

اصول موضوع ترمودینامیک

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۵ دی ۱۴۰۳

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 و هم چنین اپتیک تاثیر مهم داشته است. وی هم چنین اولین کسی بود که یک بنای اصل موضوعی و ریاضی برای ترمودینامیک ساخت. ساختار اصل موضوعی ای که نخستین بار در کتاب درسی هربرت کالن^آ به کار برده شد و به تبع آن در این درسنامه به آن توجه می کنیم مبتنی بر همین شیوه است. 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 سخنرانی اولین مدال فیلدز را در کنگره عمومی ریاضیدانان به برنده این جایزه اهدا کرد. در سال ۲۰۰۲، دانشگاه مونیخ به خاطر قدردانی از خدمات وی، یکی از بزرگ ترین تالارهای دانشگاه را به نام او نامگذاری کرد. هفت سال بعد در سال ۲۰۰۹ نیز، دولت یونان درهای موزه کاراتئودوری را به روی عموم گشود. در این موزه بسیاری از نوشته های او، از جمله حدود ده هزار صفحه مکاتباتش با آرتور روزنتال^ب در باره جبری کردن نظریه اندازه^ج و هم چنین مکاتباتش با اینشتین نگاهداری می شود.

Herbrt Callen, Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics^آ
Arthur Resenthal^ب
Measre Theory^ج

۱.۱ توصیف ترمودینامیکی یک دستگاه

یک دستگاه فیزیکی را با چه متغیرهایی می بایست توصیف کنیم؟ تعداد این متغیرها چندتاست؟ 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 تبادلات 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 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 ماکروسکوپی ماده ندارند.
- نقطه مقابل این نوع توصیف، توصیف ماکروسکوپی 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 جزییات 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.

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 اتم‌ها نیست. هر نوع کاوه ماکروسکوپی که برای مطالعه یک دستگاه به کار می‌بریم تنها می‌تواند متوسط رفتار میلیاردها میلیارد اتم در کنار هم را تشخیص دهد. چنین کاوه‌ای هیچ نوع ناهمگنی در سطح میکروسکوپی را تشخیص نمی‌دهد.

۲ چه نوع سیستم‌هایی را مطالعه می‌کنیم.

سیستم در حال تعادل می‌تواند خواص و در نتیجه متغیرهای ماکروسکوپی متعددی داشته باشد. مثلاً می‌تواند علاوه بر حجم و ترکیب شیمیایی مواد تشکیل دهنده اش، قطبش الکتریکی یا مغناطیسی هم داشته باشد یا در اثر گرانش چگالی آن نایکنواخت باشد. در هر شاخه‌ای از علم بهترین کار این است که یک نوع ایده آل سازی انجام داد و روی یک مجموعه خواص معین متمرکز شد و سپس به مطالعه خواص جامع‌تر پرداخت. در این درس منظور ما از سیستم یا دستگاه ترمودینامیکی سیستمی است که در مقیاس ماکروسکوپی همگن، همسانگرد، و بدون بار الکتریکی و مغناطیسی است و تحت نیروی گرانش هم نیست. 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 این‌ها فرض می‌کنیم که این سیستم تحت تاثیر نیروهای گرانشی، الکتریکی و مغناطیسی نیست. برای چنین سیستمی میزان قطبش الکتریکی یا مغناطیسی یا دیگر چندقطبی‌های 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 سیستم‌ها وجود ندارد. بنابراین برای چنین سیستمی هم چنان حجم و ترکیب شیمیایی یعنی تعداد مولکول‌های از هر نوع متغیرهای ترمودینامیکی باقی می‌مانند. این سیستم‌ها را سیستم‌های ترمودینامیکی ساده^۱ می‌نامیم. پس از مطالعه این سیستم‌ها می‌توانیم سیستم‌های مرکبی را که دارای خواص الکترومغناطیسی یا گرانشی هستند یا اثرات سطحی در آنها مهم است را نیز مطالعه کنیم. برای چنین سیستمی متغیرهایی که تا کنون می‌شناسیم این‌ها هستند:

$$V, N_1, N_2, \dots, N_r$$

که در آن V حجم کل سیستم و N_i تعداد مول‌های ماده i ام است. کمی بعد خواهیم دید که یک متغیر مهم دیگر نیز وجود دارد که به کمک آن حالت تعادل به طور کامل مشخص می‌شود. این متغیر انرژی داخلی^۲ نام دارد و با نماد U مشخص می‌شود. بنابراین متغیرهای ترمودینامیکی توصیف کننده حالت تعادل این‌ها هستند:

$$U, V, N_1, N_2, \dots, N_r \quad (۲)$$

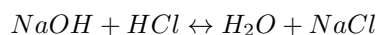
^۱ Simple Thermodynamic Systems

^۲ Internal Energy

دقت کنید که این متغیرها همگی متغیرهای فزونور^۳ هستند به این معنا که اگر دو سیستم مشابه را در کنار هم قرار دهیم اندازه این متغیرها نیز دو برابر خواهد شد. این متغیرها در حالت تعادل مقدار مشخصی دارند. در بحث های آینده وقتی ضرورتی برای یک بحث کلی وجود داشته باشد می توانیم به صورت کلی این مجموعه متغیرهای فزونور را با

$$X_1, X_2, \dots, X_{r+2}$$

نشان دهیم. این متغیرها نشان دهنده انرژی داخلی، حجم و تعداد مول های r نوع ماده هستند که در سیستم ترمودینامیکی وجود دارند و به حال تعادل رسیده اند. مثلاً محلولی از $NaOH$ و HCl را اگر در محفظه ای قرار دهیم واکنش شیمیایی



آغاز خواهد شد و بسته به میزان اولیه این مواد به حالت تعادلی خواهیم رسید که در آن هر چهار ماده وجود دارند. در این صورت متغیرهای ترمودینامیکی ای که حالت تعادل این سیستم را توصیف می کنند این ها هستند:

$$U, V, N_{H_2O}, N_{NaCl}, N_{NaOH}, N_{HCl}. \quad (۳)$$

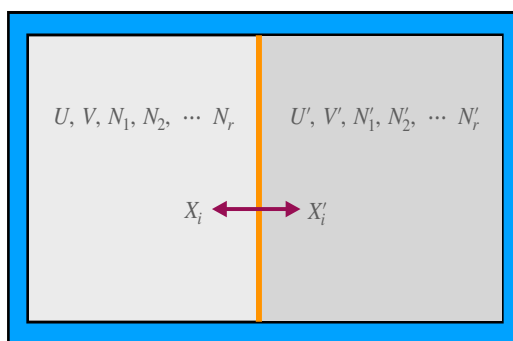
۳ تعادل ترمودینامیکی

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. در حالت تعادل مقادیر متغیرهای فزونور (۲) مقدار مشخصی را اختیار می کنند که با زمان هم تغییر نمی کنند.

^۳Extensive

۴ دیواره‌ها و قیدها

یک سیستم ترمودینامیکی با دیواره‌هایی از بقیه دنیا جدا می‌شود. این دیواره‌ها مشخص می‌کنند که این سیستم چگونه با دنیای اطراف خود به تعادل می‌رسد. یک دیواره ممکن است مانع عبور هر نوع ذره‌ای شود و دیواره دیگر ممکن است ذراتی از یک اندازه معین را از خود عبور دهد و مانع عبور ذرات بزرگ‌تر شود. یک دیواره ممکن است عایق حرارتی باشد و دیواره دیگر ممکن است یک دیواره گرما بر یا رسانای حرارتی باشد. (دقت کنید که تشخیص این نوع دیواره‌ها 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.) در حالت تعادل متغیرهای فزونور (۲) مقادیر مشخصی اختیار می‌کنند. با تغییر دیواره‌هایی که یک سیستم را از دنیای بیرونی جدا می‌کنند، متغیرهای فزونور نیز تغییر می‌کنند و یک سیستم به سوی حالت جدیدی حرکت می‌کند تا در آن به تعادل برسد. ممکن است چند سیستم ترمودینامیکی کنار یکدیگر قرار گیرند و دیواره‌های آنها چنان باشد که اندازه بعضی از متغیرها را با هم مبادله کنند. مثلاً می‌توان دو استوانه حاوی مواد مختلف را کنار هم قرار داد و پیچ دیواره بین آنها را باز کرد تا دیواره حرکت کند. در این صورت حجم استوانه‌ها تغییر خواهد کرد. یا ممکن است دو استوانه را با دیواره‌ای از هم جدا کرد که ذراتی از نوع کوچک را مبادله کنند ولی اجازه مبادله ذرات بزرگ را ندهند. در این صورت می‌توانیم بگوییم سیستم ترمودینامیکی بزرگی داریم که دیواره‌های درونی آن تغییر کرده و موجب پیدایش حالت تعادل جدیدی شده است. شکل (۴).



شکل ۲: دیواره‌ای که دو سیستم ترمودینامیکی را از هم جدا می‌کند. این دیواره اجازه مبادله متغیر فزونور X_i را می‌دهد. هم چنین می‌توانیم بگوییم که یک سیستم ترمودینامیکی داریم که دیواره‌ای داخلی دارد که اجازه مبادله متغیر X_i را بین دو بخش از این سیستم می‌دهد.

۵ مسئله اساسی ترمودینامیک

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 غیر قابل 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؟

۶ قانون بقای انرژی

بلافاصله پس از ابداع مکانیک توسط نیوتن معلوم شد که بعضی از کمیت ها هستند که در طول زمان ثابت اند. معلوم شد که در هر نوع برخوردی بین ذرات کمیت $K = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2$ مقدارش حفظ می شود. این کمیت را انرژی جنبشی می نامیم. در هر برخوردی بین ذرات می توانیم دفتر حساب و کتاب انرژی را باز کنیم و انرژی جنبشی ذرات را قبل و بعد از برخورد مقایسه کنیم. از روی مقایسه انرژی قبل و بعد از برخورد می توانیم بفهمیم که آیا ذره ای را از قلم انداخته ایم یا نه. اما به تدریج متوجه شدیم که اگر جسمی را به هوا پرتاب کنیم، سرعت آن کم می شود بدون اینکه با ذره دیگری برخورد کند. به طور کلی تر متوجه شدیم که اگر ذرات در میدان گرانش با هم برخورد کنند دیگر انرژی جنبشی آنها مقدار ثابتی نیست و حساب و کتاب دفتر ما به هم می خورد. اما خیلی زود متوجه شدیم که اگر یک کمیت دیگر یعنی انرژی پتانسیل گرانشی یا $\sum_i m_i g h_i$

را نیز در نظر بگیریم، بازهم انرژی کمیتی است که مقدارش حفظ می شود و حساب و کتاب دفتر ما دوباره برقرار می شود. در اینجا h_i ارتفاعی است که هر جسم به هوا پرتاب شده است. اگر اجرام سنگین باشند، آنگاه باید انرژی گرانشی بین خود ذرات را نیز در نظر گرفت. به همین ترتیب و در طول سالیان طولانی معلوم شده است که همواره انرژی کل یک دستگاه ثابت می ماند، مشروط بر آنکه انواع جدیدی از انرژی را مثل انرژی الکتریکی را شناسایی کنیم و در حساب و کتاب خود منظور کنیم. امروزه می دانیم که قانون بقای انرژی در همه مقیاس های طبیعت برقرار است و هرگز نقض نمی شود. و هرگاه هم که در آزمایشی نقض آن را به ظاهر مشاهده کرده ایم، پافشاری بر درستی آن منجر به کشف ذره جدیدی مثل نوترینو شده که تا آن هنگام از وجود آن خبر نداشته ایم.



شکل ۳: گاتفرید لایب نیتز.

گاتفرید ویلهلم لایب نیتز (تولد: ۱۶۴۶م- وفات ۱۷۱۶ م) عالم همه چیز دان آلمانی است که علاوه بر حساب دیفرانسیل و انتگرال (مستقل از نیوتن)، ابداعات بسیاری در دیگر شاخه های ریاضیات نظیر مثل آمار و احتمال نیز داشته 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. از مهم ترین کشفیات او در فیزیک، کشف رابطه mv^2 (دو برابر رابطه امروزی) برای انرژی جنبشی یک جسم، صورت بندی یک نظریه حرکتی بر مبنای انرژی پتانسیل و جنبشی، کشف قانون بقای انرژی و تکانه است.

وی هم چنین بر خلاف نیوتن که فضا و زمان را به عنوان ظرف هایی مطلق برای حضور اشیاء و جاری شدن حوادث می دانسته، و مدتها پیش از اینستین قائل به نسبی بودن فضا و زمان بوده: «همانطور که بارها گفته ام، به اعتقاد من، فضا فقط رابطه ای بین اشیاء است و زمان نیز رابطه ای بین توالی رویدادهاست و هر دو نسبی هستند.» لایب نیتز همچنین یکی از پیشگامان شعار نظریه + کاربرد بوده و به همین جهت به عنوان پدر علوم کاربردی شناخته می شود. از جمله اختراعات پرشمار او می توان از توربین های بادی، پمپ های آبی، ماشین های حفر معدن، پرس های هیدرولیک، ساعت و خیلی چیزهای دیگر نام برد. وی همچنین همراه با دنیس پاپین یک موتور بخار ساخت و طرحی نیز برای شیرین کردن آب دریا ارائه کرد. 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. لایب نیتز در واقع به عنوان یکی از آخرین نوابع عمومی شناخته می شود که در رشته های متعددی از دانش به کشفیات مهم نایل آمدند. بعد از انقلاب صنعتی و پیدایش تخصص های گوناگون، دوران این گونه دانشمندان نیز کمابیش به سر آمد.

Polymath¹
Father of Applied Sciences²
Denis Papin³
Rationalism⁴
Universal Genius⁵

۷ شناسایی گرما به عنوان انرژی

تصویر قرون هجدهم و نوزدهم از گرما چنین است: سیالی بسیار رقیق و بدون وزن به اسم کالریک وجود دارد که خود را دفع می کند و براحتی از دیواره ها عبور می کند. مقدار این سیال همیشه حفظ می شود و از بین نمی رود و تنها به دلیل آن که خود را دفع می کند از جاهایی که تراکم بیشتر دارد (اجسام داغ) به جاهایی که تراکم کمتر دارد (اجسام سرد) منتقل می شود. چرا فنجان قهوه ای که روی میز گذاشته ایم سرد می شود؟ چون کالریک موجود در آن فنجان خود را دفع می کند و به هوای اطراف می رود. چرا هوا در اثر گرم شدن منبسط می شود؟ چون وقتی کالریک به درون هوا می رود، خود را دفع می کند و باعث انبساط هوا می شود. چرا جسم سرد و جسم داغ در تماس با هم همدما می شوند؟ چون کالریک جسم داغ زیادتر است به جسم سرد که کالریک کمتری دارد سرازیر می شود.

بیش از دویست سال طول کشیده که متوجه شویم این تصویر درست نیست و گرما در واقع چیزی نیست جز نوعی انرژی (در واقع انرژی جنبشی

توده ای نامنظم از ذرات (که از حساب و کتاب انرژی کل جا مانده است. 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.

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.^۴ 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. وقتی در یک روز سرد زمستان دستان خود را به هم می مالیم در واقع انرژی مکانیکی را به گرمای دستانمان تبدیل می کنیم.

می توانیم آزمایش های کنترل شده تری را در نظر بگیریم. 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 هفده و هجده 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

^۴نخستین 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.

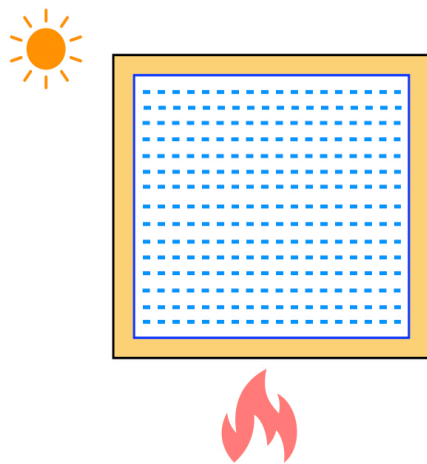
روی بخاری بگیریم یا می توانیم دستهایمان را رو به نور مستقیم آفتاب بگیریم تا گرم شوند. به جای آن می توانیم دستهایمان را به هم بمالیم تا به همان اندازه گرم شوند.

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 نمایی 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.

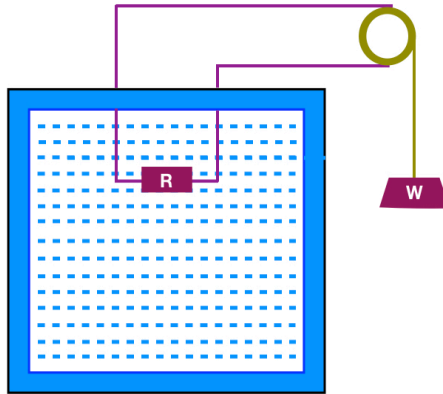
یک : انجام کار بیرونی

دو: انتقال گرما در اثر اختلاف دما.

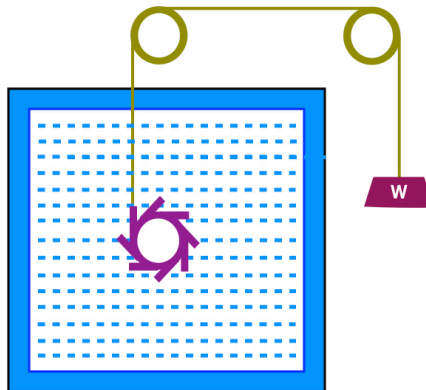
فعلا خود را به همان مفهوم حسی و شهودی که از دما به معنای گرمی و سردی ای که حس می کنیم محدود می کنیم. انتقال حرارت آن تغییری است که حتما در اثر اختلاف دما رخ می دهد. بنابراین اگر اختلاف دما وجود نداشته باشد، انتقال حرارتی نیز رخ نمی دهد. کار آن تغییری است که در اثر نیروی خارجی بر روی سیستم انجام می شود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



شکل ۴: یک روش برای تغییر حالت یک ظرف آب : ظرف آب را روی شعله آتش یا در معرض تابش آفتاب قرار می دهیم. دیواره های ظرف عایق نیستند.



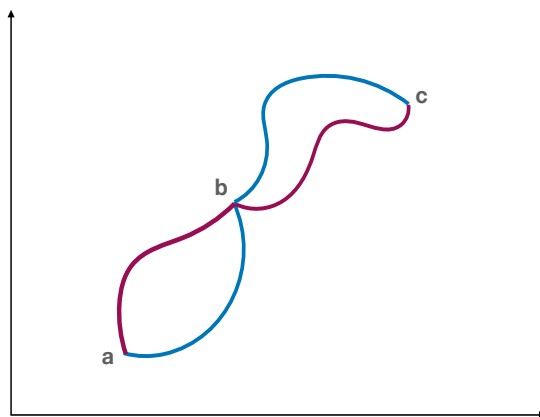
شکل ۵: یک روش دیگر برای همان تغییر حالت ظرف آب: روی آن کار انجام می دهیم. پایین آمدن وزنه نیروی محرکه الکتریکی در مدار ایجاد می کند و یک جریان الکتریکی از درون ظرف آب می گذرد. در اینجا سیستم عبارت است از آب درون ظرف بعلاوه مقاومتی که درون ظرف قرار دارد. دیوارهای ظرف عایق ه ...



شکل ۶: 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) ^۵ و سر هامفری دیوی ^۶ در سال های ۱۷۹۸ آغاز شده و سپس با آزمایش های مهندس فرانسوی مارک سگوین ^۷ و پزشک آلمانی یولیوس فون مایر ^۸ در سال های ۱۸۳۹ تا ۱۸۴۲ و آزمایش های دقیق تر جیمز پرسکات ژول ^۹ در سالهای ۱۸۴۰ تا ۱۸۴۹ و بالاخره پژوهش های لرد کلین و هرمان فون هلمهولتز ^{۱۰} 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. شکل (۷)



شکل ۷: نتیجه کلی آزمایشهای ژول: کار بی در رو به مسیر بستگی ندارد.

این یافته ها را اکنون می توانیم در این قضیه خلاصه کنیم که کار بی در رو ^{۱۱} بستگی به مسیر ندارد. هم چنین یکی از نتایج این آزمایش ها هم این است که کاری که برای تغییر یک سیستم از وضعیت a به وضعیت c لازم است برابر است با مجموع کاری که لازم است تا سیستم را نخست

^۵ Benjamin Sir (Count Thompson Bavaria) of Rumford

^۶ Davy Humphery sir

^۷ Seguin Marc

^۸ Julius von Meyer

^۹ James Prescott Joules

^{۱۰} Hermann von Helmholtz

^{۱۱} Adiabatic Work

از حالت a به حالت b ببریم و سپس از آنجا به نقطه c ببریم. به عبارت دیگر:

$$W_{ac} = W_{ab} + W_{bc} \quad (4)$$

از طرفی آزمایش‌ها نشان می‌دهد که اگر دستگاه ترمودینامیکی را نخست از حالت a به حالت b ببریم و سپس آن را از حالت b به حالت a بازگردانیم هیچ کاری انجام نداده ایم و حالت سیستم هم تغییری نکرده است. بنابراین $W_{ab} + W_{ba} = 0$. به این ترتیب رابطه (4) را می‌توانیم به صورت زیر بنویسیم:

$$W_{ac} = W_{bc} - W_{ba} \quad (5)$$

با در نظر گرفتن یک نقطه مرجع مثل b و نوشتن $U_c := W_{bc}$ می‌توانیم کار انجام شده را به صورت تفاضل دو کمیت در ابتدا و انتهای مسیر بنویسیم. این کمیت را انرژی داخلی دستگاه می‌نامیم و می‌نویسیم:

$$W_{ac} = U(c) - U(a). \quad (6)$$

این اصل در واقع بیان می‌کند 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 می‌دهیم، این کار به صورت انرژی داخلی ذخیره می‌شود و وقتی نیز که دستگاه روی محیط بیرون کار انجام می‌دهد انرژی لازم را از ذخیره همین انرژی داخلی تامین می‌کند. با انتخاب یک نقطه به عنوان نقطه مرجع در فضای حالت‌های یک دستگاه می‌توانیم انرژی داخلی همه نقاط فضای حالت‌ها را مشخص کنیم. این مشاهده در عین حال این امکان را فراهم می‌آورد که بتوانیم گرما را به طور دقیق تعریف کنیم. دقت کنید که گرما نیز مثل کار یک تابع حالت نیست و نمی‌توانیم از مقدار گرمای موجود در یک دستگاه صحبت کنیم بلکه تنها می‌توانیم از گرمای مبادله شده بین یک دستگاه و محیط حرف بزنیم. تجربیات بالا نشان می‌دهد که چگونه می‌توانیم 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. می‌دانیم که هر نقطه یک انرژی داخلی دارد و در نتیجه $U(b)$ و $U(a)$ معین هستند. در این شرایط متوجه می‌شویم 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 زمینه‌ها 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.

$$Q := U(b) - U(a) - W. \quad (7)$$

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 (7) 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 (10) 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:

$$\Delta U_A = Q_A + W_A, \quad (8)$$

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:

$$\Delta U_B = Q_B + W_B. \quad (9)$$

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

$$\Delta U_{AB} = (Q_A + Q_B) + (W_A + W_B). \quad (10)$$

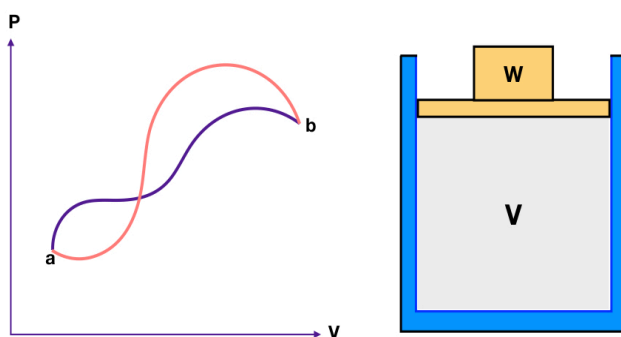
از طرفی چون سیستم مرکب کاملا ایزوله است، تغییر انرژی داخلی کل سیستم مرکب برابر است با کاری که روی هر دو سیستم انجام شده است، یعنی اینکه

$$\Delta U_{AB} = W_A + W_B. \quad (11)$$

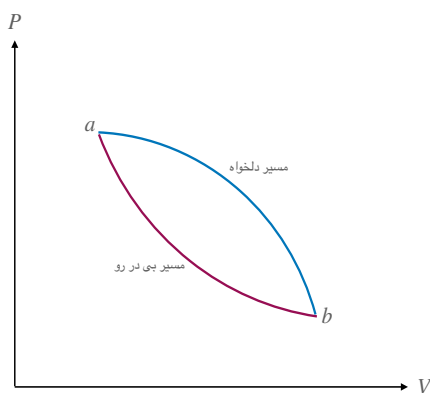
مقایسه این دو رابطه نشان می دهد که

$$Q_B = -Q_A. \quad (۱۲)$$

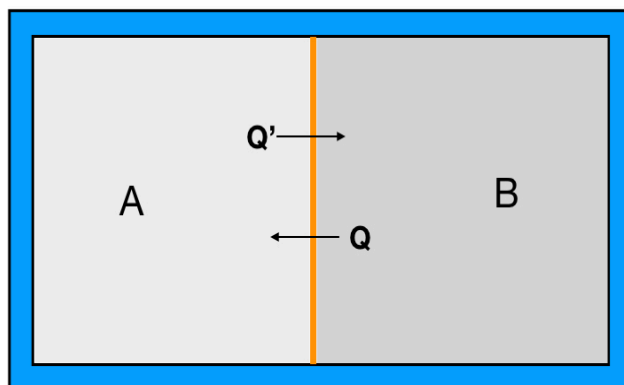
این رابطه به این معناست که گرمایی که سیستم B بدست آورده دقیقا همان گرمایی است که سیستم A از دست داده است یا برعکس. به این ترتیب نه تنها گرما نوعی از مبادله و جریان انرژی بین اجسام است.



شکل ۸: با تغییر مقدار وزنه روی درپوش 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.



شکل ۹: تغییر حالت یک سیستم از دو طریق متفاوت که یکی بی درو و دیگری دلخواه است.



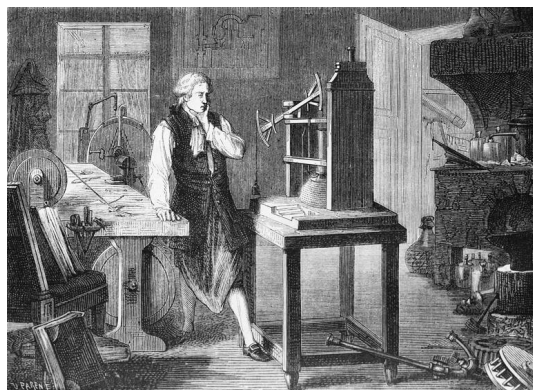
شکل ۱۰: دیواره های آبی رنگ نشان دهنده دیواره های بی درو هستند. روی کل سیستم AB هیچ کاری انجام نمی شود، گرمایی نیز به آن وارد نمی شود. بنابراین انرژی کل آن ثابت است. کار و گرما فقط بین دو قسمت A و B مبادله می شود.

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.

اگر 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.

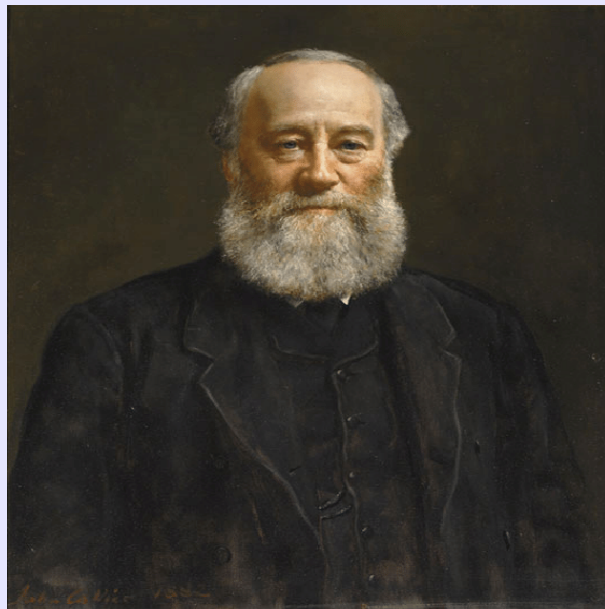
کتابهای دیگری که به تاریخ علم به صورت کلی نیز می پردازند مثل کتاب تاریخ علم پی یروسو یا تاریخ علم کمبریج فصل هایی را نیز به تاریخ تحول نظریه های گرما اختصاص داده اند که خواندن آنها برای خواننده علاقمند جالب خواهد بود.



شکل ۱۱: جیمز وات، مخترع ماشین بخار.

[H] جیمزوات (۱۷۳۶-۱۸۱۹م)، مخترع و مهندس مکانیک و شیمیدان اسکاتلندی بود که توانست با ابداعی که در ماشین بخار نیوکامن^۱ بوجود آورد، از اتلاف زیاد در این ماشین ها جلوگیری کند و با ابداع ماشین بخار نقش عمده ای در انقلاب صنعتی ایفا کند.

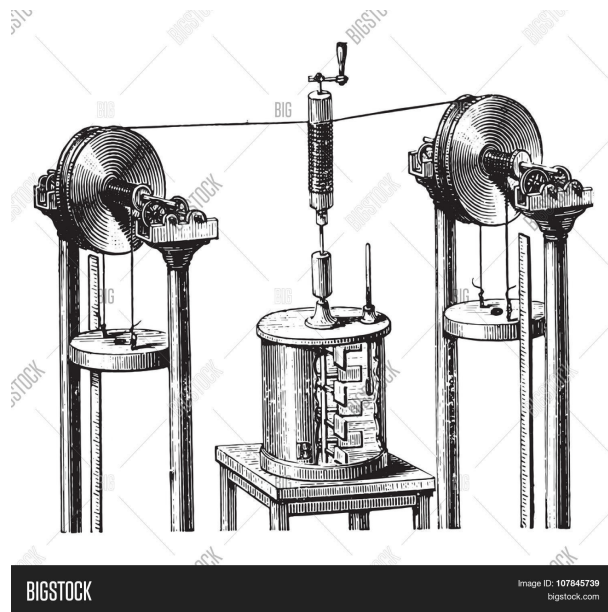
Newcomen Steam Engine^۱



شکل ۱۲: جمیز پرسکات ژول (۱۸۱۸-۱۸۸۹)

جمیز پرسکات ژول (۱۸۱۸-۱۸۸۹ م) آَبجوسازی بود که در اوقات فراغتش به پژوهش های علمی ترفنی مشغول می شد. از دوران کودکی کنجکاوی و علاقه اش او را به سمت آزمایش های الکتریسته کشاند طوری که همراه با برادرش اثرات الکتریسته و برق گرفتگی را روی بدن یک دیگر و هم چنین خدمتکاران خانه امتحان می کردند. بعدها به آزمایش های خیلی جدی تر پرداخت و توانست معادل بودن کار و گرما یا همان قانون اول ترمودینامیک را ثابت کند. در تمامی این آزمایش ها میزان حرارت مصرف شده یا تولید شده (با اندازه گیری دقیق تغییرات دمایی) با کار انجام شده (با اندازه گیری میزان جابجایی وزنه ها) مقایسه می شد. آزمایش های اولیه او در سال ۱۸۴۱ با تردید جامعه علمی که توانایی این آَبجوساز را برای اندازه گیری های دقیق دست کم گرفته بودند، مواجه شد اما وی با تکرار آزمایش های دقیق تر سرانجام در سال ۱۸۴۷ توانست جامعه علمی را به اصالت و درستی نتایج خود قانع کند. امروزه جمیز پرسکات ژول را به عنوان یک فیزیکدان و ریاضیدان که نقش مهمی در رد کردن نظریه قدیمی کالریک و پی ریزی قانون بقای انرژی داشته است، می شناسند. او هم چنین به کمک لرد کلونین مقیاس اندازه گیری دمایی را که امروزه به نام دمای کلونین می شناسیم ایجاد کرد.

James Prescott Joule^۱



شکل ۱۳: تصویری از یک آزمایش ژول برای تحقیق رابطه کار، گرما و انرژی داخلی. ژول صدها نوع از این گونه آزمایش ها را انجام داد.

۸ 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 آنها بدست می آید. این اصول یکتا هم نیستند. درست مثل هندسه اقلیدسی که اصول موضوع آن را می توان به شکلهای مختلف صورت بندی کرد، اصول موضوع ترمودینامیک را هم می توان به شکل های مختلف نوشت. از نظر تاریخی این اصول موضوع به شکلی متفاوت از آنچه که ما در این درس بیان خواهیم کرد تدوین شده اند، دلیل اش هم این است که خاستگاه ترمودینامیک نه شناخت طبیعت بلکه فهم محدودیت های مهندسی در تبادلات کار و گرما در دوران پس از اختراع ماشین بخار و انقلاب صنعتی بوده است. طبیعی است که این شکل از اصول موضوع بیشتر متوجه کاربرد ترمودینامیک در فرایندهاست. منظور فرایندهایی است که در شاخه های مختلف مثل مهندسی مکانیک، شیمی و البته فیزیک به آنها بر می خوریم. این صورت بندی از اصول موضوع بیشتر (و البته نه منحصرأ) مناسب کاربردهای ترمودینامیک برای معرفی فرایندهاست. یعنی یاد می گیریم که چه فرایندهایی مجاز هستند و کدام ها نیستند، بازدهی کدام فرایند در تبادلات انرژی و گرما بیشتر از دیگری است، بازده موتورهای

حرارتی و سردکننده ها چقدر است و چه ترکیبی از اجزای مهندسی مثل کمپرسورها و نظایر آن بهتر و موثرتر می توانند یک کار بخصوص را انجام دهند و مسایلی نظیر این ها. این شکل از اصول موضوع را در ضمیمه این درس می توانید ببینید. اما وقتی ترمودینامیک را برای توصیف و پیش بینی وضعیت ماده یا یک دستگاه به کار می بریم، شکل دیگری از اصول موضوع مناسب تر است. ضمن آنکه این شکل جدید از اصول موضوع بنای خیلی مستحکم تری را برای ترمودینامیک بنا می کند و ما را برای حل مسایل پیچیده فیزیک توانمند تر می کند. البته در ابتدا ممکن است که فهم این اصول موضوع و خاستگاه آنها برایمان چندان آسان نباشد، ولی به تدریج که پیش می رویم بیشتر با جایگاه و کارکرد آنها و بخصوص با قدرت آنها آشنا می شویم. این اصول که از این به بعد مبنای درس ما قرار خواهند گرفت نخستین بار توسط کنستانتین کاراتئودوری ریاضیدان یونانی^{۱۲} و سپس هربرت کالن^{۱۳} در کتاب کلاسیک اش معرفی شده اند و به شکل زیرند:

■ 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. به تدریج که پیش می رویم با دستگاه هایی نیز آشنا خواهیم شد که متغیرهای دیگری نیز برای توصیف آنها لازم است، مثل مغناطش کل یا قطبش الکتریکی کل. بنابراین در بیان اصل موضوع اول این نوع متغیرها را که جایگاه آنها هیچ فرقی با متغیرهای بالا ندارد، نیز در نظر خواهیم داشت.

ممکن است تعجب کنید که چرا در معرفی متغیرهای سیستم نامی از دما و فشار برده نشده است. پاسخ اش، چنانکه در درس بعد خواهیم دید، این است که دما و فشار از این متغیرها و از روی آنتروپی بدست می آیند.

■ اصل موضوع دوم: برای هر دستگاه ترمودینامیکی مرکب^۱ یک تابع موسوم به آنتروپی S از متغیرهای فزونور وجود دارد که برای همه حالت های تعادلی آن سیستم قابل تعریف است: این تابع را با S نشان می دهیم و

$$S = S(U, V, X_1, X_2, \dots, X_r)$$

که در آن همه متغیرهای فوق فزونور هستند. با حضور قیدهای داخلی این متغیرها می توانند مقادیر دلخواه را اختیار کنند. اما در غیاب قیدهای داخلی، مقدار این متغیرها چنان است که تابع آنتروپی بیشترین مقدار خود را اختیار کند.

Composite Thermodynamic System^۱

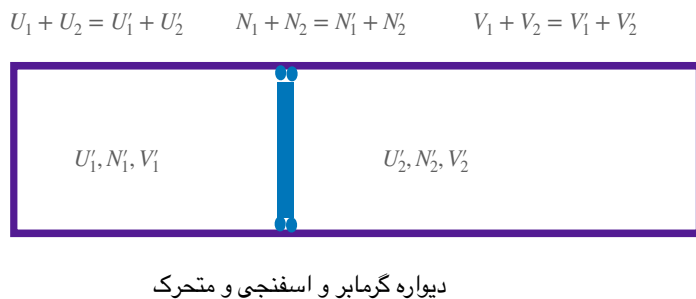
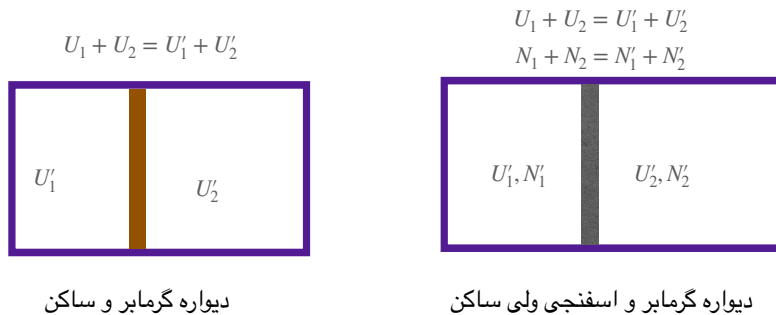
^{۱۲}Constantin Carathéodory

^{۱۳}Herbert Callen

این اصل موضوع اهمیت اساسی دارد، بنابراین سعی می‌کنیم با یک مثال آن را بفهمیم. فرض کنید که یک محفظه مطابق شکل (۱۴) با دیواره ای عایق به دو قسمت تقسیم شده است. هر قسمت دارای یک انرژی داخلی، و یک تعداد مشخص از ذرات است. حال دیواره عایق را برمی‌داریم و آن را با یک دیواره رسانای گرما عوض می‌کنیم. می‌دانیم که دیواره رسانا ذرات را از خود عبور نمی‌دهد. بنابراین تعداد ذرات هر کدام از دو قسمت تغییر نمی‌کند. اما انرژی دو قسمت تغییر خواهد کرد. سوال این است که در حالت تعادل نهایی، انرژی قسمت‌های سمت چپ و راست دیواره چقدر خواهد بود؟ قانون بقای انرژی روشن می‌کند که

$$U_1 + U_2 = U'_1 + U'_2. \quad (۱۳)$$

اما از بین همه حالت‌هایی که با قید بالا سازگار هستند، آن حالتی حالت تعادل نهایی است که آنتروپی کل یعنی $S(U'_1, N_1) + S(U'_2, N_2)$ از همه بیشتر باشد. در این جا تعداد ذرات تغییر نکرده اند و فقط می‌بایست همه حالت‌های با انرژی‌های مختلف را در نظر گرفت. حال اگر دیواره علاوه بر این که رسانای گرماست، متخلخل نیز باشد و به ذرات اجازه عبور و مرور دهد، آنگاه مقدار نهایی تعداد ذرات و انرژی‌ها می‌بایست چنان باشد که $S(U'_1, N'_1) + S(U'_2, N'_2)$ بیشترین مقدار را اختیار کند. در این جا تعداد ذرات نیز تغییر کرده اند. اگر دیواره بین دو قسمت متحرک نیز باشد، آنگاه می‌بایست آنتروپی کل این سیستم در بین تمامی حالت‌هایی که حجم‌های دو طرف دلخواه هستند ولی همچنان در قید خارجی $V_1 + V_2 = V'_1 + V'_2$ صدق می‌کند، بیشینه باشد.



شکل ۱۴: مثال های مربوط به اصل موضوع دوم: بیشینه شدن آنتروپی. با تغییر هر قید داخلی سیستم حالت تعادل جدیدی را اختیار می کند. این حالت جدید چنان است که در بین همه حالت های قابل تصویری که با قيود خارجی سیستم سازگار هستند، بیشترین مقدار آنتروپی را دارد.

■ **توضیح اول:** وقتی دو سیستم را کنار هم قرار می دهیم یا معادل آن وقتی دیواره های داخلی یک سیستم را تغییر می دهیم، انواعی از تعادل ممکن است پدیدار شوند: تعادل گرمایی، وقتی که دیواره گرمابر است و اجازه مبادله انرژی می دهد، تعادل مکانیکی، وقتی که دیواره متحرک است و اجازه تبادل حجم می دهد و تعادل شیمیایی، وقتی که دیواره اجازه عبور ذرات و واکنش های شیمیایی را می دهد. اگر مثلا متغیر N بین دو سیستم مبادله می شود، آنگاه قبل از تعادل آنتروپی تابعی از N_1 و N_2 است و پس از آن تابعی از $N = N_1 + N_2$. به این معناست که می گوئیم در حالت تعادل آنتروپی تابعی از متغیرهای فزونور سیستم است. یعنی در پشت ذهن ما نوع تعادل و نوع متغیری که در اثر این تعادل اجازه مبادله یافته است نیز حضور دارد.

■ **توضیح دوم:** همواره قيود خارجی به صورت $V_1 + V_2 = const$ یا $U_1 + U_2 = const$ نیستند، اگرچه ریشه همه آنها نوعی قانون

بقاست. به عنوان مثال یک ظرف شامل $NaOH$ و دیگری شامل HCl است. وقتی که این دیواره بین این دو ظرف را برمی داریم و واکنش ها آغاز می شوند، در حالت تعادل علاوه بر این مواد، آب H_2O و نمک $NaCl$ هم وجود خواهد داشت. در این جا قیود خارجی، یعنی چیزهایی که مقدارشان حفظ شده، تعداد مول های مواد اولیه نبوده است، بلکه تعداد مول های اتمی یعنی تعداد مول های H, O, Na و Cl حفظ شده است.

■ **اصل موضوع سوم:** آنتروپی یک سیستم، مجموع آنتروپی زیرسیستم های آن است. به عبارت دیگر، آنتروپی یک تابع فزونور است. هم چنین آنتروپی یک تابع پیوسته و مشتق پذیر است و نسبت به انرژی داخلی کل صعودی است. بنا براین سیستم مرکبی که از چند قسمت تشکیل شده، در شرط زیر صدق می کند:

$$S = S^{(1)} + S^{(2)} + \dots + S^{(K)}. \quad (14)$$

هر کدام از این آنتروپی ها تابعی از متغیرهای فزونور زیرسیستم مربوطه هستند، یعنی

$$S^{(\alpha)} = S(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, X_1^{(\alpha)}, X_2^{(\alpha)}, \dots, X_r^{(\alpha)}) \quad (15)$$

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 λ داشته باشیم:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r). \quad (16)$$

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

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = N S(U/N, V/N, N_1/N, \dots, N_r/N). \quad (17)$$

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:

$$S = Ns(u, v, n_1, n_2, \dots, n_r) \quad (18)$$

که در آن s نیز یک کمیت نافزونور است.

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0. \quad (19)$$

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

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r). \quad (20)$$

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:

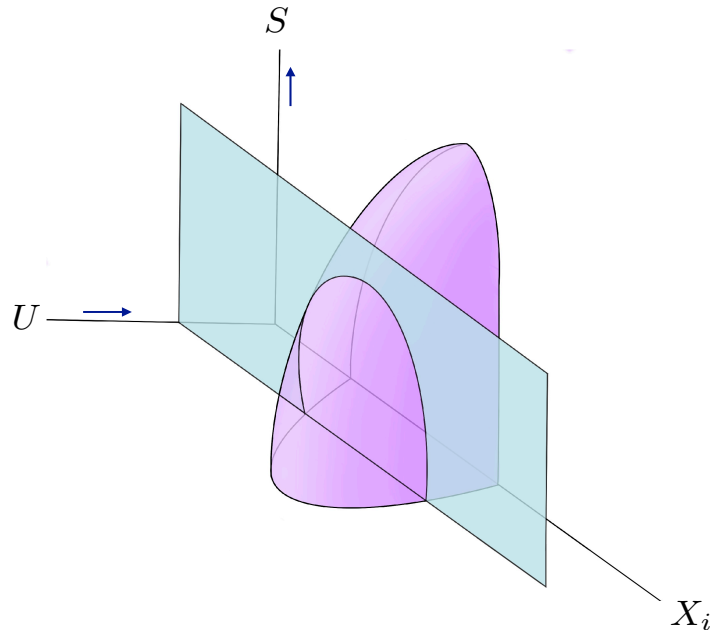
$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (21)$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} = 0 \quad (22)$$

برابر با صفر است. از آنجا که بزودی یاد خواهیم گرفت که طرف چپ رابطه بالا همان دماست، این اصل موضوع را به این ترتیب

نیز می توان بیان کرد که آنتروپی هر دستگاه ترمودینامیکی در دمای صفر برابر با صفر است.



شکل ۱۵: یک شمای بسیار کلی از تابع آنتروپی بر حسب متغیرهای فزونور. در رسم این شکل تنها بستگی به انرژی مد نظر است که می دانیم آنتروپی نسبت به آن صعودی است. بستگی آنتروپی به دیگر متغیرها ممکن است پیچیده باشد. به طور کلی این شکل تنها برای یک تصور کلی می بایست در نظر گرفته شود و نه برای استدلالهای دقیق ریاضی.

روش حل مسئله اصلی ترمودینامیک این است که نخست سیستم مورد نظر را به درستی تشخیص دهیم، تابع آنتروپی 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.

۹. 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. هم چنین از ابوالفضل مهدئی دانشجوی این درس در ترم پاییز سال ۱۴۰۳ که با دقت بعضی از اشتباهات درسنامه را به من یادآوری کردند قدردانی می کنم.

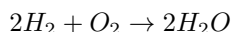
۱۰ تمرین ها و مسئله ها

■ از هر کدام از مواد الکل اتیلیک، الکل متیلیک و آب، بیست سانتی متر مکعب گرفته و با هم مخلوط می کنیم. چگالی این مواد به صورت زیر است:

چگالی الکل اتیلیک با فرمول شیمیایی C_2H_5OH ، $= 0.79 \text{ g/cm}^3$ ، چگالی الکل متیلیک با فرمول شیمیایی CH_3OH $= 0.81 \text{ g/cm}^3$ و چگالی آب با فرمول شیمیایی H_2O $= 1.0 \text{ g/cm}^3$. تعداد مول های هر کدام از سه اتم کربن، اکسیژن و هیدروژن را در این مخلوط پیدا کنید. (قسمتی از پاسخ: تعداد مولهای کربن برابر با 0.378 است.)

■ محلولی از قند ($C_{12}H_{22}O_{11}$) در آب را در نظر بگیرید. وزن قند ۲۰ درصد از وزن کل محلول است. نسبت مول های قند را به کل مول های محلول حساب کنید. (پاسخ: 0.017.)

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



■ یک تابع مثل F در نظر بگیرید که k متغیره باشد. از طرفی این تابع این خاصیت را دارد که اگر ورودی های آن را λ برابر شود، رابطه زیر را خواهیم داشت.

$$F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^p F(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (23)$$

که λ یک عدد حقیقی دلخواه است.

(۱) نشان دهید

$$pF(x_1, x_2, \dots, x_k) = \sum_{j=1}^k \frac{\partial F}{\partial x_j} x_j \quad (24)$$

(۲) طبق اصول موضوع ترمودینامیک، می دانیم انتروپی کمیتی فزون بر است به این معنا که $S(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(T, V, N)$. فرض کنید

$$S(T, V, N) = Nk_B \ln(T^{3/2}V) + k_B \Phi(N) \quad (25)$$

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

$$S = Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} (k_B T)^{3/2} C \right) \quad (26)$$

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

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

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{1/3} (NVU)^{1/3} \quad (27)$$

یک دیواره‌ی صلب، عایق و نفوذناپذیر دو سیستم را از هم جدا می‌کند. سیستم A از چهار مول ذره در حجم $4 \times 10^{-6} m^3$ و سیستم B از دو مول ذره در حجم $16 \times 10^{-6} m^3$ 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. (v_0 ، θ و R ثوابتی مثبت هستند.)

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

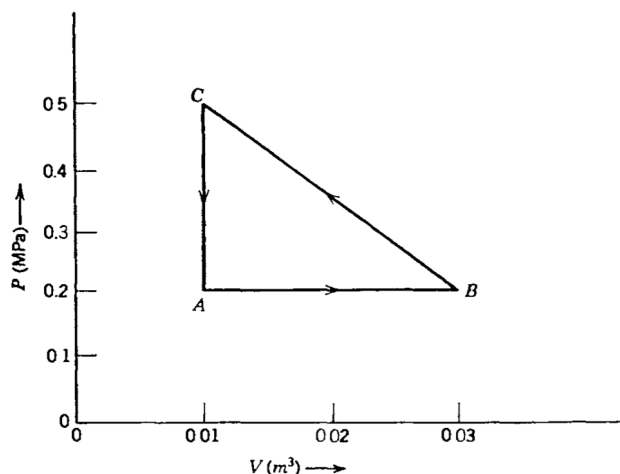
$$U = APV^2 \quad (28)$$

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.

■ الف: انرژی یک سیستم گازی توسط رابطه زیر مشخص می‌شود.

$$U = 2.5PV + \text{constant} \quad (29)$$

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 ($A \rightarrow B$ ، $B \rightarrow C$ ، $C \rightarrow A$) 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 $(V - 0.02)^2 = 10^9 + 10^5 P$ است به دست آورید. ب: برای این گاز معادله منحنی‌های آدیباتیک را در صفحه $P - V$ بدست آورید. منحنی‌های آدیباتیک یا بی دررو، منحنی‌هایی هستند که اگر روی آنها حرکت کنیم نیازی به مبادله گرما با گاز وجود ندارد.



شکل ۱۶: نمودار $P - V$

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

$$U = AP^2V \quad (30)$$

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

■ برای یک سیستم ترمودینامیکی معلوم شده است که اگر حجم آن در مقدار V_0 ثابت نگاه داشته شود و فشار آن از P_0 به مقدار دلخواهی

مثل P' تغییر کند، گرمایی که به سیستم داده می شود برابر است با:

$$Q' = A(P' - P_0) \quad A > 0.$$

هم چنین می دانیم که معادله منحنی های بی دررو به شکل زیر است:

$$PV^\gamma = \text{constant} \quad \gamma > 0.$$

انرژی داخلی گاز را به صورت $U = U(P, V)$ برای یک نقطه دلخواه در صفحه $P - V$ بدست آورید و آن را بر حسب $\gamma, P_0, V_0, A, U_0 = U(P_0, V_0)$ بنویسید.

■ ده رابطه زیر روابط اساسی برای سیستم های ترمودینامیکی به نظر می رسیدند، اما پنج موردشان به یکی یا بیشتر از اصول موضوعه های 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 ، θ و R ثوابتی مثبت هستند.

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{\frac{1}{3}}(NVU)^{\frac{1}{3}} \quad ۱.$$

$$S = \left(\frac{R}{\theta^2}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{NU}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \quad ۲.$$

$$S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{\frac{1}{2}}\left(NU + \frac{R\theta V^2}{v_0^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad ۳.$$

$$S = \left(\frac{R^2\theta}{v_0^3}\right)\frac{V^3}{NU} \quad ۴.$$

$$S = \left(\frac{R^3}{v_0\theta^2}\right)^{\frac{1}{5}}(N^2VU^2)^{\frac{1}{5}} \quad ۵.$$

$$S = NR \ln\left(\frac{UV}{N^2R\theta v_0}\right) \quad ۶.$$

$$S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{\frac{1}{2}}(NU)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-V^2}{2N^2v_0^2}\right) \quad ۷.$$

$$S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{\frac{1}{2}}(NU)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-UV}{NR\theta v_0}\right) \quad ۸.$$

$$U = \left(\frac{v_0\theta}{R}\right)\frac{S^2}{V} \exp\left(\frac{S}{NR}\right) \quad ۹.$$

$$U = \left(\frac{R\theta}{v_0}\right)NV\left(1 + \frac{S}{NR}\right) \exp\left(\frac{-S}{NR}\right) \quad ۱۰.$$

۱۱ ضمیمه

همانطور که در ابتدای این درس گفتیم، اصول موضوع ترمودینامیک را می‌توان به شکل‌های مختلف نوشت. از نظر تاریخی این اصول موضوع به شکلی متفاوت از آنچه که ما در این درس بیان کردیم تدوین شده‌اند، دلیل‌اش هم این است که خاستگاه ترمودینامیک نه شناخت طبیعت بلکه فهم محدودیت‌های مهندسی در تبدلات کار و گرما در دوران پس از اختراع ماشین بخار و انقلاب صنعتی بوده است. طبیعی است که این شکل از اصول موضوع بیشتر متوجه کاربرد ترمودینامیک در فرایندهاست. منظور فرایندهایی است که در شاخه‌های مختلف مثل مهندسی مکانیک، شیمی و البته فیزیک به آنها بر می‌خوریم. این صورت بندی از اصول موضوع بیشتر (و البته نه منحصرأ) مناسب کاربردهای ترمودینامیک برای معرفی فرایندهاست. یعنی یاد می‌گیریم که چه فرایندهایی مجاز هستند و کدام‌ها نیستند، بازدهی کدام فرایند در تبدلات انرژی و گرما بیشتر از دیگری است، بازده موتورهای حرارتی و سردکننده‌ها چقدر است و چه ترکیبی از اجزای مهندسی مثل کمپرسورها و نظایر آن بهتر و موثرتر می‌توانند یک کار بخصوص را انجام دهند و مسایلی نظیر این‌ها. این شکل از اصول موضوع به شرح زیر است.

■ **اصل موضوع یا قانون صفرم ترمودینامیک:** هر دو دستگاهی که با یک دستگاه سوم در حال تعادل باشند، خود نیز در حال تعادل با هم خواهند بود.

■ **اصل موضوع یا قانون اول ترمودینامیک:** قانون بقای انرژی برای هر دستگاهی برقرار است به این معنا که یک دستگاه نوعی انرژی به نام انرژی داخلی دارد که مجموع کار انجام شده روی یک سیستم و گرمای داده شده به آن برابر با تغییر انرژی داخلی آن دستگاه است.

$$Q + W = U(b) - U(a) \quad (31)$$

■ **اصل موضوع یا قانون دوم ترمودینامیک:** این قانون را به شکل های گوناگون می توان بیان کرد: به عنوان مثال: هیچ چرخه ای وجود ندارد که تنها اثر آن گرفتن گرما از یک منبع سرد و تحویل همه آن به یک منبع گرم باشد (بیان کلازیوس). یا هیچ چرخه ای وجود ندارد که تنها اثر آن گرفتن گرما از یک منبع و تبدیل همه آن به کار باشد (بیان کلویین - پلانک).

■ **اصل موضوع یا قانون سوم ترمودینامیک:** نمی توان به دمای صفر مطلق رسید. یا این که آنتروپی در دمای صفر مطلق برابر با صفر می شود.