V} \frac{\partial \bar{p}}{\partial T}$$

(ج) در مورد این گاز در حد کلاسیک، کسر پراکندگی فشار $(\Delta p)^2/\bar{p}^2$ را حساب کنید.

۷.۹* گرمای ویژه مولی در حجم ثابت یک گاز دواتمی در دمای متعارفی T چقدر است؟ از این واقعیت استفاده کنید که در عمل برای همه مولکولهای دواتمی فاصله میان ترازهای انرژی چرخشی و در مقایسه با kT کوچک است، در حالی که فاصله ترازهای انرژی ارتعاشی در مقایسه با kT بزرگ است.

۸.۹* فرض کنید N مولکول گاز HD در فلاسکی در دمای T نگه داشته شده است تا تعادل کامل برقرار شود. در این صورت فلاسک افزون بر تعداد میانگین n مولکول HD، شامل مولکولهای D_2 و H_2 نیز هست. نسبت n/N را حساب کنید. پاسخ خود را برحسب T ، جرم m اتم هیدروژن، جرم M اتم دوتریم و بسامد (زاویه‌ای) ارتعاش ω مولکول HD بیان کنید. می‌توانید فرض کنید که T در حدود دمای اتاق است، به گونه‌ای که درجه آزادی چرخشی مولکول را می‌توان به صورت کلاسیک بررسی کرد، در حالی که $kT \gg \hbar\omega$ است، به گونه‌ای که کلیه مولکولها اصولاً در پایین‌ترین حالت ارتعاشی هستند.

۹.۹ تابش الکترومغناطیسی در دمای T کاواکی به حجم V را پر کرده است. اگر حجم کاواک دارای عایق بندی گرمایی به صورت شبه‌ایستا تا حجم λV منبسط شود، دمای نهایی T_f چقدر می‌شود؟ (گرمای ویژه دیواره‌های کاواک را نادیده بگیرید.)

۱۰.۹ رابطه ترمودینامیک $TdS = d\bar{E} + \bar{p}dV$ را در مورد گازی از فوتون به‌کار برید. در اینجا می‌توان نوشت $\bar{E} = V\bar{u}$ که در آن $\bar{u}(T)$ چگالی انرژی میانگین میدان تابش مستقل از حجم V است. فشار تابش $\bar{p} = 1/3\bar{u}$ است.

(الف) با در نظر گرفتن S به صورت تابعی از T و V ، dS را برحسب dT و dV بیان کنید. $(\partial S/\partial T)_V$ و $(\partial S/\partial V)_T$ را بیابید.

(ب) نشان دهید که اتحاد ریاضی $(\partial^2 S/\partial V \partial T) = (\partial^2 S/\partial T \partial V)$ فوراً معادله دیفرانسیلی برحسب \bar{u} به دست می‌دهد که از انتگرال‌گیری آن قانون استفان - بولتزمن $\bar{u} \propto T^4$ حاصل می‌شود.

۱۱.۹ یک جامد دی‌الکتریک دارای ضریب شکست n است که می‌توان آن را تا بسامدهای فرسوخ ثابت فرض کرد. سهم تابش جسم سیاه این جسم جامد را در ظرفیت گرمایی در دمای $T = 300^\circ K$ حساب کنید. این نتیجه را با گرمای ویژه کلاسیک $3R$ به ازای هر مول مقایسه کنید.

۱۲.۹ معلوم شده است که انفجار شکافت هسته‌ای دمایی در حدود $10^8 K$ تولید می‌کند. با فرض اینکه این موضوع در کره‌ای به قطر 10 cm صادق باشد، مقادیر زیر را به صورت تقریبی حساب کنید.

(الف) آهنگ تابش الکترومغناطیسی از سطح این کره را.

(ب) شار تابش (توان فرودی بر واحد سطح) در فاصله یک کیلومتری.

(ج) طول موج مربوط به بیشینه توان گسیل شده.

۱۳.۹ دمای سطح خورشید $T_s (= 5500^\circ \text{K})$ و شعاع آن $R (= 7 \times 10^{10} \text{cm})$ است، در حالی که شعاع زمین $r (= 637 \times 10^8 \text{cm})$ است. فاصله میانگین خورشید و زمین تابش الکترومغناطیسی را که بر آنها فرود می‌آید، جذب می‌کنند.

زمین به حالت پایا رسیده است، به طوری که به رغم جذب و گسیل پیوسته تابش دمای متوسط T تغییر نمی‌کند.

(الف) عبارتی تقریبی را برای دمای زمین (T) برحسب پارامترهای نجومی نامبرده شده بیابید.
(ب) دمای T را به صورت عددی حساب کنید.

۱۴.۹ تعداد کل مولکولهای H_2 که در واحد زمان از واحد سطح مایعی در دمای T می‌گریزد را در حالتی که فشار بخار p است، چقدر است؟ استدلالهای موازنه تفصیلی را با در نظر گرفتن وضعیتی که در آن مایع با بخار خود در این دما و فشار در تعادل گرمایی است، به کار ببرید. بخار را، گاز کامل در نظر بگیرید و فرض کنید مولکولهایی که با سطح مایع برخورد می‌کند بازتاب قابل ملاحظه‌ای نمی‌یابند. تعداد مولکولهای H_2 را که در واحد زمان از واحد سطح آب در یک ظرف شیشه‌ای در 25°C فرار می‌کند، حساب کنید. فشار بخار آب در این دما 23.8mm جیوه است.

۱۵.۹ برای اندازه‌گیری فشار بخار یک جامد (مثلاً نیکل) در دمای بالایی چون T ، می‌توان سیمی از این فلز را در حباب شیشه‌ای تخلیه شده قرار داد. با عبور دادن جریانی از این سیم، می‌توان آن را در زمان t به دمای مورد نظر T برد. (این دما را می‌توان با روشهای اپتیکی مشاهده توزیع طول موج تابش گسیلیده، اندازه گرفت.) کلیه مولکولهای بخار که از سیم گسیل می‌شوند با حباب شیشه برخورد می‌کنند و در آنجا چگالیده می‌شوند. زیرا حباب در دمای بسیار پایین‌تری است. با توزین سیم قبل و بعد از آزمایش، می‌توان اتلاف اندک جرم ΔM در واحد طول این سیم را اندازه گرفت. شعاع r سیم نیز (که در طول آزمایش فقط اندکی تغییر می‌کند) قابل اندازه‌گیری است. می‌دانیم که فلز دارای وزن مولکولی μ است. عبارت صریحی را به دست آورید که نشان دهد فشار بخار $p(T)$ فلز در دمای T را می‌توان از این کمیت‌های اندازه‌گیری شده تجربی تعیین کرد. (فرض کنید هنگامی که فلز با بخار خود در تعادل است، هر مولکول بخار که با سطح فلز برخورد می‌کند در اینجا چگالیده می‌شود.)

۱۶.۹ یک گاز کامل فرمی در صفر مطلق در سکون و دارای انرژی فرمی μ است. جرم هر ذره m است. اگر v سرعت مولکول باشد، \bar{v}_x و $\overline{v_x^2}$ را بیابید.

۱۷.۹ یک گاز کامل از N الکترون در حجم V و دمای صفر مطلق را در نظر بگیرید.
(الف) انرژی میانگین کل \bar{E} این گاز را حساب کنید.

(ب) \bar{E} را برحسب انرژی فرمی μ بیان کنید.

(ج) نشان دهید که \bar{E} به درستی یک کمیت گسترده است، ولی برای یک حجم ثابت V ، \bar{E} با تعداد ذرات N موجود در ظرف متناسب نیست. چگونه نتیجهٔ اخیر را، به رغم این واقعیت که پتانسیل برهم‌کنشی میان ذرات وجود ندارد، توجیه می‌کنید؟

۱۸.۹ رابطهٔ میان فشار میانگین \bar{p} و حجم V یک گاز کامل فرمی دیراک را در $T = 0$ بیابید. (الف) این کمیت را با استفاده از رابطهٔ کلی $\bar{p} = -(\partial \bar{E} / \partial V)_T$ معتبر در $T = 0$ حساب کنید. در اینجا \bar{E} انرژی میانگین کل گاز در $T = 0$ است.

(ب) این کمیت را از رابطهٔ $\bar{p} = 2/3 \bar{E} / V$ که در مسئلهٔ ۵.۹ به دست آمد، حساب کنید.

(ج) با بهره‌گیری از نتیجهٔ محاسبه، فشار تقریبی ناشی از الکترونهاى رسانشی موجود در فلز مس را بر روی شبکهٔ جامدی که محصورکنندهٔ الکترونها در حجم فلز است، به دست آورید. پاسخ خود را برحسب اتمسفر بیان کنید.

۱۹.۹ با بهره‌گیری از استدلالهای مبتنی بر گرمای ویژه به پرسشهای زیر، بدون محاسبات تفصیلی، پاسخ دهید:

(الف) آنتروپی الکترونهاى رسانش در یک فلز، هنگامی که دما از 200°K به 400°K تغییر یابد با چه ضریبی تغییر می‌کند؟

(ب) با افزایش دما از 1000°K به 2000°K آنتروپی میدان تابش الکترومغناطیسی در داخل یک محفظه با چه ضریبی تغییر می‌کند؟

۲۰.۹ وزن اتمی سدیم (Na) برابر با ۲۳ و چگالی فلز 9.5g/cm^3 است. یک الکترون رسانش در هر اتم وجود دارد.

(الف) عبارتی تقریبی برای انرژی فرمی الکترونهاى رسانش در فلز Na به‌کار برید تا مقدار عددی دمای فرمی $T_F \equiv \mu/k$ را حساب کنید.

(ب) می‌خواهیم نمونه‌ای را که شامل 10^3cm^3 فلز Na است از 1°K تا 3°K سرد کنیم. در این دماهای پایین، گرمای ویژه شبکهٔ فلز در مقایسه با گرمای ویژه مربوط به الکترونهاى رسانش قابل چشم‌پوشی است. فلز را می‌توان با در تماس گرمایی قرار دادن با He^3 در 3°K سرد کرد. اگر برای تبخیر 1cm^3 مایع He^3 ، وارد شدن 8°R ژول گرما لازم باشد، مقدار مایعی را که باید تبخیر کرد تا نمونهٔ سدیم سرد شود، برآورد کنید.

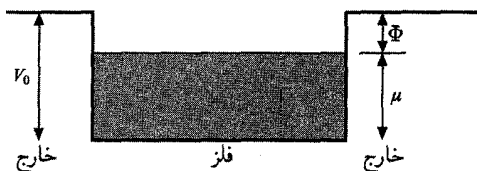
۲۱.۹ استدلالهای کیفی (مشابه آنچه در متن در ارتباط با بحث گرمای ویژه الکترونهاى رسانش در یک فلز به‌کار رفت) به‌کار برید تا پذیرفتاری پارامغناطیسی χ مربوط به گشتاورهای مغناطیسی الکترونهاى رسانش را بررسی کنید. به‌ویژه،

(الف) وابستگی χ به دما به چه صورتی است؟

(ب) مرتبه بزرگی χ به ازای هر مول الکترونهاى رسانش چقدر است؟ اگر الکترونها از آمار ماکسول-بولتزمن پیروی می‌کردند، پاسخ با چه ضریبی تغییر می‌کرد؟

۲۲.۹ فلزی دارای n الکترون رسانش در واحد حجم است که هر الکترون دارای اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی وابسته μ_m است. فلز در دمای $T = 0^\circ \text{K}$ است و در یک میدان مغناطیسی خارجی ضعیف H قرار گرفته است. در این صورت، انرژی کل الکترونهاى رسانش در حضور میدان H ، باید تا حد امکان کوچک باشد. این واقعیت را به‌کار برید تا عبارت ساده‌ای را برای پذیرفتاری پارامغناطیسی مربوط به گشتاورهای مغناطیسی اسپین این الکترونهاى رسانش بیابید.

۲۳.۹ کمترین انرژی ممکن یک الکترون رسانش در یک فلز $-V_0$ - پایین‌تر از انرژی یک الکترون آزاد در بی‌نهایت است. الکترون رسانش دارای انرژی فرمی (یا پتانسیل شیمیایی) μ است. بدین ترتیب، کمترین انرژی لازم برای خارجی کردن الکترون از فلز $\Phi = V_0 - \mu$ است و تابع کار فلز نامیده می‌شود. شکل، این رابطه‌ها را در یک نمودار انرژی برحسب محل فضایی یک الکترون نشان می‌دهد. یک گاز الکترون را خارج از فلز در تعادل گرمایی با الکترونهاى داخل فلز در دمای T در نظر بگیرید. چگالی الکترونها خارج از فلز در دمای آزمایشگاه که در آن $kT \ll \Phi$ است، کاملاً کم است. با مساوی قرار دادن پتانسیلهای شیمیایی برای الکترونهاى خارج و داخل فلز، تعداد میانگین الکترونهاى واحد حجم خارج از فلز را بیابید.



۲۴.۹ تعداد الکترونهاى را که در ثانیه از واحد سطح یک فلز در دمای T گسیل می‌شود، حساب کنید. با توجه به آن، چگالی جریان الکترون حاصل را حساب کنید. استدلالهای موازنه تفصیلی را با در نظر گرفتن وضعیت به هنگامی که این فلز در تعادل گرمایی با یک گاز الکترون خارج از فلز مورد بحث قرار گرفت، به‌کار برید. فرض کنید که کسر r الکترونها در برخورد با فلز بازمی‌تابد.

۲۵.۹ عبارتی را برای $f(\kappa) d^3\kappa$ ، تعداد میانگین الکترونهاى رسانش در واحد حجم را که در داخل فلز است و دارای یک جهت خاص سمتگیری اسپین و بردار موج κ (یا تکانه $p = \hbar\kappa$) واقع در گستره میان κ و $\kappa + d\kappa$ است، بنویسید. این نتیجه و استدلالهای جنبشی تفصیلی را به‌کار برید تا تعداد الکترونهاى داخل فلز را که به واحد سطح آن در واحد زمان با انرژی به اندازه کافی برای خروج از فلز برخورد می‌کند، حساب کنید. فرض کنید کسر r از این الکترونها از روی فلز به داخل آن

بازمی‌تابد، بدون آنکه از آن خارج شود. پاسخ خود را با آنچه از مسئله قبل به دست آمد، مقایسه کنید.
 *۲۶.۹ (الف) نشان دهید که انتگرال I_2 را، که با (۹.۱۷.۹) تعریف شد می‌توان با نوشتن جزء به جزء انتگرال‌گیری بدین صورت حساب کرد

$$I_2 = 4 \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1}$$

(ب) با بسط انتگرالده به توانهای e^{-x} و انتگرال‌گیری جمله به جمله، نشان دهید که I_2 را می‌توان به صورت یک سری بی‌نهایت بسط داد.

(ج) با جمع‌زدن این سری با روشی که در پیوست الف. ۱۱ به کار رفته، نشان دهید که $I_2 = \pi^2/3$ است.

*۲۷.۹ محاسبات شامل آمار فرمی - دیراک به انتگرالهای I_m می‌انجامد که با (۹.۱۷.۹) تعریف شده است.

(الف) نشان دهید که کلیه این انتگرالها را می‌توان به دست آورد اگر امکان داشته باشد این تک انتگرال را برآورد کرد

$$J(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ikx} dx}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} \quad (1)$$

زیرا بسط به سری توان $J(k)$ به این نتیجه منجر می‌شود که

$$J(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} I_n \quad (2)$$

(ب) انتگرال $J(k)$ را با قرار دادن $x = z$ ، که در آن z یک متغیر مختلط است، و با به کار بردن انتگرال پربندی حساب کنید. برای استفاده کردن از متناوب بودن تابع نمایی e^z ، انتگرال در امتداد محور x ها را (که در آن $z = x$ است) با انتگرال در امتداد خط موازی با فاصله 2π بالای محور x ها (که در آن $z = x + 2\pi i$ است) مقایسه کنید. می‌توان یکی از این دو مسیر را به دیگری منحرف کرد اگر تکنیکی $z = i\pi$ دور زده شود.

(ج) با بسط $J(k)$ و مقایسه ضریب k^2 در دو طرف رابطه (۲)، به طور خاص I_2 را به دست آورید.

*۲۸.۹ گازی متشکل از ذراتی با برهم‌کنش ضعیف و تابع آمار BE را در دمای T در نظر بگیرید. تعداد کل ذرات به طور دقیق مشخص نشده، بلکه تنها تعداد میانگین کل آنها \bar{N} داده شده است. در این صورت، کل گاز را می‌توان برحسب توزیع بنادادی بزرگ (۴.۹.۶) توصیف کرد.

(الف) این توزیع را برای محاسبه تعداد میانگین ذرات \bar{n}_s ، در حالت تک ذره‌ای s به کار برید. پاسخ خود را با (۱۳.۶.۹) مقایسه کنید.

(ب) این توزیع را برای محاسبه پراکندگی $(\Delta n_s)^2$ به کار برید. نشان دهید که این نتیجه با (۱۷.۶.۹) سازگار است، ولی شامل جمله تصحیحی که در (۱۸.۶.۹) به حساب آمده، نمی‌شود.

(ج) توزیع بندادی بزرگ را برای محاسبه \bar{n}_s و $\overline{n_s^2}$ به کار برید اگر ذرات از آمار FD پیروی کنند. *۲۹.۹ تابع پارش (۱.۶.۹) مقید به شرط (۳.۶.۹) را می‌توان بدین صورت نوشت،

$$Z = \sum e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \exp \left[\left(N - \sum_r n_r \right) (\alpha + i\alpha') \right] d\alpha' \right\} \quad (1)$$

در اینجا ضریب داخل کروشه، بنابر (الف.۱۵.۷)، دارای این ویژگی است (که بدون توجه به مقداری که پارامتر α می‌پذیرد) برابر واحد است، اگر (۳.۶.۹) برقرار باشد، ولی هر جای دیگر صفر می‌شود. بنابراین جمع در (۱) را بر روی کلیه مقادیر ممکن $n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$ برای هر r و بدون هیچ محدودیت دیگر، می‌توان انجام داد.

با به کار بردن استدلالهایی شبیه آنچه در روش ۲ از بخش ۸.۶ انجام شد، عبارت تقریبی صریحی برای $\ln Z$ به دست آورید و نشان دهید که چگونه باید مقدار α را تعیین کرد. با این روش، نتیجه‌های (۹.۶.۹) و (۱۲.۶.۹) را دوباره به دست آورید.

دستگاههای متشکل از ذره‌های برهم‌کنش‌کننده

در فصلهای قبل مکانیک آماری بارها برای محاسبه خواص تعادل دستگاهها، بر مبنای شناخت اجزای میکروسکوپی آنها، به‌کار رفت. با این‌همه، تاکنون خود را به وضعیتهای ساده‌ای محدود کردیم که در آنها دستگاهها شامل ذراتی بودند که با یکدیگر برهم‌کنش ناچیزی داشتند. در این صورت، البته محاسبات کاملاً آسان بود. اما بیشتر دستگاههای دنیای واقعی پیچیده‌تر از گازهای کامل هستند و از ذرات بسیاری تشکیل شده‌اند که با یکدیگر برهم‌کنش قابل ملاحظه‌ای دارند (مانند مایعات و جامدات). به طور کلی، بحث ویژگیهای تعادل این دستگاهها فقط نیازمند محاسبه تابع پارش آنهاست. در این مورد هر چند مسئله بسیار خوش‌تعریف است، اما می‌تواند هم پیچیده و هم ظریف باشد. در واقع، برخی از زیباترین و مشکل‌ترین مسائل مورد توجه در پژوهشهای امروزی، به دستگاههای ذرات برهم‌کنش‌کننده مربوط می‌شود.

یک وضعیت مهم اغلب هنگامی پیش می‌آید که با دستگاهی در دمای مطلق به اندازه کافی پایین سروکار داشته باشیم. در این مورد، احتمال آنکه دستگاه در هر یک از حالت‌هایش باشد تنها هنگامی قابل ملاحظه است که حالت دارای انرژی کم باشد. از این جهت، نیازی

نیست تا کلیهٔ حالت‌های کوانتومی دستگاه بررسی شود؛ یک بررسی چند حالت کوانتومی انرژی نه خیلی بالاتر از انرژی حالت پایهٔ دستگاه برای بررسی مسئله کافی است. در نتیجه تجزیه و تحلیل بسیار ساده می‌شود. روش کلی کوشش در جهت ساده‌تر کردن مسئلهٔ دینامیکی با وارد کردن متغیرهای جدید است تا بتوان حالت‌های برانگیختهٔ کم‌انرژی دستگاه را به ساده‌ترین وجه توصیف کرد. در این صورت، این حالت‌های برانگیخته مدهای ممکن ساده حرکت "مدهای جمعی" دستگاه را به طور کلی، و نه به صورت ذرات منفرد، به‌سادگی نمایش می‌دهند. برای دقت بیشتر، کوشش می‌شود تا متغیرهای جدیدی برگزیده شود، که هامیلتونی دستگاه هنگامی که برحسب این متغیرها بیان می‌شود، با هامیلتونی مجموعه‌ای از ذرات با برهم‌کنش ضعیف یکی شود. (برای اجتناب از اشتباه با ذرات تشکیل‌دهندهٔ دستگاه، این ذرات را معمولاً "شبه‌ذره" می‌نامند). اگر مسئلهٔ دینامیکی تبدیل هامیلتونی به این شکل ساده را بتوان حل کرد، کل مسئله با یک گاز کامل از شبه‌ذرات هم‌ارز و مسئلهٔ آماری بدیهی می‌شود.

چند مثال از روش بالا را با توجه به مد جمعی شرح می‌دهیم. به‌عنوان مثال، دستگاهی را در نظر بگیرید که در آن برهم‌کنش میان ذرات به اندازهٔ کافی قوی است تا بتوان آنها را در شبکه‌ای از بلور با ساختار معین قرار داد. اگر دما بسیار بالا نباشد، دامنه‌های ارتعاش تک‌تک آنها نسبتاً کوچک است. در این صورت، مدهای حرکت جمعی شامل تعداد زیادی از آنها امواج صوتی ممکن هستند که در بلور منتشر می‌شوند. هنگامی که این امواج صوتی کوانتیده شوند رفتار ذره‌گونه از خود نشان می‌دهند و مانند شبه‌ذره‌های با برهم‌کنش ضعیف موسوم به "فونونها" رفتار می‌کنند. (این وضعیت مانند امواج نورانی است که وقتی کوانتیده شوند، شبه‌ذره‌های مربوطه، فوتونهای شناخته‌شده هستند). در اینجا همهٔ اسپینها و گشتاورهای مغناطیسی وابسته به آنها با یکدیگر قویاً برهم‌کنش می‌کنند و در $T = 0$ همهٔ آنها در یک جهت قرار می‌گیرند. انحرافهای مختصر از هم‌ترازی کامل حالت‌های برانگیخته با انرژی تا اندازه‌ای بیشتر را تشکیل می‌دهند. این انحرافها می‌توانند به صورت امواج فرومغناطیس‌گونه (به نام "موج اسپین") منتشر شوند و در هنگام کوانتیده شدن ویژگیهای ذره‌گونه دارند (در این صورت "مگنون" نامیده می‌شوند). دستگاههای دیگر، مانند هلیوم مایع در نزدیکی $T = 0$ را می‌توان به همین ترتیب برحسب شبه‌ذرات توصیف کرد. بدیهی است که این ملاحظات کلی نسبتاً مبهم‌اند (هر چند بحث تفصیلی جامدات در بخش ۱.۱ روش بررسی را در موردشان به صراحت نمایان می‌سازد). با این‌همه، برای نشان دادن اینکه اغلب می‌توان مسئلهٔ ذرات برهم‌کنش‌کننده در نزدیکی $T = 0$ را به مسئلهٔ بدیهی از ذرات اصولاً بدون برهم‌کنش تبدیل کرد کافی هستند.

یک وضعیت نسبتاً سادهٔ دیگر، بررسی حد مقابل است که در آن دمای T دستگاه به اندازهٔ کافی بالاست تا kT بیشتر از انرژی میانگین برهم‌کنش یک ذره با ذرات دیگر دستگاه شود.

در این صورت، چون برهم‌کنش میان ذرات نسبتاً کم است، می‌توان آن‌را با روشهای تقریبی منظم (مانند بسط به سریهای توان مناسب) به حساب آورد. این روشها جمله‌های تصحیحی را به دست می‌دهند که میزان انحراف ویژگیهای دستگاه نبود برهم‌کنشها را توصیف می‌کند. موردی که در آن چنین روشهای تقریبی را می‌توان به‌کار برد، گاز معمولی رقیق در دمای به اندازه کافی بالاست، که رفتار آن تفاوت قابل ملاحظه‌ای با رفتار یک گاز کامل ندارد، هر چند می‌تواند تفاوت بامعنایی با آن داشته باشد. مورد دیگر دستگاهی از اسپینهای برهم‌کنش‌کننده در دمای بسیار بالاتر از دمایی است که پایین‌تر از آن فرومغناطیس به وقوع می‌پیوندد؛ در این صورت، انحراف پذیرفتاری از قانون کوری رخ می‌دهد، ولی جمله‌های تصحیحی نسبتاً کوچک‌اند.

دو وضعیتی که در بندهای قبل توصیف شد، حد اعلائی سادگی مقایسه‌ای را نشان می‌دهند در حد دمای به اندازه کافی پایین، دستگاه تقریباً به طور کامل منظم است (مثلاً شبکه یک جامد تقریباً صلب یا اسپینهای مغناطیسی که کاملاً در یک خط قرار دارند)؛ در این صورت، انحرافهای اندک از نظم کامل را می‌توان، نسبتاً به راحتی بررسی کرد. در حد دیگر دمای به اندازه کافی بالا دستگاه تقریباً به طور کامل نامنظم است (مثلاً حرکتهای تک‌تک مولکولهای یک گاز کاملاً بدون همبستگی است، یا اسپینهای یک دستگاه اسپین تقریباً در جهت‌های کاتوره‌ای سمتگیری می‌کند)؛ در این صورت، انحراف از کاتورگی کامل را می‌توان به راحتی بررسی کرد. وضعیت میانی مشکل‌ترین و جذاب‌ترین مورد است، زیرا این پرسش را مطرح می‌کند که با کاهش دما چگونه یک دستگاه از پیکربندی نامنظم به پیکربندی منظم می‌رود. انتظار می‌رود که منظم شدن در دمای T ای به وقوع پیوندد که kT هم مرتبه انرژی برهم‌کنش میانگین یک ذره با ذرات دیگر دستگاه می‌شود. اما، با کم شدن دما دستگاه با چه سرعتی نظم می‌گیرد؟ پاسخ این است که نظم گرفتن با حداقل شروع منظم شدن می‌تواند ناگهان در یک دمای بحرانی کاملاً مشخص T_c رخ دهد؛ برای مثال، گازی در فشار ثابت و دمای معین، ناگهان به صورت مایع درمی‌آید، با مجموعه‌ای از اسپینها در پایین‌تر از یک دمای بحرانی خوش‌تعریف ناگهان فرومغناطیس می‌شوند. دلیل ناگهانی بودن این گذارها آن است که وجود برهم‌کنش قابل ملاحظه میان ذرات می‌تواند به یک رفتار "دسته‌جمعی" بینجامد که کلیه ذرات در آن دخیل باشند؛ یعنی، هنگامی که چند ذره به صورت محلی منظم می‌شوند، منظم شدن ذرات بیشتری را در فاصله‌های دورتر تسهیل می‌کنند که نتیجه کلی آن انتشار نظم در سراسر جسم است. (مانند ردیفی از دومینوهای در حال فروریختن). برای مثال، هنگامی که چند مولکول گاز متراکم می‌شوند تا مایعی را به وجود آورند، این فرایند به متراکم شدن مولکولهای دیگر کمک می‌کند؛ یا هنگامی که چند اسپین سمتگیری خاصی پیدا می‌کنند، میدان مغناطیسی مؤثری را به وجود می‌آورند که باعث می‌شود اسپینهای مجاور نیز در یک جهت قرار گیرند. چون در چنین

اثرهای دسته‌جمعی همبستگی میان کلیه ذرات دخیل است، بررسی نظری آنها بسیار مشکل است. البته، اصولاً درست است که تابع پارش دقیق Z کلیه این پدیده‌ها را توصیف می‌کند، از جمله تغییر فازهای ناگهانی که وجود آن توسط یک تکینگی در تابع Z برحسب T در یک دمای بحرانی T_c ، نمایان می‌شود. ولی مسئله نظری درست شرایطی است که محاسبه Z بسیار مشکل می‌شود و حرکت‌های تمام ذرات را باید به حساب آورد. تنها ساده‌ترین مسائل را می‌توان (با نبوغ ریاضی زیاد) دقیقاً بررسی کرد. بسط روشهای تقریبی که برای بررسی وضعیت‌های مهم فیزیکی به اندازه کافی توانمند باشد کار چالش‌برانگیزی می‌شود. مشخصه این روشها آن است، که در دمای نزدیک به T_c که در آن همبستگی در رفتار دسته‌جمعی با معنی‌تر می‌شود، چندان رضایت‌بخش نیست. در این فصل تنها برخی دستگاههای ساده، ولی مهم، متشکل از ذرات برهم‌کنش‌کننده را بررسی خواهیم کرد و آنها را با ساده‌ترین روشها بررسی می‌کنیم. یک جسم جامد را به‌عنوان مثالی از دستگاه تقریباً منظم در دمای نسبتاً کم، یک گاز اندکی ناکامل را به‌عنوان مثالی از دستگاه تقریباً کاتوره‌ای در دماهای بالا و مورد فرومغناطیس را به‌عنوان مثالی از نظم دسته‌جمعی مورد بحث قرار خواهیم داد.

جامدات

۱.۱۰ ارتعاشهای شبکه و مدهای بهنجار

جامدی متشکل از N اتم را در نظر بگیرید. بردار مکان i امین اتم به جرم m_i را با \mathbf{r}_i نشان دهید و مختصات دکارتی مربوط را با x_{i1}, x_{i2}, x_{i3} ؛ مکان تعادل این اتم را با $\mathbf{r}_i^{(0)}$ مشخص کنید. هر اتم می‌تواند آزادانه پیرامون مکان تعادل خود با دامنه نسبتاً کوچک به ارتعاش درآید. برای اندازه‌گیری جابه‌جاییها از مکان تعادل، این متغیر را وارد کنید

$$\xi_{i\alpha} \equiv x_{i\alpha} - x_{i\alpha}^{(0)} \quad \text{که در آن } \alpha = 1, 2, 3 \text{ یا } \alpha \text{ است} \quad (1.1.10)$$

در این صورت، انرژی جنبشی نوسان جامد عبارت است از

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 m_i \dot{x}_{i\alpha}^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 m_i \dot{\xi}_{i\alpha}^2 \quad (2.1.10)$$

که در آن $\dot{x}_{i\alpha} = \dot{\xi}_{i\alpha}$ مؤلفه α ی سرعت اتم i ام است.

انرژی پتانسیل $V = V(x_{11}, x_{12}, \dots, x_{N3})$ را می‌توان به سری تیلور بسط داد، زیرا

جابه‌جاییهای $\xi_{i\alpha}$ کوچک است. بدین ترتیب به دست می‌آید

$$V = V_0 + \sum_{i\alpha} \left[\frac{\partial V}{\partial x_{i\alpha}} \right]_0 \xi_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha, j\gamma} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\gamma}} \right]_0 \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma} + \dots \quad (3.1.10)$$

در اینجا جمع بر روی i و j از ۱ تا N است و جمع بر روی α و γ از ۱ تا ۳. کلیه مشتقها در مکان تعادل اتمها که در آن $x_{i\alpha} = x_{i\alpha}^{(0)}$ است، برای کلیه i ها و α ها حساب شده است. بدین ترتیب، این مشتقها به سادگی ثابتهای هستند. به ویژه، V_0 صرفاً انرژی پتانسیل در پیکربندی تعادل اتمهاست. چون V باید در این پیکربندی تعادل کمینه باشد، $[\partial V / \partial x_{i\alpha}]_0 = 0$ ، یعنی در این مورد نیروی وارد بر هر اتم باید صفر شود. به عنوان کومه نوشت ثابتهای زیر را وارد می‌کنیم

$$A_{i\alpha, j\gamma} \equiv \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\gamma}} \right]_0 \quad (4.1.10)$$

از آنجا، با نادیده گرفتن جمله‌های بیش از درجهٔ دوم برحسب ξ ، (۳.۱.۱۰) می‌شود

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha, j\gamma} A_{i\alpha, j\gamma} \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma} \quad (5.1.10)$$

بنابراین، هامیلتونی، یا انرژی وابسته به ارتعاش اتمها در جسم جامد، به صورت زیر درمی‌آید

$$\mathcal{H} = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} m_i \dot{\xi}_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha, j\gamma} A_{i\alpha, j\gamma} \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma} \quad (6.1.10)$$

جملهٔ انرژی جنبشی ساده است، زیرا شامل مجموعی از جمله‌هاست که هر یک تنها به یک مختصه مربوط است. با این‌همه انرژی پتانسیل پیچیده است، زیرا شامل کلیه حاصلضربهای ممکن مختصات متفاوت است. البته، این درست بازتاب این واقعیت است که اتمها برهم‌کنش می‌کنند و در نتیجه مانند ذرات مستقل عمل نمی‌کنند.

چون انرژی پتانسیل برحسب مختصات از درجهٔ دوم است، مسئله‌ای که با (۶.۱.۱۰) نشان داده شده است می‌تواند با یک تعویض متغیر، که جمله‌های ضرب متقاطع را در انرژی پتانسیل (۵.۱.۱۰) حذف کند بلافاصله به صورت ساده‌تری تبدیل می‌شود، بدون آنکه شکل ساده (۲.۱.۱۰) انرژی جنبشی را دگرگون کند. (روال کار مانند چرخاندن محورهای مختصات به گونه‌ای است که معادلهٔ کلی یک بیضوی را به صورت ساده استاندارد درمی‌آورد که تنها شامل مربع هر مختصه است نه جمله‌های ضرب متقاطع). در واقع، می‌توان به آسانی نشان داد* که همیشه می‌توان با یک تبدیل خطی به صورت

* برای مثال نگاه کنید به:

H. Goldstein, "Classical Mechanics", chap. 10, Addison-wesley publishing company Reading, Mass., 1950;

K. R. Symon, "Mechanics," 2d ed., secs. 12-1-12-3 Addison-wesley publishing company, Reading, Mass., 1960.

زیر از $3N$ مختصات قدیمی $\xi_{i\alpha}$ به یک مجموعهٔ جدید $3N$ مختصات تعمیم‌یافته q_r رفت

$$\xi_{i\alpha} = \sum_{r=1}^{3N} B_{i\alpha,r} q_r \quad (7.1.10)$$

به گونه‌ای که یک انتخاب مناسب ضرایب $B_{i\alpha,r}$ را از (۶.۱.۱۰) به صورت ساده تبدیل می‌کند.

$$\mathcal{H} = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} (\dot{q}_r^2 + \omega_r^2 q_r^2) \quad (8.1.10)$$

در اینجا ضریبهای ω_r^2 ثابتهای مثبت هستند و جمله‌های ضرب متقاطع شامل حاصلضربهای دو متغیر متفاوت وجود ندارد. متغیرهای جدید q_r را "مختصات بهنجار" دستگاه می‌نامند. برحسب این متغیرها، هامیلتونی (۸.۱.۱۰) تنها یک جمع از $3N$ جملهٔ مستقل است که هر یک از آنها به یک تک‌متغیر مربوط می‌شود. در واقع، (۸.۱.۱۰) شبیه هامیلتونی $3N$ نوسانگر هماهنگ یک‌بعدی مستقل است، در حالی که نوسانگر مختصهٔ q_r دارای بسامد زاویه‌ای "مدهای بهنجار" ω_r است. از آنجا، تعویض متغیر (۷.۱.۱۰) مسئلهٔ پیچیدهٔ N اتم برهم‌کنش‌کننده را به مسئلهٔ معادل $3N$ نوسانگر هماهنگ بدون برهم‌کنش تبدیل کرده است. البته بحث مسئلهٔ اخیر بسیار ساده است. برای بحث کوانتوم مکانیکی، نخست هامیلتونی نوسانگر هماهنگ سادهٔ یک‌بعدی را در نظر بگیرید

$$\mathcal{H}_r = \frac{1}{2} (\dot{q}_r^2 + \omega_r^2 q_r^2) \quad (9.1.10)$$

که شامل تک‌متغیر q_r است. حالت‌های کوانتومی ممکن این نوسانگر با عدد کوانتومی n_r نشانه‌گذاری می‌شوند که می‌توانند این مقادیر را بپذیرند

$$n_r = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (10.1.10)$$

انرژیهای متناظر به قرار زیرند

$$\epsilon_r = \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r \quad (11.1.10)$$

پس فوراً می‌توان جواب هامیلتونی کامل (۸.۱.۱۰) دستگاه $3N$ نوسانگر هماهنگ مستقل را نوشت. حالت کوانتومی کل دستگاه با $3N$ عدد کوانتومی $\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}$ ، که هر یک می‌تواند هر مقدار درست فهرست شده در (۱۰.۱.۱۰) را بپذیرد، مشخص شده است. انرژی کل متناظر به سادگی مجموع انرژیهای نوسانگر یک‌بعدی است، یعنی،

$$E_{n_1, \dots, n_{3N}} = V_0 + \sum_{r=1}^{3N} \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r \quad (12.1.10)$$

این رابطه را می‌توان به شکل اندکی متفاوت زیر نوشت

$$E_{n_1, \dots, n_{3N}} = -N\eta + \sum_{r=1}^{3N} n_r \hbar \omega_r \quad (۱۳.۱.۱۰)$$

که در آن

$$-N\eta \equiv V_0 + \frac{1}{2} \sum_r \hbar \omega_r \quad (۱۴.۱.۱۰)$$

عدد ثابتی مستقل از اعداد کوانتومی n_r است. بنابر (۱۳.۱.۱۰)، $-N\eta$ پایین‌ترین انرژی ممکن اتمها را نشان می‌دهد که نسبت به یک حالت مرجع اندازه‌گیری شده‌اند که در آن اتمها در فاصله بی‌نهایت از یکدیگر قرار دارند. (توجه کنید که این کمیت با V_0 به مقدار "انرژی نقطه صفر" $\frac{1}{2} \sum \hbar \omega_r$ تفاوت دارد.) η انرژی بستگی به ازای هر اتم در جامد در صفر مطلق است.

گوشود به این نتیجه رسیدیم که حالت دستگاه کاملاً با اعداد درست $\{n_1, \dots, n_{3N}\}$ ، با انرژی متناظری که با (۱۳.۱.۱۰) داده می‌شود، مشخص می‌شود. توجه کنید که نتیجه کاملاً همان است که اگر با دستگاهی متشکل از ذرات موجود در هر یک از $3N$ حالت نشانه‌گذاری شده با $r = 1, \dots, 3N$ با انرژیهای متناظر $\hbar \omega_1, \hbar \omega_2, \dots, \hbar \omega_{3N}$ و n_1 ذره در حالت ۱، n_2 ذره در حالت ۲، ... و n_{3N} ذره در حالت $3N$ سروکار داشتیم به دست می‌آمد. از این نظر، حالت دستگاه با تعیین تعداد n_r ذرات هر نوع r تعیین خواهد شد. تنها این تعداد مهم است، یعنی هیچ اشاره‌ای بر تمیزپذیری ذرات وجود ندارد و بنابراین مهم نیست که کدام ذره خاصی در کدام حالت است. وانگهی، هر تعداد ذرات ($n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$) می‌تواند در هر حالت r باشد و تعداد کل $\sum n_r$ ذرات به هیچ‌وجه ثابت نیست. در این صورت ذرات از آمار بوز-اینشتین پیروی خواهند کرد. می‌توان این اظهارنظر را با توجه به دو نکته زیر خلاصه کرد: (الف) بحث کوانتوم مکانیکی هامیلتونی نوسانگر (۸.۱.۱۰) به مشخص کردن دستگاه برحسب اعداد کوانتومی درست n_r می‌انجامد؛ (ب) در این صورت نتیجه‌ها را می‌توان به‌عنوان اینکه با دستگاهی از ذرات تمیزناپذیر سروکار داریم تعبیر کرد به طوری که این اعداد درست تعداد ذرات را در هر حالت مشخص می‌کند. البته، این صرفاً تعبیری از نتایج برحسب ذرات است. برای تأکید بر این واقعیت، این "ذرات" را به‌عنوان "شبه‌ذرات" در نظر می‌گیریم تا از اشتباه گرفتن آنها با ذرات حقیقی مسئله، یعنی اتمهای سازنده جسم جامد، اجتناب شود. تعبیر برحسب

شبه‌ذرات دیدگاهی بسیار مفید را نشان می‌دهد. در این مورد، کوانتیده کردن ارتعاشهای شبکه به شبه‌ذراتی می‌انجامد که "فوتون" نامیده می‌شود (زیرا اصولاً آنها امواج صوتی کوانتیده هستند). وضعیت درست شبیه موردی است که در آن تابش الکترومغناطیسی کوانتومی می‌شود و شبه‌ذراتی که در آن مسئله به وجود می‌آیند "فوتون" نامیده می‌شوند و ویژگیهای ذره‌ای شناخته‌شده نور هستند.

محاسبه تابع پارش با $(۱۳.۱.۱۰)$ به سرعت انجام می‌شود. خواهیم داشت

$$Z = \sum_{n_1, n_2, n_3, \dots} e^{-\beta[-N\eta + n_1\hbar\omega_1 + n_2\hbar\omega_2 + \dots + n_{rN}\hbar\omega_{rN}]}$$

$$= e^{\beta N\eta} \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_1 n_1} \right) \dots \left(\sum_{n_{rN}=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_{rN} n_{rN}} \right)$$

یا

$$Z = e^{\beta N\eta} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_1}} \right) \dots \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{rN}}} \right) \quad (۱۵.۱.۱۰)$$

زیرا این تنها حاصلضرب تابعهای پارش نوسانگر هماهنگ یک‌بعدی به صورت سریهای هندسی است. از آنجا

$$\ln Z = \beta N\eta - \sum_{r=1}^{rN} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_r}) \quad (۱۶.۱.۱۰)$$

بسامد مدهای ممکن ω_r دارای فاصله‌های نزدیک به هم‌اند و بهتر است کمیت زیر را تعریف کنیم

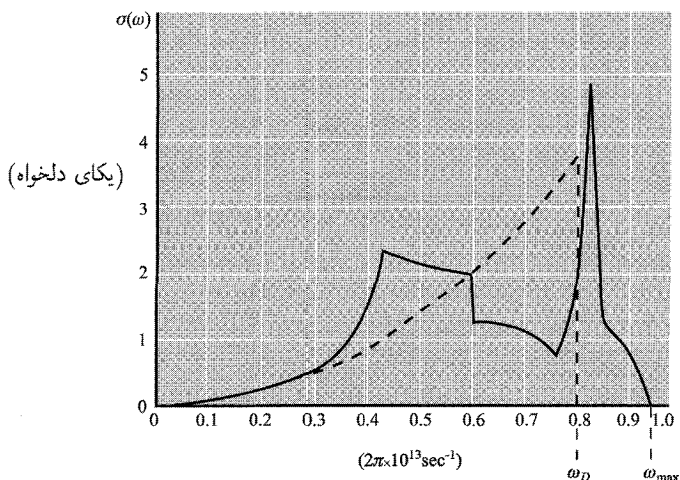
$$\left. \begin{aligned} &\sigma(\omega) d\omega \equiv \text{تعداد مدهای بهنجار با بسامد} \\ &\omega + d\omega \text{ و } \omega \text{ زاویه‌ای میان } \omega \text{ و } \omega + d\omega \end{aligned} \right\} \quad (۱۷.۱.۱۰)$$

منحنی $\sigma(\omega)$ برحسب ω باید به شکلی باشد که در تصویر ۱.۱.۱۰ نشان داده شده است. برحسب تعریف $(۱۷.۱.۱۰)$ ، $\ln Z$ در $(۱۶.۱.۱۰)$ را می‌توان به صورت انتگرال بیان کرد

$$\ln Z = \beta N\eta - \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \sigma(\omega) d\omega \quad (۱۸.۱.۱۰)$$

بدین ترتیب، انرژی میانگین جسم جامد می‌شود

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial B} = -N\eta + \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \sigma(\omega) d\omega \quad (۱۹.۱.۱۰)$$



شکل ۱۰.۱۰ توزیع بسامد ارتعاشی مدهای بهنجار برای آلومینیم. منحنی خط پر از اندازه‌گیری آزمایشهای پراکندگی پرتو X در 30°K به دست آمده است (بنابر

C. B. Walker, Phys. Rev., vol. 103, p. 547 (1956).

منحنی خط چین معرف تقریب دبی بخش 2.1° با مقدار $\Theta_D = 382^\circ\text{K}$ است که از گرمای ویژه نتیجه شده است.

در این صورت، گرمای ویژه در حجم ثابت آن عبارت است از

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = -k\beta^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V$$

یا

$$C_V = k \int_0^{\omega_{\max}} \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} (\beta\hbar\omega)^2 \sigma(\omega) d\omega \quad (20.1.10)$$

بدین ترتیب مسئله آماری بسیار ساده است. کل پیچیدگی مسئله در تبدیل هامیلتونی از (۶.۱.۱۰) به (۸.۱.۱۰) دور می‌زند؛ یعنی باید یک مسئله مکانیکی را حل کرد تا بسامدهای واقعی مد بهنجار جسم جامد به دست آید، تا بتوان تابع $\sigma(\omega)$ برای جسم جامد مورد نظر را تعیین کرد. بدون توجه به شکل واقعی $\sigma(\omega)$ ، می‌توان گزاره‌هایی را دربارهٔ حد دمایی بالا عرضه کرد. پارامتری بعد بامعنایی که در (۱۸.۱.۱۰) ظاهر می‌شود، $\beta\hbar\omega = \hbar\omega/kT$ است. ω_{\max} را بسامد بیشینه طیف مد بهنجار در نظر می‌گیریم، یعنی ω_{\max} را چنان در نظر می‌گیریم که

$$\sigma(\omega) = 0 \quad \text{اگر } \omega > \omega_{\max} \text{ باشد} \quad (21.1.10)$$

اگر T به اندازه کافی بالا باشد تا $\beta \hbar \omega_{\max} \ll 1$ ، در این صورت در سراسر گستره انتگرال‌گیری انتگرال (۲۰.۱.۱۰)، می‌توان نوشت

$$e^{\beta \hbar \omega} = 1 + \beta \hbar \omega + \dots$$

از آنجا، (۲۰.۱.۱۰) به سادگی می‌شود

$$\text{برای } kT \gg \hbar \omega_{\max}$$

$$C_V = k \int_0^{\infty} \sigma(\omega) d\omega = 3Nk \quad (22.1.10)$$

زیرا انتگرال به سادگی برابر تعداد کل مدهای بهنجار است، یعنی،

$$\int_0^{\infty} \sigma(\omega) d\omega = 3N \quad (23.1.10)$$

رابطه (۲۲.۱.۱۰) به سادگی قانون دولون و پتی است که قبلاً در بخش ۷.۷ با به‌کار بردن قضیه همپاری در حد کلاسیک دمای بالا به دست آمد.

۲.۱۰ تقریب دبی

محاسبه تعداد $\sigma(\omega)$ بسامدهای مد بهنجار مسئله‌ای پیچیده است. هر چند محاسبه نسبتاً خوبی را می‌توان از $\sigma(\omega)$ جسم جامد با ساختارهای ساده به دست داد، بد نیست از روشهای کم‌در دسترتر برای محاسبه تقریبی $\sigma(\omega)$ استفاده کنیم.

جامدی متشکل از N اتم را در نظر بگیرید که جرمهایشان چندان متفاوت نیست. روش تقریبی که دبی به‌کار برده است، نادیده گرفتن فاصله اتمهای جسم جامد و بررسی آن به صورت یک محیط کشسان پیوسته است. هر مد بهنجار ارتعاش این پیوستار کشسان با یک طول موج λ مشخص می‌شود. a را معرف متوسط فاصله میان اتمی جسم جامد در نظر بگیرید. اگر $a \gg \lambda$ باشد، اتمهای مجاور در جسم جامد تقریباً به یک مقدار جابه‌جا می‌شوند. در این مورد، این واقعیت که اتمها در یک فاصله محدود a از یکدیگر قرار دارند، خیلی با معنی نیست و انتظار می‌رود که مدهای بهنجار ارتعاش محیط کشسان تقریباً با مدهای بهنجار جامد واقعی یکی باشند. از طرف دیگر، آن مدهای ارتعاش پیوستار کشسان را که برای آنها λ با a قابل مقایسه می‌شود به جابه‌جاییهای متفاوت اتمهای مجاور مربوط می‌شود. در این صورت فاصله گسسته اتمها کاملاً مهم می‌شود و در نتیجه‌های مدهای واقعی اتمها با مدهای پیوستار کشسان تفاوت کلی پیدا می‌کنند. کوتاه سخن، برخورد با جسم جامد حقیقی چون پیوستاری کشسان باید تقریب خوبی برای مدهای طول موج بلند $a \gg \lambda$ باشد.

همین طور، این بدان معنی است که برای ω بسامدهای پایین، چگالی مدهای $\sigma_c(\omega)$ برای محیط کُشسان می‌تواند با چگالی مدهای $\sigma(\omega)$ برای جامد واقعی تقریباً یکی باشد. برای طول‌موجهای کوچکتر یا بسامدهای بالاتر، $\sigma(\omega)$ و $\sigma_c(\omega)$ به طور فزاینده‌ای متفاوت می‌شوند. سرانجام، هنگامی که $a \lesssim \lambda$ است، $\sigma(\omega)$ و $\sigma_c(\omega)$ کاملاً متفاوت‌اند؛ در واقع جسم جامد حقیقی در چنین بسامدهای بالایی دارای مدی نیست (یعنی برای $\omega > \omega_{\max}$ ، $\sigma(\omega) = 0$ است)، در حالی که هیچ محدودیتی وجود ندارد که یک محیط پیوسته بتواند تا چه طول‌موج کوچک یا بسامد بزرگی را داشته باشد.

در این صورت مدهای بهنجار ارتعاش جسم جامد مورد نظر را به صورت یک محیط پیوسته کُشسان همسانگرد به حجم V بررسی می‌کنیم. $u(\mathbf{r}, t)$ را معرف جابه‌جایی نقطه‌ای در این محیط از مکان تعادلش می‌گیریم. (در این صورت، در حد طول‌موجهای بلند، مؤلفه‌های α ی جابه‌جایی اتمی $\xi_{i\alpha}$ که با (۱.۱.۱۰) تعریف شده تقریباً با $u_\alpha(\mathbf{r}_i^{(0)}, t) \approx \xi_{i\alpha}(t)$ داده می‌شود.) در این مورد جابه‌جایی u باید از معادله موجی پیروی کند که انتشار موج پیشرونده صوتی با سرعت مؤثر c_s را در محیط توصیف می‌کند. بدین ترتیب، تجزیه و تحلیل مدهای بهنجار کاملاً مشابه با مطالب بخش ۹.۹ است. یک موج صوتی با بردار موج κ بسامد زاویه‌ای $\omega = c_s \kappa$ متناظر است و تعداد مدهای بهنجار ممکن میان ω و $\omega + d\omega$ (متناظر با اندازه κ میان κ و $\kappa + d\kappa$) مشابه با (۱۸.۹.۹) چنین داده می‌شود

$$\sigma_c(\omega)d\omega = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} (4\pi\kappa^2 d\kappa) = 3 \frac{V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 d\omega \quad (1.2.10)$$

که در آن ضریب ۳ این واقعیت را به حساب می‌آورد که سه جهت ممکن قطبش u (یکی طولی و همچنین دو تا عرضی) برای هر بردار موج κ وجود دارد.

تجزیه و تحلیل را می‌توان با تفصیل بیشتر انجام داد. جابه‌جایی را می‌توان به طور کلی بدین ترتیب نوشت

$$u = u_t + u_l \quad (2.2.10)$$

که برای آنها

$$\operatorname{div} u_t = 0 \quad (3.2.10)$$

و

$$\operatorname{curl} u_l = 0 \quad (4.2.10)$$

نظریه کشسانی نشان می‌دهد* که در این صورت بردارهای u_t و u_l با سرعتهای انتشار به ترتیب c_t و c_l متفاوت، از این معادله‌های موج پیروی می‌کنند

$$\begin{aligned}\nabla^2 u_t &= \frac{1}{c_t^2} \frac{\partial^2 u_t}{\partial t^2} \\ \nabla^2 u_l &= \frac{1}{c_l^2} \frac{\partial^2 u_l}{\partial t^2}\end{aligned}\quad (5.2.10)$$

در اینجا c_t و c_l را می‌توان برحسب ثابتهای کشسانی محیط با این رابطه‌ها بیان کرد

$$c_l = \left(\frac{b + \frac{4}{3}\mu}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad c_t = \left(\frac{\mu}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.2.10)$$

که در آن چگالی محیط، μ مدول برشی آن و b مدول کپهای (عکس تراکم‌پذیری آن) است. معادله‌های (5.2.10) دارای جوابهای موج تخت به صورت زیرند

$$|\kappa_t| = \frac{\omega}{c_t}, \quad u_t = A_t e^{i(\kappa_t \cdot r - \omega t)} \quad (7.2.10)$$

$$|\kappa_l| = \frac{\omega}{c_l}, \quad u_l = A_l e^{i(\kappa_l \cdot r - \omega t)} \quad (8.2.10)$$

که در آنها A_t و A_l مقادیر ثابت هستند. با توجه به (3.2.10)

$$\kappa_t \cdot u_t = 0 \quad \text{در نتیجه } u_t \perp \kappa_t \text{ است.} \quad (9.2.10)$$

در اینجا u_t نشانگر جابه‌جایی عمود بر جهت انتشار موج است و در نتیجه u_t در (7.2.10) انتشار یک موج صوتی را نشان می‌دهد که به صورت عرضی در جهت انتشار قطبیده است. همین‌طور از (8.2.10) نتیجه می‌شود که

$$\kappa_l \times u_l = 0 \quad \text{در نتیجه } u_l \parallel \kappa_l \text{ است.} \quad (10.2.10)$$

در اینجا u_l نشانگر یک جابه‌جایی موازی با جهت انتشار موج است و در نتیجه u_l در (8.2.10) انتشار یک موج صوتی را نشان می‌دهد که به طور طولی در جهت انتشار قطبیده است.

* برای مثال نگاه کنید به:

در این صورت، با توجه به (۱۸.۹.۹) تعداد مدهای موج طولی در گستره بسامد میان ω و $\omega + d\omega$ متناظر با بردار موجی میان κ_l و $\kappa_l + d\kappa_l$ ، عبارت است از

$$\sigma_c^{(l)}(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \kappa_l^2 d\kappa_l = \frac{V}{2\pi^2 c_l^3} \omega^2 d\omega \quad (11.2.10)$$

برای تعداد مدهای موج عرضی در گستره بسامد میان ω و $\omega + d\omega$ نتیجه مشابهی به دست می‌آید بجز اینکه در یک ضریب ۲ ضرب شده است، زیرا دو مؤلفه ممکن برای جابه‌جایی عرضی u_l وجود دارد. از آنجا

$$\sigma_c^{(t)}(\omega)d\omega = 2 \frac{V}{2\pi^2 c_t^3} \omega^2 d\omega \quad (12.2.10)$$

بنابراین، تعداد کل مدهای پیوستارکشسان در این گستره بسامد چنین داده می‌شود

$$\sigma_c(\omega)d\omega = [\sigma_c^{(l)}(\omega) + \sigma_c^{(t)}(\omega)] d\omega = 3 \frac{V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 d\omega \quad (13.2.10)$$

که در آن سرعت صوت مؤثر c_s با این رابطه تعریف شده است

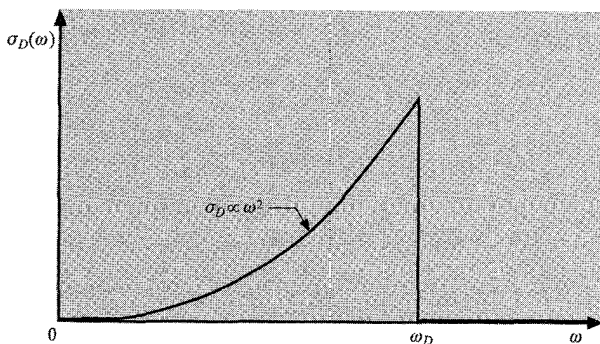
$$\frac{3}{c_s^3} \equiv \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \quad (14.2.10)$$

به گونه‌ای که اگر $c_l = c_t$ باشد، c_s به سادگی به سرعت صوت تبدیل می‌شود. بجز اینکه (۱۴.۲.۱۰) و (۶.۲.۱۰)، c_s را مستقیماً برحسب سرعت‌های صوت اندازه‌گیری شده یا ثابت‌های کشسان بیان می‌کنند، (۱۳.۲.۱۰)، همان (۱.۲.۱۰) است.

تقریب دبی عبارت است از تقریب‌زدن $\sigma(\omega)$ توسط $\sigma_c(\omega)$ نه تنها در بسامدهای بسیار پایین، که باید این دو تقریباً یکی باشد، بلکه برای کلیه مدهای با پایین‌ترین بسامد مربوط به پیوستار کشسان ($3N$ مد). به طور مشخص، دبی $\sigma(\omega)$ را با توزیع $\sigma_D(\omega)$ تقریب می‌زند که به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\sigma_D(\omega) = \begin{cases} \sigma_c(\omega), & \text{برای } \omega < \omega_D \\ 0, & \text{برای } \omega > \omega_D \end{cases} \quad (15.2.10)$$

که در آن ω_D به گونه‌ای انتخاب شده که $\sigma_D(\omega)$ به تعداد کل صحیح $3N$ مد بهنجار بینجامد



شکل ۱.۲.۱۰ طیف بسامد دبی.

درست مانند σ در (۲۳.۱.۱۰): یعنی،

$$\int_0^{\infty} \sigma_D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \sigma_c(\omega) d\omega = 3N \quad (۱۶.۲.۱۰)$$

نمودار $\sigma_D(\omega)$ برحسب ω در شکل ۱.۲.۱۰ نشان داده شده و با یک طیف بسامد حقیقی $\sigma(\omega)$ در شکل ۱.۱.۱۰ مقایسه شده است.

با قراردادن (۱.۲.۱۰) در (۱۶.۲.۱۰) حاصل می‌شود،

$$\frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2 c_s^3} \omega_D^3 = 3N \quad (۱۷.۲.۱۰)$$

یا

$$\omega_D = c_s \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (۱۸.۲.۱۰)$$

بدین ترتیب، بسامد دبی تنها به سرعت‌های صوت در جسم جامد و تعداد اتم‌های واحد حجم بستگی دارد. این بسامد تقریباً به گونه‌ای است که طول موج متناظر $2\pi c_s / \omega_D$ هم‌مرتبه فاصله میان اتمی $a \approx (V/N)^{1/3}$ می‌شود. چون $c_s \approx 5 \times 10^5 \text{ cm/s}$ و $a \approx 10^{-8} \text{ cm}$ است، $\omega_D \approx 10^{14} \text{ s}^{-1}$ نوعاً بسامدی است که در ناحیه فرسرخ طیف الکترومغناطیسی قرار دارد.

با بهره‌گیری از تقریب دبی (۱۵.۱۰.۲)، گرمای ویژه (۲۰.۱.۱۰) می‌شود،

$$C_V = k \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\beta \hbar \omega} (\beta \hbar \omega)^2}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 d\omega \quad (۱۹.۲.۱۰)$$

برحسب متغیر بی‌بعد $x \equiv \beta \hbar \omega$ این کمیت می‌شود

$$C_V = k \frac{3V}{2\pi^2 (c_s \beta \hbar)^3} \int_0^{\beta \hbar \omega_D} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \quad (۲۰.۲.۱۰)$$

برای سهولت مقایسه با نتیجه کلاسیک $C_V = 3Nk$ ، حجم V را می‌توان بنابر (۱۷.۲.۱۰) برحسب N بیان کرد که می‌دهد

$$V = 6\pi^2 N \left(\frac{c_s}{\omega_D} \right)^3 \quad (21.2.10)$$

از آنجا، (۲۰.۲.۱۰) را می‌توان بدین صورت نوشت

$$C_V = 3Nk f_D(\beta\hbar\omega_D) = 3Nk f_D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (22.2.10)$$

که در آن "تابع دبی" $f_D(y)$ چنین تعریف شده است

$$f_D(y) \equiv \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^2 dx \quad (23.2.10)$$

همین‌طور، "دمای دبی" Θ_D چنان تعریف می‌شود که

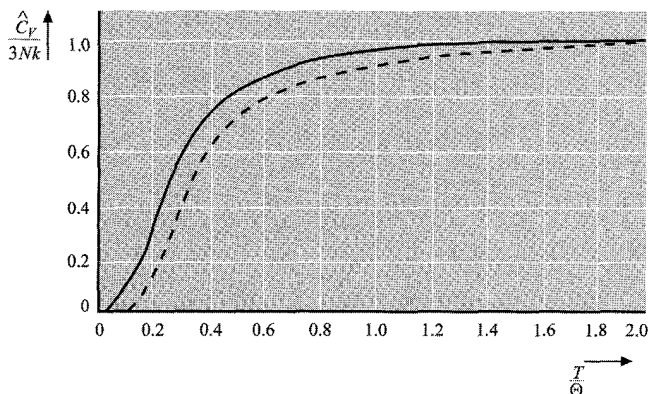
$$k\Theta_D \equiv \hbar\omega_D \quad (24.2.10)$$

در دمای بالا که $T \gg \Theta_D$ است، با استدلال‌های کلی انتهای بخش ۱.۱.۱۰، $f_D(\Theta_D/T) \rightarrow 1$ واقع، برای y کوچک، می‌توان در انتگرالده (۲۲.۲.۱۰)، $e^x = 1 + x$ نوشت، به گونه‌ای که برای $y \rightarrow 0$

$$f_D(y) \rightarrow \frac{3}{y^3} \int_0^y x^2 dx = 1 \quad (25.2.10)$$

مورد حدی جالب‌تر در دماهای بسیار پایین است. در این صورت برای بسامدهای نسبتاً پایین که در آنها $\omega \ll \omega_D$ داریم $\beta\hbar\omega \gg 1$. به لحاظ فیزیکی این بدان معنی است که در آن صورت تنها نوسانگرهای با بسامد پایین ω به صورت گرمایی برانگیخته می‌شوند و سهم قابل ملاحظه‌ای در گرمای ویژه دارند. به لحاظ ریاضی این بدان معنی است که ضرایب نمایی به گونه‌ای است که انتگرالده (۲۰.۱.۱۰) تنها برای مقادیر کوچک ω قابل ملاحظه است. در این مورد شناخت $\sigma(\omega)$ برای بسامدهای پایین برای محاسبه C_V در دماهای پایین کافی است و دقیقاً در این ناحیه است که تقریب دبی برای جایگزینی جسم جامد با یک پیوستار کشسان بهترین تقریب است.

در این ناحیه دمای پایین، حد بالای $\beta\hbar\omega_D = \Theta_D/T$ انتگرال (۲۰.۲.۱۰) را می‌توان با ∞ جایگزین کرد، به گونه‌ای که انتگرال به سادگی مقدار ثابتی شود. بنابراین، فوراً نتیجه می‌شود که برای $T \ll \Theta_D$



شکل ۲۰.۲.۱۰ بستگی گرمای ویژه C_V بنابر نظریهٔ دیبی (۲۰.۲.۱۰). منحنی خط‌چین، برای مقایسه، بستگی به دما را بنابر مدل سادهٔ اینشتین بخش ۷.۷ با $\Theta_E = \Theta_D$ نشان می‌دهد.

$$C_V \propto \beta^{-3} \propto T^3 \quad (۲۶.۲.۱۰)$$

گوشزد در دماهای به اندازهٔ کافی پایین، مدهای بهنجار بسامدهای بالا چون ω_D برانگیخته نمی‌شوند. بنابراین اینکه یک حد بالای بسامد قطع ω_D در این مسئله وجود دارد بی‌اهمیت می‌شود و وضعیت کاملاً شبیه مورد امواج الکترومغناطیسی است که در آنها، کلیهٔ بسامدها مجازند. در این صورت، گوشزدی که در (۱۸.۱۳.۹) در ارتباط با فوتون به‌کار رفت را می‌توان در مورد "فونون" یا مدهای بهنجار صوت به‌کار برد. از آنجا، تعداد میانگین فونونها در فضای سه‌بعدی مسئلهٔ ما عبارت است از

$$\bar{N} \propto \omega^3 \propto T^3 \quad (۲۷.۲.۱۰)$$

و انرژی میانگین متناظر آنها به قرار زیر است

$$\bar{E} \propto \bar{N}(kT) \propto T^3 \quad (۲۸.۲.۱۰)$$

بنابراین، نتیجه می‌شود که

$$\bar{C}_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \propto T^3 \quad (۲۹.۲.۱۰)$$

بدین ترتیب، رابطهٔ T^3 می (۲۶.۲.۱۰) به‌سادگی بازتابی از این واقعیت است که با یک جسم جامد سه‌بعدی سروکار داریم.

نتیجه (۲۶.۲.۱۰) را می‌توان به آسانی کمیت‌رکرد. چون حد بالا را در (۲۰.۲.۱۰) می‌توان با ∞ جایگزین کرد، ملاحظه می‌کنیم که C_V از مقدار دقیق برگزیده برای بسامد قطع بالایی ω_D مستقل می‌شود. با انتگرال حاصل، قبلاً در بحث تابش جسم سیاه در (۱۶.۱۳.۹) سروکار داشتیم؛ می‌توان آن را به‌طور عددی یا به‌طور دقیق برآورد کرد (پیوست الف.۱۱ را ببینید). از آنجا خواهیم یافت

$$\int_0^{\infty} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^3 dx = 4 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{4\pi^4}{15} \quad (۳۰.۲.۱۰)$$

که در آن انتگرال دوم با انتگرال‌گیری جزء‌به‌جزء به‌دست آمده است. به‌طور معادل، داریم برای $y \gg 1$

$$f_D(y) = \frac{4\pi^4}{15} \frac{1}{y^3} \quad (۳۱.۲.۱۰)$$

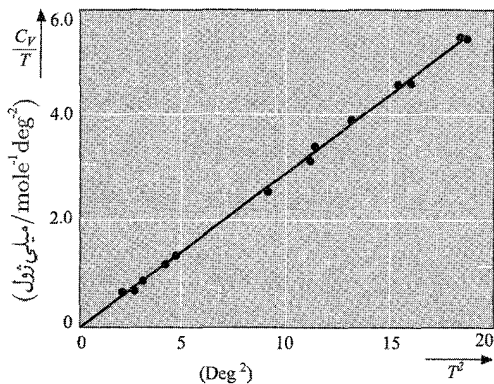
بنابراین، (۲۰.۲.۱۰) می‌شود

$$C_V = \frac{2\pi^4}{15} V k \left(\frac{kT}{c_s \hbar} \right)^3$$

به‌گونه‌ای دیگر، می‌توان آن را برحسب کمیت ω_D یا Θ_D که با (۱۸.۲.۱۰) و (۲۴.۱۰.۲) داده شده نیز بیان کرد. با به‌کار بردن (۲۱.۲.۱۰) یا به‌کار بردن (۲۲.۲.۱۰) و (۲۳.۲.۱۰)، به‌دست می‌آید

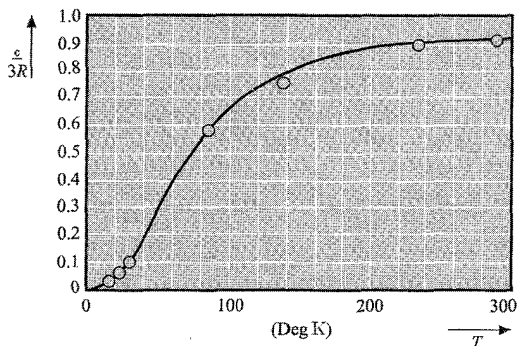
$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (۳۲.۲.۱۰)$$

این واقعیت که گرمای ویژه اجسام جامد در دماهای به اندازه کافی پایین با T^3 متناسب است، به‌صورت تجربی کاملاً تأیید شده است، هر چند شاید لازم باشد تا دماهای به اندازه کافی پایین برویم به گونه‌ای که $\Theta_D > 20^\circ$ یا $T < 0.169$ باشد (شکلهای ۴.۱۶.۹ و ۳.۲.۱۰). دمای دبی Θ_D را می‌توان از چنین اندازه‌گیریهای گرمای ویژه دمای پایین در مقایسه با ضریب T^3 در (۲۳.۲.۱۰)، به‌دست آورد. به لحاظ نظری، Θ_D باید با (۱۸.۲.۱۰) داده شود، در نتیجه می‌تواند از ثابتهای کشسانی جسم جامد حساب شود یا از سرعتهای صوت c_t و c_l یا به وسیله (۶.۲.۱۰) از مدولهای کشسانی شناخته شده. چنانکه در جدول ۱.۲.۱۰ نشان داده شده، سازگاری نسبتاً خوب است. نظریه دبی (۲۲.۲.۱۰) در بسیاری موارد نمایش نسبتاً خوبی، هر چند ناکامل، از وابستگی گرمای ویژه به دما در گستره کامل دماست. شکل ۴.۲.۱۰ مثالی را نشان می‌دهد که از مقاله اصلی دبی گرفته شده است.



شکل ۲.۲.۱۰ یک منحنی C_V/T برحسب T^2 برای KCl که اعتبار قانون T^3 را نشان می‌دهد. (نقطه‌های تجربی از

(P. H. Keesom and N. Pearlman, Phys. Rev., vol. 91, p. 1354 (1953).



شکل ۲.۲.۱۰ گرمای ویژه مولی مس: نظریهٔ دیبی با $\Theta_D = 309^\circ\text{K}$ و نقطه‌های تجربی. (بنابر (P. Debye, Ann. Physik, vol. 39, p. 789 (1912).

جدول ۱.۲.۱۰ مقایسهٔ دماهای دیبی که از اندازه‌گیری گرمای ویژه و محاسبهٔ ثابتهای کشسانی* به دست آمده است.

Θ_D از ثابتهای کشسانی ($^\circ\text{K}$)	Θ_D از گرمای ویژه ($^\circ\text{K}$)	جسم جامد
۳۲۰	۳۰۸	NaCl
۲۴۶	۲۳۰	KCl
۲۱۶	۲۲۵	Ag
۳۰۵	۳۰۸	Zn

* گردآوری از:

گاز ناکامل

۳.۱۰ محاسبه تابع پارش برای چگالیهای پایین

یک گاز تک‌اتمى از N ذره به جرم m را در ظرفی به حجم V در دمای T در نظر بگیرید. فرض کنید که T به اندازه کافی بالا و چگالی $n \equiv N/V$ به اندازه کافی پایین است که می‌توان گاز را با مکانیک آماری کلاسیک بررسی کرد. انرژی، یا هامیلتونی این دستگاه را می‌توان به شکل زیر نوشت

$$\mathcal{H} = K + U \quad (۱.۳.۱۰)$$

که در آن

$$K = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N p_j^2 \quad (۲.۳.۱۰)$$

انرژی جنبشی گاز و U انرژی پتانسیل برهم‌کنش میان مولکولهاست. انرژی پتانسیل میان مولکولهای j و k را با $u_{jk} \equiv u(R_{jk})$ نشان می‌دهیم و فرض می‌کنیم که تنها به فاصله نسبی آنها $R_{jk} \equiv |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|$ بستگی دارد. به اضافه فرض می‌کنیم که U به سادگی توسط مجموع برهم‌کنشهای میان جفت‌های مولکولها داده می‌شود. از آنجا

$$U = u_{۱۲} + u_{۱۳} + u_{۱۴} + \dots + u_{۲۳} + u_{۲۴} + \dots + u_{N-۱,N}$$

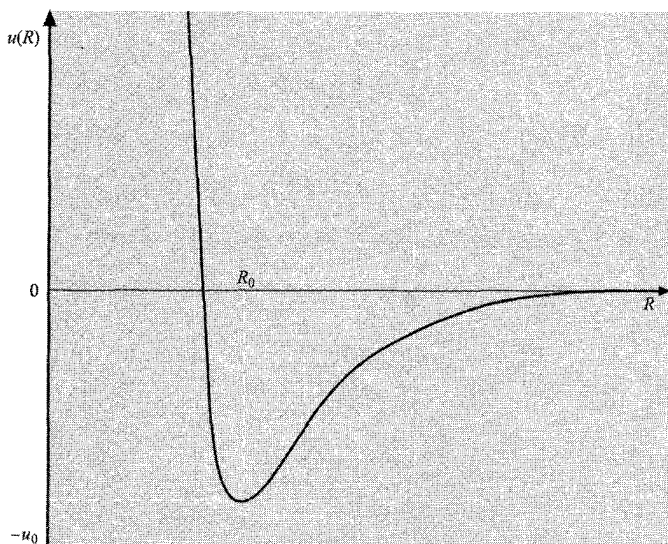
یا

$$U = \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ j < k}}^N u_{jk} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ j \neq k}}^N u_{jk} \quad (۳.۳.۱۰)$$

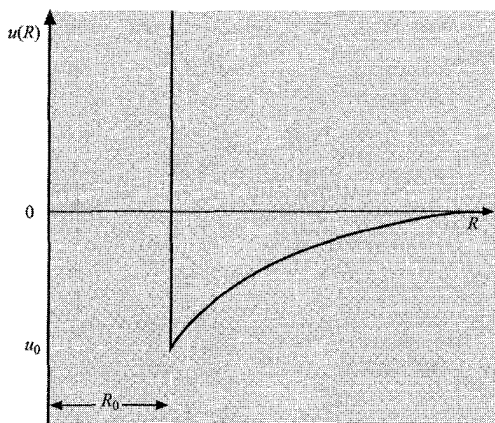
انرژی پتانسیل برهم‌کنش u میان یک جفت مولکول به صورت شکل ۱.۳.۱۰ است؛ یعنی هنگامی که مولکولها به هم بسیار نزدیک‌اند دافعه و در فاصله‌های بزرگتر، با شدت کمتری جاذبه است. برای مولکولهای ساده می‌توان $u(R)$ را از محاسبات مکانیک کوانتومی به دست آورد. یک پتانسیل نیمه‌تجربی، معروف به "پتانسیل لَنارد-جونز" به صورت زیر است

$$u(R) = u_0 \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right] \quad (۴.۳.۱۰)$$

این پتانسیل به صورتی است که در شکل ۱.۳.۱۰ نشان داده شده است. دو پارامتر مولکولی $-u_0$ و R_0 به ترتیب کمینه مقدار u و فاصله‌ای را که این کمینه در آن رخ می‌دهد، معین می‌کند. این واقعیت که $u \propto R^{-6}$ وقتی که R بزرگ است، دارای توجیه نظری است (مسئله ۶.۱۰).



شکل ۱.۳.۱۰ نموداری که انرژی پتانسیل $u(R)$ برهم‌کنش میان دو مولکول به فاصله R را نشان می‌دهد.



شکل ۲.۳.۱۰ نموداری که انرژی پتانسیل $u(R)$ معادله (۵.۳.۱۰) را به صورت تابعی از R نشان می‌دهد.

پتانسیل متفاوت کمتر واقعی، ولی به لحاظ ریاضی اندکی ساده‌تر، بدین صورت است

$$u(R) = \begin{cases} \infty & , \quad R < R_0 \text{ برای} \\ -u_0 \left(\frac{R_0}{R}\right)^s & , \quad R > R_0 \text{ برای} \end{cases} \quad (۵.۳.۱۰)$$

این واقعیت که $u \rightarrow \infty$ هنگامی که $R < R_0$ است بدین معنی است که کمینه فاصله ممکن میان

مولکولها R_0 است، یعنی مولکولها مانند کره‌های سخت به شعاع $1/2R_0$ عمل می‌کنند. انتخاب نمای $s = 6$ معمولاً بسیار تقریبی است. این پتانسیل در شکل ۲.۳.۱۰ نمایش داده شده است. در این صورت، برای بحث در خواص تعادل گاز، باید تابع پارش کلاسیک حساب شود

$$Z = \frac{1}{N!} \int \int \dots \int e^{-\beta(K+U)} \frac{d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N}{h^{3N}}$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\beta K(p_1, \dots, p_N)} d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N$$

$$\int \dots \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N \quad (6.3.10)$$

که در آن K و U با (۲.۳.۱۰) و (۳.۳.۱۰) داده شده است. ضریب $N!$ تمیزناپذیر بودن ذرات را به حساب می‌آورد و با توجه به بحث بخش ۱۰.۹، $h_0 = h$ قرار داده‌ایم. انتگرال نخست بر روی تکانه‌ها بسیار ساده و با آنچه در (۶.۲.۷) برای گاز کامل حساب شد، یکسان است. انتگرال دوم را چنین نشان می‌دهیم

$$Z_U \equiv \int \dots \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N \quad (7.3.10)$$

بنابراین، (۶.۳.۱۰) می‌شود

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}N} Z_U \quad (8.3.10)$$

ارزیابی انتگرال Z_U که در آن \mathbf{r}_j در حجم V ظرف گسترش می‌یابد، کاملاً پیچیده است، زیرا در U معادله (۳.۳.۱۰) مختصات تک‌تک دخیل نیستند. بنابراین محاسبهٔ Z_U مشکل اساسی بحث گاز ناکامل را تشکیل می‌دهد. البته، Z_U در مورد حدی که گاز کامل است ساده می‌شود به گونه‌ای $U \rightarrow 0$ ، یا هنگامی که دما آنقدر بالاست که $\beta \rightarrow 0$ ؛ در این صورت $e^{-\beta U} \rightarrow 1$ و $Z_U \rightarrow V^N$.

اگر چگالی n بسیار بزرگ نباشد، می‌توان تقریب منظمی را برای محاسبهٔ تابع پارش Z_U ، گسترش داد. این روال به طور کلی شامل یک سری بسط متوالی به توانهای بالای چگالی n است. پس برای چگالیهای کم نخستین جمله‌های بسط کافی است تا توصیف دقیقی از گاز به دست دهد. در واقع، تقریب نخست Z_U را می‌توان تنها از ملاحظات انرژی به دست آورد. انرژی پتانسیل متوسط گاز چنین داده می‌شود

$$\bar{U} = \frac{\int e^{-\beta U} U d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N}{\int e^{-\beta U} d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_U \quad (9.3.10)$$

بنابراین

$$\ln Z_U(\beta) = N \ln V - \int_0^\beta \bar{U}(\beta') d\beta' \quad (۱۰.۳.۱۰)$$

زیرا برای $\beta = 0$ ، $Z_U(0) = V^N$ است. اما، بنابر (۳.۳.۱۰) انرژی پتانسیل میانگین

جفت مولکول به‌سادگی عبارت است از

$$\bar{U} = \frac{1}{2} N(N-1) \bar{u} \approx \frac{1}{2} N^2 \bar{u} \quad (۱۱.۳.۱۰)$$

زیرا $N \gg 1$ است. به‌علاوه، هنگامی که گاز به اندازه کافی رقیق است، می‌توان در تقریب نخست فرض کرد که حرکت هیچ جفت مولکولی با حرکت بقیه مولکولها همبستگی شدیدی ندارد و بنابراین به‌سادگی مانند یک منبع گرما در دمای T عمل می‌کند. در این صورت احتمال آنکه مولکول j در مکان $\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ نسبت به مولکول k جای گیرد با $e^{-\beta u(\mathbf{R})} d^3 \mathbf{R}$ متناسب است. بنابراین انرژی پتانسیل میانگین \bar{u} میان این جفت مولکول چنین داده می‌شود

$$\bar{u} = \frac{\int e^{-\beta u} u d^3 \mathbf{R}}{\int e^{-\beta u} d^3 \mathbf{R}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int e^{-\beta u} d^3 \mathbf{R} \quad (۱۲.۳.۱۰)$$

که در آن انتگرال‌گیری بر روی کلیه مقادیر ممکن مکان نسبی \mathbf{R} است، یعنی به‌طور کلی بر روی کل حجم V ظرف. چون در عمل همه‌جا، بجز هنگامی که R کوچک است، $e^{-\beta u} \approx 1$ و $u \approx 0$ ، بهتر است تا انتگرال بدین صورت نوشته شود:

$$\int e^{-\beta u} d^3 \mathbf{R} = \int [1 + (e^{-\beta u} - 1)] d^3 \mathbf{R} = V + I = V \left(1 + \frac{I}{V} \right) \quad (۱۳.۳.۱۰)$$

که در آن

$$\blacktriangleright \quad I(\beta) \equiv \int (e^{-\beta u} - 1) d^3 \mathbf{R} = \int_0^\infty (e^{-\beta u} - 1) 4\pi R^2 dR \quad (۱۴.۳.۱۰)$$

نسبتاً کوچک است و در نتیجه $I \ll V$ است. در این صورت با به‌کار بردن (۱۳.۳.۱۰) در (۱۲.۳.۱۰)، به‌دست می‌آید،

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln V + \ln \left(1 + \frac{I}{V} \right) \right] \approx 0 - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{I}{V} + \dots \right)$$

یا

$$\bar{u} = -\frac{1}{V} \frac{\partial I}{\partial \beta} \quad (۱۵.۳.۱۰)$$

از آنجا (۱۱.۳.۱۰) می‌شود

$$\bar{U} = -\frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \frac{\partial I}{\partial \beta}$$

بدین قرار، چون برای $\beta = 0$ ، $I = 0$ است، $(10.3.10)$ به سادگی می‌انجامد به

$$\ln Z_U(\beta) = N \ln V + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta) \quad (16.3.10)$$

۴.۱۰ معادلهٔ حالت و ضریبهای ویریال

معادلهٔ حالت را می‌توان از تابع پارش با این رابطهٔ کلی به دست آورد

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_U}{\partial V} \quad (1.4.10)$$

زیرا تنها Z_U در $(8.3.10)$ شامل حجم V است. بنابراین $(16.3.10)$ به نتیجهٔ زیر می‌انجامد

$$\beta \bar{p} = \frac{\bar{p}}{kT} = \frac{N}{V} - \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} I \quad (2.4.10)$$

این کمیت به صورت کلی زیر است

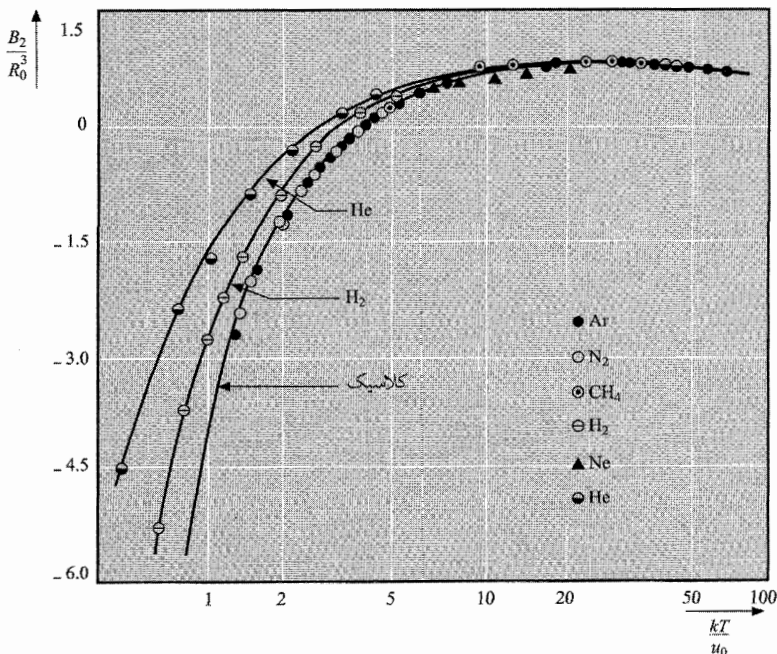
$$\frac{\bar{p}}{kT} = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + \dots \quad (3.4.10)$$

که در آن $n \equiv N/V$ تعداد مولکولها در واحد حجم است. معادلهٔ $(3.4.10)$ بسطی برحسب توانهای n است که "بسط ویریال" نام دارد و قبلاً در $(5.10.12)$ ذکر شد. ضرایب B_2, B_3, \dots "ضرایب ویریال" نامیده می‌شوند. برای گاز کامل $B_2 = B_3 = \dots = 0$ است. اگر n خیلی بزرگ نباشد، تنها چند جملهٔ نخست در $(3.4.10)$ قابل ملاحظه است. ما نخستین تصحیح برای Z را هنگامی که جملهٔ برحسب n^2 مهم می‌شود، ارزیابی کردیم. بنابراین ضریب دوم ویریال B_2 را یافته‌ایم؛ در تطبیق با $(2.4.10)$ و ارجاع به $(14.3.10)$ ، به سادگی چنین داده می‌شود

$$B_2 = -\frac{1}{2} I = -2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta u} - 1) R^2 dR \quad (4.4.10)$$

بنابراین، شناخت پتانسیل میان مولکولی u برآورد فوری نخستین جملهٔ تصحیح بر معادلهٔ حالت گاز کامل را امکان‌پذیر می‌سازد.

با توجه به پتانسیل میان مولکولی شکل $(10.3.1)$ ، بررسی بستگی B_2 به دما راحت است. وابستگی انتگرالده $(4.4.10)$ را به صورت تابعی از R در نظر بگیرید. هنگامی که R کوچک باشد، u بزرگ و مثبت است به گونه‌ای که $(e^{-\beta u} - 1)$ منفی می‌شود؛ از آنجا، در این ناحیه انتگرالده $(4.4.10)$ سهم مثبتی در B_2 دارد. اما برای مقادیر بزرگتر R ، u منفی است و در نتیجه



شکل ۱.۴.۱۰ منحنی بی‌بعدی که بستگی B_2 به دمای T را نشان می‌دهد. منحنی که "کلاسیک" نشانه‌گذاری شده است، نتیجه محاسبه کلاسیک را با به‌کار بردن پتانسیل لندارد-جونز (۴.۳.۱۰) نشان می‌دهد. دو منحنی دیگر، برای مقایسه، نمودارهای محاسبه‌شده برای گازهای He و H_2 را با در نظر گرفتن اثرهای کوانتوم مکانیکی نشان می‌دهند. (دیدید می‌شود که اثرهای کوانتومی برای این دو گاز سبک در دماهای پایین مهم می‌شود.) نقطه‌ها، نتایج تجربی را برای چند گاز نشان می‌دهد (بنابر:

J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids," p. 164, John Wiley & sons, Inc., New York, 1954).

$(e^{-\beta u} - 1)$ مثبت و برای مقادیر بزرگتر β (یعنی برای مقادیر کوچکتر T)، بزرگتر است؛ بنابراین در این ناحیه، انتگرالده دارای یک سهم منفی است. در دماهای پایین این سهم منفی غالب است، به گونه‌ای که B_2 منفی می‌شود؛ ولی در دماهای بالا دارای اهمیت کمتری است و در نتیجه B_2 مثبت می‌شود. در این صورت در دمای میانی، B_2 باید صفر شود. بنابراین، بستگی B_2 به دما رفتاری را از خود نشان می‌دهد که در شکل ۱.۴.۱۰ نشان داده شده است.

این رفتار را می‌توان با بیانی بیشتر فیزیکی فهمید. در دماهای پایین، هنگامی که $kT < u_0$ است، احتمال بیشتری وجود دارد که مولکولها در پیکربندیهای با کمترین انرژی متقابل باشند که برای آنها نیروهای میان مولکولی جاذبه است. این جاذبه‌گرایی دارد تا فشار گاز را به کمتر از فشار گاز

کامل کاهش دهد، یعنی B_2 منفی است. در دماهای بالاتر، هنگامی که $kT > u_0$ است، مولکولها به ندرت توسط وجود پتانسیل کمینه تغییر می‌کنند و برهم‌کنش دافعه قوی است که اثر غالب را دارد. این دافعه فشار گاز را تا بالاتر از فشار گاز کامل افزایش می‌دهد، یعنی B_2 مثبت است. سرانجام، هنگامی که T بسیار بزرگ شود، انرژی جنبشی مولکولی آنقدر بزرگ می‌شود که مولکولها می‌توانند بر بخشی از انرژی پتانسیل دافعهٔ خود فایز آیند و از مورد دماهای پایین به هم نزدیکتر شوند. از آنجا، در دماهای به اندازهٔ کافی بالا، فشار و در نتیجه B_2 گرایش اندکی به کاهش بیشتر دارند.

کلیهٔ این جنبه‌های کیفی در شکل ۱.۴.۱۰ که نتیجهٔ محاسبهٔ صریح B_2 با به‌کار بردن (۴.۴.۱۰) با پتانسیل لnard-Jones (۴.۳.۱۰) است، آمده‌اند. توجه کنید که این پتانسیل به این صورت کلی است:

$$u(R) = u_0 \phi \left(\frac{R}{R_0} \right) \quad (5.4.10)$$

که در آن u_0 و R_0 دو پارامتر و ϕ تابعی از فاصلهٔ نسبی R/R_0 است. از آنجا، (۴.۴.۱۰) را می‌توان چنین نوشت

$$R' \equiv \frac{R}{R_0}, \quad B_2 = -2\pi R_0^2 \int_0^\infty (e^{-\beta u_0 \phi(R')} - 1) R'^2 dR' \quad \text{یا}$$

$$B'_2 = -2\pi \int_0^\infty (e^{-\phi(R')/T'} - 1) R'^2 dR' \quad (6.4.10)$$

که در آن

$$T' \equiv \frac{kT}{u_0} = \frac{T}{u_0/k} \quad \text{و} \quad B'_2 \equiv \frac{B_2}{R_0^2} \quad (7.4.10)$$

بنابراین پتانسیل (۵.۴.۱۰) به هنگامی که برحسب این متغیرهای بی‌بعد بیان می‌شود، ایجاب می‌کند که B'_2 برای کلیهٔ گازها تابع کلی یکسانی از T' باشد. این تابع در شکل ۱.۴.۱۰ برای پتانسیل لnard-Jones (۳.۴.۱۰) نشان داده شده است. اندازه‌گیریهای تجربی معادلهٔ حالت نقطه‌هایی را فراهم می‌آورد که می‌توان روی چنین نموداری رسم کرد. پرسش این است که چگونه می‌توان با منحنی نظری برازش خوبی را با به‌کار بردن تنها دو پارامتر قابل تطبیق R_0 و u_0 ، به‌دست آورد. شکل ۱.۴.۱۰ نشان می‌دهد که شاید بتوان سازگاری نسبتاً خوبی به‌دست آورد. در این صورت مقادیر R_0 و u_0 که بهترین برازش را به‌دست می‌دهد اطلاعاتی را در مورد پتانسیل میان مولکولی در اختیار می‌گذارد. برای مثال، بدین ترتیب برای آرگون $R_0 = 3.82 \text{ \AA}$ و $R_0/k = 12^\circ \text{K}$ به‌دست می‌آید.*

* مقادیر مربوط به گازهای دیگر را می‌توان در مرجع زیر یافت

معادلهٔ واندروالس محاسبهٔ B_2 را برای مورد سادهٔ خاصی نشان می‌دهیم. فرض کنید که پتانسیل u را بتوان به خوبی با $(۵.۳.۱۰)$ نشان داد. در این صورت، $(۴.۴.۱۰)$ می‌شود

$$B_2 = 2\pi \int_0^{R_0} R^2 dR - 2\pi \int_{R_0}^{\infty} (e^{-\beta u} - 1) R^2 dR \quad (۸.۴.۱۰)$$

فرض کنید که دما به اندازهٔ کافی بالاست که

$$\beta u_0 \ll 1 \quad (۹.۴.۱۰)$$

در این صورت، در انتگرال دوم $e^{-\beta u} \approx 1 - \beta u$ است و $(۸.۴.۱۰)$ می‌شود

$$B_2 = \frac{2\pi}{3} R_0^3 - 2\pi \beta u_0 \int_{R_0}^{\infty} \left(\frac{R_0}{R}\right)^s R^2 dR$$

یا

$$B_2 = \frac{2\pi}{3} R_0^3 \left(1 - \frac{3}{s-3} \frac{u_0}{kT}\right)$$

که در آن $s > 3$ فرض شده است و در نتیجه انتگرال همگراست. از آنجا، B_2 به صورت زیر درمی‌آید

$$B_2 = b' - \frac{a'}{kT} \quad (۱۰.۴.۱۰)$$

که در آن

$$a' \equiv \left(\frac{3}{s-3}\right) b' u_0 \quad \text{و} \quad b' \equiv \frac{2\pi}{3} R_0^3 \quad (۱۱.۴.۱۰)$$

در این صورت، معادلهٔ حالت $(۳.۴.۱۰)$ ، با چشم‌پوشی از جمله‌های مرتبهٔ بالاتر از n^2 می‌شود،

$$\frac{\bar{p}}{kT} = n + \left(b' - \frac{a'}{kT}\right) n^2 \quad (۱۲.۴.۱۰)$$

بنابراین

$$\bar{p} = nkT + (b'kT - a')n^2$$

یا

$$\bar{p} + a'n^2 = nkT(1 + b'n) \approx \frac{nkT}{1 - b'n} \quad (۱۳.۴.۱۰)$$

در آخرین مرحله این تقریب را در نظر گرفتیم که

$$b'n \ll 1 \quad (۱۴.۴.۱۰)$$

یعنی، چگالی گاز به اندازه کافی کم است که حجم میانگین $n^{-1} = V/N$ در دسترس یک مولکول در ظرف، در مقایسه با حجم کره سخت مولکول، بزرگ باشد. از آنجا، (۱۳.۴.۱۰) می شود

$$(\bar{p} + a'n^2) \left(\frac{1}{n} - b' \right) = kT \quad (15.4.10)$$

که اساساً معادله واندروالس است. می توان آن را برحسب حجم مولی $v = V/\nu$ به صورت آشناتری نوشت که در آن ν تعداد مولهای گاز است. از آنجا

$$n = \frac{N}{V} = \frac{\nu N_a}{V} = \frac{N_a}{v}$$

که در آن N_a عدد آووگادرو است. بدین ترتیب، (۱۵.۴.۱۰) می شود

$$\left(\bar{p} + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (16.4.10)$$

که در آن $R = N_a k$ ثابت گازهای کامل است و

$$b \equiv N_a b' \quad \text{و} \quad a \equiv N_a^2 a' \quad (17.4.10)$$

در این صورت، به موجب (۱۱.۴.۱۰)، ثابتهای a و b واندروالس برحسب پارامترهایی که پتانسیل میان مولکولی (۵.۳.۱۰) را توصیف می کند، بیان می شود.

۵.۱۰ راه دیگر به دست آوردن معادله واندروالس

بررسی مسئله گاز ناکامل با روش دیگر که هر چند بسیار خام، اما فرض گاز رقیق را در نظر نمی گیرد، آموزنده است. با توجه به یک تک مولکول و تقریب زدن وضعیت با این فرض که مولکول در پتانسیل مؤثر $U_e(\mathbf{r})$ حاصل از کلیه مولکولهای دیگر حرکت می کند (که فرض می شود با حضور مولکول مورد نظر بی تاثیر می ماند)، عمل می شود. در این صورت، تابع پارش برای دستگاه به تابع پارش برای N ذره مستقل، هر یک با انرژی جنبشی $\mathbf{p}^2 / (2m)$ و انرژی پتانسیل U_e تبدیل می شود. با این تقریب، به صورت کلاسیک داریم

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\int \int e^{-\beta(\mathbf{p}^2/2m + U_e)} \frac{d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{r}}{h^3} \right]^N \quad (1.5.10)$$

که در آن ضریب $N!$ باز تمیزناپذیر بودن مولکولها را به حساب می آورد. انتگرال بر روی تکانه ها با آنچه در (۶.۲.۷) برای گاز کامل به دست آمد، یکسان است. از آنجا، (۱.۵.۱۰) می شود

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}N} \left[\int e^{-\beta U_e(\mathbf{r})} d^3 \mathbf{r} \right]^N \quad (2.5.10)$$

انتگرال باقیمانده بر روی حجم V ظرف گسترش می‌یابد. برای پیشرفت بیشتر، توجه کنید ناحیه‌هایی وجود دارند که در آنها به سبب دافعه قوی میان مولکولها، $U_e \rightarrow \infty$. بنابراین انتگرال در این ناحیه‌ها به حجم کل V_x ، صفر می‌شود. در حجم باقیمانده $(V - V_x)$ که در آن U_e با فاصله میان مولکولی به سرعت تغییر نمی‌کند، آن را با یک ثابت میانگین مؤثر \bar{U}_e جایگزین خواهیم کرد. بنابراین، (۲.۵.۱۰) می‌شود

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} (V - V_x) e^{-\beta \bar{U}_e} \right]^N \quad (3.5.10)$$

فقط برآورد مقدار پارامترهای \bar{U}_e و V_x با بهره‌گیری از شرایط خودسازگاری باقی می‌ماند. انرژی پتانسیل میانگین کل مولکولها با $N\bar{U}_e$ داده می‌شود. ولی چون $1/2N(N-1) \approx 1/2N^2$ جفت مولکول وجود دارد، با توجه به (۳.۳.۱۰) نتیجه می‌شود که انرژی پتانسیل میانگین کل آنها نیز با $1/2N^2 \bar{u}$ داده می‌شود. با مساوی قرار دادن این دو عبارت، اقتضا می‌کند که $N\bar{U}_e = 1/2N^2 \bar{u}$

یعنی

$$\bar{U}_e = \frac{1}{2} N \bar{u} \quad (4.5.10)$$

برای برآورد انرژی پتانسیل میانگین \bar{u} یک جفت مولکول، فرض می‌کنیم که پتانسیل (۵.۳.۱۰) نمایش مناسبی از واقعیت است. با توجه به مولکول z ام، با یک تقریب خام می‌توان گفت که هر یک از مولکولهای دیگر با احتمال یکسان می‌توانند در هر کجای ظرف باشند اگر در فاصله R بزرگتر از R_0 از مولکول z باشد. در این صورت، احتمال آنکه مولکول در فاصله میان R و $R+dR$ باشد برابر است با $(4\pi R^2 dR)/V$ ، به گونه‌ای که

$$\bar{u} = \frac{1}{V} \int_{R_0}^R u(R) 4\pi R^2 dR = -\frac{4\pi u_0}{V} \int_{R_0}^R \left(\frac{R_0}{R} \right)^s R^2 dR$$

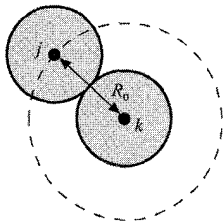
باز فرض می‌کنیم که $s > 3$ است، یعنی $u(R)$ با سرعت کافی سریع کاهش می‌یابد تا انتگرال به خوبی همگرا شود. در این صورت، (۴.۵.۱۰) می‌شود،

$$\bar{U}_e = \frac{1}{2} N \bar{u} = -a' \frac{N}{V} \quad (5.5.10)$$

که در آن

$$a' \equiv \frac{2\pi}{3} R_0^2 \left(\frac{3}{s-3} \right) u_0 \quad (6.5.10)$$

بنابر (۵.۳.۱۰) نزدیکترین فاصله میان مولکولها R_0 است. بنابراین، در هر رویارویی زوجی از مولکولها، حجمی وجود دارد که یک مولکول به واسطه حضور مولکول دیگر بدان دسترسی ندارد،



شکل ۱.۵.۱۰ تصویری که حضور مولکول k ، حجمی به شعاع R_0 را برای مولکول i دست‌یافتنی می‌سازد. مولکولهای کره‌های سختی به شعاع $1/2 R_0$ در نظر گرفته شده‌اند.

حجمی که مربوط به کره‌ای به شعاع R_0 است (شکل ۱.۵.۱۰). چون $1/2 N(N-1) \approx 1/2 N^2$ زوج مولکول وجود دارد، حجم کل غیر قابل دسترس $(4/3 \pi R_0^3)$ است. ولی، به خاطر خودسازگاری این مقدار باید برابر NV_x باشد، زیرا V_x به عنوان حجم غیر قابل دسترس به ازای مولکول در نظر بود. از آنجا، نتیجه می‌شود که

$$V_x = b'N \quad (7.5.10)$$

که در آن

$$b' = \frac{2\pi}{3} R_0^3 = 4 \left[\frac{4\pi}{3} \left(\frac{R_0}{2} \right)^3 \right] \quad (8.5.10)$$

درست چهار برابر حجم یک مولکول کره سخت است.

این امر برآورد خام تابع پارش ما را کامل می‌کند. اکنون می‌توان معادله حالت را به کمک رابطه کلی (۱۲.۵.۶) حساب کرد. با به‌کار بردن (۳.۵.۱۰)، به دست می‌آید،

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} [N \ln(V - V_x) - N\beta \bar{U}_e]$$

با به‌کار بردن (۵.۵.۱۰) و (۷.۵.۱۰)، این رابطه می‌شود

$$\bar{p} = \frac{kTN}{V - b'N} - a' \frac{N^2}{V^2}$$

یا

$$\left(\bar{p} + a' \frac{N^2}{V^2} \right) \left(\frac{V}{N} - b' \right) = kT \quad (9.5.10)$$

بدین ترتیب، معادله واندروالس (۱۵.۴.۱۰) را بازمی‌یابیم.

استدلالهایی که در این بخش برای به دست آوردن معادله حالت (۹.۵.۱۰) به کار رفت کاملاً خام بود. با این همه، کلیتر از استدلالهای بخش قبل است، زیرا به طور مشخص فرض نمی‌کند که گاز دارای چگالی پایین است. بنابراین انتظار می‌رود که هر چند معادله واندروالس (۹.۵.۱۰) معادله حالت بسیار تقریبی است، ولی معیارهای تقریبی اعتبار را حتی هنگامی که حالت مایع

متراکم را توصیف می‌کند، در برداشته باشد. بنابراین مجاز است تا این معادله برای بحث تقریبی پدید آمدن تبدیل فاز گاز- مایع به توسط استدلالهای بخش ۶.۸ به‌کار رود.

فرومغناطیس

۶.۱۰ برهم‌کنش میان اسپینها

جسم جامدی متشکل از N اتم یکسان را در نظر بگیرید که در یک شبکه منظم مرتب شده است. هر اتم دارای یک اسپین خالص الکترونی S و گشتاور مغناطیسی وابسته \mathbf{u} است. در این صورت، با به‌کار بردن نمادهایی مشابه نمادهای بخش ۸.۷، گشتاور مغناطیسی یک اتم با اسپین آن دارای رابطه زیر است*

$$\mathbf{u} = g\mu_0 \mathbf{S} \quad (۱.۶.۱۰)$$

که در آن μ_0 مگنتون بور و g ضریبی از مرتبه واحد است. در این صورت، در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی H_0 در جهت z ، هامیلتونی \mathcal{H}_0 که برهم‌کنش آنها با این میدان را نشان می‌دهد، عبارت است از

$$\mathcal{H}_0 = -g\mu_0 \sum_{j=1}^N \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{H}_0 = -g\mu_0 H_0 \sum_{j=1}^N S_{jz} \quad (۲.۶.۱۰)$$

به علاوه، فرض می‌کنیم که هر اتم با اتمهای مجاور برهم‌کنش دارد. این برهم‌کنش فقط برهم‌کنش دوقطبی- دوقطبی به واسطه میدان مغناطیسی حاصل از یک اتم در محل اتم دیگر نیست. این برهم‌کنش در حالت کلی کوچکتر از آن است که باعث فرومغناطیس شود. برهم‌کنش غالب معمولاً برهم‌کنش "تبادلی" نام دارد. این یک نتیجه کوانتوم مکانیکی اصل طرد پاولی است. چون الکترونها نمی‌توانند حالت یکسانی را اشغال کنند، دو الکترون در اتمهای مجاور که دارای اسپین موازی هستند (یعنی، نمی‌توانند حالت مداری یکسانی را اشغال کنند) نمی‌توانند در آن فضا به یکدیگر خیلی نزدیک شوند (یعنی، نمی‌توانند حالت مداری یکسانی را اشغال کنند)؛ از طرف دیگر، اگر این الکترونها دارای اسپین پادموازی باشند، در دو حالت متفاوت هستند و هیچ محدودیت اصل طردی برای چگونگی نزدیک شدن یکی به دیگری، وجود ندارد. چون فاصله فضایی متفاوت الکترونها به برهم‌کنشهای الکتروستاتیک مختلف میان آنها می‌انجامد، این بحث

* در بخش ۸.۷ نماد J به جای S به‌کار رفت، ولی نمادگذاری اخیر برای بحث فرومغناطیس متداول است؛ همین‌طور از اشتباه شدن با J که به انرژی تبادل در (۳.۶.۱۰) اختصاص یافته، جلوگیری می‌کند.

کیفی نشان می‌دهد که برهم‌کنش الکتروستاتیکی میان دو اتم، مجاور (که می‌تواند در حدود 1eV باشد و در نتیجه به مراتب بزرگتر از هر برهم‌کنش مغناطیسی است) نیز به سمتگیری نسبی اسپین آنها بستگی دارد. این منشأ برهم‌کنش تبدالی است که برای دو اتم j و k می‌تواند بدین شکل نوشته شود

$$\mathcal{H}_{jk} = -2JS_j \cdot S_k \quad (3.6.10)$$

در اینجا J پارامتری است (وابسته به فاصله میان اتمها) که معیاری از شدت برهم‌کنش تبدالی است. اگر $J > 0$ باشد، انرژی برهم‌کنش \mathcal{H}_{jk} هنگامی که اسپینها موازی باشند کمتر از هنگامی است که پادموازی‌اند. در این صورت، حالت با کمترین انرژی حالتی است که سمتگیری موازی اسپین اتمها را ترجیح می‌دهد، یعنی حالتی که فرومغناطیس را به وجود می‌آورد. توجه کنید که چون برهم‌کنش تبدالی به درجه همپوشانی الکترونیهای دو اتم بستگی دارد، به گونه‌ای که تقریباً ناحیه یکسانی را در فضا اشغال کنند، J به سرعت با افزایش فاصله میان اتمها فرو می‌افتد؛ بنابراین انرژی تبدالی بجز در مواردی که اتمها به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک باشد، ناچیز است. بنابراین هر اتم فقط با n نزدیکترین اتم همسایه برهم‌کنش قابل ملاحظه دارد.

گوشزد به طور صریح نشان می‌دهیم که برهم‌کنش مغناطیسی میان اتمها به مراتب کوچکتر از آن است تا فرومغناطیس معمولی را توجیه کند. چون هر اتم در فاصله r میدان مغناطیسی از مرتبه μ_0/r^3 به وجود می‌آورد، برهم‌کنش مغناطیسی یک اتم با n اتم مجاورش در فاصله r تقریباً $(n\mu_0^2/r^3)$ است. با $n = 12$ ، $\mu_0 \approx 10^{-20} \text{ erg gauss}^{-1}$ (مگنتون بور) و $r = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ، برای انرژی برهم‌کنش $1.5 \times 10^{-16} \text{ erg}$ یا با تقسیم بر k ، حدود 1° K به دست می‌آید. این اندازه برهم‌کنش مغناطیسی ممکن است فرومغناطیس را زیر 1° K به وجود آورد، اما، بدون شک نمی‌تواند در ناحیه‌ای پایین‌تر از 1000° K که آهن فرومغناطیس است این کار را انجام دهد!

برای ساده‌کردن مسئله برهم‌کنش، (3.6.10) را با این صورت تابعی ساده‌تر جایگزین کنیم

$$\mathcal{H}_{jk} = -2JS_{jz}S_{kz} \quad (4.6.10)$$

این شکل تقریبی وضعیت فیزیکی را اصولاً دست‌نخورده باقی می‌گذارد و از پیچیدگیهای حاصل از کمیتهای برداری اجتناب می‌ورزد. (شکل ساده‌تر (4.6.10) "مدل آیزینگ" نامیده می‌شود.)

در این صورت، هامیلتونی \mathcal{H}' که انرژی برهم‌کنش میان اتمها را نشان می‌دهد، می‌تواند به شکل زیر باشد

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{2} \left(-2J \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^n S_{jz} S_{kz} \right) \quad (۵.۶.۱۰)$$

که در آن J ثابت تبادل برای اتمهای مجاور است و اندیس k به اتمهای نزدیکترین پوستهٔ مجاور احاطه‌کنندهٔ اتم z مربوط می‌شود. (ضریب $1/2$ بدین سبب وارد شده است که برهم‌کنش میان هر دو اتم در مجموعیابی دو بار شمرده می‌شود.)
در این صورت، هامیلتونی کل اتمها چنین می‌شود

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (۶.۶.۱۰)$$

مسئله، محاسبهٔ تابعهای ترمودینامیکی این دستگاه است، یعنی گشتاور مغناطیسی میانگین \bar{M} به صورت تابعی از دمای T و میدان اعمال‌شدهٔ H_0 . حضور برهم‌کنش این تلاش را، با وجود سادگی شدید (۵.۶.۱۰)، کاملاً پیچیده می‌کند. هر چند مسئله برای یک آرایهٔ دوبعدی اسپین هنگامی که $H_0 = 0$ است به طور کامل حل شده‌است، مسئلهٔ سه‌بعدی به اندازه‌ای مشکل است که تاکنون در مقابل حل دقیق مقاومت کرده‌است. بدین دلیل، مسئلهٔ با ساده‌ترین روش تقریب یعنی، نظریهٔ میدان مولکولی پیر ویس، را حل می‌کنیم.

۷.۱۰ تقریب میدان مولکولی ویس

توجه خود را به یک اتم خاص z معطوف کنید که آن را "اتم مرکزی" می‌خوانیم. برهم‌کنش این اتم با این هامیلتونی توصیف می‌شود

$$\mathcal{H}_j = -g\mu_0 H_0 S_{jz} - 2JS_{jz} \sum_{k=1}^n S_{kz} \quad (۱.۷.۱۰)$$

جملهٔ آخر برهم‌کنش این اتم مرکزی را با n همسایهٔ نزدیکش نشان می‌دهد. به عنوان یک تقریب، جمع بر روی این اتمهای مجاور را با مقدار میانگین آن جایگزین می‌کنیم، یعنی قرار می‌دهیم

$$2J \sum_{k=1}^n S_{kz} \equiv g\mu_0 H_m \quad (۲.۷.۱۰)$$

که در آن H_m پارامتری است که چنان تعریف شده تا دارای بعد میدان مغناطیسی باشد. این پارامتر، میدان "مولکولی" یا "داخلی" نامیده می‌شود و باید چنان تعیین شود که به یک جواب

خودسازگار مسئله آماری بینجامد. برحسب این پارامتر، ($۱.۷.۱۰$) درست می‌شود

$$\mathcal{H}_j = -g\mu_0(H_0 + H_m)S_{jz} \quad (۳.۷.۱۰)$$

بدین ترتیب، اثر اتمهای مجاور به‌سادگی با یک میدان مؤثر H_m جایگزین شده‌است. مسئله‌ای که با ($۳.۷.۱۰$) نشان داده شده، مسئله مقدماتی یک تک اتم در میدان ($H_0 + H_m$) است، مسئله‌ای که در بخش ۸.۷ بررسی شد. بدین ترتیب، ترازهای انرژی اتم J ام مرکزی عبارت است از

$$m_s = -S, (-S + 1), \dots, S, \quad E_m = -g\mu_0(H_0 + H_m)m_s \quad (۴.۷.۱۰)$$

از این رابطه، فوراً می‌توان مؤلفه z میانگین اسپین این اتم را حساب کرد. بنابر ($۱۳.۸.۷$) داریم

$$\overline{S_{jz}} = SB_S(\eta) \quad (۵.۷.۱۰)$$

که در آن،

$$\beta \equiv (kT)^{-1}, \quad \eta \equiv \beta g\mu_0(H_0 + H_m) \quad (۶.۷.۱۰)$$

و $B_S(\eta)$ تابع بریلوتن برای اسپین S است که با ($۱۴.۸.۷$) تعریف شده‌است.

عبارت ($۵.۷.۱۰$) شامل پارامتر ناشناخته H_m است. برای تعیین آن در یک روش خودسازگار، توجه می‌کنیم که چیزی وجود ندارد تا اتم مرکزی را از اتمهای مجاور آن متمایز کند. بنابراین هر یک از این اتمهای مجاور می‌توانند به‌خوبی به‌عنوان اتم مرکزی مورد توجه نیز در نظر گرفته شوند و مقدار میانگین $\overline{S_z}$ آن نیز باید با ($۵.۷.۱۰$) داده شود. پس برای به‌دست آوردن خودسازگاری، باید

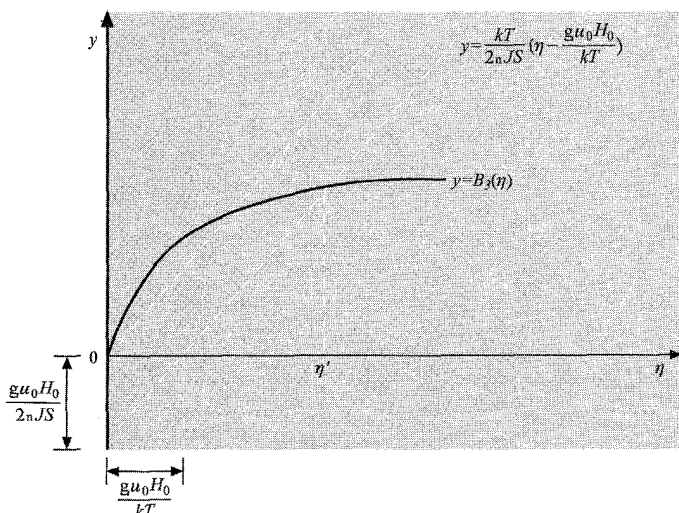
$$2JnSB_S(\eta) = g\mu_0 H_m \quad (۷.۷.۱۰)$$

چون η توسط ($۶.۷.۱۰$) به H_m مربوط می‌شود، شرط ($۷.۷.۱۰$) معادله‌ای است که H_m را تعیین می‌کند و بنابراین حل کل مسئله را کامل می‌کند. با بیان H_m برحسب η ، ($۷.۷.۱۰$) می‌شود

$$B_S(\eta) = \frac{kT}{2nJS} \left(\eta - \frac{g\mu_0 H_0}{kT} \right) \quad (۸.۷.۱۰)$$

که η و در نتیجه H_m را تعیین می‌کند. به‌ویژه، در نبرد میدان خارجی، ($۸.۷.۱۰$) می‌شود، برای $H_0 = 0$

$$B_S(\eta) = \frac{kT}{2nJS} \eta \quad (۹.۷.۱۰)$$



شکل ۱۰.۷.۱۰ حل ترسیمی معادله (۸.۷.۱۰) که میدان مولکولی H_m مربوط به برخورد منحنیها در $\eta = \eta'$ را تعیین می‌کند. خط راست نقطه‌چین مربوط به موردی است که میدان خارجی $H_0 = 0$ است.

معادله‌های (۸.۷.۱۰) یا (۹.۷.۱۰) را می‌توان به‌آسانی، با ترسیم تابع بریلوئن $y = B_s(\eta)$ و خط راست زیر در روی یک نمودار (مطابق شکل ۱۰.۷.۱۰)

$$y = \frac{kT}{2nJS} \left(\eta - \frac{g\mu_0 H_0}{kT} \right)$$

و یافتن نقطه برخورد دو منحنی $\eta = \eta'$ حل کرد.

وقتی پارامتر میدان H_m تعیین شد، البته گشتاور مغناطیسی کل نمونه به دست می‌آید. با توجه به (۵.۷.۱۰) به سادگی داریم

$$\bar{M} = g\mu_0 \sum_j \bar{S}_{jz} = Ng\mu_0 S B_S(\eta) \quad (10.7.10)$$

اکنون موردی را در نظر بگیرید که $H_0 = 0$ است. در این صورت همیشه $\eta = 0$ یک جوابی (۹.۷.۱۰) است و در نتیجه میدان مولکولی H_m صفر می‌شود. ولی همین‌طور امکان جوابی وجود دارد که $\eta \neq 0$ و در نتیجه H_m مقداری متناهی است؛ در این صورت یک گشتاور مغناطیسی وجود دارد که به وسیله (۱۰.۷.۱۰) داده می‌شود. البته وجود چنین مغناطیدگی خودبه‌خود در نبود میدان خارجی، مشخصه متمایزکننده فرومغناطیسی است. برای داشتن چنین جوابی که برای آن $\eta \neq 0$ باید منحنیهای شکل ۱۰.۷.۱۰، وقتی هر دو منحنی از مبدأ شروع می‌شوند در نقطه $\eta \neq 0$

یکدیگر را قطع کنند. شرط وقوع این رویداد آن است که شیب ابتدایی منحنی $y = B_S(\eta)$ بیشتر از مقدار مربوط به خط راست باشد، یعنی که

$$\left[\frac{dB_S}{d\eta} \right]_{\eta=0} > \frac{kT}{2nJS} \quad (11.7.10)$$

ولی هنگامی که $\eta \ll 1$ است، B_S شکل ساده‌ای را به خود می‌گیرد که با (۱۹.۸.۷) داده می‌شود

$$B_S(\eta) \approx \frac{1}{3}(S+1)\eta \quad (12.7.10)$$

بنابراین (۱۱.۷.۱۰) می‌شود

$$\frac{1}{3}(S+1) > \frac{kT}{2nJS}$$

یا

$$T < T_c$$

که در آن،

$$kT_c \equiv \frac{2nJS(S+1)}{3} \quad (13.7.10)$$

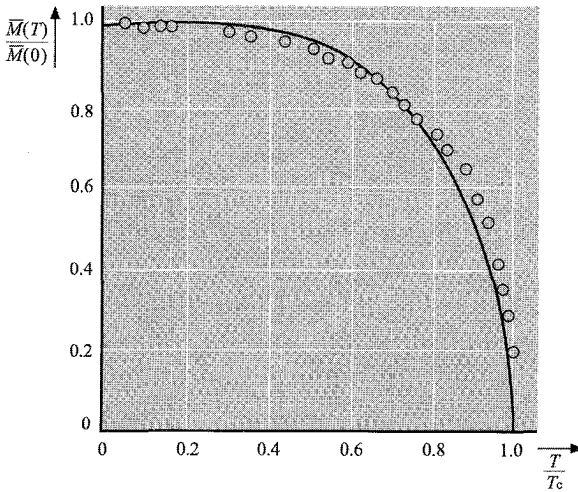
بنابراین امکان فرومغناطیس در پایین‌تر از یک دمای بحرانی T_c به نام "دمای کوری" وجود دارد که برحسب J با (۱۳.۷.۱۰) داده می‌شود. این حالت فرومغناطیسی که در آن کلیه اسپینها از انرژی تبادل متقابلشان با سمتگیری موازی یکدیگر استفاده می‌کنند دارای انرژی آزاد کمتر از حالتی است که در آن $\eta = H_m = 0$ می‌باشد. بنابراین در دمای پایین‌تر از T_c ، حالت فرومغناطیسی حالت پایدار است.*

وقتی که دما به کمتر از T_c کاهش یابد، شیب خط راست خط چین در شکل ۱۷.۱۰ کاهش می‌یابد به گونه‌ای که منحنی $y = B_S(\eta)$ را در مقادیر فزاینده η ، که متناظر با مقادیر فزاینده y است، قطع می‌کند. هنگامی که $T \rightarrow 0$ ، محل برخورد در $\eta \rightarrow \infty$ به وقوع می‌پیوندد که در آن $B_S(\eta) \rightarrow 1$ ؛ در این صورت، (۱۰.۷.۱۰) به دست می‌آید $\bar{M} \rightarrow Ng\mu_0 S$ که این همان

* این مطلب بدان معنی نیست که یک نمونه ماکروسکوپی در میدان خارجی صفر الزاماً دارای گشتاور مغناطیسی برآیند است. برای کمینه‌کردن انرژی ذخیره‌شده در میدان مغناطیسی، نمونه می‌خواهد به تعداد زیادی حوزه تقسیم شود که هر یک در جهت معینی مغناطیده‌اند، ولی این جهت از حوزه‌ای به حوزه دیگر تغییر می‌کند. (نگاه کنید به:

C. Kittel, "Introduction to Solid state Physics," 2d ed., Chap. 15, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956)

بنابراین بحث ما در مورد یک تک دامنه به‌کار می‌رود.



شکل ۲.۷.۱۰ مغناطیدگی خودبه‌خود \bar{M} برای یک فرومغناطیس به صورت تابعی از دمای T در میدان مغناطیسی خارجی صفر. منحنی بر پایه نظریه میدان مولکولی (۱۰.۷.۱۰) و (۹.۷.۱۰) با $S = 1/2$ است. نقطه‌ها مقادیر تجربی را برای نیکل نشان می‌دهد (اندازه‌گیری شده به وسیله

P. Weiss and R. Forrer, Ann. Phys., vol. 5, p. 153 (1926)

گشتاور مغناطیسی به هنگامی است که کلیه اسپینها کاملاً موازی سمتگیری کرده‌اند. برای همه این دماها، البته می‌توان (۱۰.۷.۱۰) را برای محاسبه $\bar{M}(T)$ متناظر با مقادیر گوناگون η به کار برد. در این صورت یک منحنی به صورت کلی که در شکل ۲.۷.۱۰ نشان داده شده است، به دست می‌آید.

سرانجام، پذیرفتاری مغناطیسی جسم جامد را در حضور یک میدان خارجی ضعیف در دمای بالاتر از دمای کوری (۱۳.۷.۱۰) بررسی می‌کنیم. در این صورت در ناحیه‌ای هستیم که η در شکل ۱.۷.۱۰ کوچک است. بنابراین می‌توانیم تقریب (۱۲.۷.۱۰) را برای نوشتن شرط کلی خودسازگاری (۸.۷.۱۰) بدین صورت به کار ببریم

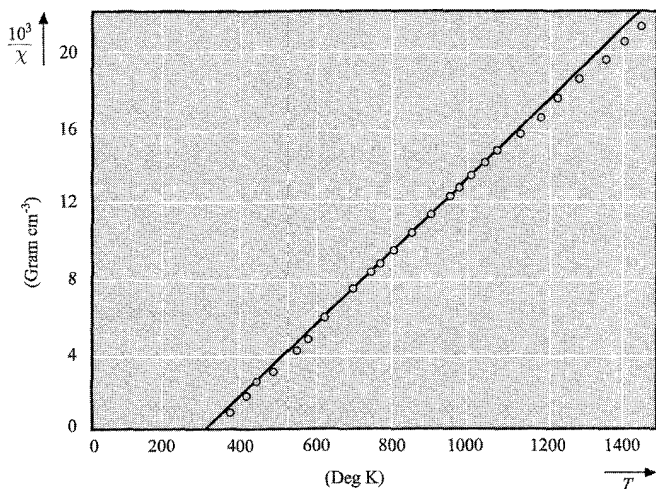
$$\frac{1}{3}(S+1)\eta = \frac{kT}{2nJS} \left(\eta - \frac{g\mu_0 H_0}{kT} \right)$$

با حل این معادله برای η ، با به کار بردن کمیت kT_c که در (۱۳.۷.۱۰) تعریف شده، به دست می‌آید

$$\eta = \frac{g\mu_0 H_0}{k(T - T_c)} \quad (14.7.10)$$

از آنجا، (۱۰.۷.۱۰) می‌انجامد به

$$\bar{M} = \frac{1}{3} N g \mu_0 S(S+1) \eta$$



شکل ۳.۷.۱۰ نمودار χ^{-1} برحسب T برای یک گرم فلز گادولینیم بالای دمای کوری آن. منحنی (بجز اندکی انحراف در دماهای بالاتر) مطابق با آنچه از قانون کوری-ویس ($۱۵.۷.۱۰$) انتظار می‌رود، یک خط راست است. محل برخورد خط با محور دما $T_c = ۳۱۰^\circ \text{K}$ به دست می‌دهد. این فلز در دمای پایین‌تر از ۲۸۹°K فرومغناطیس می‌شود. (داده‌های تجربی از

S. Arajs and R. V. Colvin, J. Appl. Phys., vol, 32 (Suppl.), p. 336 (1961).

در نتیجه

$$\chi \equiv \frac{\bar{M}}{H_0} = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k(T - T_c)} \quad (۱۵.۷.۱۰)$$

پذیرفتاری مغناطیسی N اتم است. این رابطه قانون "کوری-ویس" نامیده می‌شود و با قانون کوری ($۲۲.۸.۷$) به سبب وجود پارامتر T_c در مخرج کسر تفاوت دارد. از آنجا، χ در ($۱۵.۷.۱۰$) هنگامی که $T \rightarrow T_c$ بی‌نهایت می‌شود، یعنی در دمای کوری که در آن ماده فرومغناطیس می‌شود. به صورت تجربی، قانون کوری-ویس در دماهای بالاتر از دمای کوری به خوبی برقرار است. با این همه، دمای T_c در ($۱۵.۷.۱۰$) دقیقاً همان دمای کوری است که در آن ماده فرومغناطیس می‌شود. به علاوه، شکل منحنی مغناطیدگی که از نظریه میدان مولکولی ویس در شکل ۲.۷.۱۰ حساب شده است، به صورت کمی کاملاً صحیح نیست. یکی از جدیدترین اختلافهای این نظریه، رفتار گرمای ویژه در دمای کوری در میدان خارجی صفر است. به صورت تجربی، گرمای ویژه دارای ناپیوستگی بسیار بارزی در آن دماست، که در آن نظریه‌ای که هم‌اکنون مورد بحث قرار گرفت، یک تغییر کمتر ناگهانی را پیش‌بینی می‌کند. وجود این اختلاف، با توجه به تقریبهای بارزی که در این

نظریه ساده به‌کار رفته‌است و همهٔ اسپینها با یک میدان مؤثر میانگین جایگزین شده‌اند و وجود هر نوع افت‌وخیز همبسته در سمتگیری اسپینها نادیده گرفته شده‌است، شگفت‌آور نیست. با این همه، نظریه ساده در ارائهٔ جنبه‌های اصلی فرومغناطیس به طور قابل ملاحظه‌ای موفق بوده‌است. نیاز به گفتن ندارد که روشهای تقریبی دقیقتر پیشنهاد شده‌اند که سازگاری با آزمایش را به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌بخشند.*

پیشنهاد برای مطالعهٔ بیشتر

جامدات

- C. Kittel: "Introduction to Solid State Physics," 2d ed., chaps. 5 and 6, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956.
 J. F. Lee, F. W. Sears, and D. L. Turcotte: "Statistical Thermodynamics," chap. 12, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963.
 R. Becker: "Theorie der Wärme," chap. 5, Springer-Verlag, Berlin, 1955. (In German.)
 M. Blackman: "The Specific Heats of Solids," in "Handbuch der Physik," vol. 7/1, pp. 325-382, Springer-Verlag, Berlin, 1955. (In English.)
 (The last two references give more detailed discussions of lattice vibrations.)

گازهای غیرایده‌آل

- T. L. Hill: "An Introduction to Statistical Thermodynamics," chaps. 15 and 16, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1960.
 ———: "Statistical Mechanics," chap. 5, McGraw-Hill Book Company, New York, 1956. (An advanced discussion.)
 N. G. Van Kampen: *Physica*, vol. 27, p. 783 (1961). (Simple derivation of the virial expansion.)
 R. Brout: *Phys. Rev.*, vol. 115, p. 824 (1959). (An alternative moderately simple derivation of the virial expansion.)

فرومغناطیس

- C. Kittel: "Introduction to Solid State Physics," 2d ed., chap. 15, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956. (A simple discussion, including domain formation.)
 G. H. Wannier: "Elements of Solid State Theory," chap. 4, Cambridge University Press, 1959. (The Ising model and other cooperative phenomena.)
 P. R. Weiss: *Phys. Rev.*, vol. 74, p. 1493 (1948). (Improved approximation method for treatment of ferromagnetism.)
 R. Brout: "Phase Transitions," W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965. (A general discussion of types of cooperative behavior leading to various kinds of phase transformations.)

* یکی از ساده‌ترین این روشها موسوم به تقریب بته - پیرلز - ویس (ویس دخیل در اینجا با پیرویس که مفهوم میدان مولکولی را وارد کرده، متفاوت است)، یک تعمیم سرراست از روشی است که در این بخش به‌کار رفت. این تقریب به‌سادگی یک اتم مرکزی و اتمهای مجاور را با دقت بررسی می‌کند و کلیهٔ اتمهای دیگر را با یک میدان مولکولی مؤثر نگاه کنید به

P. R. Weiss, *Phys. Rev.*, vol. 74, p. 1493 (1948)

۱.۱۰ برای امواج شبکه کوانتیده (فوتونها) که در ارتباط با نظریه گرمای ویژه دبی بررسی شد، بسامدهای یک موج در حال انتشار با بردار موج آن k با رابطه $\omega = ck$ مربوط می‌شود، که در آن $\kappa = |k|$ و c سرعت صوت است. از طرف دیگر، در یک جسم جامد فرومغناطیس در دماهای پایین، موجهای کوانتیده مغناطش (موج اسپین) دارای بسامدهای ω هستند که با عدد موجشان با $\omega = Ak^2$ مربوط است که در آن A عدد ثابتی است. در دماهای پایین، بستگی گرمای ویژه را به دما به سبب چنین موجهای اسپین به دست آورید.

۲.۱۰ تقریب دبی را برای یافتن توابع ترمودینامیکی زیر برای یک جسم جامد برحسب دمای مطلق T پیدا کنید:

(الف) $\ln Z$ که در آن Z تابع پارش است.

(ب) انرژی میانگین \bar{E}

(ج) آنتروپی S

پاسخ خود را برحسب این تابع بیان کنید.

$$D(y) \equiv \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

و برحسب دمای دبی $\Theta_D = \hbar\omega_{\max}/k$

۳.۱۰ تابع $D(y)$ را در حدودی که $y \gg 1$ و $y \ll 1$ است برآورد کنید. این نتایج را برای بیان تابعهای ترمودینامیکی $\ln Z$ و \bar{E} و S که در مسئله قبل حساب شد در موارد حدی هنگامی که $T \ll \Theta_D$ و $T \gg \Theta_D$ است، حساب کنید.

۴.۱۰ در عبارت انرژی E (۱۳.۱.۱۰) هم η و هم بسامدهای مد بهنجار، به طور کلی به حجم V جسم جامد بستگی دارد. تقریب دبی را برای یافتن معادله حالت جسم جامد به کار برید؛ یعنی \bar{p} را به صورت تابعی از V و T بیابید. چه موارد حدی هنگامی که $T \ll \Theta_D$ و هنگامی که $T \gg \Theta_D$ معتبر هستند؟ پاسخ خود را برحسب این کمیت زیر بیان کنید

$$\gamma \equiv -\frac{V}{\Theta_D} \frac{d\Theta_D}{dV}$$

۵.۱۰ فرض کنید که γ مقدار ثابتی مستقل از دما (موسوم به ثابت گرونایسن) است. نشان دهید که رابطه ضریب انبساط گرمایی α با γ به صورت زیر است

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \kappa \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \kappa \gamma \frac{C_V}{V}$$

که در آن C_V گرمای ویژه جسم جامد و κ تراکم‌پذیری آن است.

۶.۱۰ وقتی که الکترون در مولکول حرکت می‌کند، در هر لحظه زمانی فاصله‌ای میان بار مثبت و منفی در مولکول وجود دارد. بنابراین، مولکول دارای یک دوقطبی الکتریکی p_1 است که برحسب زمان تغییر می‌کند.

(الف) چگونه میدان الکتریکی حاصل از این دوقطبی با فاصله R از مولکول تغییر می‌کند؟ (در اینجا R به مراتب بزرگتر از قطر مولکولی است.)

(ب) اگر مولکول دیگر با قطبش‌پذیری α در فاصله R از مولکول اول قرار گرفته باشد، چگونه گشتاور دوقطبی p_2 در این مولکول به وسیله گشتاور دوقطبی اول در فاصله R القا می‌شود؟

(ج) انرژی برهم‌کنش میان p_1 و p_2 چه رابطه‌ای با R دارد؟ نشان دهید که این برهم‌کنش وابستگی "پتانسیل واندروالس" به فاصله است، یعنی بخش بلندبرد پتانسیل ندارد. چون:

۷.۱۰ نشان دهید که آنتروپی مولی یک گاز غیرکامل کلاسیک تک‌اتمی در دمای مطلق T با یک چگالی متناظر n اتم در واحد حجم را می‌توان در تقریب نخست بدین صورت نوشت

$$S(T, n) = S_0(T, n) + A(T)n$$

که در آن $S_0(T, n)$ آنتروپی گاز در این دما و چگالی است اگر کامل می‌بود (یعنی، اگر پتانسیل میان مولکولی $u(R) = 0$ بود). نشان دهید که $A(T)$ همیشه منفی است (همان‌طور که انتظار می‌رود، زیرا همبستگی باید درجه کاتورگی گاز را کاهش دهد) و عبارت صریحی برای $A(T)$ برحسب u بیابید.

۸.۱۰ یک لایه سطحی جذب‌کننده به مساحت A شامل N اتم است که آزادانه بر روی سطح حرکت می‌کنند و می‌توان آنها را یک گاز کلاسیک دوبعدی در نظر گرفت. آنها با یکدیگر، طبق یک پتانسیل $u(R)$ که تنها به فاصله متقابلشان R بستگی دارد، با یکدیگر برهم‌کنش می‌کنند. فشار لایه، یعنی نیروی میانگین به ازای واحد طول این گاز را (تا جمله‌ای شامل دومین ضریب ویریال) بیابید.

۹.۱۰ مجموعه‌ای از N اتم مغناطیسی را در نبود یک میدان خارجی در نظر بگیرید و به وسیله هامیلتونی $(5.6.10)$ توصیف کنید. این مسئله را با تقریب ساده میدان مولکولی ویس بررسی کنید. (الف) رفتار انرژی میانگین این دستگاه را در موارد حدی هنگامی که $T \ll T_c$ ، هنگامی که $T \approx T_c$ و هنگامی که $T \gg T_c$ است، حساب کنید. در اینجا T_c معرف دمای کوری است.

(ب) رفتار گرمای ویژه را در همان سه دمای حدی حساب کنید.

(ج) نموداری را رسم کنید که وابستگی گرمای ویژه این دستگاه به دما را به طور تقریبی نشان

مغناطیس و دماهای پایین

برهم‌کنشهای مغناطیسی در بسیاری از مباحث فیزیکی حائز اهمیت قابل ملاحظه‌ای است؛ این برهم‌کنشها در مطالعهٔ ماده در دماهای پایین اهمیت خاصی دارد و امکان رسیدن به دماهای فوق‌العاده کم را نیز فراهم می‌سازد. بنابراین، قبل از ترک موضوع دستگاههای در تعادل گرمایی، به‌کاربرد ایده‌های ترمودینامیکی به این مباحث می‌پردازیم.

مطالعهٔ یک دستگاه ماکروسکوپی در دماهای بسیار پایین، امکان بررسی این دستگاه در حالت پایه و حالت‌های کوانتومی بسیار نزدیک به آن را فراهم می‌سازد. در این صورت، تعداد این حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه یا آنتروپی متناظرشان، کاملاً کم است. بنابراین دستگاه کاتورگی بسیار کمتر با درجهٔ نظم بسیار بیشتری را نسبت به دماهای بالا از خود نشان می‌دهد. بدین ترتیب، وضعیت دمای پایین با یک سادگی بنیادی* و این امکان مشخص می‌شود که برخی از دستگاهها بتوانند به‌طور چشمگیری درجهٔ بالایی از نظم را در یک مقیاس ماکروسکوپی به نمایش بگذارند. مثالی از این نظم را دستگاهی از اسپینها که کلیهٔ آنها در دماهای به اندازهٔ کافی پایین، در یک ردیف موازی یکدیگر قرار گرفته و در نتیجه باعث فرومغناطیس شده‌اند، فراهم می‌سازد. مثال جالب‌تر را هلیوم مایع ارائه می‌کند

* لااقل این سادگی به‌طور اصولی وجود دارد، زیرا کار درک سرشت حالت پایه در دستگاه بس ذره‌ای گاهی می‌تواند با سادگی فاصلهٔ بسیار داشته باشد.

که تا صفر مطلق مایع می ماند (به شرطی که فشار آن تا بالاتر از ۲۵ اتمسفر نشود). پایین تر از یک دمای بحرانی 2.18 K (موسوم به "نقطه لاند") این مایع "ابرشاره" می شود؛ در این صورت، مایع جریان کاملاً بدون اصطکاک را از خود نشان می دهد و می تواند از سوراخهای فوق العاده ریز با راحتی تمام عبور کند. مجموعه جالب مثالهای دیگر را فلزهای زیادی ارائه می کنند (مثل سرب و قلع) که پایین تر از دماهای بحرانی کاملاً مشخص، "ابررسانده" می شوند. در این صورت، الکترونهای رسانش این فلزات جریان کاملاً بدون اصطکاک از خود نشان می دهند با این نتیجه که فلزات رساناهای کامل الکتریسیته می شوند (با مقاومت ویژه الکتریکی dc دقیقاً صفر) و ویژگیهای مغناطیسی شگفت آوری را از خود نشان می دهند. خوانندگان علاقه مند می توانند به مراجع پایان این فصل، برای بحثهای تفصیلی این ویژگیهای جالب، مراجعه کنند. با این همه، ملاحظات قبل باید برای نشان دادن اینکه حوزه فیزیک دمای پایین، حوزه فعال کاملاً توسعه یافته برای پژوهشهای کنونی است کافی باشد.

کنجکاو در مورد اینکه یک جسم ماکروسکوپی در عمل چقدر به حالت پایه اش نزدیک می شود، یعنی تا چه دمای مطلق پایینی می توان آن را سرد کرد، مفید است. روش کار عایق بندی دستگاه در دمای پایین از دمای متعارفی محیط با محصور ساختن آن در یک "ظرف دوثر" است. (این یک ظرف شیشه ای یا فلزی است که با جداره دولایه، عایق بندی گرمایی آن را فراهم می سازد؛ خلا میان این دو دیواره رسانش گرما توسط گاز باقی مانده را به حداقل می رساند و صیقلی کردن مناسب دیواره ها ورود گرمای به واسطه تابش را حداقل می کند)* هلیوم گازی است که در پایین ترین دمای 2.2 K در فشار جو مایع می شود. دمای مایع را می توان به سادگی با تخلیه بخار بالای آن و در نتیجه کاهش فشار آن، تا حد ممکن**، به آسانی تا حدود 1 K کم کرد. با روشهای جدید می توان هر ماده را در یک حمام گرمای شامل هلیوم مایع غوطه ور و آن را به سادگی به دمای 1 K رساند. با به کار بردن He^3 مایعی کاملاً شامل ایزوتوپ کمیاب He^3 (که معمولاً کمتر از یک جزء در 10^6 از هلیوم عادی را تشکیل می دهد که تقریباً به طور کامل متشکل از He^4 است) می توان با بهره گیری از روشهای مشابه دما را نسبتاً سریع به 30 mK رساند. کوشش بیشتر و روشهای متفاوتی برای کار کردن در دماهای باز هم پایین تر، لازم است. با به کار بردن روشی که مستلزم انجام کار مغناطیسی توسط دستگاهی از اسپنهای با انزوای گرمایی است (و در بخش ۲.۱۱ بررسی خواهد شد) می توان به دماهای پایینی همچون 1 mK یا حتی 10^{-6} K رسید. گسترش این روش حتی رسیدن به 10^{-6} K را امکان پذیر کرده است! بعد از ملاحظات در مورد فیزیک دمای پایین و پاره ای از ارتباطهای آن با مغناطیس، آماده ایم

* یک فلاسک معمولی مثال آشنایی از ظرف دوثر است.

** اصول این روش برای هر کوهنورد بلند پرواز که در فضای آزاد آشیزی کرده است باید آشنا باشد. نقطه جوش آب در قله کوه به سبب کاهش فشار جو، به پایین ترین از آن در سطح دریا کاهش می یابد.

تا به بحث خاص دربارهٔ دستگاههای مغناطیسی بپردازیم. هر موضوعی که با الکترومغناطیس سروکار داشته باشد، فوراً به مسئلهٔ انتخاب یکاها می‌انجامد. چون به بحث مسائل در فیزیک به جای مهندسی برق می‌پردازیم، یکاهایی را به‌کار خواهیم برد که فعلاً در جمله‌های فیزیک کلیهٔ کشورها به‌کار می‌روند، یعنی یکاهای cgs گاوسی. یادآور می‌شود که در این یکاها، کلیهٔ کمیت‌های الکتریکی (از قبیل جریان و ولتاژ) با یکاهای الکتروستاتیک اندازه‌گیری می‌شوند، در حالی‌که کمیت‌های مغناطیسی (از قبیل میدان مغناطیسی یا مغناطیدگی) برحسب گاوس اندازه‌گیری می‌شوند.

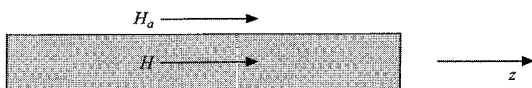
۱.۱۱ کار مغناطیسی

دستگاهی به حجم V را در میدان اعمال‌شدهٔ خارجی H_a در نظر می‌گیریم. برای مثال، دستگاه می‌تواند نمونه‌ای متشکل از یک جامد مغناطیسی باشد. برای اجتناب از پیچیدگیهای غیرآموزنده و مسائل مربوط به جزئیات در حوزهٔ الکترومغناطیس، توجه خود را به یک وضعیت فیزیکی ساده متمرکز می‌کنیم. فرض می‌کنیم که میدان اعمال‌شدهٔ خارجی H_a ، حتی هنگامی‌که برحسب مکان تغییر می‌کند، در حجم نمونهٔ نسبتاً کوچک، اصولاً یکنواخت است. به‌علاوه، فرض می‌کنیم که نمونه به شکل استوانه‌ای است که در مقایسه با ابعاد سطح مقطع آن، بسیار دراز است و همواره موازی با جهت H_a باقی می‌ماند. در این صورت گشتاور مغناطیسی میانگین به ازای واحد حجم $\bar{M} = \bar{M}/V$ در سراسر نمونه اصولاً یکنواخت و موازی با H_a است. (این ویژگیها برای هر نمونهٔ بیضوی نیز صادق است.) علاوه بر آن، اگر H میدان مغناطیسی در داخل نمونه باشد، با توجه به شرط مرزی که مؤلفه‌های مماسی H باید پیوسته باشند، $H = H_a$ است. همین‌طور یادآور می‌شود که به‌طور کلی، رابطهٔ القای مغناطیسی B با H به‌صورت زیر است

$$B = H + 4\pi\bar{M}. \quad (۱.۱.۱۱)$$

خارج از نمونه که $\bar{M} = 0$ است. پذیرفتاری مغناطیسی χ به ازای واحد حجم با نسبت $\chi \equiv \bar{M}/H$ تعریف می‌شود و در نتیجه (۱.۱.۱۱) را می‌توان چنین نیز نوشت:

$$B = \mu' H = (1 + 4\pi\chi)H \quad (۲.۱.۱۱)$$



شکل ۱.۱.۱۱ یک نمونهٔ استوانه‌ای طویل در حضور میدان مغناطیسی اعمال‌شدهٔ خارجی H_a . در اینجا $H = H_a$ و $\bar{M} = \chi H$ است.

که در آن μ' تراوایی مغناطیسی نمونه است.

نقطه شروع در به‌کارگیری استدلالهای ماکروسکوپی ترمودینامیک آماری به چنین دستگاه مغناطیسی باز رابطه آشنای (۶.۹.۳) است

$$\bar{d}Q = T dS = d\bar{E} + \bar{d}W \quad (3.1.11)$$

که برای هر فرایند شبه‌ایستا معتبر است. در اینجا دستگاه به‌طور کلی با دو پارامتر خارجی، حجم V و میدان مغناطیسی اعمال‌شده H_a ، مشخص می‌شود. بنابراین کار کل $\bar{d}W$ که دستگاه انجام می‌دهد نه تنها شامل کار مکانیکی $\bar{p} dV$ انجام‌شده به وسیله فشار در تغییر حجم dV است، بلکه شامل کار مغناطیسی $\bar{d}W^{(m)}$ مربوط به تغییر H_a نیز می‌شود. ما برای به‌دست آوردن عبارتی برای این کار مغناطیسی اقدام خواهیم کرد.

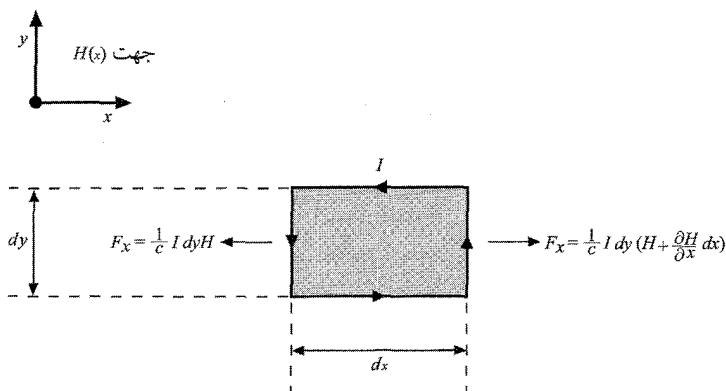
برای ساده نگه‌داشتن هندسی، مسئله را یک‌بعدی می‌گیریم و فرض می‌کنیم که میدان مغناطیسی اعمال‌شده H_a در جهت z و نمونه استوانه‌ای همیشه موازی با این جهت است. بنابراین میدان مغناطیسی H در داخل نمونه (و گشتاور مغناطیسی آن \bar{M}) نیز در جهت z قرار دارند و $H = H_a$ است. سپس فرض کنید که نمونه در یک حالت خاص r با گشتاور مغناطیسی کل M_r است. و اینکه میدان مغناطیسی خارجی $H = H_a$ در محل نمونه به آرامی و به مقدار کم تغییر کرده‌است. کاری که در این فرایند انجام شده نمی‌تواند، به چگونگی تغییر میدان بستگی داشته باشد. بنابراین، فرض کنید که اندازه میدان اعمال‌شده در فضا کاملاً یکنواخت نیست، ولی در بی‌نهایت صفر می‌شود و به تدریج تغییر می‌کند به گونه‌ای که به مقدار H_a در ناحیه تجربی مورد نظر می‌رسد. در این صورت، میدان مغناطیسی نیرویی بر نمونه وارد می‌کند که دارای مؤلفه‌ای در جهت x برابر با $F_x = M_r(\partial H/\partial x)$ است (شکل ۲.۱.۱۱). اکنون میدان مغناطیسی در محل نمونه می‌تواند، با حرکت آهسته آن از محل x که در آن $H = H(x)$ است تا یک محل مجاور $x + dx$ که در آن $H = H(x + dx)$ است، تغییر کند. در این فرایند بر نمونه یک نیروی $-F_x$ در جهت x وارد می‌شود که باید بر روی آن مقداری کار $\bar{d}W_r^{(m)}$ را انجام دهد که صرف افزایش انرژی نمونه در این حالت به مقدار dE_r می‌شود. از آنجا،

$$\bar{d}W_r^{(m)} = dE_r = (-F_x)dx = \left(-M_r \frac{\partial H}{\partial x}\right) dx$$

یا*

$$\bar{d}W_r^{(m)} = dE_r = -M_r dH \quad (4.1.11)$$

* توجه شود که این عبارت نتیجه شناخته‌شده $E_r = -M_r H$ را برای انرژی یک گشتاور مغناطیسی با اندازه ثابت در یک میدان خارجی H توجیه می‌کند.



شکل ۲.۱.۱۱ نمودار نمایانگر نیرویی که یک میدان مغناطیسی H بر روی یک گشتاور مغناطیسی نشان داده شد که با یک حلقه کوچک مستطیلی جریان وارد می‌کند. یک مؤلفه x نیرو وجود دارد که با $F_x = c^{-1} I dy (\partial H / \partial x) dx = M (\partial H / \partial x)$ داده می‌شود که در آن I جریان و $M \equiv c^{-1} I (dx dy)$ گشتاور مغناطیسی حلقه است. نیروی وارد بر یک نمونه بزرگ را می‌توان برهم‌نهی نیروهای وارد بر بسیاری از این گشتاورهای بی‌نهایت کوچک در نظر گرفت.

از آنجا

$$M_r = -\frac{\partial E_r}{\partial H} \quad (5.1.11)$$

یعنی، گشتاور مغناطیسی "نیروی تعمیم‌یافته" همیوخ میدان مغناطیسی به‌عنوان یک پارامتر خارجی است. در این صورت، با میانگین‌گیری آماری از (۴.۱.۱۱) به روی یک مجموعه آماری در تعادل دستگاهای مشابه، در کار مغناطیسی ماکروسکوپی $dW^{(m)}$ که نمونه در هنگام تغییر میدان به اندازه dH انجام می‌دهد، نتیجه زیر به‌دست می‌آید

$$dW^{(m)} = -\bar{d}\mathcal{W}^{(m)} = \bar{M} dH \quad (6.1.11)$$

که در آن، \bar{M} گشتاور مغناطیسی میانگین کل نمونه است. بنابراین، رابطه اساسی ترمودینامیک (۳.۱.۱۱) را می‌توان به صورت زیر نوشت

►
$$TdS = d\bar{E} + \bar{p}dV + \bar{M}dH \quad (7.1.11)$$

که در آن دو جمله آخر کل کاری را نشان می‌دهد که نمونه در یک فرایند شبه‌ایستای بی‌نهایت کوچک کلی انجام می‌دهد.

رابطه (۷.۱.۱۱) را معمولاً می‌توان به صورتهای گوناگون نوشت. برای مثال، اگر بخواهیم \bar{M} را به جای H به عنوان یک متغیر مستقل در نظر بگیریم، می‌توانیم بنویسیم

$$\bar{M}dH = d(\bar{M}H) - Hd\bar{M}$$

و در نتیجه (۷.۱.۱۱) می‌شود

$$TdS = d\bar{E}^* + \bar{p}dV - Hd\bar{M} \quad (۸.۱.۱۱)$$

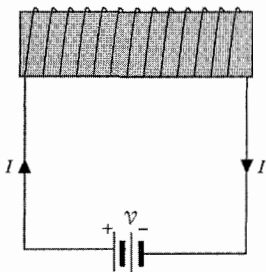
که در آن، $\bar{E}^* \equiv \bar{E} + \bar{M}H$ مانند نوعی آنتالپی است. البته پیامدهای ترمودینامیکی (۸.۱.۱۱) یا (۷.۱.۱۱) هم‌ارز است؛ محتوی اساسی این روابط آن است که هم $d\bar{E}^*$ و هم $d\bar{E}$ دیفرانسیل کامل کمیتهای خوش‌تعریف مشخصه دستگاه ماکروسکوپی هستند.

دیدگاه دیگر روش دیگری برای محاسبه کار مغناطیسی وجود دارد. فرض کنید که نمونه در سیملوله چسبانی قرار دارد که در طول l و مساحت A ی آن با مقدارهای مربوط به نمونه برابر است، به گونه‌ای که $lA = V$ حجم نمونه است. فرض می‌کنیم که سیملوله دارای N دور سیم و مقاومت الکتریکی آن قابل چشمپوشی است. سیملوله را می‌توان، مطابق شکل ۳.۱.۱۱ به یک منبع emf (یعنی یک باتری) وصل کرد. باید منبع emf بر روی دستگاه متشکل از سیملوله و نمونه کار انجام دهد تا میدان مغناطیسی مورد نظر تولید شود. زیرا در کوشش برای تغییر دادن میدان مغناطیسی داخل سیملوله، یک نیروی ضدحرکه \mathcal{V} در داخل سیملوله القا می‌شود. در این صورت، منبع emf باید یک نیروی محرکه القایی \mathcal{V} برای غلبه بر emf القایی، فراهم آورد. اگر جریان در مدار I باشد، کار مغناطیسی $dW^{(m)}$ انجام شده توسط منبع در زمان dt عبارت است از

$$dW^{(m)} = \mathcal{V}I dt \quad (۹.۱.۱۱)$$

I و \mathcal{V} را اکنون برحسب B و H داخل سیملوله بیان می‌کنیم. چون شار مغناطیسی که از هر سیملوله می‌گذرد BA است، بر اندازه emf القایی با توجه به قانون فاراده چنین است

$$\mathcal{V} = \frac{1}{c} N \frac{d}{dt} (AB) \quad (۱۰.۱.۱۱)$$



شکل ۳.۱.۱۱ یک نمونه مغناطیسی که در داخل سیملوله قرار داده شده‌است.

که در آن ثابت c سرعت نور است (چون یکاهای گاوسی به کار رفته‌اند)، B برحسب گاوس و V برحسب ولت بیان شده است. همین‌طور، بنابر قضیهٔ مداری آمپر، H در داخل سیملوله از این رابطه پیروی می‌کند

$$Hl = \frac{\epsilon\pi}{c}(NI) \quad (11.1.11)$$

بنابراین (۹.۱.۱۱) می‌شود

$$dW^{(m)} = \left(\frac{NA}{c} \frac{dB}{dt} \right) \left(\frac{c}{\epsilon\pi N} l H \right) dt = \frac{Al}{\epsilon\pi} H dB$$

یا

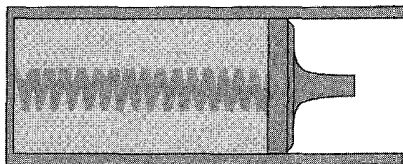
$$dW^{(m)} = \frac{V}{\epsilon\pi} H dB \quad (12.1.11)$$

با به کار بردن (۱.۱.۱۱) و $\bar{M} = V\bar{M}_0$ این رابطه می‌شود

$$dW^{(m)} = \frac{V}{\epsilon\pi} H(dH + \epsilon\pi d\bar{M}_0) = d \left(\frac{\sqrt{H^2}}{\lambda\pi} \right) + H d\bar{M} \quad (13.1.11)$$

این عبارت کار لازم برای مغناطیسی کردن نمونه و برقرار ساختن میدان مغناطیسی است؛ یعنی، این کاری است که روی دستگاه متشکل از نمونه به اضافهٔ میدان مغناطیسی انجام می‌شود. از طرف دیگر، (۶.۱.۱۱) کار انجام شده بر روی نمونه در میدان مغناطیسی مفروضی را نشان می‌دهد، یعنی، کاری است که بر روی دستگاهی تنها شامل نمونه انجام می‌شود. البته می‌توان نمونه به تنهایی و یا نمونه به اضافهٔ میدان الکترومغناطیسی را به عنوان دستگاه مورد توجه، در نظر گرفت.

قیاس زیر می‌تواند وضعیت را روشن کند. یک گاز و یک فنر موجود در استوانه‌ای را مطابق شکل ۴.۱.۱۱ در نظر بگیرید. می‌توان گاز را دستگاه مورد نظر دانست. در این مورد، فنر بخشی از محیط است که می‌تواند بر روی این دستگاه کار انجام دهد. به گونه‌ای دیگر، می‌توان گاز به اضافهٔ فنر را به عنوان دستگاه مورد نظر دانست. در این صورت، انرژی پتانسیل فنر بخشی از انرژی داخلی این دستگاه است.



شکل ۴.۱.۱۱ یک گاز و یک فنر موجود در استوانه که سر آن با یک پیستون متحرک بسته شده است.

اگر این دیدگاه را اختیار کنیم که دستگاه مورد توجه متشکل از نمونه به اضافه میدان است، با به کار بردن (۳.۱.۱۱) برای کار مغناطیسی $dW^{(m)} = -d\bar{W}^{(m)}$ انجام شده توسط این دستگاه، رابطه ترمودینامیکی (۱۳.۱.۱۱) می شود،

$$TdS = d\left(\bar{E}' - \frac{VH^2}{\lambda\pi}\right) + \bar{p}dV - Hd\bar{M} \quad (14.1.11)$$

که در آن \bar{E}' معرف انرژی میانگین این دستگاه است. با قرار دادن $\bar{E}^* = \bar{E}' - VH^2/\lambda\pi$ ، این رابطه با (۸.۱.۱۱) یکی می شود و بنابراین معادل با (۷.۱.۱۱) است. این مطلب به طور صریح نشان می دهد که نتایج ترمودینامیکی بحث ما، بدون توجه به دستگاهی که برای بررسی انتخاب می شود، یکی است.

* گوشزد نشان دادن هم‌ارزی عبارتهای (۶.۱.۱۱) و (۱۳.۱.۱۱) برای کار مغناطیسی، به تفصیل آموزنده است. برای نشان دادن صریح این مطلب، وضعیتی را که در شکل ۳.۱.۱۱ نشان داده شده است، در نظر بگیرید. فرض کنید که کار را با $H = 0$ و یک نمونه مغناطیس نشده با $\bar{M} = 0$ شروع کنیم. در این صورت، کار W را که برای رسیدن به وضعیتی که در آن میدان H_0 و گشتاور مغناطیسی نمونه $\bar{M}(H_0)$ است باید انجام داد، چقدر است؟ با به کار بردن استدلالی که به (۱۳.۱.۱۱) انجامید، به دست می آوریم

$$W = \frac{VH_0^2}{\lambda\pi} + \int_0^{H_0} Hd\bar{M} \quad (15.1.11)$$

اکنون به مسئله از دیدگاه متفاوتی بنگریم. فرض کنید که کار را با $H = 0$ شروع کرده ایم و نمونه با $\bar{M} = 0$ در بی نهایت قرار دارد. در این صورت، وضعیت نهایی می تواند در گامهای زیر به وقوع بپیوندد:

۱. برقرار ساختن میدان H_0 در داخل سیمولوله.
۲. آوردن نمونه از بی نهایت به سیمولوله و مغناطیس کردن آن در این فرایند. این عمل به دو دلیل مستلزم انجام کار است:
- الف. برای جریان ثابت I سیمولوله (یعنی، برای H_0 ثابت)، باید کار انجام داد تا نمونه را در مقابل نیرویی که میدان بر آن وارد می کند، به داخل سیمولوله آورد.
- ب. کاری که باتری برای ثابت نگه داشتن جریان I کار باید انجام دهد هر چند یک

emf توسط یک نمونه مغناطیسی متحرک در سیمولوه تولید می‌شود که شار متغیر در پیچه تولید می‌کند.

بنابر (۱۳.۱.۱۱)، کار انجام شده در مرحله (۱) به‌سادگی عبارت است از

$$\mathcal{W} = \frac{VH_0^2}{8\pi} \quad (۱۶.۱.۱۱)$$

کار انجام شده بر روی نمونه در مرحله (۲ الف) با (۶.۱.۱۱) داده می‌شود به گونه‌ای که

$$\mathcal{W} = - \int_0^{H_0} \bar{M}(H) dH \quad (۱۷.۱.۱۱)$$

سرانجام در مرحله (۲ ب) که در آن $H = H_0$ ثابت نگه داشته می‌شود، کار انجام شده توسط باتری با (۱۲.۱.۱۱) داده می‌شود،

$$\mathcal{W} = \frac{V}{4\pi} H_0 (B_f - B_i) \quad (۱۸.۱.۱۱)$$

که در آن B_i مقدار ابتدایی و B_f مقدار نهایی القای مغناطیسی داخل سیمولوه است. ولی هنگامی که نمونه در ابتدا در بی‌نهایت است، $B_i = H_0$ و هنگامی که سرانجام داخل سیمولوه است، (۱.۱.۱۱) منجر می‌شود به $B_f = H_0 + 4\pi \bar{M}(H_0)/V$. بنابراین (۱۸.۱.۱۱) به صورت زیر درمی‌آید

$$\mathcal{W} = \frac{V}{4\pi} H_0 \frac{4\pi \bar{M}(H_0)}{V} = H_0 \bar{M}(H_0) \quad (۱۹.۱.۱۱)$$

در این صورت، با جمع کردن (۱۶.۱.۱۱)، (۱۷.۱.۱۱) و (۱۹.۱.۱۱) به دست می‌آید

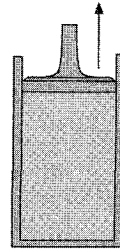
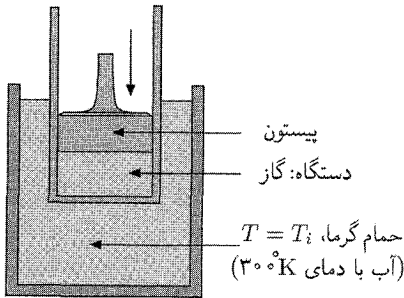
$$\mathcal{W} = \frac{VH_0^2}{8\pi} - \int_0^{H_0} M(H) dH + M(H_0)H_0 \quad (۲۰.۱.۱۱)$$

انتگرال‌گیری جزء به جزء نشان می‌دهد که این رابطه در واقع با (۱۵.۱.۱۱) یکی است.

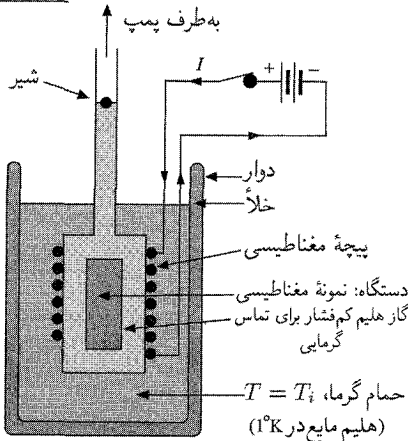
۲.۱۱ خنک‌سازی مغناطیسی

چون می‌توان بر روی یک نمونه، با تغییر میدان مغناطیسی اعمال شده، کار انجام داد، پس با تغییر میدان مغناطیسی می‌توان، یک نمونه دارای عایق‌بندی گرمایی را گرم یا سرد کرد. این روش متداولی برای رسیدن به دماهای بسیار پایین است. سرشت این روش را می‌توان در مقایسه با یک روش مکانیکی

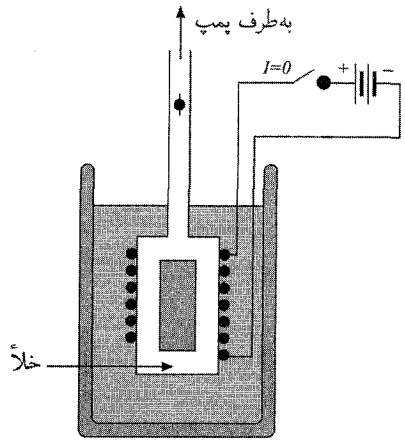
مکانیکی:



مغناطیسی:



الف) کار تکدما



ب) کار بی دررو

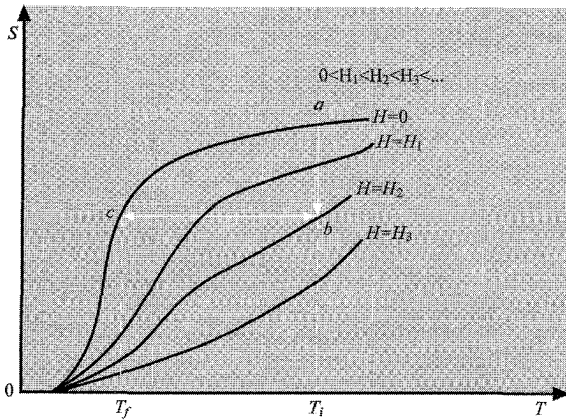
شکل ۱.۲.۱۱ پایین آوردن دمای یک دستگاه با انجام کاری بی دررو. بالا: گازی که در آن کار مکانیکی انجام می شود. پایین: یک نمونه مغناطیسی که بر روی آن کار مغناطیسی انجام می شود.

آسانتر مشابه، روشن کرد. فرض کنید می خواهیم گازی را به وسیله کار مکانیکی سرد کنیم. می توان روشی که در قسمت بالای شکل ۱.۲.۱۱ نمایش داده شده است، عمل کرد. گاز در ابتدا با یک حمام گرمایی در دمای T_i در تماس است، مثلاً یک حمام آبی. اکنون می توان گاز را تا حجم V_f متراکم کرد. در این فرایند بر روی گاز کار انجام می شود، ولی گاز می تواند گرما به حمام بدهد و بنابراین پس از رسیدن به تعادل، در دمای T_i باقی می ماند. سپس گاز به صورت گرمایی عایق بندی می شود (مثلاً با برداشتن حمام آبی) و می گذاریم تا حجم V_f به طور شبه ایستا منبسط شود. در این فرایند بی دررو، گاز با صرف

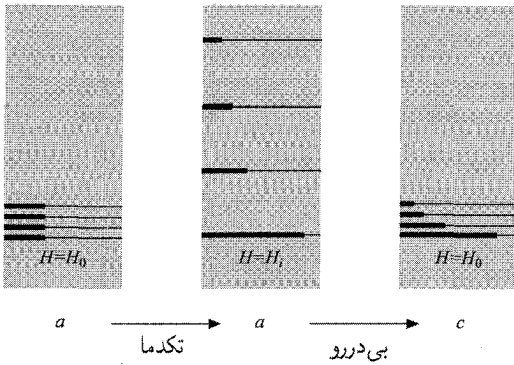
انرژی داخلش کار انجام می‌دهد و در نتیجه دمای آن تا مقدار نهایی T_f کمتر از T_i فرو می‌افتد. روش خنک‌سازی مغناطیسی بسیار شبیه به آن است و در پایین شکل ۲.۲.۱۱ مشاهده می‌شود. دستگاه مورد نظر نمونه‌ای مغناطیسی است که در ابتدا با یک حمام گرما در دمای T_i در تماس گرمایی است. در عمل، این حمام هلیوم مایع در نزدیکی 1°K است و تماس گرمایی نمونه با این حمام، توسط رسانندگی گرمایی از طریق مقداری گاز هلیوم در فشار پایین برقرار می‌شود. اکنون می‌توان یک میدان مغناطیسی را برقرار کرد تا به مقداری چون H_i برسد. در این فرایند، نمونه مغناطیسی شده و کار انجام می‌شود ولی نمونه می‌تواند به حمام گرما بدهد و در نتیجه پس از برقراری تعادل در دمای T_i باقی بماند. سپس نمونه به صورت گرمایی عایق‌بندی می‌شود (مثلاً با تخلیه گاز هلیوم که تماس گرمایی با حمام را تأمین می‌کند) و میدان مغناطیسی به طور شبه‌ایستا تا مقدار نهایی H_f (معمولاً $H_f = 0$) کاهش می‌یابد. * در نتیجه این "وامغناطیدگی بی‌درو" دمای نمونه به یک مقدار نهایی T_f کمتر از T_i افت می‌کند. با این روش می‌توان به آسانی به دماهای پایینی چون 1°K رسید. در واقع، دماهای نزدیک به $10^{-6} - 10^{-9} \text{K}$ از بسط این روش، به دست آمده است. اکنون این روش را با تفصیل بیشتری بررسی می‌کنیم تا درایم چگونه کاهش دما رخ می‌دهد. گام نخست، یک فرایند تکدماست: در اینجا دستگاه در دمای ثابت T_i نگهداری می‌شود، در حالی که با تغییر پارامتر خارجی از حالتی ماکروسکوپی چون a به حالت ماکروسکوپی دیگری چون b برده می‌شود. گام دوم یک فرایند بی‌درو است: در اینجا دستگاه به صورت گرمایی منزوی می‌شود و سپس با تغییر پارامتر خارجی، به طور شبه‌ایستا از حالت ماکروسکوپی b به یک حالت ماکروسکوپی c برده می‌شود. بنابراین آنتروپی S دستگاه در مرحله اخیر ثابت باقی می‌ماند. در این صورت، کل روش به مناسبترین وجه، در یک نمودار آنتروپی S بر حسب دمای T نمایش داده می‌شود. چنین نموداری برای یک نمونه پارامغناطیسی به صورت طرح‌وار در شکل ۲.۲.۱۲ نمایش داده شده که در آن پارامتر خارجی با معنی میدان مغناطیسی H است. برای چنین نمونه‌ای آنتروپی S هنگامی کوچکتر می‌شود که گشتاورهای مغناطیسی تک‌تک اتمها تقریباً در یک خط قرار گیرند، زیرا این وضعیت منظمتری است. بدین ترتیب، S با کاهش دما و یا افزایش میدان مغناطیسی H ، کاهش می‌یابد. منحنی S بر حسب T برای مقادیر مختلف H در شکل ۲.۲.۱۱ رسم شده تا بازتابی از این وضعیت باشد. **

* تعادل داخلی معمولاً به اندازه کافی سریع حاصل می‌شود، به گونه‌ای که کاهش یافتن میدان به صفر در چند ثانیه به اندازه کافی کند است تا شبه‌ایستا در نظر گرفته شود.

** در دماهای پایین‌تر از 1°K ، ارتفاعهای شبکه در گرمای ویژه و آنتروپی یک جسم جامد سهم بسیار کمی دارند. در این صورت عملاً کل گرمای ویژه و آنتروپی یک جسم جامد مغناطیسی مربوط به اتمهای مغناطیسی است و در نتیجه به میدان مغناطیسی H بستگی دارد.



شکل ۲.۲.۱۱ رفتار آنتروپی S یک نمونه پارامغناطیسی به صورت تابعی از T برای مقادیر گوناگون میدان مغناطیسی H . فرایند وامغناطیدگی بی درروی $b \rightarrow c$ از میدان ابتدایی $H_i = H_1$ تا میدان نهایی $H_f = 0$ است.



شکل ۳.۲.۱۱ نموداری که اثرهای مغناطیدگی تکدما و وامغناطیدگی بی دررو را برحسب ترازهای انرژی یک تک‌اتم (اسپین $3/2$) نمایش می‌دهد. طول پاره‌خطهای پرننگ معرف تعداد نسبی آنها در حالت‌های مربوط است. این تعداد نسبی در فرایند تکدما تغییر می‌کند، زیرا ضریب بولتزمن با تغییر ترازهای انرژی تغییر می‌کند. تعداد نسبی در فرایند بی دررو، هنگامی که آنتروپی ثابت می‌ماند، تغییر نمی‌کند. چون اختلاف جمعیت‌های نهایی با وجود فاصله‌های کم تراز انرژی بزرگ است، دمای نهایی باید بسیار پایین باشد.

جوهره روش در این نمودار آشکار می‌شود. در گام تکدما $a \rightarrow b$ (که میدان از $H = 0$ به $H = H_1$ در شکل ۲.۲.۱۱ افزایش می‌یابد) پارامتر خارجی به گونه‌ای تغییر می‌کند که آنتروپی دستگاه کاهش یابد، یعنی توزیع چنین دستگانهایی بر روی حالت‌های دست‌یافتنی کمتر کاتوره‌ای می‌شود (شکل ۳.۲.۱۱). در مرحله شبه‌ایستای بی درروی $b \rightarrow c$ (که میدان از $H = H_1$ به $H = 0$ در شکل ۲.۲.۱۱ کاهش می‌یابد) آنتروپی باید بی تغییر بماند. بنابراین، از شکل ۲.۲.۱۱

دیده می‌شود که دمای نهایی T_f که دستگاه بدان دست می‌یابد، باید کمتر از دمای ابتدایی T_i آن باشد. به بیان دیگر، در این فرایند بی‌دررو پارامتر خارجی چنان تغییر می‌کند که کاتورگی توزیع دستگاه بر روی حالت‌های ممکن افزایش یابد تا دمای آن یکسان بماند. اما چون درجهٔ نظم در میان حالتها باید در این فرایند بی‌تغییر بماند، دمای دستگاه باید یک کاهش جبران‌کننده‌ای را متحمل شود (شکل ۳.۲.۱۱).

اگر آنتروپی $S = S(T, H)$ برحسب T و H معلوم باشد، یعنی اگر یک نمودار کمی از نوع شکل ۲.۲.۱۱ داشته باشیم، در این صورت می‌توان فوراً دمای نهایی T_f حاصل را تعیین کرد اگر کار را در دمای T_i در یک میدان H_i شروع کنیم و میدان به صورت بی‌دررو تا مقدار نهایی H_f کاهش یابد. ثابت بودن آنتروپی ایجاب می‌کند که

$$S(T_f, H_f) = S(T_i, H_i) \quad (۱.۲.۱۱)$$

و این رابطه دمای مجهول T_f را تعیین می‌کند.

نخست موردی را در نظر بگیرید که برهم‌کنش متقابل میان اتم‌های مغناطیسی در جسم جامد را بتوان ناچیز در نظر گرفت. در این صورت، تنها پارامتر با معنای مسئله نسبت $\mu H/kT$ انرژی مغناطیسی μH یک اتم (با گشتاور مغناطیسی μ) در مقایسه با انرژی گرمایی kT است. بنابراین، تابع پارش و آنتروپی تنها به این نسبت بستگی دارد. (تجزیه و تحلیل بخش ۸.۷ این مطلب را به طور صریح نشان می‌دهد.) بنابراین $S = S(H/T)$ تنها تابعی از H/T است و (۱.۲.۱۱) می‌شود

$$S\left(\frac{H_f}{T_f}\right) = S\left(\frac{H_i}{T_i}\right)$$

در نتیجه

$$\frac{T_f}{T_i} = \frac{H_f}{H_i} \quad \text{یا} \quad \frac{H_f}{T_f} = \frac{H_i}{T_i} \quad (۲.۲.۱۱)$$

در واقع این یک رابطهٔ تقریبی است که مجاز می‌دارد تا دمای T_f را که به عنوان نتیجه‌ای از مغناطیدگی بی‌دررو حاصل می‌شود، پیش‌بینی کرد. با این همه، این رابطه امکان این نتیجه‌گیری را نمی‌دهد که وامغناطیدگی تا $H_f = 0$ امکان رسیدن به $T_f = 0$ را فراهم می‌سازد. دلیل آن این است که فرض اتم‌های متقابلاً بدون برهم‌کنش در دماهای خیلی پایین دیگر وجود ندارد. با دقت بیشتر، باید این واقعیت را در نظر گرفت که علاوه بر میدان به طور خارجی اعمال شدهٔ H_a ، بر هر اتم یک میدان "داخلی" یا "مولکولی" H_m حاصل از اتم‌های مجاور اثر می‌کند. این میدان اگر

به سبب برهم‌کنش دوقطبی - دوقطبی با اتمهای مغناطیسی مجاور که در فاصله r از اتم مفروض قرار دارد باشد، $H_m \approx \mu/r^3$ است. (به‌طور کلی، اگر انرژی میانگین برهم‌کنش میان اتمها ϵ_m باشد، می‌توان H_m را با رابطه $\mu H_m = \epsilon_m$ تعریف کرد.) در این صورت برهم‌کنش متقابل میان اتمها ناچیز است اگر T به اندازه کافی زیاد باشد، به گونه‌ای که $\mu H_m/kT \ll 1$ ، ولی در غیر این صورت مهم می‌شود. در این صورت، اگر هنوز بخواهیم و امغانطیدگی تقریبی را برحسب (۲.۲.۱۱) بدانیم، H_i در این رابطه به‌سادگی میدان به‌کار رفته ابتدایی است، زیرا معمولاً بسیار بزرگتر از H_m است. از طرف دیگر، اگر در کوشش برای رسیدن دماهای بسیار پایین، میدان مغناطیسی به صفر کاهش یابد، میدان نهایی H_f که بر روی هر اتم عمل می‌کند صفر نمی‌شود بلکه برابر با H_m می‌گردد. بنابراین تقریباً داریم

$$\frac{T_f}{T_i} \approx \frac{H_m}{H_i} \quad (3.2.11)$$

بنابراین، برای دست یافتن به دماهای بسیار پایین، لازم است از نمونه‌های مغناطیسی استفاده کنیم که در آنها برهم‌کنش میان اتمها کوچک باشد. بنابراین، بهتر است از نمونه‌های اجسام جامدی استفاده کنیم که غلظت اتمهای مغناطیسی آن خیلی زیاد نباشد. به‌طور نوعی، از نمکهای حاوی یونهای پارامغناطیسی به‌کار می‌رود که توسط بسیاری از اتمهای دیگر از هم جدا شده‌اند. یک مثال، زاج آهن - آلومینیم $(\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ است که شامل یونهای مغناطیسی Fe^{3+} است؛ برهم‌کنش میان این یونها به گونه‌ای است که با شروع از دمای حدود 1°K در یک میدان $H_i \approx 5000$ گاوس، می‌توان به دماهای نهایی حدود 9°K دست یافت. در یک نمک مانند نترات سریم - منیزیم $(\text{Ce}_2\text{Mg}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O})$ ، برهم‌کنشهای داخلی که بر اتمهای مغناطیسی سریم اثر می‌گذارد به‌طور قابل ملاحظه‌ای کوچکتر است، به گونه‌ای که می‌توان در شرایط مشابه به دمای نهایی کمتر از 1°K دست یافت. در کوشش برای کمینه کردن برهم‌کنش اتمهای مغناطیسی می‌توان، کوشید غلظت آنها را، با جایگزینی اتمهای غیر مغناطیسی (مانند Zn) با کسر قابل ملاحظه‌ای اتمهای مغناطیسی (چون آهن) در یک شبکه بلورین، کم کرد. البته، نمی‌توان فرایند کاهش غلظت را زیاد به پیش برد زیرا در این صورت گرمای ویژه وابسته به اتمهای مغناطیسی زیادی کوچک می‌شود. اگر این گرمای ویژه کوچکتر از گرمای ویژه کم ولی متناهی وابسته به ارتعاشهای شبکه شود، در این صورت نمی‌توان دمای نمونه (متشکل از اسپین و شبکه) را تا مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش داد.*

* غیر ممکن است آب یک استخر شنا را به مقدار قابل ملاحظه با تماس آن با یک توپ گلف سرد کرد، مهم نیست توپ گلف چقدر سرد باشد.

درجه‌های آزادی وابسته به سمتگیریهایی ممکن اسپینهای اتمهای مغناطیسی یک "دستگاه اسپینی" را تشکیل می‌دهد که با درجه‌های آزادی حرکت انتقالی کلیه اتمها که "دستگاه شبکه" را تشکیل می‌دهد، در برهم‌کنش گرمایی است. (میان دو دستگاه برهم‌کنش رخ می‌دهد، زیرا حرکت انتقالی اتمهای مغناطیسی میدانهای مغناطیسی افت‌وخیزداری را پدید می‌آورد که می‌توانند جهت گشتاورهای مغناطیسی و اسپینهای وابسته را تغییر دهند.) میدان مغناطیسی خارجی تنها بر روی دستگاه اسپین اثر می‌کند، اما اگر این میدان به سرعت تغییر نکند، شبکه و دستگاههای اسپین، همیشه با یکدیگر در تعادل می‌مانند. از آنجا، دماهای شبکه به همان اندازه کاهش می‌یابد که دستگاه اسپین. به علاوه، گرمای ویژه کل نمونه متشکل از ظرفیتهای گرمایی دستگاه اسپین و شبکه است.

تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی روش‌ها و مغناطیدگی بی‌دررو را که در شکل ۲.۲.۱۱ نمایش داده شده می‌توان، به کمک ملاحظات بسیار شبیه آنچه در بحث اثر ژول-تامسون در بخش ۱۰.۵ به کار رفت، با عبارتهای کلی به راحتی بررسی کرد. حجم V ی نمونه جامد در این آزمایشها، به طور کلی ثابت می‌ماند. در این صورت، تنها کار مغناطیسی انجام می‌شود و پارامترهای T و H را می‌توان به طور صریح کاملاً حالت ماکروسکوپی به حساب آورد. آنتروپی $S(T, H)$ در جریان و مغناطیدگی بی‌درروی شبه‌ایستا ثابت می‌ماند. در این صورت تغییر میدان dH در این فرایند با تغییر دمای dT متناظر با این شرط مربوط می‌شود

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = 0 \quad (۴.۲.۱۱)$$

یا

$$\frac{dT}{dH} = \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H} \quad (۵.۲.۱۱)$$

اما،

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = C_H(T, H) \quad (۶.۲.۱۱)$$

گرمای ویژه نمونه است که در شرایط ثابت بودن میدان مغناطیسی اندازه‌گیری شده است. برای ساده‌کردن صورت کسر در (۵.۲.۱۱) می‌توان رابطه اساسی ترمودینامیک (۷.۲.۱۱) را با $dV = 0$

به کار برد:

$$d\bar{E} = TdS - \bar{M}dH \quad (۷.۲.۱۱)$$

در اینجا زوج متغیر (T, S) و (\bar{M}, H) در طرف راست وجود دارد و $(\partial S/\partial H)_T$ مشتقی از متغیری از یک زوج نسبت به متغیری از زوج دیگر است. بنابراین، (۷.۲.۱۱) فوراً رابطهٔ ماکسولی از این نوع مطرح می‌کند

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{M}}{\partial T}\right)_H \quad (۸.۲.۱۱)$$

اثبات دقیق با نوشتن (۷.۲.۱۱) به صورت زیر به دست می‌آید

$$dF = -SdT - \bar{M}dH$$

که در آن $F \equiv \bar{E} - TS$ می‌تواند تابعی از T و H در نظر گرفته شود. رابطهٔ

$$\frac{\partial^2 F}{\partial H \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial H}$$

فوراً (۸.۲.۱۱) را ایجاب می‌کند.

با نوشتن

$$\bar{M} = V\chi H \quad (۹.۲.۱۱)$$

که در آن $\chi = \chi(T, H)$ پذیرفتاری مغناطیسی به ازای واحد حجم است، (۹.۲.۱۱) می‌شود:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{VTH}{C_H} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_H \quad (۱۰.۲.۱۱)$$

از آنجا با دانستن $\chi(T, H)$ (یعنی معادلهٔ حالت مغناطیسی دستگاه) و گرمای ویژه $C_H(T, H)$ برای محاسبهٔ $(\partial T/\partial H)_S$ کفایت می‌کند.

* توجه شود که این مشتق مشابه ضریب ژول - تامسون $(\partial T/\partial p)_H$ تعریف شده با (۸.۱۰.۵) است.

در واقع، بستگی C_H به H را نیز می‌توان با دانستن $\chi(T, H)$ یافت. با روشی مشابه آنچه در (۵.۸.۵) به‌کار رفت، به‌دست می‌آید

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial H}\right)_T \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \right] = T \frac{\partial^2 S}{\partial H \partial T} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial H} \\ &= T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \end{aligned}$$

بنابر (۸.۲.۱۱)، می‌شود،

$$\left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 \bar{M}}{\partial T^2}\right)_H = VT H \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2}\right)_H \quad (۱۱.۲.۱۱)$$

در این صورت، یک انتگرال‌گیری نسبت به H با مقدار ثابت T ، رابطهٔ زیر را به‌دست می‌دهد

$$C_H(T, H) = C_H(T, 0) + VT \int_0^H \left(\frac{\partial^2 \chi(T, H')}{\partial T^2}\right)_H H' dH' \quad (۱۲.۲.۱۱)$$

بنابراین، داشتن گرمای ویژه $C_H(T, 0)$ در میدان مغناطیسی صفر به اضافهٔ $\chi(T, H)$ جهت محاسبهٔ $C_H(T, H)$ برای کلیهٔ میدانهای H و به‌دست آوردن $(\partial T / \partial H)_S$ در (۱۰.۲.۱۱) کافی است.

مثال به‌عنوان یک مورد بسیار خاص، فرض کنید که در گستره‌ای از دما و میدان مغناطیسی، پذیرفتاری مغناطیسی تقریباً از قانون کوری به‌دست می‌آید

$$\chi = \frac{a}{T}$$

که در آن a مقدار ثابتی است. همچنین فرض کنید که نمونه در میدان مغناطیسی صفر دارای همان گرمای ویژه است (عمدتاً مربوط به برهم‌کنش میان اتمهای مغناطیسی) که در این گسترهٔ دما به‌صورت زیر است

$$C_H(T, 0) = \frac{Vb}{T^2}$$

که در آن b یک عدد ثابت دیگر است. در این صورت، با توجه به (۱۲.۲.۱۱) نتیجه می‌شود که

$$C_H(T, H) = \frac{Vb}{T^\gamma} + VT \int_0^H \left(\frac{\gamma a}{T^\gamma} \right) H' dH' = \frac{V}{T^\gamma} (b + aH^\gamma)$$

علاوه بر این، به موجب (۸.۲.۱۱) و (۹.۲.۱۱)،

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = VH \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_H = -\frac{aVH}{T^\gamma}$$

بنابراین، (۴.۲.۱۱) می‌شود

$$dS = 0 = \frac{V}{T^\gamma} (b + aH^\gamma) dT - \frac{aVH}{T^\gamma} dH$$

یا

$$\frac{dT}{T} = \frac{aH dH}{b + aH^\gamma} = \frac{1}{\gamma} d[\ln(b + aH^\gamma)]$$

از آنجا، با انتگرال‌گیری

$$\ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{b + aH_f^\gamma}{b + aH_i^\gamma}$$

یا

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{b + aH_f^\gamma}{b + aH_i^\gamma} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

۳.۱۱ اندازه‌گیری دماهای مطلق بسیار پایین

اندازه‌گیری دمای مطلق در پایین‌تر از 1°K با مشکلاتی همراه است. چون گازها در این دماها به صورت مایع یا جامد چگالیده می‌شوند، دماسنجهای حاوی گازهای کامل قابل استفاده نیستند. رابطه‌های نظری دیگر (برای مثال، قانون کوری که بنابر آن $\chi \propto T^{-1}$ است) می‌تواند در تعیین T مفید باشد، اما گستره اعتبار آنها محدود است. اکنون نشان خواهیم داد که چگونه قانون دوم ترمودینامیک می‌تواند به عنوان مقیاس دمای مطلق در این ناحیه به کار رود.

قبل از پرداختن به این بحث، بد نیست خاطر نشان کنیم که اندازه‌گیریهای واقعی دمای مطلق در این گستره به اندازه کافی در پژوهشهای فیزیک مهم است تا کوشش قابل ملاحظه‌ای را توجیه کند. ابتدا باید به خاطر سپرد که گستره پایین‌تر از 1°K گستره دمای "کوچکی" نیست. آنچه در این پدیده‌های فیزیکی به حساب می‌آید و آنچه در ضریب بولتزمن ظاهر می‌شود، نسبت kT

به انرژیهای بامعنای دستگاههای مورد نظر است. از آنجا، کسر دماست که اهمیت دارد و گستره 1°K تا 10^6 تا 1°K انواعی از پدیده‌هایی فیزیکی را دربر می‌گیرد که با پدیده‌های میان 1°K تا 1000°K قابل مقایسه است. ثانیاً، کلیه پیش‌بینیهای نظری شامل دمای مطلق T است. بنابراین مقایسه‌ای میان نظریه و آزمایش ممکن نخواهد شد اگر نتوان، دمای مطلق را که تجربه خاص در آن تحقق یافته است، تعیین کرد.

اندازه‌گیری یک دما مشکل نیست. تنها باید مانند بخش ۵.۳ یک پارامتر ماکروسکوپی ϑ ی دستگاهی را به‌عنوان پارامتر دماسنجی برگزید، در حالی که کلیه پارامترهای ماکروسکوپی دیگر آن ثابت نگه داشته می‌شود. برای مثال، دستگاهی که به‌عنوان دماسنج به‌کار می‌رود می‌تواند یک جامد پارامغناطیسی باشد که در فشار ثابتی نگه داشته می‌شود. پذیرفتاری مغناطیسی آن را می‌توان با اندازه‌گرفتن القایدگی یک سیمولوله که جسم جامد را احاطه کرده‌است، فوراً تعیین و به‌عنوان پارامتر ترمودینامیکی ϑ ی آن به‌کار برد. این پارامتر ϑ تابع ناشناخته‌ای از دمای مطلق T است، یعنی $\vartheta = \vartheta(T)$. مسئله این است که چگونه معلومات ϑ ی مبتنی بر این دماسنج دلخواه را برای به‌دست آوردن مقدار دمای مطلق T ی متناظر به‌کار برد.

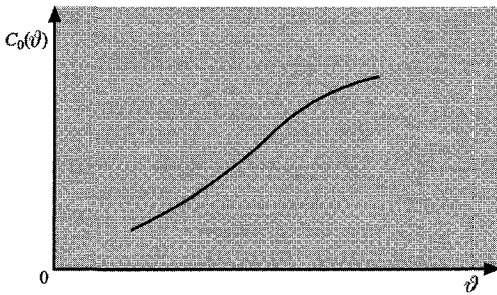
قانون دوم ترمودینامیک رابطه‌ای کلی شامل T است و نقطه شروع بحث را فراهم می‌آورد. این قانون بیان می‌کند که در یک فرایند بی‌نهایت کوچک شبه‌ایستا، گرمای جذب‌شده dQ و تغییر آنتروپی متناظر یک دستگاه با $dS = dQ/T$ ارتباط دارد. از آنجا

$$T = \frac{dQ}{dS} \quad (1.3.11)$$

این رابطه را می‌توان بر دستگاهی اعمال کرد که به‌عنوان دماسنج به‌کار می‌رود. فرض کنید فرایند بی‌نهایت کوچک در نظر گرفته شده در (۱.۳.۱۱) فرایندی است که در آن پارامترهای خارجی دستگاه در آن ثابت نگه‌داشته شده‌اند. به عبارت دقیق‌تر، موردی را در نظر بگیرید که در آن دستگاهی که به‌عنوان دماسنج به‌کار می‌رود یک جامد پارامغناطیسی باشد که در آن میدان مغناطیسی به‌کار رفته H یک پارامتر خارجی بامعنی است. در این صورت، فرایند بی‌نهایت کوچکی که در (۱.۳.۱۱) در نظر گرفته شده فرایندی است که در آن H ثابت نگه‌داشته می‌شود، به گونه‌ای که $H = H_0$ (معمولاً $H_0 = 0$ است). با تقسیم کردن صورت و مخرج (۱.۳.۱۱) بر تغییر $d\vartheta$ ی پارامتر دماسنجی در این فرایند بی‌نهایت کوچک، به‌دست می‌آید،

$$T = \frac{(dQ/d\vartheta)}{(dS/d\vartheta)} \quad (2.3.11)$$

که در آن اندیس صفر نشان می‌دهد که H باید در برآورد این کمیتها در مقدار ثابت H_0 نگه‌داشته شود.



شکل ۱.۳.۱۱ منحنی طرح وار $C_0(\vartheta)$ به صورت تابعی از ϑ .

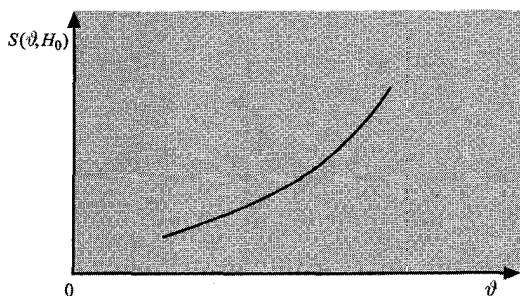
صورت کسر فوراً اندازه‌گیری می‌شود. هنگامی که دستگاه در یک ماکروحالت است که با یک مقدار خاص مشخص می‌شود، میدان ثابت در مقدار $H = H_0$ می‌ماند. سپس مقدار اندک معلوم گرمای dQ به دستگاه داده می‌شود (مثلاً با فرستادن جریانی در یک سیم گرم‌کننده الکتریکی موجود در دستگاه، یا با دانستن آهنگ واپاشی و انرژی آزادشده در هر فروپاشی یک چشمهٔ رادیواکتیو موجود در دستگاه) و نمو $d\vartheta$ حاصل اندازه گرفته می‌شود (مثلاً با اندازه‌گیری تغییر پذیرفتاری مغناطیسی یک نمونه). در این صورت این نسبت محاسبه می‌شود

$$\left(\frac{dQ}{d\vartheta} \right) \equiv C_0(\vartheta) \quad (۳.۳.۱۱)$$

(گرمای ویژه نسبت به ϑ)، که البته به مقدار خاص ϑ که در آن این اندازه‌گیری انجام شده بستگی دارد. می‌توان اندازه‌گیریهای این نوع را برای کل مجموعه‌ای از دماهای ϑ تکرار کرد و با این روش یک منحنی $C_0(\vartheta)$ برحسب ϑ ، از نوعی که در شکل ۱.۳.۱۱ نشان داده شده، به دست آورد.

اکنون توجه خود را به ارزیابی مخرج کسر (۲.۳.۱۱) باز می‌گردانیم. آنتروپی S را می‌توان تابعی از ϑ و H در نظر گرفت، به گونه‌ای که $S = S(\vartheta, H)$. فرض کنید که $S(\vartheta_i, H)$ تابع شناخته شده‌ای از H در دمایی چون $\vartheta = \vartheta_i$ باشد. (این می‌تواند دمای زیادی بالاتر از 1°K باشد که در آن بتوان دماسنج گاز کامل را به کار برد، به طوری که دمای مطلق T_i متناظر با آن معلوم است.) سپس فرض کنید که دستگاه که در ابتدا در $\vartheta = \vartheta_i$ است، به صورت گرمایی عایق‌بندی شود و میدان مغناطیسی به طور شبه‌ایستا از H به H_0 تغییر کند. در این وامغناطیدگی بی‌دررو، آنتروپی بی‌تغییر می‌ماند و در پایان فرایند پارامتر دماسنجی دستگاه به یک مقدار نهایی ϑ می‌رسد که می‌توان آن را اندازه گرفت. در این صورت، آنتروپی نهایی از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$S(\vartheta, H_0) = S(\vartheta_i, H) \quad (۴.۳.۱۱)$$



شکل ۲.۳.۱۱ منحنی طرح‌وار که $S(\vartheta, H_0)$ را به صورت تابعی از ϑ برای مقدار مفروض $H = H_0$ نشان می‌دهد.

این نوع فرایند بی‌دررو را می‌توان همیشه با $\vartheta = \vartheta_i$ ، اما با انواعی از میدانهای اولیه H ، تکرار کرد. بدین ترتیب می‌توان به انواعی از دماهای نهایی در میدان نهایی H_0 رسید. در این صورت مقادیر متناظر $S(\vartheta, H_0)$ با (۴.۳.۱۱) داده می‌شوند. با این روش می‌توان یک منحنی $S(\vartheta, H_0)$ را برحسب ϑ برای مقدار مفروض H_0 تشکیل داد (شکل ۲.۳.۱۱). در این صورت، به کمک این منحنی، می‌توان شیب $(\partial S / \partial \vartheta)$ لازم برای (۲.۳.۱۱) را یافت.

گوشرد در واقع، می‌توان این شیب برحسب $S(\vartheta_i, H)$ را به صورت سراسر تعیین کرد. فرض کنید که وامغناطیدگی از میدان H به یک دمای نهایی متناظر با ϑ بینجامد، در حالی که وامغناطیدگی از میدان اندکی متفاوت $H + dH$ به یک دمای نهایی متناظر با $\vartheta + d\vartheta$ منجر شود. در این صورت از (۴.۳.۱۱) نتیجه می‌گیریم که

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_0 = \frac{S(\vartheta + d\vartheta, H_0) - S(\vartheta, H_0)}{d\vartheta} = \frac{S(\vartheta_i, H + dH) - S(\vartheta_i, H)}{dH}$$

و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_0 = \frac{\partial S(\vartheta_i, H)}{\partial H} \frac{dH}{d\vartheta} \quad (5.3.11)$$

اکنون می‌توان به این پرسش پاسخ داد که با دانستن ϑ ، چگونه دمای T تعیین می‌شود. برای این مقدار ϑ می‌توان شیب $(\partial S / \partial \vartheta)$ منحنی در شکل ۲.۳.۱۱ را یافت. برای این مقدار ϑ ، می‌توان مقدار متناظر $C_0 = (dQ/d\vartheta)$ را از روی منحنی شکل ۱.۳.۱۱ خواند. بنابراین می‌توان (۲.۳.۱۱) را برای محاسبه مقدار دمای مطلق متناظر T به کار برد.

در این بحث، فرض کردیم که $S(\vartheta_i, H)$ برحسب H در دمای مطلق شناخته شده T_i مطابق با $\vartheta = \vartheta_i$ معلوم است. همین‌طور، این موضوع ایجاب می‌کند که $(\partial S / \partial H)_\vartheta$ برای این مقدار

ϑ_i معلوم باشد؛ زیرا در این صورت،

$$S(\vartheta_i, H) = \text{ثابت} + \int_0^H \frac{\partial S(\vartheta_i, H')}{\partial H'} dH' \quad (۶.۳.۱۱)$$

که در آن ثابت مستقل از H است و برای برآورد اختلافهای آنتروپی لازم جهت محاسبه مشتق $(\partial S / \partial \vartheta)$ ، بدون اهمیت است. اما با توجه به (۸.۲.۱۱)، برای $\vartheta = \vartheta_i$ داریم،

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{\vartheta} = \left(\frac{\partial \bar{M}}{\partial T} \right)_H = V H \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_H \quad (۷.۳.۱۱)$$

در نتیجه شناخت پذیرفتاری مغناطیسی χ در حوالی دمای مطلق نسبتاً بالای T_i (که در آن معمولاً از قانون کوری به خوبی پیروی می‌شود) برای فراهم کردن معلومات لازم از $S(\vartheta_i, H)$ که در (۶.۳.۱۱) کافی است.

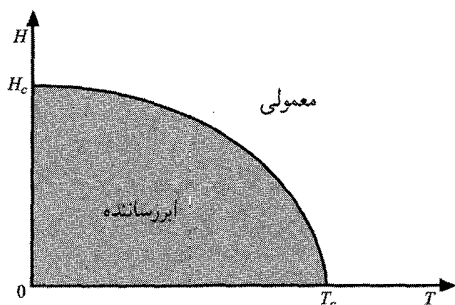
۴.۱۱ ابررسانایی

قبلاً گفتیم که بسیاری از فلزات هنگامی "ابررساننده" می‌شوند که تا دماهای نسبتاً پایین سرد شوند. وقتی چنین فلزی پایین‌تر از یک دمای کاملاً معین T_c ، که به میدان مغناطیسی خارجی H که جسم در آن قرار دارد بستگی دارد، سرد شود، مقاومت الکتریکی فلز ناگهان به صفر فرو می‌افتد. همزمان، جریانهایی در فلز به گونه‌ای برقرار می‌شود که بدون توجه به میدان H به‌کار رفته، القای مغناطیسی B در داخل فلز صفر می‌شود.* این حالت ابررساننده فلز تا زمانی وجود دارد که دما به اندازه کافی پایین و میدان اعمال شده به اندازه کافی کوچک باشد. در غیر این صورت فلز معمولی است. وضع در شکل ۱.۴.۱۱ نشان داده شده است.

به‌عنوان یک مثال واقعی، سرب در میدان به‌کار رفته صفر در یک دمای بحرانی $T_c = ۷.۲^\circ \text{K}$ ابررساننده می‌شود. میدان بحرانی لازم برای از میان بردن این ابررسانایی در حدی که $T \rightarrow 0$ ، $H_c = ۸۰۰$ گاوس است. بدون مقاومت بودن را می‌توان، با برقرارکردن جریانی در یک حلقه فلز ابررساننده و سپس حذف باتری یا هر منبع جریان دیگر، به‌طور مؤثر نشان داد. درمی‌یابیم که حتی بعد از یک سال، جریان الکتریکی بدون کاهش قابل اندازه‌گیری در اندازه آن هنوز برقرار است!

هر چند ابررسانایی را اولین بار کامرلینگ اونس در سال ۱۹۱۱ کشف کرد، تنها در سال ۱۹۵۷ (بعد از سالها کوششهای فراوان) بود که یک نظریه میکروسکوپی موفق از این پدیده جالب، سرانجام

* بحث را به ابررساناهای معروف به "نرم" یا "ابررساناهای نوع اول" محدود می‌کنیم. وضعیت در مورد "ابررساناهای نوع دوم" که اخیراً، در ارتباط با تولید میدانهای مغناطیسی بسیار قوی مورد توجه بسیار قرار گرفته، تا حدی پیچیده‌تر است.



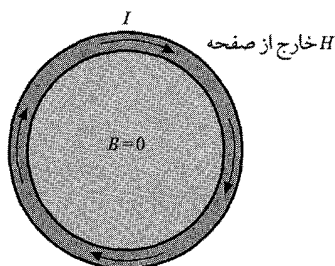
شکل ۱.۴.۱۱ نموداری که حوزه دمای T و میدان مغناطیسی H را که در آن یک فلز ابرساننده است نشان می‌دهد. منحنی که حوزه‌ای را که در آن فلز ابرساننده است از حوزه‌ای که فلز معمولی است جدا می‌کند، منحنی دمای بحرانی است که دماهای بحرانی و میدانهای بحرانی متناظر را معین می‌کند که روی آن گذار فلز از حالت‌های عادی به حالت‌های ابرساننده (و برعکس) روی می‌دهد.

پیشنهاد شد. جوهره تعبیر میکروسکوپی آن است که یک برهم‌کنش بسیار ضعیف میان الکترونهای رسانایی یک فلز، در دماهای بسیار پایین، می‌تواند به حالت‌های کوانتوم مکانیکی بینجامد که با یک حرکت به شدت همبسته همه این الکترونها مشخص می‌شود. نظریه دقیقاً پیچیده است زیرا باید توصیفی کوانتوم مکانیکی از حرکت همبسته تعداد بسیاری ذره تابع آمار فرمی - دیراک، به دست دهد. خواننده برای تفصیل بیشتر به مراجع آخرین فصل مراجعه کند. در این بخش تنها می‌خواهیم از این ویژگی بنیادی استفاده کنیم که

$$B = 0 \quad \text{در داخل فلز ابرساننده.} \quad (۱.۴.۱۱)$$

هر دو حالت عادی و ابرساننده فلز را می‌توان به‌عنوان ماکروحالت‌های ترمودینامیکی خوش تعریف فلز بررسی کرد. گذار از یکی به دیگری کاملاً شبیه تغییر حالت است، مانند تغییر حالت یک مایع و یک جامد. بنابراین گذار ابرسانندگی را می‌توان فوراً با استدلال ترمودینامیکی مشابهی بررسی کرد.

فلزی را به شکل یک استوانه بلند موازی با یک میدان خارجی H ، مطابق شکل ۱.۱.۱۱ در نظر بگیرید. هنگامی که فلز عادی است، با تقریب خوبی گشتاور مغناطیسی آن $\vec{M} = 0$ است، زیرا پذیرفتاری مغناطیسی آن χ بسیار کوچک (از مرتبه 10^{-5}) است. از طرف دیگر، هنگامی که فلز ابرساننده است، ویژگی (۱.۴.۱۱) ایجاب می‌کند که نمونه دارای گشتاور مغناطیسی بزرگی باشد. در واقع، چون H در داخل فلز همان میدان به‌کار رفته است، از (۱.۱.۱۱) نتیجه می‌گیریم



شکل ۲.۴.۱۱ منظره انتهایی یک نمونه ابررساننده استوانه‌ای در یک میدان اعمال شده H . جریان مداری در یک لایه بسیار نازک (با ضخامت حدود 5×10^{-6} cm) اطراف استوانه برقرار می‌شود که میدان $-H$ را در داخل استوانه تولید می‌کند، به گونه‌ای که B را در داخل فلز به صفر کاهش می‌دهد.

که در داخل فلز ابررساننده

$$B = H + 4\pi \frac{\bar{M}}{V} = 0 \quad (2.4.11)$$

بنابراین گشتاور مغناطیسی کل \bar{M}_s نمونه ابررسانا عبارت است از

$$\bar{M}_s = -\frac{V}{4\pi} H \quad (3.4.11)$$

راه سراسرتری برای به دست آوردن این نتیجه وجود دارد. ما دیدگاهی میکروسکوپی را در نظر می‌گیریم، به گونه‌ای که تفاوتی میان B و H وجود نداشته باشد. در این صورت، $B = H$ توسط کل جریانها حاصل می‌شود، هم آنهایی که به طور ماکروسکوپی اعمال شده‌اند و هم جریانهای میکروسکوپی که عامل مغناطیدگی نمونه‌اند. در این صورت، در حضور یک میدان اعمال شده خارجی H ، جریان I باید (در محیط فلز ابررساننده) برقرار شود، اندازه و جهت این جریان به گونه‌ای است که میدان اعمال شده را خنثی می‌کند به طوری که میدان خالص داخل فلز $B = 0$ است. بنا بر قضیه مداری آمپر این جریان I یک میدان H_I پدید می‌آورد که برابر $H_I l = (4\pi/c) I$ است که در آن l طول نمونه است. در این صورت شرط صفر شدن میدان در داخل نمونه می‌شود

$$H + H_I = H + \frac{4\pi}{cl} I = 0$$

بنابراین، شدت جریانی که در محیط نمونه وجود دارد دارای اندازه زیر است

$$I = -\frac{cl}{4\pi} H \quad (4.4.11)$$

اگر نمونه دارای سطح مقطع A باشد، این جریان یک گشتاور مغناطیسی پدید می‌آورد

$$\bar{M}_s \equiv \frac{1}{c} I A = \frac{1}{c} \left(-\frac{cl}{4\pi} H \right) A = -\frac{V}{4\pi} H \quad (5.4.11)$$

که در آن $V = Al$ حجم نمونه است. از آنجا، نتیجه (۳.۴.۱۱) را بازمی‌یابیم.

برای برقراری شدت جریان I یا گشتاور مغناطیسی \bar{M} باید کار انجام داد. چون حجم V نمونه با تقریب عالی بی‌تغییر می‌ماند، در این صورت رابطهٔ بنیادی ترمودینامیک (۷.۱.۱۱) که در مورد نمونه به‌کار می‌رود، به‌سادگی می‌شود

$$dQ = TdS = d\bar{E} + \bar{M}dH \quad (۶.۴.۱۱)$$

چون دمای T (به جای آنتروپی S) متغیر مستقل موجود است، (۶.۴.۱۱) را بدین صورت می‌نویسیم

$$d(TS) - SdT = d\bar{E} + \bar{M}dH$$

یا

$$dF = -SdT - \bar{M}dH \quad (۷.۴.۱۱)$$

که در آن

$$F \equiv \bar{E} - TS \quad (۸.۴.۱۱)$$

یک انرژی آزاد است. در این صورت شرط افزایش آنتروپی برای یک دستگاه منزوی، در قیاس با (۳.۲.۸)، ایجاب می‌کند که

$$Q - T\Delta S \leq 0 \quad \text{یا} \quad \Delta S - \frac{Q}{T} \geq 0 \quad (۹.۴.۱۱)$$

هنگامی که نمونه گرمای Q را از یک منبع گرما در دمای ثابت T جذب می‌کند. اما، اگر میدان مغناطیسی H ثابت نگه‌داشته شود، با توجه به (۶.۴.۱۱) نتیجه می‌گیریم که گرمای Q جذب شده توسط دستگاه به‌سادگی $Q = \Delta\bar{E}$ است. بنابراین (۹.۴.۱۱) نشان می‌دهد هنگامی که دستگاه در دمای ثابت T و میدان مغناطیسی H باشد

$$dF \leq 0 \quad (۱۰.۴.۱۱)$$

یعنی شرط تعادل پایدار همان شرط متداولی است که انرژی آزاد F (۸.۴.۱۱) باید در شرط زیر صدق کند

$$F = \min \quad (۱۱.۴.۱۱)$$

بنابراین، مسئله تعادل میان حالت‌های عادی و ابررسانای یک فلز مانند تغییر حالت‌هایی است که در بخش ۵.۸ بررسی شد. برای برقراری ویژگی کمینه (۱۱.۴.۱۱)، اگر فلز از حالت عادی به حالت ابررسانندگی تبدیل شود، F باید مانا باشد. بنابراین، شرط تعادل میان حالت‌های عادی و ابررسانا در یک دمای T و میدان H مفروض عبارت است از

$$F_n = F_s \quad (۱۲.۴.۱۱)$$

که در آن F_n و F_s به ترتیب انرژی‌های آزاد دو حالت است. از طرف دیگر، اگر $F_n < F_s$ باشد، حالت عادی فلز، حالت پایدارتر است؛ اگر $F_s < F_n$ باشد، حالت ابررسانا، حالت پایدارتر است. شرط (۱۲.۴.۱۱) همه‌جا در طول منحنی تغییر حالت (یعنی، منحنی بحرانی) شکل ۱.۴.۱۱ برقرار است. مانند به‌دست‌آوردن معادله کلاوسیسوس-کلاپیرون (۹.۵.۸)، از به‌کاربردن رابطه (۱۲.۴.۱۱) بر یک نقطه خاص (T, H) بر روی منحنی بحرانی می‌انجامد به

$$F_n(T, H) = F_s(T, H)$$

در یک نقطه مجاور این منحنی دمای بحرانی به‌طور مشابه داریم

$$F_n(T + dT, H + dH) = F_s(T + dT, H + dH)$$

از تفریق دو رابطه، به‌دست می‌آید

$$dF_n = dF_s \quad (۱۳.۴.۱۱)$$

در اینجا dF ، چه در حالت عادی و چه در حالت ابررسانا، با (۷.۴.۱۱) داده می‌شود. بنابراین (۱۳.۴.۱۱) می‌شود

$$-S_n dT - \bar{M}_n dH = -S_s dT - \bar{M}_s dH$$

که در آن اندیس‌های n و s به ترتیب تابع‌هایی را در حالت‌های عادی و ابررسانا نشان می‌دهد. از آنجا،

$$(S_n - S_s) dT = -(\bar{M}_n - \bar{M}_s) dH$$

چون $\bar{M}_n \approx \bar{M}_s$ است، در حالی که \bar{M}_s با (۳.۴.۱۱) داده می‌شود، این معادله می‌شود،

$$S_n - S_s = -\frac{V}{4\pi} H \frac{dH}{dT} \quad (۱۴.۴.۱۱)$$

این رابطه مانند معادله کلاسیوس-کلاپیرون (۹.۵.۸) است؛ این معادله تفاضل آنتروپی را به شیب گذار دما مرتبط می‌سازد.

چون $dH/dT \leq 0$ است، نتیجه می‌گیریم که $S_n \geq S_s$ است. بنابراین، حالت ابرسانایی فلز دارای آنتروپی بیشتر (یعنی، نظم بیشتر) از آنتروپی حالت عادی است. به این تفاضل آنتروپی، گرمای نهان زیر وابسته است،

$$L = T(S_n - S_s) \quad (۱۵.۴.۱۱)$$

که فلز، در تبدیل از حالت ابرسانا به حالت عادی، جذب می‌کند. توجه کنید که $S_n - S_s = 0$ هنگامی که تبدیل در میدان صفر، به گونه‌ای که $H = 0$ باشد به وقوع می‌پیوندد. در این مورد، گرمای نهان مربوط به گذار وجود ندارد. هنگامی که $T \rightarrow 0$ ، قانون سوم ترمودینامیک اقتضا می‌کند که $S_n - S_s \rightarrow 0$. در این صورت گرمای نهایی نیز، هنگامی که $T \rightarrow 0$ ، باید صفر شود. به علاوه، معادله (۱۴.۴.۱۱) ایجاب می‌کند که $(dH/dT) \rightarrow 0$ هنگامی که $T \rightarrow 0$ ؛ یعنی، منحنی گذار در شکل ۱۴.۴.۱۱ باید از $T = 0$ با شیب صفر شروع شود. کلیه این نتیجه‌گیریها با آزمایش سازگار است.

پیشنهاد برای مطالعه بیشتر

کار مغناطیسی

- C. Kittel: "Elementary Statistical Physics," sec. 18, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.
 H. B. Callen: "Thermodynamics," chap. 14 and sec. 4-10, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

مراجع عمومی فیزیک پایین-دما

- D. K. C. MacDonald: "Near Zero," Anchor Books, New York, 1961. (A very elementary survey.)
 M. W. Zemansky: "Heat and Thermodynamics," 4th ed., chap. 16, McGraw-Hill Book Company, New York, 1957.
 K. Mendelssohn: "Cryophysics," Interscience Publishers, New York, 1960.
 L. C. Jackson: "Low-temperature Physics," 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
 C. T. Lane: "Superfluid Physics," McGraw-Hill Book Company, New York, 1962. (Superfluid helium and superconductivity.)
 E. M. Lifshitz: "Superfluidity," *Scientific American*, June, 1958.
 F. Reif: "Superfluidity and Quasi-particles," *Scientific American*, November, 1960. (The last two articles give simple accounts of superfluid liquid helium.)

سرمایش مغناطیسی

- F. E. Simon, N. Kurti, J. F. Allen, and K. Mendelssohn: "Low-temperature Physics," Pergamon Press, London, 1952. (The second chapter, by Kurti, presents a good elementary discussion of adiabatic demagnetization.)
- N. Kurti: *Physics Today*, vol. 13, pp. 26-29, October, 1960. (Popular account describing the attainment of temperatures close to 10^{-6}°K .)

ابرسانشی

- E. A. Lynton: "Superconductivity," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962. (A good modern introduction.)
- J. E. Kunzler and M. Tanenbaum: "Superconducting Magnets," *Scientific American*, June, 1962.
- T. A. Buchhold: "Applications of Superconductivity," *Scientific American*, March, 1960.
- (The last two articles describe practical applications of superconductivity.)

مسائل

۱.۱۱ فرض کنید که انرژی یک دستگاه در حالت r با $E_r(H)$ هنگامی است که دستگاه در یک میدان مغناطیسی H قرار دارد. در این صورت، گشتاور مغناطیسی M_r در این حالت به طور کلی با (۵.۱.۱۱) داده می‌شود و در نتیجه $M_r = -\partial E_r / \partial H$. با بهره‌گیری از این نتیجه نشان دهید، هنگامی که دستگاه در دمای T در تعادل است، گشتاور مغناطیسی میانگین آن با $\bar{M} = \beta^{-1} \partial \ln Z / \partial H$ داده می‌شود که در آن Z تابع پارش این دستگاه است.

۲.۱۱ پذیرفتاری مغناطیسی به ازای واحد حجم یک جامد مغناطیسی با $\chi = A/(T - \theta)$ داده می‌شود که در آن A و θ ثابتهایی مستقل از میدان مغناطیسی هستند. آنتروپی به ازای واحد حجم این جامد چقدر تغییر می‌کند اگر، در دمای T ، میدان مغناطیسی از $H = 0$ به $H = H_0$ افزایش یابد؟

۳.۱۱ پذیرفتاری مغناطیسی به ازای هر مول ماده‌ای شامل اتمهای مغناطیسی برهم‌کنش‌کننده از قانون کوری-وایس $\chi = A/(T - \theta)$ به دست می‌آید که در آن A و θ ثابتهای مستقل از دما و میدان مغناطیسی است. با این همه، پارامتر θ مطابق با رابطه $\theta = \theta_0(1 + \alpha p)$ که در آن θ_0 و α مقدارهای ثابتی است، به فشار p بستگی دارد. تغییر حجم مولی این ماده را هنگامی که، در دما و فشار ثابت، میدان مغناطیسی از $H = 0$ به $H = H_0$ افزایش می‌یابد، حساب کنید.

۴.۱۱ (الف) نشان دهید که برای یک دمای ثابت، آنتروپی یک فلز در هر دو حالت ابررسانندگی و عادی مستقل از میدان مغناطیسی است. (پذیرفتاری مغناطیسی در حالت عادی به صورت ناچیزی کوچک است).

(ب) با داشتن منحنی میدان بحرانی $H = H(T)$ برای یک ابررسانا، عبارتی کلی برای اختلاف $(C_s - C_n)$ میان ظرفیتهای گرمایی در حالت‌های ابررسانندگی و عادی در دمای یکسان T بیابید.

(ج) پاسخ قسمت (ب) برای دمای گذار $T = T_c$ چقدر است؟

۵.۱۱ در این دماهای پایین، رابطه گرمای ویژه C_n در حالت عادی به دما با تقریب خوبی به صورت زیر است

$$C_n = aT + bT^2$$

که در آن a و b ثابت هستند. در حالت ابررسانا ظرفیت گرمایی، هنگامی که $T \rightarrow 0$ ، C_s سریع‌تر از T به صفر میل می‌کند؛ یعنی، $C_n/T \rightarrow 0$ هنگامی که $T \rightarrow 0$. فرض کنید که منحنی میدان بحرانی به شکل سهمی $H = H_c[1 - (T/T_c)^2]$ باشد. رابطه C_s با دما چگونه است؟
۶.۱۱ فلزی را در میدان مغناطیسی صفر و فشار جو در نظر بگیرید. گرمای ویژه در حالت عادی $C_n = \gamma T$ است؛ در حالت ابررسانا به طور تقریبی $C_n = \alpha T^2$ است. در اینجا γ و α ثابت هستند؛ T دمای مطلق است.

(الف) ثابت α را برحسب γ و دمای بحرانی T_c بیان کنید.

(ب) اختلاف میان انرژی داخلی فلز را در حالت‌های عادی و ابررسانا در $T = 0$ بیابید. پاسخ را برحسب γ و T_c بیان کنید.
(به خاطر داشته باشید که آنتروپی حالت‌های عادی و ابررسانا هر دو در $T = 0$ و در $T = T_c$ یکی است.)

۷.۱۱ گرمای ویژه فلز عادی در دمای پایین T با $C_n = \gamma T$ داده می‌شود که در آن γ عدد ثابتی است. اما، اگر فلز پایین‌تر از دمای گذار T_c ابررسانا باشد، در این صورت گرمای ویژه آن در گستره $0 < T < T_c$ به طور تقریبی با رابطه $C_s = \alpha T^2$ داده می‌شود، که در آن α عدد ثابتی است. آنتروپیهای S_n و S_s فلز در حالت‌های عادی و ابررسانا در دمای گذار $T = T_c$ برابر است؛ همچنین از قانون سوم ترمودینامیک نتیجه می‌شود که $S_n = S_s$ است هنگامی که $T \rightarrow 0$. این اطلاعات را برای یافتن رابطه میان C_n و C_s در دمای گذار T_c بیابید.

نظریه جنبشی مقدماتی فرایندهای ترابرد

در فصلهای قبل منحصراً به وضعیتهای تعادل توجه داشتیم. استدلالهای کلی آماری برای بررسی مسائل از این نوع، کاملاً کافی بود و نیازی نبود تا فرایندهای برهم‌کنشی که باعث تعادل می‌شد را به تفصیل بررسی کرد. با این‌همه، بسیاری از مسائل مورد توجه فیزیکی با وضعیتهای غیر تعادلی سروکار دارد. برای مثال، حالتی را در نظر بگیرید که در آن دو انتهای یک میله مسی در دماهای متفاوت قرار دارند. این یک حالت تعادلی نیست، زیرا در این صورت کل میله در دمای یکسانی خواهد بود. برعکس، انرژی به صورت گرما در طول میله از انتهای دارای دمای بالا به انتهای دارای دمای پایین جریان می‌یابد و سرعت انتقال انرژی با "رسانندگی گرمایی" میله مسی اندازه‌گیری می‌شود. بنابراین یک محاسبه از ضریب رسانندگی گرمایی ملاحظات مفصل‌تر از فرایندهای غیر تعادلی را ایجاب می‌کند که به وسیله آن انرژی از یک انتهای میله به انتهای دیگر آن منتقل می‌شود، محاسبه‌های از این نوع می‌تواند کاملاً پیچیده شود، حتی در مورد ساده‌گازهای کامل که در فصلهای آینده بررسی خواهد شد. از این رو بسیار ارزشمند است که روشهای تقریبی ساده‌ای را بسط دهیم تا به شناخت فیزیکی سازوکارهای بنیادی بینجامد که جنبه‌های اصلی پدیده‌ها را با روشی نیمه کمی توضیح می‌دهد و بتواند به بحث دربارهٔ موارد پیچیده‌تر گسترش یابد که در آن روشهای دقیق‌تر به صورت ناامیدکننده‌ای پیچیده می‌شود. در واقع، اغلب دیده می‌شود که محاسبات تقریبی ساده از این

نوع به وابستگی صحیح کلیه پارامترهای با معنی مانند دما و فشار و مقادیر عددی می‌انجامد که با نتیجه‌های دقیق مبتنی بر پاسخ معادله‌های انتگرال - دیفرانسیل پیچیده، بیشتر از پنجاه درصد تفاوت ندارد. بنابراین، این فصل را با بحث درباره برخی از ساده‌ترین روشهای تقریبی، برای بررسی پدیده‌های غیر تعادلی، آغاز خواهیم کرد. هر چند مورد گازهای رقیق را بررسی می‌کنیم، اما همین روشها در کار پیشرفته‌تر، مثل بحث فرایندهای تراپرد در اجسام جامد برحسب "گازهای رقیق" الکترونها، "فونونها" (امواج صوت کوانتیده با ویژگیهای شبه ذره)، یا "مگنونها" (امواج مغناطش کوانتیده)، مفید است.

در یک گاز، مولکولها از طریق برخورد با یکدیگر برهم‌کنش می‌کنند. اگر این گاز در ابتدا در وضعیت تعادل نباشد، این برخوردها مسؤل وضعیت تعادل نهایی نیز هستند که در آن توزیع سرعت ماکسول - بولتزمن حکمفرما می‌شود. موردی بحث خواهد شد که گاز رقیق است. در این صورت مسئله به سبب ویژگیهای زیر، ساده می‌شود:

الف. هر مولکول کسر نسبتاً بزرگی از زمان را دور از مولکولهای دیگر می‌گذراند به گونه‌ای که با آنها برهم‌کنش نمی‌کند. کوتاه سخن، زمان میان دو برخورد از زمان درگیر در برخورد بسیار بزرگتر است.
 ب. احتمال آنکه بیش از دو مولکول در هر زمانی به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک شوند تا با یکدیگر هم‌زمان برهم‌کنش کنند، در مقایسه با احتمال آنکه تنها دو مولکول برای برهم‌کنش به اندازه کافی به هم نزدیک شوند به صورت ناچیزی کوچک است. کوتاه سخن، برخوردهای سه تایی در مقایسه با برخوردهای دوتایی به ندرت رخ می‌دهند. پس، تجزیه و تحلیل برخوردها می‌تواند به مسئله مکانیکی نسبتاً ساده‌تر تنها دو ذره برهم‌کنش کننده، تبدیل می‌شود.

ج. طول موج دو بروی میانگین مولکولها در مقایسه با فاصله میانگین میان مولکولها کوچک است. در این صورت رفتار یک مولکول میان دو برخورد را می‌توان با حرکت بسته موج یا مسیر کلاسیک ذره به خوبی بیان کرد، هر چند شاید محاسبه کوانتوم مکانیکی برای به دست آوردن سطح مقطع موثر توصیف‌کننده برخورد میان دو ذره، ضروری باشد.

سرانجام، بد نیست اظهارنظری بسیار کلی را درباره تفاوت میان تعادل و وضعیتهای حالت پایا اضافه کنیم. می‌گوییم یک دستگاه منزوی در تعادل است هر گاه هیچ یک از پارامترهایش به زمان بستگی نداشته باشد. با این همه، ممکن است یک وضعیت غیر تعادلی نیز وجود داشته باشد که در آن دستگاه A، که منزوی نیست، به طریقی نگهداری می‌شود که کلیه پارامترهای آن مستقل از زمان باشد. در این صورت، دستگاه A "حالت پایا" نامیده می‌شود، ولی این وضعیت تعادل نیست، زیرا دستگاه منزوی مرکب $A^{(e)}$ متشکل از A و محیط اطراف آن در تعادل نیست، یعنی، چون پارامترهای A' برحسب زمان تغییر می‌کنند.

مثال یک میله مسی A را در نظر بگیرید که به دو منبع B_1 و B_2 به دماهای متفاوت T_1 و T_2 متصل است. یک حالت پایا حالتی است که دماهای T_1 و T_2 در دو انتهای میله ثابت نگه داشته شود. مدتی به اندازه کافی طولانی صبر کنیم تا دمای محلی در هر ناحیه به صورت ماکروسکوپی کوچک میله به مقدار ثابت برسد. اگر B_1 و B_2 به اندازه کافی بزرگ باشند، به رغم انتقال گرما از یک منبع به منبع دیگر، T_1 و T_2 بسیار کند تغییر می‌کنند، اما B_1 و B_2 به تحقیق در تعادل نیستند و دماهایشان به تدریج تغییر می‌کند و اگر به مدت به اندازه کافی طولانی برای رسیدن به وضع تعادل نهایی صبر کنیم، برابر می‌شود. همین‌طور، اگر به‌طور دائم بر روی یک منبع کار انجام شود و یخچالی برای منبع دیگر به‌کار ببریم تا دماهای مربوط به آنها به دقت ثابت بماند، محیط A به‌طور قطع، در تعادل نیست.

۱.۱۲ زمان برخورد

مولکولی به سرعت v را در نظر بگیرید. قرار دهید

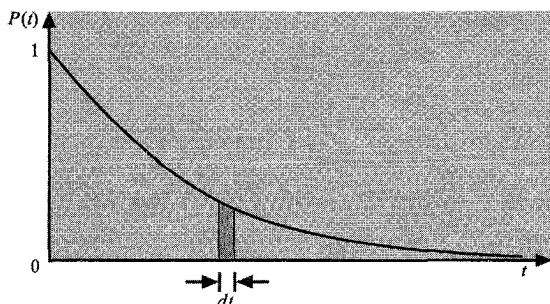
$$P(t) = \text{احتمال آنکه این مولکول در مدت } t \text{ برخوردی نداشته باشد.} \quad (۱.۱.۱۲)$$

البته $P(0) = 1$ است، زیرا مولکول مجالی برای برخورد در زمان $t \rightarrow 0$ ندارد، یعنی، به تحقیق مولکول می‌تواند برای مدتی کوتاه باقی بماند. از طرف دیگر، با افزایش t ، $P(t)$ کاهش می‌یابد، زیرا مولکول دائماً در معرض خطر برخورد است؛ بنابراین، احتمال آنکه در زمان t چنین سرنوشتی نداشته باشد با گذشت زمان کاهش می‌یابد. سرانجام $P(t) \rightarrow 0$ در $t \rightarrow \infty$. (این وضع مانند چیزی است که برای همه ما بسیار آشناست؛ با توجه به اینکه همه ما در معرض بیماری و تصادف هستیم، همگی، دیر یا زود می‌میریم.) نتیجه آنکه نمودار از $P(t)$ برحسب t باید به گونه‌ای باشد که در شکل ۱.۱.۱۲ نشان داده شده است.

برای توصیف برخوردها، قرار دهید

$$w dt = \text{احتمال آنکه مولکولی میان } t \text{ و } t + dt \text{ برخورد کند.} \quad (۲.۱.۱۲)$$

بنابراین، کمیت w احتمال برخورد مولکول در واحد زمان، یا "آهنگ برخورد" است. فرض می‌کنیم که احتمال w از تاریخچه گذشته مولکول مستقل است؛ یعنی، مهم نیست که مولکول آخرین برخورد را کی انجام داده است. با این همه، به‌طور کلی w می‌تواند به سرعت v مولکول خاص مورد نظر بستگی داشته باشد و در نتیجه $w = w(v)$.



شکل ۱.۱.۱۲ احتمال $P(t)$ دوام آوردن بدون تحمل برخورد. ناحیه سایه دار احتمال $\mathcal{P}(t)dt$ یک برخورد را در بازه زمانی میان t و $t + dt$ بعد از دوام آوردن بدون برخورد در زمان t نشان می‌دهد.

با دانستن احتمال برخورد w ، می‌توان احتمال باقی ماندن $P(t)$ را حساب کرد. این کار را می‌توان با توجه به اینکه [احتمال اینکه یک مولکول در زمان $t + dt$ برخورد نکند] باید برابر باشد با [احتمال اینکه مولکول در زمان t بدون برخورد باقی بماند] ضرب در [احتمال آنکه در بازه زمانی بعدی میان t و $t + dt$ برخورد نکند] به صورت نمادین، این گزاره می‌شود

$$P(t + dt) = P(t)(1 - wdt) \quad (3.1.12)$$

بنابراین

$$P(t) + \frac{dP}{dt}dt = P(t) - P(t)wdt$$

یا

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dt} = -w \quad (4.1.12)$$

در فاصله میان برخوردها (یعنی در مدتی در حدود w^{-1}) سرعت v مولکولها اصلاً تغییر نمی‌کند؛ یا اگر مولکول تحت تأثیر نیروهای خارجی مربوط به میدانهای گرانشی یا الکترومغناطیسی باشد، معمولاً سرعت آن در زمان کوتاه w^{-1} تنها مقدار نسبتاً کمی تغییر می‌کند. بنابراین احتمال w را، حتی اگر تابعی از v باشد، معمولاً می‌توان اصولاً ثابتی مستقل از زمان در نظر گرفت. در این صورت، انتگرال‌گیری از (۴.۱.۱۲) بلافاصله می‌دهد

$$\ln P = -wt + \text{ثابت}$$

یا

$$P = Ce^{-wt}$$

در اینجا ثابت انتگرال‌گیری C را می‌توان با این شرط که $P(0) = 1$ است تعیین کرد. از آنجا $C = 1$ به دست می‌آید و

$$\blacktriangleright \quad P(t) = e^{-wt} \quad (5.1.12)$$

در این صورت از ضرب‌کردن (۱.۱.۱۲) در (۲.۱.۱۲) به دست می‌آید

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{P}(t)dt = \text{احتمال آنکه یک مولکول، بعد از دوام آوردن به مدت } t, \\ \text{برخوردی را در بازه زمانی میان } t \text{ و } t + dt \text{ انجام دهد.} \end{aligned} \right\} \quad (6.1.12)$$

از آنجا

$$\blacktriangleright \quad \mathcal{P}(t)dt = e^{-wt} w dt \quad (7.1.12)$$

گوشرد می‌توان $\mathcal{P}(t)dt$ را با این استدلال که باید برابر واحد باشد یا [احتمال دوام آوردن در مدت t] منهای [احتمال دوام آوردن در مدت $t + dt$] یافت. پس

$$\mathcal{P}(t)dt = P(t) - P(t + dt) = -\frac{dP}{dt} dt$$

با به‌کار بردن (۵.۱.۱۲)، دوباره (۷.۱.۱۲) به دست می‌آید

احتمال (۷.۱.۱۲) باید بهنجار شود، بدین معنی که

$$\int_0^{\infty} \mathcal{P}(t)dt = 1 \quad (8.1.12)$$

این رابطه فقط نشان می‌دهد که احتمال اینکه یک مولکول در زمانی برخورد کند، برابر واحد است. در واقع، بنابر (۷.۱.۱۲)، به دست می‌آید

$$\int_0^{\infty} e^{-wt} w dt = \int_0^{\infty} e^{-y} dy = 1$$

در نتیجه شرط بهنجارش (۸.۱.۱۲) تأیید شده است.

فرض کنید $\tau \equiv \bar{t}$ زمان میانگین میان برخوردها باشد. این کمیت "زمان برخورد" یا "زمان

واهلش “مولکول نیز نامیده می‌شود. بنابر (۷.۱.۱۲) می‌توان نوشت

$$\begin{aligned}\tau \equiv \bar{t} &= \int_0^{\infty} \mathcal{P}(t) dt \\ &= \int_0^{\infty} e^{-wt} w dt \\ &= \frac{1}{w} \int_0^{\infty} e^{-y} y dy = \frac{1}{w}\end{aligned}$$

زیرا انتگرال از نوعی است که در (الف ۳.۳) ارزیابی شده است. از آنجا،

$$\tau = \frac{1}{w} \quad (۹.۱.۱۲)$$

و (۷.۱.۱۲) را می‌توان به صورت زیر هم نوشت

$$\mathcal{P}(t) dt = e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} \quad (۱۰.۱.۱۲)$$

چون به طور کلی $w = w(v)$ است، τ می‌تواند به سرعت مولکول v بستگی داشته باشد. فاصله میانگین که این مولکولی میان برخوردها طی می‌کند “مسافت آزاد میانگین” l مولکول نامیده می‌شود. بنابراین داریم،

$$l(v) = v\tau(v) \quad (۱۱.۱.۱۲)$$

در این صورت گاز متشکل از مولکولها را می‌توان با زمان برخورد میانگین، با مسافت آزاد میانگین مولکولهایی که با سرعت \bar{v} حرکت می‌کنند، مشخص کرد.

گوشد اگر w به سرعت v بستگی داشته باشد و کمیت اخیر در زمانهای در حدود w^{-1} به‌طور قابل ملاحظه تغییر کند، w در طرف راست (۴.۱.۱۲) تابعی از زمان می‌شود. در این صورت انتگرال‌گیری، به جای (۷.۱.۱۲)، چنین به‌دست می‌دهد،

$$\mathcal{P}(t) dt = \left\{ \exp \left[- \int_0^t w(t') dt' \right] \right\} w(t) dt \quad (۱۲.۱.۱۲)$$

ملاحظات بر شباهت با بازی شانسی مسئلهٔ برخورد های مولکول که در بندهای قبل فرمولبندی شد شبیه یک بازی شانسی ساده است. مولکول در معرض برخورد شبیه مردی است که دائماً تاسی را می‌ریزد در آن بازی هرگاه انداختن تاس به "رویداد نحس" شش بار بالاترین رقم بینجامد باید صد دلار بدهد. (بازی رولت روسی تعریف شده در مسئلهٔ ۵.۱، می‌تواند مشابه خونبارتری باشد.) قرار دهید

$$p = \text{احتمال آنکه رویداد نحس در یک بار بازی مفروضی رخ دهد.}$$

فرض می‌شود که این احتمال p مستقل از تاریخچهٔ گذشتهٔ وقوع رویداد نحس باشد. در این صورت، احتمال آنکه رویداد نحس در یک بار بازی مفروضی رخ ندهد $q \equiv 1 - p$ احتمال P_n ، n آزمون بدون رویداد نحس چنین داده می‌شود

$$P_n = (1 - p)^n \quad (۱۳.۱.۱۲)$$

در این صورت، احتمال $(1 - p) P_n$ بار آزمون بدون وقوع یک رویداد نحس و سپس وقوع رویداد نحس در آزمون n ام، عبارت است از

$$P_n = (1 - p)^{n-1} p = q^{n-1} p \quad (۱۴.۱.۱۲)$$

این احتمال به خوبی بهنجار شده است به گونه‌ای که احتمال وقوع رویداد نحس در یک زمان برابر واحد است، یعنی

$$\sum_{n=1}^{\infty} P_n = 1 \quad (۱۵.۱.۱۲)$$

می‌توان آن را با به‌کار بردن (۱۴.۱.۱۲) ثابت کرد؛ پس

$$\sum_{n=1}^{\infty} P_n = \sum_{n=1}^{\infty} q^{n-1} p = p(1 + q + q^2 + \dots)$$

با جمع‌زدن سری هندسی، به‌دست می‌آوریم

$$\sum_{n=1}^{\infty} P_n = \frac{p}{1 - q} = \frac{p}{p} = 1$$

تعداد میانگین آزمونها چنین داده می‌شود

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^{\infty} P_n n = \sum_{n=1}^{\infty} q^{n-1} p n = \frac{p}{q} \sum_{n=1}^{\infty} q^n \quad (۱۶.۱.۱۲)$$

با در نظر گرفتن q به عنوان یک پارامتر دلخواه، می توان نوشت

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} q^n n &= q \frac{\partial}{\partial q} \sum_{n=1}^{\infty} q^n \\ &= q \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{q}{1-q} \right) \\ &= q \frac{(1-q) + q}{(1-q)^2} = \frac{q}{(1-q)^2} \end{aligned}$$

بنابراین، با قرار دادن $q = 1 - p$ ، (۱۶.۱.۱۲) می شود

$$\bar{n} = \frac{p}{(1-q)^2} = \frac{p}{p^2} = \frac{1}{p} \quad (17.1.12)$$

همه این نتایج شبیه چیزی است که در بحث دربارهٔ یک مولکول، به دست آمد. برای آنکه تناظر کامل شود، زمان را به بازه های بی نهایت کوچک ثابت به اندازه dt تقسیم کنید. هر یک از این بازه ها "یک بار آزمون" را برای مولکول در بازی شانسی نشان می دهد. البته رویداد نحس یک برخورد است. در این صورت، p بر حسب آهنگ برخورد w (۲۰.۱.۱۲)، چنین داده می شود

$$p = w dt \quad (18.1.12)$$

علاوه بر این، تعداد آزمونهای مربوط به یک مولکول در مدت t چنین داده می شود

$$n = \frac{t}{dt} \quad (19.1.12)$$

توجه شود هنگامی که $dt \rightarrow 0$ و $p \rightarrow 0$ و $n \rightarrow \infty$ به گونه ای که

$$pn = wt \quad (20.1.12)$$

در این صورت، بنابر (۱۳.۱.۱۲) احتمال دوام آوردن چنین داده می شود

$$p(t) = (1-p)^n$$

چون $1 \ll p$ است، این کمیت را می توان به طور تقریبی نوشت،

$$\ln P = n \ln(1-p) \approx -np$$

$$p(t) = e^{-np} = e^{-wt} \quad (21.1.12)$$

که در آن (۲۰.۱.۱۲) به کار رفته است. از آنجا، ما (۵.۱.۱۲) را باز می‌یابیم. همین طور، از (۱۴.۱.۱۲) به دست می‌آید

$$\mathcal{P}(t)dt = (1-p)^{n-1}p = e^{-wt}w dt \quad (22.1.12)$$

که با (۱۷.۱.۱۲) سازگار است. سرانجام (۱۹.۱.۱۲) می‌دهد

$$\bar{t} = \bar{n}dt$$

که بنابراین (۱۷.۱.۱۲) می‌شود

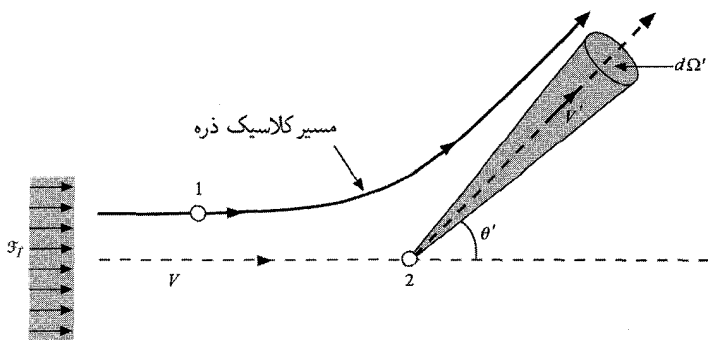
$$\tau = \frac{1}{p}dt = \frac{dt}{w dt} = \frac{1}{w} \quad (23.1.12)$$

و بنابراین با (۹.۱.۱۲) سازگار است.

۲.۱۲ زمان برخورد و سطح مقطع پراکندگی

سطح مقطع پراکندگی یک رویارویی (یا برخورد) میان دو ذره برحسب "سطح مقطع پراکندگی" توصیف می‌شود که اگر پتانسیل برهم‌کنش میان ذرات معلوم باشد می‌توان آن را از قوانین مکانیک حساب کرد. دو ذره به جرمهای m_1 و m_2 را در نظر بگیرید. بردار مکان آنها را به ترتیب به r_1 و r_2 نشان دهید و سرعتهای آنها را به ترتیب با v_1 و v_2 . وضعیت را از چارچوب مرجعی بنگرید که نسبت به ذره ۲ ثابت است؛ در این صورت حرکت ذره ۱ نسبت به ۲ با بردار مکان نسبی $R = r_1 - r_2$ و سرعت نسبی $V = v_1 - v_2$ توصیف می‌شود. فرض کنید در این چارچوب مرجع که "هدف" ۲ ساکن است، شار یکنواخت \mathcal{F}_1 از نوع ذرات ۱ در واحد سطح در واحد زمان وجود دارد که با سرعت نسبی V بر هدف ۲ فرود می‌آید. در نتیجه پراکندگی، تعداد $d\Omega$ از ذرات نوع ۱ در واحد زمان در فاصله زیاد از ذره هدف بیرون می‌آید که دارای سرعت نهایی در گستره میان V' و $V' + dV'$ است. این وضعیت گستره کوچک زاویه فضایی $d\Omega$ را اطراف جهت باریکه پراکندگی $\hat{V}' \equiv V'/|V'|$ تعریف می‌کند. (اگر فرایند پراکندگی کشسان باشد به گونه‌ای که انرژی پایسته بماند، $|V'| = |V|$ است.) این تعداد $d\Omega$ با شار فرودی \mathcal{F}_1 و زاویه فضایی $d\Omega'$ متناسب است. در این صورت می‌توان نوشت

$$d\Omega = \mathcal{F}_1 \sigma d\Omega' \quad (1.2.12)$$



شکل ۱.۲.۱۲ فرایند پراکندگی از دید چارچوب مرجع که در آن ذره هدف ۲ ساکن است.

که در آن ضریب تناسب σ "سطح مقطع پراکندگی دیفرانسیل" نامیده می‌شود. این سطح مقطع به‌طور کلی به اندازه سرعت نسبی V ذره فرودی و جهت خاص \hat{V}' باریکه پراکندگی نسبت به جهت فرودی V (که با زاویه قطبی θ' و زاویه سمتی φ' مشخص می‌شود) بستگی دارد. این سطح مقطع پراکندگی دیفرانسیلی $\sigma = \sigma(V; \hat{V}')$ را می‌توان، اگر پتانسیل برهم‌کنش میان ذرات معلوم باشد، با مکانیک کلاسیک یا کوانتومی حساب کرد. توجه کنید که σ دارای ابعاد سطح است، زیرا شار \mathcal{F}_1 به ازای بر واحد سطح بیان می‌شود.

تعداد کل ذرات \mathcal{N} که در واحد زمان در کلیه جهتها پراکنده می‌شود با انتگرال‌گیری (۱.۲.۱۲) بر روی تمام زاویه‌های فضایی به‌دست می‌آید. از آنجا

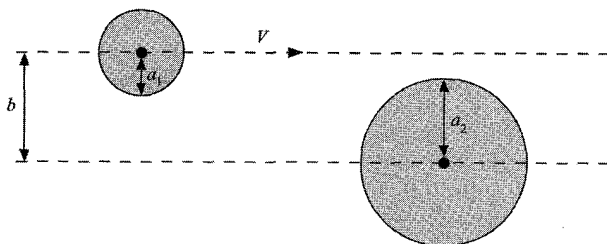
$$\mathcal{N} = \int_{\Omega'} \mathcal{F}_1 \sigma d\Omega' \equiv \mathcal{F}_1 \sigma. \quad (2.2.12)$$

که در آن

$$\sigma_0(V) = \int_{\Omega'} \sigma(V; \hat{V}') d\Omega' \quad (3.2.12)$$

"سطح مقطع پراکندگی کل" نامیده می‌شود. در حالت کلی، σ_0 به جهت سرعت نسبی V ذرات فرودی بستگی دارد.

محاسبه سطح مقطع پراکندگی برای انواع گوناگون نیروهای میان ذرات مسئله‌ای است که در درسهای مکانیک بررسی می‌شود. در اینجا تنها نتیجه بسیار ساده‌ای را که در مکانیک کلاسیک برای سطح مقطع پراکندگی کل میان دو "کره سخت" به شعاعهای به ترتیب a_1 و a_2 به‌دست آمده است، به اختصار یادآور می‌شویم. (این بدان معنی است که پتانسیل برهم‌کنش $V(R)$ میان ذرات تابعی از فاصله R میان مرکز جرمشان است به گونه‌ای که $V(R) = 0$ هنگامی که $R > (a_1 + a_2)$ است و $V(R) \rightarrow \infty$ هنگامی که $R < (a_1 + a_2)$ است.) حرکت نسبی ابتدایی دو کره در



شکل ۲.۲.۱۲ فرایند برخورد میان دو کره سخت به شعاعهای a_1 و a_2 .

شکل ۲.۲.۱۲ نشان داده شده است. توجه کنید که پراکندگی تنها هنگامی رخ می دهد که فاصله b (موسوم به "پارامتر برخورد") چنان باشد که $b < (a_1 + a_2)$. بنابراین، از شار \mathfrak{F}_1 ذره بر واحد سطح در واحد زمان، تنها کسری از ذرات فرودی واقع در سطح دایره ای $\pi(a_1 + a_2)^2$ پراکنده می شوند. از آنجا، بنابر تعریف (۲.۲.۱۲) برای سطح مقطع پراکندگی کل میان دو کره سخت به دست می آید،

$$\sigma_0 = \frac{\mathfrak{N}}{\mathfrak{F}_1} = \pi(a_1 + a_2)^2 \quad (۴.۲.۱۲)$$

اگر دو ذره همانند باشد، این تساوی به سادگی تبدیل می شود به

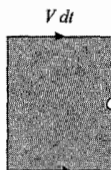
$$\sigma_0 = \pi d^2 \quad (۵.۲.۱۲)$$

که در آن $d = 2a$ قطر ذره کروی است.

رابطه میان زمان برخورد و سطح مقطع پراکندگی اگر سطح مقطع پراکندگی σ برای برخورد میان مولکولها معلوم باشد، می توان احتمال τ^{-1} در واحد زمان را که یک مولکول معین در گازی یک برخورد را انجام می دهد، فوراً یافت. استدلال را به صورت ساده ای ارائه می کنیم، بدون اینکه در مورد روش دقیق میانگین گیریهای گوناگون توجه کنیم.

گازی متشکل از تنها یک نوع مولکول را در نظر بگیرید. تعداد میانگین مولکولهای واحد حجم را به n نشان دهید. \bar{v} را سرعت میانگین این مولکولها، \bar{V} را سرعت نسبی میانگین آنها و σ_0 میانگین را سطح مقطع پراکندگی کل آنها در این سرعت بگیرید. توجه را به یک نوع خاص از مولکولها (مثلاً آنهايي را که دارای سرعت حدود v_1 است) متمرکز کنید که آهنگ برخورد τ^{-1} آنها را می خواهیم حساب کنیم و n_1 را تعداد این مولکولها در واحد حجم بگیرید. اکنون ببینیم که چگونه این نوع مولکول (به نام نوع ۱) به وسیله کل مولکولهای واقع در جزء حجم $d^3 \tau$ گاز پراکنده می شوند. شار نسبی مولکولهای نوع ۱ فرودی بر روی هر مولکول در حجم $d^3 \tau$ با استدلالی آشنا

مولکولهای نوع ۱



جزء سطح dA
مولکول پراکننده

شکل ۳.۲.۱۲ اگر n_1 مولکول در واحد حجم دارای سرعت نسبی حدود V باشد، کلیه آنهايي که در حجم $(V dt dA)$ قرار دارد، به سطح dA در زمان dt برخورد می‌کند و در نتیجه شار فرودی $n_1 V$ را بر روی مولکول پراکننده تشکیل می‌دهند.

چنین داده می‌شود

$$\mathfrak{F}_1 = \frac{n_1 (\bar{V} dt dA)}{dt dA} = n_1 \bar{V} \quad (۶.۲.۱۲)$$

بنابر (۲.۲.۱۲)، تعداد $n_1 \bar{V} \sigma_0$ از این مولکولهای فرودی در واحد زمان توسط یک مولکول هدف در تمام جهتها پراکنده می‌شوند. بنابراین، تعداد کل مولکولهای نوع ۱ که به وسیله کل مولکولهای حجم $d^3 r$ پراکنده می‌شود، چنین داده می‌شود

$$(n_1 \bar{V} \sigma_0)(n d^3 r)$$

در این صورت، از تقسیم کردن آن بر تعداد $n_1 d^3 r$ مولکولهای نوع ۱ واقع در جزء حجم مورد نظر، در احتمال برخورد $w = \tau^{-1}$ در واحد زمان برای یک مولکول از این نوع به دست می‌آید

$$\tau^{-1} = \bar{V} \sigma_0 n \quad (۷.۲.۱۲)$$

بنابراین، احتمال برخورد با چگالی زیاد مولکولها، سرعت زیاد مولکولی و سطح مقطع پراکندگی بزرگ، افزایش می‌یابد.

* گوشزد این محاسبات را می‌توان به سادگی با میانگین‌گیری سنجیده، دقیق کرد. $f(v) d^3 v$ را تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم که دارای سرعتی در گستره میان v و $v + dv$ هستند بگیرد. (در وضعیت تعادل که در اینجا در نظر گرفته شده، این درست توزیع سرعتهای ماکسول است.) می‌خواهیم احتمال برخورد $\tau^{-1}(v_1)$ را برای یک مولکول دارای سرعت میان v_1 و $v_1 + dv_1$ حساب کنیم. شار نسبی این مولکولها نسبت به مولکولی با سرعت

$[f(v_1) d^3v_1 V] v$ داده می‌شود که در آن $V = |v_1 - v|$ است. با ضربکردن آن در سطح مقطع موثر پراکندگی دیفرانسیلی $\sigma(V; \hat{V}')$ و انتگرال‌گیری بر روی کلیه زاویه‌های فضایی $d\Omega'$ متناظر با جهتهای گوناگون پراکندگی \hat{V}' ، در این صورت تعداد کل مولکولهای پراکنده شده توسط یک مولکول در حجم d^3r به دست می‌آید. پس، باید بر روی کلیه مولکولهای پراکننده در d^3r انتگرال گرفت و بر تعداد مولکولهای دارای سرعت حدود v_1 در این حجم تقسیم کرد. از آنجا،

$$\tau^{-1}(v_1) = \frac{\int_v \int_{\Omega'} [f(v_1) d^3v_1 V] \sigma(V; \hat{V}') d\Omega' [f(v) d^3v d^3r]}{f(v_1) d^3v_1 d^3r}$$

یا

$$\tau^{-1}(v_1) = \int_v \int_{\Omega'} V \sigma(V; \hat{V}') f(v) d\Omega' d^3v \quad (۸.۲.۱۲)$$

معادله (۷.۲.۱۲) برای متوسط مسافت آزاد میانگین l تعریف شده در (۱۱.۱.۱۲) به نتیجه

زیر می‌انجامد

$$l = \tau \bar{v} = \frac{\bar{v}}{\bar{V} n \sigma} \quad (۹.۲.۱۲)$$

در اینجا، نسبت (\bar{v}/\bar{V}) سرعت متوسط بر سرعت نسبی متوسط نزدیک به واحد است. در واقع \bar{V} تا حدی بزرگتر از \bar{v} است. استدلال ساده‌ی زیر این موضوع را روشن می‌کند. دو مولکول متفاوت با سرعتهای v_1 و v_2 را در نظر بگیرید. در این صورت سرعت نسبی آنها عبارت است از

$$V = v_1 - v_2$$

بنابراین

$$V^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 \cdot v_2 \quad (۱۰.۲.۱۲)$$

اگر متوسط دو طرف این معادله را حساب کنیم، $\overline{v_1 \cdot v_2} = 0$ می‌شود، زیرا کسینوس زاویه میان v_1 و v_2 برای مولکولهایی که به صورت کاتوره‌ای حرکت می‌کنند، همان اندازه می‌تواند مثبت باشد که منفی. از آنجا (۱۰.۲.۱۲) می‌شود

$$\overline{V^2} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}$$

با نادیده گرفتن تفاوت میان ریشه میانگین مربعی و مقادیر میانگین، می‌توان نوشت

$$\bar{V} \approx \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2} \quad (۱۱.۲.۱۲)$$

هنگامی که مولکولهای گاز همگی یکسان‌اند، $\bar{v}_1 = \bar{v}_2$ و (۱۱.۲.۱۲) می‌شود

$$\bar{V} \approx \sqrt{2}\bar{v} \quad (۱۲.۲.۱۲)$$

دراین صورت (۹.۲.۱۲) می‌شود

$$\blacktriangleright \quad l \approx \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \quad (۱۳.۲.۱۲)$$

هر چند این واقعیت چندان جالب نیست، می‌توان ضمناً گوشزد کرد که میانگینی مناسب از (۸.۲.۱۲) بر روی توزیع سرعت‌های ماکسول، دقیقاً به نتیجه (۱۳.۲.۱۲) برخوردهای کره سخت می‌انجامد. بد نیست مسافت آزاد میانگین را برای یک گاز نوعی در دمای متعارفی (حدود 300°K) و فشار جو ($10^6 \text{ dynes cm}^{-2}$)، برآورد کنیم. چگالی تعداد n می‌تواند از معادله حالت محاسبه شود. از آنجا

$$n = \frac{\bar{p}}{kT} = \frac{10^6}{(1.4 \times 10^{-16})(300)} = 2.4 \times 10^{19} \text{ mol/cm}^3$$

قطر مولکولی نوعی d می‌تواند $2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ باشد. بنابراین، (۵.۲.۱۲) به دست می‌دهد، $12 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ و $\sigma \approx \pi(2 \times 10^{-8})^2 \approx 12 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ (۱۳.۲.۱۲) منجر می‌شود به برآورد

$$l \approx 3 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad (۱۴.۲.۱۲)$$

از آنجا،

$$l \gg d \quad (۱۵.۲.۱۲)$$

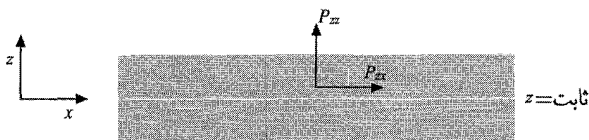
در نتیجه تقریب‌های ما که مبتنی بر رویارویی نسبتاً نادر میان مولکولهاست، توجیه می‌شود. اگر گاز نیتروژن باشد، سرعت میانگین مولکول N_2 بنا بر (۱۹.۱۰.۷) حدود $5 \times 10^4 \text{ cm/sec}$ است. دراین صورت، زمان میانگین τ میان برخوردها، تقریباً $6 \times 10^{-10} \text{ sec}$ است. از آنجا، آهنگ برخورد $2 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ است که بسامدی در ناحیه ریز موج طیف الکترومغناطیسی است.

۳.۱۲ چسبندگی

تعریف ضریب چسبندگی شماره‌ای (مابع یا گاز) را در نظر بگیرید. در این شماره صفحه‌ای را در نظر بگیرید که عمود بر آن در جهت z باشد. در این صورت، شماره پایین صفحه (یعنی، طرف با z کوچکتر) میانگین نیروی P_z را بر واحد سطح (یا "تنشی") بر شماره بالای این صفحه وارد می‌کند. برعکس، از قانون سوم نیوتون، نتیجه می‌شود که شماره بالای صفحه تنش $P_z - P_z$ را بر شماره زیر این صفحه وارد می‌آورد.

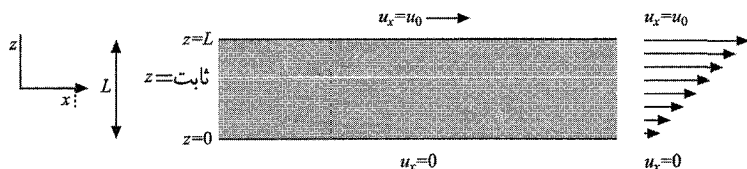
متوسط نیروی وارد بر واحد سطح عمود بر صفحه، یعنی مؤلفه z از P_z درست اندازه فشار میانگین \bar{p} در شماره را به دست می‌دهد؛ با دقت بیشتر $P_{zz} = \bar{p}$ است. در این صورت هنگامی که شماره در تعادل باشد، به گونه‌ای که ساکن یا در حرکت یکنواخت سراسری باشد، مؤلفه میانگین تنش موازی صفحه وجود ندارد. از آنجا $P_{zx} = 0$. توجه کنید که کمیت P_{zx} با دو اندیس نشانه‌گذاری شده است، نخستین آنها سمتگیری صفحه را مشخص می‌کند و دومین مؤلفه نیروی اعمال شده در عرض این صفحه است.*

اکنون وضعیتی غیر تعادلی را در نظر بگیرید که در آن شماره با سرعت یکسان سراسری حرکت نمی‌کند. برای دقت بیشتر، حالتی را در نظر بگیرید که در آن شماره دارای سرعت میانگین ثابت u_x در جهت x است که اندازه u_x به z بستگی دارد، به گونه‌ای که $u_x = u_x(z)$. این وضعیت هنگامی پیش می‌آید که شماره میان دو صفحه به فاصله L از هم قرار گرفته باشد که صفحه در $z = 0$ ساکن و صفحه در $z = L$ در جهت x با سرعت ثابت u_0 حرکت کند. لایه‌های شماره مجاور صفحه‌ها، با تقریب خوب سرعت این ورقه‌ها را به خود می‌گیرند؛ در نتیجه سرعت نسبی لغزش میان شماره و صفحه‌ها وجود ندارد. در این صورت، لایه‌های شماره میان صفحه‌ها دارای سرعتی میانگین u_x متفاوتی هستند که اندازه آنها میان صفر و u_0 تغییر می‌کند. در این مورد شماره نیرویی مماسی بر صفحه متحرک وارد می‌آورد که می‌خواهد آن را کند کند تا شرط تعادل برقرار شود. به طور کلی، هر لایه شماره پایین‌تر از صفحه ثابت $z = 0$ یک تنش مماسی P_{zx} را بر شماره بالایی



شکل ۱۰.۳.۱۲ صفحه ثابت $z = 0$ در یک شماره. شماره پایین صفحه نیروی P_z را بر شماره بالایی آن وارد می‌کند.

* کمیت $P_{\alpha\gamma}$ (که در آن α و γ می‌تواند معرف x, y و z باشد) "تانسور فشار" نامیده می‌شود.



شکل ۲.۳.۱۲ یک شارهٔ موجود در میان دو صفحه. صفحهٔ پایینی ساکن است در حالی که صفحهٔ بالایی با سرعت u_0 حرکت می‌کند؛ در نتیجه یک گرادیان $(\partial u_x / \partial z)$ در شاره وجود دارد.

خود وارد می‌کند. قبلاً دیدیم که در تعادل که $u_x(z)$ به z بستگی ندارد $P_{zx} = 0$ است. در وضعیت غیر تعادلی فعلی که در آن $\partial u_x / \partial z \neq 0$ است، انتظار داریم که P_{zx} تابعی از u_x نسبت به z باشد به گونه‌ای که وقتی u_x مستقل از z است صفر شود. اما اگر فرض کرده باشیم که $\partial u_x / \partial z$ نسبتاً کوچک است، جملهٔ اصلی در یک بسط سری توان از این تابع باید تقریب مناسبی باشد، یعنی، انتظار رابطه‌ای خطی به صورت زیر را داریم

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (۱.۳.۱۲)$$

در اینجا، ثابت تناسب η "ضریب چسبندگی" نامیده می‌شود. اگر u_x با زیاد شدن z افزایش یابد، شارهٔ زیر صفحه گرایش به کندکردن شارهٔ بالای صفحه دارد و در نتیجه نیرویی در جهت $-x$ بر آن وارد می‌آورد. یعنی اگر $\partial u_x / \partial z > 0$ باشد، $P_{zx} < 0$ است. بدین قرار، علامت منها به صراحت در (۱.۳.۱۲) وارد شده است تا ضریب η کمیتی مثبت شود. با توجه به (۱.۳.۱۲) یکای η در cgs، به صورت $\text{gm cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$ است. (معمولاً آن را به افتخار پوازوی فیزیکدان، "پواز" می‌نامند.) تناسبی که رابطهٔ (۱.۳.۱۲) میان تنش P_{zx} و گرادیان سرعت $\partial u_x / \partial z$ ایجاد می‌کند، به صورت تجربی برای مایعها و گازها برقرار است اگر گرادیان سرعت خیلی بزرگ نباشد. به نیروهای گوناگونی که در جهت x در شکل ۲.۳.۱۲ وارد می‌شوند، توجه کنید. شارهٔ زیر صفحه ثابت $z = 0$ نیروی P_{zx} را بر واحد سطح شارهٔ بالای آن وارد می‌کند. چون شارهٔ میان این صفحه و صفحهٔ واقع در $z = L$ بدون شتاب حرکت می‌کند، این صفحه باید نیروی $-P_{zx}$ را بر واحد سطح شارهٔ مجاور آن وارد آورد. در این صورت، بنابر قانون سوم نیوتون، شاره نیز باید در $z = L$ نیروی $+P_{zx}$ را بر واحد سطح وارد کند که با (۱.۳.۱۲) داده می‌شود.

محاسبهٔ ضریب چسبندگی برای یک گاز رقیق در مورد سادهٔ یک گاز رقیق، ضریب چسبندگی را می‌توان بر مبنای ملاحظات نظریهٔ جنبشی نسبتاً راحت محاسبه کرد. فرض کنید که

مؤلفه u_x سرعت میانگین شماره (که فرض می‌کنیم در مقایسه با سرعت میانگین گرمایی بسیار کوچک است) تابعی از z باشد. در این صورت چگونه تنش P_{zx} به وجود می‌آید؟ دلیل کیفی آن است که در شکل ۲.۳.۱۲ مولکولهای بالای صفحه ثابت $= z$ دارای مؤلفه x تکانه تا حدی بزرگتر از این کمیت برای مولکولهای پایین این صفحه هستند. هنگامی که مولکولها از این صفحه می‌گذرند، این مؤلفه x تکانه را همراه می‌برند. بنابراین، گاز زیر صفحه از مولکولهایی که از بالای صفحه می‌آیند، در جهت x تکانه دریافت می‌کند؛ برعکس، گاز بالای صفحه به سبب آمدن مولکولهای بالای صفحه، در جهت x تکانه از دست می‌دهد. چون بنابر قانون دوم نیوتون، آهنگ تغییر تکانه دستگاه برابر با نیرویی است که بر آن وارد می‌شود، نتیجه می‌گیریم که بر گاز بالای صفحه نیرویی توسط گاز پایین صفحه وارد می‌شود. با دقت بیشتر،

$$\left. \begin{aligned} P_{zx} = \text{افزایش میانگین مؤلفه } x \text{ تکانه در واحد زمان به ازای واحد} \\ \text{سطح گاز بالای صفحه مربوط به انتقال خالص تکانه مولکولهایی که} \\ \text{از این سطح می‌گذرند.} \end{aligned} \right\} (2.3.12)$$

گوشزد یک قیاس می‌تواند این سازوکار چسبندگی توسط انتقال تکانه را روشن سازد. فرض کنید دو قطار در کنار هم در مسیرهای موازی حرکت می‌کنند سرعت یک قطار از دیگری بیشتر است. فرض کنید که کارگرانی در هر یک از قطارها دائماً سبدهای شنی از قطار خود برمی‌دارند و به قطار دیگر می‌ریزند. در این صورت انتقال تکانه‌ای میان دو قطار وجود دارد که در نتیجه آن قطار کندتر شتاب می‌گیرد و قطار سریع‌تر کند می‌شود.

اکنون یک محاسبه ساده تقریبی از ضریب چسبندگی را انجام می‌دهیم. اگر n مولکول در واحد حجم وجود داشته باشد، تقریباً یک سوم آنها دارای سرعتهایی در جهت z هستند. نصف اینها، یا $\frac{1}{6}n$ مولکولهای واحد حجم، دارای سرعت میانگین \bar{v} در جهت z + اند؛ نیم دیگر دارای سرعت میانگین \bar{v} در جهت z - هستند. بنابراین، به‌طور متوسط $(\frac{1}{6}n\bar{v})$ مولکول وجود دارد که واحد سطح صفحه ثابت $= z$ را از پایین قطع می‌کنند؛ همین‌طور، $(\frac{1}{6}n\bar{v})$ مولکول وجود دارد که در واحد زمان واحد سطح این صفحه را از بالا قطع می‌کنند. اما مولکولهایی که از پایین صفحه وارد آن می‌شوند به‌طور متوسط آخرین برخوردشان را در فاصله l (مسافت آزاد $= l$) از زیر صفحه دریافت کرده‌اند. چون سرعت میانگین $u_x = u_x(z)$ تابعی از z است، مولکولها در این مکان $(z - l)$ به‌طور متوسط دارای مؤلفه x سرعت متوسط $u_x(z - l)$ هستند. پس هر مولکول به جرم

m مؤلفه x تکانه میانگین $[mu_x(z-l)]$ را از صفحه منتقل می‌کند. بنابراین نتیجه می‌گیریم که،

$$\left. \begin{array}{l} \text{مؤلفه } x \text{ تکانه میانگین منتقل شده در واحد زمان از واحد سطح صفحه} \\ \text{در جهت بالا سو} = \left(\frac{1}{\epsilon}\right)n\bar{v}[mu_x(z-l)] \text{ است.} \end{array} \right\} \quad (۳.۳.۱۲)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{همین طور، مؤلفه } x \text{ تکانه میانگین منتقل شده در واحد زمان از واحد} \\ \text{سطح صفحه در جهت پایین سو} = \left(\frac{1}{\epsilon}\right)n\bar{v}[mu_x(z+l)] \text{ است.} \end{array} \right\} \quad (۴.۳.۱۲)$$

با کم کردن (۴.۳.۱۲) از (۳.۳.۱۲)، ترابرد مولکولی برآیند مؤلفه x تکانه میانگین در واحد زمان از واحد سطح از پایین به بالای صفحه، یعنی تنش P_{zx} که با (۲.۳.۱۲) توصیف شد و به دست می‌آید. از آنجا

$$P_{zx} = \left(\frac{1}{\epsilon}\right)n\bar{v}[mu_x(z-l)] - \left(\frac{1}{\epsilon}\right)n\bar{v}[mu_x(z+l)]$$

یا

$$P_{zx} = \frac{1}{\epsilon}n\bar{v}m[u_x(z-l) - u_x(z+l)] \quad (۵.۳.۱۲)$$

در اینجا $u_x(z)$ را می‌توان به سری تیلور بسط داد و از جمله‌های مرتبه بالاتر چشم پوشید، زیرا فرض کردیم که گرادیان سرعت $\partial u_x / \partial z$ کوچک است (یعنی، به اندازه کافی کوچک که سرعت میانگین u_x در فاصله حدود l به طور قابل ملاحظه تغییر نکند). از آنجا

$$u_x(z+l) = u_x(z) + \frac{\partial u_x}{\partial z}l \dots$$

$$u_x(z-l) = u_x(z) - \frac{\partial u_x}{\partial z}l \dots$$

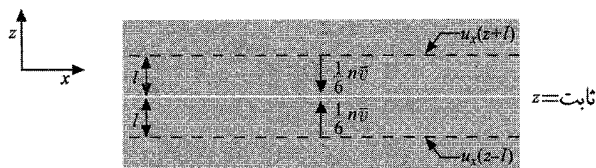
بنابراین

$$P_{zx} = \frac{1}{\epsilon}n\bar{v}m \left(-2 \frac{\partial u_x}{\partial z}l \right) \equiv -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (۶.۳.۱۲)$$

که در آن

$$\blacktriangleright \quad \eta = \frac{1}{3}n\bar{v}ml \quad (۷.۳.۱۲)$$

پس، در واقع P_{zx} با گرادیان سرعت $\partial u_x / \partial z$ (چنانکه با توجه به (۱.۳.۱۲) انتظار می‌رود) متناسب است و (۷.۳.۱۲) عبارت تقریبی صریحی را برای ضریب چسبندگی η بر حسب پارامترهای میکروسکوپی مشخص‌کننده مولکولهای گاز، فراهم می‌آورد.



شکل ۳.۳.۱۲ انتقال تکانه توسط مولکولهایی که از یک صفحه عبور می‌کند.

محاسبه ما بسیار ساده و بدون توجه به روش دقیق میانگین‌گیری کمیتهای گوناگون انجام گرفت. بنابراین نباید به عامل $1/3$ در (۷.۳.۱۲) خیلی اعتماد کرد؛ ثابت تناسب که از محاسبه دقیق‌تر به دست می‌آید باید کمی متفاوت باشد. از طرف دیگر، وابستگی ضروری η به پارامترهای n ، \bar{v} ، m و l باید درست باشد.

بحث نتیجه (۷.۳.۱۲) به پیش‌بینیهای جالبی می‌انجامد. بنابر (۱۳.۲.۱۲)

$$l \approx \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}. \quad (۸.۳.۱۲)$$

بنابراین عامل n در (۷.۳.۱۲) حذف می‌شود و به دست می‌آوریم

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\sigma} \bar{v} \quad (۹.۳.۱۲)$$

اما، سرعت مولی متوسط با (۱۳.۱۰.۷) چنین داده می‌شود*

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}} \quad (۱۰.۳.۱۲)$$

تنها به دما بستگی دارد و نه چگالی گاز n . بنابراین (۹.۳.۱۲) از چگالی گاز n ، یا همین طور از فشار $\bar{p} = nkT$ مستقل است.

این نتیجه‌ای جالب توجه است. این نتیجه نشان می‌دهد که در وضعیت شکل ۲.۳.۱۲، نیروی چسبندگی کندکننده که گاز بر صفحه متحرک بالایی اعمال می‌کند حتی اگر فشار میان دو صفحه مثلاً 1 mm Hg باشد یا به 1000 mm Hg افزایش یابد، یکسان است. در نگاه اول این نتیجه‌گیری عجیب به نظر می‌رسد، زیرا یک حس شهودی ساده انتظار داریم که نیروی مماسی منتقل شده توسط گاز با تعداد مولکولهای موجود گاز متناسب باشد. این پارادوکس در صورتی حاصل می‌شود که توجه کنیم اگر تعداد مولکولهای گاز دو برابر شود، در واقع دو برابر بیشتر مولکول برای انتقال

* در محاسبات تقریبی این فصل می‌شد سرعت متوسط \bar{v} را نیز با سرعت ریشه میانگین مربعی $\sqrt{3kT/m}$ که از قضیه همپاری به دست آمده، جایگزین کرد.

تکانه از یک صفحه به صفحه دیگر در اختیار داریم. اما مسافت آزاد هر مولکول نیز در این صورت نصف می‌شود و در نتیجه فقط می‌تواند نصف تکانه را به‌طور موثر منتقل کند. بنابراین آهنگ انتقال تکانه بی‌تغییر می‌ماند. این واقعیت که چسبندگی η یک گاز در دمای مفروض مستقل از چگالی آن است را نخستین بار ماکسول در ۱۸۶۰ به‌دست آورد و به صورت تجربی تأیید کرد.

با این همه بدیهی است که این نتیجه نمی‌تواند برای گستره به دلخواه بزرگ چگالی برقرار باشد. در واقع، برای به‌دست آوردن رابطه (۷.۳.۱۲) دو فرض کردیم:

۱. فرض کردیم که گاز به اندازه کافی رقیق است به طوری که احتمال آنکه بیش از دو مولکول همزمان به قدری به هم نزدیک شوند که برهم‌کنش قابل ملاحظه‌ای داشته باشند را می‌توان نادیده گرفت. بنابراین می‌توانستیم تنها برخوردهای دو مولکولی را در نظر بگیریم. این فرض موجه است اگر چگالی n گاز به اندازه کافی کم باشد، به گونه‌ای که

$$l \gg d \quad (۱۱.۳.۱۲)$$

که در آن $d \approx \sqrt{\sigma}$ معیاری از قطر مولکول است.

۲. از طرف دیگر، فرض کردیم که گاز به اندازه کافی چگال است که مولکولها بیشتر با یکدیگر برخورد می‌کنند تا با دیواره‌های ظرف. این فرض ایجاب می‌کند که n به اندازه کافی بزرگ باشد که

$$l \ll L \quad (۱۲.۳.۱۲)$$

که در آن L معیاری از کوچکترین بعد خطی ظرف شامل گاز است (مثلاً، L فاصله میان صفحه‌ها در شکل ۲.۳.۱۲ است).

اگر گاز به اندازه‌ای رقیق باشد که شرط (۱۲.۳.۱۲) نقض شود، در این صورت چسبندگی η باید کاهش یابد، زیرا در مورد حدی که $n \rightarrow 0$ (خلاً کامل) نیروی مماسی وارد بر صفحه متحرک در شکل ۲.۳.۱۲ باید به‌وضوح به صفر میل کند. (در واقع، در این حد مسافت آزاد میانگین l در (۷.۳.۱۲) باید به بعد L ظرف نزدیک شود.) با این همه توجه کنید که گستره چگالی که در آن (۱۱.۳.۱۲) و (۱۲.۳.۱۲) هر دو همزمان برقرارند به اندازه کافی بزرگ است، زیرا در آزمایشهای ماکروسکوپی معمولاً $d \gg L$ است. بنابراین ضریب چسبندگی η برای یک گاز در گستره قابل ملاحظه‌ای، مستقل از فشار است.

گوشد ملاحظات بالا را می توان تا حدی کمیتر کرد. احتمال کل در واحد زمان τ^{-1} برای اینکه مولکول برخورد کند را می توان به صورت جمع دو احتمال نوشت

$$\tau^{-1} = \tau^{-1} + \tau_w^{-1} \quad (۱۳.۳.۱۲)$$

که در آن τ^{-1} این احتمال در واحد زمان است که مولکول با مولکولهای دیگر برخورد کند و τ_w^{-1} احتمال در واحد زمان برخورد مولکول با دیواره های ظرف است. اما بنابر (۷.۲.۱۲) داریم

$$\tau^{-1} = \bar{V} n \sigma_0 = \frac{\bar{v}}{l} \quad (۱۴.۳.۱۲)$$

که در آن $l \approx (\sqrt{2} n \sigma_0)^{-1}$ مسافت آزاد میانگین به سبب برخورد با مولکولهای دیگر است. از طرف دیگر زمان میانگین τ_w لازم برای عبور از کوچکترین بعد L ظرف حدود L/\bar{v} است. به گونه ای که

$$\tau_w^{-1} \approx \frac{\bar{v}}{L} \quad (۱۵.۳.۱۲)$$

بنابراین (۱۳.۳.۱۲) مسافت آزاد میانگین حاصل $l_0 \equiv \tau_0 \bar{v}$ را به صورت زیر می دهد

$$\frac{1}{l_0} = \frac{1}{l} + \frac{1}{L} \approx \sqrt{2} n \sigma_0 + \frac{1}{L} \quad (۱۶.۳.۱۲)$$

این مقدار l_0 است که باید در (۷.۳.۱۲) به کار رود اگر بخواهیم برخورد با دیواره ها را تقریباً به حساب آوریم. هنگامی که چگالی n به اندازه کافی کوچک باشد، $l_0 \rightarrow L$ و $\eta \propto n$ است. با این همه، باید خاطرنشان کرد که در حد چگالی بسیار پایین هنگامی که $l \gg L$ است (گازی که از این شرط پیروی می کند "گاز کندوسن" نامیده می شود) مفهوم ضریب چسبندگی معنی خود را از دست می دهد. دلیل آن است که در این مورد برخوردهای مولکولی با دیواره ها دارای اهمیت بسیار است به گونه ای که عاملهای هندسی از جمله شکل ظرف را باید به دقت در نظر گرفت.

اکنون رابطه η با دما را بررسی می کنیم. اگر پراکندگی مولکول مانند پراکندگی کره های سخت باشد، در این صورت σ بنابر (۵.۲.۱۲) عددی مستقل از T است. پس، با توجه به (۹.۳.۱۲) نتیجه می گیریم که رابطه η با دما مانند بستگی \bar{v} به دماست؛ یعنی، برای پراکندگی کره های سخت،

$$\eta \propto T^{\frac{1}{2}} \quad (۱۷.۳.۱۲)$$

به طور کلی، $\sigma_0 = \sigma_0(\bar{V})$ به سرعت نسبی میانگین مولکولها بستگی دارد. چون $\bar{V} \propto T^{1/2}$ است، در این صورت σ_0 نیز وابسته به دما می شود. نتیجه آنکه تغییر η بر حسب دما سریع تر از (۱۷.۳.۱۲)، و تا حدی شبیه $T^{0.7}$ است. این مطلب را می توان به صورت کیفی دریافت، زیرا علاوه بر برهم کنش دافعه، برهم کنش جاذبه بلند بردی نیز میان مولکولها وجود دارد. برهم کنش اخیر تمایل به افزایش احتمال پراکندگی مولکولها دارد و در دماهای پایین، که در آن مولکولها دارای سرعت کم اند و در نتیجه آسان تر منحرف می شوند، مؤثرتر است. بنابراین سطح مقطع پراکندگی σ_0 با افزایش دما کاهش می یابد. بنابراین، با زیاد شدن T ، $\eta \propto T^{1/2}/\sigma_0$ سریع تر از $T^{1/2}$ افزایش می یابد.

توجه کنید که چسبندگی یک گاز هنگامی که دما بالا رود افزایش می یابد. این رفتار با رفتار چسبندگی مایعات، که معمولاً با افزایش دما η به سرعت کاهش می یابد، کاملاً تفاوت دارد. دلیل آن این است که در یک مایع، که مولکولها به هم نزدیک اند، انتقال تکانه در عبور از یک صفحه با نیروهای مستقیم میان مولکولها و دو طرف صفحه، نیز بر اثر حرکتشان از میان این صفحه، پدید می آید.

سرانجام، اندازه η را برآورد می کنیم. چون فشار میانگین یک گاز، بنا بر (۱.۱۳.۷) تقریباً با $\bar{p} = 1/3 nm\bar{v}^2$ داده می شود، عبارت (۷.۳.۱۲) را می توان چنین نوشت

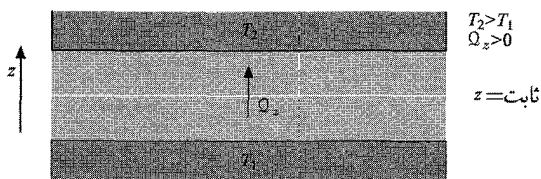
$$\eta = \frac{\bar{p}l}{\bar{v}} = \frac{\bar{p}}{\bar{v}l} \quad (18.3.12)$$

این رابطه بیان می کند که ضریب چسبندگی دارای اندازه ای است که تنشی را برابر با فشار گاز در حضورگردیان سرعتی برابر با سرعت میانگین تقسیم بر مسافت آزاد را به وجود می آورد. برای هوا در فشار جو (10^6 dynes/cm^2) و دمای اتاق (300°K) تقریباً داریم $\bar{v} \approx 5 \times 10^4 \text{ cm sec}^{-1}$ و $l \approx 3 \times 10^{-5} \text{ cm}$ و بنا بر این (۱۸.۳.۱۲) برآوردی از حدود اندازه را به دست می دهد

$$\eta \approx 10^6 / (1.7 \times 10^4) = 6 \times 10^{-2} \text{ gm cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

مقدار اندازه گیری شده η برای گاز N_2 در این دما $1.78 \times 10^{-2} \text{ gm cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ است به منظور مقایسه بعدی با محاسبات دقیق تر، می توان (۹.۳.۱۲) را با (۱۰.۳.۱۲) ترکیب کرد تا عبارتی صریح را برای η با نظریه ساده خود به دست آوریم:

$$\eta = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma_0} = 0.377 \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma_0} \quad (19.3.12)$$



شکل ۱.۴.۱۲ ماده‌ای در تماس با دو منبع گرما در دماهای ثابت T_1 و T_2 . اگر $T_2 > T_1$ باشد، گرما در جهت z - از ناحیه با دمای بالاتر به ناحیه با دمای پایین‌تر، جریان می‌یابد.

۴.۱۲ رسانندگی گرمایی

تعریف ضریب رسانندگی گرمایی ماده‌ای را در نظر بگیرید که دما در سراسر آن یکنواخت نیست. به‌ویژه، فرض کنید که T تابعی از مختصه z است، به طوری که $T = T(z)$. بنابراین، ماده حتماً در حالت تعادل نیست. در نتیجه، انرژی به صورت گرما از ناحیه با دمای بالاتر به ناحیه با دمای پایین‌تر جریان می‌یابد. قرار دهید

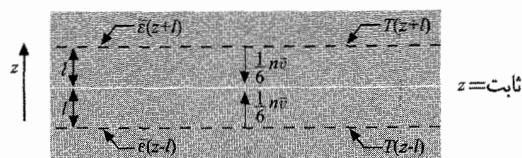
$$\left. \begin{array}{l} Q_z = \text{گرمایی که از واحد سطح یک صفحه (در جهت } z \text{ عمود بر آن صفحه)} \\ \text{در واحد زمان عبور می‌کند.} \end{array} \right\} \quad (۱.۴.۱۲)$$

کمیت Q_z "شار گرما" در جهت z نامیده می‌شود. اگر دما یکنواخت می‌بود، $Q_z = 0$ می‌شد. اگر دما یکنواخت نباشد، باید انتظار داشت که Q_z با تقریبی خوب با گرادیان دمای $\partial T / \partial z$ متناسب باشد اگر کمیت اخیر خیلی بزرگ نباشد. از آنجا، می‌توان نوشت

$$Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \quad (۲.۴.۱۲)$$

ثابت تناسب κ "ضریب رسانندگی گرمایی" ماده نامیده می‌شود. چون گرما از ناحیه دارای دمای بیشتر به ناحیه دارای دمای کمتر جریان می‌یابد، $Q_z < 0$ است اگر $\partial T / \partial z > 0$ باشد. علامت منها در (۲.۴.۱۲) به‌طور صریح وارد شد تا κ کمیت مثبتی شود. معلوم شده است گازها، مایعها و جامدهای همسانگرد در عمل از (۲.۴.۱۲) به خوبی پیروی می‌کنند.

محاسبه ضریب رسانندگی گرمایی برای یک گاز رقیق در مورد ساده گازهای رقیق، ضریب رسانندگی گرمایی را می‌توان فوراً، با استدلالهای میکروسکوپی ساده مشابه آنچه در بحث چسبندگی یک گاز به‌کار رفت، حساب کرد. صفحه ثابت $z = z_0$ را در گازی، که در آن $T = T(z)$ است، در نظر بگیرید. سازوکار انتقال گرما مربوط به این واقعیت است که مولکولهایی از بالا و پایین از این صفحه عبور می‌کنند. اما اگر $\partial T / \partial z > 0$ باشد، مولکولی که از بالا می‌آید دارای انرژی



شکل ۲.۴.۱۲ انتقال انرژی توسط مولکولهایی که از صفحه‌ای می‌گذرد.

میانگین $\bar{e}(T)$ است که از انرژی میانگین مولکولی که از زیرصفحه می‌آید بیشتر است. بنابراین، انتقال خالص انرژی از ناحیه بالایی صفحه به ناحیه زیر آن صورت می‌گیرد. به صورت کمیتر، باز تقریباً $\frac{1}{6}n\bar{v}$ مولکول در واحد زمان از واحد سطح این صفحه از زیر و تعداد برابر مولکول از بالای این صفحه از آن می‌گذرند.* در اینجا n تعداد میانگین مولکولهای واحد حجم در صفحه ثابت z و \bar{v} سرعت میانگین آنهاست. اکنون، مولکولهایی که از زیر این صفحه وارد آن می‌شوند، به طور میانگین آخرین برخورد را در فاصله l (مسافت آزاد میانگین $= l$) در زیر صفحه انجام داده‌اند. اما انرژی میانگین \bar{e} یک مولکول تابعی از T است و چون در وضعیت فعلی $T = T(z)$ است، در نتیجه تابعی از z است، یعنی $\bar{e} = \bar{e}(z)$. بنابراین مولکولهایی که از زیر صفحه به آن برخورد می‌کنند. حامل انرژی میانگین $\bar{e}(z-l)$ هستند که با انرژی میانگینی متناظر است که در آخرین برخورد در مکان $(z-l)$ دریافت کرده‌اند. از آنجا به دست می‌آید

$$\left. \begin{array}{l} \text{انرژی میانگین منتقل شده در واحد زمان از واحد سطح یک صفحه از طرف} \\ \text{پایین} = \frac{1}{6}n\bar{v}\bar{e}(z-l) \text{ است.} \end{array} \right\} \quad (۳.۴.۱۲)$$

همین طور، با در نظر گرفتن مولکولهایی که از بالای صفحه آمده‌اند و آخرین ضربه را در $(z+l)$ دریافت کرده است، به دست می‌آید.

$$\left. \begin{array}{l} \text{انرژی میانگین منتقل شده در واحد زمان از واحد سطح یک صفحه از طرف} \\ \text{بالا} = \frac{1}{6}n\bar{v}\bar{e}(z+l) \text{ است.} \end{array} \right\} \quad (۴.۴.۱۲)$$

در این صورت با کم کردن (۴.۴.۱۲) از (۳.۴.۱۲) شار خالص انرژی Ω_z که از پایین صفحه

* چون رسانندگی گرمایی یک گاز در شرایط حالت پایا اندازه‌گیری می‌شود که حرکت همرفتی برای گاز وجود ندارد، تعداد مولکولهایی که از واحد سطح هر صفحه‌ای در واحد زمان از یک طرف آن را قطع می‌کنند باید همیشه برابر با تعداد مولکولهایی باشد که در جهت تقابل از صفحه می‌گذرند. بنابراین لازم نیست در این بحث ساده نگران این موضوع بود که گرادیان دما سبب می‌شود که n و \bar{v} اندکی در بالا و در پایین صفحه متفاوت باشند (چنین پرسشهایی را می‌توان با احتیاط بیشتر توسط روشهای فصل بعد، بررسی کرد).

در جهت z می‌گذرد چنین به دست می‌آید

$$\begin{aligned}\Omega_z &= \frac{1}{6} n \bar{v} \{ \bar{\epsilon}(z-l) - \bar{\epsilon}(z+l) \} \\ &= \frac{1}{6} n \bar{v} \left\{ \left[\bar{\epsilon}(z) - l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \right] - \left[\bar{\epsilon}(z) + l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \right] \right\}\end{aligned}$$

یا

$$\Omega_z = \frac{1}{6} n \bar{v} \left(-2l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \right) = -\frac{1}{3} n \bar{v} l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5.4.12)$$

زیرا $\bar{\epsilon}$ از طریق T به z بستگی دارد. کوتاه‌نوشت زیر را به کار می‌بریم

$$c \equiv \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \quad (6.4.12)$$

که گرمای ویژه به ازای مولکول است. در این صورت (5.4.12) می‌شود

$$\Omega_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \quad (7.4.12)$$

که در آن

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} c l \quad (8.4.12)$$

رابطه (7.4.12) نشان می‌دهد که Ω_z در واقع (همان طور که از (2.4.12) انتظار می‌رود) با گرادینان دما متناسب است و (8.4.12) عبارت صریحی را برای رسانندگی گرمایی κ ی‌گاز برحسب کمیت‌های بنیادی مولکولی فراهم می‌آورد.

یک مرتبه دیگر، نباید به عامل $1/3$ در (8.4.12) در این محاسبه ساده شده زیاد اعتماد کرد، اما بستگی به پارامترها باید صحیح باشد. چون $l \propto n^{-1}$ است، چگالی n باز حذف می‌شود؛ یعنی، با به کار بردن (8.3.12)، رسانندگی گرمایی (8.4.12) می‌شود

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{c}{\sqrt{2} \sigma} \bar{v} \quad (9.4.12)$$

که از دمای گاز مستقل است. این نتیجه حاصل از همان دلایلی است که در ارتباط با خواص مشابه ضریب چسبندگی η خاطر نشان شد و باز در یک گستره چگالی هنگامی که $d \ll l \ll L$ معتبر است. توجه کنید که برای یک گاز تک اتمی از، قضیه همپاری $\bar{\epsilon} = 3/2 kT$ را به دست می‌آوریم به طوری که گرمای ویژه به ازای مولکول به آسانی با $c = 3/2 k$ داده می‌شود.

چون $\bar{v} \propto T^{1/2}$ است و چون c معمولاً مستقل از دماست، (۹.۴.۱۲) برای برهم‌کنش کره سخت میان مولکولها به دست می‌دهد،

$$\kappa \propto T^{3/2} \quad (10.4.12)$$

به‌طور کلی، σ نیز گرایش دارد با دما، به گونه‌ای که در آخرین بخش در ارتباط با چسبندگی بحث شد، تغییر کند. در نتیجه، κ باز تا حدی سریع‌تر از آنچه (۱۰.۴.۱۲) نشان می‌دهد، با افزایش دما زیاد می‌شود.

برآورد مرتبه بزرگی κ برای یک گاز در دمای متعارفی، با قرار دادن کمیت‌های نوعی در (۸.۴.۱۲)، به آسانی به دست می‌آید. یک مقدار معرف رسانندگی گرمایی آرگون است که در ۲۷۳k $\kappa = 1.65 \times 10^{-2} \text{ watts cm}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ به دست آمده است.

با بهره‌گیری از نتیجه (۱۰.۳.۱۲) برای \bar{v} ، عبارت تقریبی (۹.۴.۱۲) برای رسانندگی گرمایی به‌طور صریح می‌شود

$$\kappa = \frac{2}{3} \frac{c}{\sqrt{\pi}} \frac{c}{\sigma} \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (11.4.12)$$

سرانجام، مقایسه عبارتهای (۸.۴.۱۲) برای رسانندگی گرمایی κ و (۷.۳.۱۲) برای چسبندگی η نشان می‌دهد که این کمیتها کاملاً یکسان‌اند. در واقع، برای نسبت آنها، این رابطه به دست می‌آید،

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c}{m} \quad (12.4.12)$$

به‌طور معادل، با ضرب کردن صورت و مخرج در عدد آووگادروی N_a ،

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c_V}{\mu} \quad (13.4.12)$$

که در آن $c_V = N_a c$ گرمای ویژه مولی گاز در حجم ثابت و $\mu = N_a m$ وزن مولکولی آن است. بنابراین رابطه بسیار ساده‌ای میان دو ضریب تراورد κ و η وجود دارد، رابطه‌ای که می‌توان آن را به راحتی به صورت تجربی آزمود. در می‌یابیم که نسبت $(\kappa/\eta)(c/m)^{-1}$ به جای آنکه طبق پیش‌بینی (۱۲.۴.۱۲) برابر واحد باشد در گستره میان ۱.۳ و ۲.۵ قرار دارد. نظر به ماهیت بسیار ساده‌شده استدلالهایی که به عبارتهای η و κ انجامید، رضایت از میزان سازگاری با آزمایش موجه‌تر از غافل‌گیری نسبت به میزان اختلاف است. در واقع، بخشی از این تفاوت را می‌توان با این واقعیت صرف که در محاسبات، اثرات مربوط به توزیع سرعت‌های مولکولی به حساب نیامده،

بیان کرد. زیرا مولکولهای سریعتر بیشتر از مولکولهای کندتر از یک صفحه مفروض می‌گذرند. در مورد رسانندگی گرمایی این مولکولهای سریعتر انرژی جنبشی بیشتری را نیز با خود می‌برند؛ اما در مورد چسبندگی این مولکولها هیچ مؤلفه x تکانه بزرگتری را همراه نمی‌برند. از آنجا نسبت k/η به مقدار بزرگتری از آنچه از (۱۲.۴.۱۲) به دست می‌آید، افزایش می‌یابد.

* کاربرد برای گازهای غیر کلاسیک بد نیست خاطرنشان کنیم که ملاحظات ساده این بخش را نمی‌توان در گروه بسیار وسیع‌تری از وضعیتهای فیزیکی به‌کار برد. به‌عنوان مثال، رسانندگی گرمایی یک فلز را در نظر بگیرید. گرما را در این فلز اغلب الکترونهاى رسانش منتقل می‌کنند. این الکترونها در یک شبکه بلورین متناوب بدون پراکندگی حرکت می‌کنند (زیرا الکترونها در توصیف کوانتومی دارای ویژگی موجی هستند). با این همه، الکترونها پراکنده می‌شوند زیرا هر فلز دارای پاره‌ای ناخالصیها یا ناکاملیهای دیگر شبکه‌ای است و به سبب دمای متناهی شبکه ارتعاش می‌کند (یعنی تناوب کامل شبکه را امواج صوتی که به صورت گرمایی برانگیخته شده‌اند یا فونونهایی که از شبکه عبور می‌کنند، مختل می‌سازند).

به منظور استفاده از (۸.۴.۱۲) برای الکترونهاى رسانش که یک گاز فرمی - دیراک به شدت واکن را تشکیل می‌دهند، ابتدا توجه کنید که تنها الکترونهاىی که در گستره حدود kT اطراف انرژی فرمی μ قرار دارند، یعنی کسر kT/μ از الکترونها که در گرمای ویژه سهم‌اند (به مقدار $3/2k$ به ازای هر الکترون) در رسانندگی گرمایی k مشارکت می‌کنند. بنابراین حاصلضرب nc در (۸.۴.۱۲) تنها شامل این الکترونهاى مؤثر است. بدین ترتیب این حاصلضرب، $(3/2k)(n(kT/\mu))$ می‌شود، یعنی با T متناسب است. کلیه این الکترونها تقریباً با سرعت فرمی v_F حرکت می‌کنند؛ پس در (۸.۴.۱۲)، $\bar{v} \approx v_F$ ، و به‌طور کلی مستقل از دماست. اگر دما به اندازه کافی پایین باشد، تعداد فونونهای واحد حجم n_i به اندازه کافی کوچک هستند که پراکندگی الکترونها توسط ناخالصی غالب شود. اما چون n_i عددی ثابت مستقل از دمای T است، مسافت آزاد میانگین الکترونها $l \propto n_i^{-1}$ مستقل از دمای T است (با این فرض که سطح مقطع پراکندگی الکترون - ناخالصی اصولاً ثابت است). بنابراین، (۸.۴.۱۲) پیش‌بینی می‌کند که برای پراکندگی به‌وسیله ناخالصی

$$k_i \propto T \quad (14.4.12)$$

به‌طور تجربی معلوم شده است که این تناسب در فلزات (و آلیاژها) که البته بسیار ناخالص‌اند در دماهای به اندازه کافی پایین، به خوبی صادق است.

در دماهای بالاتر، پراکندگی توسط فونونها غالب می‌شود. اگر دما به اندازه کافی پایین باشد تا

کلیه فونونهایی که به صورت گرمایی برانگیخته شده‌اند (یا ارتعاشهای شبکه‌ای) دارای طول موجهای بزرگ در مقایسه با فاصله میان اتمی باشند (یعنی، T هنوز به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از دمای دبی بخش 2.10° باشد)، در این صورت مسئله کاملاً مشابه با مسأله فوتونهاست و تعداد میانگین واحد حجم $n_p \propto T^3$ است (نگاه کنید به (۲۷.۲.۱۰)). بنابراین، مسافت آزاد میانگین الکترونها در برخورد با فونونها با $l \propto n_p^{-1} \propto T^{-3}$ داده می‌شود (با فرض اصولاً ثابت بودن سطح مقطع پراکندگی الکترون - ناخالصی). در این صورت، وابستگی به دمای κ_i در (۸.۴.۱۲) برای پراکندگی توسط ناخالصی، می‌شود،

$$\kappa_p \propto T \left(\frac{1}{T^3} \right) \propto \frac{1}{T^2} \quad (15.4.12)$$

به طور کلی، الکترونها مستقلاً توسط ناخالصیها و فونونها هر دو در یک زمان پراکنده می‌شوند. بنابراین، مقاومت‌های ویژه گرمایی (یعنی عکس رسانندگیهای مربوط) به سبب این فرایندها به سادگی با یکدیگر جمع می‌شوند. در این صورت رسانندگی گرمایی برآیند κ باید به صورت زیر باشد

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_i} + \frac{1}{\kappa_p} = \frac{a}{T} + bT^2 \quad (16.4.12)$$

که در آن κ_i و κ_p با (۱۴.۴.۱۲) و (۱۵.۴.۱۲) داده شده است که در آن a و b دو عدد ثابت است. وابستگی به دمای (۱۶.۴.۱۲) با بیشینه مشخصه آن به صورت تابعی از T به طور تجربی به خوبی تأیید شده است.

سرانجام رسانندگی گرمایی یک جامد عایق را در دماهای پایین در نظر می‌گیریم. چون الکترونهای رسانش وجود ندارند، رسانندگی گرمایی کم کاملاً مربوط به انتقال گرما توسط ارتعاشهای شبکه، یعنی به وسیله فوتونهاست. به منظور اعمال (۸.۴.۱۲) بر این فونونها، توجه کنید که $n_p \propto T^3$ است اگر T به اندازه کافی پایین باشد. سرعت \bar{v} یک فونون سرعت صوت است که اصولاً مستقل از دماست. انرژی میانگین $\bar{\epsilon}$ یک فونون حدود kT است و در نتیجه $c = \partial \bar{\epsilon} / \partial T$ حدود k و مستقل از دماست. اگر دما به اندازه کافی پایین باشد، مسافت آزاد میانگین یک فونون اصولاً به پراکندگی از مرزهای نمونه محدود می‌شود؛ از آنجا l در حدود ابعاد نمونه و در نتیجه مستقل از دماست. بدین ترتیب برای یک عایق در دمای کم به سادگی داریم

$$\kappa \propto T^3 \quad (17.4.12)$$

به طور تجربی معلوم شده که این وابستگی به دما تقریباً صحیح است.

۵.۱۲ خودپخشی

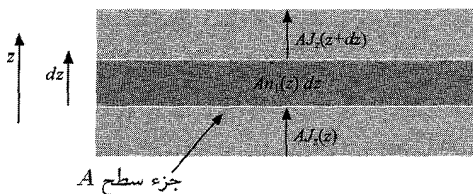
تعریف ضریب خودپخشی ماده‌ای را در نظر بگیرید که از مولکولهای مشابه تشکیل شده است، اما فرض کنید که برخی از این مولکولها به گونه‌ای نشاندار شده‌اند. برای مثال، برخی از مولکولها را می‌توان با این واقعیت که هسته‌های آنها پرتوزاست نشاندار کرد. n_1 را تعداد میانگین مولکولهای نشاندار در حد حجم در نظر بگیرید. در وضعیت تعادل مولکولهای نشاندار به‌طور یکنواخت در سراسر حجم موجود توزیع می‌شوند و در نتیجه n_1 مستقل از مکان است. اکنون فرض کنید که توزیع یکنواخت نیست، در نتیجه به مکان بستگی دارد، مثلاً $n_1 = n_1(z)$ ، هر چند تعداد میانگین کل n مولکولهای واحد حجم ثابت باقی می‌ماند. (این ثابت بودن تضمین می‌کند که در کل ماده حرکت جرم وجود ندارد.) این یک وضعیت تعادل نیست و بنابراین حرکتی از مولکولهای نشاندار وجود خواهد داشت که گرایش به افزایش آنتروپی دارد، یعنی می‌خواهد تراکم n_1 را تقریباً یکنواخت کند. شار مولکولهای نشاندار را با J نشان می‌دهیم، یعنی قرار دهیم

$$\left. \begin{aligned} J_z = \text{تعداد میانگین مولکولهای نشاندار که از واحد سطح یک صفحه} \\ \text{(در جهت } z \text{ عمود بر صفحه) در واحد زمان می‌گذرند.} \end{aligned} \right\} \quad (۱.۵.۱۲)$$

اگر n_1 یکنواخت باشد، $J_z = 0$ است. اگر n_1 یکنواخت نباشد، انتظار می‌رود، که J_z با تقریب خوبی با گرادینت تراکم مولکولهای نشاندار، متناسب باشد. از آنجا می‌توان نوشت

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z} \quad (۲.۵.۱۲)$$

ثابت تناسب D را "ضریب خودپخشی" ماده می‌نامند. اگر $\partial n_1 / \partial z > 0$ باشد، جریان ذرات نشاندار در جهت $-z$ است تا تراکم یکسان شود، یعنی $J_z < 0$ است. بدین ترتیب علامت منها به صراحت در (۲.۵.۱۲) به‌کار رفته است تا D کمیته مثبت شود. معلوم شده است که رابطه (۲.۵.۱۲) به‌طور کاملاً مناسب خودپخشی* مولکولها در گازها، مایعات و جامدات همسانگرد را توصیف می‌کند.



شکل ۱.۵.۱۲ نموداری که پایداری، تعداد مولکولها را در جریان پخشی نشان می‌دهد.

* هنگامی از خودپخشی صحبت می‌کنیم که مولکولهای پخش شده، به جز نشاندار بودن، با بقیه مولکولهای ماده

بد نیست خاطر نشان کنیم که n_1 ، به موجب رابطه (۲.۵.۱۲)، از یک معادله دیفرانسیل ساده پیروی می‌کند. مسئله‌ای یک بعدی را در نظر بگیرید که در آن $n_1(z, t)$ تعداد میانگین مولکولهای نشاندار در واحد حجم باشد که در زمان t در حوالی مکان z قرار دارند. توجه خود را به تیغه‌ای از ماده به ضخامت dz و مساحت A معطوف کنید. چون تعداد کل مولکولهای نشاندار پایسته است، می‌توان گفت که [افزایش در تعداد مولکولهای نشاندار موجود در تیغه در واحد زمان] باید برابر باشد با [تعداد مولکولهای نشاندار که در واحد زمان از سطح آن در z به تیغه وارد می‌شوند] منهای [تعداد مولکولهای نشاندار که در واحد زمان از سطح در $z + dz$ از تیغه خارج می‌شوند]. به صورت نمادین

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_1 A dz) = A J_z(z) - A J_z(z + dz)$$

یا

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} dz = J_z(z) - \left[J_z(z) + \frac{\partial J_z}{\partial z} dz \right]$$

از آنجا

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = - \frac{\partial J_z}{\partial z} \quad (۳.۵.۱۲)$$

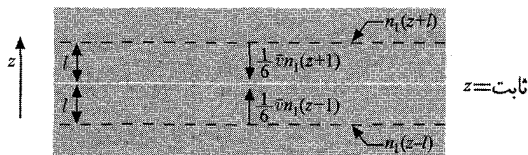
این معادله درست پایستگی تعداد مولکولهای نشاندار را بیان می‌کند. با به‌کار بردن (۲.۵.۱۲)، این رابطه می‌شود

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2} \quad (۴.۵.۱۲)$$

این معادله دیفرانسیل با مشتق جزئی مورد نظر ما، "معادله پخش" است که $n_1(z, t)$ از آن پیروی می‌کند.

محاسبه ضریب خودپخشی برای یک گاز رقیق در مورد ساده یک گاز رقیق، ضریب خودپخشی را می‌توان به آسانی از استدلالهای مسافت آزاد میانگین، مانند آنچه در دو بخش قبل به‌کار رفت، حساب کرد. صفحه ثابت $z = z$ را در گاز در نظر بگیرید. تعداد میانگین مولکولهای نشاندار که در واحد زمان در واحد سطح از طرف پایین از این صفحه می‌گذرند با $\frac{1}{4} \bar{v} n_1(z - l)$ ؛ میانگین مولکولهای نشاندار که در واحد زمان از واحد سطح این صفحه از طرف بالا می‌گذرند برابر

همانند باشد. وضع کلی‌تر و پیچیده‌تر وضع پخش متقابل است که در آن مولکولها همانند نیستند، مثلاً پخش مولکولهای He در گاز آرگون.



شکل ۲.۵.۱۲ انتقال مولکولهای نشاندار از میان یک صفحه.

است با $\frac{1}{6}\bar{v}n_1(z+l)$. بنابراین برای شار خالص مولکولهای نشاندار که از پایین این صفحه در جهت $z+$ می‌گذرند، به دست می‌آید

$$J_z = \frac{1}{6}\bar{v}n_1(z-l) - \frac{1}{6}\bar{v}n_1(z+l)$$

$$= \frac{1}{6}\bar{v}[n_1(z-l) - n_1(z+l)] = \frac{1}{6}\bar{v}\left(-2\frac{\partial n_1}{\partial z}l\right)$$

یا

$$J_z = -D\frac{\partial n_1}{\partial z} \quad (۵.۵.۱۲)$$

که در آن

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}l \quad (۶.۵.۱۲)$$

بدین ترتیب (۵.۵.۱۲) به صراحت نشان می‌دهد که J_z (طبق رابطه کلی (۲.۵.۱۲)) با گرایان تراکم متناسب است و (۶.۵.۱۲) عبارتی تقریبی را برای ضریب خودپخششی برحسب کمیت‌های بنیادی مولکولی به دست می‌دهد.

برای بیان D به صورت صریح، تنها باید از رابطه‌های زیر استفاده کرد

$$l = \frac{\lambda}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{\lambda}{\sqrt{2}\sigma} \frac{kT}{\bar{p}} \quad (۷.۵.۱۲)$$

و

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (۸.۵.۱۲)$$

از آنجا

$$D = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{\lambda}{\bar{p}\sigma} \sqrt{\frac{(kT)^2}{m}} \quad (۹.۵.۱۲)$$

بنابراین، ضریب خودپخششی D به فشار گاز بستگی دارد. در دمای ثابت T ,

$$D \propto \frac{1}{n} \propto \frac{1}{\bar{p}} \quad (۱۰.۵.۱۲)$$

همین طور در یک فشار ثابت،

$$D \propto T^{\frac{1}{2}} \quad (11.5.12)$$

اگر پراکندگی مانند پراکندگی کره‌های سخت باشد، σ مستقل از T است.

به موجب (۶.۵.۱۲) مرتبه بزرگی D در دمای متعارفی و فشار جو $5 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \approx (3 \times 10^{-5})(5 \times 10^4)^{1/3} \approx 1/3 \bar{v} l$ است. مقداری که به‌طور تجربی برای گاز N_2 در 273 K و فشار یک جو اندازه‌گیری شده، برابر با $185 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ است. مقایسه بیان (۶.۵.۱۲) و ضریب چسبندگی η در (۷.۳.۱۲) به رابطه زیر می‌انجامد

$$\frac{D}{\eta} = \frac{1}{nm} = \frac{1}{\rho} \quad (12.5.12)$$

که در آن ρ چگالی جرم گاز است. به‌طور تجربی معلوم شده که نسبت $(D\rho/\eta)$ در گستره 10^3 و 10^5 قرار دارد، به جای آنکه بنابر پیش‌بینی (۱۲.۵.۱۲) برابر واحد باشد. با توجه به سرشت خام محاسبات ساده‌ما، این سازگاری میان نظریه و تجربه را می‌توان کاملاً رضایت‌بخش دانست.

پخش به‌عنوان یک مسئله قدم‌زدن کاتوره‌ای می‌توان به مسئله پخش به‌عنوان یک قدم‌زدن کاتوره‌ای نگریست که مولکولهای نشاندار انجام می‌دهند. فرض کنید که جابه‌جاییهای متوالی مولکولها بین دو برخورد به صورت آماری مستقل از یکدیگر است و مؤلفه z جابه‌جایی مولکول z ام را با ζ_i نشان دهید. اگر مولکول حرکت را از $z = 0$ شروع کند، در این صورت مؤلفه z بردار مکان آن بعد از N جابه‌جایی کل چنین داده می‌شود

$$z = \sum_{i=1}^N \zeta_i \quad (13.5.12)$$

مقادیر میانگین را مانند میانگینهای بخش ۹.۱ حساب خواهیم کرد. با توجه به جهت‌های کاتوره‌ای هر جابه‌جایی، $\bar{\zeta}_i = 0$ و در نتیجه $\bar{z} = 0$ است. از طرف دیگر، برای پراکندگی به‌دست می‌آید

$$\bar{z}^2 = \sum_i \bar{\zeta}_i^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} \bar{\zeta}_i \bar{\zeta}_j \quad (14.5.12)$$

اکنون با توجه به استقلال آماری، $\bar{\zeta}_i \bar{\zeta}_j = \bar{\zeta}_i \bar{\zeta}_j = 0$ است و در نتیجه (۱۴.۵.۱۲) به‌سادگی تحویل می‌یابد به

$$\bar{z}^2 = N \bar{\zeta}^2 \quad (15.5.12)$$

جابه‌جایی میانگین مربعی \bar{z}^2 در هر مرحله را می‌توان به آسانی حساب کرد. مؤلفه z این جابه‌جایی که در مدت t ، $v_z t = \zeta$ است. بدین ترتیب

$$\bar{z}^2 = \overline{v_z^2 t^2}$$

اما، بنابر تقارن، $\overline{v_z^2} = 1/3 \overline{v^2}$ است. علاوه بر آن، بنابر (۱۰.۱.۱۲) داریم

$$\overline{t^2} = \int_0^\infty e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} \cdot t^2 = \tau^2 \int_0^\infty e^{-u} u^2 du = 2\tau^2$$

بنابراین

$$\zeta^2 = \frac{2}{3} \overline{v^2} \tau^2 \quad (۱۶.۵.۱۲)$$

چون هر جابه‌جایی میان برخوردها به زمان متوسط τ نیاز دارد، N جابه‌جایی کل که در مدت t رخ می‌دهد برابر است با t/τ . بنابراین، (۱۵.۵.۱۲) برای مؤلفه z جابه‌جایی یک مولکول در مدت t می‌دهد

$$\zeta^2(t) = \left(\frac{2}{3} \overline{v^2} \tau\right) t \quad (۱۷.۵.۱۲)$$

از طرف دیگر، می‌توان جابه‌جایی میانگین مربعی $\overline{z^2(t)}$ را با استدلال کاملاً میکروسکوپی بر پایه معادله پخش (۴.۵.۱۲) نیز حساب کرد. فرض کنید که تعداد کل N_1 از مولکولهای نشاندار در واحد زمان در $t = 0$ وارد یک تیغه بی‌نهایت کوچک در حوالی $z = 0$ شود. در این صورت مولکولها پخش می‌شوند و (شکل ۳.۵.۱۲). پایستگی تعداد کل مولکولهای نشاندار در هر زمان ایجاب می‌کند که

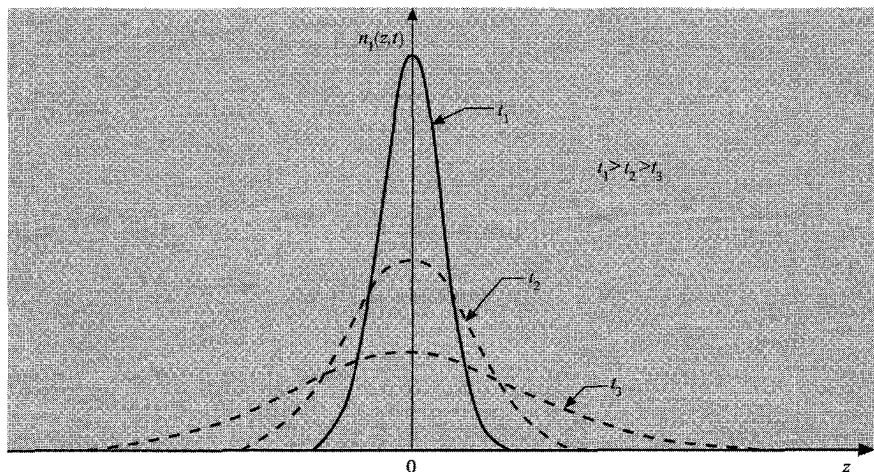
$$\int_{-\infty}^{\infty} n_1(z, t) dz = N_1 \quad (۱۸.۵.۱۲)$$

همین‌طور بنابر تعریف داریم

$$\overline{z^2(t)} = \frac{1}{N_1} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 n_1(z, t) dz \quad (۱۹.۵.۱۲)$$

برای یافتن چگونگی بستگی $\overline{z^2}$ به t ، معادله پخش (۴.۵.۱۲) را در z^2 ضرب کنید و بر روی z انتگرال بگیرید. این عمل می‌انجامد به

$$\int_{-\infty}^{\infty} z^2 \frac{\partial n_1}{\partial t} dz = D \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2} dz \quad (۲۰.۵.۱۲)$$



شکل ۳.۵.۱۲ چگالی تعداد $n_1(z, t)$ به صورت تابعی از z در زمانهای گوناگون t بعد از آنکه مولکولها در زمان $t = 0$ در حوالی صفحه $z = 0$ وارد شده‌اند. مساحت‌های زیر کلیه منحنیها یکی و برابر است با تعداد کل مولکولهای نشاندار N_1 .

طرف چپ بنابر (۱۹.۵.۱۲) به دست می‌دهد،

$$\int_{-\infty}^{\infty} z^2 \frac{\partial n_1}{\partial t} dz = \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 n_1 dz = N_1 \frac{\partial \overline{z^2}}{\partial t}$$

طرف راست (۲۰.۵.۱۲) را می‌توان با انتگرال‌گیریهای جزء به جزء و متوالی ساده کرد،

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2} dz &= \left[z^2 \frac{\partial n_1}{\partial z} \right]_{-\infty}^{\infty} - 2 \int_{-\infty}^{\infty} z \frac{\partial n_1}{\partial z} dz \\ &= 0 - 2 [z n_1]_{-\infty}^{\infty} + 2 \int_{-\infty}^{\infty} n_1 dz \\ &= 0 + 2N_1 \end{aligned}$$

زیرا n_1 و $(\partial n_1 / \partial z)$ به صفر می‌گرید هنگامی که $|z| \rightarrow \infty$. از آنجا، (۲۰.۵.۱۲) می‌شود

$$\frac{\partial \overline{z^2}}{\partial t} = 2D \tag{۲۱.۵.۱۲}$$

یا

►
$$\overline{z^2} = 2Dt \tag{۲۲.۵.۱۲}$$

که در آن ثابت انتگرال‌گیری برابر با صفر گرفته شده است، زیرا برای $t = 0$ ، به موجب شرط اولیه که کل مولکولها از $z = 0$ شروع به حرکت می‌کند، $\overline{z^2} = 0$ است.

با مقایسه (۲۲.۵.۱۲) با نتیجه قدم زدن کاتوره‌ای (۱۷.۵.۱۲) به دست می‌آید

$$D = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \tau \quad (23.5.12)$$

یا

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} l \quad (24.5.12)$$

اگر تمایز میان \bar{v}^2 و \bar{v}^2 را نادیده بگیریم و $l = \bar{v} \tau$ قرار دهیم، نتیجه (۶.۵.۱۲) باز یافته می‌شود.

۶.۱۲ رسانندگی الکتریکی

یک دستگاهی (مایع، جامد یا گاز) متشکل از ذرات باردار را در نظر بگیرید که می‌توانند آزادانه حرکت کنند. اگر یک میدان کوچک الکتریکی \mathcal{E} در جهت محور z ها اعمال شود، یک وضعیت عدم تعادلی حاصل می‌شود که در آن چگالی جریان الکتریکی j_z در این جهت برقرار می‌شود. بنابر تعریف

$$\left. \begin{aligned} j_z = \text{میانگین بار الکتریکی که از واحد سطح (عمود بر جهت } z) \\ \text{در واحد زمان می‌گذرد.} \end{aligned} \right\} \quad (1.6.12)$$

اگر میدان الکتریکی \mathcal{E} به اندازه کافی کوچک باشد، انتظار می‌رود که

$$j_z = \sigma_{el} \mathcal{E} \quad (2.6.12)$$

که در آن ثابت تناسب "رسانندگی الکتریکی" دستگاه است. رابطه (۲.۶.۱۲) "قانون اهم" نام دارد.

اکنون گازی رقیق از ذرات به جرم m و بار e را در نظر بگیرید که با دستگاه دیگری برهم‌کنش می‌کند و می‌تواند با زمان برخورد τ پراکنده شود. یک مورد کاملاً ساده مورد تعداد نسبتاً اندک یونها (یا الکترونها) در یک گاز است که در آن این یونها اغلب در برخورد با مولکولهای خنثای گاز پراکنده می‌شوند.

گوشزد مثال دیگر الکترونهای رسانش در یک فلز است که در آن اتمهای جامد الکترونها را پراکنده می‌کنند. با این همه، به موجب آمار فرمی - دیراک که الکترونها از آن پیروی می‌کنند، در این مورد برخی موشکافیها دخیل اند. این موضوع را با صراحت بیشتر در فصل ۱۳ بررسی می‌کنیم.

هنگامی که میدان الکتریکی \mathcal{E} در جهت z اعمال شود، مولفه z سرعت میانگین برای مولکولهای باردار \bar{v}_z به وجود می‌آید. در این صورت، میانگین تعداد چنین ذراتی که از واحد سطح (عمود بر جهت z) در واحد زمان می‌گذرند، با $n\bar{v}_z$ داده می‌شود، که n تعداد میانگین ذرات باردار در واحد حجم است. چون هر ذره دارای بار e است، در این صورت به دست می‌آید

$$j_z = ne\bar{v}_z \quad (۳.۶.۱۲)$$

فقط محاسبه \bar{v}_z باقی می‌ماند. زمان را از لحظه $t = 0$ درست بعد از آخرین برخورد ذره حساب می‌کنیم. معادله حرکت ذره بین این برخورد و برخورد بعدی عبارت است از

$$m \frac{dv_z}{dt} = e\mathcal{E}$$

از آنجا

$$v_z = \frac{e\mathcal{E}}{m}t + v_z(0) \quad (۴.۶.۱۲)$$

به منظور محاسبه مقدار میانگین \bar{v}_z ، فرض کنید که در نتیجه هر برخورد، ذره حداقل به طور میانگین به تعادل گرمایی باز می‌گردد؛ در این صورت، سرعت آن $v(0)$ دارای جهتی کاتوره‌ای و مستقل از تاریخچه گذشته ذره قبل از برخورد، $v_z(0) = 0$ است.* در این صورت، با میانگین‌گیری از (۴.۶.۱۲) بر روی کلیه زمانهای t میان برخوردها، همان طور که احتمال (۱۰.۱.۱۲) نشان می‌دهد به دست می‌آوریم

$$\bar{v}_z = \frac{e\mathcal{E}}{m}\bar{t} = \frac{e}{m} \int_0^{\infty} e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} t = \frac{e\mathcal{E}}{m}\tau \quad (۵.۶.۱۲)$$

یعنی، درست نتیجه شناخته شده‌ای را به‌کار برده‌ایم که زمان میانگین \bar{t} میان برخوردها برابر با τ است. همین طور احتمال برخورد τ^{-1} در واحد زمان را به عنوان یک ثابت بررسی کردیم، هر چند می‌تواند به سرعت ذره بستگی داشته باشد. این کار موجه است زیرا فرض کردیم که میدان الکتریکی \mathcal{E} به اندازه کافی کوچک است تا نمو سرعت ذره ناشی از \mathcal{E} میان برخوردهای متوالی در مقایسه با سرعت گرمایی ذرات ناچیز باشد.

با به‌کار بردن (۵.۶.۱۲) در (۳.۶.۱۲) به دست می‌آوریم

$$j_z = \frac{ne^2}{m}\tau\mathcal{E} \quad (۶.۶.۱۲)$$

* می‌توان انتظار داشت که این تقریب بسیار خوبی باشد اگر برخورد ذره باردار با ذرات با جرم بسیار بیشتر باشد وگر نه ذره باردار بعد از هر برخورد برخی خاطره مؤلفه \approx سرعتی را که قبل از برخورد داشته است، حفظ می‌کند. این بار تصحیحاتی مربوط به اثر این «تداوم سرعت» را نادیده می‌گیریم.

$$j_z = \sigma_{el} \mathcal{E} \quad (۷.۶.۱۲)$$

که در آن

$$\sigma_{el} = \frac{ne^2}{m} \tau \quad (۸.۶.۱۲)$$

بنابراین j_z در واقع متناسب با \mathcal{E} است (همان طور که بنابر (۲.۶.۱۲) انتظار می‌رفت) و (۸.۶.۱۲) عبارت صریحی را برای رسانندگی الکتریکی σ_{el} برحسب پارامترهای میکروسکوپی گاز فراهم می‌آورد. اگر رسانندگی مربوط به تعداد نسبتاً کمی از یونهای گاز باشد، برخوردهایی که مسافت آزاد میانگین را محدود می‌کند اغلب برخوردهای میان یونها و مولکولهای خنثای گاز است.* فرض کنید که سطح مقطع پراکندگی کل یک یون توسط یک مولکول σ_{im} باشد و در واحد حجم n_1 مولکول به جرم $m \gg m_1$ وجود داشته باشد. در این صورت، سرعت گرمایی یونها بسیار بیشتر از سرعت مولکولهاست و سرعت نسبی میانگین یون - مولکول برخوردکننده به سادگی سرعت یون \bar{v} است. از آنجا، آهنگ برخورد یک یون تقریباً برابر است با

$$\tau^{-1} \approx n_1 \bar{v} \sigma_{im} = n_1 \left(\frac{\lambda kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma_{im}$$

و

$$\sigma_{el} \approx \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \frac{ne^2}{n_1 \sigma_{im} \sqrt{mkT}} \quad (۹.۶.۱۲)$$

پیشنهاد برای مطالعه بیشتر

- R. D. Present: "Kinetic Theory of Gases," chap. 3, McGraw-Hill Book Company, New York, 1958. (See also secs. 8-1-8-2 on collision dynamics.)
 J. F. Lee, F. W. Sears, and D. L. Turcotte: "Statistical Thermodynamics," chap. 4, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963.
 C. Kittel: "Introduction to Solid State Physics," 2d ed., pp. 138-153, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956. (Applications to the thermal conductivity of solids.)

مسائل

۱.۱۲ تعداد زیادی تاس ریختن با یک تاس انجام شده است.

* در واقع، حتی اگر برخورد یون - یون فراوان رخ دهد، بر رسانندگی گرمایی تأثیری نخواهد داشت، زیرا یونهای برخوردکننده عملاً نقش خود را در انتقال جریان الکتریکی عوض می‌کنند. این موضوع به تفصیل در بخش ۶.۱۴ بررسی می‌شود.

(الف) تعداد میانگین تاسهایی که باید بریزیم تا یک شش ظاهر شود چیست؟ در هر گام از این فرایند، تعداد میانگین تاس ریختها چقدر است؟

(ب) قبل از ظاهر شدن یک شش؛

(ج) بعد از آخرین ظاهر شدن یک شش؟

۲.۱۲ / را مسافت آزاد میانگین یک مولکول در یک گاز در نظر بگیرید. فرض کنید که این مولکول فقط درست یک برخورد انجام دهد. فاصله میانگین

(الف) مولکول قبل از آن که برخورد بعدی را انجام دهد؛

(ب) مسافتی را که قبل از برخورد بعدی طی می کند چقدر است؟

(ج) فاصله میانگین که مولکول میان دو برخورد متوالی می پیماید چقدر است؟

۳.۱۲ یونی به جرم m و بار الکتریکی e در گاز رقیقی از مولکولها حرکت و با آنها برخورد می کند. زمان میانگین میان برخوردهای یون τ است. فرض کنید که میدان الکتریکی \mathcal{E} در جهت x اعمال شده است.

(الف) فاصله میانگین \bar{x} (در جهت \mathcal{E}) که یون میان برخوردها می پیماید چقدر است اگر یون حرکت را بعد از هر برخورد با مؤلفه x سرعت صفر شروع کند؟

(ب) در چه کسری از موارد یون فاصله x کمتر از \bar{x} را می پیماید؟

۴.۱۲ سطح مقطع دیفرانسیل پراکندگی σ را برای پراکندگی یک کره سخت به شعاع a_1 به وسیله یک کره سخت ساکن به شعاع a_2 ، حساب کنید. نتیجه محاسبه با زاویه پراکندگی θ چه رابطه ای دارد؟ (مکانیک کلاسیک را به کار برید.)

۵.۱۲ سطح مقطع پراکندگی کل برای برخورد الکترون - مولکول هوا حدود 10^{-15} cm^2 است. در چه فشار گازی 90° درصد الکترونیایی که از یک کاتد گسیل شده اند و به آندی در فاصله 20 cm خواهد رسید؟ (فرض کنید هر الکترون که به خارج از باریکه پراکنده شود به آند نمی رسد؛ یعنی پراکندگی چندگانه را نادیده بگیرید.)

۶.۱۲ اندازه ضریب چسبندگی η ی گاز آرگون را در دمای 25° C و فشار یک جو برآورد کنید. برای برآورد بعد اتم آرگون، اتمها را کره های سخت در نظر بگیرید که، به صورت جامد در ماههای پایین، تشکیل یک ساختار تنگچین را می دهد که دارای چگالی 1.65 gm/cm^3 است. وزن اتمی آرگون 39.9 است. برآورد خود را با مقدار به طور تجربی مشاهده شده $\eta = 2.27 \times 10^{-4} \text{ gm cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ مقایسه کنید.

۷.۱۲ در آزمایش قطره روغن میلیکان، سرعت حدی که قطره روغن با آن سقوط می کند با عکس چسبندگی هوا متناسب است. اگر دمای هوا افزایش یابد، آیا سرعت حدی قطره افزایش می یابد،

کاهش می‌یابد، یا یکسان باقی می‌ماند؟ هنگامی که فشار جو افزایش می‌یابد، چه رخ می‌دهد؟
 ۸.۱۲ می‌خواهیم ضریب چسبندگی η هوا را در دمای اتاق اندازه‌گیری کنیم، زیرا این پارامتر برای تعیین بار الکترونی در آزمایش قطرهٔ روغن میلیکان مهم است. پیشنهاد شده است که آزمایش با یک چسبندگی سنج انجام شود که از یک استوانه داخلی (به شعاع R و ارتفاع L) تشکیل شده است که از یک رشتهٔ پخشی آویزان شده است و استوانه‌ای خارجی (با شعاع اندکی بیش از شعاع داخلی، $R + \delta$) که به کندی با سرعت زاویه‌ای ω می‌چرخد. ناحیهٔ حلقوی به ضخامت δ ($\delta \ll R$) با گاز مورد نظر پر شده و گشتاور نیروی G وارد بر استوانه داخلی اندازه گرفته می‌شود. (الف) گشتاور نیروی G را برحسب η و پارامترهای این ابزار تجربی بیابید.

(ب) برای تعیین رشتهٔ کوارتزی مورد نیاز، اندازهٔ چسبندگی هوا را از اصول اولیه به دست آورید و این نتیجه را برای برآورد اندازهٔ گشتاور نیرو، که باید با یک ابزار از این نوع اندازه‌گیری شود، به کار برید. به عنوان ابعاد، $R = 2\text{cm}$ ، $\delta = 0.1\text{cm}$ ، $L = 15\text{cm}$ و ثانیه/رادیان $\omega = 2\pi$ بگیرد.
 ۹.۱۲ فرض کنید که مولکولهای یک گاز با یکدیگر از طریق نیروی شعاعی F برهم‌کنش می‌کنند که به فاصلهٔ میان مولکولی R به صورت $F = CR^{-s}$ بستگی دارد که در آن s عددی مثبت و C یک عدد ثابت است.

(الف) با بهره‌گیری از استدلالهای تحلیل ابعادی نشان دهید که چگونه سطح مقطع پراکندگی σ مولکولها به V ، سرعت نسبی آنها، بستگی دارد. محاسبه‌ای کلاسیک را در نظر بگیرید به گونه‌ای که σ فقط بتواند به V ، جرم مولکولی m و ثابت نیروی C بستگی داشته باشد.

(ب) ضریب چسبندگی η در این گاز به دمای مطلق T چه رابطه‌ای دارد؟

۱۰.۱۲ شماره‌ای با چسبندگی η در لوله‌ای به طول L و شعاع a در نتیجهٔ یک اختلاف فشار جاری می‌شود، در حالی که فشار در یک انتهای لوله p_1 و در انتهای دیگر آن p_2 است. شرایط لازمی را بنویسید که حرکت استوانه‌ای از شماره به شعاع r بدون شتاب را تحت تأثیر اختلاف فشار و نیروی برشی مربوط به چسبندگی مایع تضمین کند. سپس عبارتی برای جرم M شماره که از داخل لوله در ثانیه برای این دو مورد جاری می‌شود، به دست آورید:

(الف) شماره یک مایع تراکم ناپذیر به چگالی ρ است.

(ب) شماره یک گاز کامل به جرم مولکولی μ است.

(این نتایج، رابطه‌های پوازی جریان است.) فرض کنید که لایه‌ای از شماره که در تماس با دیواره‌های لوله است، ساکن باشد. همچنین توجه کنید که جرم یکسانی از شماره باید از هر سطح مقطع قائم در واحد زمان بگذرد.

۱۱.۱۲ وضعیتی کلی را در نظر بگیرید که در آن دمای T یک ماده تابعی از زمان و مختصهٔ

فضایی z است. چگالی این ماده ρ ، گرمای ویژه واحد جرم آن c و رسانندگی گرمایی آن k است. با استدلال ماکروسکوپی شبیه آنچه در پرداختن به معادلهٔ پخش (۴.۵.۱۲) به کار رفت، معادلهٔ دیفرانسیل با مشتقات جزئی کلی را که دمای $T(z, t)$ باید از آن پیروی کند، به دست آورید.

۱۲.۱۲ یک سیم استوانه‌ای طولانی به شعاع a و مقاومت الکتریکی R به ازای واحد طول در طول محور یک ظرف طویل استوانه‌ای به شعاع b کشیده شده است. این ظرف در دمای ثابت T_0 قرار دارد و با گازی با رسانندگی الکتریکی k پر شده است تفاوت دمای ΔT میان سیم و دیواره‌های ظرف را در هنگامی حساب کنید که جریان الکتریکی کوچک I از سیم می‌گذرد و نشان دهید که اندازه‌گیری ΔT وسیله‌ای را برای تعیین رسانندگی گرمایی گاز فراهم می‌آورد. فرض کنید که یک وضعیت حالت پایا برقرار شده است به گونه‌ای که دمای T در هر نقطه مستقل از زمان است. (پیشنهاد: شرطی را در نظر بگیرید که هر لایهٔ استوانه‌ای از گاز محتوی میان شعاعهای r و $r + dr$ باید از آن پیروی کند).

۱۳.۱۲ یک ظرف دوئر استوانه‌ای (مثلاً بطری ترموس) با ساختمان دو جدارهٔ معمولی را در نظر بگیرید. قطر خارجی دیوارهٔ داخلی 10 cm و قطر داخلی دیوارهٔ خارجی 10.6 cm است. دوئر محتوی مخلوطی از یخ و آب است؛ خارج دوئر در دمای اتاق، یعنی در حدود 25°C است. (الف) اگر فضای میان دو دیواره حاوی گاز He در فشار جو باشد، نفوذ گرما (به وات بر سانتیمتر ارتفاع دوئر) به سبب رسانندگی گرما توسط گاز را به‌طور تقریبی حساب کنید. (یک برآورد معقول برای شعاع اتم هلیوم حدود 10^{-8} cm است).

(ب) برآورد کنید که فشار گاز (به میلیمتر Hg) میان دیواره‌ها چقدر باید کم شود تا نفوذ گرمای حاصل از رسانندگی با ضریب 10° به پایین‌تر از مقدار حساب شده در بخش (الف) برسد. ۱۴.۱۲ ضریب چسبندگی گاز He در $T = 273\text{ K}$ و یک اتمسفر برابر با η_1 و برای گاز آرگون برابر با η_2 است. وزن اتمی این گازها به ترتیب μ_1 و μ_2 است.

(الف) نسبت σ_2/σ_1 سطح مقطع کل پراکندگی σ_2 برای اتم Ar-Ar در مقایسه با سطح مقطع σ_1 برای اتم He-He، چقدر است؟

(ب) نسبت k_2/k_1 رسانندگی گرمایی k_2 گاز آرگون در مقایسه با رسانندگی گرمایی k_1 گاز He در $T = 273\text{ K}$ چقدر است؟

(ج) نسبت ضرایب پخش این گازها، D_2/D_1 ، در $T = 273\text{ K}$ چقدر است؟

(د) وزنهای اتمی He و Ar به ترتیب برابر با $\mu_1 = 4$ و $\mu_2 = 40$ است. چسبندگیهای اندازه‌گیری شده در 273 K به ترتیب $\eta_1 = 1.87 \times 10^{-4}$ و $\eta_2 = 2.105 \times 10^{-4}\text{ gm cm}^{-1}\text{sec}^{-1}$ است. این اطلاعات را برای محاسبهٔ تقریبی مقادیر سطح مقطعهای σ_1 و σ_2 به کار برید.

(ه) اگر فرض شود که اتمها کره‌های سخت پراکنده هستند، قطر d_1 اتم He و قطر d_2 اتم Ar را برآورد کنید.

۱۵.۱۲ می‌خواهیم آزمایشی بر روی مخلوطی از ایزوتوپهای گاز N_2 انجام دهیم. بدین منظور، یک ظرف کروی به قطر یک متر حاوی گاز N_2^{14} در دمای اتاق و فشار جو را برمی‌داریم و از دریچه‌ای در یک طرف ظرف مقدار کمی گاز N_2^{15} وارد می‌کنیم. در نبود هرگونه همرفتی در گاز، برآوردی خام از مدتی به دست دهید که طول می‌کشد، تا به صورت رضایت‌بخشی مطمئن شویم مولکولهای N_2^{14} و N_2^{15} به طور یکنواخت در سراسر ظرف مخلوط شده‌اند.

۱۶.۱۲ ماهواره‌ای به صورت مکعب به طول یال L در داخل فضای خارجی با سرعت V موازی با یکی از بالهای خود حرکت می‌کند. گاز محیط اطراف متشکل از مولکولهایی به جرم m در دمای T است که تعداد n مولکولهای واحد حجم بسیار کم است، به گونه‌ای که مسافت آزاد میانگین مولکولها بسیار بیشتر از L است. با فرض اینکه برخورد مولکولها با ماهواره کشسان باشد، نیروی تأخیری میانگین را که گاز میان سیاره‌ای بر ماهواره وارد می‌کند، حساب کنید. می‌توانید فرض کنید که V در مقایسه با سرعت میانگین مولکولهای گاز کوچک است. اگر جرم ماهواره M باشد و تحت تأثیر نیروهای خارجی نباشد، بعد از چه مدتی سرعت ماهواره به نصف مقدار اولیه‌اش کاهش می‌یابد؟

نظریهٔ ترابرد با استفاده از تقریب زمان واهلش

در فصل قبل از فرایندهای ترابرد غیر تعادلی بحث بسیار ساده شده‌ای را در گزاهای رقیق عرضه کردیم. هر چند این بحث ارزشمند بود و فرایندهای فیزیکی بنیادی مورد نظر را روشن می‌کرد، اما کاملاً خام بود؛ مثلاً هیچ‌گونه کوششی برای به حساب آوردن توزیع سرعتهای مولکولی به‌کار نرفته بود. در این فصل، نظریهٔ پدیده‌های ترابرد را از دیدگاه تا حدی دقیق‌تر، بررسی می‌کنیم. هدف اصلی ما به‌دست آوردن بینشی از توزیع سرعت مولکولها در هنگامی است که شرایط غیر تعادلی حکمفرما می‌شود، سپس این اطلاعات را برای بررسی فرایندهای ترابرد حاصل، به‌کار خواهیم برد. تا جایی که مسئله را به‌طور کاملاً صحیح مطرح کنیم، توزیع سرعتهای مولکولی را به‌خوبی به حساب آوریم و از پارامترهای با معنای دخیل در این کار، درک بهتری به‌دست آوریم. با وجود این هنوز برخی تقریبهای جدی را صرفاً به منظور اجتناب از پیچیدگیهای دخیل در تجزیه و تحلیل برخوردهای مولکولی، به‌کار خواهیم برد. بنابراین رهیافت حاصل هنوز نسبتاً ساده و در عمل بسیار مفید است، به‌ویژه در مسائل پیچیده‌تر. از طرف دیگر، در مقایسه با نظریهٔ ابتدایی، این مزیت را دارد که روشی منظم را برای فرمول‌بندی یک مسئله فراهم می‌آورد و به روشنی فرضهای لازم در یک محاسبه را مجزا می‌سازد؛ از طرف دیگر، این بررسی حتی هنگامی که نظریهٔ دقیق‌تر بسیار مشکل می‌شود، قابل کنترل است. سپس در فصل بعد نشان خواهیم داد که چگونه این بررسیهای نظری را می‌توان توسعه داد تا به نظریهٔ تقریباً دقیقی بینجامد.

۱.۱۳ فرایندهای ترابرد و تابعهای توزیع

نظریهٔ کلی پدیده‌های ترابرد مبتنی بر ملاحظات زیر است. فرض کنید که برای یک وضعیت مفروض که در حالت کلی یک حالت تعادل نیست، تابع توزیع مولکولی واقعی $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ معلوم است. طبق معمول، این تابع به گونه‌ای تعریف می‌شود که

$$\left. \begin{aligned} \text{تعداد میانگین مولکولهایی است که مرکز جرمشان در} \\ \text{زمان } t \text{ میان } \mathbf{r} \text{ و } \mathbf{r} + d\mathbf{r} \text{ قرار دارد و دارای سرعتی میان } \mathbf{v} \text{ و } \mathbf{v} + d\mathbf{v} \text{ است.} \end{aligned} \right\} \quad (۱.۱.۱۳)$$

تابع $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ توصیف کاملی از حالت ماکروسکوپی گاز رقیق را (با نادیده‌گرفتن اختلالات غیرتعادلی ممکن درجه‌های آزادی مولکولها) فراهم می‌آورد و بنابراین می‌تواند محاسبهٔ کمیت‌های مورد توجه فیزیکی را امکان‌پذیر سازد، مثلاً محاسبهٔ ضریبهای چسبندگی یا رسانندگیهای گرمایی را. بنابراین هر مسئلهٔ ترابرد را می‌توان، با پرداختن به محاسبهٔ تابع توزیع واقعی $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ برای وضعیت فیزیکی مورد نظر، حل کرد.

برای توضیح این ملاحظات، چند رابطهٔ کلی متضمن تابع توزیع $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ را خاطر نشان کنیم.

قرار دهیم

$$\left. \begin{aligned} \text{تعداد میانگین مولکولها (مستقل از سرعت)} \\ \text{که در لحظه } t \text{ میان } \mathbf{r} \text{ و } \mathbf{r} + d\mathbf{r} \text{ قرار دارند.} \end{aligned} \right\} \quad (۲.۱.۱۳)$$

بدین ترتیب بنا بر تعریف (۱.۱.۱۳)، داریم

$$n(\mathbf{r}, t) = \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (۳.۱.۱۳)$$

که در آن انتگرال‌گیری بر روی کلیهٔ سرعت‌های ممکن است. علاوه بر این، $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ را هر تابعی در نظر بگیرید که معرف یک ویژگی مولکولی است که در لحظهٔ t در نزدیکی \mathbf{r} قرار دارد و سرعت آن حدود \mathbf{v} است. برای مثال، χ می‌تواند انرژی ϵ مولکول باشد، یا می‌تواند کمیتی برداری مانند \mathbf{p} برای مولکول باشد. مقدار میانگین χ در لحظهٔ t در مکان \mathbf{r} را می‌توان با تعویض‌پذیری با یک خط تیره و یا با براکت به صورت زیر نشان داد

$$\langle \chi(\mathbf{r}, t) \rangle \equiv \bar{\chi}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (۴.۱.۱۳)$$

به‌ویژه، سرعت میانگین $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ برای یک مولکول در موضع \mathbf{r} و در لحظهٔ t چنین تعریف می‌شود

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \mathbf{v} \quad (۵.۱.۱۳)$$

این سرعت $u(r, t)$ ، میانگین سرعت جریان گاز را در یک نقطه مفروض توصیف می‌کند. (این درست سرعت "هیدرودینامیکی" یک شاره است که توسط هیدرودینامیک ماکروسکوپی توصیف می‌شود). بد نیست سرعت v ی یک مولکول نسبت به این سرعت میانگین را اندازه بگیریم. بنابراین، "سرعت خاص" U یک مولکول از رابطه زیر به دست می‌آید

$$U \equiv v - u \quad (۶.۱.۱۳)$$

از آنجا، بنابر تعریف (۵.۱.۱۳)، نتیجه می‌شود که

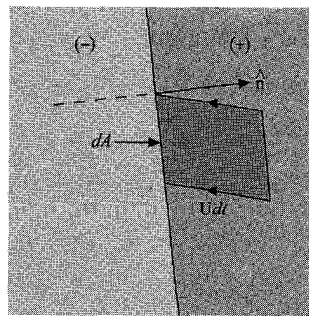
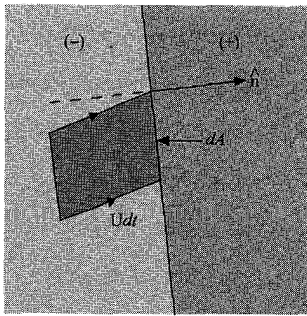
$$\langle U \rangle = \langle v \rangle - u = 0 \quad (۷.۱.۱۳)$$

با در نظر گرفتن پدیده‌های ترابرد، علاقه‌مندیم شار کمیت‌های گوناگون را حساب کنیم. در لحظه t و مکان r ، یک جزء سطح بی‌نهایت کوچک dA را که قائم بر آن با بردار یکه \hat{n} نشان داده شده است در نظر بگیریم. این جزء سطح گاز را به دو ناحیه تقسیم می‌کند، یک ناحیه (+) طرفی که در جهت \hat{n} است و ناحیه (-) در طرف دیگر. اگر سرعت میانگین مولکولی $u(r, t)$ صفر نشود، فرض می‌کنیم که جزء سطح همراه با شاره حرکت می‌کند، یعنی این جزء سطح بدون تغییر جهت با سرعت $u(r, t)$ ، حرکت می‌کند. به سبب سرعت‌های کاتوره‌ای U حول سرعت میانگین u ، مولکولها در این جزء سطح جلو و عقب می‌روند. هر یک از این مولکولها حامل ویژگی χ است. سپس می‌توان $\mathfrak{F}_n(r, t)$ مؤلفه \hat{n} شار χ ، در این جزء سطح را با گزاره زیر تعیین کرد

$$\left. \begin{aligned} &\mathfrak{F}_n(r, t) \equiv \text{مقدار خالص } \chi \text{ که در واحد زمان از واحد} \\ &\left. \begin{aligned} &\text{سطح یک جزء سطح (که عمود بر آن در طول } \hat{n} \text{) از} \\ &\text{طرف (-) به طرف (+) است می‌گذرد.} \end{aligned} \right\} \quad (۸.۱.۱۳)$$

با مراجعه به شکل ۱.۱.۱۳، محاسبه این شار با روشهای شناخته شده آسان است. مولکولهایی را در نظر بگیرید که در زمان t در حوالی r با سرعت v هستند. سرعت آنها نسبت به dA با $U = v - u$ داده می‌شود. اگر $U_n \equiv \hat{n} \cdot U > 0$ باشد، این مولکولها از طرف (-) به طرف (+) از جزء سطح می‌گذرند. تعداد این مولکولها که از dA در مدت بی‌نهایت کوچک dt می‌گذرد عبارت است از تعداد مولکولهای موجود در استوانه‌ای به سطح قاعده dA و طول $|U dt|$ ، یعنی متناظر با ارتفاع $|\hat{n} \cdot U dt|$. چون حجم آن $|\hat{n} \cdot U dt dA|$ است، حاوی $f(r, v, t) d^3v |\hat{n} \cdot U dt dA|$ از این مولکولهاست. چون هر یک از این مولکولها حامل ویژگی $\chi(r, v, t)$ است، مقدار کل χ که این مولکولها از سطح dA در مدت dt از طرف (-) به طرف (+) عبور می‌دهند عبارت است از

$$\int_{\hat{n} \cdot v > 0} f(r, v, t) d^3v |\hat{n} \cdot U dt dA| \chi(r, v, t) \quad (۹.۱.۱۳)$$



شکل ۱.۱.۱۳ جزء سطح dA با قائم \hat{n} گاز را به ناحیه‌های (+) و (-) تقسیم می‌کند و با سرعت u جابه‌جا می‌شود. شکل مولکولهایی را که از جزء سطح در مدت dt از طرف (-) به طرف (+) می‌روند (نمودار سمت راست) و آنهایی که از طرف (+) به طرف (-) می‌روند (نمودار سمت چپ) نشان می‌دهد.

که در آن انتگرال‌گیری بر روی سرعت‌های v که برای آنها $\hat{n} \cdot U > 0$ است، انجام می‌شود.

تجزیه و تحلیل مولکولهایی که از طرف (+) به طرف (-) از dA می‌گذرند مشابه است. اینها مولکولهایی هستند که برای آنها $U_n \equiv \hat{n} \cdot U < 0$ است. در این صورت مقدار کل χ که به وسیلهٔ این مولکولها از سطح dA در مدت dt از طرف (+) به طرف (-) می‌گذرد، با انتگرال مربوط داده می‌شود

$$\int_{\hat{n} \cdot U < 0} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v |\hat{n} \cdot U dt dA| \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (10.1.13)$$

در این صورت برای به‌دست آوردن شار خالص χ از طرف (-) به طرف (+)، باید (۱۰.۱.۱۳) را از (۹.۱.۱۳) کم و بر $dt dA$ تقسیم کرد. از آنجا

$$\mathfrak{F}_n(\mathbf{r}, t) = \int_{\hat{n} \cdot U > 0} d^3v f |\hat{n} \cdot U| \chi - \int_{\hat{n} \cdot U < 0} d^3v f |\hat{n} \cdot U| \chi \quad (11.1.13)$$

در انتگرال نخست $|\hat{n} \cdot U| = \hat{n} \cdot U$ است، زیرا $\hat{n} \cdot U$ مثبت است. ولی در انتگرال دوم $|\hat{n} \cdot U| = -\hat{n} \cdot U$ است زیرا $\hat{n} \cdot U$ منفی است. بنابراین انتگرالده در انتگرال دوم علامت مثبت خالصی را می‌پذیرد و دو انتگرال ترکیب می‌شوند و انتگرال را بر روی کلیهٔ مقادیر مثبت سرعتها به‌دست می‌دهند:

$$\mathfrak{F}_n(\mathbf{r}, t) = \int d^3v f \hat{n} \cdot U \chi \quad (12.1.13)$$

برحسب تعریف (۴.۱.۱۳)، این تساوی می‌شود

$$\mathfrak{F}_n(\mathbf{r}, t) = n \langle \hat{n} \cdot U \chi \rangle \quad (13.1.13)$$

از آنجا، \mathfrak{F}_n را می‌توان مولفه \hat{n} از بردار شار \mathfrak{F} در نظر گرفت به گونه‌ای که

$$\mathfrak{F}_n = \hat{n} \cdot \mathfrak{F} \quad (۱۴.۱.۱۳)$$

که در آن

$$\mathfrak{F} = n \langle U \chi \rangle \quad (۱۵.۱.۱۳)$$

گوشزد در محاسبه چسبندگی یک گاز (چنانکه در بخش ۳.۱۲ انجام شد)، به یافتن $P_{z\alpha}$ ، مؤلفه α تنش میانگین اعمال‌شده، بر واحد سطح که عمود بر آن در جهت z ها است، به وسیله تساوی پایین این سطح بر شاره بالای این سطح، علاقه‌مند بودیم. آهنگ تغییر تکانه متناظر با آن با شار خالص مؤلفه α تکانه مولکولی که از پایین به بالای سطح منتقل شده است، داده می‌شود. در این صورت، کمیت منتقل‌شده $\chi = mv_\alpha$ است، در حالی که $\hat{n} \cdot U = U_z$ است. بدین ترتیب این تنش، یا شار تکانه با (۱۳.۱.۱۳) داده می‌شود.

$$P_{z\alpha} = nm \langle U_z v_\alpha \rangle \quad (۱۶.۱.۱۳)$$

این تساوی را می‌توان بدین صورت نیز نوشت

$$P_{z\alpha} = nm \langle U_z (u_\alpha + U_\alpha) \rangle = nm [u_\alpha \langle U_z \rangle + \langle U_z U_\alpha \rangle]$$

یا

$$P_{z\alpha} = nm \langle U_z U_\alpha \rangle \quad (۱۷.۱.۱۳)$$

زیرا $u_\alpha(r, t)$ به v بستگی ندارد و $\langle U_z \rangle = 0$ است.

برای مثال، در وضعیت فیزیکی که در شکل ۲.۳.۱۲ نشان داده شده است، داریم $u_x \neq 0$ و $u_z = 0$. بنابراین، $U_z = v_z$ است و (۱۶.۱.۱۳) به سادگی می‌شود

$$P_{z\alpha} = nm \langle v_z v_\alpha \rangle = m \int d^3v f v_z v_\alpha \quad (۱۸.۱.۱۳)$$

فشار میانگین \bar{p} درست تنشی است که عمود بر سطح، یعنی در جهت z ، وارد می‌شود. بنابراین داریم

$$\bar{p} = P_{zz} = nm \langle v_z^2 \rangle \quad (۱۹.۱.۱۳)$$

این نتیجه با نتیجه (۷.۱۳.۷) سازگار است و البته، همیشه کمیت مثبتی است. در محاسبهٔ $P_{z\alpha}$ در (۱۸.۱.۱۳) باید تابع واقعی $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ را برای وضعیت غیر تعادلی به کار برد. اگر f تنها تابع توزیع تعادل برای یک گاز در حال سکون می‌بود، f تنها تابع $|\mathbf{v}|$ بود. در این صورت، در محاسبهٔ $P_{z\alpha}$ ، انتگرالده در (۱۸.۱.۱۳) تابع فردی از v_x و v_z می‌بود و در نتیجه انتگرال بر روی کلیهٔ سرعتها بنابر تقارن، صفر می‌شد. وجود تنش برشی $P_{zx} \neq 0$ در وضعیت شکل ۲.۳.۱۲ دقیقاً به سبب این واقعیت است که f با توزیع تعادل ماکسولی متفاوت است. همین طور، می‌توان شار کمیت‌های مولکولی دیگر را نوشت. برای مثال، یک گاز تک‌اتمی در حال سکون را در نظر بگیرید به طوری که $\mathbf{u} = 0$ باشد. در این صورت تمام انرژی مولکول انرژی جنبشی $\frac{1}{2}mv^2$ است و شارگرما (یا شار انرژی) در جهت z بنابر (۱۳.۱.۱۳) به سادگی عبارت است از

$$\Omega_z = n \langle v_z (\frac{1}{2}mv^2) \rangle = \frac{1}{2}nm \langle v_z v^2 \rangle \quad (20.1.13)$$

۲.۱۳ معادلهٔ بولتزمن در نبود برخوردها

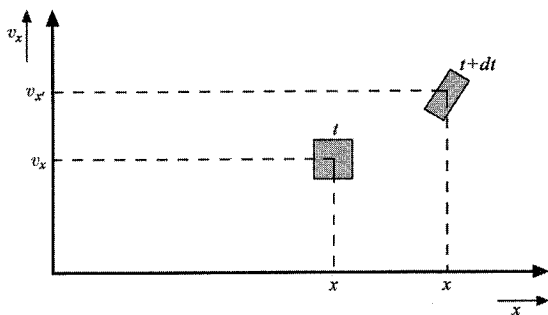
به منظور یافتن تابع توزیع $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ علاقه‌مندیم بدانیم این تابع باید در چه روابطی صدق کند. فرض کنید هر مولکول به جرم m تحت تأثیر یک نیروی خارجی $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ قرار می‌گیرد که می‌تواند به سبب گرانی یا میدانهای الکتریکی باشد. (برای سادگی، فرض کنیم که \mathbf{F} به سرعت \mathbf{v} مولکول بستگی ندارد. بنابراین نیروهای مغناطیسی را از بحث حاضر کنار می‌گذاریم.) موضوع را با در نظر گرفتن وضعیت سادهٔ خاصی شروع می‌کنیم که برهم‌کنش میان مولکولها (یعنی برخوردها) کاملاً ناچیز است. در این شرایط چه حکمی می‌توان در مورد $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ به کار برد؟

مولکولهایی را در نظر بگیرید که در لحظهٔ t دارای مکانها و سرعتهایی در گسترهٔ d^3r d^3v به ترتیب حدود \mathbf{r} و \mathbf{v} هستند. در یک زمان بی‌نهایت کوچک بعد $t' = t + dt$ این مولکولها، در نتیجهٔ حرکتشان تحت تأثیر نیروی \mathbf{F} ، دارای مکانها و سرعتهایی در گسترهٔ d^3r' d^3v' به ترتیب حدود \mathbf{r}' و \mathbf{v}' خواهند بود. بنابراین

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \dot{\mathbf{r}} dt = \mathbf{r} + \mathbf{v} dt \quad (1.2.13)$$

و

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \dot{\mathbf{v}} dt = \mathbf{v} + \frac{1}{m}\mathbf{F} dt \quad (2.2.13)$$



شکل ۱.۲.۱۳ شکلی که حرکت یک ذره در فضای یک بعدی را در یک فضای فاز دوبعدی که با موضع x و سرعت v_x مشخص می‌شود. نمایش می‌دهد.

وضعیت طرح‌وار در شکل ۱.۲.۱۳ نشان داده شده است. در نبود برخورد، این تمام چیزی است که روی می‌دهد؛ یعنی، کلیه مولکولهای گستره $d^3r d^3v$ حدود r و v بعد از بازه زمانی dt در گستره جدید $d^3r' d^3v'$ در نزدیکی r' و v' یافته خواهد شد. به صورت نمادین داریم

$$f(r', v', t') d^3r' d^3v' = f(r, v, t) d^3r d^3v \quad (۳.۲.۱۳)$$

گوشزد جزء حجم $d^3r d^3v$ در فضای فاز شش بعدی (r, v) می‌تواند، در نتیجه حرکت، واپسچیده شود. اما، حجم جدید آن با حجم قدیم دارای رابطه ساده زیر است

$$d^3r' d^3v' = |J| d^3r d^3v \quad (۴.۲.۱۳)$$

که در آن J ، ژاکوبی تبدیل (۱.۲.۱۳) و (۲.۲.۱۳) از متغیرهای قدیم r و v به متغیرهای جدید r' و v' است. مشتقهای جزئی که در J (برای مؤلفه‌های گوناگون $\alpha, \gamma = 1, 2, 3$) ظاهر می‌شود، عبارت‌اند از

$$\begin{aligned} \text{بنابر (۱.۲.۱۳)} \quad \frac{\partial x_{\alpha'}}{\partial v_{\gamma}} = \delta_{\alpha\gamma} dt & : \quad \frac{\partial x_{\alpha'}}{\partial x_{\gamma}} = \delta_{\alpha\gamma} \\ \text{بنابر (۲.۲.۱۳)} \quad \frac{\partial v_{\alpha'}}{\partial v_{\gamma}} = \delta_{\alpha\gamma} & : \quad \frac{\partial v_{\alpha'}}{\partial x_{\gamma}} = \frac{1}{m} \frac{\partial F_{\alpha}}{\partial x_{\gamma}} dt \end{aligned}$$

که از این واقعیت استفاده کرده‌ایم که F مستقل از v است. بنابراین J چنین داده می‌شود

$$J = \frac{\partial(x', y', z', v'_x, v'_y, v'_z)}{\partial(x, y, z, v_x, v_y, v_z)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \vdots & dt & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \vdots & 0 & dt & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \vdots & 0 & 0 & dt \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{1}{m} \frac{\partial F_x}{\partial x} dt & \dots & \dots & \vdots & 1 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \vdots & 0 & 1 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \vdots & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

که در آن هر ۹ جمله در گوشهٔ پایین طرف چپ دترمینان با dt متناسب است. بنابراین

$$J = 1 + O(dt^2)$$

در نتیجه با به حساب آوردن جمله‌های مرتبهٔ اول در بازهٔ بی‌نهایت کوچک dt ، $J = 1$ صحیح است. پس، از (۴.۲.۱۳) نتیجه می‌شود که

$$d^r r' d^r v' = d^r r d^r v \quad (۵.۲.۱۳)$$

بنابر (۵.۲.۱۳)، رابطهٔ (۳.۲.۱۳) به‌سادگی می‌شود*

$$f(r', v', t') = f(r, v, t) \quad (۶.۲.۱۳)$$

یا،

$$f(r + \dot{r} dt, v + \dot{v} dt, t + dt) - f(r, v, t) = 0$$

با بیان این رابطه برحسب مشتقات جزئی، به‌دست می‌آوریم

$$\left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial f}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial f}{\partial z} \dot{z} \right) + \left(\frac{\partial f}{\partial v_x} \dot{v}_x + \frac{\partial f}{\partial v_y} \dot{v}_y + \frac{\partial f}{\partial v_z} \dot{v}_z \right) + \frac{\partial f}{\partial t} \right] dt = 0$$

به‌طور کامل‌تر، می‌توان نوشت

* چون تفاوت J در (۴.۲.۱۳) با ۱ فقط در جمله‌های مرتبهٔ دوم است، نتیجه می‌گیریم که (۵.۲.۱۳) و (۶.۲.۱۳) واقعاً در کلیهٔ زمانها برقرار است و نه صرفاً برای زمانهای بی‌نهایت کوچک.

$$Df = 0 \quad (۷.۲.۱۳)$$

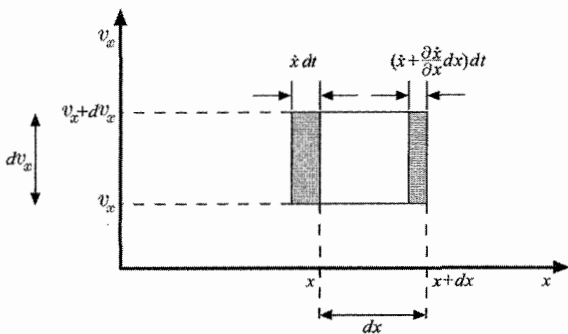
که در آن

$$Df \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{r} \cdot \frac{\partial f}{\partial r} + \dot{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} = \frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} \quad (۸.۲.۱۳)$$

در اینجا $\partial f / \partial r$ معرف گرادیان نسبت به r است، یعنی برداری با مؤلفه‌های $\partial f / \partial x$ ، $\partial f / \partial y$ و $\partial f / \partial z$. همین‌طور، $\partial f / \partial v$ معرف گرادیان نسبت به v است، یعنی برداری با مؤلفه‌های $\partial f / \partial v_x$ ، $\partial f / \partial v_y$ و $\partial f / \partial v_z$.

معادله (۷.۲.۱۳) یک معادله دیفرانسیل جزئی خطی است که f از آن پیروی می‌کند. رابطه‌های (۶.۲.۱۳) یا (۷.۲.۱۳) نشان می‌دهند که اگر همراه با مولکولها در فضای فاز حرکت کنیم f تغییر نمی‌کند. (این موضوع حالت خاصی از قضیه لیوویل است که در پیوست الف. ۱۳ اثبات شده است.) معادله (۷.۲.۱۳) معادله بولتزمن بدون برخورد است. (در فیزیک پلازما گاهی "معادله ولاسوف" نامیده می‌شود.)

* استنتاج به طریق دیگر به جای دنبال کردن حرکت از حجم فضای فاز، چنانکه در شکل (۱.۲.۱۳) انجام شد، می‌توان توجه را بر جزء حجم ثابتی متمرکز ساخت. سپس گستره مفروضی از مکان مولکول میان r و $r + dr$ و سرعت میان v و $v + dv$ را در نظر بگیرید (شکل ۲.۲.۱۳). تعداد مولکولهای این جزء حجم فضای فاز $d^3r d^3v$ ، به هنگام تغییر مکان و سرعت مولکولها، تغییر می‌کند. نمو تعداد مولکولها در این گستره در زمان dt با $(\partial f / \partial t) d^3r d^3v dt$ داده می‌شود. این تغییر به سبب تعداد مولکولهایی است که در نتیجه حرکت به این گستره $d^3r d^3v$ وارد می‌شوند یا آن را ترک می‌کنند.



شکل ۲.۲.۱۳ شکلی که جزء حجم فضای فاز را برای ذره‌ای نشان می‌دهد که در یک فضای یک بعدی حرکت می‌کند و با مکان x و سرعت v_x آن مشخص می‌شود.

در نبود برخوردها، مکانها و سرعتهای مولکولی بهسادگی بنابر (۱.۲.۱۳) و (۲.۲.۱۳) تغییر می‌کند. دراین‌صورت، تعداد مولکولهایی که در مدت dt از "وجه" ثابت $x =$ وارد می‌شود، درست تعدادی است که در حجم $f(\dot{x}dt)dydzdv_xdv_ydv_z$ قرار دارد، یعنی، برابر است با $x + dx =$ ثابت "وجه" تعدادی که از $f(\dot{x}dt)dydzdv_xdv_ydv_z$ خارج می‌شود و با عبارت مشابهی داده می‌شود بجز اینکه f و \dot{x} هر دو باید در $x + dx$ به جای x برآورد شود. بنابراین، تعداد خالص مولکولهایی که در زمان dt و گسترهٔ $d^3r d^3v$ از وجه‌های x و $x + dx$ وارد می‌شوند عبارت است از

$$f\dot{x} dt dy dz dv_x dv_y dv_z - \left[f\dot{x} + \frac{\partial}{\partial x}(f\dot{x})dx \right] dt dy dz dv_x dv_y dv_z \\ = -\frac{\partial}{\partial x}(f\dot{x})dt d^3r d^3v$$

با جمع کردن سهمهای یکسان برای مولکولهایی که از وجه‌هایی با نشانه‌های v_y, v_x, z, y و v_z وارد می‌شوند، به‌دست می‌آوریم

$$\frac{\partial f}{\partial t} dt d^3r d^3v = - \left[\frac{\partial}{\partial x}(f\dot{x}) + \frac{\partial}{\partial y}(f\dot{y}) + \frac{\partial}{\partial z}(f\dot{z}) \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial v_x}(f\dot{v}_x) + \frac{\partial}{\partial v_y}(f\dot{v}_y) + \frac{\partial}{\partial v_z}(f\dot{v}_z) \right] dt d^3r d^3v$$

از آنجا

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^3 \left[\frac{\partial f}{\partial x_\alpha} \dot{x}_\alpha + \frac{\partial f}{\partial v_\alpha} \dot{v}_\alpha \right] + \sum_{\alpha=1}^3 f \left[\frac{\partial \dot{x}_\alpha}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial \dot{v}_\alpha}{\partial v_\alpha} \right] = 0 \quad (۹.۲.۱۳)$$

که در آن

$$x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z$$

و

$$v_1 = v_x, \quad v_2 = v_y, \quad v_3 = v_z$$

اما

$$\frac{\partial \dot{x}_\alpha}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial \dot{v}_\alpha}{\partial v_\alpha} = 0$$

زیرا متغیرهای v و r مستقل است و

$$\frac{\partial \dot{v}_\alpha}{\partial v_\alpha} = \frac{1}{m} \frac{\partial F_\alpha}{\partial v_\alpha} = 0$$

زیرا F به سرعت بستگی ندارد. بنابراین آخرین گروه در (۹.۲.۱۳) صفر می‌شود و در نتیجه این معادله تبدیل می‌شود به

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{r} \cdot \frac{\partial f}{\partial r} + \dot{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} = 0$$

که با (۷.۲.۱۳) یکی است.

*گوشزد البته این استنتاج اخیر، مانند چیزی است که در به دست آوردن قضیه لیوویل در پیوست الف. ۱۳ به کار رفته است. این موضوع نشان می‌دهد که چگونه می‌توان بحث را با وارد کردن نیروهای مغناطیسی وابسته به سرعت تعمیم داد. چون نیرو را هنوز می‌توان از هامیلتونی \mathcal{H} به دست آورد. می‌توان یک تابع توزیع $f'(r, p; t)$ شامل تکانه p به جای سرعت v ، وارد کرد. بنابر قضیه لیوویل، این تابع از این معادله پیروی می‌کند

$$\frac{\partial f'}{\partial t} + \dot{r} \cdot \frac{\partial f'}{\partial r} + \dot{p} \cdot \frac{\partial f'}{\partial p} = 0$$

در اینجا $p = mv + (e/c)A$ است اگر میدان مغناطیسی بر حسب یک پتانسیل برداری A داده شده باشد.

۳.۱۳ فرمولبندی انتگرال مسیر

بررسی فرایندهای ترابرد، توجه به آثار برخورد مولکولی را ایجاب می‌کند. علاقه‌مند به یافتن $f(r, v, t)$ هستیم. فرض کنید که برخوردی وجود ندارد. بنابراین، مولکولی که دارای مکان r و سرعت v در لحظه t است، در هر لحظه ماقبل $t' = t - t_0$ دارای مکان r_0 و سرعت v_0 است که می‌تواند از معادله حرکت ذره تحت تأثیر نیروی F محاسبه شود. بنابراین r_0 و v_0 هر دو به زمان سپری شده t' و مقادیر r و v در لحظه t بستگی دارند به صورت نمادین

$$\left. \begin{aligned} r_0 &\equiv r(t_0) = r_0(t; r, v) \\ v_0 &\equiv v(t_0) = v_0(t; r, v) \end{aligned} \right\} \quad (۱.۳.۱۳)$$

در نبود برخورد، $Df = 0$ است و در نتیجه f در هر بازه متناهی زمان بی‌تغییر می‌ماند، یعنی،

$$f(r, v, t) = f(r_0, v_0, t_0) \quad (۲.۳.۱۳)$$

اکنون اثر برخورد را در نظر بگیرید. فرض کنید، که مانند بخش ۱.۱۲، احتمال آنکه مولکولی از این نوع برخوردی را در بازهٔ زمانی میان $t_0 = t - t'$ و $t_0 + dt' = t_0 - dt$ انجام دهد و سپس حرکت را بدون برخورد دیگری در طول زمان t' ادامه دهد، عبارت است از

$$\frac{dt'}{\tau} e^{-t'/\tau} \quad (۳.۳.۱۳)$$

اکنون فرض کنید تعداد مولکولهایی که در حوالی \mathbf{r}_0 و \mathbf{v}_0 درست برخوردی را در لحظهٔ t_0 داشته‌اند با $f^{(0)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) d^3\mathbf{r}_0 d^3\mathbf{v}_0$ داده شود. برای اجتناب از تحلیل مفصل فرایندهای برخورد، باید فرضهایی در ارتباط با صورت تابعی $f^{(0)}$ وارد کنیم. بنابراین، فرض می‌کنیم که اثر برخوردها تنها اعادهٔ تابع توزیع است تا شرایط تعادل را به صورت محلی در حوالی نقطهٔ خاصی در زمان معین توصیف کند. برای مثال، اگر مولکولها از آمار ماکسول-بولتزمان پیروی کنند، فرض می‌کنیم که $f^{(0)}$ بدین صورت است

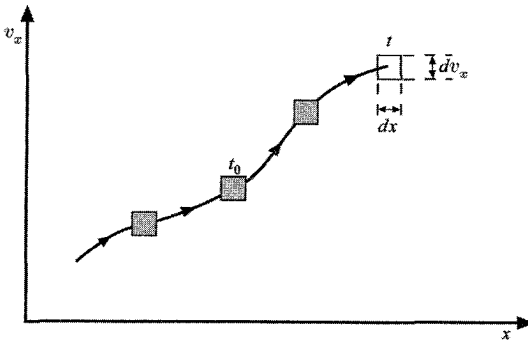
$$f^{(0)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) = n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta m(\mathbf{v}_0 - \mathbf{u})^2}$$

که در آن پارامترهای n ، β و \mathbf{u} می‌توانند تابعهایی از \mathbf{r}_0 و t_0 (هر چند نه از \mathbf{v}_0) باشند که به ترتیب معرف چگالی عددی محلی، پارامتر دما و سرعت میانگین مولکولهاست.* با توجه به (۲.۳.۱۳) نتیجه می‌شود که اگر برخوردی وجود نمی‌داشت، کلیهٔ $f^{(0)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t_0) d^3\mathbf{r}_0 d^3\mathbf{v}_0$ مولکول حدود \mathbf{r}_0 و \mathbf{v}_0 در لحظهٔ t_0 به حدود \mathbf{r} و \mathbf{v} می‌رسید. به علت برخورد، تنها یک کسر (۳.۳.۱۳) از آنها موفق به رسیدن به نزدیکی \mathbf{r} و \mathbf{v} در زمان t می‌شوند. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که تعداد مولکولهای نزدیک \mathbf{r} و \mathbf{v} در زمان t را می‌توان به صورت تعدادی در نظر گرفت که از مجموع کلیهٔ مولکولهایی تشکیل شده‌اند که برخوردهایی را در تمام زمانهای قبلی $t - t'$ انجام داده‌اند و سپس بدون برخوردهای بیشتری در زمان t به ناحیهٔ \mathbf{r} و \mathbf{v} رسیده‌اند، به صورت نمادین داریم

$$\blacktriangleright \quad f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int_0^\infty f^{(0)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t - t') e^{-t'/\tau} \frac{dt'}{\tau} \quad (۴.۳.۱۳)$$

در اینجا انتگرال‌گیری بر روی تمام زمانهای قبلی t' است و بنابر (۱.۳.۱۳)، \mathbf{r}_0 و \mathbf{v}_0 نیز تابعی از t' هستند. توجه کنید که انتگرالده، هنگامی که $t' \gg \tau$ به صورت ناچیزی کوچک است. بنابراین کافی است تا معادلهٔ حرکت (۱.۳.۱۳) که \mathbf{r}_0 و \mathbf{v}_0 را به \mathbf{r} و \mathbf{v} مرتبط می‌کند تنها برای بازه‌های زمانی t' نسبتاً کوتاه هم مرتبه τ حل کنیم.

* اگر نیروهای خارجی اعمال شود یا گرادیانهای دما خیلی بزرگ نباشد، برخوردها می‌توانند برای رسیدن به شرایط تعادلی در هر جزء حجم ماکروسکوپی کوچکی مؤثر باشند ولی وجود چنین تعادل‌های محلی ایجاب نمی‌کند که جزءهای حجم گوناگون با یکدیگر در تعادل باشند؛ یعنی آنکه تعادل کلی در سراسر کل گاز وجود داشته باشد.



شکل ۱.۳.۱۳ محتوای فیزیکی معادله (۴.۳.۱۳) به طور طرح وار نشان داده شده است. یک جزء خاص $dx dv_x$ در فضای فاز نمایش داده شده است. منحنی مسیر ذره‌ای را نشان می‌دهد که فقط تحت تأثیر نیروهای خارجی حرکت می‌کند تا در زمان t به $dx dv_x$ برسد، جزءها حجمهای با سایهٔ مختلف در فضای فاز ذراتی را نشان می‌دهند که در نتیجهٔ برخوردها به داخل مسیر پرتاب شده‌اند و می‌توانند بدون برخوردهای بیشتری تا لحظهٔ t در این مسیر بمانند.

گوشود در نوشتن (۳.۳.۱۳) یا (۴.۳.۱۳) فرض کردیم که تغییر سرعت یک مولکول (به سبب نیروهای خارجی) در طول τ به اندازهٔ کافی کوچک است تا بتوان تغییر در احتمال برخورد τ^{-1} میان برخوردها را نادیده گرفت. در این صورت، $\tau(v_0) \approx \tau(v)$ است و به سادگی می‌توان در (۴.۳.۱۳) $\tau = \tau(v)$ نهاد. این معمولاً تقریبی عالی است. اگر این تقریب درست نباشد، τ^{-1} خود تابعی از زمان است، زیرا $v = v(t)$. در این صورت، (۱۲.۱.۱۲) جایگزین (۳.۳.۱۳) خواهد شد و (۴.۳.۱۳) چنین می‌شود

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int_0^\infty f^{(0)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t - t') \exp\left(-\int_{t-t'}^t \frac{ds}{\tau(s)}\right) \frac{dt'}{\tau(t-t')}$$

معادله (۴.۳.۱۳) معادلهٔ "نظریهٔ جنبشی" یا فرمولبندی "انتگرال مسیر" مسئلهٔ تراپرد است که خواسته بودیم. این معادله امکان می‌دهد f را با معلوم بودن زمان برخورد $\tau(v)$ و شکل یک تابع مفروض $f^{(0)}$ که توزیع تعادل محلی را بلافاصله بعد از یک برخورد توصیف می‌کند، حساب کنیم. البته، این رهنمودی دقیق برای محاسبهٔ f نیست. این معادله وجود زمان برخورد $\tau(v)$ را در نظر می‌گیرد که می‌توان به صورت تقریبی از سطح مقطع پراکندگی (۸.۲.۱۲) حساب کرد. به علاوه، فرض می‌شود که همان توزیع $f^{(0)}$ همیشه بعد از برخوردها اعاده می‌شود؛ بنابراین اثرات "ماندگاری سرعت" به حساب نمی‌آید، یعنی این واقعیت که یک مولکول پس از برخورد دارای سرعتی است که از سرعت درست قبل از برخورد مستقل نیست. با این همه، (۴.۳.۱۳) تقریب

بسیاری مفیدی است. تقریب دارای امتیاز بزرگ سادگی است که در نتیجه می‌تواند برای بحث در مورد وضعیتهای فیزیکی پیچیده، بدون مقابله با مشکلات ریاضی بازدارنده، به‌کار رود.

* گوشزد باید به دقت توجه کنیم که تابع f که از (۴.۳.۱۳) محاسبه می‌شود با توزیع $f^{(0)}$ بلافاصله پس از یک برخورد به وجود می‌آید ناسازگار نباشد. برای مثال، در نتیجهٔ برخورد، سرعت v می‌تواند در زمان بی‌نهایت کوچک به اندازهٔ دلخواه بزرگ تغییر کند، اما مکان آن نمی‌تواند به‌طور لحظه‌ای تغییر کند. بنابراین، تعداد $n(\mathbf{r}, t)$ مولکولها در واحد حجم بایستی فوراً بعداً از یک برخورد یکی بماند؛ یعنی باید ملزم ساخت که

$$\int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int d^3v f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$$

سرانجام، بد نیست خاطر نشان کنیم که (۴.۳.۱۳) را می‌توان به راحتی به شکل دیگر نوشت. $f^{(0)}[t']$ را برای نشان دادن بستگی کامل $f^{(0)}$ به زمان، با به حساب آوردن \mathbf{r} و \mathbf{v} می‌نویسیم. در این صورت، می‌توان از (۴.۳.۱۳) جزء به جزء انتگرال گرفت تا به دست آید

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = - \int_0^\infty f^{(0)}[t'] d(e^{-t'/\tau}) = - [f^{(0)}[t'] e^{-t'/\tau}]_0^\infty + \int_0^\infty \frac{df^{(0)}[t']}{dt'} e^{-t'/\tau} dt'$$

نخستین جملهٔ انتگرال‌گیری شدهٔ طرف راست می‌شود $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f^{(0)}[0]$. بنابراین، به دست می‌آوریم

$$\blacktriangleright \Delta f \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int_0^\infty \frac{df^{(0)}[t']}{dt'} e^{-t'/\tau} dt' \quad (5.3.13)$$

که این مزیت را دارد که مستقیماً به انحراف (معمولاً کوچک) f از تابع توزیع $f^{(0)}$ می‌انجامد.

۴.۱۳ مثال: محاسبهٔ رسانندگی الکتریکی

روش انتگرال مسیر را با بررسی در وضعیت خاص مورد نظر در فیزیک نشان می‌دهیم. اولین آنها، مورد رسانندگی الکتریکی است که قبلاً با استدلالهای ساده شدهٔ بخش ۶.۱۲ بررسی شد.

* این فرمولبندی انتگرال مسیر در سالهای اخیر، به‌ویژه در فیزیک حالت جامد، متداول شده است. نگاه کنید به: R. G. Chambers, *Proc. Phys. Soc London*, vol. 65A, p. 458 (1952); V. Heine, *Phys. Rev.* vol. 107, p. 431 (1957); Cohen, Harrison, and Harrison, *Phys. Rev.* vol. 117, p. 937 (1960).

دوباره گازی از ذرات به جرم m و بار e را در حضور یک میدان خارجی الکتریکی یکنواخت \mathcal{E} در جهت z در نظر می‌گیریم. ذرات می‌توانند یونهای در یک گاز باشند که توسط مولکولهای گاز پراکنده می‌شوند؛ یا الکترونهایی در یک فلز باشند که توسط اتمهای شبکه پراکنده می‌شوند.

فرض می‌کنیم که برخوردها به یک توزیع تعادل محلی بدین صورت بینجامد

$$\epsilon = \frac{1}{2} m v^2, \quad f^{(0)}(r, v, t) = g(\epsilon) \quad (1.4.13)$$

در اینجا $g(\epsilon)$ برای یونها در یک گاز درست توزیع تعادل ماکسول-بولتزمن است، یعنی،

$$g(\epsilon) = n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta\epsilon} \quad (2.4.13)$$

که در آن n تعداد ذرات در واحد حجم است.

مولکولی را با مکان r و سرعت v در لحظه t در نظر بگیرید. می‌توان مکان $r(t_0)$ و سرعت $v(t_0)$ آن (در نتیجه انرژی $\epsilon(t_0)$ آن) را نیز در هر زمان دیگر t از معادله‌های حرکت به دست آورد. در این مورد، معادله‌ها عبارت‌اند از

$$\begin{aligned} \frac{dv_x}{dt_0} &= \frac{dv_y}{dt_0} = 0 \\ m \frac{dv_z}{dt_0} &= e\mathcal{E} \end{aligned} \quad (3.4.13)$$

برای محاسبه f به وسیله (۵.۳.۱۳)، توجه کنید که با $t' = t - t_0$ و به‌کار بردن (۳.۴.۱۳)،

$$\frac{df^{(0)}}{dt'} = -\frac{df^{(0)}}{dt_0} = -\frac{\partial g}{\partial v_z} \frac{dv_z}{dt_0} = -\frac{\partial g}{\partial v_z} \frac{e\mathcal{E}}{m}$$

از آنجا

$$\frac{df^{(0)}}{dt'} = -\frac{e\mathcal{E}}{m} \frac{\partial g}{\partial v_z} = -e\mathcal{E} v_z \frac{dg}{d\epsilon} \quad (4.4.13)$$

زیرا $\partial \epsilon / \partial v_z = m v_z$ است. فرض می‌کنیم \mathcal{E} به اندازه کافی کوچک است که v_z در مدت حدود τ به‌طور معنایی تغییر نکند؛ یعنی فرض می‌شود که $\bar{v} \ll (e\mathcal{E}/m)\tau = (\partial v_z / dt)_\tau$ است، که در آن \bar{v} سرعت گرمایی میانگین ذرات است. در این صورت، $dg/d\epsilon$ و v_z را در انتگرال (۵.۳.۱۳) می‌توان با تقریب خوبی در لحظه t به جای زمان قبلی $t_0 = t - t'$ برآورد کرد. از

آنجا، (۵.۳.۱۳) می‌شود

$$\Delta f = -e\mathcal{E} v_z \frac{dg}{d\epsilon} \int_0^\infty e^{-t'/\tau} dt'$$

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = g(\epsilon) - e\mathcal{E}\tau v_z \frac{dg}{d\epsilon} \quad (5.4.13)$$

چگالی جریان j_n در جهت \hat{n} شار بار از جزء حجمی است که در جهت \hat{n} قرار دارد. از آنجا،

$$j_n = e \int d^3v f v_n \quad (6.4.13)$$

توجه کنید که چون τ و g هر دو به $|v|$ بستگی دارند انتگرال $\int d^3v g v_n$ برای هر مولفهٔ سرعت v_n دارای انتگرالده فرد است و در نتیجه صفر می‌شود. البته، این نتیجه‌ای پدیده‌ای است، زیرا \mathbf{j} در وضعیت تعادل در نبود یک میدان الکتریکی باید صفر باشد.

با توجه به تقارن، \mathbf{j} باید در جهت میدان الکتریکی \mathcal{E} باشد؛ از آنجا تنها j_z صفر نمی‌شود. با توجه به (5.4.13) و (6.4.13) به دست می‌آوریم

$$\sigma_{el} \equiv \frac{j_z}{\mathcal{E}} = -e^2 \int d^3v \frac{dg}{d\epsilon} \tau v_z^2 \quad (7.4.13)$$

بنابر تعریف، نسبت $j_z/\mathcal{E} = \sigma_{el}$ رسانندگی الکتریکی ذرات است. همان‌طور که انتظار می‌رود، برای میدانهای به اندازهٔ کافی ضعیف، (7.4.13) نشان می‌دهد که $j_z \propto \mathcal{E}$ است.

هنگامی که g توزیع ماکسول-بولتزمن (7.4.13) باشد، که برای یونها یا الکترونها (ی به اندازهٔ کافی رقیق) در یک گاز چنین است،

$$\frac{dg}{d\epsilon} = -\beta g \quad (8.4.13)$$

پس، (7.4.13) می‌شود

$$\sigma_{el} = \beta e^2 \int d^3v g \tau v_z^2 \quad (9.4.13)$$

برای برآورد انتگرال معلوماتی از τ برحسب v ضروری است. آن را می‌توان از (8.2.12) حساب کرد، ولی نتیجه نسبتاً پیچیده است. اگر از تقریب جانشین کردن $\tau(v)$ توسط مقدار میانگینی چون $\bar{\tau}$ استفاده و آن را از انتگرال خارج کنیم، به دست می‌آوریم

$$\sigma_{el} \approx \beta e^2 \bar{\tau} \int d^3v g v_z^2 = \beta e^2 \bar{\tau} (n \bar{v}_z^2)$$

در اینجا میانگین با تابع تعادل g حساب شده است، به گونه‌ای که نتیجه همپاری $\frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2}$ به‌کار می‌رود. از آنجا

$$\sigma_{el} = \frac{ne^{\tau}}{m} \bar{\tau} \quad (10.4.13)$$

که با نتیجه قبلاً به‌دست آمده (۸.۶.۱۲) توافق دارد.

اگر بخواهیم (۷.۴.۱۳) را برای رسانندگی الکترونها در یک فلز به‌کار ببریم، $g(\epsilon)$ با توزیع فرمی-دیراک داده می‌شود و در نتیجه $g \propto (e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)^{-1}$ است. چون گاز فوق‌العاده واگن است، $dg/d\epsilon$ تنها هنگامی که $\epsilon \approx \mu$ انرژی فرمی است، با صفر تفاوت دارد (بخش ۱۶.۹). بدین ترتیب، (۷.۴.۱۳) نشان می‌دهد که تنها الکترونها دارای انرژی نزدیک به انرژی فرمی در رسانندگی فلز سهم‌اند. بنابراین، تنها مقدار $\tau = \tau_F$ برای الکترونها در نزدیکی انرژی فرمی برای حساب انتگرال مورد نیاز است. از آنجا، (۷.۴.۱۳) می‌شود

$$\sigma_{el} = -e^{\tau} \tau_F \int d^3v \frac{dg}{d\epsilon} v_z^2 \quad (11.4.13)$$

با این همه، این انتگرال را می‌توان باز برحسب تعداد کل n الکترونهاى واحد حجم حساب کرد. چون $\partial g / \partial v_z = (dg/d\epsilon)(\partial\epsilon/\partial v_z) = mv_z(dg/d\epsilon)$ است،

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_z \frac{dg}{d\epsilon} v_z^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \frac{\partial g}{\partial v_z} \frac{v_z}{m} = \frac{1}{m} [gv_z]_{-\infty}^{\infty} - \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z g$$

که در آن یک انتگرال‌گیری جزءبه‌جزء انجام شده است. نخستین جمله طرف راست صفر می‌شود، زیرا برای $g = 0$ ، $v_z = \pm\infty$ است. از آنجا، (۱۱.۴.۱۳) می‌شود

$$\sigma_{el} = -e^{\tau} \tau_F \left(-\frac{1}{m} \int d^3v g \right) = \frac{ne^{\tau}}{m} \tau_F \quad (12.4.13)$$

زیرا انتگرال به‌سادگی برابر با n است. رابطه (۱۲.۴.۱۳) مشابه با (۱۰.۴.۱۳) است. اما، در اینجا، هیچ تقریبی را برای بستگی τ به سرعت وارد نکرده‌ایم، زیرا تنها مقدار τ برای الکترونهاى نزدیک به انرژی فرمی حائز اهمیت است. با این همه، توجه کنید که n در (۱۲.۴.۱۳) تعداد کل الکترونها در واحد حجم است.

۵.۱۳ مثال: محاسبه چسبندگی

وضعیت فیزیکی در شکل ۲.۳.۱۲ را دوباره بررسی می‌کنیم که در آن مولفه سرعت میانگین $u_x(g)$ گاز صفر نمی‌شود و به \approx بستگی دارد. فرض می‌کنیم که برخوردها گرایش به برقراری یک

توزیع تعادل محلی نسبت به گاز دارند که با یک سرعت میانگین u_x در محل برخورد حرکت می‌کند. از آنجا،

$$f^{(\circ)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = g[v_x - u_x(z), v_y, v_z] = g(U_x, U_y, U_z) \quad (۱.۵.۱۳)$$

که در آن

$$U_x = v_x - u_x(z), \quad U_y = v_y, \quad U_z = v_z \quad (۲.۵.۱۳)$$

و g به سادگی توزیع ماکسول است.

$$g(U_x, U_y, U_z) = g(U) = n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta m U^2} \quad (۳.۵.۱۳)$$

چون در اینجا هیچ نیروی خارجی بین برخوردها بر مولکول وارد نمی‌شود، سرعت مولکولی میان برخوردها ثابت می‌ماند. مولکولی را در نظر بگیرید که در لحظهٔ t در z قرار دارد و دارای مؤلفهٔ سرعت v_z است. در این صورت، این مولکول برحسب زمان t_* به سادگی حرکت می‌کند، به گونه‌ای که

$$\frac{dz(t_*)}{dt_*} = v_z(t_*) = v_z \quad (۴.۵.۱۳)$$

با توجه به (۱.۵.۱۳) درمی‌یابیم که وابستگی $f^{(\circ)}[t']$ به $t' = t - t_*$ تنها از طریق وابستگی به زمان z است. از آنجا،

$$\frac{df^{(\circ)}}{dt'} = -\frac{df^{(\circ)}}{dt_*} = -\frac{\partial g}{\partial U_x} \frac{\partial U_x}{\partial t_*} = -\frac{\partial g}{\partial U_x} \left(-\frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \frac{dz(t_*)}{dt_*}$$

با توجه به (۴.۵.۱۳)

$$\frac{df^{(\circ)}}{dt'} = \frac{\partial g}{\partial U_x} \frac{\partial u_x}{\partial z} v_z \quad (۵.۵.۱۳)$$

این عبارت مستقل از t' است و در نتیجه (۵.۳.۱۳) به سادگی می‌شود

$$f = f^{(\circ)} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \frac{\partial g}{\partial U_x} v_z \tau \quad (۶.۵.۱۳)$$

اکنون، مؤلفهٔ تنش P_{zx} را حساب می‌کنیم. بنابر (۱۷.۱.۱۳) این مؤلفه عبارت است از

$$P_{zx} = m \int d^3v f v U_z U_x \quad (۷.۵.۱۳)$$

چون $f^{(0)} = g(U)$ تنها، تابعی از $|U|$ است، بنابراین تقارن، انتگرال $\int d^3v f^{(0)} U_z U_x = 0$ است، زیرا انتگرالده تابع فردی از U_x و U_z است. بنابراین، چون با توجه به (۲.۵.۱۳)، $v_z = U_z$ است، (۷.۵.۱۳) به سادگی می شود،

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (۸.۵.۱۳)$$

که در آن

$$\eta = -m \int d^3U \frac{\partial g}{\partial U_x} U_z^2 U_x \tau \quad (۹.۵.۱۳)$$

ضریب η در (۸.۵.۱۳)، بنا بر تعریف، ضریب چسبندگی است و (۹.۵.۱۳) عبارتی را نشان می دهد که برای این ضریب بر پایه فرمولبندی حاضر نظریه، به دست آمده است.

اگر باز تقریب جایگزینی $\tau(v)$ را با یک میانگین مناسب $\bar{\tau}$ به کار ببریم به گونه ای که بتوان آن را از انتگرال خارج کرد، ساده کردنیهای بیشتری امکان پذیر می شود. از آنجا به دست می آید،

$$\eta = -m\bar{\tau} \int \int dU_y dU_z U_z^2 \int_{-\infty}^{\infty} dU_x \frac{\partial g}{\partial U_x} U_x$$

با انتگرال گیری جزء به جزء،

$$\int_{-\infty}^{\infty} dU_x \frac{\partial g}{\partial U_x} U_x = [g U_x]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dU_x g = 0 - \int_{-\infty}^{\infty} dU_x g$$

به دست می آوریم

$$\eta = m\bar{\tau} \int d^3U g U_z^2 = m\bar{\tau} n \overline{U_z^2} \quad (۱۰.۵.۱۳)$$

که در آن مقدار میانگین برای توزیع ماکسول (۳.۵.۱۳) محاسبه شده است، به گونه ای که نتیجه همپاری $\overline{U_z^2} = 1/2 m U_z^2 = 1/2 kT$ به کار می رود. بنابراین

$$\eta = nkT\bar{\tau} \quad (۱۱.۵.۱۳)$$

با توجه به تقارن، می توان نوشت $\overline{U_z^2} = 1/3 \overline{U^2}$ و در نتیجه (۱۱.۵.۱۳) می شود

$$\eta = \frac{1}{3} nm\bar{\tau} \overline{U^2} \quad (۱۲.۵.۱۳)$$

اگر تقریباً قرار دهیم $\overline{U^2} \approx \bar{U}^2$ ، در این صورت $\tau \bar{U} = l$ آزاد میانگین است. به علاوه، اگر موردی را در نظر بگیریم که u_x کوچک است به گونه ای که $\bar{U} \approx \bar{v}$ ، در این صورت (۱۲.۵.۱۳) به $1/3 nml\bar{v}$ تبدیل می شود عبارت (۷.۳.۱۲) با استدلالهای مسافت آزاد میانگین به دست آمده است.

۶.۱۳ فرمولبندی معادلهٔ دیفرانسیل بولتزمن

می‌توان مسئلهٔ محاسبهٔ $f(r, v, t)$ را با رهیافتی دیگر، که معادل روش انتگرال مسیر بخش ۳.۱۳ است، فرمولبندی کرد. با پرداختن به مسئلهٔ مشابه آنچه در بخش ۲.۱۳ بررسی شد، توجه خود را به مولکولهایی که در زمان t دارای مکان و سرعتی در یک گسترهٔ $d^3r d^3v$ در حوالی r و v هستند، معطوف کنید. سپس وضعیتی را در زمان بی‌نهایت کوچک بعدی $t + dt$ در نظر بگیرید. اگر برخوردی وجود نداشت، این ذرات تحت تأثیر نیروی خارجی، تنها تا مکانی در نزدیکی $r' = r + \dot{r}dt$ و سرعتی حدود $v' = v + \dot{v}dt$ حرکت می‌کردند و در نتیجه معادلهٔ (۳.۲.۱۳) معتبر بود. اما اگر برخوردهایی نیز به وقوع پیوندد، تعداد مولکولها در گسترهٔ $d^3r d^3v$ نیز می‌توانند بر اثر برخوردها، تغییر کنند. زیرا بر اثر برخورد، مولکولهایی که در ابتدا دارای مکانها و سرعتهای در گسترهٔ $d^3r d^3v$ نیستند، می‌توانند به داخل این گستره پراکنده شوند؛ برعکس، مولکولهایی که در آغاز در این گستره بودند، می‌توانند بر اثر پراکندگی از آن خارج شوند $D_C f d^3r d^3v$ را افزایش خالص تعداد مولکولهای گسترهٔ $d^3r d^3v$ در واحد زمان، در نتیجهٔ این برخوردها در نظر بگیرید. در این صورت، به جای (۳.۲.۱۳) می‌توان گفت که [تعداد مولکولهایی که در زمان $t + dt$ گستره‌ای در حوالی $(r + \dot{r}dt)$ و $(v + \dot{v}dt)$ قرار دارند] باید برابر باشد با [تعداد مولکولهایی که در زمان t در گستره‌ای نزدیک به r و v هستند و سپس در نتیجهٔ نیروی خارجی $(r + \dot{r}dt)$ و $(v + \dot{v}dt)$ حرکت می‌کنند] به اضافهٔ [تغییر خالص تعداد مولکولهای این گستره بر اثر برخوردها در بازهٔ زمانی dt]. به صورت نمادین داریم

$$f(r + \dot{r}dt, v + \dot{v}dt, t + dt) d^3r' d^3v' = f(r, v, t) d^3r d^3v + D_C f d^3r d^3v dt$$

با بهره‌گیری از (۵.۲.۱۳)، این تساوی بنابر تعریف (۸.۲.۱۳) می‌شود:

$$Df = D_C f \quad (۱.۶.۱۳)$$

این تساوی، "معادلهٔ بولتزمن" نامیده می‌شود.

شکل فشردهٔ (۱.۶.۱۳) معادلهٔ پیچیده‌ای را پنهان می‌کند. به‌ویژه، می‌توان عبارت صریحی را برای $D_C f$ برحسب انتگرالهایی نوشت که شامل f است و به‌خوبی آهنگی را که با آن مولکولها در نتیجهٔ برخوردها به گسترهٔ $d^3r d^3v$ دارد و از آن خارج می‌شوند، توصیف می‌کند. بنابراین معادلهٔ بولتزمن (۱.۶.۱۳) یک معادلهٔ "انتگرال دیفرانسیل" است، یعنی هم مشتقهای جزئی و هم انتگرالهایی بر روی f در این معادله برای تابع مجهول f وارد می‌شود. این معادله مبنای نظریهٔ ترابرد دقیق‌تری است که در فصل بعد مورد بحث قرار خواهد گرفت.

در حال حاضر، می‌خواهیم با تقریبهای مناسب برای $D_C f$ ، از پیچیدگیهای اضافی اجتناب کنیم. به‌سادگی فرض می‌کنیم که تأثیر پراکندگی، همواره برقراری مجدد یک وضعیت تعادل محلی است که با تابع توزیع $f^{(0)}(r, v, t)$ تعریف می‌شود. به‌علاوه، فرض می‌کنیم که، اگر توزیع مولکولها از تعادل محلی منحرف شود به گونه‌ای که توزیع واقعی $f(r, v, t)$ با $f^{(0)}$ متفاوت باشد، در این صورت اثر برخوردها تنها برقراری f به مقدار توزیع تعادل $f^{(0)}$ به‌صورت نمایی با زمان واهلش τ_0 است که در حدود زمان میان برخوردهای مولکولی است. با نمادها، این فرض برای $D_C f$ چنین نوشته می‌شود

$$D_C f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \quad (۲.۶.۱۳)$$

با توجه به (۲.۶.۱۳) $D_C f = 0$ است، اگر $f = f^{(0)}$ باشد؛ همین‌طور برای r و v ثابت، f در نتیجه برخوردها مطابق با $f(t) = f^{(0)}(t) + [f^{(0)}(0) - f^{(0)}(0)] \exp(-t/\tau_0)$ تغییر می‌کند. با فرض کردن (۲.۶.۱۳)، معادله (۱.۶.۱۳) می‌شود

$$\blacktriangleright \quad Df \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \quad (۳.۶.۱۳)$$

این به‌سادگی یک معادله دیفرانسیل جزئی خطی برای f و معادله بولتزمن با فرض زمان واهلش است.

۷.۱۳ هم‌ارزی دو فرمولبندی

اکنون می‌خواهیم نشان دهیم که معادله بولتزمن خاص (۳.۶.۱۳) کاملاً معادل انتگرال مسیر (۴.۳.۱۳) است. در واقع، انتگرال اخیر درست شکل انتگرالی معادله دیفرانسیل (۳.۶.۱۳) است. پس، مهم نیست که مسئله تریبرد برحسب روش انتگرال مسیر بخش ۳.۱۳ مورد بحث قرار گیرد یا با روش معادله بولتزمن بخش ۶.۱۳. برای مسائل پیچیده‌تر روش انتگرال مسیر معمولاً ساده‌تر است، زیرا قبلاً عبارتی را به‌صورت انتگرالی در اختیار می‌گذارد و در نتیجه به حل معادله دیفرانسیلی نیازی نیست.

برای نشان دادن هم‌ارزی این دو، $f(r, v, t)$ را که با (۴.۳.۱۳) داده شده است در نظر می‌گیریم و می‌پرسیم که f از چه معادله دیفرانسیلی پیروی می‌کند. به خاطر داشته باشید که متغیرهای r و v در (۴.۳.۱۳) از طریق معادله حرکت (۱.۳.۱۳) به متغیرهای متناظر r_0 و v_0 مربوط‌اند. یعنی، r_0 و v_0 مقادیری است که مکان سرعت یک مولکول در زمان $t_0 = t - t'$ به خود می‌گیرد اگر مولکول در زمان t دارای مکان و سرعت r و v باشد. یا برعکس، r و v

مقادیری است که مکان و سرعت در زمان $t = t_0 + t'$ می‌پذیرد، اگر مقادیر متناظر \mathbf{r}_0 و \mathbf{v}_0 در زمان t_0 بودند. پس مولکولی را با مقادیر مفروض \mathbf{r}_0 و \mathbf{v}_0 در زمان $t_0 = t - t'$ در نظر بگیرید. در این صورت معادلهٔ حرکت (۱.۳.۱۳) تحت تأثیر نیروی خارجی، ارتباطی را ایجاد می‌کند که مولکولی که در زمان t دارای مکان \mathbf{r} و سرعت \mathbf{v} است و در زمان $t + dt$ دارای مکان $\mathbf{r} + \dot{\mathbf{r}}dt$ و سرعت $\mathbf{v} + \dot{\mathbf{v}}dt$ باشد. اکنون، بنابر (۴.۳.۱۳) داریم

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int_0^\infty f^{(\circ)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t - t') e^{-t'/\tau} \frac{dt'}{\tau} \quad (۱.۷.۱۳)$$

همین طور، باید داشته باشیم

$$f(\mathbf{r} + \dot{\mathbf{r}}dt, \mathbf{v} + \dot{\mathbf{v}}dt, t + dt) = \int_0^\infty f^{(\circ)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t + dt - t') e^{-t'/\tau} \frac{dt'}{\tau} \quad (۲.۷.۱۳)$$

با کم کردن (۱.۷.۱۳) از (۲.۷.۱۳)، به دست می‌آید

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r} + \dot{\mathbf{r}}dt, \mathbf{v} + \dot{\mathbf{v}}dt, t + dt) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \\ = \int_0^\infty \frac{\partial f^{(\circ)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t - t')}{\partial t} dt e^{-t'/\tau} \frac{dt'}{\tau} \quad (۳.۷.۱۳) \end{aligned}$$

چون وضعیتی با مقادیر مفروض ثابت \mathbf{r}_0 و \mathbf{v}_0 را در نظر گرفته‌ایم، می‌توانیم بنویسیم

$$\frac{\partial f^{(\circ)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t - t')}{\partial t} = \frac{\partial f^{(\circ)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t - t')}{\partial t'}$$

در این صورت، با تفهیم کردن طرفین (۳.۷.۱۳) بر dt ، به دست می‌آید

$$Df = -\frac{1}{\tau} \int_0^\infty \frac{\partial f^{(\circ)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t - t')}{\partial t'} e^{-t'/\tau} dt' \quad (۴.۷.۱۳)$$

در اینجا، طرف چپ درست کمیت Df است که با (۸.۲.۱۳) تعریف شده است. با انتگرال‌گیری جزء به جزء از (۴.۷.۱۳) حاصل می‌شود

$$\begin{aligned} Df &= -\frac{1}{\tau} \left[f^{(\circ)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t - t') e^{-t'/\tau} \right]_0^\infty - \frac{1}{\tau} \int_0^\infty f^{(\circ)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0, t - t') e^{-t'/\tau} \frac{dt'}{\tau} \\ &= -\frac{1}{\tau} [0 - f^{(\circ)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)] - \frac{1}{\tau} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \end{aligned}$$

چون انتگرال باقیمانده همان است که در (۱.۷.۱۳) دیده می‌شود. بنابراین به دست می‌آید

$$Df = \frac{1}{\tau} (f^{(\circ)} - f) \quad (۵.۷.۱۳)$$

که معادل معادله بولتزمن (۳.۶.۱۳) است، به شرطی که زمان واهلش τ_0 که در اینجا وارد شده با زمان میانگین τ معمولی میان برخوردهای مولکولی یکی گرفته شود. به این دلیل، از این پس در معادله بولتزمن (۳.۶.۱۳)، $\tau_0 = \tau$ خواهیم نوشت.

۸.۱۳ مثالهایی از روش معادله بولتزمن

برای آنکه معادله بولتزمن (۳.۶.۱۳) در بحث مسائل تبادله به کار رود، معمولاً به تقریبهای بیشتری نیاز داریم تا به جوابی از این معادله دیفرانسیل جزئی برسیم. وضعیتی که معمولاً رخ می‌دهد آن است که انحراف از وضعیت تعادل نسبتاً کم است. شیوه‌های تقریبی از این واقعیت بهره می‌گیرند. فرض کنید که وضعیت، همان تعادل کامل باشد. پس $f = f^{(0)}$ توزیع تعادل واقعی است که باید در معادله بولتزمن (۳.۶.۱۳) نیز صدق کند. در واقع این همان مورد است. جمله برخورد $D_C f \propto (f - f^{(0)})$ در طرف راست صفر می‌شود. افزون بر این، سمت چپ (۳.۶.۱۳) نیز به عنوان حالت خاصی از قضیه لیوویل، صفر می‌شود.

گوشزد برای مثال، می‌دانیم که برای یک گاز در حال سکون، بنابر مکانیک آماری $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \mathcal{V}(r)$ ، به طور دقیق، $f^{(0)} = f^{(0)}(\epsilon)$ تنها تابعی از انرژی ϵ مولکول است. در آن انرژی پتانسیل است که از آن نیرو مشتق می‌شود، به گونه‌ای که $\mathbf{F} = -(\partial\mathcal{V}/\partial\mathbf{r})$ پس $\partial f^{(0)}/\partial t = 0$ است. همین طور جمله

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}$$

درست با جمله $\frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \mathbf{v}} = \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{v}} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot m\mathbf{v}$ حذف می‌شود. از آنجا $Df^{(0)} = 0$ و در نتیجه سمت چپ (۳.۶.۱۳) صفر می‌شود.

اکنون وضعیتی را که اندکی از تعادل فاصله دارد، در نظر بگیرید. پس می‌توان نوشت $f = f^{(0)} + f^{(1)}$ که در آن $f^{(1)} \ll f^{(0)}$ است. جمله برخورد در طرف راست (۳.۶.۱۳) درست $-f^{(1)}/\tau$ می‌شود. در این صورت طرف چپ نیز کوچک است و می‌توان آن را با نادیده گرفتن جمله‌های برحسب $f^{(1)}$ ، تقریباً ارزیابی کرد. این روش اختلال با برخی مثالها بهتر نمایان می‌شود. بنابراین، روش معادله بولتزمن را در همان دو موردی که قبلاً توسط انتگرال مسیر در بخش ۴.۱۳ و ۵.۱۳ مورد بحث قرار گرفت، به کار خواهیم برد.

رسانندگی الکتریکی وضعیت فیزیکی آن است که در بخش ۴.۱۳ بررسی شد. در نبود میدان الکتریکی خارجی ϵ ، تابع توزیع چنین داده می‌شود

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv^2, \quad f^{(0)} = g(\epsilon) \quad (۱.۸.۱۳)$$

که در آن $g(\epsilon)$ توزیع MB (۲.۴.۱۳) در مورد یونها و توزیع FD در مورد الکترونها در یک فلز است. اگر میدان الکتریکی ϵ به صورت فضایی یکنواخت مستقل از زمان در جهت z اعمال شود، انتظار می‌رود که تابع توزیع جدید $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ هنوز مستقل از \mathbf{r} و t باشد. در این صورت چون $\mathbf{F} = e\mathcal{E}$ تنها یک مؤلفهٔ z دارد، معادلهٔ بولتزمن (۳.۶.۱۳) می‌شود

$$\frac{e\mathcal{E}}{m} \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad (۲.۸.۱۳)$$

اکنون فرض کنید که \mathcal{E} کاملاً کوچک باشد. در این صورت انتظار داریم که f تنها اندکی با $f^{(0)} = g$ تفاوت داشته باشد. از آنجا، قرار می‌دهیم

$$f^{(1)} \ll g \quad \text{که در آن } f = g + f^{(1)} \quad (۳.۸.۱۳)$$

در این صورت (۲.۸.۱۳) در تقریب نخست می‌شود

$$\frac{e\mathcal{E}}{m} \frac{\partial g}{\partial v_z} = -\frac{f^{(1)}}{\tau} \quad (۴.۸.۱۳)$$

در اینجا در طرف چپ جملهٔ شامل $f^{(1)}$ را نادیده گرفته‌ایم، زیرا از مرتبهٔ حاصلضرب دو کمیت کوچک \mathcal{E} و $f^{(1)}$ است. از آنجا، (۴.۸.۱۳) می‌شود

$$f^{(1)} = f - g = -\frac{e\mathcal{E}\tau}{m} \frac{\partial g}{\partial v_z} = -e\mathcal{E}\tau v_z \frac{dg}{d\epsilon} \quad (۵.۸.۱۳)$$

که با (۵.۴.۱۳) یکی است. سپس بقیهٔ بحث مشابه با بخش ۴.۱۳ عمل خواهد شد.

بنابر (۳.۸.۱۳) تقریب به‌کار رفته معتبر است اگر $f^{(1)} \ll g$ باشد. چون $dg/d\epsilon = -\beta g$ است، این شرط بنابر (۵.۸.۱۳) می‌شود $e\mathcal{E}\tau v_z \beta = e\mathcal{E}(\tau v_z)/kT \ll 1$ این بدان معنی است که میدان الکتریکی \mathcal{E} باید به اندازهٔ کافی کوچک باشد تا انرژی که ذره از میدان \mathcal{E} در یک مسافت آزاد میانگین $v_z \tau$ کسب می‌کند به صورت قابل توجهی کمتر از انرژی گرمایی میانگین آن باشد.

چسبندگی در اینجا وضعیت فیزیکی مانند آن است که در بخش ۵.۱۳ بررسی شد. در نبود یک گرادیان سرعت میانگین، توزیع تعادل برای شاره‌ای که با سرعت میانگین u_x ثابت در جهت x حرکت می‌کند به سادگی عبارت است از

$$f^{(0)} = g(v_x - u_x, v_y, v_z) = g(U_x, U_y, U_z) \quad (۶.۸.۱۳)$$

که توزیع ماکسول (۳.۵.۱۳) نسبت به شاره متحرک است. این تابع از معادله بولتزمن (۳.۶.۱۳) پیروی می‌کند. اگر یک گرادیان سرعت میانگینی در گاز وجود داشته باشد به گونه‌ای که u_x در (۶.۸.۱۳) چنان تابعی از z باشد که $\partial u_x / \partial z \neq 0$ ، در این صورت (۶.۸.۱۳) دیگر از معادله (۳.۶.۱۳) پیروی نمی‌کند. چون وضعیت مستقل از زمان است، f به t بستگی ندارد. اما f به z بستگی خواهد داشت، زیرا این جهت گرادیان سرعت است. در اینجا نیروی خارجی وجود ندارد، یعنی $F = 0$ است و در نتیجه معادله بولتزمن (۳.۶.۱۳) به سادگی می‌شود

$$v_z \frac{\partial f}{\partial z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad (۷.۸.۱۳)$$

باز فرض می‌کنیم که $\partial v_x / \partial z$ به اندازه کافی کوچک است و بنابراین $\partial f / \partial z$ نیز به اندازه کافی کوچک است و اینکه f با $f^{(0)}$ تفاوت اندکی دارد. با قرار دادن دوباره

$$f^{(1)} \ll f^{(0)}, \quad f = f^{(0)} + f^{(1)} \quad (۸.۸.۱۳)$$

(۷.۸.۱۳) در این صورت می‌شود

$$v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial z} = -\frac{f^{(1)}}{\tau} \quad (۹.۸.۱۳)$$

که در آن جمله $f^{(1)}$ در طرف چپ را نادیده گرفته‌ایم. از آنجا،

$$f^{(1)} = f - f^{(0)} = -\tau v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial z} = \tau v_z \frac{\partial g}{\partial U_x} \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (۱۰.۸.۱۳)$$

که باز با عبارت قبلی (۶.۵.۱۳) سازگار است.

پیشنهاد برای مطالعهٔ بیشتر

C. Kittel: "Elementary Statistical Physics," secs. 40, 41, 43, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.

S. Chapman and T. G. Cowling: "The Mathematical Theory of Non-uniform Gases," 2d ed., chap. 2, Cambridge University Press, Cambridge, 1952. (Discussion of distribution functions and fluxes.)

مسائل

۱.۱۳ چون زمان واهلش τ تنها تابعی از $|v|$ (یا از $\sqrt{2}mv^2$) است، با انتگرال‌گیری بر روی زاویه‌ها در (۷.۴.۱۳)، نشان دهید که عبارت رسانندگی الکتریکی را می‌توان به شکل زیر نوشت

$$\sigma_{el} = -\frac{1}{3}e^2 \int \frac{dg}{d\epsilon} \tau v^2 d^3v$$

یا

$$\sigma_{el} = -\frac{4\pi}{3}e^2 \int_0^\infty \frac{dg}{d\epsilon} \tau v^2 dv$$

که در آن $g = g(\epsilon) = g(\sqrt{2}mv^2)$ تابع توزیع تعادل است.

۲.۱۳ فرض کنید که ذرات در مسئلهٔ قبل از آمار ماکسول-بولتزمن پیروی کنند. نشان دهید که رسانندگی الکتریکی را می‌توان به صورت مناسب زیر نوشت

$$\sigma_{el} = \frac{ne^2}{m} \langle \tau \rangle_\sigma$$

که در آن $\langle \tau \rangle_\sigma$ میانگین موزون مناسب $\tau(v)$ بر روی توزیع سرعتهاست و چنین تعریف می‌شود

$$\langle \tau \rangle_\sigma = \frac{\Lambda}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty ds e^{-s^2} s^4 \tau(\tilde{v}s)$$

در اینجا $\tilde{v} \equiv (\sqrt{2}kT/m)^{1/2}$ احتمال‌ترین سرعت ذره در تعادل است و $s \equiv v/\tilde{v}$ متغیری بی‌بعد است که سرعتهای مولکولی را برحسب این احتمال‌ترین سرعت بیان می‌کند. میانگین $\langle \tau \rangle_\sigma$ چنان تعریف شده است که وقتی این کمیت مستقل از v باشد به τ تحویل می‌یابد.

۳.۱۳ نشان دهید که عبارت (۹.۵.۱۳) برای چسبندگی را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\eta = -\frac{m^2}{15} \int d^3U \frac{dg}{d\epsilon} \tau U^2$$

که در آن $g = g(\epsilon) = g(\sqrt{2}mU^2)$ تابع توزیع تعادل است.

۴.۱۳ اگر مولکولها از آمار ماکسول-بولتزن پیروی کنند، نشان دهید که ضریب چسبندگی را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\eta = nkT \langle \tau \rangle_{\eta}$$

که در آن $\langle \tau \rangle_{\eta}$ زمان برخورد میانگین است که به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\langle \tau \rangle_{\eta} = \frac{16}{15\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} ds e^{-s^2} s^6 \tau(\tilde{v}s)$$

و نمادگذاری شبیه چیزی است که در مسئله ۲.۱۳ به کار رفت. اگر $\tau(v)$ مستقل از v باشد، $\langle \tau \rangle_{\eta}$ باز به τ تحویل می‌یابد.

۵.۱۳ فرض کنید که $\langle \tau \rangle_{\eta}$ را در آخرین مسئله (یا در (۱۱.۵.۱۳)) بتوان با مقدار ثابت $\tau = l/\bar{v} = (\sqrt{2}n\sigma\bar{v})^{-1}$ تقریب زد که در آن σ سطح مقطع پراکندگی کل ثابت میان مولکولهای به صورت کره سخت است. η را برحسب σ ، T و جرم مولکولی m حساب کنید. نتیجه را با ساده‌ترین محاسبه مسافت آزاد میانگین (۱۹.۳.۱۲) و با نتیجه محاسبه دقیق (۳۳.۸.۱۴) مقایسه کنید.

۶.۱۳ یک گاز رقیق از مولکولهای تک‌اتمی به جرم m در ظرفی محصور و در یک گرادیان ضعیف $\partial T/\partial z$ در جهت z قرار گرفته است. می‌خواهیم تا عبارتی برای رسانندگی گرمایی این گاز در دمای T به دست آوریم. اگر بتوان آمار ماکسول-بولتزن را به کار برد، در تقریب نخست، تابع توزیع f مولکولها را در حضور این گرادیان دما با به کار بردن روش انتگرال مسیر، به دست آورید، فرض کنید که زمان برخورد مولکولی τ مستقل از سرعت مولکولی است. پیشنهاد: فرض کنید که تابع توزیع بلافاصله پس از برخورد بدین صورت تعادل محلی است

$$g = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m v^2\right)$$

که در آن پارامتر دمای $\beta = (kT)^{-1}$ و چگالی محلی n هر دو تابعی از z هستند. چون شرایط آزمایش چنان است که هیچ حرکت ماکروسکوپی جرم مجاز نیست، شرط $\bar{v}_z = 0$ به رابطه‌ای میان n و β می‌انجامد. این رابطه درباره فشار در گاز چه می‌گوید؟

۷.۱۳ تابع توزیع مولکولی در مسئله قبل را با حل معادله بولتزن، به دست آورید.

۸.۱۳ نتایج مسئله قبل را برای محاسبه رسانندگی گاز به کار برید. نشان دهید که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت

$$\kappa = \frac{5}{2} \frac{nk^2T}{m} \tau$$

که در آن τ زمان ثابت برخورد است.

۹.۱۳ نتیجه‌ای را که در مسئلهٔ قبل به دست آمد با ساده‌ترین محاسبهٔ مسافت آزاد میانگین $\tau \equiv l/\bar{v}$ از $\kappa = 1/3nc\bar{v}l$ (۸.۴.۱۲) برای یک گاز تک‌اتمی مقایسه کنید. زمان واهلش ثابت τ را در نظر بگیرید.

۱۰.۱۳ با فرض اینکه زمان برخورد τ را بتوان ثابت گرفت، نتایج مسائل ۴.۱۳ و ۸.۱۳ را برای یافتن نسبت κ/η رسانندگی گرمایی به چسبندگی به کار برید. این نسبت را با مقدار این نسبت که از ساده‌ترین مسافت آزاد میانگین به دست آمد، مقایسه کنید. آیا محاسبهٔ دقیق‌تر، سازگاری این نسبت را با تجربه بهتر می‌کند؟

۱۱.۱۳ الکترونهاى رسانش یک فلز در درجهٔ اول مسئول رسانندگی گرمایی فلز است. رسانندگی گرمایی κ مربوط به این الکترونهاى رسانش را حساب کنید و به خاطر داشته باشید که این الکترونها یک گاز فرمی - دیراک به شدت واگن را تشکیل می‌دهند. در محاسبه (خواه از دیدگاه انتگرال مسیر یا روش معادلهٔ بولتزمن)، به خاطر داشته باشید که رسانندگی گرمایی در شرایط مدار باز اندازه‌گیری می‌شود که در آن هیچ جریان الکتریکی در فلز وجود ندارد بنابراین در حضور یک گرادیان دما، توزیع مجدد الکترونهاى رسانش باید رخ دهد به گونه‌ای که میدان الکتریکی \mathcal{E} ، درست به مقدار مناسب برای کاهش دادن سرعت سوق میانگین الکترونها به صفر، به وجود آید. پاسخ نهایی خود برای κ را برحسب دمای T فلز، تعداد کل n الکترونهاى رسانش در واحد حجم، جرم الکترون m و زمان برخورد τ_F الکترونهاى دارای انرژی حدود انرژی فرمی بیان کنید.

۱۲.۱۳ نتایج مسئلهٔ قبل و مربوط به معادلهٔ (۱۲.۴.۱۳) را برای محاسبهٔ نسبت κ/σ_{el} رسانندگی گرمایی κ به رسانندگی الکتریکی σ_{el} یک فلز، به کار برید. نشان دهید که این نسبت تنها به دمای T و ثابتهای بنیادی e و k بستگی دارد، ولی از جرم الکترون، چگالی تعداد آنها، یا زمانهای برخورد آنها در فلز خاص مستقل است. (این نتیجه به قانون "ویدمان - فرانتز" موسوم است.) مقدار این نسبت را به صورت عددی در $^{\circ}\text{C}$ ($T = 273\text{K}$) حساب کنید. این مقدار را با نسبت اندازه‌گیری شده برای این فلزات مقایسه کنید: نقره، طلا، مس، سرب، پلاتین، قلع، تنگستن و روی. (مقادیر اندازه‌گیری شدهٔ تجربی κ و σ_{el} را برای این فلزات می‌توان برای مثال مرجع زیر یافت:

"Handbook of Physics and Chemistry" (Chemical Rubber Publishing Company) یا در "American Institute of Physics Handbook," 2d ed. (McGraw-Hill Book Company, 1963).

فرمولبندی تقریباً دقیق نظریه ترابرد

در بررسی فرایندهای ترابرد در فصل قبل بسیاری از مطالب مورد توجه کنار گذاشته شد. فقط وجود زمان واهلش τ فرض شده بود و وسایل تقریبی محاسبه این کمیت را فرض کردیم. مهمتر از همه، تأثیر برخوردها را به تفصیل بررسی نکردیم. بدین ترتیب همبستگی میان سرعتهای مولکولی قبل و پس از برخورد، یعنی از تداوم اثرات سرعت را نادیده گرفتیم. اکنون مسئله با روشی دقیقتر و رضایتبخش، بدون به کار بردن مفهوم زمان واهلش، فرمولبندی می‌کنیم. روش کار نوشتن معادله‌ای برای تابع توزیع $f(\mathbf{r}, v, t)$ مستقیماً برحسب سطح مقطع پراکندگی σ برای برخوردهای دوتایی میان مولکولها، خواهد بود. حل این معادله، اصولاً جوابی را برای مسئله فیزیکی در اختیار می‌گذارد. چون معادله کاملاً پیچیده است، حل آن آسان نیست و باز باید از روشهای تقریبی استفاده کرد. با این همه، به رغم افزایش پیچیدگی، فرمولبندی مسئله، این راه امتیاز مهمی را داراست. زیرا نقطه شروع نظریه معادله‌ای است که نسبتاً دقیق است. بنابراین، قضیه‌های کلی را می‌توان ثابت کرد و شیوه‌های تقریبی منظم را توسعه داد. از طرف دیگر، اگر از فرمولبندی ساده‌تر فصل قبل شروع کنیم، مشکل بتوان خطاهای مربوطه را برآورد کرد و دانست که چگونه می‌توان برخی اثرات (مانند تداوم سرعتها) را با یک روش منظم تصحیح کرد.

۱.۱۴ توصیف برخوردهای دوزره‌ای

بحث خود را با در نظر گرفتن برخوردهای میان دو مولکول به تفصیل شروع می‌کنیم. در سراسر این فصل، فرض می‌کنیم که اگر مولکولها تک‌اُتمی نباشند، حالت‌های داخلی حرکت (مثلاً چرخش یا نوسان) بر اثر برخورد تغییر نمی‌کند. پس، دو مولکول مورد نظر را می‌توان دو ذره ساده، به ترتیب با جرمهای m_1 و m_2 ، با بردارهای مکان r_1 و r_2 و با سرعت‌های v_1 و v_2 ، بررسی کرد. در این صورت، برهم‌کنش میان این دو ذره، به گونه‌ای به مکان و سرعت نسبی آنها بستگی دارد. (اگر ذرات دارای اسپین نیز باشند، برای سادگی فرض می‌کنیم که برهم‌کنش آنها به اسپین بستگی ندارد.)

مسئله برخورد را می‌توان با تعویض متغیرهای مناسب بسیار ساده کرد. پایستگی تکانه کل ایجاب می‌کند که

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = P = \text{ثابت} \quad (۱.۱.۱۴)$$

پس سرعت‌های $v_1(t)$ و $v_2(t)$ مستقل نیستند، اما باید همیشه از رابطه (۱.۱.۱۴) پیروی کنند. کمیت دیگر به لحاظ فیزیکی مورد توجه، سرعت نسبی است

$$v_1 - v_2 \equiv V \quad (۲.۱.۱۴)$$

در این صورت، می‌توان (۱.۱.۱۴) و (۲.۱.۱۴) را برای بیان v_1 و v_2 بر حسب P و V به کار برد. از آنجا

$$\left. \begin{aligned} (m_1 + m_2)v_1 &= P + m_2 V \\ (m_1 + m_2)v_2 &= P - m_1 V \end{aligned} \right\}$$

یا

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= c + \frac{\mu}{m_1} V \\ v_2 &= c - \frac{\mu}{m_2} V \end{aligned} \right\} \quad (۳.۱.۱۴)$$

که در آن

$$c \equiv \frac{P}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \quad (۴.۱.۱۴)$$

سرعت مستقل از زمان مرکز جرم است؛ یعنی،

$$c = \frac{dr_c}{dt}$$

که در آن

$$r_c \equiv \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{m_1 + m_2} \quad (5.1.14)$$

بردار مکان مرکز جرم است. به اضافه، این کمیت وارد شده،

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.1.14)$$

که جرم "کاهیده" ذرات نام دارد.

انرژی جنبشی کل ذرات K بنا بر (۳.۱.۱۴) می‌شود،

$$K = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) c^2 + \frac{1}{2} \mu V^2 \quad (7.1.14)$$

اکنون فرایند برخوردی را در نظر بگیرید. سرعت‌های دو ذره را قبل از آنکه با یکدیگر در فرایند برخورد برهم‌کنش کنند، با v_1 و v_2 نشان دهید؛ سرعت‌های مربوط را بعد از برخورد با v'_1 و v'_2 نشان دهید. برحسب متغیرهای جدید، وضعیت با روشی کاملاً ساده توصیف می‌شود. سرعت مرکز جرم c ، در نتیجه پایداری تکانه، بی‌تغییر می‌ماند. سرعت نسبی از مقدار V قبل از برخورد به مقدار V' بعد از برخورد تغییر می‌کند. فرض کنیم که برخوردها کشسان است به گونه‌ای که انرژی‌های داخلی مولکولها تغییر نمی‌کند. در این صورت انرژی جنبشی K نیز در یک برخورد بی‌تغییر می‌ماند و در نتیجه با توجه به (۷.۱.۱۴)، V'^2 نیز بی‌تغییر می‌ماند به گونه‌ای که $|V'| = |V|$. بنابراین، اثر یک برخورد تنها آن است که V تغییر جهت می‌دهد بدون آنکه اندازه آن تغییر کند. بنابراین فرایند برخورد را می‌توان صرفاً با زاویه قطبی θ' و زاویه سمتی φ' سرعت نسبی نهایی V' نسبت به سرعت نسبی V قبل از برخورد، مشخص کرد.

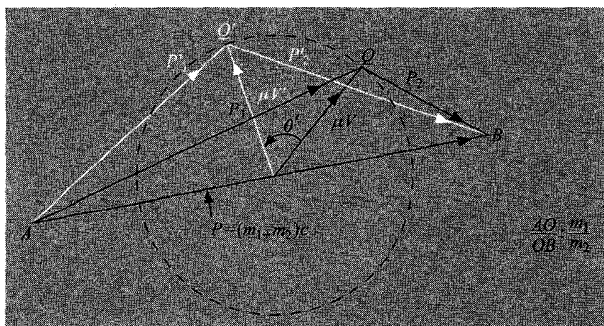
ساده‌تر است تا رابطه میان سرعت‌های قبل و بعد از برخورد را با در نظر گرفتن تکانه‌های مولکولی متناظر p_1 و p_2 قبل و p'_1 و p'_2 بعد از برخورد، مجسم کنیم. با توجه به (۳.۱.۱۴) در همهٔ زمانها، داریم

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= m_1 c + \mu V \\ p_2 &= m_2 c - \mu V \end{aligned} \right\} \quad (8.1.14)$$

رابطه‌های هندسی در شکل ۱.۱.۱۴ به تصویر کشیده شده‌اند.

همین‌طور می‌توان مکان ذرات را در همهٔ زمانها (به‌طور کلاسیک) مجسم کرد. به علاوه، بردار مرکز جرم r_c رابطه (۵.۱.۱۴)، متناظر با (۲.۱.۱۴)، بردار مکان نسبی را تعریف می‌کنیم

$$r_1 - r_2 \equiv R \quad (9.1.14)$$



شکل ۱.۱.۱۴ ساختار هندسی بر مبنای (۸.۱.۱۴) که فرایند برخورد کشسان را نشان می‌دهد. تکانه‌های اولیه $P_1 = m_1 v_1$ و $P_2 = m_2 v_2$ را در نظر بگیرید که به ترتیب با بردارهای AQ و QB نشان داده شده‌اند. بردار مجموعشان به تکانه کل $P = (m_1 + m_2)c = \overline{AB}$ می‌انجامد که برحسب زمان تغییر نمی‌کند. این بردار را به نسبت $m_1 : m_2$ تقسیم کنید تا محل نقطه O مشخص شود؛ در این صورت $\overline{OB} = m_2 c$ و $\overline{AO} = m_1 c$. بنابراین بردار OQ ، μV را نشان می‌دهد. کره‌ای به شعاع OQ به مرکز O رسم کنید. بنابراین سرعت نسبی نهایی باید طوری باشد که بردار $OQ' = \mu V'$ در جایی بر روی همین کره پایان یابد (هرچند نه الزاماً در همان صفحه ABQ). تکانه‌های نهایی p'_1 و p'_2 به سادگی با بردارهای AQ' و $Q'B$ داده می‌شود. در این صورت جهت آنها نسبت به بردارهای آغازی p_1 و p_2 فوراً از نمودار نمایان است.

در این صورت، در مقایسه با (۳.۱.۱۴) داریم

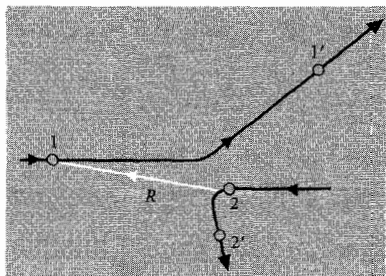
$$\left. \begin{aligned} r_1^* &\equiv r_1 - r_c = \frac{\mu}{m_1} R \\ r_2^* &\equiv r_2 - r_c = -\frac{\mu}{m_2} R \end{aligned} \right\} \quad (۱۰.۱.۱۴)$$

از آنجا، بردار مکان r_c مرکز جرم با سرعت ثابت c (۴.۱.۱۴) حرکت می‌کند. در چارچوب مرجع که با مرکز جرم حرکت می‌کند، فرایند برخورد با سادگی زیاد توصیف می‌شود: بردارهای مکان r_1^* و r_2^* ذرات نسبت به مرکز جرم، بنابر (۱۰.۱.۱۴) در همهٔ زمانها در جهت مخالف و اندازه‌هایشان دارای نسبت ثابتی است، به گونه‌ای که

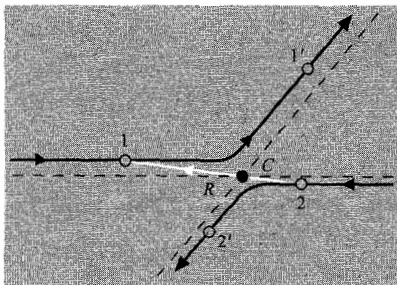
$$m_1 r_1^* = -m_2 r_2^*$$

بردار R که ذرات را به هم متصل می‌کند، همیشه از مرکز جرمشان می‌گذرد. اگر نیرویی را که مولکول ۲ بر مولکول ۱ وارد می‌کند با F_{12} نشان دهیم، از (۸.۱.۱۴) نتیجه می‌گیریم که

$$\frac{dp_1}{dt} = \mu \frac{d^2 R}{dt^2} = F_{12} \quad (۱۱.۱.۱۴)$$

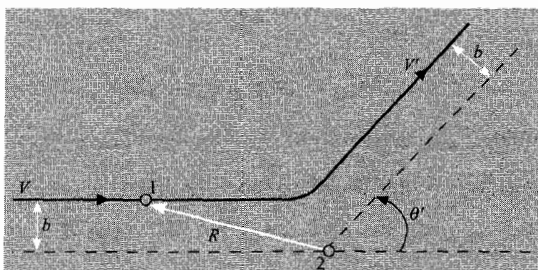


دستگاه آزمایشگاه



دستگاه مرکز جرم

شکل ۲.۱.۱۴ مسیرهای کلاسیک برای دو ذره برخوردکننده که در دستگاه آزمایشگاه و در چارچوب مرجعی که همراه با مرکز جرم آنها C حرکت می‌کنند، نشان داده شده است.



شکل ۳.۱.۱۴ فرایند پراکندگی نسبت به مولکول ۲ که ساکن در نظر گرفته می‌شود. زاویه پراکندگی قطبی با θ' نشان داده شده است. به لحاظ کلاسیک، زاویه‌های گوناگون θ' با پارامترهای برخورد متفاوت b متناظرند که، کمترین فاصله مولکولهاست، اگر برهم‌کنشی میان آنها وجود نمی‌داشت.

بنابراین حرکت $R(t)$ مولکول ۱ نسبت به مولکول ۲ مانند آن است که دارای یک جرم μ باشد و بر آن نیروی $F'_{۱۲}$ وارد شود. بنابراین بحث مسئله دو ذره به حل مسئله ساده تک‌ذره‌ای تبدیل می‌شود. نسبت به ذره ۲، فرایند پراکندگی مانند شکل ۳.۱.۱۴ است.

۲.۱۴ سطح مقطعهای پراکندگی و ویژگیهای تقارن

مولکولهایی که در ابتدا دارای سرعتهای v_1 و v_2 هستند، می‌توانند در حرکت نسبی در زاویه‌های θ' و φ' (که به‌طور کلاسیک به مقدار پارامتر برخورد اولیه b بستگی دارد) پراکنده شوند. اگر تنها اطلاعات موجود این سرعتهای اولیه v_1 و v_2 باشد (و به لحاظ کوانتوم مکانیکی این همه اطلاعاتی است که احتمالاً می‌توان داشت، زیرا تعیین همزمان پارامتر برخورد b اصولاً غیرممکن خواهد بود)، در این صورت نتیجه فرایند پراکندگی باید با عبارات آماری توصیف شود. می‌توان آن را

برحسب کمیت σ' که به صورت زیر تعریف شده است انجام داد

$$\left. \begin{aligned} &\equiv \sigma'(v_1, v_2 \rightarrow v'_1, v'_2) d^3 v'_1 d^3 v'_2 \\ &\text{واحد زمان (به ازای واحد شار مولکول نوع ۱ فرودی با سرعت} \\ &\text{نسبی } V \text{ بر روی مولکول نوع ۲) پس از پراکندگی با سرعتهای} \\ &\text{نهایی به ترتیب میان } v'_1 \text{ و } v'_1 + dv'_1 \text{ و میان } v'_2 \text{ و } v'_2 + dv'_2, \\ &\text{خارج می شوند.} \end{aligned} \right\} (۱.۲.۱۴)$$

در قیاس با (۳.۱.۱۴)، داریم

$$v'_2 = c' - \frac{\mu}{m_2} V' \quad \text{و} \quad v'_1 = c' + \frac{\mu}{m_1} V' \quad (۲.۲.۱۴)$$

که در آن، با توجه به پابستگی تکانه و انرژی، $c' = c$ و $|V'| = |V|$ است. از آنجا σ' باید صفر شود مگر آنکه v'_1 و v'_2 طوری باشند که این شرایط برقرار شود. در واقع، برحسب متغیرهای c و V ، فرایند پراکندگی برحسب مسئله یک جسمی معادل با سرعت نسبی شکل ۳.۱.۱۴ به صورت کامل توصیف می شود که در آن V' کاملاً برحسب زاویه های قطبی و سمتی θ' و φ' نسبت به V مشخص می شود. بنابراین، می توان کمیت ساده تر ولی کمتر متقارن سطح مقطع دیفرانسیلی σ را که قبلاً در (۱.۲.۱۲) وارد شد با این گزاره تعریف کرد

$$\left. \begin{aligned} &\equiv \sigma(V') d\Omega' \\ &\text{شار مولکولهای نوع ۱ فرودی با سرعت نسبی } V \text{ بر روی مولکول} \\ &\text{نوع ۲) بعد از پراکندگی با سرعت نسبی } V' \text{ در جهتی درگستره} \\ &\text{زاویه فضایی } d\Omega' \text{ اطراف زاویه های } \theta' \text{ و } \varphi' \text{ خارج می شوند.} \end{aligned} \right\} (۳.۲.۱۴)$$

در اینجا σ ، به طور کلی، به سرعت نسبی $|V'| = |V|$ و زاویه های θ' و φ' بستگی دارد؛ یعنی تابع اندازه و جهت V' است. بنابر تعریفهای (۳.۲.۱۴) و (۲.۲.۱۴) رابطه σ و σ' به صورت زیر است

$$\sigma(V') d\Omega' = \int_{\Omega'} \int_{V'} \sigma'(v_1, v_2 \rightarrow v'_1, v'_2) d^3 v'_1 d^3 v'_2 \quad (۴.۲.۱۴)$$

که در آن انتگرالگیری بر روی کلیه مقادیر c' و $|V'|$ است. (البته انتگرالگیری، پیش یا افتاده است، زیرا $\sigma' = 0$ است مگر آنکه $c' = c$ و $|V'| = |V|$ باشد.)

گوشزد بد نیست گستره $d^3v_1 d^3v_2$ برحسب متغیرهای c و V بیان شود. داریم

$$d^3v_1 d^3v_2 = |J'| d^3c d^3V \quad (۵.۲.۱۴)$$

که در آن J' ژاکوبی تبدیل (۳.۱.۱۴) است. اما،

$$\begin{aligned} dv_{1x} dv_{2x} &= \frac{\partial(v_{1x}, v_{2x})}{\partial(c_x, V_x)} dc_x dV_x = \begin{vmatrix} 1 & \frac{\mu}{m_1} \\ \frac{\mu}{m_2} & -\frac{\mu}{m_1} \end{vmatrix} dc_x dV_x \\ &= -\mu \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1} \right) dc_x dV_x = -dc_x dV_x \end{aligned}$$

که در آن از (۶.۱.۱۴) استفاده کرده‌ایم. تبدیل (۵.۲.۱۴) درست قدر مطلق حاصلضرب سه جمله از این نوع متناظر با مؤلفه‌های x ، y و z است. بنابراین به سادگی به دست می‌آید

$$d^3v_1 d^3v_2 = d^3c d^3V \quad (۶.۲.۱۴)$$

همین‌طور داریم

$$d^3v'_1 d^3v'_2 = d^3c' d^3V' \quad (۷.۲.۱۴)$$

اکنون $c' = c$ است، به علاوه تفاوت V و V' تنها در جهت آنهاست و نه اندازه و چون جزء حجمها در طول چرخش محورهای مختصات تغییر نمی‌کنند، $d^3V' = d^3V$ است. بنابراین (۶.۲.۱۴) و (۷.۲.۱۴) نیز ایجاب می‌کند

$$d^3v'_1 d^3v'_2 = d^3v_1 d^3v_2 \quad (۸.۲.۱۴)$$

احتمال σ' دارای ویژگیهای تقارن مفیدی است که ارتباط میان یک فرایند برخورد مفروض با فرایندهای مربوط را ایجاب می‌کند. برهم‌کنش میان مولکولها اصولاً دارای منشأ الکترومغناطیسی است. بنابراین، معادله‌های حرکت باید دارای ویژگیهای کلی زیر باشند.

۱. معادله حرکت باید در تغییر علامت زمان از $t \rightarrow -t$ ناوردا باشد. تحت تأثیر این برگشت زمانی، که البته برگشت کلیه سرعتهای متناظر را ایجاب می‌کند، برخورد "وارون" که در آن ذرات در لبه‌های خود به عقب برمی‌گردند، به دست می‌آید. از آنجا، میان احتماله‌های پراکندگی رابطه

زیر برقرار است

$$\sigma'(v_1, v_2 \rightarrow v'_1, v'_2) d^3 v'_1 d^3 v'_2 = \sigma'(-v'_1, -v'_2 \rightarrow -v_1, -v_2) d^3 v_1 d^3 v_2$$

یا بنابر (۸.۲.۱۴)

$$\sigma'(v_1, v_2 \rightarrow v'_1, v'_2) = \sigma'(-v'_1, -v'_2 \rightarrow -v_1, -v_2) \quad (۹.۲.۱۴)$$

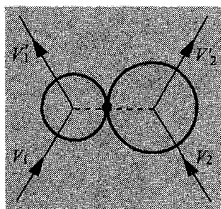
*گوشزد اگر ذرات دارای اسپین و برهم‌کنش میان آنها وابسته به اسپین باشد، در این صورت برگشت زمان، برگشت کلیه اسپینها را ضروری می‌سازد. بنابراین معادله (۹.۲.۱۴) به این صورت معتبر نیست، اما اگر بر روی تمام جهت‌های ممکن اسپینهای اولیه و نهایی میانگین گرفته شود، هنوز معتبر خواهد بود.

۲. معادله‌های حرکت باید تحت تأثیر تبدیلی که علامت کلیه مختصات فضایی را معکوس می‌کند، به گونه‌ای که $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ، ناوردا باشد. تحت تأثیر این "وارونی فضا" علامت کلیه سرعتها نیز تغییر می‌کند، اما ترتیب زمان تغییر علامت نمی‌دهد. از آنجا، باید داشته باشیم

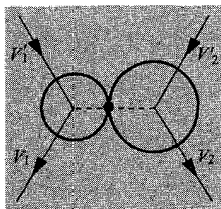
$$\sigma'(v_1, v_2 \rightarrow v'_1, v'_2) = \sigma'(-v_1, -v_2 \rightarrow -v'_1, -v'_2) \quad (۱۰.۲.۱۴)$$

مخصوصاً علاقه‌مندیم برخورد موسوم به "وارون" را در نظر بگیریم که بنابر تعریف از برخورد اصلی با جابه‌جایی حالت‌های اولیه و نهایی به‌دست می‌آید. در حالی‌که در برخورد اولیه ذرات با سرعت‌های v_1 و v_2 برخورد می‌کنند و با سرعت‌های v'_1 و v'_2 خارج می‌شوند، در برخورد وارون دقیقاً عکس آن به وقوع می‌پیوندد؛ یعنی، ذرات با سرعت‌های v'_1 و v'_2 برخورد می‌کنند و با سرعت‌های v_1 و v_2 خارج می‌شوند (شکل‌های ۱.۲.۱۴ و ۲.۲.۱۴). برخورد وارون را می‌توان از برخورد اصلی با در نظر گرفتن عمل برگشت زمان با عمل وارونی مکان پس از آن که علامت کلیه مختصات فضایی را تغییر می‌دهد، به‌دست آورد. اعمال متوالی (۹.۲.۱۴) و (۱۰.۲.۱۴) نشان می‌دهد که احتمال‌های برخورد برای برخوردهای اصلی و وارون نیز برابر است؛ یعنی، با به‌کار بردن عمل وارونی فضا در طرف راست (۱۴.۲.۹)، بنابر (۱۰.۲.۱۴) به‌دست می‌آید

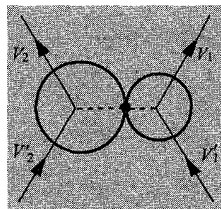
$$\sigma'(v_1, v_2 \rightarrow v'_1, v'_2) = \sigma'(v'_1, v'_2 \rightarrow v_1, v_2) \quad (۱۱.۲.۱۴)$$



برخورد اصلی

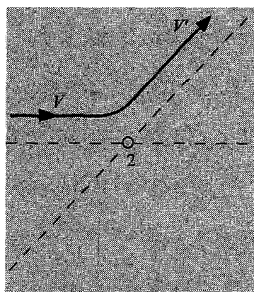


برخورد معکوس

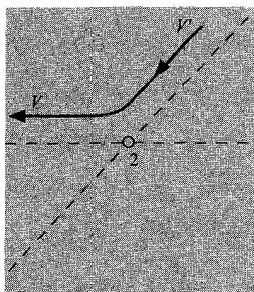


برخورد وارون

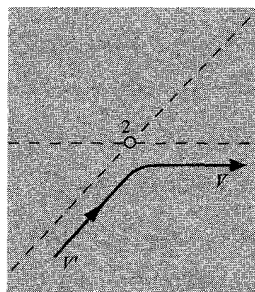
شکل ۱.۲.۱۴. شکلی که برخوردهای مربوط میان کره‌های سخت را نشان می‌دهد. سطح مقطعهای پراکندگی برای همه این برخوردها یکی است.



برخورد اصلی



برخورد معکوس



برخورد وارون

شکل ۲.۲.۱۴. شکلی که مدارهای متعلق به برخوردهای مربوط را نشان می‌دهد.

۳.۱۴ به دست آوردن معادله بولتزمن

اکنون در وضعیتی هستیم که با به کار بردن معلومات حاصل از برخوردهای مولکولی، عبارت صریحی را برای $D_C f$ در معادله بولتزمن (۱.۶.۱۳) به دست آوریم،

$$Df = D_C f \quad (۱.۳.۱۴)$$

به منظور محاسبه $D_C f$ ، آهنگ تغییر f حاصل از برخوردها، فرضهای زیر را می‌کنیم:

- الف. گاز به اندازه کافی رقیق است که بتوان فقط برخوردهای دوزره‌ای را به حساب آورد.
- ب. هر تأثیر ممکن نیروی خارجی F بر اندازه سطح مقطع پراکندگی را می‌توان نادیده گرفت.
- ج. تابع توزیع $f(r, v, t)$ در طول بازه زمانی از مرتبه یک برخورد مولکولی به صورت قابل ملاحظه تغییر نمی‌کند، همین طور در فاصله فضایی از مرتبه گستره‌های میان مولکولی تغییر چندانی ندارد.

د. هنگام در نظر گرفتن برخورد میان دو مولکول، می‌توان همبستگی ممکن میان سرعتهای

اولیه قبل از برخورد را نادیده گرفت. این تقریب بنیادی در نظریه، فرض "آشوب مولکولی" نامیده می‌شود. این فرض هنگامی موجه است که چگالی گاز به اندازه کافی کم باشد. در این صورت مسافت آزاد میانگین λ بسیار بیشتر از برد نیروهای میان مولکولی می‌شود و فاصله نسبی بین نقاط عزیمت دو مولکول قبل از رویارویی از مرتبه λ و در نتیجه به قدری زیاد خواهد بود که همبستگی میان سرعت‌های اولیه‌شان نامحتمل می‌شود.

توجه خود را به مولکولهای واقع در جزء حجم d^3r معطوف کنید که میان r و $r + dr$ قرار دارد و برخوردهای دمایی را در نظر بگیرید که در زمان میان t و $t + dt$ رخ می‌دهد. (در اینجا dr در مقایسه با برد نیروهای میان مولکولی بزرگ و dt نیز در مقایسه با مدت یک برخورد طولانی در نظر گرفته شده است. با این همه، می‌توان آنها را با توجه به فرض (ج) نسبت به تغییرات در f بی‌نهایت کوچک در نظر گرفت.) می‌خواهیم محاسبه کنیم که چگونه برخوردها تغییر خالص f بی‌نهایت کوچک در $D_C f(r, v, t) d^3r d^3v dt$ را در تعداد مولکولهایی با سرعت میان v و $v + dv$ به وجود می‌آورند. ابتدا مولکولهای واقع در d^3r می‌توانند، بر اثر برخورد با مولکولهای دیگر، از این گستره سرعت خارج شوند؛ کاهش این مولکولها در مدت dt را با $D_C^{(-)} f(r, v, t) d^3r d^3v dt$ نشان می‌دهیم. دوم آنکه، مولکولهای واقع در d^3r که در ابتدا در گستره سرعت میان v و $v + dv$ نیستند می‌توانند به واسطه برخورد با مولکولهای دیگر، وارد این گستره سرعت شوند؛ این افزایش تعداد مولکولها در زمان dt را که به این گستره سرعت پراکنده می‌شوند با $D_C^{(+)} f(r, v, t) d^3r d^3v dt$ نشان می‌دهیم. بنابراین می‌توان نوشت

$$D_C f = -D_C^{(-)} f + D_C^{(+)} f \quad (2.3.14)$$

برای ۱-اسبه $D_C^{(-)} f$ جزء حجم d^3r مولکولهای با سرعت نزدیک v (به نام مولکولهای A) را در نظر می‌گیریم که به سبب برخورد با مولکولهای دیگر (به نام مولکولهای A_1) که در همان جزء حجم d^3r و دارای سرعت v_1 هستند، به خارج از این گستره سرعت v پراکنده می‌شوند. احتمال وقوع این برخورد هنگامی که مولکول A سرعتش از v به حدود v' تغییر می‌کند، و مولکول A_1 سرعتش از v_1 به حدود v'_1 تغییر می‌یابد، با توجه به (۱.۲.۱۴) برحسب احتمال پراکندگی $\sigma'(v, v_1 \rightarrow v', v'_1) d^3v' d^3v'_1$ بیان می‌شود. برای به دست آوردن کل کاهش ناشی از برخورد را باید نخست $D_C^{(-)} f d^3r d^3v dt$ را در d^3r با سرعتی میان v و $v + dv$ در مدت dt بر روی یک مولکول A_1 ضرب کرد و سپس باید آن را در تعداد $d^3v_1 d^3v'_1 f(r, v_1, t)$ مولکولهای فرودی A بر A_1 ضرب کرد که می‌توانند این پراکندگی را انجام دهند. در این صورت باید از نتیجه بر روی کلیه

سرعت‌های اولیه v_1 مولکول‌های A_1 که A می‌تواند با آن برخورد کند و بر روی کلیه سرعت‌های نهایی ممکن v' و v'_1 مولکول‌های A و A_1 جمع زد. از آنجا به دست می‌آید:

$$D_C^{(-)} f(r, v, t) d^3r d^3v dt = \int_{v'_1} \int_{v'} \int_{v_1} [|v - v_1| f(r, v, t) d^3v] \\ [f(r, v_1, t) d^3r d^3v_1] [\sigma'(v, v_1 \rightarrow v', v'_1) d^3v' d^3v'_1] \quad (3.3.14)$$

در اینجا فرض بنیادی آشوب مولکولی (د) را به کار بردیم تا احتمال حضور همزمان مولکول‌ها در d^3r را با سرعت‌هایی به ترتیب در حوال v و v_1 با عبارتی متناسب با این حاصلضرب ساده بنویسیم

$$f(r, v, t) d^3v \cdot f(r, v_1, t) d^3v_1$$

که در آن فرض کردیم هیچ همبستگی میان سرعت‌های ابتدایی v و v_1 وجود ندارد، در نتیجه به صورت آماری مستقل هستند.

اکنون به محاسبه $D_C^{(+)} f$ بازمی‌پردازیم. باز همان جزء حجم d^3r را در نظر می‌گیریم و می‌پرسیم چند مولکول بعد از برخوردها دارای سرعتی در گستره میان v و $v + dv$ هستند. اما این دقیقاً مستلزم چیزی است که در بخش ۲.۱۴ "برخوردهای وارون" نامیده شدند. یعنی علاقه‌مندیم کلیه مولکول‌های واقع در d^3r با سرعت‌های اولیه دلخواه v' و v'_1 را در نظر بگیریم که، پس از برخورد، چنان است که یک مولکول سرعتی در گستره میان v و $v + dv$ به دست می‌آورند در حالی که مولکول دیگر سرعتی میان v_1 و $v_1 + dv_1$ کسب می‌کند. این فرایند پراکندگی را با احتمال پراکندگی $\sigma'(v', v'_1 \rightarrow v, v_1)$ نشان می‌دهیم. شار نسبی مولکول‌ها با سرعت اولیه در حوالی v' برابر است با $|v' - v'_1| f(r, v', t) d^3v'$ و این مولکول‌ها توسط $f(r, v'_1, t) d^3r d^3v'_1$ مولکول با سرعتی در نزدیکی v'_1 پراکنده می‌شوند. بنابراین برای افزایش کل تعداد مولکول‌های واقع در d^3r با سرعت میان v و $v + dv$ در مدت dt ، می‌توان نوشت

$$D_C^{(+)} f(r, v, t) d^3r d^3v dt = \int_{v_1} \int_{v'_1} \int_{v'} [|v' - v'_1| f(r, v', t) d^3v'] \\ [f(r, v'_1, t) d^3r d^3v'_1] [\sigma'(v', v'_1 \rightarrow v, v_1) d^3v d^3v_1] \quad (4.3.14)$$

که در آن انتگرال‌گیری بر روی کل سرعت‌های اولیه ممکن v' و v'_1 مولکول‌ها و بر روی کلیه سرعت‌های v_1 نهایی مولکول‌های دیگر است که سرعت آنها در گستره مورد نظر v قرار نمی‌گیرد.

در این صورت با توجه به (۲.۳.۱۴)، $D_C f$ از کم کردن (۳.۳.۱۴) از (۴.۳.۱۴) به دست می‌آید. به جنبه‌های ساده‌کننده زیر توجه کنید. با توجه به (۱۱.۲.۱۴) احتمال‌های برخوردهای

وارون برابر است، به گونه‌ای که

$$\sigma'(v', v'_1 \rightarrow v, v_1) = \sigma'(v, v_1 \rightarrow v', v'_1)$$

به علاوه، می‌توان سرعت‌های نسبی را وارد کرد

$$V \equiv v - v_1, \quad V' \equiv v' - v'_1 \quad (5.3.14)$$

در این صورت، پایستگی انرژی برای برخوردهای کشسان ایجاب می‌کند که

$$|V'| = |V| \equiv V$$

به منظور سادگی در نگارش، بد نیست این اختصارها را وارد کنیم

$$\begin{aligned} f &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), & f_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \\ f' &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), & f'_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \end{aligned} \quad (6.3.14)$$

در این صورت، (۲.۳.۱۴) می‌شود

$$D_C f = \int_{v_1} \int_{v'_1} \int_{v'} (f' f'_1 - f f_1) V \sigma'(v, v_1 \rightarrow v', v'_1) d^3 v_1 d^3 v' d v'_1 \quad (7.3.14)$$

می‌توان (۴.۲.۱۴) را برای بیان نتیجه برحسب V' و گستره زاویه فضایی $d\Omega'$ حول این بردار، به کار برد. با به کار بردن (۸.۲.۱۳)، معادله بولتزمن (۱.۳.۱۴) برای $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ را می‌توان به صورت صریح زیر نوشت

$$\blacktriangleright \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \int_{v_1} \int_{v'_1} (f' f'_1 - f f_1) V \sigma d\Omega' d^3 v_1 \quad (8.3.14)$$

که در آن $\sigma = \sigma(V')$ است.

۴.۱۴ معادله تغییر برای مقادیر میانگین

هر تابع $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ را که ویژگی مولکول دارای مکان \mathbf{r} و سرعت \mathbf{v} را در زمان t بیان می‌کند، در نظر بگیرد. مانند (۴.۱.۱۳)، مقدار میانگین χ به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\langle \chi(\mathbf{r}, t) \rangle \equiv \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int d^3 v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (1.4.14)$$

که در آن $n(r, t)$ تعداد میانگین مولکولها در واحد حجم است. می‌خواهیم معادله‌ای را به دست آوریم که چگونگی تغییر $\langle \chi \rangle$ را بر حسب t و r بیان کند. این کار را می‌توان به دو روش انجام داد، با تحلیل مستقیم از اول، یا با شروع از معادله بولتزمن (۸.۳.۱۴). چون هر دو روش آموزنده است، هرکدام را به نوبت نشان می‌دهیم.

تحلیل مستقیم جزء حجم d^3r که میان r و $r + dr$ و شامل $n(r, t)d^3r$ مولکول را در نظر بگیرد. در بازه زمانی میان t و $t + dt$ مقدار میانگین کل $\langle nd^3r\chi \rangle$ کمیت χ برای همه مولکولهای واقع در d^3r به مقدار زیر افزایش می‌یابد

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n\chi \rangle d^3r dt = A_{\text{ذاتی}} + A_{\text{شار}} + A_{\text{برخورد}} \quad (2.4.14)$$

توجه کنید که n را می‌توان همیشه از براکت خارج کرد، زیرا به v بستگی ندارد. کمیت‌های A سهم‌های گوناگونی را نشان می‌دهند که اکنون بیان می‌کنیم.

۱. یک افزایش ذاتی $A_{\text{ذاتی}}$ در مقدار میانگین کل χ به سبب این واقعیت وجود دارد که $\chi(r, v, t)$ برای هر مولکول در d^3r تغییر می‌کند. بنابراین در مدت dt ، هر مولکول به اندازه $dr = v dt$ تغییر مکان و به اندازه $dv = (F/m)dt$ تغییر سرعت می‌دهد؛ بنابراین تغییر متناظر در χ عبارت است از

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} dt + \frac{\partial \chi}{\partial x_\alpha} v_\alpha dt + \frac{\partial \chi}{\partial v_\alpha} \frac{F_\alpha}{m} dt$$

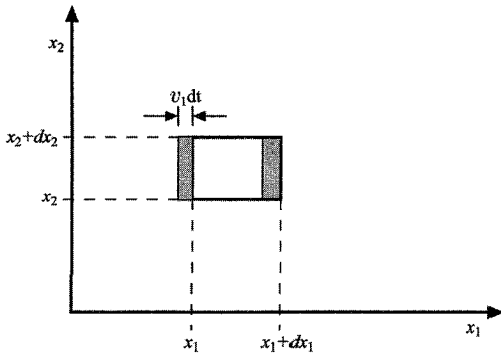
در اینجا x_α و v_α معرف مؤلفه‌های دکارتی بردارهای r و v است و این "قرارداد جمع‌زدن" را پذیرفته‌ایم که هرگاه اندیس یونانی دو بار پدید آید جمع‌زدن از ۱ تا ۳ صورت گیرد. بنابراین افزایش ذاتی در مقدار میانگین χ در d^3r برابر است با

$$A_{\text{ذاتی}} = \langle nd^3r D\chi dt \rangle = nd^3r dt \langle D\chi \rangle \quad (3.4.14)$$

که در آن

$$D\chi \equiv \frac{\partial \chi}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial \chi}{\partial x_\alpha} + \frac{F_\alpha}{m} \frac{\partial \chi}{\partial v_\alpha} = \frac{\partial \chi}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial \chi}{\partial r} + \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial v} \quad (4.4.14)$$

۲. افزایش شار $A_{\text{شار}}$ در مقدار میانگین χ در d^3r به سبب شار خالص مولکولهایی است که در مدت dt به حجم d^3r وارد می‌شوند. با فرضی مشابه آنچه در بخش ۲.۱۳ انجام شد، افزایش مقدار میانگین χ به سبب ورود مولکولها به جزء حجم در مدت dt از وجه x_1 عبارت



شکل ۱.۴.۱۴. شکلی که تصویری دوبعدی از جزء حجم d^3r را نشان می‌دهد.

است از مقدار میانگین موجود در حجم $v_1 dt dx_2 dx_3$ ، یعنی $\langle n\chi[v_1 dt dx_2 dx_3] \rangle$. کاهش در مقدار میانگین χ به سبب خروج مولکولها از وجه $x_1 + dx_1$ متناظراً داده می‌شود با

$$\langle n\chi v_1 dt dx_2 dx_3 \rangle + \frac{\partial}{\partial x_1} \langle n\chi v_1 dt dx_2 dx_3 \rangle dx_1$$

با کم کردن این دو عبارت، برای افزایش خالص در مقدار میانگین χ به واسطه مولکولهایی که از این دو وجه داخل و خارج می‌شوند، این سهم را به دست می‌آوریم

$$-\frac{\partial}{\partial x_1} \langle n\chi v_1 dt d^3r \rangle$$

از آنجا، با جمع کردن سهم کلیه وجوه دیگر حاصل می‌شود

$$A_{\text{تار}} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \langle n v_\alpha \chi \rangle dt d^3r \quad (5.4.14)$$

۳. سرانجام، یک افزایش برخورد A در مقدار میانگین χ در d^3r به سبب برخوردهای میان مولکولها در این جزء حجم وجود دارد. در این برخورد که مولکولی با سرعت v با مولکول دیگری دارای سرعت v_1 است برخورد می‌کند و سپس مولکولها به ترتیب با سرعتهای v' و v'_1 خارج می‌شوند، تغییر در χ برابر است با

$$\Delta\chi = \chi' + \chi'_1 - \chi - \chi_1 \quad (6.4.14)$$

که در آن

$$\begin{aligned} \chi &\equiv \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), & \chi_1 &\equiv \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \\ \chi' &\equiv \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), & \chi'_1 &\equiv \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \end{aligned} \quad (7.4.14)$$

تعداد این برخوردها باز از رابطه زیر به دست می آید

$$[|v - v_1| f(r, v, t) d^3v][\sigma' d^3v' d^3v_1][f(r, v_1, t) d^3r d^3v_1]$$

که در آن فرض آشوب مولکولی به کار رفته است. بنابراین برخورد A با ضرب کردن این عدد در $\Delta\chi$ و جمع زدن بر روی سرعت‌های اولیه v و v_1 مولکولها و بر روی سرعت‌های ممکن نهایی آنها به دست می آید. سپس باید این نتایج را بر ۲ تقسیم کرد، زیرا جمع بالا بر روی سرعت‌های مولکولی هر جفت برخوردکننده دو بار شمرده می شود. از آنجا به دست می آید

$$A_{\text{برخورد}} = \frac{1}{4} d^3r dt \iiint d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' f f_1 V \sigma' \Delta\chi \quad (۸.۴.۱۴)$$

با توجه به (۳.۴.۱۴)، (۵.۴.۱۴) و (۸.۴.۱۴)، معادله (۲.۴.۱۴) برخورد به صورت زیر درمی آید

$$\blacktriangleright \quad \frac{\partial}{\partial t}(n\chi) = n\langle D\chi \rangle - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \langle n v_\alpha \chi \rangle + \mathcal{C}(\chi) \quad (۹.۴.۱۴)$$

که در آن معرف آهنگ تغییر χ در واحد حجم به سبب برخوردهاست؛ با توجه به (۸.۴.۱۴) و (۴.۲.۱۴) می توان آن را چنین نوشت

$$\blacktriangleright \quad \mathcal{C}(\chi) = \frac{A_{\text{برخورد}}}{d^3r dt} = \frac{1}{4} \iiint d^3v d^3v_1 d\Omega' f f_1 V \sigma \Delta\chi \quad (۱۰.۴.۱۴)$$

باز توجه کنید که n را می توان همیشه از براکت میانگین گیری خارج کرد، زیرا به v بستگی ندارد. معادله (۹.۴.۱۴) را گاهی "معادله تغییر انسکوگ" می نامند.

تحلیل بر مبنای معادله بولتزمن برای به دست آوردن معادله ای که χ تعریف شده در (۱.۴.۱۴) در آن صدق می کند، هر دو طرف معادله بولتزمن (۸.۳.۱۴) را در χ ضرب می کنیم سپس بر روی کلیه سرعت‌های v انتگرال می گیریم. از آنجا به دست می آید

$$\int d^3v v Df\chi = \int d^3v v D_C f\chi \quad (۱۱.۴.۱۴)$$

که در آن

$$\int d^3v v Df\chi \equiv \int d^3v \frac{\partial f}{\partial t} \chi + \int d^3v v \cdot \frac{\partial f}{\partial r} \chi + \int d^3v \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} \chi \quad (۱۲.۴.۱۴)$$

و در آن

$$\mathcal{C}(\chi) \equiv \int d^3v v D_C f\chi = \iiint d^3v d^3v_1 d\Omega' (f' f_1' - f f_1) V \sigma \chi \quad (۱۳.۴.۱۴)$$

اکنون انتگرالها در (۱۲.۴.۱۴) را به صورت کمیتهایی که میانگین است، تبدیل می‌کنیم، یعنی به انتگرالهایی که به جای مشتقهای f شامل خود آن است. از آنجا خواهیم داشت

$$\int d^r v \frac{\partial f}{\partial t} \chi = \int d^r v \left[\frac{\partial}{\partial t} (f \chi) - f \frac{\partial \chi}{\partial t} \right] = \frac{\partial}{\partial t} \int d^r v f \chi - \int d^r v f \frac{\partial \chi}{\partial t}$$

چون می‌توان جای مشتقگیری نسبت به t و انتگرالگیری بر روی v را عوض کرد. داریم

$$\int d^r v \frac{\partial f}{\partial t} \chi = \frac{\partial}{\partial t} (n \langle \chi \rangle) - n \left\langle \frac{\partial \chi}{\partial t} \right\rangle \quad (۱۴.۴.۱۴)$$

انتگرال دوم (۱۲.۴.۱۴) را می‌توان به همین ترتیب بازنویسی کرد. برای اجتناب از ابهام، کمیتهای برداری را برحسب مؤلفه‌های دکارتی آنها که با اندیسه‌های یونانی مشخص شده‌اند، بیان می‌کنیم و باز قرارداد جمع‌زدن را به‌کار می‌بریم. با توجه به اینکه باید v ، r و t را به‌عنوان متغیرهای مستقل در نظر گرفت، خواهیم داشت

$$\begin{aligned} \int d^r v v \cdot \frac{\partial f}{\partial r} \chi &= \int d^r v v_\alpha \frac{\partial f}{\partial x_\alpha} \chi \\ &= \int d^r v \left[\frac{\partial}{\partial x_\alpha} (v_\alpha f \chi) - v_\alpha f \frac{\partial \chi}{\partial x_\alpha} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \int d^r v v_\alpha f \chi - \int d^r v v_\alpha f \frac{\partial \chi}{\partial x_\alpha} \end{aligned}$$

یا

$$\int d^r v v \cdot \frac{\partial f}{\partial r} \chi = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (n \langle v_\alpha \chi \rangle) - n \left\langle v_\alpha \frac{\partial \chi}{\partial x_\alpha} \right\rangle \quad (۱۵.۴.۱۴)$$

سرانجام، چون فرض کردیم که نیروی F باید مستقل از سرعت باشد، به‌دست می‌آید،

$$\begin{aligned} \int d^r v \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} \chi &= \int d^r v \frac{F_\alpha}{m} \frac{\partial f}{\partial v_\alpha} \chi \\ &= \int d^r v \left[\frac{\partial}{\partial v_\alpha} \left(\frac{F_\alpha}{m} f \chi \right) - \frac{F_\alpha}{m} f \frac{\partial \chi}{\partial v_\alpha} \right] \\ &= \left[\frac{F_\alpha}{m} f \chi \right]_{v_\alpha=-\infty}^{v_\alpha=+\infty} - \int d^r v \frac{F_\alpha}{m} f \frac{\partial \chi}{\partial v_\alpha} \end{aligned}$$

چون $f \rightarrow 0$ هنگامی که $|v_\alpha| \rightarrow \infty$ ، این عبارت به‌سادگی می‌شود

$$\int d^r v \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} \chi = - \frac{F_\alpha}{m} n \left\langle \frac{\partial \chi}{\partial v_\alpha} \right\rangle \quad (۱۶.۴.۱۴)$$

بنابراین (۱۲.۴.۱۴) با جمع‌زدن عبارتهای (۱۴.۴.۱۴) از راه (۱۶.۴.۱۴) به دست می‌آوریم. نتیجه عبارت است از

$$\int d^r v Df \chi = \frac{\partial}{\partial t} (n \langle \chi \rangle) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (n \langle v_\alpha \chi \rangle) - n \langle D\chi \rangle \quad (17.4.14)$$

که در آن $D\chi$ در (۴.۴.۱۴) تعریف شده است.

اکنون به برآورد جمله برخورد (۱۳.۴.۱۴) بازمی‌گردیم. بنا بر (۴.۲.۱۴) با بیشترین تقارن بدین صورت نوشته می‌شود

$$e(\chi) = \iiint d^r v d^r v_1 d^r v' d^r v'_1 (f' f'_1 - f f_1) V \sigma'(v, v_1 \rightarrow v', v'_1) \chi(r, v, t) \quad (18.4.14)$$

از تقارن بالای این عبارت می‌توان برای تعویض v با v' و همچنین v_1 با v'_1 بهره‌برداری کرد. این تعویض σ' را تغییر نمی‌دهد و در نتیجه به دست می‌آوریم

$$e(\chi) = \iiint d^r v d^r v_1 d^r v' d^r v'_1 (f' f'_1 - f f_1) V \sigma' \chi(r, v_1, t) \quad (19.4.14)$$

سپس جمع‌زدن (۱۸.۴.۱۴) و (۱۹.۴.۱۴) می‌انجامد به

$$e(\chi) = \frac{1}{2} \iiint d^r v d^r v_1 d^r v' d^r v'_1 (f' f'_1 - f f_1) V \sigma' [\chi + \chi_1] \quad (20.4.14)$$

که در آن χ و χ_1 در (۷.۴.۱۴) تعریف شده است.

اما می‌توان با تعویض v و v' و همچنین v_1 و v'_1 از تقارن بیشتری بهره برد. این تعویض به برخورد وارون می‌انجامد و همچنین σ' را بی‌تغییر می‌گذارد. بنابراین می‌توان نوشت

$$\begin{aligned} & \iiint d^r v d^r v_1 d^r v' d^r v'_1 f' f'_1 V \sigma [\chi + \chi_1] \\ &= \iiint d^r v d^r v_1 d^r v' d^r v'_1 f f_1 V \sigma' [\chi' + \chi'_1] \quad (21.4.14) \end{aligned}$$

که در آن χ' و χ'_1 در (۷.۴.۱۴) تعریف شده است.

در این صورت قرارداد (۲۱.۴.۱۴) در (۲۰.۴.۱۴) می‌انجامد به

$$e(\chi) = \frac{1}{2} \iiint d^r v d^r v_1 d^r v' d^r v'_1 f f_1 V \sigma' \Delta \chi$$

$$\mathcal{C}(\chi) = \frac{1}{4} \iiint d^3v d^3v' d\Omega' f f' V \sigma \Delta \chi \quad (22.4.14)$$

که در آن $\Delta \chi \equiv \chi' + \chi'_1 - \chi - \chi_1$ تغییر کل کمیت χ در برخورد میان دو مولکول است. در این صورت، با قرار دادن (۱۷.۴.۱۴) و (۲۲.۴.۱۴) در (۱۱.۴.۱۴) باز به معادله (۹.۴.۱۴) می‌انجامد.

۵.۱۴ معادله‌های پایستگی و هیدرودینامیک

معادله تغییر (۹.۴.۱۴) مخصوصاً ساده می‌شود اگر χ کمیتی باشد که در برخورد میان مولکولها پایسته بماند، به گونه‌ای که $\Delta \chi = 0$. در این صورت $\mathcal{C}(\chi) = 0$ و معادله (۹.۴.۱۴) تبدیل می‌شود به*

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n\chi \rangle + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \langle n v_\alpha \chi \rangle = n \langle D\chi \rangle \quad (1.5.14)$$

کمیت‌های بنیادی که در یک برخورد پایسته می‌ماند، نخست هر کمیت ثابت، به‌ویژه جرم یک مولکول است. علاوه بر آن، هر مؤلفهٔ تکانهٔ مولکولهای برخوردکننده پایسته است. سرانجام، فرض می‌کنیم که انرژی داخلی کلیهٔ مولکولها در برخورد بی‌تغییر می‌ماند و انرژی جنبشی مولکولهای برخوردکننده نیز پایسته است. در این صورت، این قانونهای پایستگی به‌پنج مورد متناظر می‌انجامد که برای آنها در (۶.۴.۱۴)، $\Delta \chi = 0$ است. آنها عبارت‌اند از

$$\chi = m \quad \text{پایستگی جرم} \quad (2.5.14)$$

$$\gamma = 1, 2, 3, \quad \chi = m v_\gamma \quad \text{پایستگی تکانه} \quad (3.5.14)$$

$$\chi = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{پایستگی انرژی} \quad (4.5.14)$$

از آنجا، از (۱.۵.۱۴) پنج قانون پایستگی متناظر به‌دست می‌آید که گاز از آن پیروی می‌کند.

بقای جرم با قرارداد $\chi = m$ ، معادله (۱.۵.۱۴) فوراً می‌انجامد به

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle nm \rangle + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \langle n m v_\alpha \rangle = 0 \quad (5.5.14)$$

* این معادله و کلیهٔ ملاحظات بعدی این بخش بسیار کلی است. آنها تنها به قوانین پایستگی بستگی دارند و نه به فرض آشوب مولکولی و شکل خاص از (۱۰.۴.۱۴) حاصل برای $\mathcal{C}(\chi)$ شامل حاصلضرب سادهٔ $f f_1$ است.

در اینجا n مستقل از v است و می‌تواند از برکت میانگین‌گیری خارج شود. همین‌طور با توجه به (۵.۱.۱۳)، $\langle v \rangle = u$ ، سرعت میانگین گاز است. علاوه بر آن، چگالی جرمی گاز، یعنی جرم واحد حجم داده می‌شود با

$$\rho(\mathbf{r}, t) = mn(\mathbf{r}, t) \quad (۶.۵.۱۴)$$

بنابراین، (۵.۵.۱۴) به‌سادگی می‌شود

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho u_\alpha) = 0 \quad (۷.۵.۱۴)$$

یا با به‌کار بردن نمادهای برداری دیورژانس،

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (۸.۵.۱۴)$$

این همان، "معادله پایستگی" معروف هیدرودینامیک است. این معادله شرط ماکروسکوپی لازم برای تضمین پایستگی جرم را بیان می‌کند.

پایستگی تکانه با توجه به (۳.۵.۱۴) می‌گذاریم، $\chi = mv_\gamma$ ، در نتیجه معادله (۱.۵.۱۴) می‌شود

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle nmv_\gamma \rangle + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \langle nmv_\alpha v_\gamma \rangle = n \langle mDv_\gamma \rangle \quad (۹.۵.۱۴)$$

بنابر تعریف (۴.۴.۱۴)،

$$Dv_\gamma = \frac{F_\alpha}{m} \frac{\partial v_\gamma}{\partial v_\alpha} = \frac{F_\alpha}{m} \delta_{\gamma\alpha} = \frac{F_\gamma}{m}$$

بنابراین (۹.۵.۱۴) با به‌کار بردن (۷.۵.۱۴) می‌شود،

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho u_\gamma \rangle + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \langle \rho(v_\alpha v_\gamma) \rangle = \rho F'_\gamma \quad (۱۰.۵.۱۴)$$

که در آن

$$\mathbf{F}' \equiv \frac{\mathbf{F}}{m} \quad (۱۱.۵.۱۴)$$

نیروی وارد بر جرم واحد شاره است.

جمله دوم در (۱۰.۵.۱۴) معمولاً برحسب u و سرعت خاص U بیان می‌شود. بنابر (۶.۱.۱۳)،

$$v = u + U$$

و

$$\langle v_\alpha v_\gamma \rangle = \langle (u_\alpha + U_\alpha)(u_\gamma + U_\gamma) \rangle = \langle u_\alpha u_\gamma + U_\alpha U_\gamma + u_\alpha U_\gamma + U_\alpha u_\gamma \rangle$$

یا

$$\langle v_\alpha v_\gamma \rangle = u_\alpha u_\gamma + \langle U_\alpha U_\gamma \rangle \quad (۱۲.۵.۱۴)$$

زیرا

$$\langle u_\alpha U_\gamma \rangle = u_\alpha \langle U_\gamma \rangle = 0$$

به علاوه، "تانسور فشار" $P_{\alpha\gamma}$ را چنین تعریف می‌کنیم

$$P_{\gamma\alpha} = P_{\alpha\gamma}, \quad P_{\alpha\gamma} \equiv \rho \langle U_\alpha U_\gamma \rangle \quad (۱۳.۵.۱۴)$$

این تعریف با تعریف (۷.۱.۱۳) سازگار است. با توجه به (۱۲.۵.۱۴) و (۱۳.۵.۱۴)، معادله (۱۰.۵.۱۴) می‌شود

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_\gamma) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho u_\alpha u_\gamma) = -\frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial x_\alpha} + \rho F^\gamma_\alpha \quad (۱۴.۵.۱۴)$$

این معادله اوایلر حرکت ماکروسکوپی هیدرودینامیک است. می‌توان با بازنویسی طرف چپ (۱۴.۵.۱۴) به صورت زیر آن را شفافتر ساخت.

$$\begin{aligned} u_\gamma \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial u_\gamma}{\partial t} + u_\gamma \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho u_\alpha) + \rho u_\alpha \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\alpha} \\ = u_\gamma \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho u_\alpha) \right] + \rho \left[\frac{\partial u_\gamma}{\partial t} + u_\alpha \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\alpha} \right] = 0 + \rho \frac{du_\gamma}{dt} \end{aligned}$$

در اینجا داخل کروشه اول بنابر معادله پیوستگی (۷.۵.۱۴) صفر می‌شود؛ به علاوه، "مشتق کلان" هر تابع $\phi(\mathbf{r}, t)$ را چنین تعریف کردیم

$$\frac{d\phi}{dt} \equiv \frac{\partial \phi}{\partial t} + u_\alpha \frac{\partial \phi}{\partial x_\alpha} \quad (۱۵.۵.۱۴)$$

که آهنگ تغییر تابع ϕ را اندازه می‌گیرد اگر کسی همراه با سرعت میانگین شاره u در حرکت باشد. بنابراین، (۱۴.۵.۱۴) می‌شود

$$\rho \frac{du_\gamma}{dt} = -\frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial x_\alpha} + \rho F'_\gamma \quad (14.5.14)$$

این معادله به لحاظ فیزیکی نشان می‌دهد که تغییر تکانه متوسط هر جزئی از شاره به سبب نیروهای تنش (با به حساب آوردن فشار عادی) شاره اطراف است و نیروهای خارجی است که بر شاره وارد می‌شود.

همین‌طور می‌توان استفاده از (۴.۵.۱۴) را ادامه داد تا معادله هیدرودینامیک پاستگی انرژی به دست آید، اما در اینجا این کار را انجام نمی‌دهیم.

معادله‌های پاستگی (۷.۵.۱۴) و (۱۶.۵.۱۴) پیامدهای دقیق معادله بولتزمن (۸.۳.۱۴) هستند. با این‌همه، روشن است که به منظور به دست آوردن معادله‌های هیدرودینامیک عملی، باید عبارتهای صریحی را برای کمیت‌هایی چون تانسور فشار $P_{\alpha\gamma}$ یافت. البته، (۱۳.۵.۱۴) رهنمودی را برای محاسبه این کمیت برحسب کمیت‌های مولکولی فراهم می‌آورد، ولی این کار به یافتن تابع توزیع واقعی f نیاز دارد که جواب معادله بولتزمن (۸.۳.۱۴) است. بنابراین معادله‌های هیدرودینامیک را می‌توان با تقریب‌های مرتبه‌های گوناگون به دست آورد. جزئیات در مراجع بررسی شده است.

۶.۱۴ مثال: بحث ساده رسانندگی الکتریکی

قبل از روی آوردن به کاربردهای تفصیلی نظریه این فصل به حل مسئله‌های مورد توجه در فیزیک، نشان می‌دهیم که چگونه فرمولبندی فعلی نظریه می‌تواند تا در بحث وضعیتهای با جمله‌های کمتر دقیق، مفید باشد. به عنوان مثال، بررسی نیمه کمی از رسانندگی الکتریکی را به دست خواهیم داد که هرچند تقریباً به اندازه استدلال‌های مقدماتی فصل ۱۲، ساده است، اما ویژگیهای جدید با اهمیت فیزیکی را نمایان می‌کند.

مورد یونهای به جرم m و بار e را در نظر بگیرید که در گاز خنثای شامل مولکولهای به جرم m_1 حرکت می‌کنند. تعداد یونها در واحد حجم را n بگیرید و تعداد مولکولهای خنثای واحد حجم را n_1 است و میدان یکنواخت \mathcal{E} در جهت z اعمال شده است. می‌خواهیم رسانندگی الکتریکی σ_{el} یونها را بیابیم.

این وضعیت را قبلاً در بخشهای ۶.۱۲، ۴.۱۳ و ۸.۱۳ بررسی کردیم. در اینجا فرایندهای

برخورد را با تفصیل بیشتر در نظر خواهیم گرفت. می‌خواهیم چگالی جریان الکتریکی یونها را بیابیم

$$j_z = enu_z \quad (۱.۶.۱۴)$$

چون \mathcal{E} نه به مکان r بستگی دارد و نه به t ، نتیجه می‌گیریم، پس از برقراری حالت پایا، نه n و نه سرعت میانگین یونهای u به مکان r در لحظه t بستگی ندارد. پس فوراً می‌توان معادله موازنهٔ تکانه را برای یونهای موجود در واحد حجم را، با به‌کار بردن معادلهٔ تغییر (۹.۴.۱۴)، نوشت. استدلال فیزیکی مستقیم آن است که [آهنگ تغییر تکانه میانگین این یونها] باید برابر باشد با [میانگین نیروی خارجی که میدان الکتریکی بر این یونها اعمال می‌کند] به اضافهٔ [متوسط آهنگ افزایش تکانهٔ این یونها به سبب برخورد]. به صورت نمادین داریم

$$nm \frac{\partial u_z}{\partial t} = ne\mathcal{E} + \mathcal{C}(mv_z)$$

در حالت پایا $\partial u_z / \partial t = 0$ است، به گونه‌ای که این شرط به‌سادگی می‌شود

$$ne\mathcal{E} + \mathcal{C}(mv_z) = 0 \quad (۲.۶.۱۴)$$

برای محاسبهٔ متوسط آهنگ افزایش تکانهٔ گاز به سبب برخورد، ابتدا توجه کنید هنگامی که دو یون برخورد می‌کنند، تکانهٔ کل آنها پایسته است. بنابراین، تکانهٔ متوسط یونی به سبب برخورد میان یونها تغییر نمی‌کند. پس $\mathcal{C}(mv_z)$ کاملاً به سبب تغییر تکانهٔ یونها در برخورد با مولکولهای خنثی است.

میانگین تعداد این برخوردهای یون-مولکول در واحد زمان تقریباً برابر است با

$$\tau^{-1} = \bar{V} \sigma_{\text{im}} n_1 \quad (۳.۶.۱۴)$$

که در آن \bar{V} متوسط سرعت نسبی میان یک یون و یک مولکول و σ_{im} سطح مقطع پراکندگی برای پراکندگی یک یون توسط یک مولکول است. در اینجا مانند (۱۱.۲.۱۲)، می‌توان تقریباً قرار داد،

$$V^2 \approx \bar{V}^2 = \bar{v}^2 + \bar{v}_1^2 = 3kT \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m_1} \right) = \frac{3kT}{\mu} \quad (۴.۶.۱۴)$$

که در آن از قضیهٔ همپاری استفاده و جرم کاهشده را وارد کرده‌ایم

$$\mu \equiv \frac{mm_1}{m + m_1} \quad (۵.۶.۱۴)$$

سپس متوسط افزایش تکانه $\langle p \rangle$ یک یون را در برخورد یون - مولکول محاسبه می‌کنیم. با توجه به (۳.۱.۱۴) می‌توان سرعت یون v را برحسب سرعت V یون نسبت به مولکولی که با آن برخورد کرده و سرعت c مرکز جرمشان نوشت. از آنجا $p = mv = mc + \mu V$ است. پس تغییر تکانه یون در این برخورد عبارت است از

$$\Delta p = m(v' - v) = \mu(V' - V) = \mu[(\cos \theta' - 1)V + V'_{\perp}] \quad (۶.۶.۱۴)$$

در اینجا V' به دو مؤلفهٔ موازی و عمود بر V تجزیه شده است. سرعت نسبی V' بعد از برخورد چنان است که $|V'| = |V|$ و این که نسبت به V زاویه θ' می‌سازد. به‌طور متوسط، V' دارای مؤلفه‌ای عمود بر V نیست به گونه‌ای که $\langle V'_{\perp} \rangle = 0$ است. به علاوه، اگر برخورد مانند برخورد میان کره‌های سخت باشد، کلیهٔ زاویه‌های پراکندگی θ' دارای احتمال یکسان است به گونه‌ای که به‌طور میانگین $\cos \theta' = 0$ است. (مسئله ۴.۱۲) بنابراین، به‌طور میانگین (۶.۶.۱۴) برای متوسط افزایش تکانهٔ یک یون در هر برخورد می‌دهید،

$$\langle \Delta p \rangle = -\mu \langle V \rangle = -\mu(v - v_1)$$

یا

$$\langle \Delta p \rangle = -\mu u \quad (۷.۶.۱۴)$$

اگر فرض کنیم که مولکولهای خنثی نسبت به دیواره‌های ظرف ساکن‌اند، به گونه‌ای که سرعت متوسط آنها $u_1 = 0$.

مقایسهٔ $\langle \Delta p \rangle$ با متوسط تکانهٔ mu یونها جالب توجه است. (در مسئلهٔ حاضر، البته u تنها دارای یک مؤلفهٔ غیر صفر در جهت z است.) در این صورت (۷.۶.۱۴) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\xi \equiv \frac{\mu}{m} = \frac{m_1}{m + m_1}, \quad \langle \Delta p \rangle \equiv -\xi mu \quad (۸.۶.۱۴)$$

که در آن ξ کاهش نسبی تکانهٔ متوسط یک یون در هر برخورد است. این رابطه نشان می‌دهد که اگر $m \ll m_1$ باشد، $\xi \approx 1$ می‌شود؛ در این صورت، یون به‌طور متوسط همهٔ تکانهٔ رو به جلوی خود را در هر برخورد با مولکولهای بسیار سنگینتر از دست می‌دهد. از طرف دیگر اگر $m \gg m_1$ باشد، $\xi \approx m_1/m$ است؛ در این صورت یون به‌طور متوسط تنها کسر نسبتاً کوچک m_1/m از تکانهٔ رو به جلوی خود را در هر برخورد با مولکول بسیار کوچکتر از دست می‌دهد. در مورد اخیر،

البته برخورد با مولکولها تأثیر چندانی در کاهش رسانندگی الکتریکی یونها ندارد. عامل ξ در (۸.۶.۱۴) نشان می‌دهد که یون، بعد از یک برخورد می‌تواند دارای سرعتی باشد که به شدت تابع سرعت قبل از برخورد آن است، به‌ویژه اگر $m \gg m_1$ باشد. بدین ترتیب این عامل ماندگاری اثرات سرعت را به حساب می‌آورد که در دو فصل قبل ناشناخته بود.

پس، آهنگ افزایش تکانه متوسط ناشی از برخورد یون را می‌توان با ضرب کردن تعداد میانگین τ^{-1} برخوردهای یون-مولکول در واحد زمان در افزایش تکانه متوسط $\langle \Delta p \rangle$ در هر برخورد، حساب کرد. بنابر (۸.۶.۱۴)، موازنه تکانه (۲.۶.۱۴) به‌سادگی می‌شود

$$e\mathcal{E} - \tau^{-1}(\xi m u_z) = 0 \quad (9.6.14)$$

بدین ترتیب

$$u_z = \frac{e \tau}{m \xi} \mathcal{E}$$

در این صورت، با توجه به (۱.۶.۱۴)، رسانندگی الکتریکی عبارت است از

$$\sigma_{el} \equiv \frac{j_z}{\mathcal{E}} = \frac{ne^2 \tau}{m \xi} \quad (10.6.14)$$

تفاوت این رابطه با عبارتهای (۸.۶.۱۲) یا (۱۰.۴.۱۳) در عامل ξ است که ماندگاری اثرات سرعت را به حساب می‌آورد. با به‌کار بردن (۳.۶.۱۴) و (۸.۶.۱۴) به صراحت به‌دست می‌آید،

$$\sigma_{el} = \frac{ne^2}{m} \left[\sqrt{\frac{3kT}{\mu}} \sigma_{im} n_1 \right]^{-1} \left(\frac{m}{\mu} \right)$$

یا

$$\sigma_{el} = \frac{ne^2}{n_1 \sigma_{im}} \frac{1}{\sqrt{3\mu kT}} \quad (11.6.14)$$

توجه کنید که این عبارت تنها به جرم کاهیده یون و مولکول بستگی دارد. اگر $m \ll m_1$ باشد، به گونه‌ای که ماندگاری اثرات سرعت ناچیز باشد، در این صورت $\mu = m$ و (۱۱.۶.۱۴) به‌طور کلی به (۹.۶.۱۲) تبدیل می‌شود. اما در حد مقابل، که در آن $m \gg m_1$ است، $\mu = m_1$ به‌دست می‌آید و σ_{el} مستقل از جرم یون می‌شود.

رابطه (۱۱.۶.۱۴) بستگی صحیح پارامترهای گوناگون مسئله را ارائه می‌دهد. به‌ویژه، اثرات ماندگاری سرعت را به حساب می‌آورد و به‌خوبی نشان می‌دهد که برخوردهای یون-یون اثر قابل ملاحظه‌ای بر رسانندگی الکتریکی ندارد. برآورد دقیقتر معادله موازنه تکانه به نتایج عددی دقیقتر می‌انجامد. این موضوع را به‌صورت تمرین در یکی از مسائل انتهای فصل آورده‌ایم.

۷.۱۴ روشهای تقریبی برای حل معادله بولتزمن

برای به‌کار بردن نظریهٔ ترابرد که در این فصل توسعه یافت بر بحث کمی وضعیتهای جالب توجه فیزیکی، باید جوابهای تقریبی برای معادله بولتزمن به‌دست آوریم

$$Df = D_C f \quad (۱.۷.۱۴)$$

که به‌صورت صریح در (۸.۳.۱۴) نوشته شده است. هدف ما به‌دست آوردن دقیقترین جواب دست‌یافتنی با شیوه‌های تقریبی موشکافانه نیست، بلکه می‌خواهیم نشان دهیم که چگونه می‌توان نتایجی با دقت خوب را از روشهای نسبتاً ساده به‌دست آورد.

برای یافتن تابع توزیع $f(r, v, t)$ که از (۱.۷.۱۴) پیروی کند، باز فرض می‌کنیم که با وضعیتی فیزیکی سروکار داریم که از شرایط تعادل فاصلهٔ چندانی ندارد. پس انتظار داریم که $f(r, v, t)$ با یک توزیع ماکسول $f^{(0)}(r, v, t)$ که شرایط تعادل محلی را در نزدیکی مکان و زمان خاصی بیان می‌کند، تفاوت زیادی نداشته باشد؛ یعنی،

$$f^{(0)}(r, v, t) = n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta m(v-u)^2} \quad (۲.۷.۱۴)$$

که در آن n ، β و u همگی می‌توانند توابع گندتغییری از r و t باشند، ولی به v بستگی ندارند. چون بستگی $f^{(0)}$ به v مانند بستگی توزیع تعادل اصلی است و چون جملهٔ برخورد در معادله بولتزمن تنها شامل انتگرال‌گیری بر روی سرعتهاست، نتیجه می‌گیریم که $f^{(0)}$ دارای همان خواص توزیع تعادل اصلی است که بر اثر برخوردها بی‌تغییر مانده است؛ یعنی،

$$D_C f^{(0)} = 0 \quad (۳.۷.۱۴)$$

گوشرد این موضوع را می‌توان فوراً نشان داد که برای هر r و t

$$f^{(0)}(v)f^{(0)}(v_1) = f^{(0)}(v')f^{(0)}(v'_1) \quad (۴.۷.۱۴)$$

در نتیجه انتگرال طرف راست (۸.۳.۱۴) صفر می‌شود. همین‌طور، لازم است نشان داده شود که،

$$\ln f^{(0)}(v) + \ln f^{(0)}(v_1) = \ln f^{(0)}(v') + \ln f^{(0)}(v'_1)$$

یا با توجه به (۲.۷.۱۴) که

$$\frac{1}{4}m(v-u)^2 + \frac{1}{4}m(v_1-u)^2 = \frac{1}{4}m(v'-u)^2 + \frac{1}{4}m(v'_1-u)^2 \quad (۵.۷.۱۴)$$

اما طرف چپ (۵.۷.۱۴) را می‌توان به آسانی به صورت زیر نوشت

$$\left(\frac{1}{4}mv^2 + \frac{1}{4}mv_1^2 \right) - (mv + mv_1) \cdot u + mu^2$$

که علاوه بر ثابتها، تنها شامل انرژی جنبشی کل و تکانه کل ذرات قبل از برخورد است. چون طرف راست (۵.۷.۱۴)، بجز برای ارجاع به سرعتهای بعد از برخورد، به همان صورت است، شرایط پایستگی انرژی جنبشی کل و تکانه کل در یک برخورد فوراً اعتبار (۵.۷.۱۴) و بنابراین اعتبار (۳.۷.۱۴) را ایجاب می‌کند.

البته، $f^{(0)}$ در حالت کلی طرف چپ معادله بولتزمن (۱.۷.۱۴) را صفر نمی‌کند. یعنی، $Df^{(0)} \neq 0$ است، مگر اینکه n ، β و u مستقل از \mathbf{r} و t باشد. در این صورت $f^{(0)}$ ، به جای تابعی صرفاً محلی، تابع اصلی تعادل خواهد بود که از معادله بولتزمن (۱.۷.۱۴) پیروی می‌کند. برای بهره‌برداری از فرضی که وضعیت چندان دور از تعادل نیست، می‌توان f را به صورت زیر نوشت

$$\Phi \ll 1 \quad , \quad f = f^{(0)}(1 + \Phi) \quad (۶.۷.۱۴)$$

بسر. در معادله بولتزمن (۱.۷.۱۴) می‌توان سهم جمله تصحیحی $f^{(0)}\Phi$ در طرف چپ را در مقایسه با سهم $f^{(0)}$ نادیده گرفت. از آنجا

$$Df \approx Df^{(0)} \quad (۷.۷.۱۴)$$

طرف راست (۱.۷.۱۴) از (۸.۳.۱۴) چنین داده می‌شود

$$D_C f = \iint d^3v_1 d\Omega' (f' f'_1 - f f_1) V \sigma \quad (۸.۷.۱۴)$$

با به‌کار بردن (۶.۷.۱۴) به دست می‌آید

$$f f_1 = f^{(0)} f_1^{(0)} (1 + \Phi + \Phi_1)$$

که در آن از جمله درجه دوم کوچک $\Phi\Phi_1$ صرف نظر شده است. همین طور داریم

$$f' f'_1 = f^{(0)} f_1^{(0)} (1 + \Phi' + \Phi'_1)$$

که در آن از (۴.۷.۱۴)، برای قراردادن $f^{(0)} f_1^{(0)'} = f^{(0)} f_1^{(0)}$ استفاده شده است.

با قراردادن این رابطه‌ها در (۸.۷.۱۴) و به‌کار بردن این واقعیت که جمله‌هایی که در آنها تنها $f^{(0)}$ دخیل است سهم ناچیزی در انتگرال دارند (زیرا بنا بر (۳.۷.۱۴)، $D_C f^{(0)} = 0$ است) به دست می‌آوریم

$$D_C f = \mathcal{L}\Phi \quad (9.7.14)$$

که در آن

$$\mathcal{L}\Phi \equiv \iint d^3v d\Omega' f^{(0)} f_1^{(0)'} V \sigma \Delta\Phi \quad (10.7.14)$$

با

$$\Delta\Phi = \Phi' + \Phi'_1 - \Phi - \Phi_1 \quad (11.7.14)$$

بر حسب این نشانه‌های اختصاری، معادله بولتزمن (۱.۷.۱۴)، بنابر (۷.۷.۱۴) و (۹.۷.۱۴)، به صورت تقریبی زیر درمی‌آید

$$Df^{(0)} = \mathcal{L}\Phi \quad (12.7.14)$$

شکل تابعی $f^{(0)}$ ، با توجه به (۲.۷.۱۴)، شناخته شده است؛ از آنجا طرف چپ (۱۲.۷.۱۴) تابعی شناخته شده است. تابع مجهول Φ در (۱۲.۷.۱۴) تنها در انتگرالده طرف راست ظاهر می‌شود. یافتن صورت تابعی Φ که در معادله انتگرال (۱۲.۷.۱۴) صدق می‌کند هنوز کار ساده‌ای نیست. از طرف دیگر، این معادله بر حسب Φ خطی و بسیار ساده‌تر از معادله اصلی بولتزمن (۱.۷.۱۴) است.

گوشزد می‌توان یک شرط فیزیکی را اعمال کرد تا کمک کند محدودیتی برای شکل ممکن Φ قائل شویم. باید تابع واقعی $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ چنان باشد که کمیت‌های $n(\mathbf{r}, t)$ و $\beta(\mathbf{r}, t) \equiv (kT)^{-1}$ در (۲.۷.۱۴) معنای متداول خود را که به ترتیب معرف تعداد

میانگین ذرات در واحد حجم، سرعت میانگین آنها و انرژی جنبشی گرمایی میانگین آنهاست، حفظ کنند. به عبارت ریاضیتر این بدان معنی است که باید رابطه‌های زیر که در وضعیت تعادل که u , n و T مستقل از r و t هستند صادق‌اند، باید هنگامی که این پارامترها به r و t بستگی دارند نیز معتبر بمانند:

$$\left. \begin{aligned} \int d^3v f &= n(r, t) \\ \frac{1}{n} \int d^3v f v &= u(r, t) \\ \frac{1}{n} \int d^3v f \left[\frac{1}{2} m(v - u)^2 \right] &= kT(r, t) \end{aligned} \right\} \quad (۱۳.۷.۱۴)$$

با توجه به (۶.۷.۱۴)، نخستین جمله $f^{(0)}$ خودبه‌خود در همه این رابطه‌ها صدق می‌کند. بنابراین نتیجه می‌گیریم برای آنکه از (۱۳.۷.۱۴) پیروی کند، تابع Φ باید چنان باشد که

$$\left. \begin{aligned} \int d^3v f^{(0)} \Phi &= 0 \\ \int d^3v f^{(0)} \Phi v &= 0 \\ \int d^3v f^{(0)} \Phi (v - u)^2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (۱۴.۷.۱۴)$$

برای تعیین تابع Φ که از (۱۲.۷.۱۴) پیروی می‌کند، می‌توان فرض کرد که صورت تابعی معقولی وجود دارد که به q پارامتر $A_1, A_2, A_3, \dots, A_q$ بستگی دارد. برای مثال، می‌توان فرض کرد که Φ تابعی از $U \equiv v - u$ به صورت زیر است

$$\Phi = \sum_{\lambda=1}^q a_{\lambda} U_{\lambda} + \sum_{\lambda, \mu=1}^q a_{\lambda\mu} U_{\lambda} U_{\mu} + \dots \quad (۱۵.۷.۱۴)$$

که در آن ضرایب a_{λ} و $a_{\lambda\mu}$ پارامتر هستند. اگر این شکل مفروض تابع Φ را در (۱۲.۷.۱۴) قرار دهیم، در حالت کلی درخواهیم یافت که $\mathcal{L}\Phi$ همان تابع از v طرف چپ $Df^{(0)}$ نیست. بنابراین هیچ انتخابی از پارامترهای A_1, \dots, A_q واقعاً این شرط را که کلیه مقادیر v از (۱۲.۷.۱۴) پیروی کند، محقق نمی‌سازد. با این همه، شکل حدسی تابعی Φ چندان بد نیست، به شرطی که انتخاب مطلوبی از پارامترهای A_1, \dots, A_q به عمل آید. یک روش منظم برای این گزینش آن است که شرط پیروی کردن از (۱۲.۷.۱۴) را با شرط ضعیفتر فقط صدق کردن به طریقی میانگین‌گونه جانشین کنیم.

برای مثال، اگر $\Psi(v)$ هر تابعی از v باشد، در این صورت، با توجه به (۱۲.۷.۱۴) نتیجه می شود که

$$\int d^3v \Psi D f^{(0)} = \int d^3v \Psi \mathcal{L} \Phi \quad (۱۶.۷.۱۴)$$

چون باید بر روی v انتگرال گرفت، دو طرف این معادله مستقل از v است. هرچند (۱۲.۷.۱۴)، (۱۶.۷.۱۴) را ایجاب می کند، البته وارون آن صحیح نیست؛ یعنی اگر Φ ، برای انتخاب مفروضی از Ψ در (۱۶.۷.۱۴) صدق کند، الزاماً در معادله اصلی (۱۲.۷.۱۴) صدق نخواهد کرد. تنها اگر کلیه تابعهای Ψ در (۱۶.۷.۱۴) صدق می کردند، می توانستیم نتیجه بگیریم که (۱۶.۷.۱۴) با (۱۲.۷.۱۴) هم ارز است. با این همه، اگر مجموعه ای از q تابع Ψ_1, \dots, Ψ_q ، انتخاب و سعی کنیم که بر همه آنها از q معادله (۱۶.۷.۱۴) صدق کنند، در این صورت q معادله جبری ساده برای q پارامتر مجهول A_1, \dots, A_q به دست می آید. در این صورت، انتظار داشتیم که این گزینش A ها جواب معقولی از (۱۲.۷.۱۴) را به دست دهد. البته، هر چه تعداد q پارامتر موجود (و تعداد Ψ های متناظر به کار رفته برای به دست آوردن معادله های جبری (۱۶.۷.۱۴)) بیشتر باشد) بیشتر می توان انتظار داشت که این جواب، جواب حقیقی (۱۲.۷.۱۴) را تقریب بزند. اگر شکل تابعی (۱۵.۷.۱۴) برای Φ در نظر گرفته شود، در این صورت می توان "تابعهای آزمون" گوناگون را به جای Ψ قرار داد مناسبترین انتخاب تابعهای به صورت $U_\lambda, U_\mu, U_\nu, \dots$ است. روشی که هم اکنون توصیف شد، "روش تکانه ها" نامیده می شود. توجه کنید که (۱۶.۷.۱۴) با (۱۱.۴.۱۴) هم ارز است؛ پس شرط (۱۶.۷.۱۴) به طور فیزیکی ایجاب می کند که مقدار میانگین $\langle \Psi \rangle$ از معادله صحیح تغییر (۹.۴.۱۴) پیروی کند.

حل با استفاده از اصل وردشی یک روش مخصوصاً توانمند برای حل (۱۲.۷.۱۴) به کمک اصل وردشی مناسب فراهم می آید. توجه کنید که انتگرال در (۱۲.۷.۱۴) بر حسب Φ خطی است؛ یعنی برای هر دو تابع Φ و Ψ ،

$$\mathcal{L}(\Phi + \Psi) = \mathcal{L}\Phi + \mathcal{L}\Psi \quad (۱۷.۷.۱۴)$$

همین طور توجه کنید که انتگرال در (۱۶.۷.۱۴) تقارن زیبایی دارد. با به کار بردن (۱۰.۷.۱۴) و (۴.۲.۱۴)، می توان آن را به صورت متقارن زیر نوشت

$$\int d^3v \Psi \mathcal{L} \Phi = \iiint d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v'_1 f^{(0)} f_1^{(0)} \mathcal{V} \sigma'(v, v_1 \rightarrow v', v'_1) \Psi \Delta \Phi \quad (۱۸.۷.۱۴)$$

اکنون می‌توان مانند تبدیل (۱۸.۴.۱۴) به (۲۲.۴.۱۴) عمل کرد. نخست v و v_1 و نیز v' و v'_1 را تعویض می‌کنیم. در این صورت σ' و همچنین $\Delta\Phi$ بی‌تغییر می‌ماند. از آنجا، (۸.۷.۱۴) (با حذف جزءهای حجم در انتگرال برای اختصار) می‌شود

$$\int \Psi \mathcal{L}\Phi = \iiint f^{(\circ)} f_1^{(\circ)} V \sigma' \Psi_1 \Delta\Phi$$

سپس از جمع کردن آن با (۱۸.۷.۱۴) به دست می‌آوریم

$$\int \Psi \mathcal{L}\Phi = \frac{1}{4} \iiint f^{(\circ)} f_1^{(\circ)} V \sigma' [\Psi + \Psi_1] \Delta\Phi \quad (۱۹.۷.۱۴)$$

با تعویض v و v' و همچنین v_1 با v'_1 (یعنی گذر به برخورد وارون) σ' بی‌تغییر می‌ماند و علامت $\Delta\Phi$ تغییر می‌کند. همین‌طور با توجه به (۴.۷.۱۴)، $f^{(\circ)} f_1^{(\circ)'} = f^{(\circ)} f_1^{(\circ)}$ است. از آنجا، (۱۹.۷.۱۴) می‌شود

$$\int \Psi \mathcal{L}\Phi = -\frac{1}{4} \iiint f^{(\circ)} f_1^{(\circ)} V \sigma' [\Psi' + \Psi'_1] \Delta\Phi$$

با اضافه کردن این رابطه به (۱۹.۷.۱۴) شکل متقارن زیر به دست می‌آید

$$\int \Psi \mathcal{L}\Phi = -\frac{1}{4} \iiint f^{(\circ)} f_1^{(\circ)} V \sigma' \Delta\Psi \Delta\Phi \quad (۲۰.۷.۱۴)$$

که در آن $\Delta\Psi = \Psi' + \Psi'_1 - \Psi - \Psi_1$ است.

نتیجه (۲۰.۷.۱۴) دو ویژگی مهم را ایجاب می‌کند. ابتدا رابطه تقارن زیر را می‌دهد

$$\blacktriangleright \int \Psi \mathcal{L}\Phi = \int \Phi \mathcal{L}\Psi \quad (۲۱.۷.۱۴)$$

سپس، اگر $\Psi = \Phi$ باشد، انتگرال (۲۰.۷.۱۴) مثبت است، به گونه‌ای که

$$\blacktriangleright \int \Phi \mathcal{L}\Phi \leq 0 \quad (۲۲.۷.۱۴)$$

اکنون جواب واقعی Φ از (۱۲.۷.۱۴) را با هر تابع دیگر $\Phi' = \Phi + \delta\Phi$ مقایسه می‌کنیم. اگر دو طرف (۱۲.۷.۱۴) را در Φ ضرب کنیم، عبارتهای $\int \Phi \mathcal{L}\Phi$ و $\int \Phi Df^{(\circ)}$ به دست می‌آید. با به کار بردن Φ' به جای Φ و بهره‌گیری از (۲۱.۷.۱۴)، این عبارتها به ترتیب می‌شوند،

$$\int \Phi' \mathcal{L} \Phi' = \int (\Phi + \delta \Phi) \mathcal{L} (\Phi + \delta \Phi) = \int \Phi \mathcal{L} \Phi + 2 \int \delta \Phi \mathcal{L} \Phi + \int \delta \Phi \mathcal{L} \delta \Phi \quad (23.7.14)$$

و

$$\int \Phi' Df^{(*)} = \int (\Phi + \delta \Phi) Df^{(*)} = \int \Phi Df^{(*)} + \int \delta \Phi Df^{(*)} \quad (24.7.14)$$

بنابراین، اگر عبارت زیر را در نظر بگیریم

$$\blacktriangleright M \equiv \int d^r v \Phi \mathcal{L} \Phi - 2 \int d^r v \Phi Df^{(*)} = \int d^r v \Phi (\mathcal{L} \Phi - 2 Df^{(*)}) \quad (25.7.14)$$

و عبارت متناظر M' توسط تابع Φ' محاسبه شود، با توجه به (23.7.14) و (24.7.14) به دست می‌آوریم

$$M' - M = \int \delta \Phi \mathcal{L} \delta \Phi \leq 0 \quad (26.7.14)$$

که در آن M به گونه‌ای تعریف می‌شود که با توجه به (12.7.14) جمله‌های خطی بر حسب $\delta \Phi$ در (26.7.14) صفر شوند. بنابراین M برای تغییر اندک $\delta \Phi$ در تابع Φ تغییر نمی‌کند، اما برای مقادیر بزرگتر $\delta \Phi$ همواره منفی است. از آنجا، به "اصل وردشی" رسیده‌ایم:

عبارت M برای تابع خاص Φ که جوابی از معادله بولتزمن (12.7.14) است بیشینه می‌شود.

این اصل روشی بسیار توانمند را برای به دست آوردن جوابهای تقریبی معادله بولتزمن (12.7.14) فراهم می‌آورد. اگر شکل تابعی را برای Φ در نظر بگیریم که شامل چندین پارامتر باشد، در این صورت انتخاب بهینه این پارامترها که بهترین جواب را برای (12.7.14) فراهم می‌آورد، بیشینه کردن عبارت M است. همین طور می‌توان به طور کاملاً منظم حدسهایی پی‌درپی بهتری را برای جواب حقیقی (12.7.14) با تغییر متوالی نخستین حدس تابع Φ به گونه‌ای که M را بزرگتر و بزرگتر کند، به دست آورد.

به عنوان مثالی ساده، فرض کنید که Φ به صورت $\Phi = A\phi$ باشد که در آن ϕ تابعی از v و A یک پارامتر است. از آنجا، (25.7.14) می‌دهد

$$M = A^2 \int \phi \mathcal{L} \phi - 2A \int \phi Df^{(*)}$$

بهترین انتخاب A از بیشینه کردن M به دست می آید، یعنی با قراردادن

$$\frac{\partial M}{\partial A} = 0 = 2A \int \phi \mathcal{L} \phi - 2 \int \phi Df^{(0)}$$

در نتیجه

$$A = \frac{\int \phi Df^{(0)}}{\int \phi \mathcal{L} \phi} \quad (27.7.14)$$

۸.۱۴ مثال: محاسبه ضریب چسبندگی

باز وضعیت فیزیکی در شکل ۲.۳.۱۲ را در نظر بگیرید که در آن گاز دارای سرعت متوسط $u_x(z)$ در جهت x و گرادیان $\partial u_x / \partial z \neq 0$ است. می خواهیم تنش برشی P_{zx} را حساب کنیم. این وضعیت مستقل از زمان است و u_x تنها به z بستگی دارد. بنابراین توزیع تعادل محلی به سادگی آن است که قبلاً در (۶.۸.۱۳) به کار رفت؛ یعنی،

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta m \{ [v_x - u_x(z)]^2 + v_y^2 + v_z^2 \}}$$

که در آن β و n مقادیر ثابتی هستند. به طور فشرده تر، می توان آن را بدین صورت نوشت

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = g(U) \quad (1.8.14)$$

که در آن

$$U_x(z) \equiv v_x - u_x(z), \quad U_y = v_y, \quad U_z = v_z \quad (2.8.14)$$

و

$$g(U) = n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta m U^2} \quad (3.8.14)$$

چون هیچ نیروی خارجی وجود ندارد، به گونه ای که $\mathbf{F} = 0$ است، به سادگی داریم

$$Df^{(0)} = v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial z} = v_z \frac{\partial g}{\partial U_x} \left(-\frac{\partial u_x}{\partial z} \right) = \beta m g(U) U_z U_x \frac{\partial u_x}{\partial z}$$

که در آن بنابر (۲.۸.۱۴)، $v_z = U_z$ قرار داده‌ایم. بنابراین، معادله بولتزمن (۱۲.۷.۱۴)، با به‌کار بردن (۳.۸.۱۴)، به صورت زیر درمی‌آید

$$\left(\beta m \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) g(U) U_z U_x = \iint d^3U' g(U) g(U') V \sigma \Delta \Phi \quad (۴.۸.۱۴)$$

فقط باید مشخص کرد که بستگی Φ به v ، یا به طور معادل به U چگونه است، به طوری که با انتگرال‌گیری از آن، طرف چپ (۴.۸.۱۴) حاصل شود. این طرف چپ تحت تأثیر چرخش محورهای مختصات مانند حاصلضرب مؤلفه‌های $U_z U_x$ یک بردار تغییر می‌کند. بنابراین، طرف راست نیز رفتار مشابهی دارد. از آنجا انتظار داریم که Φ به صورت زیر باشد

$$\Phi = A U_z U_x \quad (۵.۸.۱۴)$$

که در آن A در حالت کلی می‌تواند تابعی از $|U|$ باشد. با این همه، فرض می‌کنیم که A تا تقریب نخست مستقل از $|U|$ باشد. برای تعیین مقدار این یک پارامتر A که بهترین جواب را به دست می‌دهد، روش (۱۶.۷.۱۴) را به‌کار خواهیم برد. هر دو طرف (۴.۸.۱۴) را در تابع آزمون $U_z U_x$ ضرب می‌کنیم و بر روی v (یا به طور معادل U) انتگرال می‌گیریم و سعی می‌کنیم با انتخاب مناسب A معادله حاصل صادق باشد. این بدان معنی است که بکوشیم، به جای (۴.۸.۱۴)، معادله زیر برقرار باشد

$$\beta m \frac{\partial u_x}{\partial z} \int d^3U g(U) U_z^2 U_x^2 = A \iiint d^3U d^3U' g(U) g(U') V \sigma U_z U_x \Delta (U_z U_x) \quad (۶.۸.۱۴)$$

(توجه کنید که انتخاب A دقیقاً با اصل وردشی در (۲۷.۷.۱۴) هم‌ارز است.)

انتگرال طرف راست، بنابر (۶.۸.۱۴)، به سادگی برابر است با

$$\begin{aligned} & \int d^3U g(U) U_z^2 U_x^2 \\ &= n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta m U_y^2} dU_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta m U_z^2} U_z^2 dU_z \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta m U_x^2} U_x^2 dU_x \end{aligned}$$

یا

$$\int d^3U g(U) U_z^2 U_x^2 = n \overline{U_z^2} \overline{U_x^2} = n \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \quad (۷.۸.۱۴)$$

که در آن بار معرف مقادیر تعادل محاسبه شده با تابع تعادل g است؛ بنابراین می توان آنها را از قضیه همپاری، بدون محاسبه صریح، به دست آورد.

در انتگرال طرف راست (۶.۸.۱۴) نخست بر روی کلیه زاویه های پراکندگی انتگرال خواهیم گرفت، یعنی بر روی کلیه $d\Omega'$ و سپس بر روی U و U_1 انتگرال می گیریم. از آنجا، این انتگرال را به صورت زیر می نویسیم

$$I \equiv \iiint d^3U d^3U_1 g(U)g(U_1)U_z U_x J(U, U_1) \quad (۸.۸.۱۴)$$

که در آن

$$J(U, U_1) \equiv \int d\Omega' V \sigma \Delta(U_z U_x) \quad (۹.۸.۱۴)$$

در این صورت، با به کار بردن (۷.۸.۱۴)، معادله (۶.۸.۱۴) به سادگی می شود

$$\blacktriangleright \quad n \left(\frac{kT}{m} \right) \frac{\partial u_x}{\partial z} = AI \quad (۱۰.۸.۱۴)$$

قبل از ارزیابی I ، توجه کنید که تابع Φ در (۵.۸.۱۴)، بنابر تقارن، از شرایط (۱۴.۷.۱۴) پیروی می کند. توجه کنید که تانسور فشار P_{zx} می تواند فوراً از (۵.۸.۱۴) محاسبه شود. با توجه به (۱۷.۱.۱۳)

$$\begin{aligned} P_{zx} &= m \int d^3v f v U_z U_x = m \int d^3U g(U) (\mathbf{1} + \Phi) U_z U_x \\ &= 0 + m \int d^3U g \Phi U_z U_x = Am \int d^3U g U_z^2 U_x^2 \end{aligned}$$

که در آن از این واقعیت استفاده کرده ایم که انتگرال شامل $g(U)$ تنها بنابر تقارن صفر می شود. چون آخرین انتگرال درست انتگرال (۷.۸.۱۴) است، به دست می آوریم

$$\blacktriangleright \quad P_{zx} = nm \left(\frac{kT}{m} \right)^2 A \quad (۱۱.۸.۱۴)$$

پس از ارزیابی انتگرال I محاسبه کامل می شود، زیرا در این صورت A از (۱۰.۸.۱۴) به دست می آید.

ارزیابی انتگرال برخورد I نخست انتگرال J (۹.۸.۱۴) را حساب می کنیم. چون V در انتگرالده و نیز سطح مقطع $\sigma(V)$ مستقیماً دخیل است، U را بر حسب سرعت نسبی V و

سرعت مرکز جرم c بیان می‌کنیم. از آنجا

$$V = v - v_1 = U - U_1 \quad (12.8.14)$$

همین‌طور، چون کلیه مولکولها دارای جرم یکسان m هستند

$$c = \frac{mv + mv_1}{2m} = \frac{1}{2}(v + v_1)$$

یا

$$C \equiv c - u = \frac{1}{2}(U + U_1) \quad (13.8.14)$$

که در آن C سرعت مرکز جرم است که نسبت به سرعت میانگین u گاز اندازه‌گیری شده است. با توجه به (۱۲.۸.۱۴) و (۱۳.۸.۱۴)، در مقایسه با (۳.۱.۱۴)، به‌دست می‌آوریم

$$U_1 = C - \frac{1}{2}V, \quad U = C + \frac{1}{2}V \quad (14.8.14)$$

بعد از برخورد، نیز داریم

$$U_1 = C - \frac{1}{2}V', \quad U' = C + \frac{1}{2}V' \quad (15.8.14)$$

زیرا C ثابت می‌ماند. اکنون با توجه به (۱۱.۷.۱۴) داریم

$$\Delta(U_z U_x) = U'_z U'_x + U'_{1z} U'_{1x} - U_z U_x - U_{1z} U_{1x}$$

با به‌کار بردن (۱۴.۸.۱۴) به‌دست آوریم

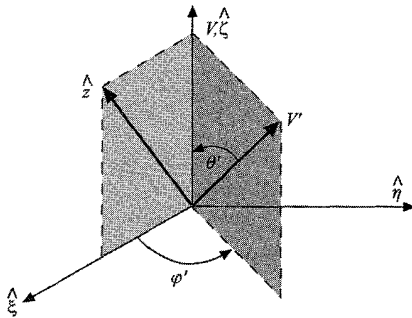
$$\begin{aligned} U_z U_x + U_{1z} U_{1x} &= \left(C_z + \frac{1}{2}V_z\right) \left(C_x + \frac{1}{2}V_x\right) + \left(C_z - \frac{1}{2}V_z\right) \left(C_x - \frac{1}{2}V_x\right) \\ &= 2C_z C_x + \frac{1}{2}V_z V_x \end{aligned}$$

بنابراین

$$\Delta(U_z U_x) = \frac{1}{2}(V'_z V'_x - V_z V_x) \quad (16.8.14)$$

پس (۹.۸.۱۴) می‌شود

$$J = \frac{1}{2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta' d\theta' d\varphi' V \sigma [V'_z V'_x - V_z V_x] \quad (17.8.14)$$



شکل ۱.۸.۱۴ رابطه‌های هندسی میان بردار V قبل و V' بعد از یک برخورد. محور \hat{z} چارچوب مرجع آزمایشگاه نیز نشان داده شده است.

که در آن θ' و φ' زاویه‌های قطبی و سمتی V' است که نسبت به V به‌عنوان محور قطبی، اندازه‌گیری شده است. البته این بردار V در انتگرال‌گیری (۱۷.۸.۱۴) در جهت‌های مختلف V' ثابت می‌ماند. فرض کنید که V در طول محور ζ از یک دستگاه مختصات دکارتی ξ ، η و ζ گرفته شده باشد در این صورت، بدون از دست رفتن کلیت می‌توان محور ξ را، که زاویه φ' نسبت به آن اندازه‌گیری می‌شود، چنان برگزید که در صفحه (V, \hat{z}) قرار گیرد. در اینجا $\hat{\xi}$ ، $\hat{\eta}$ ، $\hat{\zeta}$ معرف بردارهای واحد در طول محورهای ξ ، η و ζ هستند؛ همین‌طور \hat{x} ، \hat{y} و \hat{z} معرف بردارهای واحد در طول محورهای x ، y و z آزمایشگاه است. رابطه‌های هندسی در شکل ۱.۸.۱۴ نشان داده شده است. چون $|V'| = |V|$ است، می‌توان نوشت

$$\mathbf{V}' = V \cos \theta' \hat{\zeta} + V \sin \theta' \cos \varphi' \hat{\xi} + V \sin \theta' \sin \varphi' \hat{\eta} \quad \hat{n}$$

با یادآوری آنکه $V \hat{\zeta} = V$ و $\hat{n} \perp \hat{z}$ است، به‌دست می‌آوریم

$$V'_z = \mathbf{V}' \cdot \hat{z} = V_z \cos \theta' + V \sin \theta' \cos \varphi' \hat{\xi} \cdot \hat{z}$$

$$V'_x = \mathbf{V}' \cdot \hat{x} = V_x \cos \theta' + V \sin \theta' \cos \varphi' \hat{\xi} \cdot \hat{x} + V \sin \theta' \cos \varphi' \hat{\xi} \cdot \hat{n} \quad (18.8.14)$$

فرض خواهیم کرد که نیروهای میان مولکولی تنها به فاصله نسبی آنها بستگی دارد. در این صورت سطح مقطع پراکندگی دیفرانسیلی σ مستقل از زاویه سمتی φ' است؛ یعنی $\sigma = \sigma(V, \theta')$. در این صورت، انتگرال (۱۷.۸.۱۴) بسیار ساده می‌شود. نخست انتگرال‌گیری بر روی φ' از 0 تا 2π را در نظر بگیرید. چون $\int \sin \varphi' d\varphi' = \int \cos \varphi' d\varphi' = \int \sin \varphi' \cos \varphi' d\varphi' = 0$ است، در حالی که $\int \cos^2 \varphi' d\varphi' = \int \sin^2 \varphi' d\varphi' = \pi$ ، به‌کار بردن (۱۸.۸.۱۴) در (۱۷.۸.۱۴)

نشان می‌دهد که کلیه جمله‌های متقاطع صفر می‌شوند. از آنجا، (۱۸.۸.۱۴) منجر می‌شود به

$$\int_0^{2\pi} d\varphi' (V'_z V'_x - V_z V_x) = 2\pi V_z V_x \cos^2 \theta' + \pi V^2 \sin^2 \theta' (\hat{\xi} \cdot \hat{z})(\hat{\xi} \cdot \hat{x}) - 2\pi V_z V_x \quad (19.8.14)$$

برای حذف بردار $\hat{\xi}$ ، توجه کنید که شرط $\hat{z} \perp \hat{x}$ می‌تواند بر حسب مؤلفه‌های ξ ، η و ζ (یعنی بر حسب کسینوسهای هادی) به صورت زیر بیان شود

$$\hat{z} \cdot \hat{x} = 0 = (\hat{\xi} \cdot \hat{z})(\hat{\xi} \cdot \hat{x}) + (\hat{\eta} \cdot \hat{z})(\hat{\eta} \cdot \hat{x}) + (\hat{\zeta} \cdot \hat{z})(\hat{\zeta} \cdot \hat{x})$$

چون $\hat{\eta} \perp \hat{z}$ است، این موضوع ایجاب می‌کند که

$$V^2 (\hat{\xi} \cdot \hat{z})(\hat{\zeta} \cdot \hat{x}) = -V^2 (\hat{\zeta} \cdot \hat{z})(\hat{\xi} \cdot \hat{x}) = -V_z V_x$$

بنابراین، (۱۹.۸.۱۴) به صورت زیر درمی‌آید

$$\int_0^{2\pi} d\varphi' (V'_z V'_x - V_z V_x) = \pi V_z V_x (2 \cos^2 \theta' - \sin^2 \theta' - 2) = -3\pi V_z V_x \sin^2 \theta'$$

و (۱۷.۸.۱۴) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$J = -\frac{3}{4} V_z V_x V \sigma_\eta(V) \quad (20.8.14)$$

که در آن

$$\sigma_\eta(V) \equiv 2\pi \int_0^\pi \sigma(V, \theta') \sin^2 \theta' d\theta' \quad (21.8.14)$$

را می‌توان سطح مقطع پراکندگی مؤثر کل که در محاسبه چسبندگی وارد می‌شود، تغییر کرد. اکنون می‌توان به انتگرال (۸.۸.۱۴) پرداخت که می‌شود

$$I = -\frac{3}{4} \iint d^3U d^3U' g(U) g(U') U_z U_x V_z V_x V \sigma_\eta(V)$$

یا با توجه به (۳.۸.۱۴)

$$I = \frac{3}{4} n^2 \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^2 \iint_{-\infty}^{\infty} d^3U d^3U' e^{-\frac{1}{2}\beta m(U^2 + U'^2)} U_z U_x V_z V_x V \sigma_\eta(V) \quad (22.8.14)$$

انتگرال باز به سرعت نسبی V بستگی دارد. بنابراین، باز تبدیل (۱۴.۸.۱۴) متغیرهای V و C را انجام می‌دهیم. در قیاس با (۶.۲.۱۴)، داریم $d^r U d^r U_1 = d^r C d^r V$ ، از آنجا (۲۲.۸.۱۴) می‌شود

$$I = -\frac{3}{4} n^2 \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^2 \iint_{-\infty}^{\infty} d^r C d^r V e^{-\beta m(C^r + \frac{1}{2} V^r)}$$

$$\left(C_z C_x + \frac{1}{4} V_z V_x + \frac{1}{4} C_z V_x + \frac{1}{4} C_x V_z \right) V_z V_x V \sigma_\eta$$

$$= -\frac{3}{4} n^2 \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} d^r C e^{-\beta m C^r} \int_{-\infty}^{\infty} d^r V e^{-\frac{1}{2} \beta m V^r} \left(C_z C_x V_z V_x + \frac{1}{4} V_z^2 V_x^2 \right. \\ \left. + \frac{1}{4} C_z V_z V_x^2 + \frac{1}{4} C_x V_z^2 V_x \right) V \sigma_\eta(V)$$

با توجه به تقارن، آشکار است که جمله‌های داخل پرانتز توابع فردی از V_x یا V_z است و بنابراین، با توجه به تقارن، انتگرال‌گیری بر روی V به نتیجه صفر می‌انجامد. پس باقی می‌ماند

$$I = -\frac{3}{16} n^2 \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} d^r C e^{-\beta m C^r} \int_{-\infty}^{\infty} d^r V e^{-\frac{1}{2} \beta m V^r} V_z^2 V_x^2 V \sigma_\eta(V) \quad (23.8.14)$$

بنابر پیوست الف.۴ به سادگی داریم

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^r C e^{-\beta m C^r} = 4\pi \int_0^{\infty} e^{-\beta m C^r} C^r dC = \left(\frac{\pi}{m\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (24.8.14)$$

با بیان V در مختصات کروی با \hat{z} به عنوان محور قطبی، داریم $V_z = V \cos \theta$ و $V_x = V \sin \theta \cos \varphi$ و از آنجا به دست می‌آوریم

$$\int d^r V e^{-\frac{1}{2} \beta m V^r} V_z^2 V_x^2 \sigma_\eta(V) = \int_0^{\infty} dV e^{-\frac{1}{2} \beta m V^r} V^4 \sigma_\eta(V) \int_0^\pi d\theta \sin^2 \theta \cos^2 \theta \\ \int_0^{2\pi} d\varphi \cos^2 \varphi$$

$$= \left[\left(\frac{2}{\sqrt{m\beta}} \right)^\wedge \int_0^{\infty} ds e^{-s^2} s^4 \sigma_\eta \left(\frac{2s}{\sqrt{m\beta}} \right) \right] \left[\frac{4}{15} \right] [\pi] \quad (25.8.14)$$

که در آن این متغیر بی‌بعد را وارد کرده‌ایم

$$s = \frac{1}{2} \sqrt{m\beta} V = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{V}{\tilde{v}}$$

که به صورت فیزیکی سرعت نسبی V را بر حسب محتملترین سرعت گاز \bar{v} در تعادل بیان می‌کند. اگر σ_η به سرعت نسبی مولکولها بستگی نداشته باشد، در این صورت انتگرال در (۲۵.۸.۱۴)، برابر پیوست الف.۴، برابر با $3\sigma_\eta$ خواهد بود. به طور کلیتر، سطح مقطع مؤثر میانگین را چنین تعریف می‌کنیم

$$\bar{\sigma}_\eta(T) \equiv \frac{1}{3} \int_0^\infty ds e^{-s^2} \sigma_\eta \left(\frac{2s}{\sqrt{m\beta}} \right) \quad (26.8.14)$$

در این صورت (۲۵.۸.۱۴) می‌شود

$$\int d^3V e^{-\frac{1}{2}\beta m V^2} V_z^2 V_x^2 V \sigma_\eta(V) = \frac{1024\pi}{5} \frac{\bar{\sigma}_\eta}{(m\beta)^{\frac{3}{2}}} \quad (27.8.14)$$

در این صورت با قراردادن (۲۷.۸.۱۴) و (۲۴.۸.۱۴) در (۲۳.۸.۱۴)، به دست می‌آید

$$I = -\frac{24}{5\sqrt{\pi}} n^2 \left(\frac{kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \bar{\sigma}_\eta \quad (28.8.14)$$

برآورد ضریب چسبندگی با بهره‌گیری از (۲۸.۸.۱۴)، پارامتر A اکنون بنابر (۱۰.۸.۱۴)،

چنین داده می‌شود

$$A = -\frac{5\sqrt{\pi}}{24} \frac{1}{n\bar{\sigma}_\eta} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (29.8.14)$$

در این صورت با توجه به (۱۱.۸.۱۴) به دست می‌آید

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}$$

که در آن

$$\eta = \frac{5\sqrt{\pi}}{24} \frac{\sqrt{mkT}}{\bar{\sigma}_\eta} \quad (30.8.14)$$

این محاسبه را کامل می‌کند. البته، بدیهی است که بنابر (۳۰.۸.۱۴)، η تنها به دما بستگی

دارد، نه به فشار.

توجه کنید که سطح مقطع σ_η (۲۱.۸.۱۴)، به جای سطح مقطع کل $\sigma = 2\pi \int_0^\pi \sigma \sin\theta' d\theta'$

در این محاسبات چسبندگی وارد می‌شود. عامل اضافی $\sin^2\theta'$ در انتگرالده ایجاب می‌کند

که زاویهٔ پراکندگی در نزدیکی 90° دارای سنگینترین وزن است. دلیل فیزیکی آن روشن است؛ پراکندگی در این زاویه‌ها در کاهش آهنگ انتقال تکانهٔ مسؤل چسبندگی، بیشترین تأثیر را دارد.

مثال مقدار (۳۰.۸.۱۴) را برای مورد خاصی که مولکولها را می‌توان کره‌های سختی به شعاع a در نظر گرفت، ارزیابی می‌کنیم. در این صورت، سطح مقطع پراکندگی عبارت است از

$$\sigma_0 = \pi(2a)^2 = 4\pi a^2 \quad (31.8.14)$$

سطح مقطع دیفرانسیل پراکندگی برای کره‌های سخت به زاویهٔ پراکندگی θ' بستگی ندارد (مسئلهٔ ۴.۱۲). از آنجا

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{4\pi} = a^2$$

در این صورت، بنابر (۲۱.۸.۱۴)، به دست می‌آید

$$\sigma_\eta = 2\pi \left(\frac{\sigma_0}{4\pi} \right) \int_0^\pi \sin^2 \theta' d\theta' = \frac{1}{2} \sigma_0 \left(\frac{4}{3} \right) = \frac{2}{3} \sigma_0$$

چون این کمیت مستقل از V است، (۲۶.۸.۱۴) به سادگی داریم

$$\bar{\sigma}_\eta = \sigma_\eta = \frac{2}{3} \sigma_0 \quad (32.8.14)$$

از آنجا، (۳۰.۸.۱۴) می‌شود

$$\eta = \frac{5\sqrt{\pi}}{16} \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma_0} = 0.553 \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma_0} \quad (33.8.14)$$

این عبارت در واقع تقریب بسیار خوبی برای مدل کره سخت است. تقریب دقیقتر تنها این نتیجه را ۱۶ درصد افزایش می‌دهد.

بد نیست توجه کنیم که (۳۳.۸.۱۴) با ضریب ۱.۴۷ از مقدماتی‌ترین محاسبهٔ مسافت آزاد میانگین (۱۹.۳.۱۲) بزرگتر است.

پیشنهاد برای مطالعهٔ بیشتر

بحتهای نسبتاً مقدماتی

- pany, New York, 1958.
- E. A. Guggenheim: "Elements of the Kinetic Theory of Gases," Pergamon Press, New York, 1960.
- A. Sommerfeld: "Thermodynamics and Statistical Mechanics," chap. 5, Academic Press, New York, 1956.
- E. M. Kennard: "Kinetic Theory of Gases," chap. 4, McGraw-Hill Book Company, New York, 1938.

کتابهای پیشرفته‌تر

- K. Huang: "Statistical Mechanics," chaps. 3, 5, and 6, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- K. M. Watson, J. W. Bond, and J. A. Welch: "Atomic Theory of Gas Dynamics," Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1965.
- S. Chapman and T. G. Cowling: "The Mathematical Theory of Non-uniform Gases," 2d ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1952.
- J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Byrd, "Molecular Theory of Gases and Liquids," chaps. 7 and 8, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.

مسائل

۱.۱۴ وضعیت فیزیکی بخش ۶.۱۴ را در نظر بگیرید که در آن n یون در واحد حجم، هریک با بار e و جرم m وجود داشت. این یونها آزادند تا در یک گاز حاوی n_1 مولکول خنثی در واحد حجم m_1 ، حرکت کنند. فرض کنید به خاطر سادگی، پراکندگی یون توسط مولکول را می‌توان با پراکندگی کره‌های سخت با سطح مقطع کل σ_{im} تقریب زد. گاز خنثی دارای سرعت سوق صفر است، زیرا نسبت به ظرف در حال سکون است. با استدلال موازنهٔ تکانهٔ بخش ۶.۱۴ به طور دقیق، عبارتی را برای رسانندگی الکتریکی یونها در این گاز به دست آورید.

۲.۱۴ باز هم وضعیت فیزیکی مسئلهٔ ۶.۱۳ را در نظر بگیرید که در آن گاز تک‌اتمی رقیق در دمای T در ظرفی قرار دارد و گرادیان دمایی در جهت z وجود دارد. جرم مولکولی m و سطح مقطع دیفرانسیلی پراکندگی که برخوردهای میان مولکولها را توصیف می‌کند، $\sigma(V, \theta')$ است. (الف) شکل تقریبی تابع توزیع مولکولی را به دست آورید. به پیشنهاد مسئلهٔ ۶.۱۳ رجوع کنید و باز توجه کنید که وضعیت فیزیکی نبود حرکت جرم ایجاب می‌کند که $\bar{v}_z = 0$ باشد.

(ب) جوابی تقریبی برای معادلهٔ بولتزمن بیابید و این نتیجه را برای یافتن رسانندگی گرمایی این گاز به کار برید. پاسخ خود را بر حسب T ، m و سطح مقطع مؤثر کل $\bar{\sigma}_\eta(T)$ که با (۲۶.۸.۱۴) تعریف شده است بیان کنید.

(ج) اگر مولکولها را بتوان کره‌های سختی با سطح مقطع مؤثر کل σ در نظر گرفت، رسانندگی گرمایی این گاز را برحسب σ حساب کنید.

۳.۱۴ با مقایسهٔ عبارتهای کلی برای یک گاز رقیق تک‌اتمی برای رسانندگی گرمایی آن κ در مسئلهٔ ۲.۱۴ و برای ضریب چسبندگی آن η در (۳۰.۸.۱۴) به دست آمد، نشان دهید که نسبت κ/η ثابتی مستقل از سرشت برهم‌کنش میان مولکولهاست.

(الف) مقدار عددی این نسبت را بیابید.

(ب) این مقدار را با مقداری که بر پایهٔ ساده‌ترین استدلالهای مسافت آزاد میانگین به دست می‌آید، مقایسه کنید.

(ج) مقدار این نسبت را که نظریهٔ دقیق پیش‌بینی می‌کند با مقدار تجربی که برای چندین گاز تک‌اتمی به دست آمده، مقایسه کنید. چند مقدار وزن اتمی μ ، چسبندگی η (برحسب $\text{gm cm}^{-1}\text{sec}^{-1}$)، و رسانندگی گرمایی κ (برحسب $\text{erg cm}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{deg}^{-1}$) در دمای $T = ۲۷۳^\circ\text{K}$ به پیوست است.

گاز	μ	η	κ
نئون	۲۰٫۱۸	$۳٫۵۶ \times ۱۰^{-۲}$	$۵٫۶۷ \times ۱۰^۳$
آرگون	۳۹٫۹۵	$۲٫۷۰ \times ۱۰^{-۲}$	$۲٫۱۲ \times ۱۰^۳$
زنون	۱۳۱٫۳	$۲٫۸۱ \times ۱۰^{-۲}$	$۰٫۷۰۲ \times ۱۰^۳$

۴.۱۴ عبارت کلی (۲۴.۶.۶) برای آنتروپی یک دستگاه نشان می‌دهد که کمیت H بر حسب تابع توزیع $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ به صورت زیر

$$H \equiv \int d^3v f \ln f$$

به آنتروپی گاز مربوط می‌شود. با بهره‌گیری از توزیع سرعت ماکسول برای f ، نشان دهید که $H = -S/k$ است، که در آن S آنتروپی در واحد حجم یک گاز کامل تک‌اتمی است.

۵.۱۴ با بهره‌گیری از تعریف زیر

$$H \equiv \int d^3v f \ln f$$

رابطه‌ای کلی برای مشتق زمانی dH/dt به دست آورید. معادلهٔ بولتزمن را که f از آن پیروی می‌کند به کار برید و از تقارن عبارت حاصل در روشی مشابه به آنچه در ارزیابی جملهٔ برخورد در پایان بخش ۴.۱۴ به کار رفت، بهره بگیرید.

(الف) با این روش نشان دهید که،

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \iiint d^3v d^3v' d\Omega' V \sigma (\ln f' f' - \ln f f) (f' f' - f f)$$

(ب) چون برای هر y و x ,

$$(\ln y - \ln x)(y - x) \geq 0$$

(که علامت مساوی تنها به هنگام $x = y$ معتبر است)، نشان دهید که $dH/dt \leq 0$ است و اینکه علامت مساوی فقط وقتی برقرار است که $f_1 f'_1 = f f'_1$ باشد. این به "قضیه H بولتزمن" معروف است که نشان می‌دهد H همواره تمایل به کاهش دارد (یعنی، آنتروپی تعمیم‌یافته به صورت $-H/k$ تمایل به افزایش دارد).

(ج) چون در تعادل باید $dH/dt = 0$ صادق باشد، نشان دهید هنگامی تعادل حاصل می‌شود که $f' f'_1 = f f_1$ است.
۶.۱۴ شرط تعادل $f' f'_1 = f f_1$ معادل است با

$$\ln f' + \ln f'_1 = \ln f + \ln f_1$$

یعنی، مجموع کمیت‌های قبل از برخورد باید با مجموع کمیت‌های متناظر بعد از برخورد برابر باشد. پس تنها کمیت‌های پایسته، به اضافه یک ثابت، سه مؤلفهٔ تکانهٔ یک مولکول و انرژی جنبشی آن هستند. از آنجا، شرط تعادل تنها با عبارتی به صورت زیر می‌تواند برآورد شود

$$\ln f = A + B_x m v_x + B_y m v_y + B_z m v_z + C \left(\frac{1}{2} m v^2 \right)$$

که در آن ضریب‌های A, B_x, B_y, B_z و C مقادیر ثابت هستند. نشان دهید که این رابطه ایجاب می‌کند که f باید توزیع سرعت ماکسولی باشد (برای یک گاز که سرعت متوسط آن الزاماً صفر نیست).

فرایندهای برگشت‌ناپذیر و افت‌وخیزها

در این فصل پایانی کوشش خواهیم کرد تا دربارهٔ دستگاههایی که الزاماً در تعادل نیستند، گزاره‌هایی کلی عرضه کنیم. سپس بررسی خواهیم کرد که چگونه تعادل حاصل می‌شود و با چه سرعتی به تعادل می‌رسیم. همین‌طور می‌خواهیم شناختی از اثرهای اصطکاکی (مانند اثرهای ناشی از نیروهای چسبندگی یا مقاومت الکتریکی به دست آوریم) که به اتلاف انرژی در بسیاری از دستگاههای مورد نظر می‌انجامد. سرانجام، افت‌وخیزهای برخی از پارامترهای دستگاههای در تعادل گرمایی را بررسی خواهیم کرد. هر چند این پرسشهای گوناگون در نظر اول بی‌ارتباط به نظر می‌رسند، بحث ما نشان خواهد داد که آنها واقعاً ارتباط تنگاتنگی دارند.

احتمالهای گذار و معادلهٔ مبنا

۱.۱۵ دستگاه منزوی

دستگاه منزوی A را در نظر بگیرید. هامیلتونی (یا انرژی) آن را به صورت زیر در نظر بگیرید

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H} + \mathcal{H}_i \quad (۱.۱.۱۵)$$

که در آن \mathcal{H} هامیلتونی اصلی و $\mathcal{H}_i \ll \mathcal{H}$ بخش اضافی کوچکی است که برهم‌کنشهای ضعیفی

را توصیف می‌کند که در \mathcal{H} منظور نشده‌اند. (برای مثال، در مورد یک گاز رقیق، \mathcal{H} می‌تواند شامل کلیه جمله‌های انرژی جنبشی مولکولها باشد، در حالی که \mathcal{H}_i می‌تواند برهم‌کنش ضعیف میان مولکولها را توصیف کند.) حالت‌های کوانتومی \mathcal{H} را با r نشان دهید و ترازهای انرژی متناظرشان را با E_r . اگر $\mathcal{H}_i = 0$ باشد، این حالتها حالت‌های کوانتومی هامیلتونی کل خواهند بود، در نتیجه دستگاه A به صورت نامحدود در هر یک از این حالتها خواهد ماند. در حضور برهم‌کنش اضافی \mathcal{H}_i این وضعیت دیگر برقرار نیست، زیرا \mathcal{H}_i می‌تواند میان حالت‌های گوناگون مختل‌نشده r ، گذارهایی را به وجود آورد. اگر \mathcal{H}_i کوچک باشد، و توزیعی تقریباً پیوسته از ترازهای انرژی* در دسترس باشد و اگر بازه‌های زمانی را در نظر بگیریم که خیلی کوچک نیستند، در این صورت احتمال گذار W_{rs} در واحد زمان خوش تعریفی از حالت مختل‌نشده r به حالت مختل‌نشده s دستگاه A ، وجود دارد. با توجه به پایستگی انرژی W_{rs} چنان است که

اگر $E_r \neq E_s$ باشد

$$W_{rs} = 0 \quad (2.1.15)$$

باشد، علاوه بر آن، یک ویژگی تقارنی وجود دارد که این گذار را به گذار وارون* از حالت s به حالت r مربوط می‌سازد،

$$W_{sr} = W_{rs} \quad (3.1.15)$$

* گوشزد این رابطه پیامد این واقعیت است که بنا بر مکانیک کوانتومی

$$W_{rs} \propto |\langle s | \mathcal{H}_i | r \rangle|^2 = \langle s | \mathcal{H}_i | r \rangle^* \langle s | \mathcal{H}_i | r \rangle$$

که در آن $\langle s | \mathcal{H}_i | r \rangle^2$ جزء ماتریس \mathcal{H}_i میان حالت r و حالت s است. چون \mathcal{H}_i هرمیتی است. و در نتیجه $\langle s | \mathcal{H}_i | r \rangle = \langle r | \mathcal{H}_i | s \rangle^*$ است، رابطه (۳.۱.۱۵) فوراً به دست می‌آید. همین‌طور توجه کنید که این ویژگی تقارن مربوط به گذارهای وارون کاملاً همان خاصیت تقارن میان گذارهای برگشت نیست که در (۲.۱۵.۹) بررسی شد.

* این مورد می‌تواند صحیح باشد، زیرا ترازهای انرژی بسیار نزدیک به هم هستند، یا چون مجموعه‌ای از دستگاهها را در نظر می‌گیریم که همه آنها ترازهای انرژی دقیقاً یکسانی ندارند. (مثالی از وضع اخیر می‌تواند مجموعه‌ای از هسته‌هایی باشد که در میدانهای مغناطیسی محلی اندکی متفاوت قرار دارند.)

$P_r(t)$ را احتمال آن بگیریید که دستگاه A در زمان t در حالت r باشد. در این صورت P_r با گذشت زمان گرایش به افزایش دارد زیرا دستگاه در حالت‌های دیگر گذارهایی را به حالت مفروض r انجام می‌دهد و گرایش به کاهش دارد زیرا دستگاه در این حالت r گذارهایی به حالت‌های دیگر s می‌کند. در این صورت، وابستگی P_r به زمان را می‌توان با معادله زیر توصیف کرد

$$\frac{dP_r}{dt} = \sum_s P_s W_{sr} - \sum_s P_r W_{rs} \quad (۴.۱.۱۵)$$

یا

$$\frac{dP_r}{dt} = \sum_s (P_s W_{sr} - P_r W_{rs}) \quad (۵.۱.۱۵)$$

اگر N حالت وجود داشته باشد، می‌توان N معادله از این نوع را متناظر با تعداد P_r های مجهول نوشت. بنابراین شناخت احتمالات گذار W_{rs} این امکان را فراهم می‌آورد تا احتمالات P_r را به صورت تابعی از زمان محاسبه کنیم.

معادله (۵.۱.۱۵) را "معادله مینا" می‌نامند. توجه کنید که کلیه جمله‌های آن حقیقی است و زمان به صورت خطی در مشتق اول وارد می‌شود. بنابراین، معادله مینا، هنگامی که علامت t از t به $-t$ عوض می‌شود، ناوردا نمی‌ماند. در نتیجه این معادله رفتار برگشت‌ناپذیر یک دستگاه را توصیف می‌کند. بنابراین کاملاً برخلاف معادله‌های میکروسکوپی تفصیلی حرکت مانند معادله شرودینگر است که توصیفی را فراهم می‌آورد که بر اثر برگشت زمان ناورداست.* هر چند معادله مینا با معادله شرودینگر مرتبط است، اما تقریبهای دقیقی که به معادله مینا می‌انجامند هوشمندانه و متضمن این پرسش جالب هستند که چگونه از معادله‌های میکروسکوپی برگشت‌پذیر به توصیفی برویم که برگشت‌ناپذیری را نشان می‌دهد.** این پرسش را با تفصیل بیشتر در بخش ۷.۱۵ بررسی می‌کنیم. فعلاً تقریبهای دخیل‌انتهایی است که قبلاً گفته شده و به وجود احتمالات گذار در واحد زمان خوش تعریف و انتهایی می‌انجامد که فقط به بحث احتمال P_r آنکه دستگاه در یک حالت مفروض r باشد سروکار داشت. (در توصیف کامل کوانتوم مکانیکی حالت یک دستگاه در همه

* برای یک بحث در ناوردایی برگشت زمان، نگاه کنید به:

R. C. Tolman, "The Principles of Statistical Mechanics," secs. 37 and 95. Oxford University Press, Oxford, 1938.

** برای بحث در چنین محاسبه‌ای و برای مراجع بیشتر، نگاه کنید به:

R. W. Zwanzig in University of Colorado "Lectures in Theoretical Physics," vol. 3, pp. 106-141, Interscience Publishers, New York, 1961.

زمانها شامل دامنهٔ احتمال مختلط $a_r(t)$ دخیل است که در آن $P_r = |a_r|^2$. پس، بحث حاضر شامل تقریبهایی است که همهٔ اطلاعات مربوط به فاز دامنه‌های a_r را نادیده می‌گیرد.)
اگر دستگاه منزوی A در تعادل باشد، اصل موضوع بنیادی آماری احتمالهای پیشینی برابری را در نظر می‌گیرد که نشان می‌دهد برای کلیهٔ r ها و s ها داریم

$$P_r = P_s \quad (۶.۱.۱۵)$$

در این صورت، با توجه به ویژگی تقارن (۳.۱.۱۵)، طرف راست (۵.۱.۱۵) به دست می‌دهد

$$P_s W_{sr} - P_r W_{rs} = P_s (W_{sr} - W_{rs}) = 0 \quad (۷.۱.۱۵)$$

در نتیجه، (۵.۱.۱۵) به $dP_r/dt = 0$ برای همهٔ r ها می‌انجامد. پس معادلهٔ (۵.۱.۱۵) به درستی وضعیت تعادلی را توصیف می‌کند.

رابطهٔ (۷.۱.۱۵) شرطی از موازنهٔ تفصیلی را بیان می‌کند که بنا بر آن آهنگ وقوع هر گذار برابر است با آهنگ وقوع گذار وارون؛ یعنی، حالت‌های دارای یک انرژی (که برای آنها $W_{rs} \neq 0$ است) با رابطهٔ زیر به هم مربوط می‌شوند

$$P_r W_{rs} = P_s W_{sr} \quad (۸.۱.۱۵)$$

مسلماً این شرطی کافی برای تضمین $dP_r/dt = 0$ در کلیهٔ r هاست؛ اما، شرط لازمی نیست. همان‌طور که اکنون نشان دادیم، شرط (۸.۱.۱۵) در تعادل برقرار است. با این همه ممکن است با وضعیتهای حالت پایای غیر تعادلی روبه‌رو شویم که برای کلیهٔ r ها با این واقعیت که $dP_r/dt = 0$ است، تعریف می‌شود و در آنها شرط (۸.۱.۱۵) برقرار نیست.*

توجه کنید که اگر فرض کنیم شرط موازنهٔ تفصیلی در یک وضعیت غیر تعادلی برقرار است در آن $P_r = P_s$ ، در این صورت فوراً می‌توان از (۸.۱.۱۵) نتیجه گرفت که $W_{sr} = W_{rs}$ است. چون احتمالهای گذار W کمیت‌های دینامیکی هستند، به بودن یا نبودن دستگاه در تعادل بستگی ندارند و در این صورت نتیجه می‌گیریم که رابطهٔ $W_{sr} = W_{rs}$ باید به‌طور کلی معتبر باشد، حتی اگر A در تعادل نباشد. از آنجا، نتیجهٔ (۳.۱.۱۵) را باز می‌یابیم.

۲.۱۵ دستگاه در تماس با یک منبع گرما

دستگاه A را در تماس گرمایی با یک دستگاه بسیار بزرگتر A' در نظر بگیرید. هامیلتونی کل دستگاه مرکب $A^{(0)} = A + A'$ عبارت است از

$$\mathcal{H}^{(0)} = \mathcal{H} + \mathcal{H}' + \mathcal{H}_i$$

که در آن \mathcal{H} هامیلتونی A ، \mathcal{H}' هامیلتونی منبع گرمای A' و \mathcal{H}_i خیلی کوچک و بیانگر برهم‌کنش ضعیف میان A و A' است. در نبود برهم‌کنش، هنگامی که $\mathcal{H}_i = 0$ است، انرژی A در حالت r را با E_r و انرژی A' را در حالت r' با $E'_{r'}$ نشان دهیم. حضور برهم‌کنش \mathcal{H}_i باعث گذار میان این حالتها می‌شود و تعادلی را میان A و A' برقرار می‌سازد.

اگر P_r را احتمال آنکه در حالت r باشد و $P'_{r'}$ را احتمال متناظر که A' در حالت r' باشد بگیریم. حالت این دستگاه ترکیبی $A^{(0)}$ با جفت اعداد r و r' توصیف می‌شود؛ احتمال آنکه $A^{(0)}$ در این حالت باشد، $P_{rr'}^{(0)} = P_r P'_{r'}$ است. در این دستگاه ترکیبی برهم‌کنش \mathcal{H}_i باعث گذار میان حالتها می‌شود. با فرضهای مشابه با فرضهای آخرین زیربخش، احتمال گذار خوش تعریف $W^{(0)}(rr' \rightarrow ss')$ در واحد زمان از حالت rr' به حالت ss' وجود دارد. با توجه به پایستگی انرژی،

$$E_r + E'_{r'} \neq E_s + E'_{s'} \quad \text{اگر}$$

$$W^{(0)}(rr' \rightarrow ss') = 0 \quad (۱.۲.۱۵)$$

باشد، به علاوه، (۳.۱.۱۵) برای دستگاه منزوی $A^{(0)}$ به شرط تقارن می‌انجامد که

$$W^{(0)}(ss' \rightarrow rr') = W^{(0)}(rr' \rightarrow ss') \quad (۲.۲.۱۵)$$

نخست رابطه‌هایی را که در تعادل معتبرند یادآور می‌شویم. در این صورت P_r با کلیه تعداد حالت‌های دست‌یافتنی $A^{(0)}$ متناسب است وقتی می‌دانیم که A در یک حالت مفروض r قرار دارد؛ از آنجا، با توجه به استدلال بخش ۲.۶،

$$P_r \propto \Omega'(E^{(0)} - E_r) \propto e^{-\beta E_r} \quad (۳.۲.۱۵)$$

که در آن $\Omega'(E')$ تعداد حالت‌های در دسترس A' در هنگامی است که انرژی آن E' باشد، $E^{(0)}$ انرژی کل ثابت $A^{(0)}$ و $\beta \equiv \partial \ln \Omega' / \partial E'$ (که برای $E' = E^{(0)}$ ارزیابی شده) پارامتر دمای منبع A' است.

همین طور می توان توزیع بندادی (۳.۲.۱۵) را برای دستگاه A ، با فرض اینکه شرط موازنه تفصیلی در تعادل حکمفرماست و اینکه برهم کنش میان A و A' گذارهای میان کلیه حالت‌های A را سبب می شود، به دست آورد. در این صورت می توان نوشت

$$P_r P_{r'} W^{(\circ)}(rr' \rightarrow ss') = P_s P_{s'} W^{(\circ)}(ss' \rightarrow rr') \quad (۴.۲.۱۵)$$

که در آن $W^{(\circ)} \neq 0$ است. با به کار بردن تساوی (۲.۲.۱۵) این رابطه می شود

$$\frac{P_r}{P_s} = \frac{P_{s'}}{P_{r'}} \quad (۵.۲.۱۵)$$

اما A' خود از توزیع بندادی پیروی می کند، زیرا تعادل A' ، هنگامی که با منبع گرمایی در دمای β در تماس قرار داده شود آشفته نشده است. بنابراین، بنابراین، $P_{r'} \propto \exp(-\beta E_{r'})$ است و (۵.۲.۱۵) می شود

$$\frac{P_r}{P_s} = \frac{e^{-\beta E_{s'}}}{e^{-\beta E_{r'}}} = e^{-\beta(E_{s'} - E_{r'})} \quad (۶.۲.۱۵)$$

به کارگیری پایستگی انرژی در مورد (۴.۲.۱۵)، ایجاب می کند که

$$E_{s'} - E_{r'} = -(E_s - E_r) \quad \text{یا} \quad E_r + E_{r'} = E_s + E_{s'}$$

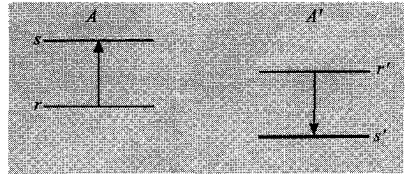
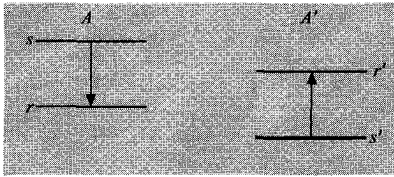
از آنجا (۶.۲.۱۵) می شود

$$\frac{P_r}{P_s} = e^{-\beta(E_r - E_s)} = \frac{e^{-\beta E_r}}{e^{-\beta E_s}} \quad (۷.۲.۱۵)$$

و توزیع بندادی (۳.۲.۱۵) را برای دستگاه A بازمی یابیم.

اکنون یک وضعیت غیرتعادلی کلی را در نظر بگیرید، اما فرض کنید که منبع گرمای A' آنقدر بزرگ است که بدون توجه به رفتار A ، A' همیشه در تعادل گرمایی باقی می ماند. از آنجا، بدون توجه به اینکه انرژی کل A' در هر زمانی چقدر است، فرض می کنیم که A' همیشه طبق یک توزیع بندادی با پارامتر دمای ثابت β توزیع شده است. در این شرایط، می خواهیم احتمال گذار خالص W_{rs} در واحد زمان را برای دستگاه A از حالت r به حالت s بدانیم. بدیهی است که $W_{rs} \neq W_{sr}$ ؛ شکل ۱.۲.۱۵ نشان می دهد که چرا این احتمال گذار چنین می شود.

احتمال گذار W_{rs} را با ضرب کردن احتمال $W^{(\circ)}(rr' \rightarrow ss')$ برای دستگاه ترکیبی $A^{(\circ)}$ در احتمال $P_{r'}$ که A' در حالت خاص r' باشد و جمع زدن بر روی کلیه حالت‌های ممکن اولیه


 $ss' \longrightarrow rr'$
 $rr' \longrightarrow ss'$

شکل ۱.۲.۱۵ نموداری که دستگاه A در تعادل گرمایی با گرمایی A' را نشان می‌دهد. خطوط ترازهای انرژی s و r برای A و حالت‌های r' و s' را برای A' مشخص می‌کنند. چون A' همیشه در تعادل گرمایی باقی می‌ماند، احتمال وجود A' در تراز پایینتر s' (مشخص‌شده با خط پررنگ) بیشتر از حالت بالاتر r' است. در نتیجه گذارهای نوع $rr' \rightarrow ss'$ ، در نمودار سمت چپ بسیار بیش از نوع $ss' \rightarrow rr'$ در سمت راست، رخ می‌دهد. بنابراین $W_{sr} > W_{rs}$ است. پس این گذارها گرایش دارند تا توزیع تعادل گرمایی را به وجود آورند در آن احتمال وجود A حالت r بیش از حالت s است.

r' که A' می‌تواند در آنها باشد و کلیه حالت‌های ممکن نهایی s' که در آنها پایان می‌یابد، می‌توان به‌دست آورد. از آنجا

$$W_{rs} = \sum_{r's'} P_{r'} W^{(\circ)}(rr' \rightarrow ss') = C \sum_{r's'} e^{-\beta E_{r'}} W^{(\circ)}(rr' \rightarrow ss') \quad (۸.۲.۱۵)$$

زیرا $P_{r'} = C \exp(-\beta E_{r'})$ است، که در آن C مقدار ثابتی است. همین‌طور داریم

$$W_{sr} = C \sum_{r's'} e^{-\beta E_{s'}} W^{(\circ)}(ss' \rightarrow rr') \quad (۹.۲.۱۵)$$

اما، پایستگی انرژی (۱.۲.۱۵) ایجاب می‌کند که $E_{s'} = E_{r'} + E_r - E_s$ باشد. با به‌کار بردن رابطهٔ تقارن (۲.۲.۱۵)، عبارت (۹.۲.۱۵) به‌صورت زیر در می‌آید

$$W_{sr} = C \sum_{r's'} e^{-\beta E_{r'}} e^{-\beta(E_r - E_s)} W^{(\circ)}(rr' \rightarrow ss') = e^{-\beta(E_r - E_s)} W_{rs}$$

از آنجا

$$\frac{W_{sr}}{W_{rs}} = e^{-\beta(E_r - E_s)} = \frac{e^{-\beta E_r}}{e^{-\beta E_s}} \quad (۱۰.۲.۱۵)$$

در حالت عادی که در آن $W_{sr} > W_{rs}$ ، $\beta > 0$ است اگر $E_s > E_r$ باشد. از آنجا، در دستگاه A گذار به حالت‌های انرژی پایینتر محتملتر از گذار در جهت عکس است. البته، این شرط برای فراهم آوردن توزیع تعادل گرمایی در A لازم است. در واقع، اگر فرض کنیم که شرط موازنهٔ تفصیلی

در تعادل حکمفرماست، در این صورت داریم

$$P_r W_{rs} = P_s W_{sr} \quad (۱۱.۲.۱۵)$$

در این صورت، توزیع بندادی (۷.۲.۱۵) فوراً رابطه (۱۰.۲.۱۵) را میان احتمالهای گذار ایجاب می‌کند.

بد نیست که رابطه (۱۰.۲.۱۵) را با وارد کردن کمیت $\lambda_{rs} = \lambda_{sr}$ که چنین تعریف می‌شود آشکار ساخت

$$e^{-\beta E_s} W_{sr} = e^{-\beta E_r} W_{rs} \equiv \lambda_{rs} \equiv \lambda_{sr}$$

در این صورت می‌توان نوشت

$$W_{sr} = e^{\beta E_s} \lambda_{sr}, \quad W_{rs} = e^{\beta E_r} \lambda_{rs} \quad (۱۲.۲.۱۵)$$

و (۱۰.۲.۱۵) فوراً به‌طور خودبه‌خود به دست می‌آید، زیرا $\lambda_{sr} = \lambda_{rs}$ است. احتمال اینکه دستگاه A باز در معادلهٔ مبنای (۵.۱.۱۵) صدق کند عبارت است از

$$\frac{dP_r}{dt} = \sum_s (P_s W_{sr} - P_r W_{rs}) = \sum_s \lambda_{sr} (P_s e^{\beta E_s} - P_r e^{\beta E_r}) \quad (۱۳.۲.۱۵)$$

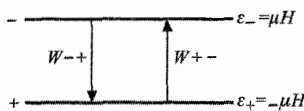
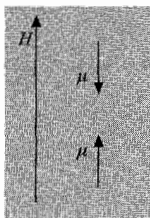
باز هم، اگر تعادل حکمفرما باشد، به گونه‌ای که توزیع بندادی (۳.۲.۱۵) برای دستگاه A برقرار باشد، طرف راست (۱۳.۲.۱۵) صفر می‌شود برای کلیهٔ r ها چنانکه انتظار داریم، $dP_r/dt = 0$ است.

۳.۱۵ تشدید مغناطیسی

یک مثال آموزنده و جالب از ایده‌هایی که در بخشهای قبل بررسی شد، مثال تشدید مغناطیسی است. ماده‌ای متشکل از N هسته (یا الکترون) بدون برهم‌کنش دارای اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ را در نظر بگیرید. اگر این ماده در میدان مغناطیسی اعمال شدهٔ H قرار گیرد، هر اسپین می‌تواند یا به طرف "بالا" (یعنی، موازی با H) باشد یا به طرف "پایین". حالت‌های متناظر را به ترتیب با + و - نشان می‌دهیم. در این صورت، دو انرژی ممکن هر هسته عبارت‌اند از

$$\epsilon_{\pm} = \mp \mu H \quad (۱.۳.۱۵)$$

تعداد میانگین اسپینهای به طرف بالا را n_+ و تعداد میانگین اسپینهای رو به پایین را n_- می‌گیریم. بدیهی است که $n_+ + n_- = N$.



شکل ۱.۳.۱۵ ترازهای انرژی یک هسته با اسپین ۱/۲ در میدان خارجی H . گشتاور مغناطیسی μ در این نمودار، مثبت فرض شده است.

هامیلتونی کل دستگاه را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\mathcal{H}^{(0)} = \mathcal{H}_n + \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_i$$

در اینجا \mathcal{H}_n هامیلتونی است که برهم‌کنش میان گشتاورهای هسته‌ای و میدان خارجی H را بیان می‌کند؛ \mathcal{H}_L هامیلتونی توصیف‌کننده "شبکه"، یعنی، کلیه درجه‌های آزادی غیر اسپینی هسته‌ها و کلیه اتمهای دیگر در این ماده است. هامیلتونی \mathcal{H}_i برهم‌کنش اسپینهای هسته‌ها و شبکه را توصیف می‌کند و گذارهایی را میان حالت‌های ممکن اسپینهای هسته‌ای سبب می‌شود. (برای مثال، گشتاور مغناطیسی یک هسته متحرک میدان مغناطیسی افت‌وخیزکننده‌ای را در محل هسته‌های دیگر تولید می‌کند و همین میدان است که گذارهایی را باعث می‌شود). W_{+-} را احتمال گذار در واحد زمان در نظر بگیرید که اسپین هسته، در نتیجه برهم‌کنش با شبکه، از حالت "بالا" به "پایین" می‌رود. شبکه خود دستگاهی بزرگ است که می‌توان آن را همواره بسیار نزدیک به تعادل داخلی در دمای مطلق $T = (k\beta)^{-1}$ در نظر گرفت. از آنجا (۱.۲.۱۵) این امکان را می‌دهد که رابطه زیر را بنویسیم

$$\frac{W_{-+}}{W_{+-}} = \frac{e^{-\beta\epsilon_+}}{e^{-\beta\epsilon_-}} = e^{\beta(\epsilon_- - \epsilon_+)} \quad (۲.۳.۱۵)$$

اکنون، (۱.۳.۱۵) می‌دهد $\beta(\epsilon_- - \epsilon_+) = 2\beta\mu H$. برای هسته‌ها گشتاور مغناطیسی $\mu \approx 5 \times 10^{-24}$ erg/gauss است و در نتیجه در میدانهای آزمایشگاهی حدود $H = 10^4$ gauss داریم

$$\beta\mu H = \frac{\mu H}{kT} \approx \frac{5 \times 10^{-24}}{T} \ll 1$$

برای کلیه دماها بجز دماهای فوق‌العاده پایین. حتی برای گشتاورهای الکترونی که حدود 10^{10} بزرگترند، این نامساوی تقریباً همیشه برقرار است. با بسط تابع نمایی، رابطه (۲.۳.۱۵) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$W_{+-} \equiv W$$

$$W_{-+} = W(1 + 2\beta\mu H) \quad (3.3.15)$$

که در آن $\beta\mu H \ll 1$ است.

سرانجام، می‌توان یک میدان مغناطیسی متناوب با بسامد زاویه‌ای ω را نیز اعمال کرد. اگر $\hbar\omega \approx \epsilon_- - \epsilon_+ = 2\mu H$ باشد، این میدان باعث گذارهایی میان حالت‌های اسپین یک هسته می‌شود. (اگر $H \approx 10^4$ gauss، ω بسامد رادیویی (rf) نوعی حدود 10^8sec^{-1} باشد.) اگر w_{+-} را احتمال در واحد زمان برای گذار "بالا" به "پایین" بر اثر این میدان rf در نظر بگیریم. در این صورت باز دارای ویژگی تقارن (3.1.15) هستیم،

$$w_{+-} = w_{-+} \equiv w \quad (4.3.15)$$

در اینجا $w = w(\omega)$ تنها، اگر ω از شرط تشدید $\hbar\omega \approx 2\mu H$ پیروی کند، قابل ملاحظه است. در این صورت معادله‌های کلیدی برای $n_+(t)$ و $n_-(t)$ می‌شود

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_+}{dt} &= n_-(W_{-+} + w) - n_+(W_{+-} + w) \\ \frac{dn_-}{dt} &= n_+(W_{+-} + w) - n_-(W_{-+} + w) \end{aligned} \right\} \quad (5.3.15)$$

با کم کردن معادله دوم از اول، به دست می‌آید

$$\frac{d}{dt}(n_+ - n_-) = -2n_+(W_{+-} + w) + 2n_-(W_{-+} + w) \quad (6.3.15)$$

اختلاف جمعیت زیر را وارد می‌کنیم

$$n \equiv n_+ - n_- \quad (7.3.15)$$

و با به کار بردن (3.3.15)، رابطه (6.3.15) می‌شود

$$\frac{dn}{dt} = -2(W + w)n + 2\beta\mu HWN \quad (8.3.15)$$

در اینجا قرار داده‌ایم $4\beta\mu HWn_- = 4\beta\mu HW(\frac{1}{4}N - n) \approx 2\beta\mu HWN$ زیرا همیشه در گستره دمای مورد نظر $n \ll N$ است.

اکنون موارد گوناگون قابل توجه را بررسی می‌کنیم. ابتدا وضعیت تعادل را در غیاب یک میدان rf اعمال شده در نظر بگیریم، یعنی با $w = 0$. در این صورت $dn/dt = 0$ است و (8.3.15) برای تعداد اسپین‌های اضافی تعادل منجر می‌شود به

$$n_0 = N\beta\mu H \quad (9.3.15)$$



شکل ۲.۳.۱۵ جریان انرژی خالص در یک آزمایش جذب تشدید حالت پایا.

البته، این نتیجه‌ای است که از توزیع بندادی به دست می‌آید که با توجه به آن در تعادل داریم

$$n_{\pm} = N \frac{e^{\pm\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}} \approx N \frac{1 \pm \beta\mu H}{2} = \frac{1}{2} N (1 \pm \beta\mu H)$$

در نتیجه $n_0 = n_+ - n_-$ مقدار (۹.۳.۱۵) را به خود می‌گیرد.

بنابراین، (۸.۳.۱۵) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\frac{dn}{dt} = -2W(n - n_0) - 2wn \quad (10.3.15)$$

در نبود یک میدان rf هنگامی که $w = 0$ است، بعد از انتگرال‌گیری به دست می‌آوریم

$$n(t) = n_0 + [n(0) - n_0]e^{-2Wt} \quad (11.3.15)$$

که در آن $n(0)$ تفاوت جمعیت در زمان اولیه $t = 0$ است. از آنجا، $n(t)$ به صورت نمایی به "زمان واهلش" مشخصه $(2W)^{-1}$ به مقدار تعادل n_0 خود نزدیک می‌شود. آشکارا، هر چه برهم‌کنش W اسپین‌ها با شبکه منبع گرما بزرگتر باشد، زمان واهلش کوچکتر است.

اکنون فرض کنید که برهم‌کنش اسپین‌ها با شبکه بسیار ضعیف است، به گونه‌ای که $W \approx 0$ و یک میدان مغناطیسی rf اعمال شده است. در این صورت (۱۰.۳.۱۵) می‌شود

$$\frac{dn}{dt} = -2wn$$

در نتیجه

$$n(t) = n(0)e^{-2wt} \quad (12.3.15)$$

در این صورت، تفاضل جمعیت به صورت نمایی، با زمان مشخصه $(2w)^{-1}$ که با قدرت برهم‌کنش میدان rf به کاررفته نسبت عکس دارد، صفر می‌شود. دلیل آن کاملاً روشن است. چون در حالت پایینتر شکل ۱.۳.۱۵ هسته‌های موجود بیش از حالت بالاتر است، گذارهای ناشی از میدان rf به توان جذبی برابر با $(n_+ - n_-)w(2\mu H)$ را می‌انجامند. دستگاه اسپین هسته‌ای اساساً منزوی است، زیرا $W \approx 0$ ؛ بنابراین انرژی جذب‌شده از میدان rf صرف افزایش انرژی اسپین و

بنابراین افزایش "دمای اسپین T_s " اسپینها می‌شود تا T_s به بی‌نهایت نزدیک شود. در این نقطه $n_+ = n_-$ است، اختلاف جمعیت $n = 0$ است و دیگر جذبی از توان If صورت نمی‌گیرد. در این صورت می‌گوییم که اسپین "اشباع شده" است.

اگر بخواهیم جذب توان If را در وضعیت حالت پایا مشاهده کنیم، باید تماس مناسبی میان دستگاه اسپین و منبع گرمای شبکه وجود داشته باشد. در این مورد توان جذب شده توسط دستگاه به نوبه خود به شبکه داده می‌شود (که چون دستگاهی با ظرفیت گرمایی بسیار بزرگ است، تنها باعث افزایش دمای بی‌نهایت کوچکی می‌شود). در حالت پایا $dn/dt = 0$ است، در نتیجه (۱۰.۳.۱۵) می‌شود

$$W(n - n_0) = -wn$$

یا

$$n = \frac{n_0}{1 + (w/W)} \quad (13.3.15)$$

از آنجا n به اندازه‌ای که به نسبت w/W احتمالهای گذار بستگی دارد از مقدار تعادل n_0 کمتر است. اگر $w \ll W$ باشد، $n \rightarrow n_0$ ؛ اما اگر $w \gg W$ باشد، $n \rightarrow 0$ و اشباع حاصل می‌شود.

۴.۱۵ قطبش هسته‌ای دینامیکی؛ اثر اورهاوزر

روشهای غیرتعادلی رسیدن به قطبش هسته‌ای (روش معروف به "اثر اورهاوزر" که چنین روشی است) مثال مخصوصاً روشنگری را از ایده‌هایی که در چند بخش اخیر بررسی شد فراهم می‌آورد. ماده‌ای را که هم هسته‌هایی با اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ_n و هم الکترونهای جفت نشده با اسپین $1/2$ و گشتاور مغناطیسی μ_e (با $\mu_e < 0$ دارد) در نظر بگیرید. این ماده در یک میدان مغناطیسی H در جهت z ، قرار داده شده است. فرض کنید که برهم‌کنش اصلی هسته با الکترون از طریق "برهم‌کنش فوق‌ریز" باشد، یعنی به واسطه میدان مغناطیسی ناشی از الکترون در محل هسته. (این برهم‌کنش با هامیلتونی به صورت $\mathcal{H}_{ne} = a\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ توصیف می‌شود که در آن \mathbf{I} تکانه زاویه‌ای اسپین هسته‌ای و \mathbf{S} تکانه زاویه‌ای اسپین الکترونی است.) چون هیچ مؤلفه z گشتاور نیروی خارجی بر دستگاه شامل هسته و الکترون وارد نمی‌شود (یعنی، چون هامیلتونی کل این دستگاه بر اثر چرخش به دور z ناورداست)، کل مؤلفه z تکانه زاویه‌ای $(I_z + S_z)$ این دستگاه یک ثابت حرکت است. از آنجا، گذار ناشی از برهم‌کنش میان هسته و الکترون باید همواره چنان باشد که هرگاه اسپین هسته از "بالا" به "پایین" تغییر جهت می‌دهد، اسپین الکترون از "پایین" به "بالا" تغییر جهت دهد و برعکس. احتمال گذار در واحد زمان به سبب این برهم‌کنش

را با $W_{ne}(+- \rightarrow -+)$ نشان می‌دهیم که در آن $+$ و $-$ معرف جهت‌های بالا و پایین اسپین هسته n و $+$ و $-$ معرف جهت‌های بالا و پایین اسپین الکترون e است.

در این صورت هسته‌ها اغلب با اسپینهای الکترونی برهم‌کنش می‌کنند که به نوبه خود به طور قابل ملاحظه با منبع گرمای شبکه برهم‌کنش دارند. از طریق این زنجیره برهم‌کنشهاست که اسپینهای هسته‌ای به وضعیت تعادل گرمایی متناظر با دمای شبکه $T = (k\beta)^{-1}$ می‌رسد. n_+ و n_- را تعداد میانگین اسپینهای هسته‌ای "بالا" و "پایین" در نظر بگیرید و N_+ و N_- را تعداد میانگین اسپینهای الکترونی "بالا" و "پایین". در تعادل گرمایی، برای هسته‌های دارای انرژی $E_{\pm} = \mp \mu_n H$ به دست می‌آوریم

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{e^{\beta \mu_n H}}{e^{-\beta \mu_n H}} = e^{2\beta \mu_n H} \quad (۱.۴.۱۵)$$

همین طور برای الکترونهای دارای انرژی $E_{\pm} = \mp \mu_e H$

$$\frac{N_+}{N_-} = \frac{e^{\beta \mu_e H}}{e^{-\beta \mu_e H}} = e^{2\beta \mu_e H} \quad (۲.۴.۱۵)$$

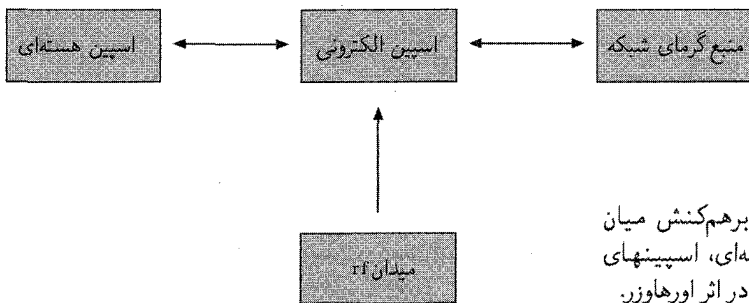
درجه قطبش هسته‌ها و الکترونها را می‌توان با نسبت‌های مربوط به آنها اندازه گرفت که چنین تعریف می‌شوند

$$\xi_e \equiv \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \quad \text{و} \quad \xi_n \equiv \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad (۳.۴.۱۵)$$

هر ξ در گستره $1 \leq \xi \leq -1$ قرار دارد. چون $|\mu_e| \approx 1000 |\mu_n|$ است. آشکار است که با توجه به (۱.۴.۱۵) و (۲.۴.۱۵)، $\xi_n \ll \xi_e$ است. حتی اگر به چنان میدان اعمال‌شده قوی H و دمای پایین T برویم که الکترونها به طور قابل ملاحظه‌ای قطبی شوند، باز هم میزان قطبش هسته‌ای بسیار کم است و مخصوصاً بسیار کمتر از آن است که بتوان آزمایشهای فیزیک هسته‌ای بر هسته‌های قطبی‌شده را انجام داد.

از دیدگاه احتمالات گذار، می‌توان دستگاه مرکب $(n + e)$ هسته‌ها و الکترونها را دستگامی در نظر گرفت که با منبع گرمای شبکه در تماس گرمایی است. در این صورت از (۱۰.۲.۱۵) نتیجه می‌گیریم که احتمالات گذار باید در رابطه زیر صدق کنند

$$\frac{W_{ne}(+- \rightarrow -+)}{W_{ne}(-+ \rightarrow +-)} = e^{-\beta(\epsilon_- + E_+ - \epsilon_+ - E_-)} = e^{-2\beta(\mu_n - \mu_e)H} \quad (۴.۴.۱۵)$$



شکل ۱.۴.۱۵ برهم‌کنش میان اسپین‌های هسته‌ای، اسپین‌های الکترونی و شبکه در اثر اورهاوزر.

اگر فرض کنیم که شرط موازنه تفصیلی در وضع تعادل معتبر باشد،

$$n_+ N_- W_{ne} (+- \rightarrow -+) = n_- N_+ W_{ne} (-+ \rightarrow +-)$$
 (۵.۴.۱۵)

با توجه به (۴.۴.۱۵)، این شرط می‌شود

$$\frac{n_+ N_-}{n_- N_+} = e^{\gamma\beta(\mu_n - \mu_e)H}$$
 (۶.۴.۱۵)

نتیجه‌ای که با رابطه‌های تعادل (۱.۴.۱۵) و (۲.۴.۱۵) سازگار است.

با این همه، فرض کنید که یک میدان rf در بسامد تشدید اسپین الکترون اعمال شده و به اندازه‌ای قوی است که دستگاه اسپین الکترون را اشباع می‌کند، به گونه‌ای که $N_+ = N_-$. اگر فرض کنیم که شرط موازنه تفصیلی (۵.۴.۱۵) در این وضع حالت پایا معتبر می‌ماند، (۶.۴.۱۵) می‌شود

$$\frac{n_+}{n_-} = e^{\gamma\beta(\mu_n - \mu_e)H} \approx e^{-\gamma\beta\mu_e H}$$
 (۷.۴.۱۵)

زیرا $|\mu_n| \gg |\mu_e|$. بنابراین هسته‌ها اکنون به اندازه‌ای قطبی شده‌اند که گویی گشتاور مغناطیسی الکترونی خیلی بیشتر به آنها اعطا شده است! این نتیجه قابل ملاحظه "اثر اورهاوزر" نامیده می‌شود. این اثر امکان رسیدن به قطبش هسته‌ای قابل ملاحظه در وضعیت غیر تعادلی، اما حالت پایا، را فراهم می‌سازد.

بحث به گونه‌ای دیگر بحث کلیتر و روشن‌تر از این اثر را می‌توان با توجه کامل به منبع گرمای شبکه، به دست داد. وضعیت (+-) را که در آن اسپین هسته به طرف بالا و اسپین الکترون به طرف پایین است در نظر بگیرید؛ فرض کنید که، منبع دارای انرژی E' است. در این صورت، احتمال $P(+ -)$ وقوع این وضعیت با تعداد حالت‌های در دسترس دستگاه مرکب، یعنی با تعداد

Ω' در دسترس منبع هنگامی که هسته و الکترون در این یک حالت باشند، متناسب است. پس

$$P(+ -) \propto \Omega'(E')$$

اکنون این وضعیت را با $(- -)$ که در آن اسپین هسته n به طرف پایین و اسپین الکترون e مانند قبل به طرف پایین است، مقایسه کنید. اگر منبع در رفتن به این وضعیت جدید انرژی $\Delta E'$ را به دست آورد، به‌سادگی داریم

$$P(- -) \propto \Omega'(E' + \Delta E') = \Omega'(E')e^{\beta \Delta E'}$$

که در آن $\ln \Omega'$ را در نزدیکی E' تا جمله اخیر بسط داده‌ایم، که در آن

$$\beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}$$

پارامتر دمایی منبع است. بنابراین

$$\frac{P(+ -)}{P(- -)} = e^{-\beta \Delta E'} \quad (۸.۴.۱۵)$$

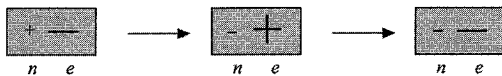
یا به‌طور معادل،

$$\frac{n_+ N_-}{n_- N_+} = \frac{n_+}{n_-} = e^{-\beta \Delta E'} \quad (۹.۴.۱۵)$$

اکنون می‌خواهیم، $\Delta E'$ را حساب کنیم. طبق برهم‌کنش‌هایی شکل ۱.۴.۱۵، وضعیت $(- -)$ را باید ناشی از وضعیت قبلی $(+ -)$ در دو مرحله، مطابق شکل ۲.۴.۱۵ مجسم کرد. (الف) مرحله اول شامل وارونی اسپین متقابل n و e به سبب برهم‌کنش متقابل هسته و الکترون است. (ب) مرحله دوم شامل برهم‌کنش میان الکترون و شبکه (یا میدان If) است که بر اثر آن فقط اسپین الکترون وارون می‌شود. E_{ne} را انرژی کل دستگاه $(n + e)$ شامل هسته و الکترون در نظر می‌گیریم. در این صورت، تغییر ΔE_{ne} این انرژی در دو مرحله عبارت است از

$$\Delta_a E_{ne} = (\epsilon_- - \epsilon_+) + (E_+ - E_-) = 2\mu_n H - 2\mu_e H = 2(\mu_n - \mu_e)H \quad (۱۰.۴.۱۵)$$

$$\Delta_b E_{ne} = (E_- - E_+) = 2\mu_e H \quad (۱۱.۴.۱۵)$$



شکل ۲.۴.۱۵. برهم‌کنشهایی که وضعیت اسپین هسته n به طرف بالا و اسپین الکترون e به طرف پایین را به وضعیتی می‌برد که اسپین n به طرف پایین و اسپین الکترون مانند سابق به طرف پایین است.

دراین صورت با جمع‌کردن آنها، تغییر کل انرژی دستگاه $(n + e)$ عبارت است از

$$\Delta E_{ne} = 2\mu_n H \quad (12.4.15)$$

ابتدا مورد تعادل گرمایی را در نبود میدان rf در نظر بگیرید. پایداری انرژی ایجاب می‌کند که تغییر انرژی (۱۲.۴.۱۵) را منبع گرمای شبکه تأمین کند، به طوری که

$$\Delta E' = -\Delta E_{ne} = -2\mu_n H \quad (13.4.15)$$

بنابراین از (۹.۴.۱۵) نتیجه می‌گیریم که

$$\frac{n_+}{n_-} = e^{2\mu_n H} \quad (14.4.15)$$

که با (۱.۴.۱۵) سازگار است.

اکنون برای مقایسه، وضعیت حالت پایا را در نظر بگیرید که در آن میدان rf اعمال شده دستگاه اسپین-الکترون را اشباع نگه می‌دارد. چون دراین صورت برهم‌کنش اسپین الکترون با میدان rf بسیار قویتر از برهم‌کنش با شبکه است، وارونی اسپین الکترون در مرحله (ب) در این مورد با برهم‌کنش با میدان rf تأمین می‌شود؛ بنابراین انرژی لازم برای این فرایند را میدان اعمال شده خارجی فراهم می‌آورد و نه شبکه. دراین صورت، کل انرژی تأمین شده توسط منبع گرما تنها برای مرحله (الف) است. از آنجا،

$$\Delta E' = -\Delta_a E_{ne} = -2(\mu_n - \mu_e) H \quad (15.4.15)$$

پس، با توجه به (۹.۴.۱۵)، نتیجه می‌گیریم که

$$\frac{n_+}{n_-} = e^{2\beta(\mu_n - \mu_e)H} \approx e^{-2\beta\mu_e H} \quad (16.4.15)$$

پس، اثر اورهاوزر را که در (۷.۴.۱۵) پیش‌بینی شده بود، باز می‌یابیم.

بحث ساده حرکت براونی

۵.۱۵ معادله لانژون

ذرهٔ ماکروسکوپی به اندازهٔ کافی کوچکی که در یک مایع غوطه‌ور است نوعی حرکت کاتوره‌ای از خود نشان می‌دهد. این پدیده را که قبلاً در بخش ۶.۷ توضیح دادیم، "حرکت براونی" می‌نامیم و به روشنی افت‌وخیزهای آماری را آشکار می‌سازد که در یک دستگاه در تعادل گرمایی رخ می‌دهد. وضعیتهای مهم گوناگونی وجود دارد که اصولاً مشابه‌اند. مثالها عبارت‌اند از حرکت کاتوره‌ای آیینه‌ای که بر روی رشتهٔ یک گالوانومتر حساس سوار شده، یا جریان افتان و خیزان در یک مقاومت الکتریکی. حرکت براونی را می‌توان به‌عنوان مدلی به‌کار برد که تحلیل آن پیش‌تر قابل ملاحظه‌ای را دربارهٔ سازوکار مسئول وقوع افت‌وخیزها و "اتلاف انرژی" فراهم می‌آورد. این مسئله اهمیت عملی بزرگی نیز دارد، زیرا این افت‌وخیزها زمینهٔ "نوفه" ای است که دقت اندازه‌گیریهای حساس فیزیکی را محدود می‌سازد.

برای سادگی، حرکت براونی را در یک بعد بررسی خواهیم کرد. بنابراین ذره‌ای به جرم m را در نظر می‌گیریم که مختصهٔ مرکز جرم آن در زمان t با $x(t)$ و سرعت متناظر آن $v \equiv dn/dt$ نشان داده می‌شود. این ذره در مایعی در دمای مطلق T غوطه‌ور است. توصیف برهم‌کنش مرکز جرم x با کلیهٔ درجه‌های آزادی زیاد بجز x (یعنی، آنهایی که حرکت داخلی آنها در ذرهٔ ماکروسکوپی را توصیف می‌کند و نیز آنهایی که حرکت مولکولها را در مایع محیط توضیح می‌دهند) به‌طور مفصل به‌صورت ناامیدکننده‌ای پیچیده است. اما این درجه‌های آزادی دیگر را می‌توان به‌عنوان یک منبع گرما در دمایی چون T در نظر گرفت و برهم‌کنش آنها را به x می‌توان در برابند نیروی مؤثر $F(t)$ که وابستگی x به زمان را توصیف می‌کند، گرد آورد. علاوه بر آن، ذره می‌تواند با برخی دستگاههای خارجی مانند گرانش یا میدان الکترومغناطیسی نیز از طریق نیرویی که با $F(t)$ نشان داده می‌شود برهم‌کنش کند. سرعت ذره، v ، اصولاً با مقدار متوسط مربوط به تعادل تفاوتی قابل ملاحظه دارد.*

توجه را به مختصهٔ x مرکز جرم معطوف کنید که در این صورت قانون دوم حرکت نیوتون را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$m \frac{dv}{dt} = \mathcal{F}(t) + F(t) \quad (۱.۵.۱۵)$$

* در واقع پرسش زیر جالب است. فرض کنید که $\mathcal{F} = 0$ و در زمان اولیه ذره دارای سرعت v متفاوت با مقدار متوسط گرمایی خود $\bar{v} = 0$ است. (این موضوع می‌تواند نتیجهٔ افت‌وخیز خودبه‌خود باشد؛ یا سرعت می‌تواند بر اثر اعمال نوعی نیروی خارجی حاصل شده باشد که در این هنگام حذف شده است.) در این صورت، چگونه سرعت ذره به سرعت متوسط متناظر با تعادل گرمایی نزدیک می‌شود؟

در اینجا درباره نیروی $F(t)$ که برهم‌کنش x را با دیگر درجه‌های آزادی بسیار دستگاه توصیف می‌کند، اطلاعات بسیار کمی داریم. اصولاً $F(t)$ باید به مکان اتمهای بسیار زیادی بستگی داشته باشد که در حرکت دائم هستند. از آنجا $F(t)$ تابعی با افت‌وخیز سریع برحسب زمان است و به‌صورت فوق‌العاده نامنظمی تغییر می‌کند. در واقع نمی‌توان بستگی تابع F به t را با دقت مشخص کرد. برای پیشرفت کار، باید مسئله را به جمله‌های آماری فرمولبندی کنیم. بنابراین، باید مجموعه‌ای از دستگاه‌های بسیار را که به‌طور مشابه آماده شده‌اند در نظر بگیریم که هر کدام شامل یک ذره و یک محیط اطراف است. زیرا هر یک از این نیروهای $F(t)$ تابعی کاتوره‌ای از t هستند (شکل ۱.۵.۱۵). سپس می‌توان کوشید تا درباره این مجموعه گزاره‌های آماری عرضه کرد.

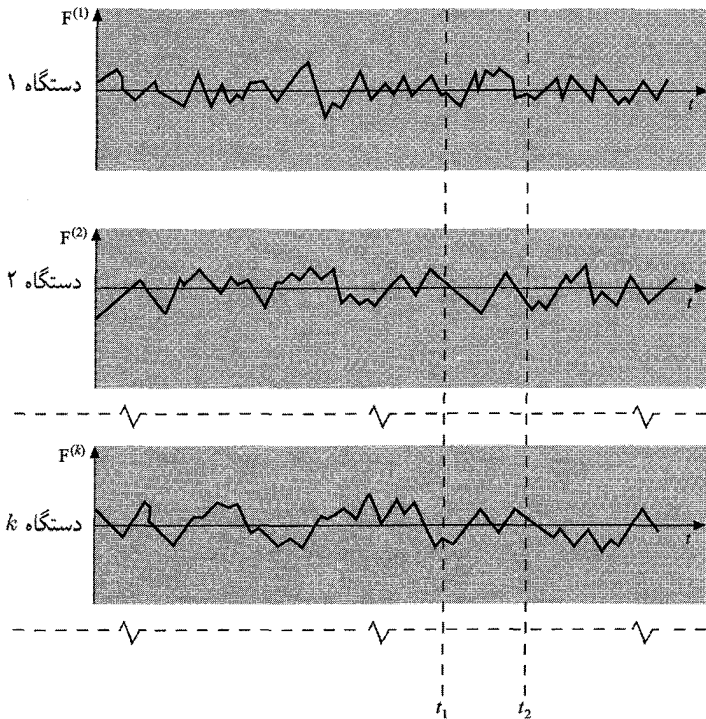
برای مثال، لحظه مفروض t_1 را در نظر بگیرید. می‌توان جویای احتمال $P(F_1, t_1)dF_1$ شد که نیروی F در مجموعه در این زمان مقداری میان F_1 و $F_1 + dF_1$ به خود بگیرد. با در نظر گرفتن دو زمان مشخص t_1 و t_2 ، می‌توان احتمال توأم $P(F_1 t_1; F_2 t_2)dF_1 dF_2$ را که در زمان t_1 نیرو میان F_1 و $F_1 + dF_1$ و در زمان t_2 میان F_2 و $F_2 + dF_2$ قرار گیرد، جویا شد. همین‌طور، می‌توان میانگینهای گوناگون را بر روی مجموعه حساب کرد. از آنجا، مقدار میانگین F در زمان t_1 برابر است با

$$\bar{F}(t_1) \equiv \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N F^{(k)}(t_1)$$

که در آن جمع بر روی کلیه N دستگاه موجود در مجموعه است که با k نشانه‌گذاری شده‌اند.

ملاحظات توصیف‌کننده زیر را می‌توان درباره $F(t)$ ارائه کرد. آهنگی را که $F(t)$ با آن تغییر می‌کند می‌توان با یک "زمان همبستگی" τ^* مشخص کرد که در حدود زمان میانگین میان پیشینه‌ها (یا کمینه‌های) متوالی تابع دارای افت‌وخیز $F(t)$ را معین می‌کند. این زمان τ^* در مقیاس ماکروسکوپی کاملاً کوچک است. (این زمان باید در فاصله میان مولکولی میانگین تقسیم بر یک سرعت متوسط مولکولی باشد، مثلاً حدود 10^{-13} sec اگر $F(t)$ برهم‌کنش با مولکولهای نمونه‌ای از گاز را توصیف کند.) علاوه بر این، اگر وضعیتی را در نظر بگیریم که ذره چنان چسبیده است که ساکن شود، جهت مرجعی در فضا وجود ندارد. در این صورت، $F(t)$ همان قدر مثبت است که منفی و در نتیجه میانگین $\bar{F}(t)$ روی مجموعه صفر می‌شود.

معادله (۱.۵.۱۵) برای هر عضوی از مجموعه برقرار است و هدف ما به‌دست آوردن گزاره‌های



شکل ۱.۵.۱۵ مجموعه دستگاههایی که رفتار نیروی دارای افت‌وخیز $F(t)$ را که بر روی یک ذره ساکن عمل می‌کند، نشان می‌دهد. در اینجا $F^{(k)}(t)$ نیرو در دستگاه k ام مجموعه به صورت تابعی از زمان t است.

آماري درباره v است. چون $F(t)$ تابع افت‌وخیزداری از زمان است، پس با توجه به (۱.۵.۱۵) v نیز برحسب زمان افت‌وخیز دارد. اما بر روی هم قرار گرفتن وابستگی به زمان v بر این افت‌وخیزها نیز می‌تواند روالی را نشان دهد که بسیار کندتغییر می‌کند. برای مثال، می‌توانیم توجه خود را به میانگین آماری سرعت \bar{v} متمرکز کنیم که تابعی بسیار کند تغییرتر از خود v است، و بنویسیم

$$v = \bar{v} + v' \quad (2.5.15)$$

که در آن v' بخشی از v است که به سرعت افت‌وخیز می‌کند (هر چند کندتر از $F(t)$ ، زیرا جرم m قابل ملاحظه است) و مقدار میانگین آن صفر می‌شود. بخش کندتغییر \bar{v} (با آنکه کوچک است) اهمیت بسیار دارد، زیرا در تعیین رفتار ذره در دوره‌های طولانی زمان دارای اهمیت اساسی است. برای بررسی بستگی آن به زمان، از (۱.۵.۱۵) بر روی بازه زمانی τ که در مقیاس ماکروسکوپی

کوچک است، اما چون $\tau^* \gg \tau$ بزرگ است، انتگرال می‌گیریم. در این صورت به دست می‌آوریم

$$m[v(t + \tau) - v(t)] = \mathcal{F}(t)\tau + \int_t^{t+\tau} F(t')dt' \quad (۳.۵.۱۵)$$

که در آن فرض کرده‌ایم نیروی خارجی \mathcal{F} به اندازه کافی کند تغییر است که در طول زمان τ به مقدار ناچیزی تغییر می‌کند. آخرین انتگرال در (۳.۵.۱۵) باید بسیار کوچک باشد زیرا $F(t)$ در مدت τ به دفعات تغییر علامت می‌دهد. بنابراین انتظار داریم که هر بخش کند تغییر از v باید به سبب نیروی خارجی \mathcal{F} باشد؛ اما شاید وسوسه شویم که بنویسیم

$$m \frac{d\bar{v}}{dt} = \mathcal{F} \quad (۴.۵.۱۵)$$

ولی این حدود تقریب برای توصیف وضعیت فیزیکی بسیار خام است. در واقع برهم‌کنش با محیط که با $F(t)$ بیان می‌شود و باید چنان باشد که ذره را به وضعیت تعادل بازگرداند. برای مثال، فرض کنید که نیروی خارجی $\mathcal{F} = 0$ است. در این صورت برهم‌کنش بیان شده توسط F باید چنان باشد که اگر در زمان اولیه $\bar{v} \neq 0$ باشد، سبب شود تا \bar{v} به تدریج به مقدار تعادل نهایی $\bar{v} = 0$ نزدیک شود. اما (۴.۵.۱۵) از پیش‌بینی این روند \bar{v} به مقدار تعادلش ناتوان است. زیرا در بررسی اثرات F در (۳.۵.۱۵) خیلی بی‌دقت بودیم. بدین ترتیب این واقعیت را در نظر نگرفتیم که نیروی برهم‌کنش F باید در واقع بر اثر حرکت ذره چنان تغییر کند که F خود شامل بخش کند تغییر \bar{F} باشد که گرایش به بازگرداندن ذره به تعادل داشته باشد. بنابراین، مشابه با (۲.۵.۱۵) خواهیم نوشت

$$F = \bar{F} + F' \quad (۵.۵.۱۵)$$

که در آن F' بخش افت‌وخیزکننده سریع F است که مقدار میانگین آن صفر می‌شود. بخش \bar{F} کند تغییر \bar{F} باید چنان تابعی از \bar{v} باشد که در تعادل، آنگاه که $\bar{v} = 0$ می‌شود، $\bar{F}(\bar{v}) = 0$ شود. اگر \bar{v} خیلی بزرگ نباشد، $\bar{F}(\bar{v})$ را می‌توان به سری توان برحسب \bar{v} بسط داد که در این صورت نخستین جمله غیر صفر باید برحسب \bar{v} خطی باشد. از آنجا، \bar{F} باید به شکل کلی زیر باشد

$$\bar{F} = -\alpha\bar{v} \quad (۶.۵.۱۵)$$

که در آن α ثابت مثبتی (به نام "ثابت اصطکاک") است و علامت منها به صراحت نشان می‌دهد که نیروی \bar{F} در چنان جهتی وارد می‌شود که با افزایش زمان \bar{v} را به صفر کاهش می‌دهد. استدلالهای کنونی به ما اجازه نمی‌دهد تا درباره اندازه واقعی α هیچ حکمی بکنیم. با این همه،

می‌توانیم حدس بزنیم که α باید به گونه‌ای برحسب خود F بیان‌شدنی باشد، زیرا نیروی بازگرداننده اصطکاک نیز به سبب برهم‌کنشهایی است که توسط $F(t)$ توصیف می‌شوند. در حالت کلی، بخش‌کندتغییر (۱.۵.۱۵) به صورت زیر در می‌آید

$$m \frac{d\bar{v}}{dt} = \mathcal{F} + \bar{F} = \mathcal{F} - \alpha \bar{v} \quad (7.5.15)$$

اگر بخشهای با افت‌وخیز سریع v' و F' (۲.۵.۱۵) و (۵.۵.۱۵) را به حساب آوریم، معادله (۱.۵.۱۵) به صورت زیر در می‌آید

$$\blacktriangleright \quad m \frac{dv}{dt} = \mathcal{F} - \alpha v + F'(t) \quad (8.5.15)$$

که در آن با خطای ناچیز $\alpha \bar{v} \approx \alpha v$ نهاده شده است (زیرا از سهم با افت‌وخیز سریع $\alpha v'$ می‌توان در مقایسه با جمله افت‌وخیزکننده غالب $F'(t)$ ، صرف‌نظر کرد). معادله (۸.۵.۱۵) "معادله لاتزون" نامیده می‌شود. این معادله با معادله اولیه (۱.۵.۱۵) این تفاوت را دارد که نیروی $F(t)$ به طور صریح به یک بخش‌کندتغییر $-\alpha v$ و یک بخش افت‌وخیزکننده $F'(t)$ که "کاملاً کاتوره‌ای" تجزیه شده است، یعنی به گونه‌ای که مقدار متوسط، بدون توجه به مکان و سرعت ذره، صفر می‌شود. بدین طریق اگر شرایط اولیه معلوم باشد معادله لاتزون (۸.۵.۱۵) رفتار ذره را در کلیه زمانهای بعد توصیف می‌کند.

چون معادله لاتزون شامل نیروی اصطکاک $-\alpha v$ است، وجود فرایندهایی را ایجاد می‌کند که به موجب آنها انرژی وابسته به مختصه x ذره در طول زمان به صرف درجه‌های آزادی دیگر (مثلاً به مولکولهای مایع که ذره را احاطه کرده است) می‌شود. البته این موضوع با تجربه میکروسکوپی ما که در آن نیروهای اصطکاک معمول‌اند، سازگار است. با این همه، در اینجا با مثالی از یک مسئله کلی جالب و به لحاظ مفهومی مشکل، سروکار داریم. یک دستگاه A در تماس با یک دستگاه بسیار بزرگ B را در نظر بگیرید. معادله میکروسکوپی که بر حرکت دستگاه مرکب $(A+B)$ حکمفرماست شامل هیچ نیروی اصطکاک نیست. انرژی کل پایسته و حرکت برگشت‌پذیر است. (این بدان معنی است که اگر علامت زمان عوض شود، معادله حرکت باید اصولاً بی‌تغییر بماند و کلیه ذره‌ها (به‌طور کلاسیک) مسیر خود را در جهت عکس طی می‌کنند. اما اگر توجه را به A معطوف کنیم، برهم‌کنش آن با منبع گرمای B را می‌توان به خوبی با معادله حرکتی توصیف کرد که شامل نیروهای اصطکاک است. بنابراین اتلاف انرژی از A به منبع گرمای B وجود دارد و حرکت A برگشت‌پذیر نیست. مسئله درک چگونگی وقوع این وضعیت به تفصیل مطرح می‌شود، چه شرایطی باید برقرار باشد تا این توصیف تقریباً معتبر باشد و چگونه معادله حرکت اصلاح‌شده A

از معادله‌های میکروسکوپی به دست می‌آید. بحث دربارهٔ این پرسشها با عمومیت انتزاعی خارج از دید این کتاب است. با این همه، در بخش ۷.۱۵ به بررسی مفصل تقریبهایی باز می‌گردیم که به معادلهٔ برگشت‌ناپذیر لانتزون (۸.۵.۱۵) می‌انجامد.

سرانجام بد نیست به مسئلهٔ الکتریکی مشابه مربوط به یک رسانای الکتریکی با خود القایی L حامل جریان I پردازیم. نیروی محرکهٔ الکتریکی (emf) اعمال شده را $\mathcal{V}(t)$ می‌گیریم. جریان I را که الکترونها حمل می‌کنند بر اثر برهم‌کنشهای این الکترونها با اتمهای رسانا تغییر می‌کند. اثر خالص برهم‌کنشها بر جریان I را می‌توان با یک نیروی محرکهٔ الکتریکی مؤثر دارای افت‌وخیز $V(t)$ نشان داد. این emf اخیر را می‌توان به یک بخش $-RI$ - کُندتغییر (که در آن R حد مثبت ثابتی است) و یک بخش $V'(t)$ که دارای افت‌وخیز سریع و مقدار میانگین آن صفر است، تجزیه کرد. مشابه معادلهٔ لانتزون (۸.۵.۱۵) در این صورت می‌شود

$$L \frac{dI}{dt} = \mathcal{V} - RI + V'(t) \quad (۹.۵.۱۵)$$

ثابت اصطکاک R در اینجا همان مقاومت الکتریکی رساناست.

۶.۱۵ محاسبهٔ جابه‌جایی میانگین مربعی

فرض می‌کنیم معادلهٔ لانتزون برای توصیف پدیدهٔ شناختی حرکت براونی معتبر است و نشان می‌دهیم، که چگونه می‌توان آن را برای محاسبهٔ کمیتهای فیزیکی موردنظر به‌کار برد. در نبود نیروهای خارجی، (۸.۵.۱۵) می‌شود

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F'(t) \quad (۱.۶.۱۵)$$

می‌توان فراتر رفت و نیروی اصطکاک را، با به‌کار بردن استدلال هیدرودینامیکی صرفاً ماکروسکوپی بر حرکت ماکروسکوپی ذره‌ای به شعاع a که با سرعت v در داخل مایعی به چسبندگی η حرکت می‌کند، حساب کرد. این محاسبه به نیروی اصطکاک $-\alpha v$ می‌انجامد که در آن

$$\alpha = 6\pi\eta a \quad (۲.۶.۱۵)$$

این رابطه به "قانون استوکس" معروف است.*

* مسئلهٔ ۱.۱۵ را ببینید. برای به دست آوردن هیدرودینامیک دقیق، برای مثال، نگاه کنید به

L. Page, "Introduction to Theoretical Physics," 3d ed., p. 286, D. Van Nostrand Company, Princeton, N. J., 1952; or G. Joos, "Theoretical Physics," 3d ed., p. 218, Hafner Publishing Company, N. Y., 1958.

وضعیت تعادل گرمایی را در نظر بگیرید. جابه‌جایی میانگین \bar{x} با توجه به تقارن آشکارا صفر می‌شود (یعنی، $\bar{x} = 0$)، زیرا جهت برتری در فضا وجود ندارد، برای محاسبه اندازه افت‌وخیزها، اکنون (۱.۶.۱۵) را برای محاسبه جابه‌جایی میانگین مربعی $\langle x^2 \rangle = \bar{x^2}$ ذره در بازه زمانی t ، به‌کار می‌بریم. میانگینهای مجتمع را به‌صورت تعویض‌پذیر با خط تیره با براکت نشان خواهیم داد. معادله (۱.۶.۱۵) شامل کمیت‌های $v = \dot{x}$ و $dv/dt = d\dot{x}/dt$ است. در این صورت از ضرب کردن هر دو طرف (۱.۶.۱۵) در x ، به‌دست می‌آید،

$$m x \frac{d\dot{x}}{dt} = m \left[\frac{d}{dt}(x\dot{x}) - \dot{x}^2 \right] = -\alpha x \dot{x} + x F'(t) \quad (3.6.15)$$

اکنون می‌توان از دو طرف (۳.۶.۱۵) معدل مجموعه‌ای گرفت. همان‌طور که در ارتباط با معادله لاتزون (۸.۵.۱۵) خاطر نشان شد، مقدار میانگین نیروی افت‌وخیزکننده F' بدون توجه به مقدار v یا x ، همواره صفر می‌شود. بنابراین $\langle x F' \rangle = \langle x \rangle \langle F' \rangle = 0$ است. علاوه بر آن، قضیه همپاری به $1/2 m \langle \dot{x}^2 \rangle = 1/2 kT$ می‌انجامد. از آنجا، (۳.۶.۱۵) می‌شود

$$m \left\langle \frac{d}{dt}(x\dot{x}) \right\rangle = m \frac{d}{dt} \langle x\dot{x} \rangle = kT - \alpha \langle x\dot{x} \rangle \quad (4.6.15)$$

گوشزد عمل گرفتن مشتق زمانی و میانگین مجموعه جابه‌جاپذیر است. در واقع، فرض کنید که کمیت y در زمان t مقدار $y^{(k)}(t)$ را در دستگاه k ام از مجموعه‌ای شامل N دستگاه بپذیرد. در این صورت،

$$\frac{d}{dt} \langle y \rangle = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N y^{(k)}(t) \right) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{dy^{(k)}}{dt} = \left\langle \frac{dy}{dt} \right\rangle$$

زیرا می‌توان ترتیب مشتق‌گیری و جمع‌زدن را تعویض کرد.

رابطه (۴.۶.۱۵) یک معادله دیفرانسیل ساده است که می‌توان آن را برای کمیت $\langle x\dot{x} \rangle = 1/2 (d\langle x^2 \rangle / dt)$ فوراً حل کرد. از آنجا به‌دست می‌آید

$$\langle x\dot{x} \rangle = C e^{-\gamma t} + \frac{kT}{\alpha} \quad (5.6.15)$$

که در آن C ثابت انتگرال‌گیری است. در اینجا این تعریف را وارد کرده‌ایم

$$\gamma \equiv \frac{\alpha}{m} \quad (6.6.15)$$

در نتیجهٔ γ^{-1} ثابت زمانی مشخصهٔ دستگاه است. با فرض اینکه هر ذره در مجموعه حرکت را در $t = 0$ از مکان $x = 0$ شروع می‌کند، در نتیجه x جابه‌جایی از مکان اولیه را تعیین می‌کند و ثابت C در (۵.۶.۱۵) باید چنان باشد که $0 = C + kT/\alpha$. بنابراین، (۵.۶.۱۵) می‌شود

$$\langle x\dot{x} \rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{kT}{\alpha} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (7.6.15)$$

با یک مرتبهٔ دیگر انتگرال‌گیری، نتیجهٔ نهایی به دست می‌آید

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\gamma kT}{\alpha} [t - \gamma^{-1} (1 - e^{-\gamma t})] \quad (8.6.15)$$

به دو مورد حدی توجه کنید. اگر $t < \gamma^{-1}$ باشد، در این صورت

$$e^{-\gamma t} = 1 - \gamma t + \frac{1}{2} \gamma^2 t^2 - \dots$$

از آنجا برای $t \ll \gamma^{-1}$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{m} t^2 \quad (9.6.15)$$

در این صورت، ذره در بازهٔ زمانی کوتاه اولیه رفتاری دارد که گویی ذرهٔ آزادی است که با سرعت گرمایی ثابت $v = (kT/m)^{1/2}$ حرکت می‌کند.

از طرف دیگر، اگر $t \gg \gamma^{-1}$ باشد، $e^{-\gamma t} \rightarrow 0$. از آنجا، (۸.۶.۱۵) به سادگی برای $t \gg \gamma^{-1}$ می‌شود

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\gamma kT}{\alpha} t \quad (10.6.15)$$

در این صورت، ذره مانند ذره‌ای پخش‌شونده رفتار می‌کند که به‌طور کاتوره‌ای طوری قدم می‌زند که $\langle x^2 \rangle \propto t$ در واقع چون معادلهٔ پخش بنابر (۲۲.۵.۱۵) به رابطهٔ $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ می‌انجامد، مقایسه با (۱۰.۶.۱۵) نشان می‌دهد که ضریب پخش مربوط از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$D = \frac{kT}{\alpha} \quad (11.6.15)$$

با به‌کار بردن (۲.۶.۱۵)، رابطهٔ (۱۰.۶.۱۵) به این نتیجهٔ صریح می‌انجامد

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{3\pi\eta a} t \quad (12.6.15)$$

مشاهده ذراتی که دارای حرکت براونی بودند به پرن (۱۹۱۰ca) امکان داد تا $\langle x^2 \rangle$ را به‌طور تجربی اندازه‌گیری کند. در واقع با معلوم‌بودن اندازه و چگالی ذرات و چسبندگی محیط، پرن توانست از این مشاهدات به مقدار معقولی برای ثابت بولتزمن k دست یابد و سپس با دانستن ثابت گازهای R ، مقدار عدد آووگادرو را به‌دست آورد.

مسئله‌ای که با آنچه در این بخش مورد بحث قرار گرفت ارتباطی نزدیک دارد. مسئله رفتار ذره در یک میدان نیروی خارجی است. اگر یک ذره حامل بار الکتریکی e در یک میدان الکتریکی \mathcal{E} یکنواخت قرار گیرد، معادله لانژون (۸.۵.۱۵) می‌شود:

$$m \frac{dv}{dt} = e\mathcal{E} - \alpha v + F'(t)$$

با متوسط‌گرفتن از دو طرف و در نظر گرفتن حالت پایا که در آن $d\bar{v}/dt = 0$ است، نتیجه می‌گیریم

$$e\mathcal{E} - \alpha\bar{v} = 0$$

که نشان می‌دهد $\bar{v} \propto \mathcal{E}$ است. در این صورت، "متحرک" $\mu \equiv \bar{v}/\mathcal{E}$ از رابطه زیر به‌دست می‌آید

$$\mu \equiv \frac{\bar{v}}{\mathcal{E}} = \frac{e}{\alpha} \quad (13.6.15)$$

از آنجا، متحرک μ و ضریب پخش D در (۱۱.۶.۱۵) هر دو برحسب α بیان می‌شود. بنابراین، ارتباط نزدیکی میان این دو ضریب وجود دارد، یعنی،

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT} \quad (14.6.15)$$

که به "رابطه اینشتین" معروف است.

تحلیل تفصیلی حرکت براونی

۷.۱۵ رابطه میان اتلاف و نیروی افت‌وخیزکننده

به‌منظور به‌دست‌آوردن درک بهتری از نیروی اصطکاکی، اکنون به معادله (۱.۵.۱۵) باز می‌گردیم و می‌کوشیم آن را با تفصیل بیشتر تجزیه و تحلیل کنیم. بازه زمانی τ را باز در نظر بگیرید که به‌طور ماکروسکوپی بسیار کوچک ولی در یک معیار میکروسکوپی بزرگ است به گونه‌ای که

$$\tau \gg \tau^*$$

که در آن τ^* زمان همبستگی از مرتبه دوره میانگین افت‌وخیزهای نیروی $F(t)$ است. (این زمان τ^* ، معیار زمان و اهلس لازم برای درجه‌های آزادی مسئول آوردن نیروی F به تعادل داخلی، وقتی با یک تغییر کوچک ناگهانی x مغشوش می‌شود نیز هست.) باز فرض می‌کنیم که نیروی خارجی \mathcal{F} کندتغییر است و علاقه‌مندیم که بخش کندتغییر سرعت v را بیابیم. در اینجا کمیت‌هایی را کندتغییر می‌نامیم که در یک بازه زمانی τ به اندازه ناچیزی تغییر کنند.

توجه را به مجموعه‌ای از دستگاهایی که به طور مشابه آماده شده‌اند معطوف می‌کنیم که هر یک از معادله (۱.۵.۱۵) پیروی می‌کنند. با در نظر گرفتن این معادله به صورت انتگرال‌گیری شده از (۳.۵.۱۵) و گرفتن میانگین مجموعه از هر دو طرف آن، به دست می‌آید

$$m\langle v(t+\tau) - v(t) \rangle = \mathcal{F}(t)\tau + \int_t^{t+\tau} \langle F(t') \rangle dt' \quad (1.7.15)$$

اگر هر تأثیر حرکت ذره بر نیروی F که محیط بر آن اعمال می‌کند را کاملاً نادیده بگیریم، مقدار میانگین $\langle F \rangle$ باید همان مقدار میانگین $\langle F \rangle = 0$ باشد که در یک وضعیت تعادل ایستا وجود دارد که در آن ذره به نوعی مقید و در نتیجه نسبت به محیط خود ساکن است. البته این وضعیت واقعی نیست. در واقع، همان‌طور که در بخش ۵.۱۵ خاطر نشان کردیم، مرتبه تقریبی که در (۱.۷.۱۵)، $\langle F \rangle = \langle F \rangle = 0$ قرار می‌دهد ناکافی است، زیرا سرعت کندتغییری را که می‌خواهد ذره را به تعادل گرمایی بازگرداند به دست نمی‌دهد. بنابراین باید برآورد کنیم که با تغییر سرعت $\langle F \rangle$ چگونه تغییر می‌کند. برای یک تجزیه و تحلیل تقریبی این وضعیت، می‌توانیم به صورت زیر عمل کنیم. توجه خود را به دستگاه کوچک A معطوف کنید که با متغیر x و دیگر درجه‌های آزادی توصیف می‌شود که این مختصه با آنها از طریق نیروی F برهم‌کنش می‌کند (مثلاً، خود ذره و مولکولهای مایع در مجاورت آن). در این صورت، همه درجه‌های آزادی دیگر (مثلاً، توده مایع)، حمام گرمایی بزرگ B را تشکیل می‌دهند. دمای $T \equiv (k\beta)^{-1}$ این حمام گرما، بدون توجه به تغییرهای کوچک انرژی آن، اصولاً ثابت است. برای سرعت مفروض v که به‌عنوان پارامتر در نظر گرفته می‌شود، حالت‌های ممکن A را می‌توان با v نشانه‌گذاری کرد؛ در این حالت، نیروی F مقداری چون F_r به خود می‌گیرد.

فرض کنید در زمان دلخواهی مانند t ذره دارای سرعت $v(t)$ است. در تقریب نخست، می‌توان فرض کرد که دستگاه A در این زمان در یک وضعیت تعادل باشد که در آن $\langle F \rangle = 0$ است و احتمال بودن A در حالت r با $W_r^{(0)}$ نشان داده شود. با این همه در تقریب بعدی باید بررسی کرد که چگونه $\langle F \rangle$ از حرکت ذره تأثیر می‌پذیرد. سپس، وضعیت را در زمان بعدی $t' = t + \tau'$ در نظر بگیرید که ذره دارای یک سرعت $v(t + \tau')$ است. حرکت ذره بر محیط آن تأثیر می‌گذارد و اگر τ' به اندازه کافی کوتاه باشد، نیروی میانگین $\langle F(t') \rangle$ به وضعیت قبلی t بستگی دارد. در

واقع، با تغییر سرعت ذره، تعادل داخلی محیط مختل می‌شود. اما پس از زمان حدود τ^* (یعنی، حدود زمان میان برخوردهای مولکولی)، برهم‌کنشهای میان مولکولها شرایط تعادل را، که با مقدار جدید پارامتر $v = v(t + \tau')$ سازگار است، دوباره برقرار می‌کند. این بدان معنی است که حمام گرمای B باز در هر یک از حالت‌های دست‌یافتی Ω خود با احتمال یکسانی یافته خواهد شد. سپس فرض کنید که در بازه زمانی $\tau' > \tau^*$ سرعت ذره به مقدار $\Delta v(\tau')$ و در نتیجه انرژی B از E' به $E' + \Delta E'(\tau')$ تغییر یابد. تعداد حالت‌های در دسترس B متناظراً از $\Omega(E')$ به $\Omega(E' + \Delta E')$ تغییر می‌یابد. چون در وضعیت تعادل احتمال وقوع یک حالت r مفروض A با تعداد متناظر حالت‌های در دسترس حمام گرمای B متناسب است، در این صورت ممکن است احتمال وقوع همان پیکربندی r در زمانهای t و $t + \tau'$ مقایسه شود. اگر احتمال بعدی را با $W_r(t + \tau')$ نشان دهیم، به‌سادگی داریم

$$\frac{W_r(t + \tau')}{W_r^{(0)}} = \frac{\Omega(E' + \Delta E')}{\Omega(E')} = e^{\beta \Delta E'} \quad (۲.۷.۱۵)$$

که در آن $\beta \equiv (\partial \ln \Omega / \partial E')$ پارامتر دمای حمام گرمای B است. به لحاظ فیزیکی، این بدان معنی است که احتمال آنکه دستگاه A اندکی بعد در حالت مفروضی یافت شود با زیاد شدن انرژی در دسترس منبع گرما افزایش می‌یابد. از آنجا،

$$W_r(t + \tau') = W_r^{(0)} e^{\beta \Delta E'} \approx W_r^{(0)} (1 + \beta \Delta E') \quad (۳.۷.۱۵)$$

اندکی بعد $t' = t + \tau'$ ، در این صورت مقدار میانگین F از رابطه زیر به‌دست می‌آید

$$\langle F \rangle = \sum_r W_r(t + \tau') F_r = \sum_r W_r^{(0)} (1 + \beta \Delta E') F_r = \langle (1 + \beta \Delta E') F \rangle.$$

که در آن آخرین مقدار میانگین باید با احتمال تعادل $W_r^{(0)}$ حساب شود. چون $\langle F \rangle = 0$ است، به‌دست می‌آید

$$\langle F \rangle = \beta \langle F \Delta E' \rangle. \quad (۴.۷.۱۵)$$

که به‌طور کلی صفر نمی‌شود.

اکنون این ملاحظات تقریبی را می‌توان در (۱.۷.۱۵) به‌کار برد که در آن $\tau \gg \tau^*$ است. در این صورت، انتگرال در آن عبارت در گستره زمانی به اندازه کافی طولانی که $\tau' = t' - t \gg \tau^*$ باشد عملاً بر روی گستره کامل انتگرال‌گیری گسترش می‌یابد، و به‌کار بردن تقریب (۴.۷.۱۵) را در انتگرالده ممکن می‌سازد.

افزایش انرژی B در مدت $t' - t$ به سادگی، منفی کاری است که نیروی F بر روی ذره F انجام می‌دهد. از آنجا،

$$\Delta E' = - \int_t^{t'} v(t'') F(t'') dt'' \approx -v(t) \int_t^{t'} F(t'') dt'' \quad (5.7.15)$$

که در آن در توافق با (۱.۷.۱۵)، تقریبی را به کار برده‌ایم که $v(t)$ در طول زمان حدود τ تغییر قابل ملاحظه‌ای نکند. بنابراین می‌توان (۴.۷.۱۵) را به کار برد تا این عبارت را برای انتگرالده در (۱.۷.۱۵) نوشت

$$\langle F(t') \rangle = -\beta \left\langle F(t') v(t) \int_t^{t'} F(t'') dt'' \right\rangle_0 = -\beta \bar{v}(t) \int_t^{t'} dt'' \langle F(t') F(t'') \rangle_0. \quad (6.7.15)$$

در اینجا، نخست بر روی $v(t)$ جداگانه میانگین گرفتیم، زیرا بسیار کندتر از $F(t)$ تغییر می‌کند. بد نیست (۶.۷.۱۵) را بر حسب این تقاضای زمانی به لحاظ فیزیکی معنی‌دار بنویسیم

$$s \equiv t'' - t' \quad (7.7.15)$$

در این صورت (۱.۷.۱۵) می‌شود

$$m \langle v(t + \tau) - v(t) \rangle = \mathcal{F}(t) \tau - \beta \bar{v}(t) \int_t^{t+\tau} dt' \int_{t-t'}^0 ds \langle F(t') F(t' + s) \rangle_0. \quad (8.7.15)$$

جمله آخر طرف راست کندتغییر است و به "اتلاف" می‌انجامد، یعنی، به این واقعیت که در نبود نیروهای خارجی، وقتی $\mathcal{F} = 0$ است، سرعت میانگین \bar{v} با گذشت زمان به صفر میل می‌کند.

۸.۱۵ تابعهای همبستگی و ثابت اصطکاک

میانگین مجموعه که در (۸.۷.۱۵) وجود دارد، یعنی

$$K(s) \equiv \langle F(t') F(t'') \rangle_0 = \langle F(t') F(t' + s) \rangle_0. \quad (1.8.15)$$

"تابع همبستگی" تابع $F(t)$ نامیده می‌شود. میانگین مجتمع در اینجا در وضعیت تعادل گرفته شده که در آن توزیع دستگاهها در مجموعه مستقل از مقدار مطلق زمان است. بدین ترتیب، این متوسط مستقل از زمان t' است و تنها به اختلاف زمان s بستگی دارد.

در فیزیک آماری اغلب با تابع همبستگی سروکار داریم که دارای چندین ویژگی کلی جالب توجه است. در ادامه بحث، $F(t)$ را هر تابع کاتوره‌ای از زمان در نظر می‌گیریم و برای راحتی، به جای t, t' را می‌نویسیم و اندیس براکت‌های میانگین‌گیری را حذف می‌کنیم. در این صورت داریم

$$K(\circ) = \langle F(t)F(t) \rangle = \langle F^2(t) \rangle > \circ \quad (۲.۸.۱۵)$$

از آنجا، $K(\circ)$ برابر با مقدار میانگین مربعی تابع دارای افت‌وخیز F است، یعنی برابر با پراکندگی آن اگر $\langle F \rangle = \circ$ باشد. البته $\langle F^2(t) \rangle$ مستقل از مقدار زمان t در این وضعیت تعادل است. اگر s به اندازه کافی بزرگ شود، در این صورت $F(t)$ و $F(t+s)$ ناهمبسته می‌شوند، یعنی احتمال آنکه F اندازه‌ای را در زمان $t+s$ بپذیرد، مستقل از مقداری می‌شود که در زمان زودتر t داشته است. از آنجا،

$$K(s) \rightarrow \langle F(t) \rangle \langle F(t+s) \rangle \quad \text{برای } s \rightarrow \infty$$

یعنی برای $s \rightarrow \infty$

$$K(s) \rightarrow \circ, \text{ اگر } \langle F \rangle = \circ \text{ باشد} \quad (۳.۸.۱۵)$$

به‌طور کلی، می‌توان نشان داد که

$$|K(s)| \leq K(\circ) \quad (۴.۸.۱۵)$$

این تساوی از رابطه آشکاری نتیجه می‌شود که

$$\langle [F(t) \pm F(t+s)]^2 \rangle \geq \circ$$

از آنجا

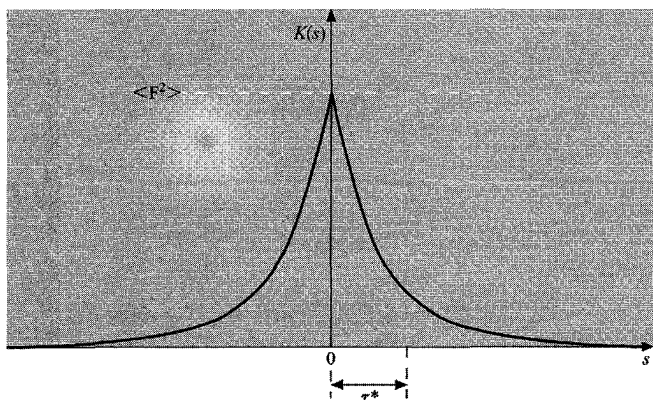
$$\langle F^2(t) + F^2(t+s) \pm 2F(t)F(t+s) \rangle \geq \circ$$

یا

$$\langle F^2(t) \rangle + \langle F^2(t+s) \rangle \pm 2\langle F(t)F(t+s) \rangle \geq \circ$$

چون در مجموعه تعادلی $\langle F^2(t+s) \rangle = \langle F^2(t) \rangle = K(\circ)$ است، این نامعادله می‌شود

$$K(\circ) \pm K(s) \geq \circ$$



شکل ۱.۸.۱۵ نموداری که تابع همبستگی $K(s) \equiv \langle F(t)F(t+s) \rangle$ یک تابع کاتوره‌ای را نشان می‌دهد.

یا

$$-K(0) \leq K(s) \leq K(0)$$

که نتیجه (۴.۸.۱۵) است.

سرانجام، چون $K(s)$ در مجموعه تعادلی تعریف شده در (۱.۸.۱۵) مستقل از زمان t است، نتیجه می‌شود که برای هر زمان دیگر t_1

$$K(s) \equiv \langle F(t)F(t+s) \rangle = \langle F(t_1)F(t_1+s) \rangle$$

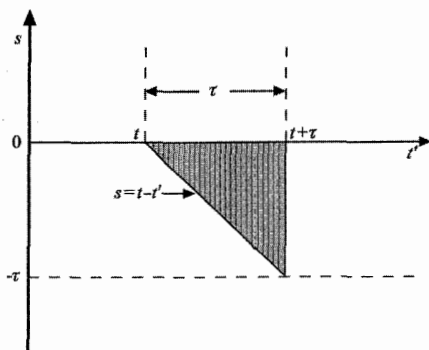
با قراردادن $t_1 = t - s$ این رابطه می‌شود

$$K(s) = \langle F(t)F(t+s) \rangle = \langle F(t-s)F(t) \rangle = \langle F(t)F(t-s) \rangle$$

یا

$$K(s) = K(-s) \quad (5.8.15)$$

از آنجا، نمودار تابع همبستگی K به صورت تابعی از s ، به صورت متقارنی است که در شکل ۱.۸.۱۵ نشان داده شده است. در این مورد، مقدارهایی که نیروی $F(t)$ می‌پذیرد در زمانهای از مرتبه τ^* بدون همبستگی می‌شود؛ بنابراین $K(s) \rightarrow 0$ هنگامی که $s \gg \tau^*$. از این بحث آشکار است که تابع همبستگی $K(s)$ شامل مقدار زیادی اطلاعات درباره ویژگیهای آماری متغیر کاتوره‌ای $F(t)$ است.



شکل ۲.۸.۱۵ حوزه انتگرال‌گیری انتگرال در معادله (۸.۷.۱۵).

اکنون به ارزیابی و انتگرال در (۸.۷.۱۵) بازمی‌گردیم. حوزه انتگرال‌گیری در شکل ۲.۸.۱۵ در صفحه t' نشان داده شده است. (توجه کنید که چون انتگرالده درست تابع همبستگی $K(s)$ نیروی F است و تفاوت آن با صفر تنها در ناحیه کوچکی است که $|s| \leq \tau^* \ll \tau$ ، انتگرال در حوزه کامل انتگرال‌گیری به جای τ^2 با $\tau^* \tau$ متناسب است. از آنجا، انتگرال با توان اول τ متناسب است.) چون $K(s)$ مستقل از t' است، انتگرال‌گیری بر روی t' را می‌توان نخست کاملاً به‌سادگی انجام داد. در این صورت، با تغییر ترتیب انتگرال‌گیری در انتگرال دوگانه و خواندن حدها از روی شکل ۲.۸.۱۵، به‌دست می‌آید

$$\int_t^{t+\tau} dt' \int_{t-t'}^{\circ} ds K(s) = \int_{-\tau}^{\circ} ds \int_{t-s}^{t+\tau} dt' K(s) = \int_{-\tau}^{\circ} ds K(s) (\tau + s)$$

چون $\tau \gg \tau^*$ است، در حالی که $K(s) \rightarrow 0$ هنگامی که $|s| \gg \tau^*$ ، می‌توان از s در مقایسه با τ در کل حوزه‌ای که انتگرالده قابل ملاحظه است، چشم پوشید؛ علاوه بر آن، حد پایین در آخرین انتگرال را می‌توان با خطای ناچیزی با $-\infty$ جایگزین کرد. بنابراین به‌سادگی به‌دست می‌آید

$$\int_t^{t+\tau} dt' \int_{t-t'}^{\circ} ds K(s) \approx \tau \int_{-\infty}^{\circ} ds K(s) = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\circ} ds K(s) \quad (6.8.15)$$

که در آن از خاصیت تقارن (۵.۸.۱۵) در آخرین مرحله استفاده شده است. از آنجا (۸.۷.۱۵) را می‌توان نوشت

$$m \langle v(t+\tau) - v(t) \rangle = \mathcal{F}(t) \tau - \alpha \bar{v}(t) \tau \quad (7.8.15)$$

که در آن ثابت α به‌صراحت از رابطه زیر به‌دست می‌آید

$$\alpha \equiv \frac{1}{\tau k T} \int_{-\infty}^{\circ} \langle F(\circ) F(s) \rangle \cdot ds \quad (8.8.15)$$

پس، به نظر می‌رسد که آخرین جمله در (۷.۸.۱۵) با τ متناسب است، همان‌طور که جمله شامل نیروی خارجی \mathcal{F} چنین است. چون فرض کرده‌ایم $\langle v \rangle \equiv \bar{v}$ در بازه‌های در حدود τ تنها به کندی تغییر می‌کند، طرف چپ (۷.۸.۱۵) نسبتاً کوچک است. بنابراین می‌توان (۷.۸.۱۵) را بر حسب مشتق زمانی (“درشت بافت”) بیان کرد،

$$\frac{d\bar{v}}{dt} \equiv \frac{\langle v(t+\tau) \rangle - \langle v(t) \rangle}{\tau} = \frac{\langle v(t+\tau) - v(t) \rangle}{\tau}$$

از آنجا

$$\blacktriangleright \quad m \frac{d\bar{v}}{dt} = \mathcal{F} - \alpha \bar{v} \quad (9.8.15)$$

هنگامی که $\mathcal{F} = 0$ است، این رابطه با انتگرال‌گیری می‌انجامد به

$$\gamma \equiv \frac{\alpha}{m}, \quad \bar{v}(t) = \bar{v}(0) e^{-\gamma t} \quad (10.8.15)$$

در نتیجه \bar{v} با ثابت زمانی γ^{-1} به مقدار تعادل خود $\bar{v} = 0$ نزدیک می‌شود. چون فرض کردیم که \bar{v} به کندی تغییر می‌کند به گونه‌ای که $(d\bar{v}/dt)\tau \ll \bar{v}$ باشد، این فرض می‌طلبد، که با توجه به (۱۰.۸.۱۵)، $\gamma\tau \ll 1$ باشد و یا بنابر (۱.۷.۱۵)

$$\gamma^{-1} \gg \tau^* \quad (11.8.15)$$

بحثی که به (۹.۸.۱۵) انجامید نشان می‌دهد که نیروهای اصطکاکی هنگامی در توصیف دینامیکی دستگاه پیش می‌آید که با دستگاه محیط‌هایی که با آنها برهم‌کنش می‌کند، در مقایسه با کوچکترین مقیاس زمانی مورد توجه در توصیف دستگاه، بسیار سریع به تعادل داخلی برسد. نتیجه (۹.۸.۱۵) با معادله پدیده‌شناختی (۷.۵.۱۵) که قبلاً بررسی شد سازگار است و بنابراین باز به توصیفی از افت‌وخیز بر حسب معادله لائزون (۸.۵.۱۵) می‌انجامد. اما تجزیه و تحلیل فعلی بصیرت بیشتری را درباره چگونگی تولید نیروی اصطکاکی $\alpha\bar{v}$ - از نیروهای افت‌وخیزکننده فراهم می‌آورد. به‌ویژه رابطه (۸.۸.۱۵) که گاهی “قضیه اتلاف - افت‌وخیز” نامیده می‌شود، عبارت صریحی را برای ثابت اصطکاک α بر حسب تابع همبستگی نیروی افت‌وخیزدار $F(t)$ در وضعیت تعادل فراهم می‌سازد. وجود این نوع ارتباط موجه است. در واقع، فرض کنید که برهم‌کنش دستگاه (مثلاً ذره) با منبع گرمای اطرافش قوی باشد. در این صورت، نیروی $F(t)$ مولد افت‌وخیز در دستگاه باید بزرگ باشد. اما، اگر برهم‌کنش با منبع گرما قوی باشد، اگر دستگاه در ابتدا با منبع گرمای

اطرافش در تعادل نباشد تقریباً به سرعت به تعادل می‌رسد؛ یعنی در این صورت، پارامتر α که آهنگ نزدیک شدن به تعادل را توصیف می‌کند نیز باید بزرگ باشد.

گوشه‌دی بر مسئله الکتریکی مشابه در انتهای بخش ۵.۱۵ گفتیم که مسئله رسانای الکتریکی با خودالقایی L حامل جریان I مشابه مسئله حرکت براونی است. در واقع، اگر \mathcal{V} emf اعمال شده و $V(t)$ نیروی محرکه الکتریکی افت‌وخیزکننده مؤثری باشد، که برهم‌کنش الکترونها رسانندگی با کلیه درجه‌های آزادی دیگر را نشان دهد، جریان I از این معادله پیروی می‌کند

$$L \frac{dI}{dt} = \mathcal{V}(t) + V(t) \quad (12.8.15)$$

این معادله مشابه (۱.۵.۱۵) است با $L = m$ ، $I = v$ و $V(t) = F(t)$. اگر \mathcal{V} تابعی نسبتاً کندتغییر از زمان باشد، در این صورت تحلیلی مشابه با آنچه به (۹.۸.۱۵) انجامید، معادله زیر را به دست می‌دهد

$$L \frac{d\bar{I}}{dt} = \mathcal{V} - R\bar{I} \quad (13.8.15)$$

البته این معادله به سادگی معادله مدار الکتریکی متعارف یک رسانا با القابندگی L و مقاومت الکتریکی R است. اما این تحلیل چگونگی پدید آمدن اثرهای اصطکاکی با این مقاومت را با دقت بیشتر بررسی کرد و از طریق قیاس با (۸.۸.۱۵)، عبارت صریحی را برای R بر حسب نیروی محرکه الکتریکی افت‌وخیزدار فراهم ساخت:

$$R = \frac{1}{\sqrt{kT}} \int_{-\infty}^{\infty} \langle V(0)V(s) \rangle \cdot ds \quad (14.8.15)$$

۹.۱۵* محاسبهٔ نمو سرعت میانگین مربعی

عبارت (۸.۸.۱۵) برای ثابت اصطکاک α بر حسب تابع همبستگی F ، ارتباطی را میان α و افت‌وخیز در سرعت v مطرح می‌کند که این نیروی F به وجود آورده است. فرض کنید ذره در نبود نیروی خارجی، با محیط اطراف در تعادل است. در این صورت

$$m \frac{dv}{dt} = F(t)$$

$$\Delta v(t) \equiv m[v(t + \tau) - v(t)] = \int_t^{t+\tau} F(t') dt' \quad (۱.۹.۱۵)$$

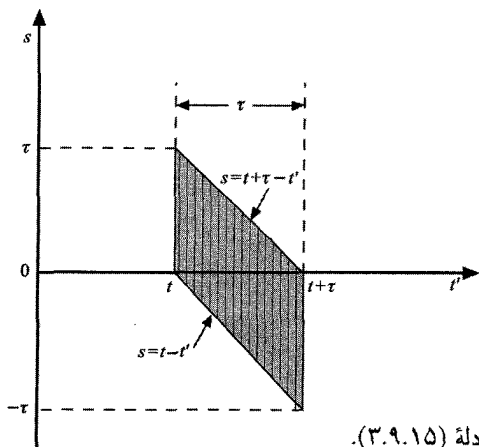
کمیت $\langle [\Delta v(\tau)]^2 \rangle$ را حساب می‌کنیم. بنابر (۱.۹.۱۵)، این میانگین مجموعه‌ای از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$\begin{aligned} m^2 \langle [\Delta v(\tau)]^2 \rangle &= \left\langle \int_t^{t+\tau} dt' F(t') \cdot \int_t^{t+\tau} dt'' F(t'') \right\rangle \\ &= \int_t^{t+\tau} dt' \int_t^{t+\tau} dt'' \langle F(t') F(t'') \rangle \end{aligned} \quad (۲.۹.۱۵)$$

$$= \int_t^{t+\tau} dt' \int_{t-t'}^{t+\tau-t'} ds \langle F(t') F(t' + s) \rangle \quad (۳.۹.۱۵)$$

که در آن $s = t'' - t'$ است. در اینجا میانگین مجموعه‌ای نیروی F را می‌توان، مثل اینکه ذره ساکن است حساب کرد، زیرا تصحیحات این تقریب تاکنون شامل جمله‌هایی با بیش از دو عامل F بوده است و در نتیجه با جملهٔ اصلی قابل چشم‌پوشی است (یعنی، آنها سریعتر از جملهٔ خطی بر حسب کمیت کوچک τ ، به صفر نزدیک می‌شوند).

انتگرال در (۲.۹.۱۵)، به استثنای حدود، بسیار شبیه به انتگرال در (۸.۷.۱۵) است و می‌توان آن را به همان ترتیب ارزیابی کرد. انتگرالده در (۳.۹.۱۵) تابع همبستگی $K(s)$ است و حوزهٔ انتگرال‌گیری در صفحهٔ t در شکل ۱.۹.۱۵ نشان داده شده است. یک مرتبهٔ دیگر می‌توان از این واقعیت که انتگرالده مستقل از t' است با تغییر ترتیب انتگرال‌گیری بهره گرفت به گونه‌ای که نخست



شکل ۱.۹.۱۵ حوزهٔ انتگرال‌گیری در انتگرال معادله (۳.۹.۱۵).

بر روی t' انتگرال گرفت. از آنجا با حدودی که از شکل ۱.۹.۱۵ تعیین می‌شود، به‌دست می‌آید،

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\tau} dt' \int_{t-t'}^{t+\tau-t'} ds K(s) &= \int_0^\tau ds \int_t^{t+\tau-s} dt' K(s) + \int_{-\tau}^0 ds \int_{t-s}^{t+\tau} dt' K(s) \\ &= \int_0^\tau ds K(s)(\tau - s) + \int_{-\tau}^0 ds K(s)(\tau + s) \end{aligned}$$

چون $\tau \gg \tau^*$ است، در حالی که $K(s) \rightarrow 0$ هنگامی که $|s| \gg \tau^*$ از جمله s را می‌توان باز در مقایسه با τ در انتگرالده نادیده گرفت؛ همین‌طور می‌توان τ را در حد انتگرال‌گیری با خطای ناچیزی با ∞ جایگزین کرد. از آنجا، (۳.۹.۱۵) به‌دست می‌دهد

$$m^{\nu} \langle [\Delta v(\tau)]^{\nu} \rangle = \tau \int_0^{\infty} ds K(s) + \tau \int_{-\infty}^0 ds K(s) = \tau \int_{-\infty}^{\infty} ds K(s)$$

یا

$$\langle [\Delta v(\tau)]^{\nu} \rangle = \frac{\tau}{m^{\nu}} \int_{-\infty}^{\infty} \langle F(0)F(s) \rangle \cdot ds \quad (4.9.15)$$

بنابراین $\langle [\Delta v]^{\nu} \rangle$ مستقیماً با τ متناسب است. مقایسه با (۸.۸.۱۵) نشان می‌دهد که می‌توان آن را بر حسب ثابت اصطکاک α نوشت. از آنجا

$$\blacktriangleright \quad \langle [\Delta v(\tau)]^{\nu} \rangle = \frac{\tau}{m^{\nu}} (\nu kT \alpha) = \frac{\nu kT}{m} \gamma \tau \quad (5.9.15)$$

که در آن $\gamma \equiv \alpha/m$ است.

در (۷.۸.۱۵) یافتیم که برای $\mathcal{F} = 0$

$$\blacktriangleright \quad \langle \Delta v(\tau) \rangle = -\frac{\alpha}{m} \bar{v} \tau = -\bar{v} \gamma \tau \quad (6.9.15)$$

بنابراین (۵.۹.۱۵) رابطه زیر را ایجاب می‌کند

$$\langle [\Delta v(\tau)]^{\nu} \rangle = -\frac{\nu kT}{m} \frac{\langle \Delta v(\tau) \rangle}{\bar{v}} \quad (7.9.15)$$

10.15^* تابع همبستگی سرعت و جابه‌جایی میانگین مربعی

به‌عنوان مثالی از تابعهای همبستگی، جابه‌جایی میانگین مربعی $\langle x^{\nu}(t) \rangle$ ذره را بر حسب زمان t با روشی سراسرتر که در بخش ۶.۱۵ به‌کار رفت، حساب می‌کنیم. وضعیت تعادل را در نبود

نیروهای خارجی در نظر می‌گیریم. فرض کنید $x(0) = 0$ در $t = 0$. چون $\dot{x} = v$ است، داریم

$$x(t) = \int_0^t v(t') dt' \quad (1.10.15)$$

از آنجا به دست می‌آوریم

$$\langle x^v(t) \rangle = \left\langle \int_0^t v(t') dt' \int_0^t v(t'') dt'' \right\rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle v(t') v(t'') \rangle \quad (2.10.15)$$

در این مسئله مستقل از زمان تابع همبستگی K_v می‌تواند تنها به اختلاف زمان $s = t'' - t'$ بستگی داشته باشد، به طوری که

$$\langle v(t') v(t'') \rangle = \langle v(0) v(s) \rangle \equiv K_v(s) \quad (3.10.15)$$

انتگرال (۲.۱۰.۱۵) اصولاً با آنچه در (۲.۹.۱۵) وجود دارد، یکسان است. در این صورت، با تغییر حدودی مشابه با تغییر در شکل ۱.۹.۱۵، به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} \langle x^v(t) \rangle &= \int_0^t ds \int_0^{t-s} dt' K_v(s) + \int_{-t}^0 ds \int_{-s}^t dt' K_v(s) \\ &= \int_0^t ds K_v(s)(t-s) + \int_{-t}^0 ds K_v(s)(t+s) \end{aligned}$$

اگر در انتگرال دوم $s \rightarrow -s$ بگذاریم ویژگی تقارن $K_v(-s) = K_v(s)$ رابطه (۵.۸.۱۵) را به کار ببریم، به سادگی خواهیم داشت

$$\langle x^v(t) \rangle = 2 \int_0^t ds (t-s) \langle v(0) v(s) \rangle \quad (4.10.15)$$

بنابراین محاسبه $\langle x^v(t) \rangle$ تنها مستلزم آگاهی از تابع همبستگی سرعت (۳.۱۰.۱۵) است.

چون اطلاعات ما درباره v ، به مشتق آن نسبت به F مربوط می‌شود، آسانتر است رابطه دیفرانسیلی را برای تابع همبستگی K_v مورد نظر بیابیم. یک رهیافت مبتنی بر شروع از معادله لانژون (۸.۵.۱۵) است

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F'(t) \quad (5.10.15)$$

در این صورت

$$v(s+\tau) - v(s) = -\gamma v(s)\tau + \frac{1}{m} \int_s^{s+\tau} F'(t') dt' \quad (6.10.15)$$

که در آن $\gamma \equiv \alpha/m$ است و $\tau \gg \tau^*$ به‌طور ماکروسکوپی کوچک است. با ضرب‌کردن هر دو طرف در $v(0)$ و میانگین‌گیری از مجموعه به‌دست می‌آید

$$\langle v(0)v(s+\tau) \rangle - \langle v(0)v(s) \rangle = -\gamma \langle v(0)v(s) \rangle \tau + \frac{1}{m} \langle v(0) \int_s^{s+\tau} F'(t') dt' \rangle \quad (۷.۱۰.۱۵)$$

با میانگین‌گیری مجموعه‌ای از تابع افت‌وخیزدار F' را می‌توان در اینجا به‌صورت صرفاً کاتوره‌ای و مستقل از v بررسی کرد، زیرا هر بستگی حرکت ذره قبلاً به صراحت در جمله اصطکاک αv معادله (۵.۱۰.۱۵) وارد شده است. از آنجا به‌سادگی داریم

$$\langle v(0) \int_s^{s+\tau} F'(t') dt' \rangle \approx \langle v(0) \rangle \left\langle \int_s^{s+\tau} F'(t') dt' \right\rangle = 0$$

در این صورت، معادله (۷.۱۰.۱۵) که برای $\tau > 0$ معتبر است، با تقریبی خوب به‌صورت زیر درمی‌آید.

$$\frac{\langle v(0)v(s+\tau) \rangle - \langle v(0)v(s) \rangle}{\tau} = \frac{d}{ds} \langle v(0)v(s) \rangle = -\gamma \langle v(0)v(s) \rangle \quad (۸.۱۰.۱۵)$$

با انتگرال‌گیری از آن با $s > 0$ به‌دست می‌آید

$$\langle v(0)v(s) \rangle = \langle v^2(0) \rangle e^{-\gamma s}$$

به‌موجب خاصیت تقارن $\langle v(0)v(-s) \rangle = \langle v(0)v(s) \rangle$ ، این تساوی برای کلیه مقادیر s به عبارت زیر می‌انجامد

$$\blacktriangleright \quad \langle v(0)v(s) \rangle = \langle v^2(0) \rangle e^{-\gamma|s|} = \frac{kT}{m} e^{-\gamma|s|} \quad (۹.۱۰.۱۵)$$

که در آن نتیجه قضیه همبستگی $\langle \frac{1}{\gamma} m v^2(0) \rangle = \frac{1}{\gamma} kT$ را به‌کار برده‌ایم. این تابع همبستگی دارای بستگی تابعی مطابق شکل ۱.۸.۱۵ است. توجه کنید که مقادیری که سرعت به خود می‌گیرد تنها بر روی بازه زمانی از مرتبه γ^{-1} دارای همبستگی است. هرچه اندازه ثابت اصطکاک بزرگتر باشد، این بازه زمانی کوتاهتر می‌شود.

با به‌کار بردن (۹.۱۰.۱۵) در رابطه (۴.۱۰.۱۵) به‌دست می‌آوریم

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{2kT}{m} \int_0^t ds (t-s) e^{-\gamma s} \quad (۱۰.۱۰.۱۵)$$

اگر $t \gg \gamma^{-1}$ باشد، $e^{-\gamma s} \rightarrow 0$ هنگامی که $\gamma^{-1} \gg s$ ؛ یعنی، برای مقادیری از s که بسیار کمتر از t هستند. بنابراین می‌توان در انتگرالده $t - s \approx t$ گذاشت و با خطای اندکی، در حد بالای (۱۰.۱۰.۱۵)، $t \rightarrow \infty$ نهاد. از آنجا، (۱۰.۱۰.۱۵)

برای $t \gg \gamma^{-1}$ می‌شود

$$\langle x^{\nu}(t) \rangle = \frac{\nu kT}{m} \int_0^{\infty} ds t e^{-\gamma s} = \frac{\nu kT}{m\gamma} t \quad (11.10.15)$$

به‌طور کلی، برآورد (۱۲.۱۰.۱۵) برای γ دلخواه منجر می‌شود به

$$\langle x^{\nu}(t) \rangle = \frac{\nu kT}{m} \left(t + \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \int_0^t ds e^{-\gamma s}$$

یا

$$\langle x^{\nu}(t) \rangle = \frac{\nu kT}{m\gamma} \left[t - \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \right] \quad (12.10.15)$$

که با (۸.۶.۱۵) سازگار است.

محاسبه توزیعهای احتمال

* ۱۱.۱۵ معادله فوکر-پلانک

مسئله حرکت براونی را در نبود نیروهای خارجی در نظر بگیرید. به جای آنکه تنها بیرسیم که مقدار میانگین سرعت v چگونه با زمان تغییر می‌کند، اکنون پرسش مفصلتر وابستگی $P(v)dv$ به زمان را مطرح می‌کنیم که سرعت ذره در زمان t میان v و $v + dv$ قرار داشته باشد. انتظار می‌رود که این احتمال به کل تاریخچه گذشته ذره بستگی نداشته باشد، بلکه با دانستن اینکه در زمان زودتری چون t ، $v = v$ است، تعیین شود. (این فرض آنچه را که "فرایند مارکوف" نامیده می‌شود، مشخص می‌کند.) بنابراین می‌توان P را به‌طور صریحتر به‌صورت احتمال مشروطی نوشت که به v و t به‌عنوان پارامتر بستگی دارد؛ یعنی،

$$Pdv = P(vt|v, t.)dv \quad (1.11.15)$$

احتمال آن است که سرعت ذره در زمان t میان v و $v + dv$ باشد اگر بدانیم که سرعت در زمان t برابر v بوده است. چون هیچ چیز در این مسئله به مبدأ اندازه‌گیری زمان بستگی ندارد، P می‌تواند واقعاً به اختلاف زمان $s = t - t$ بستگی داشته باشد. از آنجا به‌سادگی می‌توان نوشت

$$P(vt|v, t.)dv = P(v, s|v.)dv \quad (2.11.15)$$

که معرف احتمال آن است که اگر سرعت در هر لحظه‌ای دارای مقدار v است، پس از زمان s مقداری را میان v و $v + dv$ بپذیرد. اگر $s \rightarrow 0$ ، می‌دانیم $v = v_0$ است. از آنجا برای $s \rightarrow 0$

$$P(v, s|v_0) \rightarrow \delta(v - v_0) \quad (3.11.15)$$

که در آن تابع دلتای دیراک در طرف راست صفر می‌شود مگر آنکه $v = v_0$ باشد. از طرف دیگر، اگر $s \rightarrow \infty$ ، ذره باید با محیط اطراف در دمای T بدون توجه به تاریخچه گذشته آن به تعادل برسد. بنابراین، P در این مورد مستقل از v_0 و نیز مستقل از زمان است؛ یعنی، به توزیع بندادی تحویل می‌یابد. از آنجا، برای $s \rightarrow \infty$

$$P(v, s|v_0)dv \rightarrow \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta mv^2} dv \quad (4.11.15)$$

به آسانی می‌توان این شرط کلی را نوشت که احتمال $P(v, s|v_0)$ باید از آن پیروی کند. در هر بازه زمانی کوچک τ ، [افزایش احتمال آنکه ذره دارای سرعتی میان v و $v + dv$ باشد] باید برابر باشد با [کاهش این احتمال به علت اینکه ذره که در ابتدا دارای سرعتی میان v و $v + dv$ است با احتمال $P(v_1, \tau|v)dv_1$ سرعت خود را به هر مقدار دیگر v_1 و $v_1 + dv_1$ تغییر دهد] به علاوه [افزایش این احتمال به علت اینکه ذره که در ابتدا دارای سرعتی در هر گستره میان v_1 و $v_1 + dv_1$ است با احتمال $P(v, \tau_1|v_1)dv$ سرعت خود را به مقداری در گستره اولیه v و $v + dv$ تغییر دهد]. به صورت نمادین، این شرط می‌شود

$$\frac{\partial P}{\partial s} dv \tau = - \int_{v_1} P(v, s|v_0) dv_1 \cdot P(v_1, \tau|v) dv_1 + \int_{v_1} P(v_1, s|v_0) dv_1 \cdot P(v, \tau|v_1) dv_1 \quad (5.11.15)$$

که در آن انتگرال‌گیری بر روی کلیه سرعت‌های v_1 انجام می‌شود. در انتگرال اول، $P(v, s|v_0)$ به v_1 بستگی ندارد، در حالی که

$$\int_{v_1} P(v_1, \tau|v) dv_1 = 1 \quad (6.11.15)$$

زیرا $P(v_1, \tau|v)$ احتمالی به خوبی بهنجار شده است. در این صورت، با قرار دادن $\xi = v - v_1$ معادله (5.11.15) می‌شود

$$\frac{\partial P}{\partial s} \tau = -P(v, s|v_0) + \int_{-\infty}^{\infty} P(v - \xi, s|v_0) P(v, \tau|v - \xi) d\xi \quad (7.11.15)$$

توجه کنید که معادلهٔ (۵.۱۱.۱۵) با معادلهٔ مبنای (۵.۱.۱۵) هم‌ارز و مشابه معادلهٔ بولتزمن (۸.۳.۱۴) است. در معادلهٔ اخیر، یک مولکول می‌تواند بر اثر برخورد با مولکول دیگر سرعت خود را به تعداد زیاد تغییر دهد. اما در این مورد، سرعت v ذرهٔ ماکروسکوپی در بازهٔ زمانی کوتاه τ فقط اندکی، تغییر می‌کند. بنابراین می‌توان گفت که احتمال $P(v, \tau|v - \xi)$ تنها هنگامی می‌تواند قابل ملاحظه باشد که $|\xi| = |v - v_1|$ به اندازهٔ کافی کوچک شود. در این صورت آگاهی از انتگرالده برای مقدهای کوچک ξ باید برای ارزیابی انتگرال کافی باشد. بنابراین باید بتوانیم این انتگرالده را به سری تیلوری از توانهای ξ پیرامون مقدار $P(v + \xi, \tau|v)$ بسط دهیم و تنها جمله‌های پایینترین مرتبه را نگه‌داریم. این بسط می‌شود

$$P(v - \xi, s|v_0)P(v, \tau|v - \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\xi)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n} [P(v, s|v_0)P(v + \xi, \tau|v)]$$

بنابراین، (۷.۱۱.۱۵) می‌شود

$$\frac{\partial P}{\partial s} \tau = -P(v, s|v_0) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n} \left[P(v, s|v_0) \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \xi^n P(v + \xi, \tau|v) \right] \quad (۸.۱۱.۱۵)$$

جملهٔ $n = 0$ به موجب شرط بهنجارش (۶.۱۱.۱۵) به سادگی $P(v, s|v_0)$ است. مانند جمله‌های دیگر، بد نیست این کوه نوشت را وارد کنیم

$$M_n \equiv \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \xi^n P(v + \xi, \tau|v) = \frac{[\Delta v(\tau)]^n}{\tau} \quad (۹.۱۱.۱۵)$$

که در آن $\langle [\Delta v(\tau)]^n \rangle = \langle [v(\tau) - v(0)]^n \rangle$ گشتاور n ام نمو سرعت در زمان τ است. در این صورت، معادلهٔ (۸.۱۱.۱۵) می‌شود

$$\frac{\partial P(v, s|v_0)}{\partial s} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n} [M_n P(v, s|v_0)] \quad (۱۰.۱۱.۱۵)$$

ولی هنگامی که $\tau \rightarrow 0$ ، سریعتر از خود τ ، اگر $n > 2$ باشد (مسئلهٔ ۱۱.۱۵ را ببینید). هنگامی که τ به صورت ماکروسکوپی بی‌نهایت کوچک باشد (هرچند $\tau \gg \tau^*$) می‌توان جمله‌های شامل M_n با $n > 2$ در معادلهٔ (۱۰.۱۱.۱۵) را نادیده گرفت. بدین ترتیب این معادله برای $P(v, s|v_0)$ تحویل می‌یابد به

$$\frac{\partial P}{\partial s} = -\frac{\partial}{\partial v} (M_1 P) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} (M_2 P) \quad (۱۱.۱۱.۱۵)$$

این رابطه معروف به "معادله فوکر-پلانک" است. این یک معادله دیفرانسیل جزئی برای P است و ضرایب آن تنها شامل دو گشتاور M_1 و M_2 برای P است که برای بازه زمانی بی‌نهایت کوچک ماکروسکوپی ارزیابی شده است. این گشتاورها قبلاً برای مسئله حرکت براونی در بخشهای ۸.۱۵ و ۹.۱۵ محاسبه شده است. به گونه‌ای دیگر، می‌توان آنها را به‌سادگی از معادله لائون نیز نتیجه گرفت (مسئله ۱۱.۱۵ را ببینید). رابطه‌های (۵.۹.۱۵) و (۶.۹.۱۵) به‌دست می‌دهد

$$\left. \begin{aligned} M_1 &= \frac{1}{\tau} \langle \Delta v(\tau) \rangle = -\gamma v \\ M_2 &= \frac{1}{\tau} \langle [\Delta v(\tau)]^2 \rangle = \frac{2kT}{m} \gamma \end{aligned} \right\} \quad (12.11.15)$$

بنابراین، (۱۱.۱۱.۱۵) می‌شود

$$\frac{\partial P}{\partial s} = \gamma \frac{\partial}{\partial v} (vP) + \gamma \frac{kT}{m} \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \quad (13.11.15)$$

یا

$$\frac{\partial P}{\partial s} = \gamma P + \gamma v \frac{\partial P}{\partial v} + \gamma \frac{kT}{m} \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \quad (14.11.15)$$

روش دیگر شرطی که احتمال $P(v, t | v_0, t_0)$ باید در آن صدق کند، می‌توان به‌طور کلی نیز فرمولبندی کرد تا این واقعیت را بیان کند که P توصیف احتمال کامل را برای مسئله فراهم می‌آورد. پس، هر زمان t_1 را با $t_0 < t_1 < t$ در نظر بگیرید و سرعت را در این لحظه با v_1 نشان دهید. ذره باید با گذشتن از هر سرعت ممکن v_1 در زمانهای میانی t_1 ، به سرعت نهایی v در زمان t برسد. اکنون احتمال آنکه ذره‌ای که در زمان t_0 با سرعت v_0 شروع کرده است در زمان t_1 به سرعتی میان $v_1 + dv_1$ و v_1 برسد و سپس در زمان t با سرعتی میان $v + dv$ و v باشد، با $P(v_1, t_1 | v_0, t_0) dv_1 \cdot P(v, t | v_1, t_1) dv$ داده می‌شود. بنابراین باید دارای این رابطه کلی باشیم

$$P(v, t | v_0, t_0) dv = \int_{-\infty}^{\infty} P(v, t | v_1, t_1) dv_1 \cdot P(v_1, t_1 | v_0, t_0) dv_1 \quad (15.11.15)$$

که در آن انتگرال‌گیری بر روی کلیه مقادیر ممکن سرعت میانی v_1 است. این اختلاف زمانها

را وارد می‌کنیم

$$\tau \equiv t - t_1 \quad \text{و} \quad s \equiv t_1 - t.$$

در این صورت $t - t_0 = s + \tau$ است و (۱۵.۱۱.۱۵) بر حسب نمادهای ساده‌تر (۲.۱۱.۱۵) چنین نوشته می‌شود

$$\blacktriangleright \quad P(v, s + \tau | v_0) = \int_{-\infty}^{\infty} P(v, \tau | v_1) P(v_1, s | v_0) dv_1 \quad (۱۶.۱۱.۱۵)$$

این یک معادله انتگرال (موسوم به "معادله اسمولوچوسکی") است که احتمال P باید از آن پیروی کند.

برای تبدیل (۱۶.۱۱.۱۵) به یک معادله دیفرانسیل، تنها لازم است τ کوچک فرض شود. در این صورت، با قراردادن $v_1 \equiv v - \xi$ ، (۱۶.۱۱.۱۵) می‌شود

$$P(v, s | v_0) + \frac{\partial P}{\partial s} \tau = \int_{-\infty}^{\infty} P(v, \tau | v - \xi) P(v - \xi, s | v_0) d\xi \quad (۱۷.۱۱.۱۵)$$

که در آن $P(v, \tau | v - \xi)$ تنها هنگامی قابل ملاحظه است که ξ کوچک باشد. معادله (۱۷.۱۱.۱۵) همانند (۷.۱۱.۱۵) است و در نتیجه معادله (۱۱.۱۱.۱۵) فوکر-پلانک را باز می‌یابیم.

* ۱۲.۱۵ حل معادله فوکر- پلانک

برای یافتن $P(v, s | v_0)$ تنها کافی است معادله فوکر-پلانک (۱۴.۱۱.۱۵) را با توجه به شرط اولیه (۳.۱۱.۱۵) حل کنیم که برای $s \rightarrow 0$ ایجاب می‌کند که

$$P(v, s | v_0) \rightarrow \delta(v - v_0) \quad (۱.۱۲.۱۵)$$

روش حل را به اختصار شرح می‌دهیم. ابتدا معادله ساده‌تر را که با قراردادن $\partial^2 P / \partial v^2 = 0$ در (۱۴.۱۱.۱۵) به دست می‌آید، در نظر بگیرید. در این صورت، به دست می‌آوریم

$$\frac{\partial P}{\partial s} - \gamma v \frac{\partial P}{\partial v} = \gamma P \quad (۲.۱۲.۱۵)$$

این معادله شبیه دیفرانسیل کامل به نظر می‌رسد،

$$\frac{\partial P}{\partial s} ds + \frac{\partial P}{\partial v} dv = dP$$

با ضرب کردن (۲.۱۲.۱۵) در عامل انتگرالده $\lambda(v, s)$ ، همانندی کامل خواهد شد اگر

$$dP = \lambda \gamma P, \quad dv = -\lambda \gamma v, \quad ds = \lambda$$

یعنی، اگر

$$\frac{dP}{ds} = \gamma P \quad \text{و} \quad \frac{dv}{ds} = -\gamma v$$

یا

$$P = Q e^{\gamma s} \quad \text{و} \quad v = u e^{-\gamma s}$$

که در آن u و Q ثابت هستند.

این نتیجه بهره‌گیری از روش تغییر پارامترها با در نظر گرفتن Q و u به صورت متغیر و کوشش برای ساده‌سازی معادله اولیه (۱۴.۱۱.۱۵) را با جانشینی زیر را مطرح می‌کند

$$P(v, s) = e^{\gamma s} Q(u, s), \quad \text{که در آن } u \equiv v e^{\gamma s} \quad (۳.۱۲.۱۵)$$

سپس محاسبه می‌کنیم،

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial v} &= e^{\gamma s} \frac{\partial Q}{\partial u} \\ \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} &= e^{\gamma s} \frac{\partial^2 Q}{\partial u^2} \end{aligned}$$

همین‌طور

$$\frac{\partial P}{\partial s} = \gamma e^{\gamma s} Q + e^{\gamma s} \left[\frac{\partial Q}{\partial s} + \frac{\partial Q}{\partial u} \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \right] = \gamma e^{\gamma s} Q + e^{\gamma s} \left[\frac{\partial Q}{\partial s} + \gamma u \frac{\partial Q}{\partial u} \right]$$

از آنجا (۱۴.۱۱.۱۵) تحویل می‌یابد به

$$\frac{\partial Q}{\partial s} = \gamma \frac{kT}{m} e^{\gamma s} \frac{\partial^2 Q}{\partial u^2} \quad (۴.۱۲.۱۵)$$

برای حذف $e^{\gamma s}$ ، می‌توان یک عامل مقیاس زمانی جدید θ را وارد کرد که چنان تعریف می‌شود که $dt \equiv e^{-\gamma s} d\theta$ باشد، یا

$$\theta \equiv \frac{1}{\gamma} (e^{\gamma s} - 1) \quad (۵.۱۲.۱۵)$$

در این صورت، (۵.۱۲.۱۵) به سادگی می شود

$$C \equiv \gamma \frac{kT}{m} \quad \text{با} \quad \frac{\partial Q}{\partial \theta} = C \frac{\partial^2 Q}{\partial u^2} \quad (۶.۱۲.۱۵)$$

این معادلهٔ پخش استاندارد با حل زیر است

$$Q = (\sqrt{\pi} C \theta)^{-\frac{1}{2}} e^{-(u-u_0)^2 / 4C\theta} \quad (۷.۱۲.۱۵)$$

که از شرط $Q \rightarrow \delta(u - u_0)$ هنگامی که $\theta \rightarrow 0$ پیروی می کند. در این صورت، بر حسب متغیرهای اولیه، به دست می آوریم

$$\blacktriangleright P(v, s | v_0) = \left[\frac{m}{\sqrt{2\pi kT(1 - e^{-2\gamma s})}} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{m(v - v_0 e^{-\gamma s})^2}{2kT(1 - e^{-2\gamma s})} \right] \quad (۸.۱۲.۱۵)$$

توجه کنید که برای $s \rightarrow \infty$ ، این تابع به خوبی به توزیع ماکسول (۴.۱۱.۱۵) نزدیک می شود. همین طور توجه کنید که در هر زمان دلخواهی، (۸.۱۲.۱۵) یک توزیع گاوسی با یک مقدار میانگین $\overline{v(s)} = v_0 e^{-\gamma s}$ است؛ این نتیجه با (۱۰.۸.۱۵) سازگار است.

تحلیل فوریهٔ تابعهای کاتوره‌ای

۱۳.۱۵ تحلیل فوریه

هنگامی که با تابع کاتوره‌ای $y(t)$ سروکار داریم، اغلب بهتر است تا مؤلفه‌های بسامد آن را که از تحلیل فوریه به دست می آید در نظر بگیریم. این روش این مزیت را دارد که عموماً در نظر گرفتن دامنه‌ها و فازهای تابعهای با تغییرات سینوسی ساده از تغییرات بسیار پیچیدهٔ زمانی تابع کاتوره‌ای $y(t)$ بسیار ساده‌تر است. به علاوه، فرض کنید که $y(t)$ کمیتی است که به عنوان ورودی یک دستگاه خطی به کار می رود (مثلاً، ولتاژ الکتریکی که به عنوان ورودی یک مدار الکتریکی شامل مقاومتها، القاگرها و ظرفیتها به کار می رود)؛ در این صورت بحث دربارهٔ اتفاقی که برای هر مؤلفهٔ بسامد عبوری از دستگاه می افتد، آسان، ولی تحلیل وضعیت بدون تجزیهٔ $y(t)$ به مؤلفه‌های فوریه، دشوار است.

کمیت $y(t)$ دارای ویژگیهای آماری است که توسط مجموعهٔ مشخصه‌ای مشابه آنچه در شکل ۱.۵.۱۵ برای تابع $F(t)$ نشان دادیم، توصیف می شود. می خواهیم $y(t)$ را در بازهٔ خیلی بزرگ زمان $-\Theta < t < \Theta$ بر حسب برهم‌نهی تابعهایی که به طور سینوسی در زمان تغییر می کند، نشان دهیم. (می توانیم سرانجام به حدی برویم که در آن $\Theta \rightarrow \infty$) در این صورت، برای اجتناب از

شکلهای همگرایی ممکن، می‌کشیم تا نمایش فوریه را برای تابع اصلاح‌شده $y_{\Theta}(t)$ بیابیم که در حوزه $-\Theta < t < \Theta$ مانند $y(t)$ است، ولی در هر جای دیگر صفر می‌شود. از آنجا، $y_{\Theta}(t)$ به صورت زیر تعریف می‌شود

$$y_{\Theta}(t) \equiv \begin{cases} y(t) & \text{برای } -\Theta < t < \Theta \\ 0 & \text{هر جای دیگر} \end{cases} \quad (1.13.15)$$

نتیجه (الف.۱۴.۷) را به کار می‌بریم که تابع نمایی مختلط دارای ویژگی ("تعامل") است

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega(t-t')} d\omega = \delta(t-t') \quad (2.13.15)$$

که در آن $\delta(t-t')$ تابع δ دیراک است. در این صورت، برای هر دستگاهی از مجموعه، می‌توان $y_{\Theta}(t)$ را به صورت زیر نوشت

$$\begin{aligned} y_{\Theta}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt' \delta(t-t') y_{\Theta}(t') \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega(t-t')} y_{\Theta}(t') \end{aligned}$$

یا

$$\blacktriangleright \quad y_{\Theta}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (3.13.15)$$

که در آن

$$C(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} y_{\Theta}(t') e^{-i\omega t'} dt'$$

یا

$$\blacktriangleright \quad C(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\Theta}^{\Theta} y(t') e^{-i\omega t'} dt' \quad (4.13.15)$$

که در آن در آخرین مرحله از تعریف (۱.۱۳.۱۵) بهره گرفتیم. رابطه (۳.۱۳.۱۵) "انتگرال فوریه" تابع مورد نظر $y_{\Theta}(t)$ به صورت برهم‌نهی تابعهای نمایی مختلط با بسامدهای متفاوت ω است؛ در این صورت ضریب $C(\omega)$ با (۴.۱۳.۱۵) تعیین می‌شود. چون $y(t)$ حقیقی است، هم‌یوغ مختلط آن در رابطه زیر صدق می‌کند

$$y^*(t) = y(t) \quad (5.13.15)$$

بدین ترتیب، از (۴.۱۳.۱۵) نتیجه می‌شود

$$C^*(\omega) = C(-\omega) \quad (۴.۱۳.۱۵)$$

پس، در هر دستگاه k از مجموعه، تابع $y^{(k)}(t)$ را می‌توان با ضریبهای فوریه $C^{(k)}(\omega)$ نمایش داد که از (۴.۱۳.۱۵) به دست می‌آیند.

۱۴.۱۵ میانگینهای مجموعه‌ای و زمانی

به دو نوع میانگین علاقه‌مندیم. اولین آنها میانگین آماری معمولی y در یک زمان مفروض بر روی کلیه دستگاههای مجموعه است. این میانگین مجموعه‌ای که با تعویض‌پذیری توسط \bar{y} یا $\langle y \rangle$ نشان داده می‌شود، چنین تعریف می‌شود

$$\overline{y(t)} \equiv \langle y(t) \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N y^{(k)}(t) \quad (۱.۱۴.۱۵)$$

که در آن $y^{(k)}(t)$ مقداری است که دستگاه k ام در مجموعه به خود گرفته و N تعداد کل بسیار بزرگ دستگاههای مجموعه است.

میانگین دوم مورد نظر میانگین y برای دستگاه معینی از مجموعه بر روی بازه زمانی بسیار بزرگ 2Θ است (هنگامی که $\Theta \rightarrow \infty$). این میانگین زمانی را با $\{y\}$ نشان می‌دهیم و برای دستگاه k ام مجموعه از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\{y^{(k)}(t)\} \equiv \frac{1}{2\Theta} \int_{-\Theta}^{\Theta} y^{(k)}(t+t') dt' \quad (۲.۱۴.۱۵)$$

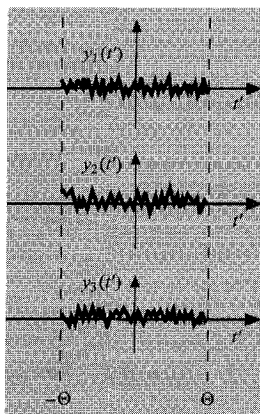
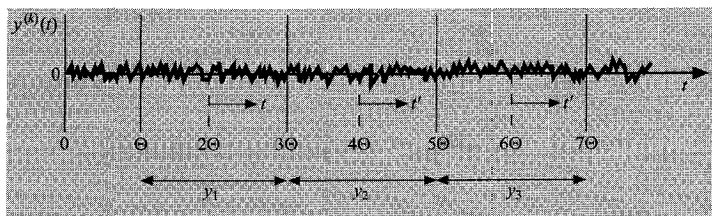
(که به صورت تصویری در شکل ۱.۵.۱۵ نشان داده است، میانگین مجموعه‌ای برای یک زمان مفروض t به طور عمودی گرفته شده است، در حالی که میانگین زمانی برای k مفروض به صورت افقی است.)

توجه کنید که میانگین‌گیری زمانی و میانگین‌گیری مجموعه‌ای جابه‌جاپذیر است. در واقع،

$$\begin{aligned} \langle \{y^{(k)}(t)\} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[\frac{1}{2\Theta} \int_{-\Theta}^{\Theta} y^{(k)}(t+t') dt' \right] \\ &= \frac{1}{2\Theta} \int_{-\Theta}^{\Theta} \left[\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N y^{(k)}(t+t') \right] dt' = \frac{1}{2\Theta} \int_{-\Theta}^{\Theta} \langle y(t+t') \rangle dt' \end{aligned}$$

$$\{\langle y^{(k)}(t) \rangle\} = \{\langle y(t) \rangle\} \quad (۳.۱۴.۱۵)$$

اکنون وضعیتی را در نظر بگیرید که نسبت به y "مانا" است. این بدان معنی است که مبدأ برتری در زمان برای توصیف آماری مجموعه y وجود ندارد، یعنی، هنگامی که کلیه تابعهای عضو $y^{(k)}(t)$ از مجموعه به مقدار دلخواه در زمان جابه‌جا شوند، همان مجموعه به دست می‌آید. (البته در وضعیت تعادل، این موضوع برای همه کمیت‌های آماری صادق خواهد بود.) برای این مجموعه‌های مانا، ارتباط عمیقی میان میانگین‌های مجموعه‌ای و زمانی وجود دارد، اگر فرض کنیم که (به استثنای تعدادی ناچیز از دستگاه‌های غیرعادی در مجموعه) تابع $y^{(k)}(t)$ برای هر دستگاه از مجموعه در زمان به اندازه کافی طولانی از همه مقادیر دست‌یافتنی خود عبور می‌کند. (این گزاره، فرض "ارگودیک" نامیده می‌شود.) در این صورت، می‌توان تصور کرد که برای مثال، دستگاه k ام مجموعه را برداشته و مقیاس زمان را به بخش‌های (یا بازه‌های بسیار بزرگ) به اندازه 2θ ، مطابق شکل ۱.۱۴.۱۵، تقسیم‌بندی کرده‌ایم. چون θ بسیار بزرگ است، در این صورت رفتار $y^{(k)}(t)$ در هر بخش مستقل از رفتار در هر بخش دیگر خواهد بود. در این صورت، تعداد بزرگ M این بخشها



شکل ۱.۱۴.۱۵ بستگی $y^{(k)}(t)$ در k امین عضو مانای مجموعه ارگودیک. مقیاس زمانی به بخش‌های بسیار طولانی مدت 2θ تجزیه شده است. این بخشها به طور قائم در قسمت پایین تصویر منظم شده‌اند تا نمایش مجموعه‌ای معادل با مجموعه اصلی را تشکیل دهند. (در اینجا $y_i(t') = y^{(k)}(2j\theta + t')$ است با $-\theta < t' < \theta$.)

باید نمایش خوبی از مجموعه مشخصه رفتار آماری y را به عنوان مجموعه اصلی تشکیل دهد. بنابراین میانگین زمانی باید با میانگین مجموعه‌ای هم‌ارز باشد.

به طور دقیقتر، در این مجموعه مانا، میانگین زمانی y که در یک بازه زمانی بسیار طولانی Θ گرفته می‌شود باید مستقل از زمان باشد. علاوه بر آن فرض ارگودیک ایجاب می‌کند که میانگین زمانی باید به طور کلی برای همه دستگاههای مجموعه یکی باشد. از آنجا،

$$\{y^{(k)}(t)\} = \{y\} \quad \text{مستقل از } k. \quad (۴.۱۴.۱۵)$$

همین طور، باید درست باشد که در یک چنین مجموعه مانایی، میانگین آماری y باید مستقل از زمان باشد. از آنجا

$$\langle y(t) \rangle = \langle y \rangle \quad \text{مستقل از زمان } t. \quad (۵.۱۴.۱۵)$$

در این صورت، رابطه کلی (۳.۱۴.۱۵) فوراً به نتیجه‌گیری جالبی می‌انجامد. با میانگین‌گیری مجموعه‌ای از (۴.۱۴.۱۵)، به سادگی به دست می‌آید

$$\langle \{y^{(k)}(t)\} \rangle = \{y\}$$

علاوه بر آن، میانگین‌گیری زمانی از (۵.۱۴.۱۵) به سادگی به دست می‌دهد

$$\langle \langle y(t) \rangle \rangle = \langle y \rangle$$

بنابراین، (۳.۱۴.۱۵)، برای یک مجموعه مانای ارگودیک، به این نتیجه مهم می‌انجامد

$$\{y\} = \langle y \rangle \quad (۶.۱۴.۱۵)$$

۱۵.۱۵ رابطه‌های واینر-کینچین

تابع کاتوره‌ای $y(t)$ را که ماناست در نظر بگیرید. در این صورت تابع همبستگی بنا به تعریف عبارت است از،

$$K(s) \equiv \langle y(t)y(t+s) \rangle \quad (۱.۱۵.۱۵)$$

و مستقل از زمان است زیرا $y(t)$ ماناست. توجه کنید که $K(0) = \langle y^2 \rangle$ پراکندگی y را به دست می‌دهد اگر $\langle y \rangle = 0$ باشد.

تابع همبستگی y را می‌توان، مانند هر تابع دیگری از زمان و مانند خود y به صورت یک انتگرال فوریه نیز بیان کرد. در این صورت، در قیاس با (۳.۱۳.۱۵) می‌توان نوشت

$$\blacktriangleright \quad K(s) = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{i\omega s} d\omega \quad (2.15.15)$$

که در آن $J(\omega)$ "چگالی طیفی" y نامیده می‌شود. از (۲.۱۵.۱۵) نتیجه می‌گیریم که $J(\omega)$ را می‌توان برعکس بر حسب $K(s)$ بیان کرد. از آنجا در قیاس با (۴.۱۳.۱۵) می‌توان نوشت،

$$\blacktriangleright \quad J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} K(s) e^{-i\omega s} ds \quad (3.15.15)$$

گوشزد این تساوی به طور صریح از (۲.۱۵.۱۵) با ضرب کردن دو طرف رابطه در $e^{-i\omega' s}$ و سپس انتگرال‌گیری بر روی s نتیجه می‌شود. از آنجا،

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} ds K(s) e^{-i\omega' s} &= \int_{-\infty}^{\infty} ds \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) e^{i(\omega - \omega') s} \\ &= 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) \delta(\omega - \omega') \\ &= J(\omega') \end{aligned}$$

که مانند (۳.۱۵.۱۵) است اگر $\omega' = \omega$ قرار داده شود.

تابع همبستگی $K(s)$ حقیقی است و شرط تقارن (۵.۸.۱۵) در آن صدق می‌کند. از آنجا

$$K(-s) = K(s) \quad \text{و} \quad K^*(s) = K(s) \quad (4.15.15)$$

بنابراین با توجه به (۳.۱۵.۱۵)، $J(\omega)$ نیز حقیقی است و ویژگیهای تقارن مشابهی دارد، یعنی،

$$J(-\omega) = J(\omega) \quad \text{و} \quad J^*(\omega) = J(\omega) \quad (5.15.15)$$

گوشزد اثبات فوری است زیرا، به موجب (۳.۱۵.۱۵) و (۴.۱۵.۱۵)،

$$J^*(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} K(s) e^{i\omega s} ds = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} K(s) e^{-i\omega s} ds = J(\omega)$$

$$J(-\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} K(s) e^{i\omega s} ds = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} K(s) e^{-i\omega s} ds = J(\omega)$$

که در آنها متغیر انتگرال‌گیری را در مجموعهٔ دومین انتگرالها از s به $-s$ تغییر داده‌ایم.

توجه کنید که (۲.۱۵.۱۵) این نتیجهٔ مهم خاص را ایجاب می‌کند که

$$\langle y^2 \rangle = K(0) = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) d\omega = \int_0^{\infty} J_+(\omega) d\omega \quad (6.15.15)$$

که در آن

$$J_+(\omega) \equiv 2J(\omega) \quad (7.15.15)$$

که چگالی طیفی برای بسامدهای مثبت است.

انتگرالهای فوریهٔ (۲.۱۵.۱۵) و (۳.۱۵.۱۵)، به رابطه‌های واینر-کینچین معروف‌اند. همین‌طور می‌توان آنها را با قرار دادن $e^{\pm i\omega s} = (\cos \omega s \pm i \sin \omega s)$ ، به صورت صریحاً حقیقی نوشت و توجه کرد که، به موجب (۴.۱۵.۱۵) و (۵.۱۵.۱۵)، بخش انتگرالده شامل $\sin \omega s$ فرد است و به نتیجهٔ انتگرال صفر می‌شود. از آنجا، (۲.۱۵.۱۵) و (۳.۱۵.۱۵) به صورت زیر درمی‌آیند

$$K(s) = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) \cos \omega s d\omega = 2 \int_0^{\infty} J(\omega) \cos \omega s d\omega \quad (8.15.15)$$

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} K(s) \cos \omega s ds = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} K(s) \cos \omega s ds \quad (9.15.15)$$

جالب است $K(s)$ و $J(\omega)$ مستقیماً بر حسب ضریبهای فوریهٔ $C(y)$ تابع کاتوره‌ای اولیهٔ $y(t)$ بیان کنیم. اگر $y(t)$ مانا و ارگودیک باشد، $K(s)$ مستقل از زمان می‌شود و میانگین آماری را می‌توان با میانگین زمانی بر روی هر دستگاه مجموعه جایگزین کرد. بنابراین (۱.۱۵.۱۵) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$K(s) = \langle y(0)y(s) \rangle = \{y(0)y(s)\}$$

یا

$$K(s) = \frac{1}{T} \int_{-T}^T dt' y(t') y(s+t')$$

که در آن تعریف (۲.۱۴.۱۵) را به‌کار برده‌ایم. اگر به جای $y(t')$ تابع اصلاح‌شده $y_{\Theta}(t')$ از (۱.۱۳.۱۵) را بگذاریم، این رابطه می‌شود

$$K(s) = \frac{1}{\Gamma(\Theta)} \int_{-\infty}^{\infty} dt' y_{\Theta}(t') y_{\Theta}(s+t') \quad (۱۰.۱۵.۱۵)$$

جانسینی تابع $y(s+t')$ توسط $y_{\Theta}(s+t')$ در انتگرالده مجاز است، زیرا تنها خطایی از مرتبه s/Θ با وجود می‌آورد، که در حد فرض‌شده $\Theta \rightarrow \infty$ ناچیز است. در این صورت، با به‌کار بردن بسط فوریه (۳.۱۳.۱۵)، آخرین عبارت را می‌توان نوشت

$$\begin{aligned} K(s) &= \frac{1}{\Gamma(\Theta)} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' C(\omega') e^{i\omega' t'} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega C(\omega) e^{i\omega(s+t')} \\ &= \frac{1}{\Gamma(\Theta)} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega C(\omega') C(\omega) e^{i\omega s} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i(\omega'+\omega)t'} \\ &= \frac{1}{\Gamma(\Theta)} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' C(\omega') C(\omega) e^{i\omega s} [\Gamma(\Theta) \delta(\omega'+\omega)] \\ &= \frac{\pi}{\Theta} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega C(-\omega) C(\omega) e^{i\omega s} \\ &= \frac{\pi}{\Theta} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |C(\omega)|^2 e^{i\omega s} \quad \text{بنا بر (۶.۱۳.۱۵)} \end{aligned}$$

یا

$$K(s) = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{i\omega s} ds$$

که در آن

$$J(\omega) = \frac{\pi}{\Theta} |C(\omega)|^2 \quad (۱۱.۱۵.۱۵)$$

در این صورت همچنین به‌دست می‌آید

$$\langle y^2 \rangle = K(0) = \frac{\pi}{\Theta} \int_{-\infty}^{\infty} |C(\omega)|^2 d\omega \quad (۱۲.۱۵.۱۵)$$

رابطه (۱۱.۱۵.۱۵) عبارتی را برای چگالی طیفی $J(\omega)$ بر حسب ضریبهای فوریه $C(\omega)$ هر دستگاهی در مجموعه فراهم می‌سازد. همین‌طور به صراحت نشان می‌دهد که $J(\omega)$ نمی‌تواند هرگز منفی شود.

۱۶.۱۵ قضیه نیکوئیست

فرض کنید که یک مقاومت الکتریکی R به دو پایانه ورودی یک تقویت‌کننده خطی متصل و چنان تنظیم شده است که بسامدهای (زاویه‌ای) در گستره ω_1 و ω_2 را عبور دهد. جریان افت‌وخیزدار $I(t)$ به سبب حرکت گرمایی کاتوره‌ای الکترون‌ها در مقاومت سیگنال (یا "نوفه") خروجی کاتوره‌ای را در تقویت‌کننده تولید می‌کند. برهم‌کنشهای مسئول این جریان کاتوره‌ای را می‌توان با نیروی محرکه الکتریکی مؤثر $V(t)$ در مقاومت نشان داد. اگر این نیروی محرکه الکتریکی $V(t)$ بر حسب مؤلفه‌های فوریه بیان شود، در این صورت می‌توان نوشت

$$\langle V^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J_+(\omega) d\omega \quad (1.16.15)$$

که در آن $J_+(\omega)$ چگالی طیفی نیروی محرکه $V(t)$ است. چون $J_+(\omega)$ به طور ذاتی غیر منفی است، معیار مناسبی را برای اندازه نوفه کاتوره‌ای ورودی $V(t)$ فراهم می‌آورد. در این صورت، بخشی از این ورودی که در نوفه خروجی تقویت‌کننده سهم است، با انتگرال $J_+(\omega)$ میان دو حد ω_1 و ω_2 داده می‌شود. بنابراین، برای برآورد اهمیت نوفه گرمایی در اندازه‌گیریهای الکتریکی، باید چگالی طیفی نیروی محرکه الکتریکی $V(t)$ را بدانیم.

بحث کلی بخش ۸.۱۵ قبلاً نشان داد که ارتباطی نزدیک میان نیروی محرکه الکتریکی افت‌وخیزدار $V(t)$ و مقاومت الکتریکی R یک رسانای الکتریکی در دمای مطلق T ، وجود دارد. رابطه صریح (۱۴.۸.۱۵) بر حسب تابع همبستگی V در وضعیت تعادل به دست آمد. از آنجا

$$R = \frac{1}{2kT} \int_{-\infty}^{\infty} \langle V(\circ)V(s) \rangle \cdot ds \quad (2.16.15)$$

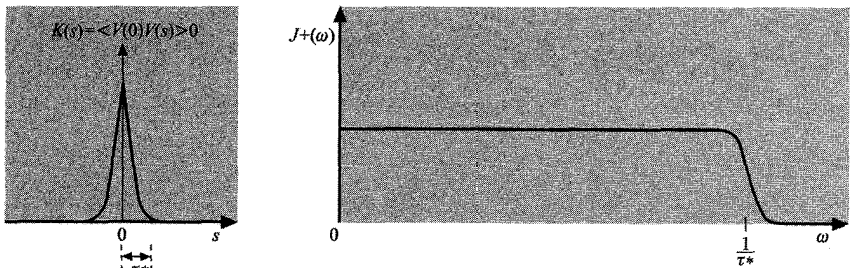
به موجب (۳.۱۵.۱۵)، طرف راست را فوراً می‌توان بر حسب چگالی طیفی $J(\omega)$ بیان کرد، یعنی،

$$R = \frac{1}{2kT} [2\pi J(\circ)] = \frac{\pi}{kT} J(\circ) \quad (3.16.15)$$

یا

$$J_+(\circ) \equiv 2J(\circ) = \frac{2}{\pi} kTR \quad (4.16.15)$$

اما زمان همبستگی τ^* و لذا افت‌وخیزدار خیلی کوتاه است (تقریباً از مرتبه زمان حرکت الکترون میان برخوردهاست، یعنی تقریباً 10^{-14}). از آنجا، $K(s) \equiv \langle V(\circ)V(s) \rangle = 0$ است اگر



شکل ۱۶.۱۵ نمودار طرح‌وار که تابع همبستگی $K(s)$ و چگالی طیفی $J_+(\omega)$ برای یک نیروی محرکه الکتریکی افت‌وخیزدار $V(t)$ نشان می‌دهد.

$|s| \gg \tau^*$ باشد و این تابع همبستگی در حوالی $s = 0$ بیشینه بسیار تیزی دارد. همین‌طور، از انتگرال فوریه (۳.۱۵.۱۵) نتیجه می‌گیریم که در حوزه‌ای که $K(s)$ صفر نمی‌شود، تا جایی که ω به اندازه کافی کوچک باشد که $\omega\tau^* \lesssim 1$ شود، $e^{-i\omega s} = 1$ است. بنابراین، برای کلیه مقادیر ω کوچکتر از این، انتگرال دارای مقدار یکسانی است، یعنی،
برای $|\omega| \ll \frac{1}{\tau^*}$

$$J(\omega) = J(0) \quad (5.16.15)$$

از آنجا یک تابع همبستگی با بیشینه‌ای تیز در حوزه زمان چگالی طیفی بسیار عریضی را در حوزه بسامد ایجاد می‌کند. (این موضوع مانند اصل عدم قطعیت هایزنبرگ $\Delta\omega\Delta t \gtrsim 1$ در مکانیک کوانتومی است.) با بهره‌گیری از (۴.۱۶.۱۵)، می‌توان نتیجه گرفت که
برای $\omega \ll \frac{1}{\tau^*}$

$$J_+(\omega) = \frac{2}{\pi} kTR \quad (6.16.15)$$

این معادله مهم که چگالی طیفی $J_+(\omega)$ ولتاژ افت‌وخیزدار را به مقاومت R مربوط می‌سازد، به قضیه "نیکوتیست" معروف است. این مورد خاصی از ارتباط کلی موجود میان افت‌وخیزها و اتلافها در دستگاههای فیزیکی است. (برای مثال، در مسئله حرکت براونی، رابطه مشابهی میان چگالی طیفی نیروی افت‌وخیزدار $F(t)$ و ثابت چسبندگی α وجود دارد.)

توجه کنید که با توجه به (۵.۱۶.۱۵)، $J_+(\omega)$ تا نزدیک بسامدهای هم‌مرتب با 10^{14} cps، که بسیار فراتر از گستره میکروموج می‌شود، مستقل از ω است. کمیت افت‌وخیزداری چون V که دارای چگالی طیفی مستقل از بسامد است معمولاً به زبان عامیانه دارای "نوفه سفید" می‌نامند ("سفید"،

زیرا درست مثل نور سفید مرئی، همهٔ بسامدها در آن سهیم اند). توجه کنید که J_+ با R و با دمای مطلق T مقاومت متناسب است. از آنجا، نوفهٔ گرمایی با کم کردن دمای مقاومت، کاهش می‌یابد.

۱۷.۱۵ قضیهٔ نیکوئیست و شرایط تعادل

قضیهٔ نیکوئیست نتیجهٔ کلی چنان مهمی است که بحث بیشتری را می‌طلبد. به‌ویژه، جالب است بررسی کنیم که آیا قضیه با شرایطی که باید در وضعیت تعادل حکمفرما باشد، سازگار است. در واقع، می‌توان هر وضعیت تعادل مناسب شامل یک مقاومت الکتریکی را در نظر گرفت و قضیهٔ نیکوئیست را با اینکه شرایط تعادل باید به‌خوبی صادق باشد، به‌دست آورد.

به‌عنوان مثال مشخصی، مدار سادهٔ شکل ۱.۱۷.۱۵ شامل یک مقاومت R ، القاگر L و خازن C را در نظر بگیرید. فرض کنید که کل دستگاه در دمای T در تعادل گرمایی است. افت‌وخیزهای جریان I را می‌توان ناشی از نیروی محرکهٔ القایی کاتوره‌ای مؤثر در مقاومت دانست. توجه خود را به یک مؤلفهٔ فوریه (مختلط) خاص $V_0(\omega)e^{i\omega t}$ این نیروی محرکهٔ القایی معطوف کنید. در این صورت، شدت جریان متناظر $I_0(\omega)e^{i\omega t}$ در این بسامد از معادلهٔ مدار معمولی به‌دست می‌آید،

$$L \frac{dI}{dt} + RI + \frac{1}{C} \int I dt = V(t)$$

این معادله برای بسامد خاص ω به‌دست می‌دهد،

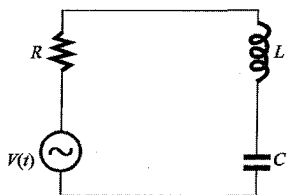
$$Z(\omega) = R + i \left(\omega L - \frac{1}{\omega c} \right) \quad \text{که در آن} \quad I_0(\omega) = \frac{V_0(\omega)}{Z(\omega)} \quad (۱.۱۷.۱۵)$$

امپدانس مدار است.

با این همه، استدلال‌های آماری کلی به‌کار رفته در مورد این مدار در تعادل گرمایی ایجاب می‌کند که انرژی میانگینی که در این القاگر ذخیره شده است از رابطهٔ زیر به‌دست آید

$$\left\langle \frac{1}{2} LI^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT \quad (۲.۱۷.۱۵)$$

بنابراین، معادلهٔ مدار (۱.۱۷.۱۵) باید با این نتیجه سازگار باشد.



شکل ۱.۱۷.۱۵ مدار الکتریکی شامل مقاومت R که به‌صورت سری به القاگر L و خازن C متصل شده است.

فوراً معلوم نمی‌شود که (۲.۱۷.۱۵) از قضیه کلاسیک همپاری به دست می‌آید.* با این همه، می‌توان جریان I را، پارامتر ماکروسکوپی دستگاه در نظر گرفت و انرژی آزاد F مدار را تابعی از I دانست. در این صورت احتمال آنکه $P(I)dI$ این جریان مقداری میان I و $I + dI$ داشته باشد، به هنگامی که مدار در تعادل گرمایی با منبع گرما در دمای T است، با توجه به (۱۰.۲.۸) با $\exp(-\Delta F/kT)$ متناسب است. در اینجا ΔF انرژی آزاد آن است که از وضعیت $I = 0$ اندازه گرفته شده است. ولی حرکت واقعی کلیه بارهایی که جریان I را برقرار می‌کند ولی حالت‌های حرکتشان را بی‌تغییر نگه می‌دارد، باید اثر ناچیزی بر آنتروپی S آنها داشته باشد. از آنجا، $\Delta S = 0$ است و $\Delta F = \Delta E - T\Delta S = \Delta E$ ، به گونه‌ای که

$$P(I)dI \propto e^{-\Delta E/kT} dI \propto e^{-\frac{1}{2}LI^2/kT} dI \quad (3.17.15)$$

زیرا تغییر انرژی مربوط به القایدگی، یعنی $\Delta E = \frac{1}{2}LI^2$ است. صورت تابعی (۳.۱۷.۱۵) ایجاب می‌کند که،

$$\left\langle \frac{1}{2}LI^2 \right\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P(I)dI I^2}{\int_{-\infty}^{\infty} P(I)dI} = \frac{1}{2}kT$$

درست نتیجه قضیه همپاری است. استدلال مشابهی نشان می‌دهد که اگر ولتاژ دو سر خازن C برابر V_C باشد، انرژی میانگین $\left\langle \frac{1}{2}CV_C^2 \right\rangle$ ذخیره شده در این خازن در تعادل گرمایی نیز باید برابر با $\frac{1}{2}kT$ باشد.

اکنون با بازگشت به شکل ۱.۱۷.۱۵، انرژی میانگین ذخیره شده در القاگر L را می‌توان بر حسب مؤلفه فوریه با (۱۲.۱۵.۱۵) بیان کرد. پس،

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2}LI^2 \right\rangle &= \frac{1}{2}L \frac{\pi}{\Theta} \int_{-\infty}^{\infty} |I_0(\omega)|^2 d\omega = \frac{1}{2}L \frac{\pi}{\Theta} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|V_0(\omega)|^2}{|Z(\omega)|^2} d\omega \\ &= \frac{1}{2}L \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J(\omega)}{|Z(\omega)|^2} d\omega = \frac{1}{2}L \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_+(\omega)}{|Z(\omega)|^2} d\omega \end{aligned}$$

* برای آنکه شرایط قابل اعمال بدون این قضیه رعایت شود، باید نشان داد که می‌توان انرژی کل همه ذرات در مدار را به صورت $\frac{1}{2}LI^2$ به اضافه جمله‌هایی نوشت که شامل مختصات و تکانه‌های تعمیم یافته همه این ذرات است ولی نه I .

که در آن تعریف (۱۱.۱۵.۱۵) چگالی طیفی نیروی محرکه الکتریکی $V(t)$ به کار رفته است،

$$J_+(\omega) \equiv 2J(\omega) \equiv \frac{2\pi}{\theta} |V_0(\omega)|^2 \quad (4.17.15)$$

با به کار بردن (۱.۱۷.۱۵)، شرط اینکه (۲.۷.۱۵) در تعادل گرمایی صادق باشد، اقتضا می کند که ولتاژ افت و خیزدار دارای چگالی طیفی J_+ به صورتی باشد که

$$\int_0^\infty \frac{J_+(\omega) d\omega}{R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^2} = \frac{kT}{L} \quad (5.17.15)$$

آن را به صورت زیر می نویسیم

$$\frac{1}{R^2} \int_0^\infty \frac{J_+(\omega) d\omega}{1 + (L/\omega R)^2 (\omega^2 - \omega_0^2)^2} = \frac{kT}{L} \quad (6.17.15)$$

که در آن $\omega_0 \equiv (LC)^{-1/2}$ است.

اگر L بسیار بزرگ شود، انتگرالده بیشینه بسیار تیزی را در بسامد $\omega = \omega_0$ نشان می دهد. (یعنی مدار در این صورت بسیار تیز تنظیم شده است.) پس می توان $J_+(\omega) = J_+(\omega_0)$ را از انتگرال بیرون برد. همین طور می توان در انتگرالده، $\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0) \simeq 2\omega_0(\omega - \omega_0)$ نهاد و $L/\omega R$ را با $L/\omega_0 R$ جانشین کرد. در این صورت، انتگرال (۶.۱۷.۱۵) می شود

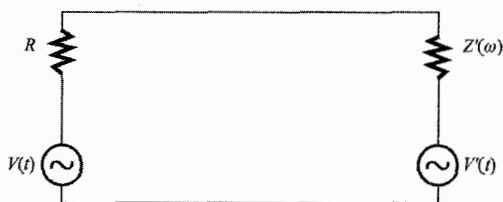
$$\begin{aligned} \frac{J_+(\omega_0)}{R^2} \int_0^\infty \frac{d\omega}{1 + (2L/R)^2 (\omega - \omega_0)^2} &= \frac{J_+(\omega_0)}{R^2} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\eta}{1 + (2L/R)^2 \eta^2} \\ &= \frac{J_+(\omega_0)}{R^2} \left[\pi \left(\frac{R}{2L} \right) \right] \end{aligned}$$

که در آن $\eta \equiv \omega - \omega_0$ قرار داده شده و حدود با خطای ناچیز از $-\infty$ تا $+\infty$ توسعه داده شده است، زیرا انتگرالده برای $\eta \neq 0$ ناچیز است. از آنجا، (۶.۱۷.۱۵) به این نتیجه می انجامد

$$\blacktriangleright \quad J_+(\omega_0) = \frac{2}{\pi} kTR \quad (7.17.15)$$

چون ω_0 می تواند هر بسامدی باشد که با انتخاب درست C به دست آمده، (۷.۱۷.۱۵) قضیه نیکوئیست را بازمی یابیم. همین طور نشان دادیم که با انرژی گرمایی میانگین (۲.۱۷.۱۵) ذخیره شده در یک القاگر سازگار است.

به عنوان مثال دیگر بحث تعادلی، مدار شکل ۲.۱۷.۱۵ را در نظر بگیرید که در تعادل گرمایی در دمای T است. در اینجا، $Z'(\omega) = R'(\omega) + iX'(\omega)$ یک امپدانس دلخواه است با R' ای



شکل ۲.۱۷.۱۵ مقاومت R که به امپدانس $Z'(\omega)$ متصل شده است و هر دو در تعادل گرمایی در دمای T هستند.

مقاومت و راکتانس که عموماً تابع بسامندند. نیروی محرکه الکتریکی گرمایی افت‌وخیزدار وابسته به مقاومت R و امپدانس Z' به ترتیب $V(t)$ و $V'(t)$ نشان داده شده است. در وضعیت تعادل که در شکل ۲.۱۷.۱۵ نمایش داده شده، [توان میانگین \mathcal{P}' جذب‌شده به وسیله امپدانس Z' به سبب نیروی محرکه الکتریکی افت‌وخیزدار $V(t)$ وابسته به R] باید برابر باشد با [توان میانگین \mathcal{P} جذب‌شده توسط R به سبب نیروی محرکه الکتریکی اتفاقی $V'(t)$ وابسته به Z']. از آنجا،

$$\mathcal{P}' = \mathcal{P} \quad (۸.۱۷.۱۵)$$

توجه خود را به گستره باریک میان ω و $\omega + d\omega$ معطوف کنید. تساوی (۸.۱۷.۱۵) باید در هر گستره‌ای معتبر باشد اگر بخواهیم به طور کلی اعتبار داشته باشد*. اما مؤلفه بسامد $V_0(\omega)$ نیروی محرکه الکتریکی $V(t)$ جریان $I_0 = V_0 / (R + Z')$ را در مدار تولید می‌کند؛ در نتیجه، توان میانگین \mathcal{P}' را که Z' جذب می‌کند از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\mathcal{P}' \propto |I_0|^2 R' = \left| \frac{V_0}{R + Z'} \right|^2 R' \quad (۹.۱۷.۱۵)$$

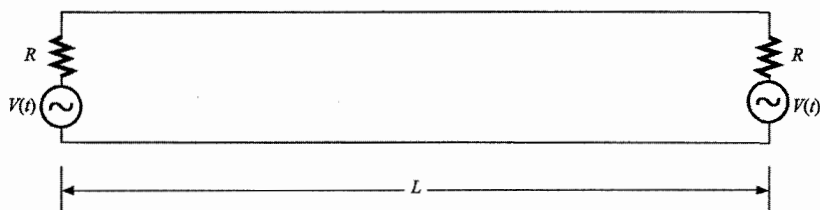
همین‌طور، مؤلفه بسامدی $V'_0(\omega)$ نیروی محرکه الکتریکی $V'(t)$ در مدار جریان $I'_0 = V'_0 / (R + Z')$ را پدید می‌آورد؛ در نتیجه، توان میانگین \mathcal{P} که R جذب می‌کند عبارت است از

$$\mathcal{P} \propto |I'_0|^2 R = \left| \frac{V'_0}{R + Z'} \right|^2 R \quad (۱۰.۱۷.۱۵)$$

با همان ثابت تناسب در (۹.۱۷.۱۵). بنابراین با توجه به (۸.۱۷.۱۵) نتیجه می‌گیریم که

$$|V_0|^2 R' = |V'_0|^2 R$$

* این یک بحث موازنه تفصیلی است. در واقع، می‌توان همیشه تصور کرد که یک صافی مناسب از واکنایی خالص X_f در مدار برای آن وارد شده تا جریانی تنها در این گستره بسامد عبور کند. این واکنایی X_f را می‌توان اضافه شده به واکنایی X' در بخشی که در دنبال می‌آید، در نظر گرفت.



شکل ۳.۱۷.۱۵ یک خط انتقال طولانی به طول L که در هر دو انتها به مقاومت‌های برابر R مساوی با امپدانس مشخصه ختم شده است.

یا

$$J_+(\omega)R'(\omega) = J'_+(\omega)R \quad (۱۱.۱۷.۱۵)$$

که در آن J_+ چگالی طیفی $V(t)$ و J'_+ مربوط به $V'(t)$ است. بدین ترتیب از (۷.۱۷.۱۵) نتیجه می‌گیریم که

$$J'_+(\omega) = \frac{R'(\omega)}{R} \left(\frac{2}{\pi} kTR \right) = \frac{2}{\pi} kTR'(\omega) \quad (۱۲.۱۷.۱۵)$$

این رابطه نشان می‌دهد که چگالی طیف ولتاژ افت‌وخیزدار گرمایی هر امپدانس همیشه به بخش مقاومتی (در بسامد خاص) وابسته است که با قضیه نیکوئیست سازگاری دارد.

سرانجام، بد نیست روش به‌دست آوردن اولیه این قضیه توسط نیکوئیست را، با توجه به اینکه مسئله مقاومت R را می‌توان، به‌عنوان یک مورد یک‌بعدی تابش جسم سیاه در نظر گرفت، ارائه کنیم. تنها کافی است یک خط انتقال یک‌بعدی آرمانی (بدون افت) به طول زیاد L را در نظر بگیریم که در هر دو انتها به مقاومت R ختم می‌شود (شکل ۳.۱۷.۱۵)، در حالی که کل دستگاه در دمای T در تعادل است. خط انتقال خاص چنان اختیار شده که امپدانس مشخصه آن برابر با R باشد. در این صورت هر موج ولتاژی که در طول L گسیل شود توسط R ، کاملاً بدون بازتاب، جذب می‌شود. در این صورت، مقاومت در واقع مانند جسم سیاه یک‌بعدی است. یک موج ولتاژ به صورت $V = V_0 \exp[i(kx - \omega t)]$ در طول خط انتقال با سرعت $c' = \omega/k$ منتشر می‌شود. برای شمردن مدهای ممکن، می‌توان حوزه میان $x = 0$ و $x = L$ را در نظر گرفت و شرط مرزی که در آن $V(L) = V(0)$ را بر امواج منتشرشونده ممکن تحمیل کرد. در این صورت $kL = 2\pi n$ است که در آن n هر عدد صحیح و $\Delta n = (1/2\pi)dk$ چنین مدی در واحد طول خط در گستره بسامد میان ω و $\omega + d\omega$ وجود دارد. انرژی میانگین هر مد توسط (۱.۱۳.۹) چنین داده می‌شود

$$\hbar\omega \ll kT \quad \text{برای} \quad \epsilon(\omega) = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \rightarrow kT \quad (۱۳.۱۷.۱۵)$$

اکنون می‌توانیم به استدلال آشنای موازنهٔ تفصیلی، با برابرنه‌اندن توان جذب‌شده در یک مقاومت (در هر گسترهٔ کوچک بسامد میان ω و $\omega + d\omega$) با توان گسیل‌شده توسط آن، متوسل شویم. چون $(2\pi)^{-1}(d\omega/c')$ مد منتشرشونده در واحد طول در این گسترهٔ بسامد وجود دارد، انرژی میانگین در واحد زمان که بر یک مقاومت در این گسترهٔ بسامد فرود می‌آید عبارت است از

$$\mathcal{P}_i = c' \left(\frac{1}{2\pi} \frac{d\omega}{c'} \right) \epsilon(\omega) = \frac{1}{2\pi} \epsilon(\omega) d\omega \quad (14.17.15)$$

این توانی است که مقاومت جذب کرده است. بنابراین اصل موازنهٔ تفصیلی این توان باید با توان گسیل‌شده از مقاومت در این گسترهٔ بسامد، برابر باشد. اما اگر نیروی محرکهٔ الکتریکی گرمایی تولیدشده توسط یک مقاومت V باشد، این ولتاژ جریان $I = V/2R$ را در این خط برقرار می‌کند. بنابراین توانی که در خط گسیل و توسط مقاومت در انتهای دیگر جذب می‌شود، عبارت است از

$$R\langle I^2 \rangle = R \left\langle \frac{V^2}{4R^2} \right\rangle = \frac{1}{4R} \int_0^\infty J_+(\omega) d\omega$$

یا $(4R)^{-1} J_+ d\omega$ در گسترهٔ بسامد میان ω و $\omega + d\omega$. در این صورت با مساوی قرار دادن آن با $(14.17.15)$ به دست می‌آید

$$\frac{1}{4R} J_+(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi} \epsilon(\omega) d\omega$$

از آنجا

$$J_+(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} R \quad (15.17.15)$$

که نتیجهٔ درست نیکوئیست است اگر تصحیح‌های مکانیک کوانتومی به حساب آورده شود. چون در دمای عادی، تاگستره‌های کاملاً خارج از گسترهٔ میکروموج $\hbar\omega \ll kT$ است، $(15.17.15)$ می‌شود

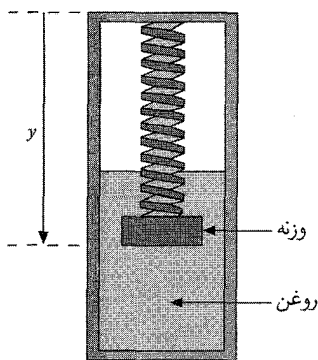
$$J_+(\omega) = \frac{2}{\pi} kTR \quad \text{برای } \hbar\omega \ll kT$$

که با $(6.16.15)$ یا $(7.17.15)$ سازگار است.

بحث کلی فرایندهای برگشت‌ناپذیر

۱۸.۱۵ افت‌وخیزها و رابطه‌های آنساگر

این فصل را با نشان دادن اینکه بحثهای به‌کار رفته در بخش ۷.۱۵ برای مطالعه مسئلهٔ حرکت براونی را می‌توان به سطحی مجردتر گسترش داد، تا به نتیجه‌های کلی با کاربرد بسیار وسیع بینجامد به پایان می‌بریم.



شکل ۱.۱۸.۱۵ یک دستگاه منزوی که در آن وزنه‌ای که از فنری آویخته شده، در روغنی چسبنده غوطه‌ور است.

یک دستگاه ماکروسکوپی منزوی A با n پارامتر $\{y_1, \dots, y_n\}$ را در نظر بگیرید. فرض کنید که مقادیر ممکن هر پارامتر y_i به گستره‌های کوچک به اندازه δy_i تقسیم‌بندی شده‌اند و تعداد حالت‌های در دسترس A را هنگامی که پارامترها در گستره کوچک نزدیک $\{y_1, \dots, y_n\}$ قرار دارند با $\Omega(y_1, \dots, y_n)$ نشان دهید. در این صورت، بنا به تعریف، $S = k \ln \Omega$ آنترپی مربوط به A است. شاید بد نباشد که در این بحث کلی برخی مثال‌های ساده مشخصی را به خاطر آوریم، مانند وضعیتی که در شکل ۱.۱۸.۱۵ آمده است و در آن پارامتر y مکان وزنه را نشان می‌دهد، با مسئله حرکت براونی که y سرعت v ذره را نشان می‌دهد.

در وضعیت تعادل، احتمال آنکه در مجموعه معرف A با پارامترهایی در گستره $\{y_1, \dots, y_n\}$ یافته شود، عبارت است از

$$P(y_1, \dots, y_n) \propto \Omega(y_1, \dots, y_n) = e^{S(y_1, \dots, y_n)/k} \quad (۱.۱۸.۱۵)$$

محتملترین وضعیت آن است که S دارای مقدار بیشینه خود \tilde{S} باشد و این برای مقادیر پارامترهایی $y_i = \tilde{y}_i$ رخ می‌دهد. از آنجا

$$\left[\frac{\partial S}{\partial y_i} \right] = 0 \quad \text{برای کلیه } i\text{ها.} \quad (۲.۱۸.۱۵)$$

که در آن گروه مشتق‌ها را هنگامی که $y_i = \tilde{y}_i$ است برای کلیه i ها نشان می‌دهد. این واقعیت که S دارای بیشینه است، در این صورت با توجه به بسط سری تیلور برای مقادیر کوچک $|y_i - \tilde{y}_i|$ ، ایجاب می‌کند که،

$$S(y_1, \dots, y_n) - S(\tilde{y}_1, \dots, \tilde{y}_n) = \frac{1}{2} \sum_{ik} C_{ik} (y_i - \tilde{y}_i)(y_k - \tilde{y}_k) \quad (۳.۱۸.۱۵)$$

که در آن

$$C_{ik} = C_{ki} \equiv \left[\frac{\partial^2 S}{\partial y_i \partial y_k} \right] \quad (۴.۱۸.۱۵)$$

اکنون فرض کنید بدانیم که یک یا چند پارامتر به صورت متفاوت y_i است. این وضعیت می‌تواند به صورت نتیجه‌ای از دخالت خارجی (مانند چسباندن یک وزنه) به وجود آید، یا در نتیجه افت ذخیره‌های خودبه‌خود دستگاه. اکنون اگر پارامترها آزاد باشند تا خود را تنظیم کنند، A در وضعیتی بسیار نامتحمّل خواهد بود. بنابراین انتظار می‌رود که پارامترهای y_i بر حسب زمان تغییر کنند تا A به محتملترین وضعیت نزدیک شود. علاقه فعلی ما بررسی این مسئله غیر تعادلی مشکلتر و رسیدن به گزاره‌هایی درباره آهنگ تغییر پارامترهاست.

به صورت کاملاً پدیده‌شناختی، می‌توان به صورت زیر استدلال کرد. کمیت‌هایی چون $\dot{y}_i \equiv dy_i/dt$ و $\partial S/\partial y_i$ توابع سریع‌افت‌وخیزکننده بر حسب زمان هستند. بنابراین توجه را به میانگینهای مجموعه آنها معطوف می‌کنیم که توابع کندتغییری از زمان هستند که کمیت‌های به آسانی مشاهده‌پذیر ماکروسکوپی را توصیف می‌کنند. اگر برای کلیه i ها $\overline{\partial S/\partial y_i} = 0$ باشد، دستگاه با توجه به (۲.۱۸.۱۵) در تعادل است؛ در این صورت \tilde{y}_i کلیه پارامترها بی‌تغییر می‌ماند؛ یعنی برای کلیه i ها، $d\tilde{y}_i/dt = 0$ است. از طرف دیگر، هنگامی که همه کمیت‌های $\overline{\partial S/\partial y_i}$ صفر نمی‌شوند، دستگاه در تعادل نیست. در این صورت انتظار داریم که

$$Y_i \equiv \frac{\partial S}{\partial y_i} \quad \text{که در آن} \quad \frac{d\tilde{y}_i}{dt} = f(\bar{Y}_1, \bar{Y}_2, \dots, \bar{Y}_n) \quad (۵.۱۸.۱۵)$$

و f چنان تابعی است که در وضعیت تعادل، که $f = 0$ برای همه i ها داریم $\bar{Y}_i = 0$. اگر وضعیت از تعادل چندان دور نشده باشد، در این صورت کمیت‌های \bar{Y}_i کوچک است و پارامترهای \bar{y}_i بر حسب زمان نسبتاً کند تغییر می‌کنند. در این صورت می‌توان (۵.۱۸.۱۵) را به سری تیلور بسط داد و برای جمله‌های غیر صفر مرتبه پایین، رابطه‌ای خطی بدین صورت به دست آورد

$$\frac{d\tilde{y}_i}{dt} = \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \bar{Y}_j \quad (۶.۱۸.۱۵)$$

که در آن "ضرایب اصطکاک" α_{ij} ثابت هستند. بنابر (۳.۱۸.۱۵)

$$\bar{Y}_j = \frac{\partial \bar{S}}{\partial y_j} = \sum_k C_{jk} (\bar{y}_k - \tilde{y}_k) \quad (۷.۱۸.۱۵)$$

اگر برای همه k ها $\bar{y}_k = \tilde{y}_k$ باشد، "نیروهای محرک" \bar{Y}_j صفر می‌شود؛ در این صورت رابطه (۶.۱۸.۱۵) وضعیت تعادل را که در آن $d\bar{y}_i/dt = 0$ است، به خوبی توصیف می‌کند. در مورد غیر تعادلی کلستر، کمیت‌های \bar{y}_i باید در یک جهت چنان تغییر کنند که آنتروپی افزایش یابد.

اکنون وضعیت را با استدلال‌های آماری تفصیلی مشابه آنچه در بخش ۷.۱۵ در بحث مسئله حرکت براونی به‌کار رفت، بررسی می‌کنیم. اکنون به هر پارامتر y_i می‌توان به صورت یک متغیر کاتوره‌ای نگریست که بر حسب زمان سریعاً افت‌وخیز می‌کند. آهنگ افت‌وخیز آن با $\dot{y}_i \equiv dy_i/dt$ داده می‌شود و می‌تواند با زمان و اهلهشی چون τ^* مشخص شود که معیاری از زمان میان بیشینه‌ها (یا کمینه‌ها)ی تابع \dot{y}_i است. زمان τ^* در حدود زمان و اهلهش لازم برای بازگشت دستگاه به تعادل بعد از یک اغتشاش کوچک ناگهانی دور از تعادل نیز هست. این زمان τ^* در مقیاس ماکروسکوپی بسیار کوتاه است و می‌خواهیم رفتار y_i را در بازه‌های بس بزرگتر از τ^* توصیف کنیم. بنابراین یک فاصله زمانی τ را وارد می‌کنیم که به لحاظ میکروسکوپی بزرگ است، بدین معنی که $\tau \gg \tau^*$ ، اما به لحاظ ماکروسکوپی چنان کوچک است که (برای هر i) میانگین مجموعه‌ای $\langle y_i \rangle \equiv \bar{y}_i$ در طول زمان τ اندکی تغییر می‌کند. در این صورت مجموعه آماری را در نظر می‌گیریم و می‌کشیم تا مشتق زمانی "درشت‌بافت" $\langle y_i \rangle$ ، یعنی این مقدار را به دست آوریم

$$\frac{1}{\tau} \langle y_i(t + \tau) - y_i(t) \rangle = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} \langle \dot{y}_i(t') \rangle dt' \quad (۸.۱۸.۱۵)$$

در تقریب نخست می‌توان فرض کرد که مقدار $\langle \dot{y}_i \rangle$ در زمان t همان است، اگر پارامترهای \bar{y}_j از A با گذشت زمان تغییر نکنند، یعنی اینکه $\langle \dot{y}_i(t) \rangle = 0$ همان‌طور که در وضعیت تعادل چنین است. اما، برای آنکه تقریب مناسب شود، باید این واقعیت را به حساب آورد که وقتی پارامترهای دستگاه بر حسب زمان تغییر می‌کنند، مقادیری را که \dot{y}_i در مجموعه در هر زمان بعدی t' می‌پذیرد به چگونگی تغییر خود پارامترهای y_i در طول زمان بستگی دارد. فرض می‌کنیم که پارامترها در بازه زمانی τ' (با $\tau' > \tau^*$) به مقدار کم از $y_j(t + \tau') = y_j(t) + \Delta y_j(\tau')$ تغییر کند. در این صورت، چون $\tau' > \tau^*$ است، دستگاه A می‌تواند تعادل داخلی را دوباره برقرار سازد تا اینکه باز با احتمال یکسان در هر یک از Ω حالت دست‌یافتنی خود که با این مقادیر جدید پارامترها سازگار است یافته شود. بنابراین، در زمان τ' تعداد حالت‌های در دسترس Ω (یا به طور معادل آنتروپی $S = k \ln \Omega$ دستگاه) به مقدار زیر تغییر می‌کند

$$\Delta S(\tau') \equiv k \ln \Omega[y_1(t + \tau'), y_2(t + \tau'), \dots] - k \ln \Omega[y_1(t), y_2(t), \dots] \quad (۹.۱۸.۱۵)$$

فرض کنید که دستگاه با احتمال W_r در یک پیکربندی r یافته شود وقتی مقدار \dot{y}_i برابر با $(\dot{y}_i)_r$ است. هنگامی که دستگاه در تعادل داخلی است، این احتمال با تعداد حالت‌های دست‌یافتنی دستگاه در این شرایط، متناسب است. بنابراین می‌توان احتمال‌های مربوطه را که دستگاه در همان پیکربندی r در زمان t و زمان $t + \tau'$ یافته شود، با نوشتن رابطه زیر مقایسه کرد

$$\frac{W_r(t + \tau')}{W_r(t)} = \frac{\Omega(t + \tau')}{\Omega(t)} = e^{\Delta S(\tau')/k} \quad (۱۰.۱۸.۱۵)$$

یا

$$W_r(t + \tau') \approx W_r(t) \left[1 + \frac{1}{k} \Delta S(\tau') \right] \quad (۱۱.۱۸.۱۵)$$

که در آن $\Delta S(\tau')$ تغییر آنتروپی دستگاه در زمان τ' است. در این صورت، مقدار میانگین \dot{y}_i در زمان $t' = t + \tau'$ چنین می‌شود

$$\langle \dot{y}_i(t') \rangle = \sum_r W_r(t + \tau') (\dot{y}_i)_r = \left\langle \dot{y}_i \left[1 + \frac{1}{k} \Delta S(\tau') \right] \right\rangle.$$

که در آن آخرین میانگین باید با احتمال اولیه $W_r(t)$ در زمان t حساب شود که در آن وضعیت تعادل را در نظر گرفته‌ایم که $\langle \dot{y}_i \rangle_0 = 0$ باشد. از آنجا،

$$\langle \dot{y}_i(t') \rangle = \frac{1}{k} \langle \dot{y}_i(t') \Delta S(\tau') \rangle. \quad (۱۲.۱۸.۱۵)$$

در اینجا می‌توان ΔS در (۹.۱۸.۱۵) را بسط داد و نوشت

$$\Delta S(\tau') = S[y_1(t + \tau'), \dots] - S[y_1(t), \dots] = \sum_j \frac{\partial S}{\partial y_j} \Delta y_j(\tau') \quad (۱۳.۱۸.۱۵)$$

چون $\tau \gg \tau'$ است، می‌توان نتیجه (۱۲.۱۸.۱۵) را در انتگرالده (۸.۱۸.۱۵) به‌کار برد. در این صورت، محاسبه‌ای مشابه آنچه در بخش ۷.۱۵ انجام شد می‌دهد

$$\begin{aligned} \langle y_i(t + \tau) - y_i(t) \rangle &= \frac{1}{k} \int_t^{t+\tau} \langle \dot{y}_i(t') \Delta S(t' - t) \rangle dt' \\ &= \frac{1}{k} \int_t^{t+\tau} dt' \left\langle \dot{y}_i(t') \sum_j \frac{\partial S}{\partial y_j} \Delta y_j(t' - t) \right\rangle \\ &= \frac{1}{k} \sum_j \int_t^{t+\tau} dt' \left\langle \dot{y}_i(t') Y_j(t) \int_t^{t'} dt'' \dot{y}_j(t'') \right\rangle \\ &\approx \frac{1}{k} \sum_j \bar{Y}_j(t) \int_t^{t+\tau} dt' \int_t^{t'} dt'' \langle \dot{y}_i(t') \dot{y}_j(t'') \rangle. \end{aligned}$$

که در آن $Y_j \equiv \partial S / \partial y_j$ نهاده شده و بر روی این تابع کُندتغییرتر، جداگانه میانگین گرفته‌ایم. در این صورت، با قراردادن $s \equiv t'' - t'$ و به‌کارگیری همان تعویض متغیر در (۶.۸.۱۵)، به‌دست می‌آید

$$\langle y_i(t+\tau) - y_i(t) \rangle = \frac{1}{k} \sum_j \bar{Y}_j \int_{-\tau}^{\circ} ds \int_{t-s}^{t+\tau} dt' K_{ij}(s) = \frac{1}{k} \sum_j \bar{Y}_j \tau \int_{-\infty}^{\circ} ds K_{ij}(s) \quad (۱۴.۱۸.۱۵)$$

که در آن

$$K_{ij}(s) \equiv \langle \dot{y}_i(t) \dot{y}_j(t+s) \rangle_{\circ} = \langle \dot{y}_i(\circ) \dot{y}_j(s) \rangle_{\circ} \quad (۱۵.۱۸.۱۵)$$

”همبستگی متقاطع“ تابعی است که \dot{y}_i و \dot{y}_j را در تعادل مربوط می‌سازد. از آنجا، (۱۴.۱۸.۱۵) بعد از تقسیم بر τ ، مشتق زمانی ”درشت‌بافت“ را به‌دست می‌دهد

$$\blacktriangleright \quad \frac{d\bar{y}_i}{dt} = \sum_j \alpha_{ij} \bar{Y}_j \quad (۱۶.۱۸.۱۵)$$

که در آن

$$\blacktriangleright \quad \alpha_{ij} = \frac{1}{k} \int_{-\infty}^{\circ} ds K_{ij}(s) \quad (۱۷.۱۸.۱۵)$$

معادله (۱۶.۱۸.۱۵) با (۷.۱۸.۱۵) همانند است، اما ضرایب اصطکاک α_{ij} اکنون به‌طور صریح بر حسب تابعهای همبستگی کمیت \dot{y} در وضعیت تعادل داده شده‌اند. معادله (۱۷.۱۸.۱۵) شکل کلی قضیه افت‌وخیز-اتلاف است.

ویژگیهای تقارن این واقعیت که $\langle \dot{y}_i(t) \dot{y}_j(t+s) \rangle_{\circ}$ باید مستقل از مقدار مطلق زمان در وضعیت تعادل باشد، ایجاب می‌کند که این کمیت در تبدیل $t \rightarrow t-s$ بی‌تغییر بماند. بنابراین

$$\langle \dot{y}_i(t) \dot{y}_j(t+s) \rangle_{\circ} = \langle \dot{y}_i(t-s) \dot{y}_j(t) \rangle_{\circ} = \langle \dot{y}_j(t) \dot{y}_i(t-s) \rangle_{\circ}$$

یا

$$K_{ij}(s) = K_{ji}(-s) \quad (۱۸.۱۸.۱۵)$$

بدین ترتیب، استدلال بر مبنای ناوردایی تحت انتقال مبدأ زمان ایجاب نمی‌کند که $K_{ij}(s)$ تابع زوجی از s باشد، مگر آنکه $j = i$.

از طرف دیگر استدلال فیزیکی بر مبنای برگشت زمان به نتایج جالب دیگری می‌انجامد. فرض کنید که علامت زمان از t به $-t$ تغییر کند. در نتیجه، علامت کلیه سرعتها عوض می‌شود؛ علاوه بر آن، اگر هر میدان مغناطیسی خارجی \mathbf{H} وجود داشته باشد، علامت آن نیز عوض می‌شود، زیرا علامت جریانهایی که آن را تولید کرده‌اند نیز تغییر می‌کند. ولی معادله‌های میکروسکوپی حرکت در تعویض علامت زمان ناوردا می‌مانند؛ بنابراین اگر جهت زمان عوض شود، کلیه ذرات تنها در مسیر خود به عقب برمی‌گردند. (این ویژگی "برگشت‌پذیری میکروسکوپی" است که در بخش ۱.۱۵ قبلاً ذکر کردیم.) کمیتهایی را که به وضعیتی مربوطاند که در آن فرض می‌کنیم علامت زمان عوض شده است، با اندیس بالایی صلیب نشان می‌دهیم. در نتیجه، تابعهای همبستگی که افت‌وخیزها را در وضعیت تعادل نشان می‌دهند، باید طوری باشند که

$$\langle \dot{y}_i(\circ) \dot{y}_j(s) \rangle_\circ = \langle \dot{y}_i(\circ) y_j(-s) \rangle_\dagger$$

یا

$$K_{ij}(s) = K_{ij}^\dagger(-s) \quad (۱۹.۱۸.۱۵)$$

که در آن تابعهای همبستگی در طرف راست در شرایط برگشت زمان حساب شده است. از ترکیب این تساوی با نتیجه (۱۸.۱۸.۱۵) به ویژگی تقارن زیر می‌رسیم

$$K_{ij}(s) = K_{ji}^\dagger(s) \quad (۲۰.۱۸.۱۵)$$

یا با توجه به (۱۷.۱۸.۱۵)

$$\blacktriangleright \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji}^\dagger \quad (۲۱.۱۸.۱۵)$$

به‌طور صریحتر، وضعیتی عمومی را در نظر بگیرید که در آن یک میدان خارجی \mathbf{H} وجود دارد. در مورد معمولی که در آن y_j و y_i هر دو جابه‌جایی یا هر دو سرعت است، کمیت $\dot{y}_i \dot{y}_j$ تحت برگشت زمان تغییر علامت نمی‌دهد. در این صورت، (۱۹.۱۸.۱۵) و (۱۸.۱۸.۱۵) ایجاب می‌کند که $K_{ij}(s; \mathbf{H}) = K_{ij}(-s; -\mathbf{H}) = K_{ji}(s; -\mathbf{H})$ باشد و خواهیم داشت

$$\alpha_{ij}(\mathbf{H}) = \alpha_{ji}(-\mathbf{H}) \quad (۲۲.۱۸.۱۵)$$

از طرف دیگر، اگر y_i جابه‌جایی و y_j سرعت باشد، یا برعکس، در این صورت $\dot{y}_i \dot{y}_j$ در برگشت زمان تغییر علامت می‌دهد. از آنجا

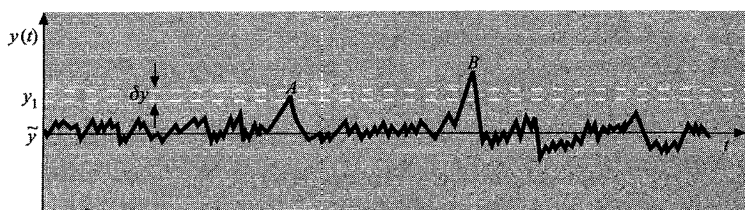
$$K_{ij}(s; \mathbf{H}) = -K_{ij}(-s; -\mathbf{H}) = -K_{ji}(s; -\mathbf{H})$$

و خواهیم داشت

$$\alpha_{ij}(\mathbf{H}) = -\alpha_{ji}(-\mathbf{H}) \quad (23.18.15)$$

رابطه‌های تقارن (۲۱.۱۸.۱۵) (یا به‌طور دقیق‌تر (۲۲.۱۸.۱۵) و (۲۳.۱۸.۱۵)) به "رابطه‌های متقابل آنساگر" معروف‌اند. آنها همراه با معادله (۱۶.۱۸.۱۵) کل مبانی رشتهٔ ترمودینامیک، برگشت‌ناپذیر ماکروسکوپی را تشکیل می‌دهند. بحث این موضوع و کاربردهای آن در پدیده‌هایی چون اثرات ترموالکتریک ما را از این کتاب بسیار دور خواهد کرد. خوانندهٔ علاقه‌مند می‌تواند به مراجع آخر این فصل رجوع کند.

سرانجام، بد نیست خاطر نشان کنیم که برگشت‌پذیری میکروسکوپی با این واقعیت که توصیف ماکروسکوپی کلیهٔ پارامترها همیشه گرایش به تغییری در طول زمان دارد که به مقدار تعادلی نزدیک شود و در نتیجه رفتار برگشت‌ناپذیر از خود نشان دهد، به هیچ‌وجه ناسازگار نیست. متغیر y را در نظر بگیرید که افت‌وخیزهای آن در وضعیت تعادل به صورت طرح‌وار در شکل ۲.۱۸.۱۵ آمده است. برای سادگی فرض می‌کنیم که هیچ میدان مغناطیسی وجود ندارد و y کمیتی چون جابه‌جایی است که در برگشت زمان ناورداست. اگر از زمانی چون $t = t_0$ شروع کنیم و به آینده در زمانهای $t_0 + s$ که در آن $s > 0$ است بنگریم، یا به گذشته در زمانهای $t_0 - s$ که در آن $s > 0$ است، در این صورت وضعیت کاملاً غیر قابل تمیز است. یا با بیان گویاتر، فرض کنید که یک فیلم سینمایی از متغیر افت‌وخیزدار y گرفته شود. در این صورت، یک تماشاگری که فیلم را از طریق پروژکتور تماشا می‌کند، نمی‌تواند تمیز دهد که فیلم در پروژکتور به جلو حرکت می‌کند یا به عقب. این مطلب برگشت‌پذیری میکروسکوپی فرایندهای مورد نظر را به صورت محسوس نشان می‌دهد. از طرف دیگر، فرض کنید می‌دانیم که پارامتر در گسترهٔ کوچک میان y_1 و $y_1 + \delta y$ قرار دارد که در آن y_1 با مقدار میانگین \bar{y} که y پیرامون آن افت‌وخیز می‌کند، به صورت قابل ملاحظه‌ای متفاوت است. در این صورت y باید نزدیک یکی از چند بیشینه مانند A قرار گیرد که متعلق به چنان افت‌وخیزهای



شکل ۲.۱۸.۱۵ نموداری که وابستگی زمانی یک پارامتر $y(t)$ افت‌وخیزکننده در تعادل را نمایش می‌دهد.

بزرگ نامحتمل است که y به مقداری نزدیک y_1 برسد (شکل ۱۵.۱۸.۲). ولی در این صورت، y که به بیشینه‌ای مثل A نزدیک است، با پیشرفت زمان کاهش می‌یابد. (در واقع، اگر در زمان به عقب می‌رفتیم نیز کاهش می‌یافت.) وضعیت هنگامی که y دارای مقداری نزدیک y_1 است و هنوز افزایش می‌یابد متناظر با بیشینه‌ای چون B خواهد بود که حتی بزرگتر از A است؛ در طرف صعودی قله، y در واقع افزایش می‌یابد. اما وقوع قله‌ای به بزرگی B از وقوع غیرمحتمل قله‌ای به بزرگی A ، به مراقب کمتر محتمل است. بنابراین، اگر بدانیم که y به بزرگی y_1 است، می‌توان نتیجه گرفت که در عمل همیشه کاهش خواهد یافت و از آنجا نزدیکتر به \tilde{y} می‌گراید.

با این همه، آیا استدلال قبلی با این واقعیت که y باید در حلهٔ نخست افزایش یابد تا در نتیجه افت‌وخیزهای خودبه‌خود به مقداری به بزرگی y_1 برسد، مغایر نیست؟ پاسخ آن است که تناقضی وجود ندارد زیرا اگر $|y_1 - \tilde{y}|$ بر فرض قابل ملاحظه باشد، مدت غیر قابل تصویری طول خواهد کشید تا افت‌وخیزی بدین بزرگی رخ دهد. یعنی وقوع خودبه‌خودی قله‌هایی به این بزرگی به‌طور خارق‌العاده واقعه‌ای نادر است اگر $|y_1 - \tilde{y}|$ کوچک نباشد. در واقع در این مورد، تنها امید عملی برای مشاهده آنچه که در هنگام نزدیک شدن به y_1 روی می‌دهد، برون آن به این مقدار با دخالت عامل خارجی است. در این صورت اگر قید خارجی برداشته شود، وضعیت درست همانی خواهد بود که اگر y در نتیجه افت‌وخیزهای خودبه‌خودی قبلی به مقدار y_1 می‌رسید و y عملاً همیشه به طرف \tilde{y} کاهش می‌یابد.

پیشنهاد برای مطالعهٔ بیشتر

پدیده‌های افت و خیز

- C. Kittel: "Elementary Statistical Physics," secs. 25-32, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.
- R. Becker: "Theorie der Wärme," chap. 6, Springer-Verlag, Berlin, 1955.
- D. K. C. MacDonald: "Noise and Fluctuations: An Introduction," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
- M. Wax (ed.): "Selected Papers on Noise and Stochastic Processes," Dover Publications, New York, 1954. (See particularly the paper of S. Chandrasekhar, reprinted from *Rev. Mod. Physics*, vol. 15, pp. 1-89 (1943), which gives an extensive discussion of Brownian-motion problems.)
- C. W. McCombie: Fluctuation Theory in Physical Measurements, *Reports on Progress in Physics*, vol. 16, pp. 266-320 (1953).

نظریه افت و خیز در فیزیک کاربردی

- A. van der Ziel: "Noise," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1954.
- J. J. Freeman: "Principles of Noise," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.
- W. N. Davenport and W. L. Root: "Random Signals and Noise," McGraw-Hill Book Company, New York, 1958.

- H. B. Callen and T. A. Welton: Irreversibility and Generalized Noise, *Phys. Rev.*, vol. 83, p. 34 (1951); also J. L. Jackson, *Phys. Rev.*, vol. 87, p. 471 (1952).
- H. B. Callen: "The Fluctuation-dissipation Théorem and Irreversible Thermodynamics," in D. Ter Haar (ed.): "Fluctuations, Relaxation, and Resonance in Magnetic Systems," pp. 15-22, Oliver and Boyd, London, 1962.

ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر

- C. Kittel: "Elementary Statistical Physics," secs. 33-35, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.
- R. Becker: "Theorie der Wärme," chap. 6, Springer-Verlag, Berlin, 1955.
- J. F. Lee, F. W. Sears, D. L. Turcotte: "Statistical Thermodynamics," chap. 15, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963.
- S. R. DeGroot: "Thermodynamics of Irreversible Processes," Interscience Publishers, New York, 1951.

مسائل

۱.۱۵ کراهی به شعاع a با سرعت یکنواخت v در شارهای با چسبندگی η حرکت می‌کند. نیروی ترمزی اصطکاکی f که در این صورت بر روی کره عمل می‌کند باید تابعی از a ، v و η باشد. (این نیرو نمی‌تواند به چگالی شاره بستگی داشته باشد زیرا ویژگیهای لختی شاره در بودن شتاب پیامدی ندارد.) با بهره‌گیری از استدلالهای بر مبنای تحلیل ابعادی بستگی نیروی اصطکاکی f (بجز یک ضریب تناسب)، نشان دهید که نتیجه با قانون استوکس (۲.۶.۱۵) سازگار است.

۲.۱۵ دلبیو. پوسپیزیل (Ann. Physik, vol. 83, p. 735 (1927)) حرکت براونی ذرات دوده به شعاع $10^{-2} \text{ cm} \times 10^4 \text{ r}^\circ$ را مشاهده کرد. ذرات در یک محلول آب گلیسیرین دارای چسبندگی $2778 \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ در دمای آزمایشگاه 18.8° C غوطه‌ور بودند. میانگین مربعی مؤلفه x جابه‌جایی مشاهده‌شده در بازه زمانی ۱۰ ثانیه، $\overline{x^2} = 3.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ بود. با به‌کارگیری این داده‌ها و معلوم بودن ثابت گازها، عدد آووگادرو را محاسبه کنید.

۳.۱۵ دستگاهی از ذرات را (که هر یک دارای بار e است) در نظر بگیرید که در حجم محدودی محصورند. ذرات می‌توانند برای مثال یونهای در یک گاز یا یونهای در یک جامد مانند NaCl باشد. ذرات در تعادل گرمایی در دمای T در حضور یک میدان الکتریکی \mathcal{E} در جهت z است. (الف) تعداد میانگین ذرات در واحد حجم در محل z را با $n(z)$ نشان دهید. نتایج مکانیک آماری تعادل را برای ارتباط دادن $n(z)$ به $n(z + dz)$ به‌کار ببرید.

(ب) فرض کنید که ذرات می‌توانند با ضریب پخش D مشخص شوند. با به‌کار بردن تعریف این ضریب، شار J_D (تعداد ذراتی که واحد زمان از واحد سطح در جهت z می‌گذرند) را به سبب گرادیان غلظت حساب‌شده در بخش (الف)، بیابید.

(ج) فرض کنید که ذرات با تحرک μ که سرعت سوق آنها را به میدان اعمال‌شده \mathcal{E} مربوط می‌سازد، نیز مشخص شده‌اند. شار ذرات J_μ حاصل از سرعت سوق حاصل از میدان \mathcal{E} را بیابید.

(د) با به‌کار بردن این واقعیت که در تعادل شار خالص $J_D + J_\mu$ ذرات باید صفر شود، رابطه‌ای میان D و μ بیابید، نتیجه‌ای که بدین ترتیب به دست می‌آید راه کلی به دست آوردن رابطه‌ی اینشتین (۱۴.۶.۱۵) را تشکیل می‌دهد.

۴.۱۵ معادله‌ی لانژون را در نظر بگیرید،

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + \frac{1}{m} F'(t) \quad (۱)$$

که در آن نخستین جمله‌ی طرف راست عبارتی پدیده‌شناختی برای بخش‌کندتغییر نیروی برهم‌کنش است که بخش با افت‌وخیز سریع آن با $F'(t)$ نشان داده می‌شود. اگر F' را نادیده بگیریم، جواب معادله‌ی حاصل $v = u \exp(-\gamma t)$ است که در آن u یک ثابت است. در حالت کلی که $F' \neq 0$ است، جوابی به همان صورت با $u = u(t)$ را در نظر بگیرید و نشان دهید که حل معادله‌ی لانژون برای سرعت در زمان t نتیجه‌ی زیر را به دست می‌دهد

$$v = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} F'(t') dt' \quad (۲)$$

که در آن $v_0 \equiv v(0)$ است.

۵.۱۵ برای بهره‌گیری از این واقعیت که زمان همبستگی τ^* نیروی افت‌وخیزکننده F' بسیار کوتاه است، زمان τ را چنان در نظر بگیرید که $\tau \gg \tau^*$ ، ولی به لحاظ ماکروسکوپی بسیار کوتاه، بدین معنی که $\tau \ll \gamma^{-1}$. در این صورت نیروی F' در بازه‌های متوالی τ همبسته نیست (کلیه‌ی همبستگی‌های به سبب نیروی برهم‌کنش‌کندتغییر قبلاً به صراحت در جمله‌ی $-\gamma v$ از معادله‌ی لانژون جذب شده‌اند). با تقسیم بازه‌ی زمانی t به N بازه‌ی متوالی τ به گونه‌ای که $t = N\tau$ باشد، نشان دهید که جواب معادله‌ی لانژون مسئله‌ی قبل را می‌توان بدین صورت نوشت

$$v - v_0 e^{-\gamma t} = Y \equiv \sum_{k=0}^{N-1} y_k \quad (۱)$$

که در آن

$$y_k \equiv e^{-\gamma t} e^{\gamma \tau k} G_k = e^{-\gamma \tau (N-k)} G_k \quad (۲)$$

و

$$G_k \equiv \frac{1}{m} \int_0^\tau F'(k\tau + s) ds \quad (۳)$$

چون $\tau \gg \tau^*$ است، خواص آماری G_k در هر بازه به طول τ یکسان است. علاوه بر آن، کمیت‌های y_k (یا G_k) به‌طور آماری مستقل از یکدیگرند.

۶.۱۵ نشان دهید که نتایج مسئله قبل را می‌توان مستقیماً از معادله لاتژون (۱) مسئله ۴.۱۵ نیز با انتگرال‌گیری از آن در روی بازه کوچک τ به‌دست آورد تا سرعت v_k را در لحظه $k\tau$ به سرعت v_{k-1} در لحظه $(k-1)\tau$ مرتبط سازد. در این صورت، به‌کار بردن متوالی این نتیجه امکان می‌دهد که v_N به v_0 مرتبط شود.

۷.۱۵ نتایج مسئله ۵.۱۵ را برای مرتبط ساختن \bar{Y} به \bar{G} ، میانگین مجموعه‌ای G_k که مستقل از k است، به‌کار ببرید. نشان دهید که $\bar{G} = 0$ که از ویژگی $\bar{F}' = 0$ انتظار می‌رود، با مقدار تعادل $\bar{v} = 0$ که باید هنگامی حاصل شود که $t \rightarrow \infty$ سازگار است.

۸.۱۵ نتایج مسئله ۵.۱۵ را برای ارتباط دادن \bar{Y}^2 به \bar{G}^2 در همهٔ زمانها به‌کار ببرید. نشان دهید که در این صورت \bar{G}^2 را می‌توان تعیین کرد، زیرا می‌دانیم هنگامی که $t \rightarrow \infty$ ، سرعت باید توسط توزیع ماکسول تعادل به‌دست آید و در نتیجه $\frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}m\bar{v}^2$ است. از آنجا مقدار صریح \bar{G}^2 را بیابید. همین‌طور عبارت صریحی که در همهٔ زمانها معتبر باشد، برای \bar{Y}^2 بیابید.

۹.۱۵ قضیهٔ حد مرکزی به‌صورت کلی (مسئله ۲۷.۱) را می‌توان برای معادله (۱) از مسئله ۵.۱۵ به‌کار برد تا برای N بزرگ توزیع احتمال $Y = \sum y_k$ به‌دست آید، زیرا این کمیت جمع متغیرهای به‌لحاظ آماری مستقل است. با ترکیب این نتیجه با مقدار \bar{Y}^2 که در مسئله ۸.۱۵ به‌دست آمد، احتمال $P(v, t | v_0) dv$ را برای سرعت v بعد از هر بازهٔ زمانی t بیابید. نشان دهید نتیجه‌هایی که بدین ترتیب می‌آید با جواب (۸.۱۲.۱۵) معادلهٔ فوکر-پلانک سازگار است.

۱۰.۱۵ \bar{G}^2 را بر حسب تابع همبستگی $K(s) = \langle F'(t)F'(t+s) \rangle$ نیروی کاتوره‌ای بیان کنید و با بهره‌گیری از نتیجهٔ مسئله ۸.۱۵ قضیهٔ افت‌وخیز-اتلاف را به‌دست آورید که ثابت اصطکاک را به $K(s)$ مربوط می‌سازد.

۱۱.۱۵ از معادلهٔ لاتژون (۱) مسئله ۴.۱۵ مستقیماً بر روی بازهٔ کوتاه τ انتگرال‌گیری کنید تا $\Delta v \equiv v(\tau) - v_0$ را بیابید.

(الف) این نتیجه را به‌کار ببرید تا $\overline{\Delta v}$ و $\overline{(\Delta v)^2}$ را بر حسب \bar{G} و \bar{G}^2 به‌دست آورید. نشان دهید که این گشتاورها با τ متناسب است و مقدار صریح آنها را، با به‌کار بردن نتیجهٔ مسئله‌های ۷.۱۵ و ۸.۱۵ بیابید.

(ب) $\overline{(\Delta v)^2}$ و $\overline{(\Delta v)^4}$ را بر حسب گشتاورهای G بیان کنید؛ نشان دهید که این کمیتها با τ^2 متناسب‌اند.

(ج) عبارت صریحی را برای $\overline{(\Delta v)^4}$ بیابید.

۱۲.۱۵ جواب (۲) از مسئله ۴.۱۵ را به‌کار برید تا تابع همبستگی سرعت $\langle v(t)v(0) \rangle$ را بیابید. نتیجه را بر حسب T, m, γ و t بیان کنید.

۱۳.۱۵ جواب (۲) از مسئله ۴.۱۵ را به‌کار برید تا $\overline{v^2(t)}$ را برای هر زمان $t \gg \tau^*$ مستقیماً حساب کنید، بدون تقسیم‌بندی صریح گستره انتگرال‌گیری انتگرال به بازه‌های گسسته، چنانکه در مسئله ۵.۱۵ انجام شد. این واقعیت را که $\tau^* \ll \gamma^{-1}$ است به‌کار برید تا نتیجه بگیرد تابع همبستگی $\langle F'(0)F'(s) \rangle$ تنها هنگامی قابل ملاحظه است که $1 \ll \gamma s$ باشد. نشان دهید نتیجه‌ای که بدین ترتیب به‌دست می‌آید با نتیجه قبلی، سازگار است. نشان دهید که این نتیجه فوراً به قضیه کلی افت‌وخیز-اتلاف (۸.۸.۱۵) می‌انجامد اگر از این شرط استفاده کنیم که در وضعیت نهایی، که $t \rightarrow \infty$ ، $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}kT$ است.

۱۴.۱۵ معادله لانژون (۱) از مسئله ۴.۱۵ را در نظر بگیرید.

(الف) F' و v را بر حسب انتگرال‌های فوریه بنویسید و نشان دهید که رابطه ضرایب فوریه آن باید چگونه باشد تا از معادله لانژون پیروی کند. چگالی طیف سرعت را بر حسب چگالی طیف نیروی $F'(t)$ بیان کنید.

(ب) رابطه‌های واینر-کینچین را به‌کار برید تا چگالی طیف سرعت را از تابع همبستگی شناخته‌شده (۹.۱۰.۱۵) این کمیت بیابید.

(ج) با ترکیب نتایج قبلی این مسئله، عبارت صریحی برای چگالی طیف نیروی F' بر حسب γ بیابید. این راه دیگر به‌دست آوردن قضیه نیکوئیست است.

پیوستها

الف. ۱. مرور جمعهای مقدماتی

اگر $f(x)$ تابعی یک متغیری از x باشد که می‌تواند مقادیر منفصل x_1, x_2, \dots, x_m را بپذیرد، در این صورت جمع

$$f(x_1) + f(x_2) + \dots + f(x_m) \equiv \sum_{i=1}^m f(x_i) \quad (\text{الف. ۱.۱})$$

بنابر قرارداد با نمادگذاری فشرده‌ی طرف راست کوتاه می‌شود. ویژگی بخشی جمع امکان می‌دهد تا جمله‌های جمع را با روش مناسبی تغییر ترتیب داد؛ مثلاً

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_i y_j = \left(\sum_{i=1}^m x_i \right) \left(\sum_{j=1}^n y_j \right) \quad (\text{الف. ۲.۱})$$

در اینجا طرف راست ابتدا با جمع‌زدن بر روی کلیه مقادیر y برای یک مقدار مفروض x و سپس با جمع‌زدن حاصلضربهای حاصل بر روی کلیه مقادیر x به دست می‌آید. مجموعی که اغلب پیش می‌آید، "چندجمله‌ای هندسی" است،

$$S \equiv a + af + af^2 + \dots + af^n \quad (\text{الف. ۳.۱})$$

که در آن هر جمله از جمله قبل با ضرب کردن در f به دست می‌آید. این عامل f ممکن است حقیقی یا مختلط باشد. برای ارزیابی مجموع (الف. ۳.۱)، هر دو طرف را در f ضرب می‌کنیم تا

به دست آید،

$$fS = af + af^2 + \dots + af^n + af^{n+1} \quad (\text{الف. ۴.۱})$$

با کم کردن (الف. ۴.۱) از (الف. ۳.۱)، به دست می آوریم

$$(1 - f)S = a - af^{n+1}$$

در نتیجه

$$S = a \frac{1 - f^{n+1}}{1 - f} \quad (\text{الف. ۵.۱})$$

اگر $|f| < 1$ باشد و چند جمله ای هندسی (الف. ۳.۱) بی نهایت باشد، به گونه ای که $n \rightarrow \infty$ سری همگراست. در واقع، در این مورد $f^{n+1} \rightarrow 0$ به گونه ای که برای $n \rightarrow \infty$

$$S = \frac{a}{1 - f} \quad (\text{الف. ۶.۱})$$

الف. ۲. ارزیابی انتگرال $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$ انتگرال نامعین $\int e^{-x^2} dx$ را نمی توان بر حسب توابع مقدماتی ارزیابی کرد. انتگرال معین مورد نظر را با I نشان دهید

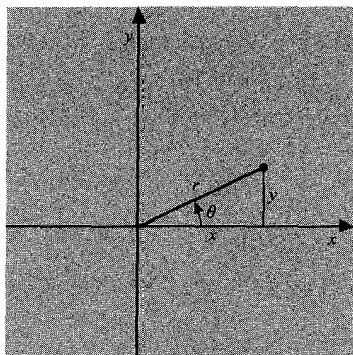
$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \quad (\text{الف. ۱.۲})$$

ترفند زیرکانه زیر از خواص تابع نمایی برای ارزیابی I بهره می گیرد. همین طور می توان (الف. ۱.۲) را بر حسب متغیر انتگرال گیری متفاوتی نیز نوشت،

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \quad (\text{الف. ۲.۲})$$

در این صورت با ضرب (الف. ۱.۲) و (الف. ۲.۲) خواهیم داشت

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} e^{-y^2} dx dy \end{aligned}$$



شکل الف.۳.۲ ارزیابی انتگرال (الف.۳.۲) بر حسب مختصات قطبی.

یا

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy \quad (\text{الف.۳.۲})$$

این انتگرالی است که بر روی صفحه کامل xy گسترش یافته است.

انتگرال را در این صفحه بر حسب مختصات قطبی r و θ بیان می‌کنیم. در این صورت به سادگی داریم، $x^2 + y^2 = r^2$ و جزء سطح در این مختصات با $(r dr d\theta)$ داده می‌شود. برای آنکه کل صفحه را بپوشانیم، متغیرهای r و θ باید در گستره $0 < \theta < 2\pi$ و $0 < r < \infty$ تغییر کنند. بنابراین (الف.۳.۲) می‌شود،

$$I^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr d\theta = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr \quad (\text{الف.۴.۲})$$

انتگرال‌گیری بر حسب θ را می‌توان فوراً انجام داد. ولی عامل r در انتگرالده، ارزیابی آخرین انتگرال را کم‌اهمیت می‌کند. از آنجا،

$$I^2 = 2\pi \int_0^{\infty} \left(-\frac{1}{2}\right) d(e^{-r^2}) = -\pi[e^{-r^2}]_0^{\infty} = -\pi(0 - 1) = \pi$$

یا

$$I = \sqrt{\pi}$$

بنابراین

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \quad (\text{الف.۵.۲})$$



توجه کنید که چون e^{-x^2} یک تابع زوج است (یعنی، مقدار آن برای x و $-x$ برابر است)،

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx$$

از آنجا

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \quad (\text{الف. ۲.۶})$$

الف. ۳. ارزیابی انتگرال $\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx$

برای $n = 0$ ، ارزیابی ساده است

$$\int_0^{\infty} e^{-x} dx = -[e^{-x}]_0^{\infty} = -[0 - 1] = 1 \quad (\text{الف. ۱.۳})$$

به طور کلیتر، انتگرال را می‌توان به صورت جزء به جزء ساده کرد. از آنجا برای $n > 0$

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx &= - \int_0^{\infty} x^n d(e^{-x}) \\ &= -[x^n e^{-x}]_0^{\infty} + n \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx \end{aligned}$$

چون جمله اول طرف راست در هر دو حد صفر می‌شود، این رابطه بازگشتی به دست می‌آید

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx = n \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-1} dx \quad (\text{الف. ۲.۳})$$

اگر n یک عدد درست مثبت باشد، می‌توان معادله (الف. ۲.۳) را به دفعات به کار برد تا به دست آید

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx = n(n-1)(n-2) \dots (2)(1)$$

یا

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx = n! \quad (\text{الف. ۳.۳})$$

درواقع اگر n عدد درست هم نباشد و $n > -1$ ، انتگرال خوش تعریف است. به طور کلی،
 "تابع گاما" با این رابطه تعریف می‌شود

$$\Gamma(n) \equiv \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-1} dx \quad (\text{الف. ۴.۳})$$

با توجه به (الف.۳.۳)، اگر n یک عدد مثبت درست باشد،

$$\Gamma(n) = (n - 1)! \quad (\text{الف.۳.۵})$$

معادله (الف.۳.۲) این رابطه کلی را ایجاب می‌کند

$$\Gamma(n) = (n - 1)\Gamma(n - 1) \quad (\text{الف.۳.۶})$$

از (الف.۳.۱) نتیجه می‌شود که

$$\Gamma(1) = 1 \quad (\text{الف.۳.۷})$$

همین‌طور توجه کنید که

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\frac{1}{2}} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy$$

که در آن $x = y^2$ نهاده‌ایم. از آنجا، (الف.۳.۶) می‌انجامد به،

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad (\text{الف.۳.۸})$$

الف.۴. ارزیابی انتگرالهای به صورت $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^n} x^n dx$ برای $n \geq 0$ می‌گذاریم

$$I(n) \equiv \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^n} x^n dx \quad (\text{الف.۴.۱})$$

، هر جا که $n \geq 0$ باشد.

با قراردادن $x \equiv \alpha^{-\frac{1}{n}} y$ متوجه می‌شویم که برای $n = 0$

$$I(0) = \alpha^{-\frac{1}{n}} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-\frac{1}{n}} \quad (\text{الف.۴.۲})$$

که در آن از (الف.۳.۶) استفاده کرده‌ایم، همین‌طور برای $n = 1$

$$I(1) = \alpha^{-1} \int_0^{\infty} e^{-y^2} y dy = \alpha^{-1} \left[-\frac{1}{2} e^{-y^2}\right]_0^{\infty} = \frac{1}{2} \alpha^{-1} \quad (\text{الف.۴.۳})$$

همه انتگرالهای $I(n)$ با مقادیر درست $n > 1$ را در این صورت می‌توان، با مشتق‌گیری نسبت به α که به‌عنوان یک پارامتر در نظر گرفته شده، به انتگرالهای $I(1)$ یا $I(0)$ تبدیل کرد. در واقع، می‌توان (الف.۱.۴) را بدین صورت نوشت

$$I(n) = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^{n-2} dx \right) = -\frac{\partial I(n-2)}{\partial \alpha} \quad (\text{الف.۴.۴})$$

که رابطه‌ای بازگشتی را به‌دست می‌دهد که می‌تواند تا آنجا که لازم است، به‌کار رود. برای مثال

$$I(2) = -\frac{\partial I(0)}{\partial \alpha} = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\partial}{\partial \alpha} (\alpha^{-\frac{1}{2}}) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-\frac{3}{2}}$$

به گونه‌ای دیگر می‌توان در (الف.۱.۴)، $x = (u/\alpha)^{\frac{1}{2}}$ نهاد. در این صورت $dx = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{1}{2}} u^{-\frac{1}{2}} du$ است و انتگرال به‌صورت زیر درمی‌آید

$$I(n) = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{1}{2}(n+1)} \int_0^{\infty} e^{-u} u^{\frac{1}{2}(n+1)} du$$

در این صورت، به موجب تعریف (الف.۳.۴)، تابع Γ ، می‌توان انتگرال را چنین نوشت

$$\blacktriangleright \quad I(n) \equiv \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \alpha^{-(n+1)/2} \quad (\text{الف.۵.۴})$$

با به‌کار بردن ویژگی (الف.۶.۳) تابع Γ و مقدارهای $\Gamma(0)$ و $\Gamma(\frac{1}{2})$ که با (الف.۷.۳) و (الف.۸.۳) داده شده‌اند، می‌توان (الف.۵.۴) را به‌کار برد تا جدول انتگرالی تشکیل داد. از آنجا، به‌طور صریح به‌دست می‌آید

$$I(0) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{1}{2}}$$

$$I(1) = \frac{1}{2} \alpha^{-1}$$

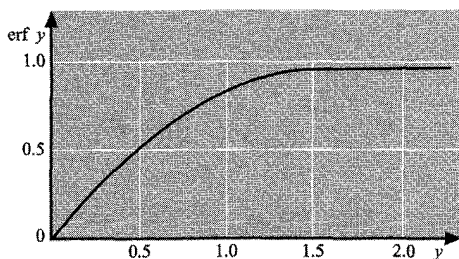
$$I(2) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\pi} \right) \alpha^{-\frac{3}{2}} = \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{3}{2}}$$

(الف.۶.۴)

$$I(3) = \frac{1}{2} (1) \alpha^{-2} = \frac{1}{2} \alpha^{-2}$$

$$I(4) = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \times \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \right) \alpha^{-\frac{5}{2}} = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{5}{2}}$$

$$I(5) = \frac{1}{2} (2 \times 1) \alpha^{-3} = \alpha^{-3}$$

شکل الف.۱.۵ تابع خطای y erf.

الف.۵ تابع خطا

انتگرال $\int e^{-x^2} dx$ را نمی‌توان بر حسب توابع مقدماتی برآورد کرد، هرچند در پیوست الف.۲ دیدیم که انتگرال معین میان 0 و ∞ دارای مقدار ساده‌ی زیر است

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (\text{الف.۱.۵})$$

چون اغلب به این انتگرال نامعین برمی‌خوریم، بد نیست که تابع y زیر را تعریف کنیم

$$\text{erf } y \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx \quad (\text{الف.۲.۵})$$

که "تابع خطا" نامیده می‌شود. انتگرال را می‌توان به‌طور عددی برای مقادیر گوناگون y ارزیابی کرد که در کتابهای مختلف* جدول‌بندی شده است. بنا بر تعریف (الف.۲.۵) آن، $\text{erf } y$ یک تابع صعودی یکنوا از y است، زیرا انتگرالده در انتگرال (الف.۲.۵) مثبت است. آشکارا، $\text{erf } 0 = 0$ است. عامل جلوی انتگرال (الف.۲.۵) طوری انتخاب شده است تا به موجب (الف.۱.۵)، $\text{erf } y \rightarrow 1$ هنگامی که $y \rightarrow \infty$. رفتار y erf در شکل الف.۱.۵ نشان داده شده است.

بسط به سری انتگرالده در (الف.۲.۵) را می‌توان به یک سری توان که در گستره انتگرال‌گیری همگراست، بسط داد. از آنجا،

$$\text{erf } y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \left(1 - x^2 + \frac{1}{2}x^4 - \dots \right) dx$$

* برای مثال، نگاه کنید به:

یا

$$\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(y - \frac{1}{3}y^3 + \frac{1}{10}y^5 - \dots \right) \quad (3.5.الف)$$

این عبارت هنگامی مفید است که y به اندازه کافی کوچک باشد که سری به سرعت همگرا شود. در حد دیگر هنگامی که $y \gg 1$ است، مناسبتر است تا (الف.۲.۵) بدین صورت نوشته شود

$$\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx - \int_y^{\infty} e^{-x^2} dx \right) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} e^{-x^2} dx$$

که در آن آخرین انتگرال نسبت به ۱ کوچک است. می توان آن را به صورت یک سری مجانبی بر حسب y^{-1} توسط انتگرالهای جزء به جزء متوالی، بیان کرد.

$$\begin{aligned} \int_y^{\infty} e^{-x^2} dx &= -\frac{1}{2} \int_y^{\infty} \frac{1}{x} d(e^{-x^2}) = -\frac{1}{2} \left[\frac{e^{-x^2}}{x} \right]_y^{\infty} - \frac{1}{2} \int_y^{\infty} \frac{1}{x^2} e^{-x^2} dx \\ &= \frac{1}{2} \frac{e^{-y^2}}{y} + \frac{1}{2} \int_y^{\infty} \frac{1}{x^2} d(e^{-x^2}) \\ &= \frac{1}{2} \frac{e^{-y^2}}{y} - \frac{1}{4} \frac{e^{-y^2}}{y^2} - \dots \end{aligned}$$

از آنجا، برای $y \gg 1$

$$\operatorname{erf} y = 1 - \frac{e^{-y^2}}{\sqrt{\pi}y} \left(1 - \frac{1}{2y^2} + \dots \right) \quad (4.5.الف)$$

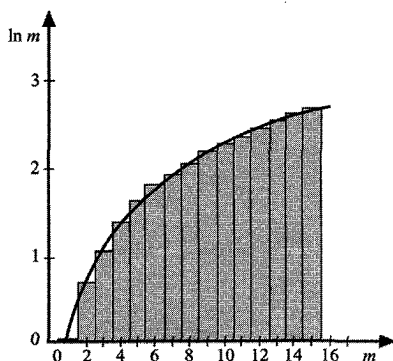
الف.۶ فرمول استرلینگ

محاسبه $n!$ برای مقادیر بزرگ n بسیار دشوار می شود. می خواهیم فرمولی تقریبی را بیابیم که به وسیله آن بتوان n را در حدی که n بزرگ است، حساب کرد. به دست آوردن یک تقریب مناسب وقتی که n بسیار بزرگ شود، ساده است بنابر تعریف آن

$$n! \equiv 1 \times 2 \times 3 \times \dots \times (n-1) \times n$$

از آنجا

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n = \sum_{m=1}^n \ln m \quad (1.6.الف)$$



شکل الف.۱.۶ رفتار $\ln n$ به صورت تابعی از n .

می‌توان این جمع را (که با مساحت زیرپله‌های شکل الف.۱.۶ داده می‌شود) با یک انتگرال (مساحت زیر منحنی پیوسته شکل الف.۱.۶) تقریب زد. این جانشین‌کردن با یک انتگرال در گستره‌ای که m بزرگ باشد فوق‌العاده مفید است، زیرا در این صورت $\ln m$ هنگامی که m به اندازه یک واحد افزایش می‌یابد، تنها به مقدار اندکی تغییر می‌کند. با این تقریب، (الف.۱.۶) می‌شود،

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln x \, dx = [x \ln x - x]_1^n$$

یا

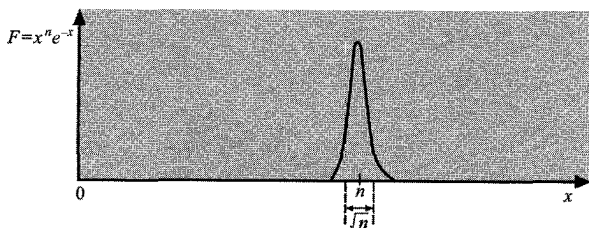
$$\ln n! \approx n \ln n - n \quad (\text{الف.۲.۶})$$

زیرا حد پایین هنگامی که $n \gg 1$ ، ناچیز می‌شود.

در بیشتر کاربردهای مکانیک آماری اعداد مورد نظر چنان بزرگ‌اند که (الف.۲.۶) تقریب مناسبی است. با این همه، به آسانی می‌توان تقریب بهتری را با روشی که کاربرد عام دارد، به دست آورد. برای شروع ما به یک عبارت تحلیلی مناسب برای $n!$ نیاز داریم. فرمول انتگرال (الف.۳.۳) این عبارت مناسب را فراهم می‌سازد، یعنی،

$$n! = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} \, dx \quad (\text{الف.۳.۶})$$

انتگرالده $F \equiv x^n e^{-x}$ را هنگامی که n بزرگ است، در نظر بگیرد. در این صورت x^n تابعی سریعاً صعودی از x است، در حالی که e^{-x} سریعاً نزولی از x است. بنابراین حاصلضرب $F \equiv x^n e^{-x}$ تابعی است که بیشینه تیزی را برای مقداری چون $x = x$ از خود نشان می‌دهد و به سرعت فرو می‌افتد هنگامی که x به طور قابل ملاحظه‌ای از x دور می‌شود. بگذارید مکان x این بیشینه



شکل الف. ۲.۶ رفتار انتگرالده $F(x) = x^n e^{-x}$ بر حسب x برای مقادیر بزرگ n .

انتگرالده F را مشخص کنیم. کار کردن با لگاریتم F معادل F و آسانتر از آن است. (چون $\ln F$ تابع صعودی یکنواست و البته بیشینه‌ای در $\ln F$ با بیشینه در F متناظر است.) برای به دست آوردن این بیشینه، قرار دهید

$$\frac{d \ln F}{dx} = 0$$

یا

$$\frac{d}{dx}(n \ln x - x) = \frac{n}{x} - 1 = 0$$

بنابراین

$$x_0 = n \quad (\text{الف. ۴.۶})$$

اما، تا جایی که بیشینه انتگرالده F بسیار تیز باشد، تنها مقادیر x در حوالی $x_0 = n$ به طور قابل ملاحظه‌ای در انتگرال (الف. ۳.۶) سهم‌اند. بنابراین شناخت انتگرالده F در نزدیکی n برای برابری از F کافی است. اما، بسط به سری مناسبی وجود دارد که F را به طور کامل در این ناحیه نشان می‌دهد. بنابراین، به یک تقریب مناسب برآورد انتگرال می‌رسیم.

برای یافتن عبارتی برای F که نزدیک به $x = n$ دارای اعتبار باشد، بنویسید

$$x \equiv n + \xi \quad (\text{الف. ۵.۶}) \quad \text{که در آن } \xi \ll n \text{ است}$$

و $\ln F$ را به سری تیلور بر حسب ξ پیرامون نقطه $x = n$ بسط دهید.

گوشرد $\ln F$ را به جای F مستقیماً بسط می‌دهیم زیرا F دارای بیشینه بسیار تیزی است و بنابراین تابعی است که بر حسب x به سرعت تغییر می‌کند؛ پس مشکل بتوان آن را به سری توانی بسط داد که در گستره نسبتاً عریضی دارای اعتبار باشد. از طرف دیگر، برای $F \gg 1$ ، $\ln F$ نسبت به F تابع بسیار کندتغییری است و بنابراین، به آسانی می‌توان آن را بسط داد. این اظهار نظر مشابه چیزی است که در شروع بخش ۵.۱ مورد بحث قرار گرفت.

در این صورت

$$\ln F = n \ln x - x = n \ln(n + \xi) - (n + \xi) \quad (\text{الف. ۶.۶})$$

اما، با بسط لگاریتم به سری تیلور،

$$\ln(n + \xi) = \ln n + \ln \left(1 + \frac{\xi}{n} \right) = \ln n + \frac{\xi}{n} - \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{n^2} + \dots \quad (\text{الف. ۷.۶})$$

و جایگزینی آن در (الف. ۶.۶)، جمله مرتبه اول خطی بر حسب ξ صفر می‌شود، زیرا $\ln F$ پیرامون بیشینه‌اش بسط داده شده است. از آنجا

$$\ln F = n \ln n - n - \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{n}$$

یا

$$F = n^n e^{-n} e^{-\frac{1}{2}(\xi^2/n)} \quad (\text{الف. ۸.۶})$$

جمله آخر نمایی نشان می‌دهد که F دارای بیشینه‌ای برای $\xi = 0$ است و هنگامی که $|\xi| \gg \sqrt{n}$ باشد، کاملاً کوچک می‌شود. اگر n بزرگ باشد $\sqrt{n} \ll n$ و بیشینه بسیار تیز است (شکل الف. ۲.۶). در این صورت، با توجه به (الف. ۸.۶) انتگرال (الف. ۳.۶) می‌شود

$$n! = \int_{-n}^{\infty} n^n e^{-n} e^{-\frac{1}{2}(\xi^2/n)} d\xi = n^n e^{-n} \int_{-n}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}(\xi^2/n)} d\xi \quad (\text{الف. ۹.۶})$$

در انتگرال اخیر حد پایین $-n$ را با $-\infty$ جایگزین کرده‌ایم، زیرا قبلاً دیدیم برای مقادیر $-n < \xi$ انتگرالده به صورت ناچیزی کوچک است. با توجه به (الف. ۶.۴) این انتگرال برابر است با $\sqrt{2\pi n}$. از آنجا، (الف. ۹.۶) به این نتیجه می‌انجامد

$$n \gg 1 \text{ برای } n! = \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad (\text{الف. ۱۰.۶})$$

این تساوی فرمول استرلینگ نامیده می‌شود. آن را می‌توان، بدین صورت نیز نوشت

$$\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) \quad (\text{الف. ۱۱.۶})$$

اگر n خیلی بزرگ باشد، $\ln n \ll n$ است. (برای مثال، برای $n = 6 \times 10^{23}$ ، عدد آووگادرو، $\ln n = 55$ است.) در این مورد، (الف. ۱۱.۶) به درستی به نتیجه ساده (الف. ۲.۶) تحویل می‌یابد.

درستی فرمول استرلینگ برای بررسی این پرسش، تنها باید به طور منظم به تقریب بالاتر بعدی در بسط $\ln F$ برویم. در این صورت (الف.۶.۷) می‌دهد

$$\ln(n + \xi) = \ln n + \frac{\xi}{n} - \frac{1}{2} \left(\frac{\xi}{n}\right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\xi}{n}\right)^3 - \frac{1}{4} \left(\frac{\xi}{n}\right)^4 + \dots$$

در نتیجه

$$\ln F = n \ln n - n - \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{n} + \frac{1}{3} \frac{\xi^3}{n^2} - \frac{1}{4} \frac{\xi^4}{n^3}$$

در این صورت انتگرال (الف.۶.۹) می‌شود

$$n! = n^n e^{-n} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\xi^2}{n}\right) \exp\left(\frac{1}{3} \frac{\xi^3}{n^2} - \frac{1}{4} \frac{\xi^4}{n^3}\right) d\xi \quad (\text{الف.۶.۱۲})$$

در اینجا می‌توان تقریب بیشتری را برای برآورد انتگرال به کار برد. عامل $\exp(-\frac{1}{2}\xi^2/n)$ عامل غالب است که انتگرالده را هنگامی که $n^{\frac{1}{2}} > |\xi|$ باشد، ناچیز می‌سازد. بنابراین آگاهی از عامل دوم در انتگرالده تنها در گستره با معنای $n^{\frac{1}{2}} \lesssim \xi$ ضروری است. در آنجا می‌توان این عامل را به سری تیلور بسط داد، زیرا،

$$\frac{\xi^3}{n^2} \lesssim \frac{n^{\frac{3}{2}}}{n^2} = n^{-\frac{1}{2}} \quad \text{و} \quad \frac{\xi^4}{n^3} \lesssim \frac{n^2}{n^3} = n^{-1}$$

یعنی، همه این جمله‌ها هنگامی که n بزرگ باشد، بسیار کمتر از یک هستند. بنابراین (الف.۶.۱۲) را می‌توان به تقریب چنین نوشت

$$n! = n^n e^{-n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}(\xi^2/n)} \left[1 + \left(\frac{1}{3} \frac{\xi^3}{n^2} - \frac{1}{4} \frac{\xi^4}{n^3}\right) + \left(\frac{1}{18} \frac{\xi^6}{n^3} + \dots\right) \right] d\xi \quad (\text{الف.۶.۱۳})$$

که در آن از بسط زیر استفاده شده است

$$e^y = 1 + y + \frac{1}{2}y^2 + \dots$$

مواظب بودیم که همه جمله‌های هم‌مرتبه با $n^{-\frac{1}{2}}$ و n^{-1} حفظ شوند. (توجه کنید که $n^{-1} \approx n^3/n^4 \lesssim n^2/n^4 \lesssim n^3/n^4$ هنوز هم‌مرتبه با n^{-1} است.) در اینجا انتگرال دوم شامل ξ^3 با توجه به تقارن صفر می‌شود، زیرا انتگرالده تابع از ξ است. سه انتگرال باقیمانده را

می‌توان با توجه به نتیجه پیوست الف.۴ برآورد کرد. بنابراین،

$$n! = n^n e^{-n} \left\{ \sqrt{2\pi n} + o - \frac{1}{4n^2} \left[\frac{3}{4} \sqrt{\pi} (2n)^{\frac{5}{2}} \right] + \frac{1}{18n^2} \left[\frac{15}{8} \sqrt{\pi} (2n)^{\frac{7}{2}} \right] \right\}$$

$$= \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \left[1 - \frac{3}{4n} + \frac{5}{6n} \right]$$

از آنجا،

►
$$n! = \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \left[1 + \frac{1}{12n} + \dots \right] \quad (\text{الف.۱۴.۶})$$

این رابطه تصحیح بعدی بر فرمول استرلینگ را نشان می‌دهد. از آنجا، حتی هنگامی که n به کوچکی 10° است، دقت فرمول انتگرال بهتر از یک درصد است*.

الف.۷ تابع دلتای دیراک

تابع δ ی دیراک یک "تابع" (به‌طور دقیقتر، مورد حدی تابع) بسیار مناسبی است که دارای ویژگی برگزیدن مقدار خاص $x = x_0$ از متغیر x است. این تابع با ویژگیهای زیر مشخص می‌شود

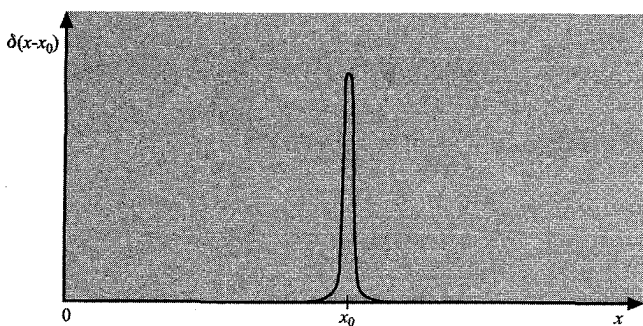
$$\left. \begin{aligned} \delta(x - x_0) &= 0, & \text{برای } x &\neq x_0 \\ \delta(x - x_0) &\rightarrow \infty, & \text{برای } x &\rightarrow x_0 \\ \int_{x_0 - \epsilon}^{x_0 + \epsilon} \delta(x - x_0) dx &= 1, & \epsilon &> 0 \end{aligned} \right\} \text{ (الف.۱۰.۷) به گونه‌ای که برای هر } \epsilon > 0$$

بدین معنی که تابع $\delta(x - x_0)$ دارای قله‌ای بسیار تیز در $x = x_0$ است، ولی مساحت زیر قله برابر واحد است. پس نتیجه می‌گیریم که برای هر تابع هموار مفروض $f(x)$ ، داریم

$$\int_A^B f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0) \int_A^B \delta(x - x_0) dx$$

* برآوردهای دقیقتر بیشینه خطای انجام‌شده در به‌کار بردن فرمول استرلینگ را می‌توان یافت در

R. Courant, "Differential and Integral Calculus," p. 361, Interscience Publishers, New York, 1938;



شکل الف ۱.۷. نمودار طرح وار $\delta(x - x_0)$ به صورت تابعی از x .

زیرا $\delta(x - x_0) \neq 0$ است تنها هنگامی که $x = x_0$ و در آنجا، $f(x) = f(x_0)$ است. بنابراین

$$\int_A^B f(x)\delta(x - x_0)dx = \begin{cases} f(x_0), & \text{اگر } A < x_0 < B \\ 0, & \text{هر جای دیگر} \end{cases} \quad (\text{الف } 2.7)$$

ویژگی (الف ۲.۷) کلیه مشخصه‌های (الف ۱.۷) را ایجاب می‌کند و می‌تواند به عنوان تعریف تابع $\delta(x - x_0)$ در نظر گرفته شود.

تابع δ نمایش ریاضی تقریب فیزیکی بسیار متداول "نقطه فیزیکی" است. (یک مثال الکترون است که به عنوان بار نقطه‌ای در نظر گرفته می‌شود.) این تابع با کمیت فیزیکی محدودی (مثلاً بار الکتریکی) متناظر است که در ناحیه‌ای بسیار کوچکتر از ابعاد دیگر مربوط به یک بحث فیزیکی، متمرکز شده است. در این صورت، پرسشهای ظریف مربوط به فرایندهای حدی که شامل نکته‌های ریاضی است، معمولاً در بحث مسائل فیزیکی فاقد اهمیت است.*

اینها مثالهایی از نمایشهای تحلیلی گوناگون تابع δ است. در تمام آنها پارامتر مثبت γ در حد $\gamma \rightarrow 0$ در نظر گرفته شده است. (این یک حد فیزیکی است که در آن γ کوچکتر از کلیه ابعاد با اهمیت دیگر است.)

$$\text{مثال ۱:} \quad \delta(x) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma}, & -\frac{\gamma}{2} < x < \frac{\gamma}{2} \\ 0, & \text{هر جای دیگر} \end{cases} \quad (\text{الف } 3.7)$$

* خواننده‌ای که به پرسشهای مربوط به دقت ریاضی علاقه‌مند باشد را ارجاع می‌دهیم به:

$$\text{مثال ۲:} \quad \delta(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2} \quad (\text{الف.۴.۷})$$

$$\text{مثال ۳:} \quad \delta(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\gamma} e^{-x^2/2\gamma^2} \quad (\text{الف.۵.۷})$$

با این همه، در مناسبترین و مهمترین نمایش انتگرالی دخیل است.

نمایش انتگرالی تابع δ مشخصه دوره‌ای بودن تابع نمایی مختلط به نتیجه شناخته شده زیر می‌انجامد

$$\int_{-\pi}^{\pi} e^{in\phi} d\phi = \begin{cases} 2\pi & \text{برای } n = 0 \\ \frac{e^{in\pi} - e^{-in\pi}}{in} = \frac{[(\pm 1) - (\pm 1)]}{in} = 0 & \text{برای } n \neq 0 \end{cases}$$

یعنی،

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{in\phi} d\phi = \delta_{n,0} \quad (\text{الف.۶.۷})$$

که در آن طرف راست کوتاه‌نوشته است که چنین تعریف می‌شود

$$\delta_{n,m} = \begin{cases} 1, & \text{اگر } n = m \\ 0, & \text{اگر } n \neq m \end{cases} \quad (\text{الف.۷.۷})$$

این نماد مفید "نشانه دلتای کرونکر" نامیده می‌شود. آشکارا این نماد برای مقادیر گسسته، مانند تابع دیراک $\delta(x - x_0)$ برای مقادیر پیوسته است.

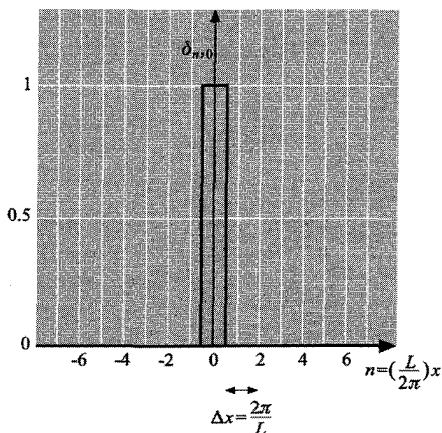
برای تصریح ارتباط میان موارد گسسته و پیوسته، عدد بسیار بزرگ L را به گونه‌ای انتخاب کنید که

$$x \equiv \frac{2\pi n}{L} \quad (\text{الف.۸.۷.۷})$$

اصولاً کلیه مقادیر پیوسته متغیر x را، هنگامی که n کلیه اعداد صحیح را می‌پذیرد* بیوشاند رابطه (الف.۸.۷.۸) به هر عدد درست n گستره x زیر را وابسته می‌سازد

$$\frac{2\pi}{L} \left(n - \frac{1}{2} \right) < x < \frac{2\pi}{L} \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

* عامل 2π در (الف.۸.۷.۸) تنها برای راحتی وارد شده است و در نتیجه تابعهای مثلثاتی $\cos Nx$ (که در آن N عدد درست بزرگی است) هنگامی که x به مقدار L تغییر می‌کند، بی‌تغییر می‌ماند.



شکل الف ۲.۷ نشانه $\delta_{n,0}$ کرونکر به صورت تابعی از متغیر پیوسته $x = 2\pi n/L$

یعنی گستره‌ای به بزرگی

$$\Delta x = \frac{2\pi}{L} \quad (\text{الف.۷.۹})$$

که بی نهایت کوچک می شود اگر $L \rightarrow \infty$.

در این صورت، با توجه به تعریف (الف.۷.۷)، نتیجه می گیریم که

$$\delta_{n,0} = \begin{cases} 1, & -\frac{1}{2}\Delta x < x < \frac{1}{2}\Delta x \text{ هنگامی که} \\ 0, & \text{هر جای دیگر} \end{cases}$$

در این صورت، با توجه به (الف.۷.۳)، می توان برای تابع دیراک عبارت زیر را نوشت

$$\delta(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\delta_{n,0}}{\Delta x} \quad (\text{الف.۷.۱۰})$$

بنابراین

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi\Delta x} \int_{-\pi}^{\pi} e^{in\phi} d\phi, && \text{با توجه به (الف.۷.۶),} \\ &= \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \left(\frac{L}{2\pi} \right) \int_{-\pi}^{\pi} e^{(iLx/2\pi)\phi} d\phi, && \text{بنابر (الف.۷.۸) و (الف.۷.۹),} \end{aligned}$$

بگذارید

$$k \equiv \frac{L}{2\pi} \phi$$

$$d\phi = \frac{\gamma\pi}{L} dk$$

در این صورت

$$\delta(x) = \frac{1}{\gamma\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk \quad (\text{الف. ۱۱.۷})$$

این نمایش انتگرالی مطلوب تابع δ و نتیجه بسیار مفیدی است.

گوشزد مستقیماً نشان می‌دهیم که نمایش (الف. ۱۱.۷) دارای ویژگیهای مطلوب تابع δ است. می‌بینیم که برای $x \neq 0$ ، انتگرالده در (الف. ۱۱.۷) تابعی است که به سرعت نوسان می‌کند به گونه‌ای که انتگرال صفر می‌شود؛ همین‌طور برای $x = 0$ ، $e^{ikx} = 1$ است، به گونه‌ای که انتگرال به بی‌نهایت می‌گراید. با تفصیل بیشتر، در انتگرالده عامل $e^{-\gamma|x|k}$ را وارد می‌کنیم (که در آن γ فوق‌العاده کوچک است) تا از ابهامهای همگرایی برای $|k| \rightarrow \infty$ اجتناب می‌کند. از آنجا،

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \frac{1}{\gamma\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx - \gamma|k|} dk \\ &= \frac{1}{\gamma\pi} \int_0^{\infty} e^{ixk - \gamma k} dk + \frac{1}{\gamma\pi} \int_{-\infty}^0 e^{ixk + \gamma k} dk \\ &= \frac{1}{\gamma\pi} \int_0^{\infty} e^{(ix - \gamma)k} dk + \frac{1}{\gamma\pi} \int_{-\infty}^0 e^{(ix + \gamma)k} dk \\ &= \frac{1}{\gamma\pi} \left\{ \frac{[e^{(ix - \gamma)k}]_0^{\infty}}{ix - \gamma} + \frac{[e^{(ix + \gamma)k}]_{-\infty}^0}{ix + \gamma} \right\} \\ &= \frac{1}{\gamma\pi} \left\{ \frac{-1}{ix - \gamma} + \frac{1}{ix + \gamma} \right\} \end{aligned}$$

یا

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2} \quad (\text{الف. ۱۲.۷})$$

هنگامی که $\gamma \rightarrow 0$.

این با نمایش (الف. ۴.۷) که قبلاً خاطر نشان شده، یکی است. توجه کنید که برای $x \neq 0$ ، $\delta(x) = \gamma/\pi x^2 \rightarrow 0$ ، برای $x = 0$ ، $\delta(x) = (\pi\gamma)^{-1} \rightarrow \infty$ ، همین‌طور انتگرال

(الف.۱۲.۷) عبارت است از

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2} dx = \frac{1}{\pi} \left[\tan^{-1} \frac{x}{\gamma} \right]_{-\infty}^{\infty} = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\pi}{2} - \left(-\frac{\pi}{2} \right) \right] = 1$$

که همان مورد مطلوب است.

از آنجا، (الف.۶.۷) و (الف.۱۱.۷) به نتیجه‌های بسیار مفیدی می‌انجامد

▶
$$\delta_{n,m} = \delta_{m,n} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i\phi(n-m)} d\phi \quad (\text{الف.۱۳.۷})$$

▶
$$\delta(x - x_0) = \delta(x_0 - x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x_0)} dk \quad (\text{الف.۱۴.۷})$$

گوشزد چون (الف.۱۳.۷) صفر می‌شود هنگامی که $n \neq m$ است، می‌توان طرف راست آن را بدون تغییر در تساوی، در هر تابعی ضرب کرد که برای $n = m$ برابر با واحد شود. به‌طور خاص، می‌توان نتیجه کلیتر زیر را نوشت

$$\delta_{n,m} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i\phi(n-m)} d\phi \cdot e^{\phi_0(n-m)}$$

یا

$$\delta_{n,m} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{(\phi_0 + i\phi)(n-m)} d\phi \quad (\text{الف.۱۵.۷})$$

که در آن ϕ_0 هر پارامتر دلخواهی است. همین‌طور می‌توان نوشت

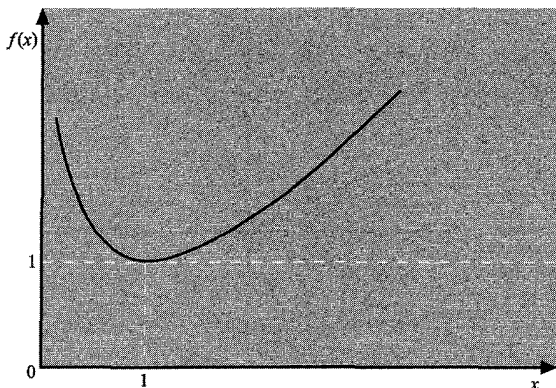
$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{(k_0 + ik)(x-x_0)} dk \quad (\text{الف.۱۶.۷})$$

که در آن k_0 هر پارامتر دلخواهی است.

الف.۸ نامساوی $\ln x \leq x - 1$

می‌خواهیم $\ln x$ را با خود x ، برای مقادیر مثبت x ، مقایسه کنیم. تابع تفاضل زیر را در نظر بگیرید،

$$f(x) \equiv x - \ln x \quad (\text{الف.۱.۸})$$



شکل الف.۱.۸ تابع $f(x) \equiv x - \ln x$ به صورت تابعی از x .

$$\left. \begin{array}{l} \text{برای } x \rightarrow 0, \quad \ln x \rightarrow -\infty \quad ; \quad \text{بنابراین } f(x) \rightarrow \infty \\ \text{برای } x \rightarrow \infty, \quad \ln x \ll x \quad ; \quad \text{بنابراین } f(x) \rightarrow \infty \end{array} \right\} \text{ (الف.۲.۸)}$$

برای بررسی تابع $f(x)$ در گسترهٔ میان این حدود، توجه کنید که،

$$\text{برای } x = 1 \quad \frac{df}{dx} = 1 - \frac{1}{x} = 0 \quad \text{(الف.۳.۸)}$$

که در آن $f = 1$ است. چون $f(x)$ تابع پیوسته‌ای از x است که از (الف.۲.۸) پیروی می‌کند و دارای هزینه‌ای است که با (الف.۳.۸) داده می‌شود، در نتیجه $f(x)$ باید دارای شکل الف.۱.۸ با کمینه‌ای در $x = 1$ باشد. بنابراین

$$\text{(الف.۴.۸)} \quad f(x) \geq f(1) = 1 \quad (\text{علامت } = \text{ اگر } x = 1 \text{ باشد})$$

یا، بنابر (الف.۱.۸)،

$$\text{(الف.۵.۸)} \quad \ln x \leq x - 1 \quad (\text{علامت } = \text{ اگر } x = 1 \text{ باشد})$$

الف.۹ رابطه‌های میان مشتقات جزئی چندمتغیری

سه متغیر x, y و z را در نظر بگیرید که دو تای آنها مستقل است. در این صورت یک رابطهٔ تابعی به صورت زیر وجود دارد

$$\text{(الف.۱.۹)} \quad z = z(x, y)$$

اگر x و y را متغیرهای مستقل در نظر بگیریم. در این صورت، با دادن تغییرهای بی‌نهایت کوچک در x و y ، در تغییر متناظر در z را می‌توان چنین نوشت

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (۲.۹.الف)$$

که در آن اندیسه‌ها به صراحت متغیرهایی را نشان می‌دهند که در مشتق جزئی گرفتن، ثابت می‌مانند. همین‌طور، می‌توان y و z را متغیرهای مستقل در نظر گرفت و (الف.۱.۹) را به‌کار برد تا x را بر حسب آنها بیان کرد؛ در این صورت

$$x = x(y, z) \quad (۳.۹.الف)$$

در این صورت در مقایسه با (الف.۲.۹)، تغییرهای بی‌نهایت کوچک در متغیرها با یکدیگر رابطه زیر را دارند:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad (۴.۹.الف)$$

می‌خواهیم مشتقات جزئی را، که در (الف.۴.۹) ظاهر می‌شوند بر حسب مشتقات جزئی (الف.۲.۹) که شامل x و y به‌عنوان متغیرهای مستقل است، بیان کنیم.

برآورد $(\partial x / \partial y)_z$ در اینجا این پرسش مطرح می‌شود که z را ثابت نگه داریم و نسبت نمو dx مربوط به نمو dy را بیابیم. اما اگر z در (الف.۲.۹) ثابت نگه داشته شود، داریم $dz = 0$ و در نتیجه

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

از آنجا

$$\frac{dx}{dy} = - \frac{(\partial z / \partial y)_x}{(\partial z / \partial x)_y}$$

چون z ثابت نگه داشته شده بود، این تساوی به نتیجه زیر می‌انجامد که

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \frac{(\partial z / \partial y)_x}{(\partial z / \partial x)_y} \quad (۵.۹.الف)$$

ارزیابی $(\partial x / \partial z)_y$ در اینجا این مطرح است y را ثابت نگه داشته، نسبت نمو dx وابسته به یک نمو dz را بیابیم. اما اگر y در (الف.۲.۹) ثابت نگه داشته شود، داریم $dy = 0$ و در نتیجه

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx$$

از آنجا

$$\frac{dx}{dz} = \frac{1}{(\partial z / \partial x)_y}$$

یا

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \frac{1}{(\partial z / \partial x)_y} \quad (\text{الف.۶.۹})$$

الف.۱۰ روش ضرایب لاگرانژ

فرض کنید که می‌خواهیم فرینته (بیشینه یا کمینه) تابع زیر را بیابیم

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (\text{الف.۱.۱۰})$$

که در آن n متغیر x_1, x_2, \dots, x_n در این معادله قید صدق می‌کنند

$$g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (\text{الف.۲.۱۰})$$

اگر f دارای فرینته‌ای برای یک مجموعه مفروض مقادیر $\{x_1^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}\}$ باشد، در این صورت برای هر انحراف بی‌نهایت کوچک متغیرها از این مجموعه تغییری وجود ندارد؛ یعنی،

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n = 0 \quad (\text{الف.۳.۱۰})$$

در اینجا، مشتقها باید در "نقطه" (n) بعدی $\{x_1^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}\}$ ارزیابی شوند.

علاوه بر آن، چون رابطه (الف.۲.۱۰) همیشه برقرار است، برای هر انحراف کوچکی از نقطه فرینته داریم

$$dg = \frac{\partial g}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial g}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial g}{\partial x_n} dx_n = 0 \quad (\text{الف.۴.۱۰})$$

که در آن مشتقها باز باید در نقطه فرینته $\{x_1^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}\}$ ارزیابی شود.

اکنون، اگر همه متغیرهای x_1, x_2, \dots, x_n کاملاً مستقل باشند، در این صورت می توان در (الف. ۳.۱۰) هر dx را، بجز یک dx خاص، مثلاً dx_k ، برابر صفر گرفت. در این صورت می توان از (الف. ۳.۱۰) نتیجه گرفت که برای کلیه k ها، $(\partial f / \partial x_k) = 0$ است.

اما، همه متغیرهای x_1, x_2, \dots, x_n مستقل نیستند، زیرا با یکدیگر با شرط (الف. ۲.۱۰) به یکدیگر مربوط می شوند. چون یک معادله متغیرها را به هم مربوط می سازد، یکی از آنها مثلاً x_n را می توان توسط (الف. ۲.۱۰) بر حسب $(n - 1)$ متغیر دیگر بیان کرد؛ در این صورت می توان آنها را بدون محدودیتهای بیشتری کاملاً به طور مستقل انتخاب کرد. به بیان دیگر، باید (الف. ۳.۱۰) را مقید به رابطه (الف. ۴.۱۰) حل کرد. راه سراسر است (و مشکل) انجام این عمل، به کار بردن (الف. ۴.۱۰) است تا dx_n بر حسب دیفرانسیل های dx_1, \dots, dx_{n-1} حل شود. در این صورت، با جایگزین کردن این مقدار در (الف. ۳.۱۰) می توان رابطه ای خطی تنها شامل $(n - 1)$ دیفرانسیل dx_1, \dots, dx_{n-1} به دست آورد که اکنون کاملاً مستقل است. با قراردادن همگی آنها (بجز dx_k) برابر با صفر، می توان فوراً معادله ای به دست آورد که باید به عنوان نتیجه ای از شرط فرینه از (الف. ۳.۱۰) پیروی می کند. چون $k = 1, 2, \dots, n - 1$ است، در کل $(n - 1)$ معادله از این نوع می تواند وجود داشته باشد.

این روش کاملاً صحیح و عملی است، اما به علت از میان رفتن تقارن مسئله پیچیده می شود. شیوه بسیار آسانتر انجام کار به روش لاگرانژ است. در این روش پارامتر λ را که باید بعداً تعیین شود، وارد می کنیم که در شرط محدودکننده (الف. ۴.۱۰) ضرب می شود. در این صورت، نتیجه با (الف. ۳.۱۰) جمع می شود تا به دست آید

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_1} \right) dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_2} \right) dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_n} \right) dx_n = 0 \quad (\text{الف. ۵.۱۰})$$

البته در اینجا تنها $(n - 1)$ دیفرانسیل dx_i مستقل هستند، مثلاً dx_1, \dots, dx_{n-1} . ولی مقدار پارامتر λ هنوز در اختیار است. آن را چنان انتخاب کنید که ضریب dx_n صفر شود، یعنی λ را به گونه ای انتخاب کنید که

$$\frac{\partial f}{\partial x_n} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_n} = 0$$

(توجه کنید که λ عدد ثابت مشخص کننده نقطه فرینه خاص $\{x_1^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}\}$ است، زیرا مشتقها در (الف. ۳.۱۰) در این نقطه ارزیابی شده اند.) اما با حذف این جمله که در (الف. ۵.۱۰)، کلیه دیفرانسیلهای باقیمانده dx_1, \dots, dx_{n-1} مستقل اند. چون هر یک از آنها را می توان برابر

صفر قرار داد، فوراً نتیجه می‌گیریم که

$$k = 1, \dots, n-1 \quad \frac{\partial f}{\partial x_k} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_k} = 0$$

نتیجه کلی این استدلال آن است که می‌توان نوشت

$$k = 1, \dots, n \quad \text{برای کلیه مقادیر} \quad \frac{\partial f}{\partial x_k} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_k} = 0 \quad (\text{الف. } 6.10)$$

این بدان معنی است که بعد از وارد شدن "ضریب لاگرانژ" λ ، با عبارت (الف. 5.10) می‌توان چنان برخورد کرد که گویا کلیه دیفرانسیل‌های dx_k به‌طور متقابل مستقل هستند. بدین ترتیب، با قید ناراحت‌کننده (الف. 4.10) بسیار ظریف برخورد شده است.

البته، قید از میان نرفته است؛ بلکه پیچیدگیهای مربوط به آن تا مرحله بعدی مسئله که می‌توان بهتر با آن برخورد کرد به تعویق افتاده است. زیرا، بعد از حل (الف. 6.10)، جوابها هنوز بر حسب پارامتر مجهول هستند. در این صورت می‌توان این پارامتر را با ملزم کردن به آنکه جواب از شرط محدودکننده (الف. 2.10) پیروی می‌کند، تعیین کرد.

این روش را می‌توان فوراً به موردی که در آن m معادله قید وجود دارد، تعمیم داد. در این مورد، تنها $(n - m)$ متغیر مستقل وجود دارد و مسئله را می‌توان، با وارد کردن m پارامتر لاگرانژ $\lambda_1, \dots, \lambda_m$ ، یکی برای هر معادله قیدی، حل کرد.

$$\text{الف. 11} \quad \text{ارزیابی انتگرال} \quad \int_0^{\infty} (e^x - 1)^{-1} x^r dx$$

قرار دهید

$$I \equiv \int_0^{\infty} \frac{x^r dx}{e^x - 1} \quad (\text{الف. 11.1})$$

این انتگرال را می‌توان، با بسط دادن انتگرالده به یک سری، حل کرد. چون در سراسر حوزه انتگرال‌گیری $e^{-x} \leq 1$ است، می‌توان نوشت

$$\begin{aligned} \frac{x^r}{e^x - 1} &= \frac{e^{-x} x^r}{1 - e^{-x}} = e^{-x} x^r ([1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots]) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} x^r \end{aligned}$$

بنابراین (الف. 11.1) می‌شود،

$$I = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-nx} x^r dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^r} \int_0^{\infty} e^{-y} y^r dy$$

$$I = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^6} \quad (\text{الف. ۲.۱۱})$$

زیرا به موجب (الف. ۳.۳) انتگرال برابر است با $6 = 3!$. این سری به سرعت همگرا می‌شود و از آنجا، می‌توان آن را به صورت عددی ارزیابی کرد. با روشی دیگر، مقدار دقیق آن را می‌توان، به طور تحلیلی نیز یافت

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^6} = \frac{\pi^6}{96} \quad (\text{الف. ۳.۱۱})$$

از آنجا

$$I = \frac{\pi^6}{15} \quad (\text{الف. ۴.۱۱})$$

مقدار دقیق را می‌توان به طور سرراستی با انتگرال‌گیری پربند در صفحه مختلط* یافت. جمع (الف. ۲.۱۱) یک جمع مانده‌ها در تمام اعداد صحیح را مطرح می‌کند. چون تابع $(\tan \pi z)^{-1}$ دارای قطب ساده در کلیه اعداد صحیح است، نتیجه می‌شود که جمع (الف. ۲.۱۱) را می‌توان بر حسب یک انتگرال پربند در طول مسیر C از شکل الف. ۱.۱۱ الف بیان کرد، یعنی،

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^{-6} = \frac{1}{2i} \int_C \frac{dz}{z^6 \tan \pi z} \quad (\text{الف. ۵.۱۱})$$

که در آن انتگرالده صفر می‌شود، چنانچه $z \rightarrow \infty$. چون، مجموع در تبدیل $n \rightarrow -n$ بی‌تغییر می‌ماند، می‌توان آن را به خوبی بر حسب یک انتگرال همانند در طول C' نیز بیان کرد. در این صورت (الف. ۵.۱۱) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$2i \sum_{n=1}^{\infty} n^{-6} = \int_C = \int_{C'} = \frac{1}{2} \int_{C+C'} = \frac{1}{2} \int_{C_{\text{پربند}}} \quad (\text{الف. ۶.۱۱})$$

که در آن انتگرال به همان معنی است که در (الف. ۵.۱۱)، در آخرین مرحله، مسیر

* روش کلی جمع‌زدن سریها در این مرجع توصیف شده است:

انتگرال‌گیری را در طول نیم‌دایره‌ها کامل کرده‌ایم (شکل الف. ۱.۱۱.ب)، زیرا انتگرالده در آنجا صفر می‌شود. چون پریند بسته حاصل دارای تکینه‌ای جز در $z = 0$ نیست، این پریند را تا دایره بی‌نهایت کوچک محیط بر مبدأ (شکل الف. ۱.۱۱.ج) کوچک کرده‌ایم. اما این انتگرال اخیر ساده است. با بسط انتگرالده به سری توان z پیرامون $z = 0$ ، تنها جمله شامل z^{-1} در انتگرال‌گیری سهمیم است و دیگر توانهای z نقشی ندارند. از آنجا به دست می‌آید

$$\frac{1}{z^r \tan \pi z} = \frac{1}{z^r [\pi z + \frac{1}{3}\pi^3 z^3 + \frac{1}{45}\pi^5 z^5 + \dots]} = -\frac{\pi^r}{45} \frac{1}{z} + z \text{ دیگر توانهای}$$

از آنجا، (الف. ۶.۱۱) می‌شود

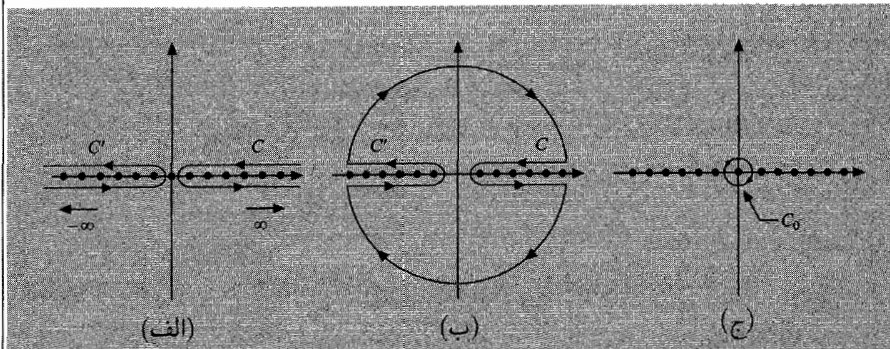
$$2i \sum n^{-r} = \frac{1}{r} (-2\pi i) \left(-\frac{\pi^r}{45} \right) = 2i \left(\frac{\pi^r}{90} \right)$$

که به نتیجه (الف. ۴.۱۱) می‌انجامد.

به گونه‌ای دیگر، انتگرال I در (الف. ۱.۱۱) را می‌توان بعد از انتگرال‌گیری جزء به جزء، از $-\infty$ تا ∞ توسعه داد. از آنجا

$$I = \frac{1}{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^r e^x dx}{(e^x - 1)^r}$$

این انتگرال را می‌توان، بدون بسط به سری، با به‌کار بردن پریند انتگرال‌گیری در روشی مشابه با آنچه در مسئله ۲۷.۹ آمده است، مستقیماً حساب کرد.



شکل الف. ۱.۱۱ (الف) پریندهای C و C' (که در بی‌نهایت بسته می‌شود). (ب) پریندهای C و C' که توسط نیم‌دایره‌ها در بی‌نهایت بسته می‌شود. (ج) پریندهای (ب) تا یک دایره بی‌نهایت کوچک C_0 پیرامون مبدأ کوچک می‌شود.

الف. ۱۲. قضیه H و نزدیک شدن به تعادل

وضعیتی را که در پایان بخش ۳.۲ توصیف شد با تفصیل بیشتری در نظر می‌گیریم. حالت‌های کوانتومی تقریبی یک دستگاه منزوی را با r (یا s) نشان می‌دهیم. کاملترین توصیف مورد نظر ما در نظر گرفتن این دستگاه به صورتی است که احتمال $P_r(t)$ یافتن آن را در هر زمان t در هر یک از حالت‌های r در دسترس، مشخص می‌کند. می‌دانیم که این احتمال به خوبی بهنجار شده است به گونه‌ای که جمع بر روی کلیه حالت‌های دست‌یافتنی همیشه منجر می‌شود به

$$\sum_r P_r(t) = 1 \quad (\text{الف. ۱۲. ۱})$$

برهم‌کنش‌های کوچک میان ذرات، موجب گذار میان حالت‌های تقریبی در دسترس دستگاه می‌شود. در نتیجه، احتمال گذار W_{rs} در واحد زمان وجود دارد که این دستگاه که در ابتدا در حالت r است، در نتیجه این برهم‌کنش‌ها، به حالتی چون s برود. همین‌طور، احتمال W_{sr} در واحد زمان وجود دارد که دستگاه گذار وارونی را از حالت s به حالت r انجام دهد. قوانین مکانیک کوانتومی نشان می‌دهد که اثر برهم‌کنش‌های کوچک می‌تواند با تقریب خوبی بر حسب این احتمالها در واحد زمان توصیف شود و اینکه این احتمالها در شرط تقارن زیر صدق می‌کنند*،

$$W_{sr} = W_{rs} \quad (\text{الف. ۱۲. ۲})$$

احتمال P_r یافتن دستگاه در یک حالت خاص r با زمان افزایش می‌یابد، زیرا دستگاه که در ابتدا دارای احتمال وجود P_s در هر حالت دیگر s است گذارهایی را به حالت مفروض r انجام می‌دهد؛ همین‌طور، این احتمال کاهش می‌یابد، زیرا دستگاه که در ابتدا دارای احتمال وجود P_r در هر حالت دیگر s است، به کلیه حالت‌های دیگر s گذارهایی را انجام می‌دهد. بنابراین، تغییر احتمال P_r در واحد زمان را می‌توان بر حسب احتمالهای گذار در واحد زمان با این رابطه‌ها بیان کرد

$$\begin{aligned} \frac{dP_r}{dt} &= \sum_s P_s W_{sr} - \sum_r P_r W_{rs} \\ \frac{dP_r}{dt} &= \sum_s W_{rs} (P_s - P_r) \end{aligned} \quad (\text{الف. ۱۲. ۳})$$

که در آن ویژگی تقارن (الف. ۱۲. ۲) به کار رفته است.**

* شرط لازم برای معتبر بودن توصیف بر حسب احتمالهای گذار و ویژگی تقارن (الف. ۱۲. ۲) به طور کاملتری در ارتباط با معادله (۳.۱۵) مورد بحث قرار گرفته است.

** توجه کنید که رابطه (الف. ۱۲. ۳) درست "معادله مینا" است که در (۵.۱.۱۵) مورد بحث قرار گرفت.

اکنون کمیت H را که به صورت مقدار متوسط $\ln P_r$ بر روی کلیه حالت‌های دست‌یافتنی تعریف می‌شود در نظر بگیرید؛ یعنی

$$H \equiv \overline{\ln P_r} \equiv \sum_r P_r \ln P_r \quad (\text{الف. ۴.۱۲})$$

این کمیت بر حسب زمان تغییر می‌کند، زیرا احتمال P_r بر حسب زمان تغییر می‌کند. در این صورت با مشتق‌گیری از (الف. ۴.۱۲) به دست می‌آید

$$\frac{dH}{dt} = \sum_r \left(\frac{dP_r}{dt} \ln P_r + \frac{dP_r}{dt} \right) = \sum_r \frac{dP_r}{dt} (\ln P_r + 1)$$

یا

$$\frac{dH}{dt} = \sum_r \sum_s W_{rs} (P_s - P_r) (\ln P_r + 1) \quad (\text{الف. ۵.۱۲})$$

که در آن از (الف. ۳.۱۲) استفاده شده است. تعویض اندیس‌های جمع‌بندی r و s در طرف راست تغییری در جمع پدید نمی‌آورد و در نتیجه (الف. ۵.۱۲) را می‌توان به صورت زیر نیز نوشت

$$\frac{dH}{dt} = \sum_r \sum_s W_{sr} (P_r - P_s) (\ln P_s + 1) \quad (\text{الف. ۶.۱۲})$$

با به‌کار بردن ویژگی (الف. ۲.۱۲)، dH/dt را می‌توان، با جمع کردن (الف. ۵.۱۲) و (الف. ۶.۱۲)، به صورت بسیار متقارن نوشت. از آنجا به دست می‌آوریم

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_s W_{rs} (P_r - P_s) (\ln P_r - \ln P_s) \quad (\text{الف. ۷.۱۲})$$

اما، چون $\ln P_r$ تابع صعودی یکنوا از P_r است، نتیجه می‌گیریم که اگر $P_r > P_s$ باشد، در این صورت $\ln P_r > \ln P_s$ است و برعکس. بنابراین،

$$(P_r - P_s) (\ln P_r - \ln P_s) \geq 0 \quad (\text{الف. ۸.۱۲}) \quad (\text{نشانه} = \text{تنها اگر } P_r = P_s \text{ باشد})$$

چون احتمال W_{rs} ذاتاً مثبت است، هر جمله در جمع (الف. ۷.۱۲) باید مثبت یا صفر باشد. بنابراین می‌توان استدلال کرد که،

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (\text{الف. ۹.۱۲})$$

که در آن علامت مساوی تنها هنگامی برقرار است که برای کلیه حالت‌های r و s که میان آنها گذار امکان پذیر است (در نتیجه $P_r = P_s$ ، $(W_{rs} \neq 0)$ باشد، یعنی، برای کلیه حالت‌های دست‌یافتنی. از آنجا،

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad (\text{الف. ۱۲. ۱۰})$$

تنها اگر برای کلیه حالت‌های دست‌یافتنی $P_r = C$ باشد

که در آن C کمیت ثابتی مستقل از حالت خاص r است. نتیجه (الف. ۱۲. ۹) "قضیه H " نام دارد و این واقعیت را بیان می‌کند که کمیت H همیشه بر حسب زمان افزایش می‌یابد.*

یک دستگاه منزوی، هنگامی که هر کمیت و مخصوصاً کمیت H بر حسب زمان به صورت منظم تغییر کند، در تعادل نیست. اکنون (الف. ۱۲. ۷) نشان می‌دهد که بدون توجه به مقدارهای اولیه احتمالات P_r ، تا آنجا که کلیه این احتمالات برابر نباشد، کمیت H همیشه کاهش می‌یابد. از آنجا، H به کاهش ادامه می‌دهد تا، هنگامی که $dH/dt = 0$ می‌شود، به مقدار کمینه ممکنش برسد. این وضعیت نهایی، بنا بر (الف. ۱۲. ۱۰)، با این واقعیت مشخص می‌شود که در این صورت دستگاه با احتمال یکسان در هر یک از حالت‌های دست‌یافتنی خود وجود دارد. این وضعیت آشکارا وضعیت تعادل است، زیرا هر تغییر بعدی در احتمال P_r می‌تواند برخی احتمالات را دوباره نابرابر کند و از آنجا باز H افزایش می‌یابد، امکانی که توسط (الف. ۱۲. ۹) منتفی شده است. در این صورت وضعیت تعادل نهایی در واقع با اصل موضوع احتمالات پیشینی برابر، سازگار است.**

الف. ۱۳. قضیه لیوویل در مکانیک سیالات

یک دستگاه منزوی را در نظر بگیرید که به صورت کلاسیک با f مختصه و تکانه تعمیم‌یافته $\{q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f\}$ مشخص شده است. در یک مجموعه آماری متشکل از چنین دستگاه‌هایی، قرار دهید

$$\rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f; t) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$$

در مجموعه که در زمان t دارای مکان و تکانه‌ای در حجم

فضای فاز $(dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f)$ واقع در میان q_1 و $q_2, q_1 + dq_1$ و

$$p_f + dp_f \text{ و } q_2 + dq_2, \dots, p_f \text{ هستند.}$$

* توجه کنید که بنا بر (۲۴.۶.۶)، $S = -kH$ است. از آنجا، (الف. ۱۲. ۹) این واقعیت را بیان می‌کند که آنتروپی گرایش به افزایش دارد.

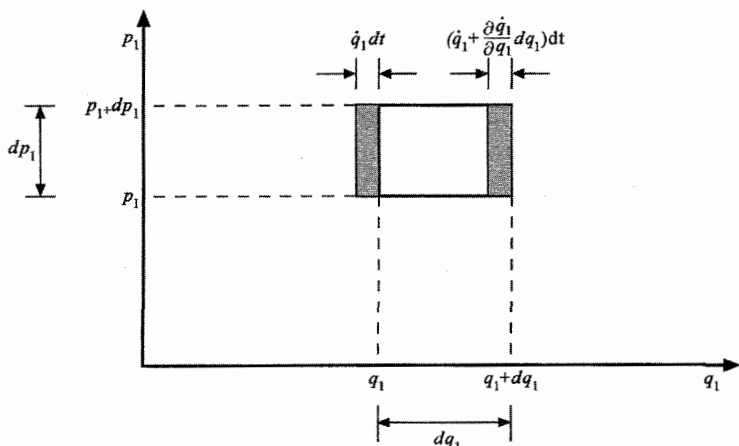
** بحث‌های کاملتر و انتقادآمیزتر از قضیه H را می‌توان در

R. C. Tolman, "The Principles of Statistical Mechanics," chap. 12, Oxford University Press, Oxford, 1938

یافت؛ همین‌طور در

D. ter Haar, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 27, p. 289 (1955)

قضیه H نخستین مرتبه به گونه‌ای خاص، توسط بولتزمن در ۱۸۷۲ ثابت شد.



شکل الف. ۱.۱۳. نموداری که یک جزء از حجم فضای (دو بعدی فاز) را نشان می‌دهد.

هر دستگاهی در مجموعه طبق معادله حرکت کلاسیک حرکت می‌کند که عبارت است از

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad (۱.۱۳.الف)$$

که در آن $\mathcal{H} = \mathcal{H}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ هامیلتونی دستگاه است. در نتیجه این حرکت، چگالی ρ دستگاه در فضای فاز بر حسب زمان تغییر می‌کند. می‌خواهیم $\partial \rho / \partial t$ را در نقطه مفروضی از فضای فاز به دست آوریم.

توجه خود را به هر جزء حجم فضای فاز تثبیت شده مفروض که میان $q_1, q_1 + dq_1, q_2, \dots, p_f, p_f + dp_f$ قرار دارد معطوف می‌کنیم (شکل الف. ۱.۱۳). تعداد دستگاههای واقع در حجم $(dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f)$ تغییر می‌کند، اگر مختصات و تکانه‌های دستگاه مطابق (الف. ۱.۱۳) تغییر کنند. در یک مدت dt تغییر تعداد دستگاهها در داخل این حجم فضای فاز با $(\partial \rho / \partial t) dt (dq_1 \dots dp_f)$ داده می‌شود. این تغییر به سبب تعداد دستگاههایی است که در مدت dt به این حجم $(dq_1 \dots dp_f)$ داخل و از آن خارج می‌شوند. اما، تعداد دستگاههایی که در مدت dt از "وجه" ثابت $q_1 =$ به این حجم داخل می‌شوند درست برابر است با تعداد موجود در حجم $(dq_2 \dots dp_f) (q_1 dt)$ ، یعنی برابر است با کمیت $(q_1 dt) (dq_2 \dots dp_f)$. تعداد دستگاههایی که از "وجه" ثابت $q_1 + dq_1 =$ خارج می‌شوند با عبارت مشابهی داده می‌شود با این تفاوت که ρ و \dot{q}_i هر دو باید در $q_1 + dq_1$ به جای q_1 ارزیابی شود. بنابراین تعداد خالص دستگاههای ورودی به حجم فضای فاز $(dq_1 \dots dp_f)$ در مدت dt از "وجه‌های" ثابت $q_1 =$

و ثابت $= dq_1 + q_1$ با رابطه زیر داده می‌شود

$$\begin{aligned} \rho \dot{q}_1 dt dq_2 \dots dp_f - \left[\rho \dot{q}_1 + \frac{\partial}{\partial q_1} (\rho \dot{q}_1) dq_1 \right] dt dq_2 \dots dp_f \\ = - \frac{\partial}{\partial q_1} (\rho \dot{q}_1) dt dq_1 dq_2 \dots dp_f \end{aligned}$$

در این صورت، افزایش خالص کل دستگاهها در این حجم فضای فاز در مدت dt ، با جمع‌زدن روی تعداد خالص دستگاههایی که از کل "وجه‌ها" به این حجم داخل می‌شوند و با q_1, q_2, \dots, q_f و p_1, p_2, \dots, p_f نشانه‌گذاری شده‌اند، به دست می‌آید. از آنجا، این رابطه به دست می‌آید

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} dt dq_1 \dots dp_f = \left[- \sum_{i=1}^f \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) - \sum_{i=1}^f \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] dt dq_1 \dots dp_f$$

یا

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] \quad (\text{الف. ۲.۱۳})$$

این رابطه را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^f \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \right] \quad (\text{الف. ۳.۱۳})$$

اما از معادله حرکت (الف. ۱.۱۳) نتیجه می‌شود که

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} = 0 \quad (\text{الف. ۴.۱۳})$$

بنابراین، (الف. ۳.۱۳) به سادگی تحویل می‌یابد به

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \quad (\text{الف. ۵.۱۳})$$

یا به طور معادل به

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \quad (\text{الف. ۶.۱۳})$$

که در آن $d\rho/dt$ مشتق زمانی کامل $\rho(q_1, \dots, p_f; t)$ است؛ این مشتق تغییر ρ را تعیین می‌کند اگر در فضای فاز همراه با نقطه‌ای حرکت کنیم که یک دستگاه را نمایش می‌دهد. با توجه به (الف.۱۳.۱) می‌توان (الف.۱۳.۵) را نیز چنین نوشت

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) \quad (\text{الف.۱۳.۷})$$

رابطه (الف.۱۳.۵) یا (الف.۱۳.۶) به نام قضیه لیوویل معروف است.

فرض کنید که در هر زمان t ، ρ عددی ثابت است (یعنی، دستگاهها به طور یکنواخت در فضای فاز توزیع شده‌اند). یا، به طور کلیتر، فرض کنید که ρ در زمان t تنها تابعی از انرژی E دستگاه است و البته این انرژی یک ثابت حرکت است. در این صورت*،

$$\frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{\partial \rho}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial p_i} = 0 \quad \text{و} \quad \frac{\partial \rho}{\partial q_i} = \frac{\partial \rho}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial q_i} = 0$$

و قضیه لیوویل (الف.۱۳.۵) ایجاب می‌کند که $\partial \rho / \partial t = 0$ باشد. این بدان معنی است که توزیع دستگاههای بر روی حالتها بی‌تغییر می‌ماند، یعنی دارای وضع تعادلی هستیم. به‌ویژه، مشخصه‌ای مانند آنچه در مجموعه میکروبنیادی به‌کار می‌رود (که در آن ثابت ρ است هنگامی که $E_0 < E < E_0 + \delta E$ باشد و $\rho = 0$ هر جای دیگر) در این صورت، داده با وضعیت تعادل سازگار است.

در مکانیک کوانتومی بحث معادلی را می‌توان، بر حسب ماتریس چگالی ρ_{mn} به جای چگالی فضای فاز کلاسیک ارائه کرد. این بحث برای کسی که با مکانیک کوانتومی مقدماتی آشناست، واقعاً ساده‌تر است. خواننده علاقه‌مند به مراجع ارجاع داده می‌شود**.

* همان نتیجه می‌تواند برقرار باشد اگر ρ تنها تابعی از پارامترهای $\alpha_1, \dots, \alpha_m$ باشد که ثابتهای حرکت هستند.

** نگاه کنید به:

C. Kittel, "Elementary Statistical Physics," sec 23, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958

همین‌طور

R. C. Tolman, "The principles of Statistical Mechanics", chap. 9, Oxford University Press, Oxford, 1938.

ثابتهای عددی

در جدول زیر مول طبق قرارداد جدید تعریف شده است که در آن جرم ایزوتوپ ^{12}C برابر ۱۲ در نظر گرفته شده است*. حدود خطای برآورد شده سه انحراف معیار است که در مورد آخرین رقم ستون قبل از آن اعمال می‌شود.

خطا	مقدار	ثابتهای فیزیکی	کیمت
± 20	$e = 4.80298 \times 10^{-10} \text{esu}$		بار پایه
± 7	$= 1.60210 \times 10^{-19} \text{C}$		
± 3	$c = 2.997925 \times 10^{10} \text{cm s}^{-1}$		سرعت نور در خلأ
± 5	$h = 6.6256 \times 10^{-27} \text{erg.s}$		ثابت پلانک
± 7	$\hbar = 1.05450 \times 10^{-27} \text{erg.s}$		$\hbar \equiv h/2\pi$
± 4	$m_e = 9.1091 \times 10^{-28} \text{g}$		جرم سکون الکترون
± 8	$m_p = 1.67262 \times 10^{-24} \text{g}$		جرم سکون پروتون
± 6	$\mu_B = 9.2732 \times 10^{-21} \text{erg.G}^{-1}$		مگنتون بور $\frac{e\hbar}{2m_e c}$
± 4	$\mu_N = 5.0505 \times 10^{-24} \text{erg.G}^{-1}$		مگنتون هسته‌ای $\frac{e\hbar}{2\mu_p c}$
± 28	$N_a = 6.02252 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$		عدد آووگادرو

* مقادیر ذکر شده آنهایی هستند که کمیته ثابتهای بنیادی فرهنگستان ملی علوم، شورای تحقیقات ملی در سال ۱۹۶۳ پیشنهاد کرده است. نگاه کنید به (February 1964) *Physics Today* vol. 17, pp. 48-49.

ثابت‌های فیزیکی

خطا	مقدار	کمیت
± 18	$k = 1.38054 \times 10^{-16} \text{ erg.deg}^{-1}$	ثابت بولتزمن
± 12	$R = 8.3143 \times 10^7 \text{ erg.deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	ثابت گازها
± 29	$\sigma = 5.6697 \times 10^{-5} \text{ erg.cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ deg}^{-2}$	ثابت استفان بولتزمن
طبق تعریف	$\equiv 273.16^\circ \text{ K}$	نقطه سه‌گانه آب
طبق تعریف	$X^\circ \text{ C} \equiv (273.15 + X)^\circ \text{ K}$	دمای سلسیوس
طبق تعریف	$\equiv 1.01325 \times 10^6 \text{ dyne cm}^{-2}$	۱ اتمسفر $\equiv 760 \text{ mm Hg}$
طبق تعریف	$\equiv 10^7 \text{ erg}$	۱ ژول
طبق تعریف	$\equiv 4.1840 \text{ J}$	۱ کالری گرم‌شیمیایی
± 7	$= 1.60210 \times 10^{-19} \text{ erg}$	۱ الکترون‌ولت
± 16	$= 1.16049 \times 10^4 \text{ K}$	
± 32	$= 6.94726 \times 10^{-14} \text{ erg/مولکول}$	مول/۱ کیلوکالری
± 28	$= 4.33634 \times 10^{-2} \text{ ev/مولکول}$	

دمای تقریبی T متناظر با بسامدهای مختلف ν ($kT = h\nu$)

(فوتون موج رادیویی)	$T = 4.8 \times 10^{-5} \text{ K}$	\leftrightarrow	$\nu = 10^6 \text{ cycles s}^{-1}$
(فوتون ریزموج)	$T = 0.48 \text{ K}$	\leftrightarrow	$\nu = 10^{10} \text{ cycles s}^{-1}$
(فوتون فروسرخ)	$T = 48 \text{ K}$	\leftrightarrow	$\nu = 10^{12} \text{ cycles s}^{-1}$
(فوتون مرئی)	$T = 4.8 \times 10^4 \text{ K}$	\leftrightarrow	$\nu = 10^{15} \text{ cycles s}^{-1}$

کتاب‌شناسی

این کتاب‌شناسی شامل مراجعی است که به‌طور قابل ملاحظه‌ای از این کتاب پیشرفته‌ترند، ولی فراگیر نیستند.

کتابهای درسی عمومی

- Allis, W. P., and M. A. Herlin: "Thermodynamics and Statistical Mechanics," McGraw-Hill Book Company, New York, 1952.
- Crawford, F. H.: "Heat, Thermodynamics, and Statistical Physics," Harcourt, Brace and World, Inc., New York, 1963.
- King, A. L.: "Thermodynamics," W. H. Freeman & Company, San Francisco, 1962.
- Lee, J. F., F. W. Sears, and D. L. Turcotte: "Statistical Thermodynamics," Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963.
- Morse, P. M.: "Thermal Physics," rev. ed., W. A. Benjamin, New York, 1964.
- Sears, F. W.: "Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases, and Statistical Mechanics," 2d ed., Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1953.
- Sommerfeld, A.: "Thermodynamics and Statistical Mechanics," Academic Press, New York, 1956.
- Soo, S. L.: "Analytical Thermodynamics," Prentice-Hall Publishing Company, Englewood Cliffs, N.J., 1962.

نظریهٔ احتمال

- Cramér, H.: "The Elements of Probability Theory," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1955.
- Feller, W.: "An Introduction to Probability Theory and Its Applications," 2d ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957.
- Hoel, P. G.: "Introduction to Mathematical Statistics," 3d ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.

ترمودینامیک ماکروسکوپی

- Mosteller, F., R. E. K. Rourke, and G. B. Thomas: "Probability and Statistics," Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1961. (An elementary introduction.)
- Munroe, M. E.: "The Theory of Probability," McGraw-Hill Book Company, New York, 1951.
- Parzen E.: "Modern Probability Theory and Its Applications," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

- Callen, H. B.: "Thermodynamics," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960. (A modern sophisticated introduction.)
- Fermi, E.: "Thermodynamics," Dover Publications, New York, 1957. (A good introduction.)
- Guggenheim, E. A.: "Thermodynamics," 4th ed., Interscience Publishers, New York, 1960.
- Kirkwood, J. G., and I. Oppenheim: "Chemical Thermodynamics," McGraw-Hill Book Company, New York, 1961.
- Pippard, A. B.: "The Elements of Classical Thermodynamics," Cambridge University Press, Cambridge, 1957.
- Zemansky, M. W.: "Heat and Thermodynamics," 4th ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1957. (A careful exposition of fundamental ideas and good introduction.)

مکانیک آماری

- Andrews, F. C.: "Equilibrium Statistical Mechanics," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963. (A readable elementary introduction.)
- Becker, R.: "Theorie der Wärme," Springer-Verlag, Berlin, 1955. (A good introduction to statistical mechanics and fluctuation phenomena.)
- Brillouin, L.: "Science and Information Theory," 2d ed., Academic Press, New York, 1962. (Discusses the connection with information theory and some paradoxes such as "Maxwell's demon".)
- R. Brout: "Phase Transitions," W. A. Benjamin, New York, 1965.
- Chisholm, J. S. R., and A. H. Borde: "An Introduction to Statistical Mechanics," Pergamon Press, New York, 1958.
- Davidson, N.: "Statistical Mechanics," McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.
- Eyring, H., D. Henderson, B. J. Stover, and E. M. Eyring: "Statistical Mechanics and Dynamics," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- Fowler, R. H.: "Statistical Mechanics," 2d ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1955. (Treatise based on the Darwin-Fowler method.)
- Fowler, R. H., and E. A. Guggenheim: "Statistical Thermodynamics," rev. ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1949. (A less theoretical treatise than the previous one, but also based on the Darwin-Fowler method.)
- Frenkel, J. I.: "Statistische Physik," Akademie-Verlag, Berlin, 1957.
- Hill, T. L.: "An Introduction to Statistical Thermodynamics," Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1960. (An introduction oriented toward chemistry.)
- Hill, T. L.: "Statistical Mechanics," McGraw-Hill Book Company, New York, 1956. (A good exposition of more advanced and modern topics.)
- Huang, K.: "Statistical Mechanics," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963. (Treats advanced topics of interest to physicists.)
- Kittel, C.: "Elementary Statistical Physics," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.
- Khinchin, A. I.: "Mathematical Foundations of Statistical Mechanics," Dover Publications, New York, 1949.
- Landau, L. D., and E. M. Lifshitz: "Statistical Physics," Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1959.
- Lee, J. F., F. W. Sears, and D. L. Turcotte: "Statistical Thermodynamics," Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963. (A readable elementary introduction.)
- Lindsay, R. B.: "Introduction to Physical Statistics," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1941.
- MacDonald, D. K. C.: "Introductory Statistical Mechanics for Physicists," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- Mayer, J. E., and M. G. Mayer: "Statistical Mechanics," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1940.
- Münster, A.: "Statistische Thermodynamik," Springer-Verlag, Berlin, 1956.
- : "Prinzipien der Statistischen Mechanik," in "Handbuch der Physik," vol. III/2, pp. 176-412, Springer-Verlag, Berlin, 1959.

- Muto, T., and Y. Takagi: "Order-Disorder in Alloys," in "Advances in Solid-state Physics," vol. 1, pp. 194-282; Academic Press, New York, 1955. (Discussion of cooperative phenomena.)
- Rushbrooke, G. S.: "Introduction to Statistical Mechanics," Oxford University Press, Oxford, 1949.
- Schrödinger, E.: "Statistical Thermodynamics," 2d ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1952. (A concise and clearly written book.)
- Ter Haar, D.: "Foundations of Statistical Mechanics," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 27, p. 289 (1955).
- : "Elements of Statistical Mechanics," Holt, Rinehart and Winston, New York, 1954.
- Tolman, R. C.: "The Principles of Statistical Mechanics," Oxford University Press, Oxford, 1938. (A careful exposition of the fundamental concepts and a classic in the field.)
- Tribus, M.: "Thermostatistics and Thermodynamics," D. Van Nostrand & Company, New York, 1961. (Written by an engineer from the point of view of information theory.)
- Wilks, J.: "The Third Law of Thermodynamics," Oxford University Press, Oxford, 1961.
- Wilson, A. H.: "Thermodynamics and Statistical Mechanics," Cambridge University Press, Cambridge, 1957.

نظریه جنبشی

- Chapman, S., and T. G. Cowling: "The Mathematical Theory of Non-uniform Gases," Cambridge University Press, Cambridge, 1952. (A standard advanced work.)
- Guggenheim, E. A.: "Elements of the Kinetic Theory of Gases," Pergamon Press, New York, 1960. (An elementary introduction to exact transport theory.)
- Hirschfelder, J. O., C. R. Curtiss, and R. B. Bird: "The Molecular Theory of Gases and Liquids," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954. (An advanced book.)
- J Jeans, J.: "An Introduction to the Kinetic Theory of Gases," Cambridge University Press, Cambridge, 1952.
- : "Kinetic Theory of Gases," Cambridge University Press, Cambridge, 1946.
- Kennard, E. H.: "Kinetic Theory of Gases," McGraw-Hill Book Company, New York, 1938.
- Loeb, L. B.: "The Kinetic Theory of Gases," 2d ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1934.
- Patterson, G. N.: "Molecular Flow of Gases," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956.
- Present, R. D.: "Introduction to the Kinetic Theory of Gases," McGraw-Hill Book Company, New York, 1958. (A good introduction.)
- Sommerfeld, A.: "Thermodynamics and Statistical Mechanics," Academic Press, New York, 1956. (Chapters 3 and 5 contain a good discussion of kinetic theory.)
- Waldman, L.: "Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck," in "Handbuch der Physik," vol. XII, pp. 295-514, Springer-Verlag, Berlin, 1958.
- Watson, K. M., J. W. Bond, and J. A. Welch: "Atomic Theory of Gas Dynamics," Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1965. (An advanced modern treatment.)

افت‌وخیزها و فرایندهای برگشت‌ناپذیر

- Cox, R. T.: "Statistical Mechanics of Irreversible Change," Johns Hopkins Press, Baltimore, Md., 1955.

- Denbigh, K. G.: "Thermodynamics of the Steady State," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951.
- DeGroot, S. R.: "Thermodynamics of Irreversible Processes," Interscience Publishers, New York, 1951.
- DeGroot, S. R., and P. Mazur: "Non-equilibrium Thermodynamics," Interscience Publishers, New York, 1962.
- Eisenschitz, R.: "Statistical Theory of Irreversible Processes," Oxford University Press, Oxford, 1958.
- Kirkwood, J. G., and J. Ross: "The Statistical Mechanical Basis of the Boltzmann Equation," in I. Prigogine (ed.), "International Symposium on Transport Processes in Statistical Mechanics," p. 1, Interscience Publishers, New York, 1958.
- Kubo, R.: "Some Aspects of the Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes," in University of Colorado, "Lectures in Theoretical Physics," vol. I, pp. 120-203; Interscience Publishers, New York, 1959.
- McCombie, C. W.: "Fluctuation Theory of Physical Measurements," *Reports on Progress in Physics*, vol. 16, pp. 266-320 (1953).
- MacDonald, D. K. C.: "Noise and Fluctuations: an Introduction," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
- Prigogine, I.: "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes," 2d ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
- Rice, S. A., and H. Frisch: "Some Aspects of the Statistical Theory of Transport," *Ann. Review of Phys. Chem.*, vol. 11, pp. 187-272 (1960). (A review article on irreversible statistical mechanics.)
- Ross, J.: "Contribution to the Theory of Brownian Motion," *J. Chem. Phys.*, vol. 24, p. 375 (1956). (A detailed derivation of the Fokker-Planck equation.)
- Wax, M. (ed.): "Selected Papers on Noise and Stochastic Processes," Dover Publications, New York, 1954.
- Zwanzig, R. W.: "Statistical Mechanics of Irreversibility," in University of Colorado, "Lectures in Theoretical Physics," vol. 3, pp. 106-141, Interscience Publishers, New York, 1961.
- Broda, E.: "Ludwig Boltzmann," Franz Deuticke, Vienna, 1955. (In German.)

تاریخی

- Holton, G., and D. H. D. Roller: "Foundations of Modern Physical Science," chaps. 19, 20, and 25, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1958.
- Koenig, F. O.: "On the History of Science and of the Second Law of Thermodynamics," in H. M. Evans (ed.), "Men and Moments in the History of Science," University of Washington Press, Seattle, 1959.
- Roller, D.: "The Early Development of the Concepts of Temperature and Heat," Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1950.
- Wheeler, L. P.: "Josiah Willard Gibbs," Yale University Press, 1951 (paperback edition, 1962).

پاسخ به مسئله‌های برگزیده

فصل ۱

۲.۱ (الف) ۰.۴۰۲؛ (ب) ۰.۶۶۷، (ج) ۰.۴۰

۵.۱ (الف) $\left(\frac{5}{6}\right)^N$ ؛ (ب) $\left(\frac{5}{6}\right)^{N-1}$ ؛ (ج) $\frac{1}{6}$

۶.۱ (الف) $\bar{m} = 0$ ؛ $\overline{m^2} = N$ ؛ $\overline{m^3} = 0$ ؛ $\overline{m^4} = 3N^2 - 2N$

۸.۱ $\left[\frac{(2N)!}{(N!)^2}\right] \left[\frac{1}{2}\right]^{2N}$

۱۱.۱ (الف) ۰.۳۷؛ (ب) ۰.۸

۱۳.۱ ۰.۰۰۳؛ ۰.۸۶؛ ۰.۱۶۲

۱۵.۱ ۸۵

۱۸.۱ $N!$

۱۹.۱ $(N^2 V^2 / R) p^2 [1 + (1 - p) / N p]$ ؛ (الف) $N!$ ؛ (ب) $N b^2 / 3$

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{a^2/\sqrt{\mu}} \text{ که در آن } A(\mu/a^2 + b)^{-\frac{1}{2}} db \text{ (الف) ۲۵.۱}$$

$$:-2\mu/a^2 < b < -\mu/a^2 \text{ اگر } \frac{1}{\sqrt{\pi}} A(\mu/a^2 - b)^{-\frac{1}{2}} db \text{ (ب)}$$

$$:-\mu/a^2 < b < \mu/a^2 \text{ اگر } \frac{1}{\sqrt{\pi}} A[(\mu/a^2 - b)^{-\frac{1}{2}} + (\mu/a^2 + b)^{-\frac{1}{2}}] db$$

$$\mu/a^2 < b < 2\mu/a^2 \text{ اگر } \frac{1}{\sqrt{\pi}} A(\mu/a^2 + b)^{-\frac{1}{2}} db$$

$$Nb dx [\pi(x^2 + N^2 b^2)]^{-1} \text{ ۲۶.۱}$$

$$r > 3l \text{ اگر } 0 < l < r < 3l \text{ اگر } (3l - r)(16\pi l^2 r)^{-1} ; 0 < r < l \text{ اگر } (8\pi l^2 r)^{-1} \text{ ۲۹.۱}$$

فصل ۲

$$\frac{dx}{\pi(A^2 - x^2)^{\frac{1}{2}}} \text{ (الف) ۳.۲}$$

$$\frac{N!}{[(N/2) - (E/2\mu H)]! [(N/2) + (E/2\mu H)]!} \frac{\delta E}{2\mu H} \text{ (الف) ۴.۲}$$

$$(\bar{p}_f V_f - \bar{p}_i V_i) / (1 - \gamma) \text{ ۱۰.۲} \quad \bar{p} = \frac{2}{3} \bar{E} / V \text{ (ب) ۷.۲}$$

$$Q = 11800 \text{ J}, W = 22400 \text{ J} \text{ (الف) ۱۱.۲}$$

فصل ۳

$$:E > 0 \text{ (ب)} ; E = -N\mu H \tanh(\mu H/kT) \text{ (الف) ۲.۳}$$

$$M = N\mu \tanh(\mu H/kT) \text{ (ج)}$$

$$\mu^y N (bN\mu H + b'N'\mu' H') (\mu^y N + \mu'^y N')^{-1} \text{ (ب)} ; \tilde{E} / \mu^y N = \tilde{E}' / \mu'^y N' \text{ (الف) ۳.۳}$$

$$:NN'H(b'\mu'\mu^y - b\mu^y\mu) (\mu^y N + \mu'^y N')^{-1} \text{ (ج)}$$

$$.P(E)dE = (2\pi\sigma^2)^{-\frac{1}{2}} \exp[-(E - \tilde{E})^2/2\sigma^2] dE \text{ (د)}$$

$$:\sigma \equiv \mu\mu'H [NN' / (\mu^y N + \mu'^y N')]^{\frac{1}{2}} \text{ که در آن}$$

$$\mu' / (\mu b' N^{\frac{1}{2}}) \text{ (و)} \quad ; \sigma^2 \text{ (ه)}$$

فصل ۴

$$\Delta S_{\text{منبع}} = -1120 \text{ J deg}^{-1}, \Delta S_W = 1310 \text{ J deg}^{-1} \text{ (الف) ۱.۴}$$

$$102 \text{ J deg}^{-1} \text{ (ب)} ; \Delta S_{\text{گرم}} = 190 \text{ J deg}^{-1}$$

$$2.27 Nk \text{ ۴.۴} \quad \Delta S = c \ln(T_f/T_i) + R \ln(V_f/V_i) \text{ ۳.۴}$$

فصل ۵

$$T_f = T_i (V_f/V_i)^{1-\gamma} \text{ (الف) ۱.۵}$$

۲.۵ (الف) $314J$ ؛ (ب) $600J$ ؛ (ج) $1157J$

$[T + (mgV_0/\nu c_V A)](1 + R/c_V)^{-1}$ (ج) 5.5 $3,24J \text{ deg}^{-1}$ (ج) 4.5

$\alpha T \Delta p / \rho c_p$ 12.5 $\gamma = 4\pi^2 \nu^2 m V_0 (p_0 A^2 + mgA)^{-1}$ 6.5

$\alpha^2 v T - v T (d\alpha/dT)$ 13.5

$S(L, T) = S(L_0, T_0) + b(T - T_0) - aT(L - L_0)^2$ (ج) 14.5

$C_L(L, T) = bT - aT(L - L_0)$ (د)

$-2l\sigma x$ (ج) $2l\sigma \cdot x$ (ب) 15.5

$-(1/C_V)[T(\partial p/\partial T)_V - p]$ (الف) 18.5

$(p' + 3/v'^2)(v' - \frac{1}{3}) = \frac{1}{3}T'$ (ج) 19.5

$p' = 9 - 12(\sqrt{T'} - \sqrt{3})^2$ 20.5

$T_i/(T_i - T_0)$ (الف) 22.5 $T \cdot \exp \left\{ \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} [\alpha' d\vartheta' / (1 + \mu' C'_p/V)] \right\}$ (ب) 21.5

$T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$ (ب) $C(T_1 + T_2 - 2T_f)$ (الف) 23.5

$C(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2$ (ج)

$1 - (V_1/V_2)^{\gamma-1}$ 26.5 $\exp(-10^{18})$ 25.5

فصل ۶

$(\hbar\omega/2)(1 + 3e^{-\hbar\omega/kT})(1 + e^{-\hbar\omega/kT})^{-1}$ (ب) $e^{-\hbar\omega/kT}$ (الف) 1.6

$\bar{E} = N(\epsilon_1 + \epsilon_2 e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_1)/kT})(1 + e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_1)/kT})^{-1}$ (ج) 6.6 T^{-1} 4.6

$S = N_a k \ln(1 + 2e^{-\epsilon/kT}) + (2N_a \epsilon/T)e^{-\epsilon/kT}(1 + 2e^{-\epsilon/kT})^{-1}$ (ب) 7.6

$(Nea/2) \tanh(e\epsilon a/2kT)$ 8.6

$\rho(r) = \rho(0) \exp(m\omega^2 r^2/2kT)$ (الف) 10.6

$\mu = [2N_a kT/\omega^2(r_1^2 - r_2^2)] \ln[\rho(r_1)/\rho(r_2)]$ (ب)

$\frac{1}{3}(A/3)^{\frac{1}{3}}, (A/3)^{\frac{1}{3}}, (A/3)^{\frac{1}{3}}$ 12.6 $\alpha = 0.15k/U$ 11.6

فصل ۷

$kT + mgL(1 - e^{mgL/kT})^{-1}$ (ب) 2.7

$\nu R \ln[(1 + b^2)/4b]$ (ج) $\nu R \ln[(1 + b)^2/b]$ (ب) $2p(1 + b)^{-1}$ (الف) 3.7

$Na \tanh(Wa/kT)$ 5.7

۹.۷ الف) Ma/α ؛ ب) kT/α ؛ ج) $\sqrt{kT\alpha/g}$

۱۰.۷ ب) $\frac{3}{4}Nk$ ؛ ۱۲.۷ ب) 150 K

۱۴.۷ $\bar{M}_z = N_{\cdot\mu}[\cot h(\mu H/kT) - (kT/\mu H)]$

۱۶.۷ ج) $1 + \frac{1}{4}(\mu/kT)^2(H_1^2 - H_2^2)$ ؛ ۱۷.۷ 0.843

۱۸.۷ $u = (\gamma/2)^{1/2} \tilde{v}$ ؛ ۳۷ درصد سرعتی کمتر از u دارند.

۲۰.۷ ب) $2\pi n(\pi kT)^{-3/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$

۲۲.۷ ج) $I \cdot \exp[-mc^2(\nu - \nu_0)^2/(2kT\nu_0^2)] d\nu$

۲۳.۷ الف) 1.1×10^{18} ؛ ب) 1.7×10^{11} ؛ ج) 2.4×10^{-8} میلیمتر جیوه

۲۴.۷ $4V/\bar{v}A$ ؛ ۲۷.۷ $2(1 - \sqrt{\mu He/\mu Ne})$

۲۸.۷ الف) $\frac{1}{4}[p_1(\circ) + p_2(\circ)] + \frac{1}{4}[p_1(\circ) - p_2(\circ)]e^{-A\bar{v}t/V}$

ب) $\frac{V}{2T} \left[p_1(\circ) \ln \frac{2p_1(\circ)}{p_1(\circ) + p_2(\circ)} + p_2(\circ) \ln \frac{2p_2(\circ)}{p_1(\circ) + p_2(\circ)} \right]$

۳۰.۷ $4\bar{\epsilon}_i/3$ ب)

۳۱.۷ $R \ll L$ اگر $\bar{p}A \left[1 - \cos^2 \left(\sin^{-1} \frac{R}{L} \right) \right] \rightarrow \frac{2}{3} \bar{p}A \left(\frac{R}{L} \right)^2$

فصل ۸

۱.۸ $\mathcal{P}(V, T) dV dT = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{c_V \rho_0}{k^2 T^2 \kappa} \right)^{1/2}$

$\exp \left[-\frac{M c_V}{2kT^2} (T - T_0)^2 - \frac{\rho_0}{2M \kappa kT} \left(V - \frac{M}{\rho_0} \right)^2 \right] dV dT$

۲.۸ الف) 195 K

ب) $l = 31,220\text{ J mol}^{-1}$ برای تصعید و $l = 25,480\text{ J mol}^{-1}$ برای تبخیر؛

ج) 5740 J mol^{-1}

۵.۸ الف) QRT_r/LV ؛ ب) $T \cdot [1 - (T_r R/L) \ln(p_m/p_0)]^{-1}$

۶.۸ $T^{-1}[(L/RT) - \frac{1}{4}]$

۷.۸ $(c_{p_2} - c_{p_1}) + (l/T) \{ 1 - [T(\alpha_2 v_2 - \alpha_1 v_1)] / (v_2 - v_1) \}$

۸.۸ $(2mgkT/abcl^2 \rho_i)[(1/\rho_i) - (1/\rho_w)]$

۱۱.۸ الف) $\frac{5}{4}kT + mgz - kT \left[\ln(kT/p) + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right]$

۱۳.۸ ۲، برای تفکیک کم

۱۷.۸ $K_p(T) = p\xi^r(1 - \xi)^{-r}(2 + \xi)^{-1}$

$$L/RT_b = \ln(v_g/v_0) \quad (و) \quad p/kT = e^{-\beta\eta}/ev_0 \quad (د) \quad ۱۹.۸$$

فصل ۹

$$S = -k \sum_r [\bar{n}_r \ln \bar{n}_r \pm (\bar{1} \mp \bar{n}_r) \ln(\bar{1} \mp \bar{n}_r)] \quad ۲.۹$$

(برای BE)

$$\bar{p}h(\gamma\pi m)^{-\frac{1}{2}}(kT)^{-\frac{3}{2}} \exp(\epsilon_0/kT) \quad (ج) \quad ۴.۹$$

$$\frac{\Delta}{\gamma} R \quad ۷.۹ \quad \gamma/3N \quad (ج) \quad ۶.۹$$

$$\left[\frac{(m+M)^2}{mM} \right] \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{2kT} \left(1 - \frac{m^{\frac{1}{2}} + M^{\frac{1}{2}}}{[\gamma(m+M)]^{\frac{1}{2}}} \right) \right] \quad ۸.۹$$

$$p(t) = (\Delta M/rt) \sqrt{RT/2\pi\mu} \quad ۱۵.۹ \quad T \cdot \sqrt{R/2L} \quad (الف) \quad ۱۳.۹$$

$$\bar{v}_x^2 = 2\mu/\Delta m \quad ۱۶.۹$$

$$\chi = 3n\mu_m^2/2\mu \quad ۲۲.۹ \quad [(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}/\Delta](\hbar^2/m)(N/V)^{\frac{2}{3}} \quad (الف) \quad ۱۸.۹$$

$$[\gamma\pi me(1-r)/\hbar^2](kT)^2 e^{-\Phi/kT} \quad ۲۴.۹ \quad (2/\hbar^2)(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} e^{-\Phi/kT} \quad ۲۳.۹$$

$$J(k) = \pi k / \sin \hbar\pi k \quad (ب) \quad ۲۷.۹ \quad I_2 = 4 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n / (n+1)^2 \quad (ب) \quad ۲۶.۹$$

فصل ۱۰

$$\ln Z = (N\eta/kT) - 3N \ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) + ND(\Theta_D/T) \quad (الف) \quad ۲.۱۰$$

$$\bar{E} = -N\eta + 3NkTD(\Theta_D/T) \quad (ب)$$

$$S = Nk[-3 \ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) + 4D(\Theta_D/T)] \quad (ج)$$

$$\ln Z = (N\eta/kT) + (N\pi^2 T^2 / \Delta \Theta_D^2) \quad \text{در } T \ll \Theta_D \quad ۳.۱۰$$

$$S = (4\pi^2/\Delta)Nk(T/\Theta_D)^2, \bar{E} = -N\eta + (3\pi^2/\Delta)(NkT^2/\Theta_D^2)$$

$$\ln Z = (N\eta/kT) + N[-3 \ln(\Theta_D/T) + 1] \quad \text{در } T \gg \Theta_D$$

$$S = Nk[-3 \ln(\Theta_D/T) + 4], \bar{E} = -N\eta + 3NkT$$

$$\bar{p} = N(\partial\eta/\partial V) + (3\gamma NkT/V)D(\Theta_D/T) \quad ۴.۱۰$$

$$-\frac{1}{2}k \int_0^{\infty} [1 - e^{-\beta u}(1 + \beta u)] 4\pi R^2 dR \quad ۷.۱۰$$

$$\bar{E} = -2nNS^2 J, T \ll T_c \quad \text{اگر } (الف) \quad ۹.۱۰$$

$$\bar{E} = -\frac{\Delta NS(S+1)NkT}{S^2 + S + 1} \left[1 - \frac{3kT}{2nJS(S+1)} \right] \quad T \approx T_c$$

$$\bar{E} = 0, T \gg T_c \quad \text{اگر}$$

$$C = \frac{15Nk^{\nu}T}{nJ[S^{\nu} + S + \frac{1}{\nu}]} \left[1 - \frac{S(S+1)nJ}{3kT} \right] \quad \begin{array}{l} \text{ب) اگر } T \ll T_c \text{ : } C \rightarrow 0 \\ \text{اگر } T \approx T_c \end{array}$$

$$C = 0 \quad \text{اگر } T \gg T_c$$

فصل ۱۱

$$\Delta S = -AH^{\nu}/2(T-\theta)^{\nu} \quad 2.11$$

$$\Delta v = -A\theta \cdot \alpha H^{\nu}/2[T-\theta \cdot (1+\alpha\bar{p})]^{\nu} \quad 3.11$$

$$C_s - C_n = (VT/4\pi)(dH/dT)^{\nu} + (VTH/4\pi)(d^{\nu}H/dT^{\nu}) \quad \text{ب) } 4.11$$

$$(VT_c/4\pi)(dH/dT)^{\nu} \quad \text{ج)}$$

$$-\gamma T_c^{\nu}/4 \quad \text{ب) } \quad \alpha = 3\gamma/T_c^{\nu} \quad \text{الف) } 6.11$$

فصل ۱۲

$$0.757 \quad \text{ب) } \quad (\epsilon\mathcal{E}/m)\tau^{\nu} \quad \text{الف) } 3.12$$

$$\frac{1}{\bar{r}}(a_1 + a^{\nu})^{\nu} \quad 4.12$$

$$\eta \propto T^{(s+2)/2(s-1)} \quad \text{ب) } 9.12 \quad G = 2\pi R^{\nu} L \eta \omega / \delta \quad \text{الف) } 8.12$$

$$(\pi/8)(\rho a^{\nu}/\eta L)(p_1 - p_2) \quad \text{الف) } 10.12$$

$$(\pi/16)(\mu a^{\nu}/\eta RTL)(p_1^{\nu} - p_2^{\nu}) \quad \text{ب)}$$

$$\partial T / \partial t = (\kappa/\rho c)(\partial^{\nu}T/\partial z^{\nu}) \quad 11.12$$

$$3 \approx t \quad 15.12 \quad (I^{\nu}R/2\pi\kappa) \ln(b/a) \quad 12.12$$

$$\mathcal{F} = \mu n \bar{v} V L^{\nu} \quad .t = M \ln 2 / m n \bar{v} L^{\nu} \quad 16.12$$

فصل ۱۳

$$(\nu/n)(\partial n/\partial z) = (\nu/\beta)(\partial \beta/\partial z) \quad \text{می‌دهد این رابطه را } \bar{v}_z = 0 \quad 6.13$$

$$f = g + (g v_z \tau / T)(dT/dz) \left[\frac{5}{2} - \frac{1}{\nu}(m v^2 / kT) \right]$$

$$\kappa = (\pi^{\nu}/3)(n k^{\nu} T / m) \tau_F \quad 11.13$$

$$\kappa / \sigma_{el} = (\pi^{\nu}/3)(k/e)^{\nu} T \quad 12.13$$

فصل ۱۴

$$\mu = m_{\nu} m / (m_{\nu} + m) \quad \text{که در آن } \sigma_{el} = (3\pi^{\frac{1}{2}}/8)(n e^{\nu} / n_{\nu} \sigma_{im}^{(e)}) (2\mu kT)^{-\frac{1}{2}} \quad 1.14$$

$$\kappa = \frac{75}{64} (k/\sigma_0) \sqrt{\pi kT/m} \quad (\text{ج}) \quad ; \quad \kappa = \frac{25}{32} (k/\sigma_\eta) \sqrt{\pi kT/m} \quad (\text{ب}) \quad 2.14$$

$$\kappa/\eta = 15k/4m \quad 3.14$$

فصل ۱۵

$$\bar{Y} = \sum_{k=0}^{N-1} e^{-\gamma\tau(N-k)} \bar{G} = 0 \quad 7.15$$

$$\bar{Y}^\tau = (kT/m)(1 - e^{-\tau\gamma\tau}), \bar{G}^\tau = 2kT\gamma\tau/m \quad 8.15$$

$$\gamma = (2mkT)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} K(s) ds \quad 10.15$$

$$; (\Delta v)^\tau \approx \bar{G}^\tau = 2kT\gamma\tau/m, \Delta \bar{v} = -\gamma v_0 \tau \quad (\text{الف}) \quad 11.15$$

$$(\Delta v)^\tau = \bar{G}^\tau, (\Delta \bar{v})^\tau = -2\gamma v_0 \tau \bar{G}^\tau \quad (\text{ب})$$

$$(\Delta \bar{v})^\tau = -6kT\gamma^\tau \tau^\tau v_0 / m \quad (\text{ج})$$

$$\bar{v}^\tau(t) = v_0^\tau e^{-\tau\gamma t} + [(1 - e^{-\tau\gamma t}) / 2\gamma m^\tau] \int_{-\infty}^{\infty} K(s) ds \quad 13.15$$

$$; J_{F'}(\omega) = m^\tau (\gamma^\tau + \omega^\tau) J_v(\omega) \quad (\text{الف}) \quad 14.15$$

$$J_v(\omega) = (kT/\pi m) [\gamma / (\gamma^\tau + \omega^\tau)] \quad (\text{ب})$$

$$J_{F'+} = (2/\pi) m k T \gamma \quad (\text{ج})$$

نمایه

- آشوب مولکولی ۶۶۰
آمار بوز-اینشتین ۴۴۰-۴۴۳
افت وخیز در تعداد ذرات ۴۴۴
تابع پارش برای ۴۴۴
تابع توزیع ۴۴۳، ۴۳۵
ماهیت حالت پایه ۴۲۸-۴۲۹
و تعداد حالتها ۴۲۸-۴۲۹
و شرایط تقارن ۴۲۱
آمار فرمی دیراک ۴۴۴-۴۴۶
افت وخیز در تعداد ذرات ۴۴۶
تابع پارش ۴۴۴-۴۴۵
تابع توزیع ۴۴۶، ۴۳۳
طبیعت حالت پایه ۴۹۵، ۴۳۰
و رسانش الکترونها در فلزات ۴۹۳-۴۹۹
و شرایط تقارن ۴۲۱-۴۲۳
و شمارش حالتها ۴۲۹
آمار فوتون ۴۳۸-۴۴۰
به عنوان مورد خاصی از آمار BE ۴۲۹
- پراکندگی تعداد ذره ۴۳۹
تابع پارش ۴۳۸
تابع توزیع ۴۳۱-۴۳۰، ۴۳۹
در مورد خاص توزیع BE ۴۳۴-۴۳۵،
۴۴۳
آمار ماکسول-بولتزمن ۴۳۶-۴۳۸
افت وخیز (پراکندگی) تعداد ذره ۴۳۸
تابع پارش ۴۳۷-۴۳۸
تابع توزیع ۴۳۸
مورد حدی آمار FD و BE ۴۴۷-۴۴۹
و شمارش حالتها ۴۲۸
و نبود شرط تقارن ۴۲۱
آنتالپی ۲۰۷
در فرایند خفه سازی ۲۳۰
آنتروپی
اختلاط ۳۱۱-۳۱۲
ارتباط با تابع پارش ۲۷۳
ارتباط با گرمای جذب شده ۱۳۹، ۱۴۹

در تشدید مغناطیسی ۷۰۴-۷۰۵	۱۵۲-۱۵۳
مغناطش برای H/T بزرگ ۲۶۴-۲۶۵	اندازه‌گیری ۱۸۲-۱۸۳
اصل طرد ۴۲۳	تعریف آماری ۱۲۸، ۱۵۳
کاربرد در مولکولهای با هستهٔ همانند	جمع‌پذیری ۱۴۴، ۲۷۶
۴۷۲-۴۷۳	رفتار حدی وقتی $T \rightarrow 0$ ۱۵۴-۱۵۷
و تبادل انرژی ۵۴۲-۵۴۳	گاز کامل ۲۰۴-۲۰۵
و حالت پایهٔ گاز FD ۴۳۰-۴۲۹	گاز کامل تک‌اتمی ۳۱۱-۳۱۲
اصل طرد پاؤلی ۴۲۳	محاسبهٔ ترمودینامیکی ۲۲۰
اصل لوشاتلیه ۳۷۹	مفهوم قانون سوم ۱۸۹-۱۸۶
و تراکم‌پذیری ۳۸۱	و احتمال ۱۵۹
و تعادل شیمیایی ۴۱۴-۴۱۳	و ظرفیت گرمایی ۱۸۰
و ظرفیت گرمایی ۳۸۰-۳۷۹	آهنگ و اهلش ۱۲۲-۱۲۰
اصل موضوع احتمالات پیشین یکسان ۷۳-۷۶	ابرسیانایی ۵۵۴، ۵۷۹-۵۷۴
اصل وردشی در حل معادلهٔ بولتزمن ۶۸۲-۶۷۹	آنتروپی و گرمای نهان ۵۷۹
افت‌وخیز	دمای بحرانی ۵۷۴
انرژی ۱۴۲-۱۴۰، ۲۷۱-۲۷۰، ۳۰۹	گشتاور مغناطیسی ۵۷۷-۵۷۶
گاز کامل ۳۰۹	منحنی دمای بحرانی ۵۷۸
تعداد ذرات ۴۲۸-۴۲۷	میدان بحرانی ۵۷۴
برای فوتونها ۴۳۹-۴۳۸	اثر اورهاورز ۷۰۹-۷۰۵
در آمار بوز-اینشتین ۴۴۴-۴۴۳	اثر گرمایی مولکولی ۳۵۴-۳۵۲
در آمار فرمی-دیراک ۴۴۷	احتمال ۱۲
در آمار ماکسول-بولتزمن ۴۳۶	چگالی ۳۴، ۳۹-۴۵
چگالی ۳۸۲-۳۸۱	چندمتغیری ۳۹-۳۶
حجم ۳۸۱	متغیرهای مستقل آماری ۳۹
در نقطهٔ بحرانی ۳۸۲	احتمال باقی‌مانده ۵۸۵
فشار گاز ۵۰۶	احتمال برخورد ۵۸۶-۵۸۴
افت‌وخیز انرژی ۱۴۲-۱۴۱، ۲۷۱-۲۷۰	(همچنین زمان برخورد را ببینید)
الکترونها در فلزات ۴۹۹-۴۹۳	احتمالات گذار بین حالتها ۶۹۶-۶۹۴
پارامغناطیسی ۵۰۹	در ارتباط با گذار وارون ۴۸۹-۴۸۷
رسانندگی گرمایی ۶۰۹-۶۰۷	برای دستگاه در تماس با منبع گرما
گرمای ویژهٔ ۴۹۹-۴۹۷، ۵۰۴	۴۸۷-۴۸۹
انبساط آزاد	برای دستگاه منزوی ۶۹۴
گاز کامل ۱۹۹	

- یک گاز اختیاری ۲۲۴-۲۲۶
 انبساط بی درروی گاز کامل ۲۰۳-۲۰۴
 انتگرال گاوسی ۷۶۷-۷۶۸
 انرژی آزاد
 گیس ۲۰۹
 مربوط به تابع پارش ۲۷۴-۲۷۵
 هلمهولتز ۲۰۹
 انرژی تفکیک مولکول ۴۷۴
 انرژی داخلی ۱۵۸
 اندازه‌گیری ۱۶۷-۱۶۹
 بستگی به حجم در حالت کلی ۲۲۱
 رابطه با تابع پارش ۲۷۰
 گاز کامل ۱۶۲
 گاز واندروالس ۲۲۲-۲۲۴
 انرژی فرمی ۴۹۴، ۴۹۶
 باریکهٔ مولکولی ۳۴۹
 برای اندازه‌گیری توزیع سرعت ۳۴۹-۳۵۱
 بازگشت زمان ۴۸۷-۴۸۹
 نوردایی سطح مقطع پراکندگی ۶۵۶-۶۵۷
 برخورد وارون ۶۵۷-۶۵۸، ۶۵۷
 بردار موج ۴۴۹
 برگشت‌پذیری میکروسکوپی ۴۸۸، ۷۵۸
 در رابطه با برگشت‌ناپذیری ماکروسکوپی
 ۷۵۹-۷۶۰
 برگشت‌ناپذیری، و برگشت‌پذیری میکروسکوپی
 ۷۵۸-۷۵۹
 برون‌پخشی ۳۴۸-۳۵۴
 برهم‌کنش تبدلی ۵۴۲
 برهم‌کنش فوق ریز ۷۰۴
 برهم‌کنش گرمایی ۸۸-۹۰
 برهم‌کنش مکانیکی ۹۵-۹۰
 بسامد دبی ۵۲۶
 بوزون ۴۲۲
- بولتزمن ۱۰
 به‌طور آماری مستقل ۳۷
 پارادوکس گیبس ۳۱۳-۳۱۰
 پارامتر برخورد ۵۹۱
 پارامتر خارجی ۸۸
 پارامتر دماسنجی ۱۳۳
 پارامتر گسترده ۱۹۰-۱۹۱
 پارامتر متمرکز ۱۹۰
 پارامغناطیسی
 اتمهای با اسپین $\frac{1}{2}$ ۲۶۲-۲۶۴
 اتمهای برهم‌کنش‌کننده ۵۴۷-۵۵۰
 الکترونیهای رسانش در فلز ۵۰۹
 در حد کلاسیکی ۳۶۱
 مورد کلی ۳۲۷-۳۳۴
 پتانسیل شیمیایی ۳۹۷
 ارتباط با انرژی آزاد گیبس ۳۹۷-۳۹۸
 گاز کامل ۴۰۸-۴۰۹
 و انرژی فرمی برای گاز FD ۴۹۴
 و ثابت پلانک ۴۶۲
 پتانسیل لنارد-جونز ۵۳۱
 پتانسیل واندروالس ۵۵۲
 پخش ۶۱۱-۶۱۰
 ارتباط با اصطکاک ۷۱۸
 به‌عنوان قدم‌زدن کاتوره‌ای ۶۱۳-۶۱۶
 جابه‌جایی میانگین مربعی ۶۱۳-۶۱۶
 رابطه با متحرک ۷۱۸
 ضریب خودپخشی ۶۱۰
 ضریب خودپخشی برای گاز رقیق ۶۱۱
 رابطه با ضریب چسبندگی ۶۱۳
 معادله برای تراکم ۶۱۱-۶۱۰
 پذیرفتاری مغناطیسی ۵۵۵، ۲۶۴
 در مورد کلی ۳۳۳
 پراکندگی ۲۱

- تابع موج ذره آزاد ۴۵۱
 تابع همبستگی ۷۲۱
 برای همبستگی متقاطع ۷۵۷
 چندین ویژگی ۷۲۲
 سرعت در حرکت براونی ۷۶۳، ۷۲۹
 تانسور فشار ۵۹۶
 تبخیر ۳۸۷
 تبدیل فاز
 شرایط تعادل برای ۳۸۷-۳۸۳، ۴۰۳-۴۰۰
 فلز ابررساننده ۵۷۹
 و معادله حالت ۳۸۹-۳۹۵
 تحلیل فوریه تابعهای کاتوره‌ای ۷۳۹-۷۳۷
 تداوم سرعت ۶۱۷، ۶۵۱
 اثر روی رسانندگی الکتریکی ۶۷۳
 تراکم‌پذیری ۲۱۵
 علامت مثبت ۳۸۱
 گاز کامل ۲۱۶
 ترمودینامیک ۹، ۲۴۴-۱۹۵
 تشدید مغناطیسی ۷۰۵-۷۰۱
 تصعید ۳۸۷
 تعادل ۷۳
 شبه‌پایدار ۳۶۹-۳۶۸
 تعادل شیمیایی ۴۱۴-۴۰۳
 تغییر انرژی آزاد معیار ۴۰۹
 ثابت تعادل ۴۱۲-۴۱۰
 شرایط کلی برای تعادل ۴۰۵-۴۰۳
 قانون اثر جرم ۴۱۲-۴۰۹
 میان گازهای کامل ۴۱۴-۴۰۵
 تعریف داغ ۱۳۲
 تفکیک اتم H ۴۶۵-۴۶۳
 تکانه فرمی ۴۹۵
 تکدما ۳۹۰
 تلمبه گرمایی ۲۵۴
 برای قدم‌زدن کاتوره‌ای ۲۶-۲۵، ۴۸
 توزیع گاوسی ۳۶
 پرن ۷۱۷
 یواز ۵۹۷
 پیل الکتروشیمیایی ۲۵۲-۲۵۱
 تابش در تعادل ۴۸۴-۴۸۲
 توزیع فوتون ۴۷۷-۴۷۶
 چگالی انرژی ۴۷۹-۴۷۷
 خواص کلی ۴۸۴-۴۸۲
 فشار ۴۸۱-۴۸۰
 تابش گسیل‌شده از جسمی ۴۹۳-۴۸۴
 قانون تابش پلانک برای ۴۹۲
 و جسم سیاه ۴۹۱-۴۹۰
 تابع بریلوتن ۳۳۱
 تابع پارش ۲۷۰
 ارتباط با انرژی آزاد هلمهولتز ۲۷۴
 خواص ۳۰۵-۳۰۲
 دستگاههای بدون برهم‌کنش ۳۰۵-۳۰۳
 گاز کامل کلاسیکی ۳۱۳-۳۰۵
 تابع پارش بزرگ ۴۴۱
 تابع پارش مولکولی
 ارتعاش ۴۷۴-۴۷۳
 چرخش ۴۷۳-۴۷۰
 حرکت الکترونی ۴۷۰-۴۶۹
 حرکت انتقالی ۴۶۹
 تابع توزیع مولکولها ۳۳۶-۳۳۵، ۶۲۴
 تابع خطا ۷۷۲-۷۷۱
 تابع دبی ۵۲۷
 تابع دلتا ۷۷۷-۷۷۶
 نمایش انتگرالی ۷۸۱-۷۷۹
 تابع فرمی ۴۹۵-۴۹۴
 انتگرالهای ۵۰۲-۵۰۰
 تابع گاما ۷۶۸

- تنش در شماره ۵۹۵
 توابع ترمودینامیک ۲۱۲-۲۱۳
 توزیع بندادی ۲۶۱
 به دست آوردن به وسیله استدلال ترکیبی
 ۲۹۱-۲۹۴
 محاسبه مقادیر میانگین ۲۶۹-۲۷۲
 توزیع بندادی بزرگ ۲۸۸
 توزیع پلانک ۴۳۱، ۴۳۹
 توزیع بواسون ۵۸
 توزیع دوجمله‌ای ۱۷
 توزیع سرعت ماکسول ۲۶۶، ۳۳۷، ۳۴۱
 توزیع سرعت مولکولها
 اندازه‌گیری تجربی ۳۵۱-۳۴۹
 ماکسول ۲۶۶
 توزیع گاوسی ۳۶-۳۲
 مورد حدی توزیع دوجمله‌ای ۳۲-۲۶
 مورد حدی کلی ۵۶-۵۲
 توزیع مد بهنجار دبی ۵۲۵
 توزیع مولکولی
 در میدان گرانشی ۲۶۷-۲۶۶
 سرعتها ۲۶۶-۲۶۵، ۳۳۷-۳۳۶
 ثابت استفان-بولتزمن ۴۹۳
 ثابت اصطکاک ۷۱۳
 بیان بر حسب نیروی افت و خیزکننده ۷۲۵
 ثابت بولتزمن ۱۷۶
 ثابت تعادل ۴۱۲-۴۱۰
 محاسبه از اصول اولیه ۴۶۵-۴۶۳
 وابستگی به دما ۴۱۳
 ثابت گاز ۱۶۲، ۱۷۵
 ثابت گرونیسن ۵۵۱
 جدا کردن ایزوتوپها به وسیله برون‌پخشی ۳۵۱
 جذب سطحی مولکولها در تعادل به وسیله یک
 گاز ۵۰۵
 جرم کاهیده ۵۵۳
 جسم سیاه ۴۹۰
 تابش ۴۹۳-۴۹۰
 چرخش صلب ۴۷۲-۴۷۰
 چرخش مولکول ۴۷۲-۴۷۰
 چسبندگی ۵۹۷-۵۹۶
 ضریب ۵۹۷
 گاز رقیق ۶۰۳-۵۹۷
 بستگی به دما ۶۰۳-۶۰۲
 محاسبه بر حسب ۶۴۱، ۶۴۷
 مستقل از فشار ۶۰۱-۵۹۹
 نتیجه دقیق ۶۹۰
 چگالی حالتها ۸۲
 اثر تغییر پارامترهای خارجی ۱۴۷-۱۴۴
 برای ذره‌ای در یک جعبه ۴۵۵
 برای گاز کامل ۸۸-۸۵
 خواص عمومی ۸۴-۸۲
 چگالی طیفی ۷۴۲
 حالت پایا ۵۸۳
 حالت‌های دست‌یافتنی ۷۲، ۱۱۴
 حالت‌های کوانتومی
 ذره آزاد ۴۵۸-۴۴۹
 نوسانگر هماهنگ ۶۷
 حرکت آزاد ذره در جعبه
 چگالی حالتها ۴۵۵
 حالات کوانتومی ۴۵۸-۴۴۹، ۶۸
 حرکت براونی ۳۲۰، ۷۱۰
 احتمال توزیع سرعت ۷۳۴
 افزایش سرعت میانگین ۷۶۲
 افزایش سرعت میانگین مربعی ۷۲۸
 جابه‌جایی میانگین مربعی ۷۱۵، ۷۲۸-۷۳۱
 معادله لائزون ۷۱۰
 حرکت مرکز جرم ۶۵۴-۶۵۲

- حمام گرمایی (منبع گرما را ببینید) ۳۸۵
خط تعادل فاز ۳۸۶
شیب ۵۶۱-۵۷۰
خنک‌سازی مغناطیسی (پخش را ببینید)
درجات آزادی ۶۷
درجهٔ کلوین ۱۷۵
دستگاه میکروسکوپی ۸
دما ۱۳۲-۱۳۸
دما به‌عنوان پارامتر دماسنجی دلخواه ۱۳۴-۱۳۵
دماسنجهای ۱۳۳-۱۳۵
دمای دبی ۵۲۷
دمای فرمی ۴۹۷
دمای کوری ۵۴۷
دمای مشخصهٔ اینشتین ۳۲۵
دمای مطلق ۱۳۵
اسپین ۷۰۴، ۱۳۶
اندازه‌گیری ۱۷۱-۱۷۶
اندازه‌گیری در دماهای بسیار پایین ۵۷۴-۵۷۰
تعریف ۱۲۸
منفی ۱۳۶
ویژگیهای ۱۳۸-۱۳۶
دیفرانسیلهای کامل و ناکامل ۱۰۴-۱۰۳
ذوب ۳۸۷
رابطهٔ اینشتین بین پخش و متحرک ۷۱۸، ۷۶۲
رابطهٔ دوبروی ۴۵۰
رابطهٔ گیس-دوهم ۴۰۰
رابطه‌های ترمودینامیک ۲۱۳-۲۱۰
برای دستگاه چندمؤلفه‌ای ۴۰۰-۳۹۶
رابطه‌های تقارن آنساگر ۷۵۹-۷۵۸
رابطه‌های ماکسول ۲۱۳-۲۱۰
رابطه‌های میان مشتقهای جزئی ۷۸۵-۷۸۳
رابطه‌های واینرکینچین ۷۴۳-۷۴۱
- رسانندگی الکتریکی ۶۱۶
الکترونها در یک فلز ۶۳۹
ذرات باردار در گاز رقیق ۶۱۷-۶۱۶
محاسبه با استفاده از مبحث تکانه
۶۷۴-۶۷۲، ۶۹۱
محاسبه بر حسب τ ۶۴۱-۶۳۶
رسانندگی گرمایی ۶۰۵-۶۰۴
الکترونها رسانش در فلز ۶۵۰
جامدات ۶۰۹-۶۰۸
ضریب ۶۰۴
گاز رقیق ۶۰۷-۶۰۴
محاسبه بر حسب τ ۶۴۸
محاسبهٔ دقیق ۶۹۰
و چسبندگی ۶۰۷
رفتار دسته‌جمعی ۵۱۵
روش انتگرال مسیر ۶۳۵-۶۳۳
روش داروین-فاولر ۲۸۶
زمان برخورد ۵۸۶
ارتباط با سطح مقطع پراکندگی ۵۹۳-۵۹۲
زمان واهلش ۷۹
به‌عنوان زمان بین برخوردهای مولکولی ۵۸۶
در دستگاه اسپین ۷۰۳
در معادلهٔ بولتزمن ۶۴۳
زمان همبستگی ۷۱۰
ژول ۱۰، ۱۹۹
آزمایش انبساط آزاد ۱۹۹
سرد
ارتباط با دمای مطلق ۱۳۸
تعریف ۱۳۲
سرعت خاص ۶۲۴
سرعت صوت ۲۴۹
سرعت‌گزین ۳۵۱-۳۵۰
سرعت‌های میانگین مولکول در یک گاز ۳۴۳-۳۳۷

- ظرف دوئر ۵۵۴
 ظرفیت گرمایی ۱۷۸-۱۸۲
 (همچنین گرمای ویژه را ببینید)
 عامل بولتزمن ۲۶۱
 مشتق ۲۵۷-۲۶۰
 عایق‌بندی گرمایی ۹۱-۹۰
 عایق بی‌دررو ۹۱
 عملگر برخورد DC ۶۴۲
 بیان به صورت صریح ۶۶۲
 عملگر مشتق سوقی (D) ۶۳۰
 غشای نیمه‌تراوا ۱۹۰
 فرایند برگشت‌پذیر ۱۱۸-۱۲۱
 فرایند برگشت‌ناپذیر ۱۱۸-۱۲۰
 فرایند تک‌دما ۲۰۳
 فرایند چرخه‌ای ۱۱۱، ۲۳۵
 فرایند خفه‌سازی ۲۲۷-۲۳۵
 فرایند ژول-تامسون ۲۲۷-۲۳۵
 فرایند شبه‌ایستا ۱۰۰-۹۸
 فرایند مارکوف ۷۳
 فرمول استرلینگ ۷۷۵
 در حد پایین تقریب ۷۷۳-۷۷۲
 شامل تصحیح ۷۷۶
 فرمیون ۴۲۳
 فرومغناطیس ۵۵۰-۵۴۲
 برهم‌کنش تبادلی ۵۴۳-۵۴۲
 دمای کوری ۵۴۷
 نظریه میدان مولکولی ویس ۵۵۰-۵۴۴
 فشار
- اعمال شده توسط یک گاز ۵۰۶
 برآورد جنبشی ۳۵۸-۳۵۴
 محاسبه شده با مکانیک آماری ۱۶۲-۱۶۱،
 ۳۰۸
 مخلوطی از گازها ۳۵۸
- سطح مقطع پراکندگی ۵۹۱-۵۹۰
 دیفرانسیل ۵۹۱، ۶۵۶
 اثر برگشت زمانی و وارونی فضا ۶۵۸-۶۵۷
 کل ۵۹۱
 میان کره‌های سخت ۵۹۱
 شار
- کمیت‌های مولکولی ۶۲۷-۶۲۴
 مولکولها ۳۴۸-۳۴۴
 شماره چسبنده در لوله ۶۲۰
 شماره داخل لوله پوازوی ۶۲۰
 شبکه
- ارتعاشها در جامد ۵۲۶-۵۱۶
 کلیه درجه‌های آزادی غیراسپینی ۷۰۲
 شبه‌ذرات ۵۱۴، ۵۱۹
 شرایط تعادل
- برای دستگاه منزوی ۳۷۰-۳۶۷
 برای ماده همگن ۳۸۱-۳۷۷
 بین عناصر شیمیایی ۴۰۵-۴۰۳
 در شرایط T و p ثابت ۳۷۷-۳۷۴
 در شرایط T ثابت ۳۷۴-۳۷۱
 میان فازها ۳۸۹-۳۸۳، ۴۰۲-۴۰۰
 شرط بهنجارش احتمالا ۲۰
 برای مورد پیوسته ۴۱
 ضرایب لاگرانژ ۷۸۷-۷۸۵
 ضریب انبساط حجم ۲۱۴
 رفتار هنگامی که $T \rightarrow 0$ ۲۱۸-۲۱۷
 گاز کامل ۲۱۶
 ضریب انبساط خطی ۲۴۹
 ضریب جذب ۴۸۶
 ضریب ژول-تامسون ۲۳۳-۲۳۲
 ضریب‌های ویریال ۲۳۴، ۵۳۵
 توصیف نظری ضریب دوم ۵۳۵
 خواص حدی گازهای مختلف ۵۳۷

- قانون کوری ۲۶۴
به طور کلی ۳۳۳
قانون کوری-ویس ۵۴۹
قانون کیرشهوف ۴۸۹
قانون لامبر ۴۹۲
قانون ویدمان-فرانتز ۶۵۰
قدم زدن کاتوره‌ای ۱۱-۵۶
با طول گامهای اختیاری ۴۵-۵۶
توزیع احتمال ۴۹-۵۱
توزیع احتمال برای N بزرگ ۵۲-۵۶
مقادیر میانگین ۴۶-۴۸
با طول گامهای مساوی ۱۴-۱۹
برای N بزرگ ۲۶-۳۲
و پخش ۶۱۳-۶۱۴
قرارداد جمع‌زدن ۶۶۳
قضیه H
برای گاز رقیق ۶۹۲-۶۹۳
مورد کلی ۷۹۲-۷۹۰
قضیه اتلاف-افت‌وخیز ۷۲۵-۷۲۴، ۷۶۳
شکل کلی ۷۵۷
و قضیه نیکوئیست ۷۴۶-۷۴۵
قضیه حدی مرکزی ۵۵
قضیه لیوویل ۷۹۵
قضیه نیکوئیست ۷۵۲-۷۴۵
برای امیدانس دلخواه ۷۵۱-۷۴۹
برگرفته از شرایط تعادل ۷۴۹-۷۴۷
در مورد مشابه تابش جسم سیاه ۷۵۲-۷۵۱
مورد خاص قضیه اتلاف-افت‌وخیز
۷۴۶-۷۴۵
قضیه همپاری ۳۱۹
قطبش اسپین
با روشهای دینامیکی ۷۰۹-۷۰۵
به وسیله میدان ثابت بزرگ ۲۹۷، ۳۳۳-۳۳۴
- مربوط به انتقال تکانه ۳۵۸-۳۵۴
ناشی از گاز فرمی-دیراک واگن ۵۰۹
فشار بخار ۳۸۸
تقریب وابستگی به دما ۳۸۹-۳۸۸
محاسبه با اصول اولیه ۴۶۸-۴۶۵
فشار جزئی ۴۰۸
فضای فاز ۷۰-۶۹، ۸۰
برای نوسانگر هماهنگ ۷۶-۷۵
فونونها ۴۷۷-۴۷۵ (همچنین تابش را ببینید)
فونونها ۵۱۴، ۵۲۰
بستگی دمایی، تعداد ۵۲۸
و رسانندگی گرمایی فلزات ۶۰۹-۶۰۸
قاعده تروتون ۴۱۹
قانون اثر جرم ۴۱۲-۴۰۹
قانون استفان-بولتزمن برای تابش چگالی انرژی
۴۸۰-۴۷۹
به دست آوردن ترمودینامیکی ۵۰۷
قانون استوکس ۷۱۴، ۷۶۰
قانون اول ترمودینامیک ۱۰۷، ۱۵۸
قانون بویل ۱۷۲
قانون تابش پلانک ۴۹۲
قانون جابه‌جایی وین ۴۷۸
قانون جو ۲۶۷
قانون دولون و پتی ۳۲۴، ۵۲۲
قانون دوم ترمودینامیک ۱۵۹-۱۵۸
گزاره کلاوسیوس ۲۴۳
گزاره کلوین ۲۳۸
و توزیع بندادی ۲۷۲
قانون سوم ترمودینامیک ۱۵۹
کاربرد در ظرفیت گرمایی ۲۱۸-۲۱۷
کاربردهای ۱۹۰-۱۸۶
مربوط به تابع پارش ۲۷۵
قانون صفرم ترمودینامیک ۱۳۳، ۱۵۸

- گاز واگن ۴۴۹
گذار وارون ۶۹۴، ۴۸۸-۴۸۷
گرم
ارتباط با دمای مطلق ۱۳۸
تعریف ۱۳۲
گرما ۸۹، ۹۰
اندازه‌گیری ۱۷۱-۱۶۹
گرماسنجی (گرما، اندازه‌گیری را ببینید)
گرمای نهان ۳۸۷
گرمای ویژه ۱۷۹
الکترونهای رسانایی در فلزات ۴۹۹-۴۹۷
محاسبه ۵۰۴-۵۰۳
بستگی به حجم ۲۱۹
جامدات ۳۲۷-۳۲۳
تقریب اینشتین ۳۲۵
در حد کلاسیک ۳۲۴-۳۲۳، ۵۲۲-۵۲۱
نظریهٔ دبی ۵۲۷-۵۲۶
رابطهٔ کلی میان c_p و c_v ۲۱۵-۲۱۳
رفتار حدی وقتی $T \rightarrow 0$ ۲۱۸
علامت مثبت ۳۷۹-۳۷۸
گاز کامل تک‌اتمی ۲۰۳-۲۰۲، ۳۰۸-۳۲۰
مولکولهای دواتمی ۵۰۷
گرمای ویژه اجسام جامد دبی ۵۲۷-۵۲۶
در حد دمای پایین ۵۲۹-۵۲۷
گسترده‌گی دوپلری ۳۶۳
گسیل گرما یونی الکترونها ۵۱۰
گسیلمندی ۴۸۵
گشتاورهای احتمال ۲۲-۲۱
گیس ۱۰
ماشین
شبه‌ایستا ۲۴۰
کارنو ۲۴۲-۲۴۰
کامل ۲۳۸-۲۳۶
- قلع سفید، قلع خاکستری ۱۸۸-۱۸۶
قوانین ترمودینامیک ۱۵۹-۱۵۸
قیود ۱۱۸-۱۱۳
کار ۹۳-۹۱
انجام‌شده توسط فشار ۱۰۲-۱۰۰
مغناطیسی ۵۶۱-۵۵۵
کارایی ماشین گرمایی ۲۴۰
کارنو ۱۰
کالری ۱۸۱
کاملرینگ اونس ۵۷۴
کرهٔ فرمی ۴۹۵
کشش سطحی ۲۵۰
کلاوسیسوس ۱۰
کلوین ۱۰، ۲۳۲
گاز کامل در حد کلاسیک ۸۶-۸۵
آنتروپی ۲۰۵-۲۰۴
توصیف کوانتومی ۴۶۱
اعتبار تقریب کلاسیک ۳۱۶-۳۱۴
انرژی داخلی ۱۹۹-۱۹۶
تابع پارش کلاسیک ۳۰۸-۳۰۵، ۳۱۲
چگالی حالتها ۸۸-۸۵
روابط گرمای ویژه ۲۰۱-۲۰۰
فرایند بی‌دررو ۲۰۴-۲۰۳
محاسبهٔ کوانتومی تابع پارش ۴۶۰-۴۵۹
مخلوطی از گونه‌های مختلف
پتانسیل شیمیایی ۴۰۹-۴۰۸
تابع پارش ۴۰۹
معادلهٔ حالت ۴۰۸
معادلهٔ حالت ۱۶۲، ۳۰۸
گاز کامل در حد کوانتومی ۴۶۲-۴۲۰
(همچنین آمار بوز-اینشتین و فرمی-دیراک را
ببینید)
گاز کنودسن ۶۰۲

- ماشین بنزینی ۲۵۵
 ماشینهای گرمایی ۲۴۲-۲۳۵
 ماکروحالت ۸۸
 ماکسول ۱۰
 مجموع چندجمله‌ای هندسی ۷۶۶-۷۶۵
 مجموعه ۱۱
 ارگودیک ۷۳۹
 تساوی میانگین مجموعه ارگودیک و میانگین زمانی ۷۴۱
 بندادی ۲۶۱
 بندادی بزرگ ۲۸۹-۲۸۷
 دستگاه دارای تعداد ذرات نامعین ۲۸۹-۲۸۷
 دستگاه در حرکت یکنواخت ۲۹۱-۲۸۹
 ریزبندادی ۲۵۷
 مانا ۷۴۰
 مختصات بهنجار ۵۱۸
 مدل آیزینگ ۵۴۳
 مسافت آزاد میانگین ۵۸۷
 مربوط به سطح مقطع پراکندگی ۵۹۵-۵۹۴
 مشتق کلان ۶۷۰
 معادله اسمولوچوسکی ۷۳۵
 معادله بولتزمن ۶۶۲
 بدون برخورد ۶۳۱
 بر اثر برخوردها ۶۴۲
 با در نظر گرفتن زمان واهلش ۶۴۳-۶۴۲
 به صورت صریح ۶۶۲
 اصل وردشی ۶۸۲-۶۷۹
 خطی ۶۷۷
 روش تکانه‌ها ۶۷۹-۶۷۷
 معادله پیوستگی ۶۶۹
 معادله تغییر انسکوگ ۶۶۵
 معادله حالت ویریال ۲۳۴، ۵۳۵
 معادله حرکت ۱۶۰
- برای گاز کامل کلاسیکی ۱۶۲-۱۶۱
 برای گاز کمی ناکامل ۵۳۷-۵۳۵
 بسط ویریال ۲۳۴
 محاسبه شده از تابع پارش ۲۷۲-۲۷۰
 واندروالس ۲۲۲
 معادله فوکر-پلانک ۷۳۴
 حل حرکت براونی ۷۳۶-۷۳۴
 معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون ۳۸۶
 و شیب منحنی ذوب ۳۸۸
 و فشار بخار ۳۸۹-۳۸۸
 معادله لاتزون ۷۱۳
 معادله مینا ۶۹۶
 برای دستگاه در تماس با منبع گرمایی ۷۰۱-۶۹۹
 معادله واندروالس ۲۲۲، ۲۵۳
 به دست آوردن ۵۴۲-۵۳۸
 معادله‌های پایستگی هیدرودینامیک ۶۷۱-۶۶۸
 معادله هیدرودینامیک اوپلر ۶۷۰
 مقادیر میانگین ۲۲-۱۹
 برای قدم زدن کاتوره‌ای ۲۶-۲۲، ۴۸-۴۵
 برای متغیرهای پیوسته ۴۲-۴۰
 توزیع گاوسی ۳۶
 حاصلضرب ۳۹-۳۸
 مجموع ۲۰، ۳۸
 مقیاس دمای سلسیوس ۱۷۶
 مقیاس دمای کلوین ۱۷۵
 مکانیک آماری ۹
 منبع گرما ۱۳۸
 منحنی وارونگی ۲۳۲
 موازنه تفصیلی ۴۸۵
 اصل ۴۸۷-۴۸۶
 بحث میکروسکوپی ۴۸۹-۴۸۷
 شرط موازنه تفصیلی ۶۹۷

- و بخار ۵۰۸
 و تابش اجسام داغ ۴۸۹-۴۹۳
 و فرمول نیکوئیست ۷۴۹-۷۵۱
 موجهای کشسان ۵۲۳-۵۲۵
 مولکول در یک گاز
 انرژی جنبشی میانگین ۳۱۹-۳۲۰
 توزیع سرعت ۲۶۶-۲۶۵، ۳۳۷-۳۳۵،
 ۳۴۰-۳۴۲
 توزیع مؤلفه سرعت ۳۳۷-۳۳۸
 سرعتهای میانگین ۳۳۷-۳۴۳
 مولکول واکنش دهنده ۴۰۳
 میانگین زمانی ۷۳۹
 ارتباط با میانگین مجموعه‌ای ۷۴۱-۷۳۹
 میانگین مجموعه ۷۱۱، ۷۳۹
 میدان مولکولی ۵۴۴
 میدان مولکولی ویس ۵۴۴
 میکروحوالت ۷۰
 نشانه دلتای کروئکر ۷۷۹
 نمایش انتگرالی ۷۸۲-۷۷۹
 نظریه اجسام جامد دبی ۵۳۰-۵۲۲
 نظریه اطلاعات ۲۹۴
 نظریه جنبشی ۱۰، ۳۳۵-۳۳۵، ۵۸۲-۶۹۰
 نظریه گرمای ویژه جامدات اینشتین ۳۲۷-۳۲۵
- نقطه بحرانی ۲۵۳، ۳۸۷، ۳۹۵
 افت وخیزهای ۳۸۲
 تاری ۳۸۳
 نقطه سه‌گانه ۳۸۷
 آب ۱۷۵-۱۷۴
 نوسانگر هماهنگ
 انرژی گرمایی میانگین ۳۲۳-۳۲۱
 سطوح انرژی ۶۸-۶۷
 فضای فاز کلاسیکی برای ۷۶-۷۵
 نوفه گرمایی
 در مدار الکتریکی ۷۴۵
 مربوط به حرکت براونی ۷۱۰
 مربوط به مقاومت الکتریکی ۷۴۷-۷۴۵
 نوفه سفید ۷۴۶
 نیروی تعمیم‌یافته ۹۹
 واپاشی پرتوزا ۵۹
 وامغانطیدگی بی‌دررو ۵۷۰-۵۶۳
 ویلیام تامسون (کلوین را ببینید)
 هلمیم مایع ابر شاره ۵۵۴-۵۵۳
 یخچالها ۲۴۴-۲۴۲
 کامل ۲۴۲
 یونش گرمایی اتم هیدروژن ۴۶۵-۴۶۳
 MB (آمار ماکسول-بولتزمن را ببینید)