

چون $V_2 < V_1$ است ، آنتروپی افزایش یافته است و افزایش آن در تحول اصلی (انبساط آزاد) که مورد نظر ما بود نیز بهمین اندازه است .

۱۹-۲۴ ، اصل افزایش آنتروپی

یکی از خواص عمده آنتروپی ، که آنرا از مفاهیم دیگر فیزیکی نظیر انرژی، اندازه حرکت خطی، اندازه حرکت زاویه‌ای یا ممان سینتیک مشخص و ممتاز میکند این است که ، برای آنتروپی اصل بقاء وجود ندارد. درحقیقت ، عکس آن نیز صحیح است . آنتروپی میتواند خود بخود بوجود آید و در تحولاتی که در طبیعت صورت می‌پذیرد، آنتروپی همیشه افزایش می‌یابد ، بشرط اینکه همه دستگاه‌هایی که با تحول مذکور مربوط اند در نظر گرفته شود .

تحولی که در اختلاط 1 kgm آب 100°C با 1 kgm آب 0°C صورت می‌پذیرد در نظر گیریم . آنتروپی آب را در حالت مایع و در دمای 0°C بنا بقرار داد برابر صفر اختیار میکنیم . این قرار داد درصنعت نیز پایه و اساس محاسبات است . در مثال ۲ قسمت قبل دیدیم که آنتروپی 1 kgm آب 100°C برابر $312 \text{ cal}/^\circ\text{K}$ و آنتروپی 1 kgm آب 0°C نیز با قرار داد فوق‌الذکر ، برابر صفر است . پس آنتروپی دستگاه ، قبل از اختلاط برابر $312 \text{ cal}/^\circ\text{K}$ خواهد بود .

پس از اختلاط آب سرد و گرم ، 2 kgm آب 50°C بدست می‌آید (که دمای مطلق آن 323°K است) با استفاده از نتایجی که از حل مثال ۲ بدست آمد ، می‌بینیم که آنتروپی دستگاه برابر است با :

$$mc \ln \frac{323}{273} = 2000 \times \ln \frac{373}{273} = 336 \text{ cal}/^\circ\text{K}$$

و معلوم میشود که آنتروپی دستگاه پس از اختلاط ، افزایشی برابر مقدار زیر داشته است :

$$(336 - 312) \text{ cal}/^\circ\text{K} = 24 \text{ cal}/^\circ\text{K}$$

اختلاط آب سرد و گرم تنها راه رسیدن بوضع تعادل ثانویه (دمای 50°C) نیست. ممکن است مثلا انتقال گرما از طریق هدایت ، یا تابش صورت گیرد. ولی بهر حال، افزایش آنتروپی یکسان خواهد بود .

مثالهای فوق‌الذکر یعنی اختلاط آب سرد و گرم ، جریان گرما از جسم گرم بجسم سرد ، انبساط برگشت ناپذیر گاز غیره ، نمونه‌هایی از تحولات حقیقی (یعنی برگشت ناپذیر طبیعت هستند) . هرگاه تغییرات آنتروپی را در کلیه تحولاتی که با دستگاهی مربوط است در

نظر گیریم ، افزایش آنتروپی همیشه بیش از کاهش آن است . در حالت خاصی که تحول ، برگشت پذیر باشد ، افزایش و کاهش آنتروپی با هم برابر است . بنابراین میتوانیم اصل کلی زیر را که قسمتی از اصل دوم ترمودینامیک است نتیجه بگیریم : هرگاه تمام دستگاههایی که در یک تحول شرکت دارند در نظر گرفته شود ، آنتروپی کل یا ثابت میماند و یا افزایش می یابد . بزبان دیگر در هیچ تحولی ، آنتروپی کاهش نمی یابد بشرط آنکه همه دستگاه هایی که با تحول مربوط اند در نظر گرفته شود .

مثال - با استفاده از اصل افزایش آنتروپی ، نشان دهید که بازده ماشین کارنو بیش از بازده کلیه ماشینهای دیگری است که دمای چشمه های سرد و گرم آنها با دمای چشمه های ماشین کارنو یکی است .

فرض کنیم ماشین غیر کارنویی وجود داشته که بازده آن بیش از بازده ماشین کارنو باشد . این ماشین میتواند مطابق آنچه در شکل ۱۹-۱۷ نشان داده شده است یخچال کارنو را بکار اندازد و علاوه بر آن ، مقداری گرما از چشمه گرم با دمای T_H گرفته همه آنرا بکار تبدیل کند . تنها در آنتروپی چشمه گرم ، تغییر ایجاد میشود و چشمه گرم نیز گرما از دست میدهد پس آنتروپی آن کاهش می یابد . اما این با اصل افزایش آنتروپی مغایر است ، بنابراین فرض وجود ماشین غیر کارنو که بازده آن بیش از بازده ماشین کارنو باشد غلط است .

اهمیت افزایش آنتروپی که با کلیه تحولات همراه است در چیست؟ جواب این سؤال ، یا لااقل یکی از جوابهای آن ، این است که این اصل نشان میدهد که دنیا در «بزرگوال» است . مثالی را که درباره اختلاط آب سرد و گرم بیان کردیم در نظر بگیرید . ممکن است پیش از اختلاط ، آب گرم و سرد مذکور ، دو چشمه های گرم و سرد ماشینی باشند و ماشین ضمن گرفتن گرما از آب گرم و پس دادن گرما به آب سرد ، قسمتی از گرما را بکار مکانیکی تبدیل کند . اما پس از اختلاط ، این امکان از دست میرود . یعنی نمیتوان قسمتی از گرما را بکار مکانیکی تبدیل نمود و از دست رفتن این امکان ، امری برگشت ناپذیر است . آب 5°C هیچگاه خود بخود به آب گرم 100°C و آب سرد 0°C تبدیل نخواهد شد . * واضح است که در اثر

* رشته ای از فیزیک که «مکانیک آماری» نام دارد اصل مذکور را بصورت زیر بیان میکند ، «احتمال اینکه آب معتدل بخودی خود به آب سرد و آب گرم تقسیم شود بسیار کم است ولی غیر ممکن نیست .»

اختلاط آب سرد و گرم، انرژی «گم» نمیشود بلکه آنچه «گم» شده است «امکان انجام کار» است. یعنی دیگر ممکن نیست قسمتی از انرژی گرمایی را بکارمکانیکی تبدیل نمود. بنابراین هرچه آنتروپی افزایش یابد، انرژی کمتر قابل وصول است و جهان به «زوال» نزدیکتر شده است. این معنی واقعی «برگشت ناپذیری» است:

همه تحولاتی که در جهان بوجود می‌آید نظیر جریان گرمایی، اختلاط پخش و غیره جهان را بسوی یکنواختی دما، فشار و ترکیب و غیره میبرد. ممکن است در آینده‌ای دور، در اثر انجام این تحولات، همه جهان در یکنواختی مطلق فرو رود. هرگاه چنین روزی فرا رسد، با آنکه در انرژی تغییری بوجود نیامده است، همه تحولات فیزیکی، بیولوژیکی از بین میروند. این دره نیستی را که همه ما بسوی آن در حرکت هستیم «مرگ گرمایی» جهان مینامند.

مسائل

۱-۱۹ مخلوطی از سوخت و اکسیژن را درون ظرفی با حجم ثابت که درون آب قرار دارد، منفجر کرده ملاحظه میکنیم که دمای آب بالا میرود. هرگاه مخلوط سوخت و اکسیژن را دستگاہ فرض کنیم. (a) آیا گرمایی مبادله شده است؟ (b) آیا کاری انجام گرفته؟ (c) علامت ΔU چیست؟

۲-۱۹ مایعی را درون ظرفی که دیواره‌های آن عایق است، بهم میزنیم در نتیجه دمای آن بالا میرود. مایع را دستگاہ فرض میکنیم. (a) آیا گرما منتقل شده است. (b) آیا کار انجام گرفته است؟ (c) علامت ΔU چیست؟

۳-۱۹ از سیم پیچی که درون آب جاری قرار دارد، جریانی عبور میکند. سیم پیچ را دستگاہ فرض کنید (a) آیا یک جریان گرمایی، وارد مقاومت میشود؟ (b) آیا جریان گرمایی بداخل آب وجود دارد؟ (c) کاری انجام میگیرد؟ (d) فرض کنید سیم پیچ تغییر حالت فیزیکی ندهد، اصل اول را در این تحول بکار برید.

۴-۱۹ در تحولی ۵۰۰ کالری گرما بدستگاهی داده میشود و در عین حال ۱۰۰ ژول کار نیز بر روی آن انجام میگیرد. ازدیاد انرژی داخلی آنرا حساب کنید.

۵-۱۹ بدستگاهی ۲۰۰ Btu گرما داده میشود و در همین تحول، دستگاہ که تحت

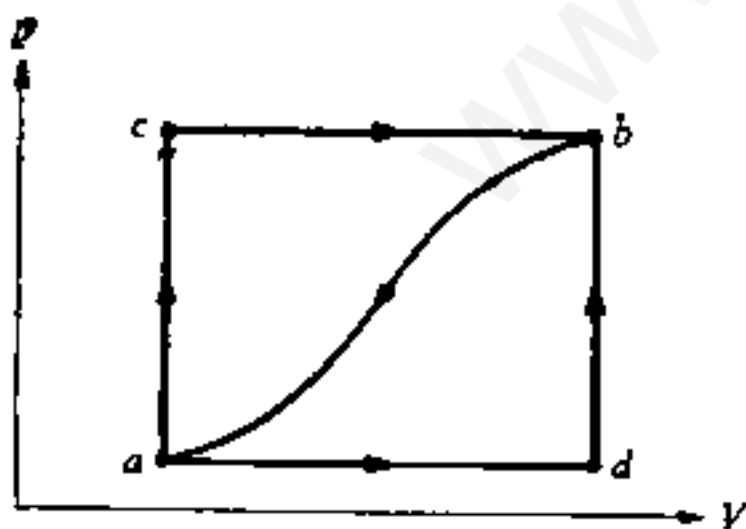
تأثیر فشار خارجی 100 lb/in^2 است انبساط می‌یابد. انرژی داخلی دستگاه در ابتدا و انتهای تحول مذکور با هم مساویند. از دیاد حجم دستگاه را حساب کنید.

۶-۱۹ مخترعی مدعی است که ماشینی اختراع کرده است $100,000 \text{ Btu}$ گرما در اثر احتراق دریافت کرده $25,000 \text{ Btu}$ از آن را از راه اکزوز خارج میکند 25 kw کار برای خارج انجام میدهد. بنظر شما سرمایه‌گذاری برای ساختن این ماشین و عرضه آن بازار عاقلانه است؟

۷-۱۹ ظرفی با جدار خارجی صلب که با آبست عایق پوش شده است بادیواره عایقی بدو قسمت تقسیم شده است. در یکی از دو قسمت گاز با فشار p و دمای T و در قسمت دیگر گاز دیگری با فشار p' و دمای T' موجود است. دیواره عایق را بر میداریم. با استفاده از اصل اول بیان کنید که چه اتفاقی می‌افتد؟

۸-۱۹ مخلوطی از اکسیژن و هیدروژن را در ظرف سر بسته‌ای بادیواره عایق و صلب منفجر میکنیم. دما و فشار به نسبت قابل ملاحظه‌ای بالا میرود. هر گاه انرژی جرقه‌ای که انفجار را تولید کرده است ناچیز فرض کنیم با استفاده از اصل اول درباره این تحول بحث کنید.

۹-۱۹ وقتی آب در فشار 2 atm در حال جوشیدن است، گرمای نهان تبخیر آب 946 Btu/lb و دمای جوش 250°F است. یک پوند بخار 14 ft^3 و یک پوند آب $1/17 \text{ ft}^3$ فضا را اشغال میکند. (a) کار خارجی را وقتی یک پوند آب بخار میشود بر حسب ftlb و Btu حساب کنید. (b) افزایش انرژی داخلی چند Btu است.



شکل ۱۸-۱۹

۱۰-۱۹ وقتی دستگاهی را از وضع a به وضع b می‌برند (شکل ۱۸-۱۹) و تحول، بر مسیر acb صورت می‌پذیرد 80 Btu گرما وارد دستگاه شده 30 Btu کار انجام می‌گیرد. (a) هر گاه تحول، در مسیر adb صورت پذیرد و کار انجام شده 10 Btu باشد. چقدر گرما وارد دستگاه میشود. (b) دستگاه روی مسیر منحنی از b به a برگردد کار 20 Btu است آیا دستگاه از خارج

گرما می‌گیرد یا بخارج گرما میدهد و چقدر؟ (c) هر گاه $U_a = 40 \text{ Btu}$ و $U_b = 0$ باشد گرمای جذب شده در تحول‌های ad و db را حساب کنید.

۱۱-۱۹ سیلندری فولادی بسطح مقطع 1 ft^2 حاوی $1/4 \text{ ft}^3$ گلیسرین است. بر روی گلیسرین پستون آب بندی شده‌ای قرار دارد که 6000 lb بار وارد بر آن میشود.

دمای دستگاه از 60°F به 160°F می‌رسد. از انبساط سیلندر صرف نظر کنید. (a) افزایش حجم گلیسرین. (b) کار مکانیکی انجام شده توسط نیروی 6000 lb . (c) گرمای دریافتی گلیسرین (گرمای ویژه آن $\frac{\text{Btu}}{\text{lbF}^{\circ}} = 0.58$ است) و (d) تغییر انرژی داخلی گلیسرین را بدست آورید.

۱۲-۱۹ حجم يك ملكول گرم از گاز كاملی را بطور ایزوترم ($T=ct$) از يك لیتر به ۲۰ لیتر می‌رسانند. دمای آن 0°C است. فشار گاز را میتوان از فرمول $pV=RT$ که در آن $R = 8/31 \frac{\text{Joules}}{\text{moleK}}$ و T دمای کلوین است. چند ژول کار انجام گرفته است.

۱۳-۱۹ کاری را که در انبساط ایزوترم يك گاز حقیقی از حجم V_1 به حجم V_2 انجام میشود بدست آورید. رابطه بین حجم و فشار چنین است.

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V + b) = K$$

که در آن a و b و K مقادیر ثابت‌اند.

۱۴-۱۹ (a) تغییر انرژی داخلی dU یک دستگاه که از n ملکول گرم از ماده خالصی تشکیل شده در تحول بینهایت کوچکی برابر $nC_v dT$ است. بگوئید چرا تغییر انرژی داخلی در فشار ثابت برابر $nC_p dT$ نیست. (b) بگوئید چرا در هر تحول دلخواه گاز کامل تغییر انرژی داخلی $nC_v dT$ است.

۱۵-۱۹ در سیلندری يك ملكول گرم اکسیژن با دمای 27°C وجود دارد. پیستنی بدون اصطکاک درون سیلندر قرار دارد و بر گاز، فشار يك آتموسفر وارد می‌آورد. گاز را گرم کرده دمای آنرا به 127°C می‌رسانیم. (a) در صفحه pV دیسگرام این تحول را رسم کنید. (b) کار انجام شده در این تحول را بدست آورید. (c) این کار بر روی چه دستگاهی انجام میشود؟ (d) تغییر انرژی داخلی گاز چه اندازه است؟ (e) گاز چقدر گرما دریافت میکند. (f) هر گاه فشار نیم آتمسفر میبود چقدر کار انجام میشد؟

۱۶-۱۹ (a) مقدار گرمایی را که يك گرم هیدروژن میگیرد تا در فشار ثابت 1°C گرم شود با مقدار گرمایی که يك گرم آب می‌گیرد تا یک درجه گرم شود مقایسه کنید. (b) اجسامی که در جدول ۱-۱۹ ثبت شده‌اند کدامیک گرمای ویژه بیشتری دارند (بر حسب cal/gmC°)

۱۷-۱۹ ده لیتر هوا با فشار جو را بطور ایزو ترم متراکم میکنیم تا حجم آن به دو لیتر برسد و سپس مجدداً آنرا بطور آدیاباتیك منبسط میکنیم تا به حجم اولیه ۱۰ لیتر برسد. دیاگرام دو تحول مذکور را در صفحه pV رسم کنید.

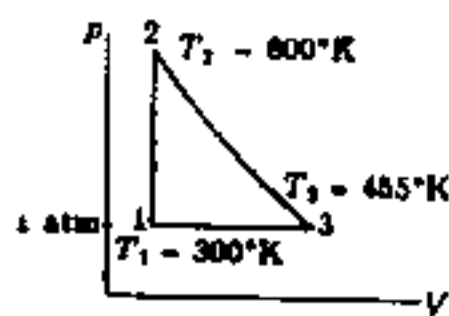
۱۸-۱۹ گاز کاملی درون سیلندری که پیستن متحرکی روی آن است قرار دارد. فشار اولیه آن یک لیتر است. گاز را با فشار ثابت گرم میکنیم تا حجم آن دو برابر شود. سپس آنرا در حجم ثابت گرم میکنیم تا فشار آن دو برابر شود و بالاخره آنرا بطور آدیاباتیك منبسط میکنیم تا به حجم اولیه برسد. در صفحه pV دیاگرام تحولات فوق الذکر را رسم کنید.

۱۹-۱۹ هوای فشرده با فشار مانومتری 30.0 lb/in^2 برای گردانیدن ماشینی مورد استفاده قرار میگیرد. فشار مانومتری هوا هنگام خروج از ماشین 15 lb/in^2 است. دمای هوای فشرده چقدر باشد تا پس از انبساط، بخار آب موجود در هوا یخ نزند. انبساط را آدیاباتیك فرض کنید. (توجه: معمولاً در ماشین‌هایی که با هوای فشرده کار می‌کنند، هرگاه در اثر انبساط، دما از صفر پائین تر رود برفک ایجاد میشود).

۲۰-۱۹ هوا با دمای اولیه 140°F را با فشار مانومتری ثابت 2.0 lb/in^2 منبسط میکنیم تا به حجم 5.0 ft^3 برسد و سپس آنرا بطور آدیاباتیك منبسط میکنیم تا حجم آن 8.0 ft^3 و فشار مانومتری آن 2 lb/in^2 گردد. در صفحه pV دیاگرام تحول‌ها را رسم و کار انجام شده توسط هوا را حساب کنید.

۲۱-۱۹ سیلندر پمپی که هوادا متراکم کرده وارد ظرف بزرگی که فشار مانومتری درون آن 6.0 lb/in^2 است مینماید، 1.0 m طول دارد. (a) در چه وضعی از پیستن، هوا شروع بوارد شدن بسیلندر میکند. تراکم را آدیاباتیك فرض کنید. (b) هرگاه دمای هوای ورودی 27°C باشد دمای هوای متراکم چه اندازه است؟

۲۲-۱۹ دو ملکول گرم هلیوم را که دمای آن 27°C و حجم اولیه آن ۲۰ لیتر است ابتدا در فشار ثابت منبسط میکنیم تا حجم آن دو برابر شود. سپس آنرا بطور آدیاباتیك بدمای اولیه برمیگردانیم (a) دیاگرام این تحولات را در صفحه pV رسم کنید. (b) گرمایی را که گاز در این دو تحول دریافت کرده است حساب کنید. (c) تغییر آنروپی کل را حساب کنید. (d) کار انجام شده توسط هلیوم را حساب کنید. (e) حجم انتهایی گاز چه اندازه است؟



شکل ۱۹-۱۹

۲۳-۱۹ در یک ماشین گرمایی 0.1 ملکول گرم گاز کاملی کار انجام میدهد. نحوه انجام تحول‌ها در شکل ۱۹-۱۹ نشان داده شده است. تحول $1 \rightarrow 2$ در حجم ثابت، $2 \rightarrow 3$ آدیاباتیك و $3 \rightarrow 1$ در فشار ثابت يك آتسفر انجام میشود. γ

برای این گاز $\frac{5}{3}$ است. (a) حجم و فشار را در نقاط (۱) و (۲) و (۳) معلوم کنید. (b) کار انجام شده توسط گاز را در سیکل فوق حساب کنید.

۱۹-۲۴ در سیلندری سه لیتر اکسیژن با فشار 2 atm و دمای 300°K وجود دارد. در اکسیژن تحولات زیر صورت می‌پذیرد.

(۱) در فشار ثابت تا 500°K گرم میشود.

(۲) در حجم ثابت تا 250°K سرد میشود.

(۳) در فشار ثابت تا 150°K سرد میشود.

(۴) در حجم ثابت تا 300°K گرم میشود.

(a) چهار تحول فوق را در صفحه pV رسم کنید و مقادیر عددی را در انتهای هر تحول بدست آورید. (b) کار کل انجام شده در هر سیکل را حساب کنید. (c) اکسیژن مجموعاً چقدر گرما دریافت داشته است. (d) بازده دستگاه چه اندازه است.

۱۹-۲۵ بازده ماشینی را که در آن گاز کاملی گردش کرده تحولات زیر بر روی آن صورت می‌گیرد بدست آورید. ($C_v = 3 \text{ cal/mole}$)

(۱) n ملکول گرم گاز با حجم و دما و فشار V_0 و T_0 و p_0 در موتور وجود دارد.

(۲) در حجم ثابت به فشار $2p_0$ میرسد.

(۳) در فشار ثابت حجم آن به $2V_0$ میرسد.

(۴) در حجم ثابت فشار آن به p_0 تقلیل پیدا میکند.

(۵) و بالاخره به وضع اول یعنی p_0 و V_0 و T_0 برمی‌گردد.

۱۹-۲۶ دمای چشمه سرد ماشین کارنو 280°K و بازده آن 40% است. میخواهیم بازده آن 50% شود. (a) دمای چشمه گرم را چند درجه بالا ببریم. اگر دمای چشمه سرد ثابت نگاه داشته شود دمای چشمه سرد را چقدر کاهش دهیم تا بازده همان 50% شود.

۱۹-۲۷ دمای چشمه گرم ماشین کارنو 400°K است. ماشین در هر سیکل 100 cal گرما از این چشمه گرفته 80 کالری بچشمه سرد پس میدهد. (a) دمای چشمه سرد چه اندازه است. (b) بازده سیکل را حساب کنید.

۱۹-۲۸ یک یخچال کارنو گرما را از آب 0°C گرفته به هوای 27°C میدهد. 50 کیلو گرم آب 0°C به یخ صفر درجه تبدیل میشود. (a) چقدر گرما به هوای اطاق داده میشود. (b) چقدر انرژی بصورت کار مکانیکی باید به یخچال داده شود.

۱۹-۲۹ یک ماشین کارنو با دو چشمه بدمای 300°K و 400°K کار میکند. (a) هر گاه ماشین 1200 کالری گرما از چشمه گرم دریافت دارد چقدر گرما بچشمه سرد میدهد؟

(b) هر گاه جهت کارماشین عوض شده به یخچال تبدیل شود و ۱۲۰۰ کالری گرما از چشمه سرد دریافت دارد چقدر گرما بچشمه گرم پس میدهد . (c) هر گاه کار لازم برای یخچال مذکور در (b) مستقیماً بگرما تبدیل شود چقدر گرما بدست میاید .

۱۹-۳۰ آیا اگر درب یخچالی را که در اطاق مسدودی قرار دارد باز بگذاریم هوای اطاق سرد می شود یا نه ؟

۱۹-۳۱ مطابق معمول صنعت ، آنتروپی آب را در دمای 0°C و در حالت مایع صفر فرض کنید . (a) چه مقدار گرما لازم است تا دمای یک کیلو گرم آب 0°C را به 100°C برساند . (b) آنتروپی 1kgm آب 100°C چقدر است ؟ (c) یک کیلو گرم آب 0°C را با 1kgm آب 100°C مخلوط میکنیم . دمای تعادل چه اندازه است ؟ (d) آنتروپی آب سرد و گرم مذکور را پیدا کرده سپس آنتروپی مخلوط را بدست آورید (این نیز دلیل بر افزایش آنتروپی است .)

۱۹-۳۲ (a) منحنی سیکل کارنو را در دستگاهی رسم کنید که دمای کلویین دستگاه ، محور قائم و آنتروپی محور افقی آنرا تشکیل میدهد . (b) نشان دهید که سطح زیر منحنی دما-آنتروپی گرمای دریافتی سیکل را معین میکند . (c) از روی این شکل بازده سیکل کارنو را بدست آورید .

فصل بیستم

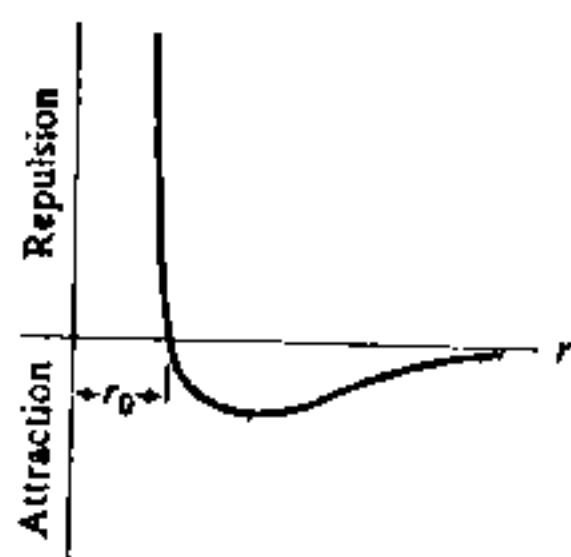
خواص ملکولی ماده

۲۰-۱، نظریه ملکولی ماده

چون ماده قابل تراکم است میتوان نتیجه گرفت که ساختمان آن اسفنجی شکل یا دانه دانه است بطوریکه وقتی بر آن فشار وارد میآید، ذرات بدرون فضاهای خالی رفته حجم جسم کم میشود. آسانی حرکت مایعات و نفوذ گازها نظریه دانه دانه‌ای بودن ماده را بر نظریه اسفنجی بودن آن ارجحیت میدهد. تجربیات متعدد فیزیکی و شیمیائی مدلل میدارند که ماده اعم از اینکه بصورت مایع، جامد یا بخار باشد از ذرات بسیار ریزی تشکیل شده است که آنها را ملکول مینامند. ملکولهای يك جسم معین ساختمان کاملاً مشابهی دارند و خواص الکتریکی و مکانیکی و جرم آنها یکسان است. بسیاری از خواص اجسام را که تا بحال مورد مطالعه قرار داده‌ایم نظیر الاستیسیته، کشش سطحی، پیچان، تبخیر و غیره را با فهم عمیق‌تر نظریه ملکولی ماده بهتر میتوان درک کرد. بدین منظور ابتدا فرض میکنیم ملکولها کرات صلبی هستند که میتوانند حرکت کرده با یکدیگر و با دیواره ظرف برخورد نمایند (مانند گلوله بیلیارد) و بر یکدیگر نیروی جاذبه یا دافعه وارد میآورند. در مباحث دیگر فیزیک و در شیمی لازم است ساختمان ملکولی را با دقت بیشتر مورد بررسی قرار داد ولی در اینجا رعایت دقت بیشتر مورد لزوم نیست.

یکی از مهمترین مشخصات يك ملکول وجود نیروی مؤثر بین هر ملکول و مولکولهای مجاور است. مسلماً بین دو ملکول که در مجاور هم قرار دارند نیروی جاذبه وجود دارد. اما خواهیم دید که این نیرو در برابر نیروهائی که مورد بحث قرار خواهد گرفت قابل اغماض است. نیروهائی که ملکولهای اجسام جامد و مایع را در مجاور یکدیگر نگاه میدارند

احتمالاً منشأ الکتریکی دارند و تابع قانون ساده « معکوس مجذور فاصله » نیستند . وقتی فاصله ملکولها زیاد است (نظیر گازها) اندازه نیرو بسیار کم و نوع آن جاذبه است . هر چه گاز را بیشتر متراکم کنیم نیروی جاذبه بیشتر و فاصله ملکولها کمتر میشود . اما برای تراکم مایعات ، فشار بسیار زیادی لازم است یعنی برای نزدیکتر کردن ملکولهای مایع به یکدیگر باید نیروی فوق العاده زیادی بآنها وارد آورد . میتوان نتیجه گرفت که وقتی مایعی در وضع عادی وجود دارد فاصله ملکولهای آن اندازه معینی دارد . اگر در اثر فشار خارجی



شکل ۱-۲۰ ، نیروی مؤثر بین دو ملکول در فاصله زیاد جاذبه‌ای است و با کم شدن فاصله دافعه‌ای میشود

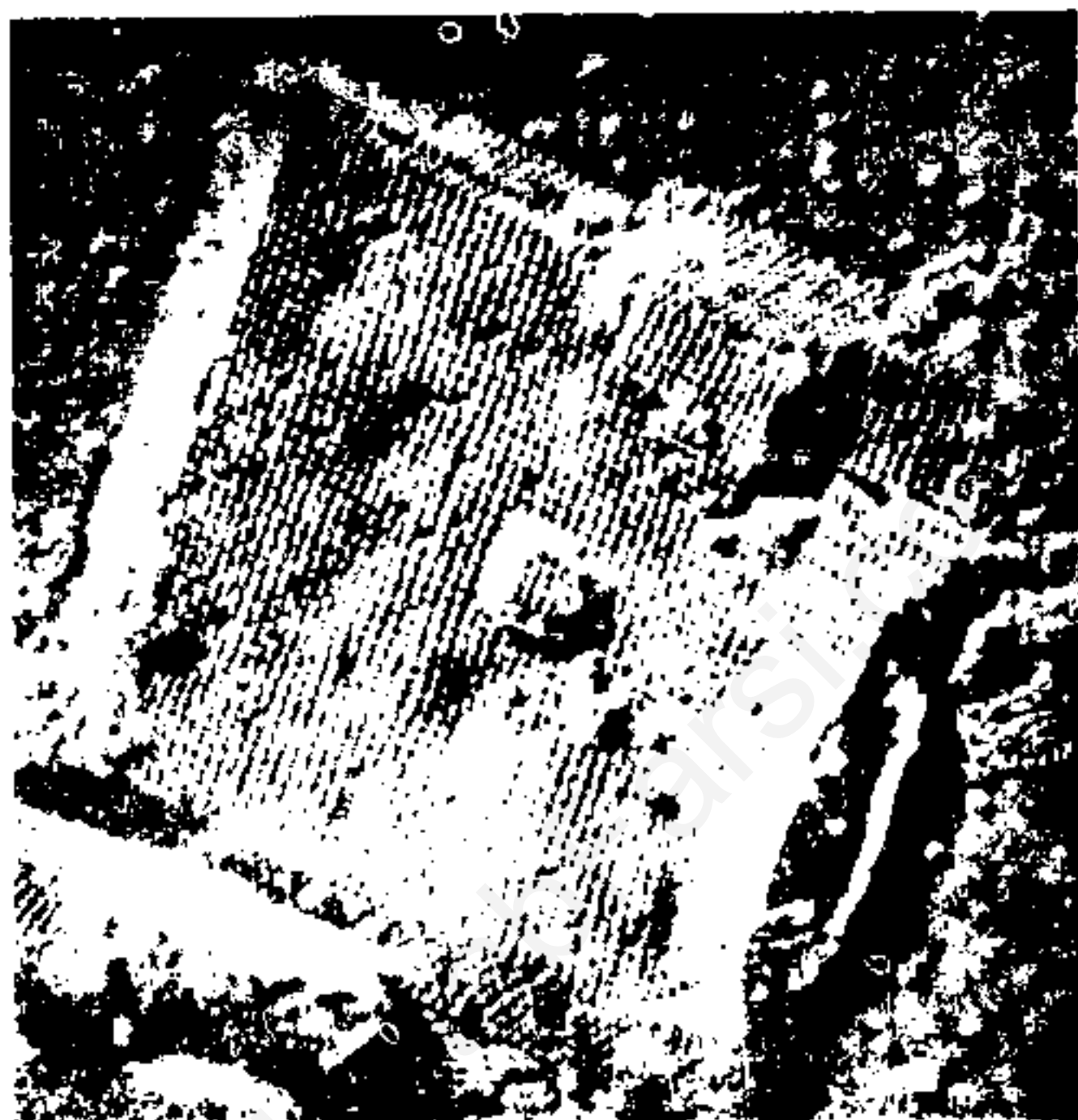
این فاصله کمی کمتر شود نیروی موجود بین مولکولها دافعه‌ای و اندازه آن بسیار زیاد خواهد شد در شکل ۱-۲۰ نحوه تغییر نیرو با فاصله نشان داده شده است . وقتی فاصله زیاد است نیرو، جاذبه‌ای و اندازه آن بسیار کم است . وقتی مولکولها را بهم نزدیکتر کنیم نیروی جاذبه زیادتر میشود و از یک ماکزیموم عبور میکند و در فاصله r_0 بصفر تنزل می یابد . همینکه فاصله ملکولها از r_0 کمتر شد نیرو دافعه‌ای میشود .

دو ملکول وقتی فاصله مراکز آنها از یکدیگر

r_0 است (شکل ۱-۲۰) بحال تعادل در مجاور یکدیگر قرار میگیرند . اگر فاصله آنها کمی بیشتر شود بین آنها نیروی جاذبه بوجود آمده بطرف یکدیگر کشیده میشوند . هر گاه آنها را با اعمال زور بهم نزدیک کنیم نیروی مؤثر بین آنها دافعه‌ای شده چنانچه آنها را آزاد کنیم از هم دور میشوند . هر گاه آنها را کمی از هم دور یا بهم نزدیک کرده سپس دفعتاً آنها را آزاد کنیم شروع بنوسان میکنند . r_0 وضع تعادل این نوسان است .

هر گاه خواص ملکولها فقط مربوط به نیروی مؤثر بین آنها بود می بایست تمام اجسام یا جامد یا مایع و یا گاز باشند . وجود گازها دلیل بر این است که ملکولها میتوانند دور از یکدیگر قرار گیرند . این بشرطی ممکن است که ملکولها در حرکت باشند . هر چه سرعت حرکت مولکولها بیشتر باشد امکان تبدیل آنها بمایع یا جامد کمتر است . در اجسام جامد ملکولها در اطراف نقطه کم و بیش ثابتی نوسان میکنند نوسان نسبتاً ضعیف و جای ملکولها بانظم خاصی معین و مشخص است که آنرا شبکه فضائی **space lattice** یا شبکه بلورین مینامند . این نظم باعث ایجاد شکل فوق العاده منظم و تقارن بلورها میشود . در شکل ۲-۲۰ عکسی از ماده پروتئینی ویروس نکر و زیس نشان داده شده است . این عکس که با یک میکروسکوپ الکترونیکی برداشته شده و در حدود هشتاد هزار بار بزرگتر شده است .

ملکه لها بشکل ذرات گرد و ظریفی که بهم چسبیده‌اند در شکل دیده میشوند .



شکل ۲۰-۲ ، بلور پرده‌تین و بروس نیکروزیس . ایجاد دافن بلور در حدود دو هزارم مین متر است

در مایعات ، فاصله ملکولها کمی بیش از فاصله ملکولها در جسم جامد است . ملکولها در اطراف نقاطی نوسان پر انرژی تری دارند . مراکز نوسان در مایعات ، آزادانه حرکت میکنند ولی فاصله آنها از یکدیگر تقریباً ثابت است . ساختمان ملکولی مایعات نظم بیشتری دارد . اما این نظم تا ایجاد چند ملکول بیشتر دوام ندارد . و از این جهت آنرا **نظم فواصل کم short range order** مینامند که نقطه مقابل نظم فواصل زیاد یا **long range order** است که بر بلورهای اجسام جامد حکم فرماست .

انرژی جنبشی مولکولهای گاز بسیار زیاد است بطوریکه در جاهائیکه نیروی جاذبه کم است ، ملکولها میل دارند از هم دور شوند . بنابراین ملکول گاز با سرعت تقریباً ثابت حرکت میکند تا به ملکول دیگری یا بدیواره برخورد کند . همواره کامل همگامی است که بین ملکولهای آن نیروی جاذبه مطلقاً وجود نداشته باشد . مبحثی از فیزیک را که فرض میکند گاز از عده بیشماری ملکول گروی شکل که در حرکت بوده باهم برخورد الاستیک کامل انجام میدهند ، تشکیل شده است ، نظریه جنبشی گازها مینامند . این مبحث توسط کلوژیوس ،

ماکسول و بولتزمن در اواخر قرن نوزدهم پی‌ریزی و کامل شده است. آنچه درباره گاز کامل در این فصل گفته میشود بیان ساده‌ای از نظریه جنبشی گازهاست.

اجسام معمولی در دماهای کم بصورت جامد وجود دارند. وقتی دما از حد معینی بالاتر رفت جسم بحال مایع در می‌آید، و هر گاه دمای مایع را بالاتر ببرند جسم بخار میشود. یعنی از نقطه نظر میکروسکوپی، انتقال از حالت جامد بمایع و از مایع بگاز با ازدیاد دما توأم است. از نقطه نظر مولکولی این تغییر حالت‌ها با ازدیاد انرژی جنبشی ملکولی همراه است. پس مسلماً رابطه‌ای بین دمای یک جسم و انرژی جنبشی ملکولی آن برقرار است. خلاصه آنچه در قسمت قبل بیان شد در جدول ۱-۲۰ ثبت است.

جدول ۱-۲۰

حالت	نیروی جاذبه ملکولی	انرژی جنبشی ملکولی	دما
جامد	قوی	کم	پائین
مایع	متوسط	متوسط	متوسط
گاز	ضعیف	زیاد	بالا

۲-۲۰، عدد آووگادرو

گرچه کمی عجیب بنظر می‌آید ولی واقعیت این است که در سال ۱۸۱۱ برای اولین بار دالتن نظر داد که ملکولهای یک جسم با ترکیب شیمیائی معین یکسان هستند. قبل از آن حتی آنها که نظریه ملکولی را قبول داشتند نیز تصور میکردند که همانطور که دانه های شن ابعاد یکسانی ندارند و درشت و ریز هستند، ابعاد مولکولهای همجنس نیز متفاوت است. اولین اندازه گیری دقیق عدد مولکولهای موجود در هر ملکول گرم که اینک عدد آووگادرو نامیده میشود (و با N_0 نشان داده میشود) توسط ژان پرن **Jean Perrin** در ۱۹۰۰ انجام شد. قبل از آنکه وارد بحث در آزمایش پرن شویم درباره تغییر فشار جو با ارتفاع صحبت میکنیم. در مثال ۳ فصل ۱۸-۲ با استفاده از قوانین هیدروستاتیک و معادله

مشخصه گازهای کامل، رابطه‌ای بین نسبت فشارها در ارتفاعات مختلف در گاز کاملی که دمای آن ثابت است بصورت زیر بدست آوریم:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{Mg}{RT}(y_2 - y_1) \quad (1-20)$$

M جرم ملکول گرم جسم است. هر گاه جرم يك ملکول را با m و عدد آووگادرو را با N_0 نمایش دهیم خواهیم داشت:

$$M = N_0 m \quad (2-20)$$

هر گاه تعداد ملکولهای موجود در مقدار معینی از يك جسم N و تعداد ملکول گرمهای موجود در آن n باشد میتوان نوشت:

$$n = \frac{N}{N_0}$$

و قانون گازهای کامل را میتوان بصورت زیر نوشت:

$$pV = nRT = \frac{N}{N_0}RT$$

و یا:

$$n = \frac{N}{V} = p \frac{N_0}{RT} \quad (3-20)$$

که در آن n تعداد ملکولها در واحد حجم یعنی N/V است. R و N_0 مقادیر ثابت هستند و نتیجه میگیریم که در دمای ثابت T تعداد ملکولها در واحد حجم نسبت مستقیم با فشار دارد. از ترکیب سه فرمول ۲۰-۲-۲۰، ۲۰-۳-۲۰، نتیجه میشود.

$$\ln \frac{n_2}{n_1} = \frac{N_0 mg}{RT}(y_2 - y_1) \quad (4-20)$$

که در آن n_2 و n_1 تعداد ملکولها در واحد حجم، در ارتفاعات y_2 و y_1 میباشد. از خود سؤال میکنیم که چرا ملکولهای موجود در هوا در اثر جاذبه زمین مانند قطره‌های باران همگی بسطح زمین سقوط نکرده و در فضا معلق هستند؟ جواب این است که ملکولها حرکت اتفاقی سر بی دارند که هر گاه اثر جاذبه‌ای در بین نباشد باعث انبساط هر چه بیشتر گاز میشوند. بنابراین ملکولهای هوا تحت اثر دو عامل متضاد قرار دارند، یکی

جاذبه که میخواید آنها را بطرف زمین بکشد و دیگری حرکت ملکولی اتفاقی که میخواید آنها را هر چه بیشتر انبساط دهد. وضع موجود هوا در اثر وجود توأم این دو عامل متضاد تقریباً ثابت است.

میدانیم ذرات کلوئید که توده ویژه آنها آزمایشی که کلوئید مذکور در آن وحل شده است بیشتر است؛ بحال معلق درون مایع می ماند و بته طرف رسوب نمی کند. این ذرات آنقدر بزرگ هستند که میتوان بکمک میکروسکپ آنها را مشاهده نمود و تعداد آنها را در هر واحد حجم در ارتفاعات مختلف مایع شمرد. پرن مشاهده کرد که تعداد مولکولها در واحد حجم تابع نمائی ارتفاع یعنی تابع فرمول نظیر فرمول ۲۰-۴ است. (تعداد ملکولهای موجود در هر واحد حجم از جو تابع فرمول ۲۰-۴ است). همچنین میتوان مشاهده کرد که ذرات کلوئید در حرکت دائمی هستند. این حرکت را حرکت براونی مینامند. رابرت براون گیاه شناس انگلیسی در ۱۸۰۹ برای اولین بار این حرکت را مشاهده و کشف کرد. او بر روی گرده های ریز معلق در مایع مطالعه میکرد.

پرن چنین اظهار نظر کرد که ذرات کلوئید نظیر ملکولهای هوا هستند. هر گاه بتوانیم ماده کلوتیدی پیدا کنیم که جرم و سایه — مشخصات همه ذرات آن یکسان باشد و نیز بتوانیم تعداد ذرات کلوئید در واحد حجم را در دو ارتفاع مختلف بشماریم میتوان بادر دست داشتن III جرم ذره کلوئید و با استفاده از فرمول ۲۰-۴ اندازه عدد آووگادرو را محاسبه نمود. باید توجه داشت که بجای ρ شتاب ثقل زمین در مایع شتاب ثقل ظاهری بر ذرات کلوئید مؤثر است ولی این تصحیح با در دست داشتن توده ویژه جسم کلوئید و مایع کاری است آسان.

شرح کلیه دقائق آزمایش پرن در شمارش ذرات و اندازه گیری جرم آنها بسیار مفصل است و برای فهم آن میتوانید بکتاب Perrins' Atoms مراجعه کنید. کافی است بدانید که پرن مشکلات را بر طرف کرده عدد $6/5$ و $7/2 \times 10^{23}$ را برای هر ملکول-گرم با اندازه گیری بدست آورد.

دقیق ترین مقدار N_0 که بکمک عبور اشعه X از لایه های ملکولی بلورها و اندازه گیری فواصل آنها از یکدیگر بدست آمده است چنین است:

$$N_0 = 6/02472 \times 10^{23} \text{ molecules/gm-mole}$$

پس از آنکه عدد آووگادرو معین شد میتوان جرم ملکولها و اتمها را بکمک آن محاسبه نمود. اتم گرم هیدروژن $1/008$ gm است. چون در هر ملکول گرم از هر جسم با اندازه عدد آووگادرو ملکول وجود دارد پس میتوان نوشت:

$$m_H = \frac{1/0.08}{6/0.25 \times 10^{23}} = 1/673 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

هر گاه عدد فوق‌الذکر را در جرم اتمی هر عنصری ضرب کنیم جرم یک اتم آن بدست می‌آید. مثلا جرم یک مول اکسیژن برابر است با:

$$m_{O_2} = 32 \times 1/673 \times 10^{-24} = 53/54 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

در شرایط متعارفی یک ملکولگرم از هر گاز ۲۲۴۰۰ سانتیمترمکعب حجم دارد. بنابراین تعداد ملکولهای موجود در هر سانتیمترمکعب در شرایط متعارفی:

$$\frac{6/0.25 \times 10^{23}}{22400} = 2/69 \times 10^{19} \text{ molecules/cm}^3$$

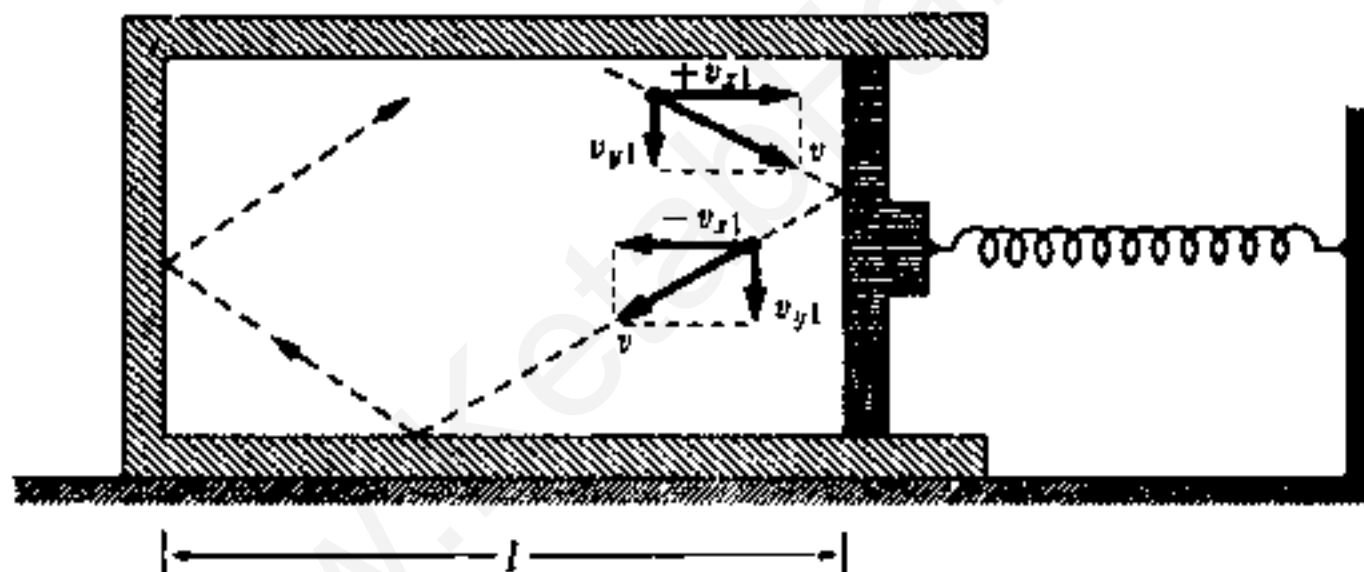
این عدد را عدد لوشمیت *Loschmidts' number* مینامند و برای کلیه گازها یکی است. با فرمول ۲۰-۳ میتوان در هر فشار و دما تعداد ملکولهای موجود در واحد حجم را حساب کرد. اندازه گیری عدد آووگادرو بما امکان میدهد که جرم یک ملکول و تعداد ملکولهای موجود در واحد حجم را حساب کرد. اکنون میتوانیم به محاسبه سرعت متوسط ملکولی (یا انرژی جنبشی متوسط ملکولی) ملکولهای گاز پردازیم.

۳-۲۰ ، معادله مشخصه گازهای کامل

هر گاه کلیه خواص یک جسم با جمع ساده خواص هر یک از ملکولهای آن یکسان بود نظریه جنبشی ماده مطلبی بی‌معنی و خالی از مفهوم بود. مثلا رنگ آبی سولفات مس بدین ترتیب بیان نمیشود، که ملکولهای سولفات مس آبی هستند لذا یک قطعه سولفات مس نیز آبی است. وقتی میگوئیم گازی قابل انبساط است و حدی برای انبساط آن وجود ندارد معنی آن نیست که هر یک از ملکولهای گاز بطور نامحدود، انبساط مییابد. باید توجه داشت که مجموعه بیشماری از ملکولها که خواص هر یک از آنها بسیار ساده و قابل فهم است باعث بروز خاصیتی بفرنج و پیچیده میشوند. مثلا مقداری گازی که اتمی مجموعه‌ای از عدد بیشماری ذرات است که هیچ مشخصه‌ای جز جرم و سرعت ندارند. اما میتوان بر اساس همین مشخصه بسیار ساده، معادله مشخصه گاز کامل را بدست آورد و ثابت کرد که گرمای ویژه این نوع گاز در حجم ثابت C_v برابر است با $2/9 \text{ cal/mole}^\circ \text{C}$ (بجدول ۱۹-۱ رجوع شود). هر گاه گاز را فقط مجموعه‌ای از نقاط مادی ساده ندانیم بلکه اندازه و ابعاد آنها را نیز در نظر بگیریم میتوانیم درباره ویسکوزیته، قابلیت هدایت گرمایی و ضریب دیفیوژیون گاز نیز بحث کنیم و نیز معلوم خواهد شد که چرا گرمای ویژه گازهای

چند اتمی (با حجم ثابت) بیش از گرمای ویژه گازهای يك اتمی است. هر گاه در برخورد ملکولها باهم، نیروهای بین ملکولی را نیز بحساب آوریم معادله‌ای بدست خواهیم آورد که بهتر از معادله گاز کامل با تحولاتی که در گازها بوجود می‌پوندد موافق است و میعان و انجماد اجسام را نیز میتوان بکمک این معادله مورد تفسیر قرار داد.

وجود خواص مغناطیسی و الکتریکی در ملکولها و نیز جذب نور توسط ملکولها مدلل میدارد که ذراتی کوچکتر از اتم نیز وجود دارند که اتم از آنها ساخته شده است. بعضی از این ذرات، دارای بار الکتریکی هستند و نیروهای بین ملکولی احتمالاً از وجود این ذرات سرچشمه می‌گیرد. هر گاه بخواهیم بحث خود را درباره تکامل نظریه ملکولی اجسام دنبال کنیم از هدف اصلی خود دور شده وارد مباحث فیزیک اتمی و هسته‌ای خواهیم شد. بنابراین به بحث اولیه خود برمیگردیم. میخواهیم بکمک ساده‌ترین مدل ملکولی که در آن فرض بر این است که ملکول فقط جرم و سرعت دارد، خواص گازها را در فشار کم مورد مطالعه قرار دهیم



شکل ۲۰-۳ برخورد يك ملکول به پیستن

میدانیم که گاز موجود در سیلندر شکل ۲۰-۳ فشاری بر جدار سیلندر وارد میکند. نظریه ملکولی، این فشار را فقط يك رانش ستاتیکی وارد بر دیواره نمی‌نامد بلکه آنرا نتیجه برخورد های بیشمار ملکولها بدیواره میدانند. بنابراین اگر پیستن بافتری بطرف چپ رانده شود منتظر نیستیم که فقط در نقطه معینی ساکن بماند بلکه منتظریم در دو طرف وضع معینی نوسان ضعیفی انجام دهد. درست مثل اینکه قطرات آب از لوله آب‌پاشی با سرعت خارج شده به سطح پیستن برخورد کنند (همین حرکت ملکولها همیشه متعادل نبوده و عامل بوجود آورنده حرکت براونی ذرات معلق در مایعات میباشد)

فرض کنیم گاز از عدد بیشماری ملکول تشکیل شده است. ک: جرم هر يك از آنها m است و با سرعتهایی که جهت و امتداد آنها در ملکولهای مختلف متفاوت است در حرکت اند. فقط برخورد یکی از ملکولها را با پیستن مورد بررسی قرار میدهم. جرم این ملکول m و مؤلفه سرعت آن در امتداد محور x ها v_x فرض میشود. شکل ۲۰-۳ نحوه برخورد را نشان

میدهد. هر گاه همه ملکولها را یکجا در نظر بگیریم، در اثر برخورد با پیستن مؤلفه سرعت آنها در امتداد محور y ها تغییر نمی کند زیرا گاز بطور کلی در امتداد محور قائم دارای سرعتی نمیشود. بنابراین ما فرض میکنیم که سرعت هیچیک از ملکولها در امتداد محور y ها تغییر نمی کند. همچنین انرژی جنبشی کلیه ملکولهای یک گاز را با انرژی داخلی آن یکی فرض میکنیم. هر گاه گاز را از محیط منفرد کنیم انرژی داخلی آن تغییر نمی کند. پس انرژی جنبشی ملکولها در اثر برخورد تغییر نمی کند یعنی برخورد آنها کاملاً الاستیک است. پس اندازه سرعت v قبل و بعد از هر برخورد مساوی است و چون مؤلفه y ها تغییر نکرده است اندازه مؤلفه x ها نیز تغییر نمی کند و فقط تغییر جهت می دهد.

نیروی متوسطی که در اثر برخورد بر پیستن وارد میشود از مساوی قرار دادن تغییر متوسط اندازه حرکت ملکول با ضربه وارده از آن بر پیستن بدست می آید. هر گاه طرفین مساوی را بر زمان بخش کنیم نیروی متوسط قابل محاسبه است. در اثر برخورد مؤلفه سرعت بر محور x ها از $+v_{x_1}$ به $-v_{x_1}$ میرسد یعنی $2v_{x_1}$ تغییر می کند و تغییر اندازه حرکت آن $2mv_{x_1}$ است. برای اینکه نیروی متوسط را در فاصله زمانی یک برخورد بدست آوریم باید تغییر اندازه حرکت را بر زمان یک ضربه تقسیم کنیم پس از یک برخورد، ملکول باید بطرف مقابل سیلندر رفته و باز گردد تا برخورد بعدی اتفاق افتد. برای اینکه زمان یک برخورد بطور متوسط محاسبه شود باید زمان رفت و برگشت کلیه ملکولها را بطور جداگانه در نظر گرفت و سپس میانگین آنها را بدست آورد. در مدتیکه ملکولی از پیستن جدا شده بدیواره مقابل برخورد کرده و باز میگردد مؤلفه سرعت v_{x_1} تغییر نمی کند (شکل ۲۰-۳) هر گاه l طول سیلندر باشد زمان یک رفت و برگشت برابر است با:

$$t = \frac{2l}{v_{x_1}}$$

و نیروی متوسط وارده از یک ملکول بر پیستن برابر است با:

متوسط تغییر اندازه حرکت در واحد زمان = نیروی متوسط

$$= \frac{2mv_{x_1}}{2l/v_{x_1}} = \frac{mv_{x_1}^2}{l}$$

فشار متوسطی که در اثر برخورد این ملکول بر پیستن وارد می آید برای خارج قسمت نیروی متوسط بر سطح پیستن است یعنی:

$$P_1 = \frac{mv_{x_1}^2}{l \cdot A} = \frac{mv_{x_1}^2}{V} \quad (5-20)$$

که در آن $V = l \cdot A$ حجم کل سیلندر است .
 حال فرض کنیم مؤلفه‌های سرعت سایر ملکولها بر محور x ها بترتیب v_{x_2} و v_{x_3} و
 باشد. فشار متوسط کل حاصل از کلیه ملکولها بر پیستن از جمع فشارهای حاصل از هر ملکول
 بدست می‌آید و فشار هر ملکول با فرمولی شبیه ۲۰-۵ محاسبه میشود. پس داریم

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \frac{m}{V} (v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + v_{x_3}^2 + \dots) \quad (6-20)$$

هر گاه N مقدار کل ملکولها فرض شود سرعت متوسط مجذور در امتداد محور x ها از رابطه
 زیر بدست می‌آید

$$\bar{v}_x^2 = \frac{v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + v_{x_3}^2 + \dots}{N} \quad (7-20)$$

و فرمول ۶-۲۰ را میتوان بصورت زیر نوشت :

$$p = \frac{Nm\bar{v}_x^2}{V}$$

اندازه سرعت هر ملکول را از رابطه زیر میتوان بدست آورد:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

و اندازه سرعت متوسط مجذور چنین بدست می‌آید

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$$

ولی چون تقارن کامل نسبت به x و y و z وجود دارد ، این محورها و سرعت متوسط
 ملکولها بر روی آنها هم‌ارز هستند یعنی

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$$

لذا خواهیم داشت :

$$\bar{v}^2 = 3\bar{v}_x^2$$

و فرمول ۸-۲۰ بصورت زیر درمی‌آید :

$$pV = \frac{1}{3} Nm\bar{v}^2 = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} Nm\bar{v}^2 \quad (9-20)$$

اما $\frac{1}{2} m\bar{v}^2$ متوسط انرژی جنبشی یک ملکول است و حاصلضرب آن در N برابر انرژی

جنبشی کل ملکولها در حرکت اتفاقی و یا انرژی داخلی U است. پس حاصلضرب PV برابر $\frac{2}{3}$ انرژی داخلی است. یعنی

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (10-20)$$

قبلا دیدیم که بنابر تجربه، معادله مشخصه گازها در فشار کم چنین است:

$$pV = nRT \quad (11-20)$$

از دو فرمول تجربی و نظری مذکور میتوان نتیجه زیر را بدست آورد:

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad (12-20)$$

و انرژی جنبشی یک ملکول چنین بدست میآید:

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{nRT}{N}$$

اما تعداد ملکول گرم ها n برابر نسبت N عدد کل ملکولها به N_0 عدد آووگادور است. یعنی:

$$n = \frac{N}{N_0} \quad \text{و} \quad \frac{n}{N} = \frac{1}{N_0}$$

و از آنجا:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T$$

با $\frac{R}{N_0}$ را که در نظریه ملکولی زیاد می بینیم به k نمایش داده آن را ضریب ثابت بولتزمن مینامند.

$$\begin{aligned} k &= \frac{R}{N_0} = \frac{8.31 \times 10^7 \text{ ergs/mole} \cdot \text{deg}}{6.02 \times 10^{23} \text{ molecules/mole}} \\ &= 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/molecules} \cdot \text{deg} \end{aligned}$$

چون R و N_0 مقادیر ثابت اند k نیز ثابت خواهد بود. پس:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (13-20)$$

انرژی جنبشی متوسط هر ملکول فقط تابع دماست و به فشار و حجم و سایر مشخصات ملکول بستگی ندارد .

اندازه مجذور سرعت متوسط چنین بدست میآید :

$$\overline{v^2} = \frac{2kT}{m}$$

چذر این مقدار را سرعت متوسط مجذور نامیده آن را به v_{rms} نمایش میدهیم .
(root - mean - square)

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2RT}{m}} \quad (14-20)$$

مثال ۱- انرژی جنبشی متوسط ملکولی را در دمای $300^\circ K$ محاسبه کنید.

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-16} \times 300 = 6.20 \times 10^{-14} \text{erg}$$

مثال ۲- انرژی جنبشی کل ملکولها، يك ملکول گرم از گازی را در دمای $300^\circ K$ بدست آورید :

$$U = N_0 \times \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8.3 \times 10^7 \times 300 = 3750 \times 10^7 \text{erg} = 3750 \text{joules} = 900 \text{cal.}$$

مثال ۳- سرعت متوسط مجذور ملکولهای هیدروژن را در $300^\circ K$ بدست آورید :
جرم ملکول هیدروژن (به ۲-۲۰ رجوع شود) برابر $m_{H_2} = 2 \times 1.67 \times 10^{-24} \text{gm}$ ویا $3.34 \times 10^{-24} \text{gm}$ است. لذا :

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 1.38 \times 10^{-16} \times 300}{3.34 \times 10^{-24}} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}} = 1.94 \times 10^5 \text{cm/sec}$$

مثال ۴- سرعت متوسط مجذور ملکول جیوه را در $300^\circ K$ بدست آورید :
انرژی جنبشی يك ملکول جیوه (یا اتم جیوه ، زیرا بخار جیوه يك اتمی است)

مساوی انرژی جنبشی يك ملكول هیدروژن است بشرط اینکه دمای هر دو مساوی باشد جرم يك اتم جیوه برابر است با :

$$m_{\text{Hg}} = 201 \times 1/67 \times 10^{-24} \text{ gm} = 298 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

و از آنجا :

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{2 \times 1/38 \times 10^{-16} \times 300 \text{ cm}^2}{298 \times 10^{-24}} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}} = 0.19 \times 10^5 \text{ m/sec}$$

مثال ۵- در قسمت ۲۰-۲ نشان داده شده که نسبت تعداد ملکولها در واحد حجم در دو ارتفاع مختلف از رابطه زیر بدست میآید :

$$\ln \frac{n_2}{n_1} = - \frac{N_0 mg}{RT} (y_2 - y_1)$$

و یا :

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-N_0 mg (y_2 - y_1) / RT}$$

اما از طرفی :

$$\frac{N_0}{R} = \frac{1}{k}$$

و :

$$mg(y_1 \text{ و } y_2)$$

تغییر انرژی پتانسیل بین دو ارتفاع (y_2 و y_1) است پس نمای e عبارتست از :

$$- \frac{\text{انرژی پتانسیل ثقلی}}{kT}$$

kT معرف انرژی ملکولی در دمای معین است و تراکم نسبی ملکولی در هر نقطه برابر نسبت انرژی پتانسیل ثقلی به انرژی kT است .

وقتی گازی منبسط شده پیستنی را بعقب براندکار انجام داده است. منشأ انجام این کار ، انرژی جنبشی ملکولها است. برعکس وقتی کار بر روی گاز انجام شود سرعت حرکت اتفاقی ملکولها زیاد میشود. اما برخورد ملکولها بدیواره و به پیستن کاملاً الاستیک است . پس باید دید چگونه ملکولها در حین برخورد با پیستن انرژی بدست آورده یا از دست میدهند. برای فهم آن باید برخورد يك گلوله را بادیواره متحرك بررسی کرد.

وقتی ملکول بدیواره ساکنی بوخورد میکند نیروی لحظه‌ای بر آن وارد میکند ولی کاری توسط این نیرو انجام نمیشود زیرا نقطه اثر نیرو ساکن است. اما وقتی دیوار متحرک است، این نیرو کار انجام میدهد. پس وقتی پیستن شکل ۲۰-۳ بطرف راست در حرکت است، ملکولهای گاز بر روی آن کار انجام میدهد و سرعت (وانرژی جنبشی) آن پس از برخورد کمتر از مقادیر پیش از برخورد میشود. برخورد کاملاً الاستیک است زیرا انرژی جنبشی ملکولها کاهش یافته به پیستن متحرک منتقل میشود و افزایش انرژی جنبشی پیستن با کاهش انرژی ملکولها برابر است، همچنین وقتی پیستن بطرف چپ حرکت میکند انرژی جنبشی ملکولها افزایش یافته، افزایش انرژی جنبشی ملکولها برابر کار انجام شده توسط پیستن است.

۲۰-۴۰، گرمای ویژه ملکولی گازها

وقتی گرما در ضمن انجام تحویلی با حجم ثابت وارد دستگامی میشود؛ کاری انجام نکرده و تمام انرژی وارده بدستگاه صرف افزایش انرژی داخلی دستگام میشود. از نقطه نظر تئوری ملکولی انرژی داخلی هر دستگام مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل ملکولهای آن است. هر گاه این مجموع بصورت تابعی از دما قابل محاسبه باشد، با محاسبه نسبت تغییرات آن به تغییر دما میتوان فرمولی برای تعیین گرمای ویژه بدست آورد.

ساده‌ترین دستگاهها گاز کامل یک اتمی است که انرژی ملکولی آن کلاً بصورت انرژی جنبشی است و با فرمول ۲۰-۱۱ قابل محاسبه است.

$$U = \frac{3}{2} nRT = \text{انرژی جنبشی حرکت ملکولی}$$

هر گاه دمای دستگام با اندازه dT افزایش یابد افزایش انرژی جنبشی حرکت اتفاقی ملکولها برابر است با:

$$dU = \frac{3}{2} nRdT$$

در تحویلی که دمای دستگام در حجم ثابت با اندازه dT افزایش یابد انرژی وارده به جسم، بر اساس تعریف C_v برابر است با:

$$dQ = nC_v dT = dU$$

و از آنجا:

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

در قسمت ۱۹-۹ و جدول ۱۹-۱ نشان دادیم که اندازه C_v گازهای يك اتمی تقریباً برابر $\frac{3}{2}R$ است. این بهترین دلیل بر صحت مفروضاتی است که پایه نظریه جنبشی گازها را تشکیل میدهد. و باعث شد که عده‌ای که این نظریه را قبول نداشتند مجبور بقبول آن شوند. چون $C_p = C_v + R$ نتیجه میشود که نسبت نظری گرماهای ویژه گازهای کامل يك اتمی برابر است با :

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma = \frac{\frac{3}{2}R + R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1.67$$

که با نتایج تجربی که در جدول ۱۹-۱ ثبت شده است کاملاً موافق است. مسئله در مورد گازهای چند اتمی کمی پیچیده تر است. ملکولهایی که از دو یا چند اتم تشکیل شده‌اند، خود دارای «انرژی داخلی» هستند. این انرژی داخلی بسورت انرژی نوسانی آنها نسبت به بقیه ملکول و نیز بسورت انرژی چرخشی ملکول بدور خود میباشد. اکنون میدانیم اتم خود از هسته‌ای با بار مثبت و چند الکترون تشکیل شده است. حتماً مقداری انرژی در این بارهای الکتریکی نیز ذخیره میشود.

دمای يك جسم تابع انرژی جنبشی انتقالی ملکولهاست. وقتی گاز يك اتمی گرم میشود؛ همه انرژی گرمایی بصورت انرژی جنبشی انتقالی درمی‌آید و این باتوافق مقادیر نظری و تجربی C_v تایید میشود. ولی وقتی گرما وارد گاز چند اتمی شود باید منتظر بود که قسمتی از گرما بصورت «انرژی داخلی ملکولی» درآید. پس وقتی دو مقدار مساوی گرما به دو گاز يك اتمی و چند اتمی وارد شود و تعداد آنها در هر دو گاز مساوی باشند، افزایش دمای گاز چند اتمی باید کمتر از افزایش دمای گاز يك اتمی باشد؛ زیرا در گاز چند اتمی فقط قسمتی از گرما صرف بالابردن دما یا افزایش انرژی جنبشی انتقالی ملکولها میشود. برای افزایش دمای مساوی در دو گاز يك اتمی و چند اتمی، باید گرمای بیشتری بگاز چند اتمی داده شود. این شرح، کیفیت فزونی گرمای ویژه C_v گازهای چند اتمی را بر گازهای يك اتمی بیان میکند. در جدول ۱۹-۱ مقادیر عددی مثبت و اختلاف مذکور بارز است.

پیش از شروع بحث نظری درباره گرمای ویژه گازهای چند اتمی باید ابتدا اصل توزیع متشابه انرژی را مورد بحث قرار میدهیم.

۴۰-۵، اصل توزیع متشابه انرژی.

فرض کنید در ظرفی مخلوطی از چند گاز وجود دارد که با هم میل ترکیب شیمیایی ندارند

بنابراین هر يك از گازها بطور مستقل وجود دارند. برای سادگی فرض کنید فقط دو گاز A و B در ظرف وجود دارند.

فشار جزئی هر گاز فشاری است که اگر یکی از گازها بتنهائی در ظرف بود بردیواره ظرف وارد می‌آورد. تجربه نشان میدهد که فشار کل وارده از مخلوط بر دیواره ظرف برابر جمع فشارهای جزئی هر يك از گازهاست. این قانون را اولین بار John Dalton (۱۷۵۵-۱۸۴۴) کشف کرد و بنام قانون دالتن معروف است. این قانون بر طبق اصول نظریه جنبشی قابل پیش بینی است. هر يك از گازها بطور مستقل عمل میکنند مثل این گاز دیگر وجود ندارد. بنابراین اگر N_A تعداد ملکولهای گاز A و N_B تعداد ملکولهای گاز B در ظرف که حجم آن V است باشد از فرمول ۲۰-۹ فشارهای جزئی P_A و P_B چنین است

$$P_A = \frac{2}{3} \times \frac{N_A}{V} \times \frac{1}{2} m_A \bar{v}_A^2 \quad P_B = \frac{2}{3} \times \frac{N_B}{V} \times \frac{1}{2} m_B \bar{v}_B^2$$

P_A و P_B را در دو دسته فرمول بالا مساوی قرار میدهم نتیجه میشود:

$$\frac{1}{2} m_A \bar{v}_A^2 = \frac{3}{2} kT$$

$$\frac{1}{2} m_B \bar{v}_B^2 = \frac{3}{2} kT$$

یعنی انرژی جنبشی هر ملکول گرم از هر گاز مقدار است ثابت. هر گاه مخلوطی بیش از دو گاز داشته باشیم نیز این قانون صادق است. بنابراین ملکولهای سبکتر دارای سرعت بیشتریند بطوریکه انرژی جنبشی هر ملکول با ملکول دیگر مساوی باشد.

نتایج فوق نمونه‌ای از اصل توزیع متشابه انرژی است. هر ملکول موجود در يك مخلوط، از هر جنس که باشد انرژی جنبشی معینی را دارا خواهد بود.

نمونه دیگری از توزیع متشابه انرژی را میتوان از طریق مطالعه در تقارن پیدا کرد. انرژی جنبشی انتقالی هر ملکول تابع اندازه مؤلفه‌های سرعت آن بر سه محور مختصات x و y و z است. گوئیم ملکول دارای سه درجه آزادی انتقالی است. چون انرژی جنبشی

انتقالی کل هر ملکول برابر $\frac{3}{2} kT$ است مقدار متوسط انرژی مربوط به هر درجه آزادی $\frac{1}{2} kT$

خواهد بود.

ملکول گازهای يك اتمی را نقطه هندسی فرض کردیم که فقط انرژی جنبشی انتقالی دارد. اما ملکول گازهای دو اتمی را که شکل آنها را میتوان شبیه دمبل فرض کرد هم انتقال و هم دوران دارند. بردار سرعت زاویه‌ای ملکول میتواند در هر امتداد دلخواه قرار گیرد

و میتوان آنرا به مؤلفه درسه امتداد متعامد تجزیه نمود پس این ملکولها سه درجه آزادی انتقالی و سه درجه آزادی دورانی دارند .

حال باید دید انرژی جنبشی متوسط دورانی هر درجه آزادی چه رابطه‌ای با انرژی جنبشی متوسط انتقالی هر درجه آزادی انتقالی دارد. ساده‌ترین فرض، اصل توزیع متشابه انرژی است و چنانچه آنرا قبول کنیم هر درجه آزادی دورانی نیز برابر $\frac{1}{2}kT$ به‌مراه دارد بطور کلی f تعداد درجه آزادی کل یک ملکول است که سه تا آن درجه آزادی انتقالی است . بنابراین فرض ، انرژی جنبشی کل یک ملکول برابر است با :

$$U = f \times \frac{1}{2}kT$$

و انرژی کل U که منطبق به n ملکول است :

$$U = \frac{f}{2} NkT = \frac{f}{2} nRT$$

گرمای ویژه ملکولی در حجم ثابت عبارت است از :

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{f}{2} R$$

چون داریم $C_p = C_v + R$ پس خواهیم داشت :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{(f/2)R + R}{(f/2)R} = \frac{f+2}{2}$$

هر گاه $f=3$ باشد (چنانکه در گازهای یک اتمی هست) خواهیم داشت :

$$C_v = \frac{3}{2}R \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$

که با نتایج قبلی کاملاً موافق است .

منتظریم که در مورد گازهای دو اتمی، $f=6$ باشد (سه درجه آزادی انتقالی و سه درجه آزادی دورانی) بنابراین منتظریم که داشته باشیم :

$$C_v = \frac{6}{2}R = 5.97 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg} \quad \gamma = \frac{8}{6} = 1.33$$

اما چنین نیست. هر گاه $f = 5$ باشد نتایج با آنچه در جدول ۱۹-۱ ثبت شده است کاملاً موافق است در این صورت داریم:

$$C_v = \frac{5}{2}R = 4/9 \text{ cal/mole-deg} \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1/40$$

اما چرا ملکول فقط دو درجه آزادی دورانی دارد؟ یا اگر مقدار C_p و γ را در فرمولها قرار داده f درجه آزادی را حساب کنیم چرا همیشه جواب f صحیح نیست؟ از این گذشته گرمای ویژه گازهای چند اتمی با تغییر دما تغییر میکند بنابراین نه تنها درجه آزادی آنها اعداد کسری است بلکه با تغییر دما نیز تغییر میکند.

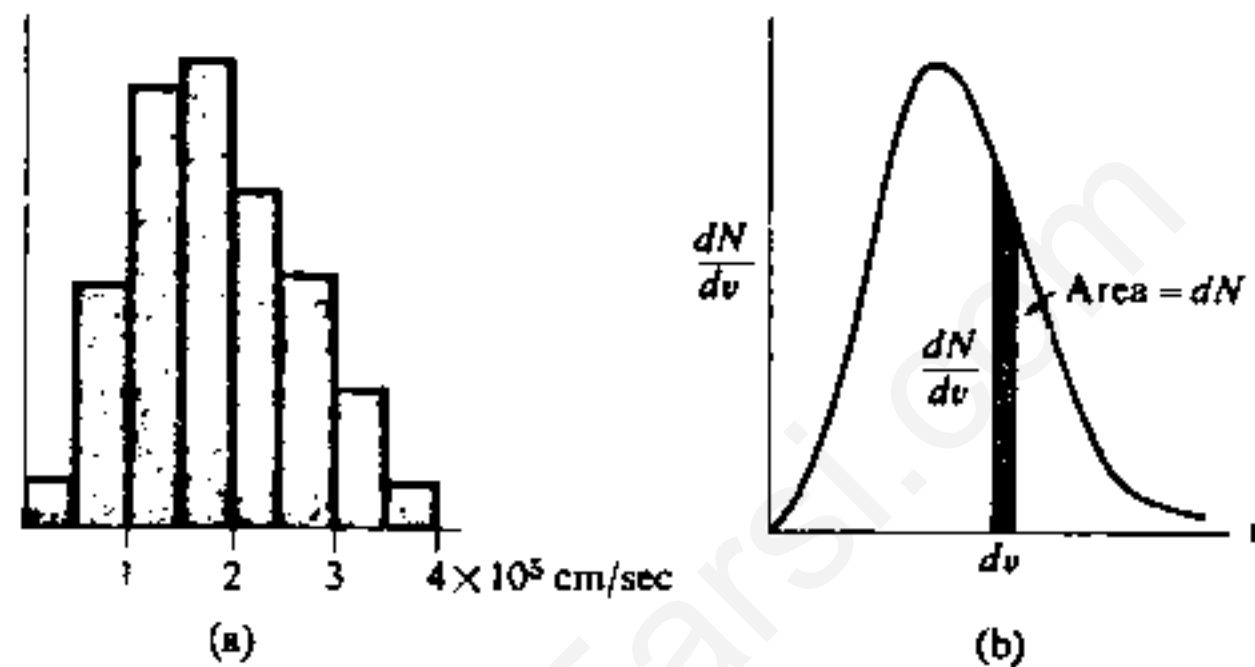
تا مدتی جواب این سئوالات مبهم بود. بنظر میاید که اصل توزیع متشابه انرژی مقبول نیست و این تنها اشکال هم نبود. ^{۱۹۲۰} که نظریه کوانتائی بیان شد باین سئوالات جواب داده شد. اکنون عقیده بر این است که اصل توزیع انرژی نظری کاملاً صحیح است ولی «توزیع متشابه» آن باید بنحودیگری تصحیح شود. اصل توزیع متشابه در دماهای بالا صحیح است اما در دماهای پائین و نزدیک صفر مطلق صحیح نیست. باید این نکته توضیح داده شود که نظریه کوانتیک ما را بفهم کامل مسئله قادر مینماید. و اینک گرمای اجسام با دقت بیشتری از طریق نظری محاسبه میشود تا از طریق تجربی.

۲۰-۶، توزیع سرعت بر ملکولها

با وجود اینکه مجذور سرعت ملکولها را در محاسبات قبل در دما و فشار مساوی، یکسان فرض کردیم نباید منتظر باشیم که همه ملکولهای گاز دارای سرعت مساوی باشند. تجربه نشان میدهد که نه تنها سرعت متوسط مجذور در همه ملکولها یکسان است بلکه اگر واقعاً سرعت ملکولها را اندازه بگیریم قسمت اعظم ملکولها دارای سرعتی در حدود سرعت متوسط هستند. اطلاعاتی از این قبیل را در ریاضیات از طریق رسم یا از طریق محاسبات آماری بدست میاورند. همانطور که در صد گروه معین سنی را در جمعیت یک کشور تعیین مینمایند بدون اینکه درباره درصد یک سن بخصوص، صحبت کنند تعداد افراد واقع در یک فاصله سنی مثلاً بین صفر و ۵ و بین ۵ و ۱۰ و غیره را تعیین مینمایند.

شکل ۲۰-۴ (a) هیستوگرام سرعت را در ملکولهای هیدروژن $300^\circ K$ نشان میدهد. سطح هر نوار معرف تعداد اتمهای دارای سرعت مربوط بآن نوار است که در امتداد محور افقی نوشته شده است. مثلاً سطح نوار سوم از سمت چپ معرف تعداد ملکولهایی است که سرعت آنها کمتر از $1/5 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ است. سطح کل متناسب با تعداد کل ملکولهاست حدودی که در شکل دیده میشود $99/96\%$ عدد کل ملکولها را شامل است $0/04\%$ درصد

را ملکولهایی تشکیل میدهند که سرعت آنها بیش از $4 \times 10^4 \text{ cm/sec}$ است هرچه سرعت زیادتر شود تعداد ملکولها کمتر میشود. سرعت متوسط مجذور برابر $1/96 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ است.



شکل ۴-۲۰ (a) توزیع سرعت ملکولی. (b) توزیع ماکسول-بولتزمن

هرگاه عرض نوارها را بتدریج کم کنیم نوارها باریک شده اختلاف ارتفاع هر نوار با نوار پهلوئی کمتر میشود. اما سطح کل ثابت میماند زیرا برابر تعداد کل ملکولهاست. هرگاه عرض نوارها (یا فاصله سرعت) کم و بینهایت کوچک فرض شوند منحنی مانند شکل ۴-۲۰ (b) بیک منحنی صاف و بدون دندان تبدیل میشود. سرعت را در یک نوار میتوان v فرض کرد چه عرض نوار کم و تغییر سرعت در حدود آن ناچیز است. سرعت در نوار پهلوئی $v + dv$ خواهد بود، تعداد ملکولهایی را که سرعت آنها در فاصله v و $v + dv$ است dN مینامیم که با سطح نوارها شور خورده قسمت b شکل معادل است. عرض این نوار چنانکه در شکل نشان داده شده است dv میباشد. ارتفاع هر نقطه از منحنی برابر $\frac{dN}{dv}$ و سطح کل زیر منحنی برابر سطح نوارهای شکل ۴-۲۰ (a) است. واضح است که سطح هر نوار، حاصل ضرب ارتفاع $\frac{dN}{dv}$ در عرض dv و برابر dN است.

فرمول محاسبه ارتفاع $\frac{dN}{dv}$ بصورت تابعی از v باروشهای مختلفی توسط ماکسول و بولتزمن بیان شده است و بنام تابع توزیع ماکسول - بولتزمن مشهور است. از بیان اثبات فرمول در اینجا خودداری کرده فقط نتیجه آنرا مینویسیم:

$$\frac{dN}{dv} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

میتوان نمای e را بصورت زیر نوشت :

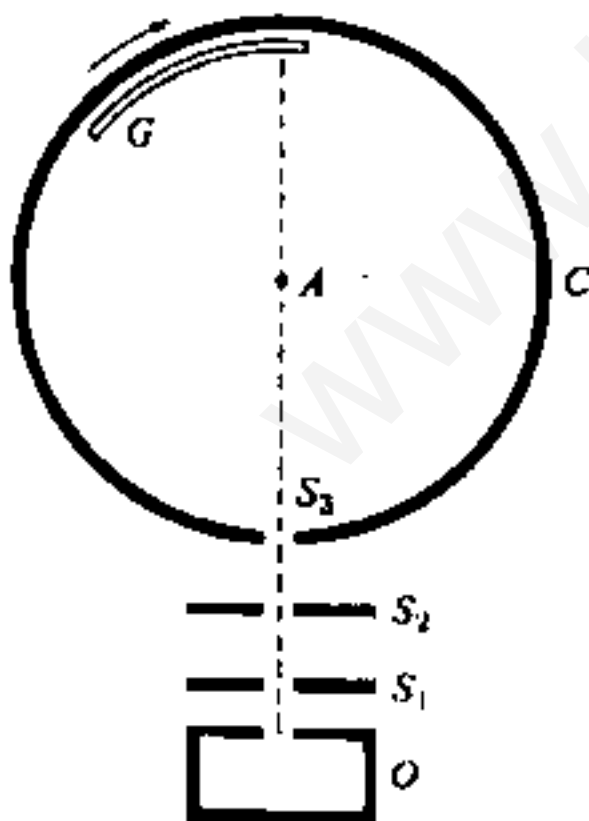
$$-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{kT} = -\frac{\text{انرژی جنبشی}}{kT}$$

در قسمت ۲۰-۲ نشان دادیم که توزیع ملکولها در ارتفاع نیز با فرمولی نمایی بیان میشود که نمای e در آن نیز بصورت :

$$-\frac{\text{انرژی پتانسیل}}{kT}$$

بود و مایه بینیم که در اینجا نیز kT سطح مبدئی برای تعیین انرژی ملکولی است .

۲۰-۷ ، روشهای تجربی اندازه گیری سرعت ملکولی



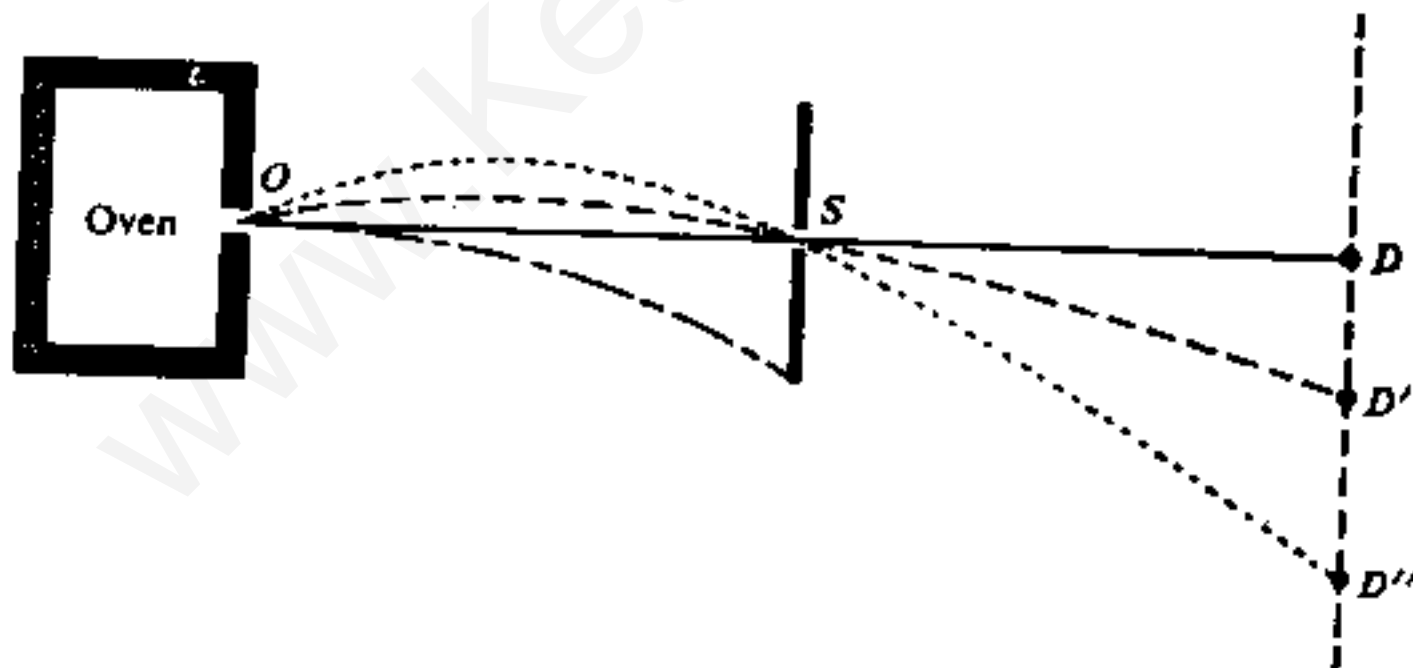
شکل ۲۰-۵ دستگاه زارتمان و کو
برای تعیین توزیع سرعت

با روش های مختلفی میتوان توزیع سرعت را بر ملکولهای يك گاز اندازه گیری نمود ، در شکل ۲۰-۵ دستگاهی بنام دستگاه Zartman و Ko که در فاصله سالهای ۱۹۳۰-۱۹۳۴ ساخته شده است نشان میدهد . اساس ساختمان این دستگاه را Stern در ۱۹۲۰ طرح ریزی کرد . نقره را در محفظه O ذوب و تبخیر میکنند . جریانی اذاتهای نقره از شکافهای S_1 و S_2 عبور کرده وارد محفظه خلا میشود . سیلندر C تقریباً در هر دقیقه ۶۰۰۰ دور حول محور A میچرخد هر گاه سیلندر ساکن باشد جریان ملکولها از شکاف S_2 عبور کرده وارد محفظه سیلندر میشود و بصفحه

شیشه ای و مقعر G برخورد مینماید . ملکولها بسطح شیشه ای G می چسبند و تعداد ملکولها را که بهر قسمت چسبیده با برداشتن شیشه و قرار دادن آن در دستگاه میکروفوتومتر میتوان اندازه گرفت و اساس کار میکروفوتومتر عبور نور از شیشه و تولید لکه های سیاه در محل تراکم آنها در عکس میباشد .

وقتی سیلندرمی چرخد فقط در زمان کوتاهی که S_1 و S_2 و S_3 بر روی يك خط مستقیم قرار دارند وارد محفظه C میشود. محل برخورد ملکولها روی سطح G نیز بطرف چپ منتقل میشود زیرا قبلاً دستگاه ساکن بود و اکنون میچرخد. هرچه سرعت ملکولها کمتر باشد فاصله آنها از محل برخورد در حالت سکون بیشتر میشود. تراکم ملکولها در فواصل مختلف، «طیف سرعت» را تشکیل میدهد.

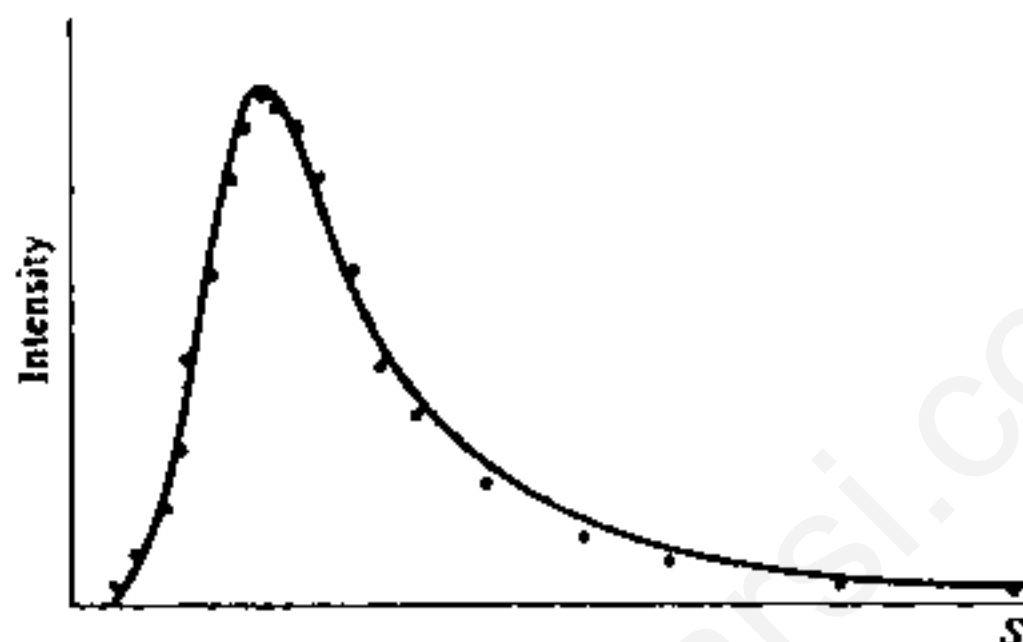
اندازه گیری جدیدتر و دقیق‌تری در سال ۱۹۴۷ بر اساس استفاده از سقوط آزاد ملکولها بصورت اشعه ملکولی بوسیله Estermann و Simpson و Stern انجام شد. صورت ساده دستگاه مورد استفاده آنها در شکل ۲۰-۶ نشان داده شده است. شعاعی از اتمهای سزیوم از شکاف O خارج میشود. از شکاف S نیز عبور کرده بسیم تنگستن D برخورد میکند. فشار گاز درون دستگاه در حدود 10^{-8} میلیمتر جیوه است. شکاف وسیم تنگستن بطور افقی قرار دارند. اتم سزیوم پس از برخورد بسیم تنگستن یونیزه شده مجدداً تبخیر شده جذب سیلندری که دارای بار منفی است و در اطراف سیم قرار دارد (و در شکل نشان داده نشده است) میشود. یون‌هایی که بسیلندر برخورد می‌کند تعداد اتم سزیوم را که در ثانیه بسیم برخورد میکنند مشخص مینماید.



شکل ۲۰-۶ شمای دستگاه استرمان، سامسون و شترن

هر گاه نیروی جاذبه ثقلی وجود نداشت فقط آندسته از اتمها که در امتداد افقی از O خارج میشدند میتوانند از S عبور کنند و در نقطه D بکلکتور برخورد کنند. سرعت آنها هر چه باشد محل برخورد را تغییر نمی‌دهد. اما چون جاذبه ثقلی وجود دارد وقتی اتمی در امتداد افقی خارج شود به S نمیرسد (اشل محور قائم شکل بزرگتر از اشل محور افقی آن انتخاب شده است). خط چین و نقطه چینی که در شکل نشان داده شده است مسیر دو اتم را که از O خارج و به S رسیده‌اند نشان میدهد. این مسیرها سهمی هستند. سرعت اتمی که روی

مسیر خط چین حرکت کرده است بیشتر از اتم دیگری بوده است. هر گاه دتکتوری را از وضع D روی پائین حرکت دهند اتمهایی که بر مسیر خط چین در حرکت اند در D' بان برخورد میکنند و اتمهای واقع بر مسیر نقطه چین در نقطه D'' بان برخورد میکنند و قس علیهذا. با اندازه گیری شدت یونها در نقاط مختلف میتوان توزیع سرعت را اندازه گرفت.



شکل ۲۰-۷

شکل ۲۰-۷ منحنی حاصله از اندازه گیری مذکور است. طول هر نقطه از منحنی متناسب با فاصله کلکتور از وضع D و عرض آن متناسب با شدت جریان وارده به کلکتور یعنی متناسب با سرعت ملکول است. نقاط از طریق تجربه بدست آمده اند و منحنی از طریق محاسبات نظری رسم شده است (فرمول ماکسول) جریان در فواصل بیشتر (سرعت کمتر) کمتر از مقدار محاسبه شده بکمک فرمول است و این بعلت برخورد ملکولها در نزدیکی شکاف O یکدیگر است. بطور کلی تجربه و تئوری بنحورضایت بخشی باهم موافق هستند.

۲۰-۸، سطح مقطع برخورد. پویش آزاد میانگین

در بدست آوردن معادله مشخصه گازهای کامل فرض کردیم ملکولها نقاط هندسی مادی هستند که آزادانه حرکت کرده بایکدیگر برخورد نمی کنند یکی از ایراداتی که در ابتدا بر این نظریه وارد میاید این بود که هر گاه ملکولها با سرعت خیلی زیاد در حرکت اند باید بمحض اینکه مقداری گاز در گوشه ای از یک فضا رها شد فوراً در همه جا پخش شود. اما میدانیم هر گاه شیشه عطری را باز کنیم مدت قابل ملاحظه ای طول میکشد تا بوی عطر در تمام اطاق پخش شود ولی بزودی معلوم شد که علت کندی دیفوزیون یک گاز، برخورد ملکولها یکدیگر است که باعث میشود ملکولها مسیر زیگزاگ داشته باشند.

ملکولهای واقعی دارای ابعاد معین می باشند و در این مبحث فرض میکنیم که ملکولها صلب و کروی هستند. وقتی دو ملکول بهم برخورد میکنند که فاصله مراکز آنها از یکدیگر از