1 Εισαγωγή

Το αντικείμενο της θερμικής φυσικής περιλαμβάνει τη μελέτη συστημάτων με μεγάλο αριθμό ατόμων. Όπως θα δούμε, αυτό που μας επιτρέπει να χειριστούμε με στατιστικές μεθόδους ορισμένες από τις ιδιότητες των μακροσκοπικών συστημάτων είναι ακριβώς οι μεγάλοι αριθμοί που υπεισέρχονται σε αυτά τα συστήματα. Τι εννοούμε λέγοντας «μεγάλος αριθμός»;

Μεγάλοι αριθμοί ανακύπτουν σε πολλά πεδία. Ένα βιβλίο μπορεί να πουλήσει ένα εκατομμύριο (10^6) αντίτυπα (μάλλον όχι αυτό που κρατάτε στα χέρια σας), ο πληθυσμός της Γης είναι (τη στιγμή που γράφεται το βιβλίο) κάπου μεταξύ έξι και επτά δισεκατομμύρια (6-7 $\times$ 10^9), ενώ το δημόσιο χρέος των ΗΠΑ είναι αυτή τη στιγμή περίπου δέκα τρισεκατομμύρια δολάρια (10^{13} US\$). Ακόμη και αυτοί οι μεγάλοι αριθμοί, όμως, ωχριούν σε σύγκριση με τους αριθμούς που υπεισέρχονται στη θερμική φυσική. Το πλήθος των ατόμων σε ένα μέσου μεγέθους κομμάτι ύλης είναι συνήθως δέκα στην εικοστή-κάτι, πράγμα που θέτει ακραίους περιορισμούς στο τι είδους υπολογισμούς μπορούμε να κάνουμε για να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά τους.

Μερικοί μεγάλοι αριθμοί:

εκατομμύριο	10^6
δισεκατομμύριο	10^9
τρισεκατομμύριο	10^{12}
τετράκις εκατομμύριο	10^{15}
πεντάκις εκατομμύριο	10^{18}
googol	10^{100}
googolplex	$10^{10^{100}}$

Παράδειγμα 1.1

Ένα χιλιόγραμμο αερίου αζώτου περιέχει κατά προσέγγιση 2×10^{25} μόρια N_2. Ας δούμε πόσο εύκολο θα ήταν να κάνουμε προβλέψεις για την κίνηση των μορίων αυτής της ποσότητας αερίου. Σε ένα έτος υπάρχουν περίπου $3{,}2 \times 10^7$ δευτερόλεπτα, και επομένως ένας προσωπικός υπολογιστής των 3 GHz μπορεί να μετράει μόρια με ρυθμό περίπου 10^{17} έτος^{-1}, εάν μετράει ένα μόριο σε κάθε κύκλο του ρολογιού του υπολογιστή. Επομένως, μόνο για να μετρήσει αυτός ο υπολογιστής όλα τα μόρια που περιέχει ένα χιλιόγραμμο αερίου αζώτου θα χρειάζονταν κάπου 0,2 δισεκατομμύρια έτη (χρονικό διάστημα που είναι χοντρικά μερικές εκατοστιαίες μονάδες της ηλικίας του σύμπαντος!). Το να μετρηθούν τα μόρια είναι υπολογιστικά απλούστερη εργασία από το να υπολογιστούν όλες οι κινήσεις τους και οι συγκρούσεις μεταξύ τους. Συνεπώς, το να αναπαραστήσει κανείς αυτή την ποσότητα ύλης ακολουθώντας καθένα από τα σωματίδια είναι εντελώς ανέφικτο.[1]

[1] Ακόμη πιο ανέφικτο θα ήταν να μετρήσει κανείς πού βρίσκεται το κάθε μόριο και με ποια ταχύτητα κινείται στην αρχική του κατάσταση!

Άρα, για να προχωρήσουμε στη θερμική φυσική είναι απαραίτητο να κάνουμε προσεγγίσεις και να ασχοληθούμε με τις στατιστικές ιδιότητες των μορίων, δηλαδή να μελετήσουμε πώς συμπεριφέρονται *κατά μέσο όρο*. Για τον λόγο αυτό, το Κεφάλαιο 3 περιλαμβάνει μια μελέτη των πιθανοτήτων και των στατιστικών μεθόδων, οι οποίες είναι θεμελιώδους σημασίας για την κατανόηση της θερμικής φυσικής. Στο κεφάλαιο αυτό, θα κάνουμε μια σύντομη ανασκόπηση του ορισμού του mole (ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί σε όλο το βιβλίο), θα εξετάσουμε γιατί από τα προβλήματα συνδυαστικής της θερμικής φυσικής προκύπτουν πολύ μεγάλοι αριθμοί, και θα εισαγάγουμε το *θερμοδυναμικό όριο* και την *εξίσωση του ιδανικού αερίου*.

1.1 Τι είναι mole;

Mole (ή **γραμμομόριο**) είναι ένας όρος (ο οποίος προήλθε περίπου έναν αιώνα πριν από τη γερμανική λέξη «Molekül» [μόριο]) που αντιπροσωπεύει μια συγκεκριμένη αριθμητική ποσότητα ενός πράγματος. Λειτουργεί όπως και η λέξη «δωδεκάδα», που περιγράφει έναν ορισμένο αριθμό π.χ. αυγών (12), ή «εικοσάδα», που περιγράφει έναν ορισμένο αριθμό π.χ. ετών (20). Ίσως να ήταν ευκολότερο να μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε τη λέξη «δωδεκάδα» όταν περιγράφουμε έναν ορισμένο αριθμό ατόμων, αλλά μια δωδεκάδα άτομα δεν είναι πολλά (εκτός αν κατασκευάζετε έναν κβαντικό υπολογιστή), και δεδομένου ότι ένα εκατομμύριο, ένα δισεκατομμύριο, ακόμη και ένα τετράκις εκατομμύριο είναι επίσης πολύ μικροί αριθμοί για να είναι χρήσιμοι, έχουμε καταλήξει να χρησιμοποιούμε έναν ακόμα μεγαλύτερο αριθμό. Δυστυχώς, για ιστορικούς λόγους, δεν είναι δύναμη του δέκα.

Το mole
Ως **mole** *ορίζεται* η ποσότητα ύλης που περιέχει τόσα αντικείμενα (για παράδειγμα, άτομα, μόρια, μονάδες τύπου, ή ιόντα) όσα και το πλήθος των ατόμων σε $12\,\mathrm{g}$ ($=0{,}012\,\mathrm{kg}$) του $^{12}\mathrm{C}$.

Ένα mole είναι επίσης *κατά προσέγγιση* η ποσότητα ύλης που περιέχει τόσα αντικείμενα (για παράδειγμα, άτομα, μόρια, μονάδες τύπου, ή ιόντα) όσα και το πλήθος των ατόμων σε $1\,\mathrm{g}$ ($=\ 0{,}001\,\mathrm{kg}$) του $^{1}\mathrm{H}$, αλλά ο άνθρακας έχει επιλεγεί ως πιο βολικό διεθνές πρότυπο, διότι τα στερεά είναι πιο εύκολο να ζυγιστούν με ακρίβεια.

Ένα mole ατόμων ισοδυναμεί με έναν **αριθμό Avogadro** N_A ατόμων. Ο αριθμός Avogadro, αν γραφτεί με τέσσερα σημαντικά ψηφία είναι

$$\boxed{N_\mathrm{A} = 6{,}022 \times 10^{23}.} \tag{1.1}$$

Ο N_A μπορεί να γραφτεί επίσης στη μορφή $6{,}022\times10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$, ως υπενθύμιση του ορισμού του, αλλά πρόκειται για έναν αδιάστατο αριθμό, όπως είναι και το mole. Και τα δύο είναι αριθμοί. Με την ίδια λογική, θα έπρεπε κανείς να ορίσει ως «αριθμό πακέτου αυγών» το 12 δωδεκάδα^{-1}.

Παράδειγμα 1.2

- 1 mole άνθρακα είναι $6{,}022 \times 10^{23}$ άτομα άνθρακα.
- 1 mole βενζολίου είναι $6{,}022 \times 10^{23}$ μόρια βενζολίου.
- 1 mole NaCl περιέχει $6{,}022 \times 10^{23}$ μονάδες τύπου NaCl, κ.λπ.

Ο αριθμός Avogadro είναι εκπληκτικά μεγάλος: με ένα mole αυγά θα έφτιαχνε κανείς μια ομελέτα με μάζα περίπου το μισό της μάζας της Σελήνης!

Η **γραμμομοριακή μάζα** μιας ουσίας είναι η μάζα ενός mole της ουσίας. Συνεπώς, η γραμμομοριακή μάζα του άνθρακα είναι 12 g, αλλά η γραμμομοριακή μάζα του νερού είναι περίπου 18 g (διότι η μάζα ενός μορίου νερού είναι περίπου $\frac{18}{12}$ φορές μεγαλύτερη από τη μάζα ενός ατόμου άνθρακα). Η μάζα m ενός μεμονωμένου μορίου ή ατόμου είναι επομένως η γραμμομοριακή μάζα αυτής της ουσίας *διαιρεμένη* με τον αριθμό Avogadro. Ισοδύναμα:

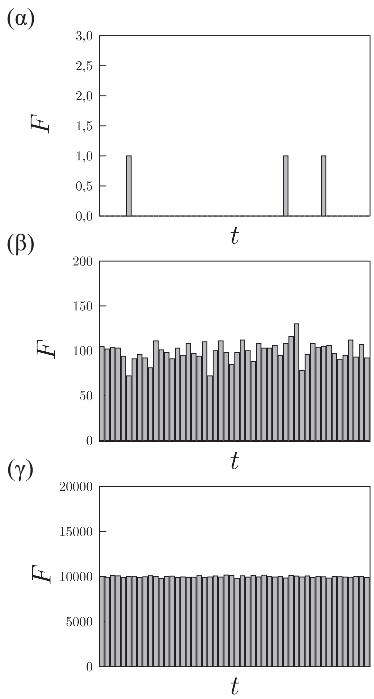
$$\text{γραμμομοριακή μάζα} = mN_\mathrm{A}. \tag{1.2}$$

1.2 Το θερμοδυναμικό όριο

Σε αυτή την ενότητα, θα εξηγήσουμε για ποιο λόγο το μεγάλο πλήθος μορίων σε ένα τυπικό θερμοδυναμικό σύστημα σημαίνει ότι είναι δυνατόν να ασχοληθούμε με μέσες ποσότητες. Για την εξήγησή μας θα χρησιμοποιήσουμε μια αντιστοιχία: φανταστείτε ότι βρίσκεστε μέσα σε μια μικρή καλύβα με επίπεδη στέγη. Έξω βρέχει, και μπορείτε να ακούσετε τις σταγόνες της βροχής που πέφτουν σποραδικά στη στέγη. Οι σταγόνες πέφτουν με τυχαίο τρόπο, δηλαδή μερικές φορές πέφτουν δύο σχεδόν ταυτόχρονα, αλλά μερικές φορές υπάρχει αρκετά μεγάλο διάστημα μεταξύ τους. Η κάθε σταγόνα μεταβιβάζει την ορμή της στη στέγη και ασκεί πάνω της μια ώθηση[2]. Εάν γνωρίζατε τη μάζα και την τελική ταχύτητα της σταγόνας, θα μπορούσατε να εκτιμήσετε τη δύναμη που ασκείται στη στέγη της καλύβας. Η γραφική παράσταση της δύναμης σαν συνάρτηση του χρόνου θα είχε τη μορφή του Σχ. 1.1(α), όπου το κάθε «σήμα» αντιστοιχεί στην ώθηση από μία σταγόνα της βροχής.

[2] Ώθηση είναι το γινόμενο της δύναμης επί το χρονικό διάστημα. Η ώθηση ισούται με τη μεταβολή της ορμής.

Φανταστείτε τώρα ότι βρίσκεστε μέσα σε μια πολύ μεγαλύτερη καλύβα, με επίπεδη στέγη με εμβαδό χιλιαπλάσιο από το εμβαδό της πρώτης στέγης. Στη μεγαλύτερου εμβαδού στέγη θα πέφτουν τώρα πολύ περισσότερες σταγόνες της βροχής, και η δύναμη σαν συνάρτηση του χρόνου θα έχει τη μορφή που απεικονίζεται στο Σχ. 1.1(β). Αν τώρα πολλαπλασιάσουμε το εμβαδόν της επίπεδης στέγης με έναν επιπλέον παράγοντα εκατό, η δύναμη θα έχει μορφή παρόμοια με αυτή του Σχ. 1.1(γ). Για αυτά τα γραφήματα, θα πρέπει να σημειώσουμε δύο βασικά στοιχεία:



Σχ. 1.1 Γραφικές παραστάσεις της δύναμης που ασκείται σε μια στέγη συναρτήσει του χρόνου λόγω των σταγόνων της βροχής.

(1) Η δύναμη, κατά μέσο όρο, αυξάνεται καθώς αυξάνεται το εμβαδό της στέγης. Αυτό είναι βέβαια αναμενόμενο, διότι μια μεγαλύτερη στέγη δέχεται περισσότερες σταγόνες.

(2) Οι *διακυμάνσεις* της δύναμης εξαλείφονται και η δύναμη φαίνεται να παραμένει πολύ πιο κοντά στη μέση τιμή της. Στην πραγματικότητα, οι διακυμάνσεις παραμένουν μεγάλες, αλλά καθώς το εμβαδό της στέγης αυξάνεται, αυξάνονται βραδύτερα απ' ό,τι η μέση δύναμη.

Η δύναμη αυξάνεται με το εμβαδό, και επομένως είναι χρήσιμο να εξετάσουμε την **πίεση**, που ορίζεται ως εξής:

$$\text{πίεση} = \frac{\text{δύναμη}}{\text{εμβαδό}}. \tag{1.3}$$

Η μέση πίεση λόγω των σταγόνων της βροχής δεν θα μεταβληθεί καθώς αυξάνεται το εμβαδό της στέγης, αλλά οι διακυμάνσεις της πίεσης θα μειωθούν. Μάλιστα, στο όριο όπου το εμβαδό της στέγης *τείνει στο άπειρο* μπορούμε να αγνοήσουμε εντελώς τις διακυμάνσεις αυτές. Η κατάσταση αυτή είναι ακριβώς αντίστοιχη με το όριο το οποίο ονομάζουμε **θερμοδυναμικό όριο**.

Ας εξετάσουμε τώρα τα μόρια ενός αερίου που βρίσκονται μέσα σε ένα δοχείο. Κάθε φορά που τα μόρια αναπηδούν στα τοιχώματα του δοχείου, ασκούν σε αυτά μια ώθηση. Το συνολικό αποτέλεσμα όλων αυτών των ωθήσεων είναι μια πίεση, μια δύναμη ανά μονάδα εμβαδού, η οποία ασκείται στα τοιχώματα του δοχείου. Εάν το δοχείο ήταν πολύ μικρό, θα έπρεπε να μας απασχολούν οι διακυμάνσεις της πίεσης (η τυχαία πρόσκρουση των μεμονωμένων μορίων στο τοίχωμα, αντίστοιχη με την τυχαία πτώση των σταγόνων στο Σχ. 1.1(α)). Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις που αντιμετωπίζει όμως κανείς, το πλήθος των μορίων σε ένα δοχείο με αέριο είναι εξαιρετικά μεγάλο, και επομένως αυτές οι διακυμάνσεις μπορούν να αγνοηθούν και η πίεση του αερίου εμφανίζεται να είναι απολύτως ομοιόμορφη. Και πάλι, μπορούμε να πούμε ότι η περιγραφή μας για την πίεση αυτού του συστήματος είναι «στο θερμοδυναμικό όριο», όπου έχουμε θεωρήσει ότι το πλήθος των μορίων τείνει στο άπειρο με τέτοιο τρόπο ώστε η πυκνότητα του αερίου να είναι σταθερή.

Έστω ότι το δοχείο του αερίου έχει όγκο V, ότι η θερμοκρασία είναι T, η πίεση είναι p, και η συνολική κινητική ενέργεια όλων των μορίων του αερίου είναι U. Φανταστείτε ότι χωρίζουμε το δοχείο στη μέση με ένα νοερό χώρισμα, και εστιάζουμε την προσοχή μας στο αέριο που βρίσκεται στη μία πλευρά του χωρίσματος. Ο όγκος αυτού του τμήματος, έστω V^*, είναι εξ ορισμού ο μισός από αυτόν του αρχικού δοχείου, δηλ.

$$V^* = \frac{V}{2}. \tag{1.4}$$

Η κινητική ενέργεια αυτού του τμήματος του αερίου, έστω U^*, είναι εμφανώς η μισή της συνολική κινητικής ενέργειας, δηλ.

$$U^* = \frac{U}{2}. \tag{1.5}$$

Εντούτοις, η πίεση p^* και η θερμοκρασία T^* αυτού του τμήματος του αερίου είναι ίδιες με εκείνες ολόκληρου του δοχείου, δηλαδή

$$p^* = p, \tag{1.6}$$
$$T^* = T. \tag{1.7}$$

Οι μεταβλητές που μεταβάλλονται ανάλογα με το μέγεθος του συστήματος, όπως οι V και U, ονομάζονται **εκτατικές**. Εκείνες που είναι ανεξάρτητες από το μέγεθος του συστήματος, όπως οι p και T, ονομάζονται **εντατικές**.

Επειδή η θερμική φυσική αναπτύχθηκε κατά διάφορα στάδια, έχουν απομείνει στο γνωστικό αντικείμενο διάφορες προσεγγίσεις:

- Η **κλασική θερμοδυναμική** πραγματεύεται μακροσκοπικές ιδιότητες, όπως η πίεση, ο όγκος, και η θερμοκρασία, χωρίς να ενδιαφέρεται για την υποκείμενη φυσική του μικρόκοσμου. Εφαρμόζεται σε συστήματα που είναι αρκετά μεγάλα ώστε να μπορούν να αγνοηθούν οι μικροσκοπικές διακυμάνσεις, και δεν βασίζεται στην παραδοχή ότι υπάρχει μια υποκείμενη ατομική δομή στην ύλη.

- Η **κινητική θεωρία των αερίων** έχει στόχο να προσδιορίσει τις ιδιότητες των αερίων με δεδομένες τις κατανομές πιθανότητας που αφορούν τις κινήσεις των μεμονωμένων μορίων. Το συγκεκριμένο αντικείμενο ήταν αρχικά κάπως αμφιλεγόμενο, διότι η ύπαρξη των ατόμων και των μορίων αμφισβητούνταν από πολλούς μέχρι τα τέλη του 19ου και τις αρχές του 20ού αιώνα.

- Η διαπίστωση της ύπαρξης των ατόμων και των μορίων οδήγησε στην ανάπτυξη της **στατιστικής μηχανικής**. Στην προσέγγιση αυτή, αντί να ξεκινάει κανείς από τις περιγραφές μακροσκοπικών ιδιοτήτων (όπως στη θερμοδυναμική), προσπαθεί κατ' αρχάς να περιγράψει τις μεμονωμένες μικροσκοπικές καταστάσεις ενός συστήματος και στη συνέχεια χρησιμοποιεί στατιστικές μεθόδους για να προσδιορίσει τις μακροσκοπικές ιδιότητες από τις καταστάσεις αυτές. Η προσέγγιση αυτή δέχθηκε επιπλέον ώθηση με την ανάπτυξη της **κβαντικής θεωρίας**, η οποία έδειξε ρητά πώς μπορούν να περιγραφούν οι μικροσκοπικές κβαντικές καταστάσεις διαφορετικών συστημάτων. Συνεπώς, η θερμοδυναμική συμπεριφορά ενός συστήματος προσεγγίζεται ασυμπτωτικά από τα αποτελέσματα της στατιστικής μηχανικής στο *θερμοδυναμικό όριο*, δηλαδή καθώς το πλήθος των σωματιδίων τείνει προς το άπειρο (ενώ οι εντατικές ιδιότητες όπως η πίεση και η πυκνότητα παραμένουν πεπερασμένες).

Στην επόμενη ενότητα, θα διατυπώσουμε τον *νόμο των ιδανικών αερίων*, που ανακαλύφθηκε αρχικά πειραματικά, αλλά μπορεί να συναχθεί από την κινητική θεωρία των αερίων (βλ. Κεφάλαιο 6).

1.3 Το ιδανικό αέριο

Όπως δείχνουν πειράματα σε αέρια, η πίεση p ενός αερίου όγκου V εξαρτάται από τη θερμοκρασία του T. Για παράδειγμα, μια καθορισμένη ποσότητα αερίου σε σταθερή θερμοκρασία ικανοποιεί τη σχέση

$$p \propto 1/V, \tag{1.8}$$

που είναι γνωστή ως **νόμος του Boyle** (μερικές φορές ονομάζεται και νόμος Boyle-Mariotte)· ανακαλύφθηκε πειραματικά από τον Robert Boyle (1627-1691) το 1662 και ανεξάρτητα από τον Edmé Mariotte (1620-1684) το 1676. Σε σταθερή πίεση, το αέριο ικανοποιεί επίσης τη σχέση

$$V \propto T, \tag{1.9}$$

όπου η T μετριέται σε kelvin. Η σχέση αυτή ονομάζεται **νόμος του Charles** και ανακαλύφθηκε πειραματικά, σε προσεγγιστική μορφή, από τον Jacques Charles (1746-1823) το 1787, και σε πιο πλήρη μορφή από τον Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) το 1802, αν και είχε προηγηθεί το 1699 σχετική εργασία του Guillaume Amontons (1663-1705), ο οποίος παρατήρησε επίσης ότι ένας καθορισμένος όγκος αερίου ικανοποιεί τη σχέση

$$p \propto T, \tag{1.10}$$

αποτέλεσμα που βρήκε πειραματικά ο ίδιος ο Gay-Lussac το 1809, και που συχνά ονομάζεται **νόμος του Gay-Lussac**.[3]

Αν συνδυαστούν οι τρεις αυτοί εμπειρικοί νόμοι, έχουμε ότι

$$pV \propto T. \tag{1.11}$$

Όπως προκύπτει, εάν υπάρχουν N μόρια στο αέριο, η σχέση αυτή μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

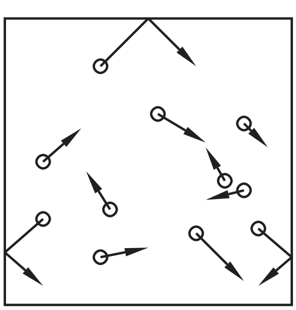
$$\boxed{pV = Nk_{\mathrm{B}}T.} \tag{1.12}$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως **εξίσωση των ιδανικών αερίων**, ενώ η σταθερά k_{B} είναι η λεγόμενη **σταθερά του Boltzmann**.[4] Μερικές παρατηρήσεις σχετικά με την εξίσωση των ιδανικών αερίων:

- Διατυπώσαμε αυτό τον νόμο ως καθαρά εμπειρικό, βασισμένο σε παρατηρήσεις του πειράματος. Στο Κεφάλαιο 6 θα τον συναγάγουμε από πρώτες αρχές χρησιμοποιώντας την κινητική θεωρία των αερίων. Η θεωρία αυτή βασίζεται στην παραδοχή ότι ένα αέριο μπορεί να αναπαρασταθεί σαν συλλογή από μεμονωμένα μικροσκοπικά σωματίδια που μπορούν να αναπηδούν πάνω στα τοιχώματα του δοχείου, και το ένα πάνω στο άλλο (βλ. Σχ. 1.2).
- Γιατί «ιδανικών»; Η αιτιολόγηση από μικροσκοπικής πλευράς, την οποία θα παρουσιάσουμε στο Κεφάλαιο 6, βασίζεται σε διάφορες παραδοχές: (i) υποθέτουμε ότι δεν υπάρχουν διαμοριακές δυνάμεις, δηλαδή ότι τα μόρια δεν έλκονται μεταξύ τους· (ii) υποθέτουμε ότι τα μόρια είναι σημειακά και έχουν μηδενικό μέγεθος. Οι παραδοχές αυτές είναι εξιδανικευτικές, και επομένως δεν αναμένουμε ότι το μοντέλο του ιδανικού

[3] Να σημειωθεί ότι κανένας από αυτούς τους επιστήμονες δεν εξέφρασε τη θερμοκρασία με αυτό τον τρόπο, δεδομένου ότι δεν είχαν ακόμη επινοηθεί η κλίμακα kelvin και το απόλυτο μηδέν. Για παράδειγμα, ο Gay-Lussac βρήκε απλώς ότι $V = V_0(1 + \alpha\tilde{T})$, όπου τα V_0 και α είναι σταθερές, και $\tilde{T}$ είναι η θερμοκρασία στην κλίμακά του.

[4] Η αριθμητική τιμή της σταθεράς είναι $k_{\mathrm{B}} = 1{,}3807 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$. Θα τη συναντήσουμε ξανά στην εξ. 4.7.



Σχ. 1.2 Στην κινητική θεωρία των αερίων, ένα αέριο αναπαρίσταται σαν ένα πλήθος από μεμονωμένα μικροσκοπικά σωματίδια που μπορούν να αναπηδούν πάνω στα τοιχώματα του δοχείου, και το ένα πάνω στο άλλο.

αερίου θα περιγράφει τα πραγματικά αέρια κάτω από όλες τις περιστάσεις. Εντούτοις, έχει το πλεονέκτημα της απλότητας: η εξ. 1.12 είναι απλή και στη γραφή και στην απομνημόνευσή της. Και, ίσως πιο σημαντικό, περιγράφει όντως αρκετά καλά τα αέρια κάτω από ένα αρκετά ευρύ φάσμα συνθηκών.

- Η εξίσωση των ιδανικών αερίων αποτελεί τη βάση μεγάλου μέρους της μελέτης μας για την κλασική θερμοδυναμική. Τα αέρια αφθονούν στη φύση: απαντούν στην αστροφυσική και στη φυσική της ατμόσφαιρας, και χρησιμοποιούνται για την κίνηση μηχανών (η θερμοδυναμική επινοήθηκε στο πλαίσιο της προσπάθειας να κατανοηθούν οι μηχανές). Συνεπώς, η εξίσωση αυτή είναι θεμελιώδης για την πραγμάτευση της θερμοδυναμικής, και θα πρέπει να την αποστηθίσετε.
- Ο νόμος των ιδανικών αερίων, όμως, δεν περιγράφει όλα τα σημαντικά αέρια· αρκετά κεφάλαια αυτού του βιβλίου αφορούν το τι συμβαίνει όταν διάφορες παραδοχές δεν ισχύουν. Για παράδειγμα, η εξίσωση των ιδανικών αερίων προϋποθέτει ότι τα μόρια του αερίου κινούνται μη σχετικιστικά. Όταν αυτό δεν ισχύει, θα πρέπει να αναπτυχθεί ένα μοντέλο σχετικιστικών αερίων (βλ. Κεφάλαιο 25). Σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πυκνότητες, τα μόρια των αερίων έλκονται μεταξύ τους (πράγμα απαραίτητο προκειμένου να σχηματιστούν υγρά και στερεά), και το ζήτημα αυτό εξετάζεται στα Κεφάλαια 26, 27, και 28. Επιπλέον, όταν τα κβαντικά φαινόμενα είναι σημαντικά, χρειαζόμαστε ένα μοντέλο κβαντικών αερίων, το οποίο σκιαγραφείται στο Κεφάλαιο 30.
- Φυσικά, η θερμοδυναμική εφαρμόζεται και σε μη αέρια συστήματα (και συνεπώς η εξίσωση των ιδανικών αερίων, παρότι χρήσιμη, δεν είναι πανάκεια)· στο Κεφάλαιο 17 θα εξετάσουμε τη θερμοδυναμική ράβδων, φυσαλίδων και μαγνητών.

1.4 Προβλήματα συνδυαστικής

Σε προβλήματα που περιλαμβάνουν συνδυασμούς ανακύπτουν αριθμοί ακόμη μεγαλύτεροι από το N_{A}, και τέτοια προβλήματα τυχαίνει να είναι πολύ σημαντικά για τη θερμική φυσική. Στο παρακάτω παράδειγμα παρουσιάζεται ένα απλό πρόβλημα συνδυαστικής το οποίο αποτυπώνει την ουσία των καταστάσεων που πρόκειται να αντιμετωπίσουμε.

Παράδειγμα 1.3

Ας υποθέσουμε ότι ένα συγκεκριμένο σύστημα περιέχει δέκα άτομα. Καθένα από αυτά μπορεί να βρίσκεται σε μία από δύο συνολικά καταστάσεις, ανάλογα με το αν έχει μηδέν μονάδες ενέργειας ή μία μονάδα. Αυτές οι «μονάδες» ενέργειας ονομάζονται **κβάντα** ενέργειας. Πόσες διαφορετικές διατάξεις κβάντων είναι δυνατές γι' αυτό το σύστημα εάν διαθέτουμε (α) δέκα κβάντα ενέργειας· (β) τέσσερα κβάντα ενέργειας;

Λύση:

Μπορούμε να αναπαραστήσουμε τα δέκα άτομα σχεδιάζοντας δέκα κουτιά· ένα άδειο κουτί συμβολίζει ένα άτομο με μηδέν κβάντα ενέργειας· ένα γεμάτο κουτί συμβολίζει ένα άτομο με ένα κβάντο ενέργειας (βλ. Σχ. 1.3). Θα παρουσιάσουμε δύο τρόπους για να υπολογίσουμε το πλήθος των τρόπων διάταξης r κβάντων μεταξύ n ατόμων:

Σχ. 1.3 Δέκα άτομα που «φιλοξενούν» τέσσερα κβάντα ενέργειας. Αν ένα άτομο έχει ένα κβάντο ενέργειας απεικονίζεται σαν γεμάτος κύκλος· διαφορετικά απεικονίζεται σαν κενός κύκλος. Το συγκεκριμένο σχήμα αναπαριστά μία δυνατή διάταξη.

(1) Στην πρώτη μέθοδο, αντιλαμβανόμαστε πως το πρώτο κβάντο μπορεί να δοθεί σε οποιοδήποτε από τα n άτομα, το δεύτερο σε οποιοδήποτε από τα υπόλοιπα άτομα (που είναι $n-1$ το πλήθος), ... και τελικά το r-οστό κβάντο μπορεί να δοθεί σε οποιοδήποτε από τα εναπομένοντα $n-r+1$ άτομα. Άρα, η πρώτη μας εικασία για το πλήθος των δυνατών διατάξεων των r κβάντων είναι $\Omega_{\text{εικασία}} = n \times (n-1) \times (n-2) \times \ldots \times (n-r+1)$. Η έκφραση αυτή μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$\Omega_{\text{εικασία}} = \frac{n \times (n-1) \times (n-2) \times \ldots \times 1}{(n-r) \times (n-r-1) \times \ldots \times 1} = \frac{n!}{(n-r)!}. \tag{1.13}$$

Αυτό όμως προϋποθέτει ότι έχουμε βάλει στα κβάντα επιγραφές «πρώτο κβάντο», «δεύτερο κβάντο», κ.λπ. Στην πραγματικότητα, δεν μας ενδιαφέρει ποιο κβάντο είναι το καθένα, διότι είναι μη διακρίσιμα. Όλες οι $r!$ διατάξεις στις οποίες τα r κβάντα βρίσκονται σε κάποια συγκεκριμένα r άτομα είναι ίδιες μεταξύ τους. Συνεπώς, η απάντησή μας $\Omega_{\text{εικασία}}$ θα πρέπει να διαιρεθεί δια $r!$, και επομένως το πλήθος Ω των μοναδικών διατάξεων είναι

$$\Omega = \frac{n!}{(n-r)!\,r!} \equiv {}^{n}C_r, \tag{1.14}$$

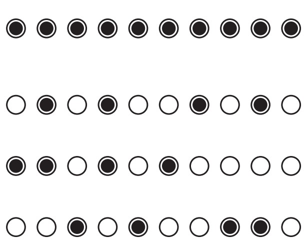
όπου η έκφραση ${}^{n}C_r$ είναι το σύμβολο του **αριθμού των συνδυασμών** n αντικειμένων ανά r.[5]

[5] Μερικές φορές χρησιμοποιούνται για την ποσότητα ${}^{n}C_r$ άλλα σύμβολα, όπως ${}^{n}_{r}C$ και $\binom{n}{r}$.

(2) Στη δεύτερη μέθοδο, παρατηρούμε ότι υπάρχουν r άτομα που έχουν από ένα κβάντο και $n-r$ άτομα που δεν έχουν κβάντα. Συνεπώς, το πλήθος των διατάξεων είναι απλώς το πλήθος των τρόπων διάταξης r άσων και $n-r$ μηδενικών. Υπάρχουν $n!$ τρόποι διάταξης μιας ακολουθίας από n διακρίσιμα σύμβολα. Εάν r από αυτά τα σύμβολα είναι ίδια (όλα άσοι), τότε υπάρχουν $r!$ τρόποι να διαταχθούν χωρίς να αλλάξει ο σχηματισμός. Εάν τα εναπομένοντα $n-r$ σύμβολα είναι όλα ίδια (όλα μηδενικά), υπάρχουν $(n-r)!$ τρόποι να διαταχθούν χωρίς να αλλάξει ο σχηματισμός. Συνεπώς, έχουμε και πάλι ότι

$$\Omega = \frac{n!}{(n-r)!\,r!}. \tag{1.15}$$

(α)
(β)



Σχ. 1.4 Σε κάθε γραμμή απεικονίζονται τα δέκα άτομα που μπορούν να «φιλοξενήσουν» r κβάντα ενέργειας. Αν ένα άτομο έχει ένα κβάντο ενέργειας απεικονίζεται σαν γεμάτος κύκλος· διαφορετικά απεικονίζεται σαν κενός κύκλος. (α) Για $r = 10$ υπάρχει μόνο μία δυνατή διάταξη. (β) Για $r = 4$, υπάρχουν 210 δυνατότητες, από τις οποίες απεικονίζονται τρεις.

Για τις ειδικές περιπτώσεις που απεικονίζονται στο Σχ. 1.4:

(α) $n = 10$, $r = 10$, και επομένως $\Omega = 10!/(10! \times 0!) = 1$. Αυτή η μία και μοναδική δυνατότητα, όπου το κάθε άτομο έχει ένα κβάντο ενέργειας, απεικονίζεται στο Σχ. 1.4(α).

(β) $n = 10$, $r = 4$, και επομένως $\Omega = 10!/(6! \times 4!) = 210$. Στο Σχ. 1.4(β) απεικονίζονται μερικές από αυτές τις δυνατότητες.

Εάν είχαμε επιλέξει δεκαπλάσια άτομα (δηλ. $n = 100$) και δεκαπλάσια κβάντα, οι αριθμοί για την περίπτωση (β) θα ήταν πάρα πολύ μεγαλύτεροι. Συγκεκριμένα, θα είχαμε $r = 40$, $\Omega \sim 10^{28}$. Με έναν ακόμα δεκαπλασιασμό οι αριθμοί εκτοξεύονται ακόμα πιο ψηλά: για $n = 1000$ και $r = 400$, προκύπτει ότι $\Omega \sim 10^{290}$ – ένας τρομακτικά μεγάλος αριθμός.

Ο λόγος που οι αριθμοί στο παραπάνω παράδειγμα είναι τόσο μεγάλοι είναι ότι τα παραγοντικά αυξάνονται πολύ γρήγορα. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα μιλήσαμε για 10 άτομα· είναι προφανές πως όταν προσπαθήσουμε να μελετήσουμε ένα mole ατόμων, δηλ. όταν $n = 6 \times 10^{23}$, θα αντιμετωπίσουμε προβλήματα.

Ένας τρόπος να «προσγειώσουμε» μεγάλους αριθμούς είναι να εξετάσουμε τους λογαρίθμους τους.[6] Συνεπώς, για το Ω της εξ. 1.15, θα είχαμε

[6] Θα χρησιμοποιήσουμε το «ln» για να συμβολίσουμε τον λογάριθμο σε βάση e, δηλ. $\ln = \log_e$. Αυτός είναι ο λεγόμενος φυσικός λογάριθμος.

$$\ln \Omega = \ln(n!) - \ln((n-r)!) - \ln(r!). \tag{1.16}$$

Η έκφραση αυτή περιλαμβάνει τον λογάριθμο ενός παραγοντικού, και όπως θα δούμε είναι πολύ χρήσιμο να μπορούμε να υπολογίσουμε μια τέτοια ποσότητα. Οι περισσότερες αριθμομηχανές τσέπης αδυνατούν να υπολογίσουν παραγοντικά πάνω από το 69! (διότι $70! > 10^{100}$, και πολλές αριθμομηχανές τσέπης δίνουν σφάλμα υπερχείλισης για αριθμούς πάνω από το $9{,}999 \times 10^{99}$), και συνεπώς για να υπερβούμε αυτή τη δυσκολία πρέπει να χρησιμοποιήσουμε κάποια «λαθροχειρία». Μια τέτοια λαθροχειρία είναι μια έκφραση που ονομάζεται **τύπος του Stirling**:[7]

$$\boxed{\ln n! \approx n \ln n - n.} \tag{1.17}$$

Η έκφραση αυτή[8] συνάγεται στο Παράρτημα C.3.

[7] Σ.τ.Ε.: Μια πιο ευνόητη μορφή του τύπου του Stirling είναι $\ln n! \approx n \ln(\frac{n}{\mathrm{e}})$, που είναι το πλήθος των παραγόντων επί τον γεωμετρικό μέσο όρο τους.

[8] Όπως αποδεικνύεται στο Παράρτημα C.3, είναι κάπως πιο ακριβές να χρησιμοποιήσει κανείς τον τύπο $\ln n! \approx n \ln n - n + \frac{1}{2}\ln 2\pi n$, ο οποίος όμως δίνει κάποιο αξιόλογο όφελος μόνο όταν το n δεν είναι πολύ μεγάλο.

Παράδειγμα 1.4

Εκτιμήστε την τάξη μεγέθους του $10^{23}!$.

Λύση:

Χρησιμοποιώντας τον τύπο του Stirling, παίρνουμε την προσεγγιστική τιμή

$$\ln 10^{23}! \approx 10^{23} \ln 10^{23} - 10^{23} = 5{,}2 \times 10^{24}, \tag{1.18}$$

και συνεπώς

$$10^{23}! = \exp(\ln 10^{23}!) \approx \exp(5{,}20 \times 10^{24}). \tag{1.19}$$

Η απάντησή μας είναι στη μορφή e^x, αλλά στην πραγματικότητα θα θέλαμε να είναι στη μορφή κάποιας δύναμης του δέκα. Εάν $\mathrm{e}^x = 10^y$, τότε $y = x/\ln 10$, και συνεπώς

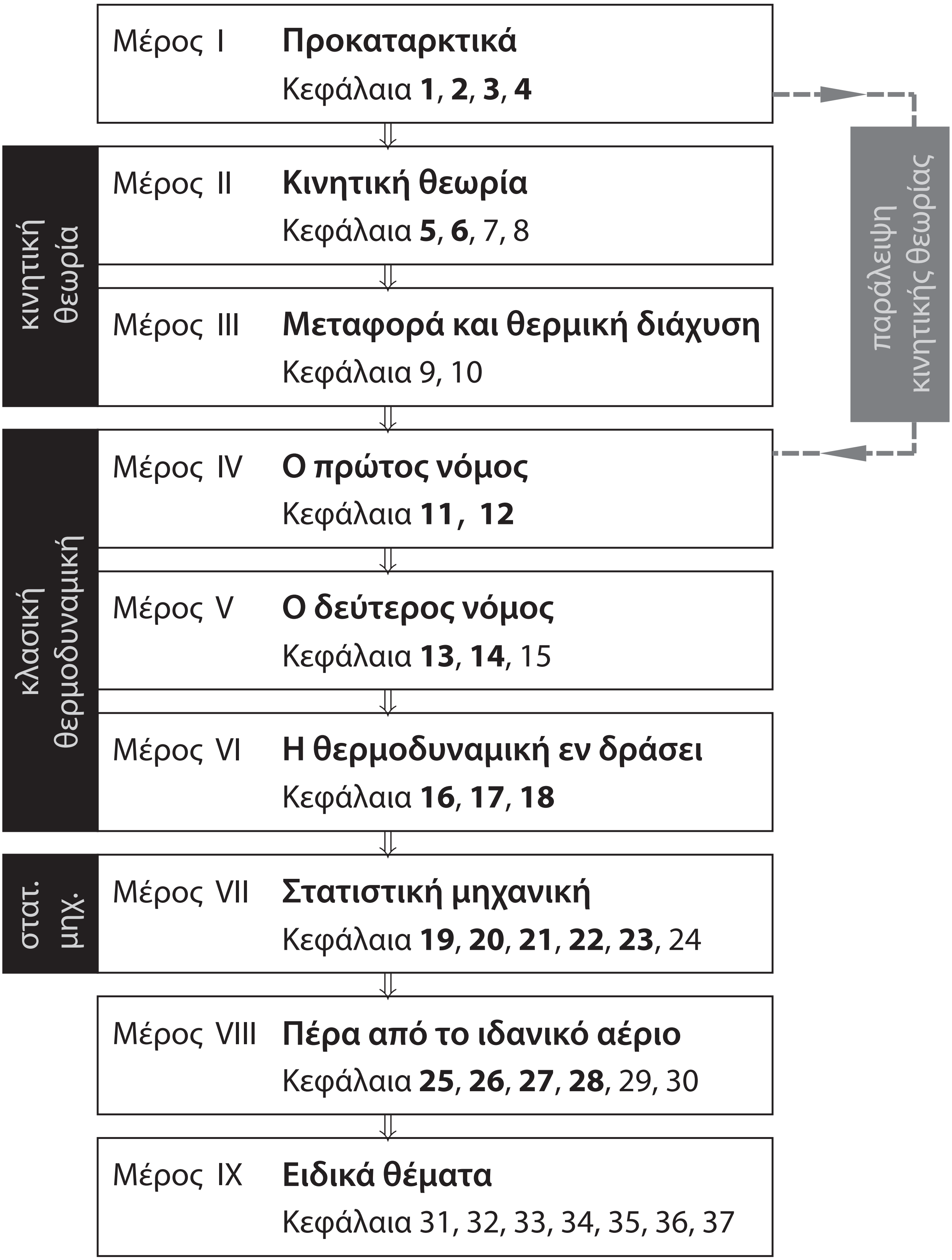
$$10^{23}! \approx 10^{2{,}26 \times 10^{24}}. \tag{1.20}$$

Κάντε μια μικρή παύση για να αναλογιστείτε πόσο μεγάλος είναι αυτός ο αριθμός. Είναι χοντρικά μια μονάδα ακολουθούμενη από περίπου $2,26 \times 10^{24}$ μηδενικά! Ο ισχυρισμός μας ότι οι συνδυαστικοί αριθμοί είναι μεγάλοι φαίνεται δικαιολογημένος!

1.5 Δομή του βιβλίου

Ο στόχος μας σε αυτό το βιβλίο είναι να εισαγάγουμε τις έννοιες τις θερμικής φυσικής μία-μία, οικοδομώντας σταθερά τις τεχνικές και τις ιδέες που συγκροτούν αυτό το γνωστικό αντικείμενο. Το Μέρος I περιλαμβάνει διάφορα προκαταρκτικά θέματα. Στο Κεφάλαιο 2 ορίζουμε τη θερμότητα και εισάγουμε την έννοια της θερμοχωρητικότητας. Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται οι έννοιες της πιθανότητας για διακριτές και για συνεχείς κατανομές. (Ο αναγνώστης που είναι εξοικειωμένος με τη θεωρία πιθανοτήτων μπορεί να παραλείψει αυτό το κεφάλαιο.) Κατόπιν, ορίζουμε τη θερμοκρασία στο Κεφάλαιο 4, πράγμα που μας δίνει τη δυνατότητα να εισαγάγουμε την κατανομή Boltzmann, που είναι η κατανομή πιθανότητας για συστήματα που βρίσκονται σε επαφή με μια θερμική δεξαμενή.

Η δομή των υπόλοιπων μερών του βιβλίου σκιαγραφείται στο Σχ. 1.5. Τα δύο μέρη που ακολουθούν περιλαμβάνουν μια παρουσίαση της κινητικής θεωρίας των αερίων, στην οποία αιτιολογείται η εξίσωση του ιδανικού αερίου σε



Σχ. 1.5 Η δομή του βιβλίου. Η διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύει μια δυνατή διαδρομή κάλυψης της ύλης η οποία παρακάμπτει την κινητική θεωρία των αερίων. Οι αριθμοί των βασικών κεφαλαίων αναγράφονται με έντονα στοιχεία. Τα υπόλοιπα κεφάλαια μπορούν να παραλειφθούν σε πρώτη ανάγνωση, ή σε ένα μάθημα με μικρότερη ύλη.

μικροσκοπικό επίπεδο. Στο μέρος II παρουσιάζεται η κατανομή Maxwell-Boltzmann των ταχυτήτων των μορίων σε ένα αέριο, και συνάγονται τύποι για την πίεση, τη μοριακή έκχυση, και τη μέση ελεύθερη διαδρομή. Το Μέρος III πραγματεύεται τα φαινόμενα μεταφοράς και τη θερμική διάχυση. Τα Μέρη II και III μπορούν να παραλειφθούν σε μαθήματα όπου η κινητική θεωρία διδάσκεται σε μεταγενέστερο στάδιο.

Στο Μέρος IV, ξεκινάει η εισαγωγή μας στην καθαυτό θερμοδυναμική. Στο Κεφάλαιο 11 καλύπτεται η έννοια της ενέργειας, μαζί με τον μηδενικό και τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής, οι οποίοι στο Κεφάλαιο 12 εφαρμόζονται σε ισόθερμες και αδιαβατικές διεργασίες.

Το Μέρος V περιλαμβάνει τον κρίσιμο δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής. Στο Κεφάλαιο 13 εισάγεται η ιδέα μιας θερμικής μηχανής, η οποία οδηγεί σε διάφορες διατυπώσεις του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής. Στη συνέχεια, στο Κεφάλαιο 14 παρουσιάζεται η σημαντική έννοια της εντροπίας, και στο Κεφάλαιο 15 εξετάζεται η εφαρμογή της στη θεωρία πληροφορίας.

Στο Μέρος VI εισάγονται τα υπόλοιπα στοιχεία του «μηχανισμού» της θερμοδυναμικής. Στο Κεφάλαιο 16 μελετώνται διάφορα θερμοδυναμικά δυναμικά, όπως η ενθαλπία, η συνάρτηση Helmholtz και η συνάρτηση Gibbs, και παρουσιάζεται η χρήση τους. Τα θερμικά συστήματα δεν περιορίζονται στα αέρια· έτσι, στο Κεφάλαιο 17 εξετάζονται και άλλα δυνατά συστήματα, όπως οι ελαστικές ράβδοι και τα μαγνητικά συστήματα. Στο Κεφάλαιο 18 περιγράφεται ο τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής, και εμβαθύνεται η κατανόηση της συμπεριφοράς της εντροπίας καθώς η θερμοκρασία μειώνεται στο απόλυτο μηδέν.

Το Μέρος VII είναι επικεντρωμένο στη στατιστική μηχανική. Μετά από μια μελέτη της, εξαιρετικά χρήσιμης για την κατανόηση του ορίου των υψηλών θερμοκρασιών, ισοκατανομής της ενέργειας στο Κεφάλαιο 19, στο Κεφάλαιο 20 παρουσιάζεται κάπως αναλυτικά η συνάρτηση επιμερισμού, που είναι θεμελιώδους σημασίας για την κατανόηση της στατιστικής μηχανικής. Στο Κεφάλαιο 21 εφαρμόζεται η ιδέα στο ιδανικό αέριο. Δεδομένου ότι όταν εξετάζονται διαφορετικά είδη σωματιδίων γίνεται σημαντικό το πλήθος των σωματιδίων, στο Κεφάλαιο 22 παρουσιάζεται το χημικό δυναμικό και η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού. Στα Κεφάλαιο 23 και 24, αντίστοιχα, εξετάζονται δύο απλές εφαρμογές όπου το χημικό δυναμικό είναι μηδέν: τα φωτόνια και τα φωνόνια.

Μέχρι αυτό το σημείο η μελέτη είναι επικεντρωμένη στο μοντέλο του ιδανικού αερίου· στο Μέρος VIII προχωρούμε πέρα από αυτό το μοντέλο: στο Κεφάλαιο 25 εξετάζουμε την επίδραση των σχετικιστικών ταχυτήτων και στα Κεφάλαια 26 και 27 αναλύουμε την επίπτωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μορίων, ενώ στο Κεφάλαιο 28 εξετάζουμε τις μεταβάσεις φάσεων, συνάγοντας τη σημαντική εξίσωση Clausius-Clapeyron για το σύνορο φάσης. Μια άλλη κβαντομηχανική συνέπεια είναι η ύπαρξη ταυτόσημων σωματιδίων και η διαφορά μεταξύ φερμιονίων και μποζονίων, θέματα τα οποία εξετάζονται στο Κεφάλαιο 29· στο Κεφάλαιο 30 παρουσιάζονται οι συνέπειες για τις ιδιότητες των κβαντικών αερίων.

Το τελευταίο μέρος του βιβλίου, το Μέρος IX, περιλαμβάνει λεπτομερέστερες πληροφορίες για διάφορα ειδικά θέματα, που επιτρέπουν να καταδειχθεί η ισχύς της θερμικής φυσικής. Στα Κεφάλαια 31 και 32 περιγράφουμε τα ηχητικά κύματα και τα κρουστικά κύματα σε ρευστά. Στο Κεφάλαιο 33 συγκεντρώνουμε μαζί μερικές από τις στατιστικές ιδέες του βιβλίου, και στο Κεφάλαιο 34 εξετάζουμε την εκτός ισορροπίας θερμοδυναμική και το βέλος του χρόνου. Στα Κεφάλαια 35 και 36 και στο Κεφάλαιο 37 περιγράφονται εφαρμογές των εννοιών του βιβλίου στην αστροφυσική και στη φυσική της ατμόσφαιρας, αντίστοιχα.

Σύνοψη κεφαλαίου

- Σε αυτό το κεφάλαιο, εισαγάγαμε την έννοια των μεγάλων αριθμών, οι οποίοι ανακύπτουν στη θερμική φυσική για δύο λόγους:
  (1) Το πλήθος των ατόμων σε έναν τυπικό μακροσκοπικό σβώλο ύλης είναι μεγάλο. Η μονάδα μέτρησής του είναι το mole. Ένα mole ατόμων περιλαμβάνει N_A άτομα, όπου $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$.
  (2) Στα προβλήματα συνδυαστικής προκύπτουν πολύ μεγάλοι αριθμοί. Για να μπορούμε να χειριστούμε τους αριθμούς αυτούς, συχνά πραγματευόμαστε τους λογαρίθμους τους και χρησιμοποιούμε την προσέγγιση του Stirling: $\ln n! \approx n \ln n - n$ (Σ.τ.Ε.:ή $\ln n! \approx n \ln(\frac{n}{e})$).

Ασκήσεις

(1.1) Πόση μάζα έχουν 3 mole διοξειδίου του άνθρακα (CO_2); (1 mole ατόμων οξυγόνου έχει μάζα 16 g.)

(1.2) Ένα τυπικό βακτήριο έχει μάζα 10^{-12} g. Υπολογίστε τη μάζας ενός mole βακτηρίων. (Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτό είναι περίπου το συνολικό πλήθος των εντερικών βακτηρίων σε όλους τους ανθρώπους του πλανήτη μας.) Δώστε την απάντησή σας στη μονάδα «μάζα ελέφαντα» (ένας ελέφαντας έχει μάζα ≈ 5000 kg).

(1.3) (α) Πόσα μόρια νερού υπάρχουν στο σώμα σας; (Υποθέστε ότι το σώμα σας αποτελείται σχεδόν εξ ολοκλήρου από νερό.)
(β) Πόσες σταγόνες νερού υπάρχουν σε όλους τους ωκεανούς της Γης; (Η μάζα του νερού των ωκεανών της Γης είναι περίπου 10^{21} kg. Εκτιμήστε το μέγεθος μιας τυπικής σταγόνας νερού.)
(γ) Ποιος από τους δύο αριθμούς στα ερωτήματα (α) και (β) είναι ο μεγαλύτερος;

(1.4) Ένα σύστημα περιλαμβάνει n άτομα, καθένα από τα οποία μπορεί να έχει κανένα ή ένα κβάντο ενέργειας. Με πόσους τρόπους μπορούν να διαταχθούν r κβάντα ενέργειας όταν (α) $n = 2$, $r = 1$· (β) $n = 20$, $r = 10$· (γ) $n = 2 \times 10^{23}$, $r = 10^{23}$;

(1.5) Τι ποσοστιαίο σφάλμα κάνουμε όταν χρησιμοποιούμε την προσέγγιση του Stirling (στη μορφή $\ln n! \approx n \ln n - n$) για να υπολογίσουμε τις παρακάτω ποσότητες:

(α) $\ln 10!$,

(β) $\ln 100!$,

(γ) $\ln 1000!$;

(1.6) Δείξτε ότι η εξ. C.19 ισοδυναμεί με τις

$$n! \approx n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}, \tag{1.21}$$

και

$$n! \approx \sqrt{2\pi} n^{n+\frac{1}{2}} e^{-n}. \tag{1.22}$$

Θερμότητα

2

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα εισαγάγουμε τις έννοιες της θερμότητας και της θερμοχωρητικότητας.

2.1 Ένας ορισμός της θερμότητας

Όλοι μας έχουμε μια διαισθητική αντίληψη του τι είναι η θερμότητα: όταν καθόμαστε δίπλα στο αναμμένο τζάκι το χειμώνα, *αισθανόμαστε* τη θερμότητά του να μας ζεσταίνει, αυξάνοντας τη θερμοκρασία μας· όταν καθόμαστε στον Ήλιο μια ζεστή μέρα, *αισθανόμαστε* τη θερμότητα του Ήλιου να μας ζεσταίνει. Αντίθετα, όταν κρατάμε μια χιονόμπαλα, αισθανόμαστε τη θερμότητα να φεύγει από το χέρι μας και να μεταφέρεται στη χιονόμπαλα, με αποτέλεσμα να αισθανόμαστε στο χέρι μας κρύο. Η θερμότητα φαίνεται να είναι κάποιου είδους ενέργεια που μεταφέρεται από τα θερμά σώματα στα ψυχρά όταν έρχονται σε επαφή. Έτσι, διατυπώνουμε τον εξής ορισμό:[1]

η **θερμότητα** είναι *θερμική ενέργεια καθ' οδόν*

Θα πρέπει να τονίσουμε μερικά σημαντικά σημεία σχετικά με αυτό τον ορισμό.

(1) Όπως προκύπτει πειραματικά, η θερμότητα μεταφέρεται αυθόρμητα από ένα θερμότερο προς ένα ψυχρότερο σώμα όταν βρίσκονται σε επαφή, και όχι στην αντίθετη κατεύθυνση. Υπάρχουν όμως καταστάσεις όπου είναι δυνατόν η θερμότητα να κινηθεί στην αντίθετη κατεύθυνση. Ένα καλό σχετικό παράδειγμα είναι ένας καταψύκτης κουζίνας: βάζουμε κάποια τρόφιμα, που αρχικά βρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου, μέσα στον καταψύκτη και κλείνουμε την πόρτα του· στη συνέχεια ο καταψύκτης απορροφά θερμότητα από τα τρόφιμα και τα ψύχει μέχρι κάτω από το σημείο στερεοποίησης. Έχουμε μεταφορά θερμότητας από τον ψυχρότερο καταψύκτη προς τη θερμότερη κουζίνα, φαινομενικά κατά τη «λάθος» κατεύθυνση. Βέβαια, για να το πετύχουμε αυτό, θα πρέπει να πληρώνουμε τον λογαριασμό του ρεύματος, και επομένως να εισάγουμε ενέργεια στον καταψύκτη. Εάν συμβεί μια διακοπή ρεύματος, θα έχουμε διαρροή θερμότητας με αργό ρυθμό πίσω στον καταψύκτη από τη θερμότερη κουζίνα, με αποτέλεσμα όλα τα παγωμένα μας τρόφιμα να ξεπαγώσουν. Βλέπουμε λοιπόν ότι είναι δυνατόν να αντιστρέψουμε την κατεύθυνση της ροής θερμότητας, αλλά μόνο αν παρέμβουμε εισάγοντας επιπλέον ενέργεια. Θα επανέλθουμε σε αυτό το ζήτημα στην Ενότητα 13.5, όταν θα εξετάσουμε τα ψυγεία, αλλά προς το παρόν ας σημειωθεί ότι ορίζουμε τη θερμότητα ως *θερμική ενέργεια καθ' οδόν*, χωρίς να ενσωματώνουμε στον ορισμό οτιδήποτε σχετικά με την κατεύθυνση στην οποία οδεύει η θερμότητα.

(2) Το στοιχείο «καθ' οδόν» στον ορισμό μας είναι πολύ σημαντικό. Αν και μπορούμε να προσθέσουμε θερμότητα σε ένα αντικείμενο, *δεν μπορούμε* να πούμε ότι «ένα αντικείμενο περιέχει μια ορισμένη ποσότητα

[1] Σ.τ.Ε.: Ένας αναλυτικότερος ορισμός είναι ο εξής: **θερμότητα** είναι η καθ' οδόν ενέργεια μεταξύ μικροσκοπικών βαθμών ελευθερίας (π.χ. από μόρια του περιβάλλοντος στα άτομα του συστήματος).

θερμότητας». Η κατάσταση αυτή διαφέρει πολύ από την περίπτωση του καυσίμου του αυτοκινήτου μας: μπορούμε να προσθέσουμε καύσιμο στο αυτοκίνητό μας, και έχουμε κάθε δικαίωμα να πούμε ότι το αυτοκίνητό μας «περιέχει μια ορισμένη ποσότητα καυσίμου». Μάλιστα, στο αυτοκίνητο υπάρχει κι ένας δείκτης που μας δείχνει πόση είναι αυτή η ποσότητα! Η θερμότητα όμως είναι κάτι διαφορετικό. Τα αντικείμενα δεν έχουν, και ούτε μπορούν να έχουν, κάποιο δείκτη που δείχνει πόση θερμότητα περιέχουν, διότι η θερμότητα έχει νόημα μόνο όταν είναι «καθ' οδόν».[2]

Για να το αντιληφθείτε, σκεφτείτε τα παγωμένα χέρια σας σε μια κρύα μέρα του χειμώνα. Μπορείτε να αυξήσετε τη θερμοκρασία των χεριών σας με δύο διαφορετικούς τρόπους: (i) προσθέτοντας θερμότητα, για παράδειγμα βάζοντας τα χέρια σας κοντά σε κάτι ζεστό, όπως ένα αναμμένο τζάκι· (ii) τρίβοντας τα χέρια σας μεταξύ τους. Στην πρώτη περίπτωση έχετε προσθέσει θερμότητα απ' έξω, ενώ στη δεύτερη δεν έχετε προσθέσει θερμότητα, αλλά έχετε εκτελέσει έργο.[3] Και στις δύο περιπτώσεις, καταλήγετε στην ίδια τελική κατάσταση: χέρια των οποίων η θερμοκρασία έχει αυξηθεί. Δεν υπάρχει καμία φυσική διαφορά ανάμεσα σε χέρια που έχουν ζεσταθεί μέσω θερμότητας και σε χέρια που έχουν θερμανθεί μέσω έργου.[4]

[2] Όπως θα δούμε παρακάτω, τα αντικείμενα μπορούν να περιέχουν μια ορισμένη ποσότητα *ενέργειας*, και επομένως είναι δυνατόν, τουλάχιστον θεωρητικά, να έχουμε έναν δείκτη που να μας δείχνει πόση ενέργεια περιέχουν.

[3] Το έργο είναι επίσης ένα είδος ενέργειας καθ' οδόν, αφού πάντοτε εκτελούμε έργο *σε* κάτι. Για παράδειγμα, μπορούμε να εκτελέσουμε έργο σε μια μάζα ανυψώνοντάς την κατά κάποιο ύψος h. Μπορούμε να ορίσουμε το έργο ως «μηχανική ενέργεια καθ' οδόν». Θα διερευνήσουμε πώς μπορούν να εναλλαγούν μεταξύ τους το έργο και η θερμότητα στο Κεφάλαιο 13.

[4] Αν και επεξηγήσαμε το σημείο αυτό με ένα ευλογοφανές παράδειγμα, στο Κεφάλαιο 11 θα δείξουμε με μαθηματικά επιχειρήματα ότι η θερμότητα έχει νόημα μόνο ως ενέργεια «καθ' οδόν».

Η θερμότητα μετριέται σε joule (J). Ο ρυθμός θέρμανσης έχει μονάδα το watt (W), όπου $1\,\mathrm{W} = 1\,\mathrm{J\,s^{-1}}$ (δηλ., 1 watt= 1 joule ανά δευτερόλεπτο).

Παράδειγμα 2.1

Ανάβουμε μια ηλεκτρική θερμάστρα $1\,\mathrm{kW}$ για δέκα λεπτά. Πόση θερμότητα παράγει;

Λύση:

Δέκα λεπτά ισούνται με $600\,\mathrm{s}$, επομένως η θερμότητα Q είναι

$$Q = 1\,\mathrm{kW} \times 600\,\mathrm{s} = 600\,\mathrm{kJ}. \tag{2.1}$$

Να σημειωθεί σε αυτό το τελευταίο παράδειγμα ότι η ισχύς στη θερμάστρα παρέχεται μέσω ηλεκτρικού έργου. Συνεπώς, είναι δυνατόν να παραγάγουμε θερμότητα εκτελώντας έργο. Θα επανέλθουμε στο ζήτημα του αν μπορεί να παραχθεί έργο από θερμότητα στο Κεφάλαιο 13.

2.2 Θερμοχωρητικότητα

Στην προηγούμενη ενότητα, εξηγήσαμε ότι δεν είναι δυνατόν ένα αντικείμενο να περιέχει μια ορισμένη ποσότητα θερμότητας, διότι η θερμότητα ορίζεται ως «θερμική ενέργεια καθ' οδόν». Έτσι, στρεφόμαστε στο ζήτημα της «θερμοχωρητικότητας» με μια σχετική βαρυθυμία, αφού όπως έχουμε δείξει τα αντικείμενα δεν έχουν καμία χωρητικότητα για θερμότητα! (Πρόκειται για μία από εκείνες τις περιπτώσεις στη φυσική όπου δεκαετίες χρήσεις μιας ονομασίας την έχουν καθιερώσει απόλυτα, παρότι στην πραγματικότητα η ονομασία είναι παραπλανητική.) Αυτό που πρόκειται να προσδιορίσουμε σε αυτή την ενότητα θα ήταν ίσως καλύτερα να ονομάζεται «χωρητικότητα ενέργειας», αλλά αν χρησιμοποιούσαμε μια τέτοια ονομασία θα ερχόμασταν σε αντίθεση με τη συνήθη χρήση σε όλο το φάσμα της φυσικής. Με δεδομένα όλα αυτά, μπορούμε να προχωρήσουμε αρκετά θεμιτά θέτοντας το εξής απλό ερώτημα:

Πόση θερμότητα χρειάζεται να παρασχεθεί σε ένα αντικείμενο για να αυξηθεί η θερμοκρασία του κατά μια μικρή ποσότητα $\mathrm{d}T$*;*

Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα είναι η θερμότητα $\mathrm{d}Q = C\,\mathrm{d}T$, όπου ορίζουμε τη **θερμοχωρητικότητα** C ενός αντικειμένου μέσω της σχέσης[5]

$$C = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}. \tag{2.2}$$

Εφόσον θυμόμαστε ότι η θερμοχωρητικότητα εκφράζει απλώς το πόση θερμότητα χρειάζεται για να θερμανθεί ένα αντικείμενο (και δεν έχει καμία σχέση με τη χωρητικότητα ενός αντικειμένου για θερμότητα) δεν υπάρχει κανένας κίνδυνος. Όπως προκύπτει από την εξ. 2.2, η θερμοχωρητικότητα C έχει μονάδες $\mathrm{J\,K^{-1}}$.

Όπως φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα, αν και τα διάφορα αντικείμενα έχουν κάποια θερμοχωρητικότητα, μπορεί κανείς να εκφράσει επίσης τη θερμοχωρητικότητα μιας συγκεκριμένης ουσίας *ανά μονάδα μάζας*, ή *ανά μονάδα όγκου*.[6]

[5] Σ.τ.Ε.: Ακριβέστερα, στον παρόντα ορισμό της θερμοχωρητικότητας πρέπει να χρησιμοποιείται το μη τέλειο διαφορικό $đQ$, βλ. σελ. 109.

[6] Θα χρησιμοποιήσουμε το σύμβολο C για τη θερμοχωρητικότητα είτε ενός αντικειμένου, είτε ανά μονάδα όγκου, είτε ανά mole. Θα αναφέρουμε πάντοτε ρητά ποιο μέγεθος χρησιμοποιούμε. Η θερμοχωρητικότητα ανά μονάδα μάζας συμβολίζεται με το πεζό γράμμα c. Τους κάτω δείκτες στη θερμοχωρητικότητα θα τους χρησιμοποιούμε συνήθως για να δηλώσουμε τον περιορισμό που εφαρμόζεται (βλ. εξ. 2.6 και 2.7).

Παράδειγμα 2.2

Η θερμοχωρητικότητα $0{,}125\,\mathrm{kg}$ νερού μετριέται ίση με $523\,\mathrm{J\,K^{-1}}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Υπολογίστε βάσει αυτής της τιμής τη θερμοχωρητικότητα του νερού (α) ανά μονάδα μάζας και (β) ανά μονάδα όγκου.

Λύση:

(α) Για τη θερμοχωρητικότητα ανά μονάδα μάζας c διαιρούμε τη θερμοχωρητικότητα δια τη μάζα, και επομένως

$$c = \frac{523\,\mathrm{J\,K^{-1}}}{0{,}125\,\mathrm{kg}} = 4{,}184\times 10^{3}\,\mathrm{J\,K^{-1}\,kg^{-1}}\ . \tag{2.3}$$

(β) Για να πάρουμε τη θερμοχωρητικότητα ανά μονάδα όγκου C πολλαπλασιάζουμε την παραπάνω απάντηση με την πυκνότητα του νερού, που είναι $1000\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$, οπότε έχουμε

$$C = 4{,}184\times 10^{3}\,\mathrm{J\,K^{-1}\,kg^{-1}}\times 1000\,\mathrm{kg\,m^{-3}} = 4{,}184\times 10^{6}\,\mathrm{J\,K^{-1}\,m^{-3}}. \tag{2.4}$$

Η θερμοχωρητικότητα ανά μονάδα μάζας c απαντά αρκετά συχνά, και έτσι της έχει δοθεί μια ιδιαίτερη ονομασία: **ειδική θερμοχωρητικότητα**.

Παράδειγμα 2.3

Υπολογίστε την ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού.

Λύση:

Πρόκειται για την ποσότητα της απάντησης (α) του προηγούμενου παραδείγματος: η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού είναι $4{,}184\times 10^{3}\,\mathrm{J\,K^{-1}\,kg^{-1}}$.

Επίσης χρήσιμη είναι η **γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα**, που είναι η θερμοχωρητικότητα ενός mole (γραμμομορίου) της ουσίας.

Παράδειγμα 2.4

Υπολογίστε τη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του νερού. (Η γραμμομοριακή μάζα του νερού είναι 18 g.)
Λύση:
Για να πάρουμε τη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα πολλαπλασιάζουμε την ειδική θερμοχωρητικότητα με τη γραμμομοριακή μάζα, και επομένως

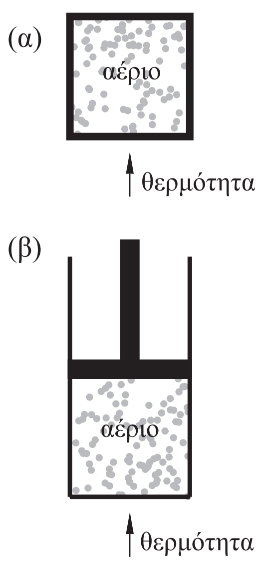
$$C = 4{,}184 \times 10^3\,\mathrm{J\,K^{-1}\,kg^{-1}} \times 0{,}018\,\mathrm{kg} = 75{,}3\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}. \qquad (2.5)$$

Όσον αφορά τη θερμοχωρητικότητα ενός αερίου, υπάρχει μια ακόμα περιπλοκή.[7] Το ερώτημα που θέλουμε να απαντήσουμε είναι: πόση θερμότητα πρέπει να προσθέσουμε για να αυξήσουμε τη θερμοκρασία του αερίου μας κατά ένα kelvin; Μπορούμε όμως να φανταστούμε πως κάνουμε το πείραμα με δύο τρόπους (βλ. επίσης Σχ. 2.1):

[7] Η περιπλοκή υπάρχει επίσης στα υγρά και τα στερεά, αλλά η επίπτωσή της δεν είναι τόσο μεγάλη.

(1) Τοποθετούμε το αέριό μας σε ένα σφραγισμένο δοχείο, και προσθέτουμε θερμότητα (Σχ. 2.1(α)). Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, το αέριο δεν θα μπορεί να διασταλεί διότι ο όγκος του είναι καθορισμένος, και επομένως η πίεσή του θα αυξηθεί. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται θέρμανση *υπό σταθερό όγκο*.

(2) Τοποθετούμε το αέριο σε έναν θάλαμο που συνδέεται με ένα έμβολο, και το θερμαίνουμε (Σχ. 2.1(β)). Το έμβολο έχει επαλειφθεί καλά με λιπαντικό, και έτσι μπορεί να ολισθαίνει προς τα μέσα και προς τα έξω ώστε να διατηρεί την πίεση μέσα στον θάλαμο ακριβώς ίση με αυτή του εργαστηρίου. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, το έμβολο ωθείται προς τα έξω (εκτελώντας έργο στην ατμόσφαιρα) και το αέριο μπορεί να διασταλεί, διατηρώντας την πίεσή του σταθερή. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται θέρμανση *υπό σταθερή πίεση*.



Σχ. 2.1 Δύο μέθοδοι θέρμανσης ενός αερίου: (α) σταθερός όγκος, (β) σταθερή πίεση.

Και στις δύο περιπτώσεις, εφαρμόζουμε στο σύστημα έναν **περιορισμό**: περιορίζουμε είτε τον όγκο είτε την πίεση του αερίου σε μια καθορισμένη τιμή. Χρειάζεται επομένως να τροποποιήσουμε τον ορισμό 2.2 που δώσαμε για τη θερμοχωρητικότητα, οπότε ορίζουμε δύο νέες ποσότητες: την C_V, που είναι η θερμοχωρητικότητα *υπό σταθερό όγκο* και την C_p, που είναι η θερμοχωρητικότητα *υπό σταθερή πίεση*. Μπορούμε να γράψουμε τις ποσότητες αυτές μέσω μερικών παραγώγων ως εξής:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V, \qquad (2.6)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p. \qquad (2.7)$$

Η C_p αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από τη C_V, για τον απλό λόγο ότι όταν θερμαίνουμε υπό σταθερή πίεση χρειάζεται να προστεθεί περισσότερη θερμότητα απ' ό,τι όταν θερμαίνουμε υπό σταθερό όγκο. Ο λόγος είναι ότι στην πρώτη περίπτωση θα δαπανηθεί επιπλέον ενέργεια για να εκτελεστεί έργο στην ατμόσφαιρα καθώς το αέριο διαστέλλεται. Πράγματι, αποδεικνύεται ότι η C_p είναι μεγαλύτερη από τη C_V στην πράξη.[8]

[8] Στην Ενότητα 11.3 θα υπολογίσουμε τα σχετικά μεγέθη των C_V και C_p.

Παράδειγμα 2.5

Όπως έχει προκύψει από μετρήσεις, η ειδική θερμοχωρητικότητα του αέριου ηλίου είναι ίση με $3{,}12\,\mathrm{kJ\,K^{-1}\,kg^{-1}}$ υπό σταθερό όγκο και $5{,}19\,\mathrm{kJ\,K^{-1}\,kg^{-1}}$ υπό σταθερή πίεση. Υπολογίστε τις γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες. (Η γραμμομοριακή μάζα του ηλίου είναι 4 g.)

Λύση:

Για να πάρουμε τη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα πολλαπλασιάζουμε την ειδική θερμοχωρητικότητα με τη γραμμομοριακή μάζα, και συνεπώς

$$C_V = 12{,}48\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}, \quad (2.8)$$
$$C_p = 20{,}76\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}. \quad (2.9)$$

(Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ποσότητες αυτές είναι σε πολύ καλή προσέγγιση $\frac{3}{2}R$ και $\frac{5}{2}R$, αντίστοιχα, όπου R είναι η σταθερά των αερίων.[9] Θα δούμε γιατί συμβαίνει αυτό στην Ενότητα 11.3.)

[9] Η ποσότητα $R = 8{,}31447\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$, η λεγόμενη σταθερά των αερίων, ισούται με το γινόμενο του αριθμού Avogadro N_A και της σταθεράς του Boltzmann k_B (βλ. Ενότητα 6.2).

Σύνοψη κεφαλαίου

- Στο κεφάλαιο αυτό, εισαγάγαμε τις έννοιες της θερμότητας και της θερμοχωρητικότητας.
- Η θερμότητα είναι «θερμική ενέργεια καθ’ οδόν».
- Η θερμοχωρητικότητα C ενός αντικειμένου δίνεται από τη σχέση $C = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}T$. Η θερμοχωρητικότητα μιας ουσίας μπορεί επίσης να εκφραστεί ανά μονάδα όγκου ή ανά μονάδα μάζας (στην τελευταία περίπτωση ονομάζεται *ειδική θερμοχωρητικότητα*).

Ασκήσεις

(2.1) Χρησιμοποιώντας δεδομένα που αναφέρθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο, εκτιμήστε την ενέργεια που απαιτείται (α) για να βράσουμε ένα φλυτζάνι νερό της βρύσης, και (β) για να θερμάνουμε αρκετό νερό για να κάνουμε μπάνιο.

(2.2) Στους ωκεανούς της Γης υπάρχουν περίπου 10^{21} kg νερό. Εκτιμήστε τη συνολική θερμοχωρητικότητα των ωκεανών.

(2.3) Η παγκόσμια κατανάλωση ισχύος στις μέρες μας είναι περίπου 13 TW, με αυξητική τάση! (1 TW$= 10^{12}$ W.) Με την καύση ενός τόνου αργού πετρελαίου (που αντιστοιχεί περίπου σε επτά βαρέλια) παράγεται ενέργεια περίπου 42 GJ (1 GJ$= 10^{9}$ J). Εάν οι συνολικές παγκόσμιες ανάγκες ισχύος καλύπτονταν από την καύση πετρελαίου (στις μέρες μας αυτό ισχύει για ένα σημαντικό ποσοστό τους), πόσο πετρέλαιο θα καίγαμε ανά δευτερόλεπτο;

(2.4) Ο χρυσός έχει γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα $25{,}4\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$, και πυκνότητα $19{,}3 \times 10^{3}\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$. Υπολογίστε την ειδική θερμοχωρητικότητα του χρυσού και τη θερμοχωρητικότητα ανά μονάδα όγκου. Ποια είναι η θερμοχωρητικότητα 4×10^{6} kg χρυσού; (Αυτή η ποσότητα αντιστοιχεί περίπου στα αποθέματα του Fort Knox.)

(2.5) Δύο σώματα, με θερμοχωρητικότητες C_1 και C_2 (οι οποίες υποθέτουμε ότι είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας) και αρχικές θερμοκρασίες T_1 και T_2 αντίστοιχα, τίθενται σε θερμική επαφή. Δείξτε ότι η τελική θερμοκρασία τους T_τ είναι $T_\tau = (C_1T_1 + C_2T_2)/(C_1 + C_2)$. Εάν η C_1 είναι πολύ μεγαλύτερη από τη C_2, δείξτε ότι $T_\tau \approx T_1 + C_2(T_2 - T_1)/C_1$.

3 Πιθανότητες

Η ζωή είναι γεμάτη αβεβαιότητες, και θα πρέπει να τη ζει κανείς σύμφωνα με τις πιο έγκυρες εικασίες που μπορεί να κάνει με βάση τις πληροφορίες που έχει στη διάθεσή του. Ο λόγος είναι πως η αλυσίδα των συμβάντων που οδηγούν σε διάφορες εκβάσεις μπορεί να είναι τόσο σύνθετη που οι ακριβείς εκβάσεις είναι μη προβλέψιμες. Ωστόσο, ακόμα και σε έναν αβέβαιο κόσμο υπάρχουν κάποια πράγματα που μπορούν να ειπωθούν για διάφορες εκβάσεις: για παράδειγμα, είναι πιο χρήσιμο να γνωρίζει κανείς πως υπάρχει πιθανότητα 20% να βρέξει αύριο από το ότι η μετεωρολογική υπηρεσία δεν έχει ιδέα για το τι θα συμβεί· ή ακόμα χειρότερα ότι ισχυρίζεται πως αποκλείεται να βρέξει, ενώ είναι πιθανό αυτό να συμβεί! Επομένως, οι πιθανότητες είναι ένα εκπληκτικά χρήσιμο και ισχυρό γνωστικό αντικείμενο, διότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να *ποσοτικοποιηθεί* η αβεβαιότητα.

Τα θεμέλια της θεωρίας πιθανοτήτων τέθηκαν από τους Γάλλους μαθηματικούς Pierre de Fermat (1601-1665) και Blaise Pascal (1623-1662), μέσω της αλληλογραφίας τους το 1654, η οποία προέκυψε με αφορμή κάποιο πρόβλημα που τους έθεσε ένας ευγενής τζογαδόρος. Οι έννοιες της θεωρίας αποδείχθηκαν διανοητικά γόνιμες, και έτσι το 1657 γράφτηκε το πρώτο εγχειρίδιο πιθανοτήτων από τον Ολλανδό φυσικό Christian Huygens (1629-1695), ο οποίος εφάρμοσε τη θεωρία για να προσδιορίσει το προσδόκιμο ζωής. Οι πιθανότητες θεωρήθηκαν χρήσιμες μόνο για να προσδιορίζει κανείς δυνατές εκβάσεις σε καταστάσεις όπου δεν υπήρχε πλήρης γνώση. Η πεποίθηση που επικρατούσε ήταν ότι αν μπορούσαμε να ξέρουμε τις κινήσεις όλων των σωματιδίων στο μικροσκοπικό επίπεδο, θα μπορούσαμε να προσδιορίσουμε επακριβώς όλες τις εκβάσεις. Στον εικοστό αιώνα, μέσω της ανακάλυψης της κβαντικής θεωρίας έγινε κατανοητό ότι, στο μικροσκοπικό επίπεδο, οι εκβάσεις είναι καθαρά πιθανοκρατικές.

Η θεωρία πιθανοτήτων είχε τεράστιο αντίκτυπο στη θερμική φυσική. Ο λόγος είναι ότι συχνά ενδιαφερόμαστε για συστήματα που περιλαμβάνουν τεράστιο αριθμό σωματιδίων, και επομένως σε όλες σχεδόν τις εφαρμογές προκύπτει ότι οι προβλέψεις με βάση τις πιθανότητες έχουν επαρκή ακρίβεια. Σε ένα πρόβλημα θερμικής φυσικής, ενδιαφέρεται κανείς συχνά για τις τιμές ποσοτήτων που είναι αθροίσματα πολλών μικρών συνεισφορών από μεμονωμένα άτομα. Αν και το κάθε άτομο συμπεριφέρεται διαφορετικά, αυτό που απομένει είναι η *μέση* συμπεριφορά, και επομένως είναι απαραίτητο να μπορούμε να υπολογίζουμε μέσες τιμές από διάφορες κατανομές πιθανοτήτων.

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα ορίσουμε ορισμένες βασικές έννοιες της θεωρίας πιθανοτήτων. Ας ξεκινήσουμε λέγοντας ότι η πιθανότητα να συμβεί ένα συγκεκριμένο ενδεχόμενο, το οποίο προέρχεται από ένα πεπερασμένο σύνολο πιθανών ενδεχομένων, είναι μηδέν αν το ενδεχόμενο αυτό είναι αδύνατο, είναι ένα εάν είναι βέβαιο, και παίρνει μια τιμή κάπου ανάμεσα στο μηδέν και στο ένα εάν το ενδεχόμενο είναι πιθανό αλλά όχι βέβαιο. Σε πρώτη φάση θα εξετάσουμε δύο διαφορετικά είδη κατανομών πιθανοτήτων: τις *διακριτές* και τις *συνεχείς* κατανομές.

3.1 Διακριτές κατανομές πιθανοτήτων

Οι διακριτές τυχαίες μεταβλητές μπορούν να πάρουν μόνο ένα πεπερασμένο πλήθος τιμών. Ενδεικτικές περιπτώσεις είναι ο αριθμός που παίρνουμε όταν ρίχνουμε ένα ζάρι (1, 2, 3, 4, 5, ή 6), ο αριθμός των παιδιών σε μια οικογένεια (0, 1, 2, ...), και ο αριθμός των ανθρώπων που σκοτώνονται κάθε χρόνο στη Μεγάλη Βρετανία σε αλλόκοτα ατυχήματα κηπουρικής (0, 1, 2, ...). Έστω x μια **διακριτή τυχαία μεταβλητή** που παίρνει τιμές x_i με αντίστοιχες πιθανότητες P_i. Το άθροισμα των πιθανοτήτων όλων των δυνατών εκβάσεων θα πρέπει να ισούται με ένα. Η συνθήκη αυτή μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\sum_i P_i = 1. \tag{3.1}$$

Ορίζουμε ως **μέση τιμή** (ή **μέσο όρο** ή **αναμενόμενη τιμή**) του x την ποσότητα

$$\langle x \rangle = \sum_i x_i P_i. \tag{3.2}$$

Το νόημα αυτής της ποσότητας είναι ότι σταθμίζουμε την κάθε τιμή που παίρνει η τυχαία μεταβλητή x με την πιθανότητά της.

Υπάρχουν και άλλοι τρόποι συμβολισμού της μέσης τιμής του x, όπως $\bar{x}$ και $E(x)$. Θεωρούμε προτιμότερο τον συμβολισμό με τις γωνιώδεις αγκύλες, διότι με αυτόν είναι ευκολότερο να διακρίνονται ποσότητες όπως οι $\langle x^2 \rangle$ και $\langle x \rangle^2$, ειδικά όταν γράφει κανείς γρήγορα.

Παράδειγμα 3.1

Να σημειωθεί ότι η μέση τιμή, $\langle x \rangle$, μπορεί να είναι μια τιμή που η x είναι πρακτικά αδύνατο να πάρει. Ένα συνηθισμένο παράδειγμα είναι το πλήθος των παιδιών στις οικογένειες, που συχνά αναφέρεται ως 2,4. Οποιοδήποτε μεμονωμένο ζευγάρι μπορεί να έχει μόνο ακέραιο αριθμό παιδιών. Συνεπώς, στο παράδειγμα αυτό η αναμενόμενη τιμή του x είναι μη πραγματοποιήσιμη!

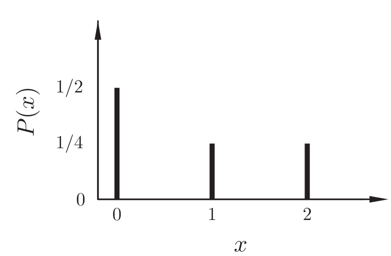
Μπορούμε επίσης να ορίσουμε το μέσο τετράγωνο του x ως εξής:

$$\langle x^2 \rangle = \sum_i x_i^2 P_i. \tag{3.3}$$

Μάλιστα, μπορούμε (κατά ανάλογο τρόπο) να πάρουμε τη μέση τιμή οποιασδήποτε συνάρτησης του x, ως εξής:

$$\langle f(x) \rangle = \sum_i f(x_i) P_i. \tag{3.4}$$

Ας υπολογίσουμε τώρα στην πράξη τη μέση τιμή του x για μια συγκεκριμένη διακριτή κατανομή.



Σχ. 3.1 Μια ενδεικτική διακριτή κατανομή πιθανοτήτων.

Παράδειγμα 3.2

Έστω ότι το x παίρνει τις τιμές 0, 1, και 2 με πιθανότητες $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, και $\frac{1}{4}$, αντίστοιχα. Η κατανομή αυτή απεικονίζεται στο Σχ. 3.1. Να υπολογιστεί το $\langle x \rangle$ και το $\langle x^2 \rangle$.

Λύση:
Αρχικά ελέγχουμε αν $\sum P_i = 1$. Αφού $\frac{1}{2}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}=1$, είμαστε εντάξει. Στη συνέχεια, μπορούμε να υπολογίσουμε τις μέσες τιμές ως εξής:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \sum_i x_i P_i \\ &= 0\cdot\frac{1}{2}+1\cdot\frac{1}{4}+2\cdot\frac{1}{4} \\ &= \frac{3}{4}. \end{aligned} \tag{3.5}$$

Και πάλι, βλέπουμε ότι η μέση τιμή $\langle x \rangle$ δεν είναι κάποια από τις δυνατές τιμές του x. Τέλος, μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή του $\langle x^2 \rangle$ ως εξής:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \sum_i x_i^2 P_i \\ &= 0\cdot\frac{1}{2}+1\cdot\frac{1}{4}+4\cdot\frac{1}{4} \\ &= \frac{5}{4}. \end{aligned} \tag{3.6}$$

3.2 Συνεχείς κατανομές πιθανοτήτων

Έστω τώρα ότι η x είναι μια **συνεχής τυχαία μεταβλητή**[1] η οποία έχει πιθανότητα $P(x)\,\mathrm{d}x$ να έχει τιμή μεταξύ του x και του $x+\mathrm{d}x$. Οι συνεχείς τυχαίες μεταβλητές μπορούν να πάρουν ένα διάστημα από πιθανές τιμές. Ενδεικτικές περιπτώσεις είναι το ύψος των παιδιών σε μια τάξη, ο χρόνος που περνάει κανείς σε μια αίθουσα αναμονής, και το πόσο αυξάνεται η αρτηριακή πίεση κάποιου όταν διαβάζει τον λογαριασμό του κινητού τηλεφώνου του. Οι ποσότητες αυτές δεν περιορίζονται σε κάποιο πεπερασμένο σύνολο τιμών, αλλά μπορούν να πάρουν ένα συνεχές σύνολο τιμών.

[1] Σε μια συνεχή τυχαία μεταβλητή, υπάρχει άπειρο πλήθος πιθανών τιμών που μπορεί να πάρει αυτή, και επομένως η πιθανότητα να προκύψει καθεμία από αυτές τις τιμές είναι μηδέν! Επομένως, μιλάμε για την πιθανότητα να βρίσκεται η μεταβλητή σε κάποιο διάστημα τιμών, του τύπου «μεταξύ του x και του $x+\mathrm{d}x$».

Όπως και πριν, απαιτούμε η ολική πιθανότητα για όλες τις πιθανές εκβάσεις να ισούται με ένα. Επειδή έχουμε να κάνουμε με συνεχείς μεταβλητές, τα αθροίσματα γίνονται ολοκληρώματα, οπότε έχουμε

$$\int P(x)\,\mathrm{d}x = 1. \tag{3.7}$$

Η μέση τιμή ορίζεται ως εξής:

$$\langle x \rangle = \int x\,P(x)\,\mathrm{d}x. \tag{3.8}$$

Αντίστοιχα, το μέσο τετράγωνο ορίζεται ως εξής:

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2\,P(x)\,\mathrm{d}x, \tag{3.9}$$

ενώ η μέση τιμή οποιασδήποτε συνάρτησης $f(x)$ του x μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x)\,P(x)\,\mathrm{d}x. \tag{3.10}$$

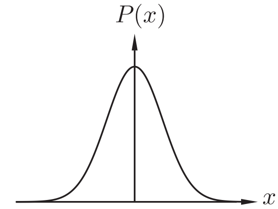
Παράδειγμα 3.3

Έστω $P(x) = C\mathrm{e}^{-x^2/2a^2}$ όπου τα C και a είναι σταθερές. Η συγκεκριμένη κατανομή πιθανοτήτων απεικονίζεται στο Σχ. 3.2, και η καμπύλη αυτή είναι γνωστή ως **γκαουσιανή**.[2] Να υπολογιστούν τα $\langle x\rangle$ και $\langle x^2\rangle$ γι' αυτή την κατανομή πιθανοτήτων.

[2] Βλ. Παράρτημα C.2.

Λύση:

Το πρώτο που πρέπει να κάνουμε είναι να κανονικοποιήσουμε την κατανομή πιθανοτήτων (δηλ. να διασφαλίσουμε ότι το άθροισμα όλων των πιθανοτήτων ισούται με ένα). Αυτό μας επιτρέπει να βρούμε τη σταθερά C χρησιμοποιώντας την εξ. C.3 για να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα:



Σχ. 3.2 Μια ενδεικτική συνεχής κατανομή πιθανοτήτων.

$$\begin{aligned} 1 = \int_{-\infty}^{\infty} P(x)\,\mathrm{d}x &= C\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-x^2/2a^2}\,\mathrm{d}x \\ &= C\sqrt{2\pi a^2}, \end{aligned} \tag{3.11}$$

οπότε βρίσκουμε ότι $C = 1/\sqrt{2\pi a^2}$, και επομένως

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}}\mathrm{e}^{-x^2/2a^2}. \tag{3.12}$$

Η μέση τιμή του x μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$\begin{aligned} \langle x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}}\int_{-\infty}^{\infty} x\,\mathrm{e}^{-x^2/2a^2}\,\mathrm{d}x \\ &= 0, \end{aligned} \tag{3.13}$$

διότι η ολοκληρωτέα ποσότητα είναι περιττή συνάρτηση. Η μέση τιμή του x^2 μπορεί επίσης να υπολογιστεί ως εξής:

$$\begin{aligned} \langle x^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}}\int_{-\infty}^{\infty} x^2\,\mathrm{e}^{-x^2/2a^2}\,\mathrm{d}x \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}}\frac{1}{2}\sqrt{8\pi a^6} \\ &= a^2, \end{aligned} \tag{3.14}$$

όπου τα ολοκληρώματα υπολογίζονται όπως περιγράφεται στο Παράρτημα C.2.

3.3 Γραμμικός μετασχηματισμός

Μερικές φορές έχουμε μια τυχαία μεταβλητή, και θέλουμε να κατασκευάσουμε μια δεύτερη τυχαία μεταβλητή εκτελώντας στην πρώτη έναν γραμμικό μετασχηματισμό. Εάν y είναι μια τυχαία μεταβλητή, η οποία συνδέεται με την τυχαία μεταβλητή x μέσω της εξίσωσης

$$y = ax + b, \tag{3.15}$$

όπου τα a και b είναι σταθερές, τότε η μέση τιμή της y είναι

$$\langle y\rangle = \langle ax + b\rangle = a\langle x\rangle + b. \tag{3.16}$$

Η απόδειξη του αποτελέσματος αυτού είναι πολύ απλή, και αφήνεται για άσκηση.

Παράδειγμα 3.4

Οι θερμοκρασίες σε βαθμούς Κελσίου και σε βαθμούς Fahrenheit συνδέονται μεταξύ τους μέσω του απλού τύπου $C = \frac{5}{9}(F - 32)$, όπου C είναι η θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου και F η θερμοκρασία σε βαθμούς Fahrenheit. Επομένως, η μέση θερμοκρασία μιας συγκεκριμένης κατανομής θερμοκρασιών είναι $\langle C \rangle = \frac{5}{9}(\langle F \rangle - 32)$. Η μέση ετήσια θερμοκρασία στο Central Park της Νέας Υόρκης είναι $54\,^\circ$F. Αν τη μετατρέψουμε στην κλίμακα Κελσίου μέσω του παραπάνω τύπου, προκύπτει μια τιμή $\approx 12\,^\circ$C.

3.4 Διασπορά

Πλέον γνωρίζουμε πώς να υπολογίζουμε τον μέσο όρο ενός συνόλου τιμών· τι μπορούμε να πούμε όμως για το «εύρος» των τιμών; Η πρώτη ιδέα που θα είχε ίσως κανείς για να ποσοτικοποιήσει το εύρος των τιμών σε μια κατανομή θα ήταν να εξετάσει την **απόκλιση** από τη μέση τιμή για μια συγκεκριμένη τιμή του x. Η απόκλιση ορίζεται ως εξής:

$$x - \langle x \rangle. \tag{3.17}$$

Η ποσότητα αυτή μας λέει πόσο πάνω ή κάτω από τη μέση τιμή είναι κάποια συγκεκριμένη τιμή. Μπορούμε να υπολογίσουμε τον μέσο όρο της απόκλισης (ως προς όλες τις τιμές του x) ως εξής:

$$\langle x - \langle x \rangle \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0. \tag{3.18}$$

Το αποτέλεσμα αυτό έπεται από την εξίσωση για τον γραμμικό μετασχηματισμό (εξ. 3.16). Επομένως, ο μέσος όρος της απόκλισης δεν είναι πολύ χρήσιμος δείκτης! Προφανώς, το πρόβλημα είναι ότι η απόκλιση είναι μερικές φορές θετική και μερικές φορές αρνητική, και οι θετικές και αρνητικές αποκλίσεις αλληλοαπαλείφονται. Μια πιο χρήσιμη ποσότητα θα ήταν το μέτρο της απόκλισης,

$$|x - \langle x \rangle|, \tag{3.19}$$

που είναι πάντοτε θετικό, αλλά πάσχει από το μειονέκτημα ότι τα σύμβολα για το μέτρο στην άλγεβρα μπορούν να προκαλέσουν σύγχυση και να είναι κουραστικά. Έτσι, μια άλλη προσέγγιση είναι να χρησιμοποιήσουμε μια άλλη ποσότητα που είναι πάντοτε θετική: το τετράγωνο της απόκλισης, $(x - \langle x \rangle)^2$. Η ποσότητα αυτή είναι ακριβώς ό,τι χρειαζόμαστε: πάντοτε θετική και εύκολα διαχειρίσιμη αλγεβρικά. Ως εκ τούτου, στον μέσο όρο της έχει δοθεί μια ειδική ονομασία: **διασπορά**. Άρα ως διασπορά του x, η οποία γράφεται στη μορφή σ_x^2, ορίζεται η *μέση τετραγωνική απόκλιση*:[3]

$$\sigma_x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle. \tag{3.20}$$

Η ποσότητα σ_x είναι η λεγόμενη **τυπική απόκλιση**, η οποία ορίζεται ως η τετραγωνική ρίζα της διασποράς:

$$\sigma_x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}. \tag{3.21}$$

Η τυπική απόκλιση είναι ένα μέτρο τύπου «ρίζα του μέσου τετραγώνου» (root mean square, ή απλώς rms) για τον διασκορπισμό, ή αλλιώς για το εύρος, των δεδομένων.

[3]Μάλιστα, εν γένει μπορούμε να ορίσουμε ως k-οστή **ροπή** ως προς τη μέση τιμή την ποσότητα $\langle (x - \langle x \rangle)^k \rangle$. Η πρώτη ροπή ως προς τη μέση τιμή είναι η μέση απόκλιση, που όπως είδαμε ισούται με μηδέν. Η δεύτερη ροπή ως προς τη μέση τιμή είναι η διασπορά. Η τρίτη ροπή ως προς τη μέση τιμή ονομάζεται «στρεβλότητα» ή «λοξότητα», και είναι χρήσιμη μερικές φορές. Η τέταρτη ροπή ως προς τη μέση τιμή ονομάζεται «κύρτωση».

Η παρακάτω ταυτότητα είναι εξαιρετικά χρήσιμη:

$$\begin{aligned}\sigma_x^2 &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle \\ &= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \\ &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \end{aligned} \tag{3.22}$$

Παράδειγμα 3.5

Για τα Παραδείγματα 3.2 και 3.3 παραπάνω, υπολογίστε το σ_x^2, τη διασπορά της κατανομής, σε κάθε περίπτωση.

Λύση:

Για το Παράδειγμα 3.2

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{5}{4} - \frac{9}{16} = \frac{11}{16}. \tag{3.23}$$

Για το Παράδειγμα 3.3

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = a^2 - 0 = a^2. \tag{3.24}$$

3.5 Γραμμικός μετασχηματισμός και διασπορά

Επανερχόμαστε στο πρόβλημα του γραμμικού μετασχηματισμού μιας τυχαίας μεταβλητής. Τι συμβαίνει στη διασπορά σε αυτή την περίπτωση;

Εάν y είναι μια τυχαία μεταβλητή που συνδέεται με την τυχαία μεταβλητή x μέσω της εξίσωσης

$$y = ax + b, \tag{3.25}$$

όπου τα a και b είναι σταθερές, τότε όπως έχουμε δει

$$\langle y \rangle = \langle ax + b \rangle = a\langle x \rangle + b. \tag{3.26}$$

Επομένως, μπορούμε να υπολογίσουμε το $\langle y^2 \rangle$, που είναι

$$\begin{aligned}\langle y^2 \rangle &= \langle (ax+b)^2 \rangle \\ &= \langle a^2x^2 + 2abx + b^2 \rangle \\ &= a^2\langle x^2 \rangle + 2ab\langle x \rangle + b^2. \end{aligned} \tag{3.27}$$

Μπορούμε επίσης να υπολογίσουμε το $\langle y \rangle^2$, που είναι

$$\langle y \rangle^2 = (a\langle x \rangle + b)^2 = a^2\langle x \rangle^2 + 2ab\langle x \rangle + b^2. \tag{3.28}$$

Βάσει της εξ. 3.22, η διασπορά της y δίνεται από την ποσότητα 3.27 μείον την ποσότητα 3.28, δηλ.

$$\begin{aligned}\sigma_y^2 &= \langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2 \\ &= a^2\langle x^2 \rangle - a^2\langle x \rangle^2 \\ &= a^2\sigma_x^2. \end{aligned} \tag{3.29}$$

Να σημειωθεί ότι η διασπορά εξαρτάται από το a, αλλά όχι από το b. Αυτό είναι εύλογο, διότι η διασπορά αφορά το εύρος μιας κατανομής, και δεν έχει καμία σχέση με την απόλυτη θέση της. Συνεπώς, η τυπική απόκλιση του y είναι

$$\sigma_y = a\sigma_x. \tag{3.30}$$

Παράδειγμα 3.6

Η μέση θερμοκρασία σε μια πόλη των ΗΠΑ τον Ιανουάριο είναι $23\,°\mathrm{F}$ και η τυπική απόκλιση είναι $9\,°\mathrm{F}$. Μετατρέψτε αυτούς τους αριθμούς σε βαθμούς Κελσίου μέσω της σχέσης του Παραδείγματος 3.4.
Λύση:
Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας σε βαθμούς Κελσίου είναι

$$\langle C\rangle = \frac{5}{9}(\langle F\rangle - 32) = \frac{5}{9}(23-32) = -5\,°\mathrm{C}, \tag{3.31}$$

ενώ η τυπική απόκλιση είναι $\frac{5}{9} \times 9 = 5\,°\mathrm{C}$.

3.6 Ανεξάρτητες μεταβλητές

Εάν οι u και v είναι **ανεξάρτητες τυχαίες μεταβλητές**,[4] τότε η πιθανότητα η u να βρίσκεται στο διάστημα από u έως $u + \mathrm{d}u$ και η v να βρίσκεται στο διάστημα από v έως $v + \mathrm{d}v$ ισούται με το γινόμενο

$$P_u(u)\mathrm{d}u\, P_v(v)\mathrm{d}v. \tag{3.32}$$

Επομένως, η μέση τιμή του γινομένου των u και v είναι

$$\begin{aligned} \langle uv\rangle &= \iint uvP_u(u)P_v(v)\,\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v \\ &= \int uP_u(u)\,\mathrm{d}u \int vP_v(v)\,\mathrm{d}v \\ &= \langle u\rangle\langle v\rangle, \end{aligned} \tag{3.33}$$

διότι για *ανεξάρτητες* τυχαίες μεταβλητές τα ολοκληρώματα διαχωρίζονται. Αυτό σημαίνει ότι η μέση τιμή του γινομένου των u και v ισούται με το γινόμενο των μέσων τιμών τους.

[4] Δύο τυχαίες μεταβλητές είναι ανεξάρτητες εάν η γνώση της τιμής της μίας από αυτές δεν δίνει καμία πληροφορία για την τιμή της άλλης. Για παράδειγμα, το ύψος ενός ανθρώπου που επιλέγεται τυχαία από τον πληθυσμό μιας πόλης και ο αριθμός των ωρών βροχόπτωσης στην πόλη αυτή την πρώτη Τρίτη του Σεπτεμβρίου είναι δύο ανεξάρτητες τυχαίες μεταβλητές.

Παράδειγμα 3.7

Έστω ότι υπάρχουν n ανεξάρτητες τυχαίες μεταβλητές, X_i, καθεμία με την ίδια μέση τιμή $\langle X\rangle$ και την ίδια διασπορά σ_X^2. Έστω Y το άθροισμα των τυχαίων μεταβλητών, δηλαδή $Y = X_1 + X_2 + \cdots + X_n$. Να βρεθεί η μέση τιμή και η διασπορά της Y.
Λύση:
Η μέση τιμή της Y είναι απλώς

$$\langle Y\rangle = \langle X_1\rangle + \langle X_2\rangle + \cdots + \langle X_n\rangle, \tag{3.34}$$

αλλά δεδομένου ότι όλες οι X_i έχουν την ίδια μέση τιμή $\langle X\rangle$ έχουμε ότι

$$\langle Y\rangle = n\langle X\rangle. \tag{3.35}$$

Συνεπώς, η μέση τιμή της Y ισούται με n επί τη μέση τιμή της X_i. Για να βρούμε τη διασπορά της Y, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον τύπο

$$\sigma_Y^2 = \langle Y^2\rangle - \langle Y\rangle^2. \tag{3.36}$$

Έχουμε

$$\begin{aligned}\langle Y^2\rangle &= \langle X_1^2+\cdots+X_N^2+X_1X_2+X_2X_1+X_1X_3+\cdots\rangle \\ &= \langle X_1^2\rangle+\cdots+\langle X_N^2\rangle+\langle X_1X_2\rangle+\langle X_2X_1\rangle+\langle X_1X_3\rangle+\cdots\end{aligned} \tag{3.37}$$

Στο δεξί μέλος υπάρχουν n όροι της μορφής $\langle X_1^2\rangle$ και $n(n-1)$ όροι της μορφής $\langle X_1X_2\rangle$. Οι πρώτοι έχουν τιμή $\langle X^2\rangle$ και οι δεύτεροι έχουν τιμή $\langle X\rangle\langle X\rangle = \langle X\rangle^2$ (διότι κάθε τέτοιος όρος είναι γινόμενο δύο ανεξάρτητων τυχαίων μεταβλητών). Δηλαδή,

$$\langle Y^2\rangle = n\langle X^2\rangle + n(n-1)\langle X\rangle^2, \tag{3.38}$$

και συνεπώς μέσω της εξ. 3.35 έχουμε ότι

$$\begin{aligned}\sigma_Y^2 &= \langle Y^2\rangle - \langle Y\rangle^2 \\ &= n\langle X^2\rangle - n\langle X\rangle^2 \\ &= n\sigma_X^2.\end{aligned} \tag{3.39}$$

Τα αποτελέσματα που αποδείχθηκαν σε αυτό το τελευταίο παράδειγμα έχουν μερικές ενδιαφέρουσες εφαρμογές. Η πρώτη αφορά τις πειραματικές μετρήσεις. Φανταστείτε ότι μια ποσότητα X μετριέται n φορές, κάθε φορά με κάποιο ανεξάρτητο σφάλμα, έστω σ_X. Εάν προσθέσουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων για να σχηματίσουμε την ποσότητα $Y = \sum X_i$, τότε το rms σφάλμα της Y είναι μόνο $\sqrt{n}$ επί το rms σφάλμα μιας μεμονωμένης X. Συνεπώς, αν προσπαθήσουμε να πάρουμε μια καλή εκτίμηση της X υπολογίζοντας το πηλίκο $(\sum X_i)/n$, το σφάλμα σε αυτή την ποσότητα ισούται με $\sigma_X/\sqrt{n}$. Επομένως, εάν για παράδειγμα κάνουμε τέσσερεις μετρήσεις μιας ποσότητας και πάρουμε τον μέσο όρο των αποτελεσμάτων, το τυχαίο σφάλμα στον μέσο όρο μας θα είναι το μισό απ' ό,τι θα ήταν εάν είχαμε κάνει μία μόνο μέτρηση. Βέβαια, πιθανόν να έχουμε και πάλι *συστηματικά* σφάλματα στο πείραμά μας. Εάν υπερεκτιμούμε διαρκώς την ποσότητά μας λόγω ενός σφάλματος στην πειραματική μας διάταξη, το σφάλμα αυτό δεν θα μειωθεί μέσω των επανειλημμένων μετρήσεων!

Μια δεύτερη εφαρμογή αφορά τη θεωρία του **τυχαίου περιπάτου**. Φανταστείτε έναν μεθυσμένο που βγαίνει τρεκλίζοντας από ένα μπαρ και προσπαθεί να περπατήσει σε ένα στενό σοκάκι (το οποίο τον περιορίζει να κινηθεί σε μία διάσταση). Ας υποθέσουμε ότι σε κάθε βήμα του, ο μεθυσμένος είναι εξίσου πιθανό να κινηθεί προς τα εμπρός και προς τα πίσω. Η επίδραση της μέθης είναι τέτοια ώστε το κάθε βήμα δεν συσχετίζεται με το προηγούμενο. Επομένως, η μέση απόσταση που διανύεται σε ένα μόνο βήμα είναι $\langle X\rangle = 0$. Μετά από n τέτοια βήματα, η αναμενόμενη συνολική διανυθείσα απόσταση θα ήταν $\langle Y\rangle = \sum\langle X_i\rangle = 0$. Σε αυτή την περίπτωση, όμως, πιο ενδεικτική ποσότητα είναι η ρίζα του μέσου τετραγώνου της απόστασης (rms). Εν προκειμένω, έχουμε $\langle Y^2\rangle = n\langle X^2\rangle$, και επομένως το μήκος rms ενός τυχαίου περιπάτου των n βημάτων είναι $\sqrt{n}$ επί το μήκος ενός βήματος. Το αποτέλεσμα αυτό θα φανεί χρήσιμο για τη μελέτη της κίνησης Brown στο Κεφάλαιο 33.

3.7 Διωνυμική κατανομή

Μια κατανομή πιθανοτήτων πολύ σημαντική στη θερμική φυσική βασίζεται στη λεγόμενη **δοκιμή Bernoulli**,[5] που είναι ένα «πείραμα» με δύο πιθανές

[5] Jacob Bernoulli (1654-1705).

εκβάσεις. Η μία έκβαση (την οποία θα ονομάζουμε «επιτυχία») έχει πιθανότητα p να συμβεί, και η άλλη (την οποία θα ονομάζουμε «αποτυχία») έχει πιθανότητα $1-p$. Μια ενδεικτική δοκιμή Bernoulli είναι η ρίψη ενός κέρματος: η μία έκβαση είναι «κεφαλή», και η άλλη «γράμματα».

Παράδειγμα 3.8

Έστω x μια τυχαία μεταβλητή που παίρνει τιμές 1 (που αντιπροσωπεύει την επιτυχία) και 0 (που αντιπροσωπεύει την αποτυχία). Στην περίπτωση αυτή, αν p είναι η πιθανότητα επιτυχίας, χρησιμοποιώντας τις εξ. 3.2, 3.3 και 3.21 έχουμε ότι

$$\begin{aligned}\langle x\rangle &= 0\times(1-p)+1\times p = p && (3.40)\\ \langle x^2\rangle &= 0^2\times(1-p)+1^2\times p = p && (3.41)\\ \sigma_x &= \sqrt{\langle x^2\rangle-\langle x\rangle^2}=\sqrt{p(1-p)}. && (3.42)\end{aligned}$$

Η **διωνυμική κατανομή** είναι η διακριτή κατανομή των πιθανοτήτων $P(n,k)$ να έχουμε k επιτυχίες σε n ανεξάρτητες δοκιμές Bernoulli. Η συνάρτηση $P(n,k)$ μπορεί να υπολογιστεί με βάση τις εξής παρατηρήσεις: (α) η πιθανότητα να προκύψει μια συγκεκριμένη σειρά με k επιτυχίες και $n-k$ αποτυχίες είναι $p^k(1-p)^{n-k}$ και (β) υπάρχουν ${}^nC_k$ τρόποι διάταξης k επιτυχιών και $n-k$ αποτυχιών σε μια ακολουθία. Συνεπώς, η $P(n,k)$ είναι το γινόμενο αυτών των δύο παραγόντων, δηλαδή

$$P(n,k)={}^nC_k\,p^k(1-p)^{n-k}. \tag{3.43}$$

Σύμφωνα με το **διωνυμικό θεώρημα** της στοιχειώδους άλγεβρας

$$(x+y)^n=\sum_{k=0}^{n}{}^nC_k\,x^k y^{n-k}. \tag{3.44}$$

Επομένως, θέτοντας $x=p$ και $y=1-p$ μπορούμε να δείξουμε εύκολα ότι

$$\sum_{k=1}^{n}P(n,k)=1, \tag{3.45}$$

όπως απαιτείται για μια καλά ορισμένη κατανομή πιθανοτήτων. Δεδομένου ότι η διωνυμική κατανομή είναι το άθροισμα n *ανεξάρτητων* δοκιμών Bernoulli, έχουμε ότι

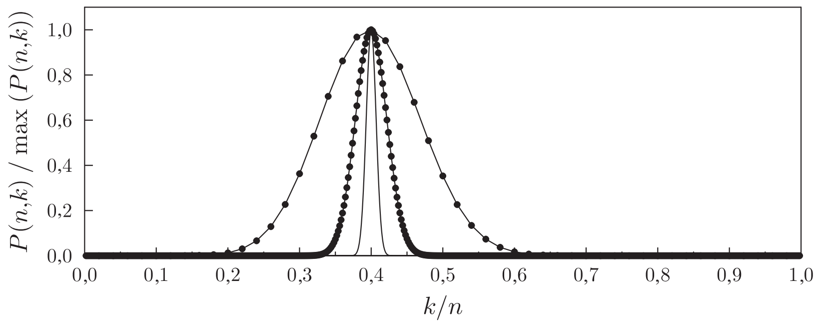
$$\begin{aligned}\langle k\rangle &= np && (3.46)\\ \sigma_k^2 &= np(1-p). && (3.47)\end{aligned}$$

Το **κλασματικό εύρος** της κατανομής,[6] είναι το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τη μέση τιμή, δηλαδή η ποσότητα $\sigma_k/\langle k\rangle=\sqrt{(1-p)/np}$, η οποία είναι ανάλογη του $1/\sqrt{n}$, και συνεπώς μειώνεται καθώς αυξάνεται το n. Για τον λόγο αυτό, η διωνυμική κατανομή εμφανίζει πιο «αιχμηρή» κορυφή περί τη μέση τιμή καθώς αυξάνεται το n (βλ. Σχ. 3.3).

[6] Η μέση τιμή $\langle k\rangle$ είναι ανάλογη του n. Η τυπική απόκλιση σ_k είναι ανάλογη του $\sqrt{n}$. Και οι δύο ποσότητες αυξάνονται με το n, αλλά η μέση τιμή αυξάνεται ταχύτερα. Το κλασματικό εύρος είναι το εύρος της κατανομής (η τυπική απόκλιση) προς τη μέση τιμή, και επομένως μειώνεται με το n, διότι η μέση τιμή αυξάνεται ταχύτερα από την τυπική απόκλιση.

Παράδειγμα 3.9

Ρίψη ενός τίμιου κέρματος. Στην περίπτωση αυτή, $p=\frac{1}{2}$.



Σχ. 3.3 Διωνυμική πιθανότητα για $p = 0{,}4$. Τα τρία γραφήματα αντιστοιχούν στις περιπτώσεις $n = 50$ (εξωτερική καμπύλη), $n = 500$ και $n = 5000$ (εσωτερική καμπύλη), και η κλίμακά τους έχει ρυθμιστεί έτσι ώστε τα μέγιστα να συμπίπτουν. Όπως φαίνεται, καθώς το n αυξάνεται, το *κλασματικό εύρος* μειώνεται.

- Για $n = 16$ ρίψεις του κέρματος, το αναμενόμενο πλήθος κεφαλών είναι $np = 8$. Η τυπική απόκλιση είναι $\sqrt{np(1-p)} = 2$, το ένα τέταρτο του αναμενόμενου πλήθους.
- Για $n = 10^{20}$ ρίψεις του κέρματος, το αναμενόμενο πλήθος κεφαλών είναι $np = 5 \times 10^{19}$. Η τυπική απόκλιση είναι $\sqrt{np(1-p)} = 5 \times 10^{9}$, δέκα τάξεις μεγέθους μικρότερη από το αναμενόμενο πλήθος.

Παράδειγμα 3.10

Ένας μονοδιάστατος τυχαίος περίπατος μπορεί να θεωρηθεί ως διαδοχή n δοκιμών Bernoulli στις οποίες η επιλογή είναι είτε ένα βήμα προς τα εμπρός $+L$ είτε ένα βήμα προς τα πίσω $-L$, με ίση πιθανότητα το καθένα (δηλαδή $p = \frac{1}{2}$). Εάν γίνουν n βήματα, από τα οποία τα k είναι προς τα εμπρός, η διανυόμενη απόσταση είναι $x = kL - (n-k)L = (2k-n)L$. Για μια διωνυμική κατανομή με $p = \frac{1}{2}$, έχουμε $\langle k \rangle = \frac{n}{2}$, και $\sigma_k^2 = \langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2 = np(1-p) = \frac{n}{4}$. Αυτό σημαίνει ότι $\langle k^2 \rangle = \frac{n}{4} + \frac{n^2}{4}$. Επομένως, η μέση διανυόμενη απόσταση είναι

$$\langle x \rangle = (2\langle k \rangle - n)L = 0, \tag{3.48}$$

όπως αναμενόταν, αφού κάποιος που βαδίζει με τυχαίο τρόπο είναι εξίσου πιθανό να μετακινηθεί προς τα εμπρός και προς τα πίσω. Η μέση τετραγωνική διανυόμενη απόσταση, $\langle x^2 \rangle$, είναι

$$\langle x^2 \rangle = (4\langle k^2 \rangle - 4\langle k \rangle n + n^2)L^2 = nL^2, \tag{3.49}$$

και επομένως $\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{n}L$, σε συμφωνία με την Ενότητα 3.6.

Σύνοψη κεφαλαίου

- Σε αυτό το κεφάλαιο, εισαγάγαμε διάφορες βασικές έννοιες της θεωρίας πιθανοτήτων.
- Η **μέση τιμή** μιας διακριτής κατανομής πιθανοτήτων είναι

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

ενώ η μέση τιμή μιας συνεχούς κατανομής πιθανοτήτων είναι

$$\langle x \rangle = \int x\, P(x)\, \mathrm{d}x.$$

- Η **διασπορά** είναι

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

όπου σ_x είναι η τυπική απόκλιση.
- Εάν $y = ax + b$, τότε $\langle y \rangle = a\langle x \rangle + b$ και $\sigma_y = a\sigma_x$.
- Εάν οι u και v είναι **ανεξάρτητες** τυχαίες μεταβλητές, τότε $\langle uv \rangle = \langle u \rangle \langle v \rangle$. Ειδικότερα, εάν $Y = X_1 + X_2 + \cdots + X_n$, όπου τα X_i ακολουθούν όλα την ίδια κατανομή, έχουμε ότι $\langle Y \rangle = n\langle x \rangle$ και $\sigma_Y = \sqrt{n}\,\sigma_X$.
- Η **διωνυμική κατανομή** περιγράφει την πιθανότητα να υπάρξουν k επιτυχίες σε n ανεξάρτητες **δοκιμές Bernoulli**. Η μέση τιμή αυτής της κατανομής είναι $\langle k \rangle = np$ και η διασπορά είναι $\sigma_k^2 = np(1-p)$.

Επιπλέον μελέτη

Υπάρχουν πολλά καλά βιβλία για θεωρία πιθανοτήτων και στατιστική. Κάποια προτεινόμενα είναι αυτά του Papoulis (1984), του Saha (2003), των Wall και Jenkins (2003), και των Sivia και Skilling (2006).

Ασκήσεις

(3.1) Η ρίψη ενός κανονικού ζαριού δίνει τους αριθμούς 1, 2, ..., 6, καθέναν με πιθανότητα $1/6$. Βρείτε τη μέση τιμή, τη διασπορά και την τυπική απόκλιση των αριθμών που προκύπτουν.

(3.2) Το μέσο βάρος των νεογέννητων μωρών στη Μεγάλη Βρετανία είναι περίπου 3,2 kg, με τυπική απόκλιση 0,5 kg. Μετατρέψτε αυτούς τους αριθμούς σε λίβρες (lb), με δεδομένο ότι 1 kg = 2,2 lb.

(3.3) Η άσκηση αυτή αφορά μια *διακριτή* κατανομή πιθανοτήτων που ονομάζεται **κατανομή Poisson**. Έστω x μια διακριτή τυχαία μεταβλητή που μπορεί να πάρει τις τιμές $0, 1, 2, \ldots$ Λέμε ότι μια ποσότητα x ακολουθεί την κατανομή Poisson εάν η πιθανότητα $P(x)$ να προκύψει η τιμή x είναι

$$P(x) = \frac{\mathrm{e}^{-m} m^x}{x!},$$

όπου m κάποιος συγκεκριμένος αριθμός (που όπως θα δούμε στο μέρος (β) αυτής της άσκησης είναι η μέση τιμή του x).

(α) Δείξτε ότι η $P(x)$ είναι μια καλά ορισμένη κατανομή πιθανοτήτων, με την έννοια ότι

$$\sum_{x=0}^{\infty} P(x) = 1.$$

(Γιατί είναι σημαντική αυτή η συνθήκη;)

(β) Δείξτε ότι η μέση τιμή της κατανομής πιθανοτήτων είναι $\langle x\rangle = \sum_{x=0}^{\infty} xP(x) = m$.

(γ) Η κατανομή Poisson είναι χρήσιμη για την περιγραφή πολύ σπάνιων ενδεχομένων, τα οποία συμβαίνουν ανεξάρτητα και των οποίων ο μέσος ρυθμός δεν εξαρτάται από το εκάστοτε χρονικό διάστημα. Ενδεικτικές περιπτώσεις είναι οι συγγενείς παθήσεις σε νεογέννητα ανά έτος, τα τροχαία ατυχήματα σε μια συγκεκριμένη διασταύρωση ανά έτος, το πλήθος των τυπογραφικών λαθών σε μια σελίδα, και το πλήθος των καταγραφών ενός μετρητή Geiger ανά λεπτό. Το πρώτο καταγεγραμμένο ιστορικά παράδειγμα κατανομής Poisson, το οποίο μάλιστα παρακίνησε τον ίδιο τον Poisson να μελετήσει τέτοιες καταστάσεις, αφορούσε το σπάνιο συμβάν να δεχθεί κάποιος μια θανατηφόρα κλωτσιά από άλογο στον Πρωσσικό στρατό. Το πλήθος των θανάτων από κλωτσιά αλόγου στον Πρωσσικό στρατό καταγράφηκε για καθένα από 10 σώματα στρατού και για κάθε έτος σε μια συνολική περίοδο 20 ετών μεταξύ 1875 και 1894, και προέκυψαν τα παρακάτω δεδομένα:

Πλήθος θανάτων ανά έτος, ανά σώμα	Παρατηρηθείσα συχνότητα
0	109
1	65
2	22
3	3
4	1
≥ 5	0
Σύνολο	200

Υπολογίστε το μέσο πλήθος θανάτων ανά έτος ανά σώμα. Συγκρίνετε την παρατηρηθείσα συχνότητα με μια συχνότητα που υπολογίζεται με την παραδοχή ότι το πλήθος θανάτων ανά έτος ανά σώμα ακολουθεί κατανομή Poisson με αυτή τη μέση τιμή.

(3.4) Η ερώτηση αυτή αφορά μια *συνεχή* κατανομή πιθανοτήτων που ονομάζεται **εκθετική κατανομή**. Έστω x μια συνεχής τυχαία μεταβλητή που μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή $x \geq 0$. Λέμε ότι μια ποσότητα ακολουθεί την εκθετική κατανομή αν η πιθανότητα να πάρει κάποια τιμή μεταξύ του x και του $x + \mathrm{d}x$ είναι

$$P(x)\,\mathrm{d}x = A\mathrm{e}^{-x/\lambda}\,\mathrm{d}x,$$

όπου λ και A είναι σταθερές.

(α) Βρείτε την τιμή του A για την οποία η $P(x)$ είναι μια καλά ορισμένη συνεχής κατανομή πιθανοτήτων, δηλαδή $\int_0^\infty P(x)\,\mathrm{d}x = 1$.

(β) Δείξτε ότι η μέση τιμή της κατανομής πιθανοτήτων είναι $\langle x\rangle = \int_0^\infty xP(x)\,\mathrm{d}x = \lambda$.

(γ) Βρείτε τη διασπορά και την τυπική απόκλιση αυτής της κατανομής πιθανοτήτων. Η εκθετική κατανομή και η κατανομή Poisson χρησιμοποιούνται για την περιγραφή παρόμοιων διαδικασιών, αλλά για την εκθετική κατανομή το x είναι το *πραγματικό χρονικό διάστημα* ανάμεσα, για παράδειγμα, σε διαδοχικές ραδιενεργές διασπάσεις, διαδοχικές κρούσεις μορίων, ή διαδοχικά περιστατικά θανατηφόρας κλωτσιάς αλόγου (ενώ στην κατανομή Poisson το x είναι απλώς *το πλήθος* τέτοιων συμβάντων σε κάποιο καθορισμένο χρονικό διάστημα).

(3.5) Εάν θ είναι μια συνεχής τυχαία μεταβλητή ομοιόμορφα κατανεμημένη μεταξύ του 0 και του π, γράψτε μια έκφραση για την $P(\theta)$. Στη συνέχεια, βρείτε την τιμή των παρακάτω μέσων όρων:

(α) $\langle\theta\rangle$·

(β) $\langle\theta - \frac{\pi}{2}\rangle$·

(γ) $\langle\theta^2\rangle$·

(δ) $\langle\theta^n\rangle$ (για την περίπτωση $n \geq 0$)·

(ε) $\langle\cos\theta\rangle$·

(στ) $\langle\sin\theta\rangle$·

(ζ) $\langle|\cos\theta|\rangle$·

(η) $\langle\cos^2\theta\rangle$·

(θ) $\langle\sin^2\theta\rangle$·

(ι) $\langle\cos^2\theta + \sin^2\theta\rangle$.

Ελέγξτε ότι οι απαντήσεις είναι οι αναμενόμενες.

(3.6) Στην πειραματική φυσική, είναι σημαντικό να επαναλαμβάνονται οι μετρήσεις. Υποθέτοντας ότι τα σφάλματα είναι τυχαία, δείξτε ότι εάν το σφάλμα στην εκτέλεση μιας μεμονωμένης μέτρησης κάποιας ποσότητας X είναι Δ, το σφάλμα που προκύπτει αν χρησιμοποιηθούν n μετρήσεις είναι $\Delta/\sqrt{n}$. (Υπόδειξη: μετά από n μετρήσεις, εκείνο που θα έκανε κανείς είναι να υπολογίσει τον μέσο όρο των n αποτελεσμάτων. Επομένως, το ζητούμενο είναι η τυπική απόκλιση της ποσότητας $Y = (X_1+X_2+\cdots+X_n)/n$ όπου μπορούμε να υποθέσουμε ότι τα $X_1, X_2, \ldots, X_n$ είναι ανεξάρτητα, και το καθένα έχει τυπική απόκλιση Δ.)

(3.7) **(α)** Δείξτε ότι η διωνυμική κατανομή μπορεί να προσεγγιστεί από μια κατανομή Poisson με μέση τιμή np όταν $n \gg 1$ αλλά το γινόμενο np παραμένει μικρό. (Επομένως, η κατάσταση αυτή αντιπροσωπεύει την περίπτωση όπου $p \ll 1$, δηλαδή η «επιτυχία» είναι σπάνιο συμβάν.)

(β) Ένα πιο δύσκολο πρόβλημα είναι να δείξει κανείς ότι όταν $n \gg 1$ και επίσης $np(1-p) \gg 1$ η διωνυμική κατανομή μπορεί να προσεγγιστεί από μια γκαουσιανή κατανομή με μέση τιμή np και διασπορά $np(1-p)$. Υποθέτοντας ότι αυτό ισχύει, επανεξετάστε τον μονοδιάστατο τυχαίο περίπατο του Παραδείγματος 3.10 και υποθέστε ότι ο «περιπατητής» (ένα σωματίδιο) κάνει ένα βήμα τη χρονική στιγμή $t = n\tau$, όπου n είναι ακέραιος αριθμός. Θέτοντας $D = L^2/2\tau$ και χρησιμοποιώντας τις εξ. 3.48 και 3.49 δείξτε ότι όταν $t \gg \tau$ η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο ανάμεσα στο x και στο $x + \mathrm{d}x$ είναι

$$P(x)\,\mathrm{d}x = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\mathrm{e}^{-x^2/4Dt}\,\mathrm{d}x. \tag{3.50}$$

[Βλ. επίσης Παράρτημα C.12 για έναν εναλλακτικό τρόπο εξαγωγής της εξ. 3.50.]

(γ) Δείξτε ότι η τυπική απόκλιση της κατανομής της εξ. 3.50 είναι $\sigma_x = \sqrt{2Dt}$. Καθώς ο τυχαίος περιπατητής «διαχέεται» προς τα πίσω και προς τα εμπρός, θα μπορούσαμε να προσπαθήσουμε να ορίσουμε την ταχύτητα διάχυσής του ως σ_x/t. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει ταχύτητα ανάλογη του $t^{-1/2}$, πράγμα προφανώς άτοπο. Το ζήτημα με τη διάχυση (τη συμπεριφορά των τυχαίων περιπατητών) είναι ότι αφού $\sigma_x \propto t^{1/2}$ απαιτείται 100-πλάσιος χρόνος για να έχουμε διάχυση 10-πλάσιου μεγέθους. Ένα μικρό μόριο στο νερό διαχέεται με ρυθμό που διέπεται από την ποσότητα $D = 10^{-9}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$. Εκτιμήστε τον χρόνο που χρειάζεται για να διαχυθεί αυτό το μόριο περίπου (i) 1 μm (το πλάτος ενός βακτηρίου) και (ii) 1 cm (το πλάτος ενός δοκιμαστικού σωλήνα).

(3.8) Στην άσκηση αυτή εισάγεται μια αρκετά αποδοτική μέθοδος για τον υπολογισμό της μέσης τιμής και της διασποράς κατανομών πιθανοτήτων. Ορίζουμε τη **ροπογεννήτρια συνάρτηση** $M(t)$ για μια τυχαία μεταβλητή x ως εξής:

$$M(t) = \langle \mathrm{e}^{tx} \rangle. \tag{3.51}$$

Δείξτε ότι από τον ορισμό αυτό έπεται πως

$$\langle x^n \rangle = M^{(n)}(0), \tag{3.52}$$

όπου $M^{(n)}(t) = \mathrm{d}^n M/\mathrm{d}t^n$, και επίσης ότι για τη μέση τιμή και για τη διασπορά έχουμε αντίστοιχα $\langle x \rangle = M^{(1)}(0)$ και $\sigma_x = M^{(2)}(0) - [M^{(1)}(0)]^2$. Δείξτε επιπλέον ότι:

(α) για μια μεμονωμένη δοκιμή Bernoulli,

$$M(t) = p\mathrm{e}^t + 1 - p\cdot \tag{3.53}$$

(β) για τη διωνυμική κατανομή,

$$M(t) = (p\mathrm{e}^t + 1 - p)^n\cdot \tag{3.54}$$

(γ) για την κατανομή Poisson,

$$M(t) = \mathrm{e}^{m(\mathrm{e}^t - 1)}. \tag{3.55}$$

(δ) για την εκθετική κατανομή,

$$M(t) = \frac{\lambda}{\lambda - t}. \tag{3.56}$$

Με βάση τα παραπάνω, προσδιορίστε τη μέση τιμή και τη διασπορά σε κάθε περίπτωση και δείξτε ότι συμπίπτουν με τα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν προηγουμένως.

Ludwig Boltzmann (1844-1906)

Ο Ludwig Boltzmann είχε τεράστια συμβολή στη μελέτη των εφαρμογών των πιθανοτήτων στη θερμική φυσική. Επεξεργάστηκε μεγάλο μέρος της κινητικής θεωρίας των αερίων ανεξάρτητα από τον Maxwell, και του αποδίδονται από κοινού με τον Maxwell τα εύσημα για την κατανομή Maxwell-Boltzmann (βλ. Κεφάλαιο 5). Ο Boltzmann αισθανόταν τεράστιο δέος για τον Maxwell σε όλη του τη ζωή, και ήταν ένας από τους πρώτους που αντιλήφθηκαν τη μεγάλη αξία της θεωρίας του Maxwell για τον ηλεκτρομαγνητισμό. «Ήταν άραγε θεός αυτός που έγραψε αυτές τις γραμμές;» ήταν το σχόλιο του Boltzmann (μια φράση του Γκαίτε) για το έργο του Maxwell. Το ιδιοφυές επίτευγμα του Boltzmann ήταν ότι αναγνώρισε τη στατιστική σύνδεση ανάμεσα στη θερμοδυναμική εντροπία και το πλήθος των μικροκαταστάσεων, και μέσω μιας σειράς τεχνικών άρθρων κατάφερε να θέσει το αντικείμενο της στατιστικής μηχανικής σε στέρεη βάση (η εργασία του επεκτάθηκε ουσιωδώς, και ανεξάρτητα, από τον Αμερικανό φυσικό Gibbs). Ο Boltzmann κατόρθωσε να δείξει ότι ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής (που εξετάζεται στο Μέρος IV αυτού του βιβλίου) μπορούσε να συναχθεί από τις αρχές της κλασικής μηχανικής, παρότι επειδή η κλασική μηχανική δεν κάνει καμία διάκριση στις κατευθύνσεις του χρόνου αναγκάστηκε να εισαγάγει «λαθραία» ορισμένες παραδοχές, με αποτέλεσμα η προσέγγισή του να θεωρηθεί αμφιλεγόμενη. Εντούτοις, η εξαγωγή από αυτόν της λεγόμενης εξίσωσης μεταφοράς Boltzmann, η οποία επεκτείνει τις ιδέες της κινητικής θεωρίας των αερίων, οδήγησε σε σημαντικές ανακαλύψεις στη θεωρία μεταφοράς ηλεκτρονίων για τα μέταλλα και στη φυσική πλάσματος.

Σχ. 3.4 Ludwig Boltzmann

Ο Boltzmann έδειξε επίσης πώς μπορούσε να συναχθεί από τις αρχές της θερμοδυναμικής ο εμπειρικός νόμος που είχε ανακαλύψει ο δάσκαλός του, Josef Stefan, σύμφωνα με τον οποίο η συνολική ακτινοβολία από ένα θερμό σώμα είναι ανάλογη προς την τέταρτη δύναμη της απόλυτης θερμοκρασίας του (βλ. Κεφάλαιο 23).

Ο Boltzmann γεννήθηκε στη Βιέννη και εκπόνησε τη διδακτορική του διατριβή με θέμα την κινητική θεωρία των αερίων στο Πανεπιστήμιο της Βιέννης, υπό την επίβλεψη του Stefan. Στη συνέχεια της καριέρας του έζησε στο Γκράτς, στη Χαϊδελβέργη, στο Βερολίνο, μετά ξανά στη Βιέννη, πίσω στο Γκράτς, κατόπιν στη Βιέννη, στη Λειψία, και τέλος πίσω στη Βιέννη. Η ιδιοσυγκρασία του ταίριαζε με αυτή τη φυσική αεικινησία και έλλειψη σταθερότητας. Οι διαρκείς μετακινήσεις του οφείλονταν επίσης εν μέρει στις δύσκολες σχέσεις του με διάφορους άλλους φυσικούς, ιδιαίτερα τον Ernst Mach, ο οποίος ανέλαβε μια έδρα στη Βιέννη (γεγονός που προκάλεσε τη μετακίνηση του Boltzmann στη Λειψία το 1900), και τον Wilhelm Ostwald (η σύγκρουση με τον οποίο στη Λειψία, σε συνδυασμό με τη συνταξιοδότηση του Mach το 1901, παρακίνησαν τον Boltzmann να επιστρέψει στη Βιέννη το 1902, έχοντας όμως στο μεταξύ αποπειραθεί να αυτοκτονήσει).

Οι εγγενείς στη θερμοδυναμική έννοιες της μη αντιστρεπτότητας είχαν κάποιες αμφιλεγόμενες συνέπειες, ιδιαίτερα για ένα Σύμπαν βασιζόμενο στη νευτώνεια μηχανική, η οποία είναι αντιστρεπτή στον χρόνο. Στην προσέγγισή του, ο Boltzmann χρησιμοποίησε τις πιθανότητες για να κατανοήσει πώς η συμπεριφορά των ατόμων καθορίζει τις ιδιότητες της ύλης. Ο Ostwald, με ειδικότητα τη φυσικοχημεία, που είχε και ο ίδιος αναγνωρίσει τη σημασία του έργου του Gibbs (βλ. Κεφάλαια 16, 20, και 22) σε τέτοιο βαθμό ώστε είχε μεταφράσει τα άρθρα του Gibbs στα γερμανικά, ήταν εντούτοις σφοδρός πολέμιος θεωριών που περιλάμβαναν ποσότητες τις οποίες θεωρούσε μη μετρήσιμες. Ο Ostwald ήταν ένας από τους τελευταίους αντιπάλους της ατομικής θεωρίας, και έγινε άσπονδος αντίπαλος του Boltzmann. Τελικά ο ίδιος ο Ostwald πείστηκε για την ύπαρξη των ατόμων σχεδόν μια δεκαετία μετά από τον θάνατο του Boltzmann, και ενώ του είχε ήδη απονεμηθεί το Βραβείο Nobel (το 1909), για τις εργασίες του πάνω στην κατάλυση.

Ο Boltzmann πέθανε ακριβώς πριν δικαιωθούν καταφανώς και γίνουν καθολικά αποδεκτές οι αντιλήψεις του για τα άτομα. Είχε υποφέρει από κατάθλιψη και συναισθηματικές μεταπτώσεις σε όλη του τη ζωή. Αυτοκτόνησε με απαγχονισμό τον Σεπτέμβριο του 1906 στην Ιταλία όπου βρισκόταν για διακοπές, τη στιγμή που η σύζυγος και η κόρη του κολυμπούσαν. Η περίφημη εξίσωσή του που συνδέει την εντροπία S με το πλήθος των μικροκαταστάσεων W (Ω σε αυτό το βιβλίο) είναι

$$S = k \log W \qquad (3.57)$$

και είναι χαραγμένη πάνω στον τάφο του στη Βιέννη. Η σταθερά k ονομάζεται «σταθερά του Boltzmann», και σε αυτό το βιβλίο συμβολίζεται k_{B}.