

شناسنامه

The Feynman Lectures on Physics, Vol. 1, Ch. 39

درسنامه‌های فیزیک فاینمن، جلد ۱، فصل ۳۹

مترجم: سارا زمردی

ویراستار: مرگانه اروجلو

حروف‌چین: علی باقری کوچکسرای

نسخه‌ی ۱۰۰ تابستان ۱۳۹۹

حلقه‌ی مترجمان ژرفا

این اثر با کسب مجوز از ناشر بین‌المللی به منظور انتشار رایگان نسخه‌ی الکترونیکی آن تهیه شده است و حق نشر آن برای انجمن علمی ژرفا مستقر در دانشگاه صنعتی شریف محفوظ می‌باشد. ایرادات این نسخه را با ما در میان بگذارید و در پیشبرد این پروژه‌ی عام‌المنفعه مشارکت کنید. برای دریافت ترجمه‌ی دیگر فصل‌های این کتاب به وبسایت ژرفا مراجعه کنید.

این صفحه از قصد خالی گذاشته شده است.

فصل ۳۹

نظریه‌ی جنبشی گازها

۱.۳۹ مشخصات مواد

در این فصل موضوع جدیدی را شروع می‌کنیم که تا مدتی ما را به خود مشغول می‌کند. این موضوع اولین قسمت از تحلیل ویژگی‌های ماده از دیدگاه فیزیکی است. در نظر می‌گیریم ماده از تعداد زیادی اتم^۱، یا اجزای ابتدایی^۲ ساخته شده، که با یکدیگر برهم‌کنش الکتریکی دارند و از قوانین مکانیک پیروی می‌کنند. سعی داریم بفهمیم چرا مجموعه‌ای از اتم‌ها این‌گونه رفتار می‌کنند.

واضح است که این مبحث دشوار است. در ابتدا روی این موضوع تاکید می‌کنیم که نظریه جنبشی گازها موضوعی بسیار سخت است و ما باید در این مبحث شیوه‌ای متفاوت با آنچه تاکنون مورد بحث بوده، در پی بگیریم. مثلاً در زمینه مکانیک و نور با بیانی مشخص از چند قانون، مثل قوانین نیوتون یا فرمول میدان تولیدشده به وسیله یک بار شتاب‌دار، شروع کردیم و با آن به بررسی دسته‌ای از پدیده‌ها پرداختیم. این روند می‌تواند پایه‌ای برای درک ما از پدیده‌های مکانیکی و اپتیکی باشد. در آینده مطالب بیشتری در این مورد می‌آموزیم ولی این به آن معنی نیست که فیزیک جدیدی را یاد می‌گیریم، بلکه فقط روش‌های تحلیل ریاضی بهتری برای بررسی موقعیت به کار می‌بریم.

با این حال نمی‌توانیم این رویکرد را در مطالعه‌ی مشخصات ماده به کار ببریم؛ فقط می‌توانیم از ماده با ابتدایی‌ترین روش‌ها صحبت کنیم. این موضوع پیچیده‌تر از آن است که از تحلیل مستقیم قوانین ابتدایی، که همان قوانین مکانیک و الکتریسیته هستند، به دست آید. این قوانین از ویژگی‌هایی که ما می‌خواهیم بررسی کنیم دورند؛ به مراحل زیادی نیاز داریم تا از قوانین نیوتون به ویژگی‌های ماده برسیم که خود بسیار پیچیده هستند. در اینجا تعدادی از این مراحل را بررسی می‌کنیم. با اینکه خیلی از تحلیل‌های ما بسیار دقیق خواهند بود، ولی دقت‌شان کمتر می‌شود. در آخر فقط به درکی حدسی از ویژگی‌های ماده خواهیم رسید.

¹atom

²elementary parts

یکی از دلایلی که ما این تحلیل را بسیار ناقص انجام می‌دهیم این است که ریاضیات مورد نیاز در آن احتیاج به درک عمیقی از نظریه احتمال دارد. در واقع هدف‌مان این نیست که بفهمیم هر اتم دقیقاً چگونه حرکت می‌کند، ولی می‌خواهیم بدانیم به طور میانگین چند اتم در جهت‌های مختلف حرکت می‌کنند و احتمال حالت‌های مختلف چقدر است. پس این موضوع شامل اطلاعاتی از نظریه احتمال^۳ می‌شود. ولی دانش ریاضی ما هنوز کاملاً آماده نیست و نمی‌خواهیم به آن فشار بیاوریم.

دلیل دوم، و مهم‌تر از نقطه‌نظر فیزیکی، این است که رفتار واقعی اتم‌ها از مکانیک کلاسیک به دست نمی‌آید. بلکه برگرفته از مکانیک کوانتوم^۴ است. و تا وقتی مکانیک کوانتوم را نفهمیم موضوع را درست درک نخواهیم کرد. این جا برخلاف مثال‌های توپ بلیارد و ماشین، تفاوت بین قوانین مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتوم بسیار مهم و قابل توجه هستند و بسیاری از نتیجه‌هایی که از فیزیک کلاسیک گرفته می‌شود به صورت بنیادی غلط‌اند. در تحلیل‌مان قسمت‌هایی وجود خواهند داشت که نادرست هستند. اگر چه باید در هر مورد مشخص کنیم کدام یک از نتیجه‌ها غلط هستند، تا معلوم شود مکانیک کلاسیک تا کجا درست است. یکی از دلایلی که در فصل‌های پیش‌رو در مورد مکانیک کوانتوم بحث می‌کنیم، به دست آوردن ذهنیتی در مورد علت نادرستی مکانیک کلاسیک، از جهات مختلف است.

چرا باید این مبحث را الان مطالعه کنیم؟ چرا شش ماه یا یک سال صبر نمی‌کنیم تا نظریه احتمال را بهتر شناخته و کمی با مکانیک کوانتوم آشنا شده باشیم و بتوانیم بنیادی‌تر نظریه‌ی جنبشی گازها را بررسی کنیم؟ پاسخ این است که این مبحث، موضوع سختی است و بهترین راه برای یادگیری آن، یادگیری تدریجی است! اولین قدم این است که، حدوداً درباره‌ی اتفاقاتی که در شرایط مختلف می‌افتد ایده‌ای داشته باشیم و بعداً وقتی قوانین را بهتر شناختیم، مفاهیم را بهتر فرمول‌بندی کنیم.

ممکن است کسی برای تحلیل ویژگی‌های ماده بخواهد معادله‌های اصلی را بنویسد و سعی کند آن‌ها را با روش‌های ریاضی حل کند. اگرچه در این زمینه افرادی هستند که از چنین رویکردی استفاده می‌کنند، ولی شکست می‌خورند. کسانی موفق می‌شوند که از دیدگاه فیزیکی شروع به حل مسئله می‌کنند؛ تقریباً مسیر حل مسئله را می‌شناسند و با تقریب‌های درست کار خود را شروع می‌کنند. این‌که بدانیم کدام کمیت بزرگ است، کدام کوچک و از چه تقریب‌هایی می‌توان استفاده کرد خود مسئله‌ای پیچیده است. آن قدر پیچیده، که حتی درکی نادقیق و ناقص در این زمینه، ارزشمند است. پس در این فصل ما مطالب را چندین بار بررسی خواهیم کرد، و هر بار با دقت بیشتری به مطالعه موضوع می‌پردازیم.

دلیلی دیگر برای اینکه این مبحث را الآن شروع می‌کنیم این است که این ایده‌ها را قبلاً، مثلاً در شیمی، دیده‌ایم و در دبیرستان با بعضی از آن‌ها آشنا شده‌ایم. یادگرفتن مبنای فیزیکی این مباحث می‌تواند جالب باشد.

به عنوان مثالی جالب، می‌دانیم که حجم‌های مساوی از گازها، در فشار^۵ و دمای^۶ برابر حاوی تعداد

³theory of probability

⁴quantum mechanics

⁵pressure

⁶temperature

مولکول مساوی هستند. قانون نسبت‌های چندگانه^۷، که در نهایت توسط آووگادرو^۸ فهمیده شد، بیان می‌کند وقتی دو گاز در یک واکنش شیمیایی با هم مخلوط می‌شوند حجم مورد نیاز از آن‌ها همیشه نسبت‌هایی صحیح است. این قانون به این معناست که حجم‌های مساوی از گازها شامل تعداد مساوی از اتم آن گاز هستند؛ ولی چرا تعداد اتم‌هایشان مساوی است؟ آیا می‌توانیم از قوانین نیوتون نتیجه بگیریم تعداد اتم‌ها باید برابر باشند؟ در این فصل تمرکزمان را روی این مطلب می‌گذاریم و در فصل‌های بعدی پدیده‌های متنوع دیگری که شامل فشار، حجم^۹، دما و گرما^{۱۰} می‌شوند را بررسی خواهیم کرد.

همچنین پی خواهیم برد که می‌توان از دیدگاه غیراتمی هم موضوع را بررسی کرد. روابط متقابل زیادی بین خواص مواد وجود دارد. به عنوان مثال وقتی ماده‌ای را متراکم^{۱۱} می‌کنیم، دمای آن بالا می‌رود؛ وقتی آن را گرم می‌کنیم، منبسط^{۱۲} می‌شود. رابطه‌ای بین این دو پدیده وجود دارد که می‌توان آن را به طور مستقل از روش انجام آزمایش پیدا کرد. این بحث ترمودینامیک^{۱۳} نام دارد. مسلماً درک عمیقی از ترمودینامیک، از درک درست روش و مکانیسم انجام آزمایش به دست می‌آید؛ و این کاری است که باید انجام دهیم. باید از ابتدا دیدگاه اتمی را پیش بگیریم و از آن برای فهمیدن ویژگی‌های مختلف ماده و قوانین ترمودینامیک استفاده کنیم.

پس اجازه دهید در مورد ویژگی‌های گازها از دیدگاه قوانین نیوتون^{۱۴} بحث کنیم.

۲۰۳۹ فشار گازها

می‌دانیم که یک گاز فشار اعمال می‌کند، باید به درستی درک کنیم علت به وجود آمدن فشار چیست. اگر گوش‌های ما کمی حساس‌تر بودند، باید یک صدای وزوز همیشگی می‌شنیدیم، اما تکامل آن‌ها را برای این کار توسعه نداده‌است، چون اگر گوشمان خیلی حساس‌تر بود، برایمان فایده‌ای نداشت و در آن صورت یک سروصدای دائمی می‌شنیدیم. دلیل این پدیده این است که پرده‌ی گوش در تماس با هواست، و هوا از مولکول‌های زیادی که حرکت دائمی دارند و به پرده‌ی گوش برخورد می‌کنند تشکیل شده‌است. مولکول‌های هوا در برخورد با پرده‌ی گوش، ایجاد یک الگوی برخورد نامنظم می‌کنند، بوم، بوم، بوم! ما صدای این برخوردها را نمی‌شنویم چون اتم‌ها بسیار کوچک هستند و حساسیت گوش به اندازه‌ای نیست که آن را تشخیص دهد. نتیجه این بمباران دائمی اتم‌ها باید این باشد که پرده‌ی گوش را کنار بزند. ولی می‌دانیم که از سمت دیگر هم مولکول‌های هوا با پرده‌ی گوش برخورد می‌کنند، پس نیروی برآیند صفر می‌شود. اگر هوای یک طرف را برمی‌داشتیم، یا مقدار هوای نسبی دو طرف را تغییر می‌دادیم، به دلیل تفاوت میزان بمباران مولکول‌های هوا در دو طرف، پرده‌ی گوش به یک طرف هل داده می‌شد. گاهی اوقات این اثر ناخوشایند را

⁷The law of multiple proportions

⁸Amedeo Avogadro

⁹volumes

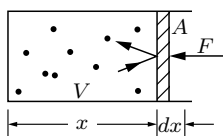
¹⁰heat

¹¹compress

¹²expand

¹³thermodynamics

¹⁴Newton's laws of mechanics



۱.۳۹. اتم‌های یک گاز در محفظه‌ای با پیستون بدون اصطکاک.

احساس می‌کنیم، وقتی در یک آسانسور یا هواپیما با سرعت زیادی حرکت می‌کنیم؛ مخصوصاً اگر سرماخورده باشیم (وقتی سرما می‌خوریم، التهابات مجراهای داخلی گوش، باعث بسته شدن کانالی می‌شود که از راه دهان هوای داخل گوش را به هوای بیرون متصل می‌کند؛ بنابراین فشار هوا نمی‌تواند به راحتی در دو طرف پرده‌ی گوش برابر شود).

اگر بخواهیم موضوع را به صورت کمی بررسی کنیم، حجمی از گاز را در محفظه‌ای^{۱۵} در نظر می‌گیریم که در انتهای آن پیستونی^{۱۶} متحرک قرار دارد (شکل ۱.۳۹). می‌خواهیم ببینیم چه نیرویی از طرف اتم‌های درون محفظه به پیستون وارد می‌شود. حجم محفظه V است؛ اتم‌های گازی درون محفظه که با سرعت‌های متفاوت حرکت می‌کنند، با پیستون برخورد می‌کنند. فرض کنید در آن سمت پیستون خلأ باشد، چیزی نباشد. چه اتفاقی خواهد افتاد؟ اگر چیزی پیستون را نگه نداشته بود، هر بار که مولکولی به آن برخورد می‌کرد، کمی تکانه‌اش^{۱۷} افزایش پیدا می‌کرد و به تدریج از محفظه بیرون انداخته می‌شد. پس برای اینکه پیستون سر جای خود بماند، باید با یک نیروی F آن را نگه‌داریم. مسئله پیدا کردن مقدار نیروی F است. یک روش برای بیان این نیرو، صحبت کردن از نیرو در واحد مساحت است. پس فشار را مساوی نیرویی که به پیستون وارد می‌شود، تقسیم بر مساحت پیستون تعریف می‌کنیم.

$$P = F/A. \quad (۱.۳۹)$$

برای اینکه مطمئن شویم متوجه مفهوم شده‌ایم، با این روش هم موضوع را بررسی می‌کنیم (در هر حال این روش را برای هدف دیگری هم باید بررسی کنیم). کار دیفرانسیلی dW انجام شده روی گاز هنگام منقبض کردن آن به مقدار دیفرانسیلی dx ، مساوی حاصل ضرب نیرو در مسافتی است که پیستون را جابه‌جا می‌کنیم، که طبق معادله (۱.۳۹) برابر با حاصل ضرب فشار در مساحت در مسافت طی شده است؛ که برابر است با قرینه‌ی فشار در تغییرات حجم.

$$dW = F(-dx) = -PA dx = -P dV. \quad (۲.۳۹)$$

(حاصل ضرب مساحت A در جابه‌جایی مساوی تغییرات حجم است.) وجود علامت منفی به این دلیل است که وقتی گاز را متراکم می‌کنیم، حجم کم می‌شود. اگر در این مورد فکر کنیم متوجه می‌شویم که هنگام منقبض کردن گاز روی آن کار انجام می‌دهیم.

¹⁵box

¹⁶piston

¹⁷momentum

باید چه مقدار نیرو اعمال کنیم تا اثر برخورد مولکول‌ها را خنثی کنیم؟ پیستون از هر برخورد مقدار مشخصی تکانه دریافت می‌کند. مقدار مشخصی از تکانه در هر ثانیه به پیستون منتقل می‌شود و پیستون شروع به حرکت خواهد کرد. برای اینکه جلوی حرکت آن را بگیریم باید با استفاده از نیرویی که به پیستون وارد می‌کنیم، همان مقدار تکانه در ثانیه را به پیستون وارد کنیم. البته مقدار نیروی وارد شده به پیستون به اندازه‌ی تکانه در واحد زمانی است که باید به پیستون اعمال شود. این مطلب را به روش دیگری هم می‌توان گفت: اگر پیستون را رها کنیم، به دلیل بمباران‌های مولکولی سرعت می‌گیرد؛ با هر برخورد، کمی بیشتر سرعتش افزایش می‌یابد و در نتیجه شتاب می‌گیرد. نرخ که سرعت پیستون با آن زیاد می‌شود، یا شتاب می‌گیرد، با نیروی وارد شده به آن متناسب است. پس ما فهمیدیم که نیرو، همان حاصل ضرب فشار در مساحت، برابر با تکانه‌ی منتقل شده به پیستون در اثر برخورد مولکول‌ها بر واحد زمان است.

محاسبه کردن تکانه بر واحد زمان آسان است. می‌توانیم آن را در چند مرحله به دست آوریم: اول، تکانه منتقل شده به پیستون ناشی از برخورد یک اتم را محاسبه می‌کنیم؛ بعد باید آن را در تعداد برخوردها با دیواره در هر ثانیه ضرب کنیم؛ نیرو تابع این دو متغیر خواهد بود. حالا بیایید این دو عامل را بررسی کنیم؛ اول باید فرض کنیم پیستون بازتاب دهنده ایده‌آل^{۱۸} است. اگر این‌طور نباشد، کل نظریه غلط می‌شود. پیستون شروع به گرم شدن می‌کند و شرایط تغییر می‌کند؛ ولی در نهایت، وقتی سیستم به تعادل می‌رسد، نتیجه نهایی این خواهد بود که برخوردها کاملاً کشسان هستند. به طور میانگین، هر ذره‌ای که به دیواره برخورد می‌کند، با همان انرژی برمی‌گردد. پس ما باید فرض کنیم که گاز در شرایط یکنواخت قرار دارد، و ما هنگام برخورد ذره‌ها با پیستون انرژی از دست نمی‌دهیم؛ چون پیستون حرکت نمی‌کند. در این شرایط اگر ذره‌ای با سرعتی مشخص بیاید، با همان سرعت و جرم برمی‌گردد.

اگر سرعت یک اتم را با v نشان دهیم، و v_x مؤلفه x سرعت باشد، mv_x مؤلفه x تکانه ورودی خواهد بود. ولی مؤلفه‌ای به همین اندازه برای تکانه خروجی هم داریم. پس در مجموع، به این دلیل که ذره منعکس شده است کل تکانه وارد شده بر پیستون توسط یک ذره در یک برخورد برابر $2mv_x$ خواهد بود.

اکنون باید تعداد برخوردها در یک ثانیه را به دست آوریم. یا تعداد برخورد در یک بازه زمانی کوتاه dt ؛ و بعد آن را بر dt تقسیم کنیم. چه تعداد اتم به دیواره برخورد می‌کنند؟ بیایید فرض کنیم در حجم V به اندازه N اتم یا $n = N/V$ اتم در واحد حجم وجود دارد. برای اینکه بفهمیم چه تعداد اتم به پیستون برخورد می‌کنند، باید در نظر بگیریم اگر ذره سرعت مشخصی به سمت پیستون داشته باشد، در زمان t با آن برخورد می‌کند، به شرطی که به اندازه‌ی کافی نزدیک باشد. اگر خیلی دور باشد، در زمان t فقط قسمتی از مسیر را طی می‌کند ولی به پیستون نمی‌رسد. پس مشخص است فقط مولکول‌هایی در زمان به پیستون برخورد خواهند کرد که در فاصله $v_x t$ قرار گرفته باشند. بنابراین تعداد برخورد در واحد زمان، برابر با تعداد اتم‌هایی است که در محدوده‌ای به فاصله $v_x t$ هستند و چون مساحت پیستون A است، حجم اشغال شده توسط اتم‌هایی که به پیستون برخورد خواهند کرد، $v_x t A$ است و تعداد اتم‌هایی که با پیستون برخورد خواهند کرد، $nv_x t A$ است. ولی ما تعداد برخوردها در زمان t را نیاز نداریم، پس این عبارت را به t تقسیم می‌کنیم،

¹⁸perfect reflector

تا $nv_x A$ را به دست آوریم (اینجا t می‌تواند خیلی کوچک باشد، اگر بخواهیم دقت بیشتری داشته باشیم، آن را عبارت دیفرانسیلی dt در نظر می‌گیریم، ولی اصل موضوع تغییر نخواهد کرد). بنابراین می‌بینیم نیرو مساوی است با

$$F = nv_x A \cdot 2mv_x. \quad (۳.۳۹)$$

همان‌طور که می‌بینید، اگر چگالی ذرات را هنگامی که مساحت را تغییر می‌دهیم، ثابت نگه‌داریم، نیرو متناسب با مساحت است و فشار مساوی است با

$$P = 2nmv_x^2. \quad (۴.۳۹)$$

اکنون با این تحلیل به مشکل برمی‌خوریم. اول اینکه همه مولکول‌ها سرعت یکسان ندارند، و در جهت یکسان هم حرکت نمی‌کنند. پس همه‌ی سرعت‌ها متفاوت خواهند بود. پس باید از سرعت‌ها میانگین بگیریم، تا هرکدام تأثیر خود را داشته باشند. چیزی که به آن نیاز داریم، میانگین مجذور سرعت تمام مولکول‌ها است:

$$P = nm\langle v_x^2 \rangle. \quad (۵.۳۹)$$

آیا در این‌جا ضریب ۲ را فراموش کرده‌ایم؟ خیر! از بین تمام اتم‌ها، فقط نیمی از آن‌ها به سمت پیستون حرکت می‌کنند؛ نصف دیگر به سمت دیگر حرکت می‌کنند، پس تعدادی که به پیستون برخورد می‌کنند $n/2$ است.

چون اتم‌ها آزادانه در هر جهتی حرکت می‌کنند، مشخص می‌شود که جهت x ویژگی خاصی ندارد. اتم‌ها همچنین ممکن است در جهت بالا و پایین، داخل و بیرون و عقب و جلو نیز حرکت کنند. در نتیجه این درست است که بگوییم $\langle v_x^2 \rangle$ ، میانگین حرکت اتم در یک جهت، و میانگین حرکت در جهت‌های دیگر مساوی خواهند بود:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle. \quad (۶.۳۹)$$

با ترفندهای ریاضی می‌توان فهمید هرکدام مساوی یک سوم مجموع هستند، که همان مربع اندازه سرعت است.

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3. \quad (۷.۳۹)$$

مزیت این کار این است که دیگر لازم نیست در مورد جهت حرکت نگران باشیم. پس می‌توانیم فرمول فشار را به این صورت بنویسیم:

$$P = \left(\frac{2}{3}\right) n \langle mv^2 \rangle. \quad (۸.۳۹)$$

دلیل اینکه این فرمول را به صورت $\langle mv^2/2 \rangle$ نوشتیم این است که بیانکننده انرژی جنبشی مرکزجرم مولکولهاست. بنابراین به این نتیجه می‌رسیم:

$$PV = N\left(\frac{2}{3}\right)\langle mv^2/2 \rangle. \quad (۹.۳۹)$$

با این معادله می‌توانیم با در اختیار داشتن مقدار سرعت، فشار را محاسبه کنیم. به عنوان مثالی ساده، می‌توان گاز هلیوم، یا هر گاز دیگری مثل بخار جیوه، بخار پتاسیم در دمای بالا یا آرگون را در نظر گرفت. همه این گازها تک‌اتمی هستند و در آن‌ها می‌توان فرض کرد که در داخل اتم حرکتی وجود ندارد. اگر مولکول پیچیده بود، احتمالاً در آن حرکت داخلی یا ارتعاش یا انواع دیگر برهم‌کنش داشتیم. ولی در این‌جا این مسئله را نادیده می‌گیریم. البته این موضوعی مهم است که بعداً به آن برمی‌گردیم، ولی فعلاً می‌توان از آن صرف‌نظر کرد. پس از حرکت داخلی اتم‌ها صرف‌نظر می‌کنیم و در نتیجه انرژی جنبشی مرکزجرم تنها انرژی جسم است. تا این‌جا به این نتیجه رسیدیم برای یک گاز تک‌اتمی انرژی جنبشی همان انرژی کل است. در حالت کلی به U انرژی کل می‌گوییم (گاهی به آن انرژی داخلی کل هم گفته می‌شود، ممکن است فکر کنیم چرا، در حالی که انرژی برای گاز تعریف نمی‌شود). که همان تمام انرژی همه‌ی مولکول‌های گاز یا جسم است.

برای یک گاز تک‌اتمی فرض می‌کنیم انرژی کل U مساوی حاصل ضرب تعداد اتم‌ها در میانگین انرژی جنبشی است، چون از هر حرکت درون اتم‌ها صرف‌نظر کرده‌ایم. با این شرایط داریم:

$$PV = \frac{2}{3}U. \quad (۱۰.۳۹)$$

درضمن، در این قدم می‌توانیم به این سوالات پاسخ دهیم: فرض کنید می‌توانیم یک گاز را به آرامی منقبض کنیم. به چه فشاری احتیاج داریم؟ محاسبه آن آسان است چون می‌دانیم فشار $\frac{2}{3}$ انرژی تقسیم بر V است. وقتی گاز را منقبض می‌کنیم، روی گاز کار انجام می‌دهیم و در نتیجه انرژی داخلی آن U بالا می‌رود. پس باید نوعی معادله دیفرانسیل به‌دست آوریم: اگر از شرایط داده شده، با انرژی و حجم مشخص شروع کنیم، می‌توانیم فشار را به‌دست آوریم. وقتی که شروع به وارد کردن فشار می‌کنیم، انرژی U بیشتر می‌شود و V کاهش می‌یابد، در نتیجه فشار افزایش پیدا می‌کند.

پس الان باید یک معادله دیفرانسیل حل کنیم، که در ادامه به حل آن می‌پردازیم. ابتدا باید تاکید کنیم، اگر چه گاز را منقبض می‌کنیم، اما فرض کرده‌ایم تمام کار انجام شده صرف زیاده شدن انرژی اتم‌ها می‌شود. ممکن است بپرسیم مگر این ضروری نیست؟ انرژی داخلی صرف چه چیز دیگری می‌تواند شود؟ مشخص می‌شود که می‌تواند صرف موارد دیگری مثل پدیده نشت گرما از دیواره شود: اتم‌های گرم (همان اتم‌هایی که با سرعت بیشتری حرکت می‌کنند) به دیواره‌ها برخورد می‌کنند، دیواره را گرم می‌کنند و انرژی‌شان از بین می‌رود؛ اما فرض می‌کنیم که اینجا این اتفاق نمی‌افتد.

با این‌که الان فرضیات خاصی برای گازمان در نظر می‌گیریم، ولی در کلیتی گسترده‌تر باید به جای

$$PV = \frac{2}{3}U \text{ بنویسیم:}$$

$$PV = (\gamma - 1)U. \quad (11.39)$$

به علت قراردادهای از پیش تعیین شده، $U \times (\gamma - 1)$ را نوشتیم، چون در آینده به مثال‌هایی برمی‌خوریم که عدد جلوی U دیگر $\frac{2}{3}$ خواهد بود. پس برای اینکه کارمان را در حالت کلی انجام دهیم، به آن $\gamma - 1$ می‌گوییم؛ چون مردم بیشتر از صد سال است که به این نماد آن را می‌شناسند. پس γ برای گازهای تک‌اتمی مثل هلیوم، $\frac{5}{3}$ است.

تاکنون متوجه شده‌ایم که کار انجام شده حین متراکم کردن گاز برابر با $-PdV$ است. به تراکمی که در آن گرمایی رد و بدل نشود، تراکم آدیاباتی^{۱۹} (معادل یونانی *a(not) + dia(through) + bainein(togo)*) گفته می‌شود. کلمه آدیاباتی^{۱۹} در فیزیک کاربردهای متفاوتی دارد و گاهی پیدا کردن شباهت میان آن‌ها سخت می‌شود. برای یک تراکم آدیاباتی^{۱۹} همه‌ی کار انجام شده صرف تغییر انرژی داخلی می‌شود. نکته این جا است که شکل دیگری برای از دست رفتن انرژی وجود ندارد؛ یعنی می‌توانیم بنویسیم $PdV = -dU$ ؛ و چون داشتیم $U = PV/(\gamma - 1)$

$$dU = (P dV + V dP)/(\gamma - 1). \quad (12.39)$$

پس داریم $PdV = -(PdV + VdP)/(\gamma - 1)$ و با مرتب کردن جمله‌ها به $\gamma PdV = -VdP$ می‌رسیم یا:

$$(\gamma dV/V) + (dP/P) = 0. \quad (13.39)$$

خوشبختانه با این فرض که γ ثابت است (مثلاً برای گاز تک‌اتمی) می‌توانیم از معادله انتگرال بگیریم. به این نتیجه می‌رسیم: $\gamma \ln V + \ln P = \ln C$ که در آن $\ln C$ ثابت انتگرال‌گیری است. اگر هر دو طرف را به توان e برسانیم، به این قانون می‌رسیم:

$$PV^\gamma = C \text{ (یک ثابت)}. \quad (14.39)$$

به بیان دیگر، در شرایط آدیاباتی^{۱۹} که دما با متراکم کردن گاز افزایش می‌یابد چون هیچ گرمایی از دست نمی‌رود، حاصل ضرب فشار در حجم به توان $\frac{5}{3}$ برای یک گاز تک‌اتمی ثابت است. اگرچه این رابطه را از راه تئوری به دست آوردیم، ولی با آزمایش هم به همین نتیجه می‌رسیم.

۳.۳۹ تراکم‌پذیری تابش

در این بخش مثال دیگری از نظریه جنبشی گازها ارائه می‌کنیم که در شیمی استفاده چندانی ندارد، بلکه در نجوم کاربرد دارد. تعداد زیادی از فوتون‌ها^{۲۰} را در یک جعبه داریم که دمای آن بسیار زیاد است (قطعاً جعبه

¹⁹adiabatic

²⁰photon

درون یک ستاره بسیار داغ است. خورشید به اندازه کافی داغ نیست، هنوز تعداد زیادی اتم در جعبه وجود خواهد داشت. ولی در دماهای بالاتر در ستاره‌های بسیار گرم‌تر از حضور اتم‌ها صرف‌نظر می‌کنیم و فرض می‌کنیم تنها فوتون‌ها در جعبه وجود دارند). یک فوتون تکانه مشخص p دارد (همیشه در نظریه جنبشی به این مشکل برمی‌خوریم: p فشار است ولی p تکانه را نشان می‌دهد. v حجم است در حالی که v سرعت است. T دماست ولی T می‌تواند انرژی جنبشی یا زمان یا گشتاور باشد. هنگام استفاده از این‌ها باید دقت کنیم)؛ این p که تکانه را نشان می‌دهد، یک بردار است. طبق همان استدلال قبلی، این مؤلفه x بردار تکانه است که ضربه را می‌زند و دوبرابر مؤلفه x بردار p تکانه‌ای است که منتقل می‌شود. به جای $2p_x$ می‌توان $2mv_x$ را نوشت. در بررسی تعداد برخوردها، v_x همان v_x است. پس وقتی ما تمام مراحل استدلال قبلی را انجام دادیم، به جای معادله (۴.۳۹) به این رابطه می‌رسیم:

$$P = 2np_x v_x. \quad (۱۵.۳۹)$$

پس در میانگین‌گیری، تبدیل به n برابر میانگین $p_x v_x$ می‌شود (مانند همان عامل ۲) و در پایان، با در نظر گرفتن دو جهت دیگر داریم:

$$PV = N\langle \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} \rangle / 3. \quad (۱۶.۳۹)$$

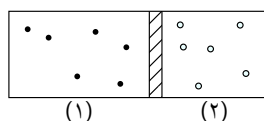
این فرمول با رابطه (۹.۳۹) سازگار است؛ چون تکانه مساوی با mv است، و این معادله فقط کمی کلی‌تر است. فشار در حجم مساوی با تعداد کل اتم‌ها در میانگین $(\mathbf{p} \cdot \mathbf{v})$ است. برای فوتون‌ها $\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}$ چیست؟ تکانه و سرعت هم‌جهت هستند و سرعت همان سرعت نور است. پس $\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}$ مساوی با تکانه هر ذره در سرعت نور است. ضرب تکانه در سرعت نور برای هر فوتون برابر انرژی آن است: $E = pc$. پس این جملات، انرژی هر کدام از فوتون‌ها هستند و باید میانگین انرژی‌ها را محاسبه کنیم و در تعداد فوتون‌ها ضرب کنیم. پس ما $\frac{1}{3}$ انرژی داخل گاز را داریم.

$$PV = U/3 \text{ (گاز فوتون)}. \quad (۱۷.۳۹)$$

برای فوتون‌ها چون ضریب $\frac{1}{3}$ داریم، $(\gamma - 1)$ در معادله (۱۱.۳۹) مساوی با $\frac{1}{3}$ است یا $\gamma = \frac{4}{3}$ است. و فهمیده‌ایم که تابش از این قانون نیز پیروی می‌کند:

$$PV^{4/3} = C. \quad (۱۸.۳۹)$$

پس ما تراکم‌پذیری تابش را بررسی کردیم! می‌توانیم از این بحث در تحلیل سهم فشار تابش در یک ستاره استفاده کنیم. روش محاسبه فشار و میزان تغییرش با متراکم کردن آن از رابطه (۱۸.۳۹) به دست می‌آید. حال چه کارهای شگفت‌انگیزی می‌توانیم انجام دهیم!



۲.۳۹. اتم‌های دو گاز تک‌اتمی متفاوت که با یک پیستون متحرک جدا شده‌اند.

۴.۳۹ دما و نظریه جنبشی

تا کنون با دما مواجه نشده‌ایم؛ بلکه عمداً از آن دوری کرده‌ایم. وقتی یک گاز را متراکم می‌کنیم، می‌دانیم که انرژی مولکول‌های آن افزایش می‌یابد، و معمولاً می‌گوییم گاز گرم‌تر می‌شود. می‌خواهیم بدانیم این موضوع چه ارتباطی با دما دارد. اگر آزمایش انجام دهیم، ولی نه در شرایط آدیاباتیک، بلکه در شرایطی که به آن دما ثابت می‌گوییم، چه اتفاقی می‌افتد؟ می‌دانیم اگر دو محفظه گاز را به مدت زمان کافی کنار یکدیگر قرار دهیم، حتی اگر در ابتدا در چیزی که به آن دما می‌گوییم متفاوت باشند، در پایان به دمای یکسان می‌رسند. این به چه معناست؟ این یعنی بعد از مدت زمان طولانی به آن شرایط می‌رسند. منظورمان از دمای یکسان فقط حالت نهایی است که در آن مولکول‌ها به مدت کافی بایکدیگر برهم‌کنش داشته‌اند.

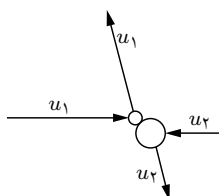
بیاید بررسی کنیم اگر در محفظه‌ها دو گاز داشته باشیم که مانند شکل ۲.۳۹ با یک پیستون متحرک از یکدیگر جدا شده‌اند، چه اتفاقی می‌افتد. (فقط برای ساده‌سازی فرض می‌کنیم هر دو گاز تک‌اتمی هستند؛ مثلاً نئون و هلیوم) در محفظه ۱ اتم‌ها جرم m_1 و حجم v_1 دارند و n_1 مول گاز در واحد حجم وجود دارد، و در محفظه‌ی ۲ اتم‌ها جرم m_2 و حجم v_2 دارند و در هر واحد حجم n_2 مول اتم داریم. شرایط تعادل چیست؟

بدیهی است بمباران اتم‌ها از سمت چپ باید طوری باشد که پیستون را به سمت راست حرکت دهد و گاز سمت دیگر را متراکم کند تا فشار آن افزایش یابد. پس پیستون به عقب و جلو حرکت می‌کند و در نهایت در نقطه‌ای که فشار در دو طرف آن یکسان است، ساکن می‌شود. پس حالت نهایی را می‌توانیم حالتی در نظر بگیریم که فشارها یکی باشد. این فقط به این معناست که انرژی‌های درونی در واحد حجم یکی هستند، یا ضرب n در میانگین انرژی‌های جنبشی در هر طرف یکی است. چیزی که در نهایت سعی در اثبات آن داریم، این است که n ها یکی هستند. ولی تا اینجا تنها چیزی که می‌دانیم، برابری حاصل ضرب تعداد اتم در انرژی جنبشی هر دو محفظه است،

$$n_1 \langle m_1 v_1^2 / 2 \rangle = n_2 \langle m_2 v_2^2 / 2 \rangle,$$

از معادله (۸.۳۹) نتیجه می‌شود، چون فشارها برابرند. باید توجه داشته‌باشیم که این تنها شرط قابل قبول نیست. بلکه برای برقرارشدن تعادل واقعی ناشی از دماهای یکسان، اتفاق دیگری هم با سرعت کمتر باید بیفتد.

برای آشناسدن با این ایده، فرض کنید فشار در سمت چپ توسط چگالی بالا ولی سرعت کم ایجاد



$$۳.۳۹. \text{ برخورد بین دو اتم یکسان از دید مرکزجرم. } u_1 = |v_1 - v_{CM}|, u_2 = |v_2 - v_{CM}|.$$

شده باشد. با داشتن n زیاد و v کم، می‌توانیم همان فشاری را تولید کنیم که با داشتن n کم و v زیاد به دست می‌آید. اتم‌ها ممکن است با سرعت کم حرکت کنند ولی محکم در کنار هم قرار گرفته باشند؛ و یا ممکن است تعدادشان کمتر باشد ولی محکم‌تر برخورد کنند. آیا این شرایط همیشه باقی می‌ماند؟ ممکن است اول فکر کنیم این طور است، ولی اگر بیشتر فکر کنیم متوجه می‌شویم نکته‌ی مهمی را فراموش کرده‌ایم. اینکه به پیستون در حالات میانی که هنوز به تعادل نرسیده، یک فشار ثابت وارد نمی‌شود، بلکه پیستون تکان می‌خورد؛ مثل پرده گوش که ابتدا در موردش حرف می‌زدیم. دلیل این است که برخورد مولکول‌ها کاملاً یکنواخت نیستند؛ یک فشار دائمی و ثابت وجود ندارد؛ بلکه مولکول‌ها به طور سریع و پیوسته مثل یک طبل به پیستون ضربه می‌زنند، فشار تغییر می‌کند و در نتیجه پیستون آهسته تکان می‌خورد. فرض کنید اتم‌های سمت راست زیاد حرکت نکنند، ولی اتم‌های سمت چپ بعضی اوقات انرژی بیشتری داشته باشند. در این شرایط به پیستون گاهی ضربه‌ی ناگهانی از طرف چپ وارد می‌شود، به سمت اتم‌های کندتر که در سمت راست هستند حرکت می‌کند و به آن‌ها سرعت بیشتری وارد می‌کند. (با برخورد هر اتم به پیستون، یا انرژی از دست می‌دهد یا به دست می‌آورد، که به جهت حرکت پیستون هنگام برخورد اتم‌ها بستگی دارد.) پس به عنوان نتیجه‌ی برخوردها پیستون به آرامی حرکت می‌کند. حرکت پیستون باعث تکان خوردن گاز در سمت دیگر هم می‌شود؛ به اتم‌های آن انرژی وارد می‌کند و باعث می‌شود حرکت آن‌ها هم تندتر شود، تا جایی که اثر حرکت پیستون را خنثی کنند. سیستم به تعادلی می‌رسد که در آن پیستون به یک سرعت مؤثر^{۲۱} رسیده و با همان نرخ که از اتم‌ها انرژی می‌گیرد، به آن‌ها انرژی می‌دهد؛ در نتیجه پیستون یک سرعت میانگین پیدا می‌کند و ما باید آن را حساب کنیم. با پیدا کردن آن می‌توانیم مسئله اصلی را بهتر حل کنیم، چون گازها سرعتشان را طوری تنظیم می‌کنند تا نرخ انرژی که از طریق پیستون به یکدیگر وارد می‌کنند یکی شود.

در این شرایط خاص، مشخص کردن جزئیات حرکت پیستون سخت است. اگرچه در حالت ایده‌آل فهمیدن آن آسان است، ولی تحلیل آن سخت‌تر است. قبل از تحلیل این مثال، اجازه دهید به بررسی این مسئله بپردازیم، یک جعبه داریم که در آن دو نوع مولکول گاز وجود دارد؛ مولکول‌ها دارای جرم‌های m_1 و m_2 ، سرعت‌های v_1 و v_2 و غیره هستند. در این مثال رابطه‌ی نزدیک‌تری بین مولکول‌ها وجود دارد. اگر همه‌ی مولکول‌های نوع ۲ ساکن باشند، این شرایط ادامه پیدا نمی‌کند به این دلیل که مولکول‌های نوع ۱ به آن‌ها برخورد می‌کنند و سرعت می‌گیرند. احتمالاً اگر سرعتشان خیلی بیشتر از مولکول‌های یک هم بود، شرایط پایدار نبود، چون انرژی خود را منتقل می‌کردند. پس وقتی هر دو نوع مولکول در یک جعبه هستند،

²¹mean square speed

مسئله پیدا کردن رابطه‌ای است که سرعت نسبی دو نوع مولکول را پیدا کند.

این مسئله‌ی سختی است ولی آن را با روشی که در ادامه توضیح می‌دهیم حل می‌کنیم. اول به مسئله‌ی کوچک‌تر زیر می‌پردازیم: (این یکی از همان مواردی است که بدون در نظر گرفتن مشتق‌گیری، نتیجه‌ی نهایی را به راحتی می‌توان به خاطر سپرد، ولی مشتق‌گیری این جا احتیاج به خلاقیت دارد) بیایید فرض کنیم دو مولکول با وزن‌های متفاوت داریم که به هم برخورد می‌کنند و این برخورد از دید مرکز جرم^{۲۲} سیستم (CM) بررسی می‌شود. (برای اجتناب از پیچیدگی، از مرکز جرم به برخورد نگاه می‌کنیم). همان‌طور که از قوانین برخورد که از پایستگی تکانه و انرژی به دست می‌آیند، می‌دانیم، بعد از برخورد مولکول‌ها با یکدیگر، تنها شکلی که می‌توانند به حرکت خود ادامه دهند، این است که هر کدام سرعت اولیه خود را حفظ کنند و فقط جهت سرعت تغییر کند. یک شکل کلی از برخورد را در شکل ۳.۳۹ می‌بینیم. برای یک لحظه فرض کنید همه‌ی برخوردها را از دید مرکز جرم ساکن بررسی می‌کنیم؛ فرض می‌کنیم همه مولکول‌ها در ابتدا افقی حرکت می‌کنند. بدیهی است که بعد از برخورد اول، بعضی از آن‌ها با زاویه‌ای نسبت به افق به حرکت خود ادامه می‌دهند. به بیان دیگر، اگر همه افقی حرکت می‌کردند، حرکت بعضی از آن‌ها باید عمودی می‌شد. در بعضی برخوردهای دیگر، ممکن است زاویه متفاوت باشد، در نتیجه در زاویه‌ی دیگری به حرکت خود ادامه می‌دهند. پس اگر هم مولکول‌ها در ابتدا کاملاً منظم باشند، در تمام زاویه‌ها پخش خواهند شد، و این خود باعث پخش شدن مولکول‌های بیشتری می‌شود. در نهایت توزیع مولکول‌ها به چه صورت خواهد بود؟ احتمال پیدا کردن هر جفت از مولکول‌ها در هر جهتی یکسان است. در این شرایط برخوردهای بعدی نمی‌توانند توزیع را تغییر دهند.

احتمال اینکه مولکول‌ها در همه جهتها حرکت کنند، یکسان است. ولی این را چطور بیان کنیم؟ مسلماً احتمال اینکه در یک جهت خاص حرکت کنند خیلی کم است؛ چون جهتی خاص خیلی دقیق است. پس ما باید از جهت حرکت در واحد کمیتی دیگر صحبت کنیم. ایده‌ی کلی این است که از مساحتی مشخص روی کره‌ای که مرکز آن در محل برخورد قرار گرفته، همان مقدار مولکول عبور می‌کند که از همان مساحت در قسمت دیگری از کره می‌گذرد. پس نتیجه‌ی برخورد باید توزیعی از مولکول‌ها در جهت‌های مختلف باشد به طوری که مساحت‌های یکسان روی کره، احتمال یکسان داشته باشند.

در ضمن، اگر بخواهیم فقط در مورد جهت اصلی و جهت‌های با زاویه θ از آن بحث کنیم، جالب است که توجه کنیم دیفرانسیل مساحت روی کره مساوی $\sin \theta d\theta$ در 2π است (شکل ۱.۳۹ را ببینید) و $\sin \theta d\theta$ همان دیفرانسیل $1 - \cos \theta$ است. پس می‌توان نتیجه گرفت احتمال اینکه کسینوس زاویه هر عددی بین ۱ و -۱ باشد یکسان است.

حال به بررسی مسئله اصلی می‌پردازیم که در آن برخورد در مرکز جرم اتفاق نمی‌افتد، بلکه دو اتم داریم که به یکدیگر با بردارهای سرعت v_1 و v_2 نزدیک می‌شوند. حالا چه اتفاقی می‌افتد؟ این برخورد را می‌توانیم به این شکل بررسی کنیم: اول فرض می‌کنیم مرکز جرم مشخصی وجود دارد، و سرعت مرکز جرم از میانگین سرعت‌ها به دست می‌آید، برای محاسبه‌ی میانگین، سرعت‌ها را به نسبت جرم اتم‌ها جمع می‌کنیم. پس

²²Center of mass

سرعت مرکز جرم $v_{CM} = (m_1 v_1 + m_2 v_2) / (m_1 + m_2)$ است. اگر از مرکز جرم این برخورد را مشاهده کنیم، مانند برخورد نشان داده شده در شکل ۳.۳۹ خواهد بود که با سرعت نسبی w حرکت می‌کند؛ که در این صورت سرعت نسبی برابر $v_1 - v_2$ است. حال ایده این است که ابتدا مرکز جرم با سرعت نسبی w حرکت می‌کند، سپس مولکول‌ها برخورد می‌کنند و در جهتی دیگر به حرکت‌شان ادامه می‌دهند. در این میان، مرکز جرم به حرکت خود بدون تغییر ادامه می‌دهد.

حال توزیع مولکول‌ها به چه صورت خواهد بود؟ از بحث قبلی می‌توان نتیجه گرفت که در تعادل، ممکن است سرعت نسبی با احتمال یکسان در همه جهات باشد، که البته بستگی به جهت حرکت مرکز جرم دارد.^{۲۳} در نهایت ارتباط خاصی بین جهت حرکت نسبی و جهت حرکت مرکز جرم وجود ندارد. اگر هم وجود داشت، برخوردها باعث می‌شدند به اطراف پخش شوند. پس می‌توان نتیجه گرفت کسینوس زاویه میانگین بین w و v_{CM} به صورت میانگین صفر است. یعنی:

$$\langle w \cdot v_{CM} \rangle = 0. \quad (۱۹.۳۹)$$

ولی $w \cdot v_{CM}$ را می‌توان به صورت تابعی از v_1 و v_2 هم نوشت:

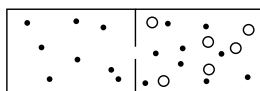
$$\begin{aligned} w \cdot v_{CM} &= \frac{(v_1 - v_2) \cdot (m_1 v_1 + m_2 v_2)}{m_1 + m_2} \\ &= \frac{(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2) + (m_2 - m_1)(v_1 \cdot v_2)}{m_1 + m_2}. \end{aligned} \quad (۲۰.۳۹)$$

ابتدا بیایید نگاهی به $v_1 \cdot v_2$ بیندازیم. میانگین $v_1 \cdot v_2$ چیست؟ یا میانگین مؤلفه سرعت یک مولکول در جهت حرکت مولکول دیگر چیست؟ یقیناً پیدا کردن مولکول در هر جهتی احتمال یکسان دارد. پس میانگین سرعت v_2 در جهت دلخواه صفر است. در جهت v_1 هم، v_2 میانگین صفر است. پس میانگین $v_1 \cdot v_2$ صفر است! نتیجه می‌گیریم که میانگین $m_1 v_1^2$ باید با میانگین $m_2 v_2^2$ برابر باشد. پس انرژی جنبشی میانگین ۱ و ۲ باید برابر باشد:

$$\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \rangle = \langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \rangle. \quad (۲۱.۳۹)$$

اگر در گاز دو نوع اتم داشته باشیم، می‌توان نشان داد که (همانطور که ما تلاش می‌کنیم نشان دهیم) میانگین انرژی جنبشی اتم‌ها یکسان است، درست مثل حالتی که در یک جعبه فقط یک نوع گاز در حالت تعادل داریم. این به این معناست که مولکول‌های سنگین‌تر آرام‌تر از سبک‌ترها حرکت می‌کنند. این مسئله را می‌توان به آسانی با آزمایش با اتم‌هایی با جرم متفاوت در لوله‌ای نازک انجام داد.

^{۲۳} این استدلال که ماکسول از آن استفاده کرد، ظرافت‌هایی دارد. اگرچه نتیجه درست می‌دهد، ولی به طور کامل با ملاحظات تقارن که در گذشته استفاده کردیم مطابقت ندارد. با در نظر گرفتن یک چارچوب مرجع که در گاز حرکت می‌کند، یک توزیع از سرعت به دست می‌آید که از حالت طبیعی انحراف دارد. ما اثباتی برای این نتیجه پیدا نکرده‌ایم.



۴.۳۹. دو گاز در یک محفظه با غشاء نیمه‌تراوا.

اکنون می‌خواهیم یک مرحله جلوتر برویم و شرایطی را بررسی کنیم که دو نوع گاز مختلف در محفظه‌ی جدا از هم داریم. در شرایط تعادل با اینکه در یک محفظه هستند میانگین انرژی جنبشی‌شان نیز برابر خواهد شد. می‌توان به چند روش این مسئله را بررسی کرد. می‌توان شرایطی را در نظر گرفت که یک جداکننده ثابت با یک سوراخ داشته باشیم (شکل ۴.۳۹) به‌طوری که به دلیل اندازه‌ی اتم‌ها فقط یکی از انواع گاز بتواند از سوراخ رد شود. اگر گازها در این شرایط به تعادل رسیده باشند، می‌دانیم در سمتی که مخلوط هر دو نوع اتم را داریم، میانگین انرژی جنبشی‌شان یکسان است؛ ولی اتم‌هایی که از سوراخ رد شده‌اند، انرژی جنبشی خود را حفظ کرده‌اند. پس میانگین انرژی جنبشی در گاز خالص و مخلوط برابر است. البته این استدلال زیاد راضی‌کننده نیست چون شاید جداکننده‌ای وجود نداشته باشد.

حالا بیایید به مسئله پیستون برگردیم. می‌توانیم در مورد اینکه انرژی پیستون هم باید $\frac{1}{2}m_1v_1^2$ باشد بحث کنیم. در واقع، این انرژی جنبشی ناشی از حرکت افقی پیستون است؛ پس با صرف‌نظر از حرکت عمودی، انرژی جنبشی آن همان $\frac{1}{2}m_1v_{1x}^2$ است. به همین ترتیب، از تعادل در سمت دیگر می‌توان ثابت کرد انرژی جنبشی پیستون $\frac{1}{2}m_2v_2^2$ است. اگر چه پیستون در وسط واقع نشده، ولی هنوز می‌توان این‌طور استدلال کنیم که (با اینکه کمی مشکل است)، میانگین انرژی جنبشی پیستون و مولکول‌های گاز مساوی مقداری است که از همه برخوردها نتیجه می‌شود.

اگر هنوز هم با این استدلال راضی نشده‌ایم، می‌توانیم مثالی ساختگی بزنیم که در آن تعادل توسط یک شیء که می‌تواند از همه جهات به سایر اجسام برخورد کند ایجاد شده باشد. فرض کنید یک میله کوتاه داریم که یک توپ به دو انتهای آن وصل کرده‌ایم و از پیستون رد شده است؛ محل اتصال آن به پیستون بدون اصطکاک است و میله می‌تواند در آن جلو و عقب برود. هر کدام از توپ‌ها مانند مولکول‌ها گرد هستند و می‌توان از هر طرف به آن‌ها ضربه زد. کل این جسم دارای جرم m است و همانند قبل مولکول‌های گاز با جرم‌های m_1 و m_2 داریم. با تحلیلی که قبلاً ارائه کردیم، نتیجه‌ی برخورد این است که انرژی جنبشی به دلیل برخورد با مولکول‌های دیگر در یک سمت $\frac{1}{2}m_1v_1^2$ است. به همین ترتیب به دلیل برخورد مولکول‌ها در سمت دیگر، انرژی جنبشی به‌طور میانگین باید $\frac{1}{2}m_2v_2^2$ باشد. در نتیجه هر دو طرف، وقتی در تعادل گرمایی هستند انرژی جنبشی یکسان دارند. پس با اینکه این موضوع را فقط برای مخلوطی از گازها اثبات کردیم، ولی می‌توان برای دو گاز مختلف جدا در دمای یکسان همین نتیجه را گرفت.

پس وقتی دو گاز در دمای یکسان داریم، میانگین انرژی‌های جنبشی برای مراکز جرم حرکت مساوی هستند.

میانگین انرژی جنبشی مولکولی، فقط تابعی از دما و نه نوع گاز است؛ پس می‌توانیم از آن در تعریف

دما استفاده کنیم. ولی باید از چه مقیاسی برای تعریف دما استفاده کنیم؟ به‌طور قراردادی مقیاس را طوری تعریف می‌کنیم که میانگین انرژی جنبشی با دما رابطه خطی داشته باشد. بهترین روش و ساده‌ترین تابع ممکن برای انجام این کار این است که به میانگین انرژی جنبشی، دما بگوییم. متأسفانه مقیاس دما اینطور انتخاب نشده است پس باید از یک ضریب تبدیل برای بیان رابطه بین انرژی مولکول و دمای مطلق یا کلون استفاده کنیم. ضریب تناسب $k = 1.38 \times 10^{-23}$ ژول به ازای هر کلون است.^{۲۴} پس اگر T دمای مطلق باشد، تعریف بیان می‌کند که $\frac{3}{2}kT$ میانگین انرژی جنبشی مولکولی است. ($\frac{3}{2}$ را برای راحتی وارد معادله کرده‌ایم تا بعداً حذف شود)

باید اشاره کنیم که انرژی جنبشی ناشی از مولفه حرکت در هر جهت $\frac{1}{2}kT$ است. مجموع انرژی جنبشی ناشی از سه جهت مستقل $\frac{3}{2}kT$ می‌شود.

۵.۳۹ قانون گاز ایده‌آل

حال تعریف فشار را در معادله (۹.۳۹) جایگزین می‌کنیم تا قانونی برای فشار گازها به صورت تابعی از دما به‌دست آوریم. این قانون بیان می‌کند حاصل ضرب فشار در حجم برابر با حاصل ضرب تعداد اتم‌ها در ثابت جهانی k در دما است.

$$PV = NkT. \quad (۲۲.۳۹)$$

علاوه بر این تعداد اتم‌ها در دما و فشار و حجم برابر مشخص شده است؛ که این هم یک ثابت جهانی است! به دلیل قانون نیوتون، حجم‌های برابر از گازهای مختلف، در فشار و دمای یکسان، تعداد مولکول برابر دارند. این نتیجه‌ای شگفت‌انگیز است!

در عمل هنگام کار با مولکول‌ها، به دلیل اینکه تعدادشان بسیار زیاد است، شیمی‌دان‌ها یک عدد بسیار بزرگ را خودشان انتخاب کرده‌اند و نام دیگری به آن داده‌اند. آن‌ها یک عدد دارند که به آن یک مول^{۲۵} می‌گویند. یک مول صرفاً یک عدد کاربردی است. چرا 10^{24} شیء را انتخاب نکرده‌اند تا جواب‌ها یک‌دست باشند؟ این یک سوال تاریخی است. آن‌ها برای تعداد استاندارد از اجزا عدد $6.02 \times 10^{23} = N_0$ را انتخاب کرده‌اند و به آن یک مول از شیء می‌گویند. پس به جای اندازه‌گیری تعداد مولکول‌ها در یک واحد، تعداد مول‌ها را اندازه‌گیری می‌کنیم.^{۲۶} رابطه قبلی را می‌توان بر حسب N_0 هم نوشت: تعداد مول در تعداد اتم‌ها در یک مول در kT ، یا ضرب تعداد اتم‌ها در یک مول در k ، که همان ارزش k به ازای یک مول است که به آن R می‌گوییم. $R = N_0 k = 8.317 J \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$. بنابراین قانون گازها را بر حسب تعداد

^{۲۴} مقیاس سانتی‌گراد همان مقیاس کلون است که صفر آن $273.15^\circ K$ انتخاب شده است.

^{۲۵} mole

^{۲۶} چیزی که همه شیمی‌دان‌ها به آن وزن مولکولی می‌گویند. مول تعریف شده تا جرم یک مول از اتم ایزوتوپ کربن ۱۲ (که ۶ پروتون و ۶ نوترون در هسته‌اش دارد) دقیقاً ۱۲ گرم باشد.

مول (N) هم می‌توانیم بنویسیم:

$$PV = NRT. \quad (23.39)$$

اصل موضوع همان است فقط در مقیاس اندازه‌گیری تفاوت وجود دارد؛ ما از یک به عنوان واحد استفاده می‌کنیم و شیمی‌دان‌ها $10^{23} \times 6$ را به عنوان واحد در نظر می‌گیرند.

می‌خواهیم نکته دیگری در مورد قانون گاز در مورد اجسام به جز گازهای تک‌اتمی بیان کنیم. تا این‌جا فقط با حرکت مرکزجرم در گازهای تک‌اتمی کار کرده‌ایم. اگر نیرو داشته باشیم چه اتفاقی می‌افتد؟ اول حالتی را فرض کنید که پیستون با یک فنر افقی نگه‌داشته شده است و به آن نیرو وارد می‌شود. نیرویی که اتم‌ها در برخورد به پیستون به آن وارد می‌کنند و نیرویی که پیستون به اتم‌ها وارد می‌کند، بستگی به مکان پیستون ندارد و شرایط تعادل تغییری نمی‌کنند. پیستون هر جا باشد، سرعت حرکت آن باید به گونه‌ای باشد که انرژی را به مولکول‌ها به شکل مناسب منتقل کند و داشتن فنر در این موضوع تفاوتی ایجاد نمی‌کند. سرعت متوسط حرکت پیستون همان است. پس تئوری ما که بیان می‌کند مقدار میانگین انرژی جنبشی در یک جهت $\frac{1}{2}kT$ است، درست است؛ چه نیرویی به پیستون وارد شود یا نشود.

به عنوان مثال فرض کنید یک مولکول دو اتمی داریم که از اتم‌های m_A و m_B تشکیل شده است. ثابت کرده‌ایم حرکت مرکزجرم قسمت A و B به گونه‌ای است که $\langle \frac{1}{2}m_B v_B^2 \rangle = \langle \frac{1}{2}m_A v_A^2 \rangle = \frac{1}{2}kT$ ولی وقتی به یکدیگر متصل هستند، این چگونه ممکن است؟ اگرچه اتم‌های A و B به یکدیگر متصل هستند، اما وقتی در حال چرخیدن و تغییرجهت دادن هستند اگر به چیزی برخورد کنند و با آن تبادل انرژی کنند، تنها چیزی که مهم است، اندازه سرعت آن‌هاست. تنها این عامل تعیین می‌کند در یک برخورد نرخ تبادل انرژی چقدر است. در آن لحظه خاص، وجودداشتن نیرو یک نکته ضروری و مهم نیست؛ در نتیجه قانون بیان شده درست است، حتی وقتی نیرو وارد می‌شود.

بیا باید در نهایت ثابت کنیم که قانون گاز حتی با نادیده‌گرفتن حرکت داخلی هم درست است. در واقع تاکنون حرکت‌های داخلی را در نظر نگرفته‌ایم، بلکه فقط یک گاز تک اتمی را بررسی کرده‌ایم. اکنون می‌خواهیم نشان دهیم یک جسم که جرم کل M دارد، مرکزجرمش دارای سرعت v_{CM} است به‌طوری‌که

$$\langle \frac{1}{2}M v_{CM}^2 \rangle = \frac{3}{2}kT. \quad (24.39)$$

به بیانی دیگر، می‌توانیم کل سیستم را بررسی کنیم یا اجزا را به صورت جداگانه! بیا بید بررسی کنیم چرا: جرم مولکول دو اتمی $M = m_A + m_B$ است و سرعت مرکزجرم مساوی با $v_{CM} = (m_A v_A + m_B v_B)/M$ است. حالا مقدار $\langle v_{CM}^2 \rangle$ را نیاز داریم. اگر v_{CM} را به توان دو برسانیم خواهیم داشت:

$$v_{CM}^2 = \frac{m_A^2 v_A^2 + 2m_A m_B \mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B + m_B^2 v_B^2}{M^2}.$$

این عبارت را در $\frac{1}{2}M$ ضرب می‌کنیم و از آن میانگین می‌گیریم:

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{1}{2}Mv_{CM}^2 \right\rangle &= \frac{m_A \frac{3}{2}kT + m_A m_B \langle \mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B \rangle + m_B \frac{3}{2}kT}{M} \\ &= \frac{3}{2}kT + \frac{m_A m_B \langle \mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B \rangle}{M}.\end{aligned}$$

(از این که $1 = (m_A + m_B)/M$ استفاده کرده‌ایم) مقدار $\langle \mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B \rangle$ چقدر است؟ (بهتر است که صفر باشد!) برای پیدا کردن مقدار $\langle \mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B \rangle$ بیایید از فرض استفاده کنیم، احتمال اینکه سرعت نسبی، $\mathbf{w} = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$ ، جهتی خاص داشته باشد، بیشتر از آن نیست که در جهتی دیگر باشد. یعنی میانگین مولفه سرعت در هر جهتی صفر است. پس ما در نظر می‌گیریم:

$$\langle \mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM} \rangle = 0.$$

ولی $\mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM}$ چیست؟

$$\begin{aligned}\mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM} &= \frac{(\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B) \cdot (m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B)}{M} \\ &= \frac{m_A v_A^2 + (m_B - m_A)(\mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B) - m_B v_B^2}{M}.\end{aligned}$$

پس چون $\langle m_A v_A^2 \rangle = \langle m_B v_B^2 \rangle$ ، جمله‌های اول و آخر با یکدیگر ساده می‌شوند و داریم:

$$(m_B - m_A) \langle \mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B \rangle = 0.$$

پس اگر $m_A \neq m_B$ ، به این نتیجه می‌رسیم که $\langle \mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B \rangle = 0$. و در نتیجه حرکت کلی مولکول، به عنوان یک جسم با جرم M در نظر گرفته می‌شود که انرژی جنبشی دارد و مقدار آن به صورت میانگین $\frac{3}{2}kT$ است.

در ضمن، به طور همزمان این را هم ثابت کرده‌ایم که میانگین انرژی جنبشی ناشی از حرکت‌های داخلی، بدون در نظر گرفتن حرکت مرکز جرم مساوی $\frac{3}{2}kT$ است. انرژی جنبشی کل برای مولکول $\frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{1}{2}m_B v_B^2$ است، که میانگین آن $\frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT$ یا $3kT$ می‌شود. انرژی جنبشی مرکز جرم حرکت، $\frac{3}{2}kT$ است. پس انرژی جنبشی میانگین حرکات چرخشی و لرزشی برای دو اتم درون یک مولکول $\frac{3}{2}kT$ است. این تئوری که متوسط انرژی مرکز جرم حرکت را بررسی می‌کند، قانونی کلی است: برای هر شیء که می‌توان آن را کامل در نظر گرفت، چه نیرو داشته باشیم و چه نداشته باشیم، برای هر جهت حرکت مستقل که داشته باشیم، میانگین انرژی جنبشی برای آن حرکت مساوی $\frac{1}{2}kT$ است. گاهی به جهات مستقل از حرکت، درجه آزادی سیستم هم گفته می‌شود. درجه آزادی برای یک مولکول r اتمی، $3r$ است؛ چون هر اتم برای مشخص شدن مکانش به سه مؤلفه مختصات نیاز دارد. انرژی جنبشی کل مولکول یا می‌تواند با مجموع

انرژی جنبشی‌های اتم‌ها بیان شود یا با انرژی جنبشی مرکزجرم حرکت به علاوه انرژی جنبشی حرکت‌های داخلی. دومین مورد را گاهی به صورت مجموع انرژی جنبشی چرخشی مولکول و انرژی لرزشی آن هم بیان می‌کنند، ولی این یک تقریب است. تئوری ما در مورد یک مولکول r اتمی، بیان می‌کند تمام مولکول‌ها به طور میانگین $3rkT/2$ ژول انرژی جنبشی دارند؛ که $\frac{3}{2}kT$ همان انرژی جنبشی مرکزجرم کل مولکول است. بقیه‌ی آن $\frac{3}{2}(r-1)kT$ ، همان انرژی جنبشی لرزشی و چرخشی است.