

دستگاه های ترمودینامیکی ساده

وحیدکریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۳ مهر ۱۳۹۸

۱ مقدمه

در این درس با بعضی مفاهیم اساسی و مقدماتی آشنا می شویم، مفاهیمی مثل تعادل ترمودینامیکی، حالت، و توابع پاسخ و هم چنین کار. با بعضی از ساده ترین سیستم های ترمودینامیکی نیز آشنا می شویم.

۲ حالت و تغییر حالت، تعادل ترمودینامیکی و فرآیند ایستاوار

دستگاهی که هیچ نیرو یا گشتاور خنثی نشده ای بین اجزای آن وجود ندارد به تعادل مکانیکی رسیده است. دستگاهی که هیچ شیب دمایی در آن وجود نداشته باشد، به تعادل گرمایی رسیده است و سرانجام دستگاهی که هیچ شیب چگالی برای مواد مختلف درون آن وجود نداشته باشد به تعادل شیمایی رسیده است. در این حالت یعنی وقتی که این دستگاه تعادل مکانیکی، گرمایی و شیمایی داشته باشد، می گوئیم در حال تعادل ترمودینامیکی است. چنین دستگاهی همگن است و حالت آن با تعداد کمی پارامتر نظیر دما، فشار، حجم و چگالی مشخص می شود. اگر این دستگاه از یک سیم یا غشای کشسان نیز تشکیل شده باشد، حالت آن با مختصات مناسبی مثل دما، طول و کشش (در مورد سیم) یا دما، مساحت و کشش سطحی (در مورد غشای کشسان) مشخص می شود. چنانچه این دستگاه مرکب باشد و مثلاً شامل گازی مغناطیسی باشد که در یک میدان مغناطیسی نیز قرار گرفته است علاوه بر پارامترهایی مثل دما، فشار و حجم، با پارامترهای دیگری مثل میدان مغناطیسی و قطبش مغناطیسی در واحد



شکل ۱: رابرت بویل:

حجم نیز مشخص خواهد شد. حالت تعادل ساده ترین سیستم ها با سه متغیر که آنها را برای حفظ کلیت با X, Y, Z نشان می دهیم تعریف می شود.

برای ساده ترین سیستم ها متغیرهای سه گانه X, Y, Z طبیعتاً مستقل از هم نیستند. هر جفت از این سه متغیر را که تعیین کنیم متغیر سوم تعیین خواهد شد. معادله ای که ارتباط این سه متغیر را نشان می دهد معادله حالت نامیده می شود و به طور کلی می توانیم آن را با

$$f(X, Y, Z) = 0 \quad (1)$$

نشان دهیم. در دستگاه مختصات X, Y, Z این معادله با یک سطح نشان داده می شود، شکل (۳). هر نقطه روی این سطح یک وضعیت تعادلی دستگاه را نشان می دهد. برعکس هر وضعیت تعادلی دستگاه با یک نقطه روی این سطح متناظر است. مثالی از یک وضعیت غیر تعادلی وقتی است که مثلاً فشار یا دما یا چگالی در تمام یک گاز یکسان نیست و درون گاز جریان ماده از نقطه ای به نقطه دیگر وجود دارد. این وضعیت ها متناظر با نقاط روی سطح نیستند. شکل این سطح عموماً ساده نیست چرا که معادله حالت یک معادله تحلیلی نیست. نواحی مختلف سطح در

واقع فاز های مختلف دستگاه ترمودینامیکی را نشان می دهد. شکل (۳) شکل چنین سطحی را برای آب نشان می دهد. باید توجه کنیم که معادله حالت را نمی توان از ترمودینامیک استخراج کرد و هر نوع معادله حالتی یا از طریق تجربه و آزمایش بدست می آید یا از طریق توجه به ساختار میکروسکوپی ماده و با استفاده از نظریه جنبشی و یا نظریه مکانیک اماری. بنابراین معادله حالت یک دستگاه را نخست به صورت پدیده شناسانه بدست می آوریم.

۳ فرایندهای ترمودینامیکی

هر نوع تغییری بین دو وضعیت تعادلی یک دستگاه ترمودینامیکی یک فرایند ترمودینامیکی^۱ خوانده می شود. یک فرایند ممکن است آنقدر آهسته انجام شود که طی آن دستگاه از حالت های تعادلی عبور کند. چنین فرایندی را یک فرایند ایستاوار^۲ می نامیم. مثال اش وقتی است که حجم یک گاز را به آرامی کم می کنیم و دما و فشار آن به آرامی زیاد می شود. چنین فرایندی با یک منحنی روی سطح تعادلی نشان داده می شود. فرایندی که ایستاوار نیست دستگاه ترمودینامیکی را از سطح تعادلی خارج می کند. مثال اش وقتی است که پیستون یک گاز به سرعت، مثلا در اثر یک انفجار یا جرقه، حرکت می کند و گاز درون سیلندر دچار تلاطم می شود. هر دو نوع فرایند در شکل (۳) نشان داده شده اند. این که چه نوع فرایندی ایستاوار است بستگی به نوع دستگاه ترمودینامیکی دارد. می توان به طور کیفی چنین گفت: یک دستگاه ترمودینامیکی یک زمان واهلش^۳ که با τ نشان داده می شود. این زمان زمانی است که طول می کشد تا دستگاهی که از حالت تعادل خارج شده به حالت تعادل برگردد. مثلا زمان واهلش برای یک گاز خیلی کم و برای یک ظرف محتوی قیر خیلی زیاد است. از طرفی فرایندی که ما بر روی دستگاه انجام می دهیم با یک زمان مشخصه مثل Δt مشخص می شود که نشان دهنده سرعت تغییراتی است که ما اعمال می کنیم. برای یک فرایند ایستاوار می بایست شرط $\tau \gg \Delta t$ برقرار باشد.

۴ مثال هایی از سیستم های ساده ترمودینامیکی و معادله حالت آنها

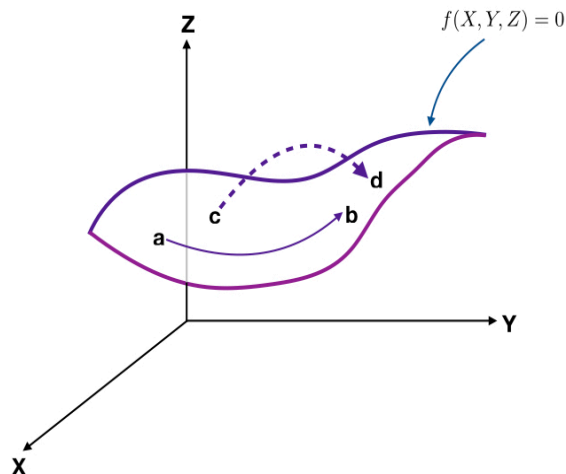
در این بخش چند دستگاه ترمودینامیکی ساده را به همراه معادله حالت آنها معرفی می کنیم. چندتا از توابع پاسخ^۴ آنها را نیز یاد می گیریم.

^۱ Thermodynamical Process

^۲ Quasi-Static Process

^۳ Relaxation Time

^۴ Response Function

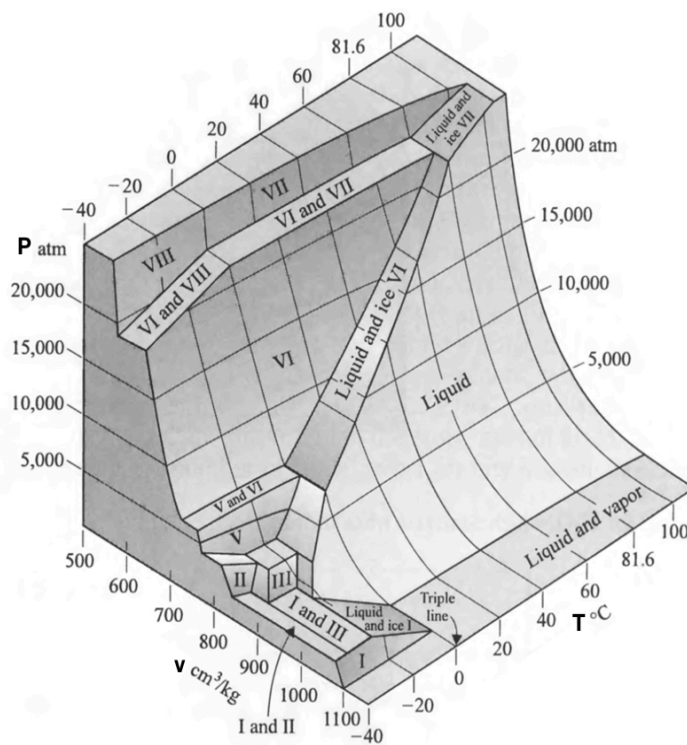


شکل ۲: شکل کلی یک سطح معادله حالت. فرایند از a تا b یک فرایند ایستاوار و فرایند از c تا d یک فرایند غیرایستاوار است.

۱.۴ سیستم هیدرودینامیک

یک دستگاه هیدرودینامیکی با متغیرهای حجم در واحد مول ($v = \frac{V}{N}$)، فشار (P) و دما (T) مشخص می شود. . تاکید بر این مثال تنها برای مانوس بودن ما با این نوع سیستم ها نیست بلکه به خاطر فراوانی این نوع سیستم ها در همه جای طبیعت و در همه آزمایشهاست. مثالهایی از یک سیستم هیدرودینامیکی گستره وسیعی شامل ظرف آب درون یخچال، آب درون یک اقیانوس، جو زمین، هلیوم مایع، پلازما درون یک راکتور و گاز درون یک ستاره را در برمی گیرد. شکل (۳) معادله حالت آب را در یک ناحیه نسبتاً وسیع نشان می دهد. طبیعی است که همه این سطح را نمی توان با یک معادله هموار نشان داد. مختصات ترمودینامیکی آب یا هر دستگاه هیدرودینامیک دیگری (هر نوع ماده همگن و همسانگردی) عبارتند از فشار، حجم و دما. در این جا فرض کرده ایم که جرم یا تعداد مول های ماده معین است و در شمار مختصات متغیر دستگاه نیست. معادله حالت چنین دستگاهی چنین است:

$$f(P, V, T) = 0 \quad (۲)$$



شکل ۳: شکل سطحی که معادله حالت آب را در شرایط گوناگون حجم، دما و فشار نشان می دهد. علاوه بر فازهای بخار آب هشت نوع فاز مربوط به یخ های گوناگون نیز دیده می شوند. این یخ ها در شکل بلور و در نتیجه در دیگر خصوصیات با هم فرق دارند.

در ناحیه نسبتا وسیعی که فشار کم است و دما کم نیست و ماده به شکل یک گاز رقیق در آمده است این معادله به صورت زیر است:

$$PV = nRT \quad (۳)$$

اصطلاحا می گوئیم ماده به صورت یک گاز ایده آل در آمده است. با تقریب خیلی خوبی می توان هوا را یک گاز ایده آل در نظر گرفت. ایده ال بودن گاز به این معناست که گاز آن قدر رقیق است که مولکولهای گاز عملا با هم برهم کنشی ندارند. در فشارهای کمی بیشتر می توان معادله زیر را برای توصیف این ماده به کار برد که به معادله وان در والس^۵ مشهور است.

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (۴)$$

Van der Waals^۵

برای چنین سیستمی کمیت های زیر مهم هستند:

$$\beta := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad 1/Kelvin \quad (5)$$

که ضریب انبساط حرارتی در فشار ثابت است و

$$\kappa_T := \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad 1/Atm \quad (6)$$

که ضریب تراکم پذیری در دمای ثابت ^۶ است. از آنجا که به طور کلی داریم

$$V = V(T, P)$$

برای تغییرات کوچک می توان نوشت:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP. \quad (7)$$

البته به یاد داشته باشیم که این تغییرات در مقیاس ماکروسکوپی کوچک و در مقیاس میکروسکوپی بزرگ هستند. مثلا dV نسبت به حجم کل ماده بسیار کوچک و نسبت به حجمی که در اختیار یک مولکول است بسیار بسیار بزرگ است. هم چنین dP نسبت به فشار کل ماده بسیار کوچک و نسبت به فشاری که تک مولکول ها به دیواره های ظرف وارد می کنند بسیار بسیار بزرگ است. با توجه به تعریف ضریب انبساط حرارتی و ضریب تراکم پذیری

$$dV = \beta V dT - \kappa V dP. \quad (8)$$

این رابطه نشان می دهد که اگر ضریب انبساط حرارتی و ضریب تراکم پذیری را در یک محدوده از متغیرهای ترمودینامیکی اندازه گیری کنیم با انتگرال گیری این رابطه می توانیم معادله حالت آن دستگاه ترمودینامیکی را در همان محدوده نیز بدست بیاوریم.

۲.۴ مواد کشسان

بسیاری از مواد در شرایط معمول فشار و دما به صورت جامد هستند. این جامدات به درجات مختلف دارای خاصیت کشسانی یا الاستیک هستند. خاصیت کشسانی این مواد در بسیاری از کاربردهای صنعتی اهمیت فوق العاده دارد. کابلی که یک پل معلق را نگاه می دارد، فنری که در یک

^۶ Isothermal Compressibility

دستگاه صنعتی ضربه های سنگین را مهار می کند، و لاستیکی که در چرخ های اتومبیل به کار رفته همه کاربردها را مرهون این خاصیت الاستیک هستند. این کاربردها منحصر به صنعت نیستند. یک ماکرومولکول یا پروتئین نیز خاصیت الاستیک دارد و کارکرد آن در سلولهای موجودزنده نیز به این خاصیت ارتباط دارد. غشای سلول زیستی نیز دارای همین خاصیت الاستیک است. بسته به اینکه این دستگاه ها یک بعدی، دو بعدی یا سه بعدی باشند نام های خاص تری به آنها اطلاق می شود مثل سیم کشسان یا غشای کشسان و در این موارد مختصات ترمودینامیکی هر کدام به طور خاص تعریف می شوند. به عنوان مثال برای یک سیم کشسان متغیرهای ترمودینامیکی عبارتند از طول سیم، نیروی کشش سیم و دما (T, L, τ) و یا برای غشای کشسان متغیرهای ترمودینامیکی عبارتند از مساحت، کشش سطحی و دما (T, A, σ) . این مواد چه فرقی با جامدات دارند؟ مگر نه این است که این مواد هم شکل خود را حفظ می کنند و مثل مایعات جاری نمی شوند؟ پاسخ این سوال در همان خاصیت کشسانی آنها نهفته است. برای این مواد نیز می توان تابع پاسخ تراکم پذیری را تعریف کرد. نکته این است که تراکم پذیری این نوع مواد می تواند صدها برابر بیشتر از تراکم پذیری جامدات معمولی باشد. تراکم پذیری جامدات معمولاً در محدوده 10^{-6} Atm^{-1} است و حال آنکه تراکم پذیری بعضی از مواد الاستیک به 10^{-4} Atm^{-1} می رسد. اگر توجه خود را فعلاً به سیم کشسان معطوف کنیم، می دانیم که متغیرهای آن عبارتند از نیروی کشش τ طول سیم L و دمای T . آزمایش نشان می دهد که برای یک سیم کشسان، معادله حالت را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\tau = \alpha T \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right). \quad (9)$$

در این جا α ضریبی است که به صورت تجربی تعیین می شود و به چگالی ماده و ساختار میکروسکوپی آن بستگی دارد و L_0 طول اولیه سیم است یعنی وقتی که هیچ نیرویی هنوز به آن وارد نشده است. برای غشای کشسان نیز معادله حالت را می توان به صورت پدیده شناسی و با آزمایش بدست آورد.

۳.۴ مواد دی الکتریک و مواد مغناطیسی

در یک تیغه الکتریک حجم یا فشار معمولاً ثابت اند و آنچه که تغییر می کند، میزان قطبش الکتریکی کل این تیغه (P) یا قطبش الکتریکی در واحد حجم $\mathcal{P} = \frac{P}{V}$ است. این متغیر وابسته به میدان الکتریکی و دماست. در اینجا فرض کرده ایم که ماده همسانگرد است و در نتیجه قطبش الکتریکی در جهت میدان الکتریکی ایجاد می شود و بنابراین یک کمیت اسکالر یا عددی است. با افزایش میدان الکتریکی قطبش الکتریکی نیز افزایش می یابد. دلیل اش هم این است که دو قطبی های میکروسکوپی بیشتر با میدان الکتریکی همراستا می شوند. بر عکس افزایش دما جهت دوقطبی ها را پراکنده می کند و در نتیجه قطبش الکتریکی کل کم می شود. یک نمونه از معادله حالت چنین سیستمی به صورت زیر است:

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 \tanh \frac{pE}{kT} \quad (10)$$

در اینجا \mathcal{P}_0 حداکثر قطبشی است که این تیغه دی-الکتریک می تواند داشته باشد و p قطبش الکتریکی یک مولکول از تیغه دی-الکتریک است. برای ماده دی الکتریک کمیت زیر نشان دهنده نفوذ پذیری ماده دی الکتریک است:

$$\chi_E := \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial E_T} \quad (11)$$

که تعیین می کند میدان الکتریکی چه مقدار می تواند قطبش الکتریکی در ماده ایجاد کند.

مشابه با مواد دی الکتریک مواد مغناطیسی نیز حاصل مقابله دو عامل میدان مغناطیسی از یک سو و دما از سوی دیگر برای همراستا کردن یا بی نظم کردن دوقطبی های مغناطیسی در ماده است. متغیرهای ترمودینامیکی عبارتند از میدان مغناطیس H میزان کل قطبش مغناطیس در واحد حجم $\mathcal{M} = \frac{M}{N}$ و دما و یک نمونه از معادله حالت برای چنین ماده همسانگردی عبارت است از:

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_0 \tanh \frac{\mu H}{kT}. \quad (12)$$

در این جا نیز \mathcal{M}_0 حداکثر قطبش مغناطیسی ای است که این ماده مغناطیسی می تواند داشته باشد و μ قطبش مغناطیسی یک مولکول یا اتم از این ماده است. برای ماده مغناطیسی نیز کمیت زیر نشان دهنده نفوذ پذیری مغناطیسی ماده است

$$\chi_H := \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H_T} \quad (13)$$

که تعیین می کند میدان مغناطیسی چه مقدار می تواند قطبش مغناطیسی در ماده ایجاد کند.

قبل از این در توصیف ترمودینامیک پیش برویم نیاز داریم یک نکته مهم را در باره قراردادهای دو قضیه مهم ریاضی را بیان کنیم.

۵ چند رابطه ریاضی مفید

ممکن است از خود بپرسید که چرا یک مشتق جزئی را در ترمودینامیک به صورت $(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ می نویسیم و نه به صورت ساده ی $\frac{\partial V}{\partial T}$. مگر نه این است که وقتی می نویسیم $V = V(T, P)$ پس مشتق گیری نسبت به یکی از این متغیرها به معنای ثابت بودن متغیر دیگر است و دیگر نیازی به تاکید دوباره روی آن نیست. پاسخ این است که در ترمودینامیک با بسیاری دیگر از توابع حالت نیز سراغ داریم. مثلا انرژی کل یک تابع حالت است که آن را با U نشان می دهیم. انرژی را می توانیم به عنوان تابعی از هر کدام از جفت متغیرهای (V, T) یا (V, P) یا (P, T) نوشت. تابع



شکل ۴: گی-لوساک

انرژی بر حسب این جفت‌ها شکل‌های متفاوتی به خود می‌گیرد. با نوشتن آن متغیر به صورت یک زیرنویس نشان می‌دهیم که کدام جفت متغیر را برای نوشتن تابع و در نتیجه برای محاسبه مشتق آن به کار برده ایم. بعد از این نیاز داریم به دو رابطه ریاضی مهم اشاره کنیم که در ترمودینامیک کاربردهای خیلی مفیدی دارند. این روابط را به صورت کلی برای یک تابع دلخواه و خارج از چارچوب ترمودینامیک می‌نویسیم.

فرض کنید که $f(x, y, z) = 0$ یک رابطه تابعی بین سه متغیر باشد. همواره می‌توانیم در هر همسایگی از یک نقطه بنویسیم:

$$z = z(x, y), \quad (14)$$

و از آن نتیجه بگیریم

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (15)$$

هم چنین می توانیم نتیجه بگیریم

$$x = x(y, z), \quad (۱۶)$$

که از آن بدست می آید

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \quad (۱۷)$$

دقت کنید که ممکن است به صورت سرتاسری نتوان رابطه (۱۴) را نوشت، ولی آنچه از آنجا که ما فقط رابطه مشتقات را می خواهیم کافی است همواره به یک همسایگی به اندازه کوچک توجه کنیم که در آن همسایگی همواره چنین رابطه ای برقرار است. با جایگذاری (۱۷) در (۱۵) به این نتیجه خواهیم رسید که

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \right] + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (۱۸)$$

و یا

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz + \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \right] dy \quad (۱۹)$$

رابطه بالا یک رابطه بین متغیرهای مستقل y و z است. بنابراین نتیجه می گیریم

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1 \quad (۲۰)$$

و یا

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}. \quad (۲۱)$$

این رابطه نخستین رابطه ریاضی مهمی است که معرفی می کنیم. از معادله (۱۹) هم چنین دومین رابطه مهم را نتیجه می گیریم و آن اینکه:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0 \quad (۲۲)$$

با جایگذاری (۲۱) در (۲۲) بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \quad (23)$$

در زیر مثالی از کاربرد این روابط را توضیح می دهیم.

■ **مثال:** ضریب انبساط و ضریب تراکم پذیری همدما برای جیوه برابرند با:

$$\beta = 1.81 \times 10^{-4} K^{-1}, \quad \kappa = 4.1 \times 10^{-11} Pa^{-1}. \quad (24)$$

مقداری جیوه در حجم ثابت نگاهداری می شود. اگر دمای جیوه را از ۱۵ درجه سانتی گراد به ۲۵ درجه سانتی گراد برسانیم فشار آن چقدر افزایش می یابد. فشار اولیه یک اتمسفر است.

■ **پاسخ:** می دانیم

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV. \quad (25)$$

چون حجم ثابت است، داریم

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \quad (26)$$

برای تعیین $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ از رابطه (۲۲) استفاده می کنیم. داریم

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1, \quad (27)$$

و

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (28)$$

و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{1}{V\beta}\right) (-V\kappa) = -1 \quad (29)$$

و از آنجا

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}. \quad (30)$$

به این ترتیب نتیجه می گیریم

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} dT \longrightarrow P_f - P_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\beta}{\kappa} dT \quad (31)$$

در محدوده دمایی یاد شده در این مسئله می توان با تقریب خوبی $\frac{\beta}{\kappa}$ را ثابت در نظر گرفت. در نتیجه بدست می آوریم:

$$P_f - P_i = \frac{\beta}{\kappa} (T_f - T_i). \quad (32)$$

با جایگذاری عددی به این نتیجه می رسیم که تغییر فشار برابر است با:

$$P_f - P_i = \frac{1.81 \times 10^{-4}}{4.1 \times 10^{-11}} \times 10 \approx 4.5 \times 10^8 \text{ Pa} = 45000 \text{ Atm}. \quad (33)$$