انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز
۸۴۹

استفن جی. بلوندل/کاترین ام. بلوندل

مفاهیم در فیزیک گرما



ترجمه: دکتر منصور فربُد
عضو هیأت علمی دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۴۰۲

مفاهیم در فیزیک گرما

استیون ج. بلاندل و کاترین م. بلاندل

گروه فیزیک،

دانشگاه آکسفورد، انگلستان

مترجم

منصور فربد

عضو هیأت علمی دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۴۰۲

سرشناسه	: بلاندل، استیون، ۱۹۶۷ - م. -- Blundell, Stephen
عنوان و نام پدیدآور	: مفاهیم در فیزیک گرما/استیون ج. بلاندل و کاترین م. بلاندل ؛ مترجم منصور فربد ؛ ویراستار علمی صابر فرجامی‌شایسته ؛ ویراستار ادبی زهرا نصیری‌شیراز.
مشخصات نشر	: اهواز: دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۴۰۲.
مشخصات ظاهری	: ۶۶۸ص.
فروست	: انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز؛ ۸۴۹
شابک	: 978-600-141-344-5
وضعیت فهرست نویسی	: فیپا
یادداشت	: عنوان اصلی: .Concepts in thermal physics,2nd ed ,2010
یادداشت	: ویراست قبلی کتاب حاضر قبلا با عنوان " مفاهیم فیزیک حرارت " با ترجمه کاووس عباسی توسط دانشگاه یاسوج در سال ۱۴۰۲ فیپا دریافت کرده است.
عنوان دیگر	: مفاهیم فیزیک حرارت.
موضوع	: ترمودینامیک—Thermodynamics گرما—Heat / مکانیک آماری--Statistical Mechanics
شناسه افزوده	: بلاندل، کاترین ام.—Blundell, Katherine M .
شناسه افزوده	: فربد، منصور، ۱۳۳۷ -، مترجم
شناسه افزوده	: فرجامی شایسته، صابر، ۱۳۳۱ -، ویراستار
شناسه افزوده	: دانشگاه شهید چمران اهواز—Shahid Chamran University of Ahvaz
رده بندی کنگره	: QC۲۵۴/۲
رده بندی دیویی	: ۵۳۶
شماره کتابشناسی ملی	: ۹۴۳۷۲۹۸
اطلاعات رکورد کتابشناسی	: فیپا

کلیه حقوق این کتاب برای ناشر محفوظ است و هرگونه استفاده از مطالب این کتاب اعم از چاپ کاغذی، الکترونیکی و یا قراردادن مطالب بر روی اینترنت و وب سایت بدون اجازه کتبی ناشر ممنوع و بر اساس ماده ۲۳ قانون حمایت از حقوق مولفان و مصنفان و قوانین مربوط به جرایم رایانه ای کشور قابل پیگیری در محاکم قضایی می باشد.

انتشارات دانشگاه شهیدچمران اهواز

۸۴۹

عنوان: مفاهیم در فیزیک گرما

(Concepts in Thermal Physics)

نویسندگان: استفن جی بلوندل، کاترین بلوندل

ترجمه: دکتر منصور فربد

ویراستار علمی: دکترصابر فرجامی شایسته

ویراستار ادبی: دکتر زهرا نصیری شیراز

شابک: ۵-۳۴۴-۱۴۱-۶۰۰-۹۷۸

نوبت چاپ: اول

تاریخ انتشار: ۱۴۰۲

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

ناشر: اداره چاپ و انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز

لیتوگرافی، چاپ و صحافی: اداره چاپ و انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز

بهاء: ۳۵۴،۰۰۰ تومان

ISBN: 978-600-141-344-5

اهواز، میدان دانشگاه، دانشگاه‌شهیدچمران‌اهواز، ابتدای خیابان استاد بیات‌فر، انتشارات دانشگاه‌شهیدچمران‌اهواز

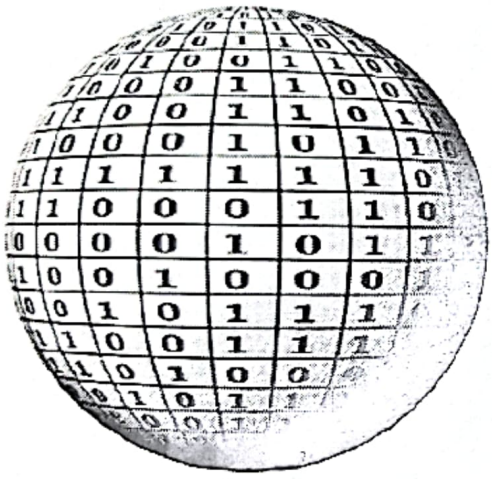
کدپستی: ۶۱۳۵۷۸۳۱۵۱ پست الکترونیک: press@scu.ac.ir - تارنما: http://scu.ac.ir

پخش و فروش: ۳۳۳۱۰۷۲ ۳و ۳۳۲۲۶۵۴۲ (۰۶۱) - ۶۶۴۹۴۴۰۹ و ۶۶۴۱۱۱۷۳ (۰۲۱)

پیش‌گفتار

"در آغاز کلمه بود..." (یوحنا ۱: ۱، قرن اول میلادی)

پرتو آفتاب را ببین،
هنگامی‌که پرتوهای خورشید در تاریکی اتاق بسته، به‌نظم وارد شوند،
انبوهی ذرات ریز خواهی دید،
که از هر سو در هم می‌آمیزند
درون پرتو آفتاب، حرکت در فضای تهی،
گویی درگیر نزاع‌های بی‌پایانند،
نبرد و جنگ، لشکر به جنگ لشکر،
امان از یک لحظه آرامش، آشفتگی دائم،
همه‌جا، با هم و دور از هم
از این تصور کن که چیست
اتم‌هایی که مدام ریخته شوند
در حرکتی بی پایان از میان خالی بی‌انتها



(درباره ماهیت اجرام، لوکرتیوس، قرن اول قبل از میلاد)

" .... (ما) زحمت کار و گرمای روز را تحمل کرده‌ایم. "
(متی ۲۰:۱۲، قرن اول میلادی)

فیزیک گرما، بخش کلیدی هر دورهٔ فیزیک کارشناسی را تشکیل می‌دهد؛ این بخش شامل اصول *ترمودینامیک کلاسیک* (که عمدتاً در قرن نوزدهم تأسیس شده و انگیزه‌ای برای تبدیل گرما به کار با استفاده از ماشین‌ها بود) و همچنین *مکانیک آماری* (که توسط بولتزمن و گیبس تأسیس شده و مربوط به رفتار آماری ریزحالت‌های سامانه‌هاست) می‌شود. دانشجویان اغلب این مباحث را دشوار می‌دانند، و به‌دلیل عدم آشنایی با مفاهیم اساسی ریاضیات، به‌ویژه در آمار و احتمالات، به این مشکل کمکی نمی‌شود. علاوه بر این، تمرکز سنتی ترمودینامیک بر روی ماشین‌های بخار، موضوع را برای

یک دانشجوی قرن بیست و یکم، دور از ذهن و تا حد زیادی نامربوط، جلوه می‌دهد. این مایهٔ تأسف است، چون درک فیزیکِ گرما تقریباً برای فیزیک جدید و چالش‌های مهم فن‌آوری که در این قرن با آن‌ها روبرو هستیم، حیاتی است.

هدف این کتاب، ارائهٔ مقدمه‌ای در خصوص مفاهیم کلیدی فیزیک گرماست که مثال‌هایی نو از اخترفیزیک، فیزیک جو، فیزیک لیزر، فیزیک حالت جامد و نظریهٔ اطلاعات در آن ارائه شده است. اصول ریاضی مهم، به‌ویژه آمار و احتمالات، با جزئیات و به‌تفصیل شرح داده شده است. این به‌منظور جبران مطالبی است که دیگر خودبه‌خود نمی‌توان فرض کرد که در هر دورهٔ ریاضیات مقدماتی پوشش داده شده است. علاوه بر این، پیوست‌ها حاوی ریاضیات مفیدی، مانند انتگرال‌های مختلف، نتایج ریاضی و اتحادها هستند. متأسفانه میان‌بری برای تسلط بر ریاضیات لازم در مطالعهٔ فیزیک گرما وجود ندارد، اما مطالب موجود در پیوست، کمک‌کننده و مفید هستند.

این موضوع در بسیاری از دوره‌ها به‌روشی قدیمی تدریس می‌شود: نظریهٔ جنبشی گازها، سپس ترمودینامیک کلاسیک آموزش داده می‌شود و مکانیک آماری در آخر تدریس می‌شود. در دوره‌های دیگر، با اصول ترمودینامیک کلاسیک شروع می‌شود، سپس مکانیک آماری و نظریهٔ جنبشی تا پایان باقی می‌ماند. اگرچه در هر دو روش خوبی‌هایی وجود دارد، اما ما به‌دنبال یک شیوهٔ جامع هستیم؛ مثلاً، دما را با استفاده از بحث‌های مکانیک آماری بدیهی و نه بر اساس ماشین کارنوی تاحدی انتزاعی، معرفی می‌کنیم. با این حال، ما بررسی جزئیات تابع پارش و مکانیک آماری را به تعویق می‌اندازیم تا پس از معرفی توابع حالت، دستکاری در تابع پارش، آن را به‌راحتی پدید می‌آورد. ما نظریهٔ جنبشی گازها را نسبتاً زود ارائه می‌دهیم، زیرا این عرصهٔ ساده و به‌خوبی تعریف شده‌ای را فراهم می‌کند که در آن می‌توان مفاهیم ساده را در توزیع‌های احتمال تمرین کرد. این امر در دورهٔ ارائه شده در آکسفورد به خوبی انجام شده است، اما از آنجا که نظریهٔ جنبشی فقط در مراحل بعدی در دوره‌های سایر نقاط مورد مطالعه قرار می‌گیرد، ما کتاب را طوری طراحی کرده‌ایم که بدون ایجاد مشکلی می‌توان فصل‌های نظریهٔ جنبشی را حذف کرد. برای جزئیات بیشتر شکل ۵-۱ در صفحه ۱۲ را ببینید. علاوه بر این، بعضی از قسمت‌های کتاب حاوی مطالبی است که بسیار پیشرفته‌تر است (اغلب در کادرها یا در قسمت آخر کتاب قرار گرفته‌اند) و از این موارد، می‌توان در خواندن بار اول گذشت.

این کتاب در مجموعه‌ای از فصل‌های کوتاهِ به‌راحتی قابل هضم، که هر کدام یا یک مفهوم جدید را معرفی می‌کنند و یا یک کاربرد مهم را نشان می‌دهند، تنظیم شده است. اکثر مردم از مثال‌ها درس می‌آموزند؛ بنابراین مثال‌های حل‌شدهٔ بسیار زیادی ارائه شده تا خواننده بتواند با مفاهیمی که معرفی شده‌اند، آشنا شود. تمرین‌هایی در پایان هر فصل ارائه شده که اجازه می‌دهد تا دانشجویان در هر زمینه فعالیت کنند.

این‌که چه مباحثی، و در چه سطحی، انتخاب شوند، ما به دنبال ایجاد تعادل بین آموزش و سخت‌گیری بوده‌ایم، و یک مقدمهٔ قابل فهم با جزئیات کافی برای رضایت خاطر خوانندگان پیشرفته‌تر ارائه شده است. همچنین سعی کرده‌ایم تا بین اصول اساسی و کاربردهای عملی تعادل برقرار کنیم. با این حال، این کتاب ماشین‌های واقعی را در هیچ عمق مهندسی، و یا تحلیل‌های عمیق نظریهٔ ارگودیک،

مطرح نمی‌کند. با وجود این، امیدواریم که در این کتاب مطالب کافی برای پایه‌گذاری دقیق فیزیک گرما وجود داشته باشد و مطالعات بیشتر توصیه شده، یک راهنما برای مطالب اضافی می‌باشد. روند مهمی که در این کتاب جاری است، مفهوم اطلاعات و ارتباط آن با آنتروپی است. سیاه‌چاله‌ای که در ابتدای این پیش‌گفتار نشان داده شده است، و سطح آن از بیت‌های اطلاعات پوشیده شده است، تصویر مفیدی از ارتباط عمیق بین اطلاعات، ترمودینامیک، تابش و جهان است.

تاریخ فیزیک گرما موضوعی شگفت‌انگیز است و ما گزیده‌هایی کوتاه از زندگی‌نامهٔ بعضی از پیشگامان اصلی فیزیک گرما را ارائه داده‌ایم. افراد مطرح‌شده اشخاصی بوده‌اند که می‌باید سهم مهمی در فیزیک گرما، و یا زندگی جالبی داشته باشند - و در قید حیات هم نباشند! بنابراین از لیست افرادی که انتخاب کردیم نباید نتیجه بگیریم که موضوع فیزیک گرما به هر معنی به اتمام رسیده است، فقط نوشتن از همان منظر در مورد کار حاضر در این موضوع، دشوارتر است. شرح زندگی‌نامه‌ها مختصر هستند و فقط یک نظر اجمالی به داستان زندگی آن‌هاست، بنابراین در کتابشناسی، برای فهرستی از زندگی‌نامه‌های جامع‌تر، باید مشورت شود. با این حال، این شرح‌ها به گونه‌ای طراحی شده‌اند که در روایت اصلی، مقداری برجستگی‌ها خفیف‌تر بیان شوند تا نشان دهند که علم یک تلاش *انسانی* است.

بسیار خوشحالم که فرصتی پیش آمده تا مراتب سپاس قلبی خود را به پیش‌کسوتانی تقدیم کنم که موضوع را زمانی که در کمبریج دانشجو بودیم، به ما آموختند، خصوصاً اوون ساکستون و پیتر شئیر، و همچنین به دوستانمان در آکسفورد: ما از بحث‌های روشنگرانه با همکاران بخش فیزیک، از پرسش‌های هوشمندانهٔ دانشجویان آکسفورد و جو هیجان‌انگیزی که کالج مانسفیلد و کالج سنت جان ایجاد کردند، بهره‌مند شده‌ایم. در نگارش این کتاب، ما از تشویق مداوم سونک آدلونگ و همکارانش در OUP و بخصوص پشتیبانی کمربند مشکی جولی هریس از لاتکس استفاده کرده‌ایم.

تعدادی از دوستان و همکاران در آکسفورد و جاهای دیگر به‌اندازه کافی مهربان بوده‌اند تا وقت خود را صرف خواندن پیش‌نویس فصل‌های این کتاب کنند. آن‌ها نظرات مفیدی را ارائه داده‌اند و نتیجهٔ نهایی را تا حد زیادی بهبود بخشیده‌اند: فتح‌الله الوانی بی‌بی، جیمز آنالیتیس، دیوید اندروز، ارژنگ ارداوان، تونی بیسلی، مایکل بولر، پیتر دافی، پل گودارد، استفان جوشام، مایکل مکی، فیلیپ پودسیادلوفسکی، لیندا اشمیتوتریک، جان سینگلتون و کاترین استینبروژ. تشکر ویژه به خاطر تام لنکستر است که دو بار کل متن را از مراحل اولیه خوانده و بسیاری از پیشنهادهای سازنده و تخیلی را مطرح کرده است، و به هاروی براون که بینش‌های او همیشه مشوق و ترغیب آن‌ها دائمی بود. صمیمانه‌ترین تشکرهای ما تقدیم به همه این دوستان گرامی. خطاهایی که بعد از چاپ آن‌ها را می‌یابیم در تارنمای کتاب که به نشانی زیر منتشر می‌شوند:

http://users.ox.ac.uk/~sjb/ctp

صمیمانه امید داریم که این کتاب مطالعهٔ فیزیک گرما را لذت‌بخش و جذاب کند و ما توانسته باشیم چیزی از اشتیاقی را که در این موضوع احساس می‌کنیم بنگاریم. علاوه بر این، درک مفاهیم فیزیک

گرما برای آیندهٔ بشریت حیاتی است؛ بحران قریب‌الوقوع انرژی و پیامدهای احتمالی تغییرات آب و هوایی، نوآوری‌های خلاقانهٔ علمی و فناوری را در بالاترین سطح قرار می‌دهد. این بدان معنی است که فیزیک گرما زمینه‌ای است که نیاز است تا بعضی از ذهن‌های خوب فردا، امروز به آن بپردازند.

SJB و KMB

آکسفورد

ژوئن ۲۰۰۶

فهرست مطالب

پیش‌گفتار ..... **ج**

مقدمات **۲۲**

۱. مقدمه **۱**

۱-۱ یک مول چیست؟ ۲

۱-۲ حد ترمودینامیکی ۳

۱-۳ گاز ایده‌آل ۶

۱-۴ مسائل ترکیبی ۸

۱-۵ طرح کتاب ۱۱

تمرین‌ها ۱۴

۲. گرما **۱۷**

۲-۱ تعریف گرما ۱۷

۲-۲ ظرفیت گرمایی ۱۹

تمرین‌ها ۲۲

۳. احتمالات **۲۵**

۳-۱ توزیع‌های احتمال گسسته ۲۶

۳-۲ توزیع‌های احتمال پیوسته ۲۸

۳-۳ تبدیل خطی ۳۰

۳-۴ واریانس ۳۰

۳-۵ تبدیل خطی و واریانس ۳۲

۳-۶ متغیرهای مستقل ۳۳

مطالعهٔ بیشتر ۳۵

تمرین‌ها ۳۵

۴. دما و عامل بولتزمن **۴۱**

۴-۱ تعادل گرمایی ۴۲
۴-۲ دماسنج‌ها ۴۳
۴-۳ ریزحالت‌ها و بزرگ‌حالت‌ها ۴۶
۴-۴ تعریف آماری دما ۴۷
۴-۵ مجموعه‌ها ۴۹
۴-۶ مجموعهٔ کانونی ۵۰
۴-۷ کاربرد توزیع بولتزمن ۵۴
مطالعهٔ بیشتر ۵۸
تمرین‌ها ۵۹
۵. توزیع ماکسول- بولتزمن ۶۳
۵-۱ توزیع سرعت ۶۴
۵-۲ توزیع اندازهٔ سرعت ۶۵
۵-۲-۱ $\langle \upsilon \rangle$ و $\langle \upsilon^2 \rangle$ ۶۶
۵-۲-۲ انرژی جنبشی میانگین یک مولکول گاز ۶۷
۵-۲-۳ بیشینهٔ $f(\upsilon)$ ۶۷
۵-۳ توجیه تجربی ۶۸
تمرین‌ها ۷۱
۶. فشار ۷۵
۶-۱ توزیع‌های مولکولی ۷۶
۶-۱-۱ زوایای فضایی ۷۶
۶-۱-۲ تعداد مولکول‌هایی که در یک جهت مشخص با سرعت مشخص حرکت می‌کنند ۷۷
۶-۱-۳ تعداد مولکول‌هایی که به یک دیوار برخورد می‌کنند ۷۸
۶-۲ قانون گاز ایده‌آل ۷۹
۶-۳ قانون دالتون ۸۱

تمرین‌ها ۸۲
۷. برون‌تراوی مولکولی ۸۷
۷-۱ شار ۸۸
۷-۲ برون‌تراوی ۸۹
تمرین‌ها ۹۴
۸. پویش آزاد میانگین و برخوردها ۹۷
۸-۱ زمان برخورد میانگین ۹۷
۸-۲ سطح مقطع برخورد ۹۹
۸-۳ مسیر آزاد میانگین ۱۰۱
تمرین‌ها ۱۰۲
III. خواص ترابری و پخش گرمایی ۱۰۴
۹. خواص ترابری در گازها ۱۰۵
۹-۱ گرانروی ۱۰۶
۹-۲ رسانش گرمایی ۱۱۱
۹-۳ پخش ۱۱۶
۹-۴ نظریهٔ دقیق‌تر ۱۱۹
مطالعهٔ بیشتر ۱۲۳
تمرین‌ها ۱۲۳
۱۰. معادلهٔ پخش گرمایی ۱۲۷
۱۰-۱ استخراج معادلهٔ پخش گرما ۱۲۷
۱۰-۲ معادلهٔ پخش گرمایی یک بعدی ۱۲۹
۱۰-۳ حالت پایدار ۱۳۱
۱۰-۴ معادلهٔ پخش گرمایی برای یک کره ۱۳۲
۱۰-۵ قانون سرد شدن نیوتن ۱۳۶
۱۰-۶ عدد پرانتل ۱۳۷

۱۰-۷ منابع گرما ۱۳۸
تمرین‌ها ۱۳۹
IV. قانون اول ۱۴۵
۱۱. انرژی ۱۴۷
۱۱-۱ بعضی تعاریف ۱۴۷
۱۱-۱-۱ یک سامانه در تعادل گرمایی ۱۴۷
۱۱-۱-۲ تابع حالت ۱۴۸
۱۱-۲ قانون اول ترمودینامیک ۱۵۰
۱۱-۳ ظرفیت گرمایی ۱۵۲
تمرین‌ها ۱۵۶
۱۲. فرآیندهای هم‌دما و بی‌دررو ۱۶۱
۱۲-۱ برگشت‌پذیری ۱۶۱
۱۲-۲ انبساط هم‌دمای یک گاز ایده‌آل ۱۶۳
۱۲-۳ انبساط بی‌دررو یک گاز ایده‌آل ۱۶۴
۱۲-۴ جو بی‌دررو ۱۶۵
تمرین‌ها ۱۶۶
V. قانون دوم ۱۷۰
۱۳. ماشین‌های گرمایی و قانون دوم ۱۷۱
۱۳-۱ قانون دوم ترمودینامیک ۱۷۲
۱۳-۲ ماشین کارنو ۱۷۲
۱۳-۳ قضیهٔ کارنو ۱۷۶
۱۳-۴ هم‌ارز بودن بیان‌های کلازیوس و کلوین ۱۷۷
۱۳-۵ نمونه‌هایی از ماشین‌های گرمایی ۱۷۸
۱۳-۶ ماشین‌های گرمایی که برعکس کار می‌کنند ۱۸۰

۱۳-۷ قضیهٔ کلازیوس ۱۸۱
مطالعهٔ بیشتر ۱۸۴
تمرین‌ها ۱۸۴
۱۴ . آنتروپی ۱۸۹
۱۴-۱ تعریف آنتروپی ۱۸۹
۱۴-۲ تغییر برگشت‌پذیر ۱۹۰
۱۴-۳ قانون اول بازنگری‌شده ۱۹۲
۱۴-۴ انبساط ژول ۱۹۵
۱۴-۵ مبنای آماری آنتروپی ۱۹۷
۱۴-۶ آنتروپی اختلاط ۱۹۸
۱۴-۷ شیطانک ماکسول ۲۰۰
۱۴-۸ آنتروپی و احتمال ۲۰۲
تمرین‌ها ۲۰۵
۱۵ . نظریهٔ اطلاعات ۲۱۱
۱۵-۱ اطلاعات و آنتروپی شانون ۲۱۱
۱۵-۲ اطلاعات و آنتروپی ۲۱۴
۱۵-۳ فشرده‌سازی داده‌ها ۲۱۶
۱۵-۴ اطلاعات کوانتومی ۲۱۷
مطالعهٔ بیشتر ۲۲۱
تمرین‌ها ۲۲۲
VI . ترمودینامیک در عمل ۲۲۵
۱۶ . پتانسیل‌های ترمودینامیکی ۲۲۷
۱۶-۱ انرژی داخلی، U ۲۲۸
۱۶-۲ آنتالپی، H ۲۲۸
۱۶-۳ تابع هلمهلتز، F ۲۲۹

۱۶-۴ تابع گیبس، G ۲۳۰
۱۶-۵ دسترس‌پذیری ۲۳۲
۱۶-۶ روابط ماکسول ۲۳۵
تمرین‌ها ۲۴۳
۱۷. میله‌ها، حباب‌ها و آهن‌رباها ۲۴۹
۱۷-۱ میلهٔ کشسان ۲۵۰
۱۷-۲ کشش سطحی ۲۵۴
۱۷-۳ پارامغناطیس ۲۵۶
تمرین‌ها ۲۶۳
۱۸. قانون سوم ۲۶۷
۱۸-۱ بیان‌های متفاوت از قانون سوم ۲۶۸
۱۸-۲ پیامدهای قانون سوم ۲۷۰
تمرین‌ها ۲۷۴
VII. مکانیک آماری ۲۷۵
۱۹. تقسیم مساوی انرژی ۲۷۷
۱۹-۱ قضیهٔ همپاری ۲۷۷
۱۹-۲ کاربردها ۲۸۱
۱۹-۲-۱ حرکت انتقالی در یک گاز تک اتمی ۲۸۱
۱۹-۲-۲ حرکت چرخشی در یک گاز دو اتمی ۲۸۱
۱۹-۲-۳ حرکت ارتعاشی در یک گاز دو اتمی ۲۸۲
۱۹-۲-۴ ظرفیت گرمایی یک جامد ۲۸۴
۱۹-۳ فرض‌های اتخاذ شده ۲۸۴
۱۹-۴ حرکت براونی ۲۸۶
تمرین‌ها ۲۸۷
۲۰. تابع پارش ۲۸۹

۲۰-۱ نوشتن تابع پارش ۲۹۰
۲۰-۲ به‌دست آوردن توابع پارش ۲۹۲
۲۰-۳ ایدهٔ بزرگ ۲۹۹
۲۰-۴ ترکیب توابع پارش ۳۰۰
تمرین‌ها ۳۰۱
۲۱. مکانیک آماری یک گاز ایده‌آل ۳۰۵
۲۱-۱ چگالی حالت‌ها ۳۰۵
۲۱-۲ تراکم کوانتومی ۳۰۸
۲۱-۳ تمیزپذیری ۳۰۹
۲۱-۴ توابع حالت گاز ایده‌آل ۳۱۲
۲۱-۵ تناقض گیبس ۳۱۳
۲۱-۶ ظرفیت گرمایی یک گاز دواتمی ۳۱۵
تمرین‌ها ۳۱۶
۲۲. پتانسیل شیمیایی ۳۱۹
۲۲-۱ تعریف پتانسیل شیمیایی ۳۲۰
۲۲-۲ معنی پتانسیل شیمیایی ۳۲۰
۲۲-۳ تابع پارش بزرگ ۳۲۳
۲۲-۴ پتانسیل بزرگ ۳۲۵
۲۲-۵ پتانسیل شیمیایی به‌عنوان تابع گیبس به‌ازای هر ذره ۳۲۶
۲۲-۶ انواع متعدد ذرات ۳۲۷
۲۲-۷ قانون پایستگی تعداد ذرات ۳۲۷
۲۲-۸ پتانسیل شیمیایی و واکنش‌های شیمیایی ۳۲۹
مطالعهٔ بیشتر ۳۳۴
تمرین‌ها ۳۳۵
۲۳. فوتون‌ها ۳۳۷

۲۳-۱ ترمودینامیک کلاسیکی تابش الکترومغناطیسی ۳۳۸
۲۳-۲ چگالی انرژی طیفی ۳۴۰
۲۳-۳ قانون کرشوف (کرکاف) ۳۴۲
۲۳-۴ فشار تابش ۳۴۴
۲۳-۵ مکانیک آماری گاز فوتون ۳۴۵
۲۳-۶ توزیع جسم سیاه ۳۴۷
۲۳-۷ تابش پس‌زمینهٔ میکروموج کیهانی ۳۵۱
۲۳-۸ ضرایب A و B انیشتین ۳۵۲
مطالعهٔ بیشتر ۳۵۵
تمرین‌ها ۳۵۵
۲۴ . فونون‌ها ۳۵۹
۲۴-۱ مدل انیشتین ۳۶۰
۲۴-۲ مدل دبای ۳۶۱
۲۴-۳ پاشندگی فونون ۳۶۶
مطالعهٔ بیشتر ۳۷۰
تمرین‌ها ۳۷۱
VIII . فراتر از گاز ایده‌آل ۳۷۳
۲۵ . گازهای نسبیتی ۳۷۵
۲۵-۱ رابطهٔ پاشندگی نسبیتی برای ذرات سنگین ۳۷۵
۲۵-۲ گاز فرانسبیتی ۳۷۶
۲۵-۳ انبساط بی‌دررو یک گاز فرانسبیتی ۳۷۹
تمرین‌ها ۳۸۲
۲۶ . گازهای واقعی ۳۸۳
۲۶-۱ گاز وان در والس ۳۸۴
۲۶-۲ معادلهٔ دیتریچی ۳۹۲

۲۶-۳ بسط ویریال ۳۹۴
۲۶-۴ قانون حالت‌های متناظر ۳۹۹
تمرین‌ها ۴۰۲
۲۷. سردسازی گازهای واقعی ۴۰۳
۲۷-۱ انبساط ژول ۴۰۳
۲۷-۲ انبساط هم‌دما ۴۰۶
۲۷-۳ انبساط ژول-کلوین ۴۰۶
۲۷-۴ مایع‌سازی گازها ۴۰۹
تمرین‌ها ۴۱۲
۲۸. انتقال فاز ۴۱۵
۲۸-۱ گرمای نهان ۴۱۶
۲۸-۲ پتانسیل شیمیایی و تغییرات فاز ۴۱۸
۲۸-۳ معادلهٔ کلازیوس-کلاپیرون ۴۱۹
۲۸-۴ پایداری و شبه پایداری ۴۲۵
۲۸-۵ قانون فاز گیبس ۴۲۹
۲۸-۶ خواص تجمعی ۴۳۱
۲۸-۷ دسته‌بندی گذارهای فاز ۴۳۳
مطالعهٔ بیشتر ۴۳۷
تمرین‌ها ۴۳۸
۲۹. توزیع‌های بوز-انیشتن و فرمی-دیراک ۴۴۱
۲۹-۱ تبادل و تقارن ۴۴۲
۲۹-۲ توابع موج ذرات یکسان ۴۴۳
۲۹-۳ آمار ذرات یکسان ۴۴۶
مطالعهٔ بیشتر ۴۵۰
تمرین‌ها ۴۵۰

۳۰. گازهای کوانتومی و چگالش ۴۵۷

۳۰-۱ سیال کوانتومی غیربرهم‌کنشی ۴۵۷

۳۰-۲ گاز فرمی ۴۶۰

۳۰-۳ گاز بوز ۴۶۶

۳۰-۴ چگالش بوز-انیشتین (BEC) ۴۶۹

مطالعهٔ بیشتر ۴۷۵

تمرین‌ها ۴۷۵

XI. موضوعات ویژه ۴۷۷

۳۱. امواج صوتی ۴۷۹

۳۱-۱ امواج صوتی در شرایط هم‌دما ۴۸۰

۳۱-۲ امواج صوتی در شرایط بی‌دررو ۴۸۱

۳۱-۳ امواج صوتی به‌طور کلی بی‌دررو هستند یا هم‌دما؟ ۴۸۲

۳۱-۴ استخراج سرعت صوت در سیال‌ها ۴۸۴

مطالعهٔ بیشتر ۴۸۶

تمرین‌ها ۴۸۶

۳۲. امواج ضربه‌ای ۴۸۹

۳۲-۱ عدد ماخ ۴۸۹

۳۲-۲ ساختار امواج ضربه‌ای ۴۹۰

۳۲-۳ قوانین پایستگی ضربه‌ای ۴۹۲

۳۲-۴ شرایط رانکین — هوگونیت ۴۹۳

مطالعهٔ بیشتر ۴۹۷

تمرین‌ها ۴۹۷

۳۳. حرکت براونی و افت‌وخیزها ۴۹۹

۳۳-۱ حرکت براونی ۴۹۹

۳۳-۲ نوفهٔ جانسون ۵۰۳

۳۳-۳ افت‌وخیزها ۵۰۴
۳۳-۴ افت‌وخیزها و دسترس‌پذیری ۵۰۶
۳۳-۵ پاسخ خطی ۵۰۸
۳۳-۶ تابع همبستگی ۵۱۲
مطالعهٔ بیشتر ۵۱۹
تمرین‌ها ۵۲۰
۳۴. ترمودینامیک غیرتعادلی ۵۲۱
۳۴-۱ تولید آنتروپی ۵۲۱
۳۴-۲ ضرایب جنبشی ۵۲۳
۳۴-۳ اثبات روابط متقابل آنساگر ۵۲۴
۳۴-۴ گرما الکتریسیته ۵۲۷
۳۴-۵ وارونه‌سازی زمان و پیکان زمان ۵۳۲
مطالعهٔ بیشتر ۵۳۵
تمرین‌ها ۵۳۵
۳۵. ستاره‌ها ۵۳۷
۳۵-۱ برهم‌کنش گرانشی ۵۳۸
۳۵-۱-۱ رمبش گرانشی و معیار جینز ۵۳۸
۳۵-۱-۲ تعادل هیدرواستاتیک ۵۴۰
۳۵-۳-۱ قضیهٔ ویریال ۵۴۱
۳۵-۲ واکنش‌های هسته‌ای ۵۴۴
۳۵-۳ انتقال گرما ۵۴۵
۳۵-۳-۱ انتقال گرما توسط انتشار فوتون ۵۴۵
۳۵-۳-۲ انتقال گرما توسط همرفت ۵۴۷
۳۵-۳-۳ روابط مقیاس ۵۴۹
مطالعهٔ بیشتر ۵۵۳

تمرین‌ها ۵۵۳

۳۶. اجرام فشرده ۵۵۵

۳۶-۱ فشار تبهگنی الکترون ۵۵۶

۳۶-۲ کوتوله‌های سفید ۵۵۷

۳۶-۳ ستاره‌های نوترونی ۵۵۹

۳۶-۴ سیاه‌چاله‌ها ۵۶۲

۳۶-۵ برافزایش ۵۶۳

۳۶-۶ سیاه‌چاله‌ها و آنتروپی ۵۶۴

۳۶-۷ زندگی، جهان و آنتروپی ۵۶۵

مطالعهٔ بیشتر ۵۶۷

تمرین‌ها ۵۶۸

۳۷. جو زمین ۵۶۹

۳۷-۱ انرژی خورشیدی ۵۶۹

۳۷-۲ نمودار دما در جو ۵۷۱

۳۷-۳ اثر گل‌خانه‌ای ۵۷۳

مطالعهٔ بیشتر ۵۷۹

تمرین‌ها ۵۷۹

A ثابت‌های اساسی ۵۸۱

B فرمول‌های مفید ۵۸۳

C ریاضیات مفید ۵۸۷

C.۱ انتگرال فاکتوریل ۵۸۷

C.۲ انتگرال گاوسین ۵۸۸

C.۳ فرمول استرلینگ ۵۹۰

C.۴ تابع زتای ریمان ۵۹۳

C.۵ پلی‌لگاریتم ۵۹۵

C.۶ مشتقات جزیی ۵۹۶
C.۷ دیفرانسیل‌های کامل ۵۹۶
C.۸ حجم آبرکره ۵۹۷
C.۹ ژاکوبین‌ها ۵۹۸
C.۱۰ تابع دلتای دیراک ۵۹۹
C.۱۱ تبدیلات فوریه ۶۰۰
C.۱۲ حل معادلهٔ پخش ۶۰۱
C.۱۳ ضرایب لاگرانژ ۶۰۲
D طیف الکترومغناطیس ۶۰۵
E بعضی تعاریف ترمودینامیکی ۶۰۷
F روابط بسط‌های ترمودینامیکی ۶۰۹
G جرم کاهش‌یافته ۶۱۱
H واژه‌نامهٔ نمادهای اصلی ۶۱۳
فهرست کتاب‌ها ۶۱۶
واژه‌نامهٔ فارسی به انگلیسی ۶۱۹
واژه‌نامهٔ انگلیسی به فارسی ۶۱۹
نمایه ۶۳۱

مقدمات

به‌منظور کشف و درک موضوع غنی و زیبایی که فیزیک گرماست، به برخی از ابزارهای اساسی مناسب نیاز داریم. قسمت اول، این موارد را به شرح زیر ارائه می‌دهد:

در فصل ۱ مفهوم *اعداد بزرگ* را بررسی می‌کنیم، که نشان می‌دهد چرا اعداد بزرگ در فیزیک گرما ظاهر می‌شوند و نحوهٔ به کاربردن آن‌ها را توضیح می‌دهد. بروز اعداد بزرگ در فیزیک گرما، نه تنها به این علت است که تعداد اتم‌های موجود در یک ذره از مادهٔ مورد مطالعه معمولاً بسیار زیاد است (به عنوان مثال می‌تواند به‌طور معمول از مرتبه 10^{23} باشد)، بلکه به این دلیل است که بسیاری از مسائل فیزیک گرما شامل محاسبات *ترکیبی* است (و این می‌تواند اعدادی مانند $10^{23}!$ را تولید کند، که "!" در اینجا به معنای *فاکتوریل* است). تقریب *استرلینگ* را معرفی می‌کنیم که برای کار با عباراتی مانند $N!n$ که مکرراً در فیزیک گرما ظاهر می‌شود، مفید است. همچنین در مورد حد *ترمودینامیکی* بحث می‌کنیم و معادلهٔ گاز *ایده‌آل* را بیان می‌کنیم (که بعداً، در فصل ۶ از نظریهٔ جنبشی گازها استخراج می‌شود).

- در فصل ۲ به بررسی مفهوم گرما می پردازیم و آن را به‌عنوان "انرژی *انتقالی*" تعریف، و ایدهٔ ظرفیت گرمایی را معرفی می‌کنیم.
- راه‌هایی که براساس آن‌ها سامانه‌های گرمایی رفتار می‌کنند توسط قوانین *احتمال* تعیین می‌شود، بنابراین ما مفهوم احتمال را در فصل ۳ بیان می‌کنیم و آن را به تعدادی از مسائل اعمال می‌کنیم. این فصل ممکن است مطالبی را که برای برخی از خوانندگان آشنا است، ارائه دهد، اما مقدمه‌ای مفید برای موضوع است.
- سپس ما از این ایده‌ها برای تعریف دمای یک سامانه از منظر آماری استفاده می‌کنیم و این رو توزیع بولتزمن در فصل ۴ را استخراج می‌کنیم. این توزیع توصیف می‌کند که وقتی یک سامانه در تماس گرمایی با یک منبع *گرمایی* بزرگ قرار می‌گیرد، چگونه رفتار می‌کند. این یک مفهوم کلیدی در فیزیک گرماست و اساس همه موارد زیر را تشکیل می‌دهد.

فصل ۱

مقدمه

۱–۱ یک مول چیست؟

۱–۲ حد ترمودینامیکی

۱–۳ گاز ایده‌آل

۱–۴ مسائل ترکیبی

۱–۵ طرح کتاب

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

موضوع فیزیک گرما شامل مطالعهٔ مجموعه‌هایی از تعداد زیادی از اتم‌هاست. همان‌گونه که خواهیم دید، *تعدادِ زیاد*، موضوع آن دسته از سامانه‌های ماکروسکوپی است که به ما امکان می‌دهد تا برخی از خواص آن‌ها را به‌طور آماری بررسی کنیم. منظو از تعداد زیاد چیست؟

تعدادِ زیاد در بسیاری از حوزه‌های زندگی وجود دارد؛ یک کتاب ممکن است یک میلیون ($۱۰^۶$) نسخه فروش داشته باشد (احتمالاً نه این کتاب)، جمعیت زمین (در زمان نوشتن این کتاب) بین شش تا هفت میلیارد نفر ($۶-۷\times۱۰^۹$) است، و کسری بودجهٔ ایالات متحده در حال حاضر حدود نیم کوادریلیون[۱] دلار است (۵×۱۰^{۱۴} دلار آمریکا). اما حتی این اعداد بزرگ در مقایسه با تعداد در فیزیک گرما، کم اهمیت است. تعداد اتم‌ها در یک قطعهٔ ماده با اندازهٔ متوسط، چیزی در حدود $۱۰^{۲۰}$ است، و این محدودیت‌های شدیدی را برای محاسباتی که برای درک آن‌ها انجام می‌دهیم، به‌وجود می‌آورد.

---

۱. بعضی اعداد بزرگ: میلیون ($۱۰^۶$)، بیلیون ($۱۰^۹$)، تریلیون ($۱۰^{۱۲}$)، کوادریلیون ($۱۰^{۱۵}$)، کوینتیلیون ($۱۰^{۱۸}$)، گووگل ($۱۰^{۱۰۰}$)، گووگل‌پلکس ($۱۰^{۱۰^{۱۰۰}}$)

توجه: این مقادیر، بیلیون و تریلیون آمریکایی را که در حال حاضر به‌طور عام استفاده می‌شوند، در نظر می‌گیرد.

مثال ۱-۱

یک کیلوگرم گاز ازت حاوی حدود ۲×۱۰^{۲۵} مولکول N_2 است. ببینیم میزان سادگی پیش‌بینی حرکت مولکول‌ها در این مقدار گاز چقدر است. در یک سال، حدود $۳٫۲ \times ۱۰^{۷}$ ثانیه وجود دارد، به‌طوری که یک رایانهٔ شخصی ۳ گیگاهرتز در صورتی که یک مولکول را در هر چرخه ساعت (سرعت CPU) خود شمارش کند، می‌تواند مولکول‌ها را با آهنگ تقریبی $۱۰^{۱۷}$ مولکول در سال بشمارد. بنابراین برای این کامپیوتر حدود ۰٫۲ میلیارد سال طول می‌کشد تا کل مولکول‌های یک کیلوگرم گاز نیتروژن (این زمان تقریباً یکی دو درصد سن جهان است) را شمارش کند. شمارش رایانه‌ای این مولکول‌ها کار محاسباتی ساده‌تری نسبت به محاسبهٔ همه حرکات و برخورد آن‌ها با یکدیگر است. بنابراین مدل‌سازی این مقدار ماده با دنبال‌کردن تک تک ذرات آن یک کار بی‌فایده است[۱].

از این رو، برای پیشبرد فیزیک گرما لازم است تا تقریب‌هایی زده شود تا با خواص آماری مولکول‌ها، یعنی مطالعهٔ نحوهٔ رفتار آن‌ها به‌طور میانگین سروکار داشته باشیم. بنابراین فصل ۳ دارای مباحثی در زمینهٔ احتمال و روش‌های آماری است که برای درک فیزیک گرما اساسی می‌باشند. در این فصل، ما به‌طور مختصر یک مول را تعریف خواهیم کرد (که در کل کتاب استفاده می‌شود)، تا ببینیم که چرا تعداد بسیار زیاد از مسائل ترکیبی فیزیک گرما ناشی می‌شود و حد ترمودینامیکی و معادلهٔ گاز ایده‌آل را معرفی می‌کنیم.

۱-۱ یک مول چیست؟

مول، هم نام یک حیوان کوچک نقب‌زن است و هم نامی برای بیان یک کمیت عددی معین از یک ماده که حدود یک قرن پیش از کلمهٔ آلمانی (Molekul) گرفته شده است. کاربرد مول شبیه "دوجین" است که بیانگر تعداد ۱۲ عدد تخم‌مرغ و یا "اسکور" که بیانگر ۲۰ سال است، می‌باشد. ممکن است که ساده‌تر باشد تا برای توصیف یک تعداد مشخص از اتم‌ها از کلمه دوجین استفاده کنیم، اما یک اتم دوجین تعداد زیادی اتم نیست (مگر این‌که شما در حال ساخت یک کامپیوتر کوانتومی باشید) و چون حتی یک میلیون، یک میلیارد و حتی یک کوادریلیون بیش از اندازه کوچکند که مورد استفاده واقع شوند، به این نتیجه می‌رسیم که باید از اعداد بسیار بزرگتری استفاده کنیم. متأسفانه، به دلایل تاریخی، این اعداد بزرگ توان‌هایی از ۱۰ نیستند.

مول:

یک مول به‌عنوان مقدار ماده‌ای تعریف می‌شود که دارای تعداد اجزایی است (به‌عنوان مثال، اتم‌ها، مولکول‌ها، واحدهای فرمولی یا یون‌ها) که تعداد آن‌ها دقیقاً برابر با تعداد اتم‌های موجود در ۱۲ گرم ^{۱۲}C می‌باشد.

۱. مأیوس کننده‌تر اینست که بخواهیم مکان مولکول‌ها و یا این‌که با چه سرعتی نسبت به حالت اولیه خود حرکت می‌کنند را اندازه‌گیری کنیم.

یک مول همچنین مقدار ماده‌ای است که دارای اجزایی است (به‌عنوان مثال، اتم‌ها، مولکول‌ها، واحدهای فرمولی یا یون‌ها) که تعداد آن‌ها دقیقاً برابر با تعداد اتم‌های موجود در ۱ گرم ^{1}H می‌باشد، اما کربن به‌عنوان یک استاندارد بین‌المللی انتخاب مناسب‌تری است، زیرا وزن کردن دقیق مواد جامد راحت‌تر است.

یک مول اتم معادل **عدد آووگادرو**[1] (N_A) اتم می‌باشد. عدد آووگادرو با ۴ رقم بامعنی برابر است با:

$$N_A = ۶٫۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳} \qquad (۱-۱)$$

مثال ۱-۲

- یک مول کربن دارای $۶٫۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}$ اتم کربن است.
- یک مول بنزن دارای $۶٫۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}$ مولکول بنزن است.
- یک مول NaCl دارای $۶٫۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}$ واحد فرمولی NaCl است و غیره.

عدد آووگادرو یک عدد بسیار بزرگ است: با یک مول تخم مرغ می‌توان املتی برابر با نصف جرم ماه تهیه کرد!

جرم مولی یک ماده، جرم یک مول از آن ماده است؛ بنابراین، جرم مولی کربن ۱۲ گرم است، اما جرم مولی آب نزدیک به ۱۸ گرم است (زیرا جرم مولکول آب حدود $\frac{۱۸}{۱۲}$ بزرگتر از جرم یک اتم کربن است)؛ بنابراین جرم یک تک مولکول یا تک اتم برابر با جرم مولی آن ماده تقسیم بر عدد آووگادرو یا معادل آن:

$$\text{جرم مولی} = mN_A \qquad (۲-۱)$$

۱-۲ حد ترمودینامیکی

در این بخش شرح خواهیم داد که چگونه تعداد زیاد مولکول‌ها در یک سامانهٔ ترمودینامیکی به‌معنی سروکار داشتن با مقادیر متوسط کمیت‌ها است. این موضوع با ذکر یک مثال شرح داده می‌شود؛ تصور کنید که در یک کلبهٔ کوچک با سقف مسطح نشسته‌اید. بیرون باران می‌بارد و شما می‌توانید برخورد گاه‌به‌گاه قطرات باران را به سقف بشنوید. قطرات باران به‌طور تصادفی می‌بارند، بنابراین گاهی اوقات دو قطره به فاصله کمی می‌بارند، اما گاهی اوقات زمان زیادی بین باریدن قطرات

---

۱. می‌توان N_A را به‌صورت $۶٫۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}\ mol^{-۱}$ برای یادآوری تعریفش نوشت، اما N_A همانند مول بدون بعد است. هر دوی آن‌ها عدد هستند.

باران وجود دارد. هر قطرهٔ باران اندازه‌حرکت خود را به سقف منتقل می‌کند و به آن ضربه[1] می‌زند. اگر شما جرم و سرعت نهایی یک قطره باران را می‌دانستید، می‌توانستید نیروی وارد بر سقف کلبه را برآورد کنید. نیرو به‌عنوان تابعی از زمان به‌صورت آن‌چه در شکل ۱-۱(a) است به‌نظر می‌رسید، که هر تلنگر متناظر با ضربهٔ یک قطره باران است.

حال تصور کنید که در یک کلبهٔ بسیار بزرگتر با یک سقف که هزاران بار بزرگتر از سقف کلبهٔ اول است، نشسته‌اید. در این حال قطرات باران بسیار زیادی به سقف بزرگ برخورد می‌کنند و نیرو به‌عنوان تابعی از زمان به‌صورت آن‌چه در شکل ۱-۱(b) است به‌نظر می‌رسید. حال مساحت سقف را ۱۰۰۰ برابر بزرگتر تصور کنید؛ در آن‌صورت نیرو به‌عنوان تابعی از زمان به‌صورت آن‌چه در شکل ۱-۱ (c) است به‌نظر می‌رسید. به دو نکته کلیدی در مورد این نمودارها توجه کنید:

(۱) با افزایش مساحت سقف به‌طور متوسط نیروی وارده بیشتر می‌شود. این تعجب‌آور نیست، چون سقف بزرگتر باران بیشتری دریافت می‌کند.

(۲) افت‌وخیزها در نیرو صاف‌تر می‌شود و به‌نظر می‌رسد که نیرو به مقدار متوسطش نزدیک می‌شود. در حقیقت، افت‌وخیزها هنوز بزرگند، اما با افزایش مساحت سقف، آرام‌تر از نیروی متوسط رشد می‌کنند.

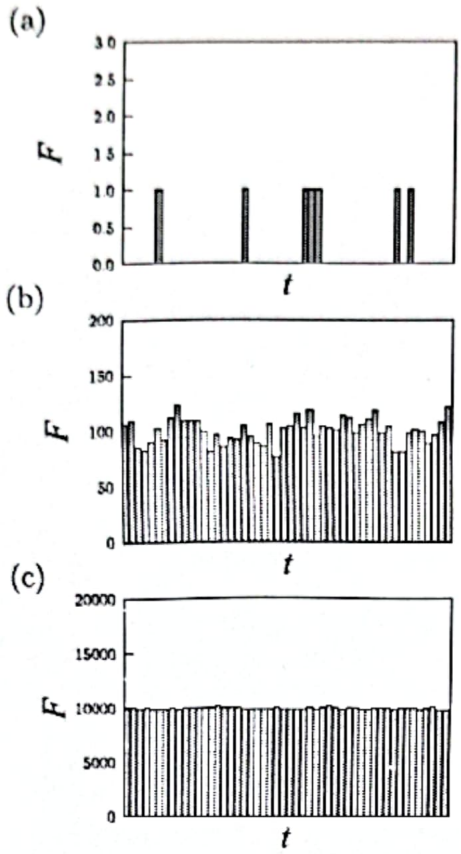
نیرو با مساحت افزایش می‌یابد؛ بنابراین مفید است که در اینجا **فشار** را در نظر بگیریم:

$$\text{فشار} = \text{نیرو} / \text{سطح} \qquad (۱-۳)$$

فشار متوسط ناشی از سقوط قطرات باران به دلیل افزایش مساحت سقف تغییر نخواهد کرد، اما نوسانات فشار کاهش خواهد یافت. در حقیقت، می‌توانیم نوسانات فشار را در حالت حدی که مساحت سقف به بی‌نهایت رشد می‌کند، کاملاً نادیده بگیریم. این دقیقاً مشابه حدی است که به آن **حد ترمودینامیکی** می‌گوییم. حال مولکول‌های یک گاز را که به دیوارهٔ یک مخزن برخورد می‌کنند، در نظر بگیرید. هر بار که مولکول‌ها از دیواره‌های مخزن پس‌زده می‌شوند، ضربه‌ای به دیواره وارد می‌کنند. اثر خالص این ضربه‌ها فشاری است (نیرو بر واحد سطح) که بر دیوارهٔ مخزن وارد می‌شود. اگر مخزن بسیار کوچک می‌بود، ما باید نگران افت‌وخیزهای فشار می‌بودیم (یعنی برخورد تصادفی

---

۱. ضربه حاصلضرب نیرو و یک فاصله زمانی است. ضربه تغییرات اندازه حرکت است.



شکل ۱-۱: نمودارهای نیروی وارد بر سقف، به‌عنوان تابعی از زمان به دلیل بارش قطرات باران.

مولکول‌های تکی بر روی دیواره، که بسیار شبیه قطرات باران در شکل (a)۱-۱ است). با این حال، در بیشتر مواردی که با آن‌ها مواجه می‌شویم، تعداد مولکول‌ها در مخزن گاز بسیار زیاد است، بنابراین می‌توان این افت‌وخیزها را نادیده گرفت و فشار گاز کاملاً یکنواخت خواهد بود. می‌توان گفت که باز هم توصیف ما از فشار این سامانه "در حد ترمودینامیکی" است، یعنی ما اجازه داده‌ایم تعداد مولکول‌ها نامحدود باشد، به‌طریقی که چگالی گاز یک ثابت باشد.

فرض کنید ظرف گاز دارای حجم V، دمای T و فشار P است و انرژی جنبشی تمام مولکول‌های گاز مجموعاً U باشد. تصور کنید که مخزن توسط یک صفحهٔ فرضی به دو قسمت تقسیم شود و حالا فقط بر روی گاز یک طرف صفحه توجه نمایید. حجم این نیمه از گاز، که آن را V^* می‌نامیم با توجه به تعریف، نصف حجم مخزن اولیه است؛ یعنی

$$V^* = \frac{V}{۲} \qquad (۴-۱)$$

انرژی این نیمهٔ گاز، که آن را U^* می‌نامیم به‌وضوح نصف انرژی اولیهٔ گاز است یعنی:

$$U^* = \frac{U}{۲} \qquad (۵-۱)$$

با این حال، فشار p^* و دمای T^* این نیمهٔ گاز همانند کل مخزن گاز است، به‌طوری که:

$$P^* = P \qquad (۶-۱)$$

$$T^* = T \qquad (۷-۱)$$

متغیرهایی که با تغییر اندازهٔ سامانه تغییر می‌کنند، مانند V و U را متغیرهای گسترده می‌نامند. آن‌هایی هم که مستقل از اندازهٔ سامانه هستند، مانند P و T را متغیرهای فشرده می‌نامند.

فیزیک گرما طی مراحل مختلفی تکامل یافته است و ما هم با رویکردهای متنوعی به موضوع می‌پردازیم.

- موضوع **ترمودینامیک کلاسیک** با خواص ماکروسکوپی سامانه‌ها مانند فشار، حجم و دما بدون نگرانی از اصول فیزیکی میکروسکوپی حاکم بر آن‌ها سروکار دارد؛ به سامانه‌های به اندازه کافی بزرگ اعمال می‌شود، به‌طوری که افت‌وخیزهای میکروسکوپی را می‌توان نادیده گرفت، و فرض خاصی در خصوص ساختار اتمی ماده نمی‌کند.
- **نظریهٔ جنبشی گازها** تلاش می‌کند تا خواص گازها را با در نظر گرفتن توزیع‌های احتمال وابسته به حرکت مولکول‌های تکی تعیین نماید. این موضوع در ابتدا تا حدودی بحث برانگیز بود، چون وجود اتم‌ها و مولکول‌ها تا اواخر قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم مورد شک خیلی‌ها بود.
- درک وجود اتم‌ها و مولکول‌ها منجر به توسعهٔ **مکانیک آماری** شد. به‌جای شروع از توصیف خواص ماکروسکوپی (توصیف ترمودینامیکی) این رویکرد، ابتدا به توصیف حالت‌های میکروسکوپی تکی یک سامانه می‌پردازد و سپس از روش‌های آماری برای استخراج خواص ماکروسکوپی آن‌ها استفاده می‌کند. با توسعهٔ **نظریهٔ کوانتومی** که صریحاً نشان می‌داد چگونه حالت‌های کوانتومی میکروسکوپی سامانه‌های مختلف توصیف می‌شوند، این رویکرد انگیزه‌های بیشتری ایجاد کرد. سپس رفتار ترمودینامیکی یک سامانه با نتایج مکانیک آماری در حد ترمودینامیکی یعنی زمانی که تعداد ذرات نامحدود است (با ثابت ماندن کمیات فشرده مانند فشار و چگالی)، تقریب زده می‌شود.

در بخش بعدی، ما قانون گازهای ایده‌آل را بیان می‌کنیم که ابتدا به‌صورت تجربی کشف شد، اما می‌توانست از نظریهٔ جنبشی گازها نتیجه شود (فصل ۶ را ببینید).

۱-۳ گاز ایده‌آل

آزمایش‌ها بر روی گازها نشان می‌دهد که فشار p یک حجم V گاز به دمای T آن بستگی دارد؛ به‌عنوان مثال، یک مقدار مشخص گاز در دمای ثابت از رابطهٔ زیر پیروی می‌کند:

$$p \propto \frac{1}{V} \qquad (۸-۱)$$

نتیجه‌ای که به قانون بویل شناخته می‌شود (گاهی به نام قانون بویل-ماریوت)؛ و به‌طور تجربی توسط رابرت بویل (۱۶۲۷-۱۶۹۱) در سال ۱۶۶۲ و به‌طور مستقل توسط ادمی ماریوت ۱۶۲۰-۱۶۸۴) در سال ۱۶۷۶ کشف شد. در فشار ثابت، گاز همچنین از رابطهٔ زیر پیروی می‌کند:

$$V \propto T \qquad (۹-۱)$$

که T بر حسب کلوین اندازه‌گیری می‌شود. این قانون به **قانون چارلز** شناخته شده است و به‌طور تجربی به شکلی کلی توسط ژاک چارلز (۱۷۴۳-۱۶۶۳) در سال ۱۷۸۷ و به‌طور کامل توسط جوزف

لوئیس گی-لوساک (۱۷۷۸-۱۸۵۰) در سال ۱۸۰۲ کشف شد و به‌عنوان قانون گی-لوساک[1] شناخته شده است؛ هرچند کارشان نا اندازه‌ای توسط گیلامه آمونتوس (۱۶۶۳-۱۷۰۵) در سال ۱۶۹۹ پیش-بینی شده بود که متوجه شده بود که یک حجم ثابت گاز از رابطهٔ زیر پیروی می‌کند:

$$p \propto T \qquad (۱-۱۰)$$

نتیجه‌ای که خود گی-لوساک به‌طور مستقل آن را در سال ۱۸۰۹ یافت و اغلب به‌عنوان **قانون گی-لوساک** شناخته می‌شود.

این سه قانون تجربی می‌توانند ترکیب شوند تا رابطهٔ زیر به‌دست آید:

$$pV \propto T \qquad (۱-۱۱)$$

به‌نظر می‌رسد که اگر گاز دارای N مولکول باشد، این یافته‌ها به‌صورت زیر قابل بیان هستند:

$$\boxed{pV = Nk_BT} \qquad (۱-۱۲)$$

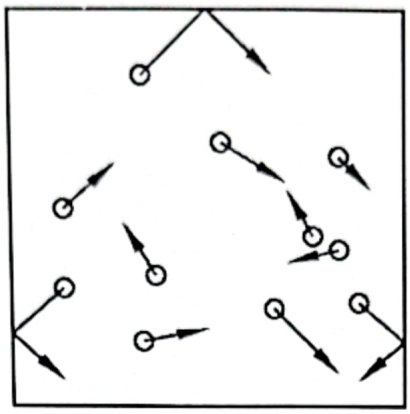
که به **معادلهٔ گازهای ایده‌آل** معروف است، و k_B به **ثابت بولتزمن** شناخته شده است. اکنون چند نظریه در خصوص معادلهٔ گاز ایده‌آل بنا می‌کنیم.

- این قانون را صرفاً به‌عنوان یک قانون تجربی اعلام کرده‌ایم که در عمل مشاهده شده است. ما آن را از اصول اولیه و با استفاده از نظریهٔ جنبشی گازها در فصل ۶ به‌دست خواهیم آورد. این نظریه فرض می‌کند که یک گاز را می‌توان به‌عنوان مجموعه‌ای از ذرات کوچک منفرد که می‌توانند پس از برخورد به دیواره‌های مخزن و با همدیگر پس‌زده شوند، مدل‌سازی کرد (شکل ۱-۲ را مشاهده کنید.).

- چرا ما آن را "ایده‌آل" می‌نامیم؟ توجیه میکروسکوپی که در فصل ۶ ارائه می‌شود نتیجه‌ای از پیش فرض‌های مختلف است: (i) فرض می‌کنیم که هیچ نیروی بین مولکولی وجود ندارد، به‌طوری که مولکول‌ها همدیگر را جذب نمی‌کنند؛ (ii) فرض می‌کنیم که مولکول‌ها نقطه‌ای‌اند و اندازهٔ آن‌ها صفر است. این فرض‌ها ایده‌آل هستند؛ و بنابراین انتظار نداریم که مدل گاز ایده‌آل توصیفگر گازهای واقعی در هر شرایطی باشد. با این حال، این بیان دارای سادگی خاصی است: رابطهٔ ۱-۱۲ برای نوشتن و به‌خاطر سپردن ساده است. شاید مهم‌تر این‌که، این قانون، گازها را در طیف گسترده‌ای از شرایط به‌خوبی توصیف می‌کند.

---

۱. توجه شود که هیچکدام از این دانشمندان به این روش دما را تعریف نکردند، چون هنوز مقیاس کلوین و صفر مطلق اختراع نشده بود. به‌عنوان مثال، گی-لوساک صرفاً به این نتیجه رسید که $V = V_0(1+\alpha\tilde{T})$، که V_0 و α مقادیری ثابت هستند و $\tilde{T}$ دما در مقیاس خودش است.



شکل ۱-۲: در نظریهٔ جنبشی گازها، یک گاز به‌عنوان تعدادی از ذرات بسیار ریز منفرد که می‌توانند از دیوارهای مخزن و از همدیگر پس‌زده شوند، مدل‌سازی می‌شود.

- معادلهٔ گازهای ایده‌آل اساس بسیاری از مطالعات ترمودینامیک کلاسیک ما را تشکیل می‌دهد. گازها در طبیعت رایج هستند: آن‌ها در آستروفیزیک و فیزیک جو دخالت دارند؛ این گازها هستند که برای حرکت ماشین‌ها استفاده می‌شوند و ترمودینامیک برای آزمودن و درک ماشین‌ها اختراع شد. بنابراین این معادله در درک ما از ترمودینامیک اساسی است و باید به‌خاطر سپرده شود.
- با وجود این، قانون گازهای ایده‌آل همهٔ گازهای مهم را توصیف نمی‌کند و فصول مختلف این کتاب به این اختصاص داده شده است تا ببینیم در صورت عدم تحقق فرض‌ها چه اتفاقی می‌افتد؛ به‌عنوان مثال، معادلهٔ گاز ایده‌آل فرض می‌کند که مولکول‌های گاز به‌طور غیرنسبیتی حرکت می‌کنند. زمانی که این فرض صادق نباشد باید یک مدل گازهای نسبیتی را توسعه بدهیم (فصل ۲۵ را ببینید). در دماهای پایین و تراکم بالا، مولکول‌های گاز همدیگر را جذب می‌کنند (برای تشکیل مایعات و جامدات باید رخ دهد تا تشکیل شوند) و این موضوع در فصول ۲۶، ۲۷ و ۲۸ در نظر گرفته شده است. علاوه بر این، هنگامی که اثرات کوانتومی مهم باشند، مدلی از گازهای کوانتومی نیاز است که در فصل ۳۰ توضیح داده شده است.
- البته ترمودینامیک به سامانه‌هایی هم که گازی نباشند اعمال می‌شود (بنابراین معادلهٔ گازهای ایده‌آل، هر چند که مفید است، ولی درمانی برای تمام بیماری‌ها نیست) و در فصل ۱۷ به ترمودینامیک میله‌ها، حباب‌ها و آهنرباها نگاه خواهیم کرد.

۱-۴ مسائل ترکیبی

حتی اعداد بزرگتر از N_A در مسائل ترکیبی نیز رخ می‌دهد و اینها در فیزیک گرما بسیار مهم است. مثال زیر یک مسألهٔ ترکیبی ساده را نشان می‌دهد که ماهیت آن‌چه را که ما با آن مواجه هستیم را بیان می‌کند.

مثال ۱-۳

یک سامانهٔ معین، شامل ده اتم را درنظر می‌گیریم؛ هر یک از این اتم‌ها می‌تواند در یکی از دو حالتِ دارای هیچ یا یک واحد انرژی است، وجود داشته باشد. این "واحدهای" انرژی کوانتوم‌های انرژی نامیده می‌شوند. چند ترتیب متمایز از کوانتوم‌ها برای این سامانه ممکن است اگر (a) ۱۰ کوانتوم انرژی؛ (b) ۴ کوانتوم انرژی در اختیار شما باشد؟

حل:

می‌توانیم ده اتم را با ترسیم ده جعبه نمایش دهیم؛ یک جعبهٔ خالی نشان‌دهندهٔ اتمی با صفر کوانتوم انرژی و یک جعبهٔ پر بیانگر اتمی با یک کوانتوم انرژی است (شکل ۱-۳ را ببینید).



شکل ۱-۳: ده اتم که می‌توانند چهار کوانتوم انرژی را در خود جای دهند. یک اتم با یک تک کوانتوم انرژی به شکل یک دایرهٔ توپر، در غیر این صورت به‌شکل یک دایرهٔ توخالی نشان داده می‌شود. یک پیکربندی در اینجا نشان داده شده است.

ما دو روش برای محاسبه تعداد راه‌های مرتب کردن r کوانتوم بین n اتم ارائه می‌دهیم:

(۱) در روش اول، متوجه می‌شویم که اولین کوانتوم می‌تواند به هر یک از اتم‌ها اختصاص یابد، دومین کوانتوم را می‌توان به هر یک از اتم‌های باقی مانده اختصاص داد ($n-۱$ تا از آن‌ها وجود دارد)، و به همین ترتیب تا r امین کوانتوم که به هر یک از $n-r+۱$ اتم باقی‌مانده می‌توان اختصاص داد؛ بنابراین اولین حدس ما برای تعداد آرایش‌های ممکن برای اختصاص r کوانتوم عبارت است از $\Omega_{guess} = n\times(n-۱)\times(n-۲)\times\ldots\times(n-r+۱)$ که می‌توان آن را به‌صورت زیر ساده کرد:

$$\Omega_{guess} = \frac{n\times(n-۱)\times(n-۲)\times\cdots\times۱}{(n-r)\times(n-r-۱)\times\cdots\times۱} = \frac{n!}{(n-r)!} \qquad (۱-۱۳)$$

با این حال، این روش فرض می‌کند که کوانتوم‌ها را به‌صورت "اولین کوانتوم"، "دومین کوانتوم" و غیره برچسب زده‌ایم. در حقیقت، اهمیتی نمی‌دهیم که کدام کوانتوم کدام است چرا که آن‌ها غیرقابل تشخیص هستند. ما می‌توانیم r کوانتوم را در هر یک از $r!$ آرایش، دوباره مرتب کنیم. از این رو پاسخ Ω_{guess} ما باید به $r!$ تقسیم شود، به‌طوری که تعداد آرایش‌های منحصر به فرد Ω عبارت است از:

$$\Omega = \frac{n!}{(n-r)!r!} \equiv {}^{n}C_{r} \qquad (۱-۱۴)$$

که ${}^{n}C_{r}$ نمادی برای یک **ترکیب** است[۱].

(۲) در روش دوم، می‌دانیم که r اتم وجود دارند که هر کدام یک کوانتوم انرژی دارند و n-r اتم دیگر صفر کوانتوم انرژی دارند. تعداد ترتیبات به‌سادگی برابر با تعداد راه‌هایی برای r آرایش تک کوانتومی و n-r آرایش صفر کوانتومی است. تعداد $n!$ راه برای مرتب‌کردن یک دنباله از n نماد تشخیص‌پذیر وجود دارد. اگر r تا از این نمادها یکسان باشد (همه یک) $r!$ راه برای مرتب‌کردن آن‌ها بدون تغییر الگو وجود دارد. اگر $n-r$ نماد باقیمانده همگی یکسان باشند (همه صفر)، $(n-r)!$ راه برای برای مرتب‌کردن آن‌ها بدون تغییر الگو وجود دارد. از این رو دوباره درمی‌یابیم که:

$$\Omega = \frac{n!}{(n-r)!r!} \qquad (۱-۱۵)$$

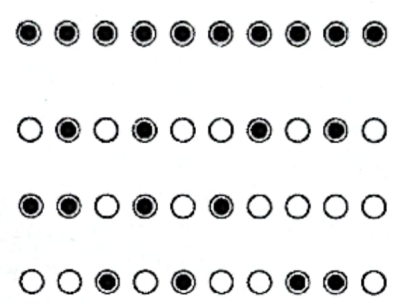
---

۱. دیگر نمادها بجای ${}^{n}C_{r}$ مثل C_{r}^{n} و $\binom{n}{r}$ نیز استفاده می‌شوند.

برای موارد خاص نشان داده شده در شکل ۱-۴:

a) $n=۱۰$، $r=۱۰$، بنابراین $\Omega=\frac{۱۰!}{(۱۰!-۰!)}=۱$. این امکان یعنی هر اتم دارای یک کوانتوم انرژی، در شکل ۱-۴a نشان داده شده است.

b) $n=۱۰$، $r=۴$، بنابراین $\Omega=\frac{۱۰!}{(۶!-۴!)}=۲۱۰$. چند نمونه از این امکان در شکل ۱-۴b نشان داده شده است.



شکل ۱-۴: هر ردیف ده اتم را نشان می‌دهد که می‌تواند r کوانتوم انرژی را در خود جای دهد. یک اتم با یک کوانتوم انرژی به‌صورت یک دایرهٔ توپر نمایش داده می‌شود، در غیر این صورت به شکل یک دایرهٔ خالی نشان داده می‌شود. a) برای $r=۱۰$ فقط یک پیکربندی ممکن وجود دارد. b) برای $r=۴$، ۲۱۰ امکان وجود دارد که سه‌تای آن‌ها نشان داده شده‌اند.

اگر تعداد اتم‌ها را ۱۰ برابر (بنابراین $n=۱۰۰$) و تعداد کوانتوم‌ها را نیز ۱۰ برابر انتخاب کرده بودیم، تعداد به‌دست آمده در (b) بسیار بسیار بزرگتر می‌شد. در این مورد، $r=۴۰$، $\Omega\sim ۱۰^{۲۸}$ می‌بود. یک ضریب دیگر ۱۰ این اعداد را بسیار بزرگتر می‌کرد، یعنی برای $n=۱۰۰۰$ و $r=۴۰۰$، $\Omega\sim ۱۰^{۲۹۰}$ که تعداد به‌شدت زیادی است.

اعداد در مثال فوق به‌دلیل این‌که فاکتوریل‌ها بسیار سریع افزایش می‌یابند، بسیار بزرگ هستند. در مثال ذکرشده ۱۰ اتم را بررسی کردیم؛ به‌وضوح در مواجهه با یک مول از اتم‌ها، یعنی زمانی که $n=۶\times ۱۰^{۲۳}$ است به مشکل برمی‌خوریم.

یکی از راه‌های کوچک کردن اعداد بزرگ، نگاه کردن به لگاریتم[۱] آن‌هاست؛ بنابراین، اگر Ω توسط معادلهٔ ۱-۱۵ داده شود، می‌توانیم محاسبه کنیم

$$\ln\Omega=\ln(n!)-\ln((n-r)!)-\ln(r!) \qquad (۱۶\text{-}۱)$$

این عبارت شامل لگاریتم یک فاکتوریل است و بسیار مفید است که بتوانیم آن را ارزیابی کنیم. بیشتر ماشین حساب‌های جیبی در ارزیابی فاکتوریل‌های بالای !۶۹ محدودیت دارند (چون $۷۰!>۱۰^{۱۰۰}$ و بسیاری از ماشین حساب‌های جیبی یک خطای سرریز برای اعداد بالای $۹{,}۹۹۹\times ۱۰^{۹۹}$ را ارائه می‌دهند)؛ بنابراین برای غلبه بر این مشکلات، برخی از راهکارهای زیرکانه مورد نیاز است. چنین راهکاری با عبارتی به نام **فرمول استرلینگ** بیان شده است:

---

۱. ما از 'ln' برای نشان دادن log در پایه e استفاده می‌کنیم؛ به‌عنوان مثال $\ln=\log_e$. این به معنای لگاریتم طبیعی است.

$$\ln n! \approx n \ln n - n \qquad (۱-۱۷)$$

این عبارت[1] در پیوست C.۳ محاسبه شده است.

مثال ۱-۴

مرتبهٔ بزرگی $۱۰^{۲۳}!$ را تخمین بزنید.

حل:

با استفاده از فرمول استرلینگ می‌توان برآورد کرد:

$$\ln ۱۰^{۲۳}! \approx ۱۰^{۲۳} \ln ۱۰^{۲۳} - ۱۰^{۲۳} = ۵{,}۲ \times ۱۰^{۲۴} \qquad (۱-۱۸)$$

بنابراین

$$۱۰^{۲۳}! = \exp(\ln ۱۰^{۲۳}!) \approx \exp(۵{,}۲ \times ۱۰^{۲۴}) \qquad (۱-۱۹)$$

پاسخ را به شکل e^x داریم، اما واقعاً علاقه‌مندیم به‌صورت توانی از ۱۰ باشد. حال اگر $e^x = ۱۰^y$، سپس $n = \frac{x}{\ln ۱۰}$؛ بنابراین

$$۱۰^{۲۳}! = ۱۰^{۲{,}۲۶ \times ۱۰^{۲۳}} \qquad (۱-۲۰)$$

فقط برای لحظه‌ای مکث کنید تا متوجه شوید این چه عدد بزرگی است. این تقریباً برابر است با یک و جلو آن حدود $۱۰^{۲۴} \times ۲{,}۲۶$ صفر! به نظر می‌رسد این ادعای ما که اعداد ترکیبی بزرگ هستند، موجه است!

۱-۵ طرح کتاب

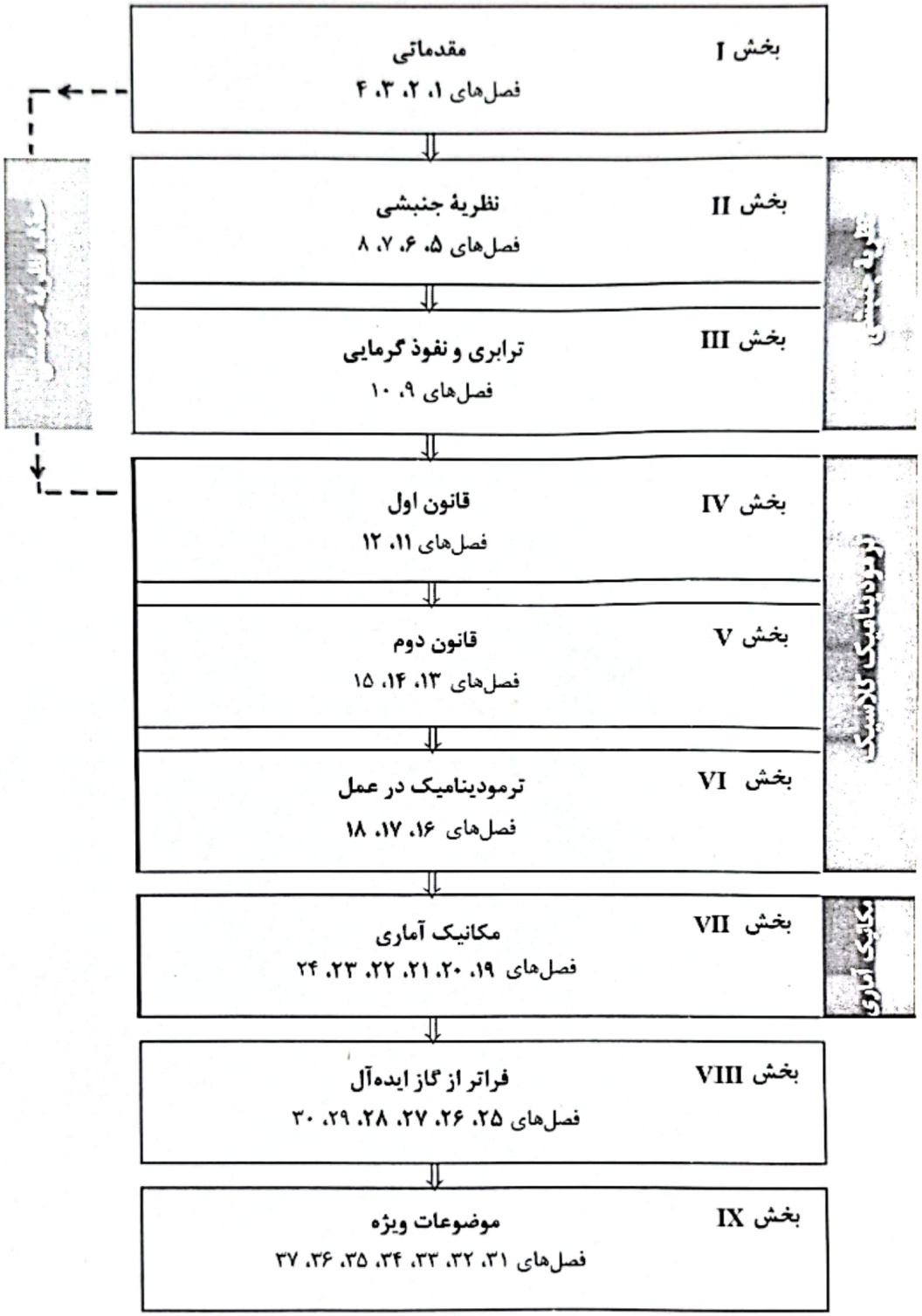
این کتاب با هدف معرفی یک‌به‌یک مفاهیم فیزیک گرما، به‌طور پیوسته تکنیک‌ها و ایده‌هایی را بنا می‌کند که موضوع کتاب را تشکیل می‌دهند؛ قسمت I شامل موضوعات مختلف مقدماتی است؛ در فصل ۲ گرما را تعریف می‌کنیم و ایدهٔ ظرفیت گرمایی معرفی می‌شود. در فصل ۳، ایده‌های احتمالی برای توزیع‌های گسسته و پیوسته ارائه می‌شود (برای یک خوانندهٔ آشنا با نظریهٔ احتمالات، این فصل را می‌توان حذف کرد)؛ سپس دما را در فصل ۴ تعریف می‌کنیم، و این اجازه می‌دهد تا توزیع بولتزمن را معرفی کنیم؛ که یک توزیع احتمالی برای سامانه‌های در تماس با یک منبع گرمایی است.

طرح قسمت‌های باقی‌مانده کتاب در شکل ۱-۵ ترسیم شده است. دو بخش بعدی ارائه نظریهٔ جنبشی گازهاست که معادلهٔ گاز ایده‌آل را با استفاده از یک مدل میکروسکوپی توجیه می‌کند. قسمت II توزیع سرعت ماکول-بولتزمن سرعت‌های مولکولی در یک گاز را ارائه می‌کند و فرمول‌های فشار، نشت مولکولی و مسیر آزاد میانگین را به‌دست می‌آورد. قسمت III بر پخش انتقالی و گرمایی

---

۱. همان‌طور که در پیوست C.۳ نشان داده شده است، استفاده از فرمول $\ln n! \approx n \ln n - n + \frac{۱}{۲} \ln ۲\pi n$، کمی دقیق‌تر است اما این فقط زمانی که n بزرگ نباشد، یک مزیت قابل توجه است.

تمرکز می‌کند. قسمت‌های II و III در دوره‌هایی که نظریهٔ جنبشی در مراحل بعدی ارائه می‌شود، می‌تواند حذف شود.



شکل ۱-۵: سازماندهی کتاب. خط‌چین مسیر احتمالی مطالب را نشان می‌دهد که از نظریهٔ جنبشی گازها چشم‌پوشی می‌کند؛ شمارهٔ فصل‌های اصلی پر رنگ نوشته شده است؛ فصل‌های دیگر را می‌توان در خواندن اول یا برای یک دوره با محتوای کم، حذف کرد.

در بخش IV، معرفی جریان اصلی ترمودینامیک را آغاز می‌کنیم. مفهوم انرژی به‌همراه قوانین صفرم و اول ترمودینامیک در فصل ۱۱ پوشش داده می‌شود؛ این مفاهیم به فرآیندهای هم‌دما و بی‌دررو در فصل ۱۲ اعمال می‌شوند.

بخش V حاوی قانون دوم و حیاتی ترمودینامیک است. ایدهٔ یک ماشین گرمایی در فصل ۱۳ معرفی می‌شود که منجر به بیان‌های مختلف قانون دوم ترمودینامیک می‌شود؛ از این رو مفهوم مهم آنتروپی در فصل ۱۴ ارائه می‌شود و کاربرد آن در نظریهٔ اطلاعات در فصل ۱۵ بررسی می‌گردد.

قسمت VI بقیهٔ مفاهیم ترمودینامیک را معرفی می‌کند؛ پتانسیل‌های ترمودینامیکی مختلف مانند آنتالپی، تابع هلمولتز و تابع گیبس در فصل ۱۶ معرفی و کاربرد آن‌ها نشان داده می‌شود. سامانه‌های گرمایی شامل تنها گازها نیستند و فصل ۱۷ به دیگر سامانه‌های ممکن مانند میله‌های کشسان و سامانه‌های مغناطیسی نگاهی می‌اندازد. قانون سوم ترمودینامیک در فصل ۱۸ توصیف می‌شود و درکی عمیق‌تر از رفتار آنتروپی با کاهش دما تا صفر مطلق را ارائه می‌دهد.

قسمت VII بر مکانیک آماری تمرکز می‌کند. به‌دنبال بحثی درباره تقسیم مساوی انرژی در فصل ۱۹، که برای شناخت محدودیت‌های دمای بالا مفید است، مفهوم تابع پارش که برای درک مکانیک آماری اساسی است با جزئیات در فصل ۲۰ ارائه می‌شود؛ این ایده در فصل ۲۱ به گازهای ایده‌آل اعمال می‌شود. هنگامی که انواع ذرات مختلف بررسی می‌شوند تعداد ذرات اهمیت می‌یابد؛ بنابراین پتانسیل شیمیایی و تابع پارش در فصل ۲۲ ارائه می‌شوند. دو کاربرد ساده که پتانسیل شیمیایی آن‌ها صفر است، فوتون‌ها و فونون‌ها هستند که به‌ترتیب در فصل‌های ۲۳ و ۲۴ بررسی می‌شوند.

بحث تا این لحظه روی گاز ایده‌آل متمرکز شده است و ما به فراتر از این موضوع در بخش VIII خواهیم پرداخت: فصل ۲۵ اثر سرعت نسبیتی را بررسی می‌کند و فصل‌های ۲۶ و ۲۷ در مورد اثر برهمکنش‌های بین مولکولی بحث می‌کنند در حالی‌که انتقال فاز در فصل ۲۸ مورد بررسی قرار می‌گیرد، جایی‌که معادلهٔ مهم کلوزیوس و کلاپیرون برای یک مرز فاز استخراج می‌شود. یکی دیگر از پیامدهای مکانیک کوانتومی، وجود ذرات یکسان و تفاوت بین فرمیون‌ها و بوزون‌ها است که در فصل ۲۹ مورد بحث قرار گرفته و پیامدهای آن برای خواص گازهای کوانتومی در فصل ۳۰ ارائه شده‌اند.

باقی‌ماندهٔ کتاب، قسمت IX، شامل اطلاعات دقیق‌تر در مورد موضوعات خاص و متنوع است که اجازه می‌دهد تا قدرت فیزیک گرما نشان داده شود. در فصل‌های ۳۱ و ۳۲ امواج صوتی و امواج ضربه در مایعات را توصیف می‌کنیم. برخی از ایده‌های آماری کتاب را با هم در فصل ۳۳ ترسیم می‌کنیم و در مورد ترمودینامیک غیرتعادلی و جهت زمان در فصل ۳۴ بحث خواهیم کرد. کاربرد مفاهیم کتاب در مورد اخترفیزیک در فصل‌های ۳۵ و ۳۶ و فیزیک جو در فصل ۳۷ توصیف می‌شوند.

خلاصهٔ فصل

- در این فصل، ایدهٔ اعداد بزرگ معرفی شده است؛ این ایده به دو دلیل اساسی در فیزیک گرما نمایان می‌شود:
- تعداد اتم‌ها در یک تودهٔ معمولی از ماده زیاد است. این تعداد در واحد مول اندازه‌گیری می‌شود. یک مول از اتم‌ها دارای N_A اتم است که $N_A = ۶/۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}$ می‌باشد.
- مسائل ترکیبی اعداد بسیار بزرگی به‌وجود می‌آورد. برای این‌که این اعداد قابل کنترل بشوند، اغلب لگاریتم‌های آن‌ها را در نظر می‌گیریم و از تقریب استریلینگ $\ln n! \approx n\ln n - n$ استفاده می‌کنیم.

تمرین‌ها

(۱-۱) جرم ۳ مول دی‌اکسید کربن (CO_2) چقدر است؟ (۱ مول از اتم‌های اکسیژن ۱۶ گرم جرم دارد).

(۱-۲) یک باکتری معمولی $۱۰^{-۱۲}$ گرم جرم دارد. جرم یک مول باکتری را محاسبه کنید. (جالب توجه است، این تعداد باکتری برابر با با تعداد کل باکتری‌هایی است که در روده تمام انسان‌هایی که در سیاره زمین زندگی می‌کنند، وجود دارد. (پاسخ خود را بر حسب واحدهای جرم فیل (۵۰۰۰ kg ≈ جرم هر فیل) بیان کنید.

(۱-۳) a) چند مولکول آب در بدن شما وجود دارد؟ (فرض کنید که تقریباً تمام بدن آب است)
b) چند قطره آب در تمام اقیانوس‌های جهان وجود دارد؟ (جرم اقیانوس‌های جهان حدود $۱۰^{۲۱}$ kg است. اندازهٔ یک قطرهٔ نوعی را حدس بزنید).
c) کدام یک از این دو عدد (a) و (b) بزرگتراست؟

(۱-۴) سامانه‌ای شامل n اتم است که هر اتم فقط می‌توانند صفر یا یک کوانتوم انرژی داشته باشد. چند راه وجود دارد تا r کوانتوم انرژی را مرتب کنید؛ اگر:
الف: $n = ۲$ ، $r = ۱$ ب: $n = ۲۰$ ، $r = ۱۰$ ج: $n = ۲ \times ۱۰^{۲۳}$ ، $r = ۱۰^{۲۳}$ باشد.

(۱-۵) هنگام استفاده از تقریب استریلینگ چه خطای کسری را (به‌صورت $\ln n! \approx n\ln n - n$) در ارزیابی اعداد زیر مرتکب می‌شوید؟

(a) $\ln ۱۰!$

(b) $\ln ۱۰۰!$

(c) $\ln ۱۰۰۰!$

(۱-۶) نشان دهید که رابطهٔ C.۱۹ معادل عبارات زیر است:

$$n! \approx n^n e^{-n} \sqrt{۲\pi n} \qquad (۱-۲۱)$$

$$n! \approx \sqrt{۲\pi}\, n^{n+\frac{۱}{۲}} e^{-n} \qquad (۱-۲۲)$$

فصل ۲
گرما

۲–۱ تعریف گرما
۲–۲ ظرفیت گرمایی
خلاصهٔ فصل
تمرین‌ها

در این فصل، مفاهیم گرما و ظرفیت گرمایی را معرفی خواهیم کرد.

۲–۱ تعریف گرما

همهٔ ما یک ادراک حسی از این‌که گرما چیست، داریم: با نشستن کنار یک آتش شعله‌ور در زمستان، احساس می‌کنیم که گرمای آن ما را گرم می‌کند، و دمای محیط ما را افزایش می‌دهد؛ با دراز کشیدن زیر آفتاب در یک روز گرم در هوای آزاد احساس می‌کنیم که گرمای خورشید ما را گرم می‌کند. در مقابل، با نگه‌داشتن یک گلوله برفی، احساس می‌کنیم که گرما از دست ما خارج و به گلوله برفی منتقل می‌شود، و دست ما احساس سردی می‌کند. به‌نظر می‌رسد گرما نوعی انرژی است که از چیزهای گرم به چیزهای سرد، وقتی که آن‌ها با هم در تماس باشند، منتقل می‌شود؛ بنابراین، تعریف زیر را بیان می‌کنیم:

گرما *انرژی انتقالی* **است.**

ما اکنون به چند نکتهٔ مهم در مورد این تعریف اشاره می‌کنیم:

(۱) آزمایش‌ها نشان می‌دهند که گرما به خودی خود از یک جسم گرم‌تر به یک جسم سردتر، زمانی که در تماس باشند، منتقل می‌شود، و نه در جهت خلاف آن. با این حال، شرایطی وجود دارد که حرکت گرما در جهت خلاف امکان‌پذیر است؛ یک نمونه خوب این مورد، فریزر آشپزخانه است: غذا را که ابتدا در دمای اتاق است، درون فریزر قرار می‌دهید و درب را می‌بندید. فریزر سپس گرما را از مواد غذایی بیرون می‌کشد و آن را تا زیر نقطه انجماد سرد می‌کند. گرما از

غذای گرم‌تر شما به فریزر سردتر منتقل می‌شود، که ظاهراً در جهت اشتباه است. البته، برای رسیدن به این هدف، باید قبض برق خود را پرداخت کنید و از این طریق انرژی به فریزر خود برسانید. اگر برق قطع شود گرما به‌آرامی از آشپزخانه گرم‌تر به فریزر نفوذ می‌کند و تمام مواد غذایی منجمد شما را ذوب می‌کند. این نشان می‌دهد که این امکان وجود دارد تا جهت جریان گرما را معکوس کرد، اما مجبورید با وارد کردن یک انرژی اضافی در این امر مداخله کنید. ما در بخش ۱۳-۵، در بررسی یخچال‌ها به این نکته باز می‌گردیم، اما اکنون توجه کنیم که ما گرما را به عنوان *انرژی انتقالی* تعریف می‌کنیم و نه یک تعریف سردرگم که به چه جهتی می‌رود.

(۲) کلمهٔ "*انتقالی*" در تعریف ما بسیار مهم است؛ اگر چه شما می‌توانید گرما را به یک جسم اضافه کنید، *نمی‌توانید* بگویید که "یک جسم حاوی مقدار معینی از گرماست." این مورد با سوخت درون ماشین شما بسیار متفاوت است: شما می‌توانید سوخت را به ماشین خود اضافه کنید، و حق دارید بگویید که ماشین شما حاوی "مقدار معینی از سوخت" است. شما حتی یک سنجه برای اندازه‌گیری آن دارید! اما گرما کاملاً متفاوت است. اشیاء نه سنجه‌ای برای اندازه‌گیری گرمایشان دارند و نه می‌توانند داشته باشند، زیرا گرما تنها زمانی بامعنی است که در گذر[۱] باشد. برای دیدن این موضوع، دست‌های سرد خود را در یک روز سرد زمستانی در نظر بگیرید؛ به دو روش متفاوت شما می‌توانید درجه حرارت دستتان را افزایش دهید: (i) با گرما دادن، مثلاً با قراردادن دستهایتان نزدیک چیزی داغ، مانند آتش شعله‌ور شده؛ (ii) با مالیدن دست‌هایتان به هم. در یک مورد شما از خارج گرما داده‌اید، و در مورد دیگر شما هیچ‌گونه گرمایی نداده‌اید، اما مقداری کار انجام داده‌اید. در هر دو مورد به وضعیت نهایی یکسانی می‌رسید: دستانی که دمایشان افزایش یافته است. هیچ‌گونه تفاوت فیزیکی بین دست‌هایی که با حرارت گرم شده‌اند یا دستانی که با کار گرم شده‌اند وجود ندارد[۲].

گرما بر حسب ژول (J) اندازه‌گیری می‌شود. آهنگ گرمایش دارای واحد وات (W) است که $۱\,W = ۱\,J\,s^{-۱}$.

مثال ۲-۱

یک بخاری برقی $۱\,kW$ به‌مدت ۱۰ دقیقه روشن می‌شود. چه مقدار گرما تولید می‌شود؟

حل: ۱۰ دقیقه برابر با ۶۰۰ ثانیه است. پس گرمای Q به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$Q = ۱\,kW \times ۶۰۰\,s = ۶۰۰\,kJ \qquad (۱-۲)$$

۱. بعداً می‌بینیم که اشیا می‌توانند یک مقدار مشخصی انرژی داشته باشند؛ بنابراین حداقل در اصل ممکن است یک سنجه وجود داشته باشد که مقدار انرژی را بخواند.

۲. ما این نکته را با ارائه یک مثال قابل قبول بیان کردیم، اما در فصل ۱۱ با استفاده از استدلال‌های بیشتر ریاضی نشان می‌دهیم که گرما تنها زمانی بامعنی است که به معنای انرژی انتقالی باشد.

در این مثال آخر توجه شود که برق در بخاری توسط کار الکتریکی تأمین می‌شود؛ بنابراین امکان دارد تا با انجام کار، گرما تولید کرد. ما به این سؤال که آیا از گرما می‌توان کار تولید کرد، در فصل ۱۳ خواهیم پرداخت.

۲-۲ ظرفیت گرمایی

در بخش قبلی، توضیح دادیم که یک جسم امکان ندارد تا حاوی مقدار معینی گرما باشد، چون گرما به‌عنوان "انرژی انتقالی" تعریف می‌شود؛ بنابراین، با اکراه به موضوع "ظرفیت گرمایی" برمی‌گردیم، زیرا ما استدلال کرده‌ایم که اشیاء هیچ ظرفیتی برای گرما ندارند! (این یکی از مواردی در فیزیک است که ده‌ها سال استفاده از یک نام آن را کاملاً استاندارد کرده، ولی واقعاً نام غلطی برای استفاده است). آن‌چه که ما در این بخش قصد داریم استخراج کنیم بهتر است "ظرفیت انرژی" نامیده شود، اما این کار ما یک مقابله با استفاده‌های متعارف از الفاظ در فیزیک خواهد بود. همهٔ آن‌چه را که گفته شد؛ می‌توان با یک سؤال سادهٔ کاملاً موجه زیر بیان کرد:

چقدر گرما لازم است به یک جسم بدهیم تا دمایش به‌اندازهٔ یک مقدار کوچک $\mathrm{d}T$ *افزایش یابد؟*

پاسخ به این سوال این است که گرمای $đQ = C\,\mathrm{d}T$، که در اینجا ظرفیت گرمایی یک جسم را با استفاده از

$$C = \frac{đQ}{dT} \qquad (۲-۲)$$

تعریف می‌کنیم. تا زمانی که به خاطر داشته باشیم که ظرفیت گرمایی به سادگی به ما می‌گوید چقدر گرما برای گرم کردن یک جسم مورد نیاز است (و نه چیزی دربارهٔ ظرفیت یک شیء برای گرما)، کفایت می‌کند.

همان‌گونه که از رابطه (۲-۲) می‌توان نتیجه گرفت، ظرفیت گرمایی C دارای واحد JK^{-1} است.

همان‌گونه که در مثال زیر نشان داده شده است، هرچند اشیاء دارای ظرفیت گرمایی هستند، می‌توان ظرفیت گرمایی یک مادهٔ خاص را در واحد جرم یا حجم واحد بیان کرد[1].

مثال ۲-۲

ظرفیت گرمایی ۰٫۱۲۵ کیلوگرم آب در دمای اتاق $۵۲۳\ \mathrm{JK}^{-1}$ اندازه‌گیری شده است. ظرفیت گرمایی آب را (a): به ازای واحد جرم و (b) به ازای واحد حجم محاسبه کنید.

---

۱. از نماد C برای نشان دادن ظرفیت گرمایی یک شئ چه در واحد حجم، یا به‌ازاء هر مول استفاده می‌کنیم؛ این‌که کدام‌یک را به‌کار می‌بریم، همیشه بیان می‌شود. ظرفیت گرمایی در واحد جرم با استفاده از زیرنویس c مشخص می‌شود. ما اغلب از زیرنویس‌ها برای نشان‌دادن قید اعمال شده به ظرفیت گرمایی استفاده می‌کنیم

حل:

(a) ظرفیت گرمایی به ازای واحد جرم c از تقسیم ظرفیت گرمایی به جرم داده می‌شود؛ بنابراین

$$C = \frac{۵۲۳\ JK^{-۱}}{۰٫۱۲۵\ kg} = ۴٫۱۸۴ \times ۱۰^{۳}\ JK^{-۱}kg^{-۱} \qquad (۲-۳)$$

(b) ظرفیت گرمایی در واحد حجم C با ضرب پاسخ قبلی در چگالی آب، یعنی $۱۰۰۰\ kgm^{-۳}$ به‌دست می‌آید، به‌طوری که

$$C = ۴٫۱۸۴ \times ۱۰^{۳}\ JK^{-۱}kg^{-۱} \times ۱۰۰۰\ kgm^{-۳} = ۴٫۱۸۴ \times ۱۰^{۶}\ JK^{-۱}m^{-۳} \qquad (۲-۴)$$

با ظرفیت گرمایی در واحد جرم c به‌طور مکرر مواجه می‌شویم و یک نام خاص به آن داده شده است: **ظرفیت گرمایی ویژه**.

مثال ۲-۳

ظرفیت گرمایی ویژهٔ آب را محاسبه کنید.

حل:

جواب در پاسخ (الف) مثال قبلی داده شده است: ظرفیت گرمایی ویژه آب $۴٫۱۸۴ \times ۱۰^{۳}\ JK^{-۱}kg^{-۱}$ است.

همچنین **ظرفیت گرمایی مولی** که ظرفیت گرمایی یک مول از مواد است، مفید می‌باشد.

مثال ۲-۴

ظرفیت گرمایی مولی آب را محاسبه کنید (جرم مولی آب ۱۸ گرم است).

حل:

ظرفیت گرمای مولی از ضرب ظرفیت گرمایی ویژه در جرم مولی به‌دست می‌آید؛ بنابراین:

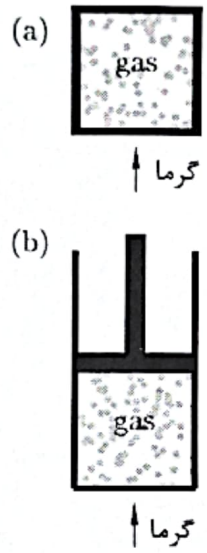
$$C = ۴٫۱۸۴ \times ۱۰^{۳}\ JK^{-۱}kg^{-۱} \times ۰٫۰۱۸\ kg = ۷۵٫۲\ JK^{-۱}\ mol^{-۱} \qquad (۲-۵)$$

هنگامی که در مورد ظرفیت گرمایی یک گاز فکر می‌کنیم، پیچیدگی‌های بیشتری وجود دارد[۱]. ما تلاش داریم این پرسش را مطرح کنیم که: چقدر گرما به یک گاز بدهید تا دمایش را یک کلوین افزایش دهید؟ اما انجام آزمایش به دو روش قابل تصور است (شکل ۲-۱ را ببینید):

۱. این پیچیدگی‌ها برای مایعات و جامدات هم وجود دارد، اما تفاوت بزرگی ایجاد نمی‌کند.

(۱) گاز را در یک مخزن در بسته قرار دهید و به آن گرما بدهید (شکل ۲-۱-a). با افزایش دما، گاز نمی‌تواند منبسط شود، چون حجم آن ثابت است؛ بنابراین فشار گاز افزایش می‌یابد. این روش به عنوان گرمادهی در حجم *ثابت* شناخته می‌شود.

(۲) گاز را در محفظه‌ای که به یک پیستون متصل است، قرار دهید و آن را گرم کنید (شکل ۲-۱-b). پیستون به خوبی روانکاری شده، به‌راحتی به داخل و خارج لغزیده می‌شود؛ بنابراین فشار را همانند فشار آزمایشگاه حفظ می‌کند. با افزایش دما، پیستون به بیرون رانده می‌شود (انجام کار بر محیط) و گاز می‌تواند منبسط شده و فشار آن ثابت نگه داشته شود. این روش به عنوان گرمادهی در *فشار ثابت* شناخته می‌شود.



شکل ۲-۱: دو روش گرمادهی یک گاز: (a) حجم ثابت (b) فشار ثابت.

در هر دو مورد، ما یک **قید** به سامانه اعمال می‌کنیم، یا قید محدود کردن حجم گاز که ثابت باشد، یا محدود کردن فشار گاز که ثابت باشد. نیاز است تا تعریف خود را از ظرفیت گرمایی داده شده در رابطهٔ (۲-۲) تغییر دهیم و از این رو دو کمیت جدید تعریف می‌کنیم: C_V ظرفیت گرمای در حجم *ثابت است* و C_P ظرفیت گرمایی در *فشار ثابت*. با استفاده از مشتقات جزیی می‌توان آن‌ها را به‌صورت زیر تعریف کرد:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \qquad (۲-۶)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P \qquad (۲-۷)$$

انتظار داریم که C_P از C_V بزرگتر باشد؛ به این دلیل ساده که زمانی که تحت فشار ثابت گرما می‌دهیم نسبت به زمانی که در حجم ثابت گرما می‌دهیم، گرمای بیشتری لازم است. علت

این است که در فشار ثابت با انبساط گاز، یک انرژی اضافی برای انجام کار بر روی محیط مصرف می‌شود؛ یعنی به‌راستی در عمل C_P از C_V بزرگتر است[1].

مثال ۲-۵

ظرفیت گرمایی ویژهٔ گاز هلیوم در حجم ثابت $۳٫۱۲\ kJK^{-1}$ و در فشار ثابت $۵٫۱۲\ kJK^{-1}$ اندازه‌گیری شده است. ظرفیت‌های گرمایی مولی را محاسبه کنید (جرم مولی هلیوم ۴ گرم است).

حل:

$$C_V = ۱۲٫۴۸ \quad JK^{-1}mol^{-1} \qquad (۸-۲)$$

$$C_p = ۲۰٫۷۶ \quad JK^{-1}mol^{-1} \qquad (۹-۲)$$

(جالب است که این پاسخ ها دقیقاً $\frac{۳}{۲}R$ و $\frac{۵}{۲}R$ هستند. علت را در بخش ۱۱-۳ خواهیم دید.)

خلاصهٔ فصل

- در این فصل، مفاهیم گرما و ظرفیت گرمایی معرفی شده است.
- گرما "*انرژی انتقالی*" است.
- ظرفیت گرمایی C یک جسم توسط رابطهٔ $C = \frac{đQ}{dT}$ داده می‌شود.

ظرفیت گرمایی یک ماده می‌تواند به ازاء واحد حجم و یا واحد جرم بیان شود (در حالت دوم آن را ظرفیت گرمایی ویژه می‌نامند.)

تمرین‌ها

(۲-۱) با استفاده از داده‌های این فصل انرژی لازم برای a) جوشاندن آب لوله مورد نیاز برای درست کردن چای b) گرم کردن آب برای حمام‌کردن را تخمین بزنید.

(۲-۲) اقیانوس‌های جهان حاوی تقریباً $۱۰^{۲۱}$ کیلوگرم آب هستند. ظرفیت گرمایی اقیانوس‌های جهان را تخمین بزنید.

---

۱. اندازهٔ نسبی C_P و C_V را در بخش ۱۱-۳ محاسبه خواهیم کرد.

(۲-۳) مصرف برق جهان در حال حاضر حدود $13\ \mathrm{TW}$ است، و در حال افزایش است ($1\mathrm{TW} = 10^{12}\mathrm{W}$). سوختن یک تن نفت خام (معادل ۷ بشکه) حدود $42\ \mathrm{GJ}$ ($1\mathrm{GJ} = 10^{9}\mathrm{J}$) تولید می‌کند. اگر برق مورد نیاز جهان از سوختن نفت تأمین شود (که کسر عظیمی از آن در حال حاضر این‌گونه تأمین می‌شود) چقدر نفت در ثانیه سوزانده می‌شود؟

(۲-۴) ظرفیت گرمای مولی طلا $25{,}4\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$ است. چگالی آن $19{,}3 \times 10^{3}\ \mathrm{kg\,m^{-3}}$ است. ظرفیت گرمایی ویژه طلا و ظرفیت گرمایی در واحد حجم را محاسبه کنید. ظرفیت گرمایی 4×10^{6} کیلوگرم طلا چقدر است؟ (این تقریباً برابر دارایی‌های فورت ناکس است.)

(۲-۵) دو جسم با ظرفیت‌های گرمائی C_1 و C_2 (مستقل از دما) و دماهای اولیه T_1 و T_2 در تماس حرارتی قرار می‌گیرند. نشان دهید که دمای نهایی T_f آن‌ها توسط رابطه $T_f = (C_1T_1 + C_2T_2)/(C_1 + C_2)$ داده می‌شود. اگر C_1 بسیار بزرگتر از C_2 باشد، نشان دهید که:

$$T_f \approx T_1 + C_2(T_2 - T_1)/C_1$$

فصل ۳
احتمالات

۳–۱ توزیع‌های احتمال گسسته

۳–۲ توزیع‌های احتمال پیوسته

۳–۳ تبدیل خطی

۳–۴ واریانس

۳–۵ تبدیل خطی و واریانس

۳–۶ متغیرهای مستقل

خلاصهٔ فصل

مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

زندگی پر از عدم قطعیت است؛ بنابراین باید مطابق بهترین حدس‌هایمان و بر اساس اطلاعات در دسترس زندگی کنیم. علت این است که زنجیره‌ای از حوادث که منجر به نتایج مختلف می‌شود، می‌تواند بسیار پیچیده باشد، به‌طوری‌که نتایج دقیق آن‌ها غیرقابل پیش‌بینی باشند. با وجود این، حتی در یک دنیای نامعلوم هنوز می‌توان چیزهایی گفت: مثلاً، مفیدتر است بدانیم که فردا با احتمال ۲۰٪ باران می‌بارد تا این‌که هیچ‌گونه پیش‌بینی هوا صورت نگیرد؛ بدتر این است که کسی ادعا کند قطعاً باران نمی‌بارد، در حالی‌که امکان بارندگی وجود داشته باشد! بنابراین، احتمالات موضوعی فوق‌العاده مفید و قدرتمند است، که می‌تواند برای *کمّی‌کردن* عدم قطعیت مورد استفاده قرار گیرد.

نظریهٔ احتمالات توسط ریاضیدانان فرانسوی فرما (۱۶۶۵-۱۶۰۱) و پاسکال (۱۶۶۲-۱۶۲۳) به‌دنبال مکاتبه‌ای در سال ۱۶۵۴ توسط یک نجیب‌زادهٔ قمارباز و طرح مسأله‌ای برای آن‌ها، پایه‌گذاری شد. ایده‌های طرح شده عقلانی بودند و اولین کتاب مرجع احتمالات توسط فیزیکدان هلندی هویگنس (۱۶۹۵-۱۶۹۵) در سال ۱۶۵۷ نوشته شد و آن را به تدبیر امید به زندگی تعبیر کرد. تصور

می‌شد احتمالات تنها برای تعیین نتایج ممکن در شرایطی که ما از آن آگاهی کامل نداریم، مفید باشد. فرض بر این بود که اگر حرکت تمام ذرات را در سطح میکروسکوپی می‌دانستیم، می‌توانستیم تمام نتایج را دقیقاً مشخص کنیم. در قرن بیستم، کشف نظریهٔ کوانتومی منجر به این شد که در سطح میکروسکوپی نتایج صرفاً احتمالاتی هستند.

احتمالات تأثیر شگرفی بر فیزیک گرما داشته است؛ علت این است که اغلب به‌سامانه‌هایی علاقه‌مندیم که حاوی تعداد زیادی ذره هستند. دیده شده که پیش‌بینی‌های مبتنی بر احتمالات به اندازهٔ کافی برای بیشتر مقاصد، دقیق هستند. در یک مسألهٔ فیزیک گرما، اغلب به‌دنبال مقادیر کمیاتی هستیم که مجموع بسیاری از مشارکت‌های کوچک اتم‌های منفرد هستند. اگرچه هر اتم رفتار متفاوتی دارد، ولی رفتار متوسط آن چیزی است که اتفاق می‌افتد، و از این رو ضروری است تا توانایی استخراج مقادیر متوسط از توزیع‌های احتمالات را داشته باشیم.

ما در این فصل، برخی از مفاهیم اساسی در نظریهٔ احتمالات را تعریف خواهیم کرد. موضوع را با این مبحث شروع می‌کنیم که احتمال رخداد یک رویداد خاص، از بین مجموعه‌ای از وقایع ممکن و مشخص، صفر است اگر وقوع این رویداد غیرممکن باشد، و یک است اگر وقوع رویداد امکان‌پذیر باشد و چیزی بین صفر و یک است اگر رویداد امکان‌پذیر باشد، اما وقوعش قطعی نباشد. با در نظر گرفتن دو نوع مختلف از توزیع‌های احتمالات گسسته و پیوسته شروع می‌کنیم.

۳-۱ توزیع‌های احتمال گسسته

متغیرهای تصادفی گسسته تنها می‌توانند تعداد محدودی از مقادیر را اختیار کنند؛ مثال‌ها شامل اعدادی است که مثلاً هنگام پرتاب یک طاس به‌دست می‌آیند (۱، ۲، ۳، ۴، ۵ یا ۶)، یا تعداد کودکان در هر خانواده (۰، ۱، ۲، ...) و یا تعداد کشته‌ها در سال در انگلستان در حوادث عجیب و غریب باغبانی (۰، ۱، ۲، ...). فرض کنید x یک متغیر تصادفی گسسته باشد که می‌تواند مقادیر x_i را با احتمال P_i داشته باشد. لازم است تا مجموع احتمالات همه رویدادهای ممکن یک باشد. این موضوع را به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$\sum_i P_i = ۱ \qquad (۳-۱)$$

میانگین (یا **متوسط** یا **مقدار مورد انتظار**) x را به‌صورت زیر[۱] تعریف می‌کنیم:

$$\langle x \rangle = \sum_i x_i P_i \qquad (۳-۲)$$

ایده این است که شما هر مقدار متغیر تصادفی x را با احتمالش وزن دهید.

مثال ۳-۱

۱. نگارش جایگزین برای میانگین x به صورت $\bar{x}$ و یا $E(x)$ می‌باشد. ما شکلی را در متن ترجیح می‌دهیم که تشخیص آن با دیگر کمیات مثل $\langle x^۲ \rangle$ و $\langle x \rangle^۲$ ساده‌تر باشد، به‌ویژه هنگام سریع نوشتن.

توجه شود که میانگین، $\langle x \rangle$، ممکن است مقداری باشد که x واقعاً نمی‌تواند آن را اختیار کند. یک مثال معمول، تعداد فرزندان در یک خانواده است که اغلب به‌صورت ۲٫۴ ذکر می‌شود. هر زوج تنها می‌تواند به تعداد یک عدد صحیح، فرزند داشته باشد؛ بنابراین مقدار مورد انتظار x در واقع غیر ممکن است!

همچنین می‌توان مقدار میانگین مربعی x را با استفاده از رابطه زیر تعریف کرد:

$$\langle x^2 \rangle = \sum_i x_i^2 P_i \qquad (۳-۳)$$

در حقیقت، هر تابعی از x (به روش مشابه) می‌تواند با استفاده از رابطه زیر میانگین‌گیری شود:

$$\langle f(x) \rangle = \sum_i f(x_i) P_i \qquad (۴-۳)$$

حال اجازه دهید تا میانگین x برای یک توزیع گسسته خاص را ارزیابی کنیم.

مثال ۳-۲

فرض کنید x بتواند مقادیر ۰، ۱ و ۲ را به ترتیب با احتمالات $\frac{۱}{۲}$ ، $\frac{۱}{۴}$ و $\frac{۱}{۴}$ اختیار کند. این توزیع در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. $\langle x \rangle$ و $\langle x^2 \rangle$ را محاسبه کنید:

حل:

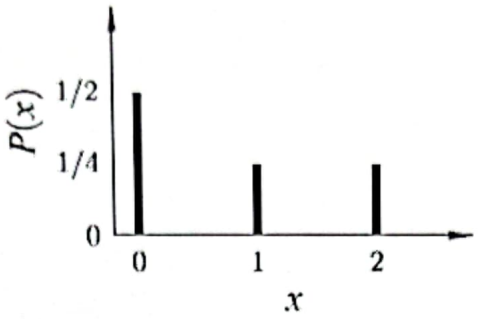
ابتدا بررسی کنید که $\sum_i P_i = ۱$ است. چون $\frac{۱}{۴} + \frac{۱}{۴} + \frac{۱}{۲} = ۱$ و این خوب است.

اکنون می‌توانیم میانگین‌ها را به‌صورت زیر محاسبه کنیم:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \sum_i x_i P_i \\ &= ۰ \times \frac{۱}{۲} + ۱ \times \frac{۱}{۴} + ۲ \times \frac{۱}{۴} \\ &= \frac{۳}{۴} \end{aligned} \qquad (۵-۳)$$

باز هم در می‌یابیم که میانگین $\langle x \rangle$ در واقع یکی از مقادیر ممکن x نیست. اکنون می‌توانیم مقدار $\langle x^2 \rangle$ را به‌صورت زیر محاسبه کنیم:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \sum_i x_i^2 P_i \\ &= ۰ \times ۱ + ۱ \times \frac{۱}{۴} + ۴ \times \frac{۱}{۴} \\ &= \frac{۵}{۴} \end{aligned} \qquad (۶-۳)$$



شکل ۳-۱: یک مثال از توزیع احتمال گسسته.

۳-۲ توزیع‌های احتمال پیوسته

فرض کنید x یک **متغیر تصادفی پیوسته**[1] باشد که با احتمال $P(x)\,dx$ دارای مقداری بین x و $x+dx$ است. متغیرهای تصادفی پیوسته می‌توانند طیف وسیعی از مقادیر ممکن را اختیار کنند. قد بچه‌های یک کلاس، زمان صرف‌شده در اتاق انتظار و یا میزان افزایش فشار خون فرد هنگام خواندن صورت‌حساب تلفن همراه خود، مثال‌هایی از آن است. این کمیت‌ها به هیچ مجموعهٔ مشخصی از مقادیر محدود نمی‌شوند، اما می‌توانند مجموعه‌ای از مقادیر پیوسته را اختیار کنند.

همانند قبل، نیاز است تا مجموع احتمال‌های تمام رخدادهای ممکن یک باشد. از آنجا که ما با توزیع‌های پیوسته سروکار داریم، مجموع‌ها به انتگرال تبدیل می‌شوند، و خواهیم داشت:

$$\int P(x)\,dx = ۱ \qquad (۳-۷)$$

میانگین به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\langle x \rangle = \int x\,P(x)\,dx \qquad (۳-۸)$$

به طور مشابه، مقدار میانگین مربعی به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\langle x^۲ \rangle = \int x^۲\,P(x)\,dx \qquad (۳-۹)$$

و میانگین هر تابعی از x مثل $f(x)$ می‌تواند به صورت زیر تعریف شود:

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x)\,P(x)\,dx \qquad (۳-۱۰)$$

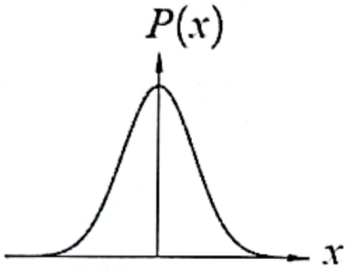
مثال ۳-۳

۱. برای یک متغیر تصادفی پیوسته، تعداد نامحدودی از مقادیر ممکن وجود دارد که می‌تواند آن‌ها را اختیار نماید؛ بنابراین احتمال رخداد هر یک از آن‌ها صفر است! از این رو ما در مورد احتمال این‌که متغیر در محدوده‌ای از مقادیر مثلاً بین x و $x + dx$ قرار داشته باشد، صحبت می‌کنیم.

فرض کنید $P(x)=Ce^{-\frac{x^2}{2a^2}}$ که C و a مقادیر ثابتی هستند. این احتمال در شکل ۳-۲ نشان داده شده است و منحنی به عنوان یک **گاوسین**[1] شناخته می‌شود. با استفاده از این توزیع احتمال، $\langle x\rangle$ و $\langle x^2\rangle$ را محاسبه کنید.

حل:

اولین کاری که باید انجام دهیم بهنجار کردن توزیع احتمال است (یعنی مطمئن شویم که مجموع احتمال‌ها یک است). این به ما امکان می‌دهد تا ثابت C را با استفاده از معادلهٔ C.۳ با انجام انتگرال زیر محاسبه کنیم:



شکل ۳-۲: مثالی از توزیع‌های احتمالی پیوسته.

$$1=\int_{-\infty}^{+\infty}P(x)\,dx=C\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{x^2}{2a^2}}dx \qquad (۱۱-۳)$$

$$=C\sqrt{2\pi a^2} \qquad (۱۲-۳)$$

بنابراین می‌یابیم که $C=1/\sqrt{2\pi a^2}$ که می‌دهد:

$$P(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}}e^{-\frac{x^2}{2a^2}} \qquad (۱۳-۳)$$

سپس می‌توان میانگین x را با استفاده از رابطهٔ زیر به‌دست آورد:

$$\langle x\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}}\int_{-\infty}^{+\infty}xe^{-\frac{x^2}{2a^2}}dx=0 \qquad (۱۴-۳)$$

چون انتگرال یک تابع فرد است. میانگین x^2 نیز می‌تواند به صورت زیر محاسبه شود:

$$\langle x^2\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}}\int_{-\infty}^{+\infty}x^2e^{-\frac{x^2}{2a^2}}dx$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}}\frac{1}{2}\sqrt{8\pi a^6}=a^2 \qquad (۱۵-۳)$$

انتگرال‌گیری‌ها در ضمیمه C.۲ انجام شده‌اند.

---

۱. پیوست C.۲ را ببینید.

۳-۳ تبدیل خطی

گاهی اوقات یک متغیر تصادفی داریم و می‌خواهیم یک متغیر تصادفی دوم را با اعمال یک تبدیل خطی بر متغیر اول ایجاد کنیم. اگر y یک متغیر تصادفی باشد که به متغیر تصادفی x توسط معادلهٔ زیر مربوط شود

$$y = a\,x + b \qquad (۱۶-۳)$$

که a و b ثابت هستند، سپس مقدار میانگین y به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$\langle y\rangle = \langle a\,x + b\rangle = a\langle x\rangle + b \qquad (۱۷-۳)$$

اثبات این نتیجه ساده است و به‌عنوان یک تمرین در نظر گرفته شده است.

مثال ۳-۴

دماهای سلسیوس و فارنهایت با فرمول سادهٔ $C = \frac{۵}{۹}(F - ۳۲)$ به هم مربوط می‌شوند. C دمای سلسیویس و F دمای فارنهایت است؛ از این رو، میانگین این توزیع دمای خاص برابر است با $\langle C\rangle = \frac{۵}{۹}(\langle F\rangle - ۳۲)$. میانگین دمای سالانه در پارک مرکزی نیویورک ۵۴ درجه فارنهایت است. با استفاده از فرمول بالا می‌توان آن را به سلسیوس تبدیل کرد تا حدود ۱۲ درجه سلسیوس به‌دست آید.

۳-۴ واریانس

اکنون می‌دانیم که چگونه می‌توان میانگین مجموعه‌ای از مقادیر را محاسبه کرد، اما در مورد پراکندگی این مقادیر چه؟ اولین ایده برای کمّی‌کردن پراکندگی مقادیر یک توزیع، ممکن است این باشد که انحراف از میانگین یک مقدار خاص x را در نظر بگیریم. که به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$x - \langle x\rangle \qquad (۱۸-۳)$$

این کمیت به شما می‌گوید که مقدار یک کمیت خاص به چه میزان بیشتر و یا کمتر از مقدار میانگین است. می‌توان میانگین انحراف (میانگین‌گیری شده روی تمام مقادیر x) را به‌شرح زیر به‌دست آوریم:

$$\langle x - \langle x\rangle\rangle = \langle x\rangle - \langle x\rangle = ۰ \qquad (۱۹-۳)$$

که از معادلهٔ (۳-۱۷) برای تبدیل خطی استفاده شده است؛ بنابراین میانگین انحراف نمی‌تواند شاخص بسیار مفیدی باشد! البته، مشکل این است که انحراف گاهی مثبت و گاهی منفی است و انحراف‌های مثبت و منفی همدیگر را حذف می‌کنند. کمیت مفید دیگر، قدرمطلق انحراف است،

$$|x - \langle x\rangle| \qquad (۲۰-۳)$$

که همیشه مثبت است، اما با این مشکل روبروست که علامت قدرمطلق در جبر می‌تواند هم گیج-کننده و هم خسته‌کننده باشد؛ بنابراین، رویکرد دیگر استفاده از کمیت دیگری است که همیشه مثبت باشد، یعنی مربع انحراف $\left(x-\langle x\rangle\right)^{۲}$. این کمیت همان چیزی است که نیاز داریم: همیشه مثبت است و از لحاظ جبری به‌آسانی قابل دستکاری است. از این رو، به میانگین آن نام خاصی داده شده، **واریانس**. در نتیجه، واریانس x، که به‌صورت $\sigma_x^{۲}$ نوشته می‌شود، به‌عنوان *میانگین انحراف مربعی*[۱] تعریف شده است.

$$\sigma_x^{۲}=\left\langle\left(x-\langle x\rangle\right)^{۲}\right\rangle \qquad (۲۱-۳)$$

ما بعداً **انحراف معیار**، σ_x را به‌عنوان ریشهٔ مربعی واریانس تعریف خواهیم کرد:

$$\sigma_x=\sqrt{\left\langle\left(x-\langle x\rangle\right)^{۲}\right\rangle} \qquad (۲۲-۳)$$

انحراف معیار بیانگر "ریشه میانگین مربعی" (شناخته شده به‌عنوان 'r.m.s') پراکندگی یا پخش داده‌ها می‌باشد.

اصل زیر بسیار مفید است:

$$\begin{aligned}\sigma_x^{۲}&=\left\langle\left(x-\langle x\rangle\right)^{۲}\right\rangle\\&=\left\langle x^{۲}-۲x\langle x\rangle+\langle x\rangle^{۲}\right\rangle\\&=\left\langle x^{۲}\right\rangle-۲\langle x\rangle\langle x\rangle+\langle x\rangle^{۲}\\&=\left\langle x^{۲}\right\rangle-\langle x\rangle^{۲}\end{aligned} \qquad (۲۳-۳)$$

مثال ۳-۵

برای مثال‌های ۳-۲ و ۳-۳ بالا، $\sigma_x^{۲}$، واریانس توزیع را محاسبه کنید.

حل:

برای مثال ۳-۲

$$\sigma_x^{۲}=\left\langle x^{۲}\right\rangle-\langle x\rangle^{۲}=\frac{۵}{۴}-\frac{۹}{۱۶}=\frac{۱۱}{۱۶} \qquad (۲۴-۳)$$

برای مثال ۳-۳

$$\sigma_x^{۲}=\left\langle x^{۲}\right\rangle-\langle x\rangle^{۲}=a^{۲}-۰=a^{۲} \qquad (۲۵-۳)$$

---

۱. در حقیقت به‌طور کلی می‌توان k امین توان میانگین را به‌صورت $\left\langle\left(x-\langle x\rangle\right)^{k}\right\rangle$ تعریف کرد. توان اول میانگین، انحراف میانگین است و همان‌گونه که دیده‌ایم صفر است. توان دوم میانگین، واریانس است. توان سوم میانگین به‌عنوان مختصه عدم تقارن شناخته شده است؛ و گاهی اوقات مفید می‌باشد. توان چهارم میانگین میزان تیزی اوج نامیده می‌شود.

۳-۵ تبدیل خطی و واریانس

به مسألهٔ تبدیل خطی یک متغیر تصادفی برمی‌گردیم. در این مورد برای واریانس چه اتفاقی می‌افتد؟

اگر y یک متغیر تصادفی باشد که به متغیر تصادفی x توسط معادلهٔ زیر مرتبط باشد

$$y = a\,x + b \qquad (۲۶-۳)$$

که a و b ثابت هستند، سپس دیده‌ایم که

$$\langle y\rangle = \langle a\,x + b\rangle = a\langle x\rangle + b \qquad (۲۷-۳)$$

از این رو، می توانیم $\langle y^2\rangle$ را به‌صورت زیر محاسبه کنیم:

$$\begin{aligned}\langle y^2\rangle &= \langle (a\,x+b)^2\rangle \\ &= \langle a^2x^2 + 2ax + b^2\rangle \\ &= a^2\langle x^2\rangle + 2ab\langle x\rangle + b^2\end{aligned} \qquad (۲۸-۳)$$

همچنین $\langle y\rangle^2$ را می‌توان به‌صورت زیر محاسبه کرد:

$$\langle y\rangle^2 = \big(a\langle x\rangle + b\big)^2 = a^2\langle x\rangle^2 + 2ab\langle x\rangle + b^2 \qquad (۲۹-۳)$$

از این رو، با استفاده از معادلهٔ ۳-۲۳ واریانس y از تفاضل معادلات ۳-۲۸ و ۳-۲۹ به‌دست می‌آید، یعنی

$$\begin{aligned}\sigma_y^2 &= \langle y^2\rangle - \langle y\rangle^2 \\ &= a^2\langle x^2\rangle - a^2\langle x\rangle^2 \\ &= a^2\sigma_x^2\end{aligned} \qquad (۳۰-۳)$$

توجه داشته باشید که واریانس به a بستگی دارد نه به b. منطقی هم هست، چون واریانس دربارهٔ پهنای یک توزیع سخن می‌گوید نه در مورد موقعیت مطلق آن. به این ترتیب انحراف معیار y برابر است با:

$$\sigma_y = a\,\sigma_x \qquad (۳۱-۳)$$

مثال ۳-۶

میانگین دما در یک شهر در ایالات متحده آمریکا در ماه ژانویه ۲۳ درجه فارنهایت است و انحراف معیار ۹ درجه فارنهایت است. این ارقام را با استفاده از رابطهٔ مثال ۳-۴ به سلسیوس تبدیل کنید.

حل:

میانگین دما بر حسب سانتیگراد با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$\langle C\rangle = \frac{5}{9}(\langle F\rangle - 32) = \frac{5}{9}(23-32) = -5^\circ C \qquad (۳۲-۳)$$

و انحراف معیار برابر است با $\frac{5}{9}\times 9 = 5^\circ C$

۳-۶ متغیرهای مستقل

اگر u و υ **متغیرهای تصادفی مستقل** باشند، احتمال این‌که u در محدوده u و $u+\mathrm{d}u$ و υ در محدوده υ و $\upsilon+d\upsilon$ باشد، با رابطهٔ زیر داده خواهد شد

$$P_u(u)\,du\,P_\upsilon(\upsilon)\,d\upsilon \qquad (۳۳-۳)$$

از این رو، مقدار میانگین حاصل‌ضرب u و υ برابر است با

$$\begin{aligned}\langle u\upsilon\rangle &= \iint u\upsilon P_u(u)\,P_\upsilon(\upsilon)\,du\,d\upsilon \\ &= \int u P_u(u)du \int \upsilon P_\upsilon(\upsilon)\,d\upsilon \\ &= \langle u\rangle\langle\upsilon\rangle\end{aligned} \qquad (۳۴-۳)$$

زیرا انتگرال‌ها برای متغیرهای تصادفی مستقل جدا می‌شوند؛ بنابراین مقدار میانگین حاصل‌ضرب u و υ برابر با حاصل‌ضرب مقادیر میانگین آن‌هاست.

مثال ۳-۷

فرض کنید که n متغیر تصادفی مستقل X_i با مقدار میانگین $\langle X\rangle$ و واریانس σ_X^2 یکسان وجود دارد. اگر Y مجموع متغیرهای تصادفی باشد، به‌طوری که $Y = X_1 + X_2 + \cdots X_n$. میانگین و واریانس Y را پیدا کنید.

حل:

میانگین Y برابر است با:

$$\langle Y\rangle = \langle X_1\rangle + \langle X_2\rangle + \ldots + \langle X_n\rangle, \qquad (۳۵-۳)$$

اما از آنجا که همه X_i ها میانگین یکسان $\langle X\rangle$ دارند می‌توان نوشت:

$$\langle Y\rangle = n\langle X\rangle \qquad (۳۶-۳)$$

از این رو میانگین Y، n برابر میانگین X_i است. برای پیدا کردن واریانس Y، می‌توان از فرمول زیر استفاده کرد:

$$\sigma_Y^2 = \langle Y^2\rangle - \langle Y\rangle^2 \qquad (۳۷-۳)$$

بنابراین:

$$\begin{aligned}\langle Y^2\rangle &= \langle X_1^2 + \ldots X_n^2 + X_1X_2 + X_2X_1 + X_1X_2 + \ldots\rangle \\ &= \langle X_1^2\rangle + \ldots\langle X_n^2\rangle + \langle X_1X_2\rangle + \langle X_2X_1\rangle + \langle X_1X_2\rangle + \ldots\end{aligned} \qquad (۳۸-۳)$$

تعداد n عبارت شبیه $\langle X_1^2\rangle$ و $n(n-1)$ عبارت شبیه $\langle X_1X_2\rangle$ در سمت راست وجود دارد. هر یک از $\langle X_i^2\rangle$ ها مقدار $\langle X^2\rangle$ را اختیار می‌کنند و $\langle X_1X_2\rangle$ ها (چون حاصل‌ضرب دو متغیر تصادفی مستقل هستند) مقدار $\langle X\rangle\langle X\rangle = \langle X\rangle^2$ را اختیار خواهند کرد.

از این رو، با استفاده از معادلهٔ ۳-۳۶،

$$\langle Y^2 \rangle = n\langle X^2 \rangle + n(n-1)\langle X \rangle^2 \qquad (۳۹-۳)$$

به‌طوری که

$$\sigma_Y^2 = \langle Y^2 \rangle - \langle Y \rangle^2 = n\langle X^2 \rangle - n\langle X \rangle^2 = n\sigma_X^2 \qquad (۴۰-۳)$$

نتایجی که در این مثال اثبات شدند، کاربردهای جالبی دارند. اولین مورد به اندازه‌گیری‌های تجربی مربوط می‌شود. تصور کنید که کمیت X، n بار و هر بار با یک خطای مستقل که آن را σ_X می‌نامیم، اندازه‌گیری می‌شود. اگر نتایج اندازه‌گیری‌ها را با هم جمع کنید تا مقدار $Y = \sum X_i$ را به‌دست آورید، در آن صورت خطای rms در محاسبه Y فقط $\sqrt{n}$ برابر خطای rms یکی از کمیت‌های X خواهد بود؛ از این رو، اگر تلاش کنید تا تخمین خوبی از X با محاسبه $\sum X_i / n$ داشته باشید خطا در این مقدار برابر با $\sigma_x / \sqrt{n}$ خواهد بود. بنابراین، برای مثال، اگر شما کمیتی را چهار بار اندازه‌گیری و از آن‌ها میانگین‌گیری کرده باشید، خطای تصادفی در میانگین‌گیری شما نسبت به زمانی که فقط یک بار اندازه‌گیری شده باشد، نصف خواهد بود. البته، هنوز ممکن است که خطاهای *سامان‌مند* در آزمایش‌هایتان داشته باشید. یعنی اگر با توجه به تنظیمات آزمایشی، کمیتی را همواره با خطایی، بیش از مقدار واقعیش تخمین بزنید، این خطا با اندازه‌گیری‌های مکرر کاهش نمی‌یابد!

کاربرد دوم در نظریهٔ **قدم‌زدن‌های تصادفی** است. تصور کنید فرد مستی از یک میخانه بیرون می‌آید و تلاش می‌کند تا در امتداد یک خیابان باریک (که او را به حرکت در یک بعد محدود می‌کند) حرکت کند. فرض کنید که فرد مست در هر گام، با احتمال مساوی یک قدم به جلو یا یک قدم به عقب برمی‌دارد. اثرات مستی به‌گونه‌ای است که هر گام با گام قبلی همبستگی ندارد؛ بنابراین، میانگین فاصلهٔ طی شده در هر گام $\langle X \rangle = 0$ است. با این حال، در این مورد جذر میانگین مربعی مسافت طی شده روشنگرتر است. در این مورد $\langle Y^2 \rangle = n\langle X^2 \rangle$، به‌طوری که طول rms یک قدم‌زنی تصادفی n قدمی، $\sqrt{n}$ برابر طول یک قدم است. این نتیجه در بررسی حرکت براونی در فصل ۳۳ مفید خواهد بود.

خلاصهٔ فصل

- در این فصل چندین مفهوم مقدماتی در نظریهٔ احتمال معرفی شدند.
- **میانگین** یک توزیع احتمال گسسته توسط رابطهٔ

$$\langle x \rangle = \sum_i x_i P_i$$

و میانگین یک توزیع احتمال پیوسته از رابطهٔ

$$\langle x \rangle = \int x P(x) dx$$

به‌دست می‌آید.

- **واریانس** با رابطهٔ

$$\sigma_x^2 = \left\langle \left(x - \langle x \rangle\right)^2 \right\rangle$$

داده می‌شود که σ_X انحراف معیار است.

- اگر $y = ax + b$ آنگاه $\langle y \rangle = a\langle x \rangle + b$ و $\sigma_y = a\sigma_x$
- اگر u و υ متغیرهای تصادفی مستقل باشند، آن‌گاه $\langle uv \rangle = \langle u \rangle \langle v \rangle$. به‌ویژه اگر $Y = X_1 + X_2 + \cdots X_n$ باشد که تمام xها از یک توزیع باشند، آن‌گاه $\langle Y \rangle = n\langle x \rangle$ و $\sigma_Y = \sqrt{n}\,\sigma_x$.

مطالعهٔ بیشتر

کتاب‌های خوب زیادی در زمینه آمار و احتمالات وجود دارد. آن‌هایی که توصیه می‌شوند، عبارتند از: کتاب‌های پاپولیس[1] (۱۹۸۴)، وال و جنکینز[2] (۲۰۰۳) و سیویا و اسکیلینگ[3] (۲۰۰۶) می‌باشند.

تمرین‌ها

(۳-۱) پرتاب یک طاس منظم، اعداد ۱، ۲، ...،۶ را با احتمال مساوی $\frac{1}{6}$ نتیجه می‌دهد. میانگین، واریانس و انحراف معیار این اعداد را پیدا کنید.

1. Papoulis
2. Wall and Jenkins
3. Sivia and Skilling

(۳-۲) میانگین وزن نوزادان متولد شده در انگلیس تقریباً ۳٫۲ کیلوگرم با انحراف استاندارد ۰٫۵ کیلوگرم است. با توجه به این‌که ۱ کیلوگرم برابر با ۲٫۲ پوند است، این ارقام را به پوند (lb) تبدیل کنید.

(۳-۳) این سؤال در مورد توزیع احتمال گسسته است که به **توزیع پواسن** معروف است. فرض کنید x یک متغیر تصادفی گسسته باشد که می‌تواند مقادیر ۰ ، ۱ ، ۲ ، . . . را اختیار کند. به کمیتی $P(x)=\frac{e^{-m}m^{x}}{x!}$ به‌دست گفته می‌شود از توزیع پواسن پیروی می‌کند که بتوان مقدار x را با احتمال آورد. m یک عدد خاص است (که در قسمت b این تمرین نشان خواهیم داد برابر است با مقدار میانگین x).

(a) نشان دهید که $\sum_{x=0}^{\infty}P(x)=1$ یک توزیع احتمال خوش رفتار شده به این معنی است که

(چرا این شرط مهم است؟)

(b) نشان دهید که مقدار میانگین توزیع احتمال برابر است با

$$\langle x\rangle=\sum_{x=0}^{\infty}x\,P(x)=m$$

(c) توزیع پواسون برای توصیف وقایع بسیار نادری که به‌طور مستقل اتفاق می‌افتند و میانگین نرخ آن در دورهٔ بهره تغییر نمی‌کند، مفید است. به‌عنوان مثال می‌توان به نقص هنگام تولد که در هر سال اندازه گرفته می‌شود، حوادث رانندگی در یک تقاطع خاص در سال، تعداد خطاهای تایپی در هر صفحه، و تعداد فعال‌سازی یک شمارنده گایگر در هر دقیقه، اشاره کرد. اولین نمونهٔ ثبت شده از توزیع پواسون، نمونه‌ای که در واقع برای پواسون ایجاد انگیزه کرد، با واقعهٔ نادری که شخصی با لگد اسبی در ارتش پروس کشته شد، مرتبط گردید. تعداد کشته‌شدگان سربازان ارتش پروس با لگد اسب برای ۱۰ دسته در هر ۲۰ سال از ۱۸۷۵-۱۸۷۵ ثبت شده و داده‌های زیر به‌دست آمده‌اند.
میانگین تعداد مرگ و میرها را در هر سال در هر دسته محاسبه کنید. تکرار مشاهده شده را با تکرار محاسبه شده مقایسه کنید، با این فرض که تعداد کشته‌شدگان در هر سال در هر دسته از توزیع پواسون با این میانگین پیروی می‌کند.

تعداد مرگ‌ها در هر سال در هر دسته	تکرار مشاهده شده
۰	۱۰۹
۱	۶۵
۲	۲۲
۳	۳
۴	۱
>۵	-
تعداد کل	۲۰۰

(۳-۴) این سؤال در مورد یک توزیع احتمال پیوسته است که به **توزیع نمایی** معروف است. فرض کنید که x یک متغیر تصادفی پیوسته باشد که می‌تواند هر مقدار $x\geq 0$ را اختیار کند. کمیتی از

توزیع نمایی پیروی می‌کند که بتواند مقادیر بین x و $x+dx$ را با احتمال $P(x)\,dx = Ae^{-\frac{x}{\lambda}}dx$ اختیار کند. λ و A مقادیری ثابت هستند.

(a) مقدار A را طوری پیدا کنید که باعث شود $P(x)$ یک توزیع احتمال پیوسته خوش تعریف شود به‌طوری که

$$\int_{0}^{\infty} P(x)\,dx = ۱$$

(b) نشان دهید که مقدار میانگین توزیع احتمال برابر است با $\langle x \rangle = \int_{0}^{\infty} x\,P(x)\,dx = \lambda$

(c) واریانس و انحراف استاندارد این توزیع احتمال را پیدا کنید. هم توزیع نمایی و هم توزیع پواسون برای توصیف فرآیندهای مشابه استفاده می‌شوند، اما برای توزیع نمایی، x زمان واقعی بین، مثلاً، دو واپاشی رادیواکتیو پی‌درپی، دو برخورد مولکولی پی‌درپی، و یا دو حادثه لگد اسب پی‌درپی است (در عوض، در توزیع پواسون، x فقط تعداد چنین رویدادهایی در یک بازه مشخص است).

(۳-۵) اگر θ یک متغیر تصادفی پیوسته باشد که به‌طور یکنواخت بین ۰ و π توزیع شده باشد، عبارتی را برای $P(\theta)$ بنویسید. از این رو مقادیر متوسط‌های زیر را به‌دست آورید:

(i) $\langle \theta \rangle$؛

(ii) $\left\langle \theta - \frac{\pi}{۲} \right\rangle$؛

(iii) $\langle \theta^{۲} \rangle$؛

(iv) $\langle \theta^{n} \rangle$ برای $n > ۰$؛

(v) $\langle \cos\theta \rangle$؛

(vi) $\langle \sin\theta \rangle$؛

(vii) $\langle |\cos\theta| \rangle$؛

(viii) $\langle \cos^{۲}\theta \rangle$؛

(ix) $\langle \sin^{۲}\theta \rangle$؛

(x) $\langle \cos^{۲}\theta + \sin^{۲}\theta \rangle$

بررسی کنید که پاسخ‌های شما همان چیزی است که انتظار دارید.

(۳-۶) در فیزیک تجربی، تکرار اندازه‌گیری مهم است. با فرض این‌که خطاها تصادفی هستند، نشان دهید که اگر خطا در اندازه‌گیری یک تک مقدار کمیت X برابر Δ باشد، خطای به‌دست آمده بعد از n اندازه‌گیری برابر است با $\frac{\Delta}{\sqrt{n}}$. (نکته: پس از n اندازه‌گیری، روش این است که n نتیجه بگیرید و میانگین آن‌ها را به‌دست آورید. بنابراین شما انحراف معیار کمیت $Y = \frac{X_{۱} + X_{۲} + \ldots + X_{n}}{n}$ را لازم دارید که $X_{۱}, X_{۲}, \cdots X_{n}$ می‌توانند مستقل فرض شوند و هر کدام دارای انحراف معیار Δ باشند).

لودویگ بولتزمن (۱۹۰۰-۱۹۹۴)



شکل ۳-۳ لودویگ بولتزمن

لودویگ بولتزمن در کاربردهای احتمال در فیزیک گرما نقش عمده‌ای داشت. او بخش زیادی از نظریهٔ جنبشی گازها را به طور مستقل از ماکسول ارائه داد؛ آن‌ها در کنار هم از اعتبار توزیع ماکسول- بولتزمن بهره جستند (فصل ۵ را ببینید). بولتزمن در تمام زندگی از ماکسول وحشت زیادی داشت و از اولین کسانی بود که اهمیت نظریه الکترومغناطیس ماکسول را مشاهده کرد. "آیا او خدایی بود که این سطرها را نوشت؟"، نظر بولتزمن درباره کار ماکسول بود (به نقل از گوته). دید عالی بولتزمن تشخیص ارتباط آماری بین آنتروپی ترمودینامیکی و تعداد ریزحالت‌ها بود و از طریق مجموعه مقالات فنی توانست مکانیک آماری را بر پایهٔ محکمی استوار کند. (کار او به‌طور مستقل، توسط فیزیکدان آمریکایی گیبس توسعه یافت). بولتزمن توانست نشان دهد که قانون دوم ترمودینامیک (که در قسمت IV این کتاب مطرح شده است) می‌تواند از اصول مکانیک کلاسیک به‌دست آید، اگرچه این حقیقت که مکانیک کلاسیک هیچ تمایزیبین جهت زمان قائل نمی‌شود، به این معنی بود که او باید از فرضیه‌های دیگران استفاده کند که باعث به‌چالش کشیدن رویکرد وی در برخی از مباحث مورد مناقشه شد. با این حال، استخراج آن‌چه که به‌عنوان معادلهٔ ترابری بولتزمن معروف است، که ایده‌های نظریهٔ جنبشی گازها را توسعه می‌دهد، منجر به تحولات مهمی در نظریهٔ ترابری الکترونیکی فلزات و همچنین در فیزیک پلاسما شد.

بولتزمن همچنین نشان داد که چگونه می‌توان از اصول ترمودینامیک، قانون تجربی کشف شده توسط معلمش، ژوزف استفان را استخراج کرد، که بیان می‌کرد تابش کل یک جسم گرم، متناسب با توان چهارم دمای مطلق آن است (فصل ۲۳ را ببینید).

بولتزمن در وین بدنیا آمد و رسالهٔ دکترای خود را در نظریهٔ جنبشی گازها در دانشگاه وین تحت نظارت استفان انجام داد. مشاغل بعدی، وی را به شهر گراس، هایدلبرگ، برلین، سپس دوباره به وین، بازگشت به گراس، دوباره وین، لایپزیگ و سرانجام بازگشت به وین کشاند. خلق و خوی وی مطابق با این ناآرامی‌های جسمی و عدم ثبات بود. جابجایی‌های او به اطراف نیز تا حدودی به دلیل روابط دشوار او با فیزیکدانان مختلف دیگر، به‌ویژه ارنست ماخ بود که به یک کرسی در وین منصوب شده بود (این اتفاق به منزله انتقال بولتزمن به لایپزیگ در سال ۱۹۰۰ بود)، و ویلهلم استوالد (که مخالف وی در لایپزیگ بود و همراه شد با بازنشستگی ماخ در سال ۱۹۰۱ و انگیزهٔ بازگشت بوزلتزمن به وین را در سال ۱۹۰۲ ایجاد کرد، هرچند که قبل آن بولتزمن اقدام به خودکشی کرده بود).

نظریهٔ برگشت‌ناپذیری ذاتی در ترمودینامیک منجر به برخی از پیامدهای بحث برانگیز، به‌ویژه در خصوص جهان شد که بر اساس مکانیک نیوتنی در زمان برگشت‌پذیر بود. رویکرد بولتزمن استفاده از احتمالات برای درک این موضوع بود که چگونه رفتار اتم‌ها خواص ماده را تعیین می‌کند. استوالد،

شیمی فیزیک‌دانی که اهمیت کار گیبس را درک کرده بود (به بخش های ۱۶، ۲۰ و ۲۲ مراجعه کنید) تا آن حد که مقالات گیبس را به آلمانی ترجمه کرده بود، مخالف سرسخت نظریه‌هایی بود که موضوع کمیت‌های غیرقابل اندازه‌گیری را مطرح می‌کردند. استوالد یکی از آخرین مخالفان نظریهٔ اتمی بود و به‌حریف اختصاصی بولتزمن تبدیل شد. خود استوالد سرانجام قریب به یک دهه پس از مرگ بولتزمن به اعتبار اتم‌ها متقاعد شد، زمانی که به استوالد در سال ۱۹۰۹ به دلیل کارهایش در زمینهٔ کاتالیستی، جایزهٔ نوبل اهدا شد.

بولتزمن درست قبل از آن‌که دیدگاه اتمی او آشکارا مورد تأیید و پذیرش جهانی قرار گیرد، درگذشت. بولتزمن در طول زندگی از افسردگی و نوسانات روحی رنج می‌برد. در تعطیلات سال ۱۹۰۶ در ایتالیا، لودویگ بولتزمن در حالی که همسر و دخترش در حال شنا بودند، خود را به دار آویخت. معادله مشهور او که آنتروپی S را با تعداد ریزحالت‌ها W (در این کتاب Ω) مربوط می‌کند، به قرار زیر است

$$S = k \log \Omega \qquad (۴۱-۳)$$

و روی سنگ قبر او در وین حک شده است. ثابت k به ثابت بولتزمن شناخته می‌شود و به‌صورت k_B در این کتاب نوشته شده است.

فصل ۴
دما و عامل بولتزمن

۴–۱ تعادل گرمایی

۴–۲ دماسنج‌ها

۴–۳ ریزحالت‌ها و بزرگ‌حالت ها

۴–۴ تعریف آماری دما

۴–۵ مجموعه‌ها

۴–۶ مجموعهٔ کانونی

۴–۷ کاربردهای توزیع بولتزمن

خلاصهٔ فصل

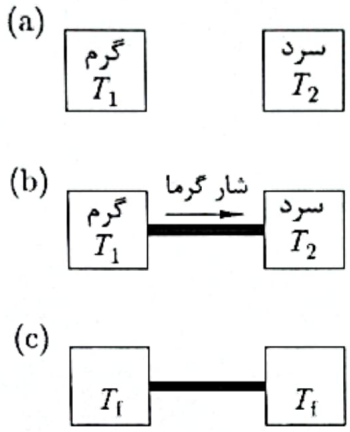
مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

در این فصل مفهوم *دما* بررسی خواهد شد و نشان خواهیم داد که چگونه می‌توان آن را به‌صورت آماری تعریف کرد. این موضوع ما را به ایدهٔ *توزیع بولتزمن* و *عامل بولتزمن* هدایت خواهد کرد. البته اکنون مفهوم **دما** مفهومی بدیهی به‌نظر می‌رسد که شاید تعجب کنید که چرا ما نیاز به یک فصل کامل برای بحث در مورد آن داریم. دما به‌سادگی یک اندازه‌گیری "گرمی" یا "سردی" است، به‌گونه‌ای که می‌گوییم یک جسم گرم دارای دمای بالاتری نسبت به یک جسم سرد است؛ به‌عنوان مثال، همان‌گونه که در شکل ۴-۱ (a) نشان داده شده است اگر یک جسم دارای دمای T_1 باشد و از جسم دوم با دمای T_2 گرم‌تر باشد، انتظار داریم که $T_1 > T_2$ باشد. اما این اعداد T_1 و T_2 چه معنایی دارند؟ واقعاً دما به چه معنی است؟

۴-۱ تعادل گرمایی

برای شروع به پاسخ‌گویی به این پرسش‌ها، بگذارید بررسی کنیم که اگر اجسام گرم و سرد ما در **تماس گرمایی** قرار بگیرند، که بدان معنی است که آن‌ها قادر به تبادل انرژی هستند، چه اتفاقی می‌افتد. همان‌گونه که در فصل ۲ توضیح داده شده است، گرما "انرژی انتقالی" است و آزمایش حاکی از آن است که اگر هیچ چیز دیگری دخیل نباشد[۱]، گرما همیشه از جسم داغ‌تر به جسم سردتر جریان می‌یابد، همان‌گونه که در شکل ۴-۱(b) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱: (a) دو شیء در دماهای مختلف. (b) اشیاء اکنون در تماس گرمایی قرار گرفته‌اند و گرما از جسم داغ به سمت جسم سرد جریان می یابد. (c) پس از یک زمان طولانی، دو شیء دمای نهایی یکسانی دارند.

این موضوع با تجربهٔ ما از جهان مطابقت دارد: همیشه به‌نظر می‌رسد وقتی چیز بسیار داغی را لمس می‌کنیم (گرما از جسم داغ به درون ما وارد می‌شود) می‌سوزیم و وقتی چیزی بسیار سردی را لمس می‌کنیم خیلی سرد می‌شویم (گرما از ما به درون جسم سرد جاری می‌شود). هنگامی که گرما از جسم گرم‌تر به جسم سردتر جاری می‌شود، انتظار داریم که مقدار انرژی و دمای هر دو جسم با زمان تغییر کنند.

پس از مدتی در تماس گرمایی بودن، به وضعیتی که در شکل ۴-۱(c) آمده است، می‌رسیم. در این حالت خصوصیات ماکروسکوپی دو جسم با گذشت زمان تغییر نمی‌کنند. اگر هر مقدار انرژی از جسم اول به جسم دوم جریان یابد، به همان میزان انرژی از جسم دوم به جسم اول منتقل می‌شود؛ بنابراین، هیچ *جریان گرمای خالصی* بین دو جسم وجود ندارد. گفته می‌شود که این دو جسم در تعادل گرمایی قرار دارند که با گفتن این که مقدار انرژی و دمای دو جسم دیگر با گذشت زمان تغییر نخواهد کرد، تعریف می‌شود. انتظار داریم که دو جسم در تعادل گرمایی اکنون در *دمای یکسانی* قرار داشته باشند.

---

۱. فرض بر این است که هیچ توان اضافی به سامانه‌ها وارد نمی‌شود، مانند مواردی که در کارکرد یخچال وجود دارد که گرما را از فضای داخلی سرد می‌مکد و آن را به آشپزخانهٔ گرم‌تر رها می‌کند، که فقط به این دلیل است که شما یک منبع برق تأمین می‌کنید.

به‌نظر می‌رسد اتفاق برگشت‌ناپذیری رخ داده است؛ هنگامی که دو جسم در تماس گرمایی قرار گیرند، تغییر از شکل ۴-۱ (b) به شکل ۴-۱ (c) به‌ناچار صورت می‌گیرد. با این حال، اگر ما با دو جسم در دمای یکسان شروع کنیم و آن‌ها را در تماس گرمایی قرار دهیم، همان‌گونه که در شکل ۴-۱(c) وجود دارد، فرآیند معکوس، یعنی رسیدن به شکل ۴-۱(b)، رخ نمی‌دهد[1]؛ بنابراین به‌عنوان تابعی از زمان، سامانه‌های در تماس گرمایی به جای دور شدن از تعادل گرمایی، به سمت آن میل می‌کنند. فرآیندی که منجر به تعادل گرمایی می‌شود، **گرمایی‌شدن** نامیده می‌شود.

اگر اجسام مختلف با همدیگر در تعادل گرمایی باشند، انتظار داریم که دمای آن‌ها یکسان باشد. این ایده به‌صورت قانون صفرم ترمودینامیک بیان شده که می‌گوید:

> **قانون صفرم ترمودینامیک:**
> دو سامانه، که هر یک به‌طور جداگانه با سامانهٔ سومی در تعادل گرمایی باشند، با همدیگر در تعادل گرمایی هستند.

با توجه به شمارهٔ قانون، اگرچه این قانون قبل از سایر قوانین ترمودینامیک مطرح می‌شود، اما در واقع پس از تدوین سه قانون اول به آن‌ها اضافه شده است. ترمودینامیک‌کاران اولیه مفهوم قانون صفر را آن‌چنان بدیهی می‌پنداشتند که نیازی به بیان آن نداشتند و شما نیز ممکن است با آن‌ها موافق باشید! با وجود این، قانون صفرم توجیهاتی است در مورد این‌که حقیقتاً چگونگه می‌توان دما را اندازه گرفت: ما جسمی را که نیاز است تا دمایش را اندازه‌گیری کنیم در تماس گرمایی با جسم دومی قرار می‌دهیم که خصوصیاتی را نشان می‌دهد که وابستگی کاملاً شناخته شده‌ای با دما دارد و منتظر می‌مانیم تا آن‌ها به تعادل گرمایی برسند. جسم دوم **دماسنج** نامیده می‌شود. قانون صفرم تضمین می‌کند که اگر این جسم دوم را به‌وسیله هر دماسنج استاندارد دیگر کالیبره کرده باشیم، همیشه باید نتایج یکسانی به‌دست آید. بنابراین، یک بیان کوتاه از قانون صفرم[2] عبارت است از: "دماسنج‌ها کار می‌کنند".

۴-۲ دماسنج‌ها

اکنون نکاتی را در مورد دماسنج‌ها بیان می‌کنیم:

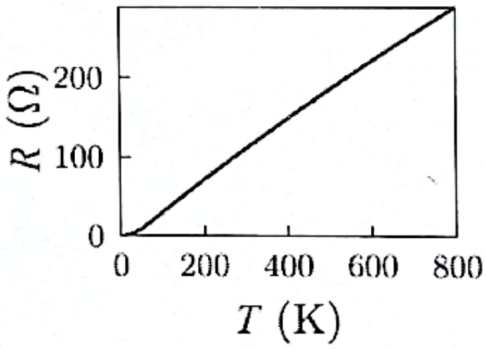
- برای این‌که دماسنجی به‌خوبی کار کند، ظرفیت گرمایی آن باید بسیار کمتر از ظرفیت گرمایی جسمی باشد که دمایرا می‌خواهیم اندازه بگیریم. اگر این‌گونه نباشد، عمل اندازه‌گیری (قرار دادن دماسنج در تماس گرمایی با جسم) می‌تواند دمای جسم را تغییر دهد.

---

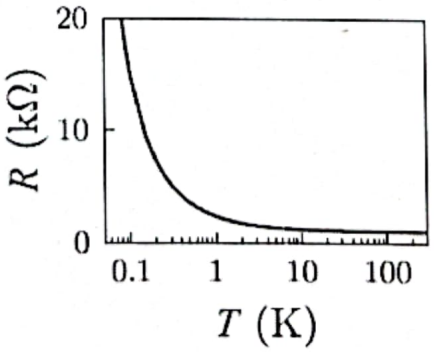
۱. بنابراین فرآیندهای گرمایی یک پیکان زمان را تعریف می‌کنند. بعداً در قسمت ۳۴-۵ به این موضوع باز خواهیم گشت.

۲. این نسخه از همکار ما M.G. Bowler است.

- یک دماسنج معمولی از این واقعیت که مایعات وقتی گرم می‌شوند منبسط می‌شوند، استفاده می‌کند. گالیلو گالیله بر اساس این اصل در سال ۱۵۹۳ یک دماسنج آبی را به‌کار گرفت، اما این دانیل گابریل فارنهایت (۱۷۸۶-۱۶۸۶) بود که دماسنج‌ها را بر اساس الکل (۱۷۰۹) و جیوه (۱۷۱۴) ابداع کرد که بیشترین شباهت را با دماسنج‌های جدید خانگی دارند. او مقیاس دمایی معروف خود را معرفی کرد که بعدها توسط مقیاس منطقی‌تر ابداع‌شده توسط آندرس سلسیوس (۱۷۴۴-۱۷۰۱) منسوخ شد.
- روش دیگر، اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی یک ماده است که مقاومت آن وابستگی شناخته شده‌ای به دما دارد. پلاتین یک انتخاب متداول است، چون از نظر شیمیایی، مقاوم و قابل انعطاف است (بنابراین می‌توان آن را به‌راحتی به شکل سیم در آورد) و از ضریب دمای مقاومت بزرگی نیز برخوردار است. شکل ۴-۲ را ببینید. سایر دماسنج‌های متداول بر اساس ژرمانیوم آلایش‌یافته (یک نیم‌رسانا پس از چرخه‌های گرمایی مکرر بسیار پایدار است)، حسگرهای کربنی و RuO_2 (بر خلاف پلاتین، مقاومت الکتریکی این دماسنج‌ها هنگام خنک شدن افزایش می‌یابد) می‌باشند؛ به شکل ۴-۳ مراجعه کنید.



شکل ۴-۲: وابستگی به دمای مقاومت یک نمونه حسگر پلاتینی.

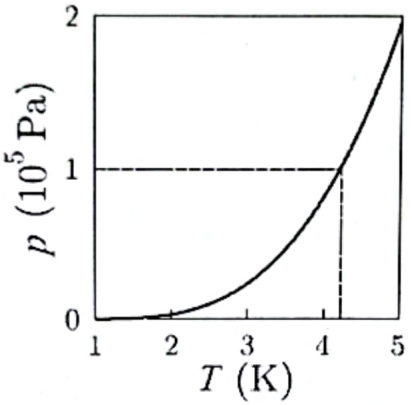


شکل ۴-۳: وابستگی به دمای مقاومت یک نمونه حسگر RuO_2.

با استفاده از معادلهٔ گاز ایده‌آل (معادلهٔ ۱-۱۲) می‌توان دمای یک گاز را با اندازه‌گیری فشار آن با حجم ثابت (یا با اندازه‌گیری حجم آن در فشار ثابت) اندازه‌گیری کرد. این روش را تا آنجا که معادلهٔ

گاز ایده‌آل کار می‌کند، می‌توان به‌کار برد. اگرچه در دماهای بسیار کم، گازها مایع می‌شوند و یک انحراف از معادلهٔ گاز ایده‌آل را نشان می‌دهند.

- روش دیگری که در تولید سرمایش مفید است، داشتن مایعی به همراه بخار آن و اندازه‌گیری فشار بخار آن است؛ به‌عنوان مثال، هلیوم مایع (^{4}He رایج‌ترین ایزوتوپ) فشار بخارش وابسته به دماست که در شکل ۴-۴ نشان داده شده است.



شکل ۴-۴: فشار بخار ^{4}He به‌عنوان تابعی از دما. خط‌چین بیانگر فشار جو و متناظر با نقطه جوش ^{4}He مایع است.

همهٔ این روش‌ها از بعضی از خاصیت‌های قابل اندازه‌گیری مانند مقاومت یا فشار استفاده می‌کنند، که به طریقی، و گاهی اوقات پیچیده، به دما بستگی دارند. با این حال، هیچ‌کدام از آن‌ها در محدودهٔ دمایی مورد نظر کاملاً خطی نیستند: جیوه در دمای بسیار کم جامد و در دمای بسیار بالا گازی می‌شود، مقاومت پلاتین در دمای بسیار پایین اشباع می‌شود و سیم پلاتین در دمای بسیار بالا ذوب می‌گردد و غیره. با وجود این، در مقایسه با چه دماسنج استانداردی می‌توان مزیت نسبی دماسنج‌های مختلف دیگر را ارزیابی کرد؟ کدام دماسنج کامل است و مقدار واقعی را می‌دهد که در مقایسه با آن تمام دماسنج‌های دیگر باید داوری شوند؟

روشن است که ما نیاز به تعریف مطلق دما بر اساس فیزیک بنیادی داریم. در قرن نوزدهم، چنین تعریفی از دما ارائه شد؛ این تعریف مبتنی بر دستگاهی فرضی به نام ماشین کارنو[1] بود که هرگز ساخته نشد. به‌دنبال آن، مشخص شد که دما می‌تواند با استفاده از یک استدلال کاملاً آماری تعریف شود و این همان چیزی است که ما در بخش ۴-۴ از آن استفاده خواهیم کرد. در بخش بعدی اصطلاح ریزحالت‌ها و بزرگ‌حالت‌ها را که برای این استدلال مورد نیاز خواهند بود، معرفی می‌کنیم.

---

۱. در بخش ۱۳-۲ ماشین کارنو را معرفی خواهیم کرد. تعریف دمایی که از این مسأله ناشی می‌شود مبتنی بر معادلهٔ ۱۳-۷ است و بیان می‌کند که نسبت دمای یک جسم به گرمای جاری‌شده از آن در یک چرخه برگشت‌پذیر کارنو ثابت است.

۴-۳ ریزحالت‌ها و بزرگ‌حالت‌ها

برای تمایز بین ریزحالت‌ها و بزرگ‌حالت‌ها، مثال زیر را در نظر بگیرید.

مثال ۴-۱

تصور کنید که جعبهٔ بزرگی حاوی ۱۰۰ سکه یکسان دارید. در جعبه را ببندید و آن را به‌شدت و طولانی مدت تکان دهید، به‌گونه‌ای که بتوانید صدای چرخش و به‌هم خوردن و پرتاب سکه‌ها به اطراف را بشنوید. حال درب جعبه را باز کرده، داخل آن را نگاه کنید. بعضی از سکه‌ها شیر و بعضی خط را نشان می‌دهند. پیکربندی‌های ممکن زیادی وجود دارد که می‌توان به آن‌ها دست یافت ($۲^{۱۰۰}$ تا اگر دقیق باشیم که تقریباً برابر است با $۱۰^{۳۰}$) و فرض می‌کنیم که هر یک *از این پیکربندی‌های مختلف با احتمال یکسان محتمل باشند*؛ بنابراین هر پیکربندی ممکن دارای احتمالی حدود $۱۰^{۳۰}$ است. ما هر پیکربندی خاص را یک ریزحالت این سامانه می‌نامیم؛ مثالی از یکی از این ریزحالت‌ها عبارت است از: 'سکه شماره ۱ شیر، سکه شماره ۲ شیر، سکه شماره ۳ خط و غیره'. برای شناسایی یک ریزحالت، به‌طریقی باید تک‌تک سکه‌ها را به‌طور جداگانه شناسایی کنید که این موضوع کمی خسته‌کننده خواهد بود. با این حال، احتمالاً روشی که شما نتیجهٔ این آزمایش را دسته‌بندی می‌کنید، فقط از طریق شمارش سکه‌های شیر و خط خواهد بود (مثلاً ۵۳ شیر و ۴۷ خط). این نوع دسته‌بندی را بزرگ‌حالت این سامانه می‌نامیم. بزرگ‌حالت‌ها با احتمال یکسان رخ نمی‌دهند؛ مثلاً از $۱۰^{۳۰}$ پیکربندی تکی ممکن (ریزحالت‌ها)،

$$\#\text{پیکربندی‌هایی با ۵۰ شیر و ۵۰ خط} = \frac{۱۰۰!}{(۵۰!)^۲} \approx ۴\times۱۰^{۲۹},$$

$$\#\text{پیکربندی‌هایی با ۵۳ شیر و ۴۷ خط} = \frac{۱۰۰!}{(۵۳!\times۴۷!)^۲} \approx ۳\times۱۰^{۲۹},$$

$$\#\text{پیکربندی‌هایی با ۹۰ شیر و ۱۰ خط} = \frac{۱۰۰!}{(۹۰!\times۱۰!)^۲} \approx ۱۰^{۱۳},$$

$$\#\text{پیکربندی‌هایی با ۱۰۰ شیر و ۰ خط} = ۱$$

بنابراین، یک پیکربندی که هر ۱۰۰ سکه شیر باشند، نتیجهٔ بسیار بعیدی است. این بزرگ‌حالت در واقع حاوی فقط یک ریزحالت است. اگر این نتیجه یک آزمایش می‌بود، احتمالاً نتیجه می‌گرفتید (i) تکان‌دادن شما خیلی شدید نبوده است (ii) کسی در ابتدای آزمایش سکه‌ها را با دقت آماده کرده تا همه شیر بیایند. البته یک ریزحالت خاص با ۵۳ شیر و ۴۷ خط به همان اندازه بعید است؛ در واقع حدود ۳×۱۰^{۲۹} ریزحالت دیگر وجود دارد که ۵۳ شیر و ۴۷ خط دارند که بسیار شبیه به هم هستند.

این مثال ساده دو نکتهٔ مهم را نشان می‌دهد:

- سامانه را می‌توان با تعداد بسیار زیادی ریزحالت با *احتمال یکسان* توصیف کرد.

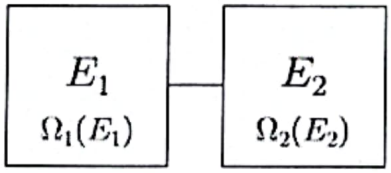
- آن‌چه که در واقع شما اندازه‌گیری[1] می‌کنید، یک خاصیت بزرگ‌حالت سامانه است. بزرگ-حالت‌ها دارای احتمال یکسان نیستند، زیرا بزرگ‌حالت‌های مختلف دارای تعداد ریزحالت‌های متفاوتی هستند.

محتمل‌ترین بزرگ‌حالتی که سامانه خود را در آن می‌یابد، حالتی با بیشترین تعداد ریزحالت‌هاست.

سامانه‌های گرمایی به روشی بسیار مشابه با مثالی که اکنون بررسی کردیم، رفتار می‌کنند. برای تعیین یک ریزحالت برای یک سامانهٔ گرمایی، نیاز است تا پیکربندی‌های میکروسکوپی (شاید مکان و سرعت یا شاید انرژی) تک تک اتم‌های سامانه داده شوند. به‌طور کلی اندازه‌گیری این‌که سامانه در چه ریزحالتی قرار دارد، غیرممکن است؛ از طرف دیگر، بزرگ‌حالت‌های یک سامانه گرمایی تنها با دادن خصوصیات ماکروسکوپی سامانه مانند فشار، انرژی کلی یا حجم مشخص می‌شود. یک پیکربندی ماکروسکوپی، مانند گازی با فشار $۱۰^۵\ \mathrm{Pa}$ در حجم $۱\ \mathrm{m}^3$، به تعداد بی‌شماری ریزحالت وابسته است. در بخش بعدی، قصد داریم یک تعریف آماری از دما ارائه دهیم که مبتنی بر این ایده است که یک سامانهٔ گرمایی می‌تواند تعداد زیادی ریزحالت با احتمال یکسان داشته باشد، اما شما فقط قادر به اندازه‌گیری بزرگ‌حالت سامانه هستید. در این مرحله، نگران این نیستیم که ریزحالت‌های سامانه در واقع چه هستند. ما به سادگی می‌خواهیم وجود آن‌ها را مطرح کنیم و بگوییم که اگر سامانه انرژی E داشته باشد، می‌تواند در هر یک از $\Omega(E)$ ریزحالت با احتمال یکسان باشد که $\Omega(E)$ عدد عظیمی است.

۴-۴ تعریف آماری دما

به مثال بخش ۴-۱ برمی‌گردیم و دو سامانهٔ بزرگ را در نظر می‌گیریم که می‌توانند انرژی را با یکدیگر و نه با هر چیز دیگری مبادله کنند (شکل ۴-۵).



شکل ۴-۵: دو سامانه قادر به تبادل انرژی بین خود هستند.

به‌عبارت دیگر، این دو سامانه در تماس گرمایی با یکدیگر هستند، اما از نظر گرمایی از محیط اطراف خود جدا شده‌اند. سامانهٔ اول دارای انرژی $E_۱$ و سامانهٔ دوم دارای انرژی $E_۲$ است؛ بنابراین، کل انرژی $E = E_۱ + E_۲$ ثابت است زیرا فرض شد که این دو سامانه نمی‌توانند انرژی را با هر چیز دیگری مبادله کنند. از این رو مقدار $E_۱$ برای تعیین بزرگ‌حالت این سامانهٔ متصل کافی است. هر یک از این سامانه‌ها می‌تواند در تعدادی از ریزحالت‌های ممکن خود قرار داشته باشند. این تعداد ریزحالت‌های ممکن در اصل می‌توانند شبیه بخش ۴-۱ (و به‌ویژه مثال ۱-۳) محاسبه شوند که یک

---

۱. در مثال ما، اندازه‌گیری عبارت بود از باز کردن در جعبهٔ بزرگ و شمارش تعداد سکه‌های شیر و خط.

عدد ترکیبی بسیار بزرگی خواهد بود، اما در مورد جزئیات این موضوع نگران نخواهیم بود. فرض کنید سامانهٔ اول می‌تواند در هر یک از $\Omega_1(E_1)$ ریزحالت‌های خود و سامانهٔ دوم نیز می‌تواند در هر یک از $\Omega_2(E_2)$ ریزحالت‌های خود باشند؛ بنابراین کل سامانه می‌تواند در هر یک از $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ ریزحالت[1] خود باشد.

سامانه‌ها قادر به تبادل انرژی با یکدیگر هستند و ما فرض می‌کنیم که آن‌ها در شرایط اتصال به هم برای مدت زمان کافی باقی مانده‌اند و به تعادل گرمایی رسیده‌اند. این بدان معنی است که E_1 و E_2 به مقادیر ثابتی رسیده‌اند. بینش اساسی که باید ایجاد کنیم این است که ظاهراً سامانه *آن پیکربندی ماکروسکوپی را انتخاب می‌کند که تعداد* ریزحالت‌ها *را به حداکثر برساند.*

این ایده مبتنی بر فرضیات زیر است:

۱. هر یک از ریزحالت‌های ممکن یک سامانه، احتمال یکسانی برای رخ دادن دارند؛

۲. پویایی داخلی سامانه به‌گونه‌ای است که ریزحالت‌های سامانه به‌طور پیوسته در حال تغییر هستند؛

۳. با توجه به زمان کافی، سامانه تمام ریزحالت‌های ممکن را کاوش می‌کند و در هر یک از آن‌ها زمان مساوی را سپری می‌کند.[2]

این فرضیه‌ها ایجاب می‌کنند که سامانه به احتمال زیاد در پیکربندی‌ای یافت می‌شود که بیشتر ریزحالت‌ها در آن هستند. برای یک سامانهٔ بزرگ، عبارت "به احتمال زیاد" به‌صورت "مطلقاً، بسیار زیاد محتمل" تبدیل می‌شود. آن‌چه که در نگاه اول تا حدودی ضعیف به‌نظر می‌رسد، جملهٔ احتمالاتی (شاید در همان سطح پیش‌بینی هوای پنج روزه باشد) به یک پیش‌بینی کاملاً معتبر تبدیل می‌شود که بر اساس آن می‌توانید یک موتور هواپیما طراحی کنید و بر سر زندگی خود به آن اعتماد کنید!

برای مشکل دو سامانهٔ متصل به‌هم ما، محتمل‌ترین وضعیت تقسیم انرژی بین این دو سامانه شرایطی است که $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ را بیشینه کند، چون متناظر با بیشترین تعداد ریزحالت‌های ممکن است. سامانه‌های ما بزرگ هستند و از این رو می‌توانیم از ریاضیات برای مطالعهٔ خصوصیات آن‌ها استفاده کنیم؛ بنابراین، می‌توانیم تغییرات بی‌نهایت کوچکی در انرژی یکی از سامانه‌ها ایجاد کنیم و ببینیم چه اتفاقی می‌افتد. بر این اساس، می‌توانیم این عبارت را نسبت به E_1 با نوشتن به‌صورت زیر بیشینه کنیم:

$$\frac{d}{dE_1}\left(\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)\right)=0 \qquad (۱-۴)$$

و از این رو، با استفاده از قوانین استاندارد برای مشتق‌گیری از یک حاصل‌ضرب، خواهیم داشت:

---

۱. ما از حاصل‌ضرب دو مقدار $\Omega_1(E_1)$ و $\Omega_2(E_2)$ استفاده می‌کنیم، زیرا برای هر یک از $\Omega_1(E_1)$ حالت سامانهٔ اول، سامانهٔ دوم می‌تواند در هر یک از $\Omega_2(E_2)$ حالت‌های مختلف خود باشد. از این رو، تعداد حالت‌های ترکیب‌شده ممکن $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ است.

۲. این به‌اصطلاح فرضیه ارگودیک (Ergodic) است.

$$\Omega_۲(E_۲)\frac{d\Omega_۱(E_۱)}{dE_۱}+\Omega_۱(E_۱)\frac{d\Omega_۲(E_۲)}{dE_۲}\frac{dE_۲}{dE_۱}=۰ \qquad (۲-۴)$$

از آنجا که فرض شده کل انرژی $E=E_۱+E_۲$ ثابت است، ایجاب می‌کند که

$$dE_۱=-dE_۲ \qquad (۳-۴)$$

و از این رو:

$$\frac{dE_۲}{dE_۱}=-۱ \qquad (۴-۴)$$

به‌طوری که معادله (۴-۲) خواهد شد

$$\frac{۱}{\Omega_۱}\frac{d\Omega_۱}{dE_۱}-\frac{۱}{\Omega_۲}\frac{d\Omega_۲}{dE_۲}=۰ \qquad (۵-۴)$$

و لذا

$$\frac{d\ln\Omega_۱}{dE_۱}=\frac{d\ln\Omega_۲}{dE_۲} \qquad (۶-۴)$$

این شرایط محتمل‌ترین تقسیم انرژی بین دو سامانه را در صورت مجاز بودن مبادلهٔ انرژی، معین می‌کند، زیرا تعداد کل ریزحالت‌ها را بیشینه می‌کند. این تقسیم انرژی معمولاً "در دمای یکسان بودن" خوانده می‌شود؛ بنابراین ما $\frac{d\ln\Omega}{dE}$ را با دمای T شناسایی می‌کنیم (به‌طوری که دو سامانه ما دارای $T_۱=T_۲$ هستند). دمای[۱] T را با رابطهٔ زیرتعریف خواهیم کرد:

$$\frac{۱}{k_BT}=\frac{d\ln\Omega}{dE} \qquad (۷-۴)$$

که در آن k_B **ثابت بولتزمن** است و برابر است با

$$k_B=۱٫۳۸۰۷\times۱۰^{-۲۳}\ JK^{-۱} \qquad (۸-۴)$$

با انتخاب ثابت به‌صورت بالا، T معنی معمول خود را دارد و بر حسب کلوین اندازه‌گیری می‌شود. در فصل‌های بعدی نشان خواهیم داد که این تعریف، منجر به نتایج تحقیق‌پذیر تجربی، مانند بیان صحیح برای فشار یک گاز می‌شود.

۴-۵ مجموعه‌ها

ما در توصیف سامانه‌های گرمایی از احتمال استفاده می‌کنیم و رویکرد ما تصور تکرار یک آزمایش برای اندازه‌گیری دوباره و دوبارهٔ خاصیت سامانه است، زیرا نمی‌توانیم خصوصیات میکروسکوپی را کنترل کنیم (همان‌گونه که توسط ریزحالت‌های سامانه توصیف شد). برای فرموله‌کردن این مفهوم، گیبس در سال ۱۸۷۸ مفهومی را معرفی کرد که به‌نام **مجموعه** شناخته می‌شود. این یک

---

۱. بعداً خواهیم دید (بخش ۱۴-۵) که در مکانیک آماری، کمیت $k_B\ln\Omega$ آنتروپی، S نامیده می‌شود ، و از این رو معادله ۴-۷ معادل است با $\frac{۱}{T}=\frac{dS}{dE}$.

ایده‌آل‌سازی است که در آن می‌توان تعداد زیادی از "نسخه‌های" ذهنی از سامانه را تصور کرد که هر یک از آن‌ها یک حالت ممکن سامانه را که می‌تواند در آن قرار گیرد بیان می‌کند. سه مجموعهٔ اصلی وجود دارد که تمایل استفاده از آن‌ها در فیزیک گرما وجود دارد:

۱) **مجموعهٔ ریزکانونی**: مجموعه‌ای از سامانه‌هایی که هر یک دارای انرژی ثابت یکسانی است.

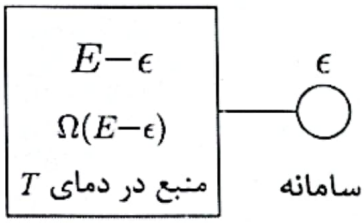
۲) **مجموعهٔ کانونی**: گروهی از سامانه‌ها که هر کدام می‌تواند انرژی خود را با یک منبع بزرگ گرما مبادله کند. همان‌گونه که خواهیم دید، این دمای سامانه را ثابت (و تعریف) می‌کند.

۳) **مجموعهٔ کانونی بزرگ**: هر مجموعه‌ای از سامانه‌ها که می‌تواند هم انرژی و هم ذرات را با یک منبع بزرگ مبادله کند (این دمای سامانه و کمیت دیگری را که به‌عنوان پتانسیل شیمیایی سامانه شناخته شده است را ثابت می‌کند. ما این موضوع را دوباره تا فصل ۲۲ بررسی نمی‌کنیم و درحال حاضر می‌توان آن را نادیده گرفت).

در بخش بعدی، مجموعه کانونی را با جزئیات بیشتری در نظر خواهیم گرفت و از آن برای به‌دست آوردن احتمال این‌که یک سامانه در دمای ثابت در یک ریزحالت خاص قرار دارد، استفاده می کنیم.

۴-۶ مجموعهٔ کانونی

اکنون دو سامانه متصل به‌هم، مثل قبل را به‌گونه‌ای در نظر می‌گیریم که می‌توانند باهم انرژی مبادله کنند (شکل ۴-۶). این بار یکی از آن‌ها را بسیار بزرگ فرض می‌کنیم و آن را **منبع** (که به حمام گرمایی نیز معروف است) می‌نامیم. آنقدر بزرگ است که می‌توانید انرژی زیادی از آن خارج کنید و همچنان در همان دما باقی بماند.



شکل ۴-۶: یک منبع بزرگ (یا حمام گرمایی) در دمای T که به یک سامانهٔ کوچک متصل شده است.

به همین ترتیب، اگر در ساحل دریا ایستاده‌اید و یک فنجان پر از آب از اقیانوس را بیرون بکشید، متوجه نمی‌شوید سطح اقیانوس در حال پایین آمدن است (اگرچه در حقیقت، به میزان غیرقابل اندازه‌گیری کوچکی پایین می‌رود). از این رو تعداد راه‌های ساماندهی کوانتاهای انرژی منبع بسیار زیاد خواهد بود. سامانه دیگر کوچک است و به‌عنوان **سامانه** شناخته می‌شود. ما فرض خواهیم کرد که برای هر انرژی مجاز سامانه فقط یک ریزحالت وجود دارد؛ بنابراین مقدار Ω سامانه برابر با یک است. یک بار دیگر، انرژی کل سامانه به‌اضافهٔ منبع را مقدار ثابت[۱] E می‌گیریم. انرژی منبع E-

۱. بنابراین ما سامانه باضافه منبع را به‌عنوان مجموعه‌ای که به مجموعه ریزکانونی شناخته می‌شود، در نظر می‌گیریم، که دارای انرژی ثابت است و هر یک از ریزحالت‌هایش به میزان یکسانی محتمل هستند.

ε و انرژی سامانه ε در نظر گرفته می‌شود. این وضعیت سامانه که در تماس گرمایی با یک منبع بزرگ باشد، بسیار مهم است و به‌عنوان **مجموعهٔ کانونی**[1] شناخته می‌شود.

$P(\varepsilon)$ احتمال این‌که سامانه دارای انرژی ε باشد، با حاصل‌ضرب تعداد ریزحالت‌هایی که در دسترس منبع قرار دارند و تعداد ریزحالت‌های قابل دسترسی سامانه، متناسب است؛ یعنی

$$P(\varepsilon) \propto \Omega(E-\varepsilon)\times 1 \qquad (۹\text{-}۴)$$

از آنجا که عبارتی برای دما بر حسب لگاریتم Ω داریم (معادله ۴-۷) و چون $\varepsilon << E$، می‌توانیم $\ln\Omega(E-\varepsilon)$ را حول $\varepsilon = ۰$ بسط تیلور داد به‌گونه‌ای که:

$$\ln\Omega(E-\varepsilon) = \ln\Omega(E) - \frac{d\ln\Omega(E)}{dE}\varepsilon + \cdots \qquad (۱۰\text{-}۴)$$

حال با استفاده از معادلهٔ ۴-۷ خواهیم داشت:

$$\ln\Omega(E-\varepsilon) = \ln\Omega(E) - \frac{\varepsilon}{k_B T} + \cdots \qquad (۱۱\text{-}۴)$$

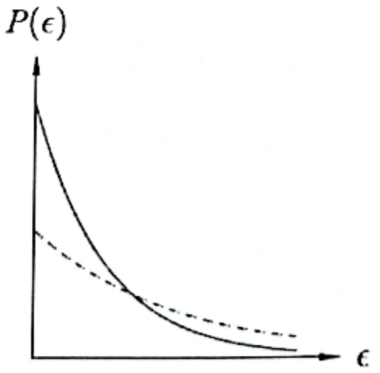
که T دمای منبع می‌باشد. در حقیقت، می‌توان از جملات بعدی بسط تیلور صرفنظر کرد (تمرین ۴-۴ را ببینید) و از این رو معادلهٔ ۴-۱۱ خواهد شد:

$$\Omega(E-\varepsilon) = \Omega(E)e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \qquad (۱۲\text{-}۴)$$

با استفاده از معادلهٔ ۴-۹، به نتیجهٔ زیر برای توزیع احتمال توصیف‌گر سامانه می‌رسیم که با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$P(E) \propto e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \qquad (۱۳\text{-}۴)$$

از آنجا که سامانه در حال تعادل با منبع است، باید همان دمای منبع را داشته باشد. اما توجه داشته باشید که گرچه سامانه دمای ثابت T را دارد، انرژی آن ثابت نیست؛ اما با توزیع احتمال در معادلهٔ ۴-۱۳ کنترل می‌شود (و در شکل ۴-۷ ترسیم شده است).



شکل ۴-۷: توزیع بولتزمن. منحنی خط‌چین متناظر با دمای بالاتری نسبت به خط پر است.

---

۱ . کانونی" به معنای بخشی از "کانون" است، انبار چیزهایی که به‌طور کلی پذیرفته شده که هر کسی بایستی بداند. این یک کلمه عجیب است، اما با آن عجین شده‌ایم.

این عبارت به **توزیع بولتزمن** و یا **توزیع کانونی** معروف است. عبارت $e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$ به عامل **بولتزمن** شناخته می‌شود.

اکنون توزیع احتمالی داریم که دقیقاً چگونگی رفتار یک سامانهٔ کوچک را هنگام اتصال به یک منبع بزرگ در دمای توصیف می‌کند. این سامانه شانس معقولی برای دستیابی به انرژی ε کمتر از $k_B T$ دارد، اما شکل نمایی توزیع بولتزمن احتمال دستیابی به انرژی بسیار بیشتر از $k_B T$ را سریعاً کاهش می‌دهد. با این حال، برای کمّی‌کردن درست این موضوع، نیاز است تا توزیع احتمال را بهنجار کنیم. اگر سامانه‌ای با یک منبع در تماس باشد و دارای ریزحالت r با انرژی E_r باشد، در آن صورت

$$P(microstate) = \frac{e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \qquad (۱۴-۴)$$

که جمع در مخرج اطمینان می‌دهد که احتمال بهنجار است. جمع در مخرج تابع پارش[1] نامیده می‌شود و به Z نمایش داده می‌شود.

ما توزیع بولتزمن را بر اساس استدلال‌های آماری به‌دست آورده‌ایم که نشان می‌دهد این توزیع انرژی، تعداد ریزحالت‌ها را بیشینه می‌کند. استخراج این توزیع برای یک سامانهٔ کوچک آموزنده است؛ بنابراین مثال زیر نتایج یک آزمایش کامپیوتری را برای اثبات اعتبار توزیع بولتزمن ارائه می‌دهد.

مثال ۴-۲

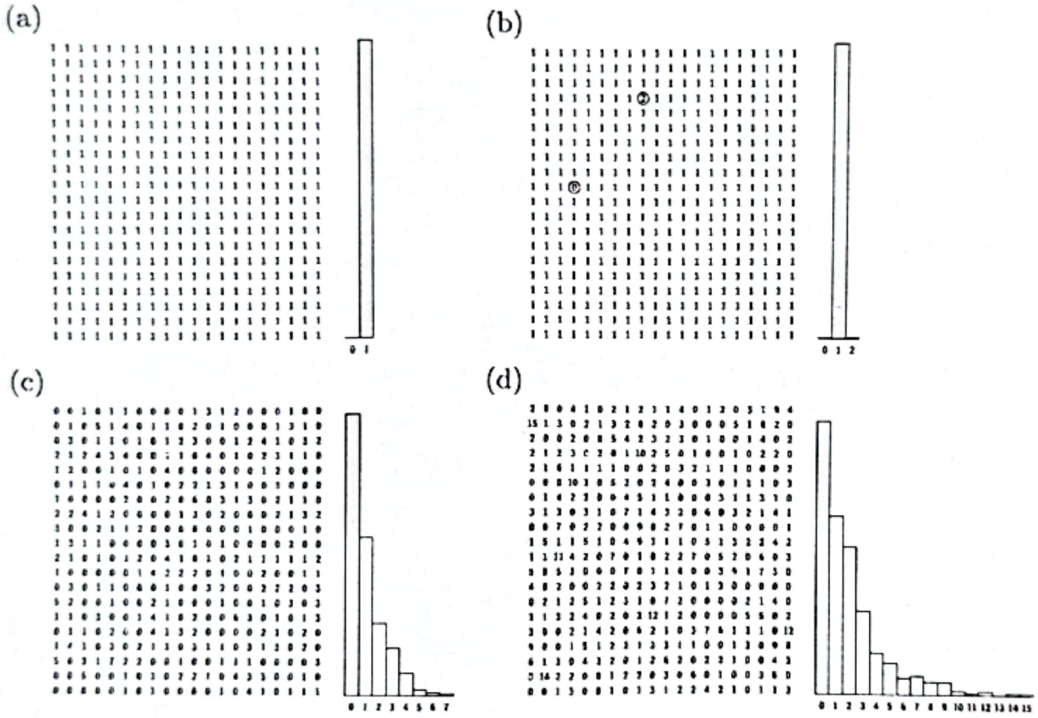
برای نشان دادن ماهیت آماری توزیع بولتزمن، اجازه دهید یک بازی انجام دهیم که در آن کوانتاهای انرژی در یک شبکه توزیع می‌شوند. شبکه‌ای از ۴۰۰ مکان را که برای راحتی در یک شبکه ۲۰×۲۰ مرتب شده‌اند انتخاب می‌کنیم. هر مکان همان‌گونه که در شکل ۴-۸ (a) نشان داده شده است در ابتدا حاوی یک تک کوانتوم انرژی است. هیستوگرام مجاور نشان می‌دهد که ۴۰۰ مکان وجود دارد و هر کدام حاوی یک کوانتوم انرژی است. اکنون مکانی را به طور تصادفی انتخاب کرده و کوانتوم انرژی را از آن مکان خارج می‌کنیم و در مکان دیگری که تصادفی انتخاب شده، قرار می‌دهیم. توزیع نتیجه در شکل ۴-۸(b) نشان داده شده است و هیستوگرام نشان می‌دهد که اکنون ۳۹۸ مکان دارای یک کوانتوم، یک مکان بدون کوانتوم و یک مکان با دو کوانتوم داریم. این فرآیند توزیع مجدد، بارها و بارها تکرار می‌شود و توزیع حاصل چیزی است که در شکل ۴-۸(c) نشان داده شده است. هیستوگرامی که این مورد را توصیف می‌کند، بسیار شبیه یک توزیع نمایی بولتزمن است.

توزیع اولیهٔ نشان داده شده در شکل ۴-۸(c) الف) بسیار منصفانه است و یک توزیعی از کوانتوم‌های انرژی بین مکان‌ها را می‌دهد که کارل مارکس به آن افتخار می‌کرد. با این حال، از نظر

---

۱. تابع پارش موضوع فصل ۲۰ است.

آماری بسیار غیرمحتمل است، زیرا وابسته به یک تک ریزحالت است، یعنی $\Omega = 1$. همان‌گونه که اکنون نشان خواهیم داد، ریزحالت‌های خیلی بیشتری در ارتباط با سایر بزرگ‌حالت‌ها وجود دارند. برای مثال، حالت به‌دست آمده پس از یک بار تکرار، مانند حالتی که در شکل ۴-۸ (b) نشان داده شده است، بسیار محتمل است، زیرا ۴۰۰ راه برای انتخاب مکانی که یک کوانتوم از آن خارج شود، و سپس ۳۹۹ راه برای انتخاب مکانی که یک کوانتوم به آن اضافه شود، وجود دارد؛ از این رو، برای این هیستوگرام $\Omega=۴۰۰\times۳۹۹=۱۵۹۶۰۰$ (که شامل ۳۹۸ مکان تکی اشغال شده، یک مکان بدون کوانتوم و یک مکان با دو کوانتوم می‌باشد). پس از تکرارهای زیاد، رخ دادن حالت به‌دست آمده شکل۴-۸ (c) بسیار محتمل است اگر کوانتوم‌ها مجاز باشند تا مجدداً به‌طور تصادفی خود را تنظیم کنند، زیرا تعداد ریزحالت‌های مرتبط با توزیع بولتزمن کاملاً عظیم است. توزیع بولتزمن صرفاً موردی از احتمال است.

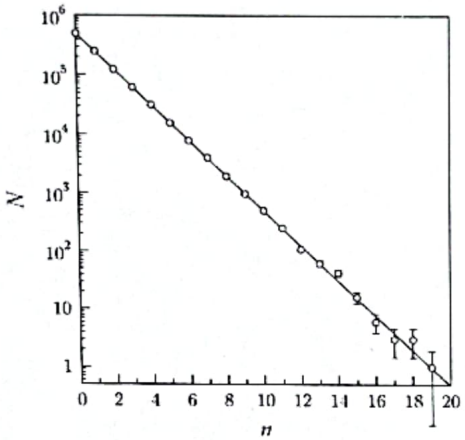


شکل ۴-۸: کوانتوم‌های انرژی توزیع شده در یک شبکه ۲۰× ۲۰. a) در حالت اولیه، یک کوانتوم در هر مکان قرار می‌گیرد. b) هر مکان به‌طور تصادفی انتخاب می‌شود و یک کوانتوم از آن مکان حذف می‌شود و در مکان تصادفی انتخاب شده دوم قرار می‌گیرد. c) پس از تکرار زیاد این فرآیند، توزیع حاصل شبیه توزیع بولتزمن است. d) توزیع نهایی مشابه به دنبال توزیع مجدد از یک حالت اولیه با دو کوانتوم در هر مکان. هیستوگرام مجاور در هر مورد نشان می‌دهد که چه تعداد کوانتوم در هر مکان قرار می‌گیرد.

در مدلی که در این مثال در نظر گرفته شده است، نقش دما توسط تعداد کل کوانتوم‌های انرژی دخیل در مسأله، بازی شده است؛ به‌عنوان مثال، اگر در ترتیب اولیه، به‌جای یک کوانتوم در هر مکان، دو کوانتوم در هر مکان می‌بود، پس از تکرارهای زیاد، آرایش حاصل شده در شکل ۴-۸ (d) به‌دست

می‌آمد. از آنجا که آرایش اولیه انرژی بیشتری دارد، حالت نهایی یک توزیع بولتزمن با دمایی بالاتر است (منجر به مکان‌های بیشتر با کوانتوم‌های انرژی بیشتری می‌شود).

اجازه دهید با یک شبکهٔ بزرگ‌تر شامل 10^6 مکان شروع کنیم، و یک کوانتوم انرژی را در هر مکان قرار می‌دهیم. مثل قبل، کوانتوم‌های انرژی را به‌طور تصادفی از یک مکان به مکان دیگر منتقل می‌کنیم و در برنامه رایانه‌ای این کار را برای تعداد زیادی تکرار (در این مورد 10^{10}) انجام می‌دهیم. توزیع نتیجه، در شکل ۴-۹ نشان داده شده است، که یک نمودار در مقیاس لگاریتمی از تعداد مکان‌های N هر کدام با n کوانتوم را نشان می‌دهد. خط مستقیم یک برازش به توزیع مورد انتظار بولتزمن است. این مثال در تمرینات با جزئیات بیشتری در نظر گرفته شده است



شکل ۴-۹: توزیع نهایی برای یک شبکه با اندازه ۱۰۰۰×۱۰۰۰ با یک کوانتوم انرژی که در ابتدا در هر مکان قرار می‌گیرد. میله‌های خطا با فرض کردن آمار پواسون محاسبه می‌شوند و دارای طول $\sqrt{N}$ هستند، که N تعداد مکان‌هایی است که دارای n کوانتوم هستند.

۴-۷ کاربرد توزیع بولتزمن

برای نشان دادن کاربرد توزیع بولتزمن، این فصل را با چند مثال به‌پایان می‌رسانیم. این مثال‌ها، شامل چیزی‌هایی بیش از کاربرد ساده توزیع بولتزمن هستند، اما پیامدهای مهمی دارند.

قبل از انجام این کار، یک خلاصه‌نویسی را معرفی می‌کنیم. از آنجا که اغلب لازم است تا مقدار $1/k_BT$ را بنویسیم، از خلاصه‌نویسی زیر استفاده خواهیم کرد

$$\beta \cong \frac{1}{k_B T} \qquad (۱۵-۴)$$

به‌طوری که عامل بولتزمن به سادگی به‌صورت $e^{-\beta E}$ نوشته می‌شود. با استفاده از این خلاصه‌نویسی رابطهٔ ۴-۷ را می‌توانیم به‌صورت زیر بنویسیم

$$\beta = \frac{d \ln \Omega}{d E} \qquad (۱۶-۴)$$

مثال ۴-۳

سامانهٔ دو حالته

اولین مثال ساده‌ترین موردی است که می‌توان به آن فکر کرد. در یک سامانهٔ دو حالته، فقط دو حالت وجود دارد، یکی با انرژی صفر و دیگری با انرژی $\varepsilon > ۰$. انرژی میانگین سامانه چقدر است؟

حل:

احتمال بودن در حالت پایین‌تر با رابطهٔ ۴-۱۴ داده می‌شود، بنابراین داریم:

$$P(۰)=\frac{۱}{۱+e^{-\beta\varepsilon}} \qquad (۴-۱۷)$$

به همین ترتیب، احتمال بودن سامانه در حالت بالایی برابر است با:

$$P(\varepsilon)=\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{۱+e^{-\beta\varepsilon}} \qquad (۴-۱۸)$$

لذا انرژی میانگین سامانه $\langle E\rangle$ عبارتست از:

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= ۰\times P(۰)+\varepsilon\times P(\varepsilon)\\ &=\varepsilon\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{۱+e^{-\beta\varepsilon}}\\ &=\frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}+۱}\end{aligned} \qquad (۴-۱۹)$$

این عبارت (ترسیم شده در شکل ۴-۱۰) همان‌گونه که انتظار می‌رود، رفتار می‌کند: وقتی T بسیار کوچک است، $k_BT \ll \varepsilon$، و بنابراین $\beta\varepsilon \gg ۱$ و $\langle E\rangle \to ۰$ (سامانه در حالت زمینه است). وقتی T خیلی بزرگ است $k_BT \gg \varepsilon$ و بنابراین $\beta\varepsilon \ll ۱$ و $\langle E\rangle \to \frac{\varepsilon}{۲}$(هر دو تراز به‌طور متوسط یکسان اشغال شده‌اند).

مثال ۴-۴

محیط هم‌دما

تعداد مولکول‌ها را در یک محیط هم‌دما[۱] به‌عنوان تابعی از ارتفاع تخمین بزنید.

حل:

این اولین تلاش ما برای مدل سازی جو است، ما یک فرض نسبتاً غیردقیق می‌کنیم که دمای جو ثابت است. یک مولکول را در یک گاز ایده‌آل در دمای T و در حضور گرانش در نظر بگیرید. احتمال $P(z)$ برای این‌که مولکول به جرم m در ارتفاع z قرار گرفته باشد، توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$P(z)\propto e^{-mgz/k_BT} \qquad (۴-۲۰)$$

---

۱. "ایزوترمال" به معنی دمای ثابت است. یک تعریف دقیق‌تر از جو تا بخش ۱۲-۴ به تعویق می‌افتد. همچنین به فصل ۳۷ مراجعه کنید.

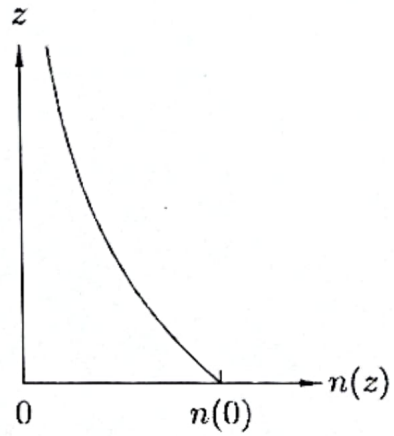
چون انرژی پتانسیل آن mgz است. از این رو، $n(z)$ چگالی تعداد[1] مولکول‌هادر ارتفاع z، که متناسب با $P(z)$ احتمال یافتن یک مولکول در ارتفاع z است، به‌صورت زیر داده می‌شود:

$$n(z) = n(\cdot)e^{-mgz/k_BT} \qquad (۲۱-۴)$$

این نتیجه (که در شکل ۴-۱۱ ترسیم شده) با یک محاسبهٔ سرپایی به‌صورتی که می‌آید در توافق است: لایه‌ای از گاز را بین ارتفاع z و $z+dz$ در نظر بگیرید. در این لایه تعداد ndz مولکول در واحد سطح وجود دارد؛ بنابراین، آن‌ها فشار (نیرو بر واحد سطح) رو به پایین

$$dp = -n\,dz\,mg \qquad (۲۲-۴)$$

را وارد می‌کنند (چون هر مولکول دارای وزن mg است).



شکل ۴-۱۱: چگالی تعداد $n(z)$ مولکول‌ها در ارتفاع z برای یک جو هم‌دما.

توجه داریم که رابطهٔ ۴-۲۲ را می‌توان با استفاده از $\rho = nm$ بازنویسی کرد تا نشان دهیم:

$$dp = -\rho g\,dz \qquad (۲۳-۴)$$

که به **معادلهٔ هیدرواستاتیکی** شناخته شده است. با استفاده از قانون گازهای ایده‌آل (به روشی که در فصل ۶ به دست آمده است) که عبارت است از $p = nk_BT$، داریم:

$$\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_BT}dz \qquad (۲۴-۴)$$

که یک معادلهٔ دیفرانسیل ساده است که نتیجه آن

$$\ln n(z) - \ln n(\cdot) = -\frac{mg}{k_BT}z \qquad (۲۵-۴)$$

به‌طوری که دوباره داریم:

$$n(z) = n(\cdot)e^{-\frac{mg}{k_BT}z} \qquad (۲۶-۴)$$

پیش‌بینی ما این است که چگالی تعداد به‌طور نمایی با ارتفاع کاهش می‌یابد، اما واقعیت متفاوت است. فرض ثابت‌بودن T اشتباه است (دما با افزایش ارتفاع کاهش می‌یابد، حداقل در ابتدا) و ما در بخش ۴-۱۲ و همچنین در فصل ۳۷ دوباره به این مسأله بر می‌گردیم.

---

۱. چگالی تعداد، یعنی تعداد در واحد حجم.

مثال ۴-۵

واکنش‌های شیمیایی:

بسیاری از واکنش‌های شیمیایی دارای انرژی فعال‌سازی E_{act} هستند که حدوداً برابر با ۱/۲ eV است. در T =۳۰۰ K، که در حدود دمای اتاق است، احتمال این‌که یک واکنش خاص رخ دهد، متناسب است با:

$$\exp(\frac{-E_{act}}{k_B T}) \qquad (۴-۲۷)$$

اگر دما به $T+\Delta T$ =۳۱۰ K افزایش یابد، احتمال به مقدار زیر افزایش می‌یابد:

$$\exp(\frac{-E_{act}}{k_B (T+\Delta T)}) \qquad (۴-۲۸)$$

که با عامل زیر بزرگتر است:

$$\frac{\exp(\frac{-E_{act}}{k_B (T+\Delta T)})}{\exp(\frac{-E_{act}}{k_B T})} = \exp\left(-\frac{E_{act}}{k_B}\left[(T+\Delta T)^{-1} - T^{-1}\right]\right)$$

$$\approx \exp\left(\frac{E_{act}}{k_B T}\frac{\Delta T}{T}\right) \qquad (۴-۲۹)$$

$$\approx ۲$$

از این رو بسیاری از واکنش‌های شیمیایی با یک افزایش دمای در حدود ۱۰ درجه سرعتشان دو برابر می‌شود.

مثال ۴-۶

خورشید:

واکنش اصلی هم‌جوشی در خورشید[۱] عبارتست از:

$$p^+ + p^+ \rightarrow d^+ + e^+ + \bar{\nu} \qquad (۴-۳۰)$$

اما مانع اصلی این رخداد، دافعهٔ الکترواستاتیکی دو پروتونی است که در ابتدا کنار هم قرار می‌گیرند. این انرژی دافعه برابر است با:

---

۱. p^+ یک پروتون است، d^+ یک دوترون است (یک پروتون و یک نوترون)، e^+ یک پوزیترون است و $\bar{\nu}$ یک نوترینو است. این واکنش و پیامدهای آن بیشتر و به‌طور مفصل در بخش ۳۵-۲ مورد بررسی قرار می‌گیرد.

$$E = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (۳۱-۴)$$

که برای $r = ۱۰^{-۱۵}$ متر، یعنی مسافتی که باید به سمت هم‌دیگر نزدیک شوند، E حدود ۱ MeV است. عامل بولتزمن برای این فرآیند در دمای $T \approx ۱۰^۷$ K (در مرکز خورشید) برابر است با:

$$e^{-E/k_B T} \approx ۱۰^{-۴۰۰} \qquad (۳۲-۴)$$

این مقدار بسیار کوچکی است و نشان می‌دهد که بعید است در خورشید فیوژنی رخ دهد. با این حال، بعد از ظهرهای آفتابی ما با این واقعیت محفوظ می‌مانند که تونل‌زنی مکانیک کوانتومی به پروتون‌ها اجازه می‌دهد تا بیشتر مواقع از *درون* این سدها عبور کنند تا این محاسبه که پیش‌بینی می‌کند که می‌توانند *از روی* آن عبور کنند.

خلاصهٔ فصل

- دمای T یک سامانه توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\beta \equiv \frac{۱}{k_B T} = \frac{d \ln \Omega}{dE}$$

که k_B ثابت بولتزمن است، E انرژی سامانه است، و Ω تعداد ریزحالت‌ها (یعنی تعداد راه‌های تنظیم کوانتوم‌های انرژی در سامانه).

- مجموعهٔ ریزکانونی، مجموعهٔ ایده‌آلی از سامانه‌هایی است که همه انرژی ثابت یکسانی دارند.
- مجموعهٔ کانونی، مجموعهٔ ایده‌آلی از سامانه‌هایی است که هرکدام از آن‌ها می‌تواند انرژی خود را با یک منبع بزرگ گرما مبادله کند.
- برای مجموعهٔ کانونی، احتمال این‌که یک سامانهٔ خاص دارای انرژی ε باشد با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$P(\varepsilon) \propto e^{-\beta\varepsilon}$$

(توزیع بولتزمن)، و عامل $e^{-\beta}$ به‌عنوان عامل بولتزمن شناخته می‌شود. استفاده از آن برای تعدادی از وضعیت‌های فیزیکی نشان داده شده است.

مطالعهٔ بیشتر

روش‌های اندازه‌گیری دما در کتاب پوبل[1] (۱۹۹۶) و وایت و میسون[2] (۲۰۰۲) توصیف شده است.

تمرین‌ها

(۴-۱) بررسی کنید که احتمال در رابطهٔ ۴-۱۴ بهنجار شده باشد، به‌طوری که مجموع تمام احتمالات ممکن یک باشد.

(۴-۲) برای سامانهٔ دوحالته که در مثال ۳-۲ توصیف شده است، عبارت دیگری برای واریانس انرژی به‌دست آورید.

(۴-۳) یک سامانه شامل N حالت است که می‌توانند انرژی ۰ یا Δ داشته باشند. نشان دهید که تعداد راه‌های $\Omega(E)$ که کل سامانه انرژی $E = r\Delta$ (r یک عدد صحیح است) داشته باشد توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\Omega(E) = \frac{N!}{r!(N-r)!} \qquad (۴-۳۳)$$

اکنون مقدار کمی انرژی $s\Delta$ را از سامانه خارج کنید، که $s << r$ نشان دهید که:

$$\Omega(E-\varepsilon) \approx \frac{r^s}{(N-r)^s} \qquad (۴-۳۴)$$

و از این رو نشان دهید که سامانه دارای دمای T است که توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{1}{\Delta} \ln\left(\frac{N-r}{N}\right) \qquad (۴-۳۵)$$

$k_B T$ را به‌عنوان تابعی از r از $r = 0$ تا $r = N$ رسم کنید و نتیجه را توضیح دهید.

(۴-۴) در رابطهٔ ۴-۱۱ از ترم بعدی که عبارت

$$\frac{d^2 \ln \Omega}{dE^2} \varepsilon^2 \qquad (۴-۳۶)$$

است، صرفنظر شد. نشان دهید که این جمله برابر است با:

$$-\frac{\varepsilon^2}{k_B T^2} \frac{dT}{dE} \qquad (۴-۳۷)$$

و از این رو نشان می‌دهد که اگر مخزن بزرگ باشد می‌توان در مقایسه با دو جملهٔ اول از آن صرفنظر کرد (نکته: دمای مخزن چقدر باید تغییر کند وقتی انرژی آن را از مرتبهٔ ε تغییر می‌دهید؟).

1. Pobell
2. White and Meeson

(۴-۵) یک فوتون مرئی با انرژی ۲ eV توسط یک جسم ماکروسکوپی که در دمای اتاق نگهداری می‌شود، جذب می‌گردد. با چه عاملی Ω برای جسم ماکروسکوپی تغییر می‌کند؟ محاسبه را برای فوتونی که از یک فرستنده رادیویی FM سرچشمه گرفته است، تکرار کنید.

(۴-۶) شکل ۴-۱۰ یک نمودار $\langle E \rangle$ به‌عنوان تابعی از $\beta\varepsilon$ است. $\langle E \rangle$ را به‌عنوان تابعی از دمای T ترسیم نمایید (اندازه‌گیری شده در واحد ε/k_B).

(۴-۷) انرژی میانگین را برای موارد زیر به‌دست آورید

a) یک سامانه n حالته که در آن یک حالت معین می‌تواند انرژی‌های $n\varepsilon, \cdots, 2\varepsilon, \varepsilon, 0$ را اختیار کند.

b) یک نوسان‌گر هماهنگ، که در آن یک حالت معین می‌تواند انرژی‌های $0، \varepsilon، 2\varepsilon، \ldots$ را اختیار کند (یعنی بدون حد بالا).

(۴-۸) k_BT را در دمای اتاق تخمین زده و این انرژی به الکترون ولت (eV) تبدیل نمایید. با استفاده از این نتیجه، به موارد زیر پاسخ دهید:

a) آیا انتظار دارید که اتم‌های هیدروژن در دمای اتاق یونیزه شوند؟ (انرژی اتصال یک الکترون در یک اتم هیدروژن برابر با ۱۳٫۶ الکترون ولت است.)

b) آیا انتظار دارید ترازهای انرژی چرخشی مولکول‌های دو اتمی در دمای اتاق تحریک شوند؟ (برای ارتقاء چنین سامانه‌ای به حالت تحریکی خود حدود 10^{-4} eV انرژی نیاز است.)

(۴-۹) برای بازتولید نتایج در مثال ۳-۱ یک برنامهٔ کامپیوتری بنویسید. در مورد مکان‌های ($\mathbb{N} >> 1$)، که در ابتدا در هر مکان یک کوانتوم وجود دارد، نشان دهید که بعد از تکرارهای زیاد، انتظار است $N(n)$ مکان با n کوانتوم در هر مکان وجود داشته باشد که:

$$N(n) \approx 2^{-n}\mathbb{N} \qquad (۳۸-۴)$$

و توضیح دهید که چرا این یک توزیع بولتزمن است. نتایج خود را برای $Q >> 1$ کوانتوم توزیع شده در $\mathbb{N} >> 1$ مکان تعمیم دهید.

II نظریهٔ جنبشی گازها

در بخش دوم این کتاب، نتایج قسمت اول را بر روی خواص گازها اعمال می‌کنیم. این **نظریهٔ جنبشی گازها** ست که در آن حرکت اتم‌های تکی گاز، مطابق با توزیع بولتزمن رفتار می‌کنند، و کمیاتی همانند فشار یک گاز یا آهنگ نشت آن را تعیین می‌کند. این قسمت دارای ساختار زیر است:

- در فصل ۵، نشان می‌دهیم که اعمال توزیع بولتزمن بر روی گازها منجر به یک توزیع سرعت به نام **توزیع سرعت ماکسول-بولتزمن** خواهد شد. ما نشان می‌دهیم که چگونه می‌توان این را به‌طریقی تجربی اندازه‌گیری کرد.
- بررسی فشار در فصل ۶ با استفاده از نتایج حاصل شده تاکنون به ما این اجازه را می‌دهد که قانون بویل و قانون گازهای ایده‌آل را به‌دست آوریم.
- سپس می‌توانیم نشت گازها از سوراخ‌های کوچک را در فصل ۷ بررسی کنیم که مفهوم شار را نیز معرفی می‌کند.
- فصل ۸ ماهیت برخوردهای مولکولی را در نظر گرفته، مفاهیم زمان میانگین پراکندگی، سطح مقطع برخورد و مسیر آزاد میانگین را معرفی می کند.

فصل ۵
توزیع ماکسول– بولتزمن

۵–۱ توزیع سرعت

۵–۲ توزیع اندازهٔ سرعت

۵–۳ توجیه‌های تجربی

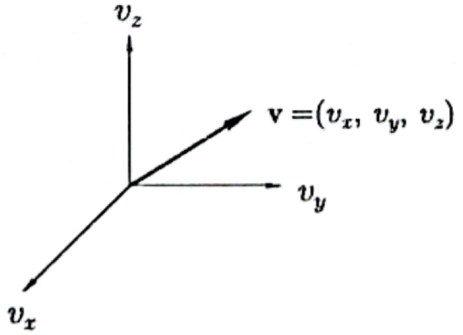
خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

در این فصل ما نتایج توزیع بولتزمن (معادلهٔ ۴-۱۳) را به مسألهٔ حرکت مولکول‌ها در یک گاز اعمال خواهیم کرد. در حال حاضر، از هر حرکت چرخشی یا ارتعاشی مولکول‌ها صرف‌نظر می‌کنیم و فقط حرکت انتقالی آنها را در نظر می‌گیریم (بنابراین این نتایج فقط در مورد گازهای تک‌اتمی قابل اعمال می‌باشد). در این حالت انرژی یک مولکول با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\frac{1}{2}mv_x^2+\frac{1}{2}mv_y^2+\frac{1}{2}mv_z^2=\frac{1}{2}mv^2 \qquad (۱-۵)$$

که $v=(v_x,v_y,v_z)$ سرعت مولکولی و $v=|v|$ اندازهٔ سرعت مولکولی است. این سرعت مولکولی را می‌توان در فضای سرعت نشان داد (نگاه کنید به شکل ۵-۱). هدف از این کار تعیین توزیع سرعت مولکولی و تعیین توزیع اندازهٔ سرعت مولکولی است. این کار را در دو بخش بعدی انجام خواهیم داد.



شکل ۵-۱: سرعت یک مولکول به‌عنوان یک بردار در فضای سرعت نشان داده می‌شود.

برای پیشبرد موضوع، چند فرض را در نظر می‌گیریم: اول این‌که، اندازهٔ مولکولی بسیار کمتر از فاصله بین مولکولی است، به‌طوری که فرض می‌کنیم مولکول‌ها بیشتر وقت خود را صرف گشتن به اطراف

می‌کنند و فقط به ندرت به هم برخورد می‌کنند. دوم، نیروهای بین مولکولی را نادیده می‌گیریم. مولکول‌ها از طریق برخورد می‌توانند با یکدیگر انرژی مبادله کنند، اما همه چیز در تعادل باقی می‌ماند؛ بنابراین هر مولکول، مانند سامانهٔ کوچکی که به یک منبع گرما در دمای T متصل است، رفتار می‌کند، که منبع گرما " تمام مولکول‌های دیگر گاز است". از این رو، نتایج توزیع بولتزمن انرژی‌ها (که در فصل قبل توصیف شد) درست خواهد بود.

۵-۱ توزیع سرعت

برای استخراج توزیع سرعت مولکول‌ها در یک گاز ابتدا باید یک جهت معین را انتخاب کنیم و ببینیم که چه تعداد مولکول دارای مؤلفهٔ سرعت در امتداد آن جهت هستند. تابع توزیع سرعت را به‌عنوان کسری از مولکول‌ها با سرعتی مثلاً بین υ_x و $\upsilon_x + d\upsilon_x$ در جهت[1] x و به‌صورت $g(\upsilon)d\upsilon$ تعریف می‌کنیم. تابع توزیع سرعت متناسب با یک عامل بولتزمن است، یعنی e به توان انرژی مربوطه، که در این مورد $\frac{1}{2}m\upsilon_x^2$ تقسیم بر k_BT از این رو

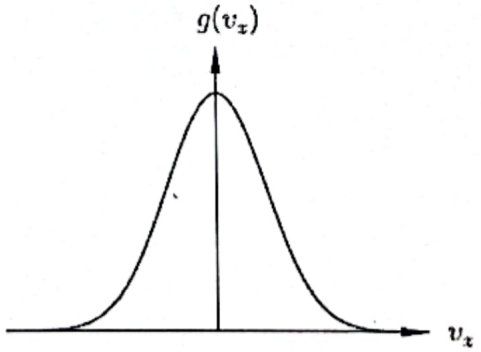
$$g(\upsilon_x) \propto e^{-m\upsilon_x^2/2k_BT} \qquad (۵-۲)$$

این تابع توزیع سرعت در شکل ۵-۲ ترسیم شده است. برای بهنجار کردن این تابع، به‌طوری که $\int_{-\infty}^{+\infty} g(\upsilon_x)d\upsilon_x = 1$ باشد، باید انتگرال را ارزیابی کنیم[2].

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\upsilon_x^2/2k_BT}d\upsilon_x = \sqrt{\frac{\pi}{m/2k_BT}} = \sqrt{\frac{2\pi k_BT}{m}} \qquad (۵-۳)$$

به‌طوری که

$$g(\upsilon_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}}\, e^{-m\upsilon_x^2/2k_BT} \qquad (۵-۴)$$



شکل ۵-۲: $g(\upsilon_x)$، تابع توزیع برای یک مؤلفه خاص از سرعت مولکولی (که یک توزیع گاوسی است.)

---

۱. امّا می‌توانیم هر جهت حرکت را که مایلیم انتخاب کنیم.

۲. انتگرال را می‌توان با استفاده از معادله C. ۳ ارزیابی کرد.

سپس می‌توان مقادیر مورد انتظار زیر این توزیع را (با استفاده از انتگرال‌های موجود در پیوست C.۲) محاسبه کرد:

$$\langle \upsilon_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \upsilon_x g(\upsilon_x) d\upsilon_x = ۰ \qquad (۵-۵)$$

$$\langle |\upsilon_x| \rangle = ۲\int_{۰}^{\infty} \upsilon_x g(\upsilon_x) d\upsilon_x = \sqrt{\frac{۲k_B T}{\pi m}} \qquad (۶-۵)$$

$$\langle \upsilon_x^۲ \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \upsilon_x^۲ g(\upsilon_x) d\upsilon_x = \frac{k_B T}{m} \qquad (۷-۵)$$

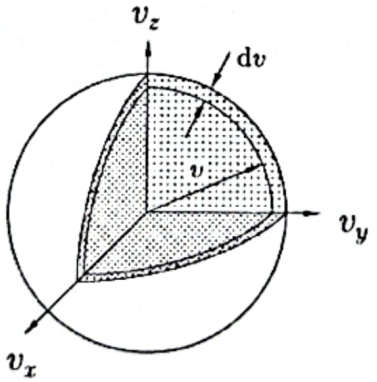
البته فرقی نمی‌کند که در ابتدا کدام مؤلفهٔ سرعت انتخاب شود. نتایج یکسانی برای υ_y و υ_z به دست می‌آمد. از این رو کسری از مولکول‌ها با سرعت بین $(\upsilon_x, \upsilon_y, \upsilon_z)$ و $(\upsilon_x + d\upsilon_x, \upsilon_y + d\upsilon_y, \upsilon_z + d\upsilon_z)$ با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\begin{aligned} & g(\upsilon_x)d\upsilon_x g(\upsilon_y)d\upsilon_y g(\upsilon_z)d\upsilon_z \\ & \propto e^{-m\upsilon_x^۲/۲k_BT} e^{-m\upsilon_y^۲/۲k_BT} e^{-m\upsilon_z^۲/۲k_BT} \\ & = e^{-mv^۲/۲k_BT} d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z \end{aligned} \qquad (۸-۵)$$

۵-۲ توزیع اندازهٔ سرعت

اکنون علاقه‌مندیم که به مسألهٔ محاسبه توزیع اندازهٔ سرعت‌های مولکولی در یک گاز بپردازیم. ما کسری از مولکول‌ها را لازم داریم که با سرعتی بین $\upsilon = |\upsilon|$ و $\upsilon + d\upsilon$ حرکت می‌کنند، و این متناظر با یک پوسته کروی در فضای سرعت با شعاع υ و ضخامت $d\upsilon$ است (شکل ۵-۳ را ببینید). بنابراین حجم فضای سرعت متناظر با سرعت بین υ و $\upsilon + d\upsilon$ برابر است با:

$$۴\pi\upsilon^۲ d\upsilon \qquad (۹-۵)$$



شکل ۵-۳: مولکول‌های با سرعت بین υ و $\upsilon + d\upsilon$ حجمی از فضای سرعت که درون یک لایه کروی به شعاع υ و ضخامت $d\upsilon$ را اشغال می‌کنند (یک هشتم چنین کره‌ای در قسمت بریده شده نشان داده شده است).

به‌طوری که کسری از مولکول‌ها با سرعت بین υ و $\upsilon+d\upsilon$ می‌تواند به‌عنوان $f(\upsilon)d\upsilon$ تعریف شود، که $f(\upsilon)$ توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$f(\upsilon)d\upsilon \propto \upsilon^2 e^{-m\upsilon^2/2k_BT} \qquad (۱۰-۵)$$

در این عبارت عامل 4π با توجه به علامت متناسب‌بودن حذف شده است.

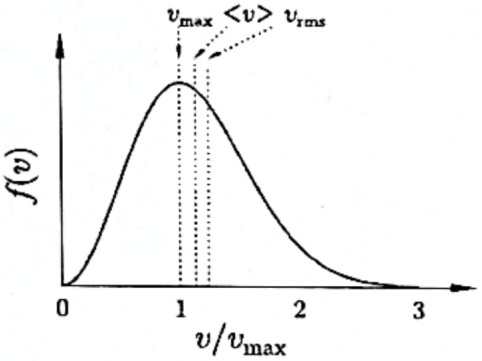
برای بهنجارکردن[1] این تابع به‌طوری که $\int_0^\infty f(\upsilon)d\upsilon = 1$ بشود، انتگرال باید ارزیابی شود (با استفاده از معادله C.۳)

$$\int_0^\infty \upsilon^2 e^{-m\upsilon^2/2k_BT}d\upsilon = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{(m/2k_BT)^3}} \qquad (۱۱-۵)$$

به‌گونه‌ای که:

$$f(\upsilon)d\upsilon = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2k_BT}\right)^{3/2}\upsilon^2 d\upsilon e^{-m\upsilon^2/2k_BT} \qquad (۱۲-۵)$$

این تابع **توزیع اندازهٔ سرعت‌ها** به‌عنوان توزیع سرعت ماکسول-بولتزمن یا گاهی اوقات برای سادگی به‌عنوان یک **توزیع ماکسولی** شناخته شده است و در شکل ۵-۴ ترسیم شده است.



شکل۵-۴: $f(\upsilon)$، تابع توزیع برای اندازهٔ سرعت‌های مولکولی (توزیع ماکسول-بولتزمن)

پس از به‌دست آوردن تابع توزیع ماکسول-بولتزمن در معادلهٔ ۵-۱۰، اکنون در موقعیتی هستیم که برخی از خواص آن را استخراج کنیم.

۵-۲-۱ $\langle\upsilon\rangle$ و $\langle\upsilon^2\rangle$

به‌دست آوردن مقادیر مورد انتظار توزیع ماکسول-بولتزمن زیر سرراست است:

$$\langle\upsilon\rangle = \int_0^\infty \upsilon f(\upsilon)d\upsilon = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} \qquad (۱۳-۵)$$

---

۱. انتگرال‌گیری بین ۰ و ∞ نه بین ∞- و ∞، انجام می‌شود، زیرا سرعت $\upsilon = |\upsilon|$ یک مقدار مثبت است.

$$\langle \upsilon^2 \rangle = \int_0^\infty \upsilon^2 f(\upsilon) d\upsilon = \frac{3k_B T}{m} \qquad (۱۴-۵)$$

توجه شود که با استفاده از روابط ۵-۷ و ۵-۱۴ می‌توان نوشت

$$\langle \upsilon_x^2 \rangle + \langle \upsilon_y^2 \rangle + \langle \upsilon_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} + \frac{k_B T}{m} + \frac{k_B T}{m} = \frac{3k_B T}{m} = \langle \upsilon^2 \rangle \qquad (۱۵-۵)$$

که مورد انتظار بود.

همچنین توجه شود که ریشهٔ میانگین مربعی اندازه سرعت یک ملکول

$$\upsilon_{rms} = \sqrt{\langle \upsilon^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \qquad (۱۶-۵)$$

متناسب با $m^{-1/2}$ است.

۵-۲-۲ انرژی جنبشی میانگین یک مولکول گاز

انرژی جنبشی یک مولکول گاز با رابطهٔ زیر داده می‌شود.

$$\langle E_{KE} \rangle = \frac{1}{2} m \langle \upsilon^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \qquad (۱۷-۵)$$

این نتیجهٔ مهمی است و بعداً با یک روش متفاوت آن را به‌دست خواهیم آورد (بخش ۱۹-۲-۲ را ببینید). این رابطه بیان می‌کند که انرژی میانگین یک مولکول در یک گاز فقط به دما بستگی دارد.

۵-۲-۳ بیشینهٔ $f(\upsilon)$

بیشینه مقدار $f(\upsilon)$ با قراردادن

$$\frac{df}{d\upsilon} = 0 \qquad (۱۸-۵)$$

حاصل می‌شود که نتیجهٔ آن عبارت است از:

$$\upsilon_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \qquad (۱۹-۵)$$

چون

$$\sqrt{2} < \sqrt{\frac{8}{\pi}} < \sqrt{3} \qquad (۲۰-۵)$$

خواهیم داشت:

$$\upsilon_{\max} < \langle \upsilon \rangle < \upsilon_{rms} \qquad (۲۱-۵)$$

و از این رو نقاط مشخص شده در شکل ۵-۴ به ترتیب ترسیم شده‌اند. میانگین اندازهٔ سرعت توزیع ماکسول-بولتزمن بزرگتر از اندازهٔ سرعت متناظر با بیشینه در توزیع است، چون شکل $f(\upsilon)$ به‌گونه‌ای است که دامنهٔ منحنی در سمت راست خیلی کشیده شده است.

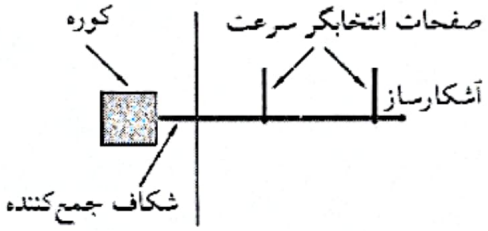
مثال ۵-۱

اندازهٔ سرعت rms یک مولکول گاز ازت (N_2) را در دمای اتاق محاسبه کنید (جرم یک مول گاز N_2، ۲۸ گرم است).

حل: برای ازت در دمای اتاق $m = (۰٫۰۲۸kg)/(۶٫۰۲۲\times۱۰^{۲۳})$؛ بنابراین $\upsilon_{rms} \approx ۵۰۰ms^{-۱}$. این سرعت حدود ۱۱۰۰ مایل بر ساعت است که از مرتبهٔ سرعت صوت است.

۵-۳ توجیه تجربی

چگونه می‌توان نشان داد که توزیع سرعت در یک گاز از توزیع ماکسول-بولتزمن پیروی می‌کند؟ یک دستگاه آزمایشی ممکن در شکل ۵-۵ نشان داده شده است.



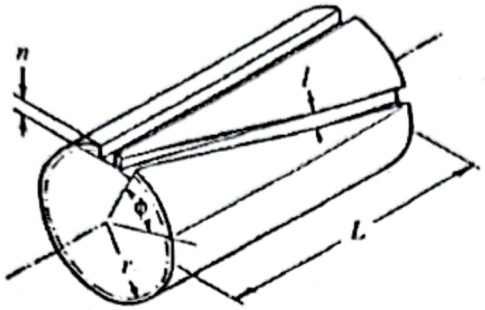
شکل۵-۵: دستگاه تجربی که می‌تواند در اندازه‌گیری توزیع ماکسول-بولتزمن مورد استفاده قرار گیرد.

این مجموعه شامل یک کوره، یک انتخاب‌گر سرعت، و یک آشکارساز است که بر روی یک میز نوری نصب شده‌اند. اتم‌های گاز داغ از کوره خارج می‌شوند و از شکاف جمع‌کننده عبور می‌کنند. انتخاب سرعت مولکول‌ها با استفاده از صفحاتی که بر روی آن‌ها شکاف‌هایی تعبیه شده و توسط موتوری با سرعت زاویه‌ای زیاد چرخانده می‌شوند، صورت می‌گیرد. یک تعویض‌کنندهٔ فاز، فاز ولتاژ تغذیه کنندهٔ موتور را از یک صفحه به صفحهٔ دیگر تغییر می‌دهد. از این رو فقط مولکول‌هایی که با سرعت خاصی از کوره خارج می‌شوند از شکاف صفحه‌ها عبور خواهند کرد. یک پرتو نور برای تعیین وقتی که انتخاب‌گر سرعت برای زمان انتقال صفر تنظیم شده، می‌تواند استفاده شود. پرتو نور توسط منبع نور کوچکی نزدیک یکی از صفحات، تأمین می‌شود و از انتخاب‌گر سرعت عبور می‌کند و توسط یک سلول نوری نزدیک صفحه دوم آشکار می‌گردد.

راه دیگر انتخاب سرعت در شکل ۵-۶ نشان داده شده است. این سامانه شامل یک صفحهٔ جامد استوانه‌ای است که بر سطح آن یک مجرای خمیده تعبیه شده و قادر است تا حول محور استوانه با آهنگ ω دوران نماید. یک مولکول که با سرعت υ از درون مجرا بدون تغییر در موقعیتش نسبت به دیواره‌های مجرا عبور می‌کند از رابطهٔ زیر پیروی می‌کند:

$$\upsilon = \frac{\omega L}{\phi} \qquad (۲۲-۵)$$

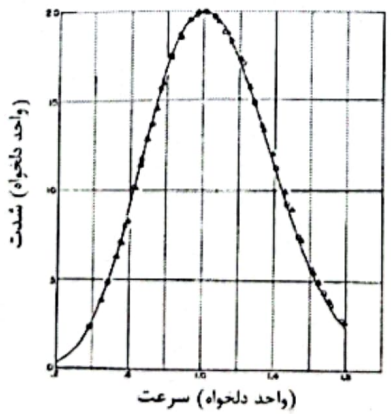
که در آن ϕ و L زاویه و طول مشخص شده در شکل ۵-۶ می‌باشند. با تنظیم ω می‌توان سرعت انتخابی v را تنظیم نمود.



شکل ۵-۶: طرح انتخاب‌گر سرعت.

نتایج این آزمایش در شکل ۵-۷ نشان داده شده‌اند. در حقیقت، شدت به عنوان تابعی از سرعت υ از توزیع مورد انتظار $\upsilon^2 e^{-m\upsilon^2/2k_BT}$ پیروی نمی‌کند و در عوض بر رابطهٔ $\upsilon^2 e^{-m\upsilon^2/2k_BT}$ منطبق است. چه اشتباهی رخ داده است؟

هیچ چیز اشتباه نشده است، ولی دو عامل υ وجود دارند که باید به دو دلیل متفاوت در نظر گرفته شوند. یک عامل υ از این واقعیت ناشی می‌شود که اتم‌های گازی که از روزنهٔ کوچک دیوارهٔ کوره خارج می‌شوند، کاملاً نمایندهٔ اتم‌های درون کوره نیستند. این اثر در فصل ۷ تحلیل خواهد شد. عامل دیگر υ از این واقعیت ناشی می‌شود که با افزایش سرعت چرخش انتخابگر سرعت، بخش کوچکتری از مولکول‌ها را می‌پذیرد. به‌دلیل عرض محدود شکاف، انتخابگر سرعت، مولکول‌هایی را با یک محدودهٔ خاص سرعت، انتخاب می‌کند. سرعت‌های محدود شده به مولکول‌هایی مربوط می‌شوند که از یک دیواره شکاف وارد می‌شوند و از دیوارهٔ مخالف شکاف خارج می‌شوند. این منجر به سرعت‌هایی می‌شود که در محدودهٔ $\omega L/\varphi_+$ تا $\omega L/\varphi_-$ هستند، که $\phi_\pm = \phi \pm l/r$ و l و r پارامترهایی‌اند که در شکل ۵-۶ تعریف شده‌اند؛ بنابراین دامنهٔ، $\Delta\upsilon$، سرعت‌های انتقال‌یافته با رابطهٔ زیر داده می‌شود:



شکل ۵-۷: اطلاعات شدت اندازه‌گیری شده برای اتم‌های پتاسیم با استفاده از انتخابگر سرعت شکل ۵-۶. (بعد از R. C. Miller and P. Kusch, Phys. Rev. 99,1314 (1955)) حق چاپ توسط انجمن فیزیک آمریکا (۱۹۵۵).

$$\Delta\upsilon = \omega L\left(\frac{1}{\phi_-} - \frac{1}{\phi_+}\right) \approx \frac{2L}{\phi r}\upsilon \qquad (۲۳-۵)$$

و در نتیجه با افزایش سرعت انتخاب‌شده، افزایش می‌یابد. این منجر به دومین عامل اضافی ۲ می‌شود.

راه دیگر برای توجیه تجربی روش در این فصل، دیدن خطوط طیفی اتم‌های گاز داغ است. محدودیت در تفکیک‌کردن اغلب با **پهن‌شدگی دوپلر** تعیین می‌شود، به‌طوری‌که آن اتم‌هایی که با مؤلفهٔ سرعت υ_x به سمت آشکارساز حرکت می‌کنند، بسامدهای انتقالی داشته باشند که به دلیل انتقال دوپلری، از بسامد اتم‌هایی که در حال سکون هستند، متفاوت باشند. یک خط طیفی با بسامد ω_0 (و طول موج $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$ ، که c سرعت نور است) به بسامد $\omega_0(1 \pm \upsilon_x / c)$ انتقال دوپلری پیدا می‌کند و علامت $\pm$ بیانگر حرکت مولکول‌ها به سمت آشکارساز یا دور شدن از آن است. توزیع گاوسی سرعت‌های داده شده توسط رابطهٔ ۵-۲ اکنون به یک شکل گاوسی خط طیفی $I(\omega)$ منجر می‌شود (شکل ۵-۸ را مشاهده کنید) و با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

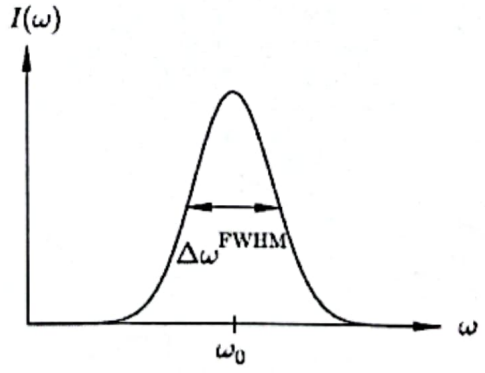
$$I(\omega) \propto \exp\left(-\frac{mc^2(\omega_0 - \omega)^2}{2k_B T\omega_0^2}\right) \qquad (۲۴-۵)$$

و عرض کامل در نیمهٔ بیشینه این خط طیفی که توسط $\Delta\omega^{FWHN}$ (یا بر حسب طول موج توسط $\Delta\lambda^{FWHN}$) بیان می‌شود، با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\frac{I(\omega_0 + \Delta\omega^{FWHM}/2)}{I(\omega_0)} = \frac{1}{2} \qquad (۲۵-۵)$$

به‌طوری‌که:

$$\frac{\Delta\omega^{FWHM}}{\omega_0} = \frac{\Delta\lambda^{FWHM}}{\lambda_0} = 2\sqrt{2\ln 2\frac{k_B T}{mc^2}} \qquad (۲۶-۵)$$



شکل ۵-۸: شدت یک خط طیفی پهن شده دوپلری.

منشأ دیگر پهن‌شدگی خطوط طیفی، ناشی از برخوردهای مولکولی است. این را **پهن‌شدگی برخوردی** و یا گاهی **پهن‌شدگی فشاری** می‌نامند. (چون برخوردها در گازی با فشار بالاتر بیشتر

رخ می‌دهند، بخش ۸-۱ را ببینید)؛ بنابراین پهن‌شدگی دوپلری در گازهای کم فشار بیشترین اهمیت را دارد.

خلاصهٔ فصل

- یک وضعیت فیزیکی که در نظریهٔ جنبشی گازها خیلی اهمیت دارد، حرکت انتقالی اتم‌ها یا مولکول‌ها در گاز است. توزیع احتمال یک مؤلفهٔ مفروض سرعت، با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$g(\upsilon_x) \propto e^{-m\upsilon_x^2/2k_BT}$$

- نشان داده‌ایم که عبارت متناظر برای توزیع احتمال اندازهٔ سرعت‌های مولکولی با رابطهٔ زیر داده می‌شود.

$$f(\upsilon) \propto \upsilon^2 e^{-m\upsilon^2/2k_BT}$$

این رابطه به توزیع **ماکسول-بولتزمن** و یا توزیع **ماکسولی** معروف است.

- دو مقدار متوسط مهّم توزیع ماکسول-بولتزمن عبارتند از:

$$\langle \upsilon \rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}, \qquad \langle \upsilon^2 \rangle = \frac{3k_BT}{m}$$

تمرین‌ها

(۵-۱) انتگرال‌های معادلات ۵-۵ تا ۵-۷ و همچنین ۵-۱۳ و ۵-۱۴ را محاسبه کنید و بررسی کنید که همان نتایج را به دست می‌آورید.

(۵-۲) اندازهٔ سرعت rms هیدروژن (H_2)، هلیوم (He) و اکسیژن (O_2) را در دمای اتاق محاسبه کنید. [جرم اتمی H، He و O به ترتیب ۱، ۲ و ۱۶ می‌باشد]. این سرعت‌ها را با سرعت فرار از سطح a) زمین، b) خورشید مقایسه کنید.

(۵-۳) چه خطایی خواهید شد اگر به جای $\sqrt{\langle \upsilon^2 \rangle}$، $\langle \upsilon \rangle$ را برای یک گاز ماکسول-بولتزمن تقریب بزنید.

(۵-۴) یک توزیع ماکسول-بولتزمن ایجاب می‌کند که یک مولکول مفروض (با جرم m) سرعتی بین υ و $\upsilon + d\upsilon$ با احتمالی برابر با $f(\upsilon)d\upsilon$ داشته باشد که $f(\upsilon) \propto \upsilon^2 e^{-m\upsilon^2/2k_BT}$. علامت متناسب استفاده شده چون ثابت بهنجار حذف شده است (این را می‌توان با تقسیم هر میانگینی که از حل

انتگرال $\int_{\cdot}^{\infty} f(\upsilon)d\upsilon$ حاصل می‌شود تصحیح نمود). برای این توزیع، سرعت میانگین $\langle\upsilon\rangle$ و سرعت معکوس میانگین $\langle 1/\upsilon\rangle$ را محاسبه کنید و نشان دهید:

$$\langle\upsilon\rangle\langle 1/\upsilon\rangle = \frac{4}{\pi}$$

(۵-۵) عرض یک خط طیفی (FWHM) اغلب به صورت

$$\Delta\lambda^{FWHM} = 7{,}16\times 10^{-7}\lambda_{\circ}\sqrt{\frac{T}{m}}$$

بیان می‌شود که T دما بر حسب کلوین، $\lambda_{\circ}$ طول موج مرکز خط طیفی در چارچوب در حال سکون و m جرم اتمی گاز است که بر حسب واحدهای جرم اتمی اندازه‌گیری می‌شود. آیا این رابطه معنی می‌دهد؟

(۵-۶) پهن‌شدگی دوپلر خط ۲۱ سانتی‌متر در یک ابر گاز بین‌ستاره‌ای (دما ۱۰۰ K) حاوی هیدروژن خنثی چقدر است؟ (پاسخ را برحسب kHz بیان کنید).

(۵-۷) سرعت rms یک اتم سدیم در جو خورشیدی در ۶۰۰۰ K را محاسبه کنید (جرم اتمی سدیم ۲۳ g است). خطوط D سدیم ($\lambda = 5000$ Å) در یک طیف خورشیدی مشاهده می‌شوند. پهن‌شدگی دوپلری را بر حسب GHz تخمین بزنید).

جیمز کلرک ماکسول (۱۸۷۹-۱۸۳۱)



شکل ۵-۹ جیمز کلرک ماکسول

جیمز کلرک ماکسول متولد ادینبورگ بود و در حومه اسکاتلند در گلنر بزرگ شد. وی در خانه آموزش دید تا این‌که در سن ۱۰ سالگی به آکادمی ادینبورگ فرستاده شد که لباس‌های خانگی غیرمعمول او و هوای آشفته، لقب "دافی" را به‌دست آورد. اما چیزهای زیادی در ذهن او می‌گذشت و اولین مقاله علمی خود را در سن ۱۴ سالگی نوشت. ماکسول در سال ۱۸۵۰ به پیترهاوس، کمبریج رفت اما پس از آن به کالج ترینیتی نقل مکان کرد، و در سال ۱۸۵۴ بورس تحصیلی به‌دست آورد. او در آنجا بر روی احساس رنگ کار کرد، و همچنین ایده‌های مایکل فارادی در مورد خطوط نیروی الکتریکی را بر اساس ریاضیات صوت قرار داد. در سال ۱۸۵۶ وی کرسی فلسفهٔ طبیعی در آبردین را به‌دست آورد و در آنجا بر روی نظریهٔ حلقه‌های زحل کار کرد (تأیید شده بر اساس مشاهدات فضاپیمای ویجر از دهه ۱۹۸۰) و در سال ۱۸۵۸، با دختر رییس کالج، کاترین مری دیوار ازدواج کرد.

در سال ۱۸۵۹، وی با الهام از مقاله‌ای از کلازیوس در مورد انتشار گازها، نظریهٔ توزیع سرعت در گازها به ذهنش خطور کرد، که در فصل ۵ بیان شده است، که با جزییات بعدی آن توسط بولتزمن، به‌عنوان توزیع ماکسول-بولتزمن شناخته شده است. این پیروزی‌ها برای حفظ او از عواقب ادغام دو دانشگاه آبردین در سال ۱۸۶۰ کافی نبود، هنگامی که، قدرت‌های تصمیم گیرندهٔ دانشگاه، به شکلی باورنکردنی در انتخاب یکی از دو استاد فلسفهٔ طبیعی، ماکسول را از کار برکنار کردند. او نتوانست یک کرسی در ادینبورگ به‌دست آورد (به‌علت نزول کیفیت)، اما در عوض به کالج کینگ لندن نقل مکان کرد. در آنجا، ماکسول اولین عکس رنگی جهان را تولید کرد که همراه بود با نظریهٔ او در مورد الکترومغناطیس که نشان می‌داد نور یک موج الکترومغناطیسی است؛ او سرعت آن را بر حسب خواص الکتریکی توضیح داد و به ریاست کمیته‌ای رسید که می‌باید در مورد سیستم جدید واحدها تصمیم بگیرد تا درک جدید از ارتباط الکتریسیته و مغناطیس را یکی کند (که به سیستم گاوسی یا سیستم cgs معروف شد - گرچه «سیستم ماکسولی» مناسب‌تر بود). او همچنین دستگاهی برای اندازه گیری گرانروی گازها برای خودش ساخت (فصل ۹) که برخی از پیش‌بینی‌های او، اما نه همه را تأیید می‌کرد.

در سال ۱۸۶ ماکسول از کرسی خود در کالج کینگ استعفا داد و تمام‌وقت به گلنر رفت؛ جایی که او "نظریهٔ گرما" را نوشت، آن‌چه که امروزه به‌عنوان روابط ماکسول شناخته می‌شود (فصل ۱۶) و همچنین مفهوم شیطانک ماکسول را معرفی کرد (بخش ۱۴-۷). او متقاضی سمت مدیر دانشگاه اندروز شد، اما آن را به‌دست نیاورد، اما در سال ۱۸۷۱ به‌عنوان استاد در بخش تازه تأسیس فیزیک تجربی در کمبریج منصوب شد (پس از این‌که ویلیام تامسون و هرمان هلمهولتز هر دو این سمت را نپذیرفتند). وی در آنجا بر ساختمان آزمایشگاه کاوندیش نظارت می‌کرد و رسالهٔ معروف خود با عنوان "الکتریسیته و مغناطیس" (۱۸۷۳) را نوشت و برای اولین بار چهار معادلهٔ الکترومغناطیسی وی

("معادلات ماکسول") معرفی شدند. در سال ۱۸۷۷ او به سرطان معده مبتلا شد و در سال ۱۸۷۹ در کمبریج درگذشت.

ماکسول در طول عمر کوتاه خود یکی از دانشمندان پرکار، الهام بخش و خلاقی بود که تا به حال زندگی کرده است. کارهای او کاربردهای دست نیافتنی بسیاری نه فقط در ترمودینامیک، بلکه در فیزیک داشته است. او همچنین زندگی فداکارانه و متفکرانه‌ای را تجربه کرده بود که در آن به دور از غرور، خودخواهی و نفس همیشه نسبت به همه سخاوتمند و مؤدب بود. پزشکی که در روزهای آخرش از او پرستاری می‌کرد، نوشت:

"باید بگویم که او یکی از بهترین مردانی است
که تا به حال ملاقات کرده‌ام، و شایسته‌تر از
دستاوردهای علمی او، خود اوست، بنابراین
تا آنجا که قضاوت انسان می‌تواند تشخیص دهد،
عالی‌ترین نمونهٔ یک شخص اصیل مسیحی".

ماکسول فلسفهٔ خود را به‌شرح زیر خلاصه کرد:

"سعادتمند کسی است که می‌تواند تشخیص دهد
کار امروز، بخشی مرتبط با کار زندگی
و تجسمی از کار ابدیت است.
مبانی اعتماد به‌نفس او غیرقابل تغییر است،
زیرا او همراه ابدیت ساخته شده است".

فصل ۶
فشار

۶–۱ توزیع‌های مولکولی
۶–۲ قانون گاز ایده‌آل
۶–۳ قانون دالتون
خلاصهٔ فصل
مطالعهٔ بیشتر
تمرین‌ها

یکی از اساسی‌ترین متغیرها در مطالعهٔ گازها فشار است. فشار p ناشی از یک گاز (یا در حقیقت هر سیال) به‌عنوان نسبت نیروی تماس عمودی بر سطح تماس تعریف می‌شود؛ بنابراین واحد آن برابر است با واحد نیرو (N) تقسیم بر واحد مساحت (m^2) و پاسکال ($Pa = Nm^{-2}$) نامیده می‌شود. جهت فشار همیشه عمود بر سطحی است که به آن نیرو وارد می‌شود.

گاهی اوقات با *واحدهای دیگری* برای اندازه‌گیری فشار مواجه می‌شویم، مانند بار ($10^5 Pa$ = bar) که تقریباً معادل یک جو است ($1{,}01325 \times 10^5$ Pa=atm). فشار جو در سطح دریا در واقع بسته به آب و هوا تقریباً به میزان ۵۰ mbar ± نسبت به جو استاندارد ۱۰۱۳٫۲۵ mbar در تغییر است؛ بنابراین فشارهای (نسبت به سطح دریا) با کمینهٔ ۸۸۲ mbar و بیشینهٔ ۱۰۸۴ mbar ثبت شده است. یک واحد قدیمی تور (Torr) است که برابر است با یک میلی‌متر جیوه (Hg): Pa ۱Torr =۱۳۳٫۳۲

مثال ۶–۱

چگالی هوا در حدود $1{,}29\ kg\,cm^{-3}$ است. یک تخمین تقریبی از ارتفاع جو با فرض این‌که چگالی هوا در جو یکنواخت است، ارائه نمایید.

حل:

فشار جو $p \approx ۱۰^۵$ ناشی از وزن هوای ghp (با فرض ارتفاع h و چگالی یکنواخت ρ) وارد شده بر هر متر مربع می‌باشد. از این رو $h = p/\rho g \approx ۱۰^۴$ m (که در حدود ارتفاع حرکت هواپیماهست). البته، در واقعیت چگالی جو با افزایش ارتفاع کاهش می‌یابد (به فصل ۳۷ مراجعه کنید).

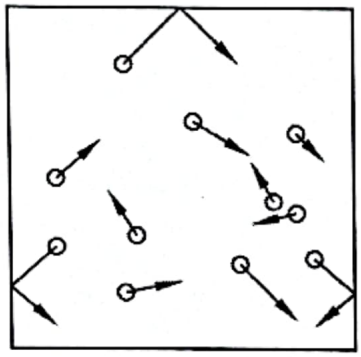
فشار p یک حجم V از گاز (شامل N مولکول) از طریق یک **معادلهٔ حالت** به دمای T آن بستگی دارد، که عبارتی به‌صورت زیر است:

$$p = f(T,V,N) \qquad (۱-۶)$$

که p یک تابع است. مثالی از معادلهٔ حالت، مربوط به گاز ایده‌آل است، که در رابطهٔ ۱-۱۲ داده شده است:

$$pV = Nk_BT \qquad (۲-۶)$$

دانیل برنولی (۱۷۰۰-۱۷۸۲) با فرض این که گازها از تعداد زیادی از ذرات ریز تشکیل شده‌اند (که در آن زمان بحث برانگیز بود)، تلاش کرد تا توضیحی برای قانون بویل ($p \propto 1/V$) ارائه دهد (شکل ۶-۱ را ببینید). این اولین تلاش جدی در یک نظریهٔ جنبشی گازهایی از این دست است که در این فصل برای به‌دست آوردن معادلهٔ گاز ایده‌آل آن را توصیف خواهیم کرد.



شکل ۶-۱: در نظریهٔ جنبشی گازها، یک گاز به‌عنوان مجموعه‌ای از ذرات ریز مدل‌سازی می‌شود که می‌توانند با دیواره‌های ظرف و یکدیگر پس‌زده شوند.

۶-۱ توزیع‌های مولکولی

در فصل قبل تابع توزیع اندازهٔ سرعت‌های ماکسول-بولتزمن $f(v)$ را به‌دست آوردیم. تعداد کل مولکول‌ها در واحد حجم را با نماد n مشخص می‌کنیم. تعداد مولکول‌ها در واحد حجم که با سرعت بین v و $v + dv$ حرکت می‌کنند، با رابطه $n f(v)\, dv$ داده می‌شود. اکنون ما به دنبال تعیین تابع توزیع مولکول‌هایی هستیم که در جهات مختلف حرکت می‌کنند .

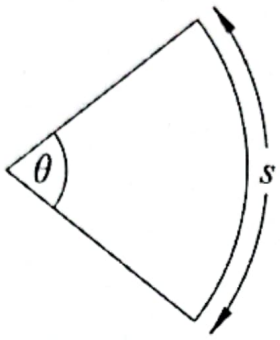
۶-۱-۱ زوایای فضایی

به‌یاد بیاورید که یک زاویه θ در یک دایره با تقسیم طول قوس s که زاویه آن توسط شعاع r محدود شده تعریف می‌شود (شکل ۶-۲ را ببینید)، به‌طوری که:

$$\theta = \frac{s}{r} \qquad (۳-۶)$$

زاویه بر حسب رادیان اندازه‌گیری می‌شود. زاویه‌ای که توسط کل دایره در مرکزش در بر گرفته می‌شود، برابر است با:

$$\frac{۲\pi r}{r} = ۲\pi \qquad (۴-۶)$$



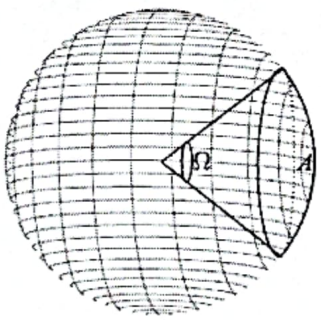
شکل ۶-۲: تعریف زاویه θ بر حسب طول قوس

با تشابه، یک **زاویهٔ فضایی** Ω در یک کره (شکل ۶-۳ را ببینید) با تقسیم مساحت سطح A که زاویهٔ فضایی را می‌پوشاند، تقسیم بر مربع شعاع تعریف می‌شود، به‌طوری که:

$$\Omega = \frac{A}{r^۲} \qquad (۵-۶)$$

یک زاویهٔ فضایی بر حسب استرادیان اندازه گرفته می‌شود. بنابراین زاویهٔ فضایی که کل کره را حول مرکزش می‌پوشاند برابر است با

$$\frac{۴\pi r^۲}{r^۲} = ۴\pi \qquad (۶-۶)$$



شکل ۶-۳: تعریف زاویهٔ فضایی $\Omega = A/r^۲$ که در آن r شعاع کره و A مساحت سطحی است که بر روی کره نشان داده شده است.

۶-۱-۲ تعداد مولکول‌هایی که در یک جهت مشخص با سرعت مشخص حرکت می‌کنند

اگر مولکول‌ها با احتمال یکسانی در در جهت‌های مختلف حرکت کنند، کسری از مولکول‌ها که مسیر حرکت آن‌ها در یک زاویهٔ فضایی $d\Omega$ قرار می‌گیرد، برابر است با

$$\frac{d\Omega}{۴\pi} \qquad (۷-۶)$$

اگر یک جهت خاص را انتخاب کنیم، سپس زاویهٔ فضایی $d\Omega$ متناظر با مولکول‌هایی که در زاویه‌هایی بین θ و $\theta + d\theta$ در آن جهت حرکت می‌کنند، برابر است با مساحت ناحیهٔ حلقوی نشان داده شده سایه‌دار در کره به شعاع واحد شکل ۶-۴ که به‌صورت زیر داده می‌شود:

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta \, d\theta \qquad (۶-۸)$$

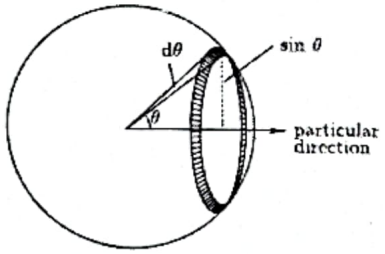
به‌طوری که:

$$\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2}\sin\theta \, d\theta \qquad (۶-۹)$$

بنابراین، تعدادی از مولکول‌ها در واحد حجم که با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\boxed{n f(v) dv \frac{1}{2}\sin\theta \, d\theta} \qquad (۶-۱۰)$$

دارای سرعت بین v و $v + dv$ بوده و در زوایای بین θ و $\theta + d\theta$ در جهت انتخاب شده حرکت می‌کنند، که $f(v)$ تابع توزیع اندازهٔ سرعت است.



شکل ۶-۴: مساحت ناحیهٔ هاشور زده بر روی این کره با شعاع واحد مساوی با محیط یک دایره به شعاع $\sin\theta$ ضرب‌در عرض $d\theta$؛ بنابراین برابر است با $2\pi \sin\theta \, d\theta$.

۶-۱-۳ تعداد مولکول‌هایی که به یک دیوار برخورد می‌کنند

اکنون می‌خواهیم تا جهت خاص ما، که یک جهت اختیاری انتخاب می‌شد، عمود بر یک دیوار با مساحت A باشد (شکل ۶-۵ را ببینید). در یک مدت زمان کوتاه dt، مولکول‌هایی که در زاویه θ عمود بر دیوار حرکت می‌کنند، حجم

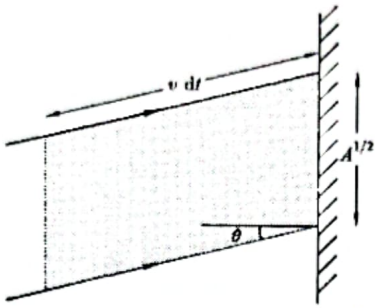
$$Av\,dt\cos\theta \qquad (۶-۱۱)$$

را جارو می‌کنند. حاصل‌ضرب این حجم در عدد عبارت ۶-۱۰ ایجاب می‌کند که در زمان dt، تعداد مولکول‌هایی که به دیوارهٔ با مساحت A برخورد می‌کنند، برابر باشد با:

$$Av\,dt\cos\theta\, n f(v) dv \frac{1}{2}\sin\theta \, d\theta \qquad (۶-۱۲)$$

از این رو، تعداد مولکول‌هایی که در واحد زمان به واحد سطح دیوار برخورد می‌کنند، و دارای سرعتی بین v و $v + dv$ هستند و در زاویای بین θ و $\theta+d\theta$، حرکت می‌کنند توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$\boxed{v\cos\theta\, n f(v) dv \frac{1}{2}\sin\theta \, d\theta} \qquad (۶-۱۳)$$



شکل ۶-۵: مولکول‌ها به ناحیه‌ای از دیوار (با سطح مقطع $A = A^{1/2} \times A^{1/2}$) تحت زاویه θ برخورد می‌کنند. تعدادی که در زمان dt برخورد می‌کنند حجم منطقهٔ سایه‌دار ($A\upsilon\, dt \cos\theta$) ضرب‌در $n f(\upsilon) d\upsilon \frac{1}{2}\sin\theta$ است.

۶-۲ قانون گاز ایده‌آل

اکنون ما در شرایطی هستیم تا فشار یک گاز را روی ظرف آن محاسبه کنیم. هر مولکولی که به دیوارهٔ ظرف برخورد می‌کند، یک تغییر اندازه‌حرکت $2m\upsilon\cos\theta$ دارد که عمود بر دیواره است. این تغییر اندازه‌حرکت، معادل یک ضربه است. از این رو، اگر $2m\upsilon\cos\theta$ (تغییر اندازه‌حرکت ناشی از برخورد یک مولکول به دیواره‌های ظرف) را در تعداد مولکول‌هایی که در واحد زمان به واحد سطح اصابت می‌کنند، ضرب کنیم و با فرض سرعت بین υ و $\upsilon + d\upsilon$ و زاویه‌هایی بین θ و $\theta+d\theta$ (که در رابطهٔ ۶-۱۳ به‌دست آوردیم)، و سپس با انتگرال‌گیری روی θ و υ، باید فشار p را به‌دست آوریم. از این رو:

$$p = \int_0^\infty d\upsilon \int_0^{\pi/2} d\theta (2m\upsilon\cos\theta)\left(\upsilon\cos\theta\, n f(\upsilon) d\upsilon \frac{1}{2}\sin\theta d\theta\right)$$
$$= mn\int_0^\infty d\upsilon \upsilon^2 f(\upsilon) \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta\sin\theta d\theta \qquad (۱۴-۶)$$

و با توجه به این‌که $\int_0^{\pi/2} \cos^2\theta\sin\theta d\theta = \frac{1}{3}$، خواهیم داشت

$$\boxed{p = \frac{1}{3} nm\langle\upsilon^2\rangle} \qquad (۱۵-۶)$$

اگر تعداد کل مولکول‌های N را در حجم V به‌صورت زیر بنویسیم:

$$N = nV \qquad (۱۶-۶)$$

سپس این معادله می‌تواند به‌صورت زیر نوشته شود:

$$pV = \frac{1}{3} Nm\langle\upsilon^2\rangle \qquad (۱۷-۶)$$

با توجه به این‌که $\langle \upsilon^2 \rangle = 3k_B T / m$، این رابطه به‌صورت زیر بازنویسی می‌شود:

$$pV = Nk_B T \qquad (۱۸-۶)$$

که معادلهٔ گاز ایده‌آل است که در رابطهٔ ۱-۱۲ آن را دیده بودیم. این امر محاسبهٔ قانون گاز ایده‌آل را بر اساس نظریهٔ جنبشی کامل می‌کند.

بیان‌های معادل قانون گاز ایده‌آل:

- فرم ارائه شده در رابطهٔ ۶-۱۸ عبارت است از:

$$pV = Nk_B T$$

و شامل N است که تکرار می‌کنیم برابر با تعداد کل مولکول‌های موجود در گاز است.

- یک شکل معادل از معادلهٔ گاز ایده‌آل، از تقسیم هر دو طرف معادلهٔ ۶-۱۸ بر حجم به‌دست می‌آید، به‌طوری که:

$$p = nk_B T \qquad (۱۹-۶)$$

که $n=N/V$ تعداد مولکول‌ها در واحد حجم است.

- شکل دیگری از قانون گاز ایده‌آل می‌تواند با نوشتن تعداد مولکول‌ها به‌صورت $N= n_m N_A$ که n_m تعداد مول‌ها و N_A عدد آووگادرو (تعداد مولکول‌ها در یک مول، به بخش ۱-۱ مراجعه کنید) است، حاصل شود. در این‌صورت معادلهٔ ۶-۱۸ خواهد شد:

$$pV = n_m RT \qquad (۲۰-۶)$$

که

$$R = N_A k_B \qquad (۲۱-۶)$$

ثابت عمومی گازهاست ($R=۸/۳۱۴۴۷\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$)

مثال ۶-۲

حجم اشغال شده توسط یک مول گاز ایده‌آل در **دما و فشار استاندارد** (STP، به‌عنوان دمای صفر درجه سانتیگراد و فشار ۱ جو تعریف می‌شود) چقدر است؟

حل:

در $p=۱/۰۱۳۲۵\times ۱۰^۵\ \mathrm{Pa}$ و $T=۲۷۳/۱۵\ \mathrm{K}$، **حجم مولی** V_m می‌تواند از رابطهٔ ۶-۲۰ به‌صورت زیر به‌دست آید:

$$V_m = \frac{RT}{p} = ۰/۰۲۲۴۱۴\ \mathrm{m^3} = ۲۲/۴۱۴\ \mathrm{litres} \qquad (۲۲-۶)$$

مثال ۶-۳

ارتباط بین فشار و چگالی انرژی جنبشی چیست؟

حل:

انرژی جنبشی یک مولکول از یک گاز که با سرعت υ در حرکت است، عبارت است از:

$$\frac{۱}{۲}m\upsilon^{۲} \qquad (۲۳-۶)$$

کل انرژی جنبشی مولکول‌های یک گاز در واحد حجم، یعنی چگالی انرژی جنبشی که آن را u می‌نامیم، بنابراین با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$u = n\int_{۰}^{\infty}\frac{۱}{۲}m\upsilon^{۲}\,f(\upsilon)\,d\upsilon = \frac{۱}{۲}n\,m\left\langle\upsilon^{۲}\right\rangle \qquad (۲۴-۶)$$

بنابراین در مقایسه با رابطهٔ ۶-۱۵ خواهیم داشت:

$$p = \frac{۲}{۳}u \qquad (۲۵-۶)$$

این عبارت برای گاز غیرنسبیتی ذرات صادق است. برای گاز فرانسبیتی، عبارت صحیح در رابطهٔ ۲۵-۲۱ آورده شده است.

۶-۳ قانون دالتون

اگر کسی مخلوطی از گازها را در تعادل گرمایی داشته باشد، فشار کلی $p=nk_{\mathrm{B}}T$ به‌سادگی برابر با مجموع فشارهای ناشی از هر یک از اجزای مخلوط است. n را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$n = \sum_{i} n_i \qquad (۲۶-۶)$$

که n_i چگالی تعداد i امین گونه گاز است. از این رو:

$$p = \left(\sum_{i} n_i\right)k_B T = \sum_{i} p_i \qquad (۲۷-۶)$$

که در آن $p_i = n_i k_{\mathrm{B}}T$ **فشار جزئی** نوع iام گاز شناخته می‌شود. این مشاهده که $p = \sum_{i} p_i$ می‌باشد، به‌عنوان **قانون دالتون**، به افتخار شیمیدان بریتانیایی جان دالتون (۱۸۶۶-۱۷۶۶) که پیشگام نظریهٔ اتمی بود، شناخته می‌شود.

مثال ۶-۴

ازلحاظ جرمی، هوا شامل ۷۵٫۵٪ N_2، ۲۳٫۲٪ O_2، ۱٫۳٪ Ar و ۰٫۰۵٪ CO_2 می‌باشد. فشار جزئی CO_2 را در هوا و در فشار جو محاسبه کنید.

حل:

قانون دالتون بیان می‌کند که فشار جزئی متناسب با چگالی تعداد است. چگالی تعداد متناسب با کسر جرمی تقسیم بر جرم مولی است. جرم‌های مولی گونه‌ها (بر حسب گرم) عبارتند از (N_2) ۲۸، (O_2)۳۲، (Ar) ۴۰ و (CO_2) ۴۴ است. از این رو، فشار جزئی CO_2 برابر است با:

$$p_{CO_2} = \frac{\frac{۰/۰۵}{۴۴} \times ۱\ atm}{\frac{۷۵/۵}{۲۸} + \frac{۲۳/۲}{۳۲} + \frac{۱/۳}{۴۰} + \frac{۰/۰۵}{۴۴}} = ۰/۰۰۰۳۳\ atm. \qquad (۲۸-۶)$$

خلاصهٔ فصل

- فشار p توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$p = \frac{۱}{۳} nm\langle v^۲ \rangle$$

که n تعداد مولکول‌ها در واحد حجم و m جرم مولکولی است.

- این عبارت با معادلهٔ گاز ایده‌آل موافق است

که در آن V حجم، T دما و k_B ثابت بولتزمن است.

$$p = nk_BT$$

تمرین‌ها

(۶-۱) حجم اشغال شده توسط ۱ مول گاز در فشار $۱۰^{-۱۰}$ تور، یعنی فشار داخل یک محفظه "خلاء فوق العاده بالا" (UHV) چقدر است؟

(۶-۲) چگالی انرژی جنبشی u را برای هوا در فشار جو محاسبه کنید.

(۶-۳) آقای فوریه در اتاق نشیمن خود در دمای ۱۸ °C نشسته است. او احساس می‌کند که اتاق بسیار سرد است و بخاری را برای گرم‌کردن روشن می‌کند تا دمای اتاق به ۲۵ °C برسد. چه اتفاقی برای انرژی کل هوا در اتاق نشیمن او می‌افتد؟ [نکته: چه چیزی فشار را در اتاق کنترل می کند؟]

(۶-۴) ابر پخش‌شده از اتم‌های هیدروژن خنثی (به‌عنوان HI شناخته شده) در فضا، دارای دمای ۵۰ K است. فشار (بر حسب Pa) و حجم (بر حسب سال نوری مکعب) اشغال شده توسط ابر را، اگر جرم آن ۱۰۰ $M_\odot$ باشد محاسبه کنید. ($M_\odot$ نمادی برای جرم خورشید است. پیوست A را ببینید.)

(۶-۵) a) فرض کنید تعداد مولکول‌هایی که به واحد سطح یک سطح با سرعتی بین υ و $\upsilon+d\upsilon$ و در زوایای بین θ و $\theta+d\theta$ عمود بر سطح به آن برخورد می‌کنند برابر است با:

$$\frac{1}{2}\upsilon n f(\upsilon)d\upsilon\sin\theta\cos\theta d\theta$$

نشان دهید که مقدار متوسط $\cos\theta$ برای این مولکول‌ها $\frac{2}{3}$ است.

b) با استفاده از نتایج فوق، نشان دهید که برای گازی که از توزیع ماکسولی (یعنی $f(\upsilon)\propto\upsilon^2 e^{-m\upsilon^2/2k_BT}$) پیروی می‌کند، انرژی میانگین تمام مولکول‌ها $\frac{3}{2}k_BT$ است، اما میانگین انرژی آن‌هایی که به سطح برخورد می‌کنند $2k_BT$است.

(۶-۶) مولکول‌های موجود در یک گاز با سرعت‌های مختلفی حرکت می‌کنند. یک مولکول خاص دارای سرعت υ و اندازه سرعت $\upsilon=|\upsilon|$ است و با زاویه θ نسبت به محورهای ثابت انتخاب شده حرکت می‌کند. نشان داده‌ایم که تعداد مولکول‌های موجود در یک گاز که با سرعتی بین υ و $\upsilon+d\upsilon$ در زاویای بین θ و $\theta+d\theta$ نسبت به هر محور انتخاب شده حرکت می‌کنند، به‌صورت زیر است:

$$\frac{1}{2}n f(\upsilon)d\upsilon\sin\theta d\theta$$

که n تعداد مولکول‌ها در واحد حجم و $f(\upsilon)$ فقط تابعی از υ است. [$f(\upsilon)$ می‌تواند توزیع ماکسولی باشد که در بالا آورده شده است. با این حال شما نباید این را فرض کنید، بلکه باید حالت کلی را محاسبه کنید]. با انتگرال‌گیری نشان دهید:

(a $\quad\langle u\rangle=0$

(b $\quad\langle u^2\rangle=\frac{1}{3}\langle\upsilon^2\rangle$

(c $\quad\langle|u|\rangle=\frac{1}{2}\langle\upsilon\rangle$

که u می‌تواند هر یک از مؤلفه‌های دکارتی υ، یعنی υ_x، υ_y یا υ_z باشد. [نکته: شما می‌توانید u را به‌عنوان مؤلفه z سرعت υ بدون از دست دادن کلیّت مساله انتخاب کنید. چرا؟ سپس u را بر حسب υ و θ و میانگین υ و θ بیان کنید. می‌توانید از عباراتی مثل زیر استفاده کنید:

$$\langle\upsilon\rangle=\frac{\int_0^\infty\upsilon f(\upsilon)d\upsilon}{\int_0^\infty f(\upsilon)d\upsilon}$$

و به همین ترتیب برای $\langle\upsilon^2\rangle$. مطمئن شوید که که علت را متوجه می‌شوید]

(۶-۷) اگر υ سه مؤلفهٔ دکارتی $\upsilon_1,\upsilon_2,\upsilon_3$ باشند، چه مقادیری را برای $\langle\upsilon_1\upsilon_2\rangle$، $\langle\upsilon_1\upsilon_3\rangle$ و $\langle\upsilon_2\upsilon_3\rangle$ انتظار دارید؟ با انتگرال‌گیری، یکی از آن‌ها را جهت بررسی حدستان ارزیابی کنید.

(۶-۸) فشار جزئی O_2 را در هوا و در فشار جو محاسبه کنید.

رابرت بویل (۱۶۲۷-۱۶۹۱)



شکل ۶-۶ رابرت بویل

رابرت بویل، ثروتمند به دنیا آمد. پدر وی مردی خودساخته و خرده‌مالکی فروتن بود که در سن ۲۲ سالگی انگلیس را به مقصد ایرلند ترک کرد تا شانس خود را جستجو کند. با مؤسسهٔ پدر یا با احتمال دقیق‌تر، "تصرف" سریع املاک از طریقی نسبتاً مشکوک، بویل ارشد به یکی از ثروتمندترین مردان انگلیس و ارل کورک تبدیل شد. رابرت زمانی متولد شد که پدرش در دهه شصت زندگی بود. او آخرین فرزند و یکی از شانزده فرزند پدرش بود. پدر او به‌عنوان عضو جدید اشراف، به بهترین آموزش برای فرزندان خود اعتقاد داشت، و رابرت به موقع به ایتون رفت و سپس، در سن ۱۲ سالگی، به همراه تور بزرگ اروپا عازم ژنو، ونیز و فلورانس شد. بویل آثار گالیله را مطالعه کرد؛ در حالی‌که بویل در فلورانس بود، گالیله در آنجا درگذشت. در همین ایام، پدرش با عصیان ایرلندی‌ها در سال ۱۶۴۱- ۱۶۴۲، دچار افسردگی شدیدی شد، چرا که اجاره‌هایی را که او و خانواده‌اش به آن عادت کرده بودند، از دست داده بود، و این باعث ایجاد مشکلات مالی برای رابرت بویل نیز شد. وی تقریباً در این زمان در شرف ازدواج با یک وارث ثروتمند بود، اما بویل موفق به فرار از این سرنوشت شد و تا آخر عمر مجرد ماند. پدرش در سال ۱۶۴۳ درگذشت و سال بعد بویل به انگلیس بازگشت و املاک پدر را به ارث برد.

با این حال، در این زمان جنگ داخلی (که از سال ۱۶۴۲ آغاز شده بود) در جریان بود و بویل بسیار کوشید تا جانب کسی را نگیرد. او سر خود را پایین نگه داشت و وقت خود را به مطالعه اختصاص داد؛ در خانه خود یک آزمایشگاه شیمی راه انداخت و مقاله‌های اخلاقی و کلامی تألیف می‌کرد. شکست کرامول از ایرلندی‌ها در سال ۱۶۵۲، برای بویل مفید بود زیرا بسیاری از سرزمین‌های ایرلندی به استعمارگران انگلیسی واگذار شدند. از نظر مالی، بویل اکنون مطمئن و آماده یک زندگی اشرافی بود. در لندن، وی با جان ویلکینز ملاقات کرد که یک جامعهٔ روشنفکری را بنا کرده و آن را "کالج نامرئی" نامیده بود و ناگهان بویل را با اندیشمندان برجسته روز مرتبط کرد. وقتی ویلکینز به‌عنوان سرپرست کالج وادام، آکسفورد منصوب شد، بویل تصمیم گرفت به آکسفورد نقل مکان نماید و در آنجا آزمایشگاهی دایر نماید. او یک پمپ هوا ابداع کرد و به همراه تعدادی از دستیاران با استعداد (مشهورترین آن‌ها رابرت هوک بود که بعدها قانون فنرهای خود را کشف کرد و یک سلول را با میکروسکوپ مشاهده نمود، به‌علاوهٔ اکتشافات بی شماری دیگر) بویل و تیمش تعداد زیادی آزمایش پیچیده را در این دستگاه خلاء جدید انجام دادند. آن‌ها نشان دادند که صدا در خلاء حرکت نمی‌کند و شعله و موجودات زنده قادر به تحمل آن نیستند؛ "فنریت هوا" را کشف کردند، یعنی فشرده‌کردن هوا باعث افزایش فشار آن می‌شود و این‌که فشار گاز و حجم آن، نسبت معکوس با هم دارند.

دیدگاه بویل برگرفته از دیدگاه اتمی است که فیلسوف فرانسوی پیر گاسندی (۱۹۵۵-۱۵۹۲) توصیف کرده بود؛ دیدگاهی که به نظر می رسید به‌ویژه برای کسی که کارهایش منجر به توسعه نظریهٔ جنبشی گازها شده، مناسب است. بزرگترین میراث او، اتکا به آزمایش به‌عنوان ابزاری برای

تعیین حقیقت علمی بود. با این حال او شخصی بود که غالباً به کمک گروهی از دستیارانش، متعهدانه کار می‌کرد، ضعف سلامتی و بینایی را دلیل عدم موفقیت در نگارش مقالات خود و خواندن آثار سایر افراد، آن‌گونه که می‌خواست، اظهار می‌کرد. با این حال، نوشته های او پر از انتقاد از دستیاران خود به دلیل اشتباه، عدم ثبت اطلاعات و به طور کلی کندکردن تلاش‌های تحقیقاتی وی بود. با احیای سلطنت در سال ۱۶۶۰، کالج نامرئی، که چندین سال در کالج گرشام لندن برگزار می‌شد، به برکت شارل دوم که تازه تاجگذاری کرده بود، به انجمن سلطنتی تبدیل شد، و از آن زمان تاکنون به عنوان یک جامعهٔ علمی پر رونق فعالیت داشته است.

در سال ۱۶۸۰، بویل (که از بنیان‌گذاران انجمن سلطنتی بود) به‌عنوان رئیس انجمن سلطنتی انتخاب شد، اما با توجه به‌عدم تمایل به سوگندهای لازم، از پذیرش ریاست خودداری کرد. بویل در طول زندگی به‌عنوان یک مسیحی معتقد، ایمان خود را حفظ کرد و به صداقت خود در جستجوی حقیقت محض، مباهات می‌کرد. در سال ۱۶۷۰، بویل دچار سکته مغزی شد، اما بهبودی خوبی پیدا کرد و تا اواسط دههٔ ۱۶۸۰ در تحقیقات خود فعال بود. وی در سال ۱۶۹۱، اندکی پس از درگذشت خواهرش کاترین که بسیار به او نزدیک بود، درگذشت.

فصل ۷
برون‌تراوی مولکولی

۷–۱ شار

۷–۲ برون‌تراوی

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

برون‌تراوی (نشت) فرآیندی است که طی آن یک گاز از یک روزنهٔ بسیار ریز فرار می‌کند. رابطهٔ تجربی که به قانون برون‌تراوی گراهام [به افتخار توماس گراهام (۱۸۰۵ - ۱۸۶۹)] معروف است، بیان می‌کند که میزان برون‌تراوی به‌طور معکوس متناسب با ریشهٔ مربعی جرم مولکول تراوش شده است.

مثال ۷–۱

برون‌تراوی می‌تواند برای جداسازی ایزوتوپ‌های[۱] مختلف یک گاز (که نمی‌توان آن‌ها را به روش شیمیایی جدا کرد) مورد استفاده واقع شود. مثلاً، در جداسازی $^{۲۳۸}UF_۶$ و $^{۲۳۵}UF_۶$ اختلاف در آهنگ برون‌تراوی بین دو گاز برابر است با:

$$\sqrt{\frac{\text{mass of } ^{۲۳۵}UF_۶}{\text{mass of } ^{۲۳۸}UF_۶}} = \sqrt{\frac{۳۵۲٫۰۴۱۲}{۳۴۸٫۰۳۴۳}} = ۱٫۰۰۵۷۴ \qquad (۷-۱)$$

که اگرچه کوچک است، ولی برای استخراج چندین کیلوگرم از $^{۲۳۵}UF_۶$ کافی بود تا در سال ۱۹۴۵ در پروژه منهتن اولین بمب اتمی اورانیومی تولید شود، که به‌دنبال آن بر روی هیروشیما انداخته شد.

مثال ۷–۲

گاز هلیوم چقدر سریعتر از N_2 از یک روزنهٔ کوچک خارج می‌شود؟

---

۱. ایزوتوپ‌ها (کلمه به‌معنی هم مکان است) اتم‌های یک عنصر شیمیایی با عدد اتمی Z یکسان (یا تعداد پروتون‌ها در هسته) ولی با وزن اتمی مختلف A (یا تعداد نوترون‌های متفاوت) هستند.

حل:

$$\sqrt{\frac{\text{mass of } N_2}{\text{mass of He}}} = \sqrt{\frac{28}{4}} = 2/6 \qquad (۲-۷)$$

در این فصل درمی‌یابیم که قانون گراهام از کجا آمده است. ما با اندازه‌گیری شار ذراتی که به دیواره‌های داخلی ظرف گاز برخورد می‌کنند، شروع می‌کنیم.

۷-۱ شار

مفهوم **شار** در فیزیک گرما مفهوم بسیار مهمی است. شار، جریان ذرات یا جریان انرژی یا حتی جریان اندازه‌حرکت را مشخص می‌کند. آن‌چه به این فصل مربوط می‌شود، شار مولکولی، Φ، است که به‌عنوان تعداد مولکول‌های برخورد کننده به واحد سطح در هر ثانیه تعریف می‌شود.

(زمان× مساحت)/تعداد مولکول‌ها= شار مولکولی (۳-۷)

بنابراین واحد شار مولکولی $m^{-2}s^{-1}$ است. همچنین می‌توانیم شار گرمایی را با استفاده از رابطهٔ زیر تعریف کنیم:

(زمان×مساحت)/مقدار گرما= شار گرما (۴-۷)

بنابراین واحد شار گرما $Jm^{-2}s^{-1}$ است.در بخش ۹-۱ با شار اندازه‌حرکت نیز مواجه خواهیم شد.

با بازگشت به مسألهٔ برون‌تراوی، توجه داریم که شار مولکول‌ها در یک گاز را می‌توان با انتگرال‌گیری از رابطهٔ ۶-۱۳ بر روی تمام θ ها و υها ارزیابی کرد، به‌طوری که:

$$\Phi = \int_0^\infty d\upsilon \int_0^{\pi/2} d\theta\, \upsilon \cos\theta\, n f(\upsilon) d\upsilon \frac{1}{2}\sin\theta\, d\theta$$
$$= \frac{n}{2}\int_0^\infty d\upsilon\, \upsilon f(\upsilon) \int_0^{\pi/2} d\theta \cos\theta \sin\theta \qquad (۵-۷)$$

به‌طوری که

$$\boxed{\Phi = \frac{1}{4} n\langle\upsilon\rangle} \qquad (۶-۷)$$

عبارت جایگزین برای Φ را می‌توان به این شکل به‌دست آورد: با مرتب کردن قانون گاز ایده‌آل $p = nk_BT$ می‌توان نوشت:

$$n = \frac{p}{k_BT} \qquad (۷-۷)$$

و با استفاده از عبارت اندازهٔ سرعت متوسط مولکول‌ها در یک گاز از معادلهٔ:

$$\langle\upsilon\rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} \qquad (۸-۷)$$

با قرار دادن این عبارت در معادلهٔ ۷-۶ به‌دست می‌آوریم:

$$\Phi = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \qquad (۹-۷)$$

توجه شود که معادله ۷-۹ به ما نشان می‌دهد که میزان برون‌تراوی به‌طور معکوس به ریشهٔ مربعی جرم بستگی دارد که در توافق با قانون گراهام است.

مثال ۷-۳

شار ذرات از گاز N_2 را در شرایط متعارفی (دما و فشار استاندارد، یعنی ۱ جو و ۰ درجه سانتیگراد) محاسبه کنید.

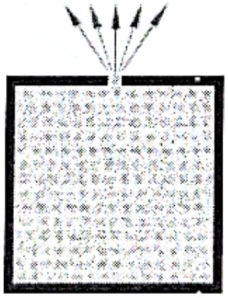
حل:

$$\Phi = \frac{۱٫۰۱۳۲۵\times۱۰^{۵}\ \mathrm{Pa}}{\sqrt{۲\pi\times(۲۸\times۱٫۶۷\times۱۰^{-۲۷}\ \mathrm{kg})\times۱٫۳۸\times۱۰^{-۲۳}\ \mathrm{JK^{-۱}}\times۲۷۳\ \mathrm{K}}} \qquad (۱۰-۷)$$

$$\approx ۳\times۱۰^{۲۷}\ \mathrm{m^{-۲}s^{-۱}}$$

۷-۲ برون‌تراوی

یک ظرف گاز را با روزنهٔ کوچکی به مساحت A در یک سمت آن در نظر بگیرید. گاز از روزنه برون‌تراوی (تراوش) می‌کند (شکل ۷-۱ را ببینید). روزنه کوچک است، به‌گونه‌ای که تعادل گاز در ظرف مختل نمی‌شود. تعداد مولکول‌هایی که در واحد زمان از روزنه فرار می‌کنند همان تعداد مولکول‌هایی هستند که در هر ثانیه به سطح روزنه برخورد می‌کنند؛ بنابراین توسط ΦA در ثانیه داده می‌شود، که Φ شار مولکولی است. این **آهنگ** برون‌تراوی است.



شکل ۷-۱: یک گاز از یک روزنهٔ کوچک در دیوارهٔ ظرفش برون‌تراوی می‌کند.

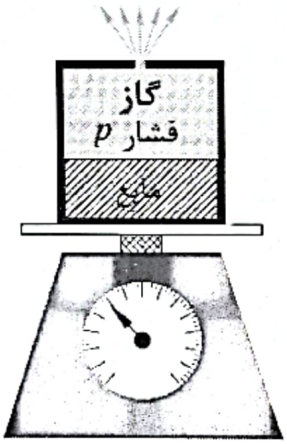
مثال ۷-۴

در روش نودسن برای اندازه‌گیری فشار بخار p مایعی حاوی مولکول‌هایی به جرم m در دمای T، مایع در ته ظرف قرار می‌گیرد که سوراخ کوچکی به مساحت A در بالای آن تعبیه شده است (شکل ۷-۲ را ببینید). ظرف روی ترازوی توزین قرار می‌گیرد و Mg وزن آن به عنوان تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود. در تعادل، آهنگ برون‌تراوی برابر است با:

$$\Phi A = \frac{pA}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \qquad (۷-۱۱)$$

به‌گونه‌ای که آهنگ تغییر جرم ، dM/dt توسط $m\Phi A$ داده می‌شود. از این رو:

$$\Phi = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \qquad (۷-۱۲)$$



شکل ۷-۲: روش نودسن.

برون‌تراوی ترجیحاً مولکول‌های سریع‌تر را انتخاب می‌کند؛ بنابراین توزیع اندازهٔ سرعت‌های مولکول‌های خارج‌شده از طریق روزنه، یک توزیع ماکسولی نیست (شکل ۷-۳ را ببینید). این نتیجه در نگاه اول متناقض به نظر می‌رسد: مگر مولکول‌هایی که از جعبه بیرون می‌آیند، همان‌هایی نیستند که از قبل داخل آن بودند؟ چگونه توزیع آن‌ها می‌تواند متفاوت باشد؟

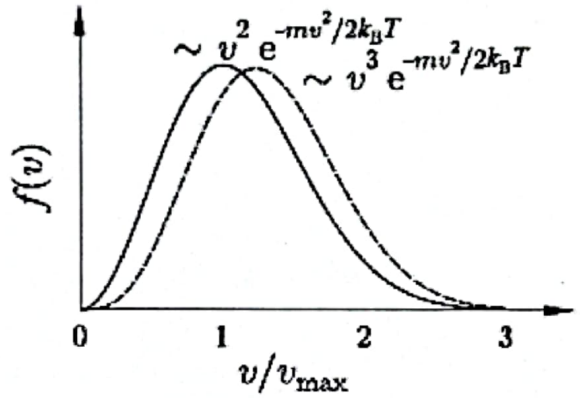
دلیل این امر این است که مولکول‌های سریع‌تر درون جعبه، تحرک بیشتری دارند و احتمال بیشتری برای رسیدن به روزنه نسبت به پسر عموهای آهسته‌تر دارند[۱]. این می‌تواند به این‌صورت بیان شود که با توجه به این‌که تعداد مولکول‌هایی که به یک دیوار (یا یک روزنه) برخورد می‌کنند با

۱. یک قیاس ممکن است در اینجا کمک کند: گردشگران خارجی که از کشور شما دیدن می‌کنند، کاملاً نمایندهٔ ملتی نیستند که از آن‌جا آمده‌اند؛ دلیل این است که آن‌ها احتمالاً حداقل کمی ماجراجوتر از مردان و زنان هموطن خود هستند. حقیقت این است که آن‌ها واقعاً از مرزهای خود خارج شده‌اند.

رابطهٔ ۶-۱۳ داده می‌شود، از نظر ریاضی یک عامل اضافی υ در آن وجود دارد؛ بنابراین توزیع مولکول‌های خارج‌شده از طریق روزنه متناسب است با:

$$\upsilon^3 e^{-m\upsilon^2/2k_BT} \qquad (۷-۱۳)$$

به فاکتور اضافی υ در این عبارت در مقایسه با توزیع ماکسول-بولتزمن معمول در معادلهٔ ۵-۱۰ توجه شود. مولکول‌های یک گاز ماکسولی دارای میانگین انرژی $\frac{1}{2}m\upsilon^2 = \frac{3}{2}k_BT$ بودند، اما مولکول‌های موجود در گازهای خروجی انرژی بالاتری دارند، که در مثال زیر نشان داده می‌شود.



شکل ۷-۳: تابع توزیع اندازهٔ سرعت‌های مولکولی (توزیع ماکسول-بولتزمن) در یک گاز متناسب است با $\upsilon^3 e^{-m\upsilon^2/2k_BT}$ (خط پر) ولی گازی که از روزنه به بیرون برون‌تراوی می‌کند دارای تابع توزیعی است که متناسب است با $\upsilon^3 e^{-m\upsilon^2/2k_BT}$ (خط‌چین).

مثال ۷-۵

میانگین انرژی جنبشی مولکول‌های گازی که از یک روزنهٔ کوچک خارج می شوند چه مقدار است؟

حل:

$$\langle Kinetic\ energy \rangle = \frac{1}{2}m\upsilon^2$$

$$= \frac{\frac{1}{2}m\int_0^\infty \upsilon^2\,\upsilon^3 e^{-m\upsilon^2/2k_BT}d\upsilon}{\int_0^\infty \upsilon^3 e^{-m\upsilon^2/2k_BT}d\upsilon} \qquad (۷-۱۴)$$

$$= \frac{1}{2}m\left(\frac{2k_BT}{m}\right)\frac{\int_0^\infty u^2 e^{-u}du}{\int_0^\infty u\,e^{-u}du}$$

که در آن تعویض $u = mv^2/2k_BT$ انجام شده است. با استفاده از انتگرال استاندارد $\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n!$ (ضمیمه C.۱ را ببینید)، خواهیم داشت:

$$\langle Kinetic\ energy \rangle = 2k_BT \qquad (۱۵-۷)$$

که با یک ضریب $\frac{۴}{۳}$ در مقایسه با میانگین انرژی جنبشی مولکول‌های موجود در گاز بزرگتر است. دلیل آن این است که برون‌تراوی ترجیحاً مولکول‌های با انرژی بالاتر را انتخاب می‌کند.

روزنه باید کوچک باشد. چقدر کوچک؟ قطر روزنه باید بسیار کمتر از مسیر آزاد میانگین λ تعریف شده در بخش ۸-۳ باشد.

مثال ۷-۶

ظرفی را با دیواره‌ای که دارای یک روزنهٔ کوچک به قطر D است، به دو قسمت تقسیم شده و حاوی گاز یکسانی در هر طرف است، در نظر بگیرید. گاز سمت چپ دارای دمای $T_۱$ و فشار $p_۱$ است. گاز سمت راست دارای دمای $T_۲$ و فشار $p_۲$ است.

اگر $D>>\lambda$ $p_۱ = p_۲$

اگر $D<<\lambda$ در شرایط برون‌تراوی هستیم و وقتی که شارهای ملکولی به توازن برسند، سامانه به تعادل می‌رسد، به‌گونه‌ای که:

$$\Phi_۱ = \Phi_۲ \qquad (۱۶-۷)$$

لذا با استفاده از معادلهٔ ۷-۹ می‌توان نوشت:

$$\frac{p_۱}{\sqrt{T_۱}} = \frac{p_۲}{\sqrt{T_۲}} \qquad (۱۷-۷)$$

مثال پایانی یک محاسبهٔ تقریبی آهنگ شار گاز در یک لوله را در فشار پایین ارائه می‌کند.

مثال ۷-۷

آهنگ جریان جرمی گاز درون لوله‌ای به طول L و قطر D و فشار خیلی پایین را بر حسب اختلاف فشار $p_۱ - p_۲$ بین دو انتهای لوله تخمین بزنید.

حل:

این نوع شار به نام **جریان نودسن** معروف است. در فشارهای خیلی پایین، مولکول‌ها اغلب با دیوارهٔ لوله برخوردهای بیشتری می‌کنند تا با خودشان. حال مختصه x را که مسافت را در امتداد لوله اندازه می‌گیرد، تعریف می‌کنیم. شار خالص $\Phi(x)$ مولکول‌های جاری شده به سمت پایین لوله را در مکان

x می‌توان از تفاضل مولکول‌های پخش‌شده در جهت پایین لوله ناشی از برخورد قبلی آن‌ها (تقریباً به فاصله D بالاتر) از مولکول‌های پخش‌شده در لوله در جهت بالا ناشی از برخورد قبلی آن‌ها (تقریباً به فاصله D پایین‌تر) تخمین زد. از این رو:

$$\Phi(x) \approx \frac{1}{4}\langle \upsilon \rangle \left[n(x+D) - n(x-D) \right] \qquad (۱۸-۷)$$

که $n(x)$ چگالی تعداد مولکول‌ها در مکان x است. با استفاده از $p = \frac{1}{3} nm \langle \upsilon^2 \rangle$ (معادلهٔ ۶-۱۵) می‌توان نوشت:

$$\Phi(x) \approx \frac{3}{4m} \frac{\langle \upsilon \rangle}{\langle \upsilon^2 \rangle} \left[p(x+D) - p(x-D) \right] \qquad (۱۹-۷)$$

می‌توانیم بنویسیم:

$$p(x+D) - p(x-D) \approx -2D \frac{dp}{dx} \qquad (۲۰-۷)$$

همچنین باید توجه کرد که در حالت پایدار Φ در طول لوله باید یکسان باشد، به‌گونه‌ای که:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p_2 - p_1}{L} \qquad (۲۱-۷)$$

بنابراین آهنگ شار جرمی $\dot{M} = m\Phi(\pi D^2/4)$ (که $\pi D^2/4$ مساحت سطح مقطع لوله است) با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\dot{M} \approx \frac{3}{8} \frac{\langle \upsilon \rangle}{\langle \upsilon^2 \rangle} \pi D^3 \frac{p_1 - p_2}{L} \qquad (۲۲-۷)$$

با استفاده از روابط ۵-۱۳ و ۵-۱۴ خواهیم داشت:

$$\frac{\langle \upsilon \rangle^2}{\langle \upsilon^2 \rangle} = \frac{8}{3\pi} \qquad (۲۳-۷)$$

از این رو تخمین ما در مورد آهنگ شار نودسن عبارت است از:

$$\dot{M} \approx \frac{D^3}{\langle \upsilon \rangle} \frac{p_1 - p_2}{L} \qquad (۲۴-۷)$$

توجه شود که آهنگ شار متناسب با D^3 است، بنابراین تلمبه‌کردن گاز توسط لوله‌های گشادتر برای دستیابی به فشار کم، بسیار کارآمدتر است.

خلاصهٔ فصل

- شار مولکولی، Φ، تعداد مولکول‌هایی است که به واحد سطح در ثانیه برخورد می‌کنند و با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\Phi = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$$

- این عبارت به‌همراه معادلهٔ گاز ایده‌آل می‌تواند برای استخراج یک عبارت جایگزین برای شار ذرات مورد استفاده قرار گیرد:

$$\Phi = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

- این عبارات همچنین انتشار مولکولی از طریق یک روزنه کوچک را کنترل می کنند.

تمرین‌ها

(۷-۱) در یک محفظه خلأ که برای آزمایش‌های علوم سطح طراحی شده است، فشار گاز باقی‌مانده تا حد امکان پایین نگه داشته می‌شود، به‌گونه‌ای که سطح را بتوان تمیز نگه داشت. پوشش یک سطح توسط یک تک لایه، نیاز به یک خلأ 10^{19} اتم در هر متر مربع دارد. چه فشاری برای نشاندن کمتر از یک لایه در هر ساعت از گاز باقی‌مانده نیاز است؟

(۷-۲) ظرفی حاوی یک گاز تک‌اتمی در دمای T است. با استفاده از توزیع اندازهٔ سرعت‌های ماکسول-بولتزمن، میانگین انرژی جنبشی مولکول‌ها را محاسبه کنید. مولکول‌های گاز از طریق یک روزنهٔ کوچک به درون خلأ جریان می‌یابند. یک جعبه برای مدت کوتاهی باز می‌شود و بعضی از مولکول‌ها را می‌رباید. با صرف‌نظر کردن از ظرفیت گرمایی جعبه، دمای نهایی گاز گیرافتاده در جعبه را محاسبه کنید.

(۷-۳) یک ظرف بسته تا اندازه‌ای از جیوه مایع پر شده است. یک روزنه به مساحت $10^{-7}\,m^2$ متر مربع بالاتر از سطح مایع وجود دارد. ظرف در منطقه‌ای با خلأ بالا در دمای $273\,K$ قرار داده شده است و معلوم شده پس از ۳۰ روز $2{,}4 \times 5^{-10}$ کیلوگرم سبک‌تر می‌شود. فشار بخار جیوه را در $273\,K$ تخمین بزنید (جرم مولکولی نسبی جیوه ۲۰۰٫۵۹ است).

(۷-۴) سرعت میانگین و محتمل‌ترین سرعت را برای مولکولی به جرم m که از محفظه‌ای در دمای T منتشر شده است، محاسبه کنید. کدام‌یک از دو سرعت بزرگتر است؟

(۷-۵) گازی از طریق روزنهٔ کوچکی به مساحت A به داخل خلأ منتشر می‌شود. ذرات پس از عبور از یک حفره دایره‌ای بسیار کوچک به شعاع a، در صفحه‌ای با فاصله d از روزنه اول، جمع‌آوری می‌شوند. نشان دهید که آهنگ خروج ذرات از روزنهٔ دوم برابر است با $\frac{۱}{۴}nA\langle \upsilon \rangle (a^۲/d^۲)$، که n چگالی ذرات و υ انداهٔ سرعت متوسط است. (فرض کنید که هیچ برخوردی پس از خروج گازها از روزنهٔ دوم صورت نمی‌گیرد و همچنین $d >> a$)

(۷-۶) نشان دهید که اگر یک گاز از طریق یک روزنهٔ کوچک به یک کرهٔ تخلیه شده برون‌تراوی کند و ذرات در جایی که برای اولین بار به سطح برخورد می‌کنند به آن بچسبند، پوشش یکنواختی تشکیل خواهند داد.

(۷-۷) یک فضانورد به یک پیاده‌روی فضایی می‌رود و لباس فضایی او تا ۱ جو تحت فشار قرار می‌گیرد. متأسفانه، یک قطعهٔ کوچک از گرد و غبار فضایی لباس او را سوراخ می‌کند و باعث ایجاد یک روزنهٔ کوچک به شعاع ۱ میکرومتر در آن می‌شود. فضانورد چه نیرویی را به دلیل خروج گاز از لباسش احساس می‌کند؟

(۷-۸) نشان دهید که وابستگی زمانی فشار داخل یک اجاق (حجم V) حاوی گاز داغ (جرم مولکولی m ، درجه حرارت T) که دارای روزنه‌ای کوچک به مساحت A است، با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$p(t) = p(۰)e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad (۲۵-۷)$$

با

$$\tau = \frac{V}{A}\sqrt{\frac{۲\pi m}{k_B T}} \qquad (۲۶-۷)$$

فصل ۸
پویش آزاد میانگین و برخوردها

۸–۱ زمان برخورد میانگین

۸–۲ سطح مقطع برخورد

۸–۳ پویش آزاد میانگین

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

در دمای اتاق، سرعت O_2 r.m.s یا N_2 در حدود ۵۰۰ متر بر ثانیه است؛ بنابراین، فرآیندهایی مانند پخش یک گاز در گاز دیگر تقریباً آنی است، مگر این‌که این رخ‌داد برای وقوع برخورد بین مولکول‌ها نباشد. برخوردها اساساً وقایع کوانتومی هستند، اما در یک گاز رقیق، مولکول‌ها بیشتر وقت خود را بین برخوردها می‌گذرانند؛ در نتیجه می‌توانیم آنها را به‌عنوان توپ بیلیارد کلاسیکی در نظر بگیریم و از جزئیاتی که در طی یک برخورد اتفاق می‌افتد، صرف‌نظر کنیم. تمام آن‌چه ما به آن اهمیت می‌دهیم این است که پس از برخورد، سرعت مولکول‌ها اساساً تصادفی[۱] هستند. در این فصل، اثر برخوردها در یک گاز را الگوسازی خواهیم کرد و مفاهیم زمان برخورد میانگین، سطح مقطع برخورد و مسیر آزاد میانگین را توسعه خواهیم داد.

۸–۱ زمان برخورد میانگین

در این بخش، هدف ما محاسبهٔ زمان میانگین بین برخوردهای مولکولی است. اجازه دهید یک مولکول خاص در حال حرکت را در یک گاز از مولکول‌های مشابه دیگر در نظر بگیریم. برای ساده‌تر کردن کار، فرض می‌کنیم که مولکول مورد نظر با سرعت v حرکت می‌کند و سایر مولکول‌های موجود در گاز حرکتی ندارند. روشن است که این یک ساده‌سازی بزرگ است، اما این فرض را بعداً تعدیل

---

۱. به‌نظر می‌رسد که پراکندگی‌های زاویه‌ای بزرگ در فرآیندهای حمل و نقل در بیشتر گازها حاکم هستند (این مطلب در فصل ۹ توضیح داده شده است) و تا حد زیادی مستقل از انرژی و بنابراین از درجه حرارت هستند. این به ما امکان می‌دهد تا از یک مدل کره سخت برای برخوردها استفاده کنیم، یعنی اتم‌های یک گاز را به عنوان توپ‌های بیلیارد در نظر بگیریم.

خواهیم کرد. همچنین به هر مولکول یک سطح مقطع برخورد σ نسبت می‌دهیم که چیزی مانند مساحت سطح مقطع مولکول است. باز هم، این تعریف را در این فصل روشن خواهیم کرد.

در فاصله زمانی dt، مولکول ما حجم $\sigma v dt$ را جارو خواهد کرد. اگر یک مولکول دیگر اتفاقاً در این حجم قرار گیرد، یک برخورد رخ می‌دهد؛ بنابراین با داشتن n مولکول در واحد حجم، احتمال برخورد در زمان dt برابر با $n\sigma v dt$ می‌باشد. حال $P(t)$ را به‌شرح زیر تعریف کنیم:

(۸-۱) احتمال این‌که یک مولکول تا زمان t برخوردی نداشته باشد $= P(t)$

محاسبات اولیه ایجاب می‌کند که:

$$P(t+dt) = P(t) + \frac{dP}{dt}dt \qquad (۸-۲)$$

اما همچنین $P(t+dt)$ احتمالی است که مولکول تا زمان t برخوردی نداشته باشد ضرب در احتمال این‌که در زمان dt بعدی هم برخوردی نداشته باشد، یعنی این‌که:

$$p(t+dt) = p(t)(۱ - n\sigma v dt) \qquad (۸-۳)$$

از این رو با مرتب کردن مجدد:

$$\frac{۱}{P}\frac{dP}{dt} = -n\sigma v \qquad (۸-۴)$$

و بنابراین چون (با استفاده از $P(۰) = ۱$)

$$P(t) = e^{-n\sigma v t} \qquad (۸-۵)$$

احتمال عدم برخورد تا زمان t و سپس داشتن برخورد در فاصله زمانی dt بعدی عبارت است از:

$$e^{-n\sigma v t} n\sigma v dt \qquad (۸-۶)$$

می‌توانیم درست بودن این احتمال را با انتگرال‌گیری زیر بررسی کنیم:

$$\int_{۰}^{\infty} e^{-n\sigma v t} n\sigma v dt = ۱ \qquad (۸-۷)$$

و تأیید این‌که برابر با یک است. در این‌جا، از انتگرال زیر استفاده شده است:

$$\int_{۰}^{\infty} e^{-x} dx = ۰! = ۱ \qquad (۸-۸)$$

(به پیوست C.۱ مراجعه کنید). اکنون در موقعیتی هستیم که **زمان پراکندگی میانگین** τ، را که میانگین زمان سپری‌شده بین برخوردهای یک مولکول معین است محاسبه کنیم. که با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\tau = \int_{۰}^{\infty} t e^{-n\sigma v t} n\sigma v dt =$$

$$= \frac{۱}{n\sigma v}\int_{۰}^{\infty} (n\sigma v t) e^{-n\sigma v t} d(n\sigma v t) \qquad (۸-۹)$$

$$= \frac{۱}{n\sigma v}\int_{۰}^{\infty} x e^{-x} dx$$

با جایگزینی $x = n\sigma\upsilon t$ انتگرال ساده شده است. از این رو درمی‌یابیم:

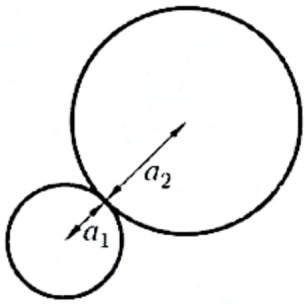
$$\boxed{\tau = \frac{1}{n\sigma\upsilon}} \qquad (۸-۱۰)$$

که از انتگرال زیر استفاده شده است (دوباره، به پیوست C.۱ مراجعه کنید):

$$\int_0^\infty xe^{-x}dx = 1! = 1 \qquad (۸-۱۱)$$

۸-۲ سطح مقطع برخورد

در این بخش فاکتور σ را با جزئیات بیشتری بررسی خواهیم کرد. برای این‌که موضوع تا حد امکان کلی باشد، دو مولکول کروی با شعاع‌های a_1 و a_2 را با **پتانسیل کرهٔ سخت** بین آنها در نظر خواهیم گرفت (شکل ۸-۱ را ببینید).

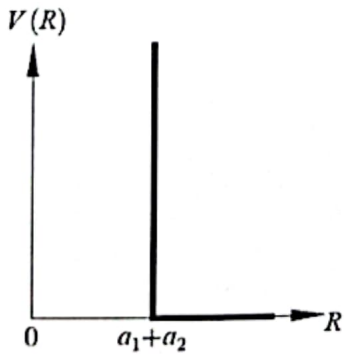


شکل ۸-۱: دو مولکول کروی به شعاع a_1 و a_2 با پتانسیل کرهٔ سخت بین آنها.

این بدان معنی است که یک تابع انرژی پتانسیل $V(R)$ وجود دارد که به فاصلهٔ نسبی مراکز آنها R بستگی دارد و با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$V(R) = \begin{cases} 0 & R > a_1 + a_2 \\ \infty & R \le a_1 + a_2 \end{cases} \qquad (۸-۱۲)$$

و این در شکل ۸-۲ ترسیم شده است.



شکل ۸-۲: پتانسیل کرهٔ سخت $V(R)$.

پارامتر برخورد b بین دو مولکول در حال حرکت، به‌عنوان نزدیک‌ترین فاصلهٔ ممکن در صورتی که مسیرهای مولکول‌ها در اثر برخورد منحرف نشوند، تعریف می‌شود؛ بنابراین برای یک پتانسیل کره سخت اگر پارامتر برخورد $b < a_1 + a_2$ باشد، فقط یک برخورد وجود دارد. روی یکی از این مولکول‌ها متمرکز شوید (مثلاً آن که دارای شعاع a_1 است). این در شکل ۸-۳ نشان داده شده است. حال مولکول‌های نوع دیگر را (با شعاع a_2) که در آن نزدیکی هستند، تصور کنید. یک برخورد فقط در صورتی رخ می‌دهد که مرکز مولکول‌های دیگر درون لوله‌ای به شعاع $a_1 + a_2$ قرار بگیرد (به‌طوری که مولکولی که دارای برچسب A است برخوردی ندارد، در حالی که B و C برخورد می‌کنند)؛ بنابراین می‌توان اولین مولکول را در نظر گرفت که یک لوله فرضی از فضا را با سطح مقطع $\pi(a_1 + a_2)^2$ که «فضای خصوصی» آن تعریف می‌شود، بپیماید. مساحت این لوله، سطح مقطع برخورد σ نام دارد و توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

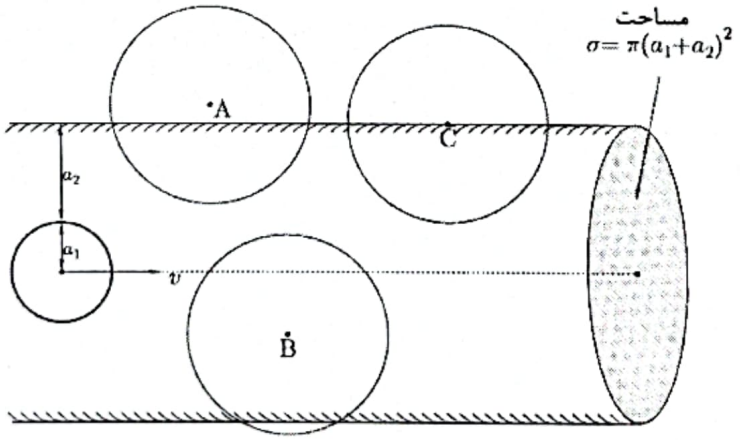
$$\sigma = \pi(a_1 + a_2)^2 \qquad (۱۳-۸)$$

اگر $a_1 = a_2 = a$ باشد، آن‌گاه:

$$\sigma = \pi d^2 \qquad (۱۴-۸)$$

که $d = 2a$ قطر مولکول است.

آیا فرض پتانسیل کرهٔ سخت صحیح است؟ در دمای پایین[1] تقریب خوبی است، اما به‌تدریج با افزایش دما بدتر می‌شود. مولکول‌ها در حقیقت کره‌های سخت نیستند، بلکه اشیائی با کمی حالت له‌شدگی هستند؛ هنگامی که آنها با سرعت بالاتر حرکت می‌کنند و با اندازه‌حرکت بیشتری به هم در می‌آمیزند، به بیش از یک ضربه مستقیم برای برخورد نیاز است. بنابراین با گرم‌شدن گاز، به‌نظر می‌رسد که مولکول‌ها دارای مساحت سطح‌مقطع کوچکتری[2] هستند.



شکل ۸-۳: یک مولکول، یک لولهٔ فرضی از فضا به سطح مقطع $\sigma = \pi(a_1 + a_2)^2$ را می‌پیماید. اگر مرکز مولکول دیگری وارد این لوله شود، یک برخورد رخ خواهد داد.

---

۱. اما نه دمای خیلی پایینی که اثرات کوانتومی مهم شوند.

۲. سطح‌مقطع‌ها در فیزیک هسته‌ای و ذرات می‌تواند بسیار بزرگتر از اندازهٔ جسم باشد و بیانگر این واقعیت است که یک جسم (در این حالت یک ذره) می‌تواند با چیزهایی در فاصله دور از آن‌ها واکنش کند.

۲. معادله ۷-۲۳ حاکی از آن است که $\langle v \rangle / \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = 0.92$، بنابراین خطا کمتر از ۱۰ درصد است.

۸-۳ مسیر آزاد میانگین

با به‌دست آوردن زمان برخورد میانگین، وسوسه‌انگیز است تا مسیر آزاد میانگین را به‌صورت زیر به‌دست آوریم:

$$\lambda = \langle \upsilon \rangle \tau = \frac{\langle \upsilon \rangle}{n\sigma\upsilon} \qquad (۸-۱۵)$$

اما چه چیزی را υ بگیریم؟ حدس اول استفاده از $\langle \upsilon \rangle$ است، اما به‌نظر می‌رسد این حدس کاملاً درستی نباشد. چه اشتباهی پیش آمده است؟

تصویر ما از پراکندگی مولکولی این بوده است که بر یک مولکول به‌عنوان مولکول متحرک متمرکز شویم و بقیه را شبیه اردک‌هایی نشسته، ثابت در فضا که صبورانه در انتظار برخورد باشند، تصور کرده‌ایم. واقعیت کاملاً متفاوت است: تمام مولکول‌ها در اطراف می‌چرخند؛ بنابراین ما باید υ را به‌عنوان میانگین سرعت نسبی، یعنی $\langle \upsilon_r \rangle$، در نظر بگیریم که:

$$\upsilon_r = \upsilon_1 - \upsilon_2 \qquad (۸-۱۶)$$

و υ_1 و υ_2 سرعت‌های دو مولکول هستند که با ۱ و ۲ برچسب زده شده‌اند. حال

$$\upsilon_r^2 = \upsilon_1^2 + \upsilon_2^2 - 2\upsilon_1 \cdot \upsilon_2 \qquad (۸-۱۷)$$

به‌طوری که

$$\langle \upsilon_r^2 \rangle = \langle \upsilon_1^2 \rangle + \langle \upsilon_2^2 \rangle = 2\langle \upsilon^2 \rangle \qquad (۸-۱۸)$$

زیرا $\langle \upsilon_1 \cdot \upsilon_2 \rangle = 0$ (که به این دلیل است که $\langle \cos\theta \rangle = 0$). کمیت مورد نظر ما $\langle \upsilon_r \rangle$ است، اما چیزی که ما داریم عبارتی برای $\langle \upsilon_r^2 \rangle$ است. اگر توزیع احتمال یک توزیع ماکسول-بولتزمن باشد، آن‌گاه خطا در نوشتن $\langle \upsilon_r \rangle \approx \sqrt{\langle \upsilon_r^2 \rangle}$ ناچیز است، بنابراین تا یک تقریب قابل‌قبول می‌توان نوشت

$$\langle \upsilon_r \rangle \approx \sqrt{\langle \upsilon_r^2 \rangle} \approx \sqrt{2}\langle \upsilon \rangle \qquad (۸-۱۹)$$

و از این رو عبارتی برای λ به‌شرح زیر به‌دست می‌آوریم:

$$\boxed{\lambda \approx \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}} \qquad (۸-۲۰)$$

با جانشانی $p = nk_BT$ عبارت قبلی به‌صورت زیر خواهد شد:

$$\lambda \approx \frac{k_BT}{\sqrt{2}p\sigma} \qquad (۸-۲۱)$$

برای افزایش مسیر آزاد میانگین به یک اندازهٔ خاص، نیاز است تا فشار به همان اندازه کاهش یابد.

مثال ۸-۱

مسیر آزاد میانگین برای گاز N_2 را در دما و فشار اتاق محاسبه کنید (برای N_2 ، $d = 0{,}37$ nm).

حل:

سطح مقطع برخورد $\pi d^2 = ۴٫۳\times ۱۰^{-۱۹}$ متر مربع است. داریم $p \approx ۱۰^۵$ Pa و $T \approx ۳۰۰$ K؛ بنابراین چگالی n برابر است با $n = p/k_B T \approx ۱۰^۵/(۱٫۳۸\times ۱۰^{-۲۳}\times ۳۰۰) \approx ۲\times ۱۰^{۲۵}$ m$^{-۳}$ پس λ برابر خواهد شد با $\lambda \approx ۱/(\sqrt{۲}n\sigma) = ۶٫۸\times ۱۰^{-۸}$ m

توجه شود که هر دوی λ و τ با افزایش فشار در دمای ثابت، *کاهش* می‌یابند؛ بنابراین با افزایش فشار بسامد برخوردها افزایش می‌یابد.

خلاصهٔ فصل

- میانگین زمان پراکندگی توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\tau = \frac{۱}{n\sigma\langle v_r\rangle}$$

قطر مولکولی است و d که سطح مقطع برخورد عبارت است از $\sigma = \pi d^2$، $\langle v_r\rangle = \sqrt{۲}\langle v\rangle$.

- مسیر آزاد میانگین عبارت است از:

$$\lambda \approx \frac{۱}{\sqrt{۲}n\sigma}$$

تمرین‌ها

(۸-۱) مسیر آزاد میانگین یک مولکول N_2 در یک محفظهٔ خلأ فوق بالا با فشار $۱۰^{-۱۰}$ mbar چقدر است؟ میانگین زمان برخورد چقدر است؟ محفظه دارای قطر ۰٫۵ متر است. به‌طور متوسط، مولکول‌ها چه تعداد برخورد با دیواره‌های محفظه در مقایسه با برخورد با سایر مولکول‌ها انجام می‌دهند؟ اگر به‌طور ناگهانی فشار به $۱۰^{-۶}$ mbar برسد، این نتایج چه تغییری می‌کنند؟

(۸-۲) (a) نشان دهید که ریشه مربعی مسیر آزاد میانگین با $\sqrt{۲}\lambda$ داده می‌شود که λ مسیر آزاد میانگین است.

(b) محتمل‌ترین طول مسیر آزاد چیست؟

(c) چند درصد از مولکول‌ها مسافتی بیشتر از i) λ ii) ۲λ، iii) ۵λ را طی می‌کنند؟

(۸-۳) نشان دهید که ذراتی که به یک صفحهٔ مرزی برخورد می‌کنند، به‌طور متوسط فاصلهٔ $2\lambda/3$ را عمود بر صفحه، نسبت به آخرین برخوردشان طی کرده‌اند.

(۸-۴) یک ابر پخش‌شده از اتم‌های هیدروژن خنثی در فضا، دارای دمای $50\ K$ است. میانگین زمان پراکندگی (در سال) بین اتم‌های هیدروژن در ابر و مسیر آزاد میانگین (بر حسب واحد نجومی) را تخمین بزنید (یک واحد نجومی فاصلهٔ زمین تا خورشید است؛ برای یک مقدار عددی به پیوست A مراجعه کنید).

III خواص ترابری و پخش گرمایی

در بخش سوم این کتاب، از نتایج خود در خصوص نظریهٔ جنبشی گازها برای استخراج خواص ترابری مختلف گازها استفاده می‌کنیم و سپس آن را برای حل معادلهٔ پخش گرمایی اعمال می‌کنیم. این قسمت به‌شرح زیر بنا شده است:

- در فصل ۹، ما از بینشی که از در نظرگرفتن برخوردهای مولکولی و مسیر آزاد میانگین توسعه یافته بود، برای تعیین *خواص ترابری* مختلف، به‌ویژه *گرانروی*، *رسانش گرمایی* و *پخش* استفاده می‌کنیم. اینها به ترتیب به انتقال اندازه‌حرکت، گرما و ذرات مربوط می‌شوند.
- در فصل ۱۰ *معادلهٔ پخش گرما* را استخراج می‌کنیم که نشان می‌دهد چگونه گرما بین نواحی با دماهای مختلف منتقل می‌شود. این معادله یک معادلهٔ دیفرانسیل است و می‌تواند به وضعیت‌های فیزیکی مختلف اعمال شود، و نشان می‌دهیم که چگونه می‌توان آن را به‌طور خاص برای موارد با تقارن بالا حل کرد.

فصل ۹
خواص ترابری در گازها

۹–۱ گرانروی
۹–۲ رسانش گرمایی
۹–۳ پخش
۹–۴ نظریه‌ها با جزئیات بیشتر
خلاصهٔ فصل
مطالعهٔ بیشتر
تمرین‌ها

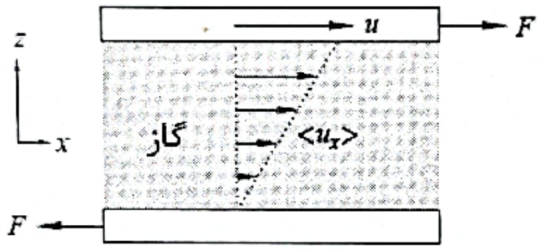
در این فصل توصیف می‌کنیم که چگونه یک گاز می‌تواند اندازه‌حرکت، انرژی یا ذرات را از یک مکان به مکان دیگر منتقل کند. الگویی که ما تاکنون از آن استفاده کرده‌ایم، از یک گاز در حالت تعادل بوده است؛ به‌طوری که هیچ یک از عوامل آن وابسته به زمان نیست. اکنون شرایط *غیرتعادلی* را در نظر می‌گیریم، اما هنوز هم در *حالت پایدار* هستیم، یعنی درحالی که پارامترهای سامانه مستقل از زمان هستند، اما محیط اطراف به زمان وابسته است. پدیده‌هایی که می‌خواهیم بررسی کنیم **خواص ترابری** نامیده می‌شوند و موارد زیر را در نظر خواهیم گرفت:

(۱) **گرانروی:** انتقال *اندازه‌حرکت* است.
(۲) **رسانش گرمایی:** انتقال *گرما* است.
(۳) **پخش:** انتقال *ذرات* است.

۹-۱ گرانروی

گرانروی اندازه‌گیری مقاومت یک مایع در برابر تغییر شکل ایجاد شده توسط تنش برشی است. برای یک جریان مستقیم، موازی و یکنواخت، تنش برشی بین لایه‌ها متناسب[۱] با شیب سرعت در جهت عمود بر لایه‌ها است. ثابت تناسب، که با نماد η داده می‌شود، **ضریب گرانروی**، **گرانروی پویا** یا به‌سادگی **گرانروی**[۲] نامیده می‌شود.

طراحی شکل ۹-۱ را در نظر بگیرید که در آن یک مایع بین دو صفحه به مساحت A که هر کدام در صفحه xy قرار دارد، در بر گرفته می‌شود.



شکل ۹-۱: یک مایع بین دو صفحه به مساحت A که هر کدام در صفحه xy قرار دارند، در بر گرفته می‌شود.

با کشیدن صفحهٔ بالایی، مایع با سرعت u، در حالی که صفحهٔ پایین ثابت نگه داشته شده است، یک تنش برشی $\tau_{xz} = F/A$ به مایع اعمال می‌شود. یک نیروی برشی F اعمال می‌شود. یک شیب سرعت $\frac{d\langle u_x\rangle}{dz}$ برقرار می‌گردد، به‌طوری که نزدیک صفحهٔ پایینی $\langle u_x\rangle = 0$ و نزدیک صفحهٔ بالایی $\langle u_x\rangle = u$ می‌باشد. اگر سیال یک گاز باشد، این حرکت اضافی در جهت x بر حرکت ماکسول-بولتزمن در جهت‌های x و y و z اضافه می‌شود (و از این رو $\langle u_x\rangle$، به جای u_x استفاده می‌شود). آن‌گاه گرانروی η توسط رابطهٔ زیر تعریف می‌شود:

$$\tau_{xz} = \frac{F}{A} = \eta \frac{d\langle u_x\rangle}{dz} \qquad (۹-۱)$$

واحد گرانروی $\mathrm{Pa\,s}(=\mathrm{Nm^{-2}})$ می‌باشد. نیرو، آهنگ تغییر اندازه‌حرکت است و از این رو اندازه-حرکت عرضی از طریق سیال انتقال می‌یابد. علت این است که مولکول‌هایی که در جهت $z+$ جابه‌جا

---

۱. این متناسب بودن توسط اسحاق نیوتن پیشنهاد شده است و برای تعدادی از مایعات و بیشتر گازها صادق است که به این ترتیب **مایعات نیوتنی** نامیده می‌شوند. مایعات غیر نیوتنی دارای گرانروی هستند که تابعی از تنش برشی اعمال شده است.

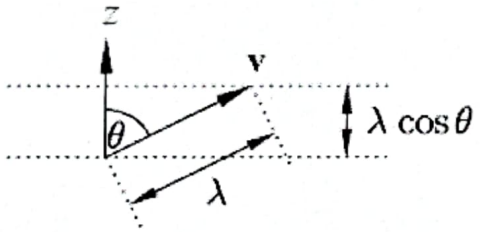
۲. همچنین از **گرانروی سینماتیکی** ν استفاده می‌شود که توسط $\nu = \eta/\rho$ تعریف می‌شود که در آن ρ چگالی است. این مفید است، زیرا فرد اغلب می‌خواهد نیروهای چسبنده را با نیروهای داخلی مقایسه کند. واحد گرانروی سینماتیکی $\mathrm{m^2 s^{-1}}$ است.

می‌شوند، از لایه‌ای حرکت می‌کنند که در آن $\langle u_x \rangle$ کوچکتر است نه از لایه‌ای که در آن $\langle u_x \rangle$ بزرگتر است، و از این رو اندازه‌حرکت خالصی را در جهت x- به آن لایه منتقل می‌کنند. مولکول‌هایی که به موازات z- جابجا می‌شوند، اثر برعکسی دارند. از این رو، تنش برشی τ_{xz} برابر است با اندازه‌حرکت عرضی منتقل شده از هر مترمربع در ثانیه، و از این رو τ_{xz} برابر است با شار اندازه‌حرکت (هرچند توجه داشته باشید که باید یک علامت منفی در آن دخیل باشد، زیرا شار اندازه‌حرکت باید از مناطقی با سرعت عرضی بالا به مناطقی با سرعت عرضی کم باشد، که در جهت مخالف شیب سرعت است)؛ بنابراین، شیب سرعت $\partial\langle u_x \rangle / \partial z$ باعث یک شار اندازه‌حرکت Π_z مطابق رابطهٔ زیر می‌شود:

$$\Pi_z = -\eta \frac{\partial \langle u_x \rangle}{\partial z} \qquad (۹-۲)$$

گرانروی را می‌توان با استفاده از نظریهٔ جنبشی به شرح زیر محاسبه کرد:

اول به یاد بیاورید که قبلاً در معادلهٔ ۶-۱۳ نشان دادیم که تعداد مولکول‌هایی که به واحد سطح در هر ثانیه برخورد می‌کنند برابر است با $\upsilon \cos\theta\, n f(\upsilon) d\upsilon \frac{1}{2} \sin\theta\, d\theta$. مولکول‌هایی که تحت زاویه θ نسبت به محور z حرکت می‌کنند، را در نظر بگیرید (شکل ۹-۲ را ببینید).



شکل ۹-۲: سرعت مولکولی υ برای مولکول‌هایی که با زاویه θ نسبت به محور z حرکت می‌کنند. این مولکول‌ها از آخرین برخوردشان به طور متوسط مسافت λ را طی کرده‌اند، بنابراین از آخرین برخوردشان تاکنون مسافت $\lambda cos\theta$ را موازی با محور z طی کرده‌اند.

مولکول‌هایی که از یک صفحه با z ثابت می‌گذرند به‌طور میانگین مسافت λ را بعد از آخرین برخوردشان طی می‌کنند و بنابراین مسافت $\lambda\cos\theta$ را موازی محور z نسبت به آخرین برخوردشان طی خواهند نمود. طی این مسافت یک افزایش متوسط $\langle u_x \rangle$ برابر با $(\partial\langle u_x \rangle / \partial z)\lambda\cos\theta$ وجود دارد، لذا این حرکتِ به سمت بالای مولکول‌ها یک افزایش اندازه‌حرکت در جهت x را به‌دنبال خواهد داشت که با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$-m\left(\frac{\partial \langle u_x \rangle}{\partial z}\right)\lambda\cos\theta \qquad (۹-۳)$$

از این رو اندازه‌حرکت کلّی منتقل‌شده از واحد سطح عمود بر z بر حسب واحدهای زمان، شار اندازه‌حرکت Π_z است که با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$\Pi_z = \int_0^{\infty}\int_0^{\pi} \upsilon\cos\theta\, n\, f(\upsilon)\, d\upsilon \frac{1}{2}\sin\theta\, d\theta \cdot m\left(-\frac{\partial\langle u_x\rangle}{\partial z}\right)\lambda\cos\theta$$

$$= \frac{1}{2} nm\lambda \int_0^{\infty} \upsilon\, f(\upsilon)\, d\upsilon \left(-\frac{\partial\langle u_x\rangle}{\partial z}\right)\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta \qquad (۴-۹)$$

$$= -\frac{1}{3} nm\lambda\langle\upsilon\rangle\left(\frac{\partial\langle u_x\rangle}{\partial z}\right)$$

بنابراین گرانروی برابر است با:

$$\boxed{\eta = \frac{1}{3} nm\lambda\langle\upsilon\rangle} \qquad (۵-۹)$$

معادلهٔ ۹-۵ نتایج مهمّی را به‌دنبال دارد:

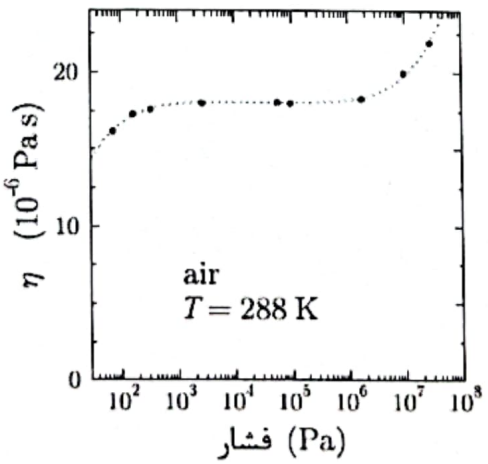
- مستقل از فشار بودن η

چون $\lambda \approx 1/(\sqrt{2}n\sigma) \propto n^{-1}$، گرانروی مستقل از n است و بنابراین (در دمای ثابت) مستقل از فشار نیز می‌باشد. در نگاه اوّل این یک نتیجهٔ عجیب به‌نظر می‌رسد: همین‌طور که فشار و به عبارتی n را افزایش می‌دهید، بایستی در انتقال اندازه‌حرکت عملکرد بهتری داشته باشید، چون مولکول‌های بیشتری برای انجام این عمل در اختیار دارید. در هر حال، مسیر آزاد میانگین متناظراً کاهش می‌یابد، به‌گونه‌ای که هر مولکول در انتقال اندازه‌حرکت تأثیر کمتری خواهد داشت، به‌گونه‌ای که مؤثر بودن تعداد بیشتری از آنها را دقیقاً از بین می‌برد.

این نتیجه به‌طور چشمگیری در محدودهٔ وسیعی از فشارها صادق است (شکل ۹-۳ را ببینید) اگرچه در فشارهای خیلی کم و خیلی زیاد کاریی ندارد.

- $\eta \propto T^{-1/2}$

چون η مستقل از n است، وابستگی به دما تنها ناشی از $\langle\upsilon\rangle \propto T^{-1/2}$ است؛ در نتیجه $\eta \propto T^{-1/2}$. بنابراین باید توجه شود که گرانروی گازها با T افزایش می‌یابد و این افزایش، نسبت به بیشتر مایعات که وقتی آنها را گرم کنید روان‌تر (یعنی چسبندگی کم‌تر) می‌شوند، متفاوت است.

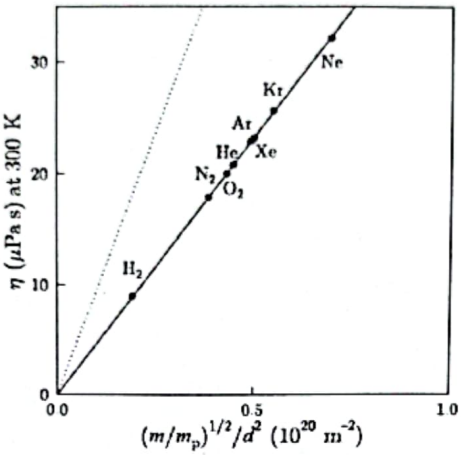


شکل ۹-۳: گرانروی ظاهری هوا به‌عنوان تابعی از فشار در ۲۸۸ K. معلوم شد که گرانروی در محدودهٔ وسیعی از فشار ثابت است.

با جایگزینی $\sigma = \pi d^2$ و $\langle \upsilon \rangle = (8k_B T / \pi m)^{1/2}$ در رابطهٔ $\lambda \approx (\sqrt{2} n\sigma)^{-1}$ عبارت مفیدتری (و به همین سبب کمتر قابل حفظ) برای گرانروی نتیجه خواهد شد.

$$\eta = \frac{2}{3\pi d^2}\left(\frac{mk_B T}{\pi}\right)^{1/2} \qquad (۶-۹)$$

- معادلهٔ ۹-۶ پیش‌بینی می‌کند که در دمای ثابت گرانروی متناسب با $\sqrt{m}/d^2$ است و این کاملاً صادق است؛ همان‌گونه که در شکل ۹-۴ نشان داده شده است.

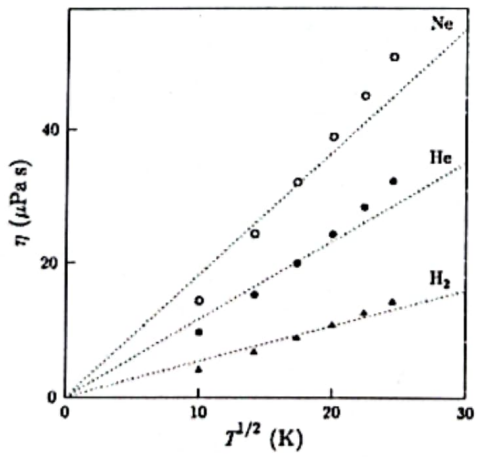


شکل ۹-۴: وابستگی گرانروی گازهای مختلف به $\sqrt{m}/d^2$. خط نقطه‌چین پیش‌بینی معادلهٔ ۹-۶ است.

- تقریب‌های مختلف تمایل به این رویکرد دارند و شرط اعتبار آنها این است که:

$$L >> \lambda >> \mathrm{d} \qquad (۷-۹)$$

که L اندازهٔ ظرف حاوی گاز و d قطر مولکولی است. به $\lambda << d$ نیاز داریم (فشار نه خیلی بالا) به‌طوری که بتوانیم از برخوردهای شامل بیش از دو ذره صرف‌نظر کنیم. به $\lambda << L$ نیاز داریم (فشار نه خیلی بالا) به‌طوری که مولکول‌ها عمدتاً با همدیگر برخورد داشته باشند نه با دیواره‌های ظرف. اگر λ هم‌مرتبه یا بزرگتر از L باشد، بیشتر برخوردهای یک مولکول با دیواره‌های ظرف خواهد بود. شکل ۹-۳ به‌راستی نشان می‌دهد که مستقل از فشار بودن گرانروی در حالی که فشار خیلی بالا یا پایین است از بین می‌رود.



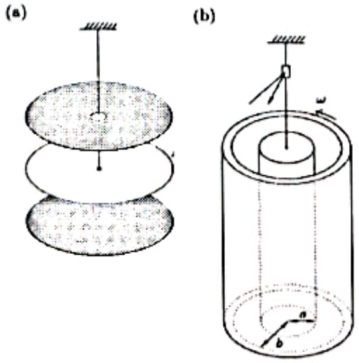
شکل ۹-۵: بستگی به دمای گرانروی گازهای مختلف. تطابق با $T^{-1/2}$ پیش‌بینی شده در تقریب اول رضایت‌بخش است، ولی در جزئیات خیلی خوب نیست.

- عامل $\frac{۱}{۳}$ در معادلهٔ ۹-۵ کاملاً درست نیست، به‌طوری که معادلهٔ ۹-۶ منجر به خطوط نقطه‌چین در شکل ۹-۴ می‌شود. برای به‌دست آوردن عامل عددی درست، این حقیقت را باید در نظر گرفت که توزیع سرعت در لایه‌های مختلف (به علت تنش برشی اعمال شده) متفاوت است و نیاز است تا روی توزیع طول مسیرها میانگین‌گیری کرد. این کار در بخش ۹-۴ انجام خواهد شد و منجر به یک پیش‌بینی می‌شود که با خط پر در شکل ۹-۴ داده می‌شود.
- بستگی به دمای اندازه‌گیری شدهٔ گرانروی گازهای مختلف، به‌طور گسترده‌ای با پیش‌بینی ما که $\eta \propto \sqrt{T}$ است در توافق می‌باشد، همان‌گونه که در شکل ۹-۴ نشان داده شده است، البته توافق واقعاً کامل نیست. دلیل آن این است که سطح مقطع برخورد، $\sigma = \pi d^2$ در واقع وابسته به دماست. در دماهای بالا مولکول‌ها سریع‌تر حرکت می‌کنند و از این رو مجبورمی‌شوند مستقیماً با هم برخورد کنند تا یک برخورد با اندازه‌حرکت تصادفی مناسبی داشته باشند. ما تا کنون فرض کرده‌ایم که مولکول‌ها به‌عنوان کره‌های سخت کامل عمل می‌کنند و هر برخورد، حرکت مولکولی را کاملاً تصادفی می‌کند، اما این دقیقاً درست نیست. این بدان معنی است که قطر مولکولی مؤثر با افزایش دما در حال کاهش است، بنابراین گرانروی بیش از مقدار مورد انتظار $\sqrt{T}$ افزایش می‌یابد. این موضوع در داده‌های ارائه شده در شکل ۹-۵ مشهود است.
- گرانروی را می‌توان با میرایی نوسانات پیچشی در دستگاه نشان داده شده در کادر، اندازه‌گیری کرد

اندازه‌گیری گرانروی

ماکسول با مشاهدهٔ میزان میرایی نوسانات یک صفحهٔ دایره‌ای که به یک فیبر پیچشی آویزان شده بود، روشی برای اندازه‌گیری گرانروی یک گاز ارائه داد. این صفحه بین دو صفحهٔ افقی ثابت قرار می‌گیرد و موازی با آن‌ها در گاز نوسان می‌کند. طرح دستگاه در شکل ۹-۶(a) نشان داده شده است که صفحه‌های افقی ثابت سایه‌دار هستند و صفحهٔ نوسان‌کننده به رنگ سفید است. میرایی نوسانات پیچشی ناشی از میرایی چسبناک به‌دلیل گاز حبس‌شده در هر طرف صفحهٔ نوسان‌کننده بین صفحه‌های ثابت است. صفحه‌های ثابت درون یک محفظه خلأ نصب شده‌اند که در آن می‌توان ترکیب و فشار گاز مورد سنجش را تغییر داد.

یک روش بسیار دقیق روش سیلندر چرخان است که در آن گاز بین دو استوانهٔ هم‌محور عمودی حبس می‌شود و در شکل ۹-۶(b) نشان داده شده است.



شکل ۹-۶ اندازه‌گیری گرانروی با a) روش ماکسول و b) روش استوانه چرخان.

استوانهٔ بیرونی (شعاع داخلی a) توسط یک موتور با سرعت زاویه‌ای ثابت ω_0 چرخانده می‌شود، درحالی که استوانه داخلی (شعاع بیرونی b) توسط یک فیبر پیچشی از یک پایهٔ ثابت معلق می‌شود. گشتاور G اعمال شده به استوانهٔ بیرونی توسط گاز به استوانهٔ داخلی و در نتیجه گشتاور به فیبر پیچشی منتقل می‌شود. شیب سرعت $u(r)$ به سرعت زاویه‌ای $\omega(r)$ توسط رابطهٔ $u(r) = r\omega(r)$ مربوط می‌شود، و انتظار داریم که ω از صفر در $r = a$ تا ω_0 در $r = b$ تغییر کند. بدین ترتیب شیب سرعت عبارت است از:

$$\frac{du}{dr} = \omega + r\frac{d\omega}{dr} \qquad (۸-۹)$$

اما جملهٔ اول در اینجا متناظر با شیب سرعت ناشی از چرخش صلب است و در تنش برشی چسبنده که برابر با $\eta r\frac{d\omega}{dr}$ است نقش ندارد. نیروی F بر روی یک عنصر استوانه‌ای از گاز (به طول l) برابر است با این تنش چسبناک ضرب‌در مساحت استوانه $2\pi rl$ یعنی:

$$F = 2\pi rl\eta \times r\frac{d\omega}{dr} \qquad (۹-۹)$$

و بنابراین گشتاور $G = rF$ وارد شده به این عنصر استوانه‌ای برابر است با:

$$G = 2\pi r^3 l\eta\frac{d\omega}{dr} \qquad (۱۰-۹)$$

در حالت پایدار، تغییری در گشتاور چسبناک از استوانهٔ داخلی ایجاد به استوانهٔ داخلی وارد نمی‌شود (اگر وارد می‌شد، شتاب زاویه‌ای در جایی القا می‌شد و سامانه تغییر می‌کرد)؛ بنابراین این گشتاور به استوانهٔ معلق منتقل می‌شود. از این رو با مرتب کردن و انتگرال‌گیری خواهیم داشت:

$$G\int_a^b \frac{dr}{r^2} = 2\pi l\eta\int_0^{\omega_0} d\omega = 2\pi l\eta\omega_0 \qquad (۱۱-۹)$$

که

$$\eta = \frac{G}{4\pi\omega l}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}\right) \qquad (۱۲-۹)$$

گشتاور G به انحراف زاویه‌ای φ استوانهٔ داخلی توسط $G = \alpha\phi$ مربوط می‌شود. انحراف زاویه‌ای را می‌توان با استفاده از یک پرتوی نوری که از یک آینه کوچک متصل به فیبر پیچشی منعکس شده است، اندازه‌گیری کرد. ضریب α به عنوان **ثابت پیچش** شناخته می‌شود. این را می‌توان با اندازه‌گیری تناوب T نوسانات پیچشی یک جسم با گشتاور اینرسی I آویزان شده از سیم به‌دست آورد، که عبارت است از:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{I}{\alpha}} \qquad (۱۳-۹)$$

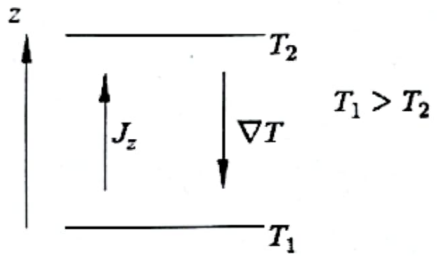
آگاهی از I و T، α را می‌دهد که می‌تواند به همراه ϕ اندازه‌گیری شده برای به‌دست آوردن G و از این رو η مورد استفاده قرار گیرد.

ما گرما را "انرژی انتقالی"[۱] تعریف کرده‌ایم. گرما میزان انتقال انرژی را در پاسخ به یک شیب دما کمّی می‌کند. مقدار گرمائی که در طول شیب دما جریان می‌یابد، به رسانش گرمایی ماده‌ای که اکنون تعریف می‌کنیم، بستگی دارد.

رسانش گرمایی در یک بعد را می‌توان با استفاده از نمودار نشان داده شده در شکل ۹-۷ توصیف کرد. گرما از گرم به سرد جریان می‌یابد و بر این اساس، برخلاف شیب دما جریان می‌یابد. جریان گرما را می‌توان با یک بردار شار گرمای J توصیف کرد، که جهت آن در امتداد جهت جریان گرما قرار دارد و بزرگی آن برابر با انرژی گرمایی است که از واحد سطح در ثانیه در جریان می‌باشد (بر حسب $\mathrm{Wm^{-2}} = \mathrm{Js^{-1}m^{-2}}$ اندازه‌گیری می‌شود). شار گرمای J_z در جهت z توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$J_z = -\kappa\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right) \qquad (۱۴-۹)$$

علامت منفی است، به این علت که گرما در جهت " کاهش دما" جریان می‌یابد. ثابت κ **رسانش گرمایی**[۲] گاز نامیده می‌شود.



شکل ۹-۷: گرما در جهت مخالف با شیب دما جریان می‌یابد.

به‌طور کلی، در سه بعد می‌توانیم بنویسیم که شار گرمای J با استفاده از رابطهٔ زیر، به دما وابسته است:

$$J = -\kappa\nabla T \qquad (۱۵-۹)$$

مولکول‌های موجود در یک گاز چگونه گرما را حمل می‌کنند؟ مولکول‌های گازی دارای انرژی هستند و همان‌گونه که در معادلهٔ ۵-۱۷ دریافتیم، میانگین انرژی جنبشی انتقالی آنها $(\frac{۱}{۲}m\upsilon^۲) = \frac{۳}{۲}k_BT$ به دما بستگی دارد؛ بنابراین برای افزایش دمای گاز به اندازهٔ ۱ K، می‌بایست میانگین انرژی جنبشی را به میزان $\frac{۳}{۲}k_BT$ در هر مولکول افزایش داد. ظرفیت گرمایی[۳] C گاز، گرمای لازم برای افزایش دمای گاز تا ۱ K است. از این رو ظرفیت گرمایی C_{molecule} یک مولکول

---

۱. فصل ۲ را ببینید.

۲. رسانش گرمایی دارای واحد $\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$ است.

۳. بخش ۲-۲ را ببینید.

گاز برابر با $\frac{۳}{۲}k_B T$ است، اگرچه بعداً خواهیم دید که اگر مولکول بتواند انرژی را در اشکال دیگری غیر از انرژی جنبشی انتقالی[۱] ذخیره کند، می‌تواند بزرگتر از این مقدار هم باشد.

استخراج رابطهٔ رسانش گرمایی یک گاز بسیار شبیه رابطهٔ گرانروی است. مولکول‌هایی را که در امتداد محور z حرکت می‌کنند، در نظر بگیرید. مولکول‌هایی که از یک صفحهٔ z ثابت می‌گذرند به‌طور میانگین مسافت λ را بعد از آخرین برخوردشان طی می‌کنند؛ بنابراین مسافت $\lambda\cos\theta$ را موازی محور z نسبت به آخرین برخوردشان طی خواهند نمود. بر این اساس، یک افت انرژی گرمایی را به همراه می‌آورند که با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$C_{molecule} \times \Delta T = C_{molecule} \frac{\partial T}{\partial z} \lambda \cos\theta \qquad (۱۶-۹)$$

که $C_{molecule}$ ظرفیت گرمایی یک تک مولکول است. از این رو کل انرژی گرمایی منتقل شده از واحد سطح در واحد زمان، یعنی شار گرما توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\begin{aligned} J_z &= \int_0^\infty d\upsilon \int_0^\pi \left(-C_{molecule} \frac{\partial T}{\partial z} \lambda \cos\theta \right) \upsilon \cos\theta \, n f(\upsilon) \frac{۱}{۲} \sin\theta d\theta \\ &= -\frac{۱}{۲} n C_{molecule} \lambda \int_0^\infty \upsilon f(\upsilon) d\upsilon \frac{\partial T}{\partial z} \int_0^\pi \cos^۲\theta \sin\theta d\theta \qquad (۱۷-۹) \\ &= -\frac{۱}{۳} n C_{molecule} \lambda \langle \upsilon \rangle \frac{\partial T}{\partial z} \end{aligned}$$

از این رو، رسانش گرمایی κ توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\boxed{\kappa = \frac{۱}{۳} C_V \lambda \langle \upsilon \rangle} \qquad (۱۸-۹)$$

که $C_V = nC_{molecule}$ ظرفیت گرمایی در واحد حجم است (اگرچه در اینجا زیرنویس V به تغییر دما در حجم ثابت اشاره می‌کند). معادلهٔ ۹-۱۸ پیامدهای مهمی دارد.

- κ *مستقل از فشار*

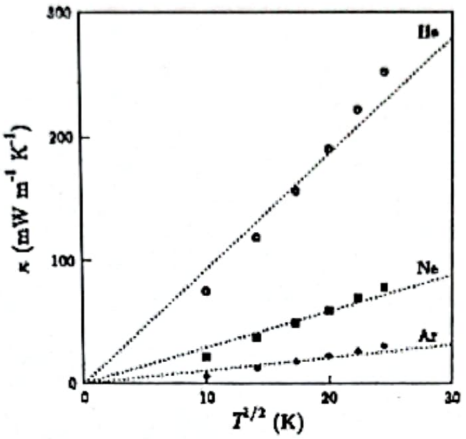
استدلال همان است که برای η بود. چون $\lambda \approx ۱/(\sqrt{۲}n\sigma) \propto n^{-۱}$ ، κ مستقل از فشار است و از این رو (در دمای ثابت) مستقل از فشار است.

- $\kappa \propto T^{۱/۲}$

---

۱. اگر مولکول‌های گاز چند اتمی باشند، اشکال دیگر، شامل انرژی جنبشی چرخشی یا انرژی ارتعاشی است.

استدلال در اینجا نیز همان است که برای η بود. چون κ مستقل از n است، وابستگی به دما تنها ناشی از $\langle \upsilon \rangle \propto T^{1/2}$ است، از این رو $\kappa \propto T^{1/2}$. این واقعاً برای تعداد زیادی از گازها کاملاً صادق است (شکل ۹-۸ را ببینید).

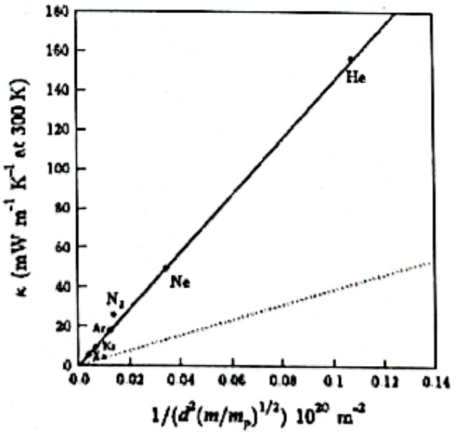


شکل ۹-۸: رسانش گرمایی گازهای مختلف به عنوان تابعی از دما. تطابق با $T^{-1/2}$ پیش‌بینی شده در تقریب اول رضایت‌بخش است، ولی در جزئیات خیلی خوب نیست.

- همانند گرانروی، با جایگزینی $\sigma = \pi d^2$ و $\langle \upsilon \rangle = (8k_BT/\pi m)^{1/2}$ در رابطهٔ $\lambda \approx (\sqrt{2}n\sigma)^{-1}$ عبارت مفیدتری (اما کمتر قابل حفظ) برای رسانش گرمایی نتیجه خواهد شد.

$$\kappa = \frac{2}{3\pi d^2} C_{molecule} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \qquad (۹-۱۹)$$

- $L >> \lambda >> d$ دوباره شرط لازم برای صادق بودن بحث ماست.
- معادلهٔ ۹-۱۹ پیش‌بینی می‌کند که رسانش گرمایی در دمای ثابت متناسب با $1/\sqrt{m}d^2$ خواهد بود. همان‌گونه که در شکل ۹-۹ نشان داده شده است، این تناسب کاملاً صادق است.



شکل ۹-۹: وابستگی رسانش گرمایی گازهای مختلف به $1/\sqrt{m}d^2$. خط نقطه‌چین پیش‌بینی معادلهٔ ۹-۱۹ است. خط پُر، پیش‌بینی معادلهٔ ۹-۴۶ است که برای گازهای نجیب تک‌اتمی بسیار مناسب است، اما برای N_2 دو اتمی کمتر مناسب است.

- رسانش گرمایی را می‌توان با روش‌های مختلفی اندازه‌گیری کرد، کادر زیر را ببینید.

شباهت η و κ پیشنهاد می‌دهد که:

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{C_{molecule}}{m} \qquad (۹-۲۰)$$

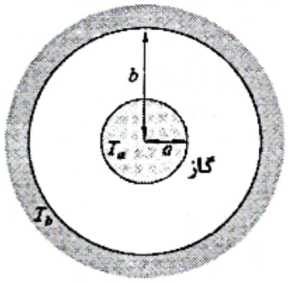
نسبت $C_{molecule} / m$ ظرفیت گرمایی ویژه[۱] C_V است (زیرنویس V دلالت بر اندازه‌گیری در حجم ثابت دارد)، بنابراین معادل آن:

$$\kappa = c_V \eta \qquad (۹-۲۱)$$

با این حال، هیچ یک از این روابط کاملاً صادق نیست. مولکول‌های سریع‌تر اغلب بیشتر از مولکول‌های آهسته‌تر از یک صفحهٔ فرضی عبور می‌کنند. این مولکول‌ها انرژی جنبشی بیشتری دارند؛ بنابراین گرمای بیشتری حمل می‌کنند. با این حال، آنها لزوماً میانگین اندازه‌حرکت بیشتری را در جهت x حمل نمی‌کنند. در بخش ۹-۴ به این نقطه باز خواهیم گشت.

اندازه‌گیری رسانش گرمایی

رسانش گرمایی κ را می‌توان با استفاده از روش سیم داغ اندازه‌گیری کرد. گاز فضای بین دو استوانه هم‌محور (شعاع استوانه داخلی a، شعاع استوانه بیرونی b) را همان‌گونه که در شکل ۹-۱۰ نشان داده شده است، پر می‌کند.



شکل ۹-۱۰: روش سیم داغ برای اندازه‌گیری رسانش گرمایی.

استوانهٔ بیرونی به یک حمام دمای ثابت با دمای T_b وصل می‌شود، درحالی که گرما در استوانه داخلی (سیم داغ) با آهنگ Q در واحد طول استوانه تولید می‌شود (اندازه‌گیری شده در واحد $\mathrm{Wm^{-1}}$). دمای استوانه داخلی تا T_a بالا می‌رود. آهنگ Q توسط رابطهٔ زیر به شار گرمایی شعاعی J_r مربوط می‌شود.

۱. بخش ۲-۲ را ببینید.

$$Q = 2\pi r J_r \qquad (۹-۲۲)$$

خود J_r همان‌گونه که در رابطهٔ ۹-۱۴ آمد، توسط رابطهٔ $-\kappa \partial T / \partial r$ داده می‌شود. از این رو:

$$Q = -2\pi r \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \qquad (۹-۲۳)$$

با مرتب‌کردن و انتگرال‌گیری خواهیم داشت:

$$Q \int_a^b \frac{dr}{r} = -2\pi\kappa \int_{T_a}^{T_b} dT \qquad (۹-۲۴)$$

در نتیجه:

$$\kappa = \frac{Q}{2\pi} \frac{\ln b/a}{T_a - T_b} \qquad (۹-۲۵)$$

از آنجا که $\dot{Q}$ (انرژی لازم برای گرم‌کردن استوانه داخلی) شناخته شده است و T_a و T_b قابل اندازه‌گیری هستند، می‌توان مقدار κ به‌دست آورد.

کاربرد مهم این تکنیک در **سنجش‌گر پیرانی** است که معمولاً در سامانه‌های خلاء برای اندازه گیری فشار استفاده می‌شود. سیم حسگر به صورت الکتریکی گرم می‌گردد و فشار گاز با اندازه‌گیری جریان مورد نیاز برای نگه‌داشتن سیم در دمای ثابت تعیین می‌شود. (مقاومت سیم وابسته به دماست؛ بنابراین دما با اندازه‌گیری مقاومت سیم محاسبه می‌شود)؛ بر این اساس سنجش‌گر پیرانی به این واقعیت متکی است که در فشار کم، رسانش گرمایی تابعی از فشار است (چون شرط $L << \lambda$ ، که L یک اندازه خطی در سنجش‌گر است، برآورده نمی‌شود). در حقیقت، یک سنجش‌گر معمولی پیرانی برای اندازه‌گیری فشارهای بالاتر از ۱ mbar کار نخواهد کرد، زیرا در بالاتر از این فشارها، رسانش گرمایی گازها دیگر با فشار تغییر نمی‌کند. رسانش گرمایی هر گاز متفاوت است؛ بنابراین برای هر گاز مورد اندازه‌گیری، سنجش‌گر باید کالیبره شود.

۹-۳ پخش

یک توزیع مولکول‌های مشابه را در نظر بگیرید که برخی از آنها برچسب خورده‌اند (مثلاً رادیواکتیو بودن). فرض کنید $n^*(z)$ مولکول دارای برچسب در واحد حجم وجود داشته باشد، اما توجه داشته باشید که n^* مجاز است تابعی از مختصات z باشد. شار Φ_z مولکول‌های برچسب‌زده موازی با جهت z (اندازه‌گیری شده بر حسب $m^{-2}s^{-1}$) عبارت است از[۱]:

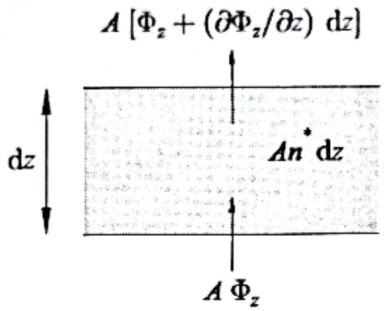
$$\Phi_z = -D \left(\frac{\partial n^*}{\partial z} \right) \qquad (۹-۲۶)$$

---

۱. در سه بعد، این معادله به‌صورت $\Phi = -D\nabla n^*$ نوشته می‌شود.

که D **ضریب خود پخشی**[1] است.

حال یک حجم نازک از گاز با ضخامت dz و مساحت A را در نظر بگیرید، همان‌گونه که در شکل ۹-۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۹-۱۱: شار درون یک حجم نازک از گاز با ضخامت dz و مساحت A.

شار ورودی به حجم نازک برابر است با:

$$A\Phi_z \qquad (۹-۲۷)$$

و شار خروجی از حجم نازک برابر است با:

$$A(\Phi_z + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} dz) \qquad (۹-۲۸)$$

تفاوت این دو شار باید با تغییرات وابسته به زمان در تعداد ذرات برچسب خورده در داخل منطقه متعادل شود. از این رو:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n^* A dz) = -A\frac{\partial \Phi_z}{\partial z} dz \qquad (۹-۲۹)$$

به‌گونه‌ای که:

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = -\frac{\partial \Phi_z}{\partial z} \qquad (۹-۳۰)$$

و بنابراین:

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n^*}{\partial z^2} \qquad (۹-۳۱)$$

این **معادلهٔ پخش** است. یک استخراج معادلهٔ پخش در سه بعد در کادر زیر نشان داده شده است[2].

---

۱. ما از عبارت خودپخشی استفاده می‌کنیم، چون مولکول‌های پخش شده (جدای از برچسب خوردن) با مولکول‌هایی که در آن‌ها انتشار می‌یابند، یکسان هستند. در زیر ما پخش مولکول‌ها را در مولکول‌های غیرمشابه در نظر خواهیم گرفت.

۲. همچنین پیوست C.۱۲ را ببینید.

استخراج سه بعدی معادلهٔ پخش

تعداد کل ذرات برچسب خورده که از سطح بسته S خارج می‌شوند، توسط انتگرال زیر داده می‌شود:

$$\int_S \Phi \cdot dS \qquad (۳۲-۹)$$

و این باید با آهنگ کاهش ذرات برچسب خورده در درون حجم V که توسط S احاطه شده است، متعادل شود، یعنی:

$$\int_S \Phi \cdot dS = -\frac{\partial}{\partial t}\int_V n^* dV \qquad (۳۳-۹)$$

قضیهٔ واگرایی ایجاب می‌کند:

$$\int_S \Phi \cdot dS = \int_V \nabla \cdot \Phi \, dV \qquad (۳۴-۹)$$

و چون:

$$\nabla \cdot \Phi = -\frac{\partial n^*}{\partial t} \qquad (۳۵-۹)$$

با جانشینی $\Phi = -D\nabla n^*$ معادلهٔ پخش نتیجه می‌دهد، که عبارت است از:

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = D\nabla^2 n^* \qquad (۳۶-۹)$$

استخراج D بر اساس نظریهٔ جنبشی به شرح زیر است. مولکول‌های برچسب خوردهٔ مازاد که بر واحد سطح در ثانیه ضربه می‌زنند، عبارتند از:

$$\Phi_z = \int_0^\infty \upsilon \cos\theta f(\upsilon) d\upsilon \frac{1}{2}\sin\theta\left(-\frac{\partial n^*}{\partial z}\lambda\cos\theta\right) = -\frac{1}{3}\lambda\langle\upsilon\rangle\frac{\partial n^*}{\partial z} \qquad (۳۷-۹)$$

و لذا

$$\boxed{D = \frac{1}{3}\lambda\langle\upsilon\rangle} \qquad (۳۸-۹)$$

این معادله پیامدهای مهم دارد:

- $D \propto P^{-1}$

در این مورد، عاملی از n وجود ندارد، اما $\lambda \propto 1/n$ و از این رو $D \propto n^{-1}$ است و در دمای ثابت $D \propto p^{-1}$ (از نظر تجربی این رابطه به خوبی صادق است، شکل ۹-۱۲ را ببینید).

- $D \propto T^{3/2}$

از آنجا که $p = nk_BT$ و $\upsilon \propto T^{1/2}$، در فشار ثابت خواهیم داشت $D \propto T^{3/2}$.

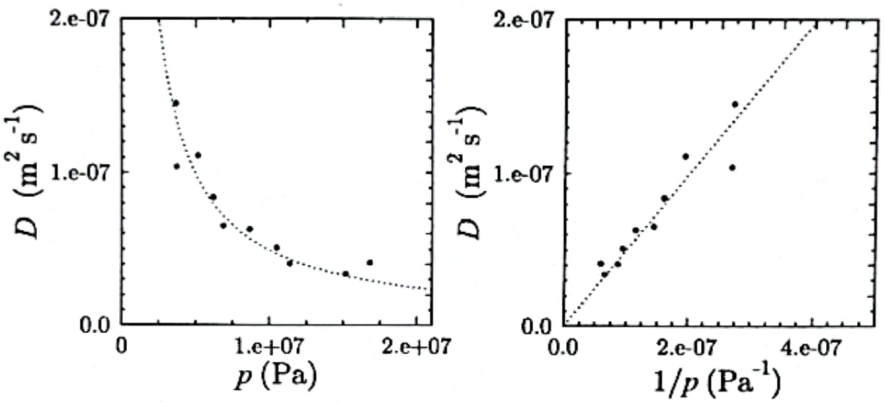
- $D\rho = \eta$

تنها تفاوت بین فرمول D و η است عامل $\rho = nm$ است و از این رو:

$$D\rho = \eta \qquad (۳۹-۹)$$

- $D \propto m^{-1/2} d^{-2}$ که همان وابستگی رسانش گرمایی را دارد.
- فرمول کمتر به یاد ماندنی برای D مانند گذشته با جایگزینی برای υ و λ حاصل می‌شود

$$D = \frac{2}{3\pi n d^2}\left(\frac{k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} \qquad (۴۰-۹)$$



شکل ۹-۱۲: پخش به‌عنوان تابعی از فشار.

این بخش در مورد خودپخشی بوده است، که اتم‌ها یا مولکول‌های نشان‌دار در بین اتم‌های غیر نشان‌دار، یا اتم‌ها و مولکول‌های یکسان، پخش می‌شوند. از نظر تجربی، اندازه‌گیری انتشار اتم‌ها یا مولکول‌های از یک نوع (آنها را نوع ۱، جرم m_1، قطر d_1 بنامید) در بین اتم ها یا مولکول‌های نوع دیگر (آنها را نوع ۲، جرم m_2 ، قطر d_2 بنامید) آسان‌تر است. در این جا از ثابت پخش D_{12} استفاده شده است که با رابطهٔ ۹-۴۰ که d با $(d_1 + d_2)/2$ و m با $2m_1m_2/(m_1 + m_2)$ جایگزین شده است، به‌گونه‌ای که:

$$D_{12} = \frac{2}{3\pi n(\frac{1}{2}[d_1 + d_2])^2}\left(\frac{k_B T(m_1 + m_2)}{2\pi m_1 m_2}\right)^{1/2} \qquad (۴۱-۹)$$

۹-۴ نظریهٔ دقیق‌تر

روشی که در بیان خواص ترابری که در این فصل تاکنون ارائه شده است، این ویژگی را دارد که به فرد اجازه می‌دهد تا وابستگی‌های اساسی را مستقیماً به‌دست بیاورد، و بینش خوبی راجع به آن‌چه اتفاق می‌افتد را ارائه می‌دهد. با این حال، برخی از جزئیات پیش بینی‌ها با آزمایش کاملاً

مطابقت ندارند و هدف از این بخش، ارائهٔ نقد این رویکرد و دیدن چگونگی بهبود اوضاع است. این بخش دربردارندهٔ مطالب پیشرفته‌تری نسبت به آن‌چه در بقیهٔ این فصل ارائه شده است، می‌باشد و برای نخستین بار که این فصل خوانده می‌شود، می‌توان از آن صرف‌نظر کرد.

یک اثر که ما درنظر نگرفته‌ایم، پایدار ماندن سرعت پس از برخورد است. فرض ما این بوده است که به‌دنبال هر برخورد، سرعت مولکول کاملاً تصادفی می‌شود و هیچ ارتباطی باسرعت قبل از برخورد ندارد. به هرحال، اگرچه این ساده‌ترین تقریبی است که به نظر می‌رسد، اما صحیح نیست. پس از بیشتر برخوردها، یک مولکول بعضی مؤلفه‌های سرعتش را در جهت حرکت اولیه‌اش حفظ می‌کند. علاوه براین، روش ما به‌طور ضمنی یک توزیع ماکسولی را برای سرعت‌های مولکولی فرض کرده است و این‌که مؤلفه‌های مختلف v با یکدیگر غیرمرتبط هستند، به‌طوری که می‌توان آنها را متغیرهای تصادفی مستقل در نظر گرفت. با این حال، این مؤلفه‌ها در واقع تا حدودی با یکدیگر در ارتباط هستند و بنابراین متغیرهای تصادفی مستقل نیستند.

تأثیر دیگری که در فشار کم اهمیت پیدا می‌کند، وجود مرزهاست؛ جزئیات برخورد مولکول‌ها با دیواره‌های یک ظرف می‌تواند بسیار مهم باشد؛ با کاهش فشار، چنین برخوردهایی از اهمیت بیشتری برخوردار می‌شوند، به‌گونه‌ای که مسیر آزاد میانگین افزایش می‌یابد.

نکتهٔ دیگر، مبادلهٔ بین انرژی درونی یک مولکول و درجه آزادی انتقالی آن است. همان‌گونه که در فصل‌های بعدی خواهیم دید، ظرفیت گرمایی یک مولکول شامل جملاتی است که نه تنها ناشی از حرکت انتقالی آن $(C_{molecule} = \frac{۳}{۲}k_B)$، بلکه ناشی از درجهٔ آزادی چرخشی و ارتعاشی آن نیز می‌باشد. برخوردها می‌توانند منجر به فرآیندهایی بشوند که انرژی یک مولکول بین درجات آزادی مختلف آن مجدداً توزیع شود؛ بنابراین اگر ظرفیت گرمای مولی C_V را بتوان به‌عنوان جمع دو جمله $C_V = C_V' + C_V''$ نوشت، که C_V' ناشی از درجات آزادی انتقالی و C_V'' ناشی از دیگر درجات آزادی باشد، آن‌گاه نتیجه گرفته می‌شود که معادلهٔ ۹-۲۱ باید اصلاح شود تا نتیجه زیر حاصل گردد:

$$\kappa = \left(\frac{۵}{۲}C_V' + C_V''\right)\eta \qquad (۴۲\text{-}۹)$$

عامل ۵/۲ نشان دهنده همبستگی‌هایی است که بین اندازه‌حرکت، انرژی و حرکت انتقالی وجود دارد. پرانرژی‌ترین مولکول‌ها، سریع‌ترین‌ها هستند و به همین دلیل دارای مسیر آزاد میانگین طولانی‌تری هستند. این منجر به **فرمول یوکن** می‌شود که بیان می‌کند

$$\kappa = \frac{۱}{۴}(۹\gamma - ۵)\eta C_V \qquad (۴۳\text{-}۹)$$

برای یک گاز تک‌اتمی ایده‌آل $\gamma = ۵/۳$ و از این رو:

$$\kappa = \frac{۵}{۲}\eta C_V \qquad (۴۴\text{-}۹)$$

که جایگزین معادلهٔ ۹-۲۱ است.

روش دقیق‌تر اثرات ذکر شده در این بخش توسط چاپمن و انسکوگ (در قرن بیستم) انجام شده است؛ روش‌های استفاده شده فراتر از محدودهٔ این نوشتار است، اما ما نتایج را خلاصه می‌کنیم.

- گرانروی، که در رابطهٔ ۹-۶ به‌صورت $\eta = \frac{۲}{۳\pi d^۲}(\frac{mk_BT}{\pi})^{۱/۲}$ نوشته شده است، باید با رابطهٔ زیر جایگزین شود:

$$\eta = \frac{۵}{۱۶}\frac{۱}{d^۲}(\frac{mk_BT}{\pi})^{۱/۲} \qquad (۴۵-۹)$$

یعنی $\frac{۲}{۳\pi}$ باید با $\frac{۵}{۱۶}$ جایگزین شود.

- فرمول اصلاح شده برای κ (که در معادلهٔ ۹-۱۹ ارزیابی کرده بودیم)

می‌تواند از این رابطه برای η و با استفاده از فرمول یوکن، معادلهٔ ۹-۴۳ به شکل زیر به‌دست آید:

$$\kappa = \frac{۲۵}{۳۲d^۲}C_{molecule}\left(\frac{k_BT}{\pi m}\right)^{۱/۲} \qquad (۴۶-۹)$$

یعنی $\frac{۲}{۳\pi}$ باید با $\frac{۲۵}{۳۲}$ جایگزین شود.

- رابطهٔ D، که در معادلهٔ ۹-۴۰ ظاهر می‌شود، باید با رابطهٔ زیر جایگزین شود

$$D = \frac{۳}{۸}\frac{۱}{nd^۲}\left(\frac{k_BT}{\pi m}\right)^{۱/۲} \qquad (۴۷-۹)$$

یعنی $\frac{۲}{۳\pi}$ باید با $\frac{۳}{۸}$ جایگزین شود. به همین ترتیب معادلهٔ ۹-۴۱ باید با رابطهٔ زیر جایگزین گردد:

$$D_{۱۲} = \frac{۳}{۸n(\frac{۱}{۲}[d_۱ + d_۲])^۲}(\frac{k_BT(m_۱ + m_۲)}{۲\pi m_۱m_۲})^{۱/۲} \qquad (۴۸-۹)$$

این موضوع همچنین نتیجه‌گیری‌های دیگر، مانند معادلهٔ ۹-۳۹ را تغییر می‌دهد، که به صورت زیر خواهد شد:

$$D\rho = \frac{\frac{۳}{۸}\eta}{\frac{۵}{۱۶}} = \frac{۶\eta}{۵} \qquad (۴۹-۹)$$

خلاصهٔ فصل

- ویسکوزیته، η، تعریف شده توسط $\Pi_z = -\eta \partial \langle u_x \rangle / \partial z$ برابر است با (تقریباً):

$$\eta = \frac{1}{3} nm\lambda \langle \upsilon \rangle$$

- رسانش گرمایی، κ، تعریف شده توسط $J_z = -\kappa\, \partial T / \partial z$ برابر است با (تقریباً):

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v \lambda \langle \upsilon \rangle$$

- پخش، D، تعریف شده توسط $\Phi_z = -D \partial n^* / \partial z$ برابر است با (تقریباً)

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle \upsilon \rangle$$

- این روابط فرض می‌کنند که:

$$L >> \lambda >> d$$

نتایج نظریهٔ دقیق‌تر خلاصه شده‌اند (که فقط برای تغییر ضرایب عددی در ابتدای هر معادله به‌کار می‌روند).

- وابستگی‌های فشار، دما، جرم مولکولی و قطر مولکول پیش‌بینی شده عبارتند از:

η	κ	D
$\propto p^0$	$\propto p^0$	$\propto p^{-1}$
$\propto T^{1/2}$	$\propto T^{1/2}$	$\propto T^{3/2}$
$\propto m^{1/2} d^{-2}$	$\propto m^{-1/2} d^{-2}$	$\propto m^{-1/2} d^{-2}$

(در این جدول، $\propto p^0$ به معنی مستقل از فشار است.)

مطالعهٔ بیشتر

کتاب چاپمن و کاولینگ[1] (۱۹۷۰) رساله کلاسیکی توصیف رفتار پیشرفته‌تر خواص ترابری در گازها می‌باشد.

تمرین‌ها

(۹-۱) آیا هوا از آب چسبناک‌تر است؟ با استفاده از داده‌های زیر گرانروی پویا η و گرانروی سینماتیک $\nu = \eta / \rho$ را مقایسه کنید:

	$\rho\ (kgm^{-3})$	η (Pas)
هوا	۱٫۳	$۱۷٫۴\times۱۰^{-۶}$
آب	۱۰۰۰	$۱٫۰\times۱۰^{-۳}$

(۹-۲) در فشارهای معمولی عبارتی برای رسانش گرمایی به‌دست آورید. رسانش گرمایی آرگون (وزن اتمی ۴۰) در شرایط متعارفی $۱٫۶\times۱۰^{-۶}\ Wm^{-1}K^{-1}$ است. از این روش برای محاسبهٔ مسیر آزاد میانگین در آرگون در شرایط متعارفی استفاده کنید. مسیر آزاد میانگین را بر حسب شعاع اتمی مؤثر برای برخوردها بیان کنید و مقدار این شعاع را پیدا کنید. آرگون جامد دارای یک ساختار مکعبی تنگ‌پکیده است که در آن، اگر اتم‌ها به عنوان کره‌های سخت در نظر گرفته شوند، ۰٫۷۴ از حجم ساختار پر است. چگالی آرگون جامد $۱٫۶\times۱۰^{۳}\ kgm^{-3}$ است. شعاع اتمی مؤثر حاصل از این اطلاعات را با شعاع برخورد موثر خود مقایسه کنید. در مورد نتیجهٔ خود توضیح دهید.

(۹-۳) ضریب گرانروی را تعیین کنید. از نظریهٔ جنبشی استفاده کنید تا نشان دهید که ضریب گرانروی گاز با تقریب‌های مناسب با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\eta = K\rho\langle c\rangle\lambda$$

که ρ چگالی گاز است، λ مسیر آزاد میانگین مولکول‌های گاز است، $\langle c\rangle$ میانگین سرعت آنهاست و K عددی است که به تقریب شما بستگی دارد.

در سال ۱۶۶۰ بویل آونگی را درون یک محفظه قرار داد که به یک پمپ متصل شده بود و توانست هوا را از آن خارج کند. او از این دریافت متعجب شد که وقتی پمپ روشن می‌شود هیچ تغییر قابل ملاحظه‌ای در آهنگ میرایی نوسانات آونگ مشاهده نشد. مشاهدات وی را با توجه به فرمول فوق توضیح دهید.

1. Chapman and Cowling

مرتبهٔ بزرگیِ حد پایین‌ترِ فشاری را که بویل به‌دست آورد، تخمین بزنید. از فرض‌های مستدل در مورد دستگاهی که بویل ممکن است استفاده کرده باشد، استفاده کنید. [گرانروی هوا در فشار اتمسفر و در دمای ۲۹۳ K، برابر با μNsm^{-2} ۱۸٫۲ است].

توضیح دهید که چرا میرایی تقریباً مستقل از فشار است؛ با توجه به این حقیقت که با کاهش فشار مولکول‌های کمتری با آونگ برخورد می‌کنند.

(۹-۴) دو صفحهٔ تخت، هر یک به شعاع ۵ سانتی‌متر، به طور هم‌محور و به فاصلهٔ ۱ میلی‌متر به سطوح مجاورشان نصب شده‌اند. آنها در محفظه‌ای حاوی گاز Ar در شرایط متعارفی قرار دارند. (گرانروی $۲٫۱ \times ۵^{-۱۰} Nsm^{-۲}$) و می‌توانند حول محور مشترک خود بچرخند. یکی از آنها با سرعت زاویه‌ای $۱۰ \text{ rad s}^{-۱}$ می‌چرخد. گشتاوری را که لازم است به صفحهٔ دیگر اعمال شود تا بی‌حرکت بماند پیدا کنید.

(۹-۵) نتایج زیر از اندازه‌گیری گرانروی، η، گاز آرگون ($Ar^{۴۰}$) در طیف وسیعی از فشارها، در دو دما حاصل شده است:

در ۵۰۰ K $\quad \eta \approx ۳٫۵ \times ۱۰^{-۵} \quad kg\, m^{-۱} s^{-۱}$

در ۲۰۰۰ K $\quad \eta \approx ۳۸ \times ۱۰^{-۵} \quad kg\, m^{-۱} s^{-۱}$

مشخص شده که گرانروی تقریباً مستقل از فشار است. بحث کنید که به چه میزان این داده‌ها با (الف) نظریهٔ جنبشی ساده، و (ب) قطر اتم آرگون (۰٫۳۴ نانومتر) که از چگالی آرگون جامد در دماهای پایین به‌دست آمده، سازگار هستند.

(۹-۶) در بخش ۱۱-۳، نسبت C_p به C_V را با عدد γ تعریف خواهیم کرد. همچنین نشان خواهیم داد که $C_p + C_V = R$؛ ظرفیت‌های گرمایی در اینجا مولی می‌باشند. نشان دهید که این تعاریف منجر به رابطهٔ زیر می‌شود:

$$C_V = \frac{R}{(\gamma - ۱)} \qquad (۵۰\text{-}۹)$$

با روابط $C_V = C_V' + C_V^*$ و $\kappa = \left(\frac{۵}{۲} C_V' + C_V^*\right)\eta$ شروع کنید و نشان دهید که اگر $C_V' / R = \frac{۳}{۲}$ باشد، آن‌گاه

$$\kappa = \frac{۱}{۴}(۹\gamma - ۵)\eta C_V \qquad (۵۱\text{-}۹)$$

که فرمول یوکن است. مقدار γ را برای هر یک از گازهای تک‌اتمی زیر که در دمای اتاق اندازه‌گیری شده‌اند را به‌دست آورید.

نوع گاز	$\kappa/(\eta C_v)$
He	۲٫۴۵
Ne	۲٫۵۲
Ar	۲٫۴۸
Kr	۲٫۵۴
Xe	۲٫۵۸

مشخص کنید چه مقدار از ظرفیت گرمایی مولکول‌های این گازها وابسته به درجهٔ آزادی انتقالی است (نکته: به کلمهٔ "تک اتمی" توجه شود).

فصل ۱۰
معادلهٔ پخش گرمایی

۱۰–۱ استخراج معادلهٔ پخش گرمایی

۱۰–۲ معادلهٔ یک بعدی پخش گرمایی

۱۰–۳ حالت پایدار

۱۰–۴ معادلهٔ پخش گرمایی برای یک کره

۱۰–۵ قانون سرد شدن نیوتن

۱۰–۶ عدد پرانتل

۱۰–۷ منابع گرما

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

در فصل قبل، دیدیم که چگونه می‌توان رسانش گرمایی گاز را با استفاده از نظریهٔ جنبشی محاسبه کرد. در این فصل، ما به حل مشکلات مربوط به رسانش گرمایی ماده با استفاده از تکنیکی می‌پردازیم که توسط ریاضی‌دانان در اواخر قرن هجدهم و اوایل قرن نوزدهم توسعه یافته است. معادلهٔ کلیدی، پخش گرمایی را توصیف می‌کند، یعنی چگونگی "پخش" گرما از یک مکان به مکان دیگر، و بیشتر این فصل[1] به روش‌های حل این معادله می‌پردازد.

۱۰–۱ استخراج معادلهٔ پخش گرما

به‌یاد بیاورید که شار گرمای J توسط معادلهٔ ۹-۱۵ داده می‌شود:

$$J = -\kappa \nabla T \qquad (۱-۱۰)$$

این معادله از لحاظ ریاضی بسیار شبیه به معادلهٔ شار ذرات Φ در معادلهٔ ۹-۲۶ است که در سه بعد،

$$\Phi = -D \nabla n \qquad (۲-۱۰)$$

---

۱. در این بخش فرض شده خواننده با حل معادلات دیفرانسیل آشنایی دارد (به‌عنوان مثال باس (۱۹۸۳)، رایلی و همکاران (۲۰۰۶)). برای نخستین بار که این بخش خوانده می‌شود می‌توان از آن صرف‌نظر کرد.

که در آن D ثابت پخش است و همچنین شبیه شارش جریان الکتریکی است که توسط چگالی جریان J_e به‌صورت زیر تعریف شده:

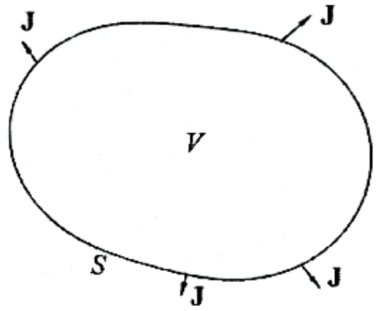
$$J_e = \sigma E = -\sigma \nabla \phi \qquad (۳-۱۰)$$

که σ رسانش الکتریکی است، E میدان الکتریکی است و ϕ در اینجا پتانسیل الکتریکی است. به دلیل همین شباهت ریاضی، معادله‌ای که مشابه معادلهٔ پخش (معادلهٔ ۹-۳۶) است در هر مورد صادق است. ما در این بخش معادلهٔ پخش گرمایی را به‌دست می‌آوریم.

در واقع در تمام این پدیده‌ها، این واقعیت را باید در نظر گرفت که نمی‌توانید انرژی، یا ذرات، یا بار را از بین ببرید (ما در اینجا فقط مورد گرمایی را بررسی خواهیم کرد). جریان کل گرما که از سطح بسته S خارج می‌شود (شکل ۱۰-۱) توسط انتگرال زیر داده می‌شود:

$$\int_S J \cdot dS \qquad (۴-۱۰)$$

و کمیتی است که ابعاد توان را دارد.



شکل ۱۰-۱: یک سطح بسته S یک حجم V را محصور می‌کند. جریان کل گرمای خروجی از S توسط $\int_S J \cdot dS$ داده می‌شود.

بنابراین برابر است با آهنگی که ماده داخل سطح، انرژی از دست می‌دهد. این می‌تواند به‌عنوان آهنگ تغییر انرژی گرمایی کل[۱] در داخل حجم V که توسط سطح بسته S احاطه شده است، بیان شود. انرژی گرمایی را می‌توان به‌عنوان انتگرال حجمی $\int_V CTdV$ نوشت که در اینجا C ظرفیت گرمایی در واحد حجم (اندازه‌گیری شده بر حسب $JK^{-1}m^{-3}$) و برابر با ρc است، که ρ چگالی و c ظرفیت گرمایی در واحد جرم است (ظرفیت گرمایی ویژه، بخش ۲-۲ را ببینید). از این رو:

$$\int_S J \cdot dS = -\frac{\partial}{\partial t}\int_V CT\, dV \qquad (۵-۱۰)$$

قضیهٔ واگرایی ایجاب می‌کند که:

$$\int_S J \cdot dS = \int_V \nabla \cdot J\, dV \qquad (۶-۱۰)$$

---

۱. ما نگران این‌که "صفر" انرژی گرمایی چیست، نبودیم ؛ همچنین یک ثابت مستقل از زمان، در عبارت انرژی گرمایی کل می‌توانست وجود داشته باشد، اما از آنجا که قصد مشتق‌گرفتن از این عبارت نسبت به زمان را داریم تا آهنگ تغییر انرژی گرمایی را به‌دست آوریم، اهمیتی ندارد.

و از این رو:

$$\nabla \cdot J = -C\frac{\partial T}{\partial t} \qquad (۷-۱۰)$$

با جایگزینی در معادلهٔ ۱۰-۱ معادلهٔ پخش گرمایی به‌دست می‌آید که عبارت است از:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D\nabla^{۲}T \qquad (۸-۱۰)$$

که در آن $D = \kappa / C$ **پخش ویژهٔ گرمایی** است. از آنجا که κ دارای واحد $\mathrm{Wm^{-۱}K^{-۱}}$ و $C = \rho c$ دارای واحد $\mathrm{JK^{-۱}m^{-۳}}$ است، D دارای واحد $\mathrm{m^{۲}s^{-۱}}$ می‌باشد.

۱۰-۲ معادلهٔ پخش گرمایی یک بعدی

در یک بعد، این معادله به‌صورت زیر می‌شود:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D\frac{\partial^{۲}T}{\partial x^{۲}} \qquad (۹-۱۰)$$

و با استفاده از روش‌های معمولی قابل حل است.

مثال ۱۰-۱

حل معادلهٔ پخش گرمایی یک بعدی

معادلهٔ پخش گرمایی یک بعدی کمی شبیه به معادلهٔ موج به‌نظر می‌رسد؛ بنابراین، یک روش برای حل معادلهٔ ۱۰-۹ جستجو برای حل‌های موج-مانند به‌صورت زیر است:

$$T(x,t) \propto \exp(i(kx - \omega t)) \qquad (۱۰-۱۰)$$

که $k = ۲\pi\lambda$ بردار موج است. $\omega = ۲\pi f$ بسامد زاویه‌ای است، λ طول‌موج و f بسامد است. با جایگزینی این رابطه در معادلهٔ ۱۰-۹ نتیجه:

$$-i\omega = -Dk^{۲} \qquad (۱۱-۱۰)$$

خواهد شد و بنابراین:

$$k^{۲} = \frac{i\omega}{D^{۲}} \qquad (۱۲-۱۰)$$

به‌گونه‌ای که:

$$k = \pm(۱+i)\sqrt{\frac{\omega}{۲D}} \qquad (۱۳-۱۰)$$

بخش مکانی موج، که مانند $\exp(ikx)$ به‌نظر می‌رسد، می‌تواند به‌صورت زیر هم باشد:

$$\exp\left((i-۱)\sqrt{\frac{\omega}{۲D}}x\right) \qquad (۱۴-۱۰)$$

که در شرایطی که $x \to -\infty$ به‌شدت افزایش می‌یابد. یا:

$$\exp\left((-i+1)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}x\right) \qquad (۱۰-۱۵)$$

که در شرایطی که $x \to \infty$ به‌شدت افزایش می‌یابد. اجازه دهید اکنون مشکلی را حل کنیم که در آن شرایط مرزی در $x = 0$ اعمال شود و جواب آن در منطقهٔ $x > 0$ مورد نظر باشد. جواب‌هایی که وقتی $x \to \infty$، افزایش بیابند، مورد نظر نیستند و جواب نوع اول را انتخاب می‌کنیم (یعنی معادلهٔ ۱۰-۱۴). از این رو جواب کلی ما برای $x \geq 0$ می‌تواند به‌صورت زیر نوشته شود:

$$T(x,t) = \sum_{\omega} A(\omega)\exp(-i\omega t)\exp\left((i-1)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}x\right) \qquad (۱۰-۱۶)$$

که بر روی تمام بسامدهای ممکن جمع بسته‌ایم. برای این‌که دریابیم کدام بسامد مورد نیاز است، مجبوریم در مورد شرایط مرزی که می‌خواهیم برای آن، مسأله را حل کنیم، دقیق باشیم.

فرض کنیم که می‌خواهیم مسألهٔ یک بعدی انتشار امواج دمایی سینوسی به داخل زمین را حل کنیم. امواج می‌توانند به‌دلیل تناوب روز و شب (برای موجی با دورهٔ ۱ روز)، یا زمستان و تابستان (برای موجی با دورهٔ ۱ سال) ایجاد شوند. شرط مرزی می‌تواند به‌صورت زیر نوشته شود:

$$T(0,t) = T_0 + \Delta T\cos\Omega t \qquad (۱۰-۱۷)$$

این شرط مرزی می‌تواند به‌صورت زیر بازنویسی شود:

$$T(0,t) = T_0 + \frac{\Delta T}{2}e^{i\Omega t} + \frac{\Delta T}{2}e^{-i\Omega t} \qquad (۱۰-۱۸)$$

به هر حال، در $x = 0$، جواب کلی (معادلهٔ ۱۰-۱۶) رابطهٔ زیر خواهد شد:

$$T(0,t) = \sum_{\omega} A(\omega)\exp(-i\omega t) \qquad (۱۰-۱۹)$$

مقایسهٔ معادلات ۱۰-۱۸ و ۱۰-۱۹ نشان می‌دهد که تنها مقادیر غیر صفر $A(\omega)$ عبارتند از:

$$A(0) = T_0, \qquad A(-\Omega) = \frac{\Delta T}{2} \qquad \text{و} \qquad A(\omega) = \frac{\Delta T}{2} \qquad (۱۰-۲۰)$$

از این رو جواب مسألهٔ ما برای $x \geq 0$ عبارت است از

$$T(x,t) = T_0 + \frac{\Delta T}{2}e^{-x/\delta}\cos(\Omega t - \frac{x}{\delta}) \qquad (۱۰-۲۱)$$

که

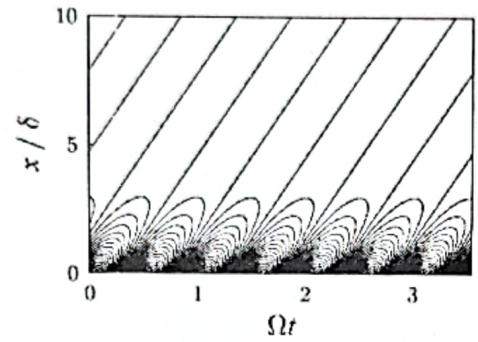
$$\delta = \sqrt{\frac{2D}{\Omega}} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\Omega C}} \qquad (۱۰-۲۲)$$

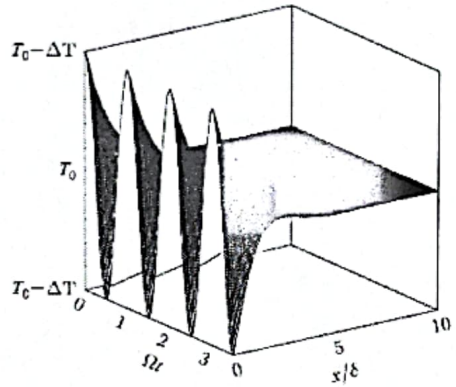
به‌عنوان **عمق پوستی** شناخته شده است. جواب معادلهٔ ۱۰-۲۱ در شکل ۱۰-۲ ترسیم شده است. [توجه شود که استفاده از عبارت عمق پوستی، تشابه بین این اثر و عمق پوستی را هنگامی که امواج الکترومغناطیسی به سطح یک فلز تابیده می‌شوند، به‌یاد می‌آورد؛ به‌عنوان مثال به گریفیتس[1] (۲۰۰۳) مراجعه کنید].

1. Griffiths

ما به ویژگی‌های مهم زیر این راه‌حل توجه می‌کنیم:

- T به صورت نمایی $e^{-x/\delta}$ افت می‌کند.
- یک اختلاف فاز x/δ رادیان در نوسانات وجود دارد.
- $\delta \propto \Omega^{-1/2}$ به‌طوری که نوسانات سریع‌تر، سریع‌تر افت می‌کنند.





شکل ۱۰-۲: یک ترسیم سه بعدی و یک ترسیم مسطح از معادلهٔ ۱۰-۲۱، نشان می‌دهد که دما به‌صورت $e^{-x/\delta}$ کاهش می‌یابد. طرح سه بعدی نشان می‌دهد که با افزایش x یک اختلاف فاز در نوسانات وجود دارد.

۱۰-۳ حالت پایدار

اگر سامانه به حالت پایداری رسیده باشد، خواص آن وابسته به زمان نیست. این شامل دما هم می‌شود، به‌طوری که:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \qquad (۱۰-۲۳)$$

از این رو، در چنین حالتی، معادلهٔ پخش گرمایی به شکل زیر خلاصه می‌شود:

$$\nabla^2 T = 0 \qquad (۱۰-۲۴)$$

که معادلهٔ لاپلاس است.

۱۰-۴ معادلهٔ پخش گرمایی برای یک کره

بیشتر اوقات، مسائل انتقال گرما تقارن کروی دارند (مثل سرد شدن زمین یا خورشید). در این بخش نشان خواهیم داد که مسألهٔ (نه یک نگاه گذرا) معادلهٔ پخش گرما را می‌توان در سامانه‌ای با تقارن کروی نیز حل کرد.

در مختصات قطبی کروی، $\nabla^2 T$ به‌طور عام با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial T}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} \qquad (۱۰-۲۵)$$

به‌طوری که اگر T تابعی از θ یا ϕ نباشد، می‌توانیم بنویسیم:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r}\right) \qquad (۱۰-۲۶)$$

و از این رو، معادلهٔ پخش شکل زیر را به خود می‌گیرد:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{C}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r}\right) \qquad (۱۰-۲۷)$$

مثال ۱۰-۲

معادلهٔ پخش گرما برای کره‌ای در حالت پایدار

در حالت پایدار $\partial T/\partial t = 0$ و از این رو نیاز است تا معادلهٔ زیر حل گردد:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r}\right) = 0 \qquad (۱۰-۲۸)$$

حال اگر T مستقل از r باشد، آن‌گاه $\partial T/\partial r = 0$ و این یک جواب خواهد بود؛ علاوه بر این، اگر $r^2(\partial T/\partial r)$ مستقل از r باشد، این باعث تولید جواب دیگری می‌شود. اکنون ثابت $= r^2(\partial T/\partial r)$ دلالت بر این دارد که $T \propto r^{-1}$. از این رو یک جواب کلی عبارت است از:

$$T = A + \frac{B}{r} \qquad (۱۰-۲۹)$$

که A و B مقادیر ثابتی هستند. این امر نباید ما را متعجب کند چون اگر قدری الکترومغناطیس بدانیم، هنگامی که معادلهٔ لاپلاس را در مختصات کروی با فرض تقارن کروی حل می‌کنیم، جواب پتانسیل الکتریکی در این حالت یک ثابت دلخواه به اضافه یک پتانسیل کولونی است که متناسب با $1/r$ می‌باشد.

یک مشکل عملی که اغلب نیاز است تا حل شود، پختن یک قطعه گوشت است. در ابتدا گوشت در یک دمای سرد (دمای آشپزخانه یا یخچال) است و سپس درون یک اجاق گرم قرار می‌گیرد. مهارت در پختن، رساندن گرما به درون گوشت است. چه‌مدت طول می‌کشد؟ مثال بعدی نحوهٔ محاسبه این زمان را مثلاً (و نه مصنوعی) برای یک مرغ کروی نشان می‌دهد!

مثال ۱۰-۳

مرغ کروی

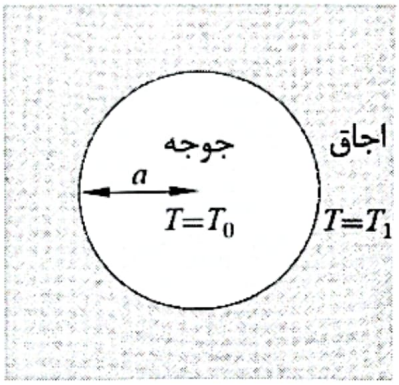
یک مرغ کروی[1] با شعاع a با دمای اولیه T_0 در دمای T_1 اجاق گاز در زمان $t = 0$ قرار می‌گیرد (شکل ۱۰-۳ را ببینید). شرایط مرزی عبارتند از این‌که اجاق گاز در دمای T_1 باشد به‌گونه‌ای که:

$$T(a,t) = T_1 \qquad (۳۰-۱۰)$$

و مرغ در ابتدا در دمای T_0 است به همین ترتیب:

$$T(a,0) = T_0 \qquad (۳۱-۱۰)$$

می‌خواهیم دما را به‌عنوان تابعی از زمان در مرکز مرغ یعنی $T(0,t)$ به‌دست آوریم.



شکل ۱۰-۳: وضعیت اولیهٔ یک مرغ کروی به شعاع a در دمای اولیهٔ T_0 که درون اجاقی با دمای T_1 در زمان $t = 0$ قرار گرفته است.

حل: نشان خواهیم داد که چگونه می‌توانیم این موضوع را به یک معادلهٔ پخش یک بعدی تبدیل کنیم. این امر با استفاده از یک تعویض انجام می‌شود:

$$T(r,t) = T_1 + \frac{B(r,t)}{r} \qquad (۳۲-۱۰)$$

که $B(r,t)$ اکنون تابعی از r و t است. الهام بخش این تعویض راه‌حل مشکل حالت پایدار در معادلهٔ ۱۰-۲۹ بوده و البته به این معنی است که می‌توانیم B را به‌صورت $B = r(T - T_1)$ بنویسیم.

اکنون نیاز است تا برخی معادلات دیفرانسیل جزئی را حل کنیم:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial B}{\partial t} \qquad (۳۳-۱۰)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{B}{r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial B}{\partial r} \qquad (۳۴-۱۰)$$

و در نتیجه با ضرب معادلهٔ ۱۰۳۴ در r^2 خواهیم داشت:

$$r^2\frac{\partial T}{\partial r} = -B + r\frac{\partial B}{\partial r} \qquad (۳۵-۱۰)$$

و بنابراین:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial T}{\partial r}\right] = r\frac{\partial^2 B}{\partial r^2} \qquad (۳۶-۱۰)$$

و مسأله را به‌صورت زیر کاهش می‌دهد:

---

۱ . روش‌ها در این مثال می‌توانند برای کباب‌کردن یک قطعه گوشت کروی نیز به‌کار برود.

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D\frac{\partial^2 B}{\partial r^2} \qquad (۳۷-۱۰)$$

که $D=\kappa/C$ می‌باشد. این یک معادلهٔ پخش یک بعدی است؛ بنابراین حل آن بسیار آسان‌تر از معادله‌ای است که با آن شروع کردیم.

شرایط مرزی جدید را می‌توان به‌شرح زیر بازنویسی کرد:

(۱) چون $B = r(T - T_1)$، وقتی $r = 0$ باشد، خواهیم داشت $B = 0$:

$$B(0,t) = 0 \qquad (۳۸-۱۰)$$

(۲) چون در $r = a$ داریم $T = T_1$ خواهیم داشت:

$$B(a,t) = 0 \qquad (۳۹-۱۰)$$

(۳) چون در $t = 0$، $T = T_0$ است، خواهیم داشت:

$$B(r,0) = r(T_0 - T_1) \qquad (۴۰-۱۰)$$

ما به‌دنبال جواب‌های موج مانندی با این شرایط مرزی می‌گردیم؛ پس جواب زیر را امتحان می‌کنیم:

$$B = \sin(kr)e^{-i\omega t} \qquad (۴۱-۱۰)$$

و از این رو:

$$i\omega = Dk^2 \qquad (۴۲-۱۰)$$

رابطهٔ $ka=n\pi$ که n یک عدد صحیح است با دو شرط مرزی اول تطابق دارد؛ بنابراین:

$$i\omega = D\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \qquad (۴۳-۱۰)$$

و بر این اساس جواب کلی ما عبارت است از:

$$B(r,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) e^{-D\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 t} \qquad (۴۴-۱۰)$$

برای یافتن A_n نیاز داریم تا این جواب را در $t = 0$ با استفاده از شرط مرزی سوم سازگار نماییم. از این رو:

$$r(T_0 - T_1) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \qquad (۴۵-۱۰)$$

دو طرف رابطه را در $\sin\left(\frac{m\pi r}{a}\right)$ ضرب و انتگرال‌گیری می‌نماییم[1]، به‌طوری که:

$$\int_0^a \sin\left(\frac{m\pi r}{a}\right) r(T_0 - T_1)dr = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \int_0^a \sin\left(\frac{m\pi r}{a}\right)\sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right)dr \qquad (۴۶-۱۰)$$

سمت راست مقدار $A_m a/2$ را نتیجه می‌دهد و سمت چپ را می‌توان به روش جزء به جزء انتگرال‌گیری کرد. نتیجه برابر است با:

$$A_m = \frac{2a}{m\pi}(T_1 - T_0)(-1)^m \qquad (۴۷-۱۰)$$

و بنابراین:

---

۱. توجه شود که توابع $\sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right)$ و $\sin\left(\frac{m\pi r}{a}\right)$ متعامدند، مگر این‌که $m = n$.

$$B(r,t)=\frac{2a}{\pi}(T_1-T_0)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right)e^{-D\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 t} \qquad (۴۸-۱۰)$$

به‌طوری که با استفاده از رابطهٔ ۱۰-۳۲ دمای $T(r,t)$ درون مرغ $(r\le a)$ به‌صورت زیر خواهد بود:

$$T(r,t)=T_1+\frac{2\pi}{a}(T_1-T_0)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\frac{\sin(n\pi r/a)}{r}e^{-D(n\pi/a)^2 t} \qquad (۴۹-۱۰)$$

مرکز مرغ دارای دمای زیر است:

$$T(0,t)=T_1+2(T_1-T_0)\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n e^{-D(n\pi/a)^2 t} \qquad (۵۰-۱۰)$$

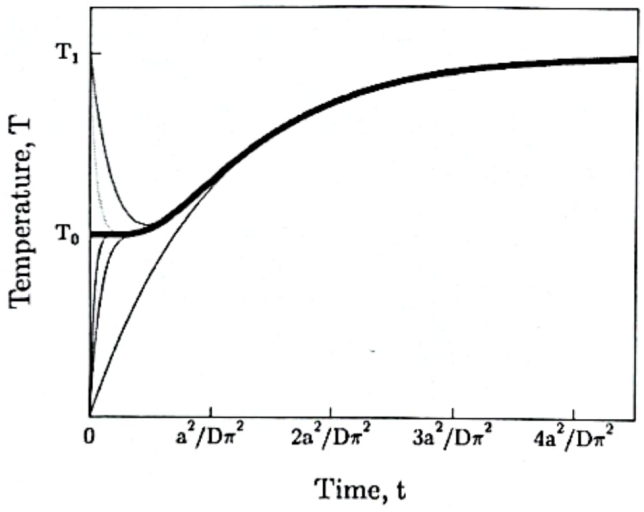
با استفاده از این حقیقت که هنگامی که $r\to 0$:

$$\frac{1}{r}\sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right)\to\frac{n\pi}{a} \qquad (۵۱-۱۰)$$

با افزایش زمان، اولین جملهٔ نما در جمع معادلهٔ ۱۰-۵۰ غالب می‌شود (شکل ۱۰-۵ را ببینید) به‌گونه‌ای که برای $t>>a^2/D\pi^2$:

$$T(0,t)\approx T_1-2(T_1-T_0)e^{-D(\pi/a)^2 t} \qquad (۵۲-۱۰)$$

البته رفتاری مشابه برای کره گرمی که در محیط سردتری خنک می‌شود، یافت می‌شود. یک جسم خنک‌شونده یا گرم‌شونده، مانند یک فیلتر پایین‌گذر رفتار می‌کند که کوچکترین نمای آن در زمان‌های طولانی غالب است. هرچه کره کوچکتر باشد، زمان کمتری برای گرم‌شدن یا خنک‌شدنش طبق یک قانون نمایی ساده، لازم است.



شکل ۱۰-۴: جمع چند جملهٔ اول $T(0,t)=T_1+2(T_1-T_0)\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n e^{-D(n\pi/a)^2 t}$ همراه با $T(0,t)$ ارزیابی شده برای تمام جملات (خط سیاه پر) نشان داده شده است. جمع چند جملهٔ اول در نزدیکی $t=0$ تطابقی ندارد و جملات بیشتر و بیشتری نیاز است تا تخمین دقیقی از دما را با نزدیک‌تر شدن t به ۰ نمایش بدهد (اگرچه این منطقه‌ای است که هر کسی به‌هر حال می‌داند دما چقدر است).

۱۰-۵ قانون سرد شدن نیوتن

قانون سردشدن نیوتن بیان می‌کند که دمای جسم خنک‌شونده به‌صورت نمایی به‌سمت دمای محیط اطراف خود با آهنگی که متناسب با سطح تماس بین جسم و محیط است، کاهش می‌یابد. نتایج بخش قبلی نشان می‌دهد که این یک تقریب نزدیک به واقعیت است، چون یک کره خنک شونده فقط در زمان‌های طولانی به‌صورت نمایی خنک می‌شود.

قانون سردشدن نیوتن اغلب به‌شرح زیر بیان می‌شود: از دست‌دادن گرما از یک جسم جامد و یا سطح یک مایع (یک لولهٔ گرمایش مرکزی گرم یا سطح در معرض یک فنجان چای) به گاز اطراف آن (معمولاً هوا که برای انتقال گرما آزاد است) متناسب است با سطح تماس ضرب‌در اختلاف دما بین جامد / مایع و گاز. از نظر ریاضی، این می‌تواند به‌عنوان یک معادله برای شار گرمای J بیان شود که عبارت است از:

$$J=h\,\Delta T \qquad (۵۳-۱۰)$$

که ΔT اختلاف دما بین جسم و محیط آن است و h برداری است که جهت آن بر سطح جسم عمود است و بزرگی آن $h=|h|$ ضریب انتقال گرماست. به‌طور کلی، h به دمای جسم و محیط اطرافش بستگی دارد و بر روی سطح تغییر می‌کند، به‌گونه‌ای که "قانون" سرد شدن نیوتن بیشتر یک رابطهٔ تجربی است.

این تعریف جایگزین، یک افت نمایی دما را بیان می‌کند که در مثال زیر نشان داده شده است.

مثال ۱۰-۴

یک فنجان پلی‌استایرن حاوی چای در دمای T_{hot} در $t=۰$ برای مدتی در یک اتاق با دمای هوای T_{air} قرار می‌گیرد. با توجه به قانون سردشدن نیوتن، گرمای از دست داده شده از مساحت سطح A که در معرض هوا قرار دارد متناسب است با $A(T(t)-T_{air})$ که $T(t)$ دمای چای در زمان t است. با نادیده گرفتن گرمای از دست رفته توسط ابزارهای دیگر، داریم:

$$-C\frac{\partial T}{\partial t}=JA=hA(T-T_{air}) \qquad (۵۴-۱۰)$$

که J شار گرما، C گرمای ویژهٔ فنجان چای و h یک ثابت است، به‌گونه‌ای که:

$$T=T_{air}+(T_{hot}-T_{air})e^{-\lambda t} \qquad (۵۵-۱۰)$$

که $\lambda=Ah/C$ می‌باشد.

آن‌چه این نوع محاسباتِ انتقال گرما را بسیار دشوار می‌کند، این است که انتقال گرما از جسم به داخل گاز یا مایع اطراف آنها غالباً توسط همرفت[۱] صورت می‌گیرد. همرفت را می‌توان انتقال گرما با حرکت یک مایع یا درون آن تعریف کرد (یعنی درون یک مایع یا یک گاز). همرفت غالباً با توجه به این واقعیت به‌وجود می‌آید که مایعات گرمتر منبسط می‌شوند، در حالی که مایعات سردتر منقبض شده، کم می‌شوند. این باعث می‌شود جریان‌هایی در سیال برقرار شود که گرما را به‌طور مؤثری انتقال می‌دهد. در تجزیه و تحلیل ما از رسانش گرمایی در یک گاز چنین جریاناتی نادیده گرفته می‌شود. همرفت یک فرآیند بسیار پیچیده است و می‌تواند به جزئیات دقیق هندسهٔ محیط بستگی داشته باشد. شکل سوم انتقال حرارت توسط تابش گرمایی انجام می‌شود و این موضوع فصل ۲۳ خواهد بود.

۱۰-۶ عدد پرانتل

صرف‌نظر کردن از همرفت چقدر اعتبار دارد؟ نادیده‌گرفتن آن در یک جامد به‌وضوح خوب است و مشکلی ایجاد نمی‌کند، اما برای یک سیال نیاز است تا قدرت نسبی پخش اندازه‌حرکت و گرما را بدانیم. اگر پخش اندازه‌حرکت غالب باشد، همرفت غالب است (زیرا همرفت شامل انتقال خود گاز است)، اما اگر پخش گرما غالب باشد، رسانش غالب می‌شود. این دو پخش ویژه را می‌توانیم با استفاده از گرانروی سینماتیکی $\nu = \eta / c_p$ (با واحد $\mathrm{m^2 s^{-1}}$) و پخش ویژهٔ گرمایی $D = \kappa / \rho c_p$ (همچنین با واحد $\mathrm{m^2 s^{-1}}$)، که در آن ρ چگالی است، بیان کنیم. برای بررسی بزرگی نسبی آنها، عدد پرانتل را به‌عنوان نسبت بی‌بعد σ_p که از تقسیم ν بر D به‌دست می‌آید، تعریف می‌کنیم، به‌طوری که:

$$\sigma_P = \frac{\nu}{D} = \frac{\eta c_P}{\kappa} \qquad (۵۶-۱۰)$$

برای گاز ایده‌آل می‌توانیم از $c_p / c_V = \gamma = \frac{۵}{۳}$ استفاده کنیم و با استفاده از معادلهٔ ۹-۲۱ (که بیان می‌کند $\kappa = c_V \eta$) به $\sigma_p = ۵/۳$ برسیم. با این حال، معادلهٔ ۹-۲۱ ناشی از یک تقریب است، و نسخهٔ تصحیح شده آن معادلهٔ ۹-۴۴ است (که بیان می‌کند $\kappa = \frac{۵}{۲}\eta C_V$)، و از این رو به نتیجهٔ زیر می‌رسیم:

---

۱. می‌توان هم **همرفت واداشته**، داشت که در آن سیال با اعمال کار خارجی (از طریق پمپ، پنکه، حرکت پیشراننده هواپیما و غیره) از جسم سردشونده رانده می‌شود، یا **همرفت آزاد** که در آن هر حرکت سیال خارجی فقط توسط اختلاف دما بین جسم سردشونده و مایع اطراف آن صورت می‌گیرد. قانون سردشدن نیوتن در واقع فقط برای همرفت واداشته صحیح است، در حالی که برای همرفت آزاد (که احتمالاً باید برای مثال خنک‌شدن یک فنجان چای در هوا استفاده شود) ضریب انتقال گرما برای جریان آرام به‌صورت $(h \propto (\Delta T)^{۱/۴})$ و برای جریان آشفته به‌صورت $(h \propto (\Delta T)^{۱/۳})$ وابسته به دماست. ما همرفت در ستاره‌ها را با جزئیات بیشتر در بخش ۳۵-۳-۲ بررسی می‌کنیم.

$$\sigma_p = \frac{۲}{۳} \qquad (۵۷-۱۰)$$

برای بسیاری از گازها، عدد پرانتل در حدود همین مقدار به‌دست می‌آید. این عدد برای روغن موتور بین ۱۰۰ تا ۴۰۰۰۰ و برای جیوه حدود ۰٫۰۱۵ است. هنگامی که $\sigma_p >> ۱$ باشد، پخش اندازه‌حرکت (یعنی گرانروی) بر پخش گرما (به‌عنوان مثال رسانش گرمایی) غلبه می‌کند، و همرفت، حالت غالبِ انتقال گرماست. وقتی $\sigma_p << ۱$ باشد برعکس آن درست است، و رسانش گرمایی بر انتقال گرما غالب است.

۱۰-۷ منابع گرما

اگر گرما با آهنگ H در واحد حجم تولید شود، (بنابراین H بر حسب $Wm^{-۳}$ اندازه‌گیری می‌شود)، این مقدار به دیورژانس J اضافه می‌شود، به‌طوری که رابطهٔ ۱۰-۷ خواهد شد:

$$\nabla \cdot J = -C\frac{\partial T}{\partial t} + H \qquad (۵۸-۱۰)$$

و از این رو معادلهٔ پخش گرمایی به‌صورت زیر در می‌آید:

$$\nabla^۲ T = \frac{C}{\kappa}\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{H}{\kappa} \qquad (۵۹-۱۰)$$

و یا معادل آن:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D\nabla^۲ T + \frac{H}{C} \qquad (۶۰-۱۰)$$

مثال ۱۰-۵

یک میلهٔ فلزی به طول L که هر دو انتهای آن در دمای $T = T_۰$ قرار دارد، جریانی را عبور می‌دهد که گرمای H را به ازای واحد طول میله در ثانیه تولید می‌کند. دما را در مرکز میله در حالت پایدار پیدا کنید.

حل: در حالت پایدار

$$\frac{\partial T}{\partial t} = ۰ \qquad (۶۱-۱۰)$$

بنابراین:

$$\frac{\partial^۲ T}{\partial x^۲} = -\frac{H}{\kappa} \qquad (۶۲-۱۰)$$

با دوبار انتگرال‌گیری از این عبارت:

$$T = \alpha x + \beta - \frac{H}{۲\kappa}x^۲ \qquad (۶۳-۱۰)$$

که α و β ثابت‌های انتگرال‌گیری هستند. شرایط مرزی ایجاب می‌کند که:

$$T - T_۰ = \frac{H}{۲\kappa}x(L-x) \qquad (۶۴-۱۰)$$

به طوری که در $x = L / ۲$ خواهیم دید که دما عبارت است از:

$$T = T_{\circ} + \frac{HL^{۲}}{۸\kappa} \qquad (۶۵-۱۰)$$

خلاصهٔ فصل

- معادلهٔ پخش گرما (در غیاب یک منبع گرما) عبارت است از:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D\,\nabla^{۲}T \qquad (۶۶-۱۰)$$

که $D = \kappa/C$ پخش ویژه گرمایی است.

- حالت "پایدار" ایجاب می‌کند که:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\text{هر کمیت فیزیکی}) = ۰ \qquad (۶۷-۱۰)$$

- اگر گرما با آهنگ H در واحد حجم در واحد زمان تولید شود، آنگاه معادلهٔ پخش گرمایی می‌شود:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D\nabla^{۲}T + \frac{H}{C} \qquad (۶۸-۱۰)$$

- قانون سردشدن نیوتن بیان می‌کند که از دست دادن گرما از یک جامد یا از سطح مایع متناسب است با مساحت سطح ضرب‌در اختلاف دما بین جامد/مایع و گاز.

تمرین‌ها

(۱۰-۱) یک وجه یک لایهٔ یکنواخت ضخیم در معرض تغییرات دمایی سینوسی با بسامد زاویه‌ای ω قرار داده می‌شود. نشان دهید که نوسانات دمایی سینوسی میرایی به درون لایه انتشار می‌یابد و عبارتی برای طول تباهی دامنه نوسان پیدا کنید.

یک انبار در زیرزمین ساخته شده و با سقفی به ضخامت ۳ متر از سنگ آهک پوشیده شده است. دمای بیرون تحت نوسان‌های روزانه با دامنهٔ ۱۰ درجه سانتی‌گراد و نوسان‌های سالانه با دامنهٔ ۲۰

درجه سانتیگراد می‌باشد. میزان تغییرات دمای روزانه و سالانهٔ داخل انبار را تخمین بزنید. با فرض این‌که ژانویه سردترین ماه سال است، چه زمانی دمای انبار در کمترین حد خود خواهد بود؟
[رسانش گرمایی سنگ آهک $۱/۶\ \mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$، و ظرفیت گرمایی آن $۲/۵\times۱۰^{۶}\ \mathrm{JK^{-1}m^{-۳}}$ می‌باشد].

(۱۰-۲) (a) یک سیم استوانه‌ای با رسانش گرمایی κ، شعاع a و مقاومت ویژه ρ به‌طور یکنواخت جریان I را حمل می‌کند. دمای سطح آن با استفاده از یک سامانهٔ خنک‌کننده آب در T_0 ثابت نگه داشته شده است. نشان دهید دمای $T(r)$ درون سیم در شعاع r با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$T(r)=T_0+\frac{\rho I^2}{4\pi^2 a^4\kappa}(a^2-r^2)$$

(b) سیم اکنون در دمای هوا T_{air} قرار می‌گیرد و از سطح خود مطابق قانون سردشدن نیوتن گرما از دست می‌دهد (به‌طوری که شار گرما از سطح سیم با رابطهٔ $\alpha(T(a)-T_{air})$ داده می‌شود، که α یک ثابت است). دمای $T(r)$ را پیدا کنید.

(۱۰-۳) نشان دهید که برای مسألهٔ مرغ کروی که در اجاق گاز پخته شد و در مثال ۱۰-۳ این فصل بررسی شد، دمای T به ۹۰ درصد فاصله بین T_0 تا T_1 در مدت زمان $a^2\ln 20/\pi^2 D$ می‌رسد.

(۱۰-۴) یک ریزپردازنده دارای آرایه‌ای از پره‌های فلزی متصل به آن است که هدف آن خارج‌کردن گرمای تولید شده در پردازنده است. هر پره ممکن است توسط یک میلهٔ مسی استوانه‌ای نازک و بلند که یک انتهای آن به پردازنده متصل است، نشان داده شود. گرمای دریافت شده توسط این انتهای میله و از طریق دیواره‌هایش به محیط اطراف منتقل می‌شود.
نشان دهید که دمای $T(x,t)$ در مکان x در طول میله در زمان t از معادلهٔ زیر پیروی می‌کند:

$$\rho C_P\frac{\partial T}{\partial t}=\kappa\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}-\frac{2}{a}R(T)$$

که a شعاع میله و $R(T)$ آهنگ اتلاف گرما از واحد سطح در دمای T است. محیط میله در دمای T_0 قرار دارد.
فرض کنید $R(T)$ شکل قانون سردشدن نیوتن را دارد، یعنی:

$$R(T)=A(T-T_0)$$

در حالت پایدار:
(a) عبارتی برای T به‌عنوان تابعی از x برای یک میله بی‌نهایت طولانی که انتهای داغ آن دارای دمای T_m است، به‌دست آورید؛
(b) نشان دهید که گرمای قابل حمل توسط میله طولانی (با شعاع a) با $a^{3/2}$ متناسب است، به شرط آن‌که A مستقل از a باشد.
در عمل میله بی‌نهایت طولانی نیست. چه طولی از میله لازم است تا نتایج فوق به‌طور تقریبی معتبر باشد؟ شعاع میله، a، ۱/۵ میلی‌متر است.
[رسانش گرمایی مس $۳۸۰\ \mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$، و ثابت خنک‌کنندگی $A=۲۵۰\ \mathrm{Wm^{-2}K^{-1}}$ می‌باشد].

(۱۰-۵) برای نوسانات در بسامد ω، یک عمق نفوذ چسبناکی δ_v را می‌توان با رابطهٔ زیر تعریف کرد:

$$\delta_v = \left(\frac{2\eta}{\rho\omega}\right)^{1/2} \qquad (۱۰-۶۹)$$

مشابه با عمق نفوذ گرمایی تعریف شده در این فصل:

$$\delta = \left(\frac{2\kappa}{\rho C_p \omega}\right)^{1/2} \qquad (۱۰-۷۰)$$

نشان دهید که:

$$\left(\frac{\delta_v}{\delta}\right)^2 = \sigma_P \qquad (۱۰-۷۱)$$

که σ_p عدد پرانتل است (معادلهٔ ۱۰-۵۶ را ببینید).

(۱۰-۶) برای امواج گرمایی اندازهٔ سرعت گروه را محاسبه کنید. این نشان می‌دهد که معادلهٔ پخش گرما هنگامی‌که سرعت پخش بتواند بزرگتر از سرعت حامل‌ها باشد، دقیقاً صادق نیست. معادلهٔ جایگزین را می‌توان به شرح زیر به‌دست آورد. چگالی عدد n حامل‌های گرمایی در یک ماده را در نظر بگیرید. در تعادل، $n = n_0$، به‌طوری که:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right) = -\upsilon \cdot \nabla n + \frac{n - n_0}{\tau} \qquad (۱۰-۷۲)$$

که τ زمان واهلش و υ سرعت حامل است.

این معادله را در $\hbar\omega\tau\upsilon$ ضرب کنید، که $\hbar\omega$ انرژی یک حامل است و جمع بر روی تمام حالت‌های k می‌باشد. با استفاده از این واقعیت که $\sum_k n_0 \upsilon = 0$ و $J = \sum_k \hbar\omega n\upsilon$، و این‌که $|n - n_0| \ll n_0$

نشان دهید که:

$$J + \tau\frac{dJ}{dt} = -\kappa\nabla T \qquad (۱۰-۷۳)$$

و از این رو معادلهٔ پخش گرمایی اصلاح شده خواهد شد:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \tau\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = D\nabla^2 T \qquad (۱۰-۷۴)$$

نشان دهید که این نتیجه متأثر از سرعت گروه نیست و مقدار آن هرگز نمی‌تواند بی‌نهایت باشد. آیا این اصلاح همیشه ضروری است؟

(۱۰-۷) یک مجموعه شامل N قطعهٔ مستطیل شکل بزرگ و مسطح با ضخامت Δx_i و رسانش گرمایی κ_i در بالای یکدیگر قرار گرفته‌اند. سطوح بالا و پایین به ترتیب در دماهای T_i و T_f نگه داشته می‌شوند.

نشان دهید که شار گرمای J عبوری از صفحات با رابطهٔ $J=(T_i-T_f)/\sum_i R_i$ داده می‌شود که $R_i=\Delta x_i/\kappa_i$.

(۱۰-۸) فضای بین دو استوانهٔ هم‌محور با ماده‌ای با رسانش گرمایی κ پر شده است. استوانه‌های داخلی (بیرونی) دارای شعاع r_1 (r_2) هستند و در دماهای T_1 (T_2) نگهداری می‌شوند. رابطه‌ای برای بیان جریان گرما در واحد طول بین استوانه‌ها استخراج کنید.

(۱۰-۹) لوله‌ای به شعاع R در دمای یکنواخت T نگهداری می‌شود. به‌منظور کاهش اتلاف گرما از لوله، آن را توسط یک مادهٔ عایق به رسانش گرمایی κ عایق‌بندی می‌شود. لوله عایق‌بندی شده دارای شعاع $r>R$ است. فرض کنید که همهٔ سطوح طبق قانون سردشدگی نیوتن $J=h\Delta T$ گرما از دست می‌دهند، و $h=|\boldsymbol{h}|$ را می‌توان ثابت فرض کرد. نشان دهید که اتلاف گرما به ازای واحد طول لوله به‌طور معکوس متناسب است با:

$$\frac{1}{hr}+\frac{1}{\kappa}\ln\left(\frac{r}{R}\right) \qquad (۱۰-۷۵)$$

و از این رو نشان می‌دهد که عایق‌بندی کردن، اتلاف گرما را کاهش نمی‌دهد اگر $R<\kappa/h$ باشد.



شکل ۱۰-۵ ج. ب. ج فوریه

ژان باپتیست جوزف فوریه (۱۷۶۸-۱۸۳۰)

فوریه در اوکسر فرانسه متولد شد، و فرزند یک خیاط بود. او در در " دانشکدهٔ نظامی سلطنتی" تحصیل کرد، جایی که او نبوغ ریاضی زودهنگامی را نشان داد. وی در سال ۱۷۸۷ وارد یک کلیسای بندیکتیان شد تا بتواند برای کشیش شدن آموزش ببیند، اما کشش علم خیلی عالی بود و او هرگز آن حرفه را دنبال نکرد، در عوض معلم مدرسه قدیمی خود در اکسر شد. او همچنین به سیاست علاقه‌مند بود و متأسفانه مسائل سیاسی فراوانی در آن زمان وجود داشت. فوریه درگیر هیجانات انقلاب شد و در سال ۱۷۹۴ نزدیک بود با گیوتین اعدام شود، اما به دنبال اعدام روبسپیر با همان ابزار، موج سیاسی به نفع فوریه شد. وی قادر به تحصیل در "مدرسه عادی" در پاریس زیر نظر شخصیت‌هایی مانند لاگرانژ و لاپلاس بود و در سال ۱۷۹۵ یک کرسی در دانشکده پلی‌تکنیک را به عهده گرفت.

فوریه در حمله به مصر در سال ۱۷۹۸ به ناپلئون پیوست و در این روند فرماندار مصر سفلی شد. او در آنجا کاوش‌های باستان شناسی انجام می‌داد و بعداً کتابی درباره مصر نوشت (که ناپلئون آن را ویرایش کرد تا بخش‌های تاریخ را برای خودش مطلوب‌تر کند). شکست نلسون از ناوگان فرانسوی در اواخر سال ۱۷۹۸، فوریه را در آنجا منزوی کرد، اما او با وجود این، نهادهای سیاسی تأسیس کرد. وی موفق شد در سال ۱۸۰۱ به فرانسه برگردد تا بتواند مناصب دانشگاهی خود را از سر بگیرد، اما ناپلئون (مردی سخت که نپذیرفت) وی را به یک منصب اجرایی در گرنوبل اعزام کرد و در آنجا پس از فعالیت‌های بزرگی، مانند نظارت بر زهکشی باتلاق‌ها و سازماندهی ساخت جاده بین گرنوبل و تورین به کار خود پایان داد. با وجود این او به اندازهٔ کافی وقت برای کار بر روی آزمایش‌های انتشار گرما پیدا کرد و در سال ۱۸۰۷ یادداشت‌های خود را در این باره منتشر نمود. لاگرانژ و لاپلاس از ریاضیات وی انتقاد کردند (فوریه مجبور شد تکنیک‌های جدیدی را برای حل مسأله اختراع کند، که اکنون ما آن را سری فوریه می‌نامیم، و در آن زمان این چیزها ناشایست و ناآشنا بود)، در حالی که بیو بسیار نام آشنا بود (از شهرتش در قانون بیو-ساوار) ادعا کرد که فوریه کار مهم او در مورد این موضوع را نادیده گرفته است (فوریه به آن اهمیتی نداده بود، زیرا کار بیو در این موضوع اشتباه بود). کارهای فوریه برای او جایزه‌ای به ارمغان آورد، اما احتیاط‌ها در مورد اهمیت یا صحت آن، به او تعلق نگرفت.

در سال ۱۸۱۵، ناپلئون به البا تبعید شد و فوریه از ناپلئون که قرار بود از طریق گرنوبل در مسیر خارج از فرانسه عبور کند، دوری کرد. هنگامی که ناپلئون فرار کرد، ارتش را به گرنوبل آورد و فوریه دوباره از او اجتناب کرد که موجب نارضایتی ناپلئون شد، اما او موفق شد مشکلات را سامان دهد و در نهایت بخشدار رون گردد، پستی که به محض این‌که توانست از آن استعفا داد. پس از شکست نهایی ناپلئون در واترلو ، فوریه علاقه‌مندی‌اش را به محافل سیاسی تا حدی از دست داد و توانست

به کار خود در زمینهٔ فیزیک و ریاضیات در پاریس ادامه دهد. در سال ۱۸۲۲ او نظریهٔ تحلیلی گرما را منتشر کرد که شامل کلیهٔ کارهای وی در مورد انتشار گرما و استفاده از سری فوریه بود، اثری که تأثیرش را بر بسیاری از ترمودینامیک‌کاران بعدی قرن نوزدهم گذاشت.

در سال ۱۸۲۴، فوریه مقاله‌ای نوشت که در آن به‌چیزی اشاره کرد که اکنون آن را اثر گل‌خانه‌ای می‌نامیم. او متوجه شد که اثر عایقی جو ممکن است دمای سطح زمین را افزایش دهد. او متوجه شد که سیارات از طریق تابش پرتوهای مادون قرمز انرژی خود را از دست می‌دهند (گرچه او آن را "ابهام گرما" نامید). از آنجا که بسیاری از کارهای علمی او با ماهیت گرما گره خورده بود (حتی کار او در سری فوریه که فقط برای این‌که بتواند مسائل گرما را حل کند، انجام شده بود)، در سال‌های بعدی خود، تا حدودی نسبت به تصور قدرت شفابخشی گرما وسواس پیدا کرد. او خانه خود را بیش از حد گرم نگه می‌داشت و لباس‌های خیلی گرم، به‌منظور به‌حداکثر رساندن تأثیر حیات‌بخشی گرما می‌پوشید. وی در سال ۱۸۳۰ پس از سقوط از پله درگذشت.

IV قانون اول

اکنون آماده‌ایم تا در این بخش به تفصیل در مورد *انرژی* فکر کنیم و *قانون اول ترمودینامیک* را معرفی کنیم. این قسمت به‌شرح زیر بنا شده است:

- در فصل ۱۱، مفهوم یک *تابع حالت* را ارائه می‌دهیم، که انرژی داخلی یکی از مفیدترین آن‌هاست. *قانون اول ترمودینامیک* را به‌تفصیل بحث می‌کنیم، که می‌گوید انرژی پایسته است و گرما نوعی انرژی است. عباراتی برای ظرفیت‌های گرمایی گاز ایده‌آل اندازه‌گیری شده در حجم یا فشار ثابت را استخراج می‌کنیم.
- در فصل ۱۲ مفهوم کلیدی برگشت‌پذیری را معرفی می‌کنیم و فرآیندهای هم‌دما و بی‌دررو را مورد بحث قرار می‌دهیم.

فصل ۱۱
انرژی

۱۱–۱ بعضی تعاریف
۱۱–۲ قانون اول ترمودینامیک
۱۱–۳ ظرفیت گرمایی
خلاصهٔ فصل
تمرین‌ها

در این فصل می‌خواهیم به یکی از مفاهیم اصلی در فیزیک حرارت، یعنی *انرژی* بپردازیم. هنگامی که انرژی از یک شکل به شکل دیگر تغییر می‌کند، چه اتفاقی می‌افتد؟ چه مقدار کار می‌توان از یک مقدار گرما به‌دست آورد؟ اینها پرسش‌های کلیدی هستند که باید به آنها پاسخ داده شود. اکنون ما درحال شروع مطالعهٔ **ترمودینامیک** هستیم و در این فصل قانون اول ترمودینامیک را معرفی خواهیم کرد. قبل از قانون اول، که مهم‌ترین مفهوم در این فصل است، بعضی تعاریف تکمیلی را ارائه خواهیم کرد.

۱۱-۱ بعضی تعاریف

۱۱-۱-۱ یک سامانه در تعادل گرمایی

در ترمودینامیک، هر بخشی از جهان را که برای مطالعه انتخاب می‌کنیم، به‌عنوان **سامانه** تعریف می‌کنیم. در نزدیکی سامانه **محیط اطراف** آن قرار دارد. از بخش ۴-۱ به‌یاد می‌آوریم که یک سامانه وقتی در تعادل گرمایی است که تغییرات مشاهده‌پذیرهای ماکروسکوپی آن (مانند فشار یا دمای آن) با گذشت زمان متوقف شده باشد. اگر گازی را در ظرفی که برای مدت زمان قابل‌توجهی در دمای پایداری نگه داشته شده است تصور کنید، این گاز احتمالاً در تعادل گرمایی قرار دارد. یک سامانه در تعادل گرمایی با مجموعه‌ای از مشاهده‌پذیرهای ماکروسکوپی، گفته می‌شود که در یک **حالت تعادل**

منحصر به‌فرد قرار دارد. اگر به هر حال، به‌طور *ناگهانی* گرمای زیادی را به یک طرف جعبه وارد کنید، *حداقل در ابتدا*، این گاز احتمالاً در **حالت غیر تعادلی** قرار می‌گیرد.

۱۱-۱-۲ تابع حالت

اگر ویژگی‌های قابل‌مشاهدهٔ ماکروسکوپی سامانه‌ای دارای مقادیر ثابت و معین و مستقل از "چگونگی رسیدن به آنجا" باشند، سامانه در حالت تعادل قرار دارد. این ویژگی‌ها **توابع حالت** هستند (که بعضاً **متغیرهای حالت** نامیده می‌شوند). یک **تابع حالت**، هر کمیت فیزیکی است که دارای یک مقدار خوش تعریف برای هر حالت تعادل سامانه باشد؛ بنابراین، در تعادل گرمایی این متغیرهای حالت وابستگی زمانی ندارند. مثال‌ها، شامل حجم، فشار، دما و انرژی داخلی هستند و موارد بیشتری را در ادامه معرفی خواهیم کرد. مثال‌های کمیت‌هایی که تابع حالت نیستند، شامل مکان ذرهٔ شمارهٔ ۴۳۲۵۶۶۷، کل کار انجام شده بر روی یک سامانه و کل گرمای وارد شده به سامانه می‌شوند. در زیر، به‌طور مفصل نشان خواهیم داد که چرا کار و گرما توابع حالت نیستند. با این حال، این نکته را می‌توان به‌شرح زیر درک کرد: این واقعیت که دستان شما گرم یا سرد است، به دمای فعلی آنها (تابعی از حالت)، مستقل از این‌که چگونه آنها را به آن دما رسانده‌اید، بستگی دارد. به‌عنوان مثال، می‌توانید به همان حالت ترمودینامیکی نهایی داشتن دستان گرم با ترتیب‌های مختلفی از کارکردن و گرم‌کردن برسید، مثلاً با مالیدن آنها به هم (با استفاده از عضلات بازوها برای انجام کار روی آنها) یا قرار دادن آنها در یک گرم‌کن[۱] (گرما دادن) به دستان گرم‌شده‌ای برسید.

اکنون ما یک روش بیش‌تر ریاضی را ارائه می دهیم که منظور از تابع حالت چیست. اگر حالت یک سامانه با مختصات $x = (x_1, x_2, \cdots)$ توصیف شود و $f(x)$ یک تابع حالت باشد. [توجه داشته باشید که این می‌تواند یک تابع بسیار ساده باشد، مانند $f(x) = x_1$، چون آن‌چه ما "مختصات" نامیده‌ایم، خودشان توابع حالت هستند. اما نیاز است تا توابع حالت پیچیده‌تری داشته باشیم که ممکن است ترکیبی از این "مختصات" باشند]. سپس اگر مختصات سامانه از x_i به x_f تغییر کند، و تغییر در f به‌صورت:

$$\Delta f = \int_{x_i}^{x_f} df = f(x_f) - f(x_i) \qquad (۱-۱۱)$$

باشد که فقط به نقاط ابتدایی و انتهایی x_i و x_f بستگی داشته باشد. کمیت df یک **مشتق کامل**[۲] است (به پیوست C.۷ مراجعه کنید) و توابع حالت دارای مشتقات کامل هستند. در مقابل، کمیتی که با یک **مشتق غیرکامل** بیان می‌شود، یک تابع حالت نیست. مثال زیر این نوع مشتق‌ها را نشان می‌دهد.

---

۱ . توجه: این کار را در خانه امتحان نکنید.

۲ . دیفرانسیل کامل

مثال ۱۱-۱

یک سامانه با دو مختصه x و y توصیف می‌شود. اگر تابع f به‌صورت $f = xy$ باشد، به‌طوری که

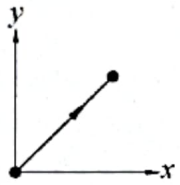
$$df = d(xy) = y\,dx + x\,dy \qquad (۲-۱۱)$$

سپس اگر (x, y) از (۰ ، ۰) به (۱ ، ۱) تغییر کنند، تغییر در f با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

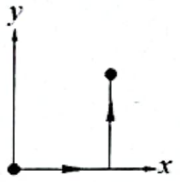
$$\Delta f = \int_{۰,۰}^{۱,۱} df = [xy]_{(۰,۰)}^{(۱,۱)} = (۱\times۱) - (۰\times۰) = ۱ \qquad (۳-۱۱)$$

این نتیجه، مستقل از مسیری است که انتخاب شده است (مسیر می‌توانست هرکدام از موارد نشان داده شده در شکل ۱۱-۱ باشد) چون df یک مشتق کامل است.

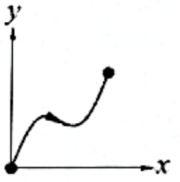
(a)



(b)



(c)



شکل ۱۱-۱: سه مسیر ممکن بین نقاط (۰، ۰) =(x, y) و (۱، ۱) =(x, y).

حال فرض کنید[۱] $đg = y\,dx$. وقتی که (x, y) از (۰ ، ۰) به (۱ ، ۱) در طول مسیر نشان داده شده در شکل ۱۱-۱(a) تغییر کنند، تغییر در g برابر است با:

$$\Delta g = \int_{۰,۰}^{۱,۱} y\,dx = \int_{۰}^{۱} x\,dx = \frac{۱}{۲} \qquad (۴-۱۱)$$

اما وقتی انتگرال در امتداد خط $y = x$ انجام نشود، و به‌جای آن در امتداد مسیر نشان داده شده در شکل ۱۱-۱(b) انجام بشود، تغییر در g توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\Delta g = \int_{۰,۰}^{۱,۰} y\,dx + \int_{۱,۰}^{۱,۱} y\,dx = ۰ \qquad (۵-۱۱)$$

---

۱ . بالای کمیتی مانند d در đg یک خط قرار می‌دهیم تا نشان دهد که این یک مشتق غیرکامل است.

اگر انتگرال در مسیری که در شکل ۱۱-۱(c) نشان داده شده است، گرفته می‌شد، نتیجهٔ دیگری حاصل می‌شد که قصد محاسبهٔ آن را نداریم.

از این رو متوجه می‌شویم که مقدار Δg بستگی به مسیر انتخاب شده دارد، و علت آن این است که $đg$ یک دیفرانسیل کامل نیست[1].

از بخش ۱-۲ به‌خاطر بیاورید که توابع حالت می‌توانند چنین باشند:

- گسترده (متناسب با اندازهٔ سامانه)، مثل انرژی، حجم، مغناطش، جرم،

یا

- فشرده (مستقل از اندازهٔ سامانه)، مثل دما، فشار، میدان مغناطیسی، چگالی و چگالی انرژی.

در کل می‌توان یک **معادلهٔ حالت** پیدا کرد که توابع حالت را به هم مرتبط می‌کند: برای یک گاز این معادلهٔ حالت شکل $f(p,V,T)=0$ را می‌گیرد. یک مثال معادلهٔ حالت برای گاز ایده‌آل، $pV=nRT$ است، که در معادلهٔ ۱-۱۲ با آن روبرو شدیم.

۱۱-۲ قانون اول ترمودینامیک

اگرچه این ایده که گرما و کار هر دو شکل‌هایی از انرژی هستند برای یک فیزیکدان جدید امری بدیهی به‌نظر می‌رسد، اما برای عده‌ای این‌گونه نبوده است. در سال ۱۷۸۹ لاووازیه پیشنهاد کرده بود که گرما یک مایع بدون وزن و پایستار به نام *کالریک* است. تصور لاووازیه، بعضی از پدیده‌ها را مثل احتراق (سوخت‌ها حاوی کالری هستند که در اثر سوختن آزاد می‌شوند) توضیح می‌داد. رامفورد در سال ۱۷۹۸ متوجه شد که در مورد نظریهٔ کالریک مشکلی وجود دارد: گرما می‌تواند توسط اصطکاک تولید شود، ولی اگر سوراخ‌کردن توپ ادامه داشته باشد (مثالی که او را متوجه این مسأله کرده بود) تقریباً به‌طور نامحدودی می‌توان گرما استخراج کرد. این همه کالری از کجا می‌آید؟ مایر در سال ۱۸۴۲ با یک آزمایش زیبا این موضوع را نمایش داد؛ او در این آزمایش از طریق ایجاد اصطکاک در خمیر کاغذ گرما تولید می‌کرد و افزایش دما را اندازه می‌گرفت. ژول به‌طور مستقل آزمایش‌های مشابه، اما با دقت بیشتری را، در فاصلهٔ زمانی ۱۸۴۰- ۱۸۴۵ انجام داد (و نتایج او بهتر شناخته شد به‌طوری که توانست مدعی امتیاز آنها باشد!). ژول اجازه داد یک وزنه متصل‌شده به یک رشته به‌آرامی از ارتفاع خاصی پایین بیاید، در حالی که انتهای دیگر رشته، چرخ‌دنده غوطه‌ور در جرم معینی از آب را می‌چرخاند. چرخشِ پره، آب را گرم می‌کند. بعد از چند بار پایین‌آمدن وزنه، ژول افزایش دمای آب را اندازه گرفت. در این روش او توانست "معادل مکانیکی گرما" را به‌دست بیاورد. او همچنین میزان گرمای تولید شده توسط یک مقاومت را (که در واحدهای جدید، برابر با I^2R است، که I

---

۱. توجه داشته باشید که اگر x به‌عنوان حجم، V و y به‌عنوان فشار، p انتخاب شوند، آنگاه f متناسب با دما خواهد بود، در حالی که $đg$ منهای کار $đg = -p\,dV$ است. این نشان می‌دهد که دما یک تابع حالت است ولی کار نیست.

جریان و R مقاومت است) اندازه‌گیری کرد. او توانست نشان دهد که با یک مقدار انرژی مورد استفاده یکسان، مستقل از روش اعمال آن، گرمای یکسانی تولید می‌شود. این بدان معنی است که گرما نوعی انرژی است؛ بنابراین آزمایش‌های ژول نظریهٔ کالریک گرما را به یک پاورقی در تاریخ تبدیل می‌کند.

به هرحال، مایر و بعداً هلمهلتز مشاهدات تجربی را به یک اصل مشهور ارتقاء دادند که می‌توانیم آن‌را به‌شرح زیر بیان کنیم:

قانون اول ترمودینامیک:
انرژی پایسته است و گرما و کار هر دو شکل‌هایی از انرژی هستند.

یک سامانه دارای یک **انرژی داخلی** U است که حاصل‌جمع انرژی‌های تمام درجات آزادی درونی است که سامانه در اختیار دارد. U یک تابع حالت است، زیرا برای هر حالت تعادل سامانه دارای مقدار معینی است. انرژی داخلی سامانه را می‌توان با گرم کردن آن یا انجام کار روی آن تغییر داد. گرمای Q و کار W توابع حالت نیستند زیرا آن‌ها به نحوهٔ انتقال انرژی به سامانه (یا استخراج شده از آن) بستگی دارند. پس از انتقال انرژی به سامانه، راهی وجود ندارد که با بررسی وضعیت سامانه، بیان کنید که کدامیک از Q یا W به سامانه وارد (یا از آن خارج) شده است.

مقایسهٔ زیر ممکن است مفید باشد: موجودیِ بانک شما شبیه انرژی داخلی شما رفتار می‌کند، زیرا مانند یک تابع حالت دارایی شما عمل می‌کند؛ چک و پول مانند گرما و کار هستند که هر دو منجر به تغییر در تراز بانکی شما می‌شوند، اما پس از پرداخت آن‌ها، نمی‌توانید با نگاه کردن به مقدار مانده بانکی خود بگویید با کدام روش پول را پرداخت کرده‌اید.

تغییر در انرژی داخلی U یک سامانه را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \qquad (۶-۱۱)$$

که در آن ΔQ گرمای وارد شده **به** سامانه و ΔW کار انجام شده بر **روی** سامانه است. به این قرارداد توجه داشته باشید: ΔQ برای گرمای وارد شده به سامانه مثبت است؛ اگر ΔQ منفی باشد، گرما از سامانه خارج شده است؛ ΔW برای کار انجام شده بر روی سامانه مثبت است؛ اگر ΔW منفی باشد، سامانه بر روی محیط اطراف خود کار انجام می‌دهد.

یک **سامانهٔ جدا شدهٔ گرمایی** را به‌عنوان سامانه‌ای تعریف می‌کنیم که نمی‌تواند با محیط اطراف خود گرما مبادله کند. در این حالت می‌یابیم که $\Delta U = \Delta W$، زیرا هیچ گرمایی نمی‌تواند وارد سامانه جدا شدهٔ گرمایی بشود و یا از آن خارج گردد.

برای یک تغییر جزئی، معادلهٔ ۱۱-۶ را به‌صورت زیر می‌نویسیم:

$$\mathrm{d}U = đQ + đW \qquad (۷-۱۱)$$

که $đW$ و $đQ$ مشتق‌های غیرکامل هستند.

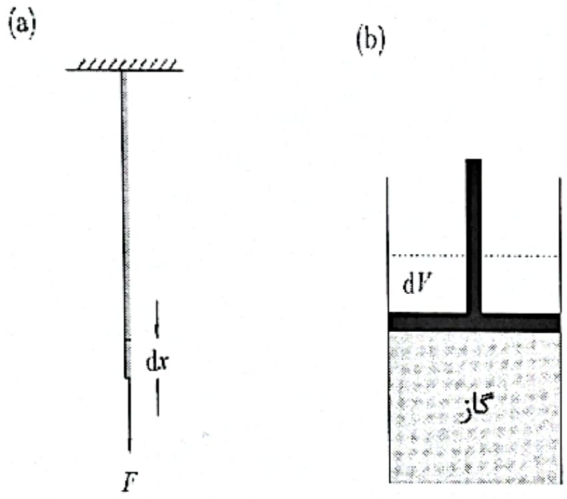
کار انجام شده برای کشیدن یک سیم به اندازه dx با نیروی F برابر است با (شکل ۱۱-۲ (a) را ببینید):

$$đW = F\,dx \qquad (۸-۱۱)$$

کار انجام شده برای متراکم کردن یک گاز (فشار p، حجم V) توسط یک پیستون می‌تواند به روشی مشابه محاسبه شود (شکل ۱۱-۲(b) را مشاهده کنید). در این مورد نیرو $F = pA$ است، که A مساحت پیستون و $A\mathrm{d}x = -\mathrm{d}V$ است به‌طوری که:

$$\boxed{đW = -\,pdV} \qquad (۹-۱۱)$$

در این معادله، علامت منفی اطمینان می‌دهد که هنگامی که $\mathrm{d}V$ منفی باشد، مثلاً وقتی گاز متراکم می‌شود، کار انجام شده $đW$ بر روی سامانه، مثبت است.



شکل ۱۱-۲: (a) کار انجام شده برای کشیدن سیم به اندازه $\mathrm{d}x$ برابر است با $F\mathrm{d}x$ (b) کار انجام شده برای متراکم کردن یک گاز برابر با $-p\mathrm{d}V$ است.

معلوم می‌شود که معادلهٔ ۱۱-۹ فقط برای یک تغییر برگشت‌پذیر صادق است، نکته‌ای که در بخش ۱۲-۱ بیشتر توضیح خواهیم داد. ایده این است که اگر پیستون بدون اصطکاک نباشد، یا اگر پیستون را خیلی ناگهانی جابه‌جا کنید و امواج متلاطم ایجاد کنید، نیاز است تا کار بیشتری برای متراکم‌سازی گاز انجام دهید، زیرا گرمای بیشتری در این فرآیند تلف می‌شود.

۱۱-۳ ظرفیت گرمایی

اکنون می‌خواهیم با جزئیات بیشتری بدانیم که چگونه اضافه کردن گرما می‌تواند انرژی داخلی را تغییر دهد. به‌طور کلی، انرژی داخلی تابعی از دما و حجم خواهد بود، به‌طوری که می‌توانیم بنویسیم $U=U(T,V)$. از این رو یک تغییر کوچک در U می‌تواند به تغییرات T و V به‌صورت زیر مربوط باشد:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (۱۰-۱۱)$$

با مرتب کردن معادلهٔ ۱۱-۷ با استفاده از معادلهٔ ۱۱-۹ خواهیم داشت:

$$đQ = dU - đW \qquad (۱۱-۱۱)$$

حال با استفاده از رابطهٔ ۱۱-۱۰ داریم:

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \qquad (۱۱-۱۲)$$

می‌توان رابطهٔ ۱۱-۱۲ را به dT تقسیم کرد تا رابطهٔ زیر را به‌دست آوریم:

$$\frac{đQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT} \qquad (۱۱-۱۳)$$

که برای هرگونه تغییر در T یا V معتبر است. با وجود این، می‌خواهیم بدانیم چه مقدار گرما باید اضافه کنیم تا یک تغییر دما، تحت قیدهای معینی ایجاد شود. اولین قید ثابت نگه‌داشتن حجم است. تعریف ظرفیت گرمایی در حجم ثابت را به‌صورت زیر به‌یاد می‌آوریم (بخش ۲-۲ رابطهٔ ۲-۶ را ملاحظه کنید):

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \qquad (۱۱-۱۴)$$

این قید، جملهٔ دوم در رابطهٔ ۱۱-۱۳ را حذف می‌کند و بنابراین:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (۱۱-۱۵)$$

با استفاده از معادلات ۲-۷ و ۱۱-۱۳، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت به‌صورت زیر داده می‌شود:

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P \qquad (۱۱-۱۶)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (۱۱-۱۷)$$

به‌طوری که:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (۱۱-۱۸)$$

از بخش ۲-۲ به‌یاد بیاورید که ظرفیت‌های گرمایی بر حسب JK^{-1} اندازه‌گیری می‌شوند و به ظرفیت گرمایی مقدار معینی از گاز اشاره می‌کنند. گاهی اوقات علاقه‌مندیم که در مورد ظرفیت گرمایی به ازای هر مول گاز، و یا گاهی از ظرفیت گرمایی به ازای جرم گاز صحبت کنیم. برای مورد دوم از c کوچک استفاده خواهیم کرد که به‌عنوان *ظرفیت گرمایی ویژه* شناخته شده‌اند:

$$c_V = \frac{C_V}{M} \qquad (۱۱-۱۹)$$

$$c_P = \frac{C_P}{M} \qquad (۱۱-۲۰)$$

که M جرم ماده است. ظرفیت‌های گرمایی ویژه بر حسب $\mathrm{J\,K^{-1}kg^{-1}}$ اندازه‌گیری می‌شوند.

مثال ۱۱-۲

ظرفیت گرمایی یک گاز تک‌اتمی ایده‌آل

برای یک گاز تک‌اتمی ایده‌آل، انرژی داخلی U ناشی از انرژی جنبشی است، و از این رو $U=\frac{۳}{۲}RT$ به‌ازای هر مول است (به معادلهٔ ۵-۱۷ مراجعه کنید. این نتیجه از نظریهٔ جنبشی گازها حاصل می‌شود). این بدان معنی است که U فقط تابع دماست، از این رو:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = ۰ \qquad (۱۱-۲۲)$$

معادلهٔ حالت برای یک مول گاز ایده‌آل عبارت است از:

$$pV = RT \qquad (۱۱-۲۳)$$

به‌طوری که:

$$V = \frac{RT}{p} \qquad (۱۱-۲۴)$$

و بنابراین:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \qquad (۱۱-۲۵)$$

و از این رو با استفاده از معادلات ۱۱-۱۸، ۱۱-۲۲ و ۱۱-۲۵ خواهیم داشت:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R \qquad (۱۱-۲۶)$$

چون $U=\frac{۳}{۲}RT$ بنابراین خواهیم داشت:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{۳}{۲}R \quad \text{به ازای هر مول} \qquad (۱۱-۲۷)$$

و

$$C_p = C_V + R = \frac{۵}{۲}R \quad \text{به ازای هر مول} \qquad (۱۱-۲۸)$$

مثال ۱۱-۳

آیا رابطهٔ $\mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T$ همیشه صحیح است؟

حل: خیر، به‌طور کلی معالات ۱۱-۱۰ و ۱۱-۱۵ ایجاب می‌کنند که:

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dV \qquad (۲۹-۱۱)$$

برای یک گاز ایده‌آل $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = ۰$ (معادلهٔ ۱۱-۲۲) در نتیجه، رابطهٔ زیر صحیح خواهد بود:

$$dU = C_V dT \qquad (۳۰-۱۱)$$

اما برای گازهای غیر ایده‌آل $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq ۰$ و لذا $dU \neq C_V dT$.

به نظر می‌رسد که نسبت C_p به C_V کمیت خیلی مفیدی باشد (در فصل بعد خواهیم دید که چرا)؛ بنابراین نام خاصی به آن می‌دهیم. از این رو، شاخص بی‌دررو[1] γ را به‌عنوان نسبت C_p و C_V تعریف می‌کنیم، به‌طوری که:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \qquad (۳۱-۱۱)$$

دلیل این نام‌گذاری در فصل بعد روشن خواهد شد.

مثال ۱۱-۴

γ برای یک گاز تک‌اتمی ایده‌آل چیست؟

حل: با استفاده از نتایج مثال قبل[2]

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = ۱ + \frac{R}{C_V} = \frac{۵}{۳} \qquad (۳۲-۱۱)$$

مثال ۱۱-۵

با فرض این‌که برای گاز ایده‌آل $U = C_V T$ باشد، (i): انرژی داخلی را به ازای واحد جرم و (ii) انرژی داخلی به ازای واحد حجم بیابید.

حل: با استفاده از معادلهٔ گاز ایده‌آل $pV = Nk_B T$ و چگالی $\rho = Nm/V$ (که m جرم یک مولکول است)، متوجه می‌شویم که:

$$\frac{p}{\rho} = \frac{k_B T}{m} \qquad (۳۳-۱۱)$$

با استفاده از معادلهٔ ۱۱-۳۲، ظرفیت گرمایی در هر مول را به‌صورت زیر خواهیم داشت:

---

۱. γ گاهی اوقات نمای بی‌دررو نامیده می‌شود.

۲. اگر گاز تک‌اتمی نباشد، γ می‌تواند مقدار متفاوتی بگیرد. بخش ۱۹-۲ را ببینید.

$$C_V = \frac{R}{\gamma - ۱} \qquad (۳۴-۱۱)$$

از این رو، می‌توانیم بنویسیم که انرژی داخلی برای یک مول گاز عبارت است از:

$$U = C_V T = \frac{RT}{\gamma - ۱} = \frac{N_A k_B T}{\gamma - ۱} \qquad (۳۵-۱۱)$$

mN_A جرم مولی است و بنابراین با تقسیم رابطهٔ ۱۱-۳۵ بر جرم مولی، $\tilde{u}$، انرژی داخلی به ازاء واحد جرم به‌دست می‌آید که توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\tilde{u} = \frac{p}{\rho(\gamma - ۱)} \qquad (۳۶-۱۱)$$

با ضرب $\tilde{u}$ در چگالی ρ، انرژی داخلی به ازای واحد حجم به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$u = \rho\tilde{u} = \frac{p}{(\gamma - ۱)} \qquad (۳۷-۱۱)$$

خلاصهٔ فصل

- توابع حالت دارای مشتق‌های کامل هستند.
- قانون اول ترمودینامیک بیان می‌کند که "انرژی پایسته است و گرما شکلی از انرژی است".
- $\mathrm{d}U = đW + đQ$
- برای یک تغییر برگشت‌پذیر: $đW = -p\mathrm{d}V$
- $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
- $C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p$ و برای یک مول گاز ایده‌آل: $C_p - C_V = R$.
- شاخص بی‌دررو عبارت است از: $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$.

تمرین‌ها

(۱۱-۱) یک مول گاز تک‌اتمی ایده‌آل در یک استوانه توسط پیستونی محصور است و در اثر تماس گرمایی با یک منبع گرما در دمای ثابت T_0 نگهداری می‌شود. این گاز به آرامی از V_1 به V_2 در

حالی که در همان دمای T_0 نگهداری می‌شود، منبسط می‌گردد. چرا انرژی داخلی گاز تغییر نمی‌کند؟ کار انجام شده توسط گاز و گرمای جاری شده به گاز را محاسبه کنید.

(۱۱-۲) برای یک گاز کامل نشان دهید:

$$\frac{R}{C_v} = \gamma - ۱ \qquad (۳۸-۱۱)$$

و

$$\frac{R}{C_p} = \frac{\gamma - ۱}{\gamma} \qquad (۳۹-۱۱)$$

که C_p و C_V ظرفیت‌های گرمایی مولی هستند.

(۱۱-۳) مشتق زیر را در نظر بگیرید:

$$dz = ۲xy\,dx + (x^۲ + ۲y)\,dy \qquad (۴۰-۱۱)$$

انتگرال $\int_{(x_۱,y_۱)}^{(x_۲,y_۲)} dz$ را در طول مسیرهایی که متشکل از بخش‌های خط مستقیم زیر هستند، ارزیابی کنید.

(i) $(x_۱, y_۱) \to (x_۲, y_۱)$ و سپس $(x_۲, y_۱) \to (x_۲, y_۲)$

(ii) $(x_۱, y_۱) \to (x_۱, y_۲)$ و سپس $(x_۱, y_۲) \to (x_۲, y_۲)$

آیا dz یک مشتق کامل است؟

(۱۱-۴) در مختصات قطبی، $x = r\cos\theta$ و $y = r\sin\theta$. تعریف x ایجاب می‌کند که:

$$\frac{\partial x}{\partial r} = \cos\theta = \frac{x}{r} \qquad (۴۱-۱۱)$$

اما همچنین داریم $x^۲ + y^۲ = r^۲$، بنابراین با مشتق‌گیری نسبت به r خواهیم داشت:

$$۲x\frac{\partial x}{\partial r} = ۲r \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial x}{\partial r} = \frac{r}{x} \qquad (۴۲-۱۱)$$

ولی با توجه به معادلات ۱۱-۴۱ و ۱۱-۴۲ نتیجه می‌گیریم که:

$$\frac{\partial x}{\partial r} = \frac{\partial r}{\partial x} \qquad (۴۳-۱۱)$$

چه اشتباهی رخ داده است؟

(۱۱-۵) در آهنگ طنز فلاندرز و سووان درباره قوانین ترمودینامیک، قانون اول را با این بیان خلاصه می‌کنند:

گرما کار است و کار گرما است

آیا این یک خلاصهٔ خوب است؟

آنتوان لاووازیه (۱۷۴۳-۱۷۹۴)



شکل ۱۱-۳ آنتوان لاووازیه

تمام مواد قابل اشتعال حاوی ماده‌ای بدون بو، بی‌رنگ و بی‌مزه فلوژیستون (اصل آتش) هستند و فرآیند سوزاندن آنها باعث آزاد شدن این فلوژیستون در هوا می‌شود. گفته می‌شود مواد سوخته شده "بی فلوژیستون" شده‌اند. این‌که این مفهوم کاملاً نادرست است، ابتدا توسط آنتوان لاووازیه نشان داده شد. او در یک خانوادهٔ ثروتمند پاریسی به دنیا آمد. لاووازیه نشان داد که هرگاه که گوگرد و فسفر سوزانده می‌شوند، افزایش وزن پیدا می‌کنند، اما افزایش وزنی از هوا،داشتند. وی نشان داد که این اکسیژن است که عامل سوختن می‌باشد، نه فلوژیستون و همچنین اکسیژن عامل زنگ‌زدگی فلزات است (کارهای او بر روی اکسیژن با کمک مکاتباتی که با جوزف پریستلی داشت، انجام شد؛ لاووازیه در دادن امتیاز به پریسلتی برای این کار کمی سهل‌انگاری نمود). لاووازیه نشان داد که هیدروژن و اکسیژن برای تشکیل آب باهم ترکیب می‌شوند و همچنین مفهوم عنصر را به‌عنوان یک ماده اساسی که با فرآیندهای شیمیایی نمی‌توان آن را به اجزای ساده‌تر تقسیم کرد، معرفی نمود. لاووازیه مهارت‌های عالی تجربی (در این امر، او از کمک شایان همسرش بهره برد) و بینش نظری را در هم آمیخت. او بنیان‌گذار شیمی مدرن به حساب می‌آید. متأسفانه، وی به لیست عناصر اساسی، نور و *کالریک* را به‌عنوان سیالی که باعث گرما می‌شوند، اضافه کرد.

لاووازیه یک جمع‌کنندهٔ مالیات بود و با شروع انقلاب فرانسه، خود را در خط آتش قرار داد، این یک واقعیت بود که او دستاوردهای غیرقطعی خود را در تحقیقات علمی زیرو رو می‌کرد، ولی اهمیتی برای انقلابیون نداشت. او متأسفانه ژان پل مارات را دشمن خود کرد، روزنامه‌نگاری که علاقه‌مند به علم بود و در سال ۱۷۸۰ درخواست کرده بود که به آکادمی علوم فرانسه بپیوندد، اما توسط لاووازیه از ورودش جلوگیری شد. در سال ۱۷۹۲، مارات، رهبر انقلابی دوآتشه، خواستار مرگ لاووازیه شد. اگر چه مارات در سال ۱۷۹۳ خودکشی کرد (در حالی که در حمام خود دراز کشیده بود)، ولی سال بعد لاووازیه با گیوتین اعدام شد.

بنجامین تامسون [کنت رامفورد] (۱۷۵۳-۱۸۱۴)



شکل ۱۱-۴ بنجامین تامسون

تامپسون در حومه ماساچوست به دنیا آمد و خیلی زود به علم علاقه پیدا کرد. در سال ۱۷۷۲، به‌عنوان شاگرد متواضع پزشکی، با یک وارث ثروتمند ازدواج کرد و به رامفورد، نیوهمپشایر نقل مکان کرد و خود را به‌عنوان سرگرد در یک گروه شبه نظامی محلی منصوب کرد. او در دوران انقلاب آمریکا، به انگلیسی‌ها زیاد نزدیک شد و اطلاعاتی در مورد محل نیروهای آمریکایی و انجام کارهای علمی در مورد قدرت باروت به آن‌ها داد. وفاداری‌هایش به انگلیس باعث شد که در سرزمین محل تولدش، دوستان کمتری داشته و به انگلیس گریخت و همسرش را رها کرد.

وی متعاقباً با انگلیسی‌ها به مشاجره پرداخت و در سال ۱۷۸۵ به باواریا نقل مکان کرد و در آنجا برای الکتور کارل تئودور که از او یک کنت ساخت، کار کرد و از آن پس او به‌عنوان کنت رامفورد معروف شد. وی کارگاه‌های فقیر را سازماندهی کرد، و کشت سیب زمینی در باواریا را پایه‌گذاری کرد و سوپ رامفورد را اختراع نمود. او به کار خود در زمینهٔ علم، گاه نامنظم (او معتقد بود که گازها و مایعات عایق‌های گرمایی کامل هستند) اما گاهی اوقات درخشان، ادامه می‌داد. او متوجه شد که سوراخ‌کردن لوله‌های فلزی توپ، ظاهراً مقدار نامحدودی گرما تولید می‌کند و درک بعدی از تولید گرما توسط اصطکاک به او امکان داد تا نظریهٔ کالریک لاوازیه را پایان دهد. او با رد نظریهٔ لاووازیه، راضی نشد. وی در سال ۱۸۰۴ با بیوهٔ لاووازیه ازدواج کرد، گرچه آنها چهار سال بعد از هم جدا شدند (رامفورد با ناخوشنودی اظهار داشت که آنتوان لاووازیه خوش شانس بود که با گیوتین اعدام شد تا اینکه همسر او بماند!). در سال ۱۷۹۹، رامفورد موسسه سلطنتی انگلیس را تأسیس کرد و داوی را به عنوان اولین مدرس منصوب کرد (مایکل فاراده ۱۴ سال بعد در آنجا منصوب شد). او همچنین یک نشان به انجمن سلطنتی و مکانی در هاروارد را وقف نمود. رامفورد همچنین یک مخترع پرکار بود و شومینهٔ رامفورد، دیگ دوتایی، قهوه‌جوش قطره‌ای و شاید باورنکردنی آلاسکای تنوری را به جهانیان داد (گرچه تقدم رامفورد در مورد اختراع دوم به‌طور جهانی پذیرفته نیست).

فصل ۱۲
فرآیندهای هم‌دما و بی‌دررو

۱۲–۱ برگشت‌پذیری
۱۲–۲ انبساط هم‌دمای یک گاز ایده‌آل
۱۲–۳ انبساط بی‌دررو یک گاز ایده‌آل
۱۳–۴ جو بی‌دررو
خلاصهٔ فصل
تمرین‌ها

در این فصل نتایج فصل قبلی را به‌کار می‌بریم تا برخی از ویژگی‌های مربوط به انبساط هم‌دما و بی‌دررو گازها را نشان دهیم. این نتایج فرض می‌کنند که انبساط‌ها برگشت‌پذیر هستند؛ بنابراین بخش اول این فصل به بررسی مفهوم اصلی برگشت‌پذیری می‌پردازد. این موضوع برای بحث ما در مورد آنتروپی در فصل بعدی مهم خواهد بود.

۱۲–۱ برگشت‌پذیری

قوانین فیزیک برگشت‌پذیرند، به‌طوری که اگر فرآیندی مجاز باشد، آنگاه فرآیند زمان-معکوس شده آن نیز می‌تواند رخ بدهد؛ مثلاً، اگر می توانستید از مولکول‌های یک گاز که به یکدیگر و به دیواره‌های ظرف برخورد می‌کنند، فیلم‌برداری کنید، بعد فیلم را تماشا کنید، سخت است که بگویید این فیلم به جلو پخش می‌شود یا به عقب.

با این حال، بسیاری از فرآیندها در طبیعت وجود دارند که به‌نظر می‌رسد برگشت‌ناپذیر هستند. مثلاً، تخم‌مرغی را در نظر بگیرید که درحال چرخیدن از لبه یک میز بیفتد و بر روی زمین متلاشی شود. با افتادن تخم‌مرغ، انرژی پتانسیل به انرژی جنبشی تبدیل می‌شود و در نهایت انرژی به‌شکل مقداری گرما در تخم‌مرغ شکسته و کف اتاق تبدیل می‌شود. قانون پایسته بودن انرژی، تبدیل آن گرما به انرژی جنبشی و بازسازی دوبارهٔ تخم‌مرغ، را به این معنی که از زمین بلندشده و به روی میز برگردد، ممنوع نمی‌کند. به هر حال، چنین چیزی هرگز اتفاق نمی‌افتد. به‌عنوان مثالی دیگر، یک باتری را در نظر بگیرید که جریان I را از طریق مقاومت R جاری می‌کند و گرمای I^2R را به محیط

منتقل می‌کند. مجدداً، هیچگاه دیده نمی‌شود که مقاومت، گرما را از محیط خود جذب کند، و نتیجهٔ آن باعث ایجاد یک جریان خودبه‌خودی بشود که بتواند برای شارژ مجدد باتری استفاده شود.

بسیاری از فرآیندها مانند این هستند که در آنها نتیجهٔ نهایی تبدیل انرژی پتانسیل، شیمیایی یا جنبشی به گرماست، و سپس گرما به محیط منتقل می‌شود. همان‌گونه که خواهیم دید، به‌نظر می‌رسد دلیل این باشد که راه‌های بسیار بیشتری نسبت به بقیه راه‌ها وجود دارد که انرژی بتواند به‌صورت گرما توزیع شود، و این *محتمل‌ترین پیامد* است. برای آزمایش و درک این ماهیت آماری برگشت‌پذیری، در نظر گرفتن مثال زیر مفید است.

مثال ۱۲-۱

به وضعیت توصیف‌شده در مثال ۴-۱ بر می‌گردیم. به‌طور خلاصه، به شما یک جعبهٔ بزرگ حاوی ۱۰۰ سکه یکسان داده می‌شود. در جعبه را ببندید و آن را برای مدتی طولانی به خوبی تکان بدهید، به‌طوری که بتوانید صدای سکه‌ها را که در حال چرخیدن و لرزیدن و به‌طور کلی پرت شدن به اطراف هستند، بشنوید. اکنون در جعبه را باز کنید و به درون آن نگاه کنید. برای برخی از سکه‌ها شیر رو به بالا و برخی خط رو به بالا خواهد بود. فرض می‌کنیم که هر 2^{100} پیکربندی ممکن (ریزحالت‌ها) بتوانند با احتمال یکسان یافت شوند. هر *یک از این حالت‌ها به‌طور یکسان محتمل* هستند، بنابراین احتمال وقوع هر یک از آنها تقریباً 10^{-30} می‌باشد. به‌هر حال، اندازه‌گیری انجام شده، شمارش تعداد سکه‌های شیر و خط (درشت حالت‌ها) است و نتایج این اندازه‌گیری‌ها به‌طور یکسان محتمل نیستند. در مثال ۳-۱ نشان دادیم که از 10^{30} ریزحالت مجزا، تعداد زیادی ($\approx 4\times10^{27}$) با ۵۰ شیر و ۵۰ خط مطابقت داشتند، اما تنها یک ریزحالت با ۱۰۰ شیر و صفر خط مطابقت داشت.

حال تصور کنید که سکه‌ها را طوری با دقت آماده کرده بودید که شیر آنها رو به بالا باشد. بعد از یک تکان خوب، سکه‌ها به احتمال زیاد ترکیبی از شیر و خط خواهند بود. از طرف دیگر، اگر شما با دقت یک چیدمان با ترکیبی از شیر و خط را آماده می‌کردید، با تکان دادن خوب جعبه، بسیار بعید است که به وضعیتی برسید که در آن تمام سکه‌ها شیر باشند. به‌نظر می‌رسد فرآیند تکان‌دادن جعبه تقریباً همیشه تعداد شیرها و خط‌ها را تصادفی می‌کند و این یک فرآیند برگشت‌ناپذیر است.

این نشان می‌دهد که رفتار آماری سامانه‌های بزرگ به‌گونه‌ای است که بروز نتایج قطعی (مانند جعبهٔ سکه با شیر و خط مخلوط) نسبت به بروز برخی نتایج معین دیگر (مانند یک جعبهٔ سکه حاوی سکه‌هایی که به‌همان شیوه رو به بالا باشند) بسیار محتمل‌تر است؛ بنابراین، به‌نظر می‌رسد که آمار اعداد بزرگ، عامل بسیاری از تغییرات فیزیکی در یک جهت برگشت‌ناپذیر است. چگونه می‌توانیم یک فرآیند برگشت‌پذیر انجام بدهیم؟

پژوهشگران اولیه ترمودینامیک، در طراحی ماشین‌هایی با اتلاف گرمایی کمتر و تا حد ممکن کارآمد، با مشکلی دست و پنجه نرم می‌کردند که از اهمیت عملی بالایی برخوردار بود. مشخص شده بود که وقتی گازها منبسط یا متراکم می‌شوند، امکان دارد که انرژی به‌گونه‌ای برگشت‌ناپذیر به گرما

تبدیل شود و این اغلب وقتی اتفاق می‌افتد که انبساط یا متراکم‌سازی خیلی سریع انجام گیرد؛ در نتیجه باعث انتشار امواج ضربه‌ای از طریق گاز می‌شود (این اثر را با جزئیات بیشتری در فصل ۳۲ بررسی خواهیم کرد). با وجود این، می‌توان انبساط یا تراکم را برگشت‌پذیر انجام داد، اگر آن را به اندازهٔ کافی آهسته انجام دهیم *به‌طوری که گاز در طول کل فرآیند در حالت تعادل باقی بماند* و به‌طور پیوسته از یک حالت تعادل به حالت دیگر منتقل شود، هر حالت تعادل با حالت تعادل قبلی به‌میزان بسیار کوچکی در مختصات سامانه تفاوت دارند. چنین فرآیندی را **شبه‌ایستا** می‌گویند، چون فرآیند تقریباً در یک تعادل پایدار کاملاً تغییرناپذیر قرار دارد. با وجود این، همان‌گونه که خواهیم دید، گرما می‌تواند در یک فرآیند جذب و یا منتشر شود، درحالی‌که هنوز هم برگشت‌پذیری[1] حفظ شود. برعکس، برای یک فرآیند برگشت‌ناپذیر، یک تغییر غیر صفر (به‌جای یک رشته از تغییرات بسیار ناچیز) در سامانه ایجاد می‌شود؛ بنابراین سامانه در طی فرآیند در تعادل نیست.

یک ویژگی مهم (نه چندان عجیب) فرآیندهای برگشت‌پذیر این است که شما می‌توانید آنها را برعکس اجرا کنید. از این واقعیت در فصل ۱۳ استفادهٔ بسیاری خواهیم کرد. البته، زمان نامحدودی طول می‌کشد برای این‌که یک فرآیند کاملاً برگشت‌پذیر رخ دهد؛ بنابراین بیشتر فرآیندهایی که ما آنها را برگشت‌پذیر می‌نامیم، یک تقریب به "چیز واقعی" هستند.

۱۲-۲ انبساط هم‌دمای یک گاز ایده‌آل

در این بخش، تغییر گرما در یک انبساط هم‌دمای برگشت‌پذیر یک گاز ایده‌آل را محاسبه خواهیم کرد. کلمه هم‌دما به معنی "در دمای ثابت" است، و از این رو در یک فرآیند هم‌دما:

$$\Delta T = ۰ \qquad (۱-۱۲)$$

برای یک گاز ایده‌آل، در معادلهٔ ۱۱-۳۰ نشان دادیم که $dU = C_V\, dT$؛ بنابراین این بدین معنی است که برای یک تغییر هم‌دما:

$$\Delta U = ۰ \qquad (۲-۱۲)$$

چون U تابعی از دماست. معادلهٔ ۱۲-۲ ایجاب می‌کند که $dU = ۰$ و از این رو از معادلهٔ ۱۱-۷:

$$đW = - đQ \qquad (۳-۱۲)$$

به‌طوری که کار انجام شده توسط گاز روی محیط اطرافش، هنگام انبساط، برابر با گرمای جذب شده توسط گاز است. می‌توانیم از رابطهٔ $đW = - pdV$ (معادلهٔ ۱۱-۹) که عبارت صحیح کار انجام شده در یک انبساط برگشت‌پذیر است، استفاده کنیم. از این رو گرمای جذب شده توسط یک مول گاز ایده‌آل طی یک انبساط هم‌دما از حجم $V_۱$ به حجم $V_۲$ در دمای T عبارتست از:

---

۱. این یک نکتهٔ مهم است: برگشت‌پذیری ضرورتاً تولید گرما را از بین نمی‌برد. با وجود این، لازمهٔ برگشت‌پذیری، عدم وجود اصطکاک است؛ ترمز وسیلهٔ نقلیه و توقف کامل آن، تبدیل انرژی جنبشی آن به گرما از طریق اصطکاک در ترمزها، یک فرآیند برگشت‌ناپذیر است.

$$\Delta Q = \int đQ \qquad (۴-۱۲)$$

$$= -\int đW \qquad (۵-۱۲)$$

$$= \int_{V_۱}^{V_۲} p\,dV \qquad (۶-۱۲)$$

$$= \int_{V_۱}^{V_۲} \frac{RT}{V} dV \qquad (۷-۱۲)$$

$$= RT \ln \frac{V_۲}{V_۱} \qquad (۸-۱۲)$$

برای یک انبساط، $V_۲ > V_۱$؛ بنابراین $\Delta Q > ۰$. انرژی داخلی ثابت باقی مانده است، اما حجم آن افزایش یافته، به‌طوری که چگالی انرژی کاهش یافته است. چگالی انرژی و فشار متناسب با یکدیگر هستند[۱]، بنابراین فشار نیز کاهش خواهد یافت.

۱۲-۳ انبساط بی‌دررو یک گاز ایده‌آل

کلمه گرمابی‌دررو (آدیاترمال) به‌معنی "بدون شارش گرما" است. یک سامانه محصور شده با دیواره‌های گرمابی‌دررو گفته می‌شود که *از نظر گرمایی جدا* شده است. هر کاری که روی چنین سامانه‌ای انجام شود، یک تغییر گرمابی‌دررو ایجاد می‌کند. یک تغییر را بی‌دررو تعریف می‌کنیم، اگر هم گرمابی‌دررو باشد و هم برگشت‌پذیر؛ بنابراین، در انبساط بی‌دررو، جریان گرما وجود ندارد و داریم:

$$đQ = ۰ \qquad (۹-۱۲)$$

بنابراین قانون اول ترمودینامیک ایجاب می‌کند که:

$$dU = đW \qquad (۱۰-۱۲)$$

برای گاز ایده‌آل، $dU = C_V\,dT$ و با استفاده از $đW = -p\,dV$ برای یک تغییر برگشت‌پذیر، درمی‌یابیم که برای یک مول گاز ایده‌آل:

$$C_V\,dT = -p\,dV = -\frac{RT}{V} dV \qquad (۱۱-۱۲)$$

به‌طوری که:

$$\ln \frac{T_۲}{T_۱} = -\frac{R}{C_V} \ln \frac{V_۲}{V_۱} \qquad (۱۲-۱۲)$$

اکنون $C_p = C_V + R$ و با تقسیم این رابطه بر C_V[۲] خواهیم داشت $\gamma = C_p / C_V = ۱ + R / C_V$؛ بنابراین $\gamma - ۱ = (R / C_V)$-، به‌طوری که معادلهٔ ۱۲-۱۲ خواهد شد:

$$TV^{\gamma-۱} = \text{ثابت} \qquad (۱۳-۱۲)$$

یا معادل آن (با استفاده از $pV \propto T$ برای گاز ایده‌آل):

$$p^{۱-\gamma} T^{\gamma} = \text{ثابت} \qquad (۱۴-۱۲)$$

---

۱. به معادلهٔ ۶-۲۵ مراجعه کنید.

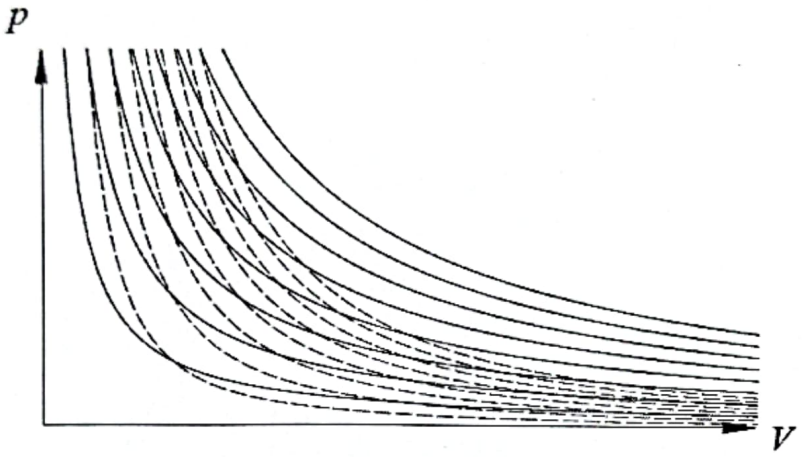
۲. C_V در اینجا به ازاء هر مول است. چون با یک مول گاز ایده‌آل سر وکار داریم.

و

$$\boxed{pV^{\gamma} = \text{ثابت}} \qquad (۱۲-۱۵)$$

معادلهٔ آخر احتمالاً به یاد ماندنی‌ترین معادله می‌باشد.

شکل ۱۲-۱ **هم‌دماها** (خطوط دمای ثابت، در یک انبساط هم‌دما) و **بی‌دررو‌ها** (خطوطی ناشی از یک انبساط بی‌دررو که در آن گرما نمی‌تواند وارد سامانه شود یا از آن خارج گردد) را برای یک گاز ایده‌آل در نمودار فشار بر حسب حجم نشان می‌دهد. در هر نقطه، بی‌دررو‌ها دارای شیب تندتری نسبت به هم‌دماها هستند، واقعیتی که در فصل بعد به آن خواهیم پرداخت.



شکل ۱۲-۱: هم‌دماها (خطوط پر) و بی‌دررو‌ها (خط‌چین‌ها).

۱۲-۴ جو بی‌دررو

معادلهٔ هیدرواستاتیک (معادلهٔ ۴-۲۳) بیانگر فشار اضافی ناشی از ضخامت dz جو با چگالی ρ است و برابر است با:

$$dp = -\rho g\, dz \qquad (۱۲-۱۶)$$

چون که $p = nk_BT$ و $\rho = nm$، که m جرم یک مولکول است، می‌توانیم بنویسیم $\rho = mp/k_BT$؛ بنابراین:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{mgp}{k_BT} \qquad (۱۲-۱۷)$$

که ایجاب می‌کند:

$$T\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{k_B}dz \qquad (۱۲-۱۸)$$

برای یک جو هم‌دما، T یک ثابت است و نتایج مثال ۴-۴ را می‌توان به‌دست آورد. این فرض بیان می‌کند که کل جو در یک دمای یکنواخت قرار دارد که خیلی غیر واقعی است. یک تقریب بسیار بهتر (اگرچه با این حال هنوز هم یک تقریب به واقعیت است) این است که هر بستهٔ هوا[1] گرمایی با

---

۱ . فیزیکدانان جو یک "قطعه" هوا را یک "بسته" می‌نامند.

محیط اطراف خود مبادله نمی‌کند. این بدان معنی است که اگر یک بسته هوا بالا برود، به‌صورت بی‌دررو منبسط می‌شود. در این حالت، معادلهٔ ۱۲-۱۸ می‌تواند با یادآوری این مسأله که در یک انبساط بی‌دررو $p^{1-\gamma}T^{\gamma}$ یک ثابت است، حل شود (معادلهٔ ۱۲-۱۴ را ملاحظه کنید؛ بنابراین:

$$(1-\gamma)\frac{dp}{p}+\gamma\frac{dT}{T}=0 \qquad (۱۲-۱۹)$$

از جایگزین کردن این عبارت در معادلهٔ ۱۲-۱۸ نتیجهٔ زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{dT}{dz}=-\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)\frac{mg}{k_B} \qquad (۱۲-۲۰)$$

که عبارتی است که آهنگ کاهش دما با ارتفاع را به‌هم مربوط می‌کند و آن را خطی پیش‌بینی می‌نماید. می‌توانیم $(\gamma-1)/\gamma=R/C_p$ را با استفاده از $R=N_Ak_B$ و نوشتن جرم مولی به‌صورت $M_{molar}=N_Am$ بازنویسی کنیم و رابطهٔ ۱۲-۲۰ را به‌صورت زیر بنویسیم:

$$\frac{dT}{dz}=-\frac{M_{molar}g}{C_p} \qquad (۱۲-۲۱)$$

کمیت $M_{molar}g/C_p$ به‌عنوان **آهنگ کاهش بی‌دررو** شناخته می‌شود. برای هوای خشک (غالباً ازت)، برابر با $9{,}7\ \mathrm{K/km}$ است. مقادیر تجربی موجود در جو به 6-$7\ \mathrm{K/km}$ نزدیک‌ترند (بخشی از آن به دلیل خشک نبودن جو و تأثیرات گرمای نهان، ناشی از گرمای لازم برای تبخیر قطرات آب [و بعضی وقت‌ها ذوب شدن بلورهای یخ]، می‌باشند که مهم هستند).

خلاصهٔ فصل

- در یک انبساط بی‌دررو $\Delta T=0$.
- یک تغییر بی‌دررو هم آدیاترمال است (بدون جریان گرما) و هم برگشت‌پذیر. در یک انبساط بی‌دررو یک گاز ایده‌آل، pV^{γ} ثابت است.

تمرین‌ها

(۱۲-۱) در انبساط بی‌دررو یک گاز ایده‌آل، pV^{γ} یک مقدار ثابت است. همچنین نشان دهید:

$$TV^{\gamma-1}=\text{ثابت} \qquad (۱۲-۲۲)$$

$$T=\text{ثابت}\times p^{1-1/\gamma} \qquad (۱۲-۲۳)$$

(۱۲-۲) فرض کنید که گازها مطابق قانون داده شده $pV = f(T)$ رفتار می‌کنند، که $f(T)$ تابعی از دما است. نشان دهید که این دلالت دارد بر

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{V}\frac{df}{dT} \qquad (۱۲-۲۴)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{p}\frac{df}{dT} \qquad (۱۲-۲۵)$$

همچنین نشان دهید:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_p = C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \qquad (۱۲-۲۶)$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_V = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \qquad (۱۲-۲۷)$$

در یک تغییر بی‌دررو داریم:

$$đQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_p dV = 0 \qquad (۱۲-۲۸)$$

نشان دهید که pV^γ یک ثابت است.

(۱۲-۳) توضیح دهید که چرا می‌توانیم بنویسیم:

$$đQ = C_p\,dT + A\,dp \qquad (۱۲-۲۹)$$

و

$$đQ = C_V\,dT + B\,dV \qquad (۱۲-۳۰)$$

که A و B ثابت هستند. این معادلات را تفریق کنید و نشان دهید:

$$(C_p - C_V)\,dT = B\,dV - A\,dp \qquad (۱۲-۳۱)$$

و این‌که در دمای ثابت:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{B}{A} \qquad (۱۲-۳۲)$$

در یک تغییر بی‌دررو نشان دهید:

$$dp = -(C_p / A)\,dT \qquad (۱۲-۳۳)$$

$$dV = -(C_V / B)\,dT \qquad (۱۲-۳۴)$$

از این رو نشان دهید که در یک تغییر بی‌دررو، داریم:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{adiabatic} = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \qquad (۱۲-۳۵)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{adiabatic} = \frac{1}{1-\gamma}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (۱۲-۳۶)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{adiabatic} = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad (۳۷-۱۲)$$

(۱۲-۴) با استفاده از رابطهٔ ۱۲-۳۵ شیب بی‌دررو‌ها و هم‌دماها را در نمودار p-V به هم مرتبط کنید.

(۱۲-۵) دو استوانهٔ عایق گرمایی شده، A و B با حجم مساوی، هر دو مجهز به پیستون، توسط یک دریچه به هم وصل شده‌اند. در ابتدا پیستون A به‌طور کامل عقب کشیده شده و حاوی یک گاز کامل تک‌اتمی در دمای T است، درحالی که پیستون B به طور کامل به داخل رانده شده است و دریچه بسته است. دمای نهایی گاز را بعد از عملیات زیر، که هر کدام با همان ترتیب اولیه شروع می‌کنند، محاسبه کنید. از ظرفیت گرمایی استوانه‌ها صرف‌نظر نمایید.

(a) دریچه کاملاً باز شده و با بیرون کشیدن پیستون B، گاز به آرامی وارد B می‌شود؛ پیستون A ثابت باقی می‌ماند.

(b) پیستون B کاملاً به خارج کشیده شده و دریچه کمی باز می‌شود؛ سپس گاز با فشار دادن پیستون A به داخل، گاز تا انتهای B رانده می‌شود، به‌گونه‌ای که فشار در A ثابت می‌ماند: استوانه‌ها در تماس گرمایی هستند.

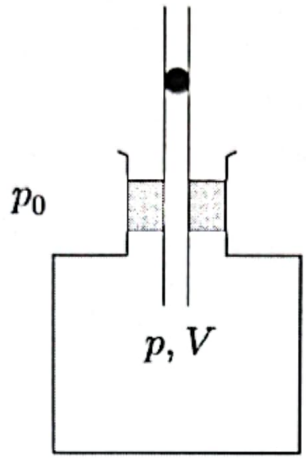
(۱۲-۶) در اندازه‌گیری γ به‌روش روخ‌هارت، که در شکل ۱۲-۲ نشان داده شده است، یک توپ به جرم m آزادانه در داخل یک لوله (سطح مقطع A) متصل به یک ظرف گاز (حجم V) قرار می‌گیرد. فشار p گاز داخل ظرف به‌دلیل نیروی رو به پایین توپ کمی بیشتر از فشار p_0 جو است، به‌طوری که:

$$p = p_0 + \frac{mg}{A} \qquad (۳۸-۱۲)$$

نشان دهید که اگر توپ جابجایی کمی به سمت پایین داشته باشد، دست‌خوش یک حرکت هماهنگ ساده با دورهٔ زیر می‌شود:

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma p A^2}} \qquad (۳۹-۱۲)$$

[از اصطکاک صرف‌نظر کنید. چون نوسان‌ها نسبتاً سریع هستند، تغییراتی که در P و V رخ می‌دهند، می‌توانند به‌صورت بی‌دررو اتفاق بیفتند].



شکل ۱۲-۲: دستگاه روخ‌هارت برای اندازه‌گیری γ. یک توپ به جرم m در داخل یک لوله بالا و پایین نوسان می‌کند.

در اصلاح این آزمایش توسط رینکل در سال ۱۹۲۹، توپ در مکانی در دهانهٔ لوله قرار می‌گیرد به‌طوری که فشار گاز p در ظرف دقیقاً برابر فشار هوا باشد، و سپس توپ رها می‌شود، فاصله L که توپ قبل از شروع به بالا آمدن دوباره می‌کند، اندازه‌گیری می‌شود. نشان دهید که این فاصله توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$mgL = \frac{\gamma P A^2 L^2}{2V} \qquad (۴۰-۱۲)$$

V قانون دوم

در این بخش *قانون دوم ترمودینامیک* را معرفی کرده، پیامدهای آن را دنبال می‌کنیم. این قسمت به‌شرح زیر بنا شده است:

- در فصل ۱۳، *ماشین‌های گرمایی* را بررسی می‌کنیم که فرآیندهای چرخه‌ای هستند و گرما را به کار تبدیل می‌کنند. اشکال مختلف *قانون دوم ترمودینامیک* را بیان می‌کنیم و معادل بودن آن‌ها را اثبات می‌نماییم؛ به‌ویژه نشان می‌دهیم هیچ ماشینی نمی‌تواند از *ماشین کارنو* کاراتر باشد. همچنین *قضیهٔ کلازیوس* را اثبات می‌کنیم، که برای هر فرآیند چرخه‌ای صادق است.
- در فصل ۱۴ نشان می‌دهیم که چگونه نتایج حاصل از فصل قبل، منجر به مفهوم *آنتروپی* می‌شود. معادلهٔ مهم $dU = TdS - pdV$ را استخراج می‌کنیم، که قوانین اول و دوم ترمودینامیک را ترکیب می‌کند. همچنین انبساط ژول را معرفی می‌کنیم و از آن برای بحث دربارهٔ تفسیر آماری آنتروپی و *دیو ماکسول* استفاده می‌کنیم.
- ارتباط بسیار عمیقی بین *آنتروپی* و *اطلاعات* وجود دارد؛ ما این موضوع را در فصل ۱۵ مورد بررسی قرار می‌دهیم که مختصراً به *فشرده‌سازی داده‌ها* و *اطلاعات کوانتومی* اشاره خواهیم کرد.

فصل ۱۳
ماشین‌های گرمایی و قانون دوم

۱۳–۱ قانون دوم ترمودینامیک

۱۳–۲ ماشین کارنو

۱۳–۳ قضیهٔ کارنو

۱۳–۴ معادل بودن بیان‌های کلازیوس و کلوین

۱۳–۵ مثال‌هایی از ماشین‌های گرمایی

۱۳–۶ ماشین‌های گرمایی که برعکس کار می‌کنند

۱۳–۷ قضیهٔ کلازیوس

خلاصهٔ فصل

مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

در این فصل، قانون دوم ترمودینامیک را معرفی می‌کنیم که احتمالاً مهم‌ترین و دور از دسترس‌ترین مفاهیم در فیزیک گرماست. قصد داریم قانون دوم ترمودینامیک را با استفاده از نظریهٔ ماشین‌های گرمایی، که ماشین‌هایی هستند که به‌واسطهٔ اختلاف دما بین دو منبع[1] کار می‌کنند، نمایش دهیم. با در نظر گرفتن چنین ماشین‌هایی بود که فیزیکدانان قرن نوزدهم مانند کارنو، کلازیوس و کلوین به تدوین بیان‌های متفاوت خود از قانون دوم ترمودینامیک رسیدند. با این حال، همان‌گونه که در فصل‌های بعدی خواهیم دید، قانون دوم ترمودینامیک کاربرد گسترده‌تری دارد و بر انواع فرآیندهای موجود در سامانه‌های بزرگ تأثیرگذار است و به بینشی در مورد نظریهٔ اطلاعات و

---

۱ . منبع در این‌جا جسمی است که به اندازهٔ کافی بزرگ باشد به‌گونه‌ای که بتوانیم آن را اساساً با ظرفیت گرمایی نامحدود در نظر بگیریم. این بدان معنی است که شما می‌توانید بدون این‌که دمای منبع تغییر کند، از آن گرما بگیرید یا به آن گرما وارد کنید. به بخش ۴-۶ مراجعه کنید.

کیهان‌شناسی دست می‌یابیم. در این فصل با دو بیان جایگزین قانون دوم ترمودینامیک شروع خواهیم کرد و سپس چگونگی تأثیر این بیان‌ها بر کارآیی ماشین‌های گرمایی را ادامه خواهیم کرد.

۱۳-۱ قانون دوم ترمودینامیک

قانون دوم ترمودینامیک را می‌توان به‌عنوان بیانی در مورد جهت جریان گرما دانست که با نزدیک‌شدن سامانه به تعادل (و از این رو ارتباطی با جهت "پیکان زمان" وجود دارد) در آن جهت جاری می‌شود. همیشه مشاهده می‌شود که گرما از جسم گرم به جسم سرد جریان می‌یابد و فرآیند معکوس، به‌تنهایی[1]، هرگز رخ نمی‌دهد؛ بنابراین، به پیروی از کلازیوس، می‌توانیم قانون دوم ترمودینامیک را به شرح زیر بیان کنیم:

بیان کلازیوس دربارهٔ قانون دوم ترمودینامیک:
"هیچ فرآیندی که تنها نتیجهٔ آن انتقال گرما از یک جسم سردتر به جسم گرم‌تر باشد، ممکن نیست".

چنین برمی‌آید که می‌توان یک بیان معادل قانون دوم ترمودینامیک را در رابطه با این‌که چقدر تغییر انرژی بین اشکال مختلف آن، به‌ویژه بین کار و گرما آسان است، ارائه داد. تبدیل کار به گرما بسیار آسان است؛ به‌عنوان مثال، آجری به جرم m را برداشته و آن را تا بالای ساختمانی با ارتفاع h حمل کنید (بدین ترتیب کار انجام شده بر روی آن برابر با mgh است) و سپس آن را از بالا به پایین بیندازید (مراقب باشید که به عابران عبوری برخورد نکند). تمام کاری که شما در حمل آجر به بالای ساختمان انجام داده‌اید، با برخورد آجر به زمین، به‌صورت گرما (و مقدار کمی انرژی صوتی) تلف می‌شود. با این حال، تبدیل گرما به کار بسیار دشوار است، و در حقیقت تبدیل کامل گرما به کار غیرممکن است. این نکته در بیان کلوین قانون دوم ترمودینامیک اظهار شده است:

بیان کلوین دربارهٔ قانون دوم ترمودینامیک:
"هیچ فرآیندی که تنها نتیجهٔ آن تبدیل کامل گرما به کار باشد، ممکن نیست."

این دو بیان قانون دوم ترمودینامیک به‌نظر نمی‌رسد که به‌وضوح به هم ربطی داشته باشند، اما هم ارز بودن این دو بیان در بخش ۱۳-۴ اثبات خواهد شد.

۱۳-۲ ماشین کارنو

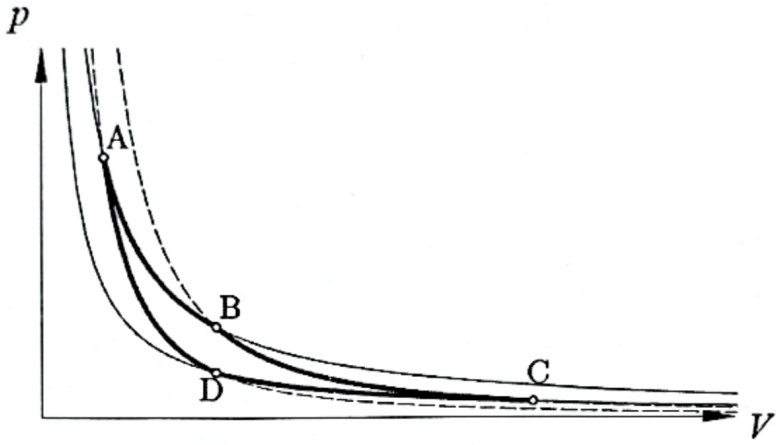
بیان کلوین قانون دوم ترمودینامیک می‌گوید که شما نمی‌توانید گرما را *کاملاً* به کار تبدیل کنید. با این حال، تبدیل قسمتی از گرما به کار را ممنوع نمی‌کند. تبدیل گرما به کار به چه خوبی

---

۱. عبارت "به تنهایی" در این‌جا خیلی مهم است. در یک یخچال، گرما از غذای سرد مکیده شده و از پشت آن به آشپزخانه گرم شما پس داده می‌شود، به‌طوری که به‌نظر می‌رسد در جهت "اشتباه" جاری می‌شود: از سرد به گرم. با این حال، این روند به‌صورت جداگانه اتفاق نمی‌افتد. کار توسط موتور یخچال انجام می‌گردد و برق مصرف می‌شود و به صورت‌حساب برق شما اضافه می‌گردد.

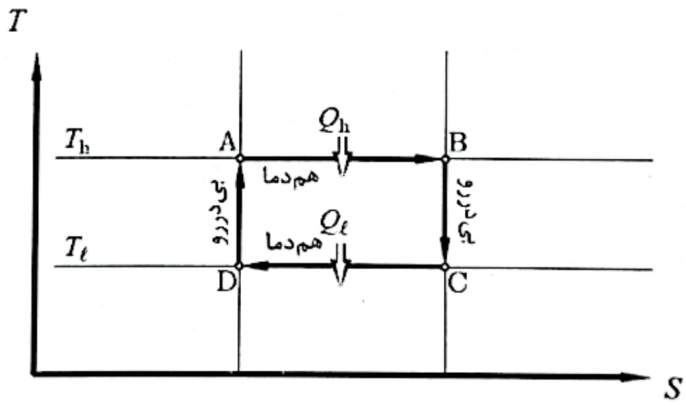
امکان‌پذیر است؟ برای پاسخ به این پرسش، باید مفهوم ماشین را معرفی کنیم. ما یک **ماشین** را به‌عنوان سامانه‌ای که یک فرآیند چرخه‌ای تبدیل گرما به کار را عملیاتی می‌کند، تعریف می‌کنیم. این فرآیند باید چرخه‌ای باشد تا بتواند به‌طور پیوسته عمل کرده، یک توان پایدار را تولید کند.

چنین ماشینی، یک **ماشین کارنو** است که براساس فرآیندی به نام **چرخه کارنو** عمل می‌کند و در شکل ۱۳-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۳-۱: چرخهٔ کارنو از دو بی‌دررو برگشت‌پذیر (BC و DA) و دو هم‌دمای برگشت‌پذیر (AB و CD) تشکیل شده است.

یک طرح معادل که ترسیم آن ساده‌تر است در شکل ۱۳-۲ نشان داده شده است. چرخهٔ کارنو از دو بی‌درروی برگشت‌پذیر و دو هم‌دمای برگشت‌پذیر برای یک گاز ایده‌آل تشکیل شده است.



شکل ۱۳-۲: چرخهٔ کارنو را می‌توان در محورهای تغییریافته ترسیم کرد که در آن، هم‌دماها به‌صورت خطوط افقی نشان داده شده‌اند (T برای یک هم‌دما ثابت است) و بی‌درروها به‌صورت خطوط عمودی نشان داده شده‌اند (که کمیت S، باید یک تابع به‌صورت pV^γ باشد، که در یک انبساط بی‌دررو ثابت است. در فصل ۱۴ تفسیر فیزیکی از S ارائه خواهیم داد).

ماشین بین دو منبع گرما، یکی در دمای بالای T_h و دیگری در دمای پایین‌تر T_ℓ کار می‌کند. گرما فقط طی هم‌دماهای برگشت‌پذیر وارد و خارج می‌شود (زیرا هیچ گرمایی نمی‌تواند در طی یک بی‌دررو وارد یا خارج شود). گرمای Q_h در طول انبساط $A \rightarrow B$ وارد و گرمای Q_ℓ در طول تراکم $C \rightarrow$

Q_h خارج می‌شود. از آن‌جا که این فرآیند چرخه‌ای است، تغییر انرژی داخلی (یک تابع حالت) حول چرخهٔ صفر است. از این رو کار خروجی ماشین، W، توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$W = Q_h - Q_\ell \qquad (۱-۱۳)$$

مثال ۱-۱۳

عبارتی برای Q_h / Q_ℓ برای یک گاز ایده‌آل بر حسب دماهای T_h و T_ℓ که یک چرخهٔ کارنو را طی می‌کند، بیابید.

حل:

با استفاده از نتایج بخش ۱۲-۲ می‌توانیم بنویسیم:

$$A \to B \qquad Q_h = RT_h \ln \frac{V_B}{V_A} \qquad (۲-۱۳)$$

$$B \to C : \left(\frac{T_h}{T_\ell}\right) = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} \qquad (۳-۱۳)$$

$$C \to D \qquad Q_\ell = -RT_\ell \ln \frac{V_D}{V_C} \qquad (۴-۱۳)$$

$$D \to A : \left(\frac{T_\ell}{T_h}\right) = \left(\frac{V_A}{V_D}\right)^{\gamma-1} \qquad (۵-۱۳)$$

روابط ۱۳-۳ و ۱۳-۵ به رابطهٔ زیر منجر می‌شوند:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \qquad (۶-۱۳)$$

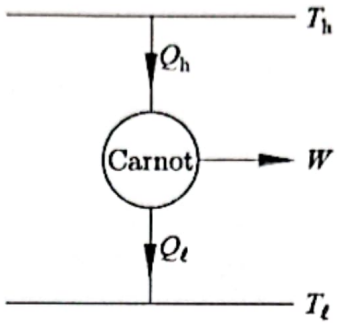
و تقسیم رابطهٔ ۱۳-۲ به ۱۳-۴ و جایگزینی در رابطهٔ ۱۳-۴ منجر می‌شود به:

$$\boxed{\frac{Q_h}{Q_\ell} = \frac{T_h}{T_\ell}} \qquad (۷-۱۳)$$

که یک نتیجهٔ کلیدی[1] است.

ماشین کارنو به‌صورت طرح‌وار در شکل ۱۳-۳ نشان داده شده است. این دستگاه به‌عنوان ماشینی که گرمای Q_h را از منبع در دمای T_h، که به‌صورت یک خط افقی کشیده شده است، دریافت می‌کند و دو خروجی، یکی کار W و دیگری گرمای Q_ℓ که به منبع در دمای T_ℓ منتقل می‌شود، ترسیم شده است.

۱. در حقیقت، هنگامی که بعداً در بخش ۱۳-۳ ثابت کردیم که همه ماشین‌های برگشت‌پذیر این کارآیی را دارند، می‌توان از رابطهٔ ۱۳-۷ به‌عنوان یک تعریف ترمودینامیکی دما استفاده کرد. در این کتاب، ترجیح داده‌ایم با استفاده از استدلال‌های آماری از طریق رابطهٔ ۴-۷ دما را تعریف کنیم.



شکل ۱۳-۳: یک ماشین کارنو به صورت طرح‌وار نشان داده شده است. در نمودارهایی مانند این، پیکان‌ها با گرما/کار که در یک چرخهٔ ماشین جاری می‌شوند، مشخص شده‌اند.

مفهوم **کارآیی** برای توصیف ماشین‌ها اهمیت دارد. کارآیی نسبت "آن‌چه شما می‌خواهید به آن برسید" به " آن‌چه که باید برای رسیدن به آن انجام دهید" می‌باشد. برای یک ماشین، آن‌چه که می‌خواهید به آن برسید، کار است (مثلاً برای بردن یک قطار به بالای یک تپه) و آن‌چه که شما برای دستیابی به آن باید انجام دهید این است که گرما را (با ریختن زغال سنگ در کوره) درون آن قرار دهید، تا دمای T_h منبع گرم برای تأمین گرمای Q_h ماشین، تأمین شود. از این رو کارآیی η ماشین را به‌عنوان نسبت کار خروجی به گرمای ورودی تعریف می‌کنیم؛ بنابراین:

$$\eta = \frac{W}{Q_h} \qquad (۸-۱۳)$$

توجه شود که چون کار خروجی نمی‌تواند بیشتر از گرمای ورودی باشد (یعنی $W < Q_h$) باید داشته باشیم $\eta < 1$ بنابراین کارآیی باید کمتر از ۱۰۰٪ باشد.

مثال ۱۳-۲

برای ماشین کارنو، کارآیی را می‌توان با استفاده از معادلات ۱۳-۱، ۱۳-۷ و ۱۳-۸ به‌روش زیر محاسبه کرد: با جایگزینی معادلهٔ ۱۳-۱ در ۱۳-۸ نتیجه می‌شود:

$$\eta_{Carnot} = \frac{Q_h - Q_\ell}{Q_h} \qquad (۹-۱۳)$$

و معادلهٔ ۱۳-۷ ایجاب می‌کند که:

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_h - T_\ell}{T_h} = ۱ - \frac{T_\ell}{T_h} \qquad (۱۰-۱۳)$$

چگونه این کارآیی با بازدهٔ یک ماشین واقعی مقایسه می‌شود؟ معلوم می‌شود که کارآیی ماشین‌های واقعی بسیار کمتر از کارآیی ماشین کارنو هستند.

مثال ۱۳-۳

یک توربین بخار نیروگاهی بین T_h~۸۰۰ K و T_ℓ =۳۰۰ K کار می‌کند. اگر این یک ماشین کارنو می‌بود، می‌توانست به کارآیی $\eta_{\text{Carnot}} = (T_h - T_\ell) / T_h =$ ٪۶۰ برسد، اما در عمل نیروگاه‌های واقعی به بیشینه کارآیی نمی‌رسند و ارقام به ٪۴۰ نزدیک هستند.

۱۳-۳ قضیهٔ کارنو

ماشین کارنو در واقع کاراترین ماشین ممکن است! این در قضیهٔ کارنو به‌شرح زیر بیان شده است:

> **قضیهٔ کارنو:**
> از بین تمام ماشین‌های گرمایی که بین دو دمای معین کار می‌کنند، هیچ‌کدام کاراتر از یک ماشین کارنو نیست.

جالب‌توجه است که می‌توان قضیهٔ کارنو را بر اساس بیان کلازیوس دربارهٔ قانون دوم ترمودینامیک اثبات کرد.[۱] آن‌چه در زیر می‌آید اثبات به‌روش برهان خلف است.

اثبات: تصور کنید که E ماشینی است که از ماشین کارنو کاراتر است (یعنی $\eta_E > \eta_{\text{Carnot}}$). ماشین کارنو برگشت‌پذیر است، بنابراین می‌توان آن را در جهت معکوس به‌کار انداخت. ماشین E، و یک ماشین کارنو که به‌صورت معکوس کار می‌کند، همان‌گونه که در شکل ۱۳-۴ نشان داده شده به یکدیگر وصل می‌شوند. حال چون $\eta_E > \eta_{Carnot}$، خواهیم داشت:

$$\frac{W}{Q'_h} > \frac{W}{Q_h} \qquad (۱۱-۱۳)$$

و بنابراین:

$$Q_h > Q'_h \qquad (۱۲-۱۳)$$

قانون اول ترمودینامیک ایجاب می‌کند که:

$$W = Q'_h - Q'_\ell = Q_h - Q_\ell \qquad (۱۳-۱۳)$$

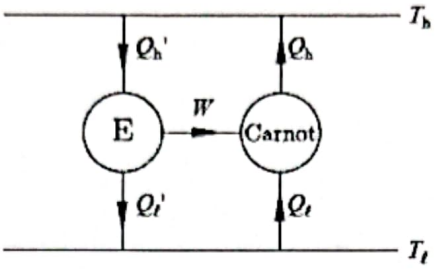
به‌گونه‌ای که:

$$Q_h - Q'_h = Q_\ell - Q'_\ell \qquad (۱۴-۱۳)$$

با توجه به رابطهٔ ۱۳-۱۲، $Q_h - Q'_h$ مثبت است و بنابراین $Q_\ell - Q'_\ell$ نیز مثبت می‌باشد. عبارت $Q_h - Q'_h$ مقدار گرمای خالصی است که به‌داخل منبع در دمای T_h وارد می‌شود. عبارت $Q_\ell - Q'_\ell$ مقدار گرمای خالصی است که از منبع در دمای T_ℓ بیرون کشیده می‌شود. از آن‌جا که هر دوی این عبارات مثبت هستند، سامانهٔ ترکیبی نشان داده شده در شکل ۱۳-۴ به‌سادگی گرما را از منبع در دمای T_ℓ استخراج می‌کند و آن را به منبع در دمای T_h منتقل می‌کند. این موضوع بیان کلازیوس قانون دوم ترمودینامیک را نقض می‌کند و بنابراین ماشین E نمی‌تواند وجود داشته باشد.

---

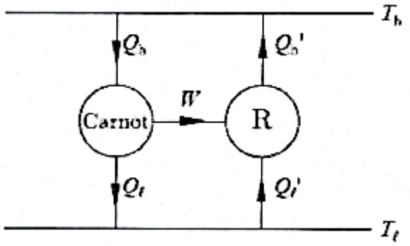
۱. این بدان معنی است که قضیهٔ کارنو به‌خودی خود یک بیان قانون دوم ترمودینامیک است.



شکل ۱۳-۴: ماشین فرضی E که از یک ماشین کارنو کارآیی بیشتری دارد، به یک ماشین کارنو متصل شده است.

نتیجه‌گیری:
همه ماشین‌های برگشت‌پذیر دارای کارآیی یکسان η_{Carnot} هستند.

اثبات: ماشین برگشت‌پذیر دیگر R را تصور کنید. با توجه به قضیهٔ کارنو، کارآیی آن $\eta_R \leq \eta_{Carnot}$ می‌باشد. ماشین را به‌طور معکوس به‌کار می‌اندازیم و همان‌گونه که در شکل ۱۳-۵ نشان داده شده است، آن را به یک ماشین کارنو که در جهت جلو حرکت می‌کند، متصل می‌کنیم.



شکل ۱۳-۴: ماشین برگشت‌پذیر فرضی R به یک ماشین کارنو متصل شده است.

این مجموعه به‌سادگی گرما را از منبع سرد به منبع گرم منتقل می‌کند و بیان کلازیوس قانون دوم ترمودینامیک را نقض می‌کند، مگر این‌که $\eta_R = \eta_{\text{Carnot}}$؛ بنابراین همهٔ ماشین‌های برگشت‌پذیر دارای کارآیی یکسان زیر:

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_h - T_\ell}{T_h} \qquad (۱۳-۱۵)$$

می‌باشند.

۱۳-۴ هم‌ارز بودن بیان‌های کلازیوس و کلوین

ابتدا این گزاره را اثبات می‌کنیم که اگر سامانه‌ای بیان کلوین قانون دوم ترمودینامیک را نقض کند، بیان کلازیوس قانون دوم ترمودینامیک را نیز نقض می‌کند.

اثبات: اگر سامانه‌ای بیان کلوین قانون دوم ترمودینامیک را نقض کند، می‌توان آن را به یک ماشین کارنو، همان‌گونه که در شکل ۱۳-۶ نشان داده شده است، متصل کرد. قانون اول ایجاب می‌کند که:

$$Q_h' = W \qquad (۱۳-۱۶)$$

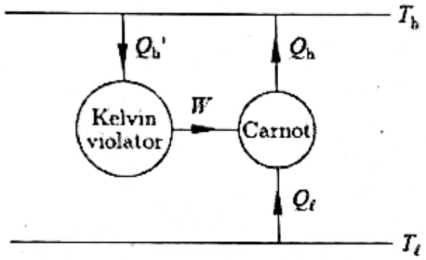
همچنین

$$Q_h = W + Q_\ell \qquad (۱۷-۱۳)$$

گرمایی که به منبع در دمای T_h منتقل می‌شود برابر است با:

$$Q_h - Q'_h = Q_\ell \qquad (۱۸-۱۳)$$

که این نیز با گرمای استخراج شده از منبع در دمای T_ℓ برابر است؛ بنابراین تنها نتیجهٔ خالص فرآیند ترکیبی، انتقال گرمای Q_ℓ از مخزن با دمای T_ℓ به مخزن با دمای T_h است. و بدین ترتیب بیان کلازیوس قانون دوم ترمودینامیک را نقض می‌کند. بنابراین نقض‌کنندهٔ کلوین وجود ندارد.



شکل ۱۳-۶: یک نقض‌کنندهٔ کلوین به یک ماشین کارنو متصل شده است.

حال گزارهٔ مخالف را اثبات می‌کنیم؛ اگر سامانه‌ای بیان کلازیوس قانون دوم ترمودینامیک را نقض کند، بیان کلوین قانون دوم ترمودینامیک را نیز نقض می‌کند.

اثبات: اگر سامانه‌ای بیان کلازیوس قانون دوم ترمودینامیک را نقض کند، می‌توان آن را به یک ماشین کارنو، همان‌گونه که در شکل ۱۳-۷ نشان داده شده است، متصل کرد. قانون اول ایجاب می‌کند که:

$$Q_h - Q_\ell = W \qquad (۱۹-۱۳)$$

تنها اثر این فرآیند، تبدیل گرمای $Q_h - Q_\ell$ به کار است و در نتیجه بیان کلوین را نقض می‌کند. بدین ترتیب، هم‌ارز بودن بیان‌های کلازیوس و کلوین قانون دوم ترمودینامیک را نشان داده‌ایم.

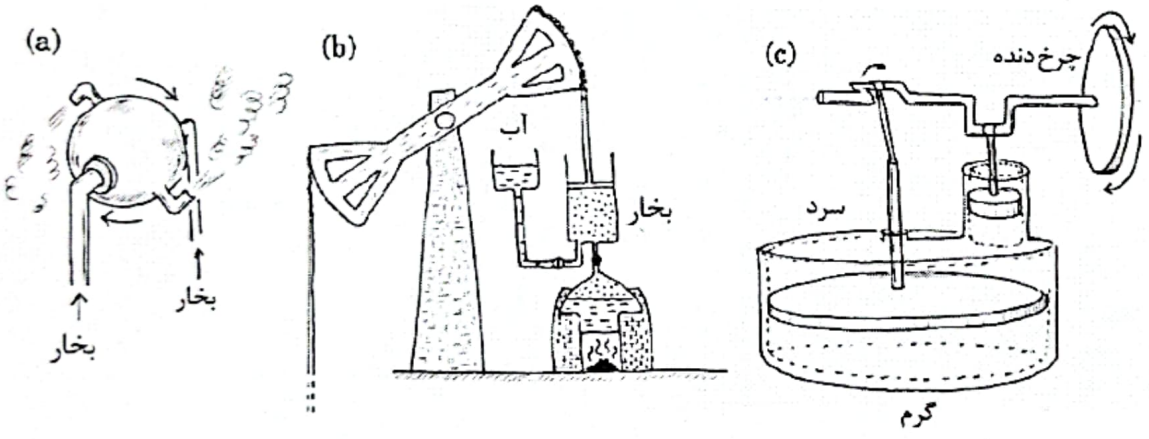
۱۳-۵ نمونه‌هایی از ماشین‌های گرمایی

یکی از اولین ماشین‌ها توسط هیرو از اسکندریه[1] در قرن اول ساخته شد که در شکل ۱۳-۸(a) ترسیم شده است. این ماشین از یک کرهٔ هوایی تشکیل شده است که یک جفت لولهٔ خم از آن خارج شده است. بخار توسط یک جفت لولهٔ دیگر تأمین می‌شود و هنگامی که بخار از طریق لوله‌های خم به بیرون رانده می‌شود ایجاد یک حرکت چرخشی می‌کند. اگرچه ماشین هیرو به‌گونه‌ای قانع‌کننده گرما را به کار تبدیل می‌کند، و به این ترتیب به‌عنوان یک ماشین گرمایی مناسب و واجد شرایطی شناخته می‌شود، چیزی بیش از یک اسباب‌بازی سرگرم کننده نبود. ماشین کاربردی‌تر ماشینی بود

1 .Hero of Alexandria

که در شکل ۱۳-۸ (b) ترسیم شده و توسط توماس نیوکامن[1] (۱۷۶۴-۱۶۶۴) طراحی شده بود. این اولین ماشین بخار کاربردی بود و برای خارج‌کردن آب از معادن استفاده می‌شد. بخار برای فشار دادن پیستون به سمت بالا استفاده می‌شد. سپس، آب سرد از منبع تزریق می‌شد و بخار را متراکم می‌کرد و باعث کاهش فشار در پیستون می‌گشت. سپس فشار جو، پیستون را به طرف پایین فشار می‌دهد و میله‌ای را در طرف دیگر بالا می‌بُرد. مشکل ماشین نیوکامن این بود که قبل از برگشت بخار به مخزن، بخار باید مجدداً گرم می‌شد؛ بنابراین بسیار ناکارآمد بود. جیمز وات (۱۸۳۶-۱۷۳۶) به‌گونه‌ای شایسته، طراحی را بهبود بخشید به‌طوری که تراکم در یک محفظه جداگانه صورت می‌گرفت و توسط یک لوله به مخزن بخار متصل می‌شد. این کار پایه و اساس انقلاب صنعتی را پی‌ریزی کرد.

ماشین طراحی‌شدهٔ دیگر، **ماشین استرلینگ** است که نتیجهٔ افکار رابرت استرلینگ (۱۸۷۸-۱۷۹۰) می‌باشد و در شکل ۱۳-۸(c) ترسیم شده است. این ماشین صرفاً با گرم‌کردن و سردکردن مکرر یک مقدار گاز محبوس‌شده کار می‌کند.



شکل ۱۳-۸: طرح‌های (a) ماشین هیرو (b) ماشین نیوکامن و (c) ماشین استرلینگ.

در ماشین خاص نشان داده شده در شکل ۱۳-۸(c) میل‌لنگ توسط دو پیستون به‌روش نوسانی عمل می‌کند، اما خم 90° باعث می‌شود که این دو پیستون در فاز مخالف حرکت کنند. حرکت، ناشی از یک اختلاف دما بین سطوح بالا و پایین ماشین می‌باشد. طراحی بسیار ساده است و هیچ‌گونه شیری در آن به‌کار برده نشده و در فشارهای نسبتاً کم عمل می‌کند. با این حال، چنین ماشینی به معنای واقعی کلمه باید "گرم شود" تا اختلاف دما برقرار شود و از این رو تنظیم توان خروجی سخت است.

یکی از پرطرفدارترین ماشین‌ها، **ماشین درون‌سوز** است که در بیشتر اتومبیل‌ها کاربرد دارد. در این ماشین به‌جای این‌که برای تولید بخار (مانند ماشین‌های نیوکامن و وات) یا برای تولید اختلاف

1 .Thomas Newcomen

دما (مانند موتور استرلینگ)، آب از خارج گرم شود، سوزاندن سوخت درون محفظهٔ احتراق ماشین باعث ایجاد دما و فشار زیاد لازم برای تولید کار مفید می‌شود. برای راه‌اندازی این ماشین‌ها می‌توان از سوخت‌های مختلفی از جمله گازوئیل، بنزین، گاز طبیعی و حتی سوخت‌های زیستی، مانند اتانول استفاده کرد. این ماشین‌ها همگی دی‌اکسید کربن تولید می‌کنند که عواقب مهمی برای جو زمین دارد و در مورد آن در فصل ۳۷ بحث خواهیم کرد. انواع مختلفی از ماشین‌های درون‌سوز وجود دارد، از جمله ماشین‌های پیستونی (که در آنها فشار با استفاده از مجموعه‌ای از پیستون‌ها به حرکت چرخشی تبدیل می‌شود)، توربین‌های احتراقی (که در آنها جریان گاز برای چرخاندن پره‌های توربین استفاده می‌شود) و موتورهای جت (که در آنها از یک فوران سریع گاز برای تولید نیروی رانش استفاده می‌شود)[1].

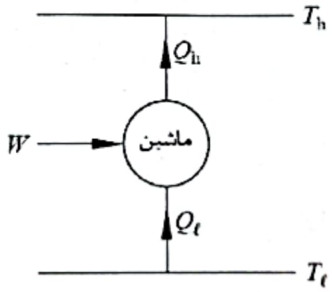
۱۳-۶ ماشین‌های گرمایی که برعکس کار می‌کنند

در این بخش ما دو کاربرد ماشین‌های گرمایی را بررسی می‌کنیم که در آنها ماشین به‌صورت معکوس کار می‌کند، کار به ماشین وارد می‌شود تا گرما را به اطراف منتقل کند.

مثال ۱۳-۴

(a) یخچال

یخچال یک ماشین گرمایی است که برعکس کار می‌کند، به‌طوری که کار وارد می‌کنید و ایجاد یک جریان گرما از یک منبع سرد به یک منبع گرم می‌شود (شکل ۱۳-۹ را ببینید). در این مورد، منبع سرد مواد غذایی داخل یخچال است که می‌خواهید آن را سرد نگه دارید و مخزن گرم معمولاً آشپزخانهٔ شماست. برای یخچال، کارآیی را باید به‌روشی متفاوت از کارآیی ماشین گرمایی تعریف کنیم. علت آن است که آن‌چه هدف شماست "خارج کردن گرما از محتویات یخچال" است و آن‌چه



شکل ۱۳-۹: یخچال یا پمپ گرمایی. هر دو وسیله ماشین‌های گرمایی هستند که به‌صورت معکوس کار می‌کنند (یعنی معکوس کردن پیکان‌های چرخه نشان داده شده در شکل ۱۳-۳).

برای دستیابی به آن باید انجام دهید، "کار الکتریکی" است که از منبع تغذیهٔ اصلی تأمین می‌شود؛ بنابراین کارآیی یخچال را به‌صورت زیر تعریف می‌کنیم:

---

۱. در تمرین ۱۳-۵ چرخهٔ اتو را بررسی می‌کنیم، که مدلی از ماشین دیزلی است، یک نوع ماشین درون‌سوز.

$$\eta = \frac{Q_\ell}{W} \qquad (۲۰-۱۳)$$

برای یخچالی که مجهز به ماشین کارنو است، به‌راحتی می‌توان نشان داد که:

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_\ell}{T_h - T_\ell} \qquad (۲۱-۱۳)$$

که می‌تواند کارآیی بالاتر از ۱۰۰٪ داشته باشد.

(b) پمپ گرمایی

پمپ گرمایی در اصل یک یخچال است (شکل ۱۳-۹ برای یک پمپ گرمایی نیز به‌کار می‌رود)، اما به‌گونه‌ای متفاوت استفاده می‌شود. از آن برای پمپاژ گرما از منبع، به محلی که مایل به اضافه کردن گرما هستیم، استفاده می‌شود. مثلاً، منبع می‌تواند خاک/سنگ‌هایی باشند که چندین متر زیر زمین قرار دارند و گرما می‌تواند از این منبع به داخل خانه‌ای که نیاز به گرمایش دارد، خارج شود. در یک چرخهٔ ماشین، نیاز است تا گرمای Q_h را به خانه وارد کنیم و اکنون W کاری است که باید برای تحقق این امر (به شکل کار الکتریکی) اعمال کنیم؛ بنابراین کارآیی پمپ گرمایی به‌شرح زیر تعریف می‌شود:

$$\eta = \frac{Q_h}{W} \qquad (۲۲-۱۳)$$

توجه شود که $Q_h > W$ و بنابراین $\eta > ۱$. کارآیی همیشه بالاتر از ۱۰۰٪ است (تمرین ۱۳-۱ را ببینید). این نشان می‌دهد که چرا پمپ‌های گرمایی برای گرم‌کردن مورد توجه هستند. همیشه می توان کار را با کارآیی ۱۰۰٪ به گرما تبدیل کرد (یک بخاری برقی از این طریق کار الکتریکی را به گرما تبدیل می‌کند)، اما یک پمپ گرمایی به شما امکان می‌دهد تا گرمای بیشتری را با کار الکتریکی یکسان (قبض برق یکسان!) برای خانهٔ خود فراهم کنید.

برای یک پمپ گرمایی مجهز به ماشین کارنو، به‌راحتی می‌توان نشان داد که:

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_h}{T_h - T_\ell} \qquad (۲۳-۱۳)$$

۱۳-۷ قضیهٔ کلازیوس

یک چرخهٔ کارنو را در نظر بگیرید. در یک چرخه، گرمای Q_h وارد و گرمای Q_ℓ خارج می‌شود. بنابراین گرما یک کمیت پایستار چرخه نیست؛ با این حال، از رابطهٔ ۱۳-۷ درمی‌یابیم که برای یک چرخهٔ کارنو:

$$\frac{Q_h}{Q_\ell} = \frac{T_h}{T_\ell} \qquad (۲۴-۱۳)$$

و بنابراین اگر ΔQ_{rev} را به‌عنوان گرمای ورودی به سامانه در هر نقطه تعریف کنیم[۱]، خواهیم داشت:

---

۱. زیرنویس "rev" در ΔQ_{rev} به ما یادآوری می‌کند که با یک ماشین برگشت‌پذیر سروکار داریم.

۲. نیاز است تا انرژی سریعاً از یک ماشین واقعی خارج شود؛ بنابراین وقت انجام کارها به‌صورت شبه ایستاوار نیست!

$$\sum_{cycle}\frac{\Delta Q_{rev}}{T}=\frac{Q_h}{T_h}+\frac{(-Q_\ell)}{T_\ell}=0 \qquad (۲۵-۱۳)$$

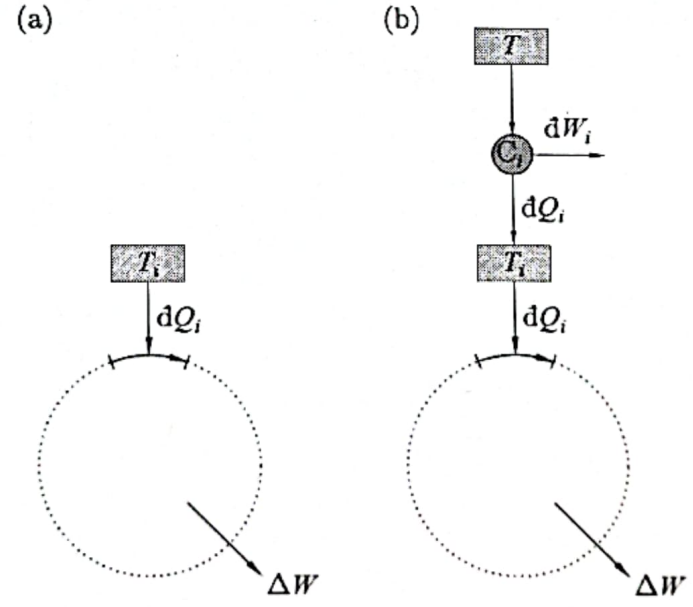
و بنابراین $\Delta Q_{rev}/T$ کمیتی است که جمع آن حول هر چرخهٔ بسته صفر است. با جایگزین کردن جمع با انتگرال، برای این چرخه کارنو می‌توان نوشت:

$$\oint\frac{đQ_{rev}}{T}=0 \qquad (۲۶-۱۳)$$

استدلال ما تاکنون بر حسب چرخهٔ کارنو که بین دو منبع گرمایی متفاوت کار می‌کند، بوده است. چرخهٔ ماشین‌های واقعی می‌توانند بسیار پیچیده‌تر از این باشند، زیرا "مادهٔ کار" آنها دما را به شکلی بسیار پیچیده‌تر تغییر می‌دهد و علاوه بر این، ماشین‌های واقعی کاملاً برگشت‌پذیر رفتار نمی‌کنند. از این رو می‌خواهیم رویکرد خود را به‌گونه‌ای تعمیم دهیم تا بتوان آن‌را برای یک چرخهٔ عمومی که بین یک رشته منابع کار می‌کند، اعمال کرد و علاقه‌مندیم که این چرخه، برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر باشد. چرخهٔ عمومی ما در شکل ۱۳-۱۰(a) نمایش داده شده است. برای این چرخه، گرمای $đQ_i$ از قسمت خاصی از چرخه وارد می‌شود. در این نقطه سامانه به منبعی متصل می‌شود که در دمای T_i قرار دارد. کل کار استخراج شده از چرخه ΔW است که با توجه به قانون اول ترمودینامیک با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\Delta W=\sum_{cycle}đQ_i \qquad (۲۷-۱۳)$$

در این‌جا جمع حول کل چرخه، که توسط دایرهٔ نقطه‌چین در شکل ۱۳-۱۰(a) نشان داده شده است، انجام شده است.



شکل ۱۳-۱۰: (a) یک چرخهٔ عمومی که در آن گرمای $đQ_i$ از منبعی در دمای T_i از یک قسمت از چرخه وارد آن می‌شود. از هر چرخه کار ΔW استخراج می‌شود. (b) همان چرخه، اما نشان می‌دهد که گرمای $đQ_i$ از منبع در دمای T از طریق یک ماشین کارنو (مشخص شده با C_i) وارد منبع در دمای T_i می‌شود.

بعد فرض می‌کنیم که گرما در هر نقطه از طریق یک ماشین کارنو تأمین می‌شود که بین یک منبع در دمای T و منبع در دمای T_i متصل شده است (شکل ۱۳-۱۰(b) را ببینید). منبع در دمای T

برای تمام ماشین‌های کارنو متصل به تمام نقاط چرخه، مشترک است. هر ماشین کارنو کار $đW_i$ را تولید می‌کند و برای هر ماشین کارنو می‌دانیم که:

$$\frac{\text{گرمای خروجی از منبع در } T}{T} = \frac{\text{گرمای ورودی به منبع در } T_i}{T_i} \qquad (۲۸-۱۳)$$

و از این رو:

$$\frac{đQ_i}{T_i} = \frac{đQ_i + đW_i}{T} \qquad (۲۹-۱۳)$$

با مرتب‌کردن رابطه خواهیم داشت:

$$đW_i = đQ_i\left(\frac{T}{T_i} - ۱\right) \qquad (۳۰-۱۳)$$

سامانهٔ ترمودینامیکی در شکل ۱۳-۱۰(b) در نگاه اول چیزی جز تبدیل گرما به کار انجام نمی‌دهد که طبق بیان کلوین قانون دوم ترمودینامیک مجاز نیست؛ از این رو، باید تأکید کنیم که این نگاه صحیح نیست؛ بنابراین:

$$\text{کل کار تولید شده در هر چرخه} = \Delta W + \sum_{cycle} đW_i \le ۰ \qquad (۳۱-۱۳)$$

در نتیجه، با استفاده از معادلات ۱۳-۲۷، ۱۳-۳۰ و ۱۳-۳۱ خواهیم داشت:

$$T\sum_{Cycle}\frac{đQ_i}{T_i} \le ۰ \qquad (۳۲-۱۳)$$

چون $T > ۰$ داریم:

$$\sum_{Cycle}\frac{đQ_i}{T_i} \le ۰ \qquad (۳۳-۱۳)$$

با جایگزین کردن جمع با انتگرال، این رابطه را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\oint\frac{đQ}{T} \le ۰ \qquad (۳۴-۱۳)$$

که به‌عنوان **نامساوی کلازیوس** شناخته شده است و در بیان قضیهٔ کلازیوس منظور شده است:

قضیهٔ کلازیوس:

برای هر چرخهٔ بسته، $\oint\frac{đQ}{T} \le ۰$، که برابری الزاماً برای یک چرخه برگشت‌پذیر صادق است.

خلاصهٔ فصل

- هیچ فرآیندی که تنها نتیجهٔ آن انتقال گرما از یک جسم سردتر به یک جسم گرم‌تر باشد، امکان‌پذیر نیست (بیان کلازیوس قانون دوم ترمودینامیک).
- هیچ فرآیندی که تنها نتیجهٔ آن تبدیل کامل گرما به کار باشد، امکان‌پذیر نیست (بیان کلوین قانون دوم ترمودینامیک).
- از بین تمام ماشین‌های گرمایی که بین دو دمای معین کار می کنند، هیچکدام کارآمدتر از ماشین کارنو نیست (قضیهٔ کارنو).
- همه موارد فوق بیان‌های معادل قانون دوم ترمودینامیک می‌باشند.
- کارایی تمام ماشین‌های برگشت‌پذیری که بین دمای T_h و T_ℓ کار می‌کنند، برابر با کارایی یک ماشین کارنو است: $\eta_{Carnot} = (T_h - T_\ell)/T_h$
- برای یک ماشین کارنو:

$$\frac{Q_h}{Q_\ell} = \frac{T_h}{T_\ell}$$

قضیهٔ کلازیوس بیان می‌کند که برای هر چرخهٔ بسته، $\oint \frac{đQ}{T} \leq 0$ که برابری الزاماً برای یک چرخهٔ برگشت‌پذیر صادق است.

مطالعهٔ بیشتر

یک شرح سرگرم‌کننده در مورد چگونگی کارکردن واقعی ماشین‌های بخار ممکن است در زیمنس و گلدفینچ[1] (۲۰۰۰) یافت شود. شرح مختصری از توسعهٔ ماشین وات در مارسدن[2] (۲۰۰۲) وجود دارد.

تمرین‌ها

(۱۳-۱) یک پمپ گرمایی دارای بازدهٔ بیش از ۱۰۰٪ است. آیا این موضوع قوانین ترمودینامیک را نقض می‌کند؟

(۱۳-۲) بیشینهٔ کارآییِ ممکنِ یک ماشین که بین دو منبع گرمایی، یکی در ۱۰۰ °C و دیگری با ۰ °C کار می‌کند، چقدر است؟

1. Semmens and Goldfinch
2. Marsden

(۱۳-۳) تاریخ علم با ایده‌های گوناگونی برای تولید **حرکت دائمی** همراه بوده است. ماشینی که این کار را انجام می‌دهد، بعضاً به‌عنوان *متحرک دائم* نامیده می‌شود که اصطلاح لاتین برای یک ماشین حرکت دائمی است.

- یک ماشین حرکت دائمی نوع اول انرژی بیشتری را نسبت به آن‌چه مصرف می‌کند، تولید می‌کند.
- یک ماشین حرکت دائمی نوع دوم دقیقاً همان میزان انرژی را که مصرف می‌کند، تولید می‌کند، اما همچنان به‌طور نامحدود و همیشگی با تبدیل تمام گرمای تلف‌شده خود به کار مکانیکی، به حرکت خود ادامه می‌دهد.

این دو نوع ماشین را نقد کنید و بیان کنید که هر کدام از آنها کدام قانون ترمودینامیک را نقض می‌کند (اگر نقض بکنند).

(۱۳-۴) یک چرخهٔ گاز ایده‌آل ممکن، به‌شرح زیر عمل می‌کند:

(i) گاز از حالت اولیهٔ (V_1, p_1) در فشار ثابت تا (V_2, p_1) خنک می‌شود؛

(ii) گاز در حجم ثابت تا (V_2, p_2) گرم می‌شود؛

(iii) گاز به‌صورت بی‌دررو به حالت قبلی (V_1, p_1) منبسط می‌شود. با فرض ثابت بودن ظرفیت‌های گرمایی، نشان دهید که کارآیی گرمایی عبارت است از:

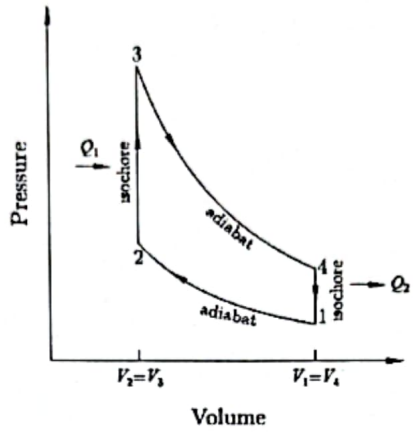
$$1-\gamma\frac{(V_1/V_2)-1}{(p_2/p_1)-1} \qquad (۱۳-۳۵)$$

(ممکن است این واقعیت را بیان کنید که در یک تغییر بی‌دررو یک گاز ایده‌آل، pV^γ ثابت می‌ماند، که $\gamma = c_p/c_V$)

(۱۳-۵) نشان دهید که کارآیی چرخهٔ استاندارد اُتو (شکل ۱۳-۱۱) برابر است با $1-r^{1-\gamma}$ که $r = V_1/V_2$ نسبت تراکم می‌باشد. **چرخهٔ اتو** یک چرخهٔ چهار ضربه‌ای در ماشین‌های درون‌سوز در اتومبیل‌ها، کامیون‌ها و مولدهای برقی است.

(۱۳-۶) یک سامانهٔ تهویهٔ مطبوع ایده‌آل که بر اساس یک چرخهٔ کارنو کار می‌کند، با صرف انرژی الکتریکی E، گرمای Q_2 را از خانه‌ای در دمای T_2 جذب می‌کند و گرمای Q_1 را به بیرون از خانه در دمای T_1 تخلیه می‌کند. نشت گرما به داخل خانه از قانون نیوتن پیروی می‌کند،

$$Q = A[T_1 - T_2] \qquad (۱۳-۳۶)$$



شکل ۱۳-۱۱: چرخهٔ اُتو.

با رسیدن به حالت پایدار، عبارتی برای T_2 بر حسب T_1، E و A برای کار پیوسته به‌دست بیاورید. سامانهٔ تهویهٔ هوا توسط یک ترموستات کنترل می‌شود. این سامانه به‌گونه‌ای طراحی شده است که با تنظیم ترموستات در دمای ۲۰ °C و دمای بیرون ۳۰ °C، با ۳۰٪ بیشینهٔ انرژی الکتریکی ورودی کار می‌کند. بیشترین دمای بیرون چقدر باشد تا خانه در دمای ۲۰ °C باقی بماند.

(۱۳-۷) دو جسم مشابه با ظرفیت گرمایی C_p ثابت در دماهای به‌ترتیب T_1 و T_2 به‌عنوان منبع برای یک ماشین گرمایی استفاده می شوند. اگر اجسام در فشار ثابت باقی بمانند، نشان دهید مقدار کار قابل دستیابی برابر است با:

$$W = C_p(T_1 + T_2 - 2T_f) \qquad (۱۳-۳۷)$$

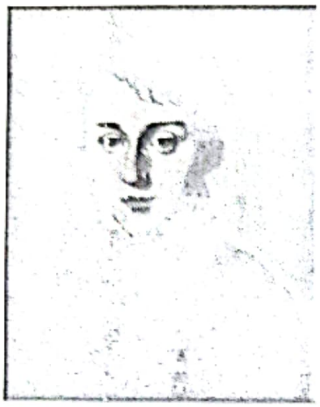
که T_f دمای نهایی است که دو جسم به آن می‌رسند. نشان دهید که اگر کارآمدترین ماشین استفاده بشود، آن‌گاه $T_f^2 = 2T_1T_2$.

(۱۳-۸) یک ساختمان با استفاده از یک پمپ گرمایی ایده‌آل که از رودخانه‌ای در دمای T_0 به‌عنوان منبع گرما استفاده می‌کند، در دمای T نگهداری می‌شود. پمپ گرما توان W را مصرف می‌کند و ساختمان گرمایش را با آهنگ $\alpha(T - T_0)$ به محیط اطراف خود از دست می‌دهد، که α یک ثابت مثبت است. نشان دهید که T برابر است با

$$T = T_0 + \frac{W}{2\alpha}\left(1 + \sqrt{1 + 4\alpha T_0 / W}\right) \qquad (۱۳-۳۸)$$

(۱۳-۹) سه جسم یکسان با ظرفیت گرمایی ثابت در دماهای ۳۰۰ K، ۳۰۰ K و ۱۰۰ K قرار دارند. اگر هیچ کار و یا گرمایی از خارج تأمین نشود، بالاترین دمایی که می‌توان دمای هر یک از اجسام را با استفاده از ماشین‌های گرمایی تا آن دما افزایش داد، چقدر است؟ اگر این مسأله را به درستی حل کرده باشید، باید یک معادلهٔ درجه ۳ را حل کنید. حل این مسأله مشکل به نظر می‌رسد، اما در واقع می‌توانید یکی از ریشه‌ها را به‌دست آورید [نکته: بالاترین دمای اجسام اگر هیچ کاری برای اتصال آن‌ها انجام ندهید چقدر است؟]

سادی کارنو (۱۷۹۶-۱۸۳۲)



شکل ۱۳-۱۲ سادی کارنو

پدر سادی کارنو، لازار کارنو (۱۷۵۳-۱۸۲۳)، مهندس و ریاضیدان بود و "دانشکده پلی‌تکنیک" در پاریس را تأسیس کرد، مدت کوتاهی وزیر جنگ ناپلئون بناپارت بود و به‌عنوان فرماندار نظامی آنتورپ خدمت کرد.

بعد از شکست ناپلئون، لازار کارنو تبعید شد. او در سال ۱۸۱۵ به ورشو گریخت و سپس در سال ۱۸۱۶ به آلمان در ماگدبورگ نقل مکان کرد. در سال ۱۸۱۸ بود که او یک ماشین بخار در آنجا دید؛ او و پسرش سادی کارنو به مسألهٔ درک روش عمل‌کرد آن علاقه پیدا کردند.

سادی کارنو به‌عنوان یک فرزند توسط پدرش آموزش دید. در سال ۱۸۱۲ وارد دانشکده پلی-تکنیک شد و با پواسون و آمپر تحصیل کرد. وی سپس به متز نقل مکان کرد و در رشته مهندسی نظامی تحصیل کرد، مدتی به‌عنوان مهندس نظامی کار کرد و سپس در سال ۱۸۱۹ به پاریس بازگشت. در آنجا او با انواع مشکلات صنعتی و همچنین نظریهٔ گازها علاقه‌مند شد. آن زمان او در مقابله با مشکلات مختلف توانا شده بود، اما این سفر او به ماگدبورگ بود که او را با مسأله‌ای مواجه کرد که مهم‌ترین کار زندگی او بود. در این امر، تأثیر پدر وی عامل مهمی در حل مسأله بود. سازوکار انواع ماشین‌ها دغدغهٔ کل زندگی لازار کارنو بود و علاقهٔ خاصی به فکر کردن دربارهٔ سازوکار چرخ‌های آب داشت. در یک چرخ آبی، آب در حال ریزش می‌توانست کار مکانیکی مفید تولید کند. آب از مخزن با انرژی پتانسیل بالا به یک مخزن با انرژی پتانسیل پایین سقوط می‌کند و در هنگام پایین آمدن، چرخی را می‌چرخاند که بعداً دستگاه مفیدی مانند آسیای آرد را حرکت می‌دهد. لازار کارنو خیلی فکر کرده بود که چگونه می‌توان چنین سامانه‌هایی را تا حد ممکن کارآمد کرد و تا آن‌جا که امکان دارد انرژی پتانسیل آب را به کار مفید تبدیل کرد.

سادی کارنو به مقایسهٔ بین چنین چرخ آب و موتور بخار می‌اندیشید، که در آن گرما (به جای آب) از یک مخزن در دمای بالا به مخزن در دمای پایین جریان می‌یابد. نبوغ کارنو این بود که به جای تمرکز روی جزئیات ماشین بخار، تصمیم گرفت یک ماشین را به‌صورت انتزاعی در نظر بگیرد و صرفاً بر جریان گرما بین دو مخزن گرمایی متمرکز شود. او عملکرد ماشین را به‌عنوان چرخهٔ گاز ساده (چیزی که اکنون ما به‌عنوان چرخه کارنو می‌شناسیم) بهینه کرده و کارآیی آن را محاسبه نمود. او متوجه شد که برای هرچه بیشتر کارآمد بودن، ماشین باید به‌آرامی از مجموعه‌ای از حالت‌های تعادلی عبور کند و به‌همین دلیل مجبور است برگشت‌پذیر باشد. در هر مرحله، می‌توان جهت حرکت آن را معکوس کرد و آن را در جهت خلاف حول چرخه حرکت داد. وی سپس توانست از این واقعیت استفاده کند تا ثابت نماید که همهٔ ماشین‌های گرمایی برگشت‌پذیر که بین دو دما کار می کنند، کارایی یکسانی دارند.

این کار در مقاله‌اش با عنوان تأملی بر قدرت انگیزهٔ آتش و ماشین‌هایی که قادر به توسعهٔ این قدرت هستند، خلاصه شده است؛ مقاله‌ای که در سال ۱۸۲۴ منتشر شد. مقالهٔ کارنو با نظر موافق بررسی شد، اما تأثیر فوری کمی داشت. افراد کمی می‌توانستند اهمیت کار او را، یا حداقل بحث چکیده و مفاهیم ناآشنای چرخهٔ ماشین ایده‌آل را ببینند؛ مقدمهٔ وی، که در آن از برتری تکنیکی طراحان ماشین انگلیسی تمجید می‌کرد، شاید به پیروزی مخاطبان فرانسوی خود کمک نکرد. کارنو در سال ۱۸۳۲ در اثر همه‌گیری وبا درگذشت و بیشتر کاغذهای او را از بین بردند (یک احتیاط متعارف پس از تلفات وبا). فیزیکدان فرانسوی امیل کلاپیرون بعداً متوجه کار او شد و مقاله خود را در این زمینه در سال ۱۸۳۴ منتشر کرد. با این حال، هنوز یک دهه از کار گذشته بود که متوجه شدند یک دانشجوی جوان آلمانی، رودولف کلازیوس، و فارغ التحصیل جدید دانشگاه کمبریج، ویلیام تامسون (بعداً لرد کلوین)، هر یک به‌طور جداگانه بسیاری از ایده‌های کارنو را به دست آورده‌اند. به‌طور خاص، کلازیوس استدلال‌های کارنو را (که ابتدا نظریهٔ کالریک گرما را معتبر می‌دانست، ولی بعداً آن را بی‌اعتبار ساخت) جمع و جور و نوسازی کرد و از ایده‌های کارنو برای معرفی مفهوم آنتروپی استفاده نمود.

فصل ۱۴
آنتروپی

۱۴–۱ تعریف آنتروپی
۱۴–۲ تغییر برگشت‌ناپذیر
۱۴–۳ قانون اول بازنگری‌شده
۱۴–۴ انبساط ژول
۱۴–۵ اساس آماری آنتروپی
۱۴–۶ آنتروپی اختلاط
۱۴–۷ شیطانک ماکسول
۱۴–۸ آنتروپی و احتمال
خلاصهٔ فصل
تمرین‌ها

در این فصل از نتایج فصل ۱۳ استفاده خواهیم کرد تا کمیتی به نام آنتروپی را تعریف کنیم و دریابیم که چگونه آنتروپی در فرآیندهای برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر تغییر می‌کند. همچنین مبنای آماری آنتروپی را در نظر خواهیم گرفت و از آن برای درک آنتروپی اختلاط، معمای آشکار شیطانک ماکسول و ارتباط بین آنتروپی و احتمال استفاده خواهیم کرد.

۱۴–۱ تعریف آنتروپی

در این بخش تعریف ترمودینامیکی آنتروپی را ارائه می‌کنیم. با یادآوری از رابطهٔ ۱۳-۲۶ شروع می کنیم که $\oint đQ_{rev}/T = 0$. این بدان معنی است که انتگرال:

$$\int_A^B \frac{đQ_{rev}}{T}$$

مستقل از مسیر است (به پیوست C.۷ مراجعه کنید)؛ بنابراین مقدار $đQ_{rev}/T$ یک دیفرانسیل کامل است و می‌توانیم یک تابع حالت جدید داشته باشیم و آن را آنتروپی می‌نامیم؛ پس **آنتروپی** S را به صورت زیر *تعریف* می‌کنیم:

$$\boxed{dS = \frac{đQ_{rev}}{T}} \qquad (۱-۱۴)$$

به‌طوری که:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{đQ_{rev}}{T} \qquad (۲-۱۴)$$

و S یک تابع حالت است. برای یک فرآیند بی‌دررو (یک فرآیند گرمابی‌دررو و برگشت‌پذیر) داریم:

$$đQ_{\text{rev}} = ۰ \qquad (۳-۱۴)$$

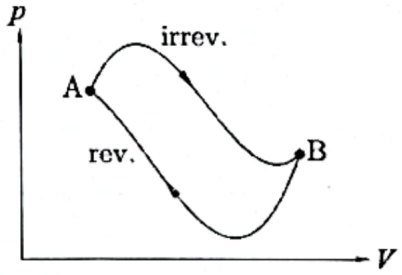
از این رو در یک فرآیند بی‌دررو هیچ تغییری در آنتروپی وجود ندارد (این فرآیند نیز **هم‌آنتروپی** نامیده می‌شود).

۱۴-۲ تغییر برگشت‌پذیر

آنتروپی S برحسب تغییرات برگشت‌پذیر گرما تعریف می‌شود. از آنجا که S یک تابع حالت است، بنابراین انتگرال S حول یک حلقه بسته صفر است، به‌طوری که:

$$\oint \frac{đQ_{rev}}{T} = ۰ \qquad (۴-۱۴)$$

اکنون یک حلقه را در نظر می‌گیریم که شامل یک بخش برگشت‌ناپذیر (A ⟶ B) و یک بخش برگشت‌پذیر (B ⟶ A) باشد، همان‌گونه که در شکل ۱۴-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۴-۱: یک تغییر برگشت‌ناپذیر و یک تغییر برگشت‌پذیر بین دو نقطه A و B در فضای p-V

نامساوی کلازیوس (رابطهٔ ۱۳-۳۴) دلالت بر این دارد که با انتگرال‌گیری حول این حلقه، خواهیم داشت:

$$\oint \frac{đQ_{rev}}{T} \leq ۰ \qquad (۵-۱۴)$$

با نوشتن سمت چپ رابطه با جزئیات، داریم:

$$\int_A^B \frac{đQ}{T} + \int_B^A \frac{đQ_{rev}}{T} \leq ۰ \qquad (۶-۱۴)$$

با مرتب‌کردن این رابطه نتیجه می‌گیریم:

$$\int_A^B \frac{đQ}{T} \leq \int_A^B \frac{đQ_{rev}}{T} \qquad (۷-۱۴)$$

این درست است، اما به‌طور کلی با نزدیک‌شدن A و B به یکدیگر، می‌توان تغییر در آنتروپی dS را به‌صورت زیر نوشت:

$$dS = \frac{đQ_{rev}}{T} \geq \frac{đQ}{T} \qquad (۸-۱۴)$$

تساوی در این عبارت فقط وقتی به‌دست می‌آید (تا حدودی بی‌اهمیت) که فرآیند سمت راست حقیقتاً برگشت‌پذیر باشد. توجه شود که چون S یک تابع حالت است، تغییر آنتروپی در رفتن از A به B مستقل از مسیر است.

یک سامانه را که از نظر گرمایی منزوی است، در نظر بگیرید. برای هر فرآیند در چنین سامانه‌ای $đQ = ۰$، به‌طوری که نامساوی بالا به‌شکل زیر خواهد شد:

$$\boxed{dS \geq ۰} \qquad (۹-۱۴)$$

این یک معادلهٔ بسیار مهم است و در واقع بیان دیگری از قانون دوم ترمودینامیک می‌باشد. این نشان می‌دهد که هر تغییری در این سامانه منزوی‌شدهٔ گرمایی همیشه منجر به ثابت ماندن آنتروپی (برای یک تغییر برگشت‌پذیر[۱]) یا افزایش آنتروپی (برای یک تغییر برگشت‌ناپذیر) می‌شود. این بیان دیگری از قانون دوم را به ما می‌دهد، یعنی این‌که: "آنتروپی یک سامانهٔ منزوی میل به بیشینه شدن دارد." ما می‌توانیم این ایده‌ها را به‌طور آزمایشی بر روی جهان به‌عنوان یک کل اعمال کنیم، با این فرض که خود جهان از نظر گرمایی یک سامانهٔ منزوی است:

اعمال به جهان:

با فرض این‌که جهان را می‌توان به‌عنوان یک سامانهٔ منزوی درنظر گرفت، دو قانون اول ترمودینامیک به‌صورت زیر تبدیل می‌شوند:

(۱) $U_{جهان}$=ثابت

(۲) $S_{جهان}$=فقط می‌تواند افزایش یابد

مثال زیر نشان می‌دهد که چگونه آنتروپی یک سامانهٔ خاص و یک منبع، و همچنین جهان (سامانه به‌اضافه منبع)، در یک فرآیند برگشت‌ناپذیر تغییر می‌کند.

مثال ۱۴-۱

یک منبع بزرگ با دمای T_R در تماس گرمایی با یک سامانهٔ کوچک در دمای T_S قرار می‌گیرد. هر دو در نهایت به دمای منبع T_R می‌رسند. گرمای منتقل‌شده از منبع به سامانه برابر است با $\Delta Q = C(T_R - T_S)$، که C ظرفیت گرمایی سامانه است.

- اگر $T_R > T_S$، گرما از منبع به سامانه منتقل می‌گردد، سامانه گرم می‌شود و آنتروپی آن افزایش می‌یابد؛ آنتروپی منبع کاهش می‌یابد، چون گرما از آن خارج می‌شود.

---

۱ . برای یک فرآیند برگشت‌پذیر در یک سامانهٔ منزوی گرمایی، $TdS \equiv đQ_{rev} = ۰$، زیرا هیچ گرمایی نمی‌تواند داخل یا خارج شود.

- اگر $T_R < T_S$، گرما از سامانه به منبع منتقل می‌گردد، سامانه سرد می‌شود و آنتروپی آن کاهش می‌یابد؛ آنتروپی منبع افزایش می‌یابد، چون گرما به درون آن جریان می‌یابد.

بگذارید این تغییرات آنتروپی را با جزئیات محاسبه کنیم: تغییر در آنتروپی منبع، که دارای دمای ثابت T_R است، برابر است با:

$$\Delta S_{reservoir} = \int \frac{đQ}{T_R} = \frac{1}{T_R}\int đQ = \frac{\Delta Q}{T_R} = \frac{C(T_S - T_R)}{T_R} \qquad (۱۰\text{-}۱۴)$$

در حالی که تغییر در آنتروپی سامانه برابر است با:

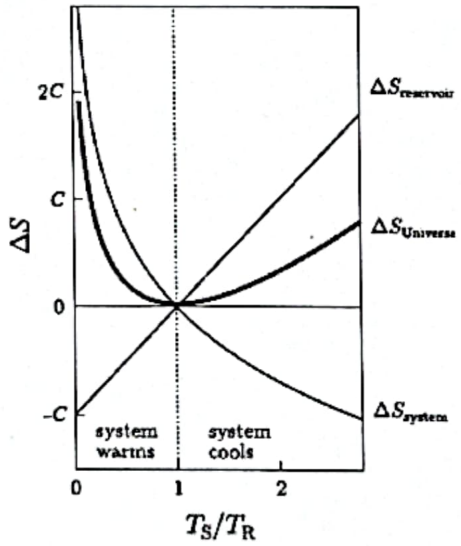
$$\Delta S_{system} = \int \frac{đQ}{T} = \int_{T_S}^{T_R} \frac{CdT}{T} = C\ln\frac{T_R}{T_S} \qquad (۱۱\text{-}۱۴)$$

از این رو، تغییر آنتروپی کل جهان عبارت است از:

$$\Delta S_{Univers} = \Delta S_{system} + \Delta S_{resevoir} = C\left[\ln\frac{T_R}{T_S} + \frac{T_s}{T_R} - 1\right] \qquad (۱۲\text{-}۱۴)$$

این عبارات در شکل ۱۴-۲ ترسیم شده‌اند و نشان می‌دهد با این‌که $\Delta S_{\text{reservoir}}$ و ΔS_{system} هر یک می‌توانند مثبت یا منفی باشند، همیشه داریم:

$$\Delta S_{Universe} \geq 0 \qquad (۱۳\text{-}۱۴)$$



شکل ۱۴-۲: تغییرات آنتروپی در یک فرآیند ساده که در آن یک سامانهٔ کوچک با یک منبع بزرگ در تماس است.

۱۴-۳ قانون اول بازنگری‌شده

با استفاده از مفهوم جدید آنتروپی، امکان‌پذیر است تا یک بیان ظریف‌تر و مفید از قانون اول ترمودینامیک به‌دست آورد. از رابطهٔ ۱۱-۷ می‌دانیم که قانون اول با رابطهٔ زیر داده شده است:

$$dU = đQ + đW \qquad (۱۴\text{-}۱۴)$$

اکنون، فقط برای یک تغییر برگشت‌پذیر، داریم:

$$đQ = TdS \qquad (۱۴-۱۵)$$

و

$$đW = -pdV \qquad (۱۴-۱۶)$$

با ترکیب این دو رابطه خواهیم داشت:

$$dU = TdS - pdV \qquad (۱۴-۱۷)$$

در ساختن این معادله فرض شده، و ما هم تأکید می‌کنیم، که تغییر برگشت‌پذیر است؛ با این حال، چون تمام کمیت‌ها در رابطهٔ ۱۴-۱۷ توابع حالت هستند و بنابراین مستقل از مسیر می‌باشند، این معادله برای فرآیندهای برگشت‌ناپذیر هم صادق است! برای یک تغییر برگشت‌ناپذیر، $đQ \leq T\,\mathrm{d}S$ همچنین $đW \geq -p\mathrm{d}V$ اما با $đQ$ کوچکتر از مورد برگشت‌پذیر و $đW$ بزرگتر از مورد برگشت‌پذیر، بنابراین تغییر برگشت‌پذیر باشد یا برگشت‌ناپذیر، $\mathrm{d}U$ بدون تغییر می‌ماند.

بنابراین، همیشه خواهیم داشت:

$$\boxed{dU = TdS - pdV} \qquad (۱۴-۱۸)$$

این معادله بیان می‌کند که با تغییر S یا V انرژی داخلی U تغییر می‌کند؛ بنابراین، تابع U را می‌توان بر حسب متغیرهای S و V که آن‌ها را اصطلاحاً **متغیرهای طبیعی** می‌نامند، نوشت. این متغیرها هر دو گسترده هستند (یعنی متناسب با اندازهٔ سامانه می‌باشند)[1]. متغیرهای p و T هر دو فشرده هستند (یعنی متناسب با اندازهٔ سامانه نمی‌باشند) و کمی شبیه *نیروها* رفتار می‌کنند، چون این مختصات نشان می‌دهند که چگونه انرژی داخلی نسبت به عوامل مختلف تغییر می‌کند. در حقیقت، چون از لحاظ ریاضیاتی $\mathrm{d}U$ را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \qquad (۱۴-۱۹)$$

می‌توانیم T و p را به‌صورت زیر شناسایی کنیم:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad (۱۴-۲۰)$$

و

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \qquad (۱۴-۲۱)$$

همچنین نسبت p و T را می‌توان بر حسب متغیرهای U، S و V، به‌شرح زیر نوشت:

$$\frac{p}{T} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \qquad (۱۴-۲۲)$$

---

۱ . بخش ۱۱-۱-۲ را ببینید.

بنابراین با استفاده از قضیهٔ وارون (به رابطهٔ C.۴۱ مراجعه کنید):

$$\frac{p}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \qquad (۲۳-۱۴)$$

با استفاده از قضیهٔ وارونی (به رابطهٔ C.۴۲ مراجعه کنید)، این معادلات در مثال زیر استفاده می‌شوند.

مثال ۱۴-۲

دو سامانه با فشارهای $p_۱$ و $p_۲$ و دماهای $T_۱$ و $T_۲$ را در نظر بگیرید. اگر انرژی داخلی ΔU و حجم ΔV از سامانهٔ ۱ به سامانهٔ ۲ منتقل شود (شکل ۱۴-۳ را ببینید)، تغییر آنتروپی را پیدا کنید. نشان دهید که تعادل هنگامی حاصل می‌شود که $T_۱=T_۲$ و $p_۱=p_۲$ باشد.

حل:

رابطهٔ ۱۴-۱۸ را می‌توان به‌صورت زیر بازنویسی کرد:

$$dS=\frac{۱}{T}dU+\frac{p}{T}dV \qquad (۲۴-۱۴)$$

اگر اکنون این را به مسأله خود اعمال کنیم، تغییر در آنتروپی به‌آسانی به‌صورت زیر خواهد شد:

$$\Delta S=\left(\frac{۱}{T_۱}-\frac{۱}{T_۲}\right)\Delta U+\left(\frac{p_۱}{T_۱}-\frac{p_۲}{T_۲}\right)\Delta V \qquad (۲۵-۱۴)$$

معادلهٔ ۱۴-۹ نشان می‌دهد که در هر فرآیند فیزیکی همیشه آنتروپی افزایش می‌یابد؛ بنابراین، هنگامی که تعادل حاصل می‌شود، آنتروپی به یک بیشینه می‌رسد، به‌طوری که $\Delta S = ۰$. این بدان معنی است که سامانهٔ مشترک با تبادل بیشتر حجم یا انرژی داخلی بین سامانهٔ ۱ و سامانهٔ ۲ نمی‌تواند آنتروپی خود را افزایش دهد. $\Delta S = ۰$ فقط هنگامی حاصل می‌شود که $T_۱=T_۲$ و $p_۱=p_۲$ باشد.

معادلهٔ ۱۴-۱۸ معادلهٔ مهمی است که در فصل‌های بعدی مورد استفادهٔ زیادی قرار خواهد گرفت. قبل از ادامهٔ موضوع، مهم‌ترین معادلات این بخش را خلاصه و کاربرد آنها را بیان می‌کنیم.

خلاصه

$\mathrm{d}U=đQ+đW$	همیشه صحیح است.
$đQ=T\,\mathrm{d}S$	فقط برای تغییرات برگشت‌پذیر صحیح است.
$đW=-p\,\mathrm{d}V$	فقط برای تغییرات برگشت‌پذیر صحیح است.
$\mathrm{d}U=\mathrm{T\,dS}-p\,\mathrm{dV}$	همیشه صحیح است.
برای تغییرات برگشت‌ناپذیر:	$đW \geq -p\,\mathrm{d}V$ ، $đQ \leq \mathrm{TdS},$

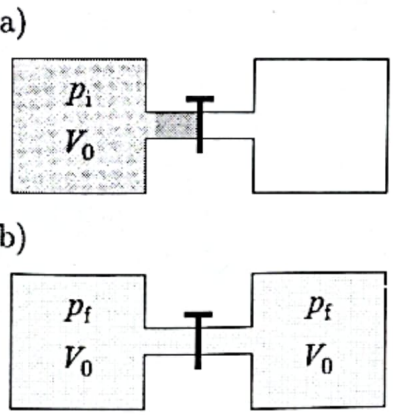
۱۴-۴ انبساط ژول

در این بخش، یک فرآیند برگشت‌ناپذیر را که به **انبساط ژول** شناخته شده است، با جزئیات توصیف می‌کنیم. یک مول گاز ایده‌آل (فشار p_i، دما T_i) در سمت چپ یک ظرف که از نظر گرمایی منزوی است، قرار گرفته و حجم V_0 را اشغال می‌کند. سمت راست ظرف (با همان حجم V_0) تخلیه می‌شود. سپس شیر بین دو قسمت ظرف به‌طور ناگهانی باز می‌شود و گاز کل ظرف به حجم $2V_0$ را پر می‌کند (که دمای T_f و فشار P_f جدید را دارد) (شکل ۱۴-۴). فرض بر این است که هر دو ظرف از نظر گرمایی از محیط اطراف خود منزوی هستند. برای حالت اولیه، قانون گاز ایده‌آل ایجاب می‌کند که:

$$p_i V_0 = RT_i \qquad (۲۶-۱۴)$$

و برای حالت نهایی:

$$p_f (2V_0) = RT_f \qquad (۲۷-۱۴)$$



شکل ۱۴-۴: انبساط ژول بین حجم V_0 و حجم $2V_0$. یک مول گاز ایده‌آل (فشار p_i، دما T_i) در سمت چپ یک ظرف به حجم V_0 محصور می‌شود. ظرف از نظر گرمایی از محیط اطراف خود جدا شده است. سپس شیر بین دو قسمت ظرف ب‌طور ناگهانی باز می‌شود و گاز کل ظرف به حجم $2V_0$ را پر می‌کند (که دمای T_f و فشار P_f جدید را دارد).

چون سامانه از نظر گرمایی از محیط اطراف خود جدا شده است، $\Delta U = 0$ است. همچنین، چون U برای گاز ایده‌آل فقط تابعی از T است، $\Delta T = 0$؛ پس $T_i = T_f$. بنابراین $p_i V_0 = p_f (2V_0)$، به‌طوری که فشار به نصف کاهش می‌یابد یعنی:

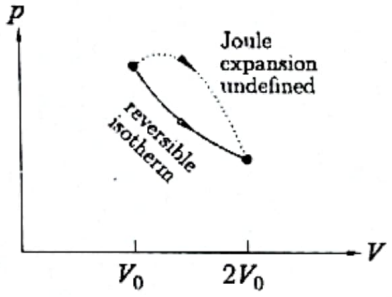
$$p_f = \frac{p_i}{2} \qquad (۲۸-۱۴)$$

محاسبهٔ مستقیم تغییر آنتروپی یک گاز در انبساط ژول در طول مسیری که از حالت اولیهٔ خود به حالت نهایی آن می‌رسد، دشوار است. فشار و حجم سامانه در طی فرآیند بلافاصله پس از باز شدن شیر نامشخص هستند، چون گاز در یک حالت غیرتعادلی قرار دارد. با این حال، آنتروپی یک تابع

حالت است و بنابراین به‌منظور محاسبه می‌توان مسیر دیگری را از حالت اولیه به حالت نهایی طی کرد، زیرا تغییرات توابع حالت مستقل از مسیری است که طی می‌شود. اجازه دهید تا تغییر آنتروپی را برای انبساط هم‌دمای برگشت‌پذیر گاز از حجم V_0 به حجم $2V_0$ محاسبه کنیم (همان‌گونه که در شکل ۱۴-۵ نشان داده شده است). از آنجا که انرژی داخلی در انبساط هم‌دمای یک گاز ایده‌آل ثابت است، $dU = 0$، و از این رو شکل جدید قانون اول در رابطهٔ ۱۴-۱۸ رابطهٔ $T\,dS = p\,dV$ را به ما می‌دهد، به‌طوری که:

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{p\,dV}{T} = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{R\,dV}{V} = R\ln 2 \qquad (۱۴-۲۹)$$

چون S یک تابع حالت است، این افزایش $R\ln 2$ در آنتروپی، تغییر آنتروپی برای انبساط ژول نیز می‌باشد.



شکل ۱۴-۵: انبساط ژول بین حجم V_0 و حجم $2V_0$ و یک انبساط هم‌دمای برگشت‌پذیر گاز بین همان حجم‌ها. مسیر در صفحه p-V برای انبساط ژول نامشخص است، درحالی‌که برای انبساط هم‌دمای برگشت‌پذیر کاملاً تعریف شده است. در هر حالت، نقاط ابتدا و انتها به خوبی مشخص شده‌اند. از آن‌جا که آنتروپی یک تابع حالت است، تغییر در آنتروپی برای هر دو فرآیند، صرف‌نظر از مسیر، یکسان است.

مثال ۱۴-۳

تغییر آنتروپی در گاز، محیط اطراف و جهان در طی انبساط ژول چقدر است؟

حل:

در بالا، ΔS_{gas} را برای انبساط هم‌دمای برگشت‌پذیر و انبساط ژول محاسبه کرده‌ایم: تغییرات آنها باید یکسان باشد. ولی دربارهٔ تغییرات آنتروپی محیط اطراف و جهان در هر مورد چه می‌توان گفت؟

برای انبساط هم‌دمای برگشت‌پذیر گاز، تغییر آنتروپی در محیط اطراف را به‌دست می‌آوریم. به‌طوری که آنتروپی در جهان افزایش نمی‌یابد (زیرا ما با یک شرایط برگشت‌پذیر سروکار داریم).

$$\Delta S_{gas} = R\ln 2$$
$$\Delta S_{Surroundings} = -R\ln 2 \qquad (۱۴-۳۰)$$
$$\Delta S_{Universe} = \Delta S_{gas} + \Delta S_{Surroundings} = 0$$

توجه کنید که آنتروپی مجیط اطراف کاهش می‌یابد. این موضوع با قانون دوم ترمودینامیک مغایرت ندارد. آنتروپی یک چیز می‌تواند کاهش یابد، اگر آن چیز منزوی نباشد. در این‌جا محیط اطراف منزوی نیست، زیرا آنها قادر به تبادل گرما با سامانه هستند.

برای انبساط ژول، سامانه از نظر گرمایی منزوی شده است، به‌طوری که آنتروپی محیط اطراف تغییر نمی‌کند. از این رو:

$$\Delta S_{gas} = R\ln ۲$$
$$\Delta S_{Surroundings} = ۰ \qquad (۳۱\text{-}۱۴)$$
$$\Delta S_{Universe} = \Delta S_{gas} + \Delta S_{Surroundings} = R\ln ۲$$

پس از این‌که انبساط ژول صورت گرفت، فقط با متراکم کردن آن، می‌توانید گاز را به سمت چپ برگردانید. بهترین کاری که می‌توانید انجام دهید یک تراکم هم‌دمای برگشت‌پذیر است، که طی آن کار انجام شده ΔW (برای ۱ مول گاز) برابر است با:

$$\Delta W = -\int_{۲V_۰}^{V_۰} p\,dV = -\int_{۲V_۰}^{V_۰} \frac{RT}{V}dV = RT\ln ۲ = T\Delta S_{gas} \qquad (۳۲\text{-}۱۴)$$

بدین ترتیب افزایش آنتروپی در انبساط ژول برابر با $\Delta W/T$ می‌باشد.

یک تناقض؟:

- در انبساط ژول، سامانه از نظر گرمایی منزوی می‌شود؛ بنابراین هیچ گرمایی نمی‌تواند مبادله گردد: $\Delta Q = ۰$
- هیچ کاری انجام نمی‌شود: $\Delta W = ۰$
- بنابراین $\Delta U = ۰$ (پس برای گاز ایده‌آل، $\Delta T = ۰$)
- اما اگر $\Delta Q = ۰$ باشد، آیا این ایجاب نمی‌کند که $\Delta S = \Delta Q/T = ۰$ باشد؟

استدلال فوق تا آخر صحیح است: اما در انتها پاسخ به سؤال، منفی است!
معادلهٔ $đQ = TdS$ فقط برای تغییرات برگشت‌پذیر صادق است. در کل $đQ \le TdS$ و در این‌جا داریم $\Delta Q = ۰$ و $\Delta S = R\ln ۲$؛ بنابراین خواهیم داشت $\Delta Q \le T\Delta S$.

۱۴-۵ مبنای آماری آنتروپی

اکنون می‌خواهیم نشان دهیم که همانند تعریف آنتروپی از طریق ترمودینامیک، یعنی با استفاده از رابطهٔ $dS = đQ_{rev}/T$، تعریف آنتروپی از طریق آماری نیز امکان‌پذیر است. این امر را به‌شرح زیر بررسی خواهیم کرد:

همان‌گونه که در رابطهٔ ۱۴-۲۰ نشان دادیم، قانون اول $dU = TdS - pdV$ ایجاب می‌کند که:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad (۳۳\text{-}۱۴)$$

یا معادل آن:

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \qquad (۳۴-۴)$$

اکنون، از رابطهٔ ۴-۷ بیاد بیاورید که:

$$\frac{1}{k_BT}=\frac{d\ln\Omega}{dE} \qquad (۳۵-۴)$$

با مقایسهٔ این دو معادله ارتباط S با $k_B\ln\Omega$، به‌صورت زیر مشخص می‌شود:

$$\boxed{S=k_B\ln\Omega} \qquad (۳۶-۱۴)$$

این عبارت، آنتروپی سامانه‌ای است که در یک بزرگ‌حالت ویژه بر حسب Ω، یعنی تعداد ریزحالت‌های مرتبط با آن بزرگ‌حالت ویژه قرار دارد. ما فرض می‌کنیم که این سامانه در یک بزرگ‌حالت ویژه قرار دارد که دارای انرژی ثابتی است و این شرایط به‌عنوان مجموعهٔ ریزکانونی شناخته می‌شود (به بخش ۴-۵ مراجعه کنید). بعداً در این فصل (بخش ۱۴-۸ را ببینید) و همچنین در کتاب، این نتیجه را برای بیان آنتروپی شرایط پیچیده‌تر تعمیم خواهیم داد. با وجود این، این عبارت به اندازه کافی اهمیت دارد که بر سنگ قبر بولتزمن نوشته شده است، اگرچه بر روی سنگ قبر، نماد Ω به‌صورت "W"[۱] ذکر شده است. در مثال زیر، این عبارت را برای درک انبساط ژول که در بخش ۱۴-۴ معرفی کردیم، به کار خواهیم برد.

مثال ۱۴-۴

انبساط ژول

پس از یک انبساط ژول، هر مولکول می‌تواند در سمت چپ یا سمت راست ظرف باشد؛ بنابراین برای هر مولکول دو راه برای قرار دادن آن وجود دارد. برای یک مول (N_A مولکول) 2^{N_A} راه برای قراردادن آنها در ظرف وجود دارد. تعداد اضافی ریزحالت‌ها وابسته به گاز موجود در یک ظرف، دو برابر بیشتر از حجم اولیه است؛ بنابراین برای یک مول گاز (N_A مولکول) با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\Omega=2^{N_A} \qquad (۳۷-۱۴)$$

به‌طوری که:

$$\Delta S=k_B\ln 2^{N_A}=k_BN_A\ln 2=R\ln 2 \qquad (۳۸-۱۴)$$

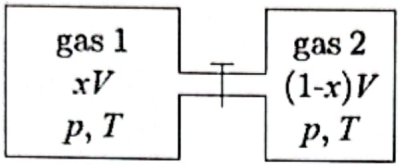
که همان عبارتی است که در رابطهٔ ۱۴-۲۹ نوشته شده است.

۱۴-۶ آنتروپی اختلاط

دو گاز ایده‌آل متفاوت را در نظر بگیرید (آنها را ۱ و ۲ بنامید) که در ظروف جداگانه با حجم‌های به‌ترتیب xV و $(1-x)V$ و در فشارها و دماهای یکسان p و T قرار دارند (شکل ۱۴-۶ را ببینید). از آن‌جا که فشارها و دما در هر طرف یکسان و $p = (N/V)\,k_BT$ است، تعداد مولکول‌های گاز ۱ برابر با xN و گاز ۲ برابر $(1-x)N$ می‌باشد، که N تعداد کل مولکول‌ها است.

---

۱. صفحهٔ ۲۹ را ببینید.



شکل ۱۴-۶: گاز ۱ در ظرف به حجم xV محصور می شود، درحالی‌که گاز ۲ در ظرف به حجم $(۱-x)V$ محصور می‌شود. هر دو گاز در فشار p و درجه حرارت T قرار دارند. اختلاط هنگامی اتفاق می‌افتد که لوله بین دو ظرف باز شود.

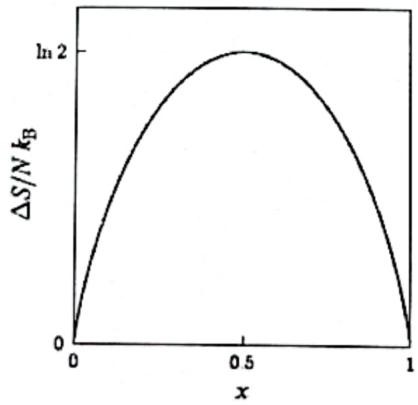
اگر شیر لولهٔ اتصال دو ظرف باز شود، گازها به‌طور همزمان مخلوط می‌شوند، که نتیجهٔ آن افزایش آنتروپی است، و به **آنتروپی اختلاط** شناخته می‌شود. همانند انبساط ژول، می‌توانیم حرکت از حالت اولیه (گاز ۱ در ظرف اول، گاز ۲ در ظرف دوم) به حالت نهایی (یک مخلوط همگن از گاز ۱ و گاز ۲ که در هر دو ظرف توزیع می‌شوند) از طریق یک مسیر برگشت‌پذیر را فرض کنیم، به‌طوری که ما یک انبساط برگشت‌پذیر گاز ۱ از حجم xV به حجم ترکیبی V و انبساط برگشت‌پذیر گاز ۲ از حجم $(۱-x)V$ به حجم ترکیبی V را می‌بینیم. برای یک انبساط هم‌دمای یک گاز ایده‌آل، انرژی داخلی تغییر نمی‌کند؛ بنابراین با استفاده از قانون گاز ایده‌آل خواهیم داشت $\dot{T}\,dS = p\,dV$ و لذا $dS = (p/T)\,dV = Nk_B\,dV/V$. این بدان معنی است که آنتروپی اختلاط برای مسألهٔ ما برابر است با:

$$\Delta S = xNk_B\int_{xV}^{V}\frac{dV_۱}{V_۱} + (۱-x)Nk_B\int_{(۱-x)V}^{V}\frac{dV_۲}{V_۲} \qquad (۱۴-۳۹)$$

و بنابراین:

$$\Delta S = -Nk_B\,(x\ln x + (۱-x)\ln(۱-x)) \qquad (۱۴-۴۰)$$

این معادله در شکل ۱۴-۷ ترسیم شده است.



شکل ۱۴-۷: آنتروپی اختلاط مطابق رابطهٔ ۱۴-۴۰.

همان‌گونه که انتظار می‌رود، وقتی $x=۰$ یا $x=۱$ باشد، افزایش آنتروپی وجود ندارد. بیشینهٔ تغییر در آنتروپی زمانی رخ می‌دهد که $x=۰/۵$ باشد که در این حالت $\Delta S = Nk_B\ln ۲$. البته این شرایط با حالت تعادل مطابقت دارد که در آن هیچ‌گونه افزایش آنتروپی امکان‌پذیر نیست.

این عبارت برای $x=۰/۵$ به‌منظور یک تعبیر آماری بسیار ساده نیز قابل‌قبول است. قبل از مخلوط کردن گازها، می‌دانیم که گاز ۱ فقط در ظرف اول و گاز ۲ فقط در ظرف دوم است. پس از مخلوط کردن، هر مولکول می‌تواند در دو "ریزحالت" اضافی نسبت به قبل وجود داشته باشد؛ برای هر ریزحالت با یک مولکول گاز ۱ در سمت چپ، اکنون یک حالت دیگر با یک مولکول گاز ۱ در سمت راست هم وجود دارد؛ بنابراین Ω باید در ۲^N ضرب شود و از این رو S باید به‌اندازه $k_B \ln ۲^N$ که برابر است با $Nk_B \ln ۲$ افزایش یابد.

این روش پرداختن به موضوع پیامد مهمی دارد: تمیزپذیری یک مفهوم مهم است! ما فرض کرده‌ایم که بین گاز ۱ و گاز ۲ *اختلاف* قابل‌توجهی وجود دارد، به‌طوری که راهی برای برچسب‌زدن یک مولکول خاص که متعلق به گاز ۱ باشد یا گاز ۲، وجود دارد؛ به‌عنوان مثال، اگر این دو گاز ازت و اکسیژن باشند، می‌توان جرم مولکول‌ها را اندازه گرفت تا مشخص شود که کدام اکسیژن و کدام ازت است. اما اگر این دو گاز واقعاً یکسان بودند، چه می‌شد؟ از دیدگاه فیزیک انتظار داریم که مخلوط کردن گازها پیامد قابل‌ملاحظه‌ای نداشته باشد، بنابراین نبایستی افزایش آنتروپی وجود داشته باشد؛ پس مخلوط کردن فقط در صورتی آنتروپی را افزایش می‌دهد که گازها واقعاًتمیزپذیر باشند. ما در فصل ۲۹ به موضوع تمیزپذیری باز خواهیم گشت.

۱۴-۷ شیطانک ماکسول

در سال ۱۸۶۷، جیمز کلرک ماکسول از طریق یک آزمایش فکری با یک معمای جالب روبرو شد. به‌نظر می‌رسید که این بیشتر یک موضوع روشن‌گرانه است و حل آن دشوارتر از آن‌چه بود که او تصور می‌نمود. آزمایش فکری را می‌توان به‌شرح زیر بیان کرد: تصور کنید که انبساط ژول را روی یک گاز اعمال کنید. در ابتدا گاز در یک محفظه قرار دارد که از طریق یک شیر بسته به محفظهٔ دومی که خلأ شده، متصل می‌شود (شکل ۱۴-۴ را ببینید). شیر باز می‌شود و گاز محفظه اول منبسط می‌شود تا هر دو محفظه را اشغال کند. تعادل برقرار می‌شود و فشار در هر محفظه به نصف آن‌چه در ابتدا در محفظه اول بود، می‌رسد. انبساط ژول رسماً برگشت‌پذیر است، زیرا هیچ راهی برای بازگرداندن گاز به محفظه اولیه بدون انجام کار وجود ندارد. یا وجود دارد؟ ماکسول تصور کرد که شیر توسط یک موجود هوشمند میکروسکوپی، که اکنون **شیطانک ماکسول** نامیده می‌شود، و قادر به دیدن مولکول‌های تکی است که به اطراف نزدیک شیر برخورد می‌کنند، عمل کرده است (شکل ۱۴-۸). اگر شیطانک مولکول گازی را مشاهده کند که از محفظهٔ دوم به سمت داخل محفظهٔ اول حرکت می‌کند، سریعاً شیر را باز می‌کند و سپس بی‌درنگ آن را می‌بندد، و فقط اجازه عبور مولکول از طریق آن را می‌دهد. اگر مولکول گازی را ببیند که از محفظهٔ اول به داخل محفظهٔ دوم برمی‌گردد، شیر را بسته نگه می‌دارد. شیطانک کاری انجام نمی‌دهد[۱] و با وجود این می‌تواند اطمینان دهد که مولکول‌های گاز موجود در محفظهٔ دوم همه به داخل محفظهٔ اول برمی‌گردند. بدین ترتیب یک

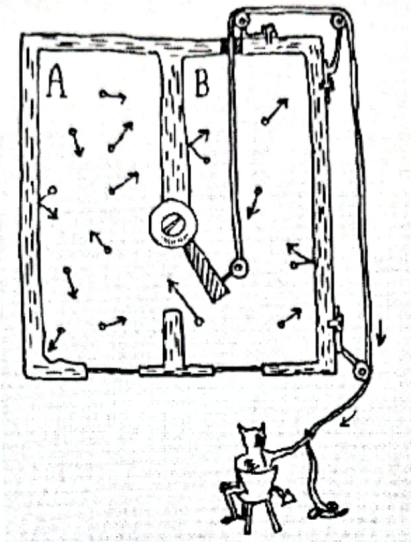
۱. به‌معنای pdV کاری انجام نمی‌دهد، اگرچه به مفهوم ذهنی کار می‌کند.

اختلاف فشار بین دو محفظه ایجاد می‌شود که قبل از آن‌که شیطانک شیطنت خود را آغاز کند، وجود نداشت.

اکنون، یک شیطانک مشابه می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد تا مولکول‌های داغ را وادار به حرکت در جهت اشتباه بکند (یعنی به‌گونه‌ای که گرما در جهت اشتباه جریان یابد، از سرد به گرم- این در واقع وظیفه اصلی شیطانک ماکسول بود) یا حتی انواع مختلف مولکول را مرتب نماید (و در نتیجه آنتروپی اختلاط را برعکس کند. بخش ۱۴-۶ را ببینید). به نظر می‌رسد که گویی شیطانک توانسته باعث شود آنتروپی در سامانه‌ای کاهش پیدا کند، بدون این‌که منجر به افزایش آنتروپی در جاهای دیگری شود. به‌طور خلاصه، به‌نظر می‌رسد که شیطانک ماکسول، قانون دوم ترمودینامیک را به استهزاء گرفته باشد. چگونه با آن کنار می‌آیید؟

افراد بسیاری به این مسأله پرداخته و به آن پاسخ داده‌اند. یک ایدهٔ اولیه این بود که شیطانک نیاز به اندازه‌گیری دارد تا مشخص کند مولکول‌های گاز کجا هستند و برای انجام این کار نیاز به تابش نور بر روی مولکول‌ها است؛ بنابراین ممکن است تصور شود که فرآیند مشاهدهٔ مولکول‌ها ما را از شیطانک ماکسول نجات می‌دهد. با این حال، این ایده صحیح نبود، زیرا مشخص شد که اصولاً، ممکن است یک مولکول را با انجام کار و اتلاف به دلخواه کوچکی شناسایی کرد. به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای، معلوم شده که چون یک شیطانک برای عمل‌کردن نیاز به یک حافظه دارد (تا بتواند به خاطر بیاورد که در کجا یک مولکول و یا نتایج سایر فرآیندهای اندازه‌گیری را مشاهده کرده است)، این عمل ذخیرهٔ *اطلاعات* (در واقع این عمل پاک‌کردن اطلاعات است، همان‌گونه که در زیر بحث خواهیم کرد) با افزایش آنتروپی همراه است، و این افزایش، هرگونه کاهش آنتروپی را که بواسطهٔ شیطانک می‌تواند در سامانه اثرگذار باشد، حذف می‌کند. این ارتباط بین اطلاعات و آنتروپی یک بینش بسیار مهم است و در فصل ۱۵ مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

شیطانک در حقیقت نوعی دستگاه محاسباتی است که اطلاعات مربوط به جهان را پردازش و ذخیره می‌کند. امکان طراحی یک فرآیند محاسباتی که کاملاً برگشت‌پذیر انجام شود، وجود دارد؛ بنابراین هیچ افزایش آنتروپی وابسته به آن وجود نخواهد داشت. با این حال، عمل پاک‌کردن اطلاعات برگشت‌ناپذیر است (زیرا هیچ‌کس تا به حال نتوانسته است از داده‌های خود نسخهٔ پشتیبان تهیه کند و سپس خرابی رایانه‌اش را خبر دهد). پاک کردن اطلاعات همیشه با افزایش آنتروپی همراه است ($k_B \ln ۲$ به ازاء هر بیت، همان‌گونه که در فصل ۱۵ خواهیم دید)؛ بنابراین شیطانک ماکسول می‌تواند تنها در صورت داشتن یک دیسک سخت به اندازهٔ کافی بزرگ که دیگر نیازی به پاک‌کردن فضا برای ادامه کار نداشته باشد، به‌صورت برگشت‌پذیر عمل کند؛ بنابراین شیطانک ماکسول ارتباط بین آنتروپی و اطلاعات را به‌زیبایی نشان می‌دهد.



شکل ۱۴-۸ شیطانک ماکسول مولکول‌های گاز را در محفظه‌های A و B تماشا می‌کند و هوشمندانه درب تله‌ای که محفظه‌ها را به هم وصل می‌کند، باز و بسته می‌نماید؛ بنابراین شیطانک می‌تواند انبساط ژول را معکوس کند و فقط اجازه می‌دهد که مولکول‌ها از B به A حرکت کنند، بنابراین *ظاهراً* قانون دوم ترمودینامیک را نقض می‌کند.

۱۴-۸ آنتروپی و احتمال

آنتروپی که اندازه‌گیری می‌شود ناشی از تعداد حالت‌های مختلفی است که مطابق رابطهٔ $S = k_B \ln \Omega$ سامانه می‌تواند آنها را اختیار کند (رابطهٔ ۱۴-۳۶). با وجود این، هر حالت ممکن است از تعداد زیادی ریزحالت تشکیل شده باشد که مستقیماً نمی‌توانیم آنها را اندازه‌گیری کنیم. از آن‌جا که سامانه می‌تواند در هر یک از این ریزحالت‌ها وجود داشته باشد، آنتروپی اضافی وابسته به آنها وجود دارد. یک مثال این ایده را روشن می‌کند.

مثال ۱۴-۵

یک سامانه دارای ۵ حالت است که با احتمال یکسانی می‌تواند در آنها وجود داشته باشد و هر حالتی را که اشغال می‌کند با بعضی اندازه‌گیری‌های سادهٔ فیزیکی قابل تشخیص است؛ بنابراین، با استفاده از رابطهٔ ۱۴-۳ آنتروپی برابر خواهد بود با:

$$S = k_B \ln ۵ \qquad (۴۱\text{-}۱۴)$$

با این حال، هر یک از آن ۵ حالت از ۳ ریزحالت با احتمال یکسان تشکیل شده است و اندازه‌گیری این‌که سامانه در کدام‌یک از این ریزحالت‌هاست، امکان‌پذیر نیست. آنتروپی اضافی مرتبط با این ریزحالت‌ها برابر است با $S_{micro} = k_B \ln ۳$؛ بنابراین سامانه واقعاً دارای ۱۵=۵×۳ حالت است و بنابراین آنتروپی کل برابر است با $S_{tot} = k_B \ln ۱۵$. آنتروپی کل به‌صورت زیر قابل تجزیه است:

$$S_{tot} = S + S_{micro} \qquad (۴۲\text{-}۱۴)$$

حال فرض کنید که یک سامانه می‌تواند N ریزحالت متفاوت با احتمال یکسان داشته باشد. طبق معمول، اندازه‌گیری جزئیات این ریزحالت‌ها مستقیماً مشکل است، اما فرض کنید که آنها وجود دارند. این ریزحالت‌ها به گروه‌های مختلفی تقسیم می‌شوند (این گروه‌ها را *بزرگ‌حالت* می‌نامیم) که در بزرگ‌حالت iام، n_i ریزحالت وجود دارد. تشخیص بزرگ‌حالت‌ها توسط آزمایش آسان‌تر است، چون با برخی از خصوصیات ماکروسکوپی و قابل‌اندازه‌گیری متناظر هستند. مجموع تمام ریزحالت‌ها در هر بزرگ‌حالت‌ها باید برابر با تعداد کل ریزحالت‌ها باشد، به‌طوری که:

$$\sum_i n_i = N \qquad (۴۳-۱۴)$$

احتمال p_i برای یافتن سامانه در بزرگ‌حالت iام با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$p_i = \frac{n_i}{N} \qquad (۴۴-۱۴)$$

معادلهٔ ۱۴-۴۳ ایجاب می‌کند که $\sum_i p_i = ۱$ که لازم است این‌گونه باشد. البته آنتروپی کل برابر است با $S_{tot} = k_B \ln N$، که مستقیماً نمی‌توان آن را اندازه گرفت (هیچ اطلاعاتی در مورد ریزحالت‌هایی که به راحتی در دسترس باشند، نداریم). با وجود این، S_{tot} برابر با مجموع آنتروپی وابسته به آزادی توانایی بودن در بزرگ‌حالت‌های مختلف است، که آنتروپی S اندازه‌گیری شدهٔ ماست، و آنتروپی S_{micro} وابسته به آن، توانایی بودن در ریزحالت‌های مختلف یک بزرگ‌حالت، می‌باشد. با قراردادن این عبارت در یک معادله خواهیم داشت:

$$S_{tot} = S + S_{micro} \qquad (۴۵-۱۴)$$

که همان رابطهٔ ۱۴-۴۲ است. آنتروپی وابسته به توانایی بودن در ریزحالت‌های مختلف (جنبه‌ای که نمی‌توان اندازه‌گیری کرد) با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$S_{micro} = \langle S_i \rangle = \sum_i P_i S_i \qquad (۴۶-۱۴)$$

که $S_i = k_B \ln n_i$، آنتروپی ریزحالت‌ها در بزرگ‌حالت iام است و برای یادآوری، P_i احتمال آن است که یک بزرگ‌حالت خاص اشغال شده باشد؛ بنابراین:

$$\begin{aligned} S &= S_{tot} - S_{micro} \\ &= k_B \left(\ln N - \sum_i P_i \ln n_i \right) \\ &= k_B \sum_i P_i (\ln N - \ln n_i) \end{aligned} \qquad (۴۷-۱۴)$$

که با استفاده از $\ln N - \ln n_i = -\ln(n_i / N) = -\ln p_i$ (از رابطهٔ ۱۴-۴۴) عبارت گیبس برای آنتروپی به‌دست می‌آید:

$$\boxed{S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i} \qquad (۴۸-۱۴)$$

مثال ۱۴-۶

آنتروپی را برای سامانه‌ای با Ω بزرگ‌حالت، هر کدام با احتمال $p_i = ۱/\Omega$ (یعنی به فرض مجموعهٔ ریزکانونی) پیدا کنید.

حل:

با استفاده از رابطهٔ ۱۴-۴۸، و جایگزینی $p_i = ۱/\Omega$ نتیجه می‌شود:

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = -k_B \sum_{i=۱}^{\Omega} \frac{۱}{\Omega} \ln \frac{۱}{\Omega} = -k_B \ln \frac{۱}{\Omega} = k_B \ln \Omega \qquad (۴۹\text{-}۱۴)$$

که شبیه رابطهٔ ۱۴-۳۶ است.

ارتباط بین احتمال بولتزمن و عبارت آنتروپی در رابطهٔ ۱۴-۴۸ در مثال زیر نشان داده شده است.

مثال ۱۴-۷

با توجه به قیود $\sum_i P_i = ۱$ و $\sum_i P_i E_i = U$ رابطهٔ $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$ (رابطهٔ ۱۴-۴۸) را بیشینه کنید.

حل:

از روش ضرایب لاگرانژ[۱]، برای بیشینه کردن استفاده می‌کنیم:

$$\frac{S}{k_B} - \alpha \times (constra\,int\,۱) - \beta \times (constra\,int\,۲) \qquad (۵۰\text{-}۱۴)$$

که α و β ضرایب لاگرانژ هستند. بنابراین ما تغییرات این عبارت را نسبت به یکی از احتمالات P_j به‌دست می‌آوریم و خواهیم داشت:

$$\frac{\partial}{\partial P_j}\left(\sum_i P_i \ln P_i - \alpha P_i - \beta P_i E_i \right) = ۰ \qquad (۵۱\text{-}۱۴)$$

به‌طوری که:

$$-\ln P_j - ۱ - \alpha - \beta E_j = ۰ \qquad (۵۲\text{-}۱۴)$$

با مرتب‌سازی این رابطه خواهیم داشت:

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{e^{۱+\alpha}} \qquad (۵۳\text{-}۱۴)$$

به‌طوری که با $Z = e^{۱+\alpha}$ داریم:

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \qquad (۵۴\text{-}۱۴)$$

که عبارت آشنای ما برای احتمال بولتزمن است (رابطهٔ ۴-۱۳).

---

۱. پیوست C.۱۳ را ببینید.

خلاصهٔ فصل

- آنتروپی توسط رابطهٔ $dS = đQ_{rev}/T$ تعریف می‌شود.
- آنتروپی یک سامانهٔ منزوی به یک بیشینه میل می‌کند.
- آنتروپی یک سامانهٔ منزوی در تعادل به این بیشینه می‌رسد.
- قوانین ترمودینامیک را می‌توان به‌شرح زیر بیان کرد:

(۱) ثابت $= U_{Universe}$

(۲) $S_{Universe}$ فقط می‌تواند افزایش یابد.

- با ترکیب اینها رابطهٔ $dU = TdS - pdV$ به‌دست می‌آید که همیشه صادق است.
- تعریف آماری آنتروپی عبارت است از: $S = k_B \ln\Omega$
- تعریف کلی گیبس از آنتروپی عبارت است از: $S = -k_B \sum P_i \ln P_i$

تمرین‌ها

(۱۴-۱) یک لیوان چای برای خنک‌شدن از ۹۰ °C تا ۱۸ °C رها شده است. اگر در لیوان ۰٫۲ کیلوگرم چای وجود داشته باشد، و ظرفیت گرمایی ویژهٔ چای ۴۲۰۰ $JK^{-1}kg^{-1}$ باشد، نشان دهید که آنتروپی چای به میزان ۱۸۵٫۷ JK^{-1} کاهش یافته است. علامت این نتیجه را بررسی کنید.

(۱۴-۲) در انبساط آزاد یک گاز کامل (که به آن انبساط ژول نیز گفته می‌شود)، می‌دانیم که U تغییر نمی‌کند، و هیچ‌کاری انجام نمی‌شود. با این حال، آنتروپی باید افزایش یابد، چون فرآیند برگشت‌ناپذیر است. آیا این توضیحات با قانون اول $dU = TdS - pdV$ سازگار است؟

(۱۴-۳) یک مقاومت ۱۰ Ω در دمای ۳۰۰ K نگهداری می‌شود. یک جریان ۵ A به مدت ۲ دقیقه از مقاومت عبور می‌کند. با صرف‌نظر کردن از تغییرات منبع جریان، تغییر آنتروپی (a) مقاومت و (b) جهان چقدر است؟

(۱۴-۴) تغییر در آنتروپی در موارد زیر را محاسبه کنید:

(a) یک حمام آب که در ابتدا در دمای ۲۰ °C قرار دارد و سپس در تماس با یک منبع گرمایی بزرگ در دمای ۸۰ °C قرار می‌گیرد.

(b) منبع گرمایی پس از آن‌که مورد (a) رخ بدهد.

(c) حمام و منبع بعد از این‌که توسط یک ماشین کارنو که بین آنها کار می‌کند، دمای حمام به ۲۰ °C برسد.

حمام و محتویات آن دارای ظرفیت گرمایی $10^4\ JK^{-1}$ می‌باشند.

(۱۴-۵) یک قطعه سرب با ظرفیت گرمایی $1\ kJK^{-1}$ به دو روش از دمای ۲۰۰ K به ۱۰۰ K رسانیده می‌شود.

(a) به درون یک حمام مایع بزرگ در دمای ۱۰۰ K انداخته می‌شود.

(b) ابتدا قطعه تا دمای ۱۵۰ K در یک حمام مایع و سپس تا ۱۰۰ K در حمام دیگری سرد می‌شود.

تغییر در آنتروپی سامانه، شامل قطعه و حمام در سردشدن از ۲۰۰ K تا ۱۰۰ K را در هر دو مورد محاسبه کنید. ثابت کنید که اگر تعداد حمام‌های میانی نامحدود شود، تغییر آنتروپی کل صفر می‌باشد.

(۱۴-۶) تغییرات آنتروپی جهان ناشی از فرآیندهای زیر را محاسبه کنید:

(a) یک خازن با ظرفیت $1\ \mu F$ به یک باتری با نیروی الکتروموتوری ۱۰۰ V در دمای ۰ °C متصل می‌شود (نکته: به دقت دربارهٔ آن‌چه هنگام شارژ خازن باتری رخ می‌دهد، فکر کنید).

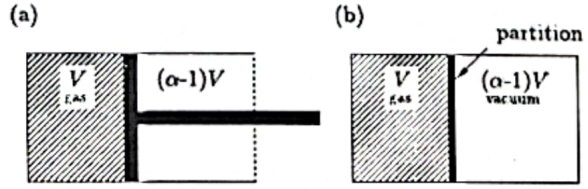
(b) همان خازن، پس از این‌که تا ۱۰۰ V شارژ می‌شود، از طریق یک مقاومت در دمای ۰ °C تخلیه می‌شود.

(c) یک مول گاز در دمای ۰ °C به‌طور برگشت‌پذیر و هم‌دما به دو برابر حجم اولیه منبسط می‌شود.

(d) یک مول گاز در دمای ۰ °C به‌طور برگشت‌پذیر و بی‌دررو به دو برابر حجم اولیه منبسط می‌شود.

(e) همان انبساط (d) که از طریق باز شدن یک شیر به مخزن تخلیه شده‌ای با همان حجم صورت بگیرد.

(۱۴-۷) n مول گاز را که ابتدا در حجم V و دمای T قرار دارد، در نظر بگیرید. گاز به حجم کلی αV ، که α یک ثابت است، به روش‌های زیر منبسط می‌شود. (a) یک انبساط هم‌دمای برگشت‌پذیر (b) برداشتن دیواره و اجازهٔ انبساط آزاد در خلأ. هر دو مورد در شکل ۱۴-۹ نشان داده شده است. با فرض این‌که گاز ایده‌آل است، عبارتی برای تغییر آنتروپی گاز در هر مورد، به‌دست آورید.



شکل ۱۴-۹: نمودار نشان دادن n مول گاز که در ابتدا در حجم V محصور شده است.

این محاسبه را برای مورد (a) تکرار کنید، فرض کنید که گاز از معادلهٔ وان در والس زیر پیروی :

$$\left(p+\frac{n^2\alpha}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \qquad (۵۵-۱۴)$$

همچنین نشان دهید که برای مورد (b) دمای گاز وان‌دروالس به مقداری متناسب با $(\alpha-1)/\alpha$ کاهش می‌یابد.

(۱۴-۸) احتمال وجود یک سامانه در ریزحالت iام برابر است با:

$$P_i=e^{-\beta E_i}/Z \qquad (۵۶-۱۴)$$

که در آن E_i انرژی ریزحالت iام و β و Z مقادیر ثابتی هستند. نشان دهید که آنتروپی از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید:

$$S/k_B=\ln Z+\beta U \qquad (۵۷-۱۴)$$

که $U=\sum_i P_i E_i$ انرژی داخلی است.

(۱۴-۹) از عبارت گیبس برای آنتروپی (رابطهٔ ۱۴-۴۸) استفاده کنید و فرمولی برای آنتروپی اختلاط (رابطهٔ ۱۴-۴۰) به‌دست آورید.

ژولیوس رابرت مایر (۱۸۱۴-۱۸۷۸)



شکل ۱۴-۱۰ رابرت مایر

رابرت مایر در توبینگن در رشتهٔ پزشکی تحصیل کرد و در آغاز به‌عنوان پزشک کشتی با یک کشتی هلندی که برای هند شرقی مشغول به کار بود، مسیر شغلی نامعمولی در پیش گرفت. در هنگام خون گرفتن از ملوانان در مناطق استوایی، متوجه شد خون وریدی آنها از آن‌چه که در وطن مشاهده می‌شد، قرمزتر بود و نتیجه گرفت که میزان اکسیداسیون متابولیک در آب و هوای گرم کندتر است. از آن‌جا که دمای بدن ثابت برای طول عمر لازم است، بدن باید میزان اکسیداسیون خود را کاهش دهد، زیرا اکسیداسیون حاصل از مواد غذایی باعث تولید گرمای داخلی می‌شود. اگرچه برخی از استدلال‌های فیزیولوژیکی غیرقطعی در منطق او وجود داشت، اما مایر چیزی را دریافته بود. او فهمیده بود که انرژی چیزی است که باید در هر فرآیند فیزیکی *بقاء* داشته باشد. با بازگشت به هیلبرون، آلمان، مایر کار خود را برای اندازه‌گیری معادل مکانیکی گرما شروع کرد و مقاله‌ای در سال ۱۸۴۱ نوشت که اولین بیان برای بقاء انرژی بود (گرچه او از کلمهٔ "نیرو" استفاده کرد). کار مایر از ایده‌های ژول و هلمهولتز جلوتر بود (گرچه آزمایش او به اندازه ژول دقیق نبود) و مفهوم او از بقاء انرژی دامنهٔ وسیع‌تری نسبت به هلملولتز داشت؛ نه تنها انرژی مکانیکی و گرما قابل تبدیل به‌هم بودند، بلکه می‌توان اصل او را برای جزر و مد، شهاب سنگ، انرژی خورشیدی و موجودات زنده نیز به کار برد. مقالهٔ او سرانجام در سال ۱۸۴۲ منتشر شد، اما تقدیر کمی از آن شد. مقاله‌ای با جزئیات بیش‌تر در سال ۱۸۴۵ ارائه داد، ولی رد شد و وی آن را به‌صورت خصوصی منتشر کرد. پس از آن مایر آن‌چنان شرایط بدی را گذراند که قابل‌ذکر نیست: این در حالی بود که دیگران از ایده‌هایی که او فکر می‌کرد در آنها پیشگام بوده است، تمجید می‌شدند. سه فرزندش در اواخر دههٔ ۱۸۴۰ درگذشتند و او اقدام به خودکشی کرد. در سال ۱۸۵۰، از یک پنجره در طبقه سوم پرید، اما تنها موفق شد خود را به طور دائم لنگ کند. در سال ۱۸۵۱ وی در یک موسسهٔ روانی خود را تحت درمان قرار داد، اگرچه بعضی اوقات معالجه بسیار سخت بود، ولی پزشکان نتوانستند درمانی برای او پیدا کنند و در سال ۱۸۵۳ مرخص شد. در سال ۱۸۵۸، حتی در سخنرانی که توسط لیبیگ (که به دستگاه چگالندهٔ خود مشهور بود و سردبیر مجله‌ای بود که مقالهٔ ۱۸۴۲ مایر را پذیرفته بود) ایراد می‌شد، از او به‌عنوان مرده یاد شد. شهرت علمی مایر در دهه ۱۸۶۰ مجدداً احیا و مدال کوپلی انجمن سلطنتی لندن در سال ۱۸۷۱، یک سال پس از اعطای آن به ژول، به او اعطا شد.


شکل ۱۴-۱۱ جیمز ژول

جیمز پرسکات ژول (۱۸۱۸-۱۸۱۸)

جیمز ژول پسر یک آبجوساز ثروتمند در سالفورد، در نزدیکی منچستر انگلستان بود. ژول در خانه تحصیل کرده بود و از آموزگاران او جان دالتون، پدر نظریهٔ نوین اتمی بود. در سال ۱۸۳۳، بیماری پدر او را مجبور به بازنشستگی کرد و ژول مسئولیت خانواده را بر عهده گرفت. او به تحقیق علمی اشتیاق داشت و آزمایشگاهی را راه‌اندازی کرد، که در اوایل صبح و اواخر عصر در آن‌جا کار می‌کرد تا بتواند شغل روزانهٔ خود را ادامه دهد. در سال ۱۸۴۰، او نشان داد که یک جریان الکتریکی I در یک مقاومت R گرمایی متناسب با I^2R (آن‌چه را که اکنون گرمای ژول می‌نامیم) را تلف می‌کند. در سال ۱۸۴۶، ژول پدیدهٔ مغناطوکشسانی را کشف کرد (که در آن یک آهنربا طول خود را وقتی مغناطیسی می‌شود، تغییر می‌دهد). با این حال کارهای ژول جامعهٔ سلطنتی را تحت تأثیر قرار نداد و وی به‌عنوان یک دانشمند غیرحرفه‌ای برکنار شد. به هر حال، به ژول بی‌توجهی شد، ولی او تصمیم گرفت تا روی تبدیل انرژی کار کند و سعی کرد معادل مکانیکی گرما را اندازه‌گیری کند.

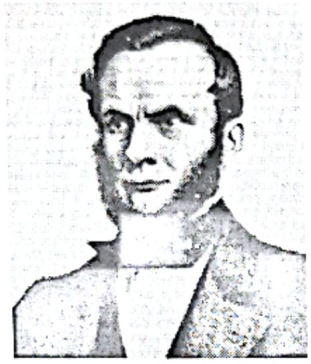
ژول در معروف‌ترین آزمایش خود، افزایش دمای یک بشکهٔ آب که عایق گرمایی شده بود و توسط چرخ‌دنده‌ای که با سقوط یک وزنه کار می‌کرد، هم‌زده می‌شد را اندازه‌گیری کرد. اما این فقط یکی از مجموعه‌های جامع آزمایش‌های دقیق انجام شده بود که هدف آن تعیین معادل مکانیکی گرما، با استفاده از مدارهای الکتریکی، واکنش‌های شیمیایی، گرمایش چسبناک، اختراعات مکانیکی و فشرده‌سازی گاز بود. او حتی سعی کرد اختلاف دما بین آب را در بالا و پایین یک آبشار، اندازه‌گیری کند، فرصتی که با بودن در سوئیس در ماه عسل خود! فراهم شد. تلاش وسواس‌گونه ژول جواب داد: روش‌های آزمایشی کاملاً متفاوت وی، نتایج منسجمی را ارائه داد.

بخشی از موفقیت ژول در طراحی دماسنج‌ها با دقتی بی‌سابقه بود که می‌توانست تغییرات دما را تا ۱/۲۰۰ درجهٔ فارنهایت اندازه‌گیری کند. این امر ضروری بود، زیرا وی به دنبال اثراتی بود که کوچک بودند. به اثبات رسیده که روش‌های او دقیق بوده و حتی اندازه‌گیری‌های اولیه او فقط چند درصد با مقادیر پذیرفته شده جدید معادل مکانیکی گرما تفاوت داشته است و آزمایش او در سال ۱۸۵۰ در حدود ۱ درصد خطا داشته است. با وجود این، کوچک‌بودن این اثر، شک و تردید ایجاد کرده بود، به‌خصوص از طرف مؤسسه‌های علمی، که همه دارای تحصیلات مناسب بودند، اوقات خود را صرف تهیه آبجو نمی‌کردند و می‌دانستند که نمی‌توان اختلاف دما را به کوچکی که ادعای ژول بود، اندازه‌گیری کرد.

با این حال در اواخر دههٔ ۱۸۴۰، بالا و پایین روزگار به نفع ژول تمام شد. اواخر دههٔ ۱۸۴۰ هلمهولتز در مقالهٔ خود در سال ۱۸۴۷ مشارکت ژول را در زمینهٔ بقای انرژی به رسمیت شناخت. در همان سال، ژول در جلسهٔ انجمن انگلیس در آکسفورد یک سخنرانی ایراد کرد که استوکس، فاراده و تامسون در آن حضور داشتند. تامسون به موضوع علاقه‌مند شد، ولی دو نفر دیگر باب مکاتبات را باز کردند، این امر منجر به همکاری مثمر ثمر بین این دو بین سال‌های ۱۸۵۲ و ۱۸۵۶ شد. آنها کاهش دما در انبساط گاز را اندازه‌گیری کردند و اثر ژول-تامسون را کشف نمودند.

ژول از تمام سمت‌های دانشگاهی اجتناب کرد و ترجیح داد که مستقل کار کند. اگرچه ژول آموزش پیشرفته‌ای نداشت، ولی هوشی عالی داشت و از طرفداران اولیهٔ نظریهٔ جنبشی گازها بود و راه خود را به سمت یک نظریهٔ جنبشی گرما یافته بود، این شاید به دلیل آموزش‌های زمان جوانی‌اش نزد دالتون بود. در سنگ قبر ژول عدد ۷۷۲٫۵۵، نوشته شده است، تعداد فوت-پوندهای مورد نیاز برای گرم‌کردن یک پوند آب به‌اندازه یک درجهٔ فارنهایت. امروزه انرژی مکانیکی و گرمایی با همان واحد اندازه‌گیری می‌شود: ژول.

رودولف کلازیوس (۱۸۲۲-۱۸۸۸)



شکل ۱۴-۱۲ رودولف کلازیوس

رودولف کلازیوس در برلین در رشته ریاضیات و فیزیک تحصیل کرده و دکترای خود را در دانشگاه هال گذرانده است. کلازیوس توجه خود را به نظریهٔ گرما معطوف کرد و در سال ۱۸۵۰ مقاله‌ای را منتشر کرد که در اصل چوب عصایی را که کارنو (از طریق مقالهٔ ۱۸۳۴ امیل کلاپیرون) جا گذاشته بود، برداشت و با آن شروع به دویدن کرد. او انرژی داخلی، U، یک سامانه را تعریف کرد و نوشت تغییر گرما توسط رابطهٔ $đQ = dU + (1/J)pdV$ داده می‌شود، که در آن حضور J (معادل مکانیکی گرما) ضروری بود تا انرژی مکانیکی pdV را به واحدهای مشابه انرژی گرمایی تبدیل کند (تبدیلی که البته در واحدهای امروزی ضروری نیست). او همچنین نشان داد که در یک چرخه کارنو، انتگرال حول یک حلقهٔ بستهٔ $f(T)\,đQ$ صفر است، که $f(T)$ تابعی از دماست.

کارهای او، استادی را در برلین برای او به ارمغان آورد، اگرچه متعاقباً وی به کرسی‌هایی در زوریخ (۱۸۵۵)، وورزبورگ (۱۸۶۷) و بن (۱۸۶۹) نقل مکان کرد. در سال ۱۸۵۴، او مقاله‌ای را نوشت و در آن اظهار داشت که گرما نمی‌تواند به خودی خود از یک جسم سردتر به جسم گرم‌تر منتقل شود؛ یک بیان قانون دوم ترمودینامیک. وی همچنین نشان داد که می‌توان تابع $f(T)$ را به‌صورت $f(T)=1/T$ نوشت. در سال ۱۸۶۵ او آماده بود تا نامی به $f(T)\,đQ$ بدهد و آنتروپی را با استفاده از $dS = đQ/T$ برای یک فرآیند برگشت‌پذیر تعریف کرد. (کلمه‌ای ساخته بود تا به‌نظر برسد مانند انرژی است، اما شامل "trope" به معنای "گردش"، همان‌گونه که در کلمهٔ "آفتاب-گردان" است، گیاهی که به سمت خورشید می‌چرخد). وی همچنین با بیان این‌که انرژی جهان ثابت است و آنتروپی آن تمایل به بیشینه‌شدن دارد، قانون اول و دوم ترمودینامیک را خلاصه کرد.

هنگامی‌که بیسمارک جنگ فرانسه و آلمان را آغاز کرد، کلاوزیوس به‌طور داوطلبانه عضو هیأت امبولانس دانش‌آموزان بن در سال‌های ۱۸۷۰-۱۸۷۰ شد و مجروحان را از نبردها در ویونویل و گرووِلوت حمل می‌کرد. وی از زانو زخمی شد، و در سال ۱۸۷۱ به دلیل تلاش‌هایش صلیب آهنین را دریافت کرد. وی در دفاع از حق تقدم آلمان در فیزیک گرما در مشاجره‌های مختلف، متعصب نبود و در دفاع از ادعای مایر در مقابل ژول و در مناظره‌های مختلف با تیت، تامسون و ماکسول برآشفته می‌شد. با این حال، کلازیوس علاقهٔ کمی به کار بولتزمن و گیبس که کمکی در درک منشاء مولکولی برگشت‌ناپذیری بود و او کشف و نامگذاری کرده بود، نشان می‌داد.

فصل ۱۵
نظریهٔ اطلاعات

۱۵–۱ اطلاعات و آنتروپی شانون

۱۵–۲ اطلاعات و ترمودینامیک

۱۵–۳ فشرده‌سازی داده‌ها

۱۵–۴ اطلاعات کوانتومی

خلاصهٔ فصل

مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

در این فصل قصد داریم مفهوم اطلاعات را بررسی و آن را با آنتروپی ترمودینامیکی مرتبط کنیم. در نگاه اول، این کار کمی دیوانه‌گی به‌نظر می‌رسد. آیا اصولاً ارتباطی بین ماشین‌های گرمایی و بیت‌ها و بایت‌ها وجود دارد؟ معلوم خواهد شد که ارتباط بسیار عمیقی بین این دو مفهوم وجود دارد. برای فهمیدن علت، تلاش می‌کنیم تا تعریفی از اطلاعات را بیان کنیم.

۱۵–۱ اطلاعات و آنتروپی شانون

سه جملهٔ درست زیر را در مورد اسحاق نیوتن (۱۷۲۷-۱۶۴۳) و تولد وی در نظر بگیرید[۱].

(۱) روز تولد اسحاق نیوتن در یک روز خاص سال اتفاق افتاده است.

(۲) روز تولد اسحاق نیوتن در نیمهٔ دوم سال اتفاق افتاده است.

(۳) روز تولد اسحاق نیوتون در بیست و پنجمِ یک ماه اتفاق افتاده است.

جملهٔ اول بر اساس هر عقل سلیمی، هیچ محتوای اطلاعاتی ندارد. *تمام* روزهای تولد در یک روز خاص از سال اتفاق می‌افتند. جملهٔ دوم محتوای اطلاعاتی بیشتری دارد: حداقل اکنون می‌دانیم که تولد او در کدام نیمه سال است. جملهٔ سوم بسیار خاص‌تر است و بیشترین محتوای اطلاعاتی را دارد.

---

۱. این عبارت‌ها به‌عنوان اطلاعات پیشین در نظر گرفته می‌شوند که نیوتن در سال ۱۶۴۳ به دنیا آمد و تاریخ‌ها بر اساس تقویمی که در روزگار وی استفاده شده است، بیان می‌شوند. تقویم گریگوری تا سال ۱۷۴۲ در انگلستان به تصویب نرسید.

چگونه محتوای اطلاعات را کمّی کنیم؟ خوب، یکی از ویژگی‌هایی که می‌توانیم به آن توجه کنیم *این است که هرچه احتمال حقیقت‌داشتن یک عبارت در صورت عدم وجود هرگونه اطلاعات قبلی بیشتر باشد، محتوای* اطلاعات عبارت، کمتر است؛ بنابراین اگر هیچ اطلاعات قبلی در مورد روز تولد *نیوتن نمی‌دانستید*، شما می‌گفتید که عبارت ۱ احتمال $P_1 = 1$ را دارد، عبارت ۲ احتمال $P_2 = \frac{1}{2}$ را دارد و عبارت ۳ احتمال[1] $P_3 = \frac{12}{365}$ را دارد؛ در نتیجه با کاهش احتمال، محتوای اطلاعات افزایش *می‌یابد*. علاوه بر این، از آن‌جا که عبارت‌های مفید ۲ و ۳ مستقل هستند، پس اگر عبارت‌های ۲ و ۳ با هم به شما داده می‌شد، باید محتوای اطلاعات آنها جمع شود. علاوه بر این، احتمال این‌که عبارت‌های ۲ و ۳ در صورت عدم وجود هرگونه اطلاعات قبلی، هر دو درست باشند، برابر است با $P_2 \times P_3 = \frac{6}{365}$. از آنجا که احتمال رخ دادن هر دو عبارت مستقل برابر با حاصل‌ضرب احتمال‌های جداگانهٔ آنهاست، و از آنجا که طبیعی است که فرض کنیم محتوای اطلاعات *افزایشی* است، انگیزه‌ای است تا تعریف اطلاعات که توسط کلود شانون (۲۰۰۱-۱۹۱۶) به‌شرح زیر پیشنهاد شده است، پذیرفته شود:

محتوای **اطلاعات** یک عبارت، Q، توسط رابطهٔ زیر تعریف می‌شود:

$$Q = -k \log P \qquad (۱-۱۵)$$

که در آن P احتمال عبارت و k یک ثابت مثبت است. اگر در این عبارت از $\log_2$ (لگاریتم در پایهٔ ۲) برای لگاریتم و همچنین $k = 1$ استفاده کنیم، اطلاعات Q بر حسب **بیت** اندازه‌گیری می‌شود. اگر در عوض از $\ln \equiv \log_e$ استفاده کنیم و $k = k_B$ انتخاب شود، در آن صورت تعریفی خواهیم داشت که، همان‌گونه که خواهیم دید، با آن‌چه که در ترمودینامیک یافته‌ایم مطابقت دارد. در این فصل، ما قرارداد قبلی را دنبال می‌کنیم، چون بیت‌ها کمیت‌های مفیدی هستند که می‌توان توسط آنها در مورد اطلاعات فکر کرد.

بنابراین، اگر مجموعه‌ای از عبارات را با احتمال P_i، با اطلاعات متناظر $Q_i = -k \log P_i$، داشته باشیم، آن‌گاه میانگین محتوای اطلاعات S توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$S = \langle Q \rangle = \sum_i Q_i P_i = -k \sum_i P_i \log P_i \qquad (۲-۱۵)$$

اطلاعات میانگین، **آنتروپی شانون** نامیده می‌شود.

مثال ۱۵-۱

- یک تاس سالم، اعداد ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ را با احتمال‌های $\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}$ نشان می‌دهد. اطلاعات مربوط به هر رخداد برابر است با $Q = -k \log \frac{1}{6} = k \log 6$ و بنابراین میانگین محتوای اطلاعات

---

۱. ما از این واقعیت استفاده می‌کنیم که ۱۶۴۳ یک سال کبیسه نبوده است!

برابر با $S = k \log ۶$ است. با گرفتن $k = ۱$ و با استفاده از log در پایهٔ ۲، آنتروپی شانون ۲٫۵۸ بیت به‌دست می‌آید.

- یک تاس اُریب، اعداد ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ را به ترتیب با احتمال‌های $\frac{۱}{۱۰}, \frac{۱}{۱۰}, \frac{۱}{۱۰}, \frac{۱}{۱۰}, \frac{۱}{۱۰}$ و $\frac{۱}{۲}$ نشان می‌دهد. محتوای اطلاعات متناظر با این نتایج عبارتند از: $k \log ۱۰$، $k \log ۱۰$، $k \log ۱۰$، $k \log ۱۰$، $k \log ۱۰$ و $k \log ۲$ (که به ترتیب برابر با ۳٫۳۲، ۳٫۳۲، ۳٫۳۲، ۳٫۳۲، ۳٫۳۲ و ۱ بیت هستند). اگر دوباره k را ۱ بگیریم، آنتروپی شانون برابر است با $S = k(۵ \times \frac{۱}{۱۰} \log ۱۰ + \frac{۱}{۲} \log ۲) = k(\log \sqrt{۲۰})$ (که برابر با ۲٫۱۶ بیت است). این آنتروپی شانون کوچکتر از آنتروپی است که با استفاده از تاس سالم به‌دست می‌آید.

آنتروپی شانون پس از اندازه‌گیری یک کمیت خاص، مقدار اطلاعاتی را که به‌طور میانگین به‌دست می‌آوریم، تعیین می‌کند. (راه دیگر بررسی موضوع این است که بگوییم آنتروپی شانون مقدار عدم-*قطعیت* موجود در مورد یک کمیت را قبل از اندازه‌گیری آن تعیین می‌کند). برای دقیق‌تر کردن این ایده‌ها، بگذارید یک مثال ساده را مطالعه کنیم که در آن تنها دو نتیجه ممکن برای یک فرآیند تصادفی خاص وجود دارد (مانند پرتاب یک سکه، یا پرسیدن این سؤال: آیا فردا باران می‌بارد؟).

مثال ۱۵-۲

آنتروپی شانون برای یک آزمایش برنولی[۱] (یک متغیر تصادفی دو جوابی) از دو رویداد با احتمالات P و P -۱ چقدر است؟

حل:

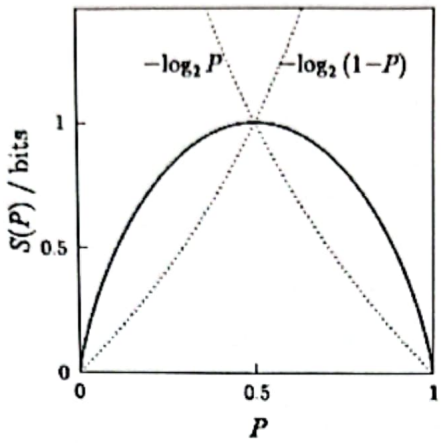
$$S = -\sum_i P_i \log P_i = -P \log P - (۱ - p) \log(۱ - P) \qquad (۳-۱۵)$$

که در آن k برابر با یک انتخاب شده است. این رفتار در شکل ۱۵-۱ ترسیم شده است.

آنتروپی شانون وقتی که $p = \frac{۱}{۲}$ است، بیشینه می‌باشد (بیشترین عدم اطمینان از بروز رویداد یا بیش‌ترین اطلاعات به دست آمده، ۱ بیت، پس از یک آزمایش) و کمینه است وقتی که $p = ۰$ یا ۱ باشد (کمترین عدم‌قطعیت از بروز رویداد یا کمترین اطلاعات به دست آمده، ۰ بیت، پس از یک آزمایش).

---

۱. جیمز برنولی (۱۶۵۴–۱۷۰۵).



شکل ۱۵-۱: آنتروپی شانون از یک آزمایش برنولی (یک متغیر تصادفی دو جوابی) با احتمالات P و $۱ - P$ دو رویداد. واحدها به‌گونه‌ای انتخاب می‌شوند که آنتروپی شانون بر حسب بیت باشد. همچنین اطلاعات مرتبط با هر رویداد (خط‌چین) نشان داده شده است.

اطلاعات مرتبط با هر یک از دو رویداد ممکن نیز در شکل ۱۵-۱ به‌صورت خط‌چین نشان داده شده است. اطلاعات مرتبط با رویداد با احتمال P توسط رابطهٔ $Q_۱ = -\log_۲ P$ داده می‌شود که با افزایش P کاهش می‌یابد. بدیهی است وقتی که این رویداد بسیار نامحتمل باشد (P کوچک) اطلاعات مرتبط با رخ‌دادن آن رویداد بسیار بزرگ است ($Q_۱$ چندین بیت اطلاعات است)؛ با این حال، چنین رویدادی اغلب اتفاق نمی‌افتد؛ بنابراین نمی‌تواند خیلی زیاد در میانگین اطلاعات دخیل باشد (یعنی در آنتروپی شانون، خط پر در شکل ۱۵-۱). هنگامی که این رویداد تقریباً قطعی باشد (P تقریباً یک باشد) در میانگین اطلاعات سهم زیادی دارد، اما محتوای اطلاعاتی بسیار کمی دارد. برای رویداد دیگر، با احتمال P-۱، $Q_۲ = -\log_۲(۱ - P)$ و رفتار به‌سادگی یک تصویر آینه‌ای از آن است. بیشینهٔ اطلاعات میانگین، زمانی است که $P = ۱ - P = \frac{۱}{۲}$ باشد که هر دو رویداد دارای ۱ بیت اطلاعات مرتبط با آنها باشند.

۱۵-۲ اطلاعات و آنتروپی

قابل‌توجه است که فرمول آنتروپی شانون در رابطهٔ ۱۵-۲ (جدای از این‌که شما ثابت را k یا k_B بگیرید.) با عبارت گیبس برای آنتروپی ترمودینامیکی در رابطهٔ ۱۴-۴ یکسان است. این یک دیدگاه مفید در مورد این‌که آنتروپی ترمودینامیکی چیست به ما ارائه می‌دهد. این یک معیار عدم‌قطعیت ما از یک سامانه، بر اساس دانش محدود ما از خصوصیات سامانه و بی‌خبری از این‌که در کدام یک از ریزحالت‌هایش قرار دارد، می‌باشد. در نتیجه‌گیری بر اساس اطلاعات جزئی، می‌توانیم احتمالات را بر این اساس تعیین کنیم که آنتروپی را با توجه به محدودیت‌های ارائه شده توسط آن‌چه در مورد سامانه شناخته شده است، بیشینه نماییم. این دقیقاً همان کاری است که در مثال ۱۴-۷ انجام دادیم، هنگامی‌که آنتروپی گیبس یک سامانهٔ منزوی را با این قید که انرژی کل U ثابت است، بیشینه

کردیم، متوجه شدیم که توزیع احتمال بولتزمن را بازیابی کرده‌ایم. با این دیدگاه، می‌توان درک ترمودینامیک را از منظر نظریهٔ اطلاعات شروع کرد.

با این حال، نظریهٔ اطلاعات نه تنها در مورد سامانه‌های فیزیکی کاربرد دارد، بلکه همان‌گونه که رولف لاندائر[1] (۱۹۹۹-۱۹۹۹) اشاره کرده، اطلاعات به خودی خود یک کمیت فیزیکی است. یک دستگاه محاسبات فیزیکی را تصور کنید که N بیت اطلاعات در آن ذخیره شده و به یک منبع گرمایی با دمای T متصل شده باشد. بیت‌ها می‌توانند یک یا صفر باشند. اکنون تصمیم داریم که از لحاظ فیزیکی آن اطلاعات را پاک کنیم. پاک‌کردن باید برگشت‌ناپذیر باشد. هیچ‌گونه اثری از اطلاعات ذخیره شدهٔ اولیه نباید در حالت پاک‌شدهٔ سامانه وجود داشته باشد. بگذارید اطلاعات را با بازنشانی همه بیت‌ها به صفر[2] پاک کنیم. سپس این فرآیند برگشت‌ناپذیر باعث کاهش تعداد حالت‌های سامانه به اندازه $\ln ۲^N$ می‌شود و از این رو آنتروپی سامانه به اندازه $Nk_B \ln ۲$ یا $k_B \ln ۲$ به ازای هر بیت کاهش می‌یابد. برای این‌که آنتروپی کل جهان کاهش نیابد، آنتروپی محیط اطراف باید به مقدار $k_B \ln ۲$ به ازای هر بیت افزایش یابد؛ بنابراین باید به ازای هر بیت پاک‌شده، گرما را به اندازه $k_B T \ln ۲$ در محیط اطراف منتقل کنیم.

این ارتباط بین آنتروپی و اطلاعات به درک ما از شیطانک ماکسول که در بخش ۱۴-۷ بحث شد، کمک می‌کند. شیطانک با انجام محاسبات مربوط به مولکول‌ها و سرعت آنها باید اطلاعات را ذخیره کند. مشخص می‌شود هنگامی که شیطانک برای ادامه محاسبات، مجبور به خالی‌کردن فضا بر روی دیسک سخت خود است، هر بیت از اطلاعات با آنتروپی همراه است. فرآیند پاک‌کردن یک بیت از اطلاعات باعث افزایش آنتروپی به اندازهٔ $k_B \ln ۲$ می‌شود. اگر شیطانک ماکسول انبساط ۱ مول گاز را معکوس کند، ممکن است به‌نظر برسد که آنتروپی جهان را به‌اندازه $N_A k_B \ln ۲ = R \ln ۲$ کاهش داده است، اما برای انجام این کار باید حداقل N_A بیت اطلاعات را ذخیره کند. با فرض این‌که شیطانک ماکسول فقط ظرفیت ذخیره‌سازی چند صد گیگابایت را داشته باشد که بسیار کمتر از N_A بیت است، شیطانک ناچار است در فرآیند عملیات خود چندین بار دیسک خود را پاک کند که منجر به افزایش آنتروپی جهان می‌شود و حداقل برابر است با کاهش آنتروپی جهان، و احتمالاً بیشتر، که هدف، رسیدن به آن بود.

اگر شیطانک به نوعی دارای حافظه نامحدودی باشد، که نیازی به پاک‌کردن حافظهٔ خود برای انجام محاسبات نداشته باشد، افزایش آنتروپی جهان می‌تواند به‌تأخیر بیفتد تا شیطانک نیاز به آزادکردن قسمتی از فضای حافظه داشته باشد. در نهایت، می‌توان فرض کرد، هنگامی که شیطانک شروع به پیرشدن می‌کند و فراموش‌کار می‌گردد، جهان تمام آن آنتروپی را پس خواهد گرفت!

---

1. Rolf Landauer

۲. بیت‌ها را به جای صفر می‌توانستیم به یک تنظیم کنیم.

۱۵-۳ فشرده‌سازی داده‌ها

اطلاعات باید ذخیره یا گاهی از جایی به جایی دیگر منتقل شوند؛ بنابراین اگر به کمترین میزان ممکن فشرده شوند، مفید خواهد بود. این پرسش مطرح است که مقدار واقعی اطلاعات صحیح غیر قابل‌کاهش در یک مجموعهٔ خاص از داده‌ها واقعاً چقدر است؟ بسیاری از پیام‌ها، سخنرانی‌های سیاسی و حتی گاهی فصل‌های کتاب‌ها، حاوی مقادیر زیادی از مطالب عجیب و غریب است که در واقع مورد نیاز نیستند. البته، هنگامی که یک فایل را در رایانه فشرده می‌کنیم، اغلب چیزی به‌دست می‌آید که برای انسان غیرقابل خواندن است. زبان انگلیسی ویژگی‌های مختلفی دارد؛ مثلاً وقتی که حرف "q" را می بینید، تقریباً همیشه به دنبالش یک "u" می‌آید، بنابراین آیا این "u" دوم وقتی که می‌دانید می‌آید، واقعاً لازم است؟ یک الگوریتم خوب فشرده‌سازی داده‌ها، از شرّ موارد اضافی مانند آن، به‌علاوه موارد دیگر، رهایتان می‌کند. از این رو، این سؤال که چند بیت در یک منبع از داده‌های مشخص وجود دارد، به‌نظر می‌رسد یک سؤال مفید برای دانشمندان رایانه است که باید برای پاسخ‌گویی به آن تلاش کنند. در حقیقت خواهیم دید که این موضوع پیامدهایی برای فیزیک دارد!

ما در این‌جا **قضیهٔ رمزنگاری مجرای بدون نوفهٔ شانون** را اثبات نخواهیم کرد، بلکه ایجاد انگیزه نموده و سپس آن را بیان خواهیم کرد.

مثال ۱۵-۳

بگذارید ساده‌ترین موردی را که داده‌های ما در آن به‌شکل ارقام دوتایی "۰" و "۱" ذخیره می‌شوند در نظر بگیریم. همچنین فرض می‌کنیم که داده‌ها شامل "۰" با احتمال P و "۱" با احتمال P-۱ هستند. اگر $P=\frac{۱}{۲}$ باشد، داده‌های ما واقعاً فشرده نمی‌شوند، زیرا هر بیت داده شامل اطلاعات واقعی است. حال اجازه دهید فرض کنیم که $P = ۰/۹$ به‌طوری که داده‌ها بیشتر شامل ۰ باشند تا ۱. در این مورد داده‌ها حاوی اطلاعات کمتری هستند و یافتن راهی برای استفاده از این مزیت دشوار نیست. به‌عنوان مثال، اجازه دهید داده‌ها را در الگوریتم فشرده‌سازی خود به صورت جفت بیت، نه هر بیت در یک زمان، بخوانیم و تبدیلات زیر را انجام دهیم:

$$۰۰ \rightarrow ۰$$
$$۱۰ \rightarrow ۱۰$$
$$۰۱ \rightarrow ۱۱۰$$
$$۱۱ \rightarrow ۱۱۱۰$$

هر یک از تبدیلات، به یک "۰" ختم شده که به الگوریتم وافشردگی اجازه می‌دهد که بداند خواندن دنباله بعدی را می‌تواند شروع کند. البته، اکنون، اگرچه یک زوج نماد "۰۰" به "۰" فشرده شده‌اند و یک بیت صرفه‌جویی شده، ولی زوج نماد "۰۱" به حالت بزرگ "۱۱۰" تبدیل شده و "۱۱" به حالت بزرگتر "۱۱۱۰ " تبدیل شده‌اند که به ترتیب ۱ و ۲ بیت اضافی مصرف شده است. با این حال، رخ دادن "۰۰" بسیار محتمل است (احتمال ۰/۸۱) در حالی که احتمال رخ دادن "۰۱" و "۱۱" بسیار

کمتر است (به‌ترتیب با احتمال ۰٫۰۹ و ۰٫۰۱)؛ بنابراین به‌طور کلی با این طرح فشرده‌سازی بیت‌هایی را ذخیره می‌کنیم.

این مثال یک سرنخ به ما می‌دهد که چگونه می‌توان داده‌ها را به‌طور عام فشرده‌سازی کرد. هدف این است که در دنباله‌ای از داده‌ها مشخص شود که دنباله‌های نوعی چه هستند و سپس به‌گونه‌ای مؤثر فقط آنها را رمزگذاری کنند. هنگامی که مقدار داده‌ها بسیار بزرگ باشد، آن‌گاه رخ‌دادن هر چیزی غیر از این دنباله‌های نوعی بسیار غیرمحتمل به‌نظر می‌رسد. از آن‌جا که دنباله‌های نوعی کمتر از دنباله‌های کلی هستند، صرفه‌جویی قابل انجام است. از این رو، اجازه دهید بعضی از داده‌ها را به دنباله‌هایی به‌طول n تقسیم کنیم. با فرض این‌که عناصر داده‌ها به یکدیگر وابسته نیستند، احتمال پیدا کردن دنبالهٔ $x_1, x_2, \cdots, x_n$ برای یک دنبالهٔ نوعی برابر است با:

$$P(x_1, x_2, \cdots, x_n) = P(x_1)P(x_2)\cdots P(x_n) \approx P^{nP}(1-P)^{n(1-P)} \qquad (۴-۱۵)$$

با لگاریتم گرفتن پایهٔ ۲ از هر دو طرف خواهیم داشت:

$$-\log_2 P(x_1, x_2, \cdots, x_n) \approx -nP\log_2 P - n(1-P)\log_2(1-P) = nS \qquad (۵-۱۵)$$

که S آنتروپی برای یک آزمایش برنولی با احتمال P است؛ بنابر این:

$$P(x_1, x_2, \cdots, x_n) \approx \frac{1}{2^{nS}} \qquad (۶-۱۵)$$

این نشان می‌دهد که حداکثر فقط 2^{nS} دنبالهٔ نوعی وجود دارد و از این رو برای رمزگذاری آنها فقط به nS بیت نیاز است. هرچه n بزرگ‌تر شود، و دنباله‌های نوعی طولانی‌تر شوند، احتمال این طرح شکست‌خورده کوچک و کوچکتر می‌شود.

یک الگوریتم فشرده‌سازی، یک دنباله نوعی n جمله‌ای $x_1, x_2, \cdots, x_n$ را گرفته و آن را به یک رشته به طول nR تبدیل می‌کند. از این رو، هرچه R کوچکتر باشد، فشرده‌سازی بیشتر است. قضیهٔ رمزنگاری مجرای بدون نوفهٔ شانون بیان می‌کند که اگر ما یک منبع اطلاعات با آنتروپی S داشته باشیم، و اگر $R > S$ باشد، یک طرح فشرده‌سازی قابل‌اعتماد با عامل فشرده‌سازی R وجود خواهد داشت. در مقابل، اگر $R < S$، آن‌گاه هیچ طرح فشرده‌سازی قابل‌اعتماد نخواهد بود؛ بنابراین آنتروپی S حد نهایی فشرده‌سازی را بر روی مجموعه‌ای از داده‌ها تعیین می‌کند.

۱۵-۴ اطلاعات کوانتومی

این بخش نشان می‌دهد که چگونه مفهوم اطلاعات را می‌توان به سامانه‌های کوانتومی گسترش داد و آشنایی با نتایج اصلی مکانیک کوانتومی را فرض می‌کند.

در این فصل مشاهده کردیم که در سامانه‌های کلاسیکی محتوای اطلاعات با احتمال مرتبط می‌شود. در سامانه‌های کوانتومی، این احتمالات با **ماتریس چگالی** جایگزین می‌شوند. ماتریس چگالی برای توصیف حالت آماری یک سامانهٔ کوانتومی، که می‌تواند برای یک سامانهٔ کوانتومی در

تعادل گرمایی و در دمای مشخص رخ دهد، استفاده می‌شود. خلاصه‌ای از نتایج اصلی در مورد ماتریس‌های چگالی در کادر صفحهٔ ۲۱۶ آورده شده است.

برای سامانه‌های کوانتومی، اطلاعات با عملگر $-k\log\rho$ بیان می‌شود، که ρ ماتریس چگالی است؛ و مانند قبل k را ۱ می‌گیریم. از این رو اطلاعات میانگین، یا آنتروپی، $\langle -\log\rho \rangle$ خواهد بود. این امر به تعریف آنتروپی S فون نویمان به‌صورت زیر منجر می‌شود[۱]:

$$S(\rho) = -Tr(\rho\log\rho) \qquad (۷-۱۵)$$

اگر ویژه‌مقادیر ρ، $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ باشند، آن‌گاه آنتروپی فون نویمان رابطهٔ زیر خواهد شد:

$$S(\rho) = -\sum_i \lambda_i \log\lambda_i \qquad (۸-۱۵)$$

که شبیه آنتروپی شانون است.

ماتریس چگالی

- اگر یک سامانهٔ کوانتومی در یکی از چندین حالت $|\psi_i\rangle$ خود با احتمال P_i باشد، آن‌گاه ماتریس چگالی ρ برای سامانه به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\rho = \sum_i P_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \qquad (۹-۱۵)$$

- به عنوان مثال، به یک سامانهٔ سه حالته فکر کنید و $|\psi_1\rangle$ را به‌عنوان یک بردار ستونی $\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$؛ بنابراین $|\psi_1\rangle$ را به‌عنوان یک بردار سطری $(0 \quad 0 \quad 1)$ و همچنین برای $|\psi_2\rangle$ و $|\psi_2\rangle$ و $\langle\psi_2|$ و $|\psi_2\rangle$ شبیه آن‌ها، در نظر بگیرید. آن‌گاه:

[۱]. عملگر Tr به معنی رد ماتریس، یعنی مجموع عناصر قطری ماتریس است.

$$\rho = P_1\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} + P_2\begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} + P_3\begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \qquad (۱۵\text{-}۱۰)$$
$$= \begin{pmatrix}P_1 & 0 & 0\\ 0 & P_2 & 0\\ 0 & 0 & P_3\end{pmatrix}$$

این شکل از ماتریس چگالی بسیار ساده به‌نظر می‌رسد، که فقط به این دلیل است که آن را بر حسب پایه‌های ساده بیان کرده‌ایم.

- اگر $P_j \neq 0$ و $P_{i\neq j} = 0$ باشد، آن‌گاه گفته می‌شود که سامانه در یک **حالت خالص** است و ρ را می‌توان به شکل سادهٔ زیر نوشت:

$$\rho = |\psi_j\rangle\langle\psi_j| \qquad (۱۵\text{-}۱۱)$$

در غیر این‌صورت گفته می‌شود در **حالت مخلوط** قرار دارد.

- همچنین می‌توان نشان داد که مقدار مورد انتظار $\langle\hat{A}\rangle$ یک عملگر مکانیک کوانتومی $\hat{A}$ برابر است با:

$$\langle\hat{A}\rangle = Tr(\hat{A}\rho) \qquad (۱۵\text{-}۱۲)$$

- همچنین می‌توان اثبات کرد که:

$$Tr(\rho) = 1 \qquad (۱۵\text{-}۱۳)$$

که $\mathrm{Tr}\,\rho$ ردّ ماتریس چگالی است. این نکته بیانگر این واقعیت است که مجموع احتمالات باید برابر با ۱ باشد، و در حقیقت یک مورد خاص از رابطه ۱۵-۱۲ با قرار دادن $\hat{A} = 1$ است.

- همچنین می‌توان نشان داد که $Tr\rho^2 \leq 1$ و تساوی فقط و فقط در صورتی است که حالت خالص باشد.
- برای سامانه‌ای در تعادل گرمایی در دمای T، P_i با عامل بولتزمن $e^{-\beta E_i}$ داده می‌شود E_i یک ویژه‌حالت هامیلتونی $\hat{H}$ است. **ماتریس چگالی گرمایی** عبارت است از:

$$\rho_{th} = \sum_i e^{-\beta E_i}|\psi_i\rangle\langle\psi_i| = \exp(-\beta\hat{H}) \qquad (۱۵\text{-}۱۴)$$

مثال ۱۵-۴

نشان دهید که آنتروپی یک حالت خالص[1] صفر است. چگونه می‌توانید آنتروپی را بیشینه کنید؟

---

۱ . یک حالت خالص در کادر صفحه ۲۱۶ تعریف شده است.

حل:

(i) همان‌گونه که در کادر در صفحه ۲۱۶ نشان داده شده است، رد ماتریس چگالی برابر است با یک ($\mathrm{Tr}\,\rho = ۱$)، و از این رو:

$$\sum \lambda_i = ۱ \qquad (۱۵\text{-}۱۵)$$

برای یک حالت خالص فقط یک ویژه‌مقدار یک خواهد بود و سایر ویژه‌مقادیر صفر خواهند بود و از این رو[۱] $S(\rho) = ۰$، یعنی آنتروپی یک حالت خالص صفر است. این تعجب آور نیست، چون برای یک حالت خالص "عدم‌قطعیتی" در مورد حالت سامانه وجود ندارد.

(ii) آنتروپی زمانی بیشینه می‌شود که برای تمام iها $\lambda_i = ۱/n$، که n بعد ماتریس چگالی است. در این حالت، آنتروپی برابر است با $S(\rho) = n \times (-\frac{۱}{n}\log\frac{۱}{n}) = \log n$. این متناظر است با این‌که بیشینهٔ عدم‌قطعیت در مورد حالت دقیق آن وجود دارد.

اطلاعات کلاسیکی فقط از دنباله‌های ۰ و ۱ ساخته شده است (به یک مفهوم، همهٔ اطلاعات را می‌توان به دنباله‌هایی از پرسش‌های "بله / خیر" تقسیم کرد. اطلاعات کوانتومی از بیت‌های کوانتومی (معروف به **کیوبیت**) تشکیل شده‌اند، که سامانه‌های کوانتومی دو سطحی هستند که می‌توانند توسط ترکیباتی خطی[۲] از حالت‌های $|۰\rangle$ و $|۱\rangle$ نمایش داده شوند. حالت‌های کوانتوم مکانیکی همچنین می‌توانند با یکدیگر درهم‌تنیده شوند. پدیده **درهم‌تنیدگی**[۳] هیچ مشابه کلاسیکی ندارد. بنابراین اطلاعات کوانتومی شامل برهم‌نهش حالت‌های درهم‌تنیده‌ای مانند $(|۰۱\rangle + |۱۰\rangle)/\sqrt{۲}$ هستند. در این‌جا حالت‌های کوانتومی دو شیء باید با استناد به یکدیگر توصیف شوند؛ اندازه‌گیری بیت اول در دنباله برابر با ۰، بیت دوم را مجبور می‌کند که ۱ باشد؛ اگر اندازه‌گیری بیت اول ۱ را بدهد، بیت دوم باید ۰ باشد؛ در یک سامانهٔ کوانتومی درهم‌تنیده این هم‌بستگی حتی اگر اشیاء که هر بیت را رمزگذاری می‌کنند از لحاظ فضایی از هم جدا باشند، باقی می‌مانند. سامانه‌های درهم‌تنیده را نمی‌توان با حالت‌هال خالص زیر سامانه‌های تکی توصیف کرد، و این جایی است که آنتروپی، به‌عنوان سنجش‌گر میزان اختلاط حالت‌ها نقش بازی می‌کند. اگر سامانه تماماً خالص باشد، می‌توان از آنتروپی زیرسامانه‌های آن برای اندازه‌گیری میزان درهم‌تنیدگی آن با سایر زیرسامانه‌ها[۴] استفاده کرد.

---

۱ . توجه شود که $\ln ۰$ را صفر می‌گیریم.

۲ . یک کیوبیت دلخواه را می‌توان به‌صورت $|\psi\rangle = \alpha|۰\rangle + \beta|۱\rangle$ نوشت که $|\alpha|^۲ + |\beta|^۲ = ۱$.

۳ . انیشتین درهم‌تنیدگی را "اقدام شبح‌وار از راه دور" نامید و از آن برای استدلال علیه تفسیر مکانیک کوانتومی کپنهاگ استفاده کرد و نشان داد که مکانیک کوانتومی ناقص است.

۴ . معلوم می شود که یک عملگر یکانی، مانند عملگر تحول زمان، وقتی که بر روی یک حالت عمل می‌کند، آنتروپی را بدون تغییر نگه می‌دارد. این شبیه نتایج ما در ترمودینامیک است که در آن برگشت‌پذیری با بقای آنتروپی مرتبط است.

در این نوشتار فضای کافی نداریم تا بتوانیم جزئیات زیادی دربارهٔ موضوع اطلاعات کوانتومی، که یک حوزهٔ سریعاً در حال توسعه در تحقیقات جاری است، ارائه دهیم. کافی است بگوییم که پردازش اطلاعات در سامانه‌های مکانیک کوانتومی جنبه‌های جذابی دارد که در مطالعات اطلاعات کلاسیکی وجود ندارد. درهم‌تنیدگی بیت‌ها فقط یک نمونه از آنهاست. به‌عنوان مثال دیگر، **قضیهٔ عدم شبیه‌سازی** است که بیان می‌کند ساختن حالت‌های کوانتومی غیرمتعامد یکسان، غیرممکن است (برای سامانه‌های کلاسیکی، هیچ سازوکار فیزیکی بجز قوانین حق چاپ، برای جلوگیری از نسخه‌برداری اطلاعات، وجود ندارد). تمام این ویژگی‌ها منجر به ساختار بسیار غنی نظریهٔ اطلاعات کوانتومی می‌شود.

خلاصهٔ فصل

- اطلاعات Q توسط رابطهٔ $Q = -\ln P$ داده می‌شود که در آن P احتمال است.
- آنتروپی میانگین اطلاعات است.
- تعمیم مکانیک کوانتومی این موضوع، آنتروپی فون نویمان است و با رابطهٔ $S(\rho) = -Tr(\rho \log \rho)$ داده می‌شود که ρ ماتریس چگالی است.

مطالعهٔ بیشتر

نتایجی که در این فصل در مورد قضایای رمزگذاری شانون بیان کرده‌ایم، و ما فقط برای آزمایش برنولی، یعنی برای خروجی‌های دوتایی در نظر گرفتیم، را می‌توان برای یک حالت عمومی اثبات کرد. شانون ارتباطات را از طریق مجراهای نوفه‌دار نیز بررسی کرد که در آن حضور نوفه به‌طور تصادفی بیت‌ها را با احتمال معینی وارونه می‌کند. در این حالت همچنین می‌توان نشان داد که چه مقدار اطلاعات با اطمینان می‌تواند با استفاده از چنین مجرایی منتقل شود (اساساً چند بار باید پیام را «تکرار» کنید تا خودتان را بشنوید، اگرچه این کار با استفاده از رمزهای تصحیح خطا انجام می‌شود). اطلاعات بیشتر را می‌توان در کتاب‌های فاینمن[1] (۱۹۹۶) و مکی[2] (۲۰۰۳) یافت. یک شرح عالی از مسألهٔ شیطانک ماکسول را می‌توان درکتاب لف و رکس[3] (۲۰۰۳) پیدا کرد. نظریهٔ اطلاعات کوانتومی

1. Feynman
2. Mackay
3. Leff and Rex

در چند سال گذشته به یک موضوع تحقیقاتی بسیار داغ تبدیل شده است و یک مقدمهٔ عالی درباره آن در کتاب نلسون و چوانگ[1] (۲۰۰۰) وجود دارد.

تمرین‌ها

(۱۵-۱) در یک ریزپردازندهٔ معمولی، یک بیت توسط یک خازن ۵ fF و با استفاده از ولتاژ ۳ V ذخیره می‌شود. انرژی ذخیره شده در هر بیت را بر حسب eV محاسبه کرده، این را با کمترین میزان اتلاف گرما با پاک‌کردن، که $k_B T \ln ۲$ در هر بیت است، در دمای اتاق مقایسه نمایید.

(۱۵-۲) یک درگاه منطقی خاص دو ورودی دوتایی A و B را می‌گیرد و دو خروجی دوتایی A' و B' دارد. جدول درستی آن عبارتست از:

A	B	A'	B'
۰	۰	۱	۱
۰	۱	۱	۰
۱	۰	۰	۱
۱	۱	۰	۰

و این توسط $A' = \text{NOT } A$ و $B' = \text{NOT } B$ تولید می‌شود. ورودی دارای آنتروپی شانون ۲ بیت است. نشان دهید که خروجی دارای آنتروپی شانون ۲ بیت است.

یک درگاه منطقی دوم دارای یک جدول درستی است که به صورت زیر داده شده است:

A	B	A'	B'
۰	۰	۰	۰
۰	۱	۱	۰
۱	۰	۱	۰
۱	۱	۱	۱

که این جدول با استفاده از $A' = A \text{ OR } B$ و $B' = A \text{ AND } B$ به‌دست می‌آید. نشان دهید که خروجی اکنون دارای آنتروپی $\frac{۳}{۲}$ بیت است. تفاوت بین دو درگاه منطقی چیست؟

(۱۵-۳) آنتروپی شانون $S = -k\sum_i P_i \log P_i$ را به شرط دو قید $\sum P_i = ۱$ و $\langle f(x) \rangle = \sum P_i f(x_i)$ بیشینه کنید و نشان دهید که:

$$P_i = \frac{۱}{Z(\beta)} e^{-\beta f(x_i)} \qquad (۱۵\text{-}۱۶)$$

1. Nielsen and Chuang

$$Z(\beta)=\sum e^{-\beta f(x_i)} \qquad (۱۷-۱۵)$$

$$\langle f(x)\rangle=-\frac{d}{d\beta}\ln Z(\beta) \qquad (۱۸-۱۵)$$

(۱۵-۴) نوفهٔ در یک مجرای ارتباطی، بیت‌ها را به‌طور تصادفی و با احتمال P وارونه می‌کند. استدلال کنید که آنتروپی مربوط به این فرآیند عبارت است از:

$$S=-P\log P-(۱-P)\log(۱-P) \qquad (۱۹-۱۵)$$

چنین برمی‌آید که آهنگ R که طبق آن می‌توانیم اطلاعات را در امتداد این مجرای شلوغ عبور دهیم برابر با S -۱ است. (این یک کاربرد قضیهٔ رمزنگاری مجرای شلوغ شانون است، و اثبات زیبایی از این قضیه در صفحه ۵۴۸ کتاب نلسون و چوانگ (۲۰۰۰) آورده شده است.)

(۱۵-۵) (a) **آنتروپی نسبی**، نزدیکی دو توزیع احتمال P و Q را اندازه‌گیری می‌کند و با رابطهٔ زیر تعریف می‌شود:

$$S(P\|Q)=\sum P_i\log\left(\frac{P_i}{Q_i}\right)=-S_P-\sum P_i\log Q_i \qquad (۲۰-۱۵)$$

که $S_P=-\sum P_i\log P_i$. نشان دهید $S(P\|Q)\geq ۰$. تساوی زمانی است که فقط و اگر فقط برای تمام iها $P_i=Q_i$ باشد.

(b) اگر N ،i مقدار را با احتمال P_i بتواند اختیار کند، آنگاه نشان دهید:

$$S(P\|Q)=-S_P+\log N \qquad (۲۱-۱۵)$$

که برای تمام iها، $Q_i=\frac{۱}{N}$؛ بنابراین نشان دهید:

$$S_P\leq\log N \qquad (۲۲-۱۵)$$

تساوی زمانی است که فقط و اگر فقط P_i به‌طور یکنواخت بین تمام N خروجی توزیع شود.

VI ترمودینامیک در عمل

در این قسمت ما از قوانین ترمودینامیک به‌دست آمده در قسمت V برای حل مسائل واقعی در ترمودینامیک استفاده می کنیم. قسمت ششم به شرح زیر بنا شده است:

- در فصل ۱۶، توابع حالت مختلفی که *پتانسیل‌های ترمودینامیکی* نامیده می‌شوند، به‌ویژه *آنتالپی*، *تابع هلمهولتز* و *تابع گیبس* را به‌دست می‌آوریم و نشان می‌دهیم که چگونه می‌توان از آن‌ها برای مطالعهٔ سامانه‌های ترمودینامیکی تحت *قیود* مختلف استفاده کرد. ما *روابط* ماکسول را معرفی می‌کنیم، که به ما امکان می‌دهد تا مشتقات جزئی مختلف در فیزیک گرما را به هم مرتبط کنیم.
- در فصل ۱۷ نشان می‌دهیم نتایج به‌دست آمده تا کنون را می‌توان مستقیماً به انواع سامانه‌های مختلف ترمودینامیکی بجز گاز ایده‌آل تعمیم داد.
- در فصل ۱۸ قانون سوم ترمودینامیک را معرفی می‌کنیم که به راستی یک الحاقیه به قانون دوم است و بعضی پیامدهای آن را توضیح می‌دهیم.

فصل ۱۶
پتانسیل‌های ترمودینامیکی

۱۶–۱ انرژی داخلی، U

۱۶–۲ آنتالپی، H

۱۶–۳ تابع هلمهلتز، F

۱۶–۴ تابع گیبس، G

۱۶–۵ دسترس‌پذیری

۱۶–۶ روابط ماکسول

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

انرژی داخلی U یک سامانه یک تابع حالت است؛ یعنی وقتی سامانه را از یک حالت تعادل به حالت دیگر منتقل می‌کنیم، بدون توجه به مسیر طی شده در فضای مختصات، سامانه دستخوش تغییرات یکسانی در U می‌شود. این باعث می‌شود که U یک کمیت بسیار مفید باشد، هرچند که مفید منحصر به‌فرد نیست. در حقیقت، می‌توانیم چندین تابع حالت دیگر را به سادگی با افزودن ترکیب‌های مختلف دیگری از توابع p، V، T و S به‌گونه‌ای بسازیم که کمیت مورد نظر دارای بعد انرژی باشد. این توابع حالت جدید **پتانسیل‌های ترمودینامیکی** نامیده می‌شوند و نمونه‌های آن شامل $U+TS$، $U-pV$، $U+2pV-3TS$ می‌شوند. با این حال، بیشتر پتانسیل‌های ترمودینامیکی که می‌توان انتخاب کرد، واقعاً خیلی مفید نیستند (مثل موردی که الان به عنوان مثال انتخاب کردیم!) اما سه مورد از آنها بسیار مفید هستند و نمادهای ویژه‌ای به آنها نسبت داده می‌شود: $H=U+pV$، $F=U-TS$ و $G=U+pV-TS$. در این فصل، به بررسی این موضوع می‌پردازیم که چرا این سه کمیت بسیار مفید هستند؛ در ابتدا، برخی ویژگی‌های مربوط به انرژی داخلی U را بررسی خواهیم کرد.

۱۶-۱ انرژی داخلی، U

اجازه دهید تا نتایج مربوط به انرژی داخلی که در بخش ۱۴-۳ استخراج شدند را مرور کنیم. تغییرات انرژی داخلی U یک سامانه با قانون اول ترمودینامیک داده می‌شود و به‌صورت زیر است (معادلهٔ ۱۴-۱۷):

$$dU = TdS - pdV \qquad (۱-۱۶)$$

این معادله نشان می‌دهد که متغیرهای طبیعی[۱] برای توصیف U، S و V هستند، چون تغییرات U ناشی از تغییرات S و یا V هستند. از این رو می‌نویسیم $U = U(S, V)$ تا نشان دهیم U تابعی از S و V است. علاوه بر این، اگر S و V برای سامانه، ثابت نگه داشته شوند، آن‌گاه:

$$\mathrm{d}U = ۰ \qquad (۲-۱۶)$$

که شبیه این است که بگوییم U ثابت است. معادلهٔ ۱۶-۱ ایجاب می‌کند که دمای T را می‌توان به‌عنوان دیفرانسیل U با استفاده از رابطهٔ زیر بیان کرد:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad (۳-۱۶)$$

به‌طور مشابه فشار p می‌تواند به‌صورت زیر بیان شود:

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \qquad (۴-۱۶)$$

همچنین برای فرآیندهای هم‌حجم (V ثابت):

$$dU = TdS \qquad (۵-۱۶)$$

و برای فرآیندهای هم‌حجم برگشت‌پذیر[۲]:

$$\mathrm{d}U = đQ_{rev} = C_V \mathrm{d}T \qquad (۶-۱۶)$$

و بنابراین:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \qquad (۷-۱۶)$$

این فقط برای سامانه‌هایی که در حجم ثابت نگهداری می‌شوند صادق است؛ ما علاقه‌مندیم که بتوانیم این موضوع را به سامانه‌هایی که تحت فشار ثابت قرار دارند (یک قید ساده‌تر برای اعمال تجربی) هم تعمیم دهیم، و این امر با استفاده از یک پتانسیل ترمودینامیکی به نام آنتالپی که در ادامه توضیح می دهیم، قابل دستیابی است.

۱۶-۲ آنتالپی، H

آنتالپی H با رابطهٔ زیر تعریف می‌شود:

---

۱. بخش ۱۴-۳ را ببینید.

۲. برای یک فرآیند برگشت پذیر، $đQ = TdS$، بخش ۱۴-۳ را ببینید.

$$\boxed{H=U+PV} \qquad (۸-۱۶)$$

این تعریف به همراه رابطهٔ ۱۶-۱ ایجاب می‌کند که:

$$\begin{aligned} dH &= TdS - pdV + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp \end{aligned} \qquad (۹-۱۶)$$

متغیرهای طبیعی برای H بنابراین S و p هستند، و خواهیم داشت $H = H(S, P)$؛ بنابراین می‌توانیم فوراً بنویسیم که برای یک فرآیند **هم‌فشار** (یعنی فشار ثابت):

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S \qquad (۱۰-۱۶)$$

و برای یک فرآیند هم‌فشار برگشت‌پذیر:

$$\mathrm{d}H = đQ_{rev} = C_p\mathrm{d}T \qquad (۱۱-۱۶)$$

به‌طوری که:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \qquad (۱۲-۱۶)$$

این اهمیت H را نشان می‌دهد، که برای فرآیندهای هم‌فشار برگشت‌پذیر، آنتالپی بیانگر گرمای جذب شده توسط سامانه است[1]. ایجاد شرایط هم‌فشار بسیار آسان است: آزمایشی که در آزمایشگاه در هوای باز انجام می‌شود، معمولاً در فشار ثابت صورت می‌گیرد، چون فشار توسط جو ایجاد می‌شود. همچنین از رابطهٔ ۱۶-۹ نتیجه می‌گیریم که اگر S و p هر دو ثابت باشند، داریم: $\mathrm{d}H = ۰$.

رابطهٔ (۱۶-۹) همچنین ایجاب می‌کند که:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \qquad (۱۳-۱۶)$$

و

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \qquad (۱۴-۱۶)$$

هر دوی U و H این مشکل را دارند که یکی از متغیرهای طبیعی آنها آنتروپی S است، که مختصه‌ای نیست که بتوان به‌سادگی آن را در آزمایشگاه تغییر داد. خیلی راحت‌تر بود اگر می‌توانستیم آن را با دمای T جایگزین کنیم، کمیتی که کنترل و تغییر آن بسیار ساده‌تر است. این برای هر دو تابع حالت بعدی ما، یعنی توابع هلمهلتز و گیبس انجام شده است.

۱۶-۳ تابع هلمهلتز، F

تابع هلمهلتز[2] را با استفاده از رابطهٔ زیر تعریف می‌کنیم:

---

۱ . اگر با فشار ثابت گرما به سامانه اضافه کنید، آنتالپی H سامانه بالا می‌رود. اگر گرما توسط سامانه به محیط اطراف منتقل شود، H پایین می‌رود.

۱. گاهی انرژی آزاد هلمهلتز نامیده می‌شود.

$$\boxed{F = U - TS} \qquad (۱۶-۱۵)$$

از این رو درمی‌یابیم که:

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT$$
$$= -SdT - pdV \qquad (۱۶-۱۶)$$

این بدان معنی است که متغیرهای طبیعی برای F، V و T هستند؛ بنابراین می‌توان نوشت $F = F(T,V)$. برای یک فرآیند هم‌دما (T ثابت)، رابطهٔ ۱۶-۱۶ را می‌توان ساده‌تر کرد و آن را به‌صورت زیر نوشت:

$$dF = -pdV \qquad (۱۶-۱۷)$$

و بنابراین:

$$\Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} pdV \qquad (۱۶-۱۸)$$

از این رو یک تغییر مثبت در F بیانگر کار برگشت‌پذیر بر روی سامانه، توسط محیط اطراف است، در حالی که یک تغییر منفی در F بیانگر یک کار برگشت‌پذیر توسط سامانه بر روی محیط اطراف است. همان‌گونه که در بخش ۱۶-۵ خواهیم دید، F بیانگر مقدار بیشینهٔ کاری است که در دمای ثابت می‌توانید از یک سامانه کسب کنید، برای این‌که یک سامانه تا زمانی که تابع هلمهلتز آن به کمینهٔ خود برسد، بر روی محیط اطراف خود کار انجام خواهد داد. معادلهٔ ۱۶-۱۶ *ایجاب* می‌کند که آنتروپی S به‌صورت زیر نوشته شود:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad (۱۶-۱۹)$$

و فشار p را نیز می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \qquad (۱۶-۲۰)$$

اگر F و V ثابت باشند، داریم $dF = ۰$ و F یک ثابت است.

۱۶-۴ تابع گیبس، G

تابع گیبس[1] را با استفاده از رابطهٔ زیر تعریف می‌کنیم:

$$\boxed{G = H - TS} \qquad (۱۶-۲۱)$$

و از این رو می‌یابیم:

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$
$$= -SdT + VdT \qquad (۱۶-۲۲)$$

بنابراین متغیرهای طبیعی G عبارتند از T و p [در نتیجه می‌توانیم بنویسیم $G = G(T,p)$]

۱. گاهی انرژی آزاد گیبس نامیده می‌شود.

داشتن T و P به‌عنوان متغیرهای طبیعی بسیار مناسبند، چون T و p کمیاتی هستند که در بیشتر سامانه‌های تجربی به‌سادگی دستکاری و کنترل می‌شوند. به‌ویژه توجه شود که اگر T و p ثابت باشند، $dG = 0$. بنابراین G در هر فرآیند هم‌فشار هم‌دما[1] بقاء دارد.

عبارت رابطهٔ ۱۶-۲۲ به ما اجازه می‌دهد تا برای آنتروپی و حجم روابطی به‌شرح زیر بنویسیم:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (۱۶-۲۳)$$

و

$$V = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \qquad (۱۶-۲۴)$$

اکنون چهار پتانسیل ترمودینامیکی اصلی را که در بیشتر فیزیک گرما مفید هستند، تعریف کرده‌ایم: انرژی داخلی U، آنتالپی H، تابع هلمهلتز F، و تابع گیبس G. قبل از ادامهٔ کار، معادلات اصلی را که تاکنون استفاده کرده‌ایم، خلاصه می‌کنیم:

تابع حالت		دیفرانسیل	متغیرهای طبیعی	مشتقات اول	
انرژی داخلی	U	$dU=TdS-dV$	$U=U(S, V)$	$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$	$p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
آنتالپی	$H=U+pV$	$dH=TdS+Vdp$	$H=H(S, p)$	$T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$	$V=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$
تابع هلمهلتز	$F=U-TS$	$dF=-SdT-pdV$	$F=F(T, V)$	$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$	$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
تابع گیبس	$G=H-TS$	$dG=-SdT+Vdp$	$G=G(T, p)$	$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$	$V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

توجه داشته باشید که برای به‌دست آوردن سریع این معادلات، تنها کاری که باید انجام دهید به خاطرسپردن تعاریف H، F و G و قانون اول به صورت $dU = Tds - pdV$ است و بقیه را می‌توان به‌سادگی نوشت.

مثال ۱۶-۱

نشان دهید که $U = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \frac{F}{T}$ و $H = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p \frac{G}{T}$.

---

۱ . به عنوان مثال، در انتقال فاز بین دو فاز مختلف (آن‌ها را فاز ۱ و فاز ۲ بنامید)، همزیستی فاز بین دو فاز با فشار یکسان در دمای انتقال وجود دارد. از این رو توابع گیبس برای فاز ۱ و فاز ۲ در انتقال فاز باید برابر باشد. این خصوصاً در فصل ۲۸ برای ما مفید خواهد بود.

حل:

با استفاده از روابط $S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ و $S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

می‌توانیم بنویسیم:

$$U=F+TS=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-T^2\left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_V \qquad (۲۵-۱۸)$$

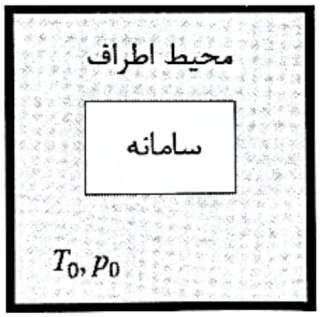
و

$$S=G+TS=G-T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-T^2\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p \qquad (۲۶-۱۸)$$

این معادلات به‌عنوان **معادلات گیبس- هلمهولتز** شناخته می‌شوند و در ترمودینامیک شیمیایی مفید هستند.

۱۶-۵ دسترس‌پذیری

اکنون سعی می‌کنیم تا چگونگی پیدا کردن خواص تعادل یک سامانه را وقتی در تماس با محیط اطراف خود قرار می‌گیرد، به‌دست آوریم. در کل، یک سامانه قادر به تبادل گرما با محیط اطراف خود و همچنین انجام کار بر روی محیط اطراف خود است. اجازه دهید اکنون سامانه‌ای را که در تماس با محیطی که در دمای T_0 و فشار p_0 قرار دارد، در نظر بگیریم (شکل ۱۶-۱ را ببینید).



شکل ۱۶-۱: یک سامانه در تماس با محیط اطراف در دمای T_0 و فشار p_0.

بگذارید بررسی کنیم هنگامی که انرژی $\mathrm{d}U$ و حجم $\mathrm{d}V$ را *از* محیط به سامانه انتقال دهیم، چه اتفاقی می‌افتد. انرژی داخلی محیط به اندازهٔ dU_0 تغییر می‌کند، که:

$$dU_0=-dU=T_0dS_0-p_0(-dV) \qquad (۲۷-۱۶)$$

علامت‌های منفی این حقیقت را بیان می‌کنند که انرژی و حجم در محیط اطراف در حال *کاهش* هستند. می‌توانیم این عبارت را مرتب کنیم تا تغییر آنتروپی در محیط اطراف به‌دست آید:

$$dS_0=-\left[\frac{dU+p_0dV}{T_0}\right] \qquad (۲۸-۱۶)$$

اگر آنتروپی سامانه به اندازه $\mathrm{d}S$ تغییر کند، تغییر کلی در آنتروپی $\mathrm{d}S_{tot}$ عبارت است از:

$$dS_{tot} = dS_{\circ} + dS \qquad (۲۹-۱۶)$$

و قانون دوم ترمودینامیک ایجاب می‌کند که $dS_{tot} \geq 0$. با استفاده از معادلات ۱۶-۲۸ و ۱۶-۲۹ خواهیم داشت:

$$T_{\circ}\, dS_{tot} = -\left[dU + p_{\circ}\, dV - T_{\circ}\, dS\right] \geq 0 \qquad (۳۰-۱۶)$$

بنابراین:

$$dU + p_{\circ}\, dV - T_{\circ}\, dS \leq 0 \qquad (۳۱-۱۶)$$

حال **دسترس‌پذیری** A را به‌صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$A = U + p_{\circ}V - T_{\circ}S \qquad (۳۲-۱۶)$$

و چون $p_{\circ}$ و $V_{\circ}$ ثابت هستند، آن‌گاه:

$$dA = dU + p_{\circ}dV - T_{\circ}dS \qquad (۳۳-۱۶)$$

و بنابراین رابطهٔ ۱۶-۳۱ می‌شود:

$$\boxed{dA \leq 0} \qquad (۳۴-۱۶)$$

ما این نامساوی را از قانون دوم ترمودینامیک به‌دست آورده‌ایم. این نشان می‌دهد که تغییرات A همیشه منفی است. همین‌طور که یک سامانه به‌سمت تعادل میل می‌کند، هرگونه تغییر همیشه باعث کاهش A خواهد شد. هنگامی که سامانه به تعادل برسد، A در این حالت کمینه، یک ثابت خواهد بود. از این رو تعادل فقط با کمینه‌کردن A حاصل می‌شود. با این حال، نوع تعادل به‌دست آمده بستگی به ماهیت قیدهای سامانه دارد، همان‌گونه که اکنون نشان خواهیم داد.

- *سامانه با آنتروپی و حجم ثابت:*

در این حالت $dS = dV = 0$؛ بنابراین معادلات ۱۶-۳۳ و ۱۶-۳۴ ایجاب می‌کنند که:

$$dA = dU \leq 0 \qquad (۳۵-۱۶)$$

بنابراین باید U را باید کمینه کنیم تا حالت تعادل این سامانه را پیدا کنیم.

- *سامانه با آنتروپی و فشار ثابت:*

در این حالت $dS = dp = 0$؛ بنابراین معادلهٔ ۱۶-۳۳ ایجاب می‌کند که:

$$dA = dU + p_{\circ}dV \qquad (۳۶-۱۶)$$

تغییر در آنتالپی برابر است با $dH = dU + pdV + Vdp$ و چون $p = p_{\circ}$ و $dp = 0$، خواهیم داشت:

$$dH = dU + p_{\circ}dV \qquad (۳۷-۱۶)$$

و بنابراین:

$$dA = dH \leq 0 \qquad (۳۸-۱۶)$$

پس H را باید کمینه کنیم تا حالت تعادل این سامانه را بیابیم.

- *سامانه گرمایی منزوی‌شده با حجم ثابت:*

از آنجا که هیچ گرمایی نمی‌تواند وارد سامانه شود و سامانه هیچ کاری بر روی محیط اطراف خود انجام نمی‌دهد، $dU = 0$ است. از این رو، معادلهٔ ۱۶-۳۳ به $dA = -T_0 dS$ تبدیل می‌شود؛ بنابراین $dA \leq 0$ ایجاب می‌کند که $dS \geq 0$. در نتیجه باید S را بیشینه کرد تا حالت تعادل را پیدا کنیم.

- *سامانه با حجم ثابت در دمای ثابت:*

$dA = dU - T_0 dS \leq 0$، اما به دلیل این‌که $dT = 0$ و $dF = dU - T_0 dS - SdT = dU - T_0 dS$، خواهیم داشت:

$$dA = dF \leq 0 \qquad (۱۶-۳۹)$$

بنابراین باید F را کمینه کرد تا حالت تعادل را پیدا کنیم.

- *سامانه در فشار و دمای ثابت:*

از رابطهٔ ۱۶-۳۳ داریم $dA = dU - T_0 dS + p_0 dV \leq 0$. می‌توان dG را (از تعریف $G = H - TS$) به‌صورت زیر نوشت:

$$dG = dU + p_0 dV + Vdp - T_0 dS - SdT = dU - T_0 dS + p_0 dV \qquad (۱۶-۴۰)$$

چون $dp = dT = 0$ ، و بنابراین:

$$dA = dG \leq 0 \qquad (۱۶-۴۱)$$

پس باید G را کمینه کرد تا حالت تعادل را پیدا کنیم.

مثال ۱۶-۲

آزمایشگاه‌های شیمی معمولاً تحت فشار ثابت هستند. اگر یک واکنش شیمیایی در فشار ثابت انجام شود، آن‌گاه با استفاده از رابطهٔ ۱۶-۱۰ داریم:

$$\Delta H = \Delta Q \qquad (۱۶-۴۲)$$

بنابراین ΔH گرمای برگشت‌پذیر اضافه‌شده به سامانه می‌باشد، یعنی گرمای جذب‌شده توسط واکنش. (به خاطر بیاورید که قرارداد ما این است که ΔQ گرمای *ورودی* به سامانه است و در این مورد، سامانه، مادهٔ شیمیایی واکنش‌دهنده است).

- اگر $\Delta H < 0$ باشد، واکنش گرمازا نامیده می‌شود و گرما منتشرخواهد شد.
- اگر $\Delta H > 0$ باشد، واکنش گرماگیر نامیده می‌شود و گرما جذب خواهد شد.

به هر حال، این به شما نمی‌گوید که آیا یک واکنش شیمیایی در واقع انجام خواهد شد یا خیر. معمولاً واکنش‌ها در T و p ثابت رخ می‌دهند[۱]؛ بنابراین اگر سامانه در تلاش است تا در دسترس‌پذیر بودنش را کمینه کند، باید ΔG را در نظر بگیریم. قانون دوم ترمودینامیک (از طریق معادلهٔ ۱۶-۳۴

---

۱. طی یک واکنش، دما ممکن است افزایش یابد، اما اگر محصولات نهایی تا دمای اصلی خنک شوند، فقط باید به نقاط ابتدایی و انتهایی فکر کرد، زیرا G یک تابع حالت است.

و در نتیجه معادلهٔ ۱۶-۴۱) بنابراین ایجاب می‌کند که یک سامانهٔ شیمیایی G را کمینه کند، به‌طوری که اگر $\Delta G < 0$، واکنش ممکن است به‌صورت خودبه‌خودی رخ دهد[1].

۱۶-۶ روابط ماکسول

در این بخش، می‌خواهیم چهار معادله را که به روابط ماکسول معروف هستند، استخراج کنیم. این معادلات برای حل مسائل در ترمودینامیک بسیار مفید هستند، زیرا هر یک از آنها یک دیفرانسیل جزئی را بین کمیت‌هایی که اندازه‌گیری آنها می‌تواند سخت باشد، به دیفرانسیل جزئی بین کمیت-هایی که اندازه‌گیری آنها بسیار ساده‌تر است، مرتبط می‌نماید. مشتق در امتداد خطوط زیر پیش می‌رود: یک تابع حالت f تابعی از متغیرهای x و y است. تغییر در f را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \qquad (۴۳-۱۶)$$

از آن‌جا که df یک دیفرانسیل کامل است (به پیوست C.۷ مراجعه کنید)، داریم:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right) \qquad (۴۴-۱۶)$$

با نوشتن:

$$F_x = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \quad \text{و} \quad F_y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \qquad (۴۵-۱۶)$$

خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial F_y}{\partial x}\right) = \left(\frac{\partial F_x}{\partial y}\right) \qquad (۴۶-۱۶)$$

اکنون می‌توانیم این ایده را به نوبت بر هر یک از متغیرهای حالت U، H، F و G اعمال کنیم.

مثال ۱۶-۳

رابطهٔ ماکسول مبتنی بر G را می‌توان به‌شرح زیر به‌دست آورد. ما یک عبارت برای dG می‌نویسیم:

$$dG = -Sdt + Vdp \qquad (۴۷-۱۶)$$

همچنین می‌توان نوشت:

---

۱. با وجود این، ممکن است لازم باشد که سینتیک واکنش را نیز در نظر بگیریم. غالباً یک واکنش باید از طریق یک حالت واسطهٔ غیرپایدار که ممکن است تابع گیبس بزرگتری داشته باشد، عبور کند؛ بنابراین سامانه نمی‌تواند به‌طور خودبه‌خودی تابع گیبس خود را پایین بیاورد، بدون آن‌که ابتدا کمی افزایش داده باشد. این یک **انرژی فعال‌سازی** به یک واکنش نسبت می‌دهد که باید قبل از شروع واکنش اضافه شود، حتی اگر پس از اتمام آن واکنش تمام انرژی و حتی انرژی بیشتری را به شما برگرداند.

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \qquad (۴۸-۱۶)$$

و از این رو می‌توانیم بنویسیم $S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ و $V=-\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$. چون dG یک دیفرانسیل کامل است، داریم:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial p}\right)=\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p\partial T}\right) \qquad (۴۹-۱۶)$$

و بنابراین رابطهٔ ماکسول زیر را خواهیم داشت:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (۵۰-۱۶)$$

این استدلال می‌تواند به هر یک از پتانسیل‌های ترمودینامیکی U، H، F و G اعمال شود تا چهار **رابطهٔ ماکسول** به‌دست آیند:

روابط ماکسول:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \qquad (۵۱-۱۶)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \qquad (۵۲-۱۶)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad (۵۳-۱۶)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (۵۴-۱۶)$$

این معادلات را نباید به‌خاطر سپرد[1]. بلکه بهتر است به‌یاد داشت که چگونه می‌توان آنها را استخراج کرد!

---

۱. با این حال، اگر اصرار دارید که آن‌ها را به خاطر بسپارید، راه‌های افزایش حافظه زیادی وجود دارد. یک روش مفید برای به یاد آوردن آن‌ها به‌شرح زیر است. هر یک از روابط ماکسول به شکل $\left(\frac{\partial ◇}{\partial †_۲}\right)_{*}=\pm\left(\frac{\partial †}{\partial *}\right)_{†_۲}$ است که زوج نمادهای مشابه یکدیگر (◇ و * یا † و $†_۲$) متغیرهای مزدوج را نشان می دهند، به‌طوری که ضرب آن‌ها دارای ابعاد انرژی است: مثل T و S و p و V؛ بنابراین می‌توانید توجه کنید که برای هر رابطهٔ ماکسول، عبارت‌های قطری که مخالف هم هستند، متغیرهای مزدوج هستند. متغیرهایی که ثابت نگه‌داشته می‌شوند، مزدوج آن‌هایی هستند که در بالای

روشی پیچیده‌تر برای به‌دست آوردن این معادلات مبتنی بر ژاکوبی (که ممکن است به‌سلیقه همه نباشد) در کادر زیر آورده شده است. این روش این مزیت را دارد که هر چهار رابطهٔ ماکسول را با هم و به‌طور مستقیم با کار انجام شده و گرمای جذب شده در یک فرآیند چرخه‌ای مرتبط می‌کند، اما جنبه ناخوشایند آن اینست که نیاز به آشنایی و استفاده از تبدیلات ژاکوبی دارد.

یک محاسبهٔ جایگزین برای روابط ماکسول:

محاسبهٔ زیر ظریف‌تر است، اما به دانش ژاکوبی نیاز دارد (به پیوست C.۹ مراجعه کنید): یک فرایند چرخه‌ای را در نظر بگیرید که می‌تواند در هر دو نمودار T-S و p-V توصیف شود. انرژی داخلی U یک تابع حالت است؛ بنابراین در یک چرخه تغییر نمی‌کند، پس:

$\oint pdV = \oint TdS$؛ بنابراین داریم:

$$\iint dp\, dV = \iint dT\, dS \qquad (۵۵-۱۶)$$

به‌طوری که کار انجام شده (مساحت محصور شده توسط چرخه در نمودار p-V) برابر با گرمای جذب شده (مساحت محصور شده توسط چرخه در نمودار T-S) می‌باشد. به هرحال می‌توان همچنین نوشت:

$$\iint dp\, dV \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = \iint dT\, dS \qquad (۵۶-۱۶)$$

که $\partial(T,S)/\partial(p,V)$ ژاکوبین تبدیل از نمودار p-V به نمودار T-S است؛ بنابراین:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = ۱ \qquad (۵۷-۱۶)$$

این معادله برای تولید هر چهار رابطهٔ ماکسول توسط رابطهٔ:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(p,V)}{\partial(x,y)} \qquad (۵۸-۱۶)$$

کفایت می‌کند، اگر (x,y) به‌صورت (i) (T,p) (ii) (p,V) (iii) (p,S) و (iv) (S,V) انتخاب شوند و از اصول موجود در پیوست C.۹ استفاده شود.

اکنون چندین مثال از این‌که چگونه روابط ماکسول می‌توانند برای حل مسائل در ترمودینامیک مورد استفاده قرار گیرند، ارائه خواهیم داد.

مثال ۱۶-۴

عباراتی برای $(\partial C_V/\partial p)_T$ / $(\partial C_V/\partial V)_T$ بر حسب p، V و T پیدا کنید.

حل:

دیفرانسیل جزئی قرار دارند. نکتهٔ دیگر این که همیشه وقتی V و T در یک طرف معادله قرار دارند، یک علامت منفی دارید.

با تعریف C_V و C_p به‌صورت زیر داریم:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad (۵۹-۱۶)$$

و

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \qquad (۶۰-۱۶)$$

حال

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right)_p \qquad (۶۱-۱۶)$$

و با استفاده از روابط ماکسول:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \qquad (۶۲-۱۶)$$

و به‌طور مشابه:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \qquad (۶۳-۱۶)$$

هر دو عبارت در ۱۶-۶۲ و ۱۶-۶۳ برای گاز کامل صفر هستند.

قبل از ادامهٔ کار با مثال‌ها، تأملی خواهیم کرد تا ابزاری را که در اختیار شما برای حل این گونه مسائل است، فهرست کنیم. در هر مسأله‌ای ممکن است لازم نباشد تا از همه این موارد استفاده کنید، اما ممکن است مجبور شوید بیش از یکی از این "شیوه‌ها" را استفاده کنید.

۱) **یک تابع حالت را بر حسب متغیرهای خاص بنویسید.**

اگر f تابعی از x و y باشد ، به‌طوری که $f = f(x, y)$ پس باید بلافاصله داشته باشیم:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \qquad (۶۴-۱۶)$$

۲) **از روابط ماکسول برای تبدیل دیفرانسیل جزئی که با آن شروع کردید به یک شکل راحت‌تر استفاده کنید.**

از روابط ماکسول ۱۶-۵۱ و ۱۶-۵۴ استفاده کنید.

۳) **یک رابطهٔ ماکسول را با استفاده از قضیهٔ وارون، معکوس کنید.**

قضیهٔ وارونی بیان می‌کند که:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \qquad (۶۵-۱۶)$$

که در پیوست C.۶ اثبات شده است (رابطهٔ C.۴۱ را ببینید).

۴) **دیفرانسیل‌های جزئی را با استفاده از قضیهٔ وارون ترکیب کنید.**

قضیهٔ وارونی بیان می‌کند که:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad (۶۶-۱۶)$$

که در ضمیمهٔ C.۶ اثبات شده است (رابطهٔ C.۴۲ را ببینید). این را می‌توان با قضیهٔ وارونی ترکیب کرد تا بنویسیم:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \qquad (۶۷-۱۶)$$

که یک اتحاد بسیار مفید است.

۵) **یک ظرفیت حرارتی را مشخص کنید.**

بعضی از مشتقات جزئی که در روابط ماکسول ظاهر می‌شوند با خواص واقعی و قابل اندازه‌گیری ارتباط دارند. همان‌گونه که در مثال ۱۶-۴ مشاهده کردیم، $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ و $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ می‌توانند با ظرفیت‌های گرمایی مرتبط باشند:

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \text{و} \quad \frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \qquad (۶۸-۱۶)$$

۶) **" پذیرفتاری تعمیم‌یافته" را مشخص کنید.**

پذیرفتاری تعمیم‌یافته مشخص می‌کند هنگامی که یک نیروی عمومی به یک متغیر اعمال می‌شود، متغیر چقدر تغییر می‌کند. یک نیروی تعمیم‌یافته یک متغیر مانند T یا p است که مشتق انرژی داخلی نسبت به یک متغیر دیگر است[۱]. یک مثال، پذیرفتاری عمومی $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x$ است که به‌یاد می‌آورید، به این سؤال پاسخ می‌دهد که با "ثابت نگه داشتن x"، تغییرات حجم نسبت به تغییرات دما چقدر است؟ این به انبساط گرمایی در x ثابت مربوط می‌شود، که x فشار یا آنتروپی است؛ بنابراین β_p ضریب **انبساط هم‌فشار** به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

---

۱. به‌یاد بیاورید که $T = (\partial U/\partial S)_V$ و $p = (\partial U/\partial V)_S$.

$$\beta_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (۶۹-۱۶)$$

درحالی که **ضریب انبساط بی‌دررو** به صورت زیر است:

$$\beta_S = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \qquad (۷۰-۱۶)$$

ضرایب انبساط تغییرات کوچک حجم را با یک تغییر در دما اندازه می‌گیرند.

یکی دیگر از پذیرفتاری‌های تعمیم‌یافته، تراکم‌پذیری است. این کمیت تغییرات یک حجم کوچک را وقتی فشاری به آن اعمال می‌کنید، تعیین می‌کند. **تراکم‌پذیری هم‌دما** κ_T به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad (۷۱-۱۶)$$

درحالی که **تراکم‌پذیری بی‌دررو** κ_S به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \qquad (۷۲-۱۶)$$

هر دو کمیت دارای علامت منفی هستند، به‌گونه‌ای که تراکم پذیری مثبت باشد (علت این است که وقتی اجسام را فشار می‌دهید کوچکتر می‌شوند، در نتیجه وقتی فشار مثبتی اعمال می‌شود، تغییرات کوچک حجم منفی است). هیچ یک از این ضرایب انبساط یا تراکم‌پذیری‌ها مستقیماً در روابط ماکسول ظاهر نمی‌شوند، اما هر کدام به‌سادگی می‌توانند با استفاده از قضیه‌های وارون و وارونی به آنها مربوط شوند.

مثال ۱۶-۵

با در نظر گرفتن $S = S(T,V)$، نشان دهید که $C_p - C_V = VT\beta_p^2 / \kappa_T$.

حل:

فرض $S = S(T,V)$ اجازه می‌دهد که بلافاصله بنویسیم:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \qquad (۷۳-۱۶)$$

با مشتق‌گیری از این رابطه نسبت به T در p ثابت نتیجه می‌دهد:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (۷۴-۱۶)$$

اکنون دو جمله اول را می‌توان به ترتیب با C_p / T و C_V / T جایگزین کرد، اگر از یک رابطهٔ ماکسول و یک دیفرانسیل جزئی استفاده کنیم (معادلهٔ ۱۶-۶۷ را ببینید) نتیجه می‌شود:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (۷۵-۱۶)$$

و از این رو با استفاده از معادلات ۱۶-۶۹ . ۱۶-۷۱ داریم:

$$C_p - C_V = \frac{VT\beta_p^2}{\kappa_T} \qquad (۷۶-۱۶)$$

مثال بعدی چگونگی محاسبهٔ آنتروپی یک گاز ایده‌آل را نشان می‌دهد.

مثال ۱۶-۶

آنتروپی یک مول گاز ایده‌آل را محاسبه کنید.

حل:

برای یک مول گاز ایده‌آل $pV=RT$. آنتروپی S را به عنوان تابعی از حجم و دما در نظر بگیرید، یعنی:

$$S = S(T,V) \qquad (۷۷-۱۶)$$

به‌طوری که:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \qquad (۷۸-۱۶)$$

$$= \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \qquad (۷۹-۱۶)$$

که از روابط ۱۵-۵۳ و ۱۶-۶۸ استفاده شده است. قانون گاز ایده‌آل برای یک مول، $pV=RT$ ایجاب می‌کند که:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \qquad (۸۰-۱۶)$$

و بنابراین اگر از معادلهٔ ۱۶-۷۹ انتگرال بگیریم:

$$S = \int \frac{C_V}{T} dT + \int \frac{R dV}{V} \qquad (۸۱-۱۶)$$

اگر C_V تابعی از دما نباشد (که برای یک گاز ایده‌آل صادق است) با یک انتگرال‌گیری ساده نتیجه می‌شود:

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{ثابت} \qquad (۸۲-۱۶)$$

آنتروپی یک گاز ایده‌آل با افزایش دما و افزایش حجم، افزایش می‌یابد.

مثال نهایی در این فصل چگونگی اثبات نسبت تراکم‌پذیری هم‌دما و بی‌دررو یعنی κ_T / κ_S را نشان می‌دهد که برابر با γ است.

مثال ۱۶-۷

نسبت تراکم‌پذیری هم‌دما و بی‌دررو را پیدا کنید.

حل:

این کار با استفاده از دستکاری مستقیم دیفرانسیل‌های جزیی دنبال می‌شود. برای شروع، می‌نویسیم:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S}=\frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} \tag{۸۳-۱۶}$$

که از تعریف κ_T و κ_S (معادله‌های ۱۶-۷۱ و ۱۶-۷۲) پیروی می‌کند. سپس به‌شرح زیر عمل می‌کنیم:

قضیهٔ وارونی:
$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S}=\frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{-\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V}$$

روابط ماکسول:
$$=\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V}$$

قضیهٔ وارونی:
$$=\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$$

$$=\frac{C_p}{C_V}=\gamma \tag{۸۴-۱۶}$$

می‌توانیم نشان دهیم که این معادله در مورد گاز ایده‌آل به‌شرح زیر صادق است. با فرض معادلهٔ گاز ایده‌آل $pV \propto T$، برای دمای ثابت داریم:

$$\frac{dp}{p}=-\frac{dV}{V} \tag{۸۵-۱۶}$$

و بنابراین:

$$\kappa_T=\frac{1}{p} \tag{۸۶-۱۶}$$

برای یک تغییر بی‌دررو $p \propto V^{-\gamma}$ و از این رو:

$$\frac{dp}{p}=-\gamma\frac{dV}{V} \tag{۸۷-۱۶}$$

بنابراین:

$$\kappa_S=\frac{1}{\gamma p} \tag{۸۸-۱۶}$$

که با معادلهٔ ۱۶-۸۴ بالا موافق است. توجه داشته باشیم که چون κ_T از κ_S بزرگتر است (زیرا $\gamma > 1$)، منحنی‌های هم‌دما همیشه دارای شیب کمتری نسبت به منحنی‌های بی‌دررو در یک نمودار p-V هستند (شکل ۱۲-۱ را ببینید).

خلاصهٔ فصل

- پتانسیل‌های ترمودینامیکی زیر را تعریف می‌کنیم:

$$U, \quad H = U + pV, \quad F = U - TS, \quad G = H - TS$$

که با دیفرانسیل‌های زیر به هم مرتبط هستند:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dH &= TdS + Vdp \\ dF &= -SdT - pdV \\ dG &= -SdT + Vdp \end{aligned}$$

- دسترس‌پذیری A توسط رابطهٔ $A = U + p_0 V - T_0 S$ داده می‌شود و برای هر نوع تغییر خودبه‌خودی $\mathrm{d}A \leq 0$ است. این بدان معنی است که یک سامانهٔ در تماس با یک منبع (دما T_0، فشار p_0) A را کمینه خواهد کرد؛ یعنی
  - کمینه‌کردن U وقتی S و V ثابت هستند.
  - کمینه‌کردن H وقتی S و p ثابت هستند.
  - کمینه‌کردن F وقتی T و V ثابت هستند.
  - کمینه‌کردن G وقتی T و p ثابت هستند.
- چهار رابطهٔ ماکسول را می‌توان از معادله‌های درون کادر بالا به‌دست آورد؛ آن‌ها برای حل بسیاری از مسائل در ترمودینامیک استفاده می‌شوند.

تمرین‌ها

(۱-۱۶) (a) با استفاده از قانون اول $dU = TdS - pdV$، تعاریف چهار پتانسیل ترمودینامیکی U، H، F، G (بر حسب U، S، T، p، V) را برای یادآوری بنویسید و dU، dH، dF، dG را بر حسب T، S، p، V و مشتقات آن‌ها به‌دست بیاورید.

(b) تمام روابط ماکسول را به‌دست بیاورید.

(۲-۱۶) (a) روابط عمومی زیر را استخراج کنید.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] \qquad \text{(i)}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{C_V}T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(ii)}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \qquad \text{(iii)}$$

در هر مورد، کمیت سمت چپ چیز مناسبی است که می‌توانید برای یک نوع خاص بسط، در نظر بگیرید. بیان کنید هر کدام به چه نوع بسطی مربوط می‌شوند.

(b) با استفاده از این روابط، نشان دهید که برای یک گاز ایده‌آل $(\partial T/\partial V)_U = 0$ و $(\partial T/\partial p)_H = 0$، و این‌که $(\partial T/\partial V)_S$ منجر به رابطهٔ آشنای ثابت $= pV^\gamma$ در امتداد یک مسیر هم‌آنتروپی می‌شود.

(۳-۱۶) از قانون اول ترمودینامیک استفاده کنید و نشان دهید:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_p - C_V}{V\beta_p} - p \qquad (۸۹\text{-}۱۶)$$

که β_p ضریب انبساط حجمی است و نمادهای دیگر معانی معمول خود را دارند.

(۴-۱۶) (a) متغیرهای طبیعی U عبارتند از S و V. این بدان معنی است که اگر S و V را بدانید، می‌توانید $U(S, V)$ را پیدا کنید. همچنین نشان دهید که این عبارات ساده‌ای برای T و p به شما می‌دهد.

(b) فرض کنید V، T و تابع $U(T, V)$ را می‌دانید (یعنی U را بر حسب متغیرهایی که همهٔ آن‌ها متغیرهای طبیعی U نیستند، بیان کرده‌اید). نشان دهید که این منجر به عبارتی (بسیار پیچیده‌تر) برای p، می‌شود، یعنی:

$$\frac{p}{T} = \int\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \frac{dT}{T^2} + f(V) \qquad (۹۰\text{-}۱۶)$$

که $f(V)$ تابع (نامعلومی) از V است.

(۱۶-۵) با استفاده از استدلال‌های ترمودینامیکی، این نتیجهٔ کلی را به‌دست آورید که، برای هر گاز در دمای T، فشار با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad (۹۱\text{-}۱۶)$$

که U انرژی کل گاز است.

(۱۶-۶) نشان دهید که عبارت دیگری برای آنتروپی در هر مول گاز ایده‌آل به‌صورت زیر وجود دارد:

$$S = C_p \ln T - R \ln p + \text{ثابت} \qquad (۹۲\text{-}۱۶)$$

(۱۶-۷) نشان دهید که آنتروپی یک گاز ایده‌آل می‌تواند به‌صورت زیر بیان شود:

$$S = C_V \ln\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right) + \text{ثابت} \qquad (۹۳\text{-}۱۶)$$

هرمان فن هلمهلتز (۱۸۲۱-۱۸۲۱)



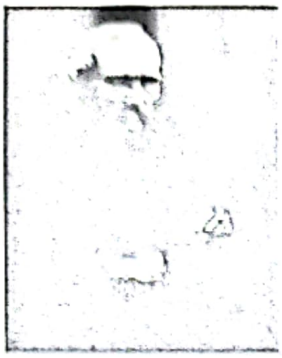
شکل ۱۶-۲ اچ. فن هلمهلتز

هلمهولتز از آن‌جا که خانواده‌اش از عهدهٔ تحصیلات دانشگاهی‌اش در فیزیک برنمی‌آمدند، در حالی که هفده ساله بود به برلین رفت تا چهار سال تحصیلات پزشکی رایگان داشته باشد، در حالی که وی تعهد داشت بعد از اتمام، به‌عنوان جراح در ارتش پروس خدمت کند. در دوران حضورش در ارتش یک مقالهٔ علمی در مورد " بقاء نیرو" ارائه کرد (استفاده از کلمه "نیرو" بیشتر به آن‌چه ما "انرژی" می‌گویم شباهت دارد، و این دو مفهوم در آن زمان تفاوت کمی داشتند). که ضربه‌ای علیه مفهوم "نیروی حیات"، جایگزین "منشأ حیات" بود که توسط فیزیولوژیست‌ها برای توصیف سامانه‌های زیستی به‌طور گسترده پیشنهاد شده بود. هلمهولتز تصریح کرد که چنین نیروی حیاتی فقط یک حدس و گمان متافیزیکی است و در عوض، تمام فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی در واقع تبدیل انرژی از یک شکل به شکل دیگر هستند، و این که "تمام فرآیندهای آلی قابل جزءشدن به فرآیندهای فیزیکی هستند". بنابراین او یک کار شگفت‌انگیز را بر اساس بینش فیزیکی قابل‌توجه خود در زمینه فیزیولوژی آغاز کرد.

هلمهولتز در سال ۱۸۴۹ به‌عنوان استاد فیزیولوژی در کونیگسبرگ، منصوب شد و شش سال بعد مقام استادی در رشته آناتومی را در بن گرفت و سه سال بعد به هایدلبرگ نقل مکان کرد. در این دوره وی در استفاده از تکنیک‌های فیزیکی و ریاضی در فیزیولوژی پیشگام بود: او افتالموسکوپ (برای نگاه به درون چشم) و اختلال‌سنج (برای اندازه‌گیری انحنا و خطاهای انکساری در چشم) را اختراع کرد و روی مسألهٔ دید سه‌رنگی کار کرد؛ او تحقیقاتی بنیادی در آکوستیک فیزیولوژیکی انجام داد و عملکرد گوش داخلی را توضیح داد. او همچنین سرعت ضربان‌های عصبی در یک قورباغه را اندازه‌گیری کرد

هلمهولتز حتی فرصت کرد تا در درک گرداب‌ها در مایعات کمک‌های مهمی ارائه دهد. در سال ۱۸۷۱، او به کرسی استادی در برلین منصوب شد، اما این بار در فیزک. در آن‌جا او کار در الکترودینامیک، هندسه غیراقلیدسی و شیمی فیزیک را دنبال کرد. هلمهلتز بسیاری از دانش‌آموزان با استعداد در برلین از جمله پلانک، وین و هرتز را راهنمایی و تحت تأثیر قرار داد. زندگی علمی هلمهلتز با جستجو برای وحدت و نظم مشخص می‌شد. وی یک بار گفت که "هر کس در جستجوی علم، به‌دنبال یک ابزار عملی فوری است، خاطرجمع باشد که او بیهوده جستجو می‌کند."، اما دانشمندان معدودی در تاریخ وجود دارند که کارشان نتیجهٔ کاربردی‌تر داشته باشد.

ویلیام تامسون [لرد کلوین] (۱۹۰۴- ۱۸۲۴)



شکل ۱۶-۳ ویلیام تامسون

ویلیام تامسون یک اعجوبه بود: در بلفاست متولد شد و فرزند یک ریاضیدان بود، در دانشگاه گلاسکو تحصیل کرد و سپس به پیترهاوس کمبریج، نقل مکان کرد. در زمان فارغ‌التحصیلی، او ۱۲ مقالهٔ تحقیقاتی نوشته بود، اولین مقالات از ۶۶۱ مقالهٔ دوران فعالیت وی. او در ۲۲ سالگی در دانشگاه گلاسگو استاد فلسفه طبیعی شد، او که یکی از اعضای انجمن سلطنتی در ۲۷ سالگی بود، در ۴۲ سالگی شوالیه شد و در سال ۱۸۹۲ به بارون کلوین لارس ملقب شد (عنوان جدید او برگرفته از رودخانه کلوین در گلاسکو بود). منصبی که در دوران ریاست وی در انجمن سلطنتی به او اعطا شد. هنگامی که درگذشت، وی در کنار اسحاق نیوتن در کلیسای وستمینستر به خاک سپرده شد.

تامسون در زمینه‌های الکترومغناطیس بنیادی و دینامیک سیالات کمک‌های پیشگامانه‌ای انجام داد و خود را در پروژه‌های بزرگ مهندسی نیز درگیر کرد. وی پس از کار در مورد چگونگی حل مشکل ارسال سیگنال‌ها در سیم‌های بسیار طولانی، در کارگذاشتن اولین کابل‌های تلگرام فرا سوی اقیانوس اطلس در سال ۱۸۶۶ شرکت داشت. در سال ۱۸۹۳، وی به ریاست کمسیون بین المللی برای طراحی نیروگاه آبشار نیاگارا انتخاب شد و توسط نیکولا تسلا متقاعد شد که به جای انتقال نیروی ترجیحی DC او، از نیروی AC سه فاز استفاده کند. در این مرحله، او نتوانست آینده را (که البته AC بود، نه DC) به‌طور دقیق پیش‌بینی کند. در همین راستا، او ماشین‌های پرندهٔ سنگین‌تر از هوا را "غیرممکن" اعلام کرد، فکر کرد که رادیو "آینده‌ای ندارد" و این‌که جنگ، به‌عنوان "یادگار بربریت" به یک دوئل منسوخ شده، تبدیل خواهد شد. فقط اگر.

پیشرفت او در ترمودینامیک در این‌جا مورد علاقهٔ ماست. تامسون با الهام از اندازه‌گیری دقیق دماسنجی از هنری رنو که او را در طی یک دورهٔ تحصیلات تکمیلی در پاریس مشاهده کرده بود، در سال ۱۸۴۸ مقیاس دمای مطلق را پیشنهاد داد. تامسون همچنین تحت تأثیر نظریهٔ گرمای فوریه (که در نوجوانی خوانده بود) و کار کارنو از طریق مقالهٔ کلاپیرون قرار گرفت. اینها نظریهٔ کالریک گرما را که تامسون در ابتدا تأیید می‌کرد، فرض کرده بودند، اما دیدار او با ژول در جلسهٔ انجمن بریتانیا در سال ۱۸۴۷ در آکسفورد مقداری شک و تردید در خصوص نظریهٔ کالریک در ذهن او ایجاد کرد. تامسون پس از تفکر بسیار، راه خود را به سمت «نظریهٔ پویایی گرما» که در سال ۱۸۵۱ منتشر نمود، متمایل کرد، اختلاطی از نظریه‌های ژول و کارنو، حاوی توصیفی از اتلاف انرژی و گمانه‌زنی‌ها در مورد مرگ گرمای جهان. او فقط یک بیان کامل از مفهوم آنتروپی را از دست داد، اما جزئیات اساسی قوانین اول و دوم ترمودینامیک را درک کرد. همکاری مثمر ثمر او با ژول منجر به اثر ژول- تامسون (یا ژول-کلوین) شد.

تامسون همچنین نتایج کلیدی بسیاری را در رابطه با ترموالکتریسیته کشف کرد. بحث برانگیزترین نتیجهٔ وی تخمین او از سن زمین بر اساس معادلهٔ انتشار گرمایی فوریه بود. وی نتیجه

گرفت که اگر زمین در ابتدا یک کرهٔ قرمز داغ بوده و تا دمای فعلی سرد شده است، سن آن باید حدود $۱۰^۸$ سال باشد. این موضوع هیچ‌کس را خشنود نکرد: برای کسانی که به یک سیارهٔ شش هزار ساله اعتقاد داشتند، زمین خیلی مسن بود، اما برای تکامل داروین جهت تولید تنوع بیولوژیکی موجود، بسیار ناچیز بود. تامسون نمی‌توانست بداند که رادیواکتیویته (که تا پایان قرن نوزدهم کشف نشده بود) به‌عنوان منبع اضافی گرما در کرهٔ زمین عمل می‌کند و به زمین اجازه می‌دهد تقریباً تا دو مرتبه بزرگی از آن‌چه که او تخمین زده بود، مسن‌تر باشد. اما میراث ماندگار او مقیاس دمایی جدید او بوده است، به‌طوری که "صفر مطلق" او، کمترین دمای قابل دستیابی، صفر *کلوین* است.



شکل ۱۶-۴ جی. دبلیو. گیبس

جوسایا ویلارد گیبس (۱۹۰۳-۱۳۹۳)

ویلارد گیبس در نیوهاون متولد شد و در نیوهاون هم درگذشت و تمام زندگی خود را (به استثنای دورهٔ مختصر پسا دکتری در فرانسه و آلمان) در ییل گذراند، و تا آخر مجرد باقی ماند. پدر او نیز جوسیا ویلارد گیبس خوانده می‌شد و استاد ادبیات دینی و نه ریاضی فیزیک در ییل بود. زندگی ویلارد گیبس آرام و خلوت و به دور از مراکز فعالیت‌های شدید علمی آن زمان در اروپا بود. این امر، این امکان را برای این مرد مهربان و دانشمند فراهم کرد تا یک کار روشنفکرانه، عمیق و مستقل در ترمودینامیک شیمیایی انجام دهد، کارهایی که کاملاً انقلابی به‌نظر می‌رسید، هرچند که زمان زیادی برد تا ارزش آن‌ها مشخص شود. مقالات کلیدی ویلارد گیبس در یک سری مقالات در *مجلات انجمن علوم کانتیکات* منتشر شد، که خواندن آن‌ها در آن زمان شدیداً مورد نیاز بود. علاوه بر این، سبک ریاضی مقالات او، آن‌ها را به راحتی در دسترس قرار نمی‌داد. ماکسول یکی از معدود کسانی بود که او را تحت تأثیر قرار داد.

گیبس اصول اصلی ترمودینامیک شیمیایی را بنا کرد، انرژی آزاد و پتانسیل شیمیایی را تعریف کرد، تعادل فاز با بیش از یک جزء را به‌طور کامل توصیف کرد و از دیدگاه هندسی ترمودینامیک پشتیبانی می‌کرد. او نه تنها ترمودینامیک و مکانیک آماری را به شکلی که امروزه آن را می‌شناسیم، شکل داد بلکه وی از محاسبات برداری، به شکل مدرن خود، برای توصیف الکترومغناطیس (در مواجهه با مخالفت فعال اروپائیان برجسته مختلف در حفظ تنها راه برای توصیف الکترومغناطیس که استفاده از کوارترنیون‌ها بود)، دفاع کرد.

گیبس ارتباط زیادی با همکاران در سایر مراکز علمی نداشت؛ و در ایده‌هایش از امنیت شخصی برخوردار بود. یکی از معاصرین دربارهٔ او نوشت: بی قید و شرط، محبت‌آمیز و مهربانانه در روابط متقابل با همنوعان خود، هیچگاه بی‌حوصلگی و خشم نشان نداد، عاری از جاه‌طلبی شخصی و یا تمجید از خود، به سمت تحقق آرمان یک شخص مؤدب و متواضع مسیحی پیش می‌رفت.

فصل ۱۷
میله‌ها، حباب‌ها و آهن‌رباها

۱۷–۱ میلهٔ کشسان

۱۷–۲ کشش سطحی

۱۷–۳ پارامغناطیس

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

در این کتاب، با استفاده از گاز ایده‌آل به‌عنوان یک مثال شاخص، پیشرفت ترمودینامیک را نشان داده‌ایم. قانون اول ترمودینامیک را به‌صورت:

$$dU = TdS - pdV \qquad (۱-۱۷)$$

نوشته‌ایم و همه چیز از آن استنباط شده است. با این حال، در این فصل می‌خواهیم نشان دهیم که ترمودینامیک را می‌توان به دیگر سامانه‌ها هم اعمال کرد. به‌طور کلی، کار $đW$ را به‌صورت زیر خواهیم نوشت:

$$đW = X\,dx \qquad (۲-۱۷)$$

که در آن X نیروی تعمیم‌یافته (فشرده[۱]) و x جابجایی تعمیم‌یافته (گسترده) است. مثال‌های اینها در جدول ۱۷-۱ آورده شده است. در این فصل فقط سه نمونه از این مثال‌ها را با جزئیات بررسی خواهیم کرد: میلهٔ کشسان، کشش سطحی در یک مایع و مجموعه‌ای از گشتاورهای مغناطیسی در یک پارامغناطیس.

---

۱. از بخش ۱۱-۱-۲ به‌یاد بیاورید که متغیرهای فشرده مستقل از اندازهٔ سامانه هستند درحالی‌که متغیرهای گسترده متناسب با اندازهٔ سامانه می‌باشند.

	X	x	$đW$
مایع	$-p$	V	$-pdV$
میلهٔ کشسان	f	L	fdL
لایهٔ نازک مایع	γ	A	γdA
دی‌الکتریک	E	P_E	$E.\,dP_E$
مغناطیسی	B	m	$B.dm$

جدول ۱۷-۱: نیروی تعمیم‌یافتهٔ X و جابه‌جایی تعمیم‌یافتهٔ x برای انواع سامانه‌های مختلف. در این جدول فشار = p، حجم = V، تنش = f، طول = L، کشش سطحی = γ، مساحت = A، = میدان الکتریکی = E، گشتاور دوقطبی الکتریکی = p_E، میدان مغناطیسی = B، گشتاور دوقطبی مغناطیسی = m

۱۷-۱ میلهٔ کشسان

میله‌ای با سطح مقطع A و طول L را در نظر بگیرید که در دمای T نگهداری می‌شود. میله از یک مادهٔ کشسان (مانند فلز یا لاستیک) ساخته شده و تحت یک تنش بسیار کوچک df قرار می‌گیرد، که منجر به افزایش طول میله به اندازه بسیار کوچک dL می‌شود (شکل ۱۷-۱ را ببینید). **مدول هم‌دمای یانگ** E_T را به‌صورت نسبت **تنش** $\sigma = df/A$ به **کرنش** $\varepsilon = dL/L$ تعریف می‌کنیم به‌طوری که

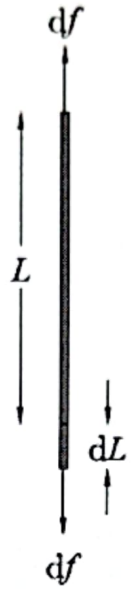
$$E_T = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{L}{A}\left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T \qquad (۳-۱۷)$$

مدول یانگ E_T همیشه یک مقدار مثبت است.

کمیت مفید دیگری وجود دارد که یک میلهٔ کشسان را توصیف می‌کند. همچنین می‌توانیم **ضریب انبساط خطی در تنش ثابت**، α_f، را با رابطهٔ زیر تعریف کنیم:

$$\alpha_f = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f \qquad (۴-۱۷)$$

که تغییر نسبی در طول با دماست. این کمیت در بیشتر سامانه‌های کشسان (نه برای لاستیک) مثبت است. اگر وزنه‌ای به انتهای یک سیم فلزی آویزان کنید (تنش f در سیم را ثابت نگه دارید) و سیم را گرم کنید، سیم منبسط می‌شود. این بدان معنی است که برای سیم فلزی $\alpha_f > 0$. اما اگر وزنه‌ای را به یک قطعه لاستیک آویزان کنید و آن را گرم کنید، متوجه می‌شوید که اغلب لاستیک منقبض می‌شود و این حاکی از آن است که برای لاستیک $\alpha_f < 0$.



شکل ۱۷-۱: یک مادهٔ کشسان به طول L و مساحت سطح‌مقطع A توسط تنش df به اندازهٔ dL کشیده می‌شود.

مثال ۱۷-۱

چگونه تنش سیم نگه داشته‌شده در طول ثابت با دما تغییر می‌کند؟

حل: تعاریف ما از E_T و α_f به ما امکان می‌دهد تا آن را محاسبه کنیم. با استفاده از معادلهٔ C.۴۲ داریم:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f = -AE_T\alpha_f \qquad (۵-۱۷)$$

قسمت آخر با استفاده از معادلات ۱۷-۳ و ۱۷-۴ به‌دست می‌آید.

اکنون ما در شرایطی هستیم که قدری کار ترمودینامیکی بر روی سامانهٔ کشسان خود انجام دهیم.

ما قانون اول ترمودینامیک را برای این مورد بازنویسی خواهیم کرد:

$$dU = T\,dS + f\,dL \qquad (۶-۱۷)$$

همچنین می‌توانیم از پتانسیل ترمودینامیکی دیگری مانند تابع هلمهولتز $F = U - T\,dS$ استفاده کنیم به‌طوری‌که $dF = dU - T\,dS - SdT$ و بنابراین:

$$dF = -SdT + fdL \qquad (۷-۱۷)$$

معادلهٔ ۱۷-۷ حاکی از آن است که آنتروپی S عبارت است از:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \qquad (۸-۱۷)$$

و به‌همین ترتیب کشش f عبارت است از:

$$f=\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T \qquad (۹-۱۷)$$

سپس رابطهٔ ماکسول مرحله‌ای[۱] به عبارتی برای تغییر هم‌دما در آنتروپی کشش به‌صورت زیر منجر می‌شود:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T=-\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \qquad (۱۰-۱۷)$$

سمت راست این رابطه در معادلهٔ ۱۷-۵ به‌دست آمده است، به‌طوری که:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T=-AE_T\alpha_f \qquad (۱۱-۱۷)$$

که A مساحت است (فرض می‌شود تغییر نکند)، و بنابراین کشیدن میله (افزایش L) منجر به افزایش آنتروپی می‌شود اگر $\alpha_f > ۰$ باشد. این شبیه مورد گاز ایده‌آل است که برای آن:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V>۰ \qquad (۱۲-۱۷)$$

به‌طوری که انبساط گاز (افزایش V) منجر به افزایش آنتروپی می‌شود. اگر آنتروپی سامانه هنگامی که به‌طور هم‌دما منبسط می‌شود، افزایش یابد، پس گرما باید جذب شود. در مورد میلهٔ کشسان (با فرض این‌که از لاستیک ساخته نشده باشد)، کشیدن آن به‌صورت همدما (و برگشت‌پذیر) به‌اندازه ΔL منجر به جذب گرما ΔQ می‌شود که با رابطهٔ:

$$\Delta Q=T\Delta S=AE_T T\alpha_f\Delta L \qquad (۱۳-۱۷)$$

داده می‌شود.

چرا کشیدن سیم باعث افزایش آنتروپی آن می‌شود؟ بگذارید مورد سیم فلزی را در نظر بگیریم. سیم، حاوی ریزبلورک‌های بسیاری است که آنتروپی کوچکی دارند. عمل کشش سیم ریزبلورک‌های کوچک را می‌پیچاند و باعث افزایش آنتروپی آن‌ها می‌شود و بنابراین گرما جذب می‌شود[۲].

با این حال، برای لاستیک $\alpha_f < ۰$ ، و از این رو یک کشش هم‌دما به‌معنای انتشار گرما است. عمل کشش یک قطعه لاستیک در دمای ثابت منجر به هم‌سویی مولکول‌های طویل لاستیک می‌شود، و آنتروپی آن‌ها کاهش می‌یابد (شکل ۱۷-۲ را ببینید) و باعث آزاد شدن گرما می‌شود.

---

۱ . همانند مورد گاز، رابطهٔ ماکسول به ما این امکان را می‌دهد تا بعضی مشتقات آنتروپی (که از لحاظ تجربی اندازه‌گیری آن‌ها دشوار است، اما چیزهای اساسی را در مورد سامانه به ما می‌گویند) را به یک دیفرانسیل که می‌توانیم در یک آزمایش اندازه بگیریم، در اینجا تغییر تنش با دما برای یک میله که در طول ثابت نگه داشته شده، مربوط کنیم.

۲ . برای مثال، ممکن است ریزبلورک‌ها از تقارن مکعبی به چارگوشی تغییر کنند؛ بنابراین باعث کاهش آنتروپی می شوند. علاوه بر این، کشش سیم ممکن است باعث افزایش حجم به‌ازای هر اتم در سیم شود و همین امر باعث افزایش آنتروپی نیز می‌شود.



شکل ۱۷-۲: لاستیک از مولکول‌های با زنجیرهٔ بلند تشکیل شده است. (a) بدون اعمال نیرو، مولکول لاستیک کاملاً درهم پیچیده است و متوسط فاصله ابتدا تا انتهای آن کوتاه است، و آنتروپی بزرگ است. این تصویر با گرفتن هر بخش از زنجیره به‌طور تصادفی نقاشی شده است. (b) با اعمال نیرو (حول یک محور عمودی در این نمودار)، این مولکول با جهت نیروی اعمال شده هم‌راستا می‌شود و فاصله ابتدا تا انتها بزرگ گشته و باعث کاهش آنتروپی می‌شود (تمرین ۱۷-۳ را ببینید).

مثال ۱۷-۲

انرژی داخلی U برای یک گاز ایده‌آل که به‌طور هم‌دما منبسط می‌شود، تغییر نمی‌کند. چگونه U برای میلهٔ کشسان وقتی که به‌صورت هم‌دما کشیده می‌شود، تغییر می‌کند؟

حل: تغییر انرژی داخلی در انبساط هم‌دما را می‌توان از معادلات ۱۷-۶ و ۱۷-۱ با نوشتن رابطهٔ زیر به‌دست آورد

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T + f = f + AT E_T \alpha_f \qquad (۱۷-۱۴)$$

این عبارت جمع یک جملهٔ مثبت است که انرژی وارد شده به میله را توسط کار بیان می‌کند و یک جمله که بیانگر جریان گرما به‌داخل میله به‌دلیل تغییر هم‌دمای طول، می‌باشد. (برای یک گاز ایده‌آل، تحلیل مشابهی اعمال می‌شود، اما کار انجام شده توسط گاز و گرمایی که وارد آن می‌شود، باهم کاملاً متعادل می‌شوند، بنابراین U تغییر نمی‌کند).

۲-۱۷ کشش سطحی

اکنون مورد یک سطح مایع با مساحت A را در نظر می‌گیریم. در این‌جا عبارت کار به‌صورت زیر داده می‌شود:

$$đW = \gamma dA \qquad (۱۵-۱۷)$$

که γ **کشش سطحی** است.

آرایش نشان داده شده در شکل ۱۷-۳ را در نظر بگیرید. اگر پیستون به سمت پایین حرکت کند، کار $đW = Fdx + pdV$ روی مایع انجام می‌شود (که فرض می‌شود غیرقابل تراکم است). بنابراین شعاع قطره به میزان dr افزایش می‌یابد، به‌طریقی که $dV = ۴\pi r^۲ dr$ و مساحت سطح قطره به اندازهٔ:

$$dA = ۴\pi(r+dr)^۲ - ۴\pi r^۲ \approx ۸\pi r dr \qquad (۱۶-۱۷)$$

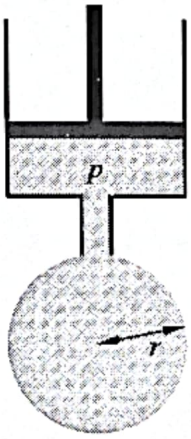
تغییر خواهد کرد. به‌طوری که:

$$đW = \gamma\, dA = ۸\pi\gamma r\, dr \qquad (۱۷-۱۷)$$

با مساوی قرار دادن این رابطه با $đW = Fdx + pdV = p \cdot ۴\pi r^۲ dr$ نتیجه می‌شود:

$$p = \frac{۲\gamma}{r} \qquad (۱۸-۱۷)$$

البته، فشار p در این عبارت، در واقع اختلاف فشار بین فشار درون مایع و فشار جو است که بر روی سطح قطره وارد می‌شود.



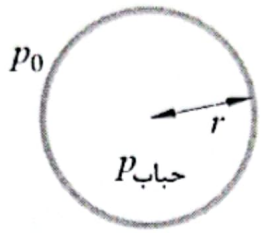
شکل ۱۷-۳: یک قطرهٔ کروی مایع به شعاع r که از یک لولهٔ نازک متصل به یک پیستون که فشار p مایع را حفظ می‌کند، آویزان می‌شود.

مثال ۱۷-۳

فشار گاز در داخل یک حباب کروی به شعاع r چقدر است؟

حل: حباب (شکل ۱۷-۴ را ببینید) دو سطح دارد؛ بنابراین فشار p_{bubble} گاز داخل حباب، که منفی فشار p_0 خارج از حباب است، باید دو تنش سطحی را جبران کند. از این رو، با فرض این‌که دیوار مایع حباب، نازک است (یعنی شعاع دیواره‌های داخلی و بیرونی هر دو برابر r باشند)،

$$p_{bubble} - p_{\circ} = \frac{۴\gamma}{r} \qquad (۱۹-۱۷)$$



شکل ۱۷-۴: یک حباب به شعاع r دارای یک سطح داخلی و یک سطح خارجی است.

توجه شود که کشش سطحی توضیحی میکروسکوپی دارد. یک مولکول درون تودهٔ مایع، توسط نیروهای بین مولکولی، جذب نزدیک‌ترین همسایگان خود می‌شود (این همان چیزی است که مایع را در کنار هم نگه می‌دارد) و این نیروها به یک مولکول معین از طرف همسایگانش و از همه جهات وارد می‌شوند. تقریباً می‌توان این نیروها را به‌عنوان پیوندهای شیمیایی ضعیف تصور کرد. مولکول‌های موجود در سطح، تنها توسط مولکول‌های همسایه خود فقط در یک جهت، به سمت تودهٔ مایع جذب می‌شوند، اما هیچ نیرویی جاذبهٔ متناظری در بیرون "آسمان آبی بیکران" وجود ندارد. سطح مایع انرژی بیشتری نسبت به تودهٔ آن دارد، زیرا برای ایجاد سطح باید پیوندها شکسته شوند، و γ به شما می‌گوید چقدر انرژی برای تشکیل مساحت واحد سطح لازم دارید (که تخمینی از بزرگی نیروهای بین مولکولی را می‌دهد).

می‌توانیم قانون اول ترمودینامیک را برای سطح به مساحت A بنویسیم:

$$dU = TdS + \gamma\, dA \qquad (۲۰-۱۷)$$

و به‌همین ترتیب می‌توان تغییرات تابع هلمهلتز را به‌صورت زیر نوشت:

$$dF = -SdT + \gamma\, dA \qquad (۲۱-۱۷)$$

که منجر به رابطهٔ ماکسول زیر می‌شود:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A \qquad (۲۲-۱۷)$$

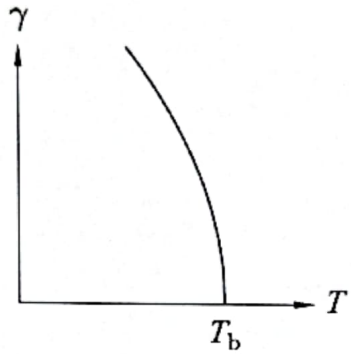
رابطهٔ ۱۷-۲۰ دلالت دارد بر:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T + \gamma \qquad (۲۳-۱۷)$$

و بنابراین با استفاده از رابطهٔ ۱۷-۲۲ داریم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A \qquad (۲۴-۱۷)$$

که مجموع یک جملهٔ مثبت، بیانگر انرژی وارد شده به سطح توسط کار و یک جملهٔ منفی، بیانگر جریان گرما به سطح به‌علت تغییر هم‌دمای مساحت می‌باشد. معمولاً، کشش سطحی همان‌گونه که در شکل ۱۷-۵ نشان داده شده است، یک وابستگی دمایی دارد و از این رو $(\partial\gamma/\partial T)_A < 0$؛ بنابراین در حقیقت هر دو جمله مقدار مثبت دارند.



شکل ۱۷-۵: نمودار طرح‌وار تنش سطحی γ یک مایع به‌عنوان تابعی از دما. از آن‌جا که γ باید در دمای جوش T_b صفرشود، انتظار داریم که $(\partial\gamma/\partial T)_A < 0$ باشد.

گرمای ΔQ با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\Delta Q = T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T \Delta A = -T\Delta A\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A > 0 \qquad (۲۵\text{-}۱۷)$$

و در کشیده‌شدن هم‌دمای یک سطح برای افزایش مساحت آن به اندازه ΔA این گرما جذب می‌شود. این کمیت مثبت است و بنابراین گرما واقعاً جذب می‌شود. از آنجا که $\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T$ مثبت است، این نشان می‌دهد که علاوه بر مصرف انرژی اضافی، سطح در مقایسه با تودهٔ مایع یک آنتروپی اضافی دارد.

۱۷-۳ پارامغناطیس

سامانه‌ای از گشتاورهای مغناطیسی که در یک شبکه در دمای T مرتب شده‌اند، را در نظر بگیرید. فرض می‌کنیم که گشتاورهای مغناطیسی نمی‌توانند برهم‌کنشی باهم داشته باشند. اگر اعمال یک میدان مغناطیسی باعث شود که گشتاورهای مغناطیسی مرتب شوند، گفته می‌شود که سامانه خاصیت **پارامغناطیسی** را بروز می‌دهد. فرمول معادل قانون اول ترمودینامیک برای یک پارامغناطیس عبارت است از:

$$dU = T\,dS + B\,dm \qquad (۲۶\text{-}۱۷)$$

که m **گشتاور مغناطیسی** و B **میدان مغناطیسی** است[۱]. گشتاور مغناطیسی برابر است با $m = MV$، که M **مغناطش** و V حجم است. **پذیرفتاری مغناطیسی** χ توسط رابطهٔ:

$$\chi = \lim_{H\to 0} \frac{M}{H} \qquad (۲۷-۱۷)$$

داده می‌شود. برای بیشتر پارامغناطیس‌ها $\chi \ll ۱$، به‌طوری که $M \ll H$ و از این رو $B = \mu_0 (H + M) \approx \mu_0 H$. این بدان معنی است که می‌توانیم پذیرفتاری مغناطیسی χ را به‌صورت زیر بنویسیم:

$$\chi \approx \frac{\mu_0 M}{B} \qquad (۲۸-۱۷)$$

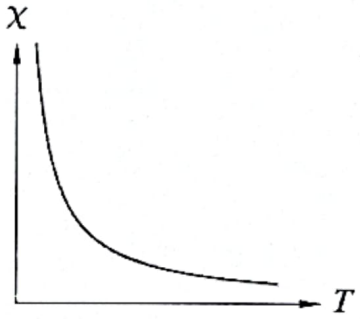
سامانه‌های پارامغناطیسی از **قانون کوری** پیروی می‌کنند که بیان می‌کند:

$$\chi \propto \frac{۱}{T} \qquad (۲۹-۱۷)$$

همان‌گونه که در شکل ۱۷-۶ نشان داده شده است، و از این رو:

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_B < ۰ \qquad (۳۰-۱۷)$$

واقعیتی که در زیر از آن استفاده خواهیم کرد.



شکل ۱۷-۶: پذیرفتاری مغناطیسی برای یک پارامغناطیس که از قانون کوری پیروی می‌کند، بیان می‌کند که $\chi \propto ۱/T$.

مثال ۱۷-۴

نشان دهید که در یک فرآیند افزایش هم‌دمای B (فرآیندی که به‌عنوان **مغناطش هم‌دما** شناخته می شود)، گرما منتشر می‌شود، اما در کاهش بی‌درروی B (فرآیندی که به‌عنوان **مغناطیس‌زدایی بی‌دررو** شناخته می‌شود) دما کاهش می‌یابد[۲].

---

۱. B اغلب به‌عنوان **چگالی شار مغناطیسی** یا **القای مغناطیسی** شناخته می شود، اما به‌دنبال استفادهٔ عمومی از این لفظ، ما B را میدان مغناطیسی می‌نامیم؛ به بلوندل (۲۰۰۱) مراجعه کنید. میدان مغناطیسی H (که اغلب به آن **قدرت میدان مغناطیسی** گفته می‌شود) به B و مغناطش M توسط $B = \mu_0 (H + M)$ مربوط می‌شود.

۲. این برهم‌کنش بین خواص گرمایی و مغناطیسی به‌عنوان **اثر مغناطوکالریک** شناخته می‌شود.

حل: برای این مسأله، بهتر است تا انرژی مغناطیسی $-mB$ شامل تابع هلمهلتز شود؛ بنابراین آن را به‌صورت زیر می‌نویسیم:

$$F = U - TS - mB \qquad (۳۱-۱۷)$$

این بدان معنی است که (با فرض این‌که V ثابت است):

$$dF = -SdT - m\,dB \qquad (۳۲-۱۷)$$

که منجر به رابطهٔ ماکسول می‌شود:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_B \approx \frac{VB}{\mu_0}\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_B \qquad (۳۳-۱۷)$$

که تغییرات هم‌دمای آنتروپی نسبت به میدان در دمای ثابت را به دیفرانسیل پذیرفتاری χ مربوط می‌کند.

گرمای جذب شده در یک تغییر هم‌دمای B عبارت است از:

$$\Delta Q = T\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \Delta B = \frac{TV\,B}{\mu_0}\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_B \Delta B < 0 \qquad (۳۴-۱۷)$$

و چون مقداری منفی است، نشان می‌دهد که گرما در واقع ساطع می‌شود. تغییر دما در یک تغییر بی‌دررو B برابر است با:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_B \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \qquad (۳۵-۱۷)$$

اگر ظرفیت گرمایی در B ثابت را $C_B = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B$ تعریف کنیم، در این صورت با جایگزین کردن این و رابطهٔ ۱۷-۳۳ در رابطهٔ ۱۷-۳۵ نتیجه می‌شود:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\frac{TV\,B}{\mu_0 C_B}\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_B \qquad (۳۶-۱۷)$$

با توجه به معادلهٔ ۱۷-۳۰، $\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S < 0$ و از این رو می‌توانیم با استفاده از یک تغییر مغناطیس‌زدایی بی‌دررو، یعنی با کاهش میدان مغناطیسی بر روی یک نمونه در حالی که آنتروپی آن ثابت نگه داشته شود، ماده را خنک کنیم. این روش می‌تواند دماهای به‌اندازه چند میلی‌کلوین را برای سامانه‌های الکترونیکی و چند میکروکلوین را برای سامانه‌های هسته‌ای ایجاد کند.

حال اجازه دهید از دیدگاه میکروسکوپی بررسی کنیم که چرا مغناطیس‌زدایی بی‌دررو منجر به خنک شدن یک ماده می‌شود. نمونه‌ای از نمک پارامغناطیسی را در نظر بگیرید که حاوی N گشتاور مغناطیسی مستقل است. بدون اعمال یک میدان مغناطیسی، گشتاورهای مغناطیسی در جهات تصادفی قرار خواهند گرفت (زیرا فرض می‌کنیم که آن‌ها با یکدیگر برهم‌کنش ندارند) و سامانه هیچ مغناطش خالصی نخواهد داشت. با این حال، یک میدان B اعمال‌شده تمایل دارد که گشتاورهای مغناطیسی را مرتب کرده، یک مغناطش تولید کند. افزایش دما باعث کاهش مغناطش و افزایش

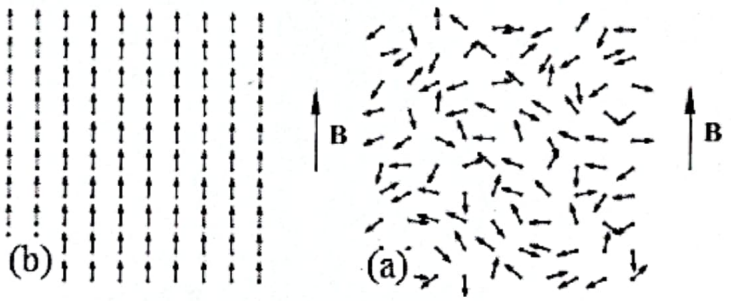
میدان مغناطیسی باعث افزایش مغناطش می‌شود. در دماهایی بسیار بالا، گشتاورهای مغناطیسی همه در جهات تصادفی هستند و مغناطش خالص صفر است (شکل ۱۷-۷(a) را ببینید). انرژی گرمایی k_BT به‌اندازه‌ای بزرگ است که تمام حالت‌ها، بدون توجه به این‌که بروز حالت از نظر انرژی مناسب است یا نه، به یک اندازه جمعیت دارند. اگر گشتاورهای مغناطیسی دارای عدد کوانتومی اندازه‌حرکت زاویه‌ای $J=\frac{۱}{۲}$ باشند، فقط می‌توانند موازی یا پادموازی میدان مغناطیسی قرار گیرند: بنابراین $\Omega=۲^N$ راه برای مرتب‌کردن گشتاورهای مغناطیسی به سمت بالا و پایین وجود دارد. از این رو سهم مغناطیس در آنتروپی، S، عبارت است از:

$$S = k_B \ln \Omega = N k_B \ln ۲ \qquad (۳۷-۱۷)$$

در مورد کلی $J > ۱/۲$، $\Omega=(۲J+۱)^N$ و آنتروپی برابر است با:

$$S = N k_B \ln(۲J+۱) \qquad (۳۸-۱۷)$$

در دماهای پایین‌تر، آنتروپی نمک پارامغناطیسی باید کاهش یابد چون تنها پایین‌ترین ترازهای انرژی اشغال می‌شوند، که متناظر با میانگین هم‌سو شدن گشتاورهای مغناطیسی با افزایش میدان



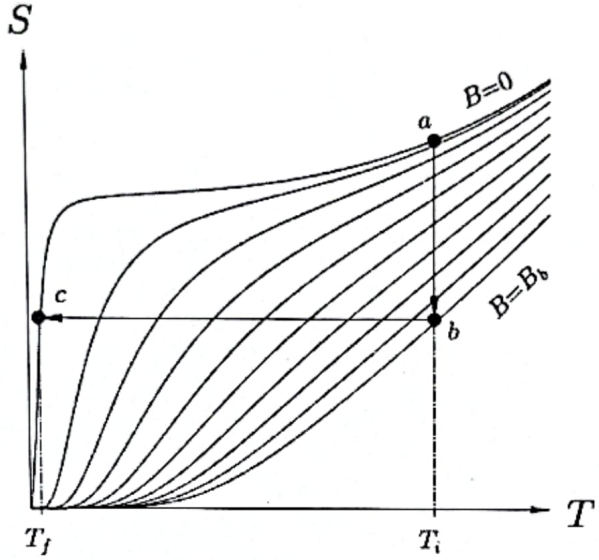
شکل ۱۷-۷: (a) در دمای بالا، اسپین‌ها در یک پارامغناطیس در جهت‌های تصادفی هستند، چون انرژی گرمایی k_BT بسیار بزرگتر از انرژی مغناطیسی mB است. این حالت آنتروپی بالایی دارد. (b) در دمای پایین، اسپین‌ها هم‌جهت میدان می‌شوند، زیرا انرژی گرمایی k_BT بسیار کوچکتر از انرژی مغناطیسی mB است. این حالت آنتروپی کمی دارد.

اعمال شده است. در دمای بسیار پایین، تمام گشتاورهای مغناطیسی برای کمینه‌کردن انرژیشان با میدان مغناطیسی هم‌سو می‌شوند (شکل ۱۷-۷(b) را ببینید). در این حالت تنها یک راه برای مرتب کردن سامانه وجود دارد (همهٔ اسپین‌ها هم‌جهت شوند)؛ بنابراین $\Omega=۱$ و $S=۰$.

فرآیند سردسازی مغناطیسی یک نمونه به‌شرح زیر است. پارامغناطیس ابتدا با استفاده از هلیوم مایع تا یک دمای شروع پایین، سرد می‌شود. سردسازی مغناطیسی طی دو مرحله حاصل می‌شود (شکل ۱۷-۸) را نیز ببینید).

مرحلهٔ اول **مغناطش هم‌دماست**. انرژی یک پارامغناطیس با هم‌جهت شدن گشتاورها به موازات میدان مغناطیسی کاهش می‌یابد؛ از این رو ممکن است در یک دمای مشخص، جهت‌مندی گشتاورها

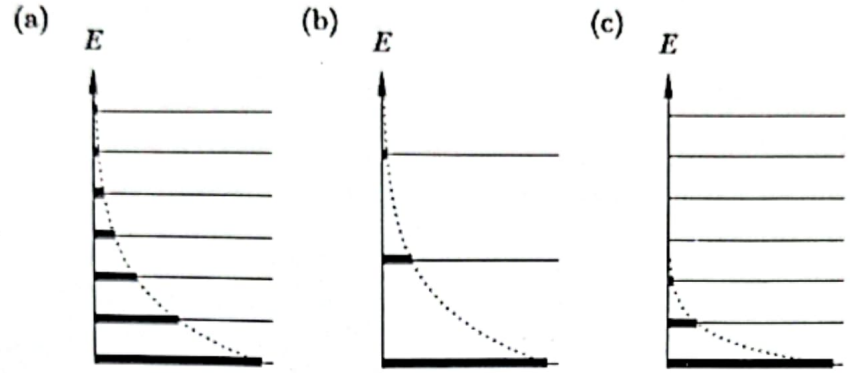
با افزایش قدرت میدان مغناطیسی اعمال شده؛ افزایش یابد. این کار به‌صورت هم‌دما انجام می‌شود (شکل ۱۷-۸ را ببینید، مرحلهٔ a ← b) با اتصال گرمایی نمونه به حمام هلیوم مایع (نقطهٔ جوش هلیوم در فشار جو ۴٫۴ کلوین است)، یا شاید با اتصال به حمام هلیوم مایع در فشار کاهش یافته، به‌طوری که دما می‌تواند کمتر از ۴٫۲ کلوین باشد. دمای نمونه تغییر نمی‌کند و حمام هلیوم، گرمای آزاد شده را توسط نمونه هنگامی‌که انرژی و آنتروپی آن کاهش می‌یابد جذب می‌کند.



شکل ۱۷-۸: آنتروپی یک نمک پارامغناطیسی، به‌عنوان تابعی از دما در میدان‌های مغناطیسی اعمال شدهٔ مختلف بین صفر و یک مقدار بیشینه که آن را B_b می‌نامیم. سردسازی مغناطیسی یک نمک پارامغناطیسی از دمای T_i تا T_f همان‌گونه که نشان داده شده است در دو مرحله انجام می‌شود: اول، مغناطیس‌شدگی هم‌دما از a تا b با افزایش میدان مغناطیسی از صفر تا B_b در دمای ثابت T_i؛ دوم، مغناطیس‌زدایی بی‌دررو از b تا c. منحنی‌های $S(T)$ با فرض $J = \frac{1}{2}$ محاسبه شده است.

تماس گرمایی معمولاً توسط گاز هلیوم کم‌فشار در محفظهٔ نمونه انجام می‌شود که گرما را بین نمونه و دیواره‌های محفظه هدایت می‌کند؛ خود محفظه در داخل حمام هلیوم قرار دارد. (این گاز اغلب گاز "تبادلی" نامیده می‌شود زیرا اجازه می‌دهد تا نمونه و حمام تبادل گرمایی داشته باشند.)

مرحله دوم، منزوی‌کردن گرمایی نمونه از حمام هلیوم (با خارج‌کردن گاز تبادلی) است. سپس میدان مغناطیسی به‌آرامی به صفر کاهش داده می‌شود، به‌طوری که فرآیند ایستاوار است و آنتروپی ثابت می‌باشد. به این مرحله **مغناطیس‌زدایی بی‌دررو** گفته می‌شود (شکل ۱۷-۸، مرحله b ← c را ببینید) و باعث کاهش دمای سامانه می‌شود. طی مغناطیس‌زدایی بی‌دررو، آنتروپی نمونه ثابت می‌ماند؛ آنتروپی گشتاورهای مغناطیسی افزایش می‌یابد (زیرا با خاموش‌شدن میدان، گشتاورها در جهت‌های تصادفی قرار می‌گیرند) که دقیقاً برابر با کاهش آنتروپی فونون‌ها (ارتعاشات شبکه) حین سردشدن نمونه است. بدین ترتیب آنتروپی بین فونون‌ها و اسپین‌ها مبادله می‌شود.

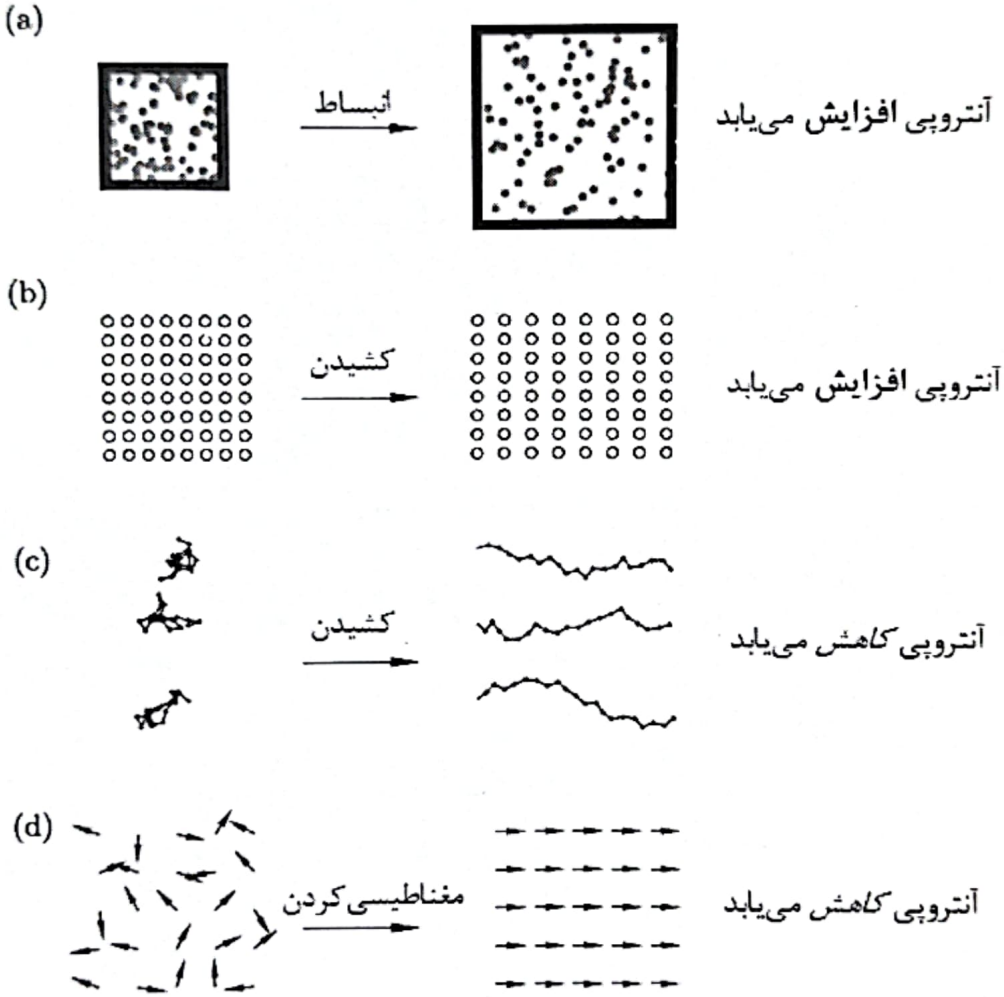


شکل ۱۷-۹: نمودار طرح‌وار، ترازهای انرژی در یک سامانه مغناطیسی را نشان می‌دهد (a) در ابتدا، (b) بعد از مغناطیس‌زدایی هم‌دما و (c) بعد از مغناطیس‌زدایی بی‌دررو.

یک روش دیگرِ نگریستن، به مغناطیس‌زدایی بی‌دررو وجود دارد: ترازهای انرژی یون‌های مغناطیسی را در یک نمک پارامغناطیسی که در معرض میدان مغناطیسی اعمال شده قرار دارد، در نظر بگیرید. تعداد یون‌های مغناطیسی در هر تراز انرژی توسط توزیع بولتزمن داده می‌شود، همان‌گونه که به‌صورت طرح‌واره در شکل ۱۷-۹(a) نشان داده شده است. آهنگ کاهش در جمعیت هر تراز با افزایش انرژی، توسط دمای T مشخص می‌شود. هنگامی‌که یک مغناطیسی‌شدن هم‌دما انجام می‌دهیم (افزایش میدان مغناطیسی اعمال شده در دمای ثابت) در حال افزایش فاصلهٔ بین ترازهای انرژی نمک پارامغناطیسی هستیم [نگاه کنید به شکل ۱۷-۹(b)]، اما اشغال هر تراز توسط توزیع بولتزمن یکسانی تعیین می‌شود، چون دمای T ثابت است؛ بنابراین ترازهای انرژی بالاتر، خالی از جمعیت می‌شود. این کاهش جمعیت نتیجهٔ انتقال‌های بین ترازهای انرژی، ناشی از برهم‌کنش با محیط اطراف است که سامانه را در دمای ثابت نگه می‌دارند. در یک مغناطیس‌زدایی بی‌دررو، میدان مغناطیسی خارجی به مقدار اصلی آن کاهش می‌یابد و ترازهای انرژی را دوباره به هم نزدیک می‌کند. با این حال، از آن‌جا که نمک اکنون از نظر گرمایی منزوی است، هیچ انتقالی بین ترازهای انرژی امکان پذیر نیست و جمعیت هر تراز به همان اندازه باقی می‌ماند [شکل ۱۷-۹(c) را مشاهده کنید]. طریقهٔ دیگر این گفته این است که در یک فرآیند بی‌دررو آنتروپی $S=-k_B\sum_i P_i \ln P_i$ (رابطهٔ ۱۴-۴۸) سامانه ثابت است و این عبارت، فقط شامل احتمال P_i اشغال تراز iام می‌شود، نه انرژی؛ بنابراین دمای نمک پارامغناطیسی پس از مغناطیس‌زدایی بی‌دررو پایین‌تر است، زیرا اشغال‌ها اکنون با توزیع بولتزمن با دمای پایین مطابقت دارند.

آیا مغناطیس‌زدایی بی‌دررو به‌عنوان یک روش سردسازی محدودیت دارد؟ در نگاه اول به‌نظر می‌رسد آنتروپی برای $B=0$ در تمام دماهای $T>0$ برابر با $S=Nk_B\ln(2J+1)$ می‌باشد؛ بنابراین فقط در صفر مطلق به صفر می‌رسد. بر این اساس، به‌نظر می‌رسد که مغناطیس‌زدایی بی‌دررو به‌عنوان یک روش سردسازی تا صفر مطلق عمل می‌کند. با این حال، در نمک‌های پارامغناطیسی واقعی همیشه به دلیل وجود اثر متقابل بین گشتاورها، یک میدان داخلی باقی‌مانده کوچکی وجود دارد که

اطمینان می‌دهد وقتی دما کمی بالاتر از صفر مطلق باشد، آنتروپی به‌طور ناگهانی به سمت صفر میل می‌کند (شکل ۱۷-۸ را ببینید). اندازهٔ این میدان محدودیتی را به کمترین دمایی که نمک پارامغناطیسی می‌تواند سرد شود، اعمال می‌کند. در نمک‌های پارامغناطیسی خاص که دارای یک میدان داخلی باقی‌مانده خیلی کوچک هستند، به دماهای چند میلی‌کلوین هم می‌توان رسید. عدم موفقیت قانون کوری با نزدیک‌شدن به $T=0$ فقط یکی از پیامدهای قانون سوم ترمودینامیک است که در فصل بعد با آن‌ها روبرو خواهیم شد. شکل ۱۷-۱۰ بعضی شرایط افزایش و یا کاهش آنتروپی را نشان می‌دهد.



شکل ۱۷-۱۰: آنتروپی هنگامی افزایش می‌یابد که (a) یک گاز به‌طور هم‌دما انبساط یابد، (b) میله فلزی به‌صورت هم‌دما کشیده شود. آنتروپی هنگامی کاهش می‌یابد که (c) لاستیک به‌صورت هم‌دما کشیده شود و (d) یک پارامغناطیس به‌صورت هم‌دما مغناطیسی شود.

خلاصهٔ فصل

- قانون اول ترمودینامیک برای یک گاز $dU = T\,dS - p\,dV$ می‌باشد. یک انبساط هم‌دما نتیجه‌اش افزایش آنتروپی S است (شکل ۱۷-۱۰(a) را ببینید). یک تراکم بی‌دررو منجر به افزایش T می‌شود.
- قانون اول برای یک میلهٔ کشسان $dU = T\,dS + f\,dL$ می‌باشد. کشش هم‌دمای سیم فلزی منجر به افزایش S می‌شود (شکل ۱۷-۱۰(b) را ببینید) اما برای لاستیک S کاهش می‌یابد (شکل ۱۷-۱۰(c) را ببینید). انقباض بی‌دررو‌ی یک سیم فلزی منجر به افزایش T می‌شود (اما برای لاستیک T کاهش می‌یابد).
- قانون اول برای لایهٔ نازک مایع $dU = T\,dS + \gamma\,dA$ می‌باشد. یک کشیدگی هم‌دما منجر به افزایش S می‌شود. یک انقباض بی‌دررو منجر به افزایش T می‌شود.
- قانون اول برای یک سامانهٔ مغناطیسی $dU = T\cdot dS + B\,dm$ می‌باشد. یک مغناطیسی‌شدن هم‌دما منجر به کاهش S می‌شود (شکل ۱۷-۱۰(d) را ببینید). یک مغناطیس‌زدایی بی‌دررو منجر به کاهش T می‌شود.

تمرین‌ها

(۱۷-۱) برای یک میلهٔ کشسان نشان دهید که:

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial L}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_L \qquad (۱۷-۳۹)$$

که C_L ظرفیت گرمایی در طول ثابت L است.

(۱۷-۲) برای یک میلهٔ کشسان نشان دهید که:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -\frac{TAE_T\alpha_f}{C_L} \qquad (۱۷-۴۰)$$

در مورد لاستیک توضیح دهید که چرا این کمیت مثبت است. همچنین توضیح دهید که چرا، اگر یک کش لاستیکی را که مدتی تحت کشش قرار گرفته است، بگیرید و ناگهان کشش را به صفر برسانید، به‌نظر می‌رسد کش لاستیکی خنک شده است.

(۱۷-۳) مولکول لاستیکی را می‌توان در یک بعد به‌عنوان یک زنجیرهٔ متشکل از مجموعه‌ای از اتصال‌های $N = N_+ + N_-$ طراحی کرد، که اتصال‌های N_+ در جهت x_+ قرار دارند، در حالی که

اتصال‌های N_- در جهت $-x$ قرار دارند. اگر طول یک اتصال در زنجیره a باشد، نشان دهید که طول L زنجیره عبارت است از:

$$L = a(N_+ - N_-) \qquad (۴۱-۱۷)$$

همچنین نشان دهید که $\Omega(L)$ تعداد راه‌های مرتب‌کردن اتصال‌ها برای دستیابی به طول L را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$\Omega(L) = \frac{N!}{N_+!N_-!} \qquad (۴۲-۱۷)$$

و نشان دهید که آنتروپی $S = k_B \ln \Omega(L)$ را تقریباً می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$S = Nk_B\left[\ln ۲ - \frac{L^۲}{۲N^۲a^۲}\right] \qquad (۴۳-۱۷)$$

وقتی که $L << Na$ ، با افزایش L بنابراین S کاهش می‌یابد

(۴-۱۷) آنتروپی S یک سطح را می‌توان به‌عنوان تابعی از مساحت A و دمای T نوشت. از این رو نشان دهید:

$$\begin{aligned} dU &= T\,dS + \gamma\,dA \\ &= C_A dT + \left[\gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A\right] dA \end{aligned} \qquad (۴۴-۱۷)$$

(۵-۱۷) یک مایع با چگالی ρ و جرم مولی M را در نظر بگیرید. توضیح دهید که چرا تعداد مولکول‌ها در واحد مساحت سطح تقریباً برابر است با:

$$(\rho N_A / M)^{۲/۳} \qquad (۴۵-۱۷)$$

از این رو، سهم انرژی به‌ازای هر مولکول در کشش سطحی γ تقریباً برابر است با:

$$\gamma / (\rho N_A / M)^{۲/۳} \qquad (۴۶-۱۷)$$

این کمیت را برای آب ارزیابی کنید (کشش سطحی در دمای ۲۰ °C تقریباً $۷۲\ \mathrm{mJ\,m^{-۲}}$ است) و پاسخ خود را برحسب eV بیان کنید. نتیجه خود را با گرمای نهان به‌ازای هر مولکول مقایسه کنید (گرمای نهان مولی آب $۴٫۴ \times ۱۰^۴\ \mathrm{J\,mol^{-۱}}$ است).

(۶-۱۷) برای یک کش لاستیکی کشیده، به‌طور تجربی مشاهده می‌شود که اگر طول L ثابت نگه داشته شود، کشش f متناسب با دمای T است. ثابت کنید:

(a) انرژی داخلی U فقط تابعی از دما است؛

(b) کشیدن بی‌درروی کش منجر به افزایش دمای آن می‌شود؛

(c) اگر کش تحت کشش ثابت گرم شود، منقبض خواهد شد.

(۷-۱۷) یک حباب صابون به شعاع R_1 و کشش سطحی γ در دمای ثابت به‌وسیلهٔ فشار هوا از طریق هل‌دادن پیستونی به حجم V_{piston} منبسط می‌شود. نشان دهید که کار ΔW لازم برای افزایش شعاع حباب به R_2 برابر است با:

$$\Delta W = p_2 V_2 \ln \frac{p_2}{p_1} + 8\pi\gamma(R_2^2 - R_1^2) + p_0(V_2 - V_1 - V_{piston}) \qquad (۴۷-۱۷)$$

که p_1 و p_2 فشارهای اولیه و نهایی درون حباب هستند، p_0 فشار جو است و $V_1 = \frac{4}{3}\pi R_1^3$ و $V_2 = \frac{4}{3}\pi R_2^3$.

فصل ۱۸
قانون سوم

۱۸–۱ بیان‌های مختلف قانون سوم

۱۸–۲ پیامدهای قانون سوم

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

در فصل ۱۳، قانون دوم ترمودینامیک را به شکل‌های مختلف ارائه کردیم. در فصل ۱۴، این موضوع را با مفهوم آنتروپی مرتبط کردیم و نشان دادیم که آنتروپی یک سامانهٔ منزوی همیشه یا ثابت باقی می‌ماند یا با گذشت زمان افزایش می‌یابد. اما آنتروپی یک سامانه چه مقادیری را می‌تواند اختیار کند و چگونه می‌توانید آن را اندازه‌گیری کنید؟

یکی از راه‌های اندازه‌گیری آنتروپی یک سامانه، اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی آن است. برای مثال، اگر اندازه‌گیری C_p، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، به‌عنوان تابعی از دما انجام شود، آن‌گاه با استفاده از:

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \qquad (۱-۱۸)$$

می‌توان آنتروپی S را با انتگرال‌گیری زیر به‌دست آورد:

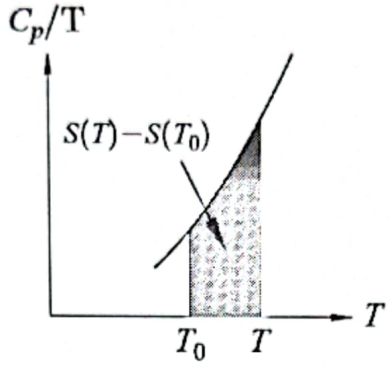
$$S = \int \frac{C_P}{T}\, dT \qquad (۲-۱۸)$$

اینها همه خوب و لازم هستند، اما وقتی انتگرال می‌گیرید، باید نگران ثابت انتگرال‌گیری باشید. اگر رابطهٔ ۱۸-۲ را به‌عنوان یک انتگرال معین در نظر بگیریم، آنتروپی $S(T)$ اندازه‌گیری شده در دمای T را به‌صورت زیر خواهیم داشت:

$$S(T) = S(T_\circ) + \int_{T_\circ}^{T} \frac{C_P}{T}\, dT \qquad (۳-۱۸)$$

که $T_\circ$ یک دمای متفاوت با T است (شکل ۱۸-۱ را ببینید). بدین ترتیب به‌نظر می‌رسد که ما فقط می‌توانیم در مورد تغییرات آنتروپی چیزی بدانیم؛ به‌عنوان مثال، وقتی یک سامانه از $T_\circ$ به T گرم می‌شود ما قادر به اندازه‌گیری آنتروپی مطلق نیستیم. قانون سوم ترمودینامیک، ارائه شده در این

فصل، اطلاعات اضافی را در اختیار ما قرار می‌دهد، زیرا مقداری برای آنتروپی در یک دمای خاص، یعنی صفر مطلق فراهم می‌کند.



شکل ۱۸-۱: یک نمایش تصویری رابطهٔ ۱۸-۳.

۱۸-۱ بیان‌های متفاوت از قانون سوم

والتر اچ. نرنست[1] (۱۸۶۴-۱۹۴۱) (شکل ۱۸-۲) پس از بررسی داده‌های مربوط به ترمودینامیک شیمیایی و انجام آزمایش‌هایی با سلول‌های الکتروشیمیایی، اولین بیان قانون سوم ترمودینامیک را ارائه داد. نتیجه‌گیری اساسی او در مورد تغییر در آنتالپی ΔH در یک واکنش (گرمای واکنش، مثبت در صورت گرماگیر بودن، منفی در صورت گرمازا بودن؛ به بخش ۱۶-۵ مراجعه کنید) و تغییر در تابع گیبس ΔG (که تعیین می‌کند واکنش در چه جهتی می‌رود)، بود. چون $G = H - TS$، انتظار داریم که:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (۴-۱۸)$$

به‌طوری که هنگامی $T \to 0$، آنگاه $\Delta G \to \Delta H$. داده‌های تجربی نشان می‌داد که این رفتار صحیح است، اما ΔG و ΔH نه تنها حین سردسازی به یکدیگر نزدیک می‌شدند، بلکه نزدیک‌شدن آن‌ها به‌هم غیرمتعارف بود. بر اساس داده‌ها، نرنست همچنین فرض کرد که $\Delta S \to 0$ هنگامی‌که $T \to 0$. بیان وی در مورد قانون سوم، از سال ۱۹۰۶، می‌تواند به‌صورت زیر نوشته شود:

قانون سوم به بیان نرنست

نزدیک صفر مطلق، همهٔ واکنش‌ها در یک سامانه در تعادل داخلی بدون تغییر در آنتروپی رخ می‌دهند.



شکل ۱۸-۲ و. نرنست

ماکس پلانک (۱۹۷۸-۱۸۸) (شکل ۱۸-۳) با ایجاد یک فرضیهٔ دیگر در سال ۱۹۱۱، این بیان را تقویت کرد، یعنی:

1. Walter H. Nernst



قانون سوم به بیان پلانک

آنتروپی تمام سامانه‌ها در تعادل داخلی در صفر مطلق یکسان است و امکان دارد که صفر در نظر گرفته شود.

شکل ۱۸-۳ م. پلانک

در واقع پلانک این بیان خود را فقط در مورد بلورهای کامل اظهار کرد. با این حال، اعتقاد بر این است که این بیان در مورد هر سامانه، تا زمانی که در تعادل داخلی باشد (یعنی تمام قسمت‌های یک سامانه در تعادل با یکدیگر باشند)، صادق است. تعدادی سامانه مانند ^{4}He و ^{3}He وجود دارند که حتی در دماهای بسیار پایین نیز مایع هستند. الکترون‌های موجود در فلز را می‌توان به‌عنوان یک گاز تا دمای $T=0$ در نظر گرفت. قانون سوم به همهٔ این سامانه‌ها اعمال می‌شود. با این حال، باید توجه کرد که سامانه‌ها باید در *تعادل داخلی* باشند تا قانون سوم بر آن‌ها اعمال شود. شیشه مثالی از سامانه‌ای است که در تعادل نیست، و دارای بی‌نظمی‌های غیرمتحرک می‌باشد. برای یک جامد، بلور کامل بودن فاز با کمترین انرژی است، ولی فاز شیشه، انرژی بیشتری دارد و ناپایدار است. در نهایت فاز شیشه به فاز بلور کامل تبدیل می‌شود، اما ممکن است سال‌ها یا قرن‌ها طول بکشد.

انتخاب صفر برای آنتروپی توسط پلانک انگیزهٔ بیشتری برای توسعهٔ مکانیک آماری ایجادکرد، موضوعی که بعداً در این کتاب به آن خواهیم پرداخت. کافی است در این‌جا بگوییم که تعریف آماری آنتروپی که در رابطهٔ ۱۴-۳۶ ($S = k_B \ln \Omega$) ارائه شده، ایجاب می‌کند که آنتروپی صفر معادل ۱ = Ω باشد. بدین ترتیب وقتی سامانه‌ای در صفر مطلق، به حالت زمینه‌اش دست می‌یابد، آنتروپی برابر با صفر دلالت بر این دارد که این حالت زمینه، غیر تبهگن است.

در این‌جا، می‌توانیم یک اعتراض بالقوه به بیان قانون سوم پلانک وارد کنیم. یک بلور کامل را که از N اتم بدون اسپین تشکیل شده است، در نظر بگیرید. طبق قانون سوم به ما گفته می‌شود که آنتروپی آن صفر است. با این حال، فرض کنید که هر اتم در مرکز خود دارای هسته‌ای با عدد کوانتومی اندازه‌حرکت زاویه‌ای I باشد. اگر هیچ میدان مغناطیسی به این سامانه اعمال نشود، به‌نظر می‌رسد که یک تناقض داریم. تبهگنی اسپین هسته برابر با $2I+1$ است و اگر $I>0$ باشد، مساوی با یک نخواهد بود. چگونه می‌توانیم این مسأله را با آنتروپی صفر تطبیق دهیم، زیرا اسپین هسته‌ای غیر صفر ایجاب می‌کند که آنتروپی S این سامانه $S = k_B \ln(2I+1)$ باشد؛ و در آن‌صورت تا چه دمای پایینی می‌توان آن را خنک کرد؟

پاسخ این تناقض آشکار به‌شرح زیر است: در یک سامانهٔ واقعی در تعادل داخلی، قسمت‌های مجزای سامانه باید قادر باشند تا انرژی را با یکدیگر مبادله کنند، یعنی باهمدیگر برهم‌کنش داشته باشند. اسپین‌های هسته به دلیل وجود میدان‌های دوقطبی که توسط یکدیگر ایجاد می‌کنند، در واقع یک میدان مغناطیسی کوچک غیر صفری را احساس می‌کنند و این باعث از بین‌رفتن تبهگنی می-

شود. روش دیگر بررسی این مسأله این است که بگوییم برهم‌کنش باعث برانگیختگی دسته‌جمعی اسپین‌های هسته می‌شود. این برانگیختگی‌های دسته‌جمعی امواج اسپینی هسته هستند و موج اسپینی هسته با کمترین انرژی، متناظر با مد بلندترین طول‌موج، غیرتبهگن خواهد بود. فقط آن مد طول‌موج بلند از لحاظ گرمایی اشغال‌شده خواهد بود و آنتروپی سامانه اسپینی هسته صفر خواهد بود.

با این حال، این مثال نکتهٔ مهمی را مطرح می‌کند؛ اگر یک بلور را خنک کنیم، انرژی را از شبکه بیرون می‌کشیم و آنتروپی آن به سمت صفر میل می‌کند. با این حال، اسپین‌های هسته هنوز آنتروپی خود را حفظ خواهند کرد تا به دماهای بسیار پایین‌تری سرد شوند (که بیانگر اندرکنش ضعیف‌تر بین اسپین‌های هسته در مقایسه با پیوندهای بین اتم‌ها در شبکه می‌باشد). اگر روشی برای خنک‌کردن هسته‌ها پیدا کنیم، ممکن است هنوز هم قدری آنتروپی باقی‌مانده وابسته به نوکلئون‌های تکی وجود داشته باشد. همه این زیرسامانه‌های ترمودینامیکی (الکترون‌ها، اسپین‌های هسته و نوکلئون‌ها) به‌طور ضعیفی با یکدیگر جفت هستند، اما آنتروپی‌های آن‌ها با هم جمع می‌شوند. فرانسیس سایمون (۱۹۵۳-۱۸۹۳) (شکل ۱۸-۴) در سال ۱۹۳۷ این زیرسامانه‌های مختلف را "جنبه" نامید و قانون سوم را به شرح زیر تدوین کرد:



شکل ۱۸-۴ اف. ای. سایمون

قانون سوم به بیان سایمون

سهم هر جنبهٔ سامانه در آنتروپی سامانه که در تعادل ترمودینامیکی داخلی قرار دارد، هنگامی‌که $T \to 0$، به صفر میل می‌کند.

بیان سایمون راحت است، زیرا به ما اجازه می‌دهد تا بر جنبهٔ مورد علاقه خاصی، تمرکز کنیم، با دانستن این‌که هنگامی‌که دما به سمت صفر می‌رود، آنتروپی نیز صفر می‌شود، جنبه‌هایی را که به آن‌ها اهمیت نمی‌دهیم و ممکن است آنتروپی از دست ندهند، مگر بسیار نزدیک به صفر، نادیده می‌گیریم.

۱۸-۲ پیامدهای قانون سوم

با ارائهٔ بیان‌های مختلف قانون سوم، زمان آن رسیده که برخی از پیامدهای آن بررسی شود.

- *هنگامی که $T \to 0$، ظرفیت‌های گرمایی به صفر میل می‌کنند.*

اثبات این نتیجه آسان است. ظرفیت‌های گرمایی C با رابطهٔ زیر داده می‌شوند:

$$C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right) \to 0 \qquad (۵-۱۸)$$

چون هنگامی‌که $T \to 0$، $\ln T \to -\infty$ و $S \to 0$؛ بنابراین $C \to 0$.

توجه شود که این نتیجه با پیش‌بینی کلاسیکی $C = R/2$ به‌ازای هر مول و هر درجهٔ آزادی مخالف است. (ما برای ارجاع‌های بعدی خاطر نشان می‌کنیم که این مشاهده‌ها بر این حقیقت تأکید دارند که قضیهٔ همپاری، که در فصل ۱۹ ارائه می‌شود، یک نظریهٔ دمای بالاست و در دمای پایین موفق نیست).

- *انبساط گرمایی متوقف می‌شود.*

چون هنگامی‌که $T \to 0$، آن‌گاه $S \to 0$ برای مثال داریم که:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \to 0 \qquad (۶-۱۸)$$

هنگامی‌که $T \to 0$، اما با توجه به یک رابطهٔ ماکسول، این بدین معنی است که:

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \to 0 \qquad (۷-۱۸)$$

در نتیجه ضریب انبساط هم‌فشار $\beta_p \to 0$.

- *هنگامی‌که $T \to 0$ هیچ گازی ایده‌آل باقی نمی‌ماند.*

گاز تک‌اتمی ایده‌آل به‌عنوان یک مدل ساده در این کتاب به خوبی به ما کمک کرده است و به ما امکان می‌دهد نتایج قابل ردیابی کسب کنیم. یکی از این نتایج، رابطهٔ ۱۱-۲۶ است که بیان می‌کند برای گاز ایده‌آل به ازای هر مول $C_P - C_V = R$. با این حال، هنگامی‌که $T \to 0$، هر دوی C_P و C_V به صفر میل می‌کنند و این معادله صادق نیست. علاوه بر این، ما انتظار داریم که $C_V = 3R/2$ در هر مول باشد، و همان‌گونه که دیدیم، این نیز تا صفر مطلق صحیح نمی‌باشد. یک میخ دیگر به تابوت گاز ایده‌آل، عبارت داده شده برای آنتروپی در رابطهٔ ۱۶-۸۲ (ثابت $+ S = C_V \ln T + R \ln V +$) می‌باشد. هنگامی‌که $T \to 0$ نتیجهٔ این معادله این است که $S \to -\infty$، که تا آن‌جا که توانسته‌اید از صفر فاصله گرفته‌اید! بنابراین می‌بینیم که قانون سوم ما را مجبور می‌کند هنگامی‌که دربارهٔ گازها در دمای پایین فکر می‌کنیم، مدل گاز ایده‌آل را رها کنیم. البته، در دمای پایین است که برهم‌کنش‌های ضعیف بین مولکول‌های گاز (که خوشبختانه تاکنون آن را در نظر نگرفته‌ایم چون مولکول‌های گاز را به‌عنوان هویت‌های مستقل مدل‌سازی کرده‌ایم) مهم‌تر می‌شوند. مدل‌های کاربردی‌تر گازها در فصل ۲۶ مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

- *قانون کوری از بین می‌رود.*

قانون کوری بیان می‌کند که پذیرفتاری χ متناسب با $1/T$ است و از این رو هنگامی‌که $T \to 0$ میل کند $\chi \to \infty$. با این حال، قانون سوم ایجاب می‌کند که $\left(\partial S/\partial B\right)_T \to 0$ در نتیجه:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_B = \frac{V B}{\mu_0}\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_B \qquad (۸-۱۸)$$

باید صفر باشد. بنابراین $(\partial\chi/\partial T) \to ۰$، که مخالف قانون کوری است. چرا این قانون از بین می‌رود؟ ممکن است نظاره‌گر یک روند در حال رشد باشید: دوباره این برهم‌کنش‌ها هستند! قانون کوری با در نظر گرفتن این‌که گشتاورهای مغناطیسی کاملاً از هم مستقل هستند، به دست می‌آید، در چه حالتی می‌توان با در نظر گرفتن فقط تعادل بین میدان اعمال شده (وادارکردن گشتاورها به هم‌جهت شدن) و دما (وادارکردن گشتاورها به جهت‌های تصادفی) خصوصیات آن‌ها را تعیین کرد. پذیرفتاری میزان پاسخ بی‌نهایت کوچک آن‌ها به یک میدان اعمال شده بی‌نهایت کوچک را اندازه‌گیری می‌کند. این امر هنگامی که نوسانات گرمایی در $T = ۰$ برداشته می‌شود، بی‌نهایت است. با این حال، اگر برهم‌کنش بین گشتاورهای مغناطیسی شروع شود، میدان اعمال شده تأثیر بسیار کمتری خواهد داشت، زیرا گشتاورهای مغناطیسی از قبل توسط یکدیگر به حالت جزئی منظم‌شده برده شده‌اند.

در این‌جا یک پیام اساسی و بنیادی وجود دارد: اجزای میکروسکوپی یک سامانه می‌توانند در دماهای بالا، که انرژی گرمایی $k_B T$ بسیار بزرگتر از هر انرژی برهم‌کنشی است، به‌طور مستقل رفتار کنند. در دماهای پایین، این برهم‌کنش‌ها مهم هستند و مفهوم مستقل‌بودن از بین می‌رود. سوء بیان نامناسب از شعر جان دان[1]:

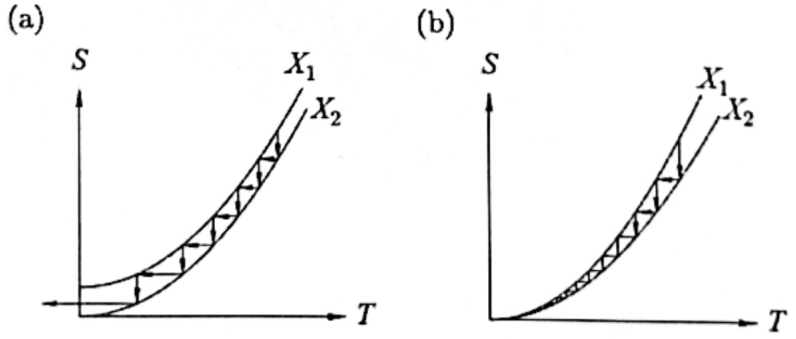
هیچ انسانی یک جزیره نیست، خصوصاً نه زمانی که $T \to ۰$.

- *دست نیافتنی بودن صفر مطلق.*

نکتهٔ پایانی می‌تواند تقریباً به بیان دیگری از قانون سوم ارتقاء یابد:

> سردکردن تا $T = ۰$ در مراحلی به تعداد محدود غیرممکن است.

اثبات دقیق این موضوع قدری آشفتگی است، اما می‌توانیم استدلال را با مراجعه به شکل ۱۸-۵، که نمودار S بر حسب T را برای مقادیر مختلف مختصهٔ X نشان می‌دهد (که ممکن است مثلاً میدان مغناطیسی باشد)، توجیه کنیم. سردسازی با افزایش هم‌دمای X و کاهش بی‌دررو X حاصل می‌شود. اگر قانون سوم صادق نباشد، می‌توان مطابق شکل ۱۸-۵ (a) اقدام کرد و سردسازی تا صفر مطلق صورت پذیرد. با این حال، به دلیل قانون سوم، شرایط مانند شکل ۱۸-۵ (b) است و تعداد مراحل لازم برای رسیدن به صفر مطلق بی‌نهایت می‌شود.



شکل ۱۸-۵: آنتروپی به‌عنوان تابعی از دما برای دو مقدار متفاوت مختصهٔ X سردسازی با افزایش هم‌دما در X (یعنی $X_1 \to X_2$) و کاهش بی‌دررو در X (یعنی $X_2 \to X_1$) تولید می‌شود. (a) اگر هنگامی‌که $T \to ۰$، S به صفر نرسد، ممکن است در تعداد محدودی از مراحل تا صفر مطلق سردسازی صورت گیرد. (b) اگر قانون سوم رعایت شود، سردسازی تا صفر مطلق با مراحلی به تعداد محدود امکان پذیر نیست.

1. John Donne

قبل از پایان این فصل، یک نکته را در مورد ماشین‌های کارنو بیان می‌کنیم. یک ماشین کارنو را در نظر بگیرید که بین منابعی با دمای T_c و T_h، با کارآیی که برابر $\eta = ۱ - (T_c / T_h)$ (رابطهٔ ۱۳-۱۰) است، کار می‌کند. اگر $T \to ۰$ کارآیی η یک می‌شود. اگر این ماشین کارنو را راه بیندازید، با نقض بیان کلوین قانون دوم ترمودینامیک، تبدیل گرما به کار به‌طور کامل صورت می‌گیرد. در نگاه اول به‌نظر می‌رسد دستیابی به صفر مطلق (نسخه‌ای از قانون سوم) یک نتیجه ساده از قانون دوم است. با وجود این، برای در نظر گرفتن ماشین کارنو بین دو منبع، مشکلاتی وجود دارد که یکی از آن‌ها در صفر مطلق است. مشخص نیست که چگونه می‌توان یک فرآیند هم‌دما را در صفر مطلق انجام داد، زیرا هنگامی‌که یک سامانه در صفر مطلق قرار دارد، تغییر حالت ترمودینامیکی آن، بدون گرم‌کردن امکان‌پذیر نیست؛ بنابراین به‌طور کلی اعتقاد بر این است که قانون سوم در واقع یک اصل موضوعهٔ جداگانه است که مستقل از قانون دوم است. قانون سوم به این واقعیت اشاره دارد که بسیاری از مدل‌های ترمودینامیکی "ساده" ما، مانند معادلهٔ گاز ایده‌آل و قانون پارامغناطیسی کوری، جهت ارائه پیش‌بینی‌های صحیح هنگامی‌که $T \to ۰$، نیاز به اصلاح اساسی دارند. بنابراین مناسب است که مدل‌های پیچیده‌تری را بر اساس خصوصیات میکروسکوپی سامانه‌های واقعی در نظر بگیریم، و این موضوع ما را به مکانیک آماری، که موضوع بخش بعدی این کتاب است، رهنمون می‌سازد.

خلاصهٔ فصل

- قانون سوم ترمودینامیک به راه‌های متفاوتی قابل بیان است:
- *نرنست*: نزدیک صفر مطلق، همه واکنش‌ها در یک سامانهٔ در تعادل داخلی، بدون تغییر در آنتروپی رخ می‌دهند.
- *پلانک*: آنتروپی تمام سامانه‌ها در تعادل داخلی در صفر مطلق یکسان است و امکان دارد صفر در نظر گرفته شود.
- *سایمون*: سهم هر جنبهٔ سامانه در آنتروپی سامانه که در تعادل ترمودینامیکی داخلی قرار دارد، هنگامی‌که $T \to ۰$، به صفر میل می‌کند.
- *دست نیافتنی بودن* $T = ۰$: سردکردن تا $T = ۰$ در مراحلی به تعداد محدود غیرممکن است.
- قانون سوم ایجاب می‌کند هنگامی‌که $T \to ۰$، ظرفیت‌های گرمایی و ضرائب انبساط گرمایی به صفر میل کنند.
- برهم‌کنش بین اجزای مختلف یک سامانه هنگامی‌که $T \to ۰$ اهمیت پیدا می‌کند، و این منجر به از بین رفتن مفهوم گاز ایده‌آل و همچنین شکست قانون کوری می‌شود.

تمرین‌ها

(۱۸-۱) پیامدهای اصلی قانون سوم ترمودینامیک را خلاصه کنید. توضیح دهید که چگونه سایهٔ تردید بر روی بعضی از نتیجه‌گیری‌های مدل‌های مختلف ترمودینامیکی کشیده می‌شود.

(۱۸-۲) از رابطهٔ ۱۶-۲۶ به‌یاد بیاورید که:

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (۹-۱۸)$$

بنابراین نشان دهید:

$$\Delta G - \Delta H = T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \qquad (۱۰-۱۸)$$

و توضیح دهید هنگامی‌که $T \to ۰$ چه اتفاقی برای این عبارت رخ خواهد داد.

VII مکانیک آماری

در این بخش موضوع *مکانیک آماری* معرفی می‌شود. مکانیک آماری یک نظریهٔ ترمودینامیکی است که در آن خصوصیات میکروسکوپی اتم‌ها یا مولکول‌های تکی به شیوه آماری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. در مکانیک آماری خصوصیات ماکروسکوپی از توزیع آماری رفتار میکروسکوپی اتم‌ها و مولکول‌های تکی محاسبه می‌شوند. این بخش به شرح زیر بنا شده است:

- در فصل ۱۹، قضیهٔ *همپاری* را ارائه می‌کنیم؛ این قضیه بیان می‌کند انرژی داخلی یک سامانهٔ کلاسیکی متشکل از تعداد زیادی ذره در تعادل گرمایی، خود را به‌طور مساوی در بین هر یک از درجات آزادی مربعی در دسترس ذرات سامانه، توزیع می‌کند.
- در فصل ۲۰ تابع پارش را معرفی می‌کنیم، که کلیهٔ اطلاعات مربوط به حالات یک سامانه و اشغال گرمایی آنها را رمزگذاری می‌کند. داشتن تابع پارش به شما امکان می‌دهد تمام خواص ترمودینامیکی سامانه را محاسبه کنید.
- در فصل ۲۱ تابع پارش را برای یک گاز ایده‌آل محاسبه کرده، از آن برای تعریف تراکم کوانتومی استفاده می‌کنیم. نشان می‌دهیم که چگونه تمیزناپذیری مولکول‌ها بر خواص آماری تأثیر می‌گذارد و پیامدهای ترمودینامیکی دارد.
- در فصل ۲۲ ما نتایج خود را در مورد توابع پارش به سامانه‌هایی تعمیم می‌دهیم که در آنها تعداد ذرات بتواند تغییر کند. این به ما امکان می‌دهد تا *پتانسیل شیمیایی* را تعریف کنیم و *تابع پارش بزرگ* را معرفی نماییم.
- در فصل ۲۳، مکانیک آماری نور را که به‌صورت *فوتون* کوانتیزه می‌شود، بررسی می‌کنیم و *تابش جسم سیاه*، *فشار تابش* و *پس‌زمینه مایکروویو کیهانی* را معرفی می‌کنیم.
- در فصل ۲۴، در مورد رفتار مشابه ارتعاشات شبکه، که به‌صورت فونون کوانتیده شده‌اند، بحث می‌کنیم و مدل انیشتین، مدل دبای و خواص گرمایی جامدات را معرفی می‌کنیم.

فصل ۱۹
تقسیم مساوی انرژی

۱۹–۱ قضیهٔ همپاری

۱۹–۲ کاربردها

۱۹–۳ فرض‌های اتخاذ شده

۱۹–۴ حرکت براونی

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

قبل از معرفی تابع پارش در فصل ۲۰، که به ما امکان می‌دهد بسیاری از ویژگی‌های مختلف سامانه‌های ترمودینامیکی را بر اساس ترازهای انرژی میکروسکوپی آن‌ها محاسبه کنیم (که می‌تواند از مکانیک کوانتومی به‌دست آید)، این فصل را به قضیهٔ همپاری اختصاص می‌دهیم. این قضیه یک نظریهٔ ساده و کلاسیکی برای سامانه‌های گرمایی ارائه می‌دهد. جواب‌های بسیار خوبی می‌دهد، اما فقط در دمای بالا، که با اطمینان می‌توان از جزئیات ترازهای انرژی کوانتیده چشم‌پوشی کرد. ما در بخش زیر این قضیه را اثبات خواهیم کرد، سپس آن را به وضعیت‌های مختلف فیزیکی در بخش ۱۹-۲ اعمال می‌کنیم که نشان می‌دهد روشی سریع و سرراست برای به‌دست آوردن ظرفیت‌های گرمایی ارائه می‌دهد. سرانجام، در بخش ۱۹-۳، فرضیاتی را که در استخراج قضیهٔ همپاری در نظر گرفته‌ایم، به‌طور جدی بررسی خواهیم کرد.

۱۹–۱ قضیهٔ همپاری

بسیاری از مواقع در فیزیک با کمیت‌های وابسته به انرژی روبرو می‌شویم که نسبت به‌برخی متغیرها[1] درجه دوم هستند. یک مثال انرژی جنبشی E_{KE} یک ذره با جرم m و سرعت v است که با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

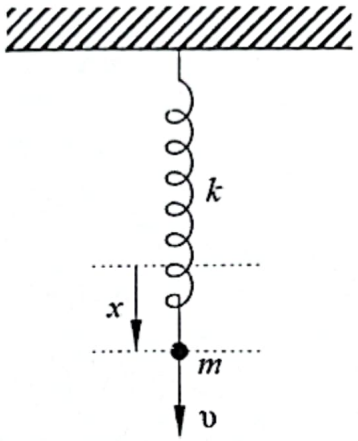
---

۱ . بعداً در بخش ۱۹-۳ نشان خواهیم داد که این وابستگی درجه دوم بسیار متداول است. بیشتر چاه‌های پتانسیل در نزدیکی ته چاه تقریباً درجه دوم هستند.

$$E_{KE} = \frac{۱}{۲} m\upsilon^{۲} \qquad (۱-۱۹)$$

مثال دیگر انرژی پتانسیل E_{PE} جرمی است که به انتهای یک فنر با ثابت فنر k آویزان شده باشد و به اندازه x از نقطهٔ تعادلش جابه‌جا شود (شکل ۱۹-۱ را ببینید). که با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$E_{PE} = \frac{۱}{۲} kx^{۲} \qquad (۲-۱۹)$$



شکل ۱۹-۲: یک جرم m به فنری با ثابت فنر k آویزان است. جرم به‌اندازهٔ x از مکان تعادل یا "در حال سکون" خود جابه‌جا می‌شود.

در حقیقت، انرژی کل E یک جرم متحرک انتهای فنر برابر با جمع این دو جمله است، به‌طوری که:

$$E = E_{KE} + E_{PE} = \frac{۱}{۲} m\upsilon^{۲} + \frac{۱}{۲} kx^{۲} \qquad (۳-۱۹)$$

و هنگامی که جرم تحت یک حرکت هماهنگ ساده قرار می‌گیرد، انرژی بین E_{KE} و E_{PE} رد و بدل می شود، در حالی که انرژی کل ثابت است.

بگذارید فرض کنیم سامانه‌ای که انرژی آن وابستگی مربعی به برخی از متغیرها دارد، مجاز است تا با یک حمام گرمایی برهم‌کنش داشته باشد؛ بنابراین قادر است تا بعضی اوقات از محیط انرژی بگیرد و یا حتی آن را به محیط بازگرداند. انرژی میانگین گرمایی آن چقدر خواهد بود؟ انرژی گرمایی به‌صورت انرژی جنبشی یا پتانسیل ذخیره می‌شود، در نتیجه اگر جرم آویزان به فنر مجاز باشد با محیط خود به تعادل گرمایی برسد، می‌توان اصولاً یک ذره‌بین بسیار بزرگ گرفت و جرم آویزان به فنر را مشاهده کرد که *به‌خودی‌خود به اطراف* در حال تکان خوردن است که ناشی از ارتعاشات گرمایی است. این ارتعاش‌ها چقدر بزرگ خواهند بود؟ محاسبه کاملاً سرراست است.

فرض می‌کنیم انرژی E یک سامانهٔ خاص با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$E = \alpha x^{۲} \qquad (۴-۱۹)$$

که α یک ثابت مثبت است و x یک متغیر است (شکل ۱۹-۲ را ببینید). همچنین فرض می‌کنیم که x می‌تواند هر مقداری را با احتمال یکسان اختیار کند. احتمال $P(x)$ سامانه برای داشتن انرژی

خاص αx^2 متناسب با عامل بولتزمن $e^{-\beta\alpha x^2}$ است (رابطهٔ ۴-۱۳ را ببینید)، به‌طوری که پس از بهنجار کردن، داریم:

$$P(x)=\frac{e^{-\beta\alpha x^2}}{\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\beta\alpha x^2}dx} \qquad (۵-۱۹)$$

و انرژی میانگین عبارت است از:

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty}EP(x)dx \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\alpha x^2 e^{-\beta\alpha x^2}dx}{\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\beta\alpha x^2}dx} \\ &= \frac{1}{2\beta} \\ &= \frac{1}{2}k_BT\end{aligned} \qquad (۶-۱۹)$$

این یک نتیجه واقعاً قابل‌توجه است. این عبارت مستقل از ثابت α است و میانگین انرژی را متناسب با دما می‌دهد. قضیه را می‌توان مستقیماً به انرژی که مجموعی از n جمله مربعی است، تعمیم داد، همان‌گونه که در مثال زیر نشان داده شده است.

مثال ۱۹-۱

فرض کنید انرژی E یک سامانه را بتوان به‌صورت جمع n جمله مربعی مستقل نوشت، به‌طوری که

$$E=\sum_{i=1}^{n}\alpha_i x_i^2 \qquad (۷-۱۹)$$

که در آن α_i ثابت و x_iها متغیرها هستند. همچنین فرض کنید که هر x_i در اصل بتواند هر مقدار را با احتمال برابر اختیار کند. انرژی میانگین را محاسبه کنید.

حل:

انرژی میانگین با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$\langle E\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}E\,P(x_1,x_2,\cdots x_n)\,dx_1dx_2\cdots dx_n \qquad (۸-۱۹)$$

اکنون اگر احتمال را جایگزین کنیم، این مسأله به‌شکل کاملاً پیچیده زیر به‌نظر می‌رسد:

$$\langle E\rangle=\frac{\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}\left(\sum_{i=1}^{n}\alpha_i x_i^2\right)\exp\left(-\beta\sum_{j=1}^{n}\alpha_j x_j^2\right)dx_1dx_2\cdots dx_n}{\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\beta\sum_{j=1}^{n}\alpha_j x_j^2\right)dx_1dx_2\cdots dx_n} \qquad (۹-۱۹)$$

که از i و j برای تشخیص جمع‌های مختلف استفاده شده است. این عبارت را می‌توان با توجه به این‌که جمع n جملهٔ مشابه است، ساده نمود (برای متقاعدکردن خودتان جمع را بنویسید).

$$\langle E\rangle = \sum_{i=1}^{n} \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i x_i^2 \exp\left(-\beta\sum_{j=1}^{n}\alpha_j x_j^2\right) dx_1 dx_2 \cdots dx_n}{\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta\sum_{j=1}^{n}\alpha_j x_j^2\right) dx_1 dx_2 \cdots dx_n} \qquad (۱۹\text{-}۱۰)$$

و سپس همه جملات به جز یک انتگرال در صورت و مخرج حذف می‌شوند، به‌طوری که:

$$\langle E\rangle = \sum_{i=1}^{n} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i x_i^2 \exp(-\beta\alpha_i x_i^2)\, dx_i}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta\alpha_i x_i^2)\, dx_i} \qquad (۱۹\text{-}۱۱)$$

حال هر جمله در این جمع، شبیه همان است که در بالا در رابطهٔ ۱۹-۶ عمل شد. از این رو:

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \langle x_i^2\rangle = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} k_B T \\ &= \frac{n}{2} k_B T\end{aligned} \qquad (۱۹\text{-}۱۲)$$

به هر وابستگی درجه دوم انرژی سامانه، یک **مد** آن سامانه (یا بعضی اوقات یک **درجهٔ آزادی** سامانه) گفته می‌شود. فنر مثال ما در ابتدای این فصل، دارای دو مد است. نتیجه مثال بالا نشان می‌دهد که هر مد سامانه، به میزان $\frac{1}{2}k_B T$ در میانگین انرژی کل سامانه مشارکت دارد. این نتیجه اساس **قضیهٔ همپاری** است، که به‌شرح زیر بیان می‌کنیم:

قضیهٔ همپاری

اگر انرژی یک سامانهٔ کلاسیکی مجموع n مد مربعی باشد، و آن سامانه با یک منبع گرمایی در دمای T در تماس باشد، میانگین انرژی سامانه با $n\times\frac{1}{2}k_B T$ داده می‌شود.

قضیهٔ همپاری این حقیقت را بیان می‌کند که انرژی به‌طور مساوی بین همهٔ مدهای مجزای سامانه تقسیم شده است، هر مد دارای انرژی میانگین $\frac{1}{2}k_B T$ است.

مثال ۱۹-۲

به مثال جرم متصل به فنر بر می‌گردیم که انرژی آن با جمع دو مد انرژی مربعی داده می‌شود (رابطهٔ ۱۹-۳ را ببینید). قضیهٔ همپاری ایجاب می‌کند که میانگین انرژی توسط رابطهٔ زیر داده شود:

$$2\times\frac{1}{2}k_B T = k_B T \qquad (۱۹\text{-}۱۳)$$

بزرگی این انرژی چقدر است؟ در دمای اتاق، $k_BT \approx ۴\times۱۰^{-۲۱}\,\mathrm{J} \approx ۰٫۰۲۵\,\mathrm{eV}$ که یک انرژی ناچیزی است. این انرژی قرار نیست یک جرم ۱۰ کیلوگرمی واقع بر روی یک فنر سخت را وادار به لرزش شدید کند! با این حال، نکتهٔ غیرعادی در مورد قضیهٔ همپاری این است که نتیجه، *مستقل از اندازهٔ سامانه* می‌باشد، به‌طوری که $k_BT = ۰٫۰۲۵\,\mathrm{eV}$ نیز میانگین انرژی یک اتم در انتهای یک پیوند شیمیایی (که می‌تواند مثل فنر الگوسازی شود) در دمای اتاق است. برای یک اتم انرژی، $k_BT = ۰٫۰۲۵\,\mathrm{eV}$ مقدار بسیار بزرگی است و این توضیح می‌دهد که چرا اتم‌ها در مولکول‌ها در دمای اتاق زیاد به اطراف حرکت می‌کنند. ما این مورد را با جزئیات بیشتر در زیر بررسی خواهیم کرد.

۱۹-۲ کاربردها

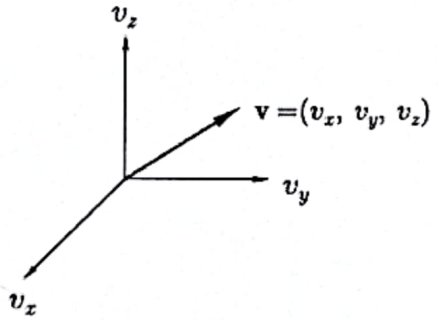
اکنون چهار کاربرد قضیهٔ همپاری را در نظر می‌گیریم.

۱۹-۲-۱ حرکت انتقالی در یک گاز تک‌اتمی

انرژی هر اتم در یک گاز تک‌اتمی با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$E = \frac{۱}{۲}mv_x^۲ + \frac{۱}{۲}mv_y^۲ + \frac{۱}{۲}mv_z^۲ \qquad (۱۹\text{-}۱۴)$$

که $v = (v_x, v_y, v_z)$ سرعت اتم می‌باشد (شکل ۱۹-۳ را ببینید).



شکل ۱۹-۳: سرعت یک مولکول در یک گاز.

این انرژی جمع سه مد مربعی مستقل است و بنابراین قضیهٔ همپاری میانگین انرژی را به‌صورت زیر ارائه می‌دهد:

$$\langle E \rangle = ۳\times\frac{۱}{۲}k_BT = \frac{۳}{۲}k_BT \qquad (۱۹\text{-}۱۵)$$

که با استخراجی که پیش از این از میانگین انرژی جنبشی یک گاز داشتیم، در توافق است (به رابطهٔ ۵-۱۷ نگاه کنید).

۱۹-۲-۲ حرکت چرخشی در یک گاز دواتمی

در یک گاز دواتمی، یک منبع انرژی ممکن اضافی، یعنی انرژی جنبشی چرخشی برای در نظر گرفتن، وجود دارد. این موضوع دو جمله به انرژی اضافه می‌کند:

$$\frac{L_1^2}{2I_1}+\frac{L_2^2}{2I_2} \qquad (۱۶-۱۹)$$

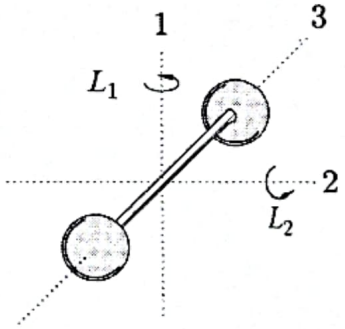
که L_1 و L_2 گشتاورهای زاویه‌ای در امتداد دو جهت اصلی نشان داده شده در شکل ۱۹-۴ هستند و I_1 و I_2 گشتاورهای لختی متناظر می‌باشند. نیازی نیست که نگران جهتی که در امتداد پیوند مولکول دواتمی، یعنی محوری که دارای برچسب "۳" در شکل ۱۹-۴ است، باشیم. (دلیل آن ناچیز بودن گشتاور لختی در این جهت است (به‌طوری که انرژی جنبشی چرخشی متناظر با آن بسیار بزرگ است)؛ بنابراین مدهای چرخشی در این جهت نمی‌توانند در دماهای معمولی برانگیخته شوند؛ چنین حالت‌های چرخشی با ترازهای الکترونی مولکولی منفرد هستند؛ در نتیجه آن‌ها را نادیده می‌گیریم.

بدین ترتیب، انرژی کل مجموع پنج جمله است: سه جمله ناشی از انرژی جنبشی انتقالی و دو جمله ناشی از انرژی جنبشی چرخشی

$$E=\frac{1}{2}mv_x^2+\frac{1}{2}mv_y^2+\frac{1}{2}mv_z^2+\frac{L_1^2}{2I_1}+\frac{L_2^2}{2I_2} \qquad (۱۷-۱۹)$$

و تمام این حالت‌های انرژی از هم مستقل هستند. با استفاده از قضیهٔ همپاری، بلافاصله می‌توان میانگین انرژی را به‌صورت زیر بنویسیم:

$$\langle E\rangle = 5\times\frac{1}{2}k_BT=\frac{5}{2}k_BT \qquad (۱۸-۱۹)$$



شکل ۱۹-۴ حرکت چرخشی در یک گاز دواتمی.

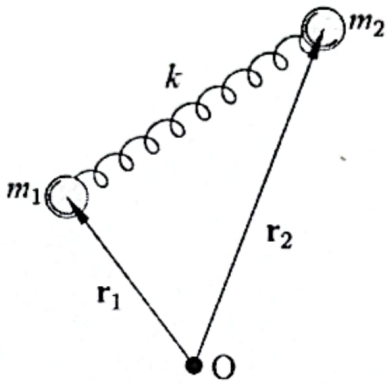
۱۹-۲-۳ حرکت ارتعاشی در یک گاز دو اتمی

اگر حرکت ارتعاشی پیوند اتصال‌دهندهٔ دو اتم را در مولکول دواتمی هم دخالت دهیم، دو مد اضافی دیگر وجود دارند که آن‌ها را باید وارد کنیم. پیوند درون مولکولی می‌تواند به‌عنوان فنر درنظر گرفته شود (شکل ۱۹-۵ را ببینید)، به‌طوری که دو جملهٔ انرژی اضافی، عبارتند از: انرژی جنبشی ناشی از حرکت نسبی دو اتم و انرژی پتانسیل موجود در پیوند (فرض می‌کنیم که دارای ثابت فنر k است). با نوشتن مکان دو اتم به‌صورت r_1 و r_2 نسبت به یک مبدأ ثابت، انرژی اتم را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$E=\frac{1}{2}mv_x^2+\frac{1}{2}mv_y^2+\frac{1}{2}mv_z^2+\frac{L_1^2}{2I_1}+\frac{L_2^2}{2I_2}+\frac{1}{2}\mu(\dot{r}_1+\dot{r}_2)^2+\frac{1}{2}k(r_1-r_2)^2 \qquad (۱۹\text{-}۱۹)$$

که $\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$ جرم کاهش‌یافتهٔ[1] سامانه است. قضیهٔ همپاری فقط به تعداد مدهای سامانه اهمیت می‌دهد؛ بنابراین میانگین انرژی به‌سادگی عبارت است از:

$$\langle E\rangle=7\times\frac{1}{2}k_BT=\frac{7}{2}k_BT \qquad (۱۹\text{-}۲۰)$$



شکل ۱۹-۵: یک مولکول دواتمی می‌تواند به‌صورت دو جرم متصل شده توسط یک فنر در نظر گرفته شود.

ظرفیت گرمایی سامانه‌های ذکر شده در بالا را می‌توان با مشتق‌گیری از انرژی نسبت به دما به‌دست آورد. میانگین انرژی با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\langle E\rangle=\frac{f}{2}k_BT \qquad (۱۹\text{-}۲۱)$$

که f تعداد درجات آزادی است. این رابطه ایجاب می‌کند که:

$$C_V \text{ به‌ازای هر مول} =\frac{f}{2}R \qquad (۱۹\text{-}۲۲)$$

با استفاده از رابطهٔ ۱۱-۲۸ خواهیم داشت:

$$C_p \text{ به‌ازای هر مول} =(\frac{f}{2}+1)R \qquad (۱۹\text{-}۲۳)$$

که با استفاده از آن‌ها به‌دست خواهیم آورد:

$$\gamma=\frac{C_p}{C_V}=\frac{(\frac{f}{2}+1)R}{\frac{f}{2}R}=1+\frac{2}{f} \qquad (۱۹\text{-}۲۴)$$

ما می‌توانیم نتایج خود را برای ظرفیت‌های گرمایی گازها، در هر اتم / مولکول به‌شرح زیر خلاصه کنیم:

---

۱ . پیوست G را ببینید.

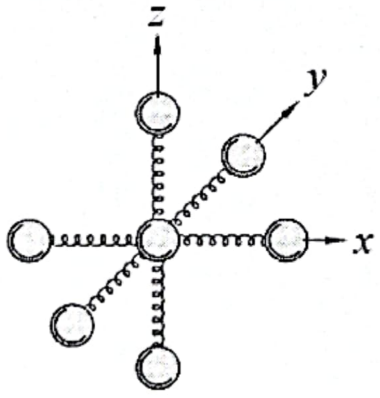
گاز	مدها	f	$\langle E \rangle$	γ
تک اتمی	فقط انتقالی	۳	$\frac{۳}{۲}k_BT$	$\frac{۵}{۳}$
دو اتمی	انتقالی و چرخشی	۵	$\frac{۵}{۲}k_BT$	$\frac{۷}{۵}$
دو اتمی	انتقالی، چرخشی و ارتعاشی	۷	$\frac{۷}{۲}k_BT$	$\frac{۹}{۷}$

۱۹-۲-۴ ظرفیت گرمایی یک جامد

در یک جامد، اتم ها به‌طور محکم در شبکه نگه داشته می‌شوند و امکان حرکت انتقالی وجود ندارد. با این حال، اتم‌ها می‌توانند حول مکان میانگین خود ارتعاش کنند. یک جامد مکعبی را در نظر بگیرید که در آن هر اتم توسط فنرهایی (پیوندهای شیمیایی) به شش همسایهٔ خود وصل شده باشد (یکی بالا، یکی پایین، یکی جلو، یکی عقب، یکی در سمت راست، یکی در سمت چپ (شکل ۱۹-۶)). چون هر فنر دو اتم را به‌هم متصل می‌کند، پس اگر N اتم در جامد وجود داشته باشد، $۳N$ فنر وجود دارد (از سطح جامد صرف‌نظر می‌شود، اگر N بزرگ باشد، تقریب منطقی است). هر فنر دارای دو مد انرژی مربعی (یکی جنبشی، یکی پتانسیل) است و بنابراین میانگین انرژی گرمایی برابر با $۲\times\frac{۱}{۲}k_BT = k_BT$ است. از این رو میانگین انرژی جامد عبارت است از:

$$\langle E \rangle = ۳Nk_BT \qquad (۱۹-۲۵)$$

و ظرفیت گرمایی برابر است با: $\partial\langle E \rangle/\partial T = ۳Nk_B$. چون $R = N_A k_B$؛ بنابراین انتظار است تا ظرفیت گرمایی یک جامد برابر با $۳N_A k_B = ۳R$ باشد.



شکل ۱۹-۶: در یک جامد مکعبی، هر اتم توسط پیوندهای شیمیایی، که به‌صورت فنر الگوسازی شده، به شش نزدیکترین همسایه، دو تا در امتداد هر یک از سه محور کارتزین وصل می‌شود. هر فنر بین دو اتم مشترک است.

۱۹-۳ فرض‌های اتخاذ شده

به‌نظر می‌رسد قضیهٔ همپاری ابزاری بسیار قدرتمند برای ارزیابی انرژی گرمایی سامانه‌ها باشد. با این حال، این قضیه محدودیت‌هایی دارد و برای کشف آن‌ها، ارزش دارد تا در مورد فرض‌هایی که در استخراج قضیه از آن‌ها استفاده کردیم، تفکر کنیم.

- ما فرض کردیم که مختصه‌ای که نسبت به آن انرژی را درجه دوم گرفته‌ایم، می‌تواند هر مقدار ممکنی را اختیار کند. در استخراج قضیه، متغیرهای x_i می‌توانستند به‌طور پیوسته از $-\infty$ تا $+\infty$ انتگرال‌گیری شوند. با این حال، مکانیک کوانتومی اصرار دارد که بعضی کمیت‌ها فقط می‌توانند مقادیر خاص "کوانتیزه شده‌ای" را اختیار کنند. برای مثال، مکانیک کوانتومی نشان داده که مسألهٔ جرم متصل به فنر دارای یک طیف انرژی است که در ترازهای انرژی $(n+1/2)\hbar\omega$ کوانتیزه هستند. هنگامی که انرژی گرمایی k_BT هم‌مرتبه با $\hbar\omega$ یا کمتر از آن باشد، تقریب نادیده گرفتن ماهیت کوانتومی طیف انرژی، تقریب بسیار بدی خواهد بود. با این حال، هنگامی که $k_BT \gg \hbar\omega$ باشد، ماهیت کوانتومی بودن طیف انرژی تا حد زیادی نامرتبط خواهد بود، شبیه موردی که اگر از نزدیک نگاه نکنید متوجه نمی‌شوید که سایه‌های مختلف خاکستری در یک عکس روزنامه در واقع از تعداد زیادی از نقاط کوچک تشکیل شده است. بنابراین به یک نتیجهٔ مهم می‌رسیم:

> قضیهٔ همپاری به‌طور کلی فقط در *دماهای بالا* معتبر است، به‌طوری که انرژی گرمایی از گاف انرژی بین ترازهای انرژی کوانتیده، بزرگتر می‌باشد. نتایج بر اساس قضیهٔ همپاری باید به‌عنوان حد دمای بالای نظریه‌های دقیق‌تر درنظر گرفته شوند.

- همه جا فرض کرده‌ایم که مدها درجه دوم هستند. آیا این همیشه معتبر است؟ برای ارائهٔ یک مثال واقعی، تصور کنید که یک اتم با مختصه x در یک چاه پتانسیل که با $V(x)$ داده شده است، و تابعی است که ممکن است پیچیده‌تر از درجه دوم باشد، حرکت می‌کند (برای مثال شکل ۱۹-۷ را ببینید). در صفر مطلق، اتم یک پتانسیل کمینه‌ای را در مثلاً در x_0 می‌بیند (بدین ترتیب، طبق دلایل معمول، در $x = x_0$، $\partial V/\partial x = 0$ و $\partial^2 V/\partial x^2 > 0$). در دمای $T > 0$، اتم می‌تواند با گرفتن انرژی از مرتبهٔ k_BT از محیط، مناطقی دور از x_0 را کاوش کند. در نزدیکی x_0، پتانسیل $V(x)$ می‌تواند به‌صورت زیر بسط داده شود[1]

$$V(x) = V(x_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x_0}(x-x_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{x_0}(x-x_0)^2 + \cdots \qquad (۱۹\text{-}۲۶)$$

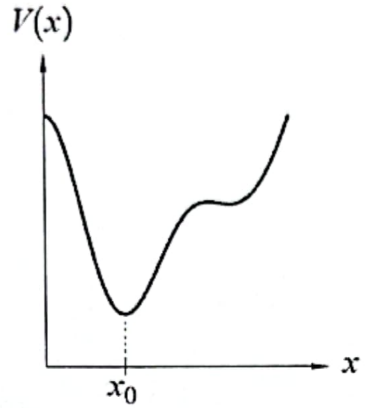
به‌طوری که با استفاده از $\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x_0} = 0$ در می‌یابیم که انرژی پتانسیل عبارت است از:

$$V(x) = constant + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{x_0}(x-x_0)^2 + \cdots \qquad (۱۹\text{-}۲۷)$$

---

۱ . با استفاده از بسط تیلور. پیوست B را ببینید.

که دوباره درجه دوم است. این نشان می‌دهد که پایین تقریباً تمام چاه‌های پتانسیل درجه دوم است (این به‌عنوان **تقریب هماهنگ** شناخته می‌شود)[۱].



شکل ۱۹-۷: $V(x)$ تابعی است که پیچیده‌تر از درجه دوم است، اما یک کمینه در $x = x_0$ دارد.

اگر دما بیش از حد زیاد شود، سامانه قادر به دسترسی به مکان‌هایی بسیار دور از x_0 خواهد بود و تقریب نادیده گرفتن جملات مرتبهٔ بالاتر (مکعبی، درجه ۴ و غیره) (معروف به **جملات غیرهماهنگ**) در بسط تیلور ممکن است مهم باشد. با این حال، ما فقط گفته‌ایم که قضیهٔ همپاری فقط در دماهای بالا معتبر است. بنابراین می‌بینیم که دما باید به اندازه کافی بالا باشد تا با اطمینان بتوانیم ماهیت کوانتومی طیف انرژی را نادیده بگیریم، اما نه آنقدر زیاد که تقریب کار با چاه‌های پتانسیل مربوطه را به‌عنوان کاملاً درجه دوم بی‌اعتبار کنیم. خوشبختانه فضای زیادی بین این دو حد انتهایی وجود دارد.

۱۹-۴ حرکت براونی

ما این فصل را با یک مثال به‌پایان می‌بریم که در آن با تأثیر تقسیم مساوی انرژی روبرو می‌شویم.

مثال ۱۹-۳

حرکت براونی:

در سال ۱۸۲۷، رابرت براون از میکروسکوپ برای مشاهده دانه‌های گرده که در آب در حال تکان خوردن بودند، استفاده کرد. او اولین کسی نبود که چنین مشاهده‌ای را انجام داد (هر ذره ریز معلق در یک مایع همان کار را انجام می‌دهد و وقتی با میکروسکوپ نگاه می‌کنید بسیار هم واضح است)، اما این اثر به عنوان **حرکت براونی** شناخته شده است.

---

۱. این استدلال که پایین تقریباً همه چاه‌های پتانسیل تقریباً تمایل به درجه دوم دارد اگر $\left(\partial^2 V/\partial x^2\right)_{x_0}$ صفر باشد، می‌تواند شکست بخورد. این اتفاق می‌افتد اگر، مثلاً، $V(x) = \alpha(x - x_0)^4$ باشد.

حرکت، بسیار نامنظم است و شامل انتقال و چرخش است، و دانه‌ها حتی در هنگام نزدیک شدن به یکدیگر به‌طور مستقل حرکت می‌کنند. معلوم شده که هرچه ذرات کوچکتر باشند، این حرکت بیشتر فعال است. همچنین مشخص شده است که حرکت، در مایعاتی که چسبناکی کمتری دارند، فعال‌تر است. براون با توضیح "حیاتی" بودن اثر، یعنی این‌که دانه‌های گرده به نوعی "زنده" هستند، توضیح را مختصر کرد، اما او نتوانست توضیحی صحیح بدهد. چیزی شبیه به نظریهٔ جدید حرکت براونی توسط وینر در سال ۱۸۶۳ پیشنهاد شد، اگرچه دستاورد بزرگ توسط انیشتین در سال ۱۹۰۵ رقم خورد.

ما بحث کامل دربارهٔ حرکت براونی را تا فصل ۳۳ به تعویق می‌اندازیم، اما با استفاده از قضیهٔ همپاری، منشأ اثر می‌تواند به‌صورت کلی درک شود. هر دانه گرده (به جرم m) آزاد است که حرکت انتقالی داشته باشد؛ بنابراین دارای میانگین انرژی جنبشی $\frac{۱}{۲}mv^۲ = \frac{۳}{۲}k_BT$ است. همان‌گونه که دیده‌ایم، این انرژی بسیار ناچیزی است، اما به یک دامنه ارتعاش قابل اندازه‌گیری برای یک دانه گرده کوچک منجر می‌شود. دامنه ارتعاش برای دانه‌های گرده کوچکتر بیشتر است چون میانگین انرژی جنبشی $\frac{۳}{۲}k_BT$ سرعت مربعی میانگین $\langle v^۲ \rangle$ بزرگتری به دانه‌های سبکتر می‌دهد. ارتعاش‌های گرمایی برانگیخته‌شده با میرایی چسبندگی مخالفت می‌کنند، بنابراین انتظار می‌رود حرکت در مایعات کمتر چسبنده بیشتر باشد.

خلاصهٔ فصل

- قضیهٔ همپاری بیان می‌کند که اگر انرژی یک سامانه مجموع n مد مربعی باشد و این سامانه در تماس با یک منبع گرمایی در دمای T باشد، میانگین انرژی سامانه با رابطهٔ $n \times \frac{۱}{۲}k_BT$ داده می‌شود.
- قضیهٔ همپاری یک اثر دمای بالاست و در دمای پایین که از ماهیت گسسته طیف انرژی نمی‌توان صرف‌نظر کرد، پیش‌بینی‌های نادرستی می‌کند.

تمرین‌ها

(۱۹-۱) میانگین انرژی جنبشی بر حسب eV در دمای اتاق اتم‌های گازی (a) اتم He، (b) اتم Xe، (c) اتم Ar و (d) اتم Kr چقدر است؟ [نکته: آیا شما مجبورید چهار محاسبهٔ جداگانه انجام دهید؟]

(۱۹-۲) دربارهٔ مقادیر ظرفیت گرمایی مولی زیر بر حسب $JK^{-1}mol^{-1}$، که در فشار ثابت در ۲۹۸ K اندازه‌گیری شده‌اند، نظر دهید.

Al	۲۴٫۳۵	Pb	۲۶٫۴۴
Ar	۲۰٫۷۹	Ne	۲۰٫۷۹
Au	۲۵٫۴۲	N_2	۲۹٫۱۳
Cu	۲۴٫۴۴	O_2	۲۹٫۳۶
He	۲۰٫۷۹	Ag	۲۵٫۵۳
H_2	۲۸٫۸۲	Xe	۲۰٫۷۹
Fe	۲۵٫۱۰	Zn	۲۵٫۴۰

[نکته: آن‌ها را بر حسب R بیان کنید؛ کدام یک از مواد جامد و کدام گازی هستند؟]

(۱۹-۳) ذره ای در مکان r در چاه پتانسیل $V(r)$ که با رابطهٔ زیر داده شده، قرار دارد

$$V(r)=\frac{A}{r^n}-\frac{B}{r} \qquad (۱۹-۲۸)$$

که در آن A و B ثابت‌های مثبت و $n>2$ می‌باشد. نشان دهید که قسمت پایین چاه تقریباً نسبت به r درجه دو است. میانگین انرژی گرمایی ذرات در دمای T، در بالاتر از ته چاه، با فرض اعتبار قضیهٔ همپاری در این شرایط را پیدا کنید.

(۱۹-۴) در مثال ۱۹-۱ نشان دهید:

$$\langle x_i^2\rangle=\frac{k_BT}{2\alpha_i} \qquad (۱۹-۲۹)$$

(۱۹-۵) اگر انرژی E سامانه مربعی نباشد، ولی به‌صورت $E=\alpha|x|$ رفتار نماید، نشان دهید $\langle E\rangle=k_BT$.

(۱۹-۶) اگر انرژی E سامانه‌ای به‌صورت $E=\alpha|x|^n$ رفتار نماید، که $n=1,2,3,\cdots$ و $\alpha>0$ باشد، نشان دهید $\langle E\rangle=\xi k_BT$ که ξ یک ثابت عددی است.

(۱۹-۷) یک آونگ ساده به طول ℓ زاویه θ نسبت به خط عمود می‌سازد، که $\theta\ll 1$. نشان دهید که آونگ با یک تناوب $2\pi\sqrt{\ell/g}$ نوسان می‌کند. اکنون آونگ در حالت سکون قرار می‌گیرد و اجازه داده می‌شود تا با محیط اطراف خود در دمای T به تعادل برسد. عبارتی برای $\langle\theta^2\rangle$ به‌دست آورید.

فصل ۲۰
تابع پارش

۲۰–۱ نوشتن تابع پارش

۲۰–۲ به‌دست آوردن تابع حالت

۲۰–۳ ایدهٔ بزرگ

۲۰–۴ ترکیب توابع پارش

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

احتمال این‌که یک سامانه در برخی از حالت‌های خاص α خود قرار داشته باشد، توسط عامل بولتزمن $e^{-\beta E_\alpha}$ داده می‌شود. **تابع پارش** Z را به‌صورت جمع بر روی تمام حالت‌های عامل‌های بولتزمن تعریف می‌کنیم، به‌طوری که:

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha} \qquad (۲۰\text{-}۱)$$

که جمع بر روی تمام حالت‌های سامانه (که هر کدام با α مشخص شده‌اند) می‌باشد. تابع پارش Z شامل تمام اطلاعات مربوط به انرژی حالت‌های سامانه است و نکتهٔ جالب در مورد تابع پارش این است که می‌توان تمام کمیت‌های ترمودینامیکی را از آن به‌دست آورد. تابع پارش مانند یک نسخهٔ خلاصه‌شده و فشرده از تمام خصوصیات سامانه رفتار می‌کند؛ هنگامی که Z را داشته باشید، فقط باید بدانید که چگونه آن را از خلاصه و از حالت فشرده خارج کنید تا بتوانید توابعی مانند انرژی، آنتروپی، تابع هلمهلتز یا ظرفیت گرمایی را به راحتی به‌دست بیاورید. بنابراین می‌توانیم حل مسأله در مکانیک آماری را به دو مرحله کاهش دهیم:

مراحل حل مسائل مکانیک آماری:

(۱) تابع پارش Z را بنویسید. (بخش ۲۰-۱ را ببینید)

(۲) از روش‌های استاندارد استفاده کنید تا توابع حالتی را که می‌خواهید، از Z به‌دست بیاورید. (بخش ۲۰-۲ را ببینید).

ما در بخش‌های بعدی این دو مرحله را مطرح خواهیم کرد. قبل از اینکه این کار را انجام دهیم، اجازه دهید مکثی کنیم تا یک ویژگی مهم در مورد تابع پارش را بیان کنیم.

- صفر انرژی همیشه تا حدودی دلخواه است: همیشه می‌توان اندازه‌گیری انرژی را نسبت به صفر متفاوتی انجام داد، چون فقط این اختلاف انرژی است که مهم است. از این رو تابع پارش تا یک ثابت افزایش‌یابنده دلخواه تعریف می‌شود. این تا اندازه‌ای عجیب به‌نظر می‌رسد، اما معلوم شده که بسیاری از کمیت‌های فیزیکی به لگاریتم تابع پارش مربوط می‌شوند و بنابراین این کمیت‌ها تا یک ثابت قابل‌افزایش تعریف می‌شوند (که ممکن است مثلاً جرم در حال سکون ذرات را منعکس کند). دیگر کمیت‌های فیزیکی، به هر حال، با یک مشتق‌گیری از لگاریتم تابع پارش تعیین می‌شوند؛ بنابراین این کمیت‌ها را می‌توان با دقت مشخص کرد. این نکته را هر زمان که تابع پارش به‌دست می‌آید، باید به‌خاطر داشت.

تمام مطالب در این فصل، به آن‌چه که به نام **تابع پارش تک-ذره‌ای** شناخته شده است، اشاره دارد. ما Z را برای یک ذره از ماده به‌دست می‌آوریم که ممکن است به یک مخزن از ذرات دیگر وصل شده باشد، اما توجه ما فقط به آن ذرهٔ ماده است. در مورد چگونگی رفتار با توده‌ای از ذرات تا دو فصل بعدی بحث را به‌تعویق می‌اندازیم. با توجه به این نکته، اکنون آماده هستیم تا برخی از توابع پارش را بنویسیم.

۲۰-۱ نوشتن تابع پارش

تابع پارش حاوی تمام اطلاعاتی است که برای استخراج خواص ترمودینامیکی یک سامانه نیاز داریم. در این بخش، نشان می‌دهیم که چگونه می‌توانید تابع پارش را در ابتدای کار بنویسید.

این فرآیند پیچیده نیست! نوشتن تابع پارش چیزی جز ارزیابی رابطهٔ ۲۰-۱ برای وضعیت‌های مختلف نیست. ما این مسأله را برای چند نمونهٔ متداول و مهم نشان می‌دهیم.

مثال ۲۰-۱

(a) **سامانهٔ دوترازی:** (شکل ۲۰-۱(a))

فرض کنید انرژی یک سامانه $-\Delta/2$ یا $\Delta/2$ باشد. آن‌گاه

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha} = e^{\beta\Delta/2} + e^{-\beta\Delta/2} = 2\cosh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right) \qquad (۲۰-۲)$$

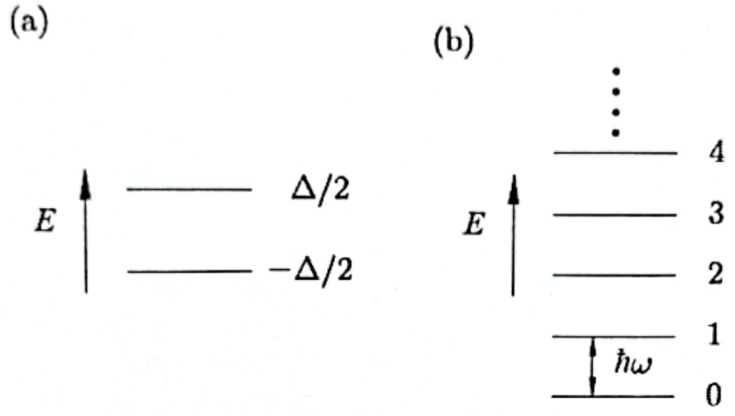
که نتیجهٔ نهایی از تعریف $\cosh x \equiv \frac{1}{2}(e^x + e^{-x})$ به‌دست می‌آید. (پیوست B را ببینید).

(b) **نوسانگر هماهنگ ساده:** (شکل ۲۰-۱(b))

انرژی سامانه $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ است که $n = 0,1,2,3,\cdots$؛ بنابراین:

$$Z=\sum_{\alpha}e^{-\beta E_{\alpha}}=\sum_{n=0}^{\infty}e^{\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}=e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega}\sum_{n=0}^{\infty}e^{-n\beta\hbar\omega}=\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \qquad (۳-۲۰)$$

که این جمع با استفاده از نتیجهٔ استاندارد برای مجموع تصاعد هندسی نامتناهی ارزیابی می‌شود، پیوست B را ببینید.



شکل ۲۰-۱ ترازهای انرژی (a) سامانهٔ دوتایی و (b) یک نوسانگر هماهنگ ساده.

دو مثال قدری پیچیده‌تر دیگر، مجموعه‌ای از N تراز با فاصلهٔ انرژی مساوی و تراز انرژی مناسب برای حالت‌های چرخشی یک مولکول دواتمی می‌باشند.

مثال ۲۰-۲

(c) **سامانهٔ N ترازی**: (شکل ۲۰-۲(c) را ببینید)

فرض کنید که ترازهای یک سامانه $(N-1)\hbar\omega,\cdots,2\hbar\omega,\hbar\omega,0$ باشند. آن‌گاه:

$$Z=\sum_{\alpha}e^{-\beta E_{\alpha}}=\sum_{J=0}^{N-1}e^{-J\beta\hbar\omega}=\frac{1-e^{-N\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \qquad (۴-۲۰)$$

که این جمع با استفاده از نتیجه استاندارد برای مجموع تصاعد هندسی نامتناهی ارزیابی می‌شود، پیوست B را ببینید. (یک شکل جایگزین این نتیجه با ضرب بالا و پایین در $e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega}$ به‌دست می‌آید که نتیجه آن $Z=1/(2\sinh(\beta\hbar\omega/2))$ می‌باشد.

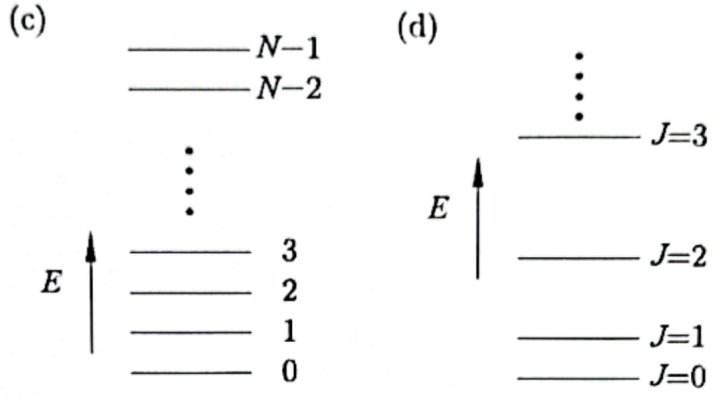
(d) **ترازهای انرژی چرخشی**: (شکل ۲۰-۲(d) را ببینید).

انرژی جنبشی چرخشی یک مولکول با گشتاور لختی I با رابطهٔ $\hat{J}^2/2I$ داده می‌شود، که $\hat{J}$ عملگر اندازه‌حرکت زاویه‌ای کل است. ویژه مقادیر $\hat{J}^2$ با رابطهٔ $\hbar^2J(J+1)$ داده می‌شوند، که در آن عدد کوانتومی اندازه‌حرکت زاویه‌ای، J مقادیر $J=0,1,2,\cdots$ را می‌گیرد. ترازهای انرژی این سامانه با رابطهٔ:

$$E_J=\frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) \qquad (۵-۲۰)$$

داده می‌شود و تبهگنی $2J+1$ گانه دارد. بنابراین تابع پارش عبارت است از:

$$Z=\sum_{\alpha}e^{-\beta E_{\alpha}}=\sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-\beta\hbar^2J(J+1)/2I} \qquad (۶-۲۰)$$



شکل ۲۰-۲: ترازهای انرژی (c) یک سامانهٔ N ترازی و (d) یک سامانهٔ چرخشی.

۲۰-۲ به‌دست آوردن توابع پارش

پس از نوشتن Z، می‌توانیم آن را در دستگاه سوسیس ریاضی خود قرار دهیم (شکل ۲۰-۳ را ببینید) که آن را پردازش کرده و توابع ترمودینامیکی کاملاً مستقلی را بیرون دهد. اکنون ما استخراج اجزای دستگاه سوسیس خود را تشریح می‌کنیم تا بتوانید تمام این توابع حالت را برای هر Z داده شده به‌دست آورید.

- *انرژی داخلی U*

انرژی داخلی با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$U=\frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \qquad (۷-۲۰)$$

مخرج این عبارت همان تابع پارش $Z=\sum_i e^{-\beta E_i}$ است و صورت آن به‌سادگی برابر است با:

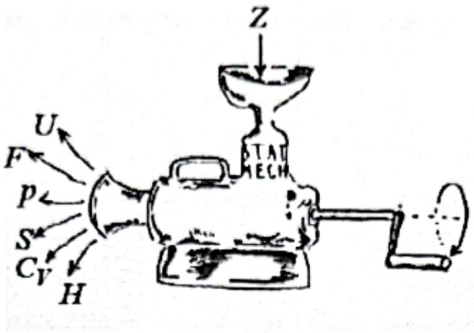
$$-\frac{dZ}{d\beta}=\sum_i E_i e^{-\beta E_i} \qquad (۸-۲۰)$$

بنابراین $U=-(1/Z)(dZ/d\beta)$، یا به‌شکل ساده‌تر:

$$U=-\frac{d\ln Z}{d\beta} \qquad (۹-۲۰)$$

این یک شکل مفید است، چون Z به‌طور طبیعی بر حسب β بیان می‌شود. اگر ترجیح می‌دهید چیزها بر حسب دما باشند، با استفاده از $\beta=1/k_BT$ (و بنابراین $d/d\beta=-k_BT^2(d/dT)$) به‌دست می‌آید:

$$U=k_BT^2\frac{d\ln Z}{dT} \qquad (۱۰-۲۰)$$



شکل ۲۰-۳: با توجه به Z، فقط به‌اندازهٔ یک چرخش دستهٔ «دستگاه سوسیس» وقت می‌گیرد تا توابع حالت دیگر تولید شوند.

- *آنتروپی S*

از آن‌جا که احتمال P_j توسط یک عامل بولتزمن تقسیم بر تابع پارش داده می‌شود (به‌طوری که مجموع احتمالات یک باشد، همان‌گونه که با استفاده از رابطهٔ ۲۰-۱ می‌توان نشان داد)، داریم $P_j = e^{-\beta E_j}/Z$ و از این رو:

$$\ln P_j = -\beta E_j - \ln Z \qquad (۲۰-۱۱)$$

بنابراین معادلهٔ ۱۴-۴۸ عبارتی برای آنتروپی به‌شرح زیر به ما می‌دهد:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i P_i \ln P_i \\ &= k_B \sum_i P_i(\beta E_i + \ln Z) \\ &= k_B(\beta U + \ln Z) \end{aligned} \qquad (۲۰-۱۲)$$

که از روابط $U = \sum_i P_i E_i$ و $\sum_i P_i = ۱$ استفاده کرده‌ایم. با استفاده از $\beta = ۱/k_B T$ داریم:

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z \qquad (۲۰-۱۳)$$

- *تابع هلمهلتز F*

تابع هلمهلتز با رابطهٔ $F = U - TS$ تعریف می‌شود، پس با استفاده از رابطهٔ ۲۰-۱۳ داریم:

$$F = -k_B T \ln Z \qquad (۲۰-۱۴)$$

این رابطه را همچنین می‌توان به یک شکل به‌یاد ماندنی نمایش داد:

$$\boxed{Z = e^{-\beta F}} \qquad (۲۰-۱۵)$$

هنگامی که عبارتی برای تابع هلمهلتز داشته باشیم، بسیاری از چیزها از آن بیرون می‌آید. مثلاً با استفاده از رابطهٔ ۱۶-۱۹ داریم:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \qquad (۲۰-۱۶)$$

که با استفاده از رابطهٔ ۲۰-۱۰، معادل رابطهٔ ۲۰-۱۳ بالا می‌باشد. این عبارت سپس منجر به ظرفیت گرمایی، از طریق (فراخواندن رابطهٔ ۱۶-۶۸) می‌شود:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad (۲۰-۱۷)$$

یا می‌توان از رابطهٔ:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (۲۰-۱۸)$$

استفاده کرد و در هر صورت:

$$C_V = k_B T\left[۲\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^۲ \ln Z}{\partial T^۲}\right)_V\right] \qquad (۲۰-۱۹)$$

- *فشار* p

فشار را می توان از F با استفاده از رابطهٔ ۲۰-۱۶ به‌دست آورد، به‌طوری که

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = k_B T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \qquad (۲۰-۲۰)$$

با داشتن فشار می‌توانیم آنتالپی و تابع گیبس را بنویسیم:

- *آنتالپی* H

$$H = U + pV = k_B T\left[T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T\right] \qquad (۲۰-۲۱)$$

- *تابع گیبس* G

$$G = F + pV = k_B T\left[-\ln Z + V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T\right] \qquad (۲۰-۲۲)$$

این روابط در جدول ۲۰-۱ خلاصه شده‌اند. در عمل، ساده‌ترین کار فقط به‌خاطر سپردن روابط U و F است، چون روابط دیگر را می‌توان استخراج کرد (با استفاده از روابط نشان داده شده در ستون سمت چپ جدول). اکنون که عملکرد این فرآیند را توصیف کردیم، می‌توانیم این کار را برای توابع پارش مختلف تمرین کنیم.

مثال ۲۰-۳

(a) سامانهٔ دو ترازه:

تابع پارش برای یک سامانهٔ دو ترازه (که انرژی‌های آن $-\Delta/۲$ یا $\Delta/۲$ است) با رابطهٔ ۲۰-۲ داده می‌شود که عبارت بود از:

$$Z = ۲\cosh\left(\frac{\beta\Delta}{۲}\right) \qquad (۲۰-۲۳)$$

جدول ۲۰-۱: کمیت‌های ترمودینامیکی استخراج شده از تابع حالت.

تابع حالت	عبارت مکانیک آماری
U	$-\frac{d\ln Z}{d\beta}$
F	$-k_BT\ln Z$
$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=\frac{U-F}{T}$	$k_B\ln Z+k_BT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$
$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$k_BT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$
$H=U+pV$	$k_BT\left[T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V+V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T\right]$
$G=F+pV=H-TS$	$k_BT\left[-\ln Z+V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T\right]$
$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	$k_BT\left[2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V+T\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V\right]$

پس از به‌دست آوردن Z، می‌توانیم فوراً انرژی داخلی U را محاسبه کرده، دریابیم که:

$$U=-\frac{d\ln Z}{d\beta}=-\frac{\Delta}{2}\tanh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right) \qquad (۲۰\text{-}۲۴)$$

از این رو C_V ظرفیت گرمایی عبارت است از:

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=k_B\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)^2\operatorname{sech}^2\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right) \qquad (۲۰\text{-}۲۵)$$

تابع هلمهلتز عبارت است از:

$$F=-k_BT\ln Z=-k_BT\ln\left[2\cosh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)\right] \qquad (۲۰\text{-}۲۶)$$

و از این رو آنتروپی برابر است با:

$$S=\frac{U-F}{T}=-\frac{\Delta}{T}\tanh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)+k_B\ln\left[2\cosh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)\right] \qquad (۲۰\text{-}۲۷)$$

این نتایج در شکل ۲۰-۴(a) ترسیم شده است. در دمای پایین، سامانه در تراز پایین‌تر است و انرژی داخلی U برابر با $-\Delta/2$ می‌باشد. آنتروپی S برابر با $S=k_B\ln\Omega$ است، که Ω تبهگنی است

و از این رو $\Omega = ۱$ و $S = k_B \ln ۱ = ۰$ می‌باشد. در دمای بالا، هر دو تراز با احتمال $\frac{۱}{۲}$ اشغال شده‌اند، بنابراین U به ۰ (که بین دو مقدار $-\Delta/۲$ و $\Delta/۲$ می‌باشد) میل می‌کند، و آنتروپی همان‌طور که انتظار می رود، به $k_B \ln ۲$ میل می‌کند. آنتروپی با افزایش دما افزایش می‌یابد، چون انعکاسی از آزادی سامانه برای بودن در حالت‌های مختلف است، و در دمای بالا سامانه آزادی بیشتری دارد (به این دلیل که می‌تواند در هر دو حالت وجود داشته باشد). در مقابل، سردسازی نوعی «نظم» است که در آن سامانه فقط می‌تواند در یک حالت (پایین‌تر) وجود داشته باشد، و این منجر به یک کاهش در آنتروپی می‌شود.

ظرفیت گرمایی در هر دو حالت (i) در دمای پایین ($k_B T \ll \Delta$) و (ii) در دمای بسیار بالا ($k_B T \gg \Delta$) بسیار کوچک است، زیرا تغییر دما تأثیری در انرژی داخلی ندارد، هنگامی‌که (i) دما به‌حدی پایین است که فقط تراز پایین اشغال می‌شود و یک تغییر کوچک در دما آن را تغییر نمی‌دهد، و (ii) دما به‌حدی بالا است که هر دو تراز به‌طور مساوی اشغال شده‌اند و تغییر کمی در دما، آن را تغییر نمی‌دهد. در دمای بسیار پایین، تغییر انرژی سامانه بسیار دشوار است، زیرا انرژی تحریکی کافی به‌منظور انتقال از حالت زمینه وجود ندارد؛ بنابراین سامانه "گرفتار" شد، گیر می‌کند. در دمای بسیار بالا، تغییر انرژی سامانه سخت است، زیرا هر دو حالت به‌طور مساوی اشغال شده‌اند. در بین این دو حالت، تقریباً در دمای حدود $T \approx \Delta / k_B$، ظرفیت گرمایی به یک بیشینه می‌رسد، که به‌عنوان یک **ناهنجاری شاتکی**[۱] شناخته می‌شود، که در پایین‌ترین قطعهٔ شکل ۲۰-۴(a) نشان داده شده است.

این امر ناشی از این است که در این دما، امکان تحریک گرمایی انتقال بین دو حالت سامانه وجود دارد. با این حال توجه شود که ناهنجاری شاتکی یک قلهٔ تیز یا به‌شکل هلال تیز و یا خط بلند نیست، که ممکن است وابسته به یک انتقال فاز باشد (بخش ۲۸-۷ را ببینید)، بلکه یک بیشینهٔ یکنواخت و نسبتاً پهن است.

(b) نوسانگر هماهنگ ساده:

تابع پارش برای نوسان‌گر هماهنگ ساده (از رابطهٔ ۲۰-۳) عبارت است از:

$$Z = \frac{e^{-\frac{۱}{۲}\beta\hbar\omega}}{۱ - e^{-\beta\hbar\omega}} \qquad (۲۰-۲۸)$$

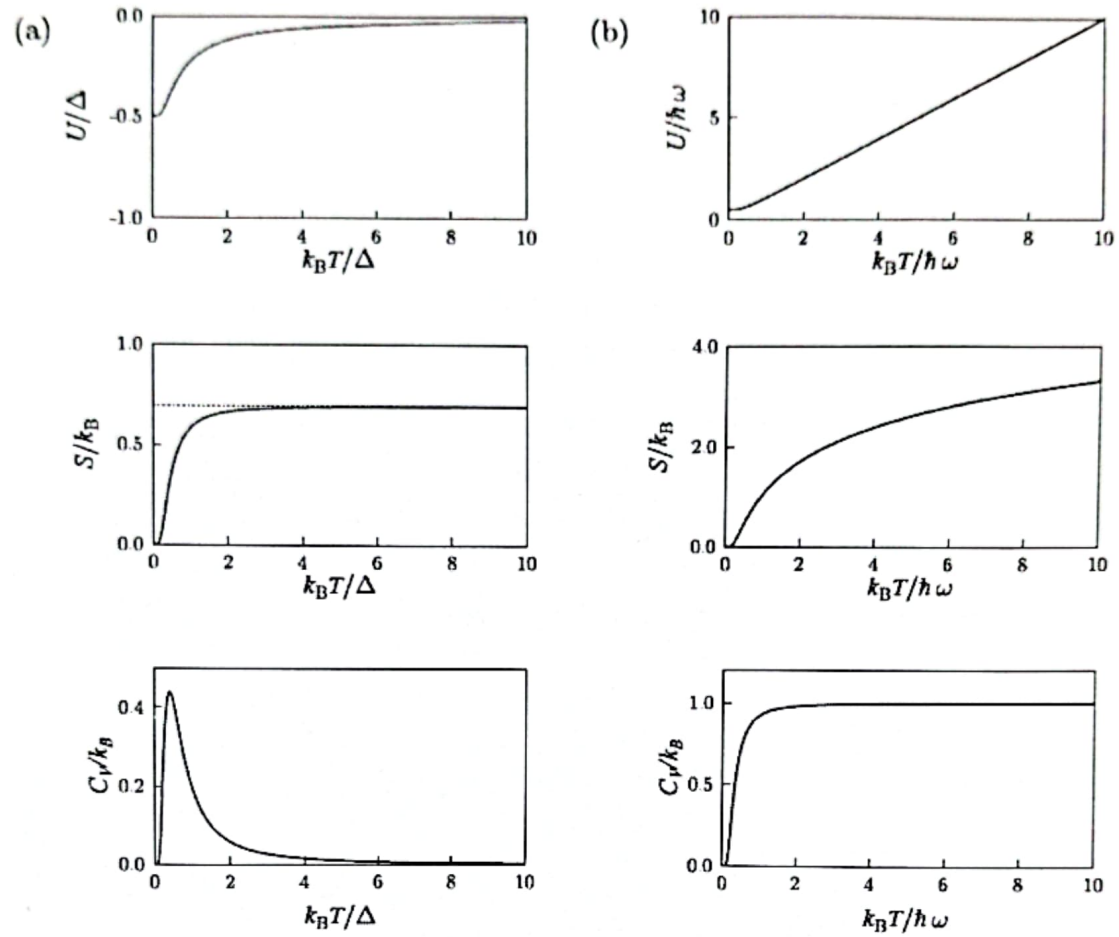
از این رو (با مراجعه به جدول ۲۰-۱) درمی‌یابیم که U توسط رابطهٔ:

$$U = -\frac{d \ln Z}{d\beta} = \hbar\omega\left(\frac{۱}{۲} + \frac{۱}{e^{\beta\hbar\omega} - ۱}\right) \qquad (۲۰-۲۹)$$

داده شده است؛ بنابراین Cv عبارت است از:

---

۱ . والتر شاتکی (۱۹۷۶-۱۸۸۶).



شکل ۲۰-۴: انرژی داخلی U، آنتروپی S و C_V ظرفیت گرمایی برای (a) سامانهٔ دو حالته (با ترازهای انرژی $\pm\Delta/2$) و (b) نوسان‌گر هماهنگ ساده.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = k_B(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} \qquad (۲۰-۳۰)$$

در دمای بالا $\beta\hbar\omega \ll 1$؛ در نتیجه $\omega\,(e^{\beta\hbar\omega}-1) \approx \beta\hbar\omega$ و بنابراین $C_V \to k_B$ (نتیجهٔ همپاری) به همین ترتیب، $U \to \frac{\hbar\omega}{2} + k_BT \approx k_BT$. تابع هلمهلتز (با توجه به جدول ۲۰-۱) عبارت است از:

$$F = -k_BT \ln Z = \frac{\hbar\omega}{2} + k_BT \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) \qquad (۲۰-۳۱)$$

و از این رو آنتروپی (با مراجعهٔ مجدد به جدول ۲۰-۱) عبارت است از:

$$S = \frac{U-F}{T} = k_B\left(\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} - \ln\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)\right) \qquad (۲۰-۳۲)$$

این نتایج در شکل ۲۰-۴(b) ترسیم شده است. در صفر مطلق، تنها پایین‌ترین تراز اشغال می‌شود، بنابراین انرژی داخلی $\frac{۱}{۲}\hbar\omega$ می‌باشد و آنتروپی برابر با $k_B \ln ۱ = ۰$ است. ظرفیت گرمایی همچنین برابر با صفر است. با افزایش دما، ترازهای انرژی بیشتر و بیشتری در نردبان ترازهای انرژی می‌توانند اشغال شوند و U بدون محدودیت افزایش می‌یابد. آنتروپی نیز افزایش می‌یابد (و یک وابستگی را دنبال می‌کند که تقریباً به‌صورت $k_B \ln(k_BT/\hbar\omega)$ است و $k_BT/\hbar\omega$ تقریباً برابر با تعداد ترازهای اشغال شده است). هر دو تابع، افزایش را ادامه می‌دهند، زیرا نردبان ترازهای انرژی بدون محدودیت افزایش می‌یابد. ظرفیت گرمایی افزایش می‌یابد تا در $C_V = k_B$ به یک مقدار ثابتی می‌رسد که همان نتیجهٔ همپاری است (رابطهٔ ۱۹-۳ را ببینید).

نتایج دو مثال دیگر در شکل ۲۰-۵ ترسیم شده است و بدون استخراج نشان داده شده‌اند. مثال اول سامانهٔ N-ترازی است و در شکل ۲۰-۵(a) نشان داده شده است. در دمای پایین، رفتار توابع ترمودینامیکی شبیه به رفتار یک نوسان‌گر هماهنگ ساده است، اما در دماهایی بالاتر، U و S شروع به اشباع‌شدن می‌کنند و C_V کاهش می‌یابد، زیرا سامانه دارای تعداد محدودی تراز انرژی است.

ترسیم دوم در شکل ۲۰-۵(b) مربوط به مولکول دواتمی در حال چرخش است. این شبیه به نوسان‌گر هماهنگ ساده در دماهای بالاتر است (ظرفیت گرمایی در $C_V = k_B$ اشباع می‌شود)، اما در دمای پایین رفتار متفاوتی دارد که به علت تفاوت جزئی در ساختار ترازهای انرژی است. در دمای بالا، ظرفیت گرمایی با نتیجهٔ همپاری داده می‌شود (رابطهٔ ۱۹-۱۳ را ببینید). این نتیجه می‌تواند مستقیماً با استفاده از تابع پارش تأیید شود که در دمای بالا، با انتگرال زیر می‌تواند بیان شود:

$$Z = \sum_{J=۰}^{\infty}(۲J+۱)e^{-\beta\Delta J(J+۱)} \approx \int_{۰}^{\infty}(۲J+۱)e^{-\beta\Delta J(J+۱)}dJ \qquad (۳۳\text{-}۲۰)$$

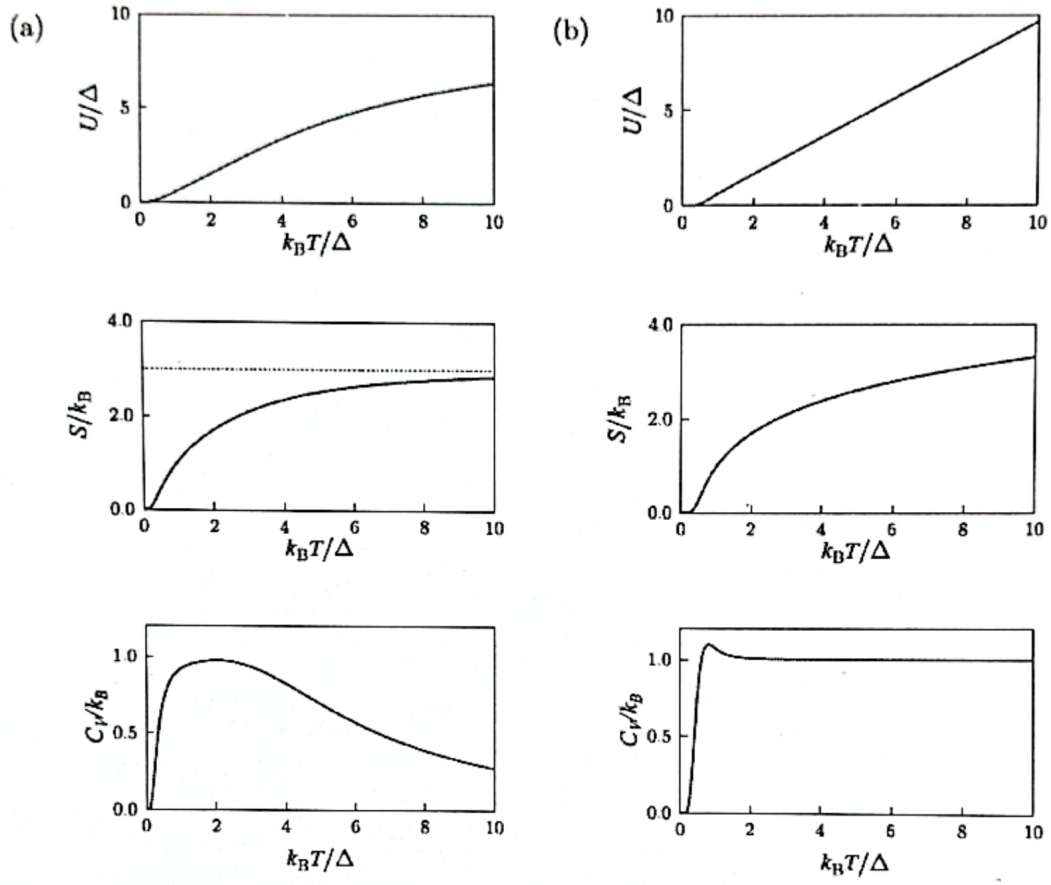
که $\Delta = \hbar^۲/۲I$. با استفاده از:

$$\frac{d}{dJ}e^{-\beta\Delta J(J+۱)} = -(۲J+۱)\beta\Delta e^{-\beta\Delta J(J+۱)} \qquad (۳۴\text{-}۲۰)$$

خواهیم داشت:

$$Z = -\left[\frac{۱}{\beta\Delta}e^{-\beta\Delta J(J+۱)}\right]_{۰}^{\infty} = \frac{۱}{\beta\Delta} \qquad (۳۵\text{-}۲۰)$$

این بدان معنی است که $U = -d\ln Z/d\beta = ۱/\beta = k_BT$. و از این رو $C_V = (dU/dT)_V = k_B$.



شکل ۲۰-۵: انرژی داخلی U، آنتروپی S و ظرفیت گرمایی C_V برای (a) سامانهٔ N ترازی (شبیه‌سازی برای $N = ۲۰$ نشان داده شده است) و (b) مولکول دواتمی در حال چرخش (در این مورد $\Delta = \hbar^2/2I$ که I گشتاور لختی است.

۲۰-۳ ایدهٔ بزرگ

مثال‌های بالا "ایدهٔ بزرگ" مکانیک آماری را نشان می‌دهد: شما سامانه‌ای را با ترازهای انرژی آن E_α توصیف می‌کنید و خواص آن را با دنبال کردن یک نسخه دو مرحله‌ای ارائه شده، *ارزیابی* می‌کنید:

(۱) بنویسید $Z = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}$.

(۲) توابع مختلف حالت را با استفاده از عبارات موجود در جدول ۲۰-۱ ارزیابی کنید.

و این واقعاً همهٔ چیزی است که در آن است![1]

شما می توانید نتایج را با مقایسهٔ انرژی k_BT با فاصلهٔ بین ترازهای انرژی درک نمایید.

---

۱ . خوب، تقریباً. معادلهٔ شرودینگر فقط برای چند سامانه قابل حل است و اگر ترازهای انرژی سامانه را ندانید، نمی‌توانید Z را بنویسید. خوشبختانه، تعدادی سامانه وجود دارد که می‌توانید برای آن‌ها معادلهٔ شرودینگر را حل کنید، که بعضی از آن‌ها را در این فصل بررسی می‌کنیم، و آن‌ها بسیاری از سامانه‌های مهم فیزیکی را توصیف می‌کنند، و کافی است تا ما راهمان را در این کتاب ادامه دهیم!

- اگر k_BT بسیار کمتر از فاصلهٔ بین پایین‌ترین تراز انرژی و اولین تراز تحریک شده باشد، در آن صورت سامانه در پایین‌ترین تراز می‌نشیند.
- اگر مجموعهٔ محدودی از ترازها وجود داشته باشد و k_BT بسیار بزرگتر از فاصلهٔ انرژی بین پایین‌ترین و بالاترین تراز باشد، در آن صورت هر یک از ترازهای انرژی با احتمال برابر اشغال خواهند شد.
- اگر نردبان نامحدودی از ترازها وجود داشته باشد و k_BT بسیار بزرگتر از فاصلهٔ انرژی بین ترازهای مجاور باشد، در آن صورت میانگین انرژی به‌صورت خطی با T افزایش می‌یابد و یک نتیجه مطابق با قضیهٔ همپاری به‌دست می‌آید.

۲۰-۴ ترکیب توابع پارش

موردی را در نظر بگیرید که انرژی E یک سامانهٔ خاص به مشارکت‌های مختلف مستقل بستگی دارد. مثلاً، فرض کنید که انرژی جمع دو مشارکت a و b است، به‌طوری که ترازهای انرژی توسط $E_{i,j}$ داده می‌شود، که:

$$E_{i,j} = E_i^{(a)} + E_j^{(b)} \qquad (۲۰\text{-}۳۶)$$

و $E_i^{(a)}$ تراز iام ناشی از سهم a و $E_j^{(b)}$ تراز jام ناشی از سهم b است؛ بنابراین تابع پارش Z عبارت است از:

$$Z = \sum_i \sum_j e^{-\beta(E_i^{(a)}+E_j^{(b)})} = \sum_i e^{-\beta E_i^{(a)}} \sum_j e^{-\beta E_j^{(b)}} = Z_a Z_b \qquad (۲۰\text{-}۳۷)$$

به‌طوری که توابع پارش سهم‌های مستقل در هم ضرب می‌شوند؛ بنابراین می‌توان نوشت $\ln Z = \ln Z_a + \ln Z_b$، و تأثیر آن بر توابع حالت وابسته به $\ln Z$ آن است که مشارکت‌های مستقل باهم جمع می‌شوند.

مثال ۲۰-۴

(i) تابع پارش Z برای N نوسان‌گر هماهنگ سادهٔ مستقل با رابطهٔ:

$$Z = Z_{SHO}^N \qquad (۲۰\text{-}۳۸)$$

داده می‌شود که $Z_{SHO}^N = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}/(1-e^{-\beta\hbar\omega})$ از رابطهٔ ۲۰-۳، تابع پارش یک نوسان‌گر هماهنگ ساده منفرد است.

(ii) یک مولکول دواتمی با دو درجهٔ آزادی ارتعاشی و چرخشی یک تابع پارش Z دارد که با رابطهٔ

$$Z = Z_{vib} Z_{rot} \qquad (۲۰\text{-}۳۹)$$

داده می‌شود که Z_{vib} تابع پارش ارتعاشی $Z_{vib} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}/(1-e^{-\beta\hbar\omega})$ از رابطهٔ ۲۰-۳ و Z_{rot} تابع پارش چرخشی، یعنی معادلهٔ ۲۰-۶:

$$Z_{rot} = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta\hbar^2 J(J+1)/2I} \qquad (۲۰\text{-}۴۰)$$

می‌باشد. برای گازی از مولکول‌های دواتمی، همچنین به یک عامل در تابع پارش متناظر با حرکت انتقالی نیاز داریم. ما این را در فصل بعد به‌دست خواهیم آورد.

خلاصهٔ فصل

- تابع پارش $Z = \sum_a e^{-\beta E_a}$ حاوی اطلاعات مورد نیاز برای یافتن بسیاری از خواص ترمودینامیکی است..
- معادلات $U = -d \ln Z / d\beta$ ، $F = -k_B T \ln Z$ ، $S = (U - F)/T$ ، $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ ، $H = U + pV$ و $G = H - TS$ می‌توانند برای تولید خواص ترمودینامیکی مربوطه از Z مورد استفاده قرار گیرند.

تمرین‌ها

(۲۰-۱) نشان دهید که در دمای بالا، که $k_B T \gg \hbar\omega$، تابع پارش نوسان‌گر هماهنگ ساده تقریباً به‌صورت $Z \approx (\beta\hbar\omega)^{-1}$ می‌باشد. از این رو U، C، F و S را در دمای بالا پیدا کنید. مسأله را برای حد دمای بالای ترازهای انرژی چرخشی مولکول دواتمی که برای آن $Z \approx (\beta\hbar^2/2I)^{-1}$ ، تکرار کنید (معادلهٔ ۲۰-۳۵ را ببینید).

(۲۰-۲) نشان دهید که:

$$\ln P_j = \beta(F - E_j) \qquad (۲۰\text{-}۴۱)$$

(۲۰-۳) نشان دهید که معادلهٔ ۲۰-۲۹ را می‌توان به‌صورت:

$$U = \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \qquad (۲۰\text{-}۴۲)$$

بازنویسی کرد و همچنین معادلهٔ ۲۰-۳۳ را به‌صورت زیر بازنویسی کرد:

$$S = k_B \left[\frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} - \ln\left(2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \right] \qquad (۲۰\text{-}۴۳)$$

(۲۰-۴) نشان دهید انرژی نقطهٔ صفر یک نوسان‌گر هماهنگ ساده سهمی در آنتروپی یا ظرفیت گرمایی آن ندارد، اما در انرژی و تابع هلمهلتز مشارکت دارد.

(۲۰-۵) یک پارامغناطیس با اسپین $\frac{۱}{۲}$ در یک میدان مغناطیسی B را می‌توان به‌عنوان مجموعه‌ای از سامانه‌های دو ترازهٔ مستقل با انرژی $-\mu_B B$ و $\mu_B B$ (که $\mu_B \equiv eh/۴\pi m$ مگنتون بور است) الگوسازی کرد.

(a) نشان دهید که برای یک یون مغناطیسی، تابع پارش عبارت است از:

$$Z = ۲\cosh(\beta\mu_B B) \qquad (۲۰\text{-}۴۴)$$

(b) برای N یون مغناطیسی مستقل، تابع پارش Z_N عبارت است از $Z_N = Z^N$. نشان دهید که تابع هلمهلتز توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$F = -Nk_B T \ln\left[۲\cosh(\beta\mu_B B)\right] \qquad (۲۰\text{-}۴۵)$$

(c) معادلهٔ ۱۷-۳۲ ایجاب می‌کند که گشتاور مغناطیسی m با رابطهٔ $m = -(\partial F/\partial B)_T$ داده شود. از این رو نشان دهید که:

$$m = N\mu_B \tanh(\beta\mu_B B) \qquad (۲۰\text{-}۴۶)$$

m را به‌عنوان تابعی از B رسم کنید.

(d) باز هم نشان دهید که برای میدان‌های کوچک، $\mu_B B \ll k_B T$:

$$m \approx N\mu_B^۲ B/k_B T \qquad (۲۰\text{-}۴۷)$$

(e) پذیرفتاری مغناطیسی برای میدان‌های کوچک B به‌صورت $\chi \approx \mu_۰ M/B$ تعریف می‌شود (بلوندل ۲۰۰۱ را ببینید)؛ از این رو نشان دهید $\chi \propto ۱/T$، که همان قانون کوری است.

(۲۰-۶) یک سامانهٔ مغناطیسی معین حاوی n مولکول مستقل در واحد حجم است که هر یک از آن‌ها دارای ۴ تراز انرژی است که با ۰، $\Delta - g\mu_B B$، Δ، $\Delta + g\mu_B B$ داده می‌شوند (g یک ثابت است). تابع پارش را بنویسید، تابع هلمهلتز را محاسبه کرده و مغناطش M را نیز محاسبه نمایید. بنابراین نشان دهید که پذیرفتاری مغناطیسی χ توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\mu = \lim_{B\to ۰} \frac{\mu_۰ M}{B} = \frac{۲ng\mu_B^۲}{k_B T(۳ + e^{\Delta/k_B T})} \qquad (۲۰\text{-}۴۸)$$

(۲۰-۷) انرژی E یک سامانه که از سه نوسان‌گر هماهنگ ساده تشکیل شده با رابطهٔ:

$$E = (n_x + \tfrac{۱}{۲})\hbar\omega + (n_y + \tfrac{۱}{۲})\hbar\omega + (n_z + \tfrac{۱}{۲})\hbar\omega \qquad (۲۰\text{-}۴۹)$$

داده شده است. نشان دهید که تابع پارش با رابطهٔ:

$$Z = Z_{SHO}^۳ \qquad (۲۰\text{-}۵۰)$$

داده می‌شود که Z_{SHO} تابع پارش نوسانگر هماهنگ سادهٔ رابطهٔ ۲۰-۳ می‌باشد. از این رو نشان دهید که تابع هلمهلتز با رابطهٔ:

$$F = \frac{۳}{۲}\hbar\omega + ۳k_B T \ln(۱ - e^{-\beta\hbar\omega}) \qquad (۲۰\text{-}۵۱)$$

داده می‌شود و این‌که ظرفیت گرمایی در دمای بالا به سمت $۳k_B$ میل می‌کند.

(۲۰-۸) ترازهای انرژی داخلی یک اتم هیدروژن منزوی با رابطهٔ $E=-R/n^2$ داده می‌شود که $R=$ ۱۳٫۶ eV می‌باشد. تبهگنی هر تراز برابر با $2n^2$ می‌باشد.

(a) ترازهای انرژی را رسم کنید.

(b) نشان دهید

$$Z=\sum_{n=1}^{\infty}2n^2\exp\left(\frac{R}{n^2k_BT}\right) \qquad (۲۰-۵۲)$$

توجه شود وقتی که $T\neq 0$ است، این عبارت Z واگرا می‌شود. این موضوع به‌علت تبهگنی زیاد حالات خیلی تحریک شدهٔ اتم هیدروژن است. اگر اتم‌های هیدروژن در جعبه‌ای با اندازهٔ محدود حبس می‌شدند، حالات تحریک شدهٔ منزوی می‌شدند و Z واگرا نمی‌شد.

با تقریب Z به‌صورت:

$$Z\approx\sum_{n=1}^{2}2n^2\exp\left(\frac{R}{n^2k_BT}\right) \qquad (۲۰-۵۳)$$

یعنی با صرف‌نظر از تمام حالات بجز $n=1$ و $n=2$، انرژی میانگین اتم هیدروژن در ۳۰۰ K را تخمین بزنید.

فصل ۲۱
مکانیک آماری یک گاز ایده‌آل

۲۱–۱ چگالی حالات

۲۱–۲ تراکم کوانتومی

۲۱–۳ تمیزپذیری

۲۱–۴ توابع حالت گاز ایده‌آل

۲۱–۵ تناقض گیبس

۲۱–۶ ظرفیت گرمایی یک گاز دواتمی

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

تابع پارش، جمع بر روی کل حالت‌های سامانهٔ عوامل بولتزمن مربوطه می‌باشد. همان‌گونه که در فصل ۲۰ دیدیم، ساختن تابع پارش اولین قدم برای استخراج کلیه خواص ترمودینامیکی یک سامانه است. یک مثال بسیار مهم این شیوه، گاز ایده‌آل است. برای تعیین تابع پارش یک گاز ایده‌آل، باید بدانیم که ترازهای انرژی مربوطه چه هستند تا بتوانیم حالت‌های سامانه را برچسب بزنیم. اولین قدم ما، که در بخش بعدی مطرح می‌شود، این است که مشخص کنیم چند حالت در یک فاصلهٔ انرژی معین یا اندازه‌حرکت معین قرار دارند و این ما را به تعریف *چگالی حالت‌ها* در زیر راهنمایی می‌کند.

۲۱-۱ چگالی حالت‌ها

یک جعبهٔ مکعبی با ابعاد $L \times L \times L$ و حجم $V = L^3$ را در نظر بگیرید. جعبه پر از مولکول‌های گاز است و می‌خواهیم حالت‌های اندازه‌حرکت این مولکول‌های گاز را بررسی کنیم. مناسب است تا هر مولکول (که فرض می‌کنیم همه دارای جرم m هستند) را با اندازه‌حرکت آن p تقسیم بر $\hbar$، یعنی با **بردار موج** آن $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{p}/\hbar$ برچسب بزنیم. فرض می‌کنیم که مولکول‌ها، مانند ذرات آزاد درون جعبه رفتار می‌کنند، ولی به‌طور کامل درون دیواره‌های جعبه محصور هستند. تابع موج آن‌ها به این ترتیب

جواب معادلهٔ شرودینگر برای مسأله ذره در جعبهٔ سه بعدی[۱] است. از این رو می‌توانیم تابع موج یک مولکول با بردار موج k را به‌صورت زیر بنویسیم:

$$\psi(x,y,z)=\frac{1}{V^{1/2}}\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z) \qquad (۱-۲۱)$$

ضریب $1/V^{1/2}$ صرفاً جهت اطمینان از بهنجاربودن تابع موج بر روی حجم جعبه است، به‌طوری که $\int|\psi(x,y,z)|^2 dV=1$. از آن‌جا که مولکول‌ها درون جعبه محبوس هستند، می‌خواهیم تا این تابع موج بر روی مرزهای جعبه (شش صفحهٔ $x=0$، $x=L$، $y=0$، $y=L$، $z=0$ و $z=L$) صفر شود و چنین چیزی رخ خواهد داد اگر:

$$k_x=\frac{n_x\pi}{L},\quad k_y=\frac{n_y\pi}{L},\quad k_z=\frac{n_z\pi}{L} \qquad (۲-۲۱)$$

که n_x، n_y و n_z اعداد صحیحی هستند؛ بنابراین می‌توانیم هر حالت را با استفاده از این سه عدد صحیح، برچسب بزنیم.

یک حالت مجاز در **فضای-k** سه بعدی می‌تواند توسط یک نقطه نشان داده شود، و این نقاط به‌طور یکنواخت توزیع می‌شوند [در هر جهت، نقاط با فاصله π/L از هم جدا می‌شوند، به شکل ۲۱-۱(a) مراجعه کنید]. یک تک نقطه در فضای-k حجم:

$$\frac{\pi}{L}\times\frac{\pi}{L}\times\frac{\pi}{L}=\left(\frac{\pi}{L}\right)^3 \qquad (۳-۲۱)$$

را اشغال می‌کند. اجازه دهید اکنون به بزرگی بردار موج که با $k=|\vec{k}|$ داده می‌شود، توجه کنیم. حالت‌های مجاز با یک بردار موج که بزرگی آن بین k و $k+\mathrm{d}k$ قرار دارد بر روی یک‌هشتم پوستهٔ کروی به‌شعاع k و ضخامت $\mathrm{d}k$ واقع می‌شوند (شکل ۲۱-۱(b) را ببینید). این تنها یک‌هشتم است زیرا در این روش فقط بردارهای موج مثبت مجاز هستند. بنابراین حجم این پوسته برابر است با:

$$\frac{1}{8}\times 4\pi k^2 dk \qquad (۴-۲۱)$$

تعداد حالت‌های مجاز با یک بردار موج که بزرگی آن بین k و $k+\mathrm{d}k$ قرار دارد با تابع $g(k)\,\mathrm{d}k$ توصیف می‌شود، که $g(k)$ **چگالی حالت‌ها** می‌باشد. این تعداد با رابطهٔ:

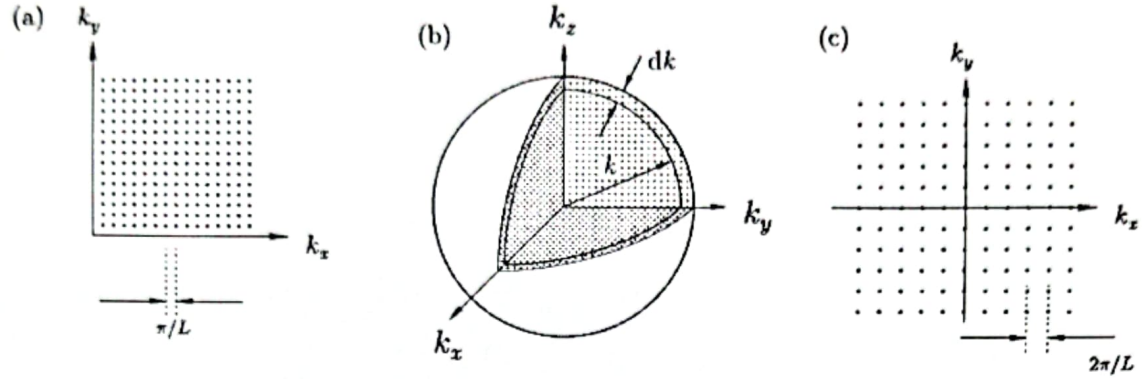
$$g(k)\,dk=\frac{\text{حجم یک‌هشتم یک پوسته کروی در فضای k}}{\text{حجم اشغال شده توسط یک حالت مجاز در فضای k}} \qquad (۵-۲۱)$$

داده می‌شود. این ایجاب می‌کند که:

$$g(k)\,dk=\frac{\frac{1}{8}\times 4\pi k^2 dk}{(\pi/L)^3}=\frac{Vk^2 dk}{2\pi^2} \qquad (۶-۲۱)$$

---

۱. ما در این‌جا فرض می‌کنیم آشنایی با مکانیک کوانتومی پایه وجود دارد.



شکل ۲۱-۱: (a) حالت‌های فضای k به‌اندازهٔ π/L از هم جدا می‌شوند. هر حالت حجم $(\pi/L)^3$ را اشغال می‌کند. (b) چگالی حالت‌ها را می‌توان با در نظر گرفتن حجم در فضای-k بین حالات با بردار موج k و حالت‌هایی با بردار موج $k+\mathrm{d}k$، یعنی $4\pi k^2 dk$ محاسبه کرد. یک‌هشتم کره نشان داده شده است. (c) در مثال ۲۲-۱، روش جایگزین ما اجازه می‌دهد که حالت‌ها در فضای k مقادیر مثبت و یا منفی را اختیار کنند و این حالت‌ها به‌اندازهٔ $2\pi/L$ از هم جدا می‌شوند. هر حالت اکنون حجم $(2\pi/L)^3$ را اشغال می‌کند.

مثال ۲۱-۱

یک روش جایگزین برای محاسبهٔ رابطهٔ ۲۱-۶ قرار دادن مرکز جعبهٔ گاز در مبدأ است، به‌طوری که توسط صفحات $x=\pm L/2$، $y=\pm L/2$ و $z=\pm L/2$ محدود شده و شرایط مرزی دوره‌ای اعمال شود.

در این حالت، تابع موج توسط رابطهٔ:

$$\psi(x,y,z)=\frac{1}{V^{1/2}}e^{ik\cdot r}=\frac{1}{V^{1/2}}e^{ik_x x}e^{ik_y y}e^{ik_z z} \qquad (۷-۲۱)$$

داده می‌شود. هم اکنون می‌توان شرایط مرزی دوره‌ای را اعمال کرد:

$$\psi(\frac{L}{2},y,z)=\psi(-\frac{L}{2},y,z) \qquad (۸-۲۱)$$

و این ایجاب می‌کند که:

$$e^{ik_x L/2}=e^{-ik_x L/2} \qquad (۹-۲۱)$$

بنابراین:

$$k_x=\frac{2\pi n_x}{L} \qquad (۱۰-۲۱)$$

که n_x یک عدد صحیح است. به‌همین ترتیب خواهیم داشت:

$$k_y=\frac{2\pi n_y}{L},\quad k_z=\frac{2\pi n_z}{L} \qquad (۱۱-۲۱)$$

اکنون نقاط فضای-k در مقایسه با روش قبلی ما دو برابر فاصله دارند (شکل ۲۱-۱(c) را ببینید)، اما n_x، n_y و n_z اکنون می‌توانند مثبت یا منفی باشند، به این معنی که یک کره کامل از مقادیر در فضای-k. در این روش استفاده می‌شود. چگالی حالت‌ها اکنون برابر است با:

$$g(k)\,dk = \frac{\text{حجم یک لایه کروی کامل در فضای k}}{\text{حجم اشغال شده توسط یک حالت مجاز در فضای k}} \qquad (۱۲-۲۱)$$

این بدان معنی است که:

$$g(k)\,dk = \frac{۴\pi k^۲ dk}{(۲\pi L)^۳} = \frac{Vk^۲ dk}{۲\pi^۲} \qquad (۱۳-۲۱)$$

با محاسبهٔ چگالی حالت‌ها در رابطهٔ ۲۱-۶ (و عیناً در رابطهٔ ۲۱-۱۳)، اکنون ما در موقعیتی هستیم که می‌توانیم تابع پارش یک گاز ایده‌آل را محاسبه کنیم.

۲۱-۲ تراکم کوانتومی

تابع پارش تک-ذره‌ای[۱] برای گاز ایده‌آل با تعمیم رابطهٔ ۲۰-۱ داده می‌شود که در آن به‌جای جمع، انتگرال را جایگزین می‌کنیم. بنابراین خواهیم داشت:

$$Z_۱ = \int_۰^\infty e^{-\beta E(k)} g(k)\,dk \qquad (۱۴-۲۱)$$

که در آن انرژی یک مولکول تکی با بردار موج k با رابطهٔ:

$$E(k) = \frac{\hbar^۲ k^۲}{۲m} \qquad (۱۵-۲۱)$$

داده می‌شود؛ بنابراین:

$$Z_۱ = \int_۰^\infty e^{-\beta\hbar^۲k^۲/۲m} \frac{Vk^۲ dk}{۲\pi^۲} = \frac{V}{\hbar^۳}\left(\frac{mk_BT}{۲\pi}\right)^{۳/۲} \qquad (۱۶-۲۱)$$

که می‌تواند به شکل جذاب و سادهٔ زیر نوشته شود:

$$Z_۱ = Vn_Q \quad \text{که} \quad n_Q = \frac{۱}{\hbar^۳}\left(\frac{mk_BT}{۲\pi}\right)^{۳/۲} \qquad (۱۷-۲۱)$$

---

۱ . تمایزی بین تابع پارش مربوط به "حالت‌های تک-ذره" (یعنی زمانی که ما توجه خود را فقط به یک ذرهٔ واحد در سامانه معطوف می‌کنیم، با این فرض که آزاد است تا در هر حالت بدون نگرانی از این‌که حالت، از قبل توسط ذرهٔ دیگری اشغال شده، وجود داشته باشد) و تابع پارش مربوط به کل سامانه وجود دارد. این نکته در بخش بعدی روشن خواهد شد. با این حال، ما زیرنویس ۱ را در این این‌جا وارد خواهیم کرد تا به خود یادآوری کنیم که در مورد حالت‌های تک-ذره‌ای فکر می‌کنیم.

که n_Q به‌عنوان **تراکم کوانتومی** شناخته می‌شود. می‌توانیم **طول موج گرمایی** λ_{th} را به‌شرح زیر تعریف کنیم:

$$\lambda_{th} = (n_Q)^{-1/3} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \qquad (۱۸-۲۱)$$

همچنین می‌توانیم بنویسیم:

$$\boxed{Z_1 = \frac{V}{\lambda_{th}^3}} \qquad (۱۹-۲۱)$$

معادلهٔ ۲۱-۱۷ (و ۲۱-۱۹) این واقعیت مهم را نشان می‌دهد که تابع پارش متناسب با حجم سامانه است (و همچنین متناسب با دما به توان ۳/۲). اهمیت این امر در بخش بعدی مشاهده خواهد شد.

۲۱-۳ تمیزپذیری

در این بخش، می‌خواهیم تلاش کنیم تا بفهمیم که برای گاز N مولکولی چه اتفاقی می‌افتد، وقتی که از حالت تک ذره‌ای به حالت N ذره‌ای می‌رویم. این نکتهٔ بسیار دقیقی است و برای دیدن علت آن، مثال خیلی ساده‌تر زیر را مطالعه می‌کنیم.

مثال ۲۱-۲

ذره‌ای را در نظر بگیرید که می‌تواند در دو حالت وجود داشته باشد. ما این ذره را به‌عنوان یک سامانهٔ ترمودینامیکی الگو می‌کنیم که در آن انرژی می‌تواند ۰ یا ε باشد. دو حالت سامانه در شکل ۲۱-۲(a) نشان داده شده‌اند و تابع پارش تکی عبارت است از:

$$Z_1 = e^0 + e^{-\beta\varepsilon} = 1 + e^{-\beta\varepsilon} \qquad (۲۰-۲۱)$$

حال دوتا از چنین ذراتی را در نظر بگیرید که به‌شیوهٔ یکسانی رفتار می‌کنند و اجازه دهید فرض کنیم که آن‌ها تمیزپذیر هستند (برای مثال، ممکن است آن‌ها مکان‌های فیزیکی متفاوتی داشته باشند، یا ممکن است صفات متفاوتی، مانند رنگ داشته باشند). حالات ممکن سامانهٔ ترکیبی در شکل ۲۱-۲(b) نشان داده شده است، و ما آن‌ها را در نمودار با زدن نمادهای مختلف متمایز کرده‌ایم. در این حالت می‌توانیم تابع پارش دو ذره‌ای Z_2 را به‌عنوان جمع روی هر چهار حالت ممکن بنویسیم، و از این رو:

$$Z_2 = e^0 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} \qquad (۲۱-۲۱)$$

و در این شرایط می‌بینیم که:

$$Z_2 = (Z_1)^2 \qquad (۲۲-۲۱)$$

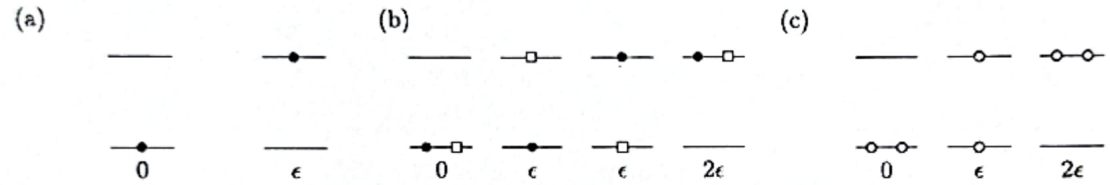
به‌روشی بسیار مشابه، می‌توانستیم تابع پارش N ذره‌ای را برای N ذرهٔ تمیزپذیر به‌دست آوریم و نشان دهیم که با رابطهٔ:

$$Z_N = (Z_1)^N \qquad (۲۱-۲۳)$$

داده می‌شود. به هر حال، اگر ذرات *تمیزناپذیر* باشند چه اتفاقی می‌افتد؟ به ترکیب دو سامانه برمی‌گردیم، همان‌گونه که در شکل ۲۱-۲(c) نشان داده شده، اکنون فقط سه حالت ممکن از سامانهٔ ترکیبی وجود دارد. تابع پارش اکنون عبارت است از:

$$Z_2 = e^0 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} \neq (Z_1)^2 \qquad (۲۱-۲۴)$$

آن‌چه اتفاق افتاده این است که $(Z_1)^2$ برای آن حالت‌هایی که ذرات در ترازهای انرژی یکسانی قرار دارند، به‌درستی شمارش شده، اما برای آن حالت‌هایی که ذرات در آن‌ها در ترازهای انرژی مختلفی قرار دارند، بیش از اندازه (با یک عامل ۲) شمارش شده است. به‌طور مشابه، برای N ذره تمیزناپذیر تابع پارش $Z_N \neq (Z_1)^N$ می‌باشد، چون $(Z_1)^N$ حالت‌هایی را که در آن‌ها تمام N ذره در حالت‌های مختلفی قرار دارند با یک ضریب $N!$ بیشتر شمارش می‌کند.



شکل ۲۱-۲: (a) ذره‌ای توسط یک سامانهٔ دو حالته با انرژی ۰ یا ε توصیف می‌شود. (b) حالت‌های ممکن برای چنین دو ذره‌ای اگر تمیزپذیر باشند. (c) حالت‌های ممکن برای چنین دو ذره‌ای اگر تمیزناپذیر باشند.

اجازه دهید تا نتایج این مثال را خلاصه کنیم. اگر N ذره تمیزپذیر باشند، می‌توانیم تابع پارش N ذره‌ای Z_N را به‌صورت زیر بنویسیم:

$$Z_N = (Z_1)^N \qquad (۲۱-۲۵)$$

اگر آن‌ها تمیزناپذیر باشند، در آن‌صورت موضوع بسیار پیچیده‌تر است[1]. با این حال، می‌توانیم یک تقریب نسبتاً زیرکانه به‌شرح زیر بزنیم. اگر بتوانیم از پیکربندی‌هایی که در آن دو یا چند ذره تراز انرژی یکسانی را اشغال می‌کنند، چشم‌پوشی کنیم، می‌توانیم دقیقاً همان پاسخ مورد تمیزپذیر را در نظر بگیریم؛ بنابراین هنگامی‌که از تمیزناپذیری چشم‌پوشی می‌کنیم، فقط باید نگران یک ضریب بیش‌شمارش باشیم. اگر N ذره داشته باشیم که در حالت‌های مختلف باشند، آن ضریب بیش‌شمارش $N!$ است (تعداد آرایش‌های مختلف N ذره تمیزپذیر در N جای متمایز). از این رو می‌توانیم تابع پارش N-ذره‌ای Z_N را برای ذرات تمیزناپذیر به‌صورت زیر بنویسیم:

---

۱ . توجه داشته باشید که ذرات یکسان (و از این رو تشخیص‌ناپذیر) در صورتی که **موضعی** باشند، می‌توانند از یکدیگر متمایز شوند. ذرات را می‌توان با مکان فیزیکی آن‌ها تشخیص داد. الکترون‌های موجود در یک گاز تمیزناپذیرند، اگر هیچ وسیله‌ای برای برچسب زدن وجود نداشته باشد، اما الکترون‌هایی که در یک مدار مغناطیسی خاص قرار دارند، یکی به ازای هر اتم جامد مغناطیسی، تمیزپذیر هستند.

$$Z_N = \frac{(Z_1)^N}{N!} \qquad (۲۱-۲۶)$$

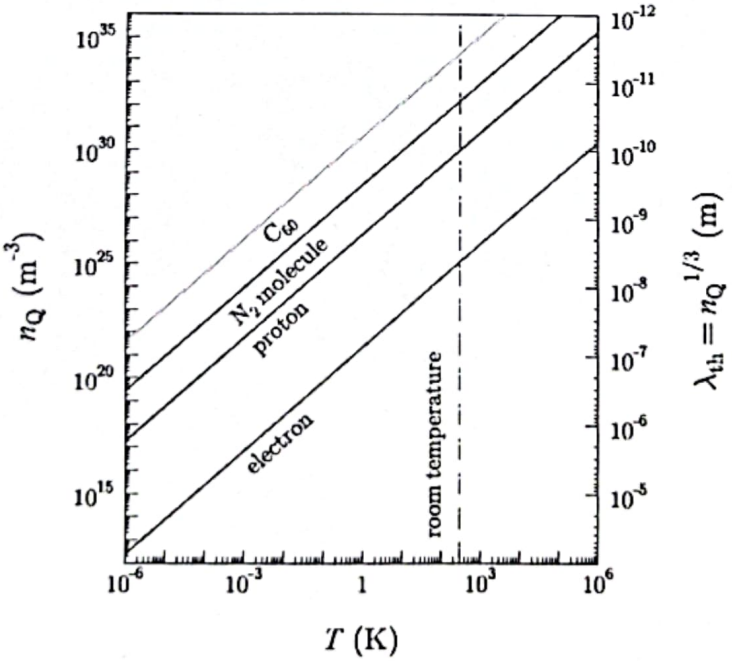
این نتیجه فرض کرده است که چشم‌پوشی از حالت‌هایی که در آن‌ها دو ذره یا بیشتر تراز انرژی یکسانی را اشغال می‌کنند، امکان‌پذیر است. چه زمانی این تقریب ممکن است؟ اگر سامانه در شرایطی باشد که تعداد حالت‌های در دسترس بسیار بیشتر از تعداد ذرات باشد، فقط یک ذره هر حالت معین را اشغال خواهد کرد؛ بنابراین برای گاز ایده‌آل، لازم است تا تعداد ترازهای انرژی که از نظر گرمایی قابل دسترس هستند، بسیار بیشتر از تعداد مولکول‌های موجود در گاز باشد. این اتفاق زمانی رخ می‌دهد که n، چگالی تعداد مولکول‌ها، بسیار کمتر از تراکم کوانتومی n_Q باشد؛ بر این اساس شرط اعتبار رابطهٔ ۲۱-۲۶ برای یک گاز ایده‌آل عبارت است از:

$$n \ll n_Q \qquad (۲۱-۲۷)$$

اگر این شرط صادق باشد، تابع پارش N-ذره‌ای برای گاز ایده‌آل را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_{th}^3}\right)^N \qquad (۲۱-۲۸)$$

تراکم کوانتومی n_Q در شکل ۲۱-۳ برای الکترون‌ها، پروتون‌ها، مولکول‌های N_2 و مولکول‌های C_{60} (معروف به باکی‌توپ‌ها) ترسیم شده است. در دمای اتاق، تراکم کوانتومی مولکول‌های N_2 بسیار بیشتر از چگالی تعداد واقعی مولکول‌های موجود در هوا ($\approx 10^{25}\ \mathrm{cm^{-3}}$) است؛ بنابراین تقریب در رابطهٔ ۲۱-۲۶ تقریب خوبی است. الکترون‌های موجود در یک فلز دارای تراکم $\approx 10^{29}\ \mathrm{cm^{-3}}$ هستند که از تراکم کوانتومی الکترون‌ها در دمای اتاق بزرگتر است، بنابراین تقریب در رابطهٔ ۲۱-۲۶ برای الکترون‌ها کار نخواهد کرد و خصوصیات کوانتومی آن‌ها باید با جزئیات بیشتری در نظر گرفته شود.



شکل ۲۱-۳: تراکم کوانتومی n_Q و طول‌موج گرمایی λ_{th} برای الکترون‌ها، پروتون‌ها، مولکول‌های N_2 و باکی‌توپ‌ها.

۲۱-۴ توابع حالت گاز ایده‌آل

پس از به دست آوردن تابع پارش یک گاز ایده‌آل، اکنون در موقعیتی هستیم که از ساختار مکانیک آماری، که در فصل ۲۰ توصیف شد، برای به‌دست آوردن تمام خصوصیات ترمودینامیکی مربوطه استفاده کنیم. این کار را در مثال زیر انجام می‌دهیم.

مثال ۲۱-۳

تابع پارش برای N مولکول در یک گاز در رابطهٔ ۲۱-۲۸ به‌صورت:

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_{th}^3}\right)^N \propto (VT^{3/2})^N \qquad (۲۱-۲۹)$$

داده شده است. چون $\lambda_{th} \propto T^{-1/2}$ می‌باشد، از این رو می‌توانیم بنویسیم:

$$\ln Z_N = N\ln V + \frac{3N}{2}\ln T + \text{ثابت} \qquad (۲۱-۳۰)$$

انرژی داخلی U با رابطهٔ:

$$U = -\frac{d\ln Z_N}{d\beta} = \frac{3}{2}Nk_BT \qquad (۲۱-۳۱)$$

داده می‌شود به‌طوری که ظرفیت گرمایی برابر با $C_V = \frac{3}{2}Nk_BT$ است که در توافق با نتایج قبلی است.

تابع هلمهلتز برابر است با:

$$F = -k_BT\ln Z_N = -k_BTN\ln V = -k_B\frac{3N}{2}T\ln T - k_BT\times\text{ثابت} \qquad (۲۱-۳۲)$$

به‌طوری که:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk_BT}{V} = nk_BT \qquad (۲۱-۳۳)$$

که مطمئناً معادلهٔ گاز ایده‌آل است. این امر همچنین آنتالپی H را با رابطهٔ زیر می‌دهد:

$$H = U + pV = \frac{5}{2}Nk_BT \qquad (۲۱-۳۴)$$

قبل از اقدام به بررسی آنتروپی، لازم است تا در این خصوص که ثابت‌ها در معادلهٔ ۲۱-۳۰ چه هستند، نگران شویم. با بازگشت به رابطهٔ ۲۱-۲۹ می‌نویسیم:

$$\ln Z_N = N\ln V - 3N\ln\lambda_{th} - N\ln N + N$$
$$= N\ln\left(\frac{Ve}{N\lambda_{th}^3}\right) \qquad (۲۱-۳۵)$$

که از تقریب استرلینگ $\ln N! = N\ln N - N$ استفاده کرده‌ایم (رابطهٔ ۱-۱۷ رابببینید). از این رو می‌توانیم عبارت زیر را برای تابع هلمهلتز F به‌دست آوریم:

$$F = -Nk_B T \ln\left(\frac{Ve}{N\lambda_{th}^3}\right) = Nk_B T\left[\ln(n\lambda_{th}^3) - 1\right] \quad (۳۶-۲۱)$$

این به ما اجازه می‌دهد تا آنتروپی S را استخراج کنیم:

$$S = \frac{U-F}{T} = \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B \ln\left(\frac{Ve}{N\lambda_{th}^3}\right) = Nk_B \ln\left(\frac{Ve^{5/2}}{N\lambda_{th}^3}\right) = Nk_B\left[\frac{5}{2} - \ln(n\lambda_{th}^3)\right] \quad (۳۷-۲۱)$$

و از این رو آنتروپی بر حسب طول‌موج گرمایی مولکول‌ها بیان می‌شود. همچنین می‌توانیم تابع گیبس G را استخراج کنیم:

$$G = H - TS = \frac{5}{2}Nk_B T - Nk_B T \ln\left(\frac{Ve^{5/2}}{N\lambda_{th}^3}\right) = Nk_B T \ln(n\lambda_{th}^3) \quad (۳۸-۲۱)$$

۲۱-۵ تناقض گیبس

عبارت آنتروپی در معادلهٔ ۲۱-۳۷ به‌عنوان **معادلهٔ ساکور-تترود** شناخته می‌شود و می‌تواند برای نشان‌دادن **تناقض گیبس** استفاده شود. فرآیند نشان‌داده شده در شکل ۲۱-۴(a)، یعنی انبساط ژول N مولکول از یک گاز ایده‌آل را در نظر بگیرید. این یک فرآیند برگشت‌ناپذیری است که چگالی تعداد n را نصف می‌کند، به‌طوری که افزایش در آنتروپی با رابطهٔ:

$$\Delta S = S_{final} - S_{initial} = Nk_B\left[\frac{5}{2} - \ln(\frac{n}{2}\lambda_{th}^3)\right] - Nk_B\left[\frac{5}{2} - \ln(n\lambda_{th}^3)\right] = Nk_B \ln 2 \quad (۳۹-۲۱)$$

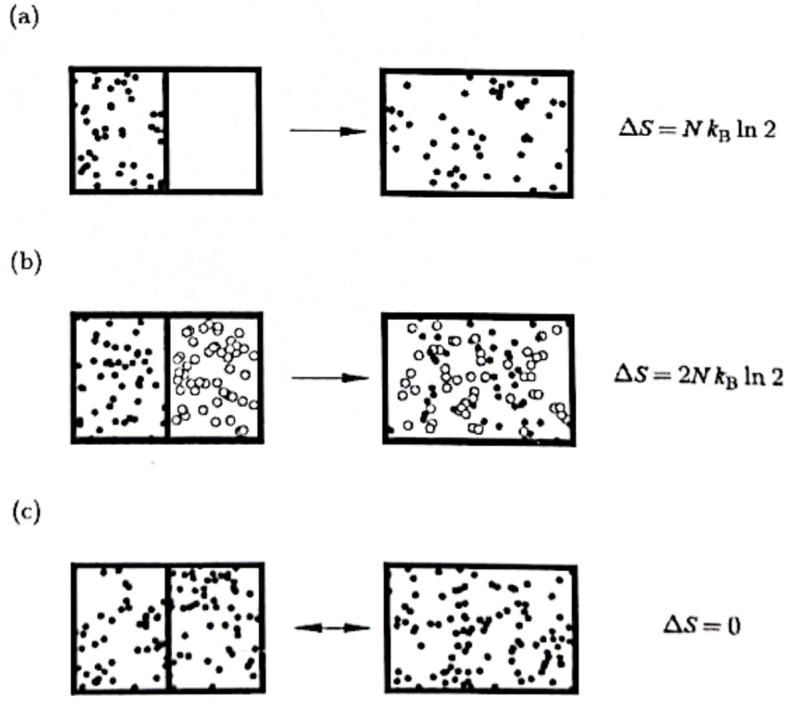
داده می‌شود که با رابطهٔ ۱۴-۲۹ در توافق است. این نشان‌دهندهٔ این واقعیت است که، بعد از یک انبساط ژول، در مورد هر مولکول عدم اطمینانی داریم که آیا در سمت چپ محفظه قرار گرفته یا در سمت راست آن، و این در حالی است که قبل از آن هیچ عدم اطمینانی وجود نداشت (همه مولکول‌ها در سمت چپ بودند). از این رو، عدم قطعیت، ۱ بیت به ازای هر مولکول است، در نتیجه $\Delta S / k_B = N \ln 2$ می‌باشد.

حال وضعیتی را در نظر بگیرید که در شکل ۲۱-۴(b) نشان داده شده است که در آن دو گاز *مختلف* پس از برداشتن دیوارهٔ بین آن‌ها می‌توانند مخلوط شوند. این به وضوح یک فرآیند برگشت‌ناپذیر است و معادل با انبساط ژول هر گاز است؛ بنابراین افزایش آنتروپی عبارت است از:

$$\Delta S = ۲Nk_B \ln ۲ \qquad (۴۰-۲۱)$$

یک مورد به‌ظاهر مشابه در شکل ۲۱-۴(c) نشان داده شده است، اما این بار دو گاز در دو طرف دیوارهٔ جداساز، *تمیزناپذیرند*. برداشتن دیواره اکنون عملی کاملاً برگشت‌پذیر است؛ بنابراین هنوز $\Delta S = ۰$. با وجود این، ممکن است استدلال شود: آیا این‌گونه نیست که حذف دیواره به‌سادگی اجازه دهد گازهای موجود که در ابتدا در هر طرف دیواره بوده‌اند، دستخوش یک انبساط ژول شوند؟ که در آن‌صورت مطمئناً، تغییر آنتروپی $\Delta S = ۲Nk_B \ln ۲$ می‌بود. این تناقض آشکار با درک این که تمیزناپذیر به‌راستی به‌معنای تمیزناپذیر است، برطرف می‌شود! به عبارت دیگر، مورد نشان داده شده در شکل ۲۱-۴(c) *اساساً متفاوت* با مواردی است که در شکل ۲۱-۴(b) نشان داده شده است. برداشتن دیواره در مورد شکل ۲۱-۴(c) یک عمل برگشت‌پذیر است، زیرا ما هیچ راهی برای از دست دادن اطلاعات در مورد این‌که در کدام سمت دیواره بیت‌های خاصی از گاز وجود دارد، نداریم. این بدان دلیل است که تمام مولکول‌های این گاز برای ما یکسان به‌نظر می‌رسند و ما هرگز در وهلهٔ اول چنین اطلاعاتی نداشتیم؛ بنابراین $\Delta S = ۰$.

گیبس خود این تناقض را با درک این‌که تمیزناپذیری یک موضوع اساسی است، حل کرد و این‌که تمام حالت‌های سامانه که تنها با جایگردی مولکول‌های یکسان فرق می‌کنند، باید یکسان در نظر گرفته شوند. عدم انجام این امر، نتیجه‌اش یک آنتروپی است که گسترده نیست (تمرین ۲۱-۲ که نمود اصلی تناقض گیبس بود را ببینید).



شکل ۲۱-۴: (a) انبساط ژول یک گاز ایده‌آل (یک فرایند برگشت‌ناپذیر). (b) مخلوط کردن دو گاز مختلف، معادل با انبساط ژول هر یک از گازها (یک فرآیند برگشت‌ناپذیر). (c) مخلوط کردن دو گاز یکسان، که به‌وضوح یک فرآیند برگشت‌پذیر است - چگونه می‌توانید بگویید که آن‌ها مخلوط شده‌اند؟

۲۱-۶ ظرفیت گرمایی یک گاز دواتمی

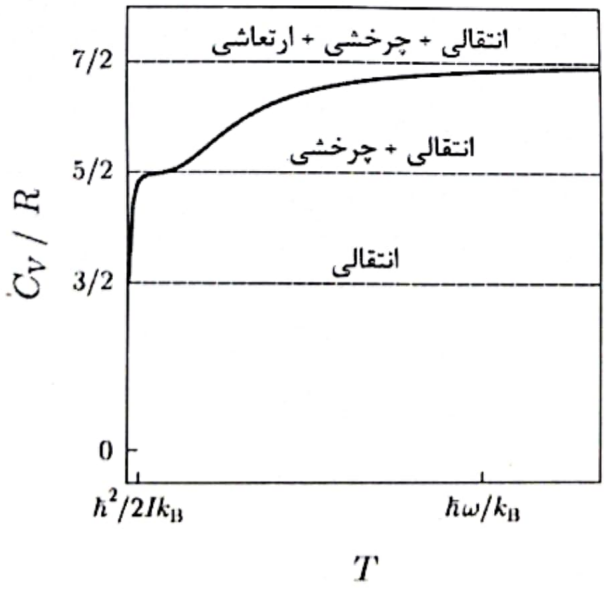
انرژی یک مولکول دواتمی در یک گاز می‌تواند با استفاده از رابطهٔ ۱۹-۱۹ به‌صورت جمع سه جملهٔ انتقالی، دو جملهٔ چرخشی و دو جملهٔ ارتعاشی نوشته شود و در کل هفت مد ارائه می‌شود. قضیهٔ همپاری نشان می‌دهد که میانگین انرژی به‌ازای هر مولکول در دمای بالا $\frac{۷}{۲}k_BT$ است (رابطهٔ ۱۹-۲۰ را ببینید). از آنجا که مدها مستقل هستند، تابع پارش یک مولکول دواتمی، Z، می‌تواند به‌صورت حاصل‌ضرب توابع پارش برای مدهای انتقالی، چرخشی و ارتعاشی به‌صورت:

$$Z = Z_{trans}Z_{vib}Z_{rot} \qquad (۴۱\text{-}۲۱)$$

نوشته شود که از رابطهٔ ۲۱-۱۹، $Z_{trans} = V/\lambda_{th}^{۳}$، و از رابطهٔ ۲۰-۳، $Z_{vib} = e^{-\frac{۱}{۲}\beta\hbar\omega}/(۱-e^{-\beta\hbar\omega})$ و Z_{rot} تابع پارش چرخشی:

$$Z_{rot} = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha} \sum_{J=۰}^{\infty} (۲J+۱) e^{-\beta\hbar^{۲}J(J+۱)/۲I} \qquad (۴۲\text{-}۲۱)$$

می‌باشد؛ بنابراین میانگین انرژی U چنین مولکول دواتمی با $U = -d\ln Z/d\beta$ داده می‌شود و برابر با مجموع انرژی‌های مدهای تکی است. به‌طور مشابه، ظرفیت گرمایی C_V مجموع ظرفیت‌های گرمایی مدهای تکی است. این منجر به رفتارهایی می‌شود که در شکل ۲۱-۵ نشان داده شده است که در آن ظرفیت گرمایی از مجموعه‌ای مقادیر ثابت می‌گذرد: در دماهای غیرصفر، تمام مدهای انتقالی تحریک می‌شوند (یک ناتوانی مدل گاز ایده‌آل، چون هنگامی‌که $T \to ۰$، C_V باید به صفر برسد، به فصل ۱۸ مراجعه کنید) و $C_V = \frac{۳}{۲}R$ (برای یک مول گاز)؛ بالای $T \approx \hbar^{۲}/۲Ik_B$ مدهای چرخشی نیز تحریک می‌شوند و C_V به $\frac{۵}{۲}R$ افزایش می‌یابد؛ بالای $T \approx \hbar\omega/k_B$ مدهای ارتعاشی نیز تحریک می‌شوند، پس C_V به $\frac{۷}{۲}R$ افزایش می‌یابد.



شکل ۲۱-۵: ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت یک گاز دواتمی به‌عنوان تابعی از دما.

خلاصهٔ فصل

- برای یک گاز ایده‌آل $Z = V / \lambda_{th}^{۳}$ که $\lambda_{th} = h / \sqrt{۲\pi m k_B T}$ طول‌موج گرمایی است.
- تراکم کوانتومی برابر است با $n_Q = ۱ / \lambda_{th}^{۳}$.
- تابع پارش N-ذره‌ای $Z_N = (Z_۱)^N / N!$ برای ذرات تمیزناپذیر در حالت چگالی پایین که $n / n_Q \ll ۱$ به‌طوری که $n\lambda_{th}^{۳} \ll ۱$.

تمرین‌ها

(۲۱-۱) نشان دهید که تابع پارش منفرد $Z_۱$ یک گاز دو بعدی که در مساحت A محصور شده با رابطهٔ:

$$Z_۱ = \frac{A}{\lambda_{th}^{۲}} \qquad (۴۳\text{-}۲۱)$$

داده می‌شود که $\lambda_{th} = h / \sqrt{۲\pi m k_B T}$.

(۲۱-۲) نشان دهید که S همان‌گونه که با رابطهٔ ۲۱-۳۷ (معادلهٔ ساکور-تترود) داده شده است، یک کمیت گسترده است، اما آنتروپی گاز ذرات تمیزپذیر با رابطهٔ:

$$S = Nk_B \left[\frac{۳}{۲} - \ln(\lambda_{th}^{۳} / V) \right] \qquad (۴۴\text{-}۲۱)$$

داده می‌شود. نشان دهید که این کمیت گسترده نیست. این آنتروپی غیر گسترده نسخهٔ اصلی تناقض گیبس را نمایش می‌داد.

(۲۱-۳) نشان دهید که تعداد حالت‌های موجود در یک گاز با انرژی‌های زیر E_{max} عبارت است از:

$$\int_{۰}^{\sqrt{۲mE_{\max}/\hbar^{۲}}} g(k)dk = \frac{V}{۶\pi^{۲}} \left(\frac{۲mE_{\max}}{\hbar^{۲}} \right)^{۳/۲} \qquad (۴۵\text{-}۲۱)$$

با قرار دادن $E_{\max} = \frac{۳}{۲} k_B T$، نشان دهید که تعداد حالات برابر است با $\Xi V n_Q$ که Ξ یک ثابت عددی و از مرتبهٔ واحد است.

(۲۱-۴) یک اتم در یک جامد دارای دو تراز انرژی است: یکی حالت زمینه با تبهگنی $g_۱$ و یکی حالت تحریک‌شده با تبهگنی $g_۲$ با یک انرژی Δ بالاتر از حالت زمینه. نشان دهید که تابع پارش Z_{atom} عبارت است از:

$$Z_{atom} = g_۱ + g_۲ e^{-\beta\Delta} \qquad (۴۶\text{-}۲۱)$$

نشان دهید که ظرفیت گرمایی اتم با:

$$C=\frac{g_1 g_2 \Delta^2 e^{-\beta\Delta}}{k_B T^2 (g_1+g_2 e^{-\beta\Delta})^2} \qquad (۴۷\text{-}۲۱)$$

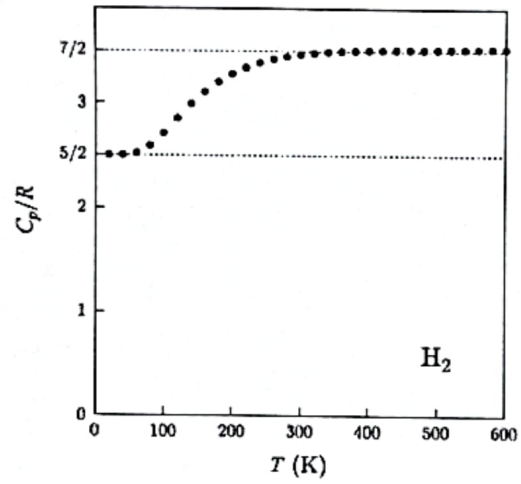
داده می‌شود. یک گاز تک‌اتمی از چنین اتم‌هایی دارای یک تابع پارشی است که با رابطهٔ:

$$Z=Z_{atom} Z_N \qquad (۴۸\text{-}۲۱)$$

داده می‌شود که Z_N ناشی از حرکت انتقالی اتم‌های گاز است و با رابطهٔ $Z_N=(1/N!)\left[V/\lambda_{th}^3\right]^N$ داده می‌شود. نشان دهید که ظرفیت گرمایی چنین گازی عبارت است از:

$$C=N\left[\frac{3}{2}k_B+\frac{g_1 g_2 \Delta^2 e^{-\beta\Delta}}{k_B T^2 (g_1+g_2 e^{-\beta\Delta})^2}\right] \qquad (۴۹\text{-}۲۱)$$

(۲۱-۵) رفتار ظرفیت گرمایی تجربی (اندازه‌گیری شده در فشار ثابت) گاز هیدروژن (H_2) نشان داده شده در شکل ۲۱-۶ را توضیح دهید.



شکل ۲۱-۶: ظرفیت گرمایی گاز هیدروژن به‌عنوان تابعی از دما.

(۲۱-۶) نشان دهید که تابع پارش تک-ذره‌ای Z_1 یک گاز از اتم‌های هیدروژن به‌طور تقریبی با:

$$Z_1=\frac{Ve^{\beta R}}{\lambda_{th}^3} \qquad (۵۰\text{-}۲۱)$$

داده می‌شود که $R=13{,}6$ eV و از سهم ناشی از حالات تحریک شده صرف‌نظر شده است.

فصل ۲۲
پتانسیل شیمیایی

۲۲–۱ تعریف پتانسیل شیمیایی

۲۲–۲ معنی پتانسیل شیمیایی

۲۲–۳ تابع پارش بزرگ

۲۲–۴ پتانسیل بزرگ

۲۲–۵ پتانسیل شیمیایی به‌عنوان تابع گیبس به‌ازای هر ذره

۲۲–۶ انواع متعدد ذرات

۲۲–۷ قانون پایستگی تعداد ذرات

۲۲–۸ پتانسیل شیمیایی و واکنش‌های شیمیایی

خلاصهٔ فصل

مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

اکنون می‌خواهیم سامانه‌هایی را در نظر بگیریم که بتوانند ذرات را با محیط اطراف خود مبادله کنند. در این فصل نشان خواهیم داد که این ویژگی منجر به مفهوم جدیدی می‌شود که به‌عنوان *پتانسیل شیمیایی* شناخته شده است. اختلاف در پتانسیل شیمیایی جریانی از ذرات را از یک مکان به مکان دیگر ایجاد می‌کند، همان‌گونه که اختلاف دما باعث جاری شدن گرما می‌شود. پتانسیل شیمیایی در واکنش‌های شیمیایی مطرح است (با توجه به نام) زیرا اگر یک واکنش شیمیایی مانند:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad (۱-۲۲)$$

را انجام دهید، شما در حال تغییر تعداد ذرات موجود در سامانهٔ خود هستید (۳ مولکول در سمت چپ، ۲تا در سمت راست). با این حال، همان‌گونه که خواهیم دید، پتانسیل شیمیایی فقط به سامانه‌های شیمیایی اعمال نمی‌شود. این موضوع به قوانین پایستگی ارتباط دارد، به‌طوری که ذراتی مانند

الکترون (که پایستار هستند) و فوتون‌ها (که پایستار نیستند) پتانسیل‌های شیمیایی متفاوتی دارند و این پیامدهایی در رفتار آن‌ها دارد.

۲۲-۱ تعریف پتانسیل شیمیایی

اگر ذره‌ای را به یک سامانه اضافه کنید، انرژی داخلی به‌میزانی که آن را **پتانسیل شیمیایی** μ می‌نامیم، تغییر خواهد کرد؛ بنابراین قانون اول و دوم ترمودینامیک که در رابطهٔ ۱۴-۱۸ بیان شد، در صورت تغییر تعداد ذرات، باید اصلاح شود تا یک جمله اضافی داشته باشد، به‌طوری که:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \qquad (۲۲-۲)$$

که N تعداد ذرات سامانه است[۱]. این بدان معنی است که می‌توانیم عبارتی برای μ به‌صورت دیفرانسیل جزئی U به‌شرح زیر بنویسیم:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \qquad (۲۲-۳)$$

با این حال، ثابت بودن S و V اعمال یک قید سخت است؛ بنابراین مناسب است که سایر پتانسیل‌های ترمودینامیکی را در نظر بگیرید. معادلهٔ ۲۲-۲ همراه با تعاریف $F = U - TdS$ و $G = U + pdV - TS$ ایجاب می‌کند که:

$$dF = -pdV - SdT + \mu dN \qquad (۲۲-۴)$$

$$dG = Vdp - SdT + \mu dN \qquad (۲۲-۵)$$

و از این رو می‌توانیم تعاریف مفیدتری را هم بیان کنیم:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} \qquad (۲۲-۶)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T} \qquad (۲۲-۷)$$

قیدهای p و T ثابت از نظر تجربی برای سامانه‌های شیمیایی مناسب هستند؛ بنابراین به‌خصوص رابطهٔ ۲۲-۷ مفید خواهد بود.

۲۲-۲ معنی پتانسیل شیمیایی

چه چیزی یک سامانه را برای ایجاد یک حالت تعادل خاص سوق می‌دهد؟ همان‌گونه که در فصل ۱۴ دیدیم، این قانون دوم ترمودینامیک است که بیان می‌کند که آنتروپی همیشه افزایش

---

۱ . اگر ما با ذرات مجزا سروکار داشته باشیم، آن‌گاه N یک عدد صحیح است و می‌تواند فقط با مقادیر صحیحی تغییر کند؛ از این رو، استفاده از عبارات محاسباتی مانند dN کمی بی‌سلیقگی است، اما اگرچه این یک بی‌ملاحظه‌گی است ولی در صورت بزرگ بودن N ممکن است ایرادی به ما نباشد. با این حال، سامانه‌هایی مانند **نقاط کوانتومی** وجود دارند که نانوبلورهای نیمرسانا هستند که اندازهٔ آن‌ها چند نانومتر است. نقاط کوانتومی به حدی کوچک هستند که وقتی یک الکترون را به نقطه کوانتومی اضافه کنید، μ می‌تواند به‌طور ناپیوسته پرش کند.

می‌یابد. آنتروپی یک سامانه را می‌توان تابعی از U، V و N دانست، به‌طوری که $S = S(U,V,N)$؛ بنابراین، بلافاصله می‌توانیم بنویسیم:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN \qquad (۸-۲۲)$$

رابطهٔ ۲۲-۲ ایجاب می‌کند که:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} - \frac{\mu dN}{T} \qquad (۹-۲۲)$$

بنابراین مقایسهٔ روابط ۲۲-۸ و ۲۲-۹ می‌رساند که می‌توانیم همانندسازی‌های زیر را انجام دهیم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{۱}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \qquad (۱۰-۲۲)$$

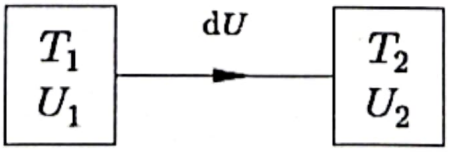
اکنون دو سامانه را که قادر به تبادل گرما یا ذرات بین خودشان هستند، در نظر بگیرید. اگر عبارتی را برای $\mathrm{d}S$ بنویسیم، می‌توانیم از قانون دوم ترمودینامیک به شکل $dS \geq ۰$ برای تعیین حالت تعادل استفاده کنیم. ما این تحلیل را برای دو مورد به‌شرح زیر تکرار می‌کنیم:

- *مورد جریان گرما*

دو سامانه را در نظر بگیرید که قادر به مبادلهٔ گرما با همدیگر هستند، در حالی که از نظر گرمایی از محیط اطراف خود جدا شده‌اند (شکل ۲۲-۱ را نگاه کنید). اگر سامانهٔ ۱ انرژی داخلی $\mathrm{d}U$ را از دست بدهد، سامانهٔ ۲ باید انرژی داخلی $\mathrm{d}U$ را به‌دست آورد؛ بنابراین تغییر آنتروپی عبارت است از:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S_۱}{\partial U_۱}\right)_{N,V} dU_۱ + \left(\frac{\partial S_۲}{\partial U_۲}\right)_{N,V} dU_۲ \\ &= -\left(\frac{\partial S_۱}{\partial U_۱}\right)_{N,V} (-dU) + \left(\frac{\partial S_۲}{\partial U_۲}\right)_{N,V} (dU) \qquad (۱۱-۲۲) \\ &= \left(-\frac{۱}{T_۱} + \frac{۱}{T_۲}\right) dU \geq ۰ \end{aligned}$$

بنابراین $dU > ۰$، یعنی وقتی $T_۱ > T_۲$ انرژی از ۱ به ۲ جریان می‌یابد. همان‌گونه که انتظار می‌رود، تعادل، زمانی حاصل می‌شود که $T_۱ = T_۲$ باشد، یعنی وقتی دمای دو سامانه برابر باشد.



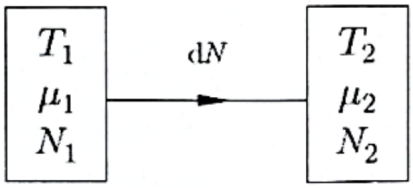
شکل ۲۲-۱ دو سامانه که قادر به تبادل گرما با یکدیگر هستند.

- *مورد مبادلهٔ ذره*

اکنون دو سامانه را در نظر بگیرید که قادر به تبادل ذرات با یکدیگر هستند، و از محیط اطراف خود جدا شده‌اند (شکل ۲۲-۲ را ببینید). اگر سامانهٔ ۱ تعداد dN ذره را از دست بدهد، سامانهٔ ۲ باید dN ذره به‌دست آورد؛ بنابراین تغییر آنتروپی عبارت است از:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{U,V} dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{U,V} dN_2 \\ &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{U,V} (-dN) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{N,V} (dN) \qquad (۱۲\text{-}۲۲) \\ &= \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dN \geq 0 \end{aligned}$$

با فرض این‌که $T_1 = T_2$، متوجه می‌شویم هنگامی که $\mu_1 > \mu_2$ باشد، آن‌گاه $dN > 0$ (به‌طوری که ذرات از ۱ به ۲ جریان می‌یابند). به‌طور مشابه، اگر $\mu_1 < \mu_2$ باشد، آن‌گاه $dN < 0$. از این رو تعادل هنگامی حاصل می‌شود که $\mu_1 = \mu_2$ باشد، یعنی وقتی پتانسیل شیمیایی سامانه‌ها یکسان باشد. این نشان می‌دهد که پتانسیل شیمیایی در تبادل ذرات نقش مشابهی با $(1/T)$ در تبادل گرما دارد.



شکل ۲۲-۲: دو سامانه که قادر به تبادل ذره با یکدیگر هستند.

مثال ۲۲-۱

پتانسیل شیمیایی یک گاز ایده‌آل را پیدا کنید.

حل:

از رابطهٔ ۲۲-۶ ($\mu = (\partial F / \partial N)_{V,T}$)، که μ را به F مرتبط می‌کند، استفاده می‌کنیم و به‌همراه رابطهٔ ۲۱-۳۶، عبارتی برای F به‌دست می‌آوریم، یعنی

$$F = Nk_B T\left[\ln(n\lambda_{th}^3) - 1\right] \qquad (۱۳\text{-}۲۲)$$

با توجه به این نکته که $n = N/V$ درمی‌یابیم که:

$$\mu = k \subset\subset_B T\left[\ln(n\lambda_{th}^3) - 1\right] + Nk_B T\left(\frac{1}{N}\right) \qquad (۱۴\text{-}۲۲)$$

بنابراین:

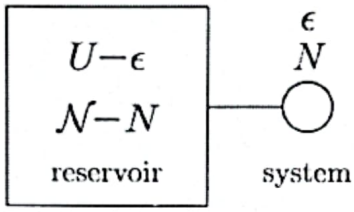
$$\mu = k_B T \ln(n\lambda_{th}^3) \qquad (۱۵\text{-}۲۲)$$

مقایسهٔ این رابطه با ۲۱-۳۸ نشان می‌دهد که $\mu = G/N$ در بخش ۲۲-۵ خواهیم دید که این ویژگی، کاربردهای عام‌تری نسبت به این مورد خاص دارد.

۲۲-۳ تابع پارش بزرگ

در این بخش نسخه‌ای از تابع پارش را معرفی خواهیم کرد که آن را در فصل ۲۰ دیدیم، اما اکنون تعمیم داده شده تا شامل تأثیر متغیر تعداد ذرات هم بشود. برای انجام این کار، باید مجموعهٔ کانونی را که در فصل ۴ با آن مواجه شدیم، به مورد تبادل انرژی و ذرات، تعمیم دهیم.

آنتروپی S را به‌عنوان تابعی از انرژی داخلی U و تعداد ذرات N می‌نویسیم. یک سامانهٔ کوچک با حجم ثابت V و با انرژی ε حاوی N ذره را در نظر بگیرید که به منبعی با انرژی U-ε و تعداد ذرات $\mathbb{N}-N$ وصل شده است. (شکل ۲۲-۳ را ببینید).



شکل ۲۲-۳: یک سامانهٔ کوچک با انرژی ε دارای N ذره که به منبعی با انرژی U-ε و تعداد ذرات $\mathbb{N}-N$ متصل شده است.

فرض می‌کنیم که $U \gg \varepsilon$ و $\mathbb{N} \gg N$. با استفاده از بسط تیلور، می‌توانیم آنتروپی منبع را به‌صورت زیر بنویسیم:

$$S(U-\varepsilon,\mathbb{N}-N)=S(U,\mathbb{N})-\varepsilon\left(\frac{dS}{dU}\right)_{\mathbb{N},V}-\left(\frac{dS}{d\mathbb{N}}\right)_{U,V} \qquad (۱۶\text{-}۲۲)$$

و با استفاده از دیفرانسیل‌های تعریف شده در رابطهٔ ۲۲-۱۰، خواهیم داشت:

$$S(U-\varepsilon,\mathbb{N}-N)=S(U,\mathbb{N})-\frac{1}{T}(\varepsilon-\mu N) \qquad (۱۷\text{-}۲۲)$$

احتمال $P(\varepsilon, N)$ که سامانه یک بزرگ‌حالت خاص را انتخاب کند، متناسب با تعداد ریزحالت‌های Ω متناظر با آن بزرگ‌حالت است، و با استفاده از $S = k_B \ln\Omega$ داریم:

$$P(\varepsilon,N)\propto e^{S(U-\varepsilon,\mathbb{N}-N)/k_B}\propto e^{\beta(\mu N-\varepsilon)} \qquad (۱۸\text{-}۲۲)$$

این عبارت به **توزیع گیبس** شناخته می‌شود و به وضعیت، **مجموعهٔ کانونی بزرگ** می‌گویند. در موردی که $\mu=0$ باشد، عبارت، به توزیع بولتزمن (مجموعهٔ کانونی) تبدیل می‌شود. با بهنجارکردن این توزیع، احتمالِ بودنِ یک حالت سامانه با انرژی E_i و تعداد ذرات N_i را به‌صورت زیر خواهیم داشت:

$$P_i=\frac{e^{\beta(\mu N_i-E_i)}}{\mathbb{Z}} \qquad (۱۹\text{-}۲۲)$$

که $\mathbb{Z}$ ثابت بهنجارش می‌باشد. ثابت بهنجارش به‌عنوان تابع پارش بزرگ $\mathbb{Z}$ شناخته می‌شود که آن را به‌شرح زیر می‌نویسیم:

$$\mathbb{Z} = \sum_i e^{\beta(\mu N_i - E_i)} \qquad (۲۰-۲۲)$$

که جمع روی تمام حالت‌های سامانه می‌باشد. تابع پارش بزرگ $\mathbb{Z}$ می‌تواند برای استخراج بسیاری از کمیت‌های ترمودینامیکی استفاده شود و ما مفیدترین معادلات را در اینجا بدون جزئیات اثبات، می‌نویسیم[1]:

$$N = \sum_i N_i P_i = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathbb{Z}}{\partial \mu} \right)_\beta \qquad (۲۱-۲۲)$$

$$U = \sum_i E_i P_i = -\left(\frac{\partial \ln \mathbb{Z}}{\partial \beta} \right)_\mu + \mu N \qquad (۲۲-۲۲)$$

و

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = \frac{U - \mu N + k_B T \ln \mathbb{Z}}{T} \qquad (۲۳-۲۲)$$

برای راحتی، اجازه دهید تا مجموعه‌های متفاوتی را که در مکانیک آماری در نظر گرفته می‌شوند، خلاصه کنیم.

(۱) **مجموعهٔ ریزکانونی:** یک مجموعه از سامانه‌ها که همه انرژی ثابت یکسانی دارند. آنتروپی S به تعداد ریزحالت‌ها توسط رابطهٔ $S = k_B \ln \Omega$ و از این رو با:

$$\Omega = e^{\beta T S} \qquad (۲۴-۲۲)$$

مربوط می‌شود.

(۲) **مجموعهٔ کانونی:** یک مجموعه از سامانه‌ها، که هر کدام از آن‌ها می‌تواند انرژی خود را با یک منبع بزرگ گرما مبادله کند. همان‌گونه که خواهیم دید، این امر دمای سامانه را تنظیم (و تعریف) می‌کند. از آنجا که $F = -k_B T \ln Z$، تابع پارش توسط رابطهٔ:

$$Z = e^{-\beta F} \qquad (۲۵-۲۲)$$

داده می‌شود که F تابع هلمهلتز است.

(۳) **مجموعهٔ کانونی بزرگ:** یک مجموعه از سامانه‌ها که هر کدام از آن‌ها می‌تواند انرژی و ذره با یک منبع بزرگ گرما مبادله کند. این مسأله دما و پتانسیل شیمیایی سامانه را تعیین می‌کند. با قیاس با مجموعهٔ کانونی، تابع پارش بزرگ را به‌صورت:

$$\mathbb{Z} = e^{-\beta \Phi_G} \qquad (۲۶-۲۲)$$

می‌نویسیم که Φ_G **پتانسیل بزرگ** می‌باشد که در بخش بعدی در مورد آن بحث خواهیم کرد.

---

۱. تمرین ۲۲-۴ را ببینید.

۲۲-۴ پتانسیل بزرگ

با استفاده از ۲۲-۲۶، یک تابع حالت جدید، پتانسیل بزرگ Φ_G، را با رابطهٔ:

$$\Phi_G = -k_B T \ln \mathbb{Z} \qquad (۲۲-۲۷)$$

تعریف کرده‌ایم. با بازآرایی معادلهٔ ۲۲-۲۳، خواهیم داشت که:

$$-k_B T \ln \mathbb{Z} = U - TS - \mu N \qquad (۲۲-۲۸)$$

و بنابراین:

$$\Phi_G = U - TS - \mu N = F - \mu N \qquad (۲۲-۲۹)$$

دیفرانسیل پتانسیل بزرگ $d\Phi_G$ با رابطهٔ:

$$d\Phi_G = dF - \mu dN - N d\mu \qquad (۲۲-۳۰)$$

داده می‌شود و بنابراین با جایگزین‌کردن در رابطهٔ ۲۲-۴، خواهیم داشت:

$$d\Phi_G = -SdT - pdV - N d\mu \qquad (۲۲-۳۱)$$

و این منجر به معادلات زیر برای S، p و N می‌شود:

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial T}\right)_{V,\mu} \qquad (۲۲-۳۲)$$

$$p = -\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial V}\right)_{T,\mu} \qquad (۲۲-۳۳)$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \mu}\right)_{T,V} \qquad (۲۲-۳۴)$$

مثال ۲۲-۲

پتانسیل بزرگ را برای گاز ایده‌آل پیدا کنید و نشان دهید که معادلات ۲۲-۳۳ و ۲۲-۳۴ به عبارت صحیحی برای p و N منجر می‌شوند.

حل:

با استفاده از معادلات ۲۱-۳۶ و ۲۲-۱۵ داریم:

$$\begin{aligned}\Phi_G &= Nk_B T\left[\ln(n\lambda_{th}^3) - 1\right] - Nk_B T \ln(n\lambda_{th}^3) \\ &= -Nk_B T\end{aligned} \qquad (۲۲-۳۵)$$

و با استفاده از معادلهٔ گاز ایده‌آل ($pV = Nk_B T$) این رابطه خواهد شد:

$$\Phi_G = -pV \qquad (۲۲-۳۶)$$

می‌توانیم بررسی کنیم که رابطهٔ ۲۲-۳۴ با ارزیابی عبارت زیر منجر به مقدار صحیحی برای p می‌شود:

$$\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial N}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \qquad (۲۲-۳۷)$$

و چون $\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial N}\right)_{T,V} = -k_B T$ (از معادلهٔ ۲۲-۳۵) و $\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = -k_B T / N$، خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -k_B T \times \frac{N}{k_B T} = -N \qquad (۳۸-۲۲)$$

که رابطهٔ ۲۲-۳۴ را تصدیق می‌کند. به‌همین ترتیب[1]:

$$\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \mu}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,\Phi_G} = N\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,\Phi_G} \qquad (۳۹-۲۲)$$

و چون قید T ثابت و قید $\Phi_G = -Nk_BT$ ثابت به‌معنی T و N ثابت است، با استفاده از $N = nV$ می‌توان از رابطهٔ ۲۲-۱۵استفاده کرد تا رابطهٔ زیر را به‌دست آوریم:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = k_B T\left(\frac{\partial \ln(N\lambda_{th}^3 / V)}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{k_B T}{V} \qquad (۴۰-۲۲)$$

و رابطهٔ ۲۲-۳۹ می‌شود:

$$\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\frac{Nk_B T}{V} = -p \qquad (۴۱-۲۲)$$

و بنابراین رابطهٔ ۲۲-۳۳ را تصدیق می‌کند.

۲۲-۵ پتانسیل شیمیایی به‌عنوان تابع گیبس به‌ازای هر ذره

اگر یک سامانه را با یک عامل λ وزن دهیم، انتظار داریم که تمام متغیرهای گسترده[2] با λ وزن پیدا کنند، در نتیجه:

$$U \to \lambda U, \quad S \to \lambda S, \quad V \to \lambda V, \quad N \to \lambda N \qquad (۴۲-۲۲)$$

و با نوشتن آنتروپی S به‌عنوان تابعی از U، V و N، داریم:

$$\lambda S(U,V,N) = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) \qquad (۴۳-۲۲)$$

با مشتق‌گیری نسبت به λ:

$$S = \frac{\partial S}{\partial(\lambda U)}\frac{\partial(\lambda U)}{\partial \lambda} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)}\frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda N)}\frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda} \qquad (۴۴-۲۲)$$

به‌طوری که با قراردادن $\lambda = ۱$ و استفاده از رابطهٔ ۲۲-۱۰، داریم:

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T} \qquad (۴۵-۲۲)$$

پس:

$$U - TS + pV = \mu N \qquad (۴۶-۲۲)$$

سمت چپ این معادله را به‌عنوان تابع گیبس می‌شناسیم؛ بنابراین داریم:

---

۱. با استفاده از قضیهٔ وارونی و ثابت نگه داشتن T برای همه جملات.

۲. تمایز بین متغیرهای گسترده و فشرده در بخش ۱۱-۱-۲ بحث شده است.

$$G = \mu N \qquad (۴۷-۲۲)$$

این یک تفسیر جدیدی را برای پتانسیل شیمیایی ارائه می‌دهد: با بازآرایی معادلهٔ فوق، خواهیم داشت:

$$\boxed{\mu = \frac{G}{N}} \qquad (۴۸-۲۲)$$

بنابراین می‌توان پتانسیل شیمیایی μ را به‌عنوان تابع گیبس به ازای هر ذره تصور کرد. این تجزیه و تحلیل همچنین نشان می‌دهد که پتانسیل بزرگ $\Phi_G = F - \mu N = U - TS - \mu N$ می‌تواند (با استفاده از رابطهٔ ۲۲-۴۶ به‌صورت:

$$\boxed{\Phi_G = -pV} \qquad (۴۹-۲۲)$$

بازنویسی شود. نشان داده شده است که این معادله برای مورد خاص گاز ایده‌آل صحیح است (معادلهٔ ۲۲-۳۶ را ببینید). اما اکنون نشان داده‌ایم که اگر آنتروپی یک کمیت گسترده باشد، این رابطه همیشه درست است.

۲۲-۶ انواع متعدد ذرات

اگر بیش از یک نوع ذره وجود داشته باشد، می‌توان شیوهٔ بخش ۲۲-۵ را تعمیم داد و نوشت:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \qquad (۵۰-۲۲)$$

که N_i تعداد ذرات گونه i و μ_i پتانسیل شیمیایی گونه i است. متقابلاً، معادلات زیر را خواهیم داشت:

$$dF = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \qquad (۵۱-۲۲)$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \qquad (۵۲-۲۲)$$

و به‌ویژه، هنگامی که فشار و دما ثابت نگه داشته شود، خواهیم داشت:

$$\boxed{dG = \sum_i \mu_i dN_i} \qquad (۵۳-۲۲)$$

این تعمیم در بررسی واکنش‌های شیمیایی در بخش ۲۲-۸ مفید خواهد بود. در بخش بعدی، ارتباطی بین μ و پایستگی تعداد ذرات برقرار می‌کنیم.

۲۲-۷ قانون پایستگی تعداد ذرات

تصور کنید که یک نفر مجموعه‌ای از ذرات را در یک جعبه داشته باشد که در آن تعداد ذرات پایستار نیست. این بدان معنی است که اگر بخواهیم، در ایجاد یا از بین بردن ذرات آزاد هستیم. ممکن است انجام این کار همراه با مصرف انرژی باشد، اما به‌شرطی که انرژی لازم پرداختی برای

"ذرات" را داشته باشیم، هیچ قانون پایستگی نقض نمی‌شود. در این حالت، سامانه سعی خواهد کرد که در دسترس‌بودن خود را کمینه کند (به بخش ۱۶- ۵ مراجعه کنید) و اگر قیود آن باشند که جعبه دارای حجم ثابت و دمای ثابتی باشد، آنگاه تابع در دسترس مناسب، تابع هلمهلتز[۱] F است؛ بنابراین سامانه با کمینه‌کردن F نسبت به N، تعداد ذرات مناسب N را انتخاب می‌کند، یعنی:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = ۰ \qquad (۵۴\text{-}۲۲)$$

این بدین معنی است که از معادلهٔ ۲۲-۶ داریم:

$$\mu = ۰ \qquad (۵۵\text{-}۲۲)$$

در این‌جا به نتیجهٔ مهمی می‌رسیم که، برای مجموعه‌ای از ذرات بدون وجود قانون پایستگی در مورد تعداد ذرات، پتانسیل شیمیایی μ صفر است. یک نمونه از چنین ذره‌ای فوتون[۲] است.

برای درک بیشتر این موضوع، بگذارید مجموعه‌ای از ذرات را که برای آن‌ها تعداد ذرات یک کمیت پایسته است، در نظر بگیریم. یک گاز الکترون را در نظر بگیرید. الکترون‌ها یک قانون پایستگی دارند: تعداد الکترون‌ها باید پایسته باشد، بنابراین تنها راه از بین‌بردن الکترون، واکنش آن با پوزیترون از طریق واکنش:

$$e^- + e^+ \rightleftharpoons \gamma \qquad (۵۶\text{-}۲۲)$$

است. که γ نمایشگر یک فوتون است؛ بنابراین تصور کنید که جعبهٔ ما حاوی N_- الکترون و N_+ پوزیترون است. ما به قانون پایستگی‌مان یعنی تعداد ثابت $N = N_+ - N_-$ مقید هستیم، که همچنین اطمینان می‌دهد که بار نیز پایسته است. سامانه در T و V ثابت است و از این رو باید F را نسبت به یک متغیر کمینه کنیم، بنابراین اجازه دهید N_- را به‌عنوان متغیری که تغییر می‌کند، انتخاب کنیم. پس:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_-}\right)_{V,T,N} = ۰ \qquad (۵۷\text{-}۲۲)$$

در این مورد، F مجموع یک جمله ناشی از تابع هلمهلتز برای الکترون‌ها و دیگری برای پوزیترون‌ها است؛ بنابراین:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_-}\right)_{V,T,N_+} + \left(\frac{\partial F}{\partial N_+}\right)_{V,T,N_-} \frac{dN_+}{dN_-} = ۰ \qquad (۵۸\text{-}۲۲)$$

اکنون پتانسیل شیمیایی الکترون‌ها را به‌صورت:

---

۱ . اگر قیود فشار و دمای ثابت باشند، با G سر و کار خواهیم داشت نه با F. بخش ۵-۱۶ را ببینید.

۲ . دقیقاً این فقط برای فوتون‌های موجود در خلأ است که مثال زیر فرض می‌کند. فوتون‌ها تحت شرایطی می‌توانند پتانسیل شیمیایی غیر صفر داشته باشند؛ به‌عنوان مثال، اگر الکترون‌ها و حفره‌ها در یک دیود منتشرکنندهٔ نور ترکیب شوند، ممکن است به این علت باشد که پتانسیل شیمیایی الکترون‌ها μ_e از نوار رسانش با پتانسیل شیمیایی حفره‌ها μ_h از نوار ظرفیت متعادل نباشد، و این منجر به نوری با پتانسیل شیمیایی $\mu_\gamma = \mu_e + \mu_h$ غیر صفر می‌شود.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_-}\right)_{V,T,N_+} = \mu_- \qquad (۵۹\text{-}۲۲)$$

داریم، در حالی که پتانسیل شیمیایی ۵

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_+}\right)_{V,T,N_-} = \mu_+ \qquad (۶۰\text{-}۲۲)$$

می‌باشد. علاوه بر این چون

$$\frac{dN_-}{dN_+} = ۱ \qquad (۶۱\text{-}۲۲)$$

خواهیم داشت:

$$\mu_+ + \mu_- = ۰ \qquad (۶۲\text{-}۲۲)$$

ما از پتانسیل شیمیایی فوتون‌ها صرف‌نظر می‌کنیم، چون مقدار آن صفر است، زیرا فوتون‌ها قانون پایستگی ندارند[۱].

۲۲-۸ پتانسیل شیمیایی و واکنش‌های شیمیایی

در مرحلهٔ بعد می‌خواهیم بررسی کنیم که چگونه پتانسیل شیمیایی می‌تواند برای تعیین مکان تعادلی یک واکنش شیمیایی استفاده شود. قبل از هر اقدام، یک نتیجهٔ مهم در خصوص نحوهٔ وابستگی پتانسیل شیمیایی یک گاز ایده‌آل به فشار را ثابت خواهیم کرد.

مثال ۲۲-۳

عبارتی برای وابستگی پتانسیل شیمیایی یک گاز ایده‌آل به فشار در دمای ثابت، به‌دست آورید.

حل:

معادلهٔ ۲۲-۱۵ و معادلهٔ گاز ایده‌آل ($p = nk_BT$) دلالت بر این امر دارد که:

$$\mu = k_BT \ln\left(\frac{\lambda_{th}^۳}{k_BT}\right) + k_BT \ln p \qquad (۶۳\text{-}۲۲)$$

مقایسهٔ پتانسیل شیمیایی در دمای استاندارد (۲۹۸ K) و فشار ($p^\circ = ۱\text{bar} = ۱۰^۵\,\text{Pa}$)، که با μ° آن را نمایش می‌دهیم، با پتانسیل شیمیایی اندازه‌گیری شده در فشارهای دیگر p مفید است. در اینجا نماد Θ مقدار اندازه‌گیری شدهٔ یک تابع در دما و فشار استاندارد را بیان می‌کند. سپس پتانسیل شیمیایی $\mu(p)$ در فشار p با رابطهٔ:

$$\mu(p) = \mu^\circ + k_BT \ln \frac{p}{p^\circ} \qquad (۶۴\text{-}۲۲)$$

---

۱. مجدداً، این در بیشتر شرایط صادق است، فوتون‌های یک دیود منتشر کنندهٔ نور یک ضدمثال قابل توجه است.

داده می‌شود[1]. شیمی‌دانان غالباً پتانسیل‌های شیمیایی خود را به‌عنوان تابع گیبس در هر *مول*، به جای در هر ذره، تعریف می‌کنند. بر حسب آن واحدها داریم:

$$\mu(p) = \mu^{\circ} + RT \ln \frac{p}{p^{\circ}} \qquad (۶۵-۲۲)$$

اکنون آماده‌ایم تا در مورد یک واکنش شیمیایی ساده فکر کنیم. واکنش شیمیایی زیر را در نظر بگیرید:

$$A \rightleftharpoons B \qquad (۶۶-۲۲)$$

نماد $\rightleftharpoons$ نشان می‌دهد که در این واکنش امکان هر دو واکنش رو به جلو $A \longrightarrow B$ و واکنش رو به عقب $B \longrightarrow A$ وجود دارد. اگر ظرفی حاوی مخلوطی از A و B داشته باشیم و بگذاریم برای مدتی واکنش کنند، آن‌گاه بسته به این‌که آیا $A \longrightarrow B$ اهمیت بیشتر یا کمتری از $B \longrightarrow A$ دارد، می‌توانیم غلظت تعادلی A و B را تعیین کنیم. برای واکنش‌های گازی، غلظت A (یا B) به فشار جزئی[2] p_A (یا p_B) آن گونه مربوط می‌شود. **ثابت تعادل** K را به‌عنوان نسبت این دو فشار جزئی در تعادل تعریف می‌کنیم، یعنی:

$$K = \frac{p_A}{p_B} \qquad (۶۷-۲۲)$$

هنگامی‌که $K \gg ۱$، واکنش رو به‌عقب غالب است و ظرف ما عمدتاً از A پر می‌شود. هنگامی‌که $K \ll ۱$، واکنش رو به‌جلو غالب است و ظرف ما عمدتاً از B پر می‌شود.

تغییر در تابع گیبس حین انجام واکنش عبارت است از:

$$dG = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B \qquad (۶۸-۲۲)$$

با این حال، از آن‌جا که افزایش B همیشه با کاهش A همراه است، داریم:

$$dN_B = -dN_A \qquad (۶۹-۲۲)$$

و بنابراین:

$$dG = (\mu_A - \mu_B) dN_B \qquad (۷۰-۲۲)$$

اجازه دهید اکنون تغییر تابع گیبس مولی کلی را در یک واکنش، با نماد $\Delta_r G$ بیان کنیم. برای یک واکنش گازی، معادلهٔ ۲۲-۶۵ ایجاب می‌کند که:

---

۱ . روش دیگر حل این مسأله استفاده از معادلهٔ تغییر در تابع گیبس $dG = Vdp - SdT$ است، که وقتی دما ثابت باشد به‌صورت $dG = V\,dp$ خواهد شد. با انتگرال‌گیری از این عبارت داریم $G(p) = G^{\circ} + \int_{p}^{p^{\circ}} V dp$ ؛ بنابراین برای n_m مول گاز $G(p) = G^{\circ} + n_m RT \ln \frac{p}{p^{\circ}}$. که معادلهٔ ۲۲-۶۵ به‌دنبال آن می‌آید.

۲ . فشار جزئی یک گاز در یک مخلوط عبارت است از فشار گاز، اگر به‌طور ناگهانی سایر مؤلفه‌های گاز از بین بروند. قانون دالتون بیان می‌کند که فشار کلی مخلوطی از گازها برابر با مجموع فشارهای جزئی جداگانه گازها در مخلوط است. (بخش ۶-۳ را ببینید).

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p_B} \qquad (۷۱\text{-}۲۲)$$

که در آن $\Delta_r G^\circ$ اختلاف بین پتانسیل‌های شیمیایی مولی دو گونهٔ گاز است. وقتی $\Delta_r G > 0$ باشد، واکنش رو به جلو $A \longrightarrow B$ به‌صورت خودبه‌خودی رخ می‌دهد. هنگامی که $\Delta_r G < 0$ باشد، واکنش رو به عقب $B \longrightarrow A$ به‌طور خودبه‌خودی رخ می‌دهد. تعادل، زمانی رخ می‌دهد که $\Delta_r G = 0$ باشد، و جایگزین‌کردن آن در رابطهٔ ۲۲-۷۱ و استفاده از رابطهٔ ۲۲-۶۷ نشان می‌دهد که:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \qquad (۷۲\text{-}۲۲)$$

از این رو رابطهٔ مستقیمی بین ثابت تعادل یک واکنش و اختلاف پتانسیل‌های شیمیایی (اندازه‌گیری شده تحت شرایط استاندارد) محصول و واکنش‌دهنده[1] وجود دارد.

تعمیم این ایده‌ها به موردی که واکنش شیمیایی کمی پیچیده‌تر از $A \rightleftharpoons B$ باشد، مفید است. یک واکنش شیمیایی کلی، با p واکنش‌گر و q محصول به‌طور عام می‌تواند به‌شکل زیر نوشته شود:

$$\sum_{j=1}^{p} (-\nu_j) A_j \rightarrow \sum_{j=p+1}^{p+q} (+\nu_j) A_j \qquad (۷۳\text{-}۲۲)$$

که ضرایب ν_j در این‌جا برای واکنش‌دهنده‌ها منفی تعریف می‌شود و که A_j نشان دهندهٔ ماده است، تعریف شده است. این رابطه می‌تواند بازنویسی شود تا به‌دست آوریم:

$$0 \rightarrow \sum_{j=1}^{p+q} \nu_j A_j \qquad (۷۴\text{-}۲۲)$$

مثال ۲۲-۴

معادلهٔ ۲۲-۵۳ را می‌توان به واکنش‌های شیمیایی مانند:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 \qquad (۷۵\text{-}۲۲)$$

اعمال کرد. این را می‌توان به‌شکل کلی معادلهٔ ۲۲-۷۴ درآورد با نوشتن:

$$\nu_1 = -1, \qquad \nu_2 = -3, \qquad \nu_3 = 2 \qquad (۷۶\text{-}۲۲)$$

در یک سامانهٔ شیمیایی در حالت تعادل و در دما و فشار ثابت، تابع گیبس کمینه می‌شود؛ بنابراین معادلهٔ ۲۲-۵۳ می‌شود:

$$\sum_{j=1}^{p+q} \mu_j dN_j = 0 \qquad (۷۷\text{-}۲۲)$$

که N_j تعداد مولکول‌های نوع A_j می‌باشد. به‌منظور حفظ تعادل در واکنش، dN_j باید متناسب با ν_j باشد و از این رو:

$$\sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \mu_j = 0 \qquad (۷۸\text{-}۲۲)$$

---

۱ . واکنش‌دهنده، مادهٔ شیمیایی سمت چپ واکنش تعریف می‌شود؛ محصول، مادهٔ شیمیایی سمت راست واکنش تعریف می‌شود.

این معادله بسیار کلی است.

مثال ۲۲-۵

برای واکنش شیمیایی:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

معادلهٔ ۲۲-۷۸ ایجاب می‌کند که:

$$-\mu_{N_2} - 3\mu_{H_2} + 2\mu_{NH_3} = 0 \qquad (۲۲-۷۹)$$

می‌توان تعریف قبلی ثابت تعادل را برای یک واکنش گازی در رابطهٔ ۲۲-۶۷ (برای واکنش سادهٔ $A \rightleftharpoons B$) به عبارت زیر(برای واکنش کلی ما در رابطهٔ ۲۲-۷۴) تعمیم داد:

$$K = \prod_{j=1}^{p+q} \left(\frac{p_j}{p^\circ} \right)^{\nu_j} \qquad (۲۲-۸۰)$$

مثال ۲۲-۶

برای واکنش شیمیایی:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

ثابت تعادل عبارت است از:

$$K = \frac{(p_{NH_3} / p^\circ)^2}{(p_{N_2} / p^\circ)(p_{H_2} / p^\circ)^3} = \frac{p_{NH_3}^2 p^{\circ 2}}{p_{N_2} p_{H_2}^3} \qquad (۲۲-۸۱)$$

تعادل، داده شده با رابطهٔ ۲۲-۷۸، ایجاب می‌کند که:

$$\sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \left(\mu_j^\circ + RT \ln \frac{p_j}{p_j^\circ} \right) = 0 \qquad (۲۲-۸۲)$$

و با نوشتن:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \mu_j^\circ \qquad (۲۲-۸۳)$$

خواهیم داشت:

$$\Delta_r G^\circ + RT \sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \ln \frac{p_j}{p_j^\circ} = 0 \qquad (۲۲-۸۴)$$

و بنابراین:

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln K = 0 \qquad (۲۲-۸۵)$$

و یا معادل آن:

$$\boxed{\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \qquad (۲۲-۸۶)$$

که در توافق با رابطهٔ ۲۲-۷۲ (که فقط برای واکنش سادهٔ $A \rightleftharpoons B$ اثبات شد) می‌باشد.

از آن‌جا که $\ln K = -\Delta_r G^\circ / RT$ ، داریم:

$$\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d(\Delta_r G^\circ / T)}{dT} \qquad (۸۷\text{-}۲۲)$$

و با استفاده از رابطهٔ گیبس- هلمهولتز (رابطهٔ ۱۶-۲۶) این رابطه می‌شود:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \qquad (۸۸\text{-}۲۲)$$

توجه داشته باشید که اگر واکنش در شرایط استاندارد گرمازا باشد، آن‌گاه، $\Delta_r H^\circ < 0$؛ از این رو با افزایش دما، K کاهش می‌یابد. بنابراین تعادل از محصولات واکنش دور می‌شود.

اگر از طرف دیگر واکنش در شرایط استاندارد، گرماگیر باشد، آن‌گاه، $\Delta_r H^\circ > 0$؛ از این رو با افزایش دما، K افزایش می‌یابد؛ بنابراین تعادل به سمت محصولات واکنش می‌رود.

این مشاهدات با **اصل لوشاتلیه** که بیان می‌کند "یک سامانهٔ در تعادل، وقتی در معرض یک آشفتگی قرار می‌گیرد، به‌گونه‌ای پاسخ می‌دهد که آن آشفتگی را به حداقل برساند"، در توافق است. در این مورد یک واکنش گرمازا گرما تولید می‌کند و این می‌تواند دما را بالا ببرد، که در آن صورت می‌تواند واکنش رو به جلو به‌سمت محصولات را، کند نماید. در مورد یک واکنش گرماگیر، گرما توسط واکنش دهنده‌ها جذب می‌شود و این می‌تواند دما را کاهش دهد که باعث سرعت واکنش رو به جلو به‌سمت محصولات می‌شود.

معادلهٔ ۲۲-۸۸ را می‌توان به شکل زیر :

$$\frac{d\ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \qquad (۸۹\text{-}۲۲)$$

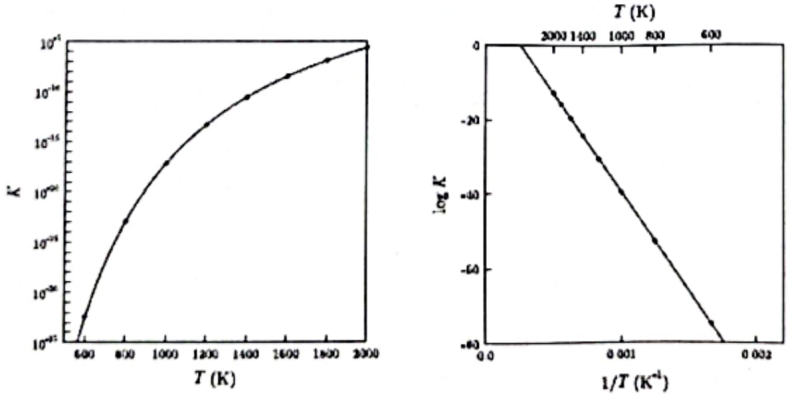
که به **معادلهٔ وانت هوف**[1] معروف است. این بدان معنی است که نمودار $\ln K$ بر حسب $1/T$ باید یک خط مستقیم باشد که شیب آن $-\Delta_r H^\circ / R$ است. این واقعیت در مثال زیر استفاده می‌شود.

مثال ۲۲-۷

واکنش تجزیهٔ هیدروژن مولکولی به هیدروژن اتمی، یعنی،

$$H_2 \rightarrow H^\cdot + H^\cdot \qquad (۹۰\text{-}۲۲)$$

را در نظر بگیرید. ثابت تعادل برای این واکنش در شکل ۲۲-۴ ترسیم شده است.



شکل ۲۲-۴: ثابت تعادل برای واکنش $H_2 \rightarrow H^\cdot + H^\cdot$، به‌عنوان تابعی از دما. داده‌های یکسان به دو روش مختلف ترسیم شده‌اند.

۱ . ژاکوبوس هنریکوس وانت هوف (۱۸۵۲-۱۹۱۱)

ترسیم K بر حسب T تأکید می‌کند که "تعادل برای این واکنش خوب است و به‌درستی در سمت چپ واقع است"، به این معنی که ترکیب اصلی H_2 است: هیدروژن مولکولی حتی در ۲۰۰۰ K به میزان کمی تجزیه می‌شود. ترسیم همان داده‌ها به‌صورت $\ln K$ بر حسب $1/T$، نمودار مستقیمی را می‌دهد که شیب آن برای این واکنش $-\Delta H^\circ / R$ می‌باشد. برای این داده‌ها ΔH° در حدود $440\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ محاسبه می‌شود. این یک مقدار مثبت است و از این رو واکنش گرماگیر است، که منطقی است، زیرا برای شکستن پیوندهای مولکولی، H_2 را باید گرم کرد. این متناظر با آنتالپی پیوند به ازای هر مولکول هیدروژن ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}} / N_A e \approx 4.5\ \mathrm{eV}$) است.

خلاصهٔ فصل

- یک جملهٔ اضافی مناسب در ابتدا به‌شکل ترکیبی قانون اول و دوم اضافه می‌شود تا رابطهٔ $dU = TdS - pdV + \mu dN$ به‌دست آید، و این برای مواردی که در آنها تعداد ذرات می‌تواند تغییر کند، مجاز است.
- μ پتانسیل شیمیایی است که می‌تواند به‌صورت $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T}$ بیان شود؛ همچنین تابع گیبس به‌ازای هر ذره هم می‌باشد.
- برای سامانه‌ای که می‌تواند ذرات را با محیط اطراف خود مبادله کند، پتانسیل شیمیایی در مبادلهٔ ذرات، نقش مشابه دما در مبادلهٔ گرما را دارد.
- تابع پارش بزرگ $\mathbb{Z}$ با رابطهٔ $\mathbb{Z} = \sum_i e^{\beta(\mu N_i - E_i)}$ داده می‌شود.
- پتانسیل بزرگ، عبارت است از $\Phi_G = -k_B T \ln \mathbb{Z} = U - TS - \mu N = -pV$.
- برای ذرات بدون قانون پایستگی $\mu = 0$.
- برای یک واکنش شیمیایی $dG = \sum \mu_j dN_j = 0$ و از این رو $\sum \nu_j \mu_j = 0$.
- K ثابت تعادل را می‌توان به‌صورت $\ln K = -\Delta_r G^\circ / RT$ نوشت.
- وابستگی به‌دمای K از رابطهٔ $d \ln K / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$ دنبال می‌شود.

مطالعهٔ بیشتر

- بیرلین[1] (۲۰۰۱) و کوک و دیکرسون[2] (۱۹۹۵) دو مقالهٔ عالی در مورد ماهیت پتانسیل شیمیایی هستند.

1. Baierlein
2. Cook and Dickerson

- اتکینز و دو پائولو[1] (۲۰۰۶) حاوی بررسی پتانسیل شیمیایی از دیدگاه شیمی است.

تمرین‌ها

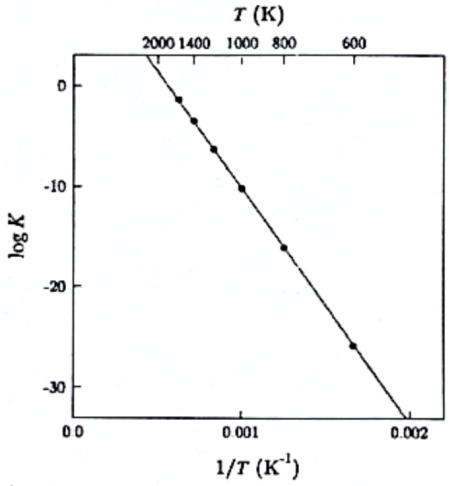
(۲۲-۱) آنتروپی $S=-k_B\sum_i P_i \ln P_i$ را بیشینه کنید تا مجموعهٔ کانونی بزرگ را مجدداً استخراج نمایید. P_i احتمال اشغال تراز iام است و قیدها عبارتند از $\sum_i P_i E_i = U$ و $\sum_i P_i N_i = N$.

(۲۲-۲) بی‌دوامی z به‌صورت $z = e^{\beta\mu}$ تعریف می‌شود. با استفاده از معادلهٔ ۲۲-۱۵ نشان دهید که برای یک گاز ایده‌آل:

$$z = n\lambda_{th}^{3} \qquad (۲۲-۹۱)$$

و در مورد محدودیت‌های $z \ll 1$ و $z \gg 1$ نظر خود را بیان کنید.

(۲۲-۳) با استفاده از داده‌های ترسیم شده در شکل ۲۲-۵، آنتالپی پیوند Br_2 را تخمین بزنید.



شکل ۲۲-۵: ثابت تعادل برای واکنش $Br_2 \rightarrow Br\cdot + Br\cdot$، به‌عنوان تابعی از دما.

(۲۲-۴) معادلات ۲۲-۲۱، ۲۲-۲۲ و ۲۲-۲۳ را استخراج کنید.

(۲۲-۵) اگر تابع پارش Z_N یک گاز N ذره‌ای تمیزناپذیر توسط $Z_N = Z_1^N / N!$، داده شود که در آن Z_1 تابع پارش تک-ذره‌ای باشد، نشان دهید که پتانسیل شیمیایی توسط رابطهٔ:

$$\mu = -k_B T \ln \frac{Z_1}{N} \qquad (۲۲-۹۲)$$

داده می‌شود.

(۲۲-۶) (a) یونیزه‌شدن هیدروژن اتمی را که توسط رابطهٔ:

$$H \rightleftharpoons p^+ + e^- \qquad (۲۲-۹۳)$$

1. Atkins and de Paulo

بیان می‌شود، در نظر بگیرید، که در آن p^+ یک پروتون (معادل هیدروژن یونیزه‌شده مثبت) و e^- یک الکترون است. توضیح دهید که چرا:

$$\mu_H = \mu_p + \mu_e \qquad (۹۴\text{-}۲۲)$$

با استفاده از تابع پارش برای اتم‌های هیدروژن از رابطهٔ ۲۱-۵۰ و استفاده از رابطهٔ ۲۲-۹۲، نشان دهید:

$$-k_B T \ln \frac{Z_1^P}{N_P} - k_B T \ln \frac{Z_1^e}{N_e} = -k_B T \ln \frac{Z_1^H}{N_H} e^{\beta R} \qquad (۹۵\text{-}۲۲)$$

که در آن Z_1^x و N_x تابع پارش تک-ذره‌ای و تعداد ذرات نوع x می‌باشند و $R = ۱۳/۶\ \text{eV}$؛ بنابراین نشان دهید:

$$\frac{n_e n_p}{n_H} = \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-\beta R} \qquad (۹۶\text{-}۲۲)$$

که $n_x = N_x/V$ چگالی تعداد ذرات نوع x است و تقریب شما را بیان می‌کند. معادلهٔ ۲۲-۹۶ به‌عنوان **معادلهٔ ساها** شناخته می‌شود.

(b) توضیح دهید که چرا خنثی‌بودن بار ایجاب می‌کند که $n_e = n_p$ و پایستگی هسته‌ها ایجاب می‌کند که $n_H + n_p = n$ باشد، n چگالی تعداد کلی هیدروژن (خنثی و یونیزه شده) است.

با نوشتن $y = n_p/n$ به‌عنوان درجه یونیزاسیون، نشان دهید:

$$\frac{y^2}{1-y} = \frac{e^{-\beta R}}{n\lambda_{th}^3} \qquad (۹۷\text{-}۲۲)$$

که λ_{th}، طول‌موج گرمایی برای الکترون‌هاست. درجهٔ یونیزاسیون یک ابر هیدروژن اتمی را در $1000\ \text{K}$ و چگالی $10^{20}\ \text{m}^{-3}$ پیدا کنید.

(c) معادلهٔ ۲۲-۹۷ نشان می‌دهد که با کاهش چگالی n، درجهٔ یونیزاسیون افزایش می‌یابد. چرا این‌گونه است؟

فصل ۲۳
فوتون‌ها

۲۳–۱ ترمودینامیک کلاسیکی تابش الکترومغناطیسی

۲۳–۲ چگالی انرژی طیفی

۲۳–۳ قانون کرشوف

۲۳–۴ فشار تابش

۲۳–۵ مکانیک آماری گاز فوتون

۲۳–۶ توزیع جسم سیاه

۲۳–۷ تابش پس‌زمینهٔ میکروموج کیهانی

۲۳–۸ ضرایب انیشتین A و B

خلاصهٔ فصل

مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

در این فصل ترمودینامیک تابش الکترومغناطیسی را در نظر خواهیم گرفت. این ماکسول بود که فهمید که نور یک موج الکترومغناطیسی است و این‌که سرعت نور، c، می‌تواند بر حسب ثابت‌های اساسی برگرفته از نظریه‌های الکتریسیته و مغناطیس بیان شود. در نگارش نوین، این رابطه عبارت است از:

$$c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \qquad (۲۳\text{-}1)$$

که در آن ε_0 و μ_0 به‌ترتیب گذردهی و تراوایی فضای آزاد هستند. بعدها، پلانک متوجه شد که نور نه تنها مانند موج، بلکه مانند ذره هم رفتار می‌کند. به زبان مکانیک کوانتومی، امواج الکترومغناطیسی می‌توانند به‌عنوان مجموعه‌ای از ذرات که به **فوتون** معروف هستند، کوانتیزه شوند. هر فوتون دارای

انرژی $\hbar\omega$ است که در آن $\omega = ۲\pi\nu$ بسامد زاویه‌ای[۱] است. هر فوتون دارای یک اندازه‌حرکت $\hbar k$ است که در آن k بردار موج[۲] می‌باشد. نسبت انرژی به اندازه‌حرکت یک فوتون عبارت است از:

$$\frac{\omega}{k} = ۲\pi\nu \times \frac{\lambda}{۲\pi} = \nu\lambda = c \qquad (۲-۲۳)$$

تابش الکترومغناطیسی از هر ماده‌ای در دمای غیر صفر منتشر می‌شود. این به **تابش گرمایی** معروف است. برای اشیاء در دمای اتاق ممکن است متوجه این اثر نشوید، زیرا بسامد تابش الکترومغناطیسی پایین است و بیشترین تابش در ناحیه مادون قرمز طیف الکترومغناطیسی است. چشمان ما فقط در برابر پرتوهای الکترومغناطیسی در ناحیهٔ مرئی حساس هستند. با وجود این، ممکن است متوجه شده باشید که تابش یک قطعه فلز در کوره "قرمز گرم" است، به‌طوری که برای چنین اجسامی در دمای بالاتر، چشمان شما قادر است تا بخشی از تابش گرمایی[۳] را دریافت و احساس کند.

این فصل تماماً در مورد خواص این تابش گرمایی است. ما در بخش‌های ۲۳-۱ تا ۲۳-۴ با مقیدکردن خودمان به بحث‌های ترمودینامیکی ساده شروع خواهیم کرد تا هرچه بتوانیم روابط تابش گرمایی را، بدون وارد شدن به جزئیات ترسناک، استخراج کنیم، به‌همان روشی که در ابتدا در قرن نوزدهم انجام شد. این رویکرد کل راه را به ما نشان نمی‌دهد، ولی بینش زیادی به ما می‌بخشد. سپس در بخش‌های ۲۳-۵ تا ۲۳-۶ از شیوه‌های پیشرفتهٔ مکانیکی آماری که در فصل‌های قبلی معرفی شدند، برای انجام صحیح کار استفاده خواهیم کرد. بخش‌های آخر مربوط به تابش گرمایی است که به‌عنوان بقایای انفجار بزرگ داغ و تأثیر تابش گرمایی بر رفتار اتم‌ها و در نتیجه بر عملکرد لیزر، در جهان وجود دارد.

۲۳-۱ ترمودینامیک کلاسیکی تابش الکترومغناطیسی

در این بخش، ترمودینامیک تابش الکترومغناطیسی را از نگاه کلاسیکی بررسی می‌کنیم، اگرچه به خودمان اجازه می‌دهیم تا مثل نظریات تجملی پس از قرن نوزدهم، تابش الکترومغناطیسی را متشکل از یک گاز فوتون در نظر بگیریم. ابتدا اثر مجموعه‌ای از فوتون‌ها بر محیط اطراف آن‌ها را در نظر خواهیم گرفت. بگذارید محیط اطراف را محفظه‌ای به حجم V در نظر بگیریم، که در این مبحث ان را "کاواک" می‌نامیم، و در دمای T نگهداری می‌شود. فوتون‌های داخل کاواک در تعادل گرمایی با دیواره‌های کاواک قرار دارند و امواج ایستاده الکترومغناطیسی تشکیل می‌دهند. دیواره‌های کاواک، که در شکل ۲۳-۱ نشان داده شده است، از مواد گرمابر ساخته شده است (یعنی آن‌ها گرما را بین

---

۱ . ν بسامد است. انرژی همچنین می‌تواند به‌صورت $h\nu$ بیان شود. همچنین به‌خاطر داشته باشید که $\hbar = h/(۲\pi)$.

۲ . بردار موج $k = ۲\pi/\lambda$ می‌باشد که λ طول موج است.

۳ . در صورت استفاده از یک عینک مادون قرمز، چشمان شما می‌توانند بسیاری از پرتوهای گرمایی را دریافت و احساس کنند.

گاز فوتون‌های درون کاواک و محیط اطراف منتقل می‌کنند). اگر n فوتون به ازای واحد حجم، گاز فوتون‌های موجود در کاواک را تشکیل دهد، چگالی انرژی u گاز را می‌توان این‌گونه نوشت:

$$u = \frac{U}{V} = nh\omega \qquad (۳-۲۳)$$

که $h\omega$ میانگین انرژی یک فوتون است.



شکل ۲۳-۱: یک کاواک فوتون که دیواره‌هایش گرمابر هستند، به این معنی که آن‌ها در تماس گرمایی با محیط اطراف هستند، به‌گونه‌ای که امکان تنظیم دمای درون آن وجود دارد.

از نظریهٔ جنبشی (رابطهٔ ۶-۱۵)، فشار p یک گاز از ذرات برابر با $\frac{1}{3}nm\langle v^2\rangle$ می‌باشد. برای فوتون‌ها، $\langle v^2\rangle$ را در این فرمول با c^2، مربع سرعت نور جایگزین می‌کنیم. با تفسیر mc^2 به‌عنوان انرژی فوتون، آن‌گاه p یک‌سوم چگالی انرژی است. یعنی:

$$p = \frac{u}{3} \qquad (۴-۲۳)$$

که با عبارت رابطهٔ ۶-۲۵ نظریهٔ جنبشی گازها ($p = 2u/3$) متفاوت است، نکته‌ای که ما در بخش ۲۵-۲ به‌آن باز خواهیم گشت[1] (رابطهٔ ۲۵-۲۱ رابببینید). معادلهٔ ۲۳-۴ عبارتی را برای فشار تابشی ناشی از تابش الکترومغناطیسی بیان می‌کند. همچنین از نظریهٔ جنبشی (معادلهٔ ۷-۶)، شار Φ فوتون‌های وارد بر دیواره‌های ظرف آن‌ها، یعنی تعداد فوتون‌هایی که به واحد مساحت سطح دیواره در هر ثانیه برخورد می‌کنند، با رابطهٔ:

$$\Phi = \frac{1}{4}nc \qquad (۵-۲۳)$$

داده می‌شود که c سرعت نور است. از این رابطه و از معادلهٔ ۲۳-۳ می‌توانیم توان تابشی وارد بر واحد سطح دیواره کاواک، ناشی از برخورد فوتون‌ها را این‌گونه بنویسیم:

$$P = \hbar\omega\Phi = \frac{1}{4}uc \qquad (۶-۲۳)$$

هنگامی‌که قانون استفان-بولتزمن را استخراج می‌کنیم این رابطه مهم خواهد بود، چون دمای یک جسم را به شار انرژی تابیده‌شده از آن که به‌شکل تابش الکترومغناطیسی است، مرتبط می‌کند. این

---

۱ . تفاوت در عدد ۲ ناشی از نوشتن انرژی جنبشی به‌صورت mc^2 و نه به‌صورت $\frac{1}{3}nm\langle v^2\rangle$ است؛ بنابراین تفاوت شکلی بین معادلهٔ انرژی نسبیتی یک فوتون و انرژی جنبشی یک ذرهٔ غیر نسبیتی را نشان می‌دهد.

رابطه را می‌توانیم با استفاده از قانون اول ترمودینامیک به‌شکل $dU = TdS - pdV$ استخراج نماییم تا به‌دست آوریم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (۷-۲۳)$$

که برای تساوی آخری از رابطهٔ ماکسول استفاده کرده‌ایم. سمت چپ معادلهٔ ۲۳-۷ صرفاً چگالی انرژی u : از این رو، با استفاده از معادلهٔ ۲۳-۷، به‌همراه معادلهٔ ۲۳-۴، به‌دست می‌آوریم:

$$u = \frac{1}{3}T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V - \frac{u}{3} \qquad (۸-۲۳)$$

با مرتب‌کردن این رابطه داریم:

$$4u = T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \qquad (۹-۲۳)$$

که از آن رابطهٔ:

$$4\frac{dT}{T} = \frac{du}{u} \qquad (۱۰-۲۳)$$

به‌دست می‌آید. با انتگرال‌گیری از معادلهٔ ۲۳-۱۰:

$$u = AT^4 \qquad (۱۱-۲۳)$$

که A ثابت انتگرال‌گیری با یکای $\mathrm{JK^{-1}m^{-3}}$ است. اکنون می‌توانیم از معادلهٔ ۲۳-۶ استفاده کنیم تا توان تابش شده[1] به واحد سطح را به ما بدهد[2].

$$P = \frac{1}{4}uc = \left(\frac{1}{4}Ac\right)T^4 = \sigma T^4 \qquad (۱۲-۲۳)$$

که عبارت درون پرانتز، $\sigma = \frac{1}{4}Ac$ به‌عنوان **ثابت استفان-بولتزمان** شناخته شده است. معادلهٔ ۲۳-۱۲ به‌عنوان قانون استفان-بولتزمن یا گاهی به‌عنوان **قانون استفان** شناخته می‌شود. تا این لحظه، تصوری نداریم که ثابت σ چه مقداری دارد و این چیزی است که در ابتدا از طریق آزمایش تعیین شد. در بخش ۲۳-۵ با استفاده از روش‌های مکانیک آماری، عبارتی برای این ثابت به‌دست می‌آوریم.

۲۳-۲ چگالی انرژی طیفی

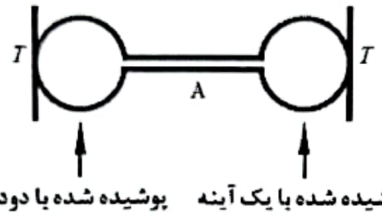
چگالی انرژی تابش الکترومغناطیسی کمیتی است که به شما می‌گوید که چند ژول انرژی در یک مترمکعب کاواک ذخیره شده است. آن‌چه که اکنون می‌خواهیم انجام دهیم، این است که

---

۱ . توجه شود هنگامی که کاواک با تابش داخل آن در تعادل است، توان فرودی برابر با توان تابیده شده است؛ از این رو، عبارت P بیانگر توان تابیده شده توسط سطح و توان تابیده شده به‌سطح است.

۲ . توان در واحد سطح برابر با شار انرژی است.

مشخص کنیم در چه محدودهٔ بسامدی انرژی ذخیره می‌شود. همهٔ اینها خارج از روش‌های مکانیک آماری بخش ۲۳-۵ است، اما می‌خواهیم با اعمال یک روش کلاسیکی کار را ادامه دهیم تا ببینیم مقادیر به‌دست آمده تا چه حد از واقعیت دور هستند. برای انجام این کار، دو ظرف را در نظر بگیرید که هر یک با منبع گرمایی در دمای T در تماس بوده و توسط یک لوله به‌یکدیگر متصل شده‌اند، همان‌گونه که در شکل ۲۳-۲ به‌صورت طرح‌واره نشان داده شده است. سامانه مجاز است تا به تعادل برسد.



شکل ۲۳-۲: دو کاواک در دمای T، یکی روکش‌شده با دوده و دیگری روکش‌شدهٔ آینه‌ای.

منابع گرمایی در دمای T یکسان قرار دارند؛ بنابراین از قانون دوم ترمودینامیک می‌دانیم که هیچ جریان گرمای خالصی از هر یک از اجسام به دیگری وجود ندارد. بنابراین هیچ شار انرژی خالصی در طول لوله وجود نخواهد داشت، به‌طوری که شار انرژی جاری‌شده از کاواک پوشیده‌شده با دوده در امتداد لوله از چپ به‌راست باید با شار انرژی جاری‌شده از جاری‌شده از کاواک پوشیده‌شده با آینه در امتداد لوله از سمت راست به‌چپ متوازن شود. بنابراین معادلهٔ ۲۳-۱۲ به ما می‌گوید که هر کاواک باید چگالی انرژی u یکسانی داشته باشد. این استدلال را می‌توان برای کاواک‌هایی با شکل و اندازه-های مختلف و همچنین پوشش‌های مختلف تکرار کرد. از این رو نتیجه می‌گیریم که u مستقل از شکل، اندازه یا ماده کاواک است. اما آیا ممکن است یک کاواک در طول‌موج معینی چگالی انرژی بیشتری نسبت به‌دیگری داشته باشد، حتی اگر در کل دارای همان چگالی انرژی باشد؟ همان‌طور که اکنون ثابت خواهیم کرد، این‌گونه نیست. ابتدا یک تعریف ارائه می‌کنیم.

- **چگالی انرژی طیفی**[۱] u_λ به شرح زیر تعریف می‌شود:

$u_\lambda d\lambda$ چگالی انرژی ناشی از آن فوتون‌هایی است که طول‌موجی بین λ و $\lambda + d\lambda$ دارند[۲].

بنابراین چگالی انرژی کل عبارت است از:

$$u = \int u_\lambda d\lambda \qquad (۱۳-۲۳)$$

حال تصور کنید که یک صافی، که فقط اجازه می‌دهد تا نوار باریکی از تابش با طول‌موج λ عبور کند، در نقطه A در شکل ۲۳-۲ قرار داده شود و سامانه نیز رها شده تا به تعادل برسد. استدلال‌های ذکر

---

۱. u_λ دارای یکای $\mathrm{J\,m^{-3}m^{-1}}$ می‌باشد.

۲. ما همچنین می‌توانیم چگالی طیفی را بر حسب بسامد ν تعریف کنیم، به‌طوری که $u_\lambda d\lambda$ چگالی انرژی ناشی از فوتون‌هایی است که بسامدهایی بین ν و $\nu + d\nu$ دارند.

شده در بالا در این مورد هم به‌کار می‌روند: هیچ شار انرژی خالصی از یک کاواک به دیگری وجود ندارد و از این رو انرژی داخلی ویژه در یک محدودهٔ طول‌موجِ باریک برای هر دو مساوی است:

$$u_\lambda^{soot}(T) = u_\lambda^{mirror}(T) \qquad (۱۴-۲۳)$$

این نشان می‌دهد که انرژی داخلی طیفی هیچ وابستگی به ماده، شکل، اندازه یا ماهیت یک کاواک ندارد؛ بنابراین چگالی انرژی طیفی یک تابع جهانی است که فقط وابسته به λ و T می‌باشد.

۲۳-۳ قانون کرشوف

اکنون می‌خواهیم دربارهٔ خوب‌بودن سطح خاص یک کاواک در جذب یا گسیل تابش الکترومغناطیسی با بسامد یا طول‌موج خاص، بحث کنیم. بنابراین تعریف‌های فرعی زیر را ارائه می‌دهیم:

- **ضریب جذب طیفی** α_λ کسری از تابش فرودی است که در طول‌موج λ جذب می‌شود.
- **توان تابشی طیفی** e_λ یک سطح یک تابع است که $e_\lambda d\lambda$ توان تابیده‌شده به واحد سطح توسط تابش الکترومغناطیسی است که طول‌موجی بین λ و $\lambda + d\lambda$ دارد.

با استفاده از این تعاریف، ممکن است تا شکل توان جذب‌شده در واحد مساحت یک سطح، اگر چگالی انرژی طیفی $u_\lambda d\lambda$ باشد را، به‌شرح زیر بنویسیم:

$$\left(\frac{۱}{۴}u_\lambda d\lambda c\right)\alpha_\lambda \qquad (۱۵-۲۳)$$

توان تابیده‌شده از واحد مساحت یک سطح با رابطهٔ:

$$e_\lambda d\lambda \qquad (۱۶-۲۳)$$

داده می‌شود. در تعادل، عبارات معادله‌های ۲۳-۱۵ و ۲۳-۱۶ باید برابر باشند، و از این رو:

$$\frac{e_\lambda}{\alpha_\lambda} = \frac{c}{۴}u_\lambda \qquad (۱۷-۲۳)$$

معادلهٔ ۲۳-۱۷ **قانون کرشوف** را بیان می‌کند، که می‌گوید: نسبت $e_\lambda / \alpha_\lambda$ یک تابع جهانی از λ و T است؛ بنابراین، اگر λ و T را معین کنید، نسبت $e_\lambda / \alpha_\lambda$ معین شده و از این رو $e_\lambda \propto \alpha_\lambda$ می‌باشد. به عبارت دیگر، "جذب‌کننده‌های خوب، گسیل‌کننده‌های خوبی هستند" و "جذب‌کننده‌های بد، گسیل‌کننده‌های بدی هستند".

مثال ۲۳-۱

اشیاء تیره‌رنگ که بیشتر نوری که به آن‌ها می‌تابد را جذب می‌کنند در گسیل تابش گرمایی خوب هستند. در اینجا باید کمی مراقب بود، زیرا باید مطمئن باشید در مورد چه طول‌موجی صحبت می‌کنید. یک بیانِ بهترِ قوانین کرشوف این خواهد بود که" جذب‌کننده‌های خوب در یک طول‌موج، گسیل‌کننده‌های خوبی در همان طول‌موج هستند".

به‌عنوان مثال، یک لیوان قهوه سفید در طول‌موج‌های مرئی جذب ضعیفی دارد؛ بنابراین سفید به‌نظر می‌رسد. ولی یک لیوان قهوه سیاه، در بقیه موارد یکسان، در طول‌موج‌های مرئی به خوبی جذب می‌کند؛ بنابراین سیاه به‌نظر می‌رسد. کدام‌یک در گرم نگه‌داشتن قهوه شما بهترین است؟ ممکن است نتیجه بگیرید که این لیوانِ سفید است، زیرا "جذب کننده‌های ضعیف گسیل‌کننده‌های ضعیفی هستند" و این لیوان، گرمای کمتری را با تابش گرمایی از دست می‌دهد. با این حال، یک لیوان گرم اساساً در منطقهٔ مادون قرمز طیف الکترومغناطیسی[1] تابش می‌کند، و بنابراین سفید به‌نظر رسیدن اهمیتی ندارد؛ آن‌چه باید بدانید این است که هر لیوان در نور مادون‌قرمز چه رنگی دارد، یعنی اندازه‌گیری طیف جذبی آن‌ها در طول‌موج مادون‌قرمز، خصوصیات تابشی آن‌ها را در آن‌جا به شما خواهد گفت.

یک **جسم سیاه** کامل جسمی تعریف می‌شود که برای همهٔ λها دارای $\alpha_\lambda = ۱$ باشد. قانون کرشوف بیان شده در معادلهٔ ۲۳-۱۷ به ما می‌گوید که برای این مقدار بیشینهٔ α، یک جسم سیاه بهترین گسیل‌کننده ممکن است. اغلب تصور یک **کاواک جسم سیاه** که محفظه‌ای است که دیواره‌هایش برای همه λها دارای $\alpha_\lambda = ۱$ هستند، مفید است و حاوی گازی از فوتون‌هاست که به‌دلیل گسیل و جذب فوتون‌ها توسط اتم‌های دیوارها، در همان دمای دیوارها می‌باشد. گاز فوتون‌های موجود در کاواک جسم سیاه به **تابش جسم سیاه** معروف است.

مثال ۲۳-۲

دمای سطح زمین با تابش خورشید برقرار می‌شود. با این تقریب که خورشید و زمین مانند اجسام سیاه رفتار می‌کنند، نشان دهید که نسبت دمای زمین به دمای خورشید با رابطهٔ:

$$\frac{T_{Earth}}{T_{Sun}} = \sqrt{\frac{R_{Sun}}{۲D}} \qquad (۱۸-۲۳)$$

داده می‌شود که R_{Sun} شعاع خورشید و D فاصله زمین تا خورشید است.

توان گسیل‌شده توسط خورشید برابر با حاصل‌ضرب سطح آن $۴\pi R_{Sun}^۲$ در $\sigma T_{Sun}^۴$ است. این توان به‌عنوان **درخشندگی** L (اندازه‌گیری شده بر حسب وات) شناخته می‌شود به‌طوری که:

$$L = ۴\pi R_{Sun}^۲ \sigma T_{Sun}^۴ \qquad (۱۹-۲۳)$$

در فاصله D از خورشید، این توان به‌طور یکنواخت بر روی کره‌ای با مساحت سطح $۴\pi D^۲$ توزیع می‌شود و زمین تنها قادر به "گرفتن" این توان در مساحت تصویرشده $\pi R_{Earth}^۲$ می‌باشد؛ بنابراین توان تابش‌شده به زمین عبارت است از

۱. پیوست D را ببینید.

$$\text{توان فرودی} = L\left(\frac{\pi R_{Earth}^{2}}{4\pi D^{2}}\right) \qquad (۲۰-۲۳)$$

توان گسیل‌شده توسط زمین با فرض این‌که دارای دمای یکنواخت T_{Earth} است و مانند یک جسم سیاه رفتار می‌کند، به‌سادگی برابر با حاصل‌ضرب σT_{Earth}^{4} در $4\pi R_{Earth}^{2}$ می‌باشد، به‌طوری که:

$$\text{توان گسیل‌شده} = 4\pi R_{Earth}^{2}\sigma T_{Earth}^{4} \qquad (۲۱-۲۳)$$

با مساوی قراردادن معادلات ۲۳-۲۰ و ۲۳-۲۱ نتیجهٔ مطلوب حاصل می‌شود.

با قراردادن اعداد $R_{Sun} = ۷\times۱۰^{۸}\,m$ ، $D = ۱{,}۵\times۱۰^{۱۱}\,m$ و $T_{Sun} = ۵۸۰۰K$ دمای زمین $T_{Earth} = ۲۸۰K$ به‌دست می‌آید که با توجه به خام‌بودن فرض‌ها مقدار بدی نیست.

۲۳-۴ فشار تابش

برای خلاصه‌کردن نتایج بخش‌های اخیر در این فصل، برای تابش جسم سیاه داریم:

$$P = \frac{1}{4}uc = \sigma T^{4} \quad \text{توان تابیده شده به واحد سطح} \qquad (۲۲-۲۳)$$

$$u = \left(\frac{4\sigma}{c}\right)T^{4} \quad \text{چگالی انرژی تابشی} \qquad (۲۳-۲۳)$$

$$p = \frac{u}{3} = \frac{4\sigma T^{4}}{3c} \quad \text{فشار وارد بر دیواره‌های کاواک} \qquad (۲۴-۲۳)$$

اما به‌هر حال اگر کسی با یک پرتو نور سروکار داشته باشد که در آن همهٔ فوتون‌ها در یک جهت حرکت می‌کنند (نه این‌که هر کدام در یک جهت، همان‌گونه که در یک گاز فوتون داشتیم)، در آن‌صورت این نتایج باید اصلاح شوند. فشار ناشی از یک پرتو نور موازی‌شده به‌شرح زیر می‌تواند محاسبه شود: یک مترمکعب از این پرتو دارای اندازه‌حرکت $n\hbar k = n\hbar\omega/c$ است، و این اندازه‌حرکت توسط واحد مساحت سطح عمود بر پرتو نور در یک زمان $1/c$ جذب می‌شود؛ بنابراین فشار برابر است با $p = [n\hbar\omega/c]/[1/c] = n\hbar\omega = u$. یک مترمکعب از پرتو دارای انرژی $n\hbar\omega$ است، بنابراین توان P وارد بر مساحت سطح برابر با $P = n\hbar\omega/(1/c) = uc$ می‌باشد؛ بنابراین داریم:

$$P = uc = \sigma T^{4} \quad \text{توان تابیده شده به واحد سطح} \qquad (۲۵-۲۳)$$

$$u = \left(\frac{\sigma}{c}\right)T^{4} \quad \text{چگالی انرژی تابشی} \qquad (۲۶-۲۳)$$

$$p = u = \frac{\sigma T^{4}}{c} \quad \text{فشار وارد بر دیواره‌های کاواک} \qquad (۲۷-۲۳)$$

شایان ذکر است که تابش الکترومغناطیسی یک فشار واقعی بر روی یک سطح وارد می‌کند که می‌تواند با استفاده از روابط ۲۳-۲۴ یا ۲۳-۲۷ در صورت مقتضی محاسبه شود. مثالی از محاسبه فشار تابشی در زیر آورده شده است.

مثال ۲۳-۲

نور خورشید با توان $P = ۱۳۷۰\ Wm^{-۲}$ بر واحد سطح به سطح زمین می‌تابد. فشار تابش را محاسبه کرده، آن را با فشار جو مقایسه کنید.

حل:

نور خورشید در سطح زمین شامل فوتون‌هایی است که همه در یک جهت حرکت می‌کنند؛ و از این رو ما می‌توانیم از:

$$p = \frac{P}{c} = ۴٫۶\ \mu Pa \qquad (۲۳-۲۸)$$

استفاده کنیم که بیش از ده مرتبه کمتر از مقدار فشار جو ($۱۰^{۵}\ Pa$ ~) است.

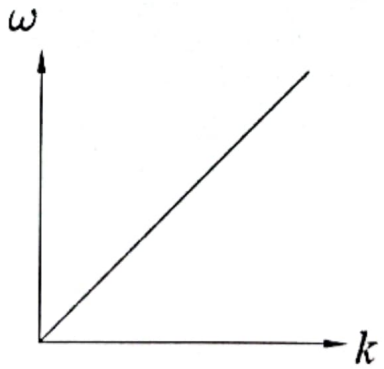
۲۳-۵ مکانیک آماری گاز فوتون

استدلال ما تاکنون فقط با استفاده از ترمودینامیک کلاسیکی بوده است. ما توانسته‌ایم پیش‌بینی کنیم که چگالی انرژی u یک گاز فوتون به‌صورت $AT^{۴}$ رفتار می‌کند، اما در مورد ثابت A چیزی نگفته‌ایم. فقط با توسعهٔ نظریهٔ کوانتومی ممکن شد تا متوجه شویم که A چیست و ما این موضوع را در آن‌چه در ادامه می‌آید، ارائه خواهیم داد. بینش مهم این است که امواج الکترومغناطیسی در یک کاواک را می‌توان با نوسانگرهای هماهنگ ساده توصیف کرد. بسامد زاویه‌ای ω هر مد نوسان به بردار موج k توسط رابطهٔ:

$$\omega = ck \qquad (۲۳-۲۹)$$

مربوط می‌شود. (شکل ۲۳-۳ را ببینید) و از این رو چگالی حالت‌های امواج الکترومغناطیسی به‌عنوان تابعی از بردار موج k توسط رابطهٔ:

$$g(k)dk = \frac{۴\pi k^{۲}dk}{(۲\pi L)^{۳}} \times ۲ \qquad (۲۳-۳۰)$$



شکل ۲۳-۳: رابطهٔ بین ω و k، به‌عنوان مثال در رابطهٔ ۲۳-۲۹ که به رابطهٔ پاشندگی معروف است. برای نور (که در اینجا ترسیم شده) این رابطه بسیار ساده است و غیرپاشنده نامیده می‌شود، زیرا هم سرعت فاز (ω/k) و هم سرعت گروه $(d\omega/dk)$ برابر هستند.

داده می‌شود که فرض می‌شود کاواک، یک مکعب به حجم $V=L^3$ است و ضریب ۲ متناظر با دو قطبش احتمالی امواج الکترومغناطیسی است؛ بنابراین:

$$g(k)dk=\frac{Vk^2dk}{\pi^2} \qquad (۳۱-۲۳)$$

و از این رو چگالی حالت‌ها[1] $g(\omega)$ که اکنون به‌عنوان تابعی از بسامد نوشته شده با استفاده از رابطهٔ ۲۹-۲۳ عبارت است از:

$$g(\omega)=g(k)\frac{dk}{d\omega}=\frac{g(k)}{c} \qquad (۳۲-۲۳)$$

و از این رو:

$$g(\omega)d\omega=\frac{V\omega^2d\omega}{\pi^2c^3} \qquad (۳۳-۲۳)$$

ما می‌توانیم U را برای گاز فوتون با استفاده از عبارت U برای یک نوسانگر هماهنگ ساده منفرد در رابطهٔ ۲۰-۲۹ استخراج کنیم تا رابطهٔ:

$$U=\int_0^\infty g(\omega)d\omega\hbar\omega\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right) \qquad (۳۴-۲۳)$$

به‌دست آید. چون قسمت اول این عبارت ناشی از مجموع تمام انرژی‌های نقطهٔ صفر است، ما را با مشکل واگرا بودن روبرو می‌کند:

$$\int_0^\infty g(\omega)d\omega\frac{1}{2}\hbar\omega\to\infty \qquad (۳۵-۲۳)$$

این باید متناظر با انرژی خلأ باشد، بنابراین پس از یک بلع سخت، ما صفر انرژی خود را باز تعریف می‌کنیم تا این سهم بی‌نهایت به‌راحتی به‌زیر فرش جاروب شود؛ بنابراین ما می‌مانیم با رابطهٔ:

$$U=\int_0^\infty g(\omega)d\omega\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}=\frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\int_0^\infty\frac{\omega^3d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \qquad (۳۶-۲۳)$$

اگر جانشانی $x=\beta\omega$ را انجام دهیم، می‌توانیم این را به‌شکل زیر بازنویسی کنیم:

$$U=\frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\left(\frac{1}{\hbar\beta}\right)^4\int_0^\infty\frac{x^3dx}{e^x-1}=\left(\frac{V\pi^2k_B^4}{15c^3\hbar^3}\right)T^4 \qquad (۳۷-۲۳)$$

و از این رو $u=U/V=AT^4$. در اینجا، از انتگرال:

$$\int_0^\infty\frac{x^3dx}{e^x-1}=\zeta(4)\Gamma(4)=\frac{\pi^4}{15} \qquad (۳۸-۲۳)$$

استفاده شده است که در پیوست C.۴ اثبات شده است (به رابطهٔ C.۲۵ مراجعه کنید)؛ بنابراین این اثبات می‌کند که ثابت $A=4\sigma/c$ توسط رابطهٔ:

$$A=\frac{\pi^2k_B^4}{15c^3\hbar^3} \qquad (۳۹-۲۳)$$

---

۱. این روش مشابه تحلیل‌های بخش ۲۱-۱ برای گاز ایده‌آل است.

داده می‌شود و از این رو ثابت استفان-بولتزمن[۱] σ عبارت است از:

$$\sigma = \frac{\pi^{۲} k_B^{۴}}{۶۰ c^{۲} h^{۳}} = ۵/۶۷ \times ۱۰^{-۸} \ \mathrm{Wm^{-۲}K^{-۴}} \qquad (۴۰\text{-}۲۳)$$

۲۳-۶ توزیع جسم سیاه

عبارت موجود در رابطهٔ ۲۳-۳۶ را می‌توان دوباره بازنویسی کرد:

$$u = \frac{U}{V} = \int u_{\omega} d\omega \qquad (۴۱\text{-}۲۳)$$

که در آن u_{ω} یک شکل متفاوت از چگالی انرژی طیفی است (این بار به‌عنوان تابعی از بسامد زاویه‌ای $\omega = ۲\pi\nu$ نوشته شده است)؛ بنابراین شکل:

$$u_{\omega} = \frac{\hbar}{\pi^{۲} c^{۳}} \frac{\omega^{۳}}{e^{\beta h \omega} - ۱} \qquad (۴۲\text{-}۲۳)$$

را می‌گیرد. این تابع چگالی انرژی طیفی به‌عنوان **توزیع جسم سیاه** شناخته شده است. همچنین می‌توانیم این را بر حسب بسامد ν با نوشتن $u_{\omega} d\omega = u_{\nu} d\nu$، و با استفاده از $\omega = ۲\pi\nu$؛ از این رو، $d\omega / d\nu = ۲\pi$ بیان کنیم. در نتیجه:

$$u_{\nu} = \frac{۸\pi h}{c^{۳}} \frac{\nu^{۳}}{e^{\beta h \nu} - ۱} \qquad (۴۳\text{-}۲۳)$$

این تابع در شکل ۲۳-۴(a) رسم شده است. به‌طور مشابه، می‌توانیم با نوشتن $u_{\nu} d\nu = u_{\lambda} d\lambda$ و استفاده از $\nu = c/\lambda$ و لذا $d\nu / d\lambda = -c/\lambda^{۲}$ آن را به طول‌موج تبدیل کنیم.

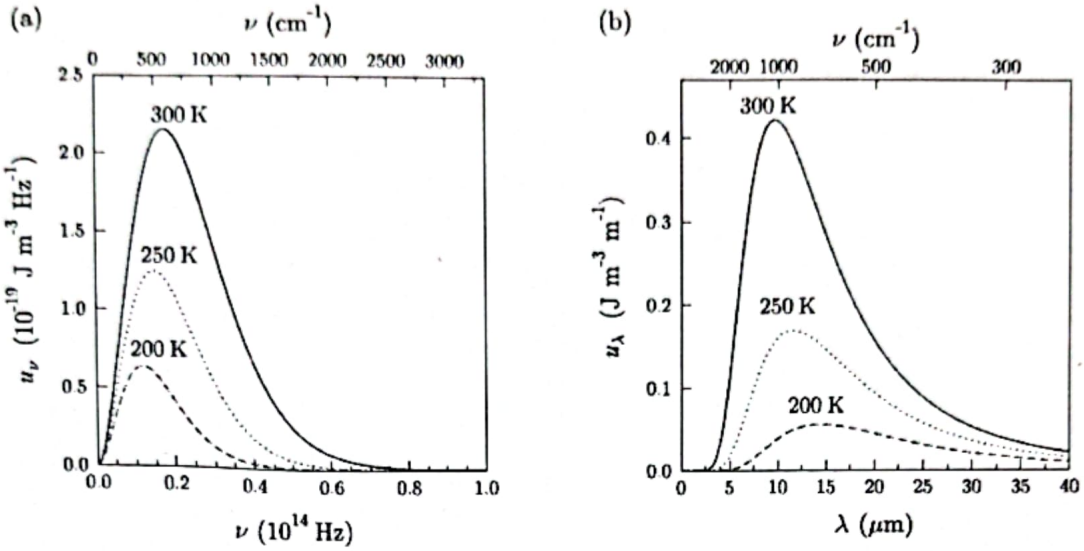
این عبارتی برای u_{λ} می‌دهد که به شرح زیر است:

$$u_{\lambda} = \frac{۸\pi hc}{\lambda^{۵}} \frac{۱}{e^{\beta hc/\lambda} - ۱} \qquad (۴۴\text{-}۲۳)$$

این در شکل ۲۳-۴(b) نشان داده شده است.

---

۱. اگر ترجیح می‌دهید به جای h از $\hbar$ استفاده کنید، ثابت استفان-بولتزمن به‌صورت $\sigma = \frac{۲\pi^{۵} k_B^{۴}}{۱۵ c^{۲} h^{۳}}$ نوشته می‌شود.



شکل ۲۳-۴: توزیع جسم سیاه چگالی انرژی طیفی، برای ۲۰۰ K، ۲۵۰ K و ۳۰۰ K به‌عنوان تابعی از (a) بسامد و (b) طول‌موج ترسیم شده است. مقیاس بالا بسامد را در سانتی‌متر معکوس که واحد مورد علاقه طیف‌سنج‌ها است، نشان می‌دهد.

اکنون چندین ویژگی از این توزیع جسم سیاه را ذکر می‌کنیم.

- در بسامد پایین (یعنی طول‌موج بلند)، وقتی که $h\nu / k_B T \ll ۱$، جملهٔ نمایی را می‌توان به‌صورت:

$$e^{\beta h\nu} \approx ۱ + \frac{h\nu}{k_B T} \qquad (۴۵-۲۳)$$

نوشت؛ بنابراین:

$$u_\nu \to \frac{۸\pi k_B T \nu^۲}{c^۳} \qquad (۴۶-۲۳)$$

و یا معادل آن:

$$u_\lambda \to \frac{۸\pi k_B T}{\lambda^۴} \qquad (۴۷-۲۳)$$

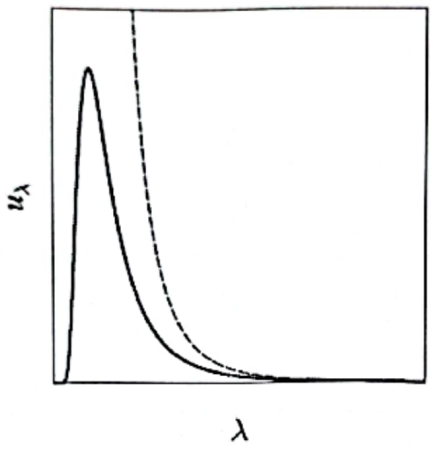
این دو عبارت شکل‌های مختلفی از **قانون ریلی-جینز** هستند و در قرن نوزدهم قبل از ظهور مکانیک کوانتومی به‌دست آمده‌اند. همان‌گونه که از معادلات مشخص است، ثابت پلانک در آن‌ها ظاهر نمی‌شود. این عبارت‌ها حد صحیح توزیع جسم سیاه هستند، همان‌گونه که در شکل ۲۳-۵ نشان داده شده است. آن‌ها مشکلاتی را در آن زمان ایجاد کردند، زیرا اگر شکل ریلی-جینز u_λ را در نظر بگیرید و فرض کنید که برای تمام طول‌موج‌ها صحیح است، و سپس سعی کنید انتگرال آن را بگیرید تا کل انرژی داخلی U را به‌دست آورید، به‌دست می‌آید که:

$$U = \int_۰^\infty u_\lambda d\lambda = \int_۰^\infty \frac{۸\pi k_B T d\lambda}{\lambda^۴} \to \infty \qquad (۴۸-۲۳)$$

این واگرایی آشکار در U به‌عنوان **فاجعه ماوراءبنفش** نامیده شد، زیرا انتگرال‌گرفتن روی طول‌موج‌های کوچک (به سمت ماوراءبنفش) واگرایی ایجاد کرده است. در حقیقت، چنین

امواج الکترومغناطیسی با انرژی بالا برانگیخته نمی‌شوند، زیرا نور کوانتیزه است و انرژی بسیار زیادی برای تولید یک فوتون ماوراءبنفش وقتی دما خیلی پایین باشد، صرف می‌شود. البته، با استفاده از u_λ صحیح جسم سیاه از رابطهٔ ۲۳-۴۴، شکل صحیح به‌دست می‌آید.

$$U = \int_0^\infty u_\lambda d\lambda = \frac{4\sigma}{c} T^4 \qquad (۴۹-۲۳)$$



شکل ۲۳-۵: چگالی انرژی جسم سیاه u_λ (خط پر ضخیم)، به‌همراه معادلهٔ ریلی-جینز (معادلهٔ ۲۳-۴۷) که حد طول‌موج بلند توزیع جسم سیاه است.

- همچنین می‌توان **تابندگی** (یا **روشنایی سطحی**) B_ν را به‌عنوان شار تابش در استرادیان (واحد زاویه فضایی، به‌اختصار sr) در یک فاصله بسامدی واحد تعریف کرد. این تابع توانی را که توسط یک عنصر واحد سطح، در واحد بسامد، از یک عنصر زاویهٔ فضایی تابیده می‌شود، ارائه می‌دهد. یکای تابندگی عبارت است از $\mathrm{Wm^{-2}Hz^{-1}sr^{-1}}$. از آن‌جا که در مجموع 4π استرادیان وجود دارد، داریم[1]:

$$B_\nu(T) = \frac{c}{4\pi} u_\nu(T) = \frac{2h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} \qquad (۵۰-۲۳)$$

با مقایسه، B_λ با یکای $\mathrm{Wm^{-2}m^{-1}sr^{-1}}$ به‌صورت:

$$B_\lambda(T) = \frac{c}{4\pi} u_\nu(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1} \qquad (۵۱-۲۳)$$

تعریف می‌شود.

- وین در سال ۱۸۹۶، قبل از ظهور مکانیک کوانتوم به‌طور تجربی دریافت که حاصل‌ضرب دما و طول‌موجی که در آن بیشینهٔ توزیع جسم سیاه u_λ یافت می‌شود، یک ثابت است. این بیانی است از آن‌چه که به‌عنوان **قانون وین** شناخته می‌شود. مقدار ثابت می‌تواند به‌صورت:

$$\lambda_{\max} T = \text{ثابت} \qquad (۵۲-۲۳)$$

---

۱. توجه داشته باشید که اگر چگالی انرژی را به مدت زمان لازم برای این‌که واحد حجم فوتون‌ها از واحد مساحت سطح یعنی $1/c$ عبور کند، تقسیم کنیم، شار انرژی را خواهیم داشت.

داده شود. قانون وین از این واقعیت نتیجه می‌شود که λ_{max} می‌تواند با شرط $du_\lambda / d\lambda = 0$ و اعمال آن به رابطهٔ ۲۳-۴۴ منجر به معادلهٔ، ثابت $= \beta hc / \lambda_{max}$ بشود. بنابراین $\lambda_{max} T$ یک ثابت است که قانون وین می‌باشد. این قانون به ما می‌گوید که در دمای اتاق، اشیائی که تقریباً جسم سیاه هستند، بیشتر در طول‌موج‌های $\lambda_{max} = 10\mu m$ تابش می‌کنند که در ناحیه مادون قرمز طیف الکترومغناطیسی قرار دارد، همان‌طور که در شکل ۲۳-۴(b) نشان داده شده است. به‌راحتی می‌توان نشان داد که بیشینهٔ u_ν در بسامدی رخ می‌دهد که با رابطهٔ:

$$\frac{h\nu}{k_B T} = 2{,}82144 \qquad (۲۳-۵۳)$$

داده می‌شود. و بیشینهٔ در بسامدی رخ می‌دهد که با رابطهٔ:

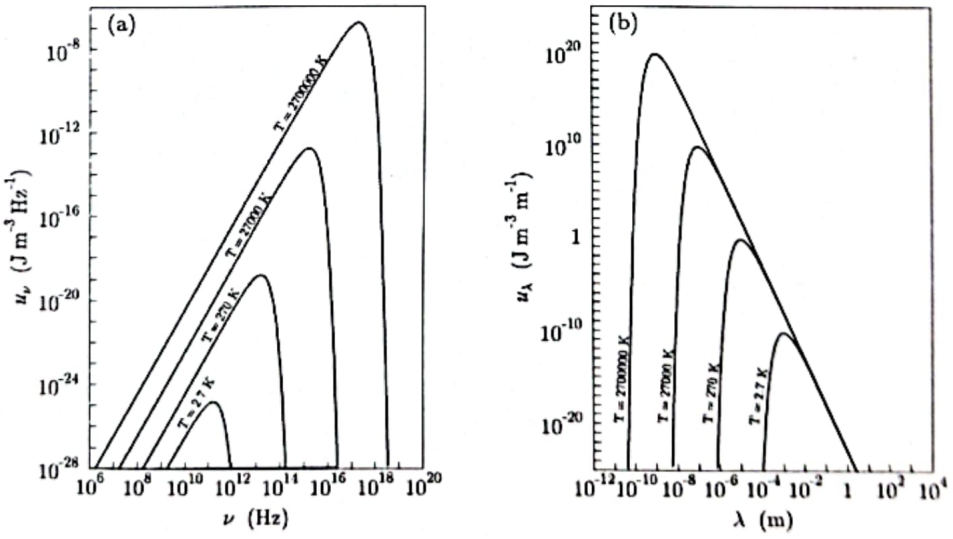
$$\frac{hc}{\lambda k_B T} = 2{,}96511 \qquad (۲۳-۵۴)$$

داده می‌شود. این رابطه می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد تا نشان دهیم حاصل‌ضرب λT با رابطهٔ:

$$\lambda T = \begin{cases} 5{,}1\ \text{mmK} & \text{در بیشینهٔ } u_\nu(T) \\ 2{,}9\ \text{mmK} & \text{در بیشینهٔ } u_\lambda(T) \end{cases} \qquad (۲۳-۵۵)$$

داده می‌شود. این بیشینه‌ها در مکان یکسانی برای این توزیع‌ها رخ نمی‌دهند، زیرا یکی در بازه بسامدی واحد و دیگری در بازه طول‌موج واحد اندازه‌گیری می‌شود، و اینها متفاوت هستند[1].

شکل ۲۳-۶(a) نشان می‌دهد که شکل توزیع چگونه با دما برای u_ν تغییر می‌کند و شکل ۲۳-۶(b) u_λ را در مقیاس log-log نشان می‌دهد. این نمودارها نشان می‌دهند که چگونه قلهٔ توزیع جسم سیاه در ناحیهٔ نوری طیف در دمای چندین هزار کلوین، ولی در ناحیه میکروموج در دمای چند کلوین قرار دارد. این واقعیت به تابش جسم سیاه در جهان بسیار وابسته است، که در بخش بعدی توضیح می‌دهیم.



شکل ۲۳-۶: توزیع جسم سیاه چگالی انرژی طیفی، برای چهار دمای مختلف به‌عنوان تابعی از (a) بسامد و (b) طول‌موج در یک مقیاس لگاریتمی ترسیم شده است.

---

۱. تفاوت بین $d\nu$ و $d\lambda$ به شرح زیر است $c = \nu\lambda$ ؛ بنابراین $\nu = c/\lambda$ به‌طوری که $d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$.

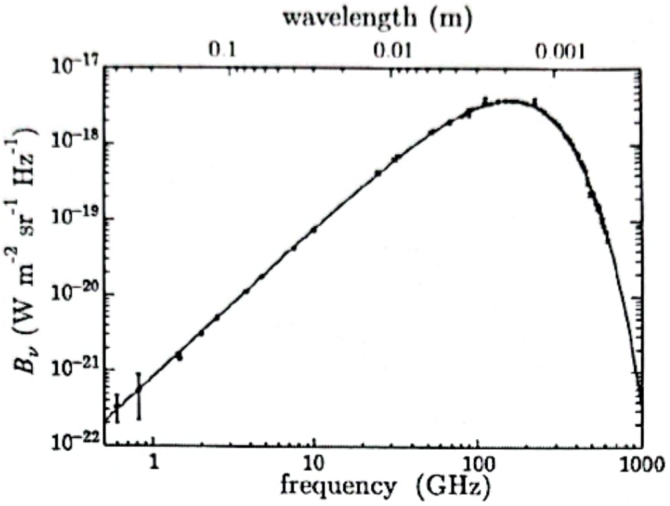
۲۳-۷ تابش پس‌زمینهٔ میکروموج کیهانی

در سال ۱۹۷۸، پنزیاس و ویلسون[1] از آزمایشگاه بل، نیوجرسی، ایالات متحده موفق به دریافت جایزهٔ نوبل به‌دلیل کشف مهم و غیرمترقبه‌شان (در ۱۹۶۳-۱۹۶۵) از تابش میکروموج به‌ظاهر یکنواختی که از همهٔ جهات آسمان می‌آمد، شدند که به‌عنوان **پس‌زمینه میکروموج کیهانی** (CBM) شناخته شده است. شکل طیفی این انتشار، با دقت بالایی، توزیع تابش جسم سیاه در دمای ۲٫۷ K (شکل ۲۳-۷) را با قلهٔ طیف انتشار در طول‌موج حدود ۱ میلی‌متر به‌شکل قابل‌توجهی نشان می‌دهد. شگفت‌آور این‌که تابش، یکنواخت یا همسانگرد به نسبتی بهتر از ۱ قسمت در 10^5 است (که به این معنی است که اگر آن را در جهات مختلف آسمان اندازه‌گیری کنید طیف و شدت آن تقریباً یکسان است). این یکی از اصلی‌ترین شواهد در حمایت از مدل انفجار بزرگ داغ برای منشاء جهان است. این بدان معنی است که زمانی وجود داشته است که تمام جهانی که اکنون می‌بینیم در تعادل گرمایی قرار داشته است[2]. ما می‌توانیم از مشاهدات پس‌زمینهٔ میکروموج کیهانی استنتاج‌های مختلفی در مورد منشاء جهان داشته باشیم. می‌توان نشان داد که چگالی انرژی تابش در جهان در حال گسترش، به‌صورت توان چهارم یک عامل مقیاس افت می‌کند (که آن را می‌توان به‌عنوان عامل *بزرگ‌نمایی* خطی که جدایی یک زوج کهکشان نشانگر در جهان را توصیف می‌کند، تصور کرد؛ کمیتی که با زمان کیهانی افزایش می‌یابد). از قانون استفان-بولتزمن، چگالی انرژی تابشی به‌صورت T^4 افت می‌کند، بنابراین دما و عامل مقیاس به‌طور معکوس با یکدیگر متناسب هستند، یعنی جهان با بزرگ‌شدن سرد می‌شود. برعکس، وقتی جهان بسیار جوان‌تر بوده، بسیار کوچکتر و بسیار داغ‌تر بوده است. با برون‌یابی زمان به‌عقب، می‌توان دریافت که دمای هوا به گونه‌ای بوده که شرایط فیزیکی بسیار متفاوت بوده است؛ به‌عنوان مثال، دما برای ماده خیلی داغ بوده تا بتواند به‌صورت اتمی وجود داشته باشد و همه چیز یونیزه شده بوده است. بعداً در زمان کیهانی، حتی کوارک‌ها و هادرن‌ها، زیر-ساختارهای پروتون‌ها و نوترون‌ها از هم جداشده بوده‌اند.

---

1. Penzias and Wilson

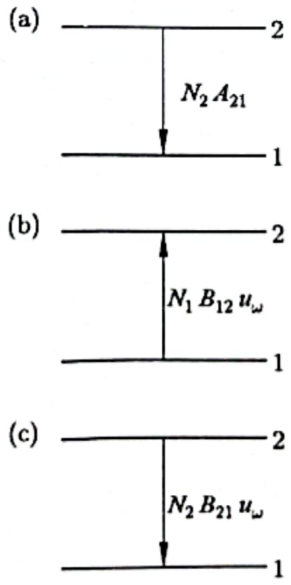
۲ . توجه داشته باشید که توزیع‌های مختلف جسم سیاه، یعنی منحنی‌های متعدد متناظر با نواحی با دماهای مختلف، برهم‌نهیده نمی‌شوند تا تشکیل یک توزیع جسم سیاه بدهند.



شکل ۲۳-۷: طیف پس‌زمینهٔ میکروموج کیهانی تعیین‌شده با آزمایش (داده‌های ناسا).

۲۳-۸ ضرایب A و B انیشتین

اگر یک گاز از اتم‌ها در معرض تابش گرمایی باشد، اتم‌ها می‌توانند با انتقال بین ترازهای مختلف انرژی، به آن واکنش نشان دهند. می‌توانیم این اثر را به‌صورت جذب و انتشار فوتون‌ها توسط اتم تصور کنیم. اتم‌ها در ظرفی از فوتون‌ها نشسته‌اند که آن را **میدان تابشی** می‌نامیم و دارای چگالی انرژی u_ω است که با رابطهٔ ۲۳-۴۲ داده شده است. در این بخش با استفاده از مدل اتم، به‌عنوان یک سامانهٔ دو ترازهٔ ساده، تأثیر این میدان تابشی را در انتقال بین ترازهای انرژی اتمی بررسی خواهیم کرد. سامانهٔ دو ترازهٔ نشان داده شده در شکل ۲۳-۸ را که شامل دو تراز انرژی، تراز پایینی ۱ و تراز بالایی ۲ است که با انرژی $\hbar\omega$ از هم جدا شده‌اند، در نظر بگیرید.



شکل ۲۳-۸: انتقال برای یک سامانهٔ دو ترازه: (a) انتشار خودبه‌خود یک فوتون؛ (b) جذب فوتون؛ (c) تابش یک فوتون تحریک‌شده.

در غیاب میدان تابشی، اتم‌های در تراز بالا با فرآیند انتشار خودبه‌خودی یک فوتون می‌توانند به تراز پایین سقوط کنند [شکل ۲۳-۸ (a)]. تعداد اتم‌ها در تراز بالا، N_2 با حل معادلهٔ دیفرانسیل سادهٔ:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \qquad (۵۶-۲۳)$$

داده می‌شود که A_{21} یک ثابت است. این رابطه به‌سادگی بیان می‌کند که آهنگ واپاشی به تعداد اتم‌های موجود در تراز بالا بستگی دارد. جواب این معادله عبارت است از:

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-t/\tau} \qquad (۵۷-۲۳)$$

که در آن $\tau \equiv 1/A_{21}$ **طول‌عمر تابش طبیعی** تراز بالایی است.

در حضور یک میدان تابشی با چگالی انرژی u_ω ، دو فرآیند دیگر امکان‌پذیر است:

- یک اتم در تراز ۱ می‌تواند یک فوتون با انرژی $\hbar\omega$ را جذب کند و به تراز ۲ برانگیخته شود [شکل ۲۳-۸ (b)]. این فرآیند **جذب** نامیده می‌شود و با آهنگی که متناسب با u_ω و تعداد اتم‌های تراز ۱ باشد، رخ خواهد داد؛ بنابراین، این آهنگ می‌تواند به‌صورت $N_1B_{12}u_\omega$ نوشته شود، که B_{12} یک ثابت است.
- مکانیک کوانتومی رخ‌دادن فرآیند معکوس را اجازه می‌دهد. بدین ترتیب یک اتم در تراز ۲ می‌تواند فوتونی با انرژی $\hbar\omega$ را به‌عنوان نتیجهٔ مستقیم میدان تابشی منتشر نماید و اتم به تراز ۱ سقوط خواهد کرد [شکل ۲۳-۸ (c)]. از نظر فوتون‌های تکی، این فرآیند شامل دو فوتون است: حضور یک فوتون اول در میدان تابشی (که جذب می‌شود و سپس دوباره منتشر می‌شود) که انتشار یک فوتون اضافی توسط اتم را تحریک می‌کند. این فرآیند **انتشار تحریک‌شده** نامیده می‌شود و با آهنگی که متناسب با u_ω و تعداد اتم‌های تراز ۲ باشد، رخ خواهد داد؛ بنابراین، این آهنگ می‌تواند به‌صورت $N_2B_{21}u_\omega$ نوشته شود، که B_{21} یک ثابت است.

ثابت‌های A_{21} ، B_{12} و B_{21} **ضرایب A و B انیشتین** نامیده می‌شوند. به‌طور خلاصه، سه فرآیند ما عبارتند از:

(۱) انتشار خودبه‌خود (یک فوتون منتشر می‌شود)؛

(۲) جذب (یک فوتون جذب می‌شود)؛

(۳) انتشار تحریک‌شده (یک فوتون جذب شده، دو فوتون منتشر می‌شود).

در حالت پایدار، با رخ‌دادن هم‌زمان هر سه فرآیند، باید داشته باشیم:

$$N_2B_{21}u_\omega + N_2A_{21} = N_1B_{12}u_\omega \qquad (۵۸-۲۳)$$

این را می‌توان بازمرتب کرد تا رابطهٔ زیر به‌دست آید:

$$u_\omega = \frac{A_{21}/B_{21}}{(N_1B_{12}/N_2B_{21}) - 1} \qquad (۵۹-۲۳)$$

اگر سامانه در تعادل گرمایی قرار داشته باشد، آن‌گاه جمعیت نسبی دو تراز باید توسط یک عامل بولتزمن، یعنی:

$$\frac{N_۲}{N_۱}=\frac{g_۱}{g_۲}e^{-\beta\hbar\omega} \qquad (۶۰\text{-}۲۳)$$

داده شود. که در آن $g_۱$ و $g_۲$ به‌ترتیب تبهگنی‌های ترازهای ۱ و ۲ می‌باشند. با جایگزینی رابطهٔ ۲۳-۶۰ در رابطهٔ ۲۳-۵۹ خواهیم داشت:

$$u_\omega=\frac{A_{۲۱}/B_{۲۱}}{(g_۱B_{۱۲}/g_۲B_{۲۱})e^{-\beta\hbar\omega}-۱} \qquad (۶۱\text{-}۲۳)$$

و با مقایسه با رابطهٔ ۲۳-۴۲ روابط زیر بین ضرایب A و B انیشتین به‌دست می‌آیند:

$$A_{۲۱}=\frac{\hbar\omega^۳}{\pi^۲c^۳}B_{۲۱} \qquad \text{و} \qquad \frac{B_{۲۱}}{B_{۱۲}}=\frac{g_۱}{g_۲} \qquad (۶۲\text{-}۲۳)$$

مثال ۲۳-۴

چه زمانی یک سامانه از اتم‌ها در یک میدان تابشی ازدیاد می‌یابد، یعنی فوتون بیشتری نسبت به آن‌چه جذب می‌کند، تولید می‌نماید؟

حل:

اگر آهنگ انتشار تحریک‌شده از آهنگ جذب بیشتر باشد، اتم‌ها فوتون بیشتری نسبت به آن‌چه جذب می‌کنند، تولید می‌کنند و این امر زمانی رخ می‌دهد که:

$$N_۲B_{۲۱}u_\omega > N_۱B_{۱۲}u_\omega \qquad (۶۳\text{-}۲۳)$$

که ایجاب می‌کند:

$$\frac{N_۲}{g_۲}>\frac{N_۱}{g_۱} \qquad (۶۴\text{-}۲۳)$$

این بدان معنی است که لازم است تا یک **وارونگی جمعیت** داشته باشیم، به‌طوری که تعداد اتم‌ها ("جمعیت") در حالت بالایی (به ازای تراز تبهگن) بیشتر از آن در حالت پایینی باشد. این اصلی است که اساس عمل لیزر است (کلمه‌ای که مخفف تقویت نور از طریق انتشار تحریک‌شدهٔ تابش است). با این حال، در سامانهٔ دو ترازهٔ ما چنین وارونگی جمعیت در تعادل گرمایی امکان‌پذیر نیست. برای راه‌اندازی لیزر، لازم است که ترازهای انرژی بیشتری وجود داشته باشد تا انتقال‌های اضافی انجام شود: اینها می‌توانند سازوکاری را برای اطمینان از *پمپاژ* تراز ۲ فراهم آورند (که با انتقال از تراز دیگری تغذیه بشود و جمعیت آن را بالا نگه دارد) و تراز ۱ می‌تواند *تخلیه شود* (به تراز پایین‌تر دیگری، به‌طوری که تراز ۱ جمعیت کمی داشته باشد).

خلاصهٔ فصل

- توان تابش‌شده از واحد مساحت سطح یک جسم سیاه در دمای T با σT^4 داده می‌شود که:

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 c^2 \hbar^3} = 5.67 \times 10^{-8} \ \mathrm{Wm^{-2}K^{-4}}$$

- فشار تابش p ناشی از فوتون‌های جسم سیاه برابر با $u/3$ است که u چگالی انرژی است. فشار تابش ناشی از برخورد یک پرتو نور موازی‌شده برابر است با u
- چگالی انرژی طیفی u_ω شکل یک توزیع جسم سیاه را می‌گیرد. این شکل به‌خوبی با شکل پس‌زمینه میکروموج کیهانی اندازه‌گیری شدهٔ تجربی سازگار است. این موضوع همچنین در نظریهٔ لیزرها اهمیت دارد.

مطالعهٔ بیشتر

بحثی در مورد لیزرها در فوت[1] (۲۰۰۴)، فصل‌های ۱ و ۷ یافت می‌شود.

اطلاعات بیشتر در مورد پس‌زمینهٔ میکروموج کیهانی در لیدل[2] (۲۰۰۳) و کارول و استلی[3] (۱۹۹۶) در فصل ۲۷ آورده شده است.

تمرین‌ها

(۲۳-۱) دمای سطح زمین با تابش خورشید تأمین می‌شود. با این تقریب که خورشید جسم سیاه است، اما اکنون با فرض این‌که زمین جسم خاکستری با ضریب بازتاب A است (این بدان معنی است که کسر A از انرژی فرودی را بازتاب می‌دهد)، نشان دهید که نسبت دمای زمین به دمای خورشید با رابطهٔ:

$$T_{Earth} = T_{Sun}(1-A)^{1/4}\sqrt{\frac{R_{Sun}}{2D}} \qquad (۲۳-۶۵)$$

داده می‌شود. که R_{Sun} شعاع خورشید و فاصله جدایی زمین تا خورشید D است.

1. Foot (۲۰۰۴)
2. Liddle
3. Carroll and Ostlie

(۲۳-۲) نشان دهید که بیشینهٔ توابع u_7 و u_8 را می‌توان با بیشینه کردن تابع $x^\alpha/(e^x-1)$ به ترتیب برای $\alpha=3$ و $\alpha=5$ محاسبه کرد.

نشان دهید که این ایجاب می‌کند که:

$$x=\alpha(1-e^{-x}) \qquad (۲۳-۶۶)$$

این معادله را می‌توان با تکرار:

$$x_n=\alpha(1-e^{-x_{n-1}}) \qquad (۲۳-۶۷)$$

حل کرد. حال نشان دهید که این رابطه (با استفاده از حدس اولیهٔ $x_1=1$) منجر به مقادیر داده شده در معادلات ۲۳-۵۳ و ۲۳-۵۴ می‌شود.

(۲۳-۳) تابش پس‌زمینهٔ کیهانی میکروموج (CMB) دارای دمای $2{,}73\ \mathrm{K}$ است.

(a) چگالی انرژی فوتون در جهان چقدر است؟

(b) تعداد فوتون‌های CMB را که به هر کف دست بازشده شما در هر ثانیه برخورد می‌کند، تخمین بزنید.

(c) متوسط انرژی ناشی از تابش CMB که در هر ثانیه به کف دستتان برخورد می‌کند، چقدر است؟

(d) چه فشار تابشی ناشی از CMB را احساس می‌کنید؟

(۲۳-۴) نسبت تعداد فوتون‌های خورشید به تعداد فوتون‌های CMB که هر ثانیه به دست بازشده شما (در طول روز!) تابش می‌کند، چقدر است؟

(۲۳-۵) تابش گرمایی را می‌توان از دیدگاه ترمودینامیکی به‌عنوان یک گاز فوتون با انرژی داخلی $U=u(T)V$ و فشار $p=u(T)/3$، که در آن $u(T)$ چگالی انرژی است، بررسی کرد. نشان دهید:

(a) چگالی آنتروپی s با رابطهٔ $s=4pT$ داده می‌شود.

(b) تابع گیبس $G=0$ می‌باشد.

(c) ظرفیت گرمایی در حجم ثابت به ازاء واحد حجم برابر است با: $C_v=3s$.

(d) ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، C_p، بی‌نهایت است. (منظور از این چیست؟)

(۲۳-۶) با صرف‌نظر کردن از انرژی نقطهٔ صفر، نشان دهید که تابع پارش Z برای گاز فوتون‌ها در حجم V با رابطهٔ:

$$\ln Z=-\frac{V}{\pi^2c^3}\int_0^\infty \omega^2\ln(1-e^{-\hbar\omega\beta})\,d\omega \qquad (۲۳-۶۸)$$

داده می‌شود. بنابراین با انتگرال‌گیری جزء به جزء:

$$\ln Z=\frac{V\pi^2(k_BT)^3}{45\hbar^3c^3} \qquad (۲۳-۶۹)$$

از این رو نشان دهید:

$$F = -\frac{۴\sigma V T^۴}{۳c} \qquad (۷۰\text{-}۲۳)$$

$$S = \frac{۱۶\sigma V T^۳}{۳c} \qquad (۷۱\text{-}۲۳)$$

$$U = \frac{۴\sigma V T^۴}{c} \qquad (۷۲\text{-}۲۳)$$

$$p = \frac{۴\sigma T^۴}{۳c} \qquad (۷۳\text{-}۲۳)$$

بنابراین $U = -۳F$، $pV = U/۳$ و $S = ۴U/۳T$ می‌باشد.

(۲۳-۷) نشان دهید که تعداد کل N فوتون در تابش جسم سیاه موجود در یک حجم V عبارت است از:

$$N = \int_۰^\infty \frac{g(\omega)d\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT} - ۱} = \frac{۲\zeta(۳)}{\pi^۲}\left(\frac{k_BT}{\hbar c}\right)^۳ V \qquad (۷۴\text{-}۲۳)$$

که $\zeta(۳) = ۱٫۲۰۲۰۶$ تابع زتای ریمان است (پیوست C.۴ را ببینید). از این رو نشان دهید که میانگین انرژی هر فوتون برابر است با:

$$\frac{U}{N} = \frac{\pi^۴}{۳۰\zeta(۳)} k_BT = ۲٫۷۰۱ k_BT \qquad (۷۵\text{-}۲۳)$$

و میانگین آنتروپی هر فوتون عبارت است از:

$$\frac{S}{N} = \frac{۲\pi^۴}{۴۵\zeta(۳)} k_B = ۳٫۶۰۲ k_B \qquad (۷۶\text{-}۲۳)$$

بنابراین نتیجه برای انرژی داخلی گاز فوتون برابر است با $U = ۲٫۷۰۱ Nk_BT$، در حالی که برای یک گاز ایده‌آل کلاسیکی $U = \frac{۳}{۲} Nk_BT$ به‌دست می‌آید. چرا باید دو نتیجه متفاوت باشند؟ عبارت آنتروپی یک گاز فوتون را با آنتروپی یک گاز ایده‌آل (معادلهٔ ساکور-تترود) مقایسه کنید. دلیل فیزیکی تفاوت چیست؟

فصل ۲۴
فونون‌ها

۲۴–۱ مدل انیشتین

۲۴–۲ مدل دبای

۲۴–۳ پاشندگی فونون

خلاصهٔ فصل

مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

در یک جامد، انرژی می‌تواند در ارتعاش‌های اتم‌هایی که در یک **شبکه**[1] مرتب شده‌اند، ذخیره گردد. همان‌گونه که فوتون‌ها امواج الکترومغناطیسی کوانتیده‌ای هستند که تحریک‌های مقدماتی میدان الکترومغناطیسی را توصیف می‌کنند، **فونون‌ها** امواج شبکه کوانتیده‌ای هستند که برانگیزش‌های اولیهٔ ارتعاش‌های شبکه را توصیف می‌کنند. به‌جای بررسی ارتعاش‌های اتم‌های منفرد، روی مدهای طبیعی سامانه که به‌طور مستقل از یکدیگر نوسان می‌کنند، تمرکز می‌کنیم. هر مد طبیعی را می‌توان به‌عنوان یک نوسان‌گر هماهنگ ساده در نظر گرفت؛ بنابراین می‌تواند حاوی تعداد صحیحی کوانتوم انرژی باشد. این کوانتوم‌های انرژی را می‌توان "ذرات" گسسته‌ای که فونون نامیده شده‌اند، در نظر گرفت؛ بر این اساس خصوصیات ترمودینامیکی یک جامد را می‌توان به همان روشی که برای فوتون‌ها در فصل قبل انجام شد، با ارزیابی مکانیک آماری مجموعه‌ای از نوسان‌گرهای هماهنگ ساده محاسبه کرد. مسأله در این‌جا به دلیل طبیعت پاشنده‌بودن امواج شبکه پیچیده‌تر است، اما معمولاً از دو مدل (مدل انیشتین و مدل دبای) برای توصیف مواد جامد استفاده می‌شود و ما هر کدام را به نوبهٔ خود در دو بخش بعدی ارزیابی می‌کنیم.

---

۱ . فرض می‌کنیم نتایج مشابه یک جامد بلوری، می‌توانند برای مواد جامد غیر بلوری حاصل شوند. شبکه یک آرایهٔ سه بعدی از نقاطی است که در فواصل منظم قرار گرفته‌اند و هر نقطه متناظر با مکان میانگین اتم‌ها در بلور است.

۲۴-۱ مدل انیشتین

مدل انیشتین با فرض این‌که همهٔ مدهای ارتعاشی جامد دارای بسامد یکسان ω_E هستند، مسأله را بررسی می‌کند. $3N$ از چنین مدهایی (هر اتم جامد دارای سه درجه آزادی ارتعاشی است) وجود دارد[1]. فرض خواهیم کرد که این مدهای طبیعی مستقل هستند و با یکدیگر برهم‌کنش ندارند. در این حالت می‌توان تابع پارش Z را می‌توان به‌صورت ضرب‌های:

$$Z=\prod_{k=1}^{3N} Z_k \qquad (۲۴-۱)$$

نوشت که Z_k تابع پارش یک مد منفرد است. از این رو، لگاریتم تابع پارش، یک جمع ساده روی تمام مدهای سامانه است:

$$\ln Z=\sum_{k=1}^{3N} \ln Z_k \qquad (۲۴-۲)$$

هر مد می‌تواند به عنوان یک نوسان‌گر هماهنگ ساده درنظر گرفته شود؛ بنابراین می‌توانیم از عبارت رابطهٔ ۲۰-۳ استفاده کنیم تا تابع پارش یک تک مد را بنویسیم:

$$Z_k=\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_E\beta}=\frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega_E\beta}}{1-e^{-\hbar\omega_E\beta}} \qquad (۲۴-۳)$$

این عبارت مستقل از k است، زیرا همهٔ مدها یکسان هستند؛ بنابراین تابع پارش عبارت است از $Z=(Z_k)^{3N}$ و در نتیجه:

$$\ln Z=3N\left[-\frac{1}{2}\hbar\omega_E-\ln(1-e^{-\hbar\omega_E\beta})\right] \qquad (۲۴-۴)$$

و بنابراین انرژی داخلی U عبارت است از:

$$\begin{aligned} U=-\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}\right)&=\frac{3N}{2}\hbar\omega_E+\frac{3N}{1-e^{-\hbar\omega_E\beta}}\hbar\omega_E e^{-\hbar\omega_E\beta}\\ &=\frac{3N}{2}\hbar\omega_E+\frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E\beta}-1}\end{aligned} \qquad (۲۴-۵)$$

در حقیقت، ما می‌توانستیم به راحتی با ضرب $3N$ در عبارت رابطهٔ ۲۰-۲۹ به رابطهٔ ۲۴-۵ برسیم، اما یک مسیر طولانی‌تر را برای تکرار اصول اساسی در پیش گرفته‌ایم. نوشتن $\hbar\omega_E=k_B\Theta_E$ یک دمای Θ_E را تعریف می‌کند که با بسامد ارتعاش در مدل انیشتین متناسب است. این ما را مجاز می‌کند تا معادلهٔ ۲۴-۵ را را به‌صورت:

$$U=3R\Theta_E\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\Theta_E/T}-1}\right] \qquad (۲۴-۶)$$

---

۱ . به‌عبارت دقیق‌تر، یک جامد دارای $3N-6$ حالت ارتعاشی است، زیرا اگرچه هر اتم می‌تواند در یکی از سه جهت حرکت کند (یعنی $3N$ درجه آزادی) ولی به‌طور کلی باید ۶ مد متناظر با انتقال و چرخش جامد را از این تعداد کم کرد. وقتی N بزرگ باشد، همان‌گونه که برای هر نمونهٔ ماکروسکوپی چنین است، تصحیح ۶ مد بی‌معنی است.

بازنویسی کنیم که اکنون U به‌ازای هر مول از جامد است (توجه شود که $N_A k_B = R$). در حد دمای بالا، $U \to ۳RT$ چون:

$$\frac{۱}{e^{\Theta_E/T}-۱} \to \frac{T}{\Theta_E} \quad \text{وقتی که} \quad T \to \infty \tag{۷-۲۴}$$

مثال ۲۴-۱

ظرفیت گرمایی مولی یک جامد انیشتین را به‌عنوان تابعی از دما استخراج کنید و نشان دهید که در محدوده دماهای پایین و بالا چگونه رفتار می‌کند.

حل:

با استفاده از عبارت انرژی داخلی مولی در رابطهٔ ۲۴-۶ ، می‌توان از رابطهٔ $C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)$ استفاده کرد تا نشان دهیم[۱]:

$$\begin{aligned} C &= ۳R\Theta_E \frac{-۱}{(e^{\Theta_E/T}-۱)^۲} e^{\Theta_E/T}\left[-\frac{\Theta_E}{T^۲}\right] \\ &= ۳R\frac{x^۲e^x}{(e^x-۱)^۲} \end{aligned} \tag{۸-۲۴}$$

که $x = \Theta_E / T$ می‌باشد.

- وقتی $T \to ۰$، $x \to \infty$ و $C \to ۳Rx^۲e^{-x}$
- وقتی $T \to \infty$، $x \to ۰$ و $C \to ۳R$

نتیجهٔ دمای بالا به‌عنوان **قانون دولون-پتی**[۲] شناخته شده است.

به‌طور خلاصه، ظرفیت گرمایی مولی یک جامد انیشتین در دماهای پایین خیلی سریع افت می‌کند (زیرا در آن جمله $e^{-\Theta_E/T}$ غالب است)، اما در دماهای بالا به مقدار $۳R$ اشباع می‌شود.

۲۴-۲ مدل دبای

مدل انیشتین یک فرض نسبتاً غیر واقعی می‌کند که مدهای طبیعی یک جامد همه دارای بسامد یکسان هستند. آشکارا بهتر است تا یک توزیع از بسامدها را فرض کنیم. از این رو، می‌خواهیم یک تابع $g(\omega)$ انتخاب کنیم که چگالی حالت‌های ارتعاشی باشد. تعداد حالت‌های ارتعاشی با بسامد بین ω و $\omega+\mathrm{d}\omega$ باید توسط $g(\omega)\mathrm{d}\omega$ داده شود و ما نیاز داریم که تعداد کل مدهای طبیعی توسط

$$\int g(\omega)d\omega = ۳N \tag{۹-۲۴}$$

داده شود. مدل انیشتین چگالی حالت‌ها را صرفاً یک تابع دلتا در نظر می‌گرفت، یعنی:

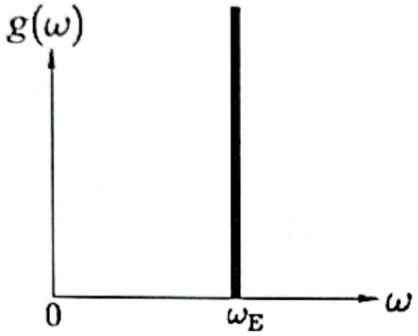
---

۱ . برای یک جامد، $C_V \approx C_P$؛ بنابراین زیرنویس حذف می‌شود.

۲ . قانون دولون-پتی به نام پی. ال. دولون و الف. تی. پتی که آن را در سال ۱۸۱۹ اندازه‌گیری کردند، نام‌گذاری شده است. براساس قضیهٔ همپاری، با انتظارات ما در توافق است، به رابطهٔ ۱۹-۲۵ مراجعه کنید.

$$g_{Einstein}(\omega) = ۳N\delta(\omega - \omega_E) \qquad (۱۰-۲۴)$$

همان‌گونه که در شکل ۲۴-۱ نشان داده شده است، اما اکنون قصد داریم بهتر عمل کنیم.



شکل ۲۴-۱: چگالی حالت‌ها برای مدل انیشتین، با استفاده از رابطهٔ ۲۴-۱۰.

ساده‌ترین تقریب بعدی این است که فرض کنیم ارتعاشات شبکه متناظر با امواجی هستند که همه دارای سرعت یکسان v_s که سرعت صوت در جامد است، می‌باشند. بنابراین فرض می‌کنیم:

$$\omega = v_s q \qquad (۱۱-۲۴)$$

که q بردار موج ارتعاش شبکه است[۱].چگالی حالت‌های ارتعاشات شبکه در سه بعد به‌عنوان تابعی از q با رابطهٔ:

$$g(q)\,dq = \frac{۴\pi q^۲ dq}{(۲\pi/L)^۳} \times ۳ \qquad (۱۲-۲۴)$$

داده می‌شود. که در آن فرض می‌شود جامد یک مکعب به حجم $V = L^۳$ است و عامل ۳ متناظر با سه "قطبش" ممکن ارتعاشات شبکه است (یک قطبش طولی و دو قطبش عرضی برای هر مقدار از q امکان پذیر است)؛ بنابراین:

$$g(q)\,dq = \frac{۳Vq^۲ dq}{۲\pi^۲} \qquad (۱۳-۲۴)$$

و در نتیجه:

$$g(\omega)\,d\omega = \frac{۳V\omega^۲ d\omega}{۲\pi^۲ v_s^۳} \qquad (۱۴-۲۴)$$

از آن‌جا که در تعداد کل حالت‌ها محدودیت $(۳N)$ وجود دارد، فرض خواهیم کرد که ارتعاشات شبکه تا یک بسامد بیشینه ω_D معروف به **بسامد دبای** امکان پذیر است. این بسامد توسط رابطهٔ:

$$\int_۰^{\omega_D} g(\omega)\,d\omega = ۳N \qquad (۱۵-۲۴)$$

تعریف می‌شود که که با استفاده از رابطهٔ ۲۴-۱۴ ایجاب می‌کند که:

$$\omega_D = \left(\frac{۶N\pi^۲ v_s^۳}{V}\right)^{۱/۳} \qquad (۱۶-۲۴)$$

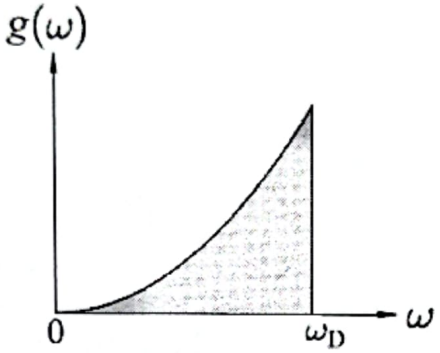
---

۱ . پ. دبای (۱۸۸۴-۱۹۶۴) این مدل را در سال ۱۹۱۲ معرفی کرد، اما فرض کرد که جامد یک مادهٔ کشسان پیوسته با یک رابطهٔ پاشندگی خطی است. این رابطهٔ پاشندگی را در بخش ۲۴-۳ بهبود خواهیم داد.

این به ما اجازه می‌دهد تا معادلهٔ ۲۴-۱۴ را به‌صورت:

$$g(\omega)d\omega = \frac{9N\omega^2 d\omega}{\omega_D^3} \qquad (۱۷-۲۴)$$

بازنویسی کنیم. چگالی حالت‌ها برای مدل دبای در شکل ۲۴-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲۴-۲: چگالی حالت‌ها برای مدل دبای، با استفاده از رابطهٔ ۲۴-۱۴.

ما همچنین **دمای دبای** Θ_D را با رابطهٔ:

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \qquad (۱۸-۲۴)$$

تعریف می‌کنیم که مقیاس دما را متناسب با بسامد دبای می‌دهد. اکنون آماده هستیم تا آستین‌ها را بالا زده، این مدل را از دیدگاه مکانیک آماری بررسی کنیم.

مثال ۲۴-۲

ظرفیت گرمایی مولی یک جامد دبای را به‌عنوان تابعی از دما به‌دست آورید.

حل:

برای به‌دست آوردن $C = \partial U / \partial T$ ابتدا باید U را به‌دست آوریم که می‌توانیم با یکی از دو روش زیر آن را انجام دهیم:

روش اول (شروع از تابع پارش.)

با نوشتن لگاریتم تابع پارش به‌صورت زیر شروع می‌کنیم:

$$\ln Z = \int_0^{\omega_D} d\omega\, g(\omega) \ln\left[\frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega\beta}}{1-e^{-\hbar\omega\beta}}\right] \qquad (۱۹-۲۴)$$

این انتگرال کمی دشوار به‌نظر می‌رسد، اما می‌توانیم آن را با انتگرال‌گیری جزءبه‌جزء حل کنیم:

$$\ln Z = -\int_0^{\omega_D} \frac{1}{2}\hbar\omega g(\omega)d\omega - \int_0^{\omega_D} g(\omega)\ln(1-e^{-\hbar\omega\beta})d\omega \qquad (۲۰-۲۴)$$

جملهٔ اول رابطهٔ ۲۴-۲۰ به‌سادگی $-\frac{۹}{۸}N\hbar\omega_D\beta$ ارزیابی می‌شود، در حالی که جملهٔ دوم را برای لحظه‌ای ارزیابی نشده باقی می‌گذاریم. از این رو خواهیم داشت:

$$\ln Z = -\frac{۹}{۸}N\hbar\omega_D\beta - \frac{۹}{\omega_D^۳}\int_۰^{\omega_D}\omega^۲\ln(۱-e^{-\hbar\omega\beta})d\omega \qquad (۲۱\text{-}۲۴)$$

اکنون می‌توانیم از $U=-\partial\ln Z/\partial\beta$ استفاده کنیم؛ در نتیجه درمی‌یابیم که:

$$U = \frac{۹}{۸}N\hbar\omega_D + \frac{۹N\hbar}{\omega_D^۳}\int_۰^{\omega_D}\frac{\omega^۳ d\omega}{e^{\hbar\omega\beta}-۱} \qquad (۲۲\text{-}۲۴)$$

روش دوم (استفاده از عبارت U برای نوسان‌گر هماهنگ ساده)

ما می‌توانیم انرژی داخلی U را با استفاده از عبارت U برای یک نوسان‌گر هماهنگ ساده در رابطهٔ ۲۰-۲۹ به‌دست بیاوریم تا:

$$U = \int_۰^{\omega_D} g(\omega)d\omega\hbar\omega\left(\frac{۱}{۲}+\frac{۱}{e^{\beta\hbar\omega}-۱}\right) \qquad (۲۳\text{-}۲۴)$$

که پس از جانشانی در رابطهٔ ۲۴-۱۷ و انتگرال‌گیری، رابطهٔ ۲۴-۲۲ را نتیجه می‌دهد.

محاسبهٔ C

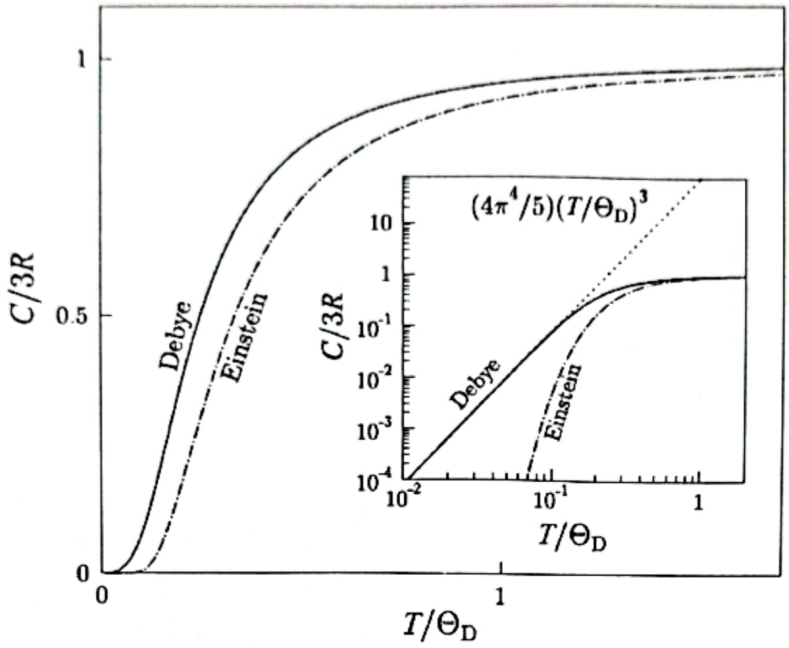
ظرفیت گرمایی را می‌توان از رابطهٔ $C=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)$ به‌دست آورد؛ از این رو، با استفاده از رابطهٔ ۲۴-۲۲ خواهیم داشت:

$$C = \frac{۹N\hbar}{\omega_D^۳}\int_۰^{\omega_D}\frac{-\omega^۳ d\omega}{(e^{\hbar\omega\beta}-۱)^۲}e^{\hbar\omega\beta}\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T^۲}\right) \qquad (۲۴\text{-}۲۴)$$

با جایگزینی $x=\hbar\beta\omega$ و از این رو $x_D=\hbar\beta\omega_D$، رابطهٔ ۲۴-۲۴ را می‌توان به‌صورت زیر بازنویسی کرد:

$$C = \frac{۹R}{x_D^۳}\int_۰^{x_D}\frac{x^۴e^x dx}{(e^x-۱)^۲} \qquad (۲۵\text{-}۲۴)$$

عبارت رابطهٔ ۲۴-۲۵ کاملاً پیچیده و غیر واضح است، فقط با نگاه‌کردن به‌معادله، وابستگی دمایی ظرفیت گرمایی چه خواهد بود. به این دلیل که $x_D=\hbar\beta\omega_D$ وابسته به دماست؛ از این رو پیش‌عامل $۹/x_D^۳$ و انتگرال هر دو وابسته به دما هستند. بستگی کامل به دما در شکل ۲۴-۳ ترسیم شده است، اما مثال زیر نشان می‌دهد که چگونه می‌توان رفتار در محدودهٔ دمای بالا و پایین را به‌صورت تحلیلی به‌دست آورد.



شکل ۲۴-۳: ظرفیت گرمایی ویژهٔ مولی برای جامد انیشتین و جامد دبای، به‌ترتیب متناظر با روابط ۲۴-۸ و ۲۴-۲۵. شکل درونی اطلاعات مشابهی را در مقیاس لگاریتمی نشان می‌دهد، که حاکی از تفاوت بین ظرفیت‌های گرمایی ویژه در دمای پایین دو مدل است. مدل دبای یک وابستگی به دمای مکعبی را در دمای پایین مطابق با رابطهٔ ۲۴-۲۸ پیش‌بینی می‌کند، که با خط نقطه‌چین‌شده نشان داده شده است. شکل با $\Theta_E = \Theta_D$ ترسیم شده است.

مثال ۲۴-۳

نشان دهید که ظرفیت گرمایی مولی یک جامد دبای، که در رابطهٔ ۲۴-۲۵ به‌دست آمده، در محدوده دماهای پایین و بالا چگونه رفتار می‌کند.

حل:

- در دمای بالا، $x \to 0$؛ از این رو $e^x - 1 \to x$؛ بنابراین ظرفیت گرمایی به‌صورت:

$$C \to \frac{9R}{x_D^3}\int_0^{x_D} \frac{x^4}{x^2}dx = 3R \qquad (۲۴-۲۶)$$

رفتار می‌کند. که دوباره نتیجهٔ قضیهٔ همپاری است (قانون دولون-پتی، معادلهٔ ۱۹-۲۵).

- در دمای پایین، x خیلی بزرگ می‌شود و $e^x \gg 1$. ظرفیت گرمایی با رابطهٔ[1]:

$$C \to \frac{9R}{x_D^3}\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x-1)^2} = \frac{12R\pi^4}{5x_D^3} \qquad (۲۴-۲۷)$$

---

۱ . در این‌جا می‌توان از انتگرال $\int_0^\infty x^4 e^x dx/(e^x-1)^2 = 4\pi^4/15$ استفاده کرد که در پیوست B به‌دست آمده است، رابطهٔ C.۳۱ را ببینید.

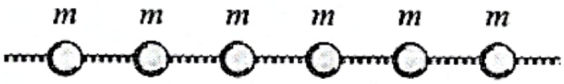
داده می‌شود. بنابراین یک عبارت برای ظرفیت گرمایی دمای پایین یک جامد عبارت است از:

$$C = ۳R \times \frac{۴\pi^۴}{۵}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^۳ \qquad (۲۴\text{-}۲۸)$$

این نشان می‌دهد که ظرفیت گرمایی مولی یک جامد دبای در دمای بالا به مقدار $۳R$ اشباع می‌شود و در دمای پایین متناسب با $T^۳$ است.

۲۴-۳ پاشندگی فونون

تاکنون فرض کرده‌ایم که رابطهٔ پاشندگی فونون توسط رابطهٔ ۲۴-۱۱داده می‌شود. در این بخش، ما به‌طور قابل‌توجهی آن را بهبود خواهیم داد. ابتدا بگذارید ارتعاش‌ها را در یک زنجیرهٔ خطی از تک اتم‌ها در نظر بگیریم؛ هر اتم با جرم m توسط فنری با ثابت نیروی K به نزدیک‌ترین همسایهٔ خود متصل شده است (شکل ۲۴-۴ را ببینید).



شکل ۲۴-۴: یک زنجیرهٔ خطی تک اتمی.

جابه‌جایی از مکان تعادلی جرم nام، با نماد u_n داده می‌شود. از این رو، معادلهٔ حرکت جرم nام توسط رابطهٔ:

$$m\ddot{u}_n = K(u_{n+۱} - u_n) - K(u_n - u_{n-۱}) = K(u_{n+۱} - ۲u_n + u_{n-۱}) \qquad (۲۴\text{-}۲۹)$$

داده می‌شود. برای حل این معادله، باید کوشش کنیم تا یک جواب موج مانند برای آن بیابیم. یک جواب مد طبیعی آزمایشی $u_n = \exp[i(qna - \omega t)]$ به نتیجهٔ:

$$-m\omega^۲ = K(e^{iqa} - ۲ + e^{-iqa}) \qquad (۲۴\text{-}۳۰)$$

منجر می‌شود؛ بنابراین:

$$m\omega^۲ = ۲K(۱ - \cos qa) \qquad (۲۴\text{-}۳۱)$$

که به‌صورت رابطهٔ:

$$\omega^۲ = \frac{۴K}{m}\sin^۲(qa/۲) \qquad (۲۴\text{-}۳۲)$$

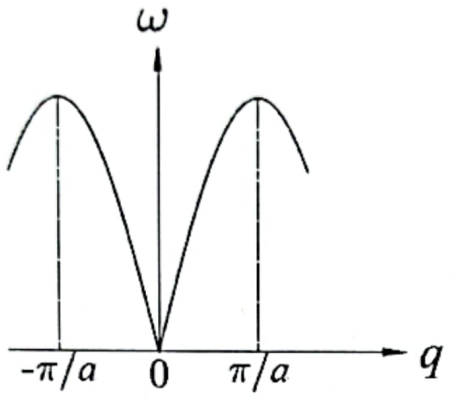
ساده می‌شود؛ در نتیجه:

$$\omega = \left(\frac{۴K}{m}\right)^{۱/۲}\left|\sin(qa/۲)\right| \qquad (۲۴\text{-}۳۳)$$

این نتیجه در شکل ۲۴-۵ ترسیم شده است. در محدودهٔ طول‌موج بلند وقتی که $qa \to ۰$، خواهیم داشت $\omega \to v_s q$ که:

$$\upsilon_s = a\left(\frac{K}{m}\right)^{1/2} \qquad (۳۴-۲۴)$$

و از این رو ۲۴-۱۱ در این حد به‌دست می‌آید.



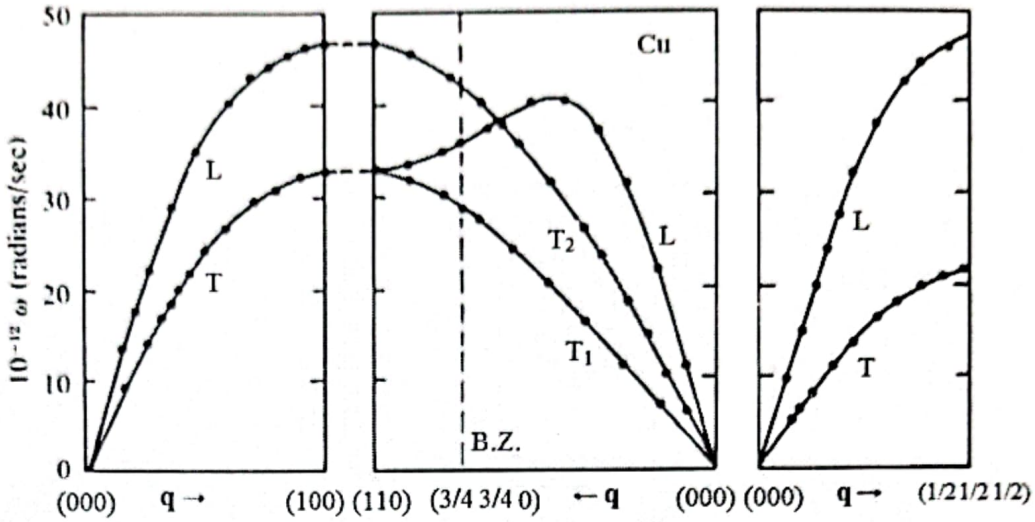
شکل ۲۴-۵: رابطهٔ پاشندگی برای یک زنجیرهٔ خطی تک اتمی، داده شده در رابطهٔ ۲۴-۳۳.

پاشندگی فونون اندازه‌گیری شده برای مس (Cu)، که یک فلز تک اتمی با ساختار مکعبی مرکز سطحی است، در شکل ۲۴-۶ نشان داده شده است؛ این رابطه حاکی از آن است که برای بردارهای موج کوچک (طول‌موج‌های بلند) بسامد زاویه‌ای ω واقعاً متناسب با بردار موج q است و از این رو $\omega = \upsilon_s q$ تقریب خوبی در این حد است. با این حال، دو مد طولی و عرضی وجود دارد؛ بنابراین در مدل دبای نیاز است تا از سرعت صوت اصلاح‌شده صحیح استفاده شود[۱]. در جایی که نوارها صاف می‌شوند، قله‌هایی در چگالی حالات فونونی دیده می‌شوند، چون حالت‌ها به‌طور یکنواخت در بردارهای موج توزیع می‌شوند؛ به همین سبب در انرژی‌هایی متمرکز می‌شوند که متناظر با نواحی افقی در رابطهٔ پاشندگی می‌باشند. این موضوع در شکل ۲۴-۷ نشان داده شده است و می‌توانید هر قله در این نمودار را با بخش صاف‌شدهٔ نوار در قسمت‌هایی از رابطهٔ پاشندگی که در شکل ۲۴-۶ نشان داده شده است، مقایسه کنید. چگالی حالات فونون به‌وضوح از وابستگی درجه دوم در بسامدهای پایین پیروی می‌کند، که متناظر با قسمت‌های غیر پاشندهٔ رابطهٔ پاشندگی است.

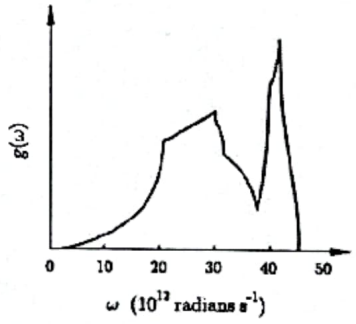
اگر جامد از لحاظ بلوری بیش از یک اتم مستقل در هر سلول واحد داشته باشد، وضعیت کمی پیچیده‌تر می‌شود. برای به‌دست آوردن بینشی در مورد این مشکل، می توان مسألهٔ زنجیرهٔ خطی

---

۱ . معمولاً آن‌چه در عبارت بسامد دبای استفاده می‌شود، عبارت است از $\frac{۳}{\upsilon_s^۲} = \frac{۲}{\upsilon_{s,T}^۲} + \frac{۱}{\upsilon_{s,L}^۲}$ که $\upsilon_{s,T}$ و $\upsilon_{s,L}$ به ترتیب سرعت‌های عرضی و طولی صوت هستند. وزن ۲: ۱ به این دلیل است که دو مد عرضی متعامد و فقط یک مد طولی وجود دارد.



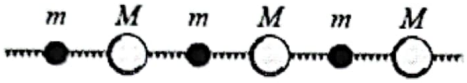
شکل ۲۴-۶: پراکندگی فونون در مس (Cu). از آن‌جا که مس فلزی سه بعدی است، پاشندگی فونون باید در سه بعد ارزیابی شود و در این‌جا به‌عنوان تابعی از بردار موج در جهات مختلف نشان داده شده است. در امتداد جهت (۱۰۱)، نوارهایی دیده می‌شوند که تا حدودی شبیه به زنجیرهٔ تک اتمی ساده هستند. هر دو مد طولی (L) و عرضی (T) وجود دارند. بردار موج q در واحدهای π/a ترسیم می‌شود که در آن a ثابت شبکه است. داده‌های نشان داده شده از Svensson et al., Phys. Rev. B **155**, 619 (1967) می‌باشند و با استفاده از پراکندگی نوترون غیرکشسان به‌دست می‌آیند. در این روش، پرتوی نوترون‌های کند از نمونه پراکنده شده و تغییرات در انرژی و اندازه‌حرکت نوترون‌ها اندازه‌گیری می‌شود. این می‌تواند برای اشاره به انرژی $\hbar\omega$ و اندازه‌حرکت $\hbar q$ فونون‌ها استفاده شود. حق چاپ (۱۹۶۷) توسط انجمن فیزیک آمریکا.



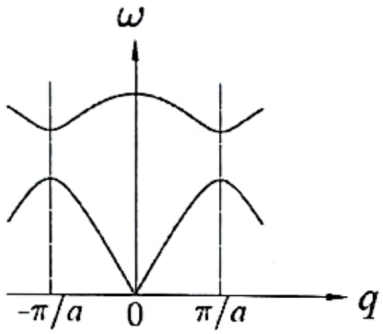
شکل ۲۴-۷: چگالی حالت‌های $g(\omega)$ برای فونون‌ها در مس. منحنی با تجزیه و تحلیل عددی رابطهٔ پاشندگی فونونی اندازه‌گیری‌شده به‌دست می‌آید. داده‌های نشان داده شده از Svensson et al., Phys. Rev. B **155**, 619 (1967) هستند. حق چاپ (۱۹۶۷) توسط انجمن فیزیک آمریکا.

دواتمی را حل کرد (شکل ۲۴-۸ را ببینید) که از یک دنبالهٔ متناوب از دو اتم مختلف تشکیل شده است. رابطهٔ پاشندگی برای این مسأله در شکل ۲۴-۹ ترسیم شده است و دو شاخه را نشان می‌دهد. **شاخه صوتی** بسیار شبیه به پاشندگی زنجیرهٔ خطی تک اتمی است و نزدیک به $q=0$ مربوط به اتم‌های کنارهم است که تقریباً هم‌فاز ارتعاش می‌کنند (و سرعت گروه نزدیک به $q=0$ سرعت صوت در ماده است، از این رو صفت "صوتی" دارند). مدهای ارتعاشی در شاخه صوتی **مدهای صوتی**

نامیده می‌شوند. **شاخه نوری** دارای ω غیر صفر در $q=0$ است و نزدیک به $q=0$ متناظر با ارتعاشاتی هستند که در آن‌ها ارتعاش اتم‌های همسایه تقریباً در فاز مخالف است. مدهای ارتعاشی در شاخه نوری **مدهای نوری** نامیده می‌شوند. این یک شاخه نوری نامیده می‌شود، زیرا اگر زنجیره حاوی یون‌های با بار متفاوت باشد، یک نوسان با q کوچک باعث ایجاد یک گشتاور دو قطبی الکتریکی می‌شود که می‌تواند با تابش الکترومغناطیسی جفت شود.

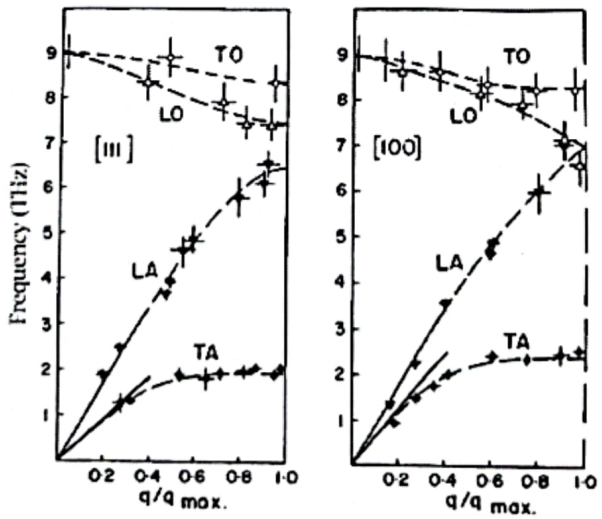


شکل ۲۴-۸: یک زنجیرهٔ خطی دو اتمی.



شکل ۲۴-۹: رابطهٔ پاشندگی برای یک زنجیرهٔ خطی دو اتمی. منحنی پایین شاخه صوتی و منحنی بالایی شاخه نوری است.

نمونه‌ای از چنین پراکندگی فونونی که در آن مدهای نوری وجود دارند، برای ژرمانیم (Ge) اندازه‌گیری شده و در شکل ۲۴-۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۲۴-۱۰: رابطهٔ پاشندگی فونون اندازه‌گیری‌شده در ژرمانیم.
B. N. Brockhouse, Rev. Mod. Phys. 74, 1131(2002).
حق چاپ (۲۰۰۲) توسط انجمن فیزیک آمریکا.

اگرچه تمام اتم‌ها در Ge یکسان هستند، ولی دو مکان اتمی بلوری مجزا وجود دارد و از این رو یک شاخهٔ نوری در پاشندگی فونونی مشاهده می‌شود. این داده‌ها با پراکندگی نوترون‌های غیرکشسان اندازه‌گیری شده‌اند.

اگرچه روابط پاشندگی فونونی مواد جامد واقعی پیچیده‌تر از رابطهٔ خطی است، ولی رابطهٔ $\omega = v_s q$ توسط مدل دبای فرض شده است که در بسامدهای پایین خطی هستند. با این وابستگی، رابطهٔ پاشندگی فونونی در بسامدهای پایین تقریباً درجه دوم می‌باشد. در دماهای پایین (که فقط فونون‌های انرژی پایین و یا بسامدهای پایین برانگیخته می‌شوند) ظرفیت گرمایی بیشتر جامدها رفتار T^3 دبای را نشان می‌دهند. در عمل، مدهای صوتی یک جامد را می‌توان به‌خوبی بر اساس مدل دبای توصیف کرد، در حالی که مدهای نوری (که بسامد آن‌ها با تغییر بردار موج تغییر زیادی نمی‌کند) به‌خوبی با مدل انیشتین توصیف می‌شوند.

خلاصهٔ فصل

- یک فونون یک ارتعاش کوانتیده‌شدهٔ شبکه است.
- مدل انیشتین یک جامد فرض می‌کند که تمام فونون‌ها دارای بسامد یکسان هستند.
- مدل دبای محدوده‌ای از بسامدهای فونونی تا یک بسامد بیشینه به نام بسامد دبای را مجاز می‌شمارد. چگالی حالت‌ها نسبت به بسامد، درجه دوم است و فرض می‌کند که $\omega = v_s q$.
- رابطهٔ پاشندگی جامدهای واقعی پیچیده‌تر است و ممکن است شامل شاخه‌های صوتی و نوری باشد. این را می‌توان به‌طور تجربی با استفاده از پراکندگی غیرکشسان نوترونی تعیین کرد.
- ظرفیت گرمایی یک جامد سه‌بعدی در دمای پایین متناسب با T^3 است و به مقدار $3R$ در دماهای بالا اشباع می‌شود.

مطالعهٔ بیشتر

یک مقدمهٔ شگفت‌انگیز از امواج در ساختارهای تناوبی را می‌توان در بریلوئن[1] (۱۹۵۳) پیدا کرد. اطلاعات مفیدی دربارهٔ فونون‌ها را می‌توان در فصول ۲۲ تا ۲۴ اشکرافت و مرمین[2] (۱۹۷۶)، فصول ۸ و ۹ داو[3] (۲۰۰۳) و پیوست D سینگلتون[4] (۲۰۰۱) پیدا کرد.

1. Brillouin
2. Ashcroft and Mermin
3. Dove
4. Singleton

تمرین‌ها

(۲۴-۱) یک بلور مکعبی بسیط دارای ثابت شبکهٔ ۰٫۳ nm و دمای دبای ۱۰۰ K است. بیشینهٔ بسامد فونون را بر حسب Hz و سرعت صوت را بر حسب ms^{-1} تخمین بزنید.

(۲۴-۲) نشان دهید که معادلهٔ ۲۴-۲۲ با جانشانی $x = \hbar\beta\omega$؛ بنابراین $x_D = \hbar\beta\omega_D$ می‌تواند به‌صورت:

$$U = \frac{9}{8} N_A \hbar\omega_D + \frac{9RT}{x_D^3}\int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} \qquad (۲۴-۳۵)$$

بازنویسی شود.

(۲۴-۳) نشان دهید که مدل دبای، ظرفیت گرمایی یک بلور تناوبی d-بعدی را در دمای پایین متناسب با T^d پیش‌بینی می‌کند.

(۲۴-۴) نشان دهید که چگالی حالت‌های ارتعاشات شبکه روی یک زنجیرهٔ خطی تک اتمی (بخش ۲۴-۳ را ببینید) توسط رابطهٔ $g(\omega) = (2\pi/a)\left[\omega^2 - 4K/m\right]^{-1/2}$ داده می‌شود. $g(\omega)$ را ترسیم کنید و دربارهٔ تکینگی در $\omega = 4K/m$ اظهار نظر نمایید.

(۲۴-۵) ارتعاشات عرضی یک زنجیرهٔ خطی دواتمی را به یک شبکهٔ مربعی (دو بعدی) تعمیم دهید و نشان دهید که:

$$\omega = \left(\frac{2K}{m}\right)^{1/2}\left[2 - \cos q_x a - \cos q_y a\right] \qquad (۲۴-۳۶)$$

و عبارتی برای سرعت صوت به‌دست آورید.

(۲۴-۶) نشان دهید که رابطهٔ پاشندگی برای زنجیرهٔ دواتمی که در شکل ۲۴-۸ نشان داده شده است عبارت است از:

$$\frac{\omega^2}{K} = \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right) \pm \left[\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)^2 - \frac{4}{Mm}\sin^2 qa\right]^{1/2} \qquad (۲۴-۳۷)$$

(۲۴-۷) در بررسی زنجیرهٔ خطی تک اتمی در بخش ۲۴-۳ فقط برهم‌کنش‌های نزدیک‌ترین همسایه در نظر گرفته شده‌اند. نشان دهید که اگر یک نیرو با ثابت K_j، یک اتم را با یک اتم *j‌دورتر* مرتبط کند، آن‌گاه رابطهٔ پاشندگی به‌صورت:

$$\omega^2 = \frac{4K}{m}\sum_j K_j \sin^2 \frac{jqa}{2} \qquad (۲۴-۳۸)$$

خواهد شد. یک اندازه‌گیری $\omega(q)$ صورت گرفته است. نشان دهید که ثابت نیرو را می‌توان از رابطهٔ $\omega(q)$ با استفاده از عبارت زیر به‌دست آورد:

$$K_j = -\frac{ma}{2\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dq\,\omega^2(q)\cos jqa \qquad (۳۹-۲۴)$$

VIII فراتر از گاز ایده‌آل

در این بخش ما تعمیم‌های مختلف مدل گاز ایده‌آل را معرفی می‌کنیم که به ما اجازه می‌دهد تا پیچیدگی‌های مختلفی را که موضوع فیزیک گرما را غنی، جالب و البته کمی پیچیده‌تر می‌کند، در نظر بگیریم. این قسمت به شرح زیر بنا شده است:

- در فصل ۲۵، پیامدهای مجاز شمردن نسبیتی بودن *رابطهٔ پاشندگی*، رابطه‌ای که انرژی و اندازه‌حرکت را به هم مرتبط می‌کند، مطالعه می‌کنیم. تفاوت بین موارد نسبیتی و غیرنسبیتی را بررسی می‌کنیم.
- در فصل ۲۶، معادلات حالت متعددی را که برهم‌کنش بین مولکول‌ها در یک گاز را در نظر می‌گیرند، معرفی می‌کنیم. این معادلات شامل مدل *وان‌درووالس*، *مدل دیتریچی* و *بسط ویریال* هستند. ما قانون حالت‌های متناظر را بحث می‌کنیم.
- در فصل ۲۷، در مورد چگونگی سردکردن گازهای واقعی با استفاده از انبساط ژول-کلوین و درباره عملکرد مایع‌سازها بحث می‌کنیم.
- در فصل ۲۸، در مورد انتقال فاز و گرمای نهان بحث می‌کنیم و معادلهٔ کلازیوس-کلاپیرون را استخراج می‌کنیم. معیار *پایداری* و *عدم‌پایداری* را بررسی می‌کنیم و *قاعدهٔ فاز گیبس* را استخراج می‌کنیم. ما خواص دسته‌جمعی ذرات را معرفی و انواع متفاوت انتقال فاز را طبقه‌بندی می‌کنیم.
- در فصل ۲۹، ما تأثیر تقارن تبادل بر توابع موج کوانتومی مجموعهٔ ذرات یکسان را بررسی خواهیم کرد. این ما را مجاز می‌کند تا بوزون‌ها و فرمیون‌ها را معرفی کنیم که می‌توانند به‌ترتیب برای توصیف توزیع بوز-انیشتین و فرمی-دیراک مورد استفاده قرار گیرند.
- در فصل ۳۰، نشان می‌دهیم که چگونه می‌توان نتایج فصل قبل را به *گازهای کوانتومی* اعمال کرد؛ گازهای فرمیونی و بوزونی غیر برهم‌کنش کننده را در نظر می‌گیریم و چگالش بوز-انیشتین را بررسی می‌کنیم.

فصل ۲۵
گازهای نسبیتی

۲۵–۱ رابطهٔ نسبیتی پاشندگی برای ذرات سنگین

۲۵–۲ گاز فرانسبیتی

۲۵–۳ انبساط بی‌دررو یک گاز فرانسبیتی

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

در این فصل ما استخراج تابع پارش یک گاز و دیگر خصوصیات ترمودینامیکی را که می‌توان از آن به‌دست آورد، اما این بار شامل اثرات نسبیتی، تکرار خواهیم کرد. خواهیم دید که این موضوع منجر به برخی تغییرات ظریف در این خصوصیات می‌شود که پیامدهای عمیقی دارند. ابتدا رابطهٔ پاشندگی نسبیتی کامل برای ذرات با جرم غیر صفر را مرور خواهیم کرد و سپس تابع پارش را برای ذرات فرانسبیتی استخراج می‌کنیم.

۲۵–۱ رابطهٔ پاشندگی نسبیتی برای ذرات سنگین

در استخراج تابع پارش یک گاز، فرض کردیم که انرژی جنبشی E یک مولکول به جرم m برابر با $p^2/2m$ است، که p اندازه‌حرکت می‌باشد (و با استفاده از $p=\hbar k$ انرژی را به‌صورت $E(k)=\hbar^2k^2/2m$ نوشتیم؛ رابطهٔ ۲۱-۱۵ را ببینید). این یک تقریب کلاسیک است که فقط زمانی که $p/m \ll c$ باشد، معتبر است (c سرعت نور است)، و به‌طور کلی باید از فرمول نسبیتی:

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4 \qquad (۱-۲۵)$$

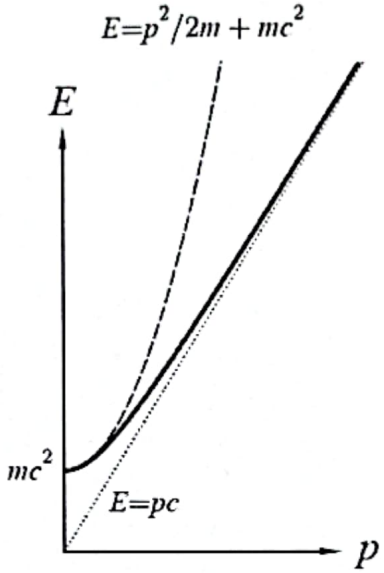
استفاده کنیم. که اکنون m به‌عنوان **جرم در حال سکون**، یعنی جرم مولکول در چارچوب در حال سکون آن در نظر گرفته شده است. این عبارت در شکل ۲۵-۱ ترسیم شده است. هنگامی‌که $p \ll mc$ (**حد غیرنسبیتی**) باشد این عبارت به رابطهٔ:

$$E = \frac{p^2}{2m} + mc^2 \qquad (۲-۲۵)$$

کاهش می‌یابد که جدای از ثابت اضافی mc^2 (انرژی جرم در حال سکون) با تقریب کلاسیکی $E=\frac{p^2}{2m}$ که فقط یک "صفر" جدید برای انرژی تعریف می‌کند، یکسان است (شکل ۲۵-۱ را ببینید). در مورد $p \gg mc$ (**حد فرانسبیتی**)، رابطهٔ ۲۵-۱ به:

$$E = pc \qquad (۳-۲۵)$$

کاهش می‌یابد که رابطهٔ مناسب[1] برای فوتون‌ها است (خط مستقیم در شکل ۲۵-۱).



شکل ۲۵-۱ رابطهٔ پاشندگی یک ذره با جرم متناظر با معادلهٔ ۲۵-۱ (خط پر ضخیم). خط‌چین حد غیرنسبیتی ($p \ll mc$) است. خط-نقطه حد فرانسبیتی است ($p \gg mc$).

۲۵-۲ گاز فرانسبیتی

اجازه دهید اکنون یک گاز از ذرات با جرم غیر صفر را در حد فرانسبیتی در نظر بگیریم که بدین معنی است که $E = pc$. چنین رابطهٔ پاشندگی خطی بدین معنی است که برخی از محاسبات جبری در این فصل، در واقع بسیار ساده‌تر از آن چیزی است که ما با تابع پارش غیرنسبیتی که در آن رابطهٔ پاشندگی درجه دوم است، روبرو بودیم. استفاده از حد غیرنسبیتی بدین معنی است که تمام ذرات (یا حداقل بیشتر قریب به‌اتفاق آن‌ها)، به‌قدری سریع حرکت خواهند کرد که انرژی جنبشی آن‌ها بسیار بیشتر از انرژی جرم درحال سکون آن‌هاست. با استفاده از حد غیرنسبیتی $E = pc = \hbar kc$ می‌توانیم تابع پارش تک‌ذره‌ای را به‌صورت:

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-\beta \hbar kc} g(k)dk \qquad (۴-۲۵)$$

بنویسیم که به‌یاد می‌آوریم (رابطهٔ ۲۱-۶):

---

۱. رابطهٔ بین E و p به‌عنوان یک رابطهٔ پاشندگی شناخته شده است. با مقیاس‌کردن $E=\hbar\omega$ و $p=\hbar k$ با یک عامل $\hbar$ رابطه‌ای بین ω و k داریم که شاید بیشتر به‌عنوان یک رابطهٔ پاشندگی از فیزیک موج شناخته شده باشد.

$$g(k)dk = \frac{Vk^2 dk}{2\pi^2} \qquad (۵-۲۵)$$

و لذا با جانشانی $x = \beta hkc$ داریم:

$$Z_1 = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{\beta hc}\right)^3 \int_0^\infty e^{-x} x^2 dx \qquad (۶-۲۵)$$

و با ذکر این‌که مقدار انتگرال !۲ می‌باشد، در نهایت خواهیم داشت:

$$Z_1 = \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3 \qquad (۷-۲۵)$$

توجه کنید که فوراً درمی‌یابیم که $Z_1 \propto VT^3$، در حالی که در مورد غیرنسبیتی داشتیم $Z_1 \propto VT^{3/2}$. همچنین می‌توانیم معادلهٔ ۲۵-۷ را به‌صورت آشنای:

$$Z_1 = \frac{V}{\Lambda^3} \qquad (۸-۲۵)$$

بنویسیم که در آن Λ همان عبارت طول‌موج گرمایی در معادلهٔ ۲۱-۱۸ نیست، و با رابطهٔ:

$$\Lambda = \frac{\hbar c \pi^{2/3}}{k_B T} \qquad (۹-۲۵)$$

داده شده است[1]. اکنون این یک تمرین ساده برای تعیین تمامی خواص گاز فرانسبیتی، با استفاده از روش‌های تمرین شده توابع پارش است.

مثال ۲۵-۱

U، C_V، F، p، S، H و G را برای یک گاز فرانسبیتی از ذرات تمیزناپذیر، پیدا کنید.

حل:

تابع پارش N ذره‌ای Z_N با رابطهٔ:

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!} \qquad (۱۰-۲۵)$$

داده می‌شود؛ بنابراین:

$$\ln Z_N = N \ln V + 3N \ln T + \text{ثابت} \qquad (۱۱-۲۵)$$

انرژی داخلی U توسط رابطهٔ:

$$U = -\frac{d \ln Z_N}{d\beta} = 3Nk_B T \qquad (۱۲-۲۵)$$

داده می‌شود که نسبت به مورد غیرنسبیتی متفاوت است (که انرژی $U = \frac{3}{2} Nk_B T$ بود).

---

۱. و یا معادل آن $\Lambda = \frac{hc}{2\pi^{1/2} k_B T}$.

ظرفیت گرمایی C_V عبارت است از:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (۱۳-۲۵)$$

و از این رو ظرفیت گرمایی $C_V = ۳Nk_B$ داده می‌شود[۱]. تابع هلمهلتز عبارت است از:

$$F = -k_BT \ln Z_N = -k_BTN \ln V - ۳Nk_BT \ln T - k_BT \times \text{ثابت} \qquad (۱۴-۲۵)$$

به‌طوری که:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk_BT}{V} = nk_BT \qquad (۱۵-۲۵)$$

که معادلهٔ حالت گاز کامل[۲] غیرنسبیتی است. این امر همچنین آنتالپی H را به‌صورت:

$$H = U + pV = ۴Nk_BT \qquad (۱۶-۲۵)$$

می‌دهد. همان‌گونه که برای مورد غیرنسبیتی یافتیم، دخالت دادن آنتروپی برای مقدار ثابت در رابطهٔ ۲۵-۱ ایجاد مشکل می‌کند. از این رو، اجازه دهید تا این معادله را به‌صورت زیر بنویسیم:

$$\begin{aligned} \ln Z_N &= N \ln V + ۳N \ln \Lambda - N \ln N + N \\ &= N \ln\left(\frac{۱}{n\Lambda^۳}\right) + N \end{aligned} \qquad (۱۷-۲۵)$$

که $n = N/V$. بنابراین بلافاصله خواهیم داشت (با استفاده از دستکاری‌های مکانیک آماری معمولی ذکر شده در جدول ۲۰-۱):

$$\begin{aligned} F &= -k_BT \ln Z_N \\ &= Nk_BT\left[\ln(n\Lambda^۳) - ۱\right] \end{aligned} \qquad (۱۸-۲۵)$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{U - F}{T} \\ &= Nk_B \ln\left[۴ - \ln(n\Lambda^۳)\right] \end{aligned} \qquad (۱۹-۲۵)$$

$$\begin{aligned} G = H - TS &= ۴Nk_BT - Nk_BT\left[۴ - \ln(n\Lambda^۳)\right] \\ &= Nk_BT \ln(n\Lambda^۳) \end{aligned} \qquad (۲۰-۲۵)$$

نتایج این مسأله در جدول ۲۵-۱ خلاصه شده است.

یک پیامد این نتایج این است که فشار p به چگالی انرژی $u = U/V$ از طریق رابطهٔ

---

۱. توجه کنید که این با قضیهٔ همپاری که پیش‌بینی می‌کند $C_V = \frac{۳}{۲}Nk_B$ و نصف مقداری است که به‌دست آورده‌ایم، در توافق نیست. چرا قضیهٔ همپاری شکست می‌خورد؟ چون رابطهٔ پاشندگی، یک رابطهٔ درجه دوم (یعنی $E \propto p^۲$) نیست، چیزی که برای قضیهٔ همپاری مورد نیاز است تا صادق باشد، بلکه یک رابطهٔ خطی است ($E \propto p$).

۲. توجه شود که برای هر دو مورد غیرنسبیتی و فرانسبیتی رابطهٔ $p = nk_BT$ را داریم. این بدان دلیل است که در هر دو مورد $Z_۱ \propto V$؛ از این رو $Z_N \propto V^N$ و (جملات دیگری که شامل V نیستند) $F = -k_BTN \ln V +$، به‌طوری که: $p = -(\partial F/\partial V)_T = nk_BT$.

$$p = \frac{u}{۳} \qquad (۲۱\text{-}۲۵)$$

به هم مربوط می‌شوند که نسبت به مورد غیرنسبیتی $p = ۲u/۳$ بسیار متفاوت است (معادلهٔ ۶-۲۵ را ببینید). این موضوع پیامدهای شگرفی برای ساختار ستارگان دارد (بخش۳۵-۱-۳ را ببینید).

۳-۲۵ انبساط بی‌دررو یک گاز فرانسبیتی

اکنون انبساط بی‌دررو یک گاز تک اتمی فرانسبیتی را در نظر خواهیم گرفت. این بدان معنی است که ما گاز را از نظر گرمایی از محیط اطراف خود جدا می‌کنیم و گرما نه به آن وارد می‌شود و نه از آن خارج می‌گردد. آنتروپی در چنین فرآیندی ثابت می‌ماند و از این رو (از جدول ۲۵-۱) $n\Lambda^۳$ نیز ثابت می‌ماند که ایجاب می‌کند که:

$$VT^۳ = \text{ثابت} \qquad (۲۲\text{-}۲۵)$$

و یا معادل آن (با استفاده از $pV \propto T$):

$$pV^{۴/۳} = \text{ثابت} \qquad (۲۳\text{-}۲۵)$$

این ایجاب می‌کند تا شاخص بی‌دررو $\gamma = ۴/۳$ باشد. این مقدار در تضاد با مقدار موارد غیرنسبیتی است (که برای آن‌ها $VT^{۳/۲}$ و $pV^{۵/۳}$ ثابت هستند و $\gamma = ۵/۳$ می‌باشد).

جدول ۲۵-۱ خواص گازهای تک اتمی غیرنسبیتی و فرانسبیتی ذرات تمیزناپذیر به جرم m

خاصیت	غیرنسبیتی	فرانسبیتی
Z_1	$\frac{V}{\lambda_{th}^3}$ $\lambda_{th}=\frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$	$\frac{V}{\Lambda^3}$ $\Lambda=\frac{\hbar c \pi^{2/3}}{k_B T}$
U	$\frac{3}{2}Nk_BT$	$3Nk_BT$
H	$\frac{5}{2}Nk_BT$	$4Nk_BT$
p	$\frac{Nk_BT}{V}$ $=\frac{2u}{3}$	$\frac{Nk_BT}{V}$ $=\frac{u}{3}$
F	$Nk_BT\left[\ln(n\lambda_{th}^3)-1\right]$	$Nk_BT\left[\ln(n\Lambda^3)-1\right]$
S	$Nk_B\left[\frac{5}{2}-\ln(n\lambda_{th}^3)\right]$	$Nk_B\left[4-\ln(n\Lambda^3)\right]$
G	$Nk_BT\ln(n\lambda_{th}^3)$	$Nk_BT\ln(n\Lambda^3)$
انبساط بی‌دررو	$VT^{3/2}=$ ثابت $pV^{5/3}=$ ثابت	$VT^3=$ ثابت $pV^{4/3}$ ثابت

مثال ۲۵-۲

مثالی از انبساط بی‌دررو یک گاز فرانسبیتی به انبساط جهان مربوط می‌شود. اگر کیهان به‌صورت بی‌دررو انبساط یابد (چگونه گرما می‌تواند وارد یا از آن خارج شود، وقتی که طبق تعریف "هیچ مرزی ندارد") سپس انتظار داریم که یک گاز فرانسبیتی در درون جهان، مانند فوتون‌های پس‌زمینهٔ میکروموج کیهانی[1]، بر اساس رابطهٔ:

$$VT^3=\text{ثابت} \qquad (۲۵-۲۴)$$

رفتار کند که T دمای جهان و V حجم آن است؛ بنابراین:

$$T\propto V^{-1/3}\propto a^{-1} \qquad (۲۵-۲۵)$$

که a عامل مقیاس جهان است ($V\propto a^3$)؛ پس دمای پس‌زمینه میکروموج کیهانی به‌طور معکوس متناسب با عامل مقیاس[2] جهان است.

یک گاز غیرنسبیتی در جهان مطابق رابطهٔ:

---

۱ . بخش ۲۳-۷ را ببینید.

۲ . بخش ۲۳-۷ را ببینید.

$$VT^{3/2} = \text{ثابت} \qquad (۲۵-۲۶)$$

رفتار خواهد کرد که در آن:

$$T \propto V^{-2/3} \propto a^{-2} \qquad (۲۵-۲۷)$$

بنابراین با گسترش جهان گاز غیرنسبیتی سریع‌تر از پس‌زمینهٔ میکروموج کیهانی خنک می‌شود.

همچنین می‌توانیم چگالی ρ هر دو نوع گاز را به‌عنوان تابعی از عامل مقیاس a به‌دست آوریم. برای انبساط بی‌دررو یک گاز از ذرات غیرنسبیتی، چگالی $\rho \propto V^{-1}$ (چون جرم ثابت می‌ماند) و از این رو:

$$\rho \propto a^{-3} \qquad (۲۵-۲۸)$$

برای ذرات غیرنسبیتی:

$$\rho = \frac{u}{c^2} \qquad (۲۵-۲۹)$$

که $u = U/V$ چگالی انرژی است. اکنون $u = 3p$ (رابطهٔ ۲۵-۲۱) و از آن‌جا که برای ذرات نسبیتی $p \propto V^{-4/3}$، داریم:

$$\rho \propto a^{-4} \qquad (۲۵-۳۰)$$

بنابراین همین‌طور که جهان گسترش می‌یابد، چگالی برای یک گاز از ذرات نسبیتی سریع‌تر از چگالی گاز ذرات غیرنسبیتی افت می‌کند[1].

جهان حاوی هم ماده (عمدتاً غیرنسبیتی) و هم فوتون (به‌وضوح فرانسبیتی) است. این تجزیه و تحلیل ساده نشان می‌دهد که با گسترش جهان، ماده سریع‌تر از فوتون‌ها خنک می‌شود، اما چگالی ماده با سرعت کمتری نسبت به چگالی ناشی از فوتون‌ها کاهش می‌یابد. گفته می‌شود که چگالی اولیهٔ جهان بیشتر تابشی بوده، اما با گذشت زمان، تا آن‌جا که به چگالی (و در نتیجه پویایی انبساط) مربوط می‌شود، در جهان بیشتر ماده حاکم شده است.

خلاصهٔ فصل

- استفاده از رابطهٔ پاشندگی فرانسبیتی $E = PC$، به‌جای رابطهٔ پاشندگی غیرنسبیتی $E = p^2/2m$، منجر به تغییر در توابع مختلف ترمودینامیکی می‌شود، همان‌گونه که در جدول ۲۵-۱ ذکر شده است.

---

۱. علت این است که برای هر دو مورد، اثر رقیق شدن حجم را به دلیل انبساط جهان به‌صورت a^3 دارید. اما فقط برای مورد نسبیتی کاهش انرژی (و بنابراین افت چگالی) را به‌دلیل انبساط جهان دارید که منجر به یک عامل اضافی a می‌شود.

تمرین‌ها

(۲۵-۱) سرعت فاز و سرعت گروه را برای یک ذرهٔ نسبیتی که انرژی E آن $E = p^۲c^۲ + m_۰^۲c^۴$ است، پیدا کنید و حدود $p \ll mc$ و $p \gg mc$ را بررسی کنید.

(۲۵-۲) در حالت D بعدی، نشان دهید که چگالی حالت ذرات با تبهگنی اسپینی g در یک حجم V برابر است با:

$$g(k)dk = \frac{gVD\pi^{D/۲}k^{D-۱}dk}{\Gamma(\frac{D}{۲}+۱)(۲\pi)^D} \qquad (۳۱\text{-}۲۵)$$

شاید لازم باشد از این واقعیت استفاده کنید که حجم کره‌ای به شعاع r در ابعاد D برابر است با (به پیوست C.۸ مراجعه کنید).

$$\frac{۲\pi^{D/۲}r^D}{\Gamma(\frac{D}{۲}+۱)} \qquad (۳۲\text{-}۲۵)$$

(۲۵-۳) یک رابطهٔ پاشندگی کلی به‌صورت:

$$E = \alpha p^s \qquad (۳۳\text{-}۲۵)$$

را در نظر بگیرید که p اندازه‌حرکت و α و s ثابت هستند. با استفاده از نتیجهٔ سوال قبلی نشان دهید که چگالی حالت‌ها به‌عنوان تابعی از انرژی عبارت است از:

$$g(E)dE = \frac{gVD\pi^{D/۲}}{h^D\alpha^{D/s}s\Gamma(\frac{D}{۲}+۱)}E^{\frac{D}{s}-۱}dE \qquad (۳۴\text{-}۲۵)$$

از این رو نشان دهید که تابع پارش تک ذره‌ای شکل زیر را به خود می‌گیرد:

$$Z_۱ = \frac{V}{\lambda^D} \qquad (۳۵\text{-}۲۵)$$

که λ با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\lambda = \frac{h}{\pi^{۱/۲}}\left(\frac{\alpha}{k_BT}\right)^{۱/s}\left[\frac{\Gamma(\frac{D}{۲}+۱)}{\Gamma(\frac{D}{s}+۱)}\right]^{۱/D} \qquad (۳۶\text{-}۲۵)$$

نشان دهید که این نتیجه برای حالت سه بعدی ($D=۳$) با (i) مورد غیرنسبیتی، وقتی که $s=۲$ است و (ii) مورد فرانسبیتی، وقتی که $s=۱$ است در توافق می‌باشد.

فصل ۲۶
گازهای واقعی

۲۶–۱ گاز وان در والس

۲۶–۲ معادلهٔ دیتریچی

۲۶–۳ بسط ویریال

۲۶–۴ قانون حالت‌های متناظر

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

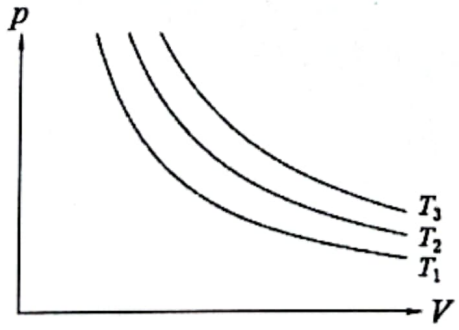
در این کتاب زمان زیادی را صرف بررسی گاز ایده‌آل (گاهی اوقات "کامل") کرده‌ایم که دارای معادلهٔ حالتی است که با رابطهٔ:

$$pV = n_{moles}RT \qquad (۱-۲۶)$$

داده شده است، که n_{moles} تعداد مول‌هاست و یا معادل آن:

$$pV_m = RT \qquad (۲-۲۶)$$

که $V_m = V/n_{moles}$ حجم مولی (یعنی حجم اشغال شده توسط یک مول) می‌باشد. این معادلهٔ حالت منجر به هم‌دماهایی می‌شود که در شکل ۲۶-۱ ترسیم شده است.



شکل ۲۶-۱ هم‌دماهای گاز ایده‌آل برای سه دمای مختلف $T_3 > T_2 > T_1$.

با این حال، گازهای واقعی چنین رفتاری نمی‌کنند، به‌ویژه هنگامی‌که فشار زیاد و حجم کوچک باشد. برای یک شروع، اگر یک گاز واقعی به قدر کافی سرد شود، مایع می‌گردد، و این چیزی است که معادلهٔ گاز ایده‌آل آن را پیش‌بینی یا توصیف نمی‌کند. در یک مایع، جاذبه‌های بین مولکولی، که تاکنون ترجیح داده‌ایم از آن‌ها چشم‌پوشی کنیم، واقعاً قابل‌توجه هستند. در حقیقت، حتی قبل از این‌که گاز مایع بشود، انحراف‌هایی از رفتار ایده‌آل گاز وجود دارد. در این فصل با این موضوع سروکار داریم که چگونه این عنصر اضافی از رفتار واقعی را با وارد کردن ضمیمه‌های مختلف به الگوی گاز ایده‌آل، از جمله موارد معرفی شده توسط *وان در والس* (بخش ۲۶-۱) و دیتریچی (بخش ۲۶-۲) را الگوسازی کنیم. روش بسط رشته‌ای جایگزین، که *بسط ویریال* نام دارد، در بخش ۲۶-۳ ارائه شده است. بسیاری از سامانه‌های مشابه هنگامی‌که تفاوت در بزرگی برهم‌کنش‌های بین مولکولی با مقیاس مناسبی مشخص شوند، به شیوه‌های مشابهی رفتار می‌کنند. این اساس قانون حالت‌های متناظر در بخش ۲۶-۴ را تشکیل می‌دهد.

۲۶-۱ گاز وان در والس

متداول‌ترین الگوی مورد استفاده برای رفتار گاز واقعی، **گاز وان در والس** است. این ساده‌ترین الگوی گاز واقعی است که شامل دو قاعدهٔ اساسی مورد نیاز ماست: (i) برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی (مولکول‌های گاز در واقع یکدیگر را به‌گونه‌ای ضعیف جذب می‌کنند) و (ii) اندازهٔ غیر صفر مولکول‌ها (مولکول‌های یک گاز این آزادی را ندارند که در *تمام* حجم ظرف حرکت کنند، زیرا بخشی از حجم توسط مولکول‌های دیگر گاز اشغال شده است!). مانند گاز ایده‌آل، گاز ون در والس تنها الگویی از رفتار واقعی است، اما با توصیف کمی پیچیده‌تر از گاز ایده‌آل (پیچیده‌تر به‌روش صحیح) قادر به توصیف بیشتر خصوصیات فیزیکی نشان داده شده توسط گازهای واقعی است.

مبدأ جمله a/V_m^2

n_{moles} مول از یک گاز را در حجم V در نظر بگیرید. تعداد نزدیک‌ترین همسایه‌ها متناسب با n_{moles}/V است؛ بنابراین برهم‌کنش جاذبهٔ بین مولکولی، انرژی پتانسیل کل را با یک مقدار که متناسب با تعداد اتم‌ها ضرب در تعداد نزدیکترین همسایه‌هاست، کاهش می‌دهد، یعنی می‌توانیم تغییر انرژی را به‌صورت زیر بنویسیم:

$$\frac{a n_{moles}^2}{V} \qquad (۳-۲۶)$$

که a یک ثابت است؛ بنابر این اگر V را تغییر دهید، انرژی به‌میزان:

$$-\frac{a n_{moles}^2 dV}{V^2} \qquad (۴-۲۶)$$

تغییر می‌کند. اما این تغییر انرژی را می‌توان ناشی از تغییر در یک فشار مؤثر p_{eff} تصور نمود.

در نتیجه تغییر انرژی $-p_{eff}dV$ خواهد بود؛ بنابراین:

$$p_{eff} = -a\frac{n_{moles}^2}{V^2} = -\frac{a}{V_m^2} \qquad (۵-۲۶)$$

فشار p که اندازه می‌گیرید، مجموع فشارهای برهم‌کنش‌های بین مولکولی صرفنظر شدهٔ p_{ideal} و p_{eff} است؛ بنابراین:

$$p_{ideal} = p - p_{eff} = p + \frac{a}{V_m^2} \qquad (۶-۲۶)$$

فشاری است که شما مجبورید وارد رابطهٔ گاز ایده‌آل:

$$p_{ideal}V_m = RT \qquad (۷-۲۶)$$

نمایید و تصحیح $V_m \to V_m - b$ را برای حجم در نظر گرفته نشده انجام دهید. این کار منجر به رابطهٔ:

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT \qquad (۸-۲۶)$$

می‌شود که در توافق با رابطهٔ ۲۶-۱۰ می‌باشد. همچنین این معادلهٔ حالت از مکانیک آماری به شرح زیر قابل توجیه است: با استفاده از عبارت تابع پارش N مولکولی در یک گاز یعنی $Z_N = (1/N!)(V/\lambda_{th}^3)^N$، ما حجم V را با $V - n_{moles}b$، حجم واقعی در دسترس مولکول‌ها برای حرکت، جایگزین می‌کنیم؛ همچنین یک عامل بولتزمن $e^{-\beta(-an_{moles}^2/V)}$ را دخالت می‌دهیم تا رابطهٔ:

$$Z_N = \frac{1}{N!}(\frac{V - n_{moles}b}{\lambda_{th}^3})^N e^{\beta a n_{moles}^2/V} \qquad (۹-۲۶)$$

به‌دست آید که پس از استفاده از روابط $F = -k_BT\ln Z_N$ و $p = -(\partial F/\partial V)_T$ معادلهٔ حالت وان در والس را نتیجه بدهد.

معادلهٔ حالت یک گاز وان در والس عبارت است از:

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT \qquad (۱۰-۲۶)$$

در این معادله، ثابت a بیانگر قدرت برهم‌کنش‌های بین مولکولی است، در حالی که ثابت b حجم خارج شده به دلیل اندازهٔ محدود مولکول‌ها را حساب می‌کند. اگر هر دوی a و b را صفر قرار دهیم، معادله حالت برای یک گاز ایده‌آل، $pV_m = RT$ را بازیابی می‌کنیم؛ علاوه بر این، در حد چگالی پایین (هنگامی‌که $V_m \gg b$ و $V_m \gg (a/p)^{1/2}$) مجدداً رفتار گاز ایده‌آل را بازیابی می‌کنیم. با این حال، هنگامی‌که چگالی زیاد است و ما سعی می‌کنیم تا V_m را به b نزدیک کنیم، فشار p افزایش می‌یابد[۱]. علت وجود a/V_m^2 در مدل ون در والس در کادر صفحه ۳۸۲ بیان شده است.

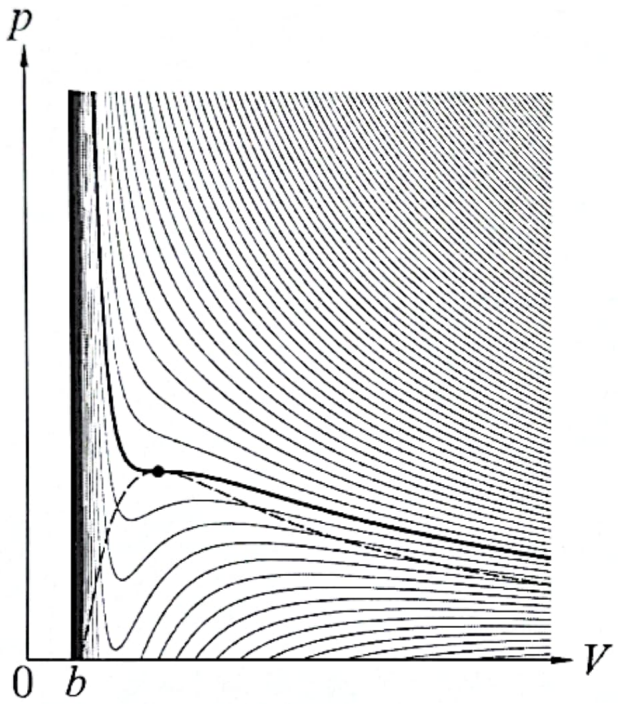
---

۱ . برای درک این موضوع، معادلهٔ ۲۶-۱۰ را برای بعضی Tهای ثابت در نظر بگیرید. وقتی $V_m \to b$، جملهٔ $(V_m - b)$ بسیار کوچک است؛ در نتیجه $(p + a/V_m^2) \approx (p + a/b^2)$ بسیار بزرگ است و از این رو p افزایش می‌یابد.

با ضرب رابطهٔ ۲۶-۱۰ در V^2 برای یک مول گاز وان در والس (که $V_m = V$)، رابطهٔ:

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0 \qquad (۱۱\text{-}۲۶)$$

را خواهیم داشت که یک معادلهٔ درجه ۳ نسبت به V است. معادلهٔ حالت گاز وان در والس در شکل ۲۶-۲ برای هم‌دماهای مختلف ترسیم شده است. با کاهش دما، هم‌دماها از شبیه گاز ایده‌آل بودن، در سمت راست بالای شکل، به‌صورت یک S با کمینه و بیشینه (همان‌گونه که برای یک معادلهٔ مکعبی کلی انتظار می‌رود) در پایین سمت چپ شکل تغییر می‌یابد.



شکل ۲۶-۲ هم‌دماهای گاز وان در والس. هم‌دماها در سمت راست بالای نمودار متناظر با دماهای بالاتر هستند. خط‌چین منطقه‌ای را نشان می‌دهد که مایع و بخار در آن در تعادل قرار دارند (انتهای بخش ۲۶-۱ را ببینید). خط ضخیم هم‌دمای بحرانی است و نقطهٔ سیاه، نقطهٔ بحرانی را نشان می‌دهد.

این یک پیچیدگی را برای ما به‌وجود می‌آورد: تراکم‌پذیری هم‌دما (رابطهٔ ۱۶-۷۱) عبارت است از $\kappa_T = -\frac{1}{V}(\partial V/\partial p)_T$، و برای گاز ایده‌آل این همیشه مثبت (و برابر با فشار گاز) است. با این حال، برای گاز وان در والس، وقتی هم‌دماها S شکل می‌شوند، منطقه‌ای وجود دارد که شیب $(\partial V/\partial p)_T$ مثبت است و از این رو تراکم‌پذیری κ_T منفی خواهد بود. این یک وضعیت پایدار نیست: یک تراکم منفی به این معنی است که وقتی سعی می‌کنید گاز را فشرده کنید، انبساط می‌یابد! اگر یک افت و خیز لحظه‌ای فشار، فشار را افزایش دهد، حجم آن افزایش می‌یابد (به جای کاهش) و کار منفی روی گاز انجام می‌شود، و انرژی لازم برای تقویت افت و خیز فشار فراهم می‌شود؛ تراکم‌پذیری منفی بدین معنی است که سامانه نسبت به نوسانات ناپایدار است. مشکل از زمانی شروع می‌شود که هم‌دماها S شکل می‌شوند و این اتفاق هنگامی رخ می‌دهد که دما، پایین‌تر از دمای

بحرانی معین باشد. این دما همان **هم‌دمای بحرانی** است که با خط پر ضخیم در شکل ۲۶-۲ نشان داده شده است. این، بیشینه و یا کمینه‌ای ندارد، اما نقطهٔ عطفی را نشان می‌دهد، که به‌عنوان **نقطهٔ بحرانی** شناخته می‌شود و با نقطهٔ سیاه در شکل ۲۶-۲ مشخص شده است.

مثال ۲۶-۱

دمای T_c، فشار p_c و حجم V_c را در نقطهٔ بحرانی یک گاز وان در والس پیدا کنید و نسبت p_cV_c/RT_c را محاسبه نمایید.

حل:

معادلهٔ حالت برای یک مول گاز وان در والس را می‌توان برای p به‌صورت زیر بازنویسی کرد:

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2} \qquad (۱۲-۲۶)$$

نقطهٔ عطف را می‌توان با استفاده از روابط:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3}=0 \qquad (۱۳-۲۶)$$

و

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T=\frac{2RT}{(V-b)^3}-\frac{6a}{V^4}=0 \qquad (۱۴-۲۶)$$

پیدا کرد. معادلهٔ ۲۶-۱۳ ایجاب می‌کند که:

$$RT=\frac{2a(V-b)^2}{V^3} \qquad (۱۵-۲۶)$$

در حالی که معادلهٔ ۲۶-۱۳ ایجاب می کند که:

$$RT=\frac{3a(V-b)^2}{V^4} \qquad (۱۶-۲۶)$$

با مساوی قرار دادن این دو رابطهٔ آخر:

$$\frac{3(V-b)}{V}=2 \qquad (۱۷-۲۶)$$

این بدان معنی است که $V=V_c$ ، که V_c **حجم بحرانی** است و با رابطهٔ:

$$V_c=3b \qquad (۱۸-۲۶)$$

داده می‌شود. با جایگزینی این مقدار در رابطهٔ ۲۶-۱۴، نتیجه می‌شود $RT=8a/27b$ و از این رو $T=T_c$ که T_c **دمای بحرانی** است و با رابطهٔ:

$$T_c=\frac{8a}{27Rb} \qquad (۱۹-۲۶)$$

داده می‌شود.

با جایگزینی عبارات ما برای V_c و T_c در معادلهٔ حالت گاز وان در والس **فشار بحرانی** را به‌صورت زیر خواهیم داشت:

$$p_c = \frac{a}{۲۷b^۲} \qquad (۲۰\text{-}۲۶)$$

سپس خواهیم داشت:

$$\frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{۳}{۸} = ۰٫۳۷۵ \qquad (۲۱\text{-}۲۶)$$

که مستقل از هر دوی a و b است. در نقطهٔ بحرانی:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = ۰ \qquad (۲۲\text{-}۲۶)$$

از این رو، تراکم‌پذیری هم‌دما واگرا می‌شود، چون:

$$\kappa_T = -\frac{۱}{V}(\partial V/\partial p)_T \to \infty \qquad (۲۳\text{-}۲۶)$$

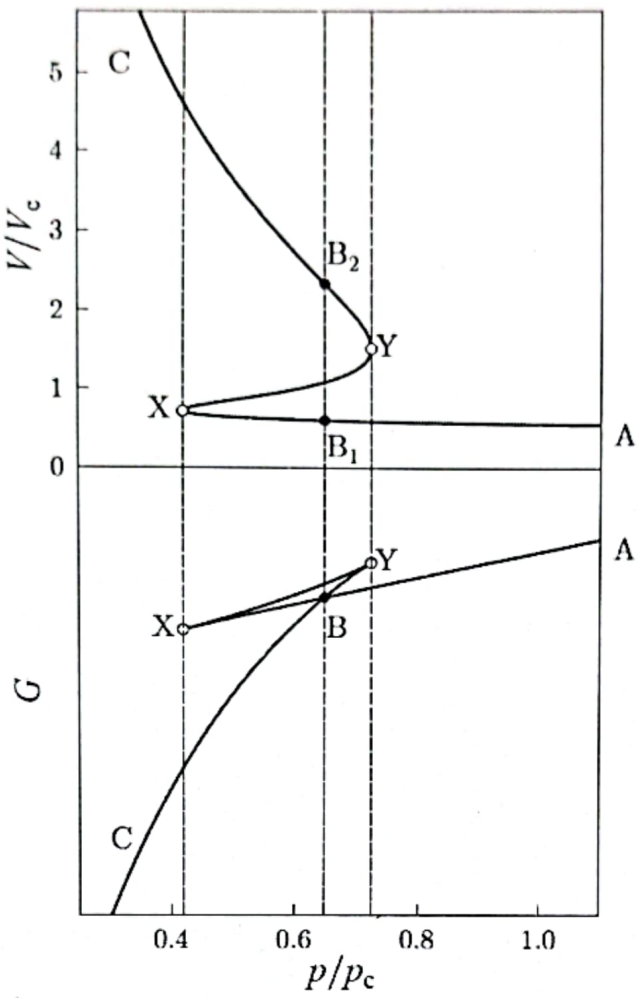
ما دریافته‌ایم هنگامی‌که $T < T_c$ باشد، تراکم‌پذیری منفی است؛ بنابراین سامانه ناپایدار است. حال اجازه دهید هم‌دماهای زیر دمای بحرانی را بررسی کنیم. از آن‌جا که قیود در یک آزمایش اغلب فشار و دمای ثابت هستند، بررسی تابع گیبس برای گاز وان در والس، که می‌توان به‌شرح زیر آن را به‌دست آورد، آموزنده است. تابع هلمهلتز F توسط رابطهٔ $p = -(\partial F/\partial V)_T$ به فشار p مربوط می‌شود؛ بنابراین (برای ۱ مول):

$$F = f(T) - RT\ln(V-b) - \frac{a}{V} \qquad (۲۴\text{-}۲۶)$$

که $f(T)$ تابعی بر حسب دما می‌باشد. بنابراین تابع گیبس عبارت است از:

$$G = F + pV = f(T) - RT\ln(V-b) - \frac{a}{V} + pV \qquad (۲۵\text{-}۲۶)$$

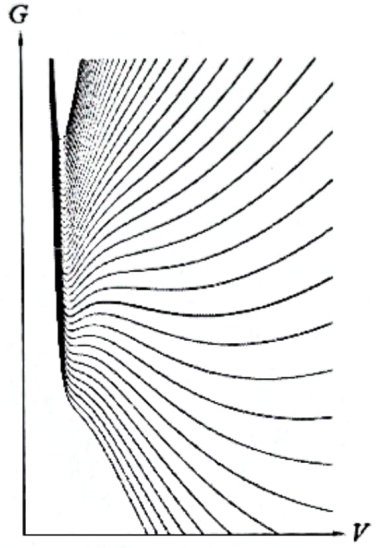
و این به‌عنوان تابعی از فشار p در نیمهٔ پایینی شکل ۲۶-۳ برای دمای $T = ۰٫۹T_c$، یعنی زیر دمای بحرانی ترسیم شده است:



شکل ۲۶-۳ رفتار حجم V و تابع گیبس G یک گاز وان در والس به‌عنوان تابعی از فشار در $T = ۰٫۹T_c$.

آن‌چه که دریافته‌ایم این است که تابع گیبس برای مقادیر خاصی از فشار چند برابر می‌شود. از آن‌جا که سامانه‌ای که در دما و فشار ثابت نگه داشته می‌شود تابع گیبس خود را کمینه می‌کند، سامانه به‌طور طبیعی حلقهٔ بالایی تابع گیبس یعنی مسیر BXYB در شکل ۲۶-۳ را نادیده می‌گیرد و با کاهش فشار فرآیند از A به B و به C ادامه می‌یابد. قسمت بالای شکل ۲۶-۳ همچنین رفتار متناظر حجم را به‌عنوان تابعی از فشار برای همین دما نشان می‌دهد. در این‌جا می‌بینیم که دو نقطهٔ B_1 و B_2 در منحنی بیانگر حجم، متناظر با تک نقطهٔ B روی منحنی بیایانگر تابع گیبس هستند. از آن‌جا که تابع گیبس برای این دو نقطه یکسان است، فازهای متناظر این دو نقطه می‌توانند در تعادل با یکدیگر باشند؛ بنابراین نقطهٔ B یک منطقهٔ دو فازه است که در آن گاز و مایع با هم همزیستی دارند. بنابراین مایع (با تراکم‌پذیری بسیار کمتر) در منطقه $A \rightarrow B$ پایدار است و گاز (با تراکم‌پذیری بسیار بیشتر) در منطقهٔ $B \rightarrow C$ پایدار است.

خط BX یک حالت شبه‌پایدار، در این مورد مایع ابرگرم شده را نشان می‌دهد. خط BY حالت ناپایدار دیگری یعنی گاز ابرسرد شده را نشان می‌دهد. این حالت‌های شبه‌پایدار، فازهای متناظر با کمینهٔ تابع گیبس سامانه برای شرایط دما و فشار داده شده، نیستند. با وجود این، آن‌ها می‌توانند برای مدت زمان محدودی وجود داشته باشند. وابستگی تابع گیبس به حجم برای فشارهای مختلف، بیان شده در رابطهٔ ۲۶-۲۵ و ترسیم شده در شکل ۲۶-۴، به ما در درک علت، کمک می‌کند.



شکل ۲۶-۴ تابع گیبس برای فشارهای مختلف برای گاز وان در والس با $T/T_c = ۰٫۹$. خط متناظر با بیشترین (کمترین) فشار در بالای (پایین) شکل است. خط پُرِ ضخیم متناظر با فشار بحرانی p_c است.

در فشار بالا، یک تک کمینه در تابع گیبس، متناظر با یک حالت حجم کم (مایع) وجود دارد. در فشار کم، یک تک کمینه در تابع گیبس، متناظر با یک حالت حجم زیاد (گاز) وجود دارد. در فشار بحرانی (خط پر ضخیم در شکل ۲۶-۴) دو کمینه وجود دارد که مربوط به وجود همزمان حالت‌های مایع و گاز است. اگر در ابتدا گازی را با فشار کم داشته باشید و فشار را افزایش دهید، سپس به فشار بحرانی برسید، سامانه همچنان در سمت راست کمینهٔ تابع گیبس قرار دارد. بالا بردن فشار بالاتر از p_c باعث می‌شود کمینهٔ سمت چپ (حالت مایع) حالت پایدارتر باشد، اما سامانه ممکن است در کمینهٔ سمت راست (حالت گازی) گیر کند، زیرا یک سد انرژی کوچک وجود دارد که برای رسیدن به حالت پایدار واقعی باید بر آن غلبه کرد؛ بنابراین سامانه حداقل به‌طور موقت در یک حالت شبه-پایدار گیر کرده است.

البته، مثلث BXY برای دماهای بالاتر از دمای بحرانی از بین می‌رود و در نتیجه با کاهش فشار یک گذار از سامانه‌ای با تراکم‌پذیری کم، به سامانه‌ای با یک تراکم‌پذیری بالاتر افزایش یابنده وجود دارد. هنگامی که $T>T_c$، تمایز شدید بین مایع و گاز از بین می‌رود و واقعاً نمی‌توانید به‌طور دقیق بگویید سامانه از کجا مایع شدن را متوقف و گاز شدن را شروع می‌کند. این نکته‌ای است که در بخش ۲۸-۷ به آن باز خواهیم گشت.

ما این را ذکر کردیم که در نقاط B_1 و B_2 در شکل ۲۶-۵ همزیستی فاز داریم، زیرا تابع گیبس در این نقاط، برابر است. به‌طور کلی، همیشه می‌توانیم بنویسیم که تابع گیبس در فشار p_1 به تابع گیبس در فشار p_0 توسط رابطهٔ:

$$G(p_1,T) = G(p_0,T) + \int_{p_0}^{p_1} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \qquad (۲۶-۲۶)$$

به‌هم مربوط می‌شوند و چون:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad (۲۶-۲۷)$$

خواهیم داشت:

$$G(p_1,T) = G(p_0,T) + \int_{p_0}^{p_1} V\,dp \qquad (۲۶-۲۸)$$

با اعمال این معادله بین نقاط B_1 و B_2 خواهیم داشت:

$$G(p_{B_2},T) = G(p_{B_1},T) + \int_{B_1}^{B_2} V\,dp \qquad (۲۶-۲۹)$$

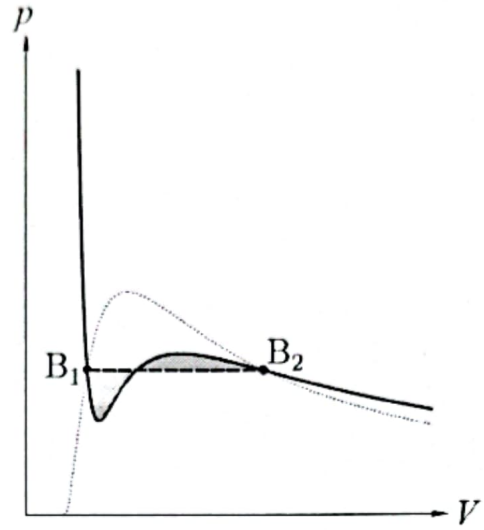
و چون $G(p_{B_1},T) = G(p_{B_2},T)$ خواهیم داشت:

$$\int_{B_1}^{B_2} V\,dp = 0 \qquad (۲۶-۳۰)$$

این نتیجه روش مفیدی را برای تشخیص نقاط B_1 و B_2 ارائه می‌کند، همان‌گونه که در شکل ۲۶-۵ نشان داده شده است. این دو نقطه همزیستی فاز را نشان می‌دهند هنگامی‌که مناطق سایه‌دار مساوی هستند و این مستقیماً از معادلهٔ ۲۶-۳۰ پیروی می‌کند. خط‌چین افقی که دو ناحیه سایه دار مساوی را در شکل ۲۶-۵ از هم جدا می‌کند به عنوان **سازهٔ ماکسول** شناخته شده است.

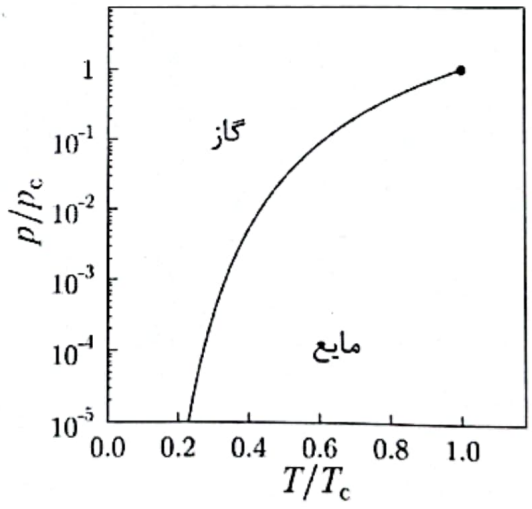
خط نقطه‌چین در شکل ۲۶-۵ مکان‌هندسی چنین نقاط همزیستی را برای دماهای مختلف نشان می‌دهد (و با خط‌چین در شکل ۲۶-۲ یکسان است). این به ما امکان می‌دهد تا نمودار فاز نشان داده شده در شکل ۲۶-۶ که p را بر حسب T نشان می‌دهد، ترسیم کنیم. خط همزیستی فاز نشان داده شده، در نقطهٔ بحرانی در $T = T_c$ و $p = p_c$ پایان می‌یابد. در فشار ثابت، حالت پایدار در دمای پایین مایع است، در حالی که حالت پایدار دمای بالا گاز است. توجه شود هنگامی‌که $p > p_c$ و $T > T_c$، هیچ مرز فاز واضح جداکنندهٔ گاز از مایع وجود ندارد.

بنابراین می‌توان از انتقال فاز تیز بین مایع و گاز جلوگیری کرد، به‌عنوان مثال، با شروع از یک



شکل ۲۶-۵ سازهٔ ماکسول برای گاز وان در والس. همزیستی فاز بین نقاط B_1 و B_2 هنگامی‌که مناطق سایه‌دار مساوی هستند، رخ می‌دهد. خط نقطه‌چین مکان‌هندسی چنین نقاطی را برای دماهای مختلف نشان می‌دهد (و با خط‌چین در شکل ۲۶-۲ یکسان است).

مایع، گرم‌کردن آن در فشار پایین به بالاتر از T_c، و افزایش فشار به‌صورت هم‌دما تا بالای p_c، سپس سردکردن هم‌فشار تا زیر T_c، و به دست آوردن گاز. این گذارها بین فازهای مختلف را با جزئیات بیشتر در فصل ۲۸ بررسی خواهیم کرد.



شکل ۲۶-۶ نمودار فاز p-T برای گاز وان در والس.

۲۶-۲ معادلهٔ دیتریچی

معادلهٔ حالت وان در والس را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$p = p_{repulsive} + p_{attractive} \qquad (۳۱-۲۶)$$

که در آن جملهٔ اول برهم‌کنش کرهٔ سخت دافعهٔ:

$$p_{repulsive} = \frac{RT}{V-b} \qquad (۳۲-۲۶)$$

می‌باشد که یک جمله شبیه به معادلهٔ حالت گاز ایده‌آل است، اما در مخرج، حجم در دسترس مولکول‌های گاز، یعنی حجم V ظرف منهای حجم مولکول‌ها، b قرار دارد. جملهٔ دوم برهم‌کنش جاذبهٔ:

$$p_{attractive} = -\frac{a}{V^2} \qquad (۳۳-۲۶)$$

است. تلاش‌های دیگری برای الگوسازی گازهای غیر ایده‌آل انجام شده است. در **معادلهٔ برتولی**، نیروی جاذبه با نوشتن به‌صورت زیر وابسته به دما می‌شود:

$$p_{attractive} = -\frac{a}{TV^2} \qquad (۳۴-۲۶)$$

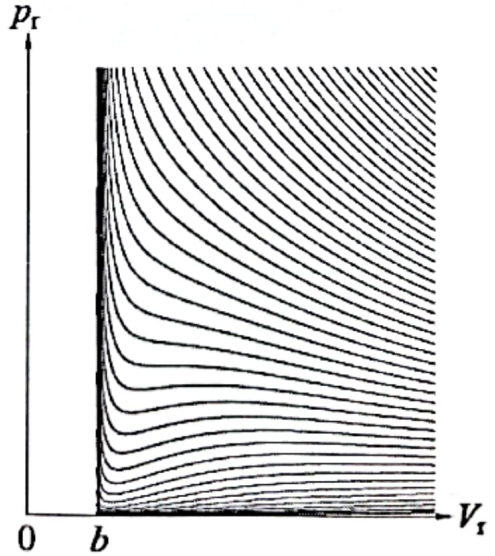
روش دیگر روش دیتریچی است، او در سال ۱۸۹۹ یک معادلهٔ حالت جایگزینی پیشنهاد داد که در آن نوشت:

$$p = p_{repulsive} \exp(-\frac{a}{RTV}) \qquad (۳۵-۲۶)$$

و با استفاده از رابطهٔ ۲۶-۳۲ منجر به معادلهٔ:

$$\boxed{p(V_m - b) = RT \exp(-\frac{a}{RTV_m})} \qquad (۳۶-۲۶)$$

شد که **معادلهٔ دیتریچی** است، و در این‌جا بر حسب حجم مولی نوشته شده است. ثابت a، مجدداً پارامتری است که قدرت برهم‌کنش جاذبه را کنترل می‌کند. هم‌دماهای معادلهٔ دیتریچی در شکل ۲۶-۷ نشان داده شده‌اند.



شکل ۲۶-۷ هم‌دماهای معادلهٔ حالت دیتریچی.

آن‌ها شبیه هم‌دماهای گاز وان در والس هستند (شکل ۲۶-۲)، که با نزدیک‌شدن V به b یک افزایش ناگهانی فشار را نشان می‌دهد.

نقطهٔ بحرانی را با این الگو با ارزیابی:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (۲۶-۳۷)$$

می‌توان مشخص کرد که با قدری محاسبات منجر به روابط:

$$T_c = \frac{a}{4Rb}, \quad p_c = \frac{a}{4e^2 b^2}, \quad V_c = 2b \qquad (۲۶-۳۸)$$

برای دما، فشار و حجم بحرانی می‌شود و از این رو:

$$\frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{2}{e^2} = 0{,}271 \qquad (۲۶-۳۹)$$

این مقدار به‌خوبی با موارد ذکر شده در جدول ۲۶-۱ مطابقت دارد (و از نتیجه وان در والس، یعنی ۰٫۳۷۵ بهتر است، همان‌گونه که در رابطهٔ ۲۶-۲۱ نشان داده شده است).

جدول ۲۶-۱ مقادیر $p_c V_c / RT_c$ برای گازهای نادر مختلف.

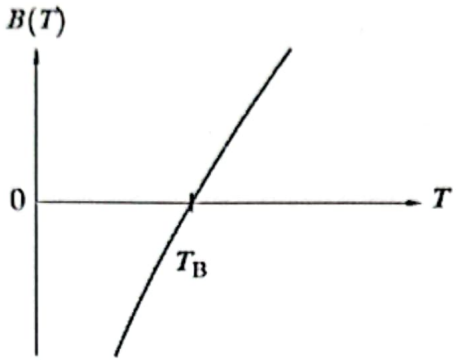
	Ne	Ar	Kr	Xe
$p_c V_c / RT_c$	۰٫۲۷۸	۰٫۲۹۲	۰٫۲۹۱	۰٫۲۹۰

۲۶-۳ بسط ویریال

روش دیگر برای مدل‌سازی گازهای واقعی این است که معادلهٔ گاز ایده‌آل را با استفاده از یک دنبالهٔ توانی بر حسب $1/V_m$ اصلاح کنیم (که V_m حجم مولی است). این ایده منجر به **بسط ویریال** زیر می‌شود:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots \qquad (۲۶-۴۰)$$

در این معادله، پارامترهای B، C و غیره ضرایب ویریال نامیده می‌شوند و می‌توانند طوری مرتب شوند که وابسته به دما باشند (به‌طوری که ما آن‌ها را با $B(T)$ و $C(T)$ بیان خواهیم کرد). دمایی که ضریب ویریال $B(T)$ به صفر می‌رسد، **دمای بویل** T_B نامیده می‌شود، زیرا این دمایی است که در آن قانون بویل تقریباً رعایت می‌شود (با صرف‌نظر از ضرایب ویریال مرتبه‌های بالاتر)، همان‌طور که در شکل ۲۶-۸ نشان داده شده است.



شکل ۲۶-۸: بستگی به دمای ضریب ویریال B.

مثال ۲۶-۲

معادلهٔ حالت وان در والس را بر حسب ضرائب ویریال بیان کنید و سپس دمای بویل را بر حسب دمای بحرانی پیدا کنید.

حل:

معادلهٔ حالت وان در والس را می‌توان به‌صورت زیر بازنویسی کرد:

$$pV=\frac{RT}{V-b}+\frac{a}{V^{۲}}=\frac{RT}{V}\left(۱-\frac{b}{V}\right)^{-۱}+\frac{a}{V^{۲}} \qquad (۴۱\text{-}۲۶)$$

و با استفاده از بسط دوجمله‌ای، جملهٔ موجود در پرانتز را می‌توان به‌صورت یک سری بسط داد و در نتیجه:

$$\frac{pV}{RT}=۱+\frac{۱}{V}\left(b-\frac{a}{RT}\right)+\left(\frac{b}{V}\right)^{۲}+\left(\frac{b}{V}\right)^{۳}+\cdots \qquad (۴۲\text{-}۲۶)$$

که به همان شکل بسط ویریال در رابطهٔ ۲۶-۴۰ با:

$$B(T)=b-\frac{a}{RT} \qquad (۴۳\text{-}۲۶)$$

می‌باشد. دمای بویل T_B با $B(T_B)=۰$ تعریف می‌شود؛ بنابراین:

$$T_B=\frac{a}{bR} \qquad (۴۴\text{-}۲۶)$$

و با استفاده از معادلهٔ ۲۶-۱۹ خواهیم داشت:

$$T_B=\frac{۲۷T_c}{۸} \qquad (۴۵\text{-}۲۶)$$

جملهٔ اضافی در بسط ویریال، اطلاعاتی در مورد ماهیت برهم‌کنش‌های بین مولکولی می‌دهد. این را می‌توانیم با استفاده از استدلال زیر نشان دهیم، که نشان می‌دهد چگونه می‌توان برهم‌کنش-

های بین مولکولی را در حد گاز رقیق با استفاده از یک استدلال مکانیکی آماری الگوسازی کرد[۱].

انرژی داخلی کلی U مولکول‌ها (هر یک با جرم m) در یک گاز را می‌توان به‌صورت:

$$U = U_{K.E.} + U_{P.E.} \qquad (۴۶-۲۶)$$

نوشت که انرژی جنبشی $U_{K.E}$ با جمع بر روی تمام N مولکول داده می‌شود:

$$U_{K.E.} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} \qquad (۴۷-۲۶)$$

که p_i اندازه‌حرکت مولکول iام است و انرژی پتانسیل با رابطهٔ:

$$U_{P.E.} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} v(|r_i - r_j|) \qquad (۴۸-۲۶)$$

داده می‌شود که $v(|r_i - r_j|)$ انرژی پتانسیل بین مولکول iام و jام و ضریب $\frac{1}{2}$ برای جلوگیری از شمارش مجدد زوج مولکول‌ها در جمع است. تابع پارش Z توسط رابطهٔ:

$$\begin{aligned} Z &= \int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N d^3 p_1 \cdots d^3 p_N e^{-\beta[U_{K.E.}(\{p_i\}) + U_{P.E.}(\{r_i\})]} \\ &= Z_{K.E.} Z_{P.E.} \end{aligned} \qquad (۴۹-۲۶)$$

داده می‌شود تساوی آخر به این دلیل است که انتگرال‌ها نسبت به متغیرهای اندازه‌حرکت و مکان قابل جداشدن هستند. $Z_{K.E.}$ تابع پارش گاز ایده‌آل است که قبلاً به‌دست آورده‌ایم (فصل ۲۱) و منجر به معادلهٔ گاز ایده‌آل $pV = RT$ می‌شود؛ بنابراین ما کاملاً روی $Z_{P.E.}$ تمرکز می‌کنیم که توسط رابطهٔ:

$$Z_{P.E.} = \frac{1}{V^N} \int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N e^{-\beta U_{P.E.}} \qquad (۵۰-۲۶)$$

داده می‌شود که در آن ضریب $1/V^N$ وارد شده به‌طوری که هنگامی که $U_{P.E.} = 0$ شود، آن‌گاه $Z_{P.E.} = 1$ گردد؛ بنابراین:

$$Z_{P.E.} = \frac{1}{V^N} \int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N e^{-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} v(|r_i - r_j|)} \qquad (۵۱-۲۶)$$

با اضافه و کم‌کردن یک به این معادله[۲] خواهیم داشت:

$$Z_{P.E.} = 1 + \frac{1}{V^N} \int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \left[e^{-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} v(|r_i - r_j|)} - 1 \right] \qquad (۵۲-۲۶)$$

ما فرض می‌کنیم که برهم‌کنش‌های بین مولکولی فقط برای مولکول‌هایی که عملاً با هم تماس پیدا می‌کنند، قابل‌توجه است، بنابراین تنها وقتی دو مولکول بسیار نزدیک به هم هستند انتگرالده به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای با صفر تفاوت دارد. اگر گاز رقیق باشد، نزدیک‌شدن دو مولکول به‌ندرت اتفاق می‌افتد،

---

۱. این استدلال کمی فنی‌تر از مطالب موجود در بقیهٔ این فصل است و می‌توان در خواندن اول از آن صرف‌نظر کرد.

۲. این ترفند به این دلیل انجام می‌شود که می‌دانیم بعداً می‌خواهیم با لگاریتم تابع پارش بازی کنیم و برای $x \ll 1$، $\ln(1+x) \approx x$ است، بنابراین داشتن Z به‌صورت یک به‌اضافهٔ چیز کوچکی، مناسب است.

بنابراین فرض خواهیم کرد که این شرایط در هر زمان فقط برای یک جفت مولکول رخ می‌دهد. N راه برای انتخاب اولین مولکول برای یک برخورد وجود دارد، و N-۱ راه برای انتخاب مولکول دوم برای یک برخورد وجود دارد، و از آن‌جا که ما اهمیتی نمی‌دهیم که کدام مولکول "اول" و کدام "دوم" است، تعداد راه‌های انتخاب یک جفت مولکول از N مولکول عبارت است از:

$$\frac{N(N-1)}{2} \qquad (۵۳-۲۶)$$

که وقتی N بزرگ است تقریباً برابر با $N^2/2$ می‌باشد. با نوشتن r به‌عنوان مختصات جداکننده این دو مولکول خواهیم داشت:

$$Z_{P.E.} \approx 1 + \frac{N^2}{2V^N}\int\cdots\int d^3r_1\cdots d^3r_N\left[e^{-\beta v(r)}-1\right] \qquad (۵۴-۲۶)$$

از آن‌جا که انتگرال فقط به r فاصلهٔ جدایی این دو مولکول بستگی دارد، می‌توانیم بر روی N-۱ مختصهٔ دیگر حجم انتگرال‌گیری کنیم (در نتیجه انتگرال‌هایی برابر با واحد ضرب‌در حجم V) و به‌دست می‌آوریم:

$$Z_{P.E.} \approx 1 + \frac{N^2}{2V^N}\int d^3r\left[e^{-\beta v(r)}-1\right] \qquad (۵۵-۲۶)$$

با نوشتن $B(T)$ (ضریب ویریال) به‌صورت:

$$B(T) = \frac{N}{2}\int d^3r\left[1-e^{-\beta v(r)}\right] \qquad (۵۶-۲۶)$$

خواهیم داشت:

$$Z_{P.E.} \approx 1 - \frac{NB(T)}{V} \qquad (۵۷-۲۶)$$

و بنابراین:

$$\begin{aligned} F &= -k_BT\ln Z \\ &= -k_BT\ln(Z_{K.E.}Z_{P.E.}) \\ &= F_\circ + \frac{Nk_BTB(T)}{V} \end{aligned} \qquad (۵۸-۲۶)$$

که $F_\circ$ تابع هلمهلتز گاز ایده‌آل است و در تساوی آخر برای $x \ll 1$، از $\ln(1+x) \approx x$ استفاده شده است. از این رو، فشار p را می‌توانیم به‌شرح زیر ارزیابی کنیم:

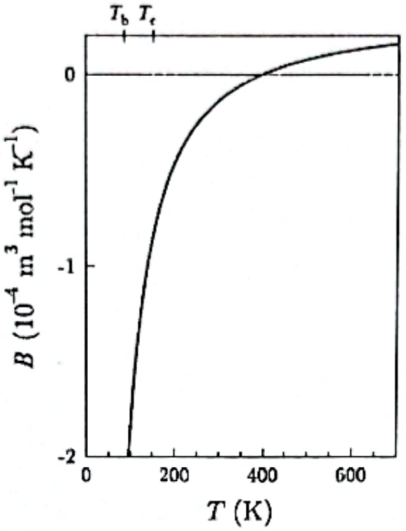
$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk_BT}{V} + \frac{Nk_BTB(T)}{V^2} \qquad (۵۹-۲۶)$$

با مرتب‌سازی، برای یک مول گاز خواهیم داشت:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} \qquad (۶۰-۲۶)$$

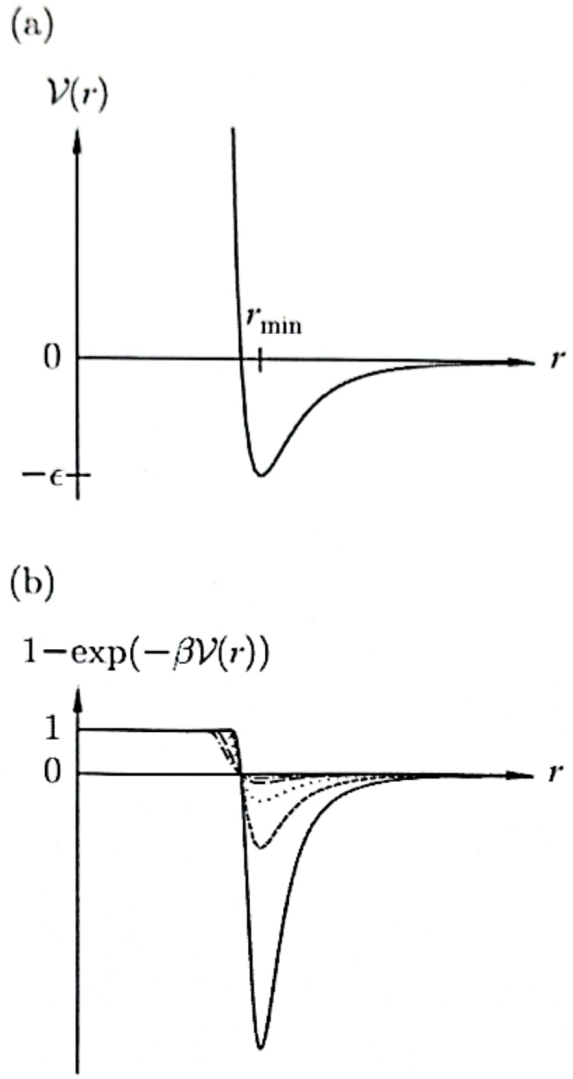
که به شکل بسط ویریال رابطهٔ ۲۶-۴۰ است که فقط یک جمله غیرایده‌آل در آن می‌باشد.

بستگی به دمای ضریب ویریال $B(T)$ برای آرگن در شکل ۲۶-۹ نشان داده شده است. در دماهای پایین بزرگ و منفی است، اما (در دمای بویل) تغییر علامت داده و در دماهای بالا کوچک و مثبت می‌شود.



شکل ۲۶-۹: وابستگی به دمای ضریب ویریال $B(T)$ در آرگن. آرگن در فشار جو دارای نقطه جوش ۸۷ K $=T_b$ است و نقطه بحرانی آن در ۱۵۱ K $=T_c$ و ۴/۸۶ MPa $=p_c$ می‌باشد.

درک این رفتار را می‌توانیم از رابطهٔ ۲۶-۵۶ برای $B(T)$ به‌دست آوریم. این یک انتگرال از تابع $1-e^{-\beta v(r)}$ است که در شکل ۲۶-۱۰(b) نشان داده شده است. در دماهای پایین، انتگرال این تابع با یک قلهٔ منفی که در اطراف r_{min}، کمینهٔ چاه پتانسیل (مربوط به ذراتی که زمان بیشتری را در فاصله بین مولکولی صرف می‌کنند) متمرکز است، غالب می‌باشد. از این رو $B(T)$ در دماهای پایین منفی و بزرگ است. با افزایش دما، مولکول‌ها زمان بیشتری را دور از یکدیگر می‌گذرانند و قلهٔ این تابع نیز پهن می‌شود که نتیجه آن یک انرژی پتانسیل متوسط ضعیف‌شده است. در این‌جا، اثر قسمت مسطح مثبت زیر r_{min} شروع به غالب‌شدن بر انتگرال می‌کند و B تغییر علامت می‌دهد.



شکل ۲۶-۱۰: نمودار بالایی (a) انرژی پتانسیل بین مولکولی $v(r)$ را نشان می دهد. انتگرالده در ۲۶-۵۶ عبارت $1-e^{-\beta v(r)}$ است و این در نمودار پایینی (b) برای مقادیر مختلف β ترسیم شده است. منحنی پر مقداری با β بزرگ (دمای پایین) را نشان می‌دهد و منحنی‌های دیگر تأثیر کاهش β (افزایش دما) را نشان می‌دهند، کاهش β با خط‌چین، خط‌نقطه، خط‌چین کشیده و خط-نقطه نشان داده شده‌اند.

۲۶-۴ قانون حالت‌های متناظر

برای مواد مختلف، اندازهٔ مولکول‌ها (که b را در مدل وان در والس کنترل می‌کند) و قدرت برهم‌کنش‌های بین مولکولی (که a را در مدل وان در والس کنترل می‌کند) متفاوت است، و از این رو نمودارهای فاز آن‌ها متفاوت خواهد بود. مثلاً، دماها و فشارهای بحرانی برای گازهای مختلف متفاوت است. با این حال، نمودار فاز مواد، وقتی که در **مختصات کاهش‌یافته** که از تقسیم یک کمیت به مقدار آن در نقطهٔ بحرانی به‌دست می‌آید، ترسیم شوند، باید یکسان باشد. از این رو، اگر مقدار P، V، T را با مختصات کاهش‌یافتهٔ آن‌ها $\tilde{p}$ ، $\tilde{V}$، $\tilde{T}$ که با روابط زیر تعریف می‌شوند، جایگزین کنیم:

$$\tilde{p}=\frac{p}{p_c},\qquad \tilde{V}=\frac{V}{V_c},\qquad \tilde{T}=\frac{T}{T_c} \tag{۶۱-۲۶}$$

آن‌گاه نمودارهای فاز مواد تماماً متفاوت با یکدیگر نیستند و باید در بالای یکدیگر قرار بگیرند. به این موضوع **قانون حالت‌های متناظر** گفته می‌شود.

مثال ۲۶-۳

معادلهٔ حالت گاز وان در والس را در مختصات کاهش‌یافته بیان کنید.

حل:

با جایگزین کردن معادلهٔ ۲۶-۶۱ در معادلهٔ ۲۶-۱۰ درمی‌یابیم که:

$$p_c\tilde{p}=\frac{RT_c\tilde{T}}{V_c\tilde{V}-b}-\frac{a}{V_c^{۲}\tilde{V}^{۲}} \tag{۶۲-۲۶}$$

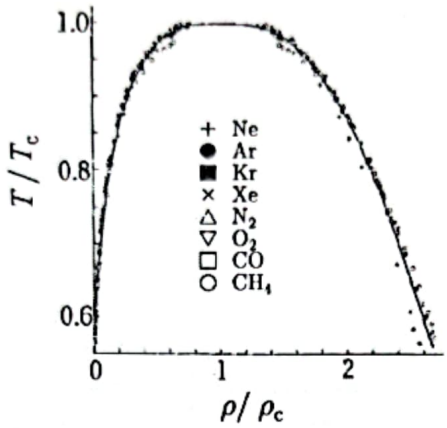
و این با بازمرتب کردن به‌صورت:

$$\left(\tilde{p}+\frac{۳}{\tilde{V}^{۲}}\right)=\frac{۸\tilde{T}}{۳\tilde{V}-۱} \tag{۶۳-۲۶}$$

در خواهد آمد.

قانون حالت‌های متناظر در عمل در مورد داده‌های تجربی به‌خوبی عمل می‌کند، زیرا انرژی‌های پتانسیل بین مولکولی در مواد مختلف معمولاً شکل یکسانی دارند همان‌گونه که در شکل ۲۶-۱۰(a) نشان داده شده‌اند. یک ناحیهٔ دافعه در فواصل کوچک وجود دارد، یک کمینهٔ پایدار در فاصلهٔ جدایی r_{min} متناظر با یک چاه پتانسیل به عمق ε- و سپس یک منطقهٔ جاذبهٔ طولانی در مسافت‌های بزرگتر. در مورد مولکول‌های مختلف، مقیاس طول r_{min} و مقیاس انرژی ε ممکن است متفاوت باشد، اما این دو مختصه با هم برای توصیف منطقی انرژی پتانسیل بین‌مولکولی کافی هستند. مختصهٔ r_{min} مقیاس اندازه مولکولی و مختصهٔ ε مقیاس برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی را تعیین می‌کنند. تقسیم p ، V و T به مقادیرشان در نقطه بحرانی، این مقیاس‌ها را از بین می‌برد و اجازه می‌دهد نمودارهای فازهای مختلف بر هم افزوده شوند.

یک مثال از این داده‌های واقعی در شکل ۲۶-۱۱ نشان داده شده است. شکل همزیست مایع-گاز در جزئیات با آن‌چه توسط معادلهٔ وان در والس پیش‌بینی شده، متفاوت است، اما نشان می‌دهد که رفتار اصولی در سامانه‌های واقعی مختلف، مشابه است و ویژگی‌های "جهانی" را به‌نمایش می-گذارد.



شکل ۲۶-۱۰: همزیستی مایع و گاز برای تعدادی از مواد مختلف هنگامی که آن‌ها در مختصات کاهش-یافته ترسیم شوند، می‌توانند به هم افزوده شوند. خط پر یک رابطهٔ مقیاس است. این ترسیم از گوگنهایم (۱۹۴۵) اقتباس شده است.

خلاصهٔ فصل

- برهم‌کنش‌های جاذبهٔ بین مولکولی و اندازهٔ غیر صفر مولکول‌ها منجر به انحراف از رفتار گاز ایده‌آل می‌شوند.
- معادلهٔ حالت وان در والس عبارت است از:

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$$

- معادلهٔ حالت دیتریچی عبارت است از:

$$p(V_m - b) = RT\, e^{-a/RTV_m}$$

- بسط ویریال یک گاز را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots$$

- قانون حالت‌های متناظر ایجاب می‌کند که در صورتی که متغیرهای p، V و T با مقادیرشان در نقطهٔ بحرانی مقیاس شوند، رفتار گازهای مختلف در این متغیرهای مقیاس‌شده اغلب بسیار شبیه رفتار گازهای دیگر است که به همین روش مقیاس شده‌اند.

تمرین‌ها

(۲۶-۱) نشان دهید که تراکم‌پذیری هم‌دمای κ_T یک گاز وان در والس می‌تواند به‌صورت زیر نوشته شود:

$$\kappa_T = \frac{۴b}{۳R}(T - T_c)^{-۱} \qquad (۶۴\text{-}۲۶)$$

وابستگی دمایی κ_T را ترسیم کنید و توضیح دهید هنگامی که دما از طریق دمای بحرانی کاهش می‌یابد، برای خواص گاز چه اتفاقی می‌افتد.

(۲۶-۲) معادلهٔ حالت یک گاز معین به‌صورت $p(V-b)=RT$ می‌باشد، که b یک ثابت است. چه انتظاری از مرتبهٔ بزرگی b دارید؟ نشان دهید انرژی داخلی این گاز فقط تابعی از دما است.

(۲۶-۳) نشان دهید که معادلهٔ حالت دیتریچی،

$$p(V-b) = RT\,\mathrm{e}^{-a/RTV}$$

را می‌توان در واحدهای کاهش‌یافته به‌صورت زیر نوشت:

$$\tilde{p}(۲\tilde{V}-۱) = \tilde{T}\exp\left[۲\left(۱-\frac{۱}{\tilde{T}\tilde{V}}\right)\right]$$

که $\tilde{p}=p/p_c$ ،$\tilde{T}=T/T_c$ ،$\tilde{V}=V/V_c$ و (p_c,T_c,V_c) نقطهٔ بحرانی است.

(۲۶-۴) نشان دهید که ضریب انبساط هم‌فشار β_p گاز وان در والس با رابطهٔ:

$$\beta_p = \frac{۱}{T}\left(۱+\frac{b}{V-b}-\frac{۲a}{pV^۲+a}\right)^{-۱} \qquad (۶۵\text{-}۲۶)$$

داده می‌شود. چه اتفاقی برای این کمیت نزدیک به نقطهٔ بحرانی رخ می‌دهد؟

(۲۶-۵) نشان دهید که معادلهٔ ۲۶-۹ برای یک مول گاز به رابطهٔ:

$$U = \frac{۳}{۲}RT - \frac{a}{V} \qquad (۶۶\text{-}۲۶)$$

منجر می‌شود.

(۲۶-۶) انرژی کل یک مول از یک گاز وان در والس را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$U = \frac{f}{۲}RT - \frac{a}{V} \qquad (۶۷\text{-}۲۶)$$

که f تعداد درجات آزادی است (معادلهٔ ۱۹-۲۲ رابببینید). نشان دهید:

$$C_V = \frac{f}{۲}R \qquad (۶۸\text{-}۲۶)$$

و

$$C_p - C_V \approx R + \frac{۲a}{TV} \qquad (۶۹\text{-}۲۶)$$

فصل ۲۷
سردسازی گازهای واقعی

۲۷–۱ انبساط ژول

۲۷–۲ انبساط هم‌دما

۲۷–۳ انبساط ژول–کلوین

۲۷–۴ مایع‌سازی گازها

خلاصهٔ فصل

تمرین‌ها

در فصل ۲۶، چگونگی الگوسازی خواص گازهای واقعی را با استفاده از اصلاحات مختلف به مدل گاز ایده‌آل، بررسی کردیم. در این فصل، از این نتایج استفاده خواهیم کرد تا برخی انحراف‌ها از رفتار گاز ایده‌آل را که در عمل می‌توان مشاهده کرد، به‌ویژه با تغییر در رفتار انبساط ژول، واکاوی نماییم. سپس فرآیند خفانشی ژول-کلوین (که هیچ تأثیری بر گاز ایده‌آل ندارد، اما می‌تواند منجر به خنک-سازی یک گاز واقعی شود) را معرفی خواهیم کرد و در مورد چگونگی مایع‌کردن گازهای واقعی بحث خواهیم نمود.

۲۷–۱ انبساط ژول

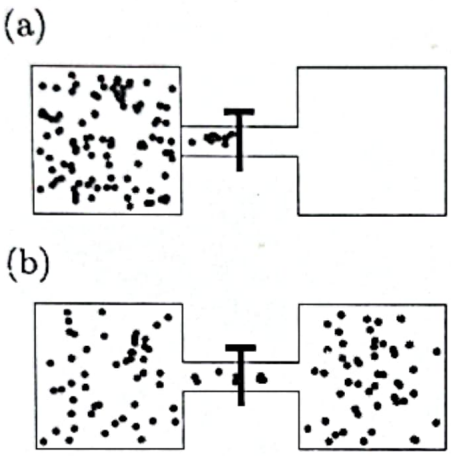
ما در مورد خواص گازهای غیر ایده‌آل با جزئیات بحث کرده‌ایم. در این بخش خواهیم دید که چگونه برهم‌کنش بین‌مولکولی در چنین گازهایی منجر به انحراف از رفتار گاز ایده‌آل در انبساط ژول می‌شود. از بخش ۱۴-۴ به‌یاد بیاورید که انبساط ژول یک انبساط برگشت‌ناپذیر گاز به خلأ است که می‌تواند با باز کردن شیر مرتبط‌کننده محفظهٔ حاوی گاز و یک محفظهٔ تخلیه شده، صورت گیرد (شکل ۲۷-۱ را ببینید). کل سامانه از محیط اطراف خود جدا شده؛ بنابراین هیچ گرمایی نه وارد و نه از آن خارج می‌شود. هیچ کاری انجام نشده است، بنابراین انرژی داخلی U بدون تغییر است. ما علاقه‌مندیم که پی ببریم که آیا در این انبساط گاز گرم می‌شود، سرد می‌شود و یا در دمای ثابت باقی می‌ماند.

برای پاسخ به این سؤال، ضریب ژول را با استفاده از:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \qquad (۱-۲۷)$$

تعریف می‌کنیم که در آن قید U ثابت مربوط به انبساط ژول است. این دیفرانسیل جزئی را می‌توان با استفاده از رابطهٔ ۱۶-۶۷ و تعریف C_V به صورت زیر تبدیل کرد:

$$\mu_J = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad (۲-۲۷)$$



شکل ۲۷-۱: انبساط ژول: (a) قبل از باز کردن شیر و (b) بعد از باز کردن شیر.

حال قانون اول، $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ ایجاب می‌کند که:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \qquad (۳-۲۷)$$

و با استفاده از یکی از روابط ماکسول (رابطهٔ ۱۶-۵۳) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (۴-۲۷)$$

و بنابراین:

$$\mu_J = -\frac{1}{C_V}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] \qquad (۵-۲۷)$$

برای گاز ایده‌آل، $p = RT/V$ و $(\partial p/\partial T)_V = R/V$ و از این رو $\mu_J = 0$. بنابراین، همان‌گونه که در بخش ۱۴-۴ دیدیم، دمای یک گاز ایده‌آل در انبساط ژول بدون تغییر است. در مورد گازهای واقعی، همیشه به دلیل اثر جاذبهٔ برهم‌کنش‌ها، سردسازی صورت می‌گیرد. این به این دلیل است که $C_V > 0$ و $(\partial U/\partial V)_T > 0$ و بنابراین $\mu_J = -\frac{1}{C_V}(\partial U/\partial V)_T < 0$. این امر از لحاظ فیزیکی به این صورت قابل درک است: وقتی یک گاز آزادانه در خلأ منبسط می‌شود، فاصلهٔ متوسط-زمانی بین مولکول‌های همسایه افزایش می‌یابد و بزرگی انرژی پتانسیل ناشی از برهم‌کنش‌های بین مولکولی

جاذب کاهش می‌یابد. با این حال، چون انرژی پتانسیل یک کمیت منفی است (چون برهم‌کنش‌ها جاذبه هستند)؛ بنابراین انرژی پتانسیل در واقع افزایش می‌یابد (یعنی مقدار منفی کمتری می‌شود)[۱]. از آنجا که U در انبساط ژول باید بدون تغییر بماند (گرما وارد یا خارج نمی‌شود و هیچ کاری نیز انجام نمی‌گیرد)، انرژی جنبشی باید کاهش یابد (به همان مقداری که انرژی پتانسیل افزایش می‌یابد) و از این رو دما نیز کاهش می‌یابد.

مثال ۲۷-۱

ضریب ژول را برای گاز وان در والس ارزیابی کنید.

حل:

معادلهٔ حالت $p = RT/(V-b) - a/V^2$ می‌باشد؛ پس:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \qquad (۶-۲۷)$$

و بنابراین:

$$\mu_J = -\frac{1}{C_V}\left[\frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}\right] = -\frac{a}{C_V V^2} \qquad (۷-۲۷)$$

تغییر دما در یک انبساط ژول از V_1 به V_2 می‌تواند به‌سادگی با انتگرال‌گیری از ضریب ژول به شرح زیر ارزیابی شود:

$$\Delta T = \int_{V_1}^{V_2} \mu_J dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{C_V}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV \qquad (۸-۲۷)$$

مثال ۲۷-۲

تغییر دما برای یک گاز وان در والس را که طی یک انبساط ژول از حجم V_1 به حجم V_2 منبسط می‌شو، ارزیابی کنید.

حل:

$$\Delta T = -\frac{a}{C_V}\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} = -\frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) < 0 \qquad (۹-۲۷)$$

چون در یک انبساط $V_2 > V_1$.

---

۱ . البته در چگالی‌های بسیار زیاد، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی به جای جاذب‌بودن دافعه می‌شوند، اما در چنین چگالی احتمالاً با یک ماده جامد سروکار داریم نه یک گاز.

۲۷-۲ انبساط هم‌دما

انبساط هم‌دمای یک گاز غیر ایده‌آل را در نظر بگیرید. معادلهٔ ۲۷-۴ بیان می‌کند که:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (۱۰-۲۷)$$

به‌طوری که تغییر U در یک انبساط هم‌دما عبارت است از:

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV \qquad (۱۱-۲۷)$$

- برای یک گاز ایده‌آل $\Delta U = ۰$.
- برای یک گاز وان در والس $\Delta U = \int_{V_1}^{V_2}\frac{a}{V^2}dV = a(۱/V_1 - ۱/V_2)$

توجه شود که U به a بستگی دارد، نه به b (یعنی تحت تأثیر برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی است و مهم نیست که اندازهٔ آن‌ها غیر صفر باشد). همچنین توجه داشته باشید که برای حجم‌های زیاد، U مستقل از V می‌شود و از قید گاز ایده‌آل رهایی می‌یابد.

مثال ۲۷-۳

آنتروپی یک گاز وان در والس را محاسبه نمایید.

حل:

آنتروپی S را می‌توان به‌عنوان تابعی از T و V نوشت به‌طوری که $S=S(T, V)$. از این رو

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \\ &= \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \end{aligned} \qquad (۱۲-۲۷)$$

که از روابط ۱۶-۶۸ و ۱۶-۵۳ برای به دست آوردن خط دوم رابطه، استفاده شده است. برای گاز وان در والس می‌توانیم بنویسیم $(\partial p/\partial T)_V = R/(V-b)$، و از این رو این داریم:

$$S = C_V \ln T + R\ln(V-b) + \text{ثابت} \qquad (۱۳-۲۷)$$

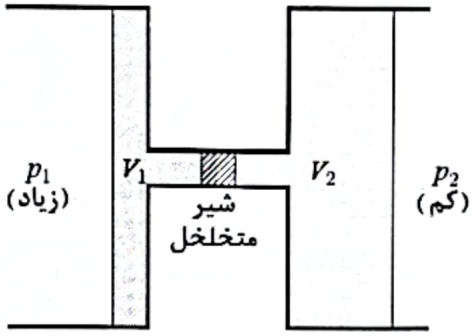
توجه شود که آنتروپی به ثابت b بستگی دارد، نه به a. آنتروپی به حجم اشغال شده توسط مولکول‌های گاز اهمیت می‌دهد (زیرا این امر تعیین می‌کند که چه فضایی برای حرکت مولکول‌ها وجود دارد و این به نوبهٔ خود تعداد ریزحالت‌های احتمالی سامانه را تعیین می‌کند) نه به برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی.

۲۷-۳ انبساط ژول-کلوین

انبساط ژول یک فرآیند مفهومی مفید است، اما استفادهٔ عملی چندانی برای سردسازی گازها ندارد. وقتی گاز درون یک محفظهٔ خلأ شده دومی منبسط می‌شود، کمی سرد می‌شود، اما بعد از آن‌چه کار

می‌کنید؟ آن‌چه مورد نیاز است نوعی فرآیند جریانی است که در آن گاز گرم را بتوان به نوعی به دستگاه خنک‌کننده وارد کرد و گاز سرد (یا به عبارت بهتر مایع سرد) را از انتهای دیگر خارج کرد. چنین فرآیندی توسط جیمز ژول و ویلیام تامسون (ملقب به لرد کلوین) کشف شد و به‌عنوان **انبساط ژول-تامسون** یا **انبساط ژول-کلوین** شناخته می‌شود.

یک فرآیند جریان پایدار را در نظر بگیرید که در آن گاز در فشار زیاد p_1 از طریق یک شیر سوزنی یا یک مانع متخلخل به فشار کمتر p_2 رانده شود. این ایده در شکل ۲۷-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲۷-۲: یک فرآیند خفانشی.

یک حجم V_1 از گاز را در سمت فشار زیاد در نظر بگیرید. انرژی داخلی آن U_1 است. برای عبور دادن گاز از طریق روزنهٔ تنگ، گاز با فشار بالا در پشت روزنه باید کاری برابر با p_1V_1 روی آن انجام دهد (چون فشار p_1 در سمت فشار بالا حفظ می‌شود). به محض انتقال گاز به ناحیه با فشار کم، انبساط می‌یابد و حجم بزرگتر V_2 را اشغال می‌کند که از V_1 بزرگتر است. این گاز مجبور است تا بر روی گاز با فشار کم در جلوی آن که در فشار p_2 است، کار انجام دهد و در نتیجه این کار برابر با p_2V_2 می‌باشد. این گاز ممکن است در طی این فرآیند دمای خود را تغییر داده، از این رو انرژی داخلی جدید آن U_2 می‌باشد. تغییر انرژی داخلی $(U_2 - U_1)$ باید برابر با کار انجام شده بر روی گاز (p_1V_1) منهای کار انجام شده توسط گاز (p_2V_2) باشد؛ بنابراین:

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 \qquad (۱۴-۲۷)$$

و یا معادل آن:

$$H_1 = H_2 \qquad (۱۵-۲۷)$$

به‌طوری که این *آنتالپی* است که در این فرآیند جریانی پایسته می‌ماند.

چون اکنون علاقه داریم بدانیم وقتی فشار گاز را در آنتالپی ثابت کاهش می‌دهیم، چقدر دمای آن تغییر می‌کند، ضریب ژول - کلوین را با رابطهٔ:

$$\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \qquad (۱۶-۲۷)$$

تعریف می‌کنیم. این را می‌توان با استفاده از قضیهٔ وارونی (معادلهٔ C.۴۲) و تعریف C_p به‌صورت زیر تبدیل کرد:

$$\mu_{JK} = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \qquad (۱۷\text{-}۲۷)$$

حال رابطهٔ $dH = TdS + V\,dp$ ایجاب می‌کند که:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \qquad (۱۸\text{-}۲۷)$$

و با استفاده از یکی از روابط ماکسول (رابطهٔ ۱۶-۵۴) این رابطه به‌صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \qquad (۱۹\text{-}۲۷)$$

و بنابراین:

$$\mu_{JK} = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \qquad (۲۰\text{-}۲۷)$$

تغییر دما برای یک گاز پس از انبساط ژول-کلوین از فشار p_1 به فشار p_2 توسط رابطهٔ:

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] dp \qquad (۲۱\text{-}۲۷)$$

داده می‌شود. چون $dH = TdS + Vdp = 0$، تغییر در آنتروپی عبارت است از:

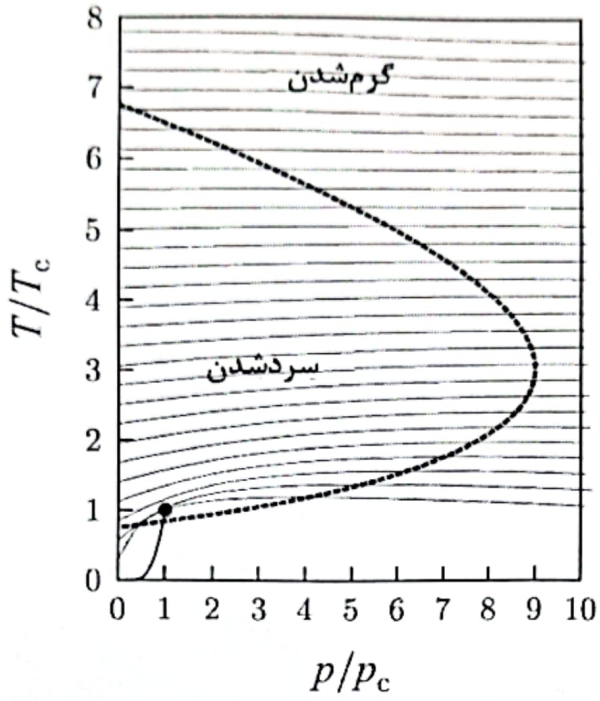
$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} \frac{V}{T}\,dp \qquad (۲۲\text{-}۲۷)$$

و برای یک گاز ایده‌آل این برابر است با $R\ln(p_1/p_2) > 0$؛ بنابراین این یک فرآیند برگشت‌ناپذیر است.

این که آیا انبساط ژول-کلوین منجر به گرم شدن یا خنک شدن می‌شود موضوع ظریفی است و در حقیقت μ_{JK} می‌تواند هر دو علامت را بگیرد. مناسب است تا بررسی کنیم چه زمانی μ_{JK} تغییر علامت می‌دهد، این هنگامی اتفاق می‌افتد که $\mu_{JK} = 0$ باشد، یعنی وقتی $T(\partial V/\partial T)_p - V = 0$ یا معادل آن:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T} \qquad (۲۳\text{-}۲۷)$$

این معادله به اصطلاح **منحنی وارونگی** را در صفحه T-p تعریف می‌کند. این منحنی برای گاز وان در والس در شکل ۲۷-۳ با خط‌چین پررنگ ترسیم شده است. خطوط با آنتالپی ثابت نیز نشان داده شده و شیب آن‌ها هنگام عبور از منحنی وارونگی، علامت را تغییر می‌دهند. هنگامی که شیب هم‌آنتالپی‌ها در این نمودار مثبت است، پس از کاهش فشار در آنتالپی ثابت (یعنی در یک انبساط ژول-کلوین) می‌توان خنک‌کنندگی ایجاد کرد.



شکل ۲۷-۳: منحنی وارونگی گاز وان در والس به‌صورت خط‌چین پررنگ نشان داده شده است. هم‌آنتالپی‌ها (خطوط با آنتالپی ثابت) به‌صورت خطوط نازک و پر نشان داده شده‌اند. هنگامی که شیب هم‌آنتالپی‌ها در این نمودار مثبت باشد، می‌توان هنگام کاهش فشار در آنتالپی ثابت، خنک‌کنندگی ایجاد کرد (مثلاً در یک انبساط ژول-کلوین). همچنین خط همزیستی مایع و گاز (از شکل ۲۶-۶) (به‌صورت یک خط پر در نزدیکی گوشه سمت چپ پایین که به یک نقطه ختم می‌شود) که به نقطهٔ بحرانی منتهی می‌شود (که با یک نقطه $T = T_c$ ،$p = p_c$، مشخص شده است)، نشان داده شده است.

یک عامل مهم دمای وارونگی بیشینه است که در کمتر از آن، انبساط ژول-کلوین می‌تواند منجر به خنک‌کنندگی شود. این دماها برای چند گاز واقعی در جدول ۲۷-۱ ذکر شده است.

جدول ۲۷-۱ دمای بیشینهٔ وارونگی بر حسب کلوین برای چند نوع گاز.

^4He	H_2	N_2	Ar	CO_2
۴۳	۲۰۴	۶۰۷	۷۹۴	۱۲۷۵

در مورد هلیوم، این دما ۴۳ K است، بنابراین گاز هلیوم باید قبل از این‌که با استفاده از فرآیند ژول-کلوین مایع شود، باید تا زیر این دما با استفاده از روش‌های دیگر خنک شود.

۲۷-۴ مایع‌سازی گازها

برای دستیابی به مایع‌کردن گازها، فرآیند ژول-کلوین بسیار مفید است، اگرچه باید زیر بیشینهٔ دمای وارونگی گاز خاص مورد نظر، انجام شود. نمودار طرح‌وار یک مایع‌ساز در شکل ۲۷-۴ نشان داده شده است. گاز پر فشار از طریق شیر سوزنی عبور داده می‌شود و در نتیجهٔ فرآیند ژول-کلوین

خنک می‌شود. برای کارآمد کردن فرآیند دستیابی به گاز کم فشار به همراه مایع، از یک مبدل گرمایی ضد جریان که توسط آن گاز کم فشار خروجی خنک‌شده، برای پیش سردسازی گاز فشار قوی ورودی استفاده می‌شود و کمک می‌کند تا مطمئن شویم وقتی که گاز به شیر سوزنی می‌رسد، گاز فشار قوی ورودی تا حد ممکن سرد می‌شود و یا حداقل به دمایی می‌رسد که اثر ژول-کلوین منجر به خنک‌شدن شود.



شکل ۲۷-۴: نمودار طرح‌وار یک مایع‌ساز.

می‌توانیم مایع‌ساز را به‌عنوان یک "جعبه سیاه" در نظر بگیریم که در آن ۱ کیلوگرم گاز گرم قرار بدهیم و y کیلوگرم مایع، و همچنین $(1-y)$ کیلوگرم گاز خروجی بگیریم (به شکل ۲۷-۵ مراجعه کنید). متغیر y در واقع کارآیی y یک مایع‌ساز است، یعنی کسری از گاز ورودی که مایع شده است. از آن‌جا که آنتالپی در یک فرآیند ژول-کلوین پایسته است، داریم:

$$h_i = yh_L + (1-y)h_f \qquad (۲۷-۲۴)$$

که h_i آنتالپی ویژه گاز ورودی، h_L آنتالپی ویژه مایع و h_f آنتالپی گاز خروجی است. از این رو کارآیی y توسط رابطهٔ:

$$y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_L} \qquad (۲۷-۲۵)$$

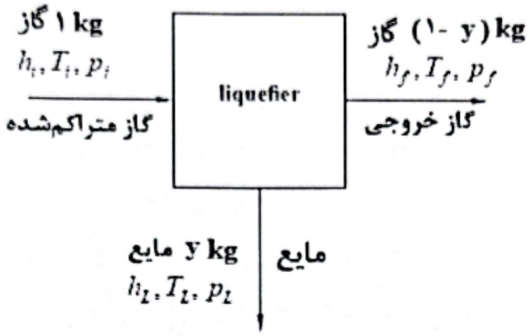
داده می‌شود. برای یک مبدل گرمایی کارآمد، دمای T_i گاز فشرده‌شده و T_f گاز خروجی یکسان خواهد بود. همچنین داریم $p_f = 1$ atm. و T_L ثابت است (زیرا مایع با بخار خود در تعادل خواهد بود). بنابراین h_f و h_L ثابت هستند. پس تنها متغیری که تغییر می‌کند h_i است و برای بیشینه کردن y باید h_i را کمینه کرد، یعنی:

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial p_i}\right)_{T_i} = 0 \qquad (۲۷-۲۶)$$

و چون $(\partial h/\partial p)_T = -(1/C_p)\mu_{JK}$؛ بنابراین لازم است تا:

$$\mu_{JK} = 0 \qquad (۲۷-۲۷)$$

این بدان معنی است که بهتر است برای بیشینهٔ کارآیی، مایع‌ساز درست بر روی منحنی وارونی ($\mu_{JK} = 0$) کار کند.



شکل ۲۷-۵: یک نمودار بلوکی فرآیند سردسازی.

بیشتر گازها توانستند تا پایان قرن نوزدهم مایع شوند، اما شکل جدید مایع‌سازی گاز به کار شیمیدان آلمانی کارل فون لینده (۱۹۳۴-۱۸۴۲) باز می‌گردد که تولید هوای مایع را در سال ۱۸۹۵ با استفاده از اثر ژول-کلوین با مبدل گرمایی ضد جریان تجاری‌سازی کرد (همان‌طور که در شکل ۲۷-۴نشان داده شده؛ که به **فرآیند لینده** معروف است) و کاربردهای مختلف نیتروژن مایع را کشف کرد. جیمز دیوار (۱۹۴۲-۱۸۴۲) اولین کسی بود که هیدروژن را با استفاده از فرآیند لینده در سال ۱۸۹۸ مایع کرد و در سال ۱۸۹۹ آن را جامد نمود. همچنین دیوار در سال ۱۸۹۱ اولین کسی بود که خواص مغناطیسی اکسیژن مایع را مورد مطالعه قرار داد. فیزیکدان هلندی، هایک کامرلینگ اونس (۱۹۲۶-۱۹۶۳) اولین کسی بود که در سال ۱۹۰۸ هلیوم مایع را با یک فرآیند مشابه با پیش‌سرد کردن گاز هلیوم با استفاده از هیدروژن مایع، تولید کرد. او سپس با استفاده از هلیوم مایع، ابررسانایی را در سال ۱۹۱۱ کشف کرد و در سال ۱۹۱۳ به دلیل تحقیقات خود در مورد خواص ماده در دماهای پایین که منجر به تولید هلیوم مایع شد، جایزهٔ نوبل را دریافت کرد.

خلاصهٔ فصل

- انبساط ژول به علت برهم‌کنش‌های جاذبهٔ بین‌مولکول‌ها باعث سردسازی گازهای غیر ایده‌آل می‌شود.
- آنتروپی یک گاز به اندازهٔ غیر صفر مولکول‌ها وابسته است.
- انبساط ژول-کلوین یک فرآیند جریان پیوسته است که در آن آنتالپی پایسته است. این فرآیند می‌تواند منجر به سردشدن و یا گرم‌شدن یک گاز شود. و اساس بسیاری از روش‌های مایع‌سازی گازها را تشکیل می‌دهد.

تمرین‌ها

(۲۷-۱)(a) روابط کلی زیر را به‌دست آورید.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] \qquad \text{(a)}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{C_V}T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(b)}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \qquad \text{(c)}$$

در هر مورد، کمیت سمت چپ یک عبارت مناسب است تا برای یک نوع خاص انبساط در نظر گرفته شود. توضیح دهید که چه نوع انبساطی را بیان می‌کنند؟

(b) با استفاده از این روابط، به‌دست آورید که برای گاز ایده‌آل $(\partial T/\partial V)_U = 0$ و $(\partial T/\partial p)_H = 0$ و $(\partial T/\partial V)_S$ منجر به رابطهٔ آشنای ثابت $= pV^\gamma$ در طی یک فرآیند هم‌آنتروپی می‌شود.

(۲۷-۲) در یک مایع‌ساز ژول-کلوین، گاز با انبساط از طریق یک روزنهٔ سوزنی سرد می‌شود- یک فرآیند ساده اما ناکارآمد و بدون قطعات متحرک در دمای پایین. توضیح دهید که چرا آنتالپی در این فرآیند پایسته است. به‌دست آورید که:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]$$

بالاترین دمای شروع که در آن دما فرآیند برای هلیوم با چگالی پایین کار خواهد کرد، با توجه به فرض‌های زیر تخمین بزنید:

(*i*) فشار با چگالی کم توسط بسط ویریال به شکل زیر داده می‌شود:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\left(\frac{1}{V}\right) + \cdots$$

(*ii*) دمای بویل a/bR (دمایی که ضریب دوم ویریال صفر می‌شود) برای هلیوم با آزمایش ۱۹ K شناخته شده است.

[نکته: یکی از روش‌های حل این مشکل این است که به‌یاد داشته باشید که p را می‌توان به‌راحتی از معادلهٔ حالت به‌دست آورد و پس از آن می‌توان از $(\partial V/\partial T)_p = -(\partial p/\partial T)_V/(\partial p/\partial V)_T$ استفاده کرد.]

(۲۷-۳) برای ۱ مول گازی که از معادلهٔ حالت دیتریچی:

$$p(V-b) = RTe^{-a/RTV}$$

پیروی می‌کند، ثابت کنید که معادلهٔ منحنی وارونگی عبارت است از:

$$p=\left(\frac{۲a}{b^{۲}}-\frac{RT}{b}\right)\exp\left(\frac{۱}{۲}-\frac{a}{RTb}\right).$$

و از این رو T_{max} بیشینهٔ دمای وارونگی را پیدا کنید.

(۴-۲۷) نشان دهید که معادلهٔ منحنی وارونگی گاز دیتریچی در واحدهای کاهش یافته عبارت است از:

$$\tilde{p}=(۸-\tilde{T})\exp\left[\frac{۵}{۲}-\frac{۴}{\tilde{T}}\right]$$

و آن را در صفحهٔ $\tilde{T}-\tilde{p}$ ترسیم کنید.

(۵-۲۷) چرا آنتالپی در فرآیندهای جریان پایدار پایسته است؟ یک مایع‌ساز هلیوم در مرحلهٔ نهایی مایع سازی، گاز هلیوم فشرده‌شده را در دمای ۱۴ K مصرف می‌کند، کسر α از آن را مایع می‌کند و بقیه را در دمای ۱۴ K و فشار جو خارج می‌کند. از مقادیر آنتالپی H گاز هلیوم در ۱۴ K به‌عنوان تابعی از فشار p در جدول زیر استفاده کنید و فشار ورودی که اجازه می‌دهد α بیشینه مقدار خود را بگیرد، تعیین و مقدار آن را مشخص کنید.

p (atm.)	۰	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰
H (KJ Kg^{-1})	۸۷٫۴	۷۸٫۵	۷۳٫۱	۷۱٫۸	۷۲٫۶

آنتالپی هلیوم مایع در فشار جو برابر با ۱۰ KJ Kg^{-1} است.

فصل ۲۸
انتقال فاز

۲۸–۱ گرمای نهان

۲۸–۲ پتانسیل شیمیایی و تغییر فاز

۲۸–۳ معادلهٔ کلازیوس–کلاپیرون

۲۸–۴ پایداری و شبه‌پایداری

۲۸–۵ قانون فاز گیبس

۲۸–۶ خواص تجمعی

۲۸–۷ دسته‌بندی گذارهای فاز

خلاصهٔ فصل

مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

در این فصل ما انتقال فازهایی را در نظر خواهیم گرفت، که در آن یک فاز ترمودینامیکی به فاز دیگری تغییر می‌کند. انتقال آب مایع به بخار گازی یک مثال است که هنگام جوشاندن یک کتری آب رخ می‌دهد. اگر با آب سرد شروع کنید و آن را درون کتری گرم کنید، چیزی که که اتفاق می‌افتد این است که آب به تدریج گرم‌تر می‌شود. با این حال، هنگامی که دمای آب به $100\ ^\circ C$ می‌رسد اتفاقات جالب شروع می‌شود. حباب‌های گاز با اندازه‌های مختلف تشکیل می‌شوند و کتری به‌طور قابل‌توجهی سروصدا می‌کند، و مقدار زیادی از مولکول‌های آب شروع به ترک سطح مایع می‌کنند و بخار پخش می‌شود. انتقال بین فازهای مختلف بسیار ناگهانی است. تنها هنگامی که نقطهٔ جوش فرا برسد، آب مایع از نظر ترمودینامیکی ناپایدار می‌شود و آب گازی، یعنی بخار، از نظر ترمودینامیکی پایدار می‌گردد. در این فصل، با جزئیات به ترمودینامیک این فرآیند و گذارهای فاز دیگر خواهیم پرداخت.

۲۸-۱ گرمای نهان

برای افزایش دمای یک ماده، باید به آن گرما داد؛ این‌که چقدر گرما لازم است از ظرفیت گرمایی می‌تواند محاسبه شود، زیرا گرما دادن به ماده آنتروپی آن را افزایش می‌دهد. مشتق آنتروپی نسبت به دما و ظرفیت گرمایی از طریق رابطهٔ:

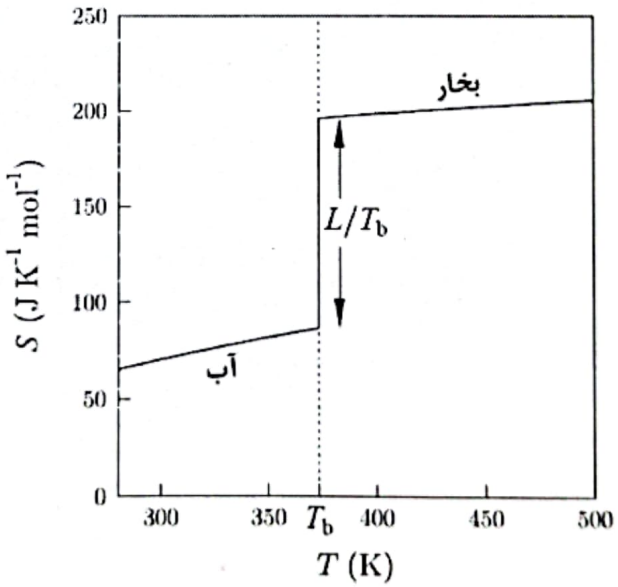
$$C_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \qquad (۱-۲۸)$$

با هم ارتباط دارند که x قید مورد نظر است (مثلاً p، V، B و غیره). اکنون دو فاز را در نظر بگیرید که در دمای بحرانی T_c در تعادل ترمودینامیکی قرار دارند. مشخص شده که اغلب برای تغییر از فاز ۱ به فاز ۲ در دمای ثابت T_c ، نیاز است تا مقداری گرمای اضافی، معروف به گرمای نهان L تأمین شود، که با رابطهٔ:

$$L = \Delta Q_{rev} = T_c(S_۲ - S_۱) \qquad (۲-۲۸)$$

داده می‌شود. در این رابطه $S_۱$ آنتروپی فاز ۱ و $S_۲$ آنتروپی فاز ۲ است. این رابطه به‌همراه رابطهٔ ۲۸-۱ ایجاب می‌کنند که در ظرفیت گرمایی C_x به‌عنوان تابعی از دما یک قلهٔ تیز وجود داشته باشد.

مثالی از انتقال فاز که شامل گرمای نهان است انتقال مایع به گاز می‌باشد. آنتروپی به‌عنوان تابعی از دما برای $H_۲O$ در شکل ۲۸-۱ نشان داده شده است. در این شکل نشان داده شده است که آنتروپی در حین انتقال فاز به‌طور ناپیوسته‌ای تغییر می‌کند. ظرفیت گرمایی[۱] C_p فاز مایع، یعنی آب، در حدود $۷۵\ \mathrm{JK^{-۱}mol^{-۱}}$ (معادل با حدود $۴/۴\ \mathrm{kJ\,kg^{-۱}K^{-۱}}$) در دماهای زیر نقطهٔ جوش T_b است، و این علت شیب $S(T)$ زیر گذار است (زیرا $\Delta S = \int C_p dT/T$)، در حالی که ظرفیت گرمایی فاز گازی، یعنی بخار، در حدود $۳۴\ \mathrm{JK^{-۱}mol^{-۱}}$ است، و این علت شیب $S(T)$ بالای گذار است. تغییر ناگهانی و ناپیوسته در S که در T_b رخ می‌دهد پرشی به بزرگی L/T_b است، که L گرمای نهان برابر با $۴۰٫۷\ \mathrm{kJmol^{-۱}}$ (یا معادل آن $۲٫۲۶\ \mathrm{MJkg^{-۱}}$) است.



شکل ۲۸-۱: آنتروپی $H_۲O$ به‌عنوان تابعی از دما. نقطه جوش T_b = ۳۷۳ K است.

۱. ما از C_p استفاده می‌کنیم زیرا قیدی که معمولاً در آزمایشگاه اعمال می‌شود فشار ثابت است.

مثال ۲۸-۱

اگر جوشاندن یک کتری آب که در ابتدا در دمای ۲۰ °C بوده، ۳ دقیقه طول بکشد، چقدر طول می‌کشد تا کتری خشک شود؟

حل:

با استفاده از داده‌های فوق، انرژی لازم برای بالا بردن آب از ۲۰ °C به ۱۰۰ °C برابر با $۸۰ \times ۴٫۲ = ۳۳۶\ \mathrm{kJ\,kg^{-1}}$ است. انرژی مورد نیاز برای تبدیل آن به بخار در ۱۰۰ °C برابر با $۲٫۲۶\ \mathrm{MJ\,kg^{-1}}$ است که ۶٫۷ برابر بیشتر است؛ بنابراین $۳ \times ۶٫۷ \approx ۲۰$ دقیقه طول خواهد کشید تا با جوشاندن کتری خشک شود (البته داشتن سازوکار خاموش کردن خودکار، از این امر جلوگیری می‌کند!).

بگذارید اکنون تخمینی تقریبی از ناپیوستگی آنتروپی در انتقال بخار[۱]- مایع داشته باشیم. تعداد ریزحالت‌های Ω موجود در یک مولکول گاز متناسب با حجم[۲] آن است، از این رو نسبت Ω برای یک مول بخار و یک مول مایع عبارت است از:

$$\frac{\Omega_{vapour}}{\Omega_{liquid}} = \left(\frac{V_{vapour}}{V_{liquid}}\right)^{N_A} \qquad (۳-۲۸)$$

بنابراین:

$$\frac{\Omega_{vapour}}{\Omega_{liquid}} = \left(\frac{\rho_{liquid}}{\rho_{vapour}}\right)^{N_A} \sim (۱۰^۳)^{N_A} \qquad (۴-۲۸)$$

علت نوشتن این رابطه این است که چگالی بخار تقریباً $۱۰^۳$ برابر کوچکتر از چگالی مایع است. از این رو، با استفاده از $S = k_B \ln\Omega$، ناپیوستگی در آنتروپی تقریباً برابر است با:

$$\Delta S = \Delta(k_B \ln\Omega) = k_B \ln(۱۰^۳)^{N_A} = R \ln ۱۰^۳ \approx ۷R \qquad (۵-۲۸)$$

به‌طوری که:

$$L \approx ۷RT_b \qquad (۶-۲۸)$$

این رابطه به‌عنوان **قاعدهٔ تروتون** شناخته می‌شود و یک رابطهٔ تجربی است که در مورد بسیاری از سامانه‌ها به‌کار رفته است، اگرچه معمولاً با یک پیش ضریب متفاوت بیان می‌شود:

$$L \approx ۱۰RT_b \qquad (۷-۲۸)$$

---

۱ . کلمه بخار مترادف گاز است، اما اغلب در شرایطی به‌کار می‌رود که ماده گاز نیز بتواند به‌صورت یک مایع یا جامد وجود داشته باشد. در صورتی که $T < T_c$ باشد، بخار را می‌توان با اعمال فشار، به مایع یا جامد متراکم کرد.

۲ . از بخش ۲۱-۱ به‌یاد بیاورید که یک ریزحالت، حجمی در فضای k برابر با $(۲\pi / L)^۳ \propto V^{-۱}$ را اشغال می‌کند، و از این رو چگالی حالت‌ها متناسب با حجم V سامانه است.

این‌که گرمای نهان کمی بزرگتر از آن‌چه که از استدلال سادهٔ ما انتظار می‌رود، است از این واقعیت ناشی می‌شود که در گرمای نهان نیز سهمی از پتانسیل بین‌مولکولی جاذبه وجود دارد. با این حال، قانون حالت‌های متناظر[1] ایجاب می‌کند که اگر مواد، دارای پتانسیل‌های بین مولکولی هم‌شکلی باشند، باید برخی از ویژگی‌ها به‌همان صورت مقیاس شوند، بنابراین انتظار داریم L/RT_b یک ثابت باشد.

جدول ۲۸-۱: مقادیر T_b، L و L/RT_b برای چندین ماده معمولی.

	Ne	Ar	Kr	Xe	He	H_2O	CH_4	C_6H_6
T_b(K)	۲۷٫۱	۸۷٫۳	۱۱۹٫۸	۱۶۵٫۰	۴٫۲۲	۳۷۳٫۱۵	۱۱۱٫۷	۳۵۳٫۹
$L(kJmol^{-1})$	۱٫۷۷	۶٫۵۲	۹٫۰۳	۱۲٫۶۴	۰٫۰۸۴	۴۰٫۷	۸٫۱۸	۳۰٫۷
L/RT_b	۷٫۸۵	۸٫۹۸	۹٫۰۶	۹٫۲۱	۲٫۳۹	۱۳٫۱	۸٫۸۰	۱۰٫۵

این را می‌توان برای مواد واقعی مختلف آزمایش کرد (به جدول ۲۸-۱ مراجعه کنید) در حقیقت مشخص شده است که برای بسیاری از مواد، نسبت L/RT_b در حدود ۸-۱۰ است، که قاعدهٔ تجربی تروتون را تأیید می‌کند. موارد قابل‌توجه یکی هلیوم (He) است که تأثیرات کوانتومی برای آن‌ها بسیار مهم است (به فصل ۳۰ مراجعه کنید) و دیگری آب[2] (H_2O)، که یک مایع قطبی است (زیرا مولکول آب یک گشتاور دو قطبی دارد) و به همین دلیل دارای پتانسیل بین‌مولکولی نسبتاً متفاوتی است.

۲۸-۲ پتانسیل شیمیایی و تغییرات فاز

در بخش ۱۶-۵ دیدیم که تابع گیبس کمیتی است که در صورت ثابت نگه‌داشتن فشار و دمای سامانه باید کمینه باشد. در بخش ۲۲-۵ دیدیم که پتانسیل شیمیایی، تابع گیبس به ازای هر ذره است. همچنین در رابطهٔ ۲۲-۵۲ توانستیم بنویسیم:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \qquad (۸-۲۸)$$

حال وضعیت را در شکل ۲۸-۲ در نظر بگیرید که در آن N_1 ذرهٔ فاز ۱ با N_2 ذرهٔ فاز ۲ در تعادل قرار دارند. پس انرژی آزاد گیبس کل عبارت است از:

$$G_{tot} = N_1\mu_1 + N_2\mu_2 \qquad (۹-۲۸)$$

و از آنجا که ما در تعادل هستیم باید داشته باشیم:

$$dG_{tot} = 0 \qquad (۱۰-۲۸)$$

و بنابراین:

$$dG_{tot} = dN_1\mu_1 + dN_2\mu_2 = 0 \qquad (۱۱-۲۸)$$

---

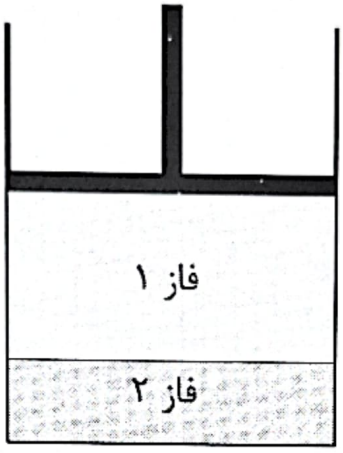
۱. به بخش ۲۶-۴ مراجعه کنید.

۲. آب به‌عنوان یک مورد خاص، پیامدهای زیادی دارد. برای مثال بخش ۳۷-۳ را ببینید.

اما اگر تعداد ذرات را در فاز ۱ افزایش دهیم، ذرات در فاز ۲ باید به‌همان مقدار کاهش پیدا کنند، به‌طوری که $dN_1 = -dN_2$؛ بنابراین خواهیم داشت:

$$\mu_1 = \mu_2 \qquad (۱۲-۲۸)$$

بنابراین در تعادل فاز، فازهای هم‌زیست دارای پتانسیل شیمیایی یکسانی هستند. فاز با μ پایین‌تر پایدار است. در امتداد خط همزیستی $\mu_1 = \mu_2$ می‌باشد.



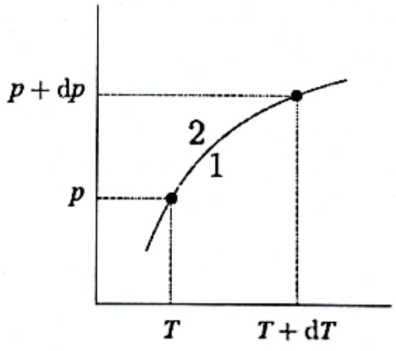
شکل ۲۸-۲: دو فاز در تعادل در فشار ثابت (قید فشار ثابت توسط پیستون حفظ می‌شود).

۲۸-۳ معادلهٔ کلازیوس-کلاپیرون

اکنون می‌خواهیم معادله‌ای را پیدا کنیم که مرز فاز در صفحه p-T را توصیف می‌کند (شکل ۲۸-۳ را ببینید). خط همزیستی دو فاز با معادلهٔ:

$$\mu_1(p,T) = \mu_2(p,T) \qquad (۱۳-۲۸)$$

تعیین می‌شود.



شکل ۲۸-۳: دو فاز در صفحه p-T در مرز فاز هم‌زیست هستند، که با خط پر نشان داده شده است.

اگر در امتداد این مرز فاز حرکت کنیم، همچنین باید داشته باشیم:

$$\mu_1(p+dp, T+dT) = \mu_2(p+dp, T+dT) \qquad (۱۴-۲۸)$$

به‌طوری که وقتی p را به $p + dp$ و T را به $T + dT$ تغییر دهیم، باید داشته باشیم:

$$d\mu_1 = d\mu_2 \qquad (۱۵-۲۸)$$

این بدان معنی است که (با استفاده از رابطهٔ ۱۶-۲۲ و ۲۲-۴۸)

$$-s_1 dT + \upsilon_1 dp = -s_2 dT + \upsilon_2 dp \qquad (۱۶-۲۸)$$

که s_1 و s_2 آنتروپی به ازای هر ذره در فازهای ۱ و ۲ هستند و V_1 و V_2 حجم به ازای هر ذره در فازهای ۱ و ۲ می‌باشند؛ بنابراین با مرتب کردن این معادله داریم:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{\upsilon_2 - \upsilon_1} \qquad (۱۷-۲۸)$$

اگر گرمای نهان به ازای هر ذره را به‌صورت $l = T\Delta s$ تعریف کنیم، آن‌گاه خواهیم داشت:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(\upsilon_2 - \upsilon_1)} \qquad (۱۸-۲۸)$$

و یا معادل آن:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}} \qquad (۱۹-۲۸)$$

که به **معادلهٔ کلازیوس-کلاپیرون** معروف است. این نشان می‌دهد که شیب مرز فاز صفحهٔ p-T صرفاً توسط گرمای نهان، دما در مرز فاز و اختلاف حجم بین دو فاز[1] تعیین می‌شود.

مثال ۲۸-۲

معادله‌ای برای مرز فاز فازهای مایع و گاز با این فرض به‌دست آورید که گرمای نهان L مستقل از دما است، و این‌که بخار را می‌توان به‌عنوان یک گاز ایده‌آل در نظر گرفت، و $V_{vapour} = V \gg V_{liquid}$.

حل:

با فرض این‌که $V_{vapour} = V \gg V_{liquid}$ و برای یک مول $pV=RT$، معادلهٔ کلازیوس-کلاپیرون می‌شود:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2} \qquad (۲۰-۲۸)$$

این را می‌توان مرتب کرد تا به‌دست آوریم:

$$\frac{dp}{p} = \frac{LdT}{RT^2} \qquad (۲۱-۲۸)$$

و از این رو با انتگرال‌گیری به‌دست می‌آوریم:

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \text{ثابت} \qquad (۲۲-۲۸)$$

بنابراین معادلهٔ مرز فاز عبارت است از:

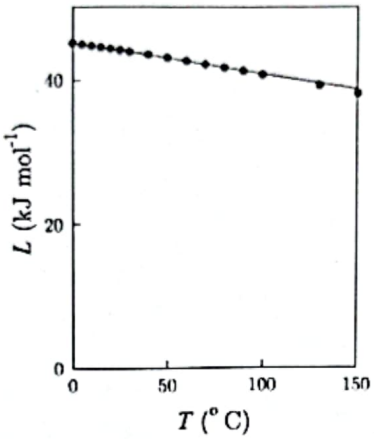
$$p = p_0 \exp\left(-\frac{L}{RT}\right) \qquad (۲۳-۲۸)$$

که نمای رابطه شبیه یک عامل بولتزمن $e^{-\beta l}$ با $l = L/N_A$ ، گرمای نهان به‌ازای هر ذره، به‌نظر می‌رسد. توجه شود که $R = N_A k_B$ است.

---

۱ . این را می‌توان از اختلاف چگالی به‌دست آورد.

وابستگی به‌دمای گرمای نهان بسیاری از مواد را نمی‌توان نادیده گرفت. به‌عنوان مثال، وابستگی به دمای گرمای نهان آب در شکل ۲۸-۴ نشان داده شده است که یک وابستگی ضعیف به دما را نشان می‌دهد.



شکل ۲۸-۴: وابستگی به دمای گرمای نهان آب. خط پر مطابق رابطهٔ ۲۸-۳۰ است.

روش بررسی این مورد در مثال زیر بیان شده است.

مثال ۲۸-۳

وابستگی به دمای گرمای نهان در طول مرز فاز در یک انتقال فاز مایع-گاز را ارزیابی کنید و بر اساس آن معادلهٔ مرز فاز از جمله وابستگی به دمای آن را به‌دست آورید.

حل:

در امتداد مرز فاز، می‌توانیم شیب دما را به‌صورت زیر بنویسیم (شکل ۲۸-۵ را ببینید)

$$\frac{d}{dT}=\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p+\frac{dp}{dT}\left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_T \qquad (۲۴-۲۸)$$

از این رو، با اعمال این رابطه به کمیت $\Delta S = S_V - S_L = L/T$ که زیرنویس‌های v و L به‌ترتیب به بخار و مایع اشاره دارند، خواهیم داشت:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dT}\left(\frac{L}{T}\right)&=\left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right)_p+\frac{dp}{dT}\left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial p}\right)_T\\&=\frac{C_{pV}-C_{pL}}{T}+\left[\left(\frac{\partial S_V}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial S_L}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{dT}\end{aligned} \qquad (۲۵-۲۸)$$

به‌طوری که:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{L}{T}\right)=\frac{C_{pV}-C_{pL}}{T}-\left[\frac{\partial}{\partial T}(V_V-V_L)\right]\frac{dp}{dT} \qquad (۲۶-۲۸)$$

با استفاده از $V_v >> V_L$ و $pV_v = RT$ خواهیم داشت:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{L}{T}\right)=\frac{C_{pV}-C_{pL}}{T}-\frac{R}{p}\times\frac{Lp}{RT^{2}} \qquad (۲۷-۲۸)$$

و با بسط آن:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{L}{T}\right)=\frac{1}{T}\frac{dL}{dT}-\frac{L}{T^{2}} \qquad (۲۸-۲۸)$$

که نتیجه می‌دهد:

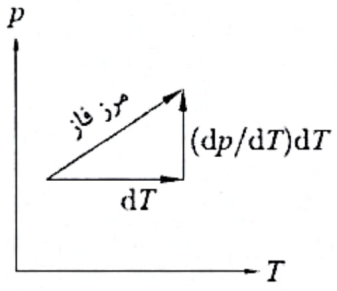
$$dL=(C_{pV}-C_{pL})dT \qquad (۲۹-۲۸)$$

به‌طوری که:

$$L=L_{0}+(C_{pV}-C_{pL})T \qquad (۳۰-۲۸)$$

بنابراین گرمای نهان دارای یک وابستگی به‌دمای خطی است و این موضوع با خط پر در شکل ۲۸-۴ نشان داده شده است. شیب منفی ناشی از این حقیقت است که $C_{pL}>C_{pV}$. با جایگزینی این مقدار L در رابطهٔ ۲۸-۱۹ معادلهٔ مرز فاز را به دست می‌دهد:

$$p=p_{0}\exp\left(-\frac{L_{0}}{RT}+\frac{(C_{pV}-C_{pL})\ln T}{R}\right) \qquad (۳۱-۲۸)$$



شکل ۲۸-۵: مرز فاز.

همچنین می‌توانیم از معادلهٔ کلازیوس-کلاپیرون برای استخراج مرز فاز خط همزیستی مایع-جامد استفاده کنیم، همان‌گونه که در مثال زیر نشان داده شده است.

مثال ۲۸-۴

معادلهٔ مرز فاز بین مایع و جامد یک ماده را در صفحه p-T پیدا کنید.

حل:

معادلهٔ کلازیوس-کلاپیرون (معادلهٔ ۲۸-۱۹) را می‌توان مرتب کرد تا رابطهٔ:

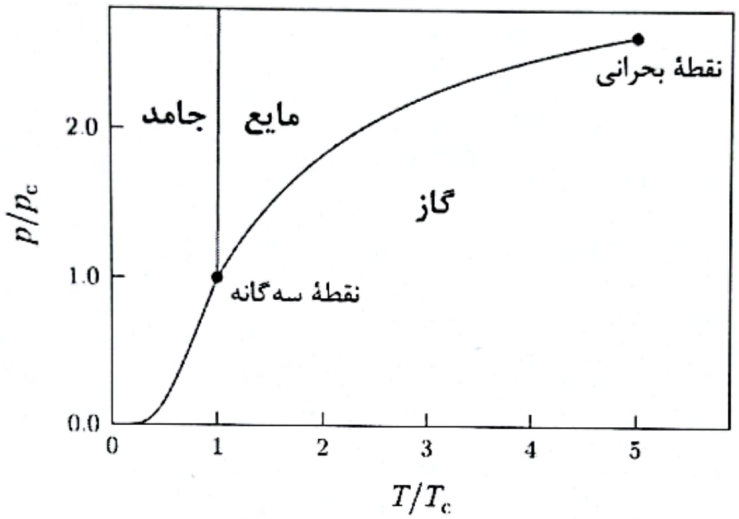
$$dp=\frac{LdT}{T\Delta V} \qquad (۳۲-۲۸)$$

به‌دست آید و با صرف‌نظر از وابستگی دمایی L و ΔV، در می‌یابیم که با انتگرال‌گیری به عبارت:

$$p=p_{0}+\frac{L}{\Delta V}\ln\left(\frac{T}{T_{0}}\right) \qquad (۳۳-۲۸)$$

می‌رسیم که در آن T_c و p_c ثابت هستند، به‌گونه‌ای که $(T, p) = (T_c, p_c)$ یک نقطه در مرز فاز است. تغییر حجم ΔV در ذوب نسبتاً ناچیز است، به‌طوری که شیب مرز فاز در صفحه p-T بسیار تند است.

نمودار فاز یک ماده خالص فرضی در شکل ۲۸-۶ نشان داده شده است و فازهای جامد، مایع و گازی را که با مرزهای فاز هم‌زیست هستند و از معادلهٔ کلازیوس-کلاپیرون محاسبه شده‌اند، نشان می‌دهد.



شکل ۲۸-۶: طرح‌وارهٔ نمودار فاز یک ماده خالص (فرضی).

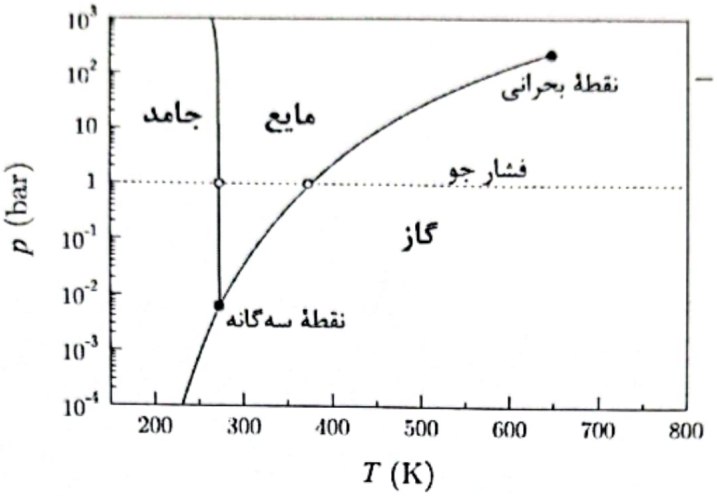
سه فاز در **نقطهٔ سه‌گانه** همزیست هستند. مرز فاز جامد-مایع بسیار شیب‌دار است، که بیانگر یک تغییر بزرگ آنتروپی در رفتن از مایع به جامد و تغییر بسیار ناچیز در حجم است. این مرز فاز به انتهایی نمی‌رسد، و به‌طور نامحدود ادامه می‌یابد. در مقابل، مرز فاز بین مایع و گاز در نقطه بحرانی خاتمه می‌یابد، همان‌گونه که در بخش ۲۶-۱ مشاهده کردیم. (ما در بخش ۲۸-۷ در مورد این مشاهدات بیشتر خواهیم گفت). توجه داشته باشید که در دماهای نزدیک به نقطه سه گانه، گرمای نهان **تصعید** (تغییر از جامد به گاز) برابر با جمع گرمای نهان ذوب (جامد ← مایع)[1] و گرمای نهان تبخیر (مایع ← گاز)[2] می‌باشد.

شیب خط همزیستی مایع-جامد طبیعتاً مثبت است، زیرا بیشتر مواد وقتی ذوب می‌شوند منبسط می‌شوند. یک نمونه که برعکس عمل می‌کند، آب است که هنگام ذوب کمی منقبض می‌شود. از این رو، شیب خط همزیستی یخ-آب منفی است (شکل ۲۸-۷ را ببینید؛ چون خط جامد-مایع بسیار شیب‌دار است، نمی‌توان به‌سادگی متوجه شد که شیب منفی است).

---

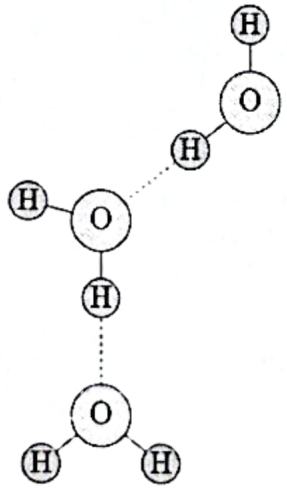
۱. گرمای نهان ذوب گاهی اوقات به‌عنوان گرمای نهان همجوشی شناخته می‌شود.

۲. این واقعیت در تمرین ۲۸-۵ استفاده خواهد شد.



شکل ۲۸-۷: نمودار فاز H_2O که فازهای جامد (یخ)، مایع (آب) و گاز (بخار) را نشان می‌دهد. خط نقطه-چین افقی متناظر با فشار جو است و نقاط انجماد و جوش طبیعی تجربی توسط دایره‌های توخالی نشان داده شده‌اند.

این اثر به دلیل وجود **پیوند هیدروژنی**[1] در آب (شکل ۲۸-۸) رخ می‌دهد که منجر به ساختار نسبتاً باز شبکه بلوری یخ می‌شود. این شبکه در حین ذوب فرو می‌ریزد و در نتیجه مایع کمی متراکم‌تر است. این نتیجه پیامدهای زیادی دارد: به‌عنوان مثال، توده‌های یخ روی اقیانوس شناور می‌شوند و قالب‌های یخ در نوشیدنی شما شناور می‌شوند. وابستگی به فشار خط همزیستی به این معنی است که فشار آوردن به یخ می‌تواند باعث ذوب آن شود، اثری که عامل حرکت یخچال‌های طبیعی است، که می‌تواند در برخورد با سنگ به یخ فشار وارد کند و در نزدیکی ناحیهٔ تماس با سنگ، یخ ذوب شود و به‌آرامی در سراشیبی بخزد.



شکل ۲۸-۸: نمودار طرح‌وار پیوند هیدروژنی در آب.

---

۱. یک پیوند هیدروژنی، یک برهم‌کنش جاذبهٔ ضعیف بین یک اتم هیدروژن و یک اتم با الکترونگاتیویته قوی مانند اکسیژن یا نیتروژن است. ابر الکترونی در اطراف هسته هیدروژن توسط اتم الکترونگاتیو جذب می‌شود و هیدروژن را با بار مثبت جزئی همراه می‌کند و به‌دلیل اندازهٔ آن، باعث چگالی بار زیاد می‌شود. پیوند هیدروژنی مسئول پیوند جفت‌های پایه در DNA و ساختار بسیاری از پروتئین‌ها است. همچنین دلیل نقطه‌جوش زیاد آب است (با توجه به کوچک بودن جرم مولکولی آب انتظار می‌رود، در دماهای بسیار پایین‌تر از آن‌چه که هست، بجوشد).

۴-۲۸ پایداری و شبه پایداری

در بخش ۲۸-۲ مشاهده کردیم که فاز با کمترین پتانسیل شیمیایی μ پایدارترین فاز است. اجازه دهید ببینیم که چگونه انتقال فاز به‌عنوان تابعی از فشار تغییر می‌کند. چون μ تابع گیبس به ازای هر ذره است، معادلهٔ ۱۶-۲۴ ایجاب می‌کند که:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \upsilon \qquad (۳۴-۲۸)$$

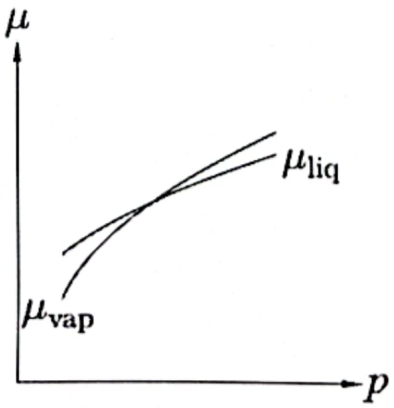
که υ حجم به ازای هر ذره است. چون $\upsilon > ۰$ می‌باشد، شیب پتانسیل شیمیایی نسبت به فشار همیشه باید مثبت باشد. رفتار μ به‌عنوان تابعی از فشار هنگامی که یکی از آن‌ها از انتقال فاز بین مایع و گاز عبور می‌کند در شکل ۲۸-۹ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که فازی که در بالاترین فشار پایدار است، باید کمترین حجم را داشته باشد. این امر البته منطقی است، زیرا هنگامی که فشار زیادی وارد می‌کنید، انتظار دارید که فازی که کمترین فضا را اشغال کند پایدارترین باشد.

همچنین می‌توانیم به μ به‌عنوان تابعی از دما بیاندیشیم. معادلهٔ ۱۶-۲۳ ایجاب می‌کند که

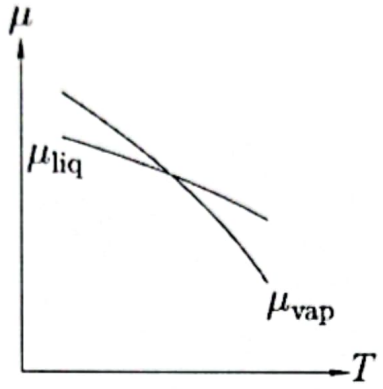
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s \qquad (۳۵-۲۸)$$

که s آنتروپی به ازای هر ذره است. چون $\mu > ۰$ می‌باشد، شیب μ به‌عنوان تابعی از دما همیشه باید منفی باشد. رفتار μ به‌عنوان تابعی از دما در هنگام عبور از انتقال فاز بین فازهای مایع و گاز در شکل ۲۸-۱۰ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که فازی که در بالاترین دما پایدار است باید بیشترین آنتروپی را داشته باشد. این امر منطقی است، زیرا $G = H - TS$ ؛ بنابراین در دمای بالاتر، G با بیشینه‌کردن S کمینه می‌شود.

این موضوع همچنین نشان می‌دهد که وقتی یک ماده را از طریق نقطهٔ جوش آن گرم می‌کنید، این امکان دارد که به‌طور لحظه‌ای بر روی منحنی متناظر با μ_{liq} حرکت کنید و مایع **آبرگرم** تشکیل شده که یک حالت شبه‌پایدار است.



شکل ۲۸-۹: پتانسیل شیمیایی به عنوان تابعی از فشار.



شکل ۲۸-۱۰: پتانسیل شیمیایی به عنوان تابعی از دما.

اگرچه برای دماهای بالاتر از نقطه جوش، این حالت گازی است که از نظر ترمودینامیکی پایدار است (یعنی دارای کمترین تابع گیبس است)، ولی ممکن است دلایلی وجود داشته باشد که چرا این حالت بلافاصله نمی‌تواند تشکیل شود و حالت مایع تداوم داشته باشد. به‌طور مشابه، اگر شما یک گاز را زیر نقطه جوش خنک کنید، می‌توانید به‌طورلحظه‌ای روی منحنی مربوط به μ_{gas} حرکت کنید و بخار **آبرسرد** تشکیل شود، که یک حالت ناپایدار است. مجدداً، این یک وضعیت ترمودینامیکی پایدارِ سامانه نیست، اما ممکن است دلایلی وجود داشته باشد که حالت مایع نمی‌تواند بلافاصله تشکیل هسته بدهد و حالت گازی تداوم یابد.

بگذارید اکنون دلیل این‌که چرا بعضی اوقات پایدارترین حالت ترمودینامیکی تشکیل نمی‌شود را بررسی و درک کنیم. یک مایع با فشار p_{liq} را در تعادل با یک بخار در فشار p در نظر بگیرید. در چنین شرایطی پتانسیل‌های شیمیایی مایع و بخار باید برابر باشند. حال تصور کنید که فشار مایع کمی تا $p_{liq}+dp_{liq}$ افزایش یابد. اگر بخار هنوز در حال تعادل با مایع باشد، باید فشار آن به $p+dp$ افزایش یابد و باید داشته باشیم:

$$\left(\frac{\partial \mu_{liq}}{\partial p_{liq}}\right)_T dp_{liq} = \left(\frac{\partial \mu_{vap}}{\partial p}\right)_T dp \qquad (۲۸-۳۶)$$

به‌طوری که پتانسیل‌های شیمیایی مایع و بخار هنوز مساوی هستند. با استفاده از معادلهٔ ۲۸-۳۴، این ایجاب می‌کند که:

$$\upsilon_{liq} dp_{liq} = \upsilon_{vap} dp \qquad (۲۸-۳۷)$$

که υ_{liq} حجم اشغال شده توسط مایع به ازای هر ذره و υ_{vap} حجم اشغال شده توسط گاز به ازای هر ذره است. از این رو، با ضرب این رابطه در N_A و از استفاده از $pV = RT$ برای یک مول گاز، درمی‌یابیم که:

$$V_{liq} dp_{liq} = RT \frac{dp}{p} \qquad (۲۸-۳۸)$$

که V_{liq} حجم مولی مایع است. می‌توانیم از این عبارت استفاده کنیم تا وابستگی فشار بخار به فشار در مایع و در دمای ثابت را پیدا کنیم. انتگرال‌گیری از رابطهٔ ۲۸-۳۸ به رابطهٔ:

$$p = p_{\circ} \exp\left(\frac{V_{liq}\Delta p_{liq}}{RT}\right) \qquad (۲۸-۳۹)$$

منجر می‌شود که Δp_{liq} فشار اضافی اعمال شده به مایع، $p_{\circ}$ فشار بخار گاز بدون فشار اضافی اعمال شده بر مایع و p فشار بخار گاز با فشار اضافی Δp_{liq} در مایع است.

از این نتیجه می‌توان برای استخراج فشار بخار یک قطرهٔ مایع استفاده کرد. از رابطهٔ ۱۷-۱۸ به‌یاد بیاورید که فشار اضافی در یک قطره از مایع به‌شعاع r را می‌توان به‌صورت زیر به‌دست آورد:

$$\Delta p_{liq} = \frac{۲\gamma}{r} \qquad (۲۸-۴۰)$$

که γ کشش سطحی است؛ بنابراین می‌یابیم که:

$$\boxed{p = p_{\circ} \exp\left(\frac{۲\gamma V_{liq}}{rRT}\right)} \qquad (۲۸-۴۱)$$

که به **فرمول کلوین** شناخته شده است. این فرمول نشان می‌دهد که قطرات کوچک، فشار بخار بسیار بالایی دارند، و این درک درستی راجع به این‌که چرا بخار گاهی اوقات هنگام خنک‌شدن از طریق دمای جوش، چگالیده نمی‌شود، ایجاد می‌کند. قطرات کوچک در ابتدا شروع به تشکیل هسته می‌کنند، اما فشار بخار بسیار بالایی دارند؛ بنابراین به جای رشدکردن، تبخیر می‌شوند. این امر بخار را پایدار می‌کند، حتی اگر این فاز از نظر ترمودینامیکی پایدار باشد. تمایل به تبخیر بر نیروی محرکهٔ ترمودینامیکی برای چگالیدن غلبه می‌کند. این اثر اغلب در جو حاوی بخار آبی رخ می‌دهد که تا ارتفاعی بالا رفته و در آن‌جا به اندازه کافی سرد شده باشد تا بتواند به‌صورت قطرات آب چگالیده شود، اما به دلیل تمایل به تبخیر، قطرات نمی‌توانند تشکیل شوند. ابرها از طریق تشکیل قطرات بر روی ذرات غبار ریزی که از سطح کافی برای چگالش مایع برخوردار بوده، سپس به بالای اندازهٔ بحرانی رشد می‌کنند، تشکیل می‌شوند.

تأثیر مشابهی برای مایعات ابرگرم شده رخ می دهد. فشار مایع در نزدیکی حفره پر از بخار به شعاع r مطابق رابطهٔ زیر کمتر از فشار در تودهٔ مایع است:

$$\Delta p_{liq} = -\frac{۲\gamma}{r} \qquad (۲۸-۴۲)$$

و از این رو فشار بخار داخل حفره از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید:

$$p = p_{\circ} \exp\left(-\frac{۲\gamma V_{liq}}{rRT}\right) \qquad (۲۸-۴۳)$$

بنابراین فشار بخار در داخل حفره، پایین‌تر از حد مورد انتظار است. هنگامی که یک مایع را می‌جوشانید، هر حباب بخار که شکل می‌گیرد، تمایل به متلاشی‌شدن دارد. این بدان معنی است که

مایع می‌تواند بالای دمای جوش خود فوق‌گرم شده و از نظر جنبشی پایدار گردد، حتی اگر بخار، حالت زمینهٔ واقعی ترمودینامیکی باشد. تنها حباب‌هایی باقی می‌مانند که بسیار بزرگ باشند و این باعث قل‌زدن شدیدی می‌شود که در مایعات در حال جوش مشاهده می‌شود. با جوشاندن مایعات با حضور قطعات کوچک شیشه یا سرامیک می‌توان از این کار جلوگیری کرد، به این ترتیب مراکز هسته‌زایی زیادی برای شکل‌گیری حباب‌های کوچک وجود خواهد داشت.

مثال ۲۸-۵

اتاقک حباب در فیزیک ذرات برای تشخیص ذرات زیراتمی باردار شده الکتریکی استفاده می‌شود. این اتاقک حاوی یک ظرف پر از مایع شفاف ابرگرم، مانند هیدروژن مایع، در دمایی کمی پایین‌تر از نقطه جوش آن است. با حرکت ذرهٔ باردار یک رشته هستهٔ حباب بخار، تشکیل می‌شود و مسیر ذره را نمایان می‌کند. یک میدان مغناطیسی را می‌توان به محفظه اعمال کرد، به‌طوری که از شکل مسیر ذرات می‌توان استفاده نمود و نسبت بار به جرم ذره را حدس زد. اختراع چنین اتاقکی در سال ۱۹۵۲ توسط "دونالد گلاسر" (۲۰۱۳ - ۱۹۲۶) جایزه نوبل فیزیک ۱۹۶۰ را برایش به ارمغان آورد.

مثال ۲۸-۶

تابع گیبس قطره‌ای از مایع را به شعاع r (و در نتیجه سطح $A = 4\pi r^2$) که در تعادل با بخار است، محاسبه کنید. فرض کنید دما به‌گونه‌ای باشد که مایع، فاز ترمودینامیکی پایدار باشد.

حل:

با نوشتن تعداد ذرات (به جرم m) در مایع و بخار به ترتیب با N_{liq} و N_{vap}، تغییر در تابع گیبس عبارت است از:

$$dG = \mu_{liq} dN_{liq} + \mu_{vap} dN_{vap} + \gamma dA \qquad (۴۴-۲۸)$$

که γ کشش سطحی است. از آن‌جا که تعداد ذرات باید پایسته باشد، $dN_{vap} = -dN_{liq}$. مشتق‌گیری از $A = 4\pi r^2$ نتیجه می‌دهد $dA = 8\pi r dr$ و با نوشتن $\Delta\mu = \mu_{vap} - \mu_{liq}$ (که مثبت خواهد بود، زیرا مایع، فاز ترمودینامیکی پایدار است) خواهیم داشت:

$$dG = \left(8\pi\gamma r - \frac{4\pi r^2 \Delta\mu\, \rho_{liq}}{m} \right) dr \qquad (۴۵-۲۸)$$

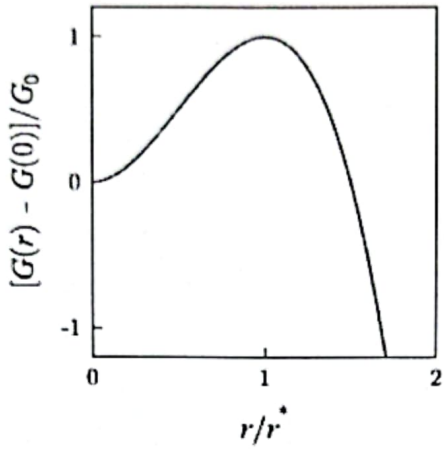
که ρ_{liq} چگالی مایع است. می‌توان از این رابطه انتگرال‌گیری کرد تا رابطهٔ زیر نتیجه شود:

$$G(r) = G(0) + 4\pi\gamma r^2 - \frac{4\pi \Delta\mu \rho_{liq}}{3m} r^3 \qquad (۴۶-۲۸)$$

هنگامی که $dG/dr = 0$ باشد، تعادل برقرار می‌شود، و این در شعاع بحرانی r^* که با رابطهٔ زیر داده می‌شود، رخ می‌دهد:

$$r^* = \frac{2\gamma m}{\rho_{liq}\Delta\mu} \qquad (۴۷-۲۸)$$

این تابع در شکل ۲۸-۱۱ ترسیم شده است:



شکل ۲۸-۱۱: تابع گیبس قطره به‌عنوان تابعی از شعاع، که بر حسب واحدهای $G_0 = 16\pi\gamma^3 m^2/(3(\rho_{liq}\Delta\mu)^2)$ ترسیم شده است.

و نشان می‌دهد که r^* در واقع یک نقطهٔ ثابت است، اما در G یک بیشینه باشد، نه یک کمینه! بنابراین $r = r^*$ یک نقطهٔ تعادل ناپایدار است. اگر $r < r^*$ باشد، سامانه می‌تواند با کوچک‌کردن r به صفر، G را کمینه کند، یعنی قطره تبخیر می‌شود. اگر $r > r^*$ باشد، سامانه می‌تواند با رشد قطره به‌طور نامحدود، G را کمینه نماید.

این اثر هنگامی که آب در ابر چگالیده می‌شود، رخ می‌دهد. قطرات بزرگ فشار جزئی بخار آب را پایین نگه می‌دارند؛ بنابراین قطرات کوچکتر تبخیر می‌شوند و آب می‌تواند از قطرات کوچکتر به قطرات بزرگتر منتقل شود.

۲۸-۵ قانون فاز گیبس

در این بخش می‌خواهیم بدانیم که یک سامانه چقدر آزادی برای تغییر پارامترهای داخلی خود دارد، در حالی که مواد مختلف را در ترکیبات متفاوت فازهای در تعادل با یکدیگر نگه می‌دارد. ما می‌خواهیم امکان داشتن مخلوط‌های مواد مختلف را نیز به حساب آوریم و مواد مختلف را *مؤلفه* می‌نامیم. یک مؤلفه، یک مادهٔ شیمیایی مستقل تشکیل دهندهٔ سامانه است. برای پیگیری تعداد مولکول‌های موجود در این مؤلفه‌های مختلف، کسر مولی x_i را معرفی می‌کنیم که نسبت تعداد مول‌های، n_i، ماده iام تقسیم بر تعداد کل مول‌ها n تعریف می‌شود، به‌طوری که:

$$x_i = \frac{n_i}{n} \qquad (۴۸-۲۸)$$

با توجه به تعریف خواهیم داشت:

$$\sum x_i = ۱ \qquad (۴۹\text{-}۲۸)$$

هر یک از مؤلفه‌ها می‌توانند در فازهای مختلفی باشند (در این‌جا منظور ما فازهایی مانند "جامد"، "مایع" و "گاز" است، اما ممکن است بخواهیم پیش‌آمدهای دیگری مانند فازهای "فرومغناطیسی" و "پارامغناطیسی"، یا فازهای "ابررسانایی" و "غیر ابررسانایی" را نیز در نظر بگیریم). تعداد درجات آزادی سامانه را با نماد F نشان می‌دهیم در حالی که فازهای مختلف را در تعادل نگه می‌داریم، و این کمیتی است که ما اکنون می‌خواهیم آن را با روشی که گیبس ارائه کرده، محاسبه کنیم.

یک سامانهٔ چند مؤلفه‌ای را که دارای C مؤلفه است، در نظر بگیرید. هر یک از مؤلفه‌ها می‌تواند در هر یک از فازهای مختلف P باشد. این سامانه با متغیرهای فشرده، فشار p، دمای T و کسرهای مولی $C-۱$ مؤلفه‌های (ما به همهٔ C مؤلفه نیاز نداریم، چون $\sum_{i=۱}^{C} x_i = ۱$) هر P فاز، مشخص می‌شود، به‌طوری که تعداد این متغیرها عبارت است از:

$$۲ + P(C-۱) \qquad (۵۰\text{-}۲۸)$$

اگر فازهای هر یک از مؤلفه‌ها با هم در تعادل باشند، در آن‌صورت همان‌طور که i از ۱ تا C تغییر می‌کند، باید داشته باشیم:

$$\mu_i \text{ (فاز ۱)} = \mu_i \text{ (فاز ۲)} = \ldots = \mu_i \text{ (فاز } P\text{)} \qquad (۵۱\text{-}۲۸)$$

که به ما P-۱ معادله می‌دهد که برای هر یک از مؤلفه‌ها باید حل شوند؛ بنابراین $C(P-۱)$ معادله برای هر یک از C مؤلفه می‌دهد که باید حل شوند.

تعداد درجات آزادی F سامانه با اختلاف بین تعداد متغیرها و تعداد معادلات قیدی که باید حل شوند، داده می‌شود؛ بنابراین $F = [P(C-۱)+۲] - C(P-۱)$ و در نتیجه:

$$\boxed{F = C - P + ۲} \qquad (۵۲\text{-}۲۸)$$

که به **قانون فاز گیبس** شناخته شده است.

مثال ۲۸-۷

برای یک سامانهٔ تک مؤلفه‌ای، C=۱ و از این رو $F = ۳ - P$. بنابراین:

- اگر یک فاز وجود داشته باشد، F= ۲ و کل صفحهٔ p-T در دسترس است.
- اگر دو فاز وجود داشته باشد، F= ۱ و این دو فاز فقط می‌توانند در یک خط مشترک از همزیستی در صفحهٔ p-T هم‌زمان وجود داشته باشند.
- اگر سه فاز وجود داشته باشد، F= ۰ و این سه فاز فقط می‌توانند در یک نقطهٔ مشترک همزیستی در صفحهٔ p-T (نقطهٔ سه‌گانه) هم‌زمان وجود داشته باشند.

برای یک سامانهٔ دو مؤلفه‌ای، C=۲ و از این رو $F = ۴ - P$. اگر فشار را ثابت نگه داریم، آن‌گاه تعداد درجات آزادی باقی‌مانده $F - ۱ = ۳ - P$ می‌باشد. با ثابت نگه داشتن فشار، دو متغیر داریم که دما T و کسر مولی $x_۱$ مؤلفه اول هستند (کسر مولی مؤلفه دوم با $x_۱ - ۱$ داده می‌شود). بنابراین:

- اگر یک فاز وجود داشته باشد، F= ۲ و کل صفحهٔ $x_1 - T$ در دسترس است.
- اگر دو فاز وجود داشته باشد، F= ۱ و این دو فاز فقط می‌توانند در یک خط مشترک از همزیستی در صفحهٔ $x_1 - T$ همزمان وجود داشته باشند.
- اگر سه فاز وجود داشته باشد، F= ۰ و این سه فاز فقط می‌توانند در یک نقطه مشترک همزیستی در صفحهٔ $x_1 - T$ همزمان وجود داشته باشند.

قانون فاز گیبس در تفسیر نمودارهای فازی پیچیدهٔ مخلوط مواد، کاربرد بسیاری دارد.

۲۸-۶ خواص تجمعی

وقتی درون یک مایع از یک ماده خاص (که آن را A می‌نامیم) گونهٔ دیگری، B، حل شده باشد، پتانسیل شیمیایی A کاهش می‌یابد. نتیجهٔ این امر این است که نقطهٔ جوش مایع A بالا می‌رود و نقطه انجماد مایع در مقایسه با مایع خالص کاهش می‌یابد. این اثرها به‌عنوان **خاصیت تجمعی**[۱] شناخته می‌شوند. بزرگی اثر را می‌توان از کاهش پتانسیل شیمیایی به‌دست آورد.

مثال ۲۸-۲

پتانسیل شیمیایی یک حلال A را که یک حل‌شونده B در آن حل شده، پیدا کنید. کسر مولی حلال x_A است.

حل:

از رابطهٔ ۲۲-۶۵ به یاد بیاورید که پتانسیل شیمیایی یک گاز (آن را گاز مولکول‌های A می‌نامیم) با فشار p_A^* با رابطهٔ:

$$\mu_A^{(g)*} = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\ominus} \qquad (۵۳-۲۸)$$

داده می‌شود که بالانویس (g) دلالت بر گاز بودن و بالانویس * نشان می‌دهد که ما با یک ماده خالص سر و کار داریم. اگر این گاز با حالت مایع A در تعادل باشد، آنگاه رابطهٔ زیر را نیز خواهیم داشت:

$$\mu_A^{(\ell)*} = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\ominus} \qquad (۵۴-۲۸)$$

که بالانویس (ℓ) دلالت بر مایع بودن می‌کند. حال تصور کنید که تعدادی مولکول B را درون مایع مخلوط کنیم. کسر مولی A، x_A اکنون کمتر از یک است. پتانسیل شیمیایی A در مایع اکنون با پتانسیل شیمیایی A در گاز برابر است، ولی گاز، فشار بخار p_A متفاوتی دارد (ستاره ندارد چون دیگر با مواد خالص سروکار نداریم)؛ بنابراین:

---

۱. کلمه colligate به معنای تجمعی از چیزهایی است که محکم به هم چسبیده‌اند.

$$\mu_A^{(\ell)} = \mu_A^{(g)} = \mu_A^{\circ} + RT \ln \frac{p_A^*}{p^{\circ}} \qquad (۵۵-۲۸)$$

از معادلات ۲۸-۵۴ و ۲۸-۵۵ به‌دست می‌آید:

$$\mu_A^{(g)} = \mu_A^{(\ell)^*} + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} \qquad (۵۶-۲۸)$$

فشار بخار A در سامانهٔ مخلوط را می‌توان با استفاده از **قانون رائول** که بیان می‌کند $p_A = x_A p_A^*$ (یعنی فشار بخار A متناسب با کسر مولی آن است)، تخمین زد. از این رو رابطهٔ ۲۸-۵۶ خواهد شد

$$\mu_A^{(\ell)} = \mu_A^{(\ell)^*} + RT \ln x_A \qquad (۵۷-۲۸)$$

از آنجا که $x_A < ۱$، در می‌یابیم که $\mu_A^{(\ell)} < \mu_A^{(\ell)^*}$؛ بنابراین پتانسیل شیمیایی در مقایسه با مورد خالص واقعاً کاهش یافته است.

اکنون می‌توانیم فرمول‌هایی را برای توصیف ویژگی‌های تجمعی به‌دست آوریم.

معادلهٔ ۲۸-۵۷ را می‌توان به‌صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\ln x_A = \frac{\Delta G_{vap}}{RT} \qquad (۵۸-۲۸)$$

که $\Delta G_{vap} = \mu_A^{(g)^*} - \mu_A^{(\ell)^*}$ می‌باشد. هنگامی که $x_A = ۱$ است، تعادل بین بخار و مایع در دمای T^* رخ می‌دهد که با رابطهٔ زیر داده می‌شود (با استفاده از رابطهٔ ۲۸-۵۸ با $x_A = ۱$)

$$\frac{\Delta G_{vap}(T^*)}{RT^*} = ۰ \qquad (۵۹-۲۸)$$

که ایجاب می‌کند (به یاد آورید که $G = H - TS$)

$$\Delta H_{vap}(T^*) - T^* \Delta S_{vap}(T^*) = ۰ \qquad (۶۰-۲۸)$$

وقتی $x_B = ۱ - x_A$ بسیار کوچک باشد، آن‌گاه داریم:

$$\ln(۱ - x_B) \approx -x_B \qquad (۶۱-۲۸)$$

و از این رو معادلهٔ ۲۸-۵۸ ایجاب می‌کند که:

$$-x_B = \frac{\Delta G_{vap}}{RT} = \frac{۱}{R}\left[\Delta H_{vap}(T) - T\Delta S_{vap}(T)\right] \qquad (۶۲-۲۸)$$

و با فرض این‌که $\Delta H_{vap}(T)$ و $\Delta S_{vap}(T)$ وابستگی به دمای ضعیفی دارند، نتیجه می‌دهد:

$$-x_B = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{۱}{T^*} - \frac{۱}{T}\right) \approx \frac{\Delta H_{vap}\delta}{RT^{*۲}}(T - T^*) \qquad (۶۳-۲۸)$$

بنابراین $T - T^*$ یعنی افزایش نقطهٔ جوش به‌طور تقریبی برابر است با:

$$T - T^* \approx \frac{RT^{*۲}x_B}{\Delta H_{vap}} \qquad (۶۴-۲۸)$$

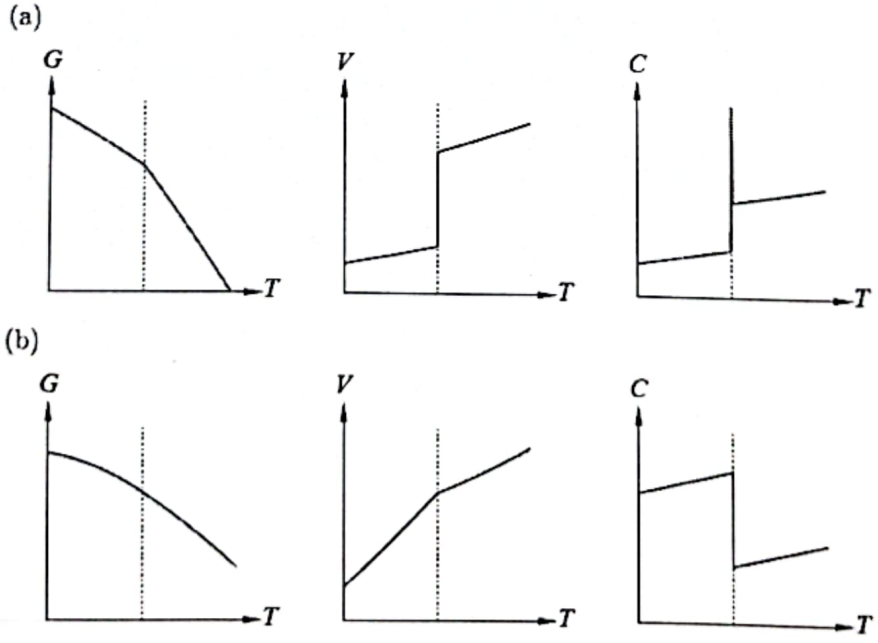
اغلب نوشته می‌شود $T - T^* = K_B x_B$، که در آن $K_B = RT^{*۲}/\Delta H_{vap}$ به‌عنوان **ثابت ابولیوسکوپی** شناخته شده است. برای آب $K_B = ۰٫۵۱ \ \mathrm{Kmol^{-۱}kg^{-۱}}$. اثر مشابهی در خصوص افت

نقطهٔ انجماد وجود دارد. می‌توان به‌گونه‌ای مشابه نشان داد که نقطهٔ انجماد با مقدار $T^* - T = K_f x_B$ که در آن $K_f = RT^{*2}/\Delta H_{fus}$ **ثابت کرایوسکوپی** است، کاهش می‌یابد. آب شور اقیانوس‌ها در دمای کمتری نسبت به آب شیرین منجمد می‌شود. این اثر همچنین در مورد نمکی که در زمستان بر روی آسفالت‌ها (پیاده‌روها) برای جلوگیری از یخ زدن آن‌ها ریخته می‌شود، مربوط می‌شود.

افزودن مقدار کمی از حل‌شونده به یک حلال، باعث افزایش آنتروپی حلال می‌شود، زیرا اتم‌های حل‌شونده به‌طور تصادفی در حلال قرار دارند. این بدان معنی است که تمایل ضعیف‌تری برای تشکیل گاز وجود دارد (که باعث افزایش آنتروپی حلال می‌شود)، زیرا به هر صورت آنتروپی حلال افزایش یافته است. این امر باعث افزایش نقطهٔ جوش می‌شود. به‌گونه‌ای مشابه، این آنتروپی اضافی با تمایل به یخ‌زدگی مخالف می‌کند و در نتیجه نقطهٔ انجماد افت می‌کند.

۲۸-۷ دسته‌بندی گذارهای فاز

پل اهرنفست (۱۹۸۰-۱۹۳۳) یک دسته‌بندی از گذارهای فاز را ارائه داده که به‌شرح زیر است: **مرتبهٔ** یک گذار فاز، مرتبهٔ کمترین مشتق G (یا μ) است که یک ناپیوستگی در T_c را نشان می‌دهد؛ بنابراین در **گذار فاز مرتبهٔ اول** گرمای نهان وجود دارد، زیرا آنتروپی (مشتق اول G) یک ناپیوستگی را نشان می‌دهد. حجم نیز یک مشتق اول از G است و این نیز یک پرش ناپیوسته را نشان می‌دهد. ظرفیت گرمایی یک مشتق دوم از G است و به همین دلیل، همانند تراکم‌پذیری یک افزایش ناگهانی را نشان می‌دهد. این رخداد در شکل ۲۸-۱۲ (a) نشان داده شده است. نمونه‌های گذار فاز مرتبه اول، شامل انتقال جامد-مایع، انتقال بخار-جامد و انتقال مایع-بخار می‌باشند.



شکل ۲۸-۱۲: دسته‌بندی اهرنفست گذارهای فاز. (a) گذار فاز مرتبهٔ اول (b) گذار فاز مرتبهٔ دوم. دمای بحرانی T_c در هر مورد با یک خط عمودی نقطه‌چین مشخص شده است.

طبق دسته‌بندی اهرنفست، در **گذار فاز مرتبهٔ دوم** گرمای نهان وجود ندارد، زیرا آنتروپی یک ناپیوستگی را نشان نمی‌دهد (حجم هم ناپیوستگی نشان نمی‌دهد- هر دو مشتق‌های اول G هستند)، اما کمیت‌هایی مانند ظرفیت گرمایی و تراکم‌پذیری (مشتق دوم G) ناپیوستگی دارند. این موضوع در شکل ۲۸-۱۲ (b) نشان داده شده است. نمونه‌هایی از گذار فاز مرتبهٔ دوم، شامل انتقال به ابررسانایی یا انتقال نظم-بی‌نظم در آلیاژ برنج نوع β است.

به هر حال، یک مشکل بزرگ با رویکردی که تاکنون در مطالعهٔ گذارهای فاز از آن استفاده کرده‌ایم، آن است که یک تقریب کلیدی در ترمودینامیک زده می‌شود، یعنی تعداد ذرات آنقدر زیاد است که خواص میانگین مانند فشار و چگالی به‌خوبی تعریف شده هستند، در یک گذار فاز شکست می‌خورد. افت و خیزهایی که در نزدیکی گذار فاز رخ می‌دهند و پیامد آن رفتار سامانه، انتظارات تحلیلی ما را خیلی نزدیک به دمای گذار فاز دنبال نمی‌کند. این ناحیهٔ بحرانی در تمام مقیاس‌های طول با افت وخیزها مشخص می‌شود. به‌عنوان مثال، هنگامی که یک قابلمهٔ آب گرم می‌شود، آب کاملاً و بدون سر و صدا تا نزدیکی نقطه جوش گرم می‌شود و سپس با سر و صدای شدید، حباب‌های زیادی ایجاد می‌کند[1]. ما قبلاً رفتار تشکیل حباب‌ها را در بخش ۲۸-۴ تحلیل کرده‌ایم. بنابراین، مشخص شده است که رویکرد اهرنفست رویکرد بسیار ساده‌ای است. ما در مورد افت و خیزها در فصل‌های ۳۳ و ۳۴ حرف‌های بیشتری برای گفتن خواهیم داشت.

یک رویکرد جدیدتر دسته‌بندیِ گذارهای فاز، به‌سادگی تمایز قائل‌شدن بین گذارهایی است که گرمای نهان نشان می‌دهند و برای آن‌ها اصطلاح اهرنفست "انتقال فاز مرتبه اول" نسبت داده شده است؛ آن‌هایی که گرمای نهانی را نشان نمی‌دهند، **گذار فاز پیوسته** نامیده می‌شوند (و شامل گذارهای فاز اهرنفست مرتبه دوم، مرتبه سوم، مرتبه چهارم و غیره می‌باشند).

مثال ۲۸-۹

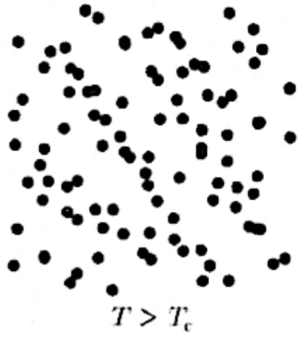
- گذار فاز مایع-گاز یک گذار فاز مرتبه اول است، به جز در نقطه بحرانی که گذار فاز شامل هیچ گرمای نهانی نیست و گذار فاز پیوسته است.
- یک فرومغناطیس[2] مانند آهن، هنگام گرم‌شدن تا دمای کوری، T_C (نمونه خاصی از دمای بحرانی) فرومغناطیسی خود را از دست می‌دهد. این گذار فاز یک گذار فاز پیوسته است، زیرا گرمای نهان وجود ندارد. مغناطش مشتق اول تابع گیبس است و به‌طور ناپیوسته‌ای در T_C تغییر نمی‌کند. گرمای ویژه C_B، در میدان مغناطیسی ثابت B ، یک قلهٔ متناهی در T_C دارد.

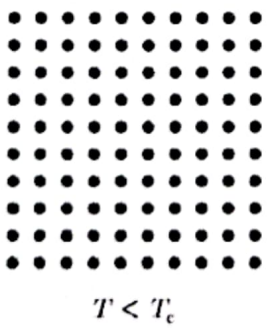
---

۱ . نمایش بصری از این امر در پدیده‌ای به نام **تاری بحرانی** مشاهده می‌شود که تار شدن و پوشاندن تصاویری است که از درون یک حجم گاز در نزدیکی نقطهٔ بحرانی آن دیده می‌شود. این اتفاق رخ می‌دهد، زیرا افت و خیزهای چگالی در نزدیکی نقطهٔ بحرانی قوی هستند و تغییرات زیادی در ضریب شکست ایجاد می‌کنند.

۲ . یک فرومغناطیس، ماده‌ای حاوی گشتاورهای مغناطیسی است که همگی زیر دمای گذاری به نام دمای کوری موازی شده‌اند. بالاتر از این دما، گشتاورهای مغناطیسی به‌طور تصادفی هم راستا می‌شوند. این حالت به‌عنوان حالت پارامغناطیس شناخته می‌شود.

دسته‌بندی دیگر گذارهای فاز شامل مفهوم **شکست تقارن** است. شکل ۲۸-۱۳ اتم‌ها را در یک مایع و یک جامد نشان می‌دهد. با خنک شدن مایعات، انقباض بسیار جزئی در سامانه وجود دارد، اما تقارن بسیار بالایی را حفظ می‌کند. اما، زیر دمای ذوب، مایع، جامد می‌شود و تقارن شکسته می‌شود. این موضوع ممکن است در نگاه اول شگفت‌آور به‌نظر برسد، زیرا تصویر جامد "به‌نظر می‌رسد" متقارن‌تر از تصویر مایع است. اتم‌های موجود در جامد همه متقارن به‌خط شده‌اند، در حالی که اتم‌ها در مایع در هر جایی یافت می‌شوند. مشاهدهٔ مهم این است که هر نقطه از مایع به‌طور میانگین، دقیقاً مانند سایر نقاط است. اگر بر روی سامانه با گذشت زمان میانگین‌گیری کنید، حضور اتم‌ها در هر نقطه به اندازهٔ سایر نقاط می‌باشد. هیچ جهت یا محور منحصر به‌فردی که اتم‌ها در امتداد آن به‌خط شده باشند، وجود ندارد. به‌طور خلاصه، سامانه دارای تقارن کامل انتقالی و چرخشی است. در جامد، این درجهٔ بالای تقارن تقریباً از بین رفته است. جامد ترسیم‌شده در شکل ۲۸-۱۳ هنوز هم دارای اندک تقارنی هست: به‌جای ناوردایی تحت دوران‌های دلخواه، تحت دوران چهارتایه ($\pi/2$ ، π، $3\pi/2$، 2π) ناوردا می‌باشد. به جای ناوردایی تحت انتقال‌های دلخواه، اکنون تحت انتقالی با ترکیب صحیحی از بردارهای پایهٔ شبکه، ناوردا‌ست؛ بنابراین همه تقارن از بین نرفته است، بلکه تقارن بالای حالت مایع به‌اصطلاح فنی "شکسته" شده است. تغییر تقارن به‌صورت تدریجی غیرممکن است. یا تقارن خاصی وجود دارد یا ندارد. از این رو، گذارهای فاز تیز هستند و بین حالت‌های منظم و بی‌نظم، تعریف واضحی وجود دارد.





شکل ۲۸-۱۳: گذار فاز مایع-جامد. بالا: حالت دمای بالا (میانگین‌گیری شده آماری) دارای تقارن انتقالی و چرخشی کامل است. پایین: این تقارن‌ها شکسته می‌شوند، زیرا سامانه زیر دمای بحرانی T_c جامد می‌شود.

تمام گذارهای فاز مستلزم تغییر تقارن نیستند. خط همزیستی مایع و گاز را دوباره در نظر بگیرید (شکل ۲۸-۷ را ببینید). خط مرزی بین نواحی مایع و گاز به یک نقطهٔ بحرانی منتهی می‌شود. از این رو امکان‌پذیر است که گذار فاز تیز را با طی مسیری درون نمودار فاز "فریب" داد تا از یک تغییر ناپیوسته اجتناب شود. برای دماهای بالاتر از دمای بحرانی (۶۴۷ K برای آب) حالت‌های گازی و مایع تنها با چگالی آن‌ها متمایز می‌شوند. گذار بین یک گاز و یک مایع مستلزم تغییر تقارن نیست؛ بنابراین می‌توان با دور زدن نقطهٔ پایانی بحرانی از بروز آن جلوگیری کرد. در مقابل، گذار جامد-مایع مستلزم تغییر تقارن است و در نتیجه هیچ نقطهٔ بحرانی در منحنی ذوب وجود ندارد.

گذارهای فاز با شکست تقارن شامل مواردی مثل گذار بین حالت فرومغناطیسی و پارامغناطیسی است (که در آن حالت دمای پایین، تقارن چرخشی حالت دمای بالا را ندارد) و یا بین حالت‌های ابررسانا و فلز طبیعی بعضی مواد خاص (که در آن‌ها حالت دمای پایین تقارن هم‌فاز یکسانی با تابع موج حالت دمای بالا را ندارد).

مفهوم تقارن شکسته بسیار گسترده است و برای توضیح چگونگی منشأ نیروهای الکترومغناطیسی و ضعیف استفاده می‌شود. در اوایل جهان، هنگامی که دما بسیار بالا بوده، اعتقاد بر این است که نیروهای الکترومغناطیسی و ضعیف، بخشی از نیروی الکتروضعیف متحد و یکسان بوده‌اند. هنگامی که دما به زیر حدود 10^{11} eV سرد[1] شد، یک تقارن شکسته شد و یک گذار فاز از طریق آن‌چه به‌عنوان **سازوکار هیگز** شناخته شده است، رخ داد و بوزون‌های W و Z (واسط نیروی ضعیف) جرم‌دار شدند، در حالی که فوتون (واسط نیروی الکترومغناطیسی) بدون جرم باقی ماند. حدس زده می‌شود که حتی در زمان‌های زودتر از آن، هنگامی که دمای جهان در حدود 10^{21} eV بود، نیروهای الکتریکی ضعیف و نیروهای قوی یکپارچه شدند، و با انبساط جهان و کاهش دمای آن، یک گذار شکست تقارن دیگر باعث شد تا به‌عنوان نیروهایی متفاوت ظاهر شوند.

۱ . به عبارت دیگر، وقتی k_BT از این انرژی پایین‌تر و متناظر با دمای $T \sim 10^{15}$ K بود.

خلاصهٔ فصل

- گرمای نهان به تغییر در آنتروپی در یک گذار فاز مرتبهٔ اول مربوط است.
- معادلهٔ کلازیوس-کلاپیرون بیان می‌کند که:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

و این می‌تواند برای تعیین شکل مرز فاز استفاده شود.

- فرمول کلوین بیان می‌کند که فشار در یک قطره توسط رابطهٔ:

$$p = p_\infty \exp\left(\frac{2\gamma V_{liq}}{rRT}\right)$$

داده می‌شود.

- قانون فاز گیبس بیان می‌کند که $F = C - P + 2$
- حل شدن یک محلول در یک حلال منجر به بالا رفتن نقطهٔ جوش حلال و کاهش نقطهٔ انجماد آن می‌شود.
- یک گذار فاز مرتبهٔ اول دارای یک گرمای نهان است، در حالی که گذار فاز پیوسته چنین نیست.
- گذارهای فاز خاصی دارای شکست تقارن هستند.

مطالعهٔ بیشتر

اطلاعات بیشتر در مورد گذارهای فاز را می‌توان در بنی و همکاران[1] (۱۹۹۲)، یومانس[2] (۱۹۹۲)، لو بلاک[3] (۲۰۰۴) ، بلوندل[4] (۲۰۰۱) و اندرسون[5] (۱۹۸۴) یافت.

1. Binney et al.
2. Yeomans
3. Le Bellac
4. Blundell
5. Anderson

تمرین‌ها

(۲۸-۱) هنگامی که سرب در فشار جو ذوب می‌شود، نقطهٔ ذوب $۳۲۷/۰\ ^\circ C$ است، چگالی از $۱/۱۰۱\times۱۰^{۴}\ kgm^{-۳}$ به $۱/۰۶۵\times۱۰^{۴}\ kgm^{-۳}$ کاهش می‌یابد و گرمای نهان $۲۴/۵\ kJkg^{-۱}$ است. نقطهٔ ذوب سرب را در فشار ۱۰۰ جو تخمین بزنید.

(۲۸-۲) برخی از متخصصان چای ادعا می‌کنند که یک فنجان خوب چای را نمی‌توان با دمای کمتر از $۹۷\ ^\circ C$ تهیه کرد. با فرض درست بودن این ادعا، آیا ممکن است یک ستاره شناس، که در قلهٔ ماوناکی در هاوایی مشغول به کار است (ارتفاع ۴۱۹۴ متر، گرچه برای حل مسأله نیازی به دانستن این موضوع ندارید) که در آن فشار هوا ۶۱۵ mbar است، یک فنجان چای خوب بدون کمک یک ظرف فشار تهیه کند؟

(۲۸-۳) شیب خط ذوب آب در نمودار $p-T$ نزدیک به $۰^\circ C$ برابر با $۱.۴ \times ۱۰^{۷}\ PaK^{-۱}$ - است. در دمای $۰\ ^\circ C$، حجم ویژه آب $۱/۰۰\times۱۰^{-۳}\ m^{۳}kg^{-۱}$ و یخ $۱/۰۹\times۱۰^{-۳}\ m^{۳}kg^{-۱}$ است. با استفاده از این اطلاعات، گرمای نهان ذوب یخ را به‌دست آورید.
در زمستان، یک دریاچه آب در ابتدا توسط یک لایهٔ یکنواخت یخ با ضخامت ۱ cm پوشانده می‌شود. دمای هوا در سطح یخ $۰/۵\ ^\circ C$ است. با فرض این‌که دمای آب دقیقاً زیر یخ $۰\ ^\circ C$ باشد ،آهنگی را که لایه یخ شروع به ضخیم شدن می‌کند، تخمین بزنید. همچنین می‌توانید شرایط پایدار را فرض کنید و همرفت را نادیده بگیرید. دمای آب در ته دریاچه، عمق ۱ متر، در $۲\ ^\circ C$ باقی می‌ماند. ضخامت یخی را که در نهایت شکل می‌گیرد، پیدا کنید. [رسانش گرمایی یخ $۲/۳\ Wm^{-۱}K^{-۱}$ و آب $۰/۵۶\ Wm^{-۱}K^{-۱}$ است.]

(۲۸-۴) (a) نشان دهید که وابستگی به دمای گرمای نهان تبخیر L با عبارت زیر داده می‌شود:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{L}{T}\right)=\frac{C_{pv}-C_{pL}}{T}+\left[\left(\frac{\partial S_v}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial S_L}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{dT} \qquad (۲۸\text{-}۶۵)$$

در این معادله، S_v و S_L آنتروپی‌های بخار و مایع و C_{pv} و C_{pL} ظرفیت‌های گرمایی بخار و مایع هستند. از این رو نشان دهید که $L=L_۰+L_۱T$ که $L_۰$ و $L_۱$ ثابت هستند.
(b) علاوه بر این نشان دهید که وقتی بخار اشباع شدهٔ یک مایع تراکم‌ناپذیر به‌طور بی‌دررو انبساط می‌یابد، قسمتی از مایع متراکم می‌شود، اگر:

$$C_{pL}+T\frac{d}{dT}\left(\frac{L}{T}\right)<۰$$

که C_{pL} ظرفیت گرمایی مایع است (که فرض می‌شود ثابت است) و L گرمای نهان تبخیر است. (نکته: شیب مرز فاز در صفحه p-T و منحنی مربوطه برای انبساط بی‌دررو را در نظر بگیرید.)

(۲۸-۵) فشار بخار تعادلی p آب به‌عنوان تابعی از دما در جدول زیر آورده شده است:

$T(^\circ C)$	p(Pa)
۰	۶۱۱
۱۰	۱۲۲۸
۲۰	۲۳۳۹
۳۰	۴۲۴۶
۴۰	۷۳۸۴
۵۰	۱۲۳۴۹

مقدار گرمای نهان تبخیر Lv آب را به‌دست بیاورید. فرض‌های ساده‌کننده‌ای را که در ذهن دارید به‌وضوح بیان کنید.

فشاری را که یخ و آب در آن در دمای ۲ °C در تعادل هستند را تخمین بزنید، با این فرض که ۴/۵ حجم قطعات یخ در نقطه سه‌گانه آب (۰٫۰۱ °C، ۶۱۲ Pa) در آب فرو می‌رود. [گرمای نهان تصعید یخ در نقطهٔ سه‌گانه، $L_s = ۲۷۷۶ \times ۱۰^۳$ $kg^{-۱}$].

(۲۸-۶) بعضی اوقات گفته می‌شود که وزن یک اسکیت‌باز که روی اسکیت‌های باریک فشار می‌آورد، برای ذوب شدن یخ کافی است، یعنی که اسکیت‌باز می‌تواند روی یک لایه نازک آب مایع هم بلغزد. با فرض این‌که زمین یخی در دمای ۵ °C - است، تخمین‌هایی بزنید و نشان دهید که این سازوکار کارآیی نخواهد داشت. [در حقیقت، گرم‌شدن سایشی یخ بسیار مهم‌تر است، به مراجع زیر:

S. C. Colbeck, *Am. J. Phys.* 63, 888 (1995)

S. C. Colbeck, L. Najarian, and H. B. Smith *Am. J. Phys.* 65, 488 (1997

رجوع کنید.]

فصل ۲۹
توزیع‌های بوز–انیشتن و فرمی–دیراک

۲۹–۱ تبادل و تقارن

۲۹–۲ توابع موج ذرات یکسان

۲۹–۳ آمار ذرات یکسان

خلاصهٔ فصل

مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

در این فصل قصد داریم راهی را بررسی کنیم که در آن *مکانیک کوانتومی* خواص آماری گازها را تغییر می‌دهد. عامل مؤثر در این بررسی مفهوم *ذرات یکسان* است. نتایج مکانیک کوانتومی نشان می‌دهد که دو نوع ذرهٔ یکسان وجود دارد: **بوزون‌ها** و **فرمیون‌ها**. بوزون‌ها می‌توانند حالت‌های کوانتومی را به اشتراک بگذارند، در حالی که فرمیون‌ها نمی‌توانند حالت‌های کوانتومی را به اشتراک بگذارند. روش دیگر برای بیان این مسأله، این است که بگوییم بوزون‌ها مشمول **اصل طرد پاولی** نیستند، در حالی که فرمیون‌ها هستند. این تفاوت در توانایی به اشتراک گذاشتن حالت‌های کوانتومی (ناشی از آن‌چه که ما *تقارن تبادلی* می‌نامیم) تأثیر عمیقی بر توزیع آماری این ذرات روی حالت‌های انرژی سامانه دارد. به این توزیع حالت‌های انرژی، آمار این ذرات گفته می‌شود و ما اثر تقارن تبادلی را بر آمار نشان خواهیم داد. با این حال، همچنین می‌توان نشان داد که یک تفاوت دیگر بین بوزون‌ها و فرمیون‌ها، نوع گشتاور زاویه‌ای اسپینی است که ممکن است آن‌ها داشته باشند. این موضوع در قضیهٔ آمار اسپینی تصریح شده است، که ما آن را اثبات نمی‌کنیم، اما بیان می‌کند که بوزون‌ها دارای اسپین صحیح هستند در حالی که فرمیون‌ها دارای اسپین نیمه صحیح می‌باشند.

مثال ۲۹–۱

- نمونه‌هایی از بوزون‌ها عبارتند از: فوتون‌ها (اسپین ۱) ، اتم‌های ^4He (اسپین ۰).
- نمونه‌هایی از فرمیون‌ها عبارتند از: الکترون‌ها (اسپین ۱/۲)، نوترون‌ها (اسپین ۱/۲)، پروتون‌ها (اسپین ۱/۲)، اتم ^3He (اسپین ۱/۲) ، هسته ^7Li (اسپین ۳/۲).

۲۹-۱ تبادل و تقارن

در این بخش، استدلال می‌کنیم که چرا یک تابع موج دو-ذره‌ای طی مبادلهٔ ذرات می‌تواند متقارن یا پادمتقارن باشد. دو ذرهٔ یکسان یکی در مکان $\mathbf{r}_1$ و دیگری در مکان $\mathbf{r}_2$ را در نظر بگیرید. تابع موجی که این را توصیف می‌کند $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ می‌باشد. اکنون یک عملگر تبادلی $\hat{P}_{12}$ که ذرات ۱ و ۲ را جابه‌جا می‌کند، تعریف می‌کنیم؛ بنابراین:

$$\hat{P}_{12}\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\psi(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1) \qquad (۱-۲۹)$$

از آن‌جا که ذرات یکسان هستند، انتظار داریم که هامیلتونی $\hat{H}$ که این سامانهٔ دو-ذره‌ای را توصیف می‌کند با $\hat{P}_{12}$ جابجا شود، یعنی:

$$\left[\hat{H},\hat{P}_{12}\right]=0 \qquad (۲-۲۹)$$

به این ترتیب که ویژه توابع انرژی باید به‌طور همزمان ویژه توابع عملگر تبادلی هم باشند. با این حال، به دلیل این‌که ذرات یکسان هستند، جابجایی آن‌ها بر روی چگالی احتمال تأثیر ندارد؛ بنابراین:

$$\left|\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\right|^2=\left|\psi(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)\right|^2 \qquad (۳-۲۹)$$

اگر $\hat{P}_{12}$ یک عملگر هرمیتی[1] باشد، باید ویژه‌مقادیر حقیقی داشته باشد؛ بنابراین انتظار داریم که $\hat{P}_{12}\psi=\lambda\psi$، که λ یک ویژه‌مقدار واقعی است. معادلهٔ ۲۹-۳ نشان می‌دهد که تنها جواب برای این مسئله $\lambda=\pm 1$ است، یعنی:

$$\hat{P}_{12}\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\psi(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)=\pm\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \qquad (۴-۲۹)$$

بنابراین تابع موج باید یکی از دو نوع **تقارن تبادلی** را به شرح زیر داشته باشد:

- تابع موج در تبادل ذرات **متقارن** است:

$$\psi(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)=\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \qquad (۵-۲۹)$$

و ذرات بوزون نامیده می‌شوند.

- تابع موج در تبادل ذرات **پادمتقارن** است:

$$\psi(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)=-\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \qquad (۶-۲۹)$$

و ذرات فرمیون نامیده می‌شوند.

این استدلال برای ذرات در سه بعد معتبر است، وضعیتی که معمولاً در دنیای سه بعدی ما با آن روبرو می‌شویم، اما در دو بعد شکست می‌خورد. این اتفاق رخ می‌دهد چون باید در مورد چگونگی تبادل دو ذره کمی بیشتر از آن‌چه بوده‌اید، مراقب باشید. این نکته کاملاً مبهم است، اما خوانندهٔ علاقه‌مند می‌تواند این نکته را در کادر صفحه ۴۴۱ و در مطالعهٔ بیشتر پیگیری کند.

---

۱. یک عملگر هرمیتی دارای ویژه مقادیر حقیقی است، بنابراین برای نشان دادن کمیت‌های فیزیکی واقعی در مکانیک کوانتومی مفید است.

۲۹-۲ توابع موج ذرات یکسان

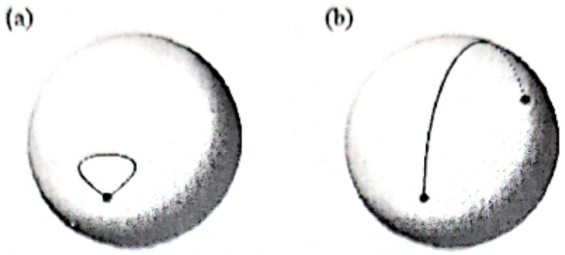
در بخش قبلی، یک تابع موج دو-ذره‌ای $\psi(r_۲,r_۱)$ که ذرات را بر اساس مکان آن‌ها برچسب‌گذاری می‌کرد، نوشتیم. با این حال، روش‌های بسیار بیشتری وجود دارد که می‌توان یک ذره را برچسب زد، مانند این‌که در چه حالت مداری قرار دارد یا اندازه‌حرکت آن چیست. برای این‌که مطالب کاملاً کلی بررسی شوند، ذرات را مطابق حالت آن‌ها به شکلی خلاصه‌تر برچسب‌گذاری می‌کنیم. در آن صورت اثر آن بر آمار شفاف‌تر خواهد بود که با مثال زیر نشان داده می‌شود (در صفحه ۴۴۳).

انیون‌ها

استدلالی که ما برای توصیف تقارن تبادلی استفاده کردیم، در حقیقت فقط در سه بعد کاملاً معتبر است. در دو بعد، غیر از فرمیون‌ها و بوزون‌ها انتخاب‌های دیگری نیز وجود دارد. برای خوانندهٔ علاقه‌مند توضیحات مفصلی را در این کادر ارائه می‌دهیم.

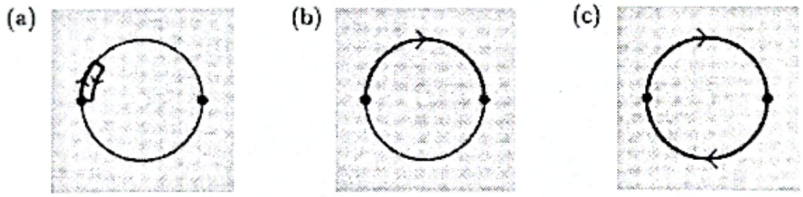
با این نکته شروع می‌کنیم که معادلهٔ ۲۹-۳ یک جواب مجاز $\psi(r_۲,r_۱)=e^{i\theta}\psi(r_۱,r_۲)$ دارد، که θ یک عامل فاز است.

بنابراین مبادلهٔ ذرات یکسان بدان معنی است که تابع موج، یک فاز θ پیدا می‌کند. با تعریف $r=r_۲-r_۱$، عمل جابه‌جا کردن مختصات مکانی دو ذره اجازه می‌دهد تا این بردار برخی از مسیرها از r تا $-r$ را با اجتناب از مبدا، طی کند، به‌طوری که هر دو ذره هرگز یک مکان را اشغال نمی‌کنند. بنابراین می‌توانیم تبادل ذرات را به‌عنوان مسیری در فضای r تصور کنیم. بدون از دست دادن عمومیت موضوع، می‌توانیم $|r|$ را ثابت نگه داریم به‌طوری که در فرآیند تبادل دو ذره، نسبت به یکدیگر در یک فاصلهٔ مشخص حرکت کنند. بنابراین، در حالت سه بعدی، مسیر بر روی سطح یک کره در فضای r است. از آن‌جا که این دو ذره یکسان هستند، نقاط روبرو بر روی سطح کره معادل هستند و باید شناسایی شوند (به فضای r، توپولوژی، یعنی آن‌چه که به‌عنوان فضای تصویری دو بعدی واقعی شناخته می‌شود، اختصاص داده می‌شود). به‌نظر می‌رسد که تمام مسیرهای روی این سطح در دو دسته قرار می‌گیرند: مسیرهایی که قابل کوچک‌شدن به یک نقطه هستند [و بنابراین متناظر با تبادل هیچ ذره‌ای نیستند، منجر به $\theta=۰$ شده که اطمینان می‌دهد تابع موج تک‌مقداره است؛ شکل ۲۹-۱(a) را ببینید] و آنهایی که قابل کوچک‌شدن نیستند [و بنابراین متناظر با تبادل ذرات هستند. شکل ۲۹-۱(b) را ببینید]. برای این مورد دوم، ما باید $\theta=\pi$ را اختیار کنیم، به‌طوری که دو تبادل متناظر با عدم تبادل باشد، یعنی $e^{i\theta}e^{i\theta}=۱$ به‌طوری که $\theta=\pi$، این استدلال توجیه می‌کند که عامل فاز $e^{i\theta}=\pm ۱$، منجر به به ایجاد بوزون‌ها ($e^{i\theta}=+۱$) و فرمیون‌ها ($e^{i\theta}=-۱$) می‌شود.



شکل ۲۹-۱: مسیرها در فضای r، برای مورد سه بعدی، متناظر با (a) عدم تبادل ذرات و (b) تبادل ذرات.

با این حال، چنین استدلالی در دو بعد شکست می‌خورد. در حالت دو بعدی، مسیر بر روی یک دایره در فضای r قرار دارد که در آن نقاط روبرو بر روی دایره، معادل و معین هستند. در این حالت، مسیرهای موجود در فضای r می‌توانند به دفعات صحیحی مبدأ را دور بزنند. این بدان معنی است که دو تبادل پی در پی ذرات [همان‌طور که در شکل ۲۹-۲ نشان داده شده است (c)] از نظر توپولوژی معادل تبادل صفر نیستند [اگر با دور زدن مبدأ در همان جهت انجام شود، همان‌گونه که در شکل ۲۹-۲(a) نشان داده شده است] و بنابراین فاز θ می‌تواند هر مقداری را بگیرد. (در این حالت، فضای r دارای توپولوژی فضای تصویری یک بعدی واقعی است، که همانند فضای یک دایره است.)



شکل ۲۹-۲: مسیرهای فضایr ، برای مورد دو بعدی، متناظر با (a) بدون مبادله، (b) یک مبادله منفرد و (c) دو تبادل ذره.

ذرات حاصل، از ویژگی‌های آماری پیچیده‌تری نسبت به بوزون‌ها یا فرمیون‌ها برخوردارند و **انیون‌ها** نامیده می‌شوند (زیرا θ می‌تواند "هر" مقداری را بگیرد). از آن‌جایی که θ / π دیگر مجبور نیست ± 1 باشد و می‌تواند مقدار کسری بین آنها را اختیار کند، پس انیون‌ها می‌توانند **آمار کسری** داشته باشند. وجه‌تمایز اساسی بین فضای r در دو و سه بعد این است که حذف مبدأ در فضای دو بعدی باعث می‌شود فضای چند برابری (مسیرهایی را مجاز می‌کنند که مبدأ را دور بزنند) را به هم متصل کنند، در حالی که فضای سه بعدی به‌صورت تک اتصالی باقی می‌ماند (و یک مسیری که سعی در دور زدن مبدأ دارد، می‌تواند درون مسیری که مبدأ را دور نمی‌زند مچاله شود). ما در یک دنیای سه بعدی زندگی می‌کنیم، آیا این موارد به زندگی ما ارتباط دارند؟

ارتباط دارند؟ در حقیقت، به‌نظر می‌رسد که انیون‌ها در **اثر هال کوانتومی کسری**، که در سامانه‌های الکترونی دو بعدی تحت میدان‌های مغناطیسی بالا رخ می‌دهد، اهمیت دارند. برای اطلاعات بیشتر در مورد انیون‌ها، بخش مطالعهٔ بیشتر را ببینید.

مثال ۲۹-۲

تصور کنید که یک ذره می‌تواند در یکی از دو حالت وجود داشته باشد که ما آن‌ها را با $|۰\rangle$ و $|۱\rangle$ برچسب می‌زنیم. اکنون دوتا از چنین ذراتی را در نظر می‌گیریم و حالت مشترک آن‌ها را با یک حالت ضربی توصیف می‌کنیم. بدین ترتیب

$$|۰\rangle|۱\rangle \qquad (۲۹-۷)$$

وضعیتی را توصیف می‌کند که ذرهٔ اول در حالت $|۰\rangle$ و ذرهٔ دوم در حالت $|۱\rangle$ قرار دارد. حالات ممکن برای این سامانه اگر ذرات (a) تمیزپذیر، (b) تمیزناپذیر، اما کلاسیکی، (c) بوزون‌های تمیزپذیر و (d) فرمیون‌های تمیزناپذیر باشند، چه خواهد بود؟

حل:

(a) *ذرات تمیزپذیر*: چهار حالت ممکن وجود دارد که عبارتند از

$$|۰\rangle|۰\rangle,\quad |۱\rangle|۰\rangle,\quad |۰\rangle|۱\rangle,\quad |۱\rangle|۱\rangle \qquad (۲۹-۸)$$

(b) *ذرات تمیزناپذیر*، اما کلاسیکی: اکنون سه حالت ممکن وجود دارد که عبارتند از

$$|۰\rangle|۰\rangle,\quad |۱\rangle|۰\rangle,\quad |۱\rangle|۱\rangle \qquad (۲۹-۹)$$

از آنجا که ذرات تمیزناپذیرند، هیچ راهی برای تشخیص حالت $|۰\rangle|۱\rangle$ از $|۱\rangle|۰\rangle$ وجود ندارد.

(c) *بوزون‌های تمیزناپذیر*:

همچنین فقط سه حالت ممکن وجود دارد. واضح است که هر دو حالت $|۰\rangle|۰\rangle$ و $|۱\rangle|۱\rangle$ ویژه‌حالت‌های عملگر تبادلی هستند، اما $|۰\rangle|۱\rangle$ و $|۱\rangle|۰\rangle$ نیستند. اما اگر یک ترکیب خطی

$$\frac{۱}{\sqrt{۲}}(|۱\rangle|۰\rangle+|۰\rangle|۱\rangle) \qquad (۲۹-۱۰)$$

از آن‌ها بسازیم، این یک ویژه حالت عملگر تبادلی با ویژه مقدار ۱ خواهد بود؛ بنابراین سه حالت ممکن عبارتند از:

$$|۰\rangle|۰\rangle,\quad |۱\rangle|۱\rangle,\quad \frac{۱}{\sqrt{۲}}(|۱\rangle|۰\rangle+|۰\rangle|۱\rangle) \qquad (۲۹-۱۱)$$

(d) *فرمیون‌های تمیزناپذیر*:

هیچ دو فرمیونی نمی‌توانند در یک حالت کوانتومی یکسان باشند (طبق اصل طرد پاولی)؛ بنابراین حالات $|۰\rangle|۰\rangle$ و $|۱\rangle|۱\rangle$ مجاز نیستند. از این رو تنها حالت ممکن عبارت است از:

$$\frac{۱}{\sqrt{۲}}(|۱\rangle|۰\rangle-|۰\rangle|۱\rangle) \qquad (۲۹-۱۲)$$

این تابع موج یک ویژه‌حالت عملگر تبادلی با ویژه مقدار ۱- است.

به‌طور کلی، برای فرمیون‌ها، لازمهٔ $\hat{P}_{12}|\psi\rangle=-|\psi\rangle$ به این معنی است که اگر $|\psi\rangle$ یک حالت دو-ذره‌ای تشکیل شده از دو ذره در یک حالت کوانتومی یکسان باشد، یعنی اگر $\psi=|\varphi\rangle|\varphi\rangle$ باشد، آنگاه

$$\hat{P}_{12}|\varphi\rangle|\varphi\rangle=|\varphi\rangle|\varphi\rangle=-|\varphi\rangle|\varphi\rangle \qquad (۱۳-۲۹)$$

به‌طوری که

$$|\varphi\rangle|\varphi\rangle=0 \qquad (۱۴-۲۹)$$

یعنی حالت دو گانه-اشغال‌شده نمی‌تواند وجود داشته باشد. این موضوع، دوباره، نشان‌دهندهٔ اصل طرد پاولی است، یعنی دو فرمیون یکسان نمی‌توانند در حالت کوانتومی یکسانی باشند.

۲۹-۳ آمار ذرات یکسان

در بخش آخر، نشان داده‌ایم که تقارن تبادلی تأثیر مهمی در آمار دو ذرهٔ یکسان دارد. حال می‌خواهیم برای مواردی که در آن‌ها بیش از دو ذرهٔ یکسان داریم، همین کار را انجام دهیم. محاسبات ما ساده‌تر خواهد بود اگر این کار را با یافتن تابع پارش بزرگ $\mathbb{Z}$ (به بخش ۲۲-۳ مراجعه کنید.) برای سامانه‌ای متشکل از فرمیون‌ها یا بوزون‌ها انجام دهیم. در این رهیافت، تعداد کل ذرات ثابت نیست و همان‌طور که خواهیم دید این یک قید آسانی است که اعمال می‌شود. اگر کسی در حال بررسی سامانه‌ای باشد که در آن تعداد ذرات ثابت *باشد*، همیشه می‌توانیم در انتهای محاسبه، آن را ثابت کنیم. روش ما استفاده از عبارت $\mathbb{Z}=\sum_{\alpha}e^{\beta(\mu N_\alpha-E_\alpha)}$ است (از معادلهٔ ۲۲-۲۰). در اینجا α یک حالت خاص سامانه را نشان می‌دهد. فرض می‌کنیم که حالت‌های کوانتومی خاصی وجود دارد که می‌توانیم ذرات را در آن قرار دهیم، و هزینهٔ انرژی قرار دادن یک ذره در حالت iام با E_i داده می‌شود. ما n_i ذره را در حالت iام قرار می‌دهیم؛ در اینجا n_i عدد اشغال حالت iام نامیده می‌شود. سپس یک پیکربندی خاص سامانه توسط حاصل‌ضرب زیر توصیف می‌شود

$$\left[e^{\beta(\mu-E_1)}\right]^{n_1}\times\left[e^{\beta(\mu-E_2)}\right]^{n_2}\times\cdots=\prod_i e^{n_i\beta(\mu-E_i)} \qquad (۱۵-۲۹)$$

تابع پارش بزرگ، مجموع چنین حاصل‌ضرب‌هایی برای کلیه مجموعه‌های اعداد اشغالی است که از لحاظ تقارن ذرات مجاز می‌باشند؛ بنابراین:

$$\mathbb{Z}=\sum_{\{n_i\}}\prod_i e^{n_i\beta(\mu-E_i)} \qquad (۱۶-۲۹)$$

نماد $\{n_i\}$ یک مجموعه از اعداد اشغال را که از نظر تقارن ذرات مجاز هستند، مشخص می‌کند.

خوشبختانه، تعداد کل ذرات $\sum_i n_i$ لازم نیست که ثابت[۱] باشد، زیرا این یک محدودیت سخت‌گیرانه برای این عبارت خواهد بود. در حقیقت، ما فقط دو مورد را بررسی می‌کنیم: فرمیون‌ها، که برای آن‌ها $\{n_i\}=\{۰,۱\}$ (مستقل از i)، و بوزون‌ها، که برای آن‌ها $\{n_i\}=\{۰,۱,۲,۳,\cdots\}$ (مستقل از i). این به ما اجازه می‌دهد تا از جمله‌های مربوط به هر حالت i در حاصل‌ضرب فاکتورگیری کنیم و از این رو بنویسیم:

$$\mathbb{Z}=\prod_i\sum_{\{n_i\}}e^{n_i\beta(\mu-E_i)} \qquad (۲۹\text{-}۱۷)$$

مثال ۲۹-۳

$\ln\mathbb{Z}$ را برای یک گاز از (i) فرمیون‌ها و (ii) بوزون‌ها ارزیابی کنید.

حل:

(i) برای فرمیون‌ها، هر حالت می‌تواند خالی یا تکی اشغال‌شده باشد، به‌طوری که $\{n_i\}=\{۰,۱\}$، و از این رو رابطهٔ ۲۹-۱۷ می‌شود:

$$\mathbb{Z}=\prod_i(۱+e^{\beta(\mu-E_i)}) \qquad (۲۹\text{-}۱۸)$$

بنابراین:

$$\ln\mathbb{Z}=\sum_i\ln(۱+e^{\beta(\mu-E_i)}) \qquad (۲۹\text{-}۱۹)$$

(ii) برای بوزون‌ها، هر حالت می‌تواند دارای هر تعداد صحیحی از ذرات باشد، به‌طوری که $\{n_i\}=\{۰,۱,۲,۳,\cdots\}$، و از این رو معادلهٔ ۲۹-۱۷ می‌شود:

$$\mathbb{Z}=\prod_i(۱+e^{\beta(\mu-E_i)}+e^{۲\beta(\mu-E_i)}+\cdots) \qquad (۲۹\text{-}۲۰)$$

و بنابراین، با جمع‌بندیِ این دنبالهٔ هندسی، خواهیم داشت:

$$\mathbb{Z}=\prod_i\frac{۱}{۱-e^{\beta(\mu-E_i)}} \qquad (۲۹\text{-}۲۱)$$

از این رو:

$$\ln\mathbb{Z}=-\sum_i\ln(۱-e^{\beta(\mu-E_i)}) \qquad (۲۹\text{-}۲۲)$$

با جمع‌بندی نتایج مثال قبلی می‌توانیم بنویسیم:

$$\boxed{\ln\mathbb{Z}=\pm\sum_i\ln(۱\pm e^{\beta(\mu-E_i)})} \qquad (۲۹\text{-}۲۳)$$

۱. تعداد کل ذرات در مجموعه کانونی بزرگ ثابت نیست، این چیزی است که ما در این‌جا از آن استفاده می‌کنیم.

علامت $\pm$ به معنی + برای فرمیون‌ها و - برای بوزون‌ها است.

تعداد ذرات در هر تراز انرژی با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\langle n_i \rangle = -\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \mathbb{Z}}{\partial E_i}\right) = \frac{e^{\beta(\mu - E_i)}}{1 \pm e^{\beta(\mu - E_i)}} \qquad (۲۹\text{-}۲۴)$$

و از این رو با تقسیم صورت و مخرج بر $e^{\beta(\mu - E_i)}$ نتیجه می‌شود:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} \pm 1} \qquad (۲۹\text{-}۲۵)$$

مجدداً علامت $\pm$ به معنی + برای فرمیون‌ها و - برای بوزون‌ها است.

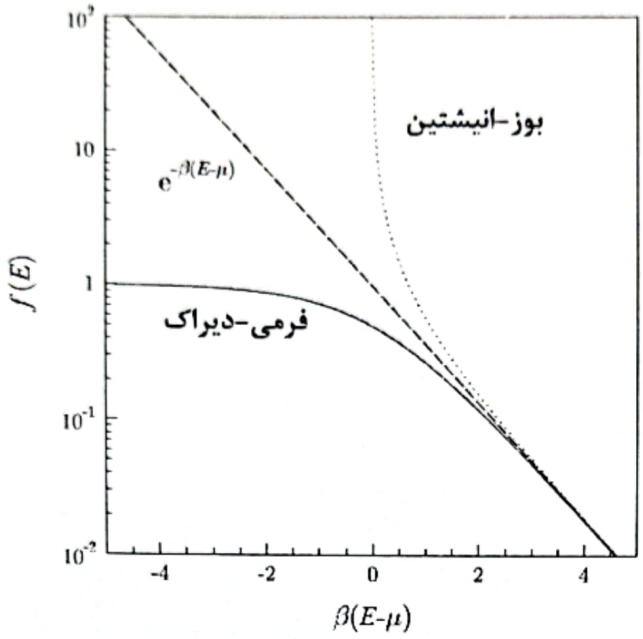
اگر μ و T برای سامانهٔ خاصی ثابت شده باشند، معادلهٔ ۲۹-۲۵ نشان می‌دهد که میانگین اشغال حالت iام، $\langle n_i \rangle$، فقط تابعی از انرژی E_i است؛ بنابراین مناسب است که **تابع توزیع** $f(E)$ را برای فرمیون‌ها و بوزون‌ها در نظر بگیریم، که میانگین اشغال یک حالت با انرژی E تعریف می‌شود؛ بر این اساس می‌توانیم بلافاصله تابع توزیع $f(E)$ را برای فرمیون‌ها به‌صورت:

$$\boxed{f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}} \qquad (۲۹\text{-}۲۶)$$

که به‌عنوان **تابع توزیع فرمی-دیراک** شناخته می‌شود، و برای بوزون‌ها نیز به‌صورت:

$$\boxed{f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} - 1}} \qquad (۲۹\text{-}۲۷)$$

بنویسیم که به‌عنوان تابع توزیع بوز - انیشتین شناخته می‌شود. بعضی اوقات جملهٔ سمت راست معادلهٔ ۲۹-۲۶ به‌عنوان **عامل فرمی** و جمله سمت راست معادلهٔ ۲۹-۲۷ به‌عنوان **عامل بوز** نامیده می‌شود. اینها در شکل ۲۹-۳ ترسیم شده است. توجه داشته باشید که در حد $\beta(E-\mu) \gg 1$، هر دو تابع به توزیع بولتزمن $e^{-\beta(E-\mu)}$ میل می‌کنند. دلیل این امر این است که این محدودیت متناظر با چگالی کم (μ کوچک) است و در این‌جا تعداد حالت‌های در دسترس ذرات از نظر گرمایی بیشتر از ذرات موجود است؛ بنابراین اشغال دوگانه هرگز رخ نمی‌دهد و الزامات تقارن تبادلی غیر ضروری می‌شود و فرمیون‌ها و بوزون‌ها مانند ذرات کلاسیکی رفتار می‌کنند. با وجود این، تفاوت‌ها به ویژه در چگالی بالا احساس می‌شود. به‌طور خاص، توجه داشته باشید که تابع توزیع بوزون‌ها زمانی که $\mu = E$ است، متفاوت است؛ بنابراین برای بوزون‌ها، پتانسیل شیمیایی همیشه باید، حتی اگر فقط کمی، زیر حالت کمترین انرژی باشد. اگر این‌گونه نباشد، حالت با کمترین انرژی با تعداد نامحدودی از ذرات اشغال می‌شود، که موضوعی غیرفیزیکی است. پیامدهای خاصیت گازهای کوانتومی در فصل بعد مورد بررسی قرار خواهد گرفت.



شکل ۲۹-۳: توابع توزیع فرمی-دیراک و بوز-انیشتین.

خلاصهٔ فصل

- تابع موج یک جفت بوزون تحت مبادلهٔ ذرات متقارن است، در حالی که تابع موج یک جفت فرمیون پادمتقارن است.
- بوزون‌ها می‌توانند حالت‌های کوانتومی را به اشتراک بگذارند، در حالی که فرمیون‌ها نمی‌توانند حالت‌های کوانتومی را به اشتراک بگذارند.
- بوزون‌ها از آمار بوز - انیشتین پیروی می‌کنند که از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید:

$$f(E)=\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)}-1}$$

در حالی که فرمیون‌ها از آمار فرمی-دیراک پیروی می‌کنند که با رابطهٔ:

$$f(E)=\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)}+1}$$

داده می‌شود.

مطالعهٔ بیشتر

اطلاعات بیشتر درباره انیون‌ها را می‌توان در کنرایت و گروین[1](۱۹۹۰)، رائو[2](۱۹۹۲) و در مجموعهٔ مقالات شیپر و ویلژک[3](۱۹۸۹) یافت.

تمرین‌ها

(۲۸-۱) بین ذراتی که از آمار بوز-انیشتین و فرمی-دیراک تمایز قائل شوید، و دو نمونه از هر کدام را ارائه دهید.

(۲۸-۲) برای ذراتی که در مثال ۲۹-۲ در نظر گرفته شده است، احتمال وجود هر دو ذره در حالت $|0\rangle$ هنگامی که آن‌ها (a) تمیزپذیر، (b) تمیزناپذیر، اما کلاسیکی، (c) بوزون‌های تمیزناپذیر و (d) فرمیون‌های تمیزپذیر باشند، چیست؟

(۲۸-۳) با بازنویسی تابع فرمی-دیراک:

$$f(E)=\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)}+1} \qquad (۲۸\text{-}۲۹)$$

به‌صورت:

$$f(E)=\frac{1}{2}\left(1-\tanh\frac{1}{2}\beta(E-\mu)\right) \qquad (۲۹\text{-}۲۹)$$

نشان دهید که $f(E)$ حول $E=\mu$ متقارن است و آن را رسم کنید. عبارات ساده شده‌ای را برای $f(E)$ وقتی که (i) $\mu<<E$ (ii) $\mu>>E$ (iii) E خیلی نزدیک به μ باشد، پیدا کنید.

(۲۸-۴) آیا ذرات یکسان همیشه تمیزناپذیرند؟

(۲۸-۵) گاز هیدروژن (H_2) به دو شکل می‌تواند وجود داشته باشد: اگر اسپین پروتون در حالت سه‌گانه متقارن تبادلی ($S=1$) قرار داشته باشد، به‌عنوان **ارتو-هیدروژن** شناخته می‌شود، اگر اسپین پروتون در حالت تکی پادمتقارن تبادلی ($S=0$) قرار داشته باشد، به‌عنوان **پارا-هیدروژن** شناخته می‌شود. تقارن تابع موج در کل باید پادمتقارن باشد، به این ترتیب که قسمت دورانی تابع موج برای ارتوهیدروژن باید پادمتقارن باشد (به‌طوری که عدد کوانتومی اندازه‌حرکت زاویه‌ای J برابر است با ۱، ۳، ۵، ...) یا برای پاراهیدروژن متقارن باشد (به‌طوری که $J=0$، ۲، ۴، ...). فاصلهٔ پروتون‌ها در هیدروژن 7.4×10^{-11} متر است. فاصله بر حسب کلوین را بین حالت زمینه و اولین حالت تحریک‌شده در پاراهیدروژن تخمین بزنید. نشان دهید که f نسبت ارتو-هیدروژن به پارا-هیدروژن با رابطهٔ

1. Canright and Girvin
2. Rao
3. Shapere and Wilczek

$$f = ۳\frac{\sum_{J=۱,۳,۵,\cdots}(۲J+۱)e^{-J(J+۱)\hbar^۲/۲Ik_BT}}{\sum_{J=۰,۲,۴,\cdots}(۲J+۱)e^{-J(J+۱)\hbar^۲/۲Ik_BT}} \qquad (۲۹\text{-}۳۰)$$

داده می‌شود و f را در ۵۰ K پیدا کنید.

(۲۹-۶) در این تمرین، با استفاده از مجموعهٔ میکروکانونی، آمار فرمی-دیراک و بوز-انیشتین را استخراج می‌کنیم.

(a) نشان دهید که تعداد راه‌های توزیع n_j فرمیون میان g_i حالت حاوی نه بیش از یک ذره در هر حالت عبارت است از:

$$\Omega_j = \frac{g_j!}{n_j(g_j-n_j)!} \qquad (۲۹\text{-}۳۱)$$

در این‌جا، j گروه خاصی از حالت‌ها را برچسب‌گذاری می‌کند. از این رو، آنتروپی S با رابطهٔ:

$$S = k_B \ln\left[\prod_j \frac{g_j!}{n_j(g_j-n_j)!}\right] \qquad (۲۹\text{-}۳۲)$$

داده می‌شود. از این رو (با استفاده از تقریب استرلینگ) نشان دهید که:

$$S = -k_B\sum_j g_j\left[\bar{n}_j \ln\bar{n}_j + (۱-\bar{n}_j)\ln(۱-\bar{n}_j)\right] \qquad (۲۹\text{-}۳۳)$$

که در آن $\bar{n}_j = n_j / g_j$ میانگین اعداد اشغال حالت‌های کوانتومی هستند. این عبارت را با این قید که انرژی کل E و تعداد ذرات N ثابت است، بیشینه کنید؛ بنابراین نشان دهید که:

$$\bar{n}_j = \frac{۱}{e^{\alpha+\beta E_j}+۱} \qquad (۲۹\text{-}۳۴)$$

(b) نشان دهید که تعداد راه‌های توزیع n_j بوزون در بین g_j حالت با هر تعداد ذره در هر حالت عبارت است از:

$$\Omega_j = \frac{(g_j+n_j-۱)!}{n_j(g_j-n_j)!} \qquad (۲۹\text{-}۳۵)$$

از این رو نشان دهید که:

$$S = k_B\sum_j g_j\left[(۱+\bar{n}_j)\ln(۱+\bar{n}_j) - \bar{n}_j\ln\bar{n}_j\right] \qquad (۲۹\text{-}۳۶)$$

این عبارت را با این قید که انرژی کل E و تعداد ذرات N ثابت است، بیشینه کنید و سپس نشان دهید که:

$$\bar{n}_j = \frac{۱}{e^{\alpha+\beta E_j}-۱} \qquad (۲۹\text{-}۳۷)$$

آلبرت انیشتین (۱۹۵۹-۱۸۷۹)



شکل ۲۹-۴ آلبرت انیشتین

تحصیلات دانشگاهی آلبرت انیشتین بد شروع شد. در سال ۱۸۹۵، او نتوانست وارد مؤسسه معتبر فدرال فن‌آوری سوئیس (ETH) در زوریخ شود و برای تکمیل دورهٔ متوسطه به شهر نزدیک آرو فرستاده شد. وی سال بعد در ETH ثبت نام کرد، اما نتوانست شغل دستیار آموزشی را در آن‌جا پس از گرفتن مدرک تحصیلی خود کسب کند. اینشتین پس از تدریس ریاضیات در دانشکده‌های فنی در وینترتور و شاوزن، شغلی در دفتر ثبت اختراع در برن در سال ۱۹۰۲ به دست آورد و هفت سال در آن‌جا ماند. اگرچه انیشتین در این دفتر حضور داشت، ذهن او در جای دیگری بود و او شغل خود را با تحصیل دکتری در دانشگاه زوریخ ترکیب کرد.

در سال ۱۹۰۵، این منشی ثبت اختراع ناشناخته، پایان‌نامه دکترای خود را منتشر کرد (که رابطه‌ای بین پخش و نیروهای اصطکاک استخراج کرده بود، و شامل روش جدیدی برای تعیین شعاع مولکولی بود) و همچنین چهار مقالهٔ انقلابی را در مجلهٔ سالنامه فیزیک منتشر نمود. اولین مقاله پیشنهاد می‌کرد که کوانتاهای انرژی پلانک هویت‌های واقعی هستند و نقش خود را در اثر فوتوالکتریک نشان می‌دهند، اثری که برای او جایزه نوبل سال ۱۹۲۱ را به ارمغان آورد. این استناد اظهار می‌داشت که این جایزه "به خاطر خدمات وی به فیزیک نظری، و به‌ویژه برای کشف اثر فوتوالکتریک" بود. مقالهٔ دوم حرکت براونی را بر اساس افت و خیزهای مکانیکی آماری اتم‌ها توضیح می‌داد. مقالات سوم و چهارم نظریهٔ نسبیت خاص و معادلهٔ معروف وی $E = mc^2$ را معرفی می‌کرد. هر یک از این پیشرفت‌ها به‌تنهایی برای کسب جایگاهی بزرگ برای وی در تاریخ فیزیک کافی بود؛ دستاورد ترکیبی منجر به پاداش‌های فوری کمتری شد: در سال بعد، انیشتین توسط دفتر ثبت اختراع به " ممتحن فنی درجه دو " ارتقاء یافت. انیشتین در سال ۱۹۰۹ استاد (در زوریخ) شد و در سال ۱۹۱۱ به پراگ، در ۱۹۱۲سال به ETH و در سال ۱۹۱۴ به برلین رفت.

در سال ۱۹۱۵، انیشتین نظریهٔ نسبیت عمومی خود را ارائه داد، که شامل گرانش بود. پیامدهای این نظریه، شامل پدیده‌های عدسی گرانشی و امواج گرانشی است و نظریهٔ عمومی نسبیت او از اهمیت اساسی در اخترفیزیک مدرن برخوردار است. در دههٔ ۱۹۲۰، انیشتین با بور در تفسیر نظریهٔ کوانتومی جنگید، موضوعی که او در اثر کار خود در زمینهٔ اثر فوتوالکتریک در یافتن آن کمک کرده بود. انیشتین معتقد نبود که نظریهٔ کوانتوم کامل است، در حالی که کامل‌بودن، دیدگاه اصلی تفسیر کپنهاگی بور بود. به‌نظر می‌رسید انیشتین در بحث‌های نظری مغلوب شده، اما انتقادات وی درک مکانیک کوانتومی خصوصاً ماهیت درهم‌تنیدگی کوانتومی را روشن می‌کرد. انیشتین همچنین از طریق کار خود در زمینه آمار بوز - انیشتین به مکانیک آماری کوانتومی کمک کرد (به زندگی‌نامهٔ بوز مراجعه کنید).

ظهور آلمان نازی منجر به عزیمت انیشتین در سال ۱۹۳۳ از کشور زادگاه وی شد و پس از دریافت پیشنهادهایی از اورشلیم، لیدن، آکسفورد، مادرید و پاریس، وی در پرینستون اقامت گزید و در آن‌جا بقیهٔ عمر خود را گذراند. هنگامی که در سال ۱۹۳۵ به آن‌جا آمد و از وی پرسیدند که برای

مطالعهٔ خود چه چیزی می‌خواهد، او پاسخ داد: "یک میز، مقداری کاغذ و یک مداد و یک ظرف زبالهٔ بزرگ که همه اشتباهات من را نگه دارد."

در سال ۱۹۳۹، به‌دنبال ترغیب زیلارد، وی نقش مهمی در تغییر نظر رئیس‌جمهور روزولت در مورد احتمال نظری سلاح‌های هسته‌ای بر اساس کشف شکافت هسته‌ای و لزوم رسیدن متفقین به این اسلحه قبل از نازی‌ها ایفا کرد. این سرانجام منجر به پروژه منهتن و توسعه بمب اتمی شد. سال‌های آخر عمر انیشتین در جستجوی ناموفق برای یک نظریهٔ بزرگ و منحصر به فرد صرف شد که نیروهای بنیادی را با یک نظریهٔ واحد ترکیب کند. انیشتین می‌گفت، جستجوی‌های وی در مورد اصول نسبیت، به او برای یک اصل کلی جهانی که در همان سطح قانون دوم ترمودینامیک باشد، انگیزه می‌داد. او بسیاری از نظریه‌های فیزیک را سازنده دید؛ مانند نظریهٔ جنبشی گازها، که توصیفی از رفتار پیچیده را از طریق یک طرح سادهٔ فرآیندهای مکانیکی و پخشی ایجاد می‌کرد.



شکل ۲۹-۵ س. بوز

ساتیندرا بوز (۱۹۷۴-۱۸۹۴)

ساتیندرا بوز در کلکته متولد شد و در آنجا در سال ۱۹۱۵ از کالج ریاست جمهوری فارغ التحصیل شد. او در سال ۱۹۱۷ به همراه م. ن. ساها و سال بعد از آن س. و. رامان به ریاست مؤسسه تحقیقاتی جدید کلکته، کالج دانشگاه منصوب شد. چهار سال بعد، بوز به‌عنوان دانشیار فیزیک به دانشگاه داکا منتقل شد (اگرچه وی در سال ۱۹۴۵ به کلکته بازگشت). بوز حافظه خارق‌العاده‌ای داشت و افسانه‌ای بود برای ارائه سخنرانی‌های ادبی و بدون استفاده از هرگونه یادداشت.

در سال ۱۹۲۴، بوز مقاله‌ای را برای انیشتین در برلین ارسال کرد، همراه با یک نامه با دست نوشته‌ای بر روی آن که:

> آقای محترم: من خطر کرده‌ام که مقالهٔ همراه را برای مطالعه و اظهار نظر برای شما ارسال می‌کنم. من نگرانم بدانم که دربارهٔ آن چه فکر می‌کنی. خواهید دید که من سعی کرده‌ام ضریب $8\pi\nu^2/c^3$ در قانون پلانک را مستقل از الکترودینامیک کلاسیک، فقط با فرض این‌که مناطق اصلیِ نهایی در فضای فاز دارای مقدار h^3 است، به‌دست آورم.

بوز تابش جسم سیاه را به‌عنوان گاز فوتون، با استفاده از استدلال‌های فضای فاز، حل کرده بود. توزیع پلانک صرفاً با بیشینه کردن آنتروپی حاصل شد. انیشتین تحت تأثیر قرار گرفت و مقالهٔ بوز را به آلمانی ترجمه کرد و از طرف بوز آن‌را به مجلهٔ Zeitschrift f¨ur Physik ارسال کرد. انیشتین کارهای بوز را در سال ۱۹۲۴ با تعمیم آن به ذرات غیرنسبیتی با جرم غیر صفر دنبال کرد و در سال ۱۹۲۵ پدیده‌ای که اکنون به‌عنوان چگالش بوز-انیشتین شناخته می‌شود را به‌دست آورد. این پیشنهاد کاملاً نظری بود که درست سیزده سال قبل از آن‌که فریتز لندن انتقال ابرسیالی در ^4He را به‌عنوان چگالش بوز-انیشتین پیشنهاد کند، ارائه شد.

انریکو فرمی (۱۹۰۱-۱۹۵۴)



شکل ۲۹-۶ ای. فرمی

انریکو فرمی در رم بدنیا آمد و مدرک خود را در دانشگاه پیزا در سال ۱۹۲۲گرفت. وی مدت کوتاهی را با بورن گذراند و بعد از آن به ایتالیا بازگشت، ابتدا به‌عنوان مدرس در فلورانس (جایی که او 'آمار فرمی'، مکانیک آماری ذراتی که مشمول اصل طرد پائولی بودند را به‌دست آورد) و سپس به‌عنوان استاد فیزیک در رم در سال ۱۹۲۷. در رم، فرمی مشارکت مهمی از جمله در نظریهٔ واپاشی بتا، نمایش تبدیلات هسته‌ای در عناصری که در معرض بمباران نوترونی هستند و کشف نوترون‌های کند داشت. این نتایج نشان‌دهندهٔ توانایی فوق‌العادهٔ فرمی در برتری در کارهای نظری و عملی بود. اگرچه فرمی در تحلیل دقیق ریاضی بسیار ماهر بود، ولی نظریه‌های پیچیده را دوست نداشت و استعداد یافتن پاسخ مناسب را به‌سادگی و سریع با استفاده از کارآمدترین روش ممکن داشت.

فرمی در سال ۱۹۳۸ به دلیل "اثبات وجود عناصر جدید رادیواکتیو تولید شده توسط تابش نوترونی، و به خاطر کشف منتسب به او در واکنش‌های هسته‌ای توسط نوترون‌های کند"، جایزه نوبل را دریافت کرد. وی پس از گرفتن جایزهٔ خود در استکهلم، به ایالات متحده مهاجرت کرد. او نخستین کسی بود که به احتمال واکنش زنجیره‌ای در اورانیوم پی برد و اولین واکنش هسته‌ای خود-پایدار را در یک زمین اسکواش در نزدیکی دانشگاه شیکاگو در دسامبر سال ۱۹۴۲ نشان داد. به‌دنبال این رخداد، یک تماس تلفنی رمزگذاری شده برای مسئول پروژه منهتن ارسال شد، با این پیام: "یک دریانورد ایتالیایی در دنیای جدید به زمین نشست ... بومیان بسیار دوستانه بودند".

فرمی بازیگر اصلی پروژه منهتن شد و پس از پایان جنگ جهانی دوم در شیکاگو ماند و در فیزیک انرژی‌های بالا و پرتوهای کیهانی تا زمان مرگ نا به‌هنگام به دلیل سرطان معده، کار می‌کرد.

پل دیراک (۱۹۰۲-۱۹۸۴)



شکل ۲۹-۷ پ. ا. م. دیراک

پل آدریان موریس دیراک توسط مادر انگلیسی و پدر سوئیسی در بریستول پرورش یافت. پدرش اصرار داشت که سر میز شام فقط فرانسوی صحبت شود، شرطی که برای دیراک چیزی مثل تنفر از صحبت‌کردن به‌جا گذاشت. وی مهندسی را در دانشگاه بریستول خواند و در سال ۱۹۲۱ فارغ التحصیل شد؛ سپس یک مدرک ریاضی دیگر گرفت و در سال ۱۹۲۳ شاگرد اول شد. این موفقیت او را به تحقیقات دکتری در کمبریج تحت نظارت (استفاده از این کلمات تنش‌زا بود) فاولر رهنمون کرد. در این دوره، برادر دیراک خودکشی کرد و دیراک با پدرش قطع رابطه نمود. همه اینها باعث شد تا دیراک حتی از نظر اجتماعی نیز منزوی شود. در سال ۱۹۲۵، وی مقاله هایزنبرگ را در مورد جابه‌جاگرها خواند و متوجه ارتباط آن‌ها با براکت‌های پواسون از مکانیک کلاسیک شد. پایان‌نامهٔ دکتری وی در سال بعد، تحت عنوان سادهٔ *مکانیک کوانتومی* ارائه شد. در سال ۱۹۲۶، دیراک نشان داد که چگونه پادتقارنی تابع موج در مبادلهٔ ذرات منجر به آماری می‌شود که با نتایج استخراج شده

توسط فرمی یکسان است. دیراک ذراتی را که از چنین آمار فرمی-دیراک پیروی می‌کنند، (سخاوتمندانه) "فرمیون" نامید، در حالی که آن‌هایی که از آمار بوز- انیشتین پیروی می‌کردند "بوزون" بودند.

دیراک پس از گذراندن اوقاتی با بور در کپنهاگ، بورن در گوتینگن و اهرنفست در لیدن، در سال ۱۹۲۷ به کمبریج بازگشت تا یک بورس تحصیلی را در کالج سنت جان بگیرد. معادلهٔ معروف دیراک (که وجود پوزیترون را پیش‌بینی می‌کرد) در سال ۱۹۲۸ ظاهر شد و کتاب او با عنوان "*اصول مکانیک کوانتومی*" (هنوز هم بسیار خواندنی و در دست چاپ است) در سال ۱۹۳۰ منتشر شد. در سال ۱۹۳۲ او به کرسی لوکاسین (که پیش از این توسط نیوتن، ایری، باباژ، استوکس و لارمور و بعدها توسط هاوکینگ برگزار می‌شد) منصوب شد و سال بعد وی جایزهٔ نوبل را با مشارکت شرودینگر "برای کشف انواع جدید تولید نظریهٔ اتمی " کسب کرد. دیراک پس از یک فرصت مطالعاتی برای کار با یوجین ویگنر در پرینستون، در سال ۱۹۳۷ با خواهر وینگر، مارگریت ازدواج کرد. در سال ۱۹۶۹، دیراک از کمبریج بازنشسته شد و به تالاهاسی، فلوریدا، نقل مکان کرد، و در FSU استاد شد.

دیراک دیدگاه بسیار ژرفی از ریاضیات داشت و در مقدمهٔ کتاب خود در سال ۱۹۳۰ اظهار داشت که "این ابزاری است که به‌ویژه برای مقابله با مفاهیم انتزاعی از هر نوعی مناسب است و هیچ محدودیتی برای قدرت آن وجود ندارد." وی بعداً اظهار داشت که در علم " سعی می‌شود چیزی را که قبلاً هیچ‌کس آن را نمی‌دانست، به مردم به‌گونه‌ای گفته شود که توسط همه قابل فهم باشد. اما در شعر، کاملاً برعکس است. "وضوح برای دیراک نیز مانند زیبایی اساسی بود، زیرا "داشتن زیبایی در معادلات هر شخصی مهم‌تر از آزمایش آن‌هاست." عدم مطابقت با نتایج داده‌های تجربی می‌تواند با آزمایش بیشتر اصلاح شود، یا با مرتب‌سازی برخی ویژگی‌های جزئی که در نظر گرفته نشده است با کار نظری بعدی حل شود. اما برای دیراک، یک نظریهٔ زشت هرگز نمی‌توانست درست باشد.

دیراک می‌گفت: "در مدرسه به من آموخته شده بود که بدون دانستن پایان یک جمله آن را شروع نکنم." این چیز زیادی را توضیح می‌دهد. طبیعت آرام و دقیق دیراک بسیاری از "داستان‌های دیراک" را به‌وجود آورده است. دیراک یک بار در حین سخنرانی شخص دیگری به خواب رفت، اما در لحظه‌ای که سخنگو در یک استخراج ریاضی گیر کرده بود، از خواب بیدار شد و گفت: "در اینجا یک علامت منفی است که باید مثبت باشد. به‌نظر می‌رسد یک علامت منفی را در جایی از قلم انداخته‌ام. " دیراک یک چشم باز کرد و گفت: "یا تعداد فردی از آن‌ها را". یک مثال دیگر مربوط به یک سخنرانی کنفرانسی است که وی خود ارائه داد؛ پس از سخنرانی یکی از حاضران اظهار داشت که وی بخش خاصی از استدلال دیراک را درک نکرده است. سکوت طولانی توسط رئیس جلسه شکسته شد و از وی پرسید که آیا پروفسور دیراک به این سؤال پاسخ خواهند داد یا خیر. دیراک در پاسخ گفت: "این یک بیانیه بود، نه یک سؤال."

فصل ۳۰
گازهای کوانتومی و چگالش

۳۰–۱ سیال کوانتومی غیربرهم‌کنشی

۳۰–۲ گاز فرمی

۳۰–۳ گاز بوز

۳۰–۴ چگالش بوز–انیشتین

خلاصهٔ فصل

مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

تقارن تبادلی اشغال حالت‌های مجاز در گازهای کوانتومی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اگر چگالی گاز بسیار کم باشد، به‌گونه‌ای که $n\lambda_{th}^{۳} \ll ۱$ باشد، می‌توانیم این را نادیده بگیریم و تقارن تبادلی را فراموش کنیم؛ این کاری است که ما برای گازها در دمای اتاق انجام می‌دهیم. اما اگر چگالی زیاد باشد، اثرات تقارن تبادلی بسیار مهم می‌شوند و این که آیا ذراتی که در نظر می‌گیرید فرمیون هستند یا بوزون، اهمیت پیدا می‌کند. در این فصل، گازهای کوانتومی را با جزئیات بررسی می‌کنیم و اثرات ممکنی را که می‌توان مشاهده کرد، می‌کاویم.

۳۰–۱ سیال کوانتومی غیربرهم‌کنشی

ابتدا سیالی شامل ذرات غیربرهم‌کنش کننده را در نظر می‌گیریم. برای حفظ شرایط کاملاً عمومی فعلاً، ذرات با اسپین S را در نظر می‌گیریم. این بدان معنی است که هر حالت اندازه‌حرکت مجاز، وابسته به $۲S+۱$ حالت اسپینی ممکن[۱] است. اگر بتوانیم برهم‌کنش بین ذرات را نادیده بگیریم، تابع پارش بزرگ $\mathbb{Z}$ صرفاً حاصل‌ضرب توابع پارش تک ذره‌ای خواهد بود، به‌طوری که:

---

۱. اگر اسپین S باشد، $۲S+۱$ حالت ممکن، متناظر با z مؤلفهٔ اندازه‌حرکت زاویه‌ای با مقادیر S، $S-۱$، ... $-S$ وجود دارند.

$$\mathbb{Z} = \prod_k \mathbb{Z}_k^{2S+1} \qquad (۱-۳۰)$$

که:

$$\mathbb{Z}_k = (1 \pm e^{-\beta(E_k-\mu)})^{\pm 1} \qquad (۲-۳۰)$$

یک تابع پارش تک‌ذره‌ای است که علامت + برای فرمیون‌ها و - برای بوزون‌ها است[1].

مثال ۳۰-۱

پتانسیل بزرگ را برای یک گاز سه بعدی بوزون‌های غیربرهم‌کنشی و فرمیون‌های با اسپین S پیدا کنید.

حل:

پتانسیل بزرگ Φ_G از رابطهٔ ۳۰-۱ به شرح زیر به‌دست می‌آید:

$$\begin{aligned}\Phi_G &= -k_B T \ln \mathbb{Z} \\ &= \mp k_B T (2S+1) \sum_k \ln(1 \pm e^{-\beta(E_k-\mu)}) \\ &= \mp k_B T (2S+1) \int_0^\infty \ln(1 \pm e^{-\beta(E_k-\mu)}) g(E) dE\end{aligned} \qquad (۳-۳۰)$$

که $g(E)$ چگالی حالت‌ها است، که می‌تواند به‌شرح زیر به‌دست آید.

حالت‌ها در فضای k به‌طور یکنواخت توزیع می‌شوند؛ بنابراین:

$$g(k)dk = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} \times (2S+1) = \frac{(2S+1) V k^2 dk}{2\pi^2} \qquad (۴-۳۰)$$

که در آن $(2S+1)$ عامل تبهگنی اسپینی و $V = L^3$ حجم است.

با استفاده از $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ می‌توانیم آن‌را به:

$$g(E)dE = \frac{(2S+1) V E^{1/2} dE}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \qquad (۵-۳۰)$$

تبدیل کنیم؛ بنابراین:

$$\Phi_G = \mp k_B T \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \ln(1 \pm e^{-\beta(E_k-\mu)}) E^{1/2} dE \qquad (۶-۳۰)$$

که پس از انتگرال‌گیری جزء به جزء نتیجه می‌دهد:

$$\Phi_G = -\frac{2}{3} \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E^{3/2} dE}{e^{-\beta(E_k-\mu)} \pm 1} \qquad (۷-۳۰)$$

۱. این نتایج به‌طور مستقیم از روابط ۲۹-۱۸ و ۲۹-۲۰ به‌دست می‌آیند.

پتانسیل بزرگ ارزیابی‌شده در مثال قبلی می‌تواند برای استخراج توابع مختلف ترمودینامیکی برای فرمیون‌ها و بوزون‌ها مورد استفاده قرار گیرد. راه دیگر برای رسیدن به همان نتیجه، ارزیابی میانگین اشغال n_k حالت با بردار موج k است که توسط رابطهٔ:

$$n_k = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \mathbb{Z}_k = \frac{1}{e^{\beta(E_k-\mu)} \pm 1} \qquad (۸-۳۰)$$

داده می‌شود و سپس از این عبارت برای استخراج مستقیم کمیت‌هایی مثل:

$$N = \sum_k n_k = \int_0^\infty \frac{g(E)dE}{e^{\beta(E_k-\mu)} \pm 1} \qquad (۹-۳۰)$$

و

$$U = \sum_k n_k E_k = \int_0^\infty \frac{E g(E)dE}{e^{\beta(E_k-\mu)} \pm 1} \qquad (۱۰-۳۰)$$

استفاده می‌کنیم. به دلایلی که در زیر واضح‌تر خواهد شد، $e^{\beta\mu}$ را به‌عنوان **بی‌دوامی** z می‌نویسیم یعنی:

$$\boxed{z = e^{\beta\mu}} \qquad (۱۱-۳۰)$$

این رابطه عباراتی برای N و U به شرح زیر به‌دست می‌دهد:

$$N = \left[\frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\right]\int_0^\infty \frac{E^{1/2}dE}{z^{-1}e^{\beta E} \pm 1} \qquad (۱۲-۳۰)$$

و

$$U = \left[\frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\right]\int_0^\infty \frac{E^{3/2}dE}{z^{-1}e^{\beta E} \pm 1} \qquad (۱۳-۳۰)$$

یکی از مشکلات فرمول‌هایی مانند ۳۰-۷، ۳۰-۱۲ و ۳۰-۱۳، این است که برای ساده‌کردن بیشتر آن‌ها، باید یک انتگرال مشکل را حل کنید. خوشبختانه، می‌توانیم نشان دهیم که این انتگرال‌ها با تابع **پلی‌لگاریتم** $\mathrm{Lin}\,(x)$ مرتبط هستند (به پیوست C.5 مراجعه کنید)، به‌طوری که:

$$\int_0^\infty \frac{E^{n-1}dE}{z^{-1}e^{\beta E} \pm 1} = (k_B T)^n \Gamma(n)\left[\mp Li_n(\mp z)\right] \qquad (۱۴-۳۰)$$

که $\Gamma(n)$ یک تابع گاما است. این نتیجه در پیوست (رابطهٔ C.36) اثبات شده است. نکتهٔ بسیار مهم این است که $\mathrm{Lin}(z)$ فقط یک تابع عددی از z، یعنی از دما و پتانسیل شیمیایی است. این انتگرال به ما این امکان را می‌دهد تا بعد از کمی محاسبه معلوم کنیم که تعداد ذرات N از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید:

$$N = \frac{(2S+1)V}{\lambda_{th}^3}\left[\mp Li_{3/2}(\mp z)\right] \qquad (۱۵-۳۰)$$

و انرژی داخلی U توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$U = \frac{۳}{۲}k_B T \frac{(۲S+۱)V}{\lambda_{th}^{۳}}\left[\mp Li_{۵/۲}(\mp z)\right] = \frac{۳}{۲}Nk_B T \frac{Li_{۵/۲}(\mp z)}{Li_{۳/۲}(\mp z)} \quad (۱۶\text{-}۳۰)$$

ما در بخش‌های بعدی از این معادلات استفاده خواهیم کرد. همچنین توجه کنید که ما از معادله‌های ۳۰-۷ و ۳۰-۱۳ داریم:

$$\Phi_G = -\frac{۲}{۳}U \quad (۱۷\text{-}۳۰)$$

مثال ۳۰-۲

N، U و Φ_G (از معادلات ۳۰-۱۵، ۳۰-۱۶ و ۳۰-۱۷) را در حد دمای بالا ارزیابی کنید.

حل:

در حد دمای بالا، یعنی $\beta\mu \ll ۱$، می‌توانیم از این واقعیت استفاده کنیم که وقتی $|z| \ll ۱$ باشد، $Li_n(z) \approx z$. از این رو:

$$N \approx \frac{(۲S+۱)V}{\lambda_{th}^{۳}} \quad (۱۸\text{-}۳۰)$$

$$U \approx \frac{۳}{۲}Nk_B T \quad (۱۹\text{-}۳۰)$$

$$\Phi_G \approx -NK_B T \quad (۲۰\text{-}۳۰)$$

این سه معادله به‌گونه‌ای اطمینان‌بخش آشنا هستند. معادلهٔ N نشان می‌دهد که چگالی تعداد ذرات N/V به‌گونه‌ای است که به‌طور متوسط $۲S+۱$ ذره (یکی به ازای هر حالت اسپینی) یک حجم $\lambda_{th}^{۳}$ را اشغال می‌کنند. معادله برای U اثبات می‌کند که انرژی به ازای هر ذره نتیجه آشنای همپاری $\frac{۳}{۲}k_B T$ است. معادله برای Φ_G، همراه با $\Phi_G = -pV$ (از رابطهٔ ۲۲-۴۹) قانون گاز ایده‌آل $pV = Nk_B T$ را به‌دست می‌دهد.

۳۰-۲ گاز فرمی

آن‌چه ما تاکنون انجام داده‌ایم این بوده که بوزون‌ها و فرمیون‌ها را یکسان در نظر گرفته‌ایم. اجازه دهید که اکنون توجه خود را به یک گاز از فرمیون‌ها (که به‌عنوان **گاز فرمی** شناخته می‌شود) معطوف کنیم و برای این‌که احساس کنیم چه چیزی در حال رخ‌دادن است، بگذارید $T = ۰$ در نظر بگیریم. فرمیون‌ها حالت‌های کم‌ترین انرژی را اشغال می‌کنند، اما ما می‌توانیم در هر حالت فقط یک فرمیون، و بنابراین در هر تراز انرژی فقط $۲S+۱$ فرمیون قرار دهیم. فرمیون‌ها ترازهای انرژی را تا

رسیدن به انرژی E_F، معروف به انرژی فرمی، که انرژی بالاترین حالت اشغال‌شده در دمای صفر مطلق است[۱]، پر می‌کنند؛ بنابراین تعریف می‌کنیم:

$$E_F = \mu(T=0) \qquad (۲۱-۳۰)$$

این منطقی است زیرا $\mu(T=0)=\partial E/\partial N$ که نتیجه می‌دهد $\mu(T=0)=E(N)-E(N-1)=E_F$. در صفر مطلق داریم $\beta\to\infty$ و بنابراین عدد اشغال n_k توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$n_k = \frac{1}{e^{\beta(E_k-\mu)}+1} = \theta(\mu - E_F) \qquad (۲۲-۳۰)$$

که $\theta(x)$ یک تابع پله‌ای هویساید[۲] است. بنابراین در صفر مطلق، تعداد حالت‌ها با رابطهٔ:

$$N = \int_0^{k_F} g(k)d^3k \qquad (۲۳-۳۰)$$

داده می‌شود که k_F بردارموج فرمی است و با رابطهٔ زیر تعریف می‌شود:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \qquad (۲۴-۳۰)$$

بنابراین تعداد فرمیون‌ها N با رابطهٔ:

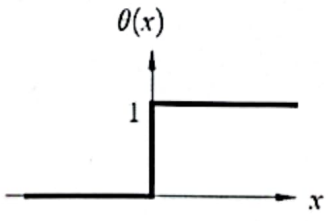
$$N = \frac{(2S+1)V}{2\pi^2}\frac{k_F^3}{3} \qquad (۲۵-۳۰)$$

داده می‌شود به‌طوری که با نوشتن $n=N/V$ خواهیم داشت:

$$k_F = \left[\frac{6\pi^2 n}{2S+1}\right]^{1/3} \qquad (۲۶-۳۰)$$

و بنابراین:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{6\pi^2 n}{2S+1}\right]^{2/3} \qquad (۲۷-۳۰)$$



شکل ۳۰-۱: تابع پله‌ای هویساید.

۱.بالاترین تراز انرژی پر شده در $T=0$ به تراز فرمی شناخته می‌شود، که می‌تواند یک اصطلاح گمراه کننده باشد؛ به‌عنوان مثال در نیم‌رساناها، ممکن است حالات زیادی در پتانسیل شیمیایی (که در جایی از گاف انرژی قرار دارد) وجود نداشته باشد.

۲. تابع پله‌ای هویساید با رابطهٔ $\theta(x)=\begin{cases}0 & x<0\\ 1 & x>0\end{cases}$ تعریف می‌شود و در شکل ۳۰-۱ ترسیم شده است.

مثال ۳۰-۳

k_F و E_F را برای ذرات با اسپین $\frac{۱}{۲}$ ارزیابی کنید.

حل:

وقتی $S=\frac{۱}{۲}$ باشد، $۲S+۱=۲$ و بنابراین معادلات ۳۰-۲۶ و ۳۰-۲۷ می‌شوند:

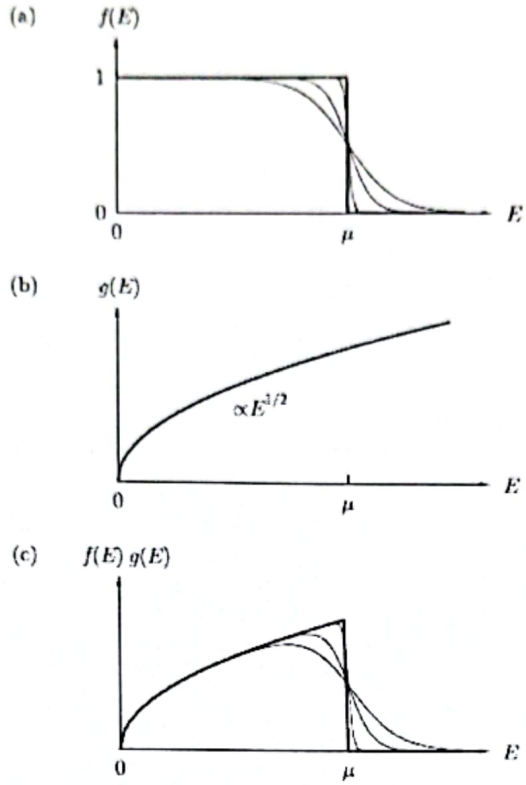
$$k_F=\left[۳\pi^۲ n\right]^{۱/۳} \qquad (۳۰-۲۸)$$

و

$$E_F=\frac{\hbar^۲}{۲m}\left[۳\pi^۲ n\right]^{۲/۳} \qquad (۳۰-۲۹)$$

در $T=۰$ تابع توزیع $f(E)$ یک تابع پله‌ای هویساید است، که مقدار ۱ را برای $E<\mu$ و ۰ را برای $E>\mu$ می‌گیرد. با افزایش دما این پله صاف شده است، همان‌گونه که در شکل ۳۰-۲(a) نشان داده شده است. چگالی حالت‌های $g(E)$ برای یک گاز فرمیونی غیربرهم‌کنشی در سه بعد متناسب با $E^{۱/۲}$ است (همان‌گونه که در رابطهٔ ۳۰-۵ نشان داده شده است) و در شکل ۳۰-۲ (b) ترسیم شده است. حاصل‌ضرب $f(E)g(E)$ توزیع تعداد واقعی فرمیون‌ها را می‌دهد و در شکل ۳۰-۲(c) نشان داده شده است. قطع تیزی که در $T=۰$ انتظار دارید بر روی مقیاس انرژی k_BT حول پتانسیل شیمیایی μ صاف شده است.

الکترون‌های یک فلز را می‌توان به‌عنوان یک گاز غیربرهم‌کنشی از فرمیون‌ها در نظر گرفت. با استفاده از چگالی عدد n الکترون‌ها در یک فلز، می‌توان انرژی فرمی را با استفاده از رابطهٔ ۳۰-۲۹ محاسبه کرد؛ برخی از نتایج مثال‌ها در جدول ۳۰-۱ نشان داده شده است. انرژی‌های فرمی همه چندین eV می‌باشند؛ با تبدیل هر عدد به یک دما، دمای $T_F=E_F/k_B$ که اصطلاحاً به دمای فرمی شناخته می‌شود، و مقادیر چند ده هزار کلوین دارند، به‌دست می‌آید. بنابراین انرژی فرمی مقیاس انرژی بزرگی است و از این رو برای بیشتر فلزات تابع فرمی تقریباً در تمام دماهایی زیر دمای ذوب آن‌ها نزدیک به یک تابع پله‌ای است. در این حالت، گفته می‌شود که الکترون‌های موجود در یک فلز در **محدودهٔ تبهگن** هستند.



شکل ۳۰-۲ (a) تابع فرمی $f(E)$ که با رابطهٔ ۲۹-۲۶ تعریف شده است. خط پر برای $T=0$ است. با افزایش دما تابع پله‌ای صاف شده است (با خطوط نازک‌تر نشان داده شده‌اند). دماهای نشان‌داده شده عبارتند از: $T=0$، $T=0{,}1\mu/k_B$، $T=0{,}05\mu/k_B$ و $T=0{,}1\mu/k_B$. (b) چگالی حالت‌های $g(E)$ برای یک گاز فرمیونی غیربرهم‌کنشی در سه بعد متناسب با $E^{1/2}$ است. (c) $f(E)g(E)$ برای همان دمای قسمت (a).

فشار این الکترون‌ها (با استفاده از رابطهٔ ۲۲-۴۹ و ۳۰-۱۷) به‌صورت زیر داده می‌شود:

$$p=\frac{2U}{3V} \qquad (۳۰-۳۰)$$

همان‌طور که برای الکترون‌های غیرنسبیتی مناسب است (جدول۲۵-۱ را ببینید).

جدول ۳۰-۱ خواص فلزات انتخاب شده

	$n(10^{28}m^{-3})$	$E_F(eV)$	$\frac{2}{3}nE_F(10^{9}Nm^{-2})$	$B(10^{9}Nm^{-2})$
Li	۴٫۷۰	۴٫۷۴	۲۳٫۸	۱۱٫۱
Na	۲٫۶۵	۳٫۲۴	۹٫۲	۶٫۳
K	۱٫۴۰	۲٫۱۲	۳٫۲	۳٫۱
Cu	۸٫۴۷	۷٫۰۰	۶۳٫۳	۱۳۷٫۸
Ag	۵٫۸۶	۵٫۴۹	۳۴٫۳	۱۰۳٫۶

میانگین انرژی الکترون‌ها در $T=0$ با رابطهٔ:

$$\langle E\rangle = \frac{\int_0^{E_F} E\, g(E)dE}{\int_0^{E_F} g(E)dE} \qquad (۳۰\text{-}۳۱)$$

داده می‌شود که با $g(E)\propto E^{1/2}$ نتیجه می‌دهد $\langle E\rangle = \frac{3}{5}E_F$. با نوشتن $U = n\langle E\rangle$ مدول حجمی به‌صورت زیر به‌دست خواهد آمد.

$$B = -V\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{10U}{9V} = \frac{2}{3}nE_F \qquad (۳۰\text{-}۳۲)$$

این عبارت در جدول ۳۰-۱ ارزیابی شده است و نتایجی را می‌دهد که هم‌مرتبه با مقادیر تجربی هستند.

مثال بعدی انتگرالی را محاسبه می‌کند که برای تجزیه و تحلیل اثر دمای محدود مفید است.

مثال ۳۰-۴

انتگرال $I = \int_0^{\infty}\phi(E)f(E)\,dE$ را به‌صورت یک رشتهٔ توانی از دما به‌دست آورید.

حل:

تابع $\psi(E) = \int_0^{E}\phi(E')\,dE'$ را که در آن $\phi(E)$ به‌صورت $\phi(E) = d\psi/dE$ تعریف می‌شود، در نظر بگیرید؛ بنابراین:

$$I = \int_0^{\infty}\frac{d\psi}{dE}f(E)\,dE = \left[f(E)\phi(E)\right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty}\psi(E)\frac{df}{dE}dE = -\int_0^{\infty}\psi(E)\frac{df}{dE}dE \qquad (۳۰\text{-}۳۳)$$

حال با قراردادن $x = (E-\mu)/k_BT$ خواهیم داشت:

$$\frac{df}{dE} = -\frac{1}{k_BT}\frac{e^x}{(e^x+1)^2} \qquad (۳۰\text{-}۳۴)$$

با نوشتن $\psi(E)$ به‌صورت یک رشتهٔ توانی به‌شکل زیر:

$$\psi(E) = \sum_{s=0}^{\infty}\frac{x^s}{s!}\left(\frac{d^s\psi}{dx^s}\right)_{x=0} \qquad (۳۰\text{-}۳۵)$$

ما می‌توانیم I را به‌صورت یک رشتهٔ توانی از انتگرال‌ها به‌شرح زیر بیان کنیم:

$$I = \sum_{s=0}^{\infty}\frac{1}{s!}\left(\frac{d^s\psi}{dx^s}\right)_{x=0}\int_{-E_F/k_BT}^{\infty}\frac{x^s e^x dx}{(e^x+1)^2} \qquad (۳۰\text{-}۳۶)$$

بخش انتگرال این عبارت را می‌توان با تعویض[1] حد پایین به $-\infty$، ساده کرد. مقدار آن برای sهای فرد صفر است ولی برای sهای زوج خواهد شد:

۱. این تقریب زمانی معتبر است که $k_BT >> E_F$ باشد.

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{x^s e^x dx}{(e^x+1)^2}=2\int_0^{\infty}\frac{x^s e^x dx}{(e^x+1)^2}$$
$$=2\int_0^{\infty}dx\sum_{n=0}^{\infty}x^s e^x\times\left[(n+1)(-1)^{n+1}e^{-nx}\right]$$
$$=2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}n\int_0^{\infty}x^s e^{-nx}dx \qquad (۳۷\text{-}۳۰)$$
$$=2(s!)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n+1}}{n^s}$$
$$=2(s!)(1-2^{1-s})\zeta(s)$$

که $\zeta(s)$ تابع زتای ریمان است.

بنابراین انتگرال عبارت است از:

$$I=\sum_{s=0,s\,even}^{\infty}2\left(\frac{d^s\psi}{dx^s}\right)_{x=0}(1-2^{1-s})\zeta(s)$$
$$=\psi+\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{x=0}+\frac{7\pi^4}{360}\left(\frac{d^4\psi}{dx^4}\right)_{x=0}+\cdots \qquad (۳۸\text{-}۳۰)$$
$$=\int_{-\infty}^{\mu}\phi(E)dE+\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\left(\frac{d\phi}{dE}\right)_{E=\mu}$$
$$+\frac{7\pi^4}{360}(k_BT)^4\left(\frac{d^2\phi}{dE^2}\right)_{E=\mu}+\cdots$$

این عبارت به **فرمول سامرفلد** معروف است.

با به‌دست آوردن فرمول سامرفلد، اکنون می‌توانیم N و U را به‌راحتی ارزیابی کنیم. بگذارید فقط برای این‌که معادلات کمتر دست و پا گیر شود، $S=\frac{1}{2}$ را انتخاب کنیم، آن‌گاه:

$$N=\frac{2}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}E^{1/2}f(E)dE$$
$$=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\mu^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2+\cdots\right] \qquad (۳۹\text{-}۳۰)$$

که ایجاب می‌کند:

$$\mu(T)=\mu(0)\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\mu(0)}\right)^2+\cdots\right] \qquad (۴۰\text{-}۳۰)$$

در حقیقت، مساوی قرار دادن E_F و μ برای فلزات معمولی حتی در دمای اتاق تا ۰/۰۱ درصد خوب است، اگرچه ارزش دارد در ذهن خود به‌خاطر داشته باشید که این دو مقدار یکسان نیستند.

ما همچنین می‌توانیم ظرفیت گرمایی الکترون‌ها را در یک فلز با یک روش مشابه محاسبه کنیم، همان‌گونه که در مثال بعدی نشان داده شده است.

مثال ۳۰-۵

ظرفیت گرمایی الکترون‌های آزاد بدون برهم‌کنش‌کننده در یک فلز را در سه بعد محاسبه کنید.

حل:

$$
\begin{aligned}
U &= \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty E^{3/2} f(E)\,dE \\
&= \frac{V}{5\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\mu(T)^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu(0)}\right)^2+\cdots\right] \\
&= \frac{3}{5}N\mu(T)\left[1+\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{k_BT}{\mu(0)}\right)^2+\cdots\right] \\
&= \frac{3}{5}N\mu(0)\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\mu(0)}\right)^2+\cdots\right]
\end{aligned}
\qquad (۴۱-۳۰)
$$

و بنابراین:

$$
C_V = \frac{3}{2}Nk_B\left(\frac{\pi^2}{3}\frac{k_BT}{\mu(0)}\right)+O(T^3) \qquad (۴۲-۳۰)
$$

بنابراین مشارکت الکترون‌ها در ظرفیت گرمایی نسبت به دما خطی است (از فصل ۲۴ به یاد داشته باشید که ظرفیت گرمایی ارتعاشات شبکه (فونون‌ها) در دماهای پایین متناسب با T^3 است) و به همین دلیل نقش غالب را در ظرفیت گرمایی یک فلز در دماهای بسیار پایین دارد.

سطح فرمی مجموعه‌ای از نقاط در فضای k است که انرژی آن برابر با پتانسیل شیمیایی است. اگر پتانسیل شیمیایی در یک گاف[1] بین نوارهای انرژی قرار داشته باشد، در این صورت ماده یک نیم‌رسانا یا یک عایق می‌باشد و هیچ سطح فرمی وجود نخواهد داشت؛ بنابراین فلز ماده‌ای با یک سطح فرمی است.

۳۰-۳ گاز بوز

برای گاز بوز (گازی متشکل از بوزون‌ها) می‌توانیم از عبارات خود برای N و U در روابط ۳۰-۱۵ و ۳۰-۱۶ استفاده کنیم تا روابط زیر به‌دست آیند:

۱. پتانسیل دوره‌ای موجود در فلزات بلوری می‌تواند منجر به ایجاد گاف انرژی شود، یعنی یک فاصلهٔ انرژی که در آن هیچ حالت مجاز وجود ندارد.

$$N = \frac{(2S+1)V}{\lambda_{th}^3} Li_{3/2}(z) \qquad (۴۳-۳۰)$$

و

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \frac{Li_{5/2}(z)}{Li_{3/2}(z)} \qquad (۴۴-۳۰)$$

مثال ۳۰-۶

روابط ۳۰-۴۳ و ۳۰-۴۴ را برای مورد $\mu = 0$ ارزیابی کنید.

حل:

اگر $\mu = 0$ باشد، آن‌گاه $z = 1$. اکنون $Li_n(1) = \zeta(n)$ است که $\zeta(n)$ تابع زتای ریمان می‌باشد؛ بنابراین:

$$N = \frac{(2S+1)V}{\lambda_{th}^3} \zeta(\frac{3}{2}) \qquad (۴۵-۳۰)$$

و

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} \qquad (۴۶-۳۰)$$

مقادیر عددی عبارتند از $\zeta(\frac{3}{2}) = 2{,}612$ و $\zeta(\frac{5}{2}) = 1{,}341$ و بنابراین خواهیم داشت:

$\zeta(\frac{5}{2}) / \zeta(\frac{3}{2}) = 0{,}513$.

توجه داشته باشید که این نتایج در مورد فوتون‌ها صادق نیست، زیرا در ابتدا فرض کرده‌ایم که $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$، در حالی که برای فوتون‌ها $E = \hbar kc$. در مثال زیر این موضوع انجام شده است.

مثال ۳۰-۷

با استفاده از سازوکارهای این فصل، معادله U را برای گاز فوتون‌ها دوباره استخراج کنید.

حل:

چگالی حالات عبارت است از $g(k)dK = (2S+1)Vk^2dk / (2\pi^2)$. یک فوتون دارای اسپین ۱ است، اما حالت ۰ مجاز نیست، بنابراین عامل تبهگنی اسپینی $(2S+1)$ در این مورد فقط ۲ است. با استفاده از $E = \hbar kc$ به رابطهٔ:

$$g(E)dE = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} E^2 dE \qquad (۴۷-۳۰)$$

می‌رسیم؛ بنابراین:

$$U=\int_{۰}^{\infty} Eg(E)dE=\frac{V}{\pi^{۲}\hbar^{۳}c^{۳}}\int_{۰}^{\infty}\frac{E^{۳}dE}{z^{-۱}e^{\beta E}-۱} \qquad (۴۸\text{-}۳۰)$$

و با استفاده از:

$$\int_{۰}^{\infty}\frac{E^{۳}dE}{z^{-۱}e^{\beta E}-۱}=(k_BT)^{۴}\Gamma(۴)Li_{۴}(z) \qquad (۴۹\text{-}۳۰)$$

با توجه به این‌که $\mu=۰$ می‌باشد؛ بنابراین $z=۱$ است؛ از این رو $Li_{۴}(z)=\zeta(۴)=\pi^{۴}/۹۰$، از این رو با استفاده از $\Gamma(۴)=۳!=۶$ خواهیم داشت:

$$U=\frac{V\pi^{۲}}{۱۵\hbar^{۳}c^{۳}}(k_BT)^{۴} \qquad (۵۰\text{-}۳۰)$$

که با رابطهٔ ۲۳-۳۷ در توافق است.

برای سامانه‌های بوزی با یک رابطهٔ پاشندگی مانند $E=\hbar^{۲}k^{۲}/۲m$ (یعنی برای یک پاشندگی بدون گاف، که پایین‌ترین تراز انرژی، متناظر با $k=۰$ یا طول‌موج نامحدود، در انرژی صفر است)، پتانسیل شیمیایی باید منفی باشد. اگر این‌گونه نمی‌بود، عدد اشغال تراز $E=۰$ بی‌نهایت می‌شد. بنابراین $\mu<۰$، و از این رو بی‌دوامی $z=e^{\beta\mu}$ باید در محدودهٔ $۰<z<۱$ قرار داشته باشد. اما پتانسیل شیمیایی چه مقداری خواهد داشت؟

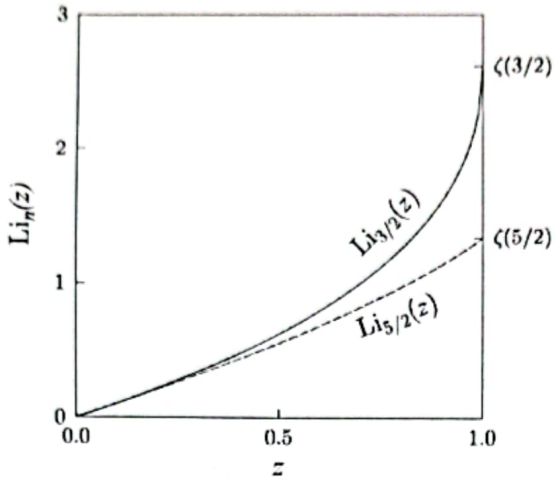
معادلهٔ ۳۰-۴۵ را می‌توان باز مرتب کرد تا به‌دست آوریم:

$$\frac{n\lambda_{th}^{۳}}{۲S+۱}=Li_{۳/۲}(z) \qquad (۵۱\text{-}۳۰)$$

در این‌جا به یک مشکل ناخوشایند می‌رسیم، اگر $n=N/V$ افزایش و یا T کاهش یابد، سمت چپ می‌تواند افزایش یابد (زیرا $\lambda_{th}\propto T^{-۱/۲}$). می‌توانیم به‌جای n و T در سمت چپ عددگذاری کنیم و سپس مقداری را برای z از نمودار شکل ۳۰-۳ بخوانیم، که رفتار تابع $Li_{۳/۲}(z)$ (و همچنین $Li_{۵/۲}(z)$) را نشان می‌دهد. با افزایش n یا کاهش T، سمت چپ معادلهٔ ۳۰-۵۱ را بزرگتر و از این رو z را بزرگتر می‌کنیم، به‌طوری که μ، کمتر منفی می‌شود و از پایین به ۰ نزدیک می‌شود. با این حال، اگر

$$\frac{n\lambda_{th}^{۳}}{۲S+۱}>\zeta(\frac{۳}{۲})=۲,۶۱۲ \qquad (۵۲\text{-}۳۰)$$

هیچ راه‌حلی برای معادلهٔ ۳۰-۵۱ وجود ندارد. چه اتفاقی رخ داده است؟



شکل ۳۰-۳ توابع $Li_{۳/۲}(z)$ و $Li_{۵/۲}(z)$. برای ۱ >>z (شرایط کلاسیکی) $Li_z(z) \approx z$. همچنین $Li_n(1) \approx \zeta(n)$.

۳۰-۴ چگالش بوز-انیشتین (BEC)

راه حل مشکل مطرح شده در بخش قبلی بسیار دقیق است، اما پیامدهای گسترده‌ای دارد. با نزدیک شدن پتانسیل شیمیایی به انرژی صفر، و با نزدیک شدن به این از پایین، پایین‌ترین تراز انرژی از نظر ماکروسکوپی اشغال شده است. دلیل ناکارآمدی ریاضیات ما این است که تقریب معمول، کاملاً معقول و منطقی ما در رفتن از یک جمع به یک انتگرال در ارزیابی تابع پارش بزرگ، دیگر معتبر نیست.

در حقیقت، ما می‌توانیم ببینیم که چه زمانی این کار با استفاده از نسخهٔ بازمرتب‌شدهٔ رابطهٔ ۳۰-۵۲ شکست می‌خورد؛ شکست هنگامی رخ می‌دهد که ما به زیر یک دمای بحرانی می‌رویم که با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$k_B T_c = \frac{۲\pi\hbar^۲}{m}\left(\frac{n}{۲٫۶۱۲(۲S+۱)}\right)^{۲/۳} \qquad (۵۳\text{-}۳۰)$$

ما می‌توانیم تجزیه و تحلیل درست مشکل را به‌شرح زیر انجام دهیم. عبارت N را به دو جمله تقسیم می‌کنیم:

$$N = N_۰ + N_۱ \qquad (۵۴\text{-}۳۰)$$

که $N_۰$

$$N_۰ = \frac{۱}{۱-e^{\beta\mu}} = \frac{z}{۱-z} \qquad (۵۵\text{-}۳۰)$$

تعداد ذرات در حالت زمینه و $N_۱$ انتگرال اصلی ما است که بیانگر تمام حالات دیگر است؛ به همین سبب بالای دمای T_c :

$$N = N_۱ = \frac{(۲S+۱)V}{\lambda_{th}^۳} Li_{۳/۲}(z) \qquad (۵۶\text{-}۳۰)$$

اما در زیر T_c، $N_۱$ به مقدار زیر ثابت می‌شود:

$$N_1 = \frac{(2S+1)V}{\lambda_{th}^3} Li_{3/2}(1) \qquad (۵۷-۳۰)$$

به‌طوری که تراکم ذرات در حالت برانگیخته عبارت است از:

$$n_1 \equiv \frac{N_1}{V} = \frac{(2S+1)\zeta(\frac{3}{2})}{\lambda_{th}^3} \qquad (۵۸-۳۰)$$

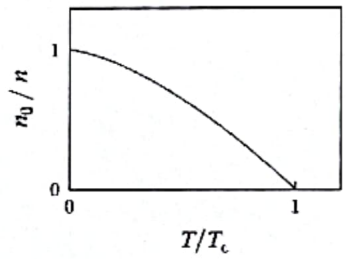
هر ذره باقی‌مانده باید در حالت زمینه باشد، به‌طوری که:

$$n \equiv \frac{N}{V} = \frac{(2S+1)\zeta(\frac{3}{2})}{\lambda_{th}(T_c)^3} \qquad (۵۹-۳۰)$$

بنابراین:

$$\frac{n_0}{n} = \frac{n-n_1}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \qquad (۶۰-۳۰)$$

این تابع در شکل ۳۰-۴ رسم شده است و چگونگی رشد تعداد ذرات در حالت پایه با سردشدن دما به زیر T_c، را نشان می‌دهد.



شکل ۳۰-۴ تعداد ذرات در حالت زمینه به‌عنوان تابعی از دما، بعد از معادلهٔ ۳۰-۶۰.

این اشغال ماکروسکوپی حالت زمینه به‌عنوان **چگالش بوز-انیشتین**[1] شناخته می‌شود. توجه داشته باشید که این گذار ناشی از برهم‌کنش‌های بین ذرات (همان‌گونه که برای گذار مایع-گاز داشتیم) نیست؛ ما تاکنون فقط ذرات غیربرهم‌کنشی را در نظر گرفته‌ایم؛ گذار صرفاً با توجه به الزامات تقارن تبادلی بر روی آمار کوانتومی بوزون‌ها صورت می‌پذیرد.

اصطلاح «چگالش» معمولاً به معنای چگالش در فضاست، مثل زمانی که آب مایع در یک حمام پر از بخار بر روی پنجره سرد متراکم شود. با این حال، چگالش بوز-انیشتین یک چگالش در فضای k، با یک اشغال ماکروسکوپی پایین‌ترین حالت انرژی که در زیر T_c اتفاق می‌افتد، می‌باشد.

مثال ۳۰-۸

انرژی داخلی $U(T)$ را در دمای T برای یک گاز بوز پیدا کنید.

حل:

۱. این اغلب به اختصار به‌صورت BEC نوشته می‌شود.

انرژی داخلی سامانه فقط به حالت‌های برانگیخته بستگی دارد، زیرا حالت زمینهٔ اشغال‌شده ماکروسکوپی دارای انرژی صفر است. از آن‌جا که برای $T \le T_c$ ، $Z=1$ می‌باشد، خواهیم داشت:

$$U = \frac{3}{2} N_1 k_B T \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})}$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \qquad (۶۱\text{-}۳۰)$$

$$= 0.77 N k_B T_c \left(\frac{T}{T_c}\right)^{5/2}$$

برای $T > T_c$، (از معادلهٔ ۳۰-۴۶) خواهیم داشت:

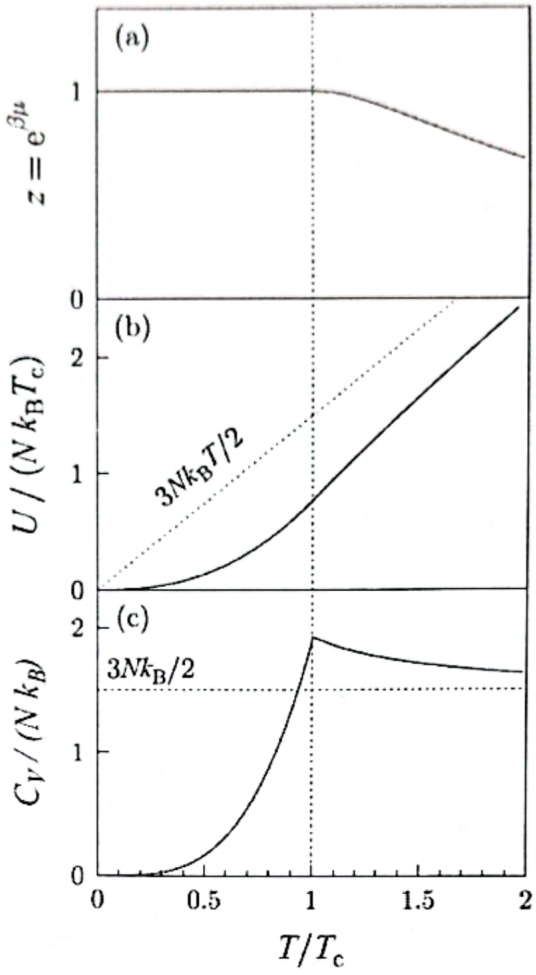
$$U = \frac{3}{2} N k_B T \frac{Li_{5/2}(z)}{Li_{3/2}(z)} \qquad (۶۲\text{-}۳۰)$$

این مثال نتایج دمای بالا را به‌عنوان تابعی از بی‌دوامی ارائه می‌دهد، اما z وابسته به دماست. برای سامانه‌ای با تعداد ثابت N بوزون، می‌توانیم z را از طریق $N/V = (2S+1) Li_{3/2}(z) / \lambda_{th}^3$ استخراج کنیم و با مساوی قرار دادن این با رابطهٔ ۳۰-۵۹ نتیجه می‌شود:

$$\frac{T}{T_c} = \left[\frac{\zeta(\frac{3}{2})}{Li_{3/2}(z)} \right] \qquad (۶۳\text{-}۳۰)$$

که اگرچه نمی‌تواند مستقیماً برعکس شود تا z به‌دست آید، ولی نشان می‌دهد که بالای T_c چگونه z به T وابسته است. (زیر T_c مقدار z عملاً یک است.)

بی‌دوامی z انرژی داخلی U و ظرفیت گرمایی C_V محاسبه شده برای بوزون‌های غیربرهم‌کنشی در شکل ۳۰-۵ رسم شده‌اند. بی‌دوامی با وارونه کردن عددی رابطهٔ ۳۰-۶۳ به‌دست می‌آید؛ با سرد کردن به سمت واحد افزایش می‌یابد، و T_c واقعاً یک نیست بلکه بسیار به آن نزدیک است.



شکل ۳۰-۵ (a) بی‌دوامی، (b) انرژی داخلی و (c) ظرفیت گرمایی یک سامانهٔ از بوزونی به‌عنوان تابعی از دما.

انرژی داخلی U در شکل ۳۰-۵(b) از معادلهٔ ۳۰-۶۲ به‌دست آمده است، در حالی‌که ظرفیت گرمایی C_V از رابطهٔ ۳۰-۶۶ رسم شده است، تا در تمرین‌های انتهای این فصل اثبات شود.

فیزیکدان هندی س. ن. بوز در سال ۱۹۲۴ توصیف کار خود در زمینهٔ مکانیک آماری فوتون‌ها را برای انیشتین نوشت. انیشتین از اهمیت این کار قدردانی کرد و از روش بوز برای پیش‌بینی آن‌چه اکنون چگالش بوز-انیشتین نامیده می‌شود، استفاده نمود. در اواخر سال ۱۹۳۰ کشف شد که وقتی ^4He به زیر حدود ۲٫۲ درجه سانتیگراد سرد شود یک **ابرسیال** خواهد شد؛ ابرسیالی یک حالت مکانیک کوانتومی ماده با ویژگی‌های بسیار غیرمعمول، مانند توانایی جاری شدن درون مجراهای مویینه بسیار باریک و بدون گرانروی قابل‌اندازه‌گیری است. گمانه‌زنی در مورد این‌که آیا این حالت ماده با چگالش بوز- انیشتین در ارتباط است یا نه، همچنان مطرح می‌باشد.

مثال ۳۰-۹

دمای چگالش بوز- اینشتین را برای مایع ^4He با توجه به این‌که $m_{He} \approx 4 m_p$ و چگالی آن $\rho \approx 145\ kgm^{-3}$ می‌باشد، تخمین بزنید.

حل:

با استفاده از $n = \rho / m$، معادلهٔ ۳۰-۵۳ نتیجه می‌دهد $T_c = 3{,}1\ K$، که به‌طرز قابل‌توجهی به مقدار تجربی دمای گذار ابرسیالی نزدیک است.

با وجود توافق بین این برآورد و مقدار تجربی، همه چیز کمی پیچیده‌تر از این است. چگالی ذرات ^4He بسیار بزرگ است و برهم‌کنش بین اتم‌های هلیوم را نمی‌توان نادیده گرفت؛ ^4He یک گاز بوز قویاً برهم‌کنشی است؛ بنابراین پیش‌بینی‌های نظری بیان شده در این فصل باید اصلاح شوند.

یک مثال مناسب‌تر از چگالش بوز- اینشتین توسط گازهای بسیار رقیق اتم‌های فلزات قلیایی[1] فراهم می‌شود که می‌توانند در داخل تله‌های یونی مغناطیسی تهیه شوند. اتم ها، معمولاً حدود 10^4-10^6 عدد از آن‌ها، می‌توانند با استفاده از روش‌های خنک‌کنندگی لیزری که به‌تازگی توسعه یافته‌اند، به دام بیفتند و خنک شوند. این اتم‌های قلیایی به‌دلیل داشتن یک الکترون ظرفیتی دارای یک اسپین الکترونی تکی هستند و این می‌تواند با اسپین هسته‌ای غیر صفر جفت شود؛ بنابراین هر اتم دارای یک گشتاور مغناطیسی است و به همین علت می‌تواند درون کمینه‌های موضعی میدان مغناطیسی گیر بیفتد. چگالی این **گازهای اتمی فوق‌سرد** در داخل تله‌ها بسیار کم است، بیش از هفت مرتبه کمتر از چگالی ^4He است؛ بنابراین جرم آن‌ها بیشتر است. دمای چگالش بوز- اینشتین نیز بسیار کم است، به‌طور معمول 10^{-6}-10^{-8} کلوین، که با استفاده از خنک‌کنندگی لیزری می‌توان به این دماها رسید. چگالی کم، ایجاد برخوردهای سه جسمی قابل‌توجهی می‌کند (که در آن دو اتم به اتم سوم متصل می‌شوند و انرژی جنبشی اضافی را از بین برده، بنابراین باعث خوشه‌ای شدن می‌شود)، اما برخوردهای دو جسمی که رخ می‌دهد باعث گرم‌شدن ابرِ اتم‌ها می‌شوند. داده‌های مثال در شکل ۳۰-۶ نشان داده شده‌اند و چنین آزمایشی به‌وضوح نشان می‌دهد که در زیر یک دمای بحرانی، چگالش بوز- اینشتین در حال رخ‌دادن است[2].

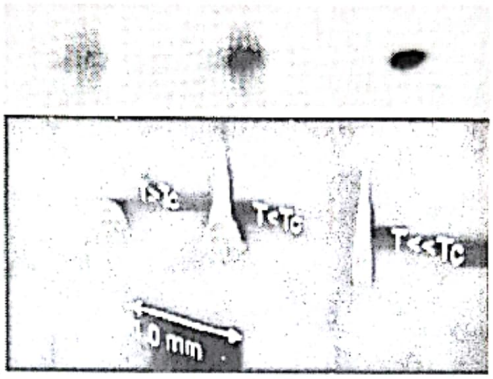
ابرسیالی همچنین در این گازهای اتمی فوق‌سرد یافت می‌شود. معلوم می‌شود که برهم‌کنش‌های بسیار ضعیفی که بین اتم‌های قلیایی وجود دارد، برای رخ دادن این اتفاق مهم هستند (یک گاز بوز

---

۱. اتم‌های قلیایی در گروه I جدول تناوبی قرار دارند و شامل Li، Na، K، Rb و Cs هستند.

۲. جایزه نوبل ۲۰۰۱ به اریک کورنل و کارل ویمن (که آزمایش اتم‌های روبیدیوم را انجام دادند) و ولفگانگ کترل (که این کار را با اتم‌های سدیم انجام داد) اهدا شد.

غیربرهم‌کنشی، ابرسیالی از خود نشان نمی‌دهد). آزمایش‌های دیگر پیامدهای خیره‌کنندهٔ **سازگاری کوانتومی ماکروسکوپی** را بررسی کرده‌اند، یک ویژگی که در حالت متراکم همهٔ اتم‌ها در یک برهم نهی کوانتومی سازگار وجود دارند.



شکل ۳۰-۶ مشاهدهٔ چگالش بوز-اینشتین توسط تصویربرداری جذبی. داده‌ها به‌صورت تصاویر سایه (قسمت بالا) و به‌صورت یک طرح سه بعدی (قسمت پایین) نشان داده شده‌اند. تیرگی سایه در صفحهٔ بالایی با یک ارتفاع در صفحهٔ پایین نشان داده می‌شود. این تصاویر انبساط آرام اتم‌های به دام‌افتاده را پس از زمان ۰٫۰۰۶ ثانیه مشاهده، اندازه‌گیری می‌کنند و بنابراین توزیع اندازه‌حرکت درون ابر را اندازه می‌گیرند. تصویر سمت چپ ابر در حال انبساطی را نشان می‌دهد که درست بالاتر از نقطهٔ گذار سرد شده است. در تصویر سمت راست توزیع سرعت را در خیلی پایین‌تر از T_c می‌بینیم که تقریباً همهٔ اتم‌ها در قلهٔ سرعت صفر متراکم شده‌اند. (تصویر با مجوز از و. کترل.)

الکترون‌ها چگالش بوز- اینشتین را از خود نشان نمی‌دهند، زیرا آن‌ها فرمیون هستند نه بوزون، اما می‌توانند اثرات چگالش دیگری مانند **ابررسانایی** را نشان دهند. در یک ابررسانا، یک برهم‌کنش جاذب ضعیف (که می‌تواند به‌واسطهٔ فونون‌ها انجام شود) به جفت الکترون‌ها امکان تشکیل **زوج کوپر** را می‌دهد. یک زوج کوپر یک بوزون است و زوج کوپر خودشان می‌توانند زیر دمای گذار ابررسانایی یک حالت سازگار تشکیل دهند. با استفاده از **نظریهٔ BCS ابررسانایی**[1] می‌توان بسیاری از ابررساناهای رایج را به این ترتیب توصیف کرد، اگرچه به‌نظر نمی‌رسد بسیاری از ابررساناهای تازه کشف شده مانند ابررساناهای دمای بالا که از نوع سرامیکی هستند، توسط این مدل توصیف بشوند.

۱. BCS به نام کاشفان خود، جان باردین، لئون کوپر و رابرت شریفر نام‌گذاری شده است.

خلاصهٔ فصل

- بوزون‌های غیربرهم‌کنشی را می‌توان با استفاده از معادلات زیر توصیف کرد:

$$N = \frac{(2S+1)V}{\lambda_{th}^3}\left[\mp Li_{3/2}(\mp z)\right]$$

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT\,\frac{Li_{5/2}(\mp z)}{Li_{3/2}(\mp z)}$$

$$\Phi_G = -\frac{2}{3}U$$

- در یک گاز فرمی (گازی از فرمیون‌ها)، الکترون‌ها در صفر مطلق حالت‌ها را تا E_F پر می‌کنند. در دمای غیر صفر، الکترون‌های با انرژی k_BT نسبت به E_F در تعیین خصوصیات مهم هستند.
- نتایج حاصل از گاز فرمی را می‌توان به الکترون‌ها در یک فلز اعمال کرد.
- در یک گاز بوز، چگالش بوز- اینشتین می‌تواند در پایین‌تر از دمایی که در زیر داده شده، ایجاد شود:

$$k_BT_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\left(\frac{n}{2{,}612(2S+1)}\right)^{2/3}$$

- نتایج حاصل از گاز بوز را می‌توان روی مایع ^4He و گازهای اتمی فوق‌سرد رقیق‌شده اعمال کرد.

مطالعهٔ بیشتر

برای اطلاعات بیشتر، به اشکرافت و مرمین (۱۹۷۶)، آنت (۲۰۰۴)، فوت (۲۰۰۴)،کترل (۲۰۰۲) و و پتیک و اسمیت (۲۰۰۲) مراجعه کنید.

تمرین‌ها

(۳۰-۱) نشان دهید که در حد کلاسیکی، وقتی بی‌دوامی $z = e^{\beta\mu} \ll 1$ باشد، z برابر با نسبت حجم گرمایی به حجم به ازای هر ذره تحریک‌شده تک اسپینی می‌باشد.

(۳۰-۲) نشان دهید فشار p اعمال شده توسط یک گاز فرمی در صفر مطلق عبارت است از:

$$p = \frac{۲}{۵} nE_F \qquad (۶۴-۳۰)$$

که n چگالی تعداد ذرات است.

(۳۰-۳) نشان دهید که برای یک گاز از فرمیون‌ها با چگالی حالت‌های $g(E)$، پتانسیل شیمیایی توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\mu(T) = E_F - \frac{\pi^۲}{۶}(k_B T)^۲ \frac{g'(E_F)}{g(E_F)} + \cdots \qquad (۶۵-۳۰)$$

(۳۰-۴) نشان دهید که ظرفیت گرمایی یک سامانهٔ بوزونی غیربرهم‌کنشی توسط رابطهٔ:

$$C_V = \frac{۱۵}{۴} \frac{\zeta(\frac{۵}{۲})}{\zeta(\frac{۳}{۲})} N k_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{۳/۲}, \quad T < T_c$$
$$C_V = \frac{۳}{۲} N k_B \left(\frac{۵}{۲} \frac{Li_{۵/۲}(z)}{Li_{۳/۲}(z)} - \frac{۳}{۲} \frac{Li_{۳/۲}(z)}{Li_{۱/۲}(z)} \right), \quad T > T_c \qquad (۶۶-۳۰)$$

داده می‌شود.

(۳۰-۵) نشان دهید که تراکم بوز- اینشتین در دو بعد اتفاق نمی‌افتد.

(۳۰-۶) در چگالش بوز- انیشتین، حالت پایه به‌صورت ماکروسکوپی اشغال می‌شود. در مورد اولین حالت تحریک‌شده که ممکن است فقط یک انرژی کوچک بالاتر از حالت زمینه باشد، چه می‌شود گفت؟ آیا آن هم از نظر ماکروسکوپی اشغال شده است؟

XI موضوعات ویژه

در این بخش آخر، ما برخی مطالب ارائه شده در این کتاب را در مورد برخی از موضوعات تخصصی به‌کار می‌بریم. ساختار این قسمت به شرح زیر است:

- در فصل ۳۱ *امواج صوتی* را توصیف می‌کنیم و ثابت می‌کنیم که اینها بی‌دررو هستند. ما عبارتی برای سرعت صوت در یک سیال استخراج می‌کنیم.
- یک نوع خاص از موج صوتی، موج ضربه‌ای است و ما در فصل ۳۲ چنین امواجی را بررسی می‌کنیم. عدد *ماخ* را تعریف می‌کنیم و شرایط *رانکین-هوگونیوت*، را به‌دست می‌آوریم، که به ما امکان می‌دهد تغییرات چگالی و فشار را در جبههٔ موج مورد مطالعه قرار دهیم.
- در فصل ۳۳، بررسی می‌کنیم که چگونه می‌توان *افت و خیزها* را در ترمودینامیک مطالعه کرد و آن را به اثرهایی مانند *حرکت براونی* مرتبط نمود. ما *پاسخ خطی* یک سامانه را به یک نیروی تعمیم‌یافته در نظر می‌گیریم و *قضیهٔ افت و خیز-اتلاف* را استخراج می‌کنیم.
- در فصل ۳۴، در مورد *ترمودینامیک غیر تعادلی* بحث می‌کنیم و نشان می‌دهیم که چگونه افت و خیزها منجر به *روابط برگشتی آنساگر* می‌شود که *ضرایب جنبشی* خاصی را به هم مرتبط می‌کند. ما این ایده‌ها را در مورد پدیده‌های ترموالکتریک به‌کار می‌بریم و *تقارن برگشت زمانی* را بررسی می‌کنیم.
- در فصل ۳۵، فیزیک ستاره‌ها را بررسی می‌کنیم و مطالعه می‌کنیم که چگونه گرانش، واکنش‌های هسته‌ای، همرفت و هدایت منجر به خصوصیات مشاهده شدهٔ مواد ستاره‌ای می‌شوند.
- در فصل ۳۶ ما در مورد این‌که چه اتفاقی برای ستاره‌ها زمانی که سوخت آنها تمام می‌شود رخ می‌دهد، صحبت می‌کنیم و خواص *کوتوله‌های سفید*، *ستاره‌های نوترونی* و *سیاه‌چاله‌ها* را بررسی می‌کنیم.
- در فصل ۳۷، از فیزیک گرما در جو استفاده می‌کنیم و تلاش می‌کنیم بفهمیم که چگونه انرژی خورشیدی زمین را در دمای معینی نگه می‌دارد، اثر گل‌خانه‌ای چه نقشی بازی می‌کند و این‌که بشر چگونه می‌تواند باعث *تغییر آب و هوا* بشود.

فصل ۳۱
امواج صوتی

۳۱–۱ امواج صوتی در شرایط هم‌دما

۳۱–۲ امواج صوتی در شرایط بی‌دررو

۳۱–۳ امواج صوتی به‌طور کلی آدیاباتیک هستند یا هم‌دما؟

۳۱–۴ استخراج سرعت صوت درون سیال‌ها

خلاصهٔ فصل

مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

امواج صوتی می‌توانند در سیال‌های مختلف نظیر مایعات یا گازها منتشر شوند و شامل نوسانات در فشار موضعی و چگالی ماده هستند. آن‌ها **امواج طولی** هستند (که در آن‌ها جابجایی مولکول‌ها از مکان تعادلی در همان جهت حرکت موج است) و می‌توان آن‌ها را به‌صورت تناوبی از مناطق متراکم‌شده و رقیق‌شده توصیف کرد (شکل ۳۱-۱ را ببینید)؛ بنابراین سرعتی که با آن صوت از درون یک ماده حرکت می‌کند به تراکم‌پذیری ماده (اندازه‌گیری شده توسط مدول حجمی آن، زیر را ببینید) و همچنین به اینرسی آن (که با چگالی آن نشان داده می‌شود) مرتبط است. در این فصل، نشان خواهیم داد که سرعت صوت v_s با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$v_s = \sqrt{\frac{B}{\rho}} \qquad (۳۱-۱)$$

که v_s سرعت صوت و B **مدول حجمی** ماده است. مدول حجمی توصیف می‌کند که با تغییر فشار، به چه میزان حجم تغییر می‌کند؛ بنابراین به‌عنوان افزایش فشار dP تقسیم بر حجم کوچک dV/V تعریف می‌شود. از آن‌جا که افزایش فشار معمولاً منجر به کاهش حجم می‌شود، بنابراین برای اطمینان از این‌که $B > 0$ است، به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$B = -V\frac{\partial p}{\partial V} \qquad (۳۱-۲)$$

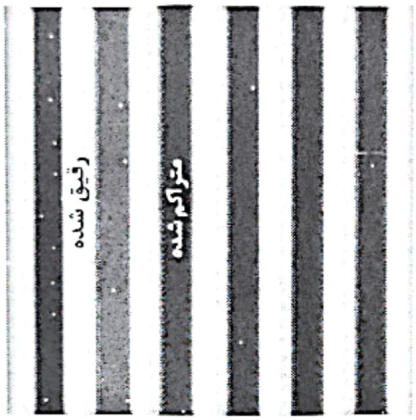
همچنین نوشتن مدول حجمی بر حسب چگالی و نه حجم مفید است. چگالی ρ و حجم V برای یک جرم ثابت M، توسط رابطهٔ زیر به هم مربوط می‌شوند:

$$\rho = \frac{M}{V} \qquad (۳-۳۱)$$

که بدان معناست که تغییرات کوچک چگالی و فشار توسط رابطهٔ:

$$B = -\rho \frac{\partial p}{\partial \rho} \qquad (۴-۳۱)$$

به هم مربوط هستند.



شکل ۳۱-۱ موج صوتی در یک سیال یک موج طولی متشکل از مناطق متراکم‌شده و رقیق‌شده است.

بعداً در این فصل خواهیم دید که چگونه معادلهٔ سرعت صوت را که در رابطهٔ ۳۱-۱ بیان شده است، استخراج می‌کنیم، اما در ابتدا قصد داریم ببینیم که این روش برای دو قید احتمالی مختلف بی‌دررو و هم‌دما که در فصل قبل معرفی شدند، چگونه کار می‌کند. این قیود روشی را تعیین می‌کنند که در آن دیفرانسیل جزئی رابطهٔ ۳۱-۴ را ارزیابی می‌کنیم.

۳۱-۱ امواج صوتی در شرایط هم‌دما

ما ابتدا با این فرض که امواج صوتی در شرایط هم‌دما انتشار می‌یابند، شروع می‌کنیم. یک مشتق‌گیری ساده از معادلهٔ گاز ایده‌آل (معادلهٔ ۶-۲۰) در دمای ثابت نتیجه می‌دهد[1]:

$$B_T = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = p \qquad (۵-۳۱)$$

که زیرنویس T نشان می‌دهد که این دماست که ثابت نگه داشته می‌شود (شرایط هم‌دما).

بنابراین، با استفاده از رابطهٔ ۳۱-۱، و سپس جایگزینی در رابطهٔ ۶-۱۵ و نوشتن چگالی به‌صورت $\rho = nm$، می‌توانیم بنویسیم:

---

۱. برای یک گاز ایده‌آل در دمای ثابت، pV یک ثابت است و از این رو $p \propto V^{-1}$ است. این نشان می‌دهد که $dp/p = -dV/V$ و بنابراین $-V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = p$.

$$\upsilon_S = \sqrt{\frac{B_T}{\rho}} = \sqrt{\frac{p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{3}nm\langle \upsilon^2 \rangle}{\rho}} = \sqrt{\frac{\langle \upsilon^2 \rangle}{3}} \qquad (۶-۳۱)$$

این بدان معنی است که می‌توانیم بنویسیم:

$$\upsilon_S = \sqrt{\langle \upsilon_x^2 \rangle} \qquad (۷-۳۱)$$

که υ_x همان است که در رابطهٔ ۵-۱۵تعریف شده است؛ یعنی سرعت صوت در یک جهت معین بسیار شبیه به میانگین سرعت مولکولی است و با برهم‌کنش‌های مولکولی که واسطه امواج صوتی حجیم هستند، سازگار است.

۳۱-۲ امواج صوتی در شرایط بی‌دررو

یک گاز در شرایط بی‌دررو از معادلهٔ ۱۲-۱۵(pV^γ ثابت است) پیروی می‌کند و از این رو $p \propto V^{-\gamma}$ به‌طوری که:

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \qquad (۸-۳۱)$$

و از این رو مدول حجمی بی‌دررو[۱] B_S عبارت است از:

$$B_S = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma p \qquad (۹-۳۱)$$

بنابراین معادلهٔ سرعت صوت تحت این شرایط خواهد شد:

$$\upsilon_S = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma \langle \upsilon^2 \rangle}{3}} \qquad (۱۰-۳۱)$$

مقایسهٔ سرعت صوت در شرایط هم‌دما و بی‌دررو (یعنی معادلات ۳۱-۶ و ۳۱-۱۰) به ما می‌گوید که سرعت در شرایط بی‌دررو $\gamma^{1/2}$ برابر سریع‌تر از آن در شرایط هم‌دما است.

مثال ۳۱-۱

وابستگی دمایی سرعت صوت با فرض شرایط بی‌دررو چیست؟

حل:

رابطهٔ بین سرعت صوت υ_S و میانگین سرعت مربعی مولکول‌ها در هوا $\langle \upsilon^2 \rangle$ که در رابطهٔ ۳۱-۱۰ آورده شده است، ما را قادر می‌سازد تا سرعت صوت در هوا را به دمای آن مرتبط کنیم. با استفاده از $\langle \upsilon^2 \rangle = 3k_BT/m$ خواهیم داشت:

---

۱. زیر نویس S به این دلیل است که آنتروپی S در یک فرآیند بی‌دررو ثابت است.

$$\upsilon_S = \sqrt{\frac{\gamma\langle\upsilon^2\rangle}{3}} = \sqrt{\frac{\gamma k_B T}{m}} \qquad (۱۱-۳۱)$$

این نشان می‌دهد که سرعت صوت فقط تابعی از دما و جرم است[1]. جای تعجب نیست که سرعت صوت، یعنی سرعتی که آشفتگی فشار منتشر می‌شود، از همان وابستگی دمایی میانگین سرعت مولکولی پیروی می‌کند، زیرا آهنگ برخورد مولکولی حاکم بر انتشار آشفتگی‌ها با سرعت مولکولی متوسط متناسب است.

۳۱-۳ امواج صوتی به‌طور کلی بی‌دررو هستند یا هم‌دما؟

به دلیل قانون گاز ایده‌آل، انتظار می‌رود که در نواحی متراکم‌شدهٔ موج صوتی، دما افزایش یابد، در حالی که در نواحی رقیق‌شده، خنک‌شوندگی وجود داشته باشد. اگر زمان کافی برای رسیدن به تعادل گرمایی با عبور موج صوتی وجود داشته باشد (یعنی هنگامی که مناطق متراکم و رقیق‌شده جایشان عوض شود)، موج هم‌دما خواهد بود. با این حال، اگر زمان ناکافی باشد، گفته می‌شود که این موج بی‌دررو است، چون دیگر زمانی برای جاری‌شدن گرما وجود ندارد.

برای تعیین این‌که آیا امواج صوتی معمولاً بی‌دررو هستند یا هم‌دما، بررسی خواهیم کرد که تغییرات گرمایی در مقایسه با مقیاس طول یک موج صوتی تا چه مسافتی انتشار می‌یابند. مقیاس طول یک موج صوتی توسط طول‌موج[2] λ آن داده می‌شود، که با بسامد زاویه‌ای ω در محیطی با سرعت صوت υ_S، توسط رابطهٔ زیر به هم مرتبط می‌شوند:

$$\lambda = \frac{2\pi\upsilon_S}{\omega} \qquad (۱۲-۳۱)$$

فاصله‌ای که یک موج گرمایی می‌تواند در ماده‌ای منتشر شود، عمق پوستهٔ δ است که در رابطهٔ ۱۰-۲۲ با آن مواجه شدیم. بنابراین عمق مشخصه‌ای که گرما طی یک زمان معین T (با استفاده از $T = 2\pi/\omega$، برای "موج گرمایی" که با بسامد ω داده می‌شود) نفوذ می‌کند با رابطهٔ:

$$\delta^2 = \frac{2D}{\omega} = \frac{DT}{\pi} \qquad (۱۳-۳۱)$$

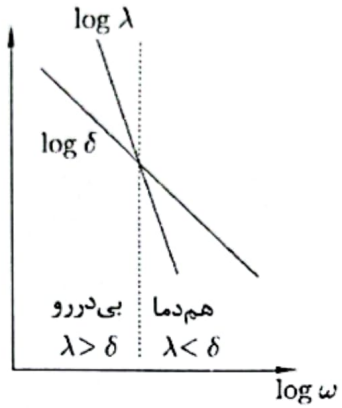
داده می‌شود. وابستگی به بسامد این دو مقیاس طول، طول‌موج موج صوتی و عمق پوسته یا فاصله انتشار موج گرما که با همان بسامد هدایت می‌شود، در شکل ۳۱-۲ نشان داده شده است. در محدوده‌های بسامدی متفاوت، گاهی λ و گاهی δ بزرگتر خواهند بود، زیرا دارای وابستگی به بسامد متفاوتی هستند ($\lambda \propto \omega^{-1}$ و $\delta \propto \omega^{-1/2}$).در شرایط بسامد بالا، که برای آن $\lambda < \delta$ موج گرما تا یک فاصلهٔ

---

۱. توجه داشته باشید که γ می‌تواند وابستگی به‌دمای ضعیفی داشته باشد.

۲. λ را به‌عنوان طول‌موج با λ به‌عنوان مسیر آزاد میانگین اشتباه نگیرید. متن باید نشان دهد که منظور کدام است.

طولانی‌تری منتشر می‌شود؛ بنابراین امواج صوتی هم‌دما خواهند بود. در شرایط بسامد پایین، که $\lambda > \delta$، امواج صوتی بی‌دررو خواهند بود.



شکل ۳۱-۲ مسافت انتشار موج صوتی و موج گرمایی به‌عنوان تابعی از بسامد. در ناحیه‌ای که $\lambda < \delta$ موج‌های صوتی هم‌دما و در ناحیه‌ای که $\lambda > \delta$ امواج صوتی بی‌دررو خواهند بود.

در حقیقت، معلوم می‌شود که در عمل اغلب وضعیت دوم رخ می‌دهد و امواج صوتی *بی‌دررو* هستند. می‌توانید این موضوع را با جایگزینی مقادیر معمول D و ω در رابطهٔ ۳۱-۱۳ برای تخمین δ نمایش دهید و نشان دهید که طول‌موج یک موج صوتی از عمق پوسته فراتر خواهد رفت. در حقیقت، برای این مقادیر معمول δ، که نیاز است تا طول‌موج‌ها در شرایط هم‌دما باشند به‌قدری ریز هستند که کوچکتر از مسیر آزاد میانگین مولکول‌های گاز هستند (به تمرین ۳۱-۳ مراجعه کنید).

مثال ۳۱-۲

سرعت صوت در یک گاز نسبیتی چقدر است؟

حل:

برای یک گاز غیرنسبیتی از رابطهٔ ۶-۱۵ داریم $p = \frac{1}{3} nm\langle v^2 \rangle$. با استفاده از $\rho = nm$ می‌توانیم این را به‌صورت $p = \frac{1}{3}\rho\langle v^2 \rangle$ بنویسیم. برای یک گاز نسبیتی، به‌جای این عبارت باید رابطهٔ زیر جایگزین شود:

$$p = \frac{1}{3}\rho c^2 \qquad (۳۱-۱۴)$$

که در آن c سرعت نور است. چون $\rho \propto 1/V$ است، خواهیم داشت $B=p$؛ بنابراین:

$$v_s = \sqrt{B/\rho} = \frac{c}{\sqrt{3}} \qquad (۳۱-۱۵)$$

۳۱-۴ استخراج سرعت صوت در سیال‌ها

فرمول سرعت صوت در رابطهٔ ۳۱-۱ را می‌توان با ترکیب دو معادله، معادلهٔ پیوستگی و معادلهٔ اولر (به کادرهای صفحه ۴۸۲ مراجعه کنید) به‌دست آورد، تا معادلهٔ موجی که سرعت آن به وضوح قابل تعیین است، نتیجه شود. این معادلات کاملاً سه بعدی هستند و استخراج در سه بعد کاملاً سرراست است. با این حال، سیال‌هایی مانند هوا نمی‌توانند برشی را انتقال دهند؛ بنابراین هیچ موج عرضی قابل انتشار نیست، فقط امواج طولی قابل انتشار هستند. به همین دلیل، ما فقط استخراج یک بعدی را که مناسب امواج طولی است، ارائه خواهیم داد. این روش واضح و کاملاً مشابه نسخهٔ سه بعدی است.

معادلهٔ پیوستگی در یک بعد (به کادر صفحه ۴۸۲ مراجعه کنید) توسط رابطهٔ:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \qquad (۳۱\text{-}۱۶)$$

داده می‌شود.

معادلهٔ پیوستگی

معادله پیوستگی برای یک سیال (یعنی برای یک مایع یا یک گاز) را می‌توان به روشی مشابه معادلهٔ پخش، یعنی رابطهٔ ۹-۳۵ به‌دست آورد. شار خروجی جرم از سطح بسته S برابر است با:

$$\int_S \rho \vec{u} \cdot d\vec{S} \qquad (۳۱\text{-}۱۷)$$

که ρ چگالی است و u سرعت موضعی است. این شار باید با آهنگ کاهش غلظت سیال داخل حجم متعادل شود:

$$\int_S \rho \vec{u} \cdot d\vec{S} = -\frac{\partial}{\partial t}\int_V \rho dV \qquad (۳۱\text{-}۱۸)$$

سپس قضیهٔ واگرایی حاکی از آن است که

$$\int_V \nabla \cdot (\rho \vec{u}) dV = -\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV \qquad (۳۱\text{-}۱۹)$$

و بنابراین:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u}) = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \qquad (۳۱\text{-}۲۰)$$

یا در یک بعد:

$$\frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial x} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \qquad (۳۱\text{-}۲۱)$$

معادلهٔ اولر

نیروی وارد بر واحد جرم یک عنصر سیال ناشی از گرادیان فشار ∇p برابر است با $-(1/\rho)\nabla p$. این عبارت منجر به معادلهٔ اولر می‌شود:

$$-\frac{1}{\rho}\nabla p = \frac{D\vec{u}}{Dt} \qquad (۲۲-۳۱)$$

که $D\vec{u}/Dt$ شتاب موضعی سیال است، که در چارچوب در حال حرکت با سیال از طریق مشتق جابه‌جایی توصیف می‌شود

$$\frac{D\vec{X}}{Dt} \equiv \frac{\partial \vec{X}}{\partial t} + (\vec{u}\cdot\nabla)\vec{X} \qquad (۲۳-۳۱)$$

در اینجا، $D\vec{X}/Dt$ آهنگ تغییر خاصیت X با گذشت زمان از مایع است؛ بنابراین، رابطهٔ ۲۲-۳۱ به رابطهٔ:

$$-\frac{1}{\rho}\nabla p = \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u}\cdot\nabla)\vec{u} \qquad (۲۴-۳۱)$$

تبدیل می‌شود و یا در یک بعد:

$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} \qquad (۲۵-۳۱)$$

معادلهٔ اولر برای یک سیال در یک بعد (به کادر صفحه ۴۸۳ مراجعه کنید) عبارت است :

$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} \qquad (۲۶-۳۱)$$

معادلهٔ ۳۱-۱۶ ممکن است به‌صورت زیر بسط داده شود:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = u\frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \qquad (۲۷-۳۱)$$

تقسیم طرفین به ρ و نوشتن $s = \delta\rho/\rho$ نتیجه می‌دهد:

$$u\frac{\partial s}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial s}{\partial t} \qquad (۲۸-۳۱)$$

برای امواج صوتی با دامنهٔ کوچک، هر عبارتی که نسبت به u درجه دوم باشد، مانند $u\partial s/\partial x$ ممکن است نادیده گرفته شود، به‌طوری که رابطهٔ ۳۱-۲۷ به رابطهٔ:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial s}{\partial t} \qquad (۲۹-۳۱)$$

تبدیل می‌شود. مجدداً با صرف‌نظر کردن از جملاتی که نسبت به u درجه دوم هستند، می‌توان دریافت که رابطهٔ ۳۱-۲۶ به رابطهٔ:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} \qquad (۳۰-۳۱)$$

تبدیل می‌شود. بر حسب مدول حجمی که در رابطهٔ ۳۱-۴ تعریف شده است، ممکن است رابطهٔ ۳۱-۳۰ را دوباره به‌صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{B}{\rho}\frac{\partial s}{\partial x} \qquad (۳۱-۳۱)$$

و سپس با حذف u از این معادله و از معادلهٔ ۳۱-۲۹ یک معادلهٔ موج یک بعدی داریم:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = \frac{\rho}{B}\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} \qquad (۳۱-۳۲)$$

این معادله جواب‌هایی دارد که ممکن است به‌عنوان موج‌های رونده‌ای به شکل زیر شناخته شوند:

$$s \propto e^{i(kx-\omega t)} \qquad (۳۱-۳۳)$$

که برای آن‌ها سرعت موج با جایگزینی رابطهٔ ۳۱-۳۳ در رابطهٔ ۳۱-۳۲ داده می‌شود و رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید:

$$\upsilon_S = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{B}{\rho}} \qquad (۳۱-۳۴)$$

خلاصهٔ فصل

- سرعت صوت با رابطهٔ $\upsilon_S = \sqrt{B/\rho}$ تعریف می‌شود، که B توسط $B = -V\partial p/\partial V$ داده می‌شود.
- برای امواج صوتی بی‌دررو سرعت صوت با رابطهٔ $\upsilon_S = \sqrt{\gamma\langle\upsilon^2\rangle/3} = \sqrt{\gamma kT/m}$ داده می شود.
- در یک گاز نسبیتی، سرعت صوت با رابطهٔ $\upsilon_S = c/\sqrt{3}$ داده می‌شود.

مطالعهٔ بیشتر

فیبر (۱۹۹۵) بحث خوبی در مورد امواج صوتی در گازها و مایعات دارد و به‌طور کلی یک مقدمهٔ مفید در مورد دینامیک شاره‌ها است.

تمرین‌ها

(۳۱-۱) سرعت صوت در هوا در $0\ ^\circ C$ برابر با $331{,}5\ ms^{-1}$ است. سرعت صوت را در ارتفاع پرواز هواپیمایی که در دمای $-60\ ^\circ C$ است، تخمین بزنید.

(۳۱-۲) سرعت صوت را در ازت در دمای $200\ ^\circ C$ محاسبه کنید.

(۳۱-۳) برای امواج صوتی در هوا با بسامد (a) ۱ Hz و (b) ۱ kHz طول‌موج λ موج صوتی و عمق پوستی δ (عمق مشخصه‌ای که یک موج گرمایی با این بسامد نفوذ می‌کند) را تخمین بزنید؛ بنابراین نشان دهید که امواج صوتی به‌طور قابل ملاحظه‌ای بی‌دررو هستند نه هم‌دما. برای چه بسامدی $\delta = \lambda$ ؟

(۳۱-۴) سرعت صوت در هوا، هیدروژن و دی‌اکسید کربن در ۰°C به‌ترتیب ۳۳۱٫۵ ms^{-1}، ۱۲۷۰ ms^{-1} و ۲۵۸ ms^{-1} است. اندازهٔ نسبی این مقادیر را توضیح دهید.

(۳۱-۵) تنفس گاز هلیوم می‌تواند منجر به افزایش بسامد صدای شما شود (این کار را امتحان نکنید زیرا خفگی خطر جدی است). این اثر را توضیح دهید (و توجه داشته باشید که گام واقعی صدا بالاتر نیست).

(۳۱-۶) مدت زمان عبور یک موج صوتی از خورشید را با استفاده از رابطهٔ ۳۱-۱۱ تخمین بزنید، با این فرض که میانگین دمای خورشید 6×10^6 K باشد. [فرض کنید که خورشید بیشتر حاوی هیدروژن یونیزه شده (پروتون‌ها و الکترون‌ها) است، به‌طوری که جرم متوسط به ازای هر ذره در حدود $m_p / 2$ است. شعاع $R_\odot$ خورشید 6.96×10^8 m است.]

فصل ۳۲
امواج ضربه‌ای

۳۲–۱ عدد ماخ
۳۲–۲ ساختار امواج ضربه‌ای
۳۲–۳ قوانین پایستگی ضربه
۳۲–۴ شرایط رانکین – هوگونیت
خلاصهٔ فصل
مطالعهٔ بیشتر
تمرین‌ها

امواج ضربه‌ای (که به‌اختصار به امواج شوک شناخته می‌شوند) زمانی رخ می‌دهند که اغتشاشی در یک محیط سریع‌تر از سرعت صوت در آن محیط منتشر شود. در این فصل قصد داریم ماهیت امواج ضربه‌ای در گازها و خصوصیات ترمودینامیکی گاز در دو طرف چنین ضربه‌ای را بررسی کنیم.

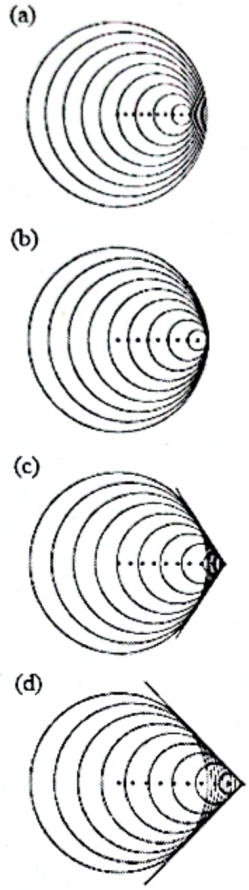
۳۲-۱ عدد ماخ

عدد ماخ M یک آشفتگی، به‌عنوان نسبت سرعت w که اغتشاش با آن سرعت در حال عبور از یک محیط است، به سرعت صوت v_s در آن محیط، تعریف می‌شود؛ بنابراین داریم:

$$M = \frac{w}{v_s} \qquad (۳۲-۱)$$

وقتی $M > ۱$ باشد، اغتشاش را یک **جبههٔ ضربه‌ای** می‌نامند و سرعت آن **فراصوت** است. انتشار یک موج ضربه‌ای را که جبهه‌های موج را از یک منبع نقطه‌ای متحرک نشان می‌دهد، می‌توان در شکل ۳۲-۱ دید. منبع نقطه‌ای که با سرعت w حرکت می‌کند، جبهه‌های موج دایره‌ای منتشر می‌کند و این جبهه‌های موج با هم تداخل سازنده می‌کنند و یک جبههٔ موج منفرد مخروطی شکل تشکیل می‌دهند تا هنگامی که $w > v_s$ گردد، یعنی وقتی $M \geq ۱$ (یک مخروط، مانند دو ضلع مثلث در شکل ظاهر می‌شود که ناگزیر در دو بعد چاپ می شود!). با افزایش M نیم-زاویه مخروط کاهش می‌یابد. این موج ضربه‌ای علت "غرش" صوتی است که هنگام عبور یک هواپیمای فراصوت از بالای

سر شنیده می‌شود (اغلب یک غرش دوگانه به این دلیل شنیده می‌شود که امواج ضربه‌ای از نوک و دم هواپیما سرچشمه می‌گیرند). از آنجا که نیم-زاویه مخروط برای سرعت‌های بسیار زیاد کاهش می‌یابد، یک هواپیمای بسیار سریع در ارتفاع زیاد از سطح زمین غرشی تولید نمی‌کند، زیرا مخروط با زمین برخوردی ندارد.



شکل ۳۲-۱ انتشار موج ضربه‌ای برای جریان‌های فروصوت و فراصوت. (a) $M = ۰٫۸$، (b) $M = ۱$، (c) $M = ۱٫۲$، (d) $M = ۱٫۴$.

۳۲-۲ ساختار امواج ضربه‌ای

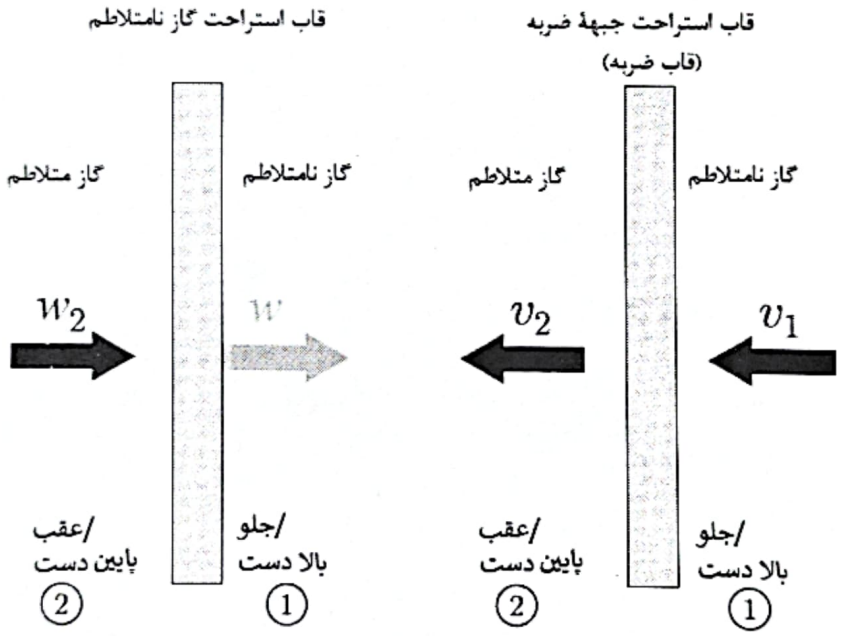
در واقع چه چیزی در جبههٔ ضربه اتفاق می‌افتد؟ به‌منظور برقراری ویژگی‌های ترمودینامیکی در هر دو طرف جبههٔ ضربه، مفید است که با آن به‌عنوان یک ناپیوستگی ریاضی که یک تغییر ناگهانی در مقادیر ویژگی‌ها به‌دلیل حرکت ضربه به‌وجود می‌آید، رفتار شود. در واقع، عرض جبههٔ ضربه کاملاً مشخص است، اما جزئیات ساختار آن برای اهداف ما اهمیتی ندارد، اگرچه ما به‌طور خلاصه در بخش ۳۲-۴ در مورد آن بحث خواهیم کرد. شکل ۳۲-۲ سرعت گاز غیرمتلاطم و متلاطم را با توجه به جبههٔ ضربه نشان می‌دهد (به صورت مستطیل خاکستری در هر قاب نشان داده شده است). این موضوع برای دو شکل مرجع نشان داده شده است که کار روی آن‌ها در چنین شرایطی راحت است: قاب استراحت گاز بدون تلاطم و قاب استراحت جبههٔ ضربه (که ما آن‌ها را قاب ضربه می‌نامیم).

در قاب استراحت گاز بدون تلاطم، جبههٔ ضربه با سرعت w حرکت می‌کند، در حالی که گازی که ضربه از آن عبور کرده است با سرعت w_2 حرکت می‌کند (که $w_2 < w$). یک ضربه ایجاد می‌شود زیرا جبههٔ ضربه با سرعت $w > v_{s1}$ منتشر می‌شود، در حالی که v_{s1} سرعت صوت در گاز بدون تلاطم است. اگر $w \gg v_{s1}$ باشد، یک **ضربهٔ شدید** وجود دارد، در حالی که اگر w کمی بیشتر از v_{s1} باشد، آن‌گاه گفته می‌شود که یک **ضربهٔ ضعیف** وجود دارد.

در قاب ضربه، گازی که جبههٔ ضربه از آن عبور کرده است با سرعت v_2 از ضربه دور می‌شود در حالی که گازی که هنوز نامتلاطم است با سرعت v_1 به سمت آن حرکت می‌کند. بنابراین، $v_1 = w$ ، زیرا این سرعتی است که گاز نامتلاطم با آن وارد جبههٔ ضربه می‌شود. در همان قاب، سرعتی که با آن گاز متلاطم، پشت ضربه آنجا را ترک می‌کند، توسط رابطهٔ:

$$v_2 = w - w_2 \quad (۲-۳۲)$$

داده می‌شود.



شکل ۳۲-۲ ساختار یک جبههٔ ضربه‌ای در قاب استراحت گاز نامتلاطم و در قاب استراحت جبههٔ ضربه‌ای (که آن را قاب ضربه‌ای می‌نامیم). اصطلاحات "بالادست" و "پایین‌دست" به بهترین وجه در بخش استراحت ضربه قابل‌درک هستند: در این قاب، ضربه ثابت است و گاز با سرعت بالا (سرعت v_1)، که هنوز توسط جبههٔ ضربه‌ای متلاطم نشده به سمت جبههٔ ضربه (از "بالادست") از منطقه ۱ جریان می‌یابد، در حالی که گاز متلاطم‌شدهٔ کندتر (سرعت v_2) به سمت ("پایین‌دست") در ناحیهٔ ۲ دور می‌شود. ناحیهٔ ۱ حاوی گازی با انرژی داخلی، دما، آنتروپی، فشار و چگالی کمتر، اما سرعت *بالاتر* و به همین علت انرژی جنبشی حجیم بالاتری نسبت به ناحیهٔ ۲ است.

۳۲-۳ قوانین پایستگی ضربه‌ای

برای تعیین خصوصیات فیزیکی گاز قبل و بعد از ضربه، باید در مورد قوانین پایستگی جرم، اندازه-حرکت و انرژی در هر دو طرف جبههٔ ضربه فکر کنیم. راحت‌ترین عمل در این جا کار در قاب ضربه (قاب سمت راست شکل ۳۲-۲) است. در آن‌صورت سه معادلهٔ پایستگی زیر را داریم:

- پایستگی جرم با بیان این‌که شار جرم Φ_m، یعنی جرم عبوری از واحد مساحت در واحد زمان، در هر دو طرف ضربه برابر است، اعمال می‌شود. اگر منطقه بالادست را با ۱ و منطقه پایین‌دست را با ۲ نشان دهیم، می‌توانیم بنویسیم:

$$\rho_2 v_2 = \rho_1 v_1 = \Phi_m \qquad (۳-۳۲)$$

- پایستگی در اندازه‌حرکت، مستلزم آن است که شار اندازه‌حرکت پیوسته باشد. این به این معنی است که نیرو در واحد سطح به‌اضافهٔ آهنگ عبور اندازه‌حرکت از واحد سطح باید در دو طرف جبههٔ ضربه مطابقت داشته باشد، در نتیجه:

$$p_2 + \rho_2 v_2^2 = p_1 + \rho_1 v_1^2 \qquad (۴-۳۲)$$

- پایستگی در انرژی مستلزم این است که آهنگ انجام کار توسط فشار گاز بر واحد سطح (که با pv داده می‌شود) و آهنگ انتقال انرژی داخلی و جنبشی در واحد سطح ($(\rho\tilde{u} + \frac{1}{2}\rho v^2)v$ که $\tilde{u}$ *انرژی داخلی* در واحد جرم است) در طول یک ضربه ثابت باشد، که نتیجه می‌شود:

$$p_2 v_2 + (\rho_2 \tilde{u}_2 + \frac{1}{2}\rho_2 v_2^2)v_2 = p_1 v_1 + (\rho_1 \tilde{u}_1 + \frac{1}{2}\rho_1 v_1^2)v_1 \qquad (۵-۳۲)$$

مثال زیر یک دستکاری جبری ساده‌ای از دو قانون پایستگی را نشان می‌دهد.

مثال ۳۲-۱

معادلات ۳۲-۳ و ۳۲-۴ را بازمرتب کنید تا نشان داده شود:

$$\Phi_m^2 = (p_2 - p_1)/(\rho_1^{-1} - \rho_2^{-1}) \qquad (۶-۳۲)$$

و از این رو عبارتی برای $v_1^2 - v_2^2$ برحسب فشار و چگالی پیدا کنید.

حل:

معادلهٔ ۳۲-۳ ایجاب می‌کند که $v_i = \rho_i^{-1}\Phi_m$. این عبارت به‌همراه معادلهٔ ۳۲-۴ را می‌توان به‌سادگی بازمرتب کرد تا نتیجه شود:

$$p_2 - p_1 = \rho_1 v_1^2 + \rho_2 v_2^2 = \Phi_m^2(\rho_1^{-1} - \rho_2^{-1}) \qquad (۷-۳۲)$$

و نتیجهٔ مورد نظر را به‌دنبال دارد. گام نهایی با نوشتن رابطهٔ زیر حاصل می‌شود:

$$v_1^2 - v_2^2 = (v_1 - v_2)(v_1 + v_2) = \Phi_m^2(\rho_1^{-1} - \rho_2^{-1})(\rho_1^{-1} + \rho_2^{-1}) \qquad (۸-۳۲)$$

و جایگزینی در معادلهٔ ۳۲-۷ نتیجه می‌دهد:

$$v_1^2 - v_2^2 = (p_2 - p_1)(\rho_1^{-1} + \rho_2^{-1}) \qquad (۹-۳۲)$$

۳۲-۴ شرایط رانکین – هوگونیت

با نوشتن قوانین پایستگی، اکنون علاقه‌مندیم تا اینها را به‌طور همزمان حل کنیم تا فشار، چگالی‌ها و دماهای دو طرف جبههٔ ضربه را بیابیم[۱]. ما گاز را به‌عنوان یک گاز ایده‌آل تلقی خواهیم کرد، به‌طوری که انرژی داخلی در واحد جرم، $\tilde{u}$ توسط رابطهٔ:

$$\tilde{u} = \frac{p}{(\gamma-1)\rho} \qquad (۱۰-۳۲)$$

داده می‌شود (معادلهٔ ۱۱-۳۶ را ببینید).

با مرتب‌سازی مجدد این رابطه خواهیم داشت $p=(\gamma-1)\rho\tilde{u}$ و با جایگزینی آن در رابطهٔ ۳۲-۵ به‌دست می‌آید:

$$\gamma\rho_2 v_2\tilde{u}_2 + \frac{1}{2}v_2^2 = \gamma\rho_1 v_1\tilde{u}_1 + \frac{1}{2}v_1^2 \qquad (۱۱-۳۲)$$

با تقسیم سمت چپ رابطه به $\rho_2 v_2$ و سمت راست به $\rho_1 v_1$ (با توجه به رابطهٔ ۳۲-۳ که به معنی برابر بودن این دو کمیت است) و با استفاده از رابطهٔ ۳۲-۱۰ نتیجه می‌دهد:

$$\frac{\gamma p_2}{(\gamma-1)\rho_2} + \frac{1}{2}v_2^2 = \frac{\gamma p_1}{(\gamma-1)\rho_1} + \frac{1}{2}v_1^2 \qquad (۱۲-۳۲)$$

با استفاده از رابطهٔ ۳۲-۹ و ضرب در $\gamma-1$، می توان این عبارت را به‌صورت زیر بازمرتب کرد:

$$2\gamma(p_1\rho_1^{-1} - p_2\rho_2^{-1}) + (\gamma-1)(p_2-p_1)(\rho_1^{-1}+\rho_2^{-1}) \qquad (۱۳-۳۲)$$

از این رو، داریم:

$$\frac{\rho_2^{-1}}{\rho_1^{-1}} = \frac{(\gamma+1)p_1 + (\gamma-1)p_2}{(\gamma-1)p_1 + (\gamma+1)p_2} \qquad (۱۴-۳۲)$$

با جایگزینی در رابطهٔ ۳۲-۶ نتیجه می‌شود:

$$\Phi_m^2 = \frac{p_2-p_1}{\rho_1^{-1}\left[1-\rho_2^{-1}/\rho_1^{-1}\right]} = \frac{1}{2}\rho_1\left[(\gamma-1)p_1 + (\gamma+1)p_2\right] \qquad (۱۵-۳۲)$$

و بنابراین:

$$v_1^2 = \Phi_m^2\rho_1^{-2} = \frac{1}{2}\rho_1^{-1}\left[(\gamma-1)p_1 + (\gamma+1)p_2\right] \qquad (۱۶-۳۲)$$

ما می‌خواهیم همه چیز را بر حسب عدد ماخ M_1 ضربه بیان کنیم، و یادآوری می‌کنیم که $M_1 = v_1/v_{s1}$ و $v_{s1} = \sqrt{\gamma p_1/\rho_1}$، خواهیم داشت:

$$M_1^2 = \frac{\rho_1 v_1^2}{\gamma p_1} \qquad (۱۷-۳۲)$$

---

۱. استخراج در این بخش چیزی بیش از تعدادی دستکاری‌های جبری نیست که از قوانین پایستگی ناشی می‌شود، اما ما آن را به‌طور کامل ارائه می‌دهیم، زیرا تا حدودی پیچیده و عجیب است. اگر جزئیات برای شما اهمیتی ندارد، می‌توانید مستقیماً از معادلهٔ ۳۲-۱۹ عبور کنید.

جایگزینی رابطهٔ ۳۲-۱۷ در ۳۲-۱۶ نتیجه می‌دهد:

$$\rho v_1^2 = M_1^2 \gamma p_1 = \frac{1}{2}\left[(\gamma-1)p_1 + (\gamma+1)p_2\right] \qquad (۳۲\text{-}۱۸)$$

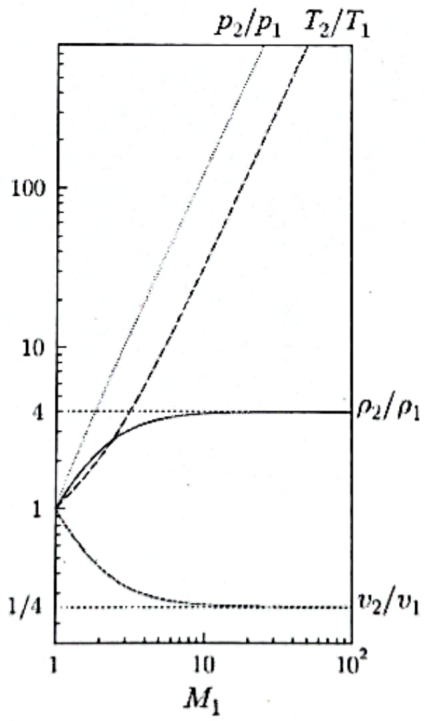
و با تنظیم مجدد، معادلهٔ مورد نظر ما در رابطه با فشار در دو طرف جبههٔ ضربه نتیجه می‌شود:

$$\boxed{\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma-1)}{\gamma+1}} \qquad (۳۲\text{-}۱۹)$$

با جایگزینی رابطهٔ ۳۲-۱۹ در رابطهٔ ۳۲-۱۴ و استفاده از رابطهٔ ۳۲-۳، معادله‌ای برای نسبت چگالی‌ها (و سرعت‌ها) در دو طرف ضربه به‌دست می‌آید:

$$\boxed{\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{(\gamma+1)M_1^2}{2+(\gamma-1)M_1^2}} \qquad (۳۲\text{-}۲۰)$$

معادلات ۳۲-۱۹ و ۳۲-۲۰ به‌عنوان شرایط رانکین-هوگونیت شناخته می‌شوند و خصوصیات فیزیکی مواد را در دو طرف جبههٔ ضربه توصیف می‌کنند. نتایج در شکل ۳۲-۳ رسم شده است.



شکل ۳۲-۳ شرایط رانکین-هوگونیت برای یک جبههٔ ضربه به‌عنوان تابعی از عدد ماخ M_1، که فرض می شود مقدار γ برابر با ۵/۳ است (این مقدار γ برای یک گاز تک‌اتمی غیر نسبیتی است).

مثال ۳۲-۲

محدودهٔ مقادیری را که می‌توان برای کمیت‌های زیر جبههٔ ضربه به‌دست آورد، چیست؟ (i) ρ_2 / ρ_1 ، (ii) υ_2 / υ_1 و (iii) p_2 / p_1.

حل:

وقتی $M_1=1$ باشد، هر یک از این کمیت‌ها مقدار واحد را می‌گیرند. در حد $M_1 \to \infty$، در می‌یابیم که:

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} \to \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \qquad (۲۱-۳۲)$$

$$\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} \to \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \qquad (۲۲-۳۲)$$

$$\frac{p_2}{p_1} \to \frac{2\gamma M_1^2}{\gamma+1} \qquad (۲۳-۳۲)$$

به‌طوری که ρ_2 / ρ_1، و υ_2 / υ_1 هر دو اشباع می شوند (به ترتیب مقادیر ۴ و ۱/۴ اگر $\gamma = 5/3$ باشد) اما p_2 / p_1 می‌تواند بدون محدودیت افزایش یابد. این موضوع در شکل ۳۲-۳ نشان داده شده است.

مثال ۳۲-۳

نشان دهید که برای یک گاز تک اتمی، نسبت ρ_1 / ρ_2، هرگز نمی‌تواند از ۴ بیشتر شود و υ_2 / υ_1 هرگز نمی‌تواند کمتر از $\frac{1}{4}$ باشد.

حل:

معادلهٔ ۳۲-۲۱ همراه با $\gamma = 5/3$ برای یک گاز تک اتمی، نشان می دهد که ρ_2 / ρ_1، هرگز نمی‌تواند از $(\gamma-1)/(\gamma+1) = 4$، فراتر رود. از آن‌جا که $\upsilon_1 / \upsilon_2 = \rho_2 / \rho_1$، این نسبت هرگز نمی‌تواند کمتر از $\frac{1}{4}$ باشد.

شرایط رانکین-هوگونیت، معادلات ۳۲-۱۹ و ۳۲-۲۰ همراه با معادلهٔ ۳۲-۲۹، همان‌طوری که هستند، **ضربه‌های انبساطی** را مجاز می‌دانند، یعنی با معکوس‌کردن نقش دو ناحیه‌ای که در شکل ۳۲-۲ نشان داده شده است. تصویر فیزیکی در این‌جا می‌تواند این باشد که گاز داغ متحرک با سرعت فروصوت در یک جبههٔ ضربه منبسط می‌شود و شتاب می‌گیرد و به گاز خنک فراصوت تبدیل می‌شود، یعنی انرژی داخلی به انرژی جنبشی حجیم در جبههٔ ضربه تبدیل می‌شود. چنین شرایطی با توجه به قانون دوم ترمودینامیک (فصل ۱۴)، که می‌گوید آنتروپی فقط می‌تواند افزایش یابد، ممنوع است.

قانون دوم، همراه با شرایط رانکین-هوگونیت فقط **ضربه‌های تراکمی** را مجاز می‌داند که در آن سرعت ضربه (w) بیش‌تر از سرعت صوت v_{s1}، یعنی عدد ماخ $M_1 > 1$ می‌شود. در قاب ضربه، جریان جلو ضربه (" بالادست") *فراصوت* است و جریان قبل از ضربه ("پایین دست") *فروصوت* است.

تراکمی بودن ضربه به این معنی است که $p_2 > p_1$ و $\rho_2 > \rho_1$، (که البته با $v_2 < v_1$ مطابقت دارد). معادلهٔ گاز ایده‌آل حاکی از این است که $p/\rho \propto T$ و از این رو:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2/\rho_2}{p_1/\rho_1} \qquad (۳۲-۲۴)$$

از این می‌توان استفاده کرد تا نشان داد:

$$T_2 > T_1 \qquad (۳۲-۲۵)$$

به‌طوری که یک موج ضربه نه تنها باعث کندشدن گاز می‌شود بلکه باعث گرم‌شدن آن نیز می‌گردد، بنابراین انرژی جنبشی را به انرژی گرمایی تبدیل می‌کند. تبدیل انرژی مرتب‌شده به یک حرکت تصادفی از طریق برخوردها اتفاق می‌افتد؛ در نتیجه ضخامت یک جبههٔ ضربه معمولاً از مرتبهٔ مسیر آزاد میانگین برخورد است.

ما از این موضوع انتظار داریم که با تبدیل انرژی جنبشی به گرما، آنتروپی افزایش یابد. افزایش آنتروپی به گاز پایین‌دست ضربه در مقایسه با این افزایش در بالادست با استفاده از رابطه‌ای که در معادلهٔ ۱۶-۹۳ به‌دست آوردیم، به‌طور مستقیم محاسبه می‌شود، یعنی:

$$S = C_V \ln\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right) + \text{ثابت} \qquad (۳۲-۲۶)$$

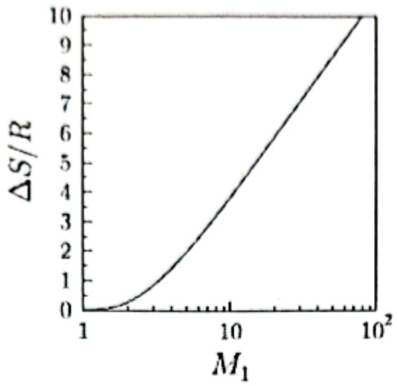
از این رو، ΔS اختلاف در آنتروپی بین دو ناحیه توسط رابطهٔ:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln\left[\frac{p_2}{p_1}\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^\gamma\right] \qquad (۳۲-۲۷)$$

داده می‌شود. وقتی معادلات ۳۲-۱۹ و ۳۲-۲۰ را در معادلهٔ ۳۲-۲۷ جایگزین کنیم، عبارت زیر را برای اختلاف آنتروپی در یک ضربه به‌دست می‌آوریم:

$$\Delta S = C_V \ln\left[\frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma-1)}{\gamma+1}\right]\left[\frac{2+(\gamma-1)M_1^2}{(\gamma+1)M_1^2}\right]^\gamma \qquad (۳۲-۲۸)$$

می‌توان از این معادله برای نشان دادن این‌که $\Delta S > 0$ استفاده کرد؛ بنابراین با ضربه دیدن گاز، آنتروپی همیشه افزایش می‌یابد. معادلهٔ ۳۲-۲۸ در شکل ۳۲-۴ رسم شده است.



شکل ۳۲-۴ تغییر آنتروپی ΔS بر حسب واحدهای R برای یک مول گاز، به‌عنوان تابعی از عدد ماخ M_1.

خلاصهٔ فصل

- شود بیشتر از سرعت صوت در آن محیط باشد.
- عدد ماخ $M = w / v_s$.
- ضربه‌ها انرژی جنبشی را به انرژی گرمایی تبدیل می‌کنند.

مطالعهٔ بیشتر

فیبر[1] (۱۹۹۵) حاوی اطلاعات مفیدی در مورد ضربه‌ها در سیال‌هاست.

تمرین‌ها

(۳۲-۱) نشان دهید که نیم‌زاویه مخروط امواج ضربهٔ نشان داده شده در شکل ۳۲-۱ با رابطهٔ $\sin^{-1}(1/M)$ داده می‌شود که M عدد ماخ است.

(۳۲-۲) از رابطهٔ ۳۲-۲۴ استفاده کنید تا نشان دهید:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\left[2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)\right]\left[2 + (\gamma - 1)M_1^2\right]}{(\gamma + 1)^2 M_1^2} \qquad (۳۲-۲۹)$$

و بنابراین برای $M \gg 1$ خواهیم داشت:

$$\frac{T_2}{T_1} \to \frac{2\gamma(\gamma - 1)M_1^2}{(\gamma + 1)^2} \qquad (۳۲-۳۰)$$

1. Faber

(۳۲-۳) برای یک موج ضربه‌ای در یک گاز تک‌اتمی نشان دهید که در محدودهٔ $M \gg ۱$

$$\frac{\rho_۲}{\rho_۱} \to ۴, \quad \frac{p_۲}{p_۱} \to \frac{۵}{۴} M_۱^۲, \quad \frac{T_۲}{T_۱} \to \frac{۵}{۳۲} M_۱^۲ \tag{۳۱-۳۲}$$

(۳۲-۴) هوا بیشتر حاوی ازت (N_2) و اکسیژن (O_2) است که هر دو گاز دواتمی هستند و برای آن‌ها $\gamma = ۷/۵$ است. نشان دهید که در این مورد، در حد $M \gg ۱$ خواهیم داشت:

$$\frac{\rho_۲}{\rho_۱} \to ۶, \quad \frac{p_۲}{p_۱} \to \frac{۷}{۶} M_۱^۲, \quad \frac{T_۲}{T_۱} \to \frac{۷}{۳۶} M_۱^۲ \tag{۳۲-۳۲}$$

(۳۲-۵) نشان دهید که در حد بزرگ شدن عدد ماخ یک ضربه، افزایش آنتروپی از مواد بالادست که به درون ضربه جاری می‌شوند به مواد پایین‌دستی که از آن دور می‌شوند عبارت است از:

$$\Delta S = C_{V} \ln\left[\frac{۲\gamma M_۱^۲}{\gamma + ۱}\right]\left(\frac{\gamma - ۱}{\gamma + ۱}\right)^{\gamma} \tag{۳۳-۳۲}$$

فصل ۳۳
حرکت براونی و افت‌وخیزها

۳۳–۱ حرکت براونی
۳۳–۲ نوفهٔ جانسون
۳۳–۳ افت و خیزها
۳۳–۴ افت‌وخیزها و دسترس‌پذیری
۳۳– ۵ پاسخ خطی
۳۳–۶ توابع همبستگی
خلاصهٔ فصل
مطالعهٔ بیشتر
تمرین‌ها

در بررسی خواص ترمودینامیکی سامانه‌های گرمایی فرض می‌شد که می‌توان کمیت‌هایی مانند فشار را با مقادیر میانگین آن‌ها جایگزین کرد. حتی اگر مولکول‌های گاز به‌طور تصادفی به دیواره‌های ظرف برخورد کنند، تعداد آن‌ها بسیار زیاد است و به‌نظر نمی‌رسد که فشار، افت‌وخیزی داشته باشد. اما برای سامانه‌های بسیار کوچک، این افت‌وخیزها می‌توانند مهم باشند. در این فصل، ما با جزئیات، این موارد را بررسی می‌کنیم. یک بینش مفید از *قضیهٔ افت‌وخیز - اتلاف* حاصل می‌شود، که از این فرض ناشی می‌شود که پاسخ یک سامانه در تعادل ترمودینامیکی به یک اختلال کوچک خارجی همان پاسخ آن به یک افت‌وخیز خود به خودی است. این امر بیانگر این است که بین ویژگی‌های افت‌وخیزی یک سامانهٔ گرمایی و آن‌چه به‌عنوان ویژگی‌های *پاسخ خطی* آن شناخته می‌شود، رابطهٔ مستقیمی وجود دارد.

۳۳-۱ حرکت براونی

ما حرکت براونی را در بخش ۱۹-۴ معرفی کردیم. در آن‌جا نشان دادیم که قضیهٔ همپاری به این معناست که حرکت انتقالی ذرات در دمای T افت‌وخیز می‌کند، زیرا هر ذره باید دارای یک میانگین

انرژی جنبشی باشد که با رابطهٔ $\frac{۱}{۲}m\langle \upsilon^۲ \rangle = \frac{۳}{۲}k_B T$ داده می‌شود. انیشتین، در مقالهٔ خود در مورد حرکت براونی، در سال ۱۹۰۵، اشاره کرد که همان نیروهای تصادفی که باعث حرکت براونی یک ذره می‌شوند، اگر ذره در میان سیال کشیده شود، باعث کشیدن آن نیز می‌شوند.

مثال ۳۳-۱

جواب معادلهٔ حرکت (معروف به **معادلهٔ لانگوین**) را برای سرعت υ یک ذره به جرم m که توسط رابطهٔ زیر داده شده، پیدا کنید

$$m\dot{\upsilon} = -\alpha\upsilon + F(T) \qquad (۱-۳۳)$$

که α یک ثابت میرایی است (ناشی از اصطکاک)، $F(t)$ یک نیروی تصادفی است که مقدار متوسط آن برای یک دورهٔ طولانی، $\langle F \rangle$، صفر است.

حل:

ابتدا توجه داشته باشید که در صورت عدم وجود نیروی تصادفی، معادلهٔ ۳۳-۱ می‌شود:

$$m\dot{\upsilon} = -\alpha\upsilon \qquad (۲-۳۳)$$

که جوابی به‌صورت زیر دارد:

$$\upsilon(t) = \upsilon(۰)\exp\left[-t/(m\alpha^{-۱})\right] \qquad (۳-۳۳)$$

به‌طوری که هر یک از مؤلفه‌های سرعت با ثابت زمانی داده شده با m/α از بین می‌رود. نیروی تصادفی $F(t)$ برای ارائهٔ مدلی که در آن حرکت ذره از بین نرود، ضروری است.

برای حل معادلهٔ ۳۳-۱، بنویسید $\upsilon = \dot{x}$ و سپس هر دو طرف در x ضرب کنید. این منجر به رابطهٔ زیر می‌شود:

$$mx\ddot{x} = -\alpha x\dot{x} + xF(t) \qquad (۴-۳۳)$$

حال

$$\frac{d}{dt}(x\dot{x}) = x\ddot{x} + \dot{x}^۲ \qquad (۵-۳۳)$$

و بنابراین خواهیم داشت:

$$m\frac{d}{dt}(x\dot{x}) = m\dot{x}^۲ - \alpha x\dot{x} + xF(t) \qquad (۶-۳۳)$$

اکنون از این میانگین‌گیری زمانی می‌کنیم. ما توجه داریم که x و F با هم ارتباط ندارند و از این رو $\langle xF \rangle = \langle x \rangle \langle F \rangle = ۰$. همچنین می‌توانیم از قضیهٔ همپاری استفاده کنیم که بیان می‌کند:

$$\frac{۱}{۲}m\langle \dot{x}^۲ \rangle = \frac{۱}{۲}k_B T \qquad (۷-۳۳)$$

از این رو، با استفاده از رابطهٔ ۳۳-۷ در رابطهٔ ۳۳-۶، خواهیم داشت:

$$m\frac{d}{dt}(x\dot{x}) = k_B T - \alpha\langle x\dot{x} \rangle \qquad (۸-۳۳)$$

و یا معادل آن:

$$\left(\frac{d}{dt}+\frac{\alpha}{m}\right)\langle x\dot{x}\rangle=\frac{k_BT}{m} \qquad (۹-۳۳)$$

که جوابی به‌صورت زیر دارد:

$$\langle x\dot{x}\rangle=Ce^{-\alpha t/m}+\frac{k_BT}{\alpha} \qquad (۱۰-۳۳)$$

با اعمال شرط مرزی وقتی که $t=۰$ باشد، $x=۰$ است، می‌توان دریافت که مقدار ثابت برابر است با $C=-k_BT/\alpha$، و از این رو:

$$\langle x\dot{x}\rangle=\frac{k_BT}{\alpha}(۱-e^{-\alpha t/m}) \qquad (۱۱-۳۳)$$

با استفاده از اتحاد:

$$\frac{۱}{۲}\frac{d}{dt}\langle x^۲\rangle=\langle x\dot{x}\rangle \qquad (۱۲-۳۳)$$

خواهیم داشت:

$$\langle x^۲\rangle=\frac{۲k_BT}{\alpha}\left[t-\frac{m}{\alpha}(e^{-\alpha t/m})\right] \qquad (۱۳-۳۳)$$

وقتی $t\ll m/\alpha$، داریم:

$$\langle x^۲\rangle=\frac{k_BTt^۲}{\alpha} \qquad (۱۴-۳۳)$$

در حالی که برای $t\gg m/\alpha$،

$$\langle x^۲\rangle=\frac{۲k_BTt}{\alpha} \qquad (۱۵-۳۳)$$

با نوشتن[۱] $\langle x^۲\rangle=۲Dt$ که D ثابت پخش است، نتیجه می‌شود $D=k_BT/\alpha$.

اگر به‌جای یک نیروی تصادفی یک نیروی ثابت F اعمال می‌شد، آن‌گاه می‌توان سرعت نهایی (سرعت به‌دست آمده در حالت پایدار، با $\dot{v}=۰$) ذره را از رابطهٔ

$$m\dot{v}=-\alpha v+F=۰ \qquad (۱۶-۳۳)$$

به‌دست آورد که نتیجه می‌دهد $v=\alpha^{-۱}F$؛ بنابراین $\alpha^{-۱}$ نقش **تحرک** (نسبت سرعت به نیرو) را بازی می‌کند. به راحتی می‌توان فهمید که سرعت نهایی باید توسط نیروهای اصطکاک محدود شود، پس به α بستگی دارد.

با این حال، مثال قبلی نشان می‌دهد که ثابت پخش D متناسب با k_BT و همچنین متناسب با تحرک $\alpha^{-۱}$ می‌باشد. توجه داشته باشید که ثابت پخش $D=k_BT/\alpha$ مستقل از جرم است. جرم فقط در

---

۱. پیوست C.۱۲ را ببینید.

جملهٔ گذرا در رابطهٔ ۳۳-۱۳ وارد می‌شود (همچنین به رابطهٔ ۳۳-۱۴ مراجعه کنید) که در زمان‌های طولانی از بین می‌رود.

به‌طرز قابل ملاحظه‌ای دریافته‌ایم که آهنگ پخش D ، که بیانگر افت‌وخیزهای تصادفی مکان ذره است، به میرایی اصطکاکی مربوط می‌شود. فرمول $D = k_B T / \alpha$ مثالی از قضیهٔ افت‌وخیز-اتلاف است که بعداً در این فصل اثبات خواهیم کرد (بخش ۳۳-۶).

به‌عنوان پیش‌درآمدی بر آن‌چه بعداً خواهد آمد، مثال زیر تابع همبستگی را برای مسأله حرکت براونی بررسی می‌کند.

مثال ۳۳-۲

عبارتی برای **تابع همبستگی**[1] سرعت $\langle v(0)v(t)\rangle$ برای مسألهٔ حرکت براونی استخراج کنید.

حل:

آهنگ تغییر v در محدوده‌ای که $\tau \to 0$ با رابطهٔ:

$$\dot{v}(t) = \frac{v(t+\tau) - v(t)}{\tau} \qquad (۱۷\text{-}۳۳)$$

داده می‌شود. با وارد کردن این رابطه در معادلهٔ ۳۳-۱ و ضرب طرفین در $v(0)$ نتیجه می‌دهد:

$$\frac{v(0)v(t+\tau) - v(0)v(t)}{\tau} = -\frac{\alpha}{m} v(0)v(t) + \frac{v(0)F(t)}{m} \qquad (۱۸\text{-}۳۳)$$

با میانگین‌گیری از این معادله و با توجه به این مطلب که چون v و F به هم مرتبط نیستند، پس $\langle v(0)F(t)\rangle = 0$، نتیجه می‌شود:

$$\frac{\langle v(0)v(t+\tau)\rangle - \langle v(0)v(t)\rangle}{\tau} = -\frac{\alpha}{m}\langle v(0)v(t)\rangle \qquad (۱۹\text{-}۳۳)$$

و با اختیار محدودیت $\tau \longrightarrow 0$ نتیجه می‌گیریم:

$$\frac{d}{dt}\langle v(0)v(t)\rangle = -\frac{\alpha}{m}\langle v(0)v(t)\rangle \qquad (۲۰\text{-}۳۳)$$

و بنابراین:

$$\langle v(0)v(t)\rangle = \langle v(0)^2\rangle e^{-\alpha t/m} \qquad (۲۱\text{-}۳۳)$$

این مثال نشان می‌دهد که تابع همبستگی سرعت با افزایش زمان دقیقاً با همان آهنگی که خود سرعت کاهش می‌یابد، به سمت صفر می‌رود (به رابطهٔ ۳۳-۳ مراجعه کنید).

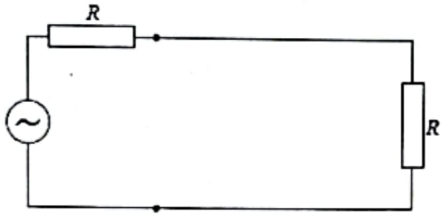
---

۱. توابع همبستگی با جزئیات بیشتری در بخش ۳۳-۶ بحث شده است. تابع همبستگی سرعت $\langle v(0)v(t)\rangle$ با رابطهٔ $\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-T/2}^{T/2} dt' v(t')v(t+t')$ تعریف می‌شود و توصیف می‌کند که به‌طور میانگین، به چه میزان سرعت در یک زمان خاص با سرعت در زمان بعدی ارتباط دارد.

۳۳-۲ نوفهٔ جانسون

اکنون یک سامانهٔ افت‌وخیز کنندهٔ دیگری را در نظر می‌گیریم: ولتاژ نوفه که در دو سر یک مقاومت R در اثر افت‌وخیزهای گرمایی تولید می‌شود. اجازه دهید فرض کنیم که مقاومت به خط انتقالی به‌طول L متصل شده که در هر انتها به‌درستی خاتمه یافته است، همان‌گونه که در شکل ۳۳-۱ نشان داده شده است[1]. از آن‌جا که خط انتقال تطبیق‌یافته است، مهم نیست که متصل باشد یا نباشد. خط انتقال می‌تواند از مدهای با بردارموج $k = n\pi / L$ و بسامد $\omega = ck$ پشتیبانی کند؛ بنابراین در هر بازه بسامد $\Delta\omega$ که با رابطهٔ زیر داده می‌شود، یک مد وجود دارد:

$$\Delta\omega = \frac{c\pi}{L} \qquad (۲۲-۳۳)$$



شکل ۳۳-۱ مدار معادل جهت در نظرگرفتن نوفهٔ جانسون از طریق یک مقاومت. مقاومت به یک خط انتقال تطبیق‌یافته متصل شده است که به علت حضور مقاومت دوم، به‌درستی بسته شده است؛ می‌توان ولتاژ نوفه را به‌عنوان یک منبع ولتاژ متناوب در نظر گرفت که به‌صورت سری به مقاومت دوم متصل می‌شود.

با استفاده ازقضیهٔ همپاری، هر مد دارای میانگین انرژی k_BT است؛ از این رو انرژی در واحد طول خط انتقال، در یک فاصله $\Delta\omega$، توسط رابطهٔ:

$$k_BT\frac{\Delta\omega}{c\pi} \qquad (۲۳-۳۳)$$

داده می‌شود. نیمی از این انرژی از چپ به راست و نیمی از راست به چپ در حرکت است. از این رو، میانگین توان ورودی به مقاومت با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\frac{۱}{۲\pi}k_BT\Delta\omega \qquad (۲۴-۳۳)$$

در تعادل این باید با میانگین توان تلف شده توسط مقاومت برابر باشد که با رابطهٔ:

$$\left\langle I^۲R\right\rangle \qquad (۲۵-۳۳)$$

داده می‌شود. در مدار عبارت $I = V/(۲R)$ را داریم؛ از این رو:

---

۱. ما روشی را برای محاسبه ولتاژ نوفه ارائه خواهیم داد که ممکن است در ابتدا کمی مصنوعی به‌نظر برسد، اما روشی مناسب برای محاسبهٔ این‌که چگونه مقاومت می‌تواند انرژی را با یک مخزن گرمایی مبادله کند، فراهم می‌کند. یک راه‌کار ظریف‌تری در مثال ۳۳-۹ ارائه خواهد شد.

$$\frac{\langle V^2 \rangle}{4R} = \langle I^2 R \rangle = \frac{1}{2\pi} k_B T \Delta\omega \qquad (۲۶-۳۳)$$

بنابراین:

$$\langle V^2 \rangle = \frac{2}{\pi} k_B T R \Delta\omega \qquad (۲۷-۳۳)$$

که با استفاده از $\Delta\omega = 2\pi\Delta f$ می‌تواند به‌صورت زیر نوشته شود:

$$\boxed{\langle V^2 \rangle = 4 k_B T R \Delta f} \qquad (۲۸-۳۳)$$

این عبارت به‌عنوان **نوفهٔ جانسون** شناخته می‌شود که در یک مقاومت در یک بازهٔ بسامد Δf تولید می‌شود. این یک مثال دیگر از ارتباط بین افت‌وخیزها و اتلاف است، زیرا توان نوفهٔ افت‌وخیز ($\langle V^2 \rangle$) را به اتلاف در مدار (R) مربوط می‌کند.

با جایگزینی $k_B T$ به‌جای $\hbar\omega / (e^{\beta\hbar\omega} - 1)$ می‌توان نسخه مکانیک کوانتومی نوفهٔ جانسون را به‌دست آورد که نتیجهٔ آن عبارت است از:

$$\langle V^2 \rangle = \frac{2R}{\pi} \frac{\hbar\omega\Delta\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \qquad (۲۹-۳۳)$$

۳۳-۳ افت‌وخیزها

در این بخش، منشأ افت‌وخیز را بررسی خواهیم کرد و نشان خواهیم داد که یک سامانه چقدر آزادی دارد تا اجازه دهد توابع حالت، افت‌وخیز کنند. ما روی چنین تابع حالتی متمرکز خواهیم شد که آن را x می‌نامیم و می‌پرسیم: اگر سامانه در تعادل باشد، توزیع احتمال x چقدر است؟ اجازه دهید فرض کنیم که تعداد ریزحالت‌های وابسته به سامانه‌ای که با این مختصه مشخص می‌شود و دارای انرژی E است (که فرض می‌کنیم ثابت است) با:

$$\Omega(x, E) \qquad (۳۰-۳۳)$$

داده می‌شود. اگر x محدود به این مقدار باشد، آنتروپی S سامانه:

$$S(x, E) = k_B \ln \Omega(x, E) \qquad (۳۱-۳۳)$$

خواهد بود که می‌توانیم معادل آن را به‌صورت $\Omega(x, E) = e^{S(x,E)/k_B}$ بنویسیم. اگر x محدود نمی‌بود، تابع توزیع احتمال آن از تابع $p(x)$ پیروی می‌کرد، که:

$$p(x) \propto \Omega(x, E) = e^{S(x,E)/k_B} \qquad (۳۲-۳۳)$$

در حالت تعادل سامانه آنتروپی خود را بیشینه می‌کند، بگذارید فرض کنیم این اتفاق زمانی رخ دهد که $x = x_0$ باشد؛ از این رو:

$$\left(\frac{\partial S(x, E)}{\partial x}\right) = 0 \qquad \text{وقتی که } x = x_0 \qquad (۳۳-۳۳)$$

اکنون اجازه دهید بسط تیلور $S(x,E)$ را در اطراف نقطهٔ تعادل $x = x_0$ بنویسیم:

$$S(x,E)=S(x_0,E)+\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{x=x_0}(x-x_0)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_{x=x_0}(x-x_0)^2+\cdots \qquad (۳۳-۳۴)$$

که به همراه رابطهٔ ۳۳-۳۳ ایجاب می‌کند که:

$$S(x)=S(x_0)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_{x=x_0}(x-x_0)^2+\cdots \qquad (۳۳-۳۵)$$

بنابراین با تعریف $\Delta x = x - x_0$، می‌توانیم تابع احتمال را به‌صورت یک گاوسین بنویسیم:

$$p(x)\propto \exp\left(-\frac{(\Delta x)^2}{2\langle(\Delta x)^2\rangle}\right) \qquad (۳۳-۳۶)$$

که:

$$\boxed{\langle(\Delta x)^2\rangle=-\frac{k_B}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_E}} \qquad (۳۳-۳۷)$$

این معادله نشان می‌دهد که اگر آنتروپی S به‌عنوان تابعی از x به سرعت تغییر کند، به احتمال زیاد سامانه را در x نزدیک به x_0 پیدا خواهیم کرد. این منطقی است.

مثال ۳۳-۳

فرض کنید که x انرژی داخلی U برای سامانه‌ای با حجم ثابت باشد. با استفاده از $T=(\partial U/\partial S)_V$، خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V=\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial U}\right)_V=-\frac{1}{T^2 C_V} \qquad (۳۳-۳۸)$$

و بنابراین:

$$\langle(\Delta U)^2\rangle=-\frac{k_B}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V}=k_B T^2 C_V \qquad (۳۳-۳۹)$$

پس اگر سامانه‌ای در دمای T با یک حمام در تماس باشد، احتمال غیر صفری وجود دارد که بتوانیم سامانه را دور از انرژی داخلی تعادلی بیابیم؛ بنابراین U می‌تواند افت‌وخیز کند. اگر ظرفیت گرمایی بیشتر باشد اندازه افت‌وخیزها بزرگتر است.

ظرفیت گرمایی C_V و انرژی داخلی U هر دو مختصه‌های گسترده هستند؛ بنابراین با اندازهٔ سامانه متناسب هستند. چون افت‌وخیزهای ریشهٔ میانگین مربعی (r.m.s.) U با ریشهٔ مربعی اندازهٔ سامانه

متناسب است، بنابراین، افت‌وخیزهای ریشهٔ میانگین مربعی (r.m.s.) کوچک با اندازهٔ سامانه به توان $-\frac{۱}{۲}$ متناسب می‌شوند. در نتیجه اگر سامانه دارای N اتم باشد، آن‌گاه:

$$C \propto N, \quad U \propto N, \quad \sqrt{\langle (\Delta U)^۲ \rangle} \propto \sqrt{N} \tag{۴۰-۳۳}$$

و

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta U)^۲ \rangle}}{U} \propto \frac{۱}{\sqrt{N}} \tag{۴۱-۳۳}$$

بنابراین هنگامی که $N \to \infty$ می‌توان از افت‌وخیزها صرف‌نظر کرد. افت‌وخیزها در سامانه‌های کوچک اهمیت بیشتری دارند. با این حال، توجه داشته باشید که در یک نقطهٔ بحرانی برای گذار فاز مرتبه اول، $C \to \infty$ و از این رو:

$$\frac{\langle (\Delta U)^۲ \rangle}{U} \to \infty \tag{۴۲-۳۳}$$

از این رو افت‌وخیزها در نقطهٔ بحرانی واگرا می‌شوند و نمی‌توان حتی برای سامانه‌های بزرگ، آن‌ها را نادیده گرفت.

۴-۳۳ افت‌وخیزها و دسترس‌پذیری

اکنون استدلال ارائه شده در بخش ۱۶-۵ را به مواردی که در آن‌ها تعداد ذرات می‌توانند کم و زیاد شوند، تعمیم می‌دهیم. سامانه‌ای را در تماس با یک منبع در نظر بگیرید. منبع دارای دمای $T_۰$ ، فشار $p_۰$ و پتانسیل شیمیایی $\mu_۰$ است. بگذارید بررسی کنیم هنگامی که انرژی $\mathrm{d}U$، حجم $\mathrm{d}V$ و ذرات $\mathrm{d}N$ را از منبع به سامانه منتقل می‌کنیم، چه اتفاقی می‌افتد. انرژی داخلی منبع به اندازهٔ $dU_۰$ تغییر می‌کند، که:

$$dU_۰ = -dU = T_۰ dS_۰ - p_۰(-dV) + \mu_۰(-dN) \tag{۴۳-۳۳}$$

که در آن علائم منفی بیانگر این واقعیت است که انرژی، حجم و تعداد ذرات در منبع در حال *کاهش* است. ما می‌توانیم این عبارت را مرتب کنیم تا تغییر آنتروپی در منبع را به‌صورت زیر به‌دست آوریم

$$dS_۰ = \frac{-dU - p_۰ dV + \mu_۰ dN}{T_۰} \tag{۴۴-۳۳}$$

اگر آنتروپی سامانه به اندازهٔ $\mathrm{d}S$ تغییر کند، تغییر آنتروپی کل $\mathrm{d}S_{tot}$ عبارت است از:

$$dS_{tot} = dS + dS_۰ \tag{۴۵-۳۳}$$

و قانون دوم ترمودینامیک ایجاب می‌کند که $dS_{tot} > ۰$. با استفاده از رابطهٔ ۳۳-۴۴ داریم:

$$dS_{tot} = -\frac{dU - T_۰ dS + p_۰ dV - \mu_۰ dN}{T_۰} \tag{۴۶-۳۳}$$

که می تواند به‌صورت زیر نوشته شود:

$$dS_{tot} = -\frac{dA}{T_۰} \tag{۴۷-۳۳}$$

که $A = U - T_0 S + p_0 V - \mu_0 N$ **دسترس‌پذیری** است (این تعمیم معادلهٔ ۱۶-۳۲ است).

اکنون ما مفهوم دسترس‌پذیری را به افت‌وخیزها اعمال می‌کنیم. بگذارید فرض کنیم که دسترس‌پذیری به برخی از متغیرها مثل x بستگی داشته باشد؛ بنابراین می‌توانیم یک تابع به‌صورت $A(x)$ بنویسیم. تعادل هنگامی حاصل خواهد شد که $A(x)$ کمینه شود (به‌طوری که S_{tot} بیشینه گردد، به رابطهٔ ۳۳-۴۷ مراجعه کنید) و بگذارید فرض کنیم این اتفاق هنگامی رخ می‌دهد که $x = x_0$ باشد. از این رو می‌توانیم به‌طور مشابه $A(x)$ را به‌صورت یک بسط تیلور حول نقطهٔ تعادل بنویسیم و بنابراین:

$$A(x) = A(x_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 A}{\partial x^2}\right)_{x=x_0} (\Delta x)^2 + \cdots \qquad (۳۳-۴۸)$$

به‌طوری که می‌توانیم توزیع احتمال را در رابطهٔ ۳۳-۳۶ با:

$$\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle = -\frac{k_B T_0}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial x^2}\right)} \qquad (۳۳-۴۹)$$

بازیابی کنیم.

مثال ۳۳-۴

سامانه‌ای با تعداد ثابت N ذره با منبعی در دمای T در تماس گرمایی است. این سامانه توسط غشایی بدون‌تنش احاطه شده است به‌طوری که حجم آن می‌تواند افت‌وخیز نماید. میانگین مربعی افت‌وخیز حجم را محاسبه کنید. برای حالت خاص گاز ایده‌آل، نشان دهید که $\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle = V^2 / N$.

حل:

ثابت بودن T و N به این معنی است که U می‌تواند افت‌وخیز داشته باشد. ثابت بودن N ایجاب می‌کند که $dN = 0$ باشد و از این رو داریم:

$$dU = TdS - pdV \qquad (۳۳-۵۰)$$

بنابراین تغییرات دسترس‌پذیری به‌صورت زیر است:

$$dA = dU - T_0 dS + p_0 dV = (T - T_0)dS + (p_0 - p)dV \qquad (۳۳-۵۱)$$

و بنابراین:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = p_0 - p \qquad (۳۳-۵۲)$$

و

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \qquad (۳۳-۵۳)$$

بنابراین:

$$\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle = -k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \qquad (۵۴-۳۳)$$

برای یک گاز ایده‌آل، $(\partial V / \partial p)_{T,N} = -Nk_B T / p^2 = -V / p$؛ از این رو:

$$\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle = \frac{V^2}{N} \qquad (۵۵-۳۳)$$

معادلهٔ ۳۳-۵۵ به این معنی است که افت‌وخیزهای کوچک حجم از رابطهٔ زیر پیروی می‌کنند:

$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle}}{V} = \frac{1}{N^{1/2}} \qquad (۵۶-۳۳)$$

بنابراین برای یک جعبه حاوی 10^{24} مولکول گاز (کمی بیشتر از یک مول گاز)، افت‌وخیزهای حجمی کوچک در حد یک قسمت در 10^{12} می‌باشند.

ما می‌توانیم عبارات مشابه دیگری را برای سایر متغیرهای افت‌وخیز کننده استخراج کنیم، از جمله:

$$\left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle = \frac{k_B T^2}{C_V} \qquad (۵۷-۳۳)$$

$$\left\langle (\Delta S)^2 \right\rangle = k_B C_p \qquad (۵۸-۳۳)$$

$$\left\langle (\Delta p)^2 \right\rangle = \frac{k_B T \kappa_S}{C_V} \qquad (۵۹-۳۳)$$

که κ_S تراکم‌پذیری بی‌دررو است (رابطهٔ ۱۶-۷۲ را ببینید).

۵-۳۳ پاسخ خطی

برای درک جزئیات بیشتر رابطهٔ بین افت‌وخیزها و اتلاف، لازم است که نحوهٔ پاسخ سامانه‌ها به نیروهای خارجی را به روشی کلی‌تر بررسی کنیم. یک متغیر جابجایی $x(t)$ را در نظر می‌گیریم که نتیجهٔ نیروی $f(t)$ است و نیاز داریم که حاصل‌ضرب xf دارای ابعاد انرژی باشد. (اگر حاصل‌ضرب x و f دارای ابعاد انرژی باشد، خواهیم گفت که آن‌ها **متغیرهای مزدوج** هستند.) فرض می‌کنیم که پاسخ x به نیروی f خطی است (به‌طوری که مثلاً، دو برابر شدن نیرو پاسخ را دو برابر می‌کند)، اما ممکن است در روشی که سامانه پاسخ می‌دهد، تأخیر وجود داشته باشد. عمومی‌ترین روش نوشتن این موضوع به شرح زیر است: ما می‌گوییم که مقدار میانگین x در زمان t با $\langle x(t) \rangle_f$ نشان داده می شود (زیرنویس f به ما یادآوری می‌کند که نیروی f اعمال شده است) و با رابطهٔ:

$$\langle x(t) \rangle_f = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t-t') f(t') dt' \qquad (۶۰-۳۳)$$

داده می‌شود که $\chi(t-t')$ یک تابع پاسخ است. این عبارت مقدار $x(t)$ را به مجموع مقادیر نیروی f (t) در هر زمان دیگر مربوط می‌کند. اکنون جمع‌بندی بر روی مقادیر گذشتهٔ نیرو، امری منطقی است، اما جمع‌بندی روی مقادیر آینده نیرو معقول نیست. این موضوع تابع پاسخ $\chi(t-t')$ را وادار

می‌کند تا اگر $t<t'$ شد، صفر گردد. قبل از این‌که ببینیم این موضوع چه اثری دارد، نیاز به تبدیل فوریهٔ معادلهٔ ۳۳-۶۰ داریم تا کار با آن ساده‌تر شود. تبدیل فوریه $x(t)$ با تابع $\tilde{x}(\omega)$ داده می شود که:

$$\tilde{x}(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}dte^{-i\omega t}x(t) \qquad (۳۳-۶۱)$$

تبدیل معکوس سپس توسط رابطهٔ:

$$x(t)=\frac{۱}{۲\pi}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega e^{i\omega t}\tilde{x}(\omega) \qquad (۳۳-۶۲)$$

داده می‌شود. عبارت رابطهٔ ۳۳-۶۰ یک همتابی از توابع χ و f است، و از این رو با قضیهٔ همتابی می‌توانیم این معادله را به شکل تبدیل فوریه به‌صورت زیر بنویسیم:

$$\langle\tilde{x}(\omega)\rangle_f=\tilde{\chi}(\omega)\tilde{f}(\omega) \qquad (۳۳-۶۳)$$

این عبارت بسیار ساده‌تر از رابطهٔ ۳۳-۶۰ است، زیرا یک حاصل‌ضرب است، نه یک همتابی. توجه داشته باشید که تابع پاسخ $\tilde{\chi}(\omega)$ می‌تواند پیچیده باشد. قسمت حقیقی تابع پاسخ بخشی از جابه‌جایی را می‌دهد که با نیرو هم‌فاز است. قسمت موهومی تابع پاسخ، بخشی از جابجایی را می‌دهد که با نیرو $\frac{\pi}{۲}$ اختلاف فاز دارد. این متناظر با اتلاف است، زیرا نیروی خارجی بر روی سامانه با آهنگی که با حاصل‌ضرب نیرو در سرعت داده می‌شود، یعنی $f(t)\dot{x}(t)$ کار انجام می‌دهد و این کار به‌صورت گرما تلف می‌شود. برای این‌که $f(t)$ و $\dot{x}(t)$ هم‌فاز شوند، و بنابراین یک میانگین غیر صفر داشته باشند، $f(t)$ و $x(t)$ باید $\frac{\pi}{۲}$ اختلاف فاز داشته باشند (به تمرین ۳۳-۲ مراجعه کنید).

ما می‌توانیم با نوشتن تابع پاسخ به‌صورت زیر علیت را در مسأله خود وارد کنیم:

$$\chi(t)=y(t)\theta(t) \qquad (۳۳-۶۴)$$

که در آن $\theta(t)$ تابع پله‌ای هویساید است (شکل ۳۰-۱ را ببینید) و $y(t)$ تابعی است که هنگامی که $t>۰$ است با $\chi(t)$ برابر است و وقتی $t<۰$ باشد می‌تواند با هر چیزی برابر باشد. برای راحتی استخراج زیر، ما برای زمانی که $t<۰$ باشد، $y(t)=-\chi(|t|)$ اختیار می‌کنیم، و $y(t)$ به یک تابع فرد تبدیل می‌شود (و مهم‌تر از همه، $\tilde{y}(\omega)$ به یک تابع کاملاً موهومی تبدیل می‌شود). با قضیهٔ معکوس همتابی، تبدیل فوریهٔ $\chi(t)$ با همتابی:

$$\tilde{\chi}(\omega)=\frac{۱}{۲\pi}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega'\tilde{\theta}(\omega'-\omega)\tilde{y}(\omega') \qquad (۳۳-۶۵)$$

داده می‌شود.

با نوشتن تابع پله‌ای هویساید :

$$\theta(t)=\begin{cases}e^{-\varepsilon t} & t>۰\\ ۰ & t<۰\end{cases} \qquad (۳۳-۶۶)$$

در حد، $\varepsilon\to۰$ تبدیل فوریهٔ آن عبارت است از:

$$\tilde{\theta}(\omega)=\int_{0}^{\infty}dt e^{-i\omega t}e^{-\varepsilon t}=\frac{1}{i\omega+\varepsilon}=\frac{\varepsilon}{\omega^2+\varepsilon^2}-\frac{i\omega}{\omega^2+\varepsilon^2} \qquad (۶۷\text{-}۳۳)$$

بنابراین، با در نظر گرفتن حد $\varepsilon \to 0$ داریم:

$$\tilde{\theta}(\omega)=\pi\delta(\omega)-\frac{i}{\omega} \qquad (۶۸\text{-}۳۳)$$

جایگزینی این عبارت در رابطهٔ ۳۳-۶۵ نتیجه می‌دهد[1]:

$$\tilde{\chi}(\omega)=\frac{1}{2}\tilde{y}(\omega)-\frac{i}{2\pi}P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\tilde{y}(\omega')d\omega'}{\omega'-\omega} \qquad (۶۹\text{-}۳۳)$$

اکنون ما $\tilde{\chi}(\omega)$ را بر حسب قسمت‌های حقیقی و موهومی آن می‌نویسیم:

$$\tilde{\chi}(\omega)=\tilde{\chi}'(\omega)+i\tilde{\chi}''(\omega) \qquad (۷۰\text{-}۳۳)$$

و از آن‌جا که $\tilde{y}(\omega)$ به‌طور خالص موهومی است، رابطهٔ ۳۳-۶۹ نتیجه می‌دهد که:

$$i\tilde{\chi}''(\omega)=\frac{1}{2}\tilde{y}(\omega) \qquad (۷۱\text{-}۳۳)$$

و بنابراین:

$$\boxed{\tilde{\chi}'(\omega)=P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\frac{\tilde{\chi}''(\omega')}{\omega'-\omega}} \qquad (۷۲\text{-}۳۳)$$

این یکی از **روابط کرامرز-کرونیگ** است که قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع پاسخ را به هم متصل می‌کند[2]. توجه داشته باشید که استنتاج ما فقط فرض را بر این داشته است که پاسخ خطی (رابطهٔ ۳۳-۶۰) و بیان‌کنندهٔ علت است؛ بنابراین روابط کرامرز-کرونیگ بسیار کلی هستند.

با قرار دادن $\omega=0$ در رابطهٔ ۳۳-۷۲ یک نتیجه بسیار مفید دیگر به‌دست می‌آوریم:

$$\boxed{\tilde{\chi}'(0)=P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\frac{\tilde{\chi}''(\omega')}{\omega'}} \qquad (۷۳\text{-}۳۳)$$

گاهی اوقات تابع پاسخ را **پذیرفتاری تعمیم‌یافته** می‌نامند، و قسمت حقیقی بسامد صفر، $\tilde{\chi}'(0)$ را **پذیرفتاری استاتیکی** می‌نامند. همان‌گونه که در بالا بحث شد، قسمت موهومی تابع پاسخ،

---

۱. نماد P نشانگر **مقدار اصلی کوشی** انتگرال است. این بدان معنی است که یک انتگرال که انتگرالده آن در یک مقدار خاصی به یکباره زیاد می‌شود، با استفاده از یک حد مناسب ارزیابی می‌شود. مثلاً $\int_{-1}^{1}dx/x$ تعریف نشده است، چون برای $x=0$ داریم $1/x\to\infty$. اما $P\int_{-1}^{1}\frac{dx}{x}=\lim_{\varepsilon\to 0^+}\left(\int_{-1}^{-\varepsilon}\frac{dx}{x}+\int_{\varepsilon}^{1}\frac{dx}{x}\right)=0$.

۲. رابطهٔ دیگر کرامرز-کرونیگ در تمرین ۳۳-۳ به‌دست آمده است.

$\tilde{\chi}''(\omega')$، متناظر با اتلاف سامانه است؛ بنابراین معادلهٔ ۳۳-۷۳ نشان می‌دهد که پذیرفتاری استاتیکی (پاسخ در بسامد صفر) به انتگرال اتلاف کلی سامانه مرتبط است.

مثال ۳۳-۵

تابع پاسخ را برای نوسانگر هماهنگ میرا (جرم m، ثابت فنر k ، میرایی α) که معادل J حرکت آن با رابطهٔ:

$$m\ddot{x}+\alpha\dot{x}+kx=f \qquad (۷۴-۳۳)$$

داده می‌شود، پیدا کنید و نشان دهید رابطهٔ ۳۳-۷۳ صادق است.

حل:

بانوشتن بسامد تشدید $\omega_0^2=k/m$ ، و نوشتن میرایی $\gamma=\alpha/m$ ، داریم:

$$\ddot{x}+\gamma\dot{x}+\omega_0^2 x=\frac{f}{m} \qquad (۷۵-۳۳)$$

و با تبدیل فوریهٔ این عبارت بلافاصله نتیجه می‌شود که:

$$\tilde{\chi}(\omega)=\frac{\tilde{x}(\omega)}{\tilde{f}(\omega)}=\frac{1}{m}\left[\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2-i\omega\gamma}\right] \qquad (۷۶-۳۳)$$

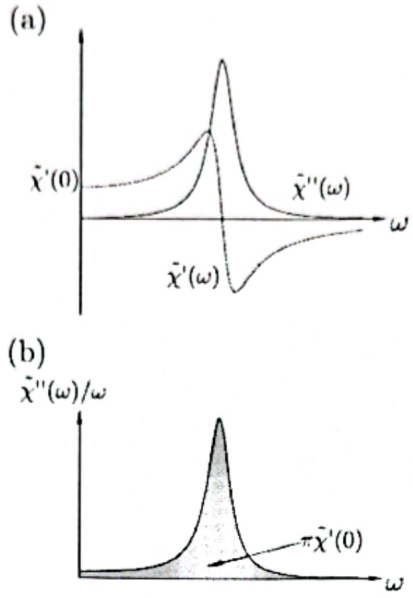
از این رو، بخش موهومی تابع پاسخ عبارت است از:

$$\tilde{\chi}''(\omega)=\frac{1}{m}\left[\frac{\omega\gamma}{(\omega^2-\omega_0^2)^2+(\omega\gamma)^2}\right] \qquad (۷۷-۳۳)$$

و پذیرفتاری استاتیکی عبارت است از:

$$\tilde{\chi}'(0)=\frac{1}{m\omega_0^2}=\frac{1}{k} \qquad (۷۸-۳۳)$$

بخش‌های حقیقی و موهومی $\tilde{\chi}(\omega)$ در شکل ۳۳-۲(a) رسم شده‌اند. بخش موهومی یک قله نزدیک ω_0 نشان می‌دهد. معادلهٔ ۳۳-۷۷ نشان می‌دهد که $\tilde{\chi}''(\omega)/\omega=(\gamma/m)\left[(\omega^2-\omega_0^2)+(\omega\gamma)^2\right]$ و انتگرال‌گیری مستقیم نشان می‌دهد که $\int_{-\infty}^{\infty}(\tilde{\chi}''(\omega)/\omega)d\omega=\pi/(m\omega_0^2)=\pi\tilde{\chi}'(0)$ ؛ بنابراین رابطهٔ ۳۳-۷۳ صادق است.



شکل ۳۳-۲ (a) بخش‌های حقیقی و موهومی $\tilde{x}(\omega)$ به‌عنوان تابعی از ω. (b) نمایشی از رابطهٔ ۳۳-۷۳ برای یک نوسانگر هماهنگ میرا.

۳۳-۶ تابع همبستگی

یک تابع $x(t)$ را در نظر بگیرید. تبدیل فوریه[1] آن با رابطهٔ:

$$\tilde{x}(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}dte^{-i\omega t}x(t) \qquad (۷۹\text{-}۳۳)$$

داده می‌شود. مانند قبل، **چگالی طیفی توان** را به‌صورت $\left\langle|\tilde{x}(\omega)|^2\right\rangle$ تعریف می‌کنیم. این تابع نشان می‌دهد که چه مقدار توان به قسمت‌های مختلف طیف بسامد وابسته است. اکنون **تابع خودهمبستگی** $C_{xx}(t)$ را با رابطهٔ زیر تعریف می‌کنیم:

$$C_{xx}(t)=\langle x(\cdot)x(t)\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}x^*(t')x(t'+t)dt' \qquad (۸۰\text{-}۳۳)$$

نگارش زیرنویس دوتایی به این معنی است که داریم میزانی را که x در یک زمان به x در زمان دیگری وابسته است، اندازه‌گیری می‌کنیم. (همچنین می‌توان یک تابع همبستگی متقابل $C_{xy}(t)=\langle x(\cdot)y(t)\rangle$ را تعریف کرد که میزانی را که x در یک زمان به یک متغیر متفاوت y در زمان دیگر وابسته است، اندازه‌گیری کند). تابع خودهمبستگی توسط **قضیهٔ وینر-خینشین**[2] به چگالی طیفی توان متصل می‌شود که بیان می‌کند چگالی طیفی توان با تبدیل فوریهٔ تابع همبستگی داده می‌شود:

---

۱. پیوست C.۱۱ را ببینید.

۲. نوربرت وینر (۱۸۹۴–۱۹۶۴)؛ الکساندر وای. خینشین (۱۸۹۴–۱۹۵۹). اثبات این قضیه در پیوست C.۱۱ آورده شده است.

$$\boxed{\left\langle |\tilde{x}(\omega)|^{۲} \right\rangle = \tilde{C}_{xx}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \left\langle x(\cdot)x(t) \right\rangle dt} \qquad (۸۱\text{-}۳۳)$$

رابطهٔ معکوس نیز باید صادق باشد:

$$\left\langle x(\cdot)x(t) \right\rangle = \frac{۱}{۲\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \left\langle |\tilde{x}(\omega)|^{۲} \right\rangle d\omega \qquad (۸۲\text{-}۳۳)$$

و از این رو برای $t = ۰$ داریم:

$$\left\langle x(\cdot)x(\cdot) \right\rangle = \frac{۱}{۲\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle |\tilde{x}(\omega)|^{۲} \right\rangle d\omega \qquad (۸۳\text{-}۳۳)$$

یا به‌طور خلاصه‌تر،

$$\left\langle x^{۲} \right\rangle = \frac{۱}{۲\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{C}_{xx}(\omega) d\omega \qquad (۸۴\text{-}۳۳)$$

این شکلی از **قضیهٔ پارسوال** است که بیان می‌کند توان انتگرال‌گیری شده چه بر روی زمان و چه بر روی بسامد[۱]، یکسان است.

مثال ۳۳-۶

یک نیروی تصادفی $F(t)$ دارای مقدار متوسطی است که توسط رابطهٔ:

$$\left\langle F(t) \right\rangle = ۰ \qquad (۸۵\text{-}۳۳)$$

داده می‌شود و تابع همبستگی آن توسط رابطهٔ:

$$\left\langle F(t)F(t') \right\rangle = A\delta(t-t') \qquad (۸۶\text{-}۳۳)$$

داده می‌شود که $\delta(t-t')$ تابع دلتای دیراک[۲] است. طیفی توان را پیدا کنید.

حل:

با قضیه وینر-خینشین، طیفی توان به‌سادگی عبارت است از تبدیل فوریهٔ تابع خودهمبستگی و از این رو:

$$\left\langle |F(\omega)|^{۲} \right\rangle = A \qquad (۸۷\text{-}۳۳)$$

و از این رو یک طیفی توان تخت است.

این نشان می‌دهد که اگر نیروی تصادفی $F(t)$ دارای خودهمبستگی صفر باشد، باید دارای بسامد بی‌نهایت باشد.

---

۱. قضیهٔ پارسوال در واقع چیزی بیش از قضیهٔ فیثاغورس در یک فضای برداری بی‌نهایت بعدی نیست. اگر تابع $x(t)$ یا تبدیل آن $\tilde{x}(\omega)$ را به‌عنوان یک بردار منفرد در چنین فضایی در نظر بگیرید، مربع طول بردار برابر است با مجموع مربعات 'طرف دیگر'، که در این مورد مجموع مربعات مؤلفه‌هاست (یعنی یک انتگرال مربعات مقادیر تابع).

۲. پیوست C.۱۰ را ببینید.

مثال ۳۳-۷

خودهمبستگی سرعت حرکت براونی ذرهکه از رابطهٔ ۳۳-۱ پیروی می‌کند، پیدا کنید. نیروی تصادفی $F(t)$ همان است که در مثال قبلی شرح داده شده است، یعنی با $\langle F(t)F(t')\rangle = A\delta(t-t')$. از این رو ثابت A را به دمای T مرتبط می‌کند.

حل:

معادلهٔ ۳۳-۱ بیان می‌کند که:

$$m\dot{\upsilon} = -\alpha\upsilon + F(T) \qquad (۸۸\text{-}۳۳)$$

و تبدیل فوریهٔ این رابطه عبارت است از:

$$\tilde{\upsilon}(\omega) = \frac{\tilde{F}(\omega)}{\alpha - im\omega} \qquad (۸۹\text{-}۳۳)$$

این ایجاب می‌کند که تبدیل فوریهٔ خودهمبستگی سرعت با استفاده از نتیجهٔ رابطهٔ ۳۳-۸۷ عبارت است از:

$$\tilde{C}_{\upsilon\upsilon}(\omega) = \left\langle \left|\upsilon(\omega)\right|^2 \right\rangle = \frac{A}{\alpha^2 + m^2\omega^2} \qquad (۹۰\text{-}۳۳)$$

قضیهٔ وینر-خینشین بیان می‌کند که:

$$\tilde{C}_{\upsilon\upsilon}(\omega) = \int e^{-i\omega t}\left\langle \upsilon(\cdot)\upsilon(t)\right\rangle dt \qquad (۹۱\text{-}۳۳)$$

و بنابراین:

$$\tilde{C}_{\upsilon\upsilon}(\omega) = \left\langle \upsilon(\cdot)\upsilon(t)\right\rangle = \left\langle \upsilon^2 \right\rangle e^{-\alpha t/m} \qquad (۹۲\text{-}۳۳)$$

که در توافق با معادلهٔ ۳۳-۲۱ است که قبلاً با استفاده از روش دیگری استخراج شده است. قضیهٔ پارسوال (رابطهٔ ۳۳-۸۴) حاکی از آن است که:

$$\left\langle \upsilon^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi}\tilde{C}_{\upsilon\upsilon}(\omega) = \frac{A}{2m\alpha} \qquad (۹۳\text{-}۳۳)$$

قضیهٔ همپاری که می‌گوید $\frac{1}{2}m\upsilon^2 = \frac{1}{2}k_BT$ بلافاصله به رابطهٔ زیر منجر می‌شود:

$$A = 2\alpha k_B T \qquad (۹۴\text{-}۳۳)$$

بگذارید بار دیگر فرض کنیم که انرژی E یک سامانهٔ هماهنگ با رابطهٔ $E = \frac{1}{2}\alpha x^2$ داده می‌شود (مانند فصل ۱۹). احتمال $P(x)$ سامانه برای این‌که بتواند مقدار x را اختیار کند با تابع بولتزمن $e^{-\beta E}$ داده می‌شود و از این رو:

$$p(x) = Ne^{-\beta\alpha x^2/2} \qquad (۹۵\text{-}۳۳)$$

که N یک ثابت بهنجارش است. حال ما یک نیروی f که مزدوج x است را اعمال می‌کنیم تا انرژی E به اندازهٔ xf کاهش یابد. احتمال $P(x)$ می‌شود:

$$p(x) = Ne^{-\beta(\alpha x^2/2 - xf)} \qquad (۹۶-۳۳)$$

و با تکمیل مربعی‌کردن توان، می‌توان این را دوباره بازنویسی کرد:

$$p(x) = N'e^{-\frac{\beta\alpha}{2}(x-\frac{f}{\alpha})^2} \qquad (۹۷-۳۳)$$

که N' ثابت بهنجارش متفاوتی است. این معادله به شکل یک گاوسین معمول است:

$$p(x) = N'e^{-(x-\langle x\rangle_f)^2/2\langle x^2\rangle} \qquad (۹۸-۳۳)$$

که $\langle x\rangle_f = f/a$ و $\langle x^2\rangle = 1/\beta\alpha$.توجه داشته باشید که $\langle x\rangle_f$ در مورد مقدار میانگین x در پاسخ به نیروی f صحبت می‌کند، در حالی که $\langle x^2\rangle = k_BT/\alpha$ از افت‌وخیزهای x به ما می‌گوید. نسبت این دو کمیت توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\frac{\langle x\rangle_f}{\langle x^2\rangle} = \beta f \qquad (۹۹-۳۳)$$

حال $\langle x\rangle_f$ مقدار متوسطی است که x هنگامی که نیرو اعمال می‌شود اختیار می‌کند و می‌دانیم که $\langle x\rangle_f$ به f از طریق پذیرفتاری استاتیکی زیر به هم مربوط می‌شوند:

$$\frac{\langle x\rangle_f}{f} = \tilde{\chi}'(0) \qquad (۱۰۰-۳۳)$$

به‌طوری که رابطهٔ ۳۳-۹۹ می‌تواند به‌صورت زیر دوباره بازنویسی شود:

$$\boxed{\langle x^2\rangle = k_BT\tilde{\chi}'(0)} \qquad (۱۰۱-۳۳)$$

بنابراین معادلهٔ ۳۳-۱۰۱، $\langle x^2\rangle$ را به پذیرفتاری استاتیکی سامانه مرتبط می‌کند. با استفاده از معادلهٔ ۳۳-۷۳، می‌توانیم این رابطه را به‌صورت زیر بیان کنیم:

$$\langle x^2\rangle = k_BT\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\frac{\tilde{\chi}''(\omega')}{\omega'} \qquad (۱۰۲-۳۳)$$

و همراه با معادلهٔ ۳۳-۴۸، ایجاب می‌کند که بنویسیم:

$$\boxed{\tilde{C}_{xx}(\omega) = 2k_BT\frac{\tilde{\chi}''(\omega)}{\omega}} \qquad (۱۰۳-۳۳)$$

که بیان **قضیهٔ افت‌وخیز-اتلاف** است. این نشان می‌دهد که یک ارتباط مستقیم بین تابع خودهمبستگی افت‌وخیز $\tilde{C}_{xx}(\omega)$ و $\tilde{\chi}''(\omega')$ قسمت موهومی تابع پاسخ که وابسته به اتلاف است، وجود دارد.

مثال ۳۳-۸

نشان دهید که رابطهٔ ۳۳-۱۰۳برای مسألهٔ در نظر گرفته شده در مثال ۳۳-۵ صدق می‌کند.

حل:

از مثال ۳۳-۷ به یاد بیاورید که:

$$\tilde{C}_{xx}(t)=\int e^{-i\omega t}\left\langle x(\cdot)x(t)\right\rangle dt=\left\langle\left|\tilde{x}(\omega)\right|^{2}\right\rangle=A\left|\chi(\omega)\right|^{2} \qquad (۱۰۴\text{-}۳۳)$$

و بنابراین با استفاده از $\tilde{x}(\omega)$ از رابطهٔ ۳۳-۷۶ و A از رابطهٔ ۳۳-۹۴، خواهیم داشت:

$$\tilde{C}_{xx}(t)=\frac{2\gamma k_B T}{m}\left[\frac{1}{(\omega^{2}-\omega_{0}^{2})^{2}+(\omega\gamma)^{2}}\right] \qquad (۱۰۵\text{-}۳۳)$$

معادلهٔ ۳۳-۷۷ نشان می‌دهد:

$$2k_B T\frac{\tilde{\chi}''(\omega)}{\omega}=\frac{2\gamma k_B T}{m}\left[\frac{1}{(\omega^{2}-\omega_{0}^{2})^{2}+(\omega\gamma)^{2}}\right] \qquad (۱۰۶\text{-}۳۳)$$

و بنابراین رابطهٔ ۳۳-۱۰۳ صادق است.

مثال ۳۳-۹

با استفاده از مدار شکل ۳۳-۳ (که شامل یک خازن کوچک در دو انتهای مقاومت است) عبارتی برای نوفهٔ جانسون در دو سر مقاومت R استخراج کنید.

حل:

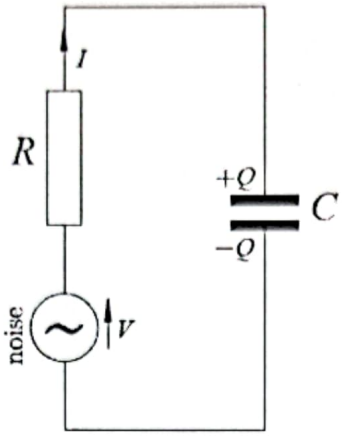
با استفاده از نظریهٔ مدارهای ساده داریم:

$$V+IR=\frac{Q}{C} \qquad (۱۰۷\text{-}۳۳)$$

بار Q و ولتاژ V متغیرهای مزدوج هستند (حاصل‌ضرب آن‌ها دارای ابعاد انرژی است)؛ بنابراین می‌نویسیم:

$$\tilde{Q}(\omega)=\tilde{\chi}(\omega)\tilde{V}(\omega) \qquad (۱۰۸\text{-}۳۳)$$

که در آن تابع پاسخ $\tilde{\chi}(\omega)$ برای این مدار با رابطهٔ:



شکل ۳۳-۳ مدار تجزیه و تحلیل نوفهٔ جانسون در دو سر یک مقاومت.

$$\tilde{\chi}(\omega)=\frac{1}{C^{-1}-i\omega R} \qquad (۱۰۹-۳۳)$$

داده می‌شود. از این رو $\tilde{\chi}''(\omega)$ با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\tilde{\chi}''(\omega)=\frac{\omega R}{C^{-2}+\omega^2 R^2} \qquad (۱۱۰-۳۳)$$

در بسامد پایین ($\omega \ll 1/RC$ ، و از آن‌جا که ظرفیت کوچک خواهد بود، $1/RC$ بسیار بزرگ خواهد بود، به‌طوری که این یک قید سخت نیست) خواهیم داشت $\tilde{\chi}''(\omega)\to\omega RC^2$. بنابراین قضیهٔ افت-وخیز-اتلاف (رابطهٔ ۳۳-۱۰۳) نتیجه می‌دهد:

$$\tilde{C}_{QQ}(\omega)=2k_BT\frac{\tilde{\chi}''(\omega)}{\omega}=2k_BTRC^2 \qquad (۱۱۱-۳۳)$$

از آنجا که برای یک خازن $Q=CV$، همبستگی در Q و V توسط رابطهٔ زیر به هم مربوط می‌شوند:

$$\tilde{C}_{VV}(\omega)=\frac{\tilde{C}_{QQ}(\omega)}{C^2} \qquad (۱۱۲-۳۳)$$

و بنابراین:

$$\tilde{C}_{VV}(\omega)=2k_BTR \qquad (۱۱۳-۳۳)$$

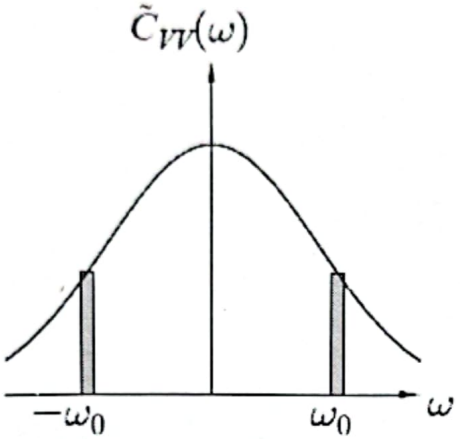
رابطهٔ ۳۳-۸۴ ایجاب می‌کند که:

$$\left\langle V^2\right\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{C}_{VV}(\omega)d\omega \qquad (۱۱۴-۳۳)$$

و بنابراین اگر این انتگرال نه روی همهٔ بسامدها، بلکه فقط در یک فاصله کوچک $\Delta f=\Delta\omega/(2\pi)$ حول بعضی بسامدهای $\pm\omega_0$ انجام شود (شکل ۳۳-۴ را ببینید):

$$\left\langle V^2\right\rangle=2C_{VV}(\omega)\Delta f=4k_BTR\Delta f \qquad (۱۱۵-۳۳)$$

که در توافق با رابطهٔ ۳۳-۴ است.



شکل ۳۳-۴ افت‌وخیزهای ولتاژ $\langle V^2 \rangle$ در یک بازهٔ بسامد کوچک $\Delta f = \Delta\omega/(2\pi)$ حول $\pm\omega_0$ ناشی از بخشی از $\tilde{C}_{VV}(\omega)$ هستند که توسط خطوط سایه‌دار نشان داده شده است. می‌توان تصور کرد که نوفه از طریق فیلتری بررسی می‌شود که فقط این بسامدها را اجازه عبور می‌دهد؛ بنابراین انتگرال در رابطهٔ ۳۳-۱۱۴ فقط مناطق نشان داده شده توسط خطوط سایه‌دار را انتخاب می‌کند.

این بخش را با ذکر این نکته که بررسی ما تاکنون فقط به سامانه‌های کلاسیکی اعمال شده است خاتمه می‌دهیم. نسخه مکانیک کوانتومی قضیهٔ افت‌وخیز-اتلاف را می‌توان با جایگزینی k_BT، یعنی میانگین انرژی گرمایی در یک سامانهٔ کلاسیکی با:

$$\hbar\omega\left(n(\omega)+\frac{1}{2}\right)\equiv\frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2} \qquad (۳۳\text{-}۱۱۶)$$

که میانگین انرژی در یک نوسان‌گر هماهنگ کوانتومی است، ارزیابی کرد. در رابطهٔ ۳۳-۱۱۶

$$n(\omega)=\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \qquad (۳۳\text{-}۱۱۷)$$

عامل بوز است که میانگین تعداد کوانتوم‌ها در نوسان‌گر هماهنگ در دمای T است. از این رو، در مورد مکانیک کوانتوم، رابطهٔ ۳۳-۱۰۳ با:

$$\tilde{C}_{xx}(\omega)=\hbar\tilde{\chi}''(\omega)\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2} \qquad (۳۳\text{-}۱۱۸)$$

جایگزین می‌شود. در دمای بالا، $\coth(\beta\hbar\omega/2)\to 2/(\beta\hbar\omega)$ و رابطهٔ ۳۳-۱۰۳ را بازیابی می‌کنیم. نسخه مکانیک کوانتومی ۳۳-۱۰۲ عبارت است از:

$$\langle x^2\rangle=\frac{\hbar}{2}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega'\,\tilde{\chi}''(\omega')\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2} \qquad (۳۳\text{-}۱۱۹)$$

خلاصهٔ فصل

- قضیهٔ افت‌وخیز-اتلاف بیانگر این است که بین ویژگی‌های افت‌وخیزی سامانهٔ گرمایی (به‌عنوان مثال ثابت پخش) و خصوصیات پاسخ خطی آن (به‌عنوان مثال تحرک) رابطهٔ مستقیمی وجود دارد. اگر یکی را مشخص کرده باشید، دیگری را هم مشخص کرده‌اید.
- اهمیت افت‌وخیزها در سامانه‌های کوچک بیشتر از سامانه‌های بزرگ است، اگرچه همیشه حتی برای سامانه‌های بزرگ در نزدیکی نقطهٔ بحرانی یک انتقال فاز غالب هستند.
- افت و خیزهای یک متغیر x توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle = -k_B T_e / (\partial^2 A / \partial x^2)$$

- یک تابع پاسخ با رابطهٔ:

$$\left\langle x(t) \right\rangle_f = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t-t') f(t') dt'$$

داده می‌شود و علیت، روابط کرامرز - کرونیگ را ایجاب می‌کند.

- تبدیل فوریهٔ تابع همبستگی، یک طیف توانی می‌دهد. این به ما امکان می‌دهد تا نشان دهیم:

$$\left\langle x^2 \right\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{C}_{xx}(\omega) d\omega$$

- قضیهٔ افت‌وخیز-اتلاف بیان می‌کند که:

$$\tilde{C}_{xx}(\omega) = 2k_B T \frac{\tilde{\chi}''(\omega)}{\omega}$$

و تابع خودهمبستگی را از طریق بخشی موهومی تابع پاسخ به اتلاف مربوط می‌کند.

مطالعهٔ بیشتر

یک مقدمهٔ خوب برای افت‌وخیزها و توابع پاسخ را می‌توان در چایکین و لابنسکی[1] (۱۹۹۵) یافت. منبع مفید دیگر اطلاعات، فصل ۱۲ کتاب لاندائو و لیفشیتز[2] (۱۹۸۰) است.

1. Chaikin and Lubensky
2. Landau and Lifshitz

تمرین‌ها

(۳۳-۱) اگر سامانه‌ای در T، N و p ثابت نگه داشته شود، نشان دهید که افت‌وخیز یک متغیر x توسط تابع احتمال زیر کنترل می‌شود:

$$p(x) \propto e^{-G(x)/k_B T} \qquad (۱۲۰-۳۳)$$

که $G(x)$ تابع گیبس است.

(۳۳-۲) یک سامانه در پاسخ به نیروی $\tilde{f}(\omega)$ دارای جابه‌جایی $\tilde{x}(\omega) = \tilde{\chi}(\omega)\tilde{f}(\omega)$ است. نشان دهید که اگر نیرو توسط $f(t) = f_0 \cos \omega t$ داده شود، متوسط توان تلف شده عبارت است از $\frac{1}{2} f_0^2 \omega \tilde{\chi}''(\omega)$.

(۳۳-۳) استخراجی که منجر به رابطهٔ ۳۳-۷۲ (یکی از روابط کرامرز-کرونیگ) شد را تکرار کنید، اما این بار قرار دهید $y(-t) = y(t)$، به‌طوری که $\tilde{y}(\omega)$ خالص حقیقی باشد. در این مورد، رابطهٔ دیگر کرامرز-کرونیگ را به‌صورت زیر ثابت کنید.

$$\tilde{\chi}''(\omega) = -P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\tilde{\chi}'(\omega)}{\omega' - \omega} \qquad (۱۲۱-۳۳)$$

فصل ۳۴
ترمودینامیک غیرتعادلی

۳۴–۱ تولید آنتروپی

۳۴–۲ ضرایب جنبشی

۳۴–۳ اثبات روابط متقابل آنساگر

۳۴–۴ گرما الکتریسیته

۳۴–۵ وارونه‌سازی زمان و پیکان زمان

خلاصهٔ فصل

مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

بیشتر مطالب این کتاب مربوط به خصوصیات سامانه‌های در تعادل ترمودینامیکی است که در آن‌ها توابع حالت مستقل از زمان هستند. با این حال، ما همچنین به ویژگی‌های انتقالی (فصل ۹ را ببینید) که مربوط به جریان اندازه‌حرکت، گرما یا ذرات از یک مکان به مکان دیگر است، اشاره کرده‌ایم. چنین فرآیندهایی معمولاً برگشت‌پذیر نیستند و منجر به تولید آنتروپی می‌شوند. در این فصل، ما از نظریهٔ افت‌وخیزها که در فصل ۳۳ توسعه یافت، برای استخراج یک رابطهٔ کلی در مورد فرآیندهای ترابری مختلف و اعمال آن به اثرات ترموالکتریکی استفاده خواهیم کرد. فصل را با بحث در مورد عدم تقارن زمان به پایان می‌بریم.

۳۴-۱ تولید آنتروپی

تغییرات در چگالی انرژی داخلی u یک سامانه، به چگالی آنتروپی s، تعداد N_j ذرات نوع j و چگالی بار الکتریکی ρ_e توسط ترکیبی از قانون اول و دوم ترمودینامیک مربوط می‌شوند که بیان می‌کند:

$$du = Tds + \sum_j \mu_j dN_j + \phi d\rho \qquad (۱-۳۴)$$

که در آن μ_j پتانسیل شیمیایی اتم‌های نوع j و ϕ پتانسیل الکتریکی است. مرتب‌سازی مجدد این معادله برای محاسبهٔ تغییرات آنتروپی نتیجه می‌دهد:

$$ds = \frac{1}{T} du - \sum_j \left(\frac{\mu_j}{T} \right) dN_j - \frac{\phi}{T} d\rho_e \qquad (۲-۳۴)$$

که به‌صورت کلی زیر است:

$$ds = \sum_k \phi_k d\rho_k \qquad (۳-۳۴)$$

که در آن ρ_k یک چگالی تعمیم یافته و $\phi_k = \partial s / \partial \rho_k$ پتانسیل تعمیم یافتهٔ متناظر است. مقادیر احتمالی این متغیرها در جدول ۳۴-۱ ذکر شده است. هر یک از چگالی‌های تعمیم‌یافته از یک معادلهٔ پیوستگی به شکل:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot J_k = 0 \qquad (۴-۳۴)$$

پیروی می‌کنند که J_k چگالی جریان تعمیم‌یافته است. ما می‌توانیم هر یک از این جریان‌ها را با شاری از آنتروپی مرتبط کنیم که خودش با **چگالی جریان آنتروپی** اندازه‌گیری می‌شود.

جدول ۳۴-۱ جملات رابطهٔ ۳۴-۳.

	ρ_k	ϕ_k	$\nabla \phi_k$
انرژی	u	$1/T$	$\nabla(1/T)$
تعداد ذرات نوع j	N_j	μ_j / T	$\nabla(\mu_j / T)$
چگالی بار	ρ_e	$-\phi_e / T$	$-\nabla(\phi_e / T)$

این امر منوط به معادلهٔ پیوستگی خاص خود خواهد بود که بیان می‌کند آهنگ تولید آنتروپی موضعی Σ با رابطهٔ:

$$\Sigma = \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot J_s \qquad (۵-۳۴)$$

داده می‌شود. ما می‌توانیم چگالی جریان آنتروپی J_s را به سایر چگالی‌های جریان از طریق معادلهٔ زیر مرتبط کنیم:

$$J_s = \sum_k \phi_k J_k \qquad (۶-۳۴)$$

با قرار دادن این رابطه در معادلهٔ ۳۴-۵ نتیجه می‌شود:

$$\Sigma = \sum_k \phi_k \dot{\rho}_k + \nabla \cdot \left(\sum_k \phi_k J_k \right) \qquad (۷-۳۴)$$

اکنون با مقداری محاسبات برداری ساده و استفاده از رابطهٔ ۳۴-۴ نتیجه می‌شود:

$$\nabla\cdot\left(\sum_k \phi_k J_k\right)=\sum_k \nabla\phi_k\cdot J_k+\sum_k \phi_k \nabla\cdot J_k$$
$$=\sum_k \nabla\phi_k\cdot J_k+\sum_k \phi_k(-\dot{\rho}_k) \qquad (۸-۳۴)$$

و بنابراین:

$$\boxed{\Sigma=\sum_k \nabla\phi_k\cdot J_k} \qquad (۹-۳۴)$$

این معادله، آهنگ تولید آنتروپی موضعی Σ را به چگالی جریان تعمیم یافته J_k و میدان‌های نیروی تعمیم یافته $\nabla\varphi_k$ مربوط می‌کند.

۲-۳۴ ضرایب جنبشی

اغلب اوقات پاسخ یک سامانه به نیرو، تولید یک جریان پایدار است. مثلاً، یک میدان الکتریکی ثابت اعمال‌شده به یک رسانای الکتریکی، تولید یک جریان الکتریکی می‌کند؛ یک شیب دمایی ثابت که به یک رسانای گرمایی اعمال شود، یک جریان گرما تولید می‌کند. با فرض یک پاسخ خطی، می‌توان به‌طور کلی نوشت که چگالی جریان تعمیم‌یافتهٔ J_i به میدان نیروی تعمیم یافته، از طریق رابطهٔ:

$$J_i=\sum_j L_{ij}\nabla\phi_j \qquad (۱۰-۳۴)$$

با هم ارتباط دارند که در آن ضرایب L_{ij} را **ضرایب جنبشی** می‌نامند.

مثال ۳۴-۱

معادلهٔ جریان گرما (معادلهٔ ۹-۱۵) را به یاد بیاورید:

$$J=-\kappa\nabla T \qquad (۱۱-۳۴)$$

این معادله را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$J_u=L_{uu}\nabla(1/T) \qquad (۱۲-۳۴)$$

که در آن $L_{uu}=\kappa T^2$ می‌باشد.

معادلهٔ ۳۴-۱۰ ایجاب می‌کند که تولید آنتروپی موضعی Σ با رابطهٔ:

$$\Sigma=\sum_{ij}\nabla\phi_i L_{ij}\nabla\phi_j \qquad (۱۳-۳۴)$$

داده شود. قانون دوم ترمودینامیک را می‌توان به شکلی بیان کرد که آنتروپی جهان باید افزایش یابد. با این حال، آنتروپی می‌تواند در یک مکان پایین بیاید، اگر در جایی دیگر حداقل به همان اندازه بالا برود. معادلهٔ ۳۴-۵ آنتروپی تولید شدهٔ موضعی در یک منطقهٔ کوچک را به آنتروپی منتقل شده به داخل یا خارج از آن منطقه، مرتبط می‌کند (شاید به‌دلیل ماده، بار، گرما یا ترکیبی از اینها، که وارد

یا خارج شده‌اند). با تأکید بر این‌که نه تنها تغییر آنتروپی جهان همیشه باید مثبت باشد، بلکه آهنگ تولید تعادل موضعی نیز باید $\Sigma \geq 0$ باشد، می‌توان بیانی قویتر ارائه داد. معادلهٔ ۳۴-۱۳ ایجاب می‌کند که L_{ij} باید یک ماتریس معین مثبت باشد (تمام مقادیر ویژهٔ آن باید مثبت باشند). می‌توان بیان‌های دیگری در مورد L_{ij} اظهار کرد که از **روابط متقابل آنساگر** ناشی می‌شود، که بیان می‌کند

$$L_{ij} = L_{ji} \qquad (۱۴-۳۴)$$



شکل ۳۴-۱ لارس آنساگر (۱۹۷۶-۱۹۰۳)

ما این روابط را که اولین بار توسط لارس آنساگر (شکل ۳۴-۱) در سال ۱۹۲۹ استخراج شده‌اند را در بخش زیر اثبات خواهیم کرد.

۳۴-۳ اثبات روابط متقابل آنساگر

نزدیک یک حالت تعادل، متغیر $\alpha_k = \rho_k - \rho_k^{eqm}$، را که انحراف متغیر چگالی kام از مقدار تعادلی آن را اندازه‌گیری می‌کند، تعریف می‌کنیم. احتمال این‌که سامانه دارای یک افت‌وخیز چگالی باشد که با رابطهٔ $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \cdots \alpha_m)$ داده شده، را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$P(\alpha) \propto e^{\Delta S / k_B} \qquad (۱۵-۳۴)$$

ما فرض می‌کنیم که احتمال P به‌گونه‌ای مناسب بهنجار شده است، به‌طوری که:

$$\int P d\alpha = 1 \qquad (۱۶-۳۴)$$

تغییر آنتروپی برای یک افت‌وخیز ΔS تابعی از α است که می‌توانیم با استفاده از بسط تیلور بر حسب α آن را بیان کنیم. هیچ جملهٔ خطی وجود ندارد، زیرا ما در حال اندازه‌گیری انحراف از تعادل هستیم، جایی که S بیشینه می‌شود، و از این رو می‌نویسیم:

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{ij} g_{ij} \alpha_i \alpha_j \qquad (۱۷-۳۴)$$

که $g_{ij} = (\partial^2 \Delta S / \partial \alpha_i \partial \alpha_j)_{\alpha=0}$؛ بنابراین می‌توانیم لگاریتم احتمال را به‌صورت زیر بنویسیم:

$$\ln P = \frac{\Delta S}{k_B} + \text{ثابت} \qquad (۱۸-۳۴)$$

و بنابراین:

$$\frac{\partial \ln P}{\partial \alpha_i} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_i} \qquad (۱۹-۳۴)$$

قسمت بعدی اثبات، شامل به‌دست آوردن چند میانگین افت و خیز یکی از متغیرهای چگالی با کمیت دیگری است.

(۱) ما با استخراج عبارتی برای $\langle (\partial S / \partial \alpha_i) \alpha_j \rangle$ شروع می‌کنیم:

$$\left\langle \frac{\partial S}{\partial \alpha_i}\alpha_j \right\rangle = k_B \left\langle \frac{\partial \ln P}{\partial \alpha_i}\alpha_j \right\rangle$$
$$= k_B \int \frac{\partial \ln P}{\partial \alpha_i}\alpha_j P d\alpha$$
$$= k_B \int \frac{\partial P}{\partial \alpha_i}\alpha_j d\alpha \qquad (۲۰\text{-}۳۴)$$
$$= k_B \left(\int d\alpha' \left[P\alpha_j \right]_{-\infty}^{\infty} - \int \frac{\partial \alpha_j}{\partial \alpha_i} P d\alpha \right)$$

در این معادله $d\alpha' = d\alpha_1 \cdots d\alpha_{j-1} d\alpha_{j+1} \cdots d\alpha_m$، یعنی حاصل‌ضرب همهٔ $d\alpha_i$ به جز $d\alpha_j$. جملهٔ $\left[P\alpha_j \right]_{-\infty}^{\infty}$ صفر است، زیرا $P \propto \exp\left[-\frac{1}{2k_B} \sum_{ij} g_{ij}\alpha_i\alpha_j \right]$ است و بنابراین هنگامی که $\alpha_j \to \pm\infty$ به‌سمت صفر میل می‌کند. با استفاده از $\partial \alpha_j / \partial \alpha_i = \delta_{ij}$، بنابراین می‌توانیم نشان دهیم که:

$$\boxed{\left\langle \frac{\partial S}{\partial \alpha_i}\alpha_j \right\rangle = -k_B \delta_{ij}} \qquad (۲۱\text{-}۳۴)$$

(۲) اکنون عبارتی برای $\langle \alpha_i \alpha_j \rangle$ به‌دست می‌آوریم:

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_i} = -\sum_k g_{ik}\alpha_k \qquad (۲۲\text{-}۳۴)$$

بنابراین:

$$\sum_k g_{ik} \langle \alpha_k \alpha_j \rangle = -\left\langle \frac{\partial S}{\partial \alpha_i}\alpha_j \right\rangle = k_B \delta_{ij} \qquad (۲۳\text{-}۳۴)$$

از این رو:

$$\boxed{\langle \alpha_k \alpha_j \rangle = k_B (g^{-1})_{ij}} \qquad (۲۴\text{-}۳۴)$$

مثال ۳۴-۲

نشان دهید $\langle \Delta S \rangle = -mk_B / 2$، علامت پاسخ را توضیح دهید و پاسخ را از نظر قضیهٔ همپاری تفسیر کنید.

حل:

$$\langle \Delta S \rangle = \left\langle -\frac{1}{2}\sum_{ij} g_{ij}\alpha_i\alpha_j \right\rangle = -\frac{1}{2}\sum_{ij} g_{ij} \langle \alpha_i \alpha_j \rangle = -\frac{k_B}{2}\sum_{i=1}^{m} \delta_{ii} = -\frac{mk_B}{2} \qquad (۲۵\text{-}۳۴)$$

پیکربندی تعادلی، $\alpha = 0$، متناظر با بیشنهٔ آنتروپی است؛ بنابراین $\langle \Delta S \rangle$باید منفی باشد؛ یک افت‌وخیز متناظر با یک حالت آماری است که احتمال آن کمتر است. اگر سامانه دارای m درجه آزادی باشد، آن‌گاه میانگین انرژی گرمایی آن $mk_BT/2$ است که برابر با $-T\langle \Delta S \rangle$ است.

اکنون ما در موقعیتی هستیم که برخی از توابع همبستگی افت‌وخیزها را بررسی کنیم. اکنون یک فرض سرنوشت‌ساز اتخاذ می‌کنیم که هر فرآیند میکروسکوپی و فرآیند معکوس آن به‌طور میانگین با بسامد یکسانی رخ می‌دهند. این **اصل برگشت‌پذیری میکروسکوپی** است. این موضوع ایجاب می‌کند که:

$$\begin{aligned}\langle \alpha_i(\cdot)\alpha_j(t)\rangle &= \langle \alpha_i(\cdot)\alpha_j(-t)\rangle \\ &= \langle \alpha_i(t)\alpha_j(\cdot)\rangle\end{aligned} \qquad (۲۶\text{-}۳۴)$$

با تفریق $\langle \alpha_i(\cdot)\alpha_j(\cdot)\rangle$ از هر دو طرف معادلهٔ ۳۴-۲۶ نتیجه می‌شود:

$$\langle \alpha_i(\cdot)\alpha_j(t)\rangle - \langle \alpha_i(\cdot)\alpha_j(\cdot)\rangle = \langle \alpha_i(t)\alpha_j(\cdot)\rangle - \langle \alpha_i(\cdot)\alpha_j(\cdot)\rangle \qquad (۲۷\text{-}۳۴)$$

با تقسیم معادلهٔ ۳۴-۲۷ به t و فاکتورگیری از عوامل مشترک نتیجه می‌دهد:

$$\left\langle \alpha_i(\cdot)\left[\frac{\alpha_j(t)-\alpha_j(\cdot)}{t}\right]\right\rangle = \left\langle \left[\frac{\alpha_i(t)-\alpha_i(\cdot)}{t}\right]\alpha_j(\cdot)\right\rangle \qquad (۲۸\text{-}۳۴)$$

در حد $t\to 0$، این عبارت را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$\langle \alpha_i \dot{\alpha}_j\rangle = \langle \dot{\alpha}_i \alpha_j\rangle \qquad (۲۹\text{-}۳۴)$$

حال، با این فرض که در هنگام پاسخ به نیروهای تعمیم یافته، قانون یکسانی بر فروپاشی افت‌وخیزها، همانند جریان ماکروسکوپی حاکم است، در آن‌صورت می‌توانیم از ضرایب جنبشی L_{ij} برای توصیف افت‌وخیزها استفاده کنیم، خواهیم داشت:

$$\dot{\alpha} = \sum_k L_{ik}\frac{\partial S}{\partial \alpha_k} \qquad (۳۰\text{-}۳۴)$$

و بنابراین با جایگزینی این رابطه در معادلهٔ ۳۴-۲۹ نتیجه می‌شود:

$$\left\langle \alpha_i \sum_k L_{jk}\frac{\partial S}{\partial \alpha_k}\right\rangle = \left\langle \sum_k L_{ik}\frac{\partial S}{\partial \alpha_k}\alpha_j\right\rangle \qquad (۳۱\text{-}۳۴)$$

که به‌صورت زیر ساده می‌گردد:

$$\sum_k L_{jk}\left\langle \alpha_i \frac{\partial S}{\partial \alpha_k}\right\rangle = \sum_k L_{ik}\left\langle \frac{\partial S}{\partial \alpha_k}\alpha_j\right\rangle \qquad (۳۲\text{-}۳۴)$$

با استفاده از رابطهٔ معادلهٔ ۳۴-۲۱ خواهیم داشت:

$$\sum_k L_{jk}(-k_B\delta_{ik}) = \sum_k L_{ik}(-k_B\delta_{jk}) \qquad (۳۳\text{-}۳۴)$$

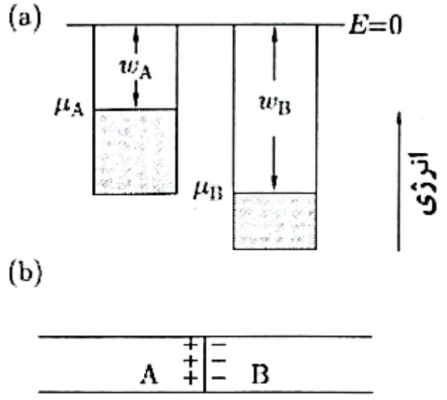
و از این رو ما روابط متقابل آنساگر را خواهیم داشت:

$$L_{ji} = L_{ij} \qquad (۳۴\text{-}۳۴)$$

۳۴-۴ گرما الکتریسیته

در این بخش ما روابط متقابل آنساگر و دیگر ایده‌هایی را که در این فصل توسعه یافتند، به موضوع **گرما الکتریسیته** که رابطهٔ بین شار گرمایی و جریان الکتریکی را توصیف می‌کنند، اعمال می‌کنیم. جای تعجب نیست که جریان گرما و جریان‌های الکتریکی در فلزات باید با هم مرتبط باشند؛ هر دو از حرکت الکترون‌ها حاصل می‌شوند و الکترون ها هم بار و هم انرژی را حمل می‌کنند.

دو فلز غیر مشابه A و B را با توابع کار[1] و پتانسیل‌های شیمیایی متفاوت که ترازهای انرژی آن‌ها به‌صورت طرح‌وار در شکل ۳۴-۲(a) نشان داده شده است، در نظر بگیرید. همان‌گونه که در شکل ۳۴-۲(b) نشان داده شده است، این دو فلز به یکدیگر متصل شده‌اند و هر دو در یک دما نگه داشته شده‌اند.



شکل ۳۴-۲ (a) دو فلز غیر مشابه با توابع کار مختلف w_A و w_B و پتانسیل‌های شیمیایی $\mu_A = -w_A$ و $\mu_B = -w_B$ (b) فلزات A و B که در یک دما نگه داشته شده‌اند، به هم متصل هستند.

از آن‌جا که در ابتدا $\mu_A \neq \mu_B$ است، برخی الکترون‌ها از A خارج می‌شوند و به B نفوذ می‌کنند، در نتیجه یک بار مثبت کوچک بر روی A و یک بار منفی کوچک بر روی B ایجاد می‌شود. این امر منجر به یک میدان الکتریکی کوچک در دو سر محل اتصال A و B خواهد شد که با هر الکترون دیگری که به‌سمت B حرکت می‌کند، مخالفت خواهد کرد. پس از برقراری تعادل، پتانسیل شیمیایی در A و B باید برابر شوند؛ بنابراین $\mu_A = \mu_B$، بخش ۲۲-۲ را ببینید.

در صورت باقی ماندن فلزات در دمای یکسان، هیچ ولتاژی ایجاد نمی‌شود، ولی اگر دو انتهای A و B در دمای متفاوتی باشند، یک اختلاف ولتاژ ایجاد می‌شود. الکترون‌ها به یک میدان الکتریکی اعمال شده $\boldsymbol{E}$ و یک شیب در پتانسیل شیمیایی $\nabla\mu$ پاسخ می‌دهند، اولی **جریان رانشی** و دومی **جریان پخش** را تولید می‌کنند. نزدیک اتصال بین A و B نشان داده شده در شکل ۳۴-۲(b) این دو جریان با هم وجود دارند، اما برابر و مخالف هم هستند؛ بنابراین اگر A و B در یک دما نگه داشته

---

۱. **تابع کار** یک فلز کمترین انرژی مورد نیاز برای خارج‌کردن الکترون از تراز فرمی به نقطه‌ای از خلأ که به‌خوبی از سطح فاصله دارد، تعریف می‌شود.

شوند دقیقاً در تعادل، همدیگر را حذف می‌کنند؛ در نتیجه یک ولت‌متر به میدان الکتریکی مجتمع با رابطهٔ:

$$\int \vec{E} \cdot d\ell \qquad (۳۴-۳۵)$$

حول یک مدار پاسخ نمی‌دهد بلکه به رابطهٔ:

$$\int \vec{\varepsilon} \cdot d\ell \qquad (۳۴-۳۶)$$

که در آن:

$$\vec{\varepsilon} = \vec{E} + \frac{1}{e}\nabla\mu \qquad (۳۴-۳۷)$$

که **میدان الکتروموتوری** است و اثرات میدان‌های مولد جریان‌های رانشی و پخش را ترکیب می‌کند، پاسخ می‌دهد؛ پس ما چگالی‌های جریان برای بار و گرما، J_e و J_Q را بر حسب میدان الکتروموتوری و گرادیان دما که آن‌ها را جاری کرده‌اند، به‌شکل کلی زیر می‌نویسیم:

$$J_e = \mathcal{L}_{\varepsilon\varepsilon}\,\mathcal{E} + \mathcal{L}_{\varepsilon T}\nabla T \qquad (۳۴-۳۸)$$

$$J_Q = \mathcal{L}_{T\varepsilon}\,\mathcal{E} + \mathcal{L}_{TT}\nabla T$$

در این‌جا ضرایب جنبشی $\mathcal{L}_{\varepsilon\varepsilon}$، $\mathcal{L}_{\varepsilon T}$، $\mathcal{L}_{T\varepsilon}$ و $\mathcal{L}_{TT}$ با استفاده از نماد $\mathcal{L}$ به‌جای L نوشته شده‌اند چون هنوز آن‌ها را به شکل رابطهٔ ۳۴-۱۰ ننوشته‌ایم. برای بررسی این‌که این ضرایب چه هستند، اجازه دهید برخی موارد خاص را بررسی کنیم:

- *عدم وجود گرادیان دما:*

اگر $\nabla T = 0$ باشد، آن‌گاه انتظار داریم که:

$$J_e = \sigma\,\mathcal{E} \qquad (۳۴-۴۰)$$

که σ رسانش الکتریکی است، و از این رو $\mathcal{L}_{\varepsilon\varepsilon} = \sigma$ را از رابطهٔ ۳۴-۳۸ شناسایی می‌کنیم. در این حالت، چگالی جریان گرمایی با رابطهٔ ۳۴-۳۹ داده می‌شود؛ بنابراین:

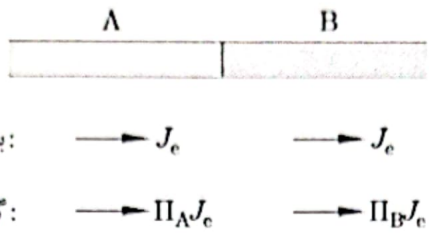
$$J_Q = \mathcal{L}_{T\varepsilon}\,\mathcal{E} = (\mathcal{L}_{T\varepsilon}/\mathcal{L}_{\varepsilon\varepsilon})J_e = \Pi\,J_e \qquad (۳۴-۴۱)$$

که $\Pi = \mathcal{L}_{T\varepsilon}/\mathcal{L}_{\varepsilon\varepsilon}$ به‌عنوان **ضریب پلتیر** شناخته می‌شود. (ضریب پلتیر دارای ابعاد بار/ انرژی است؛ بنابراین بر حسب ولت اندازه‌گیری می‌شود.)؛ از این رو یک جریان الکتریکیِ وابسته به یک جریان گرمایی است و به‌عنوان **اثر پلتیر**[1] شناخته می‌شود.

یک جریان الکتریکی J_e را که در امتداد سیم فلزی A و سپس از طریق یک اتصال به سیم فلزی B جریان دارد، همان‌گونه که در شکل ۳۴-۳ نشان داده شده است، در نظر بگیرید.

---

۱. جی. سی. ا پلتیر (۱۷۴۵–۱۸۴۵) اولین بار این اثر را در سال ۱۸۳۴ مشاهده کرد.

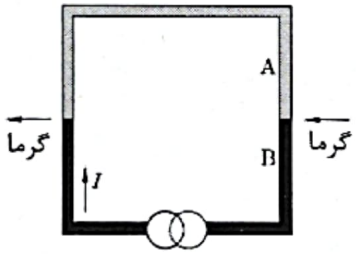


شکل ۳۴-۳ یک اتصال بین سیم‌های فلزات مختلف، A و B، حامل یک جریان الکتریکی یک جهش ناپیوسته در جریان گرمایی دارد. این اثر پلتیر است.

جریان الکتریکی باید در هر دو سیم یکسان باشد؛ بنابراین جریان گرما باید جهش ناپیوسته‌ای در محل اتصال داشته باشد. این پرش با رابطهٔ J_e $(\Pi_A - \Pi_B)$ داده می‌شود و نتیجه آن آزادسازی گرمای

$$\Pi_{AB} J_e \qquad (۴۲\text{-}۳۴)$$

در محل اتصال است که $\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B$ می‌باشد. اگر $\Pi_{AB} \leq 0$ باشد، منجر به خنک‌شدن می‌شود، و این اصلی است که **خنک‌سازی پلتیر** بر آن استوار است و بر اساس آن گرما از یک ناحیه خارج می‌شود، اگر ناحیه در تماس گرمایی با محل اتصال بین سیم‌های غیر مشابه قرار گیرد و جریان در امتداد سیم‌ها جاری شود (شکل ۳۴-۴ را ببینید). البته، گرمای خارج‌شده به‌طور همزمان در سایر نقاط مدار آزاد می‌شود، همان‌گونه که در شکل ۳۴-۴ نشان داده شده است. جریان گرمای پلتیر برگشت‌پذیر است؛ بنابراین اگر جریان‌های الکتریکی معکوس شوند، جریان گرما نیز برعکس می‌شود.



شکل ۳۴-۴ در این مدار $\Pi_{AB} < 0$؛ بنابراین برای جهت فعلی نشان داده شده، محل اتصال در سمت راست گرما را جذب می‌کند، در حالی که محل اتصال در سمت چپ، گرما را آزاد می‌کند.>

- *جریان الکتریکی وجود ندارد:*

اگر $J_e = 0$ باشد، آن‌گاه:

$$J_Q = -\kappa \nabla T \qquad (۴۳\text{-}۳۴)$$

که κ رسانش گرمایی است. با وجود این، ما همچنین یک میدان الکتریکی $\mathcal{E}$ داریم که با رابطهٔ:

$$\mathcal{E} = \epsilon \nabla T \qquad (۴۴\text{-}۳۴)$$

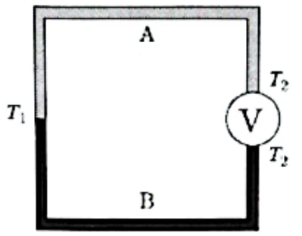
داده می‌شود که $\in$ **ضریب سیبک**[1] یا **ترموپاور** (واحد VK^{-1}) می‌باشد؛ بنابراین یک گرادیان گرمایی وابسته به یک میدان الکتریکی است: این را **اثر سیبک** می‌نامند. معادلهٔ ۳۴-۳۸ و ۳۴-۴۴ ایجاب می‌کند که:

$$\in = -(\mathcal{L}_{\varepsilon T}/\mathcal{L}_{\varepsilon\varepsilon}) \qquad (۳۴-۴۵)$$

مداری شامل یک ماده واحد با یک شیب دما در اطراف آن ولتاژی تولید می‌کند که توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود:

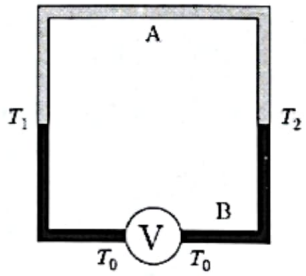
$$\oint \varepsilon \cdot d\ell = \in \oint \nabla T \cdot d\ell = 0 \qquad (۳۴-۴۶)$$

برای مشاهدهٔ ترموپاور، نیاز به مداری شامل دو فلز مختلف است: این مدار به‌عنوان ترموکوپل شناخته می‌شود و در شکل ۳۴-۵ نشان داده شده است.



شکل ۳۴-۵ مدار ترموکوپل برای اندازه‌گیری اختلاف بین ولتاژهای ترموالکتریکی.

یک مدار معادل در شکل ۳۴-۶ نشان داده شده است.



شکل ۳۴-۶ مدار معادل ترموکوپل.

از این رو نیروی الکتروموتوری سیبک (نیروی الکتروموتوری) $\nabla\phi_S$ اندازه‌گیری شده توسط ولت‌متر در مدار شکل ۳۴-۶ با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\begin{aligned}\nabla\phi_S &= -\int \varepsilon \cdot d\ell \\ &= \int_{T_0}^{T_1} \in_B dT + \int_{T_1}^{T_2} \in_A dT + \int_{T_2}^{T_0} \in_B dT \qquad (۳۴-۴۷) \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (\in_A - \in_B) dT\end{aligned}$$

و می‌نویسیم:

---

۱. تی. جی. سیبک (۱۷۳۱–۱۸۳۱) این اثر را در سال ۱۸۲۱ کشف کرد.

$$\epsilon_A - \epsilon_B = \frac{d\phi_S}{dT} \qquad (۴۸-۳۴)$$

مثال ۳۴-۳

عبارتی برای κ بر حسب ضرایب جنبشی استخراج کنید.

حل:

جایگزینی رابطهٔ ۳۴-۴۵ در ۳۴-۴۴ نتیجه می‌دهد:

$$\varepsilon = -(\mathcal{L}_{\varepsilon T}/\mathcal{L}_{\varepsilon\varepsilon})\nabla T \qquad (۴۹-۳۴)$$

قرار دادن این رابطه در معادلهٔ ۳۴-۳۹ نتیجه می‌دهد:

$$J_Q = \left(\frac{\mathcal{L}_{\varepsilon\varepsilon}\mathcal{L}_{TT} - \mathcal{L}_{T\varepsilon}\mathcal{L}_{\varepsilon T}}{\mathcal{L}_{\varepsilon\varepsilon}}\right)\nabla T \qquad (۵۰-۳۴)$$

و از این رو با مقایسه با معادلهٔ ۳۴-۴۳ نتیجه می‌دهد:

$$\kappa = -\left[\frac{\mathcal{L}_{\varepsilon\varepsilon}\mathcal{L}_{TT} - \mathcal{L}_{T\varepsilon}\mathcal{L}_{\varepsilon T}}{\mathcal{L}_{\varepsilon\varepsilon}}\right] \qquad (۵۱-۳۴)$$

با قرار دادن معادلات ۳۴-۳۸ و ۳۴-۳۹ در معادلهٔ ۳۴-۱۰ خواهیم داشت:

$$J_e = L_{\varepsilon\varepsilon}\nabla(-\phi/T) + L_{\varepsilon T}\nabla(1/T) \qquad (۵۲-۳۴)$$

$$J_Q = L_{T\varepsilon}\nabla(-\phi/T) + L_{TT}\nabla(1/T) \qquad (۵۳-۳۴)$$

که:

$$L_{\varepsilon\varepsilon} = T\mathcal{L}_{\varepsilon\varepsilon}$$
$$L_{T\varepsilon} = T\mathcal{L}_{T\varepsilon}$$
$$L_{\varepsilon T} = -T^2\mathcal{L}_{\varepsilon T}$$
$$L_{TT} = -T^2\mathcal{L}_{TT} \qquad (۵۴-۳۴)$$

بنابراین رابطهٔ متقابل آنساگر در این مورد حاکی از آن است که:

$$L_{T\varepsilon} = L_{\varepsilon T} \qquad (۵۵-۳۴)$$

و بنابراین $\mathcal{L}_{\varepsilon T}$ =-T $\mathcal{L}_{T\varepsilon}$ به‌طوری که:

$$\Pi = T\epsilon \qquad (۵۶-۳۴)$$

و نتیجه می‌دهد:

$$\Pi_{AB} = T(\epsilon_A - \epsilon_B) \qquad (۵۷-۳۴)$$

که به **رابطهٔ دوم تامسون**[1] معروف است. این مثال بسیار خوبی از قدرت رویکرد آنساگر است: ما توانسته‌ایم تا ضرایب پلتیر و سیبک را بر اساس قضیهٔ عمومی آنساگر در مورد تقارن ضرایب جنبشی عمومی، به هم مرتبط کنیم.

یک اثر گرماالکتریکی دیگر نیز وجود دارد که مایلیم آن را به بررسی کنیم. اگر توان ترموالکتریکی $\in$ وابسته به دما باشد، در این صورت حتی گرما آزاد شده‌ای توسط یک جریان الکتریکی که در یک فلز واحد جریان می‌یابد، وجود دارد. این گرما به **گرمای تامسون**[2] معروف است. یک جریان الکتریکی J_e به یک جریان گرمایی $J_Q = \Pi J_e$ مربوط می‌شود (توسط رابطهٔ ۳۴-۴۱). گرمای آزاد شده در یک نقطهٔ خاص در ثانیه با استفاده از رابطهٔ ۳۴-۵۶ با دیورژانس J_Q داده می‌شود و از این رو:

$$\nabla \cdot J_Q = \nabla \cdot (\in T J_e) \qquad (۳۴-۵۸)$$

اگر هیچ باری جمع نشود، دیورژانس J_e صفر است و از این رو:

$$\nabla \cdot J_Q = J_e \cdot \nabla(\in T) = J_e \cdot \in \nabla T + J_e \cdot T \nabla \in \qquad (۳۴-۵۹)$$

با نوشتن $\nabla \in = (d \in / dT) \nabla T$ و استفاده از رابطهٔ ۳۴-۴۴ سرانجام خواهیم داشت:

$$\nabla \cdot J_Q = J_e \cdot \mathcal{E} + \tau J_e \cdot \nabla T \qquad (۳۴-۶۰)$$

که مجموع یک جملهٔ گرمایی مقاومتی ($J_e \cdot \mathcal{E}$) و یک جملهٔ شیب گرمایی ($\tau J_e \cdot \nabla T$) است. در این معادله، ضریب تامسون τ با رابطهٔ:

$$\tau = T \frac{d \in}{dT} \qquad (۳۴-۶۱)$$

داده شده است. ضریب تامسون، گرمای تولید شده در ثانیه در واحد جریان در واحد گرادیان دما می‌باشد.

معادلهٔ ۳۴-۵۷ ایجاب می‌کند که:

$$T \frac{d}{dT}\left(\frac{\Pi_{AB}}{T}\right) = \tau_A - \tau_B \qquad (۳۴-۶۲)$$

و این بدین معنی است که:

$$\frac{d\Pi_{AB}}{dT} + \in_A - \in_B = \tau_A - \tau_B \qquad (۳۴-۶۳)$$

که به‌عنوان اولین رابطهٔ تامسون شناخته می‌شود.

۳۴-۵ وارونه‌سازی زمان و پیکان زمان

اثبات روابط متقابل آنساگر بر فرضیهٔ برگشت‌پذیری میکروسکوپی استوار بود. این امر از آن‌جا که برخوردها و فرآیندهای مولکولی بر اساس قوانین حرکت بنا شده‌اند که خود تحت تأثیر وارونه‌سازی

---

۱. ویلیام تامسون، معروف به لرد کلوین (۱۸۲۴–۱۹۰۷). البته اثبات تامسون بر اساس روابط متقابل آنساگر نبوده و تا حدودی مورد تردید است.

۲. مجدداً لرد کلوین.

زمان متقارن هستند، تا حدی منطقی است. گرمای تولید شده در اثر پلتیر که در بخش قبلی بررسی شد، برگشت‌پذیر است (به‌سادگی باید جریان را معکوس کرد) و این احساس ما را که با فرآیندهای اساسی برگشت‌پذیر سر و کار داریم، تقویت می‌کند؛ البته این تمام ماجرا نیست. قانون دوم ترمودینامیک اصرار دارد که آنتروپی هرگز کاهش نمی‌یابد و در واقع در فرآیندهای برگشت‌ناپذیر افزایش می‌یابد. این یک معضل پیش روی ما قرار می‌دهد، زیرا برای توضیح این مسأله باید درک کنیم که چرا قوانین متقارن-زمانی میکروسکوپی، جهانی را ایجاد می‌کنند که در آن، زمان قطعاً نامتقارن است: تخم‌ها شکسته می‌شوند، اما از بین نمی‌روند؛ گرما از گرم به سرد جاری می‌شود و هرگز برعکس نمی‌شود؛ ما گذشته را به‌یاد می‌آوریم نه آینده را. در جهان ما، $+t$ آشکارا با $-t$ متفاوت است.

این مشکل، بولتزمن را هنگامی که سعی داشت تا قانون دوم را مبتنی بر مکانیک کلاسیک اثبات کند، رنج می‌داد. او **قضیهٔ H-** مشهور خود را استخراج کرد که نشان می‌داد چگونه توزیع ماکسول-بولتزمن سرعت‌ها در یک گاز، به‌عنوان تابعی از زمان و بر اساس برخوردهای مولکولی به‌دست می‌آید. یک فرضیه که در اثبات وی پیش رفته بود، اصل بی‌گناه به‌نظر رسیدهٔ آشوب مولکولی (رویکرد آهنگ تأثیر) بود که بیان می‌کند سرعت‌های مولکول‌هایی که برخوردی انجام داده‌اند، از نظر آماری از سرعت‌های هر زوج مولکول دیگر گاز که به‌طور تصادفی انتخاب شوند، قابل تشخیص نیستند. با این حال، این نمی‌تواند درست باشد؛ رویکرد بولتزمن نشان داد که چگونه مولکول‌ها *پس از* یک برخورد، در حرکت خود همبسته باقی می‌مانند و این "حافظهٔ" برخورد به‌طور فزاینده‌ای بین سرعت‌های مولکولی بازتوزیع می‌شود تا زمانی که به توزیع محتمل ماکسول-بولتزمن برسند. با این حال، از آن‌جا که حرکت بر اساس تقارن زمانی است، قبل از یک برخورد، مولکول‌ها باید دارای همبستگی‌های پیش از برخورد، که "پیش‌درآمد برخوردهای آینده هستند"، باشند[1]. این باعث بی‌معنی شدن رویکرد آهنگ تأثیر می‌شود.

به‌نظر می‌رسد که به احتمال زیاد، منشأ عدم تقارن زمانی، در حرکت نباشد، بلکه در شرایط مرزی باشد. اگر یک فرآیند برگشت‌ناپذیر را تماشا کنیم، می‌بینیم که چگونه سامانه‌ای که در یک حالت آنتروپی کم آماده‌سازی شده به حالتی با آنتروپی بالاتر تحول می‌یابد؛ به‌عنوان مثال، در یک انبساط ژول، این آزمایشگر است که دو محفظه را به‌طور مناسبی در حالت آنتروپی کم (با تولید آنتروپی در جای دیگری از جهان، با بیرون راندن گاز از محفظهٔ دوم) آماده می‌کند. در ابتدا یک شرط مرزی وجود دارد، قراردادن همه گازها در یک محفظه در حالت غیر تعادلی، اما در پایان این شرط وجود ندارد. این طبیعت نامتوازن شرایط مرزی، منجر به تحول عدم تقارن در زمان می‌شود؛ بنابراین اعتبار قانون دوم ترمودینامیک در جهان ما ممکن است به این دلیل باشد که جهان در شرایط آنتروپی کم خلق شده است. از این دیدگاه، شرایط مرزی جهان، نیروی محرکهٔ عدم تقارن در زمان است. آیا این موضوع چیزی در رابطه با عملکرد قوانین میکروسکوپی است، که منجر به عدم تقارن جریان

---

۱ . این عبارت فوق‌العاده توسط لاک‌وود (۲۰۰۵) استفاده شده است.

زمان می‌شود؟ شاید نه، همان‌طور که بولتزمن، با استفاده از مکانیک کلاسیک، اما در سطح مکانیک کوانتومی (یا احتمالاً در گرانش کوانتومی[1]) تلاش کرد؟ این سؤالات بعید است که حل شوند. ما به میزانی با پیکان زمان آشنا هستیم که شاید بیشتر اوقات عجیب بودن آن را احساس نکنیم و این‌که چقدر از درک کنونی ما از قوانین میکروسکوپی برگشت‌پذیر فیزیکی فاصله دارد.

خلاصهٔ فصل

- تولید آنتروپی موضعی Σ توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$\Sigma = \sum_k \nabla\phi_k \cdot J_k = \sum_{ij} \nabla\phi_i L_{ij} \nabla\phi_j \geq 0$$

- روابط متقابل آنساگر بیان می کند که $L_{ij} = L_{ji}$.
- اثر پلتیر آزادسازی گرما در یک اتصال به‌دلیل جاری‌شدن جریان الکتریکی است.
- اثر سیبک بروز یک ولتاژ در مداری حاوی یک اتصال بین دو فلز به دلیل وجود اختلاف دما بین آنهاست.
- روابط متقابل آنساگر بر اساس اصل برگشت‌پذیری میکروسکوپی استوار است. پیکان زمان، که جهتی را نشان می‌دهد که در آن جهت فرایندهای برگشت‌ناپذیر رخ می‌دهند، ممکن است ناشی از عدم تقارن در شرایط مرزی اعمال شده بر روی یک سامانه باشد.

۱ . حدس و گمان‌های غیرواقع بینانه در مورد گرانش کوانتومی ممکن است، چون در حال حاضر، هیچ نظریهٔ قابلی در مورد گرانش کوانتومی نداریم.

مطالعهٔ بیشتر

- مقدمه خوبی در مورد ترمودینامیک غیر تعادلی را در کوندپی و پریگوگین[1] (۱۹۹۸) و پلیشکا و برگسن[2] (۱۹۸۹) و فصل ۱۲ لانداو و لیفشیتز[3] (۱۹۸۰) می‌توان یافت.
- مسألهٔ پیکان زمان به شکلی کاملاً خواندنی و قابل تأمل در لاک‌وود[4] (۲۰۰۵) مورد بحث قرار گرفته است.

تمرین‌ها

(۳۴-۱) اگر سامانه‌ای در T، N و p ثابت نگه داشته شود، نشان دهید که افت‌وخیزها در متغیر x توسط تابع احتمال زیر کنترل می‌شود:

$$p(x) \propto e^{-G(x)/k_B T} \qquad (۶۴-۳۴)$$

که $G(x)$ تابع گیبس است.

(۳۴-۲) برای مسألهٔ ترموالکتریسیته که در بخش ۳۴-۴ بررسی شد، نشان دهید که:

$$L_{EE} = T\sigma \qquad (۶۵-۳۴)$$

$$L_{ET} = T^2 \in \sigma \qquad (۶۶-۳۴)$$

$$L_{TE} = T^2 \in \sigma \qquad (۶۷-۳۴)$$

$$L_{TT} = \kappa T^2 + \in^2 T^2 \sigma \qquad (۶۸-۳۴)$$

(۳۴-۳) در $0^\circ C$ ضریب پلتیر اندازه‌گیری شده برای یک ترموکوپل Cu-Ni، ۵٫۰۸ میلی‌ولت است. ضریب سیبک را در این دما تخمین بزنید و پاسخ خود را با مقدار اندازه‌گیری شدهٔ $20.0\ \mu VK^{-1}$ مقایسه کنید.

(۳۴-۴) (a) توضیح دهید که چرا ترموپاور بر حسب آنتروپی به ازای هر حامل اندازه‌گیری می‌شود.

(b) یک گاز کلاسیک از ذرات باردار را در نظر بگیرید و توضیح دهید که چرا ترموپاور باید از مرتبهٔ $k_B/e = 87\ \mu VK^{-1}$ و مستقل از دما باشد.

(c) در یک فلز، ترموپاور اندازه‌گیری شده بسیار کمتر از $87\ \mu V^{-1}$ است و با سرد شدن فلز کاهش می‌یابد. استدلال کنید که چرا ممکن است انتظار داشت تا ترموپاور به‌صورت:

$$\in \approx \frac{k_B}{e}\frac{k_B T}{T_F} \qquad (۶۹-۳۴)$$

1. Kondepudi and Prigogine
2. Plischke and Bergersen
3. Landau and Lifshitz
4. Lockwood

رفتار کند که T_F دمای فرمی است.

(d) در یک نیم‌رسانا، ترموپاور اندازه‌گیری شده بسیار بزرگتر از $۸۷\ \mu VK^{-۱}$ است و با سردشدن فلز افزایش می‌یابد. استدلال کنید که چرا ممکن است انتظار داشت تا ترموپاور به‌صورت:

$$\epsilon \approx \frac{k_B}{e}\frac{E_g}{۲k_BT} \qquad (۷۰-۳۴)$$

رفتار کند که E_g گاف انرژی نیم‌رساناست.

(e) از آن‌جا که ترموپاور تابعی از آنتروپی حامل‌هاست، به موجب قانون سوم ترمودینامیک باید انتظار داشت که هنگامی که $T \to ۰$ مقدار آن باید صفر شود. آیا این مشکلی برای نیم‌رسانای در نظر گرفته شده در (d) است؟

فصل ۳۵
ستاره‌ها

۳۵–۱ برهم‌کنش گرانشی
۳۵–۲ واکنش‌های هسته‌ای
۳۵–۳ انتقال گرما
خلاصهٔ فصل
مطالعهٔ بیشتر
تمرین‌ها

در این فصل ما برخی از مفاهیم فیزیک گرما را که قبلاً در این کتاب بررسی گردید، در **اخترفیزیک ستاره‌ای** به‌کار می‌گیریم. اخترفیزیک مطالعهٔ خصوصیات فیزیکی جهان و اجسام موجود در آن است. در این حوزه، یک فرض اساسی می‌کنیم که قوانین فیزیک، از جمله قوانین حاکم بر خواص اتم‌ها و میدان‌های گرانشی و الکترومغناطیسی، که همه به‌طور گسترده‌ای از آزمایش بر روی زمین به‌دست می‌آیند، در کل جهان، فراتر از محدودهٔ منظومهٔ شمسی که در آن قوانین به‌خوبی آزمایش شده‌اند، معتبر هستند. افزون بر این، فرض می‌شود که ثابت‌های اساسی در زمان و فضا تغییر نمی‌کنند.

جهان دارای تعداد زیادی کهکشان است[۱]. هر کدام از این کهکشان‌ها تعداد زیادی ستاره دارند که از تراکم گاز متراکم‌تر در **محیط بین ستاره‌ای** به وجود می‌آیند[۲]. انقباض گرانشی دمای بسیار بالایی را ایجاد می‌کند که اجازه می‌دهد تا همجوشی و در نتیجه تابش انرژی صورت گیرد. ستارگان زندگی می‌کنند و تکامل می‌یابند و به‌نظر می‌رسد با پیروی کامل از قوانین فیزیک، اندازه، دما و

---

۱. تصور می‌شود حداقل 10^{18} کهکشان در جهان قابل مشاهده، وجود دارد. به‌طور میانگین، یک کهکشان ممکن است شامل 10^{11} ستاره باشد.

۲. محیط بین ستاره‌ای یک گاز رقیق، غبار و پلاسماست که بین ستارگان درون یک کهکشان وجود دارد.

درخشندگی خود را تغییر می‌دهند[۱]. در نهایت ستاره‌ها می‌میرند، بعضی از آن‌ها به‌صورت ابرنواختر *منفجر* می‌شوند و جرم خود را (حداقل به‌طورجزئی) به محیط میان ستاره‌ای کهکشانی برمی‌گردانند.

ستاره‌ای که بیشترین شناخت را از آن داریم، خورشید است. به‌نظر می‌رسد خورشید یک ستارهٔ *نسبتاً* متوسط در کهکشان ما باشد و برخی از خصوصیات آن در کادر زیر خلاصه شده است. سه ویژگی اول اندازه‌گیری شده‌اند در حالی که دیگر ویژگی‌ها به مدل وابسته هستند.

کمیت‌های خورشیدی :

جرم	$M_\odot$	$۱٫۹۹\times۱۰^{۳۰}\ kg$
شعاع	$R_\odot$	$۶٫۹۶\times۱۰^{۸}\ m$
درخشندگی	$L_\odot$	$۳٫۸۳\times۱۰^{۲۶}\ W$
دمای مؤثر	T_{eff}	$۵۷۸۰\ K$
عمر	$t_\odot$	$۴٫۵۵\times۱۰^{۹}\ yr$
چگالی مرکزی	ρ_c	$۱٫۴۵\times۱۰^{۵}\ kgm^{-۳}$
دمای مرکزی	T_c	$۱۵٫۶\times۱۰^{۶}\ K$
فشار مرکزی	p_c	$۲٫۲۹\times۱۰^{۱۶}\ Pa$

موضوع این فصل، اخترفیزیک ستاره‌ای، حوزهٔ بسیار جالبی است، چون با استفاده از فیزیکی نسبتاً ساده، می‌توان پیش‌بینی‌هایی را انجام داد که از طریق مشاهده می‌توانند آزمایش شوند. ما فرآیندهای اصلی تعیین‌کنندهٔ خصوصیات ستاره‌ها (بخش ۳۵-۱ گرانش، بخش ۳۵-۲ واکنش‌های هسته‌ای و بخش ۳۵-۲-۲ انتقال گرما) را بررسی می‌کنیم و مهم‌تر از همه، معادلات اصلی ساختار ستاره‌ای را برای مدل‌سازی ستاره‌ها استخراج می‌کنیم. با این حال، ما به مسائل پیچیده‌تری، مانند میدان‌های مغناطیسی در ستاره‌ها یا به جزئیات فیزیک ذرات نمی‌پردازیم. در فصل بعدی، آن‌چه را که در پایان زندگی ستاره‌ها اتفاق می‌افتد، بررسی خواهیم کرد.

۳۵-۱ برهم‌کنش گرانشی

نیروی اساسی که باعث تشکیل ستارگان می‌شود و فشارها و دمای زیادی را در مرکز ستاره‌ها ایجاد می‌کند، گرانش است. در این بخش، چگونگی اثر گرانش بر رفتار ستارگان را بررسی می‌کنیم.

۳۵-۱-۱ رمبش گرانشی و معیار جینز

در ابتدا ستاره‌ها چگونه تشکیل می‌شوند؟ برای این‌که ابر گاز به‌صورت ستاره چگالیده شود، باید ابر به اندازهٔ کافی متراکم باشد که نیروهای جاذبه بر فشار (که متناسب با انرژی داخلی است) غالب

---

۱. درخشندگی اصطلاحی است که به‌معنای انرژی تابش شده در واحد زمان، یعنی توان است و دارای واحد وات است. در اخترفیزیک، اغلب از **درخشندگی طیفی** استفاده می‌شود (که همان معنای مورد نظر اخترفیزیکدانان است هنگامی که می‌گویند درخشندگی)، یعنی توان تابش شده در واحد طیف انرژی یا در بازهٔ هر طول موج یا بسامد؛ بنابراین در حالت اخیر دارای واحد $W\ Hz^{-۱}$ می‌باشد.

شوند؛ در غیر این صورت ابر منبسط و پراکنده می‌شود. شرط بحرانی چگالش، یعنی به‌هم پیوستن گرانشی ابر گاز، این است که انرژی کل E باید کمتر از صفر باشد. حال $E = U + \Omega$، که U انرژی جنبشی و Ω انرژی پتانسیل گرانشی است. برای به‌هم پیوستن گرانشی لازم است تا $E < 0$ و از این رو $\Omega > U$ - انرژی پتانسیل گرانشی منفی است و از این رو شرط چگالش عبارت است از:

$$|\Omega| > U \qquad (۱-۳۵)$$

حال یک ابر گاز کروی را به شعاع R و جرم M که در دمای T در تعادل گرمایی است، در نظر بگیرید. ابر از N ذره تشکیل شده است که همه از یک نوع و با جرم $m = M / N$ فرض می‌شوند. انرژی پتانسیل گرانشی این ابر با رابطهٔ:

$$\Omega = -f \frac{GM^2}{R} \qquad (۲-۳۵)$$

داده می‌شود که G ثابت گرانش و f عاملی از مرتبهٔ واحد است که مشخصات چگالی درون ابر را منعکس می‌کند[1]. برای سادگی، در آن‌چه بعد می‌آید $f = ۱$ قرار داده می‌شود. انرژی جنبشی گرمایی U ابر با فرض این‌که هر ذره به اندازهٔ $\frac{۳}{۲}k_B T$ در انرژی مشارکت دارد، پیدا می‌شود، به‌طوری که:

$$U = \frac{۳}{۲} N k_B T \qquad (۳-۳۵)$$

بنابراین با استفاده از رابطهٔ ۳۵-۱، اگر جرم ابر گاز از جرم جینز M_J که با رابطهٔ زیر داده می‌شود، بیشتر شود، ابر می‌رمبد:

$$M_J = \frac{۳k_B T}{۲Gm} R \qquad (۴-۳۵)$$

بنابراین جرم جینز حداقل جرم ابر گازی است که تحت نیروی جاذبه رمبیده می‌شود. افزایش دمای T باعث حرکت سریع‌تر ذرات شده و در نتیجه رمبش ابر را دشوارتر می‌کند؛ افزایش جرم هر ذره به رمبش گرانشی کمک می‌کند. شرط:

$$M > M_J \qquad (۵-۳۵)$$

به **معیار جینز** معروف است. اغلب مفید است تا جرم جینز را بر حسب ρ چگالی ابر با فرض تقارن کروی نوشت، که با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\rho = \frac{M}{\frac{۴}{۳}\pi R^3} \qquad (۶-۳۵)$$

این رابطه را می‌توان باز مرتب کرد تا نتیجه بدهد:

$$R = \left(\frac{۳M}{۴\pi\rho}\right)^{\frac{۱}{۳}} \qquad (۷-۳۵)$$

۱.برای یک ابر کروی با چگالی یکنواخت، $f = \frac{۳}{۵}$. برای پوسته کروی، $f = ۱$

و از این رو می‌توان معیار جینز را به‌صورت:

$$R > R_J = \left(\frac{9k_BT}{8\pi Gm\rho}\right)^{1/2} \quad (۸-۳۵)$$

نوشت که R_J **طول جینز** است. جایگزینی رابطهٔ ۳۵-۸ در ۳۵-۴، بیان دیگری برای جرم جینز نتیجه می‌دهد:

$$M_J = \left(\frac{3k_BT}{2Gm}\right)^{3/2}\left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/2} \quad (۹-۳۵)$$

به طور معادل، ممکن است نوشت که ابری به جرم M چگالیده خواهد شد، اگر میانگین چگالی آن بیشتر از:

$$\rho_J = \frac{3}{4\pi M^2}\left(\frac{3k_BT}{2Gm}\right)^3 \quad (۱۰-۳۵)$$

بشود که ρ_J به **چگالی جینز** معروف است.

مثال ۳۵-۱

چگالی جینز ابری متشکل از اتم‌های هیدروژن و جرم کل $M_\odot$ در ۱۰ K چقدر است؟

حل:

با استفاده از رابطهٔ ۳۵-۱۰:

$$\rho_J = \frac{3}{4\pi M_\odot^2}\left(\frac{3k_B\times 10}{2Gm_H}\right)^3 \approx 5\times 10^{-17}\ \mathrm{kg\,m^{-3}} \quad (۱۱-۳۵)$$

که متناظر با حدود 3×10^{10} ذره در هر متر مکعب است.

۳۵-۱-۲ تعادل هیدرواستاتیک

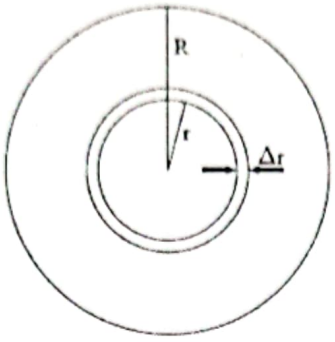
همان‌گونه که دیدیم، گرانش عامل چگالش ابرهای گاز به ستارگان است. همچنین گرانش به فشار درون یک ستاره کمک می‌کند. یک تودهٔ کروی گاز به جرم M و شعاع R را در نظر بگیرید که در آن نیروهای عمل کننده فقط ناشی از گرانش و فشار داخلی هستند. جرم محصور شده توسط لایه‌ای به شعاع r عبارت است از:

$$m(r) = \int_0^r \rho(r')4\pi r'^2 dr' \quad (۱۲-۳۵)$$

که $\rho(r)$ چگالی ستاره در شعاع r است؛ بنابراین عامل شتاب گرانشی است که با رابطهٔ:

$$g(r) = \frac{Gm(r)}{r^2} \quad (۱۳-۳۵)$$

داده می‌شود.



شکل ۳۵-۱: نمایش طرح‌وار یک ستاره به جرم m و شعاع R. یک عنصر کوچک در شعاع r از مرکز را در نظر بگیرید که دارای مساحت ΔA عمود بر شعاع است. فشار وارد بر سطح داخلی عنصر در شعاع r را با p و در شعاع $r + \Delta r$ را با $p + (dp / dr)\,\Delta r$ نشان می‌دهیم.

در تعادل، این گرانش با فشار داخلی p ستاره متعادل می‌شود. یک عنصر حجم کوچک را در شعاع r در نظر بگیرید که تا $r + \Delta r$ ادامه دارد و دارای سطح مقطع ΔA می‌باشد. نیروی وارد شده به عنصر در اثر فشار وارده از هر دو طرف عبارت است از:

$$\left[p(r) + \frac{dp}{dr}\Delta r\right]\Delta A - p(r)\Delta A = \frac{dp}{dr}\Delta r \Delta A \qquad (۱۴-۳۵)$$

جاذبهٔ گرانشی جرم $m(r)$ در شعاع r برابر است با $g(r)\rho(r)\Delta r\Delta A = g(r)\Delta M$. از آن‌جا که جرم عنصر ΔM برابر با $\rho(r)\Delta r\Delta A$ است، شتاب رو به داخل هر عنصر جرم در فاصله r از مرکز، ناشی از گرانش و فشار عبارت است از:

$$-\frac{d^2 r}{dt^2} = g(r) + \frac{1}{\rho(r)}\frac{dp}{dr} \qquad (۱۵-۳۵)$$

اگر ستاره از نظر گرانشی پایدار باشد، گفته می‌شود که در **تعادل هیدرواستاتیکی** است و یک عنصر حجم متحمل هیچ شتابی به سمت مرکز ستاره نخواهد شد، چون شتاب گرانشی $g(r) = \frac{Gm(r)}{r^2}$ با افزایش فشار روی سطح داخلی نسبت به فشار روی سطح خارجی متعادل می‌شود. اگر این موضوع برای هر r صادق باشد، سمت چپ رابطهٔ ۳۵-۱۵ صفر خواهد شد، که ما را قادر می‌سازد تا این عبارت را به‌شکلی که به‌عنوان **معادلهٔ تعادل هیدرواستاتیکی** شناخته می‌شود، بازنویسی کنیم:

$$\frac{dp}{dr} = -\frac{Gm(r)\rho(r)}{r^2} \qquad (۱۶-۳۵)$$

معادلهٔ تعادل هیدرواستاتیکی یکی از معادلات اساسی است که با ساختارهای ستاره‌ای استاتیکی مطابقت دارد.

۳۵-۱-۳ قضیهٔ ویریال

قضیهٔ ویریال مربوط به فشار متوسط (مربوط به انرژی جنبشی داخلی است) مورد نیاز برای حفظ یک سامانهٔ خود-گرانشی است؛ بنابراین انرژی پتانسیل گرانشی را با انرژی جنبشی متعادل

می‌کند. برای استخراج آن لازم است تا ابتدا فشار را به انرژی جنبشی داخلی مرتبط کنیم. از بخش ۱۱-۳ به یاد بیاورید که از شاخص بی‌دررو γ برای توصیف رابطهٔ بین فشار و حجم گاز در هنگام متراکم‌سازی یا انبساط بی‌دررو استفاده شد، یعنی وقتی انرژی داخلی صرفاً به دلیل کار روی آن تغییر می‌کند. برای چنین فرآیندی، pV^{γ} یک ثابت است؛ بنابراین می‌توانیم بنویسیم:

$$0 = \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} \qquad (۱۷-۳۵)$$

از این رو می‌توان نوشت:

$$d(pV) = pdV + Vdp = -(\gamma - 1)pdV \qquad (۱۸-۳۵)$$

اگر انرژی داخلی ناشی از انرژی جنبشی انتقالی را با dU نشان دهیم، آن‌گاه:

$$dU = -pdV \qquad (۱۹-۳۵)$$

و از این رو:

$$dU = \frac{1}{\gamma - 1} d(pV) \qquad (۲۰-۳۵)$$

اگر شاخص بی‌دررو یک ثابت باشد (که اگر ترازهای انرژی متفاوت مثل ترازهای چرخشی و ارتعاشی، تحریک شوند، چنین نیست) آن‌گاه این معادله به سادگی به‌شکل زیر در می‌آید:

$$U = \frac{pV}{\gamma - 1} \qquad (۲۱-۳۵)$$

از این رو چگالی انرژی داخلی $u = U/V$ با رابطهٔ:

$$u = \frac{p}{\gamma - 1} \qquad (۲۲-۳۵)$$

داده می‌شود.

مثال ۳۵-۲

از رابطهٔ ۳۵-۲۲ استفاده کنید و چگالی انرژی یک گاز (i) ذرات غیرنسبیتی ($\gamma = \frac{5}{3}$) و (ii) ذرات نسبیتی ($\gamma = \frac{4}{3}$) را استخراج کنید.

حل:

با جایگزینی مستقیم در رابطهٔ ۳۵-۲۲ نتیجه می‌شود

$$\gamma = \frac{5}{3} \text{ برای } \quad u = \frac{3}{2}p \qquad (۲۳-۳۵)$$

$$\gamma = \frac{4}{3} \text{ برای } \quad u = 3p \qquad (۲۴-۳۵)$$

که در توافق با رابطهٔ ۶-۲۵ و ۲۵-۲۱ هستند.

قسمت بعدیِ استخراج قضیهٔ ویریال با ضرب هر دو طرف معادلهٔ هیدرواستاتیک (رابطهٔ ۳۵-۱۶) در $۴\pi r^۳$ و انتگرال‌گیری از $r=۰$ تا $r=R$ ادامه می‌یابد. این منجر به رابطهٔ زیر می‌شود:

$$\int_۰^R ۴\pi r^۳ \frac{dp}{dr} dr = -\int_۰^R \frac{Gm(r)\rho(r)}{r} ۴\pi r^۲ dr \qquad (۳۵\text{-}۲۵)$$

که می‌شود:

$$\left[p(r)۴\pi r^۳\right]_۰^R - ۳\int_۰^R p(r)۴\pi r^۲ dr = -\int_{m=۰}^{m=M} \frac{Gm(r)}{r} dm \qquad (۳۵\text{-}۲۶)$$

جملهٔ اول در سمت چپ صفر است، زیرا سطح یک ستاره در شعاعی که فشار به صفر رسیده است تعریف می‌شود. جملهٔ دوم در سمت چپ برابر است با $-۳\langle p\rangle V$، که V حجم کل ستاره و $\langle p\rangle$ فشار میانگین است. سمت راست، انرژی پتانسیل گرانشی ستاره، Ω است؛ بنابراین رابطهٔ ۳۵-۲۶ که از معادلهٔ تعادل هیدرواستاتیک حاصل شده است، ما را به رابطهٔ:

$$\langle p\rangle V = -\frac{\Omega}{۳} \qquad (۳۵\text{-}۲۷)$$

رهنمون می‌کند که بیانی از قضیهٔ ویریال است. با جایگزین کردن معادلهٔ ۳۵-۲۷ در ۳۵-۲۱ [که ایجاب می‌کند $\langle p\rangle V = (\gamma - ۱)U$] نتیجه می‌دهد:

$$۳(\gamma - ۱)U + \Omega = ۰ \qquad (۳۵\text{-}۲۸)$$

که بیانی دیگری از قضیهٔ ویریال است. انرژی کل E مجموع انرژی پتانسیل Ω و انرژی جنبشی U است، یعنی:

$$E = U + \Omega \qquad (۳۵\text{-}۲۹)$$

با کنار هم قرار دادن روابط ۳۵-۲۸ و ۳۵-۲۹ نتیجه می‌شود:

$$E = (۴ - ۳\gamma)U = \frac{۳\gamma - ۴}{۳(\gamma - ۱)}\Omega \qquad (۳۵\text{-}۳۰)$$

مثال ۳۵-۳

از روابط ۳۵-۲۸ و ۳۵-۳۰ استفاده کنید تا U، Ω و E را برای گازهای (i) ذرات غیرنسبیتی ($\gamma = \frac{۵}{۳}$) و (ii) ذرات نسبیتی ($\gamma = \frac{۴}{۳}$) به هم مرتبط کنید.

حل:

(i) برای گازی از ذرات غیرنسبیتی (با استفاده از $\gamma = \frac{۵}{۳}$ در رابطهٔ ۳۵-۲۸ و ۳۵-۳۰) خواهیم داشت:

$$۲U + \Omega = ۰ \qquad (۳۵\text{-}۳۱)$$

بنابراین:

$$E = -U = \frac{\Omega}{۲} \qquad (۳۵\text{-}۳۲)$$

از آن‌جا که انرژی جنبشی U مثبت است، انرژی کل E منفی است؛ در نتیجه سامانه مقید است. علاوه بر این، این موضوع نشان می‌دهد که اگر انرژی کل E یک ستاره کاهش یابد، متناظر با کاهش انرژی پتانسیل گرانشی Ω ، ولی افزایش در انرژی جنبشی U است. از آنجا که U با دمای T ارتباط مستقیم دارد، نتیجه می‌گیریم که یک ستاره دارای یک "ظرفیت گرمایی منفی" است: با تابش انرژی توسط یک ستاره (E کاهش می‌یابد)، منقبض شده و گرم می‌گردد! این اجازه می‌دهد تا فرآیند گرمایش هسته‌ای تا حدودی خودتنظیم شود. اگر ستاره‌ای از سطح خود انرژی از دست بدهد، منقبض شده، گرم می‌شود؛ بنابراین سوختن هسته‌ای می‌تواند افزایش یابد و منجر به انبساطی می‌شود که هسته ستاره‌ای را خنک می‌کند.

(ii) برای گازی از ذرات نسبیتی (با استفاده از $\gamma=\frac{۴}{۳}$ در رابطهٔ ۳۵-۲۸ و ۳۵-۳۰)، داریم که:

$$U+\Omega=۰ \qquad (۳۵-۳۳)$$

بنابراین:

$$E=۰ \qquad (۳۵-۳۴)$$

از آنجا که انرژی کل صفر است، یک حالت گرانشی مقید شده پایدار نیست.

۳۵-۲ واکنش‌های هسته‌ای

تولید انرژی در یک ستاره توسط **واکنش‌های هسته‌ای** امری غالب است. این واکنش‌ها **فرآیندهای همجوشی** هستند که در آن‌ها دو یا چند هسته با هم ترکیب شده، انرژی آزاد می‌کنند. این را اغلب **سوختن هسته‌ای** می‌نامند، اگرچه توجه داشته باشید که به معنای متداول در حال سوختن نیست (ما به‌طور معمول از اصطلاح سوختن برای نشان دادن یک واکنش شیمیایی با اکسیژن استفاده می‌کنیم؛ در این‌جا ما در مورد واکنش‌های هم‌جوشی هسته‌ای صحبت می‌کنیم). ستارگان جوان عمدتاً از هیدروژن تشکیل شده‌اند و مهم‌ترین واکنش همجوشی، سوزاندن هیدروژن از طریق به‌اصطلاح **زنجیرهٔ PP** است که قسمت اول آن با نام PP1 شناخته می‌شود و دررابطهٔ ۳۵-۳۵ شرح داده شده است. در این معادلات، ^{۱}H هیدروژن، ^{۲}D دوتریم، γ فوتون و ^{۳}He و ^{۴}He ایزوتوپ هلیوم هستند.

$$\begin{aligned} {}^{۱}H+{}^{۱}H &\rightarrow {}^{۲}D+e^{+}+\nu \\ {}^{۲}D+{}^{۱}H &\rightarrow {}^{۳}He+\gamma \\ {}^{۳}He+{}^{۳}He &\rightarrow {}^{۴}He+{}^{۱}H+{}^{۱}H \end{aligned} \qquad (۳۵-۳۵)$$

این فرآیند با تبدیل چهار ^{۱}H به یک ^{۴}He، ۲۶٫۵ MeV انرژی آزاد می‌کند (که از آن حدود ۰٫۳ MeV توسط نوترینو ν به بیرون حمل می‌شود). وقتی هلیوم به اندازه کافی در ستاره زیاد شود، در چرخه‌های بعدی نیز می‌تواند بسوزد. واکنش‌های اضافی، شامل کربن و ازت برای تولید اکسیژن می‌توانند رخ دهند که واکنش بعدی سوزاندن هلیوم را تسریع می‌کنند و این فرآیند را **چرخه CNO**

می‌نامند. این مجموعه واکنش‌های پیچیده و چرخه‌های دیگر که می‌توانند عناصری به سنگینی Fe تولید کنند، اکنون کاملاً شناخته شده‌اند و می‌توان از آن‌ها برای درک فراوانی مشاهده شدهٔ عناصر شیمیایی مختلف در جهان، و سپس استنباط فراوانی‌های اولیه، استفاده کرد.

ما در این‌جا جزئیات این واکنش‌ها را بررسی نخواهیم کرد، اما به این بسنده می‌کنیم که وقتی هیدروژن از طریق واکنش‌های پیچیدهٔ مختلف به آهن تبدیل می‌شود، بیشینهٔ انرژی آزاد شدهٔ ممکن، معادل ۰٫۸٪ جرم تبدیل شده است؛ به عبارت دیگر، کاهش جرم ۰٫۰۰۸ است. از این رو می‌توان کل انرژی قابل دسترس خورشید را $۰٫۰۰۸M_\odot c^۲$ تخمین زد، که منجر به تخمین سن خورشید $t_\odot^{litetime}$ می‌شود که با رابطهٔ:

$$t_\odot^{lifetime} \sim \frac{۰٫۰۰۸M_\odot c^۲}{L_\odot} \sim ۱۰^{۱۱} \text{ سال} \qquad (۳۵\text{-}۳۶)$$

داده می‌شود. سن فعلی خورشید $۴٫۵۵ \times ۱۰^۹$ سال تخمین زده می‌شود و از این رو برآورد بسیار تقریبی از سن خورشید بدیهی است که غیرواقعی نیست. در حقیقت، طول عمر طولانی ستارگان را فقط می‌توان با واکنش‌های هسته‌ای توضیح داد.

۳۵-۳ انتقال گرما

ما فقط دیده‌ایم که انتشار انرژی هسته‌ای عامل بیشتر انرژی تابش شده از ستارگان است. همچنین انرژی به دلیل انقباض گرانشی (یا انبساط) آزاد یا جذب می‌شود. یک جرم کم $\mathrm{d}m$ به‌اندازهٔ $\mathrm{d}L$ در درخشندگی کل L یک ستاره سهم دارد که با رابطهٔ:

$$\mathrm{d}L = \epsilon\, \mathrm{d}m \qquad (۳۵\text{-}۳۷)$$

داده می‌شود که ϵ توان کل آزاد شده در واحد جرم توسط واکنش‌های هسته‌ای و جاذبه است. برای یک ستاره متقارن کروی، درخشندگی $\mathrm{d}L(r)$ یک پوسته نازک به شعاع $\mathrm{d}r$ (و جرم $dm = ۴\pi r^۲ \rho dr$)، و نوشتن $\epsilon = \epsilon(r)$ عبارت است از:

$$\frac{dL(r)}{dr} = ۴\pi r^۲ \rho \epsilon(r) \qquad (۳۵\text{-}۳۸)$$

چگونگی تغییر درخشندگی با شعاع، به نحوه انتقال گرما به سطح ستاره، چه از طریق انتشار فوتون یا از طریق همرفت، بستگی دارد. هر یک از اینها را به نوبت بررسی می‌کنیم.

۳۵-۳-۱ انتقال گرما توسط انتشار فوتون

عبور فوتون‌ها از میان یک ستاره به‌سمت سطح آن یک فرآیند پخشی است و دقیقاً مشابه رسانش گرمایی توسط الکترون‌های آزاد موجود در یک فلز است. به‌همین ترتیب، ممکن است از رابطهٔ ۹-۱۴برای توصیف شار گرمایی شعاعی $J(r)$ استفاده کنیم:

$$J(r) = -\kappa_{photon}\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right) \qquad (۳۵\text{-}۳۹)$$

که κ_{photon} رسانش گرمایی (بخش ۹-۲ را ببینید) ناشی از فوتون‌های ستاره است. اگر فوتون‌ها را به‌صورت یک گاز کلاسیکی در نظر بگیریم، می‌توان از نظریهٔ جنبشی گازها، رابطهٔ ۹-۱۸ استفاده کنیم و بنویسیم:

$$\kappa_{photon} = \frac{1}{3} C l \langle c \rangle \qquad (۳۵-۴۰)$$

که C ظرفیت گرمایی گاز فوتون به ازای واحد حجم، l پویش آزاد میانگین[1] فوتون‌ها و $\langle c \rangle$ سرعت میانگین ذرات گاز هستند که در این‌جا برابر با سرعت نور c می‌توان در نظر گرفت. ظرفیت گرمایی در واحد حجم C ممکن است از چگالی انرژی گاز فوتون‌ها در تعادل گرمایی در دمای T، حاصل شود که توسط رابطهٔ:

$$u = \frac{4\sigma}{c} T^4 \qquad (۳۵-۴۱)$$

داده می‌شود و از آن می‌توان ظرفیت گرمایی در واحد حجم $C = \mathrm{d}u/\mathrm{d}T$ را به‌صورت زیر به‌دست آورد:

$$C = \frac{16\sigma}{c} T^3 \qquad (۳۵-۴۲)$$

در ادامه به مسیر آزاد میانگین فوتون‌ها می‌پردازیم. این کار توسط هر فرآیندی که منجر به جذب یا پراکنده شدن فوتون‌ها بشود، تعیین می‌گردد. یک پرتو نور با شدت I_λ در طول موج λ را در نظر بگیرید. تغییر در شدت $\mathrm{d}I_\lambda$ این پرتو هنگامی که از میان مواد ستاره‌ای عبور می‌کند متناسب با شدت آن I_λ مسافت $\mathrm{d}s$ که طی کرده است و چگالی گاز ρ می‌باشد؛ بنابراین خواهیم داشت:

$$dI_\lambda = -\kappa_\lambda \rho I_\lambda ds \qquad (۳۵-۴۳)$$

علامت منفی بالا نشان می‌دهد که شدت با فاصله در اثر جذب کاهش می‌یابد. ثابت κ_λ **ضریب جذب** یا **کدورت** نامیده می‌شود. معادلهٔ ۳۵-۴۳ با یک وابستگی به فاصله به‌صورت $I_\lambda(s) = I_\lambda(0) e^{-s/l}$ که $l = 1/(\kappa_\lambda \rho)$ مسیر آزاد میانگین است، انتگرال‌گیری می‌شود. از این رو با جایگزینی رابطهٔ ۳۵-۴۲ در ۳۵-۴۰ یک عبارت جدید و مفید برای رسانش گرمایی یک گاز فوتون به‌دست می‌آوریم:

$$\kappa = \frac{16}{3} \frac{\sigma T^3}{\kappa(r)\rho(r)} \qquad (۳۵-۴۴)$$

کل شار تابشی در شعاع r عبارت است از $4\pi r^2 J(r)$ و این برابر با $L(r)$ است؛ از این رو با استفاده از رابطهٔ ۳۵-۳۹ و ۳۵-۴۴ می‌توانیم بنویسیم:

$$L(r) = -4\pi r^2 \frac{16\sigma [T(r)]^3}{3\kappa(r)\rho(r)} \frac{dT}{dr} \qquad (۳۵-۴۵)$$

---

۱. در این بخش از نماد l برای پویش آزاد میانگین استفاده کرده‌ایم تا نماد λ را برای طول‌موج استفاده کنیم.

برای بسیاری از ستارگان، سازوکار غالب انتقال گرما، انتشار تابشی است، که اساساً به شیب دما dT/dr بستگی دارد.

اکنون می‌توانیم معادلات اصلی ساختار ستاره‌ای را که تاکنون به‌دست آورده‌ایم، خلاصه کنیم.

معادلات ساختار ستاره‌ای

$$\frac{dm(r)}{dr} = 4\pi r^2 \rho(r) \qquad (۱۲-۳۵)$$

$$\frac{dp(r)}{dr} = -\frac{Gm(r)\rho(r)}{r^2} \qquad (۱۶-۳۵)$$

$$\frac{dL(r)}{dr} = 4\pi r^2 \rho\ \epsilon(r) \qquad (۳۸-۳۵)$$

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{3\kappa(r)\rho(r)L(r)}{64\pi r^2 \sigma[T(r)]^3} \qquad (۴۵-۳۵)$$

در این معادلات، ممکن است نیاز باشد تا آزاد شدن انرژی ناشی از واکنش‌های هسته‌ای $\epsilon(r)$ در جمله‌هایی که شامل آزاد شدن انرژی پتانسیل گرانشی هستند، اصلاح شود. تحت شرایط خاص، این جمله در واقع ممکن است غالب باشد[1]. این معادلات، همرفت را نادیده می‌گیرند؛ این موضوع را در بخش بعدی بررسی خواهیم کرد.

۳۵-۳-۲ انتقال گرما توسط همرفت

اگر گرادیان دما از یک مقدار بحرانی خاص فراتر رود، انتقال گرما در یک ستاره از طریق همرفت حاکم می‌شود. تحلیل زیر برای اولین بار توسط شوارتزشیلد[2] در سال ۱۹۰۶ انجام شد.

بسته‌ای از مواد ستاره‌ای در شعاع r با مقادیر اولیهٔ چگالی و فشار $\rho_0(r)$ و $p_0(r)$ را در نظر بگیرید. بسته پس از آن به اندازهٔ dr از میان مواد محیطی به چگالی و فشار $\rho(r)$ و $p(r)$ بالا می‌رود. بسته در ابتدا در تعادل فشاری با محیط اطراف خود است و بنابراین $p_0(r) = p(r)$؛ در ابتدا چگالی بسته همان چگالی محیط اطراف آن است و از این رو $\rho_0(r) = \rho(r)$ فرض خواهیم کرد که بسته به‌صورت بی‌دررو بالا برود و از این رو $p_0\rho_0^{-\gamma}$ ثابت است[3] که در آن γ شاخص بی‌دررو است. اگر چگالی بسته از محیط اطراف آن کمتر باشد، بسته شناور خواهد بود و به بالا رفتن ادامه خواهد داد (شکل ۳۵-۲ را ببینید)، یعنی همرفت امکان‌پذیر است، اگر:

$$\rho_0 < \rho \qquad (۴۶-۳۵)$$

---

۱. همچنین ظرفیت گرمایی مواد ستاره‌ای را هر زمان که ساختار ستاره‌ای تغییر می‌کند، باید در نظر گرفت.

۲. کارل شوارتزیلد (۱۸۷۳–۱۹۱۶).

۳. این عبارت از رابطهٔ pV^γ که برابر مقداری ثابت است، نتیجه می‌شود.



شکل ۳۵-۲: یک بسته از مواد ستاره‌ای (به چگالی $\rho_\circ$) درون محیط اطرافش (به چگالی ρ) بالا می‌رود اگر، $\rho > \rho_\circ$. این شرط وقوع همرفت است.

که ایجاب می‌کند:

$$\frac{d\rho_\circ}{dr} < \frac{d\rho}{dr} \qquad (۴۷-۳۵)$$

از آنجا که بسته به‌صورت بی‌دررو بالا می‌رود، ثابت بودن $p_\circ\rho_\circ^{-\gamma}$ ایجاب می‌کند که:

$$\frac{1}{p_\circ}\frac{dp_\circ}{dr} = \frac{\gamma}{\rho_\circ}\frac{d\rho_\circ}{dr} \qquad (۴۸-۳۵)$$

ما می‌توانیم مواد محیط را به‌عنوان یک گاز ایده‌آل در نظر بگیریم (به‌طوری که $p \propto \rho T$؛ رابطهٔ ۶-۱۸ را ببینید)؛ بنابراین:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dr} = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dr} + \frac{1}{T}\frac{dT}{dr} \qquad (۴۹-۳۵)$$

جایگزینی معادلات ۳۵-۴۸ و ۳۵-۴۹ در معادلهٔ ۳۵-۴۷ به رابطهٔ زیر منجر می‌شود:

$$\frac{1}{\gamma}\frac{\rho_\circ}{p_\circ}\frac{dp_\circ}{dr} < \frac{\rho}{p}\frac{dp}{dr} - \frac{\rho}{T}\frac{dT}{dr} \qquad (۵۰-۳۵)$$

از آنجا که تعادل فشاری خیلی سریع اتفاق می‌افتد، می‌توانیم فرض کنیم که $p(r) = p_\circ(r)$ علاوه بر این تا مرتبهٔ اول $\rho \approx \rho_\circ$؛ از این رو:

$$\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right)\frac{dp}{dr} < -\frac{p}{T}\frac{dT}{dr} \qquad (۵۱-۳۵)$$

بنابراین:

$$\frac{dT}{dr} < \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)\frac{T}{p}\frac{dp}{dr} \qquad (۵۲-۳۵)$$

شرط وقوع همرفت است. در واقع، هم دما و هم فشار با افزایش فاصله از مرکز در یک ستاره کاهش می‌یابند؛ از این رو شیب دما و فشار منفی است. بنابراین، راحت‌تر است که شرط وقوع همرفت را به‌صورت زیر بنویسیم:

$$\left|\frac{dT}{dr}\right| > \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)\frac{T}{p}\left|\frac{dp}{dr}\right| \qquad (۵۳-۳۵)$$

در این معادله، گرادیان فشار توسط تعادل هیدرواستاتیکی اداره می‌شود، که ما در رابطهٔ ۳۵-۱۶ با آن مواجه شدیم. این معادله نشان می‌دهد اگر گرادیان دما بسیار بزرگ باشد، همرفت اتفاق می‌افتد،

یا چون γ به یک نزدیک می‌شود (که باعث کوچک شدن سمت راست معادله می‌شود) و هنگامی که گاز به‌طور جزئی یونیزه می‌شود همرفت رخ می‌دهد (به تمرین ۳۵-۵ مراجعه کنید).

۳۵-۳-۳ روابط مقیاس

برای یافتن جزئیات وابستگی فشار و دما در داخل یک ستاره، نیاز است تا به‌طور همزمان معادلات ۳۵-۱۲، ۳۵-۱۶، ۳۵-۳۸ و ۳۵-۴۵ (این موارد در کادر انتهای بخش ۳۵-۳-۱ جدول‌بندی شده‌اند) با شکل واقع‌گرایانه کدورت $\kappa(r)$ حل شوند. این کار بسیار پیچیده است و باید به‌صورت عددی انجام شود. با این حال، می‌توانیم بینش قابل‌توجهی در مورد روند کلی با استخراج **روابط مقیاس** به‌دست بیاوریم. برای این کار، فرض می‌کنیم که اصل **همسانی** اعمال شود، که می‌گوید اگر ستاره‌ای با جرم کل M منبسط یا منقبض شود، خصوصیات فیزیکی آن در همهٔ شعاع‌ها به‌اندازهٔ همان عامل تغییر می‌کنند. این بدان معنی است که مقطع‌های شعاعی به‌عنوان تابعی از جرم کسری برای همه ستارگان یکسان است، تنها تفاوت یک عامل ثابت است که به جرم M بستگی دارد؛ به‌عنوان مثال، این بدان معنی است که یک فاصلهٔ فشاری dp دقیقاً به همان اندازهٔ فشار مرکزی p_c مقیاس می‌خورد و این‌که مقطع چگالی $\rho(r)$ به‌همان اندازهٔ میانگین چگالی ρ مقیاس می‌خورد. مثال زیر استفاده از اصل همسانی را در استخراج روابط مقیاس‌بندی برای خواص ستاره‌ای مختلف نشان می‌دهد.

مثال ۳۵-۴

با استفاده از اصل همسانی برای ستاره‌ای به جرم کل M و شعاع R نشان دهید (a) $p(r) \propto R^{-4}$ و (b) $T(r) \propto R^{-1}$.

حل:

(a) معادلهٔ تعادل استاتیکی، رابطهٔ ۳۵-۱۶، بیان می‌کند که:

$$\frac{dp}{dr} = \frac{Gm(r)\rho(r)}{r^2} \qquad (۵۴-۳۵)$$

در نتیجه با استفاده از $\rho \propto M R^{-3}$ و نوشتن $dp/dr = p_c / R$ به‌دست می‌آوریم که:

$$\frac{p_c}{R} \propto M^2 R^{-5} \qquad (۵۵-۳۵)$$

معادلهٔ ۳۵-۵۵ بدین معنی است که $p_c \propto M^2 R^{-4}$ و با استفاده از اصل همسانی:

$$p(r) \propto M^2 R^{-4} \qquad (۵۶-۳۵)$$

(b) در ادامه رابطه‌ای را برای مقیاس‌گذاری دما در یک ستاره در نظر می‌گیریم. نقطهٔ شروع ما این بار قانون گاز ایده‌آل است که در رابطهٔ ۶-۱۸ با آن مواجه شدیم؛ ممکن است موارد زیر را با استفاده از آن بنویسیم:

$$T(r) \propto \frac{p(r)}{\rho(r)} \qquad (۵۷-۳۵)$$

با استفاده از $\rho \propto MR^{-3}$ و رابطهٔ ۳۵-۵۶ خواهیم داشت:

$$T(r) \propto MR^{-1} \qquad (۳۵-۵۸)$$

از این رو با منقبض شدن ستاره، دمای مرکزی آن افزایش می‌یابد. توجه داشته باشید که این اطلاعاتی در مورد دمای سطح $T(R)$ نمی‌دهد، چون این موضوع به شکل دقیق $T(r)$ بستگی دارد.

برای یک ستاره کم جرم، کدورت $\kappa(r)$ با چگالی افزایش می‌یابد و تقریباً با دما به‌صورت زیر کاهش می‌یابد:

$$\kappa(r) \propto \rho(r)T(r)^{-3.5} \qquad (۳۵-۵۹)$$

که به کدورت **کرامرز**[1] معروف است. در این حالت، مقیاس‌گذاری (از طریق $\rho \propto MR^{-3}$ و رابطهٔ ۳۵-۵۸) نتیجه می‌دهد:

$$\kappa(r) \propto M^{-3.5}R^{0.5} \qquad (۳۵-۶۰)$$

برای یک ستاره بسیار عظیم، که در آن پراکندگی الکترون بر کدورت غلبه دارد، $\kappa(r)$ یک ثابت است.

مثال ۳۵-۵

مقیاس درخشندگی L را با M و R برای (a) ستارهٔ با جرم کم و (b) یک ستاره با جرم زیاد، تعیین کنید.

حل:

با توجه به اصل همسانی، یک افزایش دمای dT به‌همان طریق T مطابق با رابطهٔ ۳۵-۵۸ به‌صورت $T(r) \propto MR^{-1}$ مقیاس می‌خورد. ولی یک افزایش شعاع با شعاع مقیاس می‌خورد، یعنی $dR \propto R$. بنابراین گرادیان دما از $dT/dr \propto MR^{-1}/R$ پیروی می‌کند و نتیجه می‌دهد:

$$\frac{dT}{dr} \propto MR^{-2} \qquad (۳۵-۶۱)$$

معادلهٔ ۳۵-۴۵ می‌شود:

$$\frac{L(r)}{r^2} \propto -\frac{T(r)^3}{\rho(r)\kappa(r)}\frac{dT}{dr} \qquad (۳۵-۶۲)$$

و از این رو در مورد (a)، که برای آن $\kappa(r) \propto \rho(r)T(r)^{-3.5}$، درمی‌یابیم که:

$$L(r) \propto \frac{M^{5.5}}{R^{0.5}} \qquad (۳۵-۶۳)$$

فرض همسانی به این معنی است که اگر درخشندگی در هر شعاع r به‌صورت $M^{5.5}R^{-0.5}$ مقیاس بخورد، درخشندگی سطح به همان ترتیب مقیاس می‌خورد؛ بنابراین ممکن است بنویسیم:

---

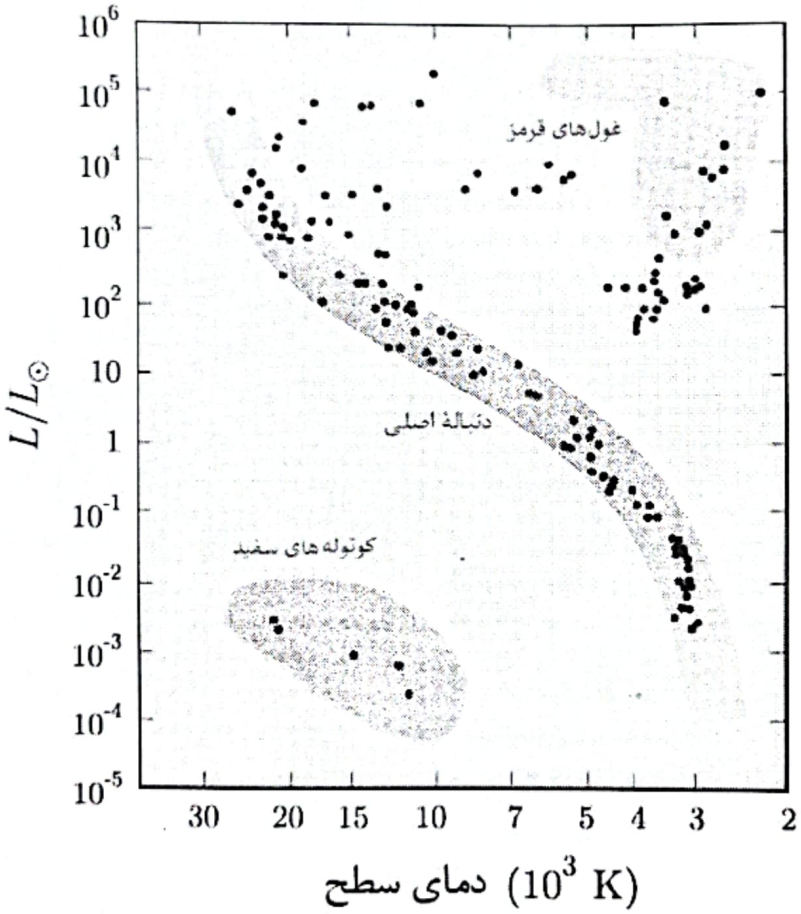
۱. اچ. ا. کرامرز (۱۸۹۴-۱۹۵۲)

$$L \propto \frac{M^{5.5}}{R^{0.5}} \qquad (۶۴-۳۵)$$

برای حالت (b)، از آنجا که $\kappa(r)$ یک ثابت است، درمی‌یابیم که $L(r) \propto M^3$ و از این رو

$$L \propto M^3 \qquad (۶۵-۳۵)$$

نمودار هرتسپرونگ - راسل ترسیم درخشندگی مجموعه‌ای از ستارگان، بر حسب دمای مؤثر سطح آن‌ها T_{eff} است که در آن دمای مؤثر با اندازه‌گیری رنگ یک ستاره به‌دست می‌آید و از این رو طول‌موج قلهٔ تابش آن مطابق قانون وین که نسبت معکوس با T_{eff} دارد، اندازه‌گیری می‌شود. شکل ۳۵-۳ نمودار هرتسپرونگ-راسل را برای یک مجموعه ستاره در کهکشان ما نشان می‌دهد. بارزترین ویژگی این نمودار، **دنبالهٔ اصلی** است که ستاره‌هایی را نشان می‌دهد که عمدتاً هیدروژن می‌سوزانند؛ این نمودار بیان می‌کند که چگونه تقریباً همهٔ ستارگان بیشتر عمر "فعال" خود را سپری می‌کنند.



شکل ۳۵-۳: طرح‌وارهٔ نمودار هرتسپرونگ-راسل (تصویر با مجوز از دانشگاه آزاد).

همبستگی بین L و T_{eff} به این دلیل اتفاق می‌افتد که هر دو کمیت به جرم ستاره بستگی دارند. از نظر تجربی مشخص شده است که، برای ستارگان دنباله اصلی، $L \propto M^a$، که a یک ثابت مثبت است

که مقداری در حدود ۳٫۵ می‌گیرد (که این مقدار بین ۵٫۵ برای ستاره‌های کم جرم و ۳ برای ستاره‌های عظیم است که ما در مثال ۳۵-۵ پیدا کردیم). توجه داشته باشید که طول عمر یک ستاره باید متناسب با M/L باشد (چون جرم کل M میزان "سوخت" در دسترس را اندازه‌گیری می‌کند) و بنابراین با M^{1-a} متناسب است؛ از این رو ستاره‌های پرجرم سریع‌تر از ستاره‌های کم جرم می‌سوزند.

نمودار هرتسپرونگ-راسل در شکل ۳۵-۳ نیز **غول‌های قرمز** مختلفی را نشان می‌دهد که ستاره‌هایی هستند که منبع هیدروژن خود را در هسته تمام کرده‌اند. غول‌های قرمز به دلیل هسته هلیوم بی‌اثر بسیار داغ (بسیار داغ‌تر از ستارهٔ دنبالهٔ اصلی) بسیار درخشان هستند که باعث می‌شود پوستهٔ هیدروژن اطراف آن (که تحت هم‌جوشی هسته‌ای قرار دارد) بسیار منبسط شود. سطح بسیار بزرگ و خنک‌تر است؛ و منجر به کاهش دمای سطح می‌شود. سرانجام، دما در هستهٔ هلیوم آن‌قدر بالا می‌رود که بریلیوم و کربن می‌توانند تشکیل شوند؛ قسمت بیرونی هسته می‌تواند بیرون رانده شود و منجر به تشکیل یک **سحابی** گردد و هسته باقی‌مانده می‌تواند فرو ریزد و یک کوتولهٔ سفید را تشکیل دهد. کوتوله‌های سفید که بسیار نورانی نیستند، اما دمای سطح بالایی دارند، در فصل بعدی توضیح داده خواهند شد. انتظار می‌رود که در نهایت خورشید خودمان نیز از فاز یک غول قرمز عبور کند و هستهٔ آن در نهایت به یک کوتوله سفید تبدیل شود.

خلاصهٔ فصل

- یک ابر گاز اگر چگالی آن کمتر از چگالی جینز باشد، متراکم می‌شود.
- معادلهٔ تعادل هیدرواستاتیکی عبارت است از:

$$\frac{dp(r)}{dr} = -\frac{Gm(r)\rho(r)}{r^2}$$

- درخشندگی از رابطهٔ زیر پیروی می‌کند:

$$\frac{dL(r)}{dr} = 4\pi r^2 \rho \ \epsilon(r)$$

- مقطع دما در داخل یک ستاره از رابطهٔ زیر پیروی می‌کند:

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{3\kappa(r)\rho(r)L(r)}{64\pi r^2 \sigma [T(r)]^3}$$

- قضیهٔ ویریال بیان می‌کند که:

$$\langle p \rangle V = -\frac{\Omega}{3} \quad \text{و} \quad 3(\gamma - 1)U + \Omega = 0$$

مطالعهٔ بیشتر

متون پیشنهادی در مورد فیزیک ستاره‌ای عبارتند از: بینی و مریفیلد[1] (۱۹۹۸)، پرایالنیک[2] (۲۰۰۰)، کارول و آستلی[3] (۱۹۹۶) و زایلک و گریگوری[4] (۱۹۹۸).

تمرین‌ها

(۳۵-۱) تعداد پروتون‌های خورشید را تخمین بزنید.

(۳۵-۲) چگالی بحرانی را برای تراکم ابرهای گاز هیدروژن مولکولی با جرم کل $1000\ M_\odot$ در K ۲۰، پیدا کنید و پاسخ خود را بر حسب تعداد مولکول‌ها در متر مکعب بیان کنید. چگونه این پاسخ تغییر می‌کند اگر (a) جرم ابر تنها یک جرم خورشیدی باشد، (b) دما K ۱۰۰ باشد؟

1. Binney & Merrifield
2. Prialnik
3. Carroll & Ostlie
4. Zeilik & Gregory

(۳۵-۳) فرض کنید که چگالی یک ماده باریونی در جهان $۳ \times ۱۰^{-۲۷}\ \mathrm{kgm}^{-۳}$ باشد و فاصله تا لبه جهان با $c\tau$ داده شود که τ سن جهان، ۱۳×۱۰^{۹} و c سرعت نور است. با فرض این‌که یک کهکشان معمولی دارای جرم $۱۰^{۱۱} M_{\odot}$ است، تعداد کهکشان‌ها را در جهان قابل‌مشاهد تخمین بزنید. با بیان فرضیات شما، تخمین بزنید که چند پروتون در جهان قابل‌مشاهده وجود دارد.

(۳۵-۴) نشان دهید که برای ابری با چگالی یکنواخت در رابطهٔ ۳۵-۲، $f = ۳/۵$.

(۳۵-۵) گازی را در نظر بگیرید که متشکل از اتم‌های هیدروژن خنثی با چگالی تعداد $n_{\circ}$، چگالی تعداد پروتون‌های n_{+} و چگالی تعداد الکترون‌های n_{-} است. $n_e = n_{-}$ پتانسیل یونیزاسیون χ است. شاخص بی‌دررو γ را پیدا کنید.

(۳۵-۶) نشان دهید که برای ستاره‌های کم جرم، مقیاس درخشندگی L با دمای مؤثر سطح T_{eff} و جرم M مطابق $L \propto M^{۱۱/۵} T_{eff}^{۴/۵}$ رابطه دارد.

فصل ۳۶
اجرام فشرده

۳۶–۱ فشار تبهگنی الکترون

۳۶–۲ کوتوله‌های سفید

۳۶–۳ ستاره‌های نوترونی

۳۶–۴ سیاه‌چاله‌ها

۳۶–۵ برافزایش

۳۶–۶ سیاه‌چاله‌ها و آنتروپی

۳۶–۷ زندگی ، جهان و آنتروپی

خلاصهٔ فصل

مطالعهٔ بیشتر

تمرین‌ها

وقتی یک ستاره به پایان عمر خود نزدیک می‌شود و تمام سوخت آن مصرف شده است، به دلیل تابش، دیگر فشار رو به‌خارج کافی وجود ندارد تا در مقابل نیروی جاذبهٔ رو به داخل مقاومت کند و ستاره دوباره شروع به رمبش می‌کند. با این حال، یک منبع فشار داخلی دیگر نیز وجود دارد. الکترون‌های درون یک ستاره، به‌عنوان فرمیون، مشمول اصل طرد پائولی می‌شوند و نمی‌شود آن‌ها را در فضای کوچکی فشرده کرد. آن‌ها یک **فشار تبهگنی الکترون** رو به بیرون ایجاد می‌کنند که در بخش بعدی محاسبه می‌کنیم. این مفهوم به کوتوله‌های سفید (بخش ۳۶-۲) و در مورد فشار تبهگنی نوترونی، به ستاره‌های نوترونی (بخش ۳۶-۳) ختم می‌شود. ستارگان پرجرم‌تر می‌توانند به سیاه‌چاله تبدیل شوند (بخش ۳۶-۴). این‌که چگونه جرم می‌تواند روی چنین اجرامی افزایش یابد را در بخش ۳۶-۵ بررسی می‌کنیم و فصل را با در نظر گرفتن آنتروپی یک سیاه‌چاله در بخش ۳۶-۶ به‌پایان می‌رسانیم.

۳۶-۱ فشار تبهگنی الکترون

با استفاده از نتایج فصل ۳۰ در مورد گاز فرمیون‌ها، می‌توانیم اندازه‌حرکت فرمی p_F را به‌صورت زیر بنویسیم:

$$p_F = h(3\pi^2 n)^{1/3} \qquad (۱-۳۶)$$

که در آن n چگالی تعداد الکترون‌هاست، به‌طوری که n معادل می‌تواند به‌صورت:

$$n = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{p_F}{\hbar}\right)^3 \qquad (۲-۳۶)$$

نوشته شود. اگر فرض کنیم که الکترون‌ها غیرنسبیتی رفتار می‌کنند، انرژی فرمی عبارت است از:

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m_e} \qquad (۳-۳۶)$$

و میانگین چگالی انرژی داخلی u عبارت است از:

$$u = \frac{3}{5} nE_F = \frac{3\hbar^2}{10m_e}(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \qquad (۴-۳۶)$$

این رابطه عبارتی برای فشار تبهگنی الکترون $p_{electron}$ (با استفاده از رابطهٔ ۶-۲۵) به‌صورت:

$$p_{electron} = \frac{2}{3}u = \frac{\hbar^2}{5m_e}(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \qquad (۵-۳۶)$$

ارائه می‌دهد. با استدلال زیر می‌توانیم چگالی تعداد الکترون‌ها، n را به چگالی ρ ستاره مرتبط کنیم. اگر ستاره دارای هسته‌هایی با عدد اتمی Z و عدد جرمی A باشد، هر هسته دارای جرم Am_p و بار مثبت Ze + است (که e - بار یک الکترون است). برای تعادل بار، برای هر هسته باید Z الکترون وجود داشته باشد. از این رو، با نادیده گرفتن جرم الکترون‌ها (که بسیار کمتر از جرم هسته‌هاست)، n توسط رابطهٔ:

$$n \approx \frac{Z\rho}{Am_p} \qquad (۶-۳۶)$$

داده می‌شود. با قرار دادن این عبارت در رابطهٔ ۳۶-۵، درمی‌یابیم که فشار تبهگنی الکترون[1] $p_{elec} \propto \rho^{5/3}$ است.

این فشار تبهگنی الکترون رو به بیرون باید با فشار رو به داخل ناشی از نیروی جاذبه به تعادل برسند. این فشار، که در این‌جا با p_{grav} نشان خواهیم داد، توسط رابطهٔ ۳۵-۲۷ به انرژی پتانسیل گرانشی Ω مربوط می‌شود، که با رابطهٔ:

---

۱. توجه داشته باشید که بیان ما برای فشار تبهگنی الکترون با جرم الکترون m_e متناسب است. به همین دلیل است که ما نگران فشار تبهگنی الکترون هستیم، نه فشار تبهگنی پروتون یا نوترون، زیرا فشار تولید شده توسط نوترون‌ها و پروتون‌ها بسیار کوچکتر است، زیرا آن‌ها دارای جرم بزرگتری هستند.

$$\Omega = -\frac{3GM^2}{5R} \qquad (۳۶-۷)$$

داده می‌شود. به‌طوری که:

$$p_{grav} = \frac{\Omega}{3V} = -\frac{G}{5}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} M^{2/3}\rho^{4/3} \qquad (۳۶-۸)$$

که ما از $\rho = M/V$ و $R^2 = 3M/(4\pi\rho)$ برای به‌دست آوردن نتیجهٔ نهایی استفاده کرده‌ایم.

به نتایج مهم برای الکترون‌های غیرنسبیتی توجه کنید:

- فشار رو به خارج عبارت است از: $p_{electron} \propto \rho^{5/3}$.
- فشار رو به داخل عبارت است از: $p_{grav} \propto \rho^{4/3}$.

این موضوع منجر به یک وضعیت پایدار می‌شود، زیرا اگر ستاره‌ای که فقط به فشار تبهگنی الکترون متکی باشد شروع به فشرده‌شدن می‌کند تا زمانی که ρ شروع به افزایش کند، فشار رو به خارج الکترون p_{electron} با سرعت بیشتری نسبت به p_{grav} افزایش می‌یابد و یک نیروی بازگردانندهٔ رو به خارج تولید می‌کند.

مثال ۳۶-۱

شرایط تعادل p_{electron} و p_{grav} چیست؟

حل:

فشارها را مساوی قرار می‌دهیم:

$$p_{electron} = p_{grav} \qquad (۳۶-۹)$$

و استفاده از معادلهٔ ۳۶-۵ و ۳۶-۸ ایجاب می‌کند که:

$$\rho = \frac{4G^3M^2m_e^3}{27\pi^3\hbar^6}\left(\frac{Am_P}{Z}\right)^5 \qquad (۳۶-۱۰)$$

۳۶-۲ کوتوله‌های سفید

ستاره‌ای که فقط به‌واسطهٔ فشار تبهگنی الکترون از فروپاشی بیشتر حفظ می‌شود، **کوتولهٔ سفید**[1] نامیده می‌شود و این، سرنوشت بسیاری از ستاره‌ها پس از اتمام سوخت هسته‌ای آن‌هاست. معادلهٔ ۳۶-۱۰ نشان می‌دهد که

$$\rho \propto M^2 \qquad (۳۶-۱۱)$$

که همراه با $\rho \propto M/R^3$ ایجاب می‌کند که:

$$R \propto M^{-1/3} \qquad (۳۶-۱۲)$$

۱. کوتوله‌های سفید را کوتوله می‌نامند، زیرا کوچک و سفید هستند، زیرا گرم و درخشان هستند.

این بدان معنی است که شعاع کوتولهٔ سفید با افزایش جرم، کاهش می‌یابد.

مثال ۳۶-۲

فشار *تبهگنی* الکترون برای الکترون‌های نسبیتی چقدر است؟

حل:

انرژی فرمی اکنون عبارت است از:

$$E_F = p_F c \qquad (۱۳-۳۶)$$

و متوسط چگالی انرژی داخلی عبارت است از:

$$u = \frac{۳}{۴} n E_F = \frac{۳ c \hbar}{۴} \left(۳\pi^۲\right)^{۱/۳} n^{۴/۳} \qquad (۱۴-۳۶)$$

فشار p_{electron} از رابطهٔ ۲۵-۲۱ پیروی می‌کند و عبارت است از:

$$p = \frac{u}{۳} = \frac{c\hbar}{۴} \left(۳\pi^۲\right)^{۱/۳} n^{۴/۳} \qquad (۱۵-۳۶)$$

به نتایج مهم برای الکترون‌های نسبیتی توجه کنید:

- فشار رو به خارج عبارت است از: $p_{electron} \propto \rho^{۴/۳}$.
- فشار رو به داخل عبارت است از: $p_{grav} \propto \rho^{۴/۳}$.

این منجر به یک وضعیت ناپایدار می‌شود، زیرا اگر ستاره شروع به کوچک‌شدن کند، به‌طوری که ρ شروع به افزایش کند، فشار رو به خارج p_{electron} دقیقاً با همان آهنگ p_{grav} افزایش می‌یابد. فشار تبهگنی الکترون نمی‌تواند بیشتر از آن رمبش را متوقف کند.

می‌توانیم جرم الکترون‌هایی را که بالاتر از آن در یک کوتولهٔ سفید رفتار غیرنسبیتی دارند، تخمین بزنیم. این زمانی رخ خواهد داد که:

$$p_F \gtrsim m_e c \qquad (۱۶-۳۶)$$

و از این رو زمانی که:

$$n \gtrsim \frac{۱}{۳\pi^۲} \left(\frac{m_e c}{\hbar}\right)^۳ \qquad (۱۷-۳۶)$$

یا معادل آن:

$$\rho \gtrsim \left(\frac{A m_p}{Z}\right) \frac{۱}{۳\pi^۲} \left(\frac{m_e c}{\hbar}\right)^۳ \qquad (۱۸-۳۶)$$

با جایگزینی این ρ در معادلهٔ ۳۶-۱۰ و بازمرتب کردن آن و با فرض $Z/A = ۰٫۵$ (مناسب برای هیدروژن)، نتیجه می‌شود

$$M \gtrsim \left(\frac{Z}{Am_p}\right)^2 \frac{3\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{hc}{G}\right)^{3/2} \approx 1{,}2M_\odot \qquad (۱۹-۳۶)$$

یک بررسی دقیق‌تر منجر به تخمینی در حدود $1{,}4M_\odot$ می‌شود. این به‌عنوان **حد چاندرساخار**[1] *شناخته* می‌شود و جرمی است که بیش از آن یک کوتولهٔ سفید دیگر پایدار نیست. بالاتر از حد چاندرساخار، فشار تبهگنی الکترون دیگر برای حمایت از ستاره در برابر رمبش گرانشی کافی نیست.

کوتوله های سفید نسبتاً متداول هستند و اعتقاد بر این است که بیشتر ستارگان کوچک و یا با اندازه متوسط، اغلب پس از عبور از حالت غول قرمز، به این حالت ختم می‌شوند. اولین کوتولهٔ سفید کشف شده، شباهنگ B، معروف به همراه تاریک شباهنگ A (درخشان‌ترین ستارهٔ قابل مشاهده در آسمان شب است که در صورت فلکی دب اکبر یافت می‌شود) بود، و در یک تصویر پرتو ایکس در شکل ۳۶-۱ نشان داده شده است. اگرچه شباهنگ B در ناحیه طیف مرئی، بسیار کم نور است، اما به‌دلیل دمای بالای آن، یک تابشگر قویتر پرتو ایکس است؛ بنابراین به‌صورت یک جسم روشن‌تر در تصویر اشعه X ظاهر می‌شود.



شکل ۳۶-۱: شباهنگ درخشان ترین ستارهٔ آسمان شب است، اما در واقع یک ستارهٔ دوتایی است. آن‌چه با چشم غیر مسلح می‌بینید، ستارهٔ طبیعی درخشان "شباهنگ A" است، اما ستارهٔ کوچک در مدار اطراف آن، معروف به "شباهنگ B" (کشف شده توسط آلوان جی کلارک در سال ۱۸۶۲)، یک کوتولهٔ سفید است. از آن‌جا که یک کوتولهٔ سفید بسیار متراکم است، بسیار گرم است و می‌تواند اشعه X منتشر کند. تصویر اشعهٔ X نشان داده شده در شکل با دوربین با وضوح بالای ماهوارهٔ *چاندرا* گرفته شده است. در این تصویر اشعهٔ X کوتولهٔ سفید شباهنگ B بسیار روشن‌تر از شباهنگ A است. "پره"های روشن تصویر اشعهٔ X توسط یک توری پراش پشتیبان که در مسیر نوری این مشاهده قرار دارد، پراکنده شده است. (تصویر با مجوز از ناسا.)

۳۶-۳ ستاره‌های نوترونی

هنگامی که جرم یک ستاره از $1{,}4M_\odot$ بیشتر شود، الکترون‌ها نسبیتی رفتار می‌کنند و بیشتر از آن نمی‌توانند از فروپاشی جلوگیری کنند. با این حال، این ستاره حاوی نوترون خواهد بود که نسبیتی نیستند، زیرا جرم نوترون از جرم الکترون بزرگتر است. نوترون‌ها فرمیون هستند و فشار آن‌ها، اگرچه

---

۱ . سوبراهمانیان چاندرساخار (۱۹۱۰-۱۹۹۵)

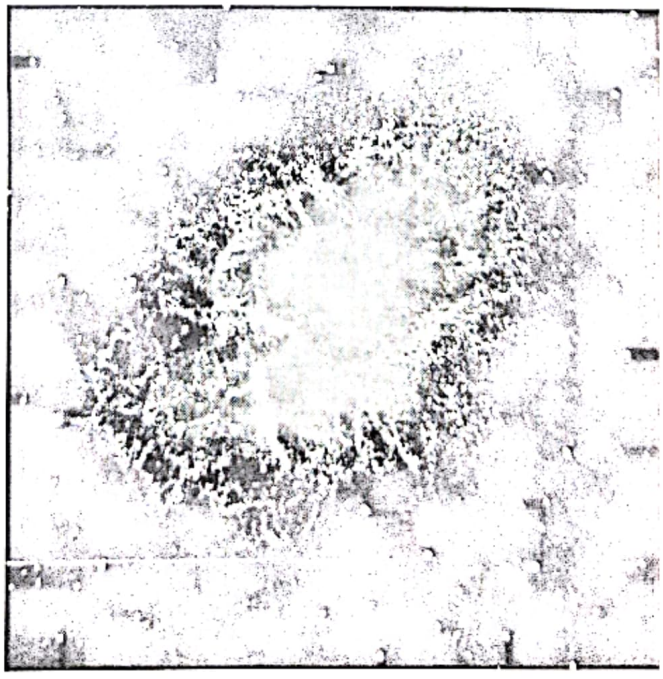
از فشار الکترون زیر حد چاندرساخار کمتر است، متناسب با $\rho^{5/3}$ است؛ بنابراین می‌تواند فشار گرانشی داخلی را تحمل کند. نوترون‌های آزاد با طول عمر میانگین حدود ۱۵ دقیقه ازبین می‌روند، اما در یک ستاره رابطهٔ تعادلی زیر را باید در نظر گرفت:

$$n \rightleftharpoons p^+ + e^- + \nu_e \qquad (۲۰-۳۶)$$

از آن‌جا که الکترون‌ها نسبیتی هستند، انرژی فرمی آن‌ها متناسب با $p_F \propto n^{1/3}$ است، در حالی که نوترون‌ها غیرنسبیتی هستند؛ در نتیجه انرژی فرمی آن‌ها متناسب با $p_F^2 \propto n^{2/3}$ است؛ از این رو در چگالی بالا، تعادلی می‌تواند در واکنش رابطهٔ ۳۶-۲۰ برقرار شود. این بدان معنی است که تکانهٔ فرمی الکترون بسیار کوچکتر از تکانهٔ فرمی نوترون است و از این رو چگالی تعداد الکترون بسیار کمتر از چگالی تعداد نوترون خواهد بود. این موضوع تعادل را به‌سمت چپ رابطهٔ ۳۶-۲۰ حرکت می‌دهد.

یک شیء فشرده که عمدتاً از نوترون تشکیل شده است **ستاره نوترونی** نامیده می‌شود. اولین شواهد مشاهدهٔ چنین شیئی از کشف **تپ‌اخترها** توسط جوسلین بل برنل در سال ۱۹۶۷ به‌دست آمده است. طولی نکشید که این ستاره‌ها به‌عنوان ستاره‌های نوترونی در حال چرخش سریع شناسایی شدند که از قطب‌های مغناطیسی شمال و جنوب خود پرتوهای تابشی منتشر می‌کنند. اگر محور چرخش آن‌ها با قطب‌ها همسو نباشد، با چرخش آن‌ها پرتوهای جارویی از نوع فانوس دریایی تولید می‌شوند. وقتی اینها با خط دید ناظر تلاقی می‌کنند، به‌صورت تپ‌های تابشی با یک بسامد منظم دیده می‌شوند. یافتن سازوکار فیزیکی که به‌واسطهٔ آن تابش از تپ‌اخترها ساطع می‌شود، در حال حاضر موضوع تحقیقات فعال است.

تصور می‌شود ستاره‌های نوترونی از بقایای رمبش یک ستارهٔ بسیار عظیم پس از انفجار ابرنواختر تشکیل می‌شوند.



شکل ۳۶-۲: سحابی خرچنگ، همان‌گونه که توسط تلسکوپ VLT در پارانال شیلی مشاهده می‌شود. در مرکز سحابی یک ستاره نوترونی قرار دارد (شکل با مجوز از رصدخانهٔ جنوب اروپا).

حتی اگر جرم یک ستاره نوترونی چند برابر جرم خورشید باشد، اما آن‌ها بسیار فشرده هستند و دارای شعاعی در محدوده ۱۰-۲۰ کیلومتر می‌باشند (به تمرین ۳۶-۳ مراجعه کنید). یکی از این ستاره‌های نوترونی، در مرکز سحابی خرچنگ در صورت فلکی ثور وجود دارد. این جسم ۶۵۰۰ سال نوری از ما فاصله دارد و بقایای انفجار ابرنواختری است که توسط اخترشناسان چینی و عرب در سال ۱۰۵۴ ثبت شد و بیش از سه هفته در نور روز قابل مشاهده بوده است. ستارهٔ نوترونی در مرکز در حال حاضر با سرعت سی بار در ثانیه می‌چرخد.

مثال ۳۶-۳

کمینهٔ دوره چرخش τ یک تپ‌اختر به شعاع R و جرم M را تخمین بزنید.

حل:

برای یک ستاره نوترونی که با $\omega = ۲\pi / \tau$ می‌چرخد، نیروی جاذبه در خط استوا $GM / R^۲$ باید بزرگتر از نیروی گریز از مرکز $\omega^۲ R$ باشد، به‌طوری که:

$$\tau = ۲\pi\sqrt{\frac{R^۳}{GM}} \qquad (۲۱-۳۶)$$

در تشابه با یک کوتولهٔ سفید، جرم M یک ستاره نوترونی از رابطهٔ $M \propto R^{-۱/۳}$ پیروی می‌کند، به‌طوری که ستاره‌های نوترونی سنگین‌تر، کوچکتر از ستاره‌های سبک‌تر هستند. وقتی جرم یک ستاره نوترونی بسیار بزرگ می‌شود، نوترون‌ها نسبیتی رفتار می‌کنند و ستارهٔ نوترونی ناپایدار می‌شود.

مثال ۳۶-۴

بالاتر از چه جرمی یک ستارهٔ نوترونی ناپایدار خواهد شد؟

حل:

میدان‌های گرانشی زیاد و طبیعت فشردهٔ ستاره‌های نوترونی به این معنی است که ما واقعاً باید اثرات نسبیت عام و برهم‌کنش‌های هسته‌ای قوی را در آن بگنجانیم. با این حال، با نادیده گرفتن این موارد، بر این اساس می‌توانیم تخمین بزنیم که وقتی خود نوترون‌ها نسبیتی شوند، ستاره نوترونی ناپایدار خواهد شد. با تشابه با رابطهٔ ۳۶-۱۹ و با در نظر گرفتن $Z/A = ۱$ ، بیشینهٔ جرم[۱] را به‌صورت زیر داریم:

$$M \gtrsim \frac{۳\sqrt{\pi}}{۲m_p^۳}\left(\frac{\hbar c}{G}\right)^{۳/۲} \approx ۵M_\odot \qquad (۲۲-۳۶)$$

۱. وارد کردن نسبیت عام، جرم بیشینه را به حدود $۰/۷M_\odot$ کاهش می‌دهد، اما در نظر گرفتن یک معادلهٔ حالت واقع بینانه‌تر، جرم بیشینه را دوباره بالا می‌برد و به چیزی در حدود $۲-۳M_\odot$ می‌رساند.

۴-۳۶ سیاه‌چاله‌ها

اگر یک ستارهٔ نوترونی دچار فروریزش گرانشی شود، هیچ فشار دیگری برای به تعادل رساندن فشار گرانشی وجود ندارد و رمبش گرانشی ستاره کامل است. نتیجه، یک **سیاه‌چاله** است. برای بررسی صحیح سیاه‌چاله‌ها به نسبیت عام نیاز است، اما می‌توانیم با استفاده از استدلال‌های ساده چند نتیجه در مورد آن‌ها استخراج کنیم. سرعت فرار v_{esc} بر روی سطح یک ستاره را می‌توان با برابر قرار دادن انرژی جنبشی $\frac{1}{2}mv_{esc}^2$ با مقدار انرژی پتانسیل GMm/R به‌دست آورد به‌طوری که:

$$v_{esc} = \sqrt{\frac{2GM}{R}} \qquad (۲۳-۳۶)$$

برای یک سیاه‌چاله به جرم M، سرعت فرار در **شعاع شوارتزشیلد**[1] R_S، به سرعت نور c می‌رسد، که با رابطهٔ:

$$R_S = \frac{2GM}{c^2} \qquad (۲۴-۳۶)$$

داده می‌شود. به‌نظر می‌رسد این نتیجه حاکی از آن است که فوتون‌ها نمی‌توانند از یک سیاه‌چاله فرار کنند و سیاه‌چاله برای یک ناظر، سیاه به نظر می‌رسد. در واقع این به دو دلیل، یکی عملی و دیگری درونی کاملاً درست نیست.

۱) ماده ای که در حال سقوط به درون یک سیاه‌چاله است، قبل از ورود به **افق رویداد**[2] در شعاع شوارتزشیلد، توسط نیروهای جزر و مدی گرانشی عظیم، از بین می‌رود. این امر منجر به انتشار پرتوی ایکس قوی و تابش در سایر طول‌موج‌ها می‌شود. سیاه‌چاله‌های آبرسنگین در مراکز کهکشان‌های خاص، درخشان‌ترین **هسته‌های کهکشانی فعال** با جرم $M \geq 10^8 M_\odot$، عامل قوی‌ترین تابش الکترومغناطیسی پایدار در جهان هستند.

۲) حتی با درنظر نگرفتن این انتشار قدرتمند، اعتقاد بر این است که به دلیل افت‌وخیزهای کوانتومی، تابش ضعیفی از سیاه‌چاله‌ها نزدیک به افق رویداد وجود دارد. این **تابش هاوکینگ** را می‌توان ناشی از افت‌وخیزهای خلأ تصور کرد که جفت‌های ذره و پادذره تولید می‌کند که در آن نیمی از جفت مجازی در سیاه‌چاله می‌افتد و نیمه دیگر فرار می‌کند. از آنجا که انرژی ساطع می‌شود، سیاه‌چاله باید دمایی داشته باشد. **دمای هاوکینگ** T_H یک سیاه‌چاله به جرم M توسط رابطهٔ:

$$k_B T_H = \frac{hc^3}{8\pi GM} \qquad (۲۵-۳۶)$$

---

۱. کارل شوارتزشیلد ۱۸۷۳-۱۹۱۶.

۲. افق رویداد یک سطح ریاضی و نه فیزیکی است که اطراف یک سیاه‌چاله را احاطه کرده است که در آن، سرعت فرار برای یک ذره بیش از سرعت نور است و فرار را غیرممکن می‌کند.

داده می‌شود به‌طوری که سیاه‌چاله‌ای که به‌دلیل تابش هاوکینگ انرژی از دست می‌دهد، داغ‌تر می‌شود. اگر همه فرآیندهای دیگر را نادیده بگیریم، با استفاده از رابطهٔ زیر می‌توان طول عمر یک سیاه‌چاله را تخمین زد:

$$\frac{dM}{dt}c^2 = -4\pi R_S^2 \sigma T_H^4 \qquad (۲۶-۳۶)$$

که منجر به عمری متناسب با M^3 می‌شود؛ بنابراین سیاه‌چاله‌های کوچک به‌دلیل تابش هاوکینگ بسیار سریع‌تر از سیاه‌چاله‌های عظیم، تبخیر می‌شوند.

۳۶-۵ برافزایش

سیاه‌چاله‌ها و ستاره‌های نوترونی با سقوط ماده به درون آن‌ها جرم خود را افزایش می‌دهند. با این حال، یک آهنگ بیشینه برای این **برافزایش** جرم بر روی هر شیء فشرده وجود دارد. این امر به این دلیل اتفاق می‌افتد که هرچه میزان برافزایش بیشتر باشد، درخشندگی ناشی از ماده درون ریزش‌کننده بیشتر و از این رو شار تابشی بیرون‌رونده بیشتر خواهد بود؛ بنابراین فشار تابشی افزایش می‌یابد، و هر ماده دیگری را که سعی در سقوط به داخل و برافزایش کند، به بیرون می‌راند. برای تجزیه و تحلیل این وضعیت، قطعه‌ای از ماده را که به یک ستاره به شعاع R افزوده می‌شود، در نظر بگیرید. این قطعهٔ ماده دارای چگالی ρ و حجم $\mathrm{d}A\mathrm{d}R$ است. نیروی جاذبه‌ای که آن را به سمت ستاره می‌کشد عبارت است از:

$$-\frac{GM}{R^2}\rho dA\,dR \qquad (۲۷-۳۶)$$

با این حال، تابش حاصل از درخشندگی L شیئ ستاره‌ای، یک فشار تابشی را بر روی ماده در حال سقوط وارد می‌آورد که یک نیروی به سمت بیرون برابر با:

$$\frac{L}{4\pi R^2 c}dA \times \kappa\rho\, dR \qquad (۲۸-۳۶)$$

ایجاد می‌کند که در آن عامل $\kappa\rho\mathrm{d}R$ کسری از انرژی تابشی جذب شده در ماده است. اگر نیروی گرانش غالب باشد، قطعهٔ ماده قادر به انباشته‌شدن در ستاره خواهد بود، به‌طوری که:

$$\frac{GM}{R^2}\rho dA\,dR > \frac{L}{4\pi R^2 c}dA \times \kappa\rho dR \qquad (۲۹-۳۶)$$

به‌طوری که:

$$L < L_{edd} = \frac{4\pi GM\,c}{\kappa} \qquad (۳۰-۳۶)$$

که L_{edd} **درخشندگی ادینگتون**[1] است. اگر درخشندگی L به‌طور کامل توسط مواد اضافه‌شده تولید شود، آنگاه $L = GM\dot{M}/R$، به‌طوری که آهنگ بیشینهٔ برافزایش با رابطهٔ:

---

۱. آرتور استنلی ادینگتون ۱۸۸۲-۱۹۴۴.

$$\dot{M}_{edd} = \frac{4\pi cR}{\kappa} \qquad (۳۶-۳۱)$$

داده می‌شود. این رابطه یک برافزایش و درخشش متقارن کروی را فرض می‌کند. بسیاری از اجرام فشرده در واقع با انباشت جرم در نزدیکی خط استوای شیء، اما با تابش فوتون از مناطق قطبی آن، برافزایش جرمی را با آهنگی بالاتر از **حد ادینگتون** که با رابطهٔ ۳۶-۳۱ داده شده، انجام می‌دهند.

۳۶-۶ سیاه‌چاله‌ها و آنتروپی

در این بخش آنتروپی سیاه‌چاله‌ها را بررسی می‌کنیم. اگر ما از تابش هاوکینگ مکانیک کوانتومی صرفنظر کنیم، جرم یک سیاه‌چاله، از آن‌جا که جرم فقط می‌تواند وارد شود اما خارج نمی‌شود، افزایش می‌یابد. این بدان معنی است که افق رویداد انبساط می‌یابد و فقط مساحت A افق، که با $4\pi R_S^2$ داده می‌شود، افزایش می‌یابد. به‌نظر می‌رسد که مساحت یک افق رویداد می‌تواند به آنتروپی آن S مطابق رابطهٔ زیر مرتبط باشد:

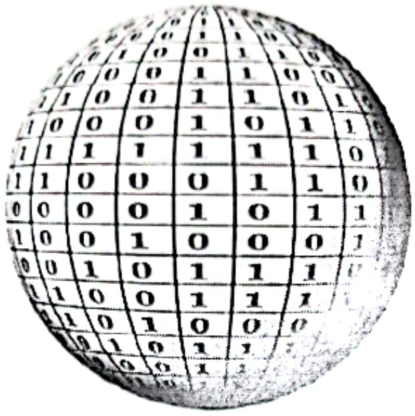
$$S = k_B \frac{A}{4l_P^2} \qquad (۳۶-۳۲)$$

که $l_P = (G\hbar / c^3)^{1/2}$ **طول پلانک** است، نتیجه‌ای که توسط هاوکینگ و بکنشتاین[1] به‌دست آمده است. آنتروپی (و از این رو مساحت) سیاه‌چاله، طبق آن‌چه در قانون دوم ترمودینامیک وجود دارد، در تمام فرایندهای کلاسیکی افزایش می‌یابد. از آنجا که تمام اطلاعات مربوط به ماده هنگام سقوط در سیاه‌چاله از بین می‌رود، آنتروپی سیاه‌چاله را می‌توان مخزن بزرگی از اطلاعات از دست رفته تصور کرد. اطلاعات را می‌توان با بیت اندازه‌گیری کرد، و ارتباط اطلاعات با آنتروپی (فصل ۱۵ را ببینید) ایجاب می‌کند که برای یک سیاه‌چاله، یک بیت متناظر با چهار سطح پلانک باشد (که سطح پلانک l_P^2 است). این به‌صورت طرح‌وار در شکل ۳۶-۳ نشان داده شده است.

آنتروپی سیاه‌چاله، عدم‌قطعیت مربوط به این‌که کدام پیکربندی داخلی آن محقق شده را اندازه می‌گیرد. ما می‌توانیم حدس بزنیم که یک سیاه‌چاله خاص ممکن است از یک ستارهٔ نوترونی در حال رمبش، رمبش یک ستارهٔ عادی و یا (تا حدودی غیرمحتمل) رمبش یک هیولای اسپاگتی غول‌پیکر کیهانی تشکیل شده باشد: ما هیچ راهی برای تشخیص این‌که کدام‌یک رخ داده است، نداریم، زیرا همهٔ این اطلاعات برای ما کاملاً *غیرقابل‌دسترس* شده است و تمام آن‌چه را که می‌توانیم اندازه‌گیری کنیم جرم، بار و تکانهٔ زاویه‌ای سیاه‌چاله است. اطلاعات مربوط به تاریخ گذشته سیاه‌چاله یا ترکیب شیمیایی فعلی آن از دید ما پنهان است.

---

۱. وجود یک عامل $\hbar$ این واقعیت را نفی می‌کند که این یک نتیجهٔ کلاسیکی باشد. حتی آنتروپی سامانه‌های کلاسیکی اساساً شمارش روی حالت‌هاست و حالت‌ها ماهیتاً طبیعت کوانتومی دارند.



شکل ۳۶-۳: آنتروپی سیاه‌چاله متناسب با مساحت A آن است. این متناظر با مقدار اطلاعاتی است، به‌طوری که یک بیت در چهار سطح پلانک بر روی سطح سیاه‌چاله "ذخیره" می‌شود.

با افزایش جرم M یک سیاه‌چاله ، R_S و همچنین S آن نیز افزایش می‌یابد؛ بنابراین حد بیشینهٔ آنتروپی (و از این رو اطلاعات) برای هر ناحیهٔ معمولی از فضا، نه با حجم ناحیه، بلکه با مساحت آن مستقیماً متناسب است. این یک مثال نقیض از قاعدهٔ معمول است که چون آنتروپی متناسب با حجم است، یک خاصیت گسترده می‌باشد. اگرچه آنتروپی یک سیاه‌چاله در تمام فرایندهای کلاسیکی افزایش می‌یابد، اما در اثر تابش هاوکینگ در یک تبخیر مکانیک کوانتومی سیاه‌چاله ، آنتروپی کاهش می‌یابد. کشف این‌که در تبخیر سیاه‌چاله چه اتفاقی برای اطلاعات رخ داده است و این‌که آیا اطلاعات می‌تواند از سیاه‌چاله فرار کند یا خیر، یک معمای فعلی در فیزیک سیاه‌چاله است.

مفید است بررسی کنیم که چه اتفاقی می‌افتد، وقتی که یک جسم حاوی آنتروپی معمولی در یک سیاه‌چاله سقوط کند. جسم معمولی به دلایل معمول آنتروپی دارد، یعنی این‌که می‌تواند در طیف گسترده‌ای از پیکربندی‌های مختلف وجود داشته باشد و آنتروپی آن عدم‌اطمینان ما از علم به پیکربندی دقیق آن را بیان می‌کند. در نگاه اول به‌نظر می‌رسد تمام آن آنتروپی هنگام سقوط جسم در سیاه‌چاله از بین رفته است، زیرا اکنون فقط در یک پیکربندی منفرد می‌تواند وجود داشته باشد: حالت نابودی! بنابراین به‌نظر می‌رسد که آنتروپی جهان کاهش یافته است. با این حال، افزایش جرم سیاه‌چاله منجر به افزایش مساحت سیاه‌چاله و در نتیجه آنتروپی آن می‌شود. به‌نظر می‌رسد که این چیزی بیش از جبران کردن هر آنتروپی است که ظاهراً در اثر سقوط ماده در سیاه‌چاله "از بین رفته" است. این انگیزه قانون دوم ترمودینامیک تعمیم‌یافتهٔ بکنشتاین است که می‌گوید مجموع آنتروپی معمول ماده در جهان به‌علاوه آنتروپی سیاه‌چاله‌ها هرگز کاهش نمی‌یابد.

۳۶-۷ زندگی، جهان و آنتروپی

اغلب می‌شنویم که گفته می‌شود ما انرژی خود را از خورشید دریافت می‌کنیم. این درست است، اما اگرچه زمین حدود $۱٫۵ \times ۱۰^{۱۷}$ وات انرژی، عمدتاً به‌صورت فوتون‌های ماوراء بنفش و مرئی (تابش متناظر با دمای سطح خورشید) دریافت می‌کند، این سیاره در نهایت دوباره آن را به‌صورت فوتون‌های

مادون‌قرمز تابش می‌کند (تابش متناظر با دمای جو زمین[۱]). اگر این کار را نمی‌کرد، سیاره ما به‌تدریج گرم‌تر و گرم‌تر می‌شد؛ بنابراین برای این‌که شرایط زمین تقریباً مستقل از زمان باشد، لازم است تا کل انرژی خورشیدی که به زمین می‌رسد، برابر با انرژی کل خروجی از زمین باشد. نکتهٔ مهم این است که بسامد تابش ورودی بیشتر از بسامد تابش خروجی است؛ بنابراین یک فوتون مرئی یا فرابنفش انرژی بیشتری نسبت به فوتون مادون قرمز دارد. از این رو تعداد فوتون‌هایی که به زمین می‌رسند کمتر از فوتون‌هایی است که زمین را ترک می‌کنند. آنتروپی در هر فوتون یک ثابت، مستقل از بسامد است؛ بنابراین با ورود فوتون‌های کمتر و با انرژی بیشتر و خروج تعداد بیشتر فوتون و با انرژی کمتر، انرژی ورودی یک انرژی کم آنتروپی خواهد بود، در حالی که انرژی که خارج می‌شود انرژی با آنتروپی زیاد است. از این‌رو، برای سیارهٔ زمین، خورشید یک منبع انرژی کم آنتروپی مناسب است و سیاره از این شار ورودی انرژی با آنتروپی کم، سود می‌برد. این اجازه می دهد تا میوهٔ بلوط به درخت بلوط تبدیل شود، فرآیندی که به خودی خود متناظر با یک کاهش در آنتروپی است، اما می‌تواند اتفاق بیفتد، زیرا افزایش بیشتری در آنتروپی در جای دیگر اتفاق می‌افتد. هنگامی که غذا را هضم می‌کنیم و بدن ما سلول‌ها و بافت‌های جدید می‌سازد، در حال استخراج مقداری انرژی کم آنتروپی از گیاه و مواد حیوانی که خورده‌ایم، است و همهٔ اینها از خورشید نشأت می‌گیرند. به‌طور مشابه، روند تکامل در طی میلیون‌ها سال، که در آن پیچیدگی زندگی روی زمین با گذشت زمان افزایش یافته است، از این شار انرژی خورشیدی کم آنتروپی سرچشمه می‌گیرد.

از آن‌جا که جهان غرق در تابش جسم سیاه ۲٫۷ K است، خورشید، با دمای سطح ۶۰۰۰ K، به‌وضوح در یک حالت غیر تعادلی قرار دارد. "حالت تعادل نهایی" جهان این خواهد بود که همه چیز در دمای یکنواخت کم مانند ۲٫۷ K قرار گرفته باشد. در طول زندگی خورشید، تقریباً تمام انرژی کم آنتروپی آن متفرق می‌شود و فضا را با فوتون‌ها پر می‌کند؛ آن‌ها درون جهان سفر کرده و در نهایت با ماده برهم‌کنش می‌کنند. انرژی آنتروپی بالای حاصل، تمایل پیدا می‌کند تا خوراک مادهٔ کیهانی حالت تعادل نهایی شود. با این حال، در فرآیند این برهم‌کنش با ماده است که بازی آغاز می‌شود: زندگی یک حالت غیر تعادلی است و از طریق حالت‌های غیرتعادلی که ناشی از ورود مداوم انرژی کم آنتروپی است، روی زمین شکوفا می‌شود.

البته منشأ آنتروپی کم خورشید، جاذبه است. خورشید از یک ابر هیدروژنی یکنواخت متراکم تشکیل شده است که تا آن‌جا که به گرانش مربوط می‌شود، منبع آنتروپی کم است (عملکرد گرانش باعث می‌شود چنین ابری متراکم شود و با تجمع ذرات آنتروپی افزایش می‌یابد). ابرهای گاز البته از مادهٔ پراکنده شدهٔ ناشی از انفجار بزرگ هستند. یک بینش اساسی این است که دریابیم اگرچه ماده و درجات آزادی الکترومغناطیسی در اوایل جهان در تعادل گرمایی بوده‌اند (یعنی در یک حالت گرم‌شده و با آنتروپی بالا، و بنابراین تولید یک تابش زمینهٔ ریزموج کیهانی تقریباً یکنواخت کاملی که امروز شاهد آن هستیم)، درجات آزادی گرانشی گرمایی شده نبوده‌اند. این درجهٔ آزادی گرانشی

---

۱. فصل ۳۷ را ببینید.

غیرگرمایی منبع آنتروپی کم را فراهم می‌کند که می‌تواند باعث فروریزش گرانشی شود و از این رو منجر به انتشار انرژی کم آنتروپی از ستارگان می‌شود که در شرایط مطلوب می‌تواند خود زندگی را به حرکت در آورد.

خلاصهٔ فصل

- فشار تبهگنی الکترون برای الکترون‌های غیرنسبیتی متناسب با $\rho^{۵/۳}$ و برای الکترون‌های نسبیتی متناسب با $\rho^{۴/۳}$ است. در مورد قبلی، فشار تبهگنی می‌تواند فشار گرانشی را که متناسب با $\rho^{۴/۳}$ است، متعادل کند.
- یک کوتولهٔ سفید تا $۱٫۴M_\odot$ پایدار است و توسط فشار تبهگنی الکترون پشتیبانی می شود. شعاع آن R به جرم M به‌صورت $R \propto M^{-۱/۳}$ بستگی دارد.
- برای $۱٫۴M_\odot < M \lesssim ۵M_\odot$ الکترون‌ها نسبیتی رفتار می‌کنند، اما یک ستاره می‌تواند توسط فشار تبهگنی نوترون حفظ شود که حاصل آن شکل‌گیری یک ستارهٔ نوترونی است. اینها بسیار فشرده هستند و با یک تناوب $R^{۳/۲}M^{-۱/۲} \propto$ می‌چرخند.
- شعاع شوارتزشیلد R_S یک سیاه‌چاله برابر با $\sqrt{۲GM/c^۲}$ است.
- بیشینهٔ آهنگ برافزایش برای یک برافزایش کروی متقارن با حد ادینگتون $\dot{M}_{edd} = ۴\pi cR/\kappa$ داده می‌شود.
- یک سیاه‌چاله دارای آنتروپی $S/k_B = A/(l_p^۲)$ است، به‌طوری که یک بیت اطلاعات می‌تواند وابسته به چهار سطح پلانک باشد.

مطالعهٔ بیشتر

اطلاعات بیشتر را می‌توان در کارول و آستیلی[1] (۱۹۹۶)، چن[2] (۲۰۰۵)، پرایالنک[3] (۲۰۰۰)، پرکینز[4] (۲۰۰۳) و زایلک و گریگوری[5] (۱۹۹۸) یافت.

1. Carroll & Ostlie
2. Cheng
3. Prialnik
4. Perkins
5. Zeilik & Gregory

تمرین‌ها

(۳۶-۱) نشان دهید که برای یک کوتولهٔ سفید MV یک ثابت است.

(۳۶-۲) شعاع یک کوتولهٔ سفید با جرم $M_\odot$ را تخمین بزنید.

(۳۶-۳) شعاع یک ستاره نوترونی با جرم $۲M_\odot$ را تخمین بزنید و کمترین دورهٔ چرخش آن را محاسبه کنید.

(۳۶-۴) شعاع شوارتزشیلد یک سیاه‌چاله با جرم (i) $۱۰M_\odot$ (ii) $۱۰^۸M_\odot$ (iii) $۱۰^{-۸}M_\odot$ چقدر است؟

(۳۶-۵) برای یک سیاه‌چاله با جرم $۱۰۰M_\odot$، شعاع شوارتزشیلد، دمای هاوکینگ و آنتروپی را تخمین بزنید.

فصل ۳۷
جو زمین

۳۷–۱ انرژی خورشیدی
۳۷–۲ نمودار دما در جو
۳۷–۳ اثر گل‌خانه‌ای
خلاصهٔ فصل
مطالعهٔ بیشتر
تمرین‌ها

جو لایهٔ گازی است که به‌واسطهٔ جاذبه به زمین مقید است که متشکل از ٪۷۸ N_2، ٪۲۱ O_2 و مقدار بسیار کمی از گازهای دیگر است. شعاع زمین $R_\oplus = ۶۳۷۸\ \text{km}$ و فشار جو در سطح دریا $p = ۱۰^۵\ \text{Pa}$ است و از این رو جرم جو M_{atmos} با رابطهٔ:

$$M_{atmos} = \frac{۴\pi R_\oplus^۲ p}{g} = ۵\times ۱۰^{۱۸}\, kg \qquad (۱-۳۷)$$

داده می‌شود.

بنابراین $M_{atmos} / M_\oplus \sim ۱۰^{-۶}$، که $M_\oplus$ جرم زمین[۱] است. جو قادر است تا با اقیانوس (که جرم آن به‌طور قابل‌توجهی بزرگتر ($۱۰^{۲۱}$ کیلوگرم) از جرم جو است) و همچنین با فضا (جاذب اشعهٔ ماوراءبنفش و مرئی خورشید و تابش‌کنندهٔ اشعه مادون‌قرمز) تبادل انرژی گرمایی کند. در این فصل، به‌طور خلاصه تعدادی از خصوصیات ترمودینامیکی جو را بررسی خواهیم کرد. جزئیات بیشتر در مورد همه این مسائل را می‌توان در مطالعهٔ بیشتر در انتهای فصل یافت.

۳۷–۱ انرژی خورشیدی

انرژی به‌طور مداوم توسط خورشید به جو تزریق می‌شود. درخشندگی خورشید $L_\odot = ۳٫۳۸\times ۱۰^{۲۶}\ \text{W}$ است و می‌تواند به دمای مؤثر سطح خورشید $T_\odot$ از طریق رابطهٔ زیر:

---

۱. جرم زمین $M_\oplus = ۵٫۹۷\times ۱۰^{۲۴}\, kg$ است.

$$L_\odot = 4\pi R_\odot^2 \sigma T_\odot^4 \qquad (۲-۳۷)$$

مربوط شود که $R_\odot = 6.96 \times 10^8$ m شعاع خورشیدی است. با استفاده از این رابطه دمای مؤثر سطح خورشید $T_\odot \approx 5800$ K به‌دست می‌آید. توان تابشی به واحد سطح در استوای زمین در فاصله یک **واحد نجومی** از خورشید (تقریباً فاصلهٔ زمین-خورشید، برابر با 1.496×10^{11} m) برابر است با:

$$S = \frac{L_\odot}{4\pi R_{ES}^2} = 1.36 \text{ kWm}^{-2} \qquad (۳-۳۷)$$

و **ثابت خورشیدی** نامیده می‌شود. زمین با آهنگ $\pi R_\oplus^2 S(1-A)$ انرژی جذب می‌کند که $A \approx 0.31$ **ضریب بازتاب** زمین است و به‌صورت کسری از تابش خورشید که منعکس می‌گردد، تعریف می‌شود. زمین با آهنگ $4\pi R_\oplus^2 \sigma T_E^4$ تشعشع تابش می‌کند، که T_E **دمای تابشی** زمین است که گاهی اوقات **دمای پرتوسنجی** زمین نامیده می‌شود.

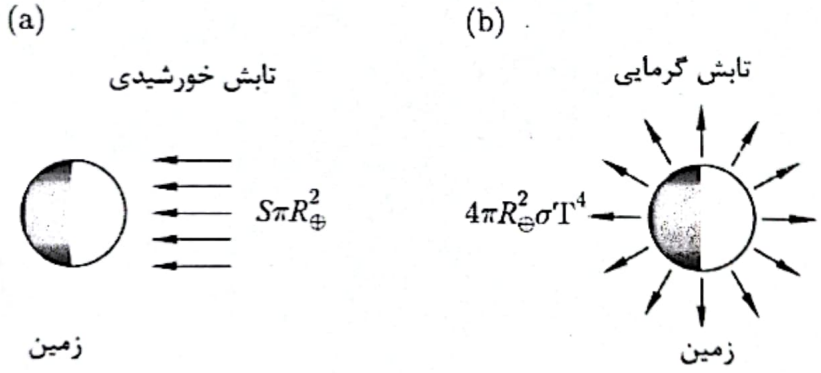
با مساوی قرار دادن توان جذب شده با توان تابیده شده، نتیجه می‌دهد:

$$\pi R_\oplus^2 S(1-A) = 4\pi R_\oplus^2 \sigma T_E^4 \qquad (۴-۳۷)$$

بنابراین:

$$T_E = T_\odot \left(\frac{R_\odot}{2R_{ES}} \right)^{1/2} (1-A)^{1/4} \qquad (۵-۳۷)$$

که نتیجه $T_E \approx 255$ K می‌شود که -20 °C است. این بسیار کمتر از میانگین دمای سطح است که 283 K است. دلیل این امر، این است که بیشتر تابش‌های گرمایی در فضا از بالای جو ناشی می‌شود، که دما پایین‌تر از چیزی است که در سطح است.



شکل ۳۷-۱: تصویر طرح‌وار (a) توان خورشیدی دریافت‌شده بر روی سطح زمین و (b) توان تابش شده از زمین که نتیجهٔ روشنایی آن از خورشید است.

مثال ۳۷-۱

برای راه‌اندازی یک تلویزیون (۱۰۰ وات نیاز دارد) به یک صفحهٔ خورشیدی به چه بزرگی نیاز است؟ در یک روز آفتابی، با فرض این‌که صفحهٔ خورشیدی با ۱۵ درصد کارآیی کار می‌کند.

حل:

با فرض این‌که توان تابشی $S = ۱٫۳۶\ \mathrm{kWm^{-۲}}$ کامل باشد، سطح مورد نیاز عبارت است از:

$$\frac{۱۰۰W}{۰٫۱۵\times۱٫۳۶\times۱۰^{۳}Wm^{-۲}} \approx ۰٫۵\ \ \mathrm{m^{۲}} \qquad (۶\text{-}۳۷)$$

۳۷-۲ نمودار دما در جو

در این بخش می‌خواهیم وابستگی دمای T را به‌عنوان تابعی از ارتفاع z بالای سطح زمین به‌دست آوریم. در پایین‌ترین ناحیهٔ جو، نمودار دما تحت تأثیر آهنگ افت بی‌دررو تنظیم می‌شود (بخش ۱۲-۴ را ببینید)، که استخراج آن را به‌طور خلاصه بررسی خواهیم کرد. تودهٔ ثابتی از هوای خشک را در نظر بگیرید که با بالا رفتن هویت خود را حفظ می‌کند. اگر تودهٔ هوا، گرمایی با محیط اطراف خود مبادله نکند ($đQ=۰$) می‌توان آن را به‌صورت بی‌دررو در نظر گرفت. تغییر آنتالپی $\mathrm{d}H$ آن با رابطهٔ

$$\mathrm{d}H = C_p\mathrm{d}T = đQ+V\mathrm{d}p \qquad (۷\text{-}۳۷)$$

داده می‌شود؛ بنابراین:

$$C_p dT = Vdp \qquad (۸\text{-}۳۷)$$

فشار p را می‌توان با استفاده از معادلهٔ هیدرواستاتیکی که در رابطهٔ ۴-۲۳ با آن مواجه شدیم به ارتفاع z مرتبط کرد:

$$dp = -\rho g dz \qquad (۹\text{-}۳۷)$$

و این منجر به رابطهٔ:

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\rho g V}{C_p} = -\frac{g}{c_p} \equiv -\Gamma \qquad (۱۰\text{-}۳۷)$$

می‌شود که $c_p = C_p / \rho V$ ظرفیت گرمایی ویژه هوای خشک در فشار ثابت است. $\Gamma = g/c_p$ را به‌عنوان **آهنگ افت بی‌دررو** تعریف می‌کنیم.

انتقال گرمای قابل‌توجهی در ۱۰ km پایین جو، که به آن **تروپوسفر** گفته می‌شود، صورت می‌پذیرد. هوا در اثر تماس با سطح زمین و جذب انرژی خورشیدی گرم می‌شود. گرم شدن هوا، ایجاد یک شیب دمایی $|\mathrm{d}T/\mathrm{d}z|$ می‌کند که بزرگتر از $|\Gamma|$ است و باعث ناپایدار شدن آن نسبت به جریان‌های همرفت می‌شود. وقتی شیب دمایی از سطح زمین به سمت بالا خیلی زیاد شود (به‌طوری که هوا در ارتفاعات پایین خیلی گرم و در بالاتر از آن خیلی سرد باشد)، همان‌گونه که دیدیم درون ستارگان اتفاق می‌افتد، همرفت صورت می‌گیرد (بخش ۳۵-۳-۲). هوا با بالا رفتن به مناطق کم‌فشار، به دلیل انبساط بی‌دررو، سرد می‌شود. این ناپایداری در همرفت دلیلی است که چرا این منطقه از جو، تروپوسفر نامیده می‌شود (این نام از کلمهٔ یونانی *tropos* به معنی "برگرداندن" است). علاوه بر این، اگر شیب دما به‌عنوان تابعی از عرض جغرافیایی به‌طور مشابه بیش از حد باشد، وقتی با نیروی کوریولی ترکیب می‌شود، به دلیل چرخش زمین، جو یک **ناپایداری باروکلینیکی** از خود نشان

می‌دهد که منجر به چرخندها و واچرخندها می‌شود که می‌توانند انرژی قابل‌توجهی بین خط استوا و قطب‌ها انتقال دهند.

در بالای تروپوسفر، یک ناحیهٔ رابط وجود دارد به نام **تروپوپاز**، که در آن همرفتی وجود ندارد. به‌طور عمودی بالای این لایه، لایه بعدی وجود دارد که **استراتوسفر** نامیده می‌شود و در پایین‌ترین قسمت این لایه، دما اغلب با ارتفاع z تغییر نمی‌کند (شکل ۳۷-۲ را ببینید). جو به لایه‌هایی طبقه-بندی می‌شود که تمایلی به بالا یا پایین رفتن ندارند، و فقط در آن‌جا معلق باقی می‌مانند ("تقریباً همان وضعیتی که آجرها دارند"، این عبارت از داگلاس آدامز گرفته شده است). استراتوسفر "از لحاظ نوری لایهٔ نازکی" است؛ بنابراین انرژی کمی را از تابش خورشید دریافت می کند. اگر استراتوسفر قابلیت جذب ϵ داشته باشد، انرژی تابش شده با طول موج‌های مادون‌قرمز از سطح زمین را با آهنگ $\epsilon\sigma T_E^4$ در واحد سطح، که T_E دمای تابشی موثر زمین است (از جمله تروپوسفر) جذب می‌کند.

اگر دمای استراتوسفر T_{strat} باشد، تابشی با آهنگ $\epsilon\sigma T_{strat}^4$ از سطح بالایی آن و با آهنگ ϵ σT_{strat}^4 از سطح پایینی آن، یعنی با آهنگ کلی $2\epsilon\sigma T_{strat}^4$ (به طور عمده مادون‌قرمز) انتشار می‌دهد و بنابراین:

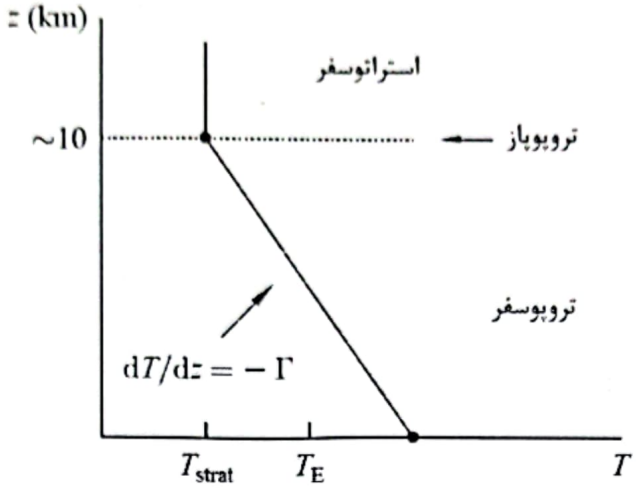
$$T_{strat} = \frac{T_E}{2^{1/4}} \qquad (۱۱-۳۷)$$

دمای تابشی مؤثر کره زمین $T_E \sim 250\ \text{K}$ است و با این دما، $T_{strat} \sim 214\ \text{K}$ نتیجه می‌شود که فاصلهٔ چندانی با آن‌چه که مشاهده می‌شود، ندارد.

در ارتفاعات بالاتر در استراتوسفر، به دلیل جذب اشعهٔ ماوراء بنفش در لایهٔ ازون[1]، دما با افزایش ارتفاع شروع به افزایش می‌کند و به حدود $270\ \text{K}$ می‌رسد. در حدود ۵۰ کیلومتری، **استراتوپاوز** است که فصل‌مشترک بین استراتوسفر و **مزوسفر** محسوب می‌شود. در مزوسفر، دما دوباره به‌دلیل عدم وجود اوزن کاهش می‌یابد و پایین‌تر از $200\ \text{K}$ در ۹۰ کیلومتری می‌رسد، که تقریباً محل **مزوپاز** می‌باشد. بالای اینها **ترموسفر** قرار دارد که در آن به دلیل فوتون‌های خورشیدی بسیار پرانرژی و ذرات پرتوی کیهانی که باعث تجزیه مولکول‌ها در فضای بالای جو می‌شوند، دما بسیار بالا می‌رود (به بیش از $1000\ ^\circ\text{C}$).

---

۱. اوزن نامی است که به O_3 داده شده است.



شکل ۳۷-۲: شکل نموداری یک مدل بسیار ساده از تروپوسفر و استراتوسفر. برای اطلاعات واقعی، به کتاب تیلور (۲۰۰۵) مراجعه کنید.

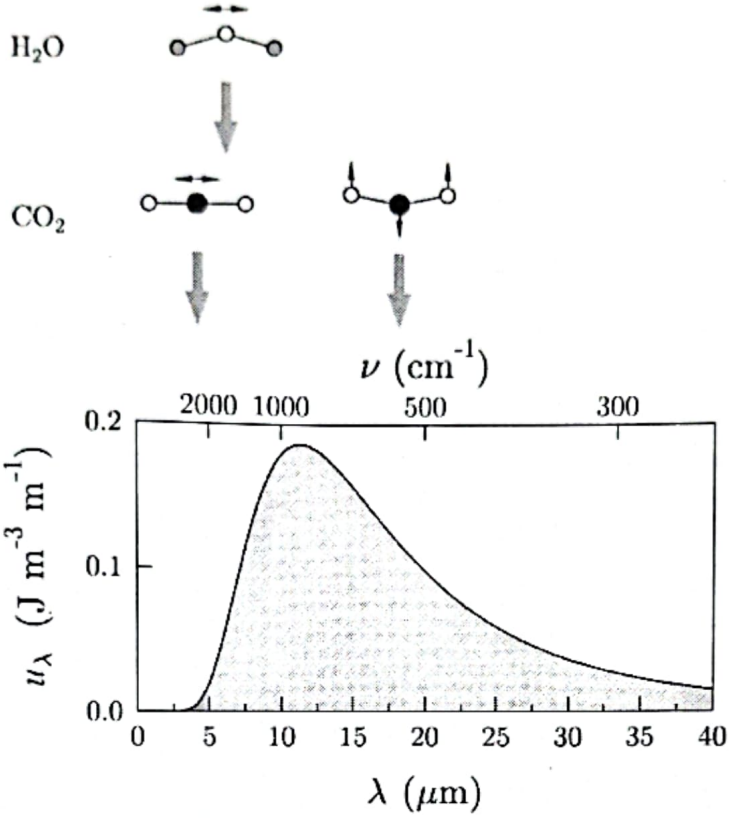
۳۷-۳ اثر گل‌خانه‌ای

مولکول‌های مختلفی که در جو یافت می‌شوند به تابش فرودی به زمین که در طول‌موج‌های مادون‌قرمز هستند، واکنش متفاوتی نشان می‌دهند (شکل ۳۷-۳ را ببینید). ترکیبات اصلی هوا N_2 و O_2 هستند. هر دوی این مولکول‌ها از دو اتم یکسان تشکیل شده‌اند و به آن‌ها **مولکول‌های با هستهٔ متجانس** دواتمی گفته می‌شود. آن‌ها مستقیماً با تابش مادون‌قرمز جفت نمی‌شوند، زیرا هر ارتعاش این مولکول‌ها یک **گشتاور دوقطبی**[1] ایجاد نمی‌کند، و گاه فقط می‌توانند در امتداد پیوند کشیده شوند. با این حال، برای **مولکول‌های با هستهٔ نامتجانس** مانند CO_2، اوضاع متفاوت است. دو تا از **حالت‌های ارتعاشی** CO_2، که یک مولکول خطی است، حالت **کشیدگی نامتقارن** (در μm ۵ ~) و حالت خم‌شدگی (در μm ۲۰-۱۵ ~) است. این دو، حالت‌های فعال مادون‌قرمز هستند، زیرا هنگام وقوع ارتعاش، متناظر با تغییر گشتاور دوقطبی هستند. حالت کشش متقارن، حالت فعال مادون‌قرمز نیست.

آب (H_2O) مانند CO_2 رفتار می‌کند، اما به دلیل این‌که H_2O یک مولکول خم‌شده با گشتاور دوقطبی دائمی است، هر سه حالت طبیعی ارتعاشی آن، حالت‌های مادون‌قرمز فعال هستند، اگرچه حالت‌های کشش و خمش متقارن در بسامدهای بالا (μm ۳>) رخ می‌دهند. حالت کشش پادمتقارن (در حدود μm ۳) مربوط به جذب جوی است. این حالت‌های ارتعاشی در شکل ۳۷-۳ ترسیم شده‌اند.

---

۱. گفته می‌شود یک مولکول دارای گشتاور دوقطبی است، اگر یک جداسازی بار در مولکول ایجاد کند. گشتاور دوقطبی، یک کمیت برداری است. اگر دو بار q + و q- با فاصله D از هم جدا شوند، آن‌گاه گشتاور دوقطبی مقدار qD را از جهت بار منفی به سمت بار مثبت به خود می‌گیرد. یک مولکول می‌تواند یک گشتاور دوقطبی دائمی، یا توسط یک حالت ارتعاشی گشتاور القا شده داشته باشد.



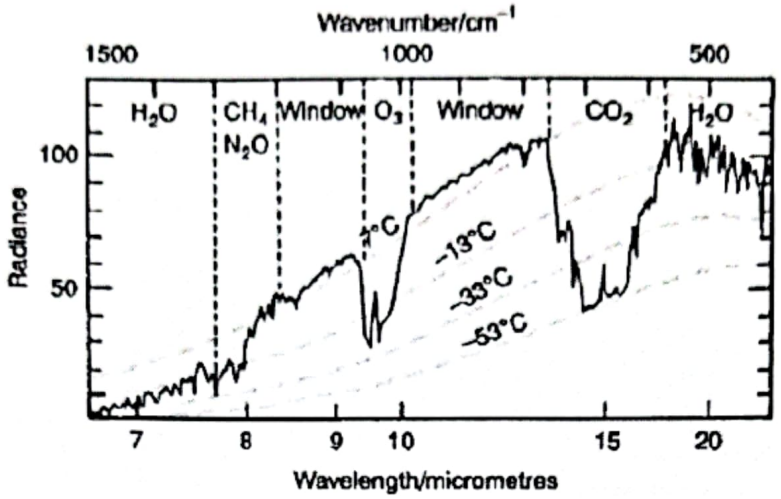
شکل ۳۷-۳: این نمودار یک طیف جسم سیاه در ۲۵۵ K مشابه تابش منتشر شده از زمین را نشان می‌دهد. در بالا تصویری از حالت‌های طبیعی مربوط به مولکول‌های CO_2 و H_2O نشان داده شده است. پیکان‌های عمودی خاکستری نشانگر طول‌موج ارتعاشی مربوطه است.

جذب شدید مادون قرمز گازهایی مانند CO_2 و H_2O (اما نه N_2 و O_2) باعث ایجاد **اثر گل‌خانه‌ای**[1] می‌شود. این اثر به غلظت‌های بسیار کم این مولکول‌های با هستهٔ نامتجانس یا **گازهای گل‌خانه‌ای** در جو بستگی دارد. گازهای گل‌خانه‌ای قادر به جذب تابش‌های انتشار یافته از زمین هستند و همان‌گونه که در شکل ۳۷-۴ نشان داده شده است، جذب شدیدی در طیف انتشار ایجاد می‌کنند.

معنای آن این است که تابش در این طول‌موج‌ها، که در غیاب گازهای گل‌خانه‌ای از جو عبور می‌کنند، در جو باقی می‌مانند: گازهای گل‌خانه‌ای در این طول‌موج‌ها به‌عنوان "پوشش زمستانی" ویژه عمل می‌کنند و دما را در سطح زمین افزایش می‌دهند. البته تا اندازه‌ای این چیز خوبی است، زیرا این سیاره بدون هیچ‌گونه اثر پوشش زمستانی H_2O، CO_2 و سایر گازهای گل‌خانه‌ای مکانی

۱. اصطلاح "اثر گل‌خانه‌ای " در سال ۱۸۲۷ توسط ژان باتیست ژوزف فوریه، که در صفحه ۱۴۱ با او آشنا شدیم، ابداع شد.

بسیار سرد خواهد بود. با این حال، لباس زمستانی زیاد در صورت عدم نیاز، دمای کره زمین را با عواقب بالقوه فاجعه‌بار آن، افزایش می‌دهد.



شکل ۳۷-۴: تابش گرمایی مادون‌قرمز منتشر شده از سطح زمین و جو (شکل ۳۷-۱ را ببینید) همان‌گونه که از بالای دریای مدیترانه از ماهوارهٔ نیمبوس ۴ توسط هانل و همکاران (۱۹۷۱) مشاهده شده است. جو زمین به‌دلیل جذب اوزن (O_3) و CO_2 به ترتیب در حدود ۹٫۵ یا ۱۵ میکرون شفاف نیست. این شکل از هوتون (۲۰۰۵) بازتولید شده است.

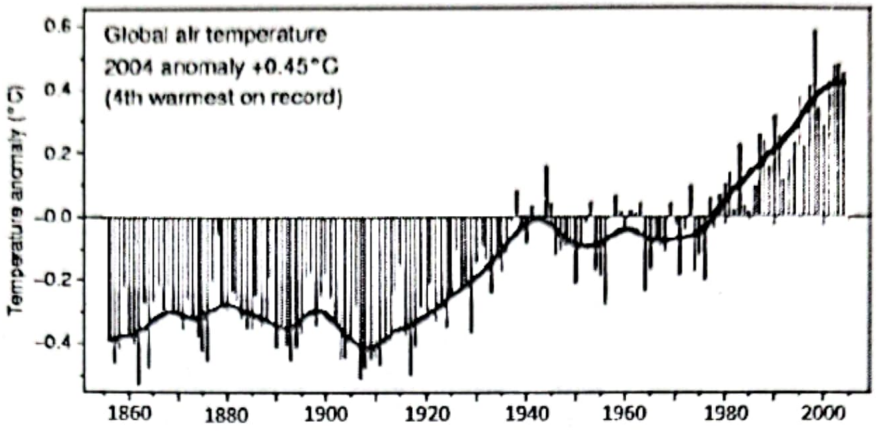
اکنون شواهد زیادی از اندازه‌گیری‌های مستقل جمع‌آوری شده که نشان می‌دهد غلظت گازهای گل‌خانه‌ای و به ویژه CO_2 در نتیجه فعالیت‌های انسان در حال تغییر است[1] و علاوه بر این، باعث **گرمایش جهانی** (افزایش دمای جو زمین، شکل ۳۷-۵ را ببینید) و در نتیجه تغییر آب و هوایی می‌شود. این اصطلاحاً **تغییرات آب و هوایی انسان‌پدید** نامیده می‌شود، و معنای انسان‌پدید یعنی " ریشه در فعالیت‌های انسان دارد".

وقتی بررسی می‌کنیم که در چند صد سال گذشته، از زمان انقلاب صنعتی، ما سوخت‌های فسیلی را که طی **چند صد میلیون سال** مدفون شده بود، در فضا منتشر کرده‌ایم، شاید تعجب آور نباشد که تغییرات اندک در ترکیب شیمیایی جو زمین می‌تواند تأثیر قابل‌توجهی بر آب و هوا داشته باشد. ظرفیت گرمایی بسیار زیاد اقیانوس‌ها به این معنی است که پیامدهای کامل گرمایش جهانی و تغییرات آب و هوایی متعاقب آن فوراً آشکار نمی‌شود[2]. در حال حاضر این تغییرات همان‌گونه که در شکل ۳۷-۵ مشاهده می‌شود و اندازه‌گیری دمای میانگین جهانی از سال ۱۸۶۱ را نشان می‌دهد، قابل‌توجه است.

---

۱. میزان CO_2 با چنان سرعتی افزایش می‌یابد که در ۲۰ میلیون سال گذشته بی‌سابقه بوده است.

۲. این موضوع در تمرین ۳۷-۳ بیشتر بررسی شده است.



شکل ۳۷-۵: تغییرات میانگین جهانی دمای هوای نزدیک به سطح زمین در ۴۰ سال گذشته؛ با مجوز از پ. جونز از واحد تحقیقات اقلیم دانشگاه آنگلیای شرقی بازتولید شده است.

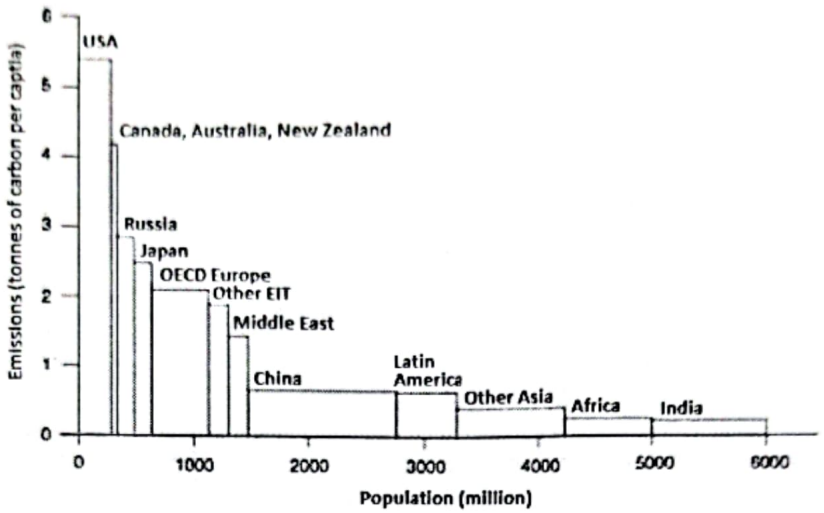
پیش‌بینی‌های گرمایش جهانی پیچیده است، زیرا این یک مسألهٔ چند عاملی است که به شرایط مرزی که آن‌ها را دقیقاً نمی‌توان شناخت، بستگی دارد. به‌عنوان مثال، جزئیات پوشش ابر نمی‌تواند با دقت پیش‌بینی شود. ابرها تا اندازه‌ای در تعادل تابش زمین نقش دارند، زیرا برخی از تابش‌های حاصل از خورشید را منعکس می‌کنند، اما همچنین تابش‌های گرمایی را جذب و از خود ساطع می‌کنند و همان اثر عایقی پوشش زمستانی گازهای گل‌خانه‌ای را دارند. علاوه بر این، وجود بخار آب (آب در شکل گازی خود که با قطرات آب درون ابر متفاوت است) به‌عنوان گاز گل‌خانه‌ای نقش مهمی بازی می‌کند. به‌علاوه، با گرم شدن، جو می‌تواند بخار آب بیشتری را قبل از شروع به متراکم شدن به‌صورت قطرات مایع[1]، در خود نگه دارد. این افزایش ظرفیت، اثر پوشش زمستانی را بیشتر افزایش می‌دهد؛ بنابراین حضور روزافزون CO_2 در جو باعث ایجاد **سازوکار بازخورد مثبت** می‌شود: با افزایش دمای کرهٔ زمین، جو می‌تواند مقدار بیشتری H_2O را قبل از رسیدن به اشباع و بارش[2] نگه دارد. این منجر به یک اثر گلخانه‌ای حتی بزرگتر از H_2O جوی می‌شود.

این تأثیرات و سایر تأثیرات بازخوردی در آیندهٔ این کرهٔ خاکی تأثیر خواهد گذاشت. یک رقابت بین اثرات بازخورد مثبت (به‌عنوان مثال، گرم‌شدن باعث گرم‌شدن بیشتر می‌شود، زیرا پوشش یخ در کرهٔ زمین کاهش می‌یابد، زمین بیشتری در این معرض قرار می‌گیرد که بازتاب کمتری دارد و گرما را سریعتر جذب می‌کند) و اثرات بازخورد منفی (به‌عنوان مثال، دمای بالاتر باعث افزایش سرعت رشد گیاهان و درختان که باعث افزایش تولید CO_2 در آن‌ها خواهد شد.) وجود دارد، اما به‌نظر می‌رسد که اثرات بازخورد مثبت تأثیر بسیار بیشتری دارند.

---

۱. در نظر گرفتن ظرفیت جو برای "نگه داشتن" افزایش بخار آب با افزایش دما از نظر نمودار فاز برای آب (نشان داده شده در شکل ۲۸-۷) مفید است: در مرز بین فاز گاز و مایع، p با افزایش T افزایش می‌یابد. در این‌جا، p باید به‌عنوان فشار جزئی بخار آب تفسیر شود، یعنی یک اندازه از میزان بخار آب. شکل ۲۸-۷ نشان می‌دهد که با افزایش دما، فشار جزئی بیشتری برای بخار آب قبل از ایجاد تراکم قابل حصول است.

۲. بارش، هر نوع آبی است که از آسمان می‌بارد، مانند باران، برف، برف و تگرگ.



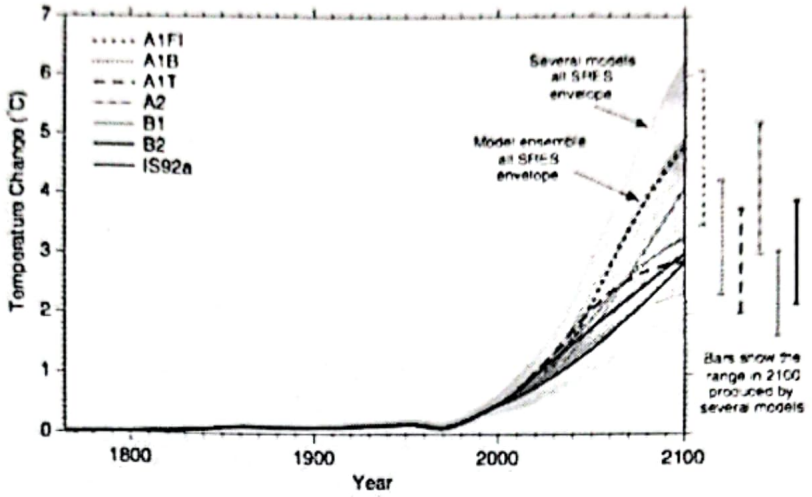
شکل ۳۷-۶ انتشار CO_2 در سال ۲۰۰۰ از کشورها یا گروه‌های مختلف کشورها بر حسب تناژ سالانه بر حسب جمعیت آن‌ها به میلیون نفر. داده‌ها از گراب (۲۰۰۳).

شایان ذکر است که پیش‌بینی دقیق روندهای آینده در جمعیت انسانی جهان دشوار است، به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه که علاوه بر این، به‌طور فزاینده‌ای صنعتی می‌شوند؛ همچنین پیش‌بینی دقیق در مورد اقتصاد کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه و اتکای آن‌ها به سوخت‌های فسیلی به جای **کربن خنثی**[1] دشوار است. شکل ۳۷-۶ حس عدم قطعیت در تولید CO_2 در آینده را نشان می‌دهد: عرض هر میله نشان دهندهٔ جمعیت هر کشور (یا گروهی از ملت‌ها) در میلیون و ارتفاع نشان‌دهندهٔ انتشار CO_2 به ازای سرانهٔ هر نفر است. آهنگ تغییر عرض و آهنگ تغییر ارتفاع هر میله نامشخص است، اما به‌نظر می‌رسد افزایش جمعیت و افزایش صنعتی‌شدن منجر به افزایش تولید CO_2 در سراسر جهان شود.

با این حال، اگرچه بسیاری از این عوامل نامشخص است، اما طیف وسیعی از مدل‌های ارائه شدهٔ موجه برای گرم شدن کرهٔ زمین (تحت پوشش قرار دادن موارد حدی مانند جهانی با جمعیت پیوسته در حال افزایش، به جهانی که بر راه‌حل‌های محلی برای پایداری اقتصادی، اجتماعی و زیست محیطی تأکید دارد) یک افزایش دمای حداقل دو درجه‌ای در سال ۲۱۰۰ را در مقایسه با افزایش دما در نیمهٔ اول قرن بیستم پیش‌بینی می‌کنند (شکل ۳۷-۷ را ببینید).

---

۱. کربن خنثی (که بعضاً به آن "کربن صفر" می‌گویند) به این معنی است که در نتیجه تأمین یک انرژی خاص، ورودی خالص CO_2 به جو وجود ندارد.



شکل ۳۷-۷ پیش‌بینی‌های گرم‌شدن کره زمین از طیف گسترده‌ای از ورودی‌های مختلف مدل‌ها. داده‌های کیوباش و همکاران (۲۰۰۱) و شکل از هوتون (۲۰۰۵).

برخی از پیامدهای گرم‌شدن کرهٔ زمین در حال حاضر مشهود است: در زمان نوشتن کتاب، ما شاهد افزایش ۰٫۶ درجه سانتیگراد در میانگین دمای جهانی سالانه، ۱٫۸ درجهٔ سانتیگراد افزایش متوسط دمای قطب شمال هستیم و ٪۹۰ از یخچال‌های طبیعی کرهٔ زمین از سال ۱۸۵۰ در حال عقب‌نشینی هستند و یخ‌های دریای قطب شمال ۱۵ تا ٪۲۰ کاهش یافته است. یکی از پیامدهای پیش‌بینی شدهٔ گرم‌شدن کرهٔ زمین افزایش ۲ درجهٔ سانتیگراد در دمای متوسط کرهٔ زمین (به شکل ۳۷-۷ مراجعه کنید) تا نیمه دوم این قرن است. این امر باعث ذوب‌شدن یخ‌های گرینلند و گسترش آب دریا می‌شود. هر دو اثر منجر به‌افزایش قابل‌توجه سطح دریا و در نتیجه کاهش زمین‌های قابل سکونت در این سیاره خواهد شد.

خلاصهٔ فصل

- زمین حدود ۱٫۴ کیلو وات در مترمربع از خورشید به‌صورت تابش دریافت می‌کند.
- وجود برخی از مولکول‌های CO_2 در جو، زمین را از مکانی بسیار سردتر برای سکونت، حفظ می‌کند.
- غلظت CO_2 در جو، از زمان انقلاب صنعتی به‌گونه‌ای چشمگیر افزایش یافته است.
- افزایش CO_2 در جو، با تقویت حضور گاز گل‌خانه‌ای دیگر در جو، یعنی بخار H_2O، باعث افزایش دمای جو می‌شود.
- اگرچه در مقیاس زمانی که گرمایش جهانی رخ می‌دهد، عدم قطعیت قابل‌توجهی وجود دارد، به‌نظر می‌رسد اجتناب از این نتیجه‌گیری که گرمایش جهانیِ قابل‌توجه و ویرانگر آغاز شده است، دشوار می‌باشد.

مطالعهٔ بیشتر

- هیئت بین‌المللی تغییر اقلیم: http://www.ipcc.ch
- واحد تحقیقات اقلیم: http://www.cru.uea.ac.uk
- پیش‌بینی آب و هوا برای همه: http://www.climateprediction.net
- خواندن سوابق مفید و مقدمه‌ای بر فیزیک جو را می‌توان در اندروز[1] (۲۰۰۰)، تیلور[2] (۲۰۰۵) و هوتون[3] (۲۰۰۵) یافت.

تمرین‌ها

(۳۷-۱) متوسط توانی که زمین در واحد سطح از خورشید در سال دریافت می‌کند (a) در خط استوا، (b) در عرض ۳۵ درجه و (c) بر روی کل زمین چقدر است؟

(۳۷-۲) با توجه به جرم جو زمین که در ابتدای این فصل داده شد، ظرفیت گرمایی آن را تخمین بزنید.

(۳۷-۳) با توجه به جرم اقیانوس زمین که در ابتدای این فصل داده شد، ظرفیت گرمایی آن را پیدا کنید. پاسخ خود را با سؤال قبلی مقایسه نمایید.

(۳۷-۴) فرض کنید زمین هیچ جوی نداشته باشد و با نادیده گرفتن هرگونه رسانش گرمایی بین اقیانوس‌ها و خشکی، تخمین بزنید چه مدت طول می‌کشد تا انرژی خورشید، اقیانوس را به جوش بیاورد. هرگونه فرض دیگری را که ارائه می‌دهید، بیان کنید.

(۳۷-۵) کل مصرف سالانهٔ انرژی در آغاز قرن ۲۱ حدود ۱۳ TW (وات ۱۳×۱۰^{۱۲}) است. اگر کارآیی یک صفحهٔ خورشیدی ۱۵٪ باشد، برای تأمین انرژی مورد نیاز جمعیت کرهٔ زمین، چه مساحتی را باید با صفحات خورشیدی (a) در خط استوا و (b) در عرض ۳۵ درجه، پوشش دهید؟

1. Andrews
2. Taylor
3. Houghton

A ثابت‌های اساسی

شعاع بور	a_0	$5{,}299\times10^{-11}\,\mathrm{m}$
سرعت نور در فضای آزاد	c	$2{,}99792\times10^{8}\,\mathrm{ms^{-1}}$
بار الکترون	e	$1{,}60218\times10^{-19}\,\mathrm{C}$
ثابت پلانک	h	$6{,}6261\times10^{-34}\,\mathrm{Js}$
	$\hbar = h/2\pi$	$1{,}05457\times10^{-34}\,\mathrm{Js}$
ثابت بولتزمن	k_B	$1{,}38066\times10^{-23}\,\mathrm{JK^{-1}}$
جرم سکون الکترون	m_e	$9{,}1094\times10^{-31}\,\mathrm{kg}$
جرم سکون پروتون	m_p	$1{,}67262\times10^{-27}\,\mathrm{kg}$
عدد آووگادرو	N_A	$6{,}0221\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$
حجم مولی استاندارد		$22{,}4141\times10^{-3}\,\mathrm{m^3 mol^{-1}}$
ثابت عمومی گازها	R	$8{,}3145\,\mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}$
ثابت ساختار ریز	$\alpha = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}$	$(137{,}04)^{-1}$
نفوذپذیری فضای آزاد	ε_0	$8{,}8542\times10^{-12}\,\mathrm{Fm^{-1}}$
نفوذپذیری مغناطیسی فضای آزاد	μ_0	$4\pi\times10^{-7}\,\mathrm{Hm^{-1}}$
مگنتون بور	μ_B	$9{,}2740\times10^{-24}\,\mathrm{A\,m^2\ or\ JT^{-1}}$
مگنتون هسته	μ_N	$5{,}0508\times10^{-27}\,\mathrm{A\,m^2\ or\ JT^{-1}}$
گشتاور مغناطیسی هسته	μ_n	$-1{,}91304\,\mu_N$
گشتاور مغناطیسی پروتون	μ_p	$2{,}79284\,\mu_N$
ثابت ریدبرگ	R_∞	$1{,}0974\times10^{7}\,\mathrm{m^{-1}}$
	$R_\infty hc$	$13{,}6\,\mathrm{eV}$
ثابت استفان	σ	$5{,}6705\times10^{-8}\,\mathrm{Wm^{-2}K^{-4}}$
ثابت گرانشی	G	$6{,}6732\times10^{-11}\,\mathrm{Nm^2 kg^{-2}}$
جرم خورشید	$M_\odot$	$1{,}99\times10^{30}\,\mathrm{kg}$
جرم زمین	$M_\oplus$	$5{,}97\times10^{24}\,\mathrm{kg}$
شعاع خورشید	$R_\odot$	$6{,}96\times10^{8}\,\mathrm{m}$
شعاع زمین	$R_\oplus$	$6{,}3742\times10^{6}\,\mathrm{m}$

واحد نجومی		$۱٫۴۹۶\times۱۰^{۱۱}\ \mathrm{m}$
سال نوری		$۹٫۴۶۰\times۱۰^{۱۵}\ \mathrm{m}$
پارسک		$۳٫۰۸۶\times۱۰^{۱۶}\ \mathrm{m}$
طول پلانک	$\sqrt{\frac{\hbar G}{c^۳}}=l_p$	$۱٫۶۱۶\times۱۰^{-۳۵}\ \mathrm{m}$
جرم پلانک	$\sqrt{\frac{\hbar c}{G}}=m_p$	$۲٫۱۷۶\times۱۰^{-۸}\ \mathrm{kg}$
زمان پلانک	$l_p/c=t_p$	$۵٫۳۹۱\times۱۰^{-۴۴}\ \mathrm{s}$

B فرمول‌های مفید

(۱) روابط مثلثاتی:	دنبالهٔ ∞ جمله‌ای:
$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$	$a + ar + ar^{۲} + \cdots = a\sum_{n=۰}^{\infty} r^{n} = \frac{a}{۱-r}$
$\sin\theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{۲i}$	**(۵) دنبالهٔ تیلور و مکلورن:**
$\csc\theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{۲}$	یک دنبالهٔ تیلور از یک تابع واقعی $f(x)$ حول نقطه $x = a$ توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود
$\sin(\theta+\phi) = \sin\theta\cos\phi + \cos\theta\sin\phi$ $\cos(\theta+\phi) = \cos\theta\cos\phi - \sin\theta\sin\phi$	$f(x) = f(a) + (x-a)\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=a} + \frac{(x-a)^{۲}}{۲!}\left[\frac{d^{۲}f}{dx^{۲}}\right]_{x=a} + \cdots$
$\tan\theta = \sin\theta / \cos\theta$	اگر $a = ۰$ باشد، بسط یک سری مکلورن است.
$\cos^{۲}\theta + \sin^{۲}\theta = ۱$ $\cos ۲\theta = \cos^{۲}\theta - \sin^{۲}\theta$	$f(x) = f(۰) + x\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=۰} + \frac{x^{۲}}{۲!}\left[\frac{d^{۲}f}{dx^{۲}}\right]_{x=۰} + \cdots$
$\sin ۲\theta = ۲\cos\theta\sin\theta$	**(۶) بعضی دنباله‌های مکلورن (برای $\lvert x\rvert < ۱$):**
(۲) روابط هیپربولیکی:	$(۱+x)^{n} = ۱ + nx + \frac{n(n-۱)}{۲!}x^{۲} + \frac{n(n-۱)(n-۲)}{۳!}x^{۳} + \cdots$
$\sinh x = \frac{e^{x} - e^{-x}}{۲}$	$(۱-x)^{-۱} = ۱ + x + x^{۲} + x^{۳} + \cdots$
$\cosh x = \frac{e^{x} + e^{-x}}{۲}$	$e^{x} = ۱ + x + \frac{x^{۲}}{۲!} + \frac{x^{۳}}{۳!} + \frac{x^{۴}}{۴!} + \cdots$
$\cosh^{۲} x - \sinh^{۲} x = ۱$ $\cosh ۲x = \cosh^{۲} x + \sinh^{۲} x$	$\sin x = x - \frac{x^{۳}}{۳!} + \frac{x^{۵}}{۵!} - \cdots$
$\sinh ۲x = ۲\cosh x\sinh x$ $\tanh x = \sinh x / \cosh x$	$\cos x = ۱ - \frac{x^{۲}}{۲!} + \frac{x^{۴}}{۴!} - \cdots$
(۳) لگاریتم‌ها:	$\tan x = x + \frac{x^{۳}}{۳} + \frac{۲x^{۵}}{۱۵} + \cdots$
$\log_b(xy) = \log_b(x) + \log_b(y)$	$\tanh x = x - \frac{x^{۳}}{۳} + \frac{۲x^{۵}}{۱۵} - \cdots$
$\log_b(x/y) = \log_b(x) - \log_b(y)$	$\tanh^{-۱} x = x + \frac{x^{۳}}{۳} + \frac{x^{۵}}{۵} + \frac{x^{۷}}{۷} + \cdots$

$$\log_b(x)=\frac{\log_k(x)}{\log_k(b)}$$

$$\ln(x)\equiv\log_e(x)\qquad e=۲٫۷۱۸۲۸۱۸۲۸۴۶$$

(۴) دنبالهٔ N جمله‌ای تصاعد هندسی:

$$a+ar+ar^۲+\cdots+ar^{N-۱}=a\sum_{n=۰}^{N-۱}r^n=\frac{a(۱-r^N)}{۱-r}$$

$$\ln(۱+x)=x-\frac{x^۲}{۲}+\frac{x^۳}{۳}-\cdots$$

(۷) انتگرال‌ها: غیرمعین (با $a>۰$)

$$\int\frac{dx}{x^۲+a^۲}=\frac{۱}{a}\tan^{-۱}\frac{x}{a}$$

$$\int\frac{dx}{x^۲-a^۲}=\frac{۱}{۲a}\ln\left|\frac{x-a}{x+a}\right|$$

$$\int\frac{dx}{\sqrt{x^۲+a^۲}}=\sinh^{-۱}\frac{x}{a}$$

$$\int\frac{dx}{\sqrt{x^۲-a^۲}}=\begin{cases}\cosh^{-۱}\dfrac{x}{a} & if\ x>۰\\ -\cosh^{-۱}\dfrac{x}{a} & if\ x<۰\end{cases}$$

$$\int\frac{dx}{\sqrt{a^۲-x^۲}}=\sin^{-۱}\frac{x}{a}$$

(۸) عملگرهای برداری:

- گرادیان بر روی یک میدان اسکالر عمل می‌کند و یک میدان برداری تولید می‌کند.

$$grad\,\phi=\nabla\phi=\left(\frac{\partial\phi}{\partial x},\frac{\partial\phi}{\partial x},\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)$$

- دیورژانس بر روی یک میدان برداری عمل می‌کند و یک میدان اسکالر تولید می‌کند.

$$div\,A=\nabla\cdot A=\left(\frac{\partial A_x}{\partial x}+\frac{\partial A_y}{\partial y}+\frac{\partial A_z}{\partial z}\right)$$

- کرل بر روی یک میدان برداری عمل می‌کند و یک میدان برداری دیگر تولید می‌کند.

$$curl\,A=\nabla\times A=\begin{vmatrix}i & j & k\\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z\\ A_x & A_y & A_z\end{vmatrix}$$

که $\phi(r)$ و $A(r)$ به‌ترتیب هر میدان اسکالر و برداری هستند.

این اتحادها را می‌توان به‌راحتی با به‌کار بردن تانسورهای متوالی و استفاده از قاعده جمع اثبات کرد. تانسور متناوب ε_{ijk} به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\varepsilon_{ijk}=\begin{cases}۱ & \text{اگر } \varepsilon_{ijk} \text{ دارای تعداد زوجی جایگشت باشد.}\\ -۱ & \text{اگر } \varepsilon_{ijk} \text{ دارای تعداد فردی جایگشت باشد.}\\ ۰ & \text{اگر هر دوتای } i,\ j \text{ و } k \text{ مساوی باشند.}\end{cases}$$

به‌گونه‌ای که حاصل‌ضرب برداری را می‌توان به شکل زیر نوشت

$$(\vec{A}\times\vec{B})_i=\varepsilon_{ijk}\vec{A}_j\vec{B}_k$$

از قاعده جمع‌بستن در این‌جا استفاده شده است، یعنی جمع بر روی شاخصی است که دوبار تکرار شده است. حاصل‌ضرب اسکالر عبارت است از:

$$\vec{A}\cdot\vec{B}=A_iB_i$$

از اتحاد زیر می‌توان استفاده کرد:

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ilm}=\delta_{jl}\delta_{km}-\delta_{jm}\delta_{kl}$$

که δ_{ij} دلتای کرونکر است و به‌صورت زیر تعریف می‌شود

$$\delta_{ij}=\begin{cases}۱ & if\ \ i=j\\ ۰ & if\ \ i\neq j\end{cases}$$

ضرب برداری سه‌گانه به‌صورت زیر داده می‌شود:

$$\vec{A}\times(\vec{B}\times\vec{C})=(\vec{A}\cdot\vec{C})\times\vec{B}-(\vec{A}\cdot\vec{B})\times\vec{C}$$

(۹) اتحادهای برداری:

$$\nabla\cdot(\nabla\phi)=\nabla^{۲}\phi$$
$$\nabla\times(\nabla\phi)=۰$$
$$\nabla\cdot(\nabla\times\vec{A})=۰$$
$$\nabla\cdot(\phi\vec{A})=\vec{A}\cdot\nabla\phi+\phi\nabla\cdot\vec{A}$$
$$\nabla\times(\phi\vec{A})=\phi\nabla\times\vec{A}-\vec{A}\times\nabla\phi$$
$$\nabla\times(\nabla\times\vec{A})=\nabla(\nabla\cdot\vec{A})-\nabla^{۲}\vec{A}$$
$$\nabla\cdot(\vec{A}\times\vec{B})=\vec{B}\cdot\nabla\times\vec{A}-\vec{A}\cdot\nabla\times\vec{B}$$
$$\nabla(\vec{A}\cdot\vec{B})=(\vec{A}\cdot\nabla)\vec{B}+(\vec{B}\cdot\nabla)\vec{A}+\vec{A}\times(\nabla\times\vec{B})+\vec{B}\times(\nabla\times\vec{A})$$
$$\nabla\times(\vec{A}\times\vec{B})=(\vec{B}\cdot\nabla)\vec{A}-(\vec{A}\cdot\nabla)\vec{B}+\vec{A}(\nabla\cdot\vec{B})-B(\nabla\cdot\vec{A})$$

(۱۰) مختصات استوانه‌ای:

$$\nabla^{۲}\phi=\frac{۱}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)+\frac{۱}{r^{۲}}\frac{\partial^{۲}\phi}{\partial\varphi^{۲}}+\frac{\partial^{۲}\phi}{\partial z^{۲}}$$
$$\nabla\phi=\left(\frac{\partial\phi}{\partial r},\frac{۱}{r}\frac{\partial\phi}{\partial r},\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)$$

(۱۱) مختصات قطبی کروی:

$$\nabla^{۲}\phi=\frac{۱}{r^{۲}}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^{۲}\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)+\frac{۱}{r^{۲}\sin^{۲}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial\phi}{\partial\theta})+\frac{۱}{r^{۲}\sin^{۲}\theta}\frac{\partial^{۲}\phi}{\partial\varphi^{۲}}$$
$$\nabla\phi=\left(\frac{\partial\phi}{\partial r},\frac{۱}{r}\frac{\partial\phi}{\partial\theta},\frac{۱}{r\sin\theta}\frac{\partial\phi}{\partial\varphi}\right)$$

C ریاضیات مفید

C.۱ انتگرال فاکتوریل

C.۲ انتگرال گاوسی

C.۳ رابطهٔ استرلینگ

C.۴ تابع زتای ریمان

C.۵ تابع پلی‌لگاریتم

C.۶ دیفرانسیل‌های کامل

C.۷ مشتقات جزیی

C.۸ حجم یک ابرکره

C.۹ ژاکوبین

C.۱۰ تابع دلتای دیراک

C.۱۱ تبدیلات فوریه

C.۱۲ حل معادلهٔ پخش

C.۱۳ ضرایب لاگرانژ

C.۱ انتگرال فاکتوریل

یکی از مفیدترین انتگرال‌ها در مسائل ترمودینامیک، انتگرال زیر است (که ارزش به خاطر سپردن دارد):

$$n! = \int_0^\infty x^n e^{-x} dx \qquad (C.۱)$$

- اثبات این انتگرال با استفاده از استقراء ساده و به‌شرح زیر است:

ابتدا نشان دهید که برای حالت $n = ۰$ صادق است. سپس فرض کنید برای حالت $n = k$ نیز صادق است و برای حالت $n = k + ۱$ آن را اثبات کنید. (نکته: $(k+۱)! = \int_0^\infty x^{k+۱} e^{-x} dx$ را با استفاده از روش جزء به جزء انتگرال‌گیری کنید.)

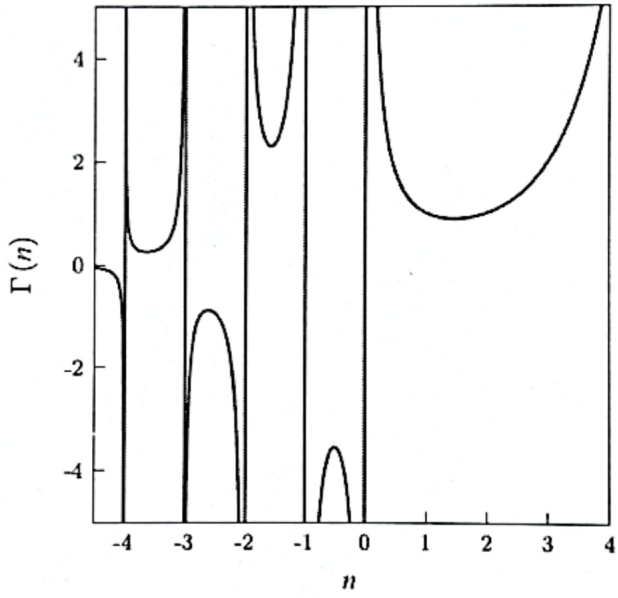
• این به شما امکان می دهد تا فاکتوریل اعداد غیرصحیح را تعریف کنید. این انتگرال به قدری مفید است که به‌آن یک اسم خاص، **تابع گاما** داده شده است. تعریف سنتی تابع گاما به‌شرح زیر است:

$$\Gamma(n)=\int_0^\infty x^{n-1}e^{-x}dx \qquad (C.2)$$

به‌طوری که $\Gamma(n)=(n-1)!$ یعنی تابع فاکتوریل و تابع گاما با یکدیگر "ناسازگار" هستند، که یک ویژگی نسبتاً گیج‌کننده است. تابع گاما در شکل C.1 ترسیم شده و به‌طور شگفت‌آوری برای nهای منفی ساختار پیچیده‌ای دارد. مقادیر منتخب تابع گاما در جدول C.1 آمده است. تابع گاما در انتگرال‌های بعدی دوباره ظاهر خواهد شد.

جدول C.1: مقادیر منتخب تابع گاما. مقادیر دیگر را می‌توان با استفاده $\Gamma(z+1)=z\Gamma(z)$ تولید کرد.

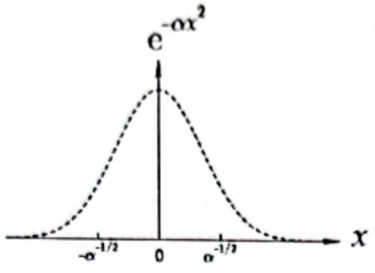
z	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	۱	$\frac{3}{2}$	۲	$\frac{5}{2}$	۳	۴
$\Gamma(z)$	$\frac{4\sqrt{\pi}}{3}$	$-2\sqrt{\pi}$	$\sqrt{\pi}$	۱	$\frac{\sqrt{\pi}}{2}$	۱	$\frac{3\sqrt{\pi}}{4}$	۲	۶



شکل C.1: تابع گاما $\Gamma(n)$ تکینگی‌ها را برای مقادیر صحیح $n \leq 0$ نشان می‌دهد. برای مقادیر مثبت و صحیح n، $\Gamma(n)=(n-1)!$.

C.2 انتگرال گاوسین

گاوسین تابعی است به شکل e^{-ax^2} که در در شکل C.2 ترسیم شده است. بیشینه‌ای در $x = 0$ دارد و شکل آن به یک زنگ تشبیه شده است.



شکل C.۲: یک گاوسین $e^{-\alpha x^2}$.

در بسیاری از مسائل آماری، اغلب تحت نام **توزیع نرمال** ظاهر می‌شود. انتگرال گاوسین یکی دیگر از انتگرال‌های بسیار مفید است:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \qquad (C.3)$$

- با ارزیابی انتگرال دو بعدی قابل اثبات است.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy\, e^{-\alpha(x^2+y^2)} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-\alpha x^2}\right)\left(\int_{-\infty}^{+\infty} dy\, e^{-\alpha y^2}\right) = I^2 \qquad (C.4)$$

که I انتگرال مورد نظر ماست. با استفاده از مختصات قطبی، می‌توانیم سمت چپ عبارت را ارزیابی کنیم، به‌طوری که

$$I^2 = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} dr\, r\, e^{-\alpha r^2} \qquad (C.5)$$

که با جانشانی $z = \alpha r^2$ (در نتیجه $dz = 2\alpha r\, dr$) می‌دهد:

$$I^2 = 2\pi \times \frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} dz\, e^{-z} = \frac{\pi}{\alpha} \qquad (C.6)$$

و از این رو $I = \sqrt{\pi/\alpha}$ اثبات شده است.

- سرگرم‌کنندگی بیش‌تر وقتی شروع می‌شود که از یک ترفند زیرکانه استفاده کنیم: از هر دو طرف معادله نسبت به α مشتق می‌گیریم. چون x به α بستگی ندارد، این کار ساده است؛ پس:

$(d/d\alpha)e^{-\alpha x^2} = -x^2 e^{-\alpha x^2}$ و $(d/d\alpha)\sqrt{\pi/\alpha} = -\sqrt{\pi}/2\alpha^{3/2}$ به‌طوری که:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \qquad (C.7)$$

- این ترفند را می‌توان با همان سادگی تکرار کرد.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}} \qquad (C.8)$$

- بنابراین ما راهی برای تولید انتگرال $x^{2n} e^{-\alpha x^2}$ بین $-\infty$ و $+\infty$ داریم. $n > 0$ یک عدد صحیح است[1].

---

[1]. فرمول کلی برای $n > 0$ عبارتست از $\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(2n)!}{n!\,2^{2n}}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2n+1}}}$.

از آن‌جا که این توابع زوج هستند، انتگرال همان تابع بین ۰ و ∞ فقط نصف مقادیر این نتایج هستند. بنابراین:

$$\int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\int_0^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

$$\int_0^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}$$

- انتگرال‌گیری از $x^{2n+1}e^{-\alpha x^2}$ بین ∞- و ∞+ ساده است: توابع همه فرد هستند و انتگرال آن‌ها صفر است. برای انتگرال‌گیری بین ۰ و ∞، با انتگرال‌گیری از $\int_0^{+\infty} xe^{-\alpha x^2} dx$ شروع کنید که می‌توان با توجه به این‌که $xe^{-\alpha x^2}$ تقریباً همان چیزی است که هنگام مشتق‌گیری از $e^{-\alpha x^2}$ به‌دست می‌آورید، آن را انجام داد. تمام توان‌های فرد x را می‌توان با مشتق‌گیری از آن نسبت به α به‌دست آورد[1]. بنابراین:

$$\int_0^{+\infty} xe^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha}$$

$$\int_0^{+\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

$$\int_0^{+\infty} x^5 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{\alpha^3}$$

- یک عبارت مفید برای یک گاوسین بهنجارشده (که انتگرال آن واحد است) عبارت است از:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \qquad (C.9)$$

این دارای میانگین $\langle x\rangle = \mu$ و واریانس $\left\langle (x-\langle x\rangle)^2 \right\rangle = \sigma^2$ است.

C.۳ فرمول استرلینگ

استخراج فرمول استرلینگ با استفاده از عبارت انتگرالی $n!$ در معادلهٔ C.۱ حاصل می‌شود، یعنی:

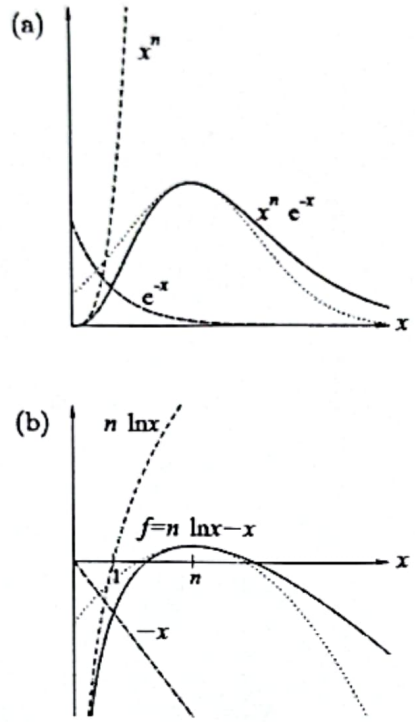
$$n! = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx \qquad (C.10)$$

با سمت راست این انتگرال بازی خواهیم کرد و تقریبی برای آن به‌دست می‌آوریم. ما متوجه هستیم که عبارت زیر انتگرال $x^n e^{-x}$ شامل تابعی است که با x افزایش می‌یابد (تابع x^n) و تابعی که با x

---

۲. فرمول کلی برای $n > -1$ عبارتست از $\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}$. روش دیگر برای به‌دست آوردن این انتگرال‌ها، تعویض $y = \alpha x^2$ و تبدیل آن‌ها به انتگرال‌های فاکتوریل است که در بالا بحث شد. اینها همه خوبند، اما برای ادامه نیاز است تا چیزهایی شبیه $\left(-\frac{1}{2}\right)! = \sqrt{\pi}$ را بدانید!

کاهش می‌یابد (تابع e^{-x})؛ بنابراین باید در جایی یک بیشینه داشته باشد (شکل C.۳(a) را ببینید.) بیشتر قسمت انتگرال به دلیل وجود برآمدگی، اطراف این بیشینه است؛ بنابراین سعی خواهیم کرد که ناحیهٔ اطراف این برآمدگی را تقریب بزنیم.



شکل C.۳ (a) انتگرالده $x^n e^{-x}$ (خط پر) دارای یک بیشینه است. (b) تابع $f(x) = x \ln x - x$ (خط پر) که لگاریتم طبیعی انتگرالده می‌باشد. خط نقطه‌چین بسط تیلور حول بیشینه است (از رابطه C.۱۵). این منحنی‌ها برای $n=۳$ ترسیم شده‌اند. اما توانایی بسط تیلور برای تطبیق بر خط پر با افزایش n بهبود می‌یابد. توجه شود که (b) لگاریتم طبیعی منحنی‌های (a) را نشان می‌دهد.

چون در نهایت قصد داریم تا لگاریتم این انتگرال را بگیریم، طبیعی است که با لگاریتم انتگرالده کار کنیم، که آن را $f(x)$ خواهیم نامید. از این رو ما تابع $f(x)$ را به‌صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$e^{f(x)} = x^n e^{-x} \tag{C.۱۱}$$

و این ایجاب می‌کند که $f(x)$ به‌صورت زیر داده شود:

$$f(x) = x \ln x - x \tag{C.۱۲}$$

که در شکل C.۳(b) رسم شده است. وقتی انتگرالده بیشینه داشته باشد، $f(x)$ نیز خواهد داشت. از این رو بیشینهٔ انتگرالده و همچنین بیشینهٔ این تابع $f(x)$ را به شرح زیر می‌توان یافت:

$$\frac{df}{dx} = \frac{x}{n} - ۱ = ۰ \tag{C.۱۳}$$

که ایجاب می‌کند بیشینه f در $x = n$ باشد. با مشتق‌گیری مجدد داریم:

$$\frac{d^۲ f}{dx^۲} = -\frac{n}{x^۲} \tag{C.۱۴}$$

اکنون می‌توانیم یک بسط تیلور[۱] حول بیشینه را انجام دهیم، به‌طوری که:

$$f(x)=f(n)+\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=n}(x-n)+\frac{1}{2!}\left(\frac{d^2f}{dx^2}\right)_{x=n}(x-n)^2+\cdots$$

$$=n\ln n-n+0\times(x-n)-\frac{1}{2}\frac{n}{n^2}(x-n)^2+\cdots \qquad (C.15)$$

$$=n\ln-n-\frac{(x-n)^2}{2n}+\cdots$$

بسط تیلور $f(x)$ را با یک تابع توان چهار تقریب می‌زند (منحنی نقطه‌چین در شکل C.3 را ببینید) و از این رو $e^{f(x)}$ به یک گاوسین[۲] تقریب زده می‌شود. با قرار دادن این عبارت به‌عنوان انتگرالده رابطهٔ C.1 و خارج کردن عبارتی که به x وابسته نیست، خواهیم داشت:

$$n!=e^{n\ln n-n}\int_0^\infty e^{-(x-n)^2/2n+\cdots}dx \qquad (C.16)$$

انتگرال در این عبارت را می‌توان با کمک رابطهٔ C.3 به‌صورت زیر ارزیابی کرد:

$$\int_0^\infty e^{-(x-n)^2/2n+\cdots}dx\approx\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-(x-n)^2/2n}dx=\sqrt{2\pi n} \qquad (C.17)$$

(در این‌جا ما از این حقیقت استفاده کرده‌ایم که اهمیتی ندارد که حد پایین انتگرال را $-\infty$ قرار دهیم یا صفر، چون انتگرالده $e^{-(x-n)^2/2n}$ یک گاوسین است که در $x=n$ با عرضی در مقیاس $\sqrt{n}$ متمرکز است به‌طوری که سهم انتگرال از ناحیه بین $-\infty$ و ۰ وقتی n بزرگ می‌شود، در حد صفر کوچک است.) خواهیم داشت:

$$n!\approx e^{n\ln n-n}\sqrt{2\pi n} \qquad (C.18)$$

و بنابراین:

$$\ln n!\approx n\ln n-n+\frac{1}{2}\ln 2\pi n \qquad (C.19)$$

که یکی از شکل‌های **فرمول استرلینگ** است. وقتی n بسیار بزرگ باشد، این رابطه می‌تواند به‌صورت زیر نوشته شود:

$$\ln n!\approx n\ln n-n \qquad (C.20)$$

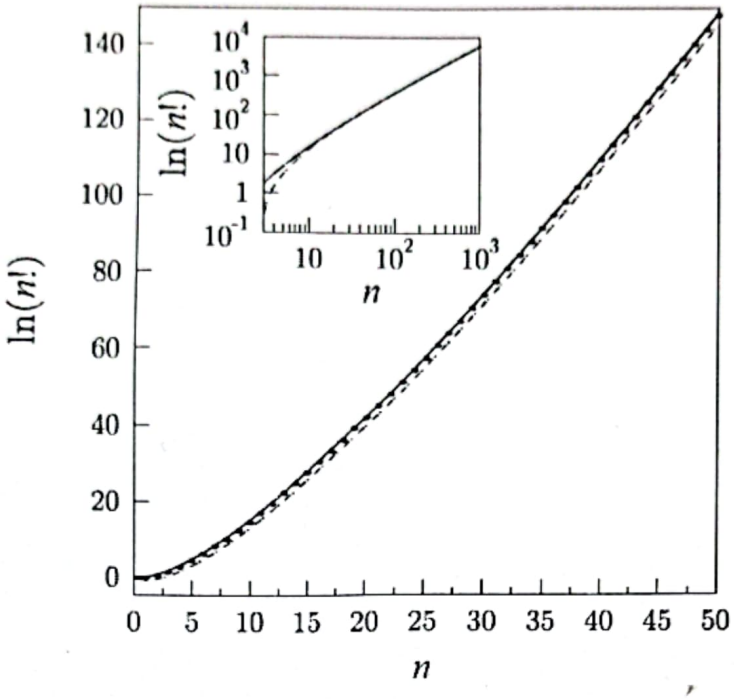
که شکل دیگری از فرمول استرلینگ است.

تقریب در رابطهٔ C.19 بسیار خوب است، که در شکل C.4 قابل‌مشاهده است. تقریب در رابطهٔ C.20 (خط‌چین در شکل C.4) وقتی که n کوچک باشد نتیجهٔ قطعی را کمتر نشان می‌دهد، اما با بزرگ‌شدن n (همان‌گونه که اغلب در مسائل فیزیک گرما وجود دارد) به یک تقریب بسیار خوب تبدیل می‌شود. (همان‌گونه که در منحنی درونی شکل ۴ نشان داده شده است).

---

[۱]. پیوست B را ببینید.

[۲]. پیوست C.2 را ببینید.



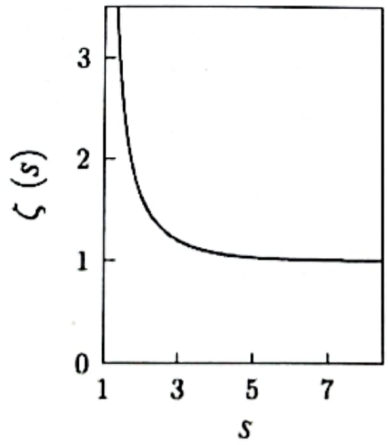
شکل C.۴: تقریب استرلینگ برای $\ln n!$. نقاط، نتایج قطعی هستند. خط پر مطابق با رابطهٔ C.۱۹ است، در حالی که خط‌چین رابطهٔ C.۲۰ می‌باشد. شکل درونی دو خط را برای مقادیر بزرگتر n نشان می‌دهد و نشان می‌دهد با بزرگترشدن n، رابطهٔ C.۲۰ تقریب بسیار خوبی می‌شود.

C.۴ تابع زتای ریمان

معمولاً **تابع زتای ریمان** $\zeta(s)$ توسط رابطهٔ زیر تعریف می‌شود:

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} \qquad \text{(C.۲۱)}$$

و برای $s > 0$ همگرا می‌شود (شکل C.۵ را ببینید).



شکل C.۵: تابع زتای ریمان $\zeta(s)$ برای $s > 1$.

برای $s = 1$ یک دنبالهٔ واگرا به‌دست می‌آید. بعضی مقادیر مفید در جدول C.۲ ذکر شده است.

s	$\zeta(s)$
۱	∞
$\frac{۳}{۲}$	$\approx ۲,۶۱۲$
۲	$\pi^۲/۶ \approx ۱,۶۴۵$
$\frac{۵}{۲}$	$\approx ۱,۳۴۱$
۳	$\approx ۱,۲۰۲۰۶$
۴	$\pi^۴/۹۰ \approx ۱,۰۸۲۳$
۵	$\approx ۱,۰۳۶۹$
۶	$\pi^۶/۹۴۵ \approx ۱,۰۱۷$

جدول C.۲: مقادیر انتخابی تابع زتای ریمان

علت معرفی تابع زتای ریمان این است که در بسیاری از انتگرال‌های مفید به‌کار گرفته می‌شود. یکی از این موارد، انتگرال بوز $I_B(n)$ است که توسط رابطهٔ زیر تعریف شده است:

$$I_B(n) = \int_۰^\infty dx \frac{x^n}{e^x - ۱} \tag{C.۲۲}$$

این عبارت را به شرح زیر می‌توان ارزیابی کرد:

$$\begin{aligned} I_B(n) &= \int_۰^\infty dx \frac{x^n e^{-x}}{۱ - e^{-x}} \\ &= \int_۰^\infty dx\, x^n \sum_{k=۰}^\infty e^{-(k+۱)x} \\ &= \sum_{k=۰}^\infty \frac{۱}{(k+۱)^{n+۱}} \int_۰^\infty dy\, y^n e^{-y} \\ &= \zeta(n+۱)\Gamma(n+۱) \end{aligned} \tag{C.۲۳}$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$I_B(n) = \int_۰^\infty dx \frac{x^n}{e^x - ۱} = \zeta(n+۱)\Gamma(n+۱) \tag{C.۲۴}$$

بنابراین برای مثال:

$$\int_۰^\infty dx \frac{x^۳ e^x}{e^x - ۱} = \zeta(۴)\Gamma(۴) = \frac{\pi^۴}{۹۰} \times ۳! = \frac{\pi^۴}{۱۵} \tag{C.۲۵}$$

انتگرال مفید دیگری را به شرح زیر می‌توان انجام داد:

$$I = \int_۰^\infty dx \frac{x^{n-۱}}{e^{ax} - ۱} \tag{C.۲۶}$$

با جانشانی $y = ax$ این انتگرال به آسانی قابل ارزیابی است که:

$$I = \frac{۱}{a^n} \int_۰^\infty dy \frac{y^{n-۱}}{e^y - ۱} \tag{C.۲۷}$$

حال با مشتق‌گیری از I نسبت به a و استفاده از رابطهٔ C.۲۶ خواهیم داشت:

$$\frac{dI}{da} = -\int_0^\infty dx \frac{x^n e^{ax}}{(e^{ax}-1)^2} \tag{C.۲۸}$$

با به‌کارگیری رابطهٔ C.۲۷ خواهیم داشت:

$$\frac{dI}{da} = -\frac{n}{a^{n+1}} \int_0^\infty dy \frac{y^{n-1}}{e^y - 1} \tag{C.۲۹}$$

این دو عبارت باید یکسان باشند؛ بنابراین با مساوی قراردادن آن‌ها و قراردادن $a = 1$، خواهیم داشت:

$$\int_0^\infty dx \frac{x^n e^x}{(e^x-1)^2} = n\zeta(n)\Gamma(n) \tag{C.۳۰}$$

برای مثال:

$$\int_0^\infty dx \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2} = 4\zeta(4)\Gamma(4) = 4 \times \frac{\pi^4}{90} \times 3! = \frac{4\pi^4}{15} \tag{C.۳۱}$$

C.۵ پلی‌لگاریتم

تابع پلی‌لگاریتم $\mathrm{Li}_n(z)$ (معروف به تابع جانکی‌یر) به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$Li_n(z) = \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^n} \tag{C.۳۲}$$

که z در دایرهٔ واحد باز در صفحهٔ مختلط است، یعنی $|z| \ll 1$. تعریف روی کل صفحهٔ مختلط از طریق روند ادامه تحلیلی دنبال می‌شود. پلی‌لگاریتم در ارزیابی انتگرال توابع توزیع بوز-انیشتین و فرمی-دیراک مفید است. اول باید توجه داشت که می‌توانیم بنویسیم:

$$\frac{1}{z^{-1}e^x - 1} = \frac{ze^{-x}}{1 - ze^{-x}} = \sum_{m=0}^\infty (ze^{-x})^{m+1} \tag{C.۳۳}$$

که به‌صورت یک تصاعد هندسی است؛ بنابراین می‌توانیم انتگرال زیر را ارزیابی کنیم:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \frac{x^{n-1}dx}{z^{-1}e^x - 1} &= \sum_{m=0}^\infty \int_0^\infty dx\, x^{n-1}(ze^{-x})^{m+1} \\
&= \sum_{m=0}^\infty z^{m+1} \int_0^\infty dx\, x^{n-1} e^{-(m+1)x} \\
&= \sum_{m=0}^\infty \frac{z^{m+1}}{(m+1)^n} \int_0^\infty dy\, y^{n-1} e^{-y} \\
&= \Gamma(n) \sum_{m=0}^\infty \frac{z^{m+1}}{(m+1)^n} \\
&= \Gamma(n) \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^n} \\
&= \Gamma(n) Li_n(z)
\end{aligned} \tag{C.۳۴}$$

به‌طور مشابه می‌توان نشان داد که:

$$\int_0^\infty \frac{x^{n-1}dx}{z^{-1}e^x+1} = -\Gamma(n)Li_n(-z) \qquad (C.35)$$

با ترکیب این دو معادله خواهیم داشت:

$$\int_0^\infty \frac{x^{n-1}dx}{z^{-1}e^x \pm 1} = \mp\Gamma(n)Li_n(\mp z) \qquad (C.36)$$

توجه شود وقتی که $|z| \ll 1$ باشد فقط جملهٔ اول در دنبالهٔ معادلهٔ C.32 شرکت دارد، و

$$Li_n(z) \approx z \qquad (C.37)$$

همچنین توجه شود که:

$$Li_n(1) = \sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^n} = \zeta(n) \qquad (C.38)$$

که $\zeta(n)$ تابع زتای ریمان (رابطهٔ C.21) است.

C.6 مشتقات جزیی

x را به‌عنوان تابعی از دو متغیر y و z در نظر بگیرید. این را می‌توان به‌صورت $x = x(y, z)$ نوشت، و در این حالت:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \qquad (C.39)$$

با تنظیم مجدد، $x = x(y, z)$ می‌تواند منجر به داشتن z به‌عنوان تابعی از x و y شود به‌طوری که $z = z(x, y)$ در این حالت:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \qquad (C.40)$$

با جانشانی C.40 در C.39 داریم:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]dy \qquad (C.41)$$

جمله‌ای که در dx ضرب شده **قضیهٔ وارون** است:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \qquad (C.41)$$

و جمله‌ای که در dz ضرب شده **قضیهٔ وارونی** است:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad (C.42)$$

C.7 دیفرانسیل‌های کامل

عباراتی نظیر $F_1(x,y)\,dx + F_2(x,y)\,dy$ به‌عنوان دیفرانسیل کامل شناخته می‌شوند، اگر بتوان دیفرانسیل آن‌ها را به‌صورت دیفرانسیل:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)dy \qquad (C.۴۳)$$

یک تابع تک‌مقداره مشتق‌پذیر $f(x,y)$ نوشت. این عبارت ایجاب می‌کند که:

$$F_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \qquad F_2 = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \qquad (C.۴۴)$$

و یا به شکل برداری $\vec{F} = \nabla f$. از این رو، انتگرال یک دیفرانسیل کامل مستقل از مسیر است، به‌طوری که [۱ و ۲ یک کوتاه‌نویسی برای (x_1,y_1) و (x_2, y_2) می باشد]

$$\int_1^2 F_1(x,y)\,dx + F_2(x,y)\,dy = \int_1^2 F\cdot dr = \int_1^2 df = f(2) - f(1) \qquad (C.۴۵)$$

و جواب فقط به حالت‌های اولیه و نهایی سامانه بستگی دارد. برای یک دیفرانسیل غیرکامل این درست نیست و دانستن حالت‌های اولیه و نهایی برای ارزیابی انتگرال کافی نیست: شما باید بدانید که چه مسیری انتخاب شده است.

برای یک دیفرانسیل کامل، انتگرال حول یک حلقهٔ بسته صفر است:

$$\oint F_1(x,y)\,dx + F_2(x,y)\,dy = \oint F\cdot dr = \oint df = 0 \qquad (C.۴۶)$$

که دلالت بر این دارد که $\nabla \times \vec{F} = 0$ (با توجه به قضیهٔ استوکس) و از این رو:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right) \quad \text{و یا} \quad \left(\frac{\partial F_2}{\partial x}\right) = \left(\frac{\partial F_1}{\partial y}\right) \qquad (C.۴۷)$$

در فیزیک گرما، نکتهٔ مهمی که باید به خاطر بسپاریم این است که *توابع حالت دارای دیفرانسیل کامل* هستند.

C.۸ حجم آبرکره

یک ابرکره در ابعاد D و شعاع r با معادلهٔ زیر توصیف می‌شود:

$$\sum_{i=1}^{D} x_i^2 = r^2 \qquad (C.۴۸)$$

حجم آن V_D با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$V_D = \alpha r^D \qquad (C.۴۹)$$

α یک ثابت عددی است که اکنون آن را تعیین خواهیم کرد.

انتگرال I که با رابطهٔ زیر داده شده را در نظر بگیرید:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_D \exp\left(-\sum_{i=1}^{D} x_i^2\right) \qquad (C.۵۰)$$

این انتگرال به طریقهٔ زیر قابل ارزیابی است:

$$I = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2}\right]^D = \pi^{D/2} \qquad (C.51)$$

از طرف دیگر، می‌توانیم آن را در مختصات ابرکروی قطبی به شرح زیر ارزیابی کنیم:

$$I = \int_0^{\infty} dV_D e^{-r^2} \qquad (C.52)$$

که در آن عنصر حجم توسط $dV_D = \alpha D r^{D-1} dr$ داده شده است. از این رو، با مساوی قراردادن روابط C.۵۱ و C.۵۲ خواهیم داشت:

$$\pi^{D/2} = \alpha D \int_0^{\infty} dr\, r^{D-1} e^{-r^2} \qquad (C.53)$$

و بنابراین:

$$\alpha = \frac{2\pi^{D/2}}{D\Gamma(D/2)} \qquad (C.54)$$

از این رو حجم یک ابرکره در ابعاد D را به‌صورت زیر به‌دست می‌آوریم:

$$V_D = \frac{2\pi^{D/2} r^D}{\Gamma(\frac{D}{2}+1)} \qquad (C.55)$$

C.۹ ژاکوبین‌ها

فرض کنید که $x = g(u, v)$ و $y = h(u, v)$ تبدیل یک صفحه باشند. در آن‌صورت ژاکوبین این تبدیل عبارت است از:

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial \upsilon} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial \upsilon} \end{vmatrix} = \frac{\partial x}{\partial u}\frac{\partial y}{\partial \upsilon} - \frac{\partial x}{\partial \upsilon}\frac{\partial y}{\partial u} \qquad (C.56)$$

مثال C.۱

ژاکوبین تبدیل مختصات قطبی $x(r, \theta) = r\cos\theta$ و $y(r, \theta) = r\sin\theta$ عبارت است از:

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(r,\theta)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos\theta & -r\sin\theta \\ \sin\theta & r\cos\theta \end{vmatrix} = r \qquad (C.57)$$

اگر g و h دارای دیفرانسیل‌های جزئی پیوسته باشند به‌این معنی که ژاکوبین هیچگاه صفر نمی‌شود، آن‌گاه:

$$\iint_R f(x,y)\,dx\,dy = \iint_S f(g(u,\upsilon), h(u,\upsilon)) \left|\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,\upsilon)}\right| du\,d\upsilon \qquad (C.58)$$

بنابراین در مثال خودمان خواهیم داشت:

$$\iint_R f(x,y)\,dx\,dy = \iint_S f(g(r,\theta),h(r,\theta))\,r\,dr\,d\theta \qquad (C.۵۹)$$

ژاکوبین تبدیل معکوس، معکوس ژاکوبین تبدیل اصلی است.

$$\left|\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,\upsilon)}\right| = \frac{۱}{\left|\frac{\partial(u,\upsilon)}{\partial(x,y)}\right|} \qquad (C.۶۰)$$

که نتیجه‌ای از این واقعیت است که دترمینان معکوس یک ماتریس، معکوس دترمینان ماتریس است.

دیگر اتحادهای مفید عبارتند از:

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,\upsilon)} = -\frac{\partial(y,x)}{\partial(u,\upsilon)} = \frac{\partial(y,x)}{\partial(\upsilon,u)} \qquad (C.۶۱)$$

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(x,y)} = ۱ \qquad (C.۶۲)$$

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(x,z)} = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \qquad (C.۶۳)$$

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,\upsilon)} = -\frac{\partial(x,y)}{\partial(a,b)} \Big/ \frac{\partial(a,b)}{\partial(u,\upsilon)} \qquad (C.۶۴)$$

تمرین سریع:

ژاکوبین می‌تواند به سه بعد به‌صورت زیر تعمیم یابد:

$$\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(u,v,w)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial x}{\partial w} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial w} \\ \frac{\partial z}{\partial u} & \frac{\partial z}{\partial v} & \frac{\partial z}{\partial w} \end{vmatrix} \qquad (C.۶۵)$$

نشان دهید برای تبدیل مختصات قطبی کروی، $x = r\sin\theta\cos\varphi$ و $y = r\sin\theta\sin\varphi$، $z = r\cos\theta$، ژاکوبین عبارت است از:

$$\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(r,\theta,\varphi)} = r^۲\sin\theta \qquad (C.۶۶)$$

C.۱۰ تابع دلتای دیراک

تابع دلتای دیراک $\delta(x-a)$ متمرکز در $x=a$ برای همه xهای مخالف a صفر است، اما مساحت آن ۱ است؛ بنابراین:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x-a) = ۱ \qquad (C.۶۷)$$

از آن‌جا که تابع دلتای دیراک مثل یک "سیخ" باریک است، محاسبهٔ انتگرال‌های تابع دلتای دیراک ضرب‌در هر تابع دیگر $f(x)$ بسیار ساده است:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x-a) = f(a) \qquad (C.۶۸)$$

C.۱۱ تبدیلات فوریه

تابع $x(t)$ را در نظر بگیرید. تبدیل فوریهٔ آن توسط رابطهٔ زیر تعریف می‌شود:

$$\tilde{x}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t} x(t) \qquad (C.۶۹)$$

تبدیل معکوس عبارت است از:

$$x(t) = \frac{۱}{۲\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega t}\tilde{x}(\omega) \qquad (C.۷۰)$$

اکنون بعضی نتایج مفید در مورد تبدیلات فوریه را بیان می‌کنیم.

- تبدیل فوریهٔ یک تابع دلتای $\delta(t-t)$ با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t}\delta(t-t') = e^{-i\omega t'} \qquad (C.۷۱)$$

و قرار دادن این در تبدیل معکوس نشان می‌دهد که:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i(\omega-\omega')t} = ۲\pi\delta(\omega-\omega') \qquad (C.۷۲)$$

که این اتحادی است که بعداً مفید خواهد بود.

- تبدیل فوریهٔ $\dot{x}(t)$ برابر است با $i\omega\tilde{x}(\omega)$؛ بنابراین با تبدیل فوریه، معادلات دیفرانسیل آن‌ها را می‌توان به معادلات جبری تبدیل کرد.
- قضیهٔ پارسوال بیان می‌کند که:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt\,|x(t)|^{۲} = \frac{۱}{۲\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\,|\tilde{x}(\omega)|^{۲} \qquad (C.۷۳)$$

هم‌گشت $h(t)$ دو تابع $f(t)$ و $g(t)$ توسط رابطهٔ زیر تعریف شده است:

$$h(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt'\, f(t-t')g(t') \qquad (C.۷۴)$$

قضیهٔ هم‌گشت بیان می‌کند که تبدیل فوریهٔ $h(t)$ با ضرب تبدیلات فوریهٔ $f(t)$ و $g(t)$ داده می‌شود. یعنی:

$$\tilde{h}(t) = \tilde{f}(t)\,\tilde{g}(t) \qquad (C.۷۵)$$

اکنون ما قضیهٔ وینر-خینچین (که در بخش ۳۳-۶ ذکر شده است) را اثبات می‌کنیم. تابع همبستگی $C_{xx}(t)$ را با استفاده از تبدیل فوریهٔ معکوس، می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$
\begin{aligned}
C_{xx}(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^*(t')x(t'+t)dt' \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega t'} \tilde{x}^*(-\omega) \right] \\
&\qquad \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-i\omega(t+t')} \tilde{x}(\omega) \right] \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt' e^{-i(\omega'-\omega)t'} \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \\
&\qquad \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{i\omega' t} \tilde{x}^*(-\omega)\tilde{x}(\omega)
\end{aligned}
\tag{C.۷۶}
$$

با استفاده از رابطهٔ C.۷۲ به‌صورت زیر کوچک می‌شود:

$$
C_{xx}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega t} \tilde{x}^*(-\omega)\tilde{x}(\omega) \tag{C.۷۷}
$$

یعنی تبدیل فوریهٔ معکوس $|\tilde{x}(\omega)|^2$.

C.۱۲ حل معادلهٔ پخش

معادلهٔ پخش

$$
\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \tag{C.۷۸}
$$

را می‌توان توسط تبدیل فوریهٔ $n(x, t)$ و رابطهٔ زیر حل کرد

$$
\tilde{n}(k,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ikx} n(x,t) \tag{C.۷۹}
$$

به‌طوری که:

$$
-ik\tilde{n}(k,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ikx} \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \tag{C.۸۰}
$$

بنابراین رابطهٔ (C.۷۸) خواهد شد:

$$
\frac{\partial \tilde{n}(k,t)}{\partial t} = -Dk^2 \tilde{n}(k,t) \tag{C.۸۱}
$$

که اکنون یک معادلهٔ دیفرانسیل سادهٔ مرتبهٔ اول است که جواب زیر را دارد:

$$
\tilde{n}(k,t) = \tilde{n}(k,0) e^{-Dk^2 t} \tag{C.۸۲}
$$

با تبدیل فوریهٔ معکوس داریم:

$$
n(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ikx} e^{-Dk^2 t} \tilde{n}(k,0) \tag{C.۸۳}
$$

خصوصاً، اگر توزیع اولیهٔ n توسط رابطهٔ زیر داده شده باشد:

$$
n(x,0) = n_0 \delta(x) \tag{C.۸۴}
$$

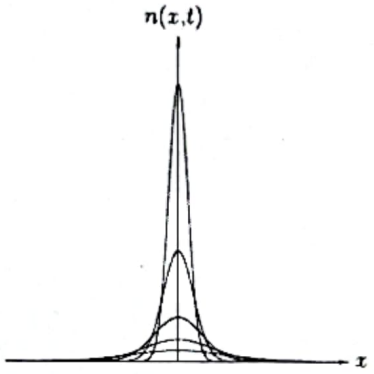
در آن‌صورت:

$$\tilde{n}(k,\cdot) = n_\circ \qquad \text{(C.۸۵)}$$

و بنابراین:

$$n(x,t) = \frac{n_\circ}{\sqrt{۴\pi Dt}} e^{-x^۲/(۴Dt)} \qquad \text{(C.۸۶)}$$

این معادله در شکل C.۶ ترسیم شده است و گاوسینی را توصیف می‌کند که پهنای آن با زمان افزایش می‌یابد. توجه شود که $\langle x^۲ \rangle = ۲Dt$.



شکل C.۶: معادله C.۸۶ برای مقادیر مختلف t رسم شده است. در $t = \cdot$، $n(x,t)$ یک تابع دلتا در مبدأ است، یعنی $n(x,\cdot) = n_\circ \delta(x)$. با افزایش t، $n(x,t)$ پهن‌تر می‌شود و توزیع گسترده می‌شود.

تمرین سریع:

این کار را در سه بعد برای معادلهٔ پخش تکرار کنید

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^۲ n \qquad \text{(C.۸۷)}$$

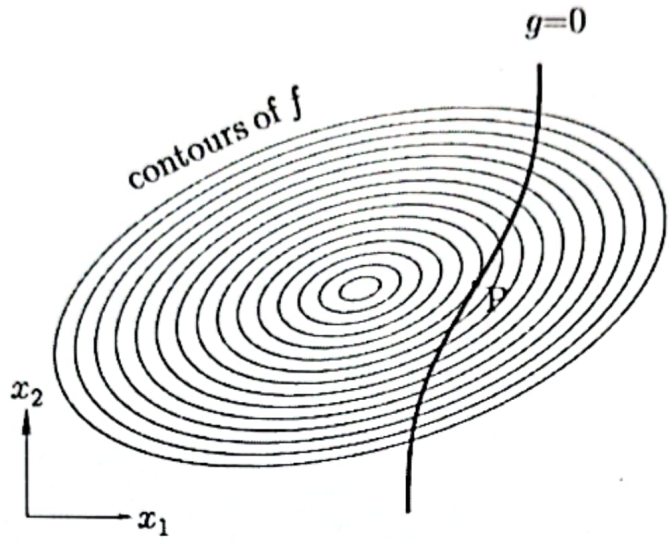
و نشان دهید اگر $n(\cdot,t) = n_\circ \delta(r)$ آن‌گاه:

$$n(r,t) = \frac{n_\circ}{\sqrt{۴\pi Dt}} e^{-r^۲/(۴Dt)} \qquad \text{(C.۸۸)}$$

C.۱۳ ضرایب لاگرانژ

از روش **ضرایب لاگرانژ**[۱] برای یافتن فرین‌های تابعی با چند متغیر که تحت یک یا چند قید قرار دارد، استفاده می‌شود. فرض کنید یک تابع $f(x)$ را با توجه به قید $g(x) = \cdot$ می‌خواهیم بیشینه (یا کمینه) کنیم. f و g هر دو تابعی از N متغیر $x = (x_۱, x_۲, \cdots x_N)$ هستند. بیشینه‌ها (یا کمینه‌ها) هنگامی رخ می‌دهند که یکی از خطوط f و منحنی $g = \cdot$ به‌هم مماس شوند؛ بگذارید مجموعه‌ای از نقاطی را که در آن مماس رخ می‌دهد، P بنامیم (این موضوع در شکل C.۷ برای یک مورد دو بعدی نشان داده شده است).

۱. جوزف-لوئیز کامته د لاگرانژ (۱۷۳۶-۱۸۱۳).



شکل C.۷: می‌خواهیم بیشینه‌های تابع f را که تحت قید $g = ۰$ قرار گرفته است، پیدا کنیم. این موضوع در نقطه P که در آن یکی از خطوط f و منحنی $g = ۰$ به‌هم مماس می‌شوند، رخ می‌دهد.

اکنون ∇f برداری است که عمود بر خطوط f است و ∇g یک بردار عمود بر منحنی $g = ۰$؛ از این رو این دو بردار در P به موازات یکدیگر خواهند بود؛ بنابراین:

$$\nabla[f + \lambda g] = ۰ \qquad \text{(C.۸۹)}$$

که λ یک ثابت است و ضریب لاگرانژ نام دارد؛ پس ما N معادله برای حل‌کردن داریم:

$$\frac{\partial F}{\partial x_k} = ۰ \qquad \text{(C.۹۰)}$$

که $F = f + \lambda g$ می‌باشد. این به ما اجازه می‌دهد تا λ را پیدا کنیم و از این رو یک سطح $(N-۲)$ بعدی را که بر روی آن f با توجه به قید $g = ۰$ اکسترمم شده است، تعیین کنیم.

اگر M قید وجود داشته باشد، به‌طوری که برای مثال $g_i(x) = ۰$ باشد که $i = ۱,\cdots,M$، آن‌گاه معادلهٔ C.۹۰ را با:

$$F = f + \sum_{i=۱}^{M} \lambda_i g_i \qquad \text{(C.۹۱)}$$

حل می‌کنیم که $\lambda_۱,\cdots,\lambda_M$ ضرایب لاگرانژ هستند.

مثال C.۲

نسبتی از شعاع r به ارتفاع h استوانه‌ای را پیدا کنید که مساحت کل سطح آن را، به شرط حجم ثابت، بیشینه کند.

حل:

حجم استوانه $V=\pi r^{۲}h$ و سطح آن $A=۲\pi rh+۲\pi r^{۲}$ می‌باشد، پس تابع F را به‌صورت زیر فرض می‌کنیم:

$$F=A+\lambda V \qquad (C.۹۲)$$

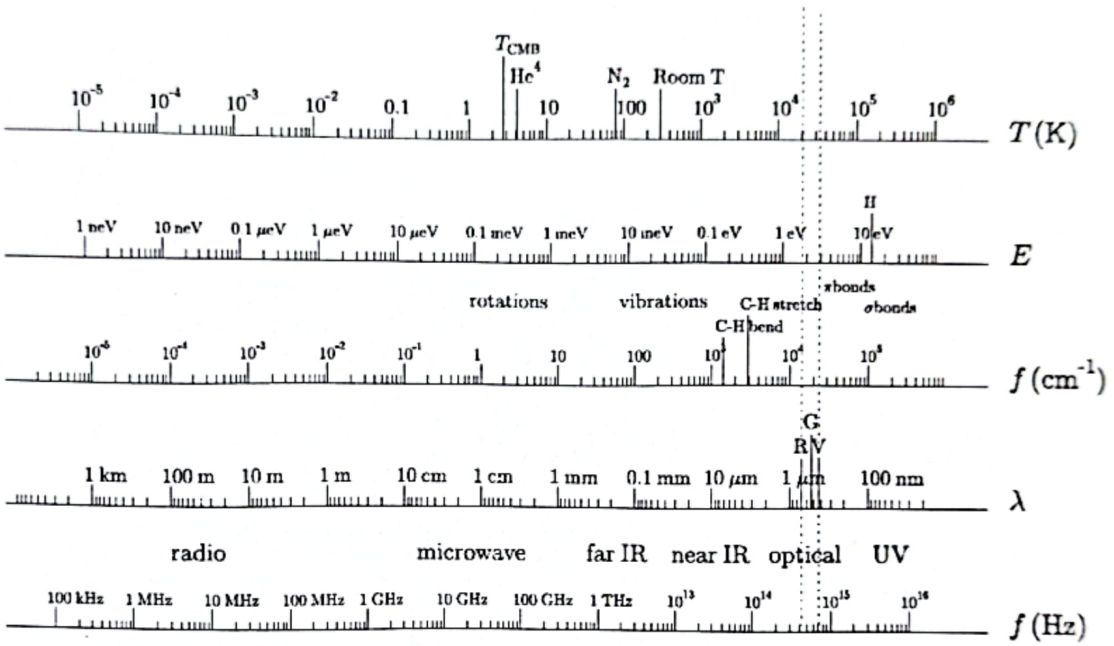
و معادلات زیر را حل می‌کنیم:

$$\frac{\partial F}{\partial h}=۲\pi r+\lambda\pi r^{۲}=۰ \qquad (C.۹۳)$$

$$\frac{\partial F}{\partial r}=۲\pi h+۴\pi r+۲\lambda\pi rh=۰ \qquad (C.۹۴)$$

که نتیجهٔ آن $\lambda=-۲/r$ و لذا $h=۲r$ می‌باشد.

D طیف الکترومغناطیس



شکل 1D: طیف الکترومغناطیسی. انرژی فوتون به‌عنوان یک دما $T = E / k_B$ بر حسب کلوین و به‌عنوان یک انرژی E بر حسب eV نشان داده می‌شود. بسامد متناظر f بر حسب هرتز نشان داده می‌شود، زیرا واحد اغلب در طیف‌سنجی، بر حسب cm^{-1} نقل می‌گردد. مقیاس cm^{-1} با برخی انتقالات و تحریکات مولکولی متداول مشخص می‌شود (دامنهٔ نوعی برای چرخش مولکولی و ارتعاشات، به همراه مدهای خمشی و کششی C-H نشان داده شده است). انرژی پیوندهای نوعی π و σ نیز نشان داده شده است. طول موج $\lambda = c / f$ فوتون نشان داده شده است (که c سرعت نور است). دماهای خاص مشخص شده در مقیاس دما، عبارتند از: T_{CMB} (دمای پس‌زمینهٔ ریزموج کیهانی)، نقطهٔ جوش هلیوم مایع (^4He) و ازت (N_2)، هر دو در فشار جو، و همچنین مقادیرشان در دمای اتاق. سایر اختصارات موجود در این نمودار، عبارتند از: IR = مادون‌قرمز، UV = ماوراءبنفش، R = قرمز، G = سبز، V = بنفش. حرف H بیانگر ۱۳/۶ eV انرژی الکترون 1s در هیدروژن است. محور بسامد همچنین شامل توصیف مناطق اصلی طیف الکترومغناطیسی: رادیویی، ریزموج، مادون‌قرمز (هم "نزدیک" و هم "دور")، نوری و ماوراءبنفش می‌باشد.

E بعضی تعاریف ترمودینامیکی

- **سامانه** = هر بخشی از جهان که انتخاب می‌کنیم.
- سامانه‌های **باز** می‌توانند ذرات را با محیط اطراف خود مبادله کنند.
- سامانه‌های **بسته** نمی‌توانند.
- یک سامانه **منزوی** از خارج از مرزهای خود تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد.
- **آدیاترمال**(گرمابی‌دررو) = بدون جریان گرما. سامانه‌ای که با دیواره‌های گرمابی‌دررو محصور شده از نظر **گرمایی منزوی** است. هر کار انجام شده بر روی چنین سامانه‌ای باعث ایجاد تغییر گرمابی‌دررو می‌شود.
- دیواره‌های **گرمابر** جریان گرما را از خود عبور می‌دهند. دو سامانه که با دیواره‌های گرمابر از هم جدا شده‌اند گفته می‌شود که در تماس گرمایی هستند.
- **بی‌دررو** = گرمابی‌دررو و برگشت‌پذیر (که اغلب با آدیاترمال به صورت مترادف استفاده می‌شود).
- سامانه‌ای را با بعضی از محیط‌های جدید در تماس گرمایی قرار دهید. گرما جاری می‌شود و / یا کار انجام می‌گیرد. درنهایت تغییر دیگری صورت نمی‌گیرد: گفته می‌شود این سامانه در حالت **تعادل گرمایی** قرار دارد.
- فرآیند **ایستاوار** فرآیندی است که به کندی انجام می‌شود و سامانه از مجموعه‌ای از حالت‌های تعادل عبور می‌کند؛ بنابراین همیشه در تعادل است. فرآیندی که ایستاوار است و فاقد پسماند است، گفته می‌شود که برگشت‌پذیر است.
- **هم‌فشار**= در فشار ثابت.
- **هم‌حجم**= در حجم ثابت.
- **هم‌آنتالپی**= در آنتالپی ثابت.
- **هم‌آنتروپی**= در آنتروپی ثابت.
- **هم‌دما**= در دمای ثابت.

F روابط بسط‌های ترمودینامیکی

جدول F.۱: فرمول‌های بسط برای مشتقات جزئی مرتبهٔ اول متغیرهای گرمایی.
(E. W. Dearden, Eur. J. Phys. 16 76 (1995))

	$(\bullet)_T$	$(\bullet)_P$	$(\bullet)_V$	$(\bullet)_S$	$(\bullet)_U$	$(\bullet)_H$	$(\bullet)_F$
(∂G)	-1	$-S/V$	$\kappa S-\alpha V$	$\alpha S-C_p/T$	$S(T\alpha-P\kappa)$ $-C_p+PV\alpha$	$S(T\alpha-1)$ $-C_p$	$S-P(\kappa S-V\alpha)$
(∂F)	$-\kappa P$	$-(S/V)-P\alpha$	κS	$\alpha S-p\kappa C_V/T$	$S(T\alpha-P\kappa)$ $-P\kappa C_V$	$S(T\alpha-1)$ $-P(\kappa C_V+V\alpha)$	0
(∂H)	$T\alpha-1$	C_p/V	$-\kappa C_V-V\alpha$	$-C_p/T$	$P(\kappa C_V+V\alpha)$ $-C_p$	0	
(∂U)	$T\alpha-p\kappa$	$(C_p/V)-P\alpha$	$-\kappa C_V$	$-P\kappa C_V/T$	0		
(∂S)	α	C_p/TV	$-\kappa C_V/T$	0			
(∂V)	κ	α	0				
(∂P)	$-1/V$	0					

جدول F.۱ حاوی برخی از مشتقات جزئی مختلف، که بعضی از آن‌ها در این کتاب استخراج شده‌اند. برای ارزیابی یک دیفرانسیل جزئی، باید نسبت دو جمله از این جدول را با استفاده از معادلهٔ زیر گرفت:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{(\partial x)_z}{(\partial y)_z} \qquad (F.1)$$

توجه شود که $(\partial A)_B\equiv-(\partial B)_A$.

مثال F.۱

برای ارزیابی ضریب ژول-کلوین:

$$\mu_{JK}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=\frac{(\partial T)_H}{(\partial p)_H}=-\frac{(\partial H)_T}{(\partial H)_p}=\frac{V(T\alpha-1)}{C_p} \qquad (F.2)$$

G جرم کاهش‌یافته

دو ذره را با جرم‌های m_1 و m_2 که در مکان‌های r_1 و r_2 قرار دارند و توسط نیروی $\vec{F}(r)$ که فقط به فاصلهٔ $r = |r| = |r_1 - r_2|$ بستگی دارد، در کنار هم نگه‌داشته شده‌اند، در نظر بگیرید (شکل ۱ را ببینید).

بنابراین داریم:

$$m_1 \ddot{r}_1 = \vec{F}(r) \qquad \text{(G.1)}$$

$$m_2 \ddot{r}_2 = \vec{F}(r) \qquad \text{(G.2)}$$

و بنابراین:

$$\ddot{r}_2 = (m_1^{-1} + m_2^{-1})\vec{F}(r) \qquad \text{(G.3)}$$

که می‌تواند به‌صورت زیر نوشته شود:

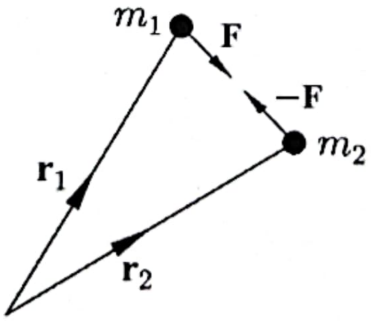
$$\mu \ddot{r}_2 = \vec{F}(r) \qquad \text{(G.4)}$$

μ **جرم کاهش‌یافته** است و به‌صورت زیر داده می‌شود

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \qquad \text{(G.5)}$$

و یا معادل آن:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad \text{(G.6)}$$



شکل G.1: نیروهایی که دو ذره بر یکدیگر وارد می‌کنند.

Concepts in Thermal Physics

By:

STEPHEN J. BLUNDELL AND KATHERINE M. BLUNDELL

Ddpartment of Physics
University of Oxford, UK

Translated by:

Mansoor Farbod

Department of Physics

Faculty Member of Shahid Chamran University of Ahvaz

2023



دکتر منصور فربد متولد دزفول در سال ۱۳۳۷ است. تحصیلات ابتدایی و دبیرستان را در دزفول به اتمام رساند. فارغ‌التحصیل کارشناسی از دانشگاه شهید چمران اهواز می‌باشند. کارشناسی ارشد خود را از دانشگاه تربیت مدرس تهران و دکتری خود را در زمینه ابررساناهای گرم از دانشگاه بریستول انگلستان اخذ کردند.

اهم پژوهش‌های وی در زمینه ابررساناهای گرم و شاخه‌های مختلف نانوفناوری بوده است. برنده جایزه اول انجمن فیزیک ایران در سال ۱۳۷۰ به مناسبت ساخت اولین ابررسانای گرم ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) در ایران و پژوهشگر برتر در انتشار مقالات پژوهشی در سال های ۸۶، ۹۲، ۹۳، ۹۴ و ۹۷ و همچنین استاد نمونه آموزشی در سال ۱۳۹۶ دانشگاه شهید چمران اهواز می‌باشند. هم اکنون با مرتبهٔ استادی در تمامی مقاطع کارشناسی، کارشناسی ارشد و دکتری در دانشگاه شهید چمران اهواز فعالیت دارند.

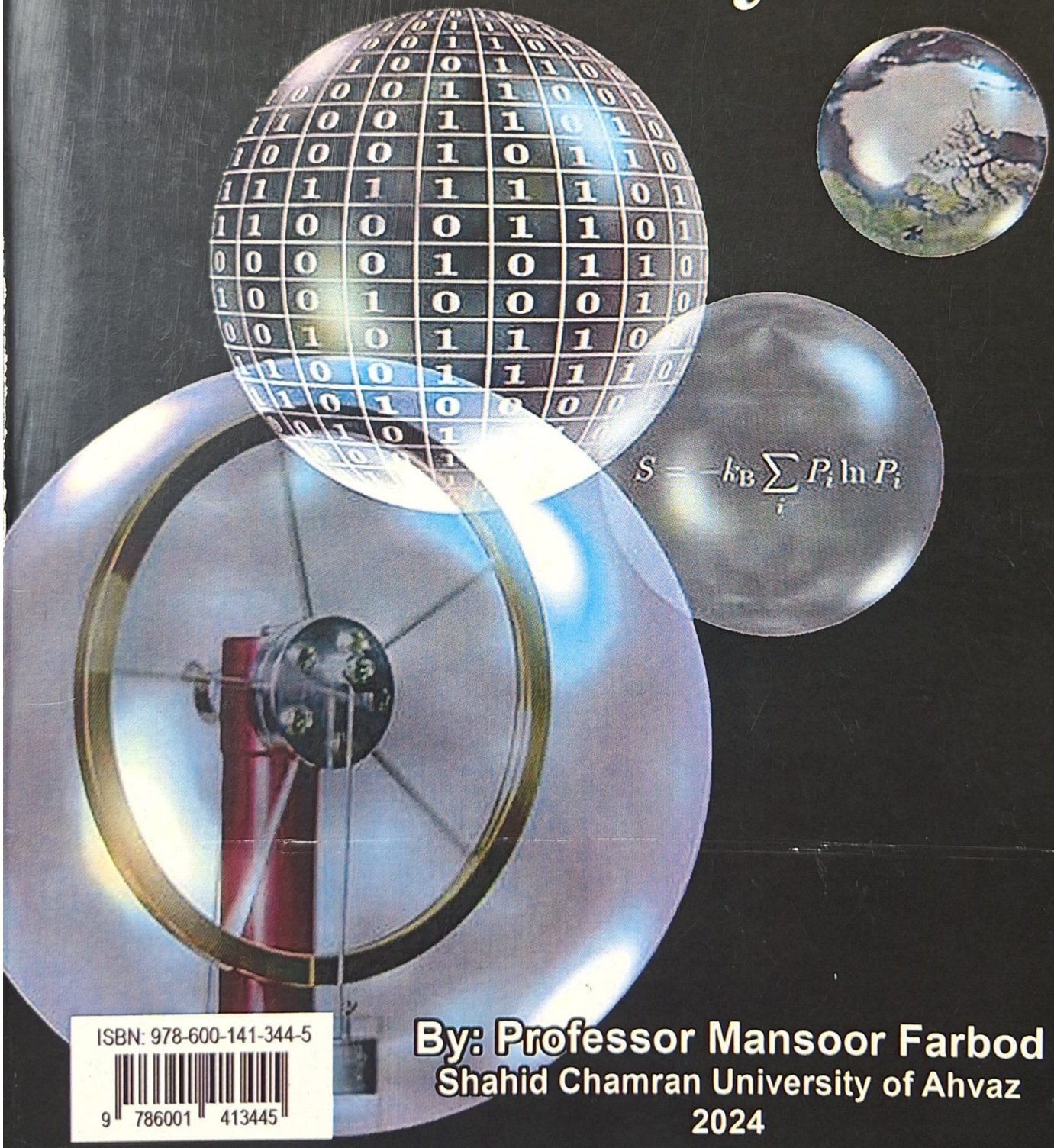
در حال حاضر در گروه تحقیقاتی ایشان پروژه‌های مختلفی در زمینه‌های ساخت، مشخصه‌یابی و کاربرد مواد نانویی شامل نانوذرات، نانولایه‌ها، نانولوله‌های کربنی، نانوسیم‌ها و مواد دوبعدی و همچنین ابررسانایی صورت می‌گیرد.

تاکنون یک جلد کتاب با عنوان: آشنایی با فیزیک حالت جامد از طریق حل مسأله، تألیف کرده‌اند که از طریق انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز به‌چاپ رسیده است. حدود ۲۵ سال ابررسانایی را در گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز تدریس کرده‌اند و بر اساس تجربه، تصمیم به انتشار این کتاب گرفته‌اند.

Stephen J. Blundell and
Katherine M. Blundell

Shahid Chamran
University of Ahvaz Press
849

Concepts in Thermal Physics



ISBN: 978-600-141-344-5

By: Professor Mansoor Farbod
Shahid Chamran University of Ahvaz
2024