

# اصول موضوع ترمودینامیک

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۹ آبان ۱۳۹۹

## ۱ مقدمه

قرون هجدهم و نوزدهم شاهد انقلاب صنعتی و اختراع ماشین بخار و سپس انواعی از موتورها و ماشین های مختلف برای کاربردهای صنعتی بود. کاربردهایی در گستره گوناگونی از صنایع و حرفه ها، از صنایع نساجی و ذوب فلزات گرفته تا حمل و نقل و کشتی های بخار و لوکوموتیوها. این اختراعات بیش از آنکه مرهون تلاش دانشمندان باشد مرهون تجربه و ابداع صنعتگران و مهندسان بود که هر کدام اختراع صنعتگر قبلی را اندکی بهبود می بخشید. امروزه تنها به مدد نیروی تخیل می توان هیجانی را که این اختراعات یکی پس از دیگری پدید می آورده اند، دریافت. از دیگر بخاری که اب را از ته یک معدن به بالا می کشید تا موتورهای لوکوموتیوها و کشتی های بزرگ که همگی حرارت را به کار مکانیکی تبدیل می کردند راه خیلی درازی طی شد، و در طول این مسیر همواره یک سوال مشخص پیش روی مخترعان بود: چگونه می توان بازده این موتورها را افزایش داد؟ تاریخ تحول علم کار و گرما تاریخی طولانی است که به تحولات اجتماعی و اقتصادی و انقلاب صنعتی گره خورده است و از دانسته های کیفی در باره سرما و گرما و اثرات آن بر طبع آدمی و اندازه گیری کیفی آن توسط پزشکان شروع شده و به دقیق ترین اندازه گیری های امروزه می رسد. هم چنین در طول این مسیر تصویر ما از گرما از صورت یک سیال که از جسمی به جسم دیگر جریان می یابد آغاز شده و به صورت نوعی انرژی که قابل تبدیل به انواع دیگری از انرژی است تحول می یابد. در طول همین مسیر است که مهم ترین کشف قرن هجدهم یعنی قانون بقای انرژی رخ می دهد که بر مبنای آن گرما و کار مکانیکی و انرژی الکتریکی و شیمیایی همه به هم قابل تبدیل هستند. اما کشفی به همان اندازه مهم این بود که تبدیلات انرژی در هر جهتی رخ نمی دهد. همه کار به گرما تبدیل می شود اما همه گرما به کار تبدیل نمی شود. گرما از جسم گرم تر به

جسم سردتر منتقل می شود و نه بالعکس. تغییر و تبدیلات در جهان جهتی دارد که با افزایش بی نظمی سنجیده می شوند و نه با کاهش آن. شاید این جهت همان چیزی است که باعث فهم ما از زمان می شود.

داستان تطور و تحول ترمودینامیک به عنوان یکی از مهم ترین شاخه های فیزیک کلاسیک داستانی است پرکشش و پر از فراز و نشیب. برای یادگیری چگونگی تدوین ترمودینامیک می بایست به کتابهای تاریخ علم نگاه کرد. اما روش ما برای یادگیری ترمودینامیک و مکانیک آماری روشی تاریخی نیست اگرچه هر از گاهی سری به تاریخ می زنیم و چگونگی تکوین ایده های مهم را پی می گیریم. بجای روش تاریخی سعی می کنیم از منظر کسی که در پایان راه ایستاده است به راه طی شده نگاه کنیم و بینیم تعاریف کلی ترمودینامیک چیستند، تجربه های اساسی ای که منجر به اصول اساسی این علم شده اند کدام اند و این علم بر مبنای چه اصولی بنا شده است. سپس یاد خواهیم گرفت که چگونه می توان از این اصول دیگر قواعد و قوانین این علم را نتیجه گرفت و برای تبیین و توصیف پدیده ها به کار بست. کار خود را از اصلی ترین تعاریف در این فصل شروع می کنیم و به تدریج پیش می رویم.



شکل ۱: کنستانتین کاراتئودوری.

کنستانتین کاراتئودوری (۱۸۷۳-۱۹۵۰ م) ریاضیدان یونانی بود که بیشتر عمر خود را در آلمان گذراند و کارهایش در نظریه آنالیز حقیقی و مختلط، نظریه اندازه و حساب تغییرات تاثیر مهم داشته است. وی هم چنین اولین کسی بود که یک بنای اصل موضوعی برای ترمودینامیک ساخت. کاراتئودوری هم چنین تسلط فوق العاده ای بر زبان های مختلف داشت. نوشته های او به زبان آلمانی از لحاظ سبک تبدیل به نوشته های کلاسیک شده اند. تسلط او به زبان های آلمانی، ایتالیایی، فرانسه، انگلیسی، ترکی و یونانی قدیم هم او را قادر می ساخت که با ریاضیدانان کشورهای مختلف به راحتی گفتگو و همکاری کند و هم او را به مصاحب ارزشمندی برای همکارانش در دپارتمان فلسفه و زبان شناسی می ساخت. نهایتاً او سخنوری فوق العاده بود که اغلب برای سخنرانی های عمومی در زمینه های مختلف دعوت می شد. از جمله این او بود که طی سخنانی ولین مدال فیلدز را در کنگره عمومی ریاضیدانان به برنده این جایزه اهدا کرد.

## ۱.۱ توصیف ترمودینامیکی یک دستگاه

یک دستگاه فیزیکی را با چه متغیرهایی می بایست توصیف کنیم؟ تعداد این متغیرها چندتا است؟ پاسخ این سوال بستگی به مقیاس مشاهده ما دارد. کره زمین در مقیاس کیهان شناسی یک نقطه بدون بعد و در مقیاس منظومه شمسی یک گوی کوچک صلب و بسیار صاف و در مقیاس زمین شناسی کره ای عظیم با رشته کوه ها و اقیانوس هاست. در مقیاس اتمی کره زمین انبوه سرگیجه آوری از مولکول ها و اتم هاست که همگی تابع قوانین مکانیک کوانتومی اند. واضح است که برای هیچ گونه توصیفی از کره زمین ساختار اتمی آن را در نظر نمی گیریم، نه به دلیل اینکه چنین ساختاری وجود ندارد، بلکه به این دلیل که آن همه متغیر برای توصیف تغییر و تحولات کره زمین مفید نیستند و به درد نمی خورند. اما تنها مقیاس مشاهده نیست که نوع متغیرها را تعیین می کند بلکه این که چه نوع تغییر و تحولاتی از دستگاه فیزیکی را در نظر داریم نیز در تعیین متغیرها نقش دارند. یک کپسول پر از آب را در نظر بگیرید. از دیدگاه مکانیکی تنها متغیرهای مرکز جرم و تکانه و هم چنین زاویه هایی که جهت قرار گرفتن این کپسول را در فضا تعیین می کنند مهم هستند. اما اگر به تبدلات داخل کپسول توجه داشته باشیم و اینکه آیا آب درون آن یخ بسته یا به بخار تبدیل شده و فشار درون آن چقدر است این متغیرها کافی نیستند. این نوع متغیرها را متغیرهای ترمودینامیکی و چنین دستگاهی را یک دستگاه ترمودینامیکی می نامیم. چنین دستگاه هایی لزوماً در چارچوب ماشین ها و موتورها و یخچال ها مطالعه نمی شوند بلکه مطالعه دستگاه های طبیعی نیز از نظر ترمودینامیکی مهم است. به عنوان مثال چنین دستگاهی می تواند یک دریاچه طبیعی باشد که تابش آفتاب آب درون آن را بخار می کند و بارش باران سطح آب درون آن را بالا می برد. متغیرهای ماکروسکوپی این چنین دستگاهی می توانند حجم آب درون دریاچه، دما و فشار در سطح دریاچه و چگالی بخار در بالای دریاچه باشند. اگر به توصیف ماکروسکوپی کمی دقیق تری نیاز داشته باشیم می توانیم بسته به نیاز، توصیفی از چگونگی توزیع فشار در عمق دریاچه را نیز اضافه کنیم. به عنوان مثالی دیگر می توانیم به یک مخلوط شیمیایی توجه کنیم. برای توصیف این دستگاه کافی است علاوه بر مختصات نظیر فشار و حجم این را نیز اضافه کنیم که نوع مواد مخلوط شده چیست و درصد هر کدام

چقدر است؟

این توصیف ها همگی چند خصلت مشترک دارند و آن اینکه متغیرهای ماکروسکوپی یا ترمودینامیکی عموماً:

۱ - تعدادشان کم است،

۲ - به آسانی قابل اندازه گیری هستند،

۳ - قابل لمس هستند،

۴ - هیچ گونه ربطی به چگونگی ساختمان میکروسکوپی ماده ندارند.

نقطه مقابل این نوع توصیف، توصیف میکروسکوپی است.

## ۲.۱ دیدگاه میکروسکوپی

از طرف دیگر توصیف میکروسکوپی یک دستگاه می بایست نشان دهنده جزئیات رفتاری تمام اجزای خرد و ریزمقیاس آن دستگاه باشد. اگر بخواهیم به صورت میکروسکوپی یک کپسول گاز را در آزمایشگاه توصیف کنیم می بایست نخست تعیین کنیم که چه تعداد مولکول گاز در کپسول وجود دارد که معمولاً از مرتبه عدد آووگادرو است و سپس باید بگوییم که هر مولکول در هر لحظه در کجاست و چه سرعتی دارد. این توصیف یک توصیف بسیار جزئی و دقیق است. برای گازی با تعداد  $N$  مولکول می بایست حداقل  $6N$  مختصه مکان و سرعت را برای مولکول ها توصیف کنیم. (البته اگر بخواهیم از نحوه جهت گیری فضایی هر مولکول صرف نظر کنیم). متغیرهای میکروسکوپی هر چه که هستند خصلت هایی درست مقابل خصلت های متغیرهای ماکروسکوپی دارند به این معنا که :

۱ - تعداد آنها بسیار زیاد است،

۲ - اندازه گیری آن ها آسان نیست،

۳ - قابل لمس نیستند،

۴ - یک فرض مشخص در باره جزئیات ساختاری ماده تشکیل دهنده آن دستگاه دارند.

در نگاه اول به نظر می رسد که این دو نحوه توصیف با یکدیگر ارتباطی ندارند اما کمی بعد و در طول این درس ارتباط عمیق بین این دو توصیف آشکار می شود. به طور خلاصه و نمادین می توان این ارتباط را به صورت زیر توصیف کرد:

$$\langle \text{Microscopic Variables} \rangle = \text{Macroscopic Observables.} \quad (1)$$

به عبارت دیگر متوسط کمیت ها و متغیرهای میکروسکوپی همان مشاهده پذیرهای ماکروسکوپی هستند. به عنوان مثال فشار ناشی از برخورد

میلیون ها مولکول به دیواره ظرف است و متوسط نیروها و ضربه هایی که این مولکول ها به دیواره ظرف وارد می کنند به صورت فشار که یک مشاهده پذیر ماکروسکوپی است خود را نشان می دهد. به عنوان مثال دیگر می توان به قطبش الکتریکی ایجاد شده در یک تیغه دی الکتریک نگاه کرد که یک مشاهده پذیر ماکروسکوپی است و ناشی از هم راستا شدن تقریبی میلیون ها قطبش الکتریکی میکروسکوپی مربوط به اتم ها و مولکول ها در یک ماده است.

از نظر تاریخی نخست ترمودینامیک به عنوان علمی که رابطه کار و گرما یا به طور کلی تر علمی که رابطه مشخصه های ترمودینامیکی را به نحوی که در بالا توصیف کردیم توصیف می کند پدید آمده است. سپس مکانیک آماری به عنوان علمی که با استفاده دقیق از قوانین حاکم بر ذرات نظیر مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتومی و استفاده از آمار و احتمال رفتار سیستم های ماکروسکوپی را توصیف کرده تکوین یافته است.

■ تمرین: فرض کنید که تعداد مولکول های آب درون یک لیوان را رنگ آمیزی می کنیم و هر مولکول آب رنگ قرمز پیدا می کند. سپس این لیوان آب را به دریای آزاد می ریزیم. پس از سالها که مولکولهای آب درون لیوان با آب دریاها مخلوط شدند، یک لیوان آب از دریا برمی داریم. حساب کنید که از مولکول های اولیه قرمز رنگ چه تعداد در لیوان آبی که برداشته ایم وجود خواهد داشت. یک محاسبه تخمینی با اشتباهی به اندازه یک مرتبه بزرگی قابل قبول است.

### ۳.۱ نگاهی دیگر به متغیرهای ماکروسکوپی

هر اندازه گیری ای که ما انجام می دهیم، نسبت به تغییراتی که در سطح میکروسکوپی و اتمی رخ می دهد بسیار بسیار کند است. اگر بخواهیم مقایسه کنیم مثل این است که اگر ما موجوداتی میکروسکوپی باشیم که در درون اتم ها ی یک ماده زندگی می کنیم ، هر اندازه گیری مثل اندازه گیری حجم یا فشار این گاز هزاران سال طول خواهد کشید. این کندی اندازه گیری نیز ناشی از کندی یا تنبلی شخص آزمایشگر نیست بلکه ناشی از ماهیت اندازه گیری های ماکروسکوپی است. مثلا می توان گفت که مقیاس زمانی اندازه گیری دستگاه های ما (سرعت باز و بسته شدن دیافراگم یک دوربین عکاسی) از مرتبه  $10^{-2}$  یا  $10^{-4}$  ثانیه است. اما در همین مدت یک اتم ممکن است میلیاردها بار با اتم های دیگر برخورد کرده و مسیر خود را تغییر داده باشد. بنابراین هر نوع اندازه گیری ای که ما می کنیم در واقع اندازه گیری متوسط زمانی کمیت های میکروسکوپی است. به عبارت دیگر هر نوع تغییرات زمانی میکروسکوپی در اندازه گیری ای که ما انجام می دهیم کاملا شسته می شوند و از بین می روند و تنها کمیت هایی قابل اندازه گیری هستند که در مقیاس اتمی با زمان تغییر نمی کنند. چنین کمیت هایی چیزی نیستند جز کمیت های پایسته مثل حجم، انرژی، تکانه خطی و تکانه زاویه ای. هم چنین هر نوع اندازه گیری ای که ما در آزمایشگاه انجام می دهیم هیچگاه دارای قدرت تفکیک فضایی بین اتم ها نیست. هر نوع کاوه ماکروسکوپی که برای مطالعه یک دستگاه به کار می بریم تنها می تواند متوسط رفتار میلیاردها میلیارد اتم در کنار هم را تشخیص دهد. چنین کاوه ای هیچ نوع ناهمگنی در سطح میکروسکوپی را تشخیص نمی دهد.

## ۲ چه نوع سیستمهایی را مطالعه می کنیم.

منظور ما از سیستم یا دستگاه ترمودینامیکی سیستمی است که در مقیاس ماکروسکوپی همگن، همسانگرد، و بدون بار الکتریکی است. هم چنین فرض ما این است که این سیستم به اندازه کافی بزرگ است که بتوان از اثرات سطح آن صرف نظر کرد. علاوه بر همه این ها فرض می کنیم که این سیستم تحت تاثیر نیروهای گرانشی، الکتریکی و مغناطیسی نیست. برای چنین سیستمی میزان قطبش الکتریکی یا مغناطیسی یا دیگر چندقطبی های الکتریکی و مغناطیسی جزئی از متغیرهای توصیف کننده نیستند. هم چنین به دلیل همگن و همسانگرد بودن هیچ نوع نیروی تنشی یا برشی در این سیستم ها وجود ندارد. بنابراین برای چنین سیستمی هم چنان حجم و ترکیب شیمیایی یعنی تعداد مولکول های از هر نوع متغیرهای ترمودینامیکی باقی می ماند. این سیستم ها را سیستم های ترمودینامیکی ساده<sup>۱</sup> می نامیم. پس از مطالعه این سیستم ها می توانیم سیستم های مرکبی را که دارای خواص الکترومغناطیسی یا گرانشی هستند یا اثرات سطحی در آنها مهم است را نیز مطالعه کنیم.

## ۳ تعادل ترمودینامیکی

هر سیستمی را که به حال خود رها کنیم سرانجام به حال تعادل می رسد به این معنا که مقدار متغیرهای ماکروسکوپی اش با زمان تغییر نمی کنند. این چنین حالتی را حالت تعادل می نامیم. این زمان برای بعضی از سیستم ها ممکن است کوتاه باشد (مثل وقتی که گازی در یک ظرف پخش می شود یا وقتی که لکه جوهری در درون آب حل می شود) و برای بعضی از سیستم های دیگر ممکن است طولانی باشد (مثل یخچال هایی که در کوهستان تشکیل می شود). در هر حال کوتاه یا طولانی بودن این زمان بستگی به مقیاس زمانی مشاهدات ما دارد. یک یخچال کوهستانی در مقیاس یک روز هیچ تغییری نمی کند و می توان آن را به حال تعادل در نظر گرفت اما در مقیاس چندین ده سال در حال تعادل نیست. یک ماده رادیو اکتیو که نیمه عمر چند سال دارد نیز در مقیاس زمانی یک روز یک سیستم در حال تعادل است.

## ۴ دیواره ها و قیدها

یک سیستم ترمودینامیکی با دیواره هایی از بقیه دنیا جدا می شود. این دیواره ها مشخص می کنند که این سیستم چگونه با دنیای اطراف خود به تعادل می رسد. یک دیواره ممکن است مانع عبور هر نوع ذره ای شود و دیواره دیگر ممکن است ذراتی از یک اندازه معین را از خود عبور دهد و مانع عبور ذرات بزرگ تر شود. یک دیواره ممکن است عایق حرارتی باشد و دیواره دیگر ممکن است یک دیواره گرما بر یا رسانای حرارتی

<sup>۱</sup> Simple Thermodynamic Systems

باشد. (دقت کنید که تشخیص این نوع دیواره ها با آزمایش و تجربه و ادراک کیفی و شهودی که ما از گرمی و سری داریم ممکن است و برای تعریف آنها نیازی به تعاریف دقیق و اصل موضوعی از دما یا گرما و نظایر آن نداریم.)

سیستمی را در نظر بگیرید (یک یا چند ماده در حالت گاز یا مایع) که در یک ظرف قرار دارد. وضعیت دیواره در وسط ظرف است و به حال تعادل رسیده است. اگر دیواره را برداریم یا مکان آن را تغییر دهیم، سیستم از وضعیت کنونی اش خارج می شود و پس از مدتی (که می تواند کوتاه یا بلند باشد) حالت تعادل جدیدی را اختیار می کند. هدف از ذکر این مثال ساده این است که وضعیت تعادلی هر سیستمی بستگی به قیود خارجی ای دارد که بر آن تحمیل می شود. با تغییر این قیود خارجی سیستم به سوی یک وضعیت جدید تعادلی حرکت می کند و در آن آرام می گیرد. یک مثال دیگر را در نظر می گیریم. فرض کنید که دیواره ثابت است و نسبت به عبور ذرات هم غیر قابل نفوذ است. در طرف چپ و راست این ظرف مواد گوناگون قرار دارند و به تعادل رسیده اند. حال یک سوراخ در دیواره ایجاد می کنیم. تحت این شرایط حجم گازهای طرف چپ و راست تغییر نمی کند ولی تعداد ذرات هر کدام از گازها تغییر می کند و پس از مدتی گازها در یک وضعیت جدید به تعادل می رسند. در اینجا هم یکی از قیود خارجی را تغییر داده ایم (یعنی دیواره غیرقابل نفوذ را به یک دیواره نفوذپذیر تغییر داده ایم) و وضعیت تعادلی تغییر کرده است. به عنوان مثال سوم: فرض کنید که دیواره خارجی ظرف کاملاً عایق بندی شده است. گاز درون ظرف یک سیستم بسته است و به حال تعادل رسیده است. حال عایق بندی دیواره خارجی را باز می کنیم و دیواره تبدیل به یک دیواره رسانا می شود. در این صورت سیستم با محیط اطرافش به یک وضعیت تعادل جدید می رسد. در همه این موارد تغییر قیود خارجی باعث رسیدن به یک وضعیت جدید تعادلی می شود. این ملاحظات ما را به تعریف مسئله اصلی ترمودینامیک می رساند:

■ مسئله اصلی و اساسی ترمودینامیک این است: وقتی که قیدهای داخلی یک سیستم بسته و مرکب را تغییر می دهیم، حالت تعادلی جدید آن چه خواهد بود؟

## ۵ کار، گرما و انرژی داخلی

اگر گویی فلزی را در لبه یک کاسه فلزی رها کنیم، گوی فلزی در سطح داخلی کاسه فلزی شروع به غلطش می کند و به کف کاسه می رسد ولی به دلیل اینرسی اش در ته کاسه متوقف نمی شود و به بالا می رود و دوباره بر می گردد و به حرکت نوسانی خود ادامه می دهد ولی با دامنه کمتر تا سرانجام پس از چندین نوسان در کف کاسه متوقف می شود. در هر نوسان انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی این گوی به هم تبدیل می شوند.<sup>۲</sup> سرانجام وقتی که گوی متوقف می شود هر دو انرژی از بین رفته اند اما گوی و کاسه به مقدار محسوسی اگرچه نه خیلی زیاد گرم تر شده اند. این<sup>۱</sup> نخستین کسی که به اصل بقای انرژی به صورت مجموع انرژی پتانسیل گرانشی و انرژی جنبشی یعنی ثابت بودن  $E = \frac{1}{2}mv^2 + mgh$  اشاره کرده است لایب نیتز بوده است.

پدیده نمود ساده ای از اصل بقای انرژی است. در تمام پدیده های طبیعی مقدار کل انرژی ثابت است و هرگاه که در طول تحول علم به نظر می رسیده که این اصل نقض شده متوجه شده ایم که شکلی از انرژی وجود دارد که قبلا با آن آشنا نبوده ایم و اگر آن شکل جدید انرژی را نیز در نظر بگیریم بازهم انرژی کل مقدارش ثابت است. به این ترتیب بوده که انرژی های جنبشی، پتانسیل، شیمیایی، الکترومغناطیسی و انواع دیگر انرژی و سرانجام انرژی سکون ذرات و معادل بودن جرم و انرژی کشف شده اند. به همین ترتیب بوده است که در آزمایشهای مربوط به واپاشی ذرات، نامساوی بودن مجموع انرژی ذرات ورودی و خروجی، منجر به کشف ذرات ناشناخته جدید شده است. یک ظرف از بخار آب داغ و یک ظرف آب سرد که هر دو در یک ارتفاع قرار دارند، و هر دو ساکن اند انرژی یکسانی ندارند، چرا که انرژی داخلی آنها با هم متفاوت است. بدون اینکه تعریف کمی و دقیقی از دما داشته باشیم تفاوت این دو ظرف را حس می کنیم و هم چنین می دانیم که با بخار آب داغ می توانیم کاری انجام دهیم که با آب سرد نمی توانیم قادر به انجام آن شویم. (می توانیم با بخار آب داغ یک پیستون را در یک استوانه حرکت دهیم و یک جرم را بلند کنیم. در پایان بخار آب سرد شده، انرژی داخلی اش کم شده و این انرژی به انرژی پتانسیل جرم تبدیل شده است.)

آنچه که در این چند سطر گفته ایم خلاصه ای از تلاش طاقت فرسای چندین نسل از فیزیکدانان طی حدود دویست و پنجاه سال است.



شکل ۲: گانفرید لایب نیتز.



گاتفرید ویلهلم لایب نیتز (تولد: ۱۶۴۶م- وفات ۱۷۱۶ م) عالم همه چیز دان آلمانی است که ابداع حساب دیفرانسیل در ریاضیات مرسوم او و همزمان ایساک نیوتن است. اما امروزه نمادهای او برای دیفرانسیل در همه جا استفاده می شود. او هم چنین مبدع مفاهیم پایه ای بسیاری است که بعدها در فیزیک، علم محاسبه، نظریه احتمالات، منطق، پزشکی، روانشناسی و زبان شناسی بسط یافته اند. وی هم چنین یکی از نخستین ماشین حساب های مکانیکی را اختراع کرد و آن را گسترش داد. در فلسفه او یک فیلسوف خوشبین نام گرفته است به این معنا که معتقد بوده جهان کنونی بهترین جهانی است که توانسته توسط خداوند خلق شود. از او به همراه دکارت و اسپینوزا به عنوان سه فیلسوف بزرگ قرن هفدهم که مروج عقل گرایی بودند، نام برده می شود. وی آثار خود را به زبان های لاتین، آلمانی، فرانسه، ایتالیایی، هلندی و انگلیسی می نوشته است.

Polymath<sup>†</sup>  
Rationalism<sup>‡</sup>

گسترش قانون بقای انرژی به نحوی که گرما را نیز به عنوان نوعی از انرژی مبادله شده در بر بگیرد خود یک فصل جالب از تاریخ علم است، چرا که نظریه های رقیب برای گرما به اندازه کافی با شهود ما سازگار بوده و فهم گرما به عنوان نوعی از انرژی مبادله شده نیازمند غلبه بر این شهود تثبیت شده و پایدار بوده است. برای ما که در قرن بیست و یکم به سر می بریم معادل بودن کار و گرما و انرژی از بدیهیات است. اما این درک امروزی محصول چندین دهه آزمایش های دشوار و سعی و خطا در تدوین نظریه های فیزیک بوده است. این راه طولانی تصور ما را از گرما به عنوان سیالی که از جسمی به جسمی دیگر جاری می شود به تصور امروزی ما به عنوان نوعی از انرژی که بین دو جسم مبادله می شود، متحول کرده است. برای درک این معادل بودن نخست از یک مثال حسی شروع می کنیم و سپس به صورت شماتیک آنچه را که به صورت تاریخی رخ داده است بیان می کنیم.

ظرف آبی را در نظر می گیریم. چگونه می توانیم حالت آب درون ظرف را تغییر دهیم؟ می توانیم ظرف آب را روی اجاق گاز بگذاریم. بعد از چند دقیقه آب گرم می شود و دمای آن تغییر می کند. به این ترتیب آب تغییر حالت داده و از یک نقطه به نقطه دیگر رفته است. در اینجا هیچ کاری روی آب انجام نشده است. هیچ وزنه ای جابجا نشده است. فقط ظرف آب را روی اجاقی گذاشته ایم که دمای آن بالاتر از دمای آب بوده و این کار باعث تغییر حالت آب شده است. می توانستیم ظرف آب را زیر تابش سوزان آفتاب نیز قرار دهیم تا به همان اندازه گرم شود. در قرن هفدهم و هجدهم گفته می شد که سیال کالریک از اجاق یا از خورشید به ظرف آب جاری شده است. توصیفی که برای آن زمان و حتی برای بعضی ها امروز نیز قابل قبول است. اما بجای این کار می توانیم آب را هم بزنیم بدون آنکه ظرف آب را کنار آتشی یا چیزی با دمای بالاتر قرار دهیم. برای آنکه بتوانیم این کار را به طور مداوم انجام دهیم می توانیم سازوکاری مکانیکی تهیه کنیم. بعد از مدتی آب گرم می شود و به همان دمایی می رسد که روی اجاق به آن می رسید. در اینجا هیچ سیالی مثل کالریک از یک جسم یا محیط گرم تر به آب جاری نشده است ولی آب به همان اندازه قبلی تغییر حالت داده است. در یک روز سرد زمستانی می توانیم دستان خود را روی بخاری بگیریم یا می توانیم دستهایمان را رو به نور مستقیم

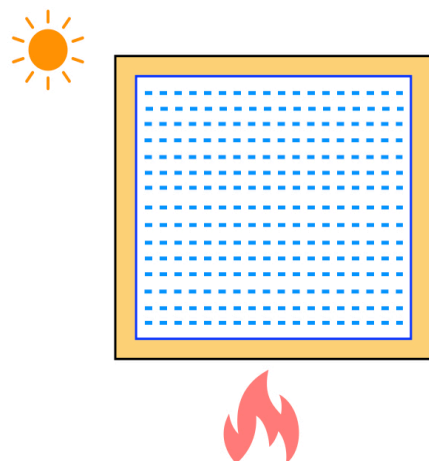
آفتاب بگیریم تا گرم شوند. به جای آن می توانیم دستهایمان را به هم بمالیم تا به همان اندازه گرم شوند.

معلوم است که برای تبدیل تجربه حسی و روزمره بالا به یک مفهوم دقیق که قابل اندازه گیری کمی نیز باشد نیاز به انجام آزمایش های گسترده بوده است. در واقع بیش از یک قرن طی شده تا بفهمیم انجام کار و انتقال گرما هر دو روش هایی هستند برای تغییر انرژی درونی یک سیستم. برای درک مسیر تاریخی با جزئیات جالب آن خواننده می بایست به کتابهای تاریخ علم رجوع کند. ما تنها می توانیم خود را به یادآوری کلی از این مسیر قانع کنیم. امروزه می توانیم دانش خود را به این شکل خلاصه کنیم: برای تغییر حالت یک سیستم دو راه وجود دارد.

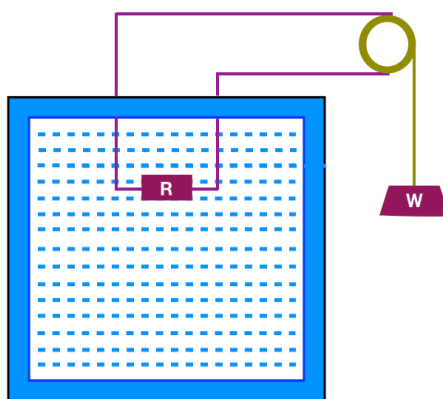
یک : انجام کار بیرونی

دو: انتقال گرما در اثر اختلاف دما.

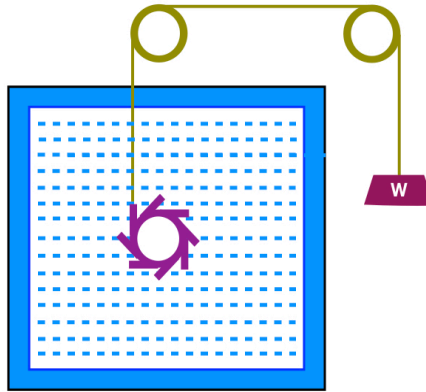
فعلا خود را به همان مفهوم حسی و شهودی که از دما به معنای گرمی و سردی ای که حس می کنیم محدود می کنیم. انتقال حرارت آن تغییری است که حتما در اثر اختلاف دما رخ می دهد. بنابراین اگر اختلاف دما وجود نداشته باشد، انتقال حرارتی نیز رخ نمی دهد. کار آن تغییری است که در اثر نیروی خارجی بر روی سیستم انجام می شود و راه تشخیص اش این است که به کمک آن می توان لااقل به صورت ذهنی وزنه ای را بالا برد یا چرخه را چرخاند.



شکل ۳: یک روش برای تغییر حالت یک ظرف آب: ظرف آب را روی شعله آتش یا در معرض تابش افتاب قرار می دهیم. دیواره های ظرف عایق نیستند.



شکل ۴: یک روش دیگر برای همان تغییر حالت ظرف آب: روی آن کار انجام می دهیم. پایین آمدن وزنه نیروی محرکه الکتریکی در مدار ایجاد می کند و یک جریان الکتریکی از درون ظرف آب می گذرد. در اینجا سیستم عبارت است از آب درون ظرف بعلاوه مقاومتی که درون ظرف قرار دارد. دیوارهای ظرف عایق هستند.



شکل ۵: روی ظرف آب به طرق متفاوتی می توانیم کار انجام دهیم. در این جا سقوط وزنه باعث چرخاندن پره درون آب می شود و بعد از مدتی آب درون ظرف به همان اندازه روش های قبلی تغییر حالت می دهد. دیواره های ظرف عایق هستند.

مجموعه پژوهش های نظری و تجربی برای شناخت گرما به عنوان شکلی از انرژی یک فاصله زمانی ۵۰ ساله را از سالهای آخر قرن هجدهم تا نیمه اول قرن نوزدهم را در بر می گیرد. این پژوهش ها با آزمایش های اولیه سر بنجامین تامپسون (کنت رامفورد) <sup>۳</sup> و سر هامفری دیوی <sup>۴</sup> در سال های ۱۷۹۸ آغاز شده و سپس با آزمایش های مهندس فرانسوی مارک سگویی <sup>۵</sup> و پزشک آلمانی یولیوس فون مایر <sup>۶</sup> در سال های ۱۸۳۹ تا ۱۸۴۲ و آزمایش های دقیق تر جیمز پرسکات ژول <sup>۷</sup> در سالهای ۱۸۴۰ تا ۱۸۴۹ و بالاخره پژوهش های لرد کلین و هرمان فون هلمهولتز <sup>۸</sup> ادامه می یابد. به خصوص ژول مجموعه ای از آزمایشهای حساب شده و دقیق انجام می دهد تا مقدار کاری را که به شیوه های گوناگون روی یک سیستم انجام می شود اندازه بگیرد. در تمامی این آزمایشها او سیستم موردنظر خود را با دقت عایق بندی کرد به نحوی که هیچ نوع مبادله گرمایی با بیرون انجام ندهد. در اینجا نیازمند تعریف دیواره گرما بر و دیواره بی در رو هستیم. این دو دیواره با تکیه بر تجربه تعریف می شوند. نتیجه خیلی مهمی که او از این آزمایشها گرفت این بود که تحت این شرایط کاری که انجام می شود مستقل از مسیر است و فقط به نقطه ابتدا و انتهای مسیر بستگی دارد. این یافته ها را اکنون می توانیم در این قضیه خلاصه کنیم که کار بی دررو <sup>۹</sup> بستگی به مسیر ندارد. این نتیجه به این معناست که

<sup>۳</sup> Benjamin Sir of Rumford (Count Thompson Bavaria)

<sup>۴</sup> Davy Humphery sir

<sup>۵</sup> Seguin Marc

<sup>۶</sup> Julius von Meyer

<sup>۷</sup> James Prescott Joules

<sup>۸</sup> Hermann von Helmholtz

<sup>۹</sup> Adiabatic Work

کار انجام شده را می توان به صورت تفاضل دو کمیت در ابتدا و انتهای مسیر نوشت . این کمیت را انرژی داخلی دستگاه می نامیم و می نویسیم:

$$W = U(b) - U(a). \quad (۲)$$

این اصل در واقع بیان می کند که چیزی به نام انرژی داخلی یک دستگاه ترمودینامیکی وجود دارد. وقتی روی دستگاهی که کاملاً عایق بندی شده و هیچ گونه گرمایی به آن راه ندارد، کار انجام می دهیم ، این کار به صورت انرژی داخلی ذخیره می شود و وقتی نیز که دستگاه روی محیط بیرون کار انجام می دهد انرژی لازم را از ذخیره همین انرژی داخلی تامین می کند. با انتخاب یک نقطه به عنوان نقطه مرجع در فضای حالت های یک دستگاه می توانیم انرژی داخلی همه نقاط فضای حالت ها را مشخص کنیم. این مشاهده در عین حال این امکان را فراهم می آورد که بتوانیم گرما را به طور دقیق تعریف کنیم. دقت کنید که گرما نیز مثل کار یک تابع حالت نیست و نمی توانیم از مقدار گرمای موجود در یک دستگاه صحبت کنیم بلکه تنها می توانیم از گرمای مبادله شده بین یک دستگاه و محیط حرف بزنیم. تجربیات بالا نشان می دهد که چگونه می توانیم مفهوم حسی خود از گرما را به صورت کمی و دقیق درآوریم. فرض کنید که در شرایط دلخواه، یعنی وقتی که دستگاه ترمودینامیکی ما از نظر گرمایی ایزوله نیست، روی آن به مقدار  $W$  کار انجام دهیم و در این فرایند سیستم از نقطه  $a$  به نقطه  $b$  برود. می دانیم که هر نقطه یک انرژی داخلی دارد و در نتیجه  $U(b)$  و  $U(a)$  معین هستند. در این شرایط متوجه می شویم که کاری که انجام داده ایم برابر با تفاضل انرژی داخلی نیست. یعنی

$$W \neq U(b) - U(a).$$

اما به اصل بقای انرژی معتقدیم چرا که درستی آن را در بسیاری از زمینه ها سنجیده ایم. هر گاه که دیده ایم این اصل نقض شده متوجه شده ایم که نوعی از انرژی را ، مثل انرژی شیمیایی ، الکتریکی و مغناطیسی و نظایر آن در نظر نگرفته ایم. با در نظر گرفتن این انواع جدید انرژی یا در واقع با تعریف این انواع جدید انرژی همواره دریافته ایم که قانون بقای انرژی دوباره برقرار شده است. در اینجا هم همین روش را در پی می گیریم و تفاوتی را که در افزایش انرژی داخلی سیستم و کار انجام شده بر روی سیستم وجود دارد به حساب نوعی از انرژی می گذاریم که از طریق دیواره های غیرعایق به سیستم وارد شده است. این نوع جدید انرژی را گرما می نامیم. به این ترتیب گرما به صورت زیر تعریف می شود.

$$Q := U(b) - U(a) - W. \quad (۳)$$

به عبارت دیگر گرما نوعی از انرژی است و واحد آن نیز با واحد کار یا انرژی داخلی یکی می شود. گرمایی که به سیستم وارد می شود مثبت است. همچنین با توجه به این که کار به مسیر بستگی دارد ولی انرژی داخلی مستقل از مسیر است، از رابطه (۳) معلوم می شود که گرما نیز بستگی به مسیر دارد و تابع حالت نیست. می توان گفت که آزمایش های ژول و دیگر فیزیکدانان پیش از او سه دستاورد مهم داشته است: نخست اینکه مفهوم انرژی داخلی را پدید آورده است، دوم اینکه قانون بقای انرژی را در دل خود دارد و سوم اینکه یک تحول اساسی در دریافت ما از گرما

بوجود آورده است و آن را به عنوان صورتی از مبادله انرژی به رسمیت شناخته است.

آیا واقعا گرما بین اجسام مبادله می شود و از جسمی به جسم دیگر منتقل می شود؟ برای پاسخ به این سوال به شکل (۸) توجه می کنیم که دو سیستم  $A$  و  $B$  را در تماس با هم نشان می دهد. مجموع این دو سیستم یعنی سیستم  $AB$  با دیواره های عایق از محیط پیرامون خود جدا شده است. بنابراین هیچ نوع گرمایی با بیرون مبادله نمی شود. برای سیستم  $A$  داریم:

$$\Delta U_A = Q_A + W_A, \quad (۴)$$

که در آن  $Q_A$  و  $W_A$  به ترتیب گرمایی است که به این سیستم وارد شده و کاری است که روی آن انجام شده. با همین تعاریف برای سیستم  $B$  داریم:

$$\Delta U_B = Q_B + W_B. \quad (۵)$$

با جمع کردن این دو رابطه و نمایش انرژی سیستم مرکب به صورت  $U_{AB}$  خواهیم داشت:

$$\Delta U_{AB} = (Q_A + Q_B) + (W_A + W_B). \quad (۶)$$

از طرفی چون سیستم مرکب کاملا ایزوله است، تغییر انرژی داخلی کل سیستم مرکب برابر است با کاری که روی هر دو سیستم انجام شده است، یعنی اینکه

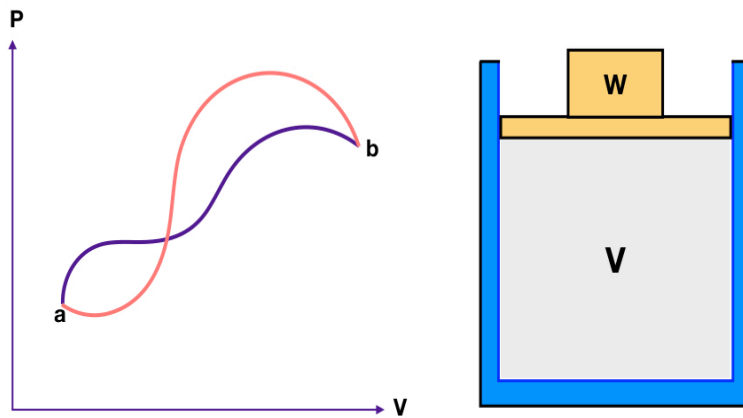
$$\Delta U_{AB} = W_A + W_B. \quad (۷)$$

مقایسه این دو رابطه نشان می دهد که

$$Q_B = -Q_A. \quad (۸)$$

این رابطه به این معناست که گرمایی که سیستم  $B$  بدست آورده دقیقا همان گرمایی است که سیستم  $A$  از دست داده است یا بلعکس. به این ترتیب نه تنها گرما نوعی از مبادله و جریان انرژی بین اجسام است.

این آزمایش نیز نشان می دهد که چرا این تصویر جدید از گرما با تصویر شهودی و قدیمی آن به عنوان سیالی که از جسمی به جسم دیگر جاری می شود سازگار است.

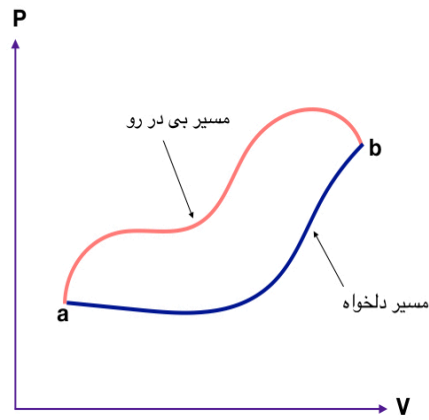


شکل ۶: با تغییر مقدار وزنه روی دربپوش ظرف می توانیم فشار روی گاز را تغییر دهیم و از مسیرهای متفاوتی حالت گاز را از یک نقطه به یک نقطه دیگر ببریم. مقدار کاری که در تمام این مسیرها انجام می دهیم مستقل از مسیر است و تنها به نقطه ابتدا و انتها بستگی دارد.

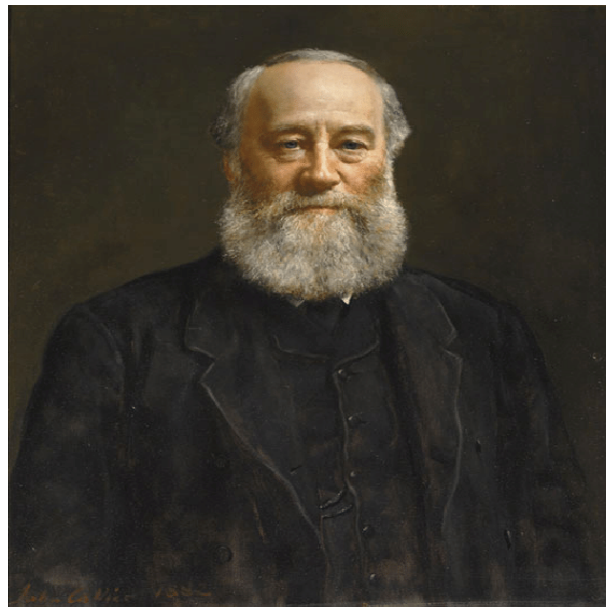
گر کسی علاقمند به مطالعه تاریخ تحول نظریه های گرما و تدوین اصل بقای انرژی باشد می تواند به کتاب زیر مراجعه کند؛ The early development of the concept of temperature and heat, by D. Roller, Harvard University Press. کتابهای دیگری که به تاریخ علم به صورت کلی نیز می پردازند مثل کتاب تاریخ علم پی یر روسو یا تاریخ علم کمبریج فصل هایی را نیز به تاریخ تحول نظریه های گرما اختصاص داده اند که خواندن آنها برای خواننده علاقمند جالب خواهد بود.

[H] جیمزوات (۱۷۳۶-۱۸۱۹م)، مخترع و مهندس مکانیک و شیمیدان اسکاتلندی بود که توانست با ابداعی که در ماشین بخار نیوکامن<sup>۷</sup> بوجود آورد، از اتلاف زیاد در این ماشین ها جلوگیری کند و با ابداع ماشین بخار نقش عمده ای در انقلاب صنعتی ایفا کند.

Newcomen Steam Engine<sup>۷</sup>

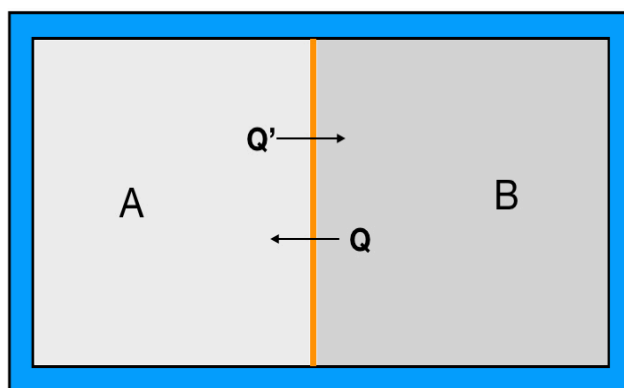


شکل ۷: تغییر حالت یک سیستم از دو طریق متفاوت که یکی بی در رو و دیگری دلخواه است.



شکل ۱۰: جمیز ژول.



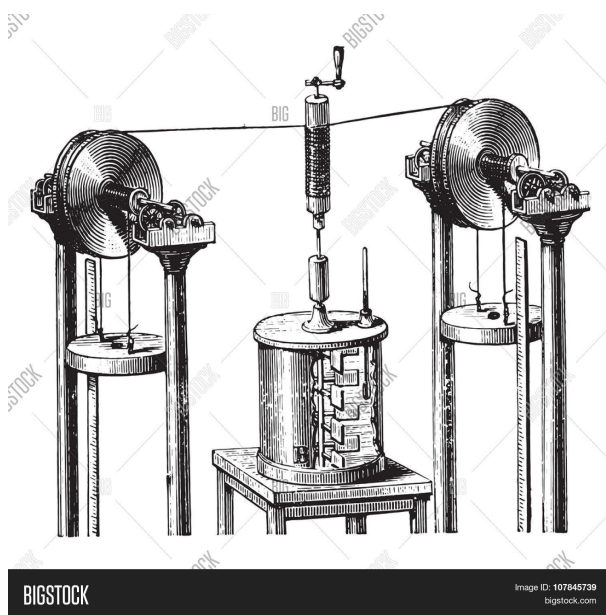


شکل ۸: دیواره های آبی رنگ نشان دهنده دیواره های بی در رو هستند. روی کل سیستم AB هیچ کاری انجام نمی شود، گرمایی نیز به آن وارد نمی شود. بنابراین انرژی کل آن ثابت است. کار و گرما فقط بین دو قسمت A و B مبادله می شود.

جیمز پرسکات ژول (۱۸۱۸-۱۸۸۹ م) فیزیکدان و ریاضیدان انگلیسی است که اولین بار رابطه کار و گرما را کشف کرد، کشفی که به قانون بقای انرژی و در واقع قانون اول ترمودینامیک انجامید. وی هم چنین توانست رابطه میان جریان گذرنده از یک مقاومت و گرمای ایجاد شده در آن را اندازه گیری کند، رابطه ای که امروزه به نام قانون ژول می شناسیم. علاوه بر این به کمک لرد کلوین مقیاس اندازه گیری دمایی را که امروزه به نام دمای کلوین می شناسیم ایجاد کرد.



شکل ۹: جیمز وات، مخترع ماشین بخار.



شکل ۱۱: تصویری از یک آزمایش ژول برای تحقیق رابطه کار، گرما و انرژی داخلی. ژول صدها نوع از این گونه آزمایش ها را انجام داد.

## ۶ اصول موضوع ترمودینامیک

پس از این مقدمه تاریخی و شهودی می توانیم به بیان اصول موضوع ترمودینامیک بپردازیم. این اصول مثل هر مجموعه دیگری از اصول موضوع در هر رشته دیگری، قابل اثبات نیستند. این ها در بردارنده اصلی ترین تجربیات ما هستند و درستی آنها منوط به درست بودن نتایجی است که از ساختاری که بر اساس آنها بنیاد نهاده می شود، یعنی ترمودینامیک است.

■ **اصل موضوع اول:** حالت های خاصی به نام حالت های تعادلی وجود دارند که از نظر ماکروسکوپی به طور کامل با انرژی داخلی  $U$ ، حجم  $V$  و تعداد مول های اتم های موجود در آن یعنی  $N_1, N_2, \dots, N_r$  مشخص می شوند. دقت کنید که این یک توصیف کامل از یک سیستم است.

■ **اصل موضوع دوم:** برای هر سیستم یک تابع موسوم به آنتروپی  $S$  از متغیرهای فزونور وجود دارد که برای همه حالت های تعادلی آن سیستم قابل تعریف است. در حالت تعادل برای هر سیستم مرکبی (خواه تشکیل شده از دو یا چند سیستم کنار یکدیگر یا یک سیستم و محیط اطراف آن) وضعیت تعادلی که با برداشتن یک یا چند قید داخلی حاصل می شود، وضعیتی است که در مجموعه تمامی حالت های سازگار با قیود خارجی این سیستم مقدار بیشینه دارد.

■ **اصل موضوع سوم:** آنتروپی یک سیستم، یک تابع فزونور، پیوسته و مشتق پذیر است و نسبت به انرژی داخلی صعودی است.

■ **اصل موضوع چهارم:** آنتروپی یک سیستم، در حالتی که شرط زیر برقرار می شود

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} = 0 \quad (9)$$

برابر با صفر است:

فزونوری یک تابع ترمودینامیکی به این معناست که مقدار این تابع برای مجموعه ای مرکب از سیستم ها برابر با مجموع آن تابع برای تک تک مولفه هاست. به عنوان مثال اگر چندین گاز بدون برهم کنش را در یک ظرف قرار داشته باشند، آنتروپی کل گازها برابر با مجموع آنتروپی تک تک گازهاست. هم چنین اگر چندین سیستم مشابه را کنار هم قرار دهیم آنتروپی کل سیستم ها می بایست برابر مجموع آنتروپی تک تک سیستم ها باشد. به عبارت دیگر می بایست به ازای هر عدد حقیقی  $\lambda$  داشته باشیم:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r). \quad (10)$$

از این رابطه و با قرار دادن  $\lambda = \frac{1}{N}$  بدست می آوریم:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = NS(U/N, V/N, N_1/N, \dots, N_r/N). \quad (11)$$

هرگاه چگالی انرژی را با

$$u := \frac{U}{N}$$

و حجم مولی را با

$$v := \frac{V}{N}$$

و نسبت های مولی مواد مختلف را با

$$n_r := \frac{N_r}{N}$$

نشان دهیم که همگی کمیت های نافزونور هستند، می توانیم بنویسیم:

$$S = Ns(u, v, n_1, n_2, \dots, n_r) \quad (12)$$

که در آن  $s$  نیز یک کمیت نافزونور است.

هم چنین صعودی بودن این تابع نسبت به انرژی داخلی به این معناست که

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0. \quad (13)$$

حال توجه می کنیم که پیوسته بودن، مشتق پذیر بودن و هم چنین صعودی بودن تابع

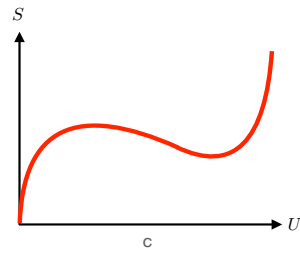
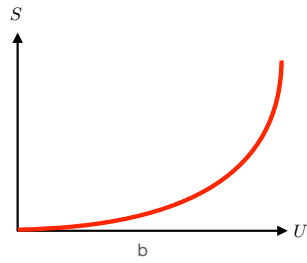
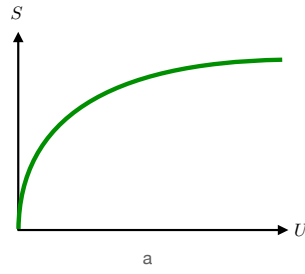
$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r). \quad (14)$$

به این معناست که می توان آن را معکوس کرد و  $U$  را به عنوان تابعی پیوسته، مشتق پذیر و تک مقداری از آنتروپی نوشت، یعنی:

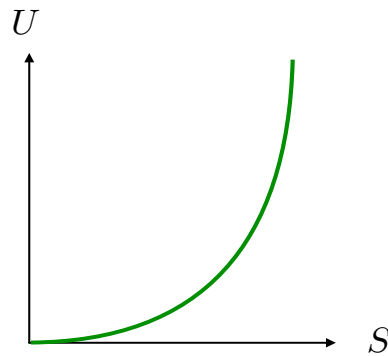
$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (15)$$

علاوه بر این مجموع این دو اصل موضوع بیان می کنند که وقتی بقیه متغیرها را ثابت بگیریم بستگی آنتروپی به انرژی آن چیزی است که در

شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل ۱۲: بستگی انتروپی به انرژی داخلی می بایست مطابق با منحنی سبزرنگ  $a$  باشد. منحنی های قرمز رنگ در  $b$  و  $c$  نشان دهنده تابع انتروپی بر حسب انرژی داخلی نیستند.



شکل ۱۳: تابع انرژی داخلی بر حسب آنترופی

روش حل مسئله اصلی ترمودینامیک این است که نخست سیستم مورد نظر را به درستی تشخیص دهیم، تابع آنترופی آن را تعیین کنیم و سپس با مشتق گیری از این تابع نقطه یا نقاط بیشینه آن را تعیین کنیم. این نقاط بیشینه همان وضعیت های تعادلی این سیستم هستند. به مرور که پیش می رویم با کارکرد این روش بیشتر آشنا خواهیم شد.

## ۷. قدردانی

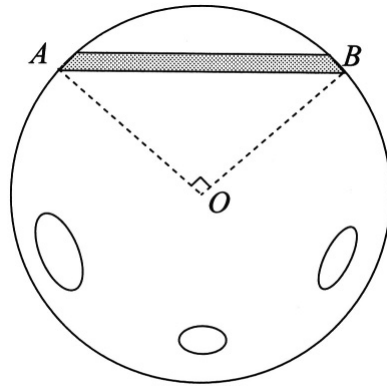
از دوست و همکار گرامی ام دکتر امیر آقامحمدی که این درسنامه را به دقت خوانده و اصلاحات ارزشمندی را پیشنهاد کرده بودند تشکر می کنم.

## ۸. مسئله ها

### سوال یک

فرض کنید توانسته ایم درون ماه یک تونل عریضی مطابق شکل زیر احداث کنیم. نقاط ابتدایی و انتهایی که با  $A$  و  $B$  نشان داده شده یک مثلث قائم الزاویه با مرکز کره ساخته اند. اگر شتاب گرانش روی سطح ماه  $g$  و شعاع آن  $a$  باشد، آنگاه با داشتن فشار در میانه این تونل  $P_0$ ، فشار را در

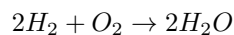
انتهای این تونل (A) بیابید. (راهنمایی: شتاب گرانش در طول تونل تغییر می‌کند ولی خطی بگیرید).



شکل ۱۴: تونل و کره ماه

### سوال دو

محفظه اشتعال یک موشک با آهنک جرمی  $m$  از هیدروژن آن  $H_2$  آن را با  $O_2$  کافی ای که در محیط وجود دارد ترکیب می‌کند و بخار آب تولید می‌کند و از این چرخه برای سوخت بهره می‌برد. مساحت مقطع خروجی محفظه  $A$  است و فشار و دما در آن ناحیه  $P$  و  $T$  خواهد بود. نیروی پیش‌ران (که از طریق این واکنش و خروج بخار آب از محفظه برای حرکت موشک استفاده می‌شود) بدست آورید. ضمناً واکنش مورد نظر به صورت زیر است. (راهنمایی: بخار آب را گاز کامل بگیرید)



### سوال سه

یک تابع مثل  $F$  در نظر بگیرید که  $k$  متغیره باشد. از طرفی این تابع این خاصیت را دارد که اگر ورودی‌های آن را  $\lambda$  برابر شود، رابطه زیر را خواهیم داشت.

$$F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^p F(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (۱۶)$$

که  $\lambda$  یک عدد حقیقی دلخواه است.

(۱) نشان دهید

$$pF(x_1, x_2, \dots, x_k) = \sum_{j=1}^k \frac{\partial F}{\partial x_j} x_j \quad (17)$$

(۲) طبق اصلی، می‌دانیم انتروپی کمیتی فزون‌بر است به این معنا که  $S(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(T, V, N)$ . فرض کنید

$$S(T, V, N) = Nk_B \ln(T^{3/2}V) + k_B \Phi(N) \quad (18)$$

که  $\Phi(N)$  یک تابع مطلق از تعداد ذرات  $N$  است. با استفاده از خاصیت فزون‌بری نشان دهید

$$S = Nk_B \ln \left( \frac{V}{N} (k_B T)^{3/2} C \right) \quad (19)$$

که  $C$  یک ثابت اولیه است و به مبدا انتروپی مربوط است.

## سوال چهار

فرض کنید یک تابع سه متغیره  $f(x, y, z) = 0$  داریم. طبق قضیه تابع ضمنی داریم  $x = x(y, z)$ ،  $y = y(x, z)$  و  $z = z(x, y)$ . با استفاده

از فرم‌های دیفرانسیلی همانند

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad (20)$$

نشان دهید:

(۱)

$$\left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = 1 \quad (21)$$

(۲)

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad (22)$$



## سوال پنجم

مشخصه‌های ترمودینامیکی سیستم‌های A و B در رابطه‌ی زیر صدق می‌کنند:

$$S = \left( \frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{1/3} (NVU)^{1/3} \quad (23)$$

یک دیواره‌ی صلب، عایق و نفوذناپذیر دو سیستم را از هم جدا می‌کند. سیستم A از سه مول ذره در حجم  $9 \times 10^{-6} m^3$  و سیستم B از دو مول ذره در حجم  $4 \times 10^{-6} m^3$  تشکیل شده‌اند. همچنین انرژی کل برابر  $80 J$  است. آنتروپی کل را بر حسب  $U_A/(U_A + U_B)$  رسم کنید. حال اگر دیواره‌ی درونی رسانای حرارتی باشد و سیستم بتواند به تعادل برسد، انرژی درونی هرکدام از سیستم‌ها را بدست آورید. ( $\theta$ ،  $v_0$  و  $R$  ثوابتی مثبت هستند.)

## سوال ششم

انرژی درونی یک سیستم تک مولفه‌ای در تعداد مول مشخص ( $N = 2$ )، از رابطه‌ی زیر به فشار و حجم مربوط می‌شود:

$$U = APV^2 \quad (24)$$

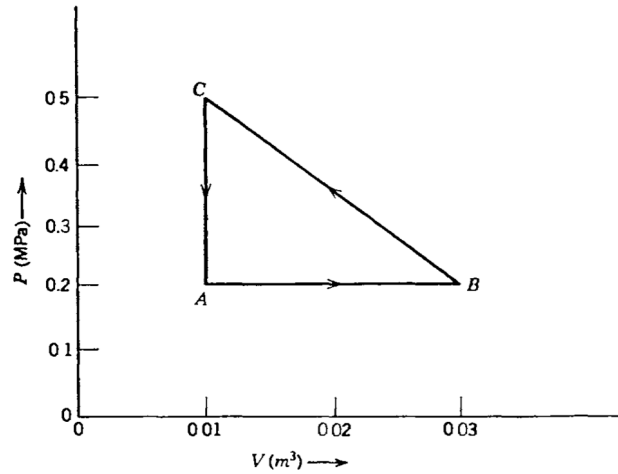
این رابطه را برای تعداد مول دلخواه بازنویسی کنید. در نظر داشته باشید که دو برابر کردن سیستم، کمیت‌های حجم، انرژی و تعداد مول را دو برابر می‌کند و فشار را بدون تغییر باقی می‌گذارد.

## سوال هفتم

انرژی یک سیستم گازی توسط رابطه زیر مشخص می‌شود.

$$U = 2.5PV + \text{constant} \quad (25)$$

سیستم در ابتدا در حالتی با  $P = 0.2 MPa$  و  $V = 0.01 m^3$  است که در نمودار زیر با نقطه A مشخص شده‌است. سیستم چرخه‌ای با سه فرآیند  $(C \rightarrow A, B \rightarrow C, A \rightarrow B)$  را طی می‌کند. گرما و کار را برای هر یک از این سه فرآیند محاسبه کنید. همچنین گرما و کار را برای فرآیند  $A \rightarrow B$  که روی مسیر سهموی  $P = 10^5 + 10^9 \times (V - 0.02)^2$  است به دست آورید.



شکل ۱۵: نمودار  $P - V$

### سوال هشتم

انرژی سیستمی متشکل از یک مول گاز مطابق رابطه زیر است.

$$U = AP^2V \quad (۲۶)$$

در رابطه بالا  $A$  ثابتی مثبت با بعد  $[P]^{-1}$  است. معادله حاکم بر فرآیندهای آدیاباتیکی در فضای  $P - V$  را به دست آورید.

### سوال نهم

سیستمی با حجم ثابت  $V$  داریم که فشار آن بین مقدار  $P_0$  و مقدار دلخواه  $P'$  تغییر می‌کند. مقدار گرما منتقل شده به سیستم  $Q' = A(P' - P)$  است که در آن  $A > 0$  است. همچنین در نظر بگیرید که رابطه آدیاباتیکی سیستم مطابق زیر است.

$$PV^\gamma = \text{constant} \quad (\gamma > 0) \quad (۲۷)$$

انرژی  $U(P, V)$  را بر حسب  $P_0$ ،  $V_0$ ،  $A$ ،  $V_0$ ،  $P_0$  و  $U_0 \equiv U(P_0, V_0)$  و  $\gamma$  به دست آورید.

## سوال دهم

ده رابطه زیر روابط اساسی برای سیستم‌های ترمودینامیکی به‌نظرمی‌رسیدند، اما پنج موردشان به یکی یا بیشتر از اصول موضوعه‌های دوم، سوم یا چهارم ناسازگار هستند و از لحاظ فیزیکی قابل قبول نیستند. برای هر یک از روابط زیر نمودار کیفی رابطه  $S$  و  $U$  را برای  $N$  و  $V$  ثابت، رسم کنید. پنج رابطه‌ای که از نظر فیزیکی قابل قبول نیستند را مشخص کنید و در هر مورد توضیح دهید که کدام یک از اصول موضوعه را نقض می‌کنند.  $v_0$ ،  $\theta$  و  $R$  ثوابتی مثبت هستند.

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{\frac{1}{3}}(NVU)^{\frac{1}{3}} \quad .1$$

$$S = \left(\frac{R}{\theta^2}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{NU}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \quad .2$$

$$S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{\frac{1}{2}}\left(NU + \frac{R\theta V^2}{v_0^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad .3$$

$$S = \left(\frac{R^2\theta}{v_0^3}\right)\frac{V^3}{NU} \quad .4$$

$$S = \left(\frac{R^3}{v_0\theta^2}\right)^{\frac{1}{5}}(N^2VU^2)^{\frac{1}{5}} \quad .5$$

$$S = NR \ln\left(\frac{UV}{N^2R\theta v_0}\right) \quad .6$$

$$S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{\frac{1}{2}}(NU)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-V^2}{2N^2v_0^2}\right) \quad .7$$

$$S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{\frac{1}{2}}(NU)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-UV}{NR\theta v_0}\right) \quad .8$$

$$U = \left(\frac{v_0\theta}{R}\right)\frac{S^2}{V} \exp\left(\frac{S}{NR}\right) \quad .9$$

$$U = \left(\frac{R\theta}{v_0}\right)NV\left(1 + \frac{S}{NR}\right) \exp\left(\frac{-S}{NR}\right) \quad .10$$