

القانون الصفري: مفهوم درجة الحرارة

The Zeroth Law: The Concept of Temperature

جاءت فكرة القانون الصفري متأخرة بعض الشيء. فمع أنه كان معروفاً منذ زمن طويل أن وجود هذا القانون ضروري من أجل البناء المنطقي للثيرموديناميك، إلا أنه لم يكرم باسم ولا برقم إلا في مطلع القرن العشرين، أي في الفترة التي كان عندها قد تأسس كل من القانون الأول والقانون الثاني، وأصبح من غير الممكن إعادة الترتيم. وكما سيتضح فإن كل قانون منها يقدم الأساس العملي لإظهار خاصية ثيرموديناميكية. إن القانون الصفري هو الذي يبين ويحدد الأساس لمعنى الخاصية التي لربما تكون الأكثر شيوعاً، ولكن في الحقيقة الأكثر غموضاً من غيرها وهي: **درجة الحرارة**.

وعلم الثيرموديناميك، كغيره من العلوم، يأخذ المصطلحات والكلمات المستعملة في حياتنا اليومية ويحلو للبعض القول إنه يختطفها، ثم يقوم بتهذيبها وجعلها ذات معنى خاصاً به محدداً بطريقة لا لبس فيها. وسنرى هذا الأمر يحدث خلال هذه المقدمة للثيرموديناميك. إنه يبدأ من لحظة دخولنا إلى هذا العلم. ففي الثيرموديناميك، يسمى الجزء من الكون الذي يكون في مركز اهتمامنا **النظام system**. والنظام قد يكون قطعة حديد أو كأس ماء أو آلة أو جسم إنسان. بل قد يكون جزءاً محدداً من أي من هذه الأشياء. أما الجزء المتبقي من الكون، أي كل الكون منقوصاً منه النظام، فيسمى **المحيط surroundings**. فالمحيط إذاً هو المكان الذي نقف فيه لعمل مشاهداتنا على النظام

واستنتاجاتنا لخواصه. وكثيراً ما يكون المحيط مجرد حمام من الماء عند درجة حرارة ثابتة، غير أن محيطاً كهذا هو تقريب متحكم به كثيراً إذا ما قورن بالمحيط الحقيقي، أي بقية الكون. وهكذا نجد أن النظام ومحيطه يشكلان معاً ما يسمى **الكون universe**. إنه وفي الوقت الذي تعني فيه كلمة **الكون** بالنسبة لنا **كل شيء**، فإنها قد لا تعني لأحد الثيرموديناميين غير كأس ماء (**هو النظام**) مغمورٍ في حمام مائي (**هو المحيط**).

يعرف النظام بمحدوده التي تفصل بينه وبين محيطه. فإذا كان بالإمكان إضافة مادة إلى النظام أو أخذ مادة منه، أي إذا كان النظام قادراً على أن يتبادل المادة مع محيطه، فإن النظام يوصف بأنه **مفتوح open**. الجردل، أو بعبارة أطف الكأس المفتوح، مثال لذلك، كوننا نستطيع ببساطة سكب المادة منه أو فيه. أما إذا كانت حدود النظام منيعة، بمعنى أنها غير منفذة للمادة، فإن النظام يوصف بأنه **مغلق closed**. تعد القارورة المغلقة بإحكام مثلاً لذلك. ولكن لو كانت حدود النظام منيعة إزاء كل شيء، بمعنى بقاء النظام على حالته دون تغير، بغض النظر عن أي شيء يحدث في محيطه، فإن النظام يوصف بأنه **معزول isolated**. ويعد الدورق المفرغ المغلق بإحكام مثلاً قريباً جداً على ذلك*.

تعتمد خواص النظام على الظروف السائدة. فعلى سبيل المثال، يعتمد ضغط الغاز على حجم الحيز الذي يشغله، ويمكن لنا أن نلاحظ أثر تغيير الحجم على الضغط لو كانت جدران النظام مرنة. من الأفضل التفكير بـ "الجدار المرن" على أنه يعني أن كل جدران النظام قاسية وفي كل الاتجاهات عدا جزء أو قطعة محددة من هذه الجدران تكون هي الوحيدة المرنة أي القادرة على التحرك نحو الداخل والخارج، وعادة ما

* من أمثلة الدوارق المفرغة، الزجاج اللماع الموجود في حافظات الشاي والقهوة مثلاً، والذي يسمى أحياناً "الثيرموس" وهي كلمة أصلها ثيرم therm بمعنى حرارة. (المترجم).

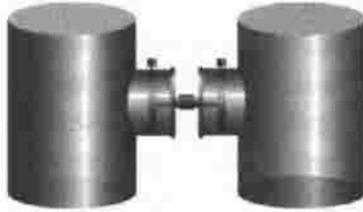
تسمى *المكبس piston*. يمكنك تحيّل مضخة الهواء المستخدمة لنفخ إطارات الدراجات الهوائية حينما تسد فتحتها بإصبعك.

تقسم الخواص إلى قسمين. *الخواص الشاملة extensive properties*، وهي التي تعتمد قيمتها العددية على كمية المادة الموجودة في النظام، بمعنى أنها تعتمد على *مدى extent* هذه المادة. ويمكن القول بأن كتلة النظام هي خاصية شاملة، وكذلك حجمه. ولذلك فكيلوغرامان من الحديد يشغلان ضعف الحجم الذي يشغله كيلوغرام واحد من الحديد. أما القسم الثاني من الخواص فهو *الخواص المركزة (أو المكثفة) intensive properties*، وهي الخواص التي لا تعتمد قيمتها العددية على كمية المادة الموجودة في النظام، بمعنى أنها مستقلة عنها. ويمكن اعتبار درجة الحرارة (مهما كانت قيمتها)، والكثافة مثالين لهذه الخواص المركزة. فدرجة حرارة عينة ماء مأخوذة من خزان ماء ساخن حرك جيداً هي نفسها بغض النظر عن كمية الماء المأخوذة. وكذلك الأمر فإن كثافة الحديد هي 8.9 g cm^{-3} سواء كان الحديد الذي لدينا كيلوغراماً واحداً أو كيلوغرامين. وسنواجه العديد من الأمثلة لكلا النوعين خلال مسيرتنا في هذا الكتاب، ومن المعين المحافظة على معرفة الفرق بينهما.

بعد هذه التعريفات الضبابية، سنلجأ الآن لاستخدام مكبس - أي قطعة معينة قابلة للحركة ضمن حدود النظام - بغية تقديم مفهوم هام يكون أساساً نعتمد عليه لتقديم أحجية أو لغز درجة الحرارة والقانون الصفري نفسه.

افترض أن لدينا نظامين مغلقين لكل منهما مكبس في أحد جوانبه، وكل مكبس مُثَبَّت في موضعه بمشبك يمكننا من جعل الإناء غير مرن، أي غير قابل للتمدد أو الانكماش (الشكل رقم ١.١). والمكبسان موصولان ببعضهما بعضاً بواسطة قضيب صلب، بحيث إذا تحرك أحدهما نحو الخارج تحرك الآخر نحو الداخل. إذا أزلنا المشبكين من مكانيهما وعمل المكبس الأيسر على دفع المكبس الأيمن إلى داخل الإناء الأيمن فسنستنتج أن الضغط إلى اليسار كان أعلا من الضغط إلى اليمين حتى ولو لم تكن قد قسنا الضغطين

مباشرة. ولو كان الذي قد فاز في المعركة المكبس الأيمن لاستتجنا أن الضغط إلى اليمين كان هو الأعلى. ولو انتهت عملية نزع المشبكين بعدم التحرك في أي من الاتجاهين لاستتجنا أن الضغطين كانا متساويين. إن التعبير الفني الذي يطلق على الظرف الناتج عن تساوي الضغطين هو **التوازن الميكانيكي** *mechanical equilibrium*. وبالنسبة لعلماء الثيرموديناميك، يغدو عدم حدوث أي شيء أمراً مدهشاً أو على الأقل شيقاً، وسنرى أن أهمية هذا الظرف المحقق للتوازن تنمو كلما تقدمنا في معرفة القوانين.



الشكل رقم (١,١). إذا كان ضغطا الغازين في الإنائين مختلفين فإن إزالة المشبكين ستجعل المكسبين يتجهان لذا الاتجاه أو ذاك حتى يصبح الضغطان متساويين. ويصبح النظام عندئذ في حالة توازن ميكانيكي. ولكن لو كان الضغطان متساويين فإن إزالة المشبكين لن تؤدي إلى تحرك المكسبين نحو أي من الاتجاهين كون النظام في حالة توازن ميكانيكي أصلاً.

نحتاج إلى مظهر آخر للتوازن الميكانيكي: نعم سيبدو هذا المظهر بديهياً هنا، ولكنه هو الذي يؤسس للتماثل الذي سنحتاج إليه عند تقديم مفهوم درجة الحرارة. افترض وجود نظامين A و B أصبحا في حالة توازن ميكانيكي بعدما نزعنا مشبكيهما، أي أن ضغطيهما أصبحا متساويين. افترض الآن أننا فصلنا النظام A عن النظام B ووصلناه بنظام ثالث هو C مجهزاً هو الآخر بمكبس، وأننا لم نلاحظ حدوث تغير: سنستنتج أنهما في حالة توازن ميكانيكي وبمقدورنا أن نواصل الاستنتاج أن ضغطيهما متساويان. افترض الآن أننا فصلنا النظام C عن النظام A ووصلناه بالنظام B، فإننا سنكون على يقين وبدون إتمام التجربة بأن ما سيحدث هو لا شيء. إن تساوي A مع B

ومع C في الضغط يجعلنا متأكدين من تساوي B مع C في الضغط أيضاً، وأن الضغط هو مؤشر عام universal نستدل بواسطته على التوازن الميكانيكي.

الآن نتقل من الميكانيكا إلى التيرموديناميك وعالم القانون الصفري. افترض أن للنظام A جدراناً معدنية قاسية، وكذلك الأمر بالنسبة للنظام B. حينما نجعل النظامين في حالة تماس، فإنه قد يطرأ عليهما شيء من التغير الفيزيائي، كأن يتغير ضغطهما أو قد نرى، من خلال ثقب، تغيراً في اللون. إننا نعبّر عن ذلك بقولنا حسب كلامنا اليومي "إن الحرارة قد انسابت من أحد النظامين إلى الآخر" ومن ثم حدث تغير لخواصهما. لا تتخيل مع هذا أننا نعرف الآن ما هي الحرارة: فهذا السر الغامض هو شأن القانون الأول، ونحن بعد لسنا حتى عند القانون الصفري.

حتى ولو أن النظامين مصنوعان من معدن فإن الحالة قد تكون عدم حدوث تغيرات عند تماسهما، وعندئذ نقول إنهما في حالة توازن حراري *thermal equilibrium*. خذ بالاعتبار الآن ثلاثة أنظمة (الشكل رقم ١.٢)، تماماً مثلما كنا نتحدث عن حالة التوازن الميكانيكي. لقد ثبت أنه إذا وضع النظام A في حالة تماس مع النظام B ووجد أنهما في حالة توازن حراري، وكذلك إذا وضع النظام B في حالة تماس مع النظام C ووجد أنهما في حالة توازن حراري أيضاً، فإنه تبعاً لذلك إذا وضع النظام C في حالة تماس مع النظام A فسنجد دائماً أنهما في حالة توازن حراري. هذه النتيجة التي يجوز لنا وصفها بأنها "غير ذات بال" هي في الواقع المحتوى الأساسي للقانون الصفري

للتيرموديناميك الكيميائي the zerorth law of chemichal thermodynamics :

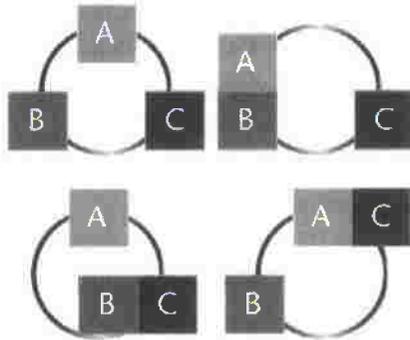
إذا كان A في حالة توازن حراري مع B، و B في حالة توازن حراري

مع C فإن C سيكون في حالة توازن حراري مع A.

يدل القانون الصفري ضمناً على أنه مثلما أن الضغط هو خاصية فيزيائية نستطيع بواسطتها معرفة متى ستكون الأنظمة، بغض النظر عن تركيبها وكميتها، في

حالة توازن ميكانيكي عند تماسها، فإن ثمة خاصية فيزيائية أخرى موجودة نستطيع بواسطتها معرفة متى ستكون الأنظمة، وبغض النظر أيضاً عن تركيبها وكميتها، عند تماسها في حالة توازن حراري. نسمي هذه الخاصية: **درجة الحرارة temperature** *.

بمقدورنا الآن تلخيص العبارة الخاصة بالتوازن الحراري فيما بين الأنظمة الثلاثة ببساطة، وذلك بالقول: **أن جميعها متساوية في درجة الحرارة**. إننا وحتى الآن لا ندعي أننا نعرف ما هي درجة الحرارة، فكل ما نقوم به مجرد إدراك إن القانون الصفري يشير إلى وجود معيار للتوازن الحراري: **إذا تساوت درجتا حرارة نظامين، فإنهما سيكونان متوازنين حرارياً متى جعلنا متماسين من خلال جدران موصلة، وستنتاب المشاهد لهما الدهشة لعدم حدوث شيء.**



الشكل رقم (١,٢). تمثيل للقانون الصفري يتضمن (فوق إلى اليسار) ثلاثة أنظمة يمكن جعلها في حالة تماس حراري. إذا وجد أن A متوازن حرارياً مع B (فوق إلى اليمين)، وB متوازن حرارياً مع C (تحت إلى اليسار)، فإننا سنكون على يقين بأن C لابد وأن يكون متوازناً حرارياً مع A متى ما أصبحا في حالة تماس (تحت إلى اليمين).

* حينما نبحث عن معنى كلمة temperature في أهم معاجم اللغة الإنجليزية فنسجد أن the degree of heat أو the degree of hotness or coldness وهذا المعنى هو بالضبط الترجمة الحرفية لـ "درجة الحرارة" في اللغة العربية، ومن ثم فبمقدورنا القول إن الترجمة الإنجليزية لدرجة الحرارة هي the degree of heat إضافة إلى temperature. (المترجم).

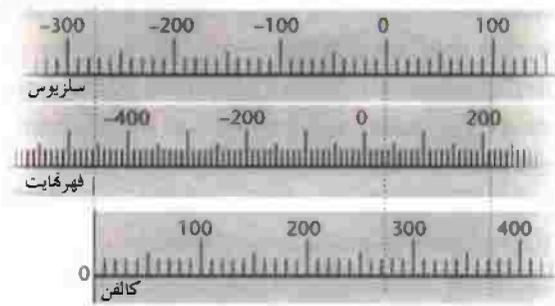
نستطيع الآن إثراء حصيلة المفردات التيرموديناميكية باثنتين أخريين. الأولى هي مفردة: **الجدار الدياثيرمي، أو الجدار المنفذ للحرارة** *diathermic wall*. الجدار المنفذ للحرارة هو الذي يكون قاسياً ويسمح بحدوث تغير في الحالة حينما يسمح لنظامين مغلقين بالتماس. يوصف ذلك بلغة الفصل الثاني القادم بأنه يسمح بمرور الحرارة. إن كلمة دياثيرم مشتقة من كلمتين يونانيتين، الأولى ديا: وتعني "عبر"، والثانية ثيرم: وتعني "حرارة". الحالات المعتادة للجدران الدياثيرمية (المنفذة للحرارة) هي المعدنية، ولكن أي مادة أخرى موصلة للحرارة ستقوم بنفس العمل. تعد القدور أوواني دياثيرمية تسمح بعبور الحرارة. إن عدم حدوث تغير للدليل على إما تساوي درجتا الحرارة، وإما - إن كنا نعرف أنهما مختلفتان - أن الجدران ليست دياثيرمية، أي غير منفذة للحرارة. يوصف هذا النوع من الجدران بأنه *adiabatic*، أي **جدار آدياباتي** أو حسب الترجمة العربية **جدار مكظوم**. ونستطيع أن نتوقع أن الجدران آديباتية متى ما كانت عازلة للحرارة، مثل الدورق المفرغ، أو إذا كان النظام محاطاً بإسفنج البولي ستايرين.

القانون الصفري هو أساس وجود التيرموتر (ميزان الحرارة)، أي الجهاز الذي نقيس به درجة الحرارة. التيرموتر هو حالة خاصة للنظام B الذي تحدثنا عنه سابقاً. هو نظام له خاصية يمكن له أن يتغير إذا ما وضع في حالة تماس مع نظام ذي جدران منفذة للحرارة (دياثيرمية). تستفيد التيرموترات النموذجية من خاصية التمدد الحراري للزئبق أو من خاصية التغير في الخواص الكهربائية للمواد بتغير درجة الحرارة. ومن ثم فإنه إذا كان لدينا النظام B (وهو التيرموتر) وجعلناه في حالة تماس حراري مع النظام A ولم يحدث نتيجة لذلك أيّ تغير للتيرموتر، ثم جعلنا التيرموتر في حالة تماس مع النظام C ولم يحدث له أيضاً أيّ تغير، فإنه بمقدورنا أن نقرر أن النظامين A و C لهما درجة الحرارة نفسها.

توجد عدة تدرجات لدرجة الحرارة، أما كيفية إيجاد كل منها فتعد أصلاً من الحقول الخاصة بالقانون الثاني (انظر الفصل الثالث). ولكن، حتى ولو كان ذلك ممكناً، سيكون من الصعب عدم الرجوع إلى هذه التدرجات إلا بعد الفصل الثالث، خاصة وأن الجميع يعرفون تدرج سلزيوس (التدرج المتوي) وتدرج فهرنهايت. صمم الفلكي السويدي آنديرز سلزيوس Andres Celsius، المولود سنة ١٧٠١م والمتوفى سنة ١٧٤٤م، والذي سمي التدرج المذكور سابقاً باسمه، تدرجاً يتجمد فيه الماء عند 100°C ويغلي عند 0°C ، وهو المعاكس للصورة الراهنة من تدرجه (0°C و 100°C على التوالي). أما الألماني دانيال فهرنهايت Daniel Fahrenheit، المولود سنة ١٦٨٦م والمتوفى سنة ١٧٦٣م، فهو أول من استعمل الزئبق في تيرموتر: ولقد وضع الدرجة 0° لأدنى درجة حرارة تمكّن من الوصول من خلالها لخليط من الملح والثلج والماء، ووضع الدرجة 100° لدرجة حرارة جسمه هو شخصياً. وحسب هذا التدرج يتجمد الماء عند 32°F ويغلي عند 212°F (الشكل رقم ١،٣).

كانت الفائدة المؤقتة لتدرج فهرنهايت، إبان ذلك الزمن البدائي من الناحية التكنولوجية، هي أن الحاجة إلى قيم سالبة كانت نادرة. ومع هذا وكما سنرى فهناك درجة حرارة صفر مطلق، أي صفر لا يمكن تخطيه، حيث لا معنى للقيم السالبة إلا في حالة شكلية معينة، ليست تلك التي تعتمد على تقنية ذلك الزمن (انظر الفصل الخامس). ولذلك فمن الطبيعي أن نقيس درجات الحرارة بجعل الصفر 0 عند أدنى صفر تكون المحافظة عليه ممكنة، والوصول إليه ممكن هو الآخر، وأن نشير إلى أن هذه الدرجة هي **درجة الحرارة التيرموديناميكية thermodynamic temperature**. يرمز لدرجة الحرارة التيرموديناميكية بالحرف T، وفي هذا الكتاب أينما ورد هذا الرمز فإنه يعني درجة الحرارة المطلقة، حيث إن $T = 0$ تعني أدنى درجة حرارة ممكنة. إن أكثر تدرجات درجة الحرارة التيرموديناميكية شيوعاً هو **تدرج كالفن Kelvin scale**، الذي يستعمل

درجات لها نفس مقياس درجات سلفيوس ، وتسمى باسم درجات كالفن ("kelvin") ويرمز لها بالرمز K. حيث يتجمد الماء على هذا التدرج عند 273 K (أي فوق الصفر المطلق بعدد من الدرجات يساوي 273 درجة بمقياس درجات سلفيوس ، ولا تستخدم في تدرج كالفن إشارة الدرجة التي يرمز لها بدائرة صغيرة مرتفعة ، °) ، ويغلي عند 373 K. ويمكن بطريقة أخرى القول إن الصفر المطلق يقع عند -273°C . في أحيان أخرى قد يصادفك **تدرج رانكين Rankine scale** ، وفيه يعبر عن الدرجات المطلقة بدرجات لها نفس مقياس درجات فهرنهايت.



الشكل رقم (١,٣). تبيان للعلاقة بين ثلاثة تدرجات حرارية شائعة. يوضح الخط الرأسي المنقط الأيسر أدنى درجة حرارة يمكن الوصول إليها، ويوضح الخطان المنقطان الآخران الدرجتين القياسيتين لتجمد الماء وغليانه.

سأقوم في كل فصل من الفصول الثلاثة الأولى بتقديم خاصية من زاوية نظر مراقب خارجي. ثم سأثري فهمنا بتبيين كيف أن الخاصية تغدو جلية عبر التفكير فيما يجري **داخل النظام**. الحديث عن "داخل" النظام ، أي تركيبه بدلالة الذرات والجزيئات ، هو أمر دخلي أو غريب بالنسبة للثيرموديناميك التقليدي (الكلاسيكي) ، ولكنه يضيف فهماً أعمق ، والفهم هو مغزى العلوم.

الثيرموديناميك (التقليدي) الكلاسيكي هو ذلك الجزء من الثيرموديناميك الذي انبثق إبان القرن التاسع عشر قبل أن يقتنع أحد بشكل كامل بحقيقة الذرات، حيث كانوا يهتمون بالعلاقات القائمة بين الخواص الكلية bulk properties، أي خواص الجسم المحسوس بالحواس البشرية. وبإمكانك ممارسة الثيرموديناميك الكيميائي فهماً وتعاملاً حتى ولو كنت لا تصدق بوجود الذرات. وفي نهاية القرن التاسع عشر، أي حينما غدت الذرات حقيقة مسلماً بها نشأت صورة جديدة للثيرموديناميك هي **الثيرموديناميك الإحصائي statistical thermodynamics**، والذي سعى إلى معرفة الخواص الكلية للمادة بدلالة ذراتها المكونة لها. وتدل كلمة "إحصائي" الموجودة في هذا الاسم، أي في "الثيرموديناميك الإحصائي"، على حقيقة أنه عند دراسة الخاصية الكلية فإننا لسنا بحاجة لأن نفكر بسلوك كل ذرة من الذرات على حدة، بل أننا بحاجة إلى التفكير بمعدل سلوك عدد هائل من الذرات. فمثلاً ينشأ ضغط الغاز بفعل اصطدامات جزيئاته بجدران الإناء الموجودة فيه، ومع هذا ففهمنا وقياسنا للضغط لا يستدعي حساب مساهمة كل جزيء على حدة: **يكفي أن نعرف معدل وابل اصطدامات كل الجزيئات بالجدران**. باختصار، فإنه في الوقت الذي يتعامل فيه **الديناميك dynamics** مع سلوك كل جسم على انفراد فإن **الثيرموديناميك thermodynamics** يتعامل مع معدل سلوك العدد الكلي من الأجسام.

والمفهوم الأساسي في علم الثيرموديناميك الإحصائي الذي يعيننا في هذا الفصل هو معادلة استنبطها لادويغ بولتزمان Ludwig Boltzmann، المولود سنة ١٨٤٤م والمتوفى سنة ١٩٠٦م، قرب نهاية القرن التاسع عشر. كان ذلك قبل إقدامه على الانتحار بفترة وجيزة، والذي كان من أسبابه معارضة لأفكاره لم يطقها ويحتملها من زملائه الذين كانوا غير مقتنعين بوجود الذرات. وبمثل ما قدم القانون الصفري مفهوم درجة الحرارة انطلاقاً من الخواص الكلية للمادة، فإن ما استنبطه بولتزمان قد قدم نفس المفهوم انطلاقاً من وجهة نظر الذرات، بل وأضأء معنى درجة الحرارة.

ولفهم طبيعة معادلة بولتزمان، فإننا بحاجة إلى معرفة أن الذرة يمكن أن توجد بطاقات محددة فقط، ومع أن هذا هو مجال علم ميكانيكا الكم، إلا أننا لسنا بحاجة لأي من تفاصيل هذا العلم، عدا هذه النتيجة (الذرة لا توجد إلا بطاقات محددة). عند درجة حرارية معينة - من المنظور الكلي - فإن تجمعاً لعدد كبير من الذرات سيتضمن بعضاً من الذرات عند أدنى حالة طاقة (حالة الخمود *ground state*)، وبعضاً آخرًا عند حالة من طاقة أعلى، وهكذا تباعاً، مع تناقص في الأعداد ذات الطاقات الأعلى فالأعلى. وحينما تستقر أعداد الذرات لكل حالة من حالات الطاقة عند مقادير محددة، حيث يقال إنها وصلت إلى ما يعرف باسم تعدادات السكان عند "التوازن"، أي أعداد الذرات عند التوازن لكل حالة طاقة *equilibrium populations*، عنئذٍ، ومع أن الذرات تستمر في التقافز فيما بين المستويات، فإن عدد الذرات الخاص بكل حالة من حالات الطاقة يبقى ثابتاً دون تغيير. ولقد تبين أن هذه التعدادات يمكن حسابها من معرفة طاقات الحالات، ومن معرفة معامل وحيد يرمز له بالرمز β ، (بيتا).

وتوجد طريقة أخرى للتفكير بهذه المسألة، وهي التفكير بمجموعة أرفف مثبتة في جدار على ارتفاعات مختلفة، حيث تمثل الأرفف الحالات المسموح بها، وتمثل الارتفاعات كميات الطاقة المسموحة بأن تكون عليها هذه الحالات. وتجدر الإشارة إلى أن طبيعة هذه الطاقات ليست مهمة: فقد تكون انعكاساً لحركات انتقالية أو دورانية أو اهتزازية للجزيئات. ثم سنفكر بقذف كرات (تمثل الجزيئات) نحو الأرفف، ثم نحدد أين حطت هذه الكرات. سيتبين لنا أن التوزيع الأكثر احتمالاً للسكان *population*، (أي لعدد الكرات الذي حط فوق كل رف) لعدد كبير من عميات القذف، يمكن التعبير عنه بدلالة ذلك المعامل المنفرد β .

يسمى التوزيع الدقيق والمحكم للجزيئات على مستويات الطاقة المسموح بها، أو الكرات فوق الأرفف، توزيع بولتزمان *Boltzmann distribution*، ونظراً للأهمية

القصوى لهذا التوزيع فإن الأمر يستدعي معرفة صيغته. ولتبسيط المهمة سنعبر عن هذا التوزيع بدلالة نسبة تعداد الجسيمات التي تقطن أو تتخذ حالة معينة، وهذه الحالة ذات طاقة قدرها E ، إلى تعداد الجسيمات التي تقطن أو تتخذ حالة الخمود ذات الطاقة صفر 0 :

$$\text{Population of state of energy } E / \text{Population of state of energy } 0 = e^{-\beta E}$$

وهكذا نرى أن تعداد الجسيمات يتناقص بشكل أُسيّ مع ازدياد طاقة الحالة: أي توجد في الأرفف العلوية كرات أقل مما هو موجود في السفلية. كما نرى أنه كلما ازدادت قيمة المعامل β ، كلما نقص تعداد الجسيمات في المستوى المعني وأخذت الكرات تهبط نحو الأرفف الأقل في الطاقة. وبذلك فإنها تحافظ على توزيعها الأسي ولكن تعدادها يأخذ بالتلاشي بشكل متزايد بزيادة الطاقة.

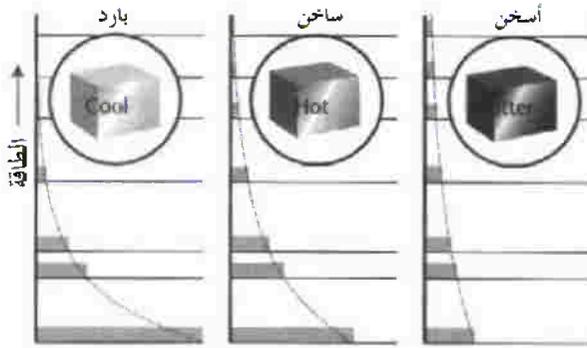
وعند استعمال توزيع بولتزمان لحساب خواص تجمع من الجزيئات، كحساب ضغط عينة غازية، فإنه قد تبين إمكانية إنجاز ذلك بمعكوس درجة الحرارة المطلقة، وعلى وجه الخصوص $\beta = 1/kT$ ، حيث k هو ثابت بولتزمان *Boltzmann constant*. ولجعل β على نفس مقياس درجة الحرارة المطلقة فإن قيمة k ستكون $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$. والنقطة التي ينبغي تذكرها هنا هي أنه وبسبب التناسب العكسي بين درجة الحرارة و β فإنه كلما ارتفعت درجة الحرارة انخفضت β والعكس صحيح^(١).

ثمة عدد من النقاط تستحق أن تؤخذ بالحسبان:

أولاً: إن الأهمية الكبرى لتوزيع بولتزمان تكمن في أنه يكشف مدى الأهمية الجزيئية لدرجة الحرارة، فدرجة الحرارة هي المؤشر الذي ينبئنا عن التوزيع الأكثر

(١) يعبر عن الطاقة بالجول: $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$. ويمكن تصور الجول الواحد على أنه طاقة كرة تزن كيلوغرامين وتتحرك بسرعة متر واحد كل ثانية. وللمعلومية فكل نبضة من قلب الإنسان تصرف طاقة قدرها جول واحد.

احتمالاً لتعدادات الجزيئات على حالات الطاقة الموجودة لنظام في حالة توازن. فحينما تكون درجة الحرارة مرتفعة (قيمة β منخفضة) فإن حالات الطاقة المشغولة بأعداد كبيرة من الجسيمات تكون كثيرة، وحينما تكون منخفضة (قيمة β مرتفعة)، فإن حالات الطاقة المشغولة بأعداد يعتد بها هي فقط تلك القريبة من حالة الخمود (الشكل رقم ١.٤). وبغض النظر عن الأعداد الفعلية للتعدادات، فإنها وبلا تفاوت تخضع لتوزيع أُسِّيٍّ من النوع الذي تعطيه لنا معادلة بولتزمان. أما بدلالة كراتنا وأرففنا فإن درجة الحرارة المنخفضة (β المرتفعة)، تعني أن رمينا للكرات نحو الأرفف ضعيف بحيث لا يتيح لها أن تصل وتشغل إلا تلك الحالات السفلية، في حين تعني درجة الحرارة المرتفعة (β المنخفضة) أن رمينا للكرات نحوها قوي بما يتيح لها أن تصل وتشغل حتى تلك الأرفف العلوية. وبهذا يمكن القول إن درجة الحرارة لا تعدو عن أن تكون معياراً يخلص التعدادات النسبية للجزيئات في مستويات الطاقة لنظام في حالة توازن.



الشكل رقم (١,٤). توزيع بولتزمان هو دالة (تابع) للطاقة يتلاشى أسياً. وكلما ارتفعت درجة الحرارة هاجرت الجزيئات من المستويات المتدنية في الطاقة إلى المستويات المرتفعة. وعند الصفر المطلق فإن المستوى المقطون (المسكون) هو فقط الأدنى طاقة، وعند درجة الحرارة اللانائية فكل المستويات تكون مسكونة بأعداد متساوية من الجسيمات.

ثانياً: يُعد المعامل β معياراً طبيعياً للتعبير عن درجة الحرارة، إنه طبيعي أكثر من درجة الحرارة T نفسها. ولذلك، ففي الوقت الذي سنرى فيه أن درجة حرارة الصفر المطلق ($T = 0$) لا يمكن الوصول إليها، أو المحافظة عليها، من خلال عدد محدود من الخطوات، وهو أمر قد يكون محيراً، فإن ما هو مفاجيء، وبدرجة أقل بكثير من ذلك، هو أن قيمة β نهائية للمعامل β (أي قيمتها عند الصفر المطلق) لا يمكن الوصول إليها أو المحافظة عليها من خلال عدد محدود من الخطوات. ولكن ومع أن β هي الملائمة من الناحية الطبيعية أكثر من غيرها للتعبير عن درجة الحرارة، فإنها غير ملائمة للاستخدام اليومي. فمثلاً تجمد الماء عند 0°C (273 K) يقابله أن:

$$\beta = 2.65 \times 10^{20} \text{ J}^{-1}$$

في حين تقابل غليانه عند 100°C (373 K) القيمة:

$$\beta = 1.94 \times 10^{20} \text{ J}^{-1}$$

وهذه ليست قيمةً يلفظها اللسان بسهولة ويسر. ولا أيضاً القيمة:

$$\beta = 2.56 \times 10^{20} \text{ J}^{-1}$$

المثلة للدرجة 10°C ، التي يمكن أن تعد درجة حرارة يوم بارد في منطقة ما من الكرة الأرضية، أو القيمة:

$$\beta = 2.47 \times 10^{20} \text{ J}^{-1}$$

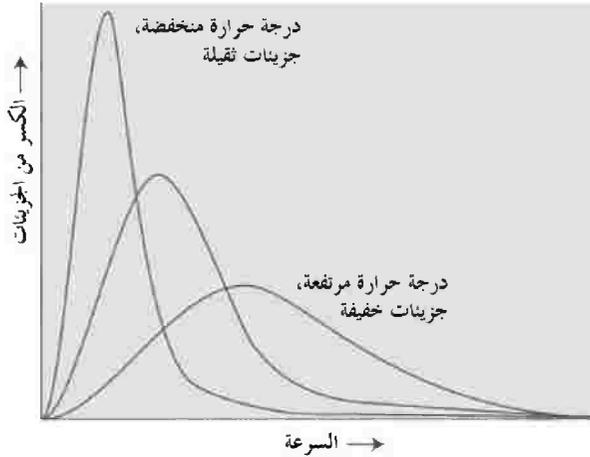
المثلة للدرجة 20°C ، التي يمكن أن تعد درجة حرارة يوم دافئ في المنطقة نفسها.

ثالثاً: يأتي وجود الثابت k وقيمته، كنتيجة لإصرارنا على استعمال تدرّج اصطلاحى لدرجة الحرارة عوضاً عن التدرّج المبدأى المعتمد على β . إن تدرّجات فهرنهايت وسيلزيوس وكالفن هي تدرّجات مضللة: **فمقلوب درجة الحرارة، β** ، كقياس لها يعد طبيعياً أكثر وذو معنى أعمق. ومع هذا فليس من أمل يرتجى بأن يقبل به وذلك لكون تاريخ وسطوة بساطة أرقامه، مثل 0 و100، بل حتى 32 و212، قد تجذرت في ثقافتنا، إضافة إلى كونها ملائمة أكثر لاستعمالاتنا اليومية.

ومع أن ثابت بولتزمان k يدرج عادة كأحد الثوابت الأساسية، فإنه في الحقيقة ليس إلا تعويضاً عن غلطة تاريخية، فلو أن ما توصل إليه لادويغ بولتزمان كان سابقاً لما توصل إليه فهرنهايت وسيلزيوس لكننا قد رأينا أن β هي المقياس الطبيعي لدرجة الحرارة، ولكننا قد اعتدنا على التعبير عن درجة الحرارة بوحدة مقلوب الجول، بحيث تكون للأجواء الساخنة قيم منخفضة من β وللأجواء الباردة قيم مرتفعة. ولكن الاصطلاح الراهن قد ترسخ بحيث تكون للأجواء الساخنة قيم مرتفعة لدرجة الحرارة وللأجواء الباردة قيم منخفضة، وبحيث إن $k\beta = 1/T$ ، وذلك من أجل إحداث توافق فيما بين المقياس الطبيعي لدرجة الحرارة المستند على β ، مع ذلك الاصطلاح المتأصل بعمق والمستند على T . ولذلك فما ثابت بولتزمان سوى معامل تحويل بين تدرج اصطلاحي راسخ وتدرج آخر كان تأخر إدراكنا له سبباً في عدم تبنيه. فلو أن الناس قد تبنا β مقياساً لدرجة الحرارة لما كانت هناك ضرورة لثابت بولتزمان.

سننهي هذا القسم بملاحظة ذات إيجابية أكثر. لقد رسخنا الآن حقيقة أن درجة الحرارة وبالذات β هي معيار يعبر عن توزيع جزيئات نظام معين، عند حالة توازن قائم، فيما بين مستويات الطاقة المتوفرة. إن أحد أبسط الأنظمة التي يمكن تخيلها في هذا السياق هو الغاز الكامل (أو "الثالي")، والذي تتخيل فيه الجزيئات حشوداً تسودها الفوضى، بعضها سريع وبعضها بطيء، تسير في خطوط مستقيمة حتى يصطدم الجزيء منها بجزيء آخر مما يحرف مساريهما في اتجاهات أخرى وبسرعات غير التي كانت، وتُطْمَر الجدران بوابل من الصدمات محدثةً بذلك ما نفسره على أنه الضغط. الغاز هو تجمع فوضوي من الجزيئات (الكلمتان الإنجليزيتان "gas" أي غاز و"chaos" أي فوضى) نبتتا من جذر لغوي واحد)، فوضوي في توزيعه في الفراغ، وفوضوي في توزيع سرعاته الجزيئية. وكل سرعة تعني طاقةً حركيةً معينة، ولذلك يمكن، من خلال توزيع الجزيئات على حالات طاقتها الانتقالية الممكنة، استخدام توزيع بولتزمان للتعبير عن توزيع سرعات

الجزيئات، ومن ثم ربط هذا التوزيع بعلاقة مع درجة الحرارة. وتسمى المعادلة الناتجة **توزيع ماكسويل وبولتزمان للسرعات** *Maxwell-Boltzmann distribution of speeds*، نسبة إلى جيمس كليرك ماكسويل، المولود سنة ١٨٣١م والمتوفى سنة ١٨٧٩م، الذي اشتقها في البداية بطريقة مختلفة نوعاً ما. وحينما أجريت الحسابات، تكشف أن متوسط سرعة الجزيئات يزداد مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة. إن متوسط سرعة جزيئات الهواء في يوم درجة حرارته 25°C (298 K) هو أعلى بأربعة في المائة منها في يوم بارد درجة حرارته 0°C (273 K). ولذلك يمكننا اتخاذ درجة الحرارة دليلاً على ما سيكون عليه متوسط سرعات جزيئات الغازات، بحيث تكون درجات الحرارة المرتفعة دالة على متوسط سرعات مرتفع، والمنخفضة دالة على متوسط سرعات منخفض (الشكل رقم ١,٥).



الشكل رقم (١,٥). توزيع ماكسويل وبولتزمان لسرعات جزيئات ذات كتل جزيئية مختلفة عند درجات حرارة مختلفة. يلاحظ أن الجزيئات الخفيفة تكون ذات سرعات أعلى من الثقيلة. للتوزيع تداعيات تخص تركيب الغلاف الجوي للأرض، حيث يمكن للجزيئات الخفيفة (كالهيدروجين والهيليوم) أن تتسرب إلى الفضاء الخارجي.

عند هذا الحد، قد تكون ثمة قيمة لخاصة نضعها في بضع كلمات. من الخارج، أي من وجهة نظر مراقب موجود في المحيط، كما هي الحالة دوماً، فإن درجة الحرارة هي خاصية تكشف ما إذا كانت أنظمة معينة، في حالة تماس من خلال حدود منفذة للحرارة (دياثيرمية)، هي في حالة توازن حراري - أي عند درجات حرارة متساوية -، أو ما إذا كان هناك تغيرٌ سيحدث في الحالة نتيجة للتماس - أي عند درجات حرارة غير متساوية - إلى أن تتساوى درجات الحرارة. أما من الداخل، أي من وجهة نظر مراقب مجهري "ميكروسكوبي" حاد البصر موجود داخل النظام، أي مراقب قادر على إن يتبين توزيع الجزيئات على مستويات الطاقة المتوفرة، فإن درجة الحرارة هي المعيار الوحيد الذي يعبر عن تلك التعدادات. حيث سيتضح لهذا المراقب أن رفع درجة الحرارة سيجعل التعدادات تمتد نحو المستويات الأعلى في الطاقة، في حين أن خفضها سيجعل الجزيئات تسترخي في المستويات الأقل في الطاقة. وعند أي درجة حرارة كانت، فإن التعداد النسبي لحالة معينة من الطاقة يتفاوت أُسبياً مع طاقة الحالة. وشغل الحالات المرتفعة في الطاقة بالمزيد من الجزيئات كلما ارتفعت درجة الحرارة، يعني أن جزيئات أكثر وأكثر صارت تتحرك (حتى دورانياً واهتزازياً) بقوة أكبر فأكبر، أو أنه يعني بالنسبة للمواد الصلبة، أن الذرات المأسورة في مواقع محددة، ستتهز بشدة أقوى فأقوى في هذه المواقع، فالاضطراب ودرجة الحرارة يسيران معاً يداً بيد.