

فصل ۱

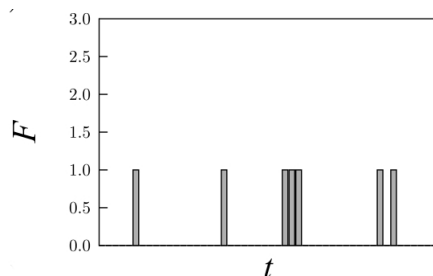
مبانی آماری ترمودینامیک

برای فهمیدن موضوع، فیزیک حرارت، به تعدادی ابزار ضروری نیاز داریم،

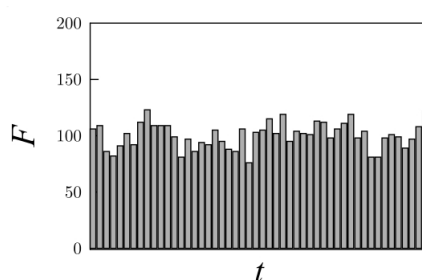
- در فصل ۱، مفهوم اعداد بزرگ را جستجو می‌کنیم. بررسی می‌کنیم چرا اعداد بزرگ در فیزیک حرارت ظاهر می‌شوند و همچنین چگونگی استفاده و بکارگیری آنها را تحقیق می‌کنیم.
- اعداد بزرگ در بسیاری از حوزه‌های زندگی رخ می‌دهد. برای مثال می‌شنویم که یک میلیون (10^6) کپی از یک کتاب فروخته شده است، یا جمعیت زمین تقریباً هفت بیلیون (7×10^9) نفر است که این اعداد بزرگ در مقایسه با عددهای درگیر در فیزیک حرارت بسیار ناچیز هستند. تعداد اتمها در یک تکه از ماده معمولاً خیلی بزرگ و از مرتبه 10^{23} است. به این ترتیب سروکار داشتن با تقریبها و خواص آماری مولکولها (مانند میانگین) در فیزیک حرارت ضروری است.
- یک مول، مقداری از هر ماده است که تعداد ذرات بنیادی آن (مولکول یا اتم) برابر با تعداد اتم‌های موجود در ۱۲ گرم از کربن-۱۲ است. این تعداد اتم یا مولکول، عدد آووگادرو $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ نامیده می‌شود. برای مثال یک مول از NaCl شامل 6.02×10^{23} واحد NaCl است و یک مول بنزن شامل 6.02×10^{23} مولکول بنزن است.
- جرم مولی

$$mN_A = \text{جرم مولی}$$

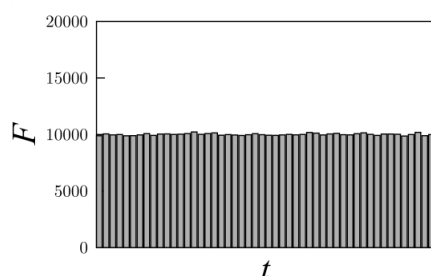
- که m جرم یک اتم یا یک مولکول ایزوله است. برای مثال یک مول از اتمهای Fe برابر با ۵۶ گرم است.
- حد ترمودینامیک (thermodynamic limit)، در اینجا ما توصیف می‌کنیم که چگونه تعداد بزرگی از مولکولها در یک سیستم ترمودینامیک ممکن است با کمیت‌های متوسط سروکار داشته باشند.
- تصور کنید که در یک کلبه کوچکی با سقفی مسطح نشسته‌اید. بیرون بارانی است و شما گهگاهی صدای برخورد قطره باران به سقف را می‌شنوید. قطرات باران بطور رندم فرود می‌آیند و بیشتر مواقع یک فاصله کاملاً بزرگی بین آنها وجود دارد. هر قطر اندازه حرکت خود را بصورت یک ضربه به سقف منتقل می‌کند. اگر جرم و سرعت قطره‌ی باران در هنگام برخورد با سقف را می‌دانستید، قادر بودید نیروی وارد به سقف کلبه را تخمین بزنید. نیرو بصورت تابعی از زمان، شبیه شکل زیر خواهد بود. هر خط کوچک در نمودار متناظر با ضربه ناشی از یک قطره باران است
- حالا تصور کنید که در داخل کلبه بزرگتری نشسته‌اید که سقف مسطح آن هزار برابر بزرگتر از سقف حالت قبل است. بصورتی که در شکل بالا نشان داده شده است، در این حالت قطره‌های خیلی بیشتری



در مساحت سقف بزرگتر قرار خواهند گرفت، حالا اگر مساحت سقف مسطح را با یک عامل ضربی



چند برابر کنیم نیروی وارد بر سقف بصورت زیر داده می شود،



دو نکته کلیدی در مورد این نمودارها وجود دارد: (۱) نیروی متوسط با افزایش مساحت سقف بزرگتر می شود. (۲) افت و خیز نیرو با افزایش مساحت نرم تر می شود و نیرو هر لحظه بنظر خیلی نزدیک به مقدار متوسط باقی می ماند. در حقیقت افت و خیزها با افزایش مساحت بزرگ می شوند ولی رشد آنها (افت و خیزها) خیلی آهسته تر از رشد متوسط نیرو انجام می شود.

یک کمیت مفید در اینجا فشار است که بصورت زیر تعریف می شود

$$\text{فشار} = \frac{\text{نیرو}}{\text{مساحت}}$$

متوسط فشار بواسطه افتادن قطره ها تغییر نخواهد کرد یعنی هر چه مساحت سقف افزایش می یابد، افت و خیزهای فشار کاهش پیدا می کند. در حقیقت ما می توانیم از افت و خیزهای فشار (در حدی که مساحت سقف بطرف بینهایت میل می کند) صرفه نظر کرد یا کم اهمیت در نظر گرفت. این دقیقا همان حدی است که ما آنرا به حد ترمودینامیک نسبت می دهیم. در حالیکه با کاهش مساحت سقف باید نگران افت و خیز فشار بود.

● کمیت‌های حجمی (extensive variables) و کمیت‌های شدتی (intensive variables)، مولکول‌های گازی را در نظر بگیرید که در حال حرکت در داخل مخزنی هستند. مولکولها در هر لحظه ضربه به دیواره مخزن وارد می‌کنند. برآیند همه این ضربه‌ها، فشاری است که از طرف گاز به دیواره مخزن وارد می‌شود. اگر مخزن خیلی کوچک باشد، مانند مسئله قبل، باید نگران افت و خیز فشار بود. با این وجود، اگر تعداد مولکولها در مخزن گاز بطور قابل توجهی بزرگ باشد (یعنی در حد ترمودینامیک) نه تنها چگالی گاز مقدار ثابتی دارد بلکه افت و خیز فشار نیز قابل چشم‌پوشی است.

حالا فرض کنید که یک مخزن گازی با حجم ثابت V ، دمای T و فشار p دارید که انرژی جنبشی همه مولکولهای آن، انرژی سیستم را به مقدار U افزایش داده است. حالا مخزن گاز را از وسط به دو قسمت مساوی تقسیم کنید و در ادامه فقط به یکی از قسمت‌های تقسیم شده متمرکز شوید. حجم گاز داخل مخزن نصف شده، V^* ، برابر است با نصف حجم گاز مخزن اصلی است، یعنی

$$\frac{V}{2}$$

انرژی جنبشی مخزن نصف شده، U^* ، بطور واضح برابر نصف انرژی جنبشی نهایی است. یعنی

$$\frac{U}{2}$$

با این وجود، فشار p^* و دمای T^* مخزن نصف شده با مخزن اصلی یکسان هستند،

$$p^* = p, \quad T^* = T$$

بطور کلی متغیرهایی که با ابعاد سیستم مقیاس می‌شوند، مانند U و V ، کمیت‌های حجمی نامیده می‌شوند و آنهایی که مستقل از ابعاد هستند، مانند T و p ، کمیت‌های شدتی نامیده می‌شوند.

● رویکردهای مختلف فیزیک حرارت، (۱) موضوع ترمودینامیک کلاسیک با خواص ماکروسکوپی (مانند فشار، دما و حجم) سروکار دارد بدون اینکه نگرانی درباره اساس فیزیک میکروسکوپی داشته باشد. ترمودینامیک کلاسیک به سیستم‌هایی که به اندازه کافی بزرگ هستند اعمال می‌شود بطوری که می‌تواند در آنها افت و خیزهای میکروسکوپی را صرفه‌نظر کرد. (۲) نظریه جنبشی گازها سعی می‌کند خواص گازها را بوسیله بررسی توزیع مربوط به حرکت مولکولها بدست آورد. این موضوع در ابتدا تا حدودی بحث برانگیز بود چون به وجود اتم‌ها و مولکول‌ها تا اواخر قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم شک داشتند. (۳) درک اینکه اتم‌ها و مولکول‌ها وجود دارند منجر به توسعه مکانیک آماری شد. به جای شروع از توصیف خواص ماکروسکوپی، این رویکرد، با تلاش برای توصیف حالت‌های میکروسکوپی یک سیستم آغاز می‌شود و سپس از روش‌های آماری برای استخراج خواص ماکروسکوپی از آنها استفاده می‌کند. این رویکرد انگیزه زیادی با توسعه تئوری مکانیک کوانتومی به دست آورد.

● گاز ایده‌آل، آزمایشها روی گازها نشان داد که فشار p یک حجم V از گازی بستگی به مقدار دمایش T دارد. برای این منظور، برای یک مقدار ثابت از گازی در دمای ثابت، رفتار گاز مطابقت دارد با

$$p \propto \frac{1}{V},$$

نتیجه‌ای که بصورت قانون بویل-ماریوت (Boyle-Mariotte) شناخته می‌شود. در فشار ثابت، گاز به همین ترتیب مطابقت دارد با،

$$V \propto T,$$

فصل ۱. مبانی آماری ترمودینامیک

که T بر حسب دمای مطلق است. این قانون بصورت شارل (Charles) شناخته می‌شود. در یک حجم ثابت گاز فشار متناسب با دما است بصورت،

$$p \propto T,$$

نتیجه‌ای که گیلو-ساک بطور مستقل آنرا پیدا کرد و اغلب به قانون گیلوساک (Gay-Lussac) شناخته می‌شود. این سه قانون تجربی را می‌توانند ترکیب شوند و رابطه

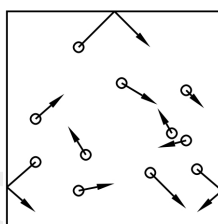
$$pV \propto T,$$

را بدهند. بنابراین اگر N مولکول در گازی وجود داشته باشند، عبارت بدست آمده بالا بصورت زیر

$$pV = Nk_B T,$$

بیان می‌شود که به معادله گاز ایده‌آل (ideal gas equation) معروف است. $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} JK^{-1}$ ثابت بولتزمن (boltzmann constant) نامیده می‌شود.

* ما بیان کردیم که معادله گاز ایده‌آل بصورت یک قانون کاملاً تجربی، در آزمایش مشاهده شده است. همچنین می‌خواهیم آنرا از اصول اولیه (first principles) با استفاده از نظریه جنبشی گازها (kinetic theory of gases) بدست آوریم (فصل ۶). این تئوری فرض می‌کند که یک گاز می‌تواند بصورت مجموعه‌ای از ذرات کوچک مدل شود که هر ذره در آن با دیواره و دیگر ذرات می‌تواند برخورد کند.



* چرا آنرا ایده‌آل می‌نامیم؟ چون توصیف میکروسکوپی تحت فرضهای (۱) برهمکنش بین مولکولی وجود ندارد و (۲) مولکولها ذره‌ای هستند و ابعاد برابر صفر دارند، ارائه خواهد شد.

* معادله گاز ایده‌آل پایه بیشتر مطالعات ما را از ترمودینامیک کلاسیک شکل می‌دهد و باید آنرا همواره در خاطر نگهداریم.

* ترمودینامیک برای سیستم‌هایی غیر گازی هم استفاده می‌شود بدین ترتیب معادله گاز ایده‌آل یک فرمول برای همه سیستمها نیست.

● مسائل ترکیبی (Combinatorial problems)، ترکیبات (combinations) در فیزیک حرارتی بسیار مهم هستند. مثال زیر یک مسئله ترکیبی (Combinatorial) ساده را نشان می‌دهد که ماهیت آنچه را که ما با آن روبرو هستیم را درک کنیم. یک سیستم معین شامل ۱۰ اتم را تصور کنید. هر یک اتمها در یک یا دو حالت، به ترتیب با انرژی‌های صفر و یک، می‌توانند وجود داشته باشند. این حالت‌های انرژی را کوانتای انرژی (quanta of energy) نامیده می‌شوند. چندین ترتیب مجزا از کوانتاها برای چنین سیستمی ممکن است اگر شما (الف) ۱۰ کوانتای انرژی و (ب) ۴ کوانتای انرژی در اختیار داشته باشید؟



ما می‌توانیم اتمها را بوسیله ۱۰ جعبه مانند شکل بالا نمایش بدهیم. جعبه خالی، یک اتم با کوانتای انرژی صفر را نشان می‌دهد و یک جعبه پر، اتمی با کوانتای انرژی یک را نشان می‌دهد. تعداد آرایشهای (Ω) که r تا کوانتای انرژی در بین n اتم می‌توان چید بصورت زیر داده می‌شود،

$$\Omega = \binom{n}{r} = \frac{n!}{r!(n-r)!}$$

(الف) تعداد آرایشهای ۱۰ کوانتای انرژی برابر با یک است،

$$\Omega = \binom{10}{10} = \frac{10!}{10!0!} = 1$$

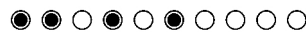
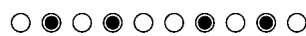
یعنی تمام جعبه‌ها مانند شکل زیر دارای کوانتای انرژی یک هستند.



(ب) تعداد آرایشهای ۴ کوانتای انرژی برابر با ۲۱۰ است،

$$\Omega = \binom{10}{4} = \frac{10!}{4!6!} = 210$$

که تعدادی از آرایشها در شکل زیر نشان داده شده است.



- در مثال بالا با ۱۰ اتم آرایشهای ممکن را بررسی کردیم. قطعاً اگر با یک مول از اتمها یعنی 6×10^{23} سروکار داشته باشیم به وضوح برای محاسبه تعداد آرایشها با مشکل روبرو می‌شویم. یک راه ساده محاسبه لگاریتم تعداد آرایشها یعنی $\ln \Omega$ است،

$$\ln \Omega = \ln(n!) - \ln(r!) - \ln((n-r)!)$$

مقدار $\ln(n!)$ برای $n! > 69! = 100^{100}$ بوسیله فرمول استرلینگ (Stirling's formula) داده میشود،

$$\ln(n!) \approx n \ln(n) - n$$